· 力学量的算符

坐标空间中 $\hat{\vec{p}}=-i\hbar\nabla$　$\hat{\vec{r}}=\vec{r}$

于是可得动能算符 $\hat{T}=\frac{\hat{p}^2}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$

$\langle\hat{\vec{p}}\rangle=\int\psi^*(\vec{r})(-i\hbar\nabla)\psi(\vec{r})d^3\vec{r}$

$\langle\vec{r}\rangle=\int\psi^*(\vec{r})\vec{r}\,\psi(\vec{r},t)d^3\vec{r}$

$\Delta x=\sqrt{\langle\hat{x}^2\rangle-\langle\hat{x}\rangle^2}$

$\Delta p=\sqrt{\langle\hat{p}^2\rangle-\langle\hat{p}\rangle^2}$

$\Delta x\,\Delta p\geq\frac{\hbar}{2}$

· Schrödinger 方程

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

几率密度 $\rho(\vec{r},t)=\psi^*(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t)$

几率流密度 $\vec{j}(\vec{r},t)=-\frac{i\hbar}{2m}\left[\psi^*(\vec{r},t)\nabla\psi(\vec{r},t)-\psi(\vec{r},t)\nabla\psi^*(\vec{r},t)\right]$

几率守恒 $\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r},t)+\nabla\cdot\vec{j}(\vec{r},t)=0$

· 时间无关势 → 定态 Schrödinger 方程

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

$f(t)=e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$

定态 Schrödinger 方程（亦称能量本征值方程）

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

· 几个简单的一维问题

列关于波函数的方程，并解之。波函数满足的条件：

① $V(x)$ 发散，$\frac{d}{dx}\psi(x)$ 可以不连续

e.g. 一维无限深方势阱：两端对 $\frac{d}{dx}\psi(x)$ 无要求

δ函数势中有 $\frac{d}{dx}\psi\Big|_{0^-}^{0^+}=\frac{2m\gamma}{\hbar^2}\psi(0)$

② $V(x)$ 在某处不发散但有跃变时 $\frac{d}{dx}\psi(x)$ 就连续

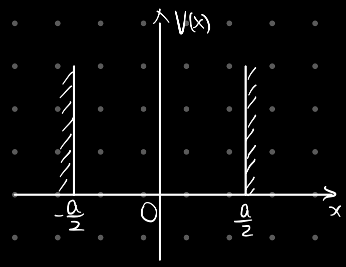
③ 一般情况下，$\psi(x)$ 都连续

e.g. 势不同两边设出 $\psi(x)$ 函数不同，用 $\psi(x)$ 在衔接处连续。

一维无限深方势阱外 $\psi(x)=0$，要求两端也有 $\psi(x)=0$

（与对 $\frac{d}{dx}\psi(x)$ 无要求对比）

1) 无限深方势阱



列写方程（由薛）

$\psi(x)=\begin{cases}Ae^{ikx}+Be^{-ikx}, & -\frac{a}{2}\leq x\leq\frac{a}{2}\\ 0, & 其他\end{cases}$　$k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

条件：$\psi(-\frac{a}{2})=0$，$\psi(\frac{a}{2})=0$

解得 ① 本征：$ka=n\pi$，非平庸，合并 ⇒ $n=1,2,3,\cdots$

② A, B 间关系

$\psi_n(x)=\begin{cases}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left[\frac{n\pi}{a}(x+\frac{a}{2})\right], & -\frac{a}{2}<x\leq\frac{a}{2}\\ 0, & 其它\end{cases}$

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

2) 自由粒子

$\psi_k(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ikx}$　$k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

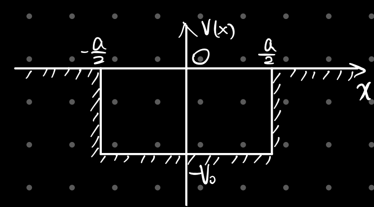
δ函数归一化

由 $\delta(x-x_0)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}dk\,e^{ik(x-x_0)}$

$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_k^*(x)\psi_{k'}(x)dx=\delta(k-k')$

$\psi_p(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{i\frac{p}{\hbar}x}$

3) 有限深方势阱



注意，$V_{\pm\infty}<\infty$，波函数不可以直接写为0.

① 束缚态 $E<0$

· 偶宇称

$\psi(x)=\begin{cases}Be^{kx} & x<-\frac{a}{2}\\ C(e^{ikx}+e^{-ikx}) & -\frac{a}{2}<x<\frac{a}{2}\\ Be^{-kx} & x>\frac{a}{2}\end{cases}$

只解 $\psi(x)$ 和 $\frac{d}{dx}\psi(x)$ 在 $x=\frac{a}{2}$ 处连续即可

$$K = k\tan\left(\tfrac{1}{2}ka\right)$$

· 奇宇称

$$\psi(x)=\begin{cases} Be^{kx} & x<-\frac{a}{2} \\ C(e^{ikx}-e^{-ikx}) & -\frac{a}{2}<x<\frac{a}{2} \\ -Be^{-kx} & x>\frac{a}{2}\end{cases}$$

$$K = k\cot\left(\tfrac{1}{2}ka\right)$$

其中 $K^2+k^2=\frac{2mV_0}{\hbar^2}$　$K=\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}$　$k=\frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar}$

每个束缚态的能量都不相同

② 散射态

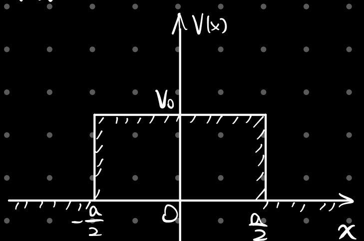
$$\psi(x)=\begin{cases} Ae^{ikx}+Be^{-ikx}, & x<-\frac{a}{2} \\ Ce^{ikx}+De^{-ikx}, & -\frac{a}{2}<x<\frac{a}{2} \\ Fe^{ikx}, & x>\frac{a}{2}\end{cases}$$

Ae^{ikx} 为入射波　Be^{-ikx} 为反射波　Fe^{ikx} 为透射波

$$R=\left|\frac{j_r}{j_i}\right|=\frac{k|B|^2}{k|A|^2}$$

$$T=\left|\frac{j_t}{j_i}\right|=\frac{k|F|^2}{k|A|^2}$$

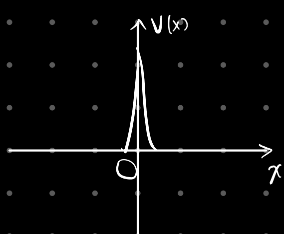
4) 方势垒



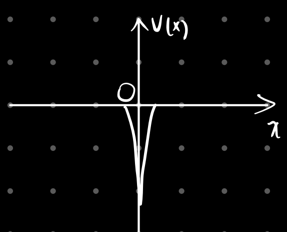
只有散射态

$$\psi(x)=\begin{cases} Ae^{ikx}+Be^{-ikx}, & x<-\frac{a}{2} \\ Ce^{ikx}+De^{-ikx}, & -\frac{a}{2}<x<\frac{a}{2} \\ Fe^{ikx}, & x>\frac{a}{2}\end{cases}$$

5) δ函数势 $V(x)=\gamma\delta(x)$



$\gamma>0$ 势垒



$\gamma<0$ 势阱

边界条件的由来

定薛 $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)+\gamma\delta(x)\psi(x)=E\psi(x)$

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

$$\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)\,dx=\frac{2m}{\hbar^2}\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}(\gamma\delta(x)-E)\psi(x)\,dx$$

$$\frac{d}{dx}\psi(x)\Big|_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}=\frac{2m\gamma}{\hbar^2}\psi(0)$$

① 散射态

$$\psi(x)=\begin{cases} Ae^{ikx}+Be^{-ikx}, & x<0 \\ Ce^{ikx}, & x>0\end{cases}$$

边界条件

$$\begin{cases}\psi|_{x=0^+}=\psi|_{x=0^-} \\ \frac{d}{dx}\psi|_{x=0^+}-\frac{d}{dx}\psi|_{x=0^-}=\frac{2m\gamma}{\hbar^2}\psi|_{x=0}\end{cases}$$

得
$$\begin{cases}B=\frac{m\gamma}{i\hbar^2k-m\gamma}A \\ C=\frac{i\hbar^2k}{i\hbar^2k-m\gamma}A\end{cases}$$

$$R=\left|\frac{j_r}{j_i}\right|=\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2E+m\gamma^2}$$

$$T=\left|\frac{j_t}{j_i}\right|=\frac{2\hbar^2E}{2\hbar^2E+m\gamma^2}$$

注意，此处 $|B|^2$ 的意思为 $|B^*B|$

② 束缚态

$$\psi(x)=\begin{cases} Ae^{kx} & x<0 \\ Be^{-kx} & x>0\end{cases}$$

边界条件同上

得 $k=-\frac{m\gamma}{\hbar^2}\Rightarrow A=\sqrt{k}=\frac{\sqrt{-m\gamma}}{\hbar}$

只有一个束缚态

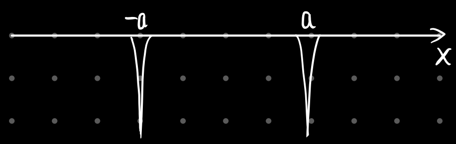
概念总结：

束缚态：无限远处波函数趋向于0
　　　能量本征值是离散的

散射态：无限远处波函数不趋向于0.
　　　能量本征值是连续的

一个比较重要的具体模型（于2021.3.29认识到其重要性）

$V=-V_0[\delta(x+a)+\delta(x-a)]$



定态薛定谔方程

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\left\{-V_0[\delta(x+a)+\delta(x-a)]\right\}\right\}\psi(x)=E\psi(x)$$

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x)+\frac{2mV_0}{\hbar^2}[\delta(x+a)+\delta(x-a)]\psi(x)=0$$

其中 $E<0$. 记 $K=\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}$

除 $x=\pm a$ 处

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)-K^2\psi(x)=0 \Rightarrow \psi(x)=Ae^{kx}+Be^{-kx}$$

波函数一阶导数边界条件为

$$\begin{cases}\frac{d}{dx}\psi(-a+0^+)-\frac{d}{dx}\psi(-a-0^+)=-\frac{2mV_0}{\hbar}\psi(-a)\\ \frac{d}{dx}\psi(a+0^+)-\frac{d}{dx}\psi(a-0^+)=-\frac{2mV_0}{\hbar}\psi(a)\end{cases}$$

因为势能是偶的，故 $\psi(x)$ 要么为奇，要么为偶

↑Griffiths 证过

偶宇称 $\psi(x)=\psi(-x)$

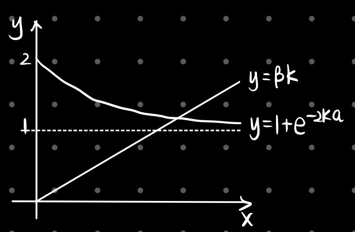
$$\psi(x)=\begin{cases}Ae^{kx} & ,x<-a\\ \frac{1}{2}C(e^{kx}+e^{-kx}) & ,-a\le x\le a\\ Ae^{-kx} & ,x>a\end{cases}$$

利用 $x=-a$ 处边界条件 一边即可！

$$\begin{cases}Ae^{-ka}=\frac{1}{2}C(e^{-ka}+e^{ka})\\ \frac{1}{2}Ck(e^{-ka}-e^{ka})-Ake^{-ka}=-\frac{2mV_0}{\hbar^2}Ae^{-ka}\end{cases}$$

解得 $ke^{ka}=\frac{mV_0}{\hbar^2}(e^{-ka}+e^{ka})$ 一个超越方程

令 $\beta=\frac{\hbar^2}{mV_0}$ $\quad k\beta=1+e^{-2ka}$



奇宇称 $\psi(x)=-\psi(-x)$

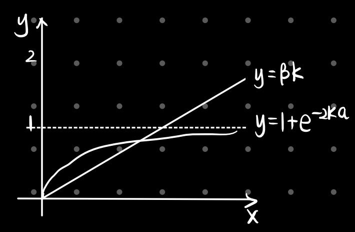
$$\psi(x)=\begin{cases}Ae^{kx} & ,x<-a\\ \frac{1}{2}C(e^{kx}-e^{-kx}) & ,-a\le x\le a\\ -Ae^{-kx} & ,x>a\end{cases}$$

利用 $x=-a$ 处边界条件 一边即可！

$$\begin{cases}Ae^{-ka}=\frac{1}{2}C(e^{-ka}-e^{ka})\\ \frac{1}{2}Ck(e^{-ka}+e^{ka})-Ake^{-ka}=-\frac{2mV_0}{\hbar^2}Ae^{-ka}\end{cases}$$

解得 $ke^{ka}=\frac{mV_0}{\hbar^2}(e^{-ka}-e^{ka})$ 一个超越方程

令 $\beta=\frac{\hbar^2}{mV_0}$ $\quad k\beta=1-e^{-2ka}$



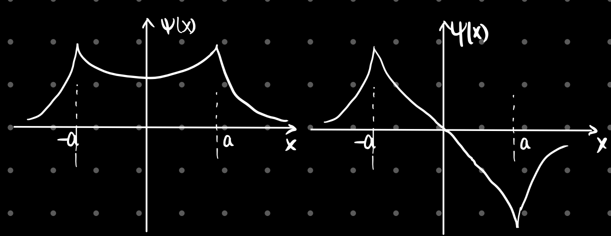
有非零解条件

$\beta<2a$

偶宇称解得 k 更大，$E\propto-k^2$. 能量更低

所以基态是偶宇称

再回来看，作解出 $\psi(x)$ 的草图



偶宇称时，$-a<x<a$ 区间 $\psi(x)$ 大，则粒子在此区域概率大

此区域中 $\psi(x)$ 较平缓 $\hat{T}=\frac{\hat{p}^2}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$. T 更小.

因此偶宇称态能量更低.

在电子填充轨道时

自旋相同（交换对称） 轨道交换反对称（奇宇称） 反键

自旋相反（交换反对称） 轨道交换对称（偶宇称） 成键