1.6 本征值问题与定态

Schrödinger方程

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi \tag{1.99}$$

怎么求解?

首先我们来求时间空间分离变量解

$$\Psi(\mathbf{r},t)=\psi(\mathbf{r})f(t) \tag{1.100}$$

这是一种特殊的解.

把假设解的形式带入Schrödinger方程,

$$左=\psi(\mathbf{r})i\hbar\frac{df}{dt}=右=f(t)\hat{H}\psi(\mathbf{r}) \tag{1.101}$$

两边同时除以$f(t)\psi(\mathbf{r})$,

$$\frac{i\hbar}{f(t)}\frac{df}{dt}=\frac{\hat{H}\psi(\mathbf{r})}{\psi(\mathbf{r})}=E\text{（常数）}, \tag{1.102}$$

其中E是具有能量量纲的常数. 我们还利用了$V(x)$是与时间无关的常数这一假设，因此才有等式右端是空间函数，左端是时间函数，相等的前提是都等于一个常数。

我们得到

$$\frac{d\ln(f)}{dt}=-i\frac{E}{\hbar}\Rightarrow f(t)=e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \tag{1.103}$$

并且

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r}), \tag{1.104}$$

具体就是

$$[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r}). \tag{1.105}$$

这一方程称为不含时Seq, 又称能量本征方程. 因为哈密顿量算符对应的力学量是能量, 所以E称为能量本征值, $\psi(\mathbf{r})$称为属于能量E的能量本征态, 为确切记, 可写成$\psi_E(\mathbf{r})$.

如果我们解出了ψ_E, 分量变量解就可以写出

$$\Psi(\mathbf{r},t)=\psi_E(\mathbf{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t}. \tag{1.106}$$

这样的状态称作**定态**(stationary state). 只要在$t=0$时，$\Psi(\mathbf{r},0)=\psi_E$, 那么系统就会处于定态.

为什么有这样的名字呢? 我们来计算粒子分布几率. 注意波函数原则上是含时的, 但是

$$|\Psi(\mathbf{r},t)|^2=|\psi_E(\mathbf{r})|^2 \tag{1.107}$$

与时间无关的'定'分布.

我们再来计算一下能量期望值,

$$\begin{aligned}\langle H\rangle&=\int\Psi^*(\mathbf{r},t)\hat{H}\Psi(\mathbf{r},t)d\mathbf{r}\\&=\int\psi_E^*(\mathbf{r})e^{i\frac{E}{\hbar}t}\hat{H}\psi_E(\mathbf{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t}d\mathbf{r}\\&=\int\psi_E^*\hat{H}\psi_E d\mathbf{r}\\&=E\end{aligned}$$

我们发现其并不随时间改变. 主要推导中利用了$\hat{H}$不含对时间的求导.

同样容易算出$\langle H^2\rangle = E^2$, 因此$\sigma_H^2 = \langle H^2\rangle - \langle H\rangle^2 = 0$. 说明定态情况下 能量值是确定的，没有不确定度.

对任意力学量A, 如果它不显含t(没有时间作为参数), 比如动能T, 位置，动量，角动量， 我们计算其在定态下的期望值

$$\begin{aligned}\langle A\rangle &= \int \Psi^*(\mathbf{r},t)\hat{A}\Psi(\mathbf{r},t)d\mathbf{r}\\ &= \int \psi_E^*(\mathbf{r})\hat{A}\psi_E(\mathbf{r})d\mathbf{r}\end{aligned}$$

同样不随时间变化！ 所以这样的状态被称作定态.

一般地，在$t=0$时, 粒子很可能不处于ψ_E态, 不过我们总可以将$\Psi(\mathbf{r},0)$展开成$\psi_E(\mathbf{r})$的叠加

$$\Psi(\mathbf{r},0) = \sum_E C_E\psi_E(\mathbf{r}), \tag{1.108}$$

即分解成能量本征态的叠加, $|C_E|$是小于1的与E对应的复常数. 那么

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \sum_E C_E\psi_E(\mathbf{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \tag{1.109}$$

就是是Seq的满足初始条件的解. 证明如下：

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} &= \sum_E C_E\psi_E(\mathbf{r})Ee^{-i\frac{E}{\hbar}t}\\ &= \sum_E C_E\hat{H}\psi_E(\mathbf{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\\ &= \hat{H}\sum_E C_E\psi_E(\mathbf{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\\ &= \hat{H}\Psi(\mathbf{r},t)\end{aligned} \tag{1.110}$$

展开式(1.108)也叫态叠加原理： 粒子的运动状态由$\hat{H}$的本征态ψ_E线性叠加而成. C_E是展开系数，可以求出(以后讨论), 其模方 $|C_E|^2$的物理意义是粒子处于ψ_E的几率: 测量粒子能量可以得$E_1, E_2, \cdots$, 相应的几率为$|C_{E_1}|^2, |C_{E_2}|^2, \cdots$. 这个原理我们后面还会详细讨论.

我们来看一个例子. 假设

$$\Psi(x,0) = c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x), \tag{1.111}$$

其中$\psi_1(x)$和$\psi_2(x)$是能量本征方程的解, 分别属于能量本征值E_1, E_2. 并且满足归一化. 为了讨论方便，假设$c_1, c_2, \psi_1(x), \psi_2(x)$都是实数.

那么

$$\Psi(x,t) = c_1\psi_1(x)e^{-iE_1t/\hbar} + c_2\psi_2(x)e^{-iE_2t/\hbar} \tag{1.112}$$

这个解就不是定态. 因为

$$\begin{aligned}|\Psi(x,t)|^2 &= |c_1\psi_1(x)e^{-iE_1t/\hbar} + c_2\psi_2(x)e^{-iE_2t/\hbar}|^2\\ &= c_1^2\psi_1(x)^2 + c_2|^2\psi_2(x)^2 + 2c_1c_2\psi_1(x)\psi_2(x)\cos((E_2-E_1)t/\hbar)\end{aligned} \tag{1.113}$$

Chapter 2

一维问题

2.1 一维束缚定态问题

2.1.1 一维无限深势阱

我们先来看一个最简单的问题: 考虑一个粒子被放在一个无限硬的一维盒子里. 盒子长度为a, 粒子质量为m. 可以盒子左端为原点建立坐标系.粒子的势能函数就是

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq a, \\ \infty & x > a \ or \ x < 0, \end{cases} \tag{2.1}$$

这样的势能函数一般形象地称为无限深势阱.

根据经典力学, 粒子在盒子中间自由不受力, 在两端受无穷大的弹力:

$$f = -\nabla V = \begin{cases} 0 & x < a \\ -\infty & x = a \\ \infty & x = 0. \end{cases} \tag{2.2}$$

可以想象, 粒子在盒子里要么静止, 要么匀速运动, 碰壁后由于动能守恒(假设没有能量耗散), 反向. 再碰壁, 再反向, 如此往复. 由于动量p任意, 它的能量$E = \frac{p^2}{2m}$可以取任意大于等于零的值.

现在根据量子力学来研究这个问题.

粒子的运动遵从Schrödinger方程:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t). \tag{2.3}$$

考虑粒子处于定态的情况:

$$\Psi(x,t) = \psi_E(x)e^{-i\frac{E}{\hbar}t}, \tag{2.4}$$

其中$\psi_E(x)$满足能量本征方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi_E''(x) + V(x)\psi_E(x) = E\psi_E(x). \tag{2.5}$$

在$0 < x < a$区间,方程可以写成

$$\psi'' + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0. \tag{2.6}$$

令$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ (我们知道粒子的能量应该大于零，因其势能已经是大于零的了), 有

$$\psi'' + k^2\psi = 0. \tag{2.7}$$

其解可以为$\exp(ikx), \exp(-ikx)$ 的线性组合, 也可以选$\cos(kx), \sin(kx)$的线性组合. 我们选后者, 并写成等价的简洁形式

$$\psi(x) = A\sin(kx+\delta), \tag{2.8}$$

其中A与δ待定.

由于盒子边界无限硬, 或者说粒子到盒外的话势能无限高, 粒子无法到达, 因此

$$\psi(x \le 0) = 0, \tag{2.9}$$

($\psi(0) = 0$是$\psi(x)$连续的结果, 这是个假设：波函数是连续的) 这就要求$\delta = 0$; 并且

$$\psi(x \ge a) = 0, \tag{2.10}$$

这个条件要求$\sin ka = 0$, 所以 k只能是一些离散的值:

$$k = \frac{n\pi}{a}, n = 1, 2, 3, \cdots . \tag{2.11}$$

而k是与粒子的能量相关的: $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$,我们发现能量也只能取一些离散值:

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2}. \tag{2.12}$$

这样, 我们得到了一个非常重要的不同于经典力学的结论: 无限深势阱中处于定态的粒子的能量是不连续的, 其能量只能处于一系列分立的本征值E_n, 这些能量称为粒子的能级. 这些能量里最低的一个称为基态能量, 它是大于零的. 这一点与经典力学的结论也非常不同.

我们再看能量本征函数$\psi_E(x)$. 由于能量只能取由n决定的分立值, 所以可以写成$\psi_n(x)$.

$$\psi_n = \begin{cases} A\sin\frac{n\pi x}{a} & 0 \le x \le a \\ 0 & x > a \ or \ x < 0 \end{cases} \tag{2.13}$$

考虑到波函数的归一化,

$$\int_0^a |\psi_n|^2 = \int_0^a |A|^2 \sin^2\frac{n\pi x}{a} dx = |A|^2\frac{a}{2} = 1 \tag{2.14}$$

因此 $|A| = \sqrt{\frac{2}{a}}$. 由于波函数的相位整体改变一个值(或者说加上一个与位置无关的相位)是无关紧要的, 所以通常选取$A = \sqrt{2/a}$.

几点讨论：

- $E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} > 0$，称为零点能。
- 图2.1显示了能量较低的几个波函数和几率密度分布的图像.
- 相对于势阱中心，这些本征函数奇偶交替.
- 随着能量增加，节点数递增: $0, 1, 2, 3, \cdots$
- 彼此正交归一(orthonormal):
$$\int \psi_m^*(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x = \delta_{m,n} \tag{2.15}$$
- 完备性:任意函数$f(x)$(0与a之间的)都可以用$\psi_n(x)$的线性组合表示出来
$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n\psi_n(x) \tag{2.16}$$

怎么计算c_n? 利用正交归一性容易发现

$$c_n = \int \psi_n(x) f(x) \mathrm{d}x \tag{2.17}$$

例: 零时刻波函数为$\Psi(x,0) = Ax(a-x)$. 根据归一化， $A = \sqrt{30/a^5}$. 计算c_n.

$$\begin{aligned} c_n &= \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(\frac{n\pi}{a}) Ax(a-x) dx \\ &= 0, \quad \text{if n is even;} \\ &= \frac{8\sqrt{15}}{(n\pi)^3}, \quad \text{if n is odd} \end{aligned} \tag{2.18}$$

- 我们给出的是定态波函数: $\Psi(\mathbf{r},t) = \psi_n(\mathbf{r}) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$. 时间震荡因子不影响几率分布. 粒子位置的期望值$\langle x \rangle$不会随时间变化. 动量的期望值$\langle p \rangle$是多少?

- 假设粒子在0时刻处于 $\Psi(\mathbf{r},0) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{\pi x}{a} + \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{2\pi x}{a}$的状态, 那么$t$时刻其波函数应为

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{\pi x}{a} e^{-iE_1 t/\hbar} + \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{2\pi x}{a} e^{-iE_2 t/\hbar} \tag{2.19}$$

其中, $E_1 = \hbar^2\pi^2/(2ma^2), E_2 = 4\hbar^2\pi^2/(2ma^2)$. 请问几率密度 $|\Psi(\mathbf{r},t)|^2$会不会随时间变化? 粒子位置的期望值$\langle x \rangle$会不会随时间变化?

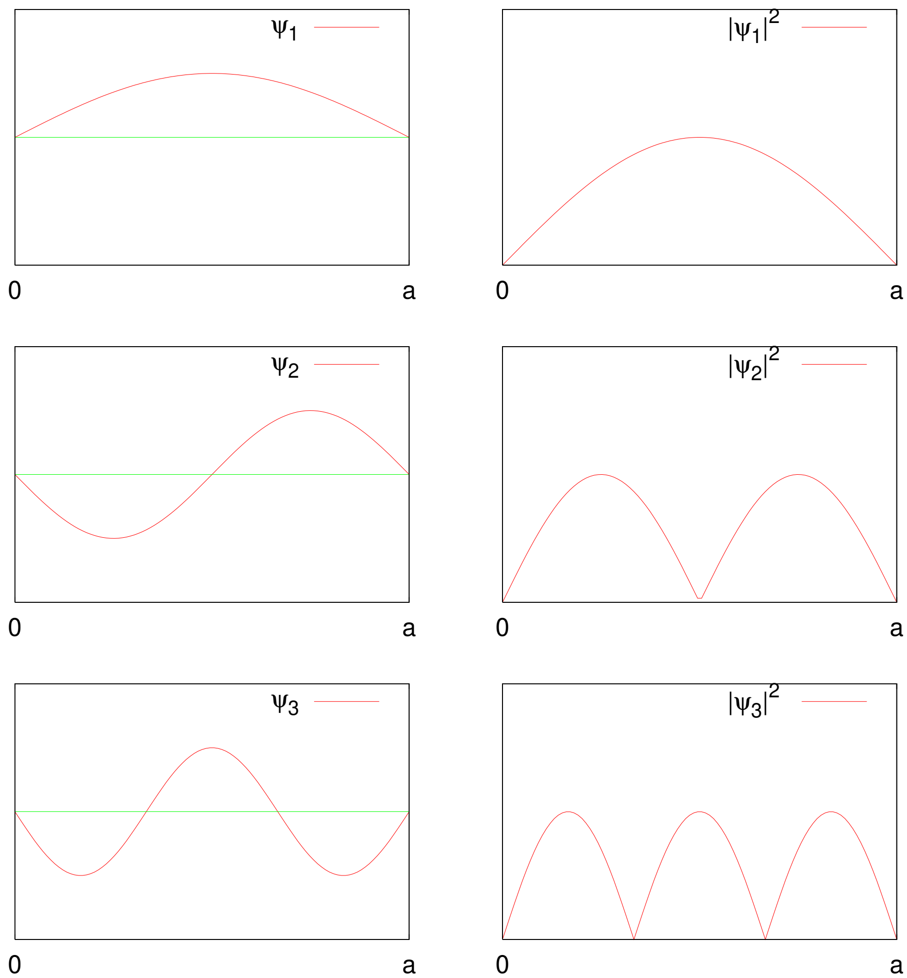

Figure 2.1: 基态, 第一激发态与第二激发态波函数及其对应的几率分布.