量子力学学习笔记

胡喜平

https://hxp.plus/

1970 年 1 月 1 日

1 绪论

1.1 黑体辐射

黑体辐射曲线为图:

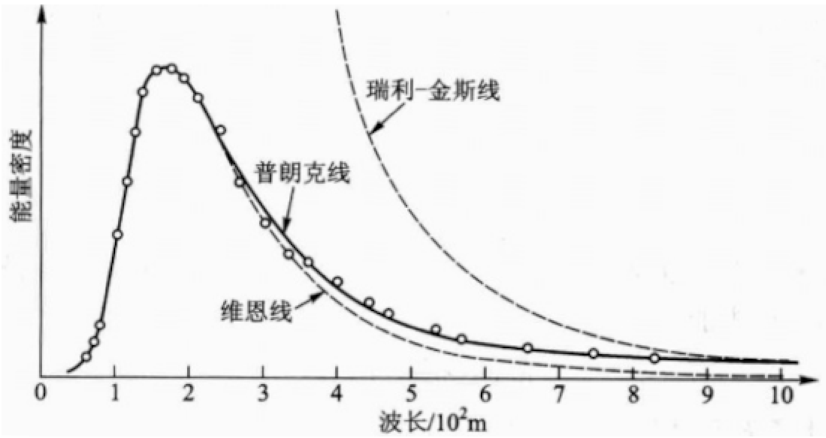

图 1: 黑体辐射曲线

普朗克黑体辐射公式:

$$\rho_\nu \,\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{\exp\left[(h\nu)/(k_B T)\right] - 1} \,\mathrm{d}\nu$$

其中 $\rho_\nu \,\mathrm{d}\nu$ 是黑体内频率 ν 到 $\nu + \mathrm{d}\nu$ 时间辐射能量密度。

1.2 索末菲量子化条件

索末菲量子化条件为:

$$\oint p \,\mathrm{d}q = \left(n + \frac{1}{2}\right) h$$

p 是广义动量，q 是广义坐标。

2 波函数和薛定谔方程

2.1 波函数

假设波函数 $\Phi(x,y,z,t)$，单位体积内找到粒子的概率是 $\mathrm{d}W$，则

$$\mathrm{d}W\left(x,y,z,t\right)=C\left|\Phi\left(x,y,z,t\right)\right|^2\mathrm{d}\tau$$

其中 $\mathrm{d}\tau=\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$，则概率密度

$$w\left(x,y,z,t\right)=\frac{\mathrm{d}W\left(x,y,z,t\right)}{\mathrm{d}\tau}=C\left|\Phi\left(x,y,z,t\right)\right|^2$$

由于

$$\int_\infty w\left(x,y,z,t\right)\mathrm{d}\tau=\int_\infty C\left|\Phi\left(x,y,z,t\right)\right|^2\mathrm{d}\tau=1$$

定义归一化波函数

$$\Psi\left(x,y,z,t\right)=\sqrt{C}\Phi\left(x,y,z,t\right)=w\left(x,y,z,t\right)$$

归一化波函数刚好等于概率密度。

2.2 薛定谔方程

动量和能量可以表示为

$$E=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\qquad\qquad p=-i\hbar\nabla$$

力场中粒子动量和能量的关系

$$E=\frac{p^2}{2\mu}+U(r)\qquad\Rightarrow\qquad E\Psi=\frac{p^2}{2\mu}\Psi+U(r)\Psi$$

代入可得

$$E\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi+U(r)\Psi$$

即薛定谔方程 $\hat{H}\Psi=E\Psi$

2.3 概率流密度矢量

定义概率流密度矢量

$$\vec{J}=\frac{\hbar}{2i\mu}\left|\Psi\left(\vec{r},t\right)\right|^{2}\nabla\ln\left[\frac{\Psi\left(\vec{r},t\right)}{\Psi^{*}\left(\vec{r},t\right)}\right]\tag{1}$$

概率守恒定律

$$\frac{\partial w}{\partial t}+\nabla\cdot\vec{J}=0$$

2.4 一维无限深势阱

势能为

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

定态能量为

$$E_{n}=\frac{\pi^{2}\hbar^{2}}{2\mu a^{2}}n^{2}\qquad n=1,2,3,\ldots$$

定态波函数为

$$\Psi_{n}\left(x\right)=\begin{cases}0 & x<0\\ \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) & 0<x<a\\ 0 & x>a\end{cases}$$

2.5 一维线性谐振子

薛定谔方程可以写为

$$\frac{\hbar^{2}}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^{2}\Psi}{\mathrm{d}x^{2}}+\left(E-\frac{\mu\omega^{2}}{2}x^{2}\right)\Psi=0$$

令 $\alpha=\sqrt{\left(\mu\omega\right)/\hbar}$，方程简化为

$$\frac{\mathrm{d}^{2}\Psi}{\mathrm{d}x^{2}}+\left\{\frac{2\mu E}{\hbar^{2}}-\alpha^{2}x^{2}\right\}\Psi=0$$

引入 $\xi=\alpha x$，则

$$\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}x^2}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\Psi\right]\cdot\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}x}\cdot\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}x}=\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}\xi^2}\cdot\alpha^2$$

方程改写为

$$\alpha^2\cdot\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}\xi^2}+\left\{\frac{2\mu E}{\hbar^2}-\xi^2\right\}\Psi=0$$

令 $\lambda=(2\mu E)/\left(\hbar^2\alpha^2\right)=(2E)/(\hbar\omega)$，方程简化为

$$\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}\xi^2}+\left(\lambda-\xi^2\right)\Psi=0 \tag{2}$$

当 $\xi\to\infty$ 时，方程的渐进解为 $\Psi=\exp\left[\pm\xi^2/2\right]$，由于波函数要求当 ξ 无限大时，函数为零，指数上只能取负号，即 $\Psi=\exp\left[-\xi^2/2\right]$。接下来设方程的解为

$$\Psi(\xi)=H(\xi)\exp\left[-\xi^2/2\right]$$

求二阶导数得

$$\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}\xi^2}=\left\{-H-2\xi\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\xi}+\xi^2H+\frac{\mathrm{d}^2H}{\mathrm{d}\xi^2}\right\}\exp\left[-\xi^2/2\right]$$

带入方程 2，得到

$$\left\{-H-2\xi\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\xi}+\xi^2H+\frac{\mathrm{d}^2H}{\mathrm{d}\xi^2}\right\}\exp\left[-\xi^2/2\right]-\left(\lambda-\xi^2\right)H\exp\left[-\xi^2/2\right]=0$$

即

$$\frac{\mathrm{d}^2H}{\mathrm{d}\xi^2}-2\xi\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\xi}+(\lambda-1)H=0 \tag{3}$$

把 $H(\xi)$ 展开成 ξ 的级数

$$\begin{aligned}
H&=a_0\xi^0+a_1\xi^1+a_2\xi^2+a_3\xi^3+a_4\xi^4+\cdots+a_n\xi^n\\
\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\xi}&=a_1\xi^0+2a_2\xi^1+3a_3\xi^2+4a_4\xi^3+\cdots+na_n\xi^{n-1}+(n+1)a_{n+1}\xi^n\\
\frac{\mathrm{d}^2H}{\mathrm{d}\xi^2}&=2a_2\xi^0+6a_3\xi^1+12a_4\xi^2+\cdots+n(n-1)a_n\xi^{n-2}+(n+1)na_{n+1}\xi^{n-1}+(n+2)(n+1)a_{n+2}\xi^n
\end{aligned}$$

进而有

$$
\begin{aligned}
(\lambda-1)\,H &= (\lambda-1)\,a_0\xi^0+(\lambda-1)\,a_1\xi^1+(\lambda-1)\,a_2\xi^2+(\lambda-1)\,a_3\xi^3+(\lambda-1)\,a_4\xi^4+\cdots+(\lambda-1)\,a_n\xi^n\\
-2\xi\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\xi} &= -2a_1\xi^1-4a_2\xi^2-6a_3\xi^3-8a_4\xi^4+\cdots-2na_n\xi^n-2\,(n+1)\,a_{n+1}\xi^{n+1}\\
\frac{\mathrm{d}^2H}{\mathrm{d}\xi^2} &= 2a_2\xi^0+6a_3\xi^1+12a_4\xi^2+\cdots+n(n-1)a_n\xi^{n-2}+(n+1)\,na_{n+1}\xi^{n-1}+(n+2)\,(n+1)\,a_{n+2}\xi^n
\end{aligned}
$$

代人方程 3，方程中 ξ 的同幂次项要都分别等于零才能成立，于是有

$$
(n+2)\,(n+1)\,a_{n+2}-2na_n+(\lambda-1)\,a_n=0
$$

及递推关系

$$
a_{n+2}=\frac{2n+1-\lambda}{(n+1)\,(n+2)}a_n
$$

要想使得方程的解 $H\,(\xi)$ 是有限项的，必须在 n 取某一项时，$2n+1-\lambda=0$，这样后面根据递推关系，如果 n 是奇数，后面所有的奇数项都为零，这时让 a_0 为零，解就是有限项的。如果 n 是偶数。后面所有的偶数项都为零，这时让 a_1 为零，解就是有限项的。

而当 $2n+1-\lambda=0$ 时，λ 只能取奇数。即 $\lambda=\dfrac{2E}{\hbar\omega}=2n+1$

所以谐振子的能量是量子化的，只能取

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

2.6 势垒隧穿

考虑一维方势垒

$$
V\,(x)=\begin{cases}V_0 & 0<x<a\\ 0 & x<0,x>a\end{cases}
$$

薛定谔方程为

$$
\begin{aligned}
-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Psi''&=E\Psi && x<0,x>a\\
-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Psi''&=(E-V_0)\,\Psi && 0<x<a
\end{aligned}
$$

波函数的解为

$$\Psi\left(x\right)=\begin{cases}\exp\left[ikx\right]+r\exp\left[-ikx\right] & x<0\\ A\sinh\left[\kappa\left(x-a\right)\right]+B\cosh\left[\kappa\left(x-a\right)\right] & 0<x<a\\ t\exp\left[ika\right] & x>a\end{cases}$$

其中 $k^2=2\mu E/\hbar^2$，$\kappa^2=2\mu\left(V_0-E\right)/\hbar^2$，$r$ 是透射率，t 是反射率。边界处波函数及其一阶导数连续，在 $x=0$ 处，有

$$\begin{aligned}1+r&=-A\sinh\left[\kappa a\right]+B\cosh\left[\kappa a\right]\\ ik-ikr&=\kappa\left\{A\cosh\left[\kappa a\right]-B\sinh\left[\kappa a\right]\right\}\end{aligned}\tag{4}$$

在 $x=a$ 处，有

$$\begin{aligned}t\exp\left[ika\right]&=B\\ A\kappa&=ikt\exp\left[ika\right]\end{aligned}\tag{5}$$

先用方程 5得到

$$ikB=\kappa A$$

带入方程 4，得到

$$\begin{aligned}1+r&=-\frac{ik}{\kappa}B\sinh\left[\kappa a\right]+B\cosh\left[\kappa a\right]\\ 1-r&=\frac{\kappa}{ik}\left\{\frac{ik}{\kappa}B\cosh\left[\kappa a\right]-B\sinh\left[\kappa a\right]\right\}\end{aligned}\tag{6}$$

方程 6上下两式相加，得到

$$2=2B\cosh\left[\kappa a\right]-\frac{ik}{\kappa}B\sinh\left[\kappa a\right]-\frac{\kappa}{ik}B\sinh\left[\kappa a\right]=2B\cosh\left[\kappa a\right]+iB\left\{\frac{\kappa}{k}-\frac{k}{\kappa}\right\}\sinh\left[\kappa a\right]$$

先解得

$$B=t\exp\left[ika\right]=\frac{2}{2\cosh\left[\kappa a\right]+i\left\{\frac{\kappa}{k}-\frac{k}{\kappa}\right\}\sinh\left[\kappa a\right]}$$

所以

$$t=\frac{2}{2\cosh\left[\kappa a\right]+i\left\{\frac{\kappa}{k}-\frac{k}{\kappa}\right\}\sinh\left[\kappa a\right]}\cdot\exp\left[-ika\right]\tag{7}$$

像光学那样定义透射率 $T=|t|^2=tt^*$，反射率 $R=|r|^2=rr^*$

$$T=tt^*=1-R=1-rr^*$$

带入方程 7，得到

$$\begin{aligned}T&=\frac{2}{2\cosh\left[\kappa a\right]+i\left\{\frac{\kappa}{k}-\frac{k}{\kappa}\right\}\sinh\left[\kappa a\right]}\cdot\frac{2}{2\cosh\left[\kappa a\right]-i\left\{\frac{\kappa}{k}-\frac{k}{\kappa}\right\}\sinh\left[\kappa a\right]}\cdot\exp\left[-ika+ika\right]\\&=\frac{4}{4\cosh^2\left[\kappa a\right]+\left\{\frac{\kappa}{k}-\frac{k}{\kappa}\right\}^2\sinh^2\left[\kappa a\right]}\end{aligned}$$

利用公式 $\cosh^2 x-\sinh^2 x=1$，可得

$$\begin{aligned}T&=\frac{4}{4\left\{1+\sinh^2\left[\kappa a\right]\right\}+\left\{\frac{\kappa}{k}-\frac{k}{\kappa}\right\}^2\sinh^2\left[\kappa a\right]}=\frac{4}{4+\left\{\left[\frac{\kappa}{k}-\frac{k}{\kappa}\right]^2+4\right\}\sinh^2\left[\kappa a\right]}\\&=\frac{4}{4+\left\{\frac{\kappa}{k}+\frac{k}{\kappa}\right\}\sinh^2\left[\kappa a\right]}=\frac{1}{1+\frac{1}{4}\left\{\frac{\kappa}{k}+\frac{k}{\kappa}\right\}\sinh^2\left[\kappa a\right]}\end{aligned}$$

概率密度计算公式（方程 1）在一维条件下为

$$J_x=\frac{\hbar\left|\Psi\left(x,t\right)\right|^2}{2i\mu}\frac{\partial}{\partial x}\ln\left[\frac{\Psi\left(x,t\right)}{\Psi^*\left(x,t\right)}\right]$$

入射、透射、反射波为

$$\Psi_i=\exp\left[ikx\right]\qquad\Psi_r=r\exp\left[-ikx\right]\qquad\Psi_t=t\exp\left[ikx\right]$$

代人计算得到入射、透射、反射的概率流密度

$$J_{xi}=\frac{\hbar k}{\mu}\qquad J_{xr}=-\frac{\hbar k}{\mu}rr^*\qquad J_{xt}=\frac{\hbar k}{\mu}tt^*$$