- 展开系数c_n的物理意义

根据$\psi(x,0)$的归一化，容易证明

$$\sum_{n=1}^{\infty}|c_n|^2=1 \tag{2.20}$$

我们前面证明了

$$\psi(x,t)=\sum c_n\psi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar} \tag{2.21}$$

是满足薛定谔方程的解. 利用$\psi_n(x)$的正交归一性，容易证明$\psi(x,t)$也是满足归一化条件的。

我们还可以计算能量期望值

$$\langle H\rangle=\int_0^a\psi^*(x,t)H\psi(x,t)\mathrm{d}x=\sum_n|c_n|^2E_n \tag{2.22}$$

量子力学原理指出: $|c_n|^2$是测量能量得到E_n的几率. 我们看到这个几率是归一的。上面的公式正是统计平均的计算公式. 这个平均值不会随时间变化，正是能量守恒的表现. 但是由于是统计平均，每次测量的结果并不一定相同.

我们还会在后面学习量子力学理论体系的时候进一步讨论这个问题.

2.1.2 自由粒子

与无限深势井中粒子的运动对比, 我们来研究自由粒子, $V(x)=0$.

我们看到粒子的不含时薛定谔方程与无限深势井中的粒子的方程一样

$$\psi''(x)+k^2\psi=0 \tag{2.23}$$

其中$k\equiv\sqrt{2mE}/\hbar$. 那么它的解也可以是$\exp(ikx),\exp(-ikx)$或者$\cos(kx),\sin(kx)$. 此时我们会选择指数函数形式.

$$\psi(x)=Ae^{ikx}+Be^{-ikx} \tag{2.24}$$

这是由于现在粒子没有被约束在有限的空间范围: 没有那些导致能级出现的边界条件了. 对应的能量$E=\hbar^2k^2/2m$是连续的. 分量变量解为

$$\Psi(x,t)=Ae^{ikx-i\frac{\hbar^2k^2}{2m}t}+Be^{-ikx-i\frac{\hbar^2k^2}{2m}t} \tag{2.25}$$

我们看出来这就是朝右和朝左的平面波的叠加. 令$k=\pm\sqrt{2mE}/\hbar$, 上式可以写成

$$\Psi_k(x,t)=Ce^{ikx-i\frac{\hbar k^2}{2m}t}=Ce^{i\frac{p}{\hbar}x-i\omega t}=\psi_k(x)e^{-i\omega t} \tag{2.26}$$

其中用到德布罗意关系$p=\hbar k, E=\hbar\omega$, C是常数.

然而我们发现这个'定态'解无法归一化:

$$\int_{\infty}^{\infty}|\psi_k(x,t)|^2dx=|C|^2\int_{-\infty}^{\infty}dx \tag{2.27}$$

如果要归一化，那么$C\to 0$. 这说明对自由粒子而言，分量变量解（或者说定态解）不是物理上可以实现的状态. 换言之，自由粒子没有 确定能量.

但是这并不是说分离变量解没有用. 我们可以用它们来展开初始波函数$\Psi(x,0)$, 从而得到薛定谔方程的一般解$\Psi(x,t)$.

例如, 如果初始时刻的波函数为

$$\Psi(x,0)=\frac{\alpha^{1/2}}{(\pi)^{\frac{1}{4}}}e^{\frac{-\alpha^2x^2}{2}}, \tag{2.28}$$

利用傅里叶变换(1.26), 将其写成$\psi_k(x)$的叠加

$$\Psi(x,0)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int\varphi(p)e^{ipx/\hbar}dp \tag{2.29}$$

系数C被写成$1/\sqrt{2\pi\hbar}$,保证了广义的正交归一性:

$$\int\psi_k^*(x)\psi_{k'}dx=\delta(p-p') \tag{2.30}$$

$\delta(p-p')$是Dirac函数. 我们还会回到这个问题.

叠加系数$\varphi(p)$就是我们说的动量表象波函数

$$\varphi(p)=\frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}(\hbar\alpha)^{\frac{1}{2}}}e^{-\frac{p^2}{2\alpha^2\hbar^2}} \tag{2.31}$$

满足

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}=\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x,t) \tag{2.32}$$

的通解就是

$$\Psi(x,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{1}{2}}}\int\varphi(p)e^{i\frac{p}{\hbar}x-i\frac{E}{\hbar}t}dp. \tag{2.33}$$

把(2.31)代入, 我们有

$$\Psi(x,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{1}{2}}}\int\frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}(\hbar\alpha)^{\frac{1}{2}}}e^{-\frac{p^2}{2\alpha^2\hbar^2}+i\frac{p}{\hbar}x-i\frac{p^2t}{2m\hbar}}dp. \tag{2.34}$$

我们看到$p=0$的几率幅最大, 这点并不随时间变化.

将动量积分掉, 我们得到

$$\Psi(x,t)=\frac{1}{\sqrt{(\frac{1}{\alpha}+\frac{i\hbar t\alpha}{m})\pi^{\frac{1}{4}}}}e^{-\frac{x^2\alpha^2}{2(1+\frac{i\hbar t\alpha^2}{m})}}. \tag{2.35}$$

考虑它的模方, 可以看到波函数的宽度$(1+\frac{\hbar^2\alpha^4t^2}{m})^{1/2}/(\sqrt{2}\alpha)$随时间变大, 这表明波包在扩散！速度大约为$\hbar\alpha/m$.

如果零时刻波函数是如下形式

$$\Psi(x,0)=Ae^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}+i\frac{p_0x}{\hbar}}, \tag{2.36}$$

通过傅立叶逆变换, 我们可以算出

$$\begin{aligned}\varphi(p)&=\frac{A}{(2\pi\hbar)^{\frac{1}{2}}}\int e^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}+i\frac{p_0x}{\hbar}-i\frac{px}{\hbar}}dx\\&=\frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}(\hbar\alpha)^{\frac{1}{2}}}e^{-\frac{(p-p_0)^2}{2\alpha^2\hbar^2}},\end{aligned} \tag{2.37}$$

表明动量的几率分布为中心为p_0的高斯分布, 不确定度为$\hbar\alpha/\sqrt{2}$. 那么之后任意时刻的波函数就是

$$\begin{aligned}\Psi(x,t)&=c\int e^{-\frac{(p-p_0)^2}{2\alpha^2\hbar^2}}e^{i\frac{p}{\hbar}x-i\frac{p^2}{2m\hbar}t}dp\\&=\frac{1}{\sqrt{(\frac{1}{\alpha}+\frac{i\hbar t\alpha}{m})\pi^{\frac{1}{4}}}}e^{-\frac{(x-\frac{p_0t}{m})^2\alpha^2}{2(1+\frac{i\hbar t\alpha^2}{m})}+\frac{ip_0}{\hbar}(x-\frac{p_0t}{m})}\end{aligned} \tag{2.38}$$

模方就是

$$|\psi(x,t)|^2=\frac{1}{\sqrt{(\frac{1}{\alpha^2}+\frac{\hbar^2t^2\alpha^2}{m^2})\pi^{\frac{1}{2}}}}e^{-\frac{(x-\frac{p_0t}{m})^2\alpha^2}{(1+\frac{\hbar^2\alpha^4t^2}{m^2})}}. \tag{2.39}$$

可以看到波包的中心在以速度p_0/m移动. 同时波包的宽度在按

$$\Delta x=\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{(1+\hbar^2\alpha^4t^2/m^2)^{1/2}}{\alpha}\approx\frac{1}{\sqrt{2}}\hbar\alpha t/m \tag{2.40}$$

扩散, 其速度是$\hbar\alpha/m$. 这一过程的数值模拟可以在我的主页找到.

2.1.3 定态问题的一般讨论

薛定谔方程的定态解或者分离变量解为

$$\Psi(\mathbf{r},t)=\psi_E(\mathbf{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \tag{2.41}$$

其中$\psi_E(x)$满足不含时薛定谔方程:

$$\hat{H}\psi_E=E\psi_E \tag{2.42}$$

我们前面遇到了两种情况：粒子被约束在有限空间范围内和粒子自由. 前者上述方程的解对应E是分立的能级，后者E是连续的. 前者对应给定能量下粒子无法到达无穷远处，称为束缚定态(简称束缚态,bound state),后者不对应可以实现的状态.

对波函数的一般要求：连续、单值(确定的x只有唯一的$\psi_E(x)$). 本节里的波函数都指ψ_E.

几个帮忙的定理:

1、如果$\psi(x)=u(x)+iv(x)$是$\hat{H}\psi(x)=E\psi(x)$的解，那么$\psi^*(x)=u(x)-iv(x)$也是属于E的解。
证明:

$$\begin{aligned}(-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''+V(x)\psi)^*&=(E\psi)^*\\-\frac{\hbar^2}{2m}\psi^{*\prime\prime}+V(x)\psi^*&=E\psi^*\end{aligned} \tag{2.43}$$

这里用到了$V(x)$是实的.

2、$\hat{H}\psi(x)=E\psi(x)$总可以找到一组实解，所有的解都可以表示成这组实解的线性叠加（完备性）。
证明：如果$\psi(x)=u(x)+iv(x)$是解，$\psi^*(x)=u(x)-iv(x)$也是解。 那么

$$\hat{H}(\psi\pm\psi^*)=E(\psi\pm\psi^*) \tag{2.44}$$

即 $u(x)$，$v(x)$也是本征值为E的解, 也就是说$\psi(x)=u(x)+iv(x)$是实解的叠加。

3、对一维粒子，如果ψ_1和ψ_2均为$\hat{H}\psi=E\psi$的属于同一 能量E的解， 则$\psi_1\psi_2'-\psi_2\psi_1'=C$（常数）

证明:

$$\begin{aligned}\psi_2[\psi_1''+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\psi_1]&=0\\-\psi_1[\psi_2''+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\psi_2]&=0\end{aligned} \tag{2.45}$$

两个方程相减，得到

$$\psi_1\psi_2''-\psi_2\psi_1''=0. \tag{2.46}$$

可以写成

$$(\psi_1\psi_2'-\psi_2\psi_1')'=0. \tag{2.47}$$

积分，我们得到

$$\psi_1\psi_2'-\psi_2\psi_1'=C. \tag{2.48}$$

4、束缚态要求无穷远处$|x|\to\infty$, 波函数 $\psi_E(x)\to 0$, 表明粒子被约束在有限的空间里。(注意其与$\psi(x)=Ce^{\frac{ipx}{\hbar}}$的区别: 后者$|\psi(x)|=$常数，因此无法归一化)。

定理：粒子在一维规则势场$V(x)$（无奇点）中运动，如存在束缚态，则**无简并现象**.
(所谓简并是指两个（或以上）不一样的波函数属于同一个能级E.)

证明： 假设有两个束缚态ψ_1,ψ_2简并， 由于 $|x|\to\infty,\psi\to 0$, 根据前面定理3，无穷远处常数必为零，

$$\psi_1\psi_2'=\psi_2\psi_1' \tag{2.49}$$

就是说

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1}=\frac{\psi_2'}{\psi_2} \tag{2.50}$$

两边积分

$$\ln\psi_1=\ln\psi_2+C \tag{2.51}$$

C是常数. 因此 $\psi_1=e^C\psi_2$. 说明ψ_1与ψ_2是**一样的**(相差常数因子)波函数。 考虑到ψ_1,ψ_2都有归一化, 有$|e^C|=1$, 即C是一个纯虚数, 给出一个固定的相位.

5、一般情况下, 如果$V(x)$连续, 或

$$V(x)=\begin{cases}V_1 & x<a\\ V_2 & x>a\end{cases}\quad\text{（不连续，但}V_2-V_1\text{有限）} \tag{2.52}$$

则$\psi(x)$与$\psi'(x)$都连续。

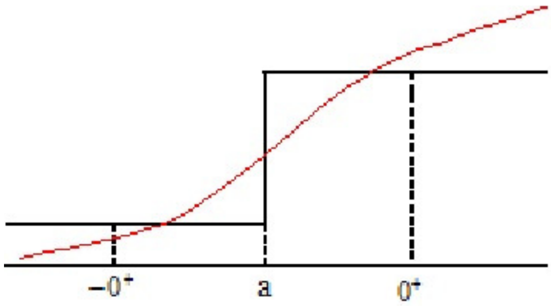

Figure 2.2: $V(x)$ 不连续，但是跳跃有限.

证明:

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=-\frac{2m}{\hbar^2}[E-V(x)]\psi(x) \tag{2.53}$$

在a处积分

$$\psi'(a+\varepsilon)-\psi'(a-\varepsilon)=-\frac{2m}{\hbar^2}\lim_{\varepsilon\to0}\int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon}dx[E-V(x)]\psi(x) \tag{2.54}$$

由于E与$V(x)$有限大，所以积分

$$\lim_{\varepsilon\to0}\int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon}dx[E-V(x)]\psi(x)=\lim_{\varepsilon\to0}E\psi(a)2\varepsilon-\lim_{\varepsilon\to0}[V_2(\psi(a+)\varepsilon+V_1\psi(a-)\varepsilon]\to0 \tag{2.55}$$

这里我们利用了积分的面积解释。 所以

$$\psi'(a+0^+)=\psi'(a-0^+) \tag{2.56}$$

即ψ'是连续的，条件是$V(x)$有限。

讨论:

1. $V(x)$有限区域，ψ与ψ'连续;

2. 如果$V(x)$ 在$x=a$处发生无穷大跳跃，尽管$\varepsilon\to0$ 仍然可以导致2.55 中右边不等于零， 从而使得ψ'可以不连续;

6、考虑势能函数是偶的$V(x)=V(-x)$. 如果$\psi_1(x)$是$\hat{H}\psi=E\psi$的解，那么$\psi_1(-x)$也是本征值为E的解。

证明:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)+V(x)\psi(x)=E\psi(x) \tag{2.57}$$

在$x\to -x$时

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\to-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{d(-x)^2}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \tag{2.58}$$

令$x\to -x$，定态薛定谔方程变为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{d(-x)^2}\psi(-x)+V(-x)\psi(-x)=E\psi(-x) \tag{2.59}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(-x)+V(x)\psi(-x)=E\psi(-x) \tag{2.60}$$

重要推论: 对于一维束缚态的解，则$\psi(x)=C\psi(-x)$. 在考虑$\psi(-x)=C\psi(-(-x))$, 即$\psi(x)=C^2\psi(x)$, 所以

$$C^2=1 \tag{2.61}$$

只有两种可能: $C=1$或$C=-1$, 分别为**偶宇称**和**奇宇称**两种情况:

若$\psi(x)=\psi(-x)$，称偶宇称波函数；若$\psi(x)=-\psi(-x)$为奇宇称波函数。

就是说：**一维偶势$V(x)=V(-x)$下，束缚态解是有确定宇称的**。

说明: 在$V(x)=V(-x)$条件下，对于能量为E的解，如果不是束缚态，一般会存在简并。此时解$\psi(x)$不一定有确定的宇称，但是总可以写成有宇称解的叠加。

比如：自由粒子$V(x)=V(-x)=0$, $\psi(x)=A\exp(\pm ipx/\hbar)$就是能量$E=p^2/2m$的两个解，都是$\cos(px/\hbar)$ 与$\sin(px/\hbar)$的叠加。