

第 4 章 一维量子系统



最好的理解薛定谔方程的方法就是求解不同的势函数的薛定谔方程，在这一章我们研究一维量子系统，首先我们先定性地了解一下薛定谔方程和具体波函数的特征。从数学上讲，定态薛定谔方程对任意的 E 值都是有解的，但并非所得到的解都满足物理上的要求。根据具体的物理条件，波函数几率诠释要求波函数满足束缚态边界条件，周期性边界条件，或散射态边界条件。只有某些 E 值所对应的解才是物理上可以接受的。

4.1 束缚态与散射态

考虑如图 (4.1) 左图所示的一般性的一维势场。当 $V_{\min} < E < V_1$ 时，体系处于束缚态，即量子没有能量克服束缚势能运到到无穷远处。特例是库仑势场 $V_{\min} \rightarrow -\infty$ 和简谐振子势场 $V_1 \rightarrow \infty$ ；当 $V_1 < E < V_2$ 时，体系处于散射态，粒子可以出现在 $-\infty$ 处，但无法到达 $+\infty$ 处，体系无简并；当 $E > V_2$ 时，体系也是处于散射态，但粒子可以出现在 $\pm\infty$ 出，体系存在 2 重简并。如果对于某能级 E ，有 m 个线性无关的本征函数，那么我们就称这个能级是简并的，且简并度为 m 。

束缚态 ($E < V_0$) 的能谱是离散的，这些离散能级是在一定的边界条件下求解薛定谔方程的必然结果。定态薛定谔方程改写为

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E] \psi(x), \quad (4.1.1)$$

等式左边的波函数的二阶导数表示波函数斜率的变化程度——曲率。所以波函数的曲率正比于 $[V(x) - E] \psi(x)$ 。我们可以先探讨一下波函数的定性行为。

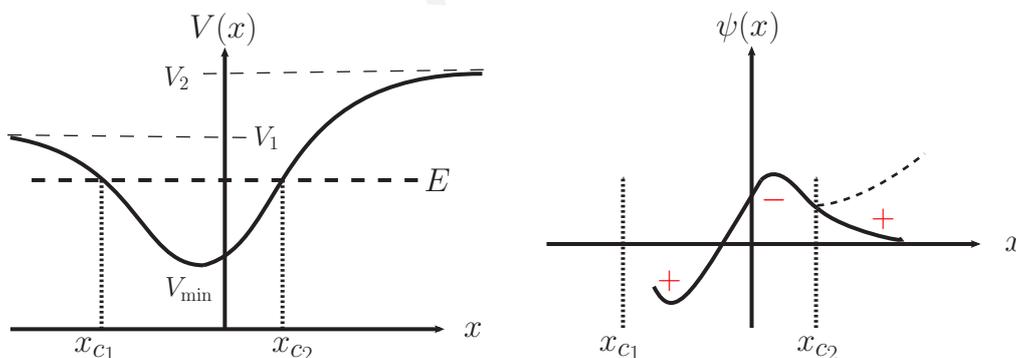


图 4.1: 束缚态能量和波函数边界条件

- $E > V(x)$ 时, $\psi(x) > 0$ 时波函数的曲率是负的, 波函数曲线会向负值偏转; $\psi(x) < 0$ 时波函数曲率是正的, 波函数曲线会向正值偏转。在这两种情况下, 波函数始终都是向 x -坐标轴偏转, 这直接导致 $E > V(x)$ 时波函数 $\psi(x)$ 呈现一种振荡状态。这和正弦曲线一致, $\psi''(x) \sim -\psi(x)$ 。
- $E < V(x)$ 时, $\psi'' \sim \psi(x)$, 这将导致曲率始终使的曲线远离 x -坐标轴。这就意味着, $\psi(x)$ 随 x 增大会变为无穷大。所以只有特定的初始条件才可以得到正确的波函数斜率从而令在 $x \rightarrow \infty$ 时 $\psi(x) \rightarrow 0$ 。

如图 (4.1) 左图所示, 当 $V_{\min} < E < V_1$ 时, 在拐点 x_{c_1} 和 x_{c_2} 之间, 量子的能量大于势能, 所以此时波函数呈现振荡行为。在经典禁区 $x > x_{c_2}$ 或 $x < x_{c_1}$ 内, 量子能量小于势能, 所以波函数呈现指数行为, 如图中 $x > x_{c_2}$ 区域内实线和虚线所示。但波函数在不穷远出为零的边界条件排除了虚线波函数。在 $x = x_{c_2}$ 处, 波函数连续而且波函数导数连续。但我们仅有一个能量是自由参数, 所以必须精细调解能量值才能够波函数在 x_{c_2} 处的边界条件。这就意味着: 对于给定势场中量子束缚态, 只有特定离散的能量值才可以同时满足定态薛定谔方程和波函数的边界条件, 即一维束缚态的能级是离散的。

此外, 波函数的形状依赖于 ψ'' 的数值大小和符号, 如图形 (4.2) 所示,

- $|\psi''|$ 表征处于束缚态的量子的德布罗意波长大小
 - $|\psi''|$ 大, 表示“紧凑”的波函数;
 - $|\psi''|$ 小, 表示“松散”的波函数
- ψ'' 的正负号代表波函数的曲率方向:
 - $\psi'' > 0$ 表示凹形, 即波函数开口向上 (图中曲线 1 和 2)
 - $\psi'' < 0$ 表示凸形, 即波函数开口向下 (图中曲线 3)

图中波函数 ψ_1 代表粒子的德布罗意波长较短, 其动量和动能较大, 这是激发态的特征。基态波函数具有最长的德布罗意波长, 具有最小的曲率和最松散的波函数, 且波函数在无穷远处趋于零。基态波函数除无穷远处外没有节点。第一激发态具有略高的能量, 所以波函数有一个节点。

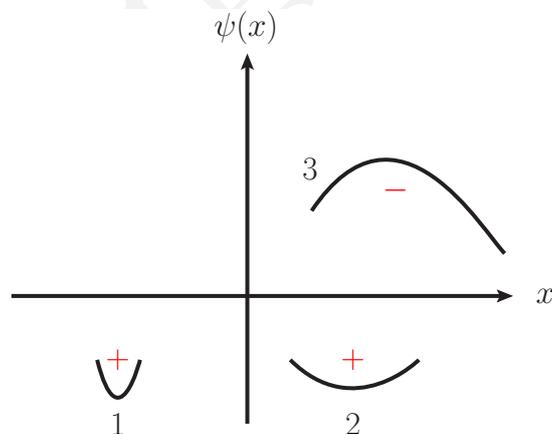


图 4.2: 波函数曲率和波函数形状



Theorem 4.1 分立能级振荡定理

当分立能级按大小顺序排列，一般而言，第 $n+1$ 条能级的波函数在其取值范围内有 n 个节点（即有 n 的 x 值使 $\psi(x_n) = 0$ ），不包括边界点和无穷远。

4.2 一维定态的一般性质

详细讨论请参见曾谨言老师的教材。我们这里注重讨论以下几点。

1) 在 $V(x)$ 取值有限区域， ψ 和 ψ' 均为连续函数，并取有限值；

当 $V(x) \rightarrow \infty$ 处， $\psi(x) \rightarrow 0$ ， ψ' 有可能不连续。——Baranger 定理
 设 $V(x_0)$ 处有阶跃行为，在 x_0 附近对定态薛定谔方程进行积分

$$\int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} \psi'' dx = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} [V(x) - E] dx. \quad (4.2.1)$$

当 $V(x_0)$ 变化有限时， $\epsilon \rightarrow 0$ 时，上式右方积分为零，所有

$$\psi'(x_0 + \epsilon) = \psi'(x_0 - \epsilon). \quad (4.2.2)$$

当 $x \rightarrow x_0$ ， $V(x) \rightarrow \pm\infty$ 时公式 (4.2.1) 右方积分可能不趋于零，故

$$\psi'(x_0 + \epsilon) \neq \psi'(x_0 - \epsilon). \quad (4.2.3)$$

但如果 $\psi'(x_0 + \epsilon)$ 和 $\psi'(x_0 - \epsilon)$ 在 x_0 附近取值有限，则

$$\psi(x_0 + \epsilon) - \psi(x_0 - \epsilon) \int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} \psi'(x) dx = 0. \quad (4.2.4)$$

2) 设 ψ 为方程的对应于能量 E 的本征函数，因为定态薛定谔方程是实数方程，

所以 $\text{Re}(\psi)$ 和 $\text{Im}(\psi)$ 都是方程对应于同一本征值得解。

显而易见

3) 设一维运动中两个线性独立的波函数 (ψ_1 和 ψ_2) 都对应于同一能量 E 值，则

$$\psi_1 \psi_2' - \psi_2 \psi_1' = \text{常数} \quad (4.2.5)$$

证明：因为 ψ_1 和 ψ_2 满足如下的定态薛定谔方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi_1(x)}{\partial x^2} &= \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E) \psi_1(x) \\ \frac{\partial^2 \psi_2(x)}{\partial x^2} &= \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E) \psi_2(x), \end{aligned} \quad (4.2.6)$$



所以有

$$\frac{\psi_1''}{\psi_1} = \frac{\psi_2''}{\psi_2}, \quad (4.2.7)$$

即

$$\psi_2\psi_1'' - \psi_1\psi_2'' = 0 \implies (\psi_2\psi_1' - \psi_1\psi_2')' = 0, \quad (4.2.8)$$

所以可得

$$\psi_1\psi_2' - \psi_2\psi_1' = \text{常数}. \quad (4.2.9)$$

4) 一维规则势场中 ($V(x)$ 无奇点) 束缚定态是不简并的。

证明 (反证法): 设 ψ_1 和 ψ_2 是对应于能量 E 的两个线性无关的束缚态波函数, 因为

$$\psi_1\psi_2' - \psi_2\psi_1' = C, \quad (4.2.10)$$

利用在无穷远处波函数为零的自然边界条件可得

$$C = (\psi_1\psi_2' - \psi_2\psi_1') \Big|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad (4.2.11)$$

和

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1} = \frac{\psi_2'}{\psi_2} \implies \left[\ln\left(\frac{\psi_1}{\psi_2}\right) \right]' = 0 \implies \ln\left(\frac{\psi_1}{\psi_2}\right) = \text{常数}. \quad (4.2.12)$$

这意味着 $\psi_1 = \text{常数} \times \psi_2$ (即 ψ_1 和 ψ_2 等价), 所以不存在简并。

4.3 一维常数阶跃势场

我们已经计算过最简单的一维体系——自由运动粒子, 现在我们考虑稍稍复杂一点例子——如图 (4.3) 所示的一维常数阶跃势场,

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & x \geq 0, \\ 0 & x < 0. \end{cases} \quad (4.3.1)$$

我们考虑 $E <_0 V$ 的情况。从前面的定性讨论, 我们已经知道在 $x < 0$ 区域 $E > V(x)$, 所以波函数呈现振荡形式, 而在 $x > 0$ 区域 $E < V_0$, 所以波函数取指数形式。具体写出两区域的波函数

$$u(x) = \begin{cases} u_1(x) = A \sin(k + \delta) & x < 0, \\ u_2(x) = B e^{-Kx} + C e^{+Kx} & x > 0, \end{cases} \quad (4.3.2)$$

其中

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad K = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}. \quad (4.3.3)$$



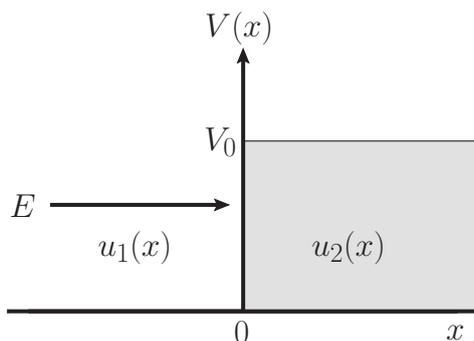


图 4.3: 一维阶跃常数势垒

无穷远处波函数边界条件要求 $C = 0$ 。在 $x = 0$ 处波函数连续和波函数导数连续要求

$$\begin{aligned} u_1(0) &= u_2(0) : A \sin \delta = B, \\ u_1'(0) &= u_2'(0) : kA \cos \delta = -BK, \end{aligned} \quad (4.3.4)$$

这两个条件给出

$$\frac{1}{k} \tan \delta = \frac{1}{K}. \quad (4.3.5)$$

这样波函数的边界条件决定了 A/B 的比值，但任然无法确定 A 和 B 的各自数值。当 $V_0 \rightarrow \infty$ 时， $K \rightarrow \infty$,

$$\tan \delta = 0 \implies \sin \delta = 0 \implies B = A \sin \delta = 0, \quad (4.3.6)$$

所以在无穷深影壁处波函数为零。这也是波函数二阶导数无穷大的必然结果。

4.4 一维无限深势阱

最简答的一维束缚态的粒子就是“盒子中电子”问题，电子被束缚在空间 $x = 0$ 和 $x = L$ 之间，其势函数为

$$V(x) = \begin{cases} \infty & x < 0, \\ 0 & 0 < x < a, \\ \infty & x > 0. \end{cases} \quad (4.4.1)$$

这个简单模型可以非常好地描述大分子中的电子，或者近似描述金属中电子。无穷深势阱模型是一种理想化近似，实际物理情况只要满足如下两个条件就可以用无穷深势阱描述：(1) 势垒高度远远大于体系特征能量， $U(x) \geq E$ ；(2) 在势场边界处的势函数变化远小于粒子的特征德布罗意波长， $\Delta x \ll \lambda = 2a/n$ 。



4.4.1 经典弹性振荡小球

无穷深势阱的经典对应是在两个刚壁之间做匀速运动的弹性小球。在求解量子系统之前，我们先讨论一下经典物理图像的统计结果，之后我们会验证量子系统在大量子数情况下趋近经典图像。

设弹性小球的速度和运动周期分别为

$$v_0 = \sqrt{\frac{2E}{m}}, \quad \tau = \frac{2a}{v_0} = 2a\sqrt{\frac{m}{2E}}. \quad (4.4.2)$$

在经典物理中我们可以跟踪小球在每个时刻的运动状态，但我们不妨试一下利用统计方法来描述小球状态。设想小球运动速度非常快，超过我们探测仪器的精度。我们只能使用照相机随机大量地拍摄小球的位置。我们希望通过统计方法回答下面几个问题：

1. 我们看到小球出现在特定位置（例如 $x = 0.666$ 处）的几率是多少？

因为小球做匀速运动，所以小球在两影壁之间任意位置出现的几率均等，

$$P_{\text{CL}}(x)dx = \text{Probability}[x, x + dx] = Cdx. \quad (4.4.3)$$

因为任意时刻我们总可以在 $x = 0$ 和 $x = a$ 之间的某个位置上发现粒子，所以积分后总概率为 1，

$$1 = \int_0^a P_{\text{CL}}(x)dx = aC \implies P_{\text{CL}}(x) = C = \frac{1}{a}. \quad (4.4.4)$$

2. 在多个照片上小球的平均位置是多少？统计涨落是多少？

位置平均值和位置平方平均值为

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_{\text{CL}} &= \int_0^a x P_{\text{CL}}(x)dx = \frac{a}{2}, \\ \langle x^2 \rangle &= \int_0^a x^2 P_{\text{CL}}(x)dx = \frac{a^2}{3}, \end{aligned} \quad (4.4.5)$$

故而位置平均值测量的统计涨落为

$$\Delta x_{\text{CL}} = \sqrt{\langle x^2 \rangle_{\text{CL}} - \langle x \rangle_{\text{CL}}^2} = \frac{a}{\sqrt{12}}. \quad (4.4.6)$$

3. 动量的概率分布如何？

因为弹性小球在两影壁之间做向左和向右的往返匀速运动，所以小球具有两种动量状态 $p = +p_0$ 和 $p = -p_0$ ，而且小球处于这两个动量的概率各为一半，

$$P_{\text{CL}}(p) = \frac{1}{2} [\delta(p - p_0) + \delta(p + p_0)], \quad p_0 = mv_0. \quad (4.4.7)$$

动量平均值和动量平方平均值为

$$\langle p \rangle_{\text{CL}} = \frac{1}{2}p_0 + \frac{1}{2}(-p_0) = 0$$



$$\langle p^2 \rangle_{\text{CL}} = \frac{1}{2}p_0^2 + \frac{1}{2}(-p_0)^2 = p_0^2, \quad (4.4.8)$$

动量平均值测量的统计涨落为

$$\Delta p_{\text{CL}} = p_0. \quad (4.4.9)$$

4.4.2 量子版本的弹性小球

现在我们讨论弹性小球的量子版本。为了使量子效应显著，势阱的宽度必须可以和量子的德布罗意波长相若。定态薛定谔方程为

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0, \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad (4.4.10)$$

因为 $E > 0$ ，所以势阱内部波函数呈现振荡行为，其通解为

$$\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx). \quad (4.4.11)$$

我们从上一节的半壁无穷高势垒的例子已经知道：在两个硬壁处波函数为零，则有

$$\begin{aligned} \psi(x=0) = 0 &\implies B = 0, \\ \psi(x=L) = 0 &\implies k = \frac{n\pi}{a} \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \end{aligned} \quad (4.4.12)$$

故而第 n 个束缚态的能量为

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} = n^2 E_1, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (4.4.13)$$

相应的第 n 能级的波函数为

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right), & 0 \leq x \leq a \\ 0, & \text{others,} \end{cases} \quad (4.4.14)$$

其中 $\sqrt{2/a}$ 为归一化常数。无穷深势阱的本征函数形成一个正交归一的完备集，势阱内量子的任意波函数都已写作 $\psi_n(x)$ 的线性组合，

$$\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{+\infty} \psi_n(x) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sum_{n=1}^{+\infty} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}}. \quad (4.4.15)$$

下面我们检验一下无穷深势阱的本征函数和本征能量的性质，并着重讨论经典极限下波函数以及各物理量测量值的行为，并将之和经典弹性小球对比：

(1) 基态

顾名思义，基态是最低能量态，即 $n = 1$ 。它不为零，这是不确定关系的必然要求，即量子世界中没有静止的物体。通常人们将不为零的最低能量称作为“零点



能”。零点能反映了微观粒子局域化带来的最小运动行为，它存在于所有量子束缚体系中。因为量子被束缚在 $0 \sim a$ 区间，坐标的不确定度为 $\Delta x \sim a$ 。不确定关系告诉我们， $\Delta p \sim \hbar/a$ ，这样可以得到最小的能量 $E_{\min} \sim \hbar^2/(2ma^2)$ 。在束缚态中，最小能量值要比势能最小值大，这是和经典物理截然不同的。在经典物理中，物体可以处于静止，从而最小能量等于势能。我们可以利用无穷深势阱零点能公式估算如下对象的零点能：

- 100g 的球束缚在 5 米空间内：

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} = \frac{10 \times 10^{-68} \text{J}}{2.1 \times 0.1 \times 25} = 1.25 \times 10^{-49} \text{eV}; \quad (4.4.16)$$

- 氧原子束缚在 2×10^{-10} 米的晶格上（氧原子具有 16 个核子，质量为 $m = 16 \times 1.6 \times 10^{-27} \text{kg}$ ）：

$$E = \frac{10^{-67} \text{J}}{2 \times 26 \times 10^{-27} \times 4 \times 10^{-10}} \sim 3 \times 10^{-4} \text{eV}; \quad (4.4.17)$$

- 电子束缚在原子中 ($a \sim 10^{-10}$ 米)：

$$E = \frac{10^{-67} \text{J}}{2 \times 10^{-30} \times 10^{-20}} \approx 5 \times 10^{-18} \text{J} \approx 30 \text{eV}. \quad (4.4.18)$$

因为 $\Delta p \sim \hbar/a$ ，所以当势阱宽度变小时， Δx 变小， Δp 变大，此时粒子的量子运动更加剧烈，从而导致零点能变大。

(2) 大 n 时的邻近能级间能量差 δE

因为 $E_{n+1} - E_n = (2n+1)E_1$ ，所以

$$\frac{\delta E_{n+1,n}}{E_n} = \frac{E_{n+1} - E_n}{E_n} = \frac{2n+1}{n^2} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0. \quad (4.4.19)$$

当 $n \rightarrow \infty$ 时，邻近能级间能量差减少，能量谱逐渐变为连续谱。此外，

$$\delta E \sim \frac{1}{a^2}, \quad (4.4.20)$$

所以 a 越小， δE 越大，量子化越显著； a 越大， δE 越小，量子化不明显，因为此时势阱宽度已经远大于微观尺度上的特征的德布罗意波长。

(3) 大 n 时几率密度 $|\psi_n(x)|^2$

根据分立能级的振荡定理， $n=1$ 时粒子的最概然分布在 $x=a/2$ 处，但 $n=2$ 时粒子绝不会出现在 $x=a/2$ 处，因为该处有节点。当 $n \rightarrow \infty$ 时，在势阱内部波函数存在无穷个节点。当两个邻近节点间距小于探测器精度时，我们无法区分是否存在节点。此时多个节点的平均结果导致一个常数的几率密度，即回到经典弹性小球的匀速运动图像——对应性原理。

(4) 不确定关系



一维无限深势阱的本质波函数是实函数而动量算符是虚数，所以动量的平均值一定为零，

$$\langle \hat{p} \rangle_n = \frac{2}{2} \int_0^a \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = 0. \quad (4.4.21)$$

动量平均值为零也符合经典物理的直观图像。动量平方的平均值为

$$\begin{aligned} \langle \hat{p}^2 \rangle &= -\hbar^2 \int_0^a \psi_n^*(x) \frac{d^2}{dx^2} \psi_n(x) dx = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{a^2}, \\ E_n &= \frac{\langle \hat{p} \rangle_n}{2m}, \end{aligned} \quad (4.4.22)$$

这样动量测量的统计涨落为

$$\Delta p_n = \sqrt{\langle \hat{p}^2 \rangle_n} = \frac{n\pi\hbar}{a}. \quad (4.4.23)$$

坐标测量的平均值和坐标平方的平均值为

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_n &= \frac{2}{a} \int_0^a x \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = \frac{a}{2}, \\ \langle x^2 \rangle_n &= \frac{2}{a} \int_0^a x^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = \frac{a^2}{3} \left(1 - \frac{3}{2n^2\pi^2}\right), \end{aligned} \quad (4.4.24)$$

从而位置测量的统计涨落为

$$\Delta x_n = \sqrt{\langle x^2 \rangle_n - \langle x \rangle_n^2} = \frac{a}{\sqrt{12}} \sqrt{1 - \frac{6}{n^2\pi^2}}. \quad (4.4.25)$$

当 $n \rightarrow \infty$ 时，我们得到经典弹性小球的结果。第 n 能级的坐标和动量不确定关系为

$$\Delta x_n \Delta p_n = n\pi\hbar \sqrt{\frac{1}{12} - \frac{1}{2n^2\pi^2}}. \quad (4.4.26)$$

明显基态的不确定关系最小，但仍然满足海森堡的不确定关系

$$\Delta x_1 \Delta p_1 = 0.18\pi\hbar > \frac{\hbar}{2}. \quad (4.4.27)$$

(5) 动量空间波函数

坐标空间的无穷深势阱波函数是局域化的，我们可以将波函数改写为两个反向传播的德布罗意波的叠加

$$\psi_n(x) = \frac{-i}{\sqrt{2a}} \left[e^{i\left(\frac{n\pi}{a}x - \frac{E_n}{\hbar}t\right)} - e^{-i\left(\frac{n\pi}{a}x - \frac{E_n}{\hbar}t\right)} \right]. \quad (4.4.28)$$

动量空间的波函数是什么样子的？首先动量空间的波函数并非是定域的，势阱内的动量波函数分布还取决于势阱外坐标函数的形状，也即依赖于坐标波函数边界条件的选取。泡利和朗道分别采用不同方法求解无穷深势阱的动量分布，得到完全不同的结果，甚至引起很大的争议。



泡利认为无穷深势阱中动量几率密度为两个在全实轴上反向传播的“单色”德布罗意波的叠加，

$$\text{Prob}^n(p) = \frac{1}{2}\delta\left(p - \frac{n\pi\hbar}{2a}\right) + \frac{1}{2}\delta\left(p + \frac{n\pi\hbar}{2a}\right). \quad (4.4.29)$$

朗道则是对坐标空间波函数进行傅里叶变换从而得到

$$\begin{aligned} \varphi_n(p) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x) e^{-i\frac{px}{\hbar}} dx \\ &= \frac{-i}{\sqrt{\pi\hbar a}} e^{-i\frac{pa}{2\hbar}} \left[e^{i\frac{n\pi}{2}} \left(\frac{\sin\left[\frac{n\pi}{2} - \frac{pa}{2\hbar}\right]}{\frac{n\pi}{a} - \frac{p}{\hbar}} \right) - e^{-i\frac{n\pi}{2}} \left(\frac{\sin\left[\frac{n\pi}{2} + \frac{pa}{2\hbar}\right]}{\frac{n\pi}{a} + \frac{p}{\hbar}} \right) \right] \\ &= \frac{-i}{\sqrt{2\pi\Delta p}} e^{-i\frac{p}{\Delta p}} \left[e^{i\frac{n\pi}{2}} \frac{\sin\left(\frac{p_n - p}{\Delta p}\right)}{\frac{p_n - p}{\Delta p}} - e^{-i\frac{n\pi}{2}} \frac{\sin\left(\frac{p_n + p}{\Delta p}\right)}{\frac{p_n + p}{\Delta p}} \right], \end{aligned} \quad (4.4.30)$$

其中

$$p_n = \frac{n\pi\hbar}{a}, \quad \Delta p = \frac{2\hbar}{a}. \quad (4.4.31)$$

可以验证，当 $p = \pm\pi\hbar/a$ 时，

$$|\varphi_1(p)|_{\text{朗道}}^2 = \frac{a}{2\pi\hbar} \neq |\varphi_1(p)|_{\text{泡利}}^2 = \frac{1}{2}. \quad (4.4.32)$$

这两种不同的结果来源于边界条件的处理：

$$\begin{aligned} \text{泡利} : \psi_n(x) &= 0 \quad (x = 0 \text{ 或 } x = a), \\ \text{朗道} : \psi_n(x) &= 0 \quad (x \leq 0 \text{ 或 } x \geq a). \end{aligned} \quad (4.4.33)$$

泡利的边界条件实质上是周期性边界条件，即将势阱内波函数做了周期性延拓，但明显这种延拓不符合无穷深势阱的阱外波函数分布，所以是错的。

取经典极限

$$\Delta p \rightarrow 0 \quad (\hbar \rightarrow 0 \text{ 或 } a \rightarrow \infty), \quad (4.4.34)$$

可得

$$\lim_{\Delta p \rightarrow 0} \text{Prob}_{\text{朗道}}^{(n)}(p) = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} |\varphi_n(p)|^2 = \frac{1}{2} [\delta(p - p_n) + \delta(p + p_n)] \equiv \text{Prob}_{\text{泡利}}^{(n)}, \quad (4.4.35)$$

其中用到

$$\delta(x) = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin kx}{x}. \quad (4.4.36)$$

经典极限 $a \rightarrow \infty$ 意味着体系特征长度远远大于束缚量子的德布罗意波长，所以量子效应不再显著； $\hbar \rightarrow 0$ 意味着无穷深势阱内量子束缚态的具有“作用量”量纲的物理量非常小，这是量子效应不再显著。当无穷深势阱宽度不变的情况下，当 $n \rightarrow \infty$ 时束缚态的德布罗意波长变得非常小，此时势阱边界对于束缚态量子来说就像无穷远，此时势阱内波函数趋近于平面波，所以动量趋近于常数，此即经典物理中弹性小球状况。



4.5 宇称 (Parity)

上面我们选去无穷深势阱的位置从 0 到 a , 我们可以重新选取坐标是势阱对于坐标原点 $x = 0$ 左右对称,

$$V(x) = \begin{cases} 0 & -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2} \\ \infty & \text{Others.} \end{cases} \quad (4.5.1)$$

势场具有空间反演不变性 $V(x) = V(-x)$ 。空间反演变换 (\hat{P}) 定义为

$$\hat{P}\psi(x) = \psi(-x), \text{ 即 } \vec{r} \rightarrow -\vec{r}. \quad (4.5.2)$$

虽然这仅仅是一个平移, 但它使我们看清更多的物理。新对称势阱的波函数为

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right), & -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}, \quad n = 1, 3, 5, \dots \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right), & -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}, \quad n = 2, 4, 6, \dots \end{cases} \quad (4.5.3)$$

分离能级的能量还是保持不变, 因为我们仅仅重新定义了势阱的坐标, 并没有改变势阱的物理状态。但波函数按照空间反演变换性质分为两类: 奇函数和偶函数。我们将空间反演变化下改变符号的态函数称为奇宇称态, 而不改变符号的是偶宇称态。

定理 1: 设 $V(x)$ 具有空间反演不变性。如果 $\phi(x)$ 是薛定谔方程的能量本征值 E 的本征解, 那么 $\phi(-x)$ 同样也是薛定谔方程对应于 E 的本征解。

在宇称变化下,

$$\begin{aligned} -\frac{d^2}{dx^2} &\rightarrow -\frac{d^2}{d(-x)^2} = \frac{d^2}{dx^2}, \\ V(x) &\rightarrow V(-x) = V(x), \\ \psi(x) &\rightarrow \psi(-x). \end{aligned} \quad (4.5.4)$$

对定态薛定谔方程做宇称变换可得

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(-x) + V(-x)\psi(-x) = E\psi(-x), \quad (4.5.5)$$

所以 $\psi(-x)$ 也是对应于能量本征值 E 的本征函数。因为 $\psi(x)$ 和 $\psi(-x)$ 都对应于同一个能量本征值, 所以 $\psi(-x)$ 和 $\psi(x)$ 代表同一个解, 两者之间相差一个常数。

设 $\psi(-x) = C\psi(x)$, 因为对波函数连续进行两次宇称变化应该回复原态, 所以

$$\hat{P}^2\psi(x) = \hat{P}\psi(-x) = \hat{P}C\psi(x) = C\psi(-x) = C^2\psi(x). \quad (4.5.6)$$

这个常数只能取两个离散数值, $C = +1$ 对于偶宇称态, $C = -1$ 对应于奇宇称态。



定理 2: 设 $V(x)$ 具有空间反演不变性, 则对于任何一个能量本征值 E 总可以找到薛定谔方程的一组完备解, 这些解中得每一个都具有确定的宇称。

设 $\psi(x)$ 是薛定谔方程的对应于能量本征值 E 的解, 则 $\psi(-x)$ 也是薛定谔方程对应同一能量本征值的解。我们可以构造具有确定宇称的波函数

$$\begin{aligned} f(x) &= \psi(x) + \psi(-x) = f(-x), & (\text{偶宇称}) \\ g(x) &= \psi(x) - \psi(-x) = f(-x), & (\text{奇宇称}) \end{aligned} \quad (4.5.7)$$

明显 $f(x)$ 和 $g(x)$ 也是薛定谔方程的解。如果对应于能量本征值 E 的解无简并, 则该能量本征态必有确定的宇称。

宇称是量子物理独有的性质。如果经典物理存在宇称, 那么宇称算符就应该可以用经典物理力学量——坐标和动量——来表示,

$$\hat{\mathbb{P}} = f(\hat{x}, \hat{p}_x). \quad (4.5.8)$$

按照宇称定义有

$$\hat{\mathbb{P}}\hat{p}_x\psi(x) = -\hat{p}_x\hat{\mathbb{P}}\psi(x) \implies \hat{\mathbb{P}}\hat{p}_x = -\hat{p}_x\hat{\mathbb{P}}. \quad (4.5.9)$$

另一方面, 我们考虑宇称算符和动量算符的对易子的经典极限

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} [\hat{p}_x, \hat{\mathbb{P}}] = \lim_{\hbar \rightarrow 0} -i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial x}, f(\hat{x}, \hat{p}_x) \right] = 0 \implies \hat{\mathbb{P}}\hat{p}_x = \hat{p}_x\hat{\mathbb{P}}. \quad (4.5.10)$$

这和宇称定义式矛盾, 所以宇称一定不是经典力学量的组合, 经典物理中没有宇称。

4.6 一维有限深势阱

和质点一样, 无限深势阱仅仅是一种理想近似, 下面我们考虑一个比较接近现实物理的模型——有限深势阱模型, 并通过对它的研究来看一下量子力学独有的量子效应。考虑如图 0 所示的势阱:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & |x| < \frac{a}{2} \\ V_0 & |x| \geq \frac{a}{2} \end{cases} \quad (4.6.1)$$

我们首先研究束缚态物理 ($E < V_0$)。我们按照势函数的形状分别在三个区域内研究波函数的性质, 定态薛定谔方程为

$$\begin{aligned} \text{区域 1} &: -\frac{d^2\psi_1}{dx^2} + V_0\psi_1 = E\psi_1, & \left(x \leq -\frac{a}{2}\right) \\ \text{区域 2} &: -\frac{d^2\psi_2}{dx^2} = E\psi_2, & \left(-\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}\right) \\ \text{区域 3} &: -\frac{d^2\psi_3}{dx^2} + V_0\psi_3 = E\psi_3, & \left(x > \frac{a}{2}\right), \end{aligned} \quad (4.6.2)$$



重新定义变量

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad q = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}, \quad (4.6.3)$$

定态薛定谔方程改写为

$$\begin{aligned} \text{区域 1} &: \frac{d^2\psi_1}{dx^2} - q^2\psi_1 = 0, \quad \left(x \leq -\frac{a}{2}\right) \\ \text{区域 2} &: \frac{d^2\psi_2}{dx^2} + k^2\psi_2 = 0, \quad \left(-\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}\right) \\ \text{区域 3} &: \frac{d^2\psi_3}{dx^2} - q^2\psi_3 = 0, \quad \left(x > \frac{a}{2}\right). \end{aligned} \quad (4.6.4)$$

正如我们之前讨论过的，区域 2 的波函数呈现振荡行为，区域 1 和 3 内的波函数呈现指数行为，并且波函数在无穷远处为零。所以待求解的波函数形式如下

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= Ae^{qx}, \quad \left(x \leq -\frac{a}{2}\right) \\ \psi_2(x) &= B\cos(kx) + C\sin(kx), \quad \left(-\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}\right) \\ \psi_3(x) &= De^{-qx}, \quad \left(x > \frac{a}{2}\right). \end{aligned} \quad (4.6.5)$$

我们共有五个待定参数： A, B, C, D 和能量 E 。在势阱边界 $x = \pm a/2$ 处波函数连续和波函数导数连续条件给出四个限制，在考虑到波函数的归一化要求，我们就有五个限制条件。

势阱边界条件给出如下四个限制：

$$\begin{aligned} \psi_1\left(-\frac{a}{2}\right) &= \psi_2\left(-\frac{a}{2}\right) : Ae^{-\frac{qa}{2}} = B\cos\frac{ka}{2} - C\sin\frac{ka}{2} \\ \psi_1'\left(-\frac{a}{2}\right) &= \psi_2'\left(-\frac{a}{2}\right) : qAe^{-\frac{qa}{2}} = k\left[B\sin\frac{ka}{2} + C\cos\frac{ka}{2}\right] \\ \psi_2\left(\frac{a}{2}\right) &= \psi_3\left(\frac{a}{2}\right) : B\cos\frac{ka}{2} + C\sin\frac{ka}{2} = De^{-\frac{qa}{2}} \\ \psi_2'\left(\frac{a}{2}\right) &= \psi_3'\left(\frac{a}{2}\right) : -k\left[B\sin\frac{ka}{2} - C\cos\frac{ka}{2}\right] = -qe^{-\frac{qa}{2}}, \end{aligned} \quad (4.6.6)$$

待定系数满足如下线性方程

$$\begin{pmatrix} e^{-\frac{qa}{2}} & -\cos\frac{ka}{2} & \sin\frac{ka}{2} & 0 \\ qe^{-\frac{qa}{2}} & -k\sin\frac{ka}{2} & -k\cos\frac{ka}{2} & 0 \\ 0 & -\cos\frac{ka}{2} & -\sin\frac{ka}{2} & e^{-\frac{qa}{2}} \\ 0 & k\sin\frac{ka}{2} & -k\cos\frac{ka}{2} & -qe^{-\frac{qa}{2}} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = 0. \quad (4.6.7)$$

上式存在非零解要求行列式为零，所以我们得到

$$\left[\tan\left(\frac{ka}{2}\right) - \frac{q}{k}\right] \times \left[\tan\left(\frac{ka}{2}\right) + \frac{k}{q}\right] = 0. \quad (4.6.8)$$

因为 k 和 q 是能量 E 的函数，所以上式给出系统量子化的能级。



4.6.1 $\tan(ka/2) = q/k$ 情况

将 $\tan(ka/2) = q/k$ 代入到 $x = -a/2$ 处的边界条件中得

$$Ae^{-\frac{qa}{2}} = \cos \frac{ka}{2} \left[B - C \tan \frac{ka}{2} \right] \implies qAe^{-\frac{qa}{2}} = q \cos \frac{ka}{2} \left[B - C \frac{q}{k} \right]. \quad (4.6.9)$$

$$qAe^{-\frac{qa}{2}} = k \cos \frac{ka}{2} \left[B \tan \frac{ka}{2} + C \right] \implies qAe^{-\frac{qa}{2}} = q \cos \frac{ka}{2} \left[B + C \frac{q}{k} \right] \quad (4.6.10)$$

所以 $C = 0$, 即

$$\psi_2(x) = B \cos(x). \quad (4.6.11)$$

此类情况的解为偶函数, 具有偶宇称。

通常人们采用图示法来求解超越方程。我们重新定义两个无量纲的波数

$$\alpha = \frac{ka}{2}, \quad \beta = \frac{qa}{2}, \quad (4.6.12)$$

则有如下两个方程

$$\begin{aligned} \alpha \tan \alpha &= \beta, \\ \alpha^2 + \beta^2 &= \rho^2 = \frac{ma^2 V_0}{2\hbar^2}. \end{aligned} \quad (4.6.13)$$

当 $\alpha \rightarrow \pi/2$ 时, $\tan \alpha \rightarrow \infty$; 当 $\alpha \rightarrow 0$ 时, $\tan \alpha \rightarrow 0$ 。因为 $\alpha > 0$ 和 $\beta > 0$, 所以 α 位于第一和第三象限。图 (4.4) 显示 β 和 α 分别在 $(0, \pi/2)$ 和 $(\pi, 3\pi/2)$ 的依赖关系。第 2 个条件 $\alpha^2 + \beta^2 = \rho^2$ 在图中表示为半径为 ρ 的圆周。此圆周曲线和超越函数曲线交点 (记作为 α_n) 决定了束缚态能级

$$E_n = \frac{2\alpha_n^2 \hbar^2}{ma^2}. \quad (4.6.14)$$

当势阱变浅 (V_0 减小) 时, ρ 相应变小, 但因为超越方程通过原点, 所以圆周曲线和超越方程曲线必定有一个交点。不管势阱有多浅, 必定存在一个束缚态, 具有非零的零点能。随着势阱增高 (ρ 增大), 圆周曲线和超越曲线交点增多, 所以本征值数目随着 ρ 增大而增加。

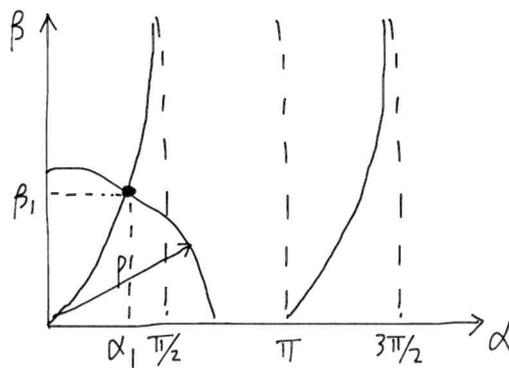


图 4.4: 有限深势阱束缚态能级图示法求解: $\beta = \alpha \tan \alpha$ 。



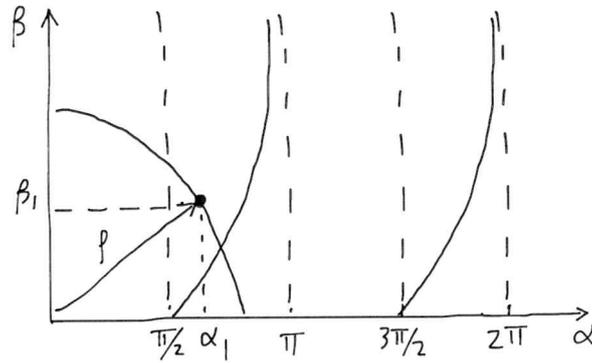


图 4.5: 有限深势阱束缚态能级图示法求解: $\beta = -\alpha \cot \alpha$ 。

4.6.2 $\cot(ka/2) = -q/k$ 情况

将 $\cot(ka/2) = -q/k$ 代入到 $x = a/2$ 处的边界条件的

$$\begin{aligned} qDe^{-\frac{qa}{2}} &= q \sin \frac{ka}{2} \left[B \cot \frac{ka}{2} + C \right] = q \sin \frac{ka}{2} \left(-B \frac{q}{k} + C \right) \\ qDe^{-\frac{qa}{2}} &= k \sin \frac{ka}{2} \left[B - C \cot \frac{ka}{2} \right] = k \sin \frac{ka}{2} \left(B + C \frac{q}{k} \right), \end{aligned} \quad (4.6.15)$$

所以 $B = 0$,

$$\psi_2(x) = C \sin(kx). \quad (4.6.16)$$

此类情况的解为奇函数, 具有奇宇称。相应的能量本征值也可以通过图示法求得, 如图 (4.5) 所示: 图中显示超越函数和圆周曲线

$$\begin{aligned} \beta &= -\alpha \cot \alpha, \\ \rho &= \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}. \end{aligned} \quad (4.6.17)$$

因为超越函数 $\beta = -\alpha \cot \alpha$ 出现在第二和第四象限, 所以奇宇称态的束缚态必须在 $\rho > \pi/2$ 时才可以出现, 这要求势阱高度必须满足

$$\rho^2 = \frac{ma^2 V_0}{2\hbar^2} \geq \frac{\pi^2}{4} \implies V_0 \geq \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}. \quad (4.6.18)$$

4.6.3 有限深势阱和无穷深势阱的比较

当势阱高度趋于无穷大时, 有限深势阱应该过渡到无穷深势阱。当 $V_0 \rightarrow \infty$ 时, $\rho \rightarrow \infty$, 圆周曲线和两类超越曲线有无穷个交点, 所有系统具有无穷多的束缚态。同时

$$\beta = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)} a}{\hbar} \rightarrow \infty, \quad (4.6.19)$$



这意味着

$$\alpha \tan \alpha \rightarrow \infty \text{ 或 } \alpha \cot \alpha \rightarrow -\infty \quad \Rightarrow \quad \alpha \rightarrow \frac{n\pi}{2}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (4.6.20)$$

此时束缚态的能量本征值的极限行为是

$$E_n^{V_0} = \frac{2\alpha_n^2 \hbar^2}{ma^2} \xrightarrow{V_0 \rightarrow \infty} E_n^\infty = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}. \quad (4.6.21)$$

我们注意到：因为

$$\alpha_n^{V_0} < \alpha_n^\infty = \frac{n\pi}{2}, \quad (4.6.22)$$

所以同一量子数 n 的有限深势阱的能级比无穷深势阱小

$$E_n^{V_0} < E_n^\infty. \quad (4.6.23)$$

这是为什么？

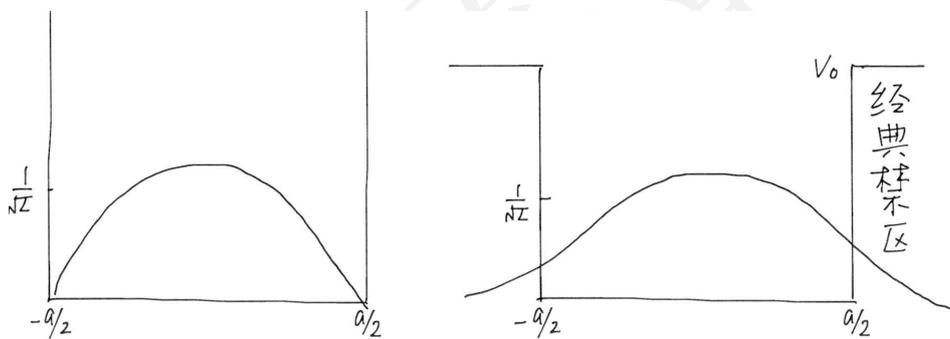


图 4.6: 无穷深势阱和有限深势阱基态波函数分布。

图 (4.6) 显示了无穷深势阱和有限深势阱的基态波函数的分布。无穷深势阱的波函数完全局限在势阱内部，而有限深势阱的波函数在经典禁区内不为零。这是和量子物理独有的性质，即量子有一定概率出现在动能为负（动量为虚）的区间。虽然经典禁区内波函数最终趋于零，但几率密度不为零。正因为有限深势阱的波函数可以延展超出势阱宽度，位于有限深势阱内部的量子的位置不确定度要比处于无穷深势阱的量子位置不确定度大，

$$\Delta x_{\text{有限深势阱}} > \Delta x_{\text{无限深势阱}}. \quad (4.6.24)$$

这导致无限深势阱内量子的动量不确定度大于有限深势阱内部量子的动量不确定度，从而造成动能（也即能量本征值）的差异。随着离散能级的增加，量子出现在经典禁区的概率也增大。当能量大于势阱高度时，量子体系将出现非束缚态（又称散射态）。

考虑关于 $x = 0$ 对称分布的一维吸引势场 $V(x)$ ，设势函数在 $x = 0$ 处有最小值。设波函数的范围为 L （不确定关系告诉我们动量不确定度为 $\Delta p \sim \hbar/L$ 。在束缚态中 $\langle p \rangle = 0$ ，因为没有参考方向。如果势函数在无穷远处为零（这为整个系统提供了能量标度），那么总能量必须为负。我们可以近似地估算粒子动能的贡献

$$\langle T \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2mL^2}, \quad (4.6.25)$$



并假定此动能对应于基态。对于一维有限深势阱, 因为隧穿效应, L 可以大于势阱宽度 a 。所以我们必须通过能量最小值来自洽地定出 L 值。此时势能的期待值不再是势阱深度 $-V_0$, 而应该是 $-V_0$ 乘以粒子出现在势阱内的几率, 所以

$$E(L) = \langle T(L) + V(L) \rangle \approx \frac{\hbar^2}{2mL^2} + \frac{a}{L}(-V_0). \quad (4.6.26)$$

为得到基态, 将 $E(L)$ 对未知的局域尺度 L 求极值,

$$\frac{dE}{dL} = 0 \implies L = \frac{\hbar^2}{maV_0} \equiv \beta a, \quad \beta = \frac{\hbar^2/ma^2}{V_0}. \quad (4.6.27)$$

基态能量为

$$E(\beta a) = -\frac{ma^2V_0^2}{2\hbar^2} = -\frac{V_0}{2\beta} < 0 \implies |E| \ll V_0, \quad (4.6.28)$$

所以在无穷远处有对称数值的吸引势场总是有束缚态。

无量纲常数 β 给出粒子局域在势阱内部的动能和势能的比值。如果势阱很浅 ($|V_0|$ 很小) 或势阱很窄 (a 很小), 那么

$$\beta \gg 1 \implies L \gg a, \quad (4.6.29)$$

即粒子有大部分时间出现在势阱外部。我们无法直接观测到经典禁区内的粒子几率密度, 因为测量粒子位置的操作不可避免地改变粒子的动量, 从而迫使粒子从经典禁区回到经典物理允许的区域 (即势阱内部)。大家可以用不确定关系估算一下。

动量波函数: 感兴趣的同学请自行推导有限深势阱束缚态的动量空间波函数, 验证 $V_0 \rightarrow \infty$ 极限, 并将之同朗道的无穷深势阱束缚态的动量空间波函数作比较。

4.7 一维有限深势阱 (垒) 散射: $E > V(x)$

哈密顿算符的本征函数构成一个完备函数集合, 其中包括非束缚态的本征函数。下面我们以一维散射过程来讨论哈密顿算符的非束缚态波函数。

4.7.1 散射过程

我们首先介绍关于“散射”概念, 这可以帮助我们更好地理解即将进行的计算。在后面课程中我们还会详细讲解散射的形式理论和具体应用。

4.7.2 反射系数和透射系数

考虑一维情况下的单粒子从左方向右传播, 在 $x = -a$ 和 $x = a$ 处遇到势阱, 发生相互作用后进行散射。设势阱如下

$$V(x) = \begin{cases} -V_0, & |x| < a, \\ 0, & |x| \geq a. \end{cases} \quad (4.7.1)$$



因为在整个空间中粒子的能量大于零，所以它可以运到无穷远处。虽然我们可以用可归一化的波包进行计算，但最终结果和平面波近似结果相同，所以下面我们采用平面波近似计算这个散射过程。波函数可以写作如下形式：

$$\begin{aligned}\psi_1(x) &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad (x \leq -a) \\ \psi_2(x) &= Ce^{iqx} + De^{-iqx}, \quad (-a < x < a) \\ \psi_3(x) &= Fe^{ikx}, \quad (x > a),\end{aligned}\quad (4.7.2)$$

其中

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad q = \frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar}.\quad (4.7.3)$$

能量守恒给出

$$(\hbar q)^2 = (\hbar k)^2 + 2mV_0 \implies q^2 - k^2 = \frac{2mV_0}{\hbar},\quad (4.7.4)$$

从中我们可以得到无量纲方程

$$(qa)^2 - (ka)^2 = \frac{2ma^2}{\hbar^2} V_0 \equiv \left(\frac{g}{2}\right)^2,\quad (4.7.5)$$

其中 g 完全由势函数性质决定。上式是一个双曲函数，所以 k_1 和 k_2 没有限制，是非束缚态。

我们共有 5 个待定参数 (A, B, C, D, F)，但仅有 4 个边界条件。因为波函数无法归一化，所以我们只能得到四个比值 ($B/A, C/A, D/A, F/A$)。我们感兴趣的物理量是

$$\begin{aligned}\text{透射系数} : T &= \left| \frac{F}{A} \right|^2, \\ \text{反射系数} : R &= \left| \frac{B}{A} \right|^2.\end{aligned}\quad (4.7.6)$$

势阱边界处边界条件为

$$\begin{aligned}\psi_1(-a) = \psi_2(-a) : Ae^{-ika} + Be^{ika} &= Ce^{-iqa} + De^{iqa} \\ \psi_1'(-a) = \psi_2'(-a) : k[Ae^{-ika} - Be^{ika}] &= q[Ce^{-iqa} - De^{iqa}] \\ \psi_2(a) = \psi_3(a) : Ce^{iqa} + De^{-iqa} &= Fe^{ika} \\ \psi_2'(a) = \psi_3'(a) : q[Ce^{iqa} - De^{-iqa}] &= kFe^{ika}.\end{aligned}\quad (4.7.7)$$

由第 1 和 2 公式可得

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\left(1 + \frac{q}{k}\right)e^{i(k-q)a} & \frac{1}{2}\left(1 - \frac{q}{k}\right)e^{i(k+q)a} \\ \frac{1}{2}\left(1 - \frac{q}{k}\right)e^{-i(k+q)a} & \frac{1}{2}\left(1 + \frac{q}{k}\right)e^{i(q-k)a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix},\quad (4.7.8)$$

由第 3 和 4 公式得

$$\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{F}{2}\left(1 + \frac{k}{q}\right)e^{i(k-q)a} \\ \frac{F}{2}\left(1 - \frac{k}{q}\right)e^{i(k+q)a} \end{pmatrix}.\quad (4.7.9)$$



结合以上两式可得

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\left(1 + \frac{q}{k}\right)e^{i(k-q)a} & \frac{1}{2}\left(1 - \frac{q}{k}\right)e^{i(k+q)a} \\ \frac{1}{2}\left(1 - \frac{q}{k}\right)e^{-i(k+q)a} & \frac{1}{2}\left(1 + \frac{q}{k}\right)e^{i(q-k)a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{F}{2}\left(1 + \frac{k}{q}\right)e^{i(k-q)a} \\ \frac{F}{2}\left(1 - \frac{k}{q}\right)e^{i(k+q)a} \end{pmatrix}. \quad (4.7.10)$$

从上式中我们得

$$\begin{aligned} \frac{A}{F} &= \frac{1}{4}\left(1 + \frac{q}{k}\right)\left(1 + \frac{k}{q}\right)e^{2i(k-q)a} + \frac{1}{4}\left(1 - \frac{q}{k}\right)\left(1 - \frac{k}{q}\right)e^{2i(k+q)a} \\ &= e^{2ika} \left[\frac{1}{4}\left(2 + \frac{k^2 + q^2}{kq}\right)e^{-2iqa} + \frac{1}{4}\left(2 - \frac{k^2 + q^2}{kq}\right)e^{2iqa} \right] \\ &= e^{2ika} \left[\frac{1}{4}\left(2 + \frac{k^2 + q^2}{kq}\right)(\cos(2qa) - i\sin(2qa)) + \frac{1}{4}\left(2 - \frac{k^2 + q^2}{kq}\right)(\cos(2qa) + i\sin(2qa)) \right] \\ &= e^{2ika} \left[\cos(2qa) - \frac{i}{2}\left(\frac{k^2 + q^2}{kq}\right)\sin(2qa) \right]. \end{aligned} \quad (4.7.11)$$

同理可得 A/B 。所以

$$\frac{F}{A} = e^{-i2ka} \frac{2kq}{2kq \cos(2qa) - i(k^2 + q^2) \sin(2qa)}, \quad (4.7.12)$$

$$\frac{B}{A} = ie^{-i2ka} \frac{(q^2 - k^2) \sin(2qa)}{2kq \cos(2qa) - i(k^2 + q^2) \sin(2qa)}. \quad (4.7.13)$$

这两个表达式中得第一项表示入射波传播过 $2a$ 距离后的相位，而第二项表示入射波和势场作用后发生的相位移动。下面我们讨论势阱对透射和反射波的相位影响。以透射波为例，我们可以将其写作如下形式

$$\psi_3 = |F|e^{i\phi}e^{ikx}, \quad \phi = \tilde{\phi} - 2ka. \quad (4.7.14)$$

这里 ϕ 标记透射波相对于入射波存在的“相移”， $\tilde{\phi}$ 则代表完全由势场所带来的相位变化，它由下式确定

$$\tan \tilde{\phi} = \frac{k^2 + q^2}{2kq} \tan(2qa). \quad (4.7.15)$$

当 $E \gg V_0$ 时，

$$\frac{k^2 + q^2}{2kq} = \frac{2E + V_0}{2\sqrt{E(E + V_0)}} = 1 + \mathcal{O}\left(\frac{V_0}{E}\right) \approx 1, \quad (4.7.16)$$

故而势阱造成的相移和总相移为

$$\tilde{\phi} \approx 2qa \implies \phi \approx 2a(q - k). \quad (4.7.17)$$

在能散散射情况下，透射波函数为

$$\psi_3 = \psi_1 e^{i[kx + 2a(q - k)]}. \quad (4.7.18)$$

在能散极限 ($q \simeq k$) 下， $\psi_3 \sim \psi_1$ ，此时将发生“全透散射”，因为势垒相对于入射粒子的能量而言完全可以忽略。



从公式 (4.7.13) 可以看出另一个发生“全透散射”的条件

$$\frac{B}{A} \sim \sin(2qa) = 0 \implies 2 \frac{\sqrt{2m(E-V)}}{\hbar} a = n\pi. \quad (4.7.19)$$

此时入射波能量为

$$E - V_0 = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2} = n^2 E_1^\infty, \quad (4.7.20)$$

其中 E_1^∞ 是宽度为 $2a$ 的无穷深势阱的基态能量。这种情况又被称为“共振散射”。

1920 年 Ramsauer¹ 和 Townsend² 分别独立发现：当慢电子射向惰性原子 (Ne, Ar, Xe) 气体时，一定能量的电子 ($E \sim 0.1\text{eV}$) 会全部透射过去，仿佛惰性气体是透明的。与弗兰克-赫兹实验不同的是，这个实验发生的是弹性散射。在经典物理中，电子和惰性原子碰撞的几率应该随着入射电子的能量单调增加的。1976 年 Grace 等人³ 用氦原子气体相互对撞，发现氦原子能量取某些值时，氦原子气体不发生任何碰撞，直接穿透对方。因为处于基态的两个氦原子之间存在斥力，所以可以用简单的有限深方势阱模型来处理。计算结果显示，有限深方势阱模型计算结果和实验符合的非常好。

在粒子物理中我们经常会遇到共振态。在宇宙早期这些共振态曾经大量存在，但它们最终衰变到更轻的稳定粒子，时至今日已经难觅其踪。但我们可以实验室通过散射实验来重新制造出这些共振态。不过这些共振态的寿命非常短暂，会迅速地衰变，导致我们无法观测到这些共振态。但它们的存在会反映在散射截面上。当我们制备出这些共振态时，散射截面会变大——这就相当于我们上面所说的“共振散射”。将透射系数 (4.7.12) 在共振能级 (E_R) 附近展开 (为简单起见，我们只考虑最低能量态)

$$\sin(2qa) = \pi \implies E_R = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} + V_0. \quad (4.7.21)$$

最小透射发生在 $\sin(2qa) = 1$ 处，

$$\sin(2qa) = \pm 1 \implies \frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(E + V_0)} = (2n + 1) \frac{\pi}{2}. \quad (4.7.22)$$

现在考虑共振能级附近的透射系数行为，将透射振幅在共振能级附近展开。为便于计算，我们考虑透射振幅的倒数 A/F (忽略第一项指数因子，因为取模方为 1)

$$\frac{A}{F} = \cos(2qa) - i \frac{q^2 + k^2}{2kq} \sin(2qa), \quad (4.7.23)$$

将 A/F 在 E_R 附近展开，第一阶项为

$$\left. \left(\frac{A}{F} \right) \right|_{E=E_R} = \cos n\pi = \pm 1. \quad (4.7.24)$$

1. Bailey and Townsend, Philosophical Magazine, S.6, 42 (1921) 873.
2. Ramsauer, Annalen der Physik, 6 (1921) 64.
3. Grace, Pope, Johnson and Skofronick, Physical Review A 14 (1976) 1006.



展开式的第二项为

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{d}{dE} \left(\frac{F}{A} \right) \right|_{E=E_R} &= \left(-i \frac{q^2 + k^2}{2kq} \sin(2qa) \right)_{E=E_R} \\
 &= -i \frac{d}{dE} \left(\frac{q^2 + k^2}{2kq} \right)_{E=E_R} \overset{\sin(2qa) \rightarrow 0}{\sin(2qa)} - i \left(\frac{q^2 + k^2}{2kq} \cos(2qa) \frac{d(2qa)}{dE} \right)_{E=E_R} \\
 &= -i \underbrace{\left(\frac{q^2 + k^2}{2kq} \frac{d(2qa)}{dE} \right)_{E=E_R}}_{\equiv \Gamma} \underbrace{\cos(n\pi)}_{\pm 1} \\
 &= \mp i \frac{2}{\Gamma}
 \end{aligned} \tag{4.7.25}$$

忽略分母展开中的高阶项, 我们得到

$$\pm 1 \mp i \frac{2}{\Gamma} (E - E_R) + \dots = \frac{2}{\Gamma} \left(\pm \frac{\Gamma}{2} \mp i (E - E_R) \right). \tag{4.7.26}$$

将上式代入回透射系数公式中, 我们得到共振能级附近的透射系数为

$$T(E) = \frac{\Gamma^2/4}{(E - E_R)^2 + \Gamma^2/4}, \tag{4.7.27}$$

这就是大家熟悉的描述共振现象的“布莱特-魏格纳”(Breit-Wagner)分布, 也被称作为洛伦兹或柯西分布。 Γ 表示分布最高值一半处所对应的能量展宽, 被称作为衰变宽度。它反比于共振态的平均寿命 $\Gamma = 1/\tau$ 。

下面我们计算反射系数和透射系数。因为

$$\begin{aligned}
 &\cos^2(2qa) + \frac{1}{4} \left(\frac{k^2 + q^2}{kq} \right)^2 \sin^2(2qa) \\
 &= 1 - \sin^2(2qa) + \frac{1}{4} \left(\frac{k^2 + q^2}{kq} \right)^2 \sin^2(2qa) \\
 &= 1 + \sin^2(2qa) \left[\frac{1}{4} \left(\frac{k^2 + q^2}{kq} \right)^2 - 1 \right] \\
 &= 1 + \sin^2(2qa) \frac{1}{4} \left(\frac{q^2 - k^2}{kq} \right)^2,
 \end{aligned} \tag{4.7.28}$$

所以

$$\frac{1}{T} = \left| \frac{A}{F} \right|^2 = 1 + \frac{1}{4} \left(\frac{q^2 - k^2}{kq} \right)^2 \sin^2(2qa), \tag{4.7.29}$$

即

$$T = \frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4E(E + V_0)} \sin^2 \sqrt{\frac{8ma^2 V_0}{\hbar^2} \left(\frac{E}{V_0} + 1 \right)}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{4\epsilon(\epsilon + 1)} \sin^2(g\sqrt{\epsilon + 1})}$$



(4.7.30)

$$R = 1 - T = \frac{\sin^2(g\sqrt{\epsilon+1})}{4\epsilon(\epsilon+1) + \sin^2(g\sqrt{\epsilon+1})} = \frac{1}{1 + \frac{4\epsilon(\epsilon+1)}{\sin^2(g\sqrt{\epsilon+1})}}, \quad (4.7.31)$$

其中

$$\epsilon = \frac{E}{V_0}, \quad g^2 = \frac{8ma^2V_0}{\hbar^2}. \quad (4.7.32)$$

4.7.3 势垒 ($E > V_0 > 0$) 散射

当 $E > V_0 > 0$ 时, 有限高势垒散射公式可以如下替换得到,

$$V_0 \rightarrow -V_0, \quad (\epsilon + 1) \rightarrow (\epsilon - 1). \quad (4.7.33)$$

所以透射系数和反射系数为

$$T = \frac{1}{1 + \frac{1}{4\epsilon(\epsilon-1)} \sin^2(g\sqrt{\epsilon-1})}, \quad (4.7.34)$$

$$R = 1 - T = \frac{1}{1 + \frac{4\epsilon(\epsilon-1)}{\sin^2(g\sqrt{\epsilon-1})}}. \quad (4.7.35)$$

4.8 一维有限深势阱 (垒) 散射: $E < V(x)$

当入射粒子能量小于势垒高度时, 区域 2 的波函数呈现指数形式, 所以波函数为

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad (x \leq -a) \\ \psi_2(x) &= Ce^{\mathcal{K}x} + De^{-\mathcal{K}x}, \quad (-a < x < a) \\ \psi_3(x) &= Fe^{ikx}, \quad \left(x > \frac{a}{2}\right), \end{aligned} \quad (4.8.1)$$

其中

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad \mathcal{K} = \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar}. \quad (4.8.2)$$

此时结果可以从 $E > V(x)$ 散射结果通过如下替换得到:

$$\begin{aligned} q \rightarrow -i\mathcal{K} &\implies q^2 \rightarrow -\mathcal{K}^2, \\ \sin(iz) &\rightarrow i \sinh(z). \end{aligned} \quad (4.8.3)$$

故而

$$\frac{1}{T} = 1 + \frac{1}{4} \left(\frac{q^2 - k^2}{kq} \right) \sin^2(2qa)$$



$$\begin{aligned}
&\rightarrow 1 + \frac{1}{4} \left(\frac{k^2 + \mathcal{K}^2}{k\mathcal{K}} \right)^2 (-1)(-1) \sinh^2(2qa) \\
&= 1 + \frac{1}{4} \left(\frac{k^2 + \mathcal{K}^2}{k\mathcal{K}} \right)^2 \sinh^2(2qa). \tag{4.8.4}
\end{aligned}$$

透射系数和反射系数为

$$\begin{aligned}
T &= \frac{1}{1 + \frac{1}{4\epsilon(1-\epsilon)} \sinh^2(g\sqrt{1-\epsilon})} \\
R &= \frac{T}{4\epsilon(1-\epsilon)} \sinh^2(g\sqrt{1-\epsilon}). \tag{4.8.5}
\end{aligned}$$

4.9 一维简谐振子

如果将物理中处理的势场按照简单性列一个排行榜，毫无疑问，最为简单的势场就是没有势场或常数势场——这对应于自由粒子运动。排名第二的是简谐振子势场， $V(x) \sim x^2$ 。也许有人会问为什么不是线性势场 $V(x) \sim x$ ，但非常遗憾地是，我们的运动方程是二阶微分方程，所以线性势比平方势复杂的多。

4.9.1 幂级数解法

谐振子势场是

$$V(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2, \tag{4.9.1}$$

定态薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \psi(x) = E\psi(x). \tag{4.9.2}$$

我们可以将上式变为无量纲的形式，定义 $x = \rho y$ ，其中 ρ 为具有长度量纲的常数。此时定态薛定谔方程化为

$$\frac{d^2\psi(y)}{dy^2} - \frac{m^2\omega^2\rho^4}{\hbar^2} y^2 \psi(y) = -\frac{2mE\rho^2}{\hbar^2} \psi(y). \tag{4.9.3}$$

选取如下所示的无量纲量 ρ 和 ϵ

$$\rho \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad \epsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}, \tag{4.9.4}$$

薛定谔方程可以进一步简化为

$$\frac{d^2\psi(y)}{dy^2} - y^2 \psi(y) = -\epsilon \psi(y), \tag{4.9.5}$$

ρ 和 ϵ 的选取和我们前面量纲分析得到的结果一致。



因为波函数在无穷远处趋于零，所以我们首先分析薛定谔方程在无穷远或大 $|y|$ 处的行为

$$\frac{d^2\psi(y)}{dy^2} \approx y^2\psi(y), \quad (4.9.6)$$

其近似解为 $\psi(y) = e^{\pm y^2/2}$ 。为了得到平方可积的波函数，我们可以尝试着“分离出”无穷远处的行为，假设波函数具有如下形式

$$\psi(y) \equiv H(y)e^{-y^2/2}, \quad (4.9.7)$$

并要求函数 $H(y)$ 在无穷远处有良好的收敛性。将上述猜测的波函数代入到无量纲薛定谔方程中

$$\frac{d^2}{dy^2}H(y) - 2y\frac{d}{dy}H(y) + (\epsilon - 1)H(y) = 0. \quad (4.9.8)$$

因为势场是对称的，所以波函数解一定是宇称的本征函数，具有特定的奇宇称和偶宇称。这意味着 $H(y)$ 可以按照宇称属性分类，这将大大简化波函数的求解过程。下面我们以偶宇称本征态为例来求解波函数。

首先假设 $H^{(+)}(y)$ 函数可以展开为 y 的幂级数，所以偶宇称态的波函数是 y^2 的幂级数，

$$H^{(+)}(y) = \sum_{s=0}^{\infty} a_s y^{2s}, \quad (4.9.9)$$

它满足

$$\sum_{s'=1}^{\infty} 2s'(2s'-1)a_{s'}y^{2s'-2} + \sum_{s=0}^{\infty} (\epsilon - 1 - 4s)a_s y^{2s} = 0. \quad (4.9.10)$$

因为

$$\sum_{s'=1}^{\infty} 2s'(2s'-1)a_{s'}y^{2s'-2} \xrightarrow{s'=s+1} \sum_{s=0}^{\infty} 2(s+1)(2s-1)a_{s+1}y^{2s}, \quad (4.9.11)$$

所以我们有

$$\sum_{s=0}^{\infty} \left[2(s+1)(2s+1)a_{s+1} + (\epsilon - 1 - 4s)a_s \right] y^{2s} = \sum_{s=0}^{\infty} B_s y^{2s} = 0. \quad (4.9.12)$$

为了使上式对于所有 y 值都成立，要求所有系数 B_s 都为零，从而幂级数展开系数 a_s 要满足如下的递推关系

$$a_{s+1} = a_s \left[\frac{4s+1-\epsilon}{2(s+1)(2s+1)} \right]. \quad (4.9.13)$$

所有系数都依赖于一个常数 a_0 ,

$$a_1 = a_0 \frac{1-\epsilon}{2}, \quad a_2 = a_1 \frac{5-\epsilon}{12} = a_0 \frac{(5-\epsilon)(1-\epsilon)}{24}, \dots, \quad (4.9.14)$$

偶宇称态解为

$$\psi^{(+)}(y) = a_0 \left[1 + \frac{a_1}{a_0} y^2 + \frac{a_2}{a_0} y^4 + \dots \right] e^{-y^2/2}. \quad (4.9.15)$$



粗看起来, 这个解有点奇怪, 因为二次微分方程的解仅仅依赖于一个输入常数。原因是我们直接选取的偶宇称态的波函数解, 波函数导数为 $\psi'(0) = 0$ 的约束条件已经自动包含幂级数展开中。

下一个要回答的问题是, 波函数是否收敛。这要求 $H^{(+)}(y)$ 发散性不要超过 $e^{+y^2/2}$ 。我们检验一下 $H^{(+)}(y)$ 幂级数展开式在固定 y 时的收敛性

$$\frac{a_{s+1}y^{2s+2}}{a_s y^{2s}} = \frac{4s+1-\epsilon}{2(s+1)(2s+1)}y^2 \rightarrow \frac{y^2}{s} \rightarrow 0 \text{ 取 } s \rightarrow \infty \text{ 极限。} \quad (4.9.16)$$

这是收敛的。但不幸的是, 当我们将所有级数求和时会重新遇到发散性。为了更好地说明这一点, 我们将指数函数 e^{y^2} 做级数展开

$$e^{y^2} = 1 + y^2 + \frac{1}{2!}(y^2)^2 + \dots = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!}(y^2)^s, \quad (4.9.17)$$

其紧邻级数的比值为

$$\frac{\frac{1}{(s+1)!}(y^2)^{(s+1)}}{\frac{1}{s!}(y^2)^s} = \frac{y^2}{s+1} \approx \frac{y^2}{s} \quad (4.9.18)$$

这和 $H^{(+)}(y)$ 级数展开式的紧邻级数比值相同, 说明

$$H^{(+)}(y) \rightarrow e^{y^2} \quad \text{和} \quad \psi^{(+)}(y) = H^{(+)}(y)e^{-\frac{y^2}{2}} \rightarrow e^{+\frac{y^2}{2}}. \quad (4.9.19)$$

明显 $\psi^{(+)}(y)$ 在无穷远处呈现发散行为。这个问题的根源在于我们一开始假设 $H^{(+)}(y)$ 可以做无穷阶展开。如果我们将级数仅仅展开到有限阶就可以避免这个问题了。如果某个 $a_n = 0$, 那么级数递推关系保证之后的所有阶系数 a_{n+k} 都为零。级数展开的截断条件是

$$a_n = 0 \implies \epsilon = (4n+1), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.9.20)$$

从而有离散的量子化能级

$$E_n^{(+)} = \hbar\omega\left(2n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (4.9.21)$$

相应的波函数为

$$\begin{aligned} \psi_0^{(+)}(y) &= a_0 e^{-y^2}, \\ \psi_1^{(+)}(y) &= a_0 (1 - 2y^2) e^{-y^2}, \\ \psi_2^{(+)}(y) &= a_0 \left(1 - 4y^2 + \frac{4}{3}y^4\right) e^{-y^2}, \\ &\dots \end{aligned} \quad (4.9.22)$$

通过类似方法可得奇宇称解, 设奇宇称波函数可如下展开

$$H^{(-)}(y) = \sum_{s=0}^{\infty} b_s y^{2s+1} \quad (4.9.23)$$



我们得到递推关系,

$$b_{s+1} = b_s \left[\frac{4s + 3 - \epsilon}{2(s+1)(2s+3)} \right], \quad (4.9.24)$$

和级数截断后得到离散能级

$$E_n^{(-)} = \left(2n + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.9.25)$$

总结上述能量本征值和本征函数得到

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad \text{和} \quad \psi_n(x) = C_n H_n(y) e^{-y^2/2}, \quad (4.9.26)$$

其中 $H_n(y)$ 被称作为厄米多项式

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2}, \quad (\text{Rodrigues 公式}) \quad (4.9.27)$$

而归一化系数 C_n 为

$$C_n = \sqrt{\frac{\sqrt{m\omega/\hbar\pi}}{2^n n!}} = \sqrt{\frac{1}{\rho\sqrt{\pi} 2^n n!}}. \quad (4.9.28)$$

下面我们列出几个厄米函数具体的表达式,

$$\psi_0(x) = \sqrt{\frac{1}{\rho\sqrt{\pi}}} e^{-x^2/(2\rho^2)}, \quad (4.9.29)$$

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{1}{2\rho\sqrt{\pi}}} 2\frac{x}{\rho} e^{-x^2/(2\rho^2)}, \quad (4.9.30)$$

$$\psi_2(x) = \sqrt{\frac{1}{2\rho\sqrt{\pi}}} \left[2\left(\frac{x}{\rho}\right)^2 - 1 \right] e^{-x^2/(2\rho^2)}, \quad (4.9.31)$$

$$\psi_3(x) = \sqrt{\frac{1}{3\rho\sqrt{\pi}}} \left[2\left(\frac{x}{\rho}\right)^3 - 3\frac{x}{\rho} \right] e^{-x^2/(2\rho^2)}. \quad (4.9.32)$$

我们计算一下简谐振子势中定态解中量子出现在经典禁区的概率。经典拐点 (x^C) 的定义为

$$E_n = V(x_n) \quad \text{即} \quad \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega = \frac{1}{2} m\omega^2 (x_n^C)^2, \quad (4.9.33)$$

从中可得

$$x_n^C = \pm \sqrt{(2n+1) \frac{\hbar}{\omega}} = \pm \sqrt{2n+1} \rho. \quad (4.9.34)$$

粒子在经典禁区出现的概率定义

$$\begin{aligned} P_n^C &= \int_{-\infty}^{-|x_n^C|} |\psi_n(x)|^2 dx + \int_{|x_n^C|}^{+\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = 2 \int_{|x_n^C|}^{+\infty} |\psi_n(x)|^2 dx \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \int_{\sqrt{2n+1}}^{+\infty} e^{-y^2} H_n^2(y) dy. \end{aligned} \quad (4.9.35)$$



因为

$$\int_1^{\infty} e^{-y^2} dy = 0.1394, \quad \int_{\sqrt{3}}^{\infty} y^2 e^{-y^2} dy = 0.0495, \quad \int_{\sqrt{5}}^{\infty} (4y^2 - 2)^2 e^{-y^2} dy = 0.6740$$

$$\int_{\sqrt{7}}^{\infty} (8y^3 - 12y)^2 e^{-y^2} dy = 3.6363, \quad \int_{\sqrt{9}}^{\infty} (16y^4 - 48y^2 + 12)^2 e^{-y^2} dy = 26.86,$$

所以

$$P_0^C = 0.1573, P_1^C = 0.1116, P_2^C = 0.09507, P_3^C = 0.0855, P_4^C = 0.0789. \quad (4.9.36)$$

显然, 随着 n 增大, 粒子出现在经典禁区的几率减少, 慢慢回到经典极限。

4.9.2 代数解法

我们在数学物理方法中经常会用到因子法求解微分方程, 例如

$$a_n \frac{d^n y(x)}{dx^n} + a_{n-1} \frac{d^{n-1} y(x)}{dx^{n-1}} + \cdots + a_1 \frac{dy(x)}{dx} + a_0 y_0(x) = 0, \quad (4.9.37)$$

其中 a_n, a_{n-1}, \dots, a_0 是常数。定义

$$\hat{D} = \frac{d}{dx}, \quad (4.9.38)$$

我们可以将上面的微分方程写作为

$$(a_n \hat{D}^n + a_{n-1} \hat{D}^{n-1} + \cdots + a_1 \hat{D} + a_0) y(x) = 0. \quad (4.9.39)$$

这类似于 \hat{D} 的多项式。如果我们可以找到下面的 n 次方程

$$a_n x^n + a_{n-1} x^{n-1} + \cdots + a_1 x + a_0 = 0 \quad (4.9.40)$$

的实数根和虚数根 (记作 r_i), 那么我们就可以将上述的微分方程因子化,

$$a_n \left[(\hat{D} - r_n)(\hat{D} - r_{n-1}) \cdots (\hat{D} - r_1) \right] y(x) = 0. \quad (4.9.41)$$

此时微分方程的独立解为

$$(\hat{D}_i - r_i) y(x) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (4.9.42)$$

每个微分方程都给出指数函数解,

$$y_i(x) = c_i e^{-r_i x}, \quad (4.9.43)$$

所以通解为此 n 个解的线性叠加

$$y(x) = \sum_{i=1}^n c_i e^{-r_i x}. \quad (4.9.44)$$



所以因式分解法将 n 阶微分方程化为 n 个一阶微分方程。例如，自由运动粒子的运动方程

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0 \implies (\hat{D}^2 + k^2)\psi(x) = (\hat{D} + ik)(\hat{D} - ik)\psi(x) = 0. \quad (4.9.45)$$

所以运动方程的通解为

$$\psi(x) = Ae^{+ikx} + Be^{-ikx}. \quad (4.9.46)$$

1940 年和 1941 年薛定谔发表了三篇文章讨论简谐振子势的代数解法——哈密顿量的因式分解法⁴。这种解法主要基于经典哈密顿量中的坐标和动量的对称性，

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega X^2 = \frac{1}{2m}[P^2 + (m\omega x)^2] = \frac{1}{2m}[P^2 + X^2], \quad X \equiv m\omega x. \quad (4.9.47)$$

重新定义 X 后，经典哈密顿量具有旋转对称性。我们可以将经典哈密顿量写作如下的对称形式

$$H = \left(\frac{P}{\sqrt{2m}} + i\sqrt{\frac{m\omega^2}{2}}x \right) \left(\frac{P}{\sqrt{2m}} - i\sqrt{\frac{m\omega^2}{2}}x \right). \quad (4.9.48)$$

在量子力学中，我们将动量算符表示为坐标空间中的微分算符后可以利用因式分解法求解微分方程。但是因为量子力学中 X 和 P 不对易，所以需要非常小心处理。

定义如下算符 \hat{a} 和 \hat{a}^\dagger

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} + i\frac{\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega}}, \quad \hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} - i\frac{\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega}}. \quad (4.9.49)$$

$\hat{a} \neq \hat{a}^\dagger$ 不是厄米算符，所以无法代表物理观测量。它们的对易子是

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \left[\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} + i\frac{\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega}}, \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} - i\frac{\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \right] = \frac{i}{\hbar} \left\{ -[\hat{x}, \hat{p}] + [\hat{p}, \hat{x}] \right\} = 1, \quad (4.9.50)$$

即

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger = \hat{a}^\dagger\hat{a} + 1, \quad \hat{a}^\dagger\hat{a} = \hat{a}\hat{a}^\dagger - 1. \quad (4.9.51)$$

求逆可得

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad \hat{p} = i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}(\hat{a}^\dagger - \hat{a}). \quad (4.9.52)$$

将之代入到哈密顿算符中

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} \left(-\frac{m\hbar\omega}{2} \right) (\hat{a}^\dagger - \hat{a})^2 + \frac{m\omega^2}{2} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right) (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2 \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger) \\ &= \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left(\hat{a}\hat{a}^\dagger - \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (4.9.53)$$

4. E. Schrodinger, Proc. Roy. Irish Acad. 46 A, 9 (1940); 46 A, 183 (1941); 47 A, 53 (1941)



因为不确定关系，哈密顿算符无法完全因子化，表现为等式右方出现的常数 $1/2$ 。我们前面通过幂级数方法得到第 n 能级的能量本征值是

$$\hat{H}\psi_n(x) = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\psi_n(x), \quad (4.9.54)$$

所以

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_n(x) &= \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right)\psi_n(x) = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\psi_n(x) \\ \implies \hat{N}\psi_n(x) &\equiv \hat{a}^\dagger\hat{a}\psi_n(x) = n\psi_n(x), \end{aligned} \quad (4.9.55)$$

即 $\psi_n(x)$ 是 $\hat{N} \equiv \hat{a}^\dagger\hat{a}$ 的本征值为 n 的本征函数。

下面我们看一下 \hat{a} 和 \hat{a}^\dagger 的物理意义。首先， \hat{a} 作用在简谐振子的本征函数上得到的新波函数仍然是哈密顿算符的本征函数。以第 n 能级的本征波函数 $\psi_n(x)$ 为例，

$$\begin{aligned} \hat{H}\hat{a}\psi_n &= \hbar\omega\left(\hat{a}\hat{a}^\dagger - \frac{1}{2}\right)\hat{a}\psi_n = \hat{a}\hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} - \frac{1}{2}\right)\psi_n = \hat{a}\hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2} - 1\right)\psi_n \\ &= \hbar\omega(n-1)\hat{a}\psi_n = (E_n - \hbar\omega)a\psi_n, \end{aligned} \quad (4.9.56)$$

所以 $a\psi_n(x)$ 也是 \hat{H} 的本征函数，本征值为 $E_n - \hbar\omega = E_{n-1}$ 。这意味着 \hat{a} 算符将简谐振子从第 n 个能级降下一个能级到第 $n-1$ 个能级，

$$\psi_n(x) \xrightarrow{\hat{a}} \psi_{n-1}(x), \quad (4.9.57)$$

相对于 $\psi_n(x)$ ， $\hat{a}\psi_n(x)$ 减少了一个能量量子 $\hbar\omega$ ，所以人们通常将 \hat{a} 称作为降算符或湮灭算符。

同样可验证 $\hat{a}^\dagger\psi_n(x)$ 也是 \hat{H} 的本征函数，其本征值为 $E_n + \hbar\omega$ ，

$$\begin{aligned} \hat{H}\hat{a}^\dagger\psi_n(x) &= \left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\psi_n(x)\right) = \hat{a}^\dagger\left(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\psi_n(x) \\ &= \hat{a}^\dagger\left(\hat{H} + \hbar\omega\right)\psi_n(x) = (E_n + \hbar\omega)\hat{a}^\dagger\psi_n(x). \end{aligned} \quad (4.9.58)$$

这意味着 \hat{a}^\dagger 算符将简谐振子从第 n 个能级上升一个能级到第 $n+1$ 个能级，

$$\psi_n(x) \xrightarrow{\hat{a}^\dagger} \psi_{n+1}(x), \quad (4.9.59)$$

相对于 $\psi_n(x)$ ， $\hat{a}^\dagger\psi_n(x)$ 增加了一个能量量子 $\hbar\omega$ ，所以人们通常将 \hat{a}^\dagger 称作为升算符或产生算符。

因为 $\hat{H} \sim \hat{x}^2, \hat{p}^2$ ，所以简谐振子的能量恒大于零。系统必定存在一个最低能态（记作 $\psi_0(x)$ ）使得

$$\hat{a}\psi_0(x) = 0, \quad (4.9.60)$$

否则使用 \hat{a} 持续作用在任一本征态上总可以得到负能量。最小能量态的能量（零点能）为

$$\hat{H}\psi_0(x) = \left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\psi_0(x) = \frac{1}{2}\hbar\omega\psi_0(x) \implies E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (4.9.61)$$



非零的零点能来自于不确定关系。

通过上面讨论可知，第 n 能级的波函数可通过将升算符 \hat{a}^\dagger 作用在基态 n 次后得到，

$$\psi_0 \xrightarrow{(\hat{a}^\dagger)^n} \psi_n(x) = C(\hat{a}^\dagger)^n \psi_0 \equiv C u_n(x),$$

C 为待定归一化系数,

(4.9.62)

并且通过和幂级数解法得到的能级进行比较后知道

$$\hat{N} \psi_n(x) = \hat{a}^\dagger \hat{a} \psi_n(x) = n \psi_n(x). \quad (4.9.63)$$

下面我们通过升降算符操作推导这个结果。将 \hat{N} 算符作用在 $u_n \equiv (\hat{a}^\dagger)^n \psi_0$ 上得

$$\begin{aligned} \hat{N} u_n &= (\hat{a}^\dagger \hat{a})(\hat{a}^\dagger)^n \psi_0 = \hat{a}^\dagger (\hat{a} \hat{a}^\dagger) (\hat{a}^\dagger)^{n-1} \psi_0 \\ &= \hat{a}^\dagger (\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1) (\hat{a}^\dagger)^{n-1} \psi_0 = (\hat{a}^\dagger)^2 \hat{a} (\hat{a}^\dagger)^{n-1} \psi_0 + (\hat{a}^\dagger)^n \psi_0 \\ &= (\hat{a}^\dagger)^n \psi_0 + (\hat{a}^\dagger)^2 (\hat{a} \hat{a}^\dagger) (\hat{a}^\dagger)^{n-2} \psi_0 \\ &= (\hat{a}^\dagger)^n \psi_0 + (\hat{a}^\dagger)^2 (\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1) (\hat{a}^\dagger)^{n-2} \psi_0 = 2(\hat{a}^\dagger)^n \psi_0 + (\hat{a}^\dagger)^3 \hat{a} (\hat{a}^\dagger)^{n-3} \psi_0 \\ &= \dots \\ &= n(\hat{a}^\dagger)^n \psi_0 + \cancel{(\hat{a}^\dagger)^{n+1} \hat{a} \psi_0} \rightarrow 0 \\ &= n u_n \end{aligned} \quad (4.9.64)$$

所以

$$\hat{N} \psi_n(x) = \hat{N} C u_n(x) = n C u_n(x) = n \psi_n(x). \quad (4.9.65)$$

所以第 n 能级的能量本征值为

$$\hat{H} \psi_n(x) = \hbar \omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) \psi_n(x) = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \psi_n(x), \quad (4.9.66)$$

即共有 n 个量子（每个量子能量为 $\hbar \omega$ ）占据第 n 能级，所以通常人们将算符 \hat{N} 称为粒子数算符。

我们已知升算符作用在 $\psi_n(x)$ 上可以得到 $\psi_{n+1}(x)$ ，

$$\psi_{n+1}(x) = D \hat{a}^\dagger \psi_n(x), \quad (4.9.67)$$

但还有一个常数 D 待定。下面我们通过升降算符的具体微分形式推导 D 。在坐标空间中升降算符为

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{dy} + y \right), \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{dy} + y \right). \quad (4.9.68)$$

将波函数 $\psi_{n+1}(x)$ 做标积

$$\int \psi_{n+1}^*(x) \psi_{n+1}(x) dx$$



$$\begin{aligned}
&= |D|^2 \int (\hat{a}^\dagger \psi_n(x))^* (\hat{a}^\dagger \psi_n(x)) dx \\
&= |D|^2 \frac{1}{\sqrt{2}} \int \left(-\frac{d}{dy} + y\right) \psi_n^*(x) (\hat{a}^\dagger \psi_n(x)) dx \\
&= -|D|^2 \frac{\rho}{\sqrt{2}} \psi_n^*(x) (\hat{a}^\dagger \psi_n(x)) \Big|_{-\infty}^{+\infty} + |D|^2 \int \psi_n^*(x) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{dy} + y\right) (\hat{a}^\dagger \psi_n(x)) dx \\
&= |D|^2 \int \psi_n^*(x) \hat{a} \hat{a}^\dagger \psi_n(x) dx = |D|^2 \int \psi_n^*(x) (\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1) \psi_n(x) dx \\
&= |D|^2 (n+1) \int \psi_n^*(x) \psi_n(x) dx, \tag{4.9.69}
\end{aligned}$$

要求 ψ_n 和 ψ_{n+1} 都是归一化的，并取 D 为实数的相位约定，我们得到

$$D = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \tag{4.9.70}$$

以及递推关系

$$\hat{a}^\dagger \psi_n(x) = \sqrt{n+1} \psi_{n+1}(x). \tag{4.9.71}$$

应用上述的递推关系我们得到 $\psi_n(x)$ (公式4.9.62) 中的常数 C ,

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n \psi_0(x). \tag{4.9.72}$$

同理可得另外一个递推关系

$$\hat{a} \psi_n(x) = \sqrt{n} \psi_{n-1}(x). \tag{4.9.73}$$

将升降算符代入到 \hat{x} 和 \hat{p} 中得到

$$\begin{aligned}
\hat{x} \psi_n &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n} \psi_{n-1} + \sqrt{n+1} \psi_{n+1}), \\
\hat{p} \psi_n &= -i \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\sqrt{n} \psi_{n-1} - \sqrt{n+1} \psi_{n+1}). \tag{4.9.74}
\end{aligned}$$

因为 \hat{x} 和 \hat{p} 要改变宇称，所以它们在 $\psi_n(x)$ 态的平均值为零。这也可以从上面的递推关系看出。

下面我们求解在第 n 能级的测量粒子坐标和动量的不确定关系。坐标算符平方的平均值为

$$\begin{aligned}
\langle \hat{x}^2 \rangle_n &= \frac{\hbar^2}{2m\omega} \int \psi_n^*(x) (\hat{a}^2 + \hat{a} \hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger \hat{a} + (\hat{a}^\dagger)^2) \psi_n(x) dx \\
&= \frac{\hbar^2}{2m\omega} \int \psi_n^*(x) (\hat{a} \hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger \hat{a}) \psi_n(x) dx \\
&= \frac{\hbar^2}{2m\omega} \int \psi_n^*(x) (2\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1) \psi_n(x) dx
\end{aligned}$$



$$= \frac{\hbar^2}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (4.9.75)$$

同理可得动量算符平方的平均值为

$$\langle \hat{x}^2 \rangle_n = m\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (4.9.76)$$

所以同时测量粒子坐标和动量的统计涨落为

$$(\Delta x \Delta p)_n = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega} m\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)^2} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar. \quad (4.9.77)$$

我们注意到不确定关系随着量子数 n 依次递增，简谐振子的基态满足不确定关系的下限

$$(\Delta x \Delta p)_0 = \frac{\hbar}{2}, \quad (4.9.78)$$

这是高斯函数的特性。

我们可以通过基态条件 $\hat{a}\psi_0(x) = 0$ 求解出基态波函数。从

$$\hat{a}\psi_0(y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{dy} + y \right) \psi_0(y) = 0 \quad (4.9.79)$$

可得

$$\psi_0(y) = A e^{-y^2/2}. \quad (4.9.80)$$

归一化后得到

$$A = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4}, \quad (4.9.81)$$

和

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-y^2/2} = \sqrt{\frac{1}{\rho\sqrt{\pi}}} e^{-x^2/(2\rho^2)}. \quad (4.9.82)$$

4.10 一维 $\delta(x)$ 势阱

详见格里菲斯的量子力学 2.5.2 节。

