第六章 坐标表象下的定态问题

讨论定态S方程在坐标表象的解

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\right]\psi(r)=E\psi(r)} \Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\right]\sum_n C_n\psi_n(r) = E\sum_n C_n\psi_n(r)$$

$$\xrightarrow{\int \psi_m^*(r)d^3r} \sum_n \int \underbrace{\psi_m^*(r)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\right]\psi_n(r)}_{H_{mn}} C_n\, d^3r = E\sum_n C_n \overbrace{\int \psi_m^*(r)\psi_n(r)d^3r}^{\delta_{mn}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\sum_n H_{mn}C_n = EC_m}$$ 都可用于计算定态

1. 一维常数势（分段常数）

$$\psi''(x)+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\psi(x)=0$$

① $E>V$ 振荡解 $\psi(x)=A\sin kx + B\cos kx$, $k=\sqrt{\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}}$

② $E<V$ 指数解 $\psi(x)=Ae^{-kx}+Be^{kx}$, $k=\sqrt{\frac{2m(V-E)}{\hbar^2}}$

边界条件：
- $|x|\to\infty$ 时，$\psi(x)\to 0$
- $\psi(x)$ 与 $\psi'(x)$ 均连续* $\longrightarrow$ 在边界R处 $\int_{R_-}^{R_+}\psi''(x)dx = \int_{R_-}^{R_+}\left[-\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\right]\psi(x)dx$

$$\Rightarrow \psi'(R_+)-\psi'(R_-)=\frac{2m}{\hbar^2}\psi(R)\int_{R_-}^{R_+}V(x)dx$$

若V在R有界，则 $\psi'(x)$ 在R连续
若 $V\sim\delta(x-R)$，则 $\psi'(x)$ 在R不连续

一般流程：

①分区域求出通解 ②边界条件 ③归一化

a. 一维无限深势阱 ($E>0$)

$$V(x)=\begin{cases}0 & 0<x<R\\ \infty & \text{其它}\end{cases} \Rightarrow \psi(x)\equiv 0,\quad x\notin(0,R)$$

$x\in(0,R)$: $\psi(x)=A\sin kx + B\cos kx$　$k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$　$\psi(0)=\psi(R)=0 \Rightarrow \begin{cases}kR=n\pi \Rightarrow k_n=\frac{n\pi}{R} & n=1,2,\cdots\\ B=0\end{cases}$

$$\Rightarrow E_n=\frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2mR^2},\quad n=1,2,3\cdots$$

$$\Rightarrow \psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{R}}\sin k_n x,\quad x\in(0,R),\quad n=1,2,3,\cdots$$

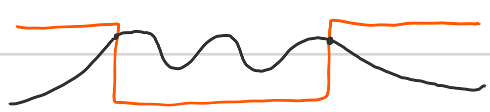
b. 有限深势阱

$$V(x)=\begin{cases}0, & |x|<\frac{R}{2}\\ V, & |x|>\frac{R}{2}\end{cases}$$

① $0<E<V$ 束缚态 离散取值态

$|x|>\frac{R}{2}$: $\psi(x)=\begin{cases}Ae^{-kx}, & x>\frac{R}{2}\\ Ce^{kx}, & x<-\frac{R}{2}\end{cases}$　$k=\sqrt{\frac{2m(V-E)}{\hbar^2}}$

$|x|<\frac{R}{2}$: $\psi(x)=B\sin(kx+\varphi)$　$k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$



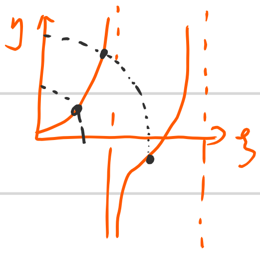
(不一定对称)

$V(x)=V(-x) \longrightarrow \hat{H}$具有宇称对称性 $\longrightarrow$ 总存在具有确定宇称的本征态

i) 偶宇称

$\psi(x) = B\cos kx$, $|x| < \frac{R}{2}$ 令 $[\ln\psi(x)]' = \frac{\psi'(x)}{\psi(x)}$ 连续 (可以给出本征态的信息，虽然会丢掉一些边界)

$k\,tg\frac{kR}{2} = k$ $\xrightarrow[\eta=\frac{kR}{2}]{令\ \xi=\frac{kR}{2}}$ $\begin{cases} \xi tg\xi = \eta \\ \xi^2+\eta^2 = \frac{mVR^2}{2\hbar^2} \end{cases}$

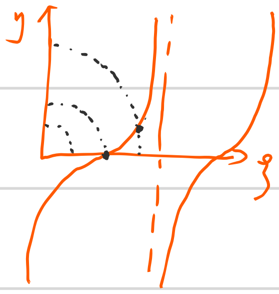


无论E是多少，至少会有一个偶宇称的解，甚至会有多解（E足够大）

ii) 奇宇称

$\psi(x) = B\sin kx$, $|x| < \frac{R}{2}$

$\Rightarrow -k\,ctg\frac{kR}{2} = k \Rightarrow \begin{cases} -\xi ctg\xi = \eta \\ \xi^2+\eta^2 = \frac{mVR^2}{2\hbar^2} \end{cases}$



至少 $\frac{mVR^2}{2\hbar^2} > \frac{\pi^2}{4}$ 时，即 $V > \frac{\pi^2\hbar^2}{2mR^2}$ 时，

才有第一个奇宇称的解（坑足够深）

* 宇称的讨论（对称性）

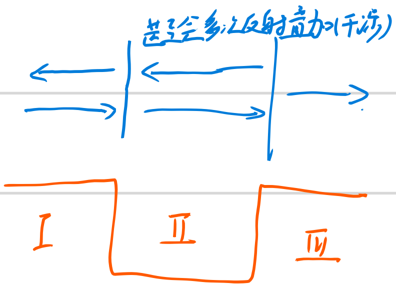
$\hat{P}\psi(x) = \psi(-x)$ $\hat{P}^2 = \hat{I}$ $\hat{P} = \hat{P}^+$ (可证) 本征值 $\lambda = \pm 1$

若 $\hat{H}$ 具有宇称对称性 $\hat{P}\hat{H}\hat{P}^+ = \hat{H} \Rightarrow [\hat{P},\hat{H}] = 0$ 即 $\hat{P}$ 与 $\hat{H}$ 有共同本征态

即若 $\hat{H}$ 有非简并本征态 $|\psi\rangle$，则 $|\psi\rangle$ 有确定宇称；若 $\hat{H}$ 的本征态 $|\psi\rangle$ 简并，则可以找到 $|\psi\rangle$ 的线性组合，使之有确定宇称

$\rightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x)$ 当 $V(x) = V(-x)$ 时

$1d: -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(-x) + V(x)\psi(-x) = E\psi(-x) \Rightarrow \psi(x) = \pm\psi(-x)$ 或 $\frac{\sqrt{2}}{2}[\psi(x) \pm \psi(-x)]$ → 偶 / → 奇



$\psi(x) \neq \pm\psi(-x)$
对称性破缺

② $E > V$ 散射态 无穷远处也有取值

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx}, & \text{I} \\ Ae^{ik'x} + Be^{-ik'x}, & \text{II} \\ Se^{ikx}, & \text{III} \end{cases}$$

反射　　驻波混合　　透射

$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ $k' = \sqrt{\frac{2m(E+V)}{\hbar^2}}$

条件：$\begin{cases} |R|^2 + |S|^2 = 1 & \text{(可证) 概率守恒} \\ x=0, R\text{处 带连续} \end{cases}$

$\Rightarrow T = |S|^2 = \left[1 + \frac{\sin^2 k'R}{4\frac{E}{V}(1+\frac{E}{V})}\right]^{-1}$

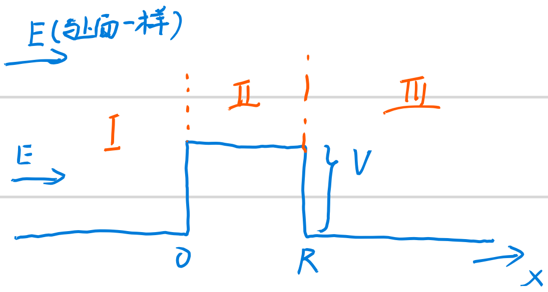
$T=1$：共振透射 (干涉效应) $E = -V + \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mR^2}$

$\psi(x) \sim \int \psi(k) e^{ikx} dx$ 基 e^{ikx} 的解已在上方

模型
(外推)

C 方势垒（散射）

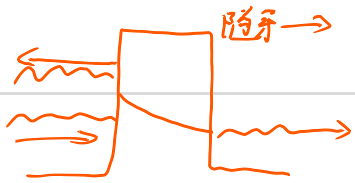
$$V(x) = \begin{cases} V, & 0 < x < R \\ 0, & x \geq R,\ x \leq 0 \end{cases}$$



$$\psi(x)=\begin{cases} e^{ikx}+Re^{-ikx}, & \mathrm{I} \\ Ae^{-\kappa x}+Be^{-\kappa x}, & \mathrm{II} \\ Se^{ikx}, & \mathrm{III}\end{cases}$$

$k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$

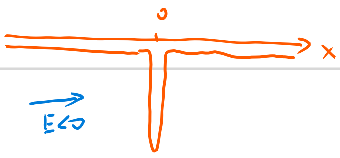
$\kappa=\sqrt{\frac{2m(V-E)}{\hbar^2}}$



$$T=|S|^2=\left[1+\frac{1}{\frac{E}{V}(1-\frac{E}{V})}\sinh^2\kappa R\right]^{-1}$$

2. 一维 δ-势阱

$V(x)=-\gamma\delta(x)\quad \gamma>0$



$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x)-\gamma\delta(x)\psi(x)=E\psi(x)$$

$$\xrightarrow{\int_{0^-}^{0^+}dx} -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\psi'(0^+)-\psi'(0^-)\right)-\gamma\psi(0)=0$$ ($\psi(x)$连续，但$\psi'(x)$不连续)

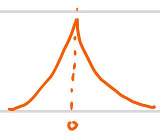
$$\Rightarrow \psi'(0^+)-\psi'(0^-)=-\frac{2m\gamma}{\hbar^2}\psi(0)$$

对 $x\neq0$，$\psi''=-\frac{2m}{\hbar^2}E\psi$ $\quad k\overset{\text{def}}{=}\sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}}\Rightarrow \psi\propto e^{-k|x|}$

$\hat{H}$是偶宇称的，故函数可以讨论奇偶宇称

① 偶宇称

$$\psi(x)=\begin{cases}Ae^{-kx}, & x>0\\ Ae^{kx}, & x<0\end{cases}\Rightarrow k=\frac{m\gamma}{\hbar^2}\ (\text{唯一值})\Rightarrow E=-\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2}$$



② 奇宇称

$$\psi(x)=\begin{cases}Ae^{-kx}, & x>0\\ Ae^{-kx}, & x<0\end{cases}\Rightarrow A=0\quad \text{无束缚态！}$$

3、一维谐振子问题

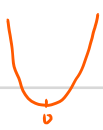
$$\Big(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}}+\underbrace{\frac{1}{2}m\omega^2x^2}\Big)\psi(x)=E\psi(x)$$

无量纲化（选择合适的单位）⟶便于计算机处理

定义 $\alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$，则 $\xi=\alpha x$ 为无量纲的长度，$\lambda=\frac{E}{\frac{1}{2}\hbar\omega}$ 为无量纲的能量

$$\Rightarrow \frac{d^2\psi}{d\xi^2}+(\lambda-\xi^2)\psi=0$$

具有类似边界



渐近行为：

$\xi\to\pm\infty\quad \frac{d^2\psi}{d\xi^2}=\xi^2\psi\quad \psi\sim Ae^{-\frac{1}{2}\xi^2}+\cancel{Be^{\frac{1}{2}\xi^2}}\to0$

令 $\psi=e^{-\frac{1}{2}\xi^2}u(\xi)$，求$u(\xi)$的方程

$$\frac{d^2u}{d\xi^2}-2\xi\frac{du}{d\xi}+(\lambda-1)u=0\quad \text{厄米方程}$$

级数解法：$u(\xi)=\sum_{k=0}^{\infty}C_k\xi^k\to C_{k+2}=\frac{2k-\lambda+1}{(k+1)(k+2)}C_k$

解为 $H_n(\xi)=(-1)^ne^{\xi^2}\frac{d^n}{dx^n}(e^{-\xi^2})$ 厄米多项式

为使 $\psi(x)|_{x\to\infty}\to0$，$u(\xi)$的级数展开必须截断

否则 $C_k\sim\frac{1}{(\frac{k}{2})!}$，$u(\xi)\sim\sum_k\frac{1}{(\frac{k}{2})!}\xi^{2(\frac{k}{2})}\sim e^{\xi^2}$，$\psi\sim e^{\frac{1}{2}\xi^2}$ 发散

截断方式？

$$\begin{cases}C_0\to\text{偶数阶}\\ C_1\to\text{奇数阶}\end{cases}$$ 截断一个，让另一个归0

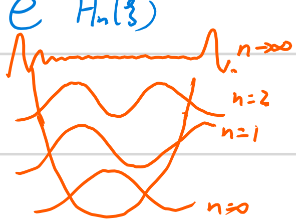
$\Rightarrow \lambda=2k+1$

$\downarrow$

$\Rightarrow E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$

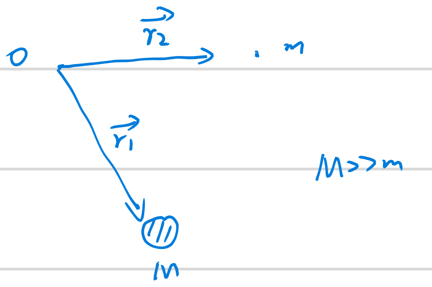
$\psi_n(x)=N_ne^{-\frac{1}{2}\xi^2}H_n(\xi)$

$\langle x|n\rangle$



3D: 球谐函数 + L多项式

4. 氢原子 (三维中心力场定态问题)



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_{r_1}^2-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_{r_2}^2+V(|\vec r_1-\vec r_2|)\right]\psi(\vec r_1,\vec r_2)=E\psi(\vec r_1,\vec r_2)$$

$\downarrow$

$\langle \vec r_1,\vec r_2|\psi_e,\psi_N\rangle$

令 $\begin{cases}\vec R=\frac{m}{M+m}\vec r_1+\frac{M}{M+m}\vec r_2\\ \vec r=\vec r_1-\vec r_2\end{cases}$ 变量代换

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2(M+m)}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2+V|\vec r|\right]\psi(\vec R,\vec r)=E\psi(\vec R,\vec r)$$

分离变量 令 $\psi(\vec R,\vec r)=\psi_c(\vec R)\psi(\vec r)$

$\downarrow$

自由平面波

B-O 近似

$\vec r$: $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2+Vr\right)\psi(\vec r)=E\psi(\vec r)$

只有中心对称性 $\Rightarrow$ 用球坐标.

角向方程: $\hat L^2 Y_l^m(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta,\varphi)$ $\hat L^2\langle\theta,\varphi|\psi\rangle=\lambda\langle\theta,\varphi|\psi\rangle$

径向方程: $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u(r)}{dr^2}+\left[V(r)+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u(r)=Eu(r)$

考虑 $V(r)=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}$ 无量纲化: 令 $k=\sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}}$, 则 $\rho=kr$ 无量纲的长度

$\Rightarrow \frac{d^2u(\rho)}{d\rho^2}-\left[1-\frac{\rho_0}{\rho}+\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u(\rho)=0$, $\rho_0=\frac{me^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2 k}$ 无量纲

渐近行为:

$\rho\to\infty$, $u''-u\approx 0$ $u\sim Ae^{-\rho}+\cancel{Be^{\rho}}^{\,0}$

$\rho\to 0$, $u''-\frac{l(l+1)}{\rho^2}u=0$, $u\sim A\rho^{l+1}+\cancel{B\rho^{-l}}^{\,0}$

取通解形式. $u=\rho^{l+1}e^{-\rho}v(\rho)$

$\Rightarrow \rho v''+2(l+1-\rho)v'+(\rho_0-2l-2)v=0$

类似谐振子, 令 $v=\sum_k C_k\rho^k$

$\Rightarrow C_{k+1}=\frac{2(k+l+1)-\rho_0}{(k+1)(k+2l+2)}C_k$ $k\to\infty$时 $C_k\sim\frac{2}{k}C_{k-1}\sim\frac{2^k}{k!}C_0$ $\Rightarrow v(\rho)\sim e^{2\rho}$ 则$u(\rho)$在$\rho\to\infty$时发散

故级数需截断, 令分子为0 $\rho_0=2(k_m+l+1)\equiv 2n$ $n=1,2,\dots$ $l=0,1,\dots$

$\downarrow$

主量子数

$\Rightarrow E_n=-\frac{\hbar^2}{2ma_0^2}\frac{1}{n^2}$ 可证 $\rho=\frac{r}{a_0 n}$

波函数: $v(\rho)=L^{2l+1}_{n-l-1}(2\rho)$

$\hookrightarrow$ 广义Lagare多项式

$\Rightarrow \psi_{nlm}=\sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}\,e^{-\frac{r}{na_0}}\left(\frac{2r}{na_0}\right)^l L^{2l+1}_{n-l-1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)\times Y_l^m(\theta,\varphi)$

简并度很高, 因为 E_n 只与 n 有关 $2\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=2n^2$ $\langle nl'm'|\hat H|nlm\rangle$

PS: 若定义 $\xi=2\rho$ $v(\xi)={}_1F_1(-n+l+1,2l+2,\xi)$ 合流超几何函数

讨论：

i) $|u|^2$ 与 $|Y|^2$ 的图像

ii) 以上是零级近似

①相对论修正 ② L-S作用 ③核自旋