工 程 数 学

Engineering Mathematics

李小飞

光电科学与工程学院

2022 年 4 月 11 日

第三章 薛定谔方程 (I)
(6 学时)

Contents

1. 薛定谔方程基础

薛定谔方程

分离变量

2. 无限深势阱

3. 量子谐振子与厄密方程

4. 厄密多项式及性质

- 量子力学有关波函数的基本结论
  - 波函数 Ψ 完全描述体系的状态，
  - 波函数的模方与粒子出现的概率成比例，$\omega \sim |\Psi|^2$
  - 波函数的演化服从薛定谔方程: $\hat{E}\Psi = \hat{H}\Psi$

薛定谔方程是量子力学基本方程，与牛顿力学的牛顿第二定理地位相当

可能思路

- 1：最小作用量原理 $\int_{t_1}^{t_2} \delta L dt = 0$
- 2：波粒二象性
- 3：基本假设，不能从现有理论推导

  "It is not possible to derive it from anything you know. It came out of the ♥ of Schrödinger"

  ... R. P. Feynman

含时薛定谔方程

标准形式:

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

若取 $i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t} \;\rightarrow\; \hat{E}\;,\quad -\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\vec{r},t)\;\rightarrow\;\hat{H}$

算符形式:

$$\hat{E}\,\Psi(\vec{r},t)=\hat{H}\,\Psi(\vec{r},t)$$

1. 薛定谔方程基础

薛定谔方程

分离变量

2. 无限深势阱

3. 量子谐振子与厄密方程

4. 厄密多项式及性质

分离变量

薛定谔方程 $\hat{E}\Psi = \hat{H}\Psi$ 为什么难求解？因为很难分离变量！

多粒子体系的波函数:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_n, t)$$

多粒子体系的哈密顿量:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{n} -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{n} V(\vec{r}_i, t) + \sum_{i,j=1,i\neq j}^{n} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

有可能分离变量吗？条件呢？

分离变量(1)-> 固有值问题-> 定态薛定谔方程

若势函数 $V(\vec{r},t)$ 不显含时间 t，时间变量可分离

方程： $$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)=\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r},t)$$

解：设 $\Psi(\vec{r},t)=\Psi(\vec{r})f(t)$，代回方程

$$i\hbar\Psi(\vec{r})\frac{\partial}{\partial t}f(t)=f(t)\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r})$$

$$i\hbar\frac{1}{f(t)}\frac{\partial}{\partial t}f(t)=\frac{1}{\Psi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r})=E$$

得两个微分方程:

I、演化问题 (方程)

$$i\hbar\frac{1}{f(t)}\frac{\partial}{\partial t}f(t) = E$$

解方程，得: $f(t) = e^{-iEt/\hbar}$

II、固有值问题 (定态薛定谔方程)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

算符形式:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

哈密顿量决定固有值问题(定态薛定谔方程)求解难度!

多粒子体系的定态薛定谔方程:

$$\left[\sum_{i=1}^{n}\hat{H}_i+\sum_{i,j=1,i\neq j}^{n}U(\vec{r}_i,\vec{r}_j)\right]\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...,\vec{r}_n)=E\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...,\vec{r}_n)$$

解: 对于无相互作用体系, 有 $U(\vec{r}_i,\vec{r}_j)=0$,

$$\hat{H}=\sum_{i=1}^{n}(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_i^2+V(\vec{r}_i))=\sum_{i=1}^{n}\hat{H}_i \qquad (1)$$

方程可进一步分离变量! 令:

$$\begin{cases}\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...,\vec{r}_n)=\Psi(\vec{r}_1)\Psi(\vec{r}_2)...\Psi(\vec{r}_n) & (2)\\ E=E_1+E_2+...+E_n=\sum_{i=1}^{n}\hat{E}_i & (3)\end{cases}$$

把 (1) (2) (3) 代回原方程

获得如下方程

$$\sum_{i=1}^{n} \hat{H}_i \Psi(\vec{r_1})\Psi(\vec{r_2})...\Psi(\vec{r_n}) = \sum_{i=1}^{n} \hat{E}_i \Psi(\vec{r_1})\Psi(\vec{r_2})...\Psi(\vec{r_n})$$

进一步简化，得单粒子定态薛定谔方程组

$$\begin{cases} \hat{H}_1 \Psi(\vec{r_1}) = E_1 \Psi(\vec{r_1}) \\ \hat{H}_2 \Psi(\vec{r_2}) = E_2 \Psi(\vec{r_2}) \\ ... \\ \hat{H}_n \Psi(\vec{r_n}) = E_n \Psi(\vec{r_n}) \end{cases}$$

单粒子定态薛定谔方程标准型

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(x,y,z)\right]\Psi(x,y,z)=E\Psi(x,y,z)$$

解: 若势函数 $V(x,y,z)=V_1(x)+V_2(y)+V_3(z)$, 则 $\hat{H}=\hat{H}(x)+\hat{H}(y)+\hat{H}(z)$

进一步分离变量: 设

$$\Psi(x,y,z)=\Psi_1(x)\Psi_2(y)\Psi_3(z),\qquad E=E_x+E_y+E_z$$

代回, 得一维薛定谔方程(组)

$$\begin{cases}\hat{H}(x)\Psi_1(x)=E_x\Psi_1(x)\\ \hat{H}(y)\Psi_2(y)=E_y\Psi_2(y)\\ \hat{H}(z)\Psi_3(z)=E_z\Psi_3(z)\end{cases}$$

如果势函数

$$V(x,y,z)=V(r,\theta,\varphi)=V_1(r)+V_2(\theta)+V_3(\varphi)$$

令

$$\hat{H}=\hat{H}(r)+\hat{H}(\theta)+\hat{H}(\varphi)$$

分离变量得一维薛定谔方程:

$$\begin{cases}\hat{H}(r)\Psi_1(r)=E_r\Psi_1(r)\\ \hat{H}(\theta)\Psi_2(\theta)=E_\theta\Psi_2(\theta)\\ \hat{H}(\varphi)\Psi_3(\varphi)=E_\varphi\Psi_3(\varphi)\end{cases}$$

Contents

例 1、一维无限深势阱 I

一粒子处于如下一维无限深势阱，求解含时薛定谔方程

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

解: 势函数不显含时间 t，含时薛定谔方程可分离变量，时间演化方程已求得 (见前)，现求定态薛定谔方程:

$$\begin{cases} \left[-\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+0\right]\Psi(x)=E\Psi(x) \quad 0<x<a, & (1) \\ \\ \left[-\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\infty\right]\Psi(x)=E\Psi(x) \quad x<0,\ x>a & (2) \end{cases}$$

方程 (2)：解为 $\Psi(x)=0$

方程 (1)：令 $k^2=\dfrac{2\mu E}{\hbar^2}$, 方程是如下边值问题:

$$\begin{cases}\Psi''(x)+k^2\Psi(x)=0\\ \Psi(0)=0\ ,\quad \Psi(a)=0\end{cases}$$

特征方程有两虚根，通解为:

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

取 $x=0, x=a$, 代入上式，由零边值条件得:

$$A=0,\qquad \sin ka=0$$

有：$ka=n\pi\to k=\dfrac{n\pi}{a}=\sqrt{\dfrac{2\mu E}{\hbar^2}}$

固有值（能级）：$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}(n = 1, 2, 3, ...)$

能级间隔：$\triangle E = E_{n+1} - E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}(2n+1)$

固有函数：$\Psi_n(x) = B_n \sin(\frac{n\pi}{a}x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi}{a}x)$

归一化：$\int_0^a \Psi_n^*(x)\Psi_n(x)dx = \int_0^a |B_n|^2 \sin^2(\frac{n\pi}{a}x)dx = 1$

系数：$B_n = \sqrt{\frac{2}{a}}$

解函数：

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

叠加解:

$$\Psi_{(}x,t) = A_n\psi_n(x,t)$$

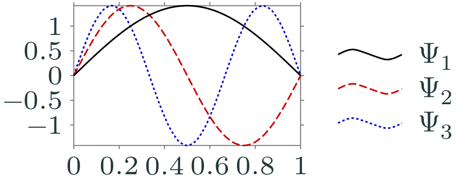
(1) 给出定解条件, 如何求 A_n

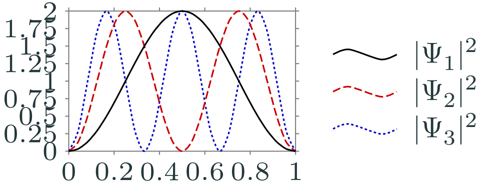
(2) 势阱有变化. 如何解方程

$$V(x) = \begin{cases} 0+1 & 0<x<a \\ +\infty & x<0, x>a \end{cases};$$

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

$$V(x) = \begin{cases} 0 & -\frac{a}{2}<x<\frac{a}{2} \\ +\infty & x<-\frac{a}{2}, x>\frac{a}{2} \end{cases}$$


1
0.5
0
−0.5
−1
0 0.2 0.4 0.6 0.8 1
Ψ1
Ψ2
Ψ3


2
1.75
1.5
1.25
1
0.75
0.5
0.25
0
0 0.2 0.4 0.6 0.8 1
|Ψ1|2
|Ψ2|2
|Ψ3|2

例 2、无限深势阱 II

设有一粒子处于如下一维无限深势阱中，求解薛定谔方程

$$V(x) = \begin{cases} 0 & |x| < \frac{a}{2} \\ +\infty & |x| > \frac{a}{2} \end{cases}$$

解: 势函数与上例存在平移关系，令 $x' = x + a/2$

有: $$\sin(\frac{n\pi}{a}x') = \sin(\frac{n\pi}{a}(x + a/2))$$
$$= \sin\frac{n\pi}{a}x\cos\frac{n\pi}{2} + \cos\frac{n\pi}{a}x\sin\frac{n\pi}{2}$$

n 为偶数: $$E_{2m} = \frac{2m^2\pi^2\hbar^2}{\mu a^2}$$
$$\Psi_{2m}(x) = B_{2m}\sin(\frac{2m\pi}{a}x),$$

n 为奇数：$E_{2m+1} = \frac{(2m+1)^2\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}$

$$\Psi_{2m+1}(x) = B_{2m+1}\cos(\frac{(2m+1)\pi}{a}x),$$

归一化，求系数...

如果把势阱宽改为 2a, 直接求解，可得：

固有值（能级）：$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}(n = 1, 2, 3, ...)$

固有函数：$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi}{a}(x+a))$

比较两种解之间的关系！明确势阱平移与伸缩后解的写法。

例 3、无限深势阱 III

求解一维无限深势阱的非定常问题

$$\begin{cases} i\hbar \dfrac{\partial}{\partial t}\Psi = -\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\dfrac{\partial^2 \Psi}{\partial^2 x^2}, \quad (0 < x < L, t > 0) \\ \Psi(0,t) = 0, \quad \Psi(L,t) = 0 \\ \Psi(x,0) = f(x) \end{cases}$$

解: 令 $\Psi(x,t) = \Psi(x)T(t)$, 代回方程，得:

$$\begin{cases} \Psi''(x) + k^2\Psi(x) = 0 \\ \Psi(0) = 0\ , \quad \Psi(L) = 0 \end{cases}$$

固有值： $E_n = \dfrac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu L^2}(n = 1, 2, 3, \ldots)$

固有函数： $\Psi_n(x) = \sin(\dfrac{n\pi}{L}x)$

时间函数： $T_n(t) = \exp(-iE_n t/\hbar)$

级数解为： $\Psi(x,t) = \sum\limits_{n=1}^{\infty} B_n \exp(-iE_n t/\hbar)\sin(\frac{n\pi}{L}x)$

取 t=0, 代入初值条件， 得： $f(x) = \sum\limits_{n=1}^{\infty} B_n \sin(\frac{n\pi}{L}x)$

得系数： $B_n = \frac{2}{L}\int\limits_0^L \sin(\frac{n\pi}{L}x)dx,\ \ (n = 1, 2, 3, ...)$

作业

1、求定态薛定谔方程

$$\begin{cases} \Psi''(x) + \dfrac{2\mu E}{\hbar^2}\Psi(x) = 0, & |x| < a/2 \\ \Psi(-a/2) = \Psi(a/2) = 0 \end{cases}$$

2、求解非定常问题

$$\begin{cases} i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}\Psi = -\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\dfrac{\partial^2\Psi}{\partial^2 x^2}, & (0 < x < L, t > 0) \\ \Psi(0,t) = 0, \quad \Psi(L,t) = 0 \\ \Psi(x,0) = f(x) \end{cases}$$

3、求三维无限势阱问题

$$V(x,y,z) = \begin{cases} 0 \ , & 0 < x,y,z < a \\ +\infty, & others \end{cases}$$

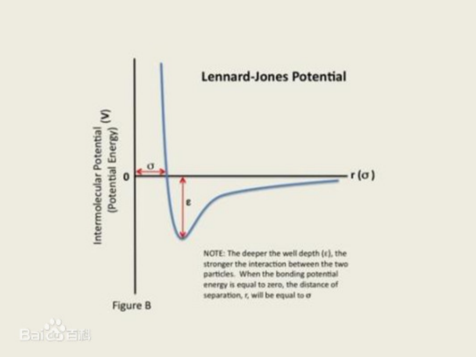
4. 求自由粒子的一维薛定谔方程

Contents

大气大为 求实求真

例 1、相互作用势的二阶近似

半经验 Lennard-Jones 势 (如图所示)



实际的相互作用势 $V(x)$ 较 L-J 势更复杂，试求其在平衡位置附近的二阶近似

解: 不管多复杂，在平衡位置 $(x=a)$ 附近可泰勒展开

$$V(x)=V(a)+\frac{1}{1!}\frac{\partial V}{\partial x}|_{x=a}(x-a)+\frac{1}{2!}\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}|_{x=a}(x-a)^2+\dots$$

一阶导应为零，二阶近似可写为

$$\begin{aligned} V(x) &\approx V(a)+\frac{1}{2!}\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}|_{x=a}(x-a)^2 \\ &= V_0+\frac{1}{2}k(x-a)^2 \end{aligned}$$

取坐标原点为 (a,V_0)，得:

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

弹性势

弹簧力正是势函数 V(x) 在平衡位置附近的二阶近似

$$F = -\frac{\partial V}{\partial x} = -kx$$

把势函数 V(x) 写成弹性势:

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

例 2、求解谐振子薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t)=[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{x^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2]\Psi(x,t)$$

解: 令 $\Psi(x,t)=\Psi(x)T(t)$，代回方程

时间和位置分离变量:

时间函数: $T(t)=\exp(-iEt/\hbar)$

位置函数满足定态薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2\right]\Psi(x)=E\Psi(x)$$

整理:

$$\frac{1}{\frac{\mu\omega}{\hbar}}\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}x^2}+\left(\frac{2E}{\omega\hbar}-\frac{\mu\omega}{\hbar}x^2\right)\Psi=0$$

令:　$\xi=\alpha x$，做自变量伸缩变换

$$\frac{\mathrm{d}\Psi}{\mathrm{d}x}=\frac{\mathrm{d}\Psi}{\mathrm{d}\xi}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}x}=\alpha\frac{\mathrm{d}\Psi}{\mathrm{d}\xi}$$

$$\frac{\mathrm{d}\Psi^2}{\mathrm{d}x^2}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\alpha\frac{\mathrm{d}\Psi}{\mathrm{d}\xi})=\alpha^2\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}\xi^2}$$

代回方程，得

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

同除二阶导数项系数，得

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

令 $\dfrac{\mu^2\omega^2}{\hbar^2\alpha^4}=1$，得伸缩系数:

$$\alpha^2=\frac{\mu\omega}{\hbar}$$

引入特征值

$$\lambda=\frac{2E}{\omega\hbar}$$

得二阶常微分方程

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

考虑渐近行为，当 $|x| \to \infty, \xi \to \infty$，有 $\xi^2 \gg \lambda$，方程可近似为

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

方程并无表达式解，但通过检验平方指数函数的导数

$$\frac{d^2}{d\xi^2}\exp\left(\frac{\xi^2}{2}\right) = (\xi^2 + 1)\exp\left(\frac{\xi^2}{2}\right)$$

$$\frac{d^2}{d\xi^2}\exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) = (\xi^2 - 1)\exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)$$

当 $\xi \to \infty$，这两导数可近似为：

$$(\xi^2)\exp(\frac{\xi^2}{2}) \quad , \quad (\xi^2)\exp(-\frac{\xi^2}{2})$$

因此，极限状态解应与如下函数相关联

$$C_1\exp(\frac{\xi^2}{2}) + C_2\exp(-\frac{\xi^2}{2})$$

考虑到波函数的有界性，应删除发散项 (第一项)，得极限状态波函数的简洁形式

$$\Psi_\infty(\xi) \sim C_2\exp(-\frac{\xi^2}{2})$$

现考虑非极限状态，解函数可写成:

$$\Psi(\xi) = H(\xi) e^{-\xi^2/2}$$

解函数的确定等价于多项式函数 H 的确定。
对上式求导:

$$\Psi'(\xi) = H'(\xi) e^{-\xi^2/2} - H(\xi) \xi e^{-\xi^2/2}$$

$$\Psi''(\xi) = \left[\left(\xi^2 - 1\right) H - 2\xi H' + H''\right] e^{-\xi^2/2}$$

代回原方程 $\dfrac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}\xi^2} + \left(\lambda - \xi^2\right) \Psi = 0$

大氣大為 求實求真

得关于多项式 $H(\xi)$ 的方程:

$$H'' - 2\xi H' + (\lambda - 1)H = 0$$

取 $\lambda - 1 = 2n$，方程转化为 n 阶厄密方程

$$H'' - 2\xi H' + 2nH = 0$$

由

$$\lambda = 2n + 1 = \frac{2E}{\hbar\omega}$$

解出能量固有值 (能级)

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad (n = 0, 1, 2, ...)$$

固有函数由 n 阶厄密方程给出......

例 3、求解 n 阶厄密方程

$$H'' - 2\xi H' + 2nH = 0$$

解: 幂级数方法求解，令:

$$H = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \xi^k$$

求一阶导和二阶导，代回厄密方程，可得系数递推式:

$$c_{k+2} = \frac{2(k-n)}{(k+2)(k+1)} c_k, \quad (k = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

大氣大方 求實求真

分偶数阶和奇数阶写

$$c_{2m} = (-1)^m \frac{2^m n(n-2)(n-4)...(n-2m+2)}{(2m)!} c_0$$

显然有 $c_{2m} = 0$，$(2m > n)$

$$c_k = (-1)^m \frac{2^m n\ !!}{k!} c_0, \quad (2m = k)$$

$$c_{2m+1} = (-1)^m \frac{2^m (n-1)(n-3)(n-5)...(n-2m+1)}{(2m+1)!} c_1$$

显然有 $c_{2m+1} = 0$，$(2m+1 > n)$

$$c_k = (-1)^m \frac{2^m n!!}{k!} c_1, \quad (2m+1 = k)$$

所有系数求得，幂级数得解

$$\begin{cases} y_1(\xi) = [1 - \frac{2n}{2!}\xi^2 + \frac{2^2 n(n-2)}{4!}\xi^4 - ...] \\ \\ y_2(\xi) = [\xi - \frac{2(n-1)}{3!}\xi^3 + \frac{2^2(n-1)(n-3)}{5!}\xi^5 - ...] \end{cases}$$

n 阶厄密方程的解:

$$H(\xi) = c_0 y_1(\xi) + c_1 y_2(\xi).$$

量子谐振子方程的解:

$$\Psi(\xi) = [c_0 y_1(\xi) + c_1 y_2(\xi)]e^{-\xi^2/2}$$

根据波函数的有界性性质，H 应取多项式 (不能为无穷级数)。当 n 为偶数时，$c_1 = 0$，当 n 为奇数时，$c_0 = 0$。待定系数由定解条件给出...

为了更好地描述，将系数递推式降幂排列，现令最高次项系数为：

$$c_n = 2^n$$

系数递推式可写为：

$$c_{k-2} = -\frac{k(k-1)}{2(n-k+2)} c_k$$

$$c_{n-2} = -\frac{n(n-1)}{2\times 2} c_n$$

$$c_{n-4} = (-1)^2 \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2\times 2\times 4} 2^n$$

$$c_{n-2m} = (-1)^m \frac{n!}{2^m (2m)!!(n-2m)!} 2^n = (-1)^m \frac{n!}{m!(n-2m)!} 2^{n-2m}$$

厄密方程的解为厄米多项式:

$$H_n(\xi) = \sum_{m=0}^{M} (-1)^m \frac{n!}{m!(n-2m)!} 2^{n-2m} \xi^{n-2m}, \quad M = [n/2]$$

量子谐振子的解为

$$\Psi_n(\xi) = N_n \exp(-\frac{\xi^2}{2}) H_n(\xi)$$

归一化解: (...)

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}\right)^{1/2} \exp(-\frac{\alpha^2 x^2}{2}) H_n(\alpha x)$$

定态波函数为

$$\Psi_n(x,t) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}\right)^{1/2} \exp(-\frac{\alpha^2 x^2}{2} - \frac{i}{\hbar} E_n t) H_n(\alpha x)$$

作业:

1、计算积分

$$\int_{0}^{+\infty} e^{-x^2/2} dx$$

2、 根据厄米多项式表达式，写出前五个厄米多项式，并分析 $H'_n(x)$ 与 $H_{n-1}(x)$ 之间的联系

3、求解厄米方程

$$\frac{d^2H}{dx^2} - 2x\frac{dy}{dx} + 4nH = 0$$

4、 列出厄米方程的几种形式，说明厄米方程的特点

大气大为 求实求真

Contents

1. 薛定谔方程基础

2. 无限深势阱

3. 量子谐振子与厄密方程

4. 厄密多项式及性质

生成函数

性质

归一化系数

大氣大為 求實求真

例 1、求厄密多项式的生成函数

找一个函数，它的展开系数刚好就是 Hermite 多项式

$$w(x,t)=e^{2xt-t^2}$$

试证明，上述二元函数就是 Hermite 多项式的一个母函数

解: 把函数做关于变量 t 的 Taylor 展开:

$$w(x,t)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}c_n(x)t^n$$

需证明:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2}-2x\frac{d}{dx}+2n\right]c_n(x)=0$$

证明： 1)、由 $\dfrac{\partial w}{\partial x} = 2te^{2xt-t^2} = 2t\, w(x,t)$, 得

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} c\,'_n(x) t^n = 2t \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} c_n(x) t^n$$
$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} 2c_n(x) t^{n+1}$$
$$= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} 2nc_{n-1}(x) t^n$$

比较系数，有:

$$c\,'_n(x) = 2nc_{n-1}(x)$$

$$c\,''_n(x) = 2nc\,'_{n-1}(x) = 4n(n-1)c_{n-2}(x)$$

2) 由 $\dfrac{\partial w}{\partial t}=2(x-t)e^{2xt-t^2}=2(x-t)\,w(x,t)$，得

$$\frac{\partial w}{\partial t}+2(t-x)\,w(x,t)=0$$

把展开式代入上式

$$\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}nc_n(x)t^{n-1}+\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}2(t-x)c_n(x)t^n=0$$

$$\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}nc_n(x)t^{n-1}+\sum_{n=0}^{\infty}\frac{-2x}{n!}c_n(x)t^n+\sum_{n=0}^{\infty}\frac{2}{n!}c_n(x)t^{n+1}=0$$

$$\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}c_{n+1}(x)t^n+\sum_{n=0}^{\infty}\frac{-2x}{n!}c_n(x)t^n+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2n}{n!}c_{n-1}(x)t^n=0$$

比较系数，有：

$$c_{n+1}(x) - 2xc_n(x) + 2nc_{n-1}(x) = 0$$

$$c_n(x) - 2xc_{n-1}(x) + 2(n-1)c_{n-2}(x) = 0$$

3) 把 (1) 中得到的结论

$$c'_n(x) = 2nc_{n-1}(x)$$

$$c''_n(x) = 4n(n-1)c_{n-2}(x)$$

代入 (2) 中得到的结论，得：

$$c_n(x) - \frac{x}{n}c'_n(x) + \frac{1}{2n}c''_n(x) = 0$$

整理为：

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - 2x\frac{d}{dx} + 2n\right]c_n(x) = 0$$

证毕！

即有：$c_n(x) = H_n(x)$

大气求实 大考求真

1. 薛定谔方程基础

2. 无限深势阱

3. 量子谐振子与厄密方程

4. 厄密多项式及性质

生成函数

性质

归一化系数

递推公式

既然： $c_n(x) = H_n(x)$

$$c'_n(x) = 2nc_{n-1}(x)$$

$$\rightarrow \quad H'_n(x) = 2nH_{n-1}(x)$$

$$c_n(x) - 2xc_{n-1}(x) + 2(n-1)c_{n-2}(x) = 0$$

$$\rightarrow \quad H_n(x) - 2xH_{n-1}(x) + 2(n-1)H_{n-2}(x) = 0$$

有： $H_0(x) = 1, H_1(x) = 2x,$

微分形式

$$w(x,t)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}c_n(x)t^n,\qquad w(x,t)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}H_n(x)t^n$$

由 Taylor 展式，知：

$$\begin{aligned}H_n(x)&=\left[\frac{\partial^n w}{\partial t^n}\right]_{t=0}\\&=e^{x^2}\left[\frac{\partial^n}{\partial t^n}e^{-(x-t)^2}\right]_{t=0}\\&=(-1)^n e^{x^2}\left[\frac{d^n}{d\,u^n}e^{-u^2}\right]_{u=x}\end{aligned}$$

$$H_n(x)=(-1)^n e^{x^2}\frac{d^n}{d\,x^n}e^{-x^2}$$

例 2、证明厄密多项式正交性

是带权函数 $(\rho(x)=exp(-x^2))$ 的正交函数系:

$$\begin{cases}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}H_m(\xi)H_n(\xi)d\xi & = \quad 0 \\ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}H_n(\xi)H_n(\xi)d\xi & = \quad 2^n n!\sqrt{\pi}\end{cases}$$

证明: 谐振子方程: $\dfrac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}\xi^2}+\left(\lambda-\xi^2\right)\Psi=0$

代入 $\lambda=2n+1$

$\rightarrow \Psi_n''+(2n+1-\xi^2)\Psi_n=0$

解为: $u_n(x)=H_n(\xi)e^{-\xi^2/2}$, 代回方程, 得:

$$u_n'' + (2n+1-\xi^2)u_n = 0\ ,\ u_m'' + (2m+1-\xi^2)u_m = 0$$

$$u_m u_n'' + (2n+1-\xi^2)u_m u_n = 0$$
$$u_n u_m'' + (2n+1-\xi^2)u_n u_m = 0$$

$$u_m u_n'' - u_n u_m'' + 2(n-m)u_n u_m = 0$$

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} [u_m u_n'' - u_n u_m'']d\xi$$

$$= [u_m u_n'' - u_n u_m'']\,|_{-\infty}^{+\infty} - \int\limits_{-\infty}^{+\infty} [u_m' u_n' - u_n' u_m']d\xi = 0$$

因此 $2(n-m)\int\limits_{-\infty}^{+\infty} u_n u_m d\xi = 0$

由递推公式:

$$H_n - 2xH_{n-1} + 2(n-1)H_{n-2} = 0$$

=> $H_n^2 - 2xH_nH_{n-1} + 2(n-1)H_nH_{n-2} = 0$

$$H_{n+1} - 2xH_n + 2nH_{n-1} = 0$$

=> $H_{n+1}H_{n-1} - 2xH_nH_{n-1} + 2nH_{n-1}^2 = 0$

两次相减

$$H_n^2(\xi) - H_{n+1}H_{n-1} = 2nH_{n-1}^2(\xi) - 2(n-1)H_nH_{n-2}$$

乘以权重函数再积分, 得积分递推式:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi) d\xi = 2n \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_{n-1}^2(\xi) d\xi$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi)d\xi = 2n \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_{n-1}^2(\xi)d\xi$$

$$= 2n \times 2(n-1) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_{n-2}^2(\xi)d\xi$$

$$= 2n \times 2(n-1)...(2(n-n)) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_0^2(\xi)d\xi$$

$$= 2^n n! \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_0^2(\xi)d\xi$$

$$= 2^n n! \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi$$

$$= 2^n n! \sqrt{\pi}$$

1. 薛定谔方程基础

2. 无限深势阱

3. 量子谐振子与厄密方程

4. 厄密多项式及性质

生成函数

性质

归一化系数

求归一化系数

固有解为

$$\Psi_n(\xi) = N_n \exp(-\frac{\xi^2}{2})H(\xi)$$

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} [N_n \exp(-\frac{\xi^2}{2})H(\xi)]^2 d\xi = N_n^2 2^n n! \sqrt{\pi} = 1$$

$$N_n = \frac{1}{(2^n n! \sqrt{\pi})^{1/2}}$$

归一化固有函数:

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!}\right)^{1/2} e^{-a^2x^2} H_n(\alpha x)$$

定态波函数:

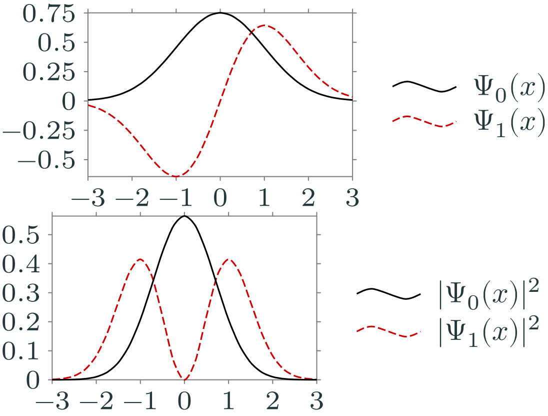
$$\Psi_n(x,t) = \Psi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$$

$$= \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!}\right)^{1/2} e^{-a^2x^2-\frac{i}{\hbar}E_n t} H_n(\alpha x)$$

叠加解:

$$\Psi(x,t) = \sum a_n \Psi_n(x,t)$$

下图给出了基态和第一激发态函数及概率分布



课堂测试!

课堂测试题 1:

求处于如下势场:

$$V(x) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 + \mu$$

中粒子的能量固有值和定态波函数。

作业

1、将函数 $f(x)=x^3+2x^2+1$ 按厄米多项式展开

参考答案：$f(x)=\frac{1}{8}H_3+\frac{1}{2}H_2+\frac{3}{4}H_1+2H_0$

2、写出厄米多项式的递推公式，并求 $H_n(0), H_n'(0), H_n(1), H_n'(1)$

3、求解如下初值问题

$$\begin{cases} i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2\right]\Psi \\ \Psi(x,0)=\psi(x) \end{cases}$$

作业

4、电荷为 q 的谐振子，受到沿 x 方向的外电场 ξ 的作用时，其势场为：

$$V(x) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 + q\xi x$$

求解其能量固有值和定态波函数。(移轴法)

课外读物和思考

薛定谔方程的数值解法:

Matlab or Python or VASP

电子科技大学
University of Electronic Science and Technology of China

Thanks for your attention!

A & Q

求實求真
大氣大為