Chapter 4

重疊原理與可相容的觀測量

4.1 質點在無限位能井中的狀態或波函數

若一質點被嚴格地局限在一有限範圍 L 內，則此質點所處的環境，可以底下之位能形式來代表（如圖 4-1）。

$$V(x)=\begin{cases} 0 & , \quad 0\le x\le L \\ \infty & \quad x\le 0,\, x\ge L \end{cases}$$

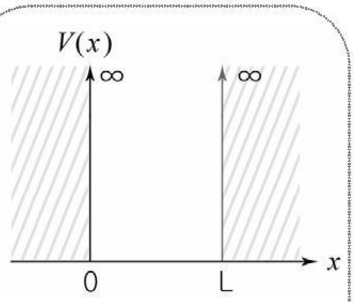

圖 4-1

若欲得知局限在範圍 L 內，質點的能量，由量子公設二與三，即是要先將其古典能量

$$E=T+V=\frac{p^2}{2m} \tag{4.1}$$

變成能量運算子

$$\hat{H}=\frac{\hat{P}^2}{2m} \tag{4.2}$$

並尋找能量運算子 $\hat{H}$ 之固有值，即**要解**

$$\boxed{\hat{H}\,|\varphi\rangle=\lambda\,|\varphi\rangle} \tag{4.3}$$

其中 λ **是待解的能量固有值**。將式(4.3)投影在位置空間 $|\varphi\rangle$ 上，一如式(3.14)或(3.26)與(3.27)，得到

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\langle x|\varphi\rangle=\boxed{\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\,\varphi(x)=\lambda\,\langle x|\varphi\rangle=\lambda\,\varphi(x)} \tag{4.4}$$

或
$$\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) = -\frac{2m\lambda}{\hbar^2}\varphi(x) = -k^2\varphi(x) \tag{4.5}$$

其中
$$k^2 = -\frac{2m\lambda}{\hbar^2} \tag{4.6}$$

而二階微分方程式(4.5)之解為

$$\varphi(x) = A\cos kx + B\sin kx \tag{4.7}$$

或
$$\varphi(x) = C\,e^{-ikx} + D\,e^{ikx} \tag{4.8}$$

其中係數 A、B 或 C、D 尚未知。我們將使用式(4.7)為代表。由於質點被束縛在 $0 \le x \le L$ 之間，不可能穿過無限大的位能，出現在圖 4-1 中的陰影區；亦即，我們有質點在 0 與 L 所出現之機會為 0。由量子公設三，該處機率

$$P(x) = |\langle x|\varphi\rangle|^2 = \varphi(x) = 0 \quad \text{當} \quad x \le 0 \text{ 或 } x \ge L \tag{4.9}$$

或
$$\varphi(x=0) = 0\,, \qquad \varphi(x=L) = 0 \tag{4.10}$$

這個要求亦謂之為**邊界條件**。茲將 $x=0$ 之邊界條件代入式，得

$$\boxed{\varphi(0) = A = 0} \tag{4.11}$$

故波函數 $\varphi(x)$ 僅有 sin 部分，即

$$\varphi(x) = B\sin kx \tag{4.12}$$

再使用 $x=L$ 之邊界條件代入式(4.12)

$$\varphi(L) = B\sin kL = 0 \tag{4.13}$$

$$kL = n\pi \quad \text{或} \quad k = \frac{n\pi}{L}\ \text{，其中}\ n = 0, 1, 2, \cdots \tag{4.14}$$

所以，由式(4.6)及(4.14)解得**能量固有值** λ 為

$$\boxed{\lambda = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}n^2} \tag{4.15}$$

故能量運算子 $\hat{H}$ 的固有值 λ ，或能量 E，是不連續的，亦即能量是被邊界條件量子化了。欲使質點在整個空間出現的總機率為 1（謂之歸一化），由公設三

$$P\,(\text{總機率}) = \int dP(x) = \int_{-\infty}^{\infty} P(x)dx$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} |\langle x|\varphi\rangle|^2\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^2(x)dx = B^2 \int_0^L \sin^2 \frac{2\pi}{L} x dx = B^2 \frac{L}{2} = 1 \qquad (4.16)$$

歸一化後的之**波函數**為

$$\boxed{\varphi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x \quad , \quad n = 1\,,\,2\,,\,3\ \cdots} \qquad (4.17)$$

若無限位能井的寬度變為 $2L$ ，則邊界條件 $\varphi(2L) = 0$ 可給出

$$k = \frac{n\pi}{2L} \qquad (4.18)$$

而量子化的能量遂成為

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8\,mL^2} n^2 \qquad (4.19)$$

即局限的區域愈寬，質點所攜帶的各能階能量，將隨之降低（與長度的平方成反比）。對於限制在長度 L 範圍內運動之質點，亦可以圖 4-2 之位能圖來代表，其範圍是由 $x = -L/2$ 至 $x = L/2$ 。則此質點可能具有之能量，由底下固有方程式及邊界條件決定

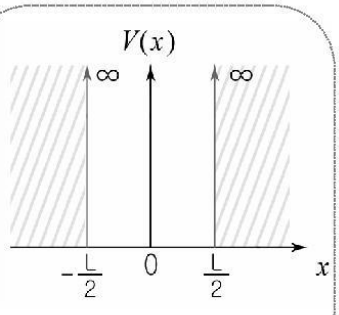

圖 4-2

$$\hat{H}\, \varphi(x) = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = E\, \varphi(x) \qquad (4.20)$$

$$\varphi(-L/2) = 0 = \varphi(L/2) \qquad (4.21)$$

我們將利用底下的性質；若質點侷限在如圖 4-2 具有左右對稱的位能形式下，即

$$\boxed{V(x)=V(-x)} \tag{4.22}$$

則所解得之波函數，亦必具有明顯的對稱性。**因若 $V(x)=V(-x)$ ，表示質點在左右兩邊所處的物理環境，完全相同，故質點在 x 與 $-x$ 出現的機率或機率密度，亦必對應相等**。由公設三，在 x 與 $-x$ 處出現之機率

$$P(x)=P(-x) \quad \text{或} \quad |\varphi(x)|^2=|\varphi(-x)|^2 \tag{4.23}$$

得知

$$\boxed{\varphi(x)=\varphi(-x) \quad (\text{對　稱}) \quad \text{或} \quad \varphi(x)=-\varphi(-x) \quad (\text{反對稱})} \tag{4.24}$$

因波函數具有明顯的左右對稱，故

$$\varphi(x)=A\cos kx \quad \text{或} \quad \varphi(x)=B\sin kx \tag{4.25}$$

代入式(4.20)及利用邊界條件(4.21)解得

$$\varphi_{2n+1}(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\cos\frac{(2n+1)\pi}{L}x$$

及 (4.26)

$$\varphi_{2n}(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{2n\pi}{L}x$$

且對應的固有值 E 為分離的

$$E=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(2n+1)^2$$

及 ，其中 $n=0,1,2,\cdots$ (4.27)

$$E=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(2n)^2$$

能量值與式(4.19)完全等同。

例 4.1

一質量為 m 的粒子，在相距為 L 的兩無限平行面之間自由運動。若此粒子處於第一激發狀態，則：

(a) 此粒子的能量為多少？

(b) 若其中一平面突然移動，使兩平面相距 $2L$。由於平面的移動非常迅速，粒子的波函數在此瞬間並未發生改變。求此情況下，粒子維持在原來能量的機率為何？

(c) 發現粒子的動量為 $\dfrac{2h}{L}$ 之機會為何？

解 (a) 第一激發態表示能量量子數 $n=2$（$n=1$ 表基態），故此狀態所對應的波函數與能量，分別為

$$\varphi_2(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\ \sin\frac{2\pi}{L}x \quad , \qquad E_2=\frac{2^2\pi^2\hbar^2}{2\,mL^2}=\frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}$$

(b) 當無限位能井的寬度由時 $L\to 2L$，所得到滿足式(4.20)及邊界值條件 $u(2L)=u(0)=0$，的固有向量與對應能量為

$$u_\ell(x)=\sqrt{\frac{1}{L}}\ \sin\frac{\ell\pi}{2L}x \quad , \qquad E_\ell=\frac{\pi^2\hbar^2}{8\,mL^2}\ell^2$$

而質點的任意狀態是以 $u_\ell(x)$ 做為基底的線性組合所形成。若欲求對粒子做能量測量，仍獲得原能量

$$\frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}$$

之機率，由

$$\frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}=\frac{\ell^2\pi^2\hbar^2}{8\,mL^2} \quad \text{或} \quad \ell=4$$

此即表示，欲求得新狀態是處於

$$u_4(x)=\sqrt{\frac{1}{L}}\ \sin\frac{4\pi}{2L}x$$

之機率。由公設四，此機率為 $\varphi_2(x)$ 在 $u_4(x)$ 之內積值，所以，粒子維持原來能量的機率為

$$|\langle u_4(x)|\varphi_2(x)\rangle|^2 = \left|\int_{-\infty}^{\infty} u_4^*(x)\,\varphi_2(x)\,dx\right|^2$$

$$= \left|\int_0^L \left(\sqrt{\frac{1}{L}}\sin\frac{4\pi}{2L}x\right)\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{2\pi}{L}x\right)dx + \int_L^{2L}\left(\sqrt{\frac{1}{L}}\sin\frac{4\pi}{2L}x\right)\times 0\ \ dx\right|^2 = \frac{1}{2}$$

(c) 處於動量為 $\dfrac{2h}{L}=\dfrac{4\pi\hbar}{L}$ 之狀態，即表示能量處於

$$E=\frac{p^2}{2m}=\frac{16\,\pi^2\hbar^2}{2\,mL^2}=\frac{8^2\,\pi^2\hbar^2}{8\,mL^2} \qquad \text{或} \qquad \ell=8$$

之狀態。由公設四，當平面移動後，原來狀態 $\varphi_2(x)$ 找到動量為 $2h/L$ 或處於 $u_8(x)$ 狀態之機率為

$$|\langle u_8(x)|\varphi_4(x)\rangle|^2 = \left|\int_0^L \left(\sqrt{\frac{1}{L}}\sin\frac{8\pi}{2L}x\right)\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{2\pi}{L}x\right)dx\right|^2 = 0$$

我們接著討論，**波函數如何隨時間變化**。若在 $t=0$ 時，波函數 $\psi(x,0)=\varphi_n(x)$ 處於一固有狀態，則在以後的時間，波函數 $\psi(x,t)$ 將會變成什麼樣子？由公設六，若 $\psi(x,0)=\varphi_n(x)$，則任意時間後之狀態為

$$\psi(x,t)=\varphi_n(x)\,e^{-iE_nt/\hbar} \tag{4.28}$$

例如，一質量為 m 的粒子，在長度 L 的無限位能井中自由運動。若質點於 $t=0$ 時，處於能量量子數為 5 的穩定態，則在任意時間 t 時，此質點之狀態為

$$\psi(x,t)=\varphi_5(x)e^{-iE_5t/\hbar}=\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{5\pi}{L}x\,e^{-i25E_1t/\hbar} \tag{4.29}$$