C2-2 定态方程和势阱中的电子

课程回顾

- 粒子波函数和薛定谔方程

a. 从经典波动方程的解 $\Psi = A_0 exp\left(i\left(\vec{\boldsymbol{k}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}} - \omega t + \varphi\right)\right)$ 出发，引入物质波假设 $\lambda = h/p$ 和能量量子化假设 $\nu = E/h$，构造出粒子波函数:

$$\Psi = A_0 exp\left(\frac{i}{\hbar}(\vec{\boldsymbol{p}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}} - Et)\right)$$

b. 从粒子波函数出发，构造出力场中的亚原子粒子的波动方程，即薛定谔方程：

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi$$

c. 早期实验证据包括氢原子轨道模型和电子衍射实验。

d. 薛定谔方程必须满足连续性条件和归一化条件。

e. 薛定谔方程是一个线性方程，任意方程解的线性组合也是方程的解。由此可得出量子力学中极为重要的态叠加原理，即经典物理中波叠加原理的几率波版本。

f. 几率诠释引出了物理量的统计描述，比如平均值概念和不确定性原理。

薛定谔方程的解

- 理论上只要$V(\vec{\boldsymbol{r}},t)$已知，可以求出薛定谔方程的解，但含时方程的求解过程是复杂的。

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+V\Psi$$

- 如果我们转变一下思路，观察一下薛定谔方程的解，即粒子波函数的特点。

$$\Psi=A_0exp\left(\frac{i}{\hbar}(\vec{\boldsymbol{p}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}}-Et)\right)=A_0exp\left(\frac{i}{\hbar}\vec{\boldsymbol{p}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}}\right)exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)$$

- 粒子波函数的位置和时间部分可以分离变量！
- 考虑到薛定谔方程的归一化条件不受含时演化的影响，有没有可能构造出一个定态（不含时）的薛定谔方程？

定态薛定谔方程

当势场 $V(\vec{r})$ 不显含时间，则可以把方程简化。这时方程的解可以分解为两个因式：

$$\Psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})\varphi(t)$$

$$\therefore \quad \frac{\partial\Psi}{\partial t}=\psi\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t}, \qquad \frac{\partial^2\Psi}{\partial r^2}=\varphi\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}r^2}$$

代入薛定谔方程得到：

$$i\hbar\psi\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\varphi\nabla^2\psi+V\psi\varphi \quad \Rightarrow \quad i\hbar\frac{1}{\varphi}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi}\nabla^2\psi+V$$

分离变量后得到：

$$\begin{cases} i\hbar\dfrac{1}{\varphi}\dfrac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t}=E \\ -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{1}{\psi}\nabla^2\psi+V=E \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \varphi(t)=e^{-iEt/\hbar} & \text{含时演化} \\ \boxed{-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+V\psi=E\psi} & \text{定态薛定谔方程} \end{cases}$$

薛定谔方程的含时通解

- 定态波函数 $\psi(\vec{\boldsymbol{r}})$

- 自由粒子的波函数（薛定谔方程含时通解）

$$\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t) = A_0 e^{i\vec{p}\cdot\vec{\boldsymbol{r}}/\hbar} e^{-iEt/\hbar} = \psi(\vec{\boldsymbol{r}}) e^{-iEt/\hbar}$$

- 解薛定谔方程的过程简化为

解定态薛定谔方程 ➡ $\psi(\vec{\boldsymbol{r}})$ ➡ $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t) = \psi(\vec{\boldsymbol{r}}) e^{-iEt/\hbar}$

定态波函数

- 定态波函数需要满足连续性条件和归一化条件。产生粒子能量量子化的结果。

- 几率密度：粒子状态不随时间变化

$$|\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)|^2 = \Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)^*\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t) = \psi(\vec{\boldsymbol{r}})^* e^{iEt/\hbar}\psi(\vec{\boldsymbol{r}})e^{-iEt/\hbar} = |\psi(\vec{\boldsymbol{r}})|^2$$

- 物理量的平均值：$\langle Q(x,p)\rangle$可以写为定态波函数的形式（定）

$$\langle Q(x,p)\rangle = \int \psi^* Q\psi dx = \int \psi^* Q\left(x,\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi dx$$

- 态叠加原理

$$\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n(\vec{\boldsymbol{r}},t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(\vec{\boldsymbol{r}})e^{-iE_n t/\hbar}$$

哈密顿量(哈密顿算符)

$\langle \Delta x^2 \rangle$ $\langle \Delta \hat{p}^2 \rangle$ $\langle \Delta \hat{H}^2 \rangle$

$= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$

- 在经典物理中，体系的总能量（即动能和势能的和）称之为体系的哈密顿量。

$$H(x,p) = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

$\langle \Delta H^2 \rangle = E^2 - E^2 = 0$

- 其所对应的哈密顿量算符为（考虑到 $\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$）

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

势能

- 定态薛定谔方程可以简化为

$$\boxed{\hat{H}\psi = E\psi}$$

本征波函数（基矢量）

- 系统的能量平均值为

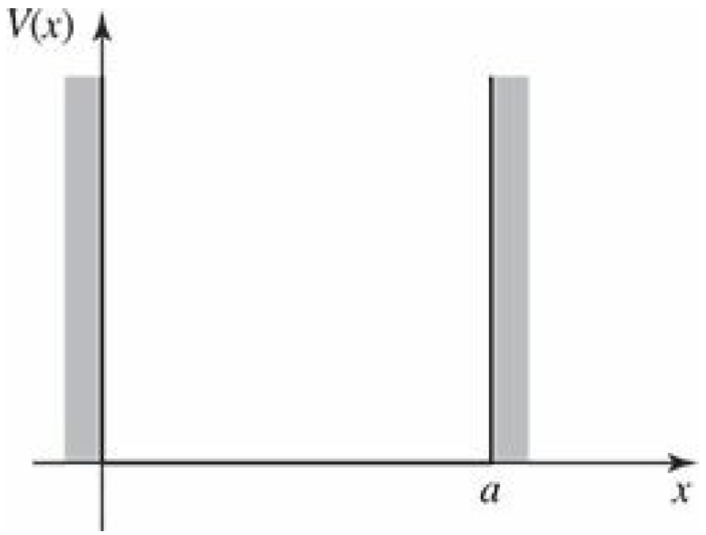
$$\langle H \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi dr = E \int |\psi|^2 dx = E$$

x^2 p^2

$\langle \hat{H}^2 \rangle$

$\psi^* \hat{H}^2 \psi = \int E^2 |\psi|^2 dx = E^2$

一维无限深势阱



势能函数

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

微观粒子具有有限能量，故只能在$0<x<a$范围内运动。

求解定态方程分5步：

a. 列出各势域的一维定态方程。

b. ±∞条件（2）。

c. 使用波函数+导数连续条件。

d. 行列式=0

e. 定归一化系数。

解定态薛定谔方程(a)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

由于$V(x)$ 不显含时间，属于定态问题

势阱内粒子的一维定态薛定谔方程（$V(x)=0$）：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \qquad 0 < x < a$$

令 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ 则定态薛定谔方程改写为

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi + k^2\psi = 0$$

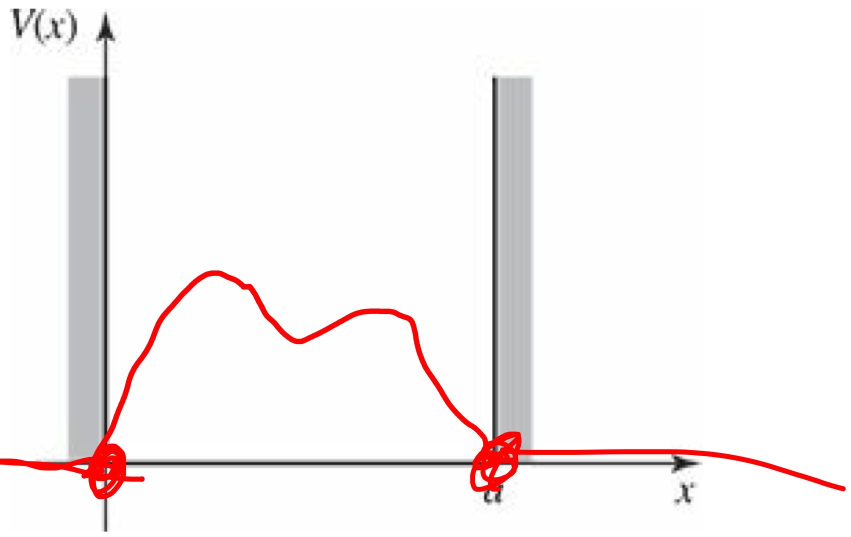
观察可得通解为

$$\psi(x) = A\sin kx + B\cos kx \qquad 0 < x < a$$

其中常数A和B由边界条件和归一化条件决定。(2未知变量)

边界条件(b c)

$$\psi(x) = A\sin kx + B\cos kx$$



边界条件（连续性条件） $\psi(0) = \psi(a) = 0$ 得到：

$$\begin{cases} B = 0 \\ A\sin(ka) = 0 \end{cases}$$

考虑非平凡解 $A \neq 0$ 得到

$$\sin(ka) = 0$$

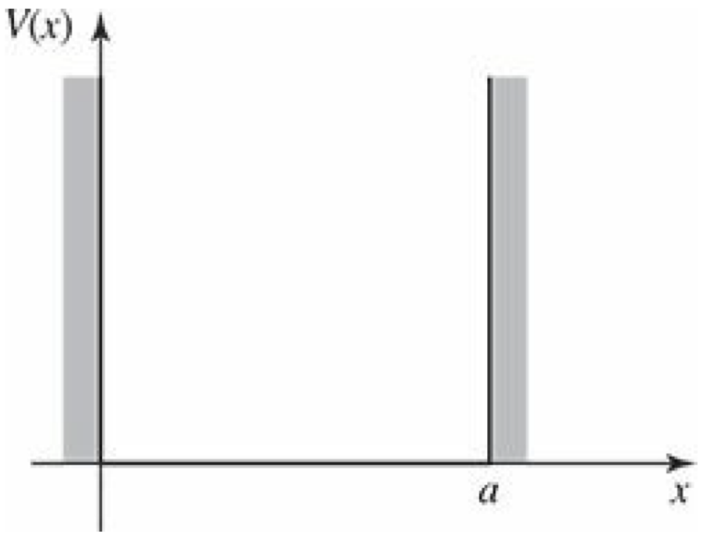
$$ka = n\pi$$

$$\therefore \quad k = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, 3\cdots\cdots$$

k值量子化！

行列式=0 (d)

$$\begin{cases} B = 0 \\ A\sin(ka) = 0 \end{cases}$$



等价于

$$\begin{bmatrix} \sin(ka) & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} \sin(ka) & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

$$\sin(ka) = 0$$

$$ka = n\pi$$

$$k = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, 3 \cdots\cdots$$

k值量子化！

定态波函数归一化(e)

解得波函数为：$\psi_n(x) = A\sin(kx) = A\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$

$n \in Z$

$n \in N$

归一化条件：$\int_0^a \psi_n^* \psi_n dx = 1$

$$\int_0^a \left(A\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\right)^2 dx = 1 \quad \Rightarrow \quad A = \sqrt{2/a}$$

定态波函数：$\psi_n(x) = \sqrt{2/a}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$　　本征函数

注意：1. n不能取0。2. ψ_n和ψ_{-n}表示的是同一状态，不给出新解。3. 在 $0 < x < a$ 区域内，ψ_n和 E_n 一一对应。

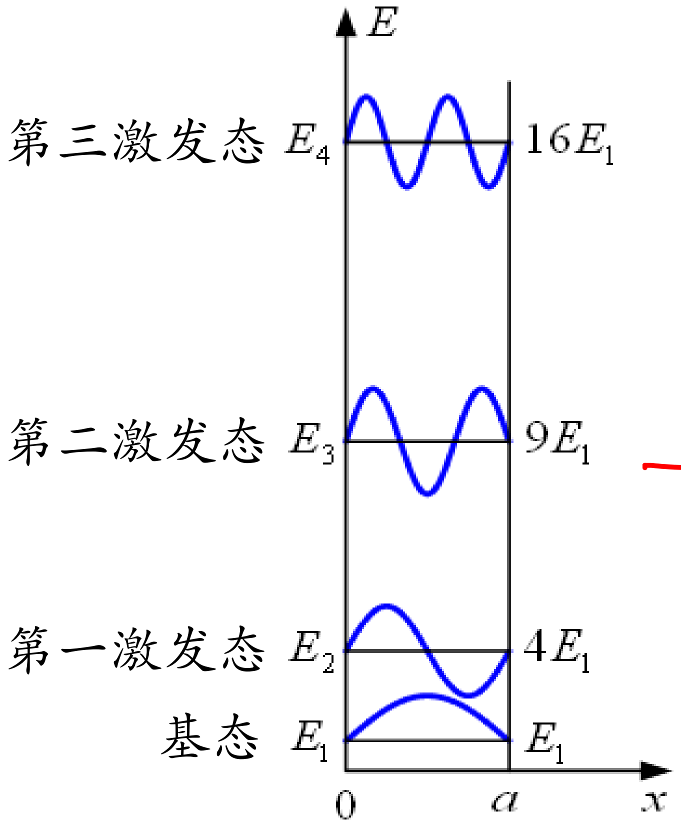
$E_n \propto \frac{1}{n^2}$

$$k_n = \frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar} = \frac{n\pi}{a} \quad \Rightarrow \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = n^2\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = n^2 E_1$$

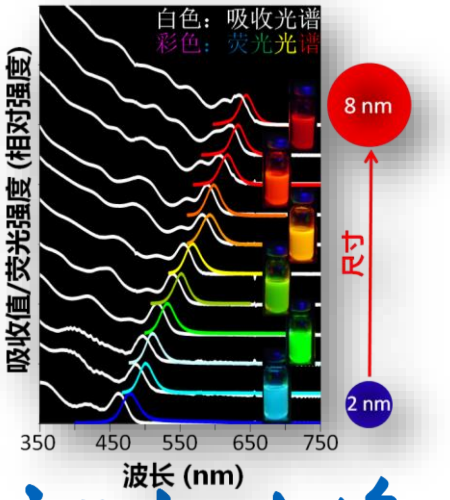
本征能量

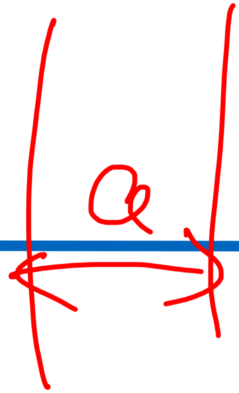
能量量子化!E_1为基态能量

无限深势阱定态波函数特征

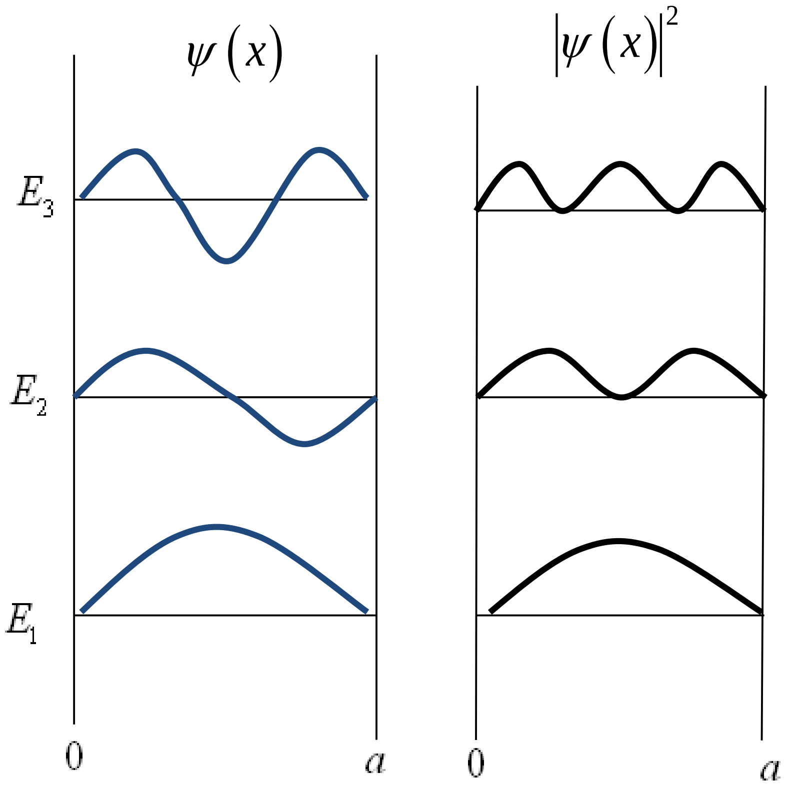


- 能量不连续：$E_n = n^2 \dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = n^2 E_1$
- 能量量子化是一切束缚态粒子的共性（量子点）！
- 能量间隔：$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}\left((n+1)^2 - n^2\right) = \dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(2n+1)$
- 能量间隔不等，能量越高，间隔越大。
- 基态能量：$E_1 = \dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \neq 0$





几率分布



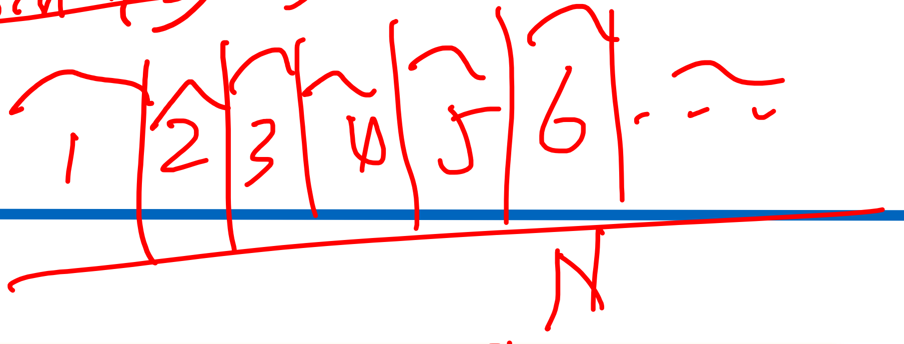
$$n=3,\quad \psi_3=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{3\pi}{a}x)$$

$$n=2,\quad \psi_2=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{2\pi}{a}x)$$

$$n=1,\quad \psi_1=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{\pi}{a}x)$$

- 能量为E_1的粒子，在$x = a/2$处出现几率最大。
- 能量为E_2的粒子，在 $x = a/4$, $x = 3a/4$处出现几率最大
- …
- 波函数有驻波形式。 当n大时，德布罗意波长短。在阱内各点上，粒子出现的几率不同，节点处，几率为0。

Asin + Bcos



薛定谔方程的解析结果

- 无限深势阱
- 有限深势阱
- 多势阱、 delta势阱
- 氢原子
- 谐振子
- 自由粒子、散射、遂穿
- 周期性势阱

求解定态方程分5步： 2N

a. 列出各势域的一维定态方程。

b. ±∞条件（2）。 2

c. 使用波函数+导数连续条件。 (N-1)×2

ψ ψ'

d. 行列式=0

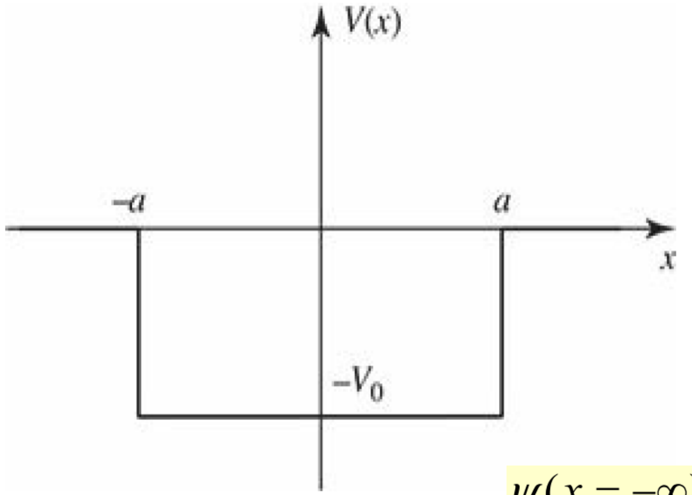
e. 定归一化系数。

复杂体系的解：

a. 微扰方法（以耦合模理论为例）

b. 数值方法（以eigenfunction.m程序为例）

一维有限深势阱(a b)



$\psi(x = -\infty) = 0$

$\psi(x = +\infty) = 0$

- 解题思路：

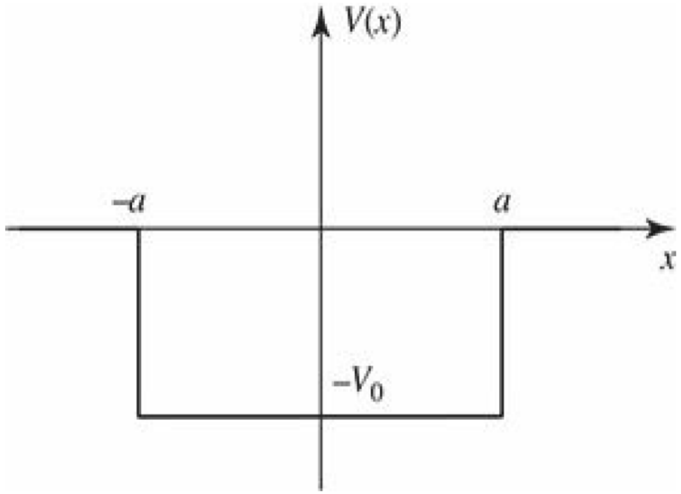
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} - V_0\psi = E\psi$$

猜出波函数解的形式

$$\begin{cases} \psi(x) = Me^{-\kappa x} + Ce^{\alpha x}, & x < -a \\ \psi(x) = A\sin kx + B\cos kx, & -a < x < a \\ \psi(x) = Ne^{-\kappa x} + De^{-\alpha x}, & x > a \end{cases}$$

$$\alpha^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} \qquad k^2 = \frac{2m(E + V_0)}{\hbar^2}$$

一维有限深势阱(c)



利用连续性条件，$\psi, d\psi/dx$ 在 $a, -a$ 处连续，得到：

$$\psi\big|_{x=x_B^-} = \psi\big|_{x=x_B^+}$$

$$\left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{x=x_B^-} = \left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{x=x_B^+}$$

$\Rightarrow$

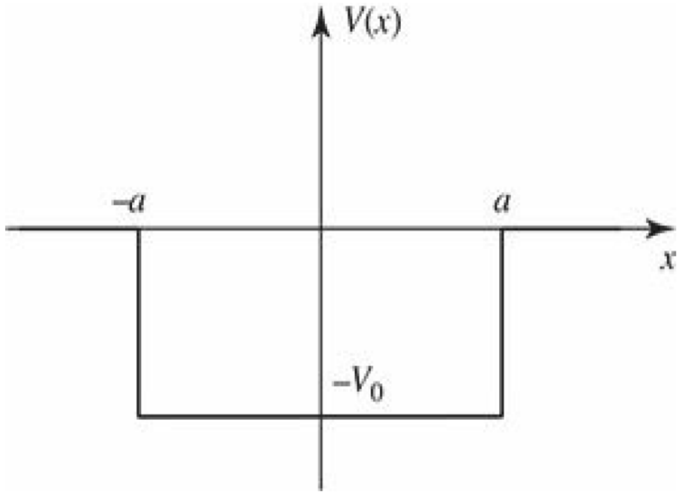
$$C = B$$

$$\alpha C = -kA$$

$$A\sin(ka) + B\cos(ka) = De^{-\alpha a}$$

$$kA\cos(ka) - kB\sin(ka) = -\alpha De^{-\alpha a}$$

一维有限深势阱(d)



$$C = B$$

$$\alpha C = -kA$$

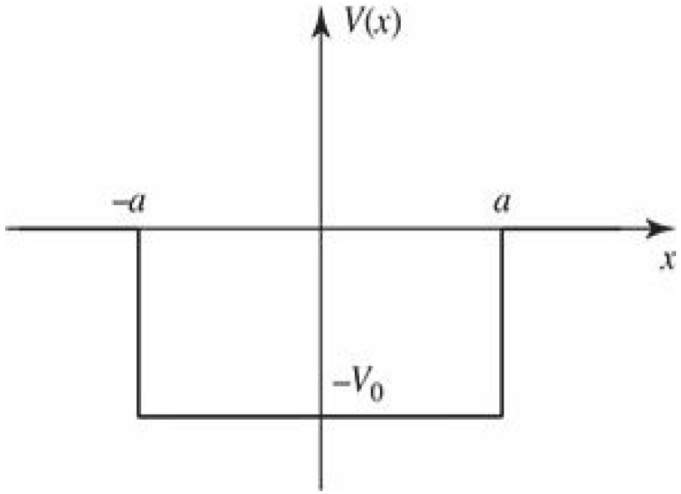
$$A\sin(ka) + B\cos(ka) = De^{-\alpha a}$$

$$kA\cos(ka) - kB\sin(ka) = -\alpha De^{-\alpha a}$$

$$\Downarrow$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 & 0 \\ k & 0 & \alpha & 0 \\ \sin(ka) & \cos(ka) & 0 & -e^{-\alpha a} \\ \cos(ka) & -\sin(ka) & 0 & \alpha e^{-\alpha a}/k \end{pmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

一维有限深势阱(d)



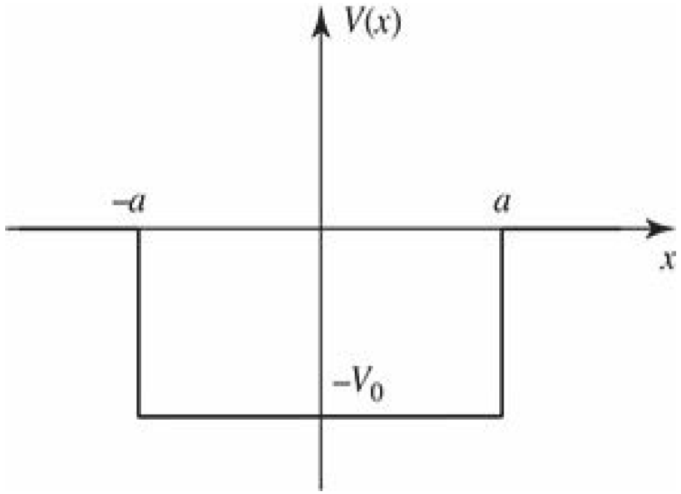
det (Matrix)=0

$$\tan(\alpha a\sqrt{\xi}) = \frac{2\sqrt{\xi(1-\xi)}}{2\xi - 1} \qquad \xi \equiv \frac{E}{U_0} \quad \alpha \equiv \sqrt{\frac{2mU_0}{\hbar^2}}$$

$f(E) = g(E)$

只有E未知

一维有限深势阱(d)



$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 & 0 \\ k & 0 & \alpha & 0 \\ \sin(ka) & \cos(ka) & 0 & e^{-\alpha a} \\ \cos(ka) & -\sin(ka) & 0 & -\alpha D e^{-\alpha a}/k \end{pmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

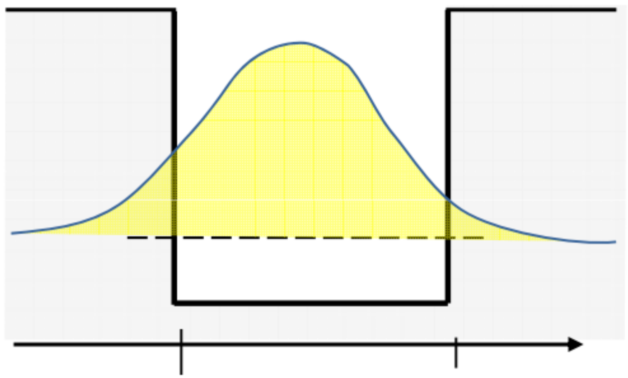
$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ \cos(ka) & 0 & e^{-\alpha a} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} B \\ C \\ D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ -kA \\ -A\sin(ka) \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} B \\ C \\ D \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ \cos(ka) & 0 & e^{-\alpha a} \end{pmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 0 \\ -kA \\ -A\sin(ka) \end{bmatrix}$$

一维有限深势阱(e)

$\psi = A\sin kx + B\cos kx$

$\psi = Ce^{\alpha x}$　　　　$\psi = De^{-\alpha x}$



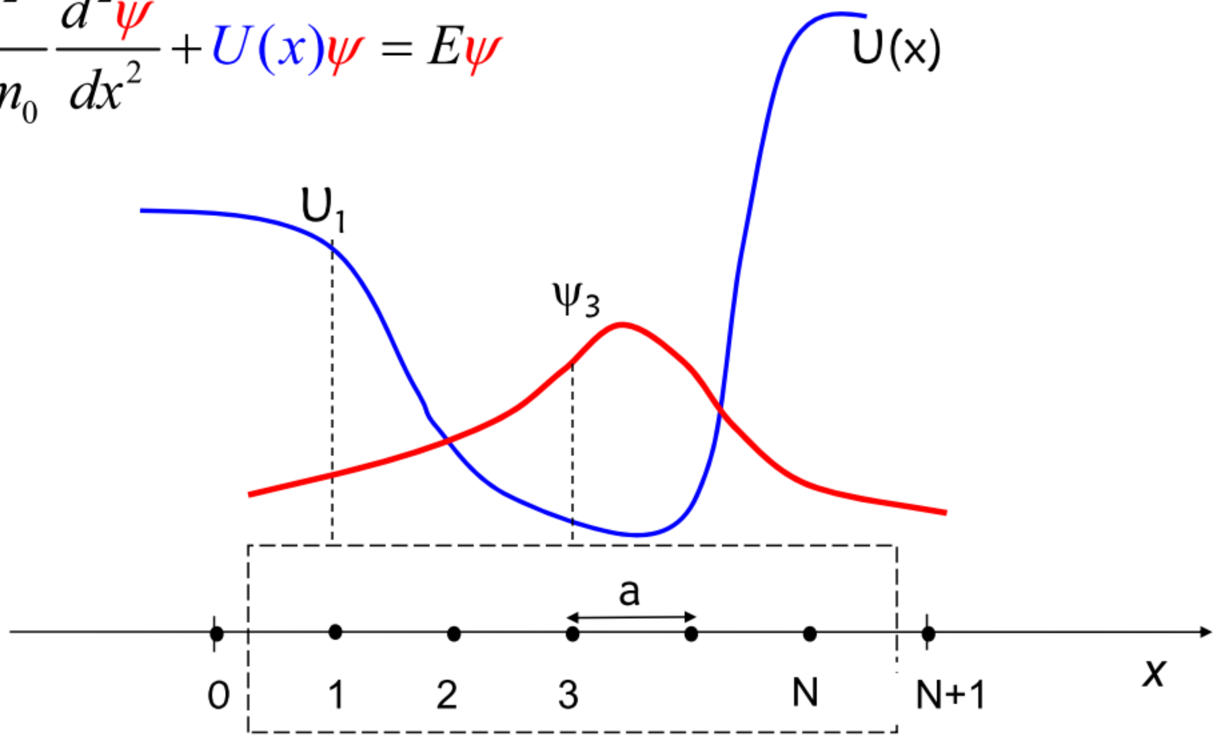
$$\begin{bmatrix} B \\ C \\ D \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ \cos(ka) & 0 & e^{-\alpha a} \end{pmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 0 \\ -kA \\ -A\sin(ka) \end{bmatrix}$$

$$\boxed{\begin{array}{l} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1 \quad \Rightarrow \\ \int_{-\infty}^{0} C^2 e^{2\alpha x} dx + \int_0^a \left[A\sin(kx) + B\sin(kx)\right]^2 dx + \int_a^{\infty} D^2 e^{-2\alpha x} dx \end{array}}$$

对于任意一维势阱的数值解法

空间差分

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{d^2\psi}{dx^2}+U(x)\psi=E\psi$$



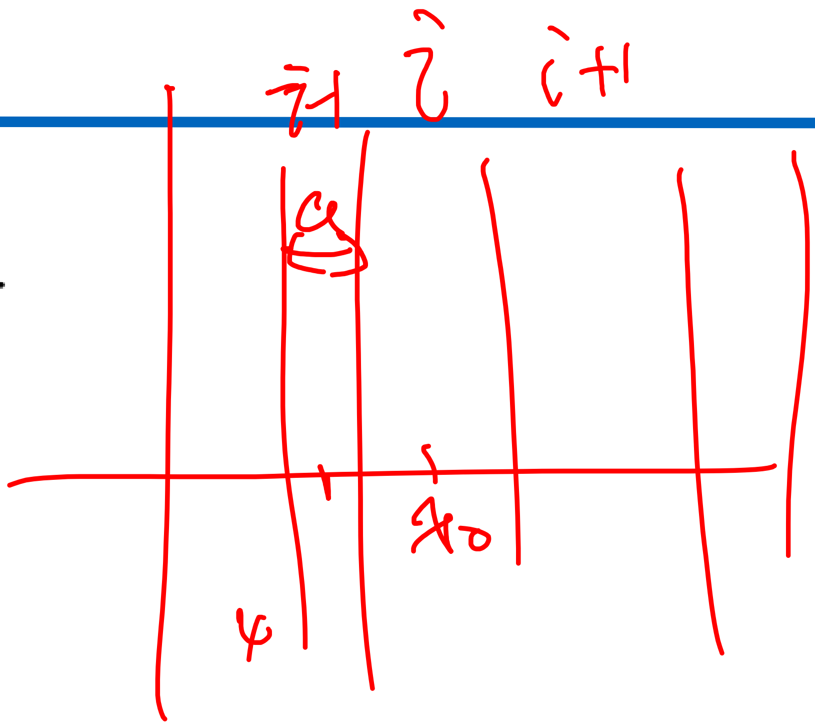
边界条件→递推关系

$$\psi(x_0+a)=\psi(x_0)+a\frac{d\psi}{dx}\Big|_{\cancel{x_0=a}\ x=x_0}+\frac{a^2}{2}\frac{d^2\psi}{dx^2}\Big|_{\cancel{x_0=a}}+\ldots$$

$$\psi(x_0-a)=\psi(x_0)-a\frac{d\psi}{dx}\Big|_{x_0=a}+\frac{a^2}{2}\frac{d^2\psi}{dx^2}\Big|_{x_0=a}-\ldots$$

$$\psi(x_0+a)+\psi(x_0-a)-2\psi(x_0)=a^2\frac{d^2\psi}{dx^2}\Big|_{x_0=a}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}\Big|_i=\frac{\psi_{i-1}-2\psi_i+\psi_{i+1}}{a^2}$$

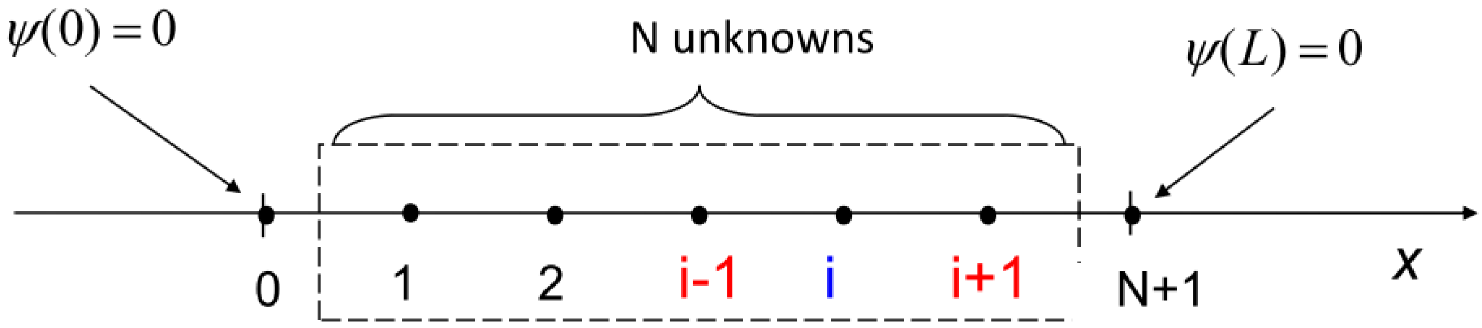


边界条件→递推关系→矩阵形式

$$\boxed{-\left(t_0 a^2\right)\frac{d^2\psi}{dx^2}+U(x)\psi=E\psi} \qquad t_0\equiv\frac{\hbar^2}{2m_0 a^2}$$

$$\left.\frac{d^2\psi}{dx^2}\right|_i=\frac{\psi_{i-1}-2\psi_i+\psi_{i+1}}{a^2}$$

$$\left[-t_0\psi_{i-1}+\left(2t_0+U_i\right)\psi_i-t_0\psi_{i+1}\right]=E\psi_i$$



边界条件→递推关系→S-方程→矩阵形式

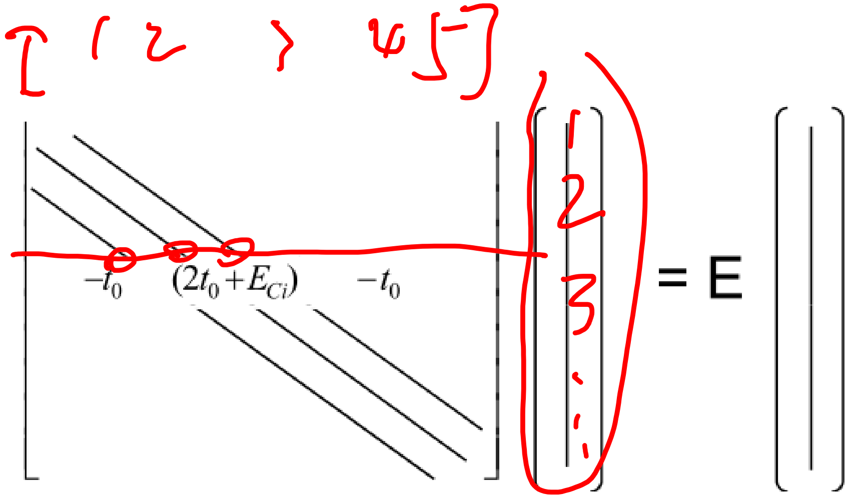
$$\left[-t_0\psi_{i-1}+\left(2t_0+E_{Ci}\right)\psi_i-t_0\psi_{i+1}\right]=E\psi_i \qquad (i = 2, 3\ldots N\text{-}1)$$

$$\left[-t_0\cancel{\psi_0}+\left(2t_0+E_{Ci}\right)\psi_1-t_0\psi_2\right]=E\psi_i \qquad (i = 1)$$

$$\left[-t_0\psi_{N-1}+\left(2t_0+E_{Ci}\right)\psi_N-t_0\cancel{\psi_{N+1}}\right]=E\psi_i \qquad (i = N)$$

$$\mathbf{H}\psi = E\psi$$

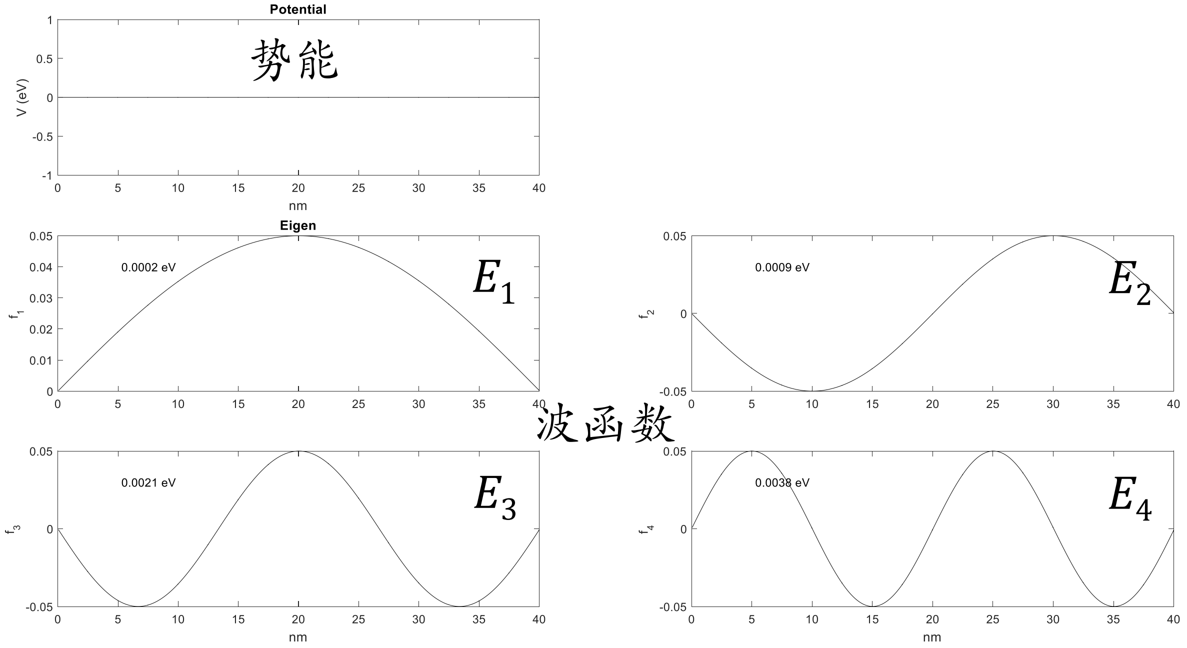
N x N ↑ (under $\mathbf{H}$)　　N x 1 ↑ (under ψ)



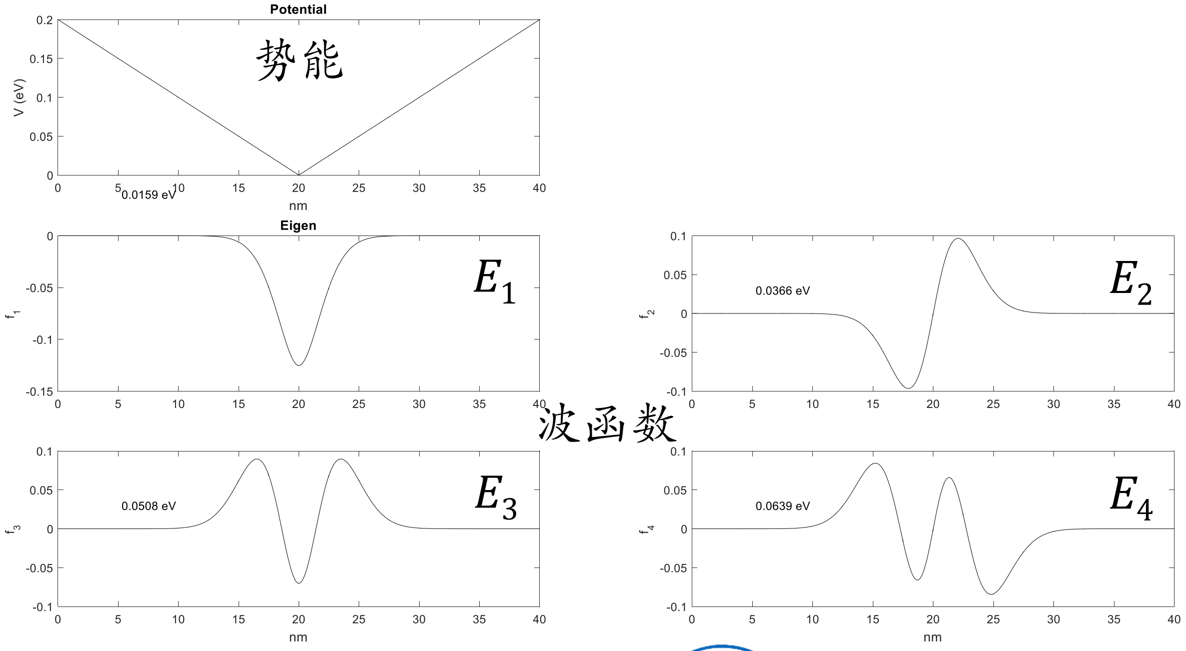
本征值程序

程序matrix_QM.m 解定态薛定谔方程 $\hat{H}\psi = E\psi$（程序使用Matlab R2017b开发）

无限深势阱数值结果
（直接运行程序）



三角势阱数值结果



参考文献

- 定态方程和势阱中的电子主要参考：
  - 教材David J. Griffiths, and Darrell F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics (3rd Edition), Cambridge University Press (2018). 第2.1-2.2小节。
  - 仲顺安等，理论物理导论（第3版），北京理工大学出版社。第2.5小节的内容。

课前准备

若携带了电脑，且未安装matlab，可前往浙大信息化中心
http://ms.zju.edu.cn/matlab/download.html 下载正版软件
并凭zju后缀的邮箱激活账号。