薛定谔方程及其应用

- 波函数及其统计解释
- 薛定谔方程

含时薛定谔方程，概率密度和概率流，定态薛定谔方程，哈密顿算符和能量平均值

- 一维定态问题

一维无限深势阱，一维谐振子，一维散射问题

- 一维定态问题的若干定性讨论

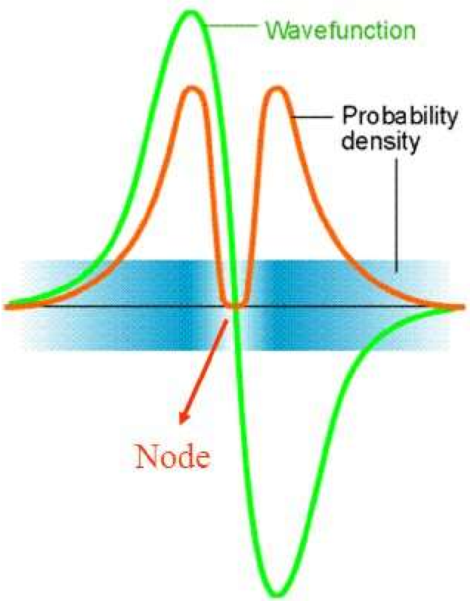
连续能谱，离散能谱，束缚态

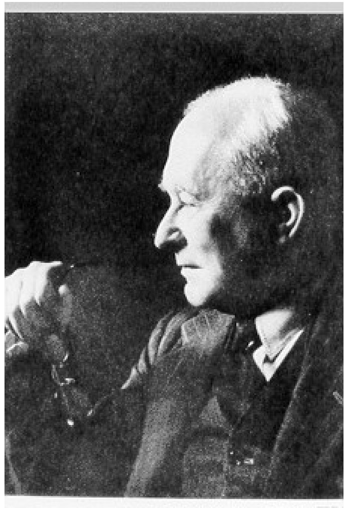
1 单粒子波函数

量子力学中，单个粒子用波函数 $\Psi(\vec{r},t)$ 来描述

$\Psi(\vec{r},t)$ 的物理意义：

波函数的模的平方（波的强度）代表时刻 t、在空间 $\vec{r}$ 点处，单位体积元中微观粒子出现的概率。





1954年，玻恩获诺得了贝尔物理奖（迟了**22**年）。

说明：

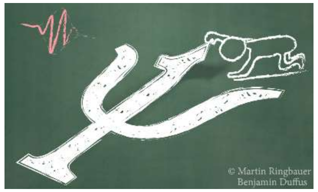
$\Psi(\vec{r},t)$ 不同于经典波的波函数，它无直接的物理意义。

$$\rho\left(\vec{r},t\right)=\left|\Psi\left(\vec{r},t\right)\right|^{2}=\Psi\left(\vec{r},t\right)^{*}\Psi\left(\vec{r},t\right)$$

对单个粒子， $|\Psi|^2$ 给出粒子的概率分布密度；

即在体积元 $\mathbf{d}V$ 中发现粒子的概率为

$$\mathrm{d}w=\Psi\left(\vec{r},t\right)^{*}\Psi\left(\vec{r},t\right)\mathrm{d}V$$

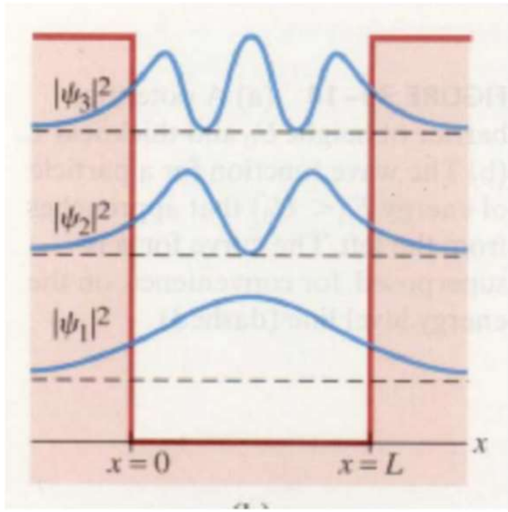


波函数应满足的条件

统计诠释对波函数提出的要求

1. 有限:

根据波函数的统计诠释，要求在空间任何有限体积元中找到粒子的概率为有限值



2. 单值

从而保证概率密度——$|\Psi(\boldsymbol{r})|^2$在任意时刻t都是确定的单值

3. 连续

波函数满足的微分方程为二阶的（见后），要求波函数的一阶导数连续，波函数本身必须连续。

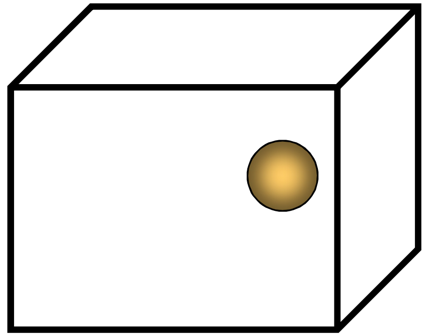
总之，波函数应满足的条件：

单值、有限、连续

波函数的归一化条件(不是必须满足的条件)

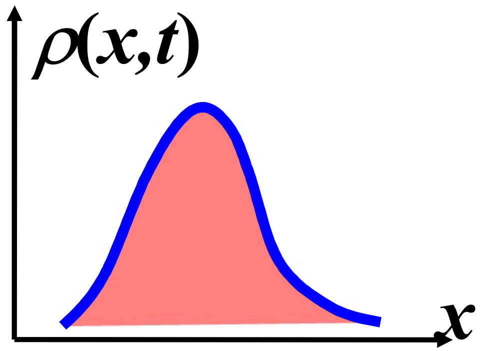
粒子出现在**d*V***体积内的几率为：

$$\rho(\vec{r},t)\mathrm{d}V = \left|\Psi(\vec{r},t)\right|^2 \mathrm{d}V$$



粒子在空间各点的概率总和应为 **1**,

$$\int_{\Omega} \Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)\mathrm{d}V = 1$$



— (**Ω** – 全空间)

2 薛定谔方程

薛定谔方程——描述非相对论实物粒子在势场中的状态随时间的变化，反映了微观粒子的运动规律。

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+U(\vec{r},t)\right]\Psi(\vec{r},t)$$

引入 $\nabla=\frac{\partial}{\partial x}\vec{i}+\frac{\partial}{\partial y}\vec{j}+\frac{\partial}{\partial z}\vec{k}$

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

薛定谔（**Schrödinger 1887-1961**）

1933年获诺贝尔物理奖。

概率密度和概率流

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r},t)\right]\Psi(\vec{r},t) \qquad \textbf{(1)}$$

薛定谔方程取复共轭：

$$-i\hbar\frac{\partial\Psi^*(\vec{r},t)}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r},t)\right]\Psi^*(\vec{r},t) \qquad \textbf{(2)}$$

(1)乘以 $\Psi^*(\vec{r},t)$ 减去**(2)**乘以 $\Psi(\vec{r},t)$ 得

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

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

定义概率密度：

$$\rho\left(\vec{r},t\right)=\left|\Psi\left(\vec{r},t\right)\right|^{2}=\Psi\left(\vec{r},t\right)^{*}\Psi\left(\vec{r},t\right)$$

定义概率流：

$$\vec{J}=\frac{\hbar}{2mi}\left[\Psi^{*}(\vec{r},t)\nabla\Psi(\vec{r},t)-\Psi(\vec{r},t)\nabla\Psi^{*}(\vec{r},t)\right]$$

则有

$$\frac{\partial\rho\left(\vec{r},t\right)}{\partial t}+\nabla\cdot\vec{J}=0$$

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

若微观粒子处在稳定的势场中，则势能函数$\boldsymbol{U}$与时间无关，称这类问题为定态问题。

例如： 自由运动粒子 $U(r)=0$

氢原子中的电子 $U(r)=-\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{e^2}{r}$

此时，哈密顿算符与时间无关，薛定谔方程可用分离变量法求解：波函数$\boldsymbol{\Psi}$可以分离为空间坐标函数和时间函数的乘积。

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

设 $\Psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})T(t)$

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

$$i\hbar\frac{1}{T(t)}\frac{\partial T(t)}{\partial t}=\frac{1}{\psi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r})=E$$

可得只含变量 $\boldsymbol{t}$ 和只含变量 $\vec{\boldsymbol{r}}$ 的两个方程：

$$\begin{cases} i\hbar\dfrac{\mathrm{d}T(t)}{\mathrm{d}t}=ET(t) & (1)\\ \left[-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r}) & (2)\end{cases}$$

方程（1）是关于变量为t的微分方程，解为：$T(t)\propto e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$ —时间振动因子

方程（2）是关于变量为x、y、z的微分方程：

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

—称为定态薛定谔方程。

其解 $\psi(x,y,z)$ 与粒子所处的外力场U和边界条件有关。

$$\begin{cases} i\hbar\dfrac{\mathrm{d}T(t)}{\mathrm{d}t}=ET(t) & (1) \\ \left[-\dfrac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2+U(x,t)\right]\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r}) & (2) \end{cases}$$

定态问题求解的一般过程：

设粒子最初处于波函数为$\Psi(\vec{r},t=0)$的状态 $\{E_1,E_2,E_3\ldots\}$

通过定态薛定谔方程 $\hat{H}\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$ 确定系列的本征值

和本征函数 $\{\psi_1(\vec{r}),\psi_2(\vec{r}),\psi_3(\vec{r})\ldots\}$

设这些本征函数构成正交归一函数集 $\int\psi_m^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r})d\vec{r}=\delta_{mn}$

含时薛定谔方程的解可写成 $\Psi(\vec{r},t)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n e^{\frac{iE_n t}{\hbar}}\psi_n(\vec{r})$

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

利用初始条件：粒子最初处于波函数为 $\Psi(\vec{r},t=0)$ 的状态

$$\Psi(\vec{r},0)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\psi_n(\vec{r})$$

将表达式左乘以 $\psi_m^*(\vec{r})$，再积分： $\int\psi_m^*(\vec{r})\Psi(\vec{r},0)d\vec{r}=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\int\psi_m^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r})d\vec{r}$

利用 $\int\psi_m^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r})d\vec{r}=\delta_{mn}$

求和里仅有***n=m***项不为零，即得 $\boxed{c_m=\int\psi_m^*(\vec{r})\Psi(\vec{r},0)d\vec{r}}$

哈密顿算符：

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

定态薛定谔方程是一算符的本征方程

引入哈密顿算符：
$$\hat{H}\equiv\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r})\right]$$

定态薛定谔方程变形为

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

$\psi(\vec{r})$ 为本征函数，***E***为本征值

能量平均值： 粒子处于波函数为 $\Psi(\vec{r},t)$ 的状态时

能量平均值定义为 $\boxed{< H >= \int \Psi^*(\vec{r},t)\left[\hat{H}\Psi(\vec{r},t)\right]d\vec{r}}$

例：定态问题，设粒子处于能量为***E***的本征值 $\psi(\vec{r})$ $\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$

含时波函数为 $\Psi(\vec{r},t) = T(t)\psi(\vec{r}) = e^{\frac{iEt}{\hbar}}\psi(\vec{r})$

$$< H >= \int T^*(t)\psi^*(\vec{r})\left[\hat{H}T(t)\psi(\vec{r})\right]d\vec{r} = \int\left[T^*(t)T(t)\right]\psi^*(\vec{r})\left[\hat{H}\psi(\vec{r})\right]d\vec{r}$$

$$T^*(t)T(t) = 1 \quad \Downarrow$$

$$< H >= \int \psi^*(\vec{r})\left[\hat{H}\psi(\vec{r})\right]d\vec{r} = \int \psi^*(\vec{r})\left[E\psi(\vec{r})\right]d\vec{r}$$

$$= E\int \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r} = E$$

例：一般定态问题

通过定态薛定谔方程 $\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$ 确定系列的本征值 $\{E_1, E_2, E_3 \ldots\}$

和本征函数 $\{\psi_1(\vec{r}), \psi_2(\vec{r}), \psi_3(\vec{r}) \ldots\}$ 设这些本征函数构成正交归一函数集

含时薛定谔方程的解可写成 $\Psi(\vec{r},t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{\frac{iE_n t}{\hbar}} \psi_n(\vec{r})$

$$< H >= \int \Psi^*(\vec{r},t)\left[\hat{H}\Psi^*(\vec{r},t)\right]d\vec{r} = \int \left[\sum_{n=1}^{\infty} c_n^* e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \psi_n^*(\vec{r})\right]\hat{H}\left[\sum_{m=1}^{\infty} c_m e^{i\frac{E_m t}{\hbar}} \psi_m(\vec{r})\right]d\vec{r}$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty} c_n^* c_m e^{i\frac{(E_m - E_n)t}{\hbar}} \int \psi_n^*(\vec{r})\hat{H}\psi_m(\vec{r})\,d\vec{r}$$

利用 $\hat{H}\psi_m(\vec{r}) = E_m\psi_m(\vec{r})$

$$= \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty} c_n^* c_m e^{i\frac{(E_m - E_n)t}{\hbar}} E_n \int \psi_n^*(\vec{r})\psi_m(\vec{r})\,d\vec{r}$$

利用 $\int \psi_m^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r})\,d\vec{r} = \delta_{mn}$

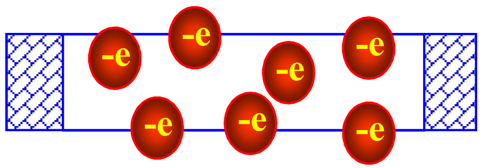
$$= \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 E_n$$

因此，能量测量返回能量值为$\boldsymbol{E_n}$的概率为 $|c_n|^2$

3 一维定态问题

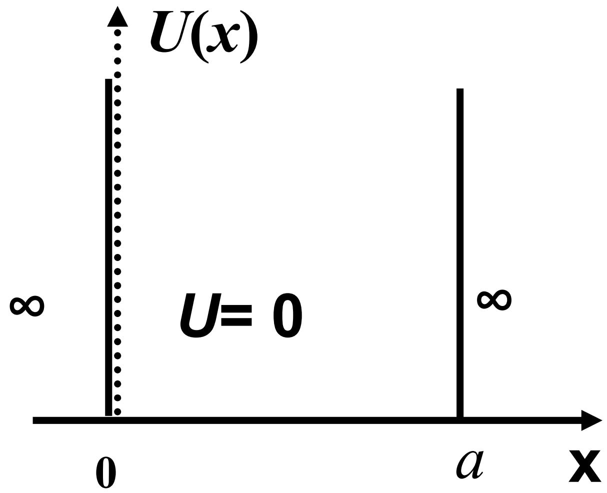
一、一维无限深势阱

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



$$\begin{cases}-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x) & 0<x<a\\ \psi(x=0)=\psi(x=a)=0\end{cases}$$

$$E_n=\frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2ma^2}\qquad \psi_n(x)=\begin{cases}\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\dfrac{n\pi}{a}x, & 0\le x\le a\\ 0, & 0>x,\quad x>a\end{cases}$$



无限深势阱

时间部分： $T_n(t)=e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$

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

含时薛定谔方程的一般解应为 $\Psi(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\Psi_n(x,t)$

若已知系统最初处于状态： $\Psi(x,t=0)=\begin{cases}\phi(x) & 0<x<a\\ 0 & x<0,\mathrm{or}\quad x>a\end{cases}$

c_n则可确定：0<x<a,

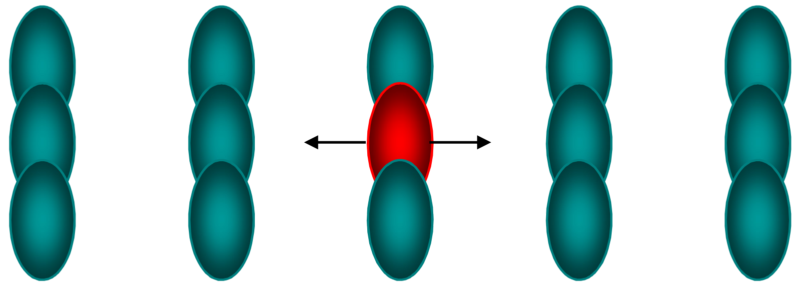
$$\phi(x)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\qquad c_n=\sqrt{\frac{2}{a}}\int_0^a\phi(x)\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)dx$$

薛定谔方程的解即可确定： $\Psi(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\Psi_n(x,t)$

二、一维谐振子（抛物线势阱）

晶体中原子围绕平衡位置作小振动时可近似认为是谐振动，势函数为：

$$U(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$$



哈密顿量

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

定态薛定谔方程

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

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-\frac{1}{2}m\omega^2x^2)\psi=0$$

利用级数展开法解该微分方程。波函数满足的自然条件进一步限制了能量***E***的取值。主要结论如下：

1. 谐振子能量

• 能量***E***是量子化的

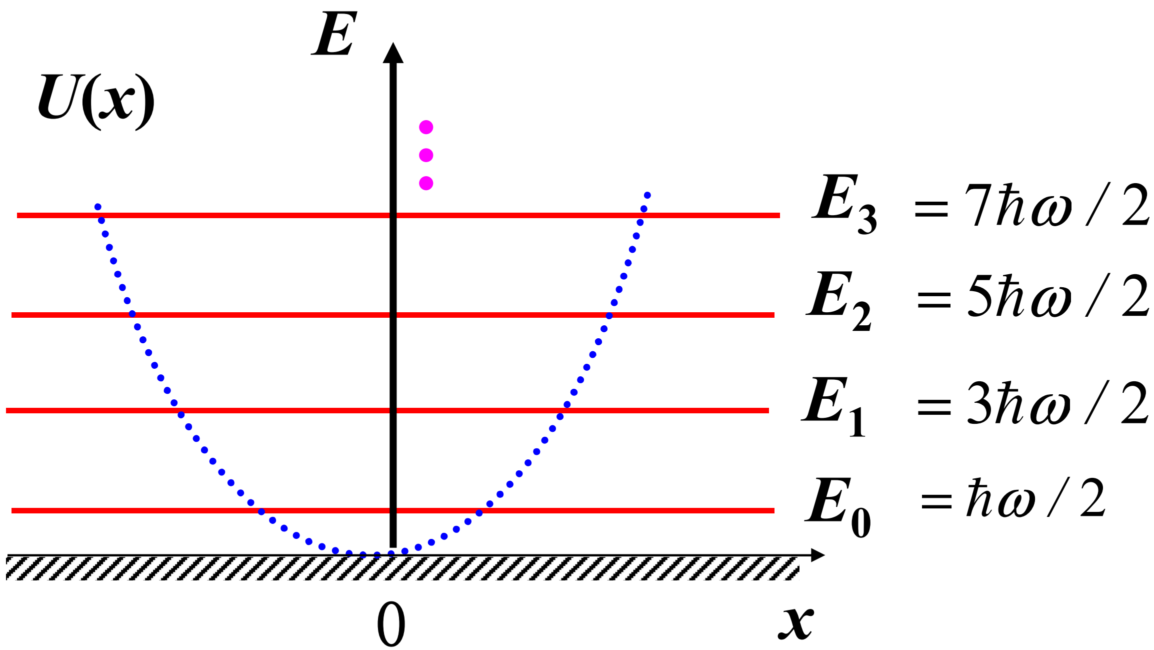
$$E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega \qquad n = 0,1,2,\cdots$$

• 能量间隔均匀： $\Delta E_n=\hbar\omega$

- 最低能量(零点能)不为零

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \neq 0$$

与**Planck**假设不同！



2. 谐振子波函数

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

$$\alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

H_n是厄密（**Hermite**）多项式，

最高阶是 $(\alpha x)^n$

$$\psi_0(x)=\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$$

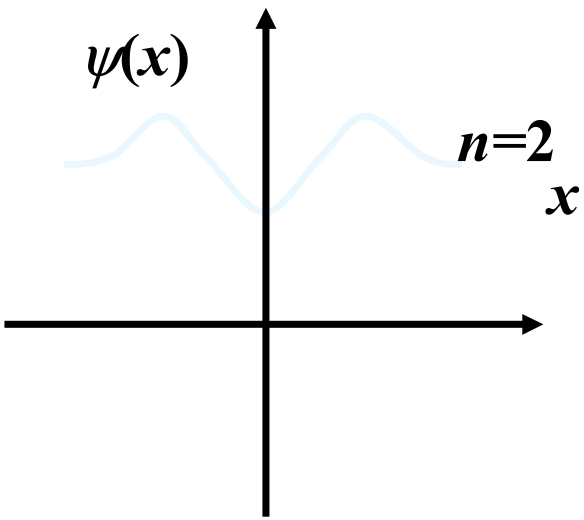
$$\psi_2(x)=\left(\frac{\alpha}{8\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}[2-4(\alpha x)^2]e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$$

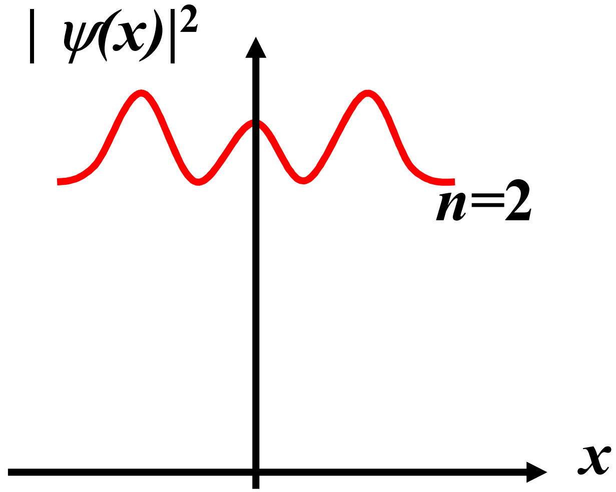
$$\psi_1(x)=\left(\frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\cdot 2(\alpha x)e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$$

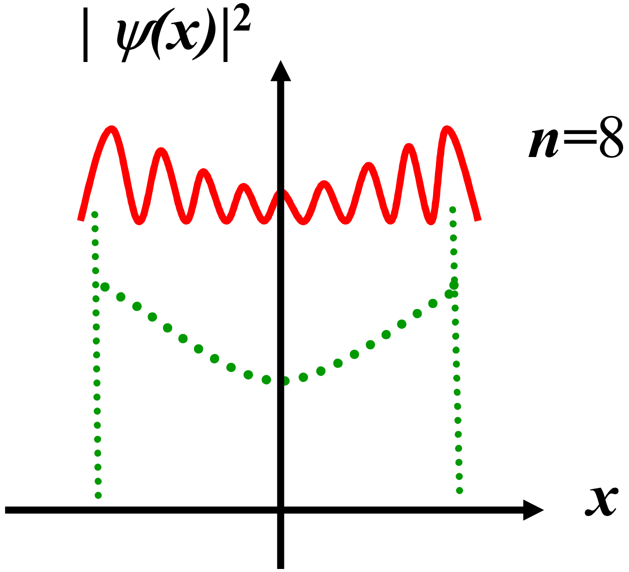
$$\vdots$$

2) 位置几率分布

量子粒子位置几率密度 $\rho = \left|\psi\left(x\right)\right|^{2}$







当$n\to\infty$时

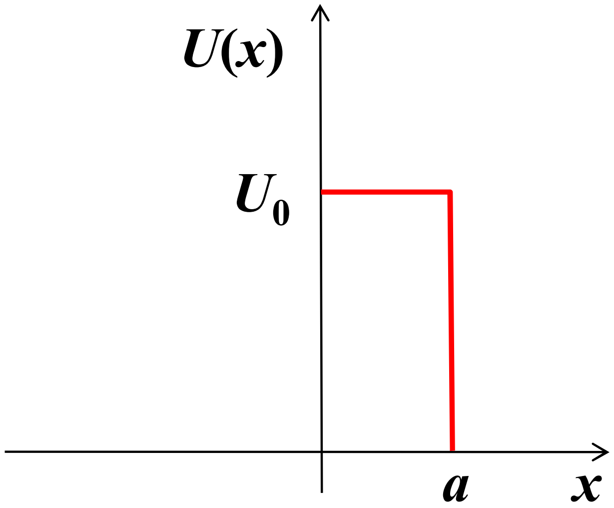
- 量子概率分布→经典概率分布(图示虚线）
- 能量量子化 →能量取连续值

——玻尔对应原理

三、一维散射问题

方势垒

$$U(x)=\begin{cases}0, & x\ge a\\ U_0, & 0<x<a\\ 0, & x\le 0\end{cases}$$



薛定谔方程

$$\begin{cases}-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2}\psi+U_0\psi=E\psi & 0<x<a\\ -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2}\psi=E\psi & x\le 0,\quad x\ge a\end{cases}$$

定义 $k_1^2=\dfrac{2mE}{\hbar^2};k_2^2=\dfrac{2m\left(E-U_0\right)}{\hbar^2}$

解得

$$\begin{cases}\psi_1(x)=A_1e^{ik_1x}+B_1e^{-ik_1x} & x<0\\ \psi_2(x)=A_2e^{ik_2x}+B_2e^{-ik_2x} & 0\le x\le a\\ \psi_3(x)=A_3e^{ik_1x}+B_3e^{-ik_1x} & a<x\end{cases}$$

边界条件

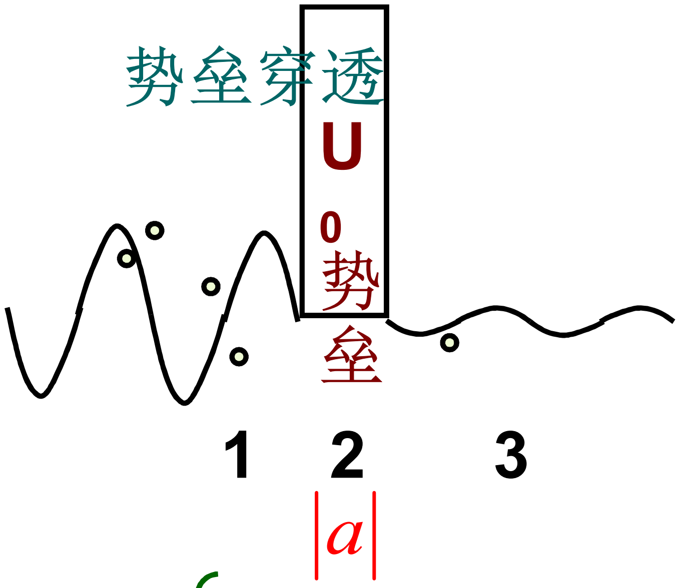
$$\begin{cases}\psi_1(0)=\psi_2(0)\\ \left(\dfrac{d\psi_1}{dx}\right)_{x=0}=\left(\dfrac{d\psi_2}{dx}\right)_{x=0}\\ \psi_2(a)=\psi_3(a)\\ \left(\dfrac{d\psi_2}{dx}\right)_{x=a}=\left(\dfrac{d\psi_3}{dx}\right)_{x=a}\end{cases}$$

讨论 (取A_1=1)：

- $E>U_0$ 时， $B_1\neq 0$，存在反射波；
- 隧道效应： $E<U_0$时，势垒区是粒子的经典禁区，而粒子却有一定几率穿过这一势垒。

贯穿系数T：透射波概率密度与入射波概率密度之比

$$T=\frac{\left|\psi_3\right|_{x=a}^2}{\left|\psi_1\right|_{x=0}^2}=\frac{\left|\psi_2\right|_{x=a}^2}{\left|\psi_2\right|_{x=0}^2}=e^{-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(U_0-E)}}$$



经典理论
- 1.$E > U_0$的粒子，越过势垒。
- 2.$E < U_0$的粒子，不能越过势垒。

量子理论
- 1.$E > U_0$的粒子，也存在被弹回的概率—— 反射波。
- 2.$E < U_0$的粒子，也可能越过势垒到达3区—— 隧道效应。

4 若干定性讨论

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E-V(x)\right]\psi=0$$

定态薛定谔方程中E只能取离散值，我们称粒子具有**离散能谱**；E能取连续值，我们称粒子具有**连续能谱**

一维定态薛定谔方程是二阶微分方程，通常有两个线性无关的解

设ψ_1和ψ_2为该方程的两个解

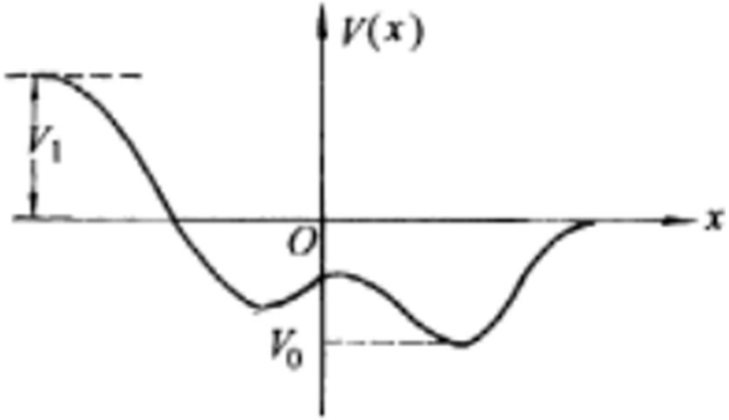
朗斯基行列式： $$W[\psi_1,\psi_2](x)=\begin{vmatrix}\psi_1(x) & \psi_2(x)\\ \dfrac{d\psi_1}{dx} & \dfrac{d\psi_2}{dx}\end{vmatrix}$$

如果ψ_1和ψ_2的**朗斯基行列式不等于零，则两函数线性无关**

对于薛定谔方程的解： $$\frac{dW}{dx}=\begin{vmatrix}\psi_1(x) & \psi_2(x)\\ \dfrac{d^2\psi_1}{dx^2} & \dfrac{d^2\psi_2}{dx^2}\end{vmatrix}=-\frac{2m}{\hbar^2}\left[E-V(x)\right]\begin{vmatrix}\psi_1(x) & \psi_2(x)\\ \psi_1(x) & \psi_1(x)\end{vmatrix}=0$$

即：一维定态薛定谔方程解的朗斯基行列式为常数。

考察图示的$\boldsymbol{V(x)}$



设$\boldsymbol{V(x)}$为$\boldsymbol{x}$的连续函数

最小值$\boldsymbol{V_0}$

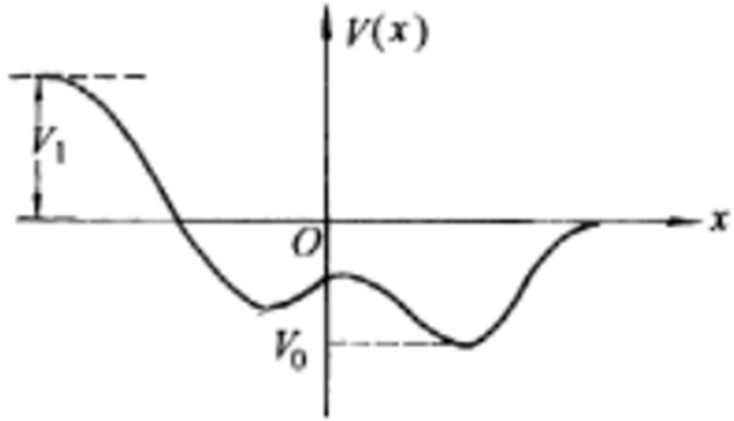
$$\lim_{x\to-\infty} V(x) = V_1$$

$$\lim_{x\to+\infty} V(x) = V_2$$

在势函数和能量上同时加一常数，定态薛定谔方程不变。

不妨设$\boldsymbol{V_1}$和$\boldsymbol{V_2}$中的较小一个为零，例如$\boldsymbol{V_2=0}$

1. $E>V_1>0$ 当 $x\to+\infty$ 时，薛定谔方程为



$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}E\psi=0$$

引入 $k=\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}$

e^{ikx}和e^{-ikx}是方程两个线性无关的解

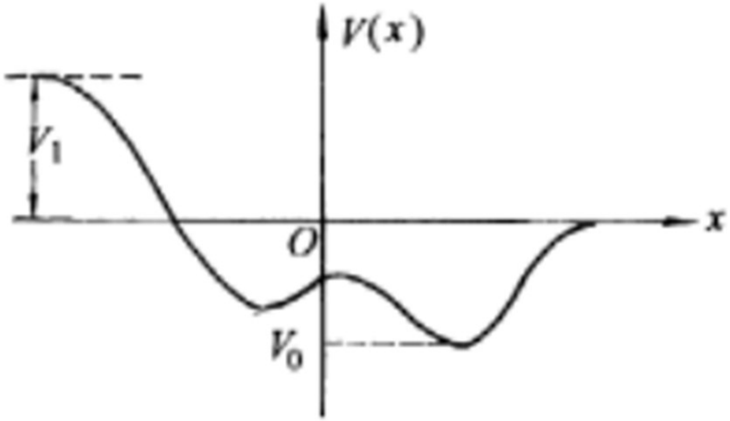
x有限，满足方程 $$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}[E-V(x)]\psi=0$$

延伸的解分别记为 $\psi_{右+}$ 和 $\psi_{右-}$ 即：
$$\psi_{右+}(x)\xrightarrow{x\to+\infty}e^{ikx}$$
$$\psi_{右-}(x)\xrightarrow{x\to+\infty}e^{-ikx}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}[E-V(x)]\psi=0\xrightarrow{通解}\psi_{右}=A\psi_{右+}+B\psi_{右-}$$

类似地，当 $x \to -\infty$ 时，薛定谔方程为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E-V_1\right]\psi=0$$



引入 $$k'=\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\left(E-V_1\right)}$$

$e^{ik'x}$和$e^{-ik'x}$是方程两个线性无关的解

$\boldsymbol{x}$有限，延伸的解分别记为 $\psi_{左+}$ 和 $\psi_{左-}$

有限的$\boldsymbol{x_0}$点，$\psi_{左}$和$\psi_{右}$应平滑相联

$$\psi_{左+}\left(x_0\right)=A\psi_{右+}\left(x_0\right)+B\psi_{右-}\left(x_0\right)$$

$$\left.\frac{d\psi_{左+}}{dx}\right|_{x=x_0}=A\left.\frac{d\psi_{右+}}{dx}\right|_{x=x_0}+B\left.\frac{d\psi_{右+}}{dx}\right|_{x=x_0}$$

构成确定$\boldsymbol{A}$和$\boldsymbol{B}$的线性方程组

线性方程组的行列式即为微分方程的朗斯基行列式：

一维定态薛定谔方程解的朗斯基行列式为常数。

$$W(x_0)=\begin{vmatrix} \psi_{右+}(x_0) & \psi_{右+}(x_0) \\ \left.\dfrac{d\psi_{右+}}{dx}\right|_{x=x_0} & \left.\dfrac{d\psi_{右+}}{dx}\right|_{x=x_0} \end{vmatrix}=W(x\to\infty)=\begin{vmatrix} e^{ikx} & e^{-ikx} \\ ike^{ikx} & -ike^{-ikx} \end{vmatrix}=-2ik\neq 0$$

线性方程组的左边不全为零（二阶微分方程在某点的函数值及其导数都为零，则解为零解）

线性方程组有唯一非零解 $A=A_1, B=B_1$

有限的$\boldsymbol{x_0}$点，$\psi_{左+}$和$\psi_{右}$ 应平滑相联

$$\psi_{左+}(x_0)=A\psi_{右+}(x_0)+B\psi_{右-}(x_0)$$

$$\left.\frac{d\psi_{左+}}{dx}\right|_{x=x_0}=A\left.\frac{d\psi_{右+}}{dx}\right|_{x=x_0}+B\left.\frac{d\psi_{右+}}{dx}\right|_{x=x_0}$$

构成确定$\boldsymbol{A}$和$\boldsymbol{B}$的线性方程组

线性方程组的行列式即为微分方程的朗斯基行列式：

一维定态薛定谔方程解的朗斯基行列式为常数。

$$W(x_0)=\begin{vmatrix} \psi_{右+}(x_0) & \psi_{右+}(x_0) \\ \left.\dfrac{d\psi_{右+}}{dx}\right|_{x=x_0} & \left.\dfrac{d\psi_{右+}}{dx}\right|_{x=x_0} \end{vmatrix}=W(x\to\infty)=\begin{vmatrix} e^{ikx} & e^{-ikx} \\ ike^{ikx} & -ike^{-ikx} \end{vmatrix}=-2ik\neq 0$$

线性方程组的左边不全为零（二阶微分方程在某点的函数值及其导数都为零，则解为零解）

线性方程组有唯一非零解 $A=A_1, B=B_1$

由此得到薛定谔方程的一个解： $\psi_1(x)=A_1\psi_{右+}(x)+B_1\psi_{右-}(x)$

$$\psi_1(x)\xrightarrow{x\to+\infty}A_1e^{ikx}+B_1e^{-ikx}$$

$$\psi_1(x)\xrightarrow{x\to-\infty}e^{ik'x}$$

对于满足$\boldsymbol{E>V_1>0}$的所有$\boldsymbol{E}$，该解都存在，因此粒子具有连续谱

同样地，有限的$\boldsymbol{x_0}$点，$\psi_{左-}$和$\psi_{右}$ 应平滑相联 $\psi_{左-}(x_0)=A\psi_{右+}(x_0)+B\psi_{右-}(x_0)$

构成确定$\boldsymbol{A}$和$\boldsymbol{B}$的线性方程组 $$\left.\frac{d\psi_{左-}}{dx}\right|_{x=x_0}=A\left.\frac{d\psi_{右+}}{dx}\right|_{x=x_0}+B\left.\frac{d\psi_{右+}}{dx}\right|_{x=x_0}$$

线性方程组有唯一非零解 $A=A_2, B=B_2$

由此得到薛定谔方程的另一个解：$\psi_2(x)=A_2\psi_{右+}(x)+B_2\psi_{右-}(x)$

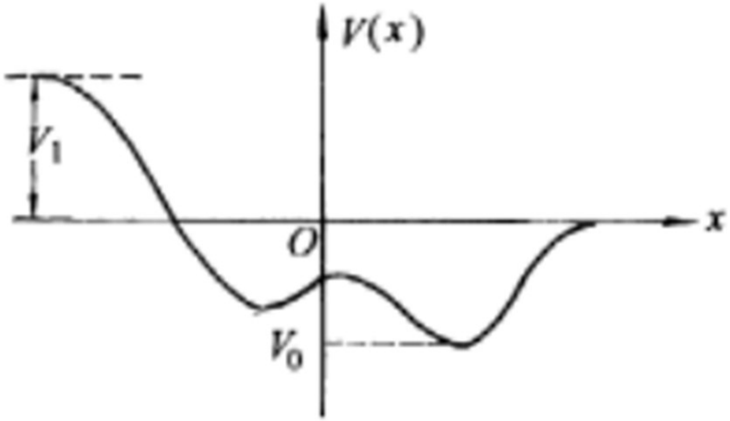
$$\psi_2(x)\xrightarrow{x\to+\infty}A_2e^{ikx}+B_2e^{-ikx}$$

$$\psi_2(x)\xrightarrow{x\to-\infty}e^{-ik'x}$$

对应于同一能量$\boldsymbol{E}$ 的ψ_1和ψ_2线性无关

对于满足$\boldsymbol{E>V_1>0}$的所有$\boldsymbol{E}$，粒子具有连续谱，且每一个能级都是二度简并的。

2. $\boldsymbol{V_1 > E > 0}$ 当 $x \to +\infty$ 时，情形与**1**类似



薛定谔方程为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0$$

引入 $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}$

e^{ikx}和e^{-ikx}是方程两个线性无关的解

$\boldsymbol{x}$有限，满足方程

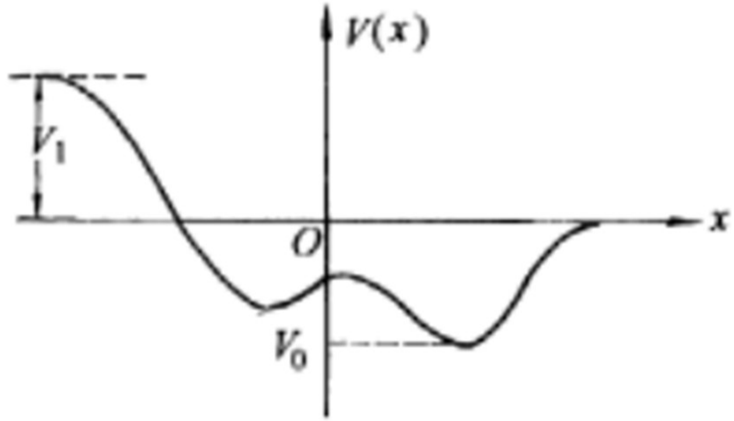
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(x)\right]\psi = 0$$

延伸的解分别记为 $\psi_{右+}$ 和 $\psi_{右-}$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(x)\right]\psi = 0 \xrightarrow{\text{通解}} \psi_{右} = A\psi_{右+} + B\psi_{右-}$$

但当 $x \to -\infty$ 时，情况有所不同

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}[E-V_1]\psi=0$$



由于$V_1>E$　　引入 $\chi'=\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_1-E)}$

$e^{\chi' x}$和$e^{-\chi' x}$是方程两个线性无关的解

由于要求波函数有界，只能取 $e^{\chi' x}$。x有限时，该解延伸的解记为$\psi_{左-}$

有限的x_0点，$\psi_{左-}$和$\psi_{右}$应平滑相联

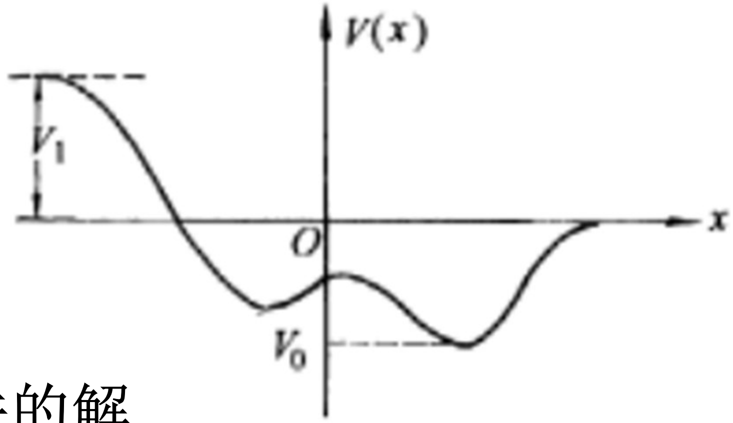
$$\psi_{左-}(x_0)=A\psi_{右+}(x_0)+B\psi_{右-}(x_0)$$

$$\left.\frac{d\psi_{左-}}{dx}\right|_{x=x_0}=A\left.\frac{d\psi_{右+}}{dx}\right|_{x=x_0}+B\left.\frac{d\psi_{右+}}{dx}\right|_{x=x_0}$$

线性方程组有唯一非零解

对于满足$V_1>E>0$的所有E，粒子具有连续谱，每一个能级不是简并的。

3. $0 > E > V_0$ 当 $x \to +\infty$ 时



薛定谔方程为 $\dfrac{d^2\psi}{dx^2}+\dfrac{2m}{\hbar^2}E\psi=0$

引入 $\chi=\sqrt{\dfrac{2m}{\hbar^2}|E|}$ $e^{\chi x}$和$e^{-\chi x}$是方程两个线性无关的解

由于要求波函数有界，只能取 $e^{-\chi x}$。x有限时，该解延伸的解记为 $\psi_{右+}$

当 $x \to -\infty$ 时 $\dfrac{d^2\psi}{dx^2}+\dfrac{2m}{\hbar^2}[E-V_1]\psi=0$

引入 $\chi'=\sqrt{\dfrac{2m}{\hbar^2}(V_1-E)}$ $e^{\chi' x}$和$e^{-\chi' x}$是方程两个线性无关的解

由于要求波函数有界，只能取 $e^{\chi' x}$。x有限时，该解延伸的解记为 $\psi_{左-}$

有限的x_0点，$\psi_{左-}$和 $A\psi_{右+}$应平滑相联

$$\psi_{左-}(x_0)=A\psi_{右+}(x_0)$$

$$\left.\frac{d\psi_{左-}}{dx}\right|_{x=x_0}=A\left.\frac{d\psi_{右+}}{dx}\right|_{x=x_0}$$

给定***E***方程不一定有解，因为只有一个未知数***A***

将***E***和***A***都当作未知数才可能有解。

即只有特定***E***才能使薛定谔方程有符合条件的解：能量的量子化。粒子具有离散能谱。每个能级，只能解得一个定态：一维的离散能级都是不简并的。

$x\to+\infty$ $\quad\chi=\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}|E|}$ 由于要求波函数有界，只能取 $e^{-\chi x}$

x有限时，该解延伸的解记为 $\psi_{右+}$

$x\to-\infty$ $\chi'=\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_1-E)}$由于要求波函数有界，只能取 $e^{\chi' x}$

x有限时，该解延伸的解记为 $\psi_{左-}$

4. $\boldsymbol{E<V_0}$

$$x\to+\infty \quad \chi=\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}|E|}$$

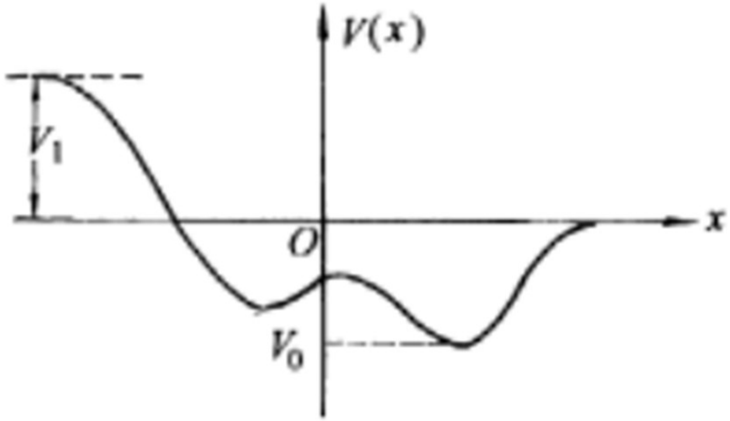
由于要求波函数有界，只能取$e^{-\chi x}$

$\boldsymbol{x}$有限时，该解延伸的解记为 $\psi_{右+}$

$$x\to-\infty \quad \chi'=\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_1-E)}$$

由于要求波函数有界，只能取$e^{\chi' x}$

$\boldsymbol{x}$有限时，该解延伸的解记为 $\psi_{左-}$



有限的$\boldsymbol{x_0}$点，$\psi_{左-}$和 $A\psi_{右+}$应平滑相联

$$\psi_{左-}(x_0)=A\psi_{右+}(x_0)$$

$$\left.\frac{d\psi_{左-}}{dx}\right|_{x=x_0}=A\left.\frac{d\psi_{右+}}{dx}\right|_{x=x_0}$$

$x \to -\infty$ $\psi_{左-}(x) \to e^{\chi' x} > 0$ $\frac{d\psi_{左-}(x)}{dx} \to \chi' e^{\chi' x} > 0$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_{左-}}{\mathrm{d}x^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(x)\right]\psi_{左-} \to -\frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V_1\right]e^{\chi' x} > 0$$

$\frac{d\psi_{左-}(x)}{dx}$ 随**x**增大而增大

导致$\psi_{左-}(x)$ 也随**x**增大而增大

所以，在**-∞<x<+∞**区间

$$\psi_{左-}(x) > 0, \frac{d\psi_{左-}(x)}{dx} > 0$$

有限的**x_0**点，$\psi_{左-}$和 $A\psi_{右+}$ 应平滑相联

$$\psi_{左-}(x_0) = A\psi_{右+}(x_0)$$

$$\left.\frac{d\psi_{左-}}{dx}\right|_{x=x_0} = A\left.\frac{d\psi_{右+}}{dx}\right|_{x=x_0}$$

$x \to +\infty \qquad \psi_{右+}(x) \to e^{-\chi x} > 0 \qquad \dfrac{d\psi_{右+}(x)}{dx} \to -\chi e^{\chi x} < 0$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_{右+}}{\mathrm{d}x^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(x)\right]\psi_{右+} \to -\frac{2m}{\hbar^2}Ee^{-\chi x} > 0$$

$\dfrac{d\psi_{右+}(x)}{dx}$ 随**x**减小而减小

导致$\psi_{右+}(x)$也随**x**减小而增大　所以，在**$-\infty<x<+\infty$**区间　$\psi_{右+}(x) > 0, \dfrac{d\psi_{右+}(x)}{dx} < 0$

联接方程组无解：粒子能量不能小于势能的最小值

有限的**x_0**点，$\psi_{左-}$和 $A\psi_{右+}$ 应平滑相联

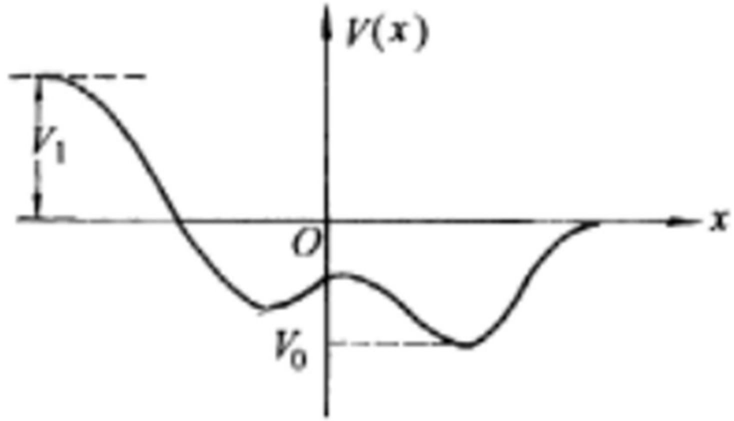
$$\psi_{左-}(x_0) = A\psi_{右+}(x_0) \qquad \left.\frac{d\psi_{左-}}{dx}\right|_{x=x_0} = A\left.\frac{d\psi_{右+}}{dx}\right|_{x=x_0}$$

$$\psi_{左-}(x) > 0, \frac{d\psi_{左-}(x)}{dx} > 0$$

结论1：

1. $E>V_1>0$

粒子具有连续谱，且每一个能级都是二度简并的。



2. $V_1>E>0$

粒子具有连续谱，每一个能级都不是简并的。

3. $0>E>V_0$

粒子具有离散能谱。一维的离散能级都是不简并的。

4. $E<V_0$

波函数满足条件的薛定谔方程无解：粒子能量不能小于势能的最小值

结论2：一维束缚态能级恒不简并

束缚态指无穷远趋于零的波函数表示的定态。

证明： 设 ψ_1 和 ψ_2 是同一能量 E 的两个束缚态

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}[E-V(x)]\psi_1=0 \qquad \frac{d^2\psi_2}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}[E-V(x)]\psi_2=0$$

用 ψ_2 乘以第一式减去 ψ_1 乘以第二式得 $$\psi_2\frac{d^2\psi_1}{dx^2}-\psi_1\frac{d^2\psi_2}{dx^2}=0$$

积分得 $$\psi_2\frac{d\psi_1}{dx}-\psi_1\frac{d\psi_2}{dx}=C$$ 即为朗斯基行列式的值

束缚态无穷远处用 $\psi_2=\psi_1=0$，又薛定谔方程的朗斯基行列式在 $-\infty<x<+\infty$ 为常数，即得 $C=0$

$$\psi_2\frac{d\psi_1}{dx}=\psi_1\frac{d\psi_2}{dx}\xrightarrow{\text{积分}}\ln\psi_1=\ln\psi_2+C'\rightarrow\psi_1=e^{C'}\psi_2$$

ψ_1 和 ψ_2 线性相关，即证能量 E 只对应一个定态。