量子力学与统计物理
Quantum mechanics and statistical physics

光电科学与工程学院 王智勇

第五章：求解定态薛定谔方程

求解定态薛定谔方程
培养量子力学基本能力

定态薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)=[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(r)]\psi(\boldsymbol{r},t) \qquad (1)$$

势函数U不显含时间t，时间和位置可分离变量

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\psi(\boldsymbol{r})f(t)$$

代回式(1),分离变量，得

$$\frac{\mathrm{i}\hbar}{f(t)}\frac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\psi(\boldsymbol{r})}[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})]\psi(\boldsymbol{r})=E$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}=Ef(t) \Longrightarrow f(t)\sim\exp(-\mathrm{i}\,Et/\hbar)$$

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\psi(\boldsymbol{r})\exp(-\mathrm{i}\,Et/\hbar)\ \boxed{=\psi_E(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar}}$$ （定态波函数）

$$[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})]\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r})$$

$$\hat{H}=\hat{T}+\hat{U}=[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})]$$

$$\boxed{\hat{H}\psi_E=E\psi_E}\qquad(2)$$

即：若哈密顿量H不显含时间t，体系处于定态，薛定谔方程变成了能量本征方程。定态问题的实质就是求解此本征方程，得出能量本征值和本征函数。从而确定定态波函数

解定态方程的意义

$$\hat{H}\psi_n(\boldsymbol{r}) = E_n\psi_n(\boldsymbol{r})$$

定态方程的解构成完备基组 $\{\psi_n\}$

体系初始态可以在这个基组上展开

$$\psi(\boldsymbol{r},0) = \sum_n c_n\psi_n(\boldsymbol{r})$$

体系任一时刻t的态是初态随时间的演化：

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_n c_n\psi_n(\boldsymbol{r})\exp(-\mathrm{i}E_n t/\hbar) = \sum_n c_n(t)\psi_n(\boldsymbol{r})$$

$$c_n(t) = c_n(0)\exp(-\mathrm{i}E_n t/\hbar)$$

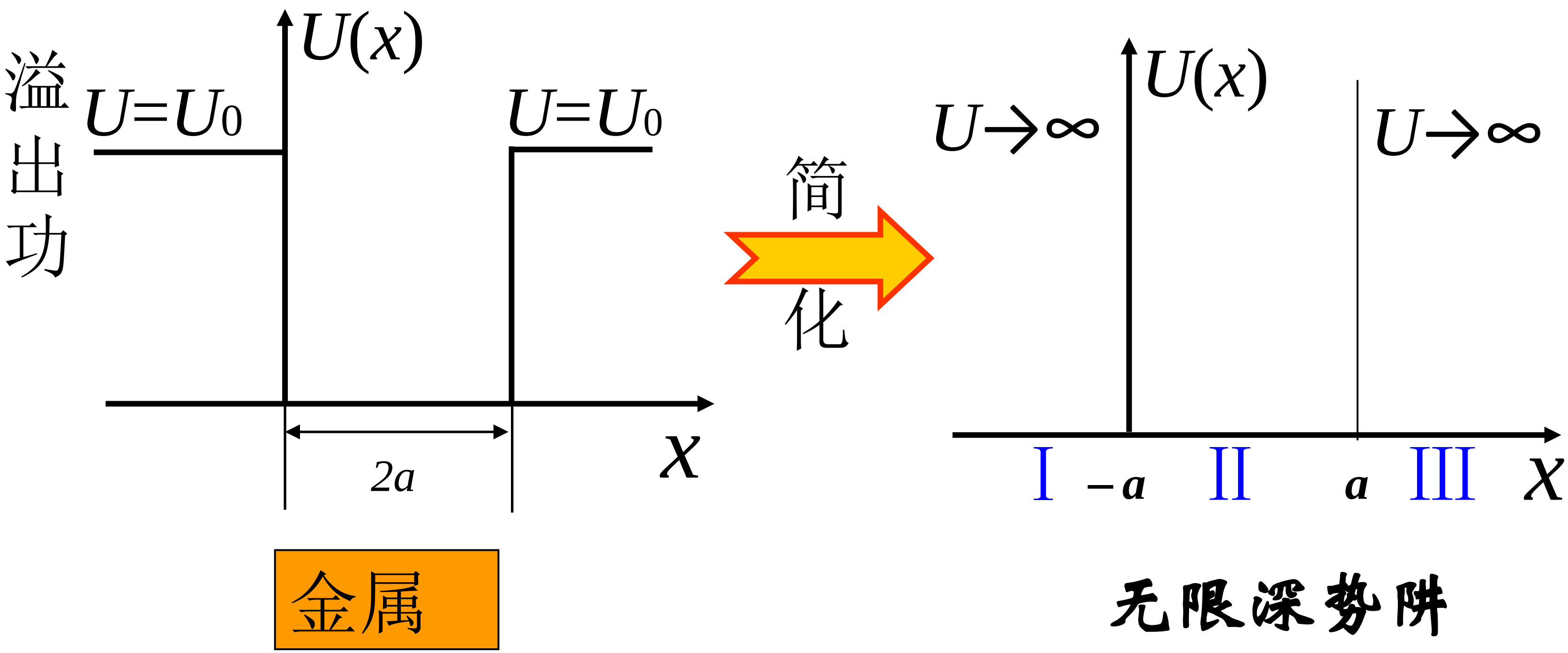
因此，任一时刻t的态函数得到，其他问题也可得解

第一讲：一维无限深势阱

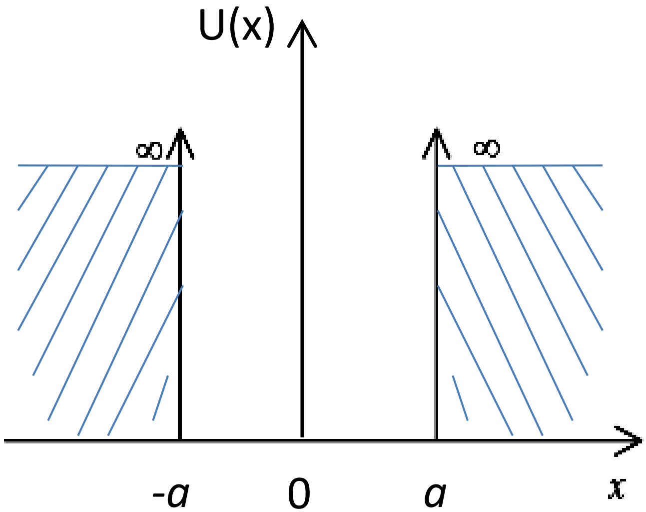
一维无限深势阱的物理模型

金属中自由电子的运动，其实并非完全自由，它至少被限制在一个有限的范围内（金属内），因此其在无穷远处的波函数为零，通常将这种在无穷远处波函数为零的态称为束缚态。

对于导线，粗略近似时，可认为电子被束缚（限制）在一个一维无限深势阱中运动：



1．定态S-方程



（1）势函数：

$$U(x)=\begin{cases}0 & |x|<a\\ \infty & |x|>a\end{cases}$$

与时间无关，是定态问题

(2)哈密顿算符 $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+U(x)$

（3）定态Schrödinger方程： $[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+U(x)]\psi(x)=E\psi(x)$

$$\begin{cases}-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)=E\psi(x) & |x|<a\\ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)+\infty\psi(x)=E\psi(x) & |x|>a\end{cases}$$

2．求解

$$\begin{cases} -\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)=E\psi(x) & |x|<a \quad (1) \\ -\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)+\infty\psi(x)=E\psi(x) & |x|>a \quad (2) \end{cases}$$

方程(1)，令： $\alpha^2 = 2\mu E/\hbar^2$ (3)

二阶齐次方程 $$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+\alpha^2\psi(x)=0 \qquad (4)$$

其通解为： $\psi(x)=A\sin\alpha x + B\cos\alpha x \quad (|x|<a)$ (5)

波函数的基本条件：在左右边界处都应连续

$$\left.\begin{aligned} \psi(a) &= A\sin\alpha a + B\cos\alpha a = 0 \\ \psi(-a) &= -A\sin\alpha a + B\cos\alpha a = 0 \end{aligned}\right\}$$

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

注意到A，B不能同时为零，有 $\begin{cases} A\sin\alpha a = 0 \\ B\cos\alpha a = 0 \end{cases}$

当 $A \neq 0,\ B = 0$ ，有 $\sin\alpha a = 0$

$$\alpha_n = n\pi/2a \quad (n\text{为偶数}) \qquad (6)$$

当 $A = 0,\ B \neq 0$，有 $\cos\alpha a = 0$

$$\alpha_n = n\pi/2a \quad (n\text{为奇数}) \qquad (7)$$

(6)、(7)两式统一写成

$$\alpha_n = n\pi/2a,\quad n = 1, 2, 3, \cdots \qquad (8)$$

$$\alpha_n^2 = 2\mu E/\hbar^2$$

能量本征值：$E_n = \dfrac{n^2\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}$ (9)

本征函数

$$\psi_n(x)=\begin{cases} A\sin\dfrac{n\pi}{2a}x & (n\ \text{为偶数}) \quad |x|<a \\ 0 & |x|>0 \end{cases} \quad (10)$$

$$\psi_n(x)=\begin{cases} B\cos\dfrac{n\pi}{2a}x & (n\ \text{为奇数}) \quad |x|<a \\ 0 & |x|>0 \end{cases} \quad (11)$$

由公式：$\sin(\alpha\pm\beta)=\sin\alpha\cos\beta\pm\cos\alpha\sin\beta$

(10)、(11)两式统一写成

$$\psi_n(x)=\begin{cases} A'\sin\dfrac{n\pi}{2a}(x+a) & |x|<a \\ 0 & |x|>a \end{cases}$$

附：推导参考（课外阅读）

$$\psi_n(x)=\begin{cases} A\sin\dfrac{n\pi}{2a}x, & n=2k, \\ B\cos\dfrac{n\pi}{2a}x, & n=2k+1 \end{cases},\quad |x|<a,\ k=0,1,2\ldots,$$

利用 $\sin(\alpha\pm\beta)=\sin\alpha\cos\beta\pm\cos\alpha\sin\beta$，有

$$\psi_n(x)=A'\sin\frac{n\pi}{2a}(x+a)=A'\sin(\frac{n\pi}{2a}x+\frac{n\pi}{2})=A'\sin\frac{n\pi}{2a}x\cos\frac{n\pi}{2}+\cos\frac{n\pi}{2a}x\sin\frac{n\pi}{2},$$

于是有

$$1)\ n=2k,\sin\frac{n\pi}{2}=0,\cos\frac{n\pi}{2}=(-1)^k\Rightarrow\psi_n(x)=(-1)^{n/2}A'\sin\frac{n\pi}{2a}x=A\sin\frac{n\pi}{2a}x,$$

$$2)\ n=2k+1,\cos\frac{n\pi}{2}=0,\sin\frac{n\pi}{2}=(-1)^k\Rightarrow\psi_n(x)=(-1)^{(n-1)/2}A'\cos\frac{n\pi}{2a}x=B\cos\frac{n\pi}{2a}x,$$

$$\psi_n(x)=\begin{cases} A'\sin\dfrac{n\pi}{2a}(x+a) & |x|<a \\ 0 & |x|>a \end{cases}$$

求归一化常数

$$\int_{-a}^{a}|\psi_n|^2\,\mathrm{d}x A'^2=\int_{-a}^{a}[\sin\frac{n\pi}{2a}(x+a)]^2\mathrm{d}x$$

$$=A'^2\int_{-a}^{a}\frac{1}{2}[1-\cos\frac{n\pi}{a}(x+a)]\mathrm{d}x=A'^2a=1$$

利用$\sin^2(a/2)=(1-\cos a)/2$

$$\therefore\quad A'=1/\sqrt{a}$$ （取实数）

归一化本征函数

$$\boxed{\psi_n(x)=\begin{cases}\dfrac{1}{\sqrt{a}}\sin\dfrac{n\pi}{2a}(x+a) & |x|<a\\ 0 & |x|>a\end{cases}} \qquad (12)$$

束缚态

定态波函数(能量本征态):

$$\Psi_n(x,t)=\psi_n(x)\exp(-\mathrm{i}E_n t/\hbar)$$

$$=\begin{cases}\dfrac{1}{\sqrt{a}}\sin\dfrac{n\pi}{2a}(x+a)\exp(-\dfrac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t), & |x|<a\\ 0, & |x|\geq a\end{cases}$$

解毕!

******定态问题的求解步骤*******

(1) 列出定态薛定谔方程并做出简化处理

(2) 波函数标准化条件求解能量本征问题;

(3) 求归一化波函数

(4) 写出定态波函数

3．讨论

$$\psi_n(x)=\begin{cases}\frac{1}{\sqrt{a}}\sin\frac{n\pi}{2a}(x+a), & |x|<a\\ 0, & |x|>a\end{cases}$$

1. 能量分立

$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2},\quad(-a<x<a)$$

能量量子化

2. 基态： 体系能量最低的态。对于一维无限深势阱，粒子的基态是n=1的本征态，基态能量E_1、基态波函数ψ_1, 波函数被局域在x=−a到x=a之间，能量离散化，基态能量大于零.

3. 基态能量不为零（称零点能）

$$E_1=\frac{\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2},\quad \psi_1(x)=\begin{cases}\frac{1}{\sqrt{a}}\sin\frac{\pi}{2a}(x+a), & |x|<a\\ 0, & |x|>a\end{cases}$$

4. *n*取负整数与正整数描写同一状态（二重简并）。

5. 能级间隔

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}[(n+1)^2 - n^2] = \frac{\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}(2n+1)$$

（1） 当$\mu \to \infty$时 （宏观粒子），$\Delta E_n \to 0$, 能级连续

微观 $\to$ 宏观的过渡

（2） 当势阱宽度$2a$变大时，ΔE_n变小, 趋于连续分布

6. 宇称

$$1)\ \psi_n=\sqrt{\frac{1}{a}}\sin\frac{n\pi}{2a}x,\quad n=2,4,6,\cdots$$

即 $\psi_n(x)=-\psi_n(-x)$ ——奇函数

波函数“反演变换”变号，具有奇宇称

$$2)\ \psi_n=\sqrt{\frac{1}{a}}\cos\frac{n\pi}{2a}x,\quad n=1,3,5,\cdots$$

即 $\psi_n(x)=\psi_n(-x)$ ——偶函数

波函数“反演变换”不变号，具有偶宇称

7. 驻波

$$\Psi_n(x,t)=\psi_n\exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t)$$
$$=\frac{1}{\sqrt{a}}\sin[\frac{n\pi}{2a}(x+a)]\exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t),\ \ (|x|<a)$$

欧拉公式: $\sin\theta=[\exp(\mathrm{i}\theta)-\exp(-\mathrm{i}\theta)]/2\mathrm{i}$

$$\Psi_n(x,t)=C_1\exp[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\frac{n\pi\hbar}{2a}x-E_n t)]+C_2\exp[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\frac{n\pi\hbar}{2a}x+E_n t)],\ \ (|x|<a)$$
$$=C_1\exp[\mathrm{i}(\hbar k_n x-E_n t)/\hbar]+C_2\exp[-\mathrm{i}(\hbar k_n x-E_n t)/\hbar]$$

其中$k_n=n\pi/2a$是波数

由此可见：粒子的每个定态波函数 $\Psi_n(x,t)$ 是由两个沿相反方向传播的平面波叠加而成的驻波。（不是波包！）

例：用驻波条件，求一维无限深势阱中运动粒子的能量可能值

解：设势阱宽为a,据驻波条件，有

$$a = n\lambda/2,\ \ (n = 1, 2, 3, \cdots)$$

又据de Broglie关系 $p = \hbar/\lambda = n\hbar/2a$

计算能量：$E_n = p_n^2/2 = \dfrac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}, \quad (-a/2 < x < a/2)$

与前面势阱宽为$2a$进行对比：

$$\boxed{E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2},\ \ (-a < x < a)}$$

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}, \quad (-a < x < a)$$

令：$a \to a/2$ $\longrightarrow$ $E_n = \dfrac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}, \quad (-a/2 < x < a/2)$

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\frac{n\pi}{2a}(x+a) & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases}$$

令：$a \to a/2$ $\longrightarrow$ 变量代换法

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\frac{n\pi}{a}(x+\frac{a}{2}), & |x| < a/2 \\ 0, & |x| > a/2 \end{cases}$$

变量代换法

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}, \quad (-a < x < a)$$

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\frac{n\pi}{2a}(x+a) & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases}$$

令: $a \to a/2$ $\longrightarrow$ $E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2} \quad (-a/2 < x < a/2)$

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\frac{n\pi}{a}(x+\frac{a}{2}), & |x| < a/2 \\ 0, & |x| > a/2 \end{cases}$$

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}, \ (-a < x < a)$$

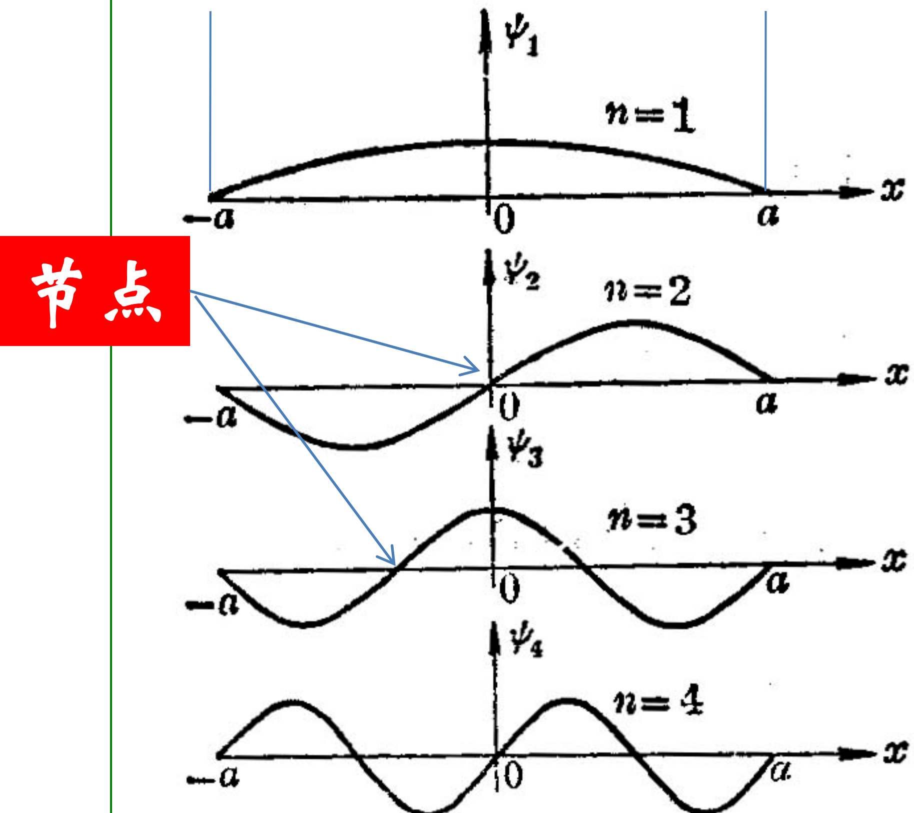
变量代换法

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\frac{n\pi}{2a}(x+a) & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases}$$

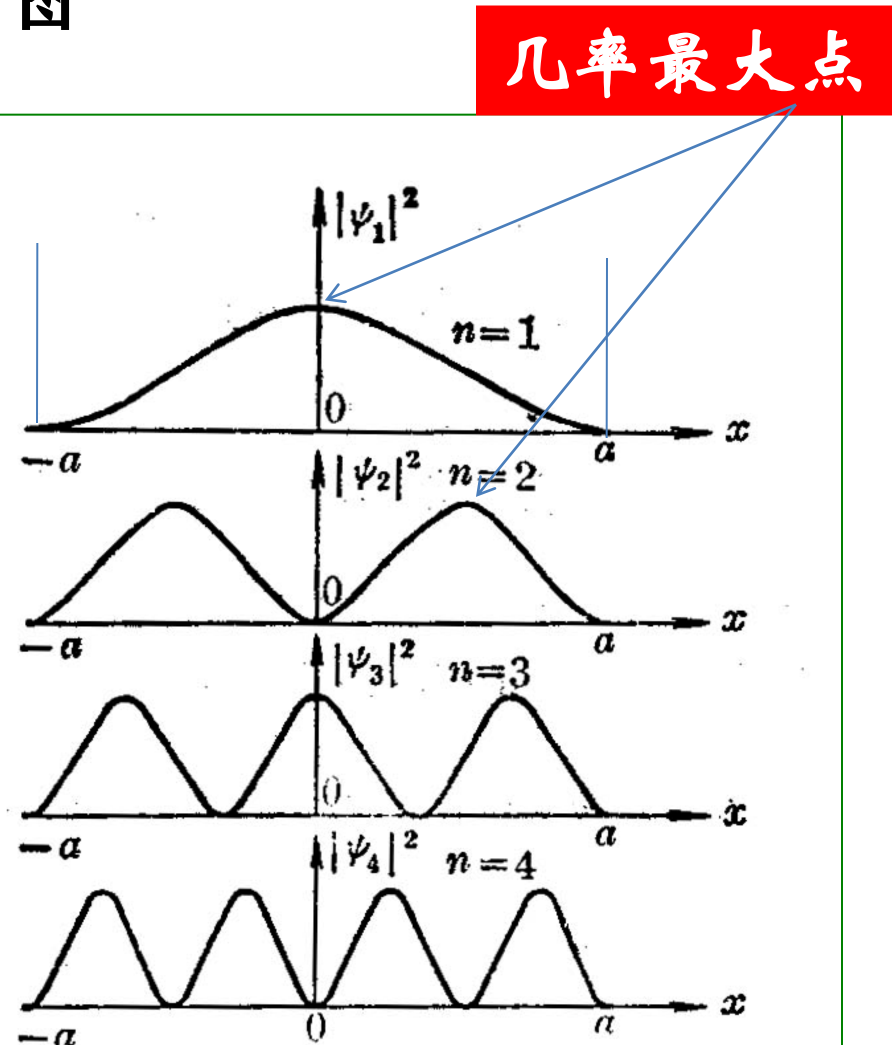
令：$\begin{cases} x' = x + a \\ a' = 2a \end{cases}$，再把$x'$和$a'$重新写成$x$和$a$ $\longrightarrow$

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}, \ (0 < x < a); \quad \psi_n(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\frac{n\pi}{a}x, & 0 < x < a \\ 0, & x > a \end{cases}$$

8.波函数与概率密度曲线图

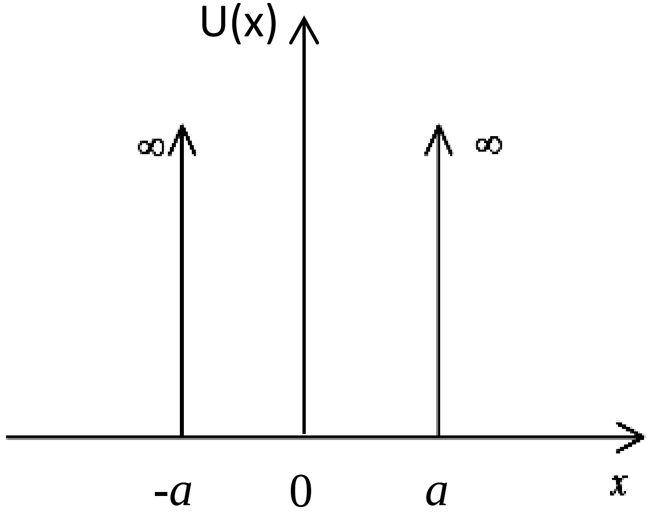


一维无限深势阱的能量本征函数



一维无限深势阱中粒子位置几率密度分布

9. 势场问题



无限深势阱

思考1: 若将整个势能曲线向右移动距离a,
体系的能级和波函数如何变化?
这时的波函数还有没有确定的宇称?

思考2: 若将势能为零的区间放大或缩小一倍,
体系的能级和波函数如何变化?

思考3: 若势阱的深度有限呢?

解（1）：　直接求解：

平移后的势场（先用a代替$2a$进行计算）

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

$U(x)$与t无关，是定态问题。其定态S—方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+U(x)\right]\psi(x)=E\psi(x)$$

在各区域的具体形式为

Ⅰ：$x<0$ $$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}\psi_1(x)+U(x)\psi_1(x)=E\psi_1(x) \quad ①$$

Ⅱ：$0\le x\le a$ $$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}\psi_2(x)=E\psi_2(x) \quad ②$$

Ⅲ：$x>a$ $$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}\psi_3(x)+U(x)\psi_3(x)=E\psi_3(x) \quad ③$$

在(1)、(3)方程中，由于$U(x)=\infty$，要等式成立，必须

$$\psi_I(x)=0$$
$$\psi_{III}(x)=0$$

即粒子不能运动到势阱以外的地方去。

方程(2)可变为 $$\frac{d^2\psi_2(x)}{dx^2}+\frac{2\mu E}{\hbar^2}\psi_2(x)=0$$

令 $k^2=\dfrac{2\mu E}{\hbar^2}$ ，得 $$\frac{d^2\psi_2(x)}{dx^2}+k^2\psi_2(x)=0$$

其解为 $$\psi_{II}(x)=A\sin kx+B\cos kx \qquad ④$$

根据波函数的标准条件（连续性），得

$$\psi_{II}(0)=\psi_I(0) \qquad ⑤$$

$$\psi_{II}(a)=\psi_{III}(a) \qquad ⑥$$

⑤ $\Rightarrow B=0$

⑥ $\Rightarrow A\sin ka=0\Rightarrow \sin ka=0 \quad (\because A\neq 0)$

$\Rightarrow ka=n\pi \quad (n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots)$

$$\psi_{\mathrm{II}}(x)=A\sin n\pi x/a$$

由归一化条件 $\int_{\infty} |\psi(x)|^2 \, dx = 1$

得 $A^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}} \Rightarrow \psi_{II}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = (\frac{n\pi}{a})^2 \Rightarrow \boxed{E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} n^2 \qquad (0 \le x \le a)}$$

对应于 E_n 归一化的定态波函数为

$$\psi_n(x,t) = \begin{cases} 0 \ , & x < 0 \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} , & 0 \le x \le a \\ 0 \ , & x > a \end{cases}$$

关于原点
不对称也
不反对称

本征函数具有确定宇称是由势函数关于原点对称导致的。

$$a \rightarrow 2a \Rightarrow$$

$$E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}n^2,\ 0 \le x \le a \rightarrow E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}n^2,\ 0 \le x \le 2a$$

$$\psi_n(x,t) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}xe^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}, & 0 \le x \le a \\ 0, & x > a \end{cases}$$

$$a \rightarrow 2a \Rightarrow$$

$$\psi_n(x,t) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ \sqrt{\frac{1}{a}}\sin\frac{n\pi}{2a}xe^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}, & 0 \le x \le 2a \\ 0, & x > 2a \end{cases}$$

方法2：变量代换法

$$\psi_n(x,t)=\begin{cases}0\ , & x<-a\\ \dfrac{1}{\sqrt{a}}\sin\dfrac{n\pi}{2a}(x+a)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}, & -a\le x\le a\\ 0\ , & x>a\end{cases}$$

令：$\begin{cases}x'=x+a\\ a'=2a\end{cases}$

再把x'和a'改写成x和a

$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}\qquad(-a<x<a)$$

$$x'=x+a$$
$$a'=2a$$

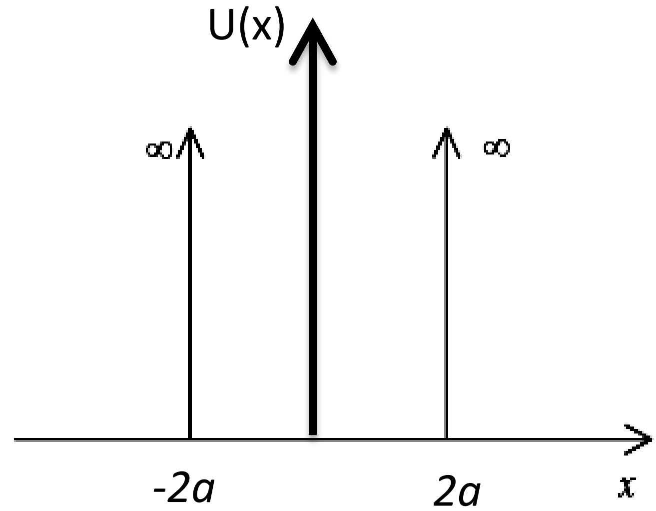
$$\psi_n(x,t)=\begin{cases}0\ , & x<0\\ \sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\dfrac{n\pi}{a}xe^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}, & 0\le x\le a\\ 0\ , & x>a\end{cases}$$

$$a'=2a$$

$$E_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}n^2\qquad(0\le x\le a)$$

解（2）：势场变宽（变量代换法）

$$\psi_n(x,t)=\begin{cases}0\ , & x<-a\\ \dfrac{1}{\sqrt{a}}\sin\dfrac{n\pi}{2a}(x+a)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}, & -a\le x\le a\\ 0\ , & x>a\end{cases}$$



$$x'=x$$
$$a'=a/2$$

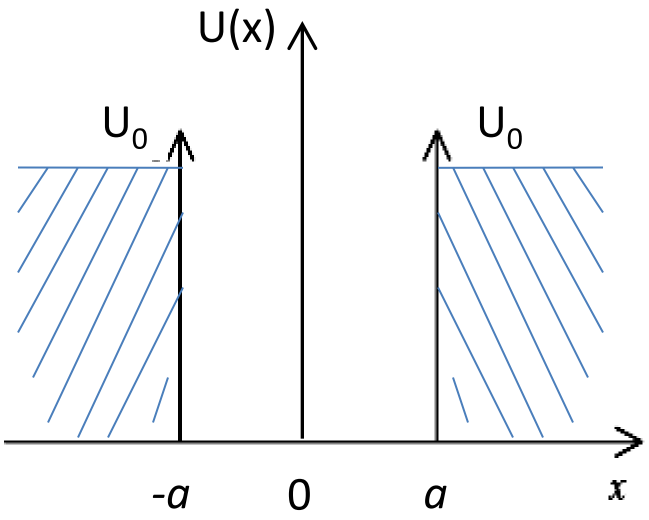
$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}\qquad(-a<x<a)$$

$$\psi_n(x,t)=\begin{cases}0\ , & x<-2a\\ \dfrac{1}{\sqrt{2a}}\sin\dfrac{n\pi}{4a}(x+2a)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}, & -2a\le x\le 2a\\ 0\ , & x>2a\end{cases}$$

$$a'=a/2$$

$$E_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{32\mu a^2}n^2\qquad(-2a\le x\le 2a)$$

思考3:　　势阱的深度有限



研究题1:

势垒变成有限高度时求能量本征值和本征函数

研究题2: 粒子在一维势阱中运动,其势场为

$$U(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0 \\ -U_0, & 0 < x < a \\ 0, & x > a. \end{cases}$$

已知 $-U_0 < E < 0$,求粒子的能量.

例1：粒子在一维无限深势阱中运动 $U(x)=\begin{cases}\infty, & x<0\\ 0, & 0\le x\le a\\ \infty, & x>a\end{cases}$

其状态用 $\Psi(x)=\dfrac{4}{\sqrt{a}}\sin\dfrac{\pi x}{a}\cos^2\dfrac{\pi x}{a}$ 描述

求粒子能量的可能值及相应概率

解：由变量代换法得本征波函数为： $\psi_n(x)=\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\dfrac{n\pi}{a}x$

状态波函数可以在本征函数系上展开：

$$\Psi(x)=\frac{2}{\sqrt{a}}\sin\frac{\pi x}{a}\left(1+\cos\frac{2\pi x}{a}\right)=\frac{1}{\sqrt{a}}\left\{2\sin\frac{\pi x}{a}+2\sin\frac{\pi x}{a}\cos\frac{2\pi x}{a}\right\}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{a}}\left\{2\sin\frac{\pi x}{a}+\sin\frac{3\pi x}{a}-\sin\frac{\pi x}{a}\right\}=\frac{1}{\sqrt{a}}\left\{\sin\frac{\pi x}{a}+\sin\frac{3\pi x}{a}\right\}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}+\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{3\pi x}{a}=\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1(x)+\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_3(x)$$

$$\psi(x)=\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1(x)+\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_3(x) \qquad E_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2$$

因此$\Psi(x)$ 是非本征态，它可以有二种本征态，处在

$$\Psi_1(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}$$

态上的几率是$\left(\sqrt{\frac{1}{2}}\right)^2=\frac{1}{2}$ 这时能量是$E_1=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$；

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

态上的几率是$\left(\sqrt{\frac{1}{2}}\right)^2=\frac{1}{2}$，这时能量是$E_3=\frac{9\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$。

例 2：验证无限深势阱中粒子能量本征函数的正交归一性

$$(\psi_m,\psi_n)=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^*\psi_n dx=\delta_{mn}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^*\psi_n \mathrm{d}x=\int_{-a}^{a}\left(\frac{1}{\sqrt{a}}\sin\frac{m\pi}{2a}(x+a)e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t}\right)^*\left(\frac{1}{\sqrt{a}}\sin\frac{n\pi}{2a}(x+a)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\right)\mathrm{d}x$$

$$=\frac{1}{a}(2a)e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n-E_m)t}\int_{-a}^{a}\sin m\pi\frac{(x+a)}{2a}\sin n\pi\frac{(x+a)}{2a}\mathrm{d}\frac{(x+a)}{2a}$$

$$=e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n-E_m)t}\int_{0}^{1}[\cos(m-n)\pi x-\cos(m+n)\pi x]\mathrm{d}x$$

$$=\begin{cases}0, & m\neq n\\ 1, & m=n\end{cases}=\delta_{mn}$$

例3：验证完备性

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x$$

$$f(x)=\sum c_n\psi_n(x)=\sum c_n\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x$$

这正是函数$f(x)$的傅立叶展开式，任何函数都可以用这种方法展开（**Dirichlet**定理）

例4：粒子在三维无限深势阱

$$U(x,y,z)=\begin{cases}0, & (|x|<a/2,|y|<b/2,|z|<c/2)\\ \infty, & (|x|\geq a/2,|y|\geq b/2,|z|\geq c/2)\end{cases}$$

即：箱内运动，试用量子化条件求粒子能量的可能值

先分析：一维 ➔ 三维

$$\boxed{E_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu}(\frac{n^2}{a^2})}$$

$$E_{n_xn_yn_z}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu}(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2})$$

$$\boxed{\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}(x+\frac{a}{2})}$$

$$\psi_{n_xn_yn_z}(x,y,z)=\sqrt{\frac{8}{abc}}\sin\frac{n_x\pi}{a}(x+\frac{a}{2})\sin\frac{n_y\pi}{b}(y+\frac{b}{2})\sin\frac{n_z\pi}{c}(z+\frac{c}{2}),$$

$$n_x=1,2,\cdots;n_y=1,2,\cdots;n_z=1,2,\cdots$$

解：除了与箱壁碰撞外，粒子在箱内自由运动。假设粒子与箱壁碰撞为弹性碰撞。动量大小不改变，仅方向反向。选箱的长、宽、高三个方向为$x, y, z.$ 可分离变量

利用量子化条件，对于x方向，有

$$\oint p_x \cdot dx = n_x h, \quad (n_x = 1, 2, 3, \cdots) \text{（教材,1.3-3式）}$$

$$p_x \cdot 2a = n_x h$$

$$\therefore \quad p_x = n_x h / 2a \qquad p_y = n_y h / 2b \qquad p_z = n_z h / 2c$$

$$E = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

若：$a=b=c=L=V^{1/3}$

$$E=\frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu V^{2/3}}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)$$

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

$$\psi=\left(\frac{2}{L}\right)^{3/2}\sin\frac{\pi n_x x}{L}\sin\frac{\pi n_y y}{L}\sin\frac{\pi n_z z}{L}$$

$$(0\le x,\ y,\ z\le L)$$

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x$$

思考：简并度是多少？

例5. 在宽度为 a 的一维无限深势阱中粒子处于基态，其能量为

$E_1^{(0)}=\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}$，波函数为 $\psi_1^{(0)}=\begin{cases}\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\dfrac{\pi x}{a}, & 0<x<a\\ 0, & x<0,\quad x>a\end{cases}$

当 $t=0$ 时，$x=a$ 处的阱壁突然移到 $x=2a$，试求

(1) $t>0$ 时，粒子能量 $E=E_1^{(0)}$ 的概率. (2) $t>0$ 时，粒子能量 $E<E_1^{(0)}$ 的概率.

解 当势阱变宽后，粒子的能级为 $E_n=\dfrac{n^2\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}$，相应的能量本征函数为

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

将粒子在 $t=0$ 时的波函数 $\psi_1^{(0)}(x)$ 按本征函数系 $\{\psi_n(x)\}$ 展开

$$\psi_1^{(0)}(x)=\sum_n c_n\psi_n(x).$$

(1) 由于 $t=0$ 时，粒子的能量 $E_1^{(0)}=E_2=\dfrac{2^2\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}=\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}$，故粒子处于 $\psi_2(x)$ 态的概率 $|c_2|^2$ 就是粒子 $E=E_1^{(0)}$ 的概率，由于 $\psi_1^{(0)}(x)$ 仅在 $(0,a)$ 不为零，故

$$c_2=\int\psi_2{}^*\psi_1^{(0)}\mathrm{d}x=\int_0^a\sqrt{\frac{1}{a}}\sin\frac{2\pi x}{2a}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}\mathrm{d}x=\frac{\sqrt{2}}{a}\int_0^a\sin^2\frac{\pi x}{a}\mathrm{d}x$$

$$=\frac{\sqrt{2}}{a}\int_0^a\frac{1}{2}\left(1-\cos\frac{2\pi x}{a}\right)\mathrm{d}x=\frac{1}{\sqrt{2}}$$

故 $t>0$ 时,粒子能量 $E=E_1^{(0)}$ 的概率为 $|c_2|^2=\frac{1}{2}$.

(2)显然,当粒子处于 ψ_1 态的概率就是粒子的能量 $E<E_1^{(0)}$ 的概率,由

$$c_1=\int\psi_1{}^*\psi_1^{(0)}\mathrm{d}x=\int_0^a\sqrt{\frac{1}{a}}\sin\frac{\pi x}{2a}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}\mathrm{d}x=\frac{\sqrt{2}}{a}\int_0^a\frac{1}{2}\left(\cos\frac{\pi x}{2a}-\cos\frac{3\pi x}{2a}\right)\mathrm{d}x$$

$$=\frac{\sqrt{2}}{2a}\left(\frac{2a}{\pi}\sin\frac{\pi x}{2a}-\frac{2a}{3\pi}\sin\frac{3\pi x}{2a}\right)\Big|_0^a=\frac{\sqrt{2}}{2a}\left(\frac{2a}{\pi}\sin\frac{\pi}{2}-\frac{2a}{3\pi}\sin\frac{3\pi}{2}\right)=\frac{\sqrt{2}}{2a}\left(\frac{2a}{\pi}+\frac{2a}{3\pi}\right)=\frac{4\sqrt{2}}{3\pi}$$

故 $t>0$ 时,$E<E_1^{(0)}$ 的概率为 $|c_1|^2=\left|\frac{4\sqrt{2}}{3\pi}\right|^2=0.363$;易见 $t>0$ 时 $E>E_1^{(0)}$ 的概率为 $1-\frac{1}{2}-\frac{32}{9\pi^2}=0.137$

例 6. 设粒子处于无限深方势阱

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

中，状态用波函数 $\psi(x) = Ax(a-x)$ 描述，A 是归一化常数.

(a) 求归一化常数 A;

(b) 求粒子处于能量本征态 $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\frac{n\pi x}{a}$ 的几率

(c) $\psi(\mathbf{x})$ 与 $\psi_1(\mathbf{x})$ 的关系.

(d) 求 $\psi(x)$ 下的能量平均值及涨落

解答 (a) 归一化条件

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 \mathrm{d}x = \int_0^a |\psi(x)|^2 \mathrm{d}x = \int_0^a |A|^2 x^2 (a-x)^2 \mathrm{d}x$$

$$= |A|^2 \int_0^a \mathrm{d}x \left(x^4 - 2ax^3 + a^2x^2\right) = |A|^2 \left(\frac{1}{5}a^5 - 2\frac{1}{4}a^5 + \frac{1}{3}a^5\right) = \frac{1}{30}|A|^2 a^5,$$

$$A = \sqrt{\frac{30}{a^5}}.$$

(b)

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

$\psi(x)$ 可用这组完备的本征函数展开

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x).$$

$$c_n = \int_0^a \psi_n^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x = \frac{\sqrt{60}}{a^3} \int_0^a x(a-x) \sin \frac{n\pi x}{a} \mathrm{d}x.$$

$$c_n = \frac{2\sqrt{60}}{\pi^3 n^3} \left[1 - (-1)^n\right].$$

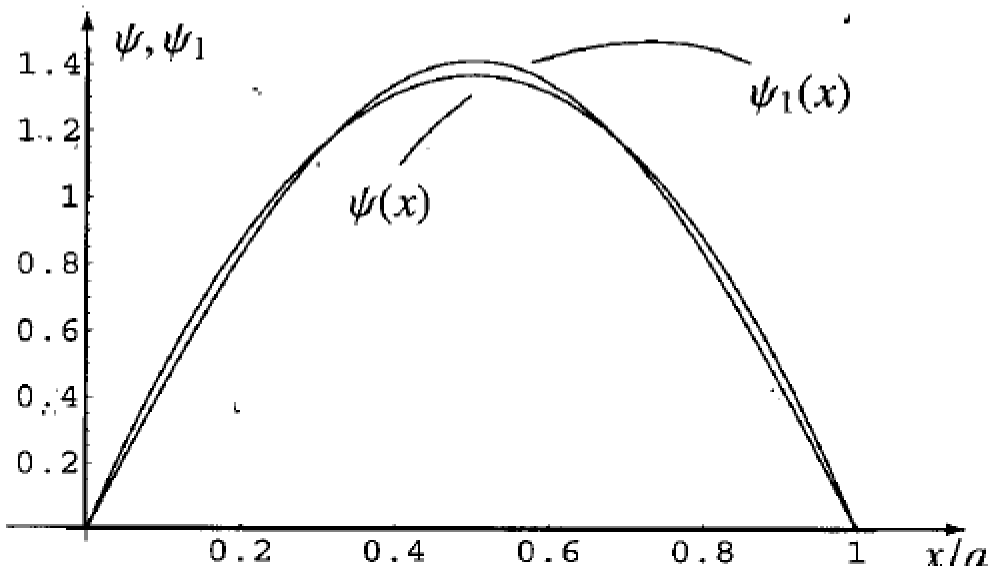
$$c_n^* c_n = \left(\frac{4\sqrt{60}}{\pi^3 n^3}\right)^2 = \frac{960}{\pi^6 n^6}.$$

$$\psi(x) = \frac{1}{\pi^3} \sqrt{\frac{1920}{a}} \left\{ \sin \frac{\pi x}{a} + \frac{1}{27} \sin \frac{3\pi x}{a} + \cdots + \frac{1}{(2k-1)^3} \sin \frac{(2k-1)\pi x}{a} + \cdots \right\}$$

(c) 处于基态 ψ_1 的几率为

$$\frac{960}{\pi^6} = 0.998.$$

$\psi(\mathbf{x})$ 与 $\psi_{\mathbf{1}}(\mathbf{x})$ 的曲线



(d) 能量的平均值

$$\overline{E} = \sum_{n=1}^{\infty} c_n^* c_n \cdot E_n = \sum_{n(odd)=1}^{\infty} \frac{960}{\pi^6 n^6} \cdot \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} = \frac{960\hbar^2}{2m\pi^4 a^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k-1)^4}.$$

$$\overline{E} = \frac{5\hbar^2}{ma^2}.$$

$$\overline{E^2} = \sum_{n=1}^{\infty} c_n^* c_n E_n^2 = \sum_{n(odd)=1}^{\infty} \frac{960}{\pi^6 n^6} \cdot \frac{n^4 \pi^4 \hbar^4}{4m^2 a^4} = \frac{240\hbar^4}{\pi^2 m^2 a^4} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k-1)^2}$$

$$\overline{E^2} = \frac{30\hbar^4}{m^2 a^4},$$

$$\Delta E = \sqrt{\overline{E^2} - \overline{E}^2} = \sqrt{\frac{30\hbar^4}{m^2 a^4} - \frac{25\hbar^4}{m^2 a^4}} = \frac{\sqrt{5}\hbar^2}{ma^2}.$$

作业：课本P53：3.8，3.10， P95: 5.5

作业4：用不确定关系求一维无限深势阱中粒子处于基态时的能量下限

作业5：粒子在一维无限深势阱中运动，求基态时的

$$\Delta x \Delta p_x = ?$$

附录： **1.** 体系的哈密顿算符不显含 t，试证明：在具有分立能谱的定态中，

(1) 动量的平均值为零；

(2) 任一力学量 $\hat{F}$，如果不显含时间，则 $\frac{\mathrm{d}\overline{F}}{\mathrm{d}t}=0$.

证 (1) 方法一. 设具有分立谱的定态波函数为 $\psi_n(\boldsymbol{x},t)$，$n=1,2,\cdots$. 它满足方程

$$\hat{H}\psi_n(\boldsymbol{x},t)=E_n\psi_n(\boldsymbol{x},t) \qquad n=1,2,\cdots$$

利用 $\hat{\boldsymbol{p}}=\mu\frac{\mathrm{d}\hat{\boldsymbol{x}}}{\mathrm{d}t}=\frac{\mu}{\mathrm{i}\hbar}[\hat{\boldsymbol{x}},\hat{H}]=\frac{\mu}{\mathrm{i}\hbar}(\hat{\boldsymbol{x}}\hat{H}-\hat{H}\hat{\boldsymbol{x}})$，便有

$$\overline{\boldsymbol{p}}=\int\psi_n{}^*(\boldsymbol{x},t)\hat{\boldsymbol{p}}\psi_n(\boldsymbol{x},t)\mathrm{d}\tau=\frac{\mu}{\mathrm{i}\hbar}\int\psi_n{}^*(\boldsymbol{x},t)(\hat{\boldsymbol{x}}\hat{H}-\hat{H}\hat{\boldsymbol{x}})\psi_n(\boldsymbol{x},t)\mathrm{d}\tau$$

$$=\frac{\mu}{\mathrm{i}\hbar}\left\{\int\psi_n{}^*(\boldsymbol{x},t)\hat{\boldsymbol{x}}\hat{H}\psi_n(\boldsymbol{x},t)\mathrm{d}\tau-\int[\hat{H}\psi_n(\boldsymbol{x},t)]^*\hat{\boldsymbol{x}}\psi_n(\boldsymbol{x},t)\mathrm{d}\tau\right\}=\frac{\mu}{\mathrm{i}\hbar}(E_n\overline{\boldsymbol{x}}-E_n\overline{\boldsymbol{x}})=0$$

方法二. 直接计算 $\overline{\boldsymbol{p}}$.

$$\overline{\boldsymbol{p}}=\mu\frac{\mathrm{d}\overline{\boldsymbol{x}}}{\mathrm{d}t}=\mu\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_V\psi_E{}^*(\boldsymbol{x},t)\boldsymbol{x}\psi_E(\boldsymbol{x},t)\mathrm{d}\tau=\mu\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_V\psi_E{}^*(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et}\boldsymbol{x}\psi_E(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et}\mathrm{d}\tau$$

$$=\mu\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_v\boldsymbol{x}\,|\,\psi_E(\boldsymbol{x})\,|^2\mathrm{d}\tau=0$$

(2)在定态 $\psi_n(\boldsymbol{x},t)$ 中,有

$$\overline{[\hat{F},\hat{H}]} = \int\psi_n^*(\boldsymbol{x},t)(\hat{F}\hat{H} - \hat{H}\hat{F})\psi_n(\boldsymbol{x},t)\mathrm{d}\tau = E_n\overline{F} - E_n\overline{F} = 0.$$ 若 $\frac{\partial\hat{F}}{\partial t} = 0$

$$\frac{\mathrm{d}\overline{F}}{\mathrm{d}t} = \overline{\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\overline{[\hat{F},\hat{H}]} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\overline{[\hat{F},\hat{H}]} = 0.$$

附录： **2.** 试写出一维无限深势阱中处于基态的粒子在坐标表象、动量表象中的波函数，以及在能量表象中的矩阵表示.

解 （1）坐标表象的波函数. 前已求得

$$\langle x|\psi_{E_1}\rangle=\psi_{E_1}(x)=\begin{cases}\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\dfrac{\pi x}{a}, & 0<x<a;\\ 0, & x\leqslant 0,\quad x\geqslant a.\end{cases}$$

（2）动量表象的波函数. 以动量表象的单位算符 $\hat{I}=\int \mathrm{d}p_x|p_x\rangle\langle p_x|$ 作用 $|\psi_{E_1}\rangle$，得

$$|\psi_{E_1}\rangle=\int \mathrm{d}p_x|p_x\rangle\langle p_x|\psi_{E_1}\rangle=\int c_{E_1}(p_x)|p_x\rangle\mathrm{d}p_x.$$

将坐标表象的单位算符 $\hat{I}=\int \mathrm{d}x|x\rangle\langle x|$ 插入 $c_{E_1}(p_x)=\langle p_x|\psi_{E_1}\rangle$ 的右边，得

$$c_{E_1}(p_x)=\langle p_x|\hat{I}|\psi_{E_1}\rangle=\int\mathrm{d}x\langle p_x|x\rangle\langle x|\psi_{E_1}\rangle=\int\psi_{p_x}^{\ *}(x)\psi_{E_1}(x)\mathrm{d}x$$

$$=\int_0^a\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_x x}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}\mathrm{d}x=\sqrt{\frac{\pi a}{\hbar}}\frac{1+\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_x a}}{\pi^2-p_x^{\ 2}a^2/\hbar^2}$$

(3)在能量表象的矩阵表示. 以能量表象的单位算符 $\hat{I}=\sum_n|\psi_{E_n}\rangle\langle\psi_{E_n}|$ 作用于 $|\psi_{E_1}\rangle$ 得

$$|\psi_{E_1}\rangle=\sum_n|\psi_{E_n}\rangle\langle\psi_{E_n}|\psi_{E_1}\rangle=\sum_n c_n|\psi_{E_n}\rangle$$

式中 $c_n=\langle\psi_{E_n}|\psi_{E_1}\rangle=\delta_{n1}, n=1,2,\cdots$. 写成矩阵形式,即为

$$\psi_{E_1}{}^{(E)}=\begin{pmatrix}c_1\\c_2\\\vdots\\c_n\\\vdots\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\langle\psi_{E_1}|\psi_{E_1}\rangle\\\langle\psi_{E_2}|\psi_{E_1}\rangle\\\vdots\\\langle\psi_{E_n}|\psi_{E_1}\rangle\\\vdots\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1\\0\\0\\\vdots\\0\\\vdots\end{pmatrix}$$

附录： **3.** 求一维无限深势阱中粒子的动量算符在能量表象中的矩阵元.

解 在一维无限深势阱中能量的本征函数系$\{\psi_n(x)\}$为$\left\{\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}\right\}$.

动量算符$\hat{p}=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$在能量表象的矩阵元为$(p_x)_{mn}=\int\psi_m^*(x)\hat{p}_x\psi_n(x)\mathrm{d}x$.

(1) 当 $m\neq n$ 时

$$(p_x)_{mn}=\frac{2}{a}\int_0^a\sin\frac{m\pi x}{a}\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\sin\frac{n\pi x}{a}\mathrm{d}x=-\frac{2\mathrm{i}\hbar}{a}\frac{n\pi}{a}\int_0^a\sin\frac{m\pi x}{a}\cos\frac{n\pi x}{a}\mathrm{d}x$$

$$=-\frac{\mathrm{i}\hbar n\pi}{a^2}\int_0^a\left[\sin\frac{(m+n)\pi x}{a}+\sin\frac{(m-n)\pi x}{a}\right]\mathrm{d}x$$

$$=-\frac{\mathrm{i}\hbar n\pi}{a^2}\left[\frac{-a}{(m+n)\pi}\cos\frac{(m+n)\pi x}{a}+\frac{-a}{(m-n)\pi}\cos\frac{(m-n)\pi x}{a}\right]\Bigg|_0^a$$

$$=\frac{\mathrm{i}\hbar n}{a}\left[(-1)^{m+n}-1\right]\left(\frac{1}{m+n}+\frac{1}{m-n}\right)$$

$$=\frac{2mn\mathrm{i}\hbar}{(m^2-n^2)a}\left[(-1)^{m+n}-1\right]=\begin{cases}0 & \text{当 } m+n \text{ 为偶数}\\ \dfrac{-4mn\mathrm{i}\hbar}{(m^2-n^2)a} & \text{当 } m+n \text{ 为奇数}\end{cases}$$

(2) 当 $m=n$ 时

$$(p_x)_{nn} = \frac{2}{a}\int_0^a \sin\frac{n\pi x}{a}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\sin\frac{n\pi x}{a}dx = -\frac{2i\hbar}{a}\int_0^a \sin\frac{n\pi x}{a}d\sin\frac{n\pi x}{a}$$

$$= -\frac{2i\hbar}{a}\frac{1}{2}\sin^2\frac{n\pi x}{a}\Big|_0^a = 0$$

附录： **4.** 证明在束缚定态下动量平均值为零.

设哈密顿量为 $H=\dfrac{p^2}{2m}+V(x)$，它的任意一个束缚定态为 $|\psi_n\rangle$，相应的本征值为 E_n，即

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle,$$

由于 H 的厄米性，上式的厄米共轭式为

$$\langle\psi_n|H = E_n\langle\psi_n|.$$

$$[x,\ H]=\left[x,\ \frac{p^2}{2m}+V(x)\right]=\frac{1}{2m}\left[x,\ p_x^2\right]=\frac{i\hbar}{m}p_x,$$

$$\langle\psi_n|[x,H]|\psi_n\rangle=\frac{i\hbar}{m}\langle\psi_n|p_x|\psi_n\rangle,$$

$$\begin{aligned}\langle\psi_n|xH-Hx|\psi_n\rangle &= \langle\psi_n|xH|\psi_n\rangle-\langle\psi_n|Hx|\psi_n\rangle\\ &= E_n\langle\psi_n|x|\psi_n\rangle-E_n\langle\psi_n|x|\psi_n\rangle=0.\end{aligned}$$

同理，$\langle p_y\rangle=\langle p_z\rangle=0$. 因而 $\langle \boldsymbol{p}\rangle=0$.