一维散射态的正交归一化

贡献者： addis

- 使用零函数的概念重写简并态的正交化

预备知识 一维散射（量子），施密特正交化，零函数（列）

[1]本文使用原子单位制．类似于平面波的归一化，一维散射态也有不同的归一化方式，但情况要更为复杂．

1. 对称势能

为简单起见先假设 $V(x)$ 关于原点对称，且 $V(x)$ 是短程的，即只在区间 $[-L,L]$ 内不为零．定态薛定谔方程 $E>0$ 的解都是散射态．由于 $V(x)$ 的对称性，我们必定能找到实值的奇函数和偶函数两种解．令 $k=\sqrt{2mE}$，在区间 $[-L,L]$ 外，波函数就是正弦函数加上一个相移

$$\psi_k(x)=A\sin(kx+\phi)\qquad (x>L)\tag{1}$$

其中 ϕ 是 k 的函数，称为**相移（phase shift）**．为方便书写下文把 $\phi(k),\phi(k')$ 分别记为 ϕ,ϕ'．

令奇函数和偶函数散射态分别为实函数 $\psi_{k,1}(x)$ 和 $\psi_{k,2}(x)$ 我们希望通过添加适当的归一化系数后，波函数能满足归一化条件（式 12 ）

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*_{k',i}(x)\psi_{k,i}(x)\,\mathrm{d}x=\delta(k'-k)\qquad (k>0,i=1,2)\tag{2}$$

其中 δ 理解为 δ 函数列 以避免积分不收敛的问题．

定理 1

> 式 2 对所有性质良好的偶函数 $V(x)$ 都成立，且式 1 中**归一化系数和平面波相同**，即 $A = 1/\sqrt{\pi}$（式 11）.

部分证明

对于奇偶性不同的两个函数，他们显然式正交的．对奇偶性相同的，首先（参考习题 2）

$$\int_0^{+\infty} \sin(k'x)\sin(kx)\,\mathrm{d}x = \frac{\pi}{2}\delta(k'-k) \qquad (k, k' > 0) \tag{3}$$

现在添加相位 $\phi(k)$ 后，有不定积分

$$\int \sin(k'x+\phi')\sin(kx+\phi)\,\mathrm{d}x = \frac{\sin[(k'-k)x+(\phi'-\phi)]}{2(k'-k)} - \frac{\sin[(k'+k)x+(\phi}{2(k'+k)}$$

在 $(0, n)$ 做定积分取极限 $n\to\infty$ 后发现比式 3 多了两项

$$\int_0^{+\infty} \sin(k'x+\phi')\sin(kx+\phi)\,\mathrm{d}x = \frac{\pi}{2}\delta(k'-k) + \frac{\sin(\phi'+\phi)}{2(k'+k)} - \frac{\sin(\phi'-\phi)}{2(k'-k)}$$

未完成：未完成：怎么来的?

所以在区间 $(0, +\infty)$ 上 $\sin(kx+\phi)$ 并不一定正交[2].

使用归一化系数 $1/\sqrt{\pi}$，式 2 的积分为（利用波函数的奇偶性）

$$\begin{aligned}\langle\psi_{k'}|\psi_k\rangle &= 2\int_0^{+\infty}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin(k'x+\phi')\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin(kx+\phi)\,\mathrm{d}x + 2I(k,k')\\ &= \delta(k'-k) + \frac{\sin(\phi'+\phi)}{\pi(k'+k)} - \frac{\sin(\phi'-\phi)}{\pi(k'-k)} + 2I(k,k')\end{aligned} \tag{6}$$

其中 $2I(k,k')$ 修正了 $[-L, L]$ 区间实际波函数和 $\sin(kx+\phi)$ 的不同，定义是

$$I(k,k') = \int_0 \psi^*_{k'}(x)\psi_k(x)\,\mathrm{d}x - \int_0 \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin\left(k'x+\phi'\right)\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin(kx+\phi)\,\mathrm{d}x \tag{7}$$

如果能证明对于任意 $V(x)$，式 6 的最后的三项之和都为零，即

$$I(k,k') = \frac{\sin(\phi'-\phi)}{2\pi(k'-k)} - \frac{\sin(\phi'+\phi)}{2\pi(k'+k)} \tag{8}$$

那么我们就证明了式 2 的正交归一关系．笔者暂时不会证，但我们可以尝试用一些具体的例子证明，如方势垒 ．

2. 不对称势能

归一化

由于势能 $V(x)$ 不对称，我们无法保证上文的 $\psi_{k,1}, \psi_{k,2}$ 的奇偶性，但可以手动正交化．先给出结论：令区间 $[-L, L]$ 外的波函数为

$$\psi_{k,i}(x) = \begin{cases} A_{+,i}\sin(kx+\phi_{+,i}) & (x > L) \\ A_{-,i}\sin(kx-\phi_{-,i}) & (x < -L) \end{cases} \qquad (i = 1, 2) \tag{9}$$

那么归一化系数需要满足

$$\frac{1}{2}\left(\left|A_-\right|^2 + \left|A_+\right|^2\right) = \frac{1}{\pi} \tag{10}$$

即**振幅的平均模方**为 $1/\pi$．当 $A_+ = A_-$ 时就有上文的归一化系数 $1/\sqrt{\pi}$.

部分证明：把正交化积分划分为正负半轴两部分进行（ψ_k 取 $\psi_{k,1}, \psi_{k,2}$ 中一个）

$$
\begin{aligned}
\langle \psi_{k'} | \psi_k \rangle = &\left| A_- \right|^2 \int_{-\infty}^{0} \sin(kx + \phi_-) \sin(kx + \phi_-) \,\mathrm{d}x + I_-(k, k') \\
&+ \left| A_+ \right|^2 \int_{0}^{+\infty} \sin(kx + \phi_+) \sin(kx + \phi_+) \,\mathrm{d}x + I_+(k, k') \\
&= \frac{\pi}{2} \left| A_- \right|^2 \delta(k' - k) + \frac{\pi}{2} \left| A_+ \right|^2 \delta(k' - k)
\end{aligned}
\tag{11}
$$

把式 10 代入有 $\langle \psi_{k'} | \psi_k \rangle = \delta(k' - k)$.

正交化

对于非对称势能 $V(x)$ 由于我们缺失了函数的奇偶性，需要用其他办法保证 k 相同的两个线性无关解正交．先定义内积为

未完成：这里有问题！ 这个内积不能随便定义，而是必须确保投影计算系数的时候的两项中，i, i' 不同的那一项必须是零！也就是说，$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{k,i} \psi_{k,i'} \,\mathrm{d}x$ 必须是一个 “广义的零函数”，类似于 δ 函数用函数列来定义．但如果这么讲，就复杂得多了......没有内积的概念，那么谈何施密特正交化？可以说：把下式作为经验公式．

$$
\langle \psi_{k,i} | \psi_{k,i'} \rangle = \lim_{n \to \infty} \frac{\pi}{n} \int_{-n}^{+n} \psi_{k,i}^*(x) \psi_{k,i'}(x) \,\mathrm{d}x
\tag{12}
$$

可以验证该定义下 $\sin(kx + \phi)/\sqrt{\pi}$ 以及 $\exp(\mathrm{i}kx)/\sqrt{2\pi}$ 的模长为 1．那么的正交归一条件就是

$$
\langle \psi_{k,i} | \psi_{k,i'} \rangle = \delta_{i,i'}
\tag{13}
$$

显然对称势能的奇函数和偶函解根据该定义是正交的．要强调该定义只适用于同一个 k，不同 k 的正交归一需要按上文用 δ 函数定义．

把式 9 的波函数代入式 12 （令 $\Delta\phi_\pm = \phi_{\pm,2} - \phi_{\pm,1}$）得

$$
\langle \psi_{k,1} | \psi_{k,2} \rangle = \frac{\pi}{2} (A_{-,1} A_{-,2} \cos \Delta\phi_- + A_{+,1} A_{+,2} \cos \Delta\phi_+)
\tag{14}
$$

若我们已经解得两个不正交的线性无关解 $\psi_{k,1}, \psi'_{k,2}$，可以使用施密特正交化：先把 $\psi_{k,1}$ 按照式 10 归一化，那么

$$\psi_{k,2}(x)=\psi'_{k,2}(x)-\left\langle\psi_{k,1}\middle|\psi'_{k,2}\right\rangle\psi_{k,1}(x)\tag{15}$$

这相当于把 $\psi'_{k,2}$ 中与 $\psi_{k,1}$ 不正交的部分减去．最后再对 $\psi_{k,2}$ 归一化使其满足式 10 即可使 $\psi_{k,1},\psi_{k,2}$ 正交归一．

3. 行波的归一化

$$\psi_{k,i}=\begin{cases}A_i\exp(\mathrm{i}kx)+B_i\exp(-\mathrm{i}kx) & (x<-L)\\ C_i\exp(\mathrm{i}kx)+D_i\exp(-\mathrm{i}kx) & (x>L)\end{cases}\qquad(i=a,b)\tag{16}$$

代入式 12 得内积为

$$\langle\psi_{k,i}|\psi_{k,i'}\rangle=\pi(A_i^*A_{i'}+B_i^*B_{i'}+C_i^*C_{i'}+D_i^*D_{i'})\tag{17}$$

所以归一化条件为

$$|A_i|^2+|B_i|^2+|C_i|^2+|D_i|^2=\frac{1}{\pi}\tag{18}$$

对于平面波，显然有 $A=C=1/\sqrt{2\pi}$，$B=D=0$．和"平面波的的正交归一化"中结论相同．

　　一种 $\psi_{k,1}$ 常用的行波边界条件为 $D_a=0$，它的物理意义是粒子从左边入射，发生反射和透射．又根据概率流守恒 $|A_a|^2=|B_a|^2+|C_a|^2$，得 $|A_a|=1/\sqrt{2\pi}$．所以我们一般直接规定

$$A_a=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\tag{19}$$

一般情况下我们通过施密特正交化得到与之正交归一的 ψ_b．我们先令不一定正交的 ψ'_b 满足边界条件 $A_b=0$，即粒子从右边入射，投影得

$$\left\langle\psi_a\middle|\psi'_b\right\rangle=\pi\left(\frac{A'_b}{\sqrt{2\pi}}+B_a^*B'_b+C_a^*C'_b\right)\tag{20}$$

于是（未归一化的）ψ_b 为

$$\psi_b=\psi'_b-\left\langle\psi_a\middle|\psi'_b\right\rangle\psi_a\tag{21}$$

但我们下面会看到当 $V(x)$ 对称（偶函数）时，$\psi_{k,2}(x)=\psi_{k,1}(-x)$．

变换矩阵

令势能 $V(x)$（不要求对称）的实数散射态的形式为

$$\psi_{k,i}(x) = \begin{cases} A_{+,i}\sin(kx+\phi_{+,i}) & (x > L)\\ A_{-,i}\sin(kx-\phi_{-,i}) & (x < -L)\end{cases} \qquad (i=1,2) \tag{22}$$

假设已经正交归一化，要得到正交归一的行波的散射态，需进行幺正变换，令酉矩阵为 $\begin{pmatrix} c_1 & c_2\\ c_2^* & -c_1^*\end{pmatrix}$，满足 $\left|c_1\right|^2+\left|c_2\right|^2=1$，有

$$\begin{aligned}\psi_{k,a}(x) &= c_1\psi_{k,1}(x)+c_2\psi_{k,2}(x)\\ \psi_{k,b}(x) &= c_2^*\psi_{k,1}(x)-c_1^*\psi_{k,2}(x)\end{aligned} \tag{23}$$

令 $\psi_{k,a}$ 满足上述边界条件 $D_a=0, A_a=1/\sqrt{2\pi}$ 分别得到

$$\begin{aligned} c_1A_{+,1}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi_{+,1}}+c_2A_{+,2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi_{+,2}} &= 0\\ c_1A_{-,1}\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi_{-,1}}}{2\mathrm{i}}+c_2A_{-,2}\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi_{-,2}}}{2\mathrm{i}} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\end{aligned} \tag{24}$$

这就可以求出 c_1,c_2，以及 $\psi_{k,a},\psi_{k,b}$.

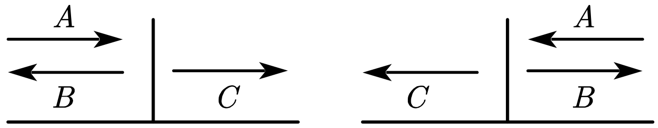

图 1：对称且正交的行波解．左：$\psi_{k,a}$，右：$\psi_{k,b}$

可以证明[3]如果 $V(x)$ 是对称的（$A_{\pm,i}=1/\sqrt{\pi}$，$\phi_{+,i}=\phi_{-,i}$），那么 ψ_b 就和 ψ_a 镜像对称（图 1 ）

$$\psi_{k,b}(x)=\psi_{k,a}(-x) \tag{25}$$

由正交条件式 13 得

$$\mathrm{Re}[B^*C]=0 \iff \cos(\arg B-\arg C)=0 \tag{26}$$

即 B,C 的幅角总是相差 $\pi/2$.

1. ^ 写作参考这篇帖子.
2. ^ 但在 $(-\infty, \infty)$ 上却正交
3. ^ 证明过程：对 $\psi_{k,b}$ 写出式 24 的对应条件，c_1, c_2 替换为 $c_2^*, -c_1^*$，这时会发现该条件和式 24 是相同的.