量子力学

第三章：一维定态问题

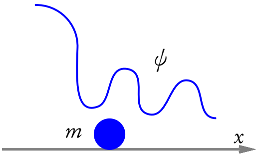
肖志广

中国科学技术大学物理学院近代物理系

xiaozg@ustc.edu.cn

2019 年 9 月 23 日

一维定态问题的一般性质



质量为 m 的粒子受势场 $V(x)$ 的作用在无限长的 x 轴上的运动，其量子态在时空中的演化服从 Schrödinger 方程：

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

这是一个一维量子力学体系。

定态: 粒子能量具有确定值 E 的量子态，波函数具有形式：

$$\psi(x,t) = \psi(x)\ e^{-iEt/\hbar}$$

$\psi(x)$ 是 Hamilton 算符属于能量本征值 E 的能量本征函数，又称定态波函数，它满足定态 Schrödinger 方程：

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

此即一维粒子的能量本征方程。求解此方程正是本章的主题。

说明：

求解定态 Schrödinger 方程时，

1. 要根据具体物理问题中波函数需要满足的边界条件来定解。例如束缚态条件、散射态条件等。
2. 此外，若不作特殊的声明，一般都假定势能是实函数[1]：

$$V(x) = V^*(x)$$

3. 定义简并度：对于同一个本征值 E, 其线性独立的解的个数叫做简并度 $D(E)$, 若简并度为 1, 则称为不简并。

[1] 这是为了保证定域的概率守恒定律。

下面先一般性地研究一下一维能量本征方程

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

所具有的共同的特点。

定理一：

设 $\psi(x)$ 是一维量子力学体系定态 Schrödinger 方程的属于能量本征值 E 一个解，则 $\psi^*(x)$ 也是其属于能量本征值 E 的解。

取一维定态 Schrödinger 方程的复共轭。注意 $V(x)=V^*(x)$，且因为 E 表示体系的能量，也只能取实数值。所以：

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

因此 $\psi^*(x)$ 也满足同一定态 Schrödinger 方程，对应的能量本征值也是 E.

说明：

1. 定理一指出一维量子力学体系的能量本征函数 $\psi(x)$与其复共轭 $\psi^*(x)$ 属于同一能级 E.
2. 如果此能级 E 不简并, 即 $\psi^*(x)$ 与 $\psi(x)$ 描写的是粒子的同一个量子态，则必定存在着一个非零的复常数 c 使得：

$$\psi^*(x) = c\,\psi(x) \quad \rightsquigarrow \quad \psi(x) = c^*\ \psi^*(x) = |c|^2\psi(x)$$

   由此知 $|c|^2 = 1$. 波函数的概率诠释允许我们进一步取 $c = 1$, 从而使能量本征函数 $\psi(x)$ 变为实函数。
3. 注意，完整含时的波函数是 $\psi(x,t) = \psi(x)\exp(-iEt/\hbar)$ 必定是复函数。
4. 非能量本征态（非定态）：$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$, $C_{1,2}$ 复数, 整个波函数不一定是实的。

定理二：

对应于某个确定的能量本征值 E，总可以找到定态 Schrödinger 方程的一组本征值为 E 的实函数解，使得属于 E 的任何能量本征函数均可表达成这一组实函数解的线性叠加。

证明如下。若 $\psi(x)$ 是定态薛定谔方程 $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]\psi(x)=E\,\psi(x)$ 能量本征值 E 的一个本征函数。

1. 如果它是实函数 (或 ψ,ψ^* 不独立，如上页可变成实函数)，则把它归入到实函数解的集合中。
2. 如果它是复函数，则按定理一，其复共轭 $\psi^*(x)$ 必也是体系属于 E 的一个本征函数。根据线性微分方程解的叠加定理，

$$\varphi(x)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(x)+\psi^*(x)]\,,\qquad \chi(x)=\frac{1}{\sqrt{2}i}[\psi(x)-\psi^*(x)]$$

也是属于能量本征值 E 的彼此线性独立的两个实本征函数。显然，原先的复本征函数 $\psi(x)$ 可以看作此二实能量本征函数的复常系数线性叠加：

$$\psi(x)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi(x)+i\,\chi(x)\right]$$

定理三：

设势场的势能具有空间反射不变性 (对称性)，即 $V(x) = V(-x)$。在此情形下，如果 $\psi(x)$ 是定态 Schrödinger 方程属于能量本征值 E 的本征函数，则 $\psi(-x)$ 也是其属于同一能量本征值 E 的本征函数。

证明如下。

若进行空间反射变换 $x \to -x$，

$$d^2/dx^2 \to d^2/d(-x)^2 = d^2/dx^2, \quad V(x) \to V(-x) = V(x)$$

显然保持不变。 所以，定态 Schrödinger 方程在空间反射变换下变为：

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

由此可知：$\psi(x)$ 和 $\psi(-x)$ 二者都是定态 Schrödinger 方程属于同一个能量本征值 E 的本征函数。

空间反演算符:

在量子力学中,通常按下式定义波函数的空间反演变换:

$$\hat{\mathcal{P}}\ \psi(x) = \psi(-x)$$

式中 $\hat{\mathcal{P}}$ 称为波函数的空间反演算符或宇称算符(parity operator),其本征值称为宇称 (parity), 即若$\hat{\mathcal{P}}\ \psi(x) = \psi(-x) = P\psi(x)$, P 称为宇称。

对于在具有空间反演对称性的势场 $V(-x) = V(x)$ 中运动的粒子而言,若其某个能级 E不简并,

- 则其对应的能量本征函数必定具有确定的宇称:

$$\hat{\mathcal{P}}\ \psi(x) = \psi(-x) = c\ \psi(x)$$

- 做两次 $\hat{\mathcal{P}}$ 变换 $\hat{\mathcal{P}}^2\psi(x) = \hat{\mathcal{P}}\psi(-x) = \psi(x) \Rightarrow \hat{\mathcal{P}}^2 = \hat{I}$, 单位算符

$$\psi(x) = \hat{\mathcal{P}}^2\ \psi(x) = c\ \hat{\mathcal{P}}\ \psi(x) = c^2\ \psi(x), \quad \rightsquigarrow \quad c^2 = 1, \quad c = \pm 1$$

  即宇称算符的本征值 P 只可能是± 1.
- 若本征值 $+1$, 即 $\hat{\mathcal{P}}\psi(x) = \psi(x)$,称波函数 $\psi(x)$ 具有偶宇称。若本征值 -1, 即 $\hat{\mathcal{P}}\psi(x) = -\psi(x)$,则称波函数 $\psi(x)$ 具有奇宇称。

定理四：

设 $V(x) = V(-x)$，则定态 Schrödinger 方程的任意一个能量本征值 E，总可以找到一组能量本征函数解，每一个函数有确定的宇称，其他同一能量本征值 E 的本征函数都可以用它们来展开。

证明如下。

由于势场的对称性 $V(x) = V(-x)$，按定理三可假设$\psi(x)$ 和 $\psi(-x)$都是一维定态 Schrödinger 方程

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

属于能量本征值 E 的本征函数。

- 若能级 E 不简并，$\psi(-x)$ 和 $\psi(x)$ 本质上是同一波函数且具有确定的宇称：

$$\psi(-x) = \hat{\mathcal{P}}\psi(x) = c\,\psi(x), \qquad c = \pm 1$$

- 若能级 E 简并，则若 $\psi(-x)$ 和 $\psi(x)$相互独立的两个波函数。

  构造它们的线性组合

$$\tilde{\psi}_{\pm}(x)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi(x)\pm\hat{\mathcal{P}}\psi(x)\right]=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi(x)\pm\psi(-x)\right]$$

  仍然是定态 Schrödinger 方程属于能量本征值 E 的两个线性独立的本征函数。

- 而且 $\tilde{\psi}_{\pm}$ 各自都具有确定的宇称。

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{P}}\ \tilde{\psi}_{\pm}(x)&=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\hat{\mathcal{P}}\psi(x)\pm\hat{\mathcal{P}}\psi(-x)\right]=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi(-x)\pm\psi(x)\right]\\&=\pm\ \tilde{\psi}_{\pm}(x)\end{aligned}$$

  即 $\tilde{\psi}_{+}(x)$ 具有偶宇称，而 $\tilde{\psi}_{-}(x)$ 具有奇宇称。

前四个定理不仅对一维运动成立，对三维空间也成立。

定理五：

对于阶梯形方位势，

$$V(x) = \begin{cases} V_1, & x < a \\ V_2, & x > a \end{cases}$$

若差值 $(V_1 - V_2)$ 有限，则能量本征函数 $\psi(x)$ 及其一阶空间导数 $\psi'(x)$ 必定是连续的。

证明如下。

把定态 Schrödinger 方程重新写为：

$$\psi''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}\Big[E - V(x)\Big]\,\psi(x)$$

在 $V(x)$ 连续的区域，$\psi(x)$ 和 $\psi'(x)$ 显然可以是连续的。

$$\psi''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}\Big[E - V(x)\Big]\,\psi(x)$$

在 $V(x)$ 发生阶梯形跳跃处，只要 $(V_1 - V_2)$ 有限，$V(x)\psi(x)$ 的跃变就是有限量。在 $x \sim a$ 的邻域内对方程求积分 $\lim_{\epsilon\to 0^+} \int_{a-\epsilon}^{a+\epsilon} dx$，得：

$$\psi'(a+0^+) - \psi'(a-0^+) = -\frac{2m}{\hbar^2}\lim_{\epsilon\to 0^+}\int_{a-\epsilon}^{a+\epsilon} dx\,\big[E - V(x)\big]\,\psi(x)$$

由于 $[E - V(x)]\,\psi(x)$ 在 $x \sim a$ 邻域取有限值，当 $\epsilon \to 0^+$ 时，上式右端积分趋于零。

因此，

$$\psi'(a+0^+) = \psi'(a-0^+)$$

即 $\psi'(x)$ 在势能 $V(x)$ 的有限阶跃处是连续的，从而能量本征函数 $\psi(x)$ 本身在势场的有限阶跃处也是连续的。

定理六：

对于一维量子力学体系，若 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 是定态 Schrödinger 方程属于同一能量本征值 E 的两个能量本征函数，则 Wronski 行列式

$$W(\psi_1, \psi_2) = \begin{vmatrix} \psi_1 & \psi_2 \\ \psi_1' & \psi_2' \end{vmatrix} = \psi_1\psi_2' - \psi_1'\psi_2$$

是一个与体系位置坐标无关的常数。

证明如下。

按假设，$\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 是定态 Schrödinger 方程属于同一能量本征值 E 的两个能量本征函数：

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

从而：

$$0 = \psi_2\psi_1^{''} - \psi_1\psi_2^{''} = \frac{d}{dx}\Big[\psi_2\psi_1^{'} - \psi_1\psi_2^{'}\Big]$$

求上式的不定积分 $\int\ dx$，有：

$$\psi_2\psi_1^{'} - \psi_1\psi_2^{'} = \text{常数 } (x\text{-independent})$$

Wronski 行列式性质：

- 反对称：$W(\psi_1, \psi_2) = -W(\psi_2, \psi_1)$.
- 线性：$W(\psi_1, C_2\psi_2 + C_3\psi_3) = C_2\, W(\psi_1, \psi_2) + C_3\, W(\psi_1, \psi_3)$.
- $W(\psi_1, W(\psi_2, \psi_3)) + W(\psi_2, W(\psi_3, \psi_1)) + W(\psi_3, W(\psi_1, \psi_2)) = 0$.

定理七：

设某一维量子力学体系在规则 (regular) 势场中运动，即 $V(x)$ 无奇点。若体系存在束缚态，则其能级必定是不简并的。

束缚态意味着处于该态的体系中的粒子被势场限制，不能跑到无穷远处去，即在无穷远处找到粒子的概率为零：

$$\lim_{x\to\pm\infty}\psi(x)=0$$

另外需要假定势能有下界。

证明如下：
ψ_1 和 ψ_2 是两个属于能量 E 的两个束缚态的解，由定理 6, Wronski 行列式 $W(\psi_1,\psi_2)$ 为常数，由于是束缚态，$x\to\infty$ 时 $\psi_1,\psi_2\to 0$，并且势能有下界决定了 ψ' 有界，所以

$$\psi_2\psi_1'-\psi_1\psi_2'=0$$

$$\psi_2\psi_1' - \psi_1\psi_2' = 0$$

在正常势场情形下，存在着 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 均不为零的空间区域。在此区域内，用 $\psi_1\psi_2$ 除上式，可得：

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1} = \frac{\psi_2'}{\psi_2}$$

此即：

$$\frac{d}{dx}\left[\ln(\psi_1/\psi_2)\right] = 0$$

求此式的积分 $\int \ dx$，可得 $\ln(\psi_1/\psi_2) =$ 常数，即，

$$\psi_1(x) = c\,\psi_2(x)$$

此处 c 是一个与 x 无关的常数。所以 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 代表同一个能量本征态，即能级 E 不简并。

说明：
对一般的奇异势绝大多数情况（无限深方势阱，δ 势阱等），简并度也是 1, 对某些不规则势阱如一维氢原子 $V \sim -\frac{1}{|x|}$, 除基态外，二重简并。

定理八：

对应不同能量本征值的束缚态正交。

证明如下：

按假设，$\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 两个能量本征函数，本征值 E_1，E_2. 且 $E_1 \neq E_2$，（正交即内积为零，$(\psi_1, \psi_2) = \int dx\, \psi_1^* \psi_2 = 0.$）：

$$\psi_1^{*\prime\prime} + \frac{2m}{\hbar^2}\Big[E_1 - V(x)\Big]\ \psi_1^* = 0$$

$$\psi_2'' + \frac{2m}{\hbar^2}\Big[E_2 - V(x)\Big]\ \psi_2 = 0$$

分别乘 ψ_2，ψ_1^*，相减，积分

$$\begin{aligned} -\int dx\, \frac{dW(\psi_1^*, \psi_2)}{dx} &= -W\big|_{-\infty}^{+\infty} = 0 \\ &= \frac{2m}{\hbar^2}(E_2 - E_1)\int dx\, \psi_1^* \psi_2 \end{aligned}$$

由于 $E_2 - E_1 \neq 0$，所以 $\int dx\, \psi_1^* \psi_2 = 0$.

实际上这一定理也适用于高维情形。

定理九：

束缚态能量不小于势能极小值。

证明：
设束缚态波函数 $\psi(x)$ 已归一化，由定态方程得能量表达式

$$
\begin{aligned}
E &= \int dx\,\psi^* \hat{H}\psi = \int dx\,\psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi\right) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\psi^* \frac{d\psi}{dx}\bigg|_{-\infty}^{+\infty} + \frac{\hbar^2}{2m}\int dx\,\psi^{*\prime}\psi' + \int dx\, V|\psi|^2 \\
&\geq V_{\min}\int dx\,|\psi|^2 = V_{\min}
\end{aligned}
$$

节点：一维波函数的值为零的点称为节点，即 $\psi(x_0) = 0$，x_0 为节点。

定理十: 束缚态节点定理

(a) 没有节点的态对应的能量最低 (除边界点，无穷远点外)。

(b) 低能态的两个节点之间，一定有高能态的节点。

注意:

没节点 $\Rightarrow$ 能量最低. 但是逆并不正确，基态并不一定没有节点.

证明：(a) 设 ψ_0,ψ_1 是能量本征值 E_0, E_1 的束缚态波函数，均已归一化，且都取成实数，分别满足相应的定态 Schrödinger 方程：

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_{0,1}}{dx^2}+(E_{0,1}-V)\psi_{0,1}=0\,.$$

若 ψ_0 没有节点，则 ψ_1 可以写成 $\psi_1=\psi_0(x)\eta(x)$, 则有

$$\begin{aligned}
E_1 &= \int dx\,\psi_1^*\hat{H}\psi_1=\int dx\,\psi_1\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_1}{dx^2}+V\psi_1\right)\\
&= \int dx\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\psi_0(x)\eta(x)\frac{d^2\psi_0(x)\eta(x)}{dx^2}+V\psi_0^2\eta^2\right]\\
&= \int dx\,\eta^2(x)\psi_0(x)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\psi_0''(x)+V\psi_0\right]\\
&\quad -\frac{\hbar^2}{2m}\int dx\,\left[\psi_0^2(x)\eta(x)\eta''(x)+2\eta\eta'\psi_0\psi_0'\right]\\
&= E_0\int dx\,\psi_1^2-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\psi_0^2\eta\eta'\Big|_{-\infty}^{+\infty}-\int\psi_0^2\,d(\eta\eta')+\int dx\,\psi_0^2\eta\eta''\right]\\
&= E_0+\frac{\hbar^2}{2m}\int dx\,\psi_0^2(\eta')^2\geq E_0
\end{aligned}$$

等号当且仅当 $\eta'=0$ 即 $\eta=$const. 时才成立。所以无节点态能量最低。

证明：(b) ψ_1, ψ_2 束缚态，能量本征值，E_1,E_2, 且 $E_2 > E_1$

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_{1,2}}{dx^2} + (E_{1,2} - V)\psi_{1,2} = 0\,.$$

设 d_1, d_2 是 ψ_1 的两个相邻节点, $d_2 > d_1$，$\psi_1(d_1) = \psi_1(d_2) = 0$. 区间 (d_1, d_2) 内 ψ_1 没有零点，不妨设 $\psi_1(x) > 0$, $x \in (d_1, d_2)$, 则可得 $\psi_1'(d_1) > 0$, $\psi_1'(d_2) < 0$。则 Wronski 行列式：

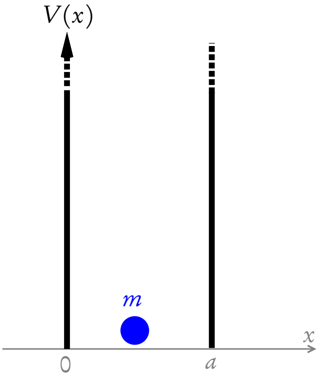
$$\frac{d\,W(\psi_1,\psi_2)}{dx} = -\frac{2m}{\hbar^2}(E_2 - E_1)\psi_1\psi_2$$

在 $[d_1, d_2]$ 区间积分：

$$\begin{aligned} W\Big|_{d_1}^{d_2} &= (\psi_1\psi_2' - \psi_1'\psi_2)\Big|_{d_1}^{d_2} = -\psi_1'\psi_2\Big|_{d_1}^{d_2} \\ &= -\frac{2m}{\hbar^2}(E_2 - E_1)\int_{d_1}^{d_2} dx\,\psi_1\psi_2 \end{aligned}$$

即：$\psi_1'(d_2)\psi_2(d_2) - \psi_1'(d_1)\psi_2(d_1) = \frac{2m}{\hbar^2}(E_2 - E_1)\int_{d_1}^{d_2} dx\,\psi_1\psi_2$
若 ψ_2 在 (d_1, d_2) 不变号, 不妨设为正, 则右边为正;
由 $\psi_1'(d_1) > 0$, $\psi_1'(d_2) < 0$, 左边为负, 矛盾。
同样若设 ψ_2 在 (d_1, d_2) 为负，也可以推出矛盾。
所以 ψ_2 在 (d_1, d_2) 一定要变号。

无限深方势阱：



假设一维粒子所处的势场是一个理想化的一维无限深势阱：

$$V(x) = \begin{cases} 0\ , & \text{if } 0 < x < a; \\ \infty\ , & \text{for either } x \leq 0 \text{ or } x \geq a\ . \end{cases}$$

注意到在 $x \leq 0$ 和 $x \geq a$ 的两个区间中势能为无限大，从而粒子不能出现在这两个区间。

所以此粒子被势场限制在区间 $0 < x < a$ 内运动，它处在束缚态上。应该有如下边界条件：

$$\psi(x)\Big|_{x=0} = \psi(x)\Big|_{x=a} = 0$$

说明：

此边界条件是由 Schrödinger 方程和势的形式决定的。

此势可以看成是在 $x < 0$ 和 $x > a$ 时 $V = V_0$，$V_0 \to \infty$极限得到的。
由定态 Schrödinger 方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' = (E - V_0)\psi$$

$x < 0$ 和 $x > a$，$E - V_0 < 0$，一般解为：

$$\psi = C_1 e^{\sqrt{2m(V_0 - E)}x/\hbar} + C_2 e^{-\sqrt{2m(V_0 - E)}x/\hbar}$$

由束缚态要求，$x \to -\infty$ 时，$\psi \to 0$，所以在$x < 0$ 区域，$C_2 = 0$，
$\psi = C_1 e^{\sqrt{2m(V_0 - E)}x/\hbar}$，当 $V_0 \to \infty$，$\psi(x) \to 0$.

同样，$x > a$ 时，$\psi = C_2 e^{-\sqrt{2m(V_0 - E)}x/\hbar}$，当 $V_0 \to \infty$，$\psi(x) \to 0$.

由波函数连续性，$\psi(x \to 0) = \psi(x \to a) = 0$.

在势阱内部 $(0 < x < a)$，$V(x) = 0$，能量本征方程化为自由粒子的定态 Schrödinger 方程：

$$\psi^{''}(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0$$

式中 m 为粒子质量，E 为粒子的能量。因势能为零，E 中仅含粒子动能的贡献，$E \geq 0$.

引入参数 $k = \sqrt{2mE}/\hbar > 0$，可以将能量本征值方程改写为：

$$\psi^{''}(x) + k^2\psi(x) = 0$$

其通解是：

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

1. 在势壁所在处，$x = 0$，a，波函数的连续性要求 $\psi(0) = 0$ 与 $\psi(a) = 0$. 所以，

$$A + B = 0, \qquad Ae^{ika} + Be^{-ika} = 0.$$

从而：

$$0 = A(e^{ika} - e^{-ika}) = 2iA\sin(ka) \qquad \rightsquigarrow \quad \sin(ka) = 0$$

定解条件 $\sin(ka) = 0$ 的成立 $\rightsquigarrow$ 参数 k 不能任意取值，它只能取如下离散化的值：

$$k_n = n\pi/a, \qquad n = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \cdots$$

即$a = n\lambda/2$。所以满足束缚态条件的能量本征函数是:

$$\psi_n(x) = 2iA\sin\left(n\pi x/a\right), \qquad (\ 0 < x < a\ )$$

其中 $n = 1,\ 2,\ 3,\ \cdots,$ 粒子与此能量本征函数所对应的能量是：

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2}, \qquad n = 1,\ 2,\ 3,\ \cdots$$

显然，粒子能量的取值是量子化的。($n = 0, -1, \ldots$ 不独立)

利用归一化条件

$$\int_0^a |\psi_n(x)|^2 \, dx = 1$$

可求出 $A = -i\sqrt{1/2a}$，所以体系的归一化能量本征函数表示为：

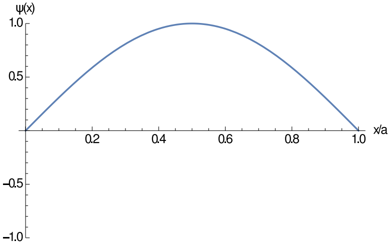
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \, \sin(n\pi x/a), \qquad (\, 0 < x < a \,)$$

量子数 n 的取值是 $n = 1,\ 2,\ 3,\ \cdots$.

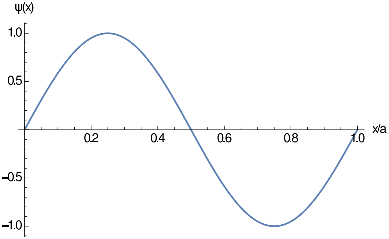
讨论：

1. 粒子能量取最低值的量子态称为基态（ground state），其他能级所对应的量子态称为激发态（excited states）.
2. 对于处在一维无限深方势阱中的粒子而言，基态波函数除势阱端点外无节点，第一激发态（$n=2$）波函数有一个节点，第 k 激发态（$n=k+1$）波函数有 k 个节点。

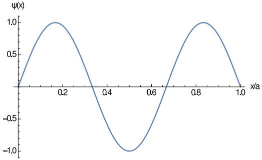
前五个能量本征态的波函数 $\psi_n(x)$ $(1 \leq n \leq 5)$ 如下：



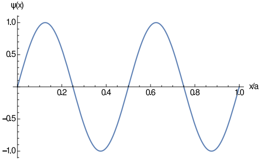
n=1



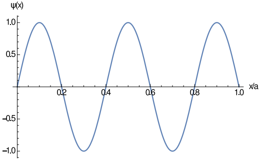
n=2



n=3

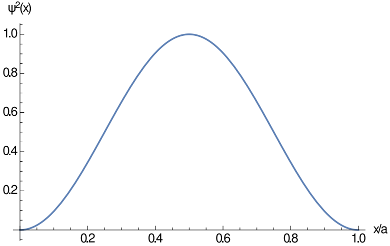


n=4

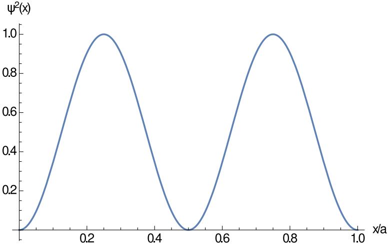


n=5

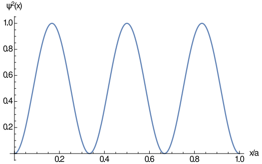
相应的概率密度分布 $|\psi_n(x)|^2$ $(1 \leq n \leq 5)$ 如下：



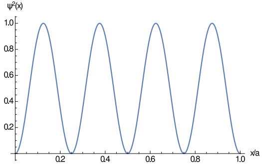
n=1



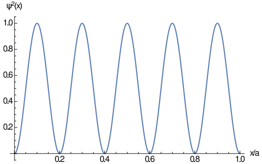
n=2



n=3



n=4



n=5

说明：

1. 一维无限深势阱中粒子的基态能量是：
$$E_1 = \hbar^2\pi^2/2ma^2 \ > 0$$
这与经典力学给出的预言不同，是微观粒子非轨道运动本性的表现。

2. 从 Heisenberg 不确定度关系也可以得到相同的结论。粒子限制在无限深势阱中，其位置坐标的不确定度是 $\Delta x \sim a$. 按不确定度关系，$\Delta p \sim \hbar/a$. 因此粒子的能量可按如下方式估算：
$$E = \frac{p^2}{2m} \geq (\Delta p)^2/2m \sim \hbar^2/2ma^2 > 0$$
注意:$\hbar k_n = \frac{n\pi\hbar}{a}$ 并不是动量。

3. 不难看出，能量本征函数在全空间连续，但其一阶导数在势阱端点处是不连续的。

4. 经典力学不管粒子能量多大，在势阱内匀速运动，内各点都有出现的可能，时间足够长的话，各点看到粒子次数几乎相等，但量子情形则各点出现几率不同，在各节点不出现。

注意：

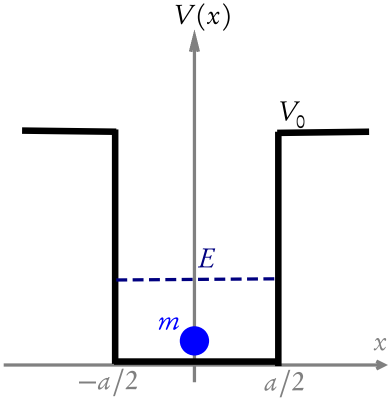
- 我们现在求得是定态波函数，若考虑时间的演化，$\psi_n(x,t)=\psi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar}$。定态下，不显含时间的算符的平均值不随时间变化，如 x,p。
- 一般的态可以是任意定态的叠加态，$\psi(x,t)=\sum_n C_n\psi_n(x,t)$。非定态，则平均值可以随时间演化。

作业：

曾谨言《量子力学教程》(第三版):
P49: 2.2, 2.4, 2.5.

补充:
1. 一维无限深方势阱, 粒子限制在 $-a < x < a$, 第一激发态和第二激发态的波函数分别为 ψ_1, ψ_2. 初始时刻波函数设为 $\psi(x) = \psi_1(x) + \frac{1}{2}\psi_2(x)$, 求,
(1) 写出初始时刻归一化的波函数的具体形式。求出初始时刻粒子的动量的概率密度分布。
(2) 一般的 t 时刻的波函数。
(3) t 时刻坐标 x, 动量 p 和能量的平均值.

有限深对称方势阱：



现在考虑处于由下列势能

$$V(x) = \begin{cases} 0, & -a/2 \le x \le a/2 \\ V_0, & |x| > a/2 \end{cases}$$

所描写的势场中的粒子，参数 a 表示阱宽，V_0 为势阱高度。

以下讨论粒子处在束缚态的情形，$0 < E < V_0$.

经典力学里，粒子将被限制在阱内运动。$|x| > a/2$ 的区域是此粒子的经典禁区。

那么，量子力学的结论如何呢？

在阱外，$|x| > a/2$，粒子的能量本征值方程是：

$$\psi''(x) - \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\ \psi(x) = 0$$

引入参数$\beta = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. 因束缚态情形下 $V_0 > E$，我们有 $\beta > 0$. 这样，能量本征值方程满足束缚态条件

$$\psi(x)\Big|_{x\to\pm\infty} \to 0$$

的解只能是：

$$\psi(x) = \begin{cases} A\ e^{-\beta x}, & x > +a/2 \\ B\ e^{+\beta x}, & x < -a/2 \end{cases}$$

注意到 $V(x) = V(-x)$，且粒子处于束缚态 (其能级不简并)，能量本征函数必定具有确定的宇称。

1. 偶宇称态： $A = B$
2. 奇宇称态： $A = -B$

在阱内，$|x| \le a/2$，粒子的能量本征值方程是：

$$\psi''(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}\,\psi(x) = 0$$

引进参数$k = \sqrt{2mE}/\hbar\ (>0)$，则此方程的通解可以表为：

$$\psi(x) = \tilde{C}\ e^{ikx} + \tilde{D}\ e^{-ikx}$$

1. 偶宇称态：　$\tilde{C} = \tilde{D}$, $\psi(x) = C\cos\ kx$
2. 奇宇称态：　$\tilde{C} = -\tilde{D}$, $\psi(x) = D\sin\ kx$

我们采取如下条件确定上式中的叠加系数：由前定理五阱内解与阱外解应该在边界上满足波函数以及其导数连续，称为连接条件

$\psi(x \to \pm\frac{a-0^+}{2}) = \psi(x \to \pm\frac{a+0^+}{2})$,
$\psi'(x \to \pm\frac{a-0^+}{2}) = \psi'(x \to \pm\frac{a+0^+}{2})$。

- 偶宇称态：$\psi(x) = \begin{cases} A\ e^{-\beta x}, & x > +a/2 \\ C\ \cos(kx), & -a/2 \leq x \leq a/2 \\ A\ e^{+\beta x}, & x < -a/2 \end{cases}$

  按前连接条件，在 $x = a/2$ 处波函数所满足的边界条件表为：

  $$A\ e^{-\beta a/2} = C\ \cos(ka/2)\ , \qquad -\beta\ A\ e^{-\beta a/2} = -k\ C\ \sin(ka/2)\ .$$

  由此得：

  $$k\tan(ka/2) = \beta$$

  这就是偶宇称态下确定粒子能量本征值的方程[2]。

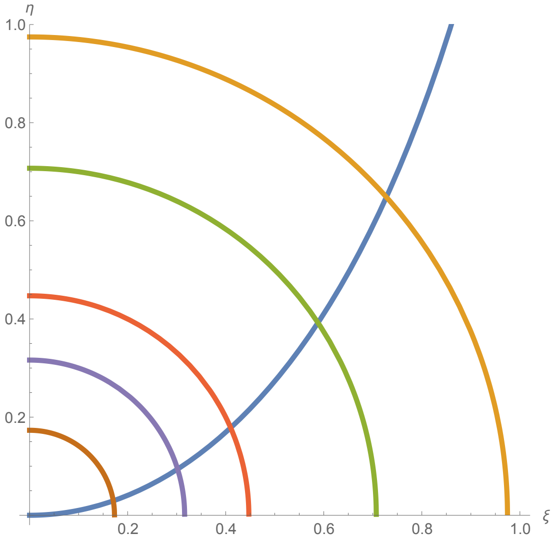
  引入新参数 $\xi = ka/2,\ \ \eta = \beta a/2$，(其中 $\beta = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$, $k = \sqrt{2mE}/\hbar$)

  $$\xi^2 + \eta^2 = mV_0 a^2/2\hbar^2$$

  可以把确定偶宇称态能级的方程改写为更容易求解的形式：

  $$\xi\tan\xi = \eta$$

[2]考虑 $x = -a/2$ 处的边界条件也得到此结果。

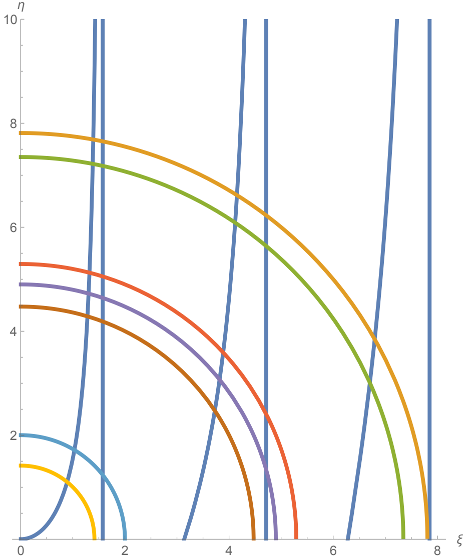


说明：

只要 $V_0 > 0$，不管其值有多小，至少存在一个偶宇称束缚态作为体系的能量本征态。

说明：

偶宇称能量本征态 (束缚态) 的数目随着 $V_0 > 0$ 的增大而增加：



1. 奇宇称态：$\psi(x)=\begin{cases} A\ e^{-\beta x}, & x>+a/2 \\ C\ \sin(kx), & -a/2\le x\le a/2 \\ -A\ e^{+\beta x}, & x<-a/2 \end{cases}$

与偶宇称态情形类似，利用波函数在 $x=a/2$ 处的连接条件不难求出如下的决定粒子能量本征值的方程：

$$-k\cot(ka/2)=\beta$$

它可以等价地表为：

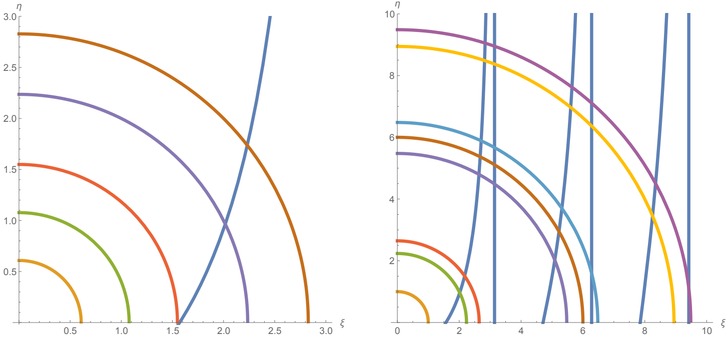
$$-\xi\cot\xi=\eta$$

此处出现的参数 ξ 和 η 与前同: $\xi=ka/2$， $\eta=\beta a/2$，(其中 $\beta=\sqrt{2m(V_0-E)}/\hbar$, $k=\sqrt{2mE}/\hbar$)

二者满足约束方程：

$$\xi^2+\eta^2=mV_0a^2/2\hbar^2$$

联立求解以上二代数方程，即可确定具有奇宇称的能量本征态。



说明：

- 与偶宇称态不同，只有当势阱的高度满足不等式

$$V_0 \geq \pi^2\hbar^2/2ma^2 \qquad \rightsquigarrow \quad \xi^2 + \eta^2 \geq (\pi/2)^2$$

才可能出现最低的奇宇称能量本征态。

- 奇宇称能量本征态 (束缚态) 的数目也随着 $V_0 > 0$ 的增大而增加。

说明：

总的定态解包括奇宇称的和偶宇称的解：

- 偶宇称 $\psi(x)=\begin{cases} A\ e^{-\beta x}, & x>+a/2 \\ C\ \cos(kx), & -a/2\leq x\leq a/2 \\ A\ e^{+\beta x}, & x<-a/2 \end{cases}$,

  $\xi^2+\eta^2=mV_0a^2/2\hbar^2$

  $\xi\tan\xi=\eta.$

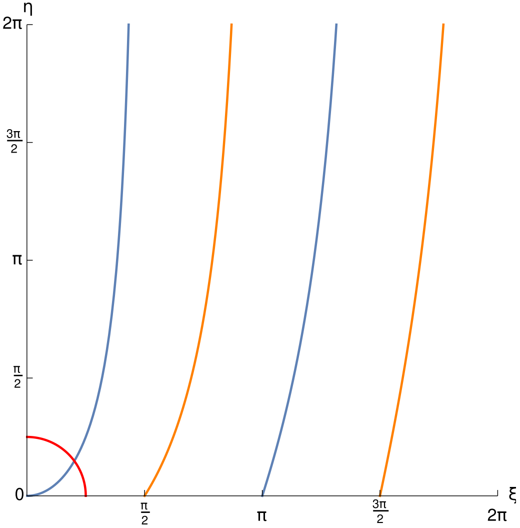
- 奇宇称态：$\psi(x)=\begin{cases} A\ e^{-\beta x}, & x>+a/2 \\ C\ \sin(kx), & -a/2\leq x\leq a/2 \\ -A\ e^{+\beta x}, & x<-a/2 \end{cases}$

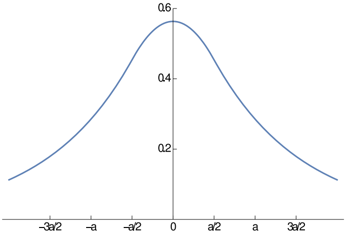
  $\xi^2+\eta^2=mV_0a^2/2\hbar^2$

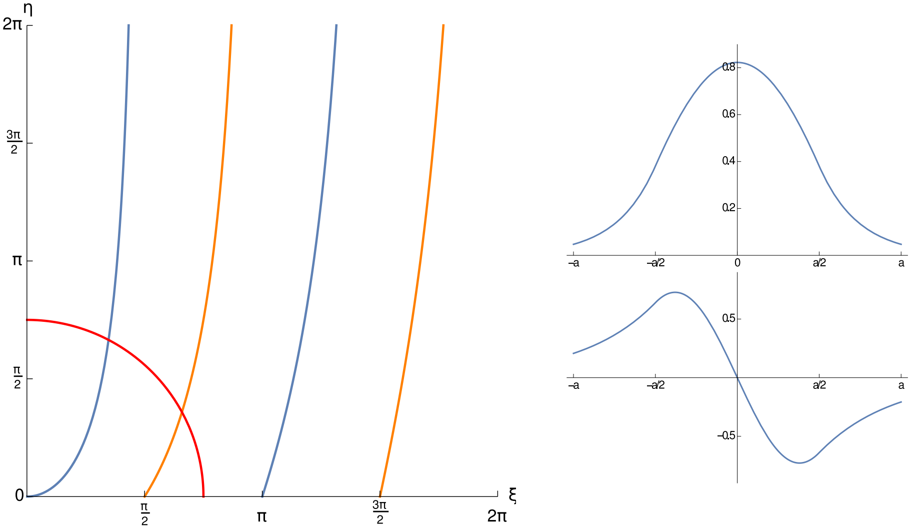
  $-\xi\cot\xi=\eta,$

其中 $\xi=ka/2$， $\eta=\beta a/2$, $\beta=\sqrt{2m(V_0-E)}/\hbar$, $k=\sqrt{2mE}/\hbar$

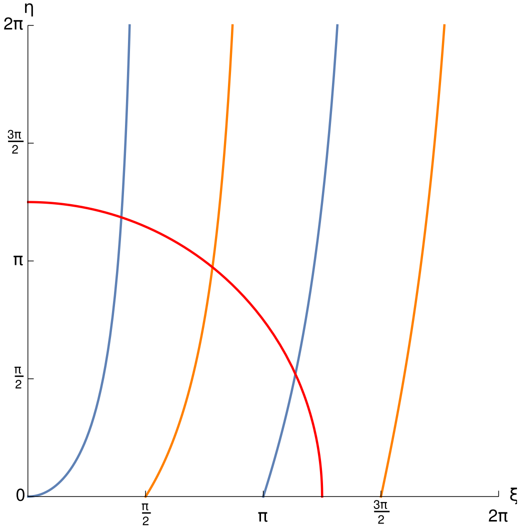
总的定态解包括奇宇称的和偶宇称的解：



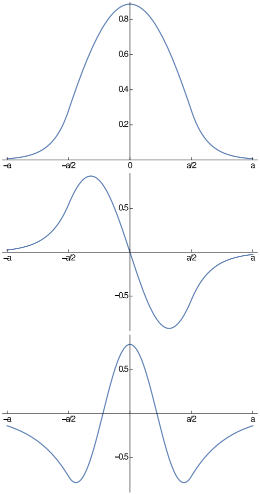




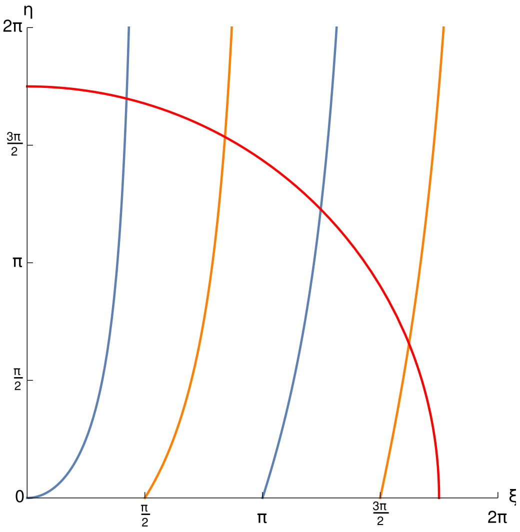
η
2π
3π/2
π
π/2
0
ξ
π/2
π
3π/2
2π
0.8
0.6
0.4
0.2
−a
−a/2
0
a/2
a
0.5
−0.5
−a
−a/2
a/2
a

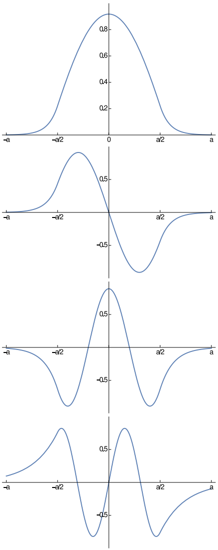


η
2π
3π/2
π
π/2
0
π/2
π
3π/2
2π
ξ



0.8
0.6
0.4
0.2
−a
−a/2
0
a/2
a
0.5
−0.5





若 $V_0 \to \infty$, $\xi = ka/2 = n\pi/2$, 回到无穷深势阱。

波函数形状的定性理解：

由定态 Schrödinger 方程：

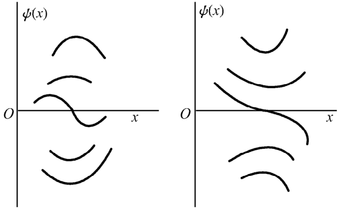
$$\psi''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x)$$

(a)$E > V(x)$，ψ'' 与 ψ 正负号相反

- 若 $\psi > 0, \psi'' < 0$: $\psi(x)$ 曲线向下弯。
- 若 $\psi < 0, \psi'' > 0$: $\psi(x)$ 曲线向上弯。

(b)$E < V(x)$，ψ'' 与 ψ 正负号相同。

- 若 $\psi < 0, \psi'' < 0$: $\psi(x)$ 曲线向下弯。
- 若 $\psi > 0, \psi'' > 0$: $\psi(x)$ 曲线向上弯。



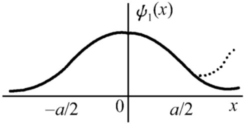
(a) (b)

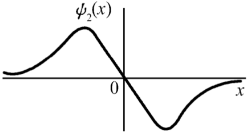
波函数形状的定性理解：

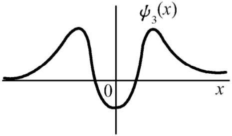
定态 Schrödinger 方程：$\psi''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x)$。

先看基态：

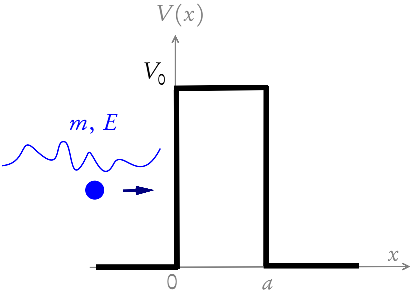
- 势阱外 $x < -a/2$, $E < V_0$: 设 $x \to -\infty$ 时 $\psi \to 0_+$, 随 x 指数增大向上弯。
- 到 $x = -a/2$ 后开始向下弯，到 $x = a/2$ 后又开始向上弯。
- 在保证 $x = a/2$ 处连接条件前提下，若 E 从 0 增大时，$x \to \infty$ 时 ψ 不趋于 0。只有 E 增大到某适当值时，即基态能量本征值时，$x \to \infty$ 时 ψ 趋于 0 且平方可积。
- E 再继续增大，$x \to \infty$, $\psi \to -\infty$, 非平方可积，增大到一定程度，节点在 $(-a/2, a/2)$ 区间，且 $x > a/2$ 只有 e^{-kx} 的解。第一激发态。以此类推。
- 所以能量只有取某些特定值时有束缚态。







方势垒的反射与透射：



考虑初始状态为一自由粒子沿 x 轴正方向向方势垒入射：

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & 0 < x < a \\ 0, & x \le 0\ ;\quad x \ge a \end{cases}$$

其中势垒高度 $V_0 > 0$，粒子的入射能量 $E > 0$ 为已知。

按照 Newton 力学的观点，

1. 若 $E < V_0$，则粒子不能进入势垒，将被反弹回去。
2. 若 $E > V_0$，粒子将穿过势垒而不会被反弹。

但量子力学的观点与此不同。

考虑到粒子按概率波波动的方式运动，量子力学的结果是：无论粒子能量是 $E > V_0$ 还是 $E < V_0$，粒子都有一定的概率穿透势垒，也有一定的概率被反射回去。

情形一：$E < V_0$

此时，势垒外（$x < 0$，$x > a$）是经典允许区。能量本征值方程是：

$$\psi''(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}\,\psi(x) = 0$$

1. 它的两个线性无关的解可取为 $e^{\pm ikx}$，此处

$$k = \sqrt{2mE}/\hbar \; > 0$$

分别代表沿 x 轴正向和负向传播的平面波。

2. 设粒子是从势垒左方入射，则在 $x < 0$ 区域内，既可以有入射波 e^{ikx}，也可以有反射波 e^{-ikx}.

3. 在 $x > a$ 区域中只可能存在透射波 e^{ikx}.

这样，能量本征值方程在经典允许区具有物理意义的解是：

$$\psi(x)=\begin{cases} e^{ikx}+R\ e^{-ikx} & x<0\ ; \\ T\ e^{ikx} & x>a\ . \end{cases}$$

说明：

1. 上式中将入射波的波幅取为 1，只是为了方便 (完全可以取为其他常数)，相当于取入射波的概率流密度为：

$$J_i=\frac{\hbar}{2im}\left(e^{-ikx}\partial_x e^{ikx}-e^{ikx}\partial_x e^{-ikx}\right)=\frac{\hbar k}{m}=p/m=v$$

v 可以解释为入射粒子的速度。

2. $R\ e^{-ikx}$ 和 $T\ e^{ikx}$ 分别表示反射波和透射波，相应的概率流密度分别求得为：

$$J_r=|R|^2\ v,\qquad J_t=|T|^2\ v\ .$$

总的概率流密度:
$x < 0$:

$$J = \frac{\hbar}{2im}\left(\psi^* \partial_x \psi - \psi \partial_x \psi^*\right) = \frac{\hbar k}{m}(1 - |R|^2) = J_i - J_r$$

$x > a$:

$$J_t = \frac{\hbar}{2im}\left(\psi^* \partial_x \psi - \psi \partial_x \psi^*\right) = \frac{\hbar k}{m}|T|^2$$

注意：

从物理测量的角度上讲，真正有物理意义的物理量是所谓反射系数和透射系数，它们的定义分别为：

$$\mathscr{R} = \frac{J_r}{J_i} = |R|^2, \qquad \mathscr{T} = \frac{J_t}{J_i} = |T|^2.$$

确定反射系数和透射系数需要利用波函数及其一阶导数在方势垒边界处 (如 $x = 0$) 满足的边界条件。为此，需要求解势垒内部区域[3]$(0 < x < a)$ 的定态 Schrödinger 方程：

$$\psi''(x) - \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}\psi(x) = 0$$

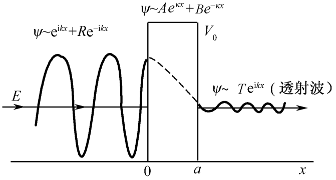
引进参数$\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar \ \ (> 0)$，可把此方程的通解表达为：

$$\psi(x) = A\ e^{\kappa x} + B\ e^{-\kappa x}\ , \qquad 0 < x < a\ .$$

[3]考虑到已假定 $E < V_0$，区间 $0 < x < a$ 是经典禁区。

确定系数：

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + R\ e^{-ikx} & x < 0\ ; \\ A\ e^{\kappa x} + B\ e^{-\kappa x}\ , & 0 < x < a\ ; \\ T\ e^{ikx} & x > a\ . \end{cases}$$



1. 波函数及其一阶空间微商在左边界 $x = 0$ 处的连续性给出：

$$1 + R = A + B\ , \quad \frac{ik}{\kappa}(1 - R) = A - B$$

由此知：

$$A = \frac{1}{2}(1 + ik/\kappa) + \frac{R}{2}(1 - ik/\kappa)\ , \quad B = \frac{1}{2}(1 - ik/\kappa) + \frac{R}{2}(1 + ik/\kappa)$$

2. 波函数及其一阶空间微商在右边界 $x = a$ 处的连续性给出：

$$A\ e^{\kappa a} + B\ e^{-\kappa a} = T\ e^{ika}\ , \quad A\ e^{\kappa a} - B\ e^{-\kappa a} = \frac{ik}{\kappa}\ T\ e^{ika}$$

从而：

$$A = \frac{T}{2}(1 + ik/\kappa)\ e^{ika - \kappa a}\ , \qquad B = \frac{T}{2}(1 - ik/\kappa)\ e^{ika + \kappa a}$$

联合以上两组方程消去系数 A 和 B，可得：

$$
\begin{aligned}
(1+ik/\kappa)+R\,(1-ik/\kappa) &= T\,(1+ik/\kappa)\,e^{ika-\kappa a} \\
(1-ik/\kappa)+R\,(1+ik/\kappa) &= T\,(1-ik/\kappa)\,e^{ika+\kappa a}
\end{aligned}
$$

消去 R，得：

$$
\frac{T\ e^{ika-\kappa a}-1}{T\ e^{ika+\kappa a}-1}=\left[\frac{1-ik/\kappa}{1+ik/\kappa}\right]^2
$$

进而：

$$
T\ e^{ika}=-\frac{2ik/\kappa}{[1-(k/\kappa)^2]\sinh(\kappa a)-2i\frac{k}{\kappa}\cosh(\kappa a)}
$$

且：

$$
R=-\frac{[1+(k/\kappa)^2]\sinh(\kappa a)}{[1-(k/\kappa)^2]\sinh(\kappa a)-2i\frac{k}{\kappa}\cosh(\kappa a)}
$$

也可得到：

$$
A=-\frac{ik(\kappa+ik)\,e^{-\kappa a}}{[\kappa^2-k^2]\sinh(\kappa a)-2ik\kappa\cosh(\kappa a)},\ B=-\frac{ik(\kappa-ik)\,e^{+\kappa a}}{[\kappa^2-k^2]\sinh(\kappa a)-2ik\kappa\cosh(\kappa a)}
$$

所以，粒子在方势垒势场中的透射系数、反射系数分别为：

$$\mathscr{T} = \frac{4k^2\kappa^2}{(\kappa^2+k^2)^2\sinh^2(\kappa a)+4\kappa^2k^2} = \frac{4E(V_0-E)}{V_0^2\sinh^2(\kappa a)+4E(V_0-E)}$$

$$\mathscr{R} = \frac{(k^2+\kappa^2)^2\sinh^2(\kappa a)}{(\kappa^2+k^2)^2\sinh^2(\kappa a)+4\kappa^2k^2} = \frac{V_0^2\sinh^2(\kappa a)}{V_0^2\sinh^2(\kappa a)+4E(V_0-E)}$$

其中 $k=\sqrt{2mE}/\hbar$, $\kappa=\sqrt{2m(V_0-E)}/\hbar$, 显然：

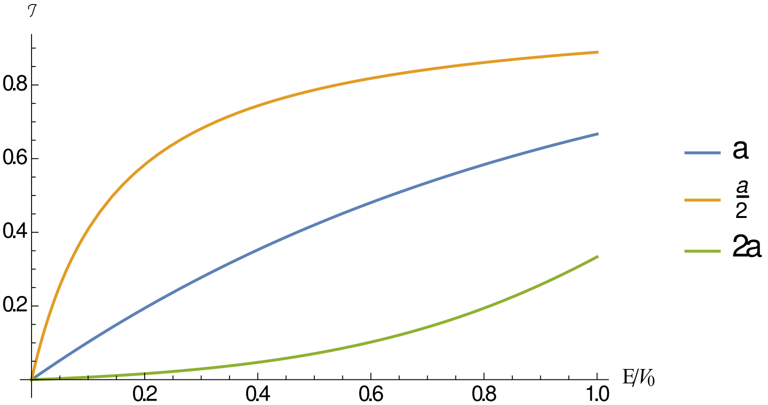
$$\mathscr{T}+\mathscr{R}=1$$

说明：

1. $\mathscr{R}$ 表示粒子被势垒反弹回去的概率，$\mathscr{T}$ 表示粒子透过势垒的概率。所以，方程 $\mathscr{T}+\mathscr{R}=1$ 是此情形中的概率守恒定律，表示粒子一定会在空间中的某点出现。

2. 即使 $E<V_0$, $\mathscr{T}$ 一般情形下也不为零。 这种由量子力学所预言的粒子能穿透比它能量更高的势垒的现象，称为隧道效应 (tunnel effect)，体现了微观粒子运动的非轨道性。

隧道效应：



显见：透射系数 $\mathscr{T}$ 随着粒子入射能量的增大而增大，但随着势垒宽度的增加而减小。

若 $\kappa a \gg 1$[4]，利用

$$\cosh(\kappa a) \approx \sinh(\kappa a) \approx \frac{1}{2} e^{\kappa a} \gg 1$$

可以把方势垒情形下粒子透射系数近似地表为：

$$\mathscr{T} \approx \frac{16k^2\kappa^2}{(k^2+\kappa^2)^2} e^{-2\kappa a} = \frac{16E(V_0-E)}{V_0^2} \exp\left[-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}\right]$$

- 可以看出，透射系数依赖于粒子的质量、势垒宽度以及势垒高度与入射粒子动能的相对落差。
- 在宏观条件下，$\mathscr{T} \ll 1$，不容易观察到隧穿现象。但在原子、亚原子世界中，隧穿现象随处可见。历史上，Gamow 用势垒隧穿效应成功地说明了原子核物理学家们所发现的放射性元素的 α 衰变现象。
- 若 $a \to \infty$, $\mathscr{T} \to 0$, $\mathscr{R} \to 1$.
  但是 $0 < x < a$, 波函数并不为 0, $A = 0$, $B = -\frac{2ik}{\kappa - ik}$,
  $\psi = B\, e^{-\kappa x}$, 将 $1/\kappa$ 看成是能跑到势里面的特征长度，称作趋肤深度. 此时，$R = \frac{k-i\kappa}{k+i\kappa}$, 纯位相.

[4]相当于入射粒子能量很低，或势垒很高，或势垒很厚，或兼而有之。

情形二：$E > V_0$

对于 $E > V_0$ 情况，从定态 Schrödinger 方程的求解过程可知，只需在 $E < V_0$ 情况下得到的所有公式中做代换 $\kappa \rightsquigarrow ik'$ 即可，

$$k' = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar \ > 0$$

借助于数学恒等式：

$$\sinh(ik'a) = i\sin(k'a), \qquad \cosh(ik'a) = \cos(k'a)$$

可以从前节结果出发直接读出 $E > V_0$ 情形下粒子透射系数的表达式：

$$\mathscr{T} = \frac{4k^2k'^2}{(k'^2 - k^2)^2\sin^2(k'a) + 4k'^2k^2} = \frac{4E(E - V_0)}{V_0^2\sin^2(k'a) + 4E(E - V_0)}$$

讨论：

$$\mathscr{T} = \frac{4k^2k'^2}{(k'^2-k^2)^2\sin^2(k'a)+4k'^2k^2} = \frac{4E(E-V_0)}{V_0^2\sin^2(k'a)+4E(E-V_0)}$$

1. 如果 $V_0=0$(即 $k'=k$)，则 $\mathscr{T}=1$. 这是意料中的结果，因为 $V_0=0$ 表示无势垒。
2. 在 $V_0>0$ 和 $V_0<0$ 的情况下，$\mathscr{T}<1 \rightsquigarrow \mathscr{R}>0$，即粒子有一定的概率被势垒或势阱弹回，则完全是量子效应。经典力学对此结果是完全不能理解的。
3. 一般情况下 $0<\mathscr{T}<1$. 但是从其表达式可以看出, 如果入射粒子的动能 E 取的合适，使 $\sin(k'a)=0$，则 $\mathscr{T}=1$.　这一现象称为共振透射。共振透射出现的条件是：

$$k'a=n\pi\ ,\qquad n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots$$

共振透射现象机理：

入射粒子进入势垒后，碰到两侧垒壁时将发生反射和透射。若 $k'a = n\pi \quad (n \in \mathbb{Z}_+)$，即势垒内部的德布罗意波的波长满足

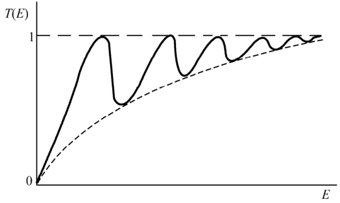
$$\lambda' = 2a/n, \qquad n \in \mathbb{Z}_+$$

则经过多次反射而透射出去的波的位相相同，因而彼此相长相干，使合成的透射波波幅大增，从而出现了共振透射现象。

发生共振透射现象时入射粒子的能量是：

$$E = E_n = V_0 + \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, \cdots$$

常称其为共振能级。



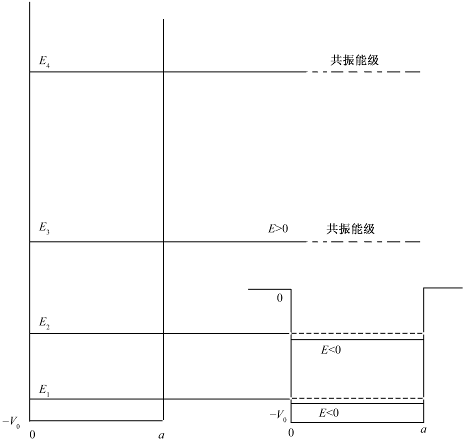
与无限深势阱束缚态对比:

若 $V_0 < 0$, $V_0 \to -V_0$，势垒 $\to$ 势阱，存在束缚态。共振透射时入射粒子的能量:

$$E = E_n = -V_0 + \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, n \in \mathbb{Z}_+,$$

($ka = n\pi$ 共振条件 $\Leftrightarrow$ 无限深方势阱束缚态条件)。

- 有限深方势阱束缚态有限个，小 n 时，$E < 0$.
- $E > 0$ 散射态，有共振能级，与无限深方势阱束缚态能级同。



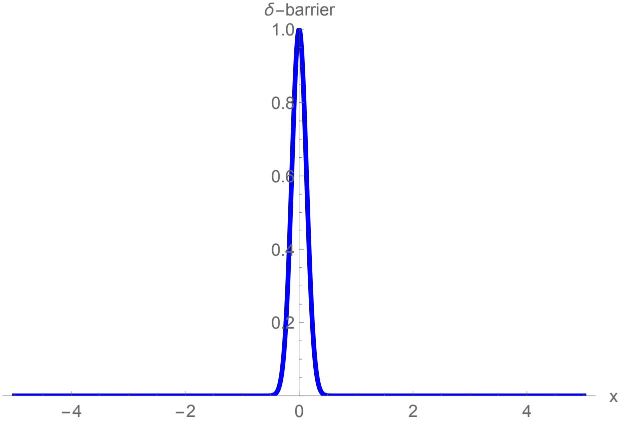
无限深方势阱中束缚态

$E_n = -V_0 + n^2\pi^2\hbar^2/2ma^2$

$n=1,2,3,\cdots$

有限深方势阱中束缚态与共振态

δ 势垒的穿透：



设有一质量为 m、动能为 $E>0$ 的粒子从左入射，碰到了位于坐标原点的 δ 势垒：

$$V(x)=\gamma\ \delta(x)$$

式中 γ 是一正常数。我们现在的任务是计算粒子的反射系数和透射系数。

在此 δ 势垒的势场中，粒子波函数满足如下定态薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) = [E - \gamma\delta(x)]\ \psi(x)$$

说明：

1. 显然，$x = 0$ 点是薛定谔方程的奇点。在该点 ψ'' 不存在，表现为 ψ' 在该点不连续。但是 ψ 在此是连续的。

对定态薛定谔方程做积分 $\lim_{\epsilon\to 0^+}\int_{-\epsilon}^{+\epsilon} dx$，可得：

$$\psi'(0^+) - \psi'(0^-) = \frac{2m\gamma}{\hbar^2}\ \psi(0)$$

所以在 $x = 0$ 点 $\psi'(x)$ 一般是不连续的 (除非 $\psi(0) = 0$). 此式称为 δ 势场中 ψ' 的跃变条件。

在 $x \neq 0$ 处，定态薛定谔方程退化为：

$$\psi^{''}(x) + k^2 \ \psi(x) = 0 \ , \qquad k = \sqrt{2mE}/\hbar$$

它的两个线性独立的解是 $e^{\pm ikx}$. 考虑到粒子从左入射的假定，方程在势垒外部的解应取作：

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + R \ e^{-ikx} & x < 0 \ ; \\ T \ e^{ikx} & x > 0 \ . \end{cases}$$

波函数在边界点 $x = 0$ 处的衔接条件:
$\psi(x)$ 连续, 而 $\psi^{'}(x)$ 有跃变 $\psi^{'}(0^+) - \psi^{'}(0^-) = \frac{2m\gamma}{\hbar^2} \ \psi(0)$，则：

$$1 + R = T \ , \qquad 1 - R = T - \frac{2m\gamma \, T}{ik\hbar^2}$$

其解是：

$$R = -\frac{im\gamma/k\hbar^2}{1 + im\gamma/k\hbar^2} \ , \qquad T = \frac{1}{1 + im\gamma/k\hbar^2}$$

反射系数和透射系数分别为 R 及 T 的绝对值平方，

$$\mathscr{R} = \frac{m\gamma^2/(2\hbar^2 E)}{1 + m\gamma^2/(2\hbar^2 E)}, \qquad \mathscr{T} = \frac{1}{1 + m\gamma^2/(2\hbar^2 E)}$$

显然，概率是守恒的：

$$\mathscr{R} + \mathscr{T} = 1$$

说明：

1. 若将 δ 势垒换作 δ 势阱[5]，透射系数与反射系数的表达式不变。
2. δ 势场具有一个特征长度 $L = \hbar^2/m\gamma$，特征能量 $E_c = m\gamma^2/\hbar^2$. 透射系数只依赖于入射粒子动能与 δ 势垒特征能量的比值 $E_c/E \sim (m\gamma/\hbar^2 k)^2 = (\lambda/2\pi L)^2$。

$$[\gamma] = [E][L] \sim \left[\frac{(\hbar k)^2}{2m}\right][L] \sim \left[\frac{\hbar^2}{2m}\right][L^{-1}]$$

3. 若 $E \gg E_c$，或 $\lambda \ll L$，则 $\mathscr{T} \approx 1$. 即高能极限下粒子将完全穿透势垒。

---

[5]即做代换 $\gamma \to -\gamma$.

说明：

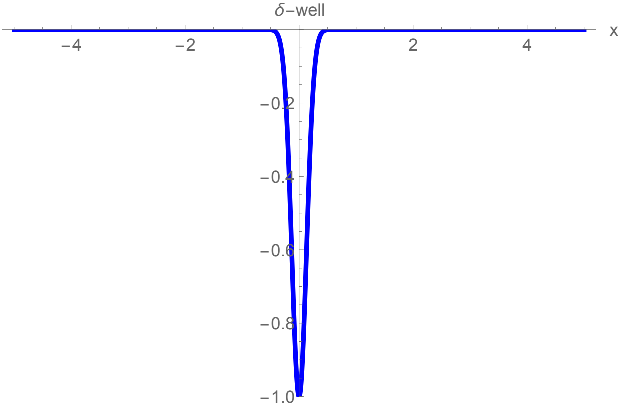
概率流连续：$j_x = -\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*\partial_x\psi - \psi\partial_x\psi^*\right)$

- $x = 0^+$: $j_x = \frac{\hbar k}{m}|T|^2$.
- $x = 0^-$:

$$j_x = \frac{-i\hbar}{2m}((1+R)^*(ik(1-R)) - c.c) = \frac{\hbar k}{m}|T|^2.$$

用到 $1 + R = T$, $1 - R = T(1 - \frac{2m\gamma}{i\hbar^2 k})$.

δ 势阱中的束缚态：



考虑粒子在 δ 势阱

$$V(x) = -\gamma\ \delta(x), \qquad \gamma > 0$$

中运动。在 $x \neq 0$ 的地方，若粒子的能量 $E > 0$，则粒子处于散射态，E 可以取任何正实数值。

若 $E<0$，粒子有可能处于束缚态、其能量只能取某些离散值。

以下只研究 $E<0$ 情形。

粒子的能量本征值方程是：

$$\psi''(x)+\frac{2m}{\hbar^2}[E+\gamma\delta(x)]\,\psi(x)=0$$

做积分 $\lim_{\epsilon\to 0^+}\int_{-\epsilon}^{+\epsilon}dx$，可以得出 ψ' 在 $x=0$ 处的跃变条件：

$$\psi'(0^+)-\psi'(0^-)=-\frac{2m\gamma}{\hbar^2}\,\psi(0)$$

在 $x\neq 0$ 的区域，定态薛定谔方程化为：

$$\psi''-\beta^2\psi(x)=0$$

式中$\beta=\sqrt{-2mE}/\hbar^2$ (由于 $E<0$，β 是实参数)。它的一般解是，

$$\psi(x)\sim e^{\pm\beta x}$$

考虑到 $V(-x)=V(x)$，处于束缚态粒子的能量本征函数具有确定的宇称。

偶宇称态:

计及束缚态条件，偶宇称能量本征函数应取作:

$$\psi(x)=\begin{cases} A\ e^{-\beta x}, & x>0\ ;\\ A\ e^{+\beta x}, & x<0\ . \end{cases}$$

显然，$\psi(x)=\psi(-x)$，且波函数在 $x=0$ 处是连续的。
由在 $x=0$ 处的跃变条件 $\psi'(0^+)-\psi'(0^-)=-\frac{2m\gamma}{\hbar^2}\ \psi(0)$ 得:

$$\beta=m\gamma/\hbar^2$$

所以，粒子能量的本征值为:

$$E=-\frac{\hbar^2}{2m}\ \beta^2=-\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2}=-\frac{E_c}{2}$$

归一化条件

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, |\psi(x)|^2 = |A|^2/\beta$$

常数 A 取为:

$$A = \sqrt{\beta} = \frac{1}{\sqrt{L}}$$

此处的$L = \hbar^2/m\gamma$是 δ 势场的特征长度。这样，归一化的偶宇称束缚态能量本征函数写为:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-|x|/L}$$

不难算出，在 $|x| \geq L$ 区域中找到粒子的概率是:

$$P = 2 \int_{L}^{+\infty} dx |\psi(x)|^2 = \frac{2}{L} \int_{L}^{+\infty} e^{-2x/L} \, dx = e^{-2} \approx 0.135$$

即处在此束缚态上的粒子主要出现在 δ 势场的特征长度以内。

奇宇称态：

奇宇称束缚态若存在，其能量本征函数应具有如下形式：

$$\psi(x) = \begin{cases} +B\ e^{-\beta x}, & x > 0\ ; \\ -B\ e^{+\beta x}, & x < 0\ . \end{cases}$$

式中 B 是归一化常数。
但由波函数在 $x=0$ 点的连续性条件可知：$B=0$. 所以，奇宇称束缚态是不存在的。

说明：

1. 直观上看，奇宇称波数满足 $\psi(x)=-\psi(-x)$，它在 $x=0$ 处的值必为零。而 δ 势阱又恰恰只在 $x=0$ 点起作用。因而 δ 势阱对奇宇称态没有影响，不能促成其形成束缚态。

作业：

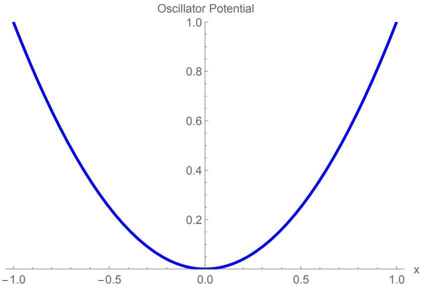
曾谨言《量子力学教程》(第三版):
P50: 2.6,

2. 粒子在双 δ 势 $V(x) = V_0(\delta(x) + \delta(x-a))$ 下， 从左侧以能量 $E > 0$ 入射，求反射系数和透射系数。

一维简谐振子:

简谐振动是物理学中的一类重要理想模型。
在量子力学中，粒子处在谐振子势场中的 Schrödinger 方程是少数几个能够严格求解的模型之一，具有非常重要的理论价值。

- 平衡位置为坐标原点，并选原点处势能为零。
- $$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$
  m: 粒子质量，ω: 圆频率。
- 无限深势阱: 粒子只能处在束缚态:
  $$\psi(x)\Big|_{x\to\pm\infty} \to 0$$



定态 Schrödinger 方程是：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x)+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\ \psi(x)=E\,\psi(x)$$

即振子的能量本征值方程。

$$0=-\frac{E}{\hbar\omega/2}\ \psi+\frac{m\omega}{\hbar}x^2\ \psi-\frac{\hbar}{m\omega}\ \psi''$$

可以引入两个无量纲的参数 ξ 和 λ，

$$\xi=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\ x=\alpha\,x,\quad \alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}},\qquad\qquad \lambda=\frac{2E}{\hbar\omega}$$

把简谐振子的能量本征方程改写为：

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2}+(\lambda-\xi^2)\psi=0$$

下面在束缚态条件下求解此方程。

$\xi = \pm\infty$ 是谐振子的能量本征值方程

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\psi = 0$$

的非正则奇点。首先分析方程在 $\xi \to \pm\infty$ 处的渐近行为:

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \xi^2\psi = 0$$

利用在 $\xi \to \pm\infty$ 时

$(e^{\pm\xi^2/2})' = \pm\xi e^{\pm\xi^2/2}, \quad (e^{\pm\xi^2/2})'' = \pm e^{\pm\xi^2/2} + \xi^2 e^{\pm\xi^2/2} \approx \xi^2 e^{\pm\xi^2/2},$

所以

$$\psi(\xi) \approx e^{-\xi^2/2}\,, \quad \xi \to \pm\infty$$

这一渐近解符合束缚态条件。

设解的严格解形式：　$\psi = e^{-\xi^2/2}\ u(\xi)$

由$\psi' = -\xi\psi + e^{-\xi^2/2}\ u'(\xi)$, $\psi'' = \xi^2\psi + e^{-\xi^2/2}(-u(\xi) - 2\xi\ u'(\xi) + u''(\xi))$,

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

$u(\xi)$ 服从 Hermite 方程,$\xi = 0$ 点是 Hermite 方程的常点，可以在其邻域内求方程的幂级数解：

$$u(\xi) = \sum_{k=0}^{+\infty} c_k\ \xi^k, \qquad |\xi| < \infty$$

$$\begin{aligned} \xi u'(\xi) &= \xi\sum_{k=1}^{+\infty} k\ c_k\ \xi^{k-1} = \sum_{k=0}^{+\infty} k\ c_k\ \xi^k, \\ u''(\xi) &= \sum_{k=2}^{+\infty} k(k-1)\ c_k\ \xi^{k-2} = \sum_{k=0}^{+\infty}(k+2)(k+1)\ c_{k+2}\ \xi^k, \end{aligned}$$

代入方程：

$$\sum_{k=0}^{+\infty}\ [c_{k+2}(k+2)(k+1) - 2k\,c_k + (\lambda - 1)\,c_k]\xi^k = 0$$

系数 c_k 满足递推关系：

$$c_{k+2} = \frac{2k-\lambda+1}{(k+1)(k+2)}\ c_k, \qquad k=0,\ 1,\ 2\ \cdots$$

显然，所有偶次幂项的系数都可以表示为 c_0 的倍数，而所有奇次幂项的系数都可以表示为 c_1 的倍数。
令 $\lambda = 2n+1$，则有：$c_{k+2} = \frac{2(k-n)}{(k+1)(k+2)}\ c_k, \qquad k=0,\ 1,\ 2\ \cdots$

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

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

式中 $m=1,\ 2,\ 3,\cdots$. 把 c_0 和 c_1 作为两个任意常数，从而求得 Hermite 方程的两个线性无关的级数解是：

$$u_1(\xi) = \sum_{m=0}^{+\infty} c_{2m}\xi^{2m}, \qquad u_2(\xi) = \sum_{m=0}^{+\infty} c_{2m+1}\xi^{2m+1}$$

$$c_{k+2} = \frac{2(k-n)}{(k+1)(k+2)}\ c_k, \qquad k = 0,\ 1,\ 2\ \cdots$$

$$u_1(\xi) = \sum_{m=0}^{+\infty} c_{2m}\xi^{2m}, \qquad u_2(\xi) = \sum_{m=0}^{+\infty} c_{2m+1}\xi^{2m+1}$$

现在考察所得级数解的收敛性。
解在 $\xi \to \infty$ 区域中的渐近行为取决于 $m \to +\infty$ 的项的贡献。
$k \to +\infty$ 时，$c_{k+2}/c_k \sim 2/k$.

- 对于 $k = 2m$（偶数）的情形，$c_{2m+2}/c_{2m} \approx 1/m$，所以，

$$u_1(\xi)\Big|_{\xi\to\infty} \approx \sum_{m=M}^{\infty} \frac{\xi^{2m}}{m!} \sim e^{\xi^2}$$

- 同理，$k = 2m+1$ 时，$c_{2m+1}/c_{2m-1} \approx 2/(2m-1) \approx 1/m$

$$u_2(\xi)\Big|_{\xi\to\infty} \approx \xi\ e^{\xi^2}$$

这样构造的谐振子波函数，$\psi = e^{-\xi^2/2}\ u(\xi)\ \sim\ e^{\xi^2/2}$, 在 $\xi \to \infty$ 时不满足束缚态波函数的边界条件。

$$u_1(\xi) = \sum_{m=0}^{+\infty} c_{2m}\xi^{2m}, \qquad u_2(\xi) = \sum_{m=0}^{+\infty} c_{2m+1}\xi^{2m+1}$$

为了得到物理上可以接受的波函数，$u_1(\xi)$ 和 $u_2(\xi)$ 两个无穷级数解中至少有一个须中断为多项式。

从级数解系数的递推表达式，

$$c_{k+2} = \frac{2(k-n)}{(k+1)(k+2)}\, c_k, \qquad k = 0,\ 1,\ 2\ \ \cdots,$$

可知，只有 $n = k_{max}$，$c_{k+2} = 0$，n 非负整数。所以，由 $\lambda = 2n+1$，$\lambda = 2E/\hbar\omega$，处于束缚态的简谐振子的能级是量子化的，有：

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

- 当 n 为偶数时，$u_1(\xi)$ 中断为多项式。
- 当 n 为奇数时，$u_2(\xi)$ 中断为多项式。
- 这些多项式称为 Hermite 多项式，习惯上规定多项式的最高幂次项的系数为 $c_n = 2^n$，$H_n = \sum_{m\geq 0,\text{even or odd}}^{n} c_m\,\xi^m$. 显然，$H_n(-x) = (-1)^n H_n(x)$.

HERMITE 多项式：

$$c_k = \frac{(k+1)(k+2)}{2(k-n)}\, c_{k+2}, \quad c_n = 2^n, \quad \begin{cases} \text{for } n \text{ even}, & k = 0,\ 2,\ 4 \quad \ldots, n; \\ \text{for } n \text{ odd}, & k = 1,\ 3,\ 5 \quad \ldots, n; \end{cases}$$

$$H_n(x) = \begin{cases} (2x)^n - \frac{n(n-1)}{1!}(2x)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}(2x)^{n-4} & \\ \qquad - \cdots + \frac{(-1)^{n/2} n!}{(n/2)!}, & \text{for } n \text{ even}; \\ (2x)^n - \frac{n(n-1)}{1!}(2x)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}(2x)^{n-4} & \\ \qquad - \cdots + \frac{(-1)^{(n-1)/2} n!}{((n-1)/2)!} 2x, & \text{for } n \text{ odd}; \end{cases}$$

满足方程：$H_n''(x) - 2x\, H_n'(x) + 2n\, H_n(x) = 0,\ n \geq 0.$

性质：

- $H_n'(x) = 2n\, H_{n-1}(x),\ (n \geq 1).$
- $H_{n+1}(x) - 2x\, H_n(x) + 2n\, H_{n-1}(x) = 0,\ (n \geq 1).$

Hermite 多项式：

不难证明，Hermite 多项式 $H_n(\xi)$ 有如下的母函数公式：

$$e^{-s^2+2\xi s} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n$$

按此公式，

$$\begin{aligned}
H_n(\xi) &= \frac{\partial^n}{\partial s^n} e^{-s^2+2\xi s}\Big|_{s=0} = \frac{\partial^n}{\partial s^n} e^{-(\xi-s)^2+\xi^2}\Big|_{s=0} = e^{\xi^2} \frac{\partial^n e^{-(\xi-s)^2}}{\partial s^n}\Big|_{s=0} \\
&= (-1)^n e^{\xi^2} \frac{\partial^n e^{-(\xi-s)^2}}{\partial \xi^n}\Big|_{s=0} \\
&= (-1)^n e^{\xi^2} \frac{\partial^n e^{-\xi^2}}{\partial \xi^n}
\end{aligned}$$

此式正是 Hermite 多项式的统一表达式。它的几个特例是：

$H_0(\xi) = 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2, \quad H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$

利用母函数公式计算积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-s^2+2\xi s} e^{-t^2+2\xi t} e^{-\xi^2} d\xi = \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^m t^n}{m!n!} \int_{-\infty}^{+\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi$$

可以得到 Hermite 多项式服从的正交归一关系。显然，上式左端的积分不难完成：

$$\begin{aligned} \text{LHS} &= e^{-s^2-t^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi\, e^{-\xi^2+2(s+t)\xi} = e^{2st} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi\, e^{-[\xi-(s+t)]^2} \\ &= \sqrt{\pi} e^{2st} = \sqrt{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^n s^n t^n}{n!} \end{aligned}$$

比较两端知：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi} 2^n \cdot n!\, \delta_{mn}$$

这就是 Hermite 多项式的正交性公式。

利用 Hermite 多项式，$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\, x = \alpha\, x$, $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}, \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}$ ，简谐振子的正交归一的能量本征函数是：

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n \cdot n!}}\; e^{-\alpha^2 x^2/2}\; H_n(\alpha x), \quad n = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \cdots$$

其中的参数 $\alpha = \sqrt{m\omega/\hbar}$ 具有长度倒数的量纲。波函数的正交归一条件表为：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi_m(x)\, \psi_n(x) = \delta_{mn}$$

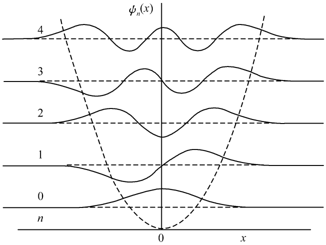
说明：

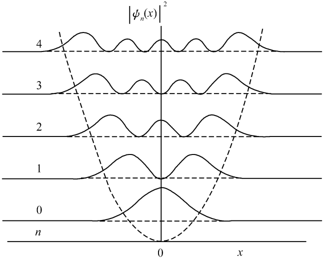
1. $\psi_n(x)$ 是 Hamilton 算符属于本征值 $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ 的本征函数，不简并。
2. 由于谐振子势能具有空间反射对称性，$\psi_n(x)$ 必有确定的宇称。事实上，

$$\psi_n(-x) = (-1)^n\, \psi_n(x)$$

最低三条能级的谐振子波函数如下：

$$
\begin{aligned}
\psi_0(x) &= \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}}\ e^{-\alpha^2 x^2/2} \\
\psi_1(x) &= \frac{\sqrt{2\alpha}}{\pi^{1/4}}\alpha x\ e^{-\alpha^2 x^2/2} \\
\psi_2(x) &= \frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{2}\pi^{1/4}}(2\alpha^2 x^2 - 1)\ e^{-\alpha^2 x^2/2}
\end{aligned}
$$





简谐振子的基态:

1. 简谐振子的基态能量是:

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

称为零点能 (zero-point energy). 基态能量不为零是微观简谐振子具有波动性的表现。

2. 简谐振子的基态波函数是:

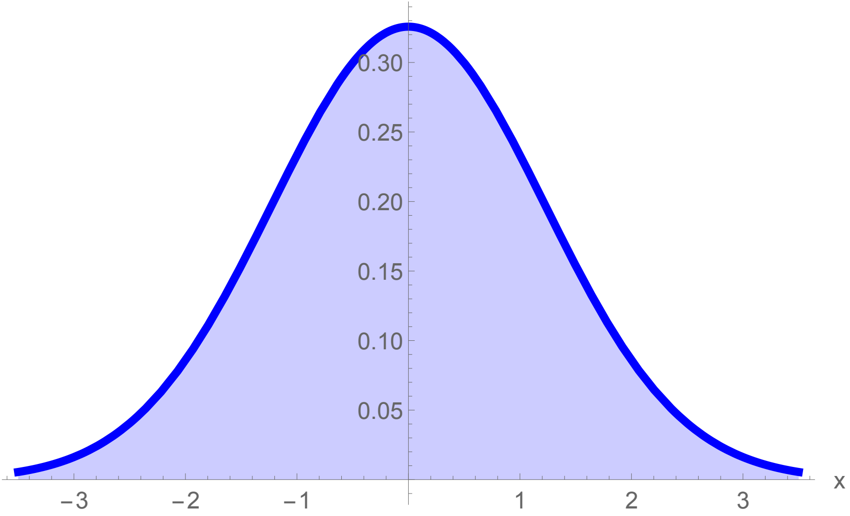
$$\psi_0(x) = \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}}\; e^{-\alpha^2 x^2/2}$$

3. 处于基态的谐振子在空间的概率分布为:

$$\rho_0(x) = |\psi_0(x)|^2 = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha^2 x^2}$$

这是一个 Gauss 分布，在坐标原点（$x = 0$）处找到粒子的概率最大。

$$|\psi_0(x,0)|^2 = \frac{1}{\sqrt{3\pi}} e^{-x^2/3}$$



$\alpha^{-1} = \sqrt{\hbar/m\omega}$ 是谐振子的特征长度：

1. 当 $x = \pm\alpha^{-1}$ 时，

$$V(x)\Big|_{x=\pm 1/\alpha} = \frac{m\omega^2}{2\alpha^2} = \hbar\omega/2 = E_0$$

2. 倘若按照 Newton 力学的观点，$|x| > \alpha^{-1}$ 是经典禁区，基态谐振子只允许在 $|x| \leq \alpha^{-1}$ 的区间内运动。

3. 按照量子力学中波函数的概率诠释，简谐振子仍有一定的概率处在经典禁区，相应的概率为：

$$P = 2\int_{\alpha^{-1}}^{+\infty} dx\, |\psi_0(x)|^2 = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\int_{\alpha^{-1}}^{+\infty} dx\, e^{-\alpha^2 x^2} \approx 0.157$$

这一结果反映的仍是微观简谐振子的波动性。

总结:

本章我们主要是介绍了一维势场中粒子运动

- 一些普遍的定理。
- 无限深方势阱，有限方势阱中的束缚态、散射态。
- δ 势，散射态，束缚态。
- 一维谐振子束缚态。

作业：

曾谨言《量子力学教程》(第三版):
P50: 2.9, 2.10.