Outlines of Quantum Physics

Schrödinger Equation

单粒子的 S.Eq.

$$
\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\overrightarrow{r},t) &= [-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V]\Psi(\overrightarrow{r},t) \\
&= \hat{H}\Psi(\overrightarrow{r},t)
\end{aligned}
$$

—Erwin Schrödinger, 1926

该方程是量子力学的一个基本假定，不可证明。
关于自由粒子情况下，可以引入之。

自由粒子 Schrödinger 方程的引入

$\Psi \propto \exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)]$
$\Longrightarrow$
$\Psi = \exp[\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)]$
$\Longrightarrow$

$$\begin{cases} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = E\Psi \\ -i\hbar\nabla\Psi = \vec{p}\Psi \end{cases}$$

$\Longrightarrow$
$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}\Psi(\vec{r},t)$
$\Longrightarrow$
$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = [-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}+V]\Psi$

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = H\Psi}$$

- Plane wave packet for a free particle
- Matter waves of free particle
  $$\begin{cases} \omega = E/\hbar \\ \vec{k} = \vec{p}/\hbar \end{cases}$$
- $\nabla = \frac{\partial}{\partial x}\hat{i}+\frac{\partial}{\partial y}\hat{j}+\frac{\partial}{\partial z}\hat{k}$
  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$
- Free particle (nonrelativistic)
  $E = p^2/2m$
- Field applied,
  $E = \frac{p^2}{2m}+V$

Time-Independent S. Eq., Stationary State

- H 不显含 t 时，方程 $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = H\Psi(\vec{r},t)$ 存在**特解**：
  $\Psi(\vec{r},t) = f(t)\phi(\vec{r})$
- 代入：$i\hbar\frac{d}{dt}f(t)\phi(\vec{r}) = (H\phi(\vec{r}))f(t)$
  $\Longrightarrow \frac{i\hbar}{f(t)}\frac{df(t)}{dt} = \frac{H\phi(\vec{r})}{\phi(\vec{r})} = E$
- 即存在定态特解：

Time-Independent Schrödinger Equation

$\widehat{H}\phi = E\phi, \qquad f(t) = e^{-iEt/\hbar},\ \Psi = \phi_{_E}(\vec{r})e^{-iEt/\hbar}$

定态 Stationary State

(a) 粒子在空间中的概率密度 $|\Psi|^2$ 不随时间改变。
(b) 任何不含 t 的力学量的平均值不随时间改变。
(c) 任何不含 t 的力学量取各种可能测量值的概率分布不随时间改变。

非定态下，上述 (a)(b)(c) 一般要随时间改变。

Schrödinger Equation

$$
\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} &= \widehat{H}\Psi(\vec{r},t)\\
\widehat{H}\phi(\vec{r}) &= E\phi(\vec{r})
\end{aligned}
$$

1. 非相对论性
2. H 量的构造
   - 对应原理（Correspondence Principle）：
     大量子数极限下，量子体系 $\rightarrow$ 经典体系。
   - 直接由经典 H 量过渡（$\vec{p}\rightarrow -i\hbar\nabla$）；
   - 猜想并实验检验。

一维势箱

How about a particle-wave in a box?

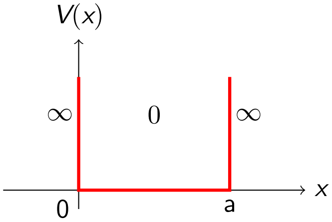
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Psi'' = (E - V)\Psi$$

$$\Psi = \begin{cases} A\cos(kx) + B\sin(kx), & E > V,\ k = \sqrt{2m(E-V)}/\hbar; \\ Ae^{\beta x} + Be^{-\beta x}, & E < V,\ \beta = \sqrt{2m(V-E)}/\hbar \end{cases}$$

具体问题的解法

- 通解；
- 边界条件、边界上的连续性；
- 束缚态波函数的归一化。

一维无限势阱（束缚态）

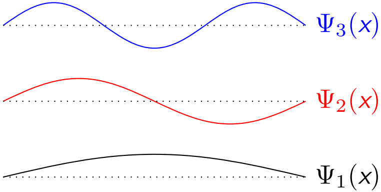


$$V(x) = \begin{cases} 0 & : \quad 0 < x < a \\ \infty & : \quad x \le 0, x \ge a \end{cases}$$

- $\Psi = A\sin(kx+\delta)$
  $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$
- $\Psi(x<0) = 0,$
  $\Psi(x>a) = 0$
  $\Psi(0) = \Psi(a) = 0$
- $\int |\Psi(x)|^2 dx = 1$

- 通解
- 边界连续性
- 归一化

一维无限势阱（束缚态）



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

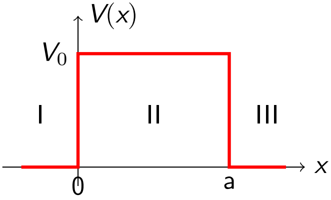
$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

讨论

- 最低能量（基态）$E_1 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \neq 0$;
- 离散分立能级;
- “节点”;
- 应用体系:
  - 离域大 π 键;
  - 金属中的电子;
  - 原子核中的核子。

散射：一维有限势垒（阱）

Piecewise Potential



$$V(x)=\begin{cases} V_0 & : \quad 0<x<a \\ 0 & : \quad x\le 0, x\ge a \end{cases}$$

入射粒子：$E<V_0$

- 经典力学观点：全部反射，无透射。
- 量子力学？解 S.Eq

- I、III 区：应是 $e^{\pm ikx}$ 形式解；$k=\sqrt{2mE}/\hbar$
  II 区：应是 $e^{\pm qx}$ 形式解；$q=\sqrt{2m(V_0-E)}/\hbar$
- 设有 A、B、r、s 四个未知数：
  I 区，平面波入射：$\Psi\sim e^{ikx}$
  I 区，部分反射：$\Psi\sim re^{-ikx}$
  II 区，势垒内部：$\Psi\sim Ae^{qx}+Be^{-qx}$
  III 区，部分透射：$\Psi\sim se^{ikx}$

散射：一维有限势垒（阱）

$$\Psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + re^{-ikx} & : \quad x \le 0 \\ Ae^{qx} + Be^{-qx} & : \quad 0 < x < a \\ se^{ikx} & : \quad x \ge a \end{cases}$$

在 $x = 0$ 处，Ψ、Ψ' 连续：

$$\begin{aligned} 1 + r &= A + B \\ ik - ikr &= qA - qB \end{aligned}$$

在 $x = a$ 处，Ψ、Ψ' 连续：

$$\begin{aligned} Ae^{qa} + Be^{-qa} &= se^{ika} \\ qAe^{qa} - qBe^{-qa} &= ikse^{ika} \end{aligned}$$

以上联立可解出 A、B、r、s。
透射率 $T = |s|^2$，反射率 $R = |r|^2$，可验证 $T + R = 1$。

散射：一维有限势垒（阱）

透射率：

$E < V_0$, $\quad q = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$, $\quad k = \sqrt{2mE}/\hbar$

$T = [1 + \frac{1}{\frac{E}{V_0}(1-\frac{E}{V_0})}\sinh^2(qa)]^{-1}$，其中 $\sinh(x) = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x})$

讨论

- $E < V_0$ 时的隧穿效应（tunneling effect）；
- 若 $qa \gg 1$，$T \sim \frac{16E(V_0-E)}{V_0}\exp[-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)}]$，例如：
    - 电子，$E = 1\text{eV}$，$V_0 = 2\text{eV}$，$a = 2\text{Å}$，$T \sim 0.5$
    - 电子，$E = 1\text{eV}$，$V_0 = 2\text{eV}$，$a = 5\text{Å}$，$T \sim 0.024$
    - 质子，$E = 1\text{eV}$，$V_0 = 2\text{eV}$，$a = 2\text{Å}$，$T \sim 2.6 \times 10^{-38}$
- 势垒内的 $|\Psi|^2 \neq 0$，能够发现粒子吗？

散射：一维有限势垒（阱）

$E > V_0 > 0$，粒子能量超过势垒高度：

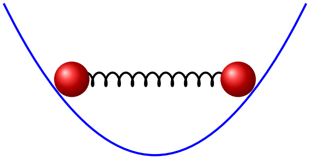
- $q = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar = ik'$, $\quad k' = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar < k$
- $T = [1 + \frac{1}{4}(\frac{k}{k'} - \frac{k'}{k})^2 \sin^2 k'a]^{-1}$

$E > 0 > V_0$，有限势阱：

- $q = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar = ik'$, $\quad k' = \sqrt{2m(E + |V_0|)}/\hbar > k$
- $T = [1 + \frac{1}{4}(\frac{k}{k'} - \frac{k'}{k})^2 \sin^2 k'a]^{-1}$

- 一般 $T \leq 1$，即有部分被反射！
- 但 $k'a = n\pi$ 时，$T = 1$，共振透射。

One Dimensional Harmonic Oscillator



Hamiltonian

$V(x) = \frac{1}{2}Kx^2$

$H = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega_0^2 x^2$

$\omega_0 = \sqrt{K/\mu}$

求解 $H\Psi = E\Psi$:

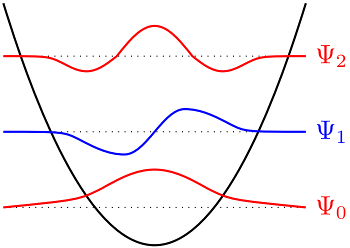
- $\Psi''(\xi)+(\lambda-\xi^2)\Psi(\xi) = 0$
- 取 $\Psi = e^{-\frac{1}{2}\xi^2}u(\xi)$
  $u'' - 2\xi u' + (\lambda - 1)u = 0$
- $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_0$
  $\Psi_n = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x)$
  $\lambda - 1 = 2n$,
  $n = 0, 1, 2 \cdots$

1. 简化方程，无量纲化：
   $\xi = \alpha x$, $\alpha = \sqrt{\mu\omega_0/\hbar}$,
   $\lambda = E/(\frac{1}{2}\hbar\omega_0)$;
2. $\xi \to \infty$ 时的渐进性：
   $\Psi'' - \xi^2\Psi = 0$, $\Psi \sim e^{\pm\frac{1}{2}\xi^2}$
   要求 Ψ 有限；
3. 这是 Hermite 方程，多项式展开法可解。

One Dimensional Harmonic Oscillator

讨论

- 量子化能级均匀分布；
- 波函数宇称；
- 基态“零点能”$\frac{1}{2}\hbar\omega_0$；
- “隧穿”：
  基态，$x = 1/\alpha$ 处，
  $V(x) = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 = E$，
  是经典“回转点”，但此范围之外
  $(|x| > 1/\alpha)$，仍然有约 16% 布居。
  # 能量不再守恒了？
- 广泛适用
  模型体系；分子振动、晶格振动
  $\cdots$



$$\Psi_n = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x)$$
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m(x)\Psi_n(x)dx = \delta_{mn}$$
$$\Psi_0 = A_0 e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$
$$\Psi_1 = A_1 \alpha x e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$
$$\Psi_2 = A_2(2\alpha^2 x^2 - 1)e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$
$$\cdots$$
$$\Psi_n(-x) = (-1)^n \Psi_n(x)$$

Hamiltonian of a Rigid Rotor

Hamiltonian

$$H = \frac{\hat{L}^2}{2\mathcal{I}}$$

Angular Momentum $\hat{L}$

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}, \qquad p_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi \\ y = r\sin\theta\sin\phi \\ z = r\cos\theta \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} r = \sqrt{x^2+y^2+z^2} \\ \theta = \tan^{-1}(\sqrt{x^2+y^2}/z) \\ \phi = \tan^{-1}(y/x) \end{cases}$$

$$\hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = i\hbar(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi})$$
$$\hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = i\hbar(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi})$$
$$\hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$$
$$\hat{L}^2 = -\hbar^2[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}]$$

Rigid Rotor

L^2 本征方程求解

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \qquad \hat{L}^2\Psi = \beta\hbar^2\Psi$$

- $[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}]\Psi = -\beta\Psi$
- $\frac{\sin^2\theta}{\Theta}[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})]\Theta(\theta) + \beta\sin^2\theta$
  $= -\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi(\phi)$
- $[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + (\beta - \frac{m^2}{\sin^2\theta})]\Theta = 0$
- $\frac{d}{dt}[(1-t^2)\frac{d\Theta}{dt}] + (\beta - \frac{m^2}{1-t^2})\Theta = 0$
- 解： $\Theta = P_\ell^{|m|}(t)N_{\ell m}$,
  $\ell = 0, 1, 2\cdots$, $|m| \le \ell$
  $P_\ell^{|m|}(t)$ **是** ℓ **阶多项式.**

- 分离变量
  $\Psi(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$
- $\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)$
  $\Phi(\phi)$ 方程可解：
  $\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}, \quad m \in \mathbb{Z}$
- 令 $t = \cos\theta$, $t \in [-1, 1]$
  $\frac{d}{d\theta} = \frac{d}{dt}\frac{dt}{d\theta} = -\sin\theta\frac{d}{dt}$
- Associated Legendre Eq.

Discussions

$$\begin{aligned}\Psi = Y_{\ell m} &= N_{\ell m} P_\ell^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi} \\ E_{\ell m} &= \ell(\ell+1)\frac{\hbar^2}{2\mathcal{I}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 Y_{\ell m} &= \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_{\ell m} \\ \hat{L}_z Y_{\ell m} &= m\hbar Y_{\ell m}\end{aligned}$$

讨论

- ℓ=0, 1, 2, ... m=-ℓ, -ℓ+1, ..., 0, 1, ... ℓ-1, ℓ ;
- 最低能级 $E_{\ell=0,m=0} = 0$, $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$，各向同性的“零转动态”;
- 简并（Degeneracy）和共同本征态。

算符的一般概念

- 算符是对函数的一种运算、变换，如 ∇f、$\sqrt{f}$ 等；
  量子力学算符是对波函数（量子态）的一种运算。
- 单位算符 $\hat{I}$: $\forall\psi, \quad \hat{I}\psi = \psi$
- 算符相等：if $\forall\psi$, $\hat{A}\psi = \hat{B}\psi$, $\Leftrightarrow \hat{A} = \hat{B}$
- 算符之和 $(\hat{A}+\hat{B})\psi \equiv \hat{A}\psi + \hat{B}\psi$：满足交换律、结合律
  - $\hat{A}+\hat{B} = \hat{B}+\hat{A}$
  - $(\hat{A}+\hat{B})+\hat{C} = \hat{A}+(\hat{B}+\hat{C})$
- 算符之积 $(\hat{A}\hat{B})\psi \equiv \hat{A}(\hat{B}\psi)$：满足结合律，不满足交换律
  - $(\hat{A}\hat{B})\hat{C} = \hat{A}(\hat{B}\hat{C})$
  - **一般地，** $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$，例如：$\frac{d}{dx}x = 1 + x\frac{d}{dx} \neq x\frac{d}{dx}$
- 对易子，Commutator: $[\hat{A},\hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$
- 算符的平均值: 态 ψ 下，算符 $\hat{F}$ 的平均值：$\bar{F} = \int \psi^* \hat{F}\psi d\tau$

Eigenvalues and Eigenfunctions

- 算符的本征值和本征函数
  - if $\hat{A}\psi = k\psi$, k 是常数，ψ 为 $\hat{A}$ 的属于本征值 k 的一个本征函数。
  - 例:
    $\hat{I}\psi = \psi$, 任何函数都是单位算符的本征值为 1 的本征函数。
    $(\frac{d}{dx})e^{2x} = 2e^{2x}$, e^{2x} 是 $\frac{d}{dx}$ 算符的本征值为 2 的一个本征函数。
- 共同本征态 Common Eigenfunction：
  算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的共同本征态 Ψ: $\hat{A}\Psi = a\Psi$ 且 $\hat{B}\Psi = b\Psi$.
  例：$\hat{L}^2 Y_{\ell,m} = \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_{\ell,m}$, $\hat{L}_z Y_{\ell,m} = m\hbar Y_{\ell,m}$
- 简并 Degeneracy：
  if $\Psi_1 \neq c\Psi_2$，c 为任意复数，而 $\hat{H}\Psi_1 = E\Psi_1$, $\hat{H}\Psi_2 = E\Psi_2$，
  即称能级 E 简并。

参考内容提纲与习题

内容	参考书
含时薛定谔方程	【Lv】§1.4 【杨】§15 【曾】§2.3
定态薛定谔方程	【Lv】§1.5 【杨】§15 【曾】§2.3
一维势箱问题	【Lv】§2.1-2.6 【曾】§3.1-3.2
一维谐振子	【Lv】§4.1-4.3 【曾】§3.4
刚体转子	【Lv】§6.4
算符	【Lv】§3.1-3.2 【杨】§16 【曾】§4.1