

Chapter 2

The Particle in a Box

通过求解定态薛定谔方程 (1.19)，可以找到单粒子、一维系统的定态波函数和能级。在本章中，我们求解一个非常简单的系统的定态薛定谔方程，即一维箱中的粒子（第 2.2 节）。因为薛定谔方程是一个微分方程，我们首先讨论微分方程。

2.1 Differential Equations 微分方程

本节仅考虑 *Ordinary* **常** 微分方程式，即只有一个自变量的微分方程。[*Partial* **偏** 微分方程式有复数个自变量。一个例子是含时薛定谔方程 (1.16)，其中 t 和 x 是自变量]。常微分方程式是涉及自变量 x 、因变量 $y(x)$ 和 y 的一、二、.....、 n 阶导数 $(y', y'', \dots, y^{(n)})$ 的关系式。一个例子是

$$y''' + 2x(y')^2 + y^2 \sin x = 3e^x \quad (2.1)$$

微分方程的阶是方程中最高导数的阶数。因此，(2.1) 是三阶的。

一种特殊的微分方程是 *linear differential equation* **线性微分方程**，其形式为

$$A_n(x)y^{(n)} + A_{n-1}(x)y^{(n-1)} + \dots + A_1(x)y' + A_0(x)y = g(x) \quad (2.2)$$

其中 A 和 g （其中一些可能为零）仅为 x 的函数。在 n 阶线性微分方程 (2.2) 中， y 及其导数仅出现一次幂。不能用 (2.2) 形式表示的微分方程是 *nonlinear* **非线性的**。如果式 (2.2) 中 $g(x) = 0$ ，则线性微分方程是 *homogeneous* **齐次的**；否则它是 *inhomogeneous* **非齐次的**。一维薛定谔方程 (1.19) 是一个线性齐次二阶微分方程。

通过除以 y'' 的系数，我们可以将每个线性齐次二阶微分方程形式化为形如

$$y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0 \quad (2.3)$$

的形式。假设 y_1 和 y_2 是两个独立的函数，每个函数都满足 (2.3)。“独立”的意思是 y_2 不仅是 y_1 的倍数。则线性齐次微分方程 (2.3) 的通解为

$$y = c_1 y_1 + c_2 y_2 \quad (2.4)$$

其中 c_1 和 c_2 是任意常数。这很容易通过将 (2.4) 代入 (2.3) 的左侧来验证：

$$\begin{aligned}
 & c_1 y_1'' + c_2 y_2'' + P(x)c_1 y_1' + P(x)c_2 y_2' + Q(x)c_1 y_1 + Q(x)c_2 y_2 \\
 &= c_1 [y_1'' + P(x)y_1' + Q(x)y_1] + c_2 [y_2'' + P(x)y_2' + Q(x)y_2] \quad (2.5) \\
 &= c_1 \cdot 0 + c_2 \cdot 0 = 0
 \end{aligned}$$

其中使用了 y_1 和 y_2 满足 (2.3) 的事实。

n 阶微分方程的通解通常有 n 个任意常数。为了固定这些常数，我们可能有

boundary conditions

边界条件，这些条件指定 y 的值或其在一个或多个点的各种导数。例如，如果 y 是固定在两点上的振动弦的位移，我们知道在这两个点上 y 一定是零。

一个重要的特例是 *constant coefficients* **常系数** 二阶线性齐次微分方程：

$$y'' + py' + qy = 0 \quad (2.6)$$

其中 p 和 q 是常数。为求解 (2.6)，让我们暂时假设解的形式为 $y = e^{sx}$ 。我们正在寻找一个函数，其导数乘以常数将抵消原始函数。指数函数在微分时会重复自身，因此是正确的选择。代入 (2.6) 得到

$$s^2 e^{sx} + p s e^{sx} + q e^{sx} = 0$$

$$s^2 + ps + q = 0 \quad (2.7)$$

方程(2.7)称为 *auxiliary equation* **辅助方程** (*characteristic equation* **特征方程**)。它是一个有两个根的二次方程，如果 s_1 和 s_2 不相等，则给出(2.6)的两个独立解。因此，(2.6)的通解是

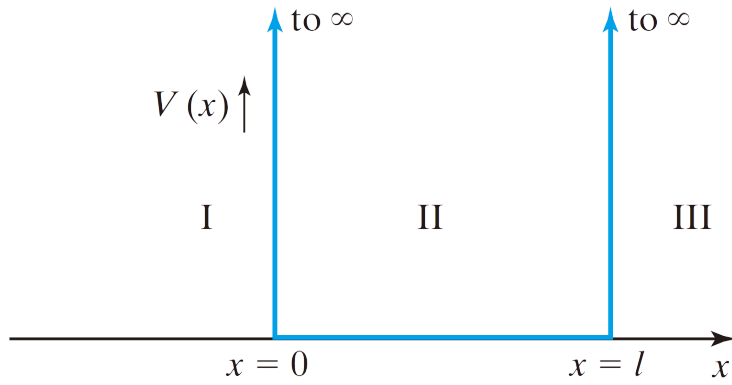
$$y = c_1 e^{s_1 x} + c_2 e^{s_2 x} \quad (2.8)$$

例如 $y'' + 6y' - 7y = 0$ ，辅助方程为 $s^2 + 6s - 7 = 0$ 。二次求根公式给出 $s_1 = 1$ ， $s_2 = -7$ ，所以通解为 $c_1 e^x + c_2 e^{-7x}$ 。

2.2 Particle in a One-Dimensional Box 一维箱中的粒子

本节求解一维盒子中粒子的定态薛定谔方程。这里我们指的是一个粒子受到势能函数的约束，这个势能函数在 x 轴上是无限的，除了一段长度为 l 的线段，那里的势能为零。这样的系统在物理上可能看起来不真实，但是这个模型可以成功地应用于某些共轭分子 (见 Prob. 2.17)。我们把原点放在线段的左端 (图 2.1)。

Figure 2.1 一维箱中粒子的势能函数 $V(x)$ 。



我们要考虑三个区域。在区域 I 和 III 中，势能 V 等于无穷大，定态薛定谔方程 (1.19) 为

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

与 ∞ 相比，忽略 E 与 $\frac{\hbar^2}{2m}$ ，我们得到

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \infty\psi, \quad \psi = \frac{1}{\infty} \frac{d^2\psi}{dx^2}$$

我们得出结论， ψ 在箱子外为零：

$$\psi_I = 0, \quad \psi_{III} = 0 \quad (2.9)$$

对于区域 II， x 在零和 l 之间，势能 V 为零，薛定谔方程 (1.19) 变为

$$\frac{d^2\psi_{II}}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi_{II} = 0 \quad (2.10)$$

其中 m 是粒子的质量， E 是它的能量。我们将 (2.10) 视为具有常系数的线性齐次二阶微分方程。辅助方程 (2.7) 给出

$$\begin{aligned} s^2 + 2mE\hbar^{-2} &= 0 \\ s &= \pm (-2mE)^{1/2} \hbar^{-1} \\ s &= \pm i(2mE)^{1/2} / \hbar \end{aligned} \quad (2.11, 2.12)$$

使用(2.8)，我们得到

$$\psi_{II} = c_1 e^{i(2mE)^{1/2} x / \hbar} + c_2 e^{-i(2mE)^{1/2} x / \hbar} \quad (2.13)$$

暂时令

$$\begin{aligned}\theta &\equiv (2mE)^{1/2}x/\hbar \\ \psi_{\text{II}} &= c_1 e^{i\theta} + c_2 e^{-i\theta}\end{aligned}$$

因为

$$\cos(-\theta) = \cos \theta \quad \text{and} \quad \sin(-\theta) = -\sin \theta \quad (2.14)$$

我们得到 $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$ [Eq. (1.28)] 和 $e^{-i\theta} = \cos(-\theta) + i \sin(-\theta) = \cos \theta - i \sin(\theta)$, 因此

$$\begin{aligned}\psi_{\text{II}} &= c_1 \cos \theta + i c_1 \sin \theta + c_2 \cos \theta - i c_2 \sin \theta \\ &= (c_1 + c_2) \cos \theta + (i c_1 - i c_2) \sin \theta \\ &= A \cos \theta + B \sin \theta\end{aligned}$$

其中 A 和 B 是新的任意常数。因此,

$$\psi_{\text{II}} = A \cos \left[\hbar^{-1}(2mE)^{1/2}x \right] + B \sin \left[\hbar^{-1}(2mE)^{1/2}x \right] \quad (2.15)$$

现在我们通过应用边界条件来求 A 和 B 。这似乎是合理的假设。波函数将是连续的; 也就是说, 它的值不会突跃 (见图 3.4)。如果 ψ 在 $x = 0$ 点连续, 则 ψ_{I} 和 ψ_{II} 必须在 $x = 0$ 处接近相同的值:

$$\begin{aligned}\lim_{x \rightarrow 0} \psi_{\text{I}} &= \lim_{x \rightarrow 0} \psi_{\text{II}} \\ 0 &= \lim_{x \rightarrow 0} \{ A \cos \left[\hbar^{-1}(2mE)^{1/2}x \right] + B \sin \left[\hbar^{-1}(2mE)^{1/2}x \right] \} \\ 0 &= A\end{aligned}$$

因为

$$\sin 0 = 0 \quad \text{and} \quad \cos 0 = 1 \quad (2.16)$$

当 $A = 0$ 时, Eq. (2.15) 变成

$$\psi_{\text{II}} = B \sin[(2\pi/h)(2mE)^{1/2}x] \quad (2.17)$$

在 $x = l$ 处应用连续性条件, 我们得到

$$B \sin[(2\pi/h)(2mE)^{1/2}l] = 0 \quad (2.18)$$

B 不能为零, 因为这会使波函数处处为零——我们会得到一个空箱子。所以,

$$\sin[(2\pi/h)(2mE)^{1/2}l] = 0 \quad (2.18)$$

正弦函数的零点出现在 $0, \pm \pi, \pm 2\pi, \pm 3\pi, \dots = \pm n\pi$ 。因此,

$$(2\pi/h)(2mE)^{1/2}l = \pm n\pi \quad (2.19)$$

值 $n = 0$ 是一种特殊情况。由 (2.19), $n = 0$ 对应 $E = 0$ 。对于 $E = 0$, 辅助方程的根 (2.12) 相等, (2.13) 将不是薛定谔方程的完全解。为了找到完整的解决方案, 我们返回到

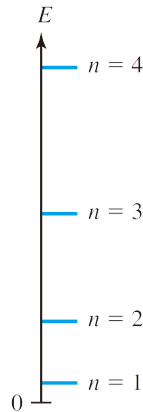
(2.10), 对于 $E = 0$, 它给出 $\frac{d^2\psi_{II}}{dx^2} = 0$ 。积分给出 $\frac{d\psi_{II}}{dx} = c$ 和 $\psi_{II} = cx + d$, 其中 c 和 d 是常数。 $x = 0$ 的边界条件 $\psi_{II} = 0$ 给出 $d = 0$, $x = l$ 的边界条件 $\psi_{II} = 0$ 给出 $c = 0$ 。因此, 对于 $E = 0$, $\psi_{II} = 0$, 因此 $E = 0$ 不是允许的能量值, 即不允许 $n = 0$ 。

解(2.19) E , 我们得到

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.20)$$

Figure

2.2 一维箱中粒子的最低的四个能级。



只有能量值 (2.20) 允许 ψ 满足 $x = l$ 处的连续性边界条件。边界条件的应用迫使我们得出能量的值是量子化的结论 (图 2.2)。这与箱中的粒子可以具有任何非负能量的经典结果形成鲜明对比。请注意, 粒子的能量有一个大于零的最小值。能量最低的状态称为 ^{ground state} **基态**。能量高于基态能量的态是 ^{excited state} **激发态**。(而在经典力学中, 盒子中粒子的最低可能能量为零。经典粒子在盒子内静止不动, 动能为零, 势能为零。)

EXAMPLE

质量为 $2.00 \times 10^{-26} \text{ g}$ 的粒子位于长度为 4.00 nm 的一维盒子中。求当该粒子从 $n = 3$ 到 $n = 2$ 能级时发射的光子的频率和波长。

根据能量守恒, 发射光子的能量 $h\nu$ 等于两个静止状态之间的能量差 [Eq. (1.4); 另见第 9.9 节]:

$$h\nu = E_{\text{upper}} - E_{\text{lower}} = \frac{n_u^2 h^2}{8ml^2} - \frac{n_l^2 h^2}{8ml^2}$$

$$\nu = \frac{(n_u^2 - n_l^2) h}{8ml^2} = \frac{(3^2 - 2^2) (6.626 \times 10^{-24} \text{ J s})}{8 (2.00 \times 10^{-29} \text{ kg}) (4.00 \times 10^{-9} \text{ m})^2} = 1.29 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

$$h\nu = c\lambda, \quad \lambda = 2.32 \times 10^{-4} \text{ m}.$$

(一个常见的学生错误是将 $h\nu$ 当作状态之一的能量而不是状态之间的能量差。)

将 (2.19) 代入 (2.17) 得到波函数

$$\psi_{\text{II}} = B \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.21)$$

在 $n\pi$ 前面使用负号并没有给我们另一个独立的解。因为 $\sin(-\theta) = -\sin\theta$ ，我们将简单地得到常数-1乘以带正号的解。

公式 (2.21) 中的常数 B 仍然是任意的。为了固定其数值，我们使用归一化条件，即公式 (1.24) 和 (1.22)：

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx &= \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1 \\ \int_{-\infty}^0 |\psi_{\text{I}}|^2 dx + \int_0^l |\psi_{\text{II}}|^2 dx + \int_l^x |\psi_{\text{III}}|^2 dx &= 1 \\ |B|^2 \int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx &= 1 = |B|^2 \frac{l}{2} \end{aligned} \quad (2.22)$$

其中的积分是通过使用附录中的公式 (A.2) 来计算的。我们有

$$|B| = (2/l)^{1/2}$$

请注意，仅找到了 B 的绝对值。 B 可以是 $(2/l)^{1/2}$ 以及 $-(2/l)^{1/2}$ 。此外， B 不必是实数。我们可以使用绝对值为 $(2/l)^{1/2}$ 的任何复数。我们只能说 $B = (2/l)^{1/2} e^{ia}$ ，其中 a 是 B 的相位，可以是 0 到 2π 范围内的任何值（第 1.7 节）。取位相为零，我们写成箱中粒子的定态波函数

$$\psi_{\text{II}} = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (2.23)$$

波函数和概率密度的曲线图如图 2.3 和图 2.4 所示。

Figure 2.3 三个最低能量箱中粒子状态的 ψ 图。

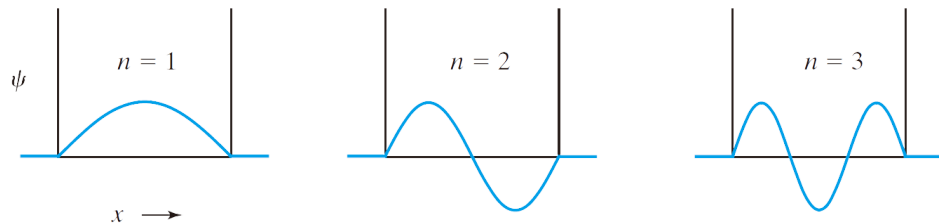
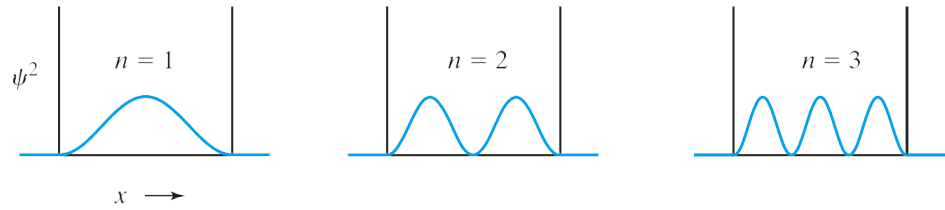


Figure 2.4 最低能量箱中粒子状态的 $|\psi|^2$ 图。



能量 (2.20) 和波函数 (2.23) 中的数字 n 称为 ^{quantum number} **量子数**。量子数 n 的每个不同值给出不同的波函数和不同的状态。

波函数在某些点为零；这些点称为节点。量子数 n 的值每增加 1, ψ 就会多一个节点。 ψ 和 $|\psi|^2$ 中节点的存在似乎令人惊讶。因此，对于 $n = 2$ ，图 2.4 表示在 $x = l/2$ 处找到位于盒子中心的粒子的概率为零。粒子如何从盒子的一侧移动到另一侧而没有任何时候在中心被发现？这种明显的悖论源于我们试图利用对宏观粒子运动的日常经验来理解微观粒子的运动。然而，正如第 1 章所述，电子和其他微观“粒子”不能用从宏观世界中引出的经典物理学概念来全面和正确地描述。

图 2.4 表明，在盒子的不同位置找到粒子的概率与经典结果有很大不同。按照惯例，盒子里固定能量的粒子在两面墙之间弹性地来回反弹，以恒定的速度运动。因此，在盒子中的任何一点都可能找到它。在量子力学上，我们在盒子的中心找到最低能级的概率是最大值。随着节点越多，能级越高，概率的最大值和最小值越近，概率沿盒子长度的变化最终变得不可检测。对于非常高的量子数，才接近均匀概率密度的经典结果。

这一结果，即在大量子数的极限下，量子力学过渡到经典力学，被称为 *Bohr correspondence principle* 玻尔对应原理。由于牛顿力学适用于宏观物体（以远低于光速的速度运动），我们期望非相对论量子力学对宏观物体给出与经典力学相同的答案。由于普朗克常数的尺寸极小，能量的量子化对于宏观物体是不可观察的。因为粒子的质量和盒子的平方长度出现在 Eq. (2.20) 的分母中，在具有宏观动能的宏观箱子中的宏观物体将具有巨大的 n 值，因此，根据对应原理，将表现出经典行为。

我们有一整套波函数，每个波函数对应不同的能量，并以正整数量子数 n 来表征。设下标 i 表示其量子数值为 n_i 的特定波函数：

$$\psi_i = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_i \pi x}{l}\right), \quad 0 < x < l$$

$$\psi_i = 0 \quad \text{elsewhere}$$

由于波函数已经归一化，我们得到

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx = 1 \quad \text{if } i = j \quad (2.24)$$

现在，当我们使用不同能级对应的波函数时，我们要求这个积分的值：

$$\int_{-x}^x \psi_i^* \psi_j dx = \int_0^l \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_i \pi x}{l}\right) \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_j \pi x}{l}\right) dx, \quad n_i \neq n_j$$

使用附录中的(A.5)式给出

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx = \frac{2}{l} \left[\frac{\sin[(n_i - n_j)\pi]}{2(n_i - n_j)\pi/l} - \frac{\sin[(n_i + n_j)\pi]}{2(n_i + n_j)\pi/l} \right] = 0 \quad (2.25)$$

因为对于整数 m , $\sin m\pi = 0$ 。因此我们有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx = 0, \quad i \neq j \quad (2.26)$$

当 (2.26) 成立时, 函数 ψ_i 和 ψ_j 被称为对于任意 $i \neq j$ 彼此 ^{orthogonal} **正交**。我们可以将 (2.24) 和 (2.26) 合并为

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx = \delta_{ij} \quad (2.27)$$

符号 δ_{ij} 被称为 ^{Kronecker delta} **克罗内克函数** (开关) (以一位数学家的名字命名)。当两个索引 i 和 j 相等时它等于 1, 当 i 和 j 不相等时它等于 0:

$$\delta_{ij} \equiv \begin{cases} 0 & \text{for } i \neq j \\ 1 & \text{for } i = j \end{cases} \quad (2.28)$$

波函数的性质 (2.27) 称为正交性。我们证明了只有箱中粒子波函数的正交性。我们将在第 7.2 节中更一般地证明这一点。

你可能会对 Eq. (2.26) 感到困惑, 并想知道为什么我们要将一种状态的波函数乘以另一种状态的波函数。我们稍后会看到 (例如, 第 7.3 节), 使用包含涉及系统的所有波函数的和的方程通常是有用的, 并且这样的方程可以得到如 (2.26) 中所示的积分。

观察具有无限壁的盒子中的粒子的一种更严格的方法是首先处理在壁处具有有限的势能跳跃的箱中粒子, 然后在 V 中的跳跃变为无限时取极限。当采用极限时, 结果将与 (2.20) 和 (2.23) 相同 (见 Prob. 2.22)。

我们只考虑了一维盒子中粒子的定态。有关此系统非定态的示例, 请参见第 7.8 节末尾的示例。

The Free Particle in One Dimension

2.3 一维中的自由粒子

所谓自由粒子，我们指的是不受任何力的粒子。对于自由粒子，(1.12) 的积分表明无论 x 值是多少，势能都保持不变。由于零能级的选择是任意的，我们可以设置 $V(x) = 0$ 。薛定谔方程 (1.19) 变成

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0 \quad (2.29)$$

Eq. (2.29) 与 Eq. (2.10) 相同（边界条件除外）。因此，(2.29) 的通解为 (2.13)：

$$\psi = c_1 e^{i(2mE)^{1/2}x/\hbar} + c_2 e^{-i(2mE)^{1/2}x/\hbar} \quad (2.30)$$

我们可以施加什么边界条件？因为 $\psi^*\psi dx$ 表示概率，假设随着 x 增加至 $\pm\infty$ ， ψ 保持有限似乎是合理的。所以如果能量 E 小于零，则将违反此边界条件，因为对于 $E < 0$ 我们有

$$i(2mE)^{1/2} = i(-2m|E|)^{1/2} = i \cdot i \cdot (2m|E|)^{1/2} = -(2m|E|)^{1/2}$$

因此，当 x 接近负无穷大时，(2.30) 中的第一项将变为无穷大。类似地，如果 E 为负，则 (2.30) 中的第二项随着 x 接近正无穷大而变为无穷大。因此对于自由粒子，边界条件要求

$$E \geq 0 \quad (2.31)$$

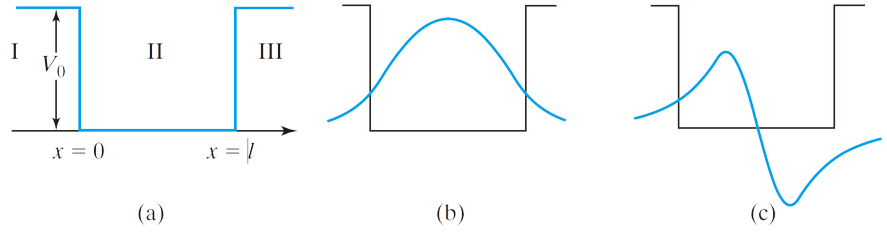
波函数是振荡的，是正弦项和余弦项的线性组合 [Eq. (2.15)]。对于自由粒子，能量不是量子化的：所有非负能量都是允许的。由于我们设置 $V = 0$ ，因此在这种情况下能量 E 就是所有动能。如果我们尝试通过归一化来计算任意常数 c_1 和 c_2 ，我们会发现积分 $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x) dx$ 是无穷大的。换句话说，自由粒子波函数在通常意义上是不可归一化的。这在物理基础上是可以预料到的，因为没有理由观测到自由粒子的概率随着 x 的增大到达 $\pm\infty$ 。

自由粒子问题是一种不真实的情况，因为我们实际上不可能有一个与宇宙中任何其他粒子没有相互作用的粒子。

2.4 Particle in a Rectangular Well 矩形势阱中的粒子

考虑一个具有有限高度壁的一维箱中的粒子（图 2.5a）。势能函数对于 $x < 0$ 为 $V = V_0$ ，对于 $0 \leq x \leq l$ 为 $V = 0$ ，对于 $x > l$ 为 $V = V_0$ 。有两种情况需要考虑，这具体取决于粒子的能量 E 是小于还是大于 V_0 。

Figure 2.5 (a) 一维矩形势阱中粒子的势能。(b) 该势能的基态波函数。(c) 第一激发态波函数。



我们首先考虑 $E < V_0$ 。薛定谔方程 (1.19) 在 I 区和 III 区为 $d^2\psi/dx^2 + (2m/\hbar^2)(E - V_0)\psi = 0$ 。这是常数系数线性齐次微分方程，辅助方程 (2.7) 为 $s^2 + (2m/\hbar^2)(E - V_0) = 0$ ，根 $s = \pm (2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}$ 。所以，

$$\begin{aligned}\psi_I &= C \exp \left[(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x \right] + D \exp \left[-(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x \right] \\ \psi_{III} &= F \exp \left[(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x \right] + G \exp \left[-(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x \right]\end{aligned}$$

其中 C 、 D 、 F 和 G 是常数。

如第 2.3 节所述，我们必须防止 ψ_I 像 x 一样变得无穷大。由于我们假设 $E < V_0$ ，量 $(V_0 - E)^{1/2}$ 是正实数，并且在 $x \rightarrow -\infty$ 时要保持 ψ_I 有限，必须有 $D = 0$ 。类似地，要保持 $x \rightarrow +\infty$ 时 ψ_{III} 有限，我们必须有 $F = 0$ 。因此，

$$\psi_I = C \exp \left[(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x \right], \quad \psi_{III} = G \exp \left[-(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x \right]$$

在区域 II， $V = 0$ ，薛定谔方程为 (2.10)，其解为 (2.15)：

$$\psi_{II} = A \cos \left[(2m/\hbar^2)^{1/2} E^{1/2}x \right] + B \sin \left[(2m/\hbar^2)^{1/2} E^{1/2}x \right] \quad (2.32)$$

要完成这个问题，我们必须应用边界条件。对于无限长壁的箱中的粒子，我们要求波函数在 $x = 0$ 和 $x = l$ 处连续，因此有 $\psi_I(0) = \psi_{II}(0)$ 和 $\psi_{II}(l) = \psi_{III}(l)$ 。波函数有四个任意常数，因此需要比这两个边界条件更多的条件。除了要求 ψ 连续外，我们还要求它的导数 $d\psi/dx$ 处处连续。为了证明这一要求，我们注意到，如果 $d\psi/dx$ 在某一点不连续变化，则其导数 (其瞬时变化率) $d^2\psi/dx^2$ 在该点将变为无穷大。然而，对于矩形势阱中的粒子，其薛定谔方程 $d^2\psi/dx^2 = (2m/\hbar^2)(V - E)\psi$ 在右侧不包含任何无穷大的东西，因此 $d^2\psi/dx^2$ 不可能成为无穷大。因此，在 $x = 0$ 时 $\psi_I/dx = \psi_{II}/dx$ ，在 $x = l$ 时 $\psi_{II}/dx = \psi_{III}/dx$ 。

从 $\psi_I(0) = \psi_{II}(0)$ ，我们得到 $C = A$ 。从 $\psi'_I(0) = \psi'_{II}(0)$ ，我们得到 (Prob. 2.21a) $B = (V_0 - E)^{1/2}A/E^{1/2}$ 。从 $\psi_{II}(l) = \psi_{III}(l)$ ，我们得到一个复杂的方程，它允许用 A 来求 G 。常量 A 是通过归一化找到的。

取 $\psi'_{II}(l) = \psi'_{III}(l)$ ，除以 $\psi_{II}(l) = \psi_{III}(l)$ ，并用 A 表示 B ，我们得到以下能级方程 (Prob. 2.21b)：

$$(2E - V_0) \sin \left[(2mE)^{1/2}l/\hbar \right] = 2(V_0E - E^2)^{1/2} \cos \left[(2mE)^{1/2}l/\hbar \right] \quad (2.33)$$

[尽管 $E = 0$ 满足 (2.33)，但它不是允许的能量值，因为它给出 $\psi = 0$ (Prob. 2.30)] 定义无量纲常数 ε 和 b 为

$$\varepsilon \equiv E/V_0 \quad \text{and} \quad b \equiv (2mV_0)^{1/2} l/\hbar \quad (2.34)$$

将 (2.33) 除以 V_0 得到

$$(2\varepsilon - 1) \sin(b\varepsilon^{1/2}) - 2(\varepsilon - \varepsilon^2)^{1/2} \cos(b\varepsilon^{1/2}) = 0 \quad (2.35)$$

只有满足 (2.33) 的特定 E 值才能给出连续且具有连续导数的波函数，因此 $E < V_0$ 的能级是量子化的。为了找到允许的能级，我们可以绘制 (2.35) 的左侧在 $0 < \varepsilon < 1$ 时的图像，并找到曲线与水平轴相交的点（另请参见 Prob. 4.31c）。详细研究（Merzbacher，第 6.8 节）表明， $E < V_0$ 允许的能级数为 N ，其中 N 满足

$$N - 1 < b/\pi \leq N, \quad \text{where } b \equiv (2mV_0)^{1/2} l/\hbar \quad (2.36)$$

例如，如果 $V_0 = \hbar^2/ml^2$ ，则有 $b/\pi = 2(2^{1/2}) = 2.83$ 和 $N = 3$ 。

图 2.5 显示了最低两个能级的 ψ 。波函数在盒子内振荡，在盒子外呈指数衰减。事实证明，节点的数量每增加一个级别就会增加一个。

到目前为止，我们只考虑了 $E < V_0$ 的状态。对于 $E > V_0$ ，数量 $(V_0 - E)^{1/2}$ 是虚数，而不是随着 x 变为 $+\infty$ 逐渐消失为零， ψ_{I} 和 ψ_{III} 将会振荡（类似于自由粒子 ψ ）。我们不再有任何理由将 ψ_{I} 中的 D 和 ψ_{III} 中的 F 设为零，并且有了这些额外的常数可用于满足 ψ 和 ψ' 上的边界条件，人们发现不需要限制 E 来获得正确的波函数。因此，所有高于 V_0 的能量都是允许的。

$x \rightarrow +\infty$ 和 $x \rightarrow -\infty$ 时 $\psi \rightarrow 0$ 的状态被称为 ^{bound state} **束缚态**。对于束缚态，找到粒子的主要概率仅存在于有限的空间区域中。对于 ^{unbound state} **非束缚态**， ψ 不会随着 $x \rightarrow \pm\infty$ 而变为零并且不可归一化。对于矩形势阱中的粒子，具有 $E < V_0$ 的状态是束缚的，而具有 $E > V_0$ 的状态是非束缚的。对于具有无限高墙的箱子中的粒子，所有的态都是束缚的。对于自由粒子，所有状态都是非束缚的。

要在线模拟井中的粒子，请转到 www.Falstad.com/qm1d，然后在设置框中选择有限井。你可以改变井的宽度和深度，看看对能级和波函数的影响。

2.5 隧穿

对于矩形势阱中的粒子（第 2.4 节），图 2.5 和 ψ_{I} 和 ψ_{III} 的方程表明，对于束缚态，在区域 I 和 III 中找到粒子的概率非零，其中离子总能量 E 小于其势能 $V = V_0$ 。按照惯例，这种行为是不允许的。经典方程 $E = T + V$ 和 $T \geq 0$ ，其中 T 是动能，意味着在经典力学中， E 不能小于 V 。

考虑一个具有有限高度和有限厚度壁的一维箱子中的粒子（图 2.6）。常理来说，粒子不能逃出箱子，除非它的能量大于势能垒 V_0 。然而，量子力学处理（已省略）表明总能量小于 V_0 的粒子在盒子外被发现的概率是有限的。

术语 ^{tunneling} **隧穿** 表示粒子穿透到经典禁区 (如图 2.5 所示)，或粒子穿过高度超过粒子能量的势能垒。由于隧穿是一种量子效应，粒子的行为越不经典，其发生的概率就越大。因此，隧道效应在小质量粒子中最为普遍。(请注意，质量 m 越大，第 2.4 节的波函数 ψ_I 和 ψ_{III} 消失得越快)。电子隧穿非常容易，氢原子和离子比重原子更容易隧穿。

从放射性原子核发射 α 粒子涉及到 α 粒子通过由短程引力核力和子核与 α 粒子之间的库仑排斥力产生的势能垒的隧穿。 NH_3 分子是金字塔形的。分子反转存在势能势垒，势能最大值出现在平面构型处。氢原子可以穿过这个势垒，从而反转分子。在 CH_3CN 中存在内旋势垒，在氢的重叠位置具有势能最大值。氢可以从一个交错的位置穿过这个屏障到下一个交错的位置。电子隧穿在氧化还原反应和电极过程中很重要。隧道效应通常对涉及氢原子转移的化学反应速率有显著影响。见 *R. P. Bell, 化学中的隧道效应 The Tunnel Effect in Chemistry, Chapman & Hall, 1980.*

H 原子的隧穿发生在一些酶催化的反应中；参见 *Quantum Tunneling in Enzyme-Catalyzed Reactions, R. Allemann and N. Scrutton, RSC Publishing, 2009 年.*

1981 年发明的扫描隧道显微镜，利用电子在金属导线极细的尖端和导电固体表面之间的空间中的隧道效应，在固体表面产生单个原子的图像。在固体和导线之间施加一个小电压，当尖端在表面上以几埃的高度移动时，尖端高度会被调整以保持电流恒定。尖端高度与位置的关系图给出了表面图像。

Summary

线性齐次二阶常系数微分方程 $y''(x) + py'(x) + qy(x) = 0$ 的通解为 $y = c_1 e^{s_1 x} + c_2 e^{s_2 x}$ ，其中 s_1 和 s_2 是辅助方程 $s^2 + ps + q = 0$ 的解

对于一维箱中的粒子 ($0 < x < l$ 的势能 $V = 0$ ，其他位置 $V = \infty$)，定态波函数和能量为 $\psi = (2/l)^{1/2} \sin(n\pi x/l)$, $E = n^2 h^2 / 8ml^2$ ($0 < x < l$, $n = 1, 2, 3, \dots$)，其他位置 $\psi = 0$ 。量子数 n 每增加 1，节点数 ($\psi = 0$ 的地方) 增加 1。波函数是正交的[方程式 (2.27)]。

对于一个自由粒子 (处处 $V = 0$)，所有的非负能量都是允许的，并且波函数在通常意义上是不可归一化的。

具有有限高度壁的矩形一维势阱中的粒子具有有限数量的束缚态[Eq. (2.36)]。束缚态波函数在阱内振荡，在阱外呈指数衰减至零。非束缚态的能量不是量子化的。

隧穿是指粒子穿透经典禁区，或穿过高度大于粒子能量的势能垒。