波函数和 Schrodinger 方程 (作业: 20230309)

1. 波函数的统计解释:

    (a) 单色平面物质波 (自由粒子): $\Psi = Ae^{i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}-Et}{\hbar}}$, 非自由情况 $\Psi(\vec{r},t)$;

    (b) 波函数的物理意义:

    i. 物质波不是由粒子组成的 (单电子衍射实验);

    ii. 微观粒子不是由波构成的;

    - 波函数的几率诠释: 描写粒子状态的波函数是几率波, 反应在空间某处找到粒子的概率大小, $dW(\vec{r},t) = |\Psi(\vec{r},t)|^2 d\tau = w(\vec{r},t)d\tau = \Psi^*\Psi d\tau$;

        (a) w 表示在 $\vec{r}$ 附近单位体积内找到粒子的概率;

        (b) 波函数也被称为概率幅;

    (a) 波函数的性质:

    i. 常因子不定性: 波函数乘一个常数, 不改变空间各点找到粒子的概率, 即不改变波函数所描写的状态, $\left|\frac{\Psi(\vec{r_1},t)}{\Psi(\vec{r_2},t)}\right|^2 = \left|\frac{C\Psi(\vec{r_1},t)}{C\Psi(\vec{r_2},t)}\right|^2$;

    ii. 归一化条件: $\int |\Psi|^2 d\tau = 1$;

    A. 若波函数的绝对值的平方在全空间不可积, 则称这样的波函数不对应真实的物理状态;

    B. 自由粒子的波函数不满足平方可积, 单可归一化为 $\delta(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{x}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$ 函数. 自由粒子是真实的物理状态, 因此自由粒子不同于平面波;

    iii. 相因子不确定性: $|e^{i\delta}\Psi|^2 = |\Psi|^2$;

    (b) 波函数的标准条件:

    i. 有限性: 满足对整个空间的平方可积, 以使波函数可以归一化;

    ii. 单值性: 概率密度 (波函数) 在空间某一处只能取一个固定值, 即波函数必须是单值函数;

    iii. 连续性: 波函数在整个空间必须是连续性;

    (c) 态叠加原理: 若 Ψ_i 是体系的一系列可能状态, 这些态的线性叠加 $\Psi = \sum_i c_i\Psi_i$. c_i 为粒子在动量空间的波函数, 是波函数的傅立叶变换;

   i. 坐标空间的波函数描述粒子 t 时刻出现在 $\vec{r}$ 处的概率密度;
   ii. 动量空间的波函数描述粒子 t 时刻具有动量 $\vec{p}$ 的概率密度;

2. Schrodinger 方程 (波函数随时间变化的规律):

   (a) 方程建立: 注意, Schrodinger 方程具有公理性, 这里只是建立该方程, 并非推导;
   由自由粒子的波函数: $\Psi(\vec{r},t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)}$ 分别对时间求一阶微分和对时间求二阶微分得:
   $$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}\Psi = -\frac{i}{\hbar}E\Psi \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi = -\frac{Ap_x^2}{\hbar^2}e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)} = -\frac{p_x^2}{\hbar^2}\Psi \quad \Rightarrow \vec{\nabla}^2\Psi = -\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi \end{cases}$$
   由 $E = \frac{p^2}{2m}$, 得: $i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\Psi$.
   由 $\begin{cases} E\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \\ (\vec{p}\cdot\vec{p})\Psi = (-i\hbar\vec{\nabla})\cdot(-i\hbar\vec{\nabla})\Psi \end{cases}$, 得: $\begin{cases} E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \\ \vec{p} \to -i\hbar\vec{\nabla} \end{cases}$.
   由哈密顿方程 $E = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r})$, 两边积分得: $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = [-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + U(\vec{r})]\Psi$.

   (b) 薛定谔方程: $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = [-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + U(\vec{r})]\Psi(\vec{r},t)$;

   (c) 一次量子化:
      i. 能量算符: $E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$;
      ii. 动量算符: $\vec{p} \to -i\hbar\vec{\nabla}$;
      iii. 哈密顿算符: $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r})$;
      $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{H}\Psi$.

   (d) 薛定谔方程的时间与空间坐标处于不同等地位, 不能满足相对论的协变性. 薛定谔方程是描述微观粒子非相对论性运动的方程;

   (e) 量子力学的基本公设: 经典力学中的力学量在量子力学中用相应的算符表示;

   (f) 薛定谔方程的解不一定是归一化的, 需要归一化;
      i. 归一化保持: $\frac{d}{dt}\int_\infty |\Psi|^2 d\tau = \int_\infty \frac{d}{dt}|\Psi|^2 d\tau = 0$, 即满足归一化的波函数按照薛定谔方程随时间演化依然满足归一化;
      ii. 几率守恒定律: $\frac{\partial}{\partial t}|\Psi|^2 + \vec{\nabla}\cdot\vec{J} = 0$;
         A. 概率流密度矢量: $\vec{J} = \frac{i\hbar}{2m}[\Psi\vec{\nabla}\Psi^* - \Psi^*\vec{\nabla}\Psi]$, 可由归一化保持推出;

iii. 质量守恒定律: $\frac{\partial}{\partial t}\rho_m + \vec{\nabla}\cdot\vec{J_m} = 0$;

A. 质量密度: $\rho_m = m|\Psi|^2$;

B. 质量流密度: $\vec{J_m} = m\vec{J}$;

iv. 电荷守恒定律: $\frac{\partial}{\partial t}\rho_q + \vec{\nabla}\cdot\vec{J_q} = 0$;

A. 电荷密度: $\rho_q = q|\Psi|^2$;

B. 电流密度: $\vec{J_q} = q\vec{J}$;

(g) 态叠加原理: 薛定谔方程的解可以是多个波函数的线性组合;

3. 力学量的统计平均值:

(a) 任意物理量算符的期望值: 对于算符 $\hat{F}$, 其期望值为: $<\hat{F}>= \int \Psi^* \hat{F}\Psi d\tau$;

i. 位置期望值: $<\vec{r}>= \int \vec{r}|\Psi(\vec{r},t)|^2 d\tau = \int \Psi^*\vec{r}\Psi d\tau$;

ii. 速度期望值: $<\vec{v}>= \frac{d<\vec{r}>}{dt} = \int \Psi^*(\vec{r},t)[-\frac{i\hbar}{m}\vec{\nabla}]\Psi(\vec{r},t)d\tau$;

A. 边界条件: 波函数在无穷远处应该为 0;

iii. 动量期望值: $<\vec{p}>= m<\vec{v}>= \int \Psi^*[-i\hbar\vec{\nabla}]\Psi d\tau$;

(b) 物理量算符的标准差: $\sigma_A = \sqrt{<(\hat{A}-<A>)^2>} = \sqrt{<\hat{A}^2>-<A>^2}$, 一般有 $<\hat{A}^2>\geq<A>^2$;

4. 定态薛定谔方程:

(a) 本征函数的正交性: 对于本征函数 ψ_n 和 ψ_n, 有 $\int \psi^*\psi d\tau = \delta_{mn}$;

i. 即本征态是哈密顿量所在希尔伯特空间的完备正交归一的基矢;

(b) 定态薛定谔方程: 哈密顿量不显含时间的薛定谔方程;

求解: $i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{dt} = \hat{H}\Psi(\vec{r},t)$

设: $\Psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})f(t)$,则方程变为 $\frac{i\hbar}{f}\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\psi}\hat{H}\psi$,即分离为 $\begin{cases}\frac{i\hbar}{f}\frac{\partial f}{\partial t} = E \\ \hat{H}\psi = E\psi\end{cases}$;

由态叠加原理, 通解为: $\Psi(\vec{r},t) = \sum\limits_{n=1}^{\infty} c_n\psi_n(\vec{r})e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}, n \in \mathbb{N}^*$;

由本征函数的正交性, 两边乘 ψ_m 并对全空间积分: $c_m = \int \psi_m^*\Psi(\vec{r},0)$;

i. 由归一化要求: $\sum\limits_{n=1}^{\infty}|c_n|^2 = 1$;

ii. 能量的期望值: $<H>=\sum\limits_{n=1}^{\infty}|c_n|^2E_n$, 能量不显含时间是能量守恒的体现;

iii. 力学量算符的期望值: $<\hat{F}>=\sum\limits_{n=1}^{\infty}|c_n|^2f_n$;

(c) 广义统计诠释: 当粒子处于由波函数描写的状态时, 如果测量粒子的物理量, 所得的结果必然是该物理量算符对应的本征值之一, 测得 f_n 的概率是 $|c_n|^2$. 这个概率表示任意态坍缩到 Ψ_n 的概率;

(d) 束缚态与散射态:

i. 束缚态: 波函数可归一化的物理态, 解可由分立的指标 n 标记. 即 $E<\min(V(+\infty),V(-\infty))$, 对真实世界 $E<0$;

A. 束缚态的能级是分立的, 其波函数在无限远处为 0;

ii. 散射态: 波函数不可归一化的物理态 (在无穷远处不为 0), 解必须使用连续指标 k 标记. 即 $E>\min(V(+\infty),V(-\infty))$, 对真实世界 $E>0$;

5. 一维无限深方势阱: $V(x)=\begin{cases}0 & -a\le x\le a\\ \infty & x<-a\cup x>a\end{cases}$, 求解定态薛定谔方程, 其能量满足: $E=\frac{\pi^2n^2\hbar^2}{2m(2a)^2}, n\in\mathbb{N}^+$;

(a) 系统的本征态满足: $\psi(\vec{r})=A'\sin\left(\frac{n\pi}{2a}(x+a)\right)=\begin{cases}A\sin\frac{n\pi}{2a}x & n=2,4,6,...,\\ B\cos\frac{n\pi}{2a}x & n=1,3,5,...,\end{cases}, |x|\le a$;

(b) 归一化因子:$A'=\frac{1}{\sqrt{a}}$;

(c) 一般解: $\Psi(\vec{r},t)=\sum\limits_{n=1}^{\infty}c_n\frac{1}{\sqrt{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{2a}(x+a)\right)e^{-i\frac{\pi^2n^2\hbar}{8ma^2}t}$;

(d) 量子数: 每一个能级的 n 被称为能量量子数;

(e) 基态: 体系能量最低的态被称为基态, 在一维无限深方势阱中基态 $n=1$;

(f) 宇称对称性: 本征函数的 n 分别取奇数和偶数时, 波函数分别是奇函数和偶函数;

6. 波函数连续条件:

(a) 势函数无限: 波函数连续, 波函数的一阶导数不连续;

   (b) 势函数有限: 波函数连续, 波函数的一阶导数也连续;

7. 一维 δ 势阱: $V(x) = -\alpha\delta(x)$, 有唯一束缚态;
   (a) 散射问题: 根据概率流密度矢量守恒, 定义透射系数和反射系数求解;
   (b) 一维 δ 势垒: $V(x) = \alpha\delta(x-a), a > 0$;
8. 一维有限深方势阱: $V(x) = \begin{cases} -V_0 & |x| < a \\ 0 & |a| \geq a \end{cases}$;
   (a) 共振透射: 在一维有限高方势垒中, 粒子的波长 $\lambda = \frac{2\pi}{k_2} = \frac{h}{\sqrt{2m(E-V_0)}}$ 时, 粒子完全透射而不被势垒反射;
9. 物理系统的对称性:
   (a) 奇宇称: $\psi(-x) = -\psi(x)$;
   (b) 偶宇称: $\psi(-x) = \psi(x)$;
   (c) 对于波函数和算符都可能有对称性;
      i. 具有偶宇称势能的系统, 具有偶宇称的哈密顿量;
      ii. 对于奇宇称势能的系统, 系统哈密顿量的宇称不确定;
10. 定态的基本性质:
   (a) 如果 $\psi = \psi_1 + \psi_2, \psi_1$ 和 ψ_2 都是实函数, 是定态薛定谔方程对应的能量本征值为 E 的解, 则 ψ 的实部和虚部都是方程的解;
      i. 必要时 (对于厄米的条件), 可以全部选择实函数作为定态薛定谔方程的解;
   (b) 对于一维定态薛定谔方程, 如果 ψ_1 和 ψ_2 是对应某个能量本征值为 E 的两个线性无关解 (简并态), 则它们的朗斯基行列式满足 $\begin{vmatrix} \psi_1 & \psi_2 \\ \psi_1' & \psi_2' \end{vmatrix} = \psi_1\psi_2' - \psi_2\psi_1' = constant$;
   (c) 对于一维定态薛定谔方程, 与任何一个能量本征值相应的线性独立解最多有两个, 即每个能级最多有两个简并态;
      i. 对于确定的能级, 一维系统的简并度最多为 2;
   (d) 对于一维束缚态, 所有能级都是非简并的, 而且波函数是实数;

(e) 对于一维束缚定态, 如果势能算符为偶宇称, 即哈密顿量为偶函数, 则每一个能量本征态 $\psi_E(x)$ 都有确定的宇称性;

   i. 置换算符: $\hat{P}$ 使 $\hat{P}_{ij}\psi(x_j, x_i) = \psi(x_i, x_j)$, 且 $\hat{P}_{ij}^2 = 1$;