

普通高等教育“十三五”规划教材
河南科技大学教材出版基金资助

量子力学简明教程

尤景汉 琚伟伟 主 编

李同伟 王 翬 副主编

電子工業出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京 · BEIJING

内 容 简 介

本书简明扼要地讲述了量子力学的基本概念和基本原理, 针对每部分内容都附有若干典型习题的讲解。期望通过本书使读者对量子力学有系统的理解。本书共6章, 主要内容包括绪论、波函数和薛定谔方程、量子力学中的力学量、态和力学量的表象、微扰理论、自旋与全同粒子。

本书可作为普通高校物理类本科生的教材或参考书, 也可供相关领域的读者参考。

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有, 侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

量子力学简明教程 / 尤景汉, 琚伟伟主编. —北京: 电子工业出版社, 2016.6

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-121-28267-6

I. ①量… II. ①尤… ②琚… III. ①量子力学—高等学校—教材 IV. ①O413.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 045012 号

策划编辑: 王晓庆

责任编辑: 郝黎明 特约编辑: 张燕虹

印 刷:

装 订:

出版发行: 电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编: 100036

开 本: 787×1092 1/16 印张: 12.75 字数: 326 千字

版 次: 2016 年 6 月第 1 版

印 次: 2016 年 6 月第 1 次印刷

定 价: 35.00 元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题, 请向购买书店调换。若书店售缺, 请与本社发行部联系, 联系及邮购电话: (010) 88254888, 88258888。

质量投诉请发邮件至 zltz@phei.com.cn, 盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

本书咨询联系方式: (010) 88254113, wangxq@phei.com.cn。

前 言

量子力学是现代物理学的理论基础之一，是研究微观粒子运动规律的科学，使人们对物质世界的认识从宏观层次跨进了微观层次。

量子力学自创立以来已取得了巨大的成功。量子力学不仅成功解释了原子、原子核的结构，固体结构、元素周期表和化学键，超导电性和半导体的性质等，而且促成了现代微电子技术的创立，使人类进入了信息时代，促成了激光技术、新能源、新材料科学的出现。历史上，没有哪一种理论成就可以如此深刻地改变人类的观念、人类社会的生产和生活。

因此，作为当前高校物理类及相关专业的学生，学好量子力学就显得尤为重要。然而，作者在对本科生授课的过程中发现，很多学生反映量子力学太抽象，较难理解。尤其是对于初学者来说，比较浅显的教材可以使学生对量子力学的基本概念和基本原理有个初步的把握。因此，作者根据多年的教学经验，结合授课讲义，编写了这本书。考虑到目前高校的实际教学时数，本书在编写过程中力求精练，讲解深入浅出，数学推导清楚而简洁，目的是使学生能够在较短的时间内对量子力学这门课有个初步的理解。同时，针对每一章，我们还选择了一些典型的习题并给出解答，以帮助学生检查自己的学习情况。

本书的参考教学时数在 72 学时以内，可作为普通高校物理、应用物理、材料物理、光学及相关专业本科生的教材或参考书，也可供相关领域的读者参考。

本书由尤景汉、琚伟伟担任主编，负责全书统稿，由李同伟、王翠担任副主编。具体分工如下：尤景汉编写第一章、第二章，琚伟伟编写第三章，李同伟编写第四章、第五章，王翠编写第六章。

在编写本书时，我们还参考了一些量子力学教材，特别是周世勋教授的《量子力学教程》，借鉴了其中的部分内容。本书的出版得到了河南科技大学物理工程学院以及教务处的的大力支持，得到了国家自然科学基金（11404096、U1404609、U1404111）、河南省高等学校重点科研项目（16A140008）、河南科技大学博士科研启动基金、河南科技大学教材出版基金的资助。在此，我们一并表示衷心的感谢。

量子力学作为一门还在发展和不断完善的基础理论，要想在有限的篇幅内概括出它的全貌，为读者提供满意的参考书，对作者来说是一件较难的事情，加上我们水平有限，书中错误之处在所难免，希望广大读者提出宝贵意见。

编 者

2016 年春于河南科技大学

目 录

第一章 绪论	1
第一节 经典物理学的困难	1
一、黑体辐射问题——普朗克公式	1
二、光电效应问题	2
三、原子的线状光谱及规律问题	3
四、原子结构问题	3
五、固体与分子的比热问题	3
第二节 早期的量子论观点	4
一、普朗克量子论	4
二、爱因斯坦的光量子论	4
三、玻尔的量子论	6
四、微观粒子的波粒二象性	8
第三节 量子力学的建立	9
一、海森伯 (Heisenberg) 的矩阵力学	9
二、薛定谔 (Schrödinger) 的波动力学	10
习题一	10
第二章 波函数和薛定谔方程	11
第一节 波函数的统计解释	11
一、微观粒子的波粒二象性	11
二、玻恩 (Born) 对波函数物理意义的统计解释	12
三、波函数的归一化	14
四、波函数的性质	14
第二节 态叠加原理	16
一、态叠加原理	16
二、态叠加原理实例	16
三、对态叠加原理的说明	18
第三节 薛定谔方程	19
一、自由粒子的薛定谔方程的建立	19
二、一般力场的薛定谔方程	20
三、多粒子体系的薛定谔方程	21
第四节 粒子流密度和粒子数守恒定律	21
一、概率分布随时间的变化及连续性方程	21
二、粒子数、质量、电荷守恒定律	22

三、波函数的标准条件	23
四、波函数一般是复数	23
第五节 定态薛定谔方程	24
一、不含时薛定谔方程	24
二、能量本征值和能量本征值方程	25
三、定态及其特点	26
四、含时薛定谔方程的一般解	26
第六节 一维定态的一般性质	27
第七节 自由粒子本征函数的规格化和箱归一化	30
一、自由粒子波函数的规格化	30
二、本征函数的箱归一化	32
第八节 方形势阱	34
一、一维无限深势阱	34
二、方形势阱	38
第九节 线性谐振子	44
一、参考模型	44
二、线性谐振子的本征问题	45
三、结果讨论	47
第十节 势垒贯穿	48
一、一维散射现象	49
二、方程的求解	49
习题二	53
第三章 量子力学中的力学量	54
第一节 算符及其运算规则	54
一、算符	54
二、算符的运算规则	54
三、算符的对易关系	57
第二节 厄米算符的本征问题	60
一、厄米算符的本征值必为实数	60
二、厄米算符本征函数的正交性	61
三、厄米算符本征函数的完备性	65
第三节 坐标算符和动量算符	65
一、坐标算符	65
二、动量算符	66
第四节 角动量算符	67
一、角动量算符	67
二、角动量算符的本征问题	68
第五节 共同完备本征函数系 力学量完全集	70

一、共同完备本征函数系	70
二、力学量完全集	71
第六节 力学量的平均值	71
第七节 展开假定	74
一、断续谱的情况	74
二、连续谱情况	76
三、简并的情况	76
第八节 不确定关系	79
一、不确定关系	79
二、不确定关系的物理意义	81
第九节 电子在库仑场中的运动	83
一、粒子在中心力场中的运动	83
二、电子在库仑场中的运动	85
第十节 氢原子问题	87
一、两体问题化为单体问题	87
二、单体方程的解	89
三、结果讨论	90
第十一节 力学量平均值随时间的变化 守恒定律	94
一、力学量的平均值随时间的变化规律	94
二、守恒定律	94
习题三	96
第四章 态和力学量的表象	98
第一节 状态的表象	98
一、表象	98
二、坐标表象和动量表象	99
三、波函数的矩阵表示	101
第二节 力学量算符和量子力学公式的矩阵表示	102
一、力学量算符 $\hat{F}$ 的矩阵表示	102
二、量子力学公式的矩阵表示	106
第三节 么正变换	113
一、 A 表象与 B 表象的变换关系 (基矢变换)	114
二、力学量 $\hat{F}$ 由 A 表象到 B 表象的变换	115
三、波函数 $u(x,t)$ 由 A 表象到 B 表象的变换	116
四、么正变换的重要性质	116
第四节 狄拉克符号	118
一、左矢和右矢	118
二、标量积	119
三、基矢组	120

四、算符的狄拉克符号表示	121
五、本征方程的狄拉克符号表示	122
六、薛定谔方程的狄拉克符号表示	122
七、平均值公式的狄拉克符号表示	123
八、表象变换的狄拉克符号表示	123
九、对照表	124
第五节 线性谐振子与占有数表象	125
一、产生算符和消灭算符	125
二、粒子数算符	126
三、 $\hat{a}$ 、 $\hat{a}^+$ 对 $ n\rangle$ 的作用	127
四、 $\hat{N}$ 的本征解	128
五、能量本征值及本征态	128
六、占有数表象 (粒子数表象) 中 $\hat{a}$ 、 $\hat{a}^+$ 、 $\hat{N}$ 、 $\hat{H}$ 、 x 、 $\hat{p}$ 的矩阵表示	130
习题四	132
第五章 微扰理论	133
第一节 非简并定态微扰理论	133
一、一级近似解	134
二、二级近似解	135
三、结果讨论	136
第二节 简并情况下的微扰理论	139
第三节 变分法	145
第四节 氢原子基态	146
一、氢原子体系的哈密顿及本征方程	146
二、用变分法求解氢原子基态能量	147
第五节 与时间有关的微扰理论	150
第六节 跃迁概率	153
一、常微扰	153
二、周期性微扰	154
第七节 光的发射和吸收 选择定则	157
一、光的吸收和受激辐射	157
二、选择定则	158
习题五	160
第六章 自旋与全同粒子	162
第一节 电子自旋	162
一、电子自旋的实验依据	162
二、电子自旋的特点	163
第二节 电子的自旋算符和自旋函数	164
一、自旋算符及其性质	164

二、自旋算符的矩阵表示	165
三、自旋波函数	166
四、电子态函数的普遍形式	170
第三节 正常塞曼效应	173
第四节 两个角动量的耦合	175
一、两个角动量的相加(耦合)	175
二、角动量算符 $\hat{J}^2$ 、 $\hat{J}_z$ 、 $\hat{J}_1^2$ 、 $\hat{J}_{1z}$ 、 $\hat{J}_2^2$ 、 $\hat{J}_{2z}$ 之间的对易关系	176
三、耦合表象与无耦合表象的关系	177
第五节 全同粒子的特性	180
一、全同粒子	180
二、全同性原理	181
三、全同粒子体系的波函数与哈密顿算符及其特性	181
四、玻色子(Bosons)和费米子(Fermions)	182
第六节 全同粒子体系的波函数 泡利原理	183
一、两个全同粒子体系的波函数	183
二、 N 个全同粒子体系的波函数	184
三、忽略 L - S 耦合情况下的体系波函数	186
第七节 两个电子的自旋函数	188
一、单体近似下两个电子的自旋波函数	188
二、 $\hat{S}^2$ 、 $\hat{S}_z$ 的本征值	188
三、讨论	189
习题六	192
附录 A 基本物理常量	193
参考文献	194

第一章 绪 论

第一节 经典物理学的困难

一、黑体辐射问题——普朗克公式

所谓热辐射是指任何物体都不停地向周围辐射电磁波。19 世纪末，人们认识到热辐射与光辐射都是电磁波，于是，开始研究辐射能量在不同频率（波长）范围中的分布问题，特别是对黑体辐射进行了较深入的理论和实验研究。

黑体是能全部吸收辐射在它上面的电磁波而无反射的物体。当黑体在单位时间内单位面积上吸收的电磁波能量与辐射的电磁波能量相等时，处于热辐射平衡态。

处于热辐射平衡态的黑体，其辐射能量密度随频率变化的实验结果如图 1-1 所示。

实验得出，处于热辐射平衡态的黑体辐射能量按频率（或波长）分布的曲线只与黑体的绝对温度有关，而与黑体的形状及组成的物质无关。

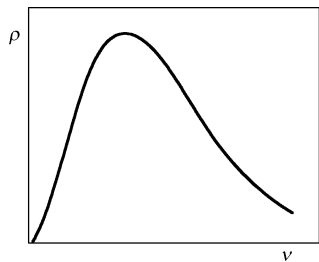


图 1-1

许多人企图用经典物理学来说明这种能量分布的规律，推导与实验结果符合的能量分布公式，但都未成功。其中较为著名的有两个：

(1) 1894 年，维恩（Wien）分析了实验数据然后根据热力学知识得出一个经验公式，即维恩公式

$$\rho_{\nu} d\nu = c_1 e^{-c_2 \nu / T} \nu^3 d\nu \quad (1-1)$$

其中， c_1 、 c_2 是两个经验参数， T 为平衡时的温度。结果表明，公式与实验曲线在高频部分符合，但在低频部分不符合。

(2) 1900 年，瑞利（Rayleigh）和金斯（Jeans）根据经典电动力学和统计物理学，得出一个黑体辐射能量公式，即瑞利—金斯公式

$$\rho_{\nu} d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (1-2)$$

其中， c 为光速， k 为玻耳兹曼常数。结果表明，此公式在低频部分与实验比较符合，但当 $\nu \rightarrow \infty$ 时， $\rho_{\nu} \rightarrow \infty$ 是发散的，与实验明显不符（即所谓的“紫外发散灾难”）。

注意到以上事实之后，1900 年，普朗克（Planck）在瑞利—金斯公式和维恩公式的基础上，进一步分析了实验曲线，得到了一个很好的经验公式，即著名的普朗克公式

$$\rho_{\nu} d\nu = \frac{c_1 \nu^3}{e^{c_2 \nu / T} - 1} d\nu \quad (1-3)$$

三个公式对应的能量辐射曲线如图 1-2 所示。

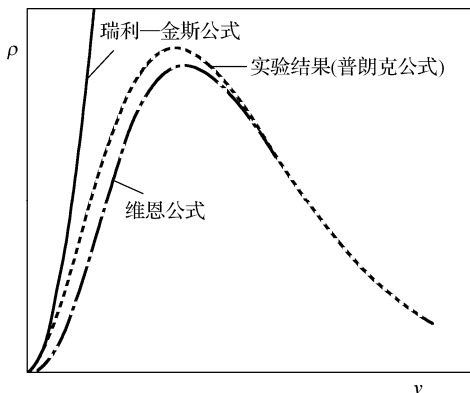


图 1-2

容易证明，维恩公式和瑞利—金斯公式是普朗克公式的极限情况。

当 $\nu \rightarrow \infty$ 时（即高频区），有

$$e^{c_2\nu/T} - 1 \approx e^{c_2\nu/T}$$

则

$$\rho_\nu d\nu = c_1 e^{-c_2\nu/T} \nu^3 d\nu$$

这正是维恩公式。

当 $\nu \rightarrow 0$ 时（在低频区），有

$$e^{c_2\nu/T} - 1 \approx 1 + \frac{c_2\nu}{T} - 1 = \frac{c_2\nu}{T}$$

则

$$\rho_\nu d\nu = c_1 \nu^3 \frac{T}{c_2 \nu} d\nu = \frac{c_1}{c_2} T \nu^2 d\nu$$

这正是瑞利—金斯公式。

普朗克提出公式（1-3）后，许多实验物理学家用它来分析当时最精确的实验数据，发现符合得很好。于是，人们开始认识到，这绝非偶然的巧合，在这公式中一定蕴藏着一个非常重要、但尚未被人们揭示出的科学原理。这就是当时有名的黑体辐射问题。

二、光电效应问题

1888 年，赫兹（Hertz）发现了光电效应，但对其机制还不清楚。直到 1897 年，汤姆逊（Thomson）通过气体放电现象及阴极射线的研究发现了电子，人们才认识到：“这是由于紫外线照射，大量电子从金属表面逸出的现象。”经过实验研究，发现光电效应呈现下列几个特点：

（1）对于一定的金属材料做成的电极，有一个确定的临界频率 ν_0 。当照射光频率 $\nu < \nu_0$ 时，无论光的强度多大，都不会观测到光电子从电极逸出。

（2）逸出的光电子的能量与照射光的频率 ν 呈线性关系（如图 1-3 所示），而与光强度无关。光强度只影响到光电流的强度。

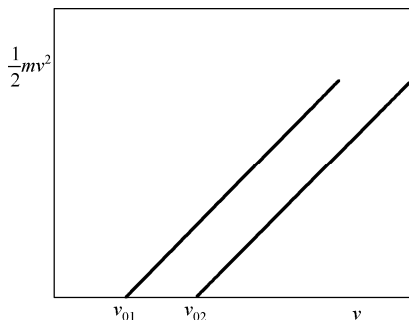


图 1-3

(3) 当入射光频率 $\nu > \nu_0$ 时, 不管光多微弱, 只要光一照上, 几乎立即观测到光电子。经典理论无法解释以上实验结果。

三、原子的线状光谱及规律问题

到 19 世纪中叶, 由于光谱分析积累了相当丰富的资料, 不少人对它们进行了整理与分析。1885 年, 巴耳末 (Balmer) 发现, 氢原子可见光谱线的波数 $\tilde{\nu}$ 具有下列规律

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 3, 4, 5, \dots) \quad (1-4)$$

其中, R 为里德堡常数。

巴耳末公式与观测结果的惊人符合, 引起了光谱学家的注意。1908 年, 里兹 (Ritz) 给出了更普遍的结合原则: 每一种原子都有它特有的一系列光谱项 $T(n)$, 而原子发出的光谱线的波数 $\tilde{\nu}$ 总可以表成两个光谱项之差

$$\tilde{\nu}_{mn} = T(m) - T(n) \quad (1-5)$$

其中, m 、 n 是某些整数。

于是, 人们自然会问: 原子分立的线状光谱产生的机制是什么? 这些谱线的波长 (数) 为什么有这样简单的规律? 光谱项的本质又是什么? ……

四、原子结构问题

1911 年, 卢瑟福 (Rutherford) 用 α 粒子去轰击原子的实验, 导致了今天众所周知的“原子有核模型”, 即原子是由原子核和核外高速运动着的电子组成的。

由于电子在原子核外做加速运动, 而按经典电动力学的理论可知, 加速运动的带电粒子将不断辐射电磁波而丧失能量。因此, 围绕原子核外运动的电子, 终究会因大量丧失能量而“掉到”原子核中去, 这样, 原子也就“塌缩”了; 而且在塌缩的过程中, 能量是连续减小的, 所以应辐射连续光谱。但实际上, 原子是稳定的, 而且辐射线状光谱。现实与理论的矛盾十分尖锐地摆在面前, 如何解决这个问题便成了科学家十分关注的问题。

五、固体与分子的比热问题

固体中, 每个原子在其平衡位置附近做微小振动, 可以看成具有三个自由度的粒子。按照经典统计力学, 每个自由度上其平均动能与平均势能均为 $\frac{1}{2}kT$, 总能量为 $3kT$ 。因此, 一摩尔固体物质的平均热能为 $3NkT = 3RT$ (N 为阿伏加德罗常量, R 为气体普适常量), 因此, 固体的定容比热为

$$C_V = 3R = 24.9 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \quad (1-6)$$

这就是杜隆 (Dulong) — 珀替 (Petit) 经验定律。

但后来实验发现, 在极低温下, 固体比热都趋于 0, 如图 1-4 所示。

这是为什么呢? 此外, 若考虑到原子由原子核与若干电子组成, 为什么原子核与电子这样多的自由度对固体比热都没有贡献?

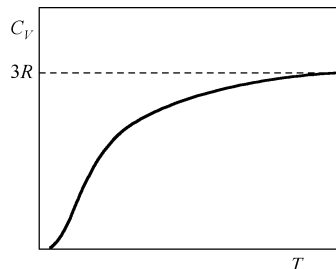


图 1-4

多原子分子如 N_2 、 O_2 、 H_2 、 CO 等的比热也存在类似的问题。

量子理论就是在解决这些生产实践和科学实验同经典物理的矛盾中逐步建立起来的。

第二节 早期的量子论观点

一、普朗克量子论

为解决黑体辐射的问题，普朗克提出了普朗克公式 (1-3)。它能在全波段（频率）范围内与观测结果如此惊人地符合，很难说是偶然。人们相信这里必定蕴藏着一个非常重要，但尚未被揭示出来的科学原理。

经过两个月的探索，普朗克发现，如果做以下假设，则可以从理论上导出他的黑体辐射公式。这个假设是对于一定频率 ν 的辐射，物体只能以 $h\nu$ 为单位吸收或发射它。 h 是一个常量（称为普朗克常量）。换言之，物体吸收或发射电磁辐射，只能以“量子”（Quantum）的方式进行，每个量子的能量为

$$\varepsilon = h\nu \quad (1-7)$$

在此基础上，普朗克导出了含有一个全新常数的黑体辐射公式，即

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \quad (1-8)$$

普朗克因此获得 1918 年的诺贝尔物理学奖。

从经典力学来看，能量不连续的概念是完全不容许的。尽管从这个量子假设可以导出与观测极为符合的普朗克公式，但此工作在相当长一段时间里未引起人们的重视。

二、爱因斯坦的光量子论

首先注意到量子假设有可能解决经典物理学所碰到的其他困难的是年轻的爱因斯坦 (A.Einstein)。1905 年，他试图用量子假设去说明光电效应中碰到的疑难问题，提出了“光量子”（Light quantum）概念。他认为，辐射场由光量子组成，每个光量子（光子）的能量 E 与辐射的频率 ν 的关系是

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1-9)$$

他还根据他同年提出的相对论中给出的光动量和能量关系

$$P = mc = E / c \quad (1-10)$$

提出光子的动量与辐射的波长 λ 有下列关系

$$P = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} = \hbar k \quad (1-11)$$

由此可看出普朗克常数 h 在微观现象中所占的重要地位。 E 、 P 的量子化通过 h 这个不为零的常量表示出来的。在宏观现象中 $h \rightarrow 0$ ，因此， E 、 P 是连续的。凡是 h 在其中起重要作用的现象都可称为量子现象。

1. 光电效应

当光照射到金属表面时，一个光子的能量可以立即被金属中的自由电子吸收。只有那些

入射光子的频率足够大（即每个光子的能量 $\varepsilon = h\nu$ 足够大），才能使电子克服金属表面的逸出功 A 。逸出电子的动能为

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - A \quad (1-12)$$

由此可看出，当 $\nu < \nu_0 = A/h$ 时，电子吸收的能量不足以克服金属表面的吸引力而逃出，因而观测不到光电子，这个 ν_0 即金属的临界频率。由上式还可以看出，光电子逃逸出来时的动能只与照射光的频率 ν 有关，而与照射光的强度无关。

利用光子假设，爱因斯坦成功地解决了光电效应问题。爱因斯坦因为光子理论获得 1921 年的诺贝尔物理学奖。

2. 康普顿散射

1923 年，康普顿利用光子概念成功地解决了康普顿散射问题。所谓康普顿散射是指当 X 射线照射到晶体上时其散射光中有波长增加的成分。康普顿认为，X 射线的散射是单个光子和单个电子发生碰撞的结果。在固体如各种金属中，有许多和原子核联系较弱的电子可以被看成自由电子。它们热运动的平均动能（ $\sim 10^{-2} \text{eV}$ ）远小于 X 射线光子的能量（ $10^4 \sim 10^5 \text{eV}$ ），因而可认为电子在碰前是静止的，如图 1-5 所示。光子与电子碰撞后，把部分能量传给了电子，光子失去了部分能量，所以波长变长了。康普顿还假设，光子与电子的碰撞满足能量和动量守恒，即

$$\frac{h\nu_0}{c} \vec{n}_0 = \frac{h\nu}{c} \vec{n} + m\vec{v} \quad (1-13)$$

$$h\nu_0 + m_0c^2 = h\nu + mc^2 \quad (1-14)$$

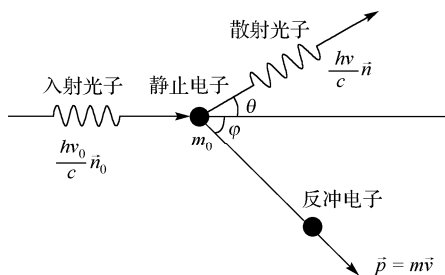


图 1-5

再利用 $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$ ，容易求得

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_0c} (1 - \cos\theta) = 2 \frac{h}{m_0c} \sin^2 \frac{\theta}{2} = 2\lambda_C \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (1-15)$$

式中

$$\lambda_C = \frac{h}{m_0c} = 0.0243 \times 10^{-10} \text{m} \quad (1-16)$$

称为电子的康普顿波长。

由此得出的理论结果和实验结果完全一致。康普顿也因此获得 1927 年的诺贝尔物理学奖。康普顿效应说明：

- (1) 光子概念的正确性;
- (2) $\Delta\lambda$ 与 h 有关, 这是经典物理无法理解的;
- (3) 微观领域中, 能量及动量守恒定律依然成立。

3. 电子对湮没

正电子和负电子相遇时能够形成与氢原子相似的电子偶素, 然后湮没。如果湮没后产生两个光子, 即 $e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma$, 则两个光子动量的数值相等, 方向相反。该过程满足能量守恒

$$2h\nu = 2m_0c^2 \quad (1-17)$$

$$\lambda = \frac{h}{m_0c} = 0.0243 \times 10^{-10} \text{ m}$$

此结论与实验结果一致。

另外, 爱因斯坦与德拜 (Debye) 还进一步将能量不连续的概念应用于固体中原子的振动, 成功地解决了当温度 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时固体比热趋于 0 的现象。到此, 普朗克提出的能量不连续的概念才普遍引起物理学家的注意。于是, 一些人开始用它来思考经典物理学碰到的其他重大疑难问题。其中, 最突出的就是关于原子结构与原子光谱的问题。

三、玻尔的量子论

原子有核模型遇到了几大难题:

(1) 原子的大小问题。在经典物理的框架中来考虑卢瑟福模型, 找不到一个合理的特征长度。

(2) 原子的稳定性问题。电子围绕原子核旋转的运动是加速运动, 按经典电动力学, 电子将不断辐射能量而减速, 轨道半径不断缩小, 最后将掉到原子核上去。但现实世界表明, 原子稳定地存在于自然界中。

(3) 加速电子所产生的辐射, 其频率等于它做轨道运动的频率, 加速度越来越大, 频率也越来越大, 因而光谱是连续分布的, 这与原子光谱是分立的不符。

矛盾尖锐地摆在人们面前, 如何解决呢?

1912 年, 丹麦年轻的物理学家玻尔 (N.Bohr) 来到了卢瑟福的实验室, 深深为此矛盾所吸引。从上述矛盾中, 他深刻认识到, 在原子世界中, 必须背离经典电动力学, 必须采用新的观念。他一开始就深信作用量子 h 是解决原子结构问题的关键。

1913 年, 他终于提出了原子中极为重要的两个概念 (假定):

(1) 原子能够、而且只能够稳定地存在于与分立的能量 ($E_1, E_2, \dots$) 相应的一系列状态中, 这些状态称为定态 (Stationary state)。

(2) 原子能量的任何变化, 包括吸收或发射电磁辐射, 都只能在两个定态之间以跃迁 (Transition) 的方式进行。原子在两个定态 (分别属于 E_n 和 E_m , 设 $E_n > E_m$) 跃迁时, 发射或吸收的电磁波辐射的频率 ν 满足

$$h\nu = E_n - E_m \quad (1-18)$$

或

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc} (E_n - E_m) \quad (1-19)$$

简言之，玻尔量子论的核心思想有两条：一是原子的具有分立能量的定态概念，一是两个定态之间的量子跃迁概念和频率条件。

玻尔的重要贡献在于把原子辐射的频率与两个定态能量之差联系起来，这就抓住了原子光谱的组合规则的本质，式（1-5）正是频率条件的反映。光谱项是与原子分立的定态能量联系在一起的，即

$$T(n) = -\frac{E_n}{hc} \quad (1-20)$$

玻尔在他的理论中只考虑了电子的圆周轨道，即电子只具有一个自由度，提出了电子的角动量 J 的量子化条件，即做圆轨道运动的电子的角动量 J 只能是 $\hbar$ 的整数倍

$$J = n\hbar \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (1-21)$$

其中， $\hbar = h/2\pi$ 是量子力学中常用的符号。

根据以上假设，可以容易地求出体系的分立能级，并与氢原子光谱实验规律高度符合。

氢原子中的电子绕核做圆周运动，其向心力就是原子核对它的库仑力，即

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} = m \frac{v_n^2}{r_n}$$

再利用量子化条件

$$J_n = r_n m v_n = n\hbar$$

解得

$$r_n = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2} n^2 \quad (1-22)$$

$$v_n = \frac{e^2}{2\epsilon_0 \hbar n} \quad (1-23)$$

当 $n=1$ 时， $r_1 = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，是氢原子的基态轨道半径，称为玻尔半径，其数值与用其他方法得到的数值符合得很好； $v_1 = 2.19 \times 10^6 \text{ m/s}$ ，是氢原子中基态电子的运动速率。

电子绕核旋转的总能量为动能和电势能之和，即

$$E_n = \frac{1}{2} m v_n^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$$

把 r_n 和 v_n 代入上式，得

$$E_n = -\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad (1-24)$$

即氢原子定态能量公式。当 $n=1$ 时， $E_1 = -13.6 \text{ eV}$ ，是氢原子的基态能量。

由式（1-24）和式（1-19），得

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{E_n}{hc} - \frac{E_k}{hc} = \frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3 c} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1-25)$$

式中， $R_H = \frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3 c} = 1.0973731 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 。如果考虑到原子核的运动，修正值为

$R_H = 1.0967751 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ，与实验结果 $R_H = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 符合得相当好。

后来, 索末菲 (Sommerfeld) 将玻尔的量子化条件推广到多自由度体系的周期运动中去, 提出了推广的量子化条件

$$\oint p dq = nh \quad (1-26)$$

式中, q 是广义坐标, p 是广义动量, 回路积分是沿运动轨道积分一圈, n 是正整数, 称为量子数。

玻尔的量子论首次打开了认识原子结构的大门, 取得了很大成功, 但它的局限性和存在的问题也逐渐为人们认识到:

- (1) 玻尔理论只能解决氢原子光谱的规律, 对于更复杂的原子的光谱, 就遇到很大困难。
- (2) 玻尔理论只能处理周期运动, 而不能处理非束缚态 (如散射) 问题。
- (3) 从理论体系上讲, 能量量子化等概念与经典力学是不相容的, 多少带有人为的性质, 它们的物理本质还不清楚。

四、微观粒子的波粒二象性

1. 德布罗意 (De Broglie) 假设

由于光的量子理论取得巨大成功, 再加上经典理论无法描述微观粒子的运动规律, 1924 年 11 月 27 日, 德布罗意在英国《哲学杂志》9 月号发表了名为《关于量子理论的研究》的博士论文。此文阐述了有关物质波可能存在的主要观点:

- (1) 微观实物粒子也具有波粒二象性。
- (2) 自由粒子的能量 E 和动量 $\vec{p}$ 与平面波的频率 ν 和波长 λ 之间的关系正像光子和光波的关系一样, 即

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1-27)$$

$$\vec{p} = \frac{h}{\lambda} \vec{n} = \hbar \vec{k} \quad (1-28)$$

- (3) 物质波不是通常的波。物质波产生于任何运动的物体 (包括不带电的物体), 并能在真空中传播, 因此它既不是电磁波, 也不是机械波。

许多年老的物理学家对此嗤之以鼻, 但三四年后被实验证实。

2. 德布罗意波公式 (平面波)

自由粒子的能量和动量都是常量, 所以由德布罗意关系式知与自由粒子联系的频率 ν 和波长 λ 都是不变的 (即平面波)。

我们知道频率为 ν 、波长为 λ 、沿 x 方向传播的平面波可以用下面的公式表示, 即

$$\psi = a \cos \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) - \delta \right] \quad (1-29)$$

其中, δ 为平面波的初相。

如果波沿单位矢量 $\vec{n}$ 的方向传播, 则平面波可写为

$$\psi = a \cos \left[2\pi \left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{n}}{\lambda} - \nu t \right) - \delta \right] = a \cos [\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t - \delta] \quad (1-30)$$

其中, 利用了 $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}$, $\omega = 2\pi\nu$ 。

将式 (1-30) 写成复数形式, 有

$$\psi(\vec{r}, t) = ae^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t - \delta)} = Ae^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar} \quad (1-31)$$

其中, $A = ae^{-i\delta}$ 。式 (1-31) 称为德布罗意波公式, 其实部就是式 (1-30)。

量子力学中描写自由粒子的平面波必须用复数形式而不用实数形式, 原因在下一章说明。

当光波波长 λ 远小于仪器特征长度 x 时, 可把光看成直线传播, 即光呈现明显的粒子性; 而 $x \propto \lambda$ (数量级相同时), 光就出现干涉、衍射现象, 即光呈现明显的波动性。

同样, 当物体的特征线度 x 远大于它的德布罗意波长 λ 时, 即 $\lambda/x \ll 1$ 时, 可忽略粒子的波动性, 用经典理论来处理; 否则用量子观点处理问题。

例 1-1 质量为 100g 的一块石头以 100cm/s 的速度飞行, 其德布罗意波长为多少?

解: 石头的德布罗意波长

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{100 \times 10^{-3} \times 100 \times 10^{-2}} = 6.6 \times 10^{-33} \text{ m} = 6.6 \times 10^{-24} \text{ nm}$$

由此可见, 对于一般的宏观物体, 其物质波波长是很小的, 很难显示波动性。

例 1-2 若用 150V 的电压加速电子, 其德布罗意波长为多少?

解: 电子的德布罗意波长

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{1.225}{\sqrt{V}} (\text{nm}) = \frac{1.225}{\sqrt{150}} \text{ nm} = 0.1 \text{ nm}$$

若 $V = 10000 \text{ V}$, 则 $\lambda = 0.0122 \text{ nm}$ 。

电子的德布罗意波长在数量上相当 (小于) 晶体中的原子间距, 比宏观线度要短得多, 这就是电子的波动性长期没有被发现的原因。德布罗意因此获得 1929 年的诺贝尔物理学奖。

3. 实验验证

(1) 戴维孙 (Davisson) 和革末 (Germer) 的电子衍射实验

1927 年, 美国物理学家戴维孙和革末用电子在晶体上做衍射实验证明了德布罗意波假设的正确性。

(2) 电子的双缝衍射实验

电子的波动性也可以用与光的双缝衍射相似的实验来证实。随后, 人们经过实验证实, 不仅是电子, 质子、中子、原子、分子等微观粒子都具有波动性。

上述实验事实都表明了德布罗意波不是虚构的, 一切微观粒子都具有波动性, 这些波的波长和粒子的动量由德布罗意公式联系起来。

第三节 量子力学的建立

量子力学理论是在 1923—1927 年这段时间中建立起来的。两个彼此等价的理论——矩阵力学与波动力学, 几乎同时被提出来。

一、海森伯 (Heisenberg) 的矩阵力学

矩阵力学是在对玻尔的旧量子论的批判中产生的。

海森伯等人, 一方面继承了早期量子论中合理的内核, 如分立能级、定态、量子跃迁、频

率条件等概念；另一方面又摒弃了一些没有实验根据的传统概念，如绝对精确轨道的概念。

海森伯、波恩（Born）、约当（Jordan）的矩阵力学的实质：

从物理上可观测量出发，赋予每个物理量以一个矩阵，它们的代数运算规则与经典物理量不相同，遵守乘法不可对易的代数。量子体系的各力学量（矩阵）之间的关系（矩阵方程），形式上与经典力学相似，但运算规则不同。

海森伯的矩阵力学成功地解决了谐振子、转子、氢原子等分立能级、光谱线频率、强度等问题，引起物理学界的普遍重视。但当时的物理学家对矩阵代数很陌生，接受矩阵力学是不容易的。

二、薛定谔（Schrödinger）的波动力学

薛定谔进一步推广了物质波的概念，找到了一个量子体系的物质波的运动方程——薛定谔方程，它是波动力学的核心。犹如牛顿第二定律在经典力学中的地位一样。

波动力学成功地解决了氢原子光谱等一系列重大问题。波动力学中出现的是大家熟悉的二阶偏微分方程，分立能级的问题则表现为在一定的边界条件下解微分方程的本征值问题。对这一点，物理学家（特别是老一辈物理学家）特别感到欣慰。薛定谔随后还证明了波动力学与矩阵力学是等价的，它们是同一种力学规律的两种不同的表述。

事实上，量子理论还可以更为普遍地表述出来，这是狄拉克（Dirac）的工作，这也是教材第四章的内容。

还应指出，量子理论的诠释及内部的自洽是在玻恩对波函数的统计诠释提出来之后才得以解决的。到此，量子力学仍属非相对论性的。

到 19 世纪 40 年代，美国物理学家费曼提出了解决量子体系的一种新方法——路径积分。它与波动力学、矩阵力学是等价的。

由于波动力学使用的数学工具是人们较为熟悉的微分方程，初学者较易掌握，而且量子力学的大多数基本应用都采用波动力学的形式，因此我们将沿波动力学这一条线来讲述量子力学。

习 题 一

1-1 利用玻尔-索末菲量子化条件，求：

- (1) 一维谐振子能量；
- (2) 在均匀磁场中做圆周运动的电子轨道的可能半径。

已知外磁场 $B=10\text{T}$ ，玻尔磁子 $M=\frac{\hbar e}{2m}=9\times 10^{-24}\text{J/T}$ ，试计算动能的量子间隔 ΔE ，并

与 $T=4\text{K}$ 及 $T=100\text{K}$ 热运动能量比较。

1-2 应用玻尔-索末菲量子化条件，计算一个在铅直方向做弹性往复运动的小球的允许能级。

1-3 由黑体辐射公式导出维恩位移律：能量密度极大值所对应的波长 λ_m 与温度 T 成反比，即 $\lambda_m T=b$ （常数）。并近似计算 b 的数值，准确到两位有效数字。

1-4 在 0K 附近，钠的价电子能量约为 3eV ，求其德布罗意波长。

1-5 两个光子在一定条件下可以转化为正负电子对。如果两光子的能量相同，要实现这种转化，光子的波长最大是多少？

第二章 波函数和薛定谔方程

第一节 波函数的统计解释

一、微观粒子的波粒二象性

1. 经典物理学对波粒二象性解释的失败

德布罗意物质波假设的实质是，所有运动的实物粒子都既具有粒子性又具有波动性，即实物粒子具有波粒二象性。但当时人们的思想还是深受经典物理学的影响，在其非此即彼思想的束缚下，曾经出现如下两种对波粒二象性的解释，最终均以失败而告终。

一种观点认为，运动电子是某种物质波形成的波包，即由许多不同频率的波构成的一个复波，它可以局限在电子大小的空间（ $2.8 \times 10^{-15} \text{m}$ ）中。计算表明，该波包的寿命大约只有 $1.6 \times 10^{-26} \text{s}$ ，也就是说在非常短的时间内，电子就变成非定域的了，此即所谓波包发散的困难。这种观点只片面地强调了电子波动性，而忽略了它的粒子性。

另一种观点认为，运动电子的波动性对应于由大量电子分布于空间而形成的疏密波，它类似于空气振动出现的纵波，即分子的疏密相间而形成的一种分布。这种看法也与实验矛盾。实际上，在电子的衍射实验中，不但让多个电子同时通过仪器可以得到衍射图案，即使让电子一个一个地通过仪器，只要实验的时间足够长，仍然可以在底片上得到电子的衍射图案。这说明运动电子的波动性并不一定是在许多电子同时存在于空间中才会出现，更确切地说，单个电子就具有波动性。

2. 波粒二象性的正确解释

首先，让我们来回顾一下经典物理学是如何理解粒子的概念的：

（1）经典粒子具有确定的大小、质量和电荷，在空间中占据某个确定的位置。它们在其他物体相互作用时，是整体地发生作用。

（2）经典粒子运动时，服从牛顿力学定律，具有一条确定的轨道。

（3）经典粒子的状态用相应物理量（能量、动量等）的值来表征，这些物理量可以连续取值。

其次，再来看看经典物理学中波动的概念：

（1）经典的波动是可以在整个空间中传播的周期性扰动。

（2）表征经典波动的物理量是频率 ν 和波矢 $\vec{k}$ 。运动的规律服从相应的波动方程，例如，电磁波遵循麦克斯韦方程组。

（3）经典波动满足叠加原理，可以得到干涉和衍射花样。

最后，让我们来回答运动粒子（如电子）到底是什么：

著名物理学家费曼（Feynman）指出，电子既不是粒子，也不是波。更确切地说，运动电

子既不是经典意义下的粒子，也不是经典意义下的波。它具有经典粒子的第一条属性和经典波动的第三条属性，但摒弃了经典粒子与波动的其他属性。粒子与波只是电子的两种不同的属性，是粒子与波动这一对矛盾的综合体。

二、玻恩（Born）对波函数物理意义的统计解释

1926 年，薛定谔（Schrödinger）建立了一个非相对论的波动方程，即著名的薛定谔方程。它是一个波函数关于时间的一阶微分方程。但当时只知道方程中的波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 是坐标 $\vec{r}$ 和时间 t 的一个复函数，对于它的物理内涵到底是什么，并没有给出一个恰当的解释。不久，玻恩通过对散射过程的研究提出了概率波的概念，才使人们的思想彻底从经典理论的束缚下解放出来。玻恩认为，不论是德布罗意的物质波，还是薛定谔的波函数都不是什么实在的物理量的波动，只不过是描述粒子在空间概率分布的概率波而已。此即玻恩对波函数的概率波解释。

为了容易理解概率波的实质，我们借助一组简单的双缝实验来说明。
如图 2-1 所示，分别用四种不同的入射对象（子弹、水波、光子和电子）来研究双缝实验。每种入射对象的实验都分三步进行。首先，关闭狭缝 2 只留狭缝 1，在靶上得到弹着点的分布 $\rho_1(x)$ 或强度分布 $I_1(x)$ ；其次，关闭狭缝 1 只留狭缝 2，在靶上得到弹着点的分布 $\rho_2(x)$ 或强度分布 $I_2(x)$ ；最后，两个狭缝全部开放，在靶上得到弹着点的分布 $\rho(x)$ 或强度分布 $I(x)$ 。

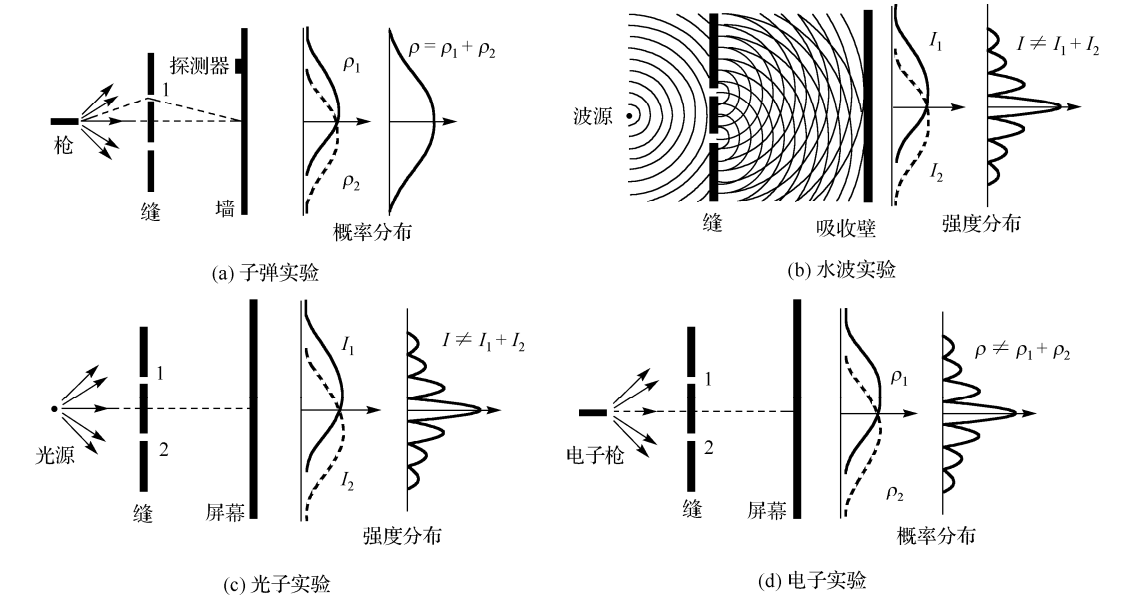


图 2-1

1. 子弹实验

如图 2-1(a)所示，枪的右边是一个刻有双缝的子弹不能穿透的屏，双缝的右边有一很厚的墙壁。通过测量墙壁上的弹着点来说明子弹的分布情况。经过一段时间会发现墙上子弹的分布 ρ 等于单独打开缝 1 和缝 2 时的分布 ρ_1 和 ρ_2 之和，即 $\rho_{12} = \rho_1 + \rho_2$ 。它反映了经典粒子相遇时所满足的叠加法则。

2. 水波实验

如图 2-1(b)所示，用水波做双缝的实验。在吸收壁上各个地方装有探测器，用来探测水面

波的强度。实验发现吸收壁上波的强度 $I(x)$ 不等于单独打开缝 1 和缝 2 时的波的强度 I_1 和 I_2 之和，即 $I_{12} \neq I_1 + I_2$ 。这是我们熟知的干涉的结果，它反映了经典波相遇时满足的叠加法则。

3. 光子实验

如图 2-1(c)所示，用单色光做双缝干涉实验，结果为 $I \neq I_1 + I_2$ 。该实验结果在波动光学中已见过，可以用两束光线干涉时出现明暗条纹来加以解释。由于光也具有粒子性，所以可以把一束光线看成很多光子的集体运动，每个光子携带相同的能量。所以，光强反映了光子数目的多少，因此，干涉条纹的明暗程度实际上取决于光子打到屏上数目的多少，图中的光强分布是“光子堆积”的结果。由于光子的能量很小，所以实验中看到的条纹涉及非常多的光子。

4. 电子实验

如图 2-1(d)所示，用大量电子做同样的干涉实验，结果与光子实验类似，即在屏幕上会出现电子形成的明暗条纹。这里的明纹也涉及非常多的电子，我们当然也可以从波的干涉的观点来解释这个结果。

现在提出这样的问题：如果电子枪发射的电子是间断的、一个一个地发射的，每个电子是如何运动的呢？很明显，电子是一个独立的单元，它只能通过双缝中的某一缝到达屏幕。实验初期，由于到达屏幕上电子数目较少，只能看到一些毫无规律的点。随着电子数目的不断增加，它们在屏上的分布就逐渐过渡成了双缝干涉的分布图样，如图 2-2 所示。那么，一个电子通过缝 1 或 2 到底落在屏上什么地方呢？按照玻恩的想法，我们只能说：不能确定。但由于屏上各处明暗不同，电子落在各处的可能性不同，即落点有一定的概率分布。这一概率分布就是由波的干涉和衍射所确定的强度分布，即电子衍射的强度确定了电子到达各处的概率。因此，电子波是概率波。

电子衍射为什么会形成衍射图像？为解决问题，必须引入波函数（概率幅）概念。电子通过缝 1 到达屏幕上的波函数为 ψ_1 ，通过缝 2 到达屏幕上的波函数为 ψ_2 ，类似于经典波的强度正比于振幅的平方，

设电子的概率分布可以表示成波函数（概率幅）的模方，则通过缝 1 和缝 2 在屏幕上某点引起的概率分布分别为

$$\rho_1 \propto |\psi_1|^2 \quad \rho_2 \propto |\psi_2|^2 \quad (2-1)$$

该处总的波函数等于电子分别通过双缝到达该处的波函数之和，即

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 \quad (2-2)$$

所以，总的概率分布为

$$\rho \propto |\psi|^2 = |\psi_1 + \psi_2|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \psi_1^* \psi_2 + \psi_2^* \psi_1 \quad (2-3)$$

即

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + \text{干涉项} \quad (2-4)$$

由于出现了干涉项，所以形成了衍射图像。

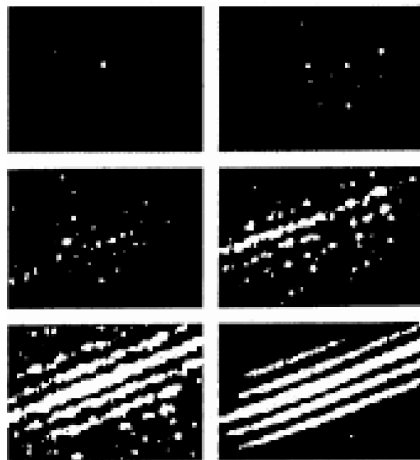


图 2-2

由以上讨论可知, 粒子在空间运动时可以用波函数描述其状态, 粒子出现的概率与波函数的模方成正比。如图 2-3 所示, 设 t 时刻在空间位置 $\vec{r}$ 处周围的小体元 $d\tau$ 内找到粒子的概率为

$$dW(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau \quad (2-5)$$

则概率密度为

$$w(\vec{r}, t) = \frac{dW(\vec{r}, t)}{d\tau} = |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (2-6)$$

式 (2-6) 中左边是粒子性表示, 右边是波动性表示, 该式是实物粒子波粒二象性的又一种表示。

实物粒子是一颗一颗的粒子, 具有单粒子特性, 但它们的运动不遵从经典力学的规律, 而遵从某种波动规律, 即遵从将要建立的波动力学——量子力学的规律。波函数在空间某点的强度 $|\psi|^2$ 与在该点的单位体积内找到粒子的概率成正比, 这就是玻恩对波函数的统计解释。它是量子力学的第一个基本原理。

由于玻恩在量子力学所做的基础研究, 特别是波函数的统计解释, 而与博特共享了 1954 年的诺贝尔物理学奖。

三、波函数的归一化

由于 $|\psi|^2$ 为概率密度, 在整个空间找到粒子的总概率应为

$$\int_{\infty} |\psi|^2 d\tau = 1 \quad (2-7)$$

上式称为归一化条件 (Normalizing Condition), 满足上式的波函数称为归一化的波函数。

若 $\psi' = c\psi$ 没有归一化, 则

$$\int_{\infty} |\psi'|^2 d\tau = |c|^2 \int_{\infty} |\psi|^2 d\tau = |c|^2$$

可取

$$c = \sqrt{\int_{\infty} |\psi'|^2 d\tau}$$

所以, 归一化后波函数为

$$\psi = \frac{\psi'}{c} = \frac{\psi'}{\sqrt{\int_{\infty} |\psi'|^2 d\tau}} \quad (2-8)$$

式 (2-8) 中的 $1/c = 1/\sqrt{\int_{\infty} |\psi'|^2 d\tau}$ 称为归一化因子。 ψ' 对应的概率密度

$$w = |\psi|^2 = \frac{|\psi'|^2}{\int_{\infty} |\psi'|^2 d\tau} \quad (2-9)$$

四、波函数的性质

(1) 波函数 $\psi(\vec{r}, t)$ 一般是复数 (以后证明), 不表示任何真实物理量。但 $|\psi|^2$ 表示 t 时刻粒子出现在 $\vec{r}$ 处的概率密度。

(2) $\psi_2(\vec{r}, t) = A\psi_1(\vec{r}, t)$ (A 是常数) 与 $\psi_1(\vec{r}, t)$ 描写同一状态。

如果 $\psi_1(\vec{r}, t)$ 和 $\psi_2(\vec{r}, t)$ 都没有归一化, 则

$$w_2(\vec{r}, t) = \frac{|\psi_2(\vec{r}, t)|^2}{\int |\psi_2(\vec{r}, t)|^2 d\tau} = \frac{|A|^2 |\psi_1(\vec{r}, t)|^2}{|A|^2 \int |\psi_1(\vec{r}, t)|^2 d\tau} = \frac{|\psi_1(\vec{r}, t)|^2}{\int |\psi_1(\vec{r}, t)|^2 d\tau} = w_1(\vec{r}, t)$$

显然, 两者给出的坐标 $\vec{r}$ 的取值概率密度是完全相同的。这就是说, 两个相差一个复常数的波函数描述的是同一个状态, 这是波函数特有的一个性质。

(3) 归一化后的 ψ 可以有不确定相因子 $e^{i\delta}$, $\psi e^{i\delta}$ 与 ψ 描写同一状态, 且 $\psi e^{i\delta}$ 也是归一化波函数。这是因为

$$\int |\psi e^{i\delta}|^2 d\tau = \int \psi^* e^{-i\delta} \psi e^{i\delta} d\tau = \int |\psi|^2 d\tau = 1$$

即归一化的波函数可以含有一任意的相因子。

另外, 有的波函数不能归一化, 如平面波 $\psi_p(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)/\hbar}$ 。关于此类波函数的归一化, 以后再讲述。

例 2-1 设一粒子的状态用归一化波函数 $\psi(x)$ 描述, 问在 $x > 0$ 的区域找到此粒子的概率。

解: 因为此粒子出现在 $(x, x+dx)$ 处的概率为 $|\psi(x)|^2 dx$, 所以在 $x > 0$ 区间出现的概率为 $\int_0^\infty |\psi(x)|^2 dx$ 。

例 2-2 设球面坐标系中粒子的状态用归一化波函数 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 描述, 问在 $(r, r+dr)$ 球壳内找到粒子的概率。

解: 因为粒子出现在点 (r, θ, φ) 的领域 $d\tau$ 内的概率为

$$|\psi(r, \theta, \varphi)|^2 d\tau = |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

把上式对角度积分即得在 $(r, r+dr)$ 球壳内找到粒子的概率

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

例 2-3 做一维运动的粒子被束缚在 $0 < x < a$ 的范围内, 已知其波函数为

$$\psi(x) = A \sin \frac{\pi x}{a}$$

求: (1) 归一化常数 A ; (2) 粒子在 0 到 $a/2$ 区域内出现的概率; (3) 粒子在何处出现的概率最大?

解: (1) 由归一化条件, 有

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = |A|^2 \int_0^a \sin^2 \frac{\pi x}{a} dx = |A|^2 \frac{a}{2} = 1$$

取

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

即归一化常数。

(2) 粒子出现在 x 处的概率密度为

$$w = |\psi|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi x}{a}$$

所以, 粒子在 0 到 $a/2$ 区域内出现的概率为

$$\int_0^{a/2} |\psi|^2 dx = \frac{2}{a} \int_0^{a/2} \sin^2 \frac{\pi x}{a} dx = \frac{1}{2}$$

(3) 令 $\frac{dw}{dx} = 0$, 即

$$\frac{d}{dx} |\psi|^2 = \frac{2\pi}{a^2} \sin \frac{2\pi x}{a} = 0$$

则

$$\begin{aligned} \frac{2\pi x}{a} &= n\pi \\ x &= \frac{a}{2} n \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \end{aligned}$$

由于 $0 < x < a$, 所以

$$x = \frac{a}{2}$$

而 $\left. \frac{d^2 |\psi|^2}{dx^2} \right|_{x=a/2} < 0$, 所以 $x = \frac{a}{2}$ 时, 粒子出现的概率最大。

第二节 态叠加原理

经典物理中的波相遇时满足叠加原理, 如水波、声波、光波的干涉、衍射现象, 就是叠加原理的体现。量子力学中, 实物粒子的波遵从量子力学的态叠加原理。

一、态叠加原理

若 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ 是体系的可能状态, 它们的线性叠加

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \quad (2-10)$$

(c_n 一般是复常数) 也是体系的一个可能状态。

或者说, 当体系处于态 ψ 时, 部分的 (概率分布) 处于态 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ 中。

二、态叠加原理实例

1. 粒子束的双缝干涉实验

对粒子的双缝干涉实验, 假设粒子经过缝 1 后的状态为 ψ_1 , 经过缝 2 后的状态为 ψ_2 , 则由态叠加原理可知缝后屏幕上电子状态为

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \quad (2-11)$$

式中, c_1 、 c_2 一般为复数, 则

$$|\psi|^2 = |c_1|^2 |\psi_1|^2 + |c_2|^2 |\psi_2|^2 + c_1^* c_2 \psi_1^* \psi_2 + c_2^* c_1 \psi_2^* \psi_1 \quad (2-12)$$

显然, 双缝干涉花样不是单缝衍射花样的简单相加。上式右侧后面两项是干涉项, 正是由于干涉项, 使得屏上有些地方干涉加强, 有些地方干涉相消。粒子的波动性就体现在干涉项中。

2. 电子在晶体表面的衍射

电子被晶体表面反射后, 可能以各种不同的动量 $\bar{p}$ 运动。以一个确定的动量 $\bar{p}$ 运动的粒子状态用波函数

$$\psi_{\bar{p}}(\bar{r}, t) = A e^{i(\bar{p}\cdot\bar{r} - Et)/\hbar} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i(\bar{p}\cdot\bar{r} - Et)/\hbar} \quad (2-13)$$

描写, 其中 $A = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}$ 是归一化因子 (在第三章中介绍)。

由态叠加原理可知, 在晶体表面反射后, 粒子的状态 $\psi(\bar{r}, t)$ 可以表示为 $\bar{p}$ 取各种可能值的平面波的线性叠加, 即

$$\psi(\bar{r}, t) = \sum_{\bar{p}} c(\bar{p}) \psi_{\bar{p}}(\bar{r}, t) \quad (2-14)$$

由于 $\bar{p}$ 连续变化, 改上式中的求和为积分, 则该状态可表述为

$$\psi(\bar{r}, t) = \iiint_{-\infty}^{\infty} c(\bar{p}) \psi_{\bar{p}}(\bar{r}, t) d p_x d p_y d p_z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \iiint_{-\infty}^{\infty} c(\bar{p}, t) e^{i\bar{p}\cdot\bar{r}/\hbar} d p_x d p_y d p_z \quad (2-15)$$

其中, 叠加系数 $c(\bar{p}, t)$ 为

$$c(\bar{p}, t) = \iiint \psi(\bar{r}, t) \psi_{\bar{p}}^*(\bar{r}) d\tau = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \iiint \psi(\bar{r}, t) e^{-i\bar{p}\cdot\bar{r}/\hbar} d x d y d z \quad (2-16)$$

说明:

(1) 式 (2-15) 和式 (2-16) 互为傅里叶变换式。

(2) 对于一维情况, 式 (2-15) 和式 (2-16) 简化为

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} c(p, t) e^{ipx/\hbar} dp \quad (2-17)$$

$$c(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t) e^{-ipx/\hbar} dx \quad (2-18)$$

下面证明式 (2-18)。

把式 (2-17) 两边同乘以 $\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ip'x/\hbar}$, 并对空间 x 积分, 得

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t) e^{-ip'x/\hbar} dx &= \int_{-\infty}^{\infty} c(p, t) \left[\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(p-p')x/\hbar} dx \right] dp \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} c(p, t) \delta(p - p') dp = c(p', t) \end{aligned}$$

把式中的 p' 改为 p , 即式 (2-18)。

3. 一束偏振光通过偏振片

如图 2-4 所示, 用偏振光垂直照射偏振片。设光偏振方向与偏振片的偏振化方向夹角为 α , 则 $I = I_0 \cos^2 \alpha$ 。

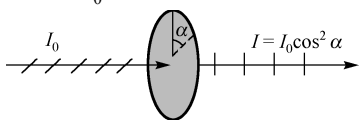


图 2-4

若只让一个光子通过偏振片:

当 $\alpha = 0$ 时, 光子通过, 并且光子能量和偏振方向在通过偏振片前后不变。

当 $\alpha = \pi/2$, 光子被吸收。

当夹角 α 取其他值时, 通过偏振片后, 既有可能观测到光子, 也有可能观测不到光子。观测到光子的概率为 $\cos^2 \alpha$, 观测不到光子的概率为 $\sin^2 \alpha$ 。当然, 观测到的光子总是一个完整的光子, 而不是 $\cos^2 \alpha$ 个。

将描述 $\alpha = 0$ 时光子的波函数记为 $\psi_{//}$, $\alpha = \pi/2$ 时光子的波函数记为 $\psi_{\perp}$, 则当夹角为 α 时, 描述光子状态的波函数是

$$\psi_{\alpha} = \cos \alpha \psi_{//} + \sin \alpha \psi_{\perp} \quad (2-19)$$

ψ_{α} 部分处在 $\psi_{//}$ 态, 部分处在 $\psi_{\perp}$ 态, 相应的概率分别为 $\cos^2 \alpha$ 和 $\sin^2 \alpha$ 。这正是态叠加原理的体现。单个粒子波函数满足态叠加原理, 说明单个光子波函数本身就有相干现象。相干现象并非多个光子的集合才具有的性质。这正是概率波与经典波之间的重要区别。

三、对态叠加原理的说明

1. 叠加原理指函数的叠加

叠加原理指的是波函数 ψ 的叠加, 而不是概率密度函数 w 的叠加。如取式 (2-6) 的模方, 则

$$|\psi|^2 = \psi^* \psi = \sum_n c_n^* \psi_n^* \sum_m c_m \psi_m = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \psi_n^* \psi_m = \sum_n |c_n|^2 |\psi_n|^2 + \sum_{n \neq m} c_n^* c_m \psi_n^* \psi_m \quad (2-20)$$

其中 $|\psi_n|^2$ 表示各态的概率密度, $n \neq m$ 的项是干涉项。

2. 叠加系数的意义

在第 1 个例子中, ψ_1 表示粒子经过缝 1 的态, ψ_2 表示粒子经过缝 2 的态, 叠加态 ψ 表示有些粒子通过缝 1, 有些粒子通过缝 2, c_1 、 c_2 表示二态在叠加态中占的权重, $|c_1|^2$ 与 $|c_2|^2$ 之比表示通过缝 1 的粒子数与通过缝 2 的粒子数之比。对一个粒子来说, 表示粒子通过缝 1 的概率与通过缝 2 的概率之比, 或说粒子通过缝 1 的概率与 $|c_1|^2$ 成正比, 粒子通过缝 2 的概率与 $|c_2|^2$ 成正比。

在第 2 个例子中, $\psi(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{p}} c(\vec{p}, t) \psi_{\vec{p}}(\vec{r})$ 表示粒子处于 $\psi_{\vec{p}}$ 态的概率 (即粒子动量取值为 $\vec{p}$ 的概率) 正比于 $|c(\vec{p}, t)|^2$ 。

说明: 在该例中, $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ 代表粒子在 t 时刻 $\vec{r}$ 附近单位体积内出现的概率, $|c(\vec{p}, t)|^2$ 代表粒子在 t 时刻动量在 $\vec{p}$ 附近单位动量区间内的概率。 $\psi(\vec{r}, t)$ 给定后, $c(\vec{p}, t)$ 由傅里叶变换完全确定; 同样, $c(\vec{p}, t)$ 给定后, $\psi(\vec{r}, t)$ 也可完全确定。由此可见, $\psi(\vec{r}, t)$ 和 $c(\vec{p}, t)$ 是同一状态的两种不同描述: 一个是以坐标为自变量的函数, 另一个是以动量为自变量的函数。

在第 3 个例子中, $\psi_\alpha = \cos\alpha\psi_{//} + \sin\alpha\psi_\perp$, 表示透射光子处在 $\psi_{//}$ 态的概率为 $\cos^2\alpha$, 处在 $\psi_\perp$ 态的概率为 $\sin^2\alpha$ 。

3. 量子态叠加原理与经典态叠加原理的区别

(1) 经典波场的叠加是真实的场相加, 波振幅有直接的物理意义, 代表场的强弱; 量子力学中波函数 ψ 的叠加是波函数相加, 不具有直接的物理意义。

(2) 因 $c\psi$ 与 ψ 表示同一态, 故所有叠加系数 c_n 同乘以一个常数 (复数) 叠加态不变; 而经典场, 如电场, $c\bar{E}$ 与 $\bar{E}$ 表示的是强度不同的场。例如, 2ψ 与 ψ 描述同一量子态, 而 $2\bar{E}$ 与 $\bar{E}$ 表示强弱不同的场。

第三节 薛定谔方程

经典力学中, 质点的状态由 $\vec{r}$ 、 $\vec{p}$ 描写, 它们遵从牛顿定律; 量子体系的状态由 ψ 描写, 应找出与牛顿定律相当的运动方程, 作为量子力学的基本方程, 它决定 ψ 随时间的变化规律。

1926 年, 薛定谔在德布罗意关系和态叠加原理的基础上, 提出了薛定谔方程作为量子力学的又一个基本假设来描述微观粒子的运动规律。

一、自由粒子的薛定谔方程的建立

自由粒子的波函数是平面波, 其波函数为

$$\psi(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)/\hbar} \quad (2-21)$$

它也是所要建立方程的解。

因为

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E A e^{i(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)/\hbar} = -\frac{i}{\hbar} E \psi$$

所以

$$E\psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi$$

又

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \frac{ip_x}{\hbar} A e^{i(p_x x + p_y y + p_z z - Et)/\hbar} = \frac{ip_x}{\hbar} \psi \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= -\frac{p_x^2}{\hbar^2} A e^{i(p_x x + p_y y + p_z z - Et)/\hbar} = -\frac{p_x^2}{\hbar^2} \psi \end{aligned}$$

同理

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial y} &= \frac{ip_y}{\hbar} \psi & \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} &= -\frac{p_y^2}{\hbar^2} \psi \\ \frac{\partial \psi}{\partial z} &= \frac{ip_z}{\hbar} \psi & \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} &= -\frac{p_z^2}{\hbar^2} \psi \end{aligned}$$

利用

$$\nabla = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

得

$$\nabla \psi = \frac{i}{\hbar} \bar{p} \psi \quad \nabla^2 \psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi$$

所以

$$\bar{p} \psi = -i\hbar \nabla \psi \quad p^2 \psi = -\hbar^2 \nabla^2 \psi$$

利用自由粒子的能量-动量关系式 $E = \frac{p^2}{2\mu}$ ，有

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E \psi = \frac{p^2}{2\mu} \psi = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi$$

即

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi \quad (2-22)$$

这就是自由粒子的薛定谔方程。

从 $E\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$ 和 $\bar{p}\psi = -i\hbar \nabla \psi$ 可以看出，粒子能量 E 和动量 $\bar{p}$ 分别与下列作用在波函数上的数学符号相当，即

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad \bar{p} \rightarrow -i\hbar \nabla$$

它们分别称为能量算符与动量算符，表示为

$$\hat{H} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (2-23)$$

$$\hat{\bar{p}} = -i\hbar \nabla \quad (2-24)$$

可见，如果把 $E = \frac{p^2}{2\mu}$ 两边同乘以 ψ 再做代换 $E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ 、 $\bar{p} \rightarrow -i\hbar \nabla$ 即可得自由粒子的波动方程 (2-22)。

二、一般力场的薛定谔方程

如果粒子在一般力场中运动，即 $U(\vec{r}, t) \neq 0$ ，则 $E = \frac{p^2}{2\mu} + U(\vec{r}, t)$ ，两边同乘以 ψ ，有

$$E\psi = \frac{p^2}{2\mu} \psi + U(\vec{r}, t)\psi$$

做代换 $E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ 、 $\bar{p} \rightarrow -i\hbar \nabla$ ，得

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + U(\vec{r}, t)\psi \quad (2-25)$$

此方程就是薛定谔方程或微观粒子的波动方程。

说明：薛定谔方程不是推导出来的，它是量子力学的基本假设之一，它的正确性要靠实验来证实。该方程在量子力学中的地位相当于经典力学中的牛顿定律。知道了 $U(\vec{r}, t)$ 及

$\psi(\vec{r}, t_0)$ ，即可从方程(2-25)中求得以后任何时刻的 $\psi(\vec{r}, t)$ ，从而求得 $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ 及一切力学量的分布。

三、多粒子体系的薛定谔方程

多粒子体系的能量

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2\mu_i} + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (2-26)$$

其中， $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$ 包括体系在外场中的能量和粒子间的相互作用能。两边同乘 ψ ，并做代换： $E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ 、 $\vec{p}_i \rightarrow -i\hbar \nabla_i$ ，得多粒子体系的薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2\mu_i} \nabla_i^2 \psi + U\psi \quad (2-27)$$

第四节 粒子流密度和粒子数守恒定律

一、概率分布随时间的变化及连续性方程

1. 概率分布随时间的变化

$\psi(\vec{r}, t)$ 描写态， $|\psi|^2$ 描写概率分布。若按 $|\psi|^2$ 的相对强度在空间涂黑，即形象如一团云，俗称概率云。

假设有很大数目的 N 个相同的但独立的粒子，同处于 ψ 态，则 $N|\psi|^2$ 表示粒子数在空间的分布。 ψ 不断随 t 变化，分布 $|\psi|^2$ 及 $N|\psi|^2$ 也不断变化，求解薛定谔方程即可得到它们的变化规律。

因总概率守恒，即 $\int_{\infty} |\psi|^2 d\tau = 1$ ，则 $\int_{\infty} N|\psi|^2 d\tau = N$ 。如果有的区域 $N|\psi|^2$ 增加，必然有的区域 $N|\psi|^2$ 减少，说明有一定数目的粒子从一个区域转移到了另一区域。寻求一个概率流密度矢量来表示单位时间内穿过单位面积的概率（概率流动），则会使图像更明确。

2. 概率分布的连续性方程

在 t 时刻 $\vec{r}$ 处附近单位体积内粒子出现的概率（即概率密度）为

$$w(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) \quad (\text{假设}\psi\text{归一化}) \quad (2-28)$$

概率密度随时间的变化率为

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \quad (2-29)$$

写出薛定谔方程及其共轭复数方程（注意 $U(\vec{r})$ 为实函数）

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 \psi + \frac{1}{i\hbar} U(\vec{r})\psi \quad (2-30)$$

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 \psi^* - \frac{1}{i\hbar} U(\vec{r}) \psi^* \quad (2-31)$$

将式 (2-30)、式 (2-31) 代入式 (2-29), 有

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial t} &= \psi^* \frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 \psi + \frac{1}{i\hbar} U(\vec{r}) \psi^* \psi - \frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 \psi^* \psi - \frac{1}{i\hbar} U(\vec{r}) \psi \psi^* \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) = \frac{i\hbar}{2\mu} \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \end{aligned}$$

令

$$\vec{J} \equiv \frac{i\hbar}{2\mu} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) \quad (2-32)$$

则得概率分布的连续性方程

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0 \quad (2-33)$$

如图 2-5 所示, 把式 (2-32) 对空间任意一个体积 V 求积分, 得

$$\int_V \frac{\partial w}{\partial t} d\tau = - \int_V \nabla \cdot \vec{J} d\tau \quad (2-34)$$

利用高斯定理 (取外法向为正), 得

$$\frac{d}{dt} \int_V w d\tau = - \oint_S \vec{J} \cdot d\vec{S} = - \oint_S J_n dS \quad (2-35)$$

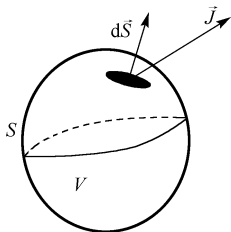


图 2-5

其中 J_n 为 $\vec{J}$ 界面 S 上的法向分量。

式 (2-35) 左边是粒子在体积 V 内的概率随时间的变化率; 那么右边代表什么呢? 显然是单位时间内流进或流出体积 V 的概率。正因为如此, $\vec{J}$ 称为概率流密度矢量。

讨论:

如果波函数在无穷远处为零, 将积分区域 V 扩展到整个空间, 则

$$\oint_{S \rightarrow \infty} \vec{J} \cdot d\vec{S} = \oint_{S \rightarrow \infty} J_n dS = 0$$

所以

$$\frac{d}{dt} \int_{\infty} w d\tau = \frac{d}{dt} \int_{\infty} \psi^* \psi d\tau = 0 \quad (2-36)$$

即在整个空间内找到粒子的概率与 t 无关, 总概率守恒。

若 $\int_{\infty} |\psi|^2 d\tau = 1$, 则归一化性质不随时间改变。

二、粒子数、质量、电荷守恒定律

以粒子数 N (很大) 乘上 w 和 $\vec{J}$, 则

$$w_N = Nw = N |\psi(\vec{r}, t)|^2$$

表示在 t 时刻 $\vec{r}$ 处的粒子数密度;

$$\vec{J}_N = N\vec{J} = \frac{i\hbar}{2\mu} N (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$$

表示粒子流密度。显然，有

$$\frac{\partial w_N}{\partial t} + \nabla \cdot \bar{J}_N = 0 \quad (2-37)$$

称为粒子数守恒定律。

同样，若以粒子质量 μ 或粒子电荷 q 乘以 w 和 $\bar{J}$ 后，得到

$$w_\mu = \mu w \text{—质量密度} \quad w_q = qw \text{—电荷密度}$$

$$\bar{J}_\mu = \mu \bar{J} \text{—质量流密度} \quad \bar{J}_q = q \bar{J} \text{—电流密度}$$

则

$$\frac{\partial w_\mu}{\partial t} + \nabla \cdot \bar{J}_\mu = 0 \quad (2-38)$$

$$\frac{\partial w_q}{\partial t} + \nabla \cdot \bar{J}_q = 0 \quad (2-39)$$

分别为量子力学中的质量、电荷守恒定律。

三、波函数的标准条件

ψ 描写体系的物理状态，它必须满足符合物理意义的条件，这些条件称为标准化条件。解薛定谔方程时一定要选满足标准条件的解。

(1) 单值性：因概率密度 $|\psi|^2$ 、概率流密度矢量 $\bar{J}$ 有唯一确定的值，所以 ψ 是 $\bar{r}$ 、 t 的单值函数。

(2) 有限性：概率密度 $|\psi|^2$ 不会无穷大，所以 ψ 也是有限的。

(3) 连续性：概率密度的连续性要求波函数 ψ 是连续的，而概率流密度的连续性则要求波函数的一阶导数 ψ' 是连续的。

简而言之，波函数应该是单值、有限和连续的，这就是波函数应满足的标准条件。

四、波函数一般是复数

(1) 薛定谔方程中一边含有虚数“ i ”，要求 ψ 不可能是纯实数或虚数。

设 $\psi = u + iv$ ， u 、 v 为二实量，代入薛定谔方程 (2-25) 中，得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(u + iv) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2(u + iv) + U(\bar{r})(u + iv)$$

等号两边的实部、虚部分别相等，则

$$\hbar \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 v + U(\bar{r})v \quad -\hbar \frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 u + U(\bar{r})u$$

可见 u 、 v 彼此相联，不论哪一个都不是薛定谔方程的解，只有复数才是解。

(2) 概率流密度 $\bar{J}$ 要求 ψ 也不可能是纯实量或虚量。

$$\bar{J} \equiv \frac{i\hbar}{2\mu} [(u + iv)\nabla(u - iv) - (u - iv)\nabla(u + iv)]$$

如果 u 、 v 有一个恒为 0，则 $\bar{J} \equiv 0$ ，不能描写体系的运动，故波函数一般应为复数。

注：但在定态波函数中 $\psi(\vec{r})$ 为实数，描写驻波是可以的。

例 2-4 由下列波函数计算概率流密度：

$$(1) \psi_1 = \frac{1}{r} e^{ikr}; (2) \psi_2 = \frac{1}{r} e^{-ikr}$$

从所得结果说明 ψ_1 表示向外传播的球面波， ψ_2 表示向内（即向原点）传播的球面波。

解：由球坐标中 $\nabla = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$ ，所以

(1) 对 $\psi_1(r)$ ，有

$$\begin{aligned} \bar{J} &= \frac{i\hbar}{2\mu} \left[\psi_1(r) \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} \psi_1^*(r) - \psi_1^*(r) \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} \psi_1(r) \right] \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu} \left[\frac{e^{ikr}}{r} \left(-\frac{e^{-ikr}}{r^2} + \frac{-ik}{r} e^{-ikr} \right) - \frac{e^{-ikr}}{r} \left(-\frac{e^{ikr}}{r^2} + \frac{ik}{r} e^{ikr} \right) \right] \vec{e}_r \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu} \left(-\frac{2ik}{r^2} \right) \vec{e}_r = \frac{\hbar k}{\mu r^2} \vec{e}_r \end{aligned}$$

说明 $\bar{J}$ 是沿径向向外传播的，即为向外的球面波。

(2) 对 $\psi_2(r)$ ，有

$$\begin{aligned} \bar{J} &= \frac{i\hbar}{2\mu} \left[\psi_2(r) \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} \psi_2^*(r) - \psi_2^*(r) \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} \psi_2(r) \right] \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu} \left[\frac{e^{-ikr}}{r} \left(-\frac{e^{ikr}}{r^2} + \frac{ik}{r} e^{ikr} \right) - \frac{e^{ikr}}{r} \left(-\frac{e^{-ikr}}{r^2} + \frac{-ik}{r} e^{-ikr} \right) \right] \vec{e}_r \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu} \left(\frac{2ik}{r^2} \right) \vec{e}_r = -\frac{\hbar k}{\mu r^2} \vec{e}_r \end{aligned}$$

说明 $\bar{J}$ 是沿径向向内传播的，即为向内的球面波。

第五节 定态薛定谔方程

本节讨论一种常见的、而且极其重要的情况，即势场 U 不显含时间 t 。在经典力学中，处在这种势场中的粒子机械能守恒。

一、不含时薛定谔方程

当 $U = U(\vec{r})$ 时，薛定谔方程存在可以分离变量的特解

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) f(t) \quad (2-40)$$

将它代到薛定谔方程(2-25)，得

$$i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} \psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \right] f(t)$$

整理，有

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = \frac{1}{\psi(\vec{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \right] \quad (2-41)$$

方程(2-41)左边只与时间有关,而右边是空间坐标的函数。由于空间坐标与时间是相互独立的变量,所以只有当两边都等于同一个常量时,该等式才成立。以 E 表示该常量,则 E 既不依赖于 t ,也不依赖于 $\vec{r}$ 。于是

$$i\hbar \frac{df(t)}{dt} = Ef(t) \quad (2-42)$$

其解为

$$f(t) = Ce^{-iEt/\hbar} \quad (2-43)$$

因此特解为

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar} \quad (2-44)$$

$\psi(\vec{r})$ 满足

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + U(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2-45)$$

该式即不含时薛定谔方程,或称为定态薛定谔方程。

二、能量本征值和能量本征值方程

从数学上来说,对于任何 E 值,定态薛定谔方程都有解。但并非对于一切 E 值所得出的解 $\psi(\vec{r})$ 都满足物理上的要求。这些要求中,有根据波函数的统计解释而提出的要求(如单值、有限、连续),也有根据体系的具体物理情况提出的要求(如束缚态满足无穷远处波函数为零),这样,往往只有某些 E 值所对应的解,才满足物理上的要求。这些 E 值称为体系的能量本征值,相应的波函数 $\psi(\vec{r})$ 称为能量本征函数,定态薛定谔方程称为体系的能量本征值方程。

不含时的薛定谔方程可以分成式(2-42)和式(2-45),两式两边分别乘以 $\psi(\vec{r})$ 和 $e^{-iEt/\hbar}$, 得

$$i\hbar \frac{d\psi(\vec{r}, t)}{dt} = E\psi(\vec{r}, t) \quad (2-46)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t) = E\psi(\vec{r}, t) \quad (2-47)$$

式(2-46)和式(2-47)都是以算符作用在 $\psi(\vec{r}, t)$ 上,得 $E\psi(\vec{r}, t)$, 所以算符 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ 和 $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\vec{r})$

作用相当,都称为能量算符。

由于 $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\vec{r})$ 是将经典力学中的哈密顿函数 $E = \frac{p^2}{2\mu} + U$ 做代换 $\vec{p} \rightarrow -i\hbar \nabla$ 而得,所以称为哈密顿算符,记为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\vec{r}) \quad (2-48)$$

于是,定态薛定谔方程简写为

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2-49)$$

一个算符作用在一个函数上等于一个常量乘以该函数,这样的方程称为算符的本征值方程,该函数叫算符的本征函数,该常量叫算符的本征值。比如,力学量 $\hat{F}$ 的本征值方程为

$$\hat{F}\psi_n(\vec{r}) = f_n\psi_n(\vec{r}) \quad (2-50)$$

式中, f_n 是 $\hat{F}$ 的第 n 个本征值, $\psi_n(\vec{r})$ 是对应本征值 f_n 的本征函数。当体系处于算符 $\hat{F}$ 的本征态 $\psi_n(\vec{r})$ 时, $\hat{F}$ 具有确定值 f_n 。如果本征值 f_n 对应 i 个不同的本征函数 $\psi_{n\nu}(\vec{r}) (\nu=1,2,\cdots,i)$, 称为该本征值 i 重(度)简并。

三、定态及其特点

如果粒子初始时刻 ($t=0$) 处于某一个能量本征态

$$\psi_n(\vec{r}, 0) = \psi_n(\vec{r})$$

$\psi_n(\vec{r})$ 满足 $\hat{H}\psi_n(\vec{r}) = E_n\psi_n(\vec{r})$, 且 U 不显含时间, 则

$$\psi_n(\vec{r}, t) = \psi_n(\vec{r})e^{-iE_nt/\hbar} \quad (2-51)$$

也满足 $\hat{H}\psi_n(\vec{r}, t) = E_n\psi_n(\vec{r}, t)$, 即 $\psi_n(\vec{r}, t)$ 仍然保持为体系能量的本征态(能量本征值为 E_n), 所以波函数 $\psi_n(\vec{r}, t)$ 所描述的态称为定态。

定态的特点:

(1) 定态下粒子在空间的概率密度 w 不随时间改变。

由式(2-51)得

$$w = |\psi_n(\vec{r}, t)|^2 = |\psi_n(\vec{r})|^2$$

与 t 无关, 概率分布稳定。

(2) 定态下粒子的概率流密度不随时间改变。

把式(2-51)代入到式(2-32)得

$$\begin{aligned} \bar{J} &= \frac{i\hbar}{2\mu} \left[\psi_n(\vec{r})e^{-iEt/\hbar} \nabla \psi_n^*(\vec{r})e^{iEt/\hbar} - \psi_n^*(\vec{r})e^{iEt/\hbar} \nabla \psi_n(\vec{r})e^{-iEt/\hbar} \right] \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu} [\psi_n(\vec{r}) \nabla \psi_n^*(\vec{r}) - \psi_n^*(\vec{r}) \nabla \psi_n(\vec{r})] \end{aligned}$$

与 t 无关, 形成稳定流动。且

$$\nabla \cdot \bar{J} = -\frac{\partial w}{\partial t} = 0$$

四、含时薛定谔方程的一般解

定态仅是薛定谔方程的一特解, 一般束缚态问题中会有许多个定态解 $\psi_n(\vec{r}, t) = \psi_n(\vec{r})e^{-iE_nt/\hbar}$, 故一般解为这些定态波函数的线性叠加, 即

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) e^{-iE_nt/\hbar} \quad (2-52)$$

可见, 一般解不再是定态, E 没有单一确定值, 测得 E 取 E_n 值的概率为 $|c_n|^2$, w 、 $\bar{J}$ 与时间有关。

例 2-5 设 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 是体系的哈密顿量 $\hat{H}$ 的两个本征函数, 对应本征值分别为 E_1 和 E_2 , 问: 它们的线性叠加态

$$\psi(x, t) = c_1 \psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2 \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar}$$

是否为定态?

解: 由题设知

$$\hat{H}\psi_1(x) = E_1 \psi_1(x) \quad \hat{H}\psi_2(x) = E_2 \psi_2(x)$$

$\psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar}$ 是能量为 E_1 的定态, $\psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar}$ 是能量为 E_2 的定态, 但它们的叠加态不是定态。这是因为

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(x, t) &= E_1 c_1 \psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + E_2 c_2 \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar} \\ &\neq E \left[c_1 \psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2 \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar} \right] = E\psi(x, t) \end{aligned}$$

即在 $\psi(x, t)$ 态下, 能量无确定值。

第六节 一维定态的一般性质

设粒子质量为 μ , 沿 x 轴运动, 势能为 $U(x)$, 则粒子满足的一维定态薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (2-53)$$

即

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U(x)] \psi(x) = 0 \quad (2-54)$$

定理 1: 设 $\psi(x)$ 是一维定态薛定谔方程的解, 则它的复共轭 $\psi^*(x)$ 也是该方程的一个解, 且与 $\psi(x)$ 对应同一能量本征值。

证明: 因为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U\psi = E\psi$$

上式两边取复共轭, 且考虑到 $U^* = U$, $E^* = E$, 则

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi^*}{dx^2} + U\psi^* = E\psi^*$$

即 $\psi^*(x)$ 也是方程的解, 且能量本征值为 E 。

定理 2: 处于一维定态的粒子, 如果 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 是对应于同一个能量本征值 E 的两个独立的解, 则有

$$\psi_1(x)\psi_2'(x) - \psi_2(x)\psi_1'(x) = c \quad (\text{与 } x \text{ 无关的常数})$$

证明: 因为

$$\psi_1'' + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U(x)] \psi_1 = 0 \quad \psi_2'' + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U(x)] \psi_2 = 0$$

上面两式分别乘以 ψ_2 和 ψ_1 , 然后相减, 得

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

因此

$$\frac{d}{dx}[\psi_1\psi'_2 - \psi_2\psi'_1] = 0$$

故

$$\psi_1\psi'_2 - \psi_2\psi'_1 = c$$

定理 3: 处于一维定态下的粒子，其任何能级的简并度最大为 2。

证明: 设对于同一能量本征值 E ，存在三个独立的波函数 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 ，则由定理 2 得

$$\psi_1\psi'_2 - \psi_2\psi'_1 = c_1 \quad \psi_1\psi'_3 - \psi_3\psi'_1 = c_2$$

所以

$$\begin{aligned} c_2(\psi_1\psi'_2 - \psi_2\psi'_1) - c_1(\psi_1\psi'_3 - \psi_3\psi'_1) &= 0 \\ \psi_1(c_2\psi'_2 - c_1\psi'_3) - (c_2\psi_2 - c_1\psi_3)\psi'_1 &= 0 \end{aligned}$$

令 $\varphi = c_2\psi_2 - c_1\psi_3$ ，则

$$\psi_1\varphi' - \varphi\psi'_1 = 0 \quad \frac{\varphi'}{\varphi} = \frac{\psi'_1}{\psi_1}$$

所以

$$\varphi = c_3\psi_1$$

即

$$c_3\psi_1 = c_2\psi_2 - c_1\psi_3$$

$$\psi_1 = \frac{c_2}{c_3}\psi_2 - \frac{c_1}{c_3}\psi_3$$

ψ_1 是 ψ_2 和 ψ_3 的线性组合，与假设矛盾。

定理 4: 处于一维束缚定态的粒子，其所有能级都不简并。

证明: 设对同一能量本征值 E ，存在两个独立的波函数 ψ_1 和 ψ_2 ，则

$$\psi_1\psi'_2 - \psi_2\psi'_1 = c$$

对于束缚态， $x \rightarrow \infty$ 时， $\psi_1 \rightarrow 0$ ， $\psi_2 \rightarrow 0$ ，所以 $c \rightarrow 0$ ，因此

$$\frac{\psi'_1}{\psi_1} = \frac{\psi'_2}{\psi_2} \quad \ln \psi_1 = \ln \psi_2 + \ln c_1 = \ln c_1\psi_2$$

$$\psi_1 = c_1\psi_2$$

所以 ψ_1 和 ψ_2 代表同一个量子态，能级不简并。

定理 5: 处于一维束缚定态的粒子，其能量本征函数可以是实数。

证明: 由定理 1 得，对体系的某一个能量本征值 E ， ψ 和 ψ^* 都是薛定谔方程的解。由定理 4 得，对束缚定态能级不简并，则 ψ 和 ψ^* 代表同一量子态，它们最多相差一个常数因子，即

$$\psi^* = c\psi$$

取复共轭，得

$$\psi = c^*\psi^* = c^*c\psi = |c|^2\psi$$

所以

$$|c|^2 = 1$$

$$c = e^{i\alpha} \quad (\alpha \text{ 是实常数})$$

不妨取 $\alpha = 0$ ，则 $c = 1$ ， $\psi^* = \psi$ ，即本征函数可以取实数。

定理 6：假设势能具有空间反演不变性，即 $U(x) = U(-x)$ 。若 $\psi(x)$ 是一维定态薛定谔方程对应能量本征值 E 的一个解，则 $\psi(-x)$ 一定是对应同一个 E 的另一个解。

证明：一维定态薛定谔方程为

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

做代换 $x \rightarrow -x$ ，则方程变为

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

考虑到 $U(x) = U(-x)$ ，得

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

即 $\psi(-x)$ 也满足薛定谔方程，且对应的本征值也是 E 。

定理 7：对于一维定态问题，假设势能具有空间反演不变性，则任一个属于能量本征值 E 的束缚态都有确定的宇称。

证明：由定理 6 得，属于能量本征值 E 的解为 $\psi(x)$ 和 $\psi(-x)$ ，由定理 4 得，对束缚态能级不简并，所以

$$\psi(-x) = c\psi(x)$$

做代换 $x \rightarrow -x$ ，则

$$\psi(x) = c\psi(-x) = c^2\psi(x)$$

所以

$$c^2 = 1 \quad c = \pm 1$$

当 $c = +1$ 时， $\psi(-x) = \psi(x)$ ，偶宇称；当 $c = -1$ 时， $\psi(-x) = -\psi(x)$ ，奇宇称。

定理 8：如图 2-6 所示，在一维情况下，若 $U(x)$ 在 x_0 点不连续，且 U_1 、 U_2 有限，则在 x_0 点及 ψ' 仍连续。

证明：对薛定谔方程

$$\psi'' + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$

在 x_0 附近小区间内做 $\int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} \dots dx$ 运算，第一项为

$$\int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} \psi'' dx = \psi'(x_0 + \varepsilon) - \psi'(x_0 - \varepsilon)$$

因为 E 、 ψ 都是有限的，且在小区间 $(x_0 - \varepsilon, x_0 + \varepsilon)$ 内 U 也是有限的，所以第二项为

$$\int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - U) \psi dx = 0$$

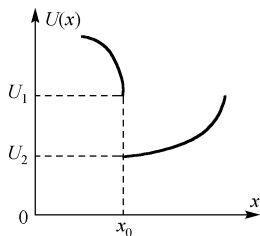


图 2-6

所以

$$\psi'(x_0 + \varepsilon) = \psi'(x_0 - \varepsilon)$$

即 ψ' 在 x_0 点连续。

因为 ψ' 在 x_0 点连续, 所以 ψ' 在 x_0 点是有限的, 因此

$$\int_{x_0 - \varepsilon}^{x_0 + \varepsilon} \psi' dx = \psi(x_0 + \varepsilon) - \psi(x_0 - \varepsilon) = 0$$

所以

$$\psi(x_0 + \varepsilon) = \psi(x_0 - \varepsilon)$$

即 ψ 在 x_0 点连续。所以在 x_0 点 ψ 的曲线光滑连续。

第七节 自由粒子本征函数的规格化和箱归一化

所谓自由粒子是在运动过程中不受外力作用的粒子, 即位势 $U(\bar{r}) = 0$ 。

一、自由粒子波函数的规格化

1. 一维情况

对于质量为 μ 的一维的自由粒子, 它所满足的定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \quad (2-55)$$

实际上, 上述方程就是动能算符 $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2}$ 的本征方程。

若 $E < 0$, 令 $\alpha = \frac{\sqrt{2\mu|E|}}{\hbar}$, 则方程 (2-55) 变形为

$$\psi''(x) - \alpha^2 \psi(x) = 0 \quad (2-56)$$

其特解为

$$\psi_1(x) = e^{\alpha x} \quad \psi_2(x) = e^{-\alpha x} \quad (2-57)$$

当 $x > 0$ 时, $\psi_1(x)$ 不能满足波函数有限性的要求, 而当 $x < 0$ 时, $\psi_2(x)$ 不能满足波函数有限性的要求, 所以, $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 都不是描述一维自由粒子运动的定态波函数。显然, 在通解中也找不出满足波函数标准条件的解, 故方程无 $E < 0$ 的解。在物理上, 不存在 $E < 0$ 的解是容易理解的, 这是因为自由粒子不存在势能项, 它的能量就是动能, 而动能是不能小于零, 故能量小于零时无解。

对 $E \geq 0$, 令 $k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}$, 则式 (2-55) 变形为

$$\psi''(x) + k^2 \psi(x) = 0 \quad (2-58)$$

它的两个特解分别为

$$\psi_1(x) = e^{ikx} \quad \psi_2(x) = e^{-ikx} \quad (2-59)$$

通解为上述两个特解的线性组合

$$\psi(x) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx} \quad (2-60)$$

其中, c_1 和 c_2 为任意复常数。

若 k 的取值范围选为 $(-\infty, +\infty)$, 则式 (2-60) 简化为

$$\psi_k(x) = c e^{ikx} \quad (2-61)$$

式中, c 是归一化常数, k 为实数, 也可以将其视为量子数, 它可以在正负无穷之间连续取值, $\psi_k(x)$ 是本征波函数, 相应的能量本征值为

$$E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2\mu} \quad (2-62)$$

显然, $\hbar k$ 表示动量。当 $k > 0$ 时, 表示粒子向右运动; 当 $k < 0$ 时, 表示粒子向左运动。由于 k 可以连续取值, 所以, 能量本征值也是连续的, 体系具有连续能谱。当 $k = 0$ 时, 自由粒子处于能量最低的状态, 称之为基态, 而把其他的状态称为激发态。对于激发态来说, $\hbar k$ 与 $-\hbar k$ 对应同一个能量本征值, 或者说, 同一个能量本征值对应两个不同的本征波函数, 即能量本征值是二度简并的。

一维自由粒子的能量本征值是连续取值的, 式 (2-61) 所表示的波函数是无限扩展的平面波。所谓自由粒子也是一种理想的模型, 实际上, 一个粒子是不可能绝对不受到外力作用的, 只要它受到一点点的作用, 它就不是完全自由的, 也就不可能对应无限扩展的平面波, 而成为有限扩展的平面波, 所以, 无限扩展的平面波也是一种理想化的结果。鉴于上述原因, 无限扩展的平面波是不能归一化的。

从数学角度看, 式 (2-61) 给出的不是平方可积的波函数, 无法使用归一化条件。由狄拉克 δ 函数的定义可知, 积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^*(x) \psi_{k'}(x) dx = |c|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(k - k')x] dx = 2\pi |c|^2 \delta(k - k')$$

通常情况下, 要对无限扩展的平面波进行所谓的规格化, 也就是将其规格化为 δ 函数。于是, 得到规格化常数

$$c = 1/\sqrt{2\pi}$$

规格化后的波函数为

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \quad (2-63)$$

若用动量 p 作为量子数, 则有

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \quad (2-64)$$

容易验证式 (2-64) 也是动量算符 $\hat{p}$ 的本征函数。

2. 三维情况

利用自由粒子一维定态问题的解, 容易求出其三维问题的解。

在直角坐标系中, 自由粒子的三维定态薛定谔方程可以写成

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (2-65)$$

上式有分离变量解，即

$$\begin{cases} \psi(x, y, z) = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z) \\ E = E_x + E_y + E_z \end{cases}$$

将其代回式 (2-65)，可得如下三个方程：

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \psi_1(x) = E_x \psi_1(x) \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dy^2} \psi_2(y) = E_y \psi_2(y) \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dz^2} \psi_3(z) = E_z \psi_3(z) \end{cases}$$

能量本征值为

$$E_{\vec{k}} = \frac{k_x^2 \hbar^2}{2\mu} + \frac{k_y^2 \hbar^2}{2\mu} + \frac{k_z^2 \hbar^2}{2\mu} = \frac{k^2 \hbar^2}{2\mu} \quad (2-66)$$

相应的规格化本征函数为

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2-67)$$

其中， $\vec{k} = k_x \vec{i} + k_y \vec{j} + k_z \vec{k}$ 。

若用动量表示，能量本征值和相应的本征波函数分别为

$$E_{\vec{p}} = \frac{p^2}{2\mu} \quad (2-68)$$

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar} \quad (2-69)$$

二、本征函数的箱归一化

1. 一维情况

若限定粒子在 $[-L, L]$ 的范围内运动，则它的波函数是可以归一化的。当 L 的值很大时，可作为粒子在无穷大范围内运动的一个近似。

在上述限制下，粒子是不可能处于箱外的，故箱外的波函数为零。在箱内，设粒子动量或动能算符的本征函数仍为

$$\psi_p(x) = ce^{ipx/\hbar}$$

利用周期性边界条件

$$\psi_p(-L) = \psi_p(L) \quad (2-70)$$

有

$$e^{ip2L/\hbar} = 1$$

即

$$\cos\left(\frac{2pL}{\hbar}\right) + i \sin\left(\frac{2pL}{\hbar}\right) = 1$$

所以

$$\cos\left(\frac{2pL}{\hbar}\right) = 1 \quad \sin\left(\frac{2pL}{\hbar}\right) = 0$$

得到

$$\frac{pL}{\hbar} = n\pi \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

于是, 动量的取值是断续的, 即

$$p_n = \frac{\pi\hbar}{L} n \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2-71)$$

能量的本征值也是断续的, 即

$$E_n = \frac{1}{2\mu} p_n^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu L^2} n^2 \quad (2-72)$$

通常, 把力学量本征值取断续值称为取值量子化。由式(2-72)可知, 随着箱尺度 L 的增大, 能级的间距变小, 当 $L \rightarrow \infty$ 时, 能级的间距趋向于零, 或者说能级变成连续的, 这与自由粒子能量本征值取值连续相吻合。

利用归一化条件

$$\int_{-L}^L \psi_{p_n}^*(x) \psi_{p_n}(x) dx = 2|c|^2 L = 1$$

可知归一化常数为 $c = 1/\sqrt{2L}$, 于是, 归一化的波函数为

$$\psi_{p_n}(x) = \frac{1}{\sqrt{2L}} e^{ip_n x/\hbar} \quad (2-73)$$

从自由粒子规格化的能量本征函数(2-64)可以看出, 当 $x \rightarrow \pm\infty$ 时, 其本征函数不为零, 或者说, 在无穷远处发现该粒子的概率不为零, 把这种状态称为非束缚态。由自由粒子箱归一化的能量本征函数(2-73)可知, 粒子被限制在箱内运动, 故其出现在无穷远处(箱外)的概率为零, 把这种状态称为束缚态。一般来说, 连续谱对应非束缚态, 而断续谱对应束缚态。

2. 三维情况

对于三维问题而言, 相当于粒子被限制在一个边长为 $2L$ 的正方形箱子中运动, 这时的波函数也是可以归一化的, 此即自由粒子波函数的箱归一化。容易解得, 此时的能量本征值与相应的本征波函数分别为

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2-74)$$

$$\psi_{n_x n_y n_z}(\vec{r}) = \frac{1}{(2L)^{3/2}} e^{i\vec{p}_n \cdot \vec{r}/\hbar} \quad (2-75)$$

其中, $n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, 且

$$\vec{p}_n = p_{n_x} \vec{i} + p_{n_y} \vec{j} + p_{n_z} \vec{k} \quad (2-76)$$

$$p_{n_x} = \frac{\pi \hbar}{L} n_x \quad p_{n_y} = \frac{\pi \hbar}{L} n_y \quad p_{n_z} = \frac{\pi \hbar}{L} n_z \quad (2-77)$$

综上所述, 自由粒子的能量本征值是连续取值的, 相应的本征态为非束缚态。做一维运动时, 激发态能量本征值是二度简并的, 且本征波函数只能规格化为 δ 函数。其位置的概率密度与时间、空间坐标无关, 在无穷远处发现粒子的概率不为零, 意味着粒子可以在无穷远处出现。自由粒子的哈密顿算符与其动能算符一样, 所以, 动能算符的本征值及波函数与哈密顿算符的解是一样的。它们的本征波函数也是动量算符的本征波函数。

若自由粒子被限制在一个边长为 $2L$ 的方形箱中, 则其能量本征值是断续取值的, 相应的本征态为束缚态。由于粒子被限制在一定的区域内运动, 严格地说, 这时的“自由粒子”已经不是完全自由的, 所以能量本征值从连续取值变为断续取值。

第八节 方形势阱

一、一维无限深势阱

通常, 把势能分区均匀的位势称为方形位势, 或者梯形位势。一维无限深方势阱是方形势阱中最简单的一种特殊情况, 它是量子力学中少数几个可以得到解析解的问题之一。

1. 能量本征方程

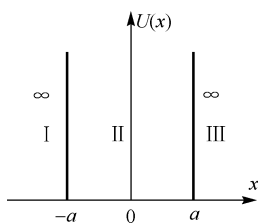


图 2-7

一个质量为 μ 的粒子处于如图 2-7 所示的一维无限深方势阱中, 其势能的表达式为

$$U(x) = \begin{cases} \infty & x < -a \\ 0 & -a < x < a \\ \infty & x > a \end{cases}$$

沿 x 轴可以将势能分为三个区域, 分别用 I、II、III 来表示。粒子在三个不同区域的定态薛定谔方程如下

$$\begin{cases} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \infty \right] \psi_1(x) = E \psi_1(x) & \text{I} \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + 0 \right] \psi_2(x) = E \psi_2(x) & \text{II} \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \infty \right] \psi_3(x) = E \psi_3(x) & \text{III} \end{cases}$$

在 I 和 III 区, 势能皆为无限大, 通常把这种高度无限大的势垒称为刚性壁, 即使粒子具有波粒二象性, 它也完全不能透过这种刚性壁, 于是在刚性壁中的波函数为零。在 II 区, 令 $k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}$, 方程的解有三种写法

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

或

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

或

$$\psi(x) = A\sin(kx + \delta)$$

由于一维无限深势阱属于束缚定态情况，所以波函数通常不用复数形式，因此可以采用后面两种的任意一种形式，我们采用第三种形式。所以

$$\begin{cases} \psi_1(x) = 0 & \text{I} \\ \psi_2(x) = C \sin(kx + \delta) & \text{II} \\ \psi_3(x) = 0 & \text{III} \end{cases}$$

2. 能量本征值

波函数的连续性要求

$$\psi_1(-a) = \psi_2(-a) \quad \psi_2(a) = \psi_3(a)$$

得

$$\sin(-ka + \delta) = 0 \quad \sin(ka + \delta) = 0$$

所以

$$\delta - ka = i\pi \quad \delta + ka = j\pi$$

其中， $i, j = 0, 1, 2, 3, \dots$ ，两式相减得

$$2ka = (j - i)\pi \equiv n\pi$$

$$k = \frac{n\pi}{2a} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

在上式中，若 $n = 0$ ，则 $k = 0$ ，三个区域的波函数皆为零，这在物理上是不合理的，故将其弃之。另外，由于 $n\pi$ 与 $-n\pi$ 实际上表示同一个角度，没有新的物理意义，故 n 只取正值。

由波函数一阶导数连续条件将得到同样的结果，说明波函数一阶导数连续的条件并不贡献新的物理内容，这是因为间断点处有一边的势能为无穷大所造成的。换句话说，若在间断点处有一边的势能为无穷大，则不必顾及波函数的一阶导数在此间断点处连续。在势能间断点处边界条件的实质是，要求概率密度连续和概率流密度连续，多数情况下，这种要求可以简化为波函数连续和波函数的一阶导数连续，在一些特殊情况下，例如，无限深势阱和 δ 函数位势，它们的波函数一阶导数并不连续，但是，概率流密度却是连续的。

由以上讨论容易得到能量本征值为

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{8\mu a^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2-78)$$

能量本征值（或能级） E_n 与整数 n 有关， n 称为量子数。由此可知，无限深势阱中的粒子的能量本征值是断续（量子化）的。显然，这种力学量取值量子化是量子力学的必然结果。

最后，让我们来考察相邻能级间距的相对值 $\Delta E_n = (E_{n+1} - E_n) / E_n$ 随量子数 n 的变化。当量子数较小时，例如，若 $n = 1$ ，则 $\Delta E_1 = 3$ ，当量子数很大时，例如，若 $n = 1000$ ，则 $\Delta E_{1000} = 0.002001$ 。上述结果表明，此时的能级间隔相对能级本身来说是非常小的，换句话说，

能级可以视为连续的。在所谓大量子数极限情况下，量子力学过渡到经典力学，此即玻尔的对对应原理。

3. 能量本征函数

因为

$$\delta = \frac{1}{2}(j+i)\pi \equiv \frac{1}{2}n\pi + i\pi$$

所以

$$\psi_n(x) = \begin{cases} C(-1)^i \sin\left(\frac{n\pi}{2a}x + \frac{n\pi}{2}\right) = C' \sin\left(\frac{n\pi}{2a}x + \frac{n\pi}{2}\right) & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases}$$

再利用波函数的归一化条件

$$\int_{-a}^a |\psi_n(x)|^2 dx = |C'|^2 \int_{-a}^a \sin^2\left(\frac{n\pi}{2a}x + \frac{n\pi}{2}\right) dx = |C'|^2 a = 1$$

则归一化常数

$$C' = \frac{1}{\sqrt{a}}$$

归一化后，对应能量本征值 E_n 的本征波函数为

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{2a}x + \frac{n\pi}{2}\right) & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases} \quad (2-79)$$

其中， $n=1,2,3,\dots$ 。

4. 讨论

(1) 对称势阱和态的宇称

波函数也可以按 n 的奇偶不同写为如下形式

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{n\pi x}{2a} & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases} \quad n \text{ 为偶数}$$

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \frac{n\pi x}{2a} & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases} \quad n \text{ 为奇数}$$

可以看出，波函数要么为偶宇称，要么为奇宇称。这正符合在第六节中介绍过的一维定态的性质 7。

(2) 粒子位置概率分布

一维无限深势阱中粒子能量的本征函数 $\psi_n(x)$ 及其模方 $|\psi_n(x)|^2$ 如图 2-8(a)和(b)所示。由图 2-8(a)可以看出，基态波函数无节点，第一激发态有一个节点，第 k 激发态 ($n=k+1$) 有 k 个节点。由图 2-8(b)可以看出，势阱内粒子在不同位置出现的概率是不一样的，这一点与经典粒子的行为截然不同。

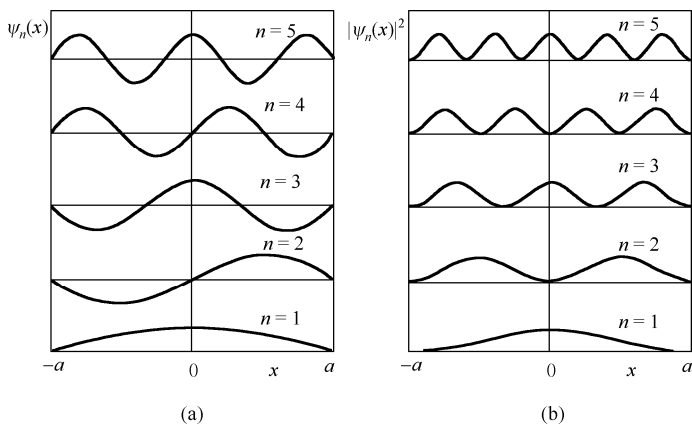


图 2-8

(3) 能量本征函数的正交归一性

做如下积分运算

$$\int_{-a}^a \psi_n^*(x) \psi_n(x) dx = \frac{1}{a} \int_{-a}^a \sin^2 \left(\frac{n\pi}{2a} x + \frac{n\pi}{2} \right) dx = 1$$

$$\int_{-a}^a \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = \frac{1}{a} \int_{-a}^a \sin \left(\frac{m\pi}{2a} x + \frac{m\pi}{2} \right) \sin \left(\frac{n\pi}{2a} x + \frac{n\pi}{2} \right) dx = 0$$

把两式合并, 得

$$\int_{-a}^a \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = \delta_{mn} \quad (2-80)$$

这就是能量本征函数的正交归一方程。

(4) 非对称势阱

如图 2-9 所示, 若宽度为 a 的无限深势阱的形式为非对称的, 即

$$U(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ 0 & 0 < x < a \\ \infty & x > a \end{cases}$$

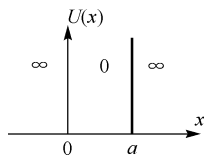


图 2-9

用类似方法可求得能量本征值与相应的本征函数为

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2\mu a^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (2-81)$$

$$\begin{cases} \psi_1(x) = 0 \\ \psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left(\frac{n\pi}{a} x \right) \\ \psi_3(x) = 0 \end{cases} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (2-82)$$

由于该势能不具有空间反演对称性, 故波函数无确定的宇称。

(5) 与自由粒子的比较

处于无穷深势阱中的粒子, 也可以理解为一个“自由粒子”被限制在一定的区域内运动。自由粒子的能量本征值是连续取值的, 而无限深方势阱中的粒子的能量的取值是断续的。由

式(2-78)可知,随着 a 的增大,能级的间距将逐渐变小,以致变成连续取值,此即由断续到连续的过渡过程,也就是说,当势阱的宽度趋于无穷大时,该“自由粒子”就变成真正的自由粒子。

(6) 与箱中“自由粒子”的比较

前面曾讨论过自由粒子的箱归一化问题,并给出了量子化的能量本征值的表达式,即表现出量子限域效应。将箱中的“自由粒子”与无限深方势阱中的粒子做比较,会发现两者是同一个物理问题的两种不同表述,细心的读者会发现,两种不同的处理方法得到的能量本征解是不同的。产生这个问题的原因在于,做箱归一化时,事先做了箱内的波函数仍为平面波的假定,以致不能保证波函数在边界上连续的条件。实际上,箱归一化是处理上述物理问题的一种近似,而无限深方势阱的结果才是严格的。

二、方形势阱

如图 2-10 所示的方形势阱也是较为简单的一维位势。下面先求解一般的方形势阱的定态问题,然后,再考察它的特殊情况(对称方势阱)。

1. 通解

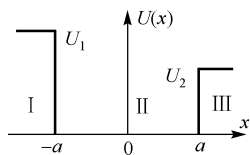


图 2-10

一个质量为 μ 的粒子处于如图 2-10 所示的一般方势阱中,其势能表达式为

$$U(x) = \begin{cases} U_1 & x < -a \\ 0 & -a < x < a \\ U_2 & x > a \end{cases}$$

其中, U_1 和 U_2 为正实数。我们讨论粒子能量 $E < U_2 < U_1$ 的情况。

势能沿 x 轴可分为三个区域,每个区域的势能都是一个常数。于是,可以在三个不同的区域内分别写出相应的薛定谔方程

$$\begin{cases} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + U_1 \right] \psi_1(x) = E \psi_1(x) & \text{I} \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + 0 \right] \psi_2(x) = E \psi_2(x) & \text{II} \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + U_2 \right] \psi_3(x) = E \psi_3(x) & \text{III} \end{cases}$$

令

$$\alpha = \frac{\sqrt{2\mu(U_1 - E)}}{\hbar} \quad k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar} \quad \beta = \frac{\sqrt{2\mu(U_2 - E)}}{\hbar}$$

方程组可以改写为

$$\begin{cases} \psi_1''(x) - \alpha^2 \psi_1(x) = 0 \\ \psi_2''(x) + k^2 \psi_2(x) = 0 \\ \psi_3''(x) - \beta^2 \psi_3(x) = 0 \end{cases}$$

在三个不同的区域中，方程的解分别是

$$\begin{cases} \psi_1(x) = A_1 e^{\alpha x} + B_1 e^{-\alpha x} \\ \psi_2(x) = C \sin(kx + \delta) \\ \psi_3(x) = A_2 e^{\beta x} + B_2 e^{-\beta x} \end{cases}$$

2. 定解

下面根据波函数的各种要求来确定能量本征值 E 与常数 A_1 、 B_1 、 C 、 A_2 、 B_2 。

首先，由波函数的有限性可知， $B_1 = A_2 = 0$ ，于是

$$\begin{cases} \psi_1(x) = A e^{\alpha x} \\ \psi_2(x) = C \sin(kx + \delta) \\ \psi_3(x) = B e^{-\beta x} \end{cases}$$

其次，由波函数及其一阶导数连续的要求可知，在 $x = \pm a$ 处，波函数满足的边界条件为

$$A e^{-\alpha a} = C \sin(-ka + \delta) \quad A \alpha e^{-\alpha a} = C k \cos(-ka + \delta)$$

$$B e^{-\beta a} = C \sin(ka + \delta) \quad -B \beta e^{-\beta a} = C k \cos(ka + \delta)$$

由前两式得

$$\tan(\delta - ka) = \frac{k}{\alpha}$$

由后两式得

$$\tan(\delta + ka) = -\frac{k}{\beta}$$

注意，角度 $\delta - ka$ 与 $\delta + ka$ 分别处于第一、三象限和第二、四象限。利用三角函数的定义可知

$$|\sin(\delta - ka)| = \frac{k}{\sqrt{k^2 + \alpha^2}} \quad |\sin(\delta + ka)| = \frac{k}{\sqrt{k^2 + \beta^2}}$$

于是，得到

$$\delta - ka = i\pi + \arcsin \frac{k}{\sqrt{k^2 + \alpha^2}}$$

$$\delta + ka = j\pi - \arcsin \frac{k}{\sqrt{k^2 + \beta^2}}$$

其中， $i, j = 0, 1, 2, 3, \dots$ 。将上面两式相减，则可得到能量本征值 E 所满足的超越方程

$$ka = \frac{n}{2}\pi - \frac{1}{2}\arcsin \frac{k}{\sqrt{k^2 + \alpha^2}} - \frac{1}{2}\arcsin \frac{k}{\sqrt{k^2 + \beta^2}}$$

其中， $n = 1, 2, 3, \dots$ 。将 α 、 β 、 k 的表达式代入上式，可得 E 的明显表达式

$$\sqrt{\frac{2\mu a^2}{\hbar^2}} \sqrt{E_n} = \frac{n}{2}\pi - \frac{1}{2}\arcsin \sqrt{\frac{E_n}{U_1}} - \frac{1}{2}\arcsin \sqrt{\frac{E_n}{U_2}}$$

显然，上述超越方程只能进行数值求解，能量本征值 E_n 求出之后，将其代回波函数的表达式中，利用边界条件消去四个常数中的三个，剩下的一个由归一化条件决定。

3. 方形势阱的三个特例

(1) 对称方势阱

当两边势垒的高度相等 ($U_1 = U_2 = U$) 时，构成对称方势阱，其能量本征值所满足的方程简化为

$$\sqrt{\frac{2\mu a^2}{\hbar^2}} \sqrt{E_n} = \frac{n}{2} \pi - \arcsin \sqrt{\frac{E_n}{U}}$$

(2) 无限深方势阱

当两边势垒的高度皆为无穷大 ($U \rightarrow \infty$) 时，即所谓无穷深势阱，则上式变成更简单的形式

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2\mu a^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

此结果与前面导出的无限深势阱结果相同。

(3) 半壁无限深势阱

对于半壁无限深势阱 ($U_1 \rightarrow \infty, U_2 = U$)，则有

$$\sqrt{\frac{2\mu a^2}{\hbar^2}} \sqrt{E_n} = \frac{n}{2} \pi - \frac{1}{2} \arcsin \sqrt{\frac{E_n}{U}}$$

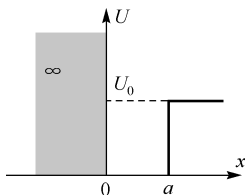


图 2-11

例 2-6 半壁无限高势阱的位势为

$$U(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ 0 & 0 < x < a \\ U_0 & x > a \end{cases}$$

求粒子能量在 $0 < E < U_0$ 范围内的解。

解：势函数把空间分成三个区域，满足的薛定谔方程分别为

$$\begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \infty \right) \psi_1(x) = E \psi_1(x) & x < 0 \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + 0 \right) \psi_2(x) = E \psi_2(x) & 0 < x < a \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + U_0 \right) \psi_3(x) = E \psi_3(x) & x > a \end{cases}$$

显然， $\psi_1(x) = 0$ 。方程简化为

$$\begin{cases} \frac{d^2 \psi_2(x)}{dx^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} \psi_2(x) = 0 & 0 < x < a \\ \frac{d^2 \psi_3(x)}{dx^2} + \frac{2\mu(E - U_0)}{\hbar^2} \psi_3(x) = 0 & x > a \end{cases}$$

令 $k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}$ ， $\alpha = \frac{\sqrt{2\mu(U_0 - E)}}{\hbar}$ ，则方程进一步简化为

$$\begin{cases} \psi_2'' + k^2 \psi_2 = 0 & 0 < x < a \\ \psi_3'' - \alpha^2 \psi_3 = 0 & x > a \end{cases}$$

$0 < x < a$ 时, 方程的通解为

$$\psi_2(x) = A \sin(kx + \delta)$$

$x > a$ 时, 方程的解为

$$\psi_3(x) = B e^{\alpha x} + C e^{-\alpha x}$$

所以

$$\begin{cases} \psi_1(x) = 0 & x < 0 \\ \psi_2(x) = A \sin(kx + \delta) & 0 < x < a \\ \psi_3(x) = B e^{\alpha x} + C e^{-\alpha x} & x > a \end{cases}$$

下面由波函数的标准条件定解。

由于波函数有限, 所以 $B = 0$, 有

$$\psi_3(x) = C e^{-\alpha x}$$

在 $x = 0$ 处, 由波函数的连续性 $\psi_1(0) = \psi_2(0)$, 可得

$$A \sin \delta = 0$$

取 $\delta = 0$, 则

$$\psi_2(x) = A \sin kx$$

在 $x = a$ 处, 由单值性和连续性 $\psi_2(a) = \psi_3(a)$ 、 $\psi_2'(a) = \psi_3'(a)$, 可得

$$A \sin ka = C e^{-\alpha a} \quad Ak \cos ka = -C \alpha e^{-\alpha a}$$

得

$$\tan ka = -\frac{k}{\alpha}$$

把 $k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}$ 、 $\alpha = \frac{\sqrt{2\mu(U_0 - E)}}{\hbar}$ 代入, 得

$$\tan\left(\frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar} a\right) = -\sqrt{\frac{E}{U_0 - E}}$$

此即能量本征值满足的超越方程。该方程只能采用数值法求解或用作图法求解。

讨论:

(1) 若 $U_0 \rightarrow \infty$, 则

$$\frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar} a = n\pi$$

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

这正是一维无限深势阱的结果。

(2) 束缚态存在的条件。

令 $\xi = ka$, $\eta = \alpha a$, 则

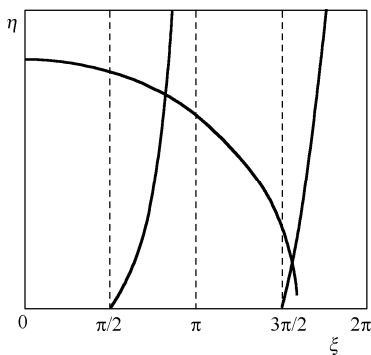


图 2-12

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{2\mu U_0 a^2}{\hbar^2}$$

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

它们的交点就是束缚态能级满足的解。由图 2-12 知, 至少存在一个束缚态的条件为

$$\frac{2\mu a^2 U_0}{\hbar^2} \geq \left(\frac{\pi}{2}\right)^2$$

$$U_0 \geq \frac{\pi^2 \hbar^2}{8\mu a^2} \quad \text{或} \quad U_0 a^2 \geq \frac{\pi^2 \hbar^2}{8\mu}$$

$U_0 a^2$ 称为势阱强度。上式表明, 当势阱强度小于 $\frac{\pi^2 \hbar^2}{8\mu}$ 时, 不存在束缚态。

(3) 利用该模型讨论一个真实物理问题。在氘原子核中, 质子与中子的相互作用可以简化成类似半壁无限高势阱, 差别仅在于能量零点的位置不同, 即

$$U(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ -U_0 & 0 < x < a \\ 0 & x > a \end{cases}$$

已知其离化能量为

$$B = E_0 + U_0 = 2.237 \text{ MeV}$$

阱宽为 $a = 2.8 \times 10^{-15} \text{ m}$, 折合质量 $\mu = \frac{1}{2} \times 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 。

将上面超越方程中的 E 换成 $E + U_0$, 能量本征值满足的方程为

$$\tan\left(\frac{\sqrt{2\mu(E+U_0)}}{\hbar} a\right) = -\sqrt{\frac{E+U_0}{-E}} \quad \text{或} \quad \tan\left(\frac{\sqrt{2\mu B}}{\hbar} a\right) = -\sqrt{\frac{B}{-E}}$$

可以求得, 阱深为

$$U_0 \approx 21.2 \text{ MeV}$$

例 2-7 对处于 δ 势阱 $U = -U_0 \delta(x)$ ($U_0 > 0$) 中的粒子, 讨论其束缚态能级和波函数。

解: 定态薛定谔方程为

$$\psi'' + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E + U_0 \delta(x)] \psi = 0$$

因为 $\delta(x) = \begin{cases} 0 & x \neq 0 \\ \infty & x = 0 \end{cases}$, 所以, $E > 0$ 为游离态, $E < 0$ 为束缚态。

因为 $U(x)$ 为偶函数, 所以 $\psi(x)$ 具有确定的宇称。

$\delta(x)$ 具有以下重要性质:

$$\textcircled{1} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x) dx = \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} f(x) \delta(x) dx = f(0)$$

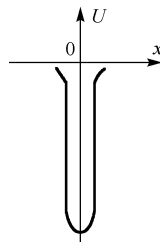


图 2-13

② $x\delta(x)=0$ 。说明 $x \rightarrow 0$ 时, $\frac{1}{x}$ 比 $\delta(x)$ 趋于 ∞ 的速度快。

在 $x=0$ 点附近对薛定谔方程两边做运算 $\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \cdots dx$, 并考虑到

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \psi'' dx = \psi'(\varepsilon) - \psi'(-\varepsilon) = \psi'(0_+) - \psi'(0_-)$$

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} E\psi dx = 0 \quad (\text{因为积分区间无限小})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)\psi(x)dx = \psi(0)$$

所以

$$\psi'(0_+) - \psi'(0_-) + \frac{2\mu U_0}{\hbar^2} \psi(0) = 0$$

$$\psi'(0_+) - \psi'(0_-) = -\frac{2\mu U_0}{\hbar^2} \psi(0)$$

ψ' 在 $x=0$ 点左右不连续, 但变化量有限 (因为 $\psi(0)$ 有限), 而 ψ 在 $x=0$ 点两侧连续。

令 $k = \frac{\sqrt{-2\mu E}}{\hbar}$, 则 $x \neq 0$ 处, 薛定谔方程化为

$$\psi'' - k^2\psi = 0$$

所以

$$\psi = c_1 e^{kx} + c_2 e^{-kx}$$

对束缚态, $x \rightarrow \pm\infty$ 时, $\psi \rightarrow 0$, 所以

$$\psi(x) = \begin{cases} ce^{-kx} & x > 0 \\ \pm ce^{kx} & x < 0 \end{cases}$$

(1) 偶宇称态, 有

$$\psi(x) = \begin{cases} ce^{-kx} & x > 0 \\ ce^{kx} & x < 0 \end{cases}$$

如图 2-14 所示, 所以

$$\psi'(0_+) = -ck \quad \psi'(0_-) = ck \quad \psi(0) = c$$

因此

$$-ck - ck = -\frac{2\mu U_0}{\hbar^2} c$$

$$k = \frac{\mu U_0}{\hbar^2}$$

即

$$-\frac{2\mu E}{\hbar^2} = \frac{\mu^2 U_0^2}{\hbar^4} \quad E = -\frac{\mu U_0^2}{2\hbar^2}$$

这是偶宇称态下唯一的束缚态能级。

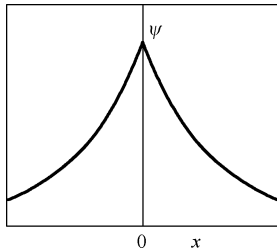


图 2-14

利用归一化条件，得

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = \int_0^{\infty} c^2 e^{-2kx} dx + \int_{-\infty}^0 c^2 e^{2kx} dx = c^2/k = 1$$

$$c = \sqrt{k} = \frac{\sqrt{\mu U_0}}{\hbar}$$

所以

$$\psi(x) = \begin{cases} (\sqrt{\mu U_0} / \hbar) e^{-\mu U_0 x / \hbar^2} & x > 0 \\ (\sqrt{\mu U_0} / \hbar) e^{\mu U_0 x / \hbar^2} & x < 0 \end{cases}$$

$$E = -\frac{\mu U_0^2}{2\hbar^2}$$

(2) 对奇宇称，有

$$\psi(x) = \begin{cases} ce^{-kx} & x > 0 \\ -ce^{kx} & x < 0 \end{cases}$$

因为波函数在 $x=0$ 点连续，则 $c=-c$ ，即 $c=0$ ，所以 $\psi(0)=0$ 。因此，不存在奇宇称态。

第九节 线性谐振子

一、参考模型

无论是在经典物理中还是在量子物理中，线性谐振子都是很有用的模型。任何体系在稳定平衡点附近的运动都可以近似地看成一维谐振子。如双原子分子的振动、晶体结构中原子和离子的振动、核振动等都使用了谐振子模型，辐射场也可以看成线性谐振子的集合。

比如，双原子分子中两原子间的势能 U 是两原子间距离 x 的函数，其形状如图 2-15 所示。在 $x=a$ 处势能有一极小值，这是一个稳定平衡点，在这点附近， $U(x)$ 可以展为 $(x-a)$ 的幂级数，且注意到

$$\left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_{x=a} = 0$$

则

$$U(x) = U(a) + \frac{1}{2!} U''(a)(x-a)^2 + \dots$$

若忽略高次项，且令 $k = U''(a)$ ，则有

$$U(x) = U(a) + \frac{1}{2} k(x-a)^2$$

再令 $U(a)=0$ ， $x' = x-a$ ，则有 $U(x') = \frac{1}{2} kx'^2$ ，可以写成

$$U(x) = \frac{1}{2} kx^2 \quad (2-83)$$

其中， $k = \mu\omega^2$ 。

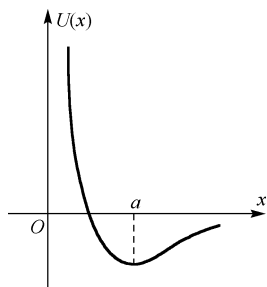


图 2-15

凡是在势能为 $U(x) = \frac{1}{2}kx^2$ 的场中运动的微观体系都称为线性谐振子。

二、线性谐振子的本征问题

体系的哈密顿算符及本征方程分别为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \quad (2-84)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (2-85)$$

为简化方程 (2-85)，做量纲分析。能量 E 和 $\hbar\omega$ 的量纲是一致的，为了使方程变成无量纲的形式，两边同乘以 $\frac{2}{\hbar\omega}$ ，得

$$-\frac{\hbar}{\mu\omega} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{\mu\omega}{\hbar} x^2 \psi = \frac{2E}{\hbar\omega} \psi$$

令

$$\alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} \quad \xi = \alpha x \quad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (2-86)$$

方程 (2-85) 简化为

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\psi(\xi) = 0 \quad (2-87)$$

由于方程 (2-87) 不能直接求解，可先求 $\xi \rightarrow \pm\infty$ 的渐进解，此时由于 λ 与 ξ^2 相比可以忽略，则方程退化为

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \xi^2\psi = 0 \quad (\text{渐近方程}) \quad (2-88)$$

其渐进解为

$$\psi(\xi) \propto e^{\pm\xi^2/2} \quad (2-89)$$

对解式 (2-89) 做验证。因为

$$\begin{aligned} \psi' &\sim \pm\xi e^{\pm\xi^2/2} \\ \psi'' &\sim (\xi^2 \pm 1)e^{\pm\xi^2/2} \approx \xi^2 e^{\pm\xi^2/2} \end{aligned}$$

即得式 (2-88)。

由波函数的有限性 (满足 $\psi(\xi) \xrightarrow{|\xi| \rightarrow \infty} 0$) 知，只能取 $\psi(\xi) \propto e^{-\xi^2/2}$ 的解，于是可以令方程 (2-87) 的一般解为

$$\psi(\xi) = e^{-\xi^2/2} H(\xi) \quad (2-90)$$

其中，待求函数 $H(\xi)$ 应满足以下条件：

(1) 在 ξ 有限时， $H(\xi)$ 应为有限；

(2) 当 $\xi \rightarrow \pm\infty$ 时, $H(\xi)$ 也必须保证 $\psi(\xi) \rightarrow 0$ 。

只有这样才能满足波函数的标准条件。

将式 (2-90) 代入式 (2-87) 中, 有

$$\frac{d^2 H}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH}{d\xi} + (\lambda - 1)H = 0 \quad (\text{厄密方程}) \quad (2-91)$$

即为 $H(\xi)$ 所满足的方程。

利用级数方法求解式 (2-91), 这个级数必须包含有限项, 才能在 $\xi \rightarrow \pm\infty$ 时使 $\psi(\xi)$ 有限, 而级数含有有限项的条件是 λ 为奇数, 即

$$\lambda = 2n + 1 \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (2-92)$$

因为 $\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}$, 所以, 一维线性谐振子的能级为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (2-93)$$

式 (2-91) 的解为厄密多项式

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \quad (2-94)$$

其中, n 表示 $H_n(\xi)$ 的最高次幂, 并且 $H_n(\xi)$ 的最高次数项的系数为 2^n 。例如

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1 & H_1(\xi) &= 2\xi \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2 & H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi \end{aligned}$$

且 $H_n(\xi)$ 满足递推关系

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2nH_{n-1}(\xi) \quad (2-95)$$

$$H_{n+1}(\xi) - 2\xi H_n(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi) = 0 \quad (2-96)$$

(证明见梁昆淼编写的《数学物理方法》(第 1 版) 的第 539 页)。

体系能量本征函数为

$$\psi_n(\xi) = N_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi) \quad (2-97)$$

或

$$\psi_n(x) = N_n e^{-\alpha^2 x^2/2} H_n(\alpha x) \quad (2-98)$$

N_n 为归一化常数, 由 $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1$ 可得, $N_n = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}}$ 。例如, n 较小的几个本征函数为

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

$$\psi_3(x) = \frac{\sqrt{3\alpha}}{\pi^{1/4}} \alpha x (2\alpha^2 x^2 / 3 - 1) e^{-\alpha^2 x^2 / 2}$$

利用厄米多项式可以推出波函数的递推公式

$$x\psi_n(x) = \frac{1}{\alpha} \left[\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}(x) + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}(x) \right] \quad (2-99)$$

$$\frac{d}{dx} \psi_n(x) = \alpha \left[\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}(x) - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}(x) \right] \quad (2-100)$$

进而可得

$$x^2 \psi_n(x) = \frac{1}{2\alpha^2} \left[\sqrt{n(n-1)} \psi_{n-2}(x) + (2n+1) \psi_n(x) + \sqrt{(n+1)(n+2)} \psi_{n+2}(x) \right] \quad (2-101)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi_n(x) = \frac{\alpha^2}{2} \left[\sqrt{n(n-1)} \psi_{n-2}(x) - (2n+1) \psi_n(x) + \sqrt{(n+1)(n+2)} \psi_{n+2}(x) \right] \quad (2-102)$$

三、结果讨论

(1) 线性谐振子的能级为

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

①能量是量子化的，且相邻能级的间距

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \hbar \omega$$

即能级是等间距的。

②存在零点能 $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$ (基态能量)。

在 $T=0$ 时也有振动，并已被实验所证实 (光被晶体散射)，这是经典理论中没有的，纯属量子效应。它是由于微观粒子具有波粒二象性所导致的。

(2) 波函数 $\psi_n(x)$ 和概率密度 $|\psi_n|^2$ 。

①波函数 $\psi_n(x)$ 满足正交归一化条件，即

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

②波函数 $\psi_n(x)$ 有确定的宇称 $(-1)^n$ ，即

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

③波函数 $\psi_n(x)$ 如图 2-16 所示，波函数模方 $|\psi_n(x)|^2$ 如图 2-17 所示。 $|\psi_n|^2$ 有 $n+1$ 个极大值，有 n 个零点 (与经典分布不同)，分布关于纵轴对称，随着量子数的增加，谐振子的位置概率分布将逐渐趋于经典分布。

在基态时 $n=0$ ，粒子出现在 $x=0$ 处概率最大。但按照经典力学， $x=0$ 处振动速度最快，逗留时间最短，粒子出现的概率最小。这与量子力学结论正相反。

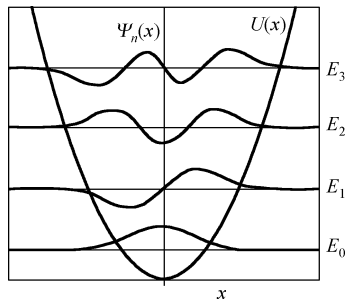


图 2-16

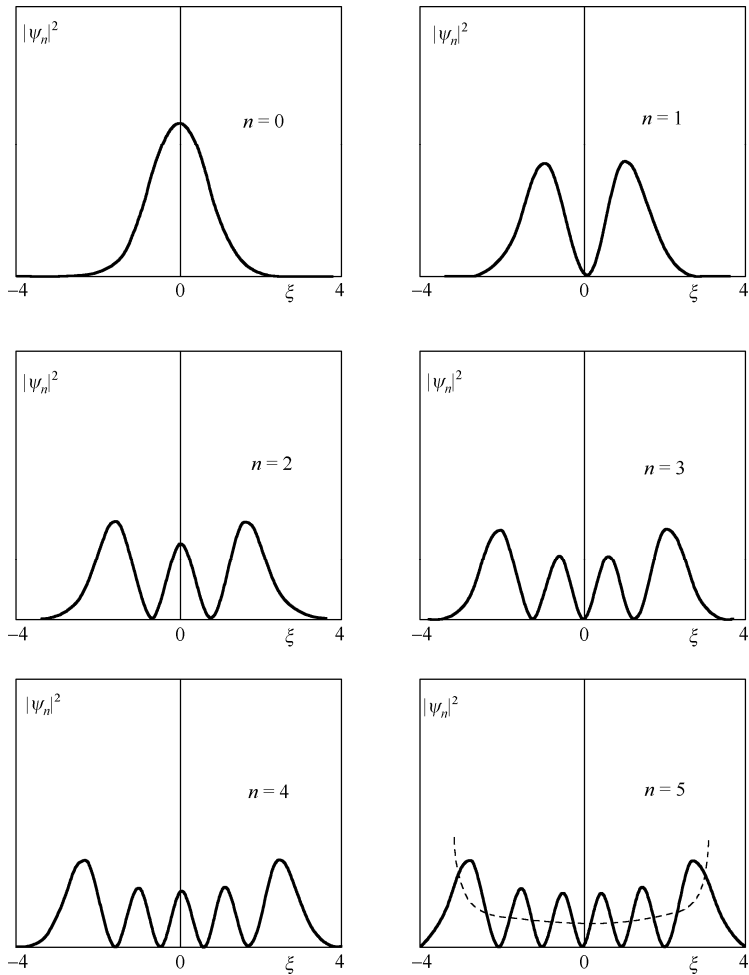


图 2-17

基态能量 $E_0 = \hbar\omega/2$ 。按照经典力学，粒子势能最大处满足

$$\frac{1}{2} kx_0^2 = \frac{1}{2} \hbar\omega \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{k}} = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{\mu\omega^2}} = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}} = \frac{1}{\alpha}$$

它是粒子振动最远处，即 $|\alpha x| \leq 1$ 。但量子力学却允许粒子有一定的概率出现在经典禁区，此概率为

$$\int_{x_0}^{\infty} |\psi_0|^2 dx = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_{x_0}^{\infty} e^{-\alpha^2 x^2} dx \approx 16\%$$

这是纯量子效应，且在基态表现得最为突出。

第十节 势垒贯穿

本节讨论体系的势能在无限远处为有限（下面取为零）、波函数在无限远处不为零的情况，此时体系的能量可取任意值，即组成连续谱。这类问题属于散射问题，且粒子能量是预先确定的。

一、一维散射现象

粒子处于如图 2-18 所示的势场中

$$U(x) = \begin{cases} U_0 & 0 < x < a \\ 0 & x < 0, x > a \end{cases}$$

这样的势场称为方形势垒。

在经典物理中, 当 $E > U_0$ 时, 粒子可以越过势垒; 当 $E < U_0$ 时, 粒子被势垒反射, 不能通过。在量子力学中, 情况又将如何呢?

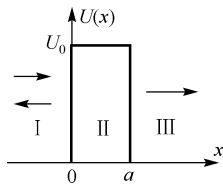


图 2-18

二、方程的求解

粒子的波函数 ψ 所满足的定态薛定谔方程为

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) & \text{I III} \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + U_0\psi(x) = E\psi(x) & \text{II} \end{cases} \quad (2-103)$$

1. $E > U_0$ 时的情况

令

$$k_1 = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}} \quad k_2 = \sqrt{\frac{2\mu(E - U_0)}{\hbar^2}} \quad (2-104)$$

则方程 (2-103) 改写为

$$\begin{cases} \psi'' + k_1^2 \psi = 0 & \text{I III} \\ \psi'' + k_2^2 \psi = 0 & \text{II} \end{cases} \quad (2-105)$$

方程 (2-105) 的解为

$$\begin{cases} \psi_I = Ae^{ik_1x} + A'e^{-ik_1x} & x < 0 \\ \psi_{II} = Be^{ik_2x} + B'e^{-ik_2x} & 0 < x < a \\ \psi_{III} = Ce^{ik_1x} + C'e^{-ik_1x} & x > a \end{cases} \quad (2-106)$$

由于粒子从 I 区入射, 在 I 区中有入射波和反射波; 粒子从 I 区经过 II 区穿过势垒到 III 区, 在 III 区只有透射波, 无反射波, 所以 $C' = 0$, 因此方程 (2-106) 简化为

$$\begin{cases} \psi_I = Ae^{ik_1x} + A'e^{-ik_1x} & x < 0 \\ \psi_{II} = Be^{ik_2x} + B'e^{-ik_2x} & 0 < x < a \\ \psi_{III} = Ce^{ik_1x} & x > a \end{cases} \quad (2-107)$$

以上三式都乘以 $e^{-iEt/\hbar}$, 分别来看

$\psi_I(x, t)$	$Ae^{i(k_1x - \omega t)}$	右行波 (入射波)
	$A'e^{-i(k_1x + \omega t)}$	左行波 (反射波)
$\psi_{II}(x, t)$	$Be^{i(k_2x - \omega t)}$	右行波
	$B'e^{-i(k_2x + \omega t)}$	左行波
$\psi_{III}(x, t)$	$Ce^{i(k_1x - \omega t)}$	右行波 (透射波)

根据波函数的连续性条件

$$\begin{aligned}\psi_I(0) &= \psi_{II}(0) & \psi'_I(0) &= \psi'_{II}(0) \\ \psi_{II}(a) &= \psi_{III}(a) & \psi'_{II}(a) &= \psi'_{III}(a)\end{aligned}$$

得

$$\begin{cases} A + A' = B + B' \\ k_1(A - A') = k_2(B - B') \\ B e^{ik_2 a} + B' e^{-ik_2 a} = C e^{ik_1 a} \\ k_2(B e^{ik_2 a} - B' e^{-ik_2 a}) = C k_1 e^{ik_1 a} \end{cases}$$

联立解得

$$C = \frac{4k_1 k_2 e^{-ik_1 a}}{(k_1 + k_2)^2 e^{-ik_2 a} - (k_1 - k_2) e^{ik_2 a}} A \quad (2-108)$$

$$A' = \frac{2i(k_1^2 - k_2^2) \sin k_2 a}{(k_1 - k_2)^2 e^{ik_2 a} - (k_1 + k_2)^2 e^{-ik_2 a}} A \quad (2-109)$$

所以, 入射波 $\psi_{\lambda} = A e^{i(k_1 x - \omega t)}$ 的概率流密度矢量的大小为

$$J = \frac{i\hbar}{2\mu} \left[A e^{ik_1 x} \frac{d}{dx} (A^* e^{-ik_1 x}) - A^* e^{-ik_1 x} \frac{d}{dx} (A e^{ik_1 x}) \right] = \frac{\hbar k_1}{\mu} |A|^2 \quad (2-110)$$

同理, 反射波 $\psi_{\text{反}} = A' e^{-i(k_1 x + \omega t)}$ 和透射波 $\psi_{\text{透}} = C e^{i(k_1 x - \omega t)}$ 的概率流密度矢量的大小分别为

$$J_R = -\frac{\hbar k_1}{\mu} |A'|^2 \quad (2-111)$$

$$J_D = \frac{\hbar k_1}{\mu} |C|^2 \quad (2-112)$$

定义: 透射系数 $D \equiv \frac{J_D}{J} = \frac{|C|^2}{|A|^2}$, 反射系数 $R \equiv \left| \frac{J_R}{J} \right| = \frac{|A'|^2}{|A|^2}$, 则

$$D = \frac{J_D}{J} = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{4k_1^2 k_2^2}{(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2 a + 4k_1^2 k_2^2} \quad (2-113)$$

$$R = \frac{|J_R|}{J} = \frac{|A'|^2}{|A|^2} = \frac{(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2 a}{(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2 a + 4k_1^2 k_2^2} \quad (2-114)$$

显然

$$D + R = 1 \quad (2-115)$$

它说明入射粒子一部分贯穿势垒到另一区域, 另一部分被势垒反射回去。这一结论正好满足粒子数守恒定律。

讨论:

(1) 方势垒的透射

由式 (2-113) 可以看出, 若 $k_1 = k_2$, 即 $U_0 = 0$, 不存在势垒, 显然透射系数 $D = 1$ 。

若 $\sin k_2 a = 0$ ，透射系数 $D = 1$ ，此时 $k_2 a = n\pi$ ，有

$$E_n = U_0 + \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2-116)$$

即如果入射粒子的能量刚好满足式 (2-116)，粒子可以透射过去，即势垒变成透明的了。

透射系数 D 随入射能量 E 的关系如图 2-19 所示。

(2) 方势阱的透射与共振

若势能为

$$U(x) = \begin{cases} -U_0 & 0 < x < a \\ 0 & x < 0, x > a \end{cases}$$

即势垒变为势阱，如图 2-20 所示。

令 $k_3 = \sqrt{\frac{2\mu(E + U_0)}{\hbar^2}}$ ，则透射系数

$$D = \frac{4k_1^2 k_3^2}{(k_1^2 - k_3^2)^2 \sin^2 k_3 a + 4k_1^2 k_3^2} \quad (2-117)$$

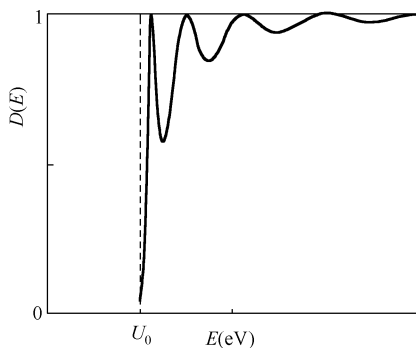


图 2-19

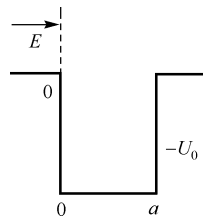


图 2-20

若 $\sin k_3 a = 0$ ，透射系数 $D = 1$ ，此时 $k_3 a = n\pi$ ，有

$$E'_n = -U_0 + \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} \quad (2-118)$$

即如果入射粒子的能量刚好满足式 (2-118)，粒子可以透射过去，称为共振透射。

对于给定势阱，透射系数依赖于入射粒子的能量 E ，如图 2-21 所示。

2. $E < U_0$ 时的情况

令 $k_4 = \sqrt{\frac{2\mu(U_0 - E)}{\hbar^2}}$ 则 $k_2 = ik_4$ ，只要将前面计算中的 k_2 换成 ik_4 ，结论仍然成立，则透射系数为

$$D = \frac{4k_1^2 k_4^2}{(k_1^2 + k_4^2)^2 \operatorname{sh}^2 k_4 a + 4k_1^2 k_4^2} \quad (2-119)$$

如图 2-22 所示。

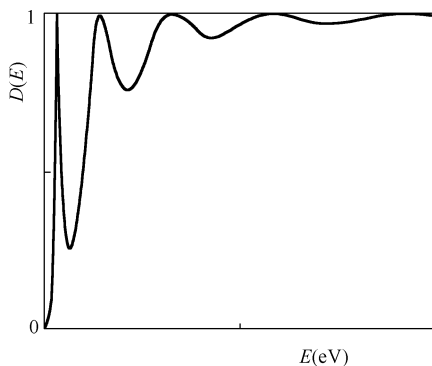


图 2-21

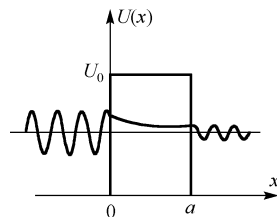


图 2-22

说明:

(1) 方势垒的透射系数:

$$0 < D < 1$$

(2) 若能量 E 很小, 且势垒宽度 a 不太小, 以至于 $k_4 a \gg 1$, 即 $e^{k_4 a} \gg e^{-k_4 a}$, 则

$$\text{sh}^2 k_4 a = \frac{1}{4} (e^{k_4 a} - e^{-k_4 a})^2 \approx \frac{1}{4} e^{2k_4 a}$$

所以透射系数

$$D = \frac{1}{\frac{1}{16} \left(\frac{k_1}{k_4} + \frac{k_4}{k_1} \right)^2 e^{2k_4 a} + 1}$$

而 k_1 和 k_4 同数量级, 所以 $k_4 a \gg 1$, 即 $e^{2k_4 a} \gg 4$, 因此

$$D = D_0 e^{-2k_4 a} = D_0 \exp \left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2\mu(U_0 - E)} a \right) \quad (2-120)$$

其中, D_0 为常数, 它的数量级接近于 1。

可见, 透射系数随势垒的加宽或加高而减少 (且作指数衰减), 所以在宏观实验中不易观测到粒子贯穿势垒的现象。

(3) 势垒为任意形状, 如图 2-23 所示。可采用微元法, 粒子贯穿小方垒的透射系数

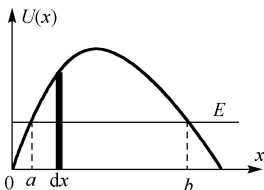


图 2-23

$$D_i = D_{0i} \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2\mu[U(x) - E]} dx \right]$$

粒子在 $x=a$ 处入射势垒, 在 $x=b$ 处射出, 则总的透射系数为

$$D = \prod_{i=1}^{\infty} D_i = D_0 \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2\mu[U(x) - E]} dx \right] \quad (2-121)$$

以上推导不太严格, 但计算结果比较好。

(3) 势垒贯穿 (隧道效应)。

当粒子的能量小于势垒高度时仍能贯穿势垒的现象称为势垒贯穿或隧道效应。隧道效应

是由微观粒子的波动性引起的，是纯粹的量子效应，这是经典物理所不能解释的。

隧道效应的一个例子是 α 粒子从放射性核中逸出，即 α 衰变。如图 2-24 所示，核半径为 R ，由于核力的作用， α 粒子在核内的势能很低。在核边界上有一个因库仑力而产生的势垒。对 ^{238}U 核，这一库仑势垒高达 35MeV ，而这种核在 α 衰变过程中放出的 α 粒子的能量 E 不过 4.2MeV 。理论计算表明，这些 α 粒子就是通过隧道效应穿透库仑势垒而跑出的。

1982 年，宾尼和罗雷尔利用电子的隧道效应制成扫描隧道显微镜，分辨率高达 $0.1\sim 0.01\text{nm}$ （电子显微镜的分辨率为 $0.3\sim 0.5\text{nm}$ ）。

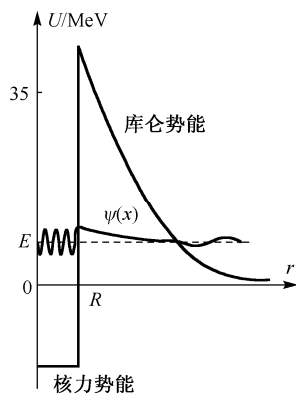


图 2-24

习 题 二

2-1 设一粒子的状态用归一化波函数 $\psi(x, y, z)$ 描述，求在 $(x, x + dx)$ 薄立方体内找到粒子的概率。

2-2 讨论粒子在一维无限深势阱 $U = \begin{cases} 0 & 0 < x < a \\ \infty & x \leq 0, x \geq a \end{cases}$ 中的能量本征值和本征函数。

2-3 写出三维无限深势阱 $U = \begin{cases} 0 & 0 < x < a, 0 < y < b, 0 < z < c \\ \infty & x, y, z \text{ 取其他值} \end{cases}$ 中粒子的本征解。

2-4 已知描述单粒子一维束缚态的两个本征函数分别为

$$\psi_1 = Ae^{-\alpha x^2/2} \quad \psi_2 = B(x^2 + bx + c)e^{-\alpha x^2/2}$$

试求这两个状态的能级间隔。

2-5 讨论能量为 E 的粒子处在半壁无限宽势垒 $U = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ U_0 & x > 0 \end{cases}$ 中的情况。

2-6 粒子在势场 $U = \begin{cases} \infty & x \leq 0 \\ -U_0 & 0 < x < a \\ 0 & x \geq a \end{cases}$ 中运动，求至少存在一个束缚态的条件。

2-7 讨论粒子处在 δ 势垒 $U = U_0\delta(x)$ 中的情况。

2-8 分子间的范德瓦耳斯力所产生的势能可以近似表示为

$$U(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ U_0 & 0 \leq x < a \\ -U_1 & a \leq x \leq b \\ 0 & x > b \end{cases}$$

求束缚态的能级所满足的方程。

第三章 量子力学中的力学量

第一节 算符及其运算规则

一、算符

若某一运算将函数 u 变为函数 v ，记为

$$\hat{F}u = v \quad (3-1)$$

则表示这一运算的符号 $\hat{F}$ 称为算符。

在第二章中已经引入了动量算符和哈密顿算符，它们分别为

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla \quad (3-2)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\vec{r}) \quad (3-3)$$

在量子力学中，算符表示它对后面的波函数的一种运算或者操作，例如动量算符表示对后面波函数的微商运算。

满足下列运算规则

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2 \quad (3-4)$$

的算符 $\hat{A}$ ，称为线性算符。其中， c_1 、 c_2 是两个任意的复常数， ψ_1 、 ψ_2 是两个任意的波函数。

量子力学中的可观测量（也称为力学量或物理量，如坐标、动量、角动量和能量等）与相应的算符相对应，而且对应的算符都是线性算符，这是量子力学的态叠加原理所要求的。力学量的取值情况由相应算符满足的本征方程的解来决定。

二、算符的运算规则

1. 单位算符

若对任何波函数 ψ ，算符 $\hat{I}$ 满足

$$\hat{I}\psi = \psi \quad (3-5)$$

则称 $\hat{I}$ 为单位算符。显然，任意波函数皆为单位算符的本征态，且本征值为 1。

2. 算符之和

若对任意的波函数 ψ ，下式

$$(\hat{A} + \hat{B})\psi = \hat{A}\psi + \hat{B}\psi \quad (3-6)$$

总是成立，则称算符 $(\hat{A} + \hat{B})$ 为算符 $\hat{A}$ 和算符 $\hat{B}$ 之和。算符的加法运算满足交换律和结合律，即

$$\hat{A} + \hat{B} = \hat{B} + \hat{A} \quad (3-7)$$

$$\hat{A} + (\hat{B} + \hat{C}) = (\hat{A} + \hat{B}) + \hat{C} \quad (3-8)$$

3. 算符之积

两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 之积记为 $\hat{A}\hat{B}$ 。对任意的波函数 ψ ，算符 $\hat{A}\hat{B}$ 的作用定义为下列运算

$$(\hat{A}\hat{B})\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi) \quad (3-9)$$

即算符之积 $\hat{A}\hat{B}$ 对任意波函数的运算过程是，先用算符 $\hat{B}$ 对 ψ 进行运算，得到一个新的波函数 $(\hat{B}\psi)$ ，然后，再用算符 $\hat{A}$ 对 $(\hat{B}\psi)$ 进行运算。

一般情况下，

$$(\hat{A}\hat{B})\psi \neq (\hat{B}\hat{A})\psi$$

即

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$$

这是算符运算与普通代数运算的重要区别。

4. 算符之幂

算符 $\hat{A}$ 的 n 次幂定义为

$$\hat{A}^n = \underbrace{\hat{A}\hat{A}\cdots\hat{A}}_{n\uparrow} \quad (3-10)$$

同一算符的不同幂之积，满足

$$\hat{A}^m \hat{A}^n = \hat{A}^{m+n} \quad (3-11)$$

5. 逆算符

设由算符方程

$$\hat{A}\psi = \phi \quad (3-12)$$

能够唯一地解出 ψ ，则可定义算符 $\hat{A}$ 的逆算符 $\hat{A}^{-1}$ 为

$$\hat{A}^{-1}\phi = \psi \quad (3-13)$$

应该说明的是，并非所有的算符都具有相应的逆算符，只有当算符的本征值都不为零时才存在逆算符。若算符 $\hat{A}$ 的逆算符 $\hat{A}^{-1}$ 存在，则有

$$\hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{I} \quad (3-14)$$

6. 共轭算符

对任意的波函数 ψ_1 和 ψ_2 以及算符 $\hat{A}$ ，令

$$A_{12} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \hat{A} \psi_2 d\tau \quad (3-15)$$

定义算符 $\hat{A}$ 的共轭算符 $\hat{A}^+$ 满足

$$(\hat{A}^+)_{12} = (A_{21})^* \quad (3-16)$$

即

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \hat{A}^+ \psi_2 d\tau = \left(\int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^* \hat{A} \psi_1 d\tau \right)^* = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 (\hat{A} \psi_1)^* d\tau \quad (3-17)$$

7. 厄米算符

若算符 $\hat{A}$ 等于其共轭算符 $\hat{A}^+$ ，即

$$\hat{A}^+ = \hat{A} \quad (3-18)$$

即

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \hat{A} \psi_2 d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 (\hat{A} \psi_1)^* d\tau \quad (3-19)$$

则称算符 $\hat{A}$ 为厄米算符或自共轭算符。引入厄米算符的意义是，量子力学中的力学量算符都是厄米算符。

例 3-1 对于常数算符 $\hat{A} = c$ ，有

$$c_{12}^+ = \int \psi_1^* c^+ \psi_2 d\tau = \int \psi_2 c^* \psi_1^* d\tau = c_{12}^*$$

即 $c^+ = c^*$ ，所以，常数算符的共轭等于其复共轭。

例 3-2 求微分算符 $\hat{A} = \frac{\partial}{\partial x}$ 的共轭。

解：做下面运算

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)_{12}^+ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^+ \psi_2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial x} \right)^* dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \frac{\partial \psi_1^*}{\partial x} dx \stackrel{\text{分布积分}}{=} \psi_1^* \psi_2 \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \frac{\partial \psi_2}{\partial x} dx \\ &\stackrel{\text{束缚态}}{=} - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \frac{\partial \psi_2}{\partial x} dx = \left(-\frac{\partial}{\partial x} \right)_{12} \end{aligned}$$

所以

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^+ = -\frac{\partial}{\partial x}$$

微分算符与其共轭差一负号。由此例可以看出，算符 $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ 的共轭为

$$\hat{p}_x^+ = i\hbar \left(-\frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = \hat{p}_x$$

即动量算符是厄米算符。

例 3-3 证明： $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+ \hat{A}^+$ 。

解：因为

$$\int \psi_1^* (\hat{A}\hat{B})^+ \psi_2 d\tau = \int \psi_2 (\hat{A}\hat{B} \psi_1)^* d\tau = \int (\hat{B} \psi_1)^* \hat{A}^+ \psi_2 d\tau = \int \psi_1^* \hat{B}^+ \hat{A}^+ \psi_2 d\tau$$

所以

$$(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+ \hat{A}^+ \quad (3-20)$$

由此可以得出

$$(\hat{A}\hat{B}\hat{C})^+ = \hat{C}^+ (\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{C}^+ \hat{B}^+ \hat{A}^+ \quad (3-21)$$

例 3-4 求算符 $\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x$ 的共轭。

$$\text{解: } \hat{L}_z^+ = \hat{p}_y^+ \hat{x}^+ - \hat{p}_x^+ \hat{y}^+ = \hat{p}_y \hat{x} - \hat{p}_x \hat{y} = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \hat{L}_z$$

即角动量算符是厄米算符。

三、算符的对易关系

1. 对易关系

为了描述两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 之积的交换关系，引入符号

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (3-22)$$

称为算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的对易关系或对易子。如果 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ ，则称算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 是对易的（可交换的）；否则，称 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 是反对易的（不可交换的）。例如，对于坐标与动量算符，显然有

$$[\alpha, \beta] = 0 \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad (3-23)$$

$$[\hat{p}_\alpha, \hat{p}_\beta] = 0 \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad (3-24)$$

根据所研究的对象不同，有时要用到两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的反对易关系，其定义为

$$[\hat{A}, \hat{B}]_+ \equiv \{\hat{A}, \hat{B}\} \equiv \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \quad (3-25)$$

2. 量子力学基本对易关系

对于任意的状态 ψ ，有

$$\begin{aligned} [x, \hat{p}_x]\psi &= x\hat{p}_x\psi - \hat{p}_x x\psi = -i\hbar \left[x \frac{d\psi}{dx} - \frac{d(x\psi)}{dx} \right] \\ &= -i\hbar \left(x \frac{d\psi}{dx} - \psi - x \frac{d\psi}{dx} \right) = i\hbar \psi \end{aligned}$$

由于 $\psi(x)$ 是任意的一个状态，所以

$$[x, \hat{p}_x] = i\hbar \quad (3-26)$$

此即著名的海森堡对易关系，它是量子力学最基本的对易关系。同理

$$[y, \hat{p}_y] = i\hbar \quad [z, \hat{p}_z] = i\hbar$$

x 与 $\hat{p}_y$ 、 $\hat{p}_z$ ， y 与 $\hat{p}_z$ 、 $\hat{p}_x$ ， z 与 $\hat{p}_x$ 、 $\hat{p}_y$ 之间的对易是显然的。因此，坐标与动量之间的对易关系可以总结为

$$[\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad (3-27)$$

利用 $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ ，容易求得时间与能量的对易关系为

$$[\hat{E}, t] = i\hbar \quad (3-28)$$

例 3-5 计算对易关系 $[f(x), \hat{p}_x]$ 。

解：对于任意的状态 $\psi(x)$ ，有

$$\begin{aligned} [f(x), \hat{p}_x]\psi &= f(x)\hat{p}_x\psi - \hat{p}_x f(x)\psi \\ &= -i\hbar f(x)\frac{d\psi}{dx} + i\hbar \frac{d}{dx}[f(x)\psi] \\ &= -i\hbar f(x)\frac{d\psi}{dx} + i\hbar \frac{df(x)}{dx}\psi + i\hbar f(x)\frac{d\psi}{dx} \\ &= i\hbar \frac{df(x)}{dx}\psi \end{aligned}$$

所以

$$[f(x), \hat{p}_x] = i\hbar \frac{d}{dx} f(x) \quad (3-29)$$

利用该题结果，得

$$[x^n, \hat{p}_x] = i\hbar n x^{n-1}$$

3. 对易关系代数的运算规则

对易关系代数的运算规则如下：

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}] \quad (3-30)$$

$$[\hat{A}, \lambda \hat{B}] = \lambda [\hat{A}, \hat{B}] \quad (\text{式中, } \lambda \text{ 为常数}) \quad (3-31)$$

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \quad (3-32)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] \quad (3-33)$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} + \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] \quad (3-34)$$

例 3-6 计算 $[x^n, \hat{p}_x]$ 。

解：

$$\begin{aligned} [x^n, \hat{p}_x] &= x[x^{n-1}, \hat{p}_x] + [x, \hat{p}_x]x^{n-1} \\ &= x\{x[x^{n-2}, \hat{p}_x] + [x, \hat{p}_x]x^{n-2}\} + i\hbar x^{n-1} \\ &= x^2[x^{n-2}, \hat{p}_x] + 2i\hbar x^{n-1} \\ &= \dots = ni\hbar x^{n-1} \end{aligned}$$

结果与例 3-5 一样。

例 3-7 计算 $[x, \hat{p}_x^n]$ 。

解:

$$\begin{aligned}
 [x, \hat{p}_x^n] &= \hat{p}_x [x, \hat{p}_x^{n-1}] + [x, \hat{p}_x] \hat{p}_x^{n-1} \\
 &= \hat{p}_x \{ \hat{p}_x [x, \hat{p}_x^{n-2}] + [x, \hat{p}_x] \hat{p}_x^{n-2} \} + i\hbar \hat{p}_x^{n-1} \\
 &= \hat{p}_x^2 [x, \hat{p}_x^{n-2}] + i\hbar 2 \hat{p}_x^{n-1} \\
 &= \dots = i\hbar n \hat{p}_x^{n-1}
 \end{aligned}$$

下面讨论与轨道角动量有关的对易关系。定义轨道角动量算符

$$\hat{\vec{L}} = \vec{r} \times \hat{\vec{p}}$$

则其分量形式为

$$\begin{cases} \hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y \\ \hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z \\ \hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x \end{cases}$$

例 3-8 计算 $[\hat{p}_x, \hat{L}_x]$ 、 $[\hat{p}_x, \hat{L}_y]$ 。

解: $[\hat{p}_x, \hat{L}_x] = 0$ 是明显的, 且

$$\begin{aligned}
 [\hat{p}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{p}_x, z\hat{p}_x - x\hat{p}_z] = [\hat{p}_x, z\hat{p}_x] - [\hat{p}_x, x\hat{p}_z] = -[\hat{p}_x, x\hat{p}_z] \\
 &= -x[\hat{p}_x, \hat{p}_z] - [\hat{p}_x, x]\hat{p}_z = [x, \hat{p}_x]\hat{p}_z = i\hbar\hat{p}_z
 \end{aligned}$$

引入记号 $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ (反对称三阶张量), 其定义为

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = -\varepsilon_{\beta\alpha\gamma} = -\varepsilon_{\alpha\gamma\beta} \quad \varepsilon_{\alpha\alpha\beta} = 0 \quad \varepsilon_{xyz} = \varepsilon_{yzx} = \varepsilon_{zxy} = 1$$

利用该记号总结角动量算符与动量算符之间的对易关系, 即

$$[\hat{p}_\alpha, \hat{L}_\beta] = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{p}_\gamma \quad (3-35)$$

同理

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{p}_\gamma \quad (3-36)$$

例 3-9 计算 $[x, \hat{L}_x]$ 、 $[x, \hat{L}_y]$ 。

解: $[x, \hat{L}_x] = 0$ 是明显的, 且

$$[x, \hat{L}_y] = [x, z\hat{p}_x - x\hat{p}_z] = [x, z\hat{p}_x] = z[x, \hat{p}_x] = i\hbar z$$

总结角动量算符与坐标之间的对易关系, 即

$$[\alpha, \hat{L}_\beta] = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \gamma \quad (3-37)$$

同理

$$[\hat{L}_\alpha, \beta] = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \gamma \quad (3-38)$$

例 3-10 计算 $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$ 。

解:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [y\hat{p}_z, \hat{L}_y] - [z\hat{p}_y, \hat{L}_y] = y[\hat{p}_z, \hat{L}_y] - [z, \hat{L}_y]\hat{p}_y \\ &= -i\hbar y\hat{p}_x + i\hbar x\hat{p}_y = i\hbar\hat{L}_z \end{aligned}$$

$[\hat{L}_x, \hat{L}_x] = 0$ 是明显的。总结角动量各分量算符之间的对易关系, 即

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{L}_\beta] = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{L}_\gamma \quad (3-39)$$

由式 (3-39), 可得

$$\begin{aligned} \hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{L}} &= (\hat{L}_x \vec{i} + \hat{L}_y \vec{j} + \hat{L}_z \vec{k}) \times (\hat{L}_x \vec{i} + \hat{L}_y \vec{j} + \hat{L}_z \vec{k}) \\ &= (\hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y) \vec{i} + (\hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_z) \vec{j} + (\hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x) \vec{k} \\ &= i\hbar(\hat{L}_x \vec{i} + \hat{L}_y \vec{j} + \hat{L}_z \vec{k}) \\ &= i\hbar \hat{\vec{L}} \end{aligned}$$

即

$$\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{L}} = i\hbar \hat{\vec{L}} \quad (3-40)$$

例 3-11 定义角动量算符平方算符 $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$, 计算 $[\hat{L}^2, \hat{L}_z]$ 。

解: 利用对易子代数的运算法则, 有

$$\begin{aligned} [\hat{L}^2, \hat{L}_z] &= [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_z] \\ &= \hat{L}_x [\hat{L}_x, \hat{L}_z] + [\hat{L}_x, \hat{L}_z] \hat{L}_x + \hat{L}_y [\hat{L}_y, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y, \hat{L}_z] \hat{L}_y \\ &= -i\hbar(\hat{L}_x \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_x - \hat{L}_y \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_y) \\ &= 0 \end{aligned}$$

同理

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = 0 \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = 0$$

所以

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_\alpha] = 0 \quad (3-41)$$

第二节 厄米算符的本征问题

一、厄米算符的本征值必为实数

量子力学假设, 一个可观测的力学量总是用一个相应的线性厄米算符来表征。算符的线性是状态叠加原理所要求的; 算符的厄米性是力学量的观测值为实数所要求的。

以一维断续谱为例, 线性厄米算符 $\hat{A}$ 的本征方程为

$$\hat{A}\psi_n(x) = \lambda_n\psi_n(x) \quad (3-42)$$

其中, λ_n 为算符 $\hat{A}$ 的第 n 个本征值, $\psi_n(x)$ 为相应的本征函数。

因为

$$\int \psi_n^* \hat{A} \psi_n dx = \lambda_n \int \psi_n^* \psi_n dx$$

又因为 $\hat{A}$ 为厄米算符, 则

$$\int \psi_n^* \hat{A} \psi_n dx = \int \psi_n (\hat{A} \psi_n)^* dx = \lambda_n^* \int \psi_n^* \psi_n dx$$

比较上面两式, 得

$$\lambda_n = \lambda_n^*$$

即厄米算符的本征值是实数。

后面将会说明, 在属于本征值 λ_n 的本征波函数 $\psi_n(x)$ 描述的状态上测量力学量 A , 将得到确定的 (实数) 值 λ_n , 换句话说, 取值为 λ_n 的概率是 1, 而取其他值的概率为零。

二、厄米算符本征函数的正交性

首先讨论算符 $\hat{A}$ 的本征值断续且不简并的情况。算符 $\hat{A}$ 的与本征值 λ_m 和 λ_n 对应的本征方程分别为

$$\hat{A}\psi_m = \lambda_m\psi_m \quad \hat{A}\psi_n = \lambda_n\psi_n$$

且 $\lambda_m \neq \lambda_n$, 则

$$\int \psi_m^* \hat{A} \psi_n dx = \lambda_n \int \psi_m^* \psi_n dx$$

又因为 $\hat{A}$ 为厄米算符, 则

$$\int \psi_m^* \hat{A} \psi_n dx = \int \psi_n (\hat{A} \psi_m)^* dx = \lambda_m \int \psi_m^* \psi_n dx$$

比较上面两式, 得

$$\lambda_n \int \psi_m^* \psi_n dx = \lambda_m \int \psi_m^* \psi_n dx$$

由于 $\lambda_m \neq \lambda_n$, 因此

$$\int \psi_m^* \psi_n dx = 0$$

我们称满足上式的两个波函数 ψ_m 和 ψ_n 相互正交。假设波函数 $\psi_n(x)$ 已归一化, 即

$$\int \psi_n^* \psi_n dx = 1$$

上述两式可以统一写成

$$\int \psi_m^* \psi_n dx = \delta_{mn} \quad (3-43)$$

式 (3-42) 为 $\hat{A}$ 的本征函数的正交归一方程。

如果 $\hat{A}$ 的本征值 λ_n 有简并的情况, 则本征方程为

$$\hat{A}\psi_{n\alpha} = \lambda_n\psi_{n\alpha} \quad (\alpha = 1, 2, 3, \dots, f) \quad (3-44)$$

其中, α 为简并量子数, f 为 λ_n 的简并度, 即有 f 个不同的本征函数 $\psi_{n\alpha}$ 对应于同一个本征值 λ_n 。

如果没有其他的附加条件, 这 f 个简并的波函数的选择并不是唯一的, 一般来说, 它们也并不一定正交。但是, 我们总可以把它们重新线性组合, 使之满足正交归一化条件。为此, 利用 $\{\psi_{n\beta}\}$ 构造一组新的波函数。令

$$\begin{cases} \varphi_{n1} = c_{11}\psi_{n1} + c_{12}\psi_{n2} + \cdots + c_{1f}\psi_{nf} \\ \varphi_{n2} = c_{21}\psi_{n1} + c_{22}\psi_{n2} + \cdots + c_{2f}\psi_{nf} \\ \cdots \\ \varphi_{nf} = c_{f1}\psi_{n1} + c_{f2}\psi_{n2} + \cdots + c_{ff}\psi_{nf} \end{cases} \quad (3-45)$$

或简写为

$$\varphi_{n\alpha} = \sum_{\beta=1}^{f_n} c_{\alpha\beta} \psi_{n\beta} \quad (\alpha=1, 2, 3, \cdots, f) \quad (3-46)$$

用算符 $\hat{A}$ 作用 $\varphi_{n\alpha}$, 得

$$\hat{A}\varphi_{n\alpha} = \sum_{\beta=1}^f c_{\alpha\beta} \hat{A}\psi_{n\beta} = \lambda_n \sum_{\beta=1}^f c_{\alpha\beta} \psi_{n\beta} = \lambda_n \varphi_{n\alpha} \quad (3-47)$$

说明 $\varphi_{n\alpha}$ 仍然是算符 $\hat{A}$ 的属于本征值 λ_n 的本征波函数。选择系数 $c_{\alpha\beta}$ 使 $\varphi_{n\alpha}$ 具有正交归一性, 即

$$\int \varphi_{n\alpha}^* \varphi_{n\beta} dx = \delta_{\alpha\beta} \quad (3-48)$$

这相当于提出了 $f(f-1)/2 + f = f(f+1)/2$ 个条件。由于系数 $c_{\alpha\beta}$ 的个数为 $f^2 > f(f+1)/2$, 所以总可以找到一组 $c_{\alpha\beta}$ 使正交归一方程 (3-48) 满足。

下面介绍一种简单的使波函数正交归一的方法, 即施密特正交归一化方法。

首先, 选取一个波函数, 例如 ψ_{n1} , 求出其归一化的表示

$$\varphi_{n1} = \frac{\psi_{n1}}{\sqrt{\int \psi_{n1}^* \psi_{n1} dx}}$$

其次, 构造

$$\varphi_{n2} = c_{21}\varphi_{n1} + c_{22}\psi_{n2}$$

利用 φ_{n2} 与 φ_{n1} 正交的要求

$$\int \varphi_{n1}^* \varphi_{n2} dx = c_{21} \int \varphi_{n1}^* \varphi_{n1} dx + c_{22} \int \varphi_{n1}^* \psi_{n2} dx = 0$$

得到

$$c_{21} + c_{22} \int \varphi_{n1}^* \psi_{n2} dx = 0$$

此外, 还要求 φ_{n2} 归一化, 即

$$\int \varphi_{n2}^* \varphi_{n2} dx = \int (c_{21}\varphi_{n1} + c_{22}\psi_{n2})^* (c_{21}\varphi_{n1} + c_{22}\psi_{n2}) dx = 1$$

于是可以求出 c_{21} 和 c_{22} , 进而得到 φ_{n2} 。

然后,再构造

$$\varphi_{n3} = c_{31}\varphi_{n1} + c_{32}\varphi_{n2} + c_{33}\psi_{n3}$$

利用它与 φ_{n1} 、 φ_{n2} 与 φ_{n3} 的正交条件及归一化条件确定 c_{31} 、 c_{32} 和 c_{33} 。如此做下去,直到将全部波函数变换完毕,就得到一组正交归一化的简并波函数。

例 3-12 用施密特方法在区间 $-1 \leq x \leq 1$ 里来正交归一化函数 1 、 x 、 x^2 。

解: 由题意知

$$\psi_1 = 1 \quad \psi_2 = x \quad \psi_3 = x^2$$

令

$$\varphi_1 = A\psi_1 = A$$

把 φ_1 归一化, 即

$$\int_{-1}^1 |\varphi_1|^2 dx = 2|A|^2 = 1 \quad A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

所以

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

令

$$\varphi_2 = B\varphi_1 + C\psi_2 = \frac{B}{\sqrt{2}} + Cx$$

利用 φ_1 、 φ_2 的正交性, 得

$$\int_{-1}^1 \varphi_1^* \varphi_2 dx = \int_{-1}^1 \left[\frac{B}{2} + \frac{Cx}{\sqrt{2}} \right] dx = B = 0$$

$$\varphi_2 = Cx$$

把 φ_2 归一化, 即

$$\int_{-1}^1 |\varphi_2|^2 dx = |C|^2 \int_{-1}^1 x^2 dx = \frac{2}{3}|C|^2 = 1$$

$$C = \sqrt{\frac{3}{2}}$$

所以

$$\varphi_2 = \sqrt{\frac{3}{2}}x$$

令

$$\varphi_3 = D\varphi_1 + E\varphi_2 + F\psi_3 = \frac{D}{\sqrt{2}} + E\sqrt{\frac{3}{2}}x + Fx^2$$

利用 φ_1 、 φ_3 的正交性, 得

$$\int_{-1}^1 \varphi_1^* \varphi_3 dx = \int_{-1}^1 \left[\frac{D}{2} + E\frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{F}{\sqrt{2}}x^2 \right] dx = D + \frac{\sqrt{2}}{3}F = 0$$

$$D = -\frac{\sqrt{2}}{3}F$$

利用 φ_2 、 φ_3 的正交性, 得

$$\int_{-1}^1 \varphi_2^* \varphi_3 dx = \int_{-1}^1 \left[\frac{\sqrt{3}D}{2}x + \frac{3}{2}Ex^2 + \sqrt{\frac{3}{2}}Fx^3 \right] dx = E = 0$$

$$\varphi_3 = -\frac{F}{3} + Fx^2$$

把 φ_3 归一化, 即

$$\int_{-1}^1 \varphi_3^* \varphi_3 dx = |F|^2 \int_{-1}^1 \left(-\frac{1}{3} + x^2 \right)^2 dx = \frac{8}{45} |F|^2 = 1$$

$$F = \sqrt{\frac{45}{8}}$$

所以

$$\varphi_3 = \sqrt{\frac{45}{8}} \left(x^2 - \frac{1}{3} \right)$$

例 3-13 已知两个既不正交也不归一的波函数

$$\begin{cases} \psi_1 = \frac{1}{2}u_1 + \frac{1}{2}u_2 \\ \psi_2 = 2\sqrt{2}u_1 - \sqrt{2}u_2 \end{cases}$$

利用施密特方法将其正交归一化, 其中, $\{u_1, u_2\}$ 为任意正交归一化基底。

解: 将 ψ_1 归一化, 即

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{1}{2}}u_1 + \sqrt{\frac{1}{2}}u_2$$

令

$$\phi_2 = \alpha\phi_1 + \beta\psi_2 = \alpha \left(\sqrt{\frac{1}{2}}u_1 + \sqrt{\frac{1}{2}}u_2 \right) + \beta (2\sqrt{2}u_1 - \sqrt{2}u_2)$$

利用 ϕ_1 与 ϕ_{n3} 正交性, 得

$$\alpha = -\beta$$

将上式代入 ϕ_{n3} 中, 再利用 ϕ_{n3} 的归一化条件, 得到

$$9|\beta|^2 = 1$$

于是有

$$\beta = \pm 1/3$$

最后, 取 $\beta = 1/3$, 得到正交归一的两个态矢量分别为

$$\begin{cases} \phi_1 = \sqrt{\frac{1}{2}}u_1 + \sqrt{\frac{1}{2}}u_2 \\ \phi_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}u_1 - \sqrt{\frac{1}{2}}u_2 \end{cases}$$

如考虑到主量子数不同的情况，则简并本征态的正交归一化条件为

$$\int \varphi_{m\alpha}^* \varphi_{n\beta} dx = \delta_{mn} \delta_{\alpha\beta} \quad (3-49)$$

三、厄米算符本征函数的完备性

波函数是描述体系所处状态的，由全部波函数和零函数构成的空间称为态空间。每一个波函数都是态空间中的一个元素，也称为态矢量。线性厄米算符的作用就是把态空间的一个元素变成另一个元素。线性厄米算符的本征函数构成一个正交归一的函数系，简记为 $\{\psi_n(\vec{r})\}$ ，它可以作为态空间中的一组基底。

态空间中的任意一个态矢量 $\psi(\vec{r}, t)$ 总可以向正交归一的基底 $\{\psi_n(\vec{r})\}$ 做展开，即

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n(t) \psi_n(\vec{r}) \quad (3-50)$$

若在每个 $\vec{r}$ 处，此无穷级数都收敛到 $\psi(\vec{r}, t)$ ，则称 $\{\psi_n(\vec{r})\}$ 是完备的。

虽然，从数学的角度还不能统一地证明基底 $\{\psi_n(\vec{r})\}$ 的这种完备性，但是，在量子力学中，总是认为线性厄米算符的本征函数系是正交归一和完备的。

利用 $\{\psi_n(\vec{r})\}$ 的这种完备性可以得到十分有用的封闭关系。用 $\psi_m^*(\vec{r})$ 作用式 (3-50) 两端并对坐标变量积分，得到

$$c_n(t) = \int \psi_n^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) d\tau \quad (3-51)$$

将 $c_n(t)$ 代入式 (3-50) 中，得

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n \int \psi_n^*(\vec{r}') \psi(\vec{r}', t) \psi_n(\vec{r}) d\tau' = \int \left[\sum_n \psi_n^*(\vec{r}') \psi_n(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}', t) d\tau' \quad (3-52)$$

δ 函数具有性质

$$\psi(\vec{r}, t) = \int \delta(\vec{r}' - \vec{r}) \psi(\vec{r}', t) d\tau' \quad (3-53)$$

比较式 (3-52) 和式 (3-53)，得

$$\sum_n \psi_n^*(\vec{r}') \psi_n(\vec{r}) = \delta(\vec{r}' - \vec{r}) \quad (3-54)$$

此即本征函数 $\psi_n(\vec{r})$ 的封闭关系。

第三节 坐标算符和动量算符

在量子力学中，坐标算符和动量算符是两个较为特殊的算符，它们的本征值皆可连续取值，且本征波函数不能归一化，只能规格化为 δ 函数。

一、坐标算符

以一维情况为例，坐标算符 $\hat{x} = x$ 满足的本征方程为

$$x \psi_{x_0}(x) = x_0 \psi_{x_0}(x) \quad (3-55)$$

式中, x_0 为算符 x 的本征值, 它可以连续取值, 取值范围从负无穷到正无穷。上式可改写为

$$(x - x_0)\psi_{x_0} = 0$$

将其与 δ 函数的性质

$$(x - x_0)\delta(x - x_0) = 0$$

比较, 知

$$\psi_{x_0} = \delta(x - x_0) \quad (3-56)$$

显然, 坐标算符的本征值 x_0 是可以连续取值的, 相应的本征函数是一个 δ 函数。它的本征函数所满足的归一化条件与正常的归一化条件不同, 即

$$\int \psi_{x_m}^* \psi_{x_n} dx = \int \delta(x - x_m) \delta(x - x_n) dx = \delta(x_m - x_n) \quad (3-57)$$

称为波函数的规格化。

对于三维问题, 坐标算符 $\hat{\vec{r}} = \vec{r}$ 满足的本征方程为

$$\vec{r} \psi_{\vec{r}_0}(\vec{r}) = \vec{r}_0 \psi_{\vec{r}_0}(\vec{r}) \quad (3-58)$$

本征值 $\vec{r}_0$ 对应的本征函数为

$$\psi_{\vec{r}_0} = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (3-59)$$

满足规格化条件

$$\int \psi_{\vec{r}_m}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{r}_n}(\vec{r}) d\tau = \delta(\vec{r}_m - \vec{r}_n) \quad (3-60)$$

二、动量算符

动量算符满足的本征方程为

$$\hat{\vec{p}} \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \vec{p} \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) \quad (3-61)$$

利用分离变量法求解, 设

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \psi_{p_x}(x) \psi_{p_y}(y) \psi_{p_z}(z)$$

且

$$\begin{cases} \hat{p}_x \psi_{p_x}(x) = p_x \psi_{p_x}(x) \\ \hat{p}_y \psi_{p_y}(y) = p_y \psi_{p_y}(y) \\ \hat{p}_z \psi_{p_z}(z) = p_z \psi_{p_z}(z) \end{cases}$$

动量算符的本征值也是连续取值的, 相应的本征函数为

$$\begin{cases} \psi_x(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_x x/\hbar} \\ \psi_y(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_y y/\hbar} \\ \psi_z(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_z z/\hbar} \end{cases} \quad (3-62)$$

或

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \quad (3-63)$$

本征函数的规格化条件为

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\vec{p}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{p}'}(\vec{r}) d\tau = \delta(\vec{p} - \vec{p}') \quad (3-64)$$

第四节 角动量算符

一、角动量算符

中心力场中粒子的势能只与它的矢径大小有关, 即 $U(\vec{r}) = U(r)$ 。粒子在中心力场中运动, 角动量是表征体系转动性质的重要物理量。为了区别后面要引入的自旋角动量, 将其称为轨道角动量。

在量子力学中, 轨道角动量算符可以利用算符化规则得到, 即

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} \quad (3-65)$$

在笛卡儿坐标系中, 写成分量形式, 有

$$\begin{cases} \hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y \\ \hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z \\ \hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x \end{cases} \quad (3-66)$$

轨道角动量平方算符为

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (3-67)$$

已知在直角坐标系与球坐标系中, 自变量之间的关系为 (如图 3-1 所示)

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad z = r \cos \theta$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad \theta = \arccos(z/r) \quad \phi = \arctan(y/x)$$

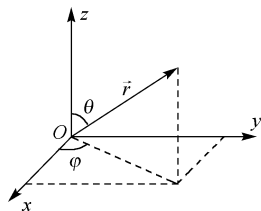


图 3-1

在球坐标系中, 角动量各分量算符与其平方算符分别为

$$\begin{cases} \hat{L}_x = i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \end{cases} \quad (3-68)$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (3-69)$$

例如, $\hat{L}_z$ 的表达式推导如下。如果粒子围绕 z 轴旋转, 只有 ϕ 改变, 则

$$\frac{\partial \psi}{\partial \phi} = \left(\frac{\partial x}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi = \left(-y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi$$

所以

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \phi} = \left(i\hbar y \frac{\partial}{\partial x} - i\hbar x \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi = (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) \psi = \hat{L}_z \psi$$

因此

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

二、角动量算符的本征问题

1. $\hat{L}_z$ 的本征值和本征函数

$\hat{L}_z$ 满足的本征方程为

$$-i\hbar \frac{d}{d\phi} \Phi(\phi) = L_z \Phi(\phi) = m\hbar \Phi(\phi)$$

它的解为

$$\Phi(\phi) = C e^{im\phi}$$

由周期性条件 $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$, 得

$$e^{im2\pi} = 1 \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

所以本征值为

$$L_z = m\hbar \quad (3-70)$$

其中, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 称为轨道角动量磁量子数。

归一化常数 C 可用归一化条件

$$\int_0^{2\pi} \Phi^*(\phi) \Phi(\phi) d\phi = 2\pi |C|^2 = 1$$

确定为

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

于是, 归一化的本征函数为

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (3-71)$$

2. $\hat{L}^2$ 的本征值和本征函数

$\hat{L}^2$ 满足的本征方程为

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = \lambda \hbar^2 Y(\theta, \phi) \quad (3-72)$$

其中, $\lambda \hbar^2$ 是算符 $\hat{L}^2$ 的本征值。

利用分离变量法, 令

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

其中, $\Phi(\phi)$ 是 $\hat{L}_z$ 的本征函数, 见式 (3-71)。

求解方程 (3-72) 可知, 为使 $Y(\theta, \phi)$ 在区间 $[0, \pi]$ 内有限, 必须

$$\lambda = l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, \dots)$$

所以, $\hat{L}^2$ 的本征值为

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad (3-73)$$

其中, $l = 0, 1, 2, \dots$ 称为轨道角动量量子数。

本征函数为

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \begin{cases} (-1)^m N_{lm} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} & m = 0, 1, 2, \dots \\ (-1)^m Y_{l, -m}^*(\theta, \phi) & m = -1, -2, \dots \end{cases} \quad (3-74)$$

其中, $P_l^m(\cos\theta)$ 为连带勒让德多项式。 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 称为球谐函数, 其归一化常数为

$$N_{lm} = \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!4\pi}} \quad (3-75)$$

球谐函数满足的归一化条件为

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (3-76)$$

为了方便, 下面列出前几个球谐函数:

$$\begin{aligned} Y_{0,0}(\theta, \phi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} & Y_{1,0}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \\ Y_{1,1}(\theta, \phi) &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\phi} & Y_{1,-1}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\phi} \\ Y_{2,1}(\theta, \phi) &= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{i\phi} & Y_{2,-1}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi} \\ Y_{2,0}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1) \\ Y_{2,2}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{2i\phi} & Y_{2,-2}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{-2i\phi} \end{aligned}$$

3. 讨论

(1) 本征函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 既是算符 $\hat{L}^2$ 对应量子数 l 的本征态, 也是算符 $\hat{L}_z$ 对应量子数 m 的本征态, 换句话说, $\{Y_{lm}(\theta, \phi)\}$ 构成了算符 $\hat{L}^2$ 与 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数系, 即

$$\left. \begin{matrix} \hat{L}^2 \\ \hat{L}_z \end{matrix} \right\} Y_{lm}(\theta, \phi) = \begin{matrix} l(l+1)\hbar^2 \\ m\hbar \end{matrix} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

(2) 量子数 l 和 m

$\hat{L}^2$ 的本征值为 $l(l+1)\hbar^2$, 所以 l 表示轨道角动量大小, 称为轨道角量子数。由于 $l = 0, 1, 2, \dots$

取值间断, 所以 $\hat{L}^2$ 取值量子化。 $l=0,1,2,\dots$ 对应的态分别为 $s, p, d, f \dots$ 。

$\hat{L}_z$ 的本征值为 $m\hbar$, 表示轨道角动量在 z 轴上分量的大小, 称为磁量子数。当 l 确定后, $m=0,\pm 1,\pm 2,\dots,\pm l$ 取值间断, 所以 $\hat{L}_z$ 取值量子化。

(3) $\hat{L}^2$ 本征值的简并度

因为 l 一定时, m 可取 $2l+1$ 个不同的值, 所以 $\hat{L}^2$ 本征值的简并度为 $2l+1$ 。如 $l=2$ 时, $m=0,\pm 1,\pm 2$, 对应的态分别为 $Y_{2,0}$ 、 $Y_{2,1}$ 、 $Y_{2,-1}$ 、 $Y_{2,2}$ 、 $Y_{2,-2}$ 。

第五节 共同完备本征函数系 力学量完全集

一、共同完备本征函数系

对两个力学量算符, 当且仅当它们相互对易时, 才可能存在完备的共同本征函数系, 或者说, 它们才可能同时取确定值。下面让我们来证明它。

定理 1 若算符 $\hat{A}$ 与算符 $\hat{B}$ 有共同本征函数系, 满足本征方程

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n \quad \hat{B}\psi_n = b_n\psi_n$$

则必有

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$$

证明: 由于算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 有共同本征函数系 $\{\psi_n\}$, 所以

$$\hat{B}\hat{A}\psi_n = a_n\hat{B}\psi_n = a_nb_n\psi_n$$

$$\hat{A}\hat{B}\psi_n = b_n\hat{A}\psi_n = a_nb_n\psi_n$$

于是

$$[\hat{A}, \hat{B}]\psi_n = 0$$

对于任意态 ψ , 它总可以向完备系 $\{\psi_n\}$ 做展开

$$\psi = \sum_n C_n\psi_n$$

用 $[\hat{A}, \hat{B}]$ 从左作用上式两端, 得

$$[A, B]\psi = \sum_n C_n[A, B]\psi_n = 0$$

根据 ψ 的任意性, 知

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$$

定理 2 若算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对易, 即 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, 且算符 $\hat{A}$ 满足本征方程 $\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$ 的解 a_n 是无简并的, 则 ψ_n 也必是算符 $\hat{B}$ 的本征态。

证明: 用算符 $\hat{B}$ 作用 $\hat{A}$ 本征方程的两端, 由于 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对易, 有

$$\hat{B}\hat{A}\psi_n = \hat{A}\hat{B}\psi_n$$

又因为

$$\hat{B}\hat{A}\psi_n = a_n(\hat{B}\psi_n)$$

所以

$$\hat{A}(\hat{B}\psi_n) = a_n(\hat{B}\psi_n)$$

由上式知, $(\hat{B}\psi_n)$ 也是算符 $\hat{A}$ 的对应本征值 a_n 的本征态, 它与 ψ_n 只能相差一个常数因子 b_n , 即

$$\hat{B}\psi_n = b_n\psi_n$$

说明 ψ_n 不但是算符 $\hat{A}$ 的本征态, 也是算符 $\hat{B}$ 的本征态。

当算符 $\hat{A}$ 的本征值有简并时, 可以证明上述结论也是正确的, 但是, 此时的共同本征函数系需要加以适当选择。

二、力学量完全集

前面讲过, 算符 $\hat{L}^2$ 的本征值是简并的, 仅由量子数 l 无法唯一地确定其本征态。若要唯一地确定其本征态, 必须启用另一个与之对易的算符 $\hat{L}_z$ 。由此看来, 这样的两个相互对易的线性厄米算符可以有完备的共同本征函数系, 能唯一地确定体系的状态。将其推广之, 如果有 N 个相互对易的力学量算符能唯一地确定体系的状态, 就将这 N 个力学量称为力学量完全集, 或者完整力学数量组。在完全集中, 力学量的数目一般与体系的自由度数相同。

例如, 动量算符 $\hat{p}_x$ 、 $\hat{p}_y$ 、 $\hat{p}_z$ 相互对易, 它们有共同完备的本征函数系 $\{\psi_{\vec{p}}\}$ 。在 $\psi_{\vec{p}}$ 中, 这三个算符同时具有确定值 p_x 、 p_y 、 p_z , 它们能唯一地确定自由度为 3 的自由粒子的运动状态, 构成该体系的力学量完全集。

再如, 后面我们将讲到氢原子中电子的哈密顿算符 $\hat{H}$ 、角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 、角动量算符 $\hat{L}_z$ 相互对易, 它们有共同完备的本征函数——氢原子定态波函数 ψ_{nlm} 。在这个态中, 电子的能量、角动量平方、角动量 z 分量同时取确定值, 它们构成了描述氢原子中电子轨道运动的力学量完全集。

第六节 力学量的平均值

按照前面的假设, 量子力学中表示力学量的算符为厄米算符, 它们的本征函数组成正交归一完备函数系。比如, 力学量算符 $\hat{F}$ 的本征值方程为

$$\hat{F}\psi_n(x) = \lambda_n\psi_n(x)$$

则 $\{\psi_n(x)\}$ 构成正交归一完备本征函数系。

如果量子体系处于状态 $\psi(x)$, 则可把它向 $\{\psi_n(x)\}$ 做展开, 即

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x)$$

展开系数 $c_n = \int \psi_n^*(x) \psi(x) dx$ 。

如果 $\psi(x)$ 已归一化, 则

$$1 = \int \psi^*(x) \psi(x) dx = \sum_{mn} c_m^* c_n \int \psi_m^* \psi_n dx = \sum_{mn} c_m^* c_n \delta_{mn} = \sum_n |c_n|^2$$

可以看出, $|c_n|^2$ 具有概率的意义, 它表示在 $\psi(x)$ 态下测得 F 的本征值为 λ_n 的概率。特别是, 如果 $\psi(x)$ 是算符 $\hat{F}$ 的某一个本征函数 $\psi_n(x)$, 则上式中除 $|c_n|^2 = 1$ 外, 其余系数皆为 0, 此时测量 F 时得到的值必为 λ_n 。因此, 力学量 $\hat{F}$ 在 $\psi(x)$ 态下的平均值为

$$\bar{F} = \sum_n \lambda_n |c_n|^2 \quad (3-77)$$

因为

$$\begin{aligned} \int \psi^*(x) \hat{F} \psi(x) dx &= \sum_{mn} c_m^* c_n \int \psi_m^* \hat{F} \psi_n dx = \sum_{mn} c_m^* c_n \int \psi_m^* \lambda_n \psi_n dx \\ &= \sum_{mn} c_m^* c_n \lambda_n \delta_{mn} = \sum_n \lambda_n |c_n|^2 \end{aligned}$$

所以, 平均值公式又可写成

$$\bar{F} = \int \psi^*(x) \hat{F} \psi(x) dx \quad (3-78)$$

三维情况下, 平均值公式

$$\bar{F} = \int \psi^*(\vec{r}) \hat{F} \psi(\vec{r}) d\tau \quad (3-79)$$

例如, 在 $\psi(\vec{r}, t)$ 态下, 坐标的平均值为

$$\bar{\vec{r}} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}, t) \vec{r} \psi(\vec{r}, t) d\tau \quad (3-80)$$

这一点容易理解, 因为 $|\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau$ 表示 t 时刻在 $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + d\vec{r}$ 内找到粒子的概率, 因此

$$\bar{\vec{r}} = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 \vec{r} d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}, t) \vec{r} \psi(\vec{r}, t) d\tau$$

再如, 在 $\psi(\vec{r}, t)$ 态下, 动量的平均值为

$$\bar{\vec{p}} = \int \psi^*(\vec{r}, t) \hat{\vec{p}} \psi(\vec{r}, t) d\tau \quad (3-81)$$

这一点也可以从动量算符本身推得。以一维情况为例说明之。

前面讲过, 对 $\psi(x, t)$ 做傅里叶展开, 即

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} c(p, t) e^{ipx/\hbar} dp \quad (3-82)$$

由其逆变换推得展开系数

$$c(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t) e^{-ipx/\hbar} dx \quad (3-83)$$

$|c(p, t)|^2 dp$ 表示 t 时刻, 粒子动量在 $p \rightarrow p + dp$ 中的概率。所以, 动量平均值为

$$\begin{aligned} \bar{p} &= \int |c(p, t)|^2 p dp = \int c^*(p, t) p c(p, t) dp \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int \left[\int \psi^*(x, t) e^{ipx/\hbar} dx \right] p \left[\int \psi(x', t) e^{-ipx'/\hbar} dx' \right] dp \\ &= \int \psi^*(x, t) \left\{ \int \psi(x', t) \left[\frac{1}{2\pi\hbar} \int p e^{ip(x-x')/\hbar} dp \right] dx' \right\} dx \end{aligned}$$

因为

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \int p e^{ip(x-x')/\hbar} dp = \frac{1}{2\pi\hbar} \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \int e^{ip(x-x')/\hbar} dp = -i\hbar \frac{d}{dx} \delta(x-x')$$

代入上式, 得

$$\begin{aligned} \bar{p} &= \int \psi^*(x, t) \left[\left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \int \psi(x', t) \delta(x-x') dx' \right] dx \\ &= \int \psi^*(x, t) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi(x, t) dx \\ &= \int \psi^*(x, t) \hat{p} \psi(x, t) dx \end{aligned}$$

这正是我们期望的结果。

例 3-14 证明: 对于任意一维束缚态实的归一化波函数 $\psi(x)$, 有

$$\overline{xp} = \frac{1}{2} i\hbar \quad \overline{px} = -\frac{1}{2} i\hbar$$

解: 利用

$$\psi(x \rightarrow \pm\infty) = 0 \quad \int \psi^* \psi dx = 1 \quad \psi^* = \psi$$

得

$$\begin{aligned} \overline{xp} &= \int \psi^* x \hat{p} \psi dx = -i\hbar \int \psi^* x \frac{d}{dx} \psi dx = -i\hbar x |\psi|^2 \Big|_{-\infty}^{\infty} + i\hbar \int \psi \frac{d}{dx} (x\psi^*) dx \\ &= i\hbar \int \psi \psi^* dx + i\hbar \int \psi x \frac{d\psi^*}{dx} dx = i\hbar - \int \psi x \hat{p} \psi^* dx = i\hbar - \int \psi^* x \hat{p} \psi dx \\ &= i\hbar - \overline{xp} \end{aligned}$$

所以

$$\overline{xp} = \frac{1}{2} i\hbar$$

又因为

$$x\hat{p} - \hat{p}x = i\hbar$$

所以

$$\overline{px} = \overline{xp} - i\hbar = -i\hbar / 2$$

例 3-15 做一维运动的粒子处于状态

$$\psi(x) = \begin{cases} A x e^{-\lambda x} & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$$

式中, 常数 $\lambda > 0$ 。求粒子动量的概率分布函数与平均值。

解: 对波函数进行归一化, 有

$$1 = \int_0^{\infty} |A|^2 x^2 e^{-2\lambda x} dx = |A|^2 \frac{2!}{(2\lambda)^3} = \frac{|A|^2}{4\lambda^3}$$

取 $A = 2\lambda^{3/2}$ ，所以

$$\psi(x) = \begin{cases} 2\lambda^{3/2}xe^{-\lambda x} & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$$

动量的概率分布函数为

$$\begin{aligned} c(p, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-i(px-Et)/\hbar} dx = \frac{2\lambda^{3/2}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_0^{\infty} xe^{-\lambda x} e^{-i(px-Et)/\hbar} dx \\ &= \frac{2\lambda^{3/2}}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{iEt/\hbar} \int_0^{\infty} xe^{-(\lambda+ip/\hbar)x} dx = \frac{2\lambda^{3/2}}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{iEt/\hbar} \frac{1}{(\lambda+ip/\hbar)^2} \end{aligned}$$

动量取值概率密度为

$$|c(p, t)|^2 = \frac{4\lambda^3}{2\pi\hbar} e^{-iEt/\hbar} e^{iEt/\hbar} \frac{1}{(\lambda+ip/\hbar)^2} \frac{1}{(\lambda-ip/\hbar)^2} = \frac{2\lambda^3\hbar^3}{\pi(\lambda^2\hbar^2 + p^2)^2}$$

显然，动量取值概率密度与时间无关。

动量的平均值为

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{\infty} |c(p, t)|^2 p dp = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2\lambda^3\hbar^3 p}{\pi(\lambda^2\hbar^2 + p^2)^2} dp = 0$$

也可以利用 $\psi(x)$ 计算动量的平均值

$$\begin{aligned} \bar{p} &= \int \psi^* \hat{p} \psi dx = 4\lambda^3 \int_0^{\infty} xe^{-\lambda x} \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) xe^{-\lambda x} dx \\ &= -4\lambda^3 \hbar i \int_0^{\infty} (x - \lambda x^2) e^{-2\lambda x} dx \\ &= -4\lambda^3 \hbar i \left[\frac{1}{4\lambda^2} - \frac{\lambda}{4\lambda^3} \right] = 0 \end{aligned}$$

第七节 展开假定

展开假定（也称为波函数的普遍解释）是对前面给出的量子力学基本原理的综合表述，它的一些内容在前面已经陆续给出了。

展开假定的内容如下：量子体系的任何可观测的物理量 F 都能够用一个线性厄米算符 $\hat{F}$ 来表示；每一个这样的算符都存在着正交归一完备的本征函数系 $\{\psi_n\}$ ，本征值 f_n 就是在相应本征态 ψ_n 上该力学量的测量值，所有本征值的集合 $\{f_n\}$ 称为本征值谱。任何一个物理上允许的波函数 ψ 都可以向该本征函数系展开。若 ψ 是归一化的波函数，则展开系数 $c_n(t)$ 的模方就是该力学量取 f_n 值的概率。

一、断续谱的情况

以一维情况为例，若力学量 F 的本征值谱 $\{f_n\}$ 是断续的，则任意一个状态 $\psi(x, t)$ 总可以向算符 $\hat{F}$ 的本征态 $\psi_n(x)$ 做展开，即

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n(t) \psi_n(x)$$

其中, 展开系数

$$c_n(t) = \int \psi_n^*(x) \psi(x, t) dx$$

若 $\psi(x, t)$ 已经归一化, 则有

$$\sum_n |c_n(t)|^2 = 1$$

在状态 $\psi(x, t)$ 上, 力学量 F 的平均值为

$$\overline{F(t)} = \sum_n f_n |c_n(t)|^2 = \int \psi^*(x, t) \hat{F} \psi(x, t) dx$$

由力学量平均值的定义可知, 展开系数的模方 $|c_n(t)|^2$ 是 t 时刻在 $\psi(x, t)$ 上测量力学量 F 得到 f_n 值的概率, 即

$$W(f_n, t) = |c_n(t)|^2$$

例 3-16 设 $\psi(x)$ 态可以展开为力学量算符 $\hat{F}$ 的本征函数的线性叠加, 即

$$\psi(x) = \frac{1}{2}\psi_1(x) + \frac{1}{3}\psi_3(x) - \frac{1}{2}\psi_4(x)$$

式中, $\psi_n(x)$ 为 $\hat{F}$ 的本征函数, 对应的本征值为 f_n 。求在 $\psi(x)$ 态下 $\hat{F}$ 的可能取值及相应的概率。

解: 首先把 $\psi(x)$ 归一化, 令

$$\psi(x) = c \left[\frac{1}{2}\psi_1(x) + \frac{1}{3}\psi_3(x) - \frac{1}{2}\psi_4(x) \right]$$

利用 $\sum_n |c_n(t)|^2 = 1$ 得归一化常数为

$$c = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{3}\right)^2 + \left(-\frac{1}{2}\right)^2}} = \sqrt{\frac{18}{11}}$$

归一化后的波函数为

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{9}{22}}\psi_1(x) + \sqrt{\frac{2}{11}}\psi_3(x) - \sqrt{\frac{9}{22}}\psi_4(x)$$

由展开假定知, 力学量的可能取值分别为 f_1 、 f_3 和 f_4 , 相应的取值概率为

$$W(f_1, t) = W(f_4, t) = \frac{9}{22} \quad W(f_3, t) = \frac{2}{11}$$

作为一个特例, 当 $\psi(x) = \psi_n(x)$ 时, 即体系处于算符 $\hat{F}$ 的第 n 个本征态 $\psi_n(x)$ 上, 此时必有

$$c_n(0) = 1 \quad c_{m \neq n}(0) = 0$$

在 $\psi_n(x)$ 上测量该力学量, 测量结果为确定值 f_n 。

二、连续谱情况

如果 $\hat{F}$ 的本征值谱为连续谱，即

$$\hat{F}\psi_f(x) = f\psi_f(x) \quad (3-84)$$

若 $\psi(x,t)$ 向 $\psi_f(x)$ 做展开，则

$$\psi(x,t) = \int c_f(t)\psi_f(x)df \quad (3-85)$$

则

$$\begin{aligned} \int \psi_{f'}^*(x)\psi(x,t)dx &= \int \psi_{f'}^*(x) \left[\int c_f(t)\psi_f(x)df \right] dx \\ &= \int c_f(t) \left[\int \psi_{f'}^*(x)\psi_f(x)dx \right] df \\ &= \int c_f(t)\delta(f' - f)df = c_{f'}(t) \end{aligned}$$

所以，展开系数为

$$c_f(t) = \int \psi_f^*(x)\psi(x,t)dx \quad (3-86)$$

若 $\psi(x,t)$ 已经归一化，则

$$\begin{aligned} 1 &= \int \psi^*(x,t)\psi(x,t)dx \\ &= \int \left[\int c_{f'}^*(x)\psi_{f'}^*(x)df' \right] \left[\int c_f(t)\psi_f(x)df \right] dx \\ &= \iint c_{f'}^*(x)c_f(t) \left[\int \psi_{f'}^*(x)\psi_f(x)dx \right] df' df \\ &= \int c_f(t) \left[\int c_{f'}^*(t)\delta(f' - f)df' \right] df \\ &= \int c_f(t)c_f^*(t)df = \int |c_f(t)|^2 df \end{aligned}$$

即

$$\int |c_f(t)|^2 df = 1 \quad (3-87)$$

由上式容易看出， t 时刻在 $\psi(x,t)$ 态上测得 F 在 $f \rightarrow f + df$ 之间的概率为

$$dW(f,t) = |c_f(t)|^2 df \quad (3-88)$$

$\hat{F}$ 的平均值为

$$\bar{F} = \int f |c_f(t)|^2 df \quad (3-89)$$

三、简并的情况

若算符 $\hat{G}$ 的本征值 g_n 是 f_n 度简并的，即

$$\hat{G}\psi_{n\alpha}(x) = g_n\psi_{n\alpha}(x) \quad (\alpha=1,2,3,\cdots, f_n) \quad (3-90)$$

对于本征值 g_n 存在 f_n 个线性独立的简并波函数，总可以将其选为正交归一和完备的。

把任意状态 $\psi(x, t)$ 向 $\psi_{n\alpha}(x)$ 做展开, 即

$$\psi(x, t) = \sum_n \sum_{\alpha=1}^{f_n} c_{n\alpha}(t) \psi_{n\alpha}(x) \quad (3-91)$$

其中, 展开系数

$$c_{n\alpha}(t) = \int \psi_{n\alpha}^*(x) \psi(x, t) dx \quad (3-92)$$

那么, t 时刻在 $\psi(x, t)$ 态上测得 G 取 g_n 值的概率为

$$W(g_n, t) = \sum_{\alpha=1}^{f_n} |c_{n\alpha}(t)|^2 \quad (3-93)$$

例 3-17 若粒子处于状态

$$\psi(\theta, \phi) = \frac{\sqrt{5}}{3} Y_{21}(\theta, \phi) - \frac{1}{3} Y_{20}(\theta, \phi) + \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{31}(\theta, \phi)$$

求: (1) 在 $\psi(\theta, \phi)$ 上分别测量 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的可能取值与相应的取值概率及平均值。(2) 在 $\psi(\theta, \phi)$ 上同时测量 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$, 测得 $L^2 = 6\hbar^2$ 、 $L_z = \hbar$ 和 $L^2 = 12\hbar^2$ 、 $L_z = \hbar$ 的取值概率。

解: 首先, 判断 $\psi(\theta, \phi)$ 是否归一化。因为

$$\left(\frac{\sqrt{5}}{3}\right)^2 + \left(-\frac{1}{3}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 = 1$$

所以, $\psi(\theta, \phi)$ 已经归一化了。

(1) 由题意可知, 角量子数 $l=2$ 和 3 , 所以, $\hat{L}^2$ 的可能取值分别为

$$L^2 = 2(2+1)\hbar^2 = 6\hbar^2 \quad L^2 = 3(3+1)\hbar^2 = 12\hbar^2$$

相应的概率分别为

$$W(6\hbar^2) = \frac{5}{9} + \frac{1}{9} = \frac{2}{3} \quad W(12\hbar^2) = \frac{1}{3}$$

$\hat{L}^2$ 的平均值

$$\overline{L^2} = 6\hbar^2 \times \frac{2}{3} + 12\hbar^2 \times \frac{1}{3} = 8\hbar^2$$

磁量子数 $m=1$ 和 0 , $\hat{L}_z$ 的可能取值分别为

$$L_z = \hbar \quad L_z = 0$$

相应的概率分别为

$$W(\hbar) = \frac{5}{9} + \frac{1}{3} = \frac{8}{9} \quad W(0) = \frac{1}{9}$$

$\hat{L}_z$ 的平均值

$$\overline{L_z} = \hbar \times \frac{8}{9} + 0 \times \frac{1}{9} = \frac{8}{9}\hbar$$

(2) 因为算符 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 是对易的, 所以, 两者有共同本征函数系, 并且, 可以同时取确定

值。由题意容易看出 $L^2 = 6\hbar^2$ 、 $L_z = \hbar$ 和 $L^2 = 12\hbar^2$ 、 $L_z = \hbar$ 的取值概率分别为

$$W(L^2 = 6\hbar^2, L_z = \hbar) = \frac{5}{9} \quad W(L^2 = 12\hbar^2, L_z = \hbar) = \frac{1}{3}$$

例 3-18 设一量子体系处于 $\psi(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}(e^{i\varphi} \sin \theta + \cos \theta)$ 所描述的量子态, 求: (1) 该态下, $\hat{L}_z$ 的可能取值及相应概率; (2) $\hat{L}_z$ 的平均值。

解: 球谐函数

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

所以

$$\begin{aligned} \psi(\theta, \varphi) &= -\sqrt{\frac{8\pi}{3}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left[-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \right] + \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left[\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \right] \\ &= -\sqrt{\frac{2}{3}} Y_{1,1} + \sqrt{\frac{1}{3}} Y_{1,0} \end{aligned}$$

显然, $\psi(\theta, \varphi)$ 已归一化。

可以看出, 体系 $l=1$, $m=0, 1$, 所以

$$L_z = 0, \quad \hbar$$

相应概率分别为 $\frac{1}{3}$ 和 $\frac{2}{3}$, 且

$$\bar{L}_z = 0 \times \frac{1}{3} + \hbar \times \frac{2}{3} = \frac{2}{3} \hbar$$

例 3-19 设粒子在宽为 a 的非对称一维无限深势阱中运动, 若粒子处于状态

$$\psi(x) = \frac{4}{\sqrt{a}} \sin \frac{\pi x}{a} \cos^2 \frac{\pi x}{a}$$

求粒子能量可能取值与相应的取值概率。

解: 一维无限深势阱中粒子能量的本征解为

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} \quad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

把 $\psi(x)$ 用 $\psi_n(x)$ 做展开, 即

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{2}{\sqrt{a}} \sin \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{\pi x}{a} = \frac{1}{\sqrt{a}} \left[\sin \frac{3\pi x}{a} + \sin \frac{\pi x}{a} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{3\pi x}{a} + \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} \right] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x) + \psi_3(x)] \end{aligned}$$

所以, 能量取值分别为 $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2}$, $E_3 = \frac{9\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2}$, 相应的取值概率都是 $\frac{1}{2}$ 。

该题也可以利用下面办法求解。

因为 $\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x)$, 所以

$$\begin{aligned}
 c_n &= \int \psi_n^*(x) \psi(x) dx = \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \cdot \frac{4}{\sqrt{a}} \sin \frac{\pi x}{a} \cos^2 \frac{\pi x}{a} dx \\
 &= \frac{2\sqrt{2}}{a} \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{\pi x}{a} dx \\
 &= \frac{\sqrt{2}}{a} \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \left[\sin \frac{3\pi x}{a} + \sin \frac{\pi x}{a} \right] dx \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \left[\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{3\pi x}{a} + \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} \right] dx \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^a \psi_n^*(x) [\psi_3(x) + \psi_1(x)] dx \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\delta_{n,1} + \delta_{n,3}]
 \end{aligned}$$

显然, 只有 $c_1, c_3 \neq 0$, 所以能量取值为 $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2}$, $E_3 = \frac{9\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2}$ 。

第八节 不确定关系

前面讲过, 两个对易的算符具有共同完备的本征函数系, 可以同时取确定值。本节讨论两个算符不对易的情况。

一、不确定关系

设 $\hat{A}$ 、 $\hat{B}$ 代表两力学量算符, 且它们的对易关系为 $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$, 那么对于任意的归一化波函数 ψ , 有

$$\overline{A^2} \cdot \overline{B^2} \geq \frac{1}{4} \overline{C^2} \quad (3-94)$$

$$\overline{(\Delta A)^2} \cdot \overline{(\Delta B)^2} \geq \frac{1}{4} \overline{C^2} \quad (3-95)$$

通常, 我们称式 (3-95) 为不确定关系。其中, $\hat{C}$ 是厄米算符或普通的数; $\Delta\hat{A}$ 、 $\Delta\hat{B}$ 代表偏差算符, 其定义为

$$\Delta\hat{A} = \hat{A} - \bar{A} \quad (3-96)$$

$$\Delta\hat{B} = \hat{B} - \bar{B} \quad (3-97)$$

显然, 它们也是厄米算符。它们的平方算符在 ψ 态下的平均值分别为

$$\overline{(\Delta A)^2} = \langle (\hat{A} - \bar{A})^2 \rangle = \langle \hat{A}^2 - 2\hat{A}\bar{A} + \bar{A}^2 \rangle = \overline{\hat{A}^2} - 2\bar{A}^2 + \bar{A}^2 = \overline{\hat{A}^2} - \bar{A}^2$$

即

$$\overline{(\Delta A)^2} = \overline{\hat{A}^2} - \bar{A}^2 \quad (3-98)$$

同理

$$\overline{(\Delta B)^2} = \overline{B^2} - \overline{B}^2 \quad (3-99)$$

下面我们证明不确定关系。

证明：引入实参数 ξ ，并令

$$\hat{F} = \xi \hat{A} + i\hat{B}$$

则

$$\hat{F}^+ = \xi \hat{A} - i\hat{B}$$

所以

$$\begin{aligned} \hat{F}^+ \hat{F} &= (\xi \hat{A} - i\hat{B})(\xi \hat{A} + i\hat{B}) = \xi^2 \hat{A}^2 + \hat{B}^2 + i\xi(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) \\ &= \xi^2 \hat{A}^2 + \hat{B}^2 - \xi \hat{C} \end{aligned}$$

因此

$$\overline{F^+ F} = \xi^2 \overline{A^2} + \overline{B^2} - \xi \overline{C}$$

另一方面

$$\overline{F^+ F} = \int \psi^* \hat{F}^+ \hat{F} \psi d\tau = \int (\hat{F} \psi)(\hat{F} \psi)^* d\tau = \int |\hat{F} \psi|^2 d\tau \geq 0$$

因此

$$\xi^2 \overline{A^2} + \overline{B^2} - \xi \overline{C} \geq 0$$

在数学上， $a\xi^2 + b\xi + c \geq 0$ 的必要条件是 $\Delta = b^2 - 4ac \leq 0$ ，所以

$$\overline{C}^2 - 4\overline{A^2} \cdot \overline{B^2} \leq 0$$

$$\overline{A^2} \cdot \overline{B^2} \geq \frac{1}{4} \overline{C}^2$$

又因为

$$\begin{aligned} [\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}] &= [\hat{A} - \overline{A}, \hat{B} - \overline{B}] \\ &= [\hat{A}, \hat{B}] - [\hat{A}, \overline{B}] - [\overline{A}, \hat{B}] + [\overline{A}, \overline{B}] \\ &= [\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C} \end{aligned}$$

即 $\Delta \hat{A}$ 、 $\Delta \hat{B}$ 也满足定理的条件，所以

$$\overline{(\Delta A)^2} \cdot \overline{(\Delta B)^2} \geq \frac{1}{4} \overline{C}^2$$

此即不确定关系。

可以看出，若 $\overline{C} \neq 0$ ，则 $\hat{A}$ 、 $\hat{B}$ 的方均偏差不会同时为零，其乘积不小于某一正数。

例 3-20 写出坐标与动量的不确定关系。

解：因为 $[x, \hat{p}_x] = i\hbar$ ，所以

$$\overline{(\Delta x)^2} \cdot \overline{(\Delta p_x)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad (3-100)$$

或简记为

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3-101)$$

例 3-21 写出角动量算符之间的不确定关系。

解：因为 $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$ ，所以

$$\overline{(\Delta L_x)^2} \cdot \overline{(\Delta L_y)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4} \bar{L}_z^2 \quad (3-102)$$

在 $\hat{L}_z$ 的本征态 Y_{lm} 下，上式变为

$$\overline{(\Delta L_x)^2} \cdot \overline{(\Delta L_y)^2} \geq \frac{m^2 \hbar^4}{4} \quad (3-103)$$

二、不确定关系的物理意义

两个不可对易的力学量不可能同时具有确定值（极个别的态除外，如在 $l=0$ 的态中， $\hat{L}_x$ 、 $\hat{L}_y$ 、 $\hat{L}_z$ 这三个不可对易的力学量均有确定值 0），其中一个力学量取值越确定，另一个力学量取值就越不确定。

例如，在某态中，若坐标局限在有限 Δx 范围内，那么动量 p_x 存在不确定范围 Δp_x ，且满足不确定关系式 (3-101)。若 p_x 完全确定，即 $\Delta p_x = 0$ ，则由不确定关系知 $\Delta x \rightarrow \infty$ ，即 x 完全不确定；反之，若 x 完全确定，即 $\Delta x = 0$ ，则由不确定关系知 $\Delta p_x \rightarrow \infty$ ，即 p_x 完全不确定。总之，微观粒子的位置和动量不可能同时具有确定值，所以经典力学中轨道的概念对微观粒子是不适用的。

事实上，不确定关系不是由测量过程决定的，这个关系的存在源于微粒的波动性。我们把经典力学中沿用的纯属粒子性的力学量如坐标和动量用于有波动性的粒子，不会完全适用。不确定关系揭示了用经典理论描述微观粒子的局限性。

说明：

(1) 当不确定关系给出的 Δx 、 Δp_x 不能忽略时，必须用量子力学。如氢原子中电子速度是 10^6 m/s，由于电子坐标的不确定量是原子的线度，即 $\Delta x \approx 10^{-10}$ m，按不确定关系式 (3-101)，可以得到电子速度的不确定量为

$$\Delta v \geq \frac{\hbar}{2\mu_e \Delta x} \approx 6 \times 10^5 \text{ m/s}$$

即电子速度的不确定量与电子的速度 10^6 m/s 几乎是同一个量级。因此对原子问题，经典力学已不适用了，必须采用量子力学。

(2) 当 Δx 、 Δp_x 在所讨论的问题中能忽略时，可采用经典力学。如阴极射线管中的电子束，电子的速度是 $v = 10^5$ m/s。设电子沿 z 方向运动，若中途穿过孔径为 $\Delta r = 1 \times 10^{-4}$ m 的圆孔，按不确定关系可得出电子穿过狭缝后的横向速度

$$v_r \approx \Delta v_r = \frac{\hbar}{2\mu_e \Delta r} = 6 \times 10^{-1} \text{ m/s} \ll v$$

于是，可以认为电子具有确定的轨道，经典力学适用。

(3) $\hbar$ 标志着微观规律性和宏观规律性之间的差异。若 $\hbar \rightarrow 0$, 则坐标和动量以及角动量之间都对易, 在其共同的本征态中同时具有确定值, 量子力学过渡到经典力学。

不确定关系正确反映了微观世界的规律, 是人们对于宏观世界认识的进一步深化。

例 3-22 线性谐振子处于基态 $\psi(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\alpha^2 x^2/2}$, 计算 $\overline{(\Delta x)^2} \cdot \overline{(\Delta p_x)^2}$ 。

解: $\overline{(\Delta x)^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2$, $\overline{(\Delta p)^2} = \overline{p^2} - \bar{p}^2$, 且

$$\bar{x} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\alpha^2 x^2} dx = 0$$

$$\overline{x^2} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha^2 x^2} dx = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha^2 x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^2}$$

$$\bar{p} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} (-i\hbar) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2 x^2/2} \frac{d}{dx} e^{-\alpha^2 x^2/2} dx = \frac{i\alpha^3 \hbar}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\alpha^2 x^2} dx = 0$$

$$\bar{p} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} (-\hbar^2) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2 x^2/2} \frac{d^2}{dx^2} e^{-\alpha^2 x^2/2} dx = \frac{2\alpha^3 \hbar^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} (1 - \alpha^2 x^2) e^{-\alpha^2 x^2} dx = \frac{1}{2} \alpha^2 \hbar^2$$

所以

$$\overline{(\Delta x)^2} \cdot \overline{(\Delta p_x)^2} = \frac{1}{2\alpha^2} \cdot \frac{1}{2} \hbar^2 \alpha^2 = \frac{\hbar^2}{4}$$

计算 $\bar{x}$ 、 $\overline{x^2}$ 、 $\bar{p}$ 、 $\overline{p^2}$ 时也可利用递推公式 (2-98)、式 (2-99)、式 (2-100)、式 (2-101), 即

$$\bar{x} = \int \psi_0^* x \psi_0 dx = \int \psi_0^* \frac{1}{\alpha} \left[\sqrt{\frac{1}{2}} \psi_1 \right] dx = \frac{1}{\sqrt{2}\alpha} \int \psi_0^* \psi_1 dx = 0$$

$$\overline{x^2} = \int \psi_0^* x^2 \psi_0 dx = \int \psi_0^* \frac{1}{2\alpha^2} [\psi_0 + \sqrt{2} \psi_2] dx = \frac{1}{2\alpha^2}$$

同理可求得 $\bar{p}$ 、 $\overline{p^2}$ 。

例 3-23 线性谐振子零点能的估算。

解: 由于

$$\bar{x} = \int \psi_n^* x \psi_n dx = \int \psi_n^* \frac{1}{\alpha} \left[\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1} \right] dx = 0$$

$$\begin{aligned} \bar{p} &= \int \psi_n^* \hat{p} \psi_n dx = -i\hbar \int \psi_n^* \frac{d}{dx} \psi_n dx \\ &= -i\hbar \int \psi_n^* \alpha \left[\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1} \right] dx \\ &= 0 \end{aligned}$$

所以

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{x^2} \quad \overline{(\Delta p)^2} = \overline{p^2}$$

于是能量平均值

$$\bar{E} = \frac{\overline{p^2}}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 \overline{x^2} = \frac{\overline{(\Delta p)^2}}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 \overline{(\Delta x)^2}$$

由不确定关系得

$$\overline{(\Delta\hat{p})^2} \geq \frac{\hbar^2}{4(\Delta x)^2}$$

则

$$\overline{E} \geq \frac{\hbar^2}{8\mu(\Delta x)^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\overline{(\Delta x)^2}$$

所以能量最小值

$$E_{\min} = \frac{\hbar^2}{8\mu(\Delta x)^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\overline{(\Delta x)^2}$$

$$\text{令 } \frac{\partial E_{\min}}{\partial (\Delta x)^2} = 0, \text{ 则}$$

$$-\frac{\hbar^2}{8\mu\left(\overline{(\Delta x)^2}\right)^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 = 0$$

所以

$$\overline{(\Delta x)^2} = \frac{\hbar}{2\mu\omega}$$

因此

$$E_{\min} = \frac{\hbar^2}{8\mu} \frac{2\mu\omega}{\hbar} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 \frac{\hbar}{2\mu\omega} = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

即线性谐振子的零点能是不确定关系所要求的最小能量。

第九节 电子在库仑场中的运动

一、粒子在中心力场中的运动

中心力场特点： $U(\vec{r})=U(r)$ 与 θ 、 ϕ 无关，中心对称。

回顾经典物理学中的中心力场：

在直角坐标系中，粒子的动能为

$$T = \frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{\mu}{2} \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 \right]$$

如图 3-2 所示，在极坐标系中，动能可表示为

$$T = \frac{1}{2}\mu(v_r^2 + v_\phi^2) = \frac{\mu}{2} \left[\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \left(r \frac{d\phi}{dt} \right)^2 \right] = \frac{\mu}{2} \left[\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + r^2 \left(\frac{d\phi}{dt} \right)^2 \right]$$

粒子的总能量为

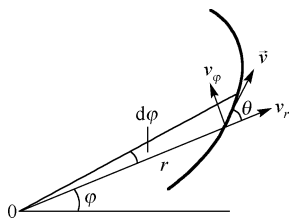


图 3-2

$$E = T + U = \frac{\mu}{2} v_r^2 + \frac{\mu}{2} v_\phi^2 + U$$

因为粒子的角动量

$$L = r\mu v \sin \theta = r\mu v_\phi$$

所以

$$v_\phi = \frac{L}{\mu r}$$

能量变形为

$$E = \frac{\mu}{2} v_r^2 + \frac{\mu}{2} \frac{L^2}{\mu^2 r^2} + U = \frac{1}{2} \mu v_r^2 + \frac{L^2}{2\mu r^2} + U$$

式中, 第一项 $\frac{1}{2} \mu v_r^2 = \frac{\mu}{2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2$ 是由 r 的大小改变引起的动能, 称为径向动能。第二项 $U_1 = \frac{L^2}{2\mu r^2}$

是由 $\bar{r}$ 的方向改变引起的动能, 称为横向动能, 因为

$$-\frac{dU_1}{dr} = \frac{L^2}{\mu r^3} = \frac{(r\mu v_\phi)^2}{\mu r^3} = \mu \frac{v_\phi^2}{r} = \frac{\mu}{r} r^2 \left(\frac{d\phi}{dt} \right)^2 = \mu r \omega^2$$

具有转动参考系中的离心力的形式, 所以 U_1 又称为离心势能。第二项和第三项之和

$U'(r) = \frac{L^2}{2\mu r^2} + U(r)$ 称为有效势能。

在量子力学中, 体系的哈密顿算符为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + U(r) \\ &= \hat{T}_r + \hat{T}_\phi + U(r) \end{aligned} \quad (3-104)$$

式中, 第一项

$$\hat{T}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu}$$

称为径向动能。径向动量平方算符和径向动量算符分别为

$$\begin{aligned} \hat{p}_r^2 &= -\frac{\hbar^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \\ \hat{p}_r &= -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \end{aligned} \quad (3-105)$$

这是因为

$$\begin{aligned} \hat{p}_r^2 \psi &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \psi = -\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\psi}{r} \right) \\ &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = -\frac{\hbar^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi \end{aligned}$$

并且可以证明 $\hat{p}_r^\dagger = \hat{p}_r$ (见曾谨严的《量子力学》, 科学出版社, 1981)。

第二项

$$\hat{T}_\phi = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] = \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}$$

称为横向动能或离心势能。

中心力场的薛定谔方程为

$$\left[\hat{T}_r + \hat{T}_\phi + U(r) \right] \psi = E\psi \quad (3-106)$$

利用分离变量法，令

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

代入到方程（3-106）中，得

$$\left[\hat{T}_r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + U(r) \right] R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = ER(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

利用 $\hat{L}^2 Y = l(l+1)\hbar^2 Y$ ，并约去 Y ，则有

$$\left[\hat{T}_r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + U(r) \right] R(r) = ER(r) \quad (3-107)$$

即

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + U(r) \right] R(r) = ER(r) \quad (3-108)$$

这就是中心力场中径向波函数满足的方程。

二、电子在库仑场中的运动

在库仑场中，电子的势能为

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ze_s^2}{r} \quad (3-109)$$

其中， $e_s^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ 。

由于 $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR)$ ，所以，库仑场中径向波函数满足的方程（3-108）可以写成

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR) + \left[-\frac{Ze_s^2}{r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] R(r) = ER(r)$$

令 $R(r) = u(r)/r$ ，则方程变形为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[-\frac{Ze_s^2}{r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] u(r) = Eu(r) \quad (3-110)$$

径向薛定谔方程与一维方程相比较，形式上相似，但有以下两点区别：

(1) 独立变量 r 是从 $0 \rightarrow \infty$ ，而不是从 $-\infty \rightarrow +\infty$ ，且为了保证波函数满足标准条件，必须附加边界条件

$$u(0) = 0$$

(2) 有效势能 $U(r)_{\text{eff}} = -\frac{Ze_s^2}{r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$ 代替了势能 $U(r)$ ，相比之下多了离心势能

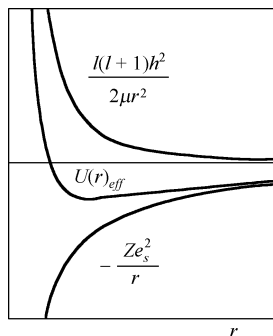


图 3-3

$$\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (\text{即横向动能}).$$

由于电子绕中心旋转，有离心倾向，需要一个向心力，这个向心力由 $U(r)$ （库仑场）提供。 $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$ 减弱了 $U(r)$ 对径向运动的作用，相当于电势能的绝对值减小了 $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$ ，如图 3-3 所示。

可见，当 $E > 0$ 时，对于任何 E 值，电子均处于非束缚态，波函数为非平方可积函数，体系的能量具有连续谱，这时电子可离开核而运动到无限远处（电离）。当 $E < 0$ 时，电子处于束缚态，波函数为平方可积函数，体系的能量具有分立谱。下面的结论是 $E < 0$ （束缚态）的情况。

利用数学运算，可以求得方程（3-110）的解 $u(r)$ 。

电子的能级为

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e_s^4}{2n^2 \hbar^2} \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (3-111)$$

波函数为

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3-112)$$

其中，主量子数 $n=1,2,3,\dots$ ；对于确定的主量子数 n ，角量子数 $l=0,1,2,\dots,n-1$ ；对于确定的角量子数 l ，磁量子数 $m=0,\pm 1,\pm 2,\dots,\pm l$ ； $R_{nl}(r)$ 为径向波函数（实函数），它与主量子数 n 和角量子数 l 有关。

能量的简并度为

$$f_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (3-113)$$

如果波函数已经归一化，则

$$\begin{aligned} & \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \psi_{nlm}^*(r, \theta, \phi) \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= \int_{r=0}^{\infty} R_{nl}^2(r) r^2 dr \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \\ &= 1 \end{aligned}$$

可得 $R_{nl}(r)$ 的归一化条件为

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^2 r^2 dr = 1$$

为了方便，下面列出前几个径向波函数：

$$\begin{aligned}
 R_{10} &= \frac{2}{a^{3/2}} e^{-r/a} & R_{20} &= \frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a} \\
 R_{21} &= \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} & R_{30} &= \frac{2}{3\sqrt{3}a^{3/2}} \left[1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a}\right)^2\right] e^{-r/3a} \\
 R_{31} &= \frac{8}{27\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} \left(1 - \frac{r}{6a}\right) e^{-r/3a} & R_{32} &= \frac{4}{81\sqrt{30}a^{3/2}} \left(\frac{r}{a}\right)^2 e^{-r/3a}
 \end{aligned}$$

第十节 氢原子问题

在前面讨论电子在核所产生的电场中运动时,选取了核的位置作为坐标原点。如把以上结果直接应用到氢原子,则只有当原子核固定的时候,才完全准确,即把核的质量看成无穷大。实际上核的质量是有限的,在库仑力的作用下,核与电子都绕它们的质心运动(当然质心位置非常接近核的中心),于是氢原子问题成为两体问题。在经典力学中两体问题可归结为单体问题,在量子力学中,也可以这样做,引入电子相对核的坐标和质心在空间的坐标,可把两体薛定谔方程分解为质心运动方程和一个电子相对核的运动方程。

一、两体问题化为单体问题

两粒子体系的薛定谔方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_2} \nabla_2^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (3-114)$$

其中, μ_1 、 μ_2 、 $\vec{r}_1$ 、 $\vec{r}_2$ 分别为电子与核的质量与位置矢量。

引入相对坐标和质心坐标

$$\begin{cases} \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \\ \vec{R} = \frac{\mu_1 \vec{r}_1 + \mu_2 \vec{r}_2}{\mu_1 + \mu_2} = \frac{\mu_1 \vec{r}_1 + \mu_2 \vec{r}_2}{M} \end{cases}$$

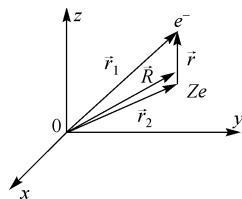


图 3-4

电子的相对坐标和质心坐标的分量形式为

$$\begin{cases} x = x_1 - x_2 \\ y = y_1 - y_2 \\ z = z_1 - z_2 \end{cases} \quad (3-115)$$

$$\begin{cases} X = \frac{\mu_1 x_1 + \mu_2 x_2}{M} \\ Y = \frac{\mu_1 y_1 + \mu_2 y_2}{M} \\ Z = \frac{\mu_1 z_1 + \mu_2 z_2}{M} \end{cases} \quad (3-116)$$

因为

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial X}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\mu_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}$$

所以

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left(\frac{\mu_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(\frac{\mu_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\mu_1^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + 2 \frac{\mu_1}{M} \frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

同理

$$\frac{\partial^2}{\partial y_1^2} = \frac{\mu_1^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + 2 \frac{\mu_1}{M} \frac{\partial^2}{\partial Y \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z_1^2} = \frac{\mu_1^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} + 2 \frac{\mu_1}{M} \frac{\partial^2}{\partial Z \partial z} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \frac{\mu_2^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - 2 \frac{\mu_2}{M} \frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y_2^2} = \frac{\mu_2^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} - 2 \frac{\mu_2}{M} \frac{\partial^2}{\partial Y \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z_2^2} = \frac{\mu_2^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} - 2 \frac{\mu_2}{M} \frac{\partial^2}{\partial Z \partial z} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

因此

$$\begin{aligned} \nabla_1^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \\ &= \frac{\mu_1^2}{M^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) + 2 \frac{\mu_1}{M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial Y \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial Z \partial z} \right) + \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\ &= \frac{\mu_1^2}{M^2} \nabla_{\text{质心}}^2 + \nabla_{\text{相对}}^2 + 2 \frac{\mu_1}{M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial Y \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial Z \partial z} \right) \end{aligned}$$

同理

$$\nabla_2^2 = \frac{\mu_2^2}{M^2} \nabla_{\text{质心}}^2 + \nabla_{\text{相对}}^2 - 2 \frac{\mu_2}{M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial Y \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial Z \partial z} \right)$$

把上面的结果代入到式 (3-114) 中, 并注意到 $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$, 化简后, 得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\text{质心}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\text{相对}}^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, \vec{R}, t) \quad (3-117)$$

式中, $\mu = \frac{\mu_1 \mu_2}{\mu_1 + \mu_2}$, 称为约化质量或折合质量。

采用分离变量法, 令

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \psi(\vec{r}) \Phi(\vec{R}) \chi(t)$$

代入式 (3-117), 且两边除以 $\psi \Phi \chi$, 得

$$\frac{i\hbar}{\chi} \frac{d\chi}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{\Phi} (\nabla_{\text{质心}}^2 \Phi) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\psi} \nabla_{\text{相对}}^2 \psi + U(\vec{r})$$

该式左边仅与时间有关，右边仅与坐标有关，所以它们应等于同一个常数，用 $E_{\text{总}}$ 表示该常数，则

$$\frac{i\hbar}{\chi} \frac{d\chi}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{\Phi} (\nabla_{\text{质心}}^2 \Phi) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\psi} \nabla_{\text{相对}}^2 \psi + U(\vec{r}) = E_{\text{总}}$$

则

$$\frac{i\hbar}{\chi} \frac{d\chi}{dt} = E_{\text{总}}$$

其解为

$$\chi(t) = C e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\text{总}} t}$$

且

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{\Phi} (\nabla_{\text{质心}}^2 \Phi) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\psi} \nabla_{\text{相对}}^2 \psi + U(\vec{r}) = E_{\text{总}}$$

令

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\psi} \nabla_{\text{相对}}^2 \psi + U = E$$

则

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\text{相对}}^2 \psi + U\psi = E\psi \quad (3-118)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\text{质心}}^2 \Phi = (E_{\text{总}} - E)\Phi \quad (3-119)$$

二、单体方程的解

1. 质心方程

式 (3-119) 表示能量为 $E_{\text{总}} - E$ 的自由粒子的定态薛定谔方程。由此可见，质心是按能量为 $E_{\text{总}} - E$ 的自由粒子的方式运动，波函数是平面波。

2. 相对方程

我们感兴趣的是原子内部的状态，即电子相对于核的运动状态。相对运动能量 E 就是电子的能级，它满足的方程为式 (3-118)。

我们在第九节中讨论过这个方程。这样，只要将粒子质量理解为约化质量就可以完全搬用第九节的结果。即氢原子体系的解为

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e_s^4}{2n^2 \hbar^2} = -\frac{Z^2 e_s^2}{2a} \frac{1}{n^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (3-120)$$

式中， $a = \frac{\hbar^2}{\mu e_s^2}$ 为玻尔半径。

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3-121)$$

三、结果讨论

1. 能级

(1) 束缚态（即结合态）能级取分立值，且随 n 增大而增大（ $|E_n|$ 减小）。能级间距

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{\mu Z^2 e_s^4}{2\hbar^2} \frac{2n+1}{n^2(n+1)^2}$$

随 n 的增大而减小，即能级越来越密。

(2) 非束缚态能谱为连续谱，电子处于电离状态，能量 $E > 0$ 。这时电子脱离原子核的库仑力作用而做自由运动， E 取大于零的任意值。

(3) 电离能：电子由基态跃迁到非束缚态所需的最小能量。由于当 $n = \infty$ 时， $E_\infty = 0$ ，电子不再束缚在核的周围，完全电离，因此 E_∞ 与基态电子能量之差即电离能。

氢原子的电离能（基态原子的离解能）为

$$E_\infty - E_1 = \frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2} \approx 13.5926\text{eV}$$

2. 光谱公式（跃迁频率）

由式 (3-120)，得

$$\begin{aligned} h\nu = E_n - E_k &= \frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) \\ \frac{1}{\lambda} &= \frac{\mu e_s^4}{4\pi\hbar^3 c} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) \end{aligned} \quad (3-122)$$

其中， $R_H = \frac{\mu e_s^2}{4\pi\hbar^3 c} = 10973731.1\text{m}^{-1}$ 。若用约化质量 μ ，则 $R_H = 10967758\text{m}^{-1}$ 与实验值 $R_{H\text{实验}} = 10967757.6\text{m}^{-1}$ 符合得很好。

3. 能量简并度

氢原子的能量本征值 E_n 的简并度

$$f(n) = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (3-123)$$

氢原子能量的简并度比一般中心力场的能级简并度 $(2l+1)$ 要大，原因在于库仑势 $\propto 1/r$ 比一般的中心场 $U(r)$ 具有更多的对称性。

4. 平均半径

对氢原子，处于能量本征态的电子的轨道半径的平均值为

$$\bar{r} = \int \psi_{nlm}^* r \psi_{nlm} d\tau = \int_0^\infty r^3 R_{nl}^2 dr \quad (3-124)$$

积分结果为

$$\bar{r} = \frac{a}{2} [3n^2 - l(l+1)] \quad (3-125)$$

同理，方均半径为

$$\overline{r^2} = \int \psi_{nlm}^* r^2 \psi_{nlm} d\tau = \int_0^\infty r^4 R_{nl}^2 dr = \frac{n^2}{2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)] a^2 \quad (3-126)$$

给定主量子数 n 值，则 $l_{\max} = n-1$ ，此时体系状态为 $\psi_{n,n-1,m}$ ，相当于玻尔轨道中圆轨道，此时

$$\bar{r} = \left(n^2 + \frac{n}{2} \right) a \quad \overline{r^2} = n^2 a^2 \left(n + \frac{1}{2} \right) (n+1)$$

当 $n \rightarrow \infty$ 时， $\bar{r} \approx \sqrt{\overline{r^2}} \approx n^2 a$ ，与玻尔理论基本一致。

5. 概率分布

当氢原子处于 ψ_{nlm} 态时，电子处于 (r, θ, ϕ) 点周围的体积元 $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ 内出现的概率为

$$\begin{aligned} W_{nlm} d\tau &= |\psi_{nlm}|^2 d\tau = |R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= R_{nl}^2(r) |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \end{aligned} \quad (3-127)$$

(1) 径向概率分布

把式 (3-127) 对 θ, ϕ 积分，可以得到在半径 $r \rightarrow r + dr$ 的球壳内找到电子的概率为

$$dW_{nl} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\phi = R_{nl}^2 r^2 dr$$

所以，径向概率密度为

$$w_{nl} = dW_{nl} / dr = R_{nl}^2 r^2 \quad (3-128)$$

表示半径为 r 的单位厚度的球壳内找到电子的概率。

较低的几条能级上的电子的径向概率分布曲线如图 3-5 所示。由图可以看出， $l = n-1$ 时电子出现概率最大处为“圆轨道”，对应于玻尔原子模型中电子的轨道，轨道半径 $r_n = n^2 a$ 。

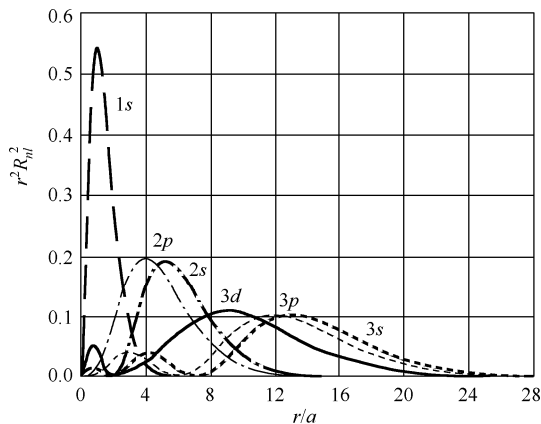


图 3-5

值得注意的是，在量子力学中电子并无严格的轨道概念，只能给出位置概率分布。例如，对基态，有

$$w_{10} = R_{10}^2 r^2 = \left(\frac{1}{a} \right)^3 4e^{-\frac{2r}{a}} r^2$$

令 $\frac{dw_{10}}{dr} = 0$ ，得基态氢原子的最概然半径为

$$(r_{10})_{\max} = a$$

这正是玻尔半径，所以玻尔轨道与电子位置概率分布最大位置符合，这就是玻尔电子轨道半径的本质。把径向概率分布比喻成“云”，即电子云概念。

(2) 角向概率分布

把式 (3-127) 对 r 积分，可以得到在方向 (θ, ϕ) 附近立体角 $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ 内找到电子的概率

$$dW_{lm}(\theta, \phi) = \int_0^\infty |R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 r^2 dr d\Omega = |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 d\Omega$$

所以，角向概率密度为

$$w_{lm}(\theta, \phi) = \frac{dW_{lm}(\theta, \phi)}{d\Omega} = |Y_{lm}|^2 \quad (3-129)$$

而 Y_{lm} 中关于 ϕ 的部分仅为 $e^{im\phi}$ ，则 $w_{lm}(\theta, \phi) = |Y_{lm}|^2 = w_{lm}(\theta)$ 仅与 θ 有关，而与 ϕ 无关，即关于 ϕ 是对称的，所以角向概率分布绕 z 轴具有旋转对称性。角量子数 l 较低的粒子态的角向概率分布如图 3-6 所示。

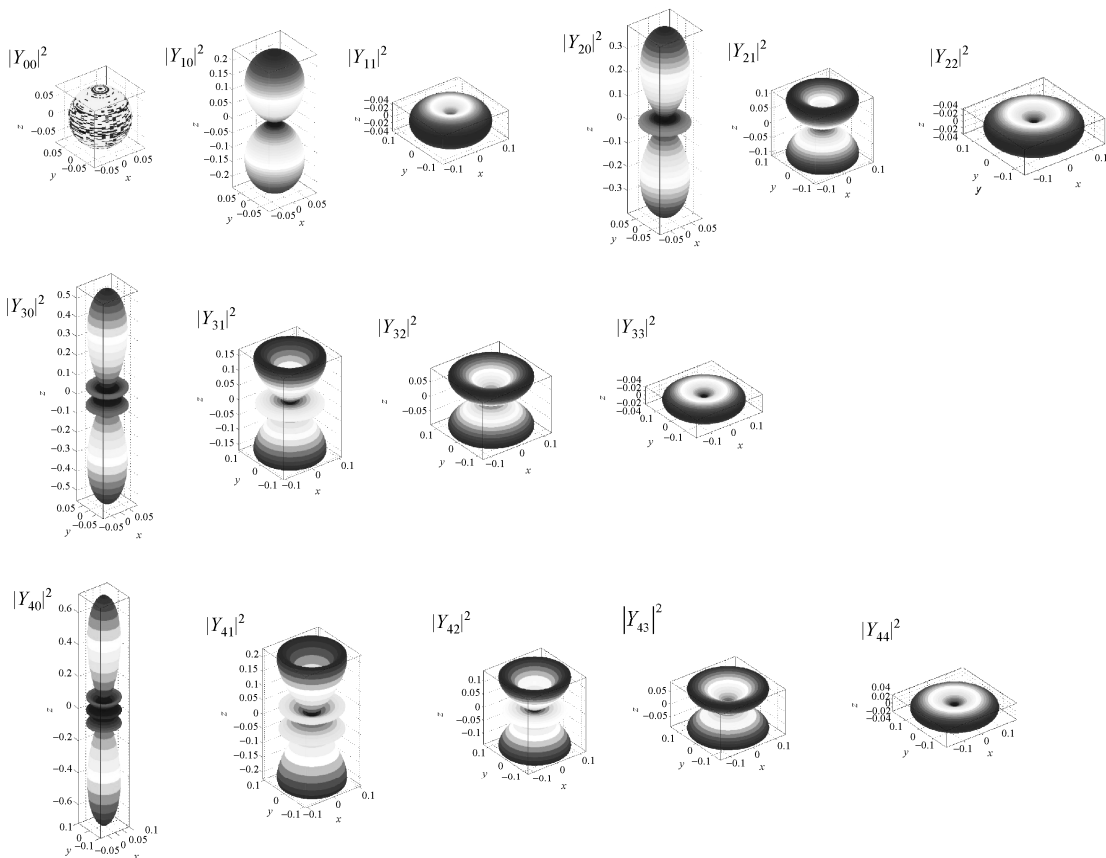


图 3-6

6. 电流分布和磁矩

电子的电流密度矢量为

$$\bar{J}_e = -e\bar{J} = -e \frac{i\hbar}{2\mu} (\psi_{nlm} \nabla \psi_{nlm}^* - \psi_{nlm}^* \nabla \psi_{nlm}) \quad (3-130)$$

在如图 3-7 所示的球坐标中

$$\nabla = \bar{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \bar{e}_\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \bar{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

式中, $\bar{e}_r$ 、 $\bar{e}_\theta$ 、 $\bar{e}_\varphi$ 为单位矢量。所以

$$\begin{aligned} J_{er} &= -e \frac{i\hbar}{2\mu} \left(\psi_{nlm} \frac{\partial}{\partial r} \psi_{nlm}^* - \psi_{nlm}^* \frac{\partial}{\partial r} \psi_{nlm} \right) \\ J_{e\theta} &= -e \frac{i\hbar}{2\mu} \left(\psi_{nlm} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi_{nlm}^* - \psi_{nlm}^* \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi_{nlm} \right) \\ J_{e\varphi} &= -e \frac{i\hbar}{2\mu} \left(\psi_{nlm} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_{nlm}^* - \psi_{nlm}^* \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_{nlm} \right) \end{aligned}$$

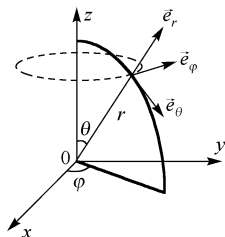


图 3-7

因为 ψ_{nlm} 中的径向波函数 $R_{nl}(r)$ 和 θ 部分的波函数 $P_l^m(\cos \theta)$ 是实数, 只有 $e^{im\varphi}$ 部分是复数, 所以

$$J_{er} = J_{e\theta} = 0 \quad (3-131)$$

$$J_{e\varphi} = -\frac{ie\hbar}{2\mu r \sin \theta} (-im - im) |\psi_{nlm}|^2 = -\frac{ehm}{\mu r \sin \theta} |\psi_{nlm}|^2 \quad (3-132)$$

如图 3-8 所示, 取 ds 为垂直于电流方向、距原点为 r 的面积元, 则以它为截面的圆电流的磁矩为 (设 di 为圆周电流, A 为电流所围面积)

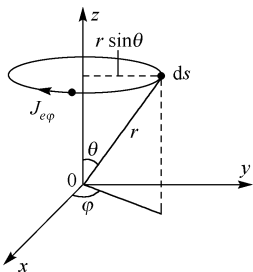


图 3-8

$$\begin{aligned} dM &= diA = J_{e\varphi} ds \cdot A \\ &= -\frac{ehm}{\mu r \sin \theta} |\psi_{nlm}|^2 ds \cdot \pi (r \sin \theta)^2 \\ &= -\frac{ehm}{\mu} \pi r \sin \theta |\psi_{nlm}|^2 ds \\ &= -\frac{ehm}{\mu} \pi r^2 \sin \theta |\psi_{nlm}|^2 dr d\theta \end{aligned}$$

其中, 利用了 $ds = r dr d\theta$ 。

氢原子的磁矩为

$$\begin{aligned} M &= \int dM = \int_0^\pi \int_0^\infty -\frac{ehm}{\mu} \pi |\psi_{nlm}|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta \\ &= -\frac{ehm}{2\mu} \cdot 2\pi \int_0^\pi \int_0^\infty |\psi_{nlm}|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta \\ &= -\frac{ehm}{2\mu} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty |\psi_{nlm}|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= -\frac{ehm}{2\mu} \quad (SI) \end{aligned} \quad (3-133)$$

在 CGS 单位制中

$$M = -\frac{e\hbar m}{2\mu c}$$

原子磁矩与角动量之比（回转磁比率或）为

$$\frac{M_z}{L_z} = \begin{cases} -\frac{e}{2\mu} & (\text{SI}) \\ -\frac{e}{2\mu c} & (\text{CGS}) \end{cases} \quad (3-134)$$

第十一节 力学量平均值随时间的变化 守恒定律

一、力学量的平均值随时间的变化规律

设 $\psi(x, t)$ 为归一化的波函数，则

$$\bar{F} = \int \psi^*(x, t) \hat{F} \psi(x, t) dx$$

考虑到 $\hat{F}$ 可能显含 t （比如 $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}(x, t)$ ），则上式两边对 t 的微商可表述为

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{F} \psi dx + \int \psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \psi dx + \int \psi^* \hat{F} \frac{\partial \psi}{\partial t} dx$$

由薛定谔方程得

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} (\hat{H} \psi)^*$$

考虑到 $\hat{H}$ 为厄米算符，于是

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{F}}{dt} &= -\frac{1}{i\hbar} \int (\hat{H} \psi)^* \hat{F} \psi dx + \int \psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \psi dx + \frac{1}{i\hbar} \int \psi^* \hat{F} \hat{H} \psi dx \\ &= \int \psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \psi dx + \frac{1}{i\hbar} \int \psi^* (\hat{F} \hat{H} - \hat{H} \hat{F}) \psi dx \end{aligned}$$

即

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = \frac{\partial \bar{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} \overline{[\hat{F}, \hat{H}]} \quad (3-135)$$

称为量子力学运动方程或海森伯运动方程。若如果 $\hat{F}$ 不显含时间 t ，即 $\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} = 0$ ，则

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \overline{[\hat{F}, \hat{H}]}$$

二、守恒定律

在海森伯运动方程中，如果 $\hat{F}$ 不显含时间 t ，即 $\partial \hat{F} / \partial t = 0$ ，并且 $\overline{[\hat{F}, \hat{H}]} = 0$ （即 $\hat{F}$ 、 $\hat{H}$ 对

易), 则有 $d\bar{F}/dt = 0$, 即力学量 $\hat{F}$ 平均值不随时间变化。这时称 F 为量子体系的守恒量, 这就是量子力学中的守恒定律。

1. 自由粒子的动量

对自由粒子, 有 $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu}$ 。因为 $\frac{\partial \hat{p}}{\partial t} = 0$, 所以

$$[\bar{p}, H] = \bar{i}[p_x, H] + \bar{j}[p_y, H] + \bar{k}[p_z, H] = 0$$

则有 $\frac{\partial \bar{p}}{\partial t} = 0$, 即为量子力学中的动量守恒定律。

2. 粒子在中心力场中运动的角动量

中心力场中粒子的哈密顿量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + U(r)$$

因为 $\hat{L}^2, \hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ 只和 θ, ϕ 有关而与 r 和 t 无关, 显然有

$$[\hat{L}^2, \hat{H}] = [\hat{L}_x, \hat{H}] = [\hat{L}_y, \hat{H}] = [\hat{L}_z, \hat{H}] = 0$$

所以

$$\frac{d\bar{L}^2}{dt} = 0 \quad \frac{d\bar{L}_x}{dt} = 0 \quad \frac{d\bar{L}_y}{dt} = 0 \quad \frac{d\bar{L}_z}{dt} = 0$$

此为量子力学的角动量守恒定律。

3. 哈密顿不显含时间的体系能量

若哈密顿不显含时间, 即 $\partial \hat{H} / \partial t = 0$, 而 $[\hat{H}, \hat{H}] = 0$, 则有

$$\frac{d\bar{H}}{dt} = 0$$

此为能量守恒定律。如无限深势阱、线性谐振子、氢原子等的能量均为守恒量。

4. 哈密顿对空间反演不变时的宇称

(1) 宇称算符

若对任意波函数 $\psi(x, t)$, 有

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

则称 $\hat{P}$ 为宇称算符。宇称算符 $\hat{P}$ 描写了空间的对称性。

设 $\hat{P}$ 的本征值方程为

$$\hat{P}\psi(x, t) = c\psi(x, t)$$

则

$$\hat{P}^2\psi(x, t) = c\hat{P}\psi(x, t) = c^2\psi(x, t)$$

又

$$\hat{P}^2\psi(x, t) = \hat{P}\psi(-x, t) = \psi(x, t)$$

于是

$$c^2 = 1 \quad c = \pm 1$$

即 $\hat{P}$ 的本征值 $c = \pm 1$ 。若

$$\hat{P}\psi(x, t) = \psi(x, t)$$

则 $\psi(x, t)$ 为偶宇称态；若

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

则 $\psi(x, t)$ 为奇宇称态。

(2) $\hat{H}$ 在空间反演不变时的宇称守恒

设 $\hat{H}$ 具有空间反演不变性，即 $\hat{H}(x) = \hat{H}(-x)$ ，则

$$\hat{P}\hat{H}(x)\psi(x, t) = \hat{H}(-x)\psi(-x, t) = \hat{H}(-x)\hat{P}\psi(x, t) = \hat{H}(x)\hat{P}\psi(x, t)$$

所以

$$[\hat{P}, \hat{H}]\psi(x, t) = 0$$

因为 $\psi(x, t)$ 为任意波函数，所以 $[\hat{P}, \hat{H}] = 0$ ，因此

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = 0$$

此为宇称守恒定律，它说明如果体系的 $\hat{H}$ 空间反演不变，体系状态的奇偶性就不随 t 变化。

习 题 三

3-1 证明： $\hat{A} \cdot \hat{p} - \hat{p} \cdot \hat{A} = i\hbar \nabla \cdot \hat{A}$ ，其中 $\hat{A}$ 为任意力学量算符。

3-2 设算符 $\hat{A}$ 、 $\hat{B}$ 皆与它们的对易子 $[\hat{A}, \hat{B}]$ 对易。证明：

$$[\hat{A}, \hat{B}^n] = n\hat{B}^{n-1}[\hat{A}, \hat{B}] \quad [\hat{A}^n, \hat{B}] = n\hat{A}^{n-1}[\hat{A}, \hat{B}]$$

3-3 一维谐振子处在基态 $\psi(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi^{1/2}}} e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2} - \frac{i}{2}\omega t}$ ，求：

(1) 势能的平均值 $\bar{U} = \frac{1}{2}\mu\omega^2 \overline{x^2}$ ；

(2) 动能的平均值 $\bar{T} = \frac{1}{2\mu} \overline{P^2}$ ；

(3) 动量的概率分布函数。

3-4 氢原子处在基态 $\psi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}}$ 。求：(1) r 的平均值；(2) 势能 $-\frac{e^2}{r}$ 的平均

值；(3) 最概然半径；(4) 动能的平均值；(5) 动量的概率分布函数。

3-5 设粒子处于一维无限深势阱中

$$U(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a \\ \infty & x < 0, x > a \end{cases}$$

证明：处于能量本征态 $\psi_n(x)$ 的粒子

$$\bar{x} = \frac{a}{2} \quad \overline{(x - \bar{x})^2} = \frac{a^2}{12} \left(1 - \frac{6}{n^2 \pi^2} \right)$$

讨论： $n \rightarrow \infty$ 时的情况，并与经典结果比较。

3-6 设做一维自由运动的粒子 $t=0$ 时刻处于状态

$$\psi(x, 0) = A \left[\sin^2 kx + \frac{1}{2} \cos kx \right]$$

分别求出 $t=0$ 和 $t>0$ 时粒子的动量与动能的取值概率和平均值。

3-7 设粒子处于一维无限深势阱

$$U(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a \\ \infty & x < 0, x > a \end{cases}$$

中的粒子处于基态 ($n=1$)， $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2}$ 。设 $t=0$ 时刻阱宽突然变为 $2a$ ，粒子的波函数来不及变化，即

$$\psi(x, 0) = \psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a}$$

试问：对于加宽了的无限深势阱

$$U(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < 2a \\ \infty & x < 0, x > 2a \end{cases}$$

$\psi(x, 0)$ 是否还是能量本征态？求测得粒子处于能量本征态 E_1 的概率。

3-8 质量为 μ 的粒子在势场 $U(r) = -\lambda / r^{3/2}$ 中运动，用不确定关系估计其基态能量。

第四章 态和力学量的表象

第一节 状态的表象

一、表象

设力学量算符 $\hat{F}$ 具有断续谱，它的本征方程为

$$\hat{F}u_n(x) = f_n u_n(x)$$

算符 $\hat{F}$ 具有一组正交归一完备的本征函数系 $\{u_n(x)\}$ 。如果把 $\{u_n(x)\}$ 作为一组基矢（或称为基底），则它们展开一个空间。由展开假定可知，对任意一个状态 $\psi(x,t)$ ，则有

$$\psi(x,t) = \sum_n c_n(t) u_n(x) \quad (4-1)$$

显然， $\psi(x,t)$ 就是该空间中的一个矢量，所以也称为态矢。因此，这个空间就称为态矢空间，该空间是希尔伯特（Hilbert）空间。每一个物理上允许的波函数都是态矢空间中的一个元素，量子力学的所有活动都在这个空间内进行。

上面讨论的空间是以 $\hat{F}$ 的本征函数系 $\{u_n(x)\}$ 作为基矢组，所以称为 F 表象下的态矢空间。 $\psi(x,t)$ 的展开系数

$$c_n(t) = \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) \psi(x,t) dx \quad (4-2)$$

表示态矢 $\psi(x,t)$ 在 $u_n(x)$ 上的投影。

若波函数 $\psi(x,t)$ 和 $u_n(x)$ 都已经归一化，则

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x,t) \psi(x,t) dx = \sum_{mn} c_m^* c_n \int_{-\infty}^{\infty} u_m^* u_n dx = \sum_{mn} c_m^* c_n \delta_{mn} = \sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (4-3)$$

式（4-3）表明，当 $\psi(x,t)$ 是归一化的波函数时， $|c_n(t)|^2$ 表示在 $\psi(x,t)$ 态下测量力学量 F 取值为 f_n 的概率，系数 $c_n(t) (n=1,2,\dots)$ 称为波函数 $\psi(x,t)$ 在 F 表象下的表示或 F 表象下的波函数。

当然，我们也可以用其他力学量算符 $\hat{G}$ 的正交归一完备的本征函数系 $\{\phi_n(x)\}$ 作为基底，把 $\psi(x,t)$ 做展开，即

$$\psi(x,t) = \sum_n a_n(t) \phi_n(x) \quad (4-4)$$

那么， $a_n(t) (n=1,2,\dots)$ 就是 $\psi(x,t)$ 在 G 表象下的表示。

由此可知，态矢空间中的基底相当于几何学中的坐标系。选取不同的基底，相当于选取了不同的坐标系。在不同基底下得到的物理结果是相同的，但是，如果基底选取合适，则可能使问题的推导与计算更加简单。

表 4-1 是态矢空间与三维空间的比较。

表 4-1 态矢空间与三维空间的比较

	态 矢 空 间	三 维 空 间
基矢组（基底）	$\{u_n(x)\}$	$\vec{e}_i、\vec{e}_j、\vec{e}_k$
基矢组正交归一条件	$\int u_m^* u_n dx = \delta_{mn}$	$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij}$
空间中的矢量	态矢量 $\psi(x,t)$	矢量 $\vec{A}$
矢量展开式	$\psi(x,t) = \sum_n c_n(t) u_n(x)$	$\vec{A} = A_x \vec{e}_i + A_y \vec{e}_j + A_z \vec{e}_k$
矢量在基矢上的投影	$c_n(t) = \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) \psi(x,t) dx$	$A_x = \vec{e}_i \cdot \vec{A}$
维数	可以有限，也可以无限	三维
空间性质	复空间	实空间

二、坐标表象和动量表象

以一维问题为例，设 $\psi(x,t)$ 是坐标表象中任意一个归一化的波函数，下面将导出波函数 $\psi(x,t)$ 分别在坐标、动量表象中的表示。

1. 波函数 $\psi(x,t)$ 在坐标表象中的表示

坐标算符 x 满足的本征方程为

$$x\psi_{x'}(x) = x'\psi_{x'}(x) \tag{4-5}$$

它的本征值及相应的规格化本征函数分别为

$$x' \in (-\infty, \infty) \tag{4-6}$$

$$\psi_{x'}(x) = \delta(x - x') \tag{4-7}$$

由展开假定可知，状态 $\psi(x,t)$ 可以向坐标的本征函数展开

$$\psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} c_{x'}(t) \delta(x - x') dx' \tag{4-8}$$

其中，展开系数

$$c_{x'}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta^*(x - x') \psi(x,t) dx = \psi(x',t) \tag{4-9}$$

显然，它就是坐标表象中的波函数，即 $\psi(x,t)$ 在本征值为 x 的基矢上的投影就是它本身。

2. 波函数 $\psi(x,t)$ 在动量表象中的表示

我们分别以坐标为自变量和以动量为自变量来讨论波函数 $\psi(x,t)$ 在动量表象中的表示。

(1) 以 x 为自变量

在坐标表象中，动量算符 $\hat{p}$ 满足的本征方程为

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi_{p'}(x) = p' \psi_{p'}(x) \tag{4-10}$$

它的本征值及相应的规格化本征函数分别为

$$p' \in (-\infty, \infty) \tag{4-11}$$

$$\psi_{p'}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip'x/\hbar} \tag{4-12}$$

$\psi(x, t)$ 可以展开为

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} c_{p'}(t) \psi_{p'}(x) dp' = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} c_{p'}(t) e^{ip'x/\hbar} dp' \quad (4-13)$$

其中, 展开系数

$$c_{p'}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{p'}^*(x) \psi(x, t) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ip'x/\hbar} \psi(x, t) dx \quad (4-14)$$

由展开假定可知, $|c_{p'}(t)|^2$ 就是在 $\psi(x, t)$ 状态上动量取 p' 值的概率, 展开系数 $c_{p'}(t)$ 是波函数 $\psi(x, t)$ 在动量表象中的表示。

(2) 以 p 为自变量

若以动量为自变量, 动量算符 $\hat{p}$ 满足的本征方程为

$$p\psi_{p'}(p) = p'\psi_{p'}(p) \quad (4-15)$$

它的本征值及相应的规格化本征函数分别为

$$p' \in (-\infty, \infty) \quad (4-16)$$

$$\psi_{p'}(p) = \delta(p - p') \quad (4-17)$$

动量算符与坐标算符一样, 在自身表象中, 其本征函数也是一个 δ 函数。

在动量表象中, 通常把状态 $\psi(x, t)$ 表示为 $\Phi(p, t)$, 则

$$\Phi(p, t) = \int_{-\infty}^{\infty} c_{p'}(t) \delta(p - p') dp' \quad (4-18)$$

其中, 展开系数

$$c_{p'}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta^*(p - p') \Phi(p, t) dp = \Phi(p', t) \quad (4-19)$$

它就是 $\psi(x, t)$ 在动量表象中的表示。

比较式 (4-14) 和式 (4-19), 可知

$$\Phi(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ipx/\hbar} \psi(x, t) dx \quad (4-20)$$

这正是前面讲过的傅里叶变换。

例 4-1 证明动量表象中坐标算符 $\hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p}$ 。

解: 利用坐标表象和动量表象中波函数满足的傅里叶变换, 可得坐标的平均值为

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \int \psi^*(x) x \psi(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \iint \Phi^*(p) e^{-ipx/\hbar} x \psi(x) dx dp \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \iint \Phi^*(p) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \right) e^{-ipx/\hbar} \psi(x) dx dp \\ &= \int \Phi^*(p) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \right) \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx \right] dp \\ &= \int \Phi^*(p) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \right) \Phi(p) dp \end{aligned}$$

所以

$$\hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \quad (4-21)$$

三、波函数的矩阵表示

力学量算符 $\hat{F}$ 满足的本征方程为

$$\hat{F}u_n(x) = f_n u_n(x)$$

在 F 表象中, 波函数 $\psi(x, t)$ 可以展开为

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n(t) u_n(x)$$

展开系数 $c_n(t)$ 是态矢 $\psi(x, t)$ 在 F 表象中的表示。我们把它以列矩阵表示出来, 称为 $\psi(x, t)$ 在 F 表象中的矩阵表示, 即

$$\psi = \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (4-22)$$

其共轭矩阵为

$$\psi^+ = (c_1^*(t) \quad c_2^*(t) \quad \cdots) \quad (4-23)$$

矩阵形式的波函数归一化条件为

$$(c_1^*(t) \quad c_2^*(t) \quad \cdots) \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \sum_i |c_i(t)|^2 = 1 \quad (4-24)$$

例 4-2 一粒子在一维无限深势阱中运动的状态为

$$\psi(x) = \frac{4}{\sqrt{a}} \sin \frac{\pi x}{a} \cos^2 \frac{\pi x}{a}$$

求此函数在能量表象中的表示。

解: 一维无限深势阱中粒子能量的本征解为

$$\begin{cases} E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2\mu a^2} \\ \psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (0 < x < a) \end{cases} \quad (n=1, 2, 3, \cdots)$$

则有

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{4}{\sqrt{a}} \sin \frac{\pi x}{a} \cos^2 \frac{\pi x}{a} = \frac{2}{\sqrt{a}} \sin \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{\pi x}{a} \\ &= \frac{1}{\sqrt{a}} \left[\sin \frac{3\pi x}{a} + \sin \frac{\pi x}{a} \right] = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_3 \end{aligned}$$

或直接计算展开系数, 得

$$\begin{aligned}
c_n &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) \psi(x) dx = \int_0^a \frac{4\sqrt{2}}{a} \sin \frac{\pi x}{a} \cos^2 \frac{\pi x}{a} \sin \frac{n\pi x}{a} dx \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{1n} + \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{3n}
\end{aligned}$$

所以

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad c_n = 0 (n \neq 1, 3)$$

故 $\psi(x)$ 在能量表象中的表示为

$$\psi = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 0 \\ 1/\sqrt{2} \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

第二节 力学量算符和量子力学公式的矩阵表示

量子力学的三个基本要素是波函数、算符和薛定谔方程。为了保证理论体系的一致性，必须实现力学量算符与量子力学公式的矩阵表示。

在量子力学中，把在坐标表象下的表示称为波动力学方法，把在其他任意力学量表象下的表示称为矩阵力学方法。在量子力学的历史上，上述两种表示方法几乎是同时发展起来的，后来，狄拉克（Dirac）证明了它们是等价的。

一、力学量算符 $\hat{F}$ 的矩阵表示

以一维问题为例，设任意一个力学量算符 $\hat{G}$ 满足本征方程

$$\hat{G}\varphi_n(x) = g_n\varphi_n(x) \quad (4-25)$$

如果它的本征函数系 $\{\varphi_n(x)\}$ 作为基底，则波函数在此基底之下的表示称为 G 表象下的波函数。

在坐标表象下，任意算符 $\hat{F}$ 作用到任意的状态 $\psi(x, t)$ 上，得到一个新的波函数 $\Phi(x, t)$ ，即

$$\Phi(x, t) = \hat{F}\psi(x, t) \quad (4-26)$$

式 (4-26) 称为算符方程。将 $\psi(x, t)$ 、 $\Phi(x, t)$ 分别向算符 $\hat{G}$ 的本征态展开，即

$$\psi(x, t) = \sum_n a_n(t) \varphi_n(x) \quad (4-27)$$

$$\Phi(x, t) = \sum_n b_n(t) \varphi_n(x) \quad (4-28)$$

将上面两式代入到算符方程 (4-26) 中，得

$$\sum_n b_n(t) \varphi_n(x) = \sum_n a_n(t) \hat{F} \varphi_n(x) \quad (4-29)$$

用 $\phi_m^*(x)$ 左乘上式两端并对坐标变量积分，利用 $\phi_n(x)$ 的正交性，得

$$\sum_n b_n(t) \int \varphi_m^*(x) \varphi_n(x) dx = \sum_n a_n(t) \int \varphi_m^*(x) \hat{F} \varphi_n(x) dx$$

即

$$\sum_n b_n(t) \delta_{mn} = \sum_n a_n(t) F_{mn}$$

所以

$$b_m(t) = \sum_n F_{mn} a_n(t) \quad (4-30)$$

该式就是算符方程的矩阵形式。其中

$$F_{mn} = \int \varphi_m^*(x) \hat{F} \varphi_n(x) dx \quad (4-31)$$

称为算符 $\hat{F}$ 在 G 表象中的矩阵元。于是，在 G 表象中，算符 $\hat{F}$ 的矩阵形式为一个方阵

$$[F] = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (4-32)$$

量子力学中的力学量算符都是厄米算符，故算符 $\hat{F}$ 必须满足厄米特性要求。在 G 表象中，算符 $\hat{F}$ 的矩阵元满足

$$\begin{aligned} F_{mn}^* &= \left(\int \varphi_m^*(x) \hat{F} \varphi_n(x) dx \right)^* = \int \varphi_m(x) \left(\hat{F} \varphi_n(x) \right)^* dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n^*(x) \hat{F} \varphi_m(x) dx = F_{nm} \end{aligned}$$

于是，有

$$F_{mn}^+ = F_{nm}^* = F_{mn} \quad (4-33)$$

显然， $[F]$ 是一个厄米矩阵。一般来说，实的对称矩阵是厄米矩阵。

一个重要的特例是力学量算符在自身表象中的矩阵。算符 $\hat{G}$ 在自身表象中的矩阵元为

$$G_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m^*(x) \hat{G} \varphi_n(x) dx = g_n \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m^*(x) \varphi_n(x) dx = g_n \delta_{mn} \quad (4-34)$$

写成矩阵形式为

$$[G] = \begin{pmatrix} g_1 & 0 & \cdots \\ 0 & g_2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (4-35)$$

显然，算符在自身表象下是一个对称矩阵，并且本征值就是对角元素。它的阵迹就是全部本征值之和。

说明：

(1) 欲求力学量 $\hat{F}$ 在 G 表象下的矩阵表示，必须知道力学量 $\hat{G}$ 的本征解，才能计算 $\hat{F}$ 的矩阵元；

(2) 不论在任何具体表象中任何厄米算符 $\hat{F}$ 的矩阵元 F_{mn} 一定是一个数值，故其可以在公式中随意移动位置；

(3) 在不同的表象中，算符的矩阵元可能会不同，但是，该算符的本征值不会改变；

(4) 如果 $\hat{G}$ 的本征值为连续谱, 则

$$\hat{G}\phi_g(x) = g\phi_g(x) \quad (4-36)$$

$\{\phi_g(x)\}$ 构成正交归一完备基矢组。

如果 $\Phi(x, t) = \hat{F}\psi(x, t)$, 把 $\psi(x, t)$ 、 $\Phi(x, t)$ 向 $\{\phi_g(x)\}$ 展开, 即

$$\psi(x, t) = \int a_g(t)\phi_g(x)dg \quad \Phi(x, t) = \int b_g(t)\phi_g(x)dg$$

则

$$\int b_g(t)\phi_g(x)dg = \int a_g(t)\hat{F}\phi_g(x)dg$$

对上式做 $\int \phi_{g'}^* \cdots dx$ 运算, 得

$$\begin{aligned} \int b_g(t) \left[\int \phi_{g'}^* \phi_g dx \right] dg &= \int a_g(t) \left[\int \phi_{g'}^* \hat{F} \phi_g dx \right] dg \\ \int b_g(t) \delta(g' - g) dg &= \int a_g(t) F_{g'g} dg \\ b_{g'}(t) &= \int a_g(t) F_{g'g} dg \end{aligned} \quad (4-37)$$

例 4-3 写出坐标表象中力学量 $\hat{F}$ 的矩阵元。

解: $\hat{F}$ 的矩阵元为

$$\begin{aligned} F_{x'x''} &= \int \psi_{x'}^*(x) \hat{F} \left(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_{x''}(x) dx \\ &= \int \delta(x - x') \hat{F} \left(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \delta(x - x'') dx \\ &= \hat{F} \left(x', -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \right) \delta(x' - x'') \end{aligned}$$

其中, x 为变数, x' 、 x'' 为本征值。

例 4-4 写出动量表象中 $\hat{x}$ 的矩阵元。

解: $\hat{x}$ 的矩阵元为

$$\begin{aligned} x_{p'p''} &= \int \psi_{p'}^*(x) x \psi_{p''}(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int e^{-ip'x/\hbar} x \psi_{p''}(x) dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \right) e^{-ip'x/\hbar} \psi_{p''}(x) dx \\ &= \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \right) \int \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ip'x/\hbar} \psi_{p''}(x) dx \\ &= \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \right) \int \psi_{p'}^*(x) \psi_{p''}(x) dx \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \delta(p' - p'') \end{aligned}$$

或

$$x_{p'p''} = \int \psi_{p'}^*(p) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \right) \psi_{p''}(p) dp = \int \delta(p - p') \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \right) \delta(p - p'') dp = i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \delta(p' - p'')$$

例 4-5 写出动量表象中力学量 $\hat{F}$ 的矩阵元。

解: $\hat{F}$ 的矩阵元为

$$\begin{aligned} F_{p'p''} &= \int \psi_{p'}^*(p) \hat{F} \left(p, i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \right) \psi_{p''}(p) dp \\ &= \int \delta(p - p') \hat{F} \left(p, i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \right) \delta(p - p'') dp \\ &= \hat{F} \left(p', i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \right) \delta(p' - p'') \end{aligned}$$

例 4-6 在 L_z 表象中, 求 $\Phi(\varphi) = c \sin^2 \varphi$ 的矩阵表示。

解: L_z 的本征函数为

$$\psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

把 $\Phi(\varphi)$ 利用 $\{\psi_m(\varphi)\}$ 做展开, 即

$$\begin{aligned} \Phi(\varphi) &= c \left[\frac{1}{2i} (e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}) \right]^2 = -\frac{c}{4} (e^{2i\varphi} - 2 + e^{-2i\varphi}) \\ &= -\frac{c}{4} \sqrt{2\pi} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i2\varphi} - 2 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i0\varphi} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i(-2)\varphi} \right) \\ &= -\frac{\sqrt{2\pi}c}{4} [\psi_2(\varphi) - 2\psi_0(\varphi) + \psi_{-2}(\varphi)] \end{aligned}$$

把 $\Phi(\varphi)$ 归一化, 得

$$\left(-\frac{\sqrt{2\pi}c}{4} \right)^2 (1^2 + 2^2 + 1^2) = 1 \quad c = \frac{2}{\sqrt{3\pi}}$$

所以

$$\Phi(\varphi) = -\sqrt{\frac{1}{6}} \psi_2(\varphi) + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_0(\varphi) - \sqrt{\frac{1}{6}} \psi_{-2}(\varphi)$$

其矩阵表示为

$$[\Phi(\varphi)] = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ -\sqrt{1/6} \\ 0 \\ \sqrt{2/3} \\ 0 \\ -\sqrt{1/6} \\ \vdots \end{pmatrix}$$

例 4-7 求一维谐振子中, 坐标算符、动量算符和能量算符在能量表象中的矩阵表示。

解: 利用递推公式

$$x\psi_n(x) = \frac{1}{\alpha} \left[\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}(x) + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}(x) \right]$$

$$\frac{d}{dx} \psi_n(x) = \alpha \left[\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}(x) - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}(x) \right]$$

容易得到, x 、 $\hat{p}$ 、 $\hat{H}$ 在能量表象中的矩阵元分别为

$$x_{mn} = \int \psi_m^* x \psi_n dx = \frac{1}{\alpha} \left[\sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{m,n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{m,n+1} \right]$$

$$p_{mn} = \int \psi_m^* \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi_n dx = -i\hbar \alpha \left[\sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{m,n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{m,n+1} \right]$$

$$H_{mn} = \int \psi_m^* \hat{H} \psi_n dx = E_n \delta_{m,n} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \delta_{m,n}$$

所以, 它们的矩阵表示分别是

$$x = \frac{1}{\sqrt{2}\alpha} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

$$p = -i\hbar \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & \cdots \\ -\sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & \cdots \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

$$H = \hbar \omega \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 3/2 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 5/2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

二、量子力学公式的矩阵表示

我们以断续谱为例, 讨论在 G 表象下量子力学公式的矩阵表示。

1. 算符方程

利用波函数和算符的矩阵表示, 算符方程 $\Phi(x,t) = \hat{F}\psi(x,t)$ 可以写成矩阵形式

$$\begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (4-38)$$

或简写为

$$b_m(t) = \sum_n F_{mn} a_n(t) \quad (4-39)$$

2. 本征方程

算符 $\hat{F}$ 的本征方程为 $\hat{F}\psi = \lambda\psi$ ，其矩阵形式为

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (4-40)$$

或

$$\begin{pmatrix} F_{11} - \lambda & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} - \lambda & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = 0 \quad (4-41)$$

上面两式可以简写成

$$\sum_n F_{mn} a_n = \lambda a_m \quad (4-42)$$

$$\sum_n (F_{mn} - \lambda \delta_{mn}) a_n = 0 \quad (4-43)$$

方程有非零解的充分必要条件是系数行列式为零。

因为任意力学量在自身表象中的矩阵都是对角的，所以，通常把求解本征方程的过程称为矩阵对角化的过程。

3. 薛定谔方程

薛定谔方程 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H}\psi$ 可以写成如下的矩阵形式

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (4-44)$$

式中， $H_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_m^*(x) \hat{H} \phi_n(x) dx$ 表示哈密顿算符在 G 表象下的矩阵元。

4. 平均值公式

任意厄米算符 $\hat{F}$ 在状态 $\psi(x, t)$ 上的平均值公式为

$$\overline{F(t)} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{F} \psi(x, t) dx \quad (4-45)$$

在 G 表象中，有

$$\psi(x, t) = \sum_n a_n(t) \phi_n(x)$$

所以

$$\overline{F(t)} = \sum_{mn} a_m^*(t) a_n(t) \int_{-\infty}^{\infty} \phi_m^*(x) \hat{F} \phi_n(x) dx = \sum_{mn} a_m^*(t) F_{mn} a_n(t) \quad (4-46)$$

写成矩阵形式为

$$\overline{F(t)} = \begin{pmatrix} a_1^*(t) & a_2^*(t) & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (4-47)$$

例 4-8 已知力学量 $\hat{S}_x$ 在某表象中的矩阵表示为 $S_x = \begin{pmatrix} 0 & \hbar/2 \\ \hbar/2 & 0 \end{pmatrix}$, 求 $\hat{S}_x$ 的本征值和归一化波函数, 并将 S_x 对角化。

解: $\hat{S}_x$ 的本征值方程为

$$\begin{pmatrix} 0 & \hbar/2 \\ \hbar/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

或

$$\begin{pmatrix} -\lambda & \hbar/2 \\ \hbar/2 & -\lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = 0$$

方程有解的条件为

$$\begin{vmatrix} -\lambda & \hbar/2 \\ \hbar/2 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

所以, $\hat{S}_x$ 的本征值为

$$\lambda = \pm \hbar/2$$

下面求本征函数。把 $\lambda_1 = \hbar/2$ 代入到本征值方程中, 得

$$\begin{pmatrix} -\hbar/2 & \hbar/2 \\ \hbar/2 & -\hbar/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = 0$$

所以 $a_1 = a_2$, 因此 $\lambda_1 = \hbar/2$ 对应的本征函数为

$$\psi_{\hbar/2} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_1 \end{pmatrix}$$

把波函数归一化, 即

$$\psi_{\hbar/2}^+ \psi_{\hbar/2} = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_1 \end{pmatrix} = 2|a_1|^2 = 1$$

得

$$a_1 = 1/\sqrt{2}$$

所以

$$\psi_{\hbar/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

同理

$$\psi_{-\hbar/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

因为算符在自身表象中是一对角矩阵, 对角元素就是其本征值, 所以 S_x 的对角化矩阵为

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

例 4-9 设算符 $\hat{A}$ 、 $\hat{B}$ 、 $\hat{C}$ 满足: $\hat{A}^2 = \hat{B}^2 = \hat{C}^2 = 1$, $\hat{B}\hat{C} - \hat{C}\hat{B} = i\hat{A}$ 。求证:

$$\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} = \hat{A}\hat{C} + \hat{C}\hat{A} = 0$$

并在 A 表象中求出 $\hat{B}$ 、 $\hat{C}$ 的矩阵表示。

解: 用 $\hat{B}$ 分别左乘、右乘 $\hat{B}\hat{C} - \hat{C}\hat{B} = i\hat{A}$, 并利用 $\hat{B}^2 = 1$, 得

$$\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{B} = i\hat{B}\hat{A} \quad \hat{B}\hat{C}\hat{B} - \hat{C} = i\hat{A}\hat{B}$$

二式相加, 得

$$\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} = 0$$

同理

$$\hat{A}\hat{C} + \hat{C}\hat{A} = 0$$

设 $\hat{A}$ 的本征方程为 $\hat{A}\psi = a\psi$, 则

$$\hat{A}^2\psi = a^2\psi$$

又因为 $\hat{A}^2 = 1$, 所以

$$\hat{A}^2\psi = \psi$$

于是 $a^2 = 1$, 因此 $\hat{A}$ 的本征值为

$$a = \pm 1$$

在 A 表象中, A 的矩阵表示为

$$[A] = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

设 A 表象中, B 的矩阵形式为

$$[B] = \begin{pmatrix} b_1 & b_2 \\ b_3 & b_4 \end{pmatrix}$$

则

$$\begin{aligned} [A][B] + [B][A] &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 & b_2 \\ b_3 & b_4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} b_1 & b_2 \\ b_3 & b_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 2b_1 & 0 \\ 0 & -2b_4 \end{pmatrix} = 0 \end{aligned}$$

所以, $b_1 = b_4 = 0$, 因此

$$[B] = \begin{pmatrix} 0 & b_2 \\ b_3 & 0 \end{pmatrix}$$

又

$$[B]^2 = \begin{pmatrix} 0 & b_2 \\ b_3 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & b_2 \\ b_3 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_2b_3 & 1 \\ 1 & b_2b_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

所以, $b_2 b_3 = 1$, 因此

$$[B] = \begin{pmatrix} 0 & b_2 \\ b_2^{-1} & 0 \end{pmatrix}$$

同理

$$[C] = \begin{pmatrix} 0 & c_2 \\ c_2^{-1} & 0 \end{pmatrix}$$

由 $BC - CB = iA$, 得

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} 0 & b_2 \\ b_2^{-1} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & c_2 \\ c_2^{-1} & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & c_2 \\ c_2^{-1} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & b_2 \\ b_2^{-1} & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} b_2 c_2^{-1} - b_2^{-1} c_2 & 0 \\ 0 & b_2^{-1} c_2 - b_2 c_2^{-1} \end{pmatrix} = i \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ & b_2 c_2^{-1} - b_2^{-1} c_2 = i \end{aligned}$$

取 $b_2 = i$, 则 $c_2 = (1 \pm i\sqrt{3})/2$, 所以

$$[B] = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \quad [C] = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1+i\sqrt{3} \\ 1-i\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}$$

例 4-10 已知体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 和力学量算符 $\hat{B}$ 的矩阵形式分别为

$$[H] = \hbar\omega \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad [B] = b \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

其中, b 、 ω 为实常数。证明 $\hat{H}$ 和 $\hat{B}$ 都是厄米算符, 并且互相对易, 并求出它们共同的本征函数系。

解: 显然, $[H]$ 和 $[B]$ 都是实对称矩阵, 满足 $H_{mn} = H_{nm}^*$ 和 $B_{mn} = B_{nm}^*$, 所以它们都是厄米矩阵, 算符是厄米算符。因为

$$\begin{aligned} [H][B] &= \hbar\omega b \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \hbar\omega b \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \\ [B][H] &= \hbar\omega b \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \hbar\omega b \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

所以, $[H][B] = [B][H]$, 即互相对易。

设 $\hat{H}$ 的本征方程为

$$\hbar\omega \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{pmatrix} = \hbar\omega\lambda' \begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{pmatrix}$$

方程有解的条件是

$$\begin{vmatrix} 1-\lambda' & 0 & 0 \\ 0 & -1-\lambda' & 0 \\ 0 & 0 & -1-\lambda' \end{vmatrix} = 0$$

解得, $\lambda' = 1, -1$ (重根)。 $\hat{H}$ 的本征值分别为

$$E_1 = \hbar\omega \quad E_2 = E_3 = -\hbar\omega$$

这个结论从 H 是对角矩阵也可得出。

当 $E_1 = \hbar\omega$ 时, 有

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{pmatrix}$$

得, $h_2 = h_3 = 0$, 所以

$$\psi_1 = \begin{pmatrix} h_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

由归一化得, $|h_1|^2 = 1$ 。取 $h_1 = 1$, 所以

$$\psi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

当 $E_2 = -\hbar\omega$ 时, 有

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{21} \\ h_{22} \\ h_{23} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} h_{21} \\ h_{22} \\ h_{23} \end{pmatrix}$$

得, $h_{21} = 0$, 所以

$$\psi_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ h_{22} \\ h_{23} \end{pmatrix}$$

同理

$$\psi_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ h_{32} \\ h_{33} \end{pmatrix}$$

因为 $E_2 = E_3$, 所以能量二重简并, 仅从 H 不能唯一确定 E_2 、 E_3 对应的波函数。

由于 $\hat{H}$ 和 $\hat{B}$ 互相对易, 所以它们有共同的本征函数系。容易求得, B 的本征值分别为

$$B_1 = B_2 = b \quad B_3 = -b$$

同样出现二重简并。

把 $\hat{B}$ 作用在 ψ_1 上, 得

$$b \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = b \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

所以, ψ_1 也是 $\hat{B}$ 的本征函数, 对应本征值为 $B_1 = b$ 。即 ψ_1 是 $\hat{H}$ 、 $\hat{B}$ 的共同本征函数, 有

$$\begin{cases} \hat{H}\psi_1 = \hbar\omega\psi_1 \\ \hat{B}\psi_1 = b\psi_1 \end{cases}$$

设 ψ_2 、 ψ_3 也是 B 的本征函数, 对应的本征值分别为 $B_2 = b$, $B_3 = -b$, 则

$$b \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ h_{22} \\ h_{23} \end{pmatrix} = b \begin{pmatrix} 0 \\ h_{22} \\ h_{23} \end{pmatrix}$$

得, $h_{22} = h_{23}$, 所以

$$\psi_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ h_{22} \\ h_{22} \end{pmatrix}$$

归一化得, $2|b_{22}|^2 = 1$ 。取 $b_{22} = 1/\sqrt{2}$, 则

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

它是 H 、 B 的共同本征函数, 有

$$\begin{cases} \hat{H}\psi_2 = -\hbar\omega\psi_2 \\ \hat{B}\psi_2 = b\psi_2 \end{cases}$$

同理

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

它是 $\hat{H}$ 、 $\hat{B}$ 的共同本征函数, 有

$$\begin{cases} \hat{H}\psi_3 = -\hbar\omega\psi_3 \\ \hat{B}\psi_3 = -b\psi_3 \end{cases}$$

综上所述, 算符 $\hat{H}$ 、 $\hat{B}$ 都是二重简并, 本征函数不能唯一确定, 但它们互相对易, 有共同本征函数系, 联合 $\hat{H}$ 、 $\hat{B}$ 可确定其共同本征函数系:

$$\psi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

第三节 么 正 变 换

我们用大家熟悉的几何中的坐标变换作为类比，来引入量子力学中表象变换的概念。

建立如图 4-1 所示的两个平面直角坐标系，基矢分别为 $\bar{e}_1$ 、 $\bar{e}_2$ 和 $\bar{e}'_1$ 、 $\bar{e}'_2$ ，它们构成两组正交归一完备的基矢组。

正交归一性：

$$\bar{e}_i \cdot \bar{e}_j = \delta_{ij} \quad \bar{e}'_i \cdot \bar{e}'_j = \delta_{ij}$$

完备性：平面上任何一个矢量 $\bar{A}$ 均可用它展开，即

$$\bar{A} = A_1 \bar{e}_1 + A_2 \bar{e}_2 \quad \bar{A} = A'_1 \bar{e}'_1 + A'_2 \bar{e}'_2$$

我们先找基矢之间的变换关系。由图 4-1 得

$$\bar{e}'_1 = \cos \theta \bar{e}_1 + \sin \theta \bar{e}_2 \quad \bar{e}'_2 = -\sin \theta \bar{e}_1 + \cos \theta \bar{e}_2$$

即

$$\begin{pmatrix} \bar{e}'_1 \\ \bar{e}'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{e}_1 \\ \bar{e}_2 \end{pmatrix} = R(\theta) \begin{pmatrix} \bar{e}_1 \\ \bar{e}_2 \end{pmatrix}$$

其中 $R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$ 为基矢之间的变换矩阵。

再来找矢量 $\bar{A}$ 在两个不同坐标系中的变换关系。

因为

$$\bar{A} = A_1 \bar{e}_1 + A_2 \bar{e}_2 = A'_1 \bar{e}'_1 + A'_2 \bar{e}'_2$$

所以

$$A'_1 = \bar{A} \cdot \bar{e}'_1 = A_1 \bar{e}'_1 \cdot \bar{e}_1 + A_2 \bar{e}'_1 \cdot \bar{e}_2$$

$$A'_2 = \bar{A} \cdot \bar{e}'_2 = A_1 \bar{e}'_2 \cdot \bar{e}_1 + A_2 \bar{e}'_2 \cdot \bar{e}_2$$

即

$$\begin{pmatrix} A'_1 \\ A'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{e}'_1 \cdot \bar{e}_1 & \bar{e}'_1 \cdot \bar{e}_2 \\ \bar{e}'_2 \cdot \bar{e}_1 & \bar{e}'_2 \cdot \bar{e}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = R(\theta) \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix}$$

其中， $R(\theta)$ 为同一矢量在不同坐标系中的变换矩阵。

变换矩阵 $R(\theta)$ 满足如下性质：

$$R\tilde{R} = \tilde{R}R = I$$

因为 $R^* = R$ （实矩阵），所以 $R^+ = \tilde{R}^* = \tilde{R}$ ，所以

$$RR^+ = R^+R = I$$

于是

$$R^+ = R^{-1}$$

满足这样性质的矩阵，称为么正矩阵，由它联系的变换称为么正变换。

与此类似，我们可以推导出量子力学中态和力学量从一表象到另一表象的变换公式，不过要复杂得多。

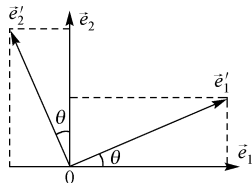


图 4-1

一、A 表象与 B 表象的变换关系（基矢变换）

设力学量算符 $\hat{A}$ 、 $\hat{B}$ 的本征方程分别为

$$\hat{A}\psi_n(x) = \lambda_n\psi_n(x) \quad (n=1,2,\dots) \quad (4-48)$$

$$\hat{B}\phi_\beta(x) = \mu_\beta\phi_\beta(x) \quad (\beta=1,2,\dots) \quad (4-49)$$

其中， $\{\psi_n(x)\}$ 和 $\{\phi_\beta(x)\}$ 均为正交归一完备系。

将 $\phi_\beta(x)$ 按 $\{\psi_n(x)\}$ 展开，有

$$\phi_\beta(x) = \sum_n S_{n\beta}\psi_n(x) \quad (\beta=1,2,\dots) \quad (4-50)$$

$$\phi_\alpha^*(x) = \sum_m \psi_m^*(x) S_{m\alpha}^* \quad (\alpha=1,2,\dots) \quad (4-51)$$

展开系数为

$$S_{n\beta} = \int \psi_n^*(x) \phi_\beta(x) dx \quad (4-52)$$

$$S_{m\alpha}^* = \int \psi_m(x) \phi_\alpha^*(x) dx \quad (4-53)$$

$S = [S_{n\beta}]$ 为变换矩阵，通过它可以把 B 表象的基底 $\{\phi_\beta(x)\}$ 用 A 表象的基底 $\{\psi_n(x)\}$ 表示出来。

上面两个展开式 (4-50) 和式 (4-51) 的矩阵表示分别为

$$\begin{pmatrix} \phi_1(x) \\ \phi_2(x) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{21} & \cdots \\ S_{12} & S_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1(x) \\ \psi_2(x) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (4-54)$$

$$\begin{pmatrix} \phi_1^*(x) & \phi_2^*(x) & \cdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1^*(x) & \psi_2^*(x) & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{11}^* & S_{12}^* & \cdots \\ S_{21}^* & S_{22}^* & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \quad (4-55)$$

或简记为

$$\Phi = \tilde{S}\psi \quad (4-56)$$

$$\Phi^+ = \psi^+ \tilde{S}^+ = \psi^+ S^* \quad (4-57)$$

利用基矢组 $\{\phi_\beta(x)\}$ 的正交归一性，得

$$\begin{aligned} \delta_{\alpha\beta} &= \int \phi_\alpha^* \phi_\beta dx = \int \sum_{n,m} S_{m\alpha}^* \psi_m^* \psi_n S_{n\beta} dx \\ &= \sum_{n,m} S_{m\alpha}^* \left[\int \psi_m^* \psi_n dx \right] S_{n\beta} = \sum_{n,m} S_{m\alpha}^* \delta_{mn} S_{n\beta} \\ &= \sum_n S_{n\alpha}^* S_{n\beta} = \sum_n S_{\alpha n}^+ S_{n\beta} = (S^+ S)_{\alpha\beta} \end{aligned}$$

即

$$S^+ S = I \quad (\text{单位矩阵})$$

又因为

$$\begin{aligned}(SS^+)_{nm} &= \sum_{\alpha} S_{n\alpha} S_{\alpha m}^+ = \sum_{\alpha} S_{n\alpha} S_{m\alpha}^* \\ &= \sum_{\alpha} \int \psi_n^*(x) \phi_{\alpha}(x) dx \int \psi_m(x') \phi_{\alpha}^*(x') dx'\end{aligned}$$

(注意: x 与 x' 应区别, 否则 $\sum_{\alpha} \rightarrow \infty$)

把 $\psi_m(x')$ 按 $\phi_{\alpha}(x')$ 展开, 有

$$\psi_m(x') = \sum_{\alpha} C_{\alpha m} \phi_{\alpha}(x') \quad \psi_m(x) = \sum_{\alpha} C_{\alpha m} \phi_{\alpha}(x)$$

而 $C_{\alpha m} = \int \phi_{\alpha}^*(x') \psi_m(x') dx'$, 所以

$$\begin{aligned}(SS^+)_{nm} &= \sum_{\alpha} \int \psi_n^*(x) \phi_{\alpha}(x) dx C_{\alpha m} = \int \sum_{\alpha} C_{\alpha m} \phi_{\alpha}(x) \psi_n^*(x) dx \\ &= \int \psi_m(x) \psi_n^*(x) dx = \delta_{nm}\end{aligned}$$

即

$$SS^+ = I$$

因此

$$S^+S = SS^+ = I \quad (4-58)$$

又由逆矩阵的定义得

$$S^+ = S^{-1} \quad (4-59)$$

因此变换矩阵为幺正矩阵, 它所表示的变换为幺正变换, 所以由 A 表象到 B 表象的变换是幺正变换 (注意: S 不一定是厄米矩阵)。

二、力学量 $\hat{F}$ 由 A 表象到 B 表象的变换

在 A 表象和 B 表象中, 力学量 $\hat{F}$ 的矩阵元分别为

$$F_{mn} = \int \psi_m^* \hat{F} \psi_n dx \quad F'_{\alpha\beta} = \int \phi_{\alpha}^* \hat{F} \phi_{\beta} dx$$

所以

$$\begin{aligned}F'_{\alpha\beta} &= \int \phi_{\alpha}^* \hat{F} \phi_{\beta} dx = \int \sum_m \psi_m^* S_{m\alpha}^* \hat{F} \sum_n \psi_n(x) S_{n\beta} dx \\ &= \sum_{m,n} S_{m\alpha}^* \left[\int \psi_m^* \hat{F} \psi_n dx \right] S_{n\beta} = \sum_{m,n} S_{m\alpha}^* F_{mn} S_{n\beta} \\ &= \sum_{m,n} S_{\alpha m}^+ F_{mn} S_{n\beta} = (S^+ F S)_{\alpha\beta}\end{aligned}$$

用 F_A 和 F_B 分别表示 $\hat{F}$ 在 A 表象和 B 表象下的矩阵形式, 则

$$F_B = S^+ F_A S \quad (4-60)$$

这就是力学量 $\hat{F}$ 由 A 表象到 B 表象的变换公式。

三、波函数 $u(x,t)$ 由 A 表象到 B 表象的变换

把波函数 $u(x,t)$ 分别用力学量算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的本征函数系展开, 即

$$u(x,t) = \sum_n a_n(t) \psi_n(x) \quad u(x,t) = \sum_\alpha b_\alpha(t) \varphi_\alpha(x)$$

展开系数分别为

$$a_n(t) = \int \psi_n^*(x) u(x,t) dx \quad b_\alpha(t) = \int \varphi_\alpha^*(x) u(x,t) dx$$

所以, $u(x,t)$ 在 A 表象和 B 表象的表示形式分别为

$$a = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad b = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

因为 $\varphi_\alpha^*(x) = \sum_m \psi_m^*(x) S_{m\alpha}^*$, 所以

$$\begin{aligned} b_\alpha(t) &= \int \sum_m \psi_m^*(x) S_{m\alpha}^* u(x,t) dx = \sum_m S_{m\alpha}^* \int \psi_m^*(x) u(x,t) dx \\ &= \sum_m S_{m\alpha}^* a_m(t) = \sum_m S_{\alpha m}^+ a_m(t) \end{aligned}$$

即

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots \\ S_{21} & S_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}^+ \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (4-61)$$

或简记为

$$b = S^+ a \quad (4-62)$$

这就是波函数从 A 表象到 B 表象的变换形式。

四、么正变换的重要性质

1. 么正变换不改变算符的本征值。

设算符 $\hat{F}$ 在 A 表象和 B 表象中的本征值方程分别为

$$F_A a = \lambda a \quad F_B b = \lambda' b$$

因为

$$F_B b = (S^+ F_A S)(S^+ a) = S^+ F_A a = \lambda S^+ a = \lambda b$$

所以

$$\lambda = \lambda'$$

即么正变换不改变算符 $\hat{F}$ 的本征值。

这个性质指出了求解力学量算符本征值的一个有效的方法。由于 $\hat{F}$ 在自身表象中的矩阵

表示是一个对角元素为其本征值的对角矩阵, 因此求解本征值问题可以归结为寻找一个变换矩阵 S 将 $\hat{F}$ 从原来的表象 (比如 A 表象) 变换到自身表象, 使 $\hat{F}$ 的矩阵表示对角化, 对角元素就是 $\hat{F}$ 的本征值。

设 $\hat{F}$ 在原表象中的矩阵形式为 F , 在自身表象下的矩阵形式为 F' , 则由式 (4-60), 得

$$F' = S^+ F S$$

所以

$$(S^+ F S)_{\alpha\beta} = F'_{\alpha\beta} = \lambda_{\alpha} \delta_{\alpha\beta}$$

式中, λ_{α} 是 $\hat{F}$ 的本征值。上式变形为

$$\sum_{mn} S_{\alpha m}^+ F_{mn} S_{n\beta} = \lambda_{\alpha} \delta_{\alpha\beta}$$

两边同乘 $S_{m\alpha}$, 并对 α 求和, 得

$$\begin{aligned} \sum_{mn} \left(\sum_{\alpha} S_{m\alpha} S_{\alpha m}^+ \right) F_{mn} S_{n\beta} &= \sum_{\alpha} S_{m\alpha} \lambda_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} \\ \sum_{mn} F_{mn} S_{n\beta} &= \lambda_{\beta} S_{m\beta} \end{aligned} \quad (4-63)$$

当 $m=1$ 时, 有

$$\sum_n F_{1n} S_{n\beta} = \lambda_{\beta} S_{1\beta}$$

当 $m=2$ 时, 有

$$\sum_n F_{2n} S_{n\beta} = \lambda_{\beta} S_{2\beta}$$

以此类推, 显然可得式 (4-63) 的矩阵形式为

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{1\beta} \\ S_{2\beta} \\ \vdots \end{pmatrix} = \lambda_{\beta} \begin{pmatrix} S_{1\beta} \\ S_{2\beta} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (4-64)$$

该式正是 $\hat{F}$ 在 A 表象中对应本征值为 λ_{β} 的本征方程, λ_{β} 对应的本征函数是变换矩阵的第 β 列, 因此把 $\hat{F}$ 从 A 表象变换到自身表象的变换矩阵 S 是以 $\hat{F}$ 在 A 表象中求得的本征函数以本征值的顺序按列排列起来即可。

例 4-11 在 A 表象中力学量 $B = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ 。(1) 求 B 的本征值; (2) 利用幺正变换把 B 对

角化, 并求出 B 在自身表象中的本征函数。

解: (1) 参照例 4-8, 容易求得 B 的本征值为

$$\lambda = \pm 1$$

对应的本征函数分别为

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \psi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

(2) B 从 A 表象变换到 B 表象 (自身表象) 的变换矩阵为

$$S = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

所以, 在 B 表象中 B 的矩阵表示为

$$B' = S^+ B S = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

本征函数分别为

$$\varphi_1 = \tilde{S}\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\varphi_2 = \tilde{S}\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

2. 么正变换不改变矩阵的迹 (spur or trace)

矩阵 $F = [F_{mn}]$ 的迹为

$$SpF = TrF = \sum_n F_{nn}$$

由 $F' = S^+ F S$, 得

$$\begin{aligned} SpF' &= Sp(S^+ F S) = \sum_{\alpha} (S^+ F S)_{\alpha\alpha} = \sum_{\alpha} \sum_{m,n} S_{\alpha m}^+ F_{mn} S_{n\alpha} \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{m,n} S_{n\alpha} S_{\alpha m}^+ F_{mn} = \sum_{m,n} (SS^+)_{nm} F_{mn} \\ &= \sum_{m,n} \delta_{nm} F_{mn} = \sum_n F_{nn} = SpF \end{aligned}$$

即么正变换不改变矩阵的迹。

第四节 狄拉克符号

一个量子态相当于一个态矢量。在态矢空间中选定一组基矢, 即选定表象后, 态矢量可以用在这组基矢上的投影 (即矢量的分量) 表示, 这就是波函数。与数学中表示一个矢量可以不引入坐标系不用它的分量而直接用矢量 $\vec{A}$ 表示相似, 在量子力学中表示一个量子态也可以不引进具体的表象, 直接用矢量符号表示, 这就是狄拉克符号。

一、左矢和右矢

1. 态矢空间

量子力学体系的一切可能状态构成一个态矢空间, 态矢空间包括一个右矢空间和一个相应的左矢空间。右矢空间的矢量 (一般是复量) 用右矢 $|\rangle$ 表示, 左矢空间的矢量用左矢 $\langle|$ 表示。

右矢空间中矢量 ψ 写成 $|\psi\rangle$, 左矢空间的矢量 Φ 写成 $\langle\Phi|$ 。例如, $|x'\rangle$ 表示坐标的本征态,

对应的本征值为 x' ; $|p'\rangle$ 表示动量的本征态, 对应的本征值为 p' ; $|E_n\rangle$ 或 $|n\rangle$ 表示能量的本征态, 对应的本征值为 E_n ; $|lm\rangle$ 表示 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同本征态 $Y_{lm}(\theta, \phi)$; 等等。一般, 任意力学量算符 $\hat{A}$ 满足的本征方程为

$$\hat{A}|\psi_n\rangle = A_n|\psi_n\rangle \quad (4-65)$$

或

$$\hat{A}|n\rangle = A_n|n\rangle \quad (4-66)$$

其本征态表示为 $|\psi_n\rangle$ 或 $|n\rangle$ 。

2. 态叠加原理

右矢空间中的任意态矢 $|\psi\rangle$ 可以表示成若干个右矢叠加, 即

$$|\psi\rangle = c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle + \cdots \quad (4-67)$$

同样, 左矢空间中的任意态矢 $\langle\psi|$ 可以表示成若干个左矢叠加, 即

$$\langle\psi| = c'_1\langle\psi_1| + c'_2\langle\psi_2| + \cdots = \langle\psi_1|c'_1 + \langle\psi_2|c'_2 + \cdots \quad (4-68)$$

但右矢和左矢不能叠加。

3. 右矢和左矢互为共轭

对于数, 有 $c^+ = c^*$, 如 $c = a + ib$, 则 $c^+ = c^* = a - ib$ 。

对于右矢和左矢, 有

$$|\psi\rangle^+ = \langle\psi| \quad (4-69)$$

$$\langle\psi|^+ = |\psi\rangle \quad (4-70)$$

$$(c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle)^+ = c_1^*\langle\psi_1| + c_2^*\langle\psi_2| = \langle\psi_1|c_1^* + \langle\psi_2|c_2^* \quad (4-71)$$

$$(\hat{A}|\psi\rangle)^+ = \langle\psi|\hat{A}^+ \quad (4-72)$$

注意: $\hat{A}\langle\psi|$ 和 $|\psi\rangle\hat{A}$ 都没有意义。

因为

$$(\hat{B}\hat{A}|\psi\rangle)^+ = (\hat{A}|\psi\rangle)^+ \hat{B}^+ = \langle\psi|\hat{A}^+ \hat{B}^+$$

另一方面

$$(\hat{B}\hat{A}|\psi\rangle)^+ = \langle\psi|(\hat{B}\hat{A})^+$$

所以

$$(\hat{B}\hat{A})^+ = \hat{A}^+ \hat{B}^+$$

二、标量积

$|\psi\rangle$ 和 $|\phi\rangle$ 的标量积定义为

$$\langle\phi||\psi\rangle \equiv \langle\phi|\psi\rangle \quad (4-73)$$

标量积是一个数，可以在运算中随意移动位置。显然有

$$\langle \phi | \psi \rangle^+ = \langle \psi | \phi \rangle \quad (4-74)$$

三、基矢组

力学量算符 $\hat{Q}$ 的本征方程为

$$\hat{Q}|\psi_n\rangle = \lambda_n |\psi_n\rangle \quad \text{或} \quad \hat{Q}|\psi_n\rangle = \lambda_n |\psi_n\rangle \quad (4-75)$$

$\{|n\rangle\}$ 构成一正交归一完备基矢组，该基矢组可以作为态矢空间的一组基矢。它满足的正交归一方程为

$$\langle m | n \rangle = \delta_{mn} \quad (4-76)$$

任意态矢 $|\psi\rangle$ 可以用该基矢组做展开，即

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle \quad (4-77)$$

上式两边左乘 $\langle m |$ ，则

$$\langle m | \psi \rangle = \sum_n a_n \langle m | n \rangle = \sum_n a_n \delta_{mn} = a_m$$

所以，展开系数（即投影或分量）为

$$a_n = \langle n | \psi \rangle \quad (4-78)$$

显然，态矢 $|\psi\rangle$ 在基矢 $|n\rangle$ 上的投影就是 $|\psi\rangle$ 在 Q 表象中的表示。

把式（4-78）代入到式（4-77），得

$$|\psi\rangle = \sum_n \langle n | \psi \rangle |n\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | \psi \rangle$$

因此

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = 1 \quad (4-79)$$

我们引入算符

$$\hat{P}_n = |n\rangle \langle n| \quad (4-80)$$

则

$$\hat{P}_n |\psi\rangle = |n\rangle \langle n | \psi \rangle = a_n |n\rangle \quad (4-81)$$

显然，该算符对任何矢量的运算，相当于把这个矢量投影到基矢 $|n\rangle$ 上去，使它变成在基矢 $|n\rangle$ 方向上的分量，所以此算符称为投影算符。

下面我们考察引入基矢组后标量积的具体含义。在 Q 表象下，有

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle \quad a_n = \langle n | \psi \rangle$$

$$|\phi\rangle = \sum_n b_n |n\rangle \quad b_n = \langle n | \phi \rangle$$

所以

$$\langle \phi | \psi \rangle = \langle \phi | \left(\sum_n |n\rangle \langle n| \right) | \psi \rangle = \sum_n \langle \phi | n \rangle \langle n | \psi \rangle = \sum_n b_n^* a_n \quad (4-82)$$

显然，在同一表象中， $|\psi\rangle$ 和 $|\phi\rangle$ 的标量积是相应的分量的乘积之和。

作为本征值连续的例子，我们研究坐标 x 表象的一些性质。把 x 的本征矢作为态矢空间的基矢组，基矢满足的正交归一方程为

$$\langle x | x' \rangle = \delta(x - x') \quad (4-83)$$

该式正是坐标 x 的对应本征值为 x' 的本征函数 $\psi_{x'}(x)$ 。基矢满足

$$\int_{-\infty}^{\infty} |x\rangle \langle x| dx = 1 \quad (4-84)$$

任意态矢 $|\psi\rangle$ 可以用该基矢组做展开，即

$$|\psi\rangle = \int |x\rangle \langle x | \psi \rangle dx = \int |x\rangle \psi(x) dx \quad (4-85)$$

其中，展开系数（即 $|\psi\rangle$ 在 $|x\rangle$ 上的投影） $\psi(x) = \langle x | \psi \rangle$ 就是在 x 表象的波函数。如果 $|\psi\rangle$ 已归一化，即 $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ ，则

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \langle \psi | \left(\int |x\rangle \langle x| dx \right) | \psi \rangle = \int \langle \psi | x \rangle \langle x | \psi \rangle dx \\ &= \int \psi^*(x) \psi(x) dx = 1 \end{aligned}$$

与前面结果一致。

$|\psi\rangle$ 和 $|\phi\rangle$ 的标量积为

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int \langle \phi | x \rangle \langle x | \psi \rangle dx = \int \phi^*(x) \psi(x) dx \quad (4-86)$$

四、算符的狄拉克符号表示

算符 $\hat{F}$ 作用在态矢量 $|\psi\rangle$ 上，得出另一个态矢量 $|\Phi\rangle$ ，即

$$|\Phi\rangle = \hat{F} |\psi\rangle \quad (4-87)$$

如同在矢量空间中通过一个运算将一个矢量变成另一个矢量一样，此式并未选定具体的表象。

现在 Q 表象中将算符 $\hat{F}$ 用狄拉克符号表示出来。设 Q 表象中的基矢组为 $\{|n\rangle\}$ ，则

$$|\psi\rangle = \sum_m a_m |m\rangle \quad |\Phi\rangle = \sum_n b_n |n\rangle$$

展开系数为

$$a_m = \langle m | \psi \rangle \quad b_n = \langle n | \Phi \rangle$$

显然有

$$\langle n | \Phi \rangle = \langle n | \hat{F} | \psi \rangle = \sum_m \langle n | \hat{F} | m \rangle \langle m | \psi \rangle$$

即

$$b_n = \sum_m F_{nm} a_m \quad (4-88)$$

其中

$$F_{nm} = \langle n | \hat{F} | m \rangle \quad (4-89)$$

为算符 $\hat{F}$ 在 Q 表象中的矩阵元。

特别是, $\hat{Q}$ 在自身表象中的矩阵元为

$$Q_{mn} = \langle m | \hat{Q} | n \rangle = q_m \langle m | n \rangle = q_m \delta_{mn} \quad (4-90)$$

五、本征方程的狄拉克符号表示

$\hat{F}$ 的本征方程为

$$\hat{F} |\psi\rangle = \lambda |\psi\rangle \quad (4-91)$$

它在 Q 表象中的表示为

$$\langle n | \hat{F} | \psi \rangle = \lambda \langle n | \psi \rangle \quad (4-92)$$

所以

$$\sum_m \langle n | \hat{F} | m \rangle \langle m | \psi \rangle = \lambda \langle n | \psi \rangle \quad (4-93)$$

或

$$\sum_m [\langle n | \hat{F} | m \rangle - \lambda \delta_{nm}] \langle m | \psi \rangle = 0 \quad (4-94)$$

式 (4-93) 可以简写为

$$\sum_m F_{nm} a_m = \lambda a_n \quad (4-95)$$

这就是 $\hat{F}$ 的本征方程的狄拉克符号表示。

六、薛定谔方程的狄拉克符号表示

薛定谔方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle \quad (4-96)$$

在 Q 表象中

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle n | \psi \rangle = \langle n | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_m \langle n | \hat{H} | m \rangle \langle m | \psi \rangle \quad (4-97)$$

即

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} a_n = \sum_m H_{nm} a_m \quad (4-98)$$

这就是薛定谔方程的狄拉克符号表示。

定态薛定谔方程可以写成

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (4-99)$$

在 Q 表象中

$$\langle n|\hat{H}|\psi\rangle = E\langle n|\psi\rangle \quad (4-100)$$

所以

$$\sum_m \langle n|\hat{H}|m\rangle \langle m|\psi\rangle = E\langle n|\psi\rangle \quad (4-101)$$

即

$$\sum_m H_{nm} a_m = E a_n \quad (4-102)$$

七、平均值公式的狄拉克符号表示

力学量 $\hat{F}$ 在 Q 表象中的平均值公式为

$$\bar{F} = \sum_{mn} a_m^* F_{mn} a_n \quad (4-103)$$

变形为

$$\bar{F} = \sum_{mn} \langle \psi|m\rangle \langle m|\hat{F}|n\rangle \langle n|\psi\rangle = \langle \psi|\hat{F}|\psi\rangle$$

即

$$\bar{F} = \langle \psi|\hat{F}|\psi\rangle \quad (4-104)$$

式 (4-104) 是无表象时的平均值公式。

八、表象变换的狄拉克符号表示

设 A 表象、 B 表象的基矢分别为 $|m\rangle$ 、 $|\alpha\rangle$ ，则

$$|\alpha\rangle = \sum_m |m\rangle \langle m|\alpha\rangle = \sum_m S_{m\alpha} |m\rangle \quad (4-105)$$

其中变换矩阵元

$$S_{m\alpha} = \langle m|\alpha\rangle \quad (4-106)$$

设 $|\psi\rangle$ 在 A 表象、 B 表象的表示分别为

$$a_m = \langle m|\psi\rangle \quad b_\alpha = \langle \alpha|\psi\rangle$$

显然有

$$b_\alpha = \langle \alpha|\psi\rangle = \sum_m \langle \alpha|m\rangle \langle m|\psi\rangle = \sum_m S_{\alpha m} a_m = \sum_m \tilde{S}_{m\alpha} a_m \quad (4-107)$$

即

$$b = \tilde{S}a \quad (4-108)$$

九、对对照表

一般表示与狄拉克符号表示对照表如表 4-2 所示。

表 4-2 一般表示与狄拉克符号表示对照表

	一 般 表 示	狄拉克符号表示
量子态		$ \psi\rangle$ 或 $\langle\psi $
波函数	$\psi(x)$	$\langle x \psi\rangle$
算符 $\hat{F}$	$\hat{F}\psi(x) = \varphi(x)$	$\hat{F} \psi\rangle = \varphi\rangle$ $\langle x \hat{F} \psi\rangle = \langle x \varphi\rangle$
薛定谔方程	$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x) = \hat{H}\psi(x)$	$i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \psi\rangle = \hat{H} \psi\rangle$ $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle x \psi\rangle = \hat{H}\langle x \psi\rangle$
本征方程	$\hat{F}u_n(x) = \lambda u_n(x)$ $\sum_j (F_{kj} - \lambda\delta_{kj})a_j = 0$	$\hat{F} n\rangle = \lambda n\rangle$ $\hat{F}\langle x n\rangle = \lambda\langle x n\rangle$ $\sum_j [\langle k \hat{F} j\rangle - \lambda\delta_{kj}]\langle j \psi\rangle = 0$
正交归一条件	$\int u_n^*(x)u_m(x)dx = \delta_{nm}$	$\langle n m\rangle = \delta_{nm}$ $\int \langle n x\rangle\langle x m\rangle dx = \delta_{nm}$
波函数展开式	$\psi(x) = \sum_n a_n u_n(x)$	$\langle x \psi\rangle = \sum_n \langle x n\rangle\langle n \psi\rangle$
	$a_n = \int u_n^*(x)\psi(x)dx$	$\langle n \psi\rangle = \int \langle n x\rangle\langle x \psi\rangle dx$
幺正变换	$S_{m\alpha} = \int \psi_m^*(x)\varphi_\alpha(x)dx$	$S_{m\alpha} = \langle m \alpha\rangle = \int \langle m x\rangle\langle x \alpha\rangle dx$

例 4-12 若 $\hat{H}$ 的本征值为 E_k ，本征矢 $\psi_k(x)$ 为实的归一化的束缚态，则

$$\sum_n (E_n - E_k) |x_{nk}|^2 = \frac{\hbar^2}{2\mu}$$

解：因为

$$\begin{aligned} \sum_n (E_n - E_k) |x_{nk}|^2 &= \sum_n (E_n - E_k) \langle k|x|n\rangle \langle n|x|k\rangle \\ &= \sum_n \langle k| [x\hat{H} - \hat{H}x] |n\rangle \langle n|x|k\rangle = \langle k| [x\hat{H} - \hat{H}x] |k\rangle \\ &= \langle k| [x, H] |k\rangle \end{aligned}$$

又

$$\sum_n (E_n - E_k) |x_{nk}|^2 = \sum_n \langle k|x|n\rangle \langle n| [\hat{H}x - x\hat{H}] |k\rangle = \langle k|x [\hat{H}, x] |k\rangle$$

所以

$$\begin{aligned} \sum_n (E_n - E_k) |x_{nk}|^2 &= \frac{1}{2} \langle k| ([x, \hat{H}]_x + x [\hat{H}, x]) |k\rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle k| ([x, \hat{H}]_x - x [x, \hat{H}]) |k\rangle = \frac{1}{2} \langle k| [[x, \hat{H}], x] |k\rangle \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu} \langle k| [\hat{p}_x, x] |k\rangle = \frac{i\hbar}{2\mu} (-i\hbar) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \end{aligned}$$

其中，利用了 $[x, \hat{H}] = \frac{i\hbar}{\mu} \hat{p}_x$ 。

第五节 线性谐振子与占有数表象

一、产生算符和消灭算符

一维谐振子的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2$$

构造无量纲算符

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \left(x + i \frac{\hat{p}}{\mu\omega} \right) = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \left(x + \frac{\hbar}{\mu\omega} \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (4-109)$$

$$\hat{a}^+ = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \left(x - i \frac{\hat{p}}{\mu\omega} \right) = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \left(x - \frac{\hbar}{\mu\omega} \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (4-110)$$

其中, $\alpha = \sqrt{\mu\omega/\hbar}$ 。算符 $\hat{a}$ 、 $\hat{a}^+$ 满足以下性质:

(1) 由于 $\hat{a} \neq \hat{a}^+$, 故 $\hat{a}$ 不是厄米算符。

(2) 因为

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^+] &= \left[\sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \left(x + i \frac{\hat{p}}{\mu\omega} \right), \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \left(x - i \frac{\hat{p}}{\mu\omega} \right) \right] \\ &= \frac{\mu\omega}{2\hbar} \frac{i}{\mu\omega} \{ [x, -\hat{p}] + [\hat{p}, x] \} = \frac{i}{2\hbar} (-i\hbar - i\hbar) = 1 \end{aligned}$$

所以, $\hat{a}$ 、 $\hat{a}^+$ 满足的对易关系为

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1 \quad (4-111)$$

(3) 由式 (4-109)、式 (4-110) 可得

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^+) \quad (4-112)$$

$$\hat{p} = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\mu\omega\hbar}{2}} (\hat{a} - \hat{a}^+) \quad (4-113)$$

所以

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \\ &= -\frac{\hbar\omega}{4} (\hat{a}^2 + \hat{a}^{+2} - \hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a}) + \frac{\hbar\omega}{4} (\hat{a}^2 + \hat{a}^{+2} + \hat{a}\hat{a}^+ + \hat{a}^+\hat{a}) \\ &= \frac{1}{2}\hbar\omega (\hat{a}\hat{a}^+ + \hat{a}^+\hat{a}) = \frac{1}{2}\hbar\omega (1 + \hat{a}^+\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^+) = \left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \end{aligned}$$

即哈密顿算符可以表示为

$$\hat{H} = \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (4-114)$$

(4) 因为

$$[\hat{a}, \hat{H}] = \left[\hat{a}, \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \right] = \hbar \omega [\hat{a}, \hat{a}^+ \hat{a}] = \hbar \omega [\hat{a}, \hat{a}^+] \hat{a} = \hbar \omega \hat{a}$$

$$[\hat{a}^+, \hat{H}] = \left[\hat{a}^+, \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \right] = \hbar \omega [\hat{a}^+, \hat{a}^+ \hat{a}] = \hbar \omega \hat{a}^+ [\hat{a}^+, \hat{a}] = -\hbar \omega \hat{a}^+$$

所以, $\hat{a}$ 、 $\hat{a}^+$ 和 $\hat{H}$ 的对易关系

$$[\hat{a}, \hat{H}] = \hbar \omega \hat{a} \quad (4-115)$$

$$[\hat{a}^+, \hat{H}] = -\hbar \omega \hat{a}^+ \quad (4-116)$$

二、粒子数算符

引入粒子数算符

$$\hat{N} = \hat{a}^+ \hat{a} \quad (4-117)$$

它具有下列性质:

(1) $\hat{N}$ 是厄米算符。这是因为

$$\hat{N}^+ = (\hat{a}^+ \hat{a})^+ = \hat{a} \hat{a}^+ = \hat{N}$$

(2) 满足对易关系

$$[\hat{N}, \hat{a}] = [\hat{a}^+ \hat{a}, \hat{a}] = [\hat{a}^+, \hat{a}] \hat{a} = -\hat{a} \quad (4-118)$$

$$[\hat{N}, \hat{a}^+] = [\hat{a}^+ \hat{a}, \hat{a}^+] = \hat{a}^+ [\hat{a}^+, \hat{a}] = \hat{a}^+ \quad (4-119)$$

下面求 $\hat{N}$ 的本征值及相应的本征态。设 $\hat{N}$ 的本征态为 $|n\rangle$, 相应的本征值为 n , 则其本征值方程为

$$\hat{N}|n\rangle = \hat{a}^+ \hat{a}|n\rangle = n|n\rangle \quad (4-120)$$

利用式 (4-118), 把 $[\hat{N}, \hat{a}]$ 作用于 $|n\rangle$ 上, 得

$$[\hat{N}, \hat{a}]|n\rangle = -\hat{a}|n\rangle$$

另一方面

$$[\hat{N}, \hat{a}]|n\rangle = \hat{N}\hat{a}|n\rangle - \hat{a}\hat{N}|n\rangle = \hat{N}\hat{a}|n\rangle - n\hat{a}|n\rangle$$

所以

$$\hat{N}\hat{a}|n\rangle = (n-1)\hat{a}|n\rangle \quad (4-121)$$

该式表明, $\hat{a}|n\rangle$ 也是 $\hat{N}$ 的本征态, 对应的本征值为 $n-1$ 。

又因为

$$[\hat{N}, \hat{a}^2] = [\hat{N}, \hat{a}] \hat{a} + \hat{a} [\hat{N}, \hat{a}] = -2\hat{a}^2$$

...

$$[\hat{N}, \hat{a}^n] = -n\hat{a}^n$$

把 $[\hat{N}, \hat{a}^2]$ 作用于 $|n\rangle$ 上, 得

$$[\hat{N}, \hat{a}^2]|n\rangle = -2\hat{a}^2|n\rangle$$

同时

$$[\hat{N}, \hat{a}^2]|n\rangle = \hat{N}\hat{a}^2|n\rangle - \hat{a}^2\hat{N}|n\rangle = \hat{N}\hat{a}^2|n\rangle - n\hat{a}^2|n\rangle$$

所以

$$\hat{N}\hat{a}^2|n\rangle = (n-2)\hat{a}^2|n\rangle \quad (4-122)$$

因此, $\hat{a}^2|n\rangle$ 也是 $\hat{N}$ 的本征态, 对应的本征值为 $n-2$ 。

以此类推, 可以得出 $\hat{a}^k|n\rangle$ 是 $\hat{N}$ 的本征态, 对应的本征值为 $n-k$ 。

结论: $\hat{N}$ 的本征值及本征态为

本征值:	n	$n-1$	$n-2$	$\cdots$
本征态:	$ n\rangle$	$\hat{a} n\rangle$	$\hat{a}^2 n\rangle$	$\cdots$

利用式 (4-119), 采用类似的办法, $\hat{N}$ 的本征值及本征态又为

本征值:	n	$n+1$	$n+2$	$\cdots$
本征态:	$ n\rangle$	$\hat{a}^+ n\rangle$	$\hat{a}^{+2} n\rangle$	$\cdots$

三、 $\hat{a}$ 、 $\hat{a}^+$ 对 $|n\rangle$ 的作用

因为

$$\hat{N}|n-1\rangle = (n-1)|n-1\rangle$$

把它与式 (4-121) 比较, 可以令

$$\hat{a}|n\rangle = \lambda|n-1\rangle$$

上式两边取共轭, 得

$$\langle n|\hat{a}^+ = \lambda^*\langle n-1|$$

假设所有的本征矢 $|n\rangle$ 都已归一化, 则

$$\langle n|\hat{a}^+\hat{a}|n\rangle = |\lambda|^2\langle n-1|n-1\rangle = |\lambda|^2$$

另一方面

$$\langle n|\hat{a}^+\hat{a}|n\rangle = \langle n|\hat{N}|n\rangle = n\langle n|n\rangle = n$$

因此

$$|\lambda|^2 = n$$

取 $\lambda = \sqrt{n}$ ($n \geq 0$)，于是

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad (4-123)$$

即 $\hat{a}$ 的作用是把态 $|n\rangle$ 变成态 $|n-1\rangle$ ，所以， $\hat{a}$ 称为消灭算符或降算符。

同理

$$\hat{a}^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (4-124)$$

即 $\hat{a}^+$ 的作用是把态 $|n\rangle$ 变成态 $|n+1\rangle$ ，所以， $\hat{a}^+$ 称为产生算符或升算符。

四、 $\hat{N}$ 的本征解

设 $\hat{N}$ 的最小本征值为 n_0 ，相应的本征矢为 $|n_0\rangle$ ，则

$$\hat{a}|n_0\rangle = 0 \quad (4-125)$$

$$\hat{N}|n_0\rangle = \hat{a}^+\hat{a}|n_0\rangle = 0 \quad (4-126)$$

所以， $|n_0\rangle$ 是 $\hat{N}$ 的本征值为 0 的本征态，即基态，记为 $|0\rangle$ 。

把 $\hat{a}^+$ ， $\hat{a}^{+2}$ ，… 逐次作用于 $|0\rangle$ ，得到 $\hat{N}$ 的一系列本征解，即

本征值：	0	1	2	…
本征态：	$ 0\rangle$	$\hat{a}^+ 0\rangle$	$\hat{a}^{+2} 0\rangle$	…

五、能量本征值及本征态

由式 (4-114) 和式 (4-117) 得

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{N} + \frac{1}{2}\right) \quad (4-127)$$

所以

$$\hat{H}|n\rangle = \hbar\omega\left(\hat{N} + \frac{1}{2}\right)|n\rangle = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)|n\rangle \quad (4-128)$$

即 $|n\rangle$ 也是 $\hat{H}$ 的本征态，对应本征值为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (4-129)$$

其中， $n = 0, 1, 2, \dots$ 。

利用式 (4-124)，得

$$\begin{aligned} \hat{a}^+|0\rangle &= |1\rangle \\ \hat{a}^{+2}|0\rangle &= \hat{a}^+|1\rangle = \sqrt{2}|2\rangle \\ \hat{a}^{+3}|0\rangle &= \hat{a}^+\sqrt{2}|2\rangle = \sqrt{3 \times 2}|3\rangle \\ &\dots \\ \hat{a}^{+n}|0\rangle &= \sqrt{n!}|n\rangle \end{aligned}$$

所以

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{a}^{+n} |0\rangle \quad (4-130)$$

由 $\hat{a}\psi_0 = 0$ (即 $\hat{a}|0\rangle = 0$) , 可得

$$\sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \left(x + i \frac{\hat{p}}{\mu\omega} \right) \psi_0(x) = 0$$

即

$$\sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{\hbar}{\mu\omega} \frac{d}{dx} \right) \psi_0(x) = 0$$

令 $\alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}$, $\xi = \alpha x$, 上式简化为

$$\left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) \psi_0 = 0$$

即

$$\frac{d\psi_0}{\psi_0} = -\xi d\xi$$

解得

$$\psi_0 = N_0 e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$$

由归一化条件

$$\int \psi_0^* \psi_0 dx = \frac{|N_0|^2}{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \frac{|N_0|^2}{\alpha} \sqrt{\pi} = 1$$

可得

$$N_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}}$$

于是, 基态波函数

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad (4-131)$$

由式 (4-130), 得

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{a}^{+n} \psi_0$$

考虑到 $\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi} \right)$, 所以

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \right]^n \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}} \left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi} \right)^n e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad (4-132)$$

下面计算 $\left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi}\right)^n e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$ 。由于

$$\begin{aligned}\left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi}\right)^0 e^{-\frac{1}{2}\xi^2} &= e^{-\frac{1}{2}\xi^2} = H_0(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \\ \left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi}\right) e^{-\frac{1}{2}\xi^2} &= 2\xi e^{-\frac{1}{2}\xi^2} = H_1(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \\ \left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi}\right)^2 e^{-\frac{1}{2}\xi^2} &= (4\xi^2 - 2) e^{-\frac{1}{2}\xi^2} = H_2(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \\ &\dots \\ \left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi}\right)^n e^{-\frac{1}{2}\xi^2} &= H_n(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}\end{aligned}$$

所以，线性谐振子的本征函数为

$$\psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n(\xi) \quad (4-133)$$

或

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x) \quad (4-134)$$

六、占有数表象（粒子数表象）中 $\hat{a}$ 、 $\hat{a}^+$ 、 $\hat{N}$ 、 $\hat{H}$ 、 x 、 $\hat{p}$ 的矩阵表示

以粒子数算符的本征矢 $|n\rangle$ 为基矢的表象为占有数表象。在占有数表象中， $\hat{a}$ 、 $\hat{a}^+$ 为基本算符，其他力学量算符可表示成 $\hat{a}$ 、 $\hat{a}^+$ 的算符函数。例如

$$\begin{aligned}\hat{N} &= \hat{a}^+ \hat{a} & \hat{H} &= \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \\ \hat{x} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^+) & \hat{p} &= -i\sqrt{\frac{\mu\omega\hbar}{2}} (\hat{a} - \hat{a}^+)\end{aligned}$$

1. 算符 $\hat{a}$ 、 $\hat{a}^+$ 的矩阵表示

$\hat{a}$ 、 $\hat{a}^+$ 的矩阵元分别为

$$a_{mn} = \langle m | \hat{a} | n \rangle = \sqrt{n} \langle m | n-1 \rangle = \sqrt{n} \delta_{m,n-1} \quad (4-135)$$

$$a_{mn}^+ = \langle m | \hat{a}^+ | n \rangle = \sqrt{n+1} \langle m | n+1 \rangle = \sqrt{n+1} \delta_{m,n+1} \quad (4-136)$$

其中， $m, n = 0, 1, 2, \dots$ 。所以，它们的矩阵表示分别为

$$a = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (4-137)$$

$$a^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (4-138)$$

实际上, 将矩阵 a 转置取共轭就可得矩阵 a^+ 。

2. 算符 $\hat{N}$ 、 $\hat{H}$ 的矩阵表示

$\hat{N}$ 、 $\hat{H}$ 的矩阵元分别为

$$N_{mn} = \langle m | \hat{N} | n \rangle = n \delta_{mn} \quad (4-139)$$

$$H_{mn} = \langle m | \hat{H} | n \rangle = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \delta_{mn} \quad (4-140)$$

所以, 它们的矩阵表示分别为

$$N = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (4-141)$$

$$H = \hbar \omega \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 3/2 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 5/2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (4-142)$$

因为是在自身表象下, 所以它们都是对角矩阵。

3. 算符 x 、 $\hat{p}$ 的矩阵表示

x 、 $\hat{p}$ 的矩阵元分别为

$$x_{mn} = \langle m | \hat{x} | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \langle m | (\hat{a} + \hat{a}^+) | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} (\sqrt{n} \delta_{m,n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{m,n+1}) \quad (4-143)$$

$$p_{mn} = \langle m | \hat{p} | n \rangle = -i \sqrt{\frac{\mu\omega\hbar}{2}} \langle m | (\hat{a} - \hat{a}^+) | n \rangle = -i \sqrt{\frac{\mu\omega\hbar}{2}} (\sqrt{n} \delta_{m,n-1} - \sqrt{n+1} \delta_{m,n+1}) \quad (4-144)$$

所以, 它们的矩阵表示分别为

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (4-145)$$

$$p = -i \sqrt{\frac{\mu\omega\hbar}{2}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & \cdots \\ -\sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & \cdots \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (4-146)$$

例 4-13 算符 $\hat{a}$ 、 $\hat{a}^+$ 满足对易关系 $[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1$ 。如果 ψ 是 $\hat{N} = \hat{a}^+ \hat{a}$ 的本征态, 对应的本征值为 λ , 那么, 波函数 $\psi_1 = \hat{a}\psi$ 和 $\psi_2 = \hat{a}^+\psi$ 也都是 $\hat{N}$ 的本征函数, 对应的本征值分别为 $\lambda-1$ 和 $\lambda+1$ 。

解: 因为

$$\hat{N}\psi = \hat{a}^+ \hat{a}\psi = \lambda\psi \quad [\hat{a}, \hat{a}^+] = \hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+ \hat{a} = 1$$

所以

$$\begin{aligned} \hat{N}\psi_1 &= \hat{a}^+ \hat{a}\hat{a}\psi = (\hat{a}\hat{a}^+ - 1)\hat{a}\psi = \hat{a}\hat{a}^+ \hat{a}\psi - \hat{a}\psi = \hat{a}\lambda\psi - \hat{a}\psi \\ &= (\lambda-1)\hat{a}\psi = (\lambda-1)\psi_1 \end{aligned}$$

同理

$$\hat{N}\psi_2 = (\lambda+1)\psi_2$$

习 题 四

4-1 求动量表象中 $\hat{L}_x$ 、 $\hat{L}_x^2$ 的矩阵元。

4-2 求动量表象中, 线性谐振子哈密顿算符的矩阵元。

4-3 求在动量表象中线性谐振子的能量本征函数。

4-4 设已知在 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同表象中, 算符 $\hat{L}_x$ 和 $\hat{L}_y$ 的矩阵分别为

$$L_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad L_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}$$

求它们的本征值和归一化的本征函数, 并将矩阵 L_x 和 L_y 对角化。

4-5 已知力学量算符 $\hat{A}$ 、 $\hat{B}$ 满足: $\hat{A}^2 = 0$, $\hat{A}\hat{A}^+ + \hat{A}^+\hat{A} = 1$, $\hat{B} = \hat{A}^+ \hat{A}$ 。证明 $\hat{B}^2 = \hat{B}$, 并在 B 表象中求出 $\hat{A}$ 的矩阵表示。

4-6 设体系哈密顿量 $\hat{H}$ 的本征方程为 $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$, n 为一组完备的量子数。证明: $\hat{H} = \sum_n E_n |n\rangle\langle n|$ 。

4-7 设力学量 $\hat{A}$ 不显含时间, $\hat{H}$ 为体系的哈密顿量, 证明

$$-\hbar^2 \frac{d^2}{dt^2} \bar{A} = \overline{[\hat{A}, \hat{H}], \hat{H}}$$

4-8 设 $\hat{F}(\vec{r}, \hat{p})$ 为厄米算符, 证明能量表象中的求和规则。

$$\sum_n (E_n - E_k) |F_{nk}|^2 = \frac{1}{2} \langle k | [\hat{F}, [\hat{H}, \hat{F}]] | k \rangle$$

第五章 微扰理论

前面, 利用薛定谔方程求解了一些简单的能量本征问题。例如, 线性谐振子、方势阱、氢原子问题等。实际中, 能用薛定谔方程严格求解的问题极为有限, 绝大多数问题无法严格求解, 只能求近似解。求近似解的方法很多, 例如微扰理论、变分法等, 且每一种方法都有它的适用范围。在这些近似方法中, 应用最为广泛的就是微扰理论。

微扰理论的实质是把体系的哈密顿 $\hat{H}$ 写成两项和的形式, 即

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}'$$

其中, $\hat{H}^{(0)}$ (不显含 t) 的解已知或可精确求解, 它包括了体系的主要性质; $\hat{H}'$ 对体系的影响很小, 可做扰动处理。这样, 在 $\hat{H}^{(0)}$ 的解的基础上用 $\hat{H}'$ 修正 $\hat{H}^{(0)}$ 的解, 就得到了复杂体系 $\hat{H}$ 的近似解。

此类问题分为两种情况:

- (1) $\hat{H}'$ 不显含 t , 即定态问题, 定态问题又分为非简并和简并两种情况;
- (2) $\hat{H}'$ 显含 t , 可用它的近似解讨论体系状态之间的跃迁问题及光的发射和吸收等问题。

第一节 非简并定态微扰理论

已知 $\hat{H}$ 不显含时间, 且

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' \quad (5-1)$$

令

$$\hat{H}' = \lambda \hat{H}^{(1)} \quad (5-2)$$

其中, λ 是很小的实参量。

$\hat{H}^{(0)}$ 的本征方程为

$$\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (5-3)$$

$E_n^{(0)}$ 、 $\psi_n^{(0)}$ 已经解出, 且 $E_n^{(0)}$ 不简并。

设体系满足的定态薛定谔方程为

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n \quad (5-4)$$

由于 E_n 和 ψ_n 都与微扰有关, 可以把它们看成表征微扰程度的参数 λ 的函数, 将它们展为 λ 的幂级数, 即

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots \quad (5-5)$$

$$\psi_n(\lambda) = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \cdots \quad (5-6)$$

其中, $E_n^{(0)}$ 、 $\psi_n^{(0)}$ 是体系的零级近似解; $\lambda E_n^{(1)}$ 、 $\lambda \psi_n^{(1)}$ 为体系的一级修正项, 而 $E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)}$ 、 $\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)}$ 是体系的一级近似解, 等等。将展开式代入薛定谔方程中, 得

$$\begin{aligned}
& (\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)})(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \cdots) \\
& = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots)(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \cdots)
\end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}
& \hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} + \lambda(\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(1)} + \hat{H}^{(1)}\psi_n^{(0)}) + \lambda^2(\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(2)} + \hat{H}^{(1)}\psi_n^{(1)}) + \cdots \\
& = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} + \lambda(E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)}) + \lambda^2(E_n^{(0)}\psi_n^{(2)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}) + \cdots
\end{aligned}$$

等式两边 λ 的同幂次项的系数应相等, 于是可得下面的逐级近似方程

$$\lambda^0: \quad \hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$$

$$\lambda^1: \quad \hat{H}^{(0)}\psi_n^{(1)} + \hat{H}^{(1)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} \quad (5-7)$$

$$\lambda^2: \quad \hat{H}^{(0)}\psi_n^{(2)} + \hat{H}^{(1)}\psi_n^{(1)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(2)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} \quad (5-8)$$

...

假定 $\psi_n(\lambda)$ 已经归一化, 则

$$\int \psi_n^*(\lambda)\psi_n(\lambda)d\tau = 1 \quad (5-9)$$

于是

$$\int (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \cdots)^* (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \cdots) d\tau = 1$$

一、一级近似解

我们考虑 $\hat{H}^{(0)}$ 的第 n 个能量本征值 $E_n^{(0)}$ 和相应本征函数 $\psi_n^{(0)}$ 的修正。因为 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 是 $\hat{H}^{(0)}$ 的本征函数系, 故 $\psi_n^{(1)}$ 可按其展开, 即有

$$\psi_n^{(1)} = \sum_k c_k^{(1)} \psi_k^{(0)} \quad (5-10)$$

将展开式 (5-10) 代入到一级等式 (5-7) 中, 得

$$\hat{H}^{(0)} \sum_k c_k^{(1)} \psi_k^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \sum_k c_k^{(1)} \psi_k^{(0)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)}$$

所以

$$\sum_k c_k^{(1)} E_k^{(0)} \psi_k^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \sum_k c_k^{(1)} \psi_k^{(0)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)}$$

对上式做 $\int \psi_m^{*(0)} \cdots d\tau$ 运算, 得

$$\begin{aligned}
& \sum_k c_k^{(1)} E_k^{(0)} \int \psi_m^{*(0)} \psi_k^{(0)} d\tau + \int \psi_m^{*(0)} \hat{H}^{(1)} \psi_n^{(0)} d\tau \\
& = E_n^{(0)} \sum_k c_k^{(1)} \int \psi_m^{*(0)} \psi_k^{(0)} d\tau + E_n^{(1)} \int \psi_m^{*(0)} \psi_n^{(0)} d\tau
\end{aligned}$$

所以

$$\sum_k c_k^{(1)} E_k^{(0)} \delta_{mk} + \hat{H}_{mn}^{(1)} = E_n^{(0)} \sum_k c_k^{(1)} \delta_{mk} + E_n^{(1)} \delta_{mn}$$

式中, $\hat{H}_{mn}^{(1)} = \int \psi_m^{*(0)} \hat{H}^{(1)} \psi_n^{(0)} d\tau$ 。因此

$$c_m^{(1)} E_m^{(0)} + \hat{H}_{mn}^{(1)} = E_n^{(0)} c_m^{(1)} + E_n^{(1)} \delta_{mn} \quad (5-11)$$

当 $m=n$ 时, 式 (5-11) 变成

$$E_n^{(1)} = \hat{H}_{nn}^{(1)}$$

所以, 能量一级修正值为

$$\lambda E_n^{(1)} = \hat{H}_{nn}' \quad (5-12)$$

当 $m \neq n$ 时, 式 (5-11) 变成

$$c_m^{(1)} E_m^{(0)} + \hat{H}_{mn}^{(1)} = E_n^{(0)} c_m^{(1)}$$

所以

$$c_m^{(1)} = \frac{\hat{H}_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (5-13)$$

把式 (5-13) 代入式 (5-10), 得

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m' c_m^{(1)} \psi_m^{(0)} = \sum_m' \frac{\hat{H}_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}$$

求和号上加一撇, 表示不包含 $m=n$ 项。

波函数的一级修正值为

$$\lambda \psi_n^{(1)} = \sum_m' \frac{\hat{H}_{mn}'}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (5-14)$$

总结: $\hat{H}$ 的一级近似解为

$$E_n = E_n^{(0)} + \hat{H}_{nn}' \quad (5-15)$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_m' \frac{\hat{H}_{mn}'}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (5-16)$$

二、二级近似解

令

$$\psi_n^{(2)} = \sum_k c_k^{(2)} \psi_k^{(0)} \quad (5-17)$$

代入到二级等式 (5-8) 中, 得

$$\begin{aligned} & \hat{H}^{(0)} \sum_k c_k^{(2)} \psi_k^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \sum_k' c_k^{(1)} \psi_k^{(0)} \\ &= E_n^{(0)} \sum_k c_k^{(2)} \psi_k^{(0)} + E_n^{(1)} \sum_k' c_k^{(1)} \psi_k^{(0)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} \end{aligned}$$

对上式做 $\int \psi_m^{*(0)} \cdots d\tau$ 运算, 得

$$\begin{aligned} & \sum_k c_k^{(2)} E_k^{(0)} \int \psi_m^{*(0)} \psi_k^{(0)} d\tau + \sum_k' c_k^{(1)} \int \psi_m^{*(0)} \hat{H}^{(1)} \psi_k^{(0)} d\tau \\ &= E_n^{(0)} \sum_k c_k^{(2)} \int \psi_m^{*(0)} \psi_k^{(0)} d\tau + E_n^{(1)} \sum_k' c_k^{(1)} \int \psi_m^{*(0)} \psi_k^{(0)} d\tau + E_n^{(2)} \int \psi_m^{*(0)} \psi_n^{(0)} d\tau \end{aligned}$$

所以

$$\sum_k c_k^{(2)} E_k^{(0)} \delta_{mk} + \sum_k c_k^{(1)} H_{mk}^{(1)} = E_n^{(0)} \sum_k c_k^{(2)} \delta_{mk} + E_n^{(1)} \sum_k c_k^{(1)} \delta_{mk} + E_n^{(2)} \delta_{mn}$$

因此

$$c_m^{(2)} E_m^{(0)} + \sum_k c_k^{(1)} H_{mk}^{(1)} = E_n^{(0)} c_m^{(2)} + H_{nn}^{(1)} c_m^{(1)} + E_n^{(2)} \delta_{mn} \quad (5-18)$$

当 $m=n$ 时, $c_m^{(1)}=0$, 式 (5-18) 变成

$$c_n^{(2)} E_n^{(0)} + \sum_k c_k^{(1)} H_{nk}^{(1)} = E_n^{(0)} c_n^{(2)} + E_n^{(2)}$$

所以

$$E_n^{(2)} = \sum_k c_k^{(1)} H_{nk}^{(1)} = \sum_m c_m^{(1)} H_{nm}^{(1)} = \sum_m \frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} H_{nm}^{(1)} = \sum_m \frac{|H_{mn}^{(1)}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

能量的二级修正值为

$$\lambda^2 E_n^{(2)} = \sum_m \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (5-19)$$

能量的二级近似值为

$$E_n = E_n^{(0)} + \hat{H}'_{nn} + \sum_m \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (5-20)$$

三、结果讨论

1. 微扰论的适用条件为

$$\left| \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll 1 \quad (E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)}) \quad (5-21)$$

这就是本章开始提到的 $\hat{H}'$ 很小的明确表示式。具体地说, 可分两方面:

- (1) $\hat{H}'$ 要足够小 (即 $|H'_{mn}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$), 可把它看成扰动项;
- (2) 能级间距要足够大, 即 $|E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$ 要不太小, 所有 $E_m^{(0)}$ 要足够远离被修正的能级 $E_n^{(0)}$ 。

例如, 在库仑场中, $E_n^{(0)} \propto \frac{1}{n^2}$, 当 n 很大时, 能级间的距离 $|E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$ 很小, 故微扰理论只适用于计算较低能级 (n 小) 的修正, 而不能用来计算高能级 (n 大) 的修正。

注: 以上公式只适用于能量本征值非简并且分立的情况。

2. $\hat{H}$ 在 $H^{(0)}$ 表象中的矩阵形式

在 $H^{(0)}$ 表象中, 有

$$H = H^{(0)} + H' = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} + H'_{11} & H'_{12} & \dots \\ H'_{21} & E_2^{(0)} + H'_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 & \dots \\ 0 & E_2^{(0)} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} H'_{11} & H'_{12} & \dots \\ H'_{21} & H'_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (5-22)$$

可见, 在 $H^{(0)}$ 表象中, $\hat{H}'$ 的对角元素就是各能级的一级修正, H 矩阵的对角元素为一级近似值, 二级修正与非对角元素有关。

例 5-1 一电荷为 e 的线性谐振子受恒定弱电场 $\bar{\varepsilon}$ 作用, 电场沿正 x 方向。用微扰法求体系的定态能量和波函数。

解: 体系的哈密顿算符是

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 - e\varepsilon x$$

最后一项是带电谐振子与电场的相互作用能, 即

$$U' = -\vec{D} \cdot \vec{\varepsilon} = -e\vec{x} \cdot \varepsilon \vec{x}_0 = -e\varepsilon x$$

其中, 电偶极矩 $\vec{D} = e\vec{x}$ 。由于 $\bar{\varepsilon}$ 是弱电场, 即 $\hat{H}'$ 很小, 所以可令

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \quad \hat{H}' = -e\varepsilon x$$

前面讲过 $\hat{H}^{(0)}$ 的本征解为

$$E_n^{(0)} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad \psi_n^{(0)} = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}} e^{-\frac{1}{2} \alpha^2 x^2} H_n(\alpha x)$$

式中, $n=0, 1, 2, \dots$ 。

(1) 求能量 E_n

能量的一级修正为

$$\begin{aligned} \lambda E_n^{(1)} &= \hat{H}'_{nn} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^{*(0)}(x) \hat{H}' \psi_n^{(0)}(x) dx \\ &= -e\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^{*(0)}(x) x \psi_n^{(0)}(x) dx = 0 \end{aligned}$$

下面求能量二级修正值 $E_n^{(2)}$ 。因为

$$\begin{aligned} \hat{H}'_{mn} &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^{*(0)}(x) \hat{H}' \psi_n^{(0)}(x) dx = -e\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^{*(0)}(x) x \psi_n^{(0)}(x) dx \\ &= -\frac{e\varepsilon}{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^{*(0)} \left[\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}^{(0)} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}^{(0)} \right] dx \\ &= -\frac{e\varepsilon}{\alpha} \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{m,n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{m,n+1} \right) \end{aligned}$$

于是能量的二级修正为

$$\begin{aligned} \lambda^2 E_n^{(2)} &= \sum_m' \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{|H'_{n-1,n}|^2}{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}} + \frac{|H'_{n+1,n}|^2}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}} \\ &= \frac{\hbar e^2 \varepsilon^2}{2\mu\omega} \left(\frac{n}{\hbar\omega} - \frac{n+1}{\hbar\omega} \right) = -\frac{e^2 \varepsilon^2}{2\mu\omega^2} \end{aligned}$$

可见, $E_n^{(2)}$ 与 n 无关 (即与谐振子的状态无关), 所有能级移动相同的距离。所以准确到二级近似的能量为

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega - \frac{e^2 \varepsilon^2}{2\mu\omega^2}$$

(2) 求波函数 ψ_n

波函数的一级修正为

$$\begin{aligned} \lambda \psi_n^{(1)} &= \sum_m' \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} = \frac{H'_{n-1,n}}{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}} \psi_{n-1}^{(0)} + \frac{H'_{n+1,n}}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}} \psi_{n+1}^{(0)} \\ &= -e\varepsilon \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \left(\frac{\sqrt{n}}{\hbar\omega} \psi_{n-1}^{(0)} - \frac{\sqrt{n+1}}{\hbar\omega} \psi_{n+1}^{(0)} \right) \\ &= e\varepsilon \sqrt{\frac{1}{2\hbar\mu\omega^3}} (\sqrt{n+1} \psi_{n+1}^{(0)} - \sqrt{n} \psi_{n-1}^{(0)}) \end{aligned}$$

上式只对 $n \geq 1$ 时成立, 若对基态 ($n=0$), 则上式无第二项。所以, 波函数的一级近似为

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} = \psi_n^{(0)} + \frac{e\varepsilon}{\sqrt{2\hbar\mu\omega^3}} (\sqrt{n+1} \psi_{n+1}^{(0)} - \sqrt{n} \psi_{n-1}^{(0)})$$

可见, 微扰使 $\psi_n^{(0)}$ 中混入了与它紧邻的状态 $\psi_{n-1}^{(0)}$ 和 $\psi_{n+1}^{(0)}$ 。

实际上, 此题可准确求解。体系的哈密顿算符变形为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 - e\varepsilon x \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 \left(x - \frac{e\varepsilon}{\mu\omega^2} \right)^2 - \frac{e^2 \varepsilon^2}{2\mu\omega^2} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx'^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x'^2 - \frac{e^2 \varepsilon^2}{2\mu\omega^2} \end{aligned}$$

其中, $x' = x - \frac{e\varepsilon}{\mu\omega^2}$ 。于是, $\hat{H}$ 的本征方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx'^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x'^2 - \frac{e^2 \varepsilon^2}{2\mu\omega^2} \right) \psi_n = E_n \psi_n$$

即

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx'^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x'^2 \right) \psi_n = \left(E_n + \frac{e^2 \varepsilon^2}{2\mu\omega^2} \right) \psi_n$$

该方程仍是一维线性谐振子的能量本征方程。于是体系的能量本征值 E_n 满足

$$E_n + \frac{e^2 \varepsilon^2}{2\mu\omega^2} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

即

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega - \frac{e^2 \varepsilon^2}{2\mu\omega^2}$$

能量本征函数为

$$\psi_n(x') = N_n e^{\frac{1}{2}\alpha^2 x'^2} H_n(\alpha x')$$

把 $\psi_n(x')$ 在 x 点做展开, 则

$$\begin{aligned}\psi_n(x') &= \psi_n^{(0)}(x) + \psi_n'^{(0)}(x)(x' - x) + \cdots \\ &= \psi_n^{(0)}(x) + \frac{d}{dx} \psi_n^{(0)}(x)(x' - x) + \cdots \\ &= \psi_n^{(0)}(x) + \alpha \left[\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}^{(0)}(x) - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}^{(0)}(x) \right] \left(-\frac{e\varepsilon}{\mu\omega^2} \right) + \cdots \\ &= \psi_n^{(0)}(x) + \frac{e\varepsilon}{\sqrt{2\hbar\mu\omega^3}} \left[\sqrt{n+1} \psi_{n+1}^{(0)}(x) - \sqrt{n} \psi_{n-1}^{(0)}(x) \right] + \cdots\end{aligned}$$

与微扰论解的结果是一致的。

例 5-2 设在 H^0 表象中, $\hat{H}$ 的矩阵表示为

$$H = \begin{pmatrix} E_1^0 + c & 0 & a \\ 0 & E_2^0 + d & b \\ a^* & b^* & E_3^0 \end{pmatrix}$$

其中, $E_1^0 < E_2^0 < E_3^0$, $|a|$ 、 $|b|$ 、 c 、 d 是小量。试用微扰论求能级二级修正。

解: $\hat{H}$ 改写为

$$H = \begin{pmatrix} E_1^0 + c & 0 & a \\ 0 & E_2^0 + d & b \\ a^* & b^* & E_3^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1^0 & 0 & 0 \\ 0 & E_2^0 & 0 \\ 0 & 0 & E_3^0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} c & 0 & a \\ 0 & d & b \\ a^* & b^* & 0 \end{pmatrix}$$

利用式 (5-20), 得

$$\begin{aligned}E_1 &= E_1^0 + c + \frac{|H'_{21}|^2}{E_1^0 - E_2^0} + \frac{|H'_{31}|^2}{E_1^0 - E_3^0} = E_1^0 + c + \frac{|a|^2}{E_1^0 - E_3^0} \\ E_2 &= E_2^0 + d + \frac{|H'_{12}|^2}{E_2^0 - E_1^0} + \frac{|H'_{32}|^2}{E_2^0 - E_3^0} = E_2^0 + d + \frac{|b|^2}{E_1^0 - E_3^0} \\ E_3 &= E_3^0 + 0 + \frac{|H'_{13}|^2}{E_3^0 - E_1^0} + \frac{|H'_{23}|^2}{E_3^0 - E_2^0} = E_3^0 + \frac{|a|^2}{E_3^0 - E_1^0} + \frac{|b|^2}{E_3^0 - E_2^0}\end{aligned}$$

第二节 简并情况下的微扰理论

实际问题中, 多数情况下体系的能级是简并的。如氢原子, 只有基态时能级不简并, 其他状态的能级都简并。本节讨论简并情况下的微扰理论。

设体系的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)}$$

$\hat{H}'$ 为微扰项。

体系满足的能量本征方程为

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

设 $\hat{H}^{(0)}$ 的本征方程为

$$\hat{H}^{(0)}\psi_{nv}^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_{nv}^{(0)} \quad (5-23)$$

式中, $v=1,2,\dots,f$, 即 $E_n^{(0)}$ 为 f 度简并。在简并子空间内, $\{\psi_{nv}^{(0)}\}$ 满足正交归一条件

$$\int \psi_{n\mu}^{*(0)}\psi_{nv}^{(0)}\mathrm{d}x = \delta_{\mu\nu} \quad (5-24)$$

处理简并微扰问题的关键是如何选取合适的零级近似波函数。令零级近似波函数为

$$\psi_n^{(0)} = \sum_v c_{nv}^{(0)}\psi_{nv}^{(0)} \quad (5-25)$$

把 ψ_n 和 E_n 用 λ 的幂级数做展开, 有

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

代入到 $\hat{H}$ 的本征方程中, 即

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)})(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots) \\ &= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots)(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots) \end{aligned}$$

等式两边 λ 的同幂次项的系数应相等, 于是可得逐级近似方程

$$\lambda^0: \quad \hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$$

$$\lambda^1: \quad \hat{H}^{(0)}\psi_n^{(1)} + \hat{H}^{(1)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)}$$

$$\lambda^2: \quad \hat{H}^{(0)}\psi_n^{(2)} + \hat{H}^{(1)}\psi_n^{(1)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(2)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}$$

...

把式 (5-25) 代入到一级等式中, 得

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(1)} + \hat{H}^{(1)}\sum_v c_{nv}^{(0)}\psi_{nv}^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\sum_v c_{nv}^{(0)}\psi_{nv}^{(0)}$$

对上式做 $\int \psi_{n\mu}^{*(0)}\dots\mathrm{d}\tau$ 运算, 得

$$\begin{aligned} & \int \psi_{n\mu}^{*(0)}\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(1)}\mathrm{d}\tau + \sum_v c_{nv}^{(0)}\int \psi_{n\mu}^{*(0)}\hat{H}^{(1)}\psi_{nv}^{(0)}\mathrm{d}\tau \\ &= E_n^{(0)}\int \psi_{n\mu}^{*(0)}\psi_n^{(1)}\mathrm{d}\tau + E_n^{(1)}\sum_v c_{nv}^{(0)}\int \psi_{n\mu}^{*(0)}\psi_{nv}^{(0)}\mathrm{d}\tau \end{aligned}$$

左边第一项 = $\int \psi_n^{(1)}(\hat{H}^{(0)}\psi_{n\mu}^{(0)})^*\mathrm{d}\tau = E_n^{(0)}\int \psi_n^{(1)}\psi_{n\mu}^{*(0)}\mathrm{d}\tau$, 与右边第一项相同, 相互抵消。令

$$\hat{H}_{\mu\nu}^{(1)} = \int \psi_{n\mu}^{*(0)}\hat{H}^{(1)}\psi_{nv}^{(0)}\mathrm{d}\tau \quad (5-26)$$

并考虑到 $\int \psi_{n\mu}^{*(0)}\psi_{nv}^{(0)}\mathrm{d}x = \delta_{\mu\nu}$, 上式变为

$$\sum_v H_{\mu\nu}^{(1)}c_{nv}^{(0)} = E_n^{(1)}c_{n\mu}^{(0)} \quad (5-27)$$

或

$$\sum_{\nu} (H_{\mu\nu}^{(1)} - E_n^{(1)} \delta_{\mu\nu}) c_{n\nu}^{(0)} = 0 \quad (5-28)$$

写成矩阵形式为

$$\begin{pmatrix} H_{11}^{(1)} - E_n^{(1)} & H_{12}^{(1)} & \cdots & H_{1f}^{(1)} \\ H_{21}^{(1)} & H_{22}^{(1)} - E_n^{(1)} & \cdots & H_{2f}^{(1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{f1}^{(1)} & H_{f2}^{(1)} & \cdots & H_{ff}^{(1)} - E_n^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{n1}^{(0)} \\ c_{n2}^{(0)} \\ \vdots \\ c_{nf}^{(0)} \end{pmatrix} = 0 \quad (5-29)$$

这正是 $\hat{H}^{(1)}$ 在简并子空间中的本征方程。 $\hat{H}_{\mu\nu}^{(1)}$ 是 $\hat{H}^{(1)}$ 在简并空间中的矩阵元。把零级近似波函数 (5-25) 写成列矢量

$$\psi_n^{(0)} = \begin{pmatrix} c_{n1}^{(0)} \\ c_{n2}^{(0)} \\ \vdots \\ c_{nf}^{(0)} \end{pmatrix}$$

它是 $\hat{H}^{(1)}$ 的本征函数。

方程 (5-29) 有非零解的条件是

$$\begin{vmatrix} H_{11}^{(1)} - E_n^{(1)} & H_{12}^{(1)} & \cdots & H_{1f}^{(1)} \\ H_{21}^{(1)} & H_{22}^{(1)} - E_n^{(1)} & \cdots & H_{2f}^{(1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{f1}^{(1)} & H_{f2}^{(1)} & \cdots & H_{ff}^{(1)} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

由此可解得 f 个实根 $E_{n\nu}^{(1)}$ ($\nu = 1, 2, \dots, f$)。能量的一级修正值为 $\lambda E_{n\nu}^{(1)}$ ，一级近似值为

$$E_{n\nu} = E_n^{(0)} + \lambda E_{n\nu}^{(1)} \quad (5-30)$$

将每个 $E_{n\nu}^{(1)}$ 代入到矩阵方程中可解得一组 $c_{n\mu}^{(0)}$ ，则 $E_{n\nu}$ 对应的零级近似波函数为

$$\psi_{n\nu} = \sum_{\mu=1}^f c_{n\mu}^{(0)} \psi_{n\mu}^{(0)} \quad (5-31)$$

若 $E_{n\nu}^{(1)}$ 各不相同，即无重根，简并完全消除，一个能级对应一个零级波函数。

若 $E_{n\nu}^{(1)}$ 有部分重根，简并部分消除，进一步考虑能量的二级修正，才可能消除简并情况。

1913 年，斯塔克 (Stark) 发现，把原子置于外电场中，它发射的光谱线将会发生分裂，这种现象称为斯塔克效应。对氢原子，能级裂距正比于电场强度的一次方，为一级（或线性）斯塔克效应；对于碱金属原子能级裂距正比于电场强度的平方，为二级（或平方）斯塔克效应。

下面我们用简并微扰理论解释氢原子光谱的赖曼线系的第一条谱线的分裂，此分裂为氢原子的一级斯塔克效应。

没有外电场时，受（非相对论下的）球对称的库仑场 $U(r) = -e_s^2 / r$ 的作用，第 n 个能级的简并度为 n^2 ，加入方向沿 z 轴的外电场 $\bar{\varepsilon}$ 后，电子有一个附加能量，其算符表示为：

$$\hat{H}' = -\bar{D} \cdot \bar{\varepsilon} = -(-e\bar{r}) \cdot \bar{\varepsilon} = e\varepsilon r \cos \theta$$

其中，电偶极矩 $\bar{D} = -e\bar{r}$ （方向为从 $-e$ 到 $+e$ ）。

无外场时，体系是球对称的，体系的哈密顿量为

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{e_s^2}{r}$$

$\hat{H}^{(0)}$ 与 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 都对易，也就是 $\hat{L}^2$ 、 $\hat{L}_z$ 都是守恒量。

当加入外电场后， $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' = \hat{H}^{(0)} + e\epsilon r \cos \theta$ ， $\hat{H}$ 不再与 $\hat{L}^2$ 对易， $\hat{L}^2$ 不再是守恒量，但 $\hat{L}_z$ 仍是守恒量，即外电场破坏了库仑场的球对称性，但未破坏绕 z 轴旋转的对称性，能级简并将部分解除。

下面计算 $n=2$ 时体系的近似解。

处于沿 z 方向的外电场 $\bar{\epsilon}$ 中的氢原子体系的哈密顿为

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' = \hat{H}^{(0)} + e\epsilon r \cos \theta$$

其中， $\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \nabla^2 - \frac{e_s^2}{r}$ ， $\hat{H}' = e\epsilon r \cos \theta$ 。

由于原子内部的电场强度 $\epsilon_{\text{内}} = e_s / a_0^2 \approx 5.13 \times 10^{11} \text{ V/m}$ ，而外电场强度 ϵ 一般不会超过 10^7 V/m ，因此可以把 $\hat{H}'$ 看成微扰。

$n=2$ 时， $E_2^{(0)}$ 的简并度是 4，且

$$E_2^{(0)} = -\frac{\mu e_s^4}{8\hbar^2} = -\frac{e_s^2}{8a_0}$$

属于这个能级的正交归一的四个简并态波函数是

$$\begin{cases} \phi_1 = \psi_{200} = R_{20} Y_{00} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a} \right) e^{-r/2a} \\ \phi_2 = \psi_{210} = R_{21} Y_{10} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{a} \right) e^{-r/2a} \cos \theta \\ \phi_3 = \psi_{211} = R_{21} Y_{11} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{a} \right) e^{-r/2a} \sin \theta e^{i\phi} \\ \phi_4 = \psi_{21-1} = R_{21} Y_{1-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{a} \right) e^{-r/2a} \sin \theta e^{-i\phi} \end{cases}$$

下面计算 $\hat{H}'$ 在简并子空间中的矩阵元 $H'_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H}' \phi_j d\tau$ 。由于球谐函数满足公式

$$\begin{aligned} \cos \theta Y_{lm} &= \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1,m} + \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)}} Y_{l-1,m} \\ &= a_{lm} Y_{l+1,m} + b_{lm} Y_{l-1,m} \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} H'_{ij} &= \int \psi_{n'l'm'}^* e\epsilon r \cos \theta \psi_{nlm} d\tau = \int R_{n'l'}^* Y_{l'm'}^* e\epsilon r \cos \theta R_{nl} Y_{lm} r^2 dr d\Omega \\ &= e\epsilon \int r^3 R_{n'l'}^* R_{nl} dr \int Y_{l'm'}^* \cos \theta Y_{lm} d\Omega \\ &= e\epsilon \int r^3 R_{n'l'}^* R_{nl} dr \int Y_{l'm'}^* (a_{lm} Y_{l+1,m} + b_{lm} Y_{l-1,m}) d\Omega \\ &= e\epsilon \int r^3 R_{n'l'}^* R_{nl} dr (a_{lm} \delta_{l',l+1} \delta_{m',m} + b_{lm} \delta_{l',l-1} \delta_{m',m}) \end{aligned}$$

显然, 矩阵元不为零的原则为 $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0$ 。所以, 不为零的矩阵元只有 H'_{12} 和 H'_{21} , 且

$$\begin{aligned} H'_{12} &= e\varepsilon \int_0^\infty R_{20} R_{21} r^3 dr \int Y_{00}^* \left(\sqrt{\frac{4}{15}} Y_{20} + \sqrt{\frac{1}{3}} Y_{00} \right) d\Omega \\ &= \sqrt{\frac{1}{3}} e\varepsilon \int_0^\infty R_{20} R_{21} r^3 dr \\ &= \sqrt{\frac{1}{3}} e\varepsilon \int_0^\infty \left(\frac{1}{2a} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a} \right) e^{-\frac{r}{2a}} \left(\frac{1}{2a} \right)^{3/2} \frac{r}{\sqrt{3}a} e^{-\frac{r}{2a}} r^3 dr \\ &= -3e\varepsilon a \end{aligned}$$

同理

$$H'_{21} = -3e\varepsilon a$$

因此

$$H' = \begin{pmatrix} 0 & -3e\varepsilon a & 0 & 0 \\ -3e\varepsilon a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

将以上结果代入到简并微扰论方程 (5-29) 中, 得

$$\begin{pmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\varepsilon a_0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^{(0)} \\ c_2^{(0)} \\ c_3^{(0)} \\ c_4^{(0)} \end{pmatrix} = 0$$

这是关于 $c_1^{(0)}$ 、 $c_2^{(0)}$ 、 $c_3^{(0)}$ 、 $c_4^{(0)}$ 的线性齐次方程组, 于是得到久期方程

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\varepsilon a_0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

解得

$$E_{21}^{(1)} = 3e\varepsilon a_0 \quad E_{22}^{(1)} = -3e\varepsilon a_0 \quad E_{23}^{(1)} = 0 \quad E_{24}^{(1)} = 0$$

下面计算零级波函数。

(1) 当 $E_2^{(1)} = E_{21}^{(0)} = 3e\varepsilon a$, 即 $E_{21} = E_2^{(0)} + 3e\varepsilon a$ 时, 代入简并微扰论方程组中, 得

$$\begin{cases} -E_2^{(1)} c_1^{(0)} - 3e\varepsilon a_0 c_2^{(0)} = 0 \\ -3e\varepsilon a_0 c_1^{(0)} - E_2^{(1)} c_2^{(0)} = 0 \\ -E_2^{(1)} c_3^{(0)} = 0 \\ -E_2^{(1)} c_4^{(0)} = 0 \end{cases}$$

可得

$$\begin{cases} c_1^{(0)} = -c_2^{(0)} \\ c_3^{(0)} = c_4^{(0)} = 0 \end{cases}$$

则由 $\psi_2^{(0)}$ 的归一化条件 $\sum_{i=1}^4 |c_i^{(0)}|^2 = 1$, 得

$$c_1^{(0)} = -c_2^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

于是, 对应于能级 $E_{21} = E_2^{(0)} + 3e\epsilon a$ 的零级近似波函数为

$$\psi_{21}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \psi_{210})$$

(2) 当 $E_2^{(1)} = E_{22}^{(0)} = -3e\epsilon a$, 即 $E_{22} = E_2^{(0)} - 3e\epsilon a$ 时, 代入方程组中, 得

$$\begin{cases} c_1^{(0)} = c_2^{(0)} \\ c_3^{(0)} = c_4^{(0)} = 0 \end{cases}$$

归一化后, 得

$$c_1^{(0)} = c_2^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

于是, 对应于能级 $E_{22} = E_2^{(0)} - 3e\epsilon a$ 的零级近似波函数为

$$\psi_{22}^{(0)} = \frac{\sqrt{2}}{2}(\varphi_1 + \varphi_2) = \frac{\sqrt{2}}{2}(\psi_{200} + \psi_{210})$$

(3) 当 $E_2^{(1)} = E_{23}^{(1)} = E_{24}^{(1)} = 0$, 即 $E_{23} = E_2^{(0)}$ 时, 代入方程组中, 得

$$\begin{cases} c_1^{(0)} = c_2^{(0)} = 0 \\ c_3^{(0)}, c_4^{(0)} \text{是不能同时等于零的常数} \end{cases}$$

归一化后, 得

$$|c_3^{(0)}|^2 + |c_4^{(0)}|^2 = 1$$

于是, 对应于能级 $E_{23} = E_{24} = E_2^{(0)}$ 的零级近似波函数为

$$\psi_{23}^{(0)}, \psi_{24}^{(0)} = c_3^{(0)}\varphi_3 + c_4^{(0)}\varphi_4 = c_3^{(0)}\psi_{211} + c_4^{(0)}\psi_{21-1}$$

这是二重简并的能级, 波函数不能唯一确定。若仍取原来波函数, 则

$$\psi_{23}^{(0)} = \phi_3 = \psi_{211} \quad \psi_{24}^{(0)} = \phi_4 = \psi_{21-1}$$

由以上讨论可知, 在外电场作用下, 势场原来的球对称性被部分破坏, 变为轴对称, 一级微扰消除了部分简并, 原来四度简并的能级 $E_2^{(0)}$ 分裂成三个能级, 分别为 $E_2^{(0)} + 3e\epsilon a$ 、 $E_2^{(0)}$ 、 $E_2^{(0)} - 3e\epsilon a$, 如图 5-1 所示。原来从 $E_2^{(0)}$ 跃迁到 $E_1^{(0)}$ 的一条谱线变成了三条谱线。

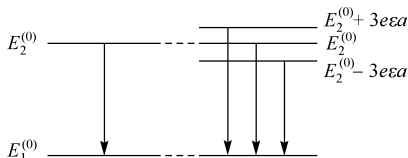


图 5-1

第三节 变分法

设体系哈密顿算符 $\hat{H}$ 满足的本征值方程为

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$$

且 $\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$ 。对任意归一化波函数 ψ ，有

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle$$

且

$$\sum_n |a_n|^2 = 1$$

在 ψ 态下， $\hat{H}$ 的平均值为

$$\begin{aligned}\bar{E} = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \sum_{mn} a_m^* a_n \langle m | \hat{H} | n \rangle = \sum_{mn} a_m^* a_n E_n \langle m | n \rangle \\ &= \sum_{mn} a_m^* a_n E_n \delta_{mn} = \sum_n |a_n|^2 E_n\end{aligned}$$

我们约定， $E_0 < E_1 < E_2 < \dots$ ，则

$$\bar{E} \geq \sum_n |a_n|^2 E_0 = E_0 \quad (5-32)$$

由式(5-32)知，在任意归一化状态下，能量的平均值不小于基态能量值。由此可以得出如下结论：

任意假定一个归一化态函数 ψ ，计算平均值 $\bar{E}$ ，得到基态能量 E_0 的一个上限。进一步，如果假定许多个态函数 ψ ，计算出许多个平均值 $\bar{E}$ ，选出最小的一个平均值作为 E_0 的一个更接近真实值的上限，并把它当成基态能量的近似值。这就是变分法的基本精神。

在实际应用中，可以根据所学知识和从物理学上考虑，设计出一个含有参数 λ 的试探态函数 $\psi(\lambda)$ ，则 $\hat{H}$ 的平均值为 λ 的函数，即

$$\bar{H} = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \equiv E(\lambda) \quad (5-33)$$

$E(\lambda)$ 的极小值可以当成基态能量的近似值。即令

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = 0 \quad \left(\frac{d^2 E}{d\lambda^2} > 0 \right)$$

求出极小值点 λ_0 ，则

$$E(\lambda_0) \approx E_0 \quad (5-34)$$

如果 $E(\lambda_0)$ 与实际 E_0 相差较大，则有可能是 $\psi(\lambda)$ 所选类型或结构不对。

如果所选 $\psi(\lambda)$ 没有归一化，则

$$\bar{H} = E(\lambda) = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad (5-35)$$

它的极小值可以当成基态能量的近似值。

例 5-3 用变分法求一维谐振子基态能量和基态波函数。设试探波函数为 $\psi(x) = Ne^{-\lambda x^2}$ 。

解：把波函数 $\psi(x)$ 归一化。令

$$\int \psi^*(x)\psi(x)dx = |N|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\lambda x^2} dx = |N|^2 \sqrt{\frac{\pi}{2\lambda}} = 1$$

得

$$N = \left(\frac{2\lambda}{\pi}\right)^{1/4}$$

在 $\psi(x)$ 态下，动能平均值为

$$\bar{T} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \right) \psi dx = -\frac{\hbar^2 |N|^2}{2\mu} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda x^2} \frac{d^2}{dx^2} e^{-\lambda x^2} dx = \frac{\hbar^2 \lambda}{2\mu}$$

势能平均值为

$$\bar{V} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \left(\frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \right) \psi dx = \frac{1}{2} \mu \omega^2 |N|^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2\lambda x^2} dx = \frac{\mu \omega^2}{8\lambda}$$

总能量平均值

$$E(\lambda) = \bar{T} + \bar{V} = \frac{\hbar^2 \lambda}{2\mu} + \frac{\mu \omega^2}{8\lambda}$$

令

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \frac{\hbar^2}{2\mu} - \frac{\mu \omega^2}{8\lambda^2} = 0$$

得 $\lambda_0 = \frac{m\omega}{2\hbar}$ 。所以，基态能量近似值为

$$E_0 \approx E(\lambda_0) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\mu \omega}{2\hbar} + \frac{\mu \omega^2}{8} \frac{2\hbar}{\mu \omega} = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

基态波函数为

$$\psi_0(x) \approx \left(\frac{2\lambda_0}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\lambda_0 x^2} = \left(\frac{2}{\pi} \frac{\mu \omega}{2\hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{\mu \omega}{2\hbar} x^2} = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\alpha^2 x^2 / 2}$$

该题求得的近似值就是基态能量的精确值，这是因为所选的试探波函数就是基态波函数。

第四节 氢原子基态

一、氢原子体系的哈密顿及本征方程

氢原子核带正电 $Ze = 2e$ ，核外有两个电子。由于核的质量远远大于电子的质量，所以可近似认为氢原子核是固定不动的，于是氢原子体系的哈密顿算符可以表述为

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{Ze_s^2}{r_1} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{Ze_s^2}{r_2} \right) + \frac{e_s^2}{r_{12}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{2e_s^2}{r_1} - \frac{2e_s^2}{r_2} + \frac{e_s^2}{r_{12}} \quad (5-36)$$

式中, μ 是电子质量; r_1 、 r_2 分别是第一个电子和第二个电子到核的距离; $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ 为两个电子之间的距离; 最后一项是两电子的静电相互作用能。

令

$$\hat{H}_{01} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{Ze_s^2}{r_1} \quad \hat{H}_{02} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{Ze_s^2}{r_2}$$

则哈密顿算符可简写成

$$\hat{H} = \hat{H}_{01} + \hat{H}_{02} + \frac{e_s^2}{r_{12}} \quad (5-37)$$

其本征方程为

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (5-38)$$

说明:

(1) 如果不考虑两电子之间的相互作用, 该体系简化为两个独立的电子体系, 有

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{Ze_s^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{Ze_s^2}{r_2} = \hat{H}_{01} + \hat{H}_{02} \quad (5-39)$$

其中

$$\hat{H}_{01}\psi_1(\vec{r}_1) = E_1\psi_1(\vec{r}_1) \quad \hat{H}_{02}\psi_2(\vec{r}_2) = E_2\psi_2(\vec{r}_2)$$

为两个类氢离子的本征方程, 相应的基态能量和基态波函数分别为

$$E_{01} = E_{02} = -\frac{Z^2 e_s^2}{2a}$$

$$\psi_{100}(\vec{r}_1) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a^3}} e^{-\frac{Z}{a} r_1} \quad \psi_{100}(\vec{r}_2) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a^3}} e^{-\frac{Z}{a} r_2}$$

体系处于基态时能量本征值和本征函数分别为

$$E_0 = E_{01} + E_{02} = -\frac{Z^2 e_s^2}{a} \quad (5-40)$$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a^3} e^{-\frac{Z}{a}(r_1 + r_2)} \quad (5-41)$$

(2) 哈密顿算符 (5-36) 中 $\frac{e_s^2}{r_{12}}$ 与 $\frac{2e_s^2}{r_1}$ 和 $\frac{2e_s^2}{r_2}$ 相比, 在数量级上大致相当, 不能把两个电子的相互作用能当成微扰处理。下面用变分法求解。

二、用变分法求解氦原子基态能量

氦原子体系中, 两个电子的相互作用导致 $\hat{H}$ 比 $\hat{H}_{01} + \hat{H}_{02}$ 多一正势能项 $\frac{e_s^2}{r_{12}}$, 两个电子相互屏蔽, 使得核的有效电荷要比 $2e$ 小。如果选式 (5-41) 作为试探波函数, 则式中的 $Z < 2$ 。把 Z 作为变分参数, 令试探波函数为

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, Z) = \frac{Z^3}{\pi a^3} e^{-\frac{Z}{a}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)} \quad (5-42)$$

$\hat{H}(Z)$ 在 $\psi(Z)$ 态中的平均值

$$\bar{H}(Z) = \iint \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, Z) \hat{H} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, Z) d\tau_1 d\tau_2 \quad (5-43)$$

把哈密顿算符 $\hat{H}$ 变形为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{2e_s^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{2e_s^2}{r_2} + \frac{e_s^2}{r_{12}} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{Ze_s^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{Ze_s^2}{r_2} - \left(\frac{Z-2}{Z} \right) \left(-\frac{Ze_s^2}{r_1} - \frac{Ze_s^2}{r_2} \right) + \frac{e_s^2}{r_{12}} \\ &= \hat{H}_{01}(Z) + \hat{H}_{02}(Z) - \left(\frac{Z-2}{Z} \right) (U_{01} + U_{02}) + \frac{e_s^2}{r_{12}} \end{aligned} \quad (5-44)$$

所以

$$\begin{aligned} \bar{H}(Z) &= \iint \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \psi_{100}^*(\vec{r}_2) \left[\hat{H}_{01}(Z) + \hat{H}_{02}(Z) \right] \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad - \left(\frac{Z-2}{Z} \right) \iint \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \psi_{100}^*(\vec{r}_2) (U_{01} + U_{02}) \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad + \iint \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \psi_{100}^*(\vec{r}_2) \left(\frac{e_s^2}{r_{12}} \right) \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

即

$$\bar{H}(Z) = E_{01} + E_{02} - \left(\frac{Z-2}{Z} \right) (\bar{U}_{01} + \bar{U}_{02}) + \overline{\frac{e_s^2}{r_{12}}} \quad (5-45)$$

式中 $E_{01} = E_{02} = -\frac{Z^2 e_s^2}{2a}$ 。因为

$$\bar{T}_{01} + \bar{U}_{01} = E_{01} \quad \bar{T}_{01} = -\frac{1}{2} \bar{U}_{01}$$

所以

$$\bar{U}_{01} = 2E_{01} = -\frac{Z^2 e_s^2}{a}$$

同理

$$\bar{U}_{02} = -\frac{Z^2 e_s^2}{a}$$

则

$$\bar{H}(Z) = -\frac{Z^2 e_s^2}{a} + 2 \left(\frac{Z-2}{Z} \right) \frac{Z^2 e_s^2}{a} + \overline{\frac{e_s^2}{r_{12}}} \quad (5-46)$$

下面计算式 (5-46) 的最后一项 $I = \overline{\frac{e_s^2}{r_{12}}}$ 。

$$\begin{aligned}
I &= \overline{e_s^2} = \left(\frac{Z^3}{\pi a^3} \right)^2 \iint \frac{e_s^2}{r_{12}} e^{-\frac{2Z}{a}(r_1+r_2)} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \int \left[\int \left(-\frac{eZ^3}{\pi a^3} \right) \frac{e^{-\frac{2Z}{a}r_1}}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau_1 \right] \left(-\frac{eZ^3}{\pi a^3} \right) e^{-\frac{2Z}{a}r_2} d\tau_2 \\
&= \int \left[\int \frac{-e|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau_1 \right] \left[-e|\psi_{100}(\vec{r}_2)|^2 \right] d\tau_2
\end{aligned} \tag{5-47}$$

式中, $-e|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2$ 是第一个电子在 $\vec{r}_1$ 处的电荷密度, $-e|\psi_{100}(\vec{r}_2)|^2$ 是第二个电子在 $\vec{r}_2$ 处的电荷密度, 它们都是径向对称的; 内层积分 $\int \frac{-e|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau_1$ 代表第一个电子在 $\vec{r}_2$ 处产生的势, 它可以变形为

$$\begin{aligned}
\int \frac{-e|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau_1 &= \int \frac{-e|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} 4\pi r_1^2 dr_1 = \frac{-eZ^3}{\pi a^3 \epsilon_0} \int \frac{e^{-\frac{2Z}{a}r_1}}{r_{12}} r_1^2 dr_1 \\
&= \frac{-eZ^3}{\pi a^3 \epsilon_0} \left(\int_0^{r_2} \frac{e^{-\frac{2Z}{a}r_1}}{r_{12}} r_1^2 dr_1 + \int_{r_2}^{\infty} \frac{e^{-\frac{2Z}{a}r_1}}{r_{12}} r_1^2 dr_1 \right) = V_1 + V_2
\end{aligned} \tag{5-48}$$

其中, V_1 是以 r_2 为半径的球内第一个电子的电荷在 $\vec{r}_2$ 所产生的电势, 等于球内所有电荷集中在球心时在 $\vec{r}_2$ 处产生的电势; V_2 是分布在这个球以外的第一个电子的电荷在 $\vec{r}_2$ 所产生的电势, 其值可由在球心处的电势得出。于是

$$\begin{aligned}
V_1 &= \frac{-eZ^3}{\pi a^3 \epsilon_0} \int_0^{r_2} \frac{e^{-\frac{2Z}{a}r_1}}{r_{12}} r_1^2 dr_1 = \frac{-eZ^3}{\pi a^3 \epsilon_0} \int_0^{r_2} \frac{e^{-\frac{2Z}{a}r_1}}{r_2} r_1^2 dr_1 \\
&= \left(\frac{eZ^2}{2\pi a^2 \epsilon_0} r_2 + \frac{eZ}{2\pi a \epsilon_0} + \frac{e}{4\pi \epsilon_0 r_2} \right) e^{-\frac{2Z}{a}r_2} - \frac{e}{4\pi \epsilon_0 r_2} \\
V_2 &= \frac{-eZ^3}{\pi a^3 \epsilon_0} \int_{r_2}^{\infty} \frac{e^{-\frac{2Z}{a}r_1}}{r_{12}} r_1^2 dr_1 = \frac{-eZ^3}{\pi a^3 \epsilon_0} \int_{r_2}^{\infty} e^{-\frac{2Z}{a}r_1} r_1 dr_1 \\
&= - \left(\frac{eZ^2}{2\pi a^3 \epsilon_0} r_2 + \frac{eZ}{4\pi a \epsilon_0} \right) e^{-\frac{2Z}{a}r_2}
\end{aligned}$$

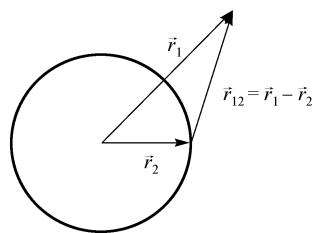


图 5-2

将 V_1 、 V_2 的计算结果代入到式 (5-48), 得

$$\int \frac{-e|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau_1 = \left(\frac{eZ}{a} + \frac{e}{r_2} \right) \frac{e^{-\frac{2Z}{a}r_2}}{4\pi\epsilon_0} - \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_2} \tag{5-49}$$

将式 (5-49) 代入到式 (5-47), 得

$$I = \int \left[\left(\frac{eZ}{a} + \frac{e}{r_2} \right) \frac{e^{-\frac{2Z}{a}r_2}}{4\pi\epsilon_0} - \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right] \left(-\frac{eZ^3}{\pi a^3} \right) e^{-\frac{2Z}{a}r_2} d\tau_2 = \frac{5Ze_s^2}{8a} \tag{5-50}$$

将式 (5-50) 代入到式 (5-46), 得

$$\bar{H}(Z) = -\frac{Z^2 e_s^2}{a} + 2 \left(\frac{Z-2}{Z} \right) \frac{Z^2 e_s^2}{a} + \frac{5Z e_s^2}{8a} = \frac{e_s^2}{a} Z^2 - \frac{27e_s^2}{8a} Z \quad (5-51)$$

令

$$\frac{d\bar{H}}{dZ} = \frac{2e_s^2}{a} Z - \frac{27e_s^2}{8a} = 0$$

得 $Z = \frac{27}{16}$ 。将此结果代入到式 (5-51), 得氢原子基态能量的上限为

$$E_0 \approx \frac{e_s^2}{a} \left[\left(\frac{27}{16} \right)^2 - \frac{27}{8} \frac{27}{16} \right] = - \left(\frac{27}{16} \right)^2 \frac{e_s^2}{a} \approx -2.85 \frac{e_s^2}{a} \quad (5-52)$$

与实验结果 $E_0 = -2.904 \frac{e_s^2}{a}$ 比较接近。

将 $Z = \frac{27}{16}$ 代入式 (5-42), 得基态波函数近似为

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \approx \left(\frac{27}{16} \right)^3 \frac{1}{\pi a^3} e^{-\frac{27}{16a}(r_1+r_2)} \quad (5-53)$$

第五节 与时间有关的微扰理论

在第一节、第二节中讨论了分立能级的能量和波函数的修正, 所讨论体系的哈密顿算符不显含时间, 因而求解的是定态薛定谔方程。本节讨论体系哈密顿算符含有与时间有关的微扰的情况, 即体系的哈密顿算符 $\hat{H}(t)$ 由 $\hat{H}_0$ 和 $\hat{H}'(t)$ 组成, 即

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) \quad (5-54)$$

其中, $\hat{H}_0$ 与时间无关, 仅微扰部分 $\hat{H}'(t)$ 与时间有关。体系的波函数要由含时薛定谔方程确定, 一般情况下, 求准确解是困难的。但 $\hat{H}'(t)$ 与 $\hat{H}_0$ 相比很小时, 仍可按微扰论从 $\hat{H}_0$ 的定态解出发求得 $\hat{H}$ 的非定态近似解 $\psi(x, t)$, 此即含时微扰论。利用该理论可讨论体系不同状态之间的跃迁问题和光的发射与吸收问题。

体系波函数 $\psi(x, t)$ 满足薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H}(t) \psi(x, t) \quad (5-55)$$

$\hat{H}_0$ 满足的本征方程为

$$\hat{H}_0 \varphi_n = \varepsilon_n \varphi_n \quad (5-56)$$

把 ψ 向 $\hat{H}_0$ 的定态波函数 $\Phi_n = \varphi_n e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_n t}$ 做展开

$$\psi = \sum_n a_n(t) \Phi_n \quad (5-57)$$

代入式 (5-55), 得

$$i\hbar \sum_n \frac{da_n(t)}{dt} \Phi_n + i\hbar \sum_n a_n(t) \frac{\partial \Phi_n}{\partial t} = \sum_n a_n(t) \hat{H}_0 \Phi_n + \sum_n a_n(t) \hat{H}' \Phi_n \quad (5-58)$$

由于 $i\hbar \frac{\partial \Phi_n}{\partial t} = \hat{H}_0 \Phi_n$ ，所以上式简化为

$$i\hbar \sum_n \frac{da_n(t)}{dt} \Phi_n = \sum_n a_n(t) \hat{H}' \Phi_n$$

以 Φ_m^* 左乘上式两边且对整个空间积分，得

$$i\hbar \sum_n \frac{da_n(t)}{dt} \int \Phi_m^* \Phi_n d\tau = \sum_n a_n(t) \int \Phi_m^* \hat{H}' \Phi_n d\tau$$

即

$$i\hbar \sum_n \frac{da_n(t)}{dt} \delta_{mn} = \sum_n a_n(t) \int \varphi_m^* \hat{H}' \varphi_n d\tau e^{i\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{\hbar} t}$$

所以

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n a_n(t) H'_{mn} e^{i\omega_{mn} t} \quad (5-59)$$

式中

$$H'_{mn} = \int \varphi_m^* \hat{H}' \varphi_n d\tau \quad (5-60)$$

是微扰矩阵元；

$$\omega_{mn} = (\varepsilon_m - \varepsilon_n) / \hbar \quad (5-61)$$

是体系从 ε_n 态跃迁到 ε_m 态的玻尔频率。方程 (5-59) 实际上是薛定谔方程 (5-55) 在 $\hat{H}_0$ 表象中的矩阵表示。

下面用微扰法求解方程 (5-59)。

令 $\hat{H}'(t) = \lambda H^{(1)}$ ，把 $a_m(t)$ 展成 λ 的幂级数，即

$$a_m(t, \lambda) = a_m^{(0)}(t) + \lambda a_m^{(1)}(t) + \lambda^2 a_m^{(2)}(t) + \dots \quad (5-62)$$

代入式 (5-59)，则

$$i\hbar \left[\frac{da_m^{(0)}(t)}{dt} + \lambda \frac{da_m^{(1)}(t)}{dt} + \dots \right] = \sum_n \left[a_n^{(0)}(t) + \lambda a_n^{(1)}(t) + \dots \right] \lambda H'_{mn} e^{i\omega_{mn} t}$$

比较等式两边， λ 的同幂次项前的系数应相等，得

$$\lambda^0: \quad i\hbar \frac{d}{dt} a_m^{(0)}(t) = 0 \quad (5-63)$$

$$\lambda^1: \quad i\hbar \frac{d}{dt} a_m^{(1)}(t) = \sum_n a_n^{(0)}(t) H'_{mn} e^{i\omega_{mn} t} \quad (5-64)$$

...

由式 (5-63) 可以看出，展开系数的零级近似不随 t 变化，它对应于不存在微扰时体系的状态。

若微扰从 $t=0$ 时开始引入，并假设此时体系处于 $\hat{H}_0$ 的第 k 个本征态 Φ_k （即 $\psi(x,0) = \Phi_k$ ），则由式（5-57）得零级近似解为

$$a_n^{(0)}(t) = a_n^{(0)}(0) = \int \Phi_n^* \Phi_k d\tau = \delta_{nk} \quad (5-65)$$

由式（5-64）得一级修正为

$$\begin{aligned} a_m^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \sum_n a_n^{(0)}(t') H_{mn}^{(1)}(t') e^{i\omega_{mn}t'} dt' = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \sum_n \delta_{nk} H_{mn}^{(1)}(t') e^{i\omega_{mn}t'} dt' \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H_{mk}^{(1)}(t') e^{i\omega_{mk}t'} dt' \end{aligned} \quad (5-66)$$

类似地，我们可以利用二级近似方程求出二级修正 $a_m^{(2)}(t)$ ，等等。由于 H'_{mn} 很小，一般求到 $a_m^{(1)}(t)$ 就足够精确，这时我们取

$$a_m(t) = a_m^{(0)}(t) + \lambda a_m^{(1)}(t) = \delta_{mk} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mk}(t') e^{i\omega_{mk}t'} dt' \quad (5-67)$$

当 $m \neq k$ 时，方程（5-59）的一级近似解为

$$a_m(t) = \lambda a_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mk}(t') e^{i\omega_{mk}t'} dt' \quad (5-68)$$

由式（5-57）知，一级近似下 t 时刻体系处于 Φ_m 态的概率为 $|a_m(t)|^2$ ，所以体系在微扰作用下由初态 Φ_k 跃迁到终态 Φ_m 的概率为

$$W_{k \rightarrow m} = |a_m(t)|^2 = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mk}(t') e^{i\omega_{mk}t'} dt' \right|^2 \quad (5-69)$$

只要给出 $\hat{H}'(t)$ 的具体形式，跃迁概率由上式得出。

例 5-4 带电 q 的一维谐振子在 $t \rightarrow -\infty$ 时处于基态。如果微扰

$$\hat{H}' = -q\varepsilon x e^{-t^2/\tau^2}$$

式中， ε 为外电场强度， τ 为参数。试求 $t \rightarrow \infty$ 时谐振子仍处于基态的概率。

解：当 $t \rightarrow \infty$ 时谐振子处于激发态的概率为

$$W_{0 \rightarrow n} = |a_n(t)|^2 = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} H'_{n0} e^{i\omega_{n0}t} dt \right|^2$$

其中

$$\omega_{n0} = \frac{E_n - E_0}{\hbar} = \frac{n\hbar\omega}{\hbar} = n\omega$$

$$H'_{n0}(t) = \langle n | H' | 0 \rangle = -q\varepsilon e^{-t^2/\tau^2} \langle n | x | 0 \rangle = -q\varepsilon e^{-t^2/\tau^2} \frac{1}{\sqrt{2}\alpha} \langle n | 1 \rangle = -q\varepsilon \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} e^{-t^2/\tau^2} \delta_{n1}$$

所以，在一级微扰近似下谐振子从基态只能跃迁到第一激发态，跃迁概率为

$$\begin{aligned} W_{0 \rightarrow 1} &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} H'_{10} e^{i\omega_{10}t} dt \right|^2 = \frac{q^2 \varepsilon^2}{2\mu\hbar\omega} \left| \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} e^{-t^2/\tau^2} dt \right|^2 \\ &= \frac{q^2 \varepsilon^2}{2\mu\hbar\omega} \left(\sqrt{\pi} \tau e^{-\omega^2 \tau^2 / 4} \right)^2 = \frac{\pi q^2 \varepsilon^2 \tau^2}{2\mu\hbar\omega} e^{-\omega^2 \tau^2 / 2} \end{aligned}$$

因此, 系统仍停留在其态的概率为 $1 - W_{0 \rightarrow 1}$ 。可以看出, 如果 $\tau \rightarrow \infty$ 即微扰无限缓慢地加进来, 有

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} W_{0 \rightarrow 1} = \frac{\pi q^2 \varepsilon^2}{2\mu\hbar\omega} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\tau^2}{e^{\omega^2 \tau^2 / 2}} = \frac{\pi q^2 \varepsilon^2}{2\mu\hbar\omega} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{2\tau}{\omega^2 \tau e^{\omega^2 \tau^2 / 2}} = 0$$

粒子将保持在基态; 如果 $\tau \rightarrow 0$, 即突然加上微扰, 同样有

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} W_{0 \rightarrow 1} = \frac{\pi q^2 \varepsilon^2}{2\mu\hbar\omega} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\tau^2}{e^{\omega^2 \tau^2 / 2}} = 0$$

粒子也保持在基态。

第六节 跃 迁 概 率

本节研究两种重要类型的微扰的跃迁概率。

一、常微扰

设在时间 $0 \leq t \leq t_1$ 内微扰 $\hat{H}'$ 与时间无关。 $t=0$ 时刻体系状态为 Φ_k , 在 $\hat{H}'$ 作用下, 体系跃迁到末态 Φ_m 。

由式 (5-68) 得

$$a_m(t) = \frac{H'_{mk}}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{mk}t'} dt' = -\frac{H'_{mk}}{\hbar} \frac{e^{i\omega_{mk}t} - 1}{\omega_{mk}} \quad (5-70)$$

跃迁概率 ($m \neq k$) 为

$$W_{k \rightarrow m} = |a_m(t)|^2 = \frac{|H'_{mk}|^2}{\hbar^2 \omega_{mk}^2} (e^{i\omega_{mk}t} - 1)(e^{-i\omega_{mk}t} - 1) = \frac{|H'_{mk}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\omega_{mk}t/2)}{(\omega_{mk}/2)^2} \quad (5-71)$$

$\frac{\sin^2(\omega_{mk}t/2)}{(\omega_{mk}/2)^2}$ 随 ω_{mk} 变化的曲线如图 5-3 所示。

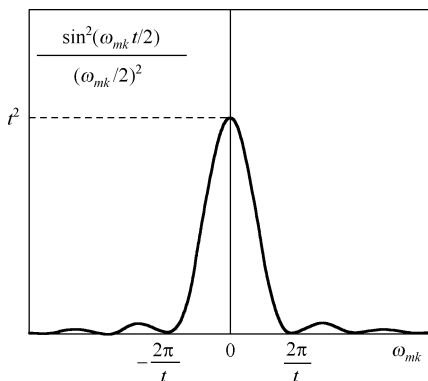


图 5-3

当微扰作用时间足够长时, 利用 $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 xt}{\pi x^2 t} = \delta(x)$, 得

$$W_{k \rightarrow m} = \frac{2\pi t |H'_{mk}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\omega_{mk}t/2)}{\pi \omega_{mk}^2 t / 2} = \frac{2\pi t}{\hbar^2} |H'_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk}) = \frac{2\pi t}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k) \quad (5-72)$$

上式的最后一步推导用到了 $\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$ 。所以，跃迁速率（单位时间内的跃迁概率）为

$$w_{k \rightarrow m} = \frac{W_{k \rightarrow m}}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k) \quad (5-73)$$

上式表明，当常微扰作用时间足够长时，明显的跃迁发生在初态和末态能量接近的情况下。 $\delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k)$ 是常微扰作用下体系能量守恒的反映。

实际上，出现 δ 函数的式 (5-73) 只有在 ε_m 连续变化时才有意义。以 $\rho(m)$ 表示末态的态密度，则能量处于 $\varepsilon_m \rightarrow \varepsilon_m + d\varepsilon_m$ 之间的状态数为 $\rho(m)d\varepsilon_m$ 。从初态到末态的跃迁概率之和为

$$W = \int_{-\infty}^{+\infty} W_{k \rightarrow m} \rho(m) d\varepsilon_m = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2\pi t}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k) \rho(m) d\varepsilon_m = \frac{2\pi t}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \rho(k) \quad (5-74)$$

跃迁速率之和为

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \rho(k) \quad (5-75)$$

此公式在散射理论中应用广泛，被称为黄金规则。

二、周期性微扰

假设微扰算符

$$\hat{H}'(t) = \hat{A} \cos(\omega t) = \frac{\hat{A}}{2} (\mathrm{e}^{i\omega t} + \mathrm{e}^{-i\omega t}) = \hat{F} (\mathrm{e}^{i\omega t} + \mathrm{e}^{-i\omega t}) \quad (5-76)$$

式中 $\hat{F}$ 与时间无关。在 $\hat{H}_0$ 的第 k 个本征态 φ_k 和第 m 个本征态 φ_m 之间的微扰矩阵元为

$$H'_{mk} = \int \varphi_m^* \hat{H}' \varphi_k d\tau = F_{mk} (\mathrm{e}^{i\omega t} + \mathrm{e}^{-i\omega t}) \quad (5-77)$$

式中

$$F_{mk} = \int \varphi_m^* \hat{F} \varphi_k d\tau \quad (5-78)$$

将式 (5-77) 代入式 (5-68)，得

$$\begin{aligned} a_m(t) &= \frac{F_{mk}}{i\hbar} \int_0^t (\mathrm{e}^{i\omega t'} + \mathrm{e}^{-i\omega t'}) \mathrm{e}^{i\omega_{mk} t'} dt' = \frac{F_{mk}}{i\hbar} \int_0^t [\mathrm{e}^{i(\omega_{mk} + \omega)t'} + \mathrm{e}^{i(\omega_{mk} - \omega)t'}] dt' \\ &= -\frac{F_{mk}}{\hbar} \left[\frac{\mathrm{e}^{i(\omega_{mk} + \omega)t} - 1}{\omega_{mk} + \omega} + \frac{\mathrm{e}^{i(\omega_{mk} - \omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega} \right] \end{aligned} \quad (5-79)$$

跃迁概率为

$$\begin{aligned} W_{k \rightarrow m} &= |a_m(t)|^2 \\ &= \frac{4|F_{mk}|^2}{\hbar^2} \left[\frac{1 - \cos(\omega_{mk} + \omega)t}{(\omega_{mk} + \omega)^2} + \frac{1 - \cos(\omega_{mk} - \omega)t}{(\omega_{mk} - \omega)^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1 + \cos(2\omega t) - \cos(\omega_{mk} + \omega)t - \cos(\omega_{mk} - \omega)t}{\omega_{mk}^2 - \omega^2} \right] \end{aligned} \quad (5-80)$$

$W_{k \rightarrow m}$ 随 ω_{mk} 变化的曲线如图 5-4 所示。

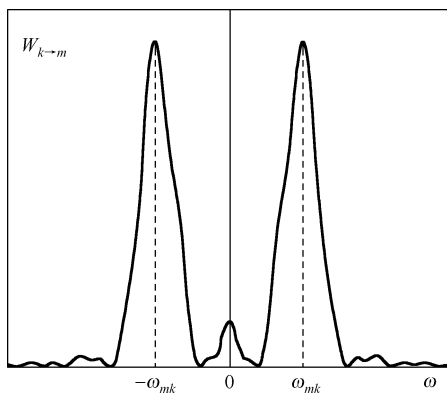


图 5-4

由式 (5-79) 可以得出, 当 $\omega = \omega_{mk}$ 时

$$\begin{aligned}
 a_m(t) &= -\frac{F_{mk}}{\hbar} \left[\frac{e^{i2\omega_{mk}t} - 1}{2\omega_{mk}} + \lim_{\omega_{mk} - \omega \rightarrow 0} \frac{e^{i(\omega_{mk} - \omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega} \right] \\
 &= -\frac{F_{mk}}{\hbar} \left[\frac{e^{i2\omega_{mk}t} - 1}{2\omega_{mk}} + \lim_{\omega_{mk} - \omega \rightarrow 0} \left(ite^{i(\omega_{mk} - \omega)t} \right) \right] \\
 &= -\frac{F_{mk}}{\hbar} \left[\frac{e^{i2\omega_{mk}t} - 1}{2\omega_{mk}} + it \right]
 \end{aligned}$$

第一项随时间呈周期性变化, 第二项与时间成正比, 第二项起主要作用。所以

$$a_m(t) \approx -\frac{F_{mk}}{\hbar} \frac{e^{i(\omega_{mk} - \omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega}$$

跃迁概率为

$$\begin{aligned}
 W_{k \rightarrow m} &= |a_m(t)|^2 = \frac{|F_{mk}|^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^{i(\omega_{mk} - \omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega} \right) \left(\frac{e^{-i(\omega_{mk} - \omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega} \right) \\
 &= \frac{2|F_{mk}|^2}{\hbar^2} \frac{1 - \cos(\omega_{mk} - \omega)t}{(\omega_{mk} - \omega)^2} = \frac{2\pi t |F_{mk}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2[(\omega_{mk} - \omega)t / 2]}{\pi(\omega_{mk} - \omega)^2 t / 2} \\
 &= \frac{2\pi t}{\hbar^2} |F_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk} - \omega)
 \end{aligned} \tag{5-81}$$

同理, 当 $\omega = -\omega_{mk}$ 时

$$W_{k \rightarrow m} = \frac{2\pi t}{\hbar^2} |F_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk} + \omega) \tag{5-82}$$

当 $\omega \neq \pm\omega_{mk}$, 式 (5-79) 右边两项都不随时间增加。由此可见, 只有当

$$\omega = \pm\omega_{mk} \quad \text{或} \quad \varepsilon_m = \varepsilon_k \pm \hbar\omega \tag{5-83}$$

时才出现明显的跃迁。由图 5-4 也可以明显地看出这一结果。

由以上讨论可以得出, 只有当外界微扰含有频率 ω_{mk} 时, 体系才能从 Φ_k 态跃迁到 Φ_m 态, 这时体系吸收或发射的能量是 $\hbar\omega_{mk}$, 显然此跃迁是一个共振现象。两种情况下的跃迁概率合成下式

$$W_{k \rightarrow m} = \frac{2\pi t}{\hbar^2} |F_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk} \pm \omega) = \frac{2\pi t}{\hbar} |F_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k \pm \hbar\omega) \quad (5-84)$$

跃迁速率为

$$w_{k \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k \pm \hbar\omega) \quad (5-85)$$

当 $\varepsilon_k > \varepsilon_m$ 时

$$w_{k \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k + \hbar\omega) \quad (5-86)$$

仅当 $\hbar\omega = \varepsilon_k - \varepsilon_m$ 时才发生跃迁，体系由 Φ_k 态跃迁到 Φ_m 态，发射能量 $\hbar\omega$ 。

当 $\varepsilon_k < \varepsilon_m$ 时

$$w_{k \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k - \hbar\omega) \quad (5-87)$$

仅当 $\hbar\omega = \varepsilon_m - \varepsilon_k$ 时才发生跃迁，体系由 Φ_k 态跃迁到 Φ_m 态，吸收能量 $\hbar\omega$ 。

在式 (5-84) 中，对调 m 和 k ，即得体系由 Φ_m 态跃迁到 Φ_k 态的概率。由于 $\hat{F}$ 是厄米算符，所以 $|F_{mk}|^2 = |F_{km}|^2$ ，于是

$$W_{m \rightarrow k} = W_{k \rightarrow m} \quad (5-88)$$

即体系由 Φ_m 态跃迁到 Φ_k 态的概率等于由 Φ_k 态跃迁到 Φ_m 态的概率。

下面讨论初态 k 分立、末态 m 连续的情况，并假设 $\varepsilon_m > \varepsilon_k$ 。如果微扰 $\hat{H}'(t) = \hat{A} \cos(\omega t)$ 只在 $t=0$ 到 $t=t'$ 这段时间内作用，由式 (5-81) 可得在 $t \geq t'$ 的时刻体系由 k 态跃迁到 m 态的概率为

$$W_{k \rightarrow m} = \frac{4|F_{mk}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2[(\omega_{mk} - \omega)t' / 2]}{(\omega_{mk} - \omega)^2}$$

$W_{k \rightarrow m}$ 随 $\omega_{mk} - \omega$ 变化的曲线如图 5-5 所示。

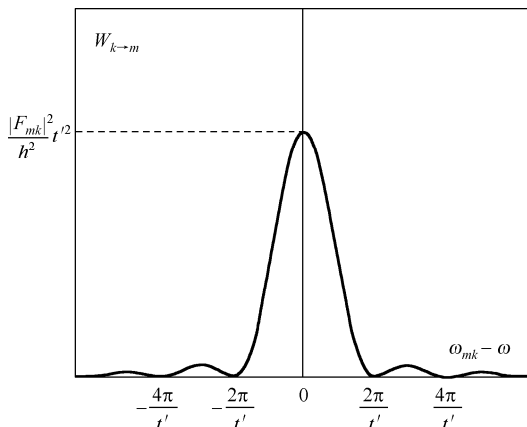


图 5-5

由图 5-5 可以看出，跃迁主要发生在主峰范围内，即 $\omega_{mk} - \omega$ 处在 $-\frac{2\pi}{t'}$ 到 $\frac{2\pi}{t'}$ 范围内跃迁

明显, 其他跃迁概率很小。在这个过程中, 除了原点处外, $\omega = \omega_{mk}$ 或 $\hbar\omega = \varepsilon_m - \varepsilon_k$ 不严格成立, 即 ω_{mk} 可以取 $\omega - \frac{2\pi}{t'}$ 到 $\omega + \frac{2\pi}{t'}$ 之间的任何值, 它的不确定范围是

$$\Delta\omega_{mk} = \frac{4\pi}{t'} \sim \frac{1}{t'}$$

由于 k 是分立的, ε_k 是确定的, 所以 ω_{mk} 的不确定也就是末态能量 ε_m 的不确定, 因此

$$\Delta\omega_{mk} = \Delta\left(\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_k}{\hbar}\right) = \frac{1}{\hbar}\Delta\varepsilon_m$$

于是

$$t'\Delta\varepsilon_m \sim \hbar \quad (5-89)$$

我们可以把微扰过程看成测量末态能量的过程, t' 是测量时间。式 (5-89) 说明能量的不确定范围 ΔE 与测量时间 Δt 满足

$$\Delta E \Delta t \sim \hbar \quad (5-90)$$

该式称为能量与时间的不确定关系。由此可知, 能量测量越准确 (ΔE 小), 测量的时间就越长 (Δt 大)。

第七节 光的发射和吸收 选择定则

关于对原子结构的认识, 主要来自对光与原子的相互作用的研究。在光的照射下, 原子可能吸收光而从低能级跃迁到较高能级, 或从较高能级跃迁到较低能级并放出光, 分别称为光的吸收 (absorption) 和受激辐射 (induced radiation)。如果原子处于激发能级, 即使没有外界光的照射, 也可能跃迁到某些较低能级而放出光来, 称为自发辐射 (spontaneous radiation)。

彻底解决原子的吸收与发射问题, 需要利用量子电动力学。本书中采用半量子半经典的办法处理此问题, 即用量子力学处理原子体系, 用经典电磁场理论处理电磁波。但这种办法不能解释原子的自发辐射。

一、光的吸收和受激辐射

由于电磁场中电场对原子中电子的作用强度远大于磁场, 为此我们只考虑电场的作用。为简单起见, 假设入射光为平面单色光, 其电场强度为

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (5-91)$$

式中, ω 为角频率, $\vec{k}$ 为波矢, 其方向沿光传播方向。

对可见光, 在原子内, $\vec{k} \cdot \vec{r} \sim \frac{2\pi a}{\lambda} \ll 1$, 所以可以认为电场均匀, 所以

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad (5-92)$$

电场与电子之间的相互作用势能为

$$U = -\vec{D} \cdot \vec{E} = e\vec{r} \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega t) = \frac{1}{2}e\vec{r} \cdot \vec{E}_0 (\mathrm{e}^{i\omega t} + \mathrm{e}^{-i\omega t}) = \hat{W} (\mathrm{e}^{i\omega t} + \mathrm{e}^{-i\omega t})$$

式中, 电偶极矩 $\vec{D} = -e\vec{r}$, $\hat{W} = e\vec{r} \cdot \vec{E}_0 / 2$ 。由于该能量远小于电子与原子核之间的势能, 所以可以当成微扰处理, 即

$$\hat{H}' = \hat{W}(\mathrm{e}^{i\omega t} + \mathrm{e}^{-i\omega t}) \quad (5-93)$$

我们以原子吸收光为例讨论跃迁概率。在这种情况下，原子从低能级跃迁到高能级，即 $\varepsilon_k < \varepsilon_m$ 。将上式代入式 (5-87)，得到单位时间内原子由 Φ_k 态到 Φ_m 态的跃迁概率为

$$\begin{aligned} w_{k \rightarrow m} &= \frac{2\pi}{\hbar} |W_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k - \hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |W_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk} - \omega) \\ &= \frac{\pi e^2}{2\hbar^2} |\vec{r}_{mk} \cdot \vec{E}_0|^2 \delta(\omega_{mk} - \omega) = \frac{\pi e^2 E_0^2}{2\hbar^2} |\vec{r}_{mk}|^2 \cos^2 \theta \delta(\omega_{mk} - \omega) \end{aligned}$$

式中， θ 是 $\vec{r}$ 与 $\vec{E}_0$ 的夹角。如果入射光为非偏振光，光偏振方向完全无规则，因此把 $\cos^2 \theta$ 换成它对各方向的平均值

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{4\pi} \int \cos^2 \theta d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{3}$$

所以

$$w_{k \rightarrow m} = \frac{\pi e^2 E_0^2}{6\hbar^2} |\vec{r}_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk} - \hbar\omega) \quad (5-94)$$

以上仅对入射光是理想单色光的情况做了讨论。自然界中不存在严格的单色光，实际的光的频率都是在一定范围内连续分布的。对于这种自然光引起的跃迁，要对式 (5-94) 中各种频率的成分的贡献求和。令 $I(\omega)$ 表示角频率为 ω 的光的能量密度，则

$$I(\omega) = \overline{\frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2 + \frac{B^2}{2\mu_0}}$$

式中横线表示在一个周期内对时间求平均。注意到 $\overline{\frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2} = \overline{\frac{B^2}{2\mu_0}}$ ，则

$$I(\omega) = \overline{\varepsilon_0 E^2}$$

利用式 (5-92)，得

$$I(\omega) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E_0^2 \quad (5-95)$$

把上式代入式 (5-94)，并对 ω 求积分，得

$$w_{k \rightarrow m} = \frac{\pi e^2}{3\hbar^2 \varepsilon_0} |\vec{r}_{mk}|^2 \int I(\omega) \delta(\omega_{mk} - \omega) d\omega = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2} |\vec{r}_{mk}|^2 I(\omega_{mk}) \quad (5-96)$$

可以看出，跃迁速率与入射光中角频率为 ω_{mk} 的光强度 $I(\omega_{mk})$ 成正比。如果入射光中没有这种频率成分，则不能引起 ε_k 和 ε_m 之间的跃迁。式 (5-96) 是在略去光波中磁场的作用下得出的，这样的跃迁称为偶极跃迁，这种近似称为偶极近似。

二、选择定则

由以上讨论可以得出，原子在光波作用下由 Φ_k 态到 Φ_m 态的跃迁概率正比于 $|\vec{r}_{mk}|^2$ 。当 $\vec{r}_{mk} = 0$ 时，跃迁不会发生，称为禁戒跃迁。要实现这种跃迁，必有 $\vec{r}_{mk} \neq 0$ ，由此可以得到光谱线的选择定则。

原子中的电子在中心力场中运动，电子的波函数为

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (5-97)$$

式中， $R_{nl}(r)$ 为径向波函数， $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 为球谐函数。下面利用这个波函数计算 $\bar{r}_{mk}$ 的三个分量 x_{mk} 、 y_{mk} 、 z_{mk} 。

首先计算 z_{mk} 。设初态为 $|\Phi_k\rangle = |nlm\rangle$ ，末态为 $|\Phi_m\rangle = |n'l'm'\rangle$ ，则

$$\begin{aligned} z_{mk} &= \langle \Phi_m | z | \Phi_k \rangle = \langle n'l'm' | r \cos \theta | nlm \rangle \\ &= \int_0^\infty R_{n'l'} R_{nl} r^3 dr \langle l'm' | \cos \theta | lm \rangle \end{aligned} \quad (5-98)$$

球谐函数满足递推公式

$$\cos \theta Y_{lm} = c_{lm} Y_{l+1,m} + c_{l-1,m} Y_{l-1,m}$$

其中， $c_{lm} = \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}}$ 。所以

$$z_{mk} = \int_0^\infty R_{n'l'} R_{nl} r^3 dr [c_{lm} \delta_{l',l+1} \delta_{m',m} + c_{l-1,m} \delta_{l',l-1} \delta_{m',m}] \quad (5-99)$$

显然， $z_{mk} \neq 0$ 的条件是

$$l' = l \pm 1 \quad m' = m \quad (5-100)$$

下面计算 x_{mk} 、 y_{mk} 。因为

$$x = \frac{r}{2} \sin \theta (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) \quad y = \frac{r}{2i} \sin \theta (e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})$$

所以

$$\begin{aligned} x_{mk} &= \langle \Phi_m | x | \Phi_k \rangle = \frac{1}{2} \langle n'l'm' | r \sin \theta (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) | nlm \rangle \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty R_{n'l'} R_{nl} r^3 dr [\langle l'm' | \sin \theta e^{i\varphi} | lm \rangle + \langle l'm' | \sin \theta e^{-i\varphi} | lm \rangle] \end{aligned} \quad (5-101)$$

球谐函数还满足下面递推公式

$$e^{\pm i\varphi} \sin \theta Y_{lm} = \pm b_{l-1, \mp m-1} Y_{l-1, m \pm 1} \mp b_{l, \pm m} Y_{l+1, m \pm 1}$$

其中， $b_{lm} = \sqrt{\frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}$ 。于是

$$\langle l'm' | \sin \theta e^{i\varphi} | lm \rangle = b_{l-1, -m-1} \delta_{l', l-1} \delta_{m', m+1} - b_{lm} \delta_{l', l+1} \delta_{m', m+1}$$

$$\langle l'm' | \sin \theta e^{-i\varphi} | lm \rangle = -b_{l-1, m-1} \delta_{l', l-1} \delta_{m', m-1} + b_{l, -m} \delta_{l', l+1} \delta_{m', m-1}$$

把上面二式代入式 (5-101) 即得 x_{mk} 。显然， $x_{mk} \neq 0$ 的条件是

$$l' = l \pm 1 \quad m' = m \pm 1 \quad (5-102)$$

同理， $y_{mk} \neq 0$ 的条件也是式 (5-102)。

综上所述， $\bar{r}_{mk} \neq 0$ 的条件是

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m = 0, \pm 1 \quad (5-103)$$

这就是偶极跃迁的角动量选择定则。

例 5-5 不考虑自旋，原子中的电子状态可以表示为

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

对于初态为 s 态（能级 E_{n_l} ， $l=0$ ）、终态为 p 态（能级 $E_{n'l'}$ ， $l'=1$ ）的偶极自发跃迁，求终态磁量子数 $m=1, 0, -1$ 的分支比。

解：初态波函数

$$\psi_{n00} = R_{n0}(r)Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{n0}(r)$$

终态波函数

$$\psi_{n'1m} = R_{n'1}(r)Y_{1m}(\theta, \varphi) \quad m=1, 0, -1$$

由于三种终态的径向波函数相同，所以跃迁分支比等于矩阵元 $\langle 1m | \vec{r} | 00 \rangle$ 的模方之比。由于

$$\begin{aligned} \vec{r} &= x\vec{e}_1 + y\vec{e}_2 + z\vec{e}_3 \\ &= \frac{r}{2} \sin \theta (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})\vec{e}_1 + \frac{r}{2i} \sin \theta (e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})\vec{e}_2 + r \cos \theta \vec{e}_3 \\ &= r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (-Y_{11} + Y_{1,-1})\vec{e}_1 - \frac{1}{\sqrt{2}i} (Y_{11} + Y_{1,-1})\vec{e}_2 + Y_{10}\vec{e}_3 \right] \end{aligned}$$

利用球谐函数正交归一性，并考虑到 $Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ ，得

$$\langle 11 | \vec{r} | 00 \rangle = -\frac{r}{\sqrt{6}} (\vec{e}_1 - i\vec{e}_2)$$

$$\langle 10 | \vec{r} | 00 \rangle = \frac{r}{\sqrt{3}} \vec{e}_3$$

$$\langle 1, -1 | \vec{r} | 00 \rangle = \frac{r}{\sqrt{6}} (\vec{e}_1 + i\vec{e}_2)$$

所以

$$|\langle 11 | \vec{r} | 00 \rangle|^2 = \frac{r^2}{6} (\vec{e}_1 - i\vec{e}_2) \cdot (\vec{e}_1 + i\vec{e}_2) = \frac{r^2}{3}$$

$$|\langle 10 | \vec{r} | 00 \rangle|^2 = \frac{r^2}{3}$$

$$|\langle 1, -1 | \vec{r} | 00 \rangle|^2 = \frac{r^2}{6} (\vec{e}_1 + i\vec{e}_2) \cdot (\vec{e}_1 - i\vec{e}_2) = \frac{r^2}{3}$$

终态磁量子数 $m=1, 0, -1$ 的分支比为 $1:1:1$ ，即从 s 态跃迁到三个 p 态的概率相等。

习 题 五

5-1 设一维谐振子的哈密顿算符为 $\hat{H}^{(0)}$ ，再加上微扰 $\hat{H}' = gx^2$ ，系统的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' = \left(\frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \right) + gx^2$$

试用微扰法求能量二级近似值。

5-2 在 $H^{(0)}$ 表象中, 若哈密顿算符的矩阵形式为

$$H = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} + a & b \\ b & E_2^{(0)} + a \end{pmatrix}$$

其中, a, b 为小的实数, 且 $E_1^{(0)} \neq E_2^{(0)}$ 。求能量至二级修正, 并与精确解做比较。

5-3 设哈密顿算符的矩阵形式为

$$H = \begin{pmatrix} 1 & \lambda & 0 \\ \lambda & 3 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda - 2 \end{pmatrix}$$

求其精确的本征值; 若 $|\lambda| \ll 1$, 求其本征值至二级近似。

5-4 一维谐振子的哈密顿量为 $\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$, 假设它处于基态, 若再加上一个

弹力作用, 弹性势能为 $\hat{H}' = \frac{1}{2}bx^2$, 试用微扰论计算 $\hat{H}'$ 对能量的一级修正, 并与严格解比较。

5-5 已知体系的能量算符为 $\hat{H} = k\hat{L}^2 + \omega\hat{L}_z + \lambda\hat{L}_y$, 其中 $k, \omega \gg \lambda > 0$, $\hat{L}$ 为轨道角动量算符。(1) 求体系能级的精确值。(2) 视 λ 项为微扰项, 求能级至二级近似值。

5-6 三维谐振子, 能量算符为 $\hat{H}^{(0)} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2(x^2 + y^2 + z^2)$, 试写出能级和能量本征函数。如这振子又受到微扰 $\hat{H}' = \frac{\lambda}{2}\mu\omega^2xy$ ($|\lambda| \ll 1$) 的作用, 求最低的两个能级的微扰修正, 并和精确值比较。

5-7 转动惯量为 I 、电偶极矩为 D 的平面转子, 置于均匀场强 ε (沿 x 方向) 中, 哈密顿算符为 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\varphi^2} - D\varepsilon \cos\varphi$, φ 为旋转角 (从 x 轴算起)。如果电场很强, φ 很小, 求基态能量近似值。

第六章 自旋与全同粒子

第一节 电子自旋

一、电子自旋的实验依据

玻尔量子论的提出，使人们对光谱规律的认识深入了一大步。后来，人们又发现了光谱的精细结构和反常塞曼效应，这些新的实验结果又给理论提出了新问题。例如，在碱金属钠原子光谱中，起初看到一条波长为 589.3nm 的黄光，后来由于光谱仪分辨率的提高，人们发现它是由两条谱线组成的，波长分别为 589.0nm 和 589.6nm ，这就是碱金属光谱的双线结构。另外，在弱磁场中，一条光谱线会分裂成偶数条谱线，称为反常塞曼效应。原有量子理论无法解释这些新现象。

1925 年，为解释上面现象，乌伦贝克 (Uhlenbeck) 和哥德斯密脱 (Goudsmit) 提出了电子自旋的假设。最初，他们认为自旋是电子的机械转动。实际上，这种理论没有摆脱经典物理的束缚。

实际上，电子的自旋是它的又一固有性质，就像电子具有质量和电荷一样。自旋具有角动量量纲，它的存在，标志着电子又有了一个新的自由度。

1921 年，斯特恩 (Stern) - 盖拉赫 (Gerlach) 实验直接证实了电子自旋的存在。该实验的目的是测原子磁矩。实验现象是单价原子 (如银原子或氢原子等) 束流通过非均匀磁场后分裂为两束。我们以氢原子为例介绍这种实验现象。

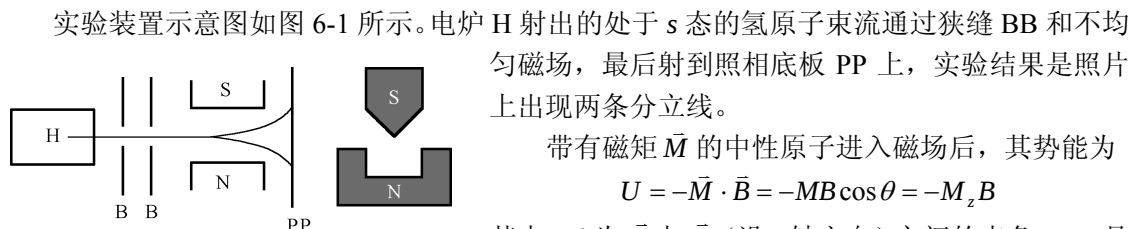


图 6-1

实验装置示意图如图 6-1 所示。电炉 H 射出的处于 s 态的氢原子束流通过狭缝 BB 和不均匀磁场，最后射到照相底板 PP 上，实验结果是照片上出现两条分立线。

带有磁矩 $\vec{M}$ 的中性原子进入磁场后，其势能为

$$U = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -MB \cos \theta = -M_z B$$

其中， θ 为 $\vec{M}$ 与 $\vec{B}$ (沿 z 轴方向) 之间的夹角； M_z 是原子磁矩的 z 分量。

因为 $\nabla B = \frac{\partial B}{\partial z} \hat{z}_0$ ($\frac{\partial B}{\partial x} = \frac{\partial B}{\partial y} = 0$)，所以原子所受的力为

$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} = M_z \frac{\partial B}{\partial z}$$

力的大小和指向要视 M_z 的数值和正负而定。磁矩相对于磁场有不同取向的原子受到不同大小和指向的力的作用。当它们在磁场中飞行时，将发生不同程度和方向的偏转，通过磁场后，将落到照相底板的不同的位置上。

设炉子的温度为 T ，它蒸发出的原子的平均速率为

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

原子通过磁场时的平均时间为

$$t = \frac{l}{v} = l \sqrt{\frac{\pi m}{8kT}}$$

其中, m 为原子质量, l 为磁极长度。偏转距离是

$$\Delta z = \frac{1}{2} a t^2 = \frac{1}{2} \frac{F_z}{m} t^2 = \frac{\pi}{16} \frac{l^2}{k_B T} \frac{\partial B}{\partial z} M_z$$

Δz 值可由实验测得 (测量方法: 加上磁场, 再撤销磁场, 比较原子束打在屏上的痕迹), 从而可以推算出磁矩的 z 分量。最终实验结果是

$$M_z = \pm \frac{e\hbar}{2\mu_e} = \pm M_B \quad (M_B \text{ 为玻尔磁子})$$

转动装置, M_z 不变。

我们对产生磁矩的原因做一分析。首先, 它不是轨道磁矩, 因为体系处于基态 (s 态), 所以轨道磁矩为零; 其次, 它也不是核磁矩, 因为核磁矩远远小于 M_B 。所以, 一定有新的物理因素没有被考虑到, 实验事实迫使我们承认电子有一个固有 (内禀) 磁矩, 即自旋磁矩, 它在任何方向上的分量可取两个数值, 即

$$M_z = \pm \frac{e\hbar}{2\mu_e} \quad (6-1)$$

二、电子自旋的特点

(1) 电子自旋角动量 $\vec{S}$ 在空间任意方向 (比如 z 方向) 的投影只能取两个数值, 即

$$S_z = \pm \frac{\hbar}{2} \quad (6-2)$$

(2) 电子自旋磁矩 $\vec{M}_s$ 与自旋角动量 $\vec{S}$ 的关系是

$$\vec{M}_s = -\frac{e}{\mu_e} \vec{S} \quad (6-3)$$

电子轨道磁矩 $\vec{M}_l$ 与轨道角动量 $\vec{L}$ 的关系是

$$\vec{M}_l = -\frac{e}{2\mu_e} \vec{L}$$

注意:

(1) 自旋角动量也具有其他角动量的共性, 即满足同样的对易关系

$$\hat{S} \times \hat{S} = i\hbar \hat{S} \quad (6-4)$$

(2) 电子具有自旋角动量这一特点纯粹是量子特性, 它不可能用经典力学来解释, 它是电子本身的内禀属性, 标志了电子还有一个新自由度。

乌伦贝克和哥德斯密脱最初提出的电子自旋概念具有机械的性质。他们认为电子一方面绕原子核运动, 另一方面又有自转。但把电子的自旋看成机械的自转是错误的。下面对此做一说明。

假定电子自转半径为 $r_c = \frac{e^2}{\mu_e c^2} \sim 2.8 \times 10^{-15} \text{ m}$ (经典半径), 由不确定关系 $\Delta p \cdot \Delta r \sim \hbar$ 知,

若取 $\Delta r \sim r, \Delta p \sim p$, 则可得

$$p \sim \frac{\hbar}{r_c} = \frac{\hbar \mu_e c^2}{e_s^2} = \frac{\mu_e c}{\alpha} = 137 \mu_e c$$

于是转动线速度

$$v = \frac{p}{\mu_e} = 137c$$

这一速度远远超过光速，显然是不可能的。

第二节 电子的自旋算符和自旋函数

一、自旋算符及其性质

由于 $\hat{S}$ 在空间任何方向的投影只能取两个数值 $\pm \frac{\hbar}{2}$ ，所以 $\hat{S}_x$ 、 $\hat{S}_y$ 、 $\hat{S}_z$ 三个算符的本征值都是 $\pm \frac{\hbar}{2}$ ，它们的平方为

$$S_x^2 = S_y^2 = S_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} \quad (6-5)$$

所以

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \quad (6-6)$$

$\hat{S}_x^2$ 、 $\hat{S}_y^2$ 、 $\hat{S}_z^2$ 、 $\hat{S}^2$ 都是常数算符，它们与任何算符都对易。

类比轨道角动量，令 $\hat{S}^2$ 、 $\hat{S}_z$ 的本征值分别为

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2 \quad S_z = m_s \hbar$$

s 称为自旋量子数， m_s 称为自旋磁量子数。显然

$$s = \frac{1}{2} \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

为简单起见，引入泡利（Pauli）算符 $\hat{\sigma}$ ，它与 $\hat{S}$ 的关系为

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma} \quad (6-7)$$

即

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_x \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_y \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z \quad (6-8)$$

泡利算符具有如下性质：

(1) 算符 $\hat{\sigma}_x$ 、 $\hat{\sigma}_y$ 、 $\hat{\sigma}_z$ 的本征值都是 ± 1 ，它们的平方都是 1，即

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1 \quad (6-9)$$

$$\sigma^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 = 3 \quad (6-10)$$

(2) 满足对易关系

$$\begin{cases} [\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x = 2i\hat{\sigma}_z \\ [\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z] = \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y = 2i\hat{\sigma}_x \\ [\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x] = \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z = 2i\hat{\sigma}_y \end{cases} \quad (6-11)$$

或统一写成

$$\hat{\sigma} \times \hat{\sigma} = 2i\hat{\sigma} \quad (6-12)$$

(3) 满足反对易关系

$$\begin{cases} [\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y]_+ = \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x = 0 \\ [\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z]_+ = \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z + \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y = 0 \\ [\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x]_+ = \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x + \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z = 0 \end{cases} \quad (6-13)$$

这里证明其中的第一个式子。利用式 (6-9) 和式 (6-11), 得

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x &= \hat{\sigma}_x \frac{\hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z}{2i} + \frac{\hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z}{2i} \hat{\sigma}_x \\ &= \frac{1}{2i} [\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_x^2 \hat{\sigma}_z + \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x^2 - \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x] \\ &= 0 \end{aligned}$$

(4) 利用式 (6-11) 的第一式和式 (6-13) 的第一式, 得

$$\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y = i\hat{\sigma}_z$$

所以

$$\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z = i\hat{\sigma}_z^2 = i \quad (6-14)$$

二、自旋算符的矩阵表示

在 (S^2, S_z) 表象或 (σ^2, σ_z) 表象中, $\hat{\sigma}_z$ 为对角矩阵, 对角线上元素是其本征值, 即

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

设 $\sigma_x = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ 。因为它是厄米算符, 所以

$$\begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

于是 $b^* = c$ 。因此

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} a & b \\ b^* & d \end{pmatrix}$$

因为

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x + \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ b^* & d \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a & b \\ b^* & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 2a & 0 \\ 0 & -2d \end{pmatrix} = 0 \end{aligned}$$

所以 $a = d = 0$ 。于是

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & b \\ b^* & 0 \end{pmatrix}$$

又因为

$$\sigma_x^2 = \begin{pmatrix} 0 & b \\ b^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & b \\ b^* & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |b|^2 & 0 \\ 0 & |b|^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

所以 $|b|^2 = 1$ ，取 $b = 1$ 。因此

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

利用式(6-11)的第三式，可以解得

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

于是，泡利算符的矩阵表示（泡利矩阵）为

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (6-15)$$

相应的自旋角动量矩阵表示为

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (6-16)$$

三、自旋波函数

在 (S^2, S_z) 表象中，令 $\hat{S}_z$ 的对应本征值为 $\hbar/2$ （通常称为自旋朝上）的本征矢为

$$\chi_{\frac{1}{2}}(S_z) = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

则

$$\hat{S}_z \chi_{\frac{1}{2}}(S_z) = \frac{\hbar}{2} \chi_{\frac{1}{2}}(S_z)$$

其矩阵形式为

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

显然， $b = -b$ ，即 $b = 0$ ，因此

$$\chi_{\frac{1}{2}}(S_z) = \begin{pmatrix} a \\ 0 \end{pmatrix}$$

利用归一化条件，得

$$\chi_{\frac{1}{2}}^+(S_z) \chi_{\frac{1}{2}}(S_z) = \begin{pmatrix} a^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ 0 \end{pmatrix} = |a|^2 = 1$$

取 $a=1$, 则

$$\chi_{\frac{1}{2}}(S_z) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6-17)$$

也可记为

$$|+\rangle = |\uparrow\rangle = \left| \frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

同理, 对应本征值为 $-\hbar/2$ (通常称为自旋朝下) 的本征矢为

$$\chi_{-\frac{1}{2}}(S_z) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (6-18)$$

或

$$|-\rangle = |\downarrow\rangle = \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$\chi_{\frac{1}{2}}(S_z)$ 、 $\chi_{-\frac{1}{2}}(S_z)$ 构成正交归一完备系。它们的正交方程为

$$\chi_{\frac{1}{2}}^+(S_z)\chi_{-\frac{1}{2}}(S_z) = \chi_{-\frac{1}{2}}^+(S_z)\chi_{\frac{1}{2}}(S_z) = 0 \quad (6-19)$$

或

$$\langle + | - \rangle = \langle - | + \rangle = 0$$

归一性方程为

$$\chi_{\frac{1}{2}}^+(S_z)\chi_{\frac{1}{2}}(S_z) = \chi_{-\frac{1}{2}}^+(S_z)\chi_{-\frac{1}{2}}(S_z) = 1 \quad (6-20)$$

或

$$\langle + | + \rangle = \langle - | - \rangle = 1$$

任何一个电子的自旋波函数 $\chi(S_z)$ 都可表示为它们的线性展开, 即

$$\chi(S_z) = a\chi_{\frac{1}{2}}(S_z) + b\chi_{-\frac{1}{2}}(S_z) = a\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad (6-21)$$

如果 $\chi(S_z)$ 已归一化, 则

$$\chi^+(S_z)\chi(S_z) = \begin{pmatrix} a^* & b^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = |a|^2 + |b|^2 = 1$$

式中, $|a|^2$ 表示在 $\chi(S_z)$ 态中测得 $S_z = \hbar/2$ 的概率, $|b|^2$ 表示在 $\chi(S_z)$ 态中测得 $S_z = -\hbar/2$ 的概率。

同理, $\hat{S}_x$ 、 $\hat{S}_y$ 的本征矢分别为

$$\begin{cases} \chi_{\frac{1}{2}}(S_x) = |+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \chi_{-\frac{1}{2}}(S_x) = |-\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \end{cases} \quad (6-22)$$

$$\begin{cases} \chi_{\frac{1}{2}}(S_y) = |+\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \\ \chi_{-\frac{1}{2}}(S_y) = |-\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \end{cases} \quad (6-23)$$

例 6-1 证明: $(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2)^2 = 3 - 2(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2)$; 并求算符 $\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2$ 的本征值。

解：利用泡利矩阵的性质，得

$$\begin{aligned}(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2)^2 &= (\hat{\sigma}_{1x} \hat{\sigma}_{2x} + \hat{\sigma}_{1y} \hat{\sigma}_{2y} + \hat{\sigma}_{1z} \hat{\sigma}_{2z})^2 \\&= (\hat{\sigma}_{1x}^2 \hat{\sigma}_{2x}^2 + \hat{\sigma}_{1y}^2 \hat{\sigma}_{2y}^2 + \hat{\sigma}_{1z}^2 \hat{\sigma}_{2z}^2) + (\hat{\sigma}_{1x} \hat{\sigma}_{2x} \hat{\sigma}_{1y} \hat{\sigma}_{2y} + \hat{\sigma}_{1y} \hat{\sigma}_{2y} \hat{\sigma}_{1x} \hat{\sigma}_{2x}) \\&\quad + (\hat{\sigma}_{1y} \hat{\sigma}_{2y} \hat{\sigma}_{1z} \hat{\sigma}_{2z} + \hat{\sigma}_{1z} \hat{\sigma}_{2z} \hat{\sigma}_{1y} \hat{\sigma}_{2y}) + (\hat{\sigma}_{1z} \hat{\sigma}_{2z} \hat{\sigma}_{1x} \hat{\sigma}_{2x} + \hat{\sigma}_{1x} \hat{\sigma}_{2x} \hat{\sigma}_{1z} \hat{\sigma}_{2z})\end{aligned}$$

利用 $\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = 1$ 和 $[\hat{\sigma}_{1\alpha}, \hat{\sigma}_{2\beta}] = 0$ ，得

$$\begin{aligned}(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2)^2 &= 3 + (\hat{\sigma}_{1x} \hat{\sigma}_{1y} \hat{\sigma}_{2x} \hat{\sigma}_{2y} + \hat{\sigma}_{1y} \hat{\sigma}_{1x} \hat{\sigma}_{2y} \hat{\sigma}_{2x}) + (\hat{\sigma}_{1y} \hat{\sigma}_{1z} \hat{\sigma}_{2y} \hat{\sigma}_{2z} + \hat{\sigma}_{1z} \hat{\sigma}_{1y} \hat{\sigma}_{2z} \hat{\sigma}_{2y}) \\&\quad + (\hat{\sigma}_{1z} \hat{\sigma}_{1x} \hat{\sigma}_{2z} \hat{\sigma}_{2x} + \hat{\sigma}_{1x} \hat{\sigma}_{1z} \hat{\sigma}_{2x} \hat{\sigma}_{2z})\end{aligned}$$

利用 $\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x = 0$ 、 $\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z + \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y = 0$ 、 $\hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x + \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z = 0$ ，得

$$(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2)^2 = 3 + 2\hat{\sigma}_{1x} \hat{\sigma}_{1y} \hat{\sigma}_{2x} \hat{\sigma}_{2y} + 2\hat{\sigma}_{1y} \hat{\sigma}_{1z} \hat{\sigma}_{2y} \hat{\sigma}_{2z} + 2\hat{\sigma}_{1z} \hat{\sigma}_{1x} \hat{\sigma}_{2z} \hat{\sigma}_{2x}$$

利用 $\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y = i\hat{\sigma}_z$ 、 $\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z = i\hat{\sigma}_x$ 、 $\hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x = i\hat{\sigma}_y$ ，得

$$\begin{aligned}(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2)^2 &= 3 + 2i^2(\hat{\sigma}_{1z} \hat{\sigma}_{2z} + \hat{\sigma}_{1x} \hat{\sigma}_{2x} + \hat{\sigma}_{1y} \hat{\sigma}_{2y}) \\&= 3 - 2(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2)\end{aligned}$$

设 $\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2$ 的本征方程为

$$\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2 |\psi\rangle = \lambda |\psi\rangle$$

则

$$(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2)^2 |\psi\rangle = \lambda^2 |\psi\rangle$$

又

$$(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2)^2 |\psi\rangle = [3 - 2(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2)] |\psi\rangle = (3 - 2\lambda) |\psi\rangle$$

所以

$$\lambda^2 = 3 - 2\lambda \quad \lambda = 1, -3$$

例 6-2 求 $\hat{\sigma}_x$ 、 $\hat{\sigma}_y$ 对 $\chi_{\pm\frac{1}{2}}(S_z)$ 的作用。

解：利用矩阵运算很容易求得

$$\hat{\sigma}_x \chi_{\frac{1}{2}}(S_z) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \chi_{-\frac{1}{2}}(S_z)$$

$$\hat{\sigma}_x \chi_{-\frac{1}{2}}(S_z) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \chi_{\frac{1}{2}}(S_z)$$

$$\hat{\sigma}_y \chi_{\frac{1}{2}}(S_z) = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ i \end{pmatrix} = i\chi_{-\frac{1}{2}}(S_z)$$

$$\hat{\sigma}_y \chi_{-\frac{1}{2}}(S_z) = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i \\ 0 \end{pmatrix} = -i\chi_{\frac{1}{2}}(S_z)$$

即

$$\begin{cases} \hat{\sigma}_x \chi_{\frac{1}{2}}(S_z) = \chi_{-\frac{1}{2}}(S_z) \\ \hat{\sigma}_x \chi_{-\frac{1}{2}}(S_z) = \chi_{\frac{1}{2}}(S_z) \\ \hat{\sigma}_y \chi_{\frac{1}{2}}(S_z) = i\chi_{-\frac{1}{2}}(S_z) \\ \hat{\sigma}_y \chi_{-\frac{1}{2}}(S_z) = -i\chi_{\frac{1}{2}}(S_z) \end{cases} \quad (6-24)$$

或

$$\begin{cases} \hat{\sigma}_x |\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle \\ \hat{\sigma}_x |\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle \\ \hat{\sigma}_y |\uparrow\rangle = i|\downarrow\rangle \\ \hat{\sigma}_y |\downarrow\rangle = -i|\uparrow\rangle \end{cases}$$

或

$$\begin{cases} \hat{\sigma}_x |+\rangle = |-\rangle \\ \hat{\sigma}_x |-\rangle = |+\rangle \\ \hat{\sigma}_y |+\rangle = i|-\rangle \\ \hat{\sigma}_y |-\rangle = -i|+\rangle \end{cases}$$

例 6-3 在 $\hat{S}_z$ 的本征态 $|\uparrow_z\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ 下, 求 $\overline{(\Delta S_x)^2}$ 和 $\overline{(\Delta S_y)^2}$ 。

解: 因为

$$\begin{aligned} \bar{S}_x &= \langle \uparrow_z | \hat{S}_x | \uparrow_z \rangle = \frac{\hbar}{2} (1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \\ \bar{S}_x^2 &= \langle \uparrow_z | \hat{S}_x^2 | \uparrow_z \rangle = \frac{\hbar^2}{4} (1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \end{aligned}$$

所以

$$\overline{(\Delta S_x)^2} = \bar{S}_x^2 - \bar{S}_x^2 = \frac{\hbar^2}{4}$$

或利用例 6-2 结果, 得

$$\begin{aligned} \bar{S}_x &= \langle \uparrow_z | \hat{S}_x | \uparrow_z \rangle = \frac{\hbar}{2} \langle \uparrow_z | \downarrow_z \rangle = 0 \\ \bar{S}_x^2 &= \langle \uparrow_z | \hat{S}_x^2 | \uparrow_z \rangle = \frac{\hbar}{2} \langle \uparrow_z | \hat{S}_x | \downarrow_z \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \langle \uparrow_z | \uparrow_z \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \end{aligned}$$

所以

$$\overline{(\Delta S_x)^2} = \bar{S}_x^2 - \bar{S}_x^2 = \frac{\hbar^2}{4}$$

同理

$$\overline{(\Delta S_y)^2} = \frac{\hbar^2}{4}$$

例 6-4 若电子自旋指向与 z 轴成 θ 角状态, 且自旋在 xz 平面上, 则泡利算符

$$\hat{\sigma} = \hat{\sigma}_z \cos \theta + \hat{\sigma}_x \sin \theta$$

求其本征值和本征函数。

解: 泡利算符的矩阵表示为

$$\sigma = \cos \theta \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + \sin \theta \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix}$$

设它的本征方程为

$$\sigma \chi = \lambda \chi$$

即

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

解久期方程

$$\begin{vmatrix} \cos \theta - \lambda & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

得 $\hat{\sigma}$ 的本征值为

$$\lambda = \pm 1$$

当 $\lambda = 1$ 时, 有

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

所以

$$b = \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} a = \frac{\sin(\theta/2)}{\cos(\theta/2)} a$$

得

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} a \\ \frac{\sin(\theta/2)}{\cos(\theta/2)} a \end{pmatrix}$$

由归一化条件, 得

$$\chi_+^\dagger \chi_+ = \left(a^* \quad \frac{\sin(\theta/2)}{\cos(\theta/2)} a^* \right) \begin{pmatrix} a \\ \frac{\sin(\theta/2)}{\cos(\theta/2)} a \end{pmatrix} = \frac{|a|^2}{\cos^2(\theta/2)} = 1$$

取 $a = \cos \theta/2$, 则

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) \\ \sin(\theta/2) \end{pmatrix}$$

同理

$$\chi_- = \begin{pmatrix} \sin(\theta/2) \\ -\cos(\theta/2) \end{pmatrix}$$

四、电子态函数的普遍形式

写电子的态函数时, 既要考虑其坐标, 又要考虑其自旋。在 S_z 表象中, 注意到 $\hat{S}_z$ 的本征值只有两个, 则电子总的态函数可以写为

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, S_z, t) &= \psi_1\left(\vec{r}, \frac{\hbar}{2}, t\right) + \psi_2\left(\vec{r}, -\frac{\hbar}{2}, t\right) \\ &= \psi_1(\vec{r}, t) \chi_{\frac{1}{2}}(S_z) + \psi_2(\vec{r}, t) \chi_{-\frac{1}{2}}(S_z) \\ &= \psi_1(\vec{r}, t) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_2(\vec{r}, t) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}, t) \\ \psi_2(\vec{r}, t) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6-25)$$

称为旋量波函数。若 $\psi(\vec{r}, S_z, t)$ 已归一化, 则

$$\int \psi^+ \psi d\tau = \int (\psi_1^*, \psi_2^*) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} d\tau = \int [|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2] d\tau = 1 \quad (6-26)$$

式中, $|\psi_1|^2$ 表示 t 时刻自旋朝上的电子在 $\vec{r}$ 处出现的概率密度; $|\psi_2|^2$ 表示 t 时刻自旋朝下的电子在 $\vec{r}$ 处出现的概率密度; $\int |\psi_1|^2 d\tau$ 表示 t 时刻自旋朝上的电子在全空间出现的概率; $\int |\psi_2|^2 d\tau$ 表示 t 时刻自旋朝下的电子在全空间出现的概率。

设 $\Phi(\vec{r}, S_z, t) = \begin{pmatrix} \phi_1(\vec{r}, t) \\ \phi_2(\vec{r}, t) \end{pmatrix}$ 是电子的另一个态函数, 则 ψ 与 Φ 的内积为

$$\int \psi^+ \Phi d\tau = \int (\psi_1^*, \psi_2^*) \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} d\tau = \int [\psi_1^* \phi_1 + \psi_2^* \phi_2] d\tau \quad (6-27)$$

注意: 在综合计算电子的态函数的归一化与内积时, 要对其自旋空间部分进行矩阵运算, 对其坐标空间部分运用积分运算, 才能得到完整结果。

若 $\hat{G}$ 为自旋算符的任意函数, 写成矩阵形式为 $G = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix}$, 则它在态 $\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$ 中的平均值

(1) 若对自旋求平均

$$\bar{G} = \psi^+ G \psi = (\psi_1^*, \psi_2^*) \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad (6-28)$$

(2) 若对坐标和自旋同时求平均

$$\bar{G} = \int \psi^+ G \psi d\tau = \int (\psi_1^*, \psi_2^*) \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} d\tau \quad (6-29)$$

例 6-5 自旋为 $\hbar/2$ 的粒子处于阱宽为 a 的无限深方势阱中, 若状态为

$$\psi(x, S_z) = \sqrt{\frac{5}{2}} \varphi_3(x) \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} + \sqrt{2} \varphi_5(x) \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$$

求能量的可能测量值及相应的取值概率。其中 $\varphi_n(x)$ 为该无限深势阱的第 n 个本征态。

解: 一维无限深方势阱中粒子能量的本征解为

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} \quad \varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

因为

$$\psi(x, S_z) = \sqrt{\frac{5}{2}} \varphi_3(x) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} - i \sqrt{\frac{5}{2}} \varphi_3(x) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \sqrt{2} \varphi_5(x) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + i \sqrt{2} \varphi_5(x) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

归一化, 得

$$|c|^2 \left(\frac{5}{2} + \frac{5}{2} + 2 + 2 \right) = 1 \quad c = \frac{1}{3}$$

所以

$$\psi(x, S_z) = \sqrt{\frac{5}{18}} \varphi_3(x) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} - i \sqrt{\frac{5}{18}} \varphi_3(x) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \sqrt{\frac{2}{9}} \varphi_5(x) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + i \sqrt{\frac{2}{9}} \varphi_5(x) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

因此, 能量取值及概率分别为

$$E_3 = \frac{9\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} \quad w_3 = \frac{5}{18} + \frac{5}{18} = \frac{5}{9}$$

$$E_5 = \frac{25\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} \quad w_5 = \frac{2}{9} + \frac{2}{9} = \frac{4}{9}$$

能量平均值为

$$\bar{E} = \frac{5}{9} E_3 + \frac{4}{9} E_5 = \frac{145\pi^2 \hbar^2}{18\mu a^2}$$

例 6-6 有一个定域电子(作为近似模型, 可以不考虑轨道运动)受到均匀磁场作用, 磁场 $\vec{B}$ 指向正 x 方向, 磁作用势为

$$\hat{H} = \frac{eB}{\mu c} \hat{S}_x = \frac{e\hbar B}{2\mu c} \hat{\sigma}_x$$

设 $t=0$ 时电子的自旋向上, 即 $S_z = \hbar/2$, 求 $t>0$ 时 $\bar{S}$ 的平均值。

解: 思路是先由薛定谔方程出自旋波函数 $\chi(t)$, 再计算 $\bar{S}$ 的平均值。

在 S_z 表象中

$$H = \frac{e\hbar B}{2\mu c} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \hbar\omega \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

其中, $\omega = \frac{eB}{2\mu c}$ 。令

$$\chi(t) = a(t)\chi_{\frac{1}{2}}(S_z) + b(t)\chi_{-\frac{1}{2}}(S_z) = \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix}$$

则

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(t) = H \chi(t)$$

所以

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} = \hbar\omega \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} = \hbar\omega \begin{pmatrix} b(t) \\ a(t) \end{pmatrix}$$

因此

$$\frac{da}{dt} = -i\omega b \quad \frac{db}{dt} = -i\omega a$$

变形为

$$\frac{d(a+b)}{dt} = -i\omega(a+b) \quad \frac{d(a-b)}{dt} = i\omega(a-b)$$

因为方程解的初始条件为 $\chi(0) = \chi_{\frac{1}{2}}(S_z) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, 即 $a(0) = 1$, $b(0) = 0$ 。因此

$$a + b = [a(0) + b(0)]e^{-i\omega t} = e^{-i\omega t}$$

$$a - b = [a(0) - b(0)]e^{i\omega t} = e^{i\omega t}$$

解得

$$a = \cos(\omega t) \quad b = -i \sin(\omega t)$$

于是

$$\chi(t) = \begin{pmatrix} \cos(\omega t) \\ -i \sin(\omega t) \end{pmatrix} \quad \chi^+(t) = (\cos(\omega t) \quad i \sin(\omega t))$$

所以

$$\bar{S}_x = \chi^+ S_x \chi = \frac{\hbar}{2} (\cos(\omega t) \quad i \sin(\omega t)) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\omega t) \\ -i \sin(\omega t) \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{aligned} \bar{S}_y &= \chi^+ S_y \chi = \frac{\hbar}{2} (\cos(\omega t) \quad i \sin(\omega t)) \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\omega t) \\ -i \sin(\omega t) \end{pmatrix} \\ &= -\frac{\hbar}{2} \sin(2\omega t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{S}_z &= \chi^+ S_z \chi = \frac{\hbar}{2} (\cos(\omega t) \quad i \sin(\omega t)) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\omega t) \\ -i \sin(\omega t) \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} \cos(2\omega t) \end{aligned}$$

第三节 正常塞曼效应

碱金属原子在强磁场中的每一条谱线分裂成三条谱线, 这就是正常塞曼效应。

碱金属原子由原子实和一个价电子组成, 由于原子实内的电子概率分布不仅与 n 有关, 而且还与 l 有关, 因此碱金属原子的能量应与 n 和 l 有关。当外磁场很强时, 可忽略电子轨道与自旋之间的作用, 这时外磁场与电子轨道磁矩和自旋磁矩的相互作用能为

$$\begin{aligned} \Delta U &= -(\hat{\vec{M}}_L + \hat{\vec{M}}_S) \cdot \hat{\vec{B}} = -\left(-\frac{e}{2\mu} \hat{\vec{L}} - \frac{e}{\mu} \hat{\vec{S}}\right) \cdot \hat{\vec{B}} \\ &= \frac{e}{2\mu} \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{B}} + \frac{e}{\mu} \hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{B}} \end{aligned}$$

取外磁场方向为 z 轴方向, 则

$$\Delta U = \frac{eB}{2\mu} \hat{L}_z + \frac{eB}{\mu} \hat{S}_z$$

所以, 碱金属原子系统的哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(r) + \frac{eB}{2\mu} \hat{L}_z + \frac{eB}{\mu} \hat{S}_z = \hat{H}_0 + \frac{eB}{2\mu} \hat{L}_z + \frac{eB}{\mu} \hat{S}_z \quad (6-30)$$

式中, $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(r)$ 。令

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_0 + \frac{eB}{2\mu}\hat{L}_z = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(r) + \frac{eB}{2\mu}\hat{L}_z$$

$$\hat{H}_2 = \frac{eB}{\mu}\hat{S}_z$$

$\hat{H}_1$ 、 $\hat{H}_2$ 分别表示只与轨道运动有关和只与自旋运动有关的哈密顿算符。

由于 $\hat{H}_0$ 和 $\hat{L}_z$ 对易, 有共同本征函数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$, 它们的本征值方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(r) \right] \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = E_{nl} \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \quad (6-31)$$

$$\hat{L}_z \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = m\hbar \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \quad (6-32)$$

所以, $\hat{H}_1$ 的本征值为 $E_{nl} + \frac{eB}{2\mu}m\hbar$ 。

$\hat{H}_2$ 的本征方程为

$$\frac{eB}{\mu}\hat{S}_z \chi_{m_s} = \frac{eB}{\mu}m_s\hbar \chi_{m_s} \quad (6-33)$$

其本征值为 $\frac{eB}{\mu}m_s\hbar$ ($m_s = \pm\frac{1}{2}$)。

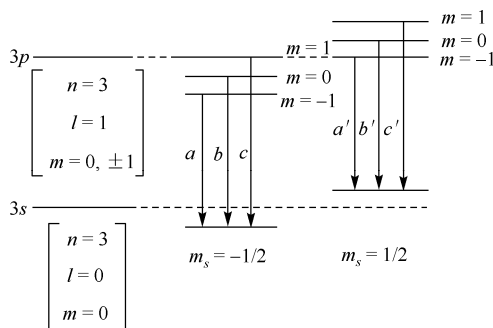
由于 $[\hat{H}_1, \hat{H}_2] = 0$, 所以 $\hat{H}_1$ 和 $\hat{H}_2$ 有共同本征函数

$$\psi_{nlmm_s}(r, \theta, \varphi, S_z) = \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \chi_{m_s} \quad (6-34)$$

因此, $\hat{H}$ 的本征值为

$$E_{nlmm_s} = E_{nl} + \frac{eB}{2\mu}m\hbar + \frac{eB}{\mu}m_s\hbar = E_{nl} + \frac{eB}{2\mu}(m + 2m_s) = E_{nl} + \frac{eB}{2\mu}(m \pm 1) \quad (6-35)$$

显然, 碱金属原子在强磁场中的能级发生了分裂。例如, 钠原子 3s、3p 能级在外磁场中分裂, 如图 6-2 所示。(注意跃迁定则: Δn 任意, $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$, $\Delta m_s = 0$)



注: a、a' 频率相同, b、b' 频率相同, c、c' 频率相同

图 6-2

第四节 两个角动量的耦合

两个角动量的耦合是原子物理中经常遇到的问题。例如原子核壳层结构、原子光谱的精细结构、复杂塞曼效应等现象都要用轨道角动量和自旋角动量的耦合才能得到合理解释。我们在本节中讨论两个角动量的耦合。这两个角动量可以是一个粒子的轨道角动量和自旋角动量，也可以是两个粒子的轨道角动量或两个粒子的自旋角动量。

一、两个角动量的相加（耦合）

设体系的两个角动量分别为 $\hat{J}_1$ 和 $\hat{J}_2$ ，它们满足角动量的一般对易关系

$$\hat{J}_1 \times \hat{J}_1 = i\hbar \hat{J}_1 \quad (6-36)$$

$$\hat{J}_2 \times \hat{J}_2 = i\hbar \hat{J}_2 \quad (6-37)$$

且

$$[J_1^2, J_{1\alpha}] = 0 \quad (6-38)$$

$$[J_2^2, J_{2\alpha}] = 0 \quad (6-39)$$

式中， $\alpha = x, y, z$ 。

由于 $\hat{J}_1$ 和 $\hat{J}_2$ 相互独立，所以相互对易，即

$$[\hat{J}_1, \hat{J}_2] = 0 \quad (6-40)$$

或

$$[\hat{J}_{1\alpha}, \hat{J}_{2\beta}] = 0 \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad (6-41)$$

定义：体系的总角动量

$$\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$$

$\hat{J}$ 满足角动量的一般定义。这是因为

$$\begin{aligned} \hat{J} \times \hat{J} &= (\hat{J}_1 + \hat{J}_2) \times (\hat{J}_1 + \hat{J}_2) \\ &= \hat{J}_1 \times \hat{J}_1 + \hat{J}_1 \times \hat{J}_2 + \hat{J}_2 \times \hat{J}_1 + \hat{J}_2 \times \hat{J}_2 \end{aligned}$$

利用 $\hat{J}_1 \times \hat{J}_2 = -\hat{J}_2 \times \hat{J}_1$ ，得

$$\hat{J} \times \hat{J} = \hat{J}_1 \times \hat{J}_1 + \hat{J}_2 \times \hat{J}_2 = i\hbar \hat{J}_1 + i\hbar \hat{J}_2 = i\hbar (\hat{J}_1 + \hat{J}_2) = i\hbar \hat{J}$$

即

$$\hat{J} \times \hat{J} = i\hbar \hat{J} \quad (6-42)$$

上式也可以通过求 $\hat{J}$ 的分量之间的对易关系得到。因为

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= [\hat{J}_{1x} + \hat{J}_{2x}, \hat{J}_{1y} + \hat{J}_{2y}] = [\hat{J}_{1x}, \hat{J}_{1y}] + [\hat{J}_{2x}, \hat{J}_{2y}] \\ &= i\hbar \hat{J}_{1z} + i\hbar \hat{J}_{2z} = i\hbar \hat{J}_z \end{aligned}$$

同理

$$[\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar \hat{J}_x \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar \hat{J}_y$$

因此，式（6-42）成立。

容易证明， $\hat{J}^2$ 与 $\hat{J}$ 的各分量都对易，即

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_\alpha] = 0 \quad (\alpha = x, y, z) \quad (6-43)$$

比如

$$\begin{aligned} [\hat{J}^2, \hat{J}_z] &= [\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2, \hat{J}_z] = [\hat{J}_x^2, \hat{J}_z] + [\hat{J}_y^2, \hat{J}_z] \\ &= \hat{J}_x [\hat{J}_x, \hat{J}_z] + [\hat{J}_x, \hat{J}_z] \hat{J}_x + \hat{J}_y [\hat{J}_y, \hat{J}_z] + [\hat{J}_y, \hat{J}_z] \hat{J}_y \\ &= -i\hbar \hat{J}_x \hat{J}_y - i\hbar \hat{J}_y \hat{J}_x + i\hbar \hat{J}_y \hat{J}_x + i\hbar \hat{J}_x \hat{J}_y \\ &= 0 \end{aligned}$$

注意： $\hat{J}_1 - \hat{J}_2$ 不是角动量。

二、角动量算符 $\hat{J}^2$ 、 $\hat{J}_z$ 、 $\hat{J}_1^2$ 、 $\hat{J}_{1z}$ 、 $\hat{J}_2^2$ 、 $\hat{J}_{2z}$ 之间的对易关系

1. $\hat{J}^2$ 、 $\hat{J}_z$ 、 $\hat{J}_1^2$ 、 $\hat{J}_2^2$ 彼此对易

考虑到式（6-38）、式（6-39）、式（6-41）、式（6-43），得

$$\begin{aligned} [\hat{J}^2, \hat{J}_z] &= 0 \\ [\hat{J}^2, \hat{J}_1^2] &= [\hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2, \hat{J}_1^2] \\ &= [\hat{J}_1^2, \hat{J}_1^2] + [\hat{J}_2^2, \hat{J}_1^2] + 2[\hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2, \hat{J}_1^2] = 0 \\ [\hat{J}^2, \hat{J}_2^2] &= [\hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2, \hat{J}_2^2] \\ &= [\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2] + [\hat{J}_2^2, \hat{J}_2^2] + 2[\hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2, \hat{J}_2^2] = 0 \\ [\hat{J}_z, \hat{J}_1^2] &= [\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}, \hat{J}_1^2] = [\hat{J}_{1z}, \hat{J}_1^2] + [\hat{J}_{2z}, \hat{J}_1^2] = 0 \\ [\hat{J}_z, \hat{J}_2^2] &= [\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}, \hat{J}_2^2] = [\hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2] + [\hat{J}_{2z}, \hat{J}_2^2] = 0 \\ [\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2] &= 0 \end{aligned}$$

综上所述， $\{\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2\}$ 是彼此对易的，它们组成第一套力学量完全集，其共同本征矢 $\{|j_1 j_2 jm\rangle\}$ 组成了正交归一完备基矢组。

2. $\hat{J}_{1z}^2$ 、 $\hat{J}_{1z}$ 、 $\hat{J}_2^2$ 、 $\hat{J}_{2z}$ 彼此对易

这一组算符的对易很明显。所以， $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}\}$ 组成第二套力学量完全集，它们的共同本征矢 $\{|j_1 m_1\rangle | j_2 m_2\rangle = |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle\}$ 组成了正交归一完备基矢组。

3. 耦合表象和无耦合表象

以 $\{\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2\}$ 的共同本征矢 $\{|j_1 j_2 jm\rangle\}$ 为基矢的表象称为耦合表象；以 $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}\}$ 的共同本征矢 $\{|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle\}$ 为基矢的表象称为无耦合表象。它们的本征方程分别为

$$\left. \begin{array}{l} \hat{J}_1^2 \\ \hat{J}_2^2 \\ \hat{J}^2 \\ \hat{J}_z \end{array} \right\} |j_1 j_2 jm\rangle = \left. \begin{array}{l} j_1(j_1+1)\hbar^2 \\ j_2(j_2+1)\hbar^2 \\ j(j+1)\hbar^2 \\ m\hbar \end{array} \right\} |j_1 j_2 jm\rangle \quad (6-44)$$

$$\left. \begin{array}{l} \hat{J}_1^2 \\ \hat{J}_{1z} \\ \hat{J}_2^2 \\ \hat{J}_{2z} \end{array} \right\} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = \left. \begin{array}{l} j_1(j_1+1)\hbar^2 \\ m_1\hbar \\ j_2(j_2+1)\hbar^2 \\ m_2\hbar \end{array} \right\} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \quad (6-45)$$

三、耦合表象与无耦合表象的关系

1. 表象变换

耦合表象的基矢可以用无耦合表象的基矢表示出来，即

$$\begin{aligned} |j_1 j_2 jm\rangle &= \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 jm\rangle \\ &= \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 jm\rangle |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \end{aligned} \quad (6-46)$$

展开系数 $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 jm\rangle$ 称为矢量耦合系数或克来布希 (Clebsch) - 高登系数 (Gorden) 系数，简称 C-G 系数。

因为 $[\hat{J}_z, \hat{J}_{1z}] = [\hat{J}_{1z}, \hat{J}_{1z}] + [\hat{J}_{2z}, \hat{J}_{1z}] = 0$ ，所以 $\hat{J}_z$ 、 $\hat{J}_{1z}$ 有共同本征矢，因此

$$\hat{J}_z |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = (\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = (m_1 + m_2)\hbar |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$$

即 $\hat{J}_z$ 的本征值为 $(m_1 + m_2)\hbar$ ，所以

$$m = m_1 + m_2 \quad (6-47)$$

因此，式 (6-46) 简化为

$$|j_1 j_2 jm\rangle = \sum_{m_2} |j_1, m - m_2, j_2, m_2\rangle \langle j_1, m - m_2, j_2, m_2 | j_1 j_2 jm\rangle \quad (6-48)$$

2. 量子数 j 和 j_1 、 j_2 的关系

$$(1) j_{\max} = j_1 + j_2$$

因为 m 取值范围是 $-j, -j+1, \dots, j$ ，最大值为 $j_{\max} = j$ ； m_1 取值范围是 $-j_1, -j_1+1, \dots, j_1$ ，最大值为 j_1 ； m_2 取值范围是 $-j_2, -j_2+1, \dots, j_2$ ，最大值为 j_2 。由 $m = m_1 + m_2$ 知， $m_{\max} = m_{1\max} + m_{2\max}$ ，所以

$$j_{\max} = j_1 + j_2 \quad (6-49)$$

$$(2) j_{\min} = |j_1 - j_2|$$

首先讨论无耦合表象基矢 $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ 的个数。对于给定的 j_1 ， m_1 有 $2j_1+1$ 个取值，即 $|j_1 m_1\rangle$ 共有 $2j_1+1$ 个；同样，给定 j_2 ， m_2 有 $2j_2+1$ 个取值，即 $|j_2 m_2\rangle$ 共有 $2j_2+1$ 个。所以，给定 j_1 和 j_2 ，无耦合表象基矢共有 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 个，也即无耦合表象空间的维数是 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 。

下面讨论耦合表象基矢 $|j_1 j_2 j m\rangle$ 的个数。对应于一个 j 值， m 有 $2j+1$ 个取值，即

$$m = -j, -j+1, -j+2, \dots, j$$

于是相互独立的 $|j_1 j_2 j m\rangle$ 的数目为 $\sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}} (2j+1)$ 。

实际上，么正变换不改变空间的维数。 $|j_1 j_2 j m\rangle$ 是各种可能的 $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ 的线性叠加，所以 j_1 和 j_2 给定后，相互独立的 $|j_1 j_2 j m\rangle$ 的数目也应是 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 个，即

$$\sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1) \quad (6-50)$$

上式的左边是公差为 2 的等差数列，其项数为

$$\frac{1}{2}[(2j_{\max}+1) - (2j_{\min}+1)] + 1 = j_{\max} - j_{\min} + 1$$

于是，有

$$\begin{aligned} \sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}} (2j+1) &= \frac{1}{2}(\text{首项} + \text{末项}) \times \text{项数} \\ &= \frac{(2j_{\min}+1) + (2j_{\max}+1)}{2} (j_{\max} - j_{\min} + 1) \\ &= (j_{\max} + j_{\min} + 1)(j_{\max} - j_{\min} + 1) \\ &= (j_{\max} + 1)^2 - j_{\min}^2 \\ &= (j_1 + j_2 + 1)^2 - j_{\min}^2 \end{aligned} \quad (6-51)$$

比较式 (6-50) 和式 (6-51)，得

$$(j_1 + j_2 + 1)^2 - j_{\min}^2 = (2j_1+1)(2j_2+1)$$

因此

$$j_{\min} = |j_1 - j_2| \quad (6-52)$$

(3) j 的取值

当给定 j_1 和 j_2 后, j 的取值为

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| \quad (6-53)$$

即

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$$

每一步的改变为 1。

例如, 对二电子体系的自旋角动量, 有 $j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$, $m_1, m_2 = \pm \frac{1}{2}$ 。 j 的最大值和最小值分别为

$$j_{\max} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad j_{\min} = \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right| = 0$$

当 $j=1$ 时, $m=1, 0, -1$; 当 $j=0$ 时, $m=0$ 。所以耦合表象基矢 $|jm\rangle$ 分别为

$$|1,1\rangle \quad |1,0\rangle \quad |1,-1\rangle \quad |0,0\rangle$$

无耦合表象的基矢 $|m_1 m_2\rangle$ 分别为

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

考虑到 $m = m_1 + m_2$, 两组基矢之间的关系为

$$\begin{cases} |1,1\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ |1,0\rangle = a \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + b \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ |1,-1\rangle = \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ |0,0\rangle = c \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + d \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \end{cases} \quad (6-54)$$

式中的展开系数 a 、 b 、 c 、 d 为待定的 C-G 系数。通过查阅 C-G 系数表得

$$a = b = c = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad d = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

所以

$$\begin{cases} |1,1\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right] \\ |1,-1\rangle = \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right] \end{cases} \quad (6-55)$$

例 6-7 设体系由两个自旋为 $\hbar/2$ 的粒子构成, 其哈密顿算符为 $\hat{H} = A(\hat{\sigma}_{1z} + \hat{\sigma}_{2z}) + B\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2$ 。求能量本征值, 其中 A 、 B 为实常数。

解: 哈密顿算符变形为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= A\hat{\sigma}_z + \frac{B}{2}(\hat{\sigma}^2 - \hat{\sigma}_1^2 - \hat{\sigma}_2^2) = \frac{2A}{\hbar}\hat{S}_z + \frac{2B}{\hbar^2}(\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2) \\ &= \frac{2A}{\hbar}\hat{S}_z + \frac{2B}{\hbar^2}\left(\hat{S}^2 - \frac{3}{2}\hbar^2\right) = \frac{2B}{\hbar^2}\hat{S}^2 + \frac{2A}{\hbar}\hat{S}_z - 3B\end{aligned}$$

显然, $\hat{H}$ 、 $\hat{S}^2$ 、 $\hat{S}_z$ 相互对易, 有共同本征矢 $|sm_s\rangle$ 。

因为 $s_1 = s_2 = 1/2$, 所以 $s = 1, 0$ 。当 $s = 0$ 时, $m_s = 0$; 当 $s = 1$ 时, $m_s = 1, 0, -1$ 。因此, $\hat{H}$ 、 $\hat{S}^2$ 、 $\hat{S}_z$ 的共同本征矢为

$$|0, 0\rangle \quad |1, 1\rangle \quad |1, 0\rangle \quad |1, -1\rangle$$

对应的能量本征值分别为

$$\begin{aligned}E_1 &= \frac{2B}{\hbar^2} \times 0 + \frac{2A}{\hbar} \times 0 - 3B = -3B \\ E_2 &= \frac{2B}{\hbar^2} \times 2\hbar^2 + \frac{2A}{\hbar} \times \hbar - 3B = 2A + B \\ E_3 &= \frac{2B}{\hbar^2} \times 2\hbar^2 + \frac{2A}{\hbar} \times 0 - 3B = B \\ E_4 &= \frac{2B}{\hbar^2} \times 2\hbar^2 - \frac{2A}{\hbar} \times \hbar - 3B = -2A + B\end{aligned}$$

第五节 全同粒子的特性

一、全同粒子

所有固有(内禀)性质(静止质量、电荷、寿命、自旋、同位旋、内禀磁矩等)完全相同的微观粒子, 称为全同粒子。例如, 电子偶素(由一个正电子和一个电子所组成的一种束缚系统)中的电子、金属中的电子、氢原子中的电子和氦原子中的电子等, 不论它处于何种物质中, 在什么地方, 其内禀性质都一样, 故所有电子是全同粒子; 而质子和中子, 正负电子, 其内禀性质不完全相同, 如带电状态不同, 它们不是全同粒子。

由两个或两个以上的全同粒子组成的体系, 称为全同粒子体系。例如, 金属中的电子组成的体系, 核中的质子组成的体系等。

经典力学中, 尽管两个全同粒子的固有性质完全相同, 仍可区分这两个粒子。如图 6-3 所示, 因为它们都有自己确定的位置和轨道, 即任一时刻它们都有确定的坐标和速度, 可判定哪个是第一粒子, 哪个是第二个粒子。例如同牌子的解放牌汽车, 它们不能在同一时刻处于同一位置, 由初始状态和运行轨道的记录可以区分它们(建立档案)。

在量子力学中, 微观粒子的运动状态用波函数表述。在运动过程中, 描述两个微观全同粒子的波函数可以在空间中发生重叠。如图 6-4 所示, 由于两个粒子的固有性质完全相同, 因此在重叠区域无法区分两个粒子。只有当波函数完全不重叠时, 才可区分。

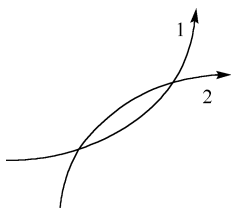


图 6-3

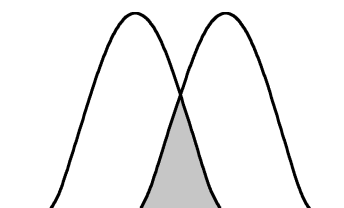


图 6-4

二、全同性原理

全同粒子的不可区分性是微观粒子具有的特性，这一特性导致了全同性原理的假设。以氢原子为例。氢原子中有两个电子，假设一个处于基态，而另一个处于第一激发态，能量分别为

$$E_1 = -\frac{Z^2 e_s^2}{2a} \quad E_2 = -\frac{Z^2 e_s^2}{8a}$$

体系的能量为 $E = E_1 + E_2$ 。若把两个电子的位置和自旋交换，能量 E 保持不变。

由此可以得到量子力学中的全同性原理，即在全同粒子组成的体系中，任意交换两个全同粒子，体系的物理状态保持不变。

三、全同粒子体系的波函数与哈密顿算符及其特性

假设由 N 个全同粒子组成了一个体系，以 $q_i = (\vec{r}_i, S_{iz})$ 代表第 i 个粒子的坐标和自旋，波函数可写成

$$\Phi = \Phi(q_1, q_2, \dots, q_N, t) \quad (6-56)$$

体系的哈密顿算符可以表述为

$$\hat{H}(q_1, q_2, \dots, q_N, t) = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 + U(q_i, t) \right] + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} W(q_i, q_j) \quad (6-57)$$

$U(q_i, t)$ 是第 i 个粒子在外场中的势能， $W(q_i, q_j)$ 是第 i 个粒子与第 j 粒子之间的相互作用能。

定义交换（置换）算符 $\hat{P}_{ij}$ ，它满足

$$\hat{P}_{ij} \Phi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) \equiv \Phi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N, t)$$

$$\hat{P}_{ij} \hat{H}(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) \equiv \hat{H}(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N, t)$$

用交换算符 $\hat{P}_{ij}$ 作用全同粒子体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ ，得

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij} \hat{H}(q_1, q_2, \dots, q_N, t) &= \hat{P}_{ij} \left\{ \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 + U(q_i, t) \right] + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} W(q_i, q_j) \right\} \\ &= \sum_{j=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_j^2 + U(q_j, t) \right] + \sum_{j \neq i} \frac{1}{2} W(q_j, q_i) \\ &= \hat{H}(q_1, q_2, \dots, q_N, t) \end{aligned}$$

即

$$\hat{H}(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = \hat{H}(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N, t) \quad (6-58)$$

显然，交换全同粒子体系中的任一对粒子，体系的哈密顿算符不变，或者说，全同粒子体系的哈密顿算符具有交换对称性。

根据全同性原理得， $\hat{P}_{ij}\Phi$ 与 Φ 描写同一状态，它们之间至多差一个常数因子，即

$$\hat{P}_{ij}\Phi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = \lambda\Phi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) \quad (6-59)$$

则

$$\hat{P}_{ij}^2\Phi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = \lambda^2\Phi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) \quad (6-60)$$

又

$$\hat{P}_{ij}^2\Phi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = \Phi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) \quad (6-61)$$

比较式 (6-60) 和式 (6-61)，得

$$\lambda = \pm 1$$

即 $\hat{P}_{ij}$ 的本征值为 $\lambda = \pm 1$ 。

当 $\lambda = +1$ 时，有

$$\Phi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N, t) = \Phi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t)$$

则波函数是交换对称的，用 Φ_S 表示。

当 $\lambda = -1$ 时，有

$$\Phi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N, t) = -\Phi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t)$$

则波函数是交换反对称的，用 Φ_A 表示。

由于 $\hat{P}_{ij}\hat{H}\Phi = \hat{H}\hat{P}_{ij}\Phi$ ，所以， $[\hat{P}_{ij}, \hat{H}] = 0$ ，则

$$\frac{d\bar{P}_{ij}}{dt} = \frac{d}{dt}\langle\Phi|\hat{P}_{ij}|\Phi\rangle = 0 \quad (6-62)$$

即宇称算符的平均值不随时间变化， $\hat{P}_{ij}$ 为一守恒量。

由以上讨论得，交换体系中的任一对全同粒子，体系的波函数有确定的对称性，且这种对称性不随时间改变。进一步可以得出，描述全同粒子体系的波函数只能是对称或反对称的，它们的对称性不随时间发生改变。如果体系在某一时刻处于对称状态，则它将永远处于对称状态；如果体系在某一时刻处于反对称状态，则它将永远处于反对称状态。

四、玻色子 (Bosons) 和费米子 (Fermions)

因为全同粒子的波函数具有确定的对称性，对称的波函数保持交换不变号；反对称的波函数保持交换变号。所以，微观全同粒子体系的波函数可按置换对称分为两类（迄今为止，未发现例外）：（1）交换对称；（2）交换反对称。

实验证明：

凡自旋是 $\hbar/2$ 或 $\hbar/2$ 奇数倍的粒子组成的全同粒子体系，波函数具有交换反对称性，服从费米-狄拉克 (Fermi-Dirac) 统计，这类粒子称为费米子。如电子、质子、中子等是费米子。

凡自旋是零或 $\hbar$ 的整数倍的粒子组成的全同粒子体系，波函数具有交换对称性，服从玻色-爱因斯坦（Bose-Einstein）统计，这类粒子称为玻色子。如光子（ $s=1$ ）、处于基态的氢原子（ $s=0$ ）、 α 粒子（ $s=0$ ）等是玻色子。

第六节 全同粒子体系的波函数 泡利原理

一、两个全同粒子体系的波函数

由两个全同粒子组成的体系的哈密顿算符为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 + U(q_1) - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 + U(q_2) + W(q_1, q_2) \\ &= \hat{H}_0(q_1) + \hat{H}_0(q_2) + W(q_1, q_2)\end{aligned}\quad (6-63)$$

式中， $\hat{H}_0(q_1) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 + U(q_1)$ 和 $\hat{H}_0(q_2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 + U(q_2)$ 分别表示两个粒子的哈密顿算符，

$W(q_1, q_2)$ 表示它们之间的相互作用。 $\hat{H}$ 满足的本征方程为

$$\hat{H}\Phi(q_1, q_2) = E\Phi(q_1, q_2) \quad (6-64)$$

1. 单体近似

若不考虑两个粒子的相互作用，即忽略 $W(q_1, q_2)$ ，哈密顿算符为

$$\hat{H} = \hat{H}_0(q_1) + \hat{H}_0(q_2) \quad (6-65)$$

式中， $\hat{H}_0(q_1)$ 和 $\hat{H}_0(q_2)$ 不显含时间。能量本征方程为

$$\hat{H}(q)\Phi(q_1, q_2) = [\hat{H}_0(q_1) + \hat{H}_0(q_2)]\Phi(q_1, q_2) = E\Phi(q_1, q_2) \quad (6-66)$$

此方程可分离变量，令

$$\Phi(q_1, q_2) = \phi(q_1)\phi(q_2) \quad (6-67)$$

设第一个粒子处于第 i 态，第二个粒子处于第 j 态，有

$$\begin{cases} \hat{H}_0(q_1)\phi_i(q_1) = \varepsilon_i\phi_i(q_1) \\ \hat{H}_0(q_2)\phi_j(q_2) = \varepsilon_j\phi_j(q_2) \end{cases} \quad (6-68)$$

此时

$$\Phi(q_1, q_2) = \phi_i(q_1)\phi_j(q_2) \quad (6-69)$$

则

$$\hat{H}\Phi(q_1, q_2) = [\hat{H}_0(q_1) + \hat{H}_0(q_2)]\phi_i(q_1)\phi_j(q_2) = (\varepsilon_i + \varepsilon_j)\phi_i(q_1)\phi_j(q_2) = (\varepsilon_i + \varepsilon_j)\Phi \quad (6-70)$$

能量本征值

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j \quad (6-71)$$

若交换两个粒子，波函数变为

$$\Phi(q_2, q_1) = \phi_j(q_1)\phi_i(q_2) \quad (6-72)$$

则

$$\hat{H}\Phi = [\hat{H}_0(q_1) + \hat{H}_0(q_2)]\varphi_j(q_1)\varphi_l(q_2) = (\varepsilon_j + \varepsilon_l)\varphi_j(q_1)\varphi_l(q_2) = (\varepsilon_l + \varepsilon_j)\Phi \quad (6-73)$$

能量本征值仍为 $E = \varepsilon_i + \varepsilon_j$ 。交换两个粒子后，能量本征值不变，这种简并称为交换简并。

下面讨论体系的波函数。

由上节内容知，全同粒子体系的波函数必须有确定对称性。

(1) 当 $i = j$ 时， $\Phi(q_1, q_2) = \phi_i(q_1)\phi_i(q_2)$ 是对称波函数；

(2) 当 $i \neq j$ 时

$$\Phi(q_1, q_2) = \phi_i(q_1)\phi_j(q_2) \quad \Phi(q_2, q_1) = \phi_j(q_1)\phi_i(q_2)$$

它们既不对称也不反对称，因而不满足全同性原理的要求。我们构造

$$\Phi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_i(q_1)\varphi_j(q_2) + \varphi_i(q_2)\varphi_j(q_1)] \quad (6-74)$$

$$\Phi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_i(q_1)\varphi_j(q_2) - \varphi_i(q_2)\varphi_j(q_1)] \quad (6-75)$$

显然， Φ_S 是对称波函数，即 $\Phi_S(q_1, q_2) = \Phi_S(q_2, q_1)$ ； Φ_A 是反对称波函数，即 $\Phi_A(q_1, q_2) = -\Phi_A(q_2, q_1)$ 。它们都是 $\hat{H}$ 的本征函数，对应本征值 $E = \varepsilon_i + \varepsilon_j$ 。

Φ_A 还可写成行列式的形式

$$\Phi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_i(q_1) & \phi_i(q_2) \\ \phi_j(q_1) & \phi_j(q_2) \end{vmatrix} \quad (6-76)$$

显然，若 $i = j$ ，即行列式中两行相同，则 $\Phi_A = 0$ 。于是得到泡利（Pauli）原理：在由费米子组成的全同粒子体系中，两粒子不能处于相同的状态。

2. 非单体近似

考虑两粒子相互作用 $W(q_1, q_2)$ ，体系的定态波函数 $\Phi(q_1, q_2)$ 不能再写成单体波函数的乘积形式。体系能量本征值方程为式 (6-64)。

由于

$$\hat{H}\Phi(q_2, q_1) = \hat{H}\hat{P}_{12}\Phi(q_1, q_2) = \hat{P}_{12}\hat{H}\Phi(q_1, q_2) = E\hat{P}_{12}\Phi(q_1, q_2) = E\Phi(q_2, q_1) \quad (6-77)$$

即 $\Phi(q_2, q_1)$ 和 $\Phi(q_1, q_2)$ 都是能量 E 的本征函数，仍有交换简并，体系的波函数仍可以对称化为

$$\Phi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi(q_1, q_2) + \Phi(q_2, q_1)] \quad (6-78)$$

$$\Phi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi(q_1, q_2) - \Phi(q_2, q_1)] \quad (6-79)$$

泡利原理仍成立，但 Φ_A 不能写成行列式的形式。

二、 N 个全同粒子体系的波函数

把上面的讨论推广到 N 个全同粒子体系中去，忽略粒子之间的相互作用，并设单体哈密顿不含有时间，则体系的哈密顿（也不显含时间）为

$$\hat{H} = \hat{H}_0(q_1) + \hat{H}_0(q_2) + \cdots + \hat{H}_0(q_N) = \sum_{i=1}^N \hat{H}_0(q_i) \quad (6-80)$$

采用分离变量法，令

$$\Phi = \phi_1(q_1)\phi_2(q_2)\cdots\phi_k(q_N) \quad (6-81)$$

则可以得到单体方程

$$\hat{H}_0(q_1)\phi_1(q_1) = \varepsilon_i\phi_1(q_1)$$

$$\hat{H}_0(q_2)\phi_2(q_2) = \varepsilon_j\phi_2(q_2)$$

...

$$\hat{H}_0(q_N)\phi_k(q_N) = \varepsilon_k\phi_k(q_N)$$

显然有

$$\hat{H}\Phi = (\varepsilon_i + \varepsilon_j + \cdots + \varepsilon_k)\Phi \quad (6-82)$$

体系能量本征值为

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \cdots + \varepsilon_k \quad (6-83)$$

若交换任意两个粒子，体系能量本征值不变，即存在交换简并。

由于全同粒子体系的波函数具有交换对称性或交换反对称性，显然式（6-81）不满足要求。我们构造

$$\Phi_S(q_1, q_2, \cdots, q_N) = C \sum_P P \phi_1(q_1) \phi_2(q_2) \cdots \phi_k(q_N) \quad (6-84)$$

$$\Phi_A(q_1, q_2, \cdots, q_N) = \sum_P (-1)^P P \phi_1(q_1) \phi_2(q_2) \cdots \phi_k(q_N) \quad (6-85)$$

其中， P 表示两个粒子在单态中的某种排列， $\sum_P$ 代表对粒子不同排列的求和，规定一种排列为

偶排列，交换一次则为奇排列。式（6-84）和式（6-85）分别对玻色子体系和费米子体系成立。

1. 玻色子体系的波函数

假设由 N 个玻色子组成一个全同粒子体系，其中有 n_1 个粒子处于 i 态， n_2 个粒子处于 j 态， $\cdots$ ， n_{l-1} 个粒子处于 m 态， n_l 个粒子处于 k 态，则

$$N = n_1 + n_2 + \cdots + n_{l-1} + n_l$$

所以，式（6-84）变为

$$\Phi_S(q_1, q_2, \cdots, q_N) = C \sum_P P \left\{ \left[\phi_i(q_1) \cdots \phi_i(q_{n_1}) \right] \left[\phi_j(q_{n_1+1}) \cdots \phi_j(q_{n_1+n_2}) \right] \right. \\ \left. \cdots \left[\phi_k(q_{n_1+n_2+\cdots+n_{l-1}+1}) \cdots \phi_k(q_{n_1+n_2+\cdots+n_l}) \right] \right\}$$

因为处于相同单粒子态的粒子交换不会产生新的结果，所以式中的 P 是指对那些处于不同态的粒子进行对换，然后求和。所有可能排列的总项数（简并度）等于下列组合数

$$C_N^{n_1} C_{N-n_1}^{n_2} \cdots C_{N-n_1-\cdots-n_{l-1}}^{n_l} = \frac{N!}{n_1! n_2! \cdots n_l!} = \frac{N!}{\prod_l n_l!} \quad (6-86)$$

于是归一化的波函数为

$$\Phi_S(q_1, q_2, \dots, q_N) = \sqrt{\frac{\prod n_i!}{N!}} \sum_P P \varphi_{i_1}(q_1) \cdots \varphi_{i_k}(q_N) \quad (6-87)$$

2. 费米子体系的波函数

由于波函数具有交换反对称性的要求，式（6-84）可以变形为

$$\Phi_A(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(q_1) & \varphi_i(q_2) & \cdots & \varphi_i(q_N) \\ \varphi_j(q_1) & \varphi_j(q_2) & \cdots & \varphi_j(q_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_k(q_1) & \varphi_k(q_2) & \cdots & \varphi_k(q_N) \end{vmatrix} \quad (6-88)$$

显然，式（6-88）展开后，每一项都具有式（6-81）的形式。交换两个粒子相当于行列式中两列相互对调，波函数改变符号，具有反对称性。如果体系中有两个粒子状态相同，相当于行列式中有两行相同，波函数为零即不存在，所以全同费米子体系中不能有两个或两个以上的粒子处于相同的状态，即泡利原理。泡利原理是全同性原理的推论。全同性原理比泡利原理广泛得多，它不仅适用于费米子体系，而且适用于玻色子体系。

三、忽略 $L-S$ 耦合情况下的体系波函数

在单体近似下，体系的波函数可写为

$$\Phi = \phi_i(q_1) \phi_j(q_2) \cdots \phi_k(q_N)$$

若忽略 $L-S$ 耦合，对于单体波函数可写为

$$\varphi_i(q_1) = \psi_i(\vec{r}_1) \chi_i(S_{1z}) \quad (6-89)$$

则体系的波函数可改写为

$$\Phi(\vec{r}_1, S_{1z}, \vec{r}_2, S_{2z}, \dots, \vec{r}_N, S_{Nz}) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \chi(S_{1z}, S_{2z}, \dots, S_{Nz}) \quad (6-90)$$

对于费米子系统，波函数 Φ 应是反对称的，则有两种组合

$$\begin{cases} \psi \text{ 对称}, \chi \text{ 反对称} \\ \psi \text{ 反对称}, \chi \text{ 对称} \end{cases}$$

对于玻色子系统，波函数 Φ 应是对称的，则也有两种组合

$$\begin{cases} \psi \text{ 对称}, \chi \text{ 对称} \\ \psi \text{ 反对称}, \chi \text{ 反对称} \end{cases}$$

例如，对两个全同费米子体系，有

$$\Phi_A = \begin{cases} \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_S(s_{1z}, s_{2z}) \\ \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_A(s_{1z}, s_{2z}) \end{cases}$$

对两个全同玻色子体系，有

$$\Phi_S = \begin{cases} \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_A(s_{1z}, s_{2z}) \\ \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_S(s_{1z}, s_{2z}) \end{cases}$$

例 6-8 设有由三个无相互作用的全同粒子组成的玻色系统，每一个粒子均可以处于三个单粒子态 φ_1 、 φ_2 、 φ_3 中的任何一个态，求体系的可能状态数及每一状态对应的波函数。

解：首先，求体系的可能状态数。因为粒子数 $N=3$ ，单粒子态数 $\gamma=3$ ，则由统计学知体系的可能状态数为

$$\frac{(N+\gamma-1)!}{N!(\gamma-1)!} = \frac{5!}{3!2!} = 10$$

其示意图如图 6-5 所示。

其次，求各状态波函数的表示。

(1) 每一状态上有一个粒子。这种情况只有一个态，波函数的项数

$$\frac{3!}{1! \times 1! \times 1!} = 6$$

对应的波函数为

$$\Phi_S = |111\rangle = \sqrt{\frac{1}{6}} \begin{bmatrix} \varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_3) + \varphi_1(q_1)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_2) \\ + \varphi_1(q_2)\varphi_2(q_1)\varphi_3(q_3) + \varphi_1(q_2)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_1) \\ + \varphi_1(q_3)\varphi_2(q_1)\varphi_3(q_2) + \varphi_1(q_3)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_1) \end{bmatrix}$$

(2) 某一个状态上有 2 个粒子，另一粒子处于其他态。这种情况共 6 个态，对应的波函数分别为

$$\Phi_S = |210\rangle \quad |201\rangle \quad |021\rangle \quad |120\rangle \quad |102\rangle \quad |012\rangle$$

波函数的项数

$$\frac{3!}{2! \times 1! \times 0!} = 3$$

其中

$$\Phi_S = |210\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \begin{bmatrix} \varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_3) + \varphi_1(q_2)\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_1) \\ + \varphi_1(q_3)\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2) \end{bmatrix}$$

其他可同理写出。

(3) 三个粒子处于同一状态。这种情况共 3 个态，对应波函数分别为

$$\Phi_S = |300\rangle \quad |030\rangle \quad |003\rangle$$

波函数的项数

$$\frac{3!}{3! \times 0! \times 0!} = 1$$

其中

$$\Phi_S = |300\rangle = \varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)\varphi_1(q_3)$$

其他可同理写出。

如果是费米子体系，则三个粒子分别处于某一个单态上，波函数为

$$\Phi_A = |111\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \varphi_1(q_3) \\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \varphi_2(q_3) \\ \varphi_3(q_1) & \varphi_3(q_2) & \varphi_3(q_3) \end{vmatrix}$$

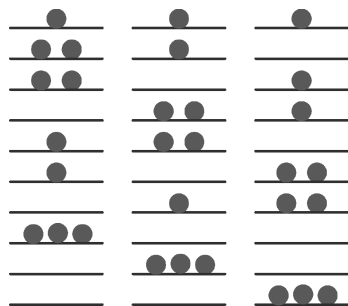


图 6-5

第七节 两个电子的自旋函数

本节讨论两个电子的对称化的自旋波函数。

一、单体近似下两个电子的自旋波函数

若不考虑两电子体系自旋之间的相互作用（即不计 $S-S$ 耦合），则两个电子的自旋函数 $\chi(s_{1z}, s_{2z})$ 是每个电子自旋函数 $\chi_{m_s}(s_z)$ 之积，即

$$\chi(s_{1z}, s_{2z}) = \chi_{m_{s_1}}(s_{1z}) \chi_{m_{s_2}}(s_{2z}) \tag{6-91}$$

式中， $m_{s_1}, m_{s_2} = \pm 1/2$ 。此时，自旋函数存在四种组合，如表 6-1 所示。

表 6-1 自旋函数的 4 种组合

$\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}$ 的共同本征态，即 $\hat{S}_z$ 的本征态	自旋方向	$\hat{S}_z$ 的本征值
$\chi_S^{(1)} = \chi_{1/2}(s_{1z}) \chi_{1/2}(s_{2z})$	$\uparrow\uparrow$	$\hbar$
$\chi_S^{(2)} = \chi_{-1/2}(s_{1z}) \chi_{-1/2}(s_{2z})$	$\downarrow\downarrow$	$-\hbar$
$\chi^{(3)} = \chi_{1/2}(s_{1z}) \chi_{-1/2}(s_{2z})$	$\uparrow\downarrow$	0
$\chi^{(4)} = \chi_{-1/2}(s_{1z}) \chi_{1/2}(s_{2z})$	$\downarrow\uparrow$	0

其中，总自旋角动量平方算符 $\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2$ ，总自旋角动量在 z 轴上的投影算符 $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$ 。

说明：

- (1) $\chi_S^{(1)}$ 、 $\chi_S^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$ 和 $\chi^{(4)}$ 是无耦合表象 $\{S_{1z}, S_{2z}\}$ 的基矢。
- (2) 基矢中 $\chi^{(3)}, \chi^{(4)}$ 未对称化，可以把它们组成对称的或反对称的形式。对称化后的基矢为

$$\chi_S^{(1)} = \chi_{1/2}(s_{1z}) \chi_{1/2}(s_{2z}) \tag{6-92}$$

$$\chi_S^{(2)} = \chi_{-1/2}(s_{1z}) \chi_{-1/2}(s_{2z}) \tag{6-93}$$

$$\chi_S^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{1/2}(s_{1z}) \chi_{-1/2}(s_{2z}) + \chi_{1/2}(s_{2z}) \chi_{-1/2}(s_{1z})] \tag{6-94}$$

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{1/2}(s_{1z}) \chi_{-1/2}(s_{2z}) - \chi_{1/2}(s_{2z}) \chi_{-1/2}(s_{1z})] \tag{6-95}$$

其中， $\chi_S^{(1)(2)(3)}$ 为对称自旋波函数， χ_A 为反对称自旋波函数。它们彼此正交且组成完全系，构成了耦合表象 $\{S^2, S_z\}$ 的基矢。

二、 $\hat{S}^2$ 、 $\hat{S}_z$ 的本征值

体系总自旋角动量平方算符和总自旋角动量 z 分量算符分别为

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 &= (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \\ &= \frac{3}{2}\hbar^2 + 2(\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}) \end{aligned} \tag{6-96}$$

$$\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z} \tag{6-97}$$

式中， $\hat{S}_1$ 、 $\hat{S}_{1z}$ 和 $\hat{S}_2$ 、 $\hat{S}_{2z}$ 分别是第一个和第二个电子的自旋算符，只能作用在相应电子的自旋波函数上。利用式（6-24）得

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \chi_S^{(1)} &= \frac{3}{2} \hbar^2 \chi_S^{(1)} + 2 \left[\hat{S}_{1x} \chi_{1/2}(s_{1z}) \hat{S}_{2x} \chi_{1/2}(s_{2z}) + \hat{S}_{1y} \chi_{1/2}(s_{1z}) \hat{S}_{2y} \chi_{1/2}(s_{2z}) \right. \\ &\quad \left. + \hat{S}_{1z} \chi_{1/2}(s_{1z}) \hat{S}_{2z} \chi_{1/2}(s_{2z}) \right] \\ &= \frac{3}{2} \hbar^2 \chi_S^{(1)} + 2 \times \frac{\hbar^2}{4} \left[\chi_{-1/2}(s_{1z}) \chi_{-1/2}(s_{2z}) + i \chi_{-1/2}(s_{1z}) i \chi_{-1/2}(s_{2z}) \right. \\ &\quad \left. + \chi_{1/2}(s_{1z}) \chi_{1/2}(s_{2z}) \right] \\ &= \frac{3}{2} \hbar^2 \chi_S^{(1)} + \frac{\hbar^2}{2} \chi_{1/2}(s_{1z}) \chi_{1/2}(s_{2z}) \\ &= 2 \hbar^2 \chi_S^{(1)} \\ \hat{S}_z \chi_S^{(1)} &= \hat{S}_{1z} \chi_{1/2}(s_{1z}) \chi_{1/2}(s_{2z}) + \chi_{1/2}(s_{1z}) \hat{S}_{2z} \chi_{1/2}(s_{2z}) = \hbar \chi_{1/2}(s_{1z}) \chi_{1/2}(s_{2z}) \\ &= \hbar \chi_S^{(1)}\end{aligned}$$

同理可得

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \chi_S^{(2)} &= 2 \hbar^2 \chi_S^{(2)} & \hat{S}_z \chi_S^{(2)} &= -\hbar \chi_S^{(2)} \\ \hat{S}^2 \chi_S^{(3)} &= 2 \hbar^2 \chi_S^{(3)} & \hat{S}_z \chi_S^{(3)} &= 0 \\ \hat{S}^2 \chi_A &= 0 & \hat{S}_z \chi_A &= 0\end{aligned}$$

而 $\hat{S}^2$ 的本征值为 $S^2 = s(s+1)\hbar^2$ ， $\hat{S}_z$ 的本征值为 $S_z = m_s \hbar$ 。其中， s 为两个电子总自旋量子数； m_s 为总自旋磁量子数。于是可以列表如表 6-2 所示。

表 6-2 两个电子体系的自旋单态和三重态

$(\hat{S}^2, \hat{S}_z)$ 的共同本征函数	$\hat{S}^2$ 的本征值	s	$\hat{S}_z$ 的本征值	m_s	
$\chi_S^{(1)}$	$2\hbar^2$	1	$\hbar$	+1	三重态 (能级三重简并)
$\chi_S^{(2)}$	$2\hbar^2$	1	$-\hbar$	-1	
$\chi_S^{(3)}$	$2\hbar^2$	1	0	0	
χ_A	0	0	0	0	单态

三、讨论

当总自旋量子数 $s=1$ 时，总自旋矢量在空间可以有三种取向，对应于总自旋磁量子数 $m_s = +1, -1, 0$ ，相应的自旋态分别为 $\chi_S^{(1)}$ 、 $\chi_S^{(2)}$ 、 $\chi_S^{(3)}$ 。

在 $\chi_S^{(1)}$ 态中， $m_s = +1$ ，两电子自旋平行，分量沿正 z 方向；在 $\chi_S^{(2)}$ 态中， $m_s = -1$ ，两电子自旋平行，分量沿负 z 方向；在 $\chi_S^{(3)}$ 态中， $m_s = 0$ ，两电子自旋 z 分量相互反平行，但垂直于 z 轴的分量则相互平行。

当总自旋量子数 $s=0$ 时，总自旋矢量在空间只有一种取向，对应于总自旋磁量子数 $m_s = 0$ ，相应的自旋态为 χ_A ，所以在 χ_A 态中，两电子的自旋反平行，总自旋为零。

体系的自旋状态如图 6-6 所示。

例 6-9 两个自旋为 $\hbar/2$ 的非全同粒子构成一个复合体系。设两个粒子之间无相互作用。若一个粒子处于 $S_z = \hbar/2$ 状态，另一个粒子处于 $S_x = \hbar/2$ 状态，求体系处于单态的概率。

解：在 (S_{1z}, S_{2z}) 表象中，两个粒子的状态分别为

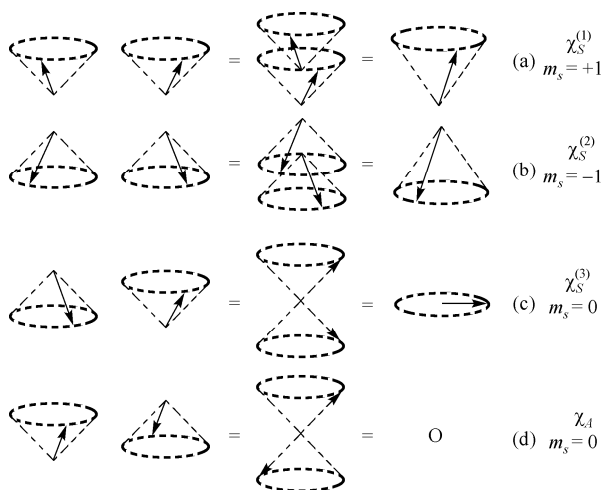


图 6-6

$$\chi_1 = |\uparrow_z\rangle_1 \quad \chi_2 = |\uparrow_z\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow_z\rangle_2 + |\downarrow_z\rangle_2]$$

体系的状态

$$\chi = \chi_1 \chi_2 = |\uparrow_z\rangle_1 \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow_z\rangle_2 + |\downarrow_z\rangle_2] = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle]$$

体系总的自旋量子数 $s=0,1$ 。处于单态时, $s=0$, 对应的波函数为

$$\chi_{00} = |00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle]$$

体系处于单态的概率为

$$w(s=0) = |\langle 00 | \chi \rangle|^2 = \frac{1}{4} [(\langle \uparrow\downarrow | - \langle \downarrow\uparrow |)] [|\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle]^2 = \frac{1}{4}$$

或者, 采用下面办法

$$\chi = \chi_1 \chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle]$$

因为

$$\begin{cases} |1,1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \\ |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle] \\ |1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \\ |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle] \end{cases}$$

所以

$$|\uparrow\uparrow\rangle = |1,1\rangle \quad |\uparrow\downarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1,0\rangle + |0,0\rangle]$$

因此

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{2}} |1,1\rangle + \frac{1}{2} |1,0\rangle + \frac{1}{2} |0,0\rangle$$

处于单态 $|0,0\rangle$ 概率

$$w(s=0) = \frac{1}{4}$$

例 6-10 考虑在一维无限深势阱 ($0 < x < a$) 中运动的两电子体系, 略去电子间的相互作用以及一切与自旋有关的相互作用, 求体系的基态和第一激发态的波函数和能量。

解: 一维无限深势阱中, 体系能级为

$$E_{n_1 n_2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} (n_1^2 + n_2^2) \quad n_1, n_2 = 1, 2, \dots$$

两电子体系, 总波函数反对称。

(1) 基态能级

$$E_{11} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{\mu a^2}$$

空间部分波函数为

$$\psi_{11} = \psi_1(1)\psi_1(2) = \frac{2}{a} \sin \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{\pi x_2}{a}$$

显然为对称波函数。所以自旋部分波函数必反对称, 即

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{1/2}(S_{1z})\chi_{-1/2}(S_{2z}) - \chi_{-1/2}(S_{1z})\chi_{1/2}(S_{2z})]$$

体系总波函数

$$\begin{aligned} \Phi &= \psi_{11}\chi_A \\ &= \frac{2}{a} \sin \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{\pi x_2}{a} \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{1/2}(S_{1z})\chi_{-1/2}(S_{2z}) - \chi_{-1/2}(S_{1z})\chi_{1/2}(S_{2z})] \end{aligned}$$

(2) 第一激发态能级为

$$E_{12} = \frac{5\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2}$$

空间部分可以是对称波函数

$$\begin{aligned} \psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_2(1)\psi_1(2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{2}{a} \left[\sin \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{2\pi x_2}{a} + \sin \frac{2\pi x_1}{a} \sin \frac{\pi x_2}{a} \right] \end{aligned}$$

也可以是反对称波函数

$$\begin{aligned} \psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{2}{a} \left[\sin \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{2\pi x_2}{a} - \sin \frac{2\pi x_1}{a} \sin \frac{\pi x_2}{a} \right] \end{aligned}$$

自旋部分可以是对称波函数

$$\chi_S = \begin{cases} \chi_{1/2}(S_{1z})\chi_{1/2}(S_{2z}) \\ \chi_{-1/2}(S_{1z})\chi_{-1/2}(S_{2z}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{1/2}(S_{1z})\chi_{-1/2}(S_{2z}) + \chi_{-1/2}(S_{1z})\chi_{1/2}(S_{2z})] \end{cases}$$

也可以是反对称波函数

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{1/2}(S_{1z})\chi_{-1/2}(S_{2z}) - \chi_{-1/2}(S_{1z})\chi_{1/2}(S_{2z})]$$

体系总波函数

$$\Phi = \psi_A \chi_S$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)] \left\{ \begin{array}{l} \chi_{1/2}(S_{1z})\chi_{1/2}(S_{2z}) \\ \chi_{-1/2}(S_{1z})\chi_{-1/2}(S_{2z}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{1/2}(S_{1z})\chi_{-1/2}(S_{2z}) + \chi_{-1/2}(S_{1z})\chi_{1/2}(S_{2z})] \end{array} \right\}$$

或

$$\Phi = \psi_S \chi_A$$

$$= \frac{1}{2} [\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_2(1)\psi_1(2)] [\chi_{1/2}(S_{1z})\chi_{-1/2}(S_{2z}) - \chi_{-1/2}(S_{1z})\chi_{1/2}(S_{2z})]$$

习 题 六

6-1 已知在 σ_z 表象中, $\hat{\sigma}_x$ 、 $\hat{\sigma}_y$ 、 $\hat{\sigma}_z$ 的矩阵表示分别为

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

求它们的本征值和本征函数。

6-2 在 σ_z 表象中, 求 $\vec{\sigma} \cdot \vec{n}$ 的本征态, 其中

$$\vec{n} = \sin \theta \cos \varphi \vec{i} + \sin \theta \sin \varphi \vec{j} + \cos \theta \vec{k}$$

是 (θ, φ) 方向的单位矢。

6-3 求在下列状态下 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的可能测值。

(1) $\psi_1 = \chi_{1/2}(s_z)Y_{11}(\theta, \varphi)$

(2) $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} [\sqrt{2}\chi_{1/2}(s_z)Y_{10}(\theta, \varphi) + \chi_{-1/2}(s_z)Y_{11}(\theta, \varphi)]$

6-4 考虑由两个相同粒子组成的体系。设可能的单粒子态为 φ_i 、 φ_j 、 φ_k , 试求体系的可能状态数目。分三种情况讨论: (1) 粒子为玻色子; (2) 粒子为费米子; (3) 粒子为经典粒子。

6-5 试写出由自旋 $s = \frac{1}{2}$ 的两个自由电子所构成的全同体系的状态波函数。

6-6 证明: $\chi_s^{(1)}$ 、 $\chi_s^{(2)}$ 、 $\chi_s^{(3)}$ 、 χ_A 组成正交归一系。

6-7 两个自旋为 $\frac{\hbar}{2}$ 的粒子有磁相互作用, 设它们的质量很大, 动能可以忽略。设体系哈密顿算符为 $\hat{H} = \lambda \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$, 求此系统的能量本征值和本征函数。

附录 A 基本物理常量

名 称	符 号	数值和单位
真空中的光速	c	$2.99792458\times10^8\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
真空磁导率	μ_0	$4\pi\times10^{-7}=12.566370614\cdots\times10^{-7}\text{H}\cdot\text{m}^{-1}$
真空电容率	ε_0	$8.854187817\cdots\times10^{-12}\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$
电子的电荷	e	$1.602176487(40)\times10^{-19}\text{C}$
普朗克常量	h	$6.62606896(33)\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$
阿伏伽德罗常量	N_A	$6.02214179(30)\times10^{23}\text{mol}^{-1}$
原子质量单位	U	$1.660538782(83)\times10^{-27}\text{kg}$
电子的静止质量	m_e	$9.10938215(45)\times10^{-31}\text{kg}$
质子的静止质量	m_p	$1.672621637(83)\times10^{-27}\text{kg}$
中子的静止质量	m_n	$1.674927211(84)\times10^{-27}\text{kg}$
电子的荷质比	e/m_e	$1.758820149\times10^{11}\text{C}\cdot\text{kg}^{-1}$
法拉第常量	F	$9.64853415(39)\times10^4\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$
里德伯常量	R_∞	$1.0973731568549(83)\times10^7\text{m}^{-1}$
摩尔气体常量	R	$8.314472(15)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
玻耳兹曼常量	k	$1.3806505(24)\times10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
玻尔半径	a_0	$0.5291772083(19)\times10^{-10}\text{m}$
玻尔磁子	μ_{B}	$927.400899(37)\times10^{-26}\text{J}\cdot\text{T}^{-1}$
精细结构常数	α	$7.297352533(27)\times10^{-3}$

参 考 文 献

- [1] 周世勋. 量子力学教程. 北京: 高等教育出版社, 1979.
- [2] 曾谨言. 量子力学, 卷 I, (第三版). 北京: 科学出版社, 2000.
- [3] 苏汝铿. 量子力学. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [4] 钱伯初, 曾谨言. 量子力学习题精选与剖析, 上、下册, (第二版). 北京: 科学出版社, 1999.
- [5] 曾谨言. 量子力学教程. 北京: 科学出版社, 2003.
- [6] 曾谨言, 钱伯初. 量子力学专题分析 (上). 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [7] 曾谨言. 量子力学专题分析 (下). 北京: 高等教育出版社, 1999.
- [8] 钱伯初. 量子力学. 北京: 电子工业出版社, 1993.
- [9] 井孝功, 赵永芳. 量子力学. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2009.
- [10] 宋鹤山. 量子力学. 大连: 大连理工大学出版社, 2004.