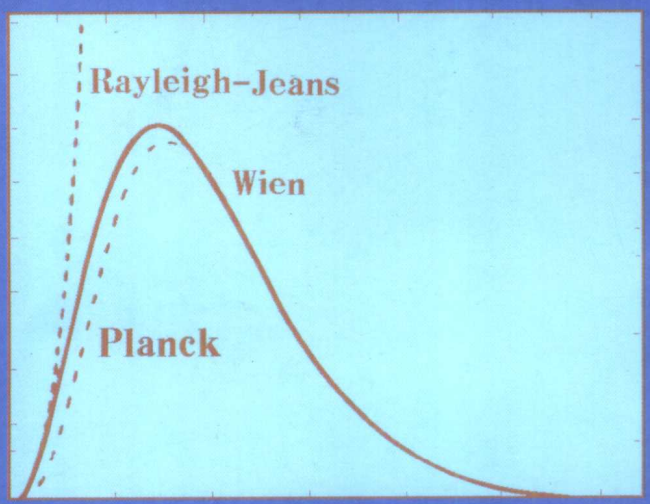
〔德〕瓦尔特·顾莱纳 著

QUANTUM MECHANICS an INTRODUCTION

量子力学:导论

王德民 汪厚基 译 张启仁 审校



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS
Springer

量子力学：导论

（第三版）

〔德〕瓦尔特·顾莱纳 著
汪厚基 王德民 译
张启仁 审校

北京大学出版社
·北 京·

著作权合同登记　图字:01-2001-1587 号

图书在版编目(CIP)数据

量子力学:导论/〔德〕顾莱纳(Greiner, W.)著;汪厚基,王德民译. —北京:北京大学出版社,2001.4

ISBN 7-301-04939-0

Ⅰ.量… Ⅱ.①顾… ②汪… ③王… Ⅲ.量子力学—高等学校—教材 Ⅳ.0413.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 20534 号

Originally published in under the title:
"Theoretische Physik, Band 4: Quantenmechanik Teil 1. Eine Einführung" by Walter Greiner
Copyright ©Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main 1989
Translated from the English edition:
"Quantum Mechanics. An Introduction"
Copyright ©Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1989, 1993, 1994
All Rights Reserved

本书德文版《理论物理第四卷:量子力学》由 Verlag Harri Deutsch 出版。英文版由 Springer-Verlag 出版。中文版由 Springer-Verlag 授权北京大学出版社出版

书　　名:量子力学:导论
著作责任者:〔德〕瓦尔特·顾莱纳著　汪厚基　王德民译
责任编辑:王原
标准书号:ISBN 7-301-04939-0/O·0505
出 版 者:北京大学出版社
地　　址:北京市海淀区中关村北京大学校内　100871
网　　址:http://ebs.pku.edu.cn
电　　话:出版部 62752015　发行部 62754140　编辑部 62757513
电子信箱:zpup@pup.pku.edu.cn
排 版 者:兴盛达打字服务社　62549189
印 刷 者:中国科学院印刷厂
发 行 者:北京大学出版社
经 销 者:新华书店
787 毫米×1000 毫米　16 开本　25.25 印张　600 千字
2001 年 5 月第一版　2001 年 5 月第一次印刷
定　　价:40.00 元

英译本前言(节译)

全世界不止一代说德语的学生正是用瓦尔特·顾莱纳的教材为引导了解和欣赏了现代理论物理以及作为科学根基的数学的力量和美。

用一系列密切相关的教科书连贯而完整地表达科学的一个整领域并不是新想法。许多老物理学家怀着愉悦的心情回忆他们通过索末菲的,普朗克的,以及朗道和栗弗席兹的经典丛书开拓自己的道路,进行探索和发现时的感受。从学生的观点看,用一致的符号,逻辑地组织题材和连贯的表达有许多明显优点:此外,对科学的完整概括给作者以难得的机会来表达对自己学科的热爱。

顾莱纳丛书的完备性使它对学生和教授都特别有益。他排除了常用语"于是……",这种表述背后往往隐藏着好几页的数学推导,而使学生莫名其妙。他常用实验数据解说理论观点,这些数据像理论内容一样在不断改进和扩充讲稿的过程中一再更新。丛书就在这种讲稿的基础上形成。

还有,顾莱纳在每卷中收入成百完全做出的例题而大大增加了丛书的价值。对学生来说没有什么比详细看到物理学家感兴趣的问题如何由所学的理论概念和方法解决更加重要。最后,顾莱纳在每一章加入了对所表述的理论概念和(或)实验数据有贡献的人的传略。奥古斯特·孔德(1798—1857年)在他的《实证哲学》中曾指出:"要了解一门科学必须知道它的历史。"这是现代物理教学中经常被忘却的。顾莱纳架设的通向我们科学先驱者的桥梁值得欢迎。我们的工作正是建筑在他们工作的基础上。

此外,丛书对训练有素的物理学家也颇有益。读者会一再发现,当他深入某一卷去检视某一特别课题时,会从浏览而进一步被他原先不熟悉且常常是迷人的新见解和发展所吸引。

我在耶鲁的教学和研究工作中用过几卷顾莱纳教程的德文原版。我欢迎这套新的改进的英文译本,愿热情地将它们推荐给每一个寻求对物理学有一连贯纵览的人。

D. A. Bromley
Henry Ford Ⅱ 物理教授
耶鲁大学
New Haven, CT USA

中译本序

这套理论物理丛书的目的在于由浅入深地引导学生，最终获得本领域的渊博知识。当然，它们也可用作科学研究人员的参考书或帮助准备讲演的资料。它们是由作者在美因河畔法兰克福哥德大学理论物理研究所的教学讲义的基础上发展而成。丛书开始是经过多年改进的德文版。许多次德文版后，整套丛书被译为英文，且正在出法文版和日文版。

作者特别高兴中文版即将问世。希望丛书能像在世界其他地方那样也有益于中国学生和科学工作者。作者非常感谢中文版的问世，并且特别引以自豪，因为这里有中国和德国物理学家的长期合作。来自中国（北京、上海、兰州、……）不同大学和研究所的教授、博士后和学生访问过法兰克福的理论物理研究所，并在此作过研究工作。

我们很高兴亲身体验到来自中国的年轻科学家的出色教育并希望中国的学生和教授们同样喜欢这套丛书，希望在这个伟大的国度里找到许多朋友。

法兰克福哥德大学的理论物理课程包括：理论力学 I（第一学期），理论力学 II（第二学期），经典电动力学（第三学期），量子力学 I（第四学期），量子力学 II —— 对称性和相对论量子力学（第五学期），和热力学与统计力学（第五或第六学期）。研究生课程自量子力学 II 和热力学与统计开始，继以量子电动力学，规范理论与弱作用，量子色动力学，和其他关于核和固体理论以及宇宙学等更为专门的课程。

这套丛书现在已到德文第四版。许多年来不少学生和合作者作出习题和例题。我们欣赏 Steffen A. Bass，Adrian Dumitru，Dirk Rischke（现在哥伦比亚大学）和 Thomas Schönfeld 的热心奉献。Astrid Steidl 为本丛书作图。对此我们表示衷心的感谢。我们还要感谢丹麦 Aarhus 大学 Jes Madsen 教授和挪威 Bergen 大学 Laszlo Csernai 教授对正文和例题提出的宝贵意见。我们特别感谢 Fort Collins 科罗拉多州立大学的 Martin Gelfand 教授和他的学生们提醒我们注意一些物理问题。

最后我们要感谢纽约斯普林格出版社，特别是 Hans-Ulrich Daniel 博士和 Thomas von Foerster博士的鼓励和耐心，以及 Margaret Marynowski 女士的熟练编辑。我们特别要感谢张启仁教授（北京大学）和潘欧嘉博士（北京大学出版社）组织翻译和编辑中文版。

顾莱纳

1998 年 1 月 14 日于美因河畔的法兰克福

中译本审校者序

顾莱纳教授及其同事们所著的理论物理丛书中文版即将问世。这是中德文化交流的一件大事，对我国理论物理的教学和研究必将有所促进。

瓦尔特·顾莱纳教授是世界知名的理论物理学家，在原子核物理、原子物理、场论和粒子物理的广大领域都有独特的、首创的和系统的贡献。他领导下的法兰克福哥德大学理论物理研究所是一个出成果、出人材、具有世界影响的研究集体。在这个集体的长期努力下，相对论量子力学中的克莱恩(Klein)佯谬及其影响终于得到彻底的理解。在此基础上他们对巨核(Giant Nuclei)超临界电荷可能引起的真空衰变作了系统的理论研究，并提出了用重离子碰撞中形成的短暂的巨核分子态对真空衰变进行实验研究的方法。虽然由于实际的复杂性，这方面的研究仍在继续进行中，他们的理论贡献无疑为此问题的最终解决奠定了基础。在壳效应可能导致超重核的问题上，顾莱纳和他所领导的集体也是最早和最系统的研究者之一。他们还首先预言了集团放射性，这种新型放射性正被实验证实。他们还对重离子碰撞中骇波的形成和发展作过系统研究，指出这是压缩和加热核物质的关键机制。这也被实验所证实。在这些具体的研究中他们还建立了一些理论模型，如广义集体模型，被称为格诺埃斯-顾莱纳(Gneuss-Greiner)模型，和双中心壳模型；也发展了一些独特的计算方法，如双中心狄喇克方程的数值解法等。以下数字可能说明一些问题。这个集体有顾莱纳署名的论文在600篇以上，会议报告和评述论文150篇以上，讲演300篇以上。

顾莱纳还是一个教育家，在指导众多的研究生和年轻的研究工作者的同时长期坚持讲授基础理论课。在他指导下获得博士学位的超过150人，其中39人在世界各地的大学中已成为教授和学术领导。他与合作者所著的教材和专著超过10本，这些书在更大范围内发挥着培养年轻人的作用。

用经验丰富、硕果累累来形容顾莱纳的科学研究和教育工作实不为过。这使我们相信将他和其同事们所著的理论物理丛书翻译成中文将有益于我国年轻物理学家的培养。

顾莱纳教授还是中国人民的朋友。多年来他特别支持中德合作。许多中国学者和学生曾到他领导的研究所工作，他也曾多次来华访问讲学，并被聘为北京大学客座教授。在这套丛书的翻译过程中他还把最近教学中作的一些修改寄来。这意味着中译本将是这套丛书的最新版本。

张启仁

1998年4月8日于承泽园

第一版前言(节译)

正如在其他场合多次提到的,我们按照归纳法叙述量子力学,这一方法与物理学家的科研方法论最为接近:由某些关键实验开始,这些实验是理想化的,循序渐进地引入新学科的基本概念.例如,在本书中,我们介绍了"系统的态"和"本征态"的概念;此后,这些概念直接导致基本的运动方程,即薛定谔方程;再经过若干经典的,历史上重要的有关物理系统量子化和各种辐射规律的观察之后,我们推断有波动和粒子二象性,我们以玻恩的"导向场"概念理解这种二象性.

然后,进一步发展量子力学的有关基本问题(不确定关系,多体系统,经典系统的量子化,在唯象泡利理论范围内和借助于波方程线性化的自旋等等),应用(谐振子,氢原子,斯特恩-盖拉赫、爱因斯坦-德哈斯、夫兰克-赫兹和拉比实验),和它的数学结构(表象理论初步,S 矩阵、海森伯、薛定谔和相互作用图象的简介,本征微分和连续谱波函数的归一化,微扰论等等).在原子和原子核物理学的许多应用中极为重要的角动量代数的要点,也在此作了阐明.这一点还将在《量子力学-对称性》一书中以更宽广的理论脉络予以陈述.

显然,一个关于量子理论的入门课程,不可能(也不应该)包括全部范围.我们对课题的选择,是按照其物理重要性、教学价值及其在发展中的历史影响来进行的.

学生在法兰克福的第四学期,得益于前两年坚实的数学教育.然而,在这些课程中,仍然有新的数学工具和方法及其运用要讨论.按分类来说,是特殊微分方程(特别是超几何和合流超几何微分方程)的解,矩阵元运算的回顾,本征值问题的方程建立和(简单的)微扰法的说明.在全部课程中,这些都是与所遇到的物理问题密切关联的.这样,学生就会感觉到数学方法的实际用处.还有许多已解的例题和练习阐明和完善了新的物理学和数学.

瓦尔特·顾莱纳

1989 年 7 月,法兰克福

第二版前言

就像德文版姊妹篇一样，我们教科书丛书的英文版也拥有了很多朋友，于是，要为本书准备第二版. 本书没有必要作大的修订. 然而，我借此机会作了点小的改变，并订正了几处错印. 感谢为改进本书提出建议的同事和学生. 我确信，本书将会继续作为一本通往量子力学神奇话题的入门书.

瓦尔特·硕莱纳

1992 年 11 月，法兰克福

目　录

第 1 章　物理量的量子化…… (1)
1.1　光量子 …… (1)
1.2　光电效应 …… (1)
1.3　康普顿效应 …… (2)
1.4　里兹并合原理 …… (3)
1.5　夫兰克-赫兹实验 …… (4)
1.6　斯特恩-盖拉赫实验 …… (4)
1.7　人物小传(5)
第 2 章　辐射定律…… (9)
2.1　物体辐射的预备知识 …… (9)
2.2　什么是空腔辐射? …… (10)
2.3　瑞利-金斯辐射定律---空腔的电磁本征模式 …… (13)
2.4　普朗克辐射定律…… (15)
2.5　人物小传…… (23)
第 3 章　物质的波动性质 …… (25)
3.1　德布罗意波…… (25)
3.2　物质波的衍射…… (29)
3.3　物质波的统计解释…… (32)
3.4　量子力学中的平均值(期望值)…… (36)
3.5　三个量子力学算符…… (38)
3.6　量子力学中的叠加原理…… (39)
3.7　海森伯不确定原理…… (42)
3.8　人物小传…… (53)
第 4 章　量子力学的数学基础 I …… (55)
4.1　算符的性质…… (55)
4.2　两个算符的组合…… (56)
4.3　刁和刃记号法…… (57)

4.4 本征值和本征函数 …… (57)
4.5 同一时刻不同可观察量的可测量性 …… (63)
4.6 位置算符和动量算符 …… (64)
4.7 对于任意可观察量的海森伯不确定关系 …… (65)
4.8 角动量算符 …… (66)
4.9 动能 …… (69)
4.10 总能量 …… (70)
4.11 人物小传 …… (83)
第5章 数学补充 …… (85)
5.1 本征微分和连续谱本征函数的归一化 …… (85)
5.2 本征函数展开 …… (87)
第6章 薛定谔方程 …… (94)
6.1 量子力学中的粒子数守恒 …… (117)
6.2 定态 …… (118)
6.3 定态的性质 …… (119)
6.4 人物小传 …… (136)
第7章 谐振子 …… (127)
7.1 振子方程的解 …… (131)
7.2 用产生算符和湮没算符描述谐振子 …… (139)
7.3 算符 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^{+}$ 的性质 …… (140)
7.4 振子哈密顿量用 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^{+}$ 表示 …… (141)
7.5 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^{+}$ 的解释 …… (142)
7.6 人物小传 …… (146)
第8章 经典力学到量子力学的过渡 …… (149)
8.1 平均值的变动 …… (149)
8.2 埃伦费斯特定理 …… (150)
8.3 运动恒量，守恒定律 …… (151)
8.4 曲线坐标中的量子化 …… (153)
8.5 人物小传 …… (162)
第9章 磁场中的带电粒子 …… (164)
9.1 带电粒子与电磁场的耦合 …… (164)
9.2 氢原子 …… (173)
9.3 三维电子密度 …… (179)
9.4 氢原子光谱 …… (179)
9.5 氢原子中的电流 …… (182)

9.6　磁矩 …… (183)
9.7　类氢原子 …… (185)
9.8　人物小传 …… (195)
第 10 章　量子力学的数学基础(Ⅱ) …… (197)
10.1　表象理论 …… (197)
10.2　算符的表象 …… (200)
10.3　本征值问题 …… (207)
10.4　幺正变换 …… (208)
10.5　S 矩阵 …… (210)
10.6　薛定谔方程的矩阵形式 …… (212)
10.7　薛定谔表象 …… (213)
10.8　海森伯表象 …… (213)
10.9　相互作用表象 …… (214)
10.10　人物小传 …… (215)
第 11 章　微扰论 …… (216)
11.1　完态微扰论 …… (216)
11.2　简并性 …… (219)
11.3　里兹变分法 …… (230)
11.4　含时微扰论 …… (232)
11.5　不含时微扰 …… (236)
11.6　连续态间的跃迁 …… (237)
11.7　人物小传 …… (257)
第 12 章　自旋 …… (258)
12.1　双分裂 …… (259)
12.2　爱因斯坦-德哈斯实验 …… (260)
12.3　自旋的数字描述 …… (261)
12.4　含自旋的波函数 …… (264)
12.5　泡利方程 …… (266)
12.6　人物小传 …… (276)
第 13 章　含自旋非相对论性波动方程 …… (278)
13.1　薛定谔方程一次化 …… (278)
13.2　外场中的粒子和磁矩 …… (284)
第 14 章　量子力学多体问题基础 …… (287)
14.1　多粒子体系的总动量守恒 …… (289)
14.2　量子力学中多粒子体系的质心运动 …… (291)

14.3 量子力学多粒子体系中的总角动量守恒 …… (295)
14.4 多粒子体系的小振动 …… (304)
14.5 人物小传 …… (313)
第 15 章 全同粒子 …… (314)
15.1 泡利原理 …… (315)
15.2 交换简并 …… (316)
15.3 斯莱特行列式 …… (316)
15.4 人物小传 …… (327)
第 16 章 量子力学的形式框架 …… (329)
16.1 量子力学的数学基础--希耳伯空间 …… (329)
16.2 希耳伯空间中的算符 …… (331)
16.3 本征值和本征矢 …… (332)
16.4 连续和分立-连续(混合)谱的算符 …… (335)
16.5 算符函数 …… (336)
16.6 幺正变换 …… (338)
16.7 直积空间 …… (339)
16.8 量子力学公理 …… (340)
16.9 自由粒子 …… (343)
16.10 微扰论概要 …… (353)
第 17 章 量子力学的概念和哲学问题 …… (356)
17.1 决定论 …… (356)
17.2 定域论 …… (357)
17.3 隐变量理论 …… (358)
17.4 贝尔定理 …… (362)
17.5 测量理论 …… (364)
17.6 薛定谔猫 …… (367)
17.7 主观理论 …… (367)
17.8 经典测量 …… (367)
17.9 哥本哈根解释 …… (368)
17.10 抹不掉的记录 …… (368)
17.11 分裂的宇宙 …… (370)
17.12 现实问题 …… (371)
名词索引 …… (372)

例题和练习的目录

2.1 空腔辐射……(11)
2.2 普朗克对辐射定律的推导……(17)
2.3 黑体辐射……(19)
2.4 维恩位移定律……(21)
2.5 黑体发射的能量……(22)
2.6 宇宙黑体辐射……(22)

3.1 单能 X 射线生成的衍射图样 ……(30)
3.2 电子和中子的散射……(31)
3.3 动能的期望值……(39)
3.4 平面波的叠加,动量概率 ……(40)
3.5 用狭缝作位置测量……(44)
3.6 把粒子封闭于盒子里的位置测量……(45)
3.7 用显微镜作位置测量……(45)
3.8 用衍射栅作动量测量……(46)
3.9 物理补充:光栅的分辨本领 ……(47)
3.10 高斯波包的性质 ……(49)
3.11 波函数的归一化 ……(51)
3.12 量子田地里的瓜 ……(52)

4.1 动量算符的厄密性……(61)
4.2 位置算符和动量算符的对易子……(61)
4.3 对易子的计算规则……(61)
4.4 动量本征函数……(62)
4.5 算符不等式的证明……(70)
4.6 两种不确定关系之间的差别……(71)
4.7 算符的级数展开……(71)
4.8 勒让德多项式……(72)

4.9 数学补充：球谐函数 …… (79)
4.10 球谐函数加法定理 …… (82)

5.1 动量算符 p_x 的本征函数归一化 …… (88)
5.2 δ 函数的表示 …… (89)
5.3 柯西主值 …… (91)
5.4 作为钟罩形曲线极限的 δ 函数 …… (92)

6.1 在无限高势阱中的粒子 …… (96)
6.2 在一维有限势阱中的粒子 …… (98)
6.3 δ 热 …… (101)
6.4 量子统计学中的分布函数 …… (103)
6.5 费米气体 …… (108)
6.6 经典的理想气体 …… (110)
6.7 双中心势中的粒子 …… (111)
6.8 球面波的流密度 …… (120)
6.9 周期势中的粒子 …… (121)

7.1 数学补充：超几何函数 …… (128)
7.2 数学补充：厄密多项式 …… (133)
7.3 三维谐振子 …… (143)

8.1 对易关系 …… (151)
8.2 维里定理 …… (152)
8.3 球坐标中的动能算符 …… (157)
8.4 经典力学中几个有用关系式的回顾：拉格朗日括号和泊松括号 …… (157)

9.1 电磁场中的哈密顿方程 …… (167)
9.2 带电粒子的拉格朗日函数和哈密顿函数 …… (169)
9.3 朗道态 …… (171)
9.4 氢原子波函数的角度相关部分 …… (185)
9.5 双原子分子的能谱 …… (189)
9.6 雅可比坐标 …… (192)

10.1 氢原子基态的动量分布 …… (199)
10.2 算符 r 的动量表象 …… (204)
10.3 动量空间中的谐振子 …… (205)

11.1 斯塔克效应……(220)
11.2 微扰解与精确解的比较……(223)
11.3 二能级的交叉……(224)
11.4 简谐振子的谐振微扰……(227)
11.5 线性微扰谐振子……(228)
11.6 里兹变分法的应用：谐振子……(231)
11.7 单位时间的跃迁概率——费米黄金规则……(243)
11.8 电子被原子核的弹性散射……(245)
11.9 小动量转移的极限……(251)
11.10 函数 $f(t,\omega)$ 的性质……(252)
11.11 介电常数的基本理论……(253)

12.1 均匀磁场中的自旋运动……(269)
12.2 拉比实验(自旋共振)……(270)
12.3 简单塞曼效应(弱磁场)……(272)

13.1 泡利矩阵的完备性……(281)
13.2 泡利矩阵的计算规则……(282)
13.3 满足薛定谔方程的旋量……(284)

14.1 反常塞曼效应……(300)
14.2 原子的质心运动……(302)
14.3 外场中的双粒子体系……(309)

15.1 氦原子……(317)
15.2 氢分子……(320)
15.3 范德瓦耳斯作用……(323)

16.1 算符的迹……(334)
16.2 证明……(335)
16.3 算符函数……(336)
16.4 幂级数与本征值方法……(337)
16.5 动量空间中的坐标算符……(344)
16.6 计算传播函数积分……(347)
16.7 不同表象中的一维谐振子……(348)

第 1 章　物理量的量子化

1.1　光量子

为解释由光引起的现象，出现了两种观点，这两种观点在物理学的历史上各有其地位. 几乎同在 17 世纪后半期，牛顿(Newton)发展了光的微粒说，惠更斯(Huygens)创立了光的波动理论. 光的直线传播和反射等基本性质，这两种理论都能解释. 而另一些现象，例如干涉，光与光相加处可导致暗纹的事实，只能由波动理论解释.

19 世纪麦克斯韦电动力学的成功，这个理论把光看作电磁波，像是最终确认了波动论. 随后，1887 年**海因里希·赫兹(Heinrich Hertz)**发现光电效应，从此开始发展一种依赖于特殊的问题或者所考虑的实验，将光看作粒子或波动来描述的观点. 光的“粒子”称为*光量子*或*光子*，表示了波动性和粒子性共存的波粒二象性.

以下，我们将讨论一些实验，这些实验只能由光量子解释.

1.2　光电效应

由光照导致的电子从金属表面的发射，称为*光电效应*. **菲里普·勒纳德(Philipp Lenard)**做的实验表明，发射出的电子能量由辐照光的频率给出(图 1.1).

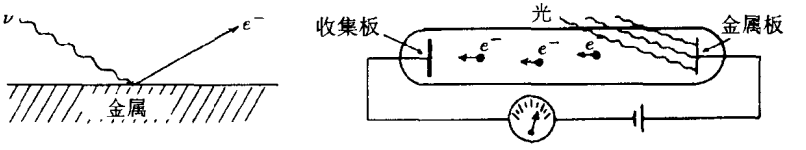


图 1.1　光电效应测量：光(⟶)照在金属面上，有电子(e^-)释放出来

单色光产生确定能量的电子. 光强增大导致更多电子的发射，但是，并不改变电子的能量. 这与经典波动理论明显有矛盾，经典理论中波的能量是由其强度决定的. 如果我们用不同频率的单色光进行实验，会得到能量与频率之间，如图 1.2 所示的线性关系.

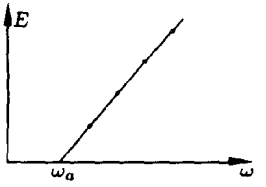


图 1.2 光电子的能量随入射光的频率 ω 线的性增长

$$E \propto (a + b\omega) . \tag{1.1}$$

比例因子，即直线的斜率，是普朗克常数除以 2π，以致

$$E = \hbar(\omega - \omega_a) = h(\nu - \nu_a) \tag{1.2}$$

其中 $h = 2\pi\hbar = 6.6 \times 10^{-34} \mathrm{Ws}^2$.

爱因斯坦(Einstein)假定分立的光量子(光子)具有能量 $\hbar\omega$ 来解释这种效应. 光束的强度增大，也增大光子数目，这就能从金属中摘出更多的电子.

实验中出现一个频率极限 ω_a，它依赖于金属的种类. 低于此频率极限，电子不可能从金属里出来. 这意味着，使电子从金属表面出来需要确定的逃逸能 $\hbar\omega_a$.

由于不得不假定，用来解释光电效应的光量子以光的速度运动. 因此，按照爱因斯坦的相对论，光子的静质量等于零.

若在总能量关系式

$$E^2 = (m_0c^2)^2 + p^2c^2 = \hbar^2\omega^2 \tag{1.3}$$

中，取静质量为零，并用波数 $k = \omega/c$ 表示频率，光子的动量就是

$$p = \hbar k = \hbar\omega/c , \tag{1.4}$$

或者，写成矢量恒等式，假定光子动量的方向为光波传播的方向，

$$\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k} . \tag{1.5}$$

1.3 康普顿效应

当 X 射线被电子散射时，可得到频移，移动的大小依赖于散射角. 这个效应在 1923 年由**康普顿(Compton)**发现，并由康普顿本人和**德拜(Debye)**同时基于光子的图像予以解释.

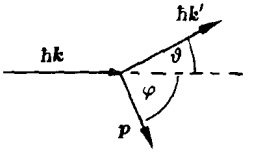


图 1.3 康普顿散射中动量守恒

图 1.3 表明这一运动的情景. 我们假定电子是非束缚的，并在碰撞前静止. 于是能量守恒和动量守恒可表示为：

$$\hbar\omega = \hbar\omega' + \frac{m_0c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} - m_0c^2, \tag{1.6}$$

$$\hbar\boldsymbol{k} = \hbar\boldsymbol{k}' + \frac{m_0\boldsymbol{v}}{\sqrt{1-\beta^2}} . \tag{1.7}$$

为得到散射角和频移之间的关系，将(1.7)式分为平行入射方向和垂直于入射方向的分量. 通过 $k = \omega/c$ 产生，

$$\frac{\hbar\omega}{c}=\frac{\hbar\omega'}{c}\cos\theta+\frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}}\cos\varphi\,, \tag{1.8}$$

$$\frac{\hbar\omega'}{c}\sin\theta=\frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}}\sin\varphi\,. \tag{1.9}$$

从这两个分量方程，能先消去 φ，然后，由(1.6)或消去电子速度 $v(\beta=v/c)$．因此，得到频差

$$\omega-\omega'=\frac{2\hbar}{m_0c^2}\omega\omega'\sin^2\frac{\theta}{2}\,. \tag{1.10}$$

若取 $\omega=2\pi c/\lambda$，就得到以波长差作为散射角 θ 函数的常用形式的**康普顿散射公式**：

$$\lambda'-\lambda=4\pi\frac{\hbar}{m_0c}\sin^2\frac{\theta}{2}\,. \tag{1.11}$$

此散射公式显示，波长的变化只依赖于散射角 θ．碰撞期间，光子失去了一部分能量，波长增大了 $(\lambda'>\lambda)$．

因子 $2\pi\hbar/m_0c$ 称为具有静质量 m_0 的粒子(此处为电子)的**康普顿波长** λ_c．康普顿波长能用作粒子大小的量度．散射电子的动能是

$$T=\hbar\omega-\hbar\omega'=\frac{\hbar c}{2\pi}\left(\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{\lambda'}\right)\,, \tag{1.12}$$

或者(见图 1.4)

$$T=\hbar\omega\frac{2\lambda_c\sin^2\theta/2}{\lambda+2\lambda_c\sin^2\theta/2}\,. \tag{1.13}$$

这样一来，散射电子的能量直接与光子的能量成正比．所以，康普顿效应只能在短波长范围内(X 射线和 γ 射线)观察到．为了完全认识所观察的这种观象，要记住，在经典电动力学中，电磁波的散射没有频率变化；只有具有动量 $\hbar\boldsymbol{k}$ 和能量 $\hbar\omega$ 的光量子才使频率改变成为可能．这样，光量子的概念由康普顿效应在实验上被确认．由于电子一定的动量分布和因为电子束缚在原子中，在实验中显现出相当宽的康普顿谱线．

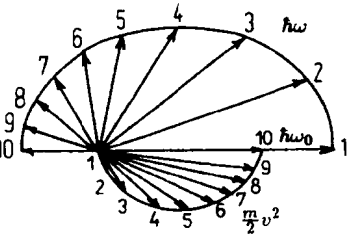


图 1.4　康普顿效应电子和光子的能量分布，显示出对散射角的依赖关系

康普顿效应是对光子概念，也是对光和物质之间相互作用中，动量和能量守恒有效性的进一步证明．

1.4　里兹并合原理

在原子发出辐射的研究课程中，出现属于每种原子的特征谱线，并且这些谱线形式上能被排列于一定的谱系中(例如，氢原子中的巴耳末(Balmer)系)．**里兹(Ritz)**并合原理(1908)认为，由两个已知谱线的加减组合，能找到新的谱线．谱线的存在意味着，在原子内有分立能级之间的(电

子)跃迁发生.

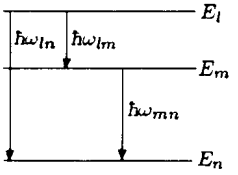


图 1.5 里兹并合原理

频率条件 $E=\hbar\omega$ 产生了一种对里兹并合原理的解释. 考虑原子从一个具有能量 E_l 的态跃迁到具有能量 E_n 的态(图 1.5),有

$$\hbar\omega_{l,n}=E_l-E_n=E_l-E_m+E_m-E_n \tag{1.14}$$

或者,对频率有

$$\omega_{l,n}=\omega_{lm}+\omega_{mn}\ . \tag{1.15}$$

在图中,表示了能级和相应的跃迁. 从不同的较高能级跃迁到一个共同"基态"E_n,就形成了谱系. 这样,原子的谱分析非常清楚地表明,原子中只有分立的能级,以及只有确定能量的光子能引起能量变换.

1.5 夫兰克-赫兹实验

1913 年**夫兰克(Franck)**和**赫兹(Hertz)**用一个充以汞蒸汽的三极管,进行了证明能量量子化的另一个实验. 三极管由阴极 K、栅极 A 和第三电极 Z 所组成,栅极 A 呈圆筒形,外面由电极 Z 包围着,阴极 K 位于圆筒的中心轴上. 电子在 K 与 A 之间被加速,经由阳栅极到达 Z. 小的反向电压防止很慢的电子到达 Z. K 与 Z 之间的实验电流-电压特性曲线如图 1.6 所示.

只要电子能量在不超过 4.9 eV 的范围内,电子就能无能量损失地穿越管子. 电子和汞原子弹性碰撞引起的能量变化忽略不计. 电流稳定地增大,但是,一旦电子能量达到 4.9 eV,电流就急剧地跌落. 显然,汞原子能够精确地从与之碰撞的电子中吸取许多能量. 此后,电子没有足够的能量到达第二阳极 Z,同时汞原子发射具有特征波长 $\lambda=2537$ Å 的能量. 进一步增大电压以后,电子能再获得动能,此过程得以自身重复.

夫兰克-赫兹实验表明在汞原子中存在分立的能级(能量量子化).

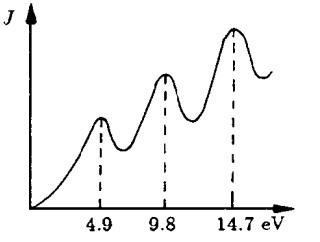


图 1.6 夫兰克-赫兹实验电流(J)-电压(eV)特性曲线,显示规则的极大和极小

1.6 斯特恩-盖拉赫实验

1921 年,**斯特恩(Stern)**和**盖拉赫(Gerlach)**在他们所做的实验中,观察到在非均匀磁场中原子束的劈裂. 如果原子有磁矩 $\boldsymbol{m}$,在非均匀磁场 $\boldsymbol{H}$ 中,原子不仅受到力矩,而且还受到力 $\boldsymbol{F}$ 的作用. 在磁场中的势能是 $V=-\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{H}$;其梯度就是力,即 $\boldsymbol{F}=-\mathrm{grad}\ V=\mathrm{grad}\ \boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{H}$.

在此实验中,一束中性银原子被射经非均匀磁场,并测量到通过场之后的原子分布(详见第 10.2 节的讨论). 在经典理论中,由于变化的磁场强度,可望得到束的展宽. 然而,实际上此束劈

裂为明显的两个分束. 在屏上的强度分布定性地示于图 1.7.

双峰分布表明银原子的磁矩,不能对磁场任意取向,在磁场中只有两个相反的磁矩取向是可能的. 这在经典理论中是无法理解的. 明显地,出现于原子范围内的量子化现象,不仅限于能量和动量,也发现另外的一些物理量. 这种特别的量子化称为指向量子化(或角动量量子化,参看第 4.8 节).

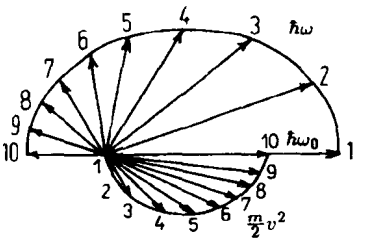


图 1.7　Ag 原子穿越非均匀磁场后的强度分布

1.7　人物小传

H. **赫兹**(**HERTZ**,Heinrich Rudolf) 德国物理学家,1857 年 2 月 22 日生于汉堡,1894 年 1 月 1 日卒于波恩,卡尔斯鲁厄和波恩的物理学教授,以他的有关电磁波的传播实验,在 1887 至 1888 年,确认了光的麦克斯韦电磁理论的预言. 他发现了所谓的赫兹波,那是近代无线电工程的物理基础. 他证明了紫外光对放电的影响,那导致 W. 霍尔瓦克斯发现光电效应. 1892 年,赫兹观察了阴极射线透射过薄金属板,并给 P. 勒纳德解释其本性的任务. 赫兹还给出硬度的精确定义.

P. 勒纳德(**LENARD**,Philipp) 德国物理学家,1862 年 6 月 7 日生于普雷斯堡(现名布拉迪斯拉发),1947 年 5 月 20 日卒于巴登-符腾堡州梅塞尔豪森,H. 赫兹的学生,曾是布雷斯劳、亚琛、基尔和海德堡的教授. 用了赫兹建议的有窗管子之后,勒纳德是将阴极射线作为独立于产生方式的自由电子研究的第一人,并为这些射线本性的解释作了主要贡献. 另一些事情中,他表明阴极射线的吸收率近乎正比于辐射物质的质量. 而且,他证明,光电效应所发射电子的速度与光的强度无关,而依赖于光的频率. 这样,他为爱因斯坦建立公式的基本光电定律创立了实验基础. 同等重要的是他证实了,原子的作用中心集中在核中,核比起整个原子的径向线度是极小的. 后来,这一事实也被 E. 卢瑟福从实验上证明了. 磷光机制的解释和证明电子要有确定的最小能量才能离解原子是勒纳德更大的一些成就. 他还引入"电子伏特"(eV)作为一个测量单位. 1905 年他接受了诺贝尔物理学奖金. 勒纳德像他同时代的 J. J. 汤姆孙和 E. 卢瑟福一样是著名的实验物理学家,但是,他反对爱因斯坦的狭义相对论. 他抵制魏玛共和国,并渐渐发展为一个狂热的反犹分子和国家社会主义者. [BR]

A. 爱因斯坦(**EINSTEIN**,Albert) 德国物理学家,1879 年 3 月 14 日生于乌尔姆,1955 年 4 月 18 日卒于新泽西州普林斯顿,在慕尼黑长大后,他 15 岁时移居到瑞士. 1905 年作为伯尔尼专利局的"三级技师",他在《物理年鉴》第 17 卷上发表了三篇最重要的论文. 在"有关布朗运动的理论"中,基于纯经典图像,他发表了物质原子结构的直接和结论性的证明. "论动体的电动力学"中,以其对名词"空间"和"时间"的深刻分析,他建立了狭义相对论. 几个月后,据此他得出质量和能量普遍的相当的结论,并表示为著名的公式 $E=mc^2$. 在他的第三篇论文"关于光的产生和转化的一

个启发性观点"中，他推广了 M. 普朗克(1900)的量子观点，进入了量子论发展决定性的第二阶段，直接导致了粒子和波动二象性的观念. 光量子概念对绝大多数物理学家说来，太急进了，很难被接受. 直到尼尔斯·玻尔 1913 年提出他的原子论，物理学家们的意见才有所改变. 爱因斯坦 1909 年成为苏黎世大学的教授，1911 年去了布拉格，一年后回到苏黎世的瑞士联邦理工大学当教授. 1913 年他被召到柏林，成为普鲁士科学院的专职院士和威廉皇家学会物理研究所的所长. 1914 至 1915 年，由引力质量与惯性质量的严格的比例性出发，他开创了广义相对论. 不列颠日食预言，成功地检验了他的理论之后，爱因斯坦在公众中出了名. 他的政治和科学对手发起了反对他和他的相对论的运动，未获成功. 所以，诺贝尔奖金委员会明智地授予爱因斯坦 1921 年诺贝尔物理学奖金，不是因为他的相对论，而是因为他对量子论的贡献. 自 1921 年起，爱因斯坦尝试建立他的物质统一理论，其目的是合并电动力学和引力论. 甚至在 H. 汤川已表明，除了引力和电磁力之外还有其他的力之后，他继续致力于斯，仍未获成功. 虽在 1917 年，他发表过一篇有助于量子论的统计解释的文章，此后，他基于其哲学观点，反对由 N. 玻尔和 W. 海森伯提出的"哥本哈根解释". 1933 年因为爱因斯坦的犹太人背景，他受到打击，被解除了他在德国具有的所有学术位置；在美国普林斯高等研究所，他继续他的研究工作. 爱因斯坦生命的最后阶段，由于担心德国侵略，他和另外的一些人一起，于 1939 年 2 月 8 日给罗斯福总统写信，提议发展美国原子弹. [BR]

A. 康普顿(COMPTON, Arthur Holly) 美国物理学家，1892 年 9 月 10 日生于俄亥俄州伍斯特，1962 年 3 月 15 日卒于加州伯克利，1920 年成为圣路易斯城华盛顿大学的教授，1923 年芝加哥大学教授. 1945 年，他成为华盛顿大学的校长. 1922 年他在 X 射线研究中，发现了康普顿效应. 对此效应，他和德拜同时给出量子论的解释. 康普顿也是证明 X 射线全反射的第一人. 与 R. L. 多恩一起，他作成了由衍射栅的 X 射线衍射. 1927 年，他和 C. T. R. 威耳孙共同获得诺贝尔物理奖. 康普顿和他的学生作了有关宇宙射线的广泛研究. 二次世界大战期间，他参加了发展原子弹和雷达的工作，是美国政府钚研究计划的主任. [BR]

P. 德拜(DEBYE, Petrus Josephus Wilhelmus) 荷兰物理学家，1946 年加入美国籍，1884 年 3 月 24 日生于荷兰的马斯特里赫特，1966 年 11 月 2 日卒于新泽西州伊萨卡，被称为"分子的主人". 1911 年他接替 A. 爱因斯坦，成为苏黎世大学的教授，随后在乌得勒支(1912～1914)，哥廷根(1914～1920)，在苏黎世的瑞士联邦理工大学(1920～1927)，在莱比锡(1927～1935)任教授，并在 1935～1939 年于柏林任威廉皇家学会物理研究所所长. 1940 年他移居美国，并于 1948 年在伊萨卡城成为康奈尔大学的化学教授. 自 1940 年至 1952 年退休，他任化学系主任. 德拜是著名的理论和实验物理学家. 他提出了低温下比热减小的 T^3 定律公式. 他发展了德拜-谢乐法(1917 年独立于 A. W. 赫尔)，并与 E. 赫克尔一起，得出电介质电离和导电性的理论公式. 独立于 F. W. 格劳格，几乎同时德拜指出，以铁磁物质绝热去磁达到低温的可能性. 在广泛的研究中，他测定分子的偶极矩. 这一研究与气体和液体中的电子和 X 射线衍射实验的结果一起，使他能建立

他的分子结构；为此，1936年他获得诺贝尔化学奖金. 退休后，他从事确定分子重量的方法和高聚合物质的巨分子的分子膨胀. [BR]

W. 里兹(RITZ，Walter)瑞士物理学家，1878年2月22日生于西腾，1909年7月7日卒于哥廷根，1908年作出了谱线并合原理的公式.

J. 夫兰克(FRANCK，James)德国物理学家，1882年8月20日生于汉堡，1964年5月21日卒于哥廷根. 夫兰克曾是威廉皇家学会物理化学研究所的研究员；1920年开始成为哥廷根的教授；1933年他离开德国. 从1935年起，夫兰克是巴尔的摩约翰·霍普金斯大学的物理学教授；1938－1947年芝加哥的物理化学教授；从1941年起，他也活动在加利福尼亚大学. 在柏林的物理研究所，夫兰克与G. 赫兹一起研究电子与气体原子碰撞的能量转换. 他们的结果支持普朗克的量子假设和1913年玻尔提出的谱线理论. 由于这项工作，夫兰克和赫兹获得1926年的诺贝尔物理奖金. 扩展这些研究，夫兰克第一次用光学手段测量了化合物的离解能，并确定原子亚稳态的寿命. 另外，他建立了在键结构之内的强度分布定律，这就是当今称之为*夫兰克-康登原理*. 在美国，他主要致力于活性植物细胞内的光化学过程的研究. 二战期间，夫兰克从事包含核能技术利用的一个计划. 1945年，他在一份祈求书中，告诫使用原子弹带来的政治和经济后果，成为著名的*夫兰克报告*. [BR]

G. 赫兹(HERTZ，Gustav)德国物理学家，H. 赫兹的侄子，1887年7月22日生于汉堡，1975年10月30日卒于东柏林. 起初，他是哈雷和柏林的教授，同时是西门子工厂研究实验室主任. 1945－1954年，他和他的从前的学生和同事一起在黑海边的苏呼米建立了一个研究所，1954年他主持莱比锡的一个大学研究所. 从1911年起，他与J. 夫兰克一起研究原子被电子碰撞引起的激发；1926年他们共享诺贝尔物理奖金. 1932年他建立了包含很多单个步骤的级联扩散分离同位素的技术. 在苏联，他用这一方法以很大的技术规模进行铀235的提取. [BR]

O. 斯特恩(STERN，Otto) 德国物理学家，1888年2月17日生于荷兰的索劳，1969年8月17日卒于伯克利，1921年在罗斯托克成为教授，1923年是汉堡的教授，在那里他也是物理学化学研究所所长. 1915年初，斯特恩建立了利用分子束来测定原子和核的性质的方法. 他特别成功于磁矩量子化的发现(斯特恩-盖拉赫实验)，分子氢和氦射线的衍射实验(1929年)，和确定质子的磁矩(1933年). 1933年斯特恩移居到美国，并在匹兹堡的卡内基技术研究所工作. 1943年他获诺贝尔物理奖金. [BR]

W. 盖拉赫(GERLACH，Walther) 德国物理学家，1889年8月1日生于莱茵河畔的比布里希，1979年卒于慕尼黑，作过法兰克福和蒂宾根的教授，1929年起在慕尼黑作教授，1916年他以精确的测量，确定斯忒藩-玻耳兹曼常数. 他与奥托·斯特恩一起，以原子束在非均匀磁场中的偏

转，表明了磁矩的量子化(1921 年). 那时，盖拉赫是美因河畔法兰克福大学物理研究所的讲师；奥托·斯特恩是法兰克福理论物理研究所的访问讲师，该所的所长当时是马克斯·玻恩(马克斯·冯·劳厄的继任). 而且，盖拉赫从事于定量光谱分析和原子结构与磁学之间的一致性. 在对科学作了广泛的历史分析后，盖拉赫曾试图指出“物理学的人文学价值”.[BR]

第 2 章　辐射定律

黑体辐射发出的能量密度 $\varrho(\omega,T)$，在经典物理学中分别由两个相矛盾的定理所描述. **瑞利-金斯(Rayleigh-Jeans)**辐射定律说明长波辐射区的实验；**维恩(Wien)**定律说明短波辐射区的实验. **普朗克(Planck)**引进一个新的常数 h，成功地找到了两个定理之间的内插.

普朗克辐射定律覆盖了全部频率区，并且作为其特殊的极端情形包含了另外两个辐射定律(图 2.1). 起初，普朗克定律只是个内插公式，但是后来，他证明了，假定辐射和黑体之间的能量交换是不连续的，就能推演出这个辐射定律. 转换的能量量子由关系式 $E=h\nu$ 给出，ν 是频率. 从历史的观点来说，这是量子力学的开端.

以下，我们将明确地讨论各种辐射定理.

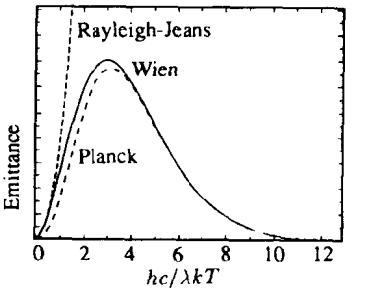


图 2.1　按照瑞利-金斯和维恩的定律辐射的定性性质：作为 $\hbar\omega/kT=hc/kT\lambda$ 函数的黑体谱

2.1　物体辐射的预备知识

如果辐射击到物体，它能进到物体内部或被它的表面所反射. 假若入射射线与垂直于表面的法线之间的夹角等于反射射线与法线之间的夹角，并且，所有这些，即入射射线、反射射线和法线，处在同一平面内，这种反射是*正常反射*. 另一方面，假若反射射线也发生在别的方向，就称之为*衍射*. 如果在各方向的反射都相同，并且与光的入射方向和颜色无关，就称这个反射面为*灰色的*. 如果入射光被反射无任何损失，此物体的表面就是*白色的*.

一个白表面元 $\mathrm{d}F$ 反射(发射)辐射通量

$$J(\omega,T)\cos\theta\,\mathrm{d}F\,\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}\omega$$

进到相对于 $\mathrm{d}F$ 垂线的角度为 θ 的立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 内. 辐射率 $J(\omega,T)$ 在各个方向都是同样的. 辐射通量正比于反射方向与表面法线之间夹角 θ 的余弦(*朗伯(Lambert)余弦定律*). 当一个任意形状的灰的或白的表面被任一方向的光照射时，在各个方向反射的辐射率显然都是相同的. 被每个表面元 $\mathrm{d}F$ 反射的光量正比于，垂直于反射方向的平面上的投影 $\mathrm{d}F\cos\theta$(图 2.2). 所以，白的或灰

的表面，从任方向看，好像有同样的亮度，只是灰的和白的亮的程度不同. 辐射未被表面反射而穿入物体，透过物体或被物体吸收. 一个吸收打向它的所有辐射的物体，不让任何辐射穿透或反射，这样的物体称为黑色的.

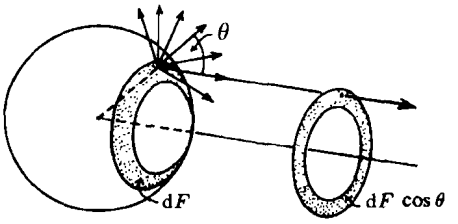


图 2.2 由表面 dF 发射的辐射表现为由投影面 $dF\cos\theta$ 所确定，θ 是辐射方向与表面 dF 法线方向的夹角

2.2 什么是空腔辐射？

现在我们考虑这样的辐射场，它存在于一个温度为 T 的绝对黑体为壁的空腔内. 如果黑壁无辐射发射，那么腔内什么也没有，若有辐射也很快被吸收掉了. 然而，实验事实是，在高温时黑体确实发光. 不用有关黑体发射的精确知识，依然由其存在，能作出各种结论.

(1) 由于壁的发射和吸收，在短时间之后，腔内的辐射将达到热平衡. 此平衡一旦达到，辐射场就不再变化.

(2) 腔内各处，辐射率 $J(\omega,T)$ 与光线的方向无关. 辐射场是各向同性的，并与腔的形状和其壁的材料无关. 若非如此，我们可放一个与壁同温小碟形的黑体于腔中，如果碟平面垂直于 $J(\omega,T)$ 最大的这个方向，这个碟就会热起来. 然而，这将和热力学第二定律有矛盾.

(3) 在腔的每一点，辐射场有同样的性质. $J(\omega,T)$ 与空间坐标无关. 若非如此，可把两个小碳棒放在有温度的壁的不同点，这两点辐射场的强弱不同，那么，在辐射场强那点的炭棒会吸收更多的辐射. 作为结果，在空腔辐射中的两个碳棒会有不同温度. 按照热力学第二定律，这是不可能的.

(4) 空腔辐射以辐射率 $J(\omega,T)$ 照射壁的全部表面元. 表面一定要发射与它吸收的同样多的辐射，因此，黑体的辐射率是 $J(\omega,T)$. 这样，具有同样温度黑体的发射是一样的，并且只与温度有关. 其辐射率与方向无关. 进到孔锥 $d\Omega$ 的未极化的光通量是

$$2J(\omega,T)\cos\theta\, d\omega\, dF\, d\Omega ,$$

孔锥的轴以角度 θ 倾斜于黑体表面元 dF 的法矢量(图 2.3). 因子 2 是由于每个射线有两个可能的极化. $J(\omega,T)$ 只与温度和频率有关. 对于黑体的发射，朗伯余弦定理有效，就像对白色表面的反射有效一样. 一个灼炽的黑体，从各个方向看，都是很明亮的.

(5) 在一个辐射透不过壁的封闭的腔内，与黑壁腔内存在着同样的辐射. 若把一个小碳棒放在腔内，它一定与辐射及壁达到热平衡. 若辐射与黑壁腔内的情形相同，一定是这种情况，以不可透的或黑的壁所封闭腔内的辐射，称为**黑体辐射**.

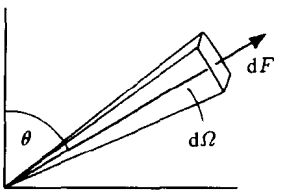


图 2.3 孔锥 $d\Omega$，其轴以角度 θ 倾斜于表面元 dF 的法矢量

(6) 单纯电磁波引起的能量密度 e 与流 $|S|$ 的关系是

$$e=\frac{|S|}{c}. \tag{2.1}$$

频率在 ω 至 $\omega+d\omega$ 之间，且传播方向在一定的立体角 Ω 至 $\Omega+d\Omega$ 之内的线性极化辐射，对能量密度的贡献如下：

$$\frac{J(\omega,T)d\omega\, d\Omega}{c}, \tag{2.2}$$

如果考虑两个可能的极化方向，要乘以 2. 对 $d\Omega$ 积分之后，得到在间隔 $d\omega$ 之间总的辐射能量密度

$$\varrho(\omega,T)d\omega=\frac{8\pi J(\omega,T)d\omega}{c}, \tag{2.3}$$

因此对于空腔辐射，$J(\omega,T)$ 是与方向 Ω 无关的. 这样，我们得到辐射率 $J(\omega,T)$ 与空腔辐射能量密度 $\varrho(\omega,T)$ 之间的普遍关系，即

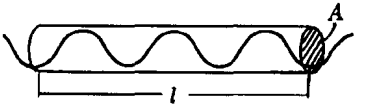
$$J(\omega,T)=\frac{c\varrho(\omega,T)}{8\pi}. \tag{2.4}$$

以下的练习将有助于进一步理解这个关系.

练习 2.1 空腔辐射

问题 再次说明辐射率(单位立体角发射能量的强度)与空腔辐射能量密度 $\varrho(\omega,T)$ 之间的关系.

解 考虑能量和强度：



对于平面波，我们有

$$t=\frac{l}{c},\quad E=\varrho_0 V=\varrho_0 lA,$$

$$J_0=\frac{P}{A}=\frac{E}{At}=\frac{\varrho_0 lA}{A(l/c)}=c\varrho_0, \tag{1}$$

其中 ϱ_0，单纯平面波辐射的能量密度；

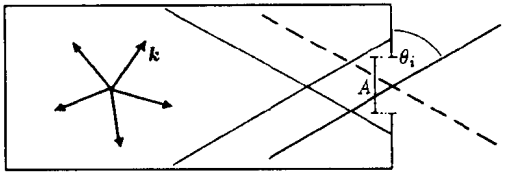
J_0，强度等于单纯平面波单位面积的辐射本领；

$E=\varrho_0 V$，单纯平面波体积 V 的辐射能；

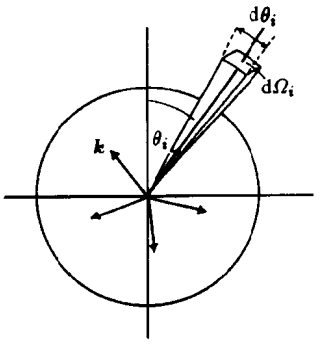
$V=lA$，体积；

$P=E/t$，辐射本领.

考虑一个空腔，内含各向同性的电磁辐射场. 我们要知道单位面积的辐射本领，即从面积为 A 的孔出现的辐射强度.



A 为出现的面积



我们构造一个以 $\boldsymbol{k}$ 矢量指向空间各方向，N 个平面波的各向同性的辐射. 那么，对于任一个波：

$$J_0 = c\varrho_0$$

n_i 是 $\boldsymbol{k}$ 指向立体角 $\mathrm{d}\Omega i$ 的数目，有 $\theta_i \leq \theta < \theta_i + \mathrm{d}\theta_i$.

现在，有

$$\frac{n_i}{N} = \frac{\mathrm{d}\Omega_i}{\Omega} = \frac{1}{2}\sin\theta_i\,\mathrm{d}\theta_i. \tag{2}$$

因为各向同性，我们已对 φ 积分了. 每个平面波通过 A 的辐射是

$$P_{0i} = 2J_0 A\cos\theta_i. \tag{3}$$

P 为辐射本领. 因子 2 的出现，是因为极化有两个自电度. 因此

$$P_{\mathrm{tot}} = \sum_i n_i P_{0i} = \sum_i N\frac{1}{2}\sin\theta_i\,\mathrm{d}\theta_i\,2J_0 A\cos\theta_i \tag{4}$$

$$P_{\mathrm{tot}} = ANJ_0\sum_i \sin\theta_i\cos\theta_i\,\mathrm{d}\theta_i \quad ; \tag{5}$$

θ_i 从 0 变到 $\frac{\pi}{2}$. 求和代之以积分.

$$J_{\mathrm{tot}} = \frac{P_{\mathrm{tot}}}{A} = N J_0\int_0^{\pi/2}\sin\theta\cos\theta\,\mathrm{d}\theta$$

$$= \frac{1}{2}N J_0\int_0^{\pi/2}\sin 2\theta\,\mathrm{d}\theta = \frac{1}{2}N J_0\left[-\frac{1}{2}\cos 2\theta\right]_0^{\pi/2}$$

$$= \frac{1}{2}N J_0\left[+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right] = \frac{1}{2}N J_0 \quad . \tag{6}$$

对于总能量密度 ϱ，有

$$\varrho = 2\sum_N \varrho_0 = 2N\varrho_0 \quad .$$

同样,因子2是由于每个平面波有两个可能的极化.

与 $J_0=c\varrho_0$ 一起,得

$$J_{\text{tot}}=\frac{1}{2}N\,J_0=\frac{1}{2}N\,c\varrho_0=\frac{c}{4}\varrho\ .$$

所以,总强度是

$$J_{\text{tot}}=\frac{c}{4}\varrho \tag{7}$$

这是发射进入半平面的,立体角 $\Omega_{\text{H}}=2\pi$. 单位立体角的强度(辐射率)是

$$J=\frac{1}{2\pi}J_{\text{tot}}=\frac{c}{8\pi}\varrho\ . \tag{8}$$

(练习 2.1 完)

2.3 瑞利-金斯辐射定律-空腔的电磁本征模式

首先,我们计算热力学平衡中辐射场的辐射密度. 每个自由度的平均能量是 $\frac{1}{2}k_{\text{B}}T$. 为确定由矢势 $\boldsymbol{A}$ 给定的辐射场自由度数目,我们考虑一个边长为 a 的立方体. 我们假定,此体积内既无电荷又无电流,且有能完全反射的内表面(镜面),因此常称为空腔辐射. 矢势服从达朗伯(d'Alembert)方程:

$$\Box\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)=\left(\Delta-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\boldsymbol{A}=0\ . \tag{2.5}$$

分离出时间相关部分,就是 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\exp(\mathrm{i}\omega t)$,我们得到函数空间相关部分的亥姆霍兹(Helmholtz)方程:

$$\left(\Delta+\frac{\omega^2}{c^2}\right)\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})=(\Delta+k^2)\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})=0\ . \tag{2.6}$$

因此,

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\sin(\omega t)\ \text{或}\ \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\cos(\omega t) \tag{2.7}$$

且 ω/c 是波数 $k=\omega/c$. 我们不必要直接解出这两个方程,但是,用此问题的边界条件来确定自由度数.

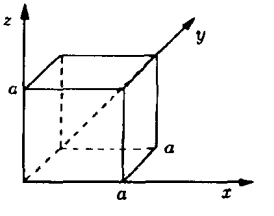


图 2.4 假定在封闭盒中的辐射场

矢势是无源的(库仑规范);所以

$$\mathrm{div}\boldsymbol{A}=0\ .$$

此条件等价于盒中平面波的横向性. 对每个波矢 $\boldsymbol{k}$,存有两个独立的矢势振幅 $\boldsymbol{A}$(极化),其中每个形式为:

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})=\boldsymbol{A}\sin(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\ \text{或}\ \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})=\boldsymbol{A}\cos(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{2.8}$$

$$\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{k}=0\ \text{或}\ A_xk_x+A_yk_y+A_z,k_z=0\ , \tag{2.9}$$

且 $k_x^2+k_y^2+k_z^2=k^2=\omega^2/c^2$. (2.10)

对于波矢量的分量 k_x,k_y,k_z，要求立方体内表面(镜面)反射的 $\boldsymbol{A}$ 的横向分量为零，使条件简化. 这些条件排除了(2.8)式第二个解，对第一个解，其形式为

$$\sin(k_x a)=\sin(k_y a)=\sin(k_z a)=0\ ,$$

由此，得出波数

$$k_x=\frac{n_x\pi}{a}\ ,\ k_y=\frac{n_y\pi}{a}\ ,\ k_z=\frac{n_z\pi}{a}\ ,\ n_x,n_y,n_z=1,2,3,\cdots\ . \tag{2.11}$$

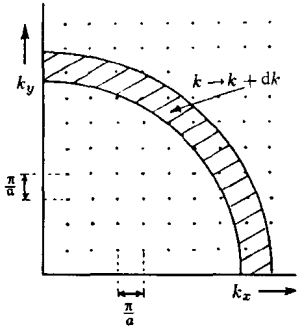


图 2.5 计算方法的二维图. 每个本征频率由坐标 $n_x\pi/a,n_y\pi/a$ 的点表示. 原点与此点的距离是本征模式的波数. 两个圆的半径分别是 k 和 $d+k$

因为我们寻求腔体内的驻波，所以数 n_x,n_y,n_z 限制为正整数. 这个在数空间($\mathrm{d}n_x,\mathrm{d}n_y,\mathrm{d}n_z$)中，线性无关函数 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$的数目是数空间本身的体元，就是

$$\mathrm{d}n_x\mathrm{d}n_y\mathrm{d}n_z\ . \tag{2.12}$$

与 $n^2=n_x^2+n_y^2+n_z^2$ 一起，我们采取球坐标，对于球壳(图 2.5)第一卦限中的格点数，得到

$$\frac{1}{8}4\pi n^2\mathrm{d}n=\frac{1}{2}\pi n^2\mathrm{d}n\ . \tag{2.13}$$

对于处于频率间隔在 ω 与 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 之间的 $\boldsymbol{A}$ 场，从(2.9)和(2.10)式，可得到独立解的数目 $\mathrm{d}N'(\omega)$，使得

$$\frac{1}{2}\pi n^2\mathrm{d}n=\frac{\pi}{2}\left(\frac{a}{\pi}\right)^3k^2\mathrm{d}k=\frac{V}{2\pi^2c^3}\omega^2\mathrm{d}\omega=\mathrm{d}N'(\omega)\ , \tag{2.14}$$

其中 $V=a^3$ 是立方体的体积. 现在，如果我们也对每个电磁正规模式考虑两个极化方向，最后，我们得到在腔内可能的电磁态密度$\mathrm{d}N/\mathrm{d}\omega$，

$$\frac{\mathrm{d}N(\omega)}{\mathrm{d}\omega}=\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2. \tag{2.15}$$

按照统计热力学，每个自由度的平均动能是$\frac{1}{2}k_BT$①. 考虑两个可能的极化方向后，在频率间隔 $\mathrm{d}\omega$ 和单位体积的能量是

$$\frac{\mathrm{d}E}{V\,\mathrm{d}\omega}\equiv\varrho(\omega T)=\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\omega}k_BT=k_BT\frac{\omega^2}{\pi^2c^3}\ . \tag{2.16}$$

所以，谱能量密度是

$$\varrho(\omega,T)=\frac{k_BT}{\pi^2c^3}\omega^2. \tag{2.17}$$

应用发射率和已在(2.4)式中推出的辐射能量密度之间的关系，我们能立即写出发射率：

$$J(\omega,T)\mathrm{d}\omega=\frac{c}{8\pi}\varrho(\omega,T)\mathrm{d}\omega=\frac{k_BT}{8\pi^3c^2}\omega^2\mathrm{d}\omega\ . \tag{2.18}$$

① 振子的平均动能是$\frac{1}{2}k_BT$，但其平均势能也是同样大小(维里定理). 所以单位频率的平均能量是 k_BT.

这就是瑞利-金斯辐射定律.

这里推导出的方程只与低频 ω 的实验符合. 由(2.15)和(2.17)式,我们已能看出,对高频它们无效,因为当 $\omega\to\infty$ 时能量密度变成无限大.

2.4 普朗克辐射定律

与根据经典的瑞利-金斯定律推导辐射密度不同,我们希望确定光子的密度. 光子在原子从一个能态跃迁到另一个能态时被发射或吸收,这时的主要问题是跃迁概率的量子力学计算. 然而,可能由与瑞利-金斯定律的比较来确定跃迁概率的比例和弄清光子场的能量密度,而不需直接计算跃迁概率. 普朗克辐射定律的导出,开始于阿尔伯特·爱因斯坦.

原子两个能量本征态(能级)表示于图 2.6. 原子自发地由能级 E_m 跃到较低能量 E_n 的态,并发射一个频率 $\omega=(E_m-E_n)/\hbar$ 的光子.

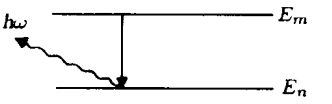


图 2.6 由能量 E_m 的态到能量 E_n 的态跃迁发射频率为 ω 的光子

作为横向电磁波,光子有两个不同的极化. 我们用两个指标 $\alpha(\alpha=1,2)$ 标志它们. 自发跃迁概率由 $a^n_{m\alpha}$ 表示. 发射光子至立体角元 $\mathrm{d}\Omega$ 中的概率是

$$\mathrm{d}W'_{\mathrm{e}}=a^n_{m\alpha}\,\mathrm{d}\Omega\,. \tag{2.19}$$

在态 E_m 的原子的邻近有辐射场中的光子存在,会激励原子有概率为 $\mathrm{d}W''_{\mathrm{e}}$ 的诱致发射. 一定要把这个加到自发发射概率上. 所以总概率是

$$\mathrm{d}W_{\mathrm{e}}=\mathrm{d}W'_{\mathrm{e}}+\mathrm{d}W''_{\mathrm{e}}.$$

处于 E_n 态的原子能够吸收能量 ω 的光子,并移到 E_m,此概率由 $\mathrm{d}W_{\mathrm{a}}$ 标志.

爱因斯坦首先作了这些考虑,将吸收概率及诱致发射概率正比于辐射场中所含的光子数. 对极化为 α 的光子,每单位立体角元和频率间隔的能量再次由谱能量密度 $\varrho_\alpha(\omega,T,\Omega)$ 标志.

在频率范围 ω 与 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 之间及在立体角元 $\mathrm{d}\Omega$ 中的光子数是

$$\frac{\varrho_\alpha(\omega,T,\Omega)\mathrm{d}\omega\,\mathrm{d}\Omega}{\hbar\omega}\,.$$

对于吸收概率和诱致发射概率,类似于(2.19)式,写成

$$\mathrm{d}W''_{\mathrm{e}}=b^n_{m\alpha}\varrho_\alpha(\omega,T,\Omega)\,\mathrm{d}\Omega\,,\ \mathrm{d}W_{\mathrm{a}}=b^m_{n\alpha}\varrho_\alpha(\omega,T,\Omega)\,\mathrm{d}\Omega\,. \tag{2.20}$$

系数 b 是单位谱能量密度的跃迁概率. 所以,它们与跃迁概率 $a^n_{m\alpha}$ 有不同的量纲.

现在,我们以 $N_n(N_m)$ 标志能量为 $E_n(E_m)$ 态的原子数. 那么,辐射平衡表示为

$$N_m(\mathrm{d}W'_{\mathrm{e}}+\mathrm{d}W''_{\mathrm{e}})=N_n\mathrm{d}W_{\mathrm{a}}, \tag{2.21}$$

就是说,发射和吸收过程的数目是相等的.

代入(2.19)和(2.20)式,得到

$$N_m(b^n_{m\alpha}\varrho_\alpha(\omega,T,\Omega)+a^n_{m\alpha})=N_nb^m_{n\alpha}\varrho_\alpha(\omega,T,\Omega)\,. \tag{2.22}$$

系数 a^n_{ma}，b^m_{na}，b^n_{ma}表示原子的特性，且相互有关. 然而，允许选择特殊的条件（如辐射平衡）来确定系数之间的关系，因为这些关系不随选择条件而改变.

态 E_n 的原子数是玻耳兹曼(Boltzmann)分布，即我们有关系

$$N_n : N_m = \exp(-E_n/k_BT) : \exp(-E_m/k_BT) .$$

这里，如同 2.3 节中一样，我们已经加了标志 B. 以区别玻耳兹曼常数 k_B 和波数 k，这样，(2.22)式成为

$$\exp(-E_m/k_BT)(b^n_{ma}\varrho_a(\omega,T,\Omega) + a^n_{ma}) = \exp(-E_n/k_BT)b^m_{na}\varrho_a(\omega,T,\Omega) . \tag{2.23}$$

对于很高的温度 $T\to\infty$，指数函数趋近于 1，谱能量密度也变成很大. 我们可以忽略掉 a^n_{ma}项，并得到关系

$$b^n_{ma}=b^m_{na},$$

应用了$\hbar\omega_{mn}=E_m-E_n$，我们重写(2.23)，得到谱能量密度为：

$$\varrho_a(\omega,T,\Omega) = \frac{a^n_{ma}}{b^n_{ma}}\frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_BT)-1} .$$

对于谱能量密度，与低频有效的瑞利-金斯定律比较，给出跃迁系数的比例式. 对于$\hbar\omega/k_BT\ll 1$，展开成多项式，我们找到

$$\varrho_a(\omega,T,\Omega) = \frac{a^n_{ma}}{b^n_{na}}\frac{k_BT}{\hbar\omega} . \tag{2.24}$$

比较(2.24)与(2.17)式，并注意到 $\varrho_a(\omega,T,\Omega)$是每个极化和单位立体角的谱能量密度，得到：

$$\varrho_a(\omega,T,\Omega)=\frac{1}{8\pi}\varrho(\omega,T) .$$

因此我们得到

$$\frac{a^n_{ma}}{b^n_{ma}}=\frac{1}{8\pi^3}\frac{\hbar\omega^3}{c^3} ,$$

所以

$$\varrho_a(\omega,T,\Omega) = \frac{\hbar\omega^3}{8\pi^3c^3}\frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_BT)-1} . \tag{2.25}$$

对立体角积分，并加上极化的两个方向之后，得到

$$\varrho(\omega,T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}\frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_BT)-1} . \tag{2.26}$$

相应于(2.18)式的推导，我们得到辐射率：

$$J(\omega,T)\mathrm{d}\omega = \frac{\hbar\omega^3}{8\pi^3c^2}\frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_BT)-1}\mathrm{d}\omega . \tag{2.27}$$

对高频$\hbar\omega\gg k_BT$，普朗克辐射公式变成维恩辐射定律. 实际上，对于$\hbar\omega\gg k_BT$，(2.27)式产生

$$\varrho(\omega,T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}\exp(-\hbar\omega/k_BT) . \tag{2.28}$$

让我们考虑瑞利-金斯和维恩两种辐射定律的极限情形中的光子数密度，其中频率 ω_1 和 ω_2 有 $\omega_2 \gg \omega_1$，我们由(2.17)式得

$$dN_{RJ} = \frac{\varrho_{RJ}(\omega_1, T)}{\hbar\omega_1} = \frac{k_B T}{\pi^2 \hbar c^3}\omega_1 d\omega , \tag{2.29}$$

且由(2.27)式

$$dN_W = \frac{\varrho_W(\omega_2, T)}{\hbar\omega_2} = \frac{\omega_2^2}{\pi^2 c^3}\exp(-\hbar\omega_2/k_B T)d\omega . \tag{2.30}$$

光子数密度之间的关系为

$$\frac{dN_W}{dN_{RJ}} = \frac{\exp(-\hbar\omega_2/k_B T)\hbar\omega_2^2}{k_B T\omega_1} \ll 1 . \tag{2.31}$$

由于 $\hbar\omega_2/k_B T \gg 1$，指数函数使得数密度之比很小. 我们能由此得出结论，当许多低能光子存在时，光的波动特性总是很显著. 在高能光子且低的数密度的情形下，光的粒子特性才变得引人注意.

例 2.2 普朗克对辐射定律的推导

不但在历史上，也在物理上有兴趣的是，普朗克以哪样的论据得到他的辐射定律. 这一推导方法与我们刚学过的爱因斯坦的做法(在普朗克几年后所作)不同.

壁温度为 T 的腔内的辐射是均匀的、各向同性的和非极化的. 其能量密度 E/V 和能量的频率分布

$$E/V = \int \varrho(\omega, T)d\omega \tag{1}$$

只由温度单独确定. 这很清楚，但也能详细地论证(基尔霍夫(Kirchhoff)定理). 此处，我们不这么做.

腔内的辐射能可解释为电磁场的能量，出现的频率是这个场的本征振动(共振). 设 V 是腔体积，

$$\frac{dN}{d\omega}(\omega)d\omega \tag{2}$$

是频率范围 $d\omega$ 中场的本征振动数；进而，设 $\bar{\varepsilon}(\omega, T)$ 是频率为 ω 在温度 T 的本征振动的平均能量. 于是，在频率间隔 $d\omega$ 内腔的能量是

$$V\varrho(\omega, T)d\omega = \frac{dN}{d\omega}(\omega)\,\bar{\varepsilon}(\omega, T)d\omega ;$$

于是

$$\varrho(\omega, T) = \frac{1}{V}\frac{dN}{d\omega}(\omega)\,\bar{\varepsilon}(\omega, T) . \tag{3}$$

本征振动数是[见(2.15)式]

$$\frac{dN(\omega)}{d\omega} = \frac{V}{\pi^2 c^3}\omega^2 \tag{4}$$

所以，

$$\varrho(\omega,T)=\frac{1}{\pi^2c^3}\pi^2\,\bar{\varepsilon}(\omega,T)\,. \tag{5}$$

因为电磁场的本征振动是简谐的，每个本征振动有两个自由度，相当于辐射的两个极化态. 应用统计热力学的能量均分定理，每个本征振动的平均能量 $\bar{\varepsilon}$ 是

$$\bar{\varepsilon}=k_{\mathrm{B}}T\,. \tag{6}$$

因此得出瑞利-金斯辐射公式：

$$\varrho(\omega,T)=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\pi^2c^3}\omega^2\,. \tag{7}$$

对 $\hbar\omega/k_{\mathrm{B}}T$ 很小时，这与经验一致，但对较高的频率它完全地失败了. 特别是，它不能显示趋向较高频率时，能量密度降低的特性(见图 2.1). 随理论辐射公式(7)式的变化的存在意味着，本征振动有较大 $\hbar\omega/k_{\mathrm{B}}T$ 值时，包含的能量比均分律所期望的更少些.

普朗克以完全不同的形式代替(6)式：简谐振动的能量是一个与频率成正比的能阶的整数倍：

$$\varepsilon_n=n\hbar\omega\;;\;n=0,1,2,\cdots. \tag{8}$$

这里定义的每个能量态被处理成与其他的任一个都不同. 用热平衡计算平均能量，给出

$$\bar{\varepsilon}=\frac{\sum\limits_n\varepsilon_n\mathrm{e}^{-\varepsilon_n/k_{\mathrm{B}}T}}{\sum\limits_n\mathrm{e}^{-\varepsilon_n/k_{\mathrm{B}}T}}\,. \tag{9}$$

引入均分求和

$$Z=\sum_n\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_n},\;\beta=1/k_{\mathrm{B}}T\,, \tag{10}$$

作为简写，(9)式成为

$$\bar{\varepsilon}=-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\ln Z\,. \tag{11}$$

从计算

$$Z=\sum_n[\exp(-\beta\hbar\omega)n]=\frac{1}{1-\exp(-\beta\hbar\omega)} \tag{12}$$

的值，我们得

$$\bar{\varepsilon}=\frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_{\mathrm{B}}T)-1}\,, \tag{13}$$

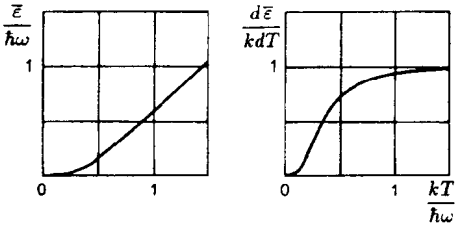
用(5)式，我们有了普朗克辐射定律：

$$\varrho(\omega,T)=\frac{1}{\pi^2c^3}\frac{\hbar\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_{\mathrm{B}}T)-1}\,. \tag{14}$$

这当然与以前给出的(2.27)式一致.

下图表明函数(13)和(14)式对温度的依赖关系(横轴 $k_{\mathrm{B}}T/\hbar\omega$，纵轴 $\bar{\varepsilon}/\hbar\omega$). 对于小的

$\hbar\omega/k_BT$，函数(13)[或(14)]式能由指数的幂级数作近似，平均能量就成为



振子的平均能量和比热

$$\bar{\varepsilon}=k_BT\ .$$

对小的$\hbar\omega/k_BT$，它与本征振动的能量是由(8)式给出的分立值，或是如经典理论中一样，连续能量具有分布值.

在大的$\hbar\omega/k_BT$极限近似中，

$$\bar{\varepsilon}=\hbar\omega\exp(-\hbar\omega/k_BT)$$

导出维恩辐射公式：

$$\rho(\omega,T)=\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}\exp(-\hbar\omega/k_BT)\ .$$

在平均能量(13)式中，因子$[\exp(\hbar\omega/k_BT)-1]^{-1}$可以解释为由光子能量$\hbar\omega$标志的态中的光子数.这在练习 2.3 中很重要.

普朗克假设，对于简谐振动只有能量$E=n\hbar\omega$是合法的，这一假设是与振动的直觉概念相矛盾的.他的谐振子正确量子化态的巧妙的猜想导致了突破；作用量子h与微观系统的非经典描述普遍地符合，其原因在稍后的课程中才变得清楚.(例 2.2 完)

练习 2.3 黑体辐射

从前面叙述的，我们知道，体积为V的空腔共振器中电磁场每频率间隔的密度$dN(\omega)/d\omega$，(2.15)式，即

$$\frac{dN(\omega)}{d\omega}=\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2.$$

这里已包含了两个极化方向.

问题 (a) 考虑腔作为光子容器，计算从腔的小孔逃逸出的黑体辐射的谱分布$\frac{1}{V}(dE/d\omega)$.考虑到光子是自旋 1 的粒子(玻色子)，温度为T，能量为E态的光子数是

$f_{BE}=(e^{E/k_BT}-1)^{-1}$(玻色(Bose)-爱因斯坦分布).

将此结果与普朗克定律作比较.

(b) 试证明与壁保持温度T的腔内总电磁能量正比于T^4，并算出比例因子.

提示：

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x-1}dx = \int_0^\infty dx\, x^3 e^{-x}\frac{1}{1-e^{-x}} = \int_0^\infty dx\, x^3 e^{-x}\sum_{n=0}^\infty e^{-nx}$$

$$= \sum_{n=0}^\infty \int_0^\infty dx\, x^3 e^{-(n+1)x} = \sum_{n=0}^\infty \frac{1}{(n+1)^4}\int_0^\infty dy\, y^3 e^{-y}$$

$$= 6\sum_{n=0}^\infty \frac{1}{(n+1)^4} = \frac{\pi^4}{15}.$$

解 (a) 具有能量 E 温度 T 的态中，我们有能量为 $E=\hbar\omega$ 的光子数

$$f_{BE}=[\exp(\hbar\omega/k_BT)-1]^{-1} \tag{1}$$

态密度是 $dN/d\omega$；所以，共振器中的总能量可由下式得出

$$\frac{dn}{d\omega} = f_{BE}\frac{dN}{d\omega} = \frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2\frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_BT)-1}, \tag{2}$$

体积 V 频率间隔 $d\omega$ 的能量密度是

$$\frac{1}{V}\frac{dE(\omega)}{d\omega} = \frac{1}{V}\frac{dn(\omega)}{d\omega}\hbar\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}\frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_BT)-1}. \tag{3}$$

这就是确切的普朗克辐射公式[参看(2.26)式].

(b) 腔内的总能量是

$$E = \int_0^\infty \frac{dE(\omega)}{d\omega}d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2c^3}\int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{\exp(\hbar\omega/k_BT)-1}$$

$$= \frac{Vk_B^4}{\hbar^3\pi^2c^3}T^4\int_0^\infty \frac{q^3dq}{e^q-1}$$

$$= \frac{Vk_B^4\pi^2}{15\hbar^3c^3}T^4 \text{(斯忒藩(Stefan)-玻耳兹曼定律)}. \tag{4}$$

于是，腔内能量密度 dE/dV 是

$$\frac{dE}{dV} = \frac{E}{V} = aT^4,$$

$$a = \frac{\pi^2k_B^4}{15\hbar^3c^3} = 7.56\times10^{-15}\ \text{erg cm}^{-3}\text{K}^{-4}. \tag{5}$$

这导致密度为 K 的均匀各向同性的辐射，K 是

$$K = \frac{c}{4\pi}\frac{dE}{dV}\ \text{erg cm}^{-2}.$$

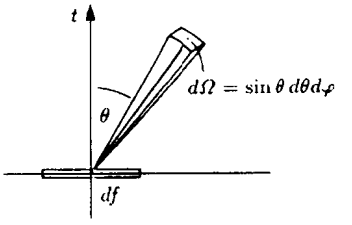
发射率是

$$\varepsilon(T) = \frac{c}{4}\frac{E(T)}{V} = \sigma T^4, \tag{6}$$

其中 $\sigma=5.42\times10^{-5}(\text{erg cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{K}^{-4})$. 实际上，在时间间隔 dt 内由表面元 df 在向前方向(见下图)发射的总能量是

$$dE=\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi}\sin\theta\,d\theta\,d\varphi K(\cos\theta\,df)\,dt$$

$$=K\,df\,dt\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi}d\theta\,d\varphi\cos\theta\sin\theta=\pi K\,df\,dt\,.$$



由表面元 df 在时间间隔 dt 内的发射

单位表面积的总功率，强度，就是

$$\varepsilon=\frac{dE}{df\,dt}=\pi K=\frac{c}{4}\frac{dE}{dV}\,. \tag{7}$$

恒星的辐射可近似地用黑体辐射描述. 所以，如果测量了垂直于发射方向每平方厘米的辐射能，就能用斯忒藩-玻耳兹曼定律估算恒星表面温度.

例如，考虑太阳，其半径 R 是 0.7×10^{11} cm. 所以总发射的辐射能是

$$4\pi(0.7\times10^{11})^2(5.42\times10^{-5})T^4\ 3.34\times10^{18}T^4\ \text{erg s}^{-1}\,, \tag{8}$$

T 的单位是开尔文. 取日-地平均距离为 1.5×10^{13} cm，每秒照射到地球表面 1 平方厘米的辐射能算出是

$$\frac{3.34\times10^{18}T^4}{4\pi(1.5\times10^{13})^2\,\text{cm}^2\,\text{sec}}\frac{\text{erg}}{}=0.96\times10^{-9}T^4\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}\,. \tag{9}$$

这个量称为**太阳常数**，是由实验确定的. 所测得的值是 1.94 cal $\text{cm}^{-2}\,\text{min}^{-1}$. 单位转换，

$$1.94\frac{\text{cal}}{\text{cm}^2\text{min}}=\frac{1.94\times4.2\times10^7}{60}\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2\,\text{s}}=1.36\times10^6\ \text{erg cm}^{-2}\text{s}^{-1} \tag{10}$$

容易得到

$$T^4=1.52\times10^{15}(\text{K})^4\ \text{或}\ T\approx6000\ \text{K}\,. \tag{11}$$

（练习 2.3 完）

练习 2.4 维恩位移定律

问题 试由普朗克谱能密度 $\frac{1}{V}dE/dV$，推导维恩位移定律，即

$\lambda_{\max}T=$常数.

其中 $\lambda_{\max}$ 是 $\frac{1}{V}dE/d\omega$ 达到极大处的波长. 解释这个结果.

解 我们寻找普朗克谱分布的极大值.

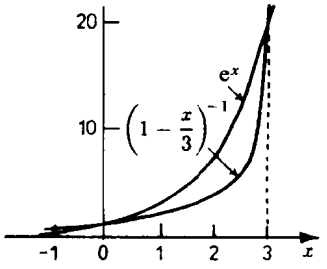
$$\frac{d}{d\omega}\left[\frac{1}{V}\frac{dE}{d\omega}\right]=\frac{d}{d\omega}\left[\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)-1\right)^{-1}\right]$$

$$=\frac{3\hbar\omega^2}{\pi^2c^3}\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)-1\right]^{-1}$$

$$-\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}\frac{\hbar}{k_BT}\frac{\exp(\hbar\omega/k_BT)}{[\exp(\hbar\omega/k_BT)-1]^2}=0$$

$$\Rightarrow3-\frac{\hbar\omega}{k_BT}\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)-1\right]^{-1}=0\,. \tag{1}$$

用缩写符号 $x=\hbar\omega/k_BT$，我们得到超越方程



两曲线的交点产生了对(2)式的解

$$e^x=(1-\frac{x}{3})^{-1}, \tag{2}$$

只能图解或数字解. 除了一个平凡解 $x=0$(极小)外，有一个正解存在(见左图)，所以

$$x_{max}=\frac{\hbar\omega_{max}}{k_BT}, \tag{3}$$

又因 $\omega_{max}=2\pi\nu_{max}=2\pi c/\lambda_{max}$，我们有

$$\lambda_{max}T=\text{const}=0.29\ \text{cm K}. \tag{4}$$

这意味着，黑体最强发射的波长与黑体的温度成反比. λ_{max}随温度而移动("位移")，这就是为何称之为"位移定律". 这个定律也可以用来确定物体(恒星)的温度.

将太阳表面温度 $T\approx6000$ K(参看练习 2.3)代入维恩位移定律，我们发现

$$\lambda_{max}=\frac{0.29}{6000}\text{cm}=4.8\times10^{-5}\text{cm}=4800\text{Å}, \tag{5}$$

其中 $1\text{Å}=10^{-8}$cm. 这近似为黄光的波长. 这些估计误差在精确值的 20%以内. (练习 2.4 完)

练习 2.5 黑体发射的能量

问题 试计算在 $T=2000$ K，在宽度为 100Å的两个波段，黑体所发射能量之比. 一个中心在 5000Å(可见光)另一个中心在 50000Å(红外).

解 我们定义 $\lambda_1=5000\text{Å}$，$\lambda_2=50000\text{Å}$，$\Delta\lambda=50\text{Å}$，并计算

$$W=\frac{\Delta E_{\lambda_2}}{\Delta E_{\lambda_1}}=\frac{1}{V}\int_{\lambda_2-\Delta\lambda}^{\lambda_2+\Delta\lambda}\left|\frac{dE}{d\lambda}\right|d\lambda\Big/\frac{1}{V}\int_{\lambda_1-\Delta\lambda}^{\lambda_1+\Delta\lambda}\left|\frac{dE}{d\lambda}\right|d\lambda\approx\left.\frac{dE}{d\lambda}\right|_{\lambda=\lambda_2}\Big/\left.\frac{dE}{d\lambda}\right|_{\lambda=\lambda_1}. \tag{1}$$

因为 $\omega=2\pi c/\lambda$，我们得

$$\frac{dE}{d\lambda}=\frac{dE}{d\omega}\left|\frac{d\omega}{d\lambda}\right|=\frac{\hbar(2\pi c/\lambda)^3}{\pi^2c^3}\left[\exp\frac{\hbar 2\pi c}{k_BT\lambda}-1\right]^{-1}\frac{2\pi c}{\lambda^2}$$

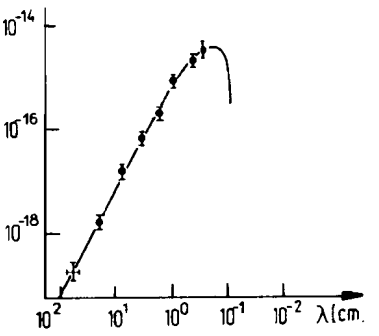
$$=\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\left[\exp\frac{hc}{k_BT\lambda}-1\right]^{-1}, \tag{2}$$

并由 $hc=12400$ eVÅ，$k=8.62\times10^{-5}$ eV K^{-1}，就得到 $W=5.50$. 这样，发射可见光的能量只占很小的份额. (练习 2.5 完)

例 2.6 宇宙黑体辐射

前 10 年间，黑体辐射有特别的重要性. 40 年代后期，乔奇·伽莫夫(George Gamov)，起初他本人，后来与 R. 阿尔弗(Alpher)和 H. 贝特(Bethe)一起，研究宇宙起源"大爆炸模型"

的后果. 那些后果之一是,初创强辐射场的残余物应是黑体辐射场. 证明预言温度为 25K这样的辐射场的计算并不可信. 1964 年前,还未企图测量此辐射. 然后,A. A. 彭齐亚斯(Penzias)和 R. W. 威尔孙(Wilson)用他们的射电天文探测器发现强的热噪声,又重新激起了对这一问题的兴趣. R. H. 迪克(Dicke)领导的一个小组,包括 P. J. 皮布尔斯(Peebles),P. G. 罗尔(Roll)和 D. T. 威尔金森(Wilkinson),进行宇宙背景辐射的测量,并马上理解了热噪声的意义. 它相当于今天认为是2.65±0.09 K的黑体辐射. 这个测量不是容易做的,因为任何天线都会淹没在来自于地球表面、大气、一些宇宙点源的信号,也有测量仪器电路中产生的噪声中. 1945 年,迪克已建造了能用于这些实验测量辐射的仪器. 他的办法是建一个无线电接收器,在天空和液氦之间前后摆动,每秒 100 次. 此接收器的输出信号被滤出:只有随频率 100 Hz 变化的信号被测到. 这些信号表示由天空与由液氦来的辐射之间的差别. 变化测量装置后,大气的部分能被分出去.



背景辐射作为波长函数的测量. 纵轴单位为尔格·秒$^{-1}$厘米$^{-1}$立体角$^{-1}$赫兹$^{-1}$,横轴单位为厘米. 曲线是 T=2.7 K 所预言的谱

与迪克等计算的温度相当的辐射实验证据是"大爆炸模型"最强有力的论据(见上图). 更精确的测量将取决于我们(地球,太阳系,本地星系群)相对于背景辐射移动得有多快. 现今,我们相对于辐射场的速度小于 300 km·s^{-1},粗略地相当于,由于我们本身星系的转动,太阳系对于本地星系群的速度. (例 2.6 完)

2.5 人物小传

J. 瑞利(RAYLEIGH, John Williams Strutt),瑞利男爵三世 英国物理学家,1842 年 11 月 12 日生于埃塞克斯郡的朗格福德园林 1919 年 6 月 30 日卒于切姆斯福德的特尔林镇,1819～1984 年是剑桥卡文迪许实验室教授,从 1884 年至 1905 年在伦敦皇家学会. 在另外事情中,瑞利以测量易移动的平板(*瑞利盘*)上所受的压强研究声强,推断天空的蓝色是由光被空气分子的散射所致(*瑞利散射*),并于 1900 年提出一个辐射定律,著名的*瑞利-金斯定律*,表示了普朗克定律的一种特殊情形. 氮气中声速测量出现的矛盾,导致他和 W. 拉姆赛(Ramsay)在 1894 年发现了氩,这使他们获得 1904 年的诺贝尔物理奖和化学奖. [BR]

J. 金斯(JEANS, James Hopwood)爵士 英国数学家,物理学家和天文学家,1877 年 9 月 11 日生于绍斯波特,1946 年 9 月 16 日卒于多金,1912～1946 年是皇家学会的天文学教授. 金斯作的开创性工作主要在热力学、恒星动力学和天体演化学方面. 他写过自然哲学著作,也写了些蛊惑

人的流行天文学书籍.[BR]

M.普朗克(PLANCK,Max) 德国物理学家,1858年4月23日生于基尔,1947年10月4日卒于哥廷根,21岁时提交一篇有关热力学的论文后,他取得了博士学位.1885年他在基尔成为教授;1889年他是理论物理学教授,并继续工作到他退休后很长时间.1894年,在研究熵期间,普朗克致力于热辐射研究.为了做这些,他发现了(不迟于1899年5月)一个新的自然常数,*普朗克作用量子*,而他仍持维恩辐射公式是正确的这种意见.1900年10月中旬,由直接内插,他导出了辐射公式,其结果就是正确的*黑体辐射定律*.1900年12月14日,其时普朗克在柏林的德国物理学会的会议上报告由物理原理推导出这个公式,被认为是"量子理论的生日".普朗克对爱因斯坦的光量子假设持怀疑态度,而很快承认1905年爱因斯坦建立狭义相对论的重要性,使之很快在德国被接受.1918年他接受诺贝尔物理学奖.因为他的科学著作,因为他直率和不屈的性格和因为他绅士的举止,他获得德国物理学家中最高的位置.作为四个终身秘书之一,他领导普鲁士科学院达25年之久.他当德国物理学会主席和"物理年鉴"的合作出版者多年.在他70岁生日时,德国物理学会建立马克斯·普朗克奖励基金;普朗克是获此奖的第一人.二战结束后,普朗克任主席七年的威廉皇家科学促进协会作为注册的社团,被重新命名为马克斯·普朗克科学促进协会.[BR]

W.维恩(WIEN, Wilhelm) 德国科学家,1864年1月13日生于东普鲁士的加弗肯,1928年8月30日卒于慕尼黑,在亚琛、吉森、维尔茨堡和慕尼黑等地当过教授.1893年,他还是H.冯·亥姆霍兹的助教时,就发现了他的*位移定律*;1896年,他发表了重要的(虽仅近似有效),已找寻到的*辐射定律*.为这些著作,维恩被授予1911年诺贝尔奖金;普朗克继之导致量子论.1896年,维恩转而写有关粒子束的文章,在另外实验中,他证实阴极射线为负的带电粒子;他注意到孔道射线主要由正离子混合物组成,并测定了它们的荷质比和速度.他研究电荷转换和电辉过程,确定粒子的平均自由程和在高真空中未受扰原子电辉的辉光时间.作为"物理年鉴"的编辑(始于1906年),他极大地影响过科学的发展.[BR]

第 3 章　物质的波动性质

3.1　德布罗意波

对于光的本性，研究表明，光必须根据实验的类别，用电磁波或用粒子（光子）来描述. 例如，光以波的模样出现在衍射和干涉现象的情形下，而以粒子的模样在光电效应中显露得最为清楚. 所以，对于光，用波粒二象性描述的关系已经知道了. 但是，对于物质粒子呢？它们的微粒性是相当明显的；它们也具有波动模样吗？

除了它们的微粒性质之外，**德布罗意（De Broglie）**赋予粒子以波动性质，把已知的关系从光转换给物质，对光子正确的应该对任何形式的粒子也有效. 因此，按照微粒模型，我们赋予一个粒子，例如一个电子，以质量 m，以速度 v 均匀通过无场空间，具有能量 E 和动量 $\boldsymbol{p}$. 波动模型中，以频率 ν 和波矢 $\boldsymbol{k}$ 描述粒子. 按德布罗意的意思，现在我们推断：由于这些叙述只应该赋予同一目的物两种不同的模样，特征量之间的如下关系就应成立：

$$E = h\nu = \hbar\omega \tag{3.1}$$

$$\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k} = \frac{h}{\lambda}\frac{\boldsymbol{k}}{|\boldsymbol{k}|}. \tag{3.2}$$

上一章我们已看到对光子（电磁场），这些方程是正确的；现在它们被假定对于所有的粒子都成立. 于是，对每个自由粒子，按上述意义的理解，有一个只有振幅因子 A 未确定的平面波赋予它：

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = A\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t)], \tag{3.3}$$

或者，应用上述关系，有

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = A\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r} - E\,t)/\hbar]. \tag{3.3a}$$

按德布罗意的意思，联系粒子的平面波有波长

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}, \tag{3.4}$$

此处第二个关系，只对非零静质量的粒子成立. 因为作用量子的值很小，只当粒子的质量足够小，才会有可测量到的波长. 因此，物质的波动性质首先在原子区域表现出来. (3.3)式波动 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 的相

$$\alpha = \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t \tag{3.5}$$

以速度 $\boldsymbol{u}=\dot{\boldsymbol{r}}$ 传播，并满足如下的关系

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{k}\cdot\dot{\boldsymbol{r}} - \omega = \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{u} - \omega = 0\,. \tag{3.6}$$

因此，我们得到相速度 $\boldsymbol{u}$ 的大小（$\boldsymbol{k}$ 与 $\boldsymbol{u}$ 有相同的方向）：

$$|\boldsymbol{u}| = \frac{\omega}{k}\,. \tag{3.7}$$

以下，我们将证明，物质波——与电磁波不同——在真空中也出现色散，所以我们要计算 $\omega(k)$. 对于自由粒子的相对论性能量定理

$$E^2 = m_0^2c^4 + p^2c^2,$$

对于 $v\ll c$，能写成形式

$$E = mc^2 = \sqrt{m_0^2c^4 + p^2c^2} = m_0c^2 + \frac{p^2}{2m_0} + \cdots\,. \tag{3.8}$$

用了(3.1)和(3.2)式，我们可把频率写成波数的函数：

$$\omega(k) = \frac{m_0c^2}{\hbar} + \frac{\hbar k^2}{2m_0} + \cdots\,. \tag{3.9}$$

所以，在真空中相速度 $u=\omega/k$ 是 k 的函数，即

$$u = \frac{m_0c^2}{\hbar k} + \frac{\hbar k}{2m_0} + \cdots\,. \tag{3.10}$$

以致该处物质波动也出现色散，即不同波数（波长）的波动有不同的相速度. 另一方面，对于相速度 u，下列关系成立：

$$u = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar\omega}{\hbar k} = \frac{E}{p} = \frac{mc^2}{mv} = \frac{c^2}{v}\,. \tag{3.11}$$

因为 $c>v$，物质波的相速总是大于真空中的光速. 因此，它不能与设定粒子的速度相同. 因为这些粒子重，它们只能比光传播得更慢.

计算群速度用下面公式

$$v_{\mathrm{g}} = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k} = \frac{\mathrm{d}(\hbar\omega)}{\mathrm{d}(\hbar k)} = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}p}\,; \tag{3.12}$$

（下面我们将证明这个关系）. 在力 $\boldsymbol{F}$ 的影响下，沿路径 $\mathrm{d}\boldsymbol{s}$ 运动粒子的能量变化 $\mathrm{d}E$ 是 $\mathrm{d}E=\boldsymbol{F}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{s}$，又因 $\boldsymbol{F}=\mathrm{d}\boldsymbol{p}/\mathrm{d}t$，所以我们有

$$\mathrm{d}E = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\mathrm{d}t}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{s} = \mathrm{d}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{v}\,. \tag{3.13}$$

由于 $\boldsymbol{v}$ 与 $p=m\boldsymbol{v}$ 是平行的，下列方程成立：

$$\mathrm{d}E = |\boldsymbol{v}|\,|\mathrm{d}\boldsymbol{p}| = v\mathrm{d}p \text{ 或} \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}p} = v\,. \tag{3.14}$$

因此，物质波的群速度与粒子的速度相同，即

$$v_g = v \ . \tag{3.15}$$

我们还能够用不同的方法推断这个结果. 如果我们要把粒子描述为空间有限实体，就不能用平面波(3.3)式来描述它. 代之，尝试用一个有限波包来描述粒子，借助于傅里叶积分，波包写成不同波长和相速的一些简谐波的叠加. 为简化起见，我们研究一群在 x 方向传播的波

$$\psi(x,t) = \int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k} c(k)\exp\{\mathrm{i}[kx - \omega(k)t]\}\mathrm{d}k \ . \tag{3.16}$$

这里 $k_0=2\pi/\lambda_0$是这群波的平均波数，Δk 是波包广延的测度(频率扩展)，并假定 $\Delta k \ll k_0$. 所以，按照(3.9)式，频率 ω 是 k 的函数，我们能把它展开成关于 k_0，间隔为 Δk 的泰勒级数，并忽略掉阶为$(\Delta k)^n=(k-k_0)^n$，$n\geqslant 2$的项，于是

$$\omega(k) = \omega(k_0) + \left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right)_{k=k_0}(k-k_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2\omega}{\mathrm{d}k^2}\right)_{k=k_0}(k-k_0)^2 + \cdots \ . \tag{3.17}$$

我们取 $\xi=k-k_0$作为新的积分变量，并假定在积分间隔$2\Delta k$ 内，振幅 $c(k)$是 k 的慢变化函数. $(\mathrm{d}\omega/\mathrm{d}k)_{k=k_0}=v_g$ 是群速度. 这样一来，(3.16)式成为

$$\psi(x,t) = \exp\{\mathrm{i}[k_0x - \omega(k_0)t]\}\int_{-\Delta k}^{\Delta k}\exp[\mathrm{i}(x - v_gt)\xi]c(k_0+\xi)\mathrm{d}\xi \ . \tag{3.18}$$

积分、变换和近似 $c(k_0+\xi)\approx c(k_0)$导致结果

$$\psi(x,t) = C(x,t)\exp\{\mathrm{i}[k_0x - \omega(k_0)t]\} \tag{3.19a}$$

其中

$$C(x,t) = 2c(k_0)\frac{\sin[\Delta k(x - v_gt]}{x - v_gt} \ . \tag{3.19b}$$

由于正弦的辐角含有小量 Δk，$C(x,t)$只是随时间 t 和坐标 x 缓慢地变化. 所以，我们能把 $C(x,t)$当作近似单色波的振幅，把 $k_0x-\omega(k_0)t$ 作为它的相. 把振幅的分子和分母都乘以 Δk，并用缩写

$$\Delta k(x - v_gt) = z \ ,$$

我们看到，振幅的变化取决于因子

$$\frac{\sin z}{z} \ .$$

它有性质

$$\lim_{z\to 0}\frac{\sin z}{z} = 1 \text{ 当 } z = 0 \quad , \frac{\sin z}{z} = 0 \text{ 当 } z = \pm\pi, \pm 3\pi \ . \tag{3.20}$$

如果我们再增大 z 的绝对值，函数$(\sin z)/z$ 变化交替地通过极大和极小，其函数值比起 $z=0$处的主极大值是小的，并很快收敛于零. 所以，我们能得出结论，叠加生成了一个波包，它的振幅只在一个有限区域非零，并由$(\sin z)/z$ 描述. 图3.1表明了在某一时刻这样一个波包的形式.

振幅的调制因子$(\sin z)/z$ 在 $z\to 0$时设极大值为1. 所以，对 $z=0$有

$$v_gt - x = 0 \ ,$$

这意味着振幅的极大是个平面，以速度

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=v_{\mathrm{g}} \tag{3.21}$$

传播. 极大振幅平面的传播速度必须要与群速度 v_{g} 相同，如我们较早确定过的，此速度是能量传递的速度. 群速度是整个波包("物质波"群)的速度.

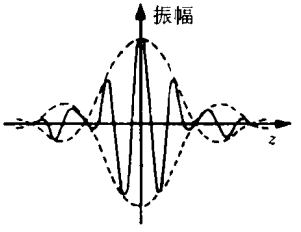


图3.1 波包：一些快速振动波的叠加，产生了一个有限延展的群

我们还能用另一种简短的方法理解这一点：如果我们要求(3.18)式中的 $|\psi(x,t)|^2$ 是常数，也就是 $|\psi(x,t)|^2=$ 常数，由(3.18)式得出结论，$v_{\mathrm{g}}t-x=$ 常数，因此，由微分法，$\dot{x}=v_{\mathrm{g}}$. 这样，$|\psi(x,t)|^2$ 的固定常数值以群速度 v_{g} 运动. 对(3.9)式的 $\omega(k)$ 求微商，对 v_{g}，我们得

$$v_{\mathrm{g}}=\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right)_{k=k_0}=\left(\frac{\hbar k}{m_0}\right)_{k=k_0}\frac{\hbar k_0}{m_0}=\frac{p}{m_0}. \tag{3.22}$$

由此，非普遍地，我们必须得出结论，物质波的群速与经典粒子的速度相同. 迄今，是在简化的情形下推导出的，(3.17)式 $\omega(k)$ 的展开式中高于第一阶的项都被忽略掉了. 只当介质无色散的时候，这才是允许的. 因为德布罗意波就是在真空中也出现色散，导数 $\mathrm{d}^2\omega/\mathrm{d}k^2\neq 0$，即它非零. 这暗示波包不保持其形式，而是渐渐地扩展(形成波包的很多单色波中的各个波有稍许不同的频率，所以有不同的传播速度). 假如色散很小，即对确定的时刻，有

$$\frac{\mathrm{d}^2\omega}{\mathrm{d}k^2}\approx 0\ , \tag{3.23}$$

我们能赋予此波包以特别的形式. 于是，我们把一个物质波群以群速度 v_{g} 作为整体运动.

按德布罗意的意思，我们赋予每个均匀运动的粒子一个波长为 λ 的平面波. 为确定此波长，我们从德布罗意基本式(3.1)和(3.2)出发，对于波长，下式成立：

$$\lambda=\frac{2\pi}{k}=\frac{2\pi\hbar}{p}=\frac{h}{p}. \tag{3.24}$$

若假定粒子速度很小，$v\ll c$，并用方程

$$E=\frac{p^2}{2m_0}\ ,$$

我们得到波长

$$\lambda=\frac{h}{\sqrt{2m_0E}}\ , \tag{3.25}$$

这意味着，为确定运动粒子的波长，必定要知其静质量. 例如，我们考虑具有动能 $E=10$ keV 的电子，静质量 $m_0=9.1\times10^{-28}$ g，于是其物质波长是 $\lambda_e=0.122$ Å $=0.122\times10^{-8}$ cm.

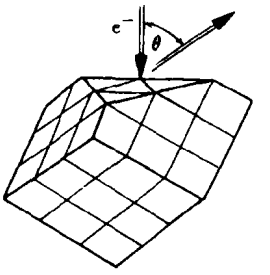
如我们所知，在显微镜下小物体的分辨依赖于用以照明此物体光的波长(参看稍后的例3.7和3.8). 波长越短，通过显微镜能看清楚两点之间的距离就越短. 可见光的波长，典型地能选成

$\lambda_L \approx 5000$ Å，允许的放大率约2000倍. 如果用电子代替可见光“扫描”物体，放大率可达到500000倍，能成功分辨5～10 Å. 最后，在GeV 范围(10^9 eV)的质子和介子有如此小的波长，以至于可能用它们去研究基本粒子的内部结构.

3.2　物质波的衍射

干涉和衍射现象是波动发生的惟一证明. 特别地，破坏性的干涉不能用微粒模型解释. 可是，光电效应和康普顿效应表明光的微粒性，电子射线的衍射证明了物质波动的存在.

由于电子的波长对人造栅的衍射太小，晶格被用于散射. 一般地，这些实验是以 X 射线进行的相应结构研究的重现.



戴维逊(Davisson)和**革末(Germer)**应用了**劳厄(Laue)**X 射线衍射的方法. 此处，单晶表面被用作平面衍射栅. 电子在晶体表面被散射，而不穿过它. 图3.2显示了实验装备和电子束的路径.

如在图中所见，衍射极大出现于满足条件

$$n\lambda = d \sin \theta \tag{3.26}$$

的情形. 如果电子通过加速电压 U，其能量是 eU，由(3.25)式，满足如下关系

$$\frac{nh}{d\sqrt{2m_0 e}} = \sqrt{U} \sin \theta , \tag{3.27}$$

事实上，实验确认了此关系.

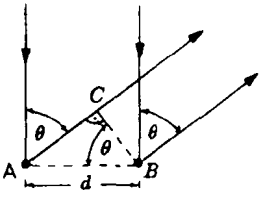


图3.2　物质波在晶体上散射的原理

塔特柯夫斯基(Tartakowski)和汤姆孙(Thomson)相应地运用了 X 射线散射(练习3.1)的**德拜-谢乐(Debye-Scherrer)法**. 此处，单色 X 辐射被压缩晶粉组成体衍射. 晶体粉末作为空间衍射栅. 因为杂乱的排列，总有晶体遵循弯曲条件. 在图3.3中，我们能看见射线的路径.

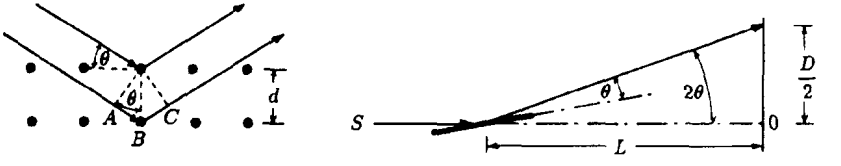


图3.3　物质波在晶体上的散射

在条件(乌耳夫-布拉格(Wulf-Bragg)关系)

$$2d \sin \theta = n\lambda \tag{3.28}$$

下，出现衍射极大. 由于在晶粉中的小晶体的统计分布，此装置，及相应的衍射图，是关于$\overline{SO}$轴对称的. 因为干涉图样的径向对称，在屏上出现绕 O 点的图. 显然，关系 $\tan(2\theta) = D/2L$ 有效，其中

L 是散射体与屏之间的距离. 实验装置选得使所有的角都很小，以致近似有 $\tan(2\theta)\simeq 2\theta$. 由乌耳夫-布拉格公式，我们得

$$Dd = 2nL\lambda\,. \tag{3.29}$$

如果用电子射线，在上述关系中插入德布罗意波长(3.25)式，可发现

$$D\sqrt{U} = \frac{2nLh}{d\sqrt{2m_0e}}\,, \tag{3.30}$$

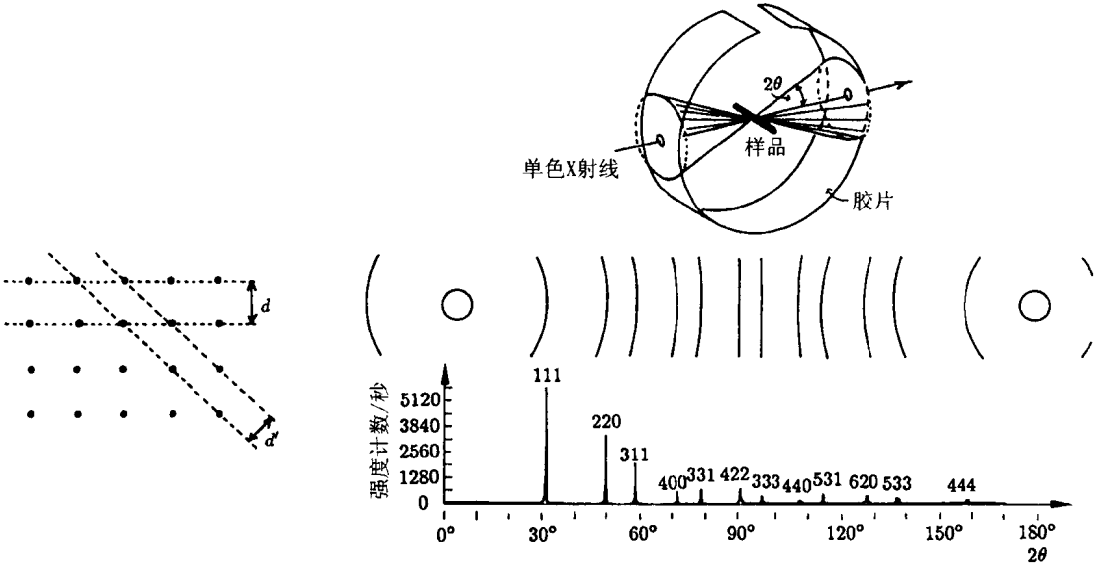
即，加速电压的平方根乘衍射圆的半径，对任何阶的衍射必定是常数.

实验结果与此公式完全符合. 今天，电子射线，特别是中子射线是用于固态物理学中确定晶体结构的重要工具.

练习3.1 单色 X 射线生成的衍射图样

问题 (a) 单色 X 射线在理想晶体上生成的衍射图样是怎样的(简要图示)?

(b) 德拜-谢乐法用的晶粉而非晶体. 这些干涉图样像什么?



被硅散射：由德拜-谢乐法生成的照相和衍射计标绘

解 (a) 理想晶体由完全规则的原子组成. 波长 λ 的入射辐射被这些很多栅平面中的各个栅平面反射一点儿. 微观反射只发生于若干个平行结构平面的反射线相长干涉的情形. 设 d 是任两个平行平面之间的距离；于是只当布拉格条件 $2d\sin\theta = n\lambda$ (n 是整数)满足时，才有反射发生. 这里 θ 是射线与栅平面之间的夹角. 因为我们假定了理想晶体，θ 由晶体相对于射线方向的取向所确定. 在布拉格条件中，d，θ 和 λ 已经确定. 一般地，没有 n 满足此条件. 通常，无反射发生.

为克服此缺点，我们不用单色 X 射线于结构分析，而用连续谱（劳厄法）代之. 这种情形下，衍射图样由规则排列的一些单独的点组成. 另一种可能性，是转动晶体来改变 θ（旋转晶体法）.

(b) 此处，单色辐射被晶粉散射. 所以，（见上述）对大多数晶体，无反射发生. 只对那些偶然取向散射角 θ 的晶体，使相长干涉发生，射线的偏转角是 2θ. 因为晶体对方位角均匀分布，结果是个反射锥角（见图）.（练习3.1完）

练习3.2　电子和中子的散射

问题　(a) 试计算10 keV X 射线，1 keV 电子和5 eV 中子（电磁、概率、物质）波的波长.

(b) 若同样波长的中子代替了 X-辐射，干涉图样会改变吗？

附加题：如何产生“单色”中子？

解　(a) 质量为 m 粒子的波长 $\lambda=2\pi/k$ 与其动量 p 有关。由于

$$p=\sqrt{(E/c)^2-m_0^2c^2}\ .$$

p 由总能量 E 确定由德布罗意关系 $k=p/\hbar$，所以我们有

$$\lambda=2\pi\hbar\left[(E/c)^2-m_0^2c^2\right]^{-1/2}.$$

对光子 $m_0=0$，所以 $\lambda_{ph}=2\pi\hbar c/E_{ph}$. 在非相对论性极限中，对电子和中子，我们有

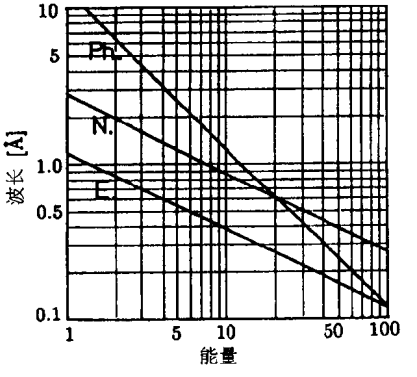
$$p=\sqrt{2m_0E_{kin}}\text{，这样，}\lambda=2\pi\hbar\sqrt{2m_0E_{kin}}\ .$$

代入，并用到

$$m_e=0.911\times10^{-27}\,\mathrm{g}\ ,\ m_N=1675\times10^{-27}\,\mathrm{g}\ ,$$
$$1\ \mathrm{eV}=1.602\times10^{-12}\,\mathrm{erg}\quad ,\ 2\pi\hbar=6.62\times10^{-27}\,\mathrm{erg\ s}\ ,$$
$$1\ \mathrm{pm}=10^{-12}\,\mathrm{m}=10^{-10}\,\mathrm{cm}=10^{-2}\ \text{Å}$$

我们有

$$\lambda_{ph}(10\ \mathrm{keV})=120\ \mathrm{pm}\ ,\quad \lambda_e(1\ \mathrm{keV})=39\ \mathrm{pm}\ ,\quad \lambda_N(5\ \mathrm{eV})=13\ \mathrm{pm}\ .$$

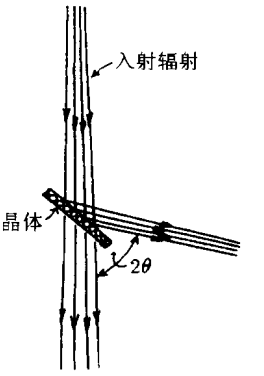


波长作为粒子能量的函数，光子 Ph[keV]，中子 N.[0.01 eV]和电子 E.[100 eV]

(b) 用同样波长的中子代替 X 射线，首先保持散射角不变. 但因伽马射线与电子分布相互作用，而中子与原子核相互作用，终其本性是与磁偶极矩的作用，两种强度的关系是不同的.

(c) 要产生单色中子，再次用到布拉格反射.

多色中子射线打向单色仪晶体. 在一定角度2θ，只是一些波长($n\lambda = 2d\sin\theta$)被发射(见右图). 一般地，一种反射($n=1$，固定的d)比其他的更强. (练习3.2完)



由反射产生单色中子的原理

3.3 物质波的统计解释

在量子力学的初创年代，讨论过这样的问题：如何解释描述粒子的波，这个波是否应被赋予物理真实. 单个电子是个粒子，而当很多电子被散射，才产生干涉图样.

马克斯·**玻恩**(Max **Born**)为描述粒子的波函数统计解释铺平了道路. 他创立了*导向场*这个词作为波函数的解释. 此意见源于爱因斯坦，他称之为*鬼场*. 导向场是全部粒子坐标和时间的标量函数ψ. 按照此基本思想，粒子的运动只由能量和动量守恒和由依赖于特殊实验(装置)的边界条件所确定. 粒子由导向场使之保持于这些装备范围内. 粒子运行路径的概率由强度给出，即由导向场的绝对值平方给出. 在电子散射的情况下，这意味着，物质波(导向场)的强度决定了在每一点发现电子在该处的概率. 现在我们要进一步研究物质波作为概率场的这个解释.

波函数ψ振幅的平方是强度，应当决定在某处发现粒子的概率. 由于ψ可以是复数，而概率总是实数，我们不能定义ψ^2为强度的测量，而代之以

$$|\psi^2| = \psi\psi^*, \tag{3.31}$$

其中ψ^*是ψ的复共轭. 此外，发现粒子的概率正比于所考虑体积的大小. 让$\mathrm{d}W(x,y,z,t)$是t时刻在一定体元$\mathrm{d}V=\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$内发现粒子的概率. 按照物质波的统计解释，采用下列假设：

$$\mathrm{d}W(x,y,z,t) = |\psi(x,y,z,t)|^2\,\mathrm{d}V\ .$$

为得到一个独立于体积的量，我们引入一个*空间概率密度*

$$w(x,y,z,t) = \frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}V} = |\psi(x,y,z,t)|^2. \tag{3.32}$$

它归一化为一，即ψ的振幅选得

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi\psi^*\,\mathrm{d}V = 1\ . \tag{3.33}$$

这就是说，粒子必定在空间某处. 归一化积分与时间无关：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{-\infty}^{\infty} \psi\psi^*\,\mathrm{d}V = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,1 = 0\ ;$$

否则，我们不能按不同的时间比较概率. 只当波函数 ψ 是平方可积时，它才能归一化，即广义积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 \,\mathrm{d}V \text{ 收敛，即 } \int_{-\infty}^{\infty} \psi\psi^* \,\mathrm{d}V < M ,$$

M 是一个实常数. 尽管表示为(3.32)式的 ψ 场的概率解释只是一小步，它仍然还是个假设. 其有效性必须由它预言结果的成功来证明——正如我们将看到的，这会被证明的. 如果系统的运动限制在一定范围内，这个态是*束缚态*；如果它不受限制，就是*自由态*，在本书的教程中，我们将建立如下的事实：束缚态($E<0$)的波函数 ψ 是平方可积的，而自由态，$|\psi|^2$是不可积的. 由图3.4直观地理解，束缚态局限于势阱内，只能在其内部传播，于是它们是受约制的. 自由态定位于势阱之上，不受束缚.

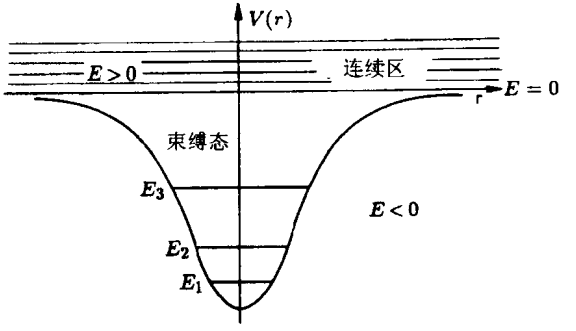


图3.4　粒子在势阱中的束缚态和连续态

归一化的波函数 ψ 确定至一个模为一的相因子，即直至一个任意实数 α 的因子 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}$. 惟一性的不足源于这样的事实，只是量 $\psi\psi^* = |\psi|^2$，概率密度，有物理上的实质作用.

不能按(3.33)式要求归一化的波函数例子是波函数

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = N\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}, \tag{3.34}$$

其中 N 是实常数. 这个平面波描述具有动量 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$ 且不确定地点的自由粒子的运动. 但是，如果我们定义所有函数在一个边长为 L 的立方体，大而有限体积内(*箱归一化*)，我们就能归一化(3.34)式的函数：

$$\psi = \begin{cases} N\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} & \text{当 } \boldsymbol{r} \text{ 在 } V = L^3 \text{ 内} \\ 0 & \text{当 } \boldsymbol{r} \text{ 在 } V = L^3 \text{ 外} . \end{cases} \tag{3.35}$$

另一种归一化这种“连续谱波函数”的方法将在第五章中描述.

在这个体积的表面上，波函数必须满足一定的边条件. 我们假定按微观标准，L 很大($L \gg 10^{-8}\,\mathrm{m}$). 于是，边条件对体积 $V=L^3$内粒子运动的影响很小. 所以，我们能以相当简单、任意的形式选择边条件. 经常以 L 为周期的周期性被选作边条件；我们要求

$$\psi(x,y,z) = \psi(x+L,x,z) = \psi(x,y+L,z) = \psi(x,y,z+L) . \tag{3.36}$$

现在，记住定义(3.35)式，我们来确定(3.34)式中的归一化因子 N：

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \psi\psi^* \, \mathrm{d}V = N^2 \int_{V=L^3} \mathrm{d}V = N^2 L^3.$$

因此，随之得到

$$N = \frac{1}{\sqrt{L^3}} = \frac{1}{\sqrt{V}}$$

这样，我们得到归一化了的波函数

$$\psi_k(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\mathrm{i}\omega(k)t} = \psi_k(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega(k)t};\ \psi_k(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{3.37a}$$

问题中的边界条件限制了矢量 $\boldsymbol{k}$ 的可能值：

$$\boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{L}\boldsymbol{n}\ ,\ k = \{k_x,k_y,k_z\}\ ,\ \boldsymbol{n} = \{n_x,n_y,n_z\}\ . \tag{3.38a}$$

写成分量，我们分别有

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x,\ k_y = \frac{2\pi}{L}n_y,\ k_z = \frac{2\pi}{L}n_z, \tag{3.38b}$$

其中 n_x,n_y 和 n_z 取整数值. 因此，动量 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}=(2\pi\hbar/L)\boldsymbol{n}$ 是量子化的. 这对于能量 $E=\hbar\omega(\boldsymbol{k})$，从而波的频率也是同样有效的.

$$\omega(\boldsymbol{k}) = \frac{E}{\hbar} = \frac{p^2}{2\hbar m} = \frac{\hbar k^2}{2m} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 \frac{\hbar}{2m}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)\ . \tag{3.39}$$

把 $\boldsymbol{k}$ 的值代入归一化的波函数(3.16)式中，我们得

$$\psi_k(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\{\mathrm{i}[(2\pi/L)\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r} - \omega(k)t]\}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp\{\mathrm{i}[(2\pi/L)\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r} - \omega(k)t] = \psi_k(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega(k)t}. \tag{3.37b}$$

对这些波函数，我们能够直接地检验出，周期性条件(3.36)式成立. 由于边条件(3.36)式，矢量 $\boldsymbol{k}$ (从而动量 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$ 取分立值，由条件(3.38)式给出. 在极限条件下 $L\to\infty$，相邻的 $\boldsymbol{k}$ 值以及能量值(3.39)式)之间的差收敛于零，最终，我们回到无限空间中自由粒子的运动.

现在，我们要证明，(3.37)式的这些归一化的波函数 $\psi_k(\boldsymbol{r},t)$ 构成一个正交函数系，使

$$\int_V \psi_k^*(\boldsymbol{r})\psi_{k'}(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}V = \delta_{kk'}. \tag{3.40}$$

这里，只要考虑(3.37a)式中波函数 ψ_k(平面波)的空间部分. 在正交归一性关系(3.40)式中，含时间相关的因子 $\exp[+\mathrm{i}\omega(k)t]$不起任何作用. 我们代入波函数，进行计算：

$$\int_{V=L^3} \psi_k^*(\boldsymbol{r})\,\psi_k(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V$$

$$= \frac{1}{L^3}\int_{-L/2}^{L/2} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_x'-k_x)x}\,\mathrm{d}x \int_{-L/2}^{L/2} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_y'-k_y)y} \int_{-L/2}^{L/2} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_z'-k_z)z}$$

$$= \frac{1}{L^3}\int_{-L/2}^{L/2} \exp\{\mathrm{i}[2\pi/L(n_x' - n_x)x]\}\,\mathrm{d}x \int_{-L/2}^{L/2} \exp\{\mathrm{i}[2\pi/L(n_y' - n_y)y]\}\,\mathrm{d}y$$
$$\times \int_{-L/2}^{L/2} \exp\{\mathrm{i}[2\pi/L(n_z' - n_z)z]\}\,\mathrm{d}z\ ,$$
$$= \frac{\sin[\pi(n_x' - n_x)]}{\pi(n_x' - n_x)} \frac{\sin[\pi(n_y' - n_y)]}{\pi(n_y' - n_y)} \frac{\sin[\pi(n_z' - n_z)]}{\pi(n_z' - n_z)}$$
$$= \delta_{n_x' n_x}\,\delta_{n_y' n_y}\,\delta_{n_z' n_z} = \delta_{k'k}.$$

显然，对 $n_x' \neq n_x$，有 $\sin[\pi(n_x' - n_x)] = 0$. 所以，只当 $n_x' = n_x, n_y' = n_y$ 且 $n_z' = n_z$ 的条件下才不是零. 这样，(3.37)式的波函数 $\psi_k(\boldsymbol{r},t)$ 真的构成了一个正交归一函数系. 另外，函数 ψ_k 是个完备系，即不可能找到另外的函数 ϕ，使之在关系(3.40)式意义下，与所有的 ψ_k 都正交. 于是，下面的完备性关系成立：

$$\int_V \psi\psi^*\,\mathrm{d}V = \int_V |\psi|^2\,\mathrm{d}V = \sum_k |a_k|^2, \tag{3.41}$$

其中 a_k 是任意波函数 ψ 表示为 ψ_k 完备集的展开系数，

$$\psi = \sum_k a_k\psi_k(\boldsymbol{r})\ . \tag{3.42}$$

如果完备性(3.41)式得到证明(此处略去证明)，我们总能按(3.42)式作展开，就是说，ψ_k 构成一个**希耳伯(Hilbert)**空间的正交归一基. 希耳伯空间是复数基域上的一个有限或无限的完备矢量空间. 在这个空间中，定义了标积，对线性函数集中的任一对函数 $\psi(x)$ 和 $\phi(x)$ 赋予一个复数. 这个标积满足4个要求：

$$\begin{aligned}
&1.\ \langle\psi|\phi\rangle && = \int \psi^*\,\phi\,\mathrm{d}V = \left(\int \phi^*\,\psi\,\mathrm{d}V\right)^* = (\langle\phi|\psi\rangle)^*,\\
&2.\ \langle\psi|a\phi_1 + b\phi_2\rangle && = a\langle\psi|\phi_1\rangle + b\langle\psi|\phi_2\rangle \qquad \text{或}\\
&\quad \int \psi^*(a\,\phi_1 + \phi_2)\mathrm{d}V && = a\int\psi^*\phi_1\,\mathrm{d}V + b\int\psi^*\phi_2\,\mathrm{d}V\ ,(\text{直线性})\\
&3.\ \langle\psi|\psi\rangle && = \int \psi^*\psi\,\mathrm{d}V \geqslant 0\ ,\\
&4.\ \text{若}\langle\psi|\psi\rangle && = \int \psi^*\psi\,\mathrm{d}V = 0\ ,\\
&\quad \text{则}\ \psi(x) && = 0\ .
\end{aligned} \tag{3.43}$$

量子力学系统中的态矢(=波函数)构成希耳伯空间(因此，希耳伯空间是函数空间). 下面我们证明，式(3.42)导致完备性关系(3.41)式. 我们在(3.42)式两边乘以其复共轭，对全空间积分，并应用正交归一性条件(3.40)式. 于是，我们得到

$$\int_V \psi\psi^*\,\mathrm{d}V = \int_V \sum_{k,k'} a_k a_{k'}^*\,\psi_k\psi_{k'}^*\,\mathrm{d}V = \sum_{k,k'} a_k a_{k'}^* \int_V \psi_k\psi_{k'}^*\,\mathrm{d}V = \sum_{k,k'} a_k a_{k'}^*\,\delta_{k,k'}$$

即，有了完全性关系(3.41).

为确定展开式(3.42)中的系数 a_k，我们将该方程乘以 ψ_k^* 并对体积 V 积分：

$$\int_V \psi\psi_{k'}^* \, \mathrm{d}V = \sum_k a_k \int_V \psi_k \psi_{k'}^* \, \mathrm{d}V = \sum_k a_k \delta_{kk'} = a_{k'}, \text{即 } a_k = \int \psi\psi_k^* \, \mathrm{d}V . \tag{3.44a}$$

借助于归一化积分，我们得

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \psi\psi^* \, \mathrm{d}V = \sum_{kk'} a_k a_{k'}^* \int_V \psi_k \psi_{k'}^* \, \mathrm{d}V = \sum_{kk'} a_k a_{k'}^* \delta_{kk'} = \sum_k a_k a_k^* .$$

因此

$$\sum_k |a_k|^2 = 1 . \tag{3.44b}$$

现在我们把量 $|a_k|^2$ 解释为，在态 ψ 中发现粒子具有动量

$$\boldsymbol{p} = \hbar \boldsymbol{k}$$

的概率. 鉴于(3.42)式和(3.37)式中的 $\psi_k(\boldsymbol{r},t)$ 是具有确定动量 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$ 的波函数，从这一事实看来，这种解释是非常合理的.

3.4 量子力学中的平均值(期望值)

下面，如果归一化波函数 ψ 是已知的，我们要计算在某一态中位置、动量和其他一些物理量的平均值.

1. 位置坐标的平均值. 设量子力学系统处于态 ψ. 于是，位置概率密度由 $\psi\psi^*$ 给出. 态函数 ψ 归一化为1. 这样，位置矢量的平均值是

$$\langle \boldsymbol{r} \rangle = \int_V \boldsymbol{r}\psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) \, \mathrm{d}V = \int_V \psi^*(\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r}) \, \mathrm{d}V .$$

据此，只依赖于 $\boldsymbol{r}$ 的函数 $f(\boldsymbol{r})$ 的平均值(期望值)是

$$\langle f(\boldsymbol{r}) \rangle = \int_V f(\boldsymbol{r}) \, \psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) \, \mathrm{d}V = \int_V \psi^*(\boldsymbol{r}) f(\boldsymbol{r}) \psi(\boldsymbol{r}) \, \mathrm{d}V .$$

2. 线性动量的平均值. 已经证明过，任意波函数 ψ 能用希耳伯空间的基 $\{\psi_k\}$ 展开. 于是，展开系数的绝对值平方表示动量概率(3.44b)式，并且关系

$$\langle \boldsymbol{p} \rangle = \sum_k a_k^*(\hbar\boldsymbol{k}) a_k$$

成立. 代入 a_k 的表示式(3.44a)到这个动量期望值的关系中，随之得到

$$\langle \boldsymbol{p} \rangle = \sum_k \left(\int_{V'} \psi_k(\boldsymbol{r}')\psi^*(\boldsymbol{r}') \, \mathrm{d}V' \right) \hbar\boldsymbol{k} \left(\int_V \psi(\boldsymbol{r}) \, \psi_k^*(\boldsymbol{r}) \, \mathrm{d}V \right) ; \text{或} \tag{3.45a}$$

$$\langle \boldsymbol{p} \rangle = \sum_k \int_V \int_{V'} \psi^*(\boldsymbol{r}') \, \psi_k(\boldsymbol{r}') \hbar\boldsymbol{k} \, \psi_k^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) \, \mathrm{d}V \, \mathrm{d}V' . \tag{3.45b}$$

只要用上波函数

$$\psi_k^*(\boldsymbol{r}) = \frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}}{\sqrt{V}},$$

容易证明关系

$$\hbar\boldsymbol{k}\,\psi_k^*(\boldsymbol{r}) = \mathrm{i}\hbar\nabla\,\psi_k^*(\boldsymbol{r}). \tag{3.46}$$

这函数与其相应的边条件一起已在(3.37)式中引入.把(3.46)代入(3.45b)产生

$$\langle\boldsymbol{p}\rangle = \sum_k \int_{V'} \psi^*(\boldsymbol{r}')\,\psi_k(\boldsymbol{r}')\,\mathrm{d}V' \int_V [\mathrm{i}\hbar\nabla\psi_k^*(\boldsymbol{r})]\,\psi(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}V.$$

现在,按照周期性条件(3.36)式,ψ 和 ψ_k 的值在体积为 $V=L^3$ 的立方体的相对平面($x=0,L$ 或 $y=0,L$ 或 $z=0,L$)上是相等的.这样,以 x 分量空间积分为例,我们得

$$\mathrm{i}\hbar\int\int\left[\int\left(\frac{\mathrm{d}\psi_k^*}{\mathrm{d}x}\right)\psi\,\mathrm{d}x\right]\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z = \mathrm{i}\hbar\int\int\psi_k^*\Big|_{x=0,L}\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z - \mathrm{i}\hbar\int\psi_k^*\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)\mathrm{d}V$$

$$= -\mathrm{i}\hbar\int\psi_k^*\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)\mathrm{d}V.$$

于是动量 $\boldsymbol{p}$ 的期望值是

$$\langle\boldsymbol{p}\rangle = \int_V\int_{V'}\left\{\psi^*(\boldsymbol{r}')(-\mathrm{i}\hbar\nabla\psi(\boldsymbol{r}))\sum_k\psi_k(\boldsymbol{r}')\,\psi_k^*(\boldsymbol{r})\right\}\mathrm{d}V\,\mathrm{d}V'. \tag{3.47}$$

现在,应用关系

$$\sum_k \psi_k(\boldsymbol{r}')\,\psi_k^*(\boldsymbol{r}) = \delta(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}), \tag{3.48}$$

这很容易证明,用了把德耳塔函数[①]$\delta(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r})$按函数 $\psi_k(\boldsymbol{r})=V^{-1/2}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ 的完备集展开

$$\delta(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}) = \sum_k b_k(\boldsymbol{r}')\,\psi_k(\boldsymbol{r}), \tag{3.49}$$

并计算展开式系数 $b_k(\boldsymbol{r}')$.乘(3.49)式两边以 $\psi_{k'}^*(\boldsymbol{r})$,再对 $\boldsymbol{r}$ 积分,给出

$$\int_V\psi_{k'}^*(\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}V = \sum_k b_k(\boldsymbol{r}')\int_V\psi_k(\boldsymbol{r})\psi_{k'}^*(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}V,$$

以致借助于正交归一性关系(3.40)式,有结果

$$\psi_{k'}^*(\boldsymbol{r}') = \sum_k b_k\,\delta_{kk'} = b_{k'},\text{即}\quad b_{k'}(\boldsymbol{r}') = \psi_{k'}^*(\boldsymbol{r}')$$

接下来,立即产生(3.48)式.

把(3.48)式和(3.49)式用于(3.47)式,我们得到最后的形式,其结构类似于位置矢量的平均值公式,即

$$\langle\boldsymbol{p}\rangle = \int_{V=L^3}\psi^*(\boldsymbol{r})(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\psi(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}V. \tag{3.50}$$

这个关系直接表示了借助于相应态的波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 的动量平均值.(3.50)式的构造在极限 $L\to\infty$ 情形也保持有效.这样,在无限空间的普遍情形下,这个公式用于计算动量平均值也是有效的.用

① 德耳塔函数 $\delta(\boldsymbol{r})$ 的定义和特性在第五章中讨论.

类似的方法，我们能够推断，动量任意次幂的平均值能按下式计算

$$\langle \boldsymbol{p}^n \rangle = \int_V \psi^*(\boldsymbol{r})(-\mathrm{i}\hbar\nabla)^n \psi(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}V\ . \tag{3.51}$$

我们能够立即推广此结果，用于动量的任意整有理函数 $F(\boldsymbol{p}) = \sum_v a_v \boldsymbol{p}^v$

$$\langle F(\boldsymbol{p})\rangle = \int_V \psi^*(\boldsymbol{r})\,\hat{F}(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\psi(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}V\ . \tag{3.52}$$

这里，$\hat{F}$是个算符. 动量 $\boldsymbol{p}$ 与微分算符由下式相关联

$$\hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\nabla \quad 和 \quad \hat{F}(\boldsymbol{p}) = \sum a_v\,\hat{\boldsymbol{p}}^v. \tag{3.53}$$

此关系的重要性基于的事实是，如果我们要计算量 $F(\boldsymbol{p})$的期望值，我们不需要经过波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 的傅里叶分解，然后计算$\langle F(\boldsymbol{p})\rangle = \sum_k F(\hbar\boldsymbol{k})a_k^* a_k$，如同对动量 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$ 在(3.45a) 式中所作的那样. 代之，整个计算能简缩为引入算符$\hat{F}(\hat{\boldsymbol{p}})$ 代替函数 $F(\boldsymbol{p})$，并直接作积分(3.52) 式. 下面，我们将应用这些关系，计算在量子力学中特别重要的三个算符.

3.5 三个量子力学算符

1. 动能算符. 在非相对论性情形，对于动能我们有 $T=p^2/2m$. 以$\nabla^2=\Delta$，我们得到算符 $\hat{T}$为

$$\hat{T} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m} = \frac{(-\mathrm{i}\hbar\nabla)^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\ ; \tag{3.54}$$

这是(3.51)式或(3.52)式的一种特殊情形.

2. 角动量算符. 由一个粒子的经典角动量 $\boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$，我们得到量子力学角动量算符

$$\hat{\boldsymbol{L}} = \boldsymbol{r}\times(-\mathrm{i}\hbar\nabla) = -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{r}\times\nabla\ . \tag{3.55a}$$

此算符的各个分量为

$$\hat{L}_x = -\mathrm{i}\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right),\quad \hat{L}_y = -\mathrm{i}\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right),$$

$$\hat{L}_z = -\mathrm{i}\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{3.55b}$$

(角动量算符的详细讨论将在第四章中给出.)

3. 哈密顿算符. 不含时物理系统的总能量，在经典物理中用哈密顿函数来描述，

$$H = T + V(\boldsymbol{r})\ .$$

这里 T 是动能，$V(\boldsymbol{r})$是势能. 这就产生了哈密顿算符，

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \hat{V}(\boldsymbol{r})\ . \tag{3.56}$$

在量子力学中，赋予任一可观察量一个算符(用记号表示：$A\to\hat{A}$). $A(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})$是 $\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{p}$ 的函数. 对于 A 表达式中的 $\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{p}$ 用算符 $\hat{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{r}$ 和 $\hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\nabla$ 代替，就构成了相对应的算符. 这里，位置算符与

位置矢量相同(但是,我们必须小心:这并非普遍成立;只在此处所选的笛卡尔坐标表象中才正确!参看第八章中我们对曲线坐标量子化的讨论).

练习3.3　动能的期望值

问题　试对具有波函数

$$\psi_{1s}=\frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}\mathrm{e}^{-r/a},\quad a=\frac{\hbar^2}{me^2}.$$

的氢原子基态1s 电子,计算动能$\hat{T}=\hat{\boldsymbol{p}}^2/2m$ 的期望值(平均值). ,$\hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\hbar\nabla$ 和势能$\hat{V}=-e^2/r$

解　期望值定义为

$$\langle\hat{T}\rangle=\int \mathrm{d}^3 r\,\psi_{1s}^*(\boldsymbol{r})\,\hat{T}\psi_{1s}(\boldsymbol{r}),$$

$$\langle\hat{V}\rangle=\int \mathrm{d}^3 r\,\psi_{1s}^*(\boldsymbol{r})\,\hat{V}\psi_{1s}(\boldsymbol{r}).$$

运用球坐标,我们得

$$\begin{aligned}\langle\hat{T}\rangle&=\int \mathrm{d}^3 r\psi_{1s}^*\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}\psi_{1s}\\&=\frac{1}{\pi a^3}4\pi\int_0^\infty r^2\,\mathrm{d}r\,\mathrm{e}^{-r/a}\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\mathrm{e}^{-r/a}\\&=-\frac{2\hbar^2}{ma^3}\int_0^\infty \mathrm{d}r\,\mathrm{e}^{-r/a}\left(-\frac{1}{a}\left[2r-\frac{r^2}{a}\right]\right)\mathrm{e}^{-r/a}\\&=\frac{2\hbar^2}{ma^4}\int_0^\infty \mathrm{d}r\left(2r-\frac{r^2}{a}\right)\mathrm{e}^{-2r/a}=\frac{1}{2}\frac{me^4}{\hbar^2},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle\hat{V}\rangle&=\frac{1}{\pi a^3}4\pi\int_0^\infty r^2\,\mathrm{d}r\,\mathrm{e}^{-r/a}\left(\frac{-e^2}{r}\right)\mathrm{e}^{-r/a}\\&=\frac{-4e^2}{a^3}\int_0^\infty \mathrm{d}r\,r\mathrm{e}^{-2r/a}=\frac{me^4}{\hbar^2}.\end{aligned}$$

总能量是$E=\langle\hat{T}+\hat{V}\rangle=-\frac{1}{2}(me^4/\hbar^2)$;这就是氢原子基态电子的结合能.(练习3.3完)

3.6　量子力学中的叠加原理

量子力学最基本的原理之一是态的线性叠加原理,或简称*叠加原理*.叠加原理这样表述,一个量子系统能呈现分立谱态$\psi_n(n\in\mathbb{N})$,它也可能具有态

$$\psi = \sum_n a_n \psi_n . \tag{3.57}$$

其概率密度就是

$$w = \psi\psi^* = \sum_{n,m} a_n a_m^* \psi_n \psi_m^* .$$

这些物理环境相对应的数学事实是，任一个可能的波函数 ψ 能够用一组正交完备函数集 ψ_n 展开. 我们已在(3.42)式中用了这个事实.

如果量子力学系统能处于态 φ_f 的序列中，由任意的物理量 f 标志，则态

$$\psi = \int c_f \varphi_f \mathrm{d}f \tag{3.58}$$

也是可实现的. 这样，ψ 的波方程必须是线性微分方程(第六章). 叠加原理只能满足如下：如果 ψ_n 是线性基本方程的解，那么(3.57)式型的线性组合也是一个解，因为方程是线性的.

例3.4 平面波的叠加，动量概率

波场 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 表示为德布罗意波

$$\psi_p(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r} - Et)\right] \tag{1}$$

的叠加，是这一叠加原理的一个例子. (1)式中的归一化因子源于

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{p'}^* \psi_{p'} \mathrm{d}^3 r &= \lim_{g\to\infty} N^2 \int_{-g}^{g} \exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}')\cdot\boldsymbol{r}\right]\mathrm{d}^3 r \\
&= \lim_{g\to\infty} N^2\, 2\,\frac{\sin[g(p_x - p_x')/\hbar]}{(p_x - p_x')/\hbar} \\
&\quad \times 2\,\frac{\sin[g(p_y - p_y')/\hbar]}{(p_y - p_y')/\hbar}\; 2\,\frac{\sin[g(p_z - p_z')/\hbar]}{(p_z - p_z')/\hbar} \\
&= N^2(2\pi)^3 \delta\left(\frac{\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}'}{\hbar^3}\right) \\
&= N^2(2\pi\hbar)^3\, \delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}') ,
\end{aligned}$$

其中

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi}\lim_{g\to\infty}\frac{\sin(gx)}{x} \quad \text{和} \quad \delta(ax) = a^{-1}\delta(x) .$$

量子力学遇到的各种数学处理中，δ 函数起着重要作用；在第五章(练习5.1，5.2和5.4)中将更详细地讨论它们.

由于我们正考虑的是自由粒子(无分立动量)动力学，我们不是归一化为1，而是归一化为德耳塔函数，即

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{p'}\psi_p^*\, d^3\mathrm{r} = \delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}') . \tag{2}$$

由这种归一化，我们得

$$N = (2\pi\hbar)^{-3/2}.$$

任意态的波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 按照

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \int_{-\infty}^{\infty} c(\boldsymbol{p},t)\psi_p(\boldsymbol{r},t)\,\mathrm{d}^3p\ , \tag{3}$$

展开为德布罗意波(1)式，其中 $c(\boldsymbol{p},t)$ 是波场 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 用平面波展开的系数(展开系数相当于态 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 中所包含的，由德布罗意波表示的特殊态振幅，参看(3.58)式).

现在我们能表明，(3)式是 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 在三重傅里叶积分中简单的一个因子分解. 傅里叶公式是：

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{-\infty}^{\infty}\varphi(\boldsymbol{p},t)\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}^3k\ . \tag{4}$$

$\varphi(\boldsymbol{p},t)$ 是波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 的傅里叶变换. 我们把 $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{p}/\hbar$ 代入(4)式：

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{-\infty}^{\infty}\varphi(\boldsymbol{p},t)\exp\left(+\mathrm{i}\frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}{\hbar}\right)\frac{\mathrm{d}^3p}{\hbar^3}\ .$$

以类似的方法，对于傅里叶变换我们得

$$\varphi(\boldsymbol{p},t) = \int_{-\infty}^{\infty}\psi(\boldsymbol{r},t)\,\exp\left(-\mathrm{i}\frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}{\hbar}\right)\mathrm{d}^3r\ .$$

比较(3)式和(4)式，我们发现

$$\varphi(\boldsymbol{p},t) = \sqrt{(2\pi\hbar)^3}\,c(\boldsymbol{p},t)\,\exp\left(-\mathrm{i}\frac{E_p t}{\hbar}\right)\ .$$

现在应用(2)式，很容易能证明

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty}|c(\boldsymbol{p},t)|^2\mathrm{d}^3p &= (2\pi\hbar)^{-3}\int_{-\infty}^{+\infty}|\varphi(\boldsymbol{p},t)|^2\mathrm{d}^3p\\ &= (2\pi\hbar)^{-3}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^3p\,\mathrm{d}^3r\,\mathrm{d}^3r'\\ &\quad\times\exp\left[-\mathrm{i}\frac{\boldsymbol{p}}{\hbar}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\right]\psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)\\ &= \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^3r\,\mathrm{d}^3r'\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\,\psi^*(\boldsymbol{r}',t)\psi(\boldsymbol{r},t)\\ &= \int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2\mathrm{d}^3r = 1\end{aligned}$$

是成立的. 发现动量在间隔 $p_x, p_x+\mathrm{d}p_x$；$p_y, p_y+\mathrm{d}p_y$；$p_z, p_z+\mathrm{d}p_z$ 中的概率由展开系数 $c(\boldsymbol{p},t)$ 给出. 我们得到对概率的表示式：

$$\mathrm{d}W(\boldsymbol{p},t) = |c(\boldsymbol{p},t)|^2\mathrm{d}^3p\ ,$$

和对动量空间中概率密度的表示式：

$$w(\boldsymbol{p},t) = |c(\boldsymbol{p},t)|^2.$$

（例3.4完）

3.7 海森伯不确定原理

另外，物质的波动性质[即在量子力学中粒子以场 $\psi(x,t)$ 来作规准]事实上表明了在微观物理学中，位置确定与动量确定之间有直接的关联，就是说，我们不能同时测量一个粒子精确的位置和动量. 不确定性的数额由**海森伯(Heisenberg)不确定原理**给出.

让我们首先证明不确定原理的存在，为做这种关联，我们考虑一维波包(3.19a～b)，示于图3.5.

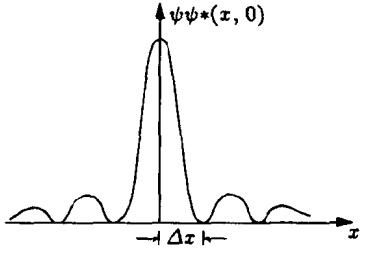


图3.5 $t=0$时刻波包(3.19c)的概率密度

$$\psi(x,t) = 2c(k_0)\frac{\sin[\Delta k(v_g t - x)]}{v_g t - x}e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} \tag{3.19c}$$

在 $t=0$ 时刻，波群的广延性能够以量 Δx 来标志，即极大至第一极小的距离. 极小的条件是

$$|\psi|^2 = 4c^2\frac{\sin^2 \Delta k x}{x_2} = 0 .$$

这样，对于第一极小，我们得

$$\Delta k \Delta x = \pi .$$

将德布罗意关系代入动量，像位置和动量之间的海森伯不确定原理的估计，我们得

$$\Delta p \Delta x \approx \pi\hbar . \tag{3.59}$$

此方程意味着，在微观物理学中不可能任意精确地同时确定位置和动量，两个量总是按上述关系式相关.

海森伯不确定原理是粒子波动特性(更确切是粒子的引导场)的结果. 运用叠加原理，概率场是由确定动量的波(平面波)叠加成的波包. 由此波包引导的粒子有高的概率能在 Δx 内被找到，就是说定域于 Δx 内. 对这样一个定域 Δx，要求具有动量接近 $\hbar \boldsymbol{k}_0$ 的大量平面波，即宽度为 $\hbar\Delta\boldsymbol{k}$ 的动量包. 在经典物理中，类似形式的不确定关系出现于包含有波的过程. 由发射机发射一个空间受限制的电磁信号以包含所有频率(动量)的波的波包形式出现. 欲得具有单一频率的波，发射机必须尽可能长(无限地)发射，因为开关的过程产生另外的频率. 所以，波能够展布于空间而没有确定的位置.

在这个作为例证的考虑之后，现在我们将以精确的方法来推导海森伯不确定原理. 我们的出发点是由波函数 $\psi(x)$ 描述的一个任意的粒子状态. 进而，我们假定 ψ 归一化为1，并首先限制于

一维运算.

在推导不确定原理中,我们首先必须确定不确定性的量度,即我们对于 p_x 或 x 的偏差,分别由它们的平均值来定义其量度,

$$\overline{p_x}=\int \psi^*(x)\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x)\mathrm{d}x \text{ 和 } \overline{x}=\int \psi^*(x)x\psi(x)\mathrm{d}x\ .$$

这里,我们用到均方偏差(色散)$\overline{\Delta p_x^2}$和$\overline{\Delta x^2}$,其定义为

$$\overline{\Delta p_x^2}=\overline{(p_x-\overline{p}_x)^2}=\overline{p_x^2}-\overline{p}_x^2,\ \overline{\Delta x^2}=\overline{(x-\overline{x})^2}=\overline{x^2}-\overline{x}^2. \tag{3.60}$$

对于下列计算,我们选择了适当的坐标系:我们假定原点固定在$\overline{x}$,并使原点随分布$\overline{x}$的中心而运动,以致任何时刻都有$\overline{x}=0$. 于是我们有

$$\overline{x}=0 \quad 和 \quad \overline{p_x}=0.$$

由此关系,对于色散(均方偏差)(3.60)式,我们得

$$\overline{\Delta x^2}=\overline{x^2} \quad 和 \quad \overline{\Delta p_x^2}=\overline{p_x^2}. \tag{3.61}$$

此平均值是容易运算的,即

$$\overline{x^2}=\int \psi^*\, x^2\psi\,\mathrm{d}x\ ,$$

$$\overline{p_x^2}=\int \psi^*\left(-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\psi\,\mathrm{d}x=-\hbar^2\int\psi^*\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\,\mathrm{d}x\ . \tag{3.62}$$

为了建立量 x^2和 p_x^2 之间的关联,我们考虑积分

$$I(\alpha)=\int_{-\infty}^{\infty}\left|\alpha x\psi(x)+\frac{\mathrm{d}\psi(x)}{\mathrm{d}x}\right|^2\mathrm{d}x\ ,\ \alpha\in\mathbb{R}\ . \tag{3.63}$$

此积分是个绝对值平方. 所以 $I(\alpha)$总是大于或等于零. 我们乘出来,就得

$$I(\alpha)=\alpha^2\int_{-\infty}^{\infty}x^2|\psi|^2\,\mathrm{d}x+\alpha\int_{-\infty}^{\infty}x\left(\frac{\mathrm{d}\psi^*}{\mathrm{d}x}\psi+\psi^*\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)\mathrm{d}x$$

$$+\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\psi^*}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x\ . \tag{3.64}$$

引入下列缩写式是有益的:

$$A=\int_{-\infty}^{\infty}x^2|\psi|^2\,\mathrm{d}x=\overline{\Delta x^2};$$

$$B=-\int_{-\infty}^{\infty}x\left(\frac{\mathrm{d}\psi^*}{\mathrm{d}x}\psi+\psi^*\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)\mathrm{d}x=-\int_{-\infty}^{\infty}x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\psi^*\psi)\,\mathrm{d}x$$

$$=-x\psi^*\psi\Big|_{-\infty}^{\infty}+\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*\psi\,\mathrm{d}x=1\ , \tag{3.65a}$$

由于在积分边界上 ψ 为零;

$$C=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\psi^*}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x=\psi^*\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\Big|_{-\infty}^{\infty}-\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\,\mathrm{d}x$$

$$=\frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*\left(-\hbar^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\right)\psi\,\mathrm{d}x=\frac{1}{\hbar^2}\overline{\Delta p_x^2}. \tag{3.65b}$$

由缩写式(3.65)，积分(3.64)能写成

$$I(\alpha)=A\alpha^2-B\alpha+C\geqslant 0\,.$$

由于按照(3.63)式 α 的二阶多项式是正定的，判别式就必定是负或零. 对所有 α，$I(\alpha)$必须都为正. 所以二次方程 $I(\alpha)=0$的根必为复数. 这样，关系式

$$B^2-4CA\leqslant 0$$

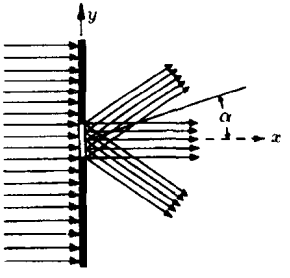
必须得到满足. 将(3.65)式指明的 A，B 和 C 代入到不等式中，我们得到以下形式的动量和位置的不确定关系

$$\overline{(\Delta p_x)^2}\;\overline{(\Delta x)^2}\geqslant\frac{\hbar^2}{4}\,. \tag{3.66}$$

实验上表现的粒子的波动性(意即存在引导场)明显地意味着粒子的动量和位置不能同时被确定. 下面我们还将看到，另外的成对物理量这个原理也是成立的，假若它们量纲的积有作用量的量纲(参看第四章“对任意可观察量的海森伯不确定关系”).

运用一些对于粒子动量和位置同时测量的典型例子，我们现在要阐明不确定原理.

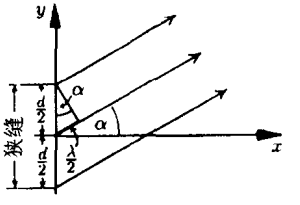
例3.5 用狭缝作位置测量



粒子由狭缝定域

我们观察一个在 x 方向运动的德布罗意波通过一个宽度 $d=\Delta y$，并与之垂直的狭缝(见左图).

在平行于缝，立于缝后的屏上可看见相应的干涉花纹. 由于在 y 方向动量给出为 $p_y=0$，我们期望，一旦粒子通过了狭缝，同时确定 y 方向的动量和位置是可能的. 然而，波在狭缝处的衍射引起在 y 方向附加的动量分量. 由于衍射是对称的，我们通常有 $\overline{p}_y=0$. 在衍射角 α 处，相当于第一衍射极小，光束运行的路径比非衍射束长 $\lambda/2$ (见右图). 那么，最大的强度期望介于 $-\alpha$ 与 $+\alpha$ 之间，我们运用这个角作为动量不确定性的量度. 对于 α，有关系



狭缝处衍射的几何关系. 在第一衍射极小内，从狭缝中央出来的射线与由缝边出来的射线相差 λ/2.

$$\lambda=d\sin\alpha\,. \tag{1}$$

动量在 y 轴上的投影是

$$p\sin\alpha=\Delta p_y=\frac{2\pi\hbar}{\lambda}\sin\alpha\,.$$

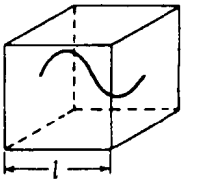
在(1)式中代入 $\sin\alpha=\lambda\Delta p_y/2\hbar\pi$，得到

$$\lambda = d\,\frac{\lambda\Delta p_y}{2\hbar\pi}\,.$$

由此得到不确定原理 $\Delta p_y\Delta y=2\pi\hbar$，即粒子位置 d 越精确地确定，其动量就越不确定. 换言之，狭缝越小，更多的粒子将被衍射.（例3.5完）

练习3.6　把粒子封闭于盒子里的位置测量

我们将试图把粒子封闭于盒子内，再让盒子的边 $l=\Delta x$ 收缩($l=\Delta x\to 0$)来精确地确定粒子的位置，粒子动量的不确定量由 $\Delta p\sim\hbar/l$ 给出，这是由于适合在盒中的驻波有量级为 l 的波长(见右图).



被封闭粒子的波长是 λ～l

于是粒子的动能是

$$E_{\text{kin}} = \frac{\Delta p^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2ml^2}\,.$$

因此，当盒子变得更小，其动能和动量将按不确定原理增大. “理想实验”的结果已从实验上确认. 原子中的电子有能量10～100 eV，原子直径是10^{-8}～10^{-9} cm，而核子有能量为1 MeV 量级，核的大小是～10^{-12} cm，这就确认了不确定原理. 让我们具体检验一下后者. 为此，我们要一些数值：核的直径～10^{-12} cm，核子质量 $m_nc^2\approx 938$ MeV，$\hbar c\approx 197\times 10^{-13}$ cm Mev. 由不确定原理可得

$$\Delta p \approx \frac{\hbar}{\Delta x} \quad 和 \quad \Delta E = \frac{(\Delta p)^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{1}{(\Delta x)^2}\,.$$

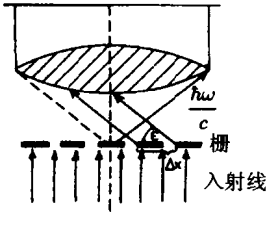
代入上面给出的值，我们得到核子动能量值的数量级：

$$\Delta E \approx 0.2\ \text{MeV}$$

（练习3.6完）

练习3.7　用显微镜作位置测量

我们考虑一束光垂直于 x 轴并照明被观察的物体. 由显微镜的理论知道，粒子的 x 坐标能以精度 $\Delta x\approx\lambda/\sin\varepsilon$ 作测量，其中 ε 是左图中所示的角.



显微镜的分辨

分辨极限 Δx，可借助于下列论点计算：对于可见的晶格常数 Δx，至少第一衍射极大能通过透镜观察到，也就是$\Delta x\sin\varepsilon=\lambda$；由此得出，对给定的角度 ε 和给定的波长 λ，只是量 $\Delta x\approx\lambda/\sin\varepsilon$ 能被分辨.

粒子的像由光子产生，此光子被粒子散射并运动通过透镜进入显微镜. 按照康普顿效应，在散射过程中光子的动量要改变. 粒子经受量级为 $\hbar\omega/c$ 的反冲动量. 因为光子在角度为2ε 的锥内任意方向，粒子的动量不能确切地知道. 所以，对粒子的动量转移一定在下列范围内

$$\Delta p_x = p \sin \varepsilon \approx \frac{\hbar \omega}{c} \sin \varepsilon .$$

位置和动量不确定量之积是

$$\Delta x \Delta p_x \approx \lambda \frac{\hbar \omega}{c} = h ,$$

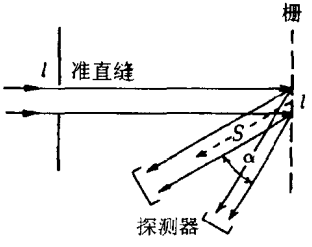
再次出现不确定关系式.(练习3.7完)

例3.8 用衍射栅作动量测量

我们要用草图所示装置的准直缝和衍射栅来确定物质波的动量.宽度为 l 的粒子束由狭缝准直并撞击栅.栅的栅常数是 d.这样,对衍射很重要的栅线数是 $N=l/d$.一个栅要能分辨两个波长不同的波,下列条件必须成立(分辨本领):

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{1}{N} .$$

这将在下一个例子中讨论.



用栅测量动量的原理

对于位置的精密确定,我们应该将探测器,直接固定在粒子被散射的栅的位置,但是这是没有用的,因为不同波长的所有的波仍覆盖在相同的空间区域.探测器必须固定在离开栅一段距离的地方,那里不同波长的束分开来了.让 $\alpha(\alpha \ll 1)$ 表示两个射束所张的角.于是最小距离由 $\Delta s = l/\alpha$. 给出.这样,以

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

和

$$\Delta p = p \text{ 乘以分辨本领}$$
$$= \frac{h}{\lambda} \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{h}{\lambda} \frac{1}{N} ,$$

随之得到

$$\Delta p \Delta s = \frac{h}{\lambda} \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \frac{l}{\alpha} = \frac{h}{\lambda N} \frac{l}{\alpha} = h \frac{d}{\lambda} \frac{l}{\alpha} .$$

为得到衍射,d 和 λ 至少必须数量级大小相同.α 远小于1;这样,我们有

$$\Delta p \Delta s > h .$$

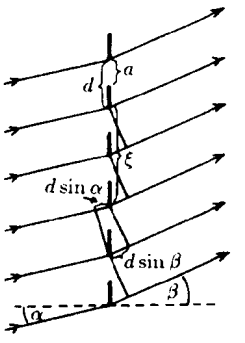
补充说明 粒子的精确动量测量应能由单色波被粒子的散射作出.由于动量守恒和能量守恒,在散射前后粒子的动量由测得的频率,再用动量-频率关系确定.但是,单色(平面)波展布全部空间,我们得不到关于位置的任何信息.为确定粒子的位置,我们应散射一个空间受限制的波包.另一方面,波包包含了所有的频率(动量)分量,这样再次导致不确定关系.(例3.8完)

例3.9　物理补充：光栅的分辨本领

让我们考虑一个包含无限大数量狭缝的光栅，缝间距离为 d（见下图）. 研究来自栅缝相应位置的所有的射束（例如，来自每个缝的左边缘），并向由角度 β 限定的方向运动，我们观察到总强度一般地为零. 这样的射束通常相当于一个类似的束，它来自一个缝间距离很大的缝，而且与前一束的位相差严格是180°. 如果两个相邻束的波长差 $d(\sin\alpha-\sin\beta)$ 严格地为波长的倍数，此两束将以相长的方式重叠. 这样，对于无限伸展的晶格，强度极大只发生于角度 β 满足下式的情形，

$$d(\sin\alpha-\sin\beta)=m\lambda\,,\quad m\in\mathbb{N}_0 \tag{1}$$

（m 称为极大的阶数）. 这里，我们忽略了经由单缝的束叠加的干涉结构；然而，它们也对衍射花样有贡献. 下面，我们要计算栅后完全的强度结构，光栅用有限缝数代替无限缝数.



光栅处的入射和被衍射束

我们考虑一个光栅，缝宽为 a，线距为 d 和缝数（线数）为 N. 现在，让我们计算入射角 α 的情形下，β 方向的振幅（见右图）. 如果两射束以位相差 η 相重叠，结果振幅将与复数 $e^{i\eta}$ 有关. 我们的目标是对所有的位相差求积分，包括那些通过同一狭缝射线的位相差和通过不同狭缝射线的位相差. 两射线的位相差是

$$\eta=k\xi(\sin\alpha-\sin\beta)=2\pi\frac{\xi(\sin\alpha-\sin\beta)}{\lambda}\,, \tag{2}$$

其中 ξ 是射线经过栅处位置的空间间距. 振幅 u 是

$$u\sim\int_0^a+\int_d^{d+a}+\cdots+\int_{(N-1)d}^{(N-1)d+a}\exp\left[\mathrm{i}2\pi\frac{\xi(\sin\alpha-\sin\beta)}{\lambda}\right]\mathrm{d}\xi\,. \tag{3}$$

我们作代换

$$\gamma\equiv\pi\frac{a(\sin\alpha-\sin\beta)}{\lambda}\quad\text{和}\quad\delta\equiv\pi\frac{d(\sin\alpha-\sin\beta)}{\lambda}\,. \tag{4}$$

进行积分，就得到

$$\begin{aligned}\int_{nd}^{nd+a}\exp\left\{\mathrm{i}\left[\frac{2\pi}{\lambda}(\sin\alpha-\sin\beta)\right]\xi\right\}\mathrm{d}\xi&=-\mathrm{i}\frac{\lambda}{2\pi(\sin\alpha-\sin\beta)}\\&\times\left(\exp\left\{\mathrm{i}\frac{2\pi}{\lambda}(\sin\alpha-\sin\beta)\xi\right\}\right)\Big|_{nd}^{nd+a}\\&=\frac{-\mathrm{i}\lambda}{2\pi(\sin\alpha-\sin\beta)}\left\{\exp\left[\mathrm{i}\frac{2\pi}{\lambda}(\sin\alpha-\sin\beta)nd\right]\right\}\\&\times\left\{\exp\left[\mathrm{i}\frac{2\pi}{\lambda}(\sin\alpha-\sin\beta)a\right]-1\right\}\end{aligned}$$

$$= \frac{-ia}{2\gamma}(e^{i2n\delta})(e^{i2\gamma}-1) = \frac{-ia}{2\gamma}(e^{i(2n\delta+2\gamma)}-e^{i2n\delta}).$$

所以，栅后面的波场应是：

$$u \sim \frac{1}{\gamma}[-1+e^{2i\gamma}-e^{2i\delta}+e^{2i(\delta+\gamma)}-e^{4i\delta}$$

$$+e^{2i(2\delta+\gamma)}-\cdots] = \frac{1}{\gamma}(e^{2i\gamma}-1)\sum_{n=0}^{N-1}e^{2in\delta}$$

$$= \frac{1}{\gamma}(e^{2i\gamma}-1)\frac{e^{2iN\delta}-1}{e^{2i\delta}-1}. \tag{5}$$

因此，强度是

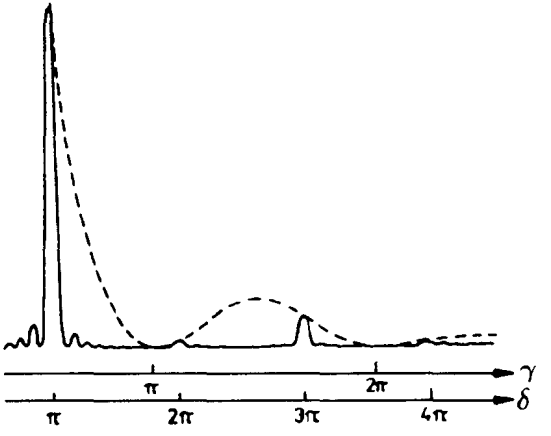
$$I \sim uu^* \sim 4\frac{\sin^2\gamma}{\gamma^2}\frac{\sin^2 N\delta}{\sin^2\delta}. \tag{6}$$

第二个因子在 $\delta=m\pi$ 处，即在

$$d(\sin\alpha-\sin\beta) = m\lambda(m\in\mathbb{N}_0) \tag{7}$$

处产生主极大[见(1)式]. 第一个因子$(\sin^2\gamma)/\gamma^2$提供单缝的衍射图样，此图样叠加在干涉图样上(见下图的虚线).

条件 $\partial I/\partial\delta=0$提供了强度较小的次极大，次极大与主极大分离，以及次极大相互之间的分离由在 $\delta=m'(\pi/N)(m'\in\mathbb{N})$处的暗斑点隔开(见下图). N 越大，主极大就越锐，且强度极小就越靠近主极大. 因此 d 决定主极大的位置，N 决定主极大的锐度，a 决定第一，第二，第三……各阶主极大的强度.



具有 $N=60, d/a=7/4$光栅衍射的强度分布

若，例如，$d=2a$，就没有偶数阶的极大. 如果我们考虑具有复杂缝结构的栅，其渗透率不是个简单的箱函数，而例如是正弦函数(正弦栅)，则渗透函数就起了缝宽的作用.

光栅的分辨本领由其分开两个主极大的能力来定义：两个主极大(例如，属于不同波长

的)处于不同的位置,仍能分开,只当一个极大恰处于另一个暗区 $\delta=\pi/N$ 时. 因此,对两个极大,下列关系必须有效:

$$|\Delta\delta| = \frac{\pi}{N} . \tag{8}$$

$\Delta\delta$ 能变换为波长差 $\Delta\lambda$:由(4)式,可有

$$|\Delta(\sin\alpha - \sin\beta)| = \frac{\lambda}{Nd} , \tag{9}$$

再由(7)式

$$m|\Delta\lambda| = \frac{\lambda}{N} .$$

于是分辨本领是

$$\frac{\lambda}{|\Delta\lambda|} = mN .$$

用文字表示:分辨率等于极大的阶数乘以线数. 缝的数目越多,光栅的分辨率就越好. 例如,为分开两条相邻的黄色钠蒸汽线(在 $\lambda=5893$ Å 处 $\Delta\lambda=6$ Å),我们要求分辨本领为1000. 因此,我们用1000线的光栅能分开一阶的线. 另一方面,如果我们要分开较弱的二阶级大,500线的栅就够了. (例3.9完)

练习3.10　高斯波包的性质

设一波包在 $t=0$ 时刻由下式描述(高斯波包)

$$\psi(x,0) = A\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2} + \mathrm{i}k_0x\right) \tag{1}$$

问题　(a) 试将 $\psi(x,0)$ 表示为平面波的叠加.

(b) 此波包在组态(x)空间的宽度与其在 k 空间的宽度之间有什么近似关系?

(c) 由德布罗意波的色散关系,算出任意时刻 t 的函数 $\psi(x,t)$.

(d) 讨论 $|\psi(x,t)|^2$.

(e) 按照概率的解释,如何选择常数 A,使得 $\psi(x,t)$ 描述粒子的运动?

解　(a) 做波函数的傅里叶变换,我们得到波包 $\psi(x)$ 的频谱 $\alpha(k)$:

$$\alpha(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(x,0)\exp(-\mathrm{i}kx)\mathrm{d}x$$

$$= \frac{A}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(\frac{x^2}{2a^2} + \mathrm{i}k_0x - \mathrm{i}kx\right)\mathrm{d}x .$$

此积分由配平方得到一个完全误差积分来解,

$$\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-\xi^2)\mathrm{d}\xi = \sqrt{\pi} .$$

配平方得出

$$a(k)=\frac{A}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\left(\frac{x}{\sqrt{2a}}+\frac{\mathrm{i}a(k-k_0)}{\sqrt{2}}\right)^2\right]\exp\left(-\frac{a^2(k-k_0)^2}{2}\right)\mathrm{d}x\ .$$

现在指数用$-\xi^2$代替，得

$$\begin{aligned}a(k)&=\frac{A}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\ (-\xi^2)\ \sqrt{2a}\ \exp\left(-\frac{a^2(k-k_0)^2}{2}\right)\mathrm{d}\xi\\&=\frac{A}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{2a}\exp\left(-\frac{a^2(k-k_0)^2}{2}\right)\sqrt{\pi}\\&=Aa\ \exp\left(-\frac{a^2(k-k_0)^2}{2}\right)\ .\end{aligned}\tag{2a}$$

系数$a(k)$表示波数为k的分波在高斯波包中的份额. 作为平面波的叠加，高斯波包的形式为

$$\psi(0,k)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}a(k)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\,\mathrm{d}k\ .\tag{2b}$$

(b) 在(1)式中，高斯函数的宽度近似为$\Delta x\approx a$. 在(2a)式中平面波分布函数的宽度由高斯函数$\exp\left[-(k-k_0)^2a^2/2\right]$给出：

$$\Delta k\approx 1/a\ .$$

因此，包含两个量的不确定原理是$\Delta x\Delta k\sim 1$.

(c) 波函数的一般形式是

$$\psi(x,t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}a(k)\exp\left[\mathrm{i}(kx-\omega t)\right]\mathrm{d}x\ .$$

德布罗意波的色散关系是

$$\omega(k)=\frac{\hbar k^2}{2m}\ .$$

代入本练习中(a)部分的$a(k)$，我们得

$$\psi(x,t)=\frac{Aa}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{a^2(k-k_0)^2}{2}+\mathrm{i}kx-\mathrm{i}\frac{\hbar k^2}{2m}t\right)\mathrm{d}k\ .$$

现在我们再配平方，运用误差积分就得到时间相关的波函数，

$$\psi(x,t)=\frac{A}{\sqrt{1+\mathrm{i}(\hbar t/ma^2)}}\exp\left(\frac{x^2-2\mathrm{i}a^2k_0x+\mathrm{i}(a^2\hbar k_0^2/m)t}{2a^2[1+\mathrm{i}(\hbar t/ma^2)]}\right)\ .$$

(d) 下式成立：

$$|\psi(x,t)|^2=\frac{|A|^2}{1+(\hbar t/ma^2)^2}\exp\left(-\frac{[x-(\hbar k_0/m)t]^2}{a^2[1+(\hbar t/ma^2)^2]}\right)\ .$$

高斯函数的极大位于$x=\hbar k_0t/m$处. 此极大以群速度$v=\hbar k_0/m$运动. 但是，波包“变平”：在$t=0$时刻$|\psi|^2$的宽度恰为a，在较晚的时刻(形式上讲：在较早的时刻亦然)其宽度是

$a'=a\sqrt{1+(\hbar t/ma^2)^2}$.

(e) 与时间无关，对于一个粒子的归一化条件必须为

$$1=\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(x,t)|^2\,\mathrm{d}x=|A|^2a\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-\xi^2)\mathrm{d}\xi=|A|^2a\sqrt{\pi}\ .$$

对$|A|$得出

$$A=\frac{1}{(a\sqrt{\pi})^{1/2}}\ .$$

此条件只对 A 的绝对值有效，波的位相是不确定的.(练习3.10完)

练习3.11　波函数的归一化

氢原子1s和2s电子的未归一化波函数(将在第9章计算)是

$$\psi_{1s}(r,\theta,\varphi)=\psi_{1s}(r)=\mathrm{e}^{-\varrho},$$

$$\psi_{2s}(r,\theta,\varphi)=\psi_{2s}(r)=\left(1-\frac{\varrho}{2}\right)\mathrm{e}^{-\varrho/2},$$

其中 $\varrho=r/a$，玻尔半径 $a=\hbar^2/me^2$.

问题　(a) 试证它们的正交性和归一化.

(b) 对两种情况草绘$|\psi|^2$和$4\pi r^2|\psi|^2$. $|\psi|^2$和$4\pi r^2|\psi|^2$表示什么意思?

解　(a) $\tilde{\psi}_{1s}$和$\tilde{\psi}_{2s}$与 ψ_{1s}和 ψ_{2s}只差因子，其归一化条件是

$$\int\tilde{\psi}_{1s}^*(\boldsymbol{r})\,\tilde{\psi}_{1s}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r=\int|\tilde{\psi}_{1s}|^2\,\mathrm{d}^3r=\int|\tilde{\psi}_{2s}|^2\,\mathrm{d}^3r=1\ .$$

加之，正交性

$$\int\psi_{1s}^*\,\psi_{2s}\,\mathrm{d}^3r=0$$

要被证明. 为此，我们要计算三个积分，用球坐标及关系

$$\int_0^{\infty}x^{\nu-1}\,\mathrm{e}^{-\mu x}\,\mathrm{d}x=\frac{1}{\mu^{\nu}}\,(\nu-1)!\quad(\nu\in\mathbb{N}_0)\ ,$$

得到

$$\int|\psi_{1s}|^2\mathrm{d}^3r=4\pi\int_0^{\infty}r^2\,\mathrm{d}r\,\mathrm{e}^{-2r/a}=4\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3 2!=\pi a^3,$$

$$\int|\psi_{2s}|^2\,\mathrm{d}^3r=4\pi\int_0^{\infty}r^3\,\mathrm{d}r\left(1-\frac{r}{2a}\right)^2\mathrm{e}^{-r/a}$$

$$=4\pi\int_0^{\infty}\mathrm{d}r\,\mathrm{e}^{-r/a}\left(r^2-\frac{r^3}{a}+\frac{r^4}{4a^2}\right)$$

$$=4\pi\left(2!a^3-\frac{1}{a}\,a^4 3!+\frac{1}{4a^2}\,a^5 4!\right)=8\pi a^3,$$

$$\int \psi_{1s}^{*}\,\psi_{2s}\,\mathrm{d}^3r = 4\pi\int_0^{\infty} r^2\,\mathrm{d}r\left(1-\frac{r}{2a}\right)\mathrm{e}^{-3r/2a}$$

$$= 4\pi\left[\left(\frac{2a}{3}\right)^3 2! - \frac{1}{2a}\left(\frac{2a}{3}\right)^4 3!\right] = 0\,.$$

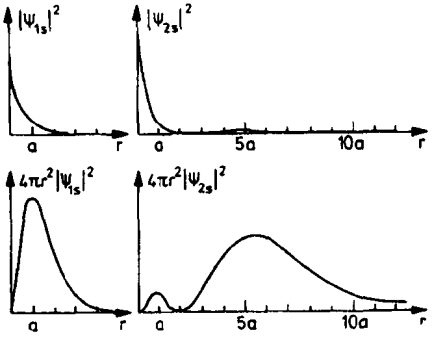
因此归一化波函数是

$$\tilde{\psi}_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}\,\psi_{1s} \quad 和 \quad \tilde{\psi}_{2s} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\,\psi_{2s}.$$

(b) 由(归一化的)波函数 ψ，在位置 $\boldsymbol{r}$ 处的体元 $\mathrm{d}V$ 内找到电子的概率简单地为 $|\psi(\boldsymbol{r})|^2\mathrm{d}V$. 归一化条件 $\int|\psi|^2\,\mathrm{d}V=1$ 表示这个事实，找到电子在任意地方的概率恰为1，当波函数与角度 θ 和 φ 无关时(如我们的情形)，在半径为 r，厚度为 $\mathrm{d}r$ 的球壳内找到电子的概率是

$$\int_{球壳}|\psi|^2\,\mathrm{d}V = 4\pi r^2|\psi(r)|^2\,\mathrm{d}r\,.$$

这就阐明第二个表示式的意思.



两个氢波函数的概率密度(上)和在球壳内的概率密度(下)

对于1s和2s电子，函数看来如上图，其中我们有意地省去了纵坐标的标度.(练习3.11完)

练习3.12 量子田地里的瓜

在量子田地里，奇特的田地，其中 $\hbar=10^4$ erg s，瓜以很硬的皮长熟；瓜的直径近似20 cm，且含有质量约0.1 g 的种子.

问题 为什么当我们切开量子田地里长熟的瓜时，要特别小心?这些瓜可以看得见吗?在628 nm波长"可见"光子的反射下瓜的反冲是多大?

解 由不确定关系 $\Delta p\Delta x\approx\hbar$，得到瓜的种子动量不确定量 $\Delta p\approx 10^4$ erg s/10 cm $=10^8$ g cm s^{-1}，所以其速度不确定量 $\Delta v=\Delta p/m=100$ ms^{-1}. 当瓜被切开时，种子就以这个(平均)速度离开瓜.

波长 $\lambda=628$ nm 的光子有动量 $p=\hbar(2\pi/\lambda)=10^9$ g cm s^{-1}和能量 $E=pc=3\times10^{19}$ erg. 瓜的质量是 $m\approx(4\pi/3)R^3\times1$ g cm$^{-3}\approx4$ kg，它的静能量是 $mc^2\approx3.6\times10^{24}$ erg；因此我们能非相对论性地计算. 考虑弹性碰撞. 碰后瓜的动量近似为 $p_M=2p=2\times10^{13}$ g cm s^{-1}. 相当于速度 $v_M=5$ km s^{-1}，这个速度小于由地球逃逸出的速度. 当光子被看见的时刻，瓜已经处于别处了($\Delta p_M\Delta x_M\approx\hbar$!). 这样一个光子的吸收对人类大概有点不舒服. (练习3.12完)

3.8　人物小传

L. 德布罗意(de BROGLIE, Prince Louis Victor)　法国物理学家，1892～1987，亨利·彭加莱学院理论物理学教授. 以其博士学位论文“关于量子理论的研究”(1924)为基础，他创立了物质波(德布罗意波)理论，并为之获得1929年诺贝尔物理学奖. 以后他主要从事基本粒子量子理论的发展(光的中微子理论，基本粒子的波动理论)，并提出处理具有高自旋波方程的新方法，即所谓的联合法.

C. J. 戴维逊(DAVISSON, Clinton Joseph)　美国物理学家，1881年10月22日生于伊利诺伊州的布卢明顿，1958年2月1日卒于弗吉尼亚洲的夏洛茨维尔. 自1917至1946，戴维逊是贝尔电话实验室的科学家，此后，直至1954年，他是位于夏洛茨维尔弗吉尼亚大学的教授. 1927年他和 L. H. 革末(Germer)测量了电子被晶体的衍射，一个物质波动性质的决定性证明. 1937年他获诺贝尔物理学奖.

M. 劳厄(LAUE, Max von)　德国物理学家，1879年10月9日生于德国科布伦茨附近的普法芬多夫，1960年4月24日卒于柏林. 他是 M. 普朗克的学生，苏黎世，法兰克福和柏林的教授，1946年起，任柏林-代朗物理化学和电化学研究所所长. 劳厄曾是法兰克福理论物理研究所第一任所长(从1914年至1919年)，他的继任者是 M. 玻恩(Born). 他的用 X 射线照射晶体的建议被瓦尔特·福雷德里奇(Walther Friedrich)和鲍尔·耐平(Paul Knipping)于1912年4月实现. 劳厄由于对在他的实验中探测到的 X 射线干涉立刻作出了解释，而于1914年获得诺贝尔物理学奖. 此外，X 射线的波动性和晶体的空间格点结构被确立. 早在1911年，劳厄写了一本关于相对论的著作，该书被广泛阅读，该书在后来包括了广义相对论. 他同时致力于相对论的应用研究，例如热力学. 后来他发表的论文包括超导、光致电子发射和真空放大器的机制. 1933年后，劳厄在德国科学界致力于反对国家社会主义的漫延.

M. 玻恩(BORN, Max)，德国物理学家，1982年12月12日生于德国弗雷斯劳(现波兰弗罗茨瓦夫)，1970年1月5日卒于哥廷根. 玻恩曾在柏林(1915年)、法兰克福(1919年)和哥廷根(1921年)做教授，他于1933年移居到剑桥，之后在1939年在爱丁堡成为自然哲学教授. 从1954年，玻恩退休，生活在不莱梅(德国). 玻恩首先投入相对论和晶体物理的研究. 大约在1922年前后，他开始建立

新的原子理论，并在1925年与他的学生 W. 海森伯和 P. 约旦(Jordan)在建立矩阵力学上获得成功. 在哥廷根，玻恩创建了一个重要的理论物理学派. 1926年，他将薛定谔(Schrödinger)的波函数解释为概率振幅，从而引进了现代物理的态的观点，由于这些贡献，他于1954年才获得迟来的诺贝尔奖.

D. 希耳伯(HILBERT，David)，1962年1月23日生于德国康尼格堡(现俄罗斯)，1943年2月14日死于哥廷根. 希耳伯是一位律师的儿子，曾在康尼格堡和海德堡学习，并于1886年成为康尼格堡的教授. 从1895年开始，他使哥廷根成为世界上的数学研究的中心，由于他1900年在巴黎的著名演讲，他成为了当今最重要的数学家，成为世界范围的数学权威. 在那次讲演中他提出了23个至今都令数学家们感兴趣的问题. 希耳伯在许多领域作出了贡献，这些领域深刻地影响了现代数学研究，例如，在不变量理论，群论，代数簇理论等. 他的数论研究在1897年发表的报告“Die Theorie der algebraischen Zahlkörper”和对瓦伦斯问题的证明中达到顶点. 在几何理论，他在“Die Grundlagen der Geometrie”(1899年)一文中引入严格公理概念. 他的工作还表现在积分方程和变量微积分领域，这些对现代化分数学有强烈影响，希耳伯还在理论物理，特别是流体动力学和相对论的研究方面取得成功.

W. K. 海森伯(HEISENBERG，Werner Karl)，德国物理学家，1901年12月5日生于维尔茨堡，1976年2月1日在慕尼黑去世，从1927年到1941年，他是莱比锡和柏林的理论物理学教授，1941年他任柏林，哥廷根1955年在慕尼黑的普朗克物理研究所所长. 1925年7月，在寻找原子现象的正确描述中，海森伯阐述了他的原理：只有在原则上是可观测的量才是须考虑的. 这使早期玻尔-索末菲(Bohr-Sommerfeld)由直觉来的量子论被拒绝. 与此同时，海森伯在他的复矩阵的乘法法则中为新的哥 廷根矩阵力学的建立创造了条件，并与 M. 玻恩和 P. 约旦一起于1925年9月建立了矩阵力学. 在与 N. 玻尔(Bohr)的紧密合作中，他显示了新形式的更深的物理或哲学背景. 1927年提出的海森伯不确定原理成为量子理论的哥本哈根解释的基础. 1932年海森伯由于“量子力学的产生”获诺贝尔物理学奖. 在1932年 J. 查德维克(Chadwick)发现中子后，海森伯认识到这一新粒子与质子一起组成了原子核. 在这一基础上，他发展了原子核结构理论，并特别引入了同位旋的概念. 从1953年起，海森伯致力于物理的统一理论. 这一理论 的目的是用守恒律描述所有的粒子和它们的变化过程，该守恒律表示自然法则的对称性. 假设了非线性自旋量方程描述所有的基本粒子.

C. G. 雅可比(JACOBI，Carl Custav)，1804年12月10日生于波茨坦，是一位银行家的儿子，1851年2月18日卒于柏林. 1824年雅可比毕业后在柏林作讲师，1827年至1842年他在科宁斯堡(普鲁士)作教授，在去意大利旅行治病后，作为大学教师生活在柏林. 由于他的著作“Fundamenta nova theoriae functiorum ellipticarum”(1829年)而出名. 1832年，雅可比发现超椭圆函数可被一些变量变换. 雅可比对代数学，消元理论和偏微分方程理论作出过基础贡献，例如他于1866年出版的著作“Vorlesungen über Dynamik”.

第4章　量子力学的数学基础 I

4.1　算符的性质

我们已经运用过粒子位置和动量的平均值，并看到，我们能在态 ψ 中得到一个可观察量 F [由算符函数 $\hat{F}(x,\hat{p})$ 所表示]的平均值

$$\langle \hat{F} \rangle \equiv \overline{F} = \int \psi^* \hat{L} \psi \mathrm{d}V , \tag{4.1}$$

其中 $\hat{F}$ 是设法与 F 有关系的算符. 首先，我们从更一般的观点来处理算符. 然后，我们将确定一类在量子学中非常重要的算符.

设 U 和 W 是两组函数. 我们定义一个连续的映射 $\hat{L}: U \to W$ 以 $\hat{L}(u)=w(u\in U; w\in W)$，并称 $\hat{L}$ 为算符. 算符 $\hat{L}$ 把一个函数 $u\in U$ 变更为一个新函数 $w\in W$. 用符号表示，我们将这个关系写作算符 $\hat{L}$ 与函数 u 的乘积：

$$\hat{L}(u)=\hat{L}u=w .$$

具有性质

$$\hat{L}(\alpha_1 u_1+\alpha_2 u_2)=\alpha_1 \hat{L} u_1+\alpha_2 \hat{L} u_2 , \tag{4.2}$$

的算符 $\hat{L}$ 称为线性算符，其中 u_1, u_2 是任意函数，α_1, α_2 是任意常数 .

我们容易明白，位置算符 $\hat{x}=x$ 和动量算符 $\hat{p}_x=\mathrm{i}\hbar\,\partial/\partial x$ 都是线性算符. 一个典型的非线性算符是，例如，平方根算符，这是由于 $\sqrt{\alpha_1 u_1+\alpha_2 u_2} \neq \alpha_1\sqrt{u_1}+\alpha_2\sqrt{u_2}$ 显然成立. 再进一步，当满足

$$\int \psi_1^* \hat{L} \psi_2 \mathrm{d}V = \int (\hat{L}\psi_1)^* \psi_2 \mathrm{d}V , \tag{4.3}$$

时，称线性算符是自伴的或厄密的，其中 ψ_1, ψ_2 是任意的平方可积函数，在积分区的边界上函数的导数为零 .

在量子力学中，我们要求所有的算符都是自伴的和线性的，在这种情形下叠加原理成立. 为了能用我们的算符描述有意义的和可测量的量，我们必须要求这些量的平均值是实数. 厄密(自伴)算符能保证这一性质. 在以下的表示式中我们能显示这一点.

$$\overline{L}=\int \psi^* \hat{L} \psi \mathrm{d}V = \int (\hat{L}\psi)^* \psi \mathrm{d}V = \left[\int \psi^* (\hat{L}\psi)\mathrm{d}V\right]^* = \overline{L}^* , \tag{4.4}$$

所以，平均值是实数.

4.2 两个算符的组合

我们定义两个算符的和 $\hat{A}+\hat{B}=\hat{C}$ 为

$$\hat{C}\psi=(\hat{A}+\hat{B})\psi=\hat{A}\psi+\hat{B}\psi\ . \tag{4.5}$$

它们的积 $\hat{A}\hat{B}=\hat{C}$ 为

$$\hat{C}\psi=(\hat{A}\hat{B})\psi=\hat{A}(\hat{B}\psi)\ . \tag{4.6}$$

(4.6)式的意思是 $\hat{B}$ 首先作于 ψ，然后 $\hat{A}$ 作用在新函数 $(\hat{B}\psi)$ 上. 当 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 都是厄密的. 我们容易看到 $\hat{A}+\hat{B}$ 也是厄密的. 对于乘积算符 $\hat{C}$ 要求更小心点.

两个算符的乘积通常并不可交换次序，即 $\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}\neq 0$. 这一点是很重要的. 因此，算符的次序是重要的：一般地，$\hat{A}(\hat{B}\psi)\neq\hat{B}(\hat{A}\psi)$. 例如，由于 $-\mathrm{i}\hbar\,\partial/\partial x(x\psi)\neq x(-\mathrm{i}\hbar(\partial\psi/\partial x)$. 因而 $\hat{p}_x x\psi\neq x\hat{p}_x\psi$

两个算符可换位，称对易，当且只当

$$\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}=0\ . \tag{4.7}$$

我们称这个表示为对易子并写作

$$\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}=[\hat{A},\hat{B}]_-\ . \tag{4.8}$$

类似地，我们定义反对易子为

$$\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A}=[\hat{A},\hat{B}]_+\ . \tag{4.9}$$

现在我们要回答这个问题：在什么条件下厄密算符的积 $\hat{A}\hat{B}$ 也是厄密算符？我们把积 $\hat{A}\hat{B}$ 写成

$$\hat{A}\hat{B}=\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]_+ +\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]_-\ . \tag{4.10}$$

我们现在要表明，$\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]_+$ 部分总是厄密的，而 $\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]_-$ 部分则不然，让我们由下式出发

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\int\psi_1^*[\hat{A},\hat{B}]_\pm\psi_2\mathrm{d}V &=\frac{1}{2}\int\psi_1^*(\hat{A}\hat{B}\pm\hat{B}\hat{A})\psi_2\mathrm{d}V\\ &=\frac{1}{2}\int(\hat{A}\psi_1)^*\hat{B}\psi_2\mathrm{d}V\pm\frac{1}{2}\int(\hat{B}\psi_1)^*\hat{A}\psi_2\mathrm{d}V\\ &=\frac{1}{2}\int(\hat{B}\hat{A}\psi_1)^*\psi_2\mathrm{d}V\pm\frac{1}{2}\int(\hat{A}\hat{B}\psi_1)^*\psi_2\mathrm{d}V\\ &=\frac{1}{2}\int(\hat{B}\hat{A}\pm\hat{A}\hat{B})^*\psi_1^*\psi_2\mathrm{d}V\\ &=\frac{1}{2}\int[\hat{B},\hat{A}]_\pm^*\psi_1^*\psi_2\mathrm{d}V\ .\end{aligned} \tag{4.11}$$

因为 $\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A}=\hat{B}\hat{A}+\hat{A}\hat{B}$，$\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]_+$ 部分总是厄密的. 因为 $\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}=-(\hat{B}\hat{A}-\hat{A}\hat{B})$，只当它是

零的情形 $\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]_-$ 部分才是厄密的. 因此，对易厄密算符的积 $\hat{A}\hat{B}$ 是厄密的. 由于任一算符与其自身对易，若 $\hat{A}$ 是厄密由 $\hat{A}^n$ 就是厄密的. 当 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 是厄密和对易的时，$\hat{A}^n\hat{B}^m$ 也就是厄密对易的.

4.3　刁和刃记号法

积分 $\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_1^*\psi_2 dV$ 能被当作平方可积函数 ψ_1 和 ψ_2 的标积. 通常用下面的缩写记号：

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_1^*\psi_2 dV\ . \tag{4.12}$$

这被解释为两个元素 $\langle\psi_1|$ 和 $|\psi_2\rangle$ 的积. 元素 $\langle\psi_1|$ 称为“刁”(又称左矢)，而 $|\psi_2\rangle$ 称为“刃”(又称右矢)①. 两者合在一起形成“括号”. 两者都是线性矢量空间中的矢量(态矢量). 用了这些记号后，量子力学中的许多关系能表示得比用积分表示法更加简洁.

态矢是具有正交归一基的复线性矢量空间中的矢量. 积分表示法中的每个表式与**狄拉克(Dirac)记号法**中的一个表式相关联. 例如，正交归一性关系是

$$\int\psi_m^*\psi_n dV=\langle\psi_m|\psi_n\rangle=\delta_{mn}. \tag{4.13}$$

显然，有 $|\psi\rangle^*=\langle\psi|$. 算符 $\hat{L}$ 的期望值能写作

$$\langle\psi|\hat{L}|\psi\rangle=\int\psi^*\hat{L}\psi dV\ , \tag{4.14}$$

$\hat{L}$ 的厄密性由

$$\langle\psi|\hat{L}|\psi\rangle=\langle\hat{L}\psi|\psi\rangle \tag{4.15}$$

指明.

4.4　本征值和本征函数

我们可以得到有关厄密算符 $\hat{L}$ 的更多信息，如果此算符在物理上与可观察量相关联，除了已知的平均值 $\overline{L}$，我们能得到均方偏差 $\overline{(\Delta L)^2}$ 的一个表式. 首先需要找到一个描述 $\overline{(\Delta L)^2}$ 的量子力学算符. 这容易做到，事实上，我们得到对*平均值的偏差*

$$\Delta\hat{L}=\hat{L}-\overline{L}\ , \tag{4.16}$$

因此偏差的平方为

① 此记号源于著名物理学家 P. A. M. 狄拉克. 我们将在本丛书的一卷中学习到他对相对论性量子力学的贡献.

$$(\Delta \hat{L})^2=(\hat{L}-\overline{L})^2, \tag{4.17}$$

均方偏差能够表示为

$$\overline{(\Delta L)^2}=\int \psi^*(\Delta \hat{L})^2\psi \mathrm{d}V\ , \tag{4.18}$$

它必须是非负的. 事实上，由

$$\overline{(\Delta \hat{L})^2}=\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(\Delta \hat{L})^2\psi \mathrm{d}V \tag{4.19}$$

及 $\Delta\hat{L}$ 的厄密性，得到

$$\overline{(\Delta \hat{L})^2}=\int_{-\infty}^{\infty}(\Delta \hat{L}\psi)^*(\Delta \hat{L}\psi)\mathrm{d}V=\int_{-\infty}^{\infty}|\Delta \hat{L}\psi|^2\mathrm{d}V\geq 0\ . \tag{4.20}$$

由于被积函数是非负函数，积分就是正定的，因此$\overline{(\Delta L)^2}$也是正定的.

现在，我们寻找那些态 ψ_L，对于 ψ_L，量 L 是个常值，即对于这个态，L 的偏差 ΔL 是零. 对于这类的态，有$\overline{(\Delta \hat{L})^2}=0$，我们得

$$\int |\Delta \hat{L}\psi_L|^2\mathrm{d}V=0 \tag{4.21}$$

被积函数是实函数且不为负(由于它是复函数的绝对值). 因此

$$\Delta \hat{L}\psi_L=0 \tag{4.22}$$

我们运用了 ΔL 的定义，能把这个关系写成

$$(\hat{L}-\overline{L})\psi_L=0\ , \tag{4.23}$$

并因在 ψ_L 态可取 $\overline{L}=L$，因此

$$\hat{L}\psi_L=L\psi_L \tag{4.24}$$

成立.

一个这类的方程称为本征方程. 我们称 ψ_L 为本征函数，称 L 为算符$\hat{L}$ 的本征值. 通常，一个算符$\hat{L}$ 有一些具有本征值 L_n 的本征函数 ψ_{L_n}. 本征值 L_n 能够形成分立谱 $L_1, L_2, L_3, \cdots$或连续谱. 后一种情形，本征值 L 将呈现为间隔 $L_n\leqslant L\leqslant L_{n+1}$ 内的任一个值. 我们在图4.1中将见到具有分立谱、连续谱和混合谱的算符.

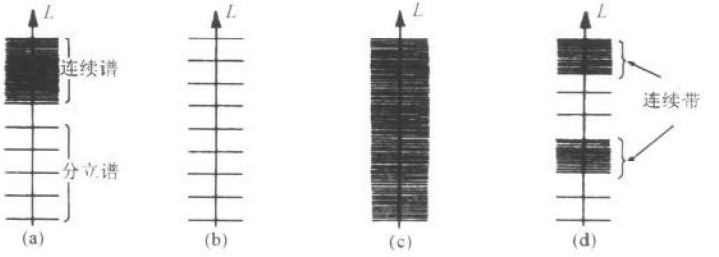


图4.1 (a) 一般的谱；(b) 完全分立谱；(c) 完全连续谱；
(d) 具有连续带的谱，例如，发生于晶格的能谱中

现在我们将检验本征函数的某些普遍的性质. 为此，我们只研究厄密算符的的本征函数，并限制于分立谱的情形. 我们将证明属于两个不同本征值的本征函数是正交的. 设 ψ_n 和 ψ_m 分别是本征值为 L_n 和 L_m 的本征函数，即

$$\hat{L}\psi_m = L_m\psi_m \text{ 和 } \hat{L}\psi_n = L_n\psi_n \tag{4.25}$$

我们取第一个方程的复共轭，由于本征值是实数，有

$$\hat{L}^*\psi_m^* = L_m^*\psi_m^* = L_m\psi_m^*. \tag{4.26}$$

现在，(4.25)中的第二个方程乘以 ψ_m^*，第一个方程的复共轭乘以 ψ_n，产生

$$\psi_m^*\hat{L}\psi_n = L_n\psi_n\psi_m^*, \psi_n\hat{L}^*\psi_m^* = L_m\psi_m^*\psi_n. \tag{4.27}$$

这两个方程的差是

$$\psi_m^*\hat{L}\psi_n - \psi_n\hat{L}^*\psi_m^* = \psi_n\psi_m^*(L_n - L_m). \tag{4.28}$$

若对全部体积作积分，我们得

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^*\hat{L}\psi_n\mathrm{d}V - \int_{-\infty}^{\infty}\psi_n\hat{L}^*\psi_m^*\mathrm{d}V = (L_n - L_m)\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n\psi_m^*\mathrm{d}V. \tag{4.29}$$

由于 $\hat{L}$ 是厄密算符，左边的两个积分相等，所以

$$0 = (L_n - L_m)\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n\psi_m^*\mathrm{d}V. \tag{4.30}$$

我们曾要求 $L_n \neq L_m$；因此

$$0 = \int_{-\infty}^{\infty}\psi_n\psi_m^*\mathrm{d}V, \tag{4.31}$$

这就是所要求的结果，证明了 ψ_n 和 ψ_m 是正交的.

由于分立谱的本征函数是平方可积的，它们能归一化为1：

$$\int\psi_n\psi_n^*\mathrm{d}V = 1. \tag{4.32}$$

于是，我们能把(4.31)和(4.32)式的关系组合成

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n\psi_m^*\mathrm{d}V = \delta_{nm}. \tag{4.33}$$

因此，本征函数是个正交归一函数系.

一般地，对于一个本征值 L_n 有几个本征函数；我们称它们为简并态. 更精确点，当 a 个不同的本征函数 $\psi_{n1}, \cdots, \psi_{na}$ 属于一个本征值 L_n，我们称为 a 度简并. 物理上，这个简并描述了可观察量 L 的一个确定的值能在不同态实现的可能性.

我们已经证明了具有不同本征值的分立谱的本征函数是相互正交的. 当有简并时，函数 ψ_{nk} 与同一个本征值 L_n 相关联：$\hat{L}\psi_{nk} = L_n\psi_{nk}$，其中 $k = 1\cdots a$；因此，一般地，它们不正交. 但是，总有可能在这种情况下也找到正交函数，我们下面将表明这一点.

假设与本征值 L_n 相关联的本征函数 $\psi_{nk}(k = 1\cdots a)$ 是线性无关的，即，若 $\sum_{k=1}^{a} a_k\psi_{nk} = 0$，那

么，对所有的 k_n，有 $a_k=0$. 如果我们不可能对于所有的 k，推断 $a_k=0$，我们至少能表示一个函数为另外函数的线性组合，本征函数的数目就会小于 a. 如果 ψ_{nk} 集是正交的，我们能用这个集来描述一个确定的态. 如果此集是不正交的，我们将这个集变换为一个新的集，即

$$\psi_{n\alpha}=\sum_{k=1}^{a}a_{\alpha k}\psi_{nk},\alpha=1\cdots a\ . \tag{4.34}$$

此变换是线性的，因此函数 $\psi_{n\alpha}$ 也是本征值为 L_n 的算符 $\hat{L}$ 的本征函数. 现在我们求新函数 $\psi_{n\alpha}$ 的正交性：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_{n\alpha}^{*}\psi_{n\beta}\mathrm{d}V=\delta_{\alpha\beta}. \tag{4.35}$$

为了描述变换到正交函数系，系数 $a_{\alpha k}$ 必须满足的条件是

$$\sum_{k=1}^{a}\sum_{k'=1}^{a}a_{\alpha k}^{*}a_{\beta k'}S_{kk'}=\delta_{\alpha\beta}$$

其中 $S_{kk'}=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_{nk}^{*}\psi_{nk'}\mathrm{d}V$.

由几何类推来确定系数 $a_{\alpha k}$. 我们把函数 ψ_{nk} 当作 a 维函数空间的矢量，且把 $S_{kk'}$ 当作这些矢量的标积. 那么，我们能把变换(4.34)式当作由一个斜角坐标系到一个正交坐标系的基变换.

因此，应用这个过程于简并谱情形之后，我们就能够得到一个本征函数的正交归一集. 一个实际的方法是从几何学(矢量(演算))所熟悉的施密特(E. Schmidt)正交归一化法. 第一步，我们取一个矢量(态)，例如 ψ_{n1}，并定义归一化波函数 $\varphi_{n1}=\psi_{n1}/\sqrt{\langle\psi_{n1}|\psi_{n1}\rangle}$.

下一步我们构造一个矢量 $\varphi_{n2}=\alpha\varphi_{n1}+\beta\psi_{n2}$ 并要求 $\langle\varphi_{n1}|\varphi_{n2}\rangle=\alpha\langle\varphi_{n1}|\varphi_{n1}\rangle+\beta\langle\varphi_{n1}|\psi_{n2}\rangle=0$. 得到 $\alpha/\beta=-\langle\varphi_{n1}|\psi_{n2}\rangle$. 除此条件，还要求归一化，即 $\langle\varphi_{n2}|\varphi_{n2}\rangle=1$. 由这两个条件得出 α 和 β. 第三步是构造 $\varphi_{n3}=\alpha'\varphi_{n1}+\beta'\varphi_{n2}+\gamma\psi_{n3}$. 再一次，要求对 φ_{n1} 和 φ_{n2} 的正交性和归一化. 因此有三个条件以确定 α、β、γ 等等.

下一些步骤是容易做到的. 我们注意到，这个变换直到正交变换为止. 如果函数 ψ_{nk} 已经是正交的，那么 $S_{kk'}=\delta_{kk'}$ 和

$$\sum_{k=1}^{a}a_{\alpha k}^{*}a_{\beta k}=\delta_{\alpha\beta} \tag{4.36}$$

成立. 这是个正交变换的条件.

在连续谱的情形，我们不能对本征值和本征函数计数. 换一种方法，我们将本征函数参量化，并取本征值为参量. 于是，方程

$$\hat{L}\psi_n(x)=L_n\psi_n(x) \tag{4.37}$$

变成

$$\hat{L}\psi(x,L)=L\psi(x,L)\ , \tag{4.38}$$

x 表示在波函数 ψ 中出现的全部坐标(例如 $x=x,y,z$). 由不正交的波函数，我们能定义**韦尔(Weyl)本征微分**：

$$\Delta\psi(x,L)=\int_{L}^{L+\Delta L}\psi(x,L)\mathrm{d}L\ . \tag{4.39}$$

把本征值为 L 的连续谱分割为大小为 ΔL 的分立区域(见图4.2). 本征微分是正交的,并且能够归一化.(见下一章中的补遗.)

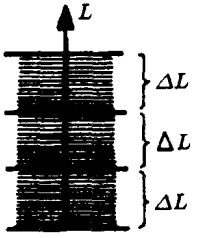


图4.2　用函数 $\psi(x,L)$ 在间隔 ΔL 的积分分割连续谱导致 H. 韦尔的本征微分

例4.1　动量算符的厄密性

我们证明动量算符 $\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\,\partial/\partial x$ 是厄密的:

$$\begin{aligned}\overline{p_x}&=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_1^*\,\hat{p}_x\psi_2\mathrm{d}V=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_1^*\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi_2\mathrm{d}V\\&=-\mathrm{i}\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\psi_1^*\left(\frac{\partial}{\partial x}\psi_2\right)\mathrm{d}V\\&=-\mathrm{i}\hbar[\psi_2\psi_1^*]_{-\infty}^{\infty}+-\mathrm{i}\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\psi_2\frac{\partial}{\partial x}\psi_1^*\mathrm{d}V\ .\end{aligned}\tag{1}$$

由于 ψ_1 和 ψ_2 都是平方可积函数,

$$[\psi_1,\psi_2^*]_{-\infty}^{+\infty}=0$$

成立,我们得到

$$\overline{p_x}=\mathrm{i}\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\psi_2\frac{\partial}{\partial x}\psi_1^*\mathrm{d}V=\int_{-\infty}^{\infty}(\hat{p}_x\psi_1)^*\psi_2\mathrm{d}V\ .\tag{2}$$

这就证明了 $\hat{p}_x$ 满足(4.4)式厄密性关系.(例4.1完)

例4.2　位置算符和动量算符的对易子

我们计算对易子 $[\hat{p}_x,\hat{x}]$. 由于

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

及

$$\hat{x}\hat{p}_x\psi=x\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)=-\mathrm{i}\hbar\,x\frac{\partial}{\partial x}\psi\ ,$$

我们容易得到

$$\hat{p}_x\hat{x}-\hat{x}\hat{p}_x=[\hat{p}_x,\hat{x}]=-\mathrm{i}\hbar\ .$$

(例4.2完)

练习4.3　对易子的计算规则

问题　设 $\hat{L}$,$\hat{L}_1$,$\hat{L}_2$,$\hat{L}_3$,$\hat{M}:H\to H$ 是复线性空间的线性算符,a 是一个标量,$\hat{E}$ 表示恒等算符. 试证明(借助于对易子的定义)下列恒等式:

$$[\hat{L},\hat{M}]_-=-[\hat{M},\hat{L}]_- \tag{1}$$

$$[\hat{L},\hat{L}]_-=0 \tag{2}$$

$$[\hat{L},a\hat{M}]_-=a[\hat{L},\hat{M}]_- \tag{3}$$

$$[\hat{L},a\hat{E}]_-=0 \tag{4}$$

$$[\hat{L}_1+\hat{L}_2,\hat{M}]_-=[\hat{L}_1,\hat{M}]_-+[\hat{L}_2,\hat{M}]_- \tag{5}$$

$$[\hat{L}_1\hat{L}_2,\hat{M}]_-=[\hat{L}_1,\hat{M}]_-\hat{L}_2+\hat{L}_1[\hat{L}_2,\hat{M}]_- \tag{6}$$

$$[\hat{M},\hat{L}_1\hat{L}_2]_-=[\hat{M},\hat{L}_1]_-\hat{L}_2+\hat{L}_1[\hat{M},\hat{L}_2]_- \tag{7}$$

$$[\hat{L}_1,[\hat{L}_2,\hat{L}_3]_-]_-+[\hat{L}_2,[\hat{L}_3,\hat{L}_1]_-]_-+[\hat{L}_3,[\hat{L}_1,\hat{L}_2]_-]_-=0 \tag{8}$$

解 前五个关系是平凡的，显而易见的(它们直接由定义$[\hat{L},\hat{M}]=\hat{L}\hat{M}-\hat{M}\hat{L}$得到). 另一些关系也容易证明，但是重要的是注意因子的次序：

$$\begin{aligned}[\hat{L}_1\hat{L}_2,\hat{M}]&=\hat{L}_1\hat{L}_2\hat{M}-\hat{M}\hat{L}_1\hat{L}_2\\&=\hat{L}_1\hat{M}\hat{L}_2-\hat{M}\hat{L}_1\hat{L}_2+\hat{L}_1\hat{L}_2\hat{M}-\hat{L}_1\hat{M}\hat{L}_2\\&=[\hat{L}_1,\hat{M}]\hat{L}_2+\hat{L}_1[\hat{L}_2,\hat{M}]\end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned}[\hat{M},\hat{L}_1\hat{L}_2]&=-[\hat{L}_1\hat{L}_2,\hat{M}]\overset{(6)}{=}-[\hat{L}_1,\hat{M}]\hat{L}_2-\hat{L}_1[\hat{L}_2,\hat{M}]\\&=\hat{L}_1[\hat{M},\hat{L}_2]+[\hat{M},\hat{L}_1]\hat{L}_2\end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned}[\hat{L}_1,[\hat{L}_2,\hat{L}_3]]&=[\hat{L}_1,\hat{L}_2\hat{L}_3]-[\hat{L}_1,\hat{L}_3\hat{L}_2]\\&\overset{(7)}{=}[\hat{L}_1,\hat{L}_2]\hat{L}_3+\hat{L}_2[\hat{L}_1,\hat{L}_3]-[\hat{L}_1,\hat{L}_3]\hat{L}_2-\hat{L}_3[\hat{L}_1,\hat{L}_2]\\&=-[\hat{L}_3,[\hat{L}_1,\hat{L}_2]]-[\hat{L}_2,[\hat{L}_3,\hat{L}_1]]\end{aligned} \tag{8}$$

最后一个方程被称为**雅可比恒等式**.(练习4.3完)

例4.4 动量本征函数

对于动量算符的本征值，有方程

$$\hat{p}_x\psi_{p_x}(x)=p_x\psi_{p_x}(x)\text{或}-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\psi_{p_x}(x)}{\mathrm{d}x}=p_x\psi_{p_x}(x)\text{或}$$

$$\frac{\mathrm{d}\psi_{p_x}(x)}{\mathrm{d}x}=\mathrm{i}\frac{p_x}{\hbar}\psi_{p_x}$$

对于每个p_x，$-\infty\leq p_x\leq\infty$我们断定：

$$\psi_{p_x}(x)=C\exp\left(\mathrm{i}\frac{p_x}{\hbar}x\right)=C\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}$$

C是个常数(开始作为任意常数)，在例5.1中，我们要计算它的值. 动量谱是连续的：对于每一个动量p_x有一个本征函数；我们认得这个本征函数是著名的德布罗意波的一部分[参看方程(3.3)和(3.37)]. (例4.4完)

4.5　同一时刻不同可观察量的可测量性

由海森伯不确定关系，我们知道，不可能同时而精确地测量一个粒子的坐标和动量[参看(3.59)式以下各页]. 如果波函数是其关联算符的本征函数，即

$$\hat{L}\psi=L\psi\ . \tag{4.40}$$

此观察量的值就是明确确定的. 那么，在 ψ 态，可观察量 L 是完全确定的，即它有精确值 L，且其均方偏差 $(\Delta L)^2$ 是零. 通常，ψ 并不是另一个算符 $\hat{M}$ 的本征函数. 因此，我们不能由波函数 ψ 得到有关可观察量 M 的信息. 只当 ψ 也是 $\hat{M}$ 的一个本征函数时，我们能完全确定地测量 M 和 L 两者，亦即

$$\hat{L}\psi=L\psi \text{ 和} \hat{M}\psi=M\psi\ . \tag{4.41}$$

由于这两个方程成立，我们得到 $[\hat{L},\hat{M}]_-\psi=0$，是因为 $\hat{M}\hat{L}\psi=L\hat{M}\psi=LM\psi$ 和 $\hat{L}\hat{M}\psi=M\hat{L}\psi=ML\psi$. 相减，我们得 $(\hat{M}\hat{L}-\hat{L}\hat{M})\psi=0$.

这样一来，我们发现，当两个可观察量的对易子作用在一个共同的本征函数上是零，这两个可观察量是同时可测量的. 另外，我们得到下列结果：若 $[\hat{L},\hat{M}]_-=0$，那么对于每一个 ψ，有 $\hat{L}\hat{M}\psi=\hat{M}\hat{L}\psi$. 假如 ψ 是 $\hat{L}$ 的一个本征函数，我们得到 $\hat{L}(\hat{M}\psi)=L(\hat{M}\psi)$，且 $\psi'=\hat{M}\psi$ 也是 $\hat{L}$ 的一个本征函数. 如果 L 是不简并的，我们能推断 $\hat{M}\psi=M\psi$；即 $\psi'=\hat{M}\psi$ 是 ψ 的倍数(这里的情形下即 $M\psi$).

在简并的情形，$\psi'=\hat{M}\psi$ 能够是本征值为 L 的 f 度简并的本征函数 $\psi_k(k=1,2\cdots,f)$. 于是，我们有

$$\psi'_k=\sum_{k'=1}^{f}M_{kk'}\psi_{k'},k=1,2,\cdots,f\ . \tag{4.42}$$

这样，我们不能重复上面所用的结论. 但是由于原波函数的选择是任意的(我们记得，对于所有可能的 ψ，$\hat{L}\hat{M}\psi=\hat{M}\hat{L}\psi$ 都成立)，我们能够用线性组合

$$\varphi=\sum_{k'=1}^{f}a_{k'}\psi_{k'} \tag{4.43}$$

代替 ψ_k 作为初始函数. 当然

$$\hat{L}\varphi=L\varphi \tag{4.44}$$

也成立. 现在，我们选择系数 a_k，以便得到

$$\hat{M}\varphi=M\varphi\ . \tag{4.45}$$

我们能做得到，因为把 φ 代入此方程，得到

$$\sum_{k'=1}^{f}a_{k'}\hat{M}\psi_{k'}=M\sum_{k'=1}^{f}a_{k'}\psi_{k'}. \tag{4.46}$$

乘以刁矢 $\langle k|$(相当于运算 $\int\psi_k^*\cdots\mathrm{d}x$)，并且运用正交性条件 $\langle\psi_k|\psi_{k'}\rangle=\delta_{kk'}$ 之后，我们得到

$$\sum_{k'=1}^{f}\langle k|\hat{M}\ |k'\rangle a_{k'}=Ma_k. \tag{4.47}$$

让我们把矩阵元$\langle k|M|k'\rangle$缩写为$M_{kk'}\equiv\langle k|\hat{M}|k'\rangle$. 由于得到了对于$a_{k'}$的线性齐次方程组，它的系数行列式必为零，亦即

$$\begin{vmatrix} M_{11}-M, & M_{12}, & \cdots M_{1f} \\ M_{21}, & M_{22}-M, & \cdots M_{2f} \\ \vdots & \vdots & \cdots \vdots \\ \vdots & \vdots & \cdots \vdots \\ \vdots & \vdots & \cdots \vdots \\ \vdots & \vdots & \cdots \vdots \\ M_{f1}, & M_{f2}, & \cdots M_{ff}-M \end{vmatrix}=0\ . \tag{4.48}$$

此方程的解给出了本征值M. 这样，我们明白了在L在本征函数简并的情形下，也能构造波函数$\varphi=\sum_k a_k\psi_k$，它们是$\hat{L}$和$\hat{M}$共同的本征函数.

4.6 位置算符和动量算符

如果我们从波函数$\psi=\psi(\boldsymbol{r})$出发，位置算符是空间矢量自身：

$$\hat{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{r} \tag{4.49}$$

它的分量是

$$\hat{x}=x,\quad \hat{y}=y,\quad \hat{z}=z \tag{4.49a}$$

动量算符表示为

$$\hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\hbar\nabla \tag{4.50}$$

它的分量是

$$\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x},\quad \hat{p}_y=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial y},\quad \hat{p}_z-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z} \tag{4.50a}$$

对易子是

$$\begin{aligned}&[\hat{x},\hat{p}_x]_-=[\hat{y},\hat{p}_y]_-=[\hat{z},\hat{p}_z]_-=\mathrm{i}\hbar\ ,\\ &[\hat{x},\hat{p}_y]_-=[\hat{x},\hat{p}_z]_-=[\hat{y},\hat{p}_x]_-=[\hat{y},\hat{p}_z]_-\\ &\qquad=[\hat{z},\hat{p}_x]_-=[\hat{z},\hat{p}_y]_-=0\end{aligned} \tag{4.51}$$

因此，在坐标和它的正则共轭动量(x和p_x，y和$p_y\cdots$)之间有一个不确定关系. 它们不能同时准确地被测量. (参看下一节，那里将详细讨论这一点.)另一方面，例如，$\hat{x}$算符与p_y算符是对易的. 因此，这样的两个可观察量能同时测量得要多精确有多精确，它们的共同本征态是

$$\sqrt{\delta(x-x_0)}\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_y y\right) \tag{4.52}$$

等. 对于 $\delta(x)$ 函数的定义将在第5章中涉及到.

4.7　对于任意可观察量的海森伯不确定关系

我们现在以更普遍的方式考虑不确定关系. 设两个物理量以厄密算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 来描述[例如，$\hat{A}=\hat{x}$ 是位置算符和 $\hat{B}=-\mathrm{i}\hbar(\partial/\partial x)$ 是动量算符]. 两个算符的对易子写成

$$[\hat{A},\hat{B}]_-=\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}=\mathrm{i}\hat{C}\,, \tag{4.53}$$

其中 $\hat{C}$ 称为交换剩余. $\hat{C}$ 可以为零；那么 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 是对易的. 通常，$\hat{C}$ 是厄密算符，因为，从上式，我们知道

$$\begin{aligned}\int\psi_1^*[\hat{A},\hat{B}]_-\psi_2\mathrm{d}x&=\int\psi_1^*(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A})\psi_2\mathrm{d}x\\&=\int[(\hat{B}^*\hat{A}^*-\hat{A}^*\hat{B}^*)\psi_1^*]\psi_2\mathrm{d}x\\&=-\int[(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A})\psi_1]^*\psi_2\mathrm{d}x\,.\end{aligned} \tag{4.54}$$

因此

$$\begin{aligned}&\int\psi_1^*\mathrm{i}\hat{C}\,\psi_2\mathrm{d}x=-\int(\mathrm{i}\hat{C}\,\psi_1)^*\psi_2\mathrm{d}x\quad\text{或}\\&\int\psi_1^*\hat{C}\,\psi_2\mathrm{d}x=\int(\hat{C}\,\psi_1)^*\psi_2\mathrm{d}x\,.\end{aligned} \tag{4.55}$$

对应于算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的物理量在任意态 ψ，有平均值

$$\overline{A}=\int\psi^*\hat{A}\psi\mathrm{d}x\text{ 和 }\overline{B}=\int\psi^*\hat{B}\psi\mathrm{d}x\,. \tag{4.56}$$

如前面(3.60)和(4.16)式那样，我们可以引入对于平均值的偏差算符，

$$\Delta\hat{A}=\hat{A}-\overline{A}\text{ 和 }\Delta\hat{B}=\hat{B}-\overline{B}. \tag{4.57}$$

并且承认 $\Delta\hat{A}$ 和 $\Delta\hat{B}$ 如同 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 一样有对易关系，即

$$[\Delta\hat{A},\Delta\hat{B}]_-=\mathrm{i}\,\hat{C}\,.$$

类似于我们关于 $\hat{p}_x$ 和 $\hat{x}$ 的不确定关系[参看(3.63)]，我们检验积分

$$I(\alpha)=\int|(\alpha\Delta\hat{A}-\mathrm{i}\Delta\hat{B})\psi|^2\mathrm{d}x\geq 0\,, \tag{4.58}$$

它只依赖于实参数 α. 由于 $\Delta\hat{A}$ 和 $\Delta\hat{B}$ 是厄密的，我们能写成

$$\begin{aligned}I(\alpha)&=\int(\alpha\Delta\hat{A}-\mathrm{i}\Delta\hat{B})^*\psi^*(\alpha\Delta\hat{A}-\mathrm{i}\Delta\hat{B})\psi\mathrm{d}x\\&=\int\psi^*(\alpha\Delta\hat{A}+\mathrm{i}\Delta\hat{B})(\alpha\Delta\hat{A}-\mathrm{i}\Delta\hat{B})\psi\mathrm{d}x\\&=\int\psi^*[\alpha^2(\Delta\hat{A})^2+\mathrm{i}\alpha(\Delta\hat{B}\Delta\hat{A}-\Delta\hat{A}\Delta\hat{B})+(\Delta\hat{B})^2]\psi\mathrm{d}x\end{aligned}$$

$$=\int\psi^*[\alpha^2(\Delta\hat{A})^2+\alpha\hat{C}+(\Delta\hat{B})^2]\psi\mathrm{d}x\geq 0\,. \tag{4.59}$$

现在我们用$\langle|(\Delta A)^2|\rangle\equiv\overline{(\Delta A)^2}$，$\langle|\hat{C}|\rangle\equiv\overline{C}$，$\langle|\Delta\hat{B}^2|\rangle\equiv\overline{(\Delta B)^2}$表示偏差平方的平均值，或对易剩余$\hat{C}$的平均值，所以，我们可将最后一个方程写成

$$\overline{(\Delta A)^2}\left[\alpha+\frac{\overline{C}}{2\overline{(\Delta A)^2}}\right]^2+\overline{(\Delta B)^2}-\frac{(\overline{C})^2}{4\overline{(\Delta A)^2}}\geq 0\,. \tag{4.60}$$

由于对于每一个实数α这个式子都成立，就有

$$\overline{(\Delta B)^2}-\frac{(\overline{C})^2}{4\overline{(\Delta A)^2}}\geq 0\quad\text{或}\quad\overline{(\Delta A)^2}-\overline{(\Delta B)^2}\geq\frac{(\overline{C})^2}{4}\,. \tag{4.61}$$

这是最一般形式的*海森伯不确定原理*. 显然，*这只对于有不对易算符的物理量成立*. 对于对易的算符($\hat{C}=0$)，其对应的物理量没有不确定关系. 它们能同时准确地被测量. 由上面的(4.51)式，我们知道$[\hat{p}_x,\hat{x}]=-\mathrm{i}\hbar$. 因此，这些量的不确定关系是$\overline{(\Delta p_x)^2}\ \overline{(\Delta x)^2}\geq\hbar^2/4$，这与我们较早得到的结果一致[参看(3.66)式].

在第6章中，我们将证明，*能量算符*是$\hat{E}=+\mathrm{i}\hbar(\partial/\partial t)$，以及对易关系

$$[\hat{E},t]=\mathrm{i}\,\hbar \tag{4.62}$$

成立. 因此，能量和时间之间也有一个不确定关系，即

$$\overline{(\Delta E)^2}\ \overline{(\Delta t)^2}\geq\frac{\hbar^2}{4}\,. \tag{4.63}$$

下一节，我们将得到对于角动量算符的相似的结果.

4.8 角动量算符

下面我们要导出对于角动量的算符. 对此，我们在角动量的经典定义$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$中代入算符$\hat{\boldsymbol{r}}$和$\hat{\boldsymbol{p}}$，并且得到算符方程

$$\hat{\boldsymbol{L}}=\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\,\hbar(\boldsymbol{r}\times\nabla)\,.$$

用到(4.50)式在直角坐标中表示叉乘：

$$\begin{aligned}
\hat{L}_x&=\hat{y}\hat{p}_z-\hat{z}\hat{p}_y=-\mathrm{i}\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)\,,\\
\hat{L}_y&=\hat{z}\hat{p}_x-\hat{x}\hat{p}_z=-\mathrm{i}\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)\,,\\
\hat{L}_z&=\hat{x}\hat{p}_y-\hat{y}\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)\,.
\end{aligned} \tag{4.64}$$

由于各个积的因子都是对易的厄密算符，$\hat{\boldsymbol{L}}$也是厄密的[参看(4.10和11)]. 直接计算后，我们得到角动量分量的对易关系，

$$\hat{L}_x\hat{L}_y-\hat{L}_y\hat{L}_x=\mathrm{i}\hbar\hat{L}_z,\quad\hat{L}_y\hat{L}_z-\hat{L}_z\hat{L}_y=\mathrm{i}\hbar\hat{L}_x,$$

$$\hat{L}_z\hat{L}_x-\hat{L}_x\hat{L}_z=\mathrm{i}\hbar\hat{L}_y. \tag{4.65}$$

常用缩写记号写成

$$\hat{\boldsymbol{L}}\times\hat{\boldsymbol{L}}=\mathrm{i}\hbar\hat{\boldsymbol{L}}\text{ 或者 }[\hat{L}_i,\hat{L}_j]_-=\mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k. \tag{4.66}$$

这里 ε_{ijk} 是完全反对称三维张量，即

$$\varepsilon_{ijk}=\begin{cases}+1 & \text{若 } i,j,k \text{ 是1,2,3的偶置换},\\ -1 & \text{若 } i,j,k \text{ 是1,2,3的奇置换},\\ 0 & \text{若两个或更多的指标相等}.\end{cases}$$

作为例子，我们检验(4.65)式的关系并得到

$$\begin{aligned}\hat{L}_x\hat{L}_y-\hat{L}_y\hat{L}_x&=(y\hat{p}_z-z\hat{p}_y)(z\hat{p}_x-x\hat{p}_z)-(z\hat{p}_x-x\hat{p}_z)(y\hat{p}_z-z\hat{p}_y)\\&=y(\hat{p}_zz)\,\hat{p}_x-\underline{yx\hat{p}_z\hat{p}_z}-\underline{z^2\hat{p}_y\hat{p}_x}+zx\hat{p}_y\hat{p}_z\\&\quad-zy\hat{p}_x\hat{p}_z+\underline{z^2\hat{p}_x\hat{p}_y}+\underline{xy\hat{p}_z\hat{p}_z}-x(\hat{p}_zz)\,\hat{p}_y\\&=-\mathrm{i}\hbar y\hat{p}_x+\mathrm{i}\hbar x\hat{p}_y=\mathrm{i}\hbar(x\hat{p}_y-y\hat{p}_x)=\mathrm{i}\hbar\hat{L}_z.\end{aligned} \tag{4.67}$$

下划线的项以类似的式样相消了. 因此，角动量的分量是在同时不可测量的，因为关系(4.65)式具有(4.53)式对易剩余的结构. 角动量算符的平方是

$$\hat{L}^2=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2.$$

它与角动量算符的所有分量都对易，即

$$[\hat{L}^2,\hat{L}_x]_-=[\hat{L}^2,\hat{L}_y]_-=[\hat{L}^2,\hat{L}_z]_-=0\,. \tag{4.68}$$

作为例子，我们计算第一个对易子，并得到

$$\begin{aligned}[\hat{L}^2,\hat{L}_x]_-&=[\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2,\hat{L}_x]_-=[\hat{L}_y^2,\hat{L}_x]_-+[\hat{L}_z^2,\hat{L}_x]_-\\&=(\hat{L}_y^2\hat{L}_x-\hat{L}_x\hat{L}_y^2)+(\hat{L}_z^2\hat{L}_x-\hat{L}_x\hat{L}_z^2)\,.\end{aligned} \tag{4.69}$$

运用(4.65)式后，第一项变成

$$\begin{aligned}\hat{L}_y^2\hat{L}_x-\hat{L}_x\hat{L}_y^2&=\hat{L}_y(\hat{L}_y\hat{L}_x)-\hat{L}_x\hat{L}_y^2=\hat{L}_y(-\mathrm{i}\hbar\hat{L}_z+\hat{L}_x\hat{L}_y)-\hat{L}_x\hat{L}_y^2\\&=-\mathrm{i}\hbar\hat{L}_y\hat{L}_z+(-\mathrm{i}\hbar\hat{L}_z+\hat{L}_x\hat{L}_y)\hat{L}_y-\hat{L}_x\hat{L}_y^2\\&=-\mathrm{i}\hbar(\hat{L}_y\hat{L}_z+\hat{L}_z\hat{L}_y)\,.\end{aligned} \tag{4.70}$$

类似地，对于第二项，我们得

$$\begin{aligned}\hat{L}_z^2\hat{L}_x-\hat{L}_x\hat{L}_z^2&=\hat{L}_z(\hat{L}_z\hat{L}_x)-\hat{L}_x\hat{L}_z^2=\hat{L}_z(\mathrm{i}\hbar\hat{L}_y+\hat{L}_x\hat{L}_z)-\hat{L}_x\hat{L}_z^2\\&=\mathrm{i}\hbar\hat{L}_z\hat{L}_y+(\hat{L}_z\hat{L}_x)\hat{L}_z-\hat{L}_x\hat{L}_z^2\\&=\mathrm{i}\hbar\hat{L}_z\hat{L}_y+(\mathrm{i}\hbar\hat{L}_y+\hat{L}_x\hat{L}_z)\hat{L}_z-\hat{L}_x\hat{L}_z^2\\&=\mathrm{i}\hbar(\hat{L}_z\hat{L}_y+\hat{L}_y\hat{L}_z)\,.\end{aligned} \tag{4.71}$$

这两项的和，(4.70)与(4.71)是零. 因此，$[\hat{L}^2,\hat{L}_x]=0$.

类似地，证明了(4.68)式的第二个和第三个关系.

角动量适宜用球坐标来写. 由变换

$$x=r\sin\theta\cos\varphi,\ y=r\sin\theta\sin\varphi,\ z=r\cos\theta \tag{4.72}$$

我们对于角动量算符的直角坐标，得到

$$\hat{L}_x = \mathrm{i}\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right),$$

$$\hat{L}_y = \mathrm{i}\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right),$$

$$\hat{L}_z = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}. \tag{4.73}$$

式子

$$r^2 = x^2+y^2+z^2,\ \cos\theta = \frac{z}{r},\ \tan\varphi = \frac{y}{x}$$

成立，因此

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= -\mathrm{i}\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = -\mathrm{i}\hbar\left\{r\sin\theta\cos\varphi\left[\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right]\right.\\ &\quad \left. - r\sin\theta\sin\varphi\left[\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right]\right\}\\ &= -\mathrm{i}\hbar r\sin\theta\left\{\cos\varphi\left[\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right]\right.\\ &\quad \left. - \sin\varphi\left[\sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right]\right\}\\ &= -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi},\end{aligned} \tag{4.74}$$

以及

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2\\ &= -\hbar^2\left\{(\sin^2\varphi + \cos^2\varphi)\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot^2\theta\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}\\ &= -\hbar^2\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\} = -\hbar^2\Delta_{\theta,\varphi}.\end{aligned} \tag{4.75}$$

其中我们用 $\Delta_{\theta,\varphi}$ 表示拉普拉斯算符只对变量 θ 和 φ 作用的部分. 在文中我们也写下 $\hat{L}^2$ 的本征函数：

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = L^2 Y_{lm}(\theta,\varphi). \tag{4.76a}$$

这些是球谐函数，我们将在下面的例4.8和例4.9中以不同的方式证明. 由电动力学中我们熟悉的球谐函数，它们与勒让德(Legendre)多项式的关系是

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{(1-m)!(2l+1)}{4\pi(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}. \tag{4.77}$$

勒让德多项式是

$$P_l^m(x) = \frac{(-)^m}{2^l l!}(1-x^2)^{m/2}\frac{\mathrm{d}^{l+m}}{\mathrm{d}x^{l+m}}(x^2-1)^l, \tag{4.78}$$

其中 $l \geq m \geq -l$.

在本征方程(4.76a)中,能用 l 表示量 L^2 为

$$L^2=\hbar^2 l(l+1),\ l=0,1,2,3,\cdots, \tag{4.79}$$

所以,(4.76a)变成

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi)=\hbar^2 l(l+1)Y_{lm}(\theta,\varphi). \tag{4.76b}$$

我们选择坐标系,使角动量的 z 分量优先给定,因为 $Y_{l,m}$ 也是 $\hat{L}_z$ 的本征函数:

$$\hat{L}_z Y_{lm}=\hbar m Y_{lm},\ m=-l,-l+1,\cdots,0,\cdots,l\ . \tag{4.80}$$

这一点很快能够由(4.73,77,78)诸式所确认. 显然,$\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的谱总是分立的. 由于 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 对易[(4.68)式],它们能够同时被测量. 共同的本征函数是 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$. 每个 $\hat{L}^2$ 的本征值 $\hbar^2 l(l+1)$ 是 $(2l+1)$ 度简并的,因为对每一个 l 有 $2l+1$ 个本征函数 $Y_{lm}(l\geq m\geq -l)$.

确实,我们能够由(4.77)和(4.80)式推断,角动量 $\boldsymbol{L}$ 的 z 投影具有绝对值 $\hbar\sqrt{l(l+1)}$. 它取 $2l+1$ 个不同的 $m\hbar$ 值. 这个在图4.3中示意出.

角动量及其量子化方向(例如,由弱磁场确定)之间的角度只能够具有确定的一些值:

$$\cos\theta=\frac{m}{\sqrt{l(l+1)}}\ . \tag{4.81}$$

有时,称之为方向量子化,并且意思是:角动量的 z 分量,即 $\hat{L}_z$,恰恰是量子化的,因此,所得的结果能够以图示来解释(见图4.4);角动量矢量 $\boldsymbol{L}$ 绕量子化方向(z 轴)在一个锥面上进动. 作为结论,角动量 x 和 y 分量在某时刻并不是常数. 这显示了 L_z 与 L_x 之间和 L_z 与 L_y 之间的不确定关系[参看(4.65)式].

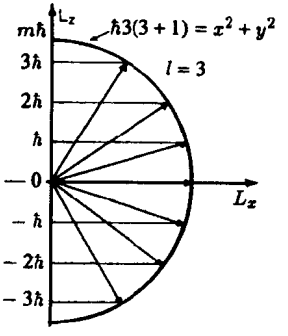


图4.3　量子数 $m\hbar$ 标志角动量 z 分量的量子化. 文中有时称为"方向量子化"

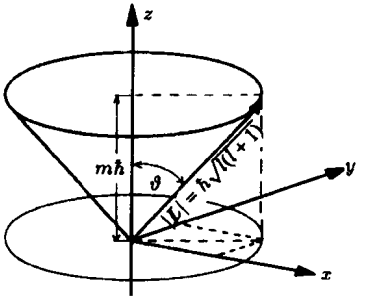


图4.4　一个"锐"角动量 $\boldsymbol{L}$,其 z 分量和 L_x 与 L_y 分量,后两者是不准确的. 矢量 $\boldsymbol{L}$ 处于 L^2 和 L_z 的本征态绕 z 轴在锥面上进动

4.9　动能

类似于 $T=p^2/2m$ 我们在直角坐标系中得到动能算符为

$$\hat{T}=\frac{\hat{p}^2}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\,. \tag{4.82}$$

在极坐标系中，它成为

$$\begin{aligned}\hat{T}&=-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\Delta_{\theta,\varphi}\right]=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\Delta_{\theta,\varphi}\\&=\hat{T}_r+\frac{\hat{L}^2}{2mr^2}\,.\end{aligned} \tag{4.82a}$$

其中$\hat{T}_r$能够解释为沿径向运动的动能算符，且$\hat{L}^2/2mr^2$解释为转动动能算符. 由上面的关系，马上得到$[\hat{T},\hat{L}^2]_-=0$. 所以，动能和角动量的平方能够同时测量.

4.10 总能量

对应于经典力学的哈密顿量，我们定义哈密顿算符为总能量算符：

$$\hat{H}=\hat{T}+\hat{V}\equiv\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(r) \tag{4.83}$$

假如我们认为势能只是距离的函数，即$\hat{V}=V(r)$(中心势)，我们有$[\hat{H},\hat{L}^2]=0$；角动量的平方和总能量能够同时测量. 同样地，$[\hat{H},\hat{L}_z]=0$.

由于$\hat{T}=\hat{\boldsymbol{p}}^2/2m$与$\hat{V}=V(r)$不对易，即使我们知道总能量，亦不可能确定势能和动势能的准确值. 只有对这些量的平均值，我们有所谓的维里定理$\langle T\rangle=+\langle \boldsymbol{r}\cdot\nabla V\rangle$，稍后，我们要证明它(见例8.2).

练习4.5 算符不等式的证明

问题 设$\hat{A}$和$\hat{B}$是厄密算符，且$\hat{C}=-\mathrm{i}[\hat{A},\hat{B}]_-=-\mathrm{i}(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A})$，$\hat{D}=\{\hat{A},\hat{B}\}=\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A}$. 试证明下列期望值关系式

$$\overline{\hat{A}^2}\;\;\overline{\hat{B}^2}\geq\frac{1}{4}[(\overline{\hat{C}})^2+(\overline{\hat{D}})^2].$$

解 设$\varphi(x,t)$是任意态；$\lambda\in\mathbb{C}$，$\lambda=\alpha+\mathrm{i}\beta$，是个复数，我们定义

$$\begin{aligned}0\leq l(\lambda)&=\int|(\hat{A}+\mathrm{i}\lambda\hat{B})\varphi|^2\mathrm{d}x\\&=\int\varphi^*(\hat{A}-\mathrm{i}\lambda^*\hat{B})(\hat{A}+\mathrm{i}\lambda\hat{B})\varphi\,\mathrm{d}x\\&=\int\varphi^*\hat{A}^2\varphi\,\mathrm{d}x+|\lambda|^2\int\varphi^*\hat{B}^2\varphi\,\mathrm{d}x+\int\varphi^*(\hat{A}\hat{B}\mathrm{i}\lambda-\hat{B}\hat{A}\mathrm{i}\lambda^*)\varphi\,\mathrm{d}x\\&=\overline{\hat{A}^2}+\overline{\hat{B}^2}|\lambda|^2-a\overline{\hat{C}^2}-\beta\overline{\hat{D}}\,,\end{aligned}$$

其中

$$\overline{\hat{B}^2}[\alpha-\overline{\hat{C}}/2\overline{\hat{B}^2}]^2=\alpha^2\overline{\hat{B}^2}-\alpha\overline{\hat{C}}^2+\overline{\hat{C}}^2/4\overline{\hat{B}^2}$$

和

$$\overline{\hat{B}^2}[\beta-\overline{\hat{D}}/2\overline{\hat{B}^2}]^2=\beta^2\overline{\hat{B}^2}-\beta\overline{\hat{D}}+\overline{\hat{D}}^2/4\overline{\hat{B}^2}.$$

我们得到

$$\overline{\hat{A}^2}+\overline{\hat{B}^2}[\alpha-\overline{\hat{C}}^2/2\overline{\hat{B}^2}]^2+\overline{\hat{B}^2}[\beta-\overline{\hat{D}}^2/2\overline{\hat{B}^2}]^2-\overline{\hat{C}}^2/4\overline{\hat{B}^2}-\overline{\hat{D}}^2/4\overline{\hat{B}^2}\geq 0\,.$$

但是，α,β 能够任意选择，亦即

$$\overline{\hat{A}^2}\overline{\hat{B}^2}\geq\frac{1}{4}(\overline{\hat{C}}^2+\overline{\hat{D}}^2)$$

必定成立，这正是所要证明的.（练习4.5完）

练习4.6　两种不确定关系之间的差别

问题　试讨论“不确定关系”

$$\Delta E\Delta t\sim\hbar\,.$$

与下式比较，它们之间的根本差别是什么？

$$\Delta x\Delta P\sim\hbar\,.$$

解　一个在组态空间具有宽度 Δx 的（自由）波包，有在确定动量 p_0 附近以动量空间中的宽度为 Δp 的一个分布，其中 $\Delta x\Delta p\sim\hbar$ 成立. 它的群速度是 $v=\partial E/\partial p|_{p=p_0}$. 粒子通过点 x_v 的时刻有 $\Delta t\approx\Delta x/v$ 的不确定性. 另一方面，粒子在能量上的不确定性

$$\Delta E=\left.\frac{\partial E}{\partial p}\right|_{p=p_0}\Delta p=v\Delta p\,,$$

因为 $E=E(p)$. 所以，我们得到

$$\hbar\approx\Delta x\Delta p\approx\Delta t v\Delta E/v=\Delta t\Delta E\,.$$

这是“能量-时间不确定关系”的来源. 所以，我们要足够精确地测量一个态的能量，就需要充分长的时间，如果不可能做到（例如，由于态的“寿命”有限），此态的能量就保持不确定. 从这种观点，不确定关系 $\Delta p\Delta x\sim\hbar$ 和 $\Delta E\Delta t\sim\hbar$ 是等价的，但是物理解释却完全不同. 在不同时刻，测量装置能够测量物理系统一个给定的可观察量（例如位置，动量或能量）. 时间还借助于宏观的钟给定，钟是与装置相联系的. 因此，时间不是量子力学系统的可观察量，而是个由实数 t 描述的参量.（练习4.6完）

练习4.7　算符的级数展开

设 f 是一个函数 $f(z):\mathbb{C}\to\mathbb{C}$，它能展开为一个泰勒级数 $f(z)=\sum_{n=0}^{\infty}a_nz^n$，那么，对于一个“合适的”算符 $\hat{A}$，算符 $\hat{f}(\hat{A})$ 能够定义为

$$\hat{f}(\hat{A})=\sum_{n=0}^{\infty}a_n\hat{A}^n.$$

问题 (a)为什么此定义是不完全的？$\lim_{n\to\infty}\hat{S}_n=\hat{S}$ 实际上的意义是什么？

(b) 试证明

$$\hat{T}(\boldsymbol{a})=\exp(\mathrm{i}\,\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\boldsymbol{a}/\hbar)$$

是平移算符，其中 $\hat{p}=-\mathrm{i}\hbar\nabla$. 即对于适当的函数 $\varphi(\boldsymbol{x})$我们有

$$\hat{T}(\boldsymbol{a})\varphi(\boldsymbol{x})=\varphi(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{a})\ .$$

解 (a) 此定义不完全，由于我们没有解释，在什么条件下算符的序列$\hat{S}_n(=\sum_{n=0}^{n}a_\nu\hat{A}^\nu)$，可以定义于全希尔伯特空间 H，收敛于算符$\hat{S}$. 不幸的是，有几种不等价的涉及算符的收敛记号. 一方面，我们能够说，$\hat{S}_n\to\hat{S}$ 意思是，对于任意矢量，$\varphi_i(x)\in H$，函数(矢量)$\hat{S}_n\varphi_i(x)\to\hat{S}\varphi_i(x)$在希尔伯特空间中成立. 另一方面，我们能够赋予算符$\hat{O}$以模方

$$\sup_{\varphi_i(x)\in H}\frac{\|\hat{O}\varphi_i(x)\|}{\|\varphi_i(x)\|}\ .$$

并定义在$\mathbb{R}$(实空间)中如果$\|\hat{S}_n-\hat{S}\|\to O$，则$\hat{S}_n\to\hat{S}$. 这里我们不能在这些问题中走得更远(否则，如：什么是希尔伯特空间？实际上，动量算符是什么？). 对我们来说，对于量子力学的数学理解，函数分析的深入学习是必不可少的.

(b) 如在(a)中曾指出，我们将不涉及数学的“微妙性”.

设 $\psi(x)$可展开成泰勒级数. 那么，我们有

$$\begin{aligned}\hat{T}(\boldsymbol{a})\psi(\boldsymbol{x}) &=\exp\left(\mathrm{i}\,\frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{a}}{\hbar}\right)\psi(\boldsymbol{x})\\ &=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left[\mathrm{i}\,\frac{(-\mathrm{i}\,\hbar\nabla)\cdot\boldsymbol{a}}{\hbar}\right]^n\psi(\boldsymbol{x})\\ &=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(\boldsymbol{a}\cdot\nabla)^n}{n!}\psi(\boldsymbol{x})=\psi(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{a})\ .\end{aligned}$$

倒数第二式正是函数 $\psi(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{a})$在 $\boldsymbol{x}$ 点泰勒展开式的缩写记号.(练习4.7完)

例4.8 勒让德多项式

所谓的数学物理学的“特殊函数”是经常重现的特殊的二阶线性微分方程的解. 在这里和随后的例子中，我们要讨论特殊函数的一个小部分，就是**勒让德**函数、缔合勒让德函数和球谐函数，有几种可能的方式去表示这些函数：

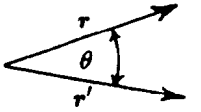
1. 作为特殊微分方程(拉普拉斯方程，不受力的薛定谔方程)的特殊解；
2. 用递推公式；或
3. 用生成函数(即$|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^{-1}$展开式)，

以上只提到了一些. 一个有价值的有助于研究勒让德函数(多项式)的是生成函数，所以，我们先考虑它.

勒让德多项式及其生成函数

在解势问题中，我们常常遇到 $|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^{-1}$ 项：

$$|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^{-1}=\frac{1}{\sqrt{|\boldsymbol{r}|^2+|\boldsymbol{r}'|^2-2|\boldsymbol{r}||\boldsymbol{r}'|\cos\theta}} \tag{1}$$



现在我们要把根式展开成 r 对 r' 比的幂级数. 最后，对于 r 和 r' 的值，我们指定 $r_<$ 为较小的，$r_>$ 为较大的. 肯定地，$r_</r_>$<1成立，我们得到

$$\begin{aligned}&\frac{1}{\sqrt{r^2+r'^2-2rr\cos\theta}}\\&=\frac{1}{\sqrt{r_>^2\left\{1-2\frac{r_<}{r_>}\cos\theta+\left(\frac{r_<}{r_>}\right)^2\right\}}}\\&=\frac{1}{r_>}\left\{1+\frac{r_<}{r_>}\cos\theta+\frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1)\left(\frac{r_<}{r_>}\right)^2\pm\cdots\right\}.\end{aligned} \tag{2}$$

这里出现的 θ-相关系数定义了勒让德多项式：

$$\begin{aligned}\frac{1}{r_>\sqrt{1-2\frac{r_<}{r_>}\cos\theta+\left(\frac{r_<}{r_>}\right)^2}}&=\frac{1}{r_>}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r_<}{r_>}\right)^l\mathrm{P}_l(\cos\theta)\\&=\sum_{l=0}^{\infty}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}\mathrm{P}_l(\cos\theta).\end{aligned} \tag{3}$$

若写成 $\cos\theta=x$，我们得到 $\mathrm{P}_l(x)$（见图）：

$$\mathrm{P}_0(x)=1$$

$$\mathrm{P}_1(x)=x$$

$$\mathrm{P}_2(x)=\frac{1}{2}(3x^2-1)$$

$$\mathrm{P}_3(x)=\frac{1}{2}(5x^3-3x)$$

$$\mathrm{P}_4(x)=\frac{1}{8}(35x^4-30x^2+3).$$

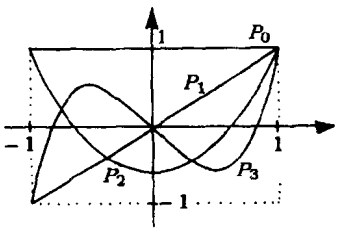
或者一般地按照罗德里戈茨(Rodriguez)公式，下一节我们要证明：

$$\mathrm{P}_l(x)=\frac{1}{2^l l!}\frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}x^l}(x^2-1)^l. \tag{5}$$

勒让德多项式的数学性质

我们认识到勒让德多项式能够作为幂级数的展开系数引入[①]：

① 此级数对于 $|t|<1$ 及 $\theta\in[0,\pi]$ 收敛，且能够通常关于 r 和 θ 逐项任意地求导，这是由于所得到的级数对任意 $|t_0|<1$，在 $[-t_0,t_0]\times[0,\pi]$ 中对于 (t,θ) 一致收敛.



几个最低阶的勒让德多项式

$$(1-2xt+t^2)^{-1/2}=\sum_{l=0}^{\infty}P_l(x)t^l, \tag{6}$$

其中 $x=\cos\theta$，$|t|<1$.

我们称函数$(1-2xt+t^2)^{-1/2}$为勒让德多项式的生成函数或母函数. 应用此生成函数，现在我们计算对于勒让德多项式的递推公式或循环公式. 为此，我们定义

$$F(t,x)=(1-2xt+t^2)^{-1/2}=\sum_{l=0}^{\infty}P_l(x)t^l. \tag{7}$$

对 t 一次导数产生

$$\frac{\partial F}{\partial t}=\frac{x-t}{1-2xt+t^2}F,$$

$$(1-2xt+t^2)\sum_{l=0}^{\infty}lt^{l-1}P_l(x)=(x-t)\sum_{l=0}^{\infty}t^lP_l(x). \tag{8}$$

在方程两边比较 t 同次幂的系数，我们易于得到

$$(l+1)P_{l+1}-(2l+1)xP_l+lP_{l-1}=0. \tag{9}$$

将 $F(t,x)$对 x 求导，得到第二个递推公式：

$$(1-2xt+t^2)\frac{\partial F}{\partial x}=tF. \tag{10}$$

并由类似的过程得

$$P_l'(x)-2xP_{l-1}'(x)+P_{l-2}'(x)=P_{l-1}(x). \tag{11}$$

其中 $'=\partial/\partial x$. 由这些递推公式，我们容易发现关系：

$$\begin{aligned}
P'_{l+1}-xP'_l&=(l+1)P_l,\\
xP'_l-P'_{l-1}&=lP_l,\\
P'_{l+1}-P'_{l-1}&=(2l+1)P_l,\\
(x^2-1)P'_l&=lxP^l-lP_{l-1}.
\end{aligned} \tag{12}$$

如果我们检查对于 $x=1$的生成函数，我们发现

$$F(t,1)=\frac{1}{1-t}=1+t+t^2+t^3+\cdots=\sum_{l=0}^{\infty}t^lP_l(1), \tag{13}$$

所以

$$P_l(1)=1. \tag{14}$$

类似地，对于 $x=0$，我们发现

$$F(t,0)=\frac{1}{\sqrt{1+t^2}}=1-\frac{1}{2}t^2\pm\cdots\equiv\sum_{l=0}^{\infty}t^lP_l(0), \tag{15}$$

所以

$$P_l(0)=\begin{cases}0 & \text{对于奇 } l,\\ \dfrac{(l-1)!!(-1)^{l/2}}{2^{l/2}(l/2)!} & \text{对于偶 } l.\end{cases} \tag{16}$$

由两个感叹号标志的双阶乘是奇数的乘积，例如$7!!=1\times3\times5\times7$.

接下来，我们推导所谓的罗德里戈茨循环公式，

$$P_l(x)=\frac{l}{2^l l!}\frac{d^l}{dx^l}(x^2-1)^l. \tag{17}$$

为此，我们运用(6)式，发现表示

$$P_l(x)=\frac{l}{l!}\frac{d^l}{dx^l}(1-2xt+t^2)^{-1/2}\Big|_{t=0}. \tag{18}$$

现在，我们将 P_l 的生成函数$(1-2xt+t^2)^{-1/2}$展开成 t 的幂级数：

$$\begin{aligned}(1-2xt+t^2)^{-1/2}&=\sum_n\binom{-1/2}{n}(-2xt)^n(1+t^2)^{-(1/2)-n}\\&=\sum_{n,m}\binom{-1/2}{n}\binom{-(1/2)-n}{m}(-2x)^n t^{n+2m}.\end{aligned} \tag{19}$$

由此，我们得到

$$\begin{aligned}\frac{d^l}{dt^l}(1-2xt+t^2)^{-1/2}=\sum_{n,m}&\binom{-1/2}{n}\binom{-(1/2)-n}{m}\\&\times\frac{(n+2m)!}{(n-1+2m)!}(-2x)^n t^{n-l+2m}.\end{aligned}$$

这里的求和只包含满足 $n+2m\geqslant l$ 的那些项. 对于 $t=0$，只有 $m=(l-n)/2$的项在求和中留了下来. 这样，我们得到

$$\begin{aligned}P_l(x)&=\sum_n\binom{-1/2}{n}\binom{-n-(1/2)}{(1/2)l-(1/2)n}(-2x)^n\\&=\sum_n(-1)^{(1/2)(l-n)}\frac{(l+n)!}{2^l\left(\frac{l+n}{2}\right)!\left(\frac{l-n}{2}\right)!n!}x^n.\end{aligned} \tag{20}$$

如果将 $n=2m-l$ 代入，我们得到

$$\begin{aligned}P_l(x)&=\sum_m\frac{(-1)^{l-m}}{2^l m!(l-m)!}\frac{2m!}{(2m-1)!}x^{2m-l}\\&=\frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{dx^l}\sum_m\binom{l}{m}(-1)^{l-m}x^{2m}.\end{aligned} \tag{21}$$

应用二项式定理，我们容易看到

$$P_l(x)=\frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{dx^l}(x^2-1)^l$$

成立，这就是要证明的.

由罗德里戈茨公式(17)，立刻随之而来的是勒让德多项式的对称性：

$$P_l(-x)=(-1)^l P_l(x) \tag{22}$$

勒让德多项式更重要的性质是它们的正交性. 我们考虑

$$I_{mn}=\int_{-1}^{+1}P_m(x)P_n(x)dx\ (m<n)$$

$$=\frac{1}{2^{m+n}}\frac{1}{m!n!}\int_{-1}^{+1}\left[\frac{d^m}{dx^m}(x^2-1)^m\right]\left[\frac{d^n}{dx^n}(x^2-1)^n\right]dx\ . \tag{23}$$

部分积分产生

$$I_{mn}=\frac{(-1)^n}{2^{m+n}m!n!}\int_{-1}^{+1}\left[\frac{d^{m+n}}{dx^{m+n}}(x^2-1)^m\right](x^2-1)^n dx\ . \tag{24}$$

由此，对于 $m<n$，我们得到 $I_{mn}=0$，因为

$$\frac{d^{m+n}}{dx^{m+n}}(x^2-1)^m=0\ . \tag{25}$$

对于 $m=n$ 的情形，我们得到

$$I_{nn}=\frac{(-1)^n}{2^{2n}(n!)^2}\int_{-1}^{+1}(x^2-1)^n\frac{d^{2n}}{dx^{2n}}(x^2-1)^n dx$$

$$=\frac{(-1)^n}{2^{2n}(n!)^2}\int_{-1}^{+1}[(x^2-1)^n 2n(2n-1)(2n-2)\cdots[2n-(2n-1)]]dx$$

$$=\frac{(-1)^n(2n)!}{2^{2n}(n!)^2}\int_{-1}^{+1}(x^2-1)^n dx\ . \tag{26}$$

运用变量变换 $x=2u-1$，我们得到

$$I_{nn}=\frac{(-1)^n 2(2n)!}{(n!)^2}\int_0^1 u^n(u-1)^n du=\frac{2}{2n+1}\ . \tag{27}$$

如果把两个结果合起来，就得到

$$\int_{-1}^{+1}P_m(x)P_n(x)dx=\frac{2}{2n+1}\delta_{mn}. \tag{28}$$

这就是勒让德多项式的正交性关系.

作为更有兴趣的一点，由取正交性关系为基础，可以直接证明，每一个连续且限于区间 $-1\leqslant x\leqslant 1$ 的函数 $f(x)$ 能被展开成勒让德多项式的级数：

$$f(x)=\sum_{n=0}^{\infty}c_n P_n(x)\ . \tag{29}$$

如果展开式系数 c_n 能被惟一找到，就是函数 $f(x)$ 能按 $P_n(x)$ 展开. 为此，我们计算

$$\int_{-1}^{+1}P_m(x)f(x)dx=\sum_{n=0}^{\infty}c_n\int_{-1}^{+1}P_m(x)P_n(x)dx$$

$$=\sum_{n=0}^{\infty}c_n\frac{2}{2n+1}\delta_{mn}=c_m\frac{2}{2m+1}\ , \tag{30a}$$

因此

$$c_m = \frac{2m+1}{2}\int_{-1}^{+1} \mathrm{P}_m(x) f(x)\mathrm{d}x$$

$$= \frac{(-1)^m}{2^{m+1}} \frac{2m+1}{m!}\int_{-1}^{+1} (x^2-1)^m \frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m} f(x)\mathrm{d}x\,. \tag{30b}$$

特别，能够立刻得到：

$$\delta(x-x') = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n+1}{2}\mathrm{P}_n(x')\mathrm{P}_n(x)\,. \tag{31}$$

因此，勒让德多项式的完全性对这个过程是必要的. 事实上，按照韦尔斯特拉斯(Weierstrass)近似定理①，每一个在紧区间连续的函数 $f(x)$ 能够由多项式一致近似，即函数集$\{1, x, x^2, x^3, \cdots\}$在这个区间上是完全的. 勒让德多项式由应用施米特正交化程序而得到，当然，这不会影响完全性.

勒让德多项式是所谓的*勒让德微分方程*

$$(1-x^2)\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\mathrm{P}_n(x) - 2x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\mathrm{P}_n(x) + n(n+1)\mathrm{P}_n(x) = 0 \tag{32}$$

的解. 现在，借助于较早推导出的递推公式(12)，上述命题容易证明：

$$(x^2-1)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\mathrm{P}_n(x) = nx\mathrm{P}_n(x) - n\mathrm{P}_{n-1}(x)\,,$$

$$2x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\mathrm{P}_n(x) + (x^2-1)\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\mathrm{P}_n(x) = n\mathrm{P}_n(x) + nx\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\mathrm{P}_n(x) - n\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\mathrm{P}_{n-1}(x)\,. \tag{33}$$

这样，我们得到

$$(1-x^2)\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\mathrm{P}_n(x) = (2-n)x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\mathrm{P}_n(x) - n\mathrm{P}_n(x) + n\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\mathrm{P}_{n-1}(x)\,. \tag{34}$$

代进微分方程中，产生

$$0 = 2x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\mathrm{P}_n(x) - nx\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\mathrm{P}_n(x) - n\mathrm{P}_n(x) + n\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\mathrm{P}_{n-1}$$

$$- 2x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\mathrm{P}_n + n^2\mathrm{P}_n + n\mathrm{P}_n. \tag{35}$$

最后，

$$x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\mathrm{P}_n(x) - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\mathrm{P}_{n-1}(x) = n\mathrm{P}_n(x)\,. \tag{36}$$

亦即(12)中第一组递推公式中的一个，这就证明了上面的命题.

经过分离变量后，我们从球坐标中的拉普拉斯方程得到的不是勒让德微分方程，而是*缔合勒让德微分方程*(对于角度 θ，$x=\cos\theta$)：

$$(1-x^2)\frac{\mathrm{d}^2\mathrm{P}(x)}{\mathrm{d}x^2} - 2x\frac{\mathrm{d}\mathrm{P}(x)}{\mathrm{d}x} + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right]\mathrm{P}(x) = 0\,. \tag{37}$$

① 参看 E. Isaacson, H. B. Keller: Analysis of Numerical Mathods (Wiley, New York 1966)第5章.

对于 $m=0$的情形，这个微分方程变成了勒让德微分方程. (37)式的通解是缔合勒让德多项式$\mathrm{P}_n^m(x)$：

$$\mathrm{P}_n^m(x)=(1-x^2)^{m/2}\frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m}\mathrm{P}_n(x) \tag{38}$$

$$=\frac{1}{2^n n!}(1-x^2)^{m/2}\frac{\mathrm{d}^{n+m}}{\mathrm{d}x^{n+m}}(x^2-1)^n. \tag{39}$$

下面的正交性关系(这里用 l 代替 n)能够容易地被证明：

$$\int_{-1}^{+1}\mathrm{P}_l^m(x)\mathrm{P}_{l'}^{m'}(x)\mathrm{d}x=\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\frac{2}{2l+1}\delta_{ll'}\delta_{mm'}. \tag{40}$$

通常，正交系的每个函数具有一个因子，以致可以对每个函数的平方积分产生值为1的因子. 于是，我们说，这些函数是归一化的. 一个归一化正交函数系称为正交归一的. 由(40)式，我们容易导出归一化因子

$$\left\{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}\right\}^{1/2} \tag{41}$$

我们将证明，对于 m 为负值，也定义缔合勒让德多项式是有用的. 当 m 用 $-m$ 代替，微分方程(37)变换成其本身，所以

$$\mathrm{P}_l^{-m}(x)=\frac{l}{2^l l!}(1-x^2)^{-m/2}\frac{\mathrm{d}^{l-m}}{\mathrm{d}x^{l-m}}(x^2-1)^l$$

也是一般勒让德微分方程的一个解. 此解是 l 阶 x 的多项式，并且也对 $x=\pm1$连续. 所以，对于固定的 l 和 $m(0\leqslant m\leqslant l)$，解 P_l^m 与 P_l^{-m} 只差一个因子：

$$\mathrm{P}_l^{-m}(x)=A\mathrm{P}_l^m. \tag{42}$$

现在，我们用取 $x=1$并除以$(1-x^2)^{m/2}$来确定常数 A. 由

$$(1-x^2)^{-m}\frac{\mathrm{d}^{l-m}}{\mathrm{d}x^{l-m}}(x^2-1)^l\Big|_{x=1}=(-1)^m 2^{l-m}\frac{l!}{m!}$$

$$=A2^{l-m}\frac{l!}{m!}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}=\frac{\mathrm{d}^{l+m}}{\mathrm{d}x^{l+m}}(x^2-1)^l\Big|_{x=1},$$

我们得到

$$A=(-1)^m\frac{(l-m)!}{(l+m)!}.$$

所以

$$\mathrm{P}_l^{-m}(x)=(-1)^m\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\mathrm{P}_l^m(x). \tag{43}$$

接下来的例子中我们要介绍球谐函数. 为此，我们扯开去简短讨论拉普拉斯方程. 这将有助于对上面讨论过的微分方程物理意义的了解. 进一步，我们将看到，除了勒让德多项式$\mathrm{P}_n(x)$之外，为构造球谐函数，还需要缔合勒让德多项式 $\mathrm{P}_n^m(x)$. (例4.8完)

例4.9　数学补充：球谐函数

球坐标中的拉普拉斯方程. 在电荷分布之外，标势 U 满足拉普拉斯方程[①]

$$\Delta U(x,y,z)=\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)U(x,y,z)=0\,. \tag{1}$$

若以

$$x=r\sin\theta\cos\varphi,\quad y=r\sin\theta\sin\varphi,$$
$$z=r\cos\theta \tag{2}$$

引入球坐标(r,θ,φ)，我们得到

$$\Delta U=\left\{\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\cot\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\right\}U=0\,. \tag{3}$$

进一步简化为

$$\left\{\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}U=0\,. \tag{4}$$

这个微分算符分成径向部分和角度部分$\hat{\boldsymbol{L}}^2$：

$$\left\{\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r-\frac{\hat{\boldsymbol{L}}^2}{r^2}\right\}U(r,\theta,\varphi)=0\,, \tag{5}$$

其中

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2=-\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}\,. \tag{6}$$

现在，我们说，$\hat{\boldsymbol{L}}^2$与已知的角动量算符[见(4.73－75)]

$$\hat{\boldsymbol{L}}=-\mathrm{i}(\boldsymbol{r}\times\nabla) \tag{7}$$

的平方成比例(比例因子$\hbar$). 在本章[(4.64)式]的过程中，我们不自觉地直接指向了这个算符. 这里我们仅作为一个数学工具来解释它，这使一些运算更加简洁.

算符$\hat{\boldsymbol{L}}$只作用于角度θ和φ. 其分量为

$$\hat{L}_x=-\mathrm{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)=-\mathrm{i}\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cos\varphi\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\,,$$
$$\hat{L}_y=-\mathrm{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)=-\mathrm{i}\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}-\sin\varphi\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\,,$$
$$\hat{L}_z=-\mathrm{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)=-\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}\,. \tag{8}$$

我们易于证实

---

① 下面我们将介绍球坐标，就像对于角动量算符在式(4.73～75)中我们曾做过那样，并注意到这样的事实，我们已经从式(4.73～75)知道了微分方程的(θ,φ)相关部分. 这将在"氢问题"中[参看(9.11)]的讨论中将再次予以考虑. 也可参看 J. D. Jackson: *Classical Electrodynamics*, 2nd ed. (Wiley, New York 1975)和 W. Greiner: *Theoretische Physik*, Band 3, 4. Aufl. (Harri Deutsch, Thun und Frankfurt a. M. 1986)中有关势能的章节.

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2 \tag{9}$$

成立[见(4.75)式]. 本章中的较早处，我们熟悉了角动量算符$\hat{L}_z$. 算符$\hat{L}_z$与算符$\hat{L}_z$差个因子$\hbar$，即$\hat{L}_z=\hbar\hat{L}_z$.

为了解拉普拉斯方程，我们运用分离变量过程：

$$U(r,\theta,\varphi)=R(r)\Theta(\theta,\varphi)\ . \tag{10}$$

我们为此得到①

$$\frac{r(\partial^2/\partial\, r^2)(rR(r))}{R(r)}=\frac{\hat{\boldsymbol{L}}^2\Theta}{\Theta}=l(l+1)\ , \tag{11}$$

其中我们选择因子$l(l+1)$作为分离常数，不具普遍性的限制. 我们有

$$r^2\frac{\partial^2}{\partial r^2}R(r)+2r\frac{\partial}{\partial r}R(r)=l(l+1)R(r)\ , \tag{12}$$

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2\Theta(\theta,\varphi)=l(l+1)\Theta(\theta,\varphi)\ , \tag{13}$$

如果对于角度部分选取

$$\Theta=\mathrm{P}(\theta)E(\varphi)\ , \tag{14}$$

以新的分离常数$-m^2$，我们得到：

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{(\mathrm{d}/\mathrm{d}\theta)[\sin\theta(\mathrm{d}/\mathrm{d}\theta)]\mathrm{P}(\theta)}{\mathrm{P}(\theta)}-\frac{m^2}{\sin^2\theta}=-l(l+1)\ ,$$

$$\frac{(\partial^2/\partial\varphi^2)E(\varphi)}{E(\varphi)}=-m^2. \tag{15}$$

φ相关部分的解是

$$E(\varphi)=c\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi},\quad m\in\mathbb{G}\ , \tag{16}$$

其中我们要求$E(\varphi)$具有2π的周期，与所选择的对称性相对应. 对于径向方程能够得到

$$R(r)=c_1r^l+c_2r^{-l-1}. \tag{17}$$

对于θ相关部分，用缩写，我们发现

$$\cos\theta\equiv x,\ \sin\theta=\sqrt{1-x^2}\ ,$$

$$\frac{\partial}{\partial\theta}\equiv'=-\sqrt{1-x^2}\frac{\partial}{\partial x}\ ,$$

$$\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\equiv''=(1-x^2)\frac{\partial^2}{\partial x^2}-x\frac{\partial}{\partial x}\ , \tag{18}$$

以及变换后的微分方程(缔合勒让德微分方程)，

$$(1-x^2)\mathrm{P}''-2x\mathrm{P}'+\left\{l(l+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right\}\mathrm{P}=0\ . \tag{19}$$

其解就是缔合勒让德多项式$\mathrm{P}_n^m(\cos\theta)$(参看例4.8). 这样，我们得

---

① 角动量算符的代数表示在 W. Greiner, B. Müller: *Quantum Mechanics-Symmertries*, 2nd rev. ed. (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1994)一书中作了详细研究.

$$\Theta(\theta,\varphi)=C_l^m \mathrm{P}_l^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi},$$
$$m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\ l\geq|m|,\ l\in\mathbb{N}. \tag{20}$$

有关 l 是整数的事，我们提议读者注意例4.8，这样，由两个整数 l 和 m 标志的函数是球谐函数

$$\Theta(\theta,\varphi)=\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)=C_l^m \mathrm{P}_l^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}. \tag{21}$$

通常，常数 C_l^m 由球谐函数的归一化的方式来确定. 为此，我们回顾

$$\int_{-1}^{+1}\mathrm{d}x'\mathrm{P}_l^m(x')\mathrm{P}_{l'}^m(x')=\frac{2(l+m)!}{(2l+1)(l-m)!}\delta_{ll'}. \tag{22}$$

[参看前一例中的(38～40)式]并容易算出

$$\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}(m-m')\varphi}=2\pi\delta_{mm'}. \tag{23}$$

于是，我们有

$$\int_\Omega \mathrm{d}\Omega \mathrm{Y}_{l'm'}^*(\theta,\varphi)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)=|C_{lm}|^2\frac{4\pi}{2l+1}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\delta_{ll'}\delta_{m'm}. \tag{24}$$

习惯上，在文献中，确定归一化常数 C_{lm} 时应使

$$\int_\Omega \mathrm{d}\Omega \mathrm{Y}_{l'm'}^*(\theta,\varphi)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)=\delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{25}$$

成立，这样一来，有

$$C_{lm}=\sqrt{\frac{2l+l}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\ , \tag{26}$$

$$\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{2l+l}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\mathrm{P}_l^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}. \tag{27}$$

对于负 m，我们向读者指出

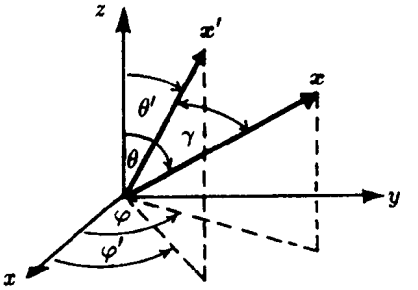
$$\mathrm{P}_l^{-m}(\cos\theta)=(-1)^m\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\mathrm{P}_l^m(\cos\theta) \tag{28}$$

成立. 随后我们找到球谐函数的对称性：

$$\mathrm{Y}_{l-m}(\theta,\varphi)=(-1)^m\mathrm{Y}_{lm}^*(\theta,\varphi)\ . \tag{29}$$

球谐函数最重要的性质是，每一个定义于球表面的有界函数 $f(\theta,\varphi)$ 能够展开成 $\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)$ 的级数：

$$f(\theta,\varphi)=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}\mathrm{d}_l^m\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)\ . \tag{30}$$



加法定理中定义的角度

运用 $\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)$ 的正交归一性之后，我们确定展开系数 d_l^m 为：

$$\mathrm{d}_l^m=\int_\Omega \mathrm{d}\Omega f(\theta,\varphi)\mathrm{Y}_{lm}^*(\theta,\varphi)\ . \tag{31}$$

(例4.9完)

例4.10 球谐函数加法定理

下面，我们将证明

$$P_l(\cos\gamma)=\frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l}Y_{lm}^*(\theta',\phi')Y_{lm}(\theta,\varphi)\ , \tag{1}$$

其中

$$\cos\gamma=\cos\theta\cos\theta'+\sin\theta\sin\theta'\cos(\varphi-\phi')\ .$$

这个关系称为*球谐函数加法定理*. 为了证明它，我们把角度为 γ 的 l 阶勒让德多项式按球谐函数展开. 令 $\boldsymbol{x}'$ 固定于空间. $P_l(\cos\gamma)$ 只是 θ,φ 的函数，θ',ϕ' 是参量，所以 $P_l(\cos\gamma)$ 能够被展开成：

$$P_l(\cos\gamma)=\sum_{l'=0}^{\infty}\sum_{m=-l'}^{l'}A_{l'm}(\theta',\phi')Y_{l'm}(\theta,\varphi)\ . \tag{2}$$

与(1)式比较可知，只出现 $l'=l$ 的项. 为了理解为什么是这样，我们设定 $\boldsymbol{x}$ 与 z 轴一致. 那么，$P_l(\cos\gamma)$ 满足方程[参看例4.9的(5,13,20)诸式]

$$\nabla'^2P_l(\cos\gamma)+\frac{l(l+1)}{r^2}P_l(\cos\gamma)=0 \tag{3}$$

(对于球谐函数的微分方程，γ 是通常的极角)，若 ∇'^2 写成球坐标，方程很容易得到检验. 当我们把矢量 $\boldsymbol{x}$ 转动到它从前的位置，那么 ∇' 变成 ∇^2 而 r 保持不变($\nabla\cdot\nabla$ 是标积，因而是转动不变的). 所以 P_l 仍满足(3)式；随后，P_l 本身是 l 阶的球谐函数. 这样，P_l 只能表示为同 l 阶 Y_{lm} 的线性组合，我们分离变量的方程简化为

$$P_l(\cos\gamma)=\sum_{m=-l}^{l}A_{lm}(\theta',\phi')Y_{lm}(\theta,\varphi)\ , \tag{4}$$

其中

$$A_{lm}(\theta',\phi')=\int_{\Omega}Y_{lm}^*(\theta,\varphi)P_l(\cos\gamma)\mathrm{d}\Omega\ . \tag{5}$$

现在，我们要确定系数 A_{lm}. 为此，我们来检验 $Y_{lm}^*(\theta,\varphi)$. 把 $Y_{lm}^*(\theta,\varphi)$ 展开成具有角 γ 和 β 的球谐函数的线性组合：

$$Y_{lm}^*(\theta,\varphi)=\sum_{m'=-l}^{l}c_{lm'}Y_{lm'}(\gamma,\beta)\ , \tag{6}$$

其中

$$c_{lm'}=\int_{\Omega}Y_{lm}^*(\theta,\varphi)Y_{lm'}^*(\gamma,\beta)\mathrm{d}\Omega\ . \tag{7}$$

这里，γ 与 β 是 $\theta,\theta',\varphi,\phi$ 的函数. 当我们选取 $m'=0$ 时，得到

$$Y_{l0}^*(\gamma,\beta)=\left\{\frac{2l+1}{4\pi}\right\}^{1/2}P_l(\cos\gamma)\ . \tag{8}$$

于是

$$c_{l0}=\left\{\frac{2l+1}{4\pi}\right\}^{1/2}\int_{\Omega}\mathrm{P}_l(\cos\gamma)\mathrm{Y}_{lm}^{*}(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega\ . \tag{9}$$

与(5)式比较产生

$$A_{lm}(\theta',\varphi')=\left\{\frac{4\pi}{2l+1}\right\}^{1/2}c_{l0}. \tag{10}$$

现在，我们寻找 C_{l0} 的方程，为此对 $\gamma=0$ 时检查(6)式：

$$\mathrm{Y}_{lm}^{*}(\theta,\varphi)=\sum_{m'=-l}^{l}C_{lm'}\mathrm{Y}_{lm'}(\gamma,\beta)\ ,$$

其中

$$(\theta,\varphi)=[\theta(\gamma,\beta),\varphi(\gamma,\beta)]\ . \tag{11}$$

对 $\gamma=0$，我们得

$$\mathrm{Y}_{lm}^{*}(\theta,\varphi)=\left\{\frac{2l+1}{4\pi}\right\}^{1/2}C_{l0}\Big|_{\gamma=0}, \tag{12}$$

或

$$c_{l0}=\left\{\frac{4\pi}{2l+1}\right\}^{1/2}\mathrm{Y}_{lm}^{*}(\theta[\gamma,\beta],\varphi[\gamma,\beta])\Big|_{\gamma=0}. \tag{13}$$

当把这个代到(10)式中，得

$$A_{lm}(\theta',\varphi')=\frac{4\pi}{2l+1}\mathrm{Y}_{lm}^{*}(\theta',\varphi')\ . \tag{14}$$

随即得出，由于对 $\gamma\to0$，θ 和 φ 变为 θ' 和 φ'. 当我们把这个结果代到分离变量方程(4)中时，命题(1)就得到了证明. 如果我们记住

$$\mathrm{P}_l^{-m}=(-1)^m\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\mathrm{P}_l^{m}, \tag{15}$$

用 P_l^m 表示(1)式常常更有益. 于是

$$\begin{aligned}\mathrm{P}_l(\cos\gamma)=&\mathrm{P}_l(\cos\theta)\mathrm{P}_1(\cos\theta')\\&+2\sum_{m=1}^{l}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\mathrm{P}_l^{m}(\cos\theta)\mathrm{P}_l^{m}(\cos\theta')\cos[m(\varphi-\varphi')]\ .\end{aligned} \tag{16}$$

对于 $\gamma=0$，我们找到一个关于 Y_{lm} 平方的公式：

$$\sum_{m=-l}^{l}[\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)]^2=\frac{2l+1}{4\pi}\ . \tag{17}$$

这里，我们已从例4.8运用了(14)式. 这里得到的球谐函数是极其重要的. 我们将要反复地遇到球谐函数并会变得欣赏它.（例4.10完）

4.11　人物小传

C. 厄密(HERMITE，Charles)，法国数学家，1822年12月24日生于迪优兹，1902年1月14日卒于巴

黎. 厄密是纺织商人的儿子，在舒适的中产阶级家庭中长大. 早年，他着迷于研究，以至于有时通过必修课考试都有困难. 他花了整整一年在工艺学校学习，只是在朋友们帮助下才在1847年获得任教资格. 他的科学成果主要在椭圆函数、模函数、数论和不变量理论方面. 这些成果只在后来才被承认. 厄密协调高斯的算术、阿贝尔和雅可比的椭圆函数、凯利与西尔威斯特的代数不变量理论的概念，并且进一步将这些发展. 直到1870年他才成为巴黎大学文理学院的教授. 1873年他证明了 e 的超越性. 他与很多著名的同时代人有通信联络，并决定在科学斗争中打破国家的障碍. 他是斯蒂尔特斯、达博、博雷尔、普安卡雷和其他一些人的教师和支持者.

E. 施密特(SCHMIDT，Erhard)，德国数学家，生于多帕特(塔尔图)，1959年12月6日卒于柏林. 施密特在柏林和哥廷根学习，1905年毕业. 他1908年在苏黎世，1909年在埃朗根，1911年在布雷斯劳(现弗罗茨瓦夫)，1917年在柏林任教授. 他主要从事于研究积分方程和等周问题.

C. H. H. 韦尔(WEYL，Clalls Hugo Herman)，德国数学家，1885年11月9日生于埃尔姆斯霍恩，1955年12月9日卒于苏黎世，他1913年在苏黎世联邦工业大学，1930年在哥廷根任教授，1933年到美国普林斯登高等研究所工作. 在研究微分积分方程理论之后，韦尔把拓扑学上的考虑与黎曼曲面的概念相联系，并且在单值化理论中做出了很大的贡献. 他的主要著作《空间、时间、物质》(1918年，1961年，讲演稿)，源与同 A. 爱因斯坦一起参加的会议. 他发明了一种用于量子力学数学群表示的积分方法，这和 S. 李与 E. 卡坦所用的无穷小法形成对照. 韦尔支持直觉主义(一种构造数学基础的方法)并且在他自己的研究工作中试图将数学、物理学和哲学紧密地结合起来. 他是在理论物理学中把局域规范不变性当作普适原理的第一人.

A. M. 勒让德(LEGENDRE，Adrie Marie)，法国数学家，1752年9月18日生于巴黎，1833年1月10日卒于巴黎. 勒让德极大地参与了数论和大地测量学的奠基和发展. 他还在椭圆积分、欧氏几何的基础与方法、变分法和理论天文学方面作出了重要的贡献. 例如，他首先应用最小二乘法并算出了扩大表. 勒让德也曾关注过高斯感兴趣的许多问题，但从未达到高斯那样至全至美的境界. 1775年以后，勒让德在巴勒斯坦的几所大学任教授并出版了一些杰出的有影响的教科书.

P. A. M. 狄拉克(DIRAC，Paul Adrien Maurice)，英国数学物理学家，1902年8月8日生于布里斯托尔，1984年卒于布里斯托尔. 狄拉克曾在布里斯托尔、剑桥和几所外国的大学学习过. 1932年他成为数学教授. 狄拉克是量子力学的奠基者之一. 他创立了一种用于计算电子特性，数学上等价的非对易代数. 1928年他预言存在正电子并对量子场论作出了重要贡献. 狄拉克1933年获诺贝尔奖金.

第5章　数学补充

5.1　本征微分和连续谱本征函数的归一化

我们从本征方程

$$\hat{L}\,\psi(x,L) = L\psi(x,L) \tag{5.1}$$

开始讨论，其中假定了具有本征值 L 的连续谱和本征函数 $\psi(x,L)$，现在我们对(5.1)式在小区间 ΔL 对 L 积分，并得

$$\hat{L}\,\Delta\psi(x,L) = \int_{L}^{L+\Delta L} \widetilde{L}\,\psi(x,\widetilde{L})\mathrm{d}\widetilde{L}\,, \tag{5.2}$$

其中

$$\Delta\psi(x,L) = \int_{L}^{L+\Delta L} \psi(x,\widetilde{L})\mathrm{d}\,\widetilde{L} \tag{5.3}$$

称为算符 $\hat{L}$ 的*本征微分*，由伟大的数学家韦尔引入(本书前面曾提到过)．本征微分是只在空间(在 x 域中)有限延展的波群，类似于前面曾研究过的波群；因此，它在无穷远处为零，所以能够被看作类似于束缚态．现在，我们证明函数 $\psi(x,L)$ 不是正交的，而 $\Delta\psi(x,L)$ 是正交的．进一步，因为 $\Delta\psi(x,L)$ 为有限空间延展，它们能够归一化．于是在 $\Delta L\to 0$ 的极限下，函数 $\psi(x,L)$ 本身有意义的归一化随之得到：归一化于 δ-函数．

作为开端，我们作(5.1)和(5.2)式的复共轭表示式，亦即

$$\hat{L}^{*}\psi^{*}(x,L') = L'\psi^{*}(x,L')\,, \tag{5.4}$$

$$\hat{L}^{*}\Delta\psi^{*}(x,L') = \int_{L'}^{L'+\Delta L'} \widetilde{L}'\,\psi^{*}(x,\widetilde{L}')\,\mathrm{d}\widetilde{L}'\,, \tag{5.5}$$

其中我们已重新定名连续本征值为 L'．对(5.2)式乘以 $\Delta\psi^{*}(x,L')$，对(5.5)式乘以 $\Delta\psi(x,L)$，相减后产生

$$\int \mathrm{d}x[\Delta\psi^{*}(x,L')\,\hat{L}\,\Delta\psi(x,L) - \Delta\psi(x,L)\hat{L}^{*}\Delta\psi^{*}(x,L')]$$

$$= \int \mathrm{d}x \int_{L}^{L+\Delta L} \mathrm{d}\tilde{L} \int_{L'}^{L'+\Delta L'} \mathrm{d}\tilde{L}' \ (\tilde{L} - \tilde{L}') \ \psi^*(x,\tilde{L}')\psi(x,\tilde{L}) \ .$$

由于$\hat{L}$是厄密的，等式左边为零. 由于 ΔL 和 $\Delta L'$是小的，应用积分计算的平均值定理后，我们能把$(L-L')$放到三重积分之外，并得到

$$(L - L') \int \mathrm{d}x \Delta\psi^*(x,L')\Delta\psi(x,L) = 0 \ . \tag{5.6}$$

在 ΔL 和 $\Delta L'$不重叠的情形(见图5.1)，$L \neq L'$成立，由(5.6)式本征微分的正交性，得到当$L \neq L'$时，

$$\int \mathrm{d}x \Delta\psi^*(x,L)\Delta\psi(x,L') = 0 \ . \tag{5.7}$$

当间隔 ΔL 与 $\Delta L'$重叠(见图5.1)时，情况就不同了.

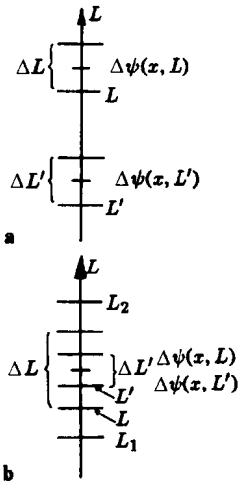


图5.1a.b. 本征值谱中(a)非重叠区间和(b)重叠区间

首先，我们证明，对于 ΔL 阶，积分

$$N = \int \mathrm{d}x \Delta\psi^*(x,L)\Delta\psi(x,L) \tag{5.8}$$

是个小量. 我们写下(5.8)式能够看到这一点

$$N = \int \mathrm{d}x \Delta\psi^*(x,L)\Delta\psi(x,L) = \int \mathrm{d}x \Delta\psi^*(x,L) \int_{L}^{L+\Delta L} \psi(x,\tilde{L}) \, \mathrm{d}\tilde{L}$$

$$= \int \mathrm{d}x \Delta\psi^*(x,L) \int_{L_1}^{L_2} \psi(x,\tilde{L}) \, \mathrm{d}\tilde{L} \ , \tag{5.9}$$

其中 L_1和 L_2这样选择，使得区间$(L, L+\Delta L)$在区间(L_1, L_2)之内(见图5.1). 作为本征微分正交性(5.7)式的结果，区间(L_1, L)和$(L+\Delta L, L_2)$对于(5.9)式最后一步的全积分的贡献为零. 如果设 ΔL 趋向于零，N将变得像 $\Delta\psi^*(x,L)$那样趋向于零；因此，它正比于 ΔL . 所以，我们总能够以 $\Delta\psi(x,L)$适当地归一化，使得

$$\lim_{\Delta L \to 0} \frac{N}{\Delta L} = 1 \ . \tag{5.10}$$

即，对 $\Delta L \to 0$，有

$$\int \mathrm{d}x \Delta\psi^*(x,L)\Delta\psi(x,L) = \Delta L \ .$$

现在，我们组合(5.7)和(5.10)式的结果于如下的本征微分的正交性条件：

$$\int \mathrm{d}x \Delta\psi^*(x,L')\Delta\psi(x,L) = \begin{cases} \Delta L & \text{对于重叠区间} (L, L+\Delta L) \text{ 和} (L', L'+\Delta L') \ , \\ 0 & \text{对于非重叠区间} (L, L+\Delta L) \text{ 和} (L', L'+\Delta L') \ . \end{cases}$$

这允许对小 ΔL 的进一步的变换，即：

$$\int \mathrm{d}x \Delta\psi^*(x,L')\Delta\psi(x,L) = \int \mathrm{d}x \Delta\psi^*(x,L') \int_{L}^{L+\Delta L} \psi(x,\tilde{L}) \, \mathrm{d}\tilde{L}$$

$$= \int \mathrm{d}x \Delta\psi^*(x,L')\psi(x,L)\Delta L = \begin{cases} \Delta L & \text{对于重叠区间，} \\ 0 & \text{对于非重叠区间．} \end{cases} \tag{5.11}$$

除以 ΔL 后，变成

$$\int \mathrm{d}x \Delta\psi^*(x,L')\psi(x,L) = \begin{cases} 1 & \text{如果点 } L' = L \text{ 在区间}(L', L' + \Delta L') \text{ 中，} \\ 0 & \text{如果点 } L \text{ 不在区间}(L', L' + \Delta L') \text{ 中．} \end{cases}$$

这也能够写成

$$\int_{L'}^{L'+\Delta L'} \mathrm{d}\widetilde{L}' \int \mathrm{d}x \psi^*(x,\widetilde{L}')\psi(x,L) = \begin{cases} 1 & \text{若在极限 } \Delta L' \to 0, L = L' \text{，} \\ 0 & \text{若在极限 } \Delta L' \to 0, L \neq L' \text{．} \end{cases} \tag{5.12}$$

表示式

$$\int \mathrm{d}x \psi^*(x,L')\psi(x,L) = \delta(L - L') \tag{5.13}$$

显然必为狄拉克 δ 函数，我们从电动力学已熟悉此函数，对此，由(5.12)式可得

$$\int_{L'}^{L'+\Delta L'} \mathrm{d}\widetilde{L}' \delta(L - \widetilde{L}') = \begin{cases} 1 & L \text{ 处于区间 } \Delta L' \text{ 中，} \\ 0 & L \text{ 不在区间 } \Delta L' \text{ 中．} \end{cases} \tag{5.14}$$

由这个关系，我们立刻得到熟悉的性质

$$\int_a^b f(\widetilde{L}')\delta(L - \widetilde{L}')\mathrm{d}\widetilde{L}' = \begin{cases} f(L) & L \text{ 处于}(a,b) \text{ 中，} \\ 0 & L \text{ 不在}(a,b) \text{ 中．} \end{cases} \tag{5.15}$$

按(5.14)式，$\delta(L-\widetilde{L}')$一定要限定于值 L 附近$\widetilde{L}'$的函数，使得对 L 的积分，$\int_{L'}^{L'+\Delta L'} \ldots \mathrm{d}\widetilde{L}'$ 的值为一(参看图5.2).

对于连续谱的波函数 $\psi(x,L)$，归一化(5.13)式产生于本征微分归一化(5.11)式. 按(5.13)式我们能这样说：连续谱的函数 $\psi(x,L)$归一化于 δ 函数. 替代本征微分正交归一化的说法，因此，完全相对应于连续谱中归一化于 δ 函数，在分立谱中归一化于克罗内克符号(Kronecker's $\delta_{\mu\omega}$).

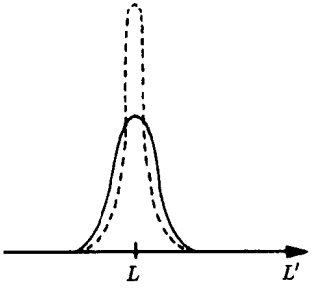


图5.2 近似于 $\delta(L-\widetilde{L}')$函数的两个函数

5.2 展开成本征函数

我们作这样的数学假设，算符$\hat{L}$的全部本征函数，构成一个完备函数集，这些本征函数我们称为 $\psi_n(x)$，且属于本征值 L_n. 据此，任意函数 $\psi(x)$可以用这些本征函数 $\psi_n(x)$展开：

$$\psi(x) = \sum_n a_n \psi_n(x) . \tag{5.16}$$

由于 $\psi_n(x)$的正交性：$<\psi_n|\psi_m> = \delta_{nm}$，我们易于确定 a_n. 在(5.16)式两边乘以 $\psi_m^*(x)$，并对 x 积分，产生

$$\int \psi(x)\psi_m^*(x)\mathrm{d}x = \sum_n a_n \int \psi_n(x)\psi_m^*(x)\,\mathrm{d}x = \sum_n a_n \delta_{nm} = a_m. \tag{5.17}$$

我们应注意到展式(5.16)与矢量 $\boldsymbol{A}=\sum_i a_i \boldsymbol{e}_i$ 在正交归一矢量基 $\boldsymbol{e}_i$ 中展开之间的类似. 所以，(5.16)式中的展开系数 a_n 也能解释为矢(态)ψ 在基 ψ_n 中的分量. 如果把(5.17)式代进(5.16)式中，我们得

$$\psi(x) = \sum_n \left(\int \psi(x')\psi_n^*(x')\,\mathrm{d}x' \right) \psi_n(x) = \int \left(\sum_n \psi_n^*(x')\,\psi_n(x) \right) \psi(x')\mathrm{d}x' . \tag{5.18}$$

为了使此恒等式对任意函数 $\psi(x)$ 都成立，显然

$$\sum_n \psi_n^*(x')\psi_n(x) = \delta(x - x') \tag{5.19}$$

必须成立. 这就是所谓的闭合关系，这也能由 δ 函数用 $\psi_n(x)$ 展开直接得出：

$$\delta(x - x') = \sum_n a_n \psi_n(x)\ ,\ a_n = \int \psi_n^*(x)\delta(x - x')\mathrm{d}x = \psi_n^*(x') .$$

所以

$$\delta(x - x') = \sum_n \psi_n^*(x')\psi_n(x) .$$

假如像 δ 函数这样的函数能用集 $\psi_n(x)$ 展开，此集必定是完全(或闭合)的，因此名为“闭合关系”.

例5.1 动量算符 $\hat{p}_x$ 本征函数的归一化

我们知道动量算符的本征函数

$$\psi_{p_x}(x) = C_{p_x}\exp\left(\mathrm{i}\frac{p_x x}{\hbar} \right) ,$$

其中 C_{p_x} 是归一化常数，我们在这里要确定它，原则上它与 p_x 有关，p_x 是具有连续谱 $-\infty \leqslant P_x \leqslant \infty$ 的动量本征值. 为确定 C_{p_x}，我们按(5.13)式做积分

$$\begin{aligned}
&\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{p'_x}^*(x)\psi_{p_x}(x)\mathrm{d}x \\
&= C_{p'_x}^* C_{p_x} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\mathrm{i}\frac{(p'_x - p_x)x}{\hbar} \right) \mathrm{d}x \\
&= C_{p'_x}^* C_{p_x} \hbar \lim_{n\to\infty} \int_{-n}^{n} \exp\left(-\mathrm{i}\frac{(p'_x - p_x)x}{\hbar} \right) \frac{\mathrm{d}x}{\hbar} \\
&= C_{p'_x}^* C_{p_x} \hbar \lim_{n\to\infty} \frac{2\sin(p'_x - p_x)n}{p'_x - p_x} .
\end{aligned}$$

在例5.2中，我们将证明

$$\lim_{n\to\infty} \frac{\sin(nx)}{\pi x} = \delta(x)$$

成立，所以上面表式现在能够写成如下：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi^{*}_{p'_x}(x)\psi_{p_x}(x)\mathrm{d}x = C^{*}_{p'_x}C_{p_x}2\pi\hbar\,\delta(p_x'-p_x)\ .$$

为使(5.13)式归一化于 δ 函数，

$$|C_{p_x}|^2 2\pi\hbar = 1,\text{即 } C_{p_x}=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$$

必须成立. 最后一步中可能的位相因子 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi(p_x)}$ 取作1，相因子对任何事均无影响. 随后，正交归一化的动量本征函数是

$$\psi_{px}=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp\left(\mathrm{i}\frac{p_x x}{\hbar}\right)\ ,$$

推广到三维，显然是

$$\begin{aligned}\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) &= \psi_{p_x}(x)\psi_{p_y}(y)\psi_{p_z}(z)\\ &= \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}}\exp\left(\mathrm{i}\frac{p_x x+p_y y+p_z z}{\hbar}\right)\\ &= \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}}\exp\left(\mathrm{i}\frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}{\hbar}\right)\ .\end{aligned}$$

很清楚，这些归一化为

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty}\psi^{*}_{\boldsymbol{p}'}(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3 r &= \int_{-\infty}^{\infty}\psi^{*}_{p'_x}(x)\psi_{p_x}(x)\mathrm{d}x\\ &\times\int_{-\infty}^{\infty}\psi^{*}_{p'_y}(y)\psi_{p_y}(y)\mathrm{d}y\int_{-\infty}^{\infty}\psi^{*}_{p'_z}(z)\psi_{p_z}(z)\mathrm{d}z\\ &= \delta(p_x'-p_x)\delta(p_y'-p_y)\delta(p_z'-p_z)\equiv\delta(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p})\ .\end{aligned}$$

最后一步包含了三维 δ 函数的定义.（例5.1完）

例5.2 δ函数的表示

按定义，当 $x\neq 0$ 时

$$\delta(x)=0\ ,$$

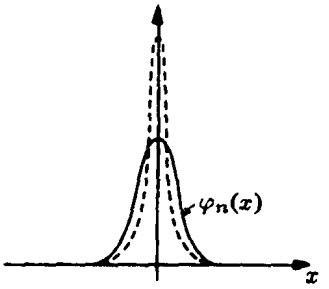
且

$$\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x)\mathrm{d}x=\int_{-\epsilon}^{\epsilon}\delta(x)\mathrm{d}x=1\ ,$$

和

$$\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\delta(x)\mathrm{d}x=f(0)\ .$$

δ 函数必定是个极端的奇异函数①. 如经常提到的，我们能够形象化地认为，除了在 $x=0$ 点，$\delta(x)$ 处处皆为零，$x=0$ 的点它取如此大的值，致使 $\delta(x)$ 与 x 轴之间的面积精确地为1（见下图）.



$\int_{-\infty}^{\infty}\varphi_n(x)\mathrm{d}x=1$ 的两个近似函数，当 $n\to\infty$，它们趋向于 $\delta(x)$ 函数

δ 函数能够以更加正规的方式表示，即用一组解析函数 $\varphi_n(x)$ 来表示，以致

$$\delta(x)=\lim_{n\to\infty}\varphi_n(x)\ .$$

这些函数 $\varphi_n(x)$ 必须有这样的性质（见下图），即在 $x=0$ 处，随 n 值的增大而不断地增大，对 $x\neq0$ 连续地减小，以致

$$\int_{-\infty}^{\infty}\varphi_n(x)\mathrm{d}x=1$$

对任何 n 都成立. 有很多组函数满足这些条件，这种情形下，我们称为 δ 函数的各种表示. 一种特别有益的表示由以下函数给出

$$\varphi_n(x)=\frac{\sin nx}{\pi x}\ , \tag{1}$$

其中 n 是正数（$n\in\mathbf{N}_0$）. 显然

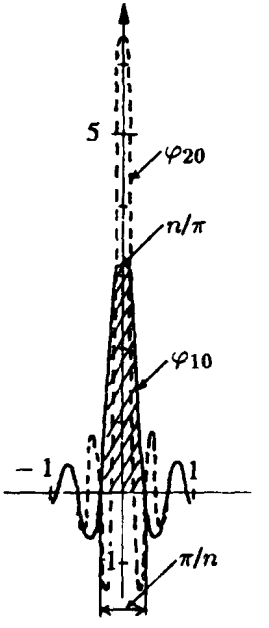
$$\varphi_n(0)=\frac{n}{\pi} \tag{2}$$

成立.

此外，$\varphi_n(x)$ 以 $2\pi/n$ 为周期振荡，随着 $|x|\to\infty$ 振幅下降. 而且，对所有的 φ_n

$$\int_{-\infty}^{\infty}\varphi_n(x)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin nx}{\pi x}\mathrm{d}x=1 \tag{3}$$

成立. 对于极限 $n\to\infty$ 这是显然的. 于是 $\varphi_n(0)=n/\pi$ 趋向于 ∞，同时振荡周期 $n\Delta x=2\pi$，即 $\Delta x=2\pi/n$ 趋向于零，所以在 $x\neq0$ 的区域快速振动对积分没有贡献，只有 $x=0$ 点周围才有贡献（见右图）. 从而



函数 $\varphi_{n=10}(x)$ 和 $\varphi_{n=20}(x)$

$$\varphi(0)\Delta x=\frac{n}{\pi}\frac{\pi}{n}=1\ .$$

因此，函数(1)具有极限 $n\to\infty$ 时 δ 函数的全部性质，我们能够写成

① δ 函数的严谨数学基础由劳伦特·施瓦茨(Laurent Schwartz). 给出，我们特别注意到谢米登(C. Schmieden)，劳格维茨(D. Laugwitz)的优美的论文：Mathematische Zeitschrift **69**, 1～39(1958).

$$\delta(x)=\lim_{n\to\infty}\frac{\sin nx}{\pi x}.$$

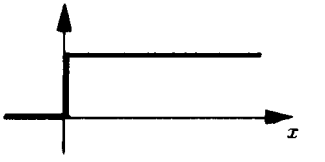
我们列出(不证明)δ 函数的另一些表示

$$\text{(a) } \delta(x-x_0)=\frac{1}{\pi}\lim_{\tau\to\infty}\frac{1-\cos\tau(x-x_0)}{\tau(x-x_0)^2}.$$

$$\text{(b) } \delta(x-x_0)=\frac{1}{\pi}\lim_{\epsilon\to 0}\frac{\epsilon}{(x-x_0)^2+\epsilon^2}.$$

c) 设 $\theta(x)$是赫维赛德(Heaviside)阶梯函数(见图)

$$\theta(x)=\begin{cases}1 & \text{当 } x>0\\ 0 & \text{当 } x<0.\end{cases}$$



赫维赛德阶梯函数

则关系

$$\delta(x-x_0)=\lim_{\epsilon\to 0}\frac{\theta(x-x_0+\epsilon)-\theta(x-x_0)}{\epsilon}=\frac{\mathrm{d}\theta(x-x_0)}{\mathrm{d}x}$$

成立. 这意味着:δ 分布是赫维赛德分布的导数,并立刻得到积分关系

$$\theta(x-x_0)=\int_{-\infty}^{x-x_0}\delta(x'-x_0)\,\mathrm{d}x'=\begin{cases}0 & \text{当 } x<x_0\\ 1 & \text{当 } x>x_0.\end{cases}$$

d) $\delta(x-x_0)=\lim_{b\to 0}\frac{1}{\sqrt{\pi}\,b}\exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{b^2}\right]$.

e) $\delta(x-x_0)=\lim_{b\to 0}\frac{1}{\sqrt{\pi}\,b}\frac{1}{1+[(x-x_0)^2]/b^2}$.

(例5.2完)

例5.3 柯西主值

由下列恒等式得到一个非常有用的关系,

$$\frac{1}{x\pm\mathrm{i}\epsilon}=\frac{x\mp\mathrm{i}\epsilon}{x^2+\epsilon^2}=\frac{x}{x^2+\epsilon^2}\mp\frac{\mathrm{i}\epsilon}{x^2+\epsilon^2}. \tag{1}$$

如果将(1)代入如下形式的积分

$$\lim_{\epsilon\to 0}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{f(x)}{x\pm\mathrm{i}\epsilon}\mathrm{d}x=\lim_{\epsilon\to 0}\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\frac{x}{x^2+\epsilon^2}\,\mathrm{d}x$$

$$\mp\mathrm{i}\lim_{\epsilon\to 0}\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\frac{\epsilon}{x^2+\epsilon^2}\,\mathrm{d}x. \tag{2}$$

右边的最后一项,按照例5.2中(b)所述,产生

$$\mp \mathrm{i}\lim_{\epsilon\to 0}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\frac{\epsilon}{x^2+\epsilon^2}\mathrm{d}x = \mp \mathrm{i}\pi\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x)\mathrm{d}x = \mp \mathrm{i}\pi f(0)\,. \tag{3}$$

(2)式中第一项也能够重写成

$$\begin{aligned}&\lim_{\epsilon\to 0}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\frac{x}{x^2+\epsilon^2}\mathrm{d}x\\ &= \lim_{\epsilon\to 0}\int_{-\infty}^{-\epsilon} f(x)\frac{\mathrm{d}x}{x} + \lim_{\epsilon\to 0}\int_{\epsilon}^{\infty} f(x)\frac{\mathrm{d}x}{x} + \lim_{\epsilon\to 0}\int_{-\epsilon}^{\epsilon}\frac{f(x)x}{x^2+\epsilon^2}\mathrm{d}x\\ &= P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{f(x)}{x}\mathrm{d}x + f(0)\lim_{\epsilon\to 0}\int_{-\epsilon}^{\epsilon}\frac{x\,\mathrm{d}x}{x^2+\epsilon^2}\,.\end{aligned} \tag{4}$$

这里，P 设定为柯西(Cauchy)主值.

$$P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{f(x)}{x}\mathrm{d}x = \lim_{\epsilon\to 0}\left[\int_{-\infty}^{-\epsilon}\frac{f(x)}{x}\mathrm{d}x + \int_{\epsilon}^{\infty}\frac{f(x)}{x}\mathrm{d}x\right]\,. \tag{5}$$

(4) 式中的第二项因为被积函数甚至在 $\epsilon\to 0$ 的极限下都是奇函数，故该项为零. 所以，现在我们能够把(2)式写成

$$\lim_{\epsilon\to 0}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{f(x)}{x\pm \mathrm{i}\epsilon} = P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{f(x)}{x}\mathrm{d}x \mp \mathrm{i}\pi f(0)\,. \tag{6}$$

这就能够简单地概括为常用的公式

$$\lim_{\epsilon\to 0}\frac{1}{x\pm \mathrm{i}\epsilon} = P\frac{1}{x} \mp \mathrm{i}\pi\delta(x)\,. \tag{7}$$

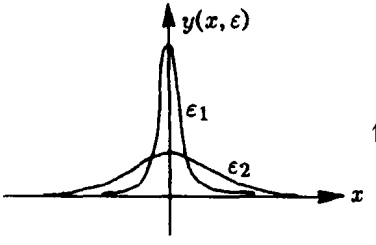
(例5.3完)

练习5.4 作为钟罩形曲线极限的 δ 函数

问题 试证明 δ 函数能够表示为“钟罩形曲线”的极限，

$$y(x,\epsilon) = \pi^{-1}\epsilon[x^2+\epsilon^2]^{-1}(\epsilon>0)\,.$$

解 钟罩形曲线随 ϵ 的减少变得越来越窄，越来越高(见下图，其中 $\epsilon_1<\epsilon_2$). 我们有



两个钟罩形曲线

$$\lim_{\epsilon\to 0} y(x,\epsilon) = \begin{cases}0 & \text{当 } x\neq 0\\ \infty & x=0,\end{cases}$$

但是，曲线下面积总为1.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y(x,\epsilon)\mathrm{d}x = \frac{1}{\pi}\arctan\frac{x}{\epsilon}\Big|_{-\infty}^{+\infty} = 1$$

与 ϵ 无关. 现在我们检验积分

$$F(\varepsilon)=\int_{-\infty}^{\infty} f(x)y(x,\varepsilon)\mathrm{d}x$$

是参量 ε 的函数，$f(x)$是连续、有界函数，我们作代换 $x=\varepsilon\xi$，得到

$$F(\varepsilon)=\int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon\xi)g(\xi)\mathrm{d}\xi\ ,$$

其中

$$g(\xi)=\frac{1}{\pi}\frac{1}{\xi^2+1}\text{ 和}\int_{-\infty}^{+\infty} g(\xi)\mathrm{d}\xi=1\ .$$

按我们的假设，此积分一致收敛，对于与 ε 无关的 $M\in\mathbb{R}$，有 $|(f(\varepsilon\xi)g(\xi)|\leq Mg(\xi)$. 现在，我们有个定理，它保证了 $F(\varepsilon)$的连续，因此，我们有 $\lim_{\varepsilon\to 0}F(\varepsilon)=F(0)$. 因此，

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)y(x,\varepsilon)\mathrm{d}x=\lim_{\varepsilon\to 0}F(\varepsilon)=F(0)$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty} f(0)g(\xi)\mathrm{d}\xi=\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(x)\mathrm{d}x$$

对于任意连续有界的函数 f 都成立. 随后，我们写成

$$\delta(x)=\text{“}\lim_{\varepsilon\to 0}y(x,\varepsilon)\text{”}\ .$$

引号提醒我们极限 $\varepsilon\to 0$不能在对试验函数积分之前执行.（练习5.4完）

第6章　薛定谔方程

在经典力学中，依据一定的边界条件，由解波方程，可以计算例如弦、薄膜或者共振器的振动方式. 在量子力学发展的最初时期，人们面对的问题之一是寻找描述原子分立态的微分方程. 由旧的和熟知的物理原理精确地推论出这样的方程是不可能的，代之，人们不得不寻求与经典力学中类似的，并且在似乎合理的基础上推导出所要的方程. 这样一个方程，不是推导出的，而是凭直觉地猜出的. 它将成为新理论的公设，其有效性将由实验检验. 对于计算量子力学态的这个方程被称为**薛定谔(Schrödinger)方程**. 我们现在来"推导"它.

在非相对论性力学中，时间坐标与空间坐标和能量与动量分别被处理成四矢量的四分量，亦即

$$x_\nu = (\boldsymbol{r}, \mathrm{i}ct)\ , \quad p_\nu\left(\boldsymbol{p}, \mathrm{i}\frac{E}{c}\right)\ , \quad \nu = 1,2,3,4\ . \tag{6.1}$$

将三维动量算符表示推广到四维、相对论性的协变矢量算符后，我们得

$$\left(\hat{\boldsymbol{p}}, \frac{\mathrm{i}}{c}\hat{E}\right) = -\mathrm{i}\hbar\left\{\frac{\partial}{\partial x_\nu}\right\} = -\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}, \frac{\partial}{\partial(\mathrm{i}ct)}\right)\ . \tag{6.2}$$

方程的两边都是四矢量. 比较得知，能量由下列算符代替：

$$\hat{E} = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\ . \tag{6.3}$$

这里我们记住，在(4.83)式中我们已经有了能量算符，就是粒子的哈密顿量 $\hat{H}$. 显然，我们有两个能量算符. $\hat{E}$ 和哈密顿量 $\hat{H}$ 两者都描述总能量，所以能够取其相等. 这就生成了薛定谔方程.

$$\hat{E}\psi(\boldsymbol{r},t) = \hat{H}\psi(\boldsymbol{r},t) \text{ 或 } \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t) = \hat{H}\psi(\boldsymbol{r},t), \tag{6.4}$$

其中

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)\ .$$

运用自由粒子的波函数(德布罗意波)，

$$\begin{aligned}\psi(\boldsymbol{r},t) &= A\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(Et - \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\right] = A\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sum_\nu p_\nu x_\nu\right)\\ &= A\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{p}\hat{x}\right)\ ,\end{aligned} \tag{6.5}$$

我们发现，算符 $\hat{E}$ 以总能量 E 作为本征值.

薛定谔方程(6.4)式不是相对论性方程. 实际上，由自由的相对论性粒子的能量

$$E^2 = \boldsymbol{p}^2c^2 + m_0^2c^4 \tag{6.6}$$

出发，可得到自由克莱因-戈登(Klein-Gordon)方程，即

$$-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial t^2}\psi(\boldsymbol{r},t) = (-\hbar^2c^2\Delta + m_0^2c^4)\psi(\boldsymbol{r},t)\ . \tag{6.7}$$

薛定谔方程和克莱因-戈登方程都是线性微分方程；这意味着，以 ψ_1 和 ψ_2 为解定义的函数 $\psi = a\psi_1 + b\psi_2$ 也是方程的一个解. 这是叠加原理的数学公式，叠加原理在第3章中曾讨论过. 薛定谔方程是时间一阶，空间二阶的；克莱因-戈登方程时间空间都是二阶的. 我们假定，t_0 时刻的波函数包含没有外部扰动时的态传播的全部信息. 只有作为时间一阶微分方程的薛定谔方程满足此要求. 在相对论性量子力学中重要的克莱因-戈登方程需要重新解释. 薛定谔方程(6.4)式包含虚单位 i 作为因子，这暗示振动解是可能的.

如果哈密顿量 $\hat{H} = \hat{H}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})$ 不是显性地时间相关，态可以分离成时间和空间函数：

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \psi(\boldsymbol{r})f(t)\ .$$

所以

$$\mathrm{i}\hbar\psi(\boldsymbol{r})\frac{\partial}{\partial t}f(t) = [\hat{H}\psi(\boldsymbol{r})]f(t)\ . \tag{6.8}$$

[由于 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 和 $\psi(\boldsymbol{r})$ 是两个不同的函数，不会引起任何混淆.]分离变量之后，可找到方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\dot{f}(t)}{f(t)} = \frac{\hat{H}\psi(\boldsymbol{r})}{\psi(\boldsymbol{r})} = \mathrm{const} = E\ . \tag{6.9}$$

对于时间相关的函数，就是

$$f(t) = \mathrm{const}\times\exp\left(-\mathrm{i}\frac{Et}{\hbar}\right)\ . \tag{6.10}$$

以空间自变量的函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 解定态薛定谔方程

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})\ . \tag{6.11}$$

波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 在时间上是周期变化的，有相因子 $\exp[-\mathrm{i}(Et/\hbar)]$，这就是为什么其密度 $\psi^*\psi$ 和将看到的流是与时间无关的. 方程(6.4)式是哈密顿算符以 E 为实数能量本征值的本征值方程. (6.4)式的通解是时间振动函数

$$\psi_n(\boldsymbol{r},t) = \psi_n(\boldsymbol{r})\exp\left(-\mathrm{i}\frac{E_nt}{\hbar}\right)\ . \tag{6.12}$$

它具有归一化性质

$$\int\psi_n^*(\boldsymbol{r},t)\psi_n(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}V = \int\psi_n^*(\boldsymbol{r})\psi_n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V = 1\ . \tag{6.13}$$

任何定态表示有很好确定的能量和时间上无限的稳定性. 它有驻波的特性是因为由 $\psi^*\psi$ 给出的概率密度与时间无关. 定态的线性叠加就不是这样的了.

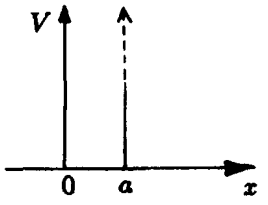
练习6.1 在无限高势阱中的粒子

问题 质量为 m 的一个粒子被俘获于一个盒子中，盒子的边界为：

$$0 \leqslant x \leqslant a \ ; \quad 0 \leqslant y \leqslant b \ ; \quad 0 \leqslant z \leqslant c \ .$$

相应的势由下式给出(见下图)，

$$V = \begin{cases} 0 & \text{若} \quad 0 < x < a \ ; \quad 0 < y < b \ ; \quad 0 < z < c \\ \infty & \text{否则} \ . \end{cases}$$



沿 x 轴的势

解 哈密顿算符是

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta(x,y,z) + V(x,y,z) \ . \tag{1}$$

盒子内：势 $V=0$并有定态薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \ . \tag{2}$$

我们打算运用熟知的分离变量法解这个问题：

$$\psi(x,y,z) = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z) \ . \tag{3}$$

这导致与分离常数$-k_i^2$相联系的三个分离的方程(此常数的平方被选得为负，这并不失普遍性，因为常数本身允许为虚数)：

$$\frac{1}{\psi_i(x_i)}\frac{\mathrm{d}^2\psi_i(x_i)}{\mathrm{d}x_i^2} = -k_i^2, \ i = 1,2,3 \ ,$$

$$x_1 = x \ , \ x_2 = y \ , \ x_3 = z \ . \tag{4}$$

这些微分方程的解简单地是

$$\psi_i(x_i) = \mathrm{const}\ \sin\ (k_i x_i + \delta_i) \ .$$

势阱内的全解给出是

$$\psi(x,y,z) = A\ \sin(k_1 x + \delta_1)\ \sin(k_2 y + \delta_2)\ \sin(k_3 z + \delta_3) \ , \tag{5}$$

其中 A 是归一化因子，δ_i 是相位，有待确定.

势阱外：因为势是无穷大，此处波函数必为零；否则，由于$\langle\psi|V(\boldsymbol{r})|\psi\rangle$发散，将有无穷大的势能. 因为波函数必须光滑，我们得到两组边界条件：

$$\psi(x=0,y,z) = \psi(x,y=0,z) = \psi(x,y,z=0) = 0$$

和

$$\psi(x=a,y,z) = \psi(x,y=b,z) = \psi(x,y,z=c) = 0 \ . \tag{6}$$

第一组要求 $\delta_1=\delta_2=\delta_3=0$. 另一组给出量子化条件：

$$ak_1 = n_1\pi \ , \ bk_2 = n_2\pi \ , \ ck_3 = n_3\pi \ .$$

所以

$$k_1 = n_1\frac{\pi}{a} \ , \ k_2 = n_2\frac{\pi}{b} \ , \ k_3 = n_3\frac{\pi}{c} \ . \tag{7}$$

这里，$n_1, n_2, n_3 = \pm 1; \pm 2; \pm 3; \cdots$是独立的量子数. 必须排除选 $n_i = 0$的情形，因为那个相应的波函数处处是零(参看本练习的结尾). 总能量是

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_1^2 + k_2^2 + k_3^2). \tag{8}$$

它只能是分立值，即

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\left(n_1\frac{\pi}{a}\right)^2 + \left(n_2\frac{\pi}{b}\right)^2 + \left(n_3\frac{\pi}{c}\right)^2\right]. \tag{9}$$

当质量 m 或盒子的伸延变得非常大时，分立能谱就转化为*准连续谱*. 最低能量值

$$E_{111} = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{b}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{c}\right)^2\right] \tag{10}$$

不是像经典上所期望的零. 这是非零的零点能的第一个例子(参看第7章与谐振子相联系的深入讨论).

盒子内的解

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(\boldsymbol{r}) = A\sin(k_1 x)\sin(k_2 y)\sin(k_3 z) \tag{11}$$

必须使总概率为1，这意味着

$$1 = \int \psi^*_{n_1 n_2 n_3}\psi_{n_1 n_2 n_3}\mathrm{d}V$$

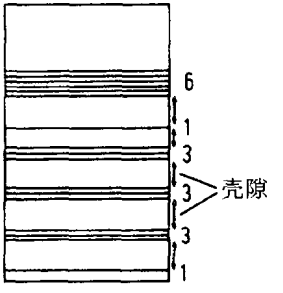
$$= |A|^2 \int_0^a \sin^2(k_1 x)\mathrm{d}x \int_0^b \sin^2(k_2 y)\mathrm{d}y \int_0^c \sin^2(k_3 z)\mathrm{d}z,$$

$$1 = \frac{abc}{8}|A|^2, \tag{12}$$

所以，归一化因子等于

$$|A| = \sqrt{\frac{2}{a}\frac{2}{b}\frac{2}{c}}. \tag{13}$$

能谱如下图所示.



长方盒子中粒子的能级

我们设 $a < b < c$，所以能级 E_{211}在能量上高于 E_{121}和 E_{112}，关系 $E_{211} > E_{121} > E_{112}$成立. 在 a，b 和 c 差别不太多的情形，这些能级就都挤在一起了. 于是，我们称之为*三重态*(一般地是*多重态*). 对于 $a = b = c$，粒子在立方盒子中运动，所有的态是三重态，是能量简并的态，我们有

$$E_{211} = E_{121} = E_{112} \tag{14}$$

这三个态的波函数是

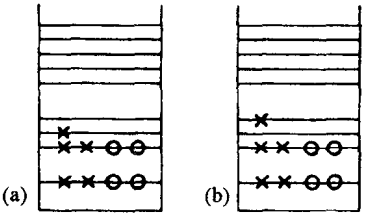
$$E_{211}:\ \psi_{211} = \sqrt{\frac{8}{a^3}}\sin\frac{2\pi}{a}x\sin\frac{\pi}{a}y\sin\frac{\pi}{a}z,$$

$$E_{121}:\ \psi_{121}=\sqrt{\frac{8}{a^3}}\sin\frac{\pi}{a}x\sin\frac{2\pi}{a}y\sin\frac{\pi}{a}z\ ,$$

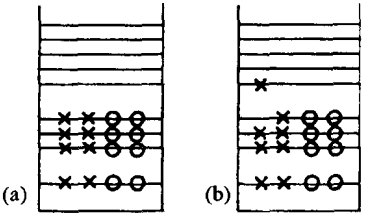
$$E_{112}:\ \psi_{112}=\sqrt{\frac{8}{a^3}}\sin\frac{\pi}{a}x\sin\frac{\pi}{a}y\sin\frac{2\pi}{a}z\ . \tag{15}$$

如果我们稍微打破这个简并，体积近似于立方体的体积，这三个能级就密集在一起，如我们刚指出的那样，对于能量更高的态，我们观察到等同的现象. 例如，有两个三重态挤在一起(因为稍微破坏了立方对称性)，就是 ψ_{221}，ψ_{122}，ψ_{212}和 ψ_{311}，ψ_{131}，ψ_{113}，随后有一个单态，即 ψ_{222}. 这种态的多重结构被认定为“壳”. 在原子物理和核物理中，壳模型对解释壳结构是很重要的. 例如，在核物理学中，核内所有核子被假定处于一个势阱中. 当然，此势阱是球对称的，但对于小的核，盒样的势是可接受的近似. 因为质子和中子的自旋(见稍后的第12章)以及泡利(Pauli)原理(见稍后的第14章)，每个能级只能放进两个质子和两个中子. 我们分别从填充最低的能级开始，因为系统比较喜欢处于最低的能量态. 这里，“最后”的粒子决定了最“可见的”性质. 如果最后的粒子在多重态内，那么，小的激发能量就足以将这个粒子举到较高的能态，这种核是易于激发的.

如果我们考虑一种核，它恰好有填满壳的质子数和中子数，那么，激发一个核子到第一激发态就要更多的能量. 这样的核特别稳定，因为只当大的能隙被克服，核才能被毁坏(即强激发). 在这样的情形，我们称为*幻核*(比较惰性气体原子中填充的电子壳层)或*双幻核*.[①] (练习6.1完)



处于(a)基态，(b)激发态的核；
(x)代表质子，(o)代表中子



处于(a)基态，(b)激发态的幻核.
与上图比较显示了高得多的激发能

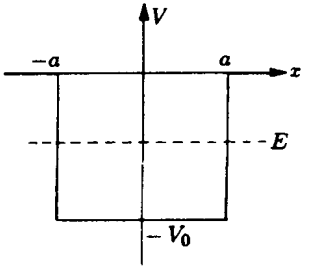
练习6.2 在一维有限势阱中的粒子

问题 对于一个由如下式描述的有限势阱，试解一维薛定谔方程

$$V(x)=\begin{cases}-V_0 & \text{当 } |x|\leqslant a\\ 0 & \text{当 } |x|>a\ .\end{cases}$$

① 对于核的壳模型的深入讨论，参看 J.M. Eisenberg and W. Greiner: *Nuclear Theory*, Vol. 1, *Nuclear Models (Collective and Single Particle Phenomena)*, 3rd ed. (North-Holland, Amsterdam 1987).

只考虑束缚态($E<0$).



解　(a) 对于$|x|<a$和$|x|>a$的波函数.相应的薛定谔方程由下式给出

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

其中

$$\psi''\equiv\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\ .$$

为了简洁,我们定义

$$\kappa^2=-\frac{2mE}{\hbar^2}\ ,\quad k^2=\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}\ . \qquad (2)$$

并得出:

(1) 若$x<-a$: $\psi_1''-\kappa^2\psi_1=0$, $\psi_1=A_1\exp(\kappa x)+B_1\exp(-\kappa x)$; (3a)

(2) 若$-a\leqslant x\leqslant a$: $\psi_2''+k^2\psi_2=0$, $\psi_2=A_2\cos(kx)+B_2\sin(kx)$; (3b)

(3) 若$x>a$: $\psi_3''-\kappa^2\psi_3=0$, $\psi_3=A_3\exp(\kappa x)+B_3\exp(-\kappa x)$. (3c)

(b) 用公式表示边界条件.束缚态的归一化要求无穷远处解为零.这意味着$B_1=A_3=0$.进而,$\psi(x)$应是连续可微的.所有的特解应适合这样的条件:ψ和它的一阶导数ψ'在内外间的边界x值处是光滑的.二阶导数ψ''包含了此薛定谔方程的特殊盒型势所要求的跳跃.所有这些一起导致

$$\begin{aligned}&\psi_1(-a)=\psi_2(-a)\ ,\quad \psi_2(a)=\psi_3(a)\ ,\\ &\psi_1'(-a)=\psi_2'(-a)\ ,\quad \psi_2'(a)=\psi_3'(a)\ .\end{aligned} \qquad (4)$$

(c) 本征值方程.由(4)式我们得到并于系数的四个线性齐次方程,即

$$\begin{aligned}&A_1\exp(-\kappa a)=A_2\cos(ka)-B_2\sin(ka)\ ,\\ &kA_1\exp(-\kappa a)=A_2k\sin(ka)+B_2k\cos(ka)\ ,\\ &B_3\exp(-\kappa a)=A_2\cos(ka)+B_2\sin(ka)\ ,\\ &-kB_3\exp(-\kappa a)=-A_2k\sin(ka)+B_2k\cos(ka)\ .\end{aligned} \qquad (5)$$

将这些方程加减,我们得到这组方程更清楚的形式,这种形式易于求解:

$$\begin{aligned}&(A_1+B_3)\exp(-\kappa a)=2A_2\cos(ka)\\ &\kappa(A_1+B_3)\exp(-\kappa a)=2A_2k\sin(ka)\\ &(A_1-B_3)\exp(-\kappa a)=-2B_2\sin(ka)\\ &\kappa(A_1-B_3)\exp(-\kappa a)=2B_2k\cos(ka)\ .\end{aligned}$$

设$A_1+B_3\neq0$和$A_2\neq0$,由前两个方程得到

$$\kappa=k\tan(ka)\ . \qquad (7)$$

将此代入后两个方程中的一个方程,得出

$$A_1=B_3;\ B_2=0\ . \qquad (8)$$

因此，作为结果，我们有对称的解 $\psi(x)=\psi(-x)$. 我们称为正宇称.

几乎完全相同的计算，对于 $A_1-B_3\neq 0$和 $B_2\neq 0$导致

$$\kappa = -k\cot(ka) \quad 和 \quad A_1 = -B_3;\quad A_2 = 0\,. \tag{9}$$

这样得到的波函数是反对称波函数，相当于负宇称.

(d) 本征值问题的定性解. 我们已得到的与 κ 和 k 相联系的方程是能量本征值的条件. 运用简洁形式

$$\xi = ka\,,\quad \eta = \kappa a \tag{10}$$

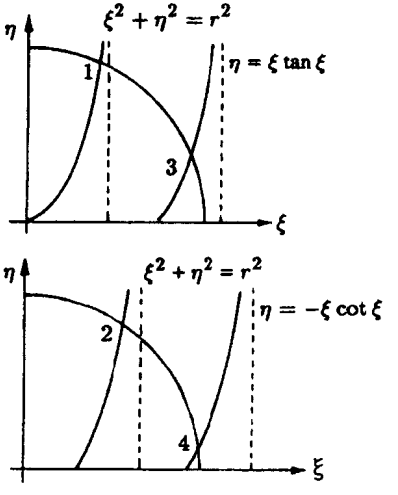
由(2)式的定义，我们得

$$\xi^2+\eta^2 = \frac{2mV_0a^2}{\hbar^2} = r^2 \tag{11}$$

另一方面，运用(7)和(9)式，我们得到方程

$$\eta = \xi\tan(\xi)\,,\quad \eta = -\xi\cot(\xi)$$

所以，要求的能量值能够由(ξ,η)平面内那两组曲线与(11)式定义的圆的交点得到(见下图).



这些曲线的交点决定能量本征值

因为正切函数过原点，对于参数 V_0的任意值至少有一个正宇称的解存在. 对于负宇称，圆半径需要大于一个极小值，两曲线才能相交. 与给定的大小 a 和给定的质量 m 相关联的势必须有一定深度，才会有负宇称的解. 能级数目随着 V_0，a 和质量 m 而增加. 对于 $mAa^2\to\infty$的情形，交点处于

$$\tan(ka) = \infty \text{ 相当于 } ka = \frac{2n-1}{2}\pi\,,$$

$$-\cot(ka) = \infty \text{ 相当于 } ka = n\pi\,,$$

$$n = 1,2,3,\cdots \tag{12}$$

或者，组合后得：

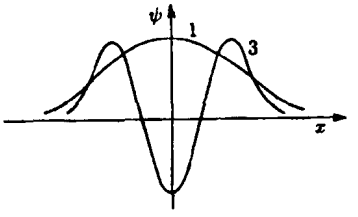
$$k(2a) = n\pi\,. \tag{13}$$

这意味着能谱是

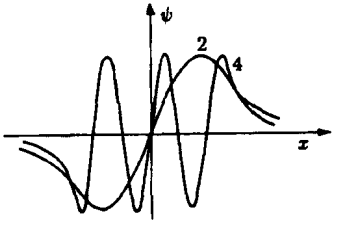
$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2 - V_0. \tag{14}$$

增大势阱或粒子的质量 m，相邻两个能量本征值之间的差都将减小. 最低态($n=1$)不是处于$-V_0$，而是稍高一点. 这个差称为零点能. 以后讨论谐振子时(参看第7章)我们再回到零点能的问题.

e) 对于所讨论的解，在下列两图示中显示了波函数的形状. (练习6.2完)



正宇称的波函数，相对于原点对称



负宇称的波函数，相对于原点反对称

练习6.3　δ 势

假定势的形式为

$$V(x) = -V_0\delta(x)\ ;\quad V_0 > 0\ ;\quad x \in \mathbb{R}.$$

相应的波函数 $\psi(x)$要求是光滑的.

问题　(a) 寻找处于此势的束缚态($E<0$).

(b) 计算入射平面波在此势处的散射，并求出反射系数

$$R = \frac{|\psi_{\text{ref}}|^2}{|\psi_{\text{in}}|^2}\bigg|_{x=0},$$

其中 ψ_{ref}，ψ_{in}分别是反射波和入射波.

提示：为求得 $x=0$处 $\psi(x)$的行为，可在区间$(-\varepsilon,+\varepsilon)$积分薛定谔方程，并考虑 $\varepsilon\to 0$的极限.

解　(a) 薛定谔方程是

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} - V_0\delta(x)\right]\psi(x) = E\psi(x)\,. \tag{1}$$

原点之外微分方程的形式是

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x)\,. \tag{2}$$

所以波函数的形式是

$$\psi(x) = Ae^{-\beta x} + Be^{\beta x} \quad 若 \quad x > 0 \quad 或 \quad x < 0 , \tag{3}$$

其中 $\beta=\sqrt{-2mE/\hbar^2}\in\mathbb{R}$. 由于$|\psi|^2$必须是可积的，不能有指数增加部分. 并且，波函数应在原点连续. 因此

$$\begin{aligned}\psi(x) &= Ae^{\beta x};\quad (x<0),\\ \psi(x) &= Ae^{-\beta x};\quad (x>0).\end{aligned} \tag{4}$$

对于薛定谔方程由$-\varepsilon$至$+\varepsilon$积分，得到

$$-\frac{\hbar^2}{2m}[\psi'(\varepsilon)-\psi'(-\varepsilon)]-V_0\psi(0)=E\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\psi(x)\mathrm{d}x\approx 2\varepsilon E\psi(0). \tag{5}$$

现在代入(4)式并取极限$\varepsilon\to 0$，我们有

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(-\beta A-\beta A)-V_0A=0, \tag{6}$$

或者 $E=-m(V_0^2/2\hbar^2)$. 很清楚(虽惊奇)只有一个能量本征值. 求得的归一化常数是 $A=\sqrt{mV_0/\hbar^2}$.

(b) 平面波波函数是

$$\psi(x)=Ae^{ikx},\quad k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}. \tag{7}$$

它从左边向右边运动并在势点被反射. 若 B 或 C 分别是反射波或透射波的振幅，我们得

$$\begin{aligned}\psi(x) &= Ae^{ikx}+Be^{-ikx};\ (x<0),\\ \psi(x) &= Ce^{ikx};\ (x>0).\end{aligned} \tag{8}$$

由连续条件和 $\psi'(\varepsilon)-\psi'(-\varepsilon)=-f\psi(0)$，其中 $f=2mV_0/\hbar^2$，得出

$$\left.\begin{aligned}A+B&=C\\ ik(C-A+B)&=-fC\end{aligned}\right\}\Rightarrow\begin{cases}B=-\dfrac{f}{f+2ik}A,\\ C=\dfrac{2ik}{f+2ik}A.\end{cases} \tag{9}$$

所以，所求的反射系数是

$$R=\frac{|\psi_{\mathrm{ref}}|^2}{|\psi_{\mathrm{in}}|^2}\bigg|_{x=0}=\frac{|B|^2}{|A|^2}=\frac{m^2V_0^2}{m^2V_0^2+\hbar^4k^2}. \tag{10}$$

如果势极强，$(V_0\to\infty)R\to 1$，即全部波都被反射.

另一方面，透射系数是

$$T=\frac{|\psi_{\mathrm{trans}}|^2}{|\psi_{\mathrm{in}}|^2}\bigg|_{x=0}=\frac{|C|^2}{|A|^2}=\frac{\hbar^4k^2}{m^2V_0^2+\hbar^4k^2}. \tag{11}$$

如果势非常强，$(V_0\to\infty)T\to 0$，即透射波为零.

显然，$R+T=1$，正如所期望的那样. (练习6.3完)

练习6.4　量子统计学中的分布函数

设一个量子力学系统，有 g_i 度简并的能量本征值 ϵ_i，每个能级由 n_i 个粒子占据，并且

$$\sum_i n_i = N(\approx 10^{23}) \tag{1}$$

是不能分辨的粒子的总数，且

$$\sum_i n_i\epsilon_i = E \tag{2}$$

是总能量(例如，理想气体封于盒子中).

问题　(a) 一个态只能被一个费米子占据，但是能被不限量的玻色子占据. 这是*泡利原理*的推论(稍后，在第14章我们要讨论它). 试证明可能在下面各种情形分布 n_i 个粒子于 g_i 个态.

(Ⅰ) 费米子情形下的可能性

$$W_i^{\mathrm{FD}} = \binom{g_i}{n_i}$$

$$= \frac{g_i}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad \text{(费米 - 狄拉克(Fermi-Dirac)统计学)},$$

(Ⅱ) 玻色子情形下的可能性

$$W_i^{\mathrm{BE}} = \binom{g_i + n_i - 1}{n_i} \quad \text{(玻色 - 爱因斯坦(Bose-Einstein)统计学)}.$$

(Ⅲ) 对于经典粒子，即可分辨粒子的可能性

$$W_i^{\mathrm{B}} = g_i^{n_i} \quad \textbf{(玻耳兹曼(Boltzmann)统计学)}.$$

(b) 我们定义 $\{n_i\} = \{n_1, n_2, n_3, \cdots\}$ 为粒子以"权重" $W\{n_i\}$ 的分布，它是在能级 ϵ_i 精确地有 n_i 个粒子分布可能性的简单的数目. 自然，最要被实现的，即最可能的分布，是权重最大的那个.

由这些提及的意见，并考虑保持不变的粒子总数和总能量，试推导出变分原理

$$\delta[\ln(W\{\langle n_i\rangle\}) - \alpha N - \beta E] = 0\,. \tag{3}$$

这里，参量 α, β 是拉格朗日(Lagrange)乘子，$\{\langle n_i\rangle\}$ 是所求的分布. 试证明：在 $g_i \gg n_i \gg 1$ 的情况下，对于由指标 i 标志的能级的平均占据数 $\langle n_i\rangle$ 由下式给出：

$$\langle n_i\rangle = g_i\{\exp[(\epsilon_i - \mu)/kT] + \delta\}^{-1}, \tag{4}$$

其中

$$\delta = \begin{cases} +1 & \text{对于费米子}, \\ -1 & \text{对于玻色子}, \\ 0 & \text{对于经典的，可分辨的粒子}. \end{cases} \tag{5}$$

提示：对于大的 n 值，为计算 $n!$ 应用斯特林(Stirling)公式：

$$n! = \sqrt{2\pi}n^{(n+1/2)}\mathrm{e}^{-n} \approx \left(\frac{n}{\mathrm{e}}\right)^n, \tag{6}$$

然后以 $x_i\in\mathbb{R}$ 代替 $n_i\in\mathbb{N}$，即由分立的 n_i 改为连续变量 x_i.

(c) 对于 $T\approx 0$，试作图表示费米-狄拉克分布 $\langle n_E\rangle^{FD}$ 作为能量 E 的函数关系. 如何解释参量 μ?

解 (a) 为了理解不同的统计学，我们考虑 n_i 个不可分辨的小球分布于 g_i 个盒子中的问题.

(Ⅰ) 费米-狄拉克统计学. 有 n_i 个不可分辨的球要分布于 g_i 个盒子中：

$$\begin{array}{cccccccc} ① & ② & ③ & ④ & \cdots & ⓝ_i & & \\ \square & \square & \square & \square & \cdots & \square & . & (7) \\ g_1 & g_2 & g_3 & g_4 & \cdots & g_i & & \end{array}$$

每个盒子只能容纳一个球(费米-狄拉克情形!). 第一个球放在 g_i 个盒子中的一个盒子中. 第二个球于是有 g_i-1 的可能性，因为一个盒子已被第一个球占据. 最后一个球，若 $g_i>n_i$，精确地被发现存在 (g_i-n_i+1) 的可能性. 可能性的总数由下面乘积给出

$$\begin{aligned} & g_i(g_i-1)(g_i-2)\cdots(g_i-n_i+1) \\ &= \frac{g_i(g_i-1)\cdots(g_i-n_i+1)\,(g_i-n_i)\cdots 1}{(g_i-n_i)!} \\ &= g_i!/(g_i-n_i)!\,. \end{aligned} \tag{8}$$

至此，我们假定了粒子是可分辨的；如果它们是不可分辨的话，就有一些全同的组合. 例如，组合

$$\begin{array}{ccc} ③ & ① & ② \\ g_1 & g_3 & g_2 \end{array} \quad \text{全同于} \quad \begin{array}{ccc} ① & ③ & ② \\ g_1 & g_2 & g_3 \end{array}\,. \tag{9}$$

这意味着，由 n_i 个粒子的排列数，我们已经过多地估计了可能性数. n_i 个元素的排列提高了 $n_i!$ 因子. 所以，最后是

$$W_i^{FD}=\frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!}=\binom{g_i}{n_i}\,. \tag{10}$$

(Ⅱ) 玻色-爱因斯坦统计学. 现在每个盒子能容纳任意多个不可分辨的球(玻色-爱因斯坦情形!). 按下面的办法，放 n 个**玻色**(**Bose**)粒子在两个能级中的可能性是

$$n+1=\binom{n+1}{n}\,.$$

放在三个能级的可能性是

$$\binom{n+2}{n}=\binom{n+1}{1}+\binom{n}{1}+\binom{n-1}{1}+\cdots+\binom{2}{1}+\binom{1}{1}\,.$$

一般地，就有

$$W_i^{BE}=\binom{g_i+n_i-1}{n_i}=\binom{g_i+n_i-1}{g_i-1}=\frac{(g_i+n_i-1)!}{(g_i-1)!n_i!}\,.$$

我们要用不同的方法再次考虑这个问题. 对于每个粒子和盒子用一条纸来标志，对于盒子用

$K_1,\cdots,K_{g_i}$，对于球用 $B_1,\cdots,B_{n_i}$. 现在纸条 K_1 被放在一边，而把其他所有纸条(两类，那些标以 K_μ 的和那些标以 B_μ 的)放入一个坛子中，应留下 g_i+n_i-1 个纸条. 现在再一个接着一个以任意顺序取出纸条放在 K_1 的右边；例如：

$$K_1B_8K_7B_3B_1K_3K_2B_4\cdots . \tag{11}$$

这可作如下解释：球在两个盒子位置中间表示此球在左边盒子内. 在我们的例子中，8号球在1号盒子中，3号球和1号球属于7号盒子，3号盒中无球. 4号球进到2号盒中，…….

由(Ⅰ)中，我们已知有 $(g_i+n_i-1)!$ 种排列是可能的[排列如上面的例(11)式所示]. 另一方面，在那一行中，球的位置和放球的盒子位置是不重要的. 事实上，如果 n_i 个球在它们之间作交换，不出现新的排列. 同样 g_i-1 个 K 纸条的相互交换同样不会出现新排列. 这样一来，有

$$W_i^{\mathrm{BE}}=\frac{(g_i+n_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!}=\begin{pmatrix} g_i+n_i-1 \\ n_i \end{pmatrix} \tag{12}$$

种不同的排列.

(Ⅲ) 玻耳兹曼统计学. 假如我们有两个球和 g_i 个盒子. 球1分布的可能性是 g_i. 如果一个盒子中可以放进多于1个的球，球2分布的可能性也是 g_i，合起来有 g_i^2 种排列. 类似地，对于 n_i 个球，有

$$W_i^{\mathrm{B}}=g_i^{n_i} \tag{13}$$

种排列。

(b) 由于在费米-狄拉克统计学和玻色-爱因斯坦统计学中有不可分辨的粒子，如果有粒子分布 $\{n_1,\cdots,n_m\}$，对于 n_i 个粒子分布进能级 ε_i 的排列数由下面的乘积给出

$$W^{\mathrm{FD}}\{n_1,n_2,n_3,\cdots,n_m\}=\prod_{i=1}^{m}W_i^{\mathrm{FD}}, \tag{14}$$

$$W^{\mathrm{BE}}\{n_1,n_2,n_3,\cdots,n_m\}=\prod_{i=1}^{m}W_i^{\mathrm{BE}}. \tag{15}$$

现在我们回到可分辨粒子的玻耳兹曼统计学，这种情形更为复杂. 我们要求以这种方式放 $N=\sum_{i=1}^{m}n_i$ 个粒子到能级上，每个能级 n_i 个粒子. 以如下方法计算可能的方式数目. 我们以 $N!$ 种可能性出发，暂不管包含 m 组的这种组结构. 然后，我们由每组中任意占据的 $n_j!$ 因子来修正这个数. 产生

$$N!/n_1!n_2!,\cdots,n_m! \tag{16}$$

种可能性. 因此，

$$W^{B}\{n_1,n_2,n_3,\cdots,n_m\}=\frac{N!}{n_1!n_2!n_3!,\cdots,n_m!}\prod_{i=1}^{m}g_i^{n_i}, \tag{17}$$

我们也可写成

$$W^{\mathrm{B}}\{n_i\}=N!\prod_{i=1}^{m}\frac{g_i^{n_i}}{n_i!}. \tag{18}$$

下一步是计算这各种分布 $W\{n_i\}$ 的极大，为了找到具有最大权重的特殊分布. $W^{\mathrm{FD}}\{n_i\}$ 的极大与 $\ln\,(W^{\mathrm{FD}}\{n_i\})$ 的极大一致，这在数学上是易于处理的. 所以，运用斯特林公式(6)，我们得到

$$\begin{aligned}\ln W^{\mathrm{FD}}\{n_i\} &= \sum_i \ln \frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!}\\ &\approx \sum_i \ln \frac{(2\pi)^{-1/2} g_i^{g_i+1/2}\mathrm{e}^{-g_i}}{n_i^{n_i+1/2}\mathrm{e}^{-n_i}(g_i-n_i)^{g_i-n_i+1/2}\mathrm{e}^{-g_i+n_i}}\\ &\approx \sum_i \left[\ln\frac{1}{\sqrt{2\pi}} + g_i\ln g_i - n_i\ln n_i - (g_i-n_i)\ln(g_i-n_i)\right]. \end{aligned} \tag{19}$$

最后两步中我们用了 $g_i\gg 1, n_i\gg 1$. 为了找到分布的极大，我们允许 n_i 取连续值，以致 $n_i\to x_i\in\mathbb{R}$，并引进两个拉格朗日乘子[①] β 和 α，分别符合条件 $E=\sum_i n_i\varepsilon_i$ 和 $N=\sum_i n_i$. 变分原理产生

$$\begin{aligned}&\delta\left[\ln W^{\mathrm{FD}}\{x_j\} - \beta\sum_j \varepsilon_j x_j - \alpha\sum_j x_j\right]\\ &= \sum_i \delta x_i\left[\frac{\partial}{\partial x_i}\ln W^{\mathrm{FD}}\{x_j\} - \beta\varepsilon_i - \alpha\right]\\ &= \sum_i \delta x_i\left(\ln\frac{g_i-x_i}{x_i} - \beta\varepsilon_i - \alpha\right). \end{aligned} \tag{20}$$

最后一步用了(19)式的结果，这样：

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial x_i}\sum_j\left[-x_j\ln x_j - (g_j-x_j)\ln(g_j-x_j)\right]\\ &= \delta_{ij}\left[-\ln x_j - 1 + \ln(g_j-x_j) + 1\right]\\ &= \ln(g_i-x_i) - \ln x_i = \ln\frac{g_i-x_i}{x_i}. \end{aligned} \tag{21}$$

极大值存在的必要条件是(20)式中的括号中的项为零，所以，我们导出

$$\frac{g_i-x_i}{x_i} = \mathrm{e}^{\beta\varepsilon_i+\alpha} \Leftrightarrow x_i = (g_i-x_i)(\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_i+\alpha})^{-1}. \tag{22}$$

然后，得到

$$(x_i)_{\mathrm{FD}} \equiv \langle n_i\rangle_{\mathrm{FD}} = g_i/[\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_i+\alpha}+1]. \tag{23}$$

最后，用习惯的(更物理的)量 T 和 μ 来重写参量 β 和 α 是方便的，由

$$\beta = \frac{1}{kT},\quad \alpha = -\frac{\mu}{kT} = -\mu\beta \tag{24}$$

得

---

① 参看 H. Goldstein: *Classical Mechanics*, 2nd ed. (Addison-Wesley, Reading Ma. 1980) 或者 W. Greiner: *Theoretische Physik*, Vol. 2, *Mechanik*, 4th addition (Verlang Harri Deutsch, Thun and Frankfurt a. M. 1981).

$$(x_i)_{\mathrm{FD}} \equiv \langle n_i\rangle_{\mathrm{FD}} = g_i\{\exp[(\varepsilon_i-\mu)/kT]+1\}^{-1}.$$

回到玻色-爱因斯坦统计学的情形，我们作类似的处置. 由

$$\begin{aligned}\ln W^{\mathrm{BD}}\{n_i\} &= \sum_i \ln\frac{(g_i+n_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!}\\ &\approx \sum_i \ln\{(2\pi)^{-1/2}(g_i+n_i-1)^{g_i+n_i-1/2}\,\mathrm{e}^{-g_i-x_i-1}\\ &\quad\times[n_i^{n_i-1/2}\mathrm{e}^{-n_i}(g_i-1)^{g_i-1/2}\mathrm{e}^{-g_i+1}]^{-1}\}\\ &\approx \sum_i\{\ln(2\pi)^{-1/2}+(g_i+n_i)\ln(g_i+n_i)\\ &\quad -n_i\ln n_i - g_i\ln g_i\}\ ,\end{aligned}\tag{25}$$

随即得到

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\ln W^{\mathrm{BE}}\{x_i\} = \ln(g_i+x_i)+1-\ln x_i-1 = \ln\frac{g_i+x_i}{x_i}\ .\tag{26}$$

所以

$$\delta\Big[\ln W^{\mathrm{BE}}\{x_j\}-\beta\sum_j\varepsilon_j x_j-\alpha\sum_j x_j\Big] = \sum_j\delta x_i\Big(\ln\frac{g_i+x_i}{x_i}-\beta\varepsilon_i-\alpha\Big)\ .\tag{27}$$

这样，我们推导得出

$$(x_i)_{\mathrm{BE}} \equiv \langle n_i\rangle_{\mathrm{BE}} = g_i\{\exp[(\varepsilon_i-\mu)/kT]-1\}^{-1}.\tag{28}$$

在玻耳兹曼统计学中，我们再次作类似的处置并发现

$$\begin{aligned}\ln W^{\mathrm{B}}\{n_i\} &= \ln(N!)+\sum_i\ln\Big(\frac{g_i^{n_i}}{n_i!}\Big)\\ &= \ln N!+\sum_i(n_i\ln g_i-\ln n_i!)\\ &\approx \ln N!+\sum_i(n_i\ln g_i-\ln[\sqrt{2\pi}n_i^{n_i+1/2}\mathrm{e}^{-n_i}]\}\\ &\approx \ln N!+\sum_i(n_i\ln g_i-\ln\sqrt{2\pi}-n_i\ln n_i+n_i)\\ &= \ln N!+\sum_i(n_i-\ln\sqrt{2\pi}+n_i\ln g_i-n_i\ln n_i)\ ,\end{aligned}\tag{29}$$

以至于

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\ln W^{\mathrm{B}}\{x_i\} = 1+\ln g_i-\ln x_i-1 = \ln\frac{g_i}{x_i}\ .\tag{30}$$

变分原理导致

$$\delta\Big[\ln W^{\mathrm{B}}\{x_j\}-\beta\sum_j\varepsilon_j x_j-\alpha\sum_j x_j\Big] = \sum_j\delta x_i\Big[\ln\Big(\frac{g_i}{x_i}\Big)-\beta\varepsilon_i-\alpha\Big],\tag{31}$$

并最后得

$$(x_i)_{\mathrm{B}} \equiv \langle n_i\rangle_{\mathrm{B}} = g_i\exp[-(\varepsilon_i-\mu)/kT]\ .\tag{32}$$

由(24)式引入的拉格朗日乘子由下列条件确定

$$E = \sum_i \varepsilon_i x_i \quad 和 \quad N = \sum_i x_i. \tag{33}$$

所以

$$E = E(\mu, T), \quad N = N(\mu, T)$$

分别是 μ 和 T 的函数，化学势 $\mu = \mu(N, T)$ 是粒子数 N 和温度 T 的函数. 参量 T 的解释是从例如玻色-爱因斯坦情形下的(33)式中的第一个方程与普朗克辐射定律[参看例2.2的(13)式]比较而得. 因此，在费米-狄拉克统计学和玻耳兹曼统计学中认为 T 也是温度，好像是有道理的. 对于稳定的粒子数和固定的温度 T，μ 也是固定的. 量 $K \ln(W\{\langle n_i\rangle\}) = S$ 称为系统的熵，这与热力学中熵的概念一致. 熵 S 给出系统无序的信息. S 越大，粒子展布于各能级"越狂乱". 从(23)，(28)和(32)式，我们最后得到相当于各种统计学的分布函数的形式. 以紧凑的形式，$\langle n_i\rangle$ 能由温度函数的形式给出

$$\langle n_i\rangle = g_i\{\exp[\varepsilon_i - \mu)/kT] + \delta\}^{-1}, \tag{34}$$

式中用到 $\delta = \begin{cases} +1 & \text{费米子的情形} \\ -1 & \text{玻色子的情形} \\ 0 & \text{经典粒子的情形.} \end{cases}$

(c) 在此特殊情形下，由(23)式我们有

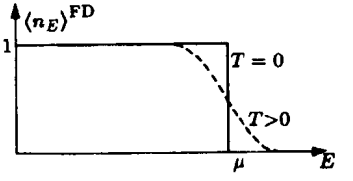
$$\langle n_E\rangle^{FD} = \{\exp[(E - \mu)/kT] + 1]\}^{-1}, \tag{35}$$

所以

$$\lim_{T\to 0}\langle n_E\rangle^{FD} = \begin{cases} 0\ , & E > \mu \\ \dfrac{1}{2}\ , & E = \mu \equiv \Theta(E - \mu) \\ 1\ , & E < \mu \end{cases}$$

(下图中的实线).

对于 $T \gtrsim 0$，相当于能量 kT，费米能级在区域 $\Delta E \sim kT$ 被"涂抹"了(见下图). (练习6.4完)



费米-狄拉克分布作为能量 E 的函数

练习6.5 费米气体

由前面的叙述，我们知道，质量为 m 的无相互作用粒子在三维的边长为 l 的无限深势阱中容许的能级是(见练习6.1)

$$E=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ml^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2);\quad n_x,n_y,n_z\in\mathbb{N}. \tag{1}$$

对于金属中的电子或容器中的分子，假定 l 的值大得使能谱可以当成连续谱.

问题　(a) 试证明在能量间隔 E 与 $E+\Delta E$ 之间的状态数 ΔN 由下式给出

$$\Delta N=\frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\right)^3 VE^{1/2}\Delta E. \tag{2}$$

(b) 对于 N 个粒子的理想**费米(Fermi)**气体，计算费米能 $\epsilon_f=\mu(T=0)$. 运用这个事实，由于自旋自由度，每个能级是二度简并的.

解　(a) 代之以数相同等能量态的数目 (n_x,n_y,n_z)(这并不容易)，我们运用*准连续近似*，来确定在 (n_x,n_y,n_z) 空间第一卦限中半径为

$$n=\sqrt{n_x^2+n_y^2+n_z^2}, \tag{3}$$

厚度为 Δn 的球壳内的点数，因为 $n_x,n_y,n_z\in\mathbb{N}$. 该点数就简单地是"体积"

$$\Delta N=\frac{1}{8}(4\pi n^2)\Delta n=\frac{\pi}{2}n^2\Delta n. \tag{4}$$

按照假定 $n^2=E(2ml^2/\pi^2\hbar^2)$，我们有

$$n=\frac{l\sqrt{2m}}{\pi\hbar}E^{1/2}, \tag{5}$$

$$\Delta n=\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}E}\Delta E=\frac{l\sqrt{2m}}{2\pi\hbar}E^{-1/2}\Delta E \quad \text{并且} \tag{6}$$

$$\Delta N=[(2m)^{3/2}V/(4\pi\hbar^3)]E^{1/2}\Delta E=CE^{1/2}\Delta E.$$

$$C=(2m)^{3/2}V/(4\pi\hbar^3),\quad V=l^3. \tag{7}$$

(b) 分立情形下能量是

$$E_T=\sum_i (n_i)_T\epsilon_i. \tag{8}$$

如果能量是连续的，表示式改变为

$$E_T=\sum_{i=0}^{\infty}\frac{\langle n_i\rangle}{\Delta\epsilon_i}\epsilon_i\Delta\epsilon_i=\sum_{i=0}^{\infty}g(E_i)f(E_i)E_i\Delta E_i$$

$$\xrightarrow[\Delta E_i\to 0]{}\int_0^{\infty}g(E)f(E)E\mathrm{d}E. \tag{9}$$

这里的 $g(E)$ 是能量间隔 ΔE 中的状态数；$f(E)$ 描述已占据态的数率数. 事实上，在连续态的情形(对于足够小的 ΔE)我们能把能量间隔 $(E,E+\Delta E)$ 当成具有简并度 $g_{i=E}=g(E)\Delta E=s\Delta N$(对玻色子 $s=1$，对于自旋 $\frac{1}{2}$ 的费米子 $s=2$)的一个能级. 表式 $f(E)=\langle n_E\rangle/g(E)\Delta E$ 被称为*分布函数*，$g(E)$ 是*态密度*.

因为自旋简并($s=2$)，对于费米子由(7)式我们有

$$g(E) = 2CE^{1/2},$$
$$f^{FD}(E) = \{\exp[(E-\mu)/kT] + 1\}^{-1}. \tag{10}$$

对于 $T=0$，$f^{FD}_{T=0}(E)=\theta(E-\epsilon_f)$[参看练习6.4；$\theta(E-\epsilon_f)$是赫维赛德阶跃函数]，并假定粒子数 N 是常数，就是

$$N = \sum_{i=0}^{\infty}\langle n_i\rangle \to \int_0^{\infty} f^{FD}_{T=0}(E)g(E)\mathrm{d}E$$
$$= \int_0^{\infty}\theta(E-\epsilon_f)2CE^{1/2}\,\mathrm{d}E = 2C\int_0^{\epsilon_f}E^{1/2}\,\mathrm{d}E = \frac{3}{4}C\epsilon_f^{3/2}$$
$$\Rightarrow \epsilon_f = \left(\frac{3}{4}\frac{N}{C}\right)^{2/3} = (3\pi^2)^{3/2}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{11}$$

应用：金属中的电子气能当作费米气体. 温度 $T=0$情形的平均能量就是

$$\overline{E} = \frac{\int_0^{\epsilon_f}EE^{1/2}\,\mathrm{d}E}{\int_0^{\epsilon_f}E^{1/2}\,\mathrm{d}E} = \frac{3}{5}\epsilon_f. \tag{12}$$

由这个量我们能够算出电子气的压强 p(零点压强). 可以定义压强为减少体积 $\mathrm{d}V$ 所做的功 ΔA：$\mathrm{d}A=p|\mathrm{d}V|$. 这个功等价于所含能量 $N\overline{E}$的增量. 由(12)和(11)式，在压缩期间不改变电子总数，我们容易得到

$$p = N\left|\frac{\mathrm{d}\overline{E}}{\mathrm{d}V}\right| = \frac{2}{5}\frac{N}{V}\epsilon_f. \tag{13}$$

取银为例，我们得到零点压强约为大气压强的2×10^5倍. 这个巨大的压强正意味着电子气的压缩要求做大量的功. 此结果是典型的量子力学效应：如果所有电子都处于最低能态，那么只需要非常小的作功去抬高每个电子的零级能，相应体积的增大接近于零. 泡利原理导致占据能量更高的态，态之间的距离增加，作为不确定原理的后果，体积减小. 所以，对于解释固体的有限可压缩性，泡利原理是基础.(练习6.5完)

练习6.6 经典的理想气体

问题 试证明对于经典的理想气体，有

$$E = \frac{3}{2}NkT\ ,$$

其中 E 是总能量，N 是总粒子数. 在此情形下温度 T 是什么意思？

提示：运用 $\int_0^{\infty}x^{t-1}\,\mathrm{e}^{-x}\,\mathrm{d}x = \Gamma(t)$ 以及 $\Gamma(t+1)=t\Gamma(t)$ 和 $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)=\sqrt{\pi}$.

解 对于理想的玻耳兹曼气体，我们有[参看练习64(34)式]：

$$f^{B}(E) = \mathrm{e}^{(\mu-E)/kT},$$
$$g(E) = CE^{1/2}. \tag{1}$$

于是

$$E(T,\mu)=\int_0^\infty f^{B}(E)g(E)E\mathrm{d}E = C\,\mathrm{e}^{\mu/kT}\int_0^\infty E^{3/2}\mathrm{e}^{-E/kT}\,\mathrm{d}E$$

$$= C\,\mathrm{e}^{\mu/kT}(kT)^{5/2}\int_0^\infty x^{3/2}\mathrm{e}^{-x}\,\mathrm{d}x$$

$$= \Gamma(5/2)C(kT)^{5/2}\,\mathrm{e}^{\mu/kT}, \tag{2}$$

$$N=\int_0^\infty f^{B}(E)g(E)\mathrm{d}E = C\,\mathrm{e}^{\mu/kT}(kT)^{3/2}\int_0^\infty x^{1/2}\,\mathrm{e}^{-x}\,\mathrm{d}x$$

$$= \Gamma(3/2)C(kT)^{3/2}\mathrm{e}^{\mu/kT}. \tag{3}$$

由(2)和(3)式,随之可得

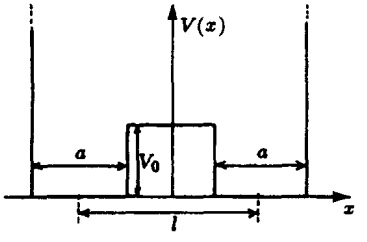
$$E/N=\frac{3}{2}kT \quad \text{即 } E(T)=\frac{3}{2}NkT\,. \tag{4}$$

每个粒子的平均能量是 $E/N=\frac{3}{2}kT$. 这个结果阐明了温度的意义,至少在经典理想气体的情形:T 直接正比于每个粒子的能量.(练习6.6完)

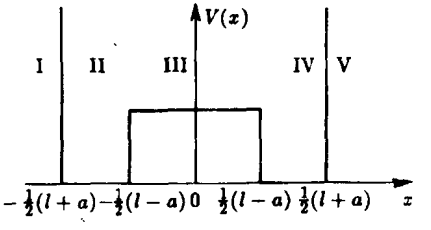
练习6.7　双中心势中的粒子

我们考虑如下的双原子(一维)分子的简单模型,考虑两个并非靠着的势阱(见下图);势由下式给出($a<l$).

$$V(x)=\begin{cases}\infty & |x|>(l+a)/2\,,\\ 0 & (l-a)/2<|x|<(l+a)/2\,,\\ V_0 & |x|<(l-a)/2\,.\end{cases}$$



双中心势草图



双中心势草图

由薛定谔方程描述的质量为 M 的粒子在这个势中运动. 我们希望找出哈密顿算符的本征值($0<E<V_0$)和相应的波函数. 然后,我们比较此结果与距离很大($l\gg a$)两个原子的结果,并讨论为什么建立分子键.

对于Ⅱ,Ⅲ,Ⅳ区我们写下薛定谔方程

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

$$\text{Ⅱ},\text{Ⅳ}:-\frac{\hbar^2\Delta}{2m}\psi(x)=E\psi(x)\ ,$$

$$\text{Ⅲ}:\quad\left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m}+V_0\right)\psi(x)=E\psi(x)\ . \tag{1}$$

在区域Ⅰ和Ⅴ，波函数一定是零，$\psi_{\text{Ⅰ}}=\psi_{\text{Ⅴ}}=0$. 这些方程给出

$$\begin{aligned}
&(\text{Ⅰ})\ \psi=0 && x<-\frac{1}{2}(l+a)\ ,\\
&(\text{Ⅱ})\ \psi=A'\sin kx+A''\cos kx && -\frac{1}{2}(l+a)<x<-\frac{1}{2}(l-a)\ ,\\
&(\text{Ⅲ})\ \psi=Be^{\beta x}+Ce^{-\beta x} && -\frac{1}{2}(l-a)<x<+\frac{1}{2}(l-a)\ ,\\
&(\text{Ⅳ})\ \psi=D'\sin kx+D''\cos kx && +\frac{1}{2}(l-a)<x<+\frac{1}{2}(l+a)\ ,\\
&(\text{Ⅴ})\ \psi=0 && +\frac{1}{2}(l+a)<x\ .
\end{aligned} \tag{2}$$

其中

$$k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\quad\text{和}\quad\beta=\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}\ . \tag{3}$$

波函数一定要连续，我们必须有 $\psi_{\text{Ⅰ}}\left(-\frac{1}{2}(l-a)\right)=\psi_{\text{Ⅱ}}\left(-\frac{1}{2}(l-a)\right)$，等等. 进而，对于 $|x|=\frac{1}{2}(l-a)$，导数一定是连续的. 所以，我们要用适当的方法“连结”不同的解，这只对一定的能量 $E(\sim k,\beta)$ 才有可能. 由在点 $x=\pm\frac{1}{2}(l+a)$ 处的边界条件立即得出

$$\begin{aligned}
&(\text{Ⅱ})\ \psi(x)=A\sin k\left[x+\frac{1}{2}(l+a)\right]\ ,\\
&(\text{Ⅳ})\ \psi(x)=D\sin k\left[x-\frac{1}{2}(l-a)\right]\ .
\end{aligned} \tag{4}$$

现在我们还有四个边界条件：

$$\begin{aligned}
Be^{-\beta/2(l-a)}+Ce^{+\beta/2(l-a)}&=A\sin ka\ ,\\
B\beta e^{-\beta/2(l-a)}-C\beta e^{+\beta/2(l-a)}&=Ak\cos ka\ ,\\
Be^{+\beta/2(l-a)}+Ce^{-\beta/2(l-a)}&=-D\sin ka\ ,\\
B\beta e^{+\beta/2(l-a)}-C\beta e^{-\beta/2(l-a)}&=Dk\cos ka\ ,
\end{aligned}$$

或者

$$2(B+C)\cosh\frac{\beta}{2}(l-a)=(A-D)\sin ka\ ,$$

$$2(B-C)\beta\cosh\frac{\beta}{2}(l-a)=(A+D)k\cos ka\ ,$$

$$-2(B-C)\sinh\frac{\beta}{2}(l-a)=(A+D)\sin ka\ ,$$

$$-2(B+C)\beta\sinh\frac{\beta}{2}(l-a)=(A-D)k\cos ka\ . \tag{5}$$

对于变量 $B+C$、$B-C$、$A+D$ 和 $A-D$，部分去耦的这四个方程不允许变量同时都为零. 现在总是有 $\frac{1}{2}\beta(l-a)\neq 0$；所以能除以双曲函数，

$$B+C=\frac{\sin ka}{2\cosh\frac{\beta}{2}(l-a)}(A-D)=-\frac{k\cos ka}{2\beta\sinh\frac{\beta}{2}(l-a)}(A-D)\ ,$$

$$B-C=\frac{-\sin ka}{2\sinh\frac{\beta}{2}(l-a)}(A+D)=\frac{k\cos ka}{2\beta\cosh\frac{\beta}{2}(l-a)}(A+D)\ . \tag{6}$$

因此，

$$\underbrace{\{A-D=B+C=0}_{A_1}$$

或

$$\underbrace{\left[\frac{1}{k}\tan ka=-\frac{1}{\beta}\coth\frac{\beta}{2}(l-a)\ 和\ B+C=\frac{\sin ka}{2\cosh\frac{\beta}{2}(l-a)}(A-D)\right]\}}_{A_2} \tag{7}$$

与

$$\underbrace{\{A+D=B-C=0}_{A_3}$$

或

$$\underbrace{\left[\frac{1}{k}\tan ka=-\frac{1}{\beta}\tanh\frac{\beta}{2}(l-a)\ 和\ B-C=\frac{-\sin ka}{2\sinh\frac{\beta}{2}(l-a)}(A-D)\right]\}}_{A_4} \tag{8}$$

条件 A_1 至 A_4 是真或是假. 所以我们用逻辑符号缩写以上的叙述：

$$(A_1\vee A_2)\wedge(A_3\vee A_4)=\text{true}\ ,$$

$\vee$ 表示“或”，$\wedge$ 表示“与”.

展开给出

$$(A_1\wedge A_3)\vee(A_1\wedge A_4)\vee(A_2\wedge A_3)\vee(A_2\wedge A_4)=\text{true}\ .$$

首先，我们证明条件 $(A_1\wedge A_3)$ 和 $(A_2\wedge A_4)$ 不能是真：

$$(A_1\wedge A_3)=\text{true}\Longleftrightarrow A=B=C=D=0\ . \tag{9}$$

由于所有的变量不允许都为零，我们有

$$(A_1\wedge A_3)=\text{false}\ ,$$

$$(A_2 \wedge A_4) = \text{true} \Rightarrow \tanh \frac{\beta}{2}(l-a) = \coth \frac{\beta}{2}(l-a) . \tag{10}$$

只当 $\beta=0$时，最后的方程才为真，这种情形也已经在前面被排除了. 因此，也有$(A_2 \wedge A_4)$ =false. 我们的逻辑方程约化为

$$(A_1 \wedge A_4) \vee (A_2 \wedge A_3) = \text{true} .$$

代入定义给出如下的方程组：

$$\left\{ \begin{array}{c} A_1 - D_1 = B_1 + C_1 = 0 \\ \dfrac{1}{k_1} \tan k_1 a = -\dfrac{1}{\beta_1} \tanh \dfrac{\beta_1}{2}(l-a) \\ B_1 = \dfrac{-\sin k_1 a}{2 \sinh \dfrac{\beta_1}{2}(l-a)} A_1 \end{array} \right\}$$

或

$$\left\{ \begin{array}{c} A_2 + D_2 = B_2 - C_2 = 0 \\ \dfrac{1}{k_2} \tan k_2 a = -\dfrac{1}{\beta_2} \coth \dfrac{\beta_2}{2}(l-a) \\ B_2 = \dfrac{-\sin k_2 a}{2 \cosh \dfrac{\beta_2}{2}(l-a)} A_2 \end{array} \right\} . \tag{11}$$

两个中间的方程分别产生本征值 $E_1^{(i)}$和 $E_2^{(i)}$，作为复杂方程的解

$$\{k_i = (2mE_i/\hbar^2)^{1/2} \quad , \quad \beta_i = [2m(V_0 - E_i)/\hbar^2]^{1/2}\} . \tag{12}$$

现在我们略去代表不同解的个数的上标. 最后，在Ⅰ，Ⅲ，Ⅳ区的波函数是

(Ⅰ) $\psi_1 = A_1 \sin k_1[x + \frac{1}{2}(l+a)]$ ，

$\psi_2 = A_2 \sin k_2[x + \frac{1}{2}(l+a)]$；

(Ⅲ) $\psi_1 = 2B_1 \sin \beta_1 x$ ，

$\psi_2 = 2B_2 \cos \beta_2 x$ ；

(Ⅳ) $\psi_1 = A_1 \sin k_1[x - \frac{1}{2}(l+a)]$ ，

$\psi_2 = -A_2 \sin k_2[x - \frac{1}{2}(l+a)]$. (13)

严格地讲，现在我们应将波函数归一化；然而，我们不这样做. 由于它们属于不同的本征值，它们肯定正交. 所以归一化确定 A_i，也确定 B_i，只差一个位相.

我们注意到 ψ_1和 ψ_2也是宇称算符的本征函数：ψ_1具有负宇称，ψ_2是正宇称的.

在大距离($l \to \infty$)的情况下，即两个独立的原子，确定能量的两个方程变成全同的，

$$\tan ka = -\frac{k}{\beta} \quad 或 \quad \tan \frac{a}{\hbar}\sqrt{2mE} = -\sqrt{\frac{E}{V_0 - E}} . \tag{14}$$

方程是不可解析解的.[假如我们分析一下 $V_0\to\infty$ 的极端情形,我们会得到被非常高的势墙分开的两个原子,所以它们也是独立的.这样,我们有 $\tan(a/h)\sqrt{2mE}=0$(参看练习6.1).]

现在我们要对能量差 $E_1-E=\Delta_1$ 和 $E_2-E=\Delta_2$ 导出近似关系. E 是两个完全分开原子($l\to\infty, V_0<\infty$)的能量; $E_i(i=1,2)$ 是相距 l 很大但有限的两个原子的能量. 我们假定 $\beta_i(l-a)\gg1$,即我们研究较低的能量态. 为使叙述简洁,我们定义 $b=\frac{1}{2}(l-a)$,所以 $B_ib\gg1$. k 和 β 假定与如上($l\to\infty$)情况有同样的含义.

借助于泰勒公式,随之得到

$$k_i=\frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\sqrt{E+\Delta_i}=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\sqrt{1+\frac{\Delta_i}{E}}=k\left(1+\frac{\Delta_i}{2E}\right),$$

$$\beta_i=\frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\sqrt{V_0-E-\Delta_i}=\beta\sqrt{1-\frac{\Delta_i}{V_0-E}}$$

$$=\beta\left(1-\frac{\Delta_i}{2(V_0-E)}\right) \tag{15}$$

我们省略了包括

$$\Delta_i^2,\ \Delta_i e^{-2\beta b}\quad 和\quad -e^{-4\beta b}$$

的表示式. 运用 $\tan ka=-k/\beta$,得到

$$\tan k_ia=\tan\left(ka+ka\frac{\Delta_i}{2E}\right)=\tan ka+\frac{1}{\cos^2 ka}ka\frac{\Delta_i}{2E}$$

$$=\tan ka+(1+\tan^2 ka)ka\frac{\Delta_i}{2E}$$

$$=-\frac{k}{\beta}+\left(1+\frac{k^2}{\beta^2}\right)ka\frac{\Delta_i}{2E}$$

$$=-\frac{k}{\beta}+\frac{ka}{2}\frac{\Delta_i}{E}\left(1+\frac{E}{V_0-E}\right)$$

$$=-\frac{k}{\beta}+\frac{kaV_0}{2E(V_0-E)}\Delta_i, \tag{16}$$

$$\tan\beta_1b=\tanh\left[\beta b-\beta b\frac{\Delta_1}{2(V_0-E)}\right]$$

$$=\tanh\beta b-\frac{1}{\cosh^2\beta b}\beta b\frac{\Delta_1}{2(V_0-E)}=\tanh\beta b$$

$$=1+(\tanh\beta b-1)=1+\frac{\sinh\beta b-\cosh\beta b}{\cosh\beta b}$$

$$=1-2e^{-2\beta b}, \tag{17}$$

$$\coth\beta_2b=\coth\beta b=1+2e^{-2\beta b}$$

最后

$$\frac{1}{k_i}\tan k_i a=\frac{1}{k}\left(1-\frac{\Delta_i}{2E}\right)\left[-\frac{k}{\beta}+\frac{kaV_0}{2E(V_0-E)}\Delta_i\right]$$

$$=-\frac{1}{\beta}+\left[\frac{1}{2\beta E}+\frac{aV_0}{2E(V_0-E)}\right]\Delta_i$$

$$=-\frac{1}{\beta}+\frac{V_0(1+\alpha\beta)-E}{2\beta E(V_0-E)}\Delta_i,$$

$$-\frac{1}{\beta_1}\tanh\beta_1 b=-\frac{1}{\beta}\left[1+\frac{\Delta_1}{2(V_0-E)}\right](1-2e^{-2\beta b})$$

$$=-\frac{1}{\beta}+\frac{2}{\beta}e^{-2\beta b}-\frac{\Delta_1}{2\beta(V_0-E)},$$

$$-\frac{1}{\beta_2}\coth\beta_2 b=-\frac{1}{\beta}-\frac{2}{\beta}e^{-2\beta b}-\frac{\Delta_2}{2\beta(V_0-E)}. \tag{18}$$

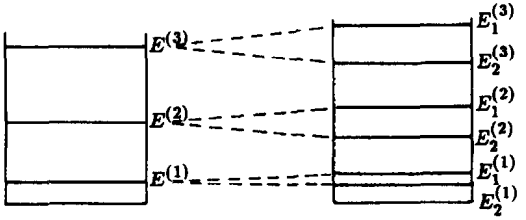
因此，对 E_1的本征值方程写成

$$-\frac{1}{\beta}+\frac{V_0(1+\alpha\beta)-E}{2\beta E(V_0-E)}\Delta_1=-\frac{1}{\beta}+\frac{2}{\beta}e^{-2\beta b}-\frac{\Delta_1}{2\beta(V_0-E)}, \tag{19}$$

它具有解

$$\Delta_1=4\frac{E(V_0-E)}{V_0(1+\alpha\beta)}e^{-\beta(l-a)}. \tag{20}$$

相应地，$\Delta_2=-\Delta_1$. 能量 E_1超过单个原子的能量；然而，能量 E_2比之较小些. 因此我们得下图：



$l\to\infty$：两个分离的势阱具有能量 $E^{(1)},E^{(2)}\cdots$；

l 大但有限：前述简并的能量劈裂开，一个能级稍低，另一能级在能量上抬高了

如果把具有最低能态的一个电子的两个原子放到一起，我们会降低其能量，即我们得到分子的束缚态.

当然，我们的模型有点不现实. 有一件事，我们应当问，由一维直角势阱描述的原子好到什么程度. 进而，我们一定要考虑到两个原子核是排斥的，以致束缚是受牵制的. 两个原子将调整它们到一个距离，在该距离由电子的交换能引起的吸引力与两个核的排斥力一样大. 在这样的态中，此系统(2个原子+1个电子)的总能量是最小的. (练习6.7完)

6.1　量子力学中的粒子数守恒

在电动力学中有著名的连续性方程：

$$\frac{\partial \varrho_e}{\partial t} + \operatorname{div} \boldsymbol{j}_e = 0, \tag{6.14}$$

其中 ϱ_e 是电荷密度，$\boldsymbol{j}_e$ 是电流密度. 此方程是电荷守恒定律：如果体元中的电荷密度发生变化，则一定有电流流经体元的表面(高斯(Gauss)定律).

现在我们试图找出一个区域中粒子数的类似关系. 代替电荷密度，我们考虑概率密度 $w=\psi^*\psi$. 如果我们要求没有粒子被生成或湮灭，也会有个连续性方程：

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \operatorname{div} \boldsymbol{j} = 0 . \tag{6.15}$$

我们的目的是要推导出粒子流密度 $\boldsymbol{j}$. 为此，我们从时间相关的薛定谔方程

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\hat{H}\psi \tag{6.16}$$

开始. 复共轭方程是

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\hat{H}^*\psi^* . \tag{6.17}$$

以 ψ^* 左乘第一个方程，并以 ψ 乘第二个方程，并将两者相加，我们得

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) + \frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\psi^*\hat{H}\psi - \psi\hat{H}^*\psi^*) = 0 . \tag{6.18}$$

如果我们假定势是独立于速度，并且是实的，我们能够插入 $\hat{H}=\hat{p}^2/2m+V(r)$，并得到

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) + \frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}(\psi\nabla^2\psi^* - \psi^*\nabla^2\psi) = 0 . \tag{6.19}$$

由第二项括号中的表示式中，我们能够提取出一个∇算符：

$$\begin{aligned}\psi\nabla^2\psi^* - \psi^*\nabla^2\psi &= \psi\nabla^2\psi^* + \nabla\psi\nabla\psi^* - \nabla\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla^2\psi \\ &= \nabla(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) ,\end{aligned}$$

由此我们有

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) + \frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\operatorname{div}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) = 0 . \tag{6.20}$$

如果我们以下述方式定义粒子流密度

$$\boldsymbol{j} = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) . \tag{6.21}$$

这个方程(6.20)就是所要求的连续性方程. 应用高斯定律

$$\int_V (\operatorname{div}\boldsymbol{j})\,\mathrm{d}V = \oint_F \boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{n}\,\mathrm{d}F , \tag{6.22}$$

得出积分方程

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_V \psi^*\psi\,\mathrm{d}V + \oint_F j_n\,\mathrm{d}F = 0\,. \tag{6.23}$$

通过区域表面的粒子流量等值于区域内粒子密度的变化.

我们已要求波函数与时间无关的归一化

$$\int_V \psi^*\psi\,\mathrm{d}V = 1\,.$$

即通过无限大距离表面的粒子流为零. 因此，由(6.23)式可知，只有通过无限距离表面粒子流量为零的那些态能够归一化. 如果我们要从粒子流密度去计算质量流密度或电流密度，我们就要用质量(或电荷)乘以连续性方程. 质量(或电荷)密度是

$$\varrho_m = m\psi^*\psi\,,\quad \varrho_e = e\psi^*\psi\,. \tag{6.24}$$

由此，得出系统的质量和电荷守恒定律.

作为粒子流计算的例子，我们取一个平面波 $\psi = A\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$. 由(6.21)式我们得

$$j = A^2\frac{\hbar\boldsymbol{k}}{m} = \psi^*\psi\frac{\boldsymbol{p}}{m} = w\boldsymbol{v}\,. \tag{6.25}$$

粒子流 j 和速度 v 之间的严格关系立即明显了. 当然，这一情形下，通过任意距离表面的流不是零，所以函数不能以这种方式归一化；平面波一定要按第5章的方式归一到 δ 函数.

6.2 定态

我们记得，在不显含时间的 $\hat{H}$ 的情形，时间相关的薛定谔方程能分离变量 x 和 t. 以 $\psi_n(x,t) = \psi_n(x)f_n(t)$ 代入

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = \hat{H}\psi(x,t)\,, \tag{6.26}$$

我们得到两个微分方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial f_n}{\partial t} = E_n f_n(t)\,,\quad \hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)\,. \tag{6.27}$$

由第一个方程我们得到时间因子 $f_n(t) = \exp[-\mathrm{i}(E_n/\hbar)t]$，它以 $|f_n|^2 = 1$ 的方式被归一化. (6.27)式是定态薛定谔方程. 对 $E_n = \hbar\omega_n$，$\hat{H}$ 的本征函数

$$\psi_n(x,t) = \psi_n(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_n t}. \tag{6.28}$$

时间相关薛定谔方程的通解 $\Psi(x,t)$ 是所有 $\psi_n(x,t)$ 的叠加：

$$\Psi(x,t) = \sum_n C_n(0)\psi_n(x,t)$$

$$= \sum_n C_n(t)\psi_n(x)$$

$$C_n(t) = C_n(0)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_n t}, \tag{6.29}$$

系数 C_n 由积分

$$C_n(0) = \int \Psi(x,0)\psi_n^*(x,0)\,\mathrm{d}x \tag{6.30}$$

确定. 为证明这一点，让我们观察 $t=0$ 时刻的(6.29)式：

$$\Psi(x,0) = \sum_n C_n(0)\psi_n(x)\,. \tag{6.31}$$

由于波函数 $\psi_n(x)$ 是正交的，即 $\langle\psi_n|\psi_m\rangle=\delta_{nm}$，我们能够在两边乘以 $\psi_m^*(x)$ 并积分. 得到

$$\int \Psi(x,0)\psi_m^*(x)\,\mathrm{d}x = \sum_n C_n(0)\int \psi_n(x)\psi_n^*(x)\mathrm{d}x = \sum_n C_n(0)\,\delta_{nm} = C_m(0)\,.$$

这就是精确的(6.30)式的结果. 特别地，我们把展开式(6.29)与任意矢量 $\boldsymbol{A}$ 用正交归一基 $\boldsymbol{e}_i$ 分解作类比：

$$\boldsymbol{A} = \sum_i a_i\,\boldsymbol{e}_i,$$

其中的分量(展开系数)

$$a_i = \boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{e}_i$$

是矢量 $\boldsymbol{A}$ 和基矢 $\boldsymbol{e}_i$ 的标积. 据此，我们能把(6.29)式看作态 $\Psi(x,t)$ 用基 $\psi_n(x)$ 的分解. 展开系数 $C_n(t)$ 即为态 $\Psi(x,t)$ 以 $\psi_n(x,t)$ 为基矢的分量.

6.3　定态的性质

因为时间因子是归一化的，$\psi_n^*(x,t)\,\psi_n(x,t)=\psi_n^*(x)\psi_n(x)$ 成立. 所以，对于定态，概率密度对时间是个常数.

$$w(x,t) = w(x)\,. \tag{6.32}$$

由(6.21)式给出流 $j_n(x,t)$ 是：

$$j_n(x,t) = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\left[\psi_n(x,t)\nabla\psi_n^*(x,t) - \psi_n^*(x,t)\nabla\psi_n(x,t)\right]. \tag{6.33}$$

由于算符 ∇ 不作用于时间因子，我们也有

$$j_n(x,t) = j_n(x)\,. \tag{6.34}$$

就是说，定态的流也是时间常数. 现在，我们能将 $\psi(x,t)$ 用任意算符 $\hat{A}$ 的本征函数展开：

$$\psi_n(x,t) = \sum_A C_A(t)\psi_A(x)\,.$$

如果 $\hat{A}$ 不显含时间，对于定态，发现由算符 $\hat{A}$ 描述的可观察量的值为 A 的概率 $|C_A|^2$ 是与时间无关的，因为

$$C_A(t) = \int\psi_A^*(x)\psi_n(x,t)\,\mathrm{d}x = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_n t}\int\psi_A^*(x)\psi_n(x)\,\mathrm{d}x\,,$$

其中，对于 $t=0$

$$C_A(0)=\int \psi_A^*(x)\psi_n(x)\,\mathrm{d}x\ .$$

由这两个方程，随之的叙述是

$$|C_A(t)|^2=|C_A(0)|^2. \tag{6.35}$$

练习6.8 球面波的流密度

球面波是

$$\psi=\frac{\mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}k\cdot r}}{r}\ ;\quad \boldsymbol{k}=k\frac{\boldsymbol{r}}{r}\ .$$

问题 a) 试计算此波函数的概率流密度 j.

(b) 以 $\boldsymbol{k}=k(\boldsymbol{r}/r)$，试计算每秒通过半径 r 球面的粒子数. 这里，ψ 描述的是什么物理过程?

解 a) 波函数的概率密度定义为

$$j=\frac{\hbar}{2\mathrm{i}m}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)=\frac{\hbar}{m}\,\mathrm{Im}\,\{\psi^*\nabla\psi\}\ .$$

对于波函数

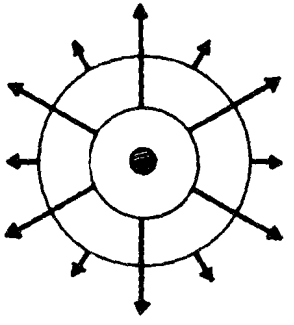
$$\psi=\exp(\pm\,\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})/r\ ,$$

梯度是

$$\begin{aligned}\nabla\psi&=\nabla\exp(\pm\,\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})/r\\&=\frac{1}{r}\nabla\exp(\pm\,\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})+\exp(\pm\,\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\nabla(1/r)\\&=(\pm\,\mathrm{i}\boldsymbol{k}-\boldsymbol{r}/r^2)\exp(\pm\,\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})/r\ .\end{aligned}$$

借助于 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$，我们得到流密度是

$$j=\pm\frac{\hbar\boldsymbol{k}}{m}\frac{1}{r^2}=\pm v\frac{1}{r^2}\ .$$



球面波的发射，矢量表示波的径向相速度

(b) 每秒流经单位表面的粒子数是

$$N=\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{n}\times 1\mathrm{s}=\boldsymbol{j}\cdot\frac{\boldsymbol{r}}{r}\times 1\mathrm{s}=\pm\frac{v}{r^2}\ .$$

这样

$$N_K=\pm\,4\pi v$$

表示通过整个球表面的粒子数.

与符号有关，波函数描述发射或者吸收过程.（练习6.8完）

练习6.9　周期势中的粒子

设 $V(x)$是周期势，有 $V(x+a)=V(x)$.

问题　(a) 试证明哈密顿算符

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V(x) \tag{1}$$

与平移算符 $\hat{T}(a)$对易，平移算符有性质

$$\hat{T}(a)\psi(x)=\psi(x+a)\,. \tag{2}$$

(b) 试由势的周期性推导出波函数具有形式

$$\psi_k(x)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\phi_k(x)\quad(\text{而布洛赫(Bloch)函数}), \tag{3}$$

其中 $k\in\mathbb{R}$，$\phi_k(x+a)=\phi_k(x)$. 提示：能量本征值 E 的两个线性无关的解 $\psi_1(x)$，$\psi_2(x)$都同时是 $\hat{T}(a)$的本征函数，于是有

$$W(x)\equiv\left[\psi_1(x)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi_2(x)-\psi_2(x)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi_1(x)\right]=\text{const}\,. \tag{4}$$

(c) 试讨论本征值条件并确定在下列势中允许的能量范围为

$$V(x)=-V_0\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\delta(x+na)\,;\quad V_0>0\,,\quad n\in\mathbb{Z}. \tag{5}$$

[固体中能级(带状结构)的克罗尼希-彭尼(Kronig-Penney)模型.]

解　(a) 波函数 $\psi(x)$平移 a 就是

$$\psi(x+a)=\sum_n\frac{1}{n!}a^n\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n}\psi(x)=\sum_n\frac{1}{n!}\left(\frac{\mathrm{i}a}{\hbar}\right)^n\hat{p}^n\psi(x)\equiv\hat{T}(a)\psi(x)\,. \tag{6}$$

这里，泰勒公式已用于展开 $\psi(x+a)$. 显然，平移算符是 $\hat{T}(a)=\exp(\mathrm{i}\hat{p}a/\hbar)$，动量算符 $\hat{p}=-\mathrm{i}\hbar(\mathrm{d}/\mathrm{d}x)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}=\frac{1}{2m}\hat{p}^2. \tag{7}$$

由此，我们直接得到

$$\left[\hat{T}(a)\,,\quad\frac{1}{2m}\hat{p}^2\right]=0\,. \tag{8}$$

此外，由于假定的周期性，因而 $V(x+a)=V(x)$，

$$\begin{aligned}[\hat{T}(a),V(x)]\psi(x)&=\hat{T}(a)V(x)\psi(x)-V(x)\hat{T}(a)\psi(x)\\&=V(x+a)\psi(x+a)-V(x)\psi(x+a)=0\,.\end{aligned} \tag{9}$$

(b) 一维薛定谔方程是个二阶常微分方程. 所以，对于每个本征值 E，它具有两个线性无关的解 $\psi_E^{(1)}$ 和 $\psi_E^{(2)}$. 由于$[\hat{T}(a),\hat{H}]=0$，我们能够选择 $\psi_E^{(1)}$，$\psi_E^{(2)}$，使它们同时是 $\hat{T}(a)$的本征函数. 所以我们有

$$\hat{T}(a)\psi_E^{(i)}(x)=\psi_E^{(i)}(x+a)=\lambda_E^{(i)}\psi_E^{(i)}(x)\quad i=1,2\,. \tag{10}$$

$\lambda_E^{(i)}$ 是与能量相关的常数. 由于 $\hat{H}\psi_E^{(i)}=E\psi_E^{(i)}$，得到

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}[\psi_E^{(1)}(x)\psi_E^{(2)\prime}(x)-\psi_E^{(2)}(x)\psi_E^{(1)\prime}(x)]&\equiv\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}W(x)\\&=\psi_E^{(1)\prime}\psi_E^{(2)\prime}-\psi_E^{(2)\prime}\psi_E^{(1)\prime}+\psi_E^{(1)}\psi_E^{(2)\prime\prime}-\psi_E^{(2)}\psi_E^{(1)\prime\prime}\\&=\psi_E^{(1)}\frac{2m}{\hbar^2}(V(x)-E)\psi_E^{(2)}-\psi_E^{(2)}\frac{2m}{\hbar^2}(V-E)\psi_E^{(1)}=0\,.\end{aligned}\tag{11}$$

因此，$W(x)=$常数. 由于也有 $W(x)=W(x+a)=\lambda_1\lambda_2W(x)$，随之有 $\lambda_1\lambda_2=1$. 此外，

$$\psi_E^{(i)*}(x+a)=\hat{T}(a)\psi_E^{(i)*}(x)=\lambda_E^{(i)*}\psi_E^{(i)*}(x)\,.\tag{12}$$

即 $\lambda_E^{(i)*}$ 也是 $\hat{T}(a)$的本征值. 但是它们必须与 $\lambda_E^{(i)}$相同，因为 $\psi^{(1)}$与 $\psi^{(2)}$是线性无关的；亦即

$$\lambda_E^{(1)*}=\lambda_E^{(1)},\lambda_E^{(2)*}=\lambda_E^{(2)}\Rightarrow\lambda_E^{(i)}\in\mathbb{R}\tag{13}$$

或

$$\lambda_E^{(1)*}=\lambda_E^{(2)},\lambda_E^{(2)*}=\lambda_E^{(1)}\Rightarrow|\lambda_E|^2=1\tag{14}$$

若是第一种情形，不失普遍性，我们假设 $\lambda_E^{(1)}>1$，那么 $\psi_E^{(1)}$ 不是平方可积的，由于(10)式，有 $\psi_E^{(1)}(x+na)=(\lambda_E^{(1)})^n\psi_E^{(1)}(x)$并且对于 $x\to\infty$，$\psi_E^{(1)}(x)$将增大到无限大. 所以第二种情形必定成立. 设

$$\lambda_E^{(1)}=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha_E},\quad\lambda_E^{(2)}=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\alpha_E},\quad\alpha_E\in\mathbb{R}\tag{15}$$

($\alpha_E=0$包含了 $\lambda_E=1$的情形)，若定义 $k_E=\alpha_E/a$，得到

$$\psi_E^{(1)}(x+a)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_Ea}\psi_E^{(1)}(x)\quad\text{和}\quad\psi_E^{(2)}(x+a)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_Ea}\psi_E^{(2)}(x)\,.\tag{16}$$

分解 $\psi_E^{(1)}(x)$

$$\psi_E^{(1)}(x)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_Ex}\phi_E^{(i)}(x)\,.\tag{17}$$

由于

$$\mathrm{e}^{ik_Ea}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_Ex}\phi_E^{(1)}(x)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_Ea}\psi_E^{(1)}(x)=\psi_E^{(1)}(x+a)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_Ea}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_Ex}\phi_E^{(1)}(x+a)\,,$$

(对 $i=2$，证明是类似的)我们必定有

$$\phi_E^{(1)}(x+a)=\phi_E^{(1)}(x)\,.\tag{18}$$

一般地，我们删掉波函数的下角标 E 并写成

$$\psi_k(x)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\phi_k(x)\,,\tag{19}$$

其中 ψ_k 与 ψ_{-k}是线性无关的，ϕ_k 是周期的.

(c) 在$0<x<a$ 范围内 $V(x)=0$成立，所以

$$\psi_k(x)=A\mathrm{e}^{\mathrm{i}\kappa x}+B\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\kappa x},$$

其中

$$\kappa^2=2mE/\hbar^2,\quad x\in(0,a)\,.\tag{20}$$

由于(16)式，我们有

$$\psi_k(x)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka}\psi_k(x-a)\,,\tag{21}$$

所以，由(20)式，在间隔 $x\in(a,2a)$中必须有

$$\psi_k(x) = e^{ika}[Ae^{i\kappa(x-a)} + Be^{-i\kappa(x-a)}] . \tag{22}$$

波函数 ψ 而不是 ψ 的导数，在 a 处连续，这一点能由 $a-\varepsilon$ 到 $a+\varepsilon$ 积分薛定谔方程而看到

$$0 = \int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} dx\left[E\psi(x) + \frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) - V(x)\psi(x)\right]$$

$$= \int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} dx\left[E\psi(x) + \frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V_0\delta(x-a)\psi(x)\right] .$$

由此得出

$$\frac{\hbar^2}{2m}\psi'(x)\Big|_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} + V_0\psi(a) = 0$$

或

$$\frac{\hbar^2}{2m}[\psi'(a+\varepsilon) - \psi'(a-\varepsilon)] + V_0\psi(a) = 0 ,$$

在 $\varepsilon\to 0$ 的极限下，这可写成

$$\frac{\hbar^2}{2m}[\psi'(a+0) - \psi'(a-0)] + V_0\psi(a) = 0 . \tag{23}$$

波函数在 $x=a$ 处连续得到

$$\psi(a-0) = \psi(a+0) . \tag{24}$$

由(22)式，(23)和(24)式变成

$$Ae^{i\kappa a} + Be^{-i\kappa a} = e^{ika}(A+B)$$

$$e^{ika}(i\kappa A - i\kappa B) - (i\kappa Ae^{i\kappa a} - i\kappa Be^{-i\kappa a}) + \frac{2m}{\hbar^2}V_0(Ae^{i\kappa a} + Be^{-i\kappa a}) = 0 , \tag{25}$$

或

$$\begin{bmatrix} e^{i\kappa a} - e^{ika} & e^{-i\kappa a} - e^{ika} \\ ik(e^{ika} - e^{i\kappa a}) + (2m/\hbar^2)V_0e^{i\kappa a} & -ik(e^{ika} - e^{-i\kappa a}) + (2mV_0/\hbar^2)e^{-i\kappa a} \end{bmatrix} \times \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0 .$$

行列式是零导致本征值方程

$$\cos ka = \cos\kappa a - \frac{amV_0}{\hbar^2}\frac{\sin\kappa a}{\kappa a} \equiv f(ka) . \tag{27}$$

此方程关系到(16)式中的 k 和 E. 不去选定 E 计算 k，我们也能选定 k 并图解求出 E. 由于 $|\cos ka| \leqslant 1$，对于 $|f(\kappa a)| > 1$ 本征值方程无解.

第一种情形. $E<0$(束缚态)，

$$\kappa = i\beta , \quad \beta \in \mathbb{R}_+ , \quad \beta = \sqrt{|2mE/\hbar^2|} . \tag{28}$$

现在我们有 $\sin i\beta = i\sinh\beta$，$\cos i\beta = \cosh\beta$ 并且

$$f(i\beta a) = \cosh\beta a - \frac{amV_0}{\hbar^2}\frac{\sinh\beta a}{\beta a} \tag{29}$$

是个陡峭单调上升的偶函数，在 $\beta_0 a$ 处，它超过1（见下图）. 所以

$$|E| = \frac{\beta^2\hbar^2}{2m} < \frac{\beta_0^2\hbar^2}{2m} \equiv E_0, \tag{30}$$

或者，因为假定了 E 是负的，所以 $E>-E_0$. 图示于下面左图的下部.

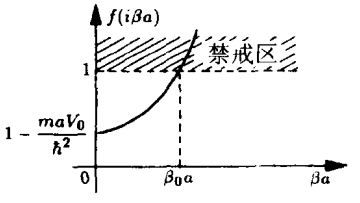
第二种情形. $E>0$，$\kappa\in\mathbb{R}_+$

按照(27)式，$f(\kappa a)$是偶函数，且在 $\kappa a=x$ 处等于1，于是

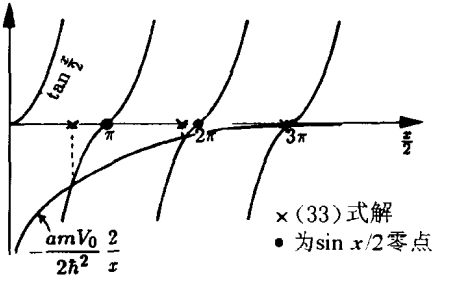
$$\cos x - \frac{am\,V_0}{\hbar^2}\frac{\sin x}{x} = 1 \tag{31}$$

即

$$-\frac{am\,V_0}{\hbar^2 x}\,2\sin\frac{x}{2}\cos\frac{x}{2} = 2\sin^2\frac{x}{2}\,. \tag{32}$$



一旦函数 $f(i\beta a)>1$，(27)式就无解的

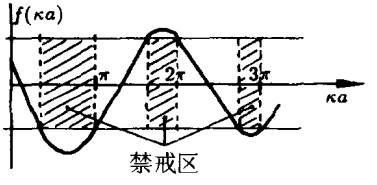


(33)式解的图示：由 x_n 标志，在函数 $\sin(\frac{1}{2}x)$ 零点移动了 $-\Delta(nx)$，零点位于 $\frac{x}{2}=n\pi, n=0,1,2,\cdots$

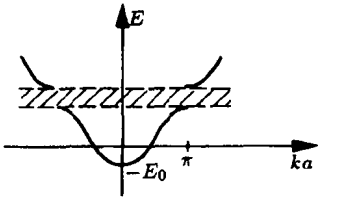
这在下述条件下得到满足

$$\sin\frac{x}{2}=0 \quad 或 \quad \tan\frac{x}{2} = -\frac{am\,V_0}{2\hbar^2}\frac{1}{x/2}\,, \tag{33}$$

亦即，$(x_1)_n=2n\pi$ 和 $(x_2)_n=2n\pi-\Delta(n\pi)$，其中 $n\in\mathbb{N}$ 且 $\lim_{n\to\infty}\Delta(n\pi)=0$. 类似地我们发现 $f(\kappa a)$ 等于-1的点位于 $(x_1')_n=(2n-1)\pi$ 和 $(x_2')_n=(2n-1)\pi-\Delta[(2n-1)\pi]$处. 在 $(x_2)_n$ 和 $(x_1)_n$ 或者 $(x_2')_n$ 和 $(x_1')_n$ 之间，没有允许的能量本征值，从下面左图看出这是显然的.



容许区和禁戒区



有能隙插入的能带

能量对于波数 k 的依赖关系在上图示中以“禁戒区”标志，它随 k 的增加而收缩. 如果 $f(n\pi)=(-1)^n$，那么，对于 $\cos(ka)=(-1)^n$，显然有 $ka=n\pi$，就是说，在那些地方(参看上图)，有“能隙”. 所以，能谱分成“容许”能区(各为能带)和“禁戒”能区(能隙)(参看旁边的图). 在固态物理学(导带，价带)的周期结构内电子的运动中，能起到了重要的作用. (练习6.9完)

6.4　人物小传

E. 薛定谔(SCHRÖDINGER，Erwin)，奥地利物理学家，1887年8月12日生于维也纳，1961年1月4日卒于阿尔帕巴赫(蒂罗尔州)，是 F. 哈森诺荷罗(Hasenöhrl)的学生. 作为苏黎世的教授，他从事于统计力学、广义相对论和色图理论方面的研究. 受德布罗意的博士论文和爱因斯坦关于玻色统计文章的启发，薛定谔创立了波动力学. 1925年12月，他明确定了克莱因-戈登方程，稍后，1926年1月，他发明了在非相对论近似下描述原子本征值的薛定谔方程. 1926年3月他证明了他的理论与矩阵力学(玻恩、海森伯和约旦所创立)在数学上是等价的. 他一贯攻击量子理论的统计解释，特别是“哥本哈根诠释”(如爱因斯坦、劳厄和德布罗意也曾参与攻击那样). 1927年薛定谔去柏林作为普朗克的继任者，并于1933年作为一个坚定的自由主义者移居牛津. 同一年他与狄拉克共享诺贝尔物理学奖. 1936年去奥地利的格拉茨大学，当奥地利被吞并时他第二次移居国外. 他和其他一些人在都柏林建立了高等研究所. 1956年薛定谔又回到奥地利.

S. N. 玻色(BOSE，Satyendra Nath)，印度物理学家，1894年出生，1974年2月4日卒于加尔各答. 他与爱因斯坦一起创建了量子统计学理论(*玻色-爱因斯坦统计学*)，它不同于经典的玻耳兹曼统计学，也不同于费米统计学. 玻色发明了用于光子的统计学；爱因斯坦则将其推广到有质量的粒子. 自1926年至1956年，玻色是达卡和加尔各答的教授.

L. 玻耳兹曼(BOLTZMANN，Ludwig). 奥地利物理学家，1844年生于维也纳，1906年卒于特里雅斯特附近的杜依诺. 他在维也纳大学作为约瑟夫·斯忒藩的助教研究物理学. 1869年他成为格拉茨大学的数学物理教授. 他也在维也纳、慕尼黑和莱比锡任教. 他的学生有 S. 阿汉纽斯(Arrhenius)、W. 能斯特(Nernst)、F. 哈森诺荷罗和 L. 梅特纳(Meitner)，年青的玻耳兹曼成功地从事于实验物理工作(他证明了硫的折射率和介电常数之间的关系，那是麦克斯韦(Maxwell)所需要的). 生命结束前不久，哲学问题占据了他的心思，但是他的主要兴趣总是理论物理学.

他一生理论工作的中心问题是把热力学简化成力学，期望解决力学过程的可逆性与热学过程不可逆性之间的矛盾. 他证明了熵 S 与态的概率 W 之间以公式 $S=k\ln W$ 表示的关系(k：玻耳兹曼常数). 在1900年马克斯·普朗克的公式中，在1905年阿尔伯特·爱因斯坦膨胀学说中，这是量子理论的出发点. 玻耳兹曼其他的重要成就是自由运动或力场中运动原子的能量分布公式(麦克斯韦-玻耳兹曼分布)和黑体辐射本领的理论解释(斯忒藩-玻耳兹曼定律，1884年).

玻耳兹曼是原子论的代表人物. 在他的一生中，同时代的许多物理学家很少响应甚至反对使他很失望. 他未能活着看到1905年由爱因斯坦-布朗运动理论引进的原子论的最后胜利.

玻耳兹曼62岁时自杀.

E. 费米(FERMI，Enrico)，意大利物理学家，1901年9月29日生于罗马，1954年11月28日卒于芝加哥. 1939年去纽约的哥伦比亚大学之前，费米曾是佛罗伦萨和罗马的教授. 1946年他去了芝加哥. 费米主要从事量子力学的研究. 他发现由中子轰击下核的转化，在1934年初能够创造出很多新合成的放射性物质，他认为那是超铀元素. 费米在他的论文“Sulla Quantizazione del gas perfetto monatomico” (Lincei Rendiconti 1935；物理杂志1936)中系统地阐述了以他的名字命名的统计学(费米统计学). 1938年他被授予诺贝尔物理学奖. 二次世界大战期间，费米实质上致力于原子能应用的计划. 1942年12月2日，在他指导下，在芝加哥的核反应堆上实现了第一次核链式反应. 为了纪念费米，在美国设立了恩里科·费米奖.

第7章 谐 振 子

作为薛定谔方程的一个应用，现在我们计算粒子在谐振子势中的态. 由经典力学我们知道，这样的势是很重要的，因为很多复杂的势在平衡点的附近能够由谐振子近似表示. 用泰勒级数展开一维的势 $V(x)$ 为：

$$V(x)=V(a+(x-a))=V(a)+V'(a)(x-a)+\frac{1}{2}V''(a)(x-a)^2+\cdots . \tag{7.1}$$

假如对 $x=a$ 处有一个稳定的平衡，在 $x=a$ 处 $V(x)$ 有一个极小，即 $V'(a)=0$ 和 $V''(a)>0$. 我们选 a 作为坐标系的原点，并取 $V(a)=0$；于是，振子势就是 $x=a$ 邻近，即平衡点邻近的一级近似.

下面我们考虑一维情形. 具有质量 m 以频率 ω 振动粒子的经典哈密顿量取形式为

$$H=\frac{p_x^2}{2m}+\frac{m}{2}\omega^2x^2, \tag{7.2}$$

相应的量子力学哈密顿算符写作

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{m}{2}\omega^2x^2. \tag{7.3}$$

由于此势与时间无关，时间无关(定态)薛定谔方程确定了定态解 ψ_n 和相应的本征值(能量)E_n. 定态薛定谔方程取形式为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)+\frac{m}{2}\omega^2x^2\psi(x)=E\psi(x) . \tag{7.4}$$

因为量子力学中谐振子及其解的重要性，现在我们将详细考虑解此微分方程的方法. 运用简写

$$k^2=\frac{2m}{\hbar^2}E \ , \ \lambda=\frac{m\omega}{\hbar} \ , \tag{7.5}$$

我们把微分方程写成

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+(k^2-\lambda^2x^2)\psi=0 . \tag{7.6}$$

(7.6)式是熟知的**韦伯**(Weber)*微分方程*. 为了进一步简化，我们引进变换

$$y=\lambda x^2, \tag{7.7}$$

并且得到

$$y\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}y^2}+\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}y}+\left(\frac{K}{2}-\frac{1}{4}y\right)\psi=0 , \tag{7.8}$$

其中

$$K=\frac{k^2}{2\lambda}=\frac{\hbar k^2}{2m\omega}=\frac{E}{\hbar\omega}. \tag{7.9}$$

为把(7.8)式重写成标准形式，我们分裂出渐近解. 对于渐近区 $y\to\infty$，能够由检验 y 线性的主要行为来推断此渐近解. 因此，我们试探写下

$$\psi(y)=e^{-y/2}\varphi(y). \tag{7.10}$$

运用

$$\frac{d\psi}{dy}=\left[-\frac{1}{2}\varphi(y)+\frac{d\varphi}{dy}\right]e^{-y/2} \quad 和 \quad \frac{d^2\psi}{dy^2}=\left[\frac{1}{4}\psi(y)-\frac{d\varphi}{dy}+\frac{d^2\varphi}{dy^2}\right]e^{-y/2},$$

从(7.8)式得到 $\varphi(y)$的微分方程

$$y\frac{d^2\varphi}{dy^2}+\left(\frac{1}{2}-y\right)\frac{d\varphi}{dy}+\left(\frac{K}{2}-\frac{1}{4}\right)\varphi=0 \tag{7.11}$$

在进一步检查(7.11)式之前，我们要离题到超几何函数的领域. 我们的目的是理解基本的数学特性，尽可能不进行严格的追本溯源；而用一种直观推断的处理就足够了.

练习7.1 数学补充：超几何函数

超几何微分方程

超几何微分方程由**高斯(Gauss)**表示为如下形式

$$z(1-z)\frac{d^2\phi}{dz^2}+[c-(a+b+1)z]\frac{d\phi}{dz}-ab\phi=0, \tag{1}$$

它包含三个自由参量 a,b,c 和很多种类的解，有三个非本性奇点位于 $z=0,1,\infty$. 为了解(1)式，我们将幂级数

$$\phi(z)=z^\sigma\sum_{\nu=0}^{\infty}c_\nu z^\nu$$

代入到微分方程(1)中，找到递推关系

$$z(1-z)z^\sigma\sum_{\nu=0}^{\infty}c_\nu(\nu+\sigma)(\nu+\sigma-1)z^{\nu-2}$$

$$+[c-(a+b+1)z]z^\sigma\sum_{\nu=0}^{\infty}c_\nu(\nu+\sigma)z^{\nu-1}-abz^\sigma\sum_{\nu=0}^{\infty}c_\nu z^\nu=0. \tag{2}$$

提出因子并重排项的次序得出

$$c_0\sigma(c+\sigma-1)z^{\sigma-1}+\sum_{\nu=0}^{\infty}[C_{\nu+1}(\nu+\sigma+1)(\nu+c+\sigma)$$

$$-c_\nu(\nu+a+\sigma)(\nu+b+\sigma)]z^{\nu+\sigma}=0 \tag{3}$$

为使此表式恒等于零，所有的系数必定都等于零，即

$$\sigma(c-1+\sigma)=0 \quad (\text{“指标方程”}) \tag{4}$$

和

$$c_{\nu+1}=\frac{(\nu+a+\sigma)(\nu+b+\sigma)}{(\nu+1+\sigma)(\nu+c+\sigma)} \tag{5}$$

若取 $C_0=1$，(1)式的一个解是

$$\phi(z)=z^{\sigma}\sum_{\nu=0}^{\infty}\frac{(a+\sigma)_{\nu}(b+\sigma)_{\nu}}{(1+\sigma)_{\nu}(c+\sigma)_{\nu}}z^{\nu} \tag{6}$$

运用缩略符号(玻恰末)(Pochammer 符号)

$$(a)_{\nu}=a(a+1)\ldots(a+\nu-1)\ ,$$

$$(a)_0=1\ . \tag{7}$$

收敛半径能够从比收敛检验法推断出来

$$r=\lim_{\nu\to\infty}\left|\frac{c_{\nu}}{c_{\nu}+1}\right|=1\ . \tag{8}$$

指标方程(4)产生两个可能的指数 σ：

(1) $\sigma=0$. 这种情形下的解是超几何级数

$$\phi_1(z)={}_2\mathrm{F}_1(a,b;c;z)=\sum_{\nu=0}^{\infty}\frac{(a)_{\nu}(b)_{\nu}}{(c)_{\nu}}\frac{z^{\nu}}{\nu!}\ . \tag{9}$$

附加于${}_2\mathrm{F}_1$的指标与超几何级数的一般化的关系数形式为

$${}_p\mathrm{F}_q(\alpha_1,\ldots,\alpha_p;\beta_1,\ldots,\beta_q;z)=\sum_{\nu=0}^{\infty}\frac{(\alpha_1)_{\nu}(\alpha_2)_{\nu}\ldots(\alpha p)_{\nu}}{(\beta_1)_{\nu}\ldots(\beta_q)_{\nu}}\frac{z^{\nu}}{\nu!}\ . \tag{10}$$

(9) 式的解只当在级数${}_2\mathrm{F}_1$中，级数各项的分母不为零时，才有意义. 即${}_2\mathrm{F}_1$存在隐含着条件 $c\neq-n$，其中 $n=0,1,\ldots$ 于是在单位圆内级数是解析的. 当 $a=-n$ 或 $b=-n$ 时，级数中断并定义一个 n 阶多项式. 例如，

$${}_2\mathrm{F}_1(-n,n+1;1;x)=P_n(1-2x)\ . \tag{11}$$

是勒让德多项式(参看例4.8～10). 另外，更多特殊情形是盖根保尔(Gegenbauer)和切比谢夫(Tschebycheff)多项式①.

(2) $\sigma=1-c$. 根据(6)和(9)式，第二个解可以表示成改变了参量的超几何函数，就是

$$\phi_2(z)=z^{1-c}\,{}_2\mathrm{F}_1(a+1-c,b+1-c;2-c;z)\ . \tag{12}$$

注意在超几何函数${}_2\mathrm{F}_1$前的因子 z^{1-c}. 解 ϕ_2只当 $C\neq2,3,\ldots$ 时存在.

所以，超几何微分方程的通解是

$$\phi(z)=A\,{}_2\mathrm{F}_1(a,b;c;z)+Bz^{1-c}{}_2\mathrm{F}_1(a+1-c,b+1-c;2-c;z)\ , \tag{13}$$

条件是 c 不是正整数；否则，只有一个单解. 那么，第二个独立的基本解变得更复杂.

对于超过其收敛区域，解的解析延拓，我们运用特定的公式

$$\begin{aligned}{}_2\mathrm{F}_1(a,b;c;z)=&\frac{\Gamma(c)\Gamma(b-a)}{\Gamma(b)\Gamma(c-a)}(-z)^{-a}\,{}_2\mathrm{F}_1\left(a,1-c+a;1-b+a;\frac{1}{z}\right)\\&+\frac{\Gamma(c)\Gamma(a-b)}{\Gamma(a)\Gamma(c-b)}(-z)^{-b}\,{}_2\mathrm{F}_1\left(b,1-c+b;1-a+b;\frac{1}{z}\right)\ ,\end{aligned} \tag{14}$$

① 参看 George Arfken: *Mathematical Methods for Physicists*, 2nd ed. (Academic Press, New York 1970)或 Milton Abramowitz, and I. A. Stegun: *Handbook of Mathematical Functions* (Dover Publ., New York 1972).

由此，得出对于$|z|\to\infty$的渐近特性：

$$ {}_2F_1(a,b;c;z)=\frac{\Gamma(c)\Gamma(b-a)}{\Gamma(b)\Gamma(c-a)}(-z)^{-a}+\frac{\Gamma(c)\Gamma(a-b)}{\Gamma(a)\Gamma(c-b)}(-z)^{-b}. \tag{15}$$

合流超几何微分方程

从单位圆解析延拓到全部复平面之后，我们可以由(1)式推断另外的重要微分方程. 把线性变换 $x=bz$ 代到(1)式中，导致

$$ x\left(1-\frac{x}{b}\right)\frac{d^2\phi}{dx^2}+\left[c-(a+1)\frac{x}{b}-x\right]\frac{d\phi}{dx}-a\phi=0 \tag{16}$$

在$b\to\infty$的极限下，我们得到**库末(Kummer)微分方程**：

$$ x\frac{d^2\phi}{dx^2}+(c-x)\frac{d\phi}{dx}-a\phi=0\,. \tag{17}$$

此方程在$x=0$处有非本性奇点，在$x=\infty$处有本性奇点，它通过$z=1$和$z=\infty$的融合(合流)而产生.

在$x=0$周围再展成幂级数，得到(17)式的通解

$$ \phi(x)=A_1F_1(a;c,x)+Bx^{1-c}\,{}_1F_1(a-c+1;2-c;x)\,, \tag{18}$$

其中合流超几何函数

$$ {}_1F_1(a;c;x)=\sum_{\nu=0}^{\infty}\frac{(a)_\nu}{(c)_\nu}\frac{x_\nu}{\nu!}=1+\frac{a}{c}\frac{x}{1!}+\frac{a(a+1)}{c(c+1)}\frac{x^2}{2!}+\cdots\,. \tag{19}$$

解(19)源于(13)式 $x=bz$ 和极限 $b\to\infty$情形. 这是很明显的，极数(19)只当满足 $c\neq -n$ 的条件时存在. 对于 x 的任意值，它收敛. 在 $a=-n$ 的情形再产生有限的多项式. 特殊的情形是厄密多项式和拉盖尔多项式.

对于$|x|\to\infty$的渐近特性是

$$ {}_1F_1(a;c;x)\to\frac{\Gamma(c)}{\Gamma(c-a)}e^{-i\alpha\pi}x^{-a}+\frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)}e^{x}x^{a-c}. \tag{20}$$

对于 $a=-n$，出现 n 阶多项式，特别地就是**拉盖尔(Laguerre)多项式**

$$ L_n^m(z)=\frac{(n+m)!}{n!m!}\,{}_1F_1(-n;m+1;z)\,, \tag{21}$$

和厄密多项式

$$ \begin{aligned} H_{2n}(z)&=(-1)^n\frac{(2n)!}{n!}\,{}_1F_1\left(-n;\frac{1}{2};z^2,\right)\,,\\ H_{2n+1}(z)&=(-1)^n\frac{(2n+1)!}{n!}2z_1F_1\left(-n;\frac{3}{2};z^2\right)\,. \end{aligned} \tag{22}$$

最后，我们摘录超几何函数[①]的有用的积分公式：

① 参看 L. J. Slater: *Confluent Hypergeometric Functions* (Cambridge University Press, Cambridge 1960)p. 54.

$$\int_0^\infty e^{-st}t^{d-1}\,{}_AF_B[(a),(b);kt]_{A'}F_B[(a'),(b');k't]dt$$

$$= s^{-d}\Gamma(d)\sum_{m=0}^{\infty}\frac{(a)_m(d)_m k^2}{(b)_m m!\,s^m}\,{}_{A'+1}F_{B'}[(a'),d+m;b';k'/s]\,, \tag{23}$$

其中

$$(a)_m = a(a+1)(a+2)\ldots(a+m-1)$$

$${}_AF_B[(a),(b);z]$$

$$= {}_AF_B[a_1,a_2,\ldots,a_A;b_1,b_2,\ldots b_B;z]$$

$$= 1+\frac{a_1a_2\ldots a_A}{b_1b_2\ldots b_B}\frac{z}{1!}+\frac{a_1(a_1+1)a_2(a_2+1)\ldots a_A(a_A+1)}{b_1(b_1+1)b_2(b_2+1)\ldots b_B(b_B+1)}\frac{z_2}{2!}+\cdots. \tag{24}$$

(练习7.1完)

7.1 振子方程的解

比较(7.11)式与上面练习的(7)式后,我们发现(7.11)为库末微分方程.通解是上面练习的(18)式:

$$\varphi(y) = A\,{}_1F_1\left(a;\frac{1}{2};y\right)+By^{1/2}\,{}_1F_1\left(a+\frac{1}{2};\frac{3}{2};y\right)\,, \tag{7.12}$$

其中

$$a=-\left(\frac{K}{2}-\frac{1}{4}\right)\,. \tag{7.13}$$

我们的物理问题的解由(7.10)式中的波函数确定.所以,ψ 的必需的平方可积性隐含着在无限远处,ψ 必为零.然而,如我们在例中的(20)式所看到的,只要它们不是有限项的多项式,两个特解对于大 y 值的特性如下:

$$y\to\infty:\ \varphi(y)\to \text{const}\ e^y y^{a-1/2},$$

即

$$\psi(y) = e^{-y/2}\varphi(y)\to \text{const}\ e^{y/2}y^{a-1/2}. \tag{7.14}$$

这意味着归一化积分发散.然而,一旦对于超几何级数突然中断(终止)的条件得到满足,φ 就变成多项式.由于有因子 $\exp(-y/2)$[参看(7.14)],在无限远处 ψ 将为零.所以,由于中断条件的缘故(即超几何函数中断为多项式)和归一化的要求,导致能量量子化.让我们现在考虑两种可能的情形.

(1) $a=-n$ 和 $B=0$, $n=0,1,2,\cdots$;即

$$\frac{K}{2}-\frac{1}{4}=n\,,$$

有本征函数

$$\psi_n(x) = N_n e^{-(\lambda/2)x^2}\,{}_1F_1\left(-n;\frac{1}{2};\lambda x^2\right) \tag{7.15}$$

和能量

$$E_n = \hbar\omega\left(2n+\frac{1}{2}\right). \tag{7.16}$$

(2) $a+\frac{1}{2}=-n$；即

$$\frac{\kappa}{2}-\frac{1}{4}=n+\frac{1}{2},$$

有本征函数

$$\psi_n(x) = N_n e^{-(\lambda/2)x^2} x\,{}_1F_1\left(-n;\frac{1}{2};\lambda x^2\right) \tag{7.17}$$

和能量

$$E_n = \hbar\omega\left[(2n+1)+\frac{1}{2}\right]. \tag{7.18}$$

运用(7.9)式，对于能量值我们找到

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

和

$$E_n = \left(2n+\frac{3}{2}\right)\hbar\omega = \left[(2n+1)+\frac{1}{2}\right]\hbar\omega.$$

联合这两个结果，我们得到分立能谱：

$$E_n = \left(2n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega,\ n=0,1,2\cdots. \tag{7.19}$$

正如我们看到的，谐振子的能谱是等间距的，间隔为$\hbar\omega$且在基态($n=0$)有有限值，零点能$\frac{1}{2}\hbar\omega$(参看图7.1).

(7.15)和(7.17)式中出现的多项式通称为厄密多项式.以通常的归一化因子，它们定义为

$$H_{2n}(\xi) = (-1)^n\frac{(2n)!}{n!}\,{}_1F_1\left(-n;\frac{1}{2};\xi^2\right),$$

$$H_{2n-1}(\xi) = (-1)^n\frac{2(2n+1)!}{n!}\xi\,{}_1F_1\left(-n;\frac{3}{2};\xi^2\right). \tag{7.20}$$

本征函数和能量(7.15～18)式能够写成

a) $\psi_n = N_n e^{(-\lambda/2)x^2}H_{2n}(\sqrt{\lambda}\,x)$，$E_n = \left(2n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$；

b) $\psi_n = N_n e^{(-\lambda/2)x^2}H_{2n+1}(\sqrt{\lambda}\,x)$，

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

并且最后能够被一致地归纳为

$$\psi_n = N_n e^{(-\lambda/2)x^2}H_n(\sqrt{\lambda}\,x),$$

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad n = 0,1,2\cdots . \tag{7.21}$$

对于厄密多项式，存在有用的关系：

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n}{d\xi^n}e^{-\xi^2} \tag{7.22}$$

在随后的例中将给出证明.

例7.2 数学补充：厄密多项式

基于前面的考虑，函数 $\exp[-(\lambda/2)x^2]H_n(\sqrt{\lambda}\,x)$，即厄密多项式乘以 $\exp[-(\lambda/2)x^2]$，当

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E_n = \frac{2m}{\hbar^2}\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$$
$$= \frac{2m\omega}{\hbar}\left(n + \frac{1}{2}\right) = 2\lambda\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

时，显然满足微分方程(7.6). 所以把 $\exp[-(\lambda/2)x^2]H_n(\sqrt{\lambda}\,x)$ 代入(7.6)式直接计算得出

$$\frac{d}{dx}\exp[-(\lambda/2)x^2]H_n(\sqrt{\lambda}\,x) = -\lambda x\exp[-(\lambda/2)x^2]H_n(\sqrt{\lambda}\,x)$$
$$+\exp[-(\lambda/2)x^2]\frac{dH_n(\sqrt{\lambda}\,x)}{dx};$$
$$\frac{d^2}{dx^2}\exp[-(\lambda/2)x^2]H_n(\sqrt{\lambda}\,x) = (\lambda x)^2\exp[-(\lambda/2)x^2]H_n(\sqrt{\lambda}\,x)$$
$$+\exp[-(\lambda/2)x^2]\frac{d^2H_n(\sqrt{\lambda}\,x)}{dx^2} - \lambda\exp[-(\lambda/2)x^2]H_n(\sqrt{\lambda}\,x)$$
$$-2\lambda x\exp[-(\lambda/2)x^2]\frac{dH_n(\sqrt{\lambda}\,x)}{dx}. \tag{1}$$

这样一来

$$(\lambda^2x^2 - \lambda)H_n(\sqrt{\lambda}\,x) - 2\lambda x\frac{dH_n(\sqrt{\lambda}\,x)}{dx} + \frac{d^2H_n(\sqrt{\lambda}\,x)}{dx^2}$$
$$+\left[2\lambda\left(n + \frac{1}{2}\right) - \lambda^2x^2\right]H_n(\sqrt{\lambda}\,x) = 0. \tag{2}$$

或者

$$\frac{d^2H_n(\sqrt{\lambda}\,x)}{dx^2} - 2\lambda x\frac{dH_n(\sqrt{\lambda}\,x)}{dx} + 2\lambda nH_n(\sqrt{\lambda}\,x) = 0.$$

引入变量 $\xi = \sqrt{\lambda}\,x$，除以 λ 后我们得

$$\frac{d^2H_n(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} + 2nH_n(\xi) = 0,\ n = 0,1,2\cdots . \tag{3}$$

对于厄密多项式，如果 n 是正整数，这个微分方程就是定义微分方程. 由(3)式，能够得到一

个更有意思，更易处置的厄密多项式公式，运用生成函数 $S(\xi,s)$ 后，有

$$S(\xi,\ s)=e^{\xi^2-(s-\xi)^2}=e^{-s^2+2s\xi}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_n(\xi)}{n!}s^n. \tag{4}$$

把指数函数用 s 和 ξ 的幂展开后，我们看到，幂 s^n 的系数是 ξ 的多项式——厄密多项式. 这点能证明如下：我们有

$$\frac{\partial S}{\partial \xi}=2se^{-s^2+2s\xi}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{2s^{n+1}}{n!}H_n(\xi)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{s^n}{n!}\frac{\partial H_n(\xi)}{\partial \xi}\ ,$$

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

$$=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{s^{n-1}}{(n-1)!}H_n(\xi)\ . \tag{5}$$

在这两组方程的求和中，s 等幂次项要相等，我们得到

$$\frac{\partial H_n(\xi)}{\partial \xi}=2nH_{n-1}(\xi)\ ,\ H_{n+1}(\xi)=2\xi H_n(\xi)-2nH_{n-1}(\xi)\ . \tag{6}$$

所以，随即得到

$$\frac{\partial H_n(\xi)}{\partial \xi}=2\xi H_n(\xi)-H_{n-1}(\xi)\ , \tag{7}$$

因此

$$\frac{\partial^2 H_n(\xi)}{\partial \xi^2}=2H_n(\xi)+2\xi\frac{\partial H_n(\xi)}{\partial \xi}-\frac{\partial H_{n+1}(\xi)}{\partial \xi}$$

$$=2\xi\frac{\partial H_n(\xi)}{\partial \xi}+2H_n(\xi)-(2n+2)H_n(\xi)$$

$$=2\xi\frac{\partial H_n(\xi)}{\partial \xi}-2nH_n(\xi)\ . \tag{8}$$

这确实就是微分方程(3)，证明了出现在生成函数(4)式中的 $H_n(\xi)$ 真的是厄密多项式.

递推公式(6)可以用于计算 H_n 和它们的导数，另一个直接可由生成函数得到的显式是非常有用的. 让我们现在建立这个重要的关系. 由(4)式立刻得出

$$\left.\frac{\partial^n S(\xi,s)}{\partial s^n}\right|_{s=0}=H_n(\xi)\ . \tag{9}$$

现在对于任意函数 $f(s-\xi)$ ，

$$\frac{\partial f}{\partial s}=-\frac{\partial f}{\partial \xi} \tag{10}$$

也成立. 这样得到

$$\frac{\partial^n S}{\partial s^n}=e^{\xi^2}\frac{\partial^n e^{-(s-\xi)^2}}{\partial s^n}=(-1)^n e^{\xi^2}\frac{\partial^n}{\partial \xi^n}e^{-(s-\xi)^2} \tag{11}$$

将(11)式与(9)式比较，产生了非常有用的公式，

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{\partial^n}{\partial \xi^n} e^{-\xi^2}. \tag{12}$$

(例7.2完)

$H_n(\xi)$是具有主项$2^n\xi^n$,ξ 的 n 阶多项式. 由(7.22)式或前例的(12)式计算出 $H_n(\xi)$的前五个是:

$$H_0(\xi) = 1\ , \qquad H_1(\xi) = 2\xi\ ,$$
$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2\ ,\ H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi\ ,\ H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12 \tag{7.23}$$

引入缩写 $\xi = \sqrt{\lambda}\,x$, 并用了对于奇偶 n 都适用的厄密多项式后,本征函数(7.21)能组合成

$$\psi_n(x) = N_n e^{(-1/2)\xi^2} H_n(\xi)\ ,\ \xi = \sqrt{\lambda}\,x\ . \tag{7.24}$$

依赖于 n 的常数 N_n 由归一化条件给出

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = 1\ . \tag{7.25}$$

这是由于我们要求在全部组态空间中粒子的位置概率是1. 于是

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi)^2 d\xi = 1\ . \tag{7.26}$$

运用例7.2中的(12)式表示归一化积分中被积函数中的一个厄密多项式,这个积分的计算就变得简单了,

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = (-1)^n \frac{N_n^2}{\sqrt{\lambda}} \int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} d\xi\ . \tag{7.27}$$

由分部积分,我们得到

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} d\xi$$
$$= \left[\left(\frac{d^{n-1}}{d\xi^{n-1}} e^{-\xi^2}\right) H_n(\xi)\right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dH^n}{d\xi} \frac{d^{n-1}}{d\xi^{n-1}} e^{-\xi^2} d\xi\ . \tag{7.28}$$

因为例7.2中的(12)式,第一项等于$(-1)^{n-1} e^{-\xi^2} H_{n-1}(\xi) H_n(\xi)$. 由于指数函数,它在无限远处为零.

进行 n 次分部积分后,留下的是

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} d\xi = (-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^n H_n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} d\xi\ . \tag{7.29}$$

由于 $H_n(\xi)$是以$2^n\xi^n$ 为主项的 n 次多项式,其 n 阶导数为

$$\frac{d^n}{d\xi^n} H_n(\xi) = 2^n n!\ . \tag{7.30}$$

由此,我们找到

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi)\frac{d^n}{d\xi^n}e^{-\xi^2}d\xi = (-1)^n(2^n)n!\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\xi^2}d\xi = (-1)^n(2^n)n!\sqrt{\pi}\ , \tag{7.31}$$

和归一化常数

$$N_n = \sqrt{\sqrt{\frac{\lambda}{\pi}}\frac{1}{2^n n!}}\ .$$

所以，量子力学中谐振子的定态是

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{1}{2^n n!}\sqrt{\frac{\lambda}{\pi}}}\exp\left(-\frac{1}{2}\lambda x^2\right)H_n(\sqrt{\lambda}x)\ . \tag{7.32}$$

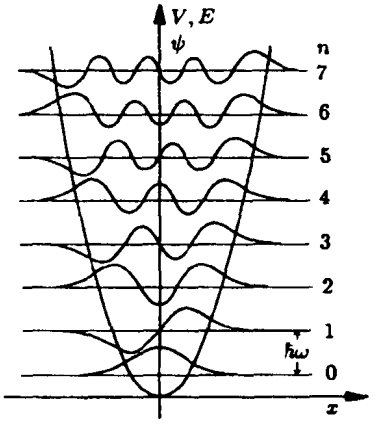


图7.1 振子势，能级和相应的波函数

这里我们已删掉了相因子$(-1)^n$，因为它不是本质的，为讨论解，我们来看一看线性谐振子的前三个本征函数（参看图7.1）：

$$n=0:\ \psi_0(x) = \sqrt[4]{\frac{\lambda}{\pi}}\exp\left(-\frac{1}{2}\lambda x^2\right)\ ,$$

$$n=1:\ \psi_1(x) = 2\sqrt{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\lambda}{\pi}}}\exp\left(-\frac{1}{2}\lambda x^2\right)\sqrt{\lambda}\,x\ ,$$

$$n=2:\ \psi_2(x) = \sqrt{\frac{1}{8}\sqrt{\frac{\lambda}{\pi}}}\exp\left(-\frac{1}{2}\lambda x^2\right)(4\lambda x^2-2)\ . \tag{7.33}$$

由(7.24)和(7.30)式得到，对于空间反射，本征函数有对称性

$$\psi_n(-x) = (-1)^n\psi_n(x) \tag{7.34}$$

这意味着

n 偶：$\psi(-x)=\psi(x)$→宇称+1

n 奇：$\psi(-x)=-\psi(x)$→宇称−1 .

对于最低的几个 H_n，易于显示出它们有精确的n个不同的零点和 $n+1$个极值(参看图7.1).

用到例7.2中(12)式，我们有

$$H_{n+1} = -e^{\xi^2}\frac{d}{d\xi}(e^{-\xi^2}H_n)\ . \tag{7.35}$$

假定 H_n 有 $n+1$个实极值，我们能断言对于 $e^{-\xi^2}H_n$ 也存在 $n+1$个极值(由于 $\xi\to\infty$, $e^{-\xi^2}\to 0$). 极值与导数 $d/d\xi$ 为零相一致，所以 H_{n+1}有精确的 $n+1$个实零点. 此结论表明，厄密多项式$H_n(\xi)$和其推论波函数 $\psi_n(\xi)$具有 n 个不同的实零点，这是一个普适定理的一个特殊情形，此定理说，本征函数的主量子数与零点数目相一致.

在图7.1中，一些 ψ_n 画得与能量图在一起. 能量本征值被表示为分立的 $E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ 的

水平线，线的每一根有一个相应的波函数 $\psi_n(x)$，以任意标度画出.

另外，此图包含了势能函数

$$V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2. \tag{7.36}$$

于是，我们能与经典谐振子作比较，经典谐振子以一定的振幅振动，它以在转折点处动能为零作标志. 由于 $E=T+V$，经典可能的振动区以抛物线 $V(x)$ 与总能量的直线交点为界. 实际上，该图显示了函数的极值局限于经典区域内，然而，波函数的尾巴伸延到无限远处.

如果我们注视粒子的位置概率，偏差特性变得更有意思. 设 T 表示粒子回转的周期，于是经典上，我们有

$$w_{\mathrm{cl}}(x)\mathrm{d}x=\frac{\mathrm{d}t}{T/2}=\frac{2\omega}{2\pi}\mathrm{d}t=\frac{\omega}{\pi}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}x/\mathrm{d}t}. \tag{7.37}$$

粒子作谐振动：

$$x=a\sin\omega t\ ,\ \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=a\omega\cos\omega t=\omega a\sqrt{1-(x/a)^2}\ , \tag{7.38}$$

因此，

$$w_{\mathrm{cl}}(x)\mathrm{d}x=\frac{1}{\pi a}\frac{1}{\sqrt{1-(x/a)^2}}\mathrm{d}x. \tag{7.39}$$

振幅 a 由能量 $E=\frac{1}{2}m\omega^2a^2$ 得到，即 $a=\sqrt{2E/m\omega^2}$. 与此不同的是，对于定域，粒子在间隔 $x+\mathrm{d}x$ 内的量子力学概率是(参看图7.2)

$$w_{\mathrm{qu}}(x)\mathrm{d}x=|\psi(x)|^2\mathrm{d}x. \tag{7.40}$$

这意味着，例如对于 $n=1$，根据(7.33)式：

$$w_{\mathrm{qu}}(x)\mathrm{d}x=|\psi_1(x)|^2\mathrm{d}x=2\sqrt{\frac{\lambda}{\pi}}\mathrm{e}^{-\lambda x^2}\lambda x^2\mathrm{d}x. \tag{7.41}$$

很容易证明 $w_{\mathrm{qu}}(x)$ 在 $x=0$ 处有极小，其极大位于

$$x_{\max\,\mathrm{qu}}=\frac{\pm 1}{\lambda}=\pm\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}. \tag{7.42}$$

而经典上，以 $E=3/2\hbar\omega$，有

$$x_{\max\,\mathrm{cl}}=\pm a=\pm\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}=\pm\sqrt{\frac{3\hbar}{m\omega}}. \tag{7.43}$$

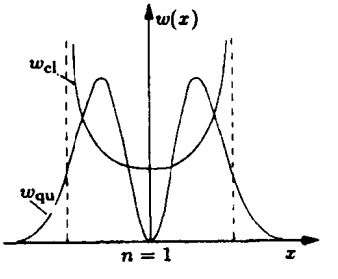


图7.2 发现运动在振子势中粒子的概率密度经典与量子力学的比较. 虚线表示经典折返点

经典和量子概率的一致性随量子数 n 的增大而快速地改善. 对于 $n=15$，概率分布在图7.3中给出. 对于大的量子数(这里 $n=15$)，量子分布的平均值近似于经典极限.

从图中，我们察觉到，超过由关系 $E=T+V$ 为经典极限的区域，概率密度并不等于零. 这是由于 T 与 V 为非对易量的事实，即它们不同时具有确定的值，因为 $V(x)$ 是空间函数，而 $T=p^2/2m$ 是动量的函数，所以，由于不确定关系 $[\hat{p},x]=-\mathrm{i}\hbar$，不可能

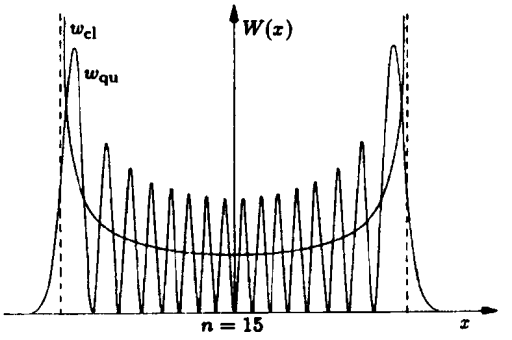


图7.3 在谐振子势中运动粒子的量子力学和经典的概率密度，能量 $E=\left(15+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$，即在 $n=15$ 的态中. 竖直虚线表示经典折返点

把能量精确地分成 $E=T+V$. 似乎是，粒子处于超过经典区域的区域暗示能量守恒的破坏；然而，并非如此，如果我们试图定位粒子(即集中其波函数)于函数 ψ 的小尾巴内，动量的不确定性增加以致新的总能量超过势能 $V(x)$ 的值. 这样，从能量的观点，粒子容许采取超过经典容许区的 x 值. 以任何情形下，这是量子力学波函数的波动特性，它容许穿透到势阱中，最后，打隧道. 这个效应类似于电磁波(光)跃过窄缝那样. ①

上面所描述的特性是隧道效应的原因，据此，大小为 V_0 的势阱甚至能够被能量 $E<V_0$ 的粒子越过. 隧道效应出现于，例如，场发射和 α 衰变的情形. 最近它受到特别的关注，因为它特殊的应用即所谓的隧道电子显微镜②. 经典和量子力学振子之间更大的差别是极小能量的态. 经典上，粒子能够处于 $x=0, p=0, E=0$ 的平衡态. 在量子力学中，最小的可能能量值是 $E=\hbar\omega/2$，零点能.

此零点能是不确定关系

$$\overline{\Delta x^2}\,\overline{\Delta p^2} \geq \frac{\hbar}{4} \tag{7.44}$$

的直接推论. 让我们更严密地察看表示式

$$\overline{\Delta p^2} = \overline{(p-\bar{p})^2} = \overline{p^2 - 2p\bar{p} + \bar{p}^2} = \overline{p^2} - 2\,\overline{p}\,\overline{\bar{p}} + \overline{\bar{p}^2} = \overline{p^2} - \bar{p}^2. \tag{7.45}$$

与 $\overline{\Delta x^2}=\overline{x^2}-\bar{x}^2$ 类似. 另一方面，在具有固定能量值的态，平均值 $\bar{p}$ 和 $\bar{x}$ 等于零，因为被积函数是奇函数：

---

① 参看 J. D. Jackson: *Classical Electrodynamics*, 2nd ed. (Wiley, New York 1980)和 W. Greiner: *Theoretische Physik*, Bd. 3,4 Aufl. (Harri Deutsch, Thun and Frankfurt a. M. 1986).

② 1986年，G. Binning 和 H. Rohrer 由于发明隧道电子显微镜而被授予诺贝尔物理学奖金；参看，例如 G. Binning and H. Rohrer, Scientific American, Aug. 1985, p. 40

$$\overline{x}=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x)x\psi_n(x)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}|\psi_n(x)|^2x\mathrm{d}x=0\ , \tag{7.46}$$

和

$$\overline{p}_x=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x)\hat{p}_x\psi_n(x)\mathrm{d}x=-\mathrm{i}\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi_n(x)\mathrm{d}x$$

$$=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}|\psi_n(x)|^2\mathrm{d}x=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2}|\psi_n(x)|^2\Big|_{-x}^{x}=0\ . \tag{7.47}$$

所以

$$\overline{\Delta p^2}=\overline{p^2},\ \overline{\Delta x^2}=\overline{x^2}. \tag{7.48}$$

以此，我们可将不确定关系写成形式为

$$\overline{p^2}\,\overline{x^2}\geq\frac{\hbar^2}{4}\ . \tag{7.49}$$

现在，振子的平均能量是

$$\overline{H}=\frac{\overline{p^2}}{2m}+\frac{m\omega^2}{2}\overline{x^2}. \tag{7.50}$$

比较两个方程，我们明白，势能的增大导致动能的减小，反之亦然.

联立这些方程，我们得到

$$\overline{H}\geq\frac{\overline{p^2}}{2m}+\frac{m\omega^2}{8}\frac{\hbar^2}{\overline{p^2}}\ . \tag{7.51}$$

函数 $\overline{H}=\overline{H}(\overline{p^2})$ 在 $\overline{p^2}=\frac{1}{2}m\omega\hbar$ 处极小，从计算一阶和二阶导数很容易确认它.

因为固有能量的态以 $\overline{H}=E$ 标志，我们得到作为可能的能量本征值的最小值

$$\min E\geqslant\frac{\hbar\omega}{2}=E_0.$$

所以零点能 E_0 是最小的能量值，那是与不确定关系相容的.

由观察光在晶体中的色散可能指示出零点运动(其导致零点能). 在固体中，原子和分子作小振动. 根据经典理论，它们随温度降低而减小. 这些原子的振动是由光的色散引起的，它应随温度降低而为零. 然而实验证明，散射光的强度收敛于一个有限的极限，这就表明了即使在绝对零度，原子振动仍然存在.

7.2 用产生算符和湮没算符描述谐振子

归一化的谐振子本征函数都取成

$$\psi_n(\xi)=\frac{\sqrt[4]{\lambda}}{\sqrt{\sqrt{\pi}\,2^n n!}}\mathrm{e}^{-\xi^2/2}\mathrm{H}_n(\xi)\ ,\ \xi=\sqrt{\lambda}\,x\ . \tag{7.52}$$

对于厄密多项式 $H_n(\xi)$，下列递推关系成立(参看例7.2)：

$$\xi H_n = nH_{n-1} + \frac{1}{2}H_{n+1}, \quad \frac{d}{d\xi}H_n = 2nH_{n-1}. \tag{7.53}$$

由这些公式，可以得到属于相邻量子数谐振子本征函数之间的关系：

$$\xi\psi_n = \sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}, \tag{7.54}$$

$$\frac{\partial}{\partial\xi}\psi_n = 2\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} - \xi\psi_n. \tag{7.55}$$

运用(7.54)式，将(7.55)式重排，以致两式的右边相类似：

$$\frac{\partial}{\partial\xi}\psi_n = \sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}. \tag{7.56}$$

将(7.54)与(7.56)式相加(或相减)，我们得关系

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{\partial}{\partial\xi}\right)\psi_n = \sqrt{n}\,\psi_{n-1}, \quad \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi - \frac{\partial}{\partial\xi}\right)\psi_n = \sqrt{n+1}\psi_{n+1}. \tag{7.57}$$

由这些式子，我们能够从本征函数 ψ_n 计算出相邻的本征函数 ψ_{n-1} 和 ψ_{n+1}. 为简洁起见，我们定义算符

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{\partial}{\partial\xi}\right) = \hat{a}\ , \quad \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi - \frac{\partial}{\partial\xi}\right) = \hat{a}^+, \tag{7.58}$$

因此，代入(7.57)式得到

$$\hat{a}\psi_n = \sqrt{n}\,\psi_{n-1}, \quad \hat{a}^+\psi_n = \sqrt{n+1}\psi_{n+1}. \tag{7.59}$$

暂时，我们称 $\hat{a}$ 为下降算符，$\hat{a}^+$ 为上升算符，因为态 ψ_n 的指标 n 分别被降低或上升了. 下面，我们要明确地给 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^+$ 更好的解释，也要更适当地给这些算符命名.

7.3 算符 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^+$ 的性质

算符 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^+$ 是互为伴随的(即不是自伴的)，这是由于下式成立(用分部积分)

$$\int\psi^*\left(\xi\varphi + \frac{\partial\varphi}{\partial\xi}\right)d\xi = \int\left(\xi\psi^* - \frac{\partial\psi^*}{\partial\xi}\right)\varphi\,d\xi\ , \tag{7.60}$$

或者，缩写

$$\langle\psi|\hat{a}\varphi\rangle = \langle\hat{a}^+\psi|\varphi\rangle\ . \tag{7.61}$$

我们已用了由定义(7.58)式算符为实的事实，即 $\hat{a}=\hat{a}^*$ 和 $\hat{a}^+=(\hat{a}^+)^*$.

由于

$$\hat{a}^+\hat{a}\psi_n = \sqrt{n}\,\hat{a}^+\psi_{n-1} = n\psi_n, \tag{7.62}$$

这个能用(7.59)式检验，波函数 ψ_n 是算符积 $\hat{a}^+\hat{a}$ 的本征函数. 本征值 n 是振子波函数 ψ_n 的指

标，所以我们定义一个数目算符 $\hat{N}$

$$\hat{N}=\hat{a}^{+}\hat{a}\ ,\quad \hat{N}\psi_n=n\psi_n. \tag{7.63}$$

$\hat{N}$ 的本征值是 n；本征函数是 ψ_n. 我们得到对易关系

$$[\hat{a},\ \hat{a}^{+}]_{-}=1 \tag{7.64}$$

按(7.58)式，易于算出两个积.

由基态出发，连续应用 $\hat{a}^{+}$ 于 ψ 上，我们能够计算出全部本征函数. 从(7.59)式，随之得出

$$\psi_n=\frac{1}{\sqrt{n}}\hat{a}^{+}\psi_{n-1}=\cdots=\frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^{+})^{n}\psi_0. \tag{7.65}$$

到此，我们已发展了用 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^{+}$ 的形式体系，使我们对于基态建立起微分方程. 对于 $n=0$，由(7.58)和(7.59)式，我们发现：

$$\hat{a}\psi_0=0\ ,\ \xi\psi_0+\frac{\partial\psi_0}{\partial\xi}=0\ . \tag{7.66}$$

代入 $\psi_0\sim \mathrm{e}^{-\alpha\xi^2}$ 产生 $\alpha=-\frac{1}{2}$. 于是，去掉归一化因子，基态函数是

$$\psi_0\sim \mathrm{e}^{-\xi^2/2}.$$

这与谐振子薛定谔方程的解一致. 对于归一化的基态(7.33)式，产生了

$$\psi_0=\sqrt[4]{\frac{\lambda}{\pi}}\mathrm{e}^{-\xi^2/2}. \tag{7.67}$$

7.4 振子哈密顿量用 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^{+}$ 表示

一维谐振子的哈密顿算符是

$$\hat{H}=\hat{T}+\hat{V}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2. \tag{7.68}$$

相应地引入新变量 $\xi=\sqrt{\lambda}\,x=\sqrt{(m\omega/\hbar)}\,x$ 后，我们能定义一个新动量算符

$$\hat{p}_\xi=-\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial\xi}\Rightarrow\hat{p}_\xi^2=-\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}=-\frac{\hbar}{m\omega}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\ , \tag{7.69}$$

以致哈密顿算符变成

$$\hat{H}=\frac{1}{2}\hbar\omega(\xi^2+\hat{p}_\xi^2)=\frac{1}{2}\hbar\omega\left(\xi^2-\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}\right)\ . \tag{7.70}$$

从关系式

$$\xi^2-\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}=\hat{a}\hat{a}^{+}+\hat{a}^{+}\hat{a}\ ,$$

这是易于由(7.58)式验证的，运用对易性质(7.64)和定义(7.63)式后，我们可以推出哈密顿算符的简单表示，即

$$\hat{H}=\hbar\omega\left(\hat{a}^{+}\hat{a}+\frac{1}{2}\right)=\hbar\omega\left(\hat{N}+\frac{1}{2}\right). \tag{7.71}$$

由此，我们能够算出能量本征值

$$\hat{H}\psi_n=\hbar\omega\left(\hat{N}+\frac{1}{2}\right)\psi_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\psi_n=E_n\psi_n \tag{7.72}$$

能量本征值是 $E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$，如上面所算出的一样.

7.5 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^{+}$的解释

基态有零点能 $E_0=\hbar\omega/2$. 由于谐振子的能谱是等距的，态 ψ_n 具有大于 $n\hbar\omega$ 的能量值. 我们将分布能量为 n 个能量量子 $\hbar\omega$(振子场的量子)，称之为*声子*. ψ_n 称为 n-*声子态*. 在狭拉克记号中，它写成

$$\psi_n=|n\rangle. \tag{7.73}$$

"刃" $|n\rangle$包含着声子数. 零声子态 $|o\rangle$也称为真空. 运用上述记号，方程(7.59)变成

$$\hat{a}|n\rangle=\sqrt{n}\,|n-1\rangle,\quad \hat{a}^{+}|n\rangle=\sqrt{n+1}\,|n+1\rangle. \tag{7.74}$$

以下的解释是合适的：假如作用在波函数上，算符 $\hat{a}$ 同时湮没一个声子，而 $\hat{a}^{+}$ *产生*一个声子. 所以，此后，我们分别称 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^{+}$为*湮没算符*和*产生算符*. $\hat{N}$ 定名为*声子数算符*，有方程

$$\hat{N}|n>=n|n>, \tag{7.75}$$

其本征值是相应态的声子数目.

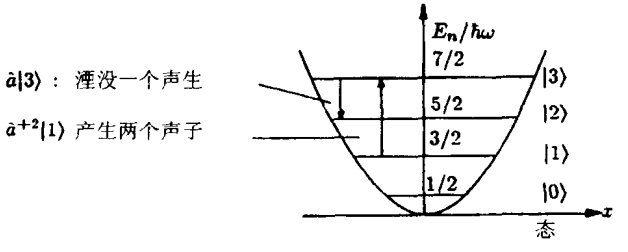


图7.4 谐振子的能级和产生与湮没算符的效应

声子表示的引入常常参照(有点不严谨)二次量子化. 振子波场的量子确切地是*声子*. 如果我们考虑与光子的类似，这就变得很清楚.

然而，电磁场二次量子化的完全数学处理，需要用到量子场理论方法.①

① 参看 W. Greiner, J. Reinhardt: *Quantum Electrodynamics*, 2nd corr. ed. (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1994).

例7.3 三维谐振子

问题 试确定三维球对称谐振子的哈密顿算符的本征值和本征函数.

解 三维球对称谐振子的哈密顿算符的形式是

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}r^2. \tag{1}$$

由于问题的对称性,我们用球坐标来解定态薛定谔方程

$$\hat{H}\psi_{nl} = E_{nl}\psi_{nl}, \tag{2}$$

n,l 是表征本征函数的量子数,要进一步陈述.球坐标中的拉普拉斯算符是

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}, \tag{3}$$

其中角动量算符 $\hat{L}$ 包含对于角度 θ 和 φ 的导数[参看(4.75－77)和(7.82)式]. $\hat{L}^2$ 的本征函数是球谐函数[参看(4.76－80)和例4.9]:

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = -\hbar^2 l(l+1)Y_{lm}(\theta,\varphi). \tag{4}$$

为了分离波函数 ψ_{nlm} 的角度和径向部分,我们试写

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = \frac{R_{nl}(r)}{r}Y_{lm}(\theta,\varphi). \tag{5}$$

把(5)式代入薛定谔方程(2),并运用(1)式就得出波函数 $R_{nl}(r)$ 径向部分的微分方程:

$$R''_{nl} + \left(\frac{2mE_{nl}}{\hbar^2} - \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2}r^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R_{nl}(r) = 0. \tag{6}$$

运用(7.5)式中的缩写,除了通常称为角动量垒的角动量项 $l(l+1)/r^2$ 之外,微分方程变得与(7.6)式一致,

$$R''_{nl} + \left(k^2 - \lambda^2 r^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R_{nl} = 0. \tag{7}$$

以一个适常的代换 R_{nl},微分方程就能像前面(7.6)式那样转换为同样的标准形式(7.8).

由于角动量垒,代换将不同于(7.10)式.如前所述,在线性振子的情形,我们尝试分出渐近的特性.假如 $r\to\infty$,我们可以略去角动量项.于是,微分方程的解必定有如下特性:

$$R_{nl}(r) \xrightarrow[r\to\infty]{} \sim \exp[-(\lambda/2)r^2]. \tag{8}$$

在 $r=0$ 处,角动量项变得重要了,且与势无关.这样,我们试探用幂级数的展式

$$R_{nl} = r^\alpha \sum_{i=0}^{\infty}\alpha_i r^i.$$

代入渐近的微分方程

$$R''_{nl} - \frac{l(l+1)}{r^2}R_{nl} = 0, \tag{9}$$

产生

$$\alpha(\alpha-1) - l(l+1) = 0,$$

有解 $\alpha_1=-l$，$\alpha_2=l+1$. 因此，我们得到

$$R_{nl}(r)\xrightarrow[r\to 0]{}\sim r^{l+1}\text{ 或 }\sim r^{-l}. \tag{10}$$

在(10)式中，首先作代换

$$R_{nl}(r)=r^{l+1}\exp[-(\lambda/2)r^2]v(r)\,. \tag{11}$$

注意，我们能用

$$R_{nl}(r)=r^{-1}\exp[-(\lambda/2)r^2]u(r)$$

十分类似地继续计算. 然而，这导致精确的与(11)式相同的解. 这并非一目了然，采用代换(11)重复如下步骤，这就清楚了.[①]以(11)式，将(7)式改变为

$$v''+2\left(\frac{l+1}{r}-\lambda r\right)v'-(\lambda(2l+3)-k^2)v=0\,. \tag{12}$$

代入变量

$$t=\lambda r^2, \tag{13}$$

(12)式转换成库末微分方程[参看练习7.1中的(17)式]：

$$t\frac{\mathrm{d}^2v}{\mathrm{d}t^2}+\left(l+\frac{3}{2}-t\right)\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}-\left[\frac{1}{2}\left(l+\frac{3}{2}\right)-\frac{\kappa}{2}\right]v=0\,, \tag{14}$$

其中用了 $\kappa=k^2/2\lambda=\hbar k^2/2m\omega=E/\hbar\omega$[参看(7.9)式]. 有解

$$v(r)=C\,{}_1\mathrm{F}_1\left[\frac{1}{2}\left(l+\frac{3}{2}-\kappa\right),\ l+\frac{3}{2};\ \lambda r^2\right]+C_2r^{-(2l+1)}$$
$$\times{}_1\mathrm{F}_1\left[\frac{1}{2}\left(-l+\frac{1}{2}-\kappa\right),\ -l+\frac{1}{2},\ \lambda r^2\right]. \tag{15}$$

当 $l\neq 0$，第二个特解不能归一化，因为在 $r=0$ 处它发散得太厉害. 所以，我们取 $C_2=0$. 对于 $l=0$，这同样有效. 为证明这不是平庸的，我们将详细证明这个论据.（在线性振子的情形，第二个特解由物理的观点去理解. 这两种情形之间的差别源于这样的事实，较早时，归一化积分是一维的，而现在，它是三维的；即它一定要用不同的体元素积分.）

我们以要求动量算符 $-\mathrm{i}\hbar\nabla$ 自伴出发，由于它表示一个物理量，所以它应有实本征值：

$$\int u_n^*(-\mathrm{i}\hbar\nabla)u_m\mathrm{d}\tau=\int(-\mathrm{i}\hbar\nabla)u_n)^*u_m\mathrm{d}\tau \tag{16}$$

其中 u_n，u_m 是属于一定的哈密顿算符，例如属于哈密顿算符(1)的解的完全正交归一集的元素：

$$\int u_n^*u_m\mathrm{d}\tau=\delta_{nm}. \tag{17}$$

由于 u_n 形成一个完全集，我们可以把 $-\mathrm{i}\hbar\nabla u_m$ 展开成 u_n 的分量：

$$-\mathrm{i}\hbar\nabla u_m=\sum_k\alpha_{mk}u_k. \tag{18}$$

---

① 参看 J. M. Eisenberg, W. Greiner: *Nuclear Theory 1, nuclear Models*, 3rd ed. (North-Holland, Amsterdam 1987) pp. 145～146.

于是，从(16)式我们能够得到

$$\int u_n^*(-\mathrm{i}\hbar\nabla)(-\mathrm{i}\hbar\nabla u_m)\mathrm{d}\tau=\int(-\mathrm{i}\hbar\nabla u_n)^*(-\mathrm{i}\hbar\nabla u_m)\mathrm{d}\tau\ , \tag{19}$$

或者

$$\int u_n^*\Delta u_m\mathrm{d}\tau=-\int\nabla u_n^*\nabla u_m\mathrm{d}\tau\ . \tag{20}$$

使用**格林(Green)**定理，它要求表面积分为零. 如果我们用$-\hbar\ 2/2m$乘(20)式并取$n=m$，左边变成态u_n的动能平均值：

$$\langle E_{\mathrm{kin}}\rangle_n=\frac{\hbar^2}{2m}\int|\nabla u_n|^2\mathrm{d}\tau\ . \tag{21}$$

(15)式中第二个特解，以$l=0$，其特性像

$$\frac{R(r)}{r}\sim\frac{1}{r}\,{}_1\mathrm{F}_1\left(\frac{1}{4}-\frac{\kappa}{2},\frac{1}{2};\lambda r^2\right)\mathrm{e}^{-(\lambda/2)r^2}. \tag{22}$$

这表示积分(21)发散，而势能$m\omega^2r^2/2$的期望值保持有限(这个直接计算留给读者作为练习). 动能积分发散的原因是在原点$r=0$处，波函数是发散的. 那里，有

$$\nabla\frac{R}{r}\sim\frac{1}{\Gamma_2}\ ,$$

所以

$$\left(\nabla\frac{R}{r}\right)2r^2\mathrm{d}r\sim\mathrm{d}r\ .$$

这项显然是发散的. 随之，我们也一定要删除解(22)式.

现在我们回到(15)式. 使用如在线性振子情形下同样的论据，我们得出结论，由于要求在无限远处的解是正则的，超几何函数一定要中断，这次导致了条件

$$\frac{1}{2}\left(l+\frac{3}{2}-\kappa\right)=-n\ ,\ (n\in\mathbb{N})\ ,$$

即，导致了能量量子化：

$$E_{nl}=\hbar\omega\left(2n+l+\frac{3}{2}\right) \tag{23}$$

$(3/2)\hbar\omega$的项表示三维谐振子的零点能. 由于现在有沿x-，y-和z-轴的零点振动，零点能是一维情形下的三倍大.

属于本征值E_{nl}的未归一化的完全的本征函数就是

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=r^l\mathrm{e}^{-(\lambda/2)r^2}\,{}_1\mathrm{F}_1\left(-n,l+\frac{3}{2};\lambda r^2\right)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)\ . \tag{24}$$

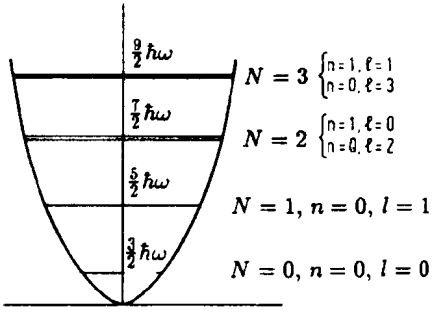
只有相同(n,l)但不同磁量子数m的$2l+1$个态是简并的. 进而，具有常数$N=2n+1$的态也是简并的. 所以，有时N被称为主量子数. 下表表示三维振子最低一些本征态的简并.

在能谱学中，通常用符号$s,p,d,f,\cdots$表示角动量$l=0,1,2,3,\cdots$例如，一个$5p$态是主量子数$N=5$和角动量$l=1$所标志的态(参看下表).

三维谐振子的谱

$N+2n+l$	n	l	Energy	Number of degenerate states	
0	0	$0(s)$	$\frac{2}{3}\hbar\omega$	1	
1	0	$1(p)$	$\frac{5}{2}\hbar\omega$	3	
2	1 0	$0(s)$ $2(d)$	$\frac{7}{2}\hbar\omega$	1 5	6
3	1 0	$1(s)$ $3(f)$	$\frac{9}{2}\hbar\omega$	3 7	10
4	2 1 0	$0(s)$ $2(d)$ $4(g)$	$\frac{11}{2}\hbar\omega$	1 5 9	15

下图表明三维谐振子的能谱. 三维振子，对于建立了相应的哈密顿量的原子核的所谓壳模型在核物理学中是至关重要的. 事实上，其本性部分是：核的壳模型基于假设，个别的核子在一个由所有核子一起生成的平均势中运动.



三维振子势中粒子的能级结构，注意较高态的简并度

这个平均势常常由三维振子[①]近似. 另外，有所谓的自旋轨道相互作用，当讨论相对论性量子力学后，我们就会熟悉它.（例7.3完）

7.6 人物小传

H. 韦伯(WEBER，Heinrich)，德国数学家，1842年3月5日生于海德堡，1913年5月17日卒于斯特

① 参看 J. M. Eisenberg, W. Greiner: *Nuclear Theory 1*, *Nuclear Models*, 3rd ed. (North-Holland, Amsterdam 1987).

拉斯堡. 韦伯在海德堡、莱比锡和柯尼斯堡学习过. 1873年他是柏林的教授,1884在马尔堡,1892年在哥廷根,1895年起在斯特拉斯堡当教授. 韦伯对于数学物理学、数论和代数作过有意义的贡献. 他也是一些优秀教科书的合著者.

C. F. 高斯(GAUSS,Carl Fried*r*ich),德国数学家、天文学家和物理学家,1777年4月30日生于布伦瑞克,1855年2月23日卒于哥廷根. 高斯是个做零工工人的儿子,由于他卓越的数学天才,从小就受到关注. 1791年起在布伦瑞克,他靠公爵供费受教育. 1795～1998年高斯在哥廷根学习,1799年在海尔姆斯达特取得他的博士学位,1807年起高斯是哥廷根天文台主任和哥廷根大学教授. 他拒绝所有外出邀请,例如到柏林参加学术会议的邀请都拒绝. 1791年以研究有关几何-算术中项和素数的分布开始他的研究工作,1792年他研究几何基础. 1794年底高斯已发现了最小二乘法,1795年他开始紧张地从事数论研究,例如研究二次互反律. 1796年高斯出版他的第一部著作,该书中他证明了如果 n 是费马型素数,则等边 n 边形,特别是17边形,能够用圆规和直尺画成. 在他的博士学位论文(1799年)中,高斯给出代数基本定理的证明,随后他给出另一种证明. 从他的遗物中我们知道,同一年高斯已经建立了椭圆函数和模函数的理论基础. 发表在1801年他的第一部渊博的著作是著名的算术研究,它标志着现代数论的开端. 其内容有二次同余理论和二次互反律,即*黄金定理*(Theorema aureum)的首次证明,还有圆分类科学. 约从1801年起,高斯对天文学产生兴趣. 他的研究成果有小行星塞里斯(Ceres)轨道(1801年),对长期摄动的研究(1809和1818年)和宇宙椭球的吸引(1813年). 1812年高斯发表了关于超几何级数的论文,该文第一次正确而系统地进行收敛研究. 1820年起,高斯致力于大地测量学. 他最杰出的理论成就是曲面理论,其中包含*惊人定理*(Theorema egregium)(1827年). 高斯也进行大地测量学的实践,例如在1821～1825年,他作过综合测量. 除了如此广博的成就,在1825年和1831年,他出版了有关双二次余项的著作. 这第二部论文集提出了在平面上描述复数和新的素数理论,在他的晚年,高斯也喜爱物理问题. 他最重要的贡献是1833/1934年他与韦伯一起发明了电极和1839/1940年的势论,这成了一个新的数学分支. 高斯的许多重要成果只是从他的日记和信件中被人们得知,例如,1816年底高斯已发现了非欧几何学. 高斯不大情愿发表他的重要结果是因为他对于研究的发表制定了非常高的标准,还因为他努力避免不必要的争论.

E. E. 库末(KUMMER,Ernst Eduard),德国数学家,1810年1月29日生于索劳(扎里),1893年5月14日卒于柏林. 从1832至1842年,库末是莱比锡一所文法学校的教师;此后,他在布雷斯特(现弗罗茨瓦夫)大学直至1856年. 随后直至1883年,他是柏林大学教授. 他的主要数学成就是同余微分几何和把理想数介绍到代数数场理论中去.

E. N. 拉盖尔(LAGUERRE,Edmond Nicolas),法国数学家,1834年4月9日生,1886年8月3日卒于巴勒迪克. 拉盖尔是现代几何的奠基人之一. 1885年他成为法国科学院的成员. 除了几何问题(特别是虚实几何的解释)之外,拉盖尔特别推动代数方程和连续分数的理论.

G. 格林(GREEN，Geoge)，英国数学家，1793年7月14日生于诺丁汉，1841年3月31日卒于靠近诺丁汉的斯乃登. 除了继承他面包师和磨坊主的父亲的家业之外，格林紧随所有有关电的发现和阅读拉普拉斯的著作. 在剑桥更进一步的学习后，他在那里的开乌斯学院工作. 他的主要著作"关于数学分析应用于电磁学理论的短论"(1828年)表示对于电现象作数学描述的初次尝试，并且与高斯的工作一起标志着势论的开端.

第8章　经典力学到量子力学的过渡

8.1　平均值的变动

我们考虑一个厄密算符 $\hat{L}$. 我们知道，算符的平均值定义为

$$\overline{L}=\int\psi^{*}\hat{L}\psi\mathrm{d}V\ . \tag{8.1}$$

由于算符 $\hat{L}$ 和波函数 ψ 能够与时间相关，一般地，平均 $\overline{L}$ 也将与时间相关. 当我们计算 $\overline{L}$ 的时间变化时，能够将微分与积分次序交换. 这样得出

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{L}=\int\psi^{*}\frac{\partial\hat{L}}{\partial t}\psi\mathrm{d}V+\int\left(\frac{\partial\psi^{*}}{\partial t}\hat{L}\psi+\psi^{*}\hat{L}\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)\mathrm{d}V\ . \tag{8.2}$$

第一个积分表示算符 $\hat{L}$ 时间偏导数的平均值. 借助于时间相关的薛定谔方程：

$$\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}\psi\ ,\ \frac{\partial\psi^{*}}{\partial t}=\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}^{*}\psi^{*}, \tag{8.3}$$

我们能够简化第二个积分，运用 $\hat{H}$ 的厄密性，我们得到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{L}=\int\psi^{*}\frac{\partial\hat{L}}{\partial t}\psi\mathrm{d}V+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int\psi^{*}[\hat{H},\hat{L}]_{-}\psi\mathrm{d}V\ , \tag{8.4}$$

或者，更简单地，

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{L}=\overline{\frac{\partial\hat{L}}{\partial t}}+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\overline{[\hat{H},\hat{L}]_{-}}\ . \tag{8.5}$$

把(8.5)式作为基础，我们能够利索地定义算符的时间全导数 $\mathrm{d}\hat{L}/\mathrm{d}t$：

$$\frac{\mathrm{d}\hat{L}}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial\hat{L}}{\partial t}+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\hat{H},\hat{L}]_{-}\ . \tag{8.6}$$

由这个定义我们明白了，算符 $\hat{L}$ 平均值的时间导数等于 $\mathrm{d}\hat{L}/\mathrm{d}t$ 的平均值，和与积服从通常的微分规则：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\hat{A}+\hat{B})=\frac{\mathrm{d}\hat{A}}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{d}\hat{B}}{\mathrm{d}t}\ , \tag{8.7}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\hat{A}\hat{B})=\frac{\mathrm{d}\hat{A}}{\mathrm{d}t}\hat{B}+\hat{A}\frac{\mathrm{d}\hat{B}}{\mathrm{d}t}\ . \tag{8.8}$$

应用(8.6)式后能够明白这个道理.(8.8)式的证明如下：

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\hat{A}\hat{B}) &= \frac{\partial}{\partial t}(\hat{A}\hat{B}) + \frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\hat{H},\hat{A}\hat{B}]_- \\ &= \frac{\partial A}{\partial t}\hat{B} + \hat{A}\frac{\partial \hat{B}}{\partial t} + \frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\hat{H}\hat{A}\hat{B} - \hat{A}\hat{H}\hat{B} + \hat{A}\hat{H}\hat{B} - \hat{A}\hat{B}\hat{H}) \\ &= \frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\hat{B} + \hat{A}\frac{\partial \hat{B}}{\partial t} + \frac{\mathrm{i}}{\hbar}([\hat{H},\hat{A}]_-\hat{B} + \hat{A}[\hat{H},\hat{B}]_-) \\ &= \frac{\mathrm{d}\hat{A}}{\mathrm{d}t}\hat{B} + \hat{A}\frac{\mathrm{d}\hat{B}}{\mathrm{d}t}\ . \end{aligned} \tag{8.9}$$

8.2 埃伦费斯特定理

我们考虑坐标(或动量)算符的时间导数，两者都不是显含时间的.因此，对于 x 分量下式成立

$$\frac{\mathrm{d}\hat{x}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\hat{H},\hat{x}]_-\ , \tag{8.10}$$

$$\frac{\mathrm{d}\hat{p}_x}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\hat{H},\hat{p}_x]_-\ . \tag{8.11}$$

对于其他的分量，类似的表式也成立，为了算出对易子，我们考察在势场中粒子的哈密顿算符：

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + \hat{V}(x,y,z)\ . \tag{8.12}$$

算符 $\hat{x}$ 与 $\hat{p}_z^2,\hat{p}_y^2$ 和势能对易，假定势能是专有的空间相关函数，于是，

$$\begin{aligned}[\hat{H},x]_- &= \frac{1}{2m}[\hat{p}_x^2,x]_- = \frac{1}{2m}[\hat{p}_x(x\hat{p}_x - \mathrm{i}\hbar) - x\hat{p}_x^2] \\ &= \frac{1}{2m}[(-\mathrm{i}\hbar + x\hat{p}_x)\hat{p}_x - \mathrm{i}\hbar\,\hat{p}_x - x\hat{p}_x^2] = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\hat{p}_x}{m}\ . \end{aligned} \tag{8.13}$$

$\hat{H}$ 与动量分量 $\hat{p}_x$ 的对易子是

$$[\hat{H},\hat{p}_x]_- = [\hat{V}(x,y,z),\hat{p}_x]_- = -\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial \hat{V}}{\partial x}\ . \tag{8.14}$$

因此，从(8.10)和(8.11)式，我们得到

$$\frac{\mathrm{d}\hat{x}}{\mathrm{d}t} = \frac{\hat{p}_x}{m}\ , \tag{8.15}$$

$$\frac{\mathrm{d}\hat{p}_x}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial \hat{V}}{\partial x}\ . \tag{8.16}$$

这样，位置和动量的算符之间的关系与位置和动量在经典力学中坐标之间的关系是相同的.

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{p_x}{m} = v_x,\ \frac{\mathrm{d}p_x}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial V}{\partial x} = F_x\ . \tag{8.17}$$

算出(8.15)和(8.16)式的平均值，并且考虑$\overline{\mathrm{d}x/\mathrm{d}t}=\mathrm{d}\bar{x}/\mathrm{d}t$之后，**埃伦费斯特(Ehrenfest)**定理中的两个就是

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\psi^*\hat{x}\psi\mathrm{d}x=\frac{1}{m}\int\psi^*\hat{p}_x\psi\mathrm{d}x\ ,\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\psi^*\hat{p}_x\psi\mathrm{d}x=-\int\psi^*\frac{\partial V}{\partial x}\psi\mathrm{d}x\ . \tag{8.18}$$

埃伦费斯特定理(1927)总结起来说就是：量子力学中物理量的平均值按经典方程变动.

8.3　运动恒量，守恒定律

若一个时间无关的算符与哈密顿算符对易，它就是运动恒量. 对于时间无关的情形，实际上有

$$\frac{\mathrm{d}\hat{L}}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial\hat{L}}{\partial t}+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\hat{H},\hat{L}]_-=0\ . \tag{8.19}$$

如果算符本身不显含时间，即$\partial\hat{L}/\partial t=0$，就得出$[\hat{H},\hat{L}]=0$. 于是只有不显含时间并且与哈密顿算符对易的那些算符$\hat{L}$表示运动恒量. 在我们进一步研究量子力学中，这将是很重要的论据.

总能量算符$\hat{H}$显然与其自身对易. 当它不显含时间，它就是一个精确的运动恒量. 这正是**能量守恒定律**.

动量$\hat{p}$不显含时间. 根据(8.14)式，立刻得出，如果$\partial V/\partial x=0$，则$\hat{p}_x=$常数. 于是在量子力学中**动量守恒定律**也成立.

对于有心力，相关的势$V(r)$只是半径r的函数. 于是，角动量算符$\hat{L}^2=-\hbar^2\nabla^2_{\theta,\varphi}$[参看(4.75)式]与$V(r)$对易. 全部哈密顿算符[参看(4.82a)]是

$$\hat{H}=\hat{T}_r+\hat{L}^2/2mr^2+\hat{V}(r)\ ; \tag{8.20}$$

因此

$$[\hat{H},\hat{L}^2]=0\ . \tag{8.21}$$

所以，**角动量守恒定律**成立(开普勒(Kepler)第二定律：面积定理). 因为$[\hat{L}^2,\hat{L}_z]=0$和$[\hat{H},\hat{L}_z]=0$，对角动量的z分量，有同样的结论.

练习8.1　对易关系

问题　试应用正则对易关系

$$[\hat{p}_i,\hat{q}_k]_-=\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\delta_{ik}\ , \tag{1}$$

来证明对易关系

$$[\hat{H},\hat{p}_i]_-=-\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial\hat{H}}{\partial\hat{q}_i}\ ,\ [\hat{H},\hat{q}_i]_-=\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial\hat{H}}{\partial\hat{p}_i} \tag{2}$$

成立，哈密顿算符的形式是

$$\hat{H} = \hat{q}_i, \hat{q}_i^2, \cdots, \hat{q}_i^n, \hat{p}_i^n \ , \tag{3}$$

或

$$\hat{H} = \sum_k C_{mn} \hat{p}_k^m \hat{q}_k^n \ . \tag{4}$$

解 用完全归纳法来证明. 对于 $\hat{H}=\hat{q}_i$，方程

$$[\hat{H}, \hat{p}_i]_- = -\frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{q}_i} \tag{5}$$

显然是正确的. 假定对于 $\hat{H}=\hat{q}_i^n$ 它也正确，那来，对于 $\hat{H}=\hat{q}_i^{n+1}$，下式成立.

$$\begin{aligned}[\hat{q}_i^{n+1}, \hat{p}_i]_- &= \hat{q}_i^{n+1}\hat{p}_i - \hat{p}_i\hat{q}_i^{n+1} = \hat{q}_i(\hat{q}_i^n\hat{p}_i - \hat{p}_i\hat{q}_i^n) + (\hat{q}_i\hat{p}_i - \hat{p}_i\hat{q}_i)\hat{q}_i^n \\ &= \hat{q}_i\left(-\frac{\hbar}{\mathrm{i}} n\hat{q}_i^{n-1}\right) + \left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\right)\hat{q}_i^n \\ &= -\frac{\hbar}{\mathrm{i}}(n+1)\hat{q}_i^n = -\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{q}_i} \ ,\end{aligned} \tag{6}$$

因此，对于所有的 n 这一关系成立.

对于$[\hat{H}, \hat{p}_i]_-$的证明当 $\hat{H}=\hat{p}_i^n$ 时用类似的做法.（练习8.1完）

如果 $\hat{H} = \sum C_{mn}\hat{p}_i^m\hat{q}_i^n$，于是我们有

$$\begin{aligned}[\hat{H}, \hat{p}_i]_- &= \sum C_{mn}\hat{p}_i^m[\hat{q}_i^n, \hat{p}_i] = \sum C_{mn}\hat{p}_i^m\left(-\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial \hat{q}_i^n}{\partial \hat{q}_i}\right) \\ &= \sum C_{mn}\hat{p}_i^m\left(-\frac{\hbar}{\mathrm{i}} n\hat{q}_i^{n-1}\right) = -\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{q}_i} \ .\end{aligned} \tag{7}$$

对于$[\hat{H}, \hat{q}_i]_-$的证明也是类似的做法.（练习8.1完）

练习8.2 维里定理

维里定理将动能平均值$\langle|\hat{T}|\rangle$和势能 V 之间的普遍关系系统地用公式：

$$2\langle|\hat{T}|\rangle = \langle|\boldsymbol{r}\cdot\nabla V(\boldsymbol{r})|\rangle \tag{1}$$

表示. 这在经典力学和量子力学中都成立，并在两者中能够相似地得到证明. 在经典力学中，我们从量 $\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}$ 的时间导数，即 $\mathrm{d}(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})/\mathrm{d}t$，的时间平均值出发，对于周期运动. 它是零. 相对应地，在量子力学中，我们考虑 $\mathrm{d}(\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})/\mathrm{d}t$ 的期望值，并得出

$$\left\langle\left|\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}\right|\right\rangle = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle|\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}|\rangle = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\langle|[\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}, \hat{H}]_-|\rangle = 0 \ . \tag{2}$$

最后一个恒等式能够容易地在能量表象中证实：

$$\begin{aligned}\langle\psi_E|[\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}, \hat{H}]_-|\psi_E\rangle &= \langle\psi_E|[\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}E - E\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}|\psi_E\rangle \\ &= (E-E)\langle\psi_E|[\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}|\psi_E\rangle = 0 \ .\end{aligned} \tag{3}$$

最后一步基于 $\hat{H}$ 的厄密性和 E 的实性. 另一方面，对于所有形式为 $\hat{H}=\hat{p}^2/2m+V(\boldsymbol{r})$的 $\hat{H}$，对易子$[\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}, \hat{H}]_-$能够很容易地算出：

$$[\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}, \hat{H}]_- = \left[x\hat{p}_x + y\hat{p}_y + z\hat{p}_z, \frac{\hat{p}_x^2+\hat{p}_y^2+\hat{p}_z^2}{2m} + V(x,y,z)\right]_-$$

$$= \frac{i\hbar}{m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) - i\hbar\left(x\frac{\partial V}{\partial x} + y\frac{\partial V}{\partial y} + z\frac{\partial V}{\partial z}\right)$$

$$= 2i\hbar\hat{T} - i\hbar(\boldsymbol{r}\cdot\nabla V) \ . \tag{4}$$

于是，我们有了$2\langle|\hat{T}|\rangle = \langle|\boldsymbol{r}\cdot\nabla V(\boldsymbol{r})|\rangle$. 我们注意到由$\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}$或$\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\boldsymbol{r}$出发对于证明是无关紧要的，因为两项之间的差是常数，这显然与$\hat{H}$对易. 如果V是球对称的势，例如$V(r)\sim r^n$，维里定理给出$2\langle|\hat{T}|\rangle = n\langle|V|\rangle$. 这对于所有的$n$都成立，当然在那里期望值$\langle|V|\rangle$必须存在.（练习8.2完）

8.4　曲线坐标中的量子化

由(8.6)式，算符$\hat{F}$时间全导数

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial\hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[\hat{F},\hat{H}]_- \ , \tag{8.22}$$

有一个在经典力学中形式上类似的**泊松(Poisson)**括号. 函数$F(p_i,q_i,t)$的时间全导数由下式给出，

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial F}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial F}{\partial p_i}\dot{p}_i\right) \ . \tag{8.23}$$

这里，p_i,q_i分别是广义动量和坐标，f是自由度数目. 运用哈密顿方程后，(8.23)式右边第二项转变为

$$\sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial F}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial F}{\partial p_i}\dot{p}_i\right) = \sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial F}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial F}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i}\right) \equiv \{F,\ H\} \ ,$$

因此，(8.23)式变成

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \{F,\ H\} \ . \tag{8.24}$$

经典方程(8.24)和量子力学方程(8.22)之间的类似是明显的. 如此定义的，包含哈密顿函数H的项$\{F,\ H\}$称为泊松括号. 从经典力学到量子力学的过渡显然能够由算符的过渡进行，泊松括号$\{,\}$由对易子$(1/i\hbar)\ [,]_-$来代替. 算符$(1/i\hbar)\ [\hat{F},\ \hat{H}]$也称为**量子泊松括号**.

按这样的类似继续考虑. 在经典力学中，我们使用正则变量，如果Q_i和P_i满足哈密顿方程，就说由q_i,p_i到Q_i,P_i的变换是正则变换. 这表示有变换

$$H(p_i,q_i) \to \mathscr{H}(P_i,\ Q_i) \ , \tag{8.25}$$

其中$\mathscr{H}$代表依赖于坐标P_i和Q_i的新哈密顿函数. 同样的说法能够用泊松括号表达，事实上

$$\{q_i,\ p_i\} = \delta_{ij} \ , \tag{8.26}$$

后者等价于

$$\sum_{\sigma=1}^{f}\left(\frac{\partial q_i}{\partial q_\sigma}\frac{\partial p_j}{\partial p_\sigma} - \frac{\partial q_i}{\partial p_\sigma}\frac{\partial p_j}{\partial q_\sigma}\right) = \delta_{ij} \ , \tag{8.27}$$

项$(\partial q_i/\partial p_\alpha)(\partial p_j/\partial q_\alpha)$总是零，只当$i=j$，$(\partial q_i/\partial q_\alpha)(\partial p_j/\partial p_\alpha)$给出幺元，因此是$\delta_{ij}$. 只当

$$\{Q_i, P_j\} = \delta_{ij} \tag{8.28}$$

成立，变换到Q_i, P_i的变换才是正则的.（这将在练习8.4中作进一步的解释.）进而，下列方程也成立：

$$\{Q_i, Q_j\} = 0 \text{ 和 } \{p_i, p_j\} = 0 . \tag{8.29}$$

进行到量子力学后，假如我们在上面定义的量子力学泊松括号中取$\hat{p}_i = -i\hbar\,\partial/\partial x$，得到相同的关系

$$-\frac{i\hbar}{i\hbar}\left[x_i, \frac{\partial}{\partial x_j}\right]_- = \delta_{ij} . \tag{8.30}$$

于是，动量由算符代替. 而且，在量子力学中，上面考虑的关系(8.29)中的两式

$$[x_i, x_j]_- = 0 \text{ 和} \left[\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial x_j}\right]_- = 0 . \tag{8.31}$$

也成立. 对于经典泊松括号，如下的关系成立：

$$\begin{aligned}
&\{A,B\} = -\{B,A\}\ ,\ \{A,C\} = 0 \qquad \text{对于 } C = \text{const}\ ,\\
&\{A_1A_2,B\} = \{A_1,B\}A_2 + A_1\{A_2,B\}\ ,\\
&\{A_1 + A_2,B\} = \{A_1,B\} + \{A_2,B\}\ ,\\
&\{A,\{B,C\}\} + \{B,\{C,A,\}\} + \{C,\{A,B\}\} = 0\ ,\text{（雅可比恒等式）}.
\end{aligned} \tag{8.32}$$

容易检验，量子力学的对易子满足同样的代数关系. 这一事实首先由狄拉克注意到，他用此表明量子力学和哈密顿力学之间形式上的类似.

从经典力学到量子力学的过渡能够形式上以对易子

$$[\hat{p}_i, x_j]_- = i\hbar\,\delta_{ij}\ ,\ [x_i, x_j]_- = 0\ ,\ [\hat{p}_i, \hat{p}_j]_- = 0 \tag{8.33}$$

通过一个特殊的正则变换而得到. 然而，一个简单的例子显示，在这种过渡中要小心，现在的动量是个算符.

$$p^2,\ \frac{1}{x}pxp,\ \frac{1}{x^2}pxpx \tag{8.34}$$

等项在经典力学中是等同的. 然而，我们用算符$\hat{p} = -i\hbar\,\partial/\partial x$代替动量，在量子力学中我们会得到不同的一些项.

如果我们用曲线坐标，也会产生相同的困难. 在考虑动能的时候，笛卡尔坐标的特殊性变得很清楚. 用广义坐标表示的动能形式是

$$T = \sum_{i,k=1}^{3} m_{ik}(q_1,q_2,q_3)p_ip_k . \tag{8.35}$$

质量系数m_{ik}通常是空间的函数. 因此，如果测量了动量，它们就不能同时精确地测定. 这里的意思是，动能不能只由测量动量来确定. 在笛卡尔坐标中，对质量为m的粒子，系数服从关系$m_{ik} = 1/2m\delta_{ik}$；于是

$$T = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}\ , \tag{8.36}$$

动能由动量专门确定. 当然，动能的形式本质上由哈密顿算符所确定. 为了从哈密顿函数得出哈密顿算符，总需要在取成算符之前把函数变换成笛卡尔坐标. 这是从经典过渡至相应的量子力学系统最安全的方法.

现在我们显示两个过程的不同结果，取中心场为例.

正确方法

我们考虑中心力问题(例如氢原子)，其势为 $V(r)=-e^2/r$. 笛卡尔坐标中哈密顿函数的形式是 $H=p^2/2m+V(r)$. 我们用算符 $-\mathrm{i}\hbar\nabla$ 代替动量，得到哈密顿算符

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}+V(r)=-\frac{\hbar^2\Delta}{2m}+V(r)\ . \tag{8.37}$$

现在我们必须把算符 Δ 变换到问题中所适用的球坐标 r,θ,φ，计算的结果是熟知的，并导致薛定谔方程

$$\hat{H}\psi=-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}\psi+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\psi\right)\right.$$
$$\left.+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\psi\right]+V(r)\psi=E\psi\ . \tag{8.38}$$

不正确方法

我们从经典哈密顿函数出发，并且将它由笛卡尔坐标变换成球坐标. 于是，我们得到哈密顿函数：

$$H=\frac{1}{2m}\left(p_r^2+\frac{1}{r^2}p_\theta^2+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}p_\varphi^2\right)+V(\boldsymbol{r})\ . \tag{8.39}$$

现在，用变换方程：

$$[\hat{p}_r,r]=-\mathrm{i}\hbar\ ,\ \hat{p}_r=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial r}\ ;$$
$$[\hat{p}_\theta,\theta]=-\mathrm{i}\hbar\ ,\ \hat{p}_\theta=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\theta}\ ;$$
$$[\hat{p}_\varphi,\varphi]=-\mathrm{i}\hbar\ ,\ \hat{p}_\varphi=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\ , \tag{8.40}$$

过渡到量子力学. 并注意量子力学哈密顿算符，

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)+V(\boldsymbol{r})\ , \tag{8.41}$$

我们看到了两种方法的结果不同；在第二种情形，我们在变换期间丢失了一些项.

将动能算符由笛卡尔坐标变换成曲线坐标看来是很不方便的，还有一些情形，动能不可能用笛卡尔坐标写出. 于是，产生了这种情形下怎么办的问题.

下面，我们表明一种由任意坐标系出发的方法，我们能够正确得出量子力学哈密顿算符的结果.

我们考虑有$3N$自由度的N粒子系统. 粒子的笛卡尔坐标是$x_1, x_2, \cdots, x_{3N}$. 连带的笛卡尔动量以$p_1, p_2, \cdots, p_{3N}$表示. 于是，经典哈密顿函数是

$$H = \sum_{k-1}^{3N} \frac{p_k^2}{2m} + V(x_1, \cdots, x_{3N}) \ . \tag{8.42}$$

这里出现的动能是笛卡尔结构，即在动量矩阵中它是对角的，有常数质量因子1/2m. 基于我们对于单粒子的经验[例如，氢原子—参看(8.36)和(8.38)式]，我们能够把动能变换成它的量子力学形式. 动能算符是

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{3N} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \cdots + \frac{\partial^2}{\partial x_{3N}^2}\right) \ , \tag{8.43}$$

其中$3N$维拉普拉斯算符写于括号中. 这很清楚，这是事实上被我们的经验检验过的模型.

类似地，现在我们考虑曲线坐标$(u_1, u_2, \cdots, u_{3N})$. $3N$维空间中长度元平方取成

$$\mathrm{d}s^2 = \sum_{i,k=1}^{3N} g_{ik}\mathrm{d}u_i\mathrm{d}u_k \ . \tag{8.44}$$

系数$g_{ik}(u_j)$是度规张量元，一般地它们依赖于坐标u_j. 动能由公式

$$T = \frac{m}{2}\left(\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t}\right)^2 \tag{8.45}$$

得出

$$T = \frac{m}{2}\sum_{i,k=1}^{3N} g_{ik}\frac{\mathrm{d}u_i}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}u_k}{\mathrm{d}t} \ . \tag{8.46}$$

于是，$g_{ik}(u_j)$是一种质量系数. 我们称矩阵(g_{ik})的行列式为$\det(g_{ik}) = g$，矩阵的逆为$(g_{ik})^{-1} = (g^{ik})$.

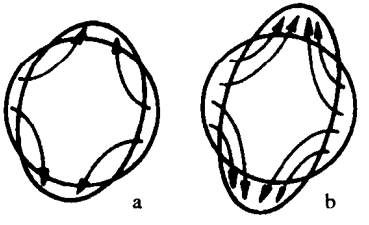


图8.1 a,b 核的表面振动，(a)小振幅，其中参加运动的粒子比(b)大振幅中的粒子少. 振动质量成为振幅相关(坐标相关)的

在曲线坐标中，拉普拉斯算符Δ_{3N}是[①]

$$\Delta = \frac{1}{\sqrt{g}}\sum_{i,k=1}^{3N}\frac{\partial}{\partial u_i}\left(\sqrt{g}\,g^{ik}\frac{\partial}{\partial u_k}\right) \ . \tag{8.47}$$

运用拉普拉斯算符的这个形式后，我们总能在过渡到量子力学中得到正确的动能算符，即

$$\hat{T} = -\frac{\hbar}{2m}\frac{1}{\sqrt{g}}\sum_{i,k}\frac{\partial}{\partial u_i}\sqrt{g}\,g^{ik}\frac{\partial}{\partial u_k} \ . \tag{8.48}$$

这个量子化的一般方法，在核物理学中对于集体运动现象的量子化特别重要[②]. 例如，在振动核的情形中，我们处理一个质量系统，它(振动质量)依赖于振动幅度. 振动越剧烈，参与

① 参看，例如 M. R. Spiegel: *Vector Analysis* (Schaum, New York 1959).

② 参看 J. M. Eisenberg and W. Greiner: *Nuclear Theory* 1: *Nuclear Models*. 3rd ed. (North Holland, Amsterdam 1987).

此运动的核子越多(参看图8.1).度规张量(质量张量)成为坐标相关的,量子化(8.48)式是至关重要的.

例8.3　球坐标中的动能算符

运用球坐标的例子,我们再次推导出动能算符(8.38)式,但现在从应用于所有坐标的(8.48)式出发.球坐标中的长度元是

$$ds^2 = dr^2 + r^2d\theta^2 + r^2\sin^2\theta d\varphi^2 = \sum_i g_{ii}(du_i)^2. \tag{1}$$

于是我们得到度规张量的元素

$$g_{11} = 1\ ,\ g_{22} = r^2,\ g_{33} = r^2\sin^2\theta\ , \tag{2}$$

组成对角矩阵

$$(g_{ik}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & r^2 & 0 \\ 0 & 0 & r^2\sin^2\theta \end{pmatrix}. \tag{3}$$

易于算出行列式和逆矩阵:

$$\det(g_{ik}) \equiv g = r^4\sin^2\theta \text{ 和}$$

$$(g^{ik}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/r^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/r^2\sin^2\theta \end{pmatrix}. \tag{4}$$

对于 $i \neq k$,所有 $g_{ik}=0$,动能算符只含三项:

$$\begin{aligned} \hat{T} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\sqrt{g}}\left(\frac{\partial}{\partial r}\sqrt{g}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial\theta}\frac{\sqrt{g}}{r^2}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial}{\partial\varphi}\frac{\sqrt{g}}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right). \end{aligned} \tag{5}$$

此结果与(8.38)式一致,该式是通过首先在笛卡尔坐标中由经典力学过渡到量子力学,然后再变换到球坐标得出的.(例8.3完)

练习8.4　经典力学中几个有用关系式的回顾:拉格朗日括号和泊松括号

考虑由一组空间坐标和动量坐标 q_i, p_i 到新的组 Q_i, P_i 的变换,其中

$$Q_i = Q_i(q_j, p_j, t)\ ,\ P_i = P_i(q_j, p_j, t)\ . \tag{1}$$

如果函数 $\mathscr{K}(Q_i, P_i, t)$(哈密顿函数)存在,以致

$$H(q_i, p_i) \to \mathscr{K}(Q_i, P_i)\ . \tag{2}$$

就称此变换为正则变换. $H = \sum_i p_i q_i - L$ 和 $\mathscr{K} = \sum_i p_i Q_i - L'$ 分别是拉格朗日函数 L 与 H 之间和 L' 与 $\mathscr{K}$ 之间的关系.简写成

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial\mathscr{K}}{\partial P_i}\ ,\ \dot{P}_i = -\frac{\partial\mathscr{K}}{\partial Q_i}\ . \tag{3}$$

普安卡雷(Poincaré)定理认为在正则变换下的下列表面积分是不变量，

$$J_1 = \iint_A \sum_i \mathrm{d}q_i \mathrm{d}p_i \ ,$$

因此，随之得出，**拉格朗日(Lagrange)括号**

$$\{\{u,v\}\} = \sum_i \left(\frac{\partial q_i}{\partial u}\frac{\partial p_i}{\partial v} - \frac{\partial p_i}{\partial u}\frac{\partial q_i}{\partial v} \right) \ , \tag{4}$$

是正则变换下的不变量. 泊松括号定义为：

$$\{u,v\} = \sum_i \left(\frac{\partial u}{\partial q_i}\frac{\partial v}{\partial p_i} - \frac{\partial u}{\partial p_i}\frac{\partial v}{\partial q_i} \right) \ . \tag{5}$$

问题 (a)试证明普安卡雷定理.

(b) 试证明正则变换下拉格朗日括号的不变性.

(c) 试证明正则变换下所谓基本泊松括号的不变性：

$$\{p_i,p_j\} = 0 \ ,$$

$$\{q_i,q_j\} = 0 \ .$$

$$\{q_i,p_j\} = \delta_{ij} \ .$$

(d) 试验证，对于两个任意函数 F 和 G，有关系：

$$\{F,G\}_{q,p} = \{F,G\}_{Q,P} \tag{7}$$

亦即任意正则变换下泊松括号的不变性.

解 a) 在相空间中二维面积 A 上点的位置由两个参量 u 和 v 完全确定. 在此面积上，因为 $q_i=q_i(u,v)$和 $p_i=p_i(u,v)$，我们能够把坐标 q_i 和 p_i 表示成 u 和 v 的函数，借助于雅可比行列式，面元 $\mathrm{d}u\mathrm{d}v$ 和 $\mathrm{d}q_i\mathrm{d}p_i$ 能够互相变换；雅可比行列式是

$$\frac{\partial(q_i,p_i)}{\partial(u,v)} = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial q_i}{\partial u} & \dfrac{\partial p_i}{\partial u} \\ \dfrac{\partial q_i}{\partial v} & \dfrac{\partial p_i}{\partial v} \end{vmatrix} \ . \tag{8}$$

两个面元之间的关系是

$$\mathrm{d}q_i\mathrm{d}p_i = \frac{\partial(q_i,p_i)}{\partial(u,v)}\mathrm{d}u\ \mathrm{d}v \ , \tag{9}$$

即叙述成：对于所有的正则变换 J_1有同样的值，

$$\iint_A \sum_i \mathrm{d}q_i\mathrm{d}p_i = J_1 = \iint_A \sum_k \mathrm{d}Q_k\mathrm{d}P_k \ . \tag{10}$$

借助于(9)式，J_1能表示成

$$\iint_A \sum_i \frac{\partial(q_i,p_i)}{\partial(u,v)}\mathrm{d}u\ \mathrm{d}v = \iint_A \sum_k \frac{\partial(Q_k,P_k)}{\partial(u,v)}\mathrm{d}u\ \mathrm{d}v \ . \tag{11}$$

于是，此证明被约化成这种说法

$$\sum_i \frac{\partial(q_i,p_i)}{\partial(u,v)} = \sum_k \frac{\partial(Q_k,P_k)}{\partial(u,v)} \ , \tag{12}$$

即两者的雅可比行列式相同. 现在我们考虑一个由生成函数 $F_2(q,p,t)$ 获得的正则变换 $q,p\to Q,P$，对此变换下式成立.

$$p_i=\frac{\partial F_2}{\partial q_i}\ ,\ Q_i=\frac{\partial F_2}{\partial P_i}\ ,\ \mathscr{H}=H+\frac{\partial F_2}{\partial t} \tag{13}$$

为了计算函数行列式，我们首先需要

$$\frac{\partial p_i}{\partial u}=\frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{\partial F_2}{\partial q_i}\right)\ , \tag{14}$$

其中已运用了(13)式. 据定义，F_2 只与 q_k 和 P_k 有关，这里时间起参数的作用而不是坐标. 借助于对 F_2 的全微分，我们得到

$$\frac{\partial p_i}{\partial u}=\sum_k\frac{\partial^2F_2}{\partial q_i\partial P_k}\frac{\partial P_k}{\partial u}+\sum_k\frac{\partial^2F_2}{\partial q_i\partial q_k}\frac{\partial q_k}{\partial u}\ . \tag{15}$$

对于 $\partial p_i/\partial v$，得到类似的结果，以致函数行列式设定为形式

$$\sum_i\frac{\partial(q_i,p_i)}{\partial(u,v)}=\sum_i\begin{vmatrix}\dfrac{\partial q_i}{\partial u}\ , & \displaystyle\sum_k\frac{\partial^2F_2}{\partial q_i\partial P_k}\frac{\partial P_k}{\partial u}+\sum_k\frac{\partial^2F_2}{\partial q_i\partial q_k}\frac{\partial q_k}{\partial u}\\ \dfrac{\partial q_i}{\partial v}\ , & \displaystyle\sum_k\frac{\partial^2F_2}{\partial q_i\partial P_k}\frac{\partial P_k}{\partial v}+\sum_k\frac{\partial^2F_2}{\partial q_i\partial q_k}\frac{\partial q_k}{\partial v}\end{vmatrix}\ . \tag{16}$$

应用常数因子与行列式的加和乘的计算法则后，这个变换为

$$\sum_i\frac{\partial(q_i,p_i)}{\partial(u,v)}=\sum_{i,k}\frac{\partial^2F_2}{\partial q_i\partial q_k}\begin{vmatrix}\dfrac{\partial q_i}{\partial u} & \dfrac{\partial q_k}{\partial u}\\ \dfrac{\partial q_i}{\partial v} & \dfrac{\partial q_k}{\partial v}\end{vmatrix}+\sum_{i,k}\frac{\partial^2F_2}{\partial q_i\partial p_k}\begin{vmatrix}\dfrac{\partial q_i}{\partial u} & \dfrac{\partial P_k}{\partial u}\\ \dfrac{\partial q_i}{\partial v} & \dfrac{\partial P_k}{\partial v}\end{vmatrix}\ . \tag{17}$$

显而易见，第一项对于交换求和指标是反对称的，因为这只是交换了两列. 于是第一项为零，并能用另一为零的项所代替：

$$\sum_i\frac{\partial(q_i,p_i)}{\partial(u,v)}=\sum_{i,k}\frac{\partial^2F_2}{\partial P_i\partial P_k}\begin{vmatrix}\dfrac{\partial P_i}{\partial u} & \dfrac{\partial P_k}{\partial u}\\ \dfrac{\partial P_i}{\partial v} & \dfrac{\partial P_k}{\partial v}\end{vmatrix}+\sum_{i,k}\frac{\partial^2F_2}{\partial q_i\partial P_k}\begin{vmatrix}\dfrac{\partial q_i}{\partial u} & \dfrac{\partial P_k}{\partial u}\\ \dfrac{\partial q_i}{\partial v} & \dfrac{\partial P_k}{\partial v}\end{vmatrix}\ . \tag{18}$$

如果(18)式变换成(16)式的形式，元素 a_{11} 是

$$\sum_i\frac{\partial^2F_2}{\partial P_i\partial P_k}\frac{\partial P_i}{\partial u}+\sum_i\frac{\partial^2F_2}{\partial q_i\partial P_k}\frac{\partial q_i}{\partial u}=\frac{\partial}{\partial u}\frac{\partial F_2}{\partial P_k}\ . \tag{19}$$

这里，与(16)式不同的是，我们已经把对 k 的求和移到了行列式前面，而把对 i 的求和移进到行列式之中. 因为(13)式在(1)式中成立，以致

$$\frac{\partial F_2}{\partial P_k}=Q^k\ ;$$

因此

$$\sum_i \frac{\partial(q_i,p_i)}{\partial(u,v)} = \sum_k \begin{vmatrix} \frac{\partial Q_k}{\partial u} & \frac{\partial P_k}{\partial u} \\ \frac{\partial Q_k}{\partial v} & \frac{\partial P_k}{\partial v} \end{vmatrix} = \sum_k \frac{\partial(Q_k,P_k)}{\partial(u,v)} \ . \tag{20}$$

于是，与(12)式一起，普安卡雷定理证毕.

(b) 由于在a)部分中我们已经验证了普安卡雷定理，(4)式中的说法成立：

$$\sum_i \frac{\partial(q_i,p_i)}{\partial(u,v)} = \sum_i \frac{\partial(Q_i,P_i)}{\partial(u,v)} \ . \tag{21}$$

对于雅可比行列式，这与刚证明了的关系(20)式是相同的. 事实上，把这个表达式重写成

$$\Leftrightarrow \sum_i \left(\frac{\partial q_i}{\partial u}\frac{\partial p_i}{\partial v} - \frac{\partial p_i}{\partial u}\frac{\partial q_i}{\partial v} \right) = \sum_i \left(\frac{\partial Q_i}{\partial u}\frac{\partial P_i}{\partial v} - \frac{\partial P_i}{\partial u}\frac{\partial Q_i}{\partial v} \right) \ , \tag{22}$$

我们就明白了，它等同于拉格朗日括号：

$$\{\{u,v\}\}_{p,q} = \{\{u,v\}\}_{P,Q} \ . \tag{23}$$

(c) 首先我们表明一个有用的关系. 令 u_l, $l=1,2,\ldots,2n$ 是一组$2n$ 个独立函数，每个 u_l 是$2n$ 个坐标 $q_1,q_2,\ldots,q_n,p_1,p_2,\ldots,p_n$ 的函数. 那么关系

$$\sum_{l=1}^{2n} \{\{u_l,u_i\}\}\{u_l,v_j\} = \delta_{ij} \tag{24}$$

总是成立的. 根据拉格朗日括号和泊松括号的定义，随即得到

$$\sum_l^{2n} \{\{u_l,u_i\}\}\{u_l,v_j\} = \sum_l^{2n}\sum_k^n\sum_m^n \left(\frac{\partial q_k}{\partial u_l}\frac{\partial p_k}{\partial u_i} - \frac{\partial q_k}{\partial u_i}\frac{\partial p_k}{\partial u_l} \right) \times \left(\frac{\partial u_l}{\partial q_m}\frac{\partial u_j}{\partial p_m} - \frac{\partial u_j}{\partial q_m}\frac{\partial u_l}{\partial p_m} \right) \ . \tag{25}$$

第一项能够变换成

$$\sum_{k,m}^n \frac{\partial p_k}{\partial u_i}\frac{\partial u_j}{\partial p_m}\sum_l^{2n}\frac{\partial q_k}{\partial u_l}\frac{\partial u_l}{\partial q_m} = \sum_{k,m}\frac{\partial p_k}{\partial u_i}\frac{\partial u_j}{\partial p_m}\frac{\partial q_k}{\partial q_m} = \sum_{k,m}\frac{\partial p_k}{\partial u_i}\frac{\partial u_j}{\partial p_m}\delta_{km} = \sum_k^n \frac{\partial u_j}{\partial p_k}\frac{\partial p_k}{\partial u_i} \ . \tag{26}$$

(25)式中最后一项能够用同样方法算出：

$$\left(\sum_{k,m}^n \frac{\partial q_k}{\partial u_i}\frac{\partial u_j}{\partial q_m} \right)\left(\sum_l^{2n}\frac{\partial p_k}{\partial u_l}\frac{\partial u_l}{\partial p_m} \right) = \sum_k^n \frac{\partial u_j}{\partial q_k}\frac{\partial q_k}{\partial u_i} \ , \tag{27}$$

所以(26)和(27)式中的一些项求和出现 u_j 的全微分

$$\sum_k^n \left(\frac{\partial u_j}{\partial p_k}\frac{\partial p_k}{\partial u_i} + \frac{\partial u_j}{\partial q_k}\frac{\partial q_k}{\partial u_i} \right) = \frac{\partial u_j}{\partial u_i} = \delta_{ij} \ . \tag{28}$$

(25)式中的第二项和第三项总是零；我们以第二项为例来证明：

$$\left(\sum_{k,m}^n \frac{\partial q_k}{\partial u_i}\frac{\partial u_j}{\partial p_m} \right)\left(\sum_l^{2n}\frac{\partial p_k}{\partial u_l}\frac{\partial u_l}{\partial q_m} \right) = 0 \ , \tag{29}$$

原因是

$$\sum_{l}^{2n}\frac{\partial p_k}{\partial q_m}=0\ . \tag{30}$$

于是，我们已经证明了

$$\sum_{l=1}^{2n}\{\{u_l,u_i\}\}\{u_l,u_j\}=\frac{\partial u_j}{\partial u_i}=\delta_{ij}\ . \tag{31}$$

我们注意到，迄今坐标系的选择是毫无干系的. 因此，(31)式不仅对于笛卡尔坐标系有效，对于所有的坐标变换都有效. 以后用于计算泊松括号的量，不用委身于某个确定的坐标系了.

对于$2n$个独立的函数u_l，我们选择这组$q_1,\ldots,q_n,p_1,\ldots,p_n$并且考虑特别的情形$u_i=q_i$，$u_j=p_j$.

于是由(24)或(31)式(它们是相同的)给出

$$\sum_{l}^{n}\{\{p_l,q_i\}\}\{p_l,p_j\}+\sum_{l}^{n}\{\{q_l,q_i\}\}\{q_l,p_j\}=0\ , \tag{32}$$

因为对于所有i,j有$\partial u_i/\partial u_j=\partial q_i/\partial p_j=0$. 正如在(b)中我们已经证明过的，拉格朗日括号在正则变换下是不变量. 为了证明(32)式中出现的泊松括号的不变性，我们将运用这一特性.

于是下列表式是不变的：

$$\{\{p_l,q_i\}\}=-\delta_{il}\text{和}\{\{q_l,q_i\}\}=0\ . \tag{33}$$

把这些代入(32)式，第二项是零，我们有

$$\{\{p_l,p_j\}\}=0\ . \tag{34}$$

因为(32)式对所有的变换都成立，所以同样适用于上面的泊松括号.

选取(31)式中的$u_i=p_i$和$u_j=q_i$，我们得到

$$\{\{q_i,q_j\}\}=0\ . \tag{35}$$

这也是对所有变换都成立的，选取(31)式中$u_i=q_i$，$u_j=q_j$，得出

$$\sum_{l}^{n}\{\{q_l,q_i\}\}\{q_l,q_j\}+\sum_{l}^{n}\{\{p_l,p_i\}\}\{p_l,q_i\}=\delta_{ij}\ . \tag{36}$$

由于第一项是零，第二个表式一定要满足

$$-\sum_{l}\delta_{ij}\{\{p_l,q_j\}\}=\delta_{ij}\ , \tag{37}$$

因此必须有

$$\{\{q_l,p_j\}\}=\delta_{ij}\ . \tag{38}$$

于是，在任意正则变换下基本泊松括号的不变性已用拉格朗日括号不变特性证明了. 特别地$\{q_i,p_j\}=\{Q_i,P_j\}=\delta_{ij}$，即

$$\left(\sum_{l=1}^{n}\frac{\partial q_i}{\partial q_l}\frac{\partial p_j}{\partial p_l}-\frac{\partial q_i}{\partial p_l}\frac{\partial p_j}{\partial q_l}\right)=\left(\sum_{l=1}^{n}\frac{\partial Q_i}{\partial Q_l}\frac{\partial P_j}{\partial P_l}-\frac{\partial Q_i}{\partial P_l}\frac{\partial P_j}{\partial Q_l}\right)=\delta_{ij}\ . \tag{39}$$

(d)对于两个任意函数F和G，以下列方法定义关于这组q,p的泊松括号：

$$\{F,G\}_{q,p}=\sum_{j}\left(\frac{\partial F}{\partial q_j}\frac{\partial G}{\partial p_j}-\frac{\partial F}{\partial p_j}\frac{\partial G}{\partial q_j}\right)\ . \tag{40}$$

q_i 和 p_i 分别是新变量 Q_i 和 P_i 的函数，反之亦然. 因此，函数 G 也能够用 Q_i, P_i 表示. 利用这一点可将(40)式变换成

$$\{F,G\}_{q,p}=\sum_{j,k}\left[\frac{\partial F}{\partial q_j}\left(\frac{\partial G}{\partial Q_k}\frac{\partial Q_k}{\partial p_j}+\frac{\partial G}{\partial P_k}\frac{\partial P_k}{\partial p_j}\right)-\frac{\partial F}{\partial p_j}\left(\frac{\partial G}{\partial Q_k}\frac{\partial Q_k}{\partial q_j}+\frac{\partial G}{\partial P_k}\frac{\partial P_k}{\partial q_j}\right)\right]. \tag{41}$$

对一些项巧妙地重新安排，导致：

$$\{F,G\}_{q,p}=\sum_k\left(\frac{\partial G}{\partial Q_k}\{F,Q_k\}_{q,p}+\frac{\partial G}{\partial P_k}\{F,P_k\}_{q,p}\right). \tag{42}$$

用 Q_i 代替 F，用 F 代替 G，类似地得出

$$\{Q_k,F\}_{q,p}=\sum_j\frac{\partial F}{\partial Q_j}\{Q_k,Q_j\}_{q,p}+\sum_j\frac{\partial F}{\partial P_j}\{Q_k,P_j\}_{q,p}. \tag{43}$$

由于我们只留下了不变的泊松括号[参看 a)]，所以能够开始计算下式，

$$\{Q_k,F\}_{q,p}=\sum_j\frac{\partial F}{\partial P_j}\delta_{kj}=\frac{\partial F}{\partial P_k}. \tag{44}$$

这里，对于 Q,P 用了类似于(35)和(38)式(基本泊松括号不变性!). 另一方面，以 P_i 代替 F，以 F 代替 G，给出

$$\{P_k,F\}_{q,p}=\sum_j\frac{\partial F}{\partial Q_j}\{P_k,Q_j\}+\sum_j\frac{\partial F}{\partial P_j}\{P_k,P_j\};$$

于是

$$\{F,P_k\}_{q,p}=\frac{\partial F}{\partial Q_k},\ \{F,Q_k\}=-\frac{\partial F}{\partial P_k}. \tag{45}$$

把(44)和(45)式代入到(42)式中，最终给出

$$\{F,G\}_{q,p}=\sum_k\left(\frac{\partial F}{\partial Q_k}\frac{\partial G}{\partial P_k}-\frac{\partial F}{\partial P_k}\frac{\partial G}{\partial Q_k}\right)=\{F,G\}_{Q,P}. \tag{46}$$

于是，我们证明了在正则变换下一般泊松括号的不变性. (练习8.4完)

8.5 人物小传

P. 埃伦费斯特(EHRENFEST，Paul)，奥地利物理学家，1880年1月18日生于维也纳，1933年9月25日卒于莱顿. 自1912年起，埃伦费斯特是荷兰莱顿的教授. 他对原子物理学的贡献是他的浸渐不变量假设(BR).

S. D. 泊松(POISSON，Siméon Denis)，法国数学家，1781年6月21日生于皮特维尔斯，1840年4月25日卒于巴黎. 泊松曾是工艺学校学生，完成学业后受聘于该校，1802年起成为教授. 泊松是长度局和科学院的成员. 从1837年起，他成为法兰西贵族. 泊松在很多领域作过研究，例如，一般力学、热传导、势论、微分方程和概率演算.

H. 普安卡雷(POINCARÉ,Henri),法国数学家,1854年4月29日生于南锡,1912年7月17日卒于巴黎.普安卡雷曾在工艺学校学习,1879年在卡昂,后来在巴黎任教授.他出版了30多本书.在世纪转变期间,他被认为是他同龄人中的杰出数学家.普安卡雷对数学物理学最大的贡献是一篇论电子动力学(1906年)的论文,其中他独立于爱因斯坦,得到许多狭义相对论的结果.爱因斯坦从关于光发信号的基本考虑创立了这个理论,而普安卡雷的做法基于电磁学理论并因此受到限制.普安卡雷关于科学哲学的著作与他对数学的贡献同样重要.1908年,他成为法国科学院的成员(摘自不列颠百科全书,1960年版).

J. L. 拉格朗日(LAGRANGE,Joseph Louis),法国数学家,1736年1月25日生于都灵,1813年4月10日卒于巴黎.拉格朗日生于一个法国-意大利家庭,1755年成为都灵的教授.1766年他去柏林作为研究院的数学物理学班的主任.1786年,弗雷德里克二世过世后,他去了巴黎,在那里,他大力支持测量系统的改革,他是巴黎好几个大学的教授.他非常广泛的研究包括变分演算的新基础(1760年)及其在动力学的应用,对三体问题的贡献(1772年),链分数应用于解方程(1767年),数论问题和一个失败的将无限小演算用到代数的简化.以其"分析力学"(1788年)拉格朗日成为分析力学的创始人.对函数论的重要贡献是他的"Théorie des fonetions analytiques, contenant les principes *d*u calcul différentiel"(1789年),对代数的重要贡献是他的"Traité de la résolution des équations unmériques de tous degrés" (1798年).

第9章　磁场中的带电粒子

9.1　带电粒子与电磁场的耦合

如果电荷为 e 的带电粒子在电磁场中运动，作用于粒子的洛仑兹力是

$$\boldsymbol{F}=e\left(\boldsymbol{E}+\frac{\boldsymbol{v}}{c}\times\boldsymbol{B}\right)\ . \tag{9.1}$$

电场和磁场的强度能够由相应的势 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$和 $\phi(\boldsymbol{r},t)$按下式表示出来.

$$\boldsymbol{E}=-\nabla\phi-\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t}\ ,\ \boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}\ . \tag{9.2}$$

其中 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$是矢势，$\phi(\boldsymbol{r},\mathrm{t})$是库仑势. 在经典力学中，这样的运动由哈密顿函数描述

$$H=\frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+e\phi\ , \tag{9.3}$$

此式将在练习9.1中得到证明. 这个式子是表示电磁场耦合于粒子运动的最简单方法. 动量 $\boldsymbol{p}$ 由 $\boldsymbol{p}-(e/c)\boldsymbol{A}$代替. 此替换 $\boldsymbol{p}-(e/c)\boldsymbol{A}$ 是规范不变的，且被称为*最小耦合*. 哈密顿*正则动量* $\boldsymbol{p}$ 是运动*动量* $m\boldsymbol{v}$ 与$(e/c)\boldsymbol{A}$ 项之和，该项由矢势确定. 于是

$$\boldsymbol{p}=m\boldsymbol{v}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\ . \tag{9.4}$$

根据坐标表象(参看第8章)中量子化法则，由$(\hbar/\mathrm{i})\nabla$代替正则动量 $\boldsymbol{p}$ 就过渡到了量子力学. 于是，我们得到哈密顿算符

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\nabla-\boldsymbol{A}\frac{e}{c}\right)^2+e\phi\ . \tag{9.5}$$

计算平方项，应注意，一般地，梯度与矢势不对易，我们得到

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta-\frac{e\hbar}{2\mathrm{i}mc}(\nabla\cdot\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}\cdot\nabla)+\frac{e^2}{2mc^2}\boldsymbol{A}^2+e\phi\ ,$$

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+\frac{\mathrm{i}e\hbar}{mc}\boldsymbol{A}\cdot\nabla+\frac{\mathrm{i}e\hbar}{2mc}(\nabla\cdot\boldsymbol{A})+\frac{e^2}{2mc^2}\boldsymbol{A}^2+e\phi\ . \tag{9.6}$$

我们很清楚，电磁势 $\boldsymbol{A}$ 和 ϕ 不是惟一的，而是规范相关的. 特别地，在库仑规范中，$\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$成立；这样，第三项就是零. 如果我们改变项的次序，并为简明起见运用动量算符 $\hat{\boldsymbol{p}}$，便可得到

$$\hat{H}=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}+e\phi-\frac{e}{mc}\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}+\frac{e^2}{2mc^2}A^2,$$

$$\hat{H}=\hat{H}_0-\frac{e}{mc}\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}+\frac{e^2}{2mc^2}A^2\ . \tag{9.7}$$

此外，算符 $\hat{H}_0$ 表示无磁场时的粒子运动；粒子运动与磁场的耦合由乘积 $\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}$ 给出. 第三项只与 $\boldsymbol{A}$ 场有关；对于数值很小的平常的场强，这一项能够舍去. 如果矢势 $\boldsymbol{A}$ 描述一个平面电磁波，(9.7) 式中的耦合项导致辐射跃迁(发射和吸收). 电磁场中粒子的态作为薛定谔方程的解给出，其哈密顿算符由上面(9.5)式给出.

$$\left\{\frac{[\hat{\boldsymbol{p}}-(e/c)\boldsymbol{A}]^2}{2m}+e\phi\right\}\psi=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi\ . \tag{9.8}$$

我们能检验，埃伦费斯特定理对此薛定谔方程也成立，现在我们就来证明其规范不变性. 规范不变性的意思是，如果有任意函数 $f(\boldsymbol{r},t)$，对于势变换

$$\boldsymbol{A}'=\boldsymbol{A}+\nabla f(\boldsymbol{r},t)\ \text{和}\ \phi'=\phi-\frac{1}{c}\frac{\partial f}{\partial t}(\boldsymbol{r},t) \tag{9.9}$$

则薛定谔方程的解描述同样的物理状态. 引入四矢量 A_μ，运用四分量相对论性符号，此变换是

$$A'_\mu=A_\mu+\frac{\partial f}{\partial x_\mu}\ ,$$

$$A_\mu=\{\boldsymbol{A},\ \mathrm{i}\phi\}\ \text{和}\ \mu=1,2,3,4 \tag{9.10}$$

其中 $x_1=x$，$x_2=y$，$x_3=z$，$x_4=ict$

假如我们用 $\hat{H}'$ 表示带撇势的哈密顿算符，相应的薛定谔方程就变成

$$\hat{H}'\psi'=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi'\ . \tag{9.11}$$

现在可以说，ψ 和 ψ' 只差一个位相因子，若是如此，规范变换并不改变物理量，因为在物理量的计算中，只有形式为 $\psi^*\psi$ 的积或者矩阵元 $\langle\psi|\ldots|\psi\rangle$ 产生，位相并不在其中出现. 我们设

$$\psi'=\psi\exp\left(\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}f(\boldsymbol{r},t)\right)\ , \tag{9.12}$$

并将其代入(9.11)式，于是该式变成

$$\frac{[\hat{\boldsymbol{p}}-(e/c)\boldsymbol{A}-(e/c)\nabla f]^2}{2m}\psi\exp\left(\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}f\right)+\left(e\phi-\frac{e}{c}\frac{\partial f}{\partial t}\right)\psi\exp\left(\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}f\right)$$

$$=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}\exp\left(\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}f\right)-\frac{e}{c}\frac{\partial f}{\partial t}\exp\left(\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}f\right)\ . \tag{9.13}$$

我们容易发现

$$\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}'\right)\psi'=\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\nabla-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}-\frac{e}{c}\nabla f\right)\psi\exp\left(\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}f\right)$$

$$=\exp\left(\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}f\right)\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\nabla+\frac{e}{c}\nabla f-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}-\frac{e}{c}\nabla f\right)\psi$$

$$=\exp\left(\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}f\right)\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\nabla-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\psi\ . \tag{9.14}$$

再次作用算符$[\hat{\boldsymbol{p}}-(e/c)\boldsymbol{A}']$后，我们得到方程

$$\hat{H}\psi=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}\ . \tag{9.15}$$

换言之，运用(9.12)式，由(9.11)式得出(9.15)式.这个结局告诉我们，即使在规范变换之后，薛定谔方程(9.8)的解仍然描述同样的物理状态.ψ_n和ψ'_n只相差一个惟一的(即与态无关的)相因子$\exp[(\mathrm{i}e/\hbar c)f(\boldsymbol{r},t)]$.上面曾提到过，物理观察量不受此相因子的影响.很清楚，并非正则动量$p\to-\mathrm{i}\hbar\nabla$（其期望值不是规范不变的)，而是真正的运动动量$mv\leftrightarrow-\mathrm{i}\hbar\nabla-(e/c)\boldsymbol{A}$(它是规范不变的)才表示可测量的量.

因此，假如在一个物理问题中出现动量算符$\hat{\boldsymbol{p}}$，当电磁场存在时，算符$\hat{\boldsymbol{p}}$一定要用$\hat{\boldsymbol{p}}-(e/c)\boldsymbol{A}$代替.这是在量子理论中确保规范不变性的惟一作法；否则，确定的某组势$\boldsymbol{A}$和ϕ在量子理论中就能够确定下来，这应该是不可能的！

现在，我们用相对论性符号，在量子力学中再一次总结规范不变性的主要概念.电磁场$\boldsymbol{A}_\mu(x_\nu)$的规范变换式是

$$A'_\mu=A_\mu+\frac{\partial f}{\partial x_\mu}\ ,$$

其中

$$A_\mu=\{\boldsymbol{A},\mathrm{i}\phi\}\ 和\ x_\mu=\{\boldsymbol{x},\mathrm{i}ct\}\ . \tag{9.16}$$

这使得电磁可观察量，即场强$\boldsymbol{E}$和$\boldsymbol{B}$不变.四动量算符由下式给出

$$\hat{p}_\mu=-\mathrm{i}\hbar\left\{\frac{\partial}{\partial x_1},\frac{\partial}{\partial x_2},\frac{\partial}{\partial x_3},\frac{\partial}{\partial\mathrm{i}ct}\right\}=\left\{\hat{\boldsymbol{p}},\frac{\mathrm{i}\hat{E}}{c}\right\}\ , \tag{9.17}$$

通过代换

$$\hat{p}_\mu\to\hat{p}_\mu-\frac{e}{c}A_\mu\ . \tag{9.18}$$

获得了最小耦合.在量子力学中，规范变换(9.16)式必须以波函数的相位变换

$$\psi'(x_\mu)=\psi(x_\mu)\exp\left(\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}f(x_\mu)\right)\ , \tag{9.19}$$

作补充.以致

$$\begin{aligned}\left(\hat{p}_\mu-\frac{e}{c}A'_\mu\right)\psi'&=\left(\hat{p}_\mu-\frac{e}{c}A_\mu-\frac{e}{c}\frac{\partial f}{\partial x_\mu}\right)\exp\left(\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}f(x_\mu)\right)\psi(x_\mu)\\&=\exp\left(\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}f(x_\mu)\right)\left(\hat{p}_\mu-\frac{e}{c}A_\mu\right)\psi(x_\mu)\end{aligned} \tag{9.20}$$

成立.于是，我们能够肯定，型如

$$\langle\psi'_f(x_\mu)|V(x_\mu)|\psi'_i(x_\mu)\rangle=\langle\psi_f(x_\mu)|V(x_\mu)|\psi_i(x_\mu)\rangle\ 和 \tag{9.21}$$

$$\langle\psi'_f(x_\mu)|F\left(\hat{p}_\mu-\frac{e}{c}A'_\mu\right)|\psi'_i(x_\mu)\rangle=\langle\psi_f(x_\mu)|F\left(\hat{p}_\mu-\frac{e}{c}A'_\mu\right)|\psi_i(x_\mu)\rangle$$

的可观察量在规范变换下不改变(即规范变换下的不变量).(9.20)中的式子正分别是前述方程(9.13)式，$\mu=4$和(9.14)式，$\mu=1,2,3$，的右手端.以下的例子和练习将使这个讨论更加明白易

懂.

例9.1　电磁场中的哈密顿方程

设 $q_1,q_2,\ldots,q_s,\ldots,q_f$ 是确定系统组态的广义位置坐标，$p_1,p_2,\ldots,p_s,\ldots,p_f$ 是正则共轭动量. 哈密顿量(在经典力学中、我们宁可称之为哈密顿函数)H 是那些位置坐标和动量的函数，一般地，还是时间 t 的函数.

如我们所知，哈密顿方程是

$$\frac{\mathrm{d}p_s}{\mathrm{d}t}=-\frac{\partial H}{\partial q_s},\quad \frac{\mathrm{d}q_s}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial H}{\partial p_s}. \tag{1}$$

广义坐标、动量和时间的任意函数 $F(q_i,p_i,t)$ 对于时间的导数是

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial F}{\partial t}+\sum_{s=1}^{f}\frac{\partial F}{\partial q_s}\frac{\mathrm{d}q_s}{\mathrm{d}t}+\sum_{s=1}^{f}\frac{\partial F}{\partial p_s}\frac{\mathrm{d}p_s}{\mathrm{d}t}. \tag{2}$$

运用哈密顿方程(1)式，我们能够把(2)式变换成下列形式：

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial F}{\partial t}+\{F,H\}, \tag{3}$$

其中 $\{F,H\}$ 是泊松括号[参看(8.24)式]，它等于

$$\{F,H\}=\sum_{s=1}^{f}\left(\frac{\partial F}{\partial q_s}\frac{\partial H}{\partial p_s}-\frac{\partial H}{\partial q_s}\frac{\partial F}{\partial p_s}\right). \tag{4}$$

显然，现在哈密顿方程(1)能够写成

$$\frac{\mathrm{d}p_s}{\mathrm{d}t}=\{p_s,H\},\quad \frac{\mathrm{d}q_s}{\mathrm{d}t}=\{q_s,H\},$$
$$s=1,2,\ldots,f. \tag{5}$$

[我们只需在(3)式中取 $F=p_s$ 以及 $F=q_s$].

第八章中我们曾学过，量子力学中的运动方程是以类似的方法写成的. 在笛卡尔坐标系，质量为 μ 的粒子在一个可以由势函数 $V(x,y,z)$ 表示的力场中这种特殊情形下，我们有

$$H=\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2\mu}+V(x,y,z,t), \tag{6}$$

其中 $q_1=x$，$q_2=y$，$q_3=z$，以及 $p_1=p_x$，$p_2=p_y$，和 $p_3=p_z$. 用(5)式，我们得到

$$\frac{\mathrm{d}p_x}{\mathrm{d}t}=\{H,p_x\}=-\frac{\partial H}{\partial x}=-\frac{\partial V}{\partial x},$$
$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=\{H,x\}=\frac{\partial H}{\partial p_x}=\frac{p_x}{\mu}. \tag{7}$$

其他坐标和动量的方程能够用同样的方法得到. 从(7)式我们得到

$$\mu\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}=-\frac{\partial V}{\partial x}, \tag{8}$$

就是牛顿运动方程.

现在考虑一个电荷 e，质量 μ 的带电粒子，在以势 $\phi=(1/e)V(\boldsymbol{x},t)$ 和矢势 $\boldsymbol{A}$ 所描述的电

磁场中的运动，因而

$$\boldsymbol{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}\ , \tag{9}$$

$$\boldsymbol{B} = \operatorname{curl}\boldsymbol{A}\ , \tag{10}$$

其中 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 是电场和磁场. 这种情形下，哈密顿函数能够写成

$$H = \frac{1}{2\mu}\left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + e\phi\ . \tag{11}$$

事实上，我们将要证明，由这个函数显示出的哈密顿方程

$$\frac{\mathrm{d}p_x}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial H}{\partial x}\ ,\ \frac{\mathrm{d}p_y}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial H}{\partial y}\ ,\ \frac{\mathrm{d}p_z}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial H}{\partial z}\ , \tag{12}$$

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H}{\partial p_x}\ ,\ \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H}{\partial p_y}\ ,\ \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H}{\partial p_z}\ , \tag{13}$$

等价于同样粒子在洛伦兹力影响下的牛顿方程：

$$\mu\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t^2} = e\left(\boldsymbol{E} + \frac{1}{c}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}\right)\ ,$$

或

$$\mu\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = e\left[E_x + \frac{1}{c}\left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}B_z - \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}B_y\right)\right]\ ,$$

$$\mu\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}t^2} = e\left[E_y + \frac{1}{c}\left(\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}B_x - \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}B_z\right)\right]\ ,$$

$$\mu\frac{\mathrm{d}^2z}{\mathrm{d}t^2} = e\left[E_z + \frac{1}{c}\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}B_y - \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}B_x\right)\right]\ . \tag{14}$$

把(11)式的 H 代入(12)和(13)式，求导数后，我们能够写出：

$$\frac{\mathrm{d}p_x}{\mathrm{d}t} = \frac{e}{\mu c}\left[\left(p_x - \frac{e}{c}A_x\right)\frac{\partial A_x}{\partial x} + \left(p_y - \frac{e}{c}A_y\right)\frac{\partial A_y}{\partial x} + \left(p_z - \frac{e}{c}A_z\right)\frac{\partial A_z}{\partial x}\right] - e\frac{\partial\phi}{\partial x}\ . \tag{15}$$

由(13)式得

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mu}\left(p_x - \frac{e}{c}A_x\right)\ ,$$

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mu}\left(p_y - \frac{e}{c}A_y\right)\ ,$$

$$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mu}\left(p_z - \frac{e}{c}A_z\right)\ . \tag{16}$$

这意味着

$$\frac{\mathrm{d}p_x}{\mathrm{d}t} = \mu\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} + \frac{e}{c}\frac{\mathrm{d}A_x}{\mathrm{d}t}\ . \tag{17}$$

于是，现在(15)式能够写成如下形式：

$$\mu\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} + \frac{e}{c}\frac{\mathrm{d}A_x}{\mathrm{d}t} = \frac{e}{c}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{e}{c}\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}\frac{\partial A_y}{\partial x} + \frac{e}{c}\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}\frac{\partial A_z}{\partial x} - e\frac{\partial\phi}{\partial x}\ . \tag{18}$$

因为矢势 $\boldsymbol{A}$ 的值是由电荷 e 所处位置确定的. A_x 对时间的全导数是

$$\frac{\mathrm{d}A_x}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial A_x}{\partial t}+\frac{\partial A_x}{\partial x}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}+\frac{\partial A_x}{\partial y}\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}+\frac{\partial A_x}{\partial z}\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}\ . \tag{19}$$

把$[p_x-(e/c)A_x]$,$[p_y-(e/c)A_y]$和$[p_z-(e/c)A_z]$的值以及(17)式的 $\mathrm{d}p_x/\mathrm{d}t$ 值代入(15)和(16)式之后,借助于(19)式,找到

$$\mu\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}=-\frac{e}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t}-e\frac{\partial\phi}{\partial x}+\frac{e}{c}\left[\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x}-\frac{\partial A_x}{\partial y}\right)+\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial A_z}{\partial x}-\frac{\partial A_x}{\partial z}\right)\right]. \tag{20}$$

这里,我们运用联系场与势的公式(9)和(10)式,得到

$$\mu\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}=eE_x+\frac{e}{c}\left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}B_z-\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}B_y\right)\ . \tag{21}$$

这是(4)式中的第一个方程;以同样方法,能够推导出其他两个关系. 于是,我们明白了,由哈密顿函数(11)得出的哈密顿方程(12)和(13)式是等价于牛顿方程(14)式的. 只要公式(9)和(10)给出所要求的电磁场,势 $\boldsymbol{A}$ 和 ϕ 就能随便选择. 运用 $\boldsymbol{A}'$ 和 ϕ' 代替 $\boldsymbol{A}$ 和 ϕ 后,其中

$$\boldsymbol{A}'=\boldsymbol{A}+\nabla f \text{ 和 } \phi'=\phi-\frac{1}{c}\frac{\partial f}{\partial t}\ , \tag{22}$$

f 是位置坐标和时间的任意函数,便可得到 $\boldsymbol{E}'=\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{B}'=\boldsymbol{B}$. 当我们以 $\boldsymbol{A}'$ 和 ϕ' 替代哈密顿函数(11)式中的 $\boldsymbol{A}$ 和 ϕ 时,可得到运动方程(20)式,以 $\boldsymbol{A}'$ 和 ϕ' 替代其中的 $\boldsymbol{A}$ 和 ϕ,亦会有同样的方程(14)式. 于是,运用(22)式后,我们已经证明了方程(14)式是与势的选取无关的. 哈密顿方程的这个特性就是通称的规范不变性.

请注意,与方程(14)不同,经(22)式的变换,哈密顿函数 H 改变了. 例如,在沿 x 轴方向的均匀恒定电场中的运动能够用势 $\boldsymbol{A}=0$ 和 $\phi=-Ex$ 描述,同样可以按照(22)式由 $\boldsymbol{A}'=(-cEt,\ 0,0)$ 和 $\phi'=0$ 来描述. 易于验证,两种选择都得出匀加速运动的牛顿方程,但是在第一种情形下,哈密顿函数代表粒子的总能量,而在第二种情形,它表示动能. (例9.1完)

练习9.2　带电粒子的拉格朗日函数和哈密顿函数

问题　试确定在电磁场中带电粒子的拉格朗日函数和哈密顿函数. 尽可能地运用矢量微积分.

解　作用于带电粒子上电磁场的影响,能够用一个速度相关的广义势来描述.

从洛伦兹(Lorentz)力出发,我们来确定这个势,拉格朗日函数和哈密顿函数. 取洛伦兹力的形式为

$$\boldsymbol{F}=e\left(\boldsymbol{E}+\frac{\boldsymbol{v}}{c}\times\boldsymbol{B}\right)\ . \tag{1}$$

我们能够用势表示电场和磁场

$$\boldsymbol{E}=-\nabla\phi-\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t}\ ,\quad \boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}\ . \tag{2}$$

将(2)式代入洛伦兹力(1)式中,产生

$$\boldsymbol{F}=e\left(-\nabla\phi-\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}+\frac{1}{c}\boldsymbol{v}\times(\nabla\times\boldsymbol{A})\right)\ . \tag{3}$$

我们能够运用关系式

$$\boldsymbol{B}\times(\nabla\times\boldsymbol{C})=\nabla(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{C})-(\boldsymbol{B}\cdot\nabla)\boldsymbol{C}-(\boldsymbol{C}\cdot\nabla)\boldsymbol{B}-\boldsymbol{C}\times(\nabla\times\boldsymbol{B})$$

去变换三重矢积

$$\boldsymbol{v}\times(\nabla\times\boldsymbol{A})=\nabla(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{A})-(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{A}\ , \tag{4}$$

其中用到了速度 $\boldsymbol{v}$ 不是位置显函数的性质.

矢势对时间的全导数是

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{A}}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}+(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{A}\ . \tag{5}$$

第一项是矢势对时间的显变化；第二项源于这样的事实，由于粒子的运动，势获取值的位置改变了.

现在，我们将关系(4)和(5)式代入矢积(3)式，得到

$$\boldsymbol{F}=e\left[-\nabla\phi+\frac{1}{c}\nabla(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{A})-\frac{1}{c}\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{A}}{\mathrm{d}t}\right]. \tag{6}$$

为了从速度相关势 $U(q_i,\dot{q}_i)$ 推演得出广义力 Q_i，依仗拉格朗日理论体系，该处关系式

$$Q_i=-\frac{\partial U}{\partial q_i}+\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial U}{\partial \dot{q}_i}\right) \tag{7}$$

成立. 为了与(7)式作比较，我们作变换

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{A}}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\nabla_{\boldsymbol{v}}(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{v})\ , \tag{8}$$

其中 $\nabla_{\boldsymbol{v}}$ 的意思是对速度的三个分量求导(梯度). 例如，取 x 分量并运用关系式(8)来比较(6)式和(7)式：

$$F_x=-\frac{\partial}{\partial x}\left(e\phi-\frac{e}{c}\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{A}\right)+\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial}{\partial v_x}\left(e\phi-\frac{e}{c}\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{A}\right)\ . \tag{9}$$

由于静电势 $\phi(\boldsymbol{r},t)$ 与速度无关，我们能把它加到末项. 因此，得到广义势，

$$U=e\phi-\frac{e}{c}\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{A}\ . \tag{10}$$

运用 $L=T-U$，得到拉格朗日量

$$L=\frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2-e\phi+\frac{e}{c}\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{A}\ , \tag{11}$$

并且，在广义坐标形式中，有

$$L=\frac{1}{2}m\sum_i\dot{q}_i^2-e\phi(q_i)+\frac{e}{c}\sum_i\dot{q}_iA_i\ . \tag{12}$$

正则动量是

$$p_i=\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}=m\dot{q}_i+\frac{e}{c}A_i \tag{13}$$

或者用矢量形式

$$\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A} \ . \tag{14}$$

现在，由拉格朗日函数 L 能够推演出哈密顿函数

$$H = \sum_i p_i\dot{q}_i - L \ . \tag{15}$$

它可写成

$$H = \frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + e\phi \ , \tag{16}$$

其中，用了(14)式后，速度被替代掉了.(练习9.2完)

练习9.3　朗道态

问题　(a) 带电粒子在恒磁场 $\boldsymbol{B}=B\boldsymbol{e}_z$ 中运动的薛定谔方程是怎样的?试选用下述矢势

$$\boldsymbol{A} = (-By;0,0) \text{ 和 } \phi = 0.$$

(b) 试证明，作代换 $y=y'-\hbar\alpha c/eB$ 后，用分离变量

$$\psi(x,y,z) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\alpha x+\beta z)}\varphi(y) \ ,$$

可以导出谐振子方程

(c) 试确定其能量本征值.

解　(a) 易于验证，从所选的矢势实际上给出磁场 $\boldsymbol{B}=B\boldsymbol{e}_z$.

如已证明过的[参看(9.8)式]，定态薛定谔方程是

$$\frac{1}{2m}\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \ . \tag{1}$$

计算乘积$[\hat{\boldsymbol{p}}-(e/c)\boldsymbol{A}]^2$并代入 $\boldsymbol{A}$，得

$$\begin{aligned}\frac{1}{2m}\Big[&-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{e}{c}\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}By + By\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\\ &+ \frac{e^2}{c^2}B^2y^2 - \hbar^2\frac{\partial^2}{\partial y^2} - \hbar^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Big]\psi = E\psi\end{aligned} \tag{2}$$

或者

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \mathrm{i}\frac{\hbar eB}{mc}y\frac{\partial}{\partial x} + \frac{e^2B^2}{2mc^2}y^2\right)\psi = E\psi \ . \tag{3}$$

(b) 用有两个常数 α 和 β 的表式 $\psi(x,y,z)=\exp(\mathrm{i}\alpha x+\mathrm{i}\beta z)\varphi(y)$可得

$$\begin{aligned}&\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(-\alpha^2-\beta^2) - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\hbar eB\alpha}{mc}y + \frac{e^2B^2}{2mc^2}y^2\right]\\ &\times \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\alpha x+\beta z)}\varphi(y) = E\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\alpha x+\beta z)}\varphi(y)\end{aligned} \tag{4}$$

于是，有

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y^2} + \frac{\hbar eB\alpha}{mc}y + \frac{e^2B^2}{2mc^2}y^2\right)\varphi(y) = \left(E - \frac{\hbar^2}{2m}\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\beta^2\right)\varphi(y) \ . \tag{5}$$

由 $\psi \propto \exp(i\alpha x + i\beta z)\varphi(y)$ 看来意思是，粒子在 x 和 z 方向（$\perp \boldsymbol{B}$ 和 $\parallel \boldsymbol{B}$）是自由运动，分别有动能 $(\hbar^2/2m)\alpha^2$ 和 $(\hbar^2/2m)\beta^2$.

回过头来，现在作代换

$$y = y' - \frac{\hbar c\alpha}{eB} = y' - \frac{\hbar\alpha}{m\omega_0} \tag{6}$$

并取

$$\omega_0 = \frac{eB}{mc}\ ,\ 和\ \varepsilon = E - \frac{\hbar^2}{2m}\beta^2, \tag{7}$$

薛定谔方程变成

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dy'^2} + \hbar\omega_0\alpha\left(y' - \frac{\hbar\alpha}{m\omega_0}\right) + \frac{m}{2}\omega_0^2\left(y' - \frac{\hbar\alpha}{m\omega_0}\right)^2\right]\varphi(y')$$

$$= \left(\varepsilon - \frac{\hbar^2}{2m}\alpha^2\right)\varphi(y')\ . \tag{8}$$

可以简化为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dy'^2} + \frac{m}{2}\omega_0^2 y'^2\right)\varphi(y') = \varepsilon\varphi(y')\ . \tag{9}$$

现在，我们再一次有了谐振子方程. 注意，x 方向的“动能”现在已经吸到 y' 自由度中去了.

c) 从上面的结果中，我们能直接写出其能量本征值，就是

$$\varepsilon_n = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right)\ ,\ n = 0,1,2,\ldots\ . \tag{10}$$

函数 $\varphi(y')$ 与厄密多项式有关，并定域于

$$y' = 0,\ 即\ y_0 = -(\hbar c/eB)\alpha$$

附近. 其总能量是

$$E_n(\beta) = \frac{\hbar^2}{2m}\beta^2 + \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right)\ . \tag{11}$$

忽略 z 方向运动（$\beta=0$）之后，能量 $E_n(0)$ 是量子化的.

对于给定的 α，波函数

$$\psi(x,y,z) = \exp(i\alpha x + i\beta z)\varphi(y)$$

定域于 y 方向，而不是 x 方向. 此结果出乎意料，两个方向理应等同地表示. 然而，如上所见，能量与 x 无关，以致我们有无限大的简并度.

于是形如

$$\psi_{n\beta}(x,y,z) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(\alpha)e^{i(\alpha x+\beta z)}\varphi_\alpha(y)d\alpha\ , \tag{12}$$

的波包也是薛定谔方程(2)式的解，其中的 $c(\alpha)$ 近乎能够随意选取. 因而我们能够选取 $c(\alpha)$，使得解也定域在 x 方向. 这种 $x-y$ 平面的束缚态，在 z 方向，即沿磁场 $\boldsymbol{B}$ 的方向，不受限制. 这种态经典上相当于垂直于 $\boldsymbol{B}$ 的电子轨道运动，而以恒速度（动量）沿 $\boldsymbol{B}$ 运动，称为**朗道**

(**Landau**)**态**;能级(11)式称为**朗道能级**.(练习9.3完)

9.2　氢原子

粒子在势场中运动的最重要例子是氢原子.

电子和质子的相互吸引力是e^2/r^2,相应的势是$-e^2/r$.其中r是相对运动坐标,是此运动中我们最感兴趣的.我们选取质子为坐标系的原点;用于随后文中的质量m是电子的约化质量:

$$m=\frac{m_e}{1+m_e/m_p}\approx m_e\left(1-\frac{1}{1836}\right)\ . \tag{9.22}$$

由于中心势,我们选用球坐标.于是定态薛定谔方程是

$$\hat{H}\psi=E\psi=\left(\frac{\hat{p}^2}{2m}-\frac{e^2}{r}\right)\psi\ . \tag{9.23}$$

动量算符的平方

$$\hat{p}^2=-\hbar^2\Delta=-\hbar^2\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\Delta_{\theta,\varphi}\right)$$

能够借助于$\hat{\boldsymbol{L}}^2=-\hbar^2\Delta_{\theta,\varphi}$分为径向部分和含有角动量算符$\hat{\boldsymbol{L}}$(参看例4.9)的转动部分.随之,薛定谔方程取形式为

$$\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\hat{\boldsymbol{L}}^2}{\hbar^2r^2}\right)\psi+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)\psi=0\ . \tag{9.24}$$

在此薛定谔方程中出现了离心项$-\hat{\boldsymbol{L}}^2/2mr^2$,类似于经典力学开普勒问题中的那一项.

用如下的分离变量:

$$\psi(r,\theta,\varphi)=\frac{R(r)}{r}Y(\theta,\varphi)\ , \tag{9.25}$$

就可能将(9.24)式分离为径向部分和角度部分.我们由

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}\frac{R(r)}{r}=\frac{1}{r}\frac{\partial^2R(r)}{\partial r^2} \tag{9.26}$$

出发,并引入分离常数$l(l+1)\hbar^2$,得到

$$\frac{r^2}{R(r)}\frac{\partial^2R(r)}{\partial r^2}+r^2\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)=\frac{1}{\hbar^2}\frac{1}{Y(\theta,\varphi)}\hat{\boldsymbol{L}}^2Y(\theta,\varphi)=l(l+1)\ . \tag{9.27}$$

因此,我们有两个方程

$$\frac{\partial^2R_l}{\partial r^2}+\left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l(r)=0 \tag{9.28}$$

和

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2Y_{lm}(\theta,\varphi)=\hbar^2l(l+1)Y_{lm}(\theta,\varphi)\ ,$$

其中

$$l=0,1,2,\ldots\text{ 和 }-l\leq m\leq+l\ . \tag{9.29}$$

角度微分方程(9.29)式的解是早已熟识的球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$(参看例4.8～9). 分离常数是角动量平方的量子数 $\hat{L}^2=\hbar^2 l(l+1)$. 出现在(9.29)式中的附加量子数 m 标志角动量的 z 分量 $\hat{L}_z\geq m\hbar$. [(9.29)式的解将在练习9.4中再次详细讨论]. 径向函数 $R_l(r)$ 依赖于总角动量量子数 l，这可以在(9.28)式中看到. 我们马上会看到，波函数的平方可积条件(归一化)需要另一个量子数，所谓的*径向量子数* n_r.

为求得能谱，处理径向部分就够了，因为能量只出现了(9.28)式中. 事实上，由于问题是球对称的，能量只能够与波函数的径向部分 $R_l(r)$ 有关. (在经典开普勒问题中，能量依赖于粒子之间的距离.)

由于(9.25)式和球谐函数的正交归一性，

$$\int\psi\psi^*\,\mathrm{d}V=1 \tag{9.30}$$

导致

$$\int_0^\infty R_l(r)R_l^*(r)\mathrm{d}r=1\ . \tag{9.31}$$

这里，我们只确定(分立的)束缚态，它以负的能量本征值为标志①.

为了找到解微分方程(9.28)式的适当的代换，首先考虑 $r\to0$ 和 $r\to\infty$ 的极限是很有用的. 对于 $r\to0$，含角动量的项是主要的，可得方程

$$\frac{\mathrm{d}^2R_l}{\mathrm{d}r^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}R_l=0\ . \tag{9.32}$$

试探一幂级数 $R_l=r^\alpha(1+a_1r+a_2r^2+\ldots)$ 解并略去高次项，只保留下列最低次项：

$$\alpha(\alpha-1)r^{\alpha-2}-l(l+1)r^{\alpha-2}=0\ . \tag{9.33}$$

于是得出 $\alpha.\ \alpha=l+1$ 和 $\alpha=-l.\ \alpha=-l$ 的情形，如在三维振子(参看练习7.2)的那样，导致与 $\alpha=l+1$ 情形相同的解.

在其他的渐近极限($r\to\infty$)中，我们能够近似将(9.28)式化成

$$\frac{\mathrm{d}^2R_l}{\mathrm{d}r^2}+\frac{2m}{\hbar^2}ER_l=0\ . \tag{9.34}$$

常常合乎逻辑地选取缩写

$$\gamma^2=-\frac{2m}{\hbar^2}E \tag{9.35}$$

因为束缚态的能量应该是负的. 这种情形下，(9.34)式的解是

$$U_l=A\mathrm{e}^{-\gamma r}+B\mathrm{e}^{\gamma r}, \tag{9.36}$$

其中我们一定要排除第二项，因为当 $r\to\infty$ 时，它变成无限大. 用到两个极端("渐近的")情形，(9.32)和(9.34)式的解，我们试用代换

---

① 连续谱($E>0$)解的讨论能够找到，例如参看 A. S. Davydov: *Quantum Mechanics* (Pergamon Press, Oxford 1965).

$$R_l(r) = r^{l+1}\mathrm{e}^{-\gamma r}F(r) \ . \tag{9.37}$$

将它代入(9.28)式，并简写

$$z = 2\gamma r \text{ 和 } k = \frac{me^2}{\gamma\hbar^2} \ , \tag{9.38}$$

于是得到

$$z\frac{\mathrm{d}^2F}{\mathrm{d}z^2} + (2l + 2 - z)\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}z} - (l + 1 - k)F = 0 \ . \tag{9.39}$$

回忆起第七章中的数学讨论，我们认出这是库末微分方程. 其解由练习7.1的(18)式给出. 我们排除掉总解的第二项，因为它的特性像 $r^{-2l-1}(r\to 0)$，即 $R_l\sim r^{-l}$一样总是发散的.

这样，我们得到

$$F = C_1\mathrm{F}_1(l + 1 - k,\ 2l + 2;\ 2\gamma r) \ . \tag{9.40}$$

为了可归一化，合流级数应该在某确定项结束. 这个要求导致能量量子化.

取

$$l + 1 - k = -n_r \quad n_r = 0,1,2,\ldots \ , \tag{9.41}$$

移项后，得

$$k = n_r + l + 1 = n \ . \tag{9.42}$$

数 n 是主量子数($n=1,2,\ldots$)，并由径向量子数 n_r($n_r=0,1,2,\ldots$)和角动量量子数 l($l=0,1,2,\ldots$)所确定.

定义(9.35)式和(9.38)式容许我们确定结合能：

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \equiv -\frac{1}{2}\frac{e^2}{a_0n^2} \ , \tag{9.43}$$

其中 $a_0=\hbar^2/me^2=0.53$ Å 称为**玻尔(Bohr)**半径.

当取 $n=1$时，我们得到基态氢原子的结合能，

$$E_0 = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{a_0} = -13.6\ \mathrm{eV} \ . \tag{9.44}$$

氢原子的波函数是

$$\begin{aligned}\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}) &= N_{nl}r^l\mathrm{e}^{-\gamma_n r}{}_1\mathrm{F}_1(-n_r, 2l + 2,\ 2\gamma_n r)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi) \\ &= N_{nl}\frac{R_{nl}(r)}{r}\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\ \varphi)\end{aligned} \tag{9.45}$$

其中 $\gamma_n=me^2/\hbar^2n=1/na_0$并有归一化常数

$$N_{nl} = \frac{1}{(2l + 1)!}\sqrt{\frac{(n + 1)!}{2n(n - l - 1)!}}(2\gamma_n)^{l+3/2}a_0^{3/2},\ n = n_r + l + 1 \ . \tag{9.46}$$

波函数的径向部分 $R_{nl}(r)$显然依赖于两个量子数，n 和 l(或 n_r 和 l). l 的相关性起因于(9.25)式的分离变量，由此，转动项 $l(l+1)/r^2$被引入到微分方程(9.28)式，而对 n 的相关是由本征方程所引起的，它源于要求波函数平方可积[归一化条件(9.31)式].

ψ_{nlm}是属于能量本征值的薛定谔方程(9.24)式的本征函数.(9.41)和(9.42)式允许量子数 l 和 m 有值，$0\leq l\leq(n-1)$和$-l\leq m\leq l$. 数一数同一能量可能的态，我们知道每个本征值是 n^2度简并的：

$$\sum_{l=0}^{n-1}\sum_{m=-l}^{l} m = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2 \ . \tag{9.47}$$

表9.1和9.2表示氢原子最低一些态的归一化波函数. 在第二个表中，波函数被分离为径向部分($R_{nl}(r)$)和角度部分($Y_{lm}(\theta, \varphi)$). 能量(E_n)只与主量子数 n 相关，并被示于最后一列. 能量单位是$-e^2/2a_0=-13.6$ eV，即基态能量，并有 $\gamma_n=1/na_0$，$a_0=\hbar^2/me^2=0.53$ Å. 由三个量子数 n，l 和 m 所标识的本征函数 ψ_{nlm}表示的每个态是三个同时可测量量的本征态：

表9.1 薛定谔氢原子最低一些态的波函数 ψ_{nlm}

n	l	m	$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$				E_n
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\times\gamma^{3/2}$		$\times e^{-\gamma r}$		1
2	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\times\gamma_2^{3/2}$	$\times(1-\gamma r)$	$\times e^{-\gamma_2 r}$		$\frac{1}{4}$
2	1	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\times\gamma_2^{5/2}$	$\times r$	$\times e^{-\gamma_2 r}$	$\times\cos\theta$	$\frac{1}{4}$
2	1	±1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\times\gamma_2^{5/2}$	$\times r$	$\times e^{-\gamma_2 r}$	$\times\sin\theta e^{\pm i\varphi}$	$\frac{1}{4}$
3	0	0	$\frac{1}{3\sqrt{\pi}}\times\gamma_3^{3/2}$	$\times(3-6\gamma r+2\gamma^2 r^2)$	$\times e^{-\gamma_3 r}$		$\frac{1}{9}$
3	1	0	$\frac{2}{\sqrt{3\pi}}\times\gamma_3^{5/2}$	$\times(2-\gamma r)r$	$\times e^{-\gamma_3 r}$	$\times\cos\theta$	$\frac{1}{9}$
3	1	±1	$\frac{1}{\sqrt{3\pi}}\times\gamma_3^{5/2}$	$\times(2-\gamma r)r$	$\times e^{-\gamma_3 r}$	$\times\sin\theta e^{\pm i\varphi}$	$\frac{1}{9}$
3	2	0	$\frac{1}{3\sqrt{2\pi}}\times\gamma_3^{7/2}$	$\times r^2$	$\times e^{-\gamma_3 r}$	$\times(3\cos^2\theta-1)$	$\frac{1}{9}$
3	2	±1	$\frac{1}{\sqrt{3\pi}}\times\gamma_3^{7/2}$	$\times r^2$	$\times e^{-\gamma_3 r}$	$\times\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi}$	$\frac{1}{9}$
3	2	±2	$\frac{1}{2\sqrt{3\pi}}\times\gamma_3^{7/2}$	$\times r^2$	$\times e^{-\gamma_3 r}$	$\times\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$	$\frac{1}{9}$

1. 能量 $E_n=(-me^4/2\hbar^2)(1/n^2)$.
2. 角动量平方 $\hat{L}^2$.

表9.2　表9.1中分离成径向部分和角度部分的波函数

n	l	m		$R_{nl}(r)$		$Y_{lm}(\theta,\varphi)$		E_n
1	0	0	2	$\times\gamma^{3/2}$	$\times 1$	$\times e^{-\gamma r}\times\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$		1
2	0	0	2	$\times\gamma_2^{3/2}$	$\times(1-\gamma r)$	$\times e^{-\gamma_2 r}\times\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$		$\frac{1}{4}$
2	1	0	$\frac{2}{\sqrt{3}}$	$\times\gamma_2^{5/2}$	$\times r$	$\times e^{-\gamma_2 r}\times\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\times\cos\theta$		$\frac{1}{4}$
2	1	±1	$\frac{2}{\sqrt{3}}$	$\times\gamma_2^{5/2}$	$\times r$	$\times e^{-\gamma_2 r}\times\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\times\sin\theta$	$\times e^{\pm i\varphi}$	$\frac{1}{4}$
3	0	0	$\frac{2}{3}$	$\times\gamma_3^{3/2}$	$\times(3-6\gamma r+2\gamma^2 r^2)$	$\times e^{-\gamma_3 r}\times\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$		$\frac{1}{9}$
3	1	0	$\frac{\sqrt{8}}{3}$	$\times\gamma_3^{5/2}$	$\times(2-\gamma r)$	$\times e^{-\gamma_3 r}\times\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\times\cos\theta$		$\frac{1}{9}$
3	1	±1	$\frac{\sqrt{8}}{3}$	$\times\gamma_3^{5/2}$	$\times(2-\gamma r)$	$\times e^{-\gamma_3 r}\times\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\times\sin\theta$	$\times e^{\pm i\varphi}$	$\frac{1}{9}$
3	2	0	$\sqrt{\frac{8}{45}}$	$\times\gamma_3^{7/2}$	$\times r^2$	$\times e^{-\gamma_3 r}\times\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\times(\frac{3}{2}\cos^2\theta-\frac{1}{2})$		$\frac{1}{9}$
3	2	±2	$\sqrt{\frac{8}{45}}$	$\times\gamma_3^{7/2}$	$\times r^2$	$\times e^{-\gamma_3 r}\times\sqrt{\frac{5}{24\pi}}\times\sin\theta\cos\theta$	$\times e^{\pm i\varphi}$	$\frac{1}{9}$
3	2	±1	$\sqrt{\frac{8}{45}}$	$\times\gamma_3^{7/2}$	$\times r^2$	$\times e^{-\gamma_3 r}\sqrt{\frac{5}{96\pi}}\times 3\sin^2\theta$	$\times e^{\pm 2i\varphi}$	$\frac{1}{9}$

3. 角动量在 z 轴的投影 $\hat{L}_z$.

主量子数 n 标识能级 E_n;(方位)量子数 l 指示角动量 $\hat{L}^2$ 的大小;磁量子数 m 给出角动量 z 分量 $\hat{L}_z$ 的大小. 于是,三个量 E_n, $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的本征值足以确定波函数 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$.

在体元 $dV=r^2\sin\theta\,d\theta\,d\varphi\,dr$ 中发现具有波函数 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ 的电子的概率是

$$w_{nlm}(r,\theta,\varphi)dV=|\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)|^2dV\ . \tag{9.48}$$

若代入

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=\frac{R_{nl}(r)}{r}Y_{lm}(\theta,\varphi)\ ,$$

我们能够把概率写成如下形式:

$$w_{nlm}(r,\theta,\varphi)r^2dr\,d\Omega=R_{nl}^2(r)dr|Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2d\Omega\ . \tag{9.49}$$

对 $d\Omega$ 积分就得到一个电子在半径 r 和 $r+dr$ 两个球面之间的概率 $w_{nl}(r)dr$:

$$w_{nl}dr=w_{nlm}(r)r^2dr=R_{nl}^2(r)dr\ . \tag{9.50}$$

例如,在态 ψ_{100} 中,此概率是

$$w_{10}(r)\mathrm{d}r = N_{10}^2 \mathrm{e}^{-2r/a_0} r^2 \mathrm{d}r \ , \tag{9.51}$$

其中 N_{10}是(9.46)式的归一化常数.(概率 w 对 r 的标绘示于图9.1的右边部分.)

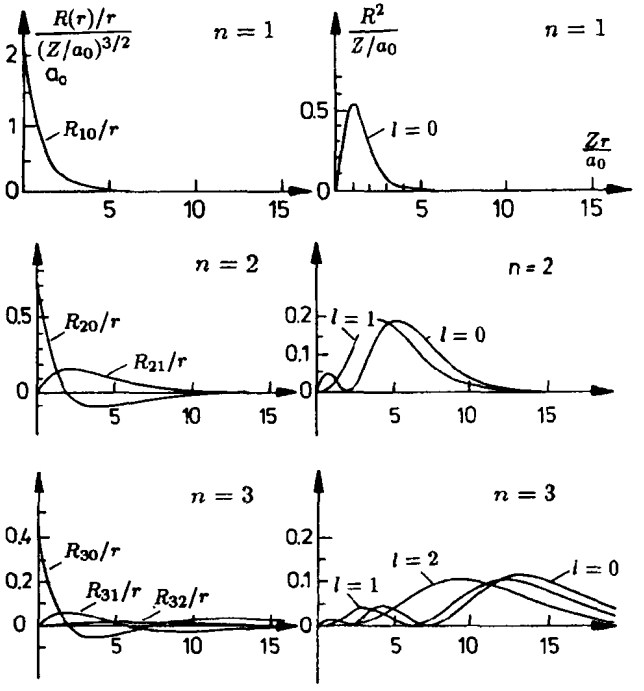


图9.1 主量子数 $n=1,2,$和3的氢原子归一化径向函数 R_{nl}/r(左边)和归一化概率密度 w_{nl}(右边)

氢原子的波函数也描述只有一个电子的离子态，如 He^+, Li^{++},…. 其差别只是以 Ze^2代替了 e^2(参看本章最后一节"类氢原子").

如果我们处理核电荷数 Z 大于1的原子，我们一定要以 a_0/Z 代替 a_0，并且概率的极大值以 $1/Z$ 接近于核，也就是电子受到更强的库仑力被迫进入到更接近于核的轨道中.

对于 ψ_{100}态，函数 $R_{nl}^2(r)$的极大值，即电子的最概然距离，以

$$r_0 = a_0, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.53\,\text{Å} \tag{9.52}$$

给出. 这是经典玻尔半径；因为根据经典理论，电子应以半径为 a_0的圆绕核运动.

随着主量子数 n 增大，电荷分布的极大移得离核更远，电子被束缚得更松些.

按照径向量子数 n_r，一般地有几个极大，一个主极大和一些辅极大(参看图9.1).

9.3　三维电子密度

看了图9.2中的略图后产生了问题，在球对称的库仑势中为什么出现非对称的态. 当然，如果采用了弱磁场，波函数的非球对称性立即被认可了. 所示的分布是相对于 z 轴圆柱对称的. 突出 z 轴是源于球坐标的选取(定方向). 物理上，z 轴能够，例如用一个(弱)磁场，来固定住. 由于波函数是 n^2 度简并的，薛定谔方程(9.23)，(9.24)式相应于能量本征值 E_n 的完全解是所有 ψ_{nlm} 的一个线性组合. 于是，不存在磁场的情形下，我们将普遍地有

$$\psi_n = \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{l} a_{nlm}\psi_{nlm}, \tag{9.53}$$

其中 a_{nlm} 是任意系数. 特别地，我们能够等概率地包含 ψ_{nlm} 来构成态 ψ_n. 由于波函数 ψ_{nlm} 是正交归一的，在现在的情形下，展开系数的平方是简并度因子的倒数

$$|a_{nlm}|^2 = \frac{1}{n^2} \ . \tag{9.54}$$

这是真的，正如曾指出过的，除了某种物理原因(例如磁场)之外，没有哪一个分量是主要的.

在(9.53)式中，所有 ψ_{nlm} 的叠加，实际上，是球对称的，这很容易验证. 如果由外场选取一个特定的方向，简并终止，电子密度就是非各向同性的(例如，斯塔克(Stark)效应和塞曼(Zeeman)效应).

9.4　氢原子光谱

(9.43)式的能量值标志氢原子的能级：

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{a_0}\frac{1}{n^2} \ . \tag{9.55}$$

在一个电子由能级 E_n 跃迁到另一能级 $E_{n'}$ 期间，原子发射一个能量为

$$\hbar\omega_{nn'} = E_n - E_{n'} \quad \text{(玻尔频率条件)} \tag{9.56}$$

的光子. 代入 E_n(或 $E_{n'}$)我们得

$$\omega_{nn'} = \frac{e^4 m}{2\hbar^3}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) \ , \ n' < n \ , \tag{9.57}$$

以及频率

$$\nu_{nn'} = \mathrm{R}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) \ , \tag{9.58}$$

其中 $\mathrm{R} = me^4/4\pi\hbar^3 = 3.27\times10^{+15}\mathrm{s}^{-1}$ 是**里德伯(Rydberg)常数**. 量 $E_n/\hbar$ 称为谱项. 谱项的差决定了 $\omega_{nn'}$.

图9.3显示了氢原子的能级图和最重要的一些跃迁.我们看出，随着主量子数 n 的增大，能级之间的差在减小，即

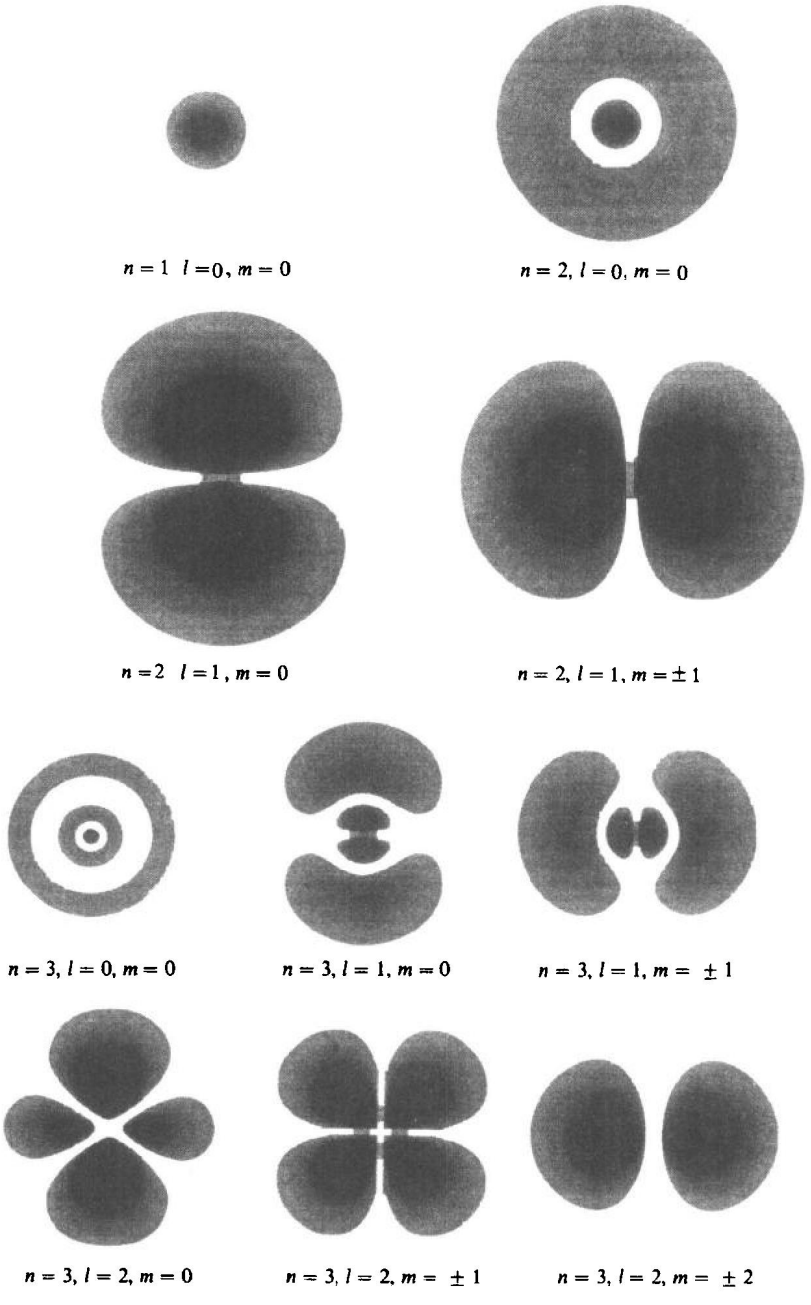


图9.2a 氢原子一些态的电子密度分布截面图.影线密度对应于电子的概率密度

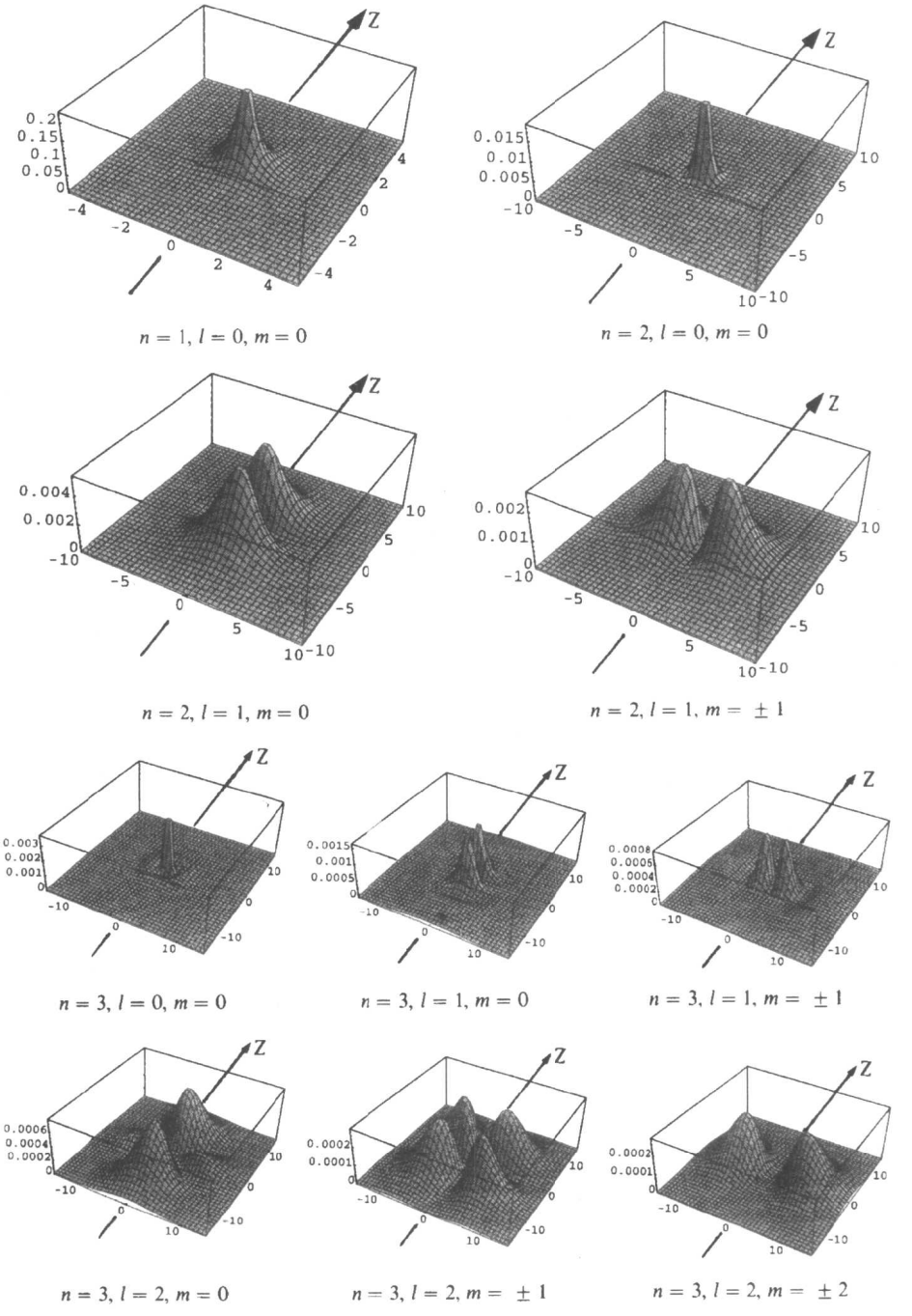


图9.2b　氢原子几个最低能态电子密度分布$|\psi|^2$的三维标绘.径向变量以玻尔半径(0.53Å)为单位

$$\lim_{n\to\infty} E_n = 0 \text{ 和 } \lim_{n\to\infty}(E_n - E_{n-1}) = 0 \ . \tag{9.59}$$

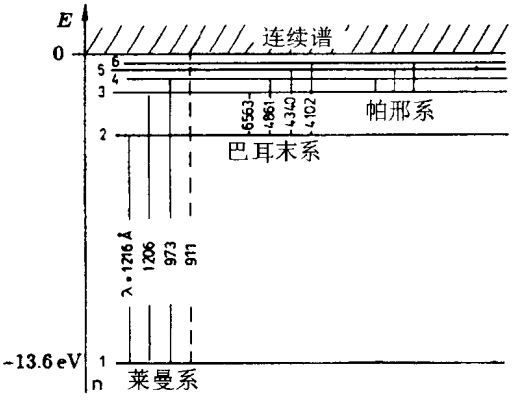


图9.3 氢原子的能级和谱系

如果能量是正值，其值任意地靠在一起. 这种连续谱描述电离了的原子. 电离能是负的结合能.

所有的到同一低态的跃迁频率组成一个谱系. 到基态 $n'=1$ 的一些跃迁构成莱曼(*Lyman*)系. 其频率是

$$\nu = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad n = 2,3,\cdots \ . \tag{9.60}$$

到 $n'=2,3,4$ 和5这样态的跃迁分别构成**巴耳末(Balmer)**、**里兹-帕邢(Ritz-Paschen)**，**布拉开(Brackett)**和**普丰德(Pfund)**系. 最近，有人观察到高激发能级直到 $n=100$ 的类氢原子，称之为里德伯原子. 这种原子的直径比基态的直径约大10^5倍. ①

9.5 氢原子中的电流

在第六章中，曾介绍过流密度算符 j 为

$$j = \frac{i\hbar}{2\mu}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) \ . \tag{9.61}$$

这里，μ 表示电子质量. 用此字母是为了区别于磁量子数 m.

氢原子本征函数(9.45)式写成

$$\psi_{nlm} = N_{nl}\frac{R_{nl}(r)}{r}\mathrm{P}_l^{|m|}(\theta)\mathrm{e}^{im\varphi},$$

① 参看如 M. L. Littman et al.: Phys. Rev. **20**, 2251(1979).

其中 $R_{nl}(r)$ 是径向部分，N_{nl} 是归一化常数[参看(9.45)和(9.46)式]. 我们运用球坐标以便于计算. 于是，∇ 写成

$$\nabla = \left\{ \frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}. \tag{9.62}$$

现在流密度的分量写成

$$\begin{aligned} j_r^{(nlm)} &= \frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}\left(\psi_{nlm}\frac{\partial}{\partial r}\psi_{nlm}^* - \psi_{nlm}^*\frac{\partial}{\partial r}\psi_{nlm} \right), \\ j_\theta^{(nlm)} &= \frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}\left(\psi_{nlm}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}\psi_{nlm}^* - \psi_{nlm}^*\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}\psi_{nlm} \right), \\ j_\varphi^{(nlm)} &= \frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}\left(\psi_{nlm}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi}\psi_{nlm}^* - \psi_{nlm}^*\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi}\psi_{nlm} \right). \end{aligned} \tag{9.63}$$

于是，得到

$$\begin{aligned} \psi_{nlm}\frac{\partial}{\partial r}\psi_{nlm}^* &= N_{nl}^2\left(\frac{R_{nl}(r)}{r}\mathrm{P}_l^{|m|}(\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi} \right)\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{R_l^{*m}(r)}{r}\mathrm{P}_l^{*|m|}(\theta)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\varphi} \right) \\ &= N_{nl}^2(\mathrm{P}_l^{|m|}(\theta))^2\frac{R_{nl}(r)}{r}\frac{\partial}{\partial r}\frac{(R_{nl}(r))}{r} = \psi_{nlm}^*\frac{\partial}{\partial r}\psi_{nlm}, \end{aligned} \tag{9.64}$$

还有

$$\psi_{nlm}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}\psi_{nlm}^* = \psi_{nlm}^*\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}\psi_{nlm}. \tag{9.65}$$

$R_{nl}(r)$ 和 $\mathrm{P}_l^{|m|}$ 都是实函数. 马上可得出

$$j_r = j_\theta = 0. \tag{9.66}$$

这是很合理的，因为径向的流在经过一定时间之后，会使整个电荷或者集中到核内，或者被原子发射出去.

流的惟一非零分量是 φ 分量，因为只有(9.63)式中最后一个式子，有函数复数部分的导数参与.

在 φ 方向的流密度是

$$\begin{aligned} j_\varphi &= \frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}\left(\psi_{nlm}\frac{1}{r\sin\theta}(-\mathrm{i}m)\psi_{nlm}^* - \psi_{nlm}^*\frac{1}{r\sin\theta}(\mathrm{i}m)\psi_{nlm} \right) \\ &= \frac{\hbar m}{\mu r\sin\theta}|\psi_{nlm}|^2. \end{aligned} \tag{9.67}$$

这意味着，方位流主要由角量子数 m 决定，当然，这是很合理的结果. 基于玻尔模型的观念，电子围绕着核运动直观上看来是正确的.

9.6　磁矩

如果 $\mathrm{d}\sigma$ 是垂直于流方向的面元(参看图9.4)，通过此面元的流元是

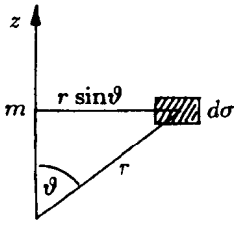


图9.4 磁矩的计算

$$dI_\varphi = j_\varphi d\sigma \ . \tag{9.68}$$

在标准的电动力学教科书中，证明过，围成平面面积 F 的电流 dI 产生磁矩 $dM=(F/c)dI$.[①]在原子中它的 z 分量是

$$dM_z = \frac{F}{c}dI_\varphi = \frac{1}{c}j_\varphi F d\sigma \ . \tag{9.69}$$

现在需要电流密度，我们要将粒子流密度乘以 $-e$ 才得到电流密度.

由于 $F=\pi r^2\sin^2\theta$，磁矩成为

$$dM_z = \frac{-e\hbar m}{cr\sin d\theta\mu}|\psi_{nlm}|^2\pi r^2\sin^2\theta d\sigma \ , \tag{9.70}$$

即

$$dM_z = -\frac{e\hbar m}{c\mu}|\psi_{nlm}|^2\pi r\sin\theta d\sigma \ ,$$

最后是

$$M_z = -\frac{e\hbar m}{2c\mu} \ , \tag{9.71}$$

因为 $dV=2\pi r\sin\theta d\sigma$ 是流元通过面元 $d\sigma$ 所成的体积，对于归一化的波函数的积分为1，由于在原子中没有别的流，磁矩就是

$$M = M_z = -\mu_B m \ , \tag{9.72}$$

其中 $\mu_B=e\hbar/2\mu c$ 是所谓的*玻尔磁子*. 最大磁矩的绝对值是 $\mu_B l$；最小磁矩的绝对值是零.

注意到角动量的 z 分量有值 $L_z=m\hbar$，我们得到电子关于角动量的*回磁因子*(简称 g 因子). 它的定义是磁矩除以单位为 $\hbar$ 角动量的绝对值，即

$$g = \frac{|M_z|/\mu_B}{|L_z|/\hbar} \ , \tag{9.73}$$

所以 $g=1$. 按定义，磁矩以 μ_B 为单位，角动量以 $\hbar$ 为单位，这就解释了(9.73)式中的分子 $|M_z|/\mu_B$ 和分母 $|L_z|/\hbar$.

由于电子还有另外的角动量，自旋，我们能够定义关于自旋的另一个 g 因子. 这些将在第12和13章中讨论.

我们明白，在原子中真存在实电流，类似于玻尔假设的电子转圈所引起的那样. 量子力学中也一样，半经典玻尔模型产生态的鲜明图像用量子力学精确地描述.

---

① 参看 J. D. Jackson: *Classical Electrodynamics*, 2nd ed. (Wiley, New York 1975)和 W. Greiner: *Theoretische Physik*, Bd. 3,4. Aufl. (Harri Deutsch, Thun und Frankfurt a. M. 1986).

9.7　类氢原子

离子或原子在最外层壳中只有一个价电子时，能被描述为类氢原子. 在第14章中，我们将看到，因为泡利原理，每个电子态只能由一个电子占据. 而且，在现在情形下，在波函数中尚来考虑自旋. 我们将看到，电子的自旋能取两个值：沿 Z 轴自旋向上和自旋向下. 于是，态 ψ_{nlm} 能够由两个电子占据而不是一个电子，这才构成完全的波函数. 此外，我们必须考虑内层电子屏蔽核势的事实，这一效应能够用*有效电荷数* Z_{eff} 来描述. 这个数是 Z 减去半径为 r 的球内电子密度的积分：

$$Z_{\text{eff}}(r) = Z - \frac{4\pi}{e}\int_0^r \varrho r'^2 \mathrm{d}r'$$

$$= Z - 4\pi \times 2\sum_{nlm}\int_0^r |\psi_{nlm}(r')|^2 r'^2 \mathrm{d}r' \quad . \tag{9.74}$$

其中 ϱ 是总空间电荷密度，求和延及所有完全占据了的壳层. 实际上，有效电荷数的值由实验确定(拟合). 这个方法提供了描述碱原子光谱一种有用的可能性.

最近，重离子加速器的发展，容许产生，例如，高能铀离子(直到1GeV/核子)，产生“裸”重核已成为可能. 例如，没有任何电子，或只有一个或两个电子的铀核已观测到. 很明显，91重电离的铀原子的电子波函数是氢型波函数. 然而，对这些大 Z 原子，相对论性的和量子电动力学的效应变得重要，这就开辟了一个新的研究领域.

哈特瑞(Hartree)法提出了一种叠代计算方法，第 i 电子的势是第 i 电子中心库仑势与其余电子产生势的叠加，这导致如下形式的定态薛定谔方程

$$\left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + 2e^2\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{Z}\int\frac{\psi_j^*\psi_j(\boldsymbol{r}_j)}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|}\mathrm{d}V_j\right)\psi_i = E_i\psi_i \quad , i = 1,2,\cdots,Z \quad . \tag{9.75}$$

括号中的项分别表示动能，电子 i 与核的库仑作用能和电子 i 与所有其余电子的库仑作用能.

于是，对于各个波函数 $\psi_i(\boldsymbol{r}_i)$，我们得到 Z 个耦合的微分方程. 而且，由于有 ψ_i 的二次项，这些方程是非线性的. 这些方程能够以氢波函数出发叠代求解. 哈特瑞法并不给出非常精确的结果，因为两个全同粒子之间量子力学相互作用，所谓的*交换作用*，被忽略了. 这种辅助效应(对于二电子原子，我们将在第14章中处理)在*哈特瑞-福克*(Hartree-Fock)法中予以考虑.

练习9.4　氢原子波函数的角度相关部分

我们已经介绍了氢原子的薛定谔方程，并把它分离成径向部分和角度相关部分(具有分离常数 C). 波函数与角度相关部分[参看(9.27)和(9.29)式]的微分方程形式为

$$\Delta_{\varphi,\vartheta}Y + CY = 0 \quad . \tag{1}$$

现在，我们确定此微分方程的解和相应的量子数.

虽然我们在例4.9中已处理过球谐函数，用稍许不同的方法再次推导出它们是有教学意义的.

拉普拉斯算符的角度相关部分是

$$\Delta_{\varphi,\theta}=\frac{1}{\sin\partial}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\partial}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\ . \tag{2}$$

为解(1)式，我们将拉普拉斯算符代入得

$$\frac{1}{\sin\partial}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\partial}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}+CY=0\ . \tag{3}$$

将变量 θ 和 φ 分离如下：

$$Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\phi(\varphi)\ . \tag{4}$$

将(3)式乘以 $\sin^2\theta/(\Theta(\theta)\phi(\varphi))$，得

$$\frac{\sin^2}{\Theta(\theta)\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+C\sin^2\theta=-\frac{1}{\phi(\varphi)}=\frac{\partial^2\phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}\ .$$

方程的左边只依赖于 θ；右边只依赖于 φ. 所以，两边都等于常数 K，并得到微分方程

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta(\theta)}{\mathrm{d}\theta}\right)+C\Theta(\theta)-K\frac{\Theta(\theta)}{\sin^2\theta}=0\ , \tag{5}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\phi(\varphi)}{\mathrm{d}\varphi^2}+K\phi(\varphi)=0\ . \tag{6}$$

(6)式的解是

$$\phi(\varphi)=\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\sqrt{K}\varphi}.$$

我们要求波函数为单值。这意味着

$$\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\sqrt{K}\varphi}=\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\sqrt{K}(\varphi+2\pi)}=\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\sqrt{K}\varphi\pm2\mathrm{i}\sqrt{K}\pi}.$$

由此式，得出 $K=m^2$ 和 $m=1,2,3,\ldots$，如我们已知，其中 m 是磁量子数(磁矩量子数)。那么，从波函数的惟一性得到 m 为整数。

利用代换

$$t=\cos\theta\ ,\ \sin\theta=\sqrt{1-t^2}\ ,$$

$$\mathrm{d}\theta=-\frac{\mathrm{d}t}{\sqrt{1-t^2}}\ ,$$

把(5)式化成

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[(1-t^2)\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}t}\right]+\left(C-\frac{m^2}{1-t^2}\right)\Theta=0\ . \tag{7}$$

我们试探解为

$$\Theta=(1-t^2)^{m/2}v_m(t)\ .$$

于是，对于 $v_m(t)$ 的方程化成

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left\{(1-t^2)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[(1-t^2)^{m/2}v_m(t)]\right\}+\left(C-\frac{m^2}{1-t^2}\right)(1-t^2)^{m/2}v_m(t)=0\ ,$$

对此方程进行微分和重排次序后，得到

$$(1-t^2)v''_m(t)-2(m+1)tv'_m(t)+[C-m(m+1)]v_m(t)=0\ . \tag{8}$$

对(8)式微分，得到 $v'_m(t)$ 的同样方程，只是用 $m+1$ 代替了 m.

$$(1-t^2)(v'_m)''-2(m+2)t(v'_m)+[C-(m+1)(m+2)](v'_m)=0\ .$$

于是可能的解是 $v'_m=v_{m+1}$，或用函数 v_0 表示

$$v_m(t)=\frac{\mathrm{d}^m v_0(t)}{\mathrm{d}t^m}\ . \tag{9}$$

在 $m=0$ 的情形，微分方程(8)成为

$$(1-t^2)v''_0-2tv'_0+Cv_0=0\ ; \tag{10}$$

这是**勒让德微分方程**(参看例4.8). 我们在 $t=0$ 的邻近用幂级数作试探解

$$v_0(t)=a_0+a_1t+a_2t^2+a_3t^3+\dots\ , \tag{11}$$

其中 $v_0(t=0)=a_0$ 和 $v'_0(t=0)=a_1$.

为了确定级数的系数，我们逐项二次求导：

$$v'_0=a_1+2a_2t+3a_3t^2+4a_4t^3+\dots\ , \tag{12}$$

$$v''_0=2a_2+3\times 2a_3t+4\times 3a_4t^2+\dots\ , \tag{13}$$

当把(11)，(12)和(13)式代入勒让德微分方程(10)中，得到

$$\sum_{\nu=2}^{\infty}\nu(\nu-1)a_\nu t^{\nu-2}-\sum_{\nu=2}^{\infty}\nu(\nu-1)a_\nu t^\nu-\sum_{\nu=1}^{\infty}2\nu a_\nu t^\nu+C\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu t^\nu=0\ . \tag{14}$$

由于对于 $\nu=0$ 和 $\nu=1$，因子 $\nu(\nu-1)$ 是零，我们能够改变求和，并写成

$$\sum_{\nu=2}^{\infty}\nu(\nu-1)a_\nu t^\nu=\sum_{\nu=0}^{\infty}\nu(\nu-1)a_\nu t^\nu,$$

或

$$\sum_{\nu=1}^{\infty}2\nu a_\nu t^\nu=\sum_{\nu=0}^{\infty}2\nu a_\nu t^\nu\ .$$

这将(14)式简化成

$$\sum_{\nu=2}^{\infty}\nu(\nu-1)a_\nu t^{\nu-2}=\sum_{\nu=0}^{\infty}[\nu(\nu+1)-C]a_\nu t^\nu\ .$$

为比较幂 t^l 的系数，我们必须在左边取 $\nu=l+2$，在右边取 $\nu=l$. 于是得到

$$(l+2)(l+1)a_{l+2}=[l(l+1)-C]a_l\ . \tag{15}$$

用递推公式(15)，能够从 a_0 和 a_1 算出所有的系数，因为

$$a_{l+2}=\frac{l(l+1)-C}{(l+1)(l+2)}a_l(l\geq 0)\ .$$

连续代到方程中，可证明系数满足普遍关系：

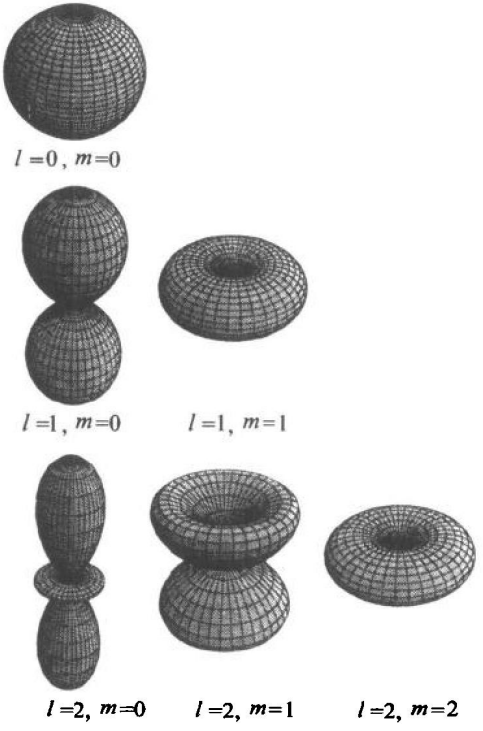
$$a_{2k}=(-1)^kC(C-2\times 3)\dots[C-(2k-2)(2k-1)]\frac{a_0}{(2k)!}\ ,$$

$$a_{2k+1}=(-1)^k(C-1\times 2)\dots[C-(2k-1)(2k)]\frac{a_1}{(2k+1)!}\ .$$

于是，由这两个幂级数的和给出勒让德微分方程的完全解：

$$v_0(t)=a_0\left\{1-C\frac{t^2}{2!}+C(C-2\times 3)\frac{t^4}{4!}-C(C-2\times 3)(C-4\times 5)\frac{t^6}{6!}+\cdots\right.$$
$$\left.+(-1)^kC(C-2\times 3)\cdots[C-(2k-2)(2k-1)]\frac{t^{2k}}{(2k)!}+\cdots\right\}$$
$$+a_1\left\{t-(C-1\times 2)\frac{t^3}{3!}+(C-1\times 2)(C-3\times 4)\frac{t^5}{5!}+\cdots\right.$$
$$\left.+(-1)^k(C-1\times 2)(C-3\times 4)\cdots[C-(2k-1)2k]\frac{t^{2k+1}}{(2k+1)!}+\cdots\right\}.$$

如果这些级数不在某一点中断，这些级数是发散的. 取 $a_0=0$ 且 $a_1\neq 0$ 或 $a_0\neq 0$ 且 $a_1=0$，则级数被强迫收敛.



几个最低 l 和 m 的球谐函数 $Y_{lm}(0,\varphi)$. 我们在球坐标中标绘 $|Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2$. 对于坐标系中给定的方向，表面到原点的距离等于球谐函数的绝对值平方.

更进一步，我们选取 $c=l(l+1)$，第一种情形，$l=0,2,4,\cdots$，第二种情形 $l=1,3,5,\cdots$. 于是，只有有限数目的系数非零，幂级数收敛，即得到了多项式. 这些多项式是仅有的解，它们在 $|t|=1$ 处是正则的，能够被考虑成物理问题的解. 它们是有名的勒让德多项式 $P_l(t)$ $(l=$

0,1,2,...)(参看如例4.8).它们归一化成 $P_l(1)=1$,并满足下列正交关系:

$$\int_{-1}^{+1} P_l(t)P_{l'}(t)dt = \frac{2}{2l+1}\delta_{ll'} .$$

反过来做各种代换,(1)式的完全解是

$$Y(\theta,\varphi) = Y_{lm}(\theta,\varphi) \equiv e^{\pm im\varphi}\sin^m\theta \frac{d^mP_l(\cos\theta)}{d(\cos\theta)^m} .$$

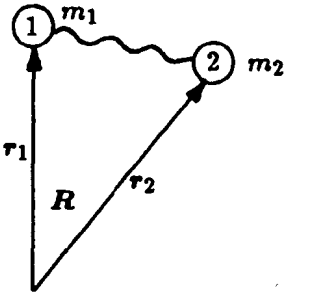
我们再次看明白,氢原子波函数的角度相关部分是用球谐函数 Y_{lm} 表示的.(练习9.4完)

例9.5　双原子分子的能谱

用迄今已有的技术,我们要以定性的方式确定双原子分子的能谱.两原子之间的势假定

是局域的且不显含时间,此势给作两原子之间距离的函数(见右图).

$$V = V(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) .$$



一个双原子分子.坐标矢量 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 描述两个原子的中心(核).$\boldsymbol{R}$ 表示质心坐标

在薛定谔方程中出现的拉普拉斯算符必须用于两个原子的坐标:

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2,$$

$$\Delta_1 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$$

$$\Delta_2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$$

因此,定态薛定谔方程成为

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 + \frac{-\hbar^2}{2m_2}\Delta_2\right)\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) + V(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = E\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) . \tag{1}$$

引入质心坐标 $\boldsymbol{R}$ 和相对坐标 $\boldsymbol{r}$,二体问题能够约化为一个等价的一体问题.下列关系成立:

$$M\boldsymbol{R} = m_1\boldsymbol{r}_1 + m_2\boldsymbol{r}_2,$$

其中总质量

$$M = m_1 + m_2, \tag{2}$$

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2 . \tag{3}$$

我们还必须用新坐标表示拉普拉斯算符.取 x 坐标为例,由定义(2)和(3)式,

$$X = \frac{m_1x_1 + m_2x_2}{M} , \quad x = x_1 - x_2 .$$

于是,对于 x_1 和 x_2 求导,得到

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} ,$$

$$\frac{\partial}{\partial x_2}=\frac{m_2}{M}\frac{\partial}{\partial X}-\frac{\partial}{\partial x}\ .$$

因此

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}-\frac{\hbar^2}{2m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}=-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial X^2}-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\ ,$$

其中$1/\mu=1/m_1+1/m_2$，μ是约化质量. 其他分量有类似的结果，薛定谔方程(1)取形式为

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R\psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r\psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})+V(r)\psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})=E\psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\ .$$

运用$\psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})=f(\boldsymbol{r})F(\boldsymbol{R})$并把能量分成$E=E_r+E_R$，我们把微分方程分离成质心运动

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R F(\boldsymbol{R})=E_R F(\boldsymbol{R})\ , \tag{4}$$

和相对运动

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r f(\boldsymbol{r})+V(r)f(r)=E_r f(\boldsymbol{r})\ . \tag{5}$$

方程(4)不再包含势；质心运动是自由运动，并由平面波描述：

$$F(\boldsymbol{R})=C\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{R}\right)\ ,$$

其中$\boldsymbol{P}^2=ME_R$. 这是很合理的，因为我们期望分子作为整体在空间自由运动.

在相对运动方程中，对于中心势，我们进行常用的分离变量：

$$f(\boldsymbol{r})=f(r,\theta,\varphi)=\frac{R(r)}{r}\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)\ .$$

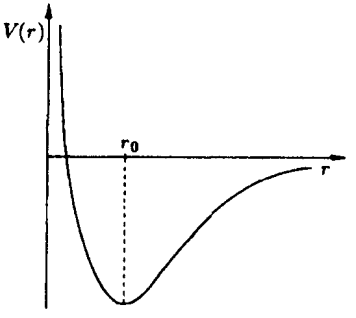
这导致径向方程[参看例如(9.28)式]

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+W_l(r)R=E_R R\ , \tag{6}$$

其中有效势

$$W_l(r)=V(r)+\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}\ , \tag{7}$$

如经典力学那样，它是真实势$V(r)$与转动能$\boldsymbol{L}^2/2\mu r^2$之和. 为了得到组成分子能谱的能量本征值$E_n$的定性概貌，对于势我们假设一个可接受的形式.



两原子之间势$V(r)$的定性形式

如左图所示，当两原子靠得太近，势应是排斥的. 在值r_0处，它有个极小，对于大距离r，势应是吸引的且趋向于零. 对于$r<r_0$的排斥是由实际上面对面的“裸”(即无电子)核所产生的. 在$r=r_0$处的极小，是由绕两中心的电子引起的. [稍后，我们将更详细地解释这一点(参看例14.5中的氢分子).]

如果分子有角动量，排斥的离心势必须加上. 所以，极小变得不显著，且向较大距离方向移动，如下图所示.

在小振动的情形下，计算能量本征值能够用抛物线代替极小附近的势. 由于极小的位置依赖于角动量，我们称之为 r_l. 现在，我们在 r_l 附近展开 $W_l(r)$：

$$W_l(r) = W_l(r_l) + \left.\frac{\mathrm{d}W_l(r)}{\mathrm{d}r}\right|_{r=r_l}(r-r_l) + \frac{1}{2}\left.\frac{\mathrm{d}^2W_l(r)}{\mathrm{d}r^2}\right|_{r=r_l}(r-r_l)^2 + \cdots . \tag{8}$$

因为我们只考虑平衡位置附近 $|r-r_l| \ll r_l$ 的小振动，式中更高的项忽略掉了. 二阶导数能够写成

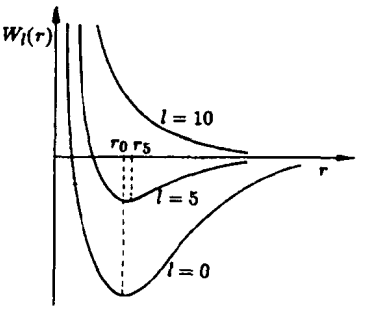
$$\frac{\mathrm{d}^2W_l(r_l)}{\mathrm{d}r^2} \equiv \mu\omega_l^2 . \tag{9}$$

这给我们一个近似的抛物线势. 由于在平衡点 $r=r_l$ 处一阶导数为零，运用缩写 $x=r-r_l$ 后，(8)式变成

$$W_l(r) = V(r_l) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_l^2} + \frac{1}{2}\mu\omega_l^2 x^2 .$$

用到转动惯量 $\Theta_l=\mu r_l^2$，薛定谔方程(6)变成

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}x^2} + \left[V(r_l) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta_l} + \frac{1}{2}\mu\omega_l^2 x^2\right]R = E_r R .$$



两核之间有效势 $W_l(r)$ 的定性特性. r_0, r_5（或一般地 r_l）表示 l 相关势的极小位置

因此，我们近似得到线性谐振子方程. 作代换

$$E' = E - V(r_l) - \frac{\hbar l(l+1)}{2\Theta_l} ,$$

就能够很容易地看出这一点，得到

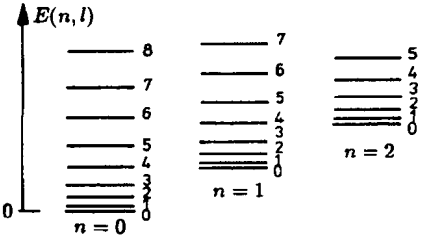
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}\mu\omega_l^2 x^2 R = E'R$$

如我们已知，线性谐振子的本征值是(参看第7章)

$$E'_n = \hbar\omega_l\left(n+\frac{1}{2}\right) , \quad n = 0,1,2,\ldots ,$$

于是，全能量谱结果是

$$E = E_{nl} = V(r_l) + \hbar\omega_l\left(n+\frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta_l} . \tag{10}$$



双原子分子的转动-振动能谱

能量明显地包含转动部分 $\hbar^2 l(l+1)/2\Theta_l$ 和振动部分 $\hbar\omega_l(n+1/2)$. 此外，振动频率 ω_l 由转动确定；ω_l 依赖于 l [参看(9)式]. 由于我们的近似，解(10)只对小量子数 n 和 l 有效.

在红外谱的远部观测到转动，近部观测到振动. 这意味着，在给定振动能量处转动能级密度超过不同量子数 n 的能级密度. 换句话说，转动态能按振动态分类. 振动能级是等间距的，我们由(10)式可看出，而转动能级之间隔的

比是1:2:3:4:…，假定转动惯量 Θ_l 保持恒量. 转动-振动能谱简图示于上图中. 这样的转动-振动谱对原子核也存在，大概还存在于基本粒子；这些问题参看文献①. (例9.5完)

例9.6 雅可比坐标

雅可比坐标是例9.5中所用相对坐标和质心坐标的推广. 后者对于描述二体系统适用. 但是 N 体问题怎么处理呢?雅可比坐标给出了答案.

首先我们取粒子1和粒子2并用通常的方法处理它们：

$$\xi_1 = \frac{m_1 x_1}{m_1} - x_2 = x_1 - x_2,$$

$$\eta_1 = \frac{m_1 y_1}{m_1} - y_2 = y_1 - y_2,$$

$$\zeta_1 = \frac{m_1 z_1}{m_1} - z_2 = z_1 - z_2 \ . \tag{1}$$

第一个雅可比矢量 $\xi_1 = \{\xi_1, \eta_1, \zeta_1\}$ 是粒子1与粒子2之间的相对矢量. 现在，第二个雅可比坐标定义为前两个粒子质心与第三个粒子之间的相对矢量. 第三个雅可比矢量联系着第四个粒子和前三个粒子的质心，以此类推(参看第14.2节). 所以，我们有

$$\xi_1 = \frac{m_1 x_1}{m_1} - x_2,$$

$$\xi_2 = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} - x_3,$$

$$\vdots$$

$$\xi_j = \frac{\sum_{k=1}^{j} m_k x_k}{\sum_{k=1}^{j} m_k} - x_{j+1},$$

$$\vdots$$

$$\xi_N = \frac{1}{M}\sum_{k=1}^{N} m_k x_k \equiv X \ , \tag{2}$$

类似的方法对于 η_l 和 ζ_l 分量也适用. 下图中表示了这种关系.

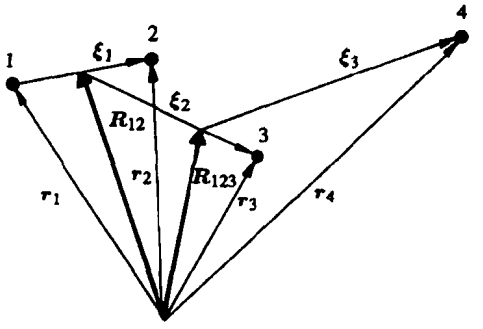
显然，ξ_N 是全系统的质心矢量. 现在，我们要把动能算符

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{k=1}^{N}\frac{1}{m_k}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}\right) \tag{3}$$

变换为雅可比坐标. 首先，我们注意到，从变换公式(2)得出

---

① 参看，例如 J. M. Eisenberg and W. Greiner: *Nuclear Theory* 1, *Nuclear Models*, 3rd ed. (North Holland, Amsterdam 1987).



编号为1,2,3和4这四个粒子的雅可比坐标. $\boldsymbol{r}_i$ 是它们的位置矢量. $\boldsymbol{R}_{12}$, $\boldsymbol{R}_{123}$, $\boldsymbol{R}_{1234}$ 分别是前两个,三个,四个粒子的质心矢量. 雅可比坐标矢量 $\vec{\xi}_i$ 由前 i 个粒子的质心指向第 $i+1$ 个粒子

$$\frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = \frac{m_k}{M_j}\ ,\ k \leq j\ ;\ \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = -1\ ,\ k = j+1\ ;$$

其中

$$\frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = 0\ ,\ k > j+1\ ; \tag{4}$$

$$M_j = \sum_{k=1}^{j} m_k \tag{5}$$

是前 j 个粒子的总质量. 借助于(4)和(5)式,我们发现:

$$\begin{aligned}\sum_{k=1}^{N} \frac{\partial \psi}{\partial x_k} &= \sum_{k=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \frac{\partial \psi}{\partial \xi_j}\frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = \sum_{j=1}^{N} \frac{\partial \psi}{\partial \xi_j}\sum_{k=1}^{N} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} \\ &= \sum_{j=1}^{N} \frac{\partial \psi}{\partial \xi_j}\left(\sum_{k=1}^{j} \frac{m_k}{M_j} + \frac{\partial \xi_j}{\partial x_{j+1}}\right) = \frac{\partial \psi}{\partial \xi_N}\ ,\end{aligned} \tag{6}$$

注意,对于 $i<N$,有 $\left(\sum_{k=1}^{j} m_k/M_j - 1\right) = 0$. 只是 $j=N$ 的情形,括号中的表示式非零,且其值为1.

用类似的方法可算出动能算符

$$\hat{D}_x\psi = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k}\sum_{j=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j \partial \xi_j}\frac{\partial \xi_j}{\partial x_k}\frac{\partial \xi_j}{\partial x_k}\ . \tag{7}$$

代入(4)和(5)式后,得到

$$\begin{aligned}\hat{D}_x\psi = &\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k}\left(\sum_{j=k}^{N}\sum_{j'=k}^{N} \frac{m_k^2}{M_j M_{j'}}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j \partial \xi_{j'}}\right) \\ &- 2\sum_{k=2}^{N}\sum_{j=k}^{N} \frac{1}{m_k}\frac{m_k}{M_j}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j \partial \xi_{k-1}} + \sum_{k=2}^{N} \frac{1}{m_k}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_{k-1}^2} \\ = &\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k}\left(2\sum_{j'=k}^{N}\sum_{j>j'}^{N} \frac{m_k^2}{M_j M_{j'}}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j \partial \xi_{j'}} - 2\sum_{j=k}^{N} \frac{m_k}{M_j}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j \partial \xi_{k-1}}\right)\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&+\sum_{k=1}^{N}\frac{1}{m_k}\left(\sum_{j=k}^{N}\frac{m_k^2}{M_j^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_{k-1}^2}\right)\\
&=2\left(\sum_{k=1}^{N}\sum_{j'=k}^{N}\sum_{j>j'}^{N}\frac{m_k}{M_jM_{j'}}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j\partial\xi_{j'}}-\sum_{k=1}^{N}\sum_{j=k}^{N}\frac{1}{M_j}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j\partial\xi_{k-1}}\right)\\
&\quad+\sum_{k=1}^{N}\left(\sum_{j=k}^{N}\frac{m_k}{M_j^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2}+\frac{1}{m_k}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_{k-1}^2}\right)\\
&\overset{(*)}{=}2\left(\sum_{j'=1}^{N}\sum_{j>j'}^{N}\sum_{k=1}^{N}\frac{m_k}{M_jM_{j'}}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j\partial\xi_{j'}}-\sum_{j=1}^{N}\sum_{k=1}^{N}\frac{1}{M_j}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j\partial\xi_{k-1}}\right)\\
&\quad+\sum_{k=1}^{N}\left(\sum_{j=k}^{N}\frac{m_k}{M_j^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2}+\frac{1}{m_k}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_{k-1}^2}\right)\\
&=2\left(\sum_{j'=1}^{N}\sum_{j>j'}^{N}\frac{1}{M_j}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j\partial\xi_{j'}}-\sum_{j=1}^{N}\sum_{k'=0}^{j-1}\frac{1}{M_j}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j\partial\xi_{k-1}}\right)\ \text{(因为(5)式)}\\
&\quad+\sum_{k=1}^{N}\left(\sum_{j=k}^{N}\frac{m_k}{M_j^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2}+\frac{1}{m_k}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_{k-1}^2}\right)\\
&=2\left(\sum_{j=1}^{N}\sum_{j'=j}^{j-1}\frac{1}{M_j}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j\partial\xi_{j'}}-\sum_{j=1}^{N}\sum_{j'=1}^{j-1}\frac{1}{M_j}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j\partial\xi_{j'}}\right)\\
&\quad+\sum_{k=1}^{N}\left(\sum_{j=k}^{N}\frac{m_k}{M_j^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2}+\frac{1}{m_k}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_{k-1}^2}\right)\\
&=\sum_{k=1}^{N}\left(\sum_{j=k}^{N}\frac{m_k}{M_j^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2}+\frac{1}{m_k}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_{k-1}^2}\right).
\end{aligned}
\tag{8}
$$

在(*)处，我们已经改变了对 k，j 和 j' 的求和次序. 最后的求和变换成

$$
\begin{aligned}
&\sum_{k=1}^{N}\frac{1}{m_k}\left(\sum_{j=k}^{N}\frac{m_k^2}{M_j^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_{k-1}^2}\right)\\
&=\sum_{j=1}^{N}\sum_{k=1}^{j}\frac{m_k}{M_j^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2}+\sum_{k=1}^{N-1}\frac{1}{m_{k+1}}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_k^2}\\
&=\sum_{j=1}^{N}\frac{1}{M_j}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2}+\sum_{j=1}^{N-1}\frac{1}{m_{j+1}}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2}\\
&=\frac{1}{M}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2}+\sum_{j=1}^{N-1}\left(\frac{1}{M_j}+\frac{1}{m_{j+1}}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2},
\end{aligned}
\tag{9}
$$

这就是

$$
\hat{D}_x\psi=\frac{1}{M}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_N^2}+\sum_{j=1}^{N-1}\frac{1}{\mu_j}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2},
\tag{10}
$$

其中 μ_j 是前 j 个粒子的质心与标号第 $j+1$ 粒子的约化质量：

$$
\frac{1}{\mu_j}=\frac{1}{M_j}+\frac{1}{m_{j+1}}.
\tag{11}
$$

考虑到

$$\hat{D}\psi = (\hat{D}_x + \hat{D}_y + \hat{D}_z)\psi \ , \tag{12}$$

由(10)式,得到关系式

$$\hat{D}\psi = \frac{1}{M}\nabla_N^2\psi + \sum_{j=1}^{N-1}\frac{1}{\mu}\nabla_j^2\psi \ . \tag{13}$$

这是用雅可比坐标表示的动能算符(只差因子$-\hbar^2/2$).正如所料,质心运动分离出来了.这是(13)式中右边第一项所描述的.(例9.6完)

9.7　人物小传

N. 玻尔(BOHR,Niels Hendrik David) 丹麦物理学家,1885年10月7日生于哥本哈根,1962年11月18日卒于哥本哈根.1916年起作为教授,玻尔1920年成为哥本哈根大学理论物理研究所所长.1913年他成功地应用普朗克量子说(1900年)于卢瑟福(Rutherford)行星原子模型.玻尔模型首次从理论上解释了氢原子的光谱系.玻尔把这个模型推广于描述其他元素,并创建了一种元素周期系理论.由他命名的对应原理建立了经典理论和新量子理论之间的一种关系.1920年他获诺贝尔物理学奖.1927年玻尔与年轻的海森伯一起创立了量子力学的"哥本哈根诠释".这个现在流行的量子理论公式化的物理诠释的基础是海森伯不确定原理和有名的波动和粒子二象性.后来,他研究核物理与基本粒子物理问题.从1933年至1936年,他运用"沙袋模型"描述碰撞的核反应.他对于铀核裂变的解释,在后来的裂变技术应用中是很重要的,从1943年到1945年,玻尔在洛斯阿拉莫斯从事原子弹的研制工作.

L. D. 朗道(LANDAU,Lew Dawidowitsch) 前苏联物理学家,1908年生于巴库,1968年4月1日卒于莫斯科,苏联科学院理论物理研究所所长.朗道特别地从事抗磁性和低温物理学研究.因为他对于超流性特别是氦Ⅱ中出现的超流性的解释,1962年他获诺贝尔奖.

J. R 里德伯(RYDBERG,Janne(John) Robert) 瑞典物理学家,1854年11月8日生于哈姆尔斯达德,1919年12月28日卒于隆德.1901年起成为隆德的教授,里德伯从事于元素周期系和光谱系的研究.1889年他向瑞典科学院提交论文"Recherches sur la constitution des spectres d'émission des e'lemeuts".里德伯常数和近来发现的里德伯原子是以他的名字命名的.1913年他发表了论文"Elektron, der erste Grundstoff"和"Untersuchungen über das Systen der Grundstoffe".

T. 莱曼(LYMAN,Theodore),美国物理学家,1874年11月23日生于波士顿,1954年10月11日卒于剑桥(麻省).自1910年至1947年,莱曼是哈佛大学杰斐逊物理实验室主任.他是紫外光谱学领域的先驱,1906年他发现紫外光范围内氢原子的一个谱线系,用他的名字命名为莱曼系.

J. J. 巴耳末(**BALMER**, Johann Jakob)，瑞士数学家，1825年5月1日生于洛桑(巴塞尔)，1898年3月12日卒于巴塞尔. 巴耳末曾在巴塞尔女子学院任教，自1865年至1890年也是巴塞尔大学的讲师. 1885年他首先创立一个公式用以描述当时已知的氢原子光谱(巴耳末系). 后来，他认识到，他公式中的常数 h 和里德伯常数之间的关系，并认识到其作为系限的意义.

F. 帕邢(**PASCHEN**, Friedrich)，德国物理学家，1865年1月2日生于什未林，1947年2月25日卒于波茨坦. 帕邢在蒂宾根和波恩当过教授. 1924年他成为柏林物理技术皇家学院院长，柏林的教授. 他建造了非常灵敏的电流计和象限静电计，并与 C. 朗格(Runge)一起主要从事光谱学实验研究. 在1912/1913年，他与巴克(Back)一起发现了*帕邢-巴克效应*：光谱线在强磁场中的劈裂. 帕邢定律(1889年)表示：气体内放电的着火电压只依赖于电极之间的距离和气体的压强.

F. S. 布拉开(**BRACKETT**)，美国天文学家.

D. R. 哈特瑞(**HARTREE**, Douglas Rayner)，英国物理学家和教学家，1897年3月27日生于剑桥，1958年2月12卒于剑桥. 从1929～1937年，哈特瑞是曼彻斯特大学应用数学教授，然后是理论物理学教授；从1946～1958年，他是剑桥的教授. 1932年他成为皇家学会会员. 他最重要的成就是，创立了一种多电子系统量子力学波函数计算的近似方法. 而且，他研究数学计算器，弹道学和大气物理学方面的问题. 他主要的出版物有《数值分析》(1952年)和《原子结构的计算》(1957年).

W. A. 福克(**FOCK**, Wladimir Alexandrowitsch)，前苏联物理学家，1898年12月22日生于圣彼得堡. 1932年在列宁格勒大学，福克成为教授. 1939年他加入苏联科学院并在几个研究所从事研究工作. 福克主要的工作领域是量子力学和量子电动力学，他是多粒子系量子理论的奠基者之一. 1926年，他独立于 O. 克莱因，创立了磁场中无自旋粒子的相对论性方程. 1928年，他与 M. 玻恩一起，证明了量子力学浸渐原理的有效性，并在1930年他创立了一种解多粒子系波方程的近似方法(哈特瑞-福克法). 从1932年至1934年，他把薛定谔方程推广到所谓的“福克空间”中变粒子数系统，他也从事于量子论的诠释，广义相对论(“空间、时间和引力的理论”1955年)、弹性理论和无线电波的折射与传播的理论.

第 10 章　量子力学的数学基础(Ⅱ)

10.1　表象理论

到目前为止,我们一直是用归一化波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$完整地描述一个粒子的状态.薛定谔方程

$$\left(\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}+V(\boldsymbol{r})\right)\psi(\boldsymbol{r},t)=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t) \tag{10.1}$$

给出态随时间的演化;动量算符由微分算符表示,即

$$\hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\hbar\nabla\ . \tag{10.2}$$

表示粒子态的 $\psi(\boldsymbol{r},t)$称为*坐标表象*.根据海森伯测不准原理,如果粒子的位置 $\boldsymbol{r}$ 确定,则其动量 $\boldsymbol{p}$ 完全不确定.而由式(3.50),动量的平均值为

$$\langle\hat{\boldsymbol{p}}\rangle=\int\psi^*(\boldsymbol{r},t)(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}V\ . \tag{10.3}$$

如果将 $\psi(\boldsymbol{r},t)$用动量的本征函数展开,即通过傅里叶变换,则能从波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$中获得粒子的动量信息.傅里叶积分为

$$\begin{aligned}\psi(\boldsymbol{r},t)&=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int a(\boldsymbol{p},t)\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\right)\mathrm{d}^3p\\&=\int a(\boldsymbol{p},t)\psi_p(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3p\ .\end{aligned} \tag{10.4}$$

积分遍及整个动量空间;函数 $a(\boldsymbol{p},t)$是在时刻 t 的 $\psi(\boldsymbol{r},t)$傅里叶变换.平面波 $\psi_p(\boldsymbol{r})$是动量的本征函数(参见例 4.4).的确,

$$\psi_p=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\right),\text{以及}\ \hat{\boldsymbol{p}}\psi_p=\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\nabla\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\right)=\boldsymbol{p}\psi_p. \tag{10.5}$$

注意到式(10.4),显然函数 $a(\boldsymbol{p},t)$与函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$同样地能描述粒子的状态.我们称 $a(\boldsymbol{p},t)$是粒子状态的*动量表象*.利用傅里叶变换的可逆性,由式(10.4)可得

$$a(\boldsymbol{p},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\psi(\boldsymbol{r},t)\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\right)^*\mathrm{d}^3r=\int\psi(\boldsymbol{r},t)\psi_p^*(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r\ . \tag{10.6}$$

因而,如果知道 $\psi(\boldsymbol{r},t)$,就能由(10.6)式求得 $a(\boldsymbol{p},t)$.反之亦然,如果知道 $a(\boldsymbol{p},t)$,就能由(10.4)式求得 $\psi(\boldsymbol{r},t)$.类似地,易得

$$\int |\psi(\boldsymbol{r},t)|^2 \mathrm{d}^3 r = \int |a(\boldsymbol{p},t)|^2 \mathrm{d}^3 p \ , \tag{10.7}$$

表示归一化的等价性. 的确，式(3.14)已表示了箱中粒子的上述关系. 对应于(3,13)式，位置算符平均值为：

$$\langle \hat{\boldsymbol{r}} \rangle = \int a^*(\boldsymbol{p},t)(\mathrm{i}\hbar \nabla_p) a(\boldsymbol{p},t) \mathrm{d}^3 p \ , \tag{10.8}$$

式中$\nabla_p = (\partial/\partial p_x, \partial/\partial p_y, \partial/\partial p_z)$是动量空间中的梯度算符. 由式(10.4)很容易算得

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{r} \rangle &= \int \psi^*(\boldsymbol{r},t) \boldsymbol{r} \psi(\boldsymbol{r},t) \mathrm{d}^3 r \\ &= \int \mathrm{d}^3 r \ \mathrm{d}^3 p \ \mathrm{d}^3 p' a^*(\boldsymbol{p},t) \psi_p^*(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{r} a(\boldsymbol{p}',t) \psi_{p'}(\boldsymbol{r}) \\ &= \int \mathrm{d}^3 p \ \mathrm{d}^3 p' a^*(\boldsymbol{p},t) a(\boldsymbol{p}',t) \int \mathrm{d}^3 r \psi_p^*(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{r} \psi_{p'}(\boldsymbol{r}) \ . \end{aligned} \tag{10.9}$$

现在，利用式(10.5)第一式，代换空间积分中的 $\boldsymbol{r}$

$$\begin{aligned} \int \mathrm{d}^3 r \psi_p^*(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{r} \psi_{p'}(\boldsymbol{r}) &= \int \psi_p^*(\boldsymbol{r})(-\mathrm{i}\hbar \nabla_{p'}) \psi_{p'}(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3 r \\ &= -\mathrm{i}\hbar \nabla_{p'} \int \psi_p^*(\boldsymbol{r}) \psi_{p'}(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3 r \\ &= -\mathrm{i}\hbar \nabla_{p'} \delta^3(\boldsymbol{p} - \boldsymbol{p}') \ . \end{aligned} \tag{10.10}$$

这样，式(10.9)成为

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{r} \rangle &= \int \mathrm{d}^3 p \ \mathrm{d}^3 p' \ a^*(\boldsymbol{p},t) a(\boldsymbol{p},t)(-\mathrm{i}\hbar \nabla_{p'}) \delta^3(\boldsymbol{p} - \boldsymbol{p}') \\ &= \int \mathrm{d}^3 p \ a^*(\boldsymbol{p},t) [a(\boldsymbol{p}',t)(-\mathrm{i}\hbar) \delta^3(\boldsymbol{p} - \boldsymbol{p}') |_{-\infty}^{\infty} \\ &\quad - \int \mathrm{d}^3 p' (-\mathrm{i}\hbar \nabla_{p'}) a(\boldsymbol{p}',t) \delta^3(\boldsymbol{p} - \boldsymbol{p}')] \\ &= \int \mathrm{d}^3 p \ a^*(\boldsymbol{p},t)(\mathrm{i}\hbar \nabla_p) a(\boldsymbol{p},t) \ . \end{aligned}$$

函数 $a(\boldsymbol{p},t)$表示粒子态 $\psi(\boldsymbol{r},t)$的动量分布. 绝对值平方 $|a(\boldsymbol{p},t)|^2$ 给出发现粒子具有动量为 $\boldsymbol{p}$——在态 $\psi(\boldsymbol{r},t)$中具有相应的波函数

$$\psi_p(\boldsymbol{r}) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{r} \right)$$

的概率. 因此，$|a(\boldsymbol{p},t)|^2$ 是动量空间中的概率密度.

至此，基于物理观点，粒子的坐标波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$由其空间分布的度量决定，而其动量分布可由傅里叶变换求得. 但在实际物理问题中，常常必须采取相反的研究办法. 例如. 在电子散射实验中，测量的是动量分布(形状因子)，而原子核的(空间)电荷分布由傅里叶分析求得(参见例11.8).

坐标表象和动量表象对描述粒子状态是等价的. 方程(10.4)和(10.6)表明可以从一种表象

变换到另一种表象.

现在简短地考虑能量表象. 为简单计,假定粒子具有分立能谱,本征值为 $E_1,E_2,\cdots,E_n,\cdots$;其对应的正交本征波函数为 $\psi_1,\psi_2,\cdots\psi_n,\cdots$. 任何波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$可用能量本征波函数展开,即

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_n a_n(t)\psi_n(\boldsymbol{r})\ , \tag{10.11}$$

式中下角标 n 是能级编号. 对上式二边乘以 ψ_m^*,并对整个空间积分,可求得展开系数

$$a_m(t)=\int\psi_m^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3r\ . \tag{10.12}$$

显然,粒子的态可完全由一套 a_n 确定,这即在能量表象中对态的表示. 的确,$\psi(\boldsymbol{r},t)$和 $a_n(t)$可互相变换;式(10.11)和(10.12)表示了这种变换关系. 这点完全类似于前述情况,利用式(10.4)可由 $a(\boldsymbol{p},t)$导出 $\psi(\boldsymbol{r},t)$或可利用式(10.6)由 $\psi(\boldsymbol{r},t)$导出 $a(\boldsymbol{p},t)$.

例 10.1　氢原子基态的动量分布

利用我们已有的公式,计算氢原子基态的电子动量分布. 此态的归一化波函数为[$\gamma_n=1/na_0$,参见式(9.45,46)和表 9.1]

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}}{\sqrt{\pi a_0^3}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\ , \tag{1}$$

其中 ω 表示频率,a_0 是玻尔半径. 动量表示为

$$a(\boldsymbol{p},t)=\frac{1}{(2\pi h)^{3/2}}\int\psi(\boldsymbol{r},t)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\right)\mathrm{d}V\ . \tag{2}$$

将(1)式代入上式,得

$$a(\boldsymbol{p},t)=\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}}{\pi^2(2\hbar\,a_0)^{3/2}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\right)\mathrm{d}V\ . \tag{3}$$

为简化积分计算,选择 z 轴平行于动量方向,并取球坐标(见图),得到

$$a(\boldsymbol{p},t)=\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}}{\pi^2(2a_0h)^{3/2}}\int\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}pr\cos\theta\right)r^2\,\mathrm{d}r\,\sin\theta\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi,$$

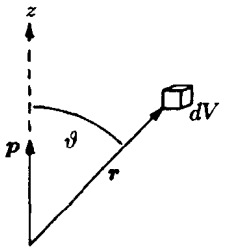
$$a(\boldsymbol{p},t)=\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}}{\pi\sqrt{2a_0^3\hbar^3}}\int_0^{\infty}\left[\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\int_{-1}^{1}\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}pr\cos\theta\right)\mathrm{d}\cos\theta\right]r^2\,\mathrm{d}r\ . \tag{4}$$

对角度积分后得

$$a(\boldsymbol{p},t)=\frac{\mathrm{i}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}}{\pi p\sqrt{2a_0^3\hbar}}\int_0^{\infty}\left\{\exp\left[-r\left(\frac{1}{a_0}+\mathrm{i}\frac{p}{\hbar}\right)\right]-\exp\left[-r\left(\frac{1}{a_0}-\mathrm{i}\frac{p}{\hbar}\right)\right]\right\}r\,\mathrm{d}r\ , \tag{5}$$

由此可求得

$$a(\boldsymbol{p},t)=\frac{1}{\pi}\left(\frac{2a_0}{\hbar}\right)^{3/2}\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}}{[1+(p^2/\hbar^2)a_0^2]^2}\ . \tag{6}$$



计算积分的球坐标

由(1)式可求出坐标空间中的概率密度

$$|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2=\frac{\exp[-(\boldsymbol{r}/a_0)^2]}{\pi a_0^3}.$$

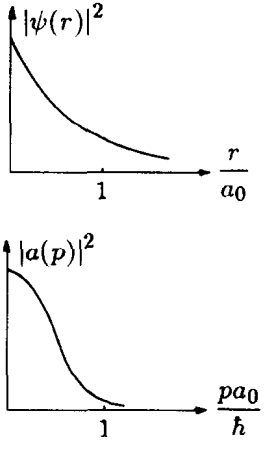
由(6)式可求出动量空间中的概率密度

$$|a(\boldsymbol{p},t)|^2=\frac{8a_0^3}{\pi\hbar^3[1+(p^2a_0^2/\hbar^2)]^4}. \tag{7}$$

二种概率密度都表明，如密度对全部动量空间积分也等于 1：

$$\int_{-\infty}^{\infty}|a(\boldsymbol{p})|^2\mathrm{d}^3p=\int|a(\boldsymbol{p})|^2 4\pi p^2\mathrm{d}p=\frac{32}{\pi}\int\frac{x^2\,\mathrm{d}x}{(1+x^2)^4}=1. \tag{8}$$

式中 $pa_0/\hbar=x$. 动量分布(7)能被实验证明，如观察电离实验中的光电子，或测量非弹性电子散射. 这些实验都能证明(7)式成立.（例 10.1 完）



氢原子基态概率分布. 上图是在坐标空间；下图是在动量空间

10.2 算符的表象

算符方程

$$\varphi=\hat{L}\psi \tag{10.13}$$

将函数 ψ 变换到另一函数 φ. 为了明确计算，必须选择一定的表示形式. 过去，我们一直用坐标 $\boldsymbol{r}$ 表示算符；即在坐标表象中演算. 在这种情况下，算符 $\hat{L}$ 一般取形式

$$\hat{L}=\hat{L}(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r})=\hat{L}\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\nabla,\boldsymbol{r}\right). \tag{10.14}$$

如果要改变波函数的表象，必须相应地改变算符的表象.

首先考虑能量表象. 用能量本征函数($\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$)展开波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$和 $\varphi(\boldsymbol{r})$. 于是有

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_n a_n\psi_n(\boldsymbol{r}) \text{ 和 } \varphi(\boldsymbol{r}) = \sum_n b_n\psi_n(\boldsymbol{r}) . \tag{10.15}$$

一组系数 a_n 和 b_n 分别给出了函数 ψ 和 φ 在能量表象中的表示.

为了获得算符 $\hat{L}$ 的能量表象,将(10.15)式代入(10.13)式,得

$$\sum_n b_n\psi_n = \hat{L}\sum a_n\psi_n = \sum a_n\hat{L}\psi_n.$$

对上式二边左乘 ψ_m^* 并积分,得

$$\sum_n b_n\delta_{mn} = \sum_n a_n\int\psi_m^*\hat{L}\psi_n\mathrm{d}V . \tag{10.16}$$

引入矩阵元符号

$$L_{mn} = \int\psi_m^*\hat{L}\psi_n\,\mathrm{d}V , \tag{10.17}$$

式(10.16)可写成

$$b_m = \sum_n L_{mn}a_n. \tag{10.18}$$

这个方程是(10.13)式在能量表象中的形式. 全体 L_{mn},即矩阵 L_{mn},构成了 $\hat{L}$ 的能量表象,两个角标使 L_{mn} 构成一个矩阵. 由于下角标 m 和 n 都是指能量本征值的编号,并且这个编号可到无穷,所以 L_{mn} 是无穷维方阵.

为了给出具有连续本征值的算符的例子,现在计算(10.13)式在动量表象中的形式. 为简单计,只考虑一维情况($\boldsymbol{r}\to x$,$\boldsymbol{p}\to p_x\equiv p$).

由于要寻找动量表象,用动量本征函数

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px\right)$$

去展开 $\psi(x)$和 $\varphi(x)$,即

$$\psi(x) = \int a(p)\psi_p(x)\mathrm{d}p,\ \varphi(x) = \int b(p)\psi_p(x)\mathrm{d}p . \tag{10.19}$$

函数 $a(p)$和 $b(p)$分别是 ψ 和 φ 在动量表象中的表示. 将(10.19)代入(10.13)式,得

$$\int b(p)\psi_p(x)\mathrm{d}p = \hat{L}\int a(p)\psi_p(x)\mathrm{d}p = \int a(p)\hat{L}\psi_p(x)\mathrm{d}p . \tag{10.20}$$

由于算符 $\hat{L}$ 原先被假定是在坐标表象中的[(10.14)式],它只与 x 有关而与 p 无关. 因而能在积分号下表示出来. 对上式二边乘以 $\psi_{p'}^*$ 并积分,得

$$\int b(p)\mathrm{d}p\int\psi_{p'}^*(x)\psi_p(x)\mathrm{d}x = \int a(p)\mathrm{d}p\int\psi_{p'}^*(x)\ \hat{L}\psi_p(x)\mathrm{d}x . \tag{10.21}$$

利用正交性

$$\int\psi_{p'}^*(x)\psi_p(x)\mathrm{d}x = \delta(p' - p) , \tag{10.22}$$

和符号

$$L_{p'p} = \int \psi_{p'}^{*}(x)\, \hat{L}\, \psi_p(x)\mathrm{d}x\ . \tag{10.23}$$

就可得到(10.13)式在动量表象中形式

$$b(p') = \int L_{p'p} a(p)\mathrm{d}p\ . \tag{10.24}$$

下角标 p 和 p' 是连续可变的，故矩阵元

$$L_{p'p} = L(p', p)$$

是变量 p 和 p' 的函数，但在这里仍用“矩阵元”一词. 无限维方阵 $(L_{pp'})$ 是 $\hat{L}$ 在动量表象中的表示. 例10.2和10.3给出了更清晰的计算.

下面复习一些矩阵计算的规则并证明算符的矩阵元形式的正确性.

矩阵 $L=(L_{mn}\delta_{mn})$ 是对角化的；特别地，对于 $L_{nn}=1$，则是单位矩阵 $E=(\delta_{mn})$. L 的复共轭矩阵被定义为

$$L^{*} = (L^{*})_{mn} = (L)_{mn}^{*}. \tag{10.25}$$

$L=(L_{mn})$ 的转置矩阵 $\widetilde{L}$ 是

$$\widetilde{L} = (\widetilde{L})_{mn} = (L)_{nm}. \tag{10.26}$$

这是将原来矩阵的下角标经转置而得，即将矩阵元对主对角线作镜面反映而得. 伴矩阵 L^{+} 的矩阵元满足下面关系式

$$(L^{+})_{mn} = (\widetilde{L})_{mn}^{*} = (L^{*})_{nm}. \tag{10.27}$$

如果 $L=L^{+}$，称矩阵 L 是自伴的或厄米的. 可以证明，厄米算符由厄米矩阵表示. 的确，

$$L_{mn} = \int \psi_m^{*} \hat{L}\ \psi_n \mathrm{d}x = \int \psi_n\ \hat{L}^{*} \psi_m^{*}\ \mathrm{d}x = \left(\int \psi_n^{*} \hat{L}\, \psi_m \mathrm{d}x\right)^{*} = L_{nm}^{*}. \tag{10.28}$$

二个矩阵之和即对应矩阵元之和：

$$C_{nm} = A_{nm} + B_{nm}. \tag{10.29}$$

令 $\hat{C}$ 是算符 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 之和. 可以证明对应于算符 $\hat{C}$ 的矩阵是相应的 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的矩阵之和：

$$\begin{aligned} C_{mn} &= \int \psi_m^{*}\, \hat{C} \psi_n \mathrm{d}x = \int \psi_n^{*}\, (\hat{A} + \hat{B}) \psi_n \mathrm{d}x \\ &= \int \psi_m^{*} \hat{A} \psi_n \mathrm{d}x + \int \psi_m^{*}\, \hat{B} \psi_n \mathrm{d}x = A_{mn} + B_{mn}. \end{aligned} \tag{10.30}$$

矩阵乘法被定义为

$$C_{mn} = \sum_k A_{mk} B_{kn}. \tag{10.31}$$

可以证明算符矩阵也满足这个关系式. 如果 $\hat{C} = \hat{A}\,\hat{B}$，显然有

$$C_{mn} = \int \psi_m^{*}\, \hat{C} \psi_n \mathrm{d}x = \int \psi_m^{*} \hat{A}\, \hat{B} \psi_n \mathrm{d}x = \int \psi_m^{*} \hat{A}\, (\hat{B}\psi_n) \mathrm{d}x\ . \tag{10.32}$$

设 $(\hat{B}\psi_n) = \varphi_n(x)$，并用正交函数组 $\psi_k(x)$ 去展开，得

$$\varphi_n(x) = \hat{B}\psi_n = \sum_k b_{kn} \psi_k(x)\ , \tag{10.33}$$

式中展开系数 b_{kn} 为：

$$b_{kn} = \int \psi_k^* \hat{B}\psi_n \mathrm{d}x = B_{kn}. \tag{10.34}$$

按(10.34)式代入(10.33)式并将其结果代入(10.32)，得

$$C_{mn} = \int \psi_m^* \hat{A}\Big(\sum_k b_{kn}\psi_k\Big)\mathrm{d}x = \int \psi_m^* \sum_k b_{kn}\hat{A}\psi_k \mathrm{d}x$$

$$= \sum_k B_{kn}\int \psi_m^* \hat{A}\psi_k \mathrm{d}x\,. \tag{10.35}$$

类似于(10.34)式，定义

$$\int \psi_m^*(x)\hat{A}\psi_k(x)\mathrm{d}x = A_{mk}, \tag{10.36}$$

即可证得

$$C_{mn} = \sum_k B_{kn}A_{mk} = \sum_k A_{mk}B_{kn}. \tag{10.37}$$

这表明(10.31)式的矩阵乘法规则对于算符乘法也正确.

下面，将方程

$$\varphi = \hat{L}\psi\,. \tag{10.38}$$

转换成矩阵形式. 将波函数 $\varphi(x)$ 和 $\psi(x)$ 分别用列矩阵表示

$$(a_n) = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix},\quad (b_n) = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{pmatrix}. \tag{10.39}$$

又知算符 $\hat{L}$ 是矩阵，故(10.38)式等价于 $b_m = \sum_n L_{mn}a_n$，写成矩阵方程

$$(b_n) = (L_{mn})\,(a_n)\,, \tag{10.40}$$

式中 (L_{mn}) 对应算符 $\hat{L}$. 显然，上述方程即为

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12}\cdots \\ L_{21} & L_{22} \\ \vdots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}. \tag{10.41}$$

(a_n) 和 (b_n) 分别是波函数 ψ 和 φ 在基底 ψ_k 中的表示.

在态 $\psi(x)$ 中，算符 $\hat{L}$ 的平均值 $\langle\psi|\hat{L}|\psi\rangle$ 很容易变换成矩阵表示，即

$$\bar{L} = \langle\psi(x)|\hat{L}|\psi(x)\rangle = \int \psi^*(x)\hat{L}\psi(x)\mathrm{d}x$$

$$= \int \mathrm{d}x \sum_{n,m} a_n^* \psi_n^*(x)\hat{L}(x)a_m\psi_m(x)$$

$$= \sum_{n,m} a_n^* a_m \int \mathrm{d}x\psi_n^*(x)\,\hat{L}(x)\psi_m(x) = \sum_{n,m} a_n^* L_{mn}a_m$$

$$= (a_1^*, a_2^*, \cdots)\begin{pmatrix} L_{11} & L_{12}\cdots \\ \vdots & \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}. \tag{10.42}$$

本节结果十分重要. 我们除了学习坐标表象外，还学习了量子力学中各种关系式可以有各种表象中的表示. 在以后的第12章中，将证明上述内容对描述(粒子和体系的)自旋特别有用.

例10.2 算符 r 的动量表象

现将坐标算符 $\hat{x}=x$ 变换到动量表象. 按(10.23)式，有

$$x_{p'_x p_x} = \int \psi^*_{p'_x}(x) x \psi_{p_x}(x) \mathrm{d}x . \tag{1}$$

对于动量本征函数，仍取平面波

$$\psi_{p_x}(x) = \frac{\exp[\mathrm{i}(p_x/\hbar)x]}{\sqrt{2\pi\hbar}},$$

得

$$x_{p_x p'_x} = \frac{1}{2\pi\hbar}\int \exp\left(-\mathrm{i}\frac{p_x}{\hbar}x\right) x \exp\left(\mathrm{i}\frac{p'_x}{\hbar}x\right)\mathrm{d}x . \tag{2}$$

此式可以写成对 p'_x 的偏微商形式：

$$\begin{aligned} x_{p_x p'_x} &= \frac{1}{2\pi\hbar}\int \exp\left(-\mathrm{i}\frac{p_x}{\hbar}x\right)\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial p'_x}\exp\left(\mathrm{i}\frac{p'_x}{\hbar}x\right)\mathrm{d}x . \\ &= \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial p'_x}\frac{1}{2\pi\hbar}\int \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(p'x - p_x)x\right)\mathrm{d}x \\ &= \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial p'_x}\delta(p'_x - p_x) . \end{aligned} \tag{3}$$

这是坐标算符 x 在动量表象中的矩阵表示. 利用函数 $\varphi(x)$ 和 $\psi(x)$ 的动量表示 $b(p_x)$ 和 $a(p_x)$，方程 $\psi(x)=x\varphi(x)$ 就成为

$$\begin{aligned} b(p_x) &= \int x_{p_x p'_x} a(p'_x)\mathrm{d}p'_x \\ &= -\int \mathrm{i}\hbar\left(\frac{\partial}{\partial p'_x}\delta(p'_x - p_x)\right)a(p'_x)\mathrm{d}p'_x . \end{aligned} \tag{4}$$

分部积分后，得

$$\begin{aligned} b(p_x) &= -\mathrm{i}\hbar\left[\delta(p'_x - p_x)a(p'_x)\right]_{-\infty}^{\infty} + \mathrm{i}\hbar\int \delta(p'_x - p_x)\frac{\partial a(p'_x)}{\partial p'_x}\mathrm{d}p'_x \\ &= \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}a(p_x) . \end{aligned} \tag{5}$$

与坐标表象中方程 $\varphi(x)=x\psi(x)$ 比较，坐标 x 被算符 $\partial/\partial p_x$ 代替；后者是 x 的动量表示. 类似地有与坐标 y 和 z 对应的微商形式，于是可得 $\boldsymbol{r}$ 的动量表示如下：

$$\hat{r} = \mathrm{i}\hbar\nabla_p , \tag{6}$$

式中∇_p是动量空间中的梯度算符.

下表列出不同表象中坐标算符与动量算符间的联系:

表　象	$\hat{r}$	$\hat{p}$
位置空间 (坐标表象)	r	$-\mathrm{i}\hbar\nabla$
动量空间 (动量表象)	$\mathrm{i}\hbar\nabla_p$	p

在坐标表象中,$\hat{r}=r$ 简单地就是原先的矢量,其分量是数值;$\hat{p}=-\mathrm{i}\hbar\nabla$ 是一矢量,其分量是对坐标(x,y 或 z)的微商算符. 相反,在动量表象中:$\hat{r}=\mathrm{i}\hbar\nabla_p$是一矢量,其分量是对动量 p 的微商,而 $\hat{p}=p$ 是原先的矢量,其分量是数值.(例10.2完)

例10.3　动量空间中的谐振子

现在要证明一维量子力学谐振子在位置空间中的结果与在动量空间中是一致的. 为此,将 x 空间表象中的哈密顿

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+\frac{m}{2}\omega^2 x^2 \quad , \tag{1}$$

用动量空间表象中的哈密顿代替(参见例10.2的表):

$$\hat{H}=\frac{p^2}{2m}+\frac{m}{2}\omega^2(\mathrm{i}\hbar)^2\frac{\partial^2}{\partial p^2} . \tag{2}$$

这样,薛定谔方程$\hat{H}\psi=E\psi$ 成为

$$\left(\frac{p^2}{2m}-\frac{m}{2}\omega^2\ \hbar^2\frac{\partial^2}{\partial p^2}\right)\psi = E\psi , \tag{3}$$

或
$$\left(\frac{p^2}{2m}-\frac{m}{2}\omega^2\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial p^2}-E\right)\psi = 0 . \tag{4}$$

用 $m^2\omega^2$除上式二边,得

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial p^2}+\frac{p^2}{2m^3\omega^2}-\frac{E}{m^2\omega^2}\right)\psi = 0 . \tag{5}$$

用

$$E' = \frac{E}{m^2\omega^2} \text{ 和 } \omega' = \frac{1}{m^2\omega} , \tag{6}$$

代入上式,微分方程(5)成为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial p^2}+\frac{m}{2}\omega'^2p^2-E'\right)\psi = 0 . \tag{7}$$

这是熟知的位置空间中的谐振子方程的形式[参见(7.4)式]. 因此,第7章中全部结论在这里

都能用上.

$$E' = \hbar\omega'(n + \frac{1}{2}) . \tag{8}$$

将 E' 和 ω' 代入上式，即得

$$E = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) , \tag{9}$$

此能量值与以前在位置空间中的计算结果一样(参见第7章). 并且，波函数在二种表象中形式相同.(例10.3完)

下面给出某些算符的矩阵表示(也称矩阵形式)，以备后用.

位置空间中坐标算符 $\hat{x}$ 的矩阵形式

可以证明，坐标算符在 x 表象中的矩阵形式为

$$x_{xx'} = x'\delta(x - x') . \tag{10.43}$$

确实，由矩阵乘法规则可知

$$\varphi(x') = \int_{-\infty}^{\infty} x_{x'x}\psi(x)\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} x'\delta(x - x')\psi(x)\mathrm{d}x = x'\psi(x') , \tag{10.44}$$

即在方程 $\varphi(x')=x'\psi(x')$ 中，$\hat{x}$ 的矩阵产生右边的本征值 x'. 因而称 $x_{xx'}=x'\delta(x-x')$ 是坐标算符 $\hat{x}$ 在 x 表象中的矩阵形式.

位置空间中 $V(x)$ 的矩阵

令 $V(x)$ 是坐标 x 的任意函数. 如上所述，将 $V_{x'x}=V(x')\delta(x-x')$ 代入方程

$$\varphi(x) = V(x)\psi(x) . \tag{10.45}$$

得

$$\varphi(x') = \int_{-\infty}^{\infty} V_{x'x}\psi(x)\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} V(x')\delta(x - x')\psi(x)\mathrm{d}x = V(x')\psi(x') . \tag{10.46}$$

显然，式(10.45)和(10.46)相同. 因此，$V_{xx'}=V(x')\delta(x-x')$ 是在坐标 x 表象中势能的矩阵形式.

位置空间(x 表象)中动量算符的矩阵形式

可以证明动量矩阵为

$$\hat{p}_{x'x} = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\delta(x' - x) . \tag{10.47}$$

将上式代入

$$\varphi(x) = \hat{p}\psi(x) , \tag{10.48}$$

得

$$\varphi(x') = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{p}_{x'x} \quad \psi(x)\mathrm{d}x = \mathrm{i}\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x}\delta(x' - x)\psi(x)\mathrm{d}x . \tag{10.49}$$

分部积分后,结果为

$$\varphi(x') = \mathrm{i}\hbar \left[\delta(x' - x)\psi(x)\right|_{-\infty}^{\infty} - \mathrm{i}\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x' - x) \frac{\partial}{\partial x}\psi(x)\mathrm{d}x . \tag{10.50}$$

上式第一项为零,故得

$$\varphi(x') = -\mathrm{i}\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x' - x) \frac{\partial}{\partial x}\psi(x)\mathrm{d}x = -\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x'}\psi(x') , \tag{10.51}$$

这即式(10.48)的标准形式,证毕.

10.3　本征值问题

量子力学中重要和经常碰到的问题是寻找给定算符 $\hat{A}$ 的本征值和本征函数. 如果算符 $\hat{A}$ 在它的本征函数表象中,则相应的矩阵 A_{mn} 是对角化的,其对角元即本征值. 如果算符 $\hat{A}$ 不在自身本征函数表象中,也可找到 $\hat{A}$ 的本征值和本征函数.

$\hat{A}$ 的本征函数 ψ_a 满足下列关系

$$\hat{A}\psi_a(x) = a\psi_a(x) . \tag{10.52}$$

用 φ_n(不是 $\hat{A}$ 的本征函数)去展开 ψ_a:

$$\psi_a(x) = \sum c_n^a \varphi_n(x) . \tag{10.53}$$

将此式代入上式,得

$$\hat{A}\sum c_n^a \varphi_n = \sum c_n^a \varphi_n . \tag{10.54}$$

上式二边左乘 φ_k^* 并积分,则有

$$\sum_n c_n^a A_{kn} = a c_k^a , \tag{10.55}$$

式中缩写符号 A_{kn} 是

$$A_{kn} = \int \varphi_k^* \hat{A} \varphi_n \mathrm{d}V . \tag{10.56}$$

由于 $\hat{A}$ 和 φ_n 是设定的,故这个积分是可算出的,于是(10.55)式中的本征值 a 和本征矢 $\{c_n^a\}$ 也可被算出. 这样,如果知道这些本征值和本征函数,则可在任何表象中解决本征值问题,利用 $\{c_n^a\}$,通过(10.15)式可构造 $\hat{A}$ 的本征函数,即 $\psi_a(x)$ 也可在 x 表象中求出. 为了找出 c_n^a. 将(10.55)式写成下列形式是方便的:

$$\sum_n (A_{kn} - a\delta_{kn}) c_n^a = 0 . \tag{10.57}$$

显然,式(10.57)是系数 c_n^a 的无穷维一次联立方程式. 这样,只有当系数行列式等于零,体系才有

非零解，即必须

$$\det(A_{kn} - a\delta_{kn}) = 0 . \tag{10.58}$$

一般，这个行列式是无限维的. 为了解(10.58)式，考虑 N 维久期行列式

$$D_N(a) = \begin{vmatrix} A_{11}-a & A_{12} & \vdots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22}-a & \vdots & A_{2N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ A_{N1} & A_{N2} & \vdots & A_{NN}-a \end{vmatrix} = 0 . \tag{10.59}$$

这是从展开式(10.53)截取 $n=N$ 项而得. 检验收敛性可增加参数 N. 方程 $D_N(a)=0$ 是 N 维的，故 a 有 N 个解. 解

$$a_1^{(N)}, a_2^{(N)}, \cdots, a_N^{(N)}. \tag{10.60}$$

全是实的，因为 $D_N(a)$ 是厄米矩阵的行列式(量子力学中所有算符都与可观察量联系着，故假定 $\hat{A}$ 是厄米的).

现在，对于本征值 a_i，相对于一系列增加维数 N 的行列式 D_N，可以求得一系列对应的本征值：

$$a_i^{(1)}, a_i^{(2)}, \cdots, a_i^{(N)} \to a_i. \tag{10.61}$$

这个数列的收敛性可从物理上得到解释. 矩阵元 A_{kn} 决定了态 φ_k 与 φ_n 之间的联系. 但在 $n \gg k$ 情况下，这种联系可忽略(例如，高激发态很难影响基态)；所以 A_{kn} 很小，从而对于行列式的前头一些根 $a_i^{(1)}, a_i^{(2)}, a_i^{(3)}$ 等的贡献很小

将算得的 a_i 代入(10.57)式，可求出系数 $c_n(a_i)$，再代入(10.53)式，就得到本征函数

$$\psi_{ai} = \sum_n c_n(a_i)\varphi_n(x) . \tag{10.62}$$

对于连续谱和算符的连续矩阵，代替(10.57)式中的和是积分，方程成为第二类**弗里德荷姆(Fredholm)**积分方程：

$$\int A(\zeta', \zeta)c(\zeta)\mathrm{d}\zeta = ac(\zeta') . \tag{10.63}$$

以后在讨论自发真空蜕变的量子电动力学和从基态跃迁到连续态等课题中，都必须处理连续谱问题. 这里不详述.

10.4 幺正变换

算符 $\hat{A}$ 能通过不同途径(不同表象)变换成矩阵形式. 对于任意一个完备波函数组 $\psi_n(x)$，能构成相应的算符 $\hat{A}$ 的表示[参见(10.17)]. 现在考虑当改变表象时算符的变换特点.

算符 $\hat{A}$ 的表示可在算符 $\hat{L}$ 的本征函数 $\psi_n(\boldsymbol{r})$[即 $\hat{L}\psi_n(\boldsymbol{r}) = L_n\psi_n(\boldsymbol{r})$]基底上求得，即

$$A_{mn} = \int \psi_m^*(\boldsymbol{r})\hat{A}\psi_n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V \tag{10.64}$$

是算符 $\hat{A}$ 在 L 表象中的表示. 同理，$\hat{A}$ 的表示也可以在算符 $\hat{M}$ 的本征函数 $\varphi_\mu(\boldsymbol{r})$[即 $\hat{M}\varphi_\mu(\boldsymbol{r})=M_\mu\varphi(\boldsymbol{r})$]基底上求得，即

$$A_{\mu\nu}=\int\varphi_\mu^*(\boldsymbol{r})\varphi_\nu(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V\ . \tag{10.65}$$

为了区分二种表象，下角标用拉丁字母，代表 L 表象；下角标用希腊字母，代表 M 表象.

现在，要找出一种变换矩阵，它联系着 (A_{mn}) 和 $(A_{\mu\nu})$. 为此，用 $\hat{L}$ 的本征函数去展开 $\hat{M}$ 的本征函数：

$$\varphi_n=\sum_n S_{n\mu}\psi_n. \tag{10.66}$$

对上式二边左乘 ψ_m^* 并积分，得

$$\int\psi_m^*\varphi_\mu\mathrm{d}V=\sum_n S_{n\mu}\delta_{mn}=S_{m\mu}. \tag{10.67}$$

显然，式中的矩阵元 $S_{m\mu}$ 是 ψ_m 在态 φ_μ 上的投影. 将(10.66)式代入(10.65)式，得

$$A_{\mu\nu}=\int\sum_n S_{n\mu}^*\psi_n^*\hat{A}\sum_m S_{m\nu}\psi_m\mathrm{d}V=\sum_{n,m}S_{n\mu}^*S_{m\nu}\int\psi_n^*\hat{A}\psi_m\mathrm{d}V\ ,$$

$$A_{\mu\nu}=\sum_{nm}S_{n\mu}^*A_{nm}S_{m\nu}. \tag{10.68}$$

利用伴矩阵的矩阵元

$$\widetilde{(S)}_{n\mu}^*=(S_{\mu n})^+. \tag{10.69}$$

就可求得 $\hat{A}$ 在二种表象中的变换规则：

$$(A_{\mu\nu})=\sum_{n,m}(S^+)_{\mu n}(A_{nm})(S_{m\nu})\ , \tag{10.70}$$

或写成矩阵(用大写字母表示)形式：

$$A_M=S^+\,A_L S\ . \tag{10.71}$$

下角标 M 和 L 指 $\hat{A}$ 在相应的表象中. 由于 ψ_n 和 φ_μ 各自是一套正交归一化波函数，这就意味着 S 是幺正的. 下列推导证明了这点：

$$\delta_{\mu\nu}=\int\varphi_\mu^*\varphi_n\mathrm{d}V=\int\sum_m S_{m\mu}^*\psi_m^*\sum_n S_{n\nu}\psi_n\mathrm{d}V=\sum_{n,m}S_{m\mu}^*S_{n\nu}\delta_{mn},$$

$$\delta_{\mu\nu}=\sum_m S_{m\mu}^*S_{m\nu}=(S^+\,S)_{\mu\nu}, \tag{10.72}$$

即 S 与其伴 S^+ 之积等于单位矩阵：

$$S^+\,S=E\ . \tag{10.73}$$

幺正性也意味着伴 S^+ 等于 S 的逆 S^{-1}. 注意，幺正矩阵未必是厄米的：

$$S^+=S^{-1}\neq S\ . \tag{10.74}$$

幺正变换(10.66)的物理意义是概率守恒：如果粒子在态 φ_μ 的概率是1，而在态 ψ_n 中发现其概率为 $|S_{\mu\nu}|^2$，于是 $|S_{\mu1}|^2$，$|S_{\mu2}|^2$，…，$|S_{\mu n}|^2$ 是粒子在态 ψ_n 中的概率分布. 因而必有

$$\sum_n|S_{\mu m}|^2=\sum_n S_{\mu m}^*S_{\mu m}=1\ , \tag{10.75}$$

由式(10.72)知 S 是幺正的.

一个重要而常用的定理是矩阵经幺正变换后其迹不变.矩阵 A 的迹 $\mathrm{Tr}A$ 是矩阵的对角元之和.由(10.68)和(10.72)二式,可算出

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}A_M &= \sum_{\mu} A_{\mu\mu} = \sum_{\mu}\sum_{n,m} S^*_{n\mu} A_{nm} S_{m\mu} \\ &= \sum_{\mu,n,m} A_{nm} S_{m\mu} S_{n\mu} \\ &= \sum_{n,m} A_{nm} (SS^+)_{mn} = \sum_{n,m} A_{nm}\delta_{mn} \\ &= \sum_{n} A_{nn} = \mathrm{Tr}A_L .\end{aligned} \tag{10.76}$$

式中 $\mathrm{Tr}A_M = \mathrm{Tr}A_L$,可见,矩阵的迹与取什么表象无关.

10.5 S 矩阵

体系的时间演化可用一系列幺正变换描述.时间演化变换算符记为 $\hat{S}$;相应的矩阵是 S 矩阵(散射矩阵).下面推导 $\hat{S}$ 算符并证明其某些特点.

在演化方程中,算符必须能使一个在时间 $t=0$ 的态变换到 $t=t$ 时的态:

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \hat{S}(t)\psi(\boldsymbol{r},0) . \tag{10.77}$$

将 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 代入与时间有关的薛定谔方程,就能确定 $\hat{S}$,即

$$\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}\right)\hat{S}(t)\psi(\boldsymbol{r},0) = \left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \hat{S}}{\partial t} - \hat{H}\hat{S}\right)\psi(\boldsymbol{r},0) = 0 ,$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \hat{S}}{\partial t} - \hat{H}\hat{S} = 0 . \tag{10.78}$$

在 $\hat{H}$ 不显含时间的情况下,可解出 $\hat{S}$ 为

$$\hat{S} = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t\right) \tag{10.79}$$

根据(10.77)式,有 $\hat{S}(0)=1$.因而上式的积分常数等于1.如果要求算符 $\hat{S}$ 能作用于一个函数,如同(10.77)式,可以将指数型的 $\hat{S}$ 展开成幂级数:

$$\hat{S} = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t\right) = \sum_{n}\frac{1}{n!}\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t\right)^n . \tag{10.80}$$

我们要特别注重能量表象,在此 $\hat{H}$ 是对角的,即 $H\psi_n = E_n\psi_n(\boldsymbol{x})$.

$$\psi(\boldsymbol{r},0) = \sum_{n} a_n\psi_n(\boldsymbol{r}) , \tag{10.81}$$

利用算符 $\hat{S}$,并按(10.77)式,可得 $\psi(\boldsymbol{r},0)$ 的时间演化.即

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \hat{S}\psi(\boldsymbol{r},0) = \sum_{n} a_n\hat{S}\psi_n$$

$$= \sum_n a_n \sum_k \frac{1}{k!}\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t\right)^k \psi_n$$

$$= \sum_n a_n \sum_k \frac{1}{k!}\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right)^k \psi_n$$

$$\hat{S}\psi(\boldsymbol{r},0) = \sum_n a_n \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right)\psi_n(\boldsymbol{r}) . \tag{10.82}$$

显然,这就是熟知的含时定态波函数.

在能量表象中,S 是对角的,这能从式(10.82)看到:

$$S_{mn} = \int \psi_m^* \hat{S}\psi_n \mathrm{d}V = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right)\delta_{mn}. \tag{10.83}$$

方程(10.80)也表明,$\hat{S}$ 是幺正算符:

$$\hat{S}^+ = \left[\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t\right)\right]^+ = \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}^{+t}\right) = \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t\right) = \hat{S}^{-1} , \tag{10.84}$$

因为$\hat{H}$是厄米的. 现在用算符 $\hat{L}$ 的本征函数 φ_n 去展开波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$:

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_n b_n(t)\varphi_n(\boldsymbol{r}) . \tag{10.85}$$

如再用 $\hat{S}$ 去描述时间演化,按(10.77)式,得

$$\sum_n b_n(t)\varphi_n(\boldsymbol{r}) = \sum_n \hat{S}b_n(0)\varphi_n(\boldsymbol{r}) . \tag{10.86}$$

对上式二边乘以 φ_m^* 并积分,得矩阵方程

$$b_m(t) = \sum_n S_{mn}(t)b_n(0) , \tag{10.87}$$

其中 $S_{mn} = \int \varphi_m^* \hat{S}\varphi_n \mathrm{d}V$. 现在考虑一个特殊情况,即 $b_n(0)=1$,而又因正交归一化,使得 $b_{n'}(0)=0$,$n' \neq n$. 这表示,在 L 表象中,在 $t=0$时刻,粒子必在态 $\varphi_n(\boldsymbol{r})$中. 这也可以说,体系被制备成初始态 $\varphi_n(\boldsymbol{r})$. 于是(10.87)式成为

$$b_m(t) = S_{mn}(t) . \tag{10.88}$$

这是一个有趣的结果并有颇为明显的物理解释.

矩阵元 $S_{mn}(t)$是体系从态 φ_n 经过时间 t 后跃迁到另一个态 φ_m 的振幅. 换言之,值

$$\omega(n \to m) = |S_{mn}(t)|^2 \tag{10.89}$$

是从态 φ_n 受$\hat{H}$的作用而跃迁到另一态 φ_m 的概率. 此式在量子力学体系跃迁概率计算中有重要作用,以后在量子电动力学的散射过程(从入态到出态的跃迁)计算中也很有用①.

① 请读者与下一章(与时间有关的微扰论,黄金规则)比较.

10.6 薛定谔方程的矩阵形式

作为量子力学形式发展的例子，考虑薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{H}\psi\ , \tag{10.90}$$

并采取能量表象，即不显含时间的哈密顿本征表象，

$$\hat{H}\psi_n=E_n\psi_n. \tag{10.91}$$

用哈密顿本征函数去展开波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$：

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_n a_n(t)\psi_n(\boldsymbol{r})\ , \tag{10.92}$$

将此式代入薛定谔方程(10.90)得

$$\mathrm{i}\hbar\sum_n\frac{\partial a_n}{\partial t}\psi_n(\boldsymbol{r})=\sum_n E_n a_n\psi_n(\boldsymbol{r})\ , \tag{10.93}$$

其中利用了(10.91)式. 用 ψ_m^* 左乘上式二边并积分，得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial a_m(t)}{\partial t}=E_m a_m(t)\ . \tag{10.94}$$

这个微分方程之所以不是联立的，是因为采用了能量表象，使 $\hat{H}$ 的矩阵元为 $H_{mn}=E_n\delta_{mn}$——对角矩阵. (10.94)式的解为

$$a_m(t)=a_m(0)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_m t\right)\ . \tag{10.95}$$

可见，定态解的振幅与时间有关，积分常数由初始条件决定. 如果不是采用能量表象，则下述(10.99式)将表明不同振幅 $a_m(t)$ 彼此耦合，由矩阵元联系着.

现在计算算符 $\hat{L}$ 平均值的时间演化. 平均值为

$$\langle\hat{L}\rangle=\int\psi^*\ \hat{L}\psi\mathrm{d}V\ . \tag{10.96}$$

将(10.92)式代入上式，得

$$\begin{aligned}\langle L\rangle&=\int\sum_m a_m^*(t)\psi_m^*(\boldsymbol{r})\ \hat{L}\sum_n a_n(t)\psi_n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V\\&=\sum_{n,m}a_m^*(t)L_{mn}a_n(t)\ ,\end{aligned} \tag{10.97}$$

式中利用了矩阵元的定义(10.17)式. 上式给出了在矩阵形式下算符平均值随时间变化的函数关系. 作平均值对时间的微商，得

$$\frac{\mathrm{d}\langle L\rangle}{\mathrm{d}t}=\sum_{m,n}\frac{\partial a_m^*}{\partial t}L_{mn}a_n+\sum_{n,m}a_m^*\frac{\partial L_{mn}}{\partial t}a_n+\sum_{n,m}a_m^*L_{mn}\frac{\partial a_n}{\partial t}\ . \tag{10.98}$$

由(10.92)和(10.93)二式，演化系数 $a_m(t)$ 的时间微商由哈密顿量的矩阵元 H_{mk} 表示：

$$i\hbar \frac{\partial a_n}{\partial t} = \sum_k H_{kn} a_k. \tag{10.99}$$

这就是薛定谔方程(10.90)的矩阵形式[1];这在任何表象中都是正确的.特别地,在能量表象中[(10.91)式]引出简单的无耦合的方程(10.94).如果将(10.99)式及其共轭代入式(10.98)的 $\mathrm{d}\langle L\rangle/\mathrm{d}t$,则得

$$\frac{\mathrm{d}\langle L\rangle}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{i\hbar}\sum_{m,n,k} a_k^* H_{mk}^* L_{mn} a_n + \sum_{m,n} a_m^* \frac{\partial L_{mn}}{\partial t} a_n + \frac{1}{i\hbar}\sum_{m,n,k} a_m^* L_{mn} a_k H_{nk}. \tag{10.100}$$

由于哈密顿是厄米的,所以

$$H_{mk}^* = H_{km} \tag{10.101}$$

其中第一项和第三项的下角标发生变化[在第一项中,作代换$(m,n,k)\to(n,k,m)$].由此导致下面的结果:

$$\frac{\mathrm{d}\langle t\rangle}{\mathrm{d}t} = \sum_{m,n} a_m^* \frac{\partial L_{mn}}{\partial t} a_n + \frac{1}{i\hbar}\sum_{m,k}(L_{mn}H_{nk} - L_{nk}H_{mn})a_k \tag{10.102}$$

运用矩阵乘法规则以及算符乘法,上式可进一步简化,即

$$\frac{\mathrm{d}\langle L\rangle}{\mathrm{d}t} = \sum_{m,l} a_m^* \frac{\partial L_{mk}}{\partial t} a_k + \frac{1}{i\hbar}\sum_{m,k} a_m^* (\hat{L}\hat{H} - \hat{H}\hat{L})_{mk} a_k. \tag{10.103}$$

再归并双重和,并引入对易子$[\hat{H},\hat{L}]_-$,上式又可写成

$$\frac{\mathrm{d}\langle L\rangle}{\mathrm{d}t} = \sum_{m,k} a_m^* \left(\frac{\partial L_{mk}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}([\hat{H},\hat{L}]_-)_{mk}\right) a_k. \tag{10.104}$$

改写 $\mathrm{d}\langle L\rangle/\mathrm{d}t = \langle \mathrm{d}L/\mathrm{d}t\rangle$,并利用式(10.97),可写出算符随时间变化的矩阵元:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\hat{L}}{\mathrm{d}t}\right)_{mn} = \frac{\partial L_{mn}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[\hat{H},\hat{L}]_{mn}. \tag{10.105}$$

这个结果已在第8章中导出,并用它推出埃伦费斯特定理,上式是它的矩阵形式.

10.7　薛定谔表象

以前,曾用与时间有关的态函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$描述物理体系的动力学演化.对于物理量,用与时间无关,至少不显含时间的算符去描述.我们称这种描述为*薛定谔表象*或*薛定谔绘景*.

10.8　海森伯表象

在*海森伯表象*(*海森伯绘景*)中,情况正相反:*波函数与时间无关*,动力学量的演化由与时间

有关的算符描述.

在描述一个体系时，二种表象完全是等价的；它们导致相等的期望值，相同的谱等等. 从一种表象到另一种表象的变换可由幺正含时变换完成. 下述内容将证明这些结论.

为了解释不同表象，考虑算符$\hat{L}$的矩阵元：

$$(L)_{mn}=\int\psi_m^*(\boldsymbol{r},t)\,\hat{L}\psi_n(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}V\ . \tag{10.106}$$

对于波函数，在能量表象中可写成

$$\psi_m(\boldsymbol{r},t)=\psi_m(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_mt\right)\ . \tag{10.107}$$

式中与时间有关部分是指数因子. 将上式代入积分(10.106)，得

$$\begin{aligned}\hat{L}_{mn}(t)&=\sum\psi_m^*(\boldsymbol{r})\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_mt\right)\hat{L}\psi_n(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_nt\right)\mathrm{d}V\\&=\int\psi_m^*(\boldsymbol{r})\,\hat{L}\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_m-E_n)t\right)\psi_n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V\\\hat{L}_{mn}&=\int\psi_m^*(\boldsymbol{r})\,\hat{L}_H(t)\psi_n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V\ .\end{aligned} \tag{10.108}$$

当然，在上述推导过程中矩阵元不变. 式(10.106)与(10.108)的区别仅在于式(10.106)中波函数$\psi(\boldsymbol{r},t)$与时间有关，而式(10.108)中是算符$L_H(t)$与时间有关. 这样，在海森伯表象中的算符为

$$\hat{L}\to\hat{L}_H=\hat{L}\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_m-E_n)\right)t\ . \tag{10.109}$$

如果算符不显含时间，上式成立. 一般情况下，用幺正变换可描述从薛定谔绘景到海森伯绘景的变换. 这个幺正变换算符是

$$\hat{S}=\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t\right)\ . \tag{10.110}$$

对于波函数，

$$\psi_H(\boldsymbol{r})=\hat{S}^{-1}\,\psi_S(\boldsymbol{r},t)\ . \tag{10.111}$$

对于算符，

$$\hat{L}_H(t)=\hat{S}^{-1}(t)\,\hat{L}_S\,\hat{S}(t)\ , \tag{10.112}$$

式中下角标H指海森伯绘景，S指薛定谔绘景. 比较(10.108)与(10.109)二式，证明了在能量表象中(10.112)变换的正确性.

10.9 相互作用表象

如果体系的哈密顿量是由二部分之和组成，一部分是$\hat{H}_0$；另一部分是相互作用$\hat{V}$，即

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{V}, \tag{10.113}$$

我们也可用所谓*相互作用表象*(或称相互作用绘景)描述体系的状态. 在这种描述方法中,态函数和算符都与时间有关. 由前述,在薛定谔表象中有幺正变换

$$\hat{S}_{\mathrm{I}}=\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}_0 t\right) \tag{10.114}$$

(下角标 I 表示相互作用表象——译者注)

上式类似于(10.110)式. 对比(10.111)式,得波函数为

$$\psi_{\mathrm{I}}(\boldsymbol{r},t)=\hat{S}_{\mathrm{I}}^{-1}\psi_S(\boldsymbol{r},t)\ . \tag{10.115}$$

在相互作用表象中,算符为

$$\hat{L}_{\mathrm{I}}(t)=\hat{S}_{\mathrm{I}}^{-1}(t)\ \hat{L}_s\hat{S}_{\mathrm{I}}(t)\ , \tag{10.116}$$

此式类似于(10.112)式.

10.10　人物小传

E. I. 弗里德荷姆(FREDHOLM, Erik, Ivar)瑞典数学家,1866. 4. 7生于斯德哥尔摩,1927. 8. 17卒于莫比. 他的关于积分方程的著名著作(发表于1903年),奠定了这个领域的近代理论的基础. 他荣获瑞典科学院的沃马克(Wallmark)奖和法国科学院奖. 1906年在斯德哥尔摩被聘为理论物理学教授.

第11章 微 扰 论

薛定谔方程仅对少数理想化问题能作出精确解；对一般情况只能用近似方法去解. 有些体系可用微扰论方法求得近似解. 这些体系的解可在对应的理想体系的精确的基础上作些小的修正而得. 设体系的哈密顿量可写成下列形式：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \varepsilon \hat{W} \ , \tag{11.1}$$

其中 $\hat{H}$ 与 $\hat{H}_0$ 之差很小. $\hat{H}_0$ 是未微扰体系的哈密顿量；微扰 $\varepsilon \hat{W}$（即对实际体系的改变量）必须很小；ε 是实参数，波函数和能量可按 ε 的幂级数展开. 参数 ε 也称小（或微扰）参数.

上述方法可用于原子物理中的许多问题. 在这些问题中，原子核是电子的强大的势能中心；因而其他较小的相互作用被当作微扰，例如，磁相互作用（自旋-轨道耦合）、电子间静电排斥和外场作用. 现在，只讨论微扰项与时间无关以及哈密顿 $\hat{H}_0$ 的能级是分立和非简并的情况.

11.1 定态微扰论

假定哈密顿量按(11.1)式分成二部分，其未微扰体系哈密顿 $\hat{H}_0$ 的本征值和本征函数已知为：

$$\hat{H}_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 . \tag{11.2}$$

而完全的哈密顿 $\hat{H}$ 的本征值和本征函数所服从的方程为

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \ , \tag{11.3}$$

$$(\hat{H}_0 + \varepsilon \hat{W}) \Psi = E \Psi \ . \tag{11.4}$$

将波函数 Ψ 用已知的未微扰体系的波函数 ψ_n^0 展开：

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \sum_n a_n \psi_n^0(\boldsymbol{r}) \ . \tag{11.5}$$

将此代入(11.4)式并利用(11.2)式，得

$$\sum_n a_n (E_n^0 - E + \varepsilon \hat{W}) \psi_n^0 = 0 \ .$$

对上式二边左乘 ψ_m^{0*}，并积分，得

$$\sum_n a_n [(E_n^0 - E)\delta_{mn} + \varepsilon W_{mn}] = 0 \ . \tag{11.6}$$

式中利用了本征函数的正交性：

$$\int \psi_m^{0*}\psi_n^0 \mathrm{d}V = \delta_{mn} .$$

矩阵元

$$W_{mn} = \int \psi_m^{0*}\hat{W}\psi_n^0 \mathrm{d}V . \tag{11.7}$$

方程(11.6)可写成

$$a_m(E_m^0 - E + \varepsilon W_{mm}) + \varepsilon\sum_{n\neq m} a_n W_{mn} = 0 . \tag{11.6a}$$

对于 $\varepsilon=0$，这是理想体系的态，其 $a_m^0=1, E^0=E_m^0$，这样，按(11.5)式，$\Psi=\psi_m^0$. 如果 $\varepsilon\neq 0$，则波函数会改变，其邻近的态 $\psi_n^0(n\neq m)$会混合进去(见图11.1)

为了计算，需考虑到微扰是很小的. 将展开系数 a_m 和能量本征值 E_k 用微扰参数 ε 的幂数级数展开：

$$\begin{aligned} a_m &= a_m^{(0)} + \varepsilon a_m^{(1)} + \varepsilon^2 a_m^{(2)} + \cdots , \\ E &= E_k = E^{(0)} + \varepsilon E^{(1)} + \varepsilon^2 E^{(2)} + \cdots . \end{aligned} \tag{11.8}$$

式中右上角括号中的数字表示近似级别，例如 $a_m^{(2)}$ 表示系数是 ε 的二级小量. 现将(11.8)代入(11.6a)，并按 ε 幂排列：

$$\begin{aligned} &(E_m^0 - E^{(0)})a_m^{(0)} + \varepsilon\Big[(W_{mm} - E^{(1)})a_m^{(0)} + (E_m^0 - E^{(0)})a_m^{(1)} + \sum_{n\neq m} W_{mn}a_n^{(0)}\Big] \\ &+ \varepsilon^2\Big[(W_{mm} - E^{(1)})a_m^{(1)} + (E_m^0 - E^{(0)})a_m^{(2)} + \sum_{n\neq m} W_{mm}a_n^{(1)} - E^{(2)}a_m^{(0)}\Big] \\ &+ \varepsilon^2[\cdots] + \cdots = 0 . \end{aligned} \tag{11.9}$$

由此式可确定不同级别近似的能量值和展开系统，下面将系统地讨论之.

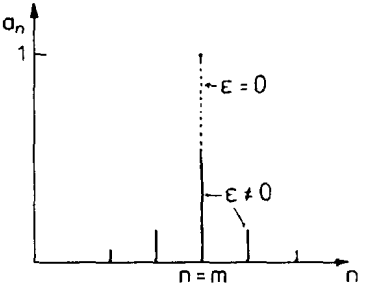


图11.1 微扰效应：于 $\varepsilon\neq 0$，其他的振幅 a_n 的态 ψ_n^0 混入未扰($\varepsilon=0$)态 ψ_m^0. 在 ψ_m^0 邻近的态比其他远离的态更强烈地混入 ψ_m^0.

零级近似

如果置 $\varepsilon=0$，即无微扰，上式为

$$(E_m^0 - E^{(0)})a_m^{(0)} = 0 . \tag{11.10}$$

m 遍及全部能级：$m=1,2,3,\cdots$. 选其中某一能级 $m=k$，考察能量值及波函数经微扰后的变化. 由式(11.10)式得零级近似，即未微扰态：

$$E^{(0)} = E_k^0,\ a_m^{(0)} = \delta_{mk} . \tag{11.11}$$

一级近似

将式(11.11)零级近似解代入(11.9)式，并只考虑到 ε 一次项，有

$$(E_m^0 - E_k^0)\delta_{mk} + \varepsilon[(W_{mm} - E^{(1)})\delta_{mk} + (E_m^0 - E_k^0)a_m^{(1)}$$

$$+\sum_{n\neq m}\delta_{nk}W_{mn}\Big]=0\ . \tag{11.12}$$

由于零级近似解，第一项无贡献. 对 $m=k$，可得能级 k 的一级近似的修正量为

$$E^{(1)}=W_{kk}\ . \tag{11.13}$$

由(11.12)式可得 $m\neq k$ 的其他态的振幅为

$$(E_m^0-E_k^0)a_m^{(1)}+W_{mk}=0\text{ 和 }a_m^{(1)}=\frac{W_{mk}}{E_k^0-E_m^0}\ ,m\neq k\ . \tag{11.14}$$

对于 $m=k$，显然不能从(11.12)式获得 $a_{m=k}^{(1)}$. 因此，必须用另外的方法求得 $a_k^{(1)}$，即用波函数 ψ_k 的正交归一性条件. 按式(11.8)，一级微扰近似是

$$\Psi_k=\sum_n a_n\psi_n^0=\sum_n\Big(\sum_{i=0,1}\varepsilon^i a_n^{(i)}\Big)\psi_n^0=\psi_k^0+\varepsilon\Big(a_k^{(1)}\psi_k^0+\sum_{n\neq k}a_n^{(1)}\psi_n^0\Big)$$

$$=\psi_k^0+\varepsilon\Big(a_k^{(1)}\psi_k^0+\sum_{n\neq k}\frac{W_{nk}}{E_k^0-E_n^0}\psi_n^0\Big)\ . \tag{11.15}$$

由于 Ψ_k 也是正交归一的，故

$$\langle\Psi_k|\Psi_k\rangle=1=\langle\psi_k^0|\psi_k^0\rangle+\langle\psi_k^0|\varepsilon a_k^{(1)}\psi_k^0\rangle+\langle\varepsilon a_k^{(1)}\psi_n^0|\psi_k^0\rangle$$

$$+\varepsilon^2\langle a_k^{(1)}\psi_k^0|a_k^{(1)}\psi_k^0\rangle=1+\varepsilon(a_k^{(1)}+a_k^{(1)*})+\varepsilon^2|a_k^{(1)}|^2. \tag{11.16}$$

略去 ε^2 项(因只计算到一级近似)，有

$$0=\varepsilon(a_k^{(1)}+a_k^{(1)*})\ . \tag{11.17}$$

由于波函数只能确定到相因子，故可选择 $a_m^{(1)}$ 是实数，显然可选 $a_k^{(1)}=0$.

二级近似

如果将一级近似代入(11.9)式，取 $m=k$，只保留一项 ε^2 的系数不为零，则能量修正为

$$E^{(2)}=\sum_{n\neq k}\frac{W_{kn}W_{nk}}{E_k^0-E_n^0}\ , \tag{11.18}$$

类似地，对于 $m\neq k$ 的振幅

$$a_m^{(2)}=-\frac{W_{kk}W_{mk}}{(E_m^0-E_k^0)^2}+\sum_{n\neq k}\frac{W_{mn}W_{nk}}{(E_k^0-E_n^0)(E_k^0-E_m^0)},\ m,n\neq k\ . \tag{11.19}$$

从上式又一次看到其中不能得到 $m=k$ 的 $a_m^{(2)}$，为此，必须再一次利用波函数正交归一条件. 上述过程可一直连续下去，直至微扰效应达到任何需要近似的程度. 按(11.8)式，可获得态 k 的能量二级近似

$$E_k=E_k^0+\varepsilon W_{kk}-\varepsilon^2\sum_{n\neq k}\frac{W_{kn}W_{nk}}{E_n^0-E_k^0}+\cdots\ . \tag{11.20}$$

此式包含了有趣的结果：在一级近似中，能量修正简单地就是微扰 W 的期望值，这是合理的. 如果下角标 k 表示体系基态，即 $E_k^0<E_n^0$，则二级近似效应总是负的，不论微扰本身是正或否. 因为

$$W_{nk}W_{kn}=|W_{kn}|^2\text{和 }E_n^0-E_k^0>0$$

总是正的. 这一事实很重要，能用于许多问题，特别是在一级近似修正 W_{kk} 由于某件原因而等于零的情况，就更有用.

对于微扰论的应用，要假定微扰很小，即微扰不会引起能级及能级间隔有显著的改变. 这可以由下式表示：

$$\left|\frac{\varepsilon W_{mn}}{E_m^0 - E_n^0}\right| \ll 1, m \neq n . \tag{11.21}$$

而对于库仑场[见(9.43)式]，量子数大的能级 E_m^0 与 E_k^0 十分靠近，故微扰论只能应用于强束缚态. 在推导微扰论公式中，要求谱的性质在微扰后没有本质的变化. 一旦微扰 W 加上，微扰态 Ψ_k 将会由未微扰态 $\psi_k^{(0)}$ 连续地产生.

11.2 简并性

现在，简短地讨论微扰论对于简并态的应用. 我们已经讨论过态没有任何简并的情况，即任何能级 E_k^0 只有一个态 ψ_k^0 与之对应在有简并的体系中，情况却不是这样，即对于某一能级 E_n^0，有一系列本征函数 $\psi_{n\beta}^0, \beta = 1, 2, \cdots, f_n$ 与之对应(β 表示一个或多个量子数). 能量本征值与 β 无关. 这种能级被称为 f_n 度简并.

回到(11.6a)，现在要改写成下列形式：

$$a_{m\alpha}(E_m^0 + \varepsilon W_{m\alpha n\alpha} - E) + \varepsilon \sum_{n\beta \neq m\alpha} a_{n\beta} W_{m\alpha n\beta} = 0 , \tag{11.22}$$

按(11.7)式，矩阵元为

$$W_{m\alpha n\beta} = \int \psi_{m\alpha}^{0*} \hat{W} \psi_{n\beta}^0 \, \mathrm{d}V . \tag{11.23}$$

未微扰态的能量本征值 E_n^0 没有另外的下角标，与下角标 α 无关，这是简并态的特点.

首先考虑零级近似，就可以清楚地看到微扰对于简并态的作用. 由(11.10)式，对于能级 $m = k$，零级近似为

$$a_{k\alpha}^{(0)}(E_k^0 - E^{(0)}) = 0 . \tag{11.24}$$

显然，

$$E^{(0)} = E_k^0 \quad 和 \quad a_{k\alpha}^{(0)} = a_{k\alpha}^0 \neq 0 \quad \alpha = 1 \cdots . f_k$$

$$和 \quad a_m^0 = 0 \quad m \neq k .$$

对于 n 和 β 的双重求和可以简化到只对 β 求和(因为只能 $n = k$)，故对于能级 k，有

$$(E_k^0 + \varepsilon W_{k\alpha k\alpha} - E) a_{k\alpha}^0 + \varepsilon \sum_{\beta \neq \alpha}^{f_k} a_{k\beta}^0 W_{k\alpha k\beta} = 0 . \tag{11.25}$$

式中下角标 α 从1到 f_k. 可见式(11.25)是 $a_{k\alpha}^{(0)}$ 的 f_k 维线性方程组. 方程组的行列式是 f_k 维的. 如果要有非零解 $a_{k\alpha}^{(0)}$，相应的行列式必须等于零. 即

$$D_k = \begin{vmatrix} E^0 + \varepsilon W_{11} - E & \varepsilon W_{12} \cdots & \varepsilon W_{1f_k} \\ \varepsilon W_{21} & E^0 + \varepsilon W_{22} - E & \cdots \\ \vdots & & \vdots \\ \varepsilon W_{f_k 1} & \cdots & E^0 + \varepsilon W_{f_k f_k} - E \end{vmatrix} = 0 . \tag{11.26}$$

上式称为久期方程. 这是能量 E 的 f_k 维行列式，所以一般有 f_k 个解 $E_{k\alpha}$. 当微扰很小时，这些解非常接近. 一般，在微扰的影响下，能级的简并性被消除，f_k 度简并态分裂成靠得很近的 f_k 个态，他们的能量为 $E_{k\alpha}$，$\alpha=1,2,3\cdots,f_k$①

简并性的产生总能追溯到体系的对称性. 例如，粒子在中心势场（见练习7.2和第9章）中，态的$(2l+1)$度角动量简并就是源于势场的球对称性（空间各向同性）. 如果这种对称性被微扰破坏（对称破缺），简并能级分裂成一系列相邻能级. 微扰可以由附加的弱相互作用（如自旋-轨道耦合引起的所谓精细结构分裂）或所加的外场引起.

能量 $E_{k\alpha}$ 的本征函数 $\varphi_{k\alpha}$ 是简并态 $\psi^0_{k\beta}$ 的特殊的线性的组合. 相应的振幅 $\alpha^0_{k\alpha\beta}$ 由解 $E=E_{k\alpha}$ 代入式(11.25)而解得. 从而本征波函数为

$$\varphi_{k\alpha}=\sum_{\beta=1}^{f_k}\alpha^0_{k\alpha\beta}\psi^0_{k\beta}\ . \tag{11.27}$$

至此，又回到对非简并能级的问题，进一步近似方法就是非简并微扰论的运用.

例11.1 斯塔克效应

作为微扰论的一个例子，计算氢原子在均匀电场中能级的分裂. 可以看到，电场对原子的作用是使其能级的分裂. 这是斯塔克(Stark)于1913年由实验观察到的.

实验表明，电场对氢原子或其他原子的效应与电场强度有关；当然这是可预料的. 但是，这效应对于氢原子与其他原子是不同的. 氢原子能级（如巴耳末系）对于弱场分裂正比于场强的一次方（称为线性斯塔克效应）. 而其他原子则正比于场强平方（平方斯塔克效应）.

经典物理理论不能解释斯塔克②效应；只有根据量子力学才能理解这种现象. 下面将详细讨论线性斯塔克效应，但只限于氢原子第二能级$(n=2)$.

所采用的外电场 E（实验中是$10^4\sim10^5$ V/cm）比原子的内场弱许多，原子内场由核引起，量级为 $E_{\text{nucl}}=e/a_0^2\approx5\times10^9$ V/cm（a_0是第一玻尔轨道半径）. 我们用简并态微扰论进行求解. 电子在外电场中的势能 $\hat{V}$ 被当作微扰项.

氢原子第一能级 ψ_{100} 并不简并. 因而，最简单的是从第二能级的分裂开始. 众所周知，氢原子能级是 n^2 度简并；于是未微扰氢原子能级 E_2^0 的简并度是4，有4个本征函数与之对应. 这些波函数是（见表9.1）

$$\varphi_1=\Psi_{200}=\frac{(1-r/2a_0)}{\sqrt{2a_0^3}}\,\mathrm{e}^{-r/2a_0}\mathrm{Y}_{00},\quad (2s\text{ 态}) \tag{1a}$$

$$\varphi_2=\Psi_{210}=\frac{r/2a_0}{\sqrt{6a_0^3}}\,\mathrm{e}^{-r/2a_0}\mathrm{Y}_{10},\quad (2p\text{ 态}) \tag{1b}$$

---

① 在微扰作用下简并态不一定完全被解除，可能是部分被解除. 这与体系及微扰的对称性有关.

② 量子力学中对称性问题的一般讨论见 W. Greiner, B. Müller: *Quantum Mechanisc-Symmetries*, 2nd rev. ed. (Springer, Berlin, Heideblerg, New York 1994).

$$\varphi_{3,4}=\Psi_{21\pm1}=\frac{r/2a_0}{\sqrt{6a_0^3}}\mathrm{e}^{-r/2a_0}\mathrm{Y}_{1\pm1}\ . \tag{1c}$$

这4维简并能被外加电场消除. 在外加均匀电场 $\boldsymbol{E}$ 中,电子获得额外的势能,因为电子的电偶极矩 $e\boldsymbol{r}$ 与电场有相互作用. 如果外置电场方向为 Z 方向,则势能为

$$V=-e\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{E}=-ez|\boldsymbol{E}|=-e|E|r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\mathrm{Y}_{10}\ . \tag{2}$$

记 $\hat{H}_0$ 为未微扰体系的哈密顿量. 有微扰的哈密顿量为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{V}.$$

按(11.26)式并采用波函数 φ_a[由(1)式],计算微扰矩阵元

$$V_{\alpha\beta}=\int_{-\infty}^{\infty}\varphi_\alpha^*\hat{V}\ \varphi_\beta\mathrm{d}V\ .$$

由(2)和(1)式,容易看出上式被积函数大多数是空间坐标的奇函数,故积分为零. 只有矩阵元 V_{12} 和 V_{21} 非零. 即

$$\begin{aligned}V_{12}=V_{21}&=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1-r/2a_0}{\sqrt{2a_0^3}}\mathrm{e}^{-r/2a_0}(-e|\boldsymbol{E}|)\frac{r/2a_0}{\sqrt{6a_0^3}}\mathrm{e}^{-r/2a_0}r\mathrm{Y}_{00}^*\mathrm{Y}_{10}\mathrm{Y}_{10}\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\mathrm{d}V\\&=-e|\boldsymbol{E}|\int_0^{\infty}(1-r/2a_0)\frac{r^2}{12a_0^4}\mathrm{e}^{-r/2a_0}r^3\,\mathrm{d}r\int\mathrm{d}\Omega|\mathrm{Y}_{10}|^2(\theta,\varphi)\\&=-\frac{e|\boldsymbol{E}|a_0}{12}\int_0^{\infty}\rho^4\mathrm{d}\rho(1-\rho/2)\mathrm{e}^{-\rho}\times1=3e|\boldsymbol{E}|a_0.\end{aligned} \tag{3}$$

式中利用了 $\mathrm{Y}_{00}=(4\pi)^{-1/2}$. 由于体系的简并性,对应于能量本征值 E_2^0 的态的一般解由函数 φ_α 线性组合而成:

$$\Psi=\sum_{\alpha=1}^{4}a_\alpha\varphi_\alpha. \tag{4}$$

为了确定系数 a_α,利用方程(11.25),得

$$\begin{gathered}(E_2^0+V_{\alpha\alpha}-E)a_\alpha+\sum_{\beta\neq\alpha}^{4}\alpha_\beta V_{\alpha\beta}=0\ .\\\alpha=1,2,3,4\end{gathered} \tag{5}$$

由于除 V_{12} 和 V_{21} 外其余矩阵元皆为零,则上式成为

$$(E_2^0-E)a_1+V_{12}a_2=0\ , \tag{6a}$$

$$V_{21}a_1+(E_2^0-E)a_2=0\ , \tag{6b}$$

$$(E_2^0-E)a_3=0\ , \tag{6c}$$

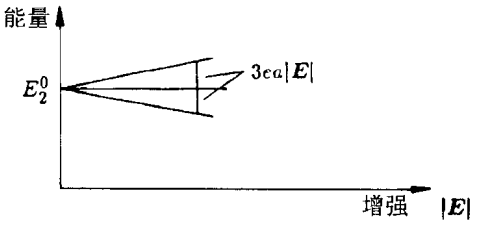
$$(E_2^0-E)a_4=0\ . \tag{6d}$$

要求得非零解,这个联立方程的系数行列式必须等于零,即

$$\begin{vmatrix} E_2^0 - E & V_{12} & 0 & 0 \\ V_{12} & E_2^0 - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_2^0 - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2^0 - E \end{vmatrix} = 0 .$$

由此，很容易得到微扰后能级的四个解，这就是行列式的解，其结果为

$$E_a = E_b = E_2^0, \quad E_c = E_2^0 + V_{12}, \quad E_d = E_2^0 - V_{12}. \tag{7}$$



氢原子主量子数 $n=2$ 能级的4度简并，由于斯塔克效应分裂成三条能级．中间一条相当于未微扰能级 E_2^0，仍保持2度简并．

显然，均匀场未能完全消除简并．这可解释为由于圆柱对称（均匀场）代替了原先的球对称．换言之，没有完全消除对称性．

分裂的情况可由下图表出．由电场引起的线性能级分裂只在氢原子中出现．其原因是由于(7)式中的 V_{12} 与电场 E 成线性关系[见(3)式]．

在多电子体系中，没有 l 简并性，故没有平均偶极矩，但原子被外场极化，其诱导电偶极矩正比于电场强度；因而原子能量随 $|\boldsymbol{E}|^2$ 而变化．这种现象称为平方斯塔克效应．为了给出相应于能量值(7)式的波函数(4)，将能量值代入(6)式：

对于 $E_a = E_b = E_2^0$，可解得

$$a_1 = a_2 = 0 \ , \ a_3 \text{ 和 } a_4 \text{ 取任意值.}$$

对于 $E_c = E_2^0 + V_{12}$，可解得

$$a_1 = a_2, \ a_3 = a_4 = 0 .$$

对于 $E_d = E_2^0 - V_{12}$，解得

$$a_1 = -a_2, a_3 = a_4 = 0 .$$

再利用 $|\boldsymbol{E}|$，可得下列波函数：

对于 $E = E_2^0$：

$$\Psi_{\text{Ⅱ},\text{Ⅳ}} = a_3\varphi_3 + a_4\varphi_4 = a_3\psi_{211} + a_4\Psi_{21-1}, a_3^2 + a_4^2 = 1,$$

对于 $E = E_2^0 + V_{12}$：

$$\Psi_{\text{Ⅰ}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210}) \ ,$$

对于 $E = E_2^0 - V_{12}$：

$$\Psi_I = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \psi_{210}) . \tag{8}$$

容易看出，由 $\Psi_{\text{Ⅰ},\text{Ⅱ},\text{Ⅲ},\text{Ⅳ}}$ 构成的矩阵是对角的．

对于 $n=2$ 的斯塔克效应可作如下定性的解释．如果电子运动的本征波函数不是球对称的，则原子有电偶极矩 $\boldsymbol{p}$．因而原子在电场

$$\boldsymbol{E}=(E_x=0,\quad E_y=0,\quad E_z=E)$$

中会获得额外的能量

$$V=-(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{E})=-|\boldsymbol{p}|E\cos\gamma\ , \tag{9}$$

式中γ是原子的电偶极矩与坐标Z方向间的夹角.

比较式(3)与(7),可看到原子的电偶极矩$|\boldsymbol{p}|=3a_0e$,可知Ψ_{I}相应于$\gamma=0$,Ψ_{II}相应于$\gamma=\pi$.$\Psi_{\text{III},\text{IV}}$相应于$\gamma=\pm\frac{\pi}{2}$.这种情况相当于电偶极矩垂直于电场方向,不会产生额外的能量.换言之,氢原子$n=2$的线性斯塔克效应是由特征电偶极矩$\boldsymbol{p}$引发的.

上述用量子力学计算的结果与弱场($E\approx10^3$ V/cm)的实验结果相符.对于强场($E>10^4$ V/cm),有另外分裂出现(平方斯塔克效应),这是由角动量量子数的简并性被消除而引起的.如果场强大于10^5 V/cm,斯塔克效完全消失.这种现象与原子在电场中自电离有关:如果原子完全处于强均匀电场中,处于激发态的电子将会脱离束缚而电离.(例11.1完)

练习11.2 微扰解与精确解的比较

考虑类氢原子,它的中心核电荷数为Z,包含一个1s电子.

问题 当Z改变一个单位($Z\to Z+1$)时,计算能量的变化.将一级微扰结果与精确解进行比较.

解 1s电子波函数为

$$\psi_{1s}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\gamma^{3/2}\mathrm{e}^{-\gamma r},\quad \gamma=\frac{me^2}{\hbar^2}Z\ . \tag{1}$$

未微扰能是

$$E_{1s}(Z)=-\frac{me^4}{2\hbar^2}Z^2. \tag{2}$$

在一级微扰近似中,能量改变量为

$$\Delta E_{1S}=\langle\psi|\Delta\hat{H}|\psi\rangle\ , \tag{3}$$

即为微扰算符$\Delta\hat{H}$的期望值.按题意,

$$\Delta\hat{H}=\Delta V=-\frac{e^2}{r}\ . \tag{4}$$

于是

$$\begin{aligned}\Delta E_{1s}&=\frac{1}{\pi}\gamma^3 4\pi\int_0^\infty \mathrm{d}r\ r^2\mathrm{e}^{-2\gamma r}\left(-\frac{e^2}{r}\right)\\&=-4\gamma^3e^2\int_0^\infty \mathrm{d}r\ r\ \mathrm{e}^{-2\gamma r}=-4\gamma^3e^2\frac{1}{4\gamma^2}\\&=-\gamma e^2=-\frac{me^4}{\hbar^2}Z\ .\end{aligned} \tag{5}$$

由式(2)可得精确解为

$$E_{1s}(Z+1)-E_{1s}(Z)=-\frac{me^4}{2\hbar^2}[(Z+1)^2-Z^2]$$

$$=-\frac{me^4}{\hbar^2}\left(Z+\frac{1}{2}\right). \tag{6}$$

显然，对于大的 Z 一级微扰近似还是很好的.(练习11.2完)

练习11.3 二能级的交叉

设哈密顿 H_0 有二个很靠近的能级，能值为 $E_1^{(0)}\approx E_2^{(0)}$，相应的本征波函数为 $\psi_1^{(0)}$ 和 $\psi_2^{(0)}$. 而其他所有能级都距它们甚远. 故可认为此二能级在能量上是颇为孤立的.

问题 研究哈密顿

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{V}$$

以及

(a) 证明：一方面，用微扰论证明只有这二个能态对本征能量值的修正有贡献；另一方面，又可证明此时微扰论已不适用. ψ_1^0 和 ψ_2^0 必定有什么特点？

(b) 证明：用二能级问题对角化可以改进微扰论，有

$$E_{1,2}=\frac{1}{2}(H_{11}+H_{22})\pm\frac{1}{2}\sqrt{(H_{11}-H_{22})^2+4|H_{12}|^2},$$

其中

$$H_{ij}=\int\psi_i^{(0)*}\hat{H}\psi_j^{(0)}\,\mathrm{d}x.$$

(c) 画出 $E_{1,2}$ 与 $\Delta=H_{11}-H_{12}$ 的函数图. 在一级近似，发生能级交叉，即在势 V 为 $H_{11}=H_{22}$ 时，$\Delta E=E_1-E_2$ 是什么样的？

解 (a) 能量本征值的一级修正是

$$E_i^{(1)}=E_i^{(0)}+V_{ii}=H_{ii}, \tag{1}$$

二级修正是

$$E_i^{(2)}=H_{ii}-\sum_{j\neq i}|V_{ij}|^2\Big/(E_j^{(0)}-E_i^{(0)}). \tag{2}$$

由于有二个能级靠得很近，即 $E_1^0\approx E_2^0$，于是上式中相应的分母很小，因而当 $V_{ij}\neq 0$，其他各项都可略去(这就意味着，对于径向对称势，波函数 ψ_1 和 ψ_2 一定有相同的角量子数). 这样，除了态1和2，其他的态都可忽略. 还要注意到，由于(2)式中有很大的项(因有很小能量差的分母)，这就使微扰论失去意义.

(b) 设 $\hat{H}_0$ 的本征函数为 ψ_1^0 和 ψ_2^0，且

$$\hat{H}_0\psi_i^{(0)}=E_i^{(0)}\psi_i^{(0)},\quad i=1,2. \tag{3}$$

用这二个波函数为基，使总 $\hat{H}=\hat{H}_0+V$ 对角化：即研究方程

$$\hat{H}\psi = (\hat{H}_0 + \hat{V})\psi = E\psi \ , \tag{4}$$

其中

$$\psi = a\psi_1^{(0)} + b\psi_2^{(0)}. \tag{5}$$

分别用 ψ_1^{0*} 和 ψ_2^{0*} 左乘(4)式二边，并对 x 积分得 a,b 的联立线性方程

$$\begin{aligned}(H_{11} - E)a + V_{12}b = 0 \ ,\\ V_{21}a + (H_{22} - E)b = 0 \ ,\end{aligned} \tag{6}$$

要得非零解$(a,b)\neq(0,0)$，系数行列式必须是零：

$$\begin{aligned}&\det\begin{pmatrix} H_{11} - E & V_{12} \\ V_{21} & H_{22} - E \end{pmatrix}\\ &= (H_{11} - E)(H_{22} - E) - |V_{12}|^2\\ &= E^2 - (H_{11} + H_{22})E - H_{11}H_{22} - |V_{12}|^2 = 0 \ .\end{aligned} \tag{7}$$

或

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|V_{12}|^2} \tag{8}$$

如果

$$\begin{aligned}&|E_1^{(0)} - E_2^{(0)}| \gg |V_{12}| \quad \text{和}\\ &|E_1^{(0)} - E_2^{(0)}| \gg |V_{22} - V_{11}|\end{aligned} \tag{9}$$

成立，则由(8)式解得能量为

$$\begin{aligned}&E_i = E_i^{(0)} - V_{ii} \pm |V_{12}|^2/(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})\\ &i = 1,2; \quad j = 2,1 \ .\end{aligned} \tag{10}$$

这是二级微扰的精确结果.

c) 设缩写

$$\Delta = H_{11} - H_{22};$$

则

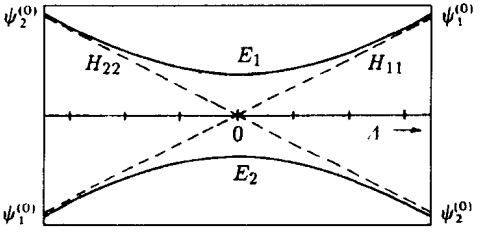
$$E_{1,2} = H_{11} - \frac{1}{2}\Delta \pm \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + 4|V_{12}|^2} \ . \tag{11}$$

可见，能级间隔最小是$2|V_{12}|$，即由于相互作用，阻止了能级的交叉. 这与所谓朗道-齐纳(Landau-Zener)效应有关. 这里不作详述，只提一点，朗道-齐纳效应是涉及到一个粒子(例如电子)出现在二个交叉能级之一的变换问题. 由直觉想象，粒子从交叉态中的一个态到另一个态的变换依赖于二能级靠得多近，也依赖于穿过交叉能级的速度. 将(8)式的 $E_{1,2}$ 代入(6)式，容易解得新态：

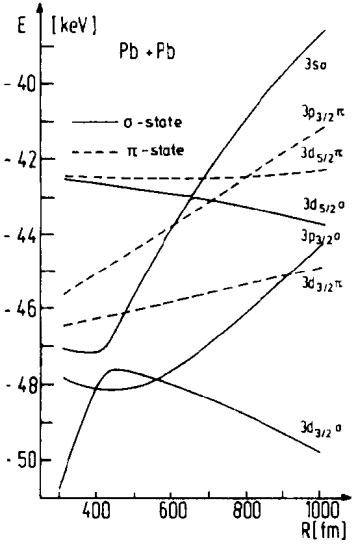
$$\begin{aligned}\psi_1 &= a_1\psi_1^{(0)} + b_1\psi_2^{(0)}\\ &= V_{12}\psi_1^{(0)} - (+\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + 4|V_{12}|^2})\,\psi_2^{(0)},\\ \psi_2 &= a_2\psi_1^{(0)} + b_2\psi_2^{(0)}\end{aligned}$$

$$= V_{12}\psi_1^{(0)} - (+\frac{1}{2}\Delta + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + 4|V_{12}|^2})\,\psi_2^{(0)}, \tag{12}$$

这个结果很有意思. 表明波函数在交叉处有强烈的混合，而远离交叉处(大的$|\Delta|$)实验上就无微扰. 而且，对于大的负 Δ，$\psi_1^{(\Delta)}$接近 $\psi_2^{(0)}$；对于大的正 Δ，$\psi_1^{(\Delta)}$接近 $\psi_1^{(0)}$. $\psi_2^{(\Delta)}$的情况与上述相反. 这一事实可表述为：除交叉点邻近之外，未微扰波函数交叉和不变. 能量 $E_1^{(\Delta)}$和 $E_2^{(\Delta)}$也分别从 $E_1^{(0)}$和 $E_2^{(0)}$变到 $E_2^{(0)}$和 $E_1^{(0)}$. 下图也表明了这种情况.



能级交叉：二能级 E_1, E_2与未微扰体系的能差 Δ 的依赖关系. 虚线表示 H_{11}和 H_{22}



能级交叉例图，这是铅-铅离子碰撞过程中形成准分子中的电子能级. 能级交叉在碰撞电离机制中起重要作用.

作为能级交叉的例子，考察双中心势中的电子能级，双中心势由相距 R 的二个铅核构成. 这种势已不具球对称；但仍具轴对称，即 j_z 仍是好量子数. 此哈密顿与宇称算符对易. 下图的解不是由薛定谔方程而是由相对论狄拉克方程而得，这对我们的讨论并不重要. 若从双中心距离为 R(略去 $+\Delta R$ 引起的变化)的哈密顿 $\hat{H}_0$开始讨论，由 ΔR 导致的势能变化为

$$\Delta V = V(R + \Delta R; \boldsymbol{r}) - V(R; r),$$

$$V(R; r) = Ze\left(\frac{1}{\left|\boldsymbol{r} - \frac{R}{2}\boldsymbol{e}_z\right|} + \frac{1}{\left|\boldsymbol{r} + \frac{R}{2}\boldsymbol{e}_z\right|}\right). \tag{13}$$

这个微扰并不改变轴对称性和宇称性. 如果二个态的宇称不同或磁量子数不同，则矩阵元 V_{12}等于零，否则一般不等于零.

现在可以理解下图的意义①. 可以看到，$3s\sigma$ 与$3d_{5/2}\pi$ 态在 $R\approx 650$ fm 交叉，$V_{ij}=0$(量子数不同，$\sigma(m=0)$，$\pi(m=1)$). 另一方面，$3s\sigma$ 与$3d_{5/2}\sigma$ 态互相排斥，他们有相同的磁量子数 m 和相同的宇称. $3p_{3/2}\sigma$ 与$3d_{3/2}\sigma$ 态可能彼此交叉，因为它们的宇称不同($\rightarrow V_{ij}=0$)，但量子数 m 相同.(练习11.3完)

① 图引自 G. Soff, W. Greiner. W. Betz, B. Müller: Phys. Rev. A 20, 169(1979).

练习11.4 简谐振子的谐振微扰

设简谐振子哈密顿量为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{W},\quad \hat{H}_0=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\delta^2}{\delta x^2}+\frac{C_0}{2}x^2$$

式中设 $W=C_1x^2/2$,是振子的微扰势能.

问题 用微扰论计算能量本征值,并与精确解比较.

解 对于上述情况,$\hat{H}_0$和 $\hat{H}$ 的薛定谔方程的定态解都是已知的,皆为简谐振子方程.

$\hat{H}$ 的精确本征值为

$$E_n=\hbar\omega(n+\frac{1}{2}),\quad \omega=\sqrt{\frac{C_0+C_1}{m}}\ , \tag{1}$$

H_0的精确本征值为

$$E_n^0=\hbar\omega_0(n+\frac{1}{2}),\quad \omega_0=\sqrt{\frac{C_0}{m}}\ . \tag{2}$$

现在用微扰论来计算 $\hat{H}$ 的近似本征值,以考察微扰论的有效性. 式(11.20)已给出二级微扰能为

$$E=E_l^0+W_{ll}+\sum_{n\neq l}\frac{W_{ln}W_{nl}}{E_l^0-E_n^0}+\cdots\ , \tag{3}$$

式中

$$W_{ln}=\langle\phi_l|\hat{W}|\phi_n\rangle=W_{nl}^*=\left\langle\phi_l\left|\frac{C_1}{2}x^2\right|\phi_n\right\rangle . \tag{4}$$

为了计算 W_{ln},需要利用一些关系式[见(7.78)],再次引入坐标

$$\zeta=\sqrt{\lambda}x=\sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}}\,x\ .$$

基函数是[见(7.52)式]

$$\phi_n=\frac{(m\omega_0/\hbar)^{1/4}}{(\pi^{1/2}2^n n!)^{1/2}}\,\mathrm{e}^{-\zeta^2/2}H_n(\zeta)\ , \tag{5}$$

式中 $H_n(\zeta)$是厄米多项式. ϕ_n 是 H_0的本征函数,于是有

$$\zeta\phi_n=\sqrt{\frac{n}{2}}\phi_{n-1}+\sqrt{\frac{n+1}{2}}\,\phi_{n+1}\ . \tag{6}$$

而

$$\begin{aligned}\zeta^2\phi_n&=\sqrt{\frac{n}{2}}\zeta\phi_{n-1}+\sqrt{\frac{n+1}{2}}\zeta\,\phi_{n+1}\\&=\frac{1}{2}\sqrt{n(n-1)}\,\phi_{n-2}+(n+\frac{1}{2})\,\phi_n\end{aligned}$$

$$+\frac{1}{2}\sqrt{(n+1)(n+2)}\,\phi_{n+2}\,. \tag{7}$$

现在可算得

$$\begin{aligned}W_{ln}&=\left\langle \phi_l\left|\frac{C_1}{2}x^2\right|\phi_n\right\rangle=\frac{C_1}{2}\frac{\hbar}{m\omega_0}\langle\phi_l|\zeta^2|\phi_n\rangle\\&=\frac{C_1}{2}\frac{\hbar}{m\omega_0}\left[\frac{1}{2}\sqrt{n(n-1)}\,\delta_{l,n-2}+\left(n+\frac{1}{2}\right)\delta_{l,n}\right.\\&\left.+\frac{1}{2}\sqrt{(n+1)(n+2)}\,\delta_{l,n+2}\right].\end{aligned} \tag{8}$$

于是可得基态($l=0$)能量

$$E=E^0_{l=0}+W_{00}+\sum_{n=1}\frac{W_{n0}W_{0n}}{E^0_{l=0}-E^0_n}+\cdots\,. \tag{9}$$

上式中除 $n=2$，其他 $W_{0n}=0$，故有

$$\begin{aligned}E&=\frac{1}{2}\hbar\omega_0+\langle\phi_0|(C_1/2)x^2|\phi_0\rangle+\frac{|\langle\phi_0|(C_1/2)x^2|\phi_2\rangle|^2}{E^0_{l=0}-E^0_{n=2}}+\cdots\\&=\frac{1}{2}\hbar\omega_0+\frac{C_1}{2}\frac{\hbar}{m\omega_0}\frac{1}{2}+\frac{(C_1^2/4)(\hbar^2/m^2\omega_0^2)(1/2)}{\frac{1}{2}\hbar\omega_0-\frac{5}{2}\hbar\omega_0}+\cdots\\&=\frac{1}{2}\hbar\omega_0\left[1+\frac{1}{2}\frac{C_1}{C_0}-\frac{1}{8}\left(\frac{C_1}{C_0}\right)^2\pm\cdots\right],\end{aligned} \tag{10}$$

式中 $C_0=m\omega_0^2$.

实际上，这里可以计算微扰的全部幂次，得

$$\begin{aligned}E&=\frac{1}{2}\hbar\omega_0\left[1+\frac{1}{2}\frac{C_1}{C_0}-\frac{1}{2\times4}\left(\frac{C_1}{C_0}\right)^2\right.\\&\left.+\frac{1\times3}{2\times4\times6}\left(\frac{C_1}{C_0}\right)^3-\frac{1\times3\times5}{2\times4\times6\times8}\left(\frac{C_1}{C_0}\right)^4\pm\cdots\right]\\&=\frac{1}{2}\hbar\omega_0\sqrt{1+\frac{C_1}{C_0}}\\&=\frac{1}{2}\hbar\sqrt{\frac{C_0}{m}}\sqrt{1+\frac{C_1}{C_0}}=\frac{1}{2}\hbar\sqrt{\frac{C_0+C_1}{m}}=\frac{1}{2}\hbar\omega\,.\end{aligned} \tag{11}$$

由此可得微扰论全部项之和的精确解. 很清楚，二级微扰(10)对于未微扰谐振子的修正以微扰谐振子的精确解为极限(11). (练习11.4完)

练习11.5 线性微扰谐振子

设谐振子哈密顿量为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+W,\quad \hat{H}_0=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{C_0}{2}x^2,$$

式中 $W=C_0ax$ 是微扰势能.

问题 用微扰论计算能量本征值,并与精确解比较.

解 此题的精确解也是知道的:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi+\frac{C_0}{2}(x^2+2ax)\psi=E\psi \tag{1}$$

定义 $y=x+a$,上式变换为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\psi+\frac{C_0}{2}(y^2-a^2)\psi=E\psi \tag{2}$$

或

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\psi+\frac{C_0}{2}y^2\psi=E'\psi\ ;$$

$$E'=E+\frac{C_0}{2}a^2 \tag{3}$$

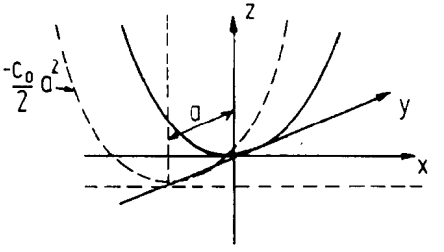
式(3)是普通的谐振子方程,其本征能值

$$E'_n=\hbar\omega_0(n+\frac{1}{2}),\ n=0,1,\cdots$$

$$\omega_0=\sqrt{\frac{C_0}{m}} \tag{4}$$

或

$$E_n=\hbar\omega_0(n+\frac{1}{2})-\frac{C_0}{2}a^2. \tag{5}$$



带有线性微扰势的谐振子势相对于未微扰谐振子的位移;其他方面无变化.图中虚线是位移坐标系数.

下面用微扰论解题.照例要计算矩阵元

$$W_{ln}=\langle\phi_l|C_0ax|\phi_n\rangle=C_0a\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}\langle\phi_l|\zeta|\phi_n\rangle\ ;$$

$$\omega_0=\sqrt{\frac{C_0}{m}}\ . \tag{6}$$

对于基态($l=0$),有

$$W_{0n}=C_0a\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}\langle\phi_0|\zeta|\phi_n\rangle$$

$$=C_0a\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}\left(\sqrt{\frac{n}{2}}\delta_{0,n-1}+\sqrt{\frac{n+1}{2}}\delta_{0,n+1}\right)\ , \tag{7}$$

于是

$$W_{00}=0,\quad W_{01}=C_0a\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}\sqrt{\frac{1}{2}}\ ;$$

$$W_{0n}=0,\quad n\neq 0,1\ . \tag{8}$$

因而能量

$$E_{n=0}=\frac{1}{2}\hbar\omega_0+0+\frac{C_0^2a^2(\hbar/m\omega_0)\frac{1}{2}}{\frac{1}{2}\hbar\omega_0-\frac{1}{2}\hbar\omega_03}+\cdots$$

$$=\frac{1}{2}\hbar\omega_0-\frac{C_0^2a^2}{2m\omega_0^2}+\cdots$$

$$=\frac{1}{2}\hbar\omega_0-\frac{C_0}{2}a^2. \tag{9}$$

与上述精确解完全一致. 可见，对于基态，微扰论的高阶项必定是零.（练习11.5完）

11.3 里兹变分法

不用薛定谔方程显式解，也可以求得体系的基态，即全部可能波函数及其对应能量的最低者. 为了理解这种方法，考虑任意哈密顿 $\hat{H}$，其谱线有最低极限，就是有一个最低的非简并能量本征值：

$$\hat{H}\psi_n=E_n\psi_n;\quad (n=0,1,\cdots), \tag{11.28}$$

$$E_n>E_0;(n\neq 0). \tag{11.29}$$

任意归一化波函数 ψ 可用 $\hat{H}$ 的本征函数展开：

$$|\psi\rangle=\sum_n a_n\psi_n,\qquad \sum_n|a_n|^2=1. \tag{11.30}$$

ψ 的能量平均值为

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle=\sum_{nm}a_n^*\langle\psi_n|\hat{H}|\psi_m\rangle a_m=\sum_{nm}a_n^*a_mE_n\delta_{nm}$$

$$=\sum_n E_n|a_n|^2\geq E_0\sum_n|a_n|^2=E_0. \tag{11.31}$$

显然，一般而言，任意 ψ 都与基态 ψ_0 有别，ψ 态的能量总不小于 ψ_0 态能量. 这层意思可写成下式

$$E_0=\underset{\psi\in H}{\mathrm{Min}}\left[\frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}\right]. \tag{11.32}$$

式中 $\psi\in H$ 意为 ψ 是希耳伯空间中的分量. 上述方程中并不要求 ψ 是归一化的. 因此，求解基态能量成为一个变分问题. 要使(11.32)式中能量最小，可用变分方法求其极值：

$$\delta(E_\psi)\equiv\delta\frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}=0. \tag{11.33}$$

变分上式，即得

$$\frac{(\delta\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle)\langle\psi|\psi\rangle-\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle(\delta\langle\psi|\psi\rangle)}{\langle\psi|\psi\rangle^2}=0, \tag{11.34}$$

为了求解，只需分子为零即可. 因 ψ 是复数，故 ψ 和 ψ^* 是二个独立函数. 由力学中哈密顿原理，有

$$\frac{\delta}{\delta\psi^*(x)}\int \mathrm{d}^3x\psi^*(\hat{H}\psi)=\hat{H}\psi(x)\ . \tag{11.35a}$$

$$\frac{\delta}{\delta\psi^*(x)}\int \mathrm{d}^3x\psi^*\psi=\psi(x)\ . \tag{11.36b}$$

结合(11.34)式,可得 ψ 的本征方程:

$$\langle\psi|\psi\rangle\hat{H}\psi(x)-\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle\psi(x)=0 \quad 或$$

$$\hat{H}\psi(x)=\frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}\psi(x)\equiv E_\psi\psi(x)\ , \tag{11.36}$$

这正是精确的薛定谔方程.

因此,变分原理(11.33)——里兹变分法与量子力学薛定谔形式是等价的(对定态). 在附加条件下,E_ψ 最小,于是可得基态能量.

里兹方法可按下列过程用于许多实际问题. 先设(试验性)波函数 $\psi(x,\alpha_1,\cdots,\alpha_n)$,其中 α_i 是实参数;再按(11.33)式求解 $E_\psi(\alpha_1,\cdots,\alpha_n)$的最小值:

$$\frac{\partial}{\partial\alpha_i}(E_\psi(\alpha_1,\cdots,\alpha_n))=0\ . \tag{11.37}$$

由此可求出基态能量的偏高近似.

对于特殊类型的最低能态也可用里兹变分方法. 例如,对于角动量 $l=0$,$l=1$,$l=2$等的最低态,里兹变分法可以用于求解它们的最低能态. 试验波函数必须是相同类型;即它们必须是 $l=0$,$l=1$或 $l=2$角动量函数.

也可以求得同类态的次低态能量,只要使其与最低态正交. 可以如此推广做下去.

例11.6 里兹变分法的应用:谐振子

研究在谐振子势

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

中粒子的基态. 设试验波函数为

$$|\varphi\rangle=A\exp\left(-\frac{\lambda^2}{2}x^2\right)\ , \tag{2}$$

式中 A 和 λ 是自由参数. 当然,波函数归一化常数 A 是不重要的. 有意义的参数是 λ. 于是有

$$\begin{aligned}\hat{H}|\varphi\rangle&=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\right)A\exp\left(-\frac{\lambda^2}{2}x^2\right)\\&=A\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\lambda^2-\lambda^4x^2)+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\right]\exp\left(-\frac{\lambda^2}{2}x^2\right)\ ,\end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned}\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle&=A^2\left[\frac{\hbar^2}{2m}\left(\lambda^2\frac{\sqrt{\pi}}{\lambda}-\lambda^4\frac{\sqrt{\pi}}{2\lambda^3}\right)+\frac{1}{2}m\omega^2\frac{\sqrt{\pi}}{2\lambda^3}\right]\\&=\frac{A^2\sqrt{\pi}}{2\lambda^3}\left(\frac{\hbar^2\lambda^4}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\right)\ ,\end{aligned} \tag{4}$$

以及

$$\langle\varphi|\varphi\rangle = A^2\frac{\sqrt{\pi}}{\lambda}. \tag{5}$$

故能量是 λ 的函数：

$$E(\lambda) = \frac{\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle}{\langle\varphi|\varphi\rangle} = \frac{1}{2\lambda^2}\left(\frac{\hbar^2\lambda^4}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\right). \tag{6}$$

因此，按里兹变分法，得

$$\frac{\partial E}{\partial\lambda} = \frac{\hbar^2\lambda}{2m} - \frac{m\omega^2}{2\lambda^3} = 0. \tag{7}$$

解出 λ：

$$\lambda_0^4 = \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} \Rightarrow \lambda_0^2 = \frac{m\omega}{\hbar}. \tag{8}$$

所以基态能量为

$$\begin{aligned} E_0(\lambda_0) &= \frac{\hbar^2\lambda_0^2}{4m} + \frac{m\omega^2}{4\lambda_0^2} \\ &= \frac{\omega\hbar}{4} + \frac{\hbar\omega}{4} = \frac{1}{2}\hbar\omega. \end{aligned} \tag{9}$$

在上述特殊情况下，用变分法获得基态的精确结果（见第7章）. 基态波函数可由解得的 λ [(8)式]代入(2)式而得.（例11.6完）

11.4 含时微扰论

量子力学主要任务之一是计算从一个态 ψ_n 到另一个态 ψ_m 的跃迁概率. 这是在含时微扰 $V(\boldsymbol{r},t)$ 的影响下发生的问题，即“扰动”一个体系，使其状态发生跃迁. 体系从一个态到另一个态的跃迁问题的意义仅在于 $V(\boldsymbol{r},t)$ 在有限时间间隔 $t=0$ 到 $t=T$ 内作用于体系而引起的跃迁. 在此时间间隔之外，体系总能量是运动常数，可被测量.

在 $V(\boldsymbol{r},t)$ 作用下，波函数的变化可由薛定谔方程给出. 但解此方程一般有很大困难. 一般，由弱场——弱势 $V(\boldsymbol{r},t)$ 引发的跃迁可被看作微扰问题.

如果微扰已计入薛定谔方程，则具有以下形式：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}_0(\boldsymbol{r})\psi + V(\boldsymbol{r},t)\psi. \tag{11.38}$$

式中 $\hat{H}_0(\boldsymbol{r})$ 是未微扰时体系总能量算符；下角标0表示与时间无关. $V(\boldsymbol{r},t)$ 是微扰（微扰势）.

对于未微扰体系[由 $\hat{H}_0(\boldsymbol{r})$ 描述]的从能级 E_n 到 E_m 的跃迁概率 $W_{mn}(t)$ 的计算，最好采用 E 表象（能量表象）. 但首先要解决未微扰体系的本征值问题，即解方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\widetilde{\psi}}{\partial t}=\hat{H}_0(\boldsymbol{r})\widetilde{\psi}. \tag{11.39}$$

如果归一化波函数的定态部分满足方程

$$\hat{H}_0(\boldsymbol{r})\psi_k(\boldsymbol{r})=E_k\psi_k(\boldsymbol{r}), \tag{11.40}$$

则含时波函数

$$\widetilde{\psi}_k(\boldsymbol{r},t)=\psi_k(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_kt\right) \tag{11.41}$$

是未微扰体系的解. 它们构成一组完全函数集,从而(11.38)式的解可由这组完全集展开,即

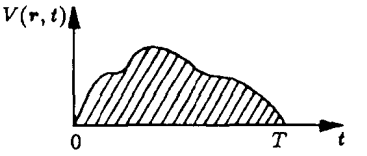


图11.2 在$0\leqslant t\leqslant T$时间内微扰的一般形式. 这种微扰是可以实现的,例如,在T时间间隔内接通外场;或入射一个粒与之碰撞(相互作用).

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_k a_k(t)\psi_k(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_kt\right)=\sum_k a_k(t)\widetilde{\psi}_k(\boldsymbol{r},t) \tag{11.42}$$

将此式代入方程(11.38),得

$$\mathrm{i}\hbar\sum_k\frac{\mathrm{d}a_k}{\mathrm{d}t}\widetilde{\psi}_k+\sum_k a_i\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\widetilde{\psi}_k}{\partial t}=\sum_k a_k\hat{H}_0\widetilde{\psi}_k+\sum_k a_kV\widetilde{\psi}_k, \tag{11.43}$$

或由于$\mathrm{i}\hbar\partial\widetilde{\psi}_k/\partial t=\hat{H}_0\widetilde{\psi}_k$,上式成为

$$\mathrm{i}\hbar\sum_k\frac{\mathrm{d}a_k}{\mathrm{d}t}\widetilde{\psi}_k(\boldsymbol{r},t)=\sum_k a_k(t)V\widetilde{\psi}_k(\boldsymbol{r},t). \tag{11.44}$$

对上式二边左乘$\psi_m^*(\boldsymbol{r},t)$,得

$$\mathrm{i}\hbar\sum_k\frac{\mathrm{d}a_k}{\mathrm{d}t}\psi_m^*\psi_k\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_k-E_m)t\right]$$

$$=\sum_k a_k(t)\psi_m^*\hat{V}\psi_k\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_k-E_m)t\right]. \tag{11.45}$$

考虑到波函数ψ_k的归一化并采用下列缩写符号

$$V_{mk}(t)\equiv\int\mathrm{d}^3x\psi_m^*V\psi_k\text{和}\ \omega_{km}\equiv\frac{E_k-E_m}{\hbar}, \tag{11.46}$$

将(11.45)式对$\mathrm{d}V$积分,得到下式,

$$\mathrm{i}\hbar\sum_k\frac{\mathrm{d}a_k}{\mathrm{d}t}\delta_{mk}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t}=\sum_k a_k(t)V_{mk}(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t}. \tag{11.47}$$

由于$\omega_{mm}=0$,可得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_m}{\mathrm{d}t}=\sum_k a_k(t)V_{mk}(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t}. \tag{11.48}$$

对于跃迁$E_m\to E_k$,频率W_{mk}称为玻尔频率.

假定开始时(即微扰加上之前),体系处于E_n. 则当$t=0$,

$$\psi(\boldsymbol{r},0)=\sum_k a_k(0)\widetilde{\psi}_k(\boldsymbol{r},0)=\widetilde{\psi}_n(\boldsymbol{r},0)=\psi_n(\boldsymbol{r}). \tag{11.49}$$

这意味着

$$a_n(0)=1,\quad a_n(0)=0\quad 当\quad k\neq n, \tag{11.50}$$

这也表明了 $a_k(t)$ 的意义.

为了更好地理解，先看 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 的归一化.

$$\begin{aligned}1&=\int \mathrm{d}^3x\widetilde{\psi}^*(\boldsymbol{r},t)\,\widetilde{\psi}(\boldsymbol{r},t)\\&=\sum_{k,k'}a_k^*(t)a_{k'}(t)\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_{k'}-E_k)t\right]\int \mathrm{d}^3x\psi_k^*(\boldsymbol{r})\psi_{k'}(\boldsymbol{r})\\&=\sum_{k,k'}a_k^*(t)a_{k'}(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}t}\delta_{kk'}\\&=\sum_k|a_k(t)|^2.\end{aligned} \tag{11.51}$$

显然，展开系数 $a_k(t)$ 必须在任何时间 t 满足归一化条件，特别是在有微扰的时间内($0\leqslant t\leqslant T$).

下面讨论 $a_k(t)$ 的意义. 在 t 时刻，波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 可写成

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_k a_k(t)\psi_k(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_kt\right). \tag{11.52}$$

矩阵元

$$\begin{aligned}\langle\psi_m(\boldsymbol{r})|\psi(\boldsymbol{r},t)\rangle&=\left\langle\psi_m(\boldsymbol{r})\left|\sum_k a_k(t)\psi_k(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_tk\right)\right.\right\rangle\\&=a_m(t)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_mt\right)\end{aligned} \tag{11.53}$$

描述了含时波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 与定态波函数 $\psi_m(\boldsymbol{r})$ 之间的重叠. 众所周知，在时刻 t，在 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 中找到能量为 E_m 的态 $\psi_m(\boldsymbol{r})$ 的概率是上式的平方，即

$$|\langle\psi_m(\boldsymbol{r})|\psi(\boldsymbol{r},t)\rangle|^2=|a_m(t)|^2. \tag{11.54}$$

因此，按初始条件[见(11.50)式]，$t=0$ 时，$a_m(t=0)=\delta_{mn}$，当 $t>0$ 时，一般 $a_m(t)\neq0$(对全部 m)；显然，$|a_k(t)|^2$ 是在 t 时刻体系处于能量为 E_k 的态 $\widetilde{\psi}_k$ 的概率. 考虑到初始条件，$|a_m(t)|^2$ 是在 $t=0$ 到 T 时间间隔内，态 φ_n 跃迁到 φ_m 的概率

$$W_{mn}(t)=|a_m(t)|^2. \tag{11.55}$$

现在的任务是要从联立微分方程(11.48)及初始条件(11.50)计算振幅 $a_m(t)$. 至此，上述问题已有清楚和精确的方程式. 但一般只能获得逐级近似解. 我们考虑这种情况，即 $V(\boldsymbol{r},t)$ 是小微扰，未微扰时，体系保留在初始状态不变. 这样，对于小微扰，零级近似为

$$a_k^{(0)}(t)=\delta_{nk}, \tag{11.56}$$

这就是，用初始条件(11.50)作为零级近似解. 以此再求下一级较好的近似解. 为此，将零级近似代入微分程(11.48)右边，可得一级近似解的方程：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_m^{(1)}}{\mathrm{d}t}=\sum_k a_k^{(0)}(t)V_{mk}(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t}=V_{mn}(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t}. \tag{11.57}$$

依次逐级做下去，直到所需的精度. 一般，微分方程迭代过程可写成如下形式：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_m^{(i+1)}}{\mathrm{d}t}=\sum_k a_k^{(i)}V_{mk}(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t}\ . \tag{11.58}$$

如果只限于一级近似，积分后就得

$$a_m^{(1)}(t)=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t V_{mn}(\tau)\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}\tau}\mathrm{d}\tau+\delta_{mn}. \tag{11.59}$$

这里，微扰已被用上. 假定对于 $t<0$和 $t>T$，$\hat{V}(\boldsymbol{r},t)=0$，且 $V(\boldsymbol{r},t)$很小，则一级近似为

$$\begin{aligned}a_m^{(1)}(t)&=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^T V_{mn}(\tau)\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}\tau}\mathrm{d}\tau\\&=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} V_{mn}(\tau)\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}\tau}\mathrm{d}\tau\ ,\quad m\neq n\ .\end{aligned} \tag{11.60}$$

实际上，这表明 $t>T$ 后，$a_m^{(1)}(t)$是常数，即对 $t>T$ 是运动常数. 微扰停止后，体系进入一个新的状态.

现在再仔细地研究 $a_m^{(1)}(t)$的意义. 为此，将微扰作傅里叶变换：

$$V(\boldsymbol{r},t)=\int_{-\infty}^{\infty}V(\boldsymbol{r},\omega)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\,\mathrm{d}\omega\ . \tag{11.61}$$

按傅里叶积分定理，傅里叶分量 $\hat{V}(\boldsymbol{r},t)$是

$$V(\boldsymbol{r},\omega)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}V(\boldsymbol{r},t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\,\mathrm{d}t\ . \tag{11.62}$$

于是矩阵元[见(11.46)式]为

$$\begin{aligned}V_{mn}(t)&=\int\mathrm{d}^3x\psi_m^*(\boldsymbol{r})V(\boldsymbol{r},t)\psi_n(\boldsymbol{r})\ ,\\&=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\,\mathrm{d}\omega\int\mathrm{d}^3x\psi_m^*(\boldsymbol{r})V(\boldsymbol{r},\omega)\psi_n(\boldsymbol{r})\ ,\\&=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}V_{mn}(\omega)\mathrm{d}\omega\ ,\end{aligned} \tag{11.63}$$

式中 $V_{mn}(\omega)$现在是傅里叶变换 $V(\boldsymbol{r},\omega)$的矩阵元，按傅里叶定理，类似于方程(11.62)，有

$$V_{mn}(\omega)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}V_{mn}(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\,\mathrm{d}t\ . \tag{11.64}$$

与式(11.60)比较，得

$$a_m^{(1)}(t)=\frac{2\pi}{\mathrm{i}\hbar}V_{mn}(\omega_{mn})\ . \tag{11.65}$$

从而求得跃迁概率为

$$W_{mn}(t)=\frac{4\pi^2}{\hbar^2}|V_{mn}(\omega_{mn})|^2;\ t\geqslant T \tag{11.66}$$

因此，对于 $t \geqslant T$，跃迁概率 W_{mn} 是常数，仅当 $V_{mn}(\omega_{mn}) \neq 0$ 时 W_{mn} 才不等于零. 即从态 ψ_n（能级 E_n）到态 ψ_m（能级 E_m）的跃迁仅当微扰谱 $V_{mn}(\omega_{mn})$［见(11.63)式］中包含频率 $\omega_{mn}=(E_m-E_n)/\hbar$ 时才可能发生. 这就是跃迁的共振行为.

显然，对于一个自身本征频率等于玻尔频率 ω_{mn} 的谐振子体系，如果外界微扰在不同的时间作用于振子，只有当振子的本征频率值在傅里叶谱范围内，才能被激发.

11.5 不含时微扰

如果

$$V(\boldsymbol{r},t)\begin{cases}=V(\boldsymbol{r}), & 0\leqslant t\leqslant T\\ =0, & \text{其他时间}\end{cases} \tag{11.67}$$

即，如果微扰只在时间 $0\leqslant t\leqslant T$ 内起作用，且与时间变化无关（见图11.3），则容易计算积分. 由(11.59)式，可得

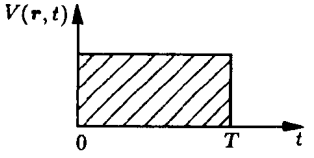


图11.3 在 $0\leqslant t\leqslant T$ 内的微扰不随时间而变化.

$$W_{mn}(t)=|a_m^{(1)}|^2=\frac{1}{\hbar^2}|V_{mn}|^2\Big|\underbrace{\int_0^t e^{i\omega_{mn}t}dt}_{f(t,\omega_{mn})}\Big|^2 \tag{11.68}$$

以及

$$f(t,\omega)=\frac{1}{\omega^2}|e^{i\omega t}-1|^2=\frac{4}{\omega^2}\sin^2\frac{\omega}{2}t=\frac{2}{\omega^2}(1-\cos\omega t). \tag{11.69}$$

式中 $f(t,\omega)$ 作为 ω 的函数，是图11.4的形式.

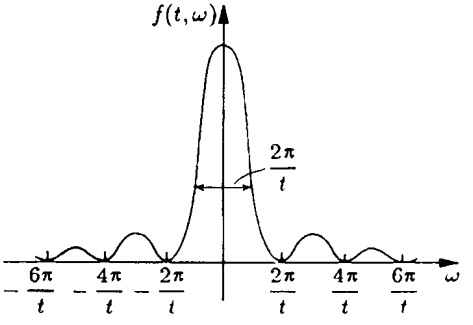


图11.4 当 $t\to\infty$，函数 $f(t,\omega)$ 趋向 $2\pi t\delta(\omega)$，即在 $\omega=0$ 处最大值随时间增长而变锐.

在 $\omega=0$ 处，有宽度为 $2\pi/t$ 的峰，显然，随 t 的增长，峰愈益变得明显和尖锐.

下列公式是严格成立的（与练习11.10比较）：

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t,\omega)\mathrm{d}\omega = 2\pi t \ . \tag{11.70}$$

和

$$\lim_{t\to\infty} f(t,\omega) = 2\pi t\delta(\omega) \ . \tag{11.71}$$

对于固定时间 t，(11.68)式的概率 W_{mn} 完全依赖于终态 m；W_{mn} 是微扰矩阵元的平方 $|V_{mn}|^2$ 与因子 $f(t,\omega_{mn})$ 之积，f 依赖于跃迁的玻尔频率 ω_{mn}. 因为权重因子 $f(t,\omega_{mn})$ 在 $\omega_{mn}=0$ 处有一个宽度为 $2\pi/t$ 的峰，故跃迁将主要发生在这样一些态，它们的能量集中在从始态能级跃迁的宽度为 $\delta E \cong 2\pi\hbar/t$ 的能带中. 这表明，跃迁过程中能量守恒准确到 $\delta E \cong 2\pi\hbar/t$. 对于 $t\to\infty$(从而 $T\to\infty$)，不发生跃迁. 从直觉也能理解这一点，因为对所有时间都是常数的微扰不能引发跃迁，因它不能“扰动”物理体系. 这并不奇怪，因为在某一时间间隔内的常数的傅里叶变换除包含了最终可计入的频率子集外，还包含了所有的频率.

11.6 连续态间的跃迁

至此，我们所考虑的“未微扰”算符 $\hat{H}_0(\boldsymbol{r})$ 只有分立谱，并使用非简并态的微扰公式. 适当改变这些公式，可使它们能用于简并态. 但是，要推广到连续谱就复杂了. 然而，在许多实际问题中，连续谱很是重要. 例如，原子的电离，它是(从分立的束缚态到连续态的跃迁——见图11.5a)由一个荷电粒子穿过原子时产生对原子的“扰动”而引起的；或荷电粒子的韧致辐射，它是由荷电粒子在其他粒子场的“扰动”下使其产生加速或减速而引起的(这是连续谱——连续谱的跃迁——见图11.5(b). 下面将从一般的观点讨论上述问题.

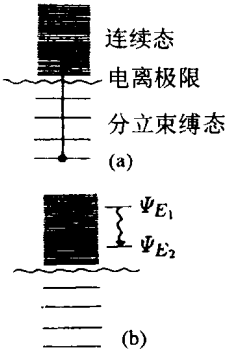


图11.5 (a)电离过程中束缚态到连续态的跃迁；(b) 韧致辐射过程中连续态 ψ_{E_1} 到连续态 ψ_{E_2} 的跃迁. 同时发射一个能量为 $\hbar\omega=E_1-E_2$ 的光子

如果算符 $\hat{H}_0(\boldsymbol{r})$ 也有连续谱(见图11.5)，即有本征函数如下：

$$\hat{H}_0\,\psi_k(\boldsymbol{r}) = E_k\psi_k(\boldsymbol{r})$$

和

$$\hat{H}_0\,\psi_\alpha(\boldsymbol{r}) = E(\alpha)\psi_\alpha(\boldsymbol{r}) \ . \tag{11.72}$$

式中 α 是连续谱的态的下角标. 相应地，含时薛定谔方程的定态解为

$$\widetilde{\varphi}_k(\boldsymbol{r},t) = \psi_k(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_k t\right) \ , \quad \widetilde{\varphi}_\alpha(\boldsymbol{r},t) = \psi_\alpha(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E(\alpha)t\right) \ . \tag{11.73}$$

对于分立态本征函数的归一化为：

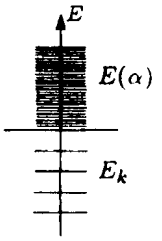


图11.6 分立谱(E_k)和连续谱$E(\alpha)$

$$\int \psi_{k'}^{*}(\boldsymbol{r},t)\,\widetilde{\psi}_{k}(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3x=\delta_{k'k}\,. \tag{11.74}$$

态$\widetilde{\psi}_k$与$\widetilde{\psi}_\alpha$之间的重叠积分因其正交而为零：

$$\int \hat{\psi}_{k}^{*}(\boldsymbol{r},t)\,\widetilde{\psi}_{\alpha}(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3x=0\,. \tag{11.75}$$

对于连续谱的波函数的归一化为

$$\int \widetilde{\psi}_{\alpha}^{*},(\boldsymbol{r},t)\,\widetilde{\psi}_{\alpha}(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3x=\frac{1}{n(\alpha)}\,\delta(\alpha-\alpha')\,. \tag{11.76}$$

式中$n(\alpha)$是α的正函数. 显然，函数$\widetilde{\widetilde{\psi}}_{\alpha}(\boldsymbol{r},t)=\sqrt{n(\alpha)}\,\widetilde{\psi}(\boldsymbol{r},t)$归一化到$\delta$函数(参见第5章).

对于“扰动”问题的解，必须用本征函数完全集，从而可进行线性组合：

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_{k}a_k(t)\,\widetilde{\psi}_{k}(\boldsymbol{r},t)+\int a_{\alpha}(t)\,\widetilde{\psi}_{\alpha}(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\alpha\,. \tag{11.77}$$

将此式代入薛定谔方程：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=(\hat{H}_0+V(\boldsymbol{r},t))\psi\,. \tag{11.78}$$

得

$$\begin{aligned}&\mathrm{i}\hbar\left(\sum_{k}\frac{\mathrm{d}a_k}{\mathrm{d}t}\,\widetilde{\psi}_{k}+\int\frac{\mathrm{d}a_{\alpha}(t)}{\mathrm{d}t}\,\widetilde{\psi}_{\alpha}\mathrm{d}\alpha\right)+\sum_{k}a_k\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\,\widetilde{\psi}_{k}}{\partial t}+\int a_{\alpha}(t)\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\,\widetilde{\psi}_{\alpha}}{\partial t}\mathrm{d}\alpha\\&=\sum_{k}a_k\hat{H}_0\,\widetilde{\psi}_{k}+\int a_{\alpha}(t)\hat{H}_0\,\widetilde{\psi}_{\alpha}\mathrm{d}\alpha+\sum_{k}a_kV\widetilde{\psi}_{k}+\int a_{\alpha}(t)V\widetilde{\psi}_{\alpha}\mathrm{d}\alpha\,,\end{aligned} \tag{11.79}$$

于是下式成立：

$$\mathrm{i}\hbar\left(\sum_{k}\frac{\mathrm{d}a_k}{\mathrm{d}t}\,\widetilde{\psi}_{k}+\int\frac{\mathrm{d}a_{\alpha}(t)}{\mathrm{d}t}\,\widetilde{\psi}_{\alpha}\mathrm{d}\alpha\right)=\sum_{k}a_kV\widetilde{\psi}_{k}+\int a_{\alpha}(t)V\widetilde{\psi}_{\alpha}\mathrm{d}\alpha\,. \tag{11.80}$$

仿照前述方法，对上式乘以波函数$\widetilde{\psi}_{k'}^{*}$或$\widetilde{\psi}_{\alpha}^{*}$得

$$\begin{aligned}&\mathrm{i}\hbar\left\{\sum_{k}\frac{\mathrm{d}a_k}{\mathrm{d}t}\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_{k'}-E_k)t\right]\psi_{k'}^{*}\psi_k\right.\\&\quad\left.+\int\frac{\mathrm{d}a_{\alpha}(t)}{\mathrm{d}t}\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_{k'}-E(\alpha))t\right]\psi_{k'}^{*}\psi_{\alpha}\mathrm{d}\alpha\right\}\\&=\sum_{k}a_k\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_{k'}-E_k)t\right]\psi_{k'}^{*}V\psi_k\\&\quad+\int a_{\alpha}(t)\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_{k'}-E(\alpha))t\right]\psi_{k'}^{*}V\psi_{\alpha}\mathrm{d}\alpha\,.\end{aligned} \tag{11.81}$$

或

$$\mathrm{i}\hbar\left\{\sum_{k}\frac{\mathrm{d}a_k}{\mathrm{d}t}\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E(\alpha')-E_k)t\right]\psi_{\alpha'}^{*}\psi_k\right.$$

$$+\int\frac{\mathrm{d}a_\alpha(t)}{\mathrm{d}t}\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E(\alpha')-E(\alpha))t\right]\psi_{\alpha'}^*\psi_\alpha\mathrm{d}\alpha\Big\}$$

$$=\sum_k a_k\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E(\alpha')-E_k)t\right]\psi_{\alpha'}^*V\psi_k$$

$$+\int a_\alpha(t)\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E(\alpha')-E(\alpha))t\right]\psi_{\alpha'}^*V\psi_\alpha\mathrm{d}\alpha\,. \tag{11.82}$$

对整个空间坐标积分，并考虑归一化和重叠积分，可求得

$$\mathrm{i}\hbar\sum_k\frac{\mathrm{d}a_k}{\mathrm{d}t}\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_{k'}-E_k)t\right]\delta_{kk'}=\sum_k a_k\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_{k'}-E_k)t\right]\int\mathrm{d}^3x\,\psi_{k'}^*V\psi_k$$

$$+\iint a_\alpha(t)\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_{k'}-E(\alpha))t\right]\psi_{k'}^*V\psi_\alpha\mathrm{d}\alpha\mathrm{d}^3x\,. \tag{11.83}$$

和

$$\mathrm{i}\hbar\int\frac{\mathrm{d}a_\alpha(t)}{\mathrm{d}t}\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E(\alpha')-E(\alpha))t\right]\frac{1}{n(\alpha)}\delta(\alpha-\alpha')\mathrm{d}\alpha$$

$$=\sum_k a_k\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E(\alpha')-E_k))t\right]\int\mathrm{d}^3x\,\psi_{\alpha'}^*V\psi_k$$

$$+\int\mathrm{d}^3x\int a_\alpha(t)\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E(\alpha')-E(\alpha))t\right]\psi_{\alpha'}^*V\psi_\alpha\mathrm{d}\alpha\,. \tag{11.84}$$

对于相互作用矩阵元，仍采用(11.46)式符号，下角标 σ 和 τ 既表示连续谱又表示分立谱. 即

$$V_{\sigma\tau}(t)\equiv\int\mathrm{d}^3x\psi_\sigma^*V(\boldsymbol{r},t)\psi_\tau. \tag{11.85}$$

将同样的做法推广到玻尔频率符号：

$$\omega_{\sigma\tau}=\frac{1}{\hbar}(E_\sigma-E_\tau)\,. \tag{11.86}$$

式中 $E_\sigma=E(\alpha)$ 或 $E_\sigma=E_k$ 都是可以的，这取决于 σ 对应于连续谱还是分立谱. 于是就得下列形式联立微分方程组：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_{k'}}{\mathrm{d}t}=\sum_k a_k\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}t}V_{k'k}(t)+\int a_\alpha(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'\alpha}t}V_{k'\alpha}(t)\mathrm{d}\alpha \tag{11.87a}$$

$$\frac{1}{n(\alpha')}\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_{\alpha'}(t)}{\mathrm{d}t}=\sum_k a_k\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{\alpha'k}t}V_{\alpha'k}(t)+\int a_\alpha(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{\alpha'\alpha}t}V_{\alpha'\alpha}(t)\mathrm{d}\alpha\,. \tag{11.87b}$$

由上述讨论可知 a_k 的物理意义；但对 $a_\alpha(t)$ 的情况稍有不同. 为了明确其物理意义，仿照(11.51)式的办法，可得

$$1=\int\mathrm{d}^3x\psi^*\psi=\sum_{kk'}a_k^*a_{k'}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{kk'}t}\int\mathrm{d}^3x\psi_k^*\psi_{k'}$$

$$+\sum_k\int\mathrm{d}\alpha\left(a_k^*a_\alpha(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k\alpha}t}\int\mathrm{d}^3x\psi_k^*\psi_\alpha+a_\alpha^*(t)a_k\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{\alpha k}t}\int\mathrm{d}^3x\psi_\alpha^*\psi_k\right)$$

$$+\int\mathrm{d}\alpha\int\mathrm{d}\alpha'a_\alpha^*(t)a_{\alpha'}(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{\alpha\alpha'}t}\int\mathrm{d}^3x\psi_\alpha^*\psi_{\alpha'}$$

$$= \sum_k |a_k|^2 + \int \mathrm{d}\alpha \int \mathrm{d}\alpha' a_\alpha^*(t) a_{\alpha'}(t) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{\alpha\alpha'}t} \frac{1}{n(\alpha)} \delta(\alpha - \alpha')$$

$$= \sum_k |a_k|^2 + \int \mathrm{d}\alpha |a_\alpha(t)|^2 \frac{1}{n(\alpha)} . \tag{11.88}$$

正如所预料的，对于连续谱的波函数，只有

$$|a_\alpha(t)|^2 \frac{1}{n(\alpha)} \mathrm{d}\alpha . \tag{11.89}$$

有概率意义. 更精确地说，(11.89)式给出体系处于态 α 至 $\alpha+\mathrm{d}\alpha$ 之间的概率.

投影算符

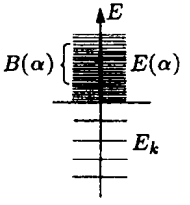


图11.7 连续谱范围

设 $B(\alpha)$是参数 α 连续取值的范围(相当于一组相邻态，见图11.7)，因而算符

$$\hat{P}_B = \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha \tilde{\psi}_\alpha(\boldsymbol{r},t) n(\alpha) \tilde{\psi}_\alpha^*(\boldsymbol{r}',t) \tag{11.90}$$

表示对 $B(\alpha)$范围内态的投影. 投影算符作用如下：

$$\hat{P}_B \psi = \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha \tilde{\psi}_\alpha(\boldsymbol{r},t) n(\alpha) \int \mathrm{d}^3x' \tilde{\psi}_\alpha^*(\boldsymbol{r}',t) \psi(\boldsymbol{r}',t) . \tag{11.91}$$

$\hat{P}_B$对波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$的作用被定义为(11.91)式中对 $\boldsymbol{r}'$的积分. 投影算符类似于韦尔包(本征微分方程——见第5章).

如果 ψ 是任意波函数，由展开式

$$\psi = \sum_k a_k \tilde{\psi}_k(\boldsymbol{r}',t) + \int \mathrm{d}\alpha' a_{\alpha'}(t) \tilde{\psi}_{\alpha'}(\boldsymbol{r}',t)$$

$$= \sum_k a_k \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar} E_k t\right) \psi_k(\boldsymbol{r}') + \int \mathrm{d}\alpha' a_{\alpha'}(t) \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar} E(\alpha') t\right) \psi^{\alpha'}(\boldsymbol{r}') \tag{11.92}$$

可得

$$\hat{P}_B \psi = \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha \tilde{\psi}_\alpha(\boldsymbol{r}',t) n(\alpha) \left\{ \sum_k a_k \exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E(\alpha) - E_k)t\right] \int \mathrm{d}^3x' \psi_\alpha^*(\boldsymbol{r}') \psi_k(\boldsymbol{r}') \right.$$

$$\left. + \int \mathrm{d}\alpha' a_{\alpha'}(t) \exp\left[+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E(\alpha) - E(\alpha'))t\right] \int \mathrm{d}^3x' \psi_\alpha^*(\boldsymbol{r}') \psi_{\alpha'}(\boldsymbol{r}') \right\}$$

$$= \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha \tilde{\psi}_\alpha(\boldsymbol{r}',t) n(\alpha) \int \mathrm{d}\alpha' a_{\alpha'}(t) \exp\left[+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E(\alpha) - E(\alpha'))t\right] \frac{\mathrm{i}}{n(\alpha)} \delta(\alpha - \alpha')$$

$$= \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha a_\alpha(t) \tilde{\psi}_\alpha(\boldsymbol{r}',t) . \tag{11.93}$$

这样，投影算符 $\hat{P}_B$将波函数 ψ 投影到 $B(\alpha)$范围内的态 $\tilde{\psi}_\alpha$上. 这也就是“投影”一词的含义. 如果将能量 $E(\alpha)$当作一个新参数(即将 α 变换成 E)，并用 $B(E)$表示相应的能量范围，则投影算符也可写成

$$\hat{P}_B = \int_{B(E)} \mathrm{d}E \tilde{\psi}_a(\boldsymbol{r}',t)\, \varrho_a(E)\, \tilde{\psi}_a^*(\boldsymbol{r}',t)\ , \tag{11.94}$$

式中

$$\varrho_a(E) = n(\alpha)\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}E}\ . \tag{11.95}$$

量 $\varrho_a(E)$称为能量为 E 时的态密度. 考察算符(11.94),可以看到,$\varrho_a(E)$是单位能量范围内的态数目. 下面考察 $\hat{P}_B$ 的二个性质:

(a) 等幂性: $\hat{P}_B^2 = \hat{P}_B$

实际上,利用 $\psi = \sum a_k \tilde{\psi}_k + \int \mathrm{d}\alpha a_a(t)\, \tilde{\psi}_a$,有

$$\begin{aligned}
\hat{P}_B^2\psi &= \hat{P}_B(\hat{P}_B\psi)\\
&= \hat{P}_B \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha a_a(t)\, \tilde{\psi}_a(\boldsymbol{r}',t)\\
&= \int_{B(\alpha')} \mathrm{d}\alpha'\, \tilde{\psi}_{\alpha'}(\boldsymbol{r}',t) n(\alpha') \int \mathrm{d}^3x'\, \tilde{\psi}_{\alpha'}^*(\boldsymbol{r}',t) \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha a_a(t)\, \tilde{\psi}_a(\boldsymbol{r}',t)\\
&= \int_{B(\alpha')} \mathrm{d}\alpha'\, \tilde{\psi}_{\alpha'}(\boldsymbol{r}',t) n(\alpha') \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha a_a(t) \underbrace{\int \mathrm{d}^3x'\, \tilde{\psi}_{\alpha'}^*(\boldsymbol{r}',t)\, \tilde{\psi}_a(\boldsymbol{r}',t)}_{[1/n(\alpha)]\delta(\alpha-\alpha')}\\
&= \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha a_a(t)\, \tilde{\psi}_a(\boldsymbol{r}',t) = \hat{P}_B\psi.
\end{aligned} \tag{11.96}$$

由于对任意 ψ 上式都成立,故等幂关系 $\hat{P}_B^2 = \hat{P}_B$ 是普遍成立的.

(b) 厄米性: $\hat{P}_B^+ = \hat{P}_B$

如果 $\phi = \sum b_k \tilde{\psi}_k + \int \mathrm{d}\alpha b_a(t)\, \tilde{\psi}_a$,则有

$$\hat{P}_B\phi = \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha b_a(t)\, \tilde{\psi}_a(\boldsymbol{r}',t)\ .$$

下面研究算符 $\hat{P}_B^+$对任意 ϕ 和 ψ 的作用. 考虑积分

$$\begin{aligned}
\int \mathrm{d}^3x \phi^*\, \hat{P}_B^+\psi &= \int \mathrm{d}^3x (\hat{P}_B\phi)^*\psi\\
&= \int \mathrm{d}^3x \left(\int_{(B\alpha)} \mathrm{d}\alpha b_a(t)\, \tilde{\psi}_a(\boldsymbol{r}',t)\right)^* \left(\sum a_k \tilde{\psi}_k + \int \mathrm{d}\alpha' a_{\alpha'}(t)\, \tilde{\psi}_{\alpha'}\right)\\
&= \int_{(B\alpha)} \mathrm{d}\alpha b_a^*(t) \left(\underbrace{a_k \int \mathrm{d}^3x\, \tilde{\psi}_a^* \tilde{\psi}_k}_{=0} + \int a_{\alpha'}(t) \underbrace{\int \mathrm{d}^3x\, \tilde{\psi}_a^* \tilde{\psi}_{\alpha'} \mathrm{d}\alpha'}_{[1/n(\alpha)]\delta(\alpha-\alpha')}\right)\\
&= \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha b_a^*(t) \int \mathrm{d}\alpha' a_{\alpha'}(t) \frac{1}{n(\alpha)}\delta(\alpha-\alpha')
\end{aligned}$$

$$= \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha b_\alpha^*(t)\, a_\alpha(t)\, \frac{1}{n(\alpha)} . \tag{11.98}$$

另一方面，计算

$$\begin{aligned}
\int \mathrm{d}^3x \phi^* \hat{P}_B \psi &= \int \mathrm{d}^3x \left(\sum b_k \widetilde{\psi}_k + \int \mathrm{d}\alpha' b_{\alpha'}(t) \psi_{\alpha'} \right)^* \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha a_\alpha(t)\, \widetilde{\psi}_\alpha(\boldsymbol{r}', t) \\
&= \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha a_\alpha(t) \left(\sum b_k^* \underbrace{\int \mathrm{d}^3x\, \widetilde{\psi}_k^* \widetilde{\psi}_\alpha}_{=0} + \int b_{\alpha'}^*(t) \underbrace{\int \mathrm{d}^3x\, \widetilde{\psi}_\alpha^* \widetilde{\psi}_{\alpha'} \mathrm{d}\alpha'}_{[1/n(\alpha)\delta(\alpha-\alpha')]} \right) \\
&= \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha a_\alpha(t) \int \mathrm{d}\alpha' b_{\alpha'}^*(t) \frac{1}{n(\alpha)} \delta(\alpha - \alpha') \\
&= \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha b_\alpha^*(t) a_\alpha(t) \frac{1}{n(\alpha)} = \int \mathrm{d}^3x \phi^* \hat{P}_B^+ \psi
\end{aligned} \tag{11.99}$$

由于 ϕ 和 ψ 是任意的，所以 $\hat{P}_B^+ = \hat{P}_B$，从而证明了 $\hat{P}_B$ 是厄米的.

现在回到跃迁概率的计算. 由于 $\hat{P}_B \psi$ 产生 $B(\alpha)$ 范围内态 ψ_α 邻近的一些波函数，所以绝对值 $\int |\hat{P}_B \psi|^2 \mathrm{d}^3x$ 正是发现体系在 $B(\alpha)$ 范围内的态的概率 W_B：

$$\begin{aligned}
W_B &\underset{\text{def}}{\equiv} \int |\hat{P}_B \psi|^2 \mathrm{d}^3 x = \int \mathrm{d}^3x (\hat{P}_B \psi)^* \hat{P}_B \psi(\boldsymbol{r}', t) \\
&= \int \mathrm{d}^3x \psi^* \hat{P}_B^+ \hat{P}_B \psi = \int \mathrm{d}^3x \psi^* \hat{P}_B \hat{P}_B \psi = \int \mathrm{d}^3x \psi^* \hat{P}_B \psi(\boldsymbol{r}', t) \\
&= \int \mathrm{d}^3x \left(\sum a_k \widetilde{\psi}_k(\boldsymbol{r}', t) + \int \mathrm{d}\alpha' a_{\alpha'}(t) \widetilde{\psi}_{\alpha'}(\boldsymbol{r}', t) \right)^* \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha a_\alpha(t) \widetilde{\psi}_\alpha(\boldsymbol{r}', t) \\
&= \int \mathrm{d}\alpha' a_{\alpha'}^*(t) \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha a_\alpha(t) \frac{1}{n(\alpha)} \delta(\alpha - \alpha') \\
&= \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha a_\alpha^*(t) a_\alpha \frac{1}{n(\alpha)} = \int_{B(\alpha)} \mathrm{d}\alpha \left| \frac{a_\alpha(t)}{n(\alpha)} \right|^2 n(\alpha) \\
&= \int_{B(E)} \left| \frac{a_\alpha(t)}{n(\alpha)} \right|^2 \varrho_\alpha(E) \mathrm{d}E .
\end{aligned} \tag{11.100}$$

如果体系初始时处于分立谱的态 n，即 $a_k(0) = \delta_{nk}$，$a_\alpha(0) = 0$. 因此，对于一级近似，由(11.87)式可得

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}a_k^{(1)}}{\mathrm{d}t} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{kn}t} V_{kn}(t) \; ; \quad \frac{1}{n(\alpha)} \mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}a_\alpha^{(1)}(t)}{\mathrm{d}t} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{\alpha n}t} V_{\alpha n}(t) . \tag{11.101}$$

对于谱的分立部分，与以前的结果[见(11.57)式]相同. 因此这里只讨论第二部分，它们描述跃迁到连续谱的情况(如电离). 对上式积分，得

$$\frac{a_\alpha^{(1)}(t)}{n(\alpha)} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \int_0^t V_{\alpha n}(\tau) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{\alpha n}\tau} \mathrm{d}\tau \tag{11.102}$$

和

$$W_{n\to B}=\int_{B(E)}\left|\frac{a_\alpha^{(1)}(t)}{n(\alpha)}\right|^2\varrho_\alpha(E)\mathrm{d}E$$

$$=\frac{1}{\hbar^2}\int_{B(E)}\left|\int_0^t V_{\alpha n}(\tau)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{\alpha n}\tau}\,\mathrm{d}\tau\right|^2\varrho_\alpha(E)\mathrm{d}E, \tag{11.103}$$

如果跃迁不是发生在一个特殊的态上,则跃迁概率就是发现体系在以后时刻处于 $B(\alpha)$ 范围内的态 $\widetilde{\varphi}_\alpha(E)$ 的概率. 注意(11.80)式中 $\alpha=\alpha(E)$.

如果初态(由 $\alpha=\beta$ 表示)属于连续谱,则 $a_k(0)=0$ 和 $a_\alpha(0)=\delta(\beta-\alpha)$. 这结果是类似的,即

$$\frac{a_\alpha(t)}{n(\alpha)}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t V_{\alpha\beta}(\tau)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{\alpha\beta}\tau}\,\mathrm{d}\tau\,. \tag{11.104}$$

这就导致跃迁概率 $W_{\beta\to\alpha}$,

$$W_{\beta\to B}=\frac{1}{\hbar^2}\int_{B(E)}\left|\int_0^t V_{\alpha\beta}(\tau)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{\alpha\beta}\tau}\,\mathrm{d}\tau\right|^2\varrho_\alpha(E)\mathrm{d}E\,. \tag{11.105}$$

如果在 $0<t<T$ 时间间隔内,微扰是常数,即

$$V(\boldsymbol{r},t)\begin{cases}=V(\boldsymbol{r}) & \text{当 } 0\leqslant t\leqslant T\\ =0 & \text{其他时间,}\end{cases}$$

则

$$V_{\alpha\beta}(\tau)\equiv\int\mathrm{d}^3x\psi_\alpha^*\hat{V}(\boldsymbol{r})\psi_\beta=V_{\alpha\beta}, \tag{11.106}$$

于是得

$$W_{\beta\to B}=\frac{1}{\hbar^2}\int_{B(E)}|V_{\alpha\beta}|^2\,f(t,\omega_{\alpha\beta})\,\varrho_\alpha(E)\mathrm{d}E\,, \tag{11.107}$$

式中[见(11.69)]

$$f(t,\omega)=\left|\int_0^t\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\tau}\,\mathrm{d}\tau\right|^2=\frac{2}{\omega^2}\,(1-\cos\,\omega t)\,. \tag{11.108}$$

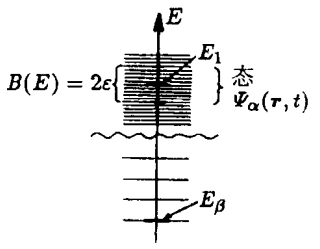
在(11.107)式中,矩阵元平方 $|V_{\alpha\beta}|^2$ 不能提出积分号外,因为它因 $\alpha(E)$ 而与积分变量相联系. 另外,(11.107)式完全类似于(11.68)式的结果,只是现在出现终态密度 $\varrho_\alpha(E)$. 如果这些终态集中在能量 E_1 的态的附近,即 $\varrho_\alpha(E)=\delta(E-E_1)$,则(11.68)式立即可由(11.107)式导出.

例11.7 单位时间的跃迁概率——费米黄金规则

这里我们考察跃迁到能量在 $\alpha[E_1-(\varepsilon/2),E_1+(\varepsilon/2)]$ 间隔内的态 $\widetilde{\varphi}_\alpha$ 的跃迁. 宽度 ε 足够小,以至于在这个间隔内 $V_{\alpha\beta}$ 和 $\varrho_\alpha(E)$ 可看作常数,即与 α 或 E 无关. 于是跃迁概率(11.107)可写成

$$W_{\beta\to B}=\frac{1}{\hbar^2}\,|V_{\alpha\beta}|^2\,\varrho_\alpha(E_1)\int_{B(E)}f(t,\omega_{\alpha\beta})\mathrm{d}E\,, \tag{1}$$

式中 $B(E)=[E\,|\,E_1-(\varepsilon/2)<E<E_1+(\varepsilon/2)]$.



在(a)情况中，从能量为 E_β 的态 ψ_β 到能量 E_1 附近 $B(E)$ 的连续态 $\widetilde{\varphi}_\alpha(E)$ 的跃迁.

如果时间选得足够长，使 ε 比包含在函数 $f(t,\omega)$ 中的振子频率大得多，即

$$\varepsilon \gg \frac{2\pi\hbar}{t}\,, \tag{2}$$

[与图11.4中 $f(t,\omega)$ 比较]，则 $W_{\alpha\to\beta}$ 中的积分可被直接估算. 但必须区别下列三种情况：

(a) $f(t,\omega)$ 的中心峰在积分范围之外(见左图)即

$$E_1 - E_\beta \gg \varepsilon \gg \frac{2\pi\hbar}{t}\,. \tag{3}$$

显然，在这种情况下，体系在微扰影响下改变能量(能量不守恒). 利用

$$f(t,\omega) = \frac{2}{\omega^2}(1-\cos\omega t)$$

可求得

$$\int_{B(E)} f(t,\omega_{\alpha\beta})\mathrm{d}E = \int_{E_1-\varepsilon/2}^{E_1+\varepsilon/2} \frac{2\hbar^2}{(E-E_\beta)^2}\,\mathrm{d}E - \int_{(E_1-\varepsilon/2-E_\beta)/\hbar}^{(E_1+\varepsilon/2-E_\beta)/\hbar} \frac{2\hbar}{\omega^2}\cos\omega t\,\mathrm{d}\omega\,. \tag{4}$$

式中第二项积分可忽略，因为按对 ϱ 的假设(2)，积分包括许多振动，并且 $\cos\omega t$ 只在在 -1 和1之间取值. 因而

$$\int_{B(E)} f(t,\omega_{\alpha\beta})\mathrm{d}E = -\frac{2\hbar^2}{E-E_\beta}\Bigg|_{E_1-\varepsilon/2}^{E_1+\varepsilon/2} \frac{2\hbar^2\varepsilon}{(E_1-E_\beta)^2-\varepsilon^2/4} \approx \frac{2\hbar^2\varepsilon}{(E_1-E_\beta)^2}\,, \tag{5}$$

及不含时的跃迁概率表示式为

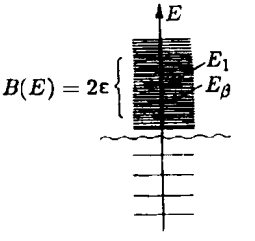
$$W_{\beta\to B(E_1)} = \frac{2\varepsilon|V_{\alpha\beta}|^2}{(E_1-E_\beta)^2}\,\varrho(E_1)\,. \tag{6}$$

现在考虑第二种情况.

(b) $E_1-E_\beta\approx\varepsilon\gg\dfrac{2\pi\hbar}{t}$. (7)

这时，中心峰位于积分区间内，并且对于时间积分的主要贡献也来自这一部分(见右图). 将积分限扩展到 $\pm\infty$，仅产生很小的误差，即

$$\int_{B(E)} f(t,\omega_{\alpha\beta})\,\mathrm{d}E \approx 2\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1-\cos\omega t}{\omega^2}\,\mathrm{d}\omega. \tag{8}$$



对情况(b)，E_β 处于 $B(E)$ 之为.

根据留数定理，积分值为

$$2\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1-\cos\omega t}{\omega^2}\mathrm{d}\omega = 2\pi t,\ \text{这样}\quad \int_{B(E)}^{-\infty} f(t,\omega_{\alpha\beta})\mathrm{d}E \approx 2\pi\hbar t \tag{9}$$

于是有

$$W_{\beta\to B(E)}=\frac{2\pi}{\hbar}|V_{\alpha\beta}(E)|^2\varrho_\alpha(E)t \tag{10}$$

式中 E 已是自变量,因为主要贡献来自 $\omega=0$,即 $E_\alpha=E_\beta=E$. 由于终态与始态有相同能量,这个跃迁过程中能量守恒. 而且,因为 $\varepsilon\gg 2\pi\hbar/t$,跃迁概率大于其他各部分之和. 下面引入单位时间内的跃迁概率 $w_{\alpha\to\beta}$,自然地被定义为

$$w_{\beta\to B(E)}\equiv\frac{\mathrm{d}W_{\beta\to B(E)}}{\mathrm{d}t}\ . \tag{11}$$

由(6)式可见,$W_{\alpha\to\beta}$对于在跃迁过程中能量不守恒的情况是与时间无关的,故而 $w_{\alpha\to\beta}$为零. 但是,对于能量守恒的跃迁,有下面的重要公式:

$$p_{\beta\to B(E)}=\frac{2\pi}{\hbar}|V_{\alpha\beta}(E)|^2\varrho_\alpha(E)\ . \tag{12}$$

应当再次强调,式中的矩阵元和态密度是相对于态 α 的,态 α 与初态具有相同能量 E_β. 式(12)称为**费米黄金规则**.

由这个公式的推导过程可知,它的适用条件是清楚的. 再一次扼要重述二个最基本的假定. 时间 t 必须足够长,以保证 $\varepsilon\gg 2\pi\hbar/t$;另一方面,时间又必须足够短,以满足一级微扰近似要求,即 $w_{\alpha\to\beta}t\ll 1$. (例11.7完)

例11.8 电子被原子核的弹性散射

我们在这个例子中,给出费米黄金规则的应用,从而阐明散射理论中的某些概念.

考虑一个高速电子被电荷为 Z 的原子核散射. 对于这种情况,电子-核之间的库仑作用能可当作微扰:

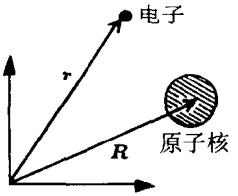
$$V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})=\frac{Ze^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}|}\exp\left(-\frac{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}|}{d}\right)\ , \tag{1}$$

式中 $\boldsymbol{r}$ 是电子坐标,$\boldsymbol{R}$ 是原子核坐标. 式中引入指数因子以反映核周围的电子云对核的屏蔽效应;同时这个因子也可使积分不发散. 长度 d 是屏蔽的距离的度量. 当 $|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}|\gg d$ 时,核电荷完全被其束缚电子所屏蔽,从而无相互作用.

设 $|\varphi_i\rangle$ 描述散射前体系的状态,$|\varphi_f\rangle$ 描述散射后体系的状态. 为了了解原子核的结构(电荷分布),需要计算从 $|\varphi_i\rangle\to|\varphi_f\rangle$ 的跃迁概率,以便与实验比较. 散射前,电子处于动量为 $\boldsymbol{p}_0$,能量为 E_0 的状态;被库仑场(1)散射后变成动量为 $\boldsymbol{p}$,能量为 E 的状态. 因为这些是连续态,故单位时间内的跃迁概率可由例11.7的式(2)给出:

$$w=\frac{2\pi}{\hbar}|\langle\varphi_f|V|\varphi_i\rangle|^2\varrho_f(E)\ . \tag{2}$$

电子-核体系的总波函数是电子波函数与核波函数之积. 近似地用平面波表示电子波函数,这称为玻恩近似. 但是这只对电子-核互作用很小,即核电荷不太大、电子速度足够大的情况才适用. 上述条件的数学表式为



一个电子被原子核散射.

$$\frac{Z}{137}\frac{c}{v} \ll 1 . \tag{3}$$

于是，波函数为

$$\psi_i = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}_0 \cdot \boldsymbol{r}\right)\phi_i(\boldsymbol{R}) ,$$

$$\psi_f = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{r}\right)\phi_f(\boldsymbol{R}) , \tag{4}$$

或写成

$$|\psi_i\rangle = |\boldsymbol{k}_0|i\rangle, \quad |\psi_f\rangle = |\boldsymbol{k}|f\rangle . \tag{5}$$

也可表示为

$$\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}_0\rangle = \exp(i\boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{r}\rangle = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}_0 \cdot \boldsymbol{r}\right) ,$$

$$\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}\rangle = \exp(i\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{r}\right) ,$$

$$\langle \boldsymbol{R}|i\rangle = \phi_i(\boldsymbol{R}) ,$$

$$\langle \boldsymbol{R}|f\rangle = \phi_f(\boldsymbol{R}) , \tag{6}$$

这是某些作者使用的符号，本书有时也使用(例如，参见第15章).

$\phi(\boldsymbol{R})$是核归一化波函数. 为了用一般的方法定义平面波的密度，所以不用(11.76)和(11.75)的方式对平面波进行归一化(即不把平面波归一化成 δ 函数).

右矢$|k\rangle$构成一组正交函数完全集：

$$\langle \boldsymbol{k}|\boldsymbol{k}'\rangle = (2\pi)^3\,\delta(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') , \quad \int |\boldsymbol{k}\rangle \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\langle \boldsymbol{k}| = 1 . \tag{7}$$

这些公式在计算态密度时很有用. 现在计算矩阵元. 由于波函数可分成电子波函数与核波函数之积，故体积元 dV 也分成电子空间体积元 dV_e 与核空间体积元 dV_n 之积. 所以有

$$\langle \psi_f|V|\psi_i\rangle = Ze^2\int \phi_f^*(\boldsymbol{R})\,\phi_i(\boldsymbol{R}) \int \frac{\exp(-|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}|/d)}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}|}\, e^{i(\boldsymbol{k}_0 - \boldsymbol{k})\cdot \boldsymbol{r}}\, dV_e\, dV_n . \tag{8}$$

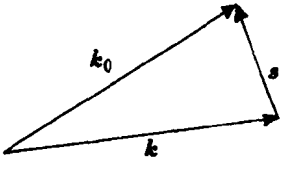
下角标 e 和 n 分别表示“电子”和“核”. 首先对电子坐标积分，并把 $\boldsymbol{k}_0 - \boldsymbol{k}$ 写成矢量 $\boldsymbol{s}$(见右图)

$$\boldsymbol{s} = \boldsymbol{k}_0 - \boldsymbol{k} . \tag{9}$$

因此，$\hbar\boldsymbol{s} = \boldsymbol{p}_0 - \boldsymbol{p}$ 是在散射过程中电子的动量向核转移的结果。(见图). 显然，对 dV_e 的积分是 R 的函数：

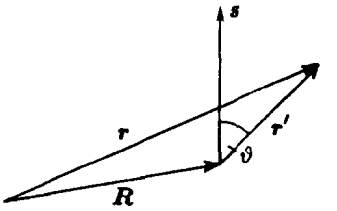
$$J_e(\boldsymbol{R}) = \int \frac{\exp(1 - |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}|/d)}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}|} \exp^{i(\boldsymbol{k}_0 - \boldsymbol{k})\cdot \boldsymbol{r}}\, dV_e . \tag{10}$$

由于积分是对整个空间的，故可改变坐标系后再对整个空间积分(积分限不须改变). 用 $\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}$ 代替 $\boldsymbol{r}$，并引入球坐标，θ 是 $\boldsymbol{s}$ 与 $\boldsymbol{r}'$ 之间的夹角(见图). 在这样的坐标系中，有



矢量 $\hbar\boldsymbol{S}$ 描述动量从电子到核的转换. $\boldsymbol{p}_0 = \hbar\boldsymbol{k}_0$ 和 $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$ 分别表示碰撞前后的电子动量

$$dV_e = r'^2\,dr'\,\sin\theta\,d\theta\,d\varphi \tag{11}$$



新坐标 r'. 矢量 s 是极轴.

由 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}'+\boldsymbol{R}$ 可得

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}&=\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}=\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}'+\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{R}\\&=sr'\cos\theta+\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{R}.\end{aligned}\tag{12}$$

于是积分变为

$$J_e(\boldsymbol{R})=\int\frac{e^{-r'/d}}{r'}e^{i(sr'\cos\theta+\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{R})}r'^2\sin\theta\,dr'\,d\theta\,d\varphi$$

$$=2\pi e^{i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{R}}\int_0^\infty\int_0^\pi r'\,e^{-r'/d}e^{isr'\cos\theta}\sin\theta\,d\theta\,dr'$$

$$=2\pi e^{i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{R}}\int_0^\infty r'\,e^{-r'/d}\frac{1}{isr'}(e^{isr'}-e^{-isr'})dr'$$

$$=2\pi e^{i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{R}}\frac{1}{is}\int_0^\infty(e^{(is-1/d)r'}-e^{(is+1/d)r'})dr'$$

$$=2\pi e^{i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{R}}\frac{1}{is}\left(\frac{e^{isr'}}{is-1/d}+\frac{e^{-isr'}}{is+1/d}\right)e^{-r'/d}\Big|_0^\infty$$

$$=-2\pi e^{i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{R}}\frac{1}{is}\left(\frac{1}{is-1/d}+\frac{1}{is+1/d}\right)$$

$$=e^{i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{R}}\frac{4\pi}{-s^2+1/d^2}.\tag{12}$$

可以简化上式：如果 $s^2d^2\gg1$，上式分母中 $1/d^2$ 可略去. 这表明动量转移不必变得很小. 因而

$$J_e(\boldsymbol{R})\approx e^{i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{R}}\frac{4\pi}{s^2}.\tag{14}$$

于是矩阵元可取以下形式：

$$\langle\psi_f|V|\psi_i\rangle=Ze^2\frac{4\pi}{s^2}\int\phi_f^*(\boldsymbol{R})e^{i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{R}}\phi_i(\boldsymbol{R})\,dV_n.\tag{15}$$

对弹性散射，原子核的状态并不改变. 设原子核处于基态 ϕ. 则有 $\phi_f=\phi_i=\phi$，乘积 $Z\phi^*\phi(\boldsymbol{R})$ 是核中质子电荷密度分布. 引入核的电荷密度 $\varrho_p(\boldsymbol{R})$ 以代替波函数（更确切地说，$\varrho_p(\boldsymbol{R})$ 是不带因子 e 的电荷密度，这一点已清楚地指出过）：

$$Z\phi^*\phi=\varrho_p(\boldsymbol{R}),\quad\int\varrho_p(\boldsymbol{R})dV_n=Z.\tag{16}$$

为了进一步简化，假定电荷分布是球对称的，则有

$$\varrho_p(\boldsymbol{R})=\varrho_p(R).\tag{17}$$

这一假定只对幻数附近的原子核才适用. 其他核略具长球形. 因此，对于矩阵元有如下表式：

$$\langle\psi_f|\hat{V}|\psi_i\rangle=\frac{4\pi e^2}{s^2}\int\varrho_p(\boldsymbol{R})e^{i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{R}}dV_k$$

$$= \frac{4\pi e^2}{s^2} F(s) . \tag{18}$$

式中量 $F(s)$ 称为形状因子. 它是经傅里叶变换的电荷分布. 反映了核电荷分布相对于点结构的偏差. 的确，如果假定核是一个点(即 $\varrho_p(\boldsymbol{R})=\delta^3(\boldsymbol{R})$)，就得到 $F=1$

再一次引入球坐标，使 s 为极轴，则形状因子 $F(s)=\int \varrho_p(R)\, e^{is\cdot R} \mathrm{d}V_k$ 可进一步波简化. 由于

$$\mathrm{d}V_k = R^2 \sin\theta \,\mathrm{d}R\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi \quad 和 \quad \boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{R} = Rs\cos\theta, \tag{19}$$

故得

$$\begin{aligned} F(s) &= 2\pi \int_0^\infty \int_0^\pi \varrho_{\mathrm{p}}(R) e^{is R\cos\theta} R^2 \sin\theta \,\mathrm{d}R\,\mathrm{d}\theta \\ &= 2\pi \int_0^\infty \varrho_{\mathrm{p}}(R) \left(-\int_0^\pi e^{is R\cos\theta} d(\cos\theta) \right) R^2 \,\mathrm{d}R \\ &= 2\pi \int_0^\infty \varrho_{\mathrm{p}}(R) \frac{1}{isR} (e^{isR} - e^{-isR}) R^2 \,\mathrm{d}R \\ &= \frac{4\pi}{s} \int_0^\infty \varrho_{\mathrm{p}}(R) \sin(sR) R \,\mathrm{d}R . \end{aligned} \tag{20}$$

只要知道电荷分布 $\varrho_p(R)$，最后的积分就可算出. 这将在以后考虑(见练习11.9). 现在的结果是

$$\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle = \frac{4\pi e^2}{s^2} F(s) , \tag{21}$$

现在转到态密度的计算. 正交性和封闭性(7)式表明：如果 α 被确认为 $\boldsymbol{k}$，则 $n(\alpha)=(2\pi)^{-3}$. 换言之，在矢量($\boldsymbol{k}$)空间，态密度是常数并等于$(2\pi)^{-3}$. 即，在区间$[\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}+\mathrm{d}\boldsymbol{k}]$内态的数目是$(2\pi)^{-3}\mathrm{d}^3k$. 如果在一开始用归一化为 δ 函数的平面波，则态密度 $n(k)=1$.

现在，将注意力转到动量指向某一确定方向 Ω 的态. 这些动量态只有在能量上的差别. 因此，这些态的密度是 $\varrho(\Omega,E)$，即 $\varrho(\Omega,E)\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}E$ 等于动量指向立体角$[\Omega,\Omega+\mathrm{d}\Omega]$，能量在$[E,E+\mathrm{d}E]$范围内态的数目. 因此，得

$$\varrho(\Omega,E)\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}E = \frac{\mathrm{d}^3k}{(2\pi)^3} . \tag{22}$$

在 $\boldsymbol{K}$ 空间中引入球坐标：

$$\mathrm{d}^3k = k^2\mathrm{d}k\,\mathrm{d}\Omega , \tag{23}$$

得到

$$\varrho(\Omega,E)\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}E = \frac{k^2\,\mathrm{d}k}{(2\pi)^3}\,\mathrm{d}\Omega . \tag{24}$$

应注意，态密度与 Ω 无关，故可写成 $\varrho(\Omega,\mathrm{E})=\varrho(\mathrm{E})$. 用动量 p 代替 k，态密度就成为

$$\varrho(E) = \frac{p^2\,\mathrm{d}p}{(2\pi\hbar)^3\,\mathrm{d}E} = \frac{p^2}{(2\pi\hbar)^3}\frac{1}{\mathrm{d}E/\mathrm{d}p} . \tag{25}$$

为了计算上式中的导数，必须考察碰撞中的能量条件. 假定电子运动得很快，因此服从相对论能量-动量关系：

$$\sqrt{p_0^2 c^2 + m^2 c^4} + Mc^2 = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} + \sqrt{\hbar^2 s^2 c^2 + M^2 c^4} = E . \tag{26}$$

如果电子的动能比静止能量足够大，以致 mc^2 可被忽略，故得

$$\frac{E}{c} = p_0 + Mc = p + \sqrt{\hbar^2 s^2 + M^2 c^2} . \tag{27}$$

根据 s 的定义，有

$$\hbar^2 s^2 = p_0^2 + p^2 - 2p_0 p \cos \Theta . \tag{28}$$

由于电子与核的质量差很大，能量转换相对于 Mc^2 是很小的，因此 $p \approx p_0$ 和 $(p - p_0)^2 \approx 0$，故 $p^2 + p_0^2 = 2pp_0$. 这样，就得

$$\hbar^2 s^2 = 2p_0 p(1 - \cos \Theta) = 4p_0 p \sin^2 \frac{\Theta}{2} . \tag{29}$$

联系到式(27)，可得下式：

$$\begin{aligned}(p_0 - p + Mc^2) &= \hbar^2 s^2 + M^2 c^2 \\ &= 4p_0 p \sin^2 \frac{\Theta}{2} + M^2 c^2 .\end{aligned} \tag{30}$$

另一方面，有

$$\begin{aligned}(p_0 - p + Mc)^2 &= (p_0 - p)^2 + 2(p_0 - p)Mc + M^2 c^2 \\ &\approx 2(p_0 - p)Mc + M^2 c^2 ,\end{aligned} \tag{31}$$

由于 $p_0 - p \approx 0$，故 $(p - p_0)^2$ 很小. 比较上二式，得

$$(p_0 - p)Mc \approx 2p_0 p \sin^2 \frac{\Theta}{2} , \tag{32}$$

最后，由此求得

$$p = \frac{p_0}{1 + (2p_0/Mc)\sin^2 \Theta/2} . \tag{33}$$

下面必须计算 dE/dp，为此，从下式出发：

$$E = pc + \sqrt{\hbar^2 s^2 c^2 + M^2 c^4} . \tag{34}$$

对上式微商，得

$$\begin{aligned}\frac{dE}{dp} &= c + \frac{\hbar^2 c^2 (ds^2/dp)}{2\sqrt{\hbar^2 s^2 c^2 + M^2 c^4}} \\ &\approx c + \frac{\hbar^2 c^2}{2Mc^2} \frac{ds^2}{dp} .\end{aligned} \tag{35}$$

利用式(29)和(33)，得

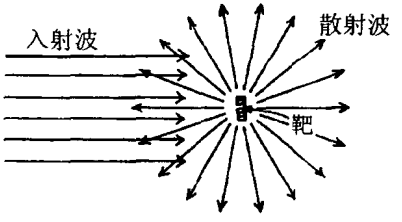
$$\frac{dE}{dp} \approx c\left(1 + \frac{2p_0}{Mc}\sin^2 \frac{\Theta}{2}\right) = c \frac{p_0}{p} . \tag{36}$$

最后，可得态密度(25)的下列表式：

$$\varrho(E)=\frac{p^2}{(2\pi\hbar)^3}\frac{p}{cp_0}=\frac{p^3}{(2\pi\hbar)^3}\frac{1}{cp_0}. \tag{37}$$

利用例11.7的费米黄金规则(12)以及(21)和(37)式，就可得单位时间内跃迁概率

$$\begin{aligned}p_{i\to f}&=\frac{2\pi}{\hbar}|\langle\psi_f|\hat{V}|\psi_i\rangle|^2\varrho(E)=\frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{4\pi e^2}{s^2}\right)^2|F(s)|^2\frac{p^3}{(2\pi\hbar)^3}\frac{1}{cp_0}\\&=\frac{4(2\pi)^3e^4}{\hbar}|F(s)|^2\frac{1}{(4p_0p/\hbar^2)^2\sin^4\Theta/2}\frac{p^3}{(2\pi\hbar)^3}\frac{1}{cp_0}\\&=\frac{4e^4|F(s)|^2}{16p_0^2p^2\sin^4\Theta/2}\frac{p^3}{cp_0}=\left(\frac{e^2}{2p_0}\right)^2\frac{1}{c}\frac{p}{p_0}\frac{1}{\sin^4\Theta/2}|F(s)|^2.\end{aligned} \tag{38}$$



入射粒子波和散射波

跃迁概率本身是不能被直接测量的，但截面或更确切地说**散射截面**是可以被测量的. 用 σ 或 $d\sigma_i$ 记截面(见图). $d\sigma_{i\to f}$ 表示单位时间，单位入射粒子流散射到立体角$(\Omega,\Omega+d\Omega)$内的粒子数. 因态$|k\rangle$表示粒子，粒子流为 v，故微分截面为

$$d\sigma_{i\to f}=\frac{p_{i\to f}\,d\Omega}{v_i}. \tag{39}$$

设电子速度 v_i 近似于光速 c；这就得

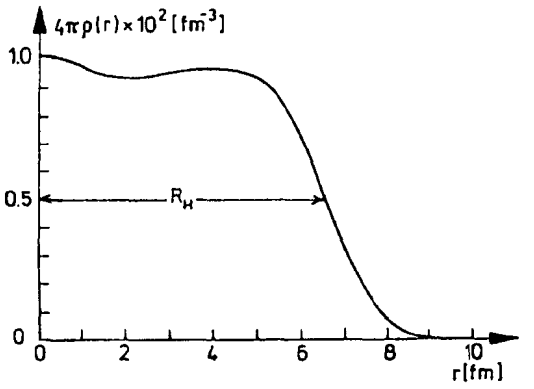
$$\frac{d\sigma_{i\to f}}{d\Omega}=\frac{1}{c}p_{i\to f}=\left(\frac{e^2}{2p_0c}\right)^2\frac{p}{p_0}\frac{1}{\sin^4\Theta/2}|F(s)|^2. \tag{40}$$

这是推广的**卢瑟福散射截面公式**. 将式(33)中 p/p_0 代入上式，可得

$$\frac{d\sigma_{i\to f}}{d\Omega}=\left(\frac{e^2}{2p_0c}\right)^2\frac{1}{\sin^4\Theta/2}|F(s)|^2\times\frac{1}{1+(2p_0/Mc)\sin^2\Theta/2}. \tag{41}$$

上式最后一个因子反映了反冲核的影响. 如果原子核质量很大($M\to\infty$)，这个因子近似于1，这相当于无动量转移散射. 形状因子$|F(s)|^2$反映了核电荷密度的性质(伸长). 利用式(41)，并与实验测定的截面(通过测量微分截面)比较，就可导出$|F(s)|^2$，由此确定形状因子. 根据式(20)，可以计算电荷分布. R. 霍夫斯塔特(Robert Hofstadter)对这类实验进行了系统测量，为此，他获得1961年诺贝尔奖. P. 布里克(Peter Brix)用同样方法在达姆施塔特的电子加速器上对核电荷分布作了更精密的测量.

作为一个例子，下图显示了铅核的电荷分布，在核内部近于常数，有约2fm 的表面厚度. (例11.8完)



由弹性电子散射测定的铅核电荷分布$4\pi\varrho(r)$. $\varrho(r)$在核内半径约5fm内近似常数. 在表面约2fm厚度内很快下降. 其他核的情况与此类似:表面厚度基本相同;核半径R_H[与$\frac{1}{2}$(最大$4\pi\varrho(r)$值)对应的r]与核子数A之间的关系是$R_H=r_0A^{1/3}$, $r_0\approx1.2$fm.

练习11.9 小动量转移的极限

问题 证明电子小动量转移的散射只能确定总电荷和原子核的均方半径.

解 要解这个问题,可从例11.8中的结构函数(形状因子(20))出发:

$$F(s)=\frac{4\pi}{s}\int\varrho_p(R)\sin(sR)R\,dR\,. \tag{1}$$

假定小动量转移为s,或更确切地说是$sR\ll1$,就可展开$\sin(sR)$

$$\sin(sR)\approx sR-\frac{(sR)^3}{6}\,. \tag{2}$$

这样,$F(s)$成为

$$F(s)=4\pi\int_0^\infty\varrho_p(R)R^2\,dR-\frac{2\pi}{3}s^2\int_0^\infty\varrho_p(R)R^4\,dR\equiv Z-\frac{2\pi}{3}s^2\langle R^2\rangle\,. \tag{3}$$

上式第一项正是核的总电荷Z,第二项包含了核的均方半径. 要更仔细地测量电荷分布$\varrho_p(R)$,必须增加动量转移[与例11.8式(29)比较]:

$$(\hbar s)^2=4p_0p\sin^2\frac{\Theta}{2}\,. \tag{4}$$

这可由增加电子能量E,同时增加动量$p_0\approx p$来达到目的. 当然,可以取最佳散射角($\theta=180°$),即必须探测向后散射的高能电子. 这样,正弦函数sin展开中的第三项就很重要,于是有

$$\sin(sR)\approx sR-\frac{(sR)^3}{3!}+\frac{(sR)^5}{5!}\,, \tag{5}$$

所以有以下结果:

$$F(s) = 4\pi\langle R\rangle - \frac{2\pi}{3}s^2\langle R^2\rangle + \frac{4\pi}{5!}s^4\langle R^4\rangle . \tag{6}$$

这个形状因子级数的s^{2n}项的系数反映了电荷分布的高阶矩.(练习11.9完)

练习11.10 函数$f(t,\omega)$的性质

问题 证明函数

$$f(t,\omega) = 1/\omega^2|e^{i\omega t} - 1|^2$$

满足下述等式

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t,\omega)\,d\omega = 2\pi t \quad 和$$

$$\lim_{t\to\infty} f(t,\omega) = 2\pi t\delta(\omega) .$$

解 由式(11.69)定义的函数$f(t,\omega)$是

$$f(t,\omega) = \frac{2}{\omega^2}(1 - \cos\omega t) ; \tag{1}$$

故有

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t,\omega)d\omega = 2\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1-\cos\omega t}{\omega^2}\,d\omega . \tag{2}$$

令$\omega t = x$,积分成为

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t,\omega)d\omega = 2t\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1-\cos x}{x^2}\,dx , \tag{3}$$

用分部积分法可得

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1-\cos x}{x^2}\,dx = 2\int_0^{\infty}\frac{\sin x}{x}\,dx . \tag{4}$$

利用关系式

$$\frac{1}{x} = \int_0^{\infty} e^{-ux}\,du, \quad x > 0 , \tag{5}$$

积分式(4)可被算出：

$$\begin{aligned}\int_0^{\infty}\frac{\sin x}{x}\,dx &= \int_0^{\infty}\sin x\int_0^{\infty}e^{-ux}\,du\,dx\\ &= \int_0^{\infty}du\int_0^{\infty}e^{-ux}\sin x\,dx\\ &= \int_0^{\infty}\frac{du}{1+u^2} = \arctan u|_0^{\infty} = \frac{\pi}{2} .\end{aligned} \tag{6}$$

这样可得

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t,\omega)\,\mathrm{d}\omega = 2t \times 2 \times \frac{\pi}{2} = 2\pi t\,. \tag{7}$$

要解问题的第二部分，须利用 δ 函数表示式(见例5.2)：

$$\delta(\omega) = \frac{1}{\pi}\lim_{t\to\infty}\frac{1-\cos\omega t}{\omega^2 t}\,. \tag{8}$$

再利用式(1)，得

$$\begin{aligned}\lim_{t\to\infty} f(t,\omega) &= \lim_{t\to\infty}\frac{2}{\omega^2}(1-\cos\omega t)\\ &= 2\pi\lim_{t\to\infty} t\,\frac{1}{\pi}\frac{(1-\cos\omega t)}{\omega^2 t} \Rightarrow 2\pi t\delta(\omega)\,.\end{aligned} \tag{9}$$

(练习11.10完)

练习11.11 介电常数的基本理论

令$\hat{H}_0$是带有电荷为$-e$的电子哈密顿量，例如分子中的电荷(为简单计，假定谱是分立的)．分子的极化将不影响入射的平面单色线性极化电磁波，即它的频率 ω 明显地不同于所有的吸收线的频率．还可以证明，波的磁部分所产生的效应很小，可被略去．

问题 (a) 在这些环境下，波可用均匀的外势描述，这个势在时间上具有周期性，振幅为 F_0，频率为 ω．设 z 轴指向振动方向，求相关的薛定谔方程．

(b) 设 ψ_0是$\hat{H}_0$的基态，其能量为 E_0．取

$$\psi(\boldsymbol{x},t) = \psi_0(\boldsymbol{x})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_0 t\right) + F_0\psi^{(1)}(\boldsymbol{x},t) \tag{1}$$

求在时间的周期势中，定态的基态的一级修正 $\psi^{(1)}$．

提示：设

$$\begin{aligned}\psi^{(1)}(\boldsymbol{x},t) =& \omega_+(\boldsymbol{x})\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_0+\hbar\omega)t\right]\\ &+\omega_-(\boldsymbol{x})\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_0-\hbar\omega)t\right].\end{aligned} \tag{2}$$

(c) 在无外场情况下，使分子处于基态 ψ_0，并无电偶极矩，即

$$\langle\boldsymbol{p}\rangle_0 = -e\int\psi_0^*\,\boldsymbol{r}\psi_0\,\mathrm{d}V = 0 \tag{3}$$

为了计算介电常数，由下列关系式定义介电常数 ε：

$$\varepsilon\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E} + 4\pi\boldsymbol{P}\,. \tag{4}$$

将绝缘体的极化率

$$\boldsymbol{P} = P\boldsymbol{e}_z = N\bar{p}\boldsymbol{e}_z \tag{5}$$

代入式(4)．式(5)中 N 是分子密度(即每 cm^3中分子数)，$\bar{p}$，是 z 轴取向的单分子的平均电偶极矩$-e\int\psi^* z\psi\,\mathrm{d}V$ 的 F_0中的线性部分．现在可计算介电常数．

解

(a) 设电场为

$$\boldsymbol{E} = F_0 \sin \omega t \boldsymbol{e}_z .$$

相应的电势 $\phi(\boldsymbol{r},t)$满足下式

$$\boldsymbol{E} = -\operatorname{grad} \phi , \tag{6}$$

于是 $\phi(\boldsymbol{r},t)$可写成

$$\phi(\boldsymbol{r},t) = \phi(z,t) = -zF_0 \sin \omega t . \tag{7}$$

这样，电子感受到的势能为

$$V(\boldsymbol{r},t) = -e\phi(\boldsymbol{r},t) = ezF_0 \sin \omega t , \tag{8}$$

以及分子中电子的薛定谔方程可写成

$$(\hat{H}_0 + ezF_0 \sin \omega t)\psi(\boldsymbol{r},t) = \mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t) . \tag{9}$$

(b) 将式(1)的 ψ 代入薛定谔方程，得

$$\begin{aligned}&(\hat{H}_0 + ezF_0 \sin \omega t)\left[\psi_0(\boldsymbol{r}) \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_0 t\right) + F_0\psi^{(1)}(\boldsymbol{r},t)\right] \\ &= E_0\psi_0(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_0 t\right) + \mathrm{i}\hbar F_0 \frac{\partial}{\partial t}\psi^{(1)}(\boldsymbol{r},t) .\end{aligned} \tag{10}$$

比较上式二边 F_0的线性项，可得

$$\begin{aligned}&ezF_0 \sin \omega t\psi_0 \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_0 t\right) + F_0 \hat{H}_0 \psi^{(1)}(\boldsymbol{r},t) \\ &= \mathrm{i}\hbar F_0 \frac{\partial}{\partial t}\psi^{(1)}(\boldsymbol{r},t) \Rightarrow \left[\hat{H}_0 - \mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right]\psi^{(1)} \\ &= -ez \sin \omega t\psi_0 \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_0 t\right) .\end{aligned} \tag{11}$$

如果采用提示中的 $\psi^{(1)}$，并注意到

$$\sin \omega t = \frac{1}{2\mathrm{i}}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}) ,$$

就可得

$$\begin{aligned}&\hat{H}_0 w_+ \exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_0 + \hbar\omega)t\right] + \hat{H}_0 w_- \exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_0 - \hbar\omega)t\right] \\ &- (E_0 + \hbar\omega)w_+ \exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_0 + \hbar\omega)t\right] \\ &- (E_0 - \hbar\omega)w_- \exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_0 - \hbar\omega t)t\right] \\ &= -\frac{ez}{2\mathrm{i}}\psi_0 \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_0 t\right)(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t})\end{aligned} \tag{12}$$

对于上式，可以消去二边公因子 $\exp[-(\mathrm{i}/\hbar)E_0 t]$. 函数 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$与 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}$彼此线性独立，故它们的

系数应为零. 这就导致

$$\hat{H}_0 w_+ - (E_0 + \hbar\omega) w_+ = \frac{ez}{2\mathrm{i}} \psi_0,$$

$$\hat{H}_0 w_- - (E_0 - \hbar\omega) w_- = -\frac{ez}{2\mathrm{i}} \psi_0. \tag{13}$$

现在，$E_0+\hbar\omega$ 不是$\hat{H}_0$的本征值；否则 ω 将是吸收频率；$E_0-\hbar\omega$ 也不是$\hat{H}_0$的本征值，因为 E_0 是$\hat{H}_0$的最小本征值(基态). 因而方程没有齐次解，而有确定解. 设 $E_j(j=0,1,2,\cdots)$是$\hat{H}_0$的本征值(已假定它们是分立的)；$\varphi_j(\boldsymbol{r})$是相应的本征函数. 则 w_+可展开为

$$w_+ = \sum_{j=0}^{\infty} C_j^{(+)} \varphi_j. \tag{14}$$

由于$\hat{H}_0 \varphi_j = E_j \varphi_j$，故有

$$\sum_{j=0} C_j^{(+)} E_j \varphi_j - (E_0 + \hbar\omega) \sum_{j=0}^{\infty} C_j^{(+)} \varphi_j = + \frac{ez}{2\mathrm{i}} \psi_0. \tag{15}$$

对上式二边左乘 φ_k^* 并积分，得

$$sC_k^{(+)}(E_k - E_0 - \hbar\omega) = + \frac{1}{2\mathrm{i}} \langle \varphi_k | ez | \psi_0 \rangle \tag{16}$$

和

$$w_+(\boldsymbol{r}) = + \frac{e}{2\mathrm{i}} \sum_{j-1}^{\infty} \frac{\langle \varphi_j | z | \psi_0 \rangle}{E_j - E_0 - \hbar\omega} \varphi_j(\boldsymbol{r}) \tag{17}$$

类似地，有

$$w_-(\boldsymbol{r}) = - \frac{e}{2\mathrm{i}} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\langle \varphi_j | z | \psi_0 \rangle}{E_j - E_0 + \hbar\omega} \varphi_j(\boldsymbol{r}) . \tag{18}$$

因而波函数可写成

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \left[\psi_0(\boldsymbol{r}) + \frac{eF_0}{2\mathrm{i}} \sum_{j=1}^{\infty} \varphi_j(\boldsymbol{r}) \langle \varphi_j | z | \psi_0 \rangle \right.$$
$$\left. \times \left(\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}}{E_j - E_0 - \hbar\omega} - \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}}{E_j - E_0 + \hbar\omega} \right) \right] \exp\left(- \frac{\mathrm{i}}{\hbar} E_0 t \right) . \tag{19}$$

(c) 在场方向的平均电偶极矩是

$$-e\langle \psi | z | \psi \rangle = - \frac{e^2 F_0}{2\mathrm{i}} \sum_{j=1}^{\infty} |\langle \varphi_j | z | \psi_0 \rangle|^2$$
$$\times \left(\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}}{E_j - E_0 - \hbar\omega} - \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}}{E_j - E_0 + \hbar\omega} \right)$$
$$+ \frac{e^2 F_0}{2\mathrm{i}} \sum_{j=1}^{\infty} |\langle \varphi_j | z | \psi_0 \rangle|^2$$
$$\times \left(\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}}{E_j - E_0 - \hbar\omega} - \frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}}{E_j - E_0 + \hbar\omega} \right) + O(F_0^2) , \tag{20}$$

因而

$$\overline{p} = \frac{e^2 F_0}{2\mathrm{i}} \sum_{j=1}^{\infty} |\langle \varphi_j | z | \psi_0 \rangle|^2 \, 2\mathrm{i} \sin \omega t \, \frac{2(E_j - E_0)}{(E_j - E_0)^2 - \hbar^2 \omega^2}. \tag{21}$$

在无外场的情况下($F_0=0$)，仅有基态 $\psi_0=\varphi_{j=0}$存在，其电偶极矩为零：

$$\langle \psi_0 | z | \psi_0 \rangle = 0 .$$

因此，光波的电场部分地使原子或分子极化. 这是完全合理的也是直观可预料的.

利用 $\hbar\omega_j=E_j-E_0$，以及电偶极强度

$$f_j = \frac{2m_e}{\hbar} |\langle \varphi_j | z | \psi_0 \rangle|^2 \omega_j$$

(式中 m_e=电子质量)，于是得介电常数

$$\begin{aligned} \varepsilon F_0 \boldsymbol{e}_z \sin \omega t &= F_0 \boldsymbol{e}_z \sin \omega t + \boldsymbol{e}_z \frac{8\pi N e^2}{\hbar} \\ &\quad \times \sum_{j=1}^{\infty} |\langle \varphi_j | z | \psi_0 \rangle|^2 \frac{\omega_j}{\omega_j^2 - \omega^2} F_0 \sin \omega t \\ &= \left(1 + \frac{4\pi N e^2}{m_e} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2} \right) F_0 \sin \omega t \, \boldsymbol{e}_z . \end{aligned} \tag{22}$$

因而

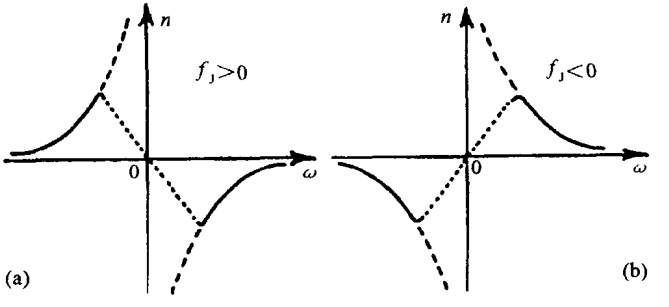
$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m_e} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2} . \tag{23}$$

这对应于介电常数的经典表式.

对于一个好的近似，折射率 n 与介电常数 ε 的关系是 $n^2=\varepsilon$，上述式(23)同样很好地给出了折射率的量子力学计算. 与经典力学不同，量子力学振子强度为

$$f_j = \frac{2m_e}{\hbar^2} |\langle \varphi_j | z | \varphi_0 \rangle|^2 (E_j - E_0) \tag{24}$$

它也可以是负值，如果原子或分子最初处于激发态. 这就导致负折射现象(见下图).



在反常色散范围内的折射率 n.
(a) 是正的　　(b) 是负的

11.7 人物小传

J.斯塔克(**STARK**, Johannes)德国物理学家,1874年4月15日生于安贝格,1957年6月21日卒于特劳恩斯顿.在汉诺威他成为教授.1909年去亚琛;1917年去格赖夫斯瓦尔德以及1920年又去维尔茨堡.1904年,在年鉴上发表论文"Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik".1905年他发现构道射线的(光学)多普勒效应,1913年发现 Stark 效应,故于1919年他被授予诺贝尔奖.1933年当选为国家物理技术学院院长.他是 P.勒纳德(Lenard)的朋友,也是"日耳曼物理学"的支持者.所以,他不认为量子论和相对论是"犹太人的成果".

R. 霍夫斯塔特(**HOFSTADTER**, Robert)美国物理学家,1915年2月5日生于纽约.他是加利福尼亚斯坦福大学教授.他研究分子结构问题,并对闪烁和晶体计数器的发展作出贡献.他证明了质子和中子有一定大小和结构.通过研究电子被原子核的散射,成功地发现了不仅质子和中子有电荷分布而且在周期表中其他原子核也有电荷分布.为此,他与 R.穆斯堡尔(Mössbauer)于1961年共享诺贝尔物理奖.

P.布里克 (**BRIX**,Peter)德国物理学家,1918年10月20日生于谢乐卡佩尔.从1957到1973年,他在达姆施塔特当教授.然后,在海德堡任普朗克核物理研究所所长.他与科普夫曼(Kopfermann)一起研究了同位素位移,并在达姆施塔特建立德国第一个电子直线加速器.利用这个加速器,他与他的同事精确地测量了原子核的电荷分布.

第12章 自 旋

在过去的讨论中，常提到电子自旋. 本章中要讨论自旋存在的实验证明以及它的数学描述.

如同泡利原理，自旋也以完全没有经典物理类似的现象首先出现在量子力学中. 电子是首先被探测到有自旋的基本粒子. 有些实验现象，他们无法用经典物理解释，而在1925年由古德史密特(Goudsmit)和乌伦贝克(Uhlenbeck)作出假设：

每个电子有$\frac{1}{2}\hbar$的内在角动量(自旋)，故有相当于一个玻尔磁子的磁矩 $\mu_B = |e|\hbar/2mc$.

下面简短地讨论三个特别重要的实验.

在第1章中，提到过斯特恩-盖拉赫实验(1922年)，这是角动量量子化的一个例子①.

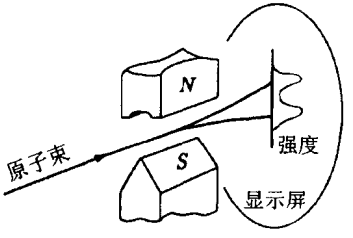


图12.1 斯特恩-盖拉赫实验

图12.1示出实验原理. 一束氢原子(在原始实验中是银原子)射入非均匀磁场. 原子处于基态，即其电子处于1 s态；故无轨道角动量. 因而氢原子不应有磁矩. 但是，却观察到原子束分裂成二束，第1章中已给出它们的强度分布. 这种分裂源于力②

$$\boldsymbol{F} = -\nabla(-\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{B}) = \nabla(\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{B}) = (\boldsymbol{M}\cdot\nabla)\boldsymbol{B}\ , \tag{12.1}$$

在非均匀磁矩 $\boldsymbol{B}$ 中，此力作用于磁矩 $\boldsymbol{M}$ 上. 原子束的分裂现象启发科学家提出一种假设：电子有内在磁矩. 由于原子束分裂成强度相等的二束，意味着全部电子具有绝对值相等的磁矩. 它们有二种可能取向，即平行于或反平行于磁场.

原则上，磁场也可能来自核磁矩. 但以后会知道，核磁矩与玻尔磁子之比近似地等于相应的质量比($m_{电子}/m_{质子}$). 的确，对斯特恩-盖拉赫实验更仔细的分析也揭示了由核磁矩引起的谱线的超精细结构.

---

① 实验是在 Frankfurt a. M. 大学物理研究所完成的.

② 参见 J. D. Jackson: *Classical Electrodynamics*, 2nd ed. (Wiley, New York 1975) and W. Greiner: Theoret. Physik Band 3: *Klassische Elektrodynamik*, 4th ed. (Verlag H. Deutsch, Thun und Frankfurt a. M. 1986).

12.1 双分裂

原子光谱多重分裂实验进一步证明了电子自旋的存在. 例如,碘原子光谱的双分裂实验. 碘原子有一个价电子. 这个电子从第一激发态跃迁到基态($2p\to1s$;见图12.2),产生二条相邻谱线5890 Å和5896 Å.

诚然,$2p$ 能级是三度简并($m=0,\pm1$),能被外场消除. 然而,在没有外场时,也能观察到双分裂谱线. 下面可以看到,如假设电子具有自旋,就能解释双分裂现象.

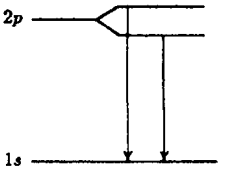


图12.2 双分裂

电子的轨道运动产生磁场,从而因电子自旋产生的磁矩对该磁场取能量不同的二种位置. 这类似于斯特恩-盖拉赫实验中原子束的分裂. 双分裂源于二取向. 在所有原子中,都能观察到由自旋引起的谱线分裂,称为*多重结构*.

电子轨道运动引起的磁矩的大小可由实验测定. 它是*玻尔磁子*

$$|\boldsymbol{M}| = \mu_{\mathrm{B}} = |e|\hbar/2mc \tag{12.2}$$

的倍数. 的确,按经典物理,由轨道运动引起的磁矩为①

$$\boldsymbol{M} = \frac{1}{2c}\int \boldsymbol{r}' \times j(r')\mathrm{d}V' = \frac{1}{2c}\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{I} = \frac{q}{2c}\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{v} = \frac{q}{2mc}\boldsymbol{L}\ , \tag{12.3}$$

式中 q 是电荷,$\boldsymbol{v}$ 是速度,m 是质量,$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}')=q\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}')\delta(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r})$是电流密度,$\boldsymbol{L}$ 是粒子轨道角动量.

在第4章中已经看到,轨道角动量的 z 分量按下式量子化,

$$m_l = 0,\ \pm1,\ \cdots,\ \pm l\ . \tag{12.4}$$

因此,由(12.4)式可得 $M_Z=\mu_{\mathrm{B}}m_l$. 对于每一个角动量 $l\hbar$,有$2l+1$种可能取向的磁矩[即$(2l+1)$个 m_l 值,见(12.4)式]. 对于自旋,只有二种不同取向. 因此,类似地,自旋平行于场的分量只能是半个普朗克常数.

$$S_z = \frac{1}{2}\hbar \quad 和 \quad S_z = -\frac{1}{2}\hbar\ . \tag{12.5}$$

由于$(2l_s+1)=2$,就有 $l_s=\frac{1}{2}$. 这就很清楚,电子自旋,即内在(旋转)角动量是$\frac{1}{2}\hbar$. 这就解释了在斯特恩-盖拉赫实验和双分裂实验中观察到的二种取向.

由上可知,电子自旋量子数是半整数. 自旋的这个特征标志着自旋与轨道角动量之间的更深刻的区别. 轨道角动量 $l\hbar$有最大的磁矩 $l\mu_{\mathrm{B}}$[见(12.3)式]. 根据测量,电子自旋$\frac{1}{2}\hbar$也有磁矩 μ_B.

---

① 参见 J. D. Jackson: *Classical Electrodynamics*, 2nd ed. (Wiley, New York 1975) and W. Greiner: Theoret. Physik Band 3: *Klassische Elektrodynamik*, 4th ed. (Verlag H. Deutsch, Thun und Frankfurt a. M. 1986).

这是很奇怪的，因为由上述推论，自旋应当只有$\frac{1}{2}\mu_B$磁矩.

为了解开这个谜团. 人们引入一个新的因子 g. 而角动量与磁矩之间的联系一般写为：

$$\boldsymbol{M} = g(q/2mc)\boldsymbol{J}\ , \tag{12.6}$$

式中 $\boldsymbol{J}$ 表示轨道角动量或自旋，q 是粒子的电荷. g 称为**回转磁因子**或简称 g 因子. 对于轨道角动量，$g=1$[见(12.3)式]. 但对于自旋，$g=2$. 由于电子带负电荷，即 $q=-e$，其磁矩总与角动量反向. 如果将角动量 $\boldsymbol{L}$ 与自旋 $\boldsymbol{S}$ 组合成总角动量 $\boldsymbol{J}$，则其总磁矩 $\boldsymbol{M}$ 并不平行于总角动量. 因为自旋与轨道角动量的回转磁因子 g(见图12.3)不同. 总磁矩 $\boldsymbol{M}$ 绕总角动量进动. 因此，按时间平均，其结果是只有 $\boldsymbol{J}$ 方向有分量.(在例12.3中将对此作详细讨论.)

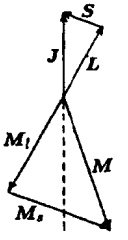


图12.3 轨道角动量($\boldsymbol{L}$)与自旋($\boldsymbol{S}$)的矢量和，以及相应的磁矩 $\boldsymbol{M}_l$ 与 $\boldsymbol{M}_s$ 的矢量和. 由于自旋的 $g=2$，使得总磁矩 $\boldsymbol{M}$ 与总角动量 $\boldsymbol{J}$ 不共线. 这就导致 $\boldsymbol{M}$ 绕 $\boldsymbol{J}$ 的进动.

对于原子核，用"**核磁子**"作为核磁矩单位. 与玻尔磁子不同的是，在(12.2)的分母中的电子质量 m 用质子质量 m_p 代替. 因而，核磁子大约要比电子磁矩小三个量级. 核磁矩与电子磁矩相互作用导致**谱线的超精细结构**.

12.2 爱因斯坦-德哈斯实验

如果一根铁棒被磁化，这不仅使基元磁矩而且使基元角动量发生变化，使之定向化. 由于角动量守恒，铁棒整体宏观角动量也会有相应的变化(从无到有). 由铁棒的磁化强度和角动量可测定回转磁比.

上述基本思想导致爱因斯坦和德哈斯(de Haas)于1915年作了测定回转磁比的实验(见图12.4). 将一根铁棒悬挂在一根可绕自身轴旋转的细丝上. 当铁棒被磁化时，可以从细丝的扭转，测出铁棒整体的角动量 $\boldsymbol{L}$. 设每个电子有基元角动量 $\boldsymbol{j}$；N 个电子对磁化有贡献. 则有

$$N\boldsymbol{j} + \boldsymbol{L} = 0 \rightarrow \boldsymbol{L} = -N\boldsymbol{j} \tag{12.7}$$

磁化强度为

$$\boldsymbol{M}_{棒} = N\boldsymbol{M}_{电子} = Ng(e/2mc)\boldsymbol{j} = -g(e/2mc)\boldsymbol{L} = +g(\mu_B/\hbar)\boldsymbol{L}\ . \tag{12.8}$$

测量宏观量 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{M}_{bar}$，就能定出基元回转磁比 g 及相应的角动量. 借光束的偏转可测出 $\boldsymbol{L}$(见图

12.4)；借残余磁性(在前面测量之后的)可测出 $M_{棒}$.

作为爱因斯坦-德哈斯实验结果，发现有磁矩 $-2\mu_B$，于是 $g=2$. 负号是由于电子带负电荷. 二个玻尔磁子这个量级，排除了是由轨道角动量引起的可能性(轨道角动量造成铁磁性). 故只有电子具有自旋的假设才能得到解释.

由实验还可以知道，铁棒的磁化不是源于基元磁单极，而是源于角动量产生的电流.

前面已指出，电子的 g 因子可根据双分裂实验测定. 还可以根据拉比(Rabi)实验测定. 这将在后面的例12.2讨论.

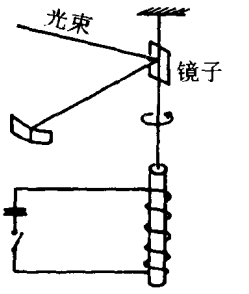


图12.4 爱因斯坦-德哈斯实验装置原理

12.3 自旋的数学描述

自旋是一种角动量，故其数学描述类似于熟知的轨道角动量的有关公式①. 本章将处理自旋的一些特殊现象，如半整数自旋量子数；自旋的二种取向等.

实验结果表明了存在自旋矢量 $\hat{\boldsymbol{S}}=\{\hat{S}_x,\hat{S}_y,\hat{S}_x\}$，有三个分量 $\hat{S}_x,\hat{S}_y$ 和 $\hat{S}_z$；它应该是角动量矢量算符. 角动量算符的重要特征是它的对易关系. 因此，必须要求 $\hat{S}_x,\hat{S}_y$ 和 $\hat{S}_z$ 服从相同于轨道角动量的 $\hat{L}_x,\hat{L}_y$ 和 $\hat{L}_z$ 的对易关系. 这样，自旋的表现形式应当与角动量形式一样，故有

$$\begin{aligned}\hat{S}_x\hat{S}_y-\hat{S}_y\hat{S}_x&=\mathrm{i}\hbar\hat{S}_z,\\ \hat{S}_y\hat{S}_z-\hat{S}_z\hat{S}_y&=\mathrm{i}\hbar\hat{S}_x,\\ \hat{S}_z\hat{S}_x-\hat{S}_x\hat{S}_z&=\mathrm{i}\hbar\hat{S}_y,\end{aligned}\tag{12.9}$$

或缩写为 $\{\hat{S}_1,\hat{S}_2,\hat{S}_3\}=\{\hat{S}_x,\hat{S}_y,\hat{S}_z\}$，

$$\hat{S}_i\hat{S}_j-\hat{S}_j\hat{S}_i=\mathrm{i}\hbar\,\varepsilon_{ijk}\hat{S}_k,\tag{12.10}$$

其中 ε_{ijk} 是完全反对称张量

$$\varepsilon_{ijk}=\begin{cases}1 & 1,2,3\text{的偶置换}\\ 0 & \text{下角标有 2 或 3 个相等}\\ -1 & 1,2,3\text{的奇置换}\end{cases}\tag{12.11}$$

ε_{ijk} 也可用于二矢量 $\boldsymbol{A}=\{A_j\}$ 和 $\boldsymbol{B}=\{B_i\}$ 叉乘表式

$$(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})_k=\sum_{i=j}\varepsilon_{ijk}A_iB_j.\tag{12.12}$$

还有，算符 $\hat{S}_i$ 是厄米的，即 $\hat{S}_i=\hat{S}_i^+$，以保证其期望值是实数.

---

① 在讨论对称性时，能更深入地处理角动量代数. 参见 W. Greiner, B. Müller: *Quantum Mechanisc-Symmetries*, 2nd rev. ed. (Springer, Berlin. Heideblerg, New York 1994).

为了表示自旋算符，通常使用泡利矩阵 $\hat{\sigma}_i$. 为在以后的方程中消去$\frac{1}{2}\hbar$因子，定义

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}\hbar\hat{\sigma}_x,\ \hat{S}_y = \frac{1}{2}\hbar\hat{\sigma}_y,\ \hat{S}_z = \frac{1}{2}\hbar\hat{\sigma}_z. \tag{12.13}$$

于是对易关系(12.9)成为

$$\begin{aligned}
\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x &= 2\mathrm{i}\hat{\sigma}_z,\\
\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y &= 2\mathrm{i}\hat{\sigma}_x,\\
\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z &= 2\mathrm{i}\hat{\sigma}_y;
\end{aligned} \tag{12.14}$$

其缩写形式为

$$\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j - \hat{\sigma}_j\hat{\sigma}_i = 2\mathrm{i}\varepsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k. \tag{12.15}$$

由于自旋只有二种取向，从而也只有二个本征值$\frac{1}{2}\hbar$，所以自旋矩阵必定是2×2阶的，众所周知，它有二个本征值. 下面用 z 轴方向作为“量子化方向”. z 轴是自旋相对取向的轴. 数学上，就意味着自旋函数由矩阵 $\hat{\sigma}_z$ 的本征函数给出.

矩阵 $\hat{\sigma}_z$ 在自身本征表象中是对角的，对角元素值就是本征值±1：

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad 和 \quad \hat{\sigma}_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathbb{1}. \tag{12.16}$$

对于矩阵 $\hat{\sigma}_x$ 和 $\hat{\sigma}_y$，在其自身本征表象中有类似关系式. 由于单位矩阵在不同的表象中不变，下列算式在不同表象中都成立.

$$\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = 1 \tag{12.17}$$

为了求得在 $\hat{\sigma}_z$ 表象中的 $\hat{\sigma}_x$ 和 $\hat{\sigma}_y$，可从式(12.14)开始. 用 $\hat{\sigma}_y$ 分别左乘和右乘式(11.14)中的第二式，并将二者加之，得

$$\begin{aligned}
2\mathrm{i}(\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x) &= (\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y)\,\hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y(\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y)\\
&= \hat{\sigma}_y^2\hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y^2 = 0
\end{aligned} \tag{12.18}$$

式中利用了式(12.17). 等式

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 0 \tag{12.19}$$

与取什么表象无关. 对于其他分量，也有类似等式.

泡利矩阵是反对称的. 其关系式可写成下列形式：

$$[\hat{\sigma}_x,\ \hat{\sigma}_y]_+ = [\hat{\sigma}_y,\hat{\sigma}_z]_+ = [\hat{\sigma}_z,\ \hat{\sigma}_x]_+ = 0\,. \tag{12.20}$$

关系式(12.17)和(12.20)可写成更紧凑的形式

$$\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j + \hat{\sigma}_j\hat{\sigma}_i = 2\delta_{ij}. \tag{12.21}$$

为了计算矩阵 $\hat{\sigma}_x$ 和 $\hat{\sigma}_y$，先将其写成下列形式：

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix},\quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}. \tag{12.22}$$

由 $\hat{\sigma}_x$ 和 $\hat{\sigma}_y$ 与 $\hat{\sigma}_z$ 的反对易关系，可得

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ -a_{21} & -a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -a_{11} & a_{12} \\ -a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}, \tag{12.23}$$

故 $a_{11}=a_{22}=0$. 所以

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{21} & 0 \end{pmatrix}. \tag{12.24}$$

由于矩阵的厄米性，$\hat{\sigma}_x=\hat{\sigma}_x^{+}=\hat{\tilde{\sigma}}_x^{*}$ 成立，因此

$$a_{21}=a_{12}^{*}, \tag{12.25}$$

这样

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{12}^{*} & 0 \end{pmatrix} \quad 和 \quad \hat{\sigma}_x^2 = \begin{pmatrix} |a_{12}|^2 & 0 \\ 0 & |a_{12}|^2 \end{pmatrix}. \tag{12.26}$$

由(12.17)式知 $\hat{\sigma}_x^2$ 一定是单位矩阵，故

$$|a_{12}|^2 = 1. \tag{12.27}$$

于是可以写出矩阵元即 $e^{i\alpha}$，α 是实数.

类似的过程，可以求得 $\hat{\sigma}_y$ 矩阵，于是有

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & e^{i\beta} \\ e^{-i\beta} & 0 \end{pmatrix}. \tag{12.28}$$

利用 $\hat{\sigma}_x$ 与 $\hat{\sigma}_y$ 的反对易关系(12.20)，下式成立

$$\begin{pmatrix} e^{i(\alpha-\beta)} & 0 \\ 0 & e^{-i(\alpha-\beta)} \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} e^{-i(\alpha-\beta)} & 0 \\ 0 & e^{i(\alpha-\beta)} \end{pmatrix}. \tag{12.29}$$

或

$$e^{i(\alpha-\beta)} = -e^{-i(\alpha-\beta)} \rightarrow e^{2i(\alpha-\beta)} = -1. \tag{12.30}$$

故 $\alpha-\beta=\frac{1}{2}\pi$. 由此可得

$$\alpha = 0, \quad \beta = -\frac{1}{2}\pi, \tag{12.31}$$

于是可求得在 $\hat{\sigma}_z$ 表象中的泡利矩阵

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{12.32}$$

这三个连同单位矩阵一起是四个互为线性独立的矩阵. 在二维矩阵空间中，这四个矩阵可以作为一组基(与练习13.1比较)，它能用于描述其他仅有二种状态的物理量. 一个很好的例子，就是泡利矩阵出现在对同位旋的描述中，以描述核子的“质子”和“中子”二种状态.

总自旋是

$$\boldsymbol{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{\hbar^2}{4}(\hat{\sigma}_x^2 + \hat{\sigma}_y^2 + \hat{\sigma}_z^2) = \frac{3}{4}\hbar^2\hat{\mathbb{1}} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\hat{\mathbb{1}}, \tag{12.33}$$

这完全类似于轨道角动量的公式. 与对易关系式(12.9)对应有 $[\boldsymbol{S}^2, \hat{S}_i]_-=0$，即每个自旋分量与

总自旋平方对易[①]. 当然，也可由(12.32)和(12.33)二式得出此关系，因为单位矩阵与任何矩阵对易. 由于$\hat{S}^2$正比于单位矩阵，显然，对全部的$\hat{S}_i$有

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_i]_- = 0 .$$

12.4 含自旋的波函数

考虑到自旋，粒子应有更多的自由度. 为了描述这个自由度，引入自旋 z 分量 S_z 作为波函数的一个新自变量. S_z 只能取二个值，即 $\pm\frac{1}{2}\hbar$. 于是波函数取下列坐标表示形式

$$\psi = \psi(\boldsymbol{r}, S_z, t) . \tag{12.34}$$

由于 S_z 只能取二个值，为便于应用，将带自旋的波函数写成有二个分量(旋量)的列矢量. 这与自旋算符$\hat{S}_z$是2×2矩阵相对应. 旋量的二个分量是

$$\psi_1(\boldsymbol{r}, t) = \psi(\boldsymbol{r}, +\frac{1}{2}\hbar, t) , \ \psi_2(\boldsymbol{r}, t) = \psi(\boldsymbol{r}, -\frac{1}{2}\hbar, t) , \tag{12.35}$$

完全波函数为

$$\begin{aligned} \Psi = \begin{pmatrix} \psi_1(\boldsymbol{r}, t) \\ \psi_2(\boldsymbol{r}, t) \end{pmatrix} &= \psi_1(\boldsymbol{r}, t)\chi_+ + \psi_2(\boldsymbol{r}, t)\chi_- \\ &= \psi_1(\boldsymbol{r}, t)\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_2(\boldsymbol{r}, t)\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} . \end{aligned} \tag{12.36}$$

引入二分量乘积函数

$$\psi_1(\boldsymbol{r}, t)\chi_- = \psi_1(\boldsymbol{r}, t)\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ 和 } \psi_2(\boldsymbol{r}, t)\chi_- = \psi_2(\boldsymbol{r}, t)\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} , \tag{12.37}$$

是十分方便的. 函数 $\chi_\pm$ 只表示自旋的态，即“自旋向上”或“自旋向下”. 显然，$|\psi_1|^2$是在 $\boldsymbol{r}$ 处和时刻 t 发现电子“自旋向上”的概率. 相应地，$|\psi_2|^2$是在 $\boldsymbol{r}$ 处和时刻 t 发现电子“自旋向下”的概率. 这样，如果不论自旋向上或向下，则发现电子有自旋的概率为1，即

$$\begin{aligned} \int(|\psi_1(\boldsymbol{r}, t)|^2 + |\psi_2(\boldsymbol{r}, t)|^2)\mathrm{d}V &= \int(\psi_1^* \ \psi_2^*)\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}\mathrm{d}V \\ &= \int \Psi^+ \Psi(\boldsymbol{r}, t)\mathrm{d}V = 1 . \end{aligned} \tag{12.38}$$

旋量符号能使作用在旋量上的自旋算符简单化，通常写成泡利矩阵. 算符$\hat{\sigma}_z$的本征态是

$$\hat{\sigma}_z\begin{pmatrix} \psi_1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \psi_1 \\ 0 \end{pmatrix} = (+1)\begin{pmatrix} \psi_1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{12.39}$$

① 第4章中的结论在这里也可一步步导出.

$$\hat{\sigma}_z\begin{pmatrix}0\\ \psi_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\ \psi_2\end{pmatrix}=(-1)\begin{pmatrix}0\\ \psi_2\end{pmatrix}. \tag{12.40}$$

自旋函数 $\chi_{\pm}$ 是单位自旋子：

$$\chi_+=\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}\text{和}\ \chi_-=\begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix}. \tag{12.41}$$

显然，

$$\begin{pmatrix}\psi_1\\ 0\end{pmatrix}=\psi_1\chi_+,\ \text{或}\ \begin{pmatrix}0\\ \psi_2\end{pmatrix}=\psi_2\chi_-. \tag{12.43}$$

容易看到，单位自旋子是自旋算符 $\hat{\sigma}_z$ 分别有本征值 $+1$ 和 -1 的本征函数. 即

$$\hat{\sigma}_z\chi_+=(+1)\chi_+ \qquad \hat{\sigma}_z\chi_-=(-1)\chi_-. \tag{12.43}$$

对于一个任意自旋算符，可写成

$$\hat{S}=\begin{pmatrix}S_{11} & S_{12}\\ S_{21} & S_{22}\end{pmatrix}. \tag{12.44}$$

如用矩阵表示，算符作用在自旋函数上，由矩阵乘法规则（见第10章），有

$$\boldsymbol{\Phi}=\hat{S}\boldsymbol{\Psi},\ \text{其中}\ \boldsymbol{\Phi}=\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}\ \text{和}\ \boldsymbol{\Psi}=\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}. \tag{12.45}$$

即

$$\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}S_{11} & S_{12}\\ S_{21} & S_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}S_{11}\psi_1+S_{12}\psi_2\\ S_{21}\psi_1+S_{22}\psi_2\end{pmatrix}. \tag{12.46}$$

或对于每个分量，有：

$$\begin{aligned}\varphi_1&=S_{11}\psi_1+S_{12}\psi_2,\\ \varphi_2&=S_{21}\psi_1+S_{22}\psi_2.\end{aligned} \tag{12.47}$$

算符的平均值为[与(10.96)式比较]

$$\langle\hat{S}\rangle=\int\boldsymbol{\Psi}^+\hat{S}\boldsymbol{\Psi}\,\mathrm{d}V. \tag{12.48}$$

如果波函数是旋量，则必须用厄米共轭波函数代替复数共轭[见(10.27)式]，即

$$\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}^+=(\psi_1^*\ \psi_2^*). \tag{12.49}$$

容易计算平均值

$$\langle\hat{S}(t)\rangle=\int\langle\hat{S}(\boldsymbol{r},t)\rangle\mathrm{d}V=\int\boldsymbol{\Psi}^+\hat{S}\ (\boldsymbol{r},t)\boldsymbol{\Psi}\,\mathrm{d}V, \tag{12.50}$$

以及

$$\langle\hat{S}(\boldsymbol{r},t)\rangle=\boldsymbol{\Psi}^+S\boldsymbol{\Psi}$$

$$\langle\hat{S}(\boldsymbol{r},t)\rangle=(\psi_1^*\ \psi_2^*)\begin{pmatrix}S_{11} & S_{12}\\ S_{21} & S_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix},$$

$$\langle \hat{S}(\boldsymbol{r},t)\rangle = \psi_1^* S_{11}\psi_1 + \psi_1^* S_{12}\psi_2 + \psi_2^* S_{21}\psi_1 + \psi_2^* S_{22}\psi_2. \tag{12.51}$$

式中$\langle \hat{S}(\boldsymbol{r},t)\rangle$是在 $\boldsymbol{r}$ 处时刻 t 自旋算符的平均值(对自旋各方向平均). 另外，$\langle \hat{S}(t)\rangle$是在时刻 t 对自旋各方向和各处 $\boldsymbol{r}$ 的平均.

应用上述方法计算泡利矩阵的二种自旋态的平均值. 对 x 分量，有

$$\langle \sigma_x(\boldsymbol{r},t)\rangle = \Psi^+ \hat{\sigma}_x \Psi = (\psi_1^* \psi_2^*) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \psi_1^* \psi_2 + \psi_2^* \psi_1. \tag{12.52}$$

类似地，对于 y 和 z 分量，有

$$\langle \hat{\sigma}_y\rangle = (\psi_1^* \psi_2^*) \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = -\mathrm{i}\psi_1^* \psi_2 + \mathrm{i}\psi_2^* \psi_1, \tag{12.53}$$

$$\langle \hat{\sigma}_z\rangle = (\psi_1^* \psi_2^*) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \psi_1^* \psi_1 - \psi_2^* \psi_2. \tag{12.54}$$

12.5 泡利方程

在第9章中，已导出不计自旋的电子(电荷为 e)在电磁场中运动的哈密顿量：

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2m}\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + e\phi, \tag{12.55}$$

其中 $\boldsymbol{A}$ 是矢量，ϕ 是库仑势. 由于自旋与磁场相互作用，电子增加了额外的势能. 对应于自旋的磁矩为

$$\hat{\boldsymbol{M}} = g\left(\frac{-|e|}{2mc}\right)\hat{\boldsymbol{S}} = 2\left(\frac{-|e|}{2mc}\right)\hat{\boldsymbol{S}} = -\mu_{\mathrm{B}}\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \tag{12.56}$$

其中 $\mu_{\mathrm{B}} = (|e|\hbar/2mc)$，它在磁场中的势能是[①]

$$U = -\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{B}. \tag{12.57}$$

考虑有自旋的电子的哈密顿量为：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \mu_{\mathrm{B}}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\boldsymbol{B}. \tag{12.58}$$

这里电子的 g 因子($g=2$)早已讨论过. 有了哈密顿量[(12.55)和(12.58)式]，可得含自旋的粒子的薛定谔方程，称为*泡利方程*

$$\left[\frac{1}{2m}\left(\hat{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + e\phi + \mu_{\mathrm{B}}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\boldsymbol{B}\right]\Psi = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}, \tag{12.59}$$

式中

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \tag{12.60}$$

① 参见 J.D. Jackson: *Classical Electrodynamics*, 2nd ed. (Wiley, New York 1975) and W Greiner: *Klassiche Elektrodynamik*, 4th ed. (H. Deutsch, Thun 1986).

是旋量波函数. 我们称二分量波函数为旋量;有时又称2-旋量,以区别于4-旋量,后者在相对论量子力学[①]中会涉及到.

这样,泡利方程是一种二个 ψ_1和 ψ_2的联立微方程,ψ_1和 ψ_2分别描述自旋 z 分量向上和向下的状态. 由泡利自旋的矩阵形式,容易看出(12.59)式对 σ_z 并不耦合,只对 $\hat{\sigma}_x$和 $\hat{\sigma}_y$耦合.

下面计算自旋子方程(12.59)的流密度. 为此,将(12.50)写成下列形式

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t}=\hat{H}_0\Psi+\mu_{\mathrm{B}}\hat{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}\Psi\,. \tag{12.61}$$

其伴方程为

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \Psi^{+}}{\partial t}=\hat{H}_0^{*}\ \Psi^{+}+\mu_{\mathrm{B}}(\hat{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}\Psi)^{+}=\hat{H}_0^{*}\ \Psi^{+}+\mu_{\mathrm{B}}\Psi^{+}\hat{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}\,, \tag{12.62}$$

由于 $\hat{\sigma}$ 是厄米的,磁场 $\boldsymbol{B}$ 是实的,故上式成立. 以 Ψ^{+}分别左乘(12.61)式,右乘(12.62)式. 二式相减得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi^{+}\Psi=\Psi^{+}\ (\hat{H}_0\Psi)-(\hat{H}_0^{*}\ \Psi^{+})\Psi\,. \tag{12.63}$$

将$\hat{H}_0$代入上式,去掉算符记号,就成为

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi^{+}\Psi=&-\frac{\hbar^2}{2m}[\Psi^{+}\nabla^2\Psi-(\nabla^2\Psi^{+})\Psi]\\&+\frac{\mathrm{i}\hbar e}{2mc}\{\Psi^{+}\ (\nabla\cdot\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}\cdot\nabla)\Psi\\&+[(\nabla\cdot\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}\cdot\nabla)\Psi^{+}]\Psi\}\,.\end{aligned} \tag{12.64}$$

上式右边第一项可写成

$$\Psi^{-}\ \nabla^2\Psi-\Psi\nabla^2\Psi^{+}=\mathrm{div}(\Psi^{+}\nabla\Psi-\Psi\nabla\Psi^{+})\,. \tag{12.65}$$

对于第二项(必须注意次序,Ψ^{+}在前 Ψ 在后!),可化为下式

$$\begin{aligned}&\Psi^{+}\ (\nabla\cdot\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}\cdot\nabla)\Psi+[(\nabla\cdot\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}\cdot\nabla)\Psi^{+}]\Psi\\&\quad=2\Psi^{+}\ \Psi\mathrm{div}\ \boldsymbol{A}+2\boldsymbol{A}\cdot(\Psi^{+}\nabla\Psi+(\nabla\Psi^{+})\Psi)\\&\quad=2\Psi^{+}\ \Psi\mathrm{div}\ \boldsymbol{A}+2\boldsymbol{A}\cdot\nabla(\Psi^{+}\ \Psi)=2\ \mathrm{div}(\boldsymbol{A}\Psi^{+}\ \Psi)\,,\end{aligned} \tag{12.66}$$

因而式(12.63)成为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi^{+}\ \Psi=-\frac{\hbar^2}{2m}\mathrm{div}\ [\Psi^{+}\nabla\Psi-(\nabla\Psi^{+})\Psi]+\frac{\mathrm{i}\hbar e}{mc}\ \mathrm{div}\ (\boldsymbol{A}\Psi^{+}\ \Psi)\,. \tag{12.67}$$

此式与下列的连续性方程形式一致.

$$\frac{\partial w}{\partial t}+\mathrm{div}\ \boldsymbol{j}=0\,, \tag{12.68}$$

其中

---

① 参见本书第13章和 W. Greiner: *Relativistic Quantum Mechanics-Wave Equations* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1990).

$$w = \Psi^+ \Psi \tag{12.69}$$

是概率密度. 至于

$$j = -\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}[\Psi^+ \nabla\Psi - (\nabla\Psi^+)\Psi] - \frac{e}{mc} A\Psi^+ \Psi \tag{12.70}$$

是电子的流密度.

将二分量波函数

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \text{ 和 } \Psi^+ = (\psi_1^*, \psi_2^*) \tag{12.71}$$

代入，得

$$w = (\psi_1^* \psi_1 + \psi_2^* \psi_2) \tag{12.72}$$

和

$$j = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}(\psi_1 \nabla\psi_1^* + \psi_2 \nabla\psi_2^* - \psi_1^* \nabla\psi_1 - \psi_2^* \nabla\psi_2) - \frac{e}{mc} A(\psi_1^* \psi_1 + \psi_2^* \psi_2) \tag{12.73}$$

经排列后得

$$\begin{aligned} j = & \frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}(\psi_1 \nabla\psi_1^* - \psi_1^* \nabla\psi_1) - \frac{e}{mc} A\psi_1^* \psi_1 \\ & + \frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}(\psi_2 \nabla\psi_2^* - \psi_2^* \nabla\psi_2) - \frac{e}{mc} A\psi_2^* \psi_2. \end{aligned} \tag{12.74}$$

可见，电子的概率密度和流密度是由二个不同自旋方向的电子组成的. 这当然是合理的. 粒子流密度乘以电荷 e 就是电流密度 j_e.

电流密度不包含自旋；更确切地说，电流密度是由电子的轨道运动引起的(具有不同的自旋). 但是，电子自旋产生磁矩，它又能用相应的电流表示. 我们称这部分电流密度 j_s 为自旋电流密度. 这种电流密度不会出现在连续性方程中，因为方程中的电荷守恒表现为电流的对流.

为了计算自旋电流密度 j_s，从麦克斯韦方程出发. 众所周知，B 的旋度由下式表示[①]：

$$\mathrm{curl}\, B = (4\pi/c)(j_e + c\ \mathrm{curl}\ \langle M\rangle). \tag{12.75}$$

式中用磁矩平均密度$\langle M\rangle$代替了磁化强度，平均遍及自旋态. 磁偶极密度为

$$\langle M\rangle = -\mu_B \Psi^+ \hat{\sigma}\Psi, \tag{12.76}$$

这样

$$\mathrm{curl}\, B = 4\pi/cj = (4\pi/c)(j_e - c\mu_B\, \mathrm{curl}\ \Psi^+\hat{\sigma}\Psi) = (4\pi/c)(j_e + j_s). \tag{12.77}$$

而

$$j_s = -c\mu_B\, \mathrm{curl}\ \Psi^+\hat{\sigma}\Psi \tag{12.78}$$

是由电子的(自旋)磁矩引起的电流，与电子轨道电流等价.

---

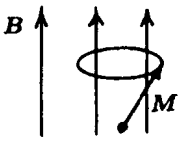
① 参见 J. D. Jackson: *Classical Elektrodynamics*, 2nd ed. (Wiley, New York 1975) and W. Greiner, Theoret. Physik Band 3: *Klassische Elektrodynamik*, 4th en. (Verlag H. Deutsch, Thun und Frankfurt a. M 1986).

练习12.1 均匀磁场中的自旋运动

问题 确定均匀磁场中自旋的运动(见图).

解 如果一带电体在均匀磁场中运动,则粒子以频率 $\omega=2\omega_L=-eB/mc$ 绕场方向旋转. 其中电子电荷为$(-e)$. 这是由于洛伦兹力与离心力平衡的结果:

$$-eBv/c = mr\omega^2. \tag{1}$$



(2) 在磁场 $\boldsymbol{B}$ 中,具有自旋和磁矩 $\boldsymbol{M}$ 的粒子的运动

于是

$$\omega = -eB/mc\ , \tag{2}$$

其中 $\omega_L=-eB/2mc$ 是所谓**拉莫(Larmor)频率**.

$t>0$时,自旋函数是

$$\chi = a_0\chi_+ + b_0\chi_-. \tag{3}$$

如果将式中常数取为 $a_0=e^{i\gamma}\cos(\Theta/2)$和 $b_0=e^{i\delta}\sin(\Theta/2)$,则满足下列归一化条件:

$$|a_0|^2 + |b_0|^2 = 1 \tag{4}$$

现在可计算在磁场 $\boldsymbol{B}=\{0,0,B_z\}$中自旋的运动频率.

设电子在某一确定位置,只有自旋一个自由度. 泡利方程(12.59)的自旋部分为

$$i\hbar\frac{\partial\chi}{\partial t} = \mu_B\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\boldsymbol{B}\chi = -\frac{e\hbar}{2mc}\hat{\sigma}_z B_z\chi$$

$$i\hbar\frac{\partial\chi}{\partial t} = \hbar\omega_L\hat{\sigma}_z\chi\ , \tag{5}$$

自旋波函数可写成列矢量

$$\chi = a\chi_+ + b\chi_- = a\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + b\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}\ . \tag{6}$$

将此代入式(5),得

$$i\begin{pmatrix}\dot{a}\\\dot{b}\end{pmatrix} = \omega_L\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix} = \omega_L\begin{pmatrix}a\\-b\end{pmatrix}\ , \tag{7}$$

这样,有

$$\dot{a} = -i\omega_L a,\quad \dot{b} = i\omega_L b\ . \tag{8}$$

积分后得

$$a = a_0e^{-i\omega_L t},\ b = b_0e^{i\omega_L t}. \tag{9}$$

于是含时自旋函数为

$$\chi = \begin{pmatrix}e^{-i\omega_L t}e^{i\gamma}\cos(\Theta/2)\\e^{i\omega_L t}e^{i\delta}\sin(\Theta/2)\end{pmatrix}\ . \tag{10}$$

因而自旋的期望值为

$$\langle \hat{\boldsymbol{S}} \rangle = \frac{\hbar}{2} \langle \hat{\boldsymbol{\sigma}} \rangle = \frac{\hbar}{2} \chi^{+} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \chi$$

$$= \frac{\hbar}{2} (\chi^{+} \hat{\sigma}_x \chi, \chi^{+} \hat{\sigma}_y \chi, \chi^{+} \hat{\sigma}_z \chi) . \tag{11}$$

将泡利矩阵(12.32)和式(11)的 χ 代入上式，得

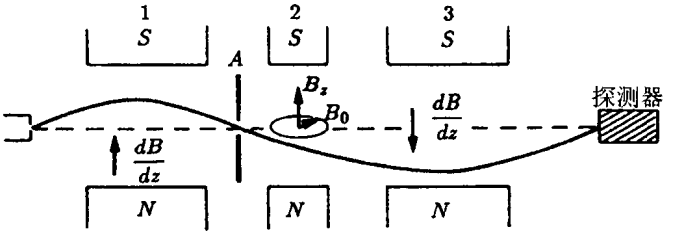
$$\langle \hat{\boldsymbol{S}} \rangle = \frac{\hbar}{2} [\cos(2\omega_L t + \delta - \gamma)\sin\Theta,$$

$$\sin(2\omega_L t + \delta - \gamma)\sin\Theta, \cos\Theta] . \tag{12}$$

显然，自旋在场方向的分量 S_z 是守恒的，而绕 z 轴运动的频率是双倍拉莫频率 $2\omega_L$. 这是由于电子自旋的回转磁因子 g 为2. 对比之下，轨道角动量绕 z 轴运动的频率是单拉莫频率 ω_L [见例12.3(15)]. (练习12.1完)

例12.2 拉比实验(自旋共振)

为了测量核磁矩，**拉比(Rabi)**发展了*自旋共振方法*. 其实验装置草图为



拉比实验装置. 磁铁1和3产生方向相反的强梯度磁场. 磁铁2的磁场是均匀的.

如果粒子进入非均匀磁场1，则被偏转，这依赖于自旋取向，在前进的路程中，只有具有某一确定的自旋取向的粒子才能通过狭缝 A. 均匀磁场2不影响粒子的偏转. 此后，粒子进入磁场3，其磁场梯度方向与磁场1相反，因而抵消了磁场1产生的偏转，于是粒子进探测器.

如果均匀磁场2与某个振荡场重叠，这导致*自旋翻转*. 于是到达磁场3的粒子被强烈地偏转而不能进入探测器. 由导致探测器中粒子束强度最低的振荡磁场频率(共振频率)可算出粒子的磁矩.

现在要从数学角度研究自旋为 $\pm\frac{1}{2}\hbar$ 的粒子在不均匀磁场 B_z(并与弱振荡重叠)中运动的行为. 磁场的形式为

$$\boldsymbol{B} = (B_0 \cos\omega_0 t, B_0 \sin\omega_0 t, B_z) . \tag{1}$$

自旋函数为

$$\chi(t) = a(t)e^{-i\tilde{\omega}t}\chi_{+} + b(t)e^{i\tilde{\omega}t}\chi_{-} , \tag{2}$$

其中 $\tilde{\omega} = -\mu B_z/\hbar$ 是自旋绕均匀磁场进动的拉莫频率. 因子 μ 表示粒子磁矩与自旋的联系：

$$\boldsymbol{M} = \sigma\mu . \tag{3}$$

泡利方程的自旋部分为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\chi}{\partial t} = -\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{M}\chi = -\mu\boldsymbol{B}\cdot\hat{\sigma}\chi . \tag{4}$$

将式(1)和(2)代入上式,得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} a(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tilde{\omega}t} \\ b(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\tilde{\omega}t}\end{pmatrix} = -\mu(B_0\cos\omega_0 t\hat{\sigma}_x + B_0\sin\omega_0 t\hat{\sigma}_y + B_z\hat{\sigma}_z)\begin{pmatrix} a(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tilde{\omega}t} \\ b(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\tilde{\omega}t}\end{pmatrix} . \tag{5}$$

将泡利矩阵代入上式并计算微商,得

$$\mathrm{i}\hbar\begin{pmatrix}\dot{a}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tilde{\omega}t} \\ \dot{b}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\tilde{\omega}t}\end{pmatrix} + \hbar\tilde{\omega}\begin{pmatrix} a\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tilde{\omega}t} \\ -b\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\tilde{\omega}t}\end{pmatrix} = -\mu B_0\cos\omega_0 t\begin{pmatrix} b\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\tilde{\omega}t} \\ a\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tilde{\omega}t}\end{pmatrix} - \mathrm{i}\mu B_0\sin\omega_0 t\begin{pmatrix} -b\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\tilde{\omega}t} \\ a\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tilde{\omega}t}\end{pmatrix} - \mu B_z\begin{pmatrix} a\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tilde{\omega}t} \\ -b\mathrm{e}^{\mathrm{i}\tilde{\omega}t}\end{pmatrix} . \tag{6}$$

由于$\hbar\tilde{\omega}=-\mu B_z$,上式二边末项可抵消.考虑到$\hbar\tilde{\omega}'=-\mu B_0$,上式可写成自旋子$\chi$的二个分量方程:

$$\dot{a} = -\mathrm{i}\tilde{\omega}' b\mathrm{e}^{\mathrm{i}(2\tilde{\omega}-\omega_0)t}, \tag{7}$$

$$\dot{b} = -\mathrm{i}\tilde{\omega}' a\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(2\tilde{\omega}-\omega_0)t}. \tag{8}$$

对上式再微商一次并利用(8)式可得下列方程

$$\ddot{a} - \mathrm{i}(2\tilde{\omega}-\omega_0)\dot{a} + \tilde{\omega}'^2 a = 0 . \tag{9}$$

这个方程不存在a和b的耦合.为了解此齐次微分方程,设解为$a\propto\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$,代入后可得$\omega$的特征方程,并有解

$$\omega_{1,2} = \tilde{\omega} - \frac{\omega_0}{2} \pm \sqrt{(\tilde{\omega}-\omega_0/2)^2 + \tilde{\omega}'^2} \tag{10}$$

或

$$\omega_{1,2} = \Omega \pm \delta, \quad \Omega = \tilde{\omega} - \frac{\omega_0}{2} ,$$

$$\delta = \sqrt{(\tilde{\omega}-\omega_0/2)^2 + \tilde{\omega}'^2} . \tag{11}$$

因而a的一般解为

$$a(t) = a_1\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\Omega+\delta)t} + a_2\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\Omega-\delta)t}. \tag{12}$$

初始条件是,在$t=0$时,自旋态为χ_+,即$|a(t=0)|^2=1$和$b(t=0)=0$.这样,由(12)式得

$$a_1 + a_2 = 1 . \tag{13}$$

结合(12)和(7)式可得系数

$$b(t)=\frac{-\mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\Omega t}}{\tilde{\omega}'}\left[a_1(\Omega+\delta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\Omega+\delta)t}+a_2(\Omega-\delta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\Omega-\delta)t}\right]. \tag{14}$$

由初始条件，我们能计算系数 a_1 和 a_2. 利用 $b(t=0)=0$，下式成立

$$a_1(\Omega+\delta)+a_2(\Omega-\delta)=0. \tag{15}$$

结合(13)式，可得

$$a_1=\frac{1}{2}\left(1-\frac{\Omega}{\delta}\right),\quad a_2=\frac{1}{2}\left(1+\frac{\Omega}{\delta}\right). \tag{16}$$

于是振幅 $a(t)$ 和 $b(t)$ 为

$$\begin{aligned} a(t)&=\left(\cos\delta t-\mathrm{i}\frac{\Omega}{\delta}\sin\delta t\right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\Omega t},\\ b(t)&=-\mathrm{i}\frac{\tilde{\omega}'}{\delta}\sin\delta t\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Omega t}. \end{aligned} \tag{17}$$

回到式(2)，考虑自旋，可以理解 $|b(t)^2|$ 是在 t 时刻发现粒子处于态 χ_- 的概率：

$$|b(t)|^2=(\tilde{\omega}'^2/\delta^2)\sin^2\delta t. \tag{18}$$

设 t_0 是粒子通过振荡场所需的时间. 调整仪器，使 t_0 后有最大数目的粒子处于态 χ_-. 这时，自旋狭-缝概率 $|b(t)|^2$ 达最大值. 由 $\mathrm{d}|b|^2/\mathrm{d}t=0$ 得

$$\text{son}\,\delta t\cos\delta t=0. \tag{19}$$

式(18)的 $\sin^2\delta t$ 曲线有一系列极大值，即 sin 函数极值. 因此，所要找的极大值点就是 cos 函数的零点处.

因此，t_0 时有

$$\delta t_0=\frac{\pi}{2}\ \text{或}\ t_0=\frac{\pi}{2\sqrt{(\tilde{\omega}-\omega_0/2)^2+\tilde{\omega}'^2}}. \tag{20}$$

时间 t_0 由粒子速度和振荡场所占有的区域大小决定. 另外，方程(20)包含磁场数据和未知的磁矩 μ，这样就能够测定 μ(例12.2完).

练习12.3 简单塞曼效应(弱磁场)

作为泡利原理进一步应用的例子，考虑在弱磁场中谱线的分裂. 这里只处理简单**塞曼**(Zeeman)效应，即略去自旋-轨道互作用.

自旋-轨道互作用导致谱线的精细结构，至于进一步的分裂，这里不予讨论[①].

设磁场是均匀的，且只有 z 分量：

$$\boldsymbol{B}=\{0,0,B\}, \tag{1}$$

① 在 W. Grenier: *Relativistic Quantum Mechanics* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1989) 一书中将作深入的讨论. 从中可看到，进一步的分裂可从狄拉克方程自然地得出.

这时可以用矢势

$$\boldsymbol{A}=\left\{-\frac{1}{2}By,\frac{1}{2}Bx,0\right\}, \tag{2}$$

表示磁场

$$\boldsymbol{B}=\operatorname{curl}\boldsymbol{A}. \tag{3}$$

又设库仑势为 ϕ. 对于电荷为 e 的粒子的泡利方程的哈密顿量为

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+e\phi-\frac{e\hbar}{2mc}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\boldsymbol{B}. \tag{4}$$

由于是弱磁场,可略去上式中的 A^2,并利用 div $\boldsymbol{A}=0$,得

$$\left(\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}-\frac{e}{mc}\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}+e\phi-\frac{e\hbar}{2mc}\boldsymbol{B}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}\right)\Psi=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi. \tag{5}$$

为了替代 $\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}$,引入角动量算符. 按(2)式,有

$$\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}=-\frac{B}{2}(y\hat{p}_x-x\hat{p}_y)=\mathrm{i}\hbar\frac{B}{2}\left(y\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial y}\right)=\frac{B}{2}\hat{L}_z.$$

结合 $\hat{H}_0=\hat{\boldsymbol{p}}^2/2m+e\phi$, (5)式成为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=\hat{H}_0\Psi-\frac{eB}{2mc}(\hat{L}_z+\hbar\hat{\sigma}_z)\Psi. \tag{6}$$

由于我们只研究定态能级,故其波函数为

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\psi(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right). \tag{7}$$

这样,(6)式就成为下列本征方程

$$\hat{H}_0\Psi-\frac{eB}{2mc}(\hat{L}_z+\hbar\hat{\sigma}_z)\Psi=E\Psi. \tag{8}$$

采用拉莫频率 $\omega_{\mathrm{L}}=-eB/2mc$ 和自旋子符号,上式又变为

$$\hat{H}_0\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}+\omega_{\mathrm{L}}\left[\hat{L}_z+\hbar\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\right]\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}=E\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}.$$

现在自旋子的二个分量已经互不耦合(因 σ_z 对角化),故上式可写为

$$\begin{aligned}\hat{H}_0\psi_1+\omega_{\mathrm{L}}(\hat{L}_z+\hbar)\psi_1&=E\psi_1,\\ \hat{H}_0\psi_2+\omega_{\mathrm{L}}(\hat{L}_z-\hbar)\psi_2&=E\psi_2.\end{aligned} \tag{9}$$

如果没有磁场,则可解得$\hat{H}_0$的本征态,上述二个方程的解显然相同,由(9)式可知

$$\psi_1=\psi_2=\psi_{nlm}=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi). \tag{10}$$

由于波函数 ψ_{nlm}是$\hat{L}_z$的本征函数,故有

$$\hat{L}_z\psi_{nlm}=\hbar m\psi_{nlm}; \tag{11}$$

ψ_{nlm}也是完整方程(9)的解. 他们在 $\boldsymbol{A}^2=0$的近似中也适用.

结合算符 $\hat{H}_0$的本征函数

$$\hat{H}_0\,\psi_{nlm} = E_{nlm}\,\psi_{nlm}$$

和关系式(10)和(11)，由(9)式可得能量本征值：

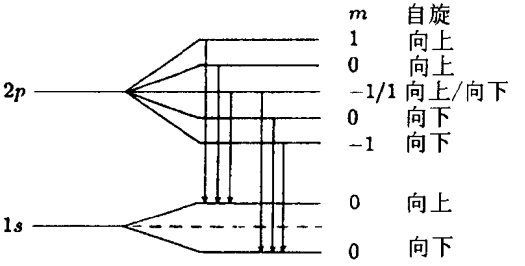
$$E'_{nlm} = E^0_{nl} + \omega_L\hbar(m+1)，\text{对于 } \Psi = \begin{pmatrix}\psi_{nlm}\\ 0\end{pmatrix}$$

和

$$E''_{nlm} = E^0_{nl} - \omega_L\hbar(m+1)，\text{对于 } \Psi = \begin{pmatrix}0\\ \psi_{nlm}\end{pmatrix}. \tag{12}$$

由于存在磁场，能量依赖于磁矩相对于磁场方向的取向. 简并能级在无磁场时并不分裂. s 态电子的二重分裂，又因其无轨道角动量，这就证明了电子具有自旋(斯特恩-盖拉赫实验).

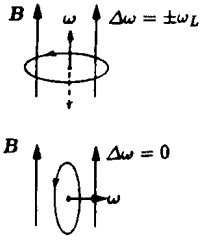
下图表示态 ψ_{100} 和 ψ_{21m} 的分裂.



在磁场中1s和2p能级分裂图(塞曼效应)

2 p 态分裂成五个，其中有一个是二维简并.

由于自旋与跃迁时发射出的光波作用很小，自旋取向并不改变. 因此，只有相同自旋取向的能级间才能发生跃迁. 这些跃迁表示在下图上. (一般，偶极跃迁选择定则为 $\Delta m = 0, \pm 1$.)



塞曼效应的经典解释

利用能级差[见(12)式]，可求得跃迁频率. 由于自旋取向不变，故

$$\begin{aligned}\hbar\omega &= E_{n'l'm'} - E_{n''l''m''}\\ &= E^0_{n'l'} - E^0_{n''l''} + \omega_L\hbar(m' - m'')\\ &= \omega_0 + \omega_L\,(m' - m''),\end{aligned}$$

式中 ω_0 是无磁场时的跃迁频率. 由于差是 $m' - m'' = \pm 1, 0$，可知在磁场中分裂的二条谱线相对于原谱线移动 $\pm\omega_L$.

上述结果与塞曼效应的经典理论完全符合(见图). 我们研究磁场中的电子圆周运动. 作用在电子上的离心力 $mr\omega^2$ 和洛伦兹力 $\pm er\omega B/c$ 取决于运动方向.

这样等式

$$mr\omega^2 \pm er\omega B/c = mr(\omega \pm \Delta\omega)^2$$

成立. 如果略去二次项$(\Delta\omega)^2$,则得

$$\Delta\omega = eB2mc = \omega_L.$$

在图中,画出了圆周运动的分解. 对于电子圆周运动平面垂直于磁场方向的情况,其运动频率产生移动. 对于运动平面平行于磁场方向的情况,频率位移 $\Delta\omega=0$.

曾经指出,经典带电粒子的角动量在磁场中以拉莫频率绕磁场方向进动[见练习12.1]. 这也可以用量子力学处理塞曼效应的方法证明粒子的进动.

(6) 式中的哈密顿量可写成

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\omega_L\hat{L}_z+2\omega_L\hat{S}_z. \tag{13}$$

角动量的变化率源于对易关系

$$\frac{\mathrm{d}\hat{L}_x}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\hat{H},L_x],$$

对于 y 和 z 分量有类似关系,上式也适用于自旋. 轨道角动量分量与 H_0和$\hat{S}_z$对易;因此,只有 L_z 的对易关系使 L_z 不随时间变化. 结合对易关系(4.65)式,有

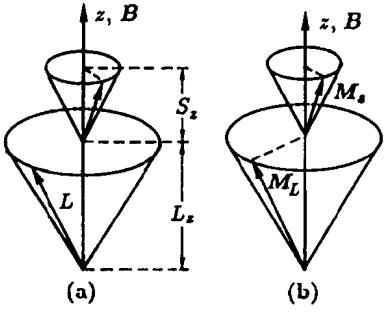
$$\frac{\mathrm{d}\hat{L}_x}{\mathrm{d}t}=-\omega_L\hat{L}_y,\quad \frac{\mathrm{d}\hat{L}_y}{\mathrm{d}t}=+\omega_L\hat{L}_x,\quad \frac{\mathrm{d}\hat{L}_z}{\mathrm{d}t}=0. \tag{14}$$

由此,可求得对时间的二级微商

$$\frac{\mathrm{d}^2\hat{L}_x}{\mathrm{d}t^2}=-\omega_L^2\hat{L}_x,\quad \frac{\mathrm{d}^2\hat{L}_y}{\mathrm{d}t^2}=-\omega_L^2\hat{L}_y. \tag{15}$$

对于算符的平均值满足相同的关系. 式(14)和(15)的解相同,容易算得

$$\begin{aligned}\langle L_x\rangle &= A\sin(\omega_L t+\varphi),\\ \langle L_y\rangle &= -A\cos(\omega_L t+\varphi),\\ \langle L_z\rangle &= \text{const}.\end{aligned} \tag{16}$$



(a) 轨道角动量和自旋绕 z 轴的进动
(b) 轨道磁矩和自旋磁矩绕磁场(z 方向)进动

对于自旋,也有同样的对易关系. 自旋算符与 $\hat{H}_0$和 L_z 对易,但与包含 S_z 的(13)式不对易. 能够求得与(14)和(15)式相同的关系式,然而需用$2\omega_L$ 代替 ω_L,则对应于式(16),有(参见练习12.1)

$$\begin{aligned}\langle S_x\rangle &= A\sin(2\omega_L t+\phi),\\ \langle S_y\rangle &= -A\cos(2\omega_L t+\phi),\\ \langle S_z\rangle &= \text{const}.\end{aligned} \tag{17}$$

由图所示,上述方程表明轨道和自旋角动量的平行于磁场的分量(L_z 和 S_z)是运动常数. 另一方面,垂直于磁场的分量 $\boldsymbol{L}_\perp=(L_x,L_y)$和 $\boldsymbol{S}_\perp=(S_x,S_y)$分别以拉莫频率 ω_L 和$2\omega_L$ 绕 z 轴作拉莫旋转.

这里,我们略去自旋与轨道角动量的耦合,二个矢量各自绕磁场进动. 如上所述,轨道角动量 z 分量 L_z 和自旋 z 分量 S_z 保持常数. 应注意,自旋进动旋转比轨道角动量进动旋转快

一倍. 考虑到回转磁因子(与"双分裂"一节比较)，磁矩

$$\hat{\boldsymbol{M}}=\hat{\boldsymbol{M}}_L+\hat{\boldsymbol{M}}_S=(\mu_B/\hbar)(\hat{\boldsymbol{L}}+2\hat{\boldsymbol{S}}), \tag{18}$$

有类似特征. 由于不考虑 $\boldsymbol{L}$-$\boldsymbol{S}$ 耦合，可直接得$\hat{\boldsymbol{M}}$的 z 分量

$$M_z=(\mu_B/\hbar)(L_z+2S_z) \tag{19}$$

(练习12.3完)

12.6 人物小传

S. A. 古德史密特(GOUDSMIT, Samuel Abraham) 荷兰血统的美国物理学家，生于1902年7月11日，卒于1978年12月4日. 1928到1941年，他在密歇根大学任教；1941到1946年，在麻省技术研究所工作；1948年后，在布鲁克黑文国家实验室工作，特别是从事原子光谱结构研究. 1925年，他与G. 乌伦贝克一起，将电子自旋引入量子理论. 这个概念的重要性远远超过发现者的预料. 1944～1945年，他是盟军调查德国原子能研究计划秘密代表团"Alsos"的领导人. 1964年，德国物理协会授予他普朗克勋章.

G. 乌伦贝克(UHLENBECK, Georg Eugen) 美籍荷兰物理学家，1900年12月6日生于巴达维亚，在乌德勒支和安阿伯当大学教授. 1925年他与 S. A. 古德史密特，共同提出电子具有内生旋转——自旋. 1927年他又发表"Over statistische methoden in de theorie der guanta"，1964年，他与 S. A. 古德史密特一起获德国物理学会颁发的普朗克勋章. [BR]

W. J. 德哈斯(de Haas, Wonder Johannes) 荷兰物理学家，1878年8月2日生于莱顿的利瑟. 1960年4月25日卒于比索文. 从1913到1915年，他是柏林的"Physikalisch Technische Reichsanstalt 中的成员. 1915年，他与爱因斯坦一起实验验证了爱因斯坦-德哈斯效应，即当铁棒在不同方向被磁化时产生转矩. 这个效应表明分子具有安培电流. 之后，在代芬特尔当中学教师，又是哈勒姆的 Texler 基金的负责人，并且还是代尔夫特的工业大学以及格罗宁根的大学教授从1924年到1948年，他是莱顿的低温实验室继 H. 昂内斯(H. Kamerlingn Onnes)和基森(W. H. Keeson)之后的领导人. 在这期间，他与其学生们一起研究了很低温度下的顺磁性，氦的超流以及超导性. 1927年，他与乔尔乔涅(N. F. Gionugue)独立地利用顺磁盐的绝热反磁方法获得远低于1°K 的低温. 这个方法在1926年已由 P. 德拜提出. 1930年，他与他的助手范·阿尔芬(J. van Alphen)一起发现了以他们名字命名的效应. 这个效应对于研究金属中电子的行为非常重要. [BR]

W. 泡利(PAULI, Wolfgang) 奥地利-德国-瑞士物理学家，1900年12月4日生于维也纳，1958年12月15日卒于苏黎世. 他是慕尼黑的 A. 索末菲的第五期学生，当时他为百科全书数学卷写过一

篇相对论概要文章. 1921年,在他的博士论文中,证明了当时量子论中的错误. 他在与 W. 海森伯, M. 玻恩和 N. 玻尔等人的讨论中,对矩阵力学作出了贡献. 1926年初,他将这种新理论成功地用于氢原子问题. 1924年,他发现不相容原理(泡利原理),为此,他在1945年获诺贝尔奖. 同年,他假设了核自旋的存在以解释超精细结构. 1927年,他建立了非相对论性包括自旋的电子的场方程;在以后的几年中,与海森伯一起对量子场论作出了开创性的贡献. 此后,他在哥廷根、哥本哈根和汉堡工作,1928年,他作为一名教授回到苏黎世. 1930年,他提出中微子假设. 从1940年到1945年他在联合国工作期间,他特别关心介子理论. 1946年,他又回到苏黎世,主要从事量子场论和粒子物理研究工作. 1953年,与海森伯一同开始讨论物质的统一场论(Weltformel),获得很好发展. 泡利对他所处时代的物理学有很大的影响力. 由于他对科学认识的深刻分析以及对模糊问题的批判,泡利被公认为"物理学的良知".

拉莫(LARMOR, Sir Joseph) 英国物理学家和数学家. 1857年7月11日生于爱尔兰安特里姆郡, 1942年去世. 从1903起,他是剑桥大学数学教授. 他在理论物理,尤其是电子理论方面做过很多研究,发现所谓拉莫进动. 在相对论方面,他也作出过重要贡献,并撰写了"以太和物质"文章(1900年).

拉比(RABI, Isaao Isidor) 美国物理学家,1898年7月29日生于莱曼诺夫(加利西亚),1988年去世. 1929年后,他是纽约哥伦比亚大学的教授. 1933年拉比适当改变 O. 斯特恩的分子束方法并用于测定 Na 的核自旋和核磁矩以及超精细结构光谱线. 拉比发展了共振方法以测量原子核的磁特性. 1944年,他获诺贝尔物理学奖. 二战期间,他参与雷达的研究工作. [BR]

P. 塞曼(ZEEMAN, Pieter) 荷兰物理学家,1865年5月25日生于佐纳马里(齐利克兹). 1943年10月9日卒于阿姆斯特丹. 他是阿姆斯特丹的大学教授. 1895年,他发现了塞曼效应,这种效应早在10年前就被 Charles Jean Baptiste Fievez 观察到. 1902年,他与 H. A. 洛伦兹一道,用所谓的电子论(当时还没有量子力学)解释了塞曼效应,故获诺贝尔物理奖. [BR]

第13章　含自旋非相对论性波动方程

本章将以一种系统的理论的新方法导出有正确 g 因子的电子的泡利方程. 与过去的推导不同，现在不靠经验事实，而靠发展波动方程一次化的新的理论概念.

上述方法的意义将在以下几节逐步显现. 从概念上说，今后也将以同样的方法处理相对论量子理论，从克莱因-戈登方程导出狄拉克方程. 例如，Levy-Leblond[①]对薛定谔方程进行一次化. 这里，我们采用他的一部分论点，以便更容易更清晰地阐明他的思想.

13.1　薛定谔方程一次化

首先，我们缩写薛定谔算符

$$\hat{S} \equiv \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m}\Delta = \hat{E} - \frac{\hat{\boldsymbol{P}}^2}{2m}. \tag{13.1}$$

这样，薛定谔方程可写为

$$\hat{S}\psi = 0. \tag{13.2}$$

这个方程对于时间导数$(\partial/\partial t)$和空间导数$(\partial/\partial x)$是不对称的. 这是因为在$\hat{S}$中，时间导数是一次方的，而空间导数是二次方的. 为了消除这种不对称性，我们试用一般形式的波动方程

$$\hat{\Theta}\psi = (\hat{A}\hat{E} + \hat{\boldsymbol{B}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}} + \hat{C})\psi = 0. \tag{13.3}$$

式中$\hat{A}$，$\hat{\boldsymbol{B}}$和$\hat{C}$是线性算符(矩阵)，需要确定它们. 但不再依赖于 E 或$\hat{\boldsymbol{p}}$. 按(13.2)式，进一步要求(13.3)式的解同时又是薛定谔方程的解. 这就意味着方程

$$\hat{\Theta}\psi = 0 \tag{13.4a}$$

和

$$\hat{S}\psi = 0 \tag{13.4b}$$

必须同时成立. 这样，必定存在一个算符

$$\hat{\Theta}' = \hat{A}'\hat{E} + \hat{\boldsymbol{B}}'\cdot\hat{\boldsymbol{p}} + \hat{C}' \tag{13.5}$$

用$\hat{\Theta}'$乘以(13.4a)式可得薛定谔方程(13.4b)，即

---

① 参见 J. M. Levy-Leblond: Comm. Math. Phys. 6,286(1967).

$$\hat{\Theta}'\hat{\Theta}=2m\hat{S}\,. \tag{13.6}$$

式中因子$2m$是任意的，但以后会证明是有用的. 由(13.5)式引出算符$\hat{A}'$，$\hat{\boldsymbol{B}}'$和$\hat{C}'$不再包含$\hat{E}$和$\hat{\boldsymbol{p}}$，与$\hat{A}$，$\hat{\boldsymbol{B}}$和$\hat{C}$一样也需要被确定. 如果我们的方法不成功或者不可能，则将不能找到算符$\hat{A}$，$\hat{\boldsymbol{B}}$和$\hat{C}$. 如果成功(实际是很明显的)，则方程$\mathcal{H}\psi=0$在一定程度上等价于薛定谔波动方程，但对于$\hat{E}$和$\hat{p}$是线性的. 这样，就称(13.3)式是一次化的薛定谔方程.

为了构造$\hat{A}$，$\hat{A}'$，$\hat{\boldsymbol{B}}$，$\hat{\boldsymbol{B}}'$，$\hat{C}$和$\hat{C}'$，将(13.3)式的$\mathcal{H}$与(13.5)式的$\mathcal{H}$相乘，并与(13.6)式系数相比较，得

$$\left(\hat{A}'\hat{E}+\sum_{i=1}^{3}\hat{\boldsymbol{B}}'_i\hat{p}_i+\hat{C}'\right)\left(\hat{A}\hat{E}+\sum_{j=1}^{3}\hat{\boldsymbol{B}}_j\hat{p}_j+\hat{C}\right)\overset{!}{=}2m\hat{E}-\sum_{K=1}^{3}\hat{p}_K^2\,, \tag{13.7}$$

和

$$\begin{aligned}
&\hat{A}'\hat{A}=0 && \hat{A}'\hat{B}_i+\hat{B}'_i\hat{A}=0\\
&\hat{A}'\hat{C}+\hat{C}'\hat{A}=2m && \hat{B}'_i\hat{B}_j+\hat{B}'_j\hat{B}_i=-2\delta_{ij}\\
&\hat{C}'\hat{C}=0 && \hat{C}'\hat{B}_i+\hat{B}'_i\hat{C}=0 \qquad (i,j=1,2,3)\,.
\end{aligned} \tag{13.8}$$

为了简化上述条件，定义下列新算符

$$\begin{aligned}
&\hat{B}_4=\mathrm{i}\left(\hat{A}+\frac{1}{2m}\hat{C}\right)\,, && \hat{B}'_4=\mathrm{i}\left(\hat{A}'+\frac{1}{2m}\hat{C}'\right)\,,\\
&\hat{B}_5=\hat{A}-\frac{1}{2m}\hat{C}\,, && \hat{B}'_5=\hat{A}'-\frac{1}{2m}\hat{C}'\,,
\end{aligned} \tag{13.9}$$

如此，(13.8)式成为

$$\hat{B}'_\mu\hat{B}_\nu+\hat{B}'_\nu\hat{B}_\mu=-2\delta_{\mu\nu},((\mu,\nu)=1\text{到}5)\,. \tag{13.10}$$

这些关系式还能变换成相对论量子力学中更惯用的形式. 令$\hat{M}$是非奇异的任意算符($\hat{M}\hat{M}^{-1}=1$). 选择

$$\begin{aligned}
&\hat{B}_\alpha=\hat{M}\hat{\gamma}_\alpha && \hat{B}'_\alpha=-\hat{\gamma}_\alpha\hat{M}^{-1} \quad (\alpha=1,\ldots,4)\\
&\hat{B}_5=-\mathrm{i}\hat{M} && \hat{B}'_5=-\mathrm{i}\hat{M}^{-1}.
\end{aligned} \tag{13.11}$$

将(13.11)式代入(13.10)可得下列反对易关系式

$$\hat{\gamma}_\alpha\hat{\gamma}_\beta+\hat{\gamma}_\beta\hat{\gamma}_\alpha=2\delta_{\alpha\beta},\ (\alpha,\beta=1,\ldots4)\,. \tag{13.12}$$

应当注意，这些关系式只对4个算符$\hat{\gamma}_\alpha$适用，而在(13.10)式中存在5个算符$\hat{B}_\mu$. 容易看出，对于一个下角标或二个下角标皆为5(即$\mu=5$或$\nu=5$，以及$\mu=\nu=5$)的情况，定义(13.11)式自动满足反对易关系(13.10).

例如，计算

$$\begin{aligned}
\hat{B}'_5\hat{B}_\nu+\hat{B}'_\nu\hat{B}_5&=-\mathrm{i}\hat{M}^{-1}\hat{M}\hat{\gamma}_\nu-\hat{\gamma}_\nu\hat{M}^{-1}(-\mathrm{i})\hat{M}\\
&=\mathrm{i}(\hat{\gamma}_\nu-\hat{\gamma}_\nu)=0 \quad \text{当} \quad \nu=1,2,3,4\,,
\end{aligned} \tag{13.13}$$

和

$$\hat{B}'_5\hat{B}_5+\hat{B}_5\hat{B}'_5=-\mathrm{i}\hat{M}^{-1}(-\mathrm{i})\hat{M}+(-\mathrm{i})\hat{M}(-\mathrm{i})\hat{M}^{-1}=2\mathrm{i}^2=-2\,. \tag{13.14}$$

这样，5个算符$\hat{B}_i$可以用4个$\hat{\gamma}_\alpha$以及任选算符$\hat{M}$代替($\hat{M}$必须为非奇异的，因为必须有逆算符$\hat{M}^{-1}$).

反对易关系(13.12)定义了一种代数，即文献中常用的克利福德(Clifford)代数. 它能用矩阵表示，作为一种特殊表示，将是复4×4矩阵(在相对论量子论中特别重要).

为了获得$\hat{\gamma}_\alpha$和$\hat{\boldsymbol{B}}_i$的显式，仔细考察(13.12)式，即可证明①

$$\gamma_1^2=\gamma_2^2=\gamma_3^2=\gamma_4^2=1 \tag{13.15}$$

和

$$\gamma_\alpha\gamma_\beta=-\gamma_\beta\gamma_\alpha \text{当} \alpha\neq\beta \tag{13.16}$$

也即γ_α平方是1. 不同的γ是反对易的.

根据以上讨论，γ_α的本征值是±1. 由式(13.15)，γ的表示矩阵必是方阵. 并且，由(13.16)式，矩阵的迹必为零，因为对于$\alpha\neq\beta$，有

$$\begin{aligned}&\gamma_\beta\gamma_\alpha=-\gamma_\alpha\gamma_\beta\Rightarrow\gamma_\alpha=-\gamma_\beta\gamma_\alpha\gamma_\beta\Rightarrow\\&\mathrm{tr}\gamma_\alpha=-\mathrm{tr}\gamma_\beta\gamma_\alpha\gamma_\beta=-\mathrm{tr}\gamma_\alpha\gamma_\beta^2=-\mathrm{tr}\gamma_\alpha,\end{aligned} \tag{13.17}$$

所以γ_α的迹等于零. 在上式的最后一步中，利用了$\mathrm{tr}\hat{A}\hat{B}=\sum_{i,k}A_{ik}B_{ki}=\mathrm{trace}\hat{B}\hat{A}$和$\gamma_\beta^2=1$，因为迹正好是本征值之和，所以正本征值与负本征值个数必定相同. 因而γ矩阵必是偶数维的. 最小的偶数维$N=2$的情况必须除外，因为在2×2矩阵空间中，仅有3个反对易矩阵$\hat{\sigma}_i$和一个单位矩阵，$\hat{\sigma}_i$，$i=1,2,3$是著名的泡利矩阵，根据(12,21)式，它们是反对称的(练习13.1中，已证明三个$\hat{\sigma}_i$和2×2单位矩阵$\mathbb{1}$完全地张开成2×2矩阵空间).

于是，满足上述条件的4个反对易矩阵γ_α的最小维数是$N=4$. 根据第12章中描述的泡利矩阵的特征，容易获得下列γ_α的表示：

$$\gamma_i=\begin{pmatrix}0&\hat{\sigma}_i\\\hat{\sigma}_i&0\end{pmatrix}\ (i=1,2,3)\ ,\gamma_4=\begin{pmatrix}\mathbb{1}&0\\0&-\mathbb{1}\end{pmatrix}. \tag{13.18}$$

式中0，$\mathbb{1}$和$\hat{\sigma}_i$是2×2子矩阵；(13,18)式是简写形式. 其完整形式为

$$\gamma_1=\begin{pmatrix}0&0&0&1\\0&0&1&0\\0&1&0&0\\1&0&0&0\end{pmatrix},\ \gamma_2=\begin{pmatrix}0&0&0&-\mathrm{i}\\0&0&\mathrm{i}&0\\0&-\mathrm{i}&0&0\\\mathrm{i}&0&0&0\end{pmatrix},$$

$$\gamma_3=\begin{pmatrix}0&0&1&0\\0&0&0&-1\\1&0&0&0\\0&-1&0&0\end{pmatrix},\ \gamma_4=\begin{pmatrix}1&0&0&0\\0&1&0&0\\0&0&-1&0\\0&0&0&-1\end{pmatrix}. \tag{13.19}$$

由此容易验证(13.15)和(13.16)二式的正确性. 例如

$$\gamma_i^2=\begin{pmatrix}0&\hat{\sigma}_i\\\hat{\sigma}_i&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&\hat{\sigma}_i\\\hat{\sigma}_i&0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\hat{\sigma}_i^2&0\\0&\hat{\sigma}_i^2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\mathbb{1}&0\\0&\mathbb{1}\end{pmatrix}=\mathbb{1}_4,$$

① 今后将省略算符γ_α的正负符号，但心里要记住算符特征.

$$\gamma_4^2=\begin{pmatrix}\mathbb{1}&0\\0&-\mathbb{1}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mathbb{1}&0\\0&-\mathbb{1}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\mathbb{1}&0\\0&\mathbb{1}\end{pmatrix}=\mathbb{1}_4,$$

$$\gamma_i\gamma_j+\gamma_j\gamma_i=\begin{pmatrix}0&\hat{\sigma}_i\\\hat{\sigma}_i&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&\hat{\sigma}_j\\\hat{\sigma}_j&0\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0&\hat{\sigma}_j\\\hat{\sigma}_j&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&\hat{\sigma}_i\\\hat{\sigma}_i&0\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j+\hat{\sigma}_j\hat{\sigma}_i&0\\0&\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j+\hat{\sigma}_j\hat{\sigma}_i\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}2\delta_{ij}&0\\0&2\delta_{ij}\end{pmatrix}$$

$$=2\begin{pmatrix}\mathbb{1}&0\\0&\mathbb{1}\end{pmatrix}\delta_{ij},\quad \text{当 } i,j=1,2,3; \tag{13.20}$$

$$\gamma_i\gamma_4+\gamma_4\gamma_i=\begin{pmatrix}0&\hat{\sigma}_i\\\hat{\sigma}_i&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mathbb{1}&0\\0&-\mathbb{1}\end{pmatrix}$$

$$+\begin{pmatrix}\mathbb{1}&0\\0&-\mathbb{1}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&\hat{\sigma}_i\\\hat{\sigma}_i&0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0&0\\0&0\end{pmatrix}=0. \tag{13.21}$$

为了获得符合(13.11)式的$\hat{B}_\nu$的表示，选择

$$\hat{M}=\begin{pmatrix}0&\mathbb{1}\\\mathbb{1}&0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0&0&1&0\\0&0&0&1\\1&0&0&0\\0&1&0&0\end{pmatrix}=\hat{M}^{-1}. \tag{13.22}$$

显然

$$\hat{M}\hat{M}^{-1}=\begin{pmatrix}\mathbb{1}&0\\0&\mathbb{1}\end{pmatrix}$$

接着，可算得

$$\hat{B}_i=\hat{M}\gamma_i=\begin{pmatrix}0&\mathbb{1}\\\mathbb{1}&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&\hat{\sigma}_i\\\hat{\sigma}_i&0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\hat{\sigma}_i&0\\0&\hat{\sigma}_i\end{pmatrix},\quad i=1,2,3$$

$$\hat{B}_4=\hat{M}\gamma_4=\begin{pmatrix}0&\mathbb{1}\\\mathbb{1}&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mathbb{1}&0\\0&-\mathbb{1}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0&-\mathbb{1}\\\mathbb{1}&0\end{pmatrix}$$

$$\hat{B}_5=-\mathrm{i}\hat{M}=-\mathrm{i}\begin{pmatrix}0&\mathbb{1}\\\mathbb{1}&0\end{pmatrix}. \tag{13.23}$$

正如已经指明的，泡利矩阵$\hat{\sigma}_i$和2×2单位矩阵$\mathbb{1}$完全地张开成2×2矩阵空间. 这就是说，任意2×2矩阵都能用$\hat{\sigma}_i$和$\mathbb{1}$表示. 下面的练习将证明这一点.

练习13.1　泡利矩阵的完备性

问题　证明任意2×2矩阵$\begin{pmatrix}u_{11}&u_{12}\\u_{21}&u_{22}\end{pmatrix}$可使用$\mathbb{1}$和$\hat{\sigma}_i$表示.

解　首先，设

$$\begin{pmatrix}\mu_{11}&\mu_{12}\\\mu_{21}&\mu_{22}\end{pmatrix}=\sum_{i=1}^{3}\alpha_i\hat{\sigma}_i+a_4\mathbb{1}$$

$$= a_1\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix} + a_2\begin{pmatrix}0&-\mathrm{i}\\ \mathrm{i}&0\end{pmatrix} + a_3\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix} + a_4\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix}(a_3+a_4) & (a_1-ia_2)\\ (a_1+ia_2) & (-a_3+a_4)\end{pmatrix}. \tag{1}$$

上式左右矩阵对应元素必须相等. 这就有下列方程组：

$$\begin{aligned} u_{11} &= 0a_1 + 0a_2 + a_3 - a_4\\ u_{12} &= a_1 - ia_2 + 0a_3 + 0a_4\\ u_{21} &= a_1 + ia_2 + 0a_3 + 0a_4\\ u_{22} &= 0a_1 + 0a_2 - a_3 + a_4 \end{aligned}, \tag{2}$$

其系数行列式为

$$\begin{vmatrix}0&0&1&1\\1&-\mathrm{i}&0&0\\1&\mathrm{i}&0&0\\0&0&-1&1\end{vmatrix} = 4\mathrm{i} \neq 0, \tag{3}$$

由于系数行列式总不等于零，故必存在非零解；即不会出现系数全为零情况，这就证明了假设的正确性；$\hat{\sigma}_i$和$\mathbb{1}$张开了整个2×2矩阵空间！(练习13.1完)

练习13.2 泡利矩阵的计算规则

问题 设 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 是任意矢量. 证明

$$(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\boldsymbol{A})(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\boldsymbol{B}) = \boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B} + \mathrm{i}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}). \tag{1}$$

解 $\hat{\sigma}_i$的对易关系是

$$\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j = \mathrm{i}\varepsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k + \delta_{ij},$$

式中

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & 1,2,3\text{ 为偶置换}\\ -1 & 1,2,3\text{ 为奇置换}\\ 0 & \text{其他}\end{cases} \tag{2}$$

再对不同的 $\sigma_i\sigma_j$ 相加(或减)，得

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j - \hat{\sigma}_j\hat{\sigma}_i &= 2\mathrm{i}\varepsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k,\\ \hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j + \hat{\sigma}_j\hat{\sigma}_i &= 2\delta_{ij}. \end{aligned} \tag{3}$$

写出标积

$$(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\boldsymbol{A})(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\boldsymbol{B}) = \left(\sum_{i=1}^{3}\hat{\sigma}_i A_i\right)\left(\sum_{j=1}^{3}\hat{\sigma}_j B_j\right). \tag{4}$$

对于各分量，有

$$\hat{\sigma}_i A_i\hat{\sigma}_j B_j = A_iB_j(\mathrm{i}\varepsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k + \delta_{ij}), \tag{5}$$

以及

$$\sum_{i,j} A_i B_j \delta_{ij} = \sum_i A_i B_i$$

这正是标积 $\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B}$. 下式表明，如对 k 求和，不会产生变化：

$$\sum_{i,j} \varepsilon_{ijk} A_i B_j \hat{\sigma}_k = \sum_{i,j,k} \varepsilon_{ijk} A_i B_j \hat{\sigma}_k \ , \tag{6}$$

因为，例如对于 $i,j=1,2$，k 必须等于3，至于 $k=1,2$的各项皆为零. 现在，$\varepsilon_{ijk}A_iB_j$ 正好是矢积 $\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$ 的各分量. 因此，有

$$\begin{aligned}\sum_{i,j} \varepsilon_{ijk} A_i B_j \hat{\sigma}_k &= \sum_{i,j,k} \varepsilon_{ijk} A_i B_j \hat{\sigma}_k \\ &= \sum_k (\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})_k \hat{\sigma}_k = \hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}) \ .\end{aligned} \tag{7}$$

综合以上各式，就证明了

$$(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\boldsymbol{A})(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\boldsymbol{B}) = \boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B} + \mathrm{i}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}) \ .$$

(练习13.2完)

由(13.3)式知，波函数

$$\psi = \begin{pmatrix}\varphi\\ \chi\end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \chi_1\\ \chi_2\end{pmatrix} \tag{13.24}$$

一定有四个分量，因为 $\hat{A}$，$\hat{\boldsymbol{B}}$ 和 $\hat{C}$ 是4×4矩阵，这里 $\varphi=\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}$，$\chi=\begin{pmatrix}\chi_1\\ \chi_2\end{pmatrix}$ 是二分量自旋子，共同构成四分量自旋子 ψ.

对于 $\hat{A}$ 和 $\hat{C}$，解(13.9)式得

$$\hat{A} = \frac{1}{2}(B_5 - \mathrm{i}B_4) \ , \ \hat{C} = -m(B_5 + \mathrm{i}B_4) \ , \tag{13.25}$$

如此，

$$\hat{A} = -\mathrm{i}\begin{pmatrix}0&0\\ \mathbb{1}&0\end{pmatrix} \text{ 和 } \hat{C} = 2m\mathrm{i}\begin{pmatrix}0&\mathbb{1}\\ 0&0\end{pmatrix} \ . \tag{13.26}$$

下一步，将矩阵 $\hat{A}$，$\hat{\boldsymbol{B}}$ 和 $\hat{C}$ 代入运动方程(13.3)，有

$$\left[-\mathrm{i}\begin{pmatrix}0&0\\ \mathbb{1}&0\end{pmatrix}\hat{E} + \begin{pmatrix}\hat{\boldsymbol{\sigma}}&0\\ 0&\hat{\boldsymbol{\sigma}}\end{pmatrix}\cdot\hat{\boldsymbol{p}} + 2m\mathrm{i}\begin{pmatrix}0&\mathbb{1}\\ 0&0\end{pmatrix}\right]\begin{pmatrix}\varphi\\ \chi\end{pmatrix} = 0 \ . \tag{13.27}$$

用分量写出上述矩阵方程，得2-旋量 χ 和 φ 的联立方程：

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}\,\varphi + 2m\mathrm{i}\chi = 0 \ , \quad \hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}\,\chi - \mathrm{i}\hat{E}\varphi = 0 \ , \tag{13.28}$$

式中 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ 是分量为 $\hat{\sigma}_i$ 的矢量 $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \{\hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3\}$.

练习13.3 满足薛定谔方程的旋量

问题 证明二个自旋子 φ 和 χ 满足通常的薛定谔方程.

解 首先由式(13.28)消去 $\chi=-(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}/2mi)\varphi$,得

$$\left[-iE-\frac{(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})}{2mi}\right]\varphi=0. \tag{1}$$

由于$(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})=\hat{\boldsymbol{p}}^2$,故

$$\left(\hat{E}-\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}\right)\varphi=0. \tag{2}$$

这就是 φ 的薛定谔方程.

现在从(13.28)式第二个方程消去上式$\hat{E}\psi=(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})\chi/i$,并代入(13.28)式第一个方程,再乘以$\hat{E}$,得

$$[(1/i)(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})+2mi\hat{E}]\chi=0$$

或

$$\left(\hat{E}-\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}\right)\chi=0. \tag{3}$$

因而 χ 也满足薛定谔方程.(练习13.3完)

在练习13.3中,证明了一次化薛定谔方程(13.3,28)的4自旋子 $\psi=\begin{pmatrix}\varphi\\ \chi\end{pmatrix}$. 正如我们所要求的确实满足通常的薛定谔方程. 因此,能量本征值在二种情况下都等于 $E=p^2/2m$. 消去 χ 后,相应的本征矢取如下形式:

$$\psi=\begin{bmatrix}\varphi\\ (-\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}/2mi)\varphi\end{bmatrix}. \tag{13.29}$$

这里,似乎带有下分量 χ 的波函数 ψ 包含多余的信息. 这种一般是不正确的情况现在可通过与外电磁场的耦合而给予阐明.

13.2 外场中的粒子和磁矩

薛定谔方程的规范不变性要求变换(最小偶合——见第9章)

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-eV(\boldsymbol{x},t)\ \text{和}\ -i\hbar\nabla\to i\hbar\nabla-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x},t)\ ; \tag{13.30}$$

或在洛伦兹协变下

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\chi_\mu}\to\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial\chi_\mu}-\frac{e}{c}A_\mu\right),\ \mu=1,2,3,4\ , \tag{13.31}$$

式中四矢势为

$$\hat{A}=\{A_\mu\}=\{\hat{A},iV\}. \tag{13.32}$$

这里 e 是粒子的电荷，$V(\boldsymbol{x},t)$是库仑势，$A(\boldsymbol{x},t)$是矢势. 应记住基本论证，规范变换由下式描述：

$$A'_{\mu}=A_{\mu}+\frac{\partial f}{\partial x_{\mu}} \tag{13.33}$$

其中 $f(x_{\mu})$是任意函数. 由最小耦合(13.30)连同波函数的相变换

$$\psi'=\psi\exp\left[-\frac{e}{\mathrm{i}\hbar c}f(x_{\mu})\right], \tag{13.34}$$

可导出

$$\begin{aligned}\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\chi_{\mu}}-\frac{e}{c}A'_{\mu}\right)\psi'&=\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\chi_{\mu}}-\frac{e}{c}A_{\mu}-\frac{e}{c}\frac{\partial f}{\partial\chi_{\mu}}\right)\psi\exp[-(e/\mathrm{i}\hbar c)f]\\&=\left[\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\chi_{\mu}}-\frac{e}{c}A_{\mu}\right)\psi\right]\exp[-(e/\mathrm{i}\hbar c)f]\\&\quad+\left(\frac{e}{c}\frac{\partial f}{\partial\chi_{\mu}}-\frac{e}{c}\frac{\partial f}{\partial\chi_{\mu}}\right)\psi\exp[-(e/\mathrm{i}\hbar c)f]\\&=\left[\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\chi_{\mu}}-\frac{e}{c}A_{\mu}\right)\psi\right]\exp[-(e/\mathrm{i}\hbar c)f].\end{aligned} \tag{13.35}$$

这表明规范变换可被吸收在与态无关的相因子 $\exp[(-e/i\hbar c)f(\boldsymbol{r},t)]$中，因而不改变物理性质(矩阵元，期望值等). 所以最小耦合(13.30)式导致了规范不变量子理论.

利用(13.30)式，自由运动方程(13.28)成为

$$\begin{aligned}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\chi-\mathrm{i}(\hat{E}-eV)\varphi&=0\\\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\varphi+\mathrm{i}2m\chi&=0.\end{aligned} \tag{13.36}$$

再消去 $\chi=-[\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot(\boldsymbol{p})-e\boldsymbol{A}/c)/2m\mathrm{i}]\varphi$，得

$$\left[-\mathrm{i}(\hat{E}-eV)-\frac{1}{2m\mathrm{i}}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\right]\varphi=0, \tag{13.37}$$

$$\left[\hat{E}-eV-\frac{1}{2m}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\right]\varphi=0, \tag{13.38}$$

再利用恒等式

$$(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\boldsymbol{\pi})(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\boldsymbol{\pi})=\pi^2+\mathrm{i}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot(\boldsymbol{\pi}\times\boldsymbol{\pi}), \tag{13.39}$$

可得

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)=\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+\mathrm{i}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\left[\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\times\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\right]. \tag{13.40}$$

最后一项约化为

$$\begin{aligned}\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\times\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)&=-\frac{e}{c}(\hat{\boldsymbol{p}}\times\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}\times\hat{\boldsymbol{p}})\\&=-\frac{e}{c}[(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{A})-\boldsymbol{A}\times\hat{\boldsymbol{p}}+\boldsymbol{A}\times\hat{\boldsymbol{p}}]=-\frac{e}{c}(\hat{\boldsymbol{p}}\times\boldsymbol{A}),\end{aligned} \tag{13.41}$$

所以，(13.38)式就成为

$$\left[\hat{E} - eV - \frac{1}{2m}\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + \frac{\mathrm{i}e}{2mc}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot(\hat{\boldsymbol{p}} \times \boldsymbol{A})\right]\varphi = 0 . \tag{13.42}$$

由于$\hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\nabla$和$\hat{\boldsymbol{B}} = \nabla \times \boldsymbol{A}$，因而(13.42)成为

$$\left[\hat{E} - eV - \frac{1}{2m}\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}A\right)^2 + \frac{e\hbar}{2mc}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\boldsymbol{B}\right]\varphi = 0 . \tag{13.43}$$

这就是众所周知的泡利方程，见第12章.

运动方程(13.43)最后一项是磁场与粒子的内禀磁矩的相互作用能，粒子内禀磁矩为

$$\hat{\mu} = \frac{e\hbar}{2mc}\hat{\sigma} , \tag{13.44}$$

或，由于粒子自旋算符是$\hat{\boldsymbol{S}} = \left(\frac{1}{2}\right)\hat{\sigma}$，磁矩

$$\hat{\mu} = \frac{e\hbar}{mc}\hat{\boldsymbol{S}} = g_{\text{自旋}}\mu_B\hat{\boldsymbol{S}} = 2\mu_B\hat{\boldsymbol{S}} . \tag{13.45}$$

因子$g_{\text{自旋}}$称为回转磁比或回磁因子. 它比轨道回转因子大一倍. 比$g_{\text{自旋}}/g_{\text{轨道}}$称为自旋兰德(Lande)因子$g_s$. 因而，上述问题中粒子的$g_s$是2.

这样，一套完整的非相对论性一次化理论正确地预言了自旋-$\frac{1}{2}$粒子的内禀磁矩的存在.

与上述相反，几乎所有教科书都误认为反常磁矩是源于相对论特性. 自旋的存在不是和通常认为的是由于相对论效应，而是波动方程一次化的结果. 这一点基本上可表述如下：将场方程写成一次性形式；即，在非相对论性情况下，对于二个耦合的一次微分方程的体系，电磁场极小耦合. 但不能将此写成二次微分方程(薛定谔方程).

我们已成功地从薛定谔方程导出泡利方程. 第12章在推导泡利方程中主观地引入自旋自由度，而现在却只是运动方程一次化的结果. 而且，其他量也是这种基本原理的结果.

第14章　量子力学多体问题基础

要考虑多于一个粒子的体系，就得导出量子力学中相应的哈密顿量. 通常可由经典力学中的体系的哈密顿量函数求得. 哈密顿函数为

$$H=\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m_i}+V_i(\boldsymbol{r}_i,t)\right)+\sum_{i\neq k}V_{ik}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_k)\ , \tag{14.1}$$

描述了具有质量为 m_i 的 N 个粒子体系. 其中 $V(\boldsymbol{r}_i,t)$ 是外场势(所谓单粒子势)，第 i 个粒子在这种势中运动，例如，在外电场势中运动. $V_{ik}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_k)$ 是二个粒子 i 与 k 之间相互作用势，例如，相互库仑作用. 为了给出哈密顿量，用相应的微分算符代替动量

$$\boldsymbol{P}_i\to\hat{\boldsymbol{P}}_i=\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\nabla_i\ , \tag{14.2}$$

其中微分算符的下角标 i 表明梯度对应于粒子 i 的位置，即 ∇_i 只作用在第 i 粒子的坐标. 不同粒子的动量算符对易，即对全部 i,j，有 $[\hat{\boldsymbol{p}}_i,\hat{\boldsymbol{p}}_j]_-=0$. 这样，多粒子哈密顿量成为

$$\hat{H}=\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_i+V_i(\boldsymbol{r}_i,t)\right)+\sum_{i\neq k}V_{ik}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_k)\ . \tag{14.3}$$

显然，这是单粒子哈密顿量的推广. 现在可写出多粒子体系的薛定谔方程

$$\hat{H}\psi=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi\ ,$$

其中波函数依赖于全部粒子的 $3N$ 维坐标和时间：

$$\psi=\psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,t)=\psi(x_1,y_1,z_1,\ldots,x_k,y_k,z_k,\ldots,x_N,y_N,z_N,t)\ . \tag{14.4}$$

多体问题的处理，在量子力学中也面临与经典物理同样的困难，因为多体问题比单粒子体复杂得多.

波动方程定义在 $3N$ 维空间中，即所谓体系的位形空间. 这个假想空间的名称源于：该空间中任意一个点的坐标是由体系全部粒子：$(k=1,2,3,\ldots,N)$ 的三维坐标位置 (x_k,y_k,z_k) 决定的；这一个点也就决定了三维空间中全部粒子作为整体的态. 因而，在 $3N$ 维坐标位形空间中的一个点 $(x_1,y_1,z_1,\ldots,x_N,y_N,z_N)$ 也称为体系的位形点.

在位形空间中定义无穷小体(积)元 $\mathrm{d}V$ 为：

$$\mathrm{d}V=\mathrm{d}V_1\mathrm{d}V_2\ldots\mathrm{d}V_k\ldots\mathrm{d}V_N=\mathrm{d}x_1\mathrm{d}y_1\mathrm{d}z_1\ldots\mathrm{d}x_k\mathrm{d}y_k\mathrm{d}z_k\ldots\mathrm{d}x_N\mathrm{d}y_N\mathrm{d}z_N \tag{14.5}$$

量

$$w(x_1,y_1,z_1,\ldots,x_k,y_k,z_k,\ldots,x_N,y_N,z_N,t)\mathrm{d}V=\psi^*\psi\mathrm{d}V \tag{14.6}$$

是在 t 时刻在位形空间中的小体元 $\mathrm{d}V$ 内发现体系的概率. 这表示 w 是在时刻 t，粒子1处于 x_1 至 $x_1+\mathrm{d}x_1$，y_1 至 $y_1+\mathrm{d}y_1$，z_1 至 $z_1+\mathrm{d}z_1$ 之间；粒子 k 处于 x_k 至 $x_k+\mathrm{d}x_k$，y_k 至 $y_k+\mathrm{d}y_k$，z_k 至 $z_k+\mathrm{d}z_k$ 之间…的概率密度. 另外，还要考虑各种子空间 $\mathrm{d}\Omega_k$，$\mathrm{d}\Omega_{k_j}$…；它们的定义是

$$\begin{aligned}\mathrm{d}V&=\mathrm{d}x_k\mathrm{d}y_k\mathrm{d}z_k\mathrm{d}\Omega_k=\mathrm{d}V_k\mathrm{d}\Omega_k\\ \mathrm{d}V&=\mathrm{d}x_k\mathrm{d}y_k\mathrm{d}z_k\mathrm{d}x_j\mathrm{d}y_j\mathrm{d}z_j\mathrm{d}\Omega_{k_j}=\mathrm{d}V_k\mathrm{d}V_j\mathrm{d}\Omega_{k_j}\quad;\text{等}\end{aligned} \tag{14.7}$$

对(14.6)式作除粒子 k 外的其他所有粒子坐标积分，即对 $\mathrm{d}\Omega_k$ 积分，就得到发现粒子 k 在 x_k 至 $x_k+\mathrm{d}x_k$，y_k 至 $y_k+\mathrm{d}y_k$，z_k 至 $z_k+\mathrm{d}z_k$ 之间而不论其他粒子在何处的概率. 换言之，就是发现粒子 k 在所给位置近旁的概率，用 $w(x_k,y_k,z_k,t)$ 表示之，于是可得

$$w(x_k,y_k,z_k,t)\mathrm{d}x_k\mathrm{d}y_k\mathrm{d}z_k=\mathrm{d}x_k\mathrm{d}y_k\mathrm{d}z_k\int\psi^*\psi\mathrm{d}\Omega_k\quad. \tag{14.8}$$

类似地，量

$$\begin{aligned}&w(x_k,y_k,z_k,x_j,y_j,z_j,t)\mathrm{d}x_k\mathrm{d}y_k\mathrm{d}z_k\mathrm{d}x_j\mathrm{d}y_j\mathrm{d}z_j\\&=\mathrm{d}x_k\mathrm{d}y_k\mathrm{d}z_k\mathrm{d}x_j\mathrm{d}y_j\mathrm{d}z_j\int\psi^*\psi\mathrm{d}\Omega_{k_j}\end{aligned} \tag{14.9}$$

是粒子 k 处于 x_k,y_k,z_k；同时粒子 j 处于 x_j,y_j,z_j 的概率. 如果已知位形空间中的波函数，就能确定所给体系位形(14.6)的概率；所给粒子位置(14.8)的概率；所给一对粒子位置(14.9)的概率等等. 至于任意物理量值的概率，也可用相同的方法计算；按量子力学一般公式，只要将 ψ 用所选物理量的算符的本征函数展开即可.

假定波函数 $\psi(x_1,\ldots,z_N,t)$ 如同单粒子波函数一样，满足薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{H}\psi\ , \tag{14.10}$$

式中 $\hat{H}$ 是多粒子体系哈密顿量(14.3)式. 已在(14.1)式中提出过，这类似于质量为 $m_1,\ldots,m_k,\ldots,m_N$ 个经典粒子体系的

$$\hat{H}=\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\hat{\boldsymbol{p}}_i}{2m_i}+V_i(x_i,y_i,z_i,t)\right)+\sum_{i\neq k=1}^{N}V_{ik}(x_i,y_i,z_i,x_k,y_k,z_k)\ , \tag{14.3}$$

式中 $V_i(x_i,y_i,z_i,t)$ 是粒子 i 在外场中的势能，$V_{ik}(x_i,\ldots,z_k)$ 是二个粒子 i 和 k 之间的相互作用能. 哈密顿量算符为：

$$\hat{H}=\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2+V_i(x_i,y_i,z_i,t)\right)+\sum_{i\neq k=1}^{N}V_{ik}(x_i,y_i,z_i,x_k,y_k,z_k)\ , \tag{14.11}$$

从而

$$\nabla_i^2=\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

是作用在粒子 i 上的拉普拉斯算符. 当有磁场和自旋存在时，也能写出哈密顿量. 它等于单粒子算符之和再加上相互作用项.

由(14.10)式，可求得位形空间中概率 w 的连续性方程. 为此，用 ψ^* 乘(14.10)二边，再减去

相应的复共轭方程，并考虑到(14.11)式，得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi)=-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{m_i}(\psi^*\nabla_i^2\psi-\psi\nabla_i^2\psi^*)\ .$$

设

$$j_i=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m_i}(\psi\nabla_i\psi^*-\psi^*\nabla_i\psi)\ , \tag{14.12}$$

式中∇_i是具有分量$\nabla_i=(\partial/\partial x_i,\partial/\partial y_i,\partial/\partial z_i)$的算符. 上式可写成，

$$\frac{\partial w(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,t)}{\partial t}+\sum_{i=1}^{N}\mathrm{div}_i\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,t)=0\ . \tag{14.13}$$

此式表明，位形概率w的变化由概率流决定. 因此，j_i是全部粒子的坐标和时间的函数，它表示了只有粒子i在运动而其他$(N-1)$个粒子不动的状态下的流密度. 为了求得当其他粒子在任何位置时粒子i的流密度，必须对(14.12)式中其他粒子(除粒子i)坐标积分，即

$$\boldsymbol{J}_i(x_i,y_i,z_i,t)=\int j_i(x_1,\ldots,x_i,y_i,z_i,\ldots,z_N,t)\mathrm{d}\Omega_i\ . \tag{14.14}$$

这个流密度也满足连续性方程，但现在是三维空间，即如果将(14.13)式对$\mathrm{d}\Omega i$积分，得

$$\int\frac{\partial}{\partial t}w(x_1,\ldots,z_N,t)\mathrm{d}\Omega_i=\frac{\partial}{\partial t}\int w(x_1,\ldots,z_N,t)\mathrm{d}\Omega_i=\frac{\partial}{\partial t}W(x_i,y_i,z_i,t)\ .$$

另外，

$$\sum_{i'=1}^{N}\int\mathrm{div}_{i'}\boldsymbol{j}_{i'}\mathrm{d}\Omega_i=\int\mathrm{div}_i\boldsymbol{j}_i\mathrm{d}\Omega_i+\sum_{i'\neq i}^{N}\int\mathrm{div}_{i'}\boldsymbol{j}_{i'}\mathrm{d}\Omega_i.$$

由(14.7)知，体元$\mathrm{d}\Omega_k$包含了除粒子k外的其他全部粒子坐标. 积分$\int\mathrm{div}_{i'}\boldsymbol{j}_{i'}\mathrm{d}\Omega_i$能转换成面积分，并且如果$\psi$在无穷远处等于零，则面积分等于零. 积分$\int\mathrm{div}_i\boldsymbol{j}_i\mathrm{d}\Omega_i$，是对不同变量的微分和积分，因此

$$\int\mathrm{div}_i\boldsymbol{j}_i\mathrm{d}\Omega_i=\mathrm{div}_i\int\boldsymbol{j}_i\mathrm{d}\Omega_i=\mathrm{div}_i\boldsymbol{J}_i(x_i,y_i,z_i,t)\ ,$$

式中利用了(14.14)式. 这就求得三维空间中的单粒子连续性方程：

$$\frac{\partial W(x_i,y_i,z_i,t)}{\partial t}+\mathrm{div}\boldsymbol{J}_i(x_i,y_i,z_i,t)=0\ . \tag{14.15}$$

14.1　多粒子体系的总动量守恒

经典力学中，多粒子体系在内力影响下只有总动量保持常数. 因而，按牛顿定律，质心以不变的速度作直线运动. 但如果有外力作用，则在单位时间内总动量的变化等于作用在体系中各粒子上的全部力之和. 可以证明，这条经典力学定律在量子领域中也保持其正确性. 为此，设体系全部粒子的总动量算符为$\hat{\boldsymbol{p}}$，显然，它是全部单粒子动量$\hat{\boldsymbol{p}}_k$，$k=1,2,\ldots,N$的总和：

$$\hat{\boldsymbol{p}} = \sum_{k=1}^{N} \hat{\boldsymbol{p}}_k = -\mathrm{i}\hbar \sum_{k=1}^{N} \nabla_k . \tag{14.16}$$

现在计算动量算符对时间的微商. 按量子力学一般公式(见第8章),微商为

$$\frac{\mathrm{d}\hat{\boldsymbol{p}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\hat{H}\hat{\boldsymbol{p}} - \hat{\boldsymbol{p}}\hat{H}) . \tag{14.17}$$

将(14.11)式的$\hat{H}$代入上式,并注意到$\hat{\boldsymbol{p}}$与动能算符

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{k=1}^{N}\frac{1}{m_k}\nabla_k^2$$

对易. 因而得

$$\frac{\mathrm{d}\hat{\boldsymbol{p}}}{\mathrm{d}t} = \Big[\Big(\sum_{k=1}^{N} V_k + \sum_{k\neq j=1}^{N} V_{kj}\Big)\Big(\sum_{i=1}^{N}\nabla_i\Big) - \Big(\sum_{i=1}^{N}\nabla_i\Big)\Big(\sum_{k=1}^{N} V_k + \sum_{k\neq j=1}^{N} V_{kj}\Big)\Big] . \tag{14.18}$$

另外,由于$V_k(\boldsymbol{r}_k)$仅依赖于粒子k的坐标$\boldsymbol{r}_k$,故有

$$V_k\Big(\sum_{i=1}^{N}\nabla_i\Big) - \Big(\sum_{i=1}^{N}\nabla_i\Big)V_k = -\nabla_k V_k(x_k, y_k, z_k) , \tag{14.19}$$

最后,计算算符$\sum_{i=1}^{N}\nabla_i$与粒子间相互作用能$\sum_{k\neq j}V_{kj}$的对易关系. 为此,假定粒子间的力仅依赖于粒子间的距离$\boldsymbol{r}_{kj}$,则$V_{kj}=V_{kj}(\boldsymbol{r}_{kj})$,于是,只有$\sum_{i=1}^{N}\nabla_i$中$\nabla_k+\nabla_j$作用于$V_{kj}$上.

因而,只要考察下式

$$V_{kj}(\nabla_k+\nabla_j) - (\nabla_k+\nabla_j)V_{kj} = -\nabla_k V_{kj} - \nabla_j V_{kj} . \tag{14.20}$$

现在,

$$\nabla_k V_{kj} = \frac{\mathrm{d}V_{kj}}{\mathrm{d}r_{kj}}\nabla_k r_{kj} = \frac{\mathrm{d}V_{kj}}{\mathrm{d}r_{kj}}\frac{\boldsymbol{r}_{kj}}{r_{kj}}, \quad \nabla_j V_{kj} = \frac{\mathrm{d}V_{kj}}{\mathrm{d}r_{kj}}\nabla_j r_{kj} = -\frac{\mathrm{d}V_{kj}}{\mathrm{d}r_{kj}}\frac{\boldsymbol{r}_{kj}}{r_{kj}} .$$

因而有

$$\nabla_k V_{kj} + \nabla_j V_{kj} = 0 . \tag{14.21}$$

作用力等于负的反作用力,这就是简单的牛顿定律.

$$\frac{\mathrm{d}\hat{\boldsymbol{p}}}{\mathrm{d}t} = -\sum_{k=1}^{N}\nabla_k V_k(x_k, y_k, z_k, t) , \tag{14.22}$$

即总动量的时间微商等于作用于体系的外场的合力算符. 这条定律类似于动量守恒的经典定律. 与经典力学中的差别仅在于,量子力学中不是实际力学量运算,而是对表示这些力学量的算符运算,以得出这些力学量的平均值(见第8章埃伦费斯特定理). 如果没有外场($V_k=0$),则由(14.22)式得

$$\frac{\mathrm{d}\hat{\boldsymbol{p}}}{\mathrm{d}t} = 0 . \tag{14.23}$$

因而,若无外力作用下,粒子间有相互作用的体系的总动量守恒.

回顾一下算符方程(14.23)的物理意义:

1：总动量平均值不随时间变化.

2：发现某一定值$\boldsymbol{p}$的概率$w(\boldsymbol{p})$也不变.

14.2　量子力学中多粒子体系的质心运动

下面要表明多粒子质心运动不依赖其组分间的相对运动.这一点在经典力学中是众所周知的,在量子力学中也是正确的.

考虑哈密顿量 $\hat{H}$,这里只计及内力(两体力 $V_{kj}(r_{kj})$):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\hat{T} + W , \tag{14.24}$$

式中

$$\hat{T} = \sum_{k=1}^{N}\frac{1}{m_k}\nabla_k^2,\ W = \sum_{\substack{j,k=1\\ j\neq k}}^{N} V_{kj}(r_{kj}) . \tag{14.25}$$

我们要在适当的坐标系下表示哈密顿量,这坐标系由质心坐标 X,Y,Z 和 $3N-3$ 个相对坐标组成.在例9.6中引入的雅可比坐标,适用于现在情况.它们的定义是:

$$\begin{aligned}
\xi_1 &= \frac{m_1x_1}{m_1} - x_2 \equiv x_1 - x_2\\
\xi_2 &= \frac{m_1x_1 + m_2x_2}{m_1 + m_2} - x_3\\
&\vdots\\
\xi_j &= \frac{\sum_{k=1}^{j} m_kx_k}{\sum_{k=1}^{j} m_k} - x_{j+1}\\
&\vdots\\
\xi_N &= \frac{\sum_{k=1}^{N} m_kx_k}{M} \equiv X ,
\end{aligned} \tag{14.26}$$

式中 $M = \sum_{k=1}^{N} m_k$ 依赖于体系总质量.类似地,对于 y 和 z 轴有

$$\eta_j = \frac{\sum_{k=1}^{j} m_ky_k}{\sum_{k=1}^{j} m_k} - y_{j+1},\ \eta_N \equiv Y ; \tag{14.27}$$

$$\zeta_j = \frac{\sum_{k=1}^{j} m_kz_k}{\sum_{k=1}^{j} m_k} - z_{j+1},\ \zeta_N \equiv Z . \tag{14.28}$$

这是两体体系中质心坐标和相对坐标之间关系的推广. 重要的是结构原理：雅可比矢量 $\xi_j=\{\xi_j,\eta_j,\zeta_j\}$ 是前 j 个粒子的质心指向第$(j+1)$个粒子的矢量. 图14.1表明了这种情况.

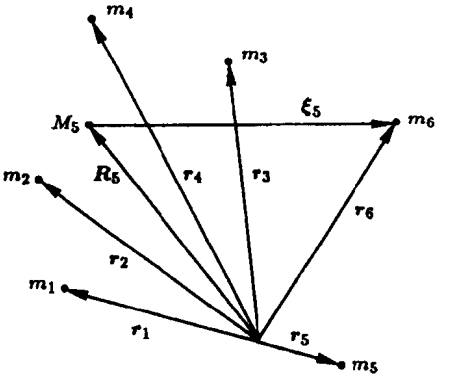


图14.1 以矢量 ξ_5 为例的雅可比坐标 ξ_j. 它从前5个粒子的质心 R_5 指向第6个粒子的位置矢量 $r_6(M_5=m_1+m_2+m_3+m_4+m_5)$

对于动能算符(见例9.6),有

$$\hat{T}=\frac{1}{M}\nabla^2+\sum_{j=1}^{N-1}\frac{1}{\mu_j}\nabla_j^2\ , \tag{14.29}$$

其中

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial\xi_N^2}+\frac{\partial^2}{\partial\eta_N^2}+\frac{\partial^2}{\partial\zeta_N^2}=\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2} \tag{14.30}$$

粒子的质心拉普拉斯算符为

$$\nabla_j^2=\frac{\partial^2}{\partial\xi_j^2}+\frac{\partial^2}{\partial\eta_j^2}+\frac{\partial^2}{\partial\zeta_j^2}\ , \tag{14.31}$$

这是雅可比坐标 $\xi_j=\{\xi_j,\eta_j,\zeta_j\}$ 的拉普拉斯算符. 折合质量 μ_i 为

$$\frac{1}{\mu_j}=\frac{1}{\sum_{k=1}^{j}m_k}+\frac{1}{m_j+1}\ , \tag{14.32}$$

式中 $m_1,\ldots,m_N$ 依次是 N 个粒子的质量.

式(14.24)的哈密顿量可重写为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2-\sum_{j=1}^{N-1}\frac{\hbar^2}{2\mu_j}\nabla_j^2+W(\xi_1,\ldots,\xi_{N-1},\eta_1\ldots,\eta_{N-1},\zeta_1\ldots,\zeta_{N-1})\ . \tag{14.33}$$

利用式(14.30),可得

$$\hat{T}_s=-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2=-\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right) \tag{14.34}$$

上式表示多粒子体系质心动能算符. 粒子间相对(内)运动的动能算符为

$$\hat{T}_R = -\sum_{j=1}^{N-1}\frac{\hbar^2}{2\mu_j}\nabla_j^2 \ . \tag{14.35}$$

注意式(14.33),可看到相互作用能不依赖质心坐标 $\xi_N=\{\xi_N,\eta_N,\zeta_N\}=\{X,Y,Z\}$. 按(14.25)式,仅依赖于粒子间相对距离. 而相对坐标可由$(N-1)$个雅可比(Jacobi)坐标,$\xi_1,\ldots,\xi_{N-1}$表示,这由式(14.26)给出. 如果将坐标 $\xi_1,\ldots,\xi_{N-1}$,即$(\xi_1,\ldots,\xi_{N-1},\eta_1,\ldots,\eta_{N-1},\xi_1,\ldots,\xi_{N-1})$转换成任意相对坐标 $q_1,q_2,\ldots,q_{3N-3}$的线性组合,算符$\hat{T}_r$保持不变. 因而能将(14.33)式写成一般性形式:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 + \hat{H}_R(q_1,q_2,\ldots,q_{3N-3},) \ . \tag{14.36}$$

相对运动的哈密顿量. $\hat{H}_R$不依赖质心坐标;这样,体系的波函数可分离成相对部分和质心部分. 下面将引入总动量算符

$$\hat{P}_X = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial X} \ ,\hat{P}_Y = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial Y} \ ,\hat{P}_Z = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial Z} \ , \tag{14.37}$$

这样,能写出质心动能算符

$$\hat{T}_s = \frac{\hat{P}^2}{2M} = \frac{\hat{P}_X^2+\hat{P}_Y^2+\hat{P}_Z^2}{2M} = -\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right) = -\frac{\hbar}{2M}\nabla^2. \tag{14.38}$$

按(13.36)式,体系波函数可分离变量. 波函数可写成质心部分 $\phi(X,Y,Z,t)$与相对部分 $\psi(q_1,q_2\ldots,q_{3N-3})$之积,$X,Y,Z$ 是质心坐标. 于是

$$\Psi(X,Y,Z,q_1,q_2,\ldots,q_{3N-3},t) = \phi(X,Y,Z,t)\psi(q_1,q_2,\ldots,q_{3N-3},t) \ . \tag{14.39}$$

如果将式(14.39)代入薛定谔方程,则得

$$\begin{aligned}
\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi &= \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\phi(X,Y,Z,t)\psi(q_1,\ldots,q_{3N-3},t)) \\
&= \hat{H}\psi \\
&= \left(-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 + \hat{H}_R(q_1,\ldots,q_{3N-3})\right) \\
&\quad \times (\phi(X,Y,Z,t)\psi(q_1,\ldots,q_{3-N},t)) \\
\Leftrightarrow \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\phi}{\partial t}\psi + \mathrm{i}\hbar\phi\frac{\partial\phi}{\partial t} &= -\psi\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\phi + \hat{H}_R\psi \ .
\end{aligned} \tag{14.40}$$

用 $\phi\psi(\phi\psi\neq 0)$除上式,得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{1}{\phi}\frac{\partial\phi}{\partial t} + \mathrm{i}\hbar\frac{1}{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{1}{\phi}\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\phi + \frac{1}{\psi}\hat{H}_R\psi \ .$$

整理后可得

$$\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\phi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\phi\right)\frac{1}{\phi} = \left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\phi}{\partial t} + \hat{H}_R\psi\right)\frac{1}{\psi} = E \ .$$

此方程只当二边都等于常数 E 时才能成立. 故能分离 $\phi(X,Y,Z,t)$和 $\psi(q_1,q_2,\ldots,q_{3N-3},t)$如下

$$i\hbar\frac{\partial\phi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\phi+E\phi\ , \tag{14.41}$$

$$i\hbar\frac{\partial\phi}{\partial t}=\hat{H}_R\psi-E\psi\ . \tag{14.42}$$

以上第一个方程描述了多粒子体系质心(质量为 M)的运动. 如果没有外力作用体系，则质心运动与一个质量为 M 的自由粒子的运动类似. 其最简单的特解是平面波(德布罗意波)，即

$$\begin{aligned}\phi(X,Y,Z,t)&=(2\pi\hbar)^{-3/2}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_s t-P_X X-P_Y Y-P_Z Z)\right]\\&=(2\pi\hbar)^{-3/2}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{X}-E_s t)\right].\end{aligned} \tag{14.43}$$

将此式代入薛定谔方程(14.41)，就能得到总动量 $\boldsymbol{P}=(P_X,P_Y,P_Z)$ 分量本征值. 质心动能 E_s 的本征值为

$$E_s=\frac{1}{2M}(P_X^2+P_Y^2+P_Z^2)+E\ . \tag{14.44}$$

附加常数 E 是无关紧要的，可选为零($E=0$)德布罗意波的波长为

$$\lambda=\frac{h}{P}=\frac{h}{MV}\ ,\ P=\sqrt{P_X^2+P_Y^2+P_z^2}\ , \tag{14.45}$$

式中 V 是质心速度.

由式(14.43－45)导出的德布罗意波与多粒子体系内部结构的变化无关，但表示了一般无外力作用的自由粒子的量子力学运动(在我们讨论的情况下，即是体系的质心).

多体问题的基本要点是内部自由度问题，它由式(14.42)描述. 在经典力学中，质心运动是不重要的，重要的是体系中粒子间彼此制约的结合力以及体系与外场或其他复杂体系互作用所引起的变化. 以后，我们会讲到团结构以及 N 个粒子体系分裂成若干子结构.

团结构在原子核(核子数为 A)裂变成二个碎片——核子数为 A_1 与 A_2($A_1+A_2=A$)，或裂变成三个以至于更多个碎片的研究中起重要作用. 这就是所谓核的二体(二分裂)和三体(三分裂)等裂变. 如果有一个碎片很大，而另一个很小(例如 $A\to(A-4)+4$ 或 $A\to(A-12)+12$，$A\approx 220$)，人们则称是放射性衰变. 最为人们熟知的 α 衰变，就是放射出 α 粒子(^4He 核).

最近发现团放射衰变，如放射^{12}C 核，^{16}O 核，^{24}Ne 核，^{32}S 核等. 这些现象先是理论预测[1]，4年后被实验证实[2].

回到我们的计算，由分离变量(14.39)式以及质心运动(14.43)式，得波函数的一般形式为

$$\begin{aligned}&\psi(X,Y,Z,q_1,\ldots,q_{3N-3}t)\\&=(2\pi\hbar)^{-3/2}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{X}-E_s t)\right]\psi(q_1,\ldots,q_{3N-3},t)\ .\end{aligned} \tag{14.46}$$

1. 参见 A. Sandulescu. D. N Poenaru, W. Greiner: Sov. J. Part. Nucl, 11, 528～541(1980).

2. 参见 H. J. Rose, G. A. Jones: Nature 307. 245～247 (1984).

14.3　量子力学多粒子体系中的总角动量守恒

再次考虑 N 个粒子体系，粒子 k 的轨道角动量分量用直角坐标中的 $\hat{\boldsymbol{l}}^k=(\hat{l}_x^k,\hat{l}_y^k,\hat{l}_z^k)$ 表示. 粒子 k 的位置矢量为 $\boldsymbol{r}_k=(x_k,y_k,z_k)$. 故有

$$\begin{aligned}\hat{l}_x^k &= -\mathrm{i}\hbar\left(y_k\frac{\partial}{\partial z_k}-z_k\frac{\partial}{\partial y_k}\right),\\ \hat{l}_y^k &= -\mathrm{i}\hbar\left(z_k\frac{\partial}{\partial x_k}-x_k\frac{\partial}{\partial z_k}\right),\\ \hat{l}_z^k &= -\mathrm{i}\hbar\left(x_k\frac{\partial}{\partial y_k}-y_k\frac{\partial}{\partial x_k}\right).\end{aligned}\tag{14.47}$$

体系总角动量 $\hat{\boldsymbol{l}}=(\hat{l}_x,\hat{l}_y,\hat{l}_z)$ 的分量是各粒子角动量分量之和，即

$$\hat{l}_x=\sum_{k=1}^{N}\hat{l}_x^k,\quad \hat{l}_y=\sum_{k=1}^{N}\hat{l}_y^k,\quad \hat{l}_z=\sum_{k=1}^{N}\hat{l}_z^k.\tag{14.18}$$

下面要证明，角动量的时间微商算符等于作用在体系上的力矩. 按(8.6)式，不显含时间的 $\hat{l}_x$ 的时间微商是

$$\frac{\mathrm{d}\hat{l}_x}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\hat{H},\ \hat{l}_x].\tag{14.49}$$

具有不同质量 $m_1,m_2,\ldots,m_N$ 的 N 个粒子体系的哈密顿算符是

$$\hat{H}=\sum_{k=1}^{N}\left(\frac{\hat{\boldsymbol{p}}_k^2}{2m_k}+V_k(x_k,y_k,z_k,t)\right)+\sum_{\substack{j,k=1\\ j\neq k}}^{N}V_{kj}(x_k,y_k,z_k,x_j,y_j,z_j).\tag{14.50}$$

与以前一样，V_k 表示粒子 k 在外场中的势能，V_{kj} 是粒子 k 与粒子 j 之间的相互作用能. 由第4章知(见角动量部分)，每个角动量分量算符与其总角动量平方算符对易. 不同粒子的角动量算符互相对易，因为在不同的坐标空间，彼此并不“伤害”. 例如 $[\hat{l}_x^k,\ \hat{l}_y^j]=0$，当 $k\neq j$. 每个粒子角动量分量 $\hat{l}_i^k$ 与体系总角动量平方 $\hat{\boldsymbol{l}}^2$ 对易，即

$$[\hat{l}_i^k,\hat{\boldsymbol{l}}^2]=[\hat{l}_i^k,(\hat{\boldsymbol{l}}^k)^2]=0,\ i=1,2,3\text{ 或 }x,y,z.\tag{14.51}$$

还可证明，$\hat{\boldsymbol{p}}_k^2$ 与 $\hat{l}_x^k$，$\hat{l}_y^k$，$\hat{l}_z^k$ 对易，例如对于 x 分量，有：

$$\hat{\boldsymbol{p}}_k^2=-\hbar^2\nabla_k^2=-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_k^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_k^2}\right)$$

$$[\hat{p}_k^2, \hat{l}_x^k] = \mathrm{i}\hbar^3\left[\frac{\partial^2}{\partial x_k^2}, y_k\frac{\partial}{\partial z_k} - z_k\frac{\partial}{\partial y_k}\right] + \mathrm{i}\hbar^3\left[\frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}, y_k\frac{\partial}{\partial z_k} - z_k\frac{\partial}{\partial y_k}\right]$$

$$= 0 + \mathrm{i}\hbar^3\left[\frac{\partial}{\partial y_k}\left(\frac{\partial}{\partial z_k} + y_k\frac{\partial}{\partial z_k}\frac{\partial}{\partial y_k} - z_k\frac{\partial^2}{\partial y_k^2}\right) - \left(y_k\frac{\partial}{\partial z_k} - z_k\frac{\partial}{\partial y_k}\right)\frac{\partial^2}{\partial y_k^2}\right.$$

$$\left. + \frac{\partial}{\partial z_k}\left(y_k\frac{\partial^2}{\partial z_k^2} - \frac{\partial}{\partial y_k} - z_k\frac{\partial}{\partial y_k}\frac{\partial}{\partial z_k}\right) - \left(y_k\frac{\partial}{\partial z_k} - z_k\frac{\partial}{\partial y_k}\right)\frac{\partial^2}{\partial z_k^2}\right]$$

$$= \mathrm{i}\hbar^3\left(\cancel{\frac{\partial}{\partial y_k}\frac{\partial}{\partial z_k}} + \cancel{\frac{\partial}{\partial z_k}\frac{\partial}{\partial y_k}} + y_k\cancel{\frac{\partial}{\partial z_k}\frac{\partial^2}{\partial y_k^2}} - z_k\cancel{\frac{\partial^3}{\partial y_k^3}}\right.$$

$$- y_k\cancel{\frac{\partial}{\partial z_k}\frac{\partial^2}{\partial y_k^2}} + z_k\cancel{\frac{\partial^3}{\partial y_k^3}} + y_k\cancel{\frac{\partial^3}{\partial z_k^3}} - \cancel{\frac{\partial}{\partial z_k}\frac{\partial}{\partial y_k}} - \cancel{\frac{\partial}{\partial y_k}\frac{\partial}{\partial z_k}}$$

$$\left. - z_k\cancel{\frac{\partial}{\partial y_k}\frac{\partial^2}{\partial z_k^2}} - y_k\cancel{\frac{\partial^3}{\partial z_k^3}} + z_k\cancel{\frac{\partial}{\partial y_k}\frac{\partial^2}{\partial z_k^2}}\right) = 0 \quad ,$$

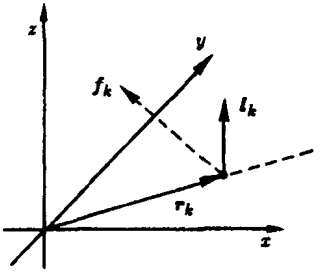


图14.2 粒子 k 的位置矢量 r_k、角动量 $\hat{l}_k$ 和作用在粒子 k 上的力 $f_k = -\nabla_k V_k(r_k)$

即

$$[\nabla_k^2, \hat{l}_x^k] = 0 . \tag{14.52}$$

现在将动能算符(14.50)分成二部分，一部分是沿半径矢量 r_k 的平动部分 $\hat{T}_{r_k}$；另一部分是转动部分(参见图14.2和第4章动能部分)，即

$$-\frac{\hbar^2}{2m_k}\nabla_k^2 = \hat{T}_{rk} + \frac{(\hat{l}_k)^2}{2m_k r_k^2} . \tag{14.53}$$

由于粒子的角动量的每个分量分别与 $(\hat{l}_k)^2$ 和 ∇_k^2 对易，又与 $\hat{T}_{rk}$ 对易，按(14.53)式，有

$$[\hat{T}_{rk}, \hat{l}_i^k] = 0 \qquad (i = x, y, z) . \tag{14.54}$$

为了计算(14.49)，需利用对易关系 $[V_k, \hat{l}_i^k]$ 和 $[V_{kj}, \hat{l}_i^k]$，对于 $i = x, y, z$，有：

$$V_k\hat{l}_x^k - \hat{l}_x^k V_k = -\mathrm{i}\hbar\left[V_k\left(y_k\frac{\partial}{\partial z_k} - z_k\frac{\partial}{\partial y_k}\right) - \left(y_k\frac{\partial}{\partial z_k} - z_k\frac{\partial}{\partial y_k}\right)V_k\right]$$

$$= \mathrm{i}\hbar\left(y_k\frac{\partial V_k}{\partial z_k} - z_k\frac{\partial V_k}{\partial y_k}\right) , \tag{14.55}$$

类似地，可计算

$$[V_{kj}, \hat{l}_x^k] = \mathrm{i}\hbar\left(y_k\frac{\partial V_{kj}}{\partial z_k} - z_k\frac{\partial V_{kj}}{\partial y_k}\right) . \tag{14.56}$$

用相对坐标 $\boldsymbol{r}_{kj}$ 表示上式中的微商，由图14.3，有

$$\boldsymbol{r}_{kj}=\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_j$$

$$\frac{\partial}{\partial z_k}=\frac{\partial r_{kj}}{\partial z_k}\frac{\partial}{\partial r_{kj}}=\frac{\partial}{\partial z_k}\left(\sqrt{(x_k-x_j)^2+(y_k-y_j)^2+(z_k-z_j)^2}\right)\frac{\partial}{\partial r_{kj}}$$

$$=\frac{z_k-z_j}{r_{kj}}\frac{\partial}{\partial r_{kj}}.$$

对 y 和 z 分量，相应地有

$$\frac{\partial}{\partial y_k}=\frac{y_k-y_j}{r_{kj}}\frac{\partial}{\partial r_{kj}},\quad \frac{\partial}{\partial z_k}=\frac{z_k-z_j}{r_{kj}}\frac{\partial}{\partial r_{kj}}.$$

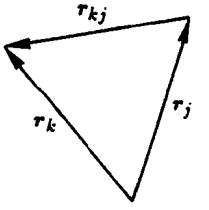


图14.3　粒子 k 与粒子 j 之间的相对坐标 $\mathbf{r}_{kj}=\mathbf{r}_k-\mathbf{r}_j$

按照上述关系，式(14.56)为

$$[V_{kj},\hat{l}_x^k]=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial V_{kj}}{\partial r_{kj}}\left(y_k\frac{z_k-z_j}{r_{kj}}-z_k\frac{y_k-y_j}{r_{kj}}\right)$$

$$=\mathrm{i}\hbar(z_ky_j-z_jy_k)\frac{\partial V_{kj}}{\partial r_{kj}}\frac{1}{r_{kj}}.\qquad(14.57)$$

利用式(14.51～53,56,57)，可计算总角动量分量的时间微商. 按(14.48)式，对于 x 分量，有

$$\frac{\mathrm{d}\hat{l}_x}{\mathrm{d}t}=-\sum_{k=1}^{N}\left(y_k\frac{\partial V_k}{\partial z_k}-z_k\frac{\partial V_k}{\partial y_k}\right)-\sum_{\substack{j,k=1\\ j\neq k}}^{N}(z_ky_j-z_jy_k)\frac{\partial V_{kj}}{\partial r_{kj}}\frac{1}{r_{kj}}.\qquad(14.58)$$

上式第二项为零，因为改变下角标符号后，和号中各个项改变符号，彼此相消. 于是

$$\frac{\mathrm{d}\hat{l}_x}{\mathrm{d}t}=-\sum_{k=1}^{N}\left(y_k\frac{\partial V_k}{\partial z_k}-z_k\frac{\partial V_k}{\partial y_k}\right).\qquad(14.59)$$

类似地，对于其他二个分量也有

$$\frac{\mathrm{d}\hat{l}_y}{\mathrm{d}t}=-\sum_{k=1}^{N}\left(z_k\frac{\partial V_k}{\partial x_k}-x_k\frac{\partial V_k}{\partial z_k}\right),\qquad(14.60)$$

$$\frac{\mathrm{d}\hat{l}_z}{\mathrm{d}t}=-\sum_{k=1}^{N}\left(x_k\frac{\partial V_k}{\partial y_k}-y_k\frac{\partial V_k}{\partial x_k}\right).\qquad(14.61)$$

这就证明了众所周知的力学中的定理，即轨道角动量的时间微商等于作用于体系的外力矩. 如果外力或外力矩为零，则总角动量守恒：

$$\frac{\mathrm{d}\hat{l}_x}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}\hat{l}_y}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}\hat{l}_z}{\mathrm{d}t}=0.\qquad(14.62)$$

这样，在无外力的情况下，平均值 $\bar{l}_x$，$\bar{l}_y$ 和 $\bar{l}_z$ 是常数，发现角动量分量为某定值的概率是 $w(l_x)$，$w(l_y)$ 和 $w(l_z)$.

当包含粒子的内在自旋时(见第12章)，总角动量可直接改写为

$$\hat{j}_x=\sum_{k=1}^{N}(\hat{l}_x^k+\hat{s}_x^k),\quad \hat{j}_y=\sum_{k=1}^{N}(\hat{l}_y^k+\hat{s}_y^k),\quad \hat{j}_z=\sum_{k=1}^{N}(\hat{l}_z^k+\hat{s}_z^k),\qquad(14.63)$$

式中 $\hat{s}_x^k$，$\hat{s}_y^k$ 和 $\hat{s}_z^k$ 为粒子 k 的自旋在相应的坐标轴上的投影. 自旋算符由2×2泡利矩阵表示. 如

果没有外电磁场，即没有作用于自旋上的力，角动量守恒定律的有效，因为此时哈密顿量与 $\hat{s}^k$ 的每一个分量对易.

多粒子体系总角动量的对易关系与轨道角动量的对易关系相同，因为 $\hat{l}^k_x, \hat{l}^k_y, \hat{l}^k_z, \hat{s}^k_x, \hat{s}^k_y$，和 $\hat{s}^k_z$，对不同粒子是对易的；而且 $\hat{l}^k_i$，与 $\hat{s}^k_i$，对易，因为这些算符作用在不同的空间（坐标空间与自旋空间）. 因而有

$$[\hat{j}_x, \hat{j}_y] = \mathrm{i}\hbar\hat{j}_z, \quad [\hat{j}_y, \hat{j}_z] = \mathrm{i}\hbar\hat{j}_x, [\hat{j}_z, \hat{j}_x] = \mathrm{i}\hbar\hat{j}_y, \tag{14.64}$$

$$[\hat{\boldsymbol{j}}^2, \hat{j}_x] = [\hat{\boldsymbol{j}}^2, \hat{j}_y] = [\hat{\boldsymbol{j}}^2, \hat{j}_z] = 0. \tag{14.65}$$

$\hat{j}^k_z$ 的本征值等于 $\hat{l}^k_z$ 与 $\hat{s}^k_z$ 本征值之和. 在第4章（见角动量算符部分）中，可以知道，轨道角动量 z 分量本征值是 $m^k_z\hbar, -l^k \leq \hat{m}^k_z \leq \hat{l}^k$（$\hat{l}^k = 0,1,2,\ldots$ 是粒子 k 轨道角动量量子数）. 自旋本征值是 $\pm\frac{\hbar}{2}$[见(12.13,39和40)]；这样 $\hat{j}^k_z$ 的本征值是 $\hbar m^k_z$，m^k_z 是 $\frac{1}{2}$ 的整数倍（对自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子）. 对于总角动量分量，有

$$j_z = \sum_{k=1}^{N} \hbar m^k_z = \hbar m, \quad m = \sum_{k=1}^{N} m^k_z. \tag{14.66}$$

上式可用本征方程解释. 为了确定 $\hat{j}^2$ 的本征值，引入 $\hat{j}^2$ 和 $\hat{j}_z$ 的本征值函数 $|jm>$，则有

$$\hat{\boldsymbol{j}}^2 |jm> = J^2 |jm>, \quad \hat{j}_z |jm> = m |jm>. \tag{14.67}$$

这里 j^2 和 m 以及二者的关系尚不知. 为此，引入阶梯算符 $\hat{j}_+$ 和 $\hat{j}_-$，它们被定义为

$$\hat{j}_+ = \hat{j}_x + \mathrm{i}\hat{j}_y, \quad \hat{j}_- = \hat{j}_x - \mathrm{i}\hat{j}_y. \tag{14.68}$$

利用对易关系(14.46)式，容易证明下列关系式.

$$[\hat{j}_+, \hat{j}_z] = [\hat{j}_x, \hat{j}_z] + \mathrm{i}[\hat{j}_y, \hat{j}_z] = -\mathrm{i}\hbar\hat{j}_y + \mathrm{i}\hbar\mathrm{i}\hat{j}_x = -\hbar(\hat{j}_x + \mathrm{i}\hat{j}_y) = -\hbar\hat{j}_+, \tag{14.69a}$$

类似地有

$$[\hat{j}_-, \hat{j}_z] = \hbar\hat{j}_-. \tag{14.69b}$$

用矩阵形式重写关系式(14.68)和(14.69)，即用左矢左乘，又用右矢右乘方程. 基矢选用对角化 $\hat{j}_z$ 的基 $|jm>$：$\hat{j}_z |jm> = \hbar m |jm>$. 计算 $<jm'|\ldots|jm''>$，得

$$\begin{aligned}(j_+)_{m'm''}\hbar m'' - \hbar m'(j_+)_{m'm''} &= -\hbar(j_+)_{m'm''}\\ (j_-)_{m'm''}\hbar m'' - \hbar m'(j_-)_{m'm''} &= +\hbar(j_-)_{m'm''}\end{aligned} \tag{14.70}$$

或

$$\begin{aligned}(j_+)_{m'm''}(m'' - m' + 1) &= 0\\ (j_-)_{m'm''}(m'' - m' - 1) &= 0.\end{aligned} \tag{14.71}$$

显然，$\hat{j}_+$ 和 $\hat{j}_-$ 的矩阵元只有 $(\hat{j}_+)_{m,m-1}$ 和 $(\hat{j}_-)_{m,m+1}$ 非零. 总角动量平方算符可用 $\hat{j}_+\hat{j}_-$ 或 $\hat{j}_-\hat{j}_+$ 表示：

$$\begin{aligned}\hat{j}_+\hat{j}_- &= (\hat{j}_x + \mathrm{i}\hat{j}_y)(\hat{j}_x - \mathrm{i}\hat{j}_y) = \hat{j}^2_x + \hat{j}^2_y - \mathrm{i}\hat{j}_x\hat{j}_y + \mathrm{i}\hat{j}_y\hat{j}_x = \hat{\boldsymbol{j}}^2 - \hat{j}^2_z + \hbar\hat{j}_z\\ \hat{j}_-\hat{j}_+ &= \hat{\boldsymbol{j}}^2 - \hat{j}^2_z - \hbar j_z.\end{aligned} \tag{14.72}$$

配成平方形式，得

$$\hat{j}_+\ \hat{j}_- = \boldsymbol{j}^2 + \frac{\hbar^2}{4} - \left(j_z - \frac{\hbar}{2}\right)^2,\quad \hat{j}_-\ \hat{j}_+ = \boldsymbol{j}^2 + \frac{\hbar^2}{4} - \left(j_z + \frac{\hbar}{2}\right)^2. \tag{14.73}$$

考虑对角矩阵阵元$<jm|\ldots|jm>$，有

$$(j_+\ j_-)_{mm} = (j_+)_{m,m-1}(j_-)_{m-1,m} = J^2 + \frac{\hbar^2}{4} - \hbar^2\left(m - \frac{1}{2}\right)^2$$

$$(j_-\ j_+)_{mm} = (j_-)_{m,m+1}(j_+)_{m+1,m} = J^2 + \frac{\hbar^2}{4} - \hbar^2\left(m + \frac{1}{2}\right)^2. \tag{14.74}$$

对于J^2值，现在尚未确定，但可肯定是正值. 记m'为m的最小值，m''为最大值. 由(14.74)式，知

$$(j_+)_{m',m'-1} = 0 = (j_-)_{m'-1,m'} \text{ 和 } (j_-)_{m'',m''+1} = 0 = (j_+)_{m''+1,m''},$$

$$J^2 + \frac{\hbar^2}{4} = \hbar^2\left(m' - \frac{1}{2}\right)^2,\ J^2 + \frac{\hbar^2}{4} = \hbar^2\left(m'' + \frac{1}{2}\right)^2,$$

因而有

$$m' = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{J^2}{\hbar^2} + \frac{1}{4}},\ m'' = -\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{J^2}{\hbar^2} + \frac{1}{4}}. \tag{14.75}$$

对于m'的方程，要使m'成为最小，须选根号外为负值；差$m''-m'+1$是总角动量$\hat{\boldsymbol{j}}$在z轴上投影的可能个数，它应为整数，设为$2j+1$(与轨道角动量类似). 由(14.75)式，得

$$2j + 1 = 2\sqrt{\frac{J^2}{\hbar^2} + \frac{1}{4}} \Leftrightarrow J^2 = \hbar^2 j(j+1). \tag{14.76}$$

由于总角量在z方向投影的量子数m的正负值个数必须相等，故$m''=-m'$. 由$m''-m'+1=2j+1$，得

$$|m| \leq j, m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm j, \text{ 或}$$

$$m = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{3}, \ldots, \pm j. \tag{14.77}$$

总角动量的关系可被证明为本征值形式

$$\boldsymbol{j}^2 = \hbar^2 j(j+1) \tag{14.78}$$

$$\hat{j}_z = \hbar m,\ |m| \leq j. \tag{14.79}$$

j或者是整数0,1,2,…，或者是半整数1/2,3/2,5/2,…，这取决于粒子数和自旋. 对于总角动量投影的量子数m有$2j+1$个可取值，即对于任意轴(这里是z轴)的量子力学取向有$2j+1$个可能，故$m=-j,-j+1,\ldots,j-1,j$. 电子自旋是1/2，因此，由偶数个电子构成的体系，其j取整数值，由奇数个电子构成的体系，其j取半整数——1/2的整数倍.

为了证明本征值方程(14.78)和(14.79)，只需利用式(14.64)和(14.65). 由于总轨道角动量$\hat{\boldsymbol{l}}$和总自旋$\hat{\boldsymbol{s}}$满足同样的对易规则，从而有类似的本征值关系：

$$\hat{\boldsymbol{l}} = \sum_{k=1}^{N} \hat{\boldsymbol{l}}_k \tag{14.80}$$

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 \Rightarrow \hbar^2 l(l+1)\ ,\ l=0,1,2,\ldots, \tag{14.81}$$

$$\hat{l}_z \Rightarrow \hbar m_l,\ |m_l| \leq l\ , \tag{14.82}$$

$$\hat{\boldsymbol{s}} = \sum_{k=1}^{N} \hat{\boldsymbol{s}}_k, \tag{14.83}$$

$$\hat{\boldsymbol{s}}^2 \Rightarrow \hbar^2 s(s+1)\ ,\ s=0,\frac{1}{2},1,\frac{3}{2},\ldots, \tag{14.84}$$

$$\hat{s}_z \Rightarrow \hbar m_s,\ |m_s| \leq s\ . \tag{14.85}$$

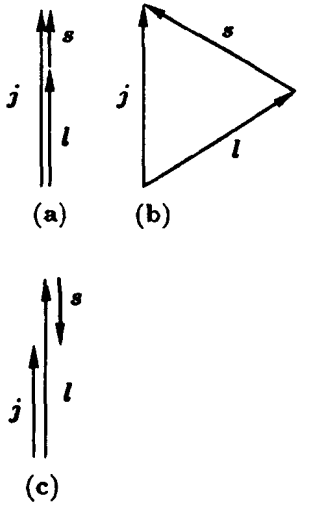


图14.4a～c 轴道角动量(l)与自旋(s)的加和.(a)表示最大;(c)表示最小,(b)表示介于最大与最小之间的情况.

对于所给定的总轨道角动量 $\boldsymbol{l}$ 和总自旋 $\boldsymbol{s}$,假设 j 依赖于 $\boldsymbol{l}$ 与 $\boldsymbol{s}$ 的相对取向,全部的 j 值在 $|l-s|$(l 与 s 反平行)与 $l+s$(l 与 s 平行)之间:

$$j = l+s, |l+s-1|, \ldots, |l-s|\ . \tag{14.86}$$

这在物理上是合理的,如图14.4所示①.具有相同 l 和 s 的一组能级称为多重态,它们彼此靠得很近,因为互作用 $\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s}$ 很弱.由(14.86)式可知,当 $s \leq l$ 时,有 $2s+1$ 个态.换言之,(14.86)式显示出多重态中有 $2s+1$ 个态.于是,j,l 和 s 对于描述整个原子的特征具有基本意义.当然,还需有其他一些量子数,如氢原子中的主量子数;多体问题中的一些其他量子数.类似于氢原子,对于 $l=0,l,2,\cdots$ 依次对应于大写 S,P,D,F 等.在它们的右下角标以 j 值;左上角标以多重度值.例如,谱项 ${}^2P_{1/2}$ 表示 $l=1, j=\frac{1}{2}, s=\frac{1}{2}$,左上角标表示多重度是 $\left(2\times\frac{1}{2}+1\right)$,又如 ${}^4F_{3/2}$ 表示 $l=3, j=\frac{3}{2}, s=\frac{3}{2}$,多重度是 $\left(2\times\frac{3}{2}+1\right)$.严格地说,左上角数值是多余的,因为多重度 $2s+1$ 简单地可从右下标 j 和 l 导出.

例14.1 反常塞曼效应

为便于对角动量代数的理解,考虑一个多电子原子在弱外磁场中的能级分裂(反常塞曼效应).电子与外磁场 $\boldsymbol{B}$ 的相互作用为

$$W = -\hat{\mu}\cdot\boldsymbol{B}\ , \tag{1}$$

式中磁矩 $\mu = e/(2m_e c)(\hat{\boldsymbol{l}} + 2\hat{\boldsymbol{s}})$;$m_e$ 是电子质量.μ 中的电子自旋的反常 g 因子为 $g=2$.坐标 z 选为与磁场 $\boldsymbol{B}$ 平行.l 和 s 表示总轨道角动量和总自旋.磁矩算符用总轨道角动量($\hat{j}$ =

① 利用对易关系,即可导出此式,参见 W. Greiner, B. Müller: *Quantum Mechanics-Symmetries*, 2nd rev. ed. (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1994).

$\hat{l}+\hat{s}$）表示：

$$\hat{\mu}=\hat{G}\hat{j}=e/(2m_ec)(\hat{l}+2\hat{s})=e/(2m_ec)(\hat{j}+\hat{s}) \tag{2}$$

$$\hat{G}=e/(2m_ec)\{1+\hat{j}\cdot\hat{s}/[j(j+1)]\} \tag{3}$$

这里假定在态$|jm>$中对于自旋，仅仅自旋矢量$\hat{s}$的$[\hat{s}\cdot\hat{j}/j(j+1)]\hat{j}$分量，即$\hat{s}$在总角动量$\hat{j}$方向的分量有贡献. 在垂直于$\hat{j}$方向的分量平均为零. 这对矢量算符是正确的（投影定理）[①].

由

$$\hat{l}^2=\hat{j}^2+\hat{s}^2-2\hat{s}\cdot\hat{j},$$

得

$$\hat{G}=\frac{e}{2m_ec}\left[1+\frac{\hat{j}^2-\hat{l}^2+\hat{s}^2}{2j(j+1)}\right]. \tag{4}$$

由于磁场取向$[\boldsymbol{B}=(0,0,B)]$，只须考虑$\hat{\mu}_z=\hat{G}\hat{j}_z$.

假设磁场B足够弱，以致能满足磁相互作用效应(1)的一级微扰计算的要求. 采用本征函数$|jm>$为基，计算相互作用的矩阵元，这样，算符$\hat{G}$和$\hat{j}_z$是对角的，故有

$$\begin{aligned}&<N'j'l'm'|\hat{\mu}_zB|Njlm>\\&=<N'j'l'm'|\hat{G}\hat{j}_zB|Njlm>\\&=mge\hbar B\delta_{mm'}\delta_{ll'}\delta_{jj'}/(2m_ec),\end{aligned} \tag{5}$$

式中g是**兰德**(**Landé**)因子. 由(4)式知

$$g=1+\frac{j(j+1)-l(l+1)+s(s+1)}{2j(j+1)}. \tag{6}$$

根据练习12.1，可知拉莫频率$w_L=eB/(2mc)$，因而从(1)，(5)和(6)式可得多粒子体系在磁场中的相互作用能为

$$W=\hbar m_ew_L\left[1+\frac{j(j+1)-l(l+1)+s(s+1)}{2j(j+1)}\right]. \tag{7}$$

这表示，在一级微扰中，能级修正为

$$E_{Njlm}=E_{NJ}-(e\hbar B/2m_ec)gm, \tag{8}$$

于是二条相邻能级($\Delta m=1$)间距的变化为

$$\Delta E=(e\hbar B/2m_ec)g, \tag{9}$$

E依赖于兰德因子(即依赖于j,l和s)，也依赖于磁场强度. 对于总自旋$s=0$的态，$j=l$(偶电子数原子，是单态)，$g=1$，$\Delta E=e\hbar B/2m_ec$，这是正常塞曼效应.

方程(9)只对弱和均匀的磁场是正确的，即场强B引起的分裂小于未微扰(无外磁场)能级间距，这就是

$$|e\hbar B/2m_ec|\ll|E_{Nj}-E_{N'j'}|. \tag{10}$$

---

① 参见 M. E. Rose: *Elementary theory of Angular Momentum*(Wiley, New York 1957).

（例14.1完）

练习14.2 原子的质心运动

问题 (a) 利用多粒子质心运动的结果，计算包含原子核运动的原子状态.

(b) 考虑第9章中讨论的氢原子的跃迁频率会有什么变化？换言之，氢原子的里德伯常数是什么？

(c) 利用跃迁频率与单电子原子的折合质量关系确定电子质量.

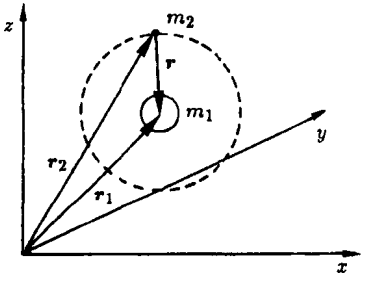
解 (a) 考虑到核运动，定态薛定谔方程为

$$\left[-\sum_{i=1}^{2}\frac{\hbar}{2m_i}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right)\right]\psi+V(r)\psi$$

$$=E\psi(x_1,y_1,z_1,x_2,y_2,z_2)\ , \tag{1}$$

式中 m_1 是核质量，其坐标为 (x_1,y_1,z_1)；m_2 是电子质量，其坐标为 (x_2,y_2,z_2). 核与电子间的距离为（见下图）

$$r=\sqrt{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2}\ , \tag{2}$$



练习中的坐标图，r_1 指向核，r_2 指向电子.

考虑到多粒子体系的质心运动，引入雅可比坐标（参见本章第二部分）：

$$\xi=x_1-x_2\equiv x;\quad \xi_2=\xi_N=\frac{m_1x_1+m_2x_2}{m_1+m_2}\equiv X\ .$$

$$\eta=y_1-y_2\equiv y;\quad \eta_2=\eta_N=\frac{m_1y_1+m_2y_2}{m_1+m_2}\equiv Y\ .$$

$$\zeta=z_1-z_2\equiv z;\quad \zeta_2=\zeta_N=\frac{m_1z_1+m_2z_2}{m_1+m_2}\equiv Z\ . \tag{3}$$

上式对应于 $N=2$[参考(14.26—14.28)].

可以看到，下角标1的雅可比坐标表示相对坐标；下角标2表示核与电子的质心坐标.

经上述变换，薛定谔方程及其解的形式为

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial X^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial Z^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)$$

$$+V(r)\psi=E\psi(X,Y,Z;x,y,z)\ , \tag{4}$$

式中

$$M=m_1+m_2,\ \mu=m_1m_2/(m_1+m_2)\ . \tag{5}$$

解 ψ 可通过变量分离，其中质心自由运动部分已知为平面波，故有

$$\psi(X,Y,Z;x,y,z)=N\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(P_xX+P_yY+P_zZ)\right]\varphi(x,y,z)\ , \tag{6}$$

其中 N 是归一化因子. 将上式代入(4)式，得相对运动的薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}\right)+V(r)\varphi=\varepsilon\varphi\,, \tag{7}$$

式中

$$\varepsilon=E-P^2/2M\,. \tag{8}$$

方程(7)描述了质量为 μ(折合质量)的粒子在外场 $V(r)$ 中的运动. 量 ε 表示相对运动的内能. E 是总能量,包括相对运动能 ε 和质心的动能 $p^2/2M$. 在氢原子光谱中(第9章),解过类似于(7)式的方程;但在那里,曾假设核质量比电子质量大很多,即 $m_1\gg m_2$. 的确,根据(5)式,$\mu\approx m_2$. 在氢原子情况下,对于主量子数 n 与 n' 之间的跃迁频率为

$$V_{nn'}=\mathrm{R}_\infty\left(\frac{1}{n'^2}-\frac{1}{n^2}\right)\,,\text{及} \tag{9}$$

$$\mathrm{R}_\infty=\frac{m_2e^4}{4\pi\hbar^3}\,.$$

如果用 μ 代替 m_2,对于氢原子就可得精确的 ε 和 $\phi(x,y,z)$.

(b) 为了获得里德伯常数的精确值,必须用 μ 代替 m_2. 对于氢原子,可得

$$\mathrm{R_H}=\frac{\mu e^4}{4\pi\hbar^3}\,,\ \mu=\frac{m_pm_e}{m_p+m_e}\,. \tag{10}$$

对于电荷为 Z,质量为 m_A 的核 A,必须用 $-Ze^2/r$ 代替 $-e^2/r$ 以表示库仑作用. 于是可得修正后的跃迁频率

$$\begin{aligned}V_{nn'}&=\frac{\mu(Ze^2)^2}{4\pi\hbar^3}\left(\frac{1}{n'^2}-\frac{1}{n^2}\right)\\&=Z^2\mathrm{R_A}\left(\frac{1}{n'^2}-\frac{1}{n^2}\right)\,,\end{aligned} \tag{11}$$

式中

$$\mathrm{R_A}=\frac{\mu e^4}{4\pi\hbar^3}\,,\ \mu=\frac{m_Am_e}{m_A+m_e}\,.$$

(c) 通过对氢原子的二条谱线 H_α 和 H_β 的精确测量,霍斯坦(Houstan)利用不同原子的不同 μ,可确定电子质量. H_α 和 H_β 属于巴耳末系,即跃迁的下能级是 $n=2$(参见第9章),H_α 描述从 $n=3$到 $n=2$的跃迁,H_β 描述从 $n=4$到 $n=2$的跃迁.

H_α 线的跃迁频率可在氢和 $\mathrm{H_e^+}$(一个电子电离,只余一个电子绕 He 核运动)中测定:

$$\begin{aligned}V_{\mathrm H}&=\mathrm{R_H}\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{3^2}\right)=\frac{5}{36}\mathrm{R_H}\,,\\V_{He}&=2^2\mathrm{R_{He}}\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{3^2}\right)=\frac{20}{36}\mathrm{R_{He}}\,.\end{aligned} \tag{12}$$

由上式,可得到频率与折合质量之间的关系:

$$\gamma = \frac{\frac{1}{4}\nu_{He} - \nu_H}{\nu_H} = \frac{\mu_{He} - \mu_H}{\mu_H} \quad . \tag{13}$$

式中 μ_{He}和 μ_H 可用氦原子核质量 m_{He}和氢原子核质量 m_H 表示：

$$\mu_H = \frac{m_H m_e}{m_H + m_e}, \quad \mu_{He} = \frac{m_{He} m_e}{m_{He} + m_e} , \tag{14}$$

于是可得

$$\gamma = \left(\frac{m_{He} - m_H}{m_{He} + m_e} \right) \frac{m_e}{m_H} . \tag{15}$$

γ 的光谱测定使我们可按(15)式计算比值 m_e/m_H，即给定 m_{He}和 m_H 后就得到电子质量.

霍斯坦获得 m_H 与 m_e 的比值

$$m_H/m_e = 1838.2 \pm 1.8 . \tag{16}$$

这个方法也可用于测定同位素质量，因为不同折合质量会引发量子跃迁谱线的移动. 氘核质量 $m_D = 2m_H$，它包含一个质子和一个中子，m_D 可用上述的谱线位移效应测定.（练习14.2完）

14.4 多粒子体系的小振动

作为多粒子体系最简单的例子，首先考虑二个全同粒子在平衡位置附近作小振幅振动. 在此情况下，可将势能展开成幂级数：

$$\begin{aligned} V(x_1, x_2) = & V(0,0) + x_1 \left(\frac{\partial V(x_1, x_2)}{\partial x_1} \bigg|_{x_1=0} \right) + x_2 \left(\frac{\partial V(x_1, x_2)}{\partial x_2} \bigg|_{x_2=0} \right) \\ & + \frac{1}{2} x_1^2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} \bigg|_{x_1=0} \right) + \frac{1}{2} x_2^2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2} \bigg|_{x_2=0} \right) \\ & + x_1 x_2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_2} \bigg|_{x_1=x_2=0} \right) + \cdots . \end{aligned} \tag{14.87}$$

当二粒子距离为平衡位置(此时无外力作用于体系)时，势能最小，可设定为零. 于是

$$V(0,0) = 0, \quad \frac{\partial V}{\partial x_1}\bigg|_{x_1=0} = 0 , \quad \frac{\partial V}{\partial x_2}\bigg|_{x_2=0} = 0 . \tag{14.88}$$

由单粒子振动势能(见第7章)知

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2}\bigg|_{x_1=0} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2}\bigg|_{x_2=0} = \mu\omega_0^2 \quad , \tag{14.89}$$

对于体系中的二粒子，假定有相同的弹性常数，相同的质量 μ 和相同的频率. 对于最低次幂，粒子间相互作用能是常数：

$$\left.\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_2}\right|_{\substack{x_1=0\\x_2=0}} \equiv \lambda . \tag{14.90}$$

于是得小振动势能的下列表式：

$$V(x_1,x_2) = \frac{\mu\omega_0^2}{2}x_1^2 - \frac{\mu\omega_0^2}{2}x_2^2 + \lambda x_1,x_2 \ . \tag{14.91}$$

这样，体系的哈密顿算符即可写出：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}\right) + \frac{\mu\omega_0^2}{2}(x_1^2 + x_2^2) + \lambda x_1 x_2 \ . \tag{14.92}$$

类似于经典力学，引入简正坐标 q_1，和 q_2，势能 $V(x_1,x_2)$可表示为二个同幂项 q_1^2和 q_2^2之和. 对应的动能分别为动量 $-\mathrm{i}\hbar(\partial/\partial q_1)$，$-\mathrm{i}\hbar(\partial/\partial q_2)$ 的平方. 一般，简正坐标对于描述体系的本征振动(本征模)是合适的，其恢复力正比于各粒子的伸长量；这样，势能是改变量的平方形式.

对于上述所考虑的二粒子体系，有

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2) \ , \ x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2) \ . \tag{14.93}$$

现在 x_1和 x_2可用简正坐标来表示. 对于微商，有

$$\begin{aligned}
\frac{\partial\psi}{\partial q_1} &= \frac{\partial\psi}{\partial x_1}\frac{\partial x_1}{\partial q_1} + \frac{\partial\psi}{\partial x_2}\frac{\partial x_2}{\partial q_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x_1} + \frac{\partial\psi}{\partial x_2}\right) \ , \\
\frac{\partial^2\psi}{\partial q_1^2} &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} + 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\partial x_2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2}\right) , \\
\frac{\partial^2\psi}{\partial q_2^2} &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} - 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\partial x_2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2}\right) \ ,
\end{aligned} \tag{14.94}$$

所以势能为

$$\frac{\mu\omega_0^2}{2}(x_1^2 + x_2^2) + \lambda x_1 x_2 = \frac{\mu\omega_0^2}{2}(q_1^2 + q_2^2) + \frac{\lambda}{2}(q_1^2 - q_2^2) \ , \tag{14.95}$$

再令

$$\mu\omega_1^2 \equiv \mu\omega_0^2 + \lambda \ , \ \mu\omega_2^2 \equiv \mu\omega_0^2 - \lambda \ . \tag{14.96}$$

就得简正坐标下的哈密顿量

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_2^2}\right) + \frac{\mu\omega_1^2}{2}q_1^2 + \frac{\mu\omega_2^2}{2}q_2^2 \ . \tag{14.97}$$

显然，此式将二个耦合振子体系的哈密顿量(14.92)变换成二个独立振子(振动频率分别为 ω_1和 ω_2)的哈密顿量之和. 这样，体系波函数和能量可由下列联合薛定谔方程的解而得：

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi}{\partial q_1^2} + \frac{\mu\omega_1^2}{2}q_1^2\psi - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi}{\partial q_2^2} + \frac{\mu\omega_2^2}{2}q_2^2\psi = E\psi \ . \tag{14.98}$$

用分离变量法可使上述方程分解. 令

$$\psi(q_1,q_2) = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \ , \ E = E_1 + E_2 \ . \tag{14.99}$$

将上式代入(14.98)式，并用 $\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)$ 除之，可得二个 q_1 和 q_2 各自独立的方程：

$$-\frac{\hbar^2\partial^2\psi_1}{2\mu\partial q_1^2}+\frac{\mu\omega_1^2}{2}q_1^2\psi_1=E_1\psi_1 \quad , \tag{14.100}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi_2}{2\mu\partial q_2^2}+\frac{\mu\omega_2^2}{2}q_2^2\psi_2=E_2\psi_2 \quad . \tag{14.101}$$

第7章给出了方程(14.100)或(14.101)的解. 二个方程各自描述频率分别为 ω_1 和 ω_2 的谐振子 q_1 和 q_2. 二个波函数的形式一样，为厄米多项式. 方程(14.100)的解为

$$\psi_{n_1}=\sqrt{\frac{1}{2^{n_1}n_1!}\sqrt{\frac{\lambda_1}{\pi}}}\exp\left(-\frac{\lambda_1 q_1^2}{2}\right)H_{n_1}(\sqrt{\lambda_1}q_1) \quad , \tag{14.102}$$

式中 $\lambda_1=\mu\omega_1/h$，能量本征值为

$$E_{n_1}=\hbar\omega_1(n_1+\frac{1}{2}) \quad ,n_1=0,1,2,\ldots , \tag{14.103}$$

类似地有方程(14.101)的解为

$$\psi_{n_2}=\sqrt{\frac{1}{2^{n_2}n_2!}\sqrt{\frac{\lambda_2}{\pi}}}\exp\left(-\frac{\lambda_2 q_2^2}{2}\right)H_{n_2}(\sqrt{\lambda_2}q_2) \quad , \tag{14.104}$$

$$E_{n_2}=\hbar\omega_2(n_2+\frac{1}{2}) \quad ,n_2=0,1,2,\ldots , \tag{14.105}$$

整个体系的本征函数和能量本征值可由(14.99)式得

$$\psi_{n_1n_2}(q_1,q_2)=\psi_{n_1}(q_1)\psi_{n2}(q_2) \quad , \tag{14.106}$$

$$E_{n_1n_2}=\hbar\omega_1(n_1+\frac{1}{2})+\hbar\omega_2(n_2+\frac{1}{2}) \quad , \tag{14.107}$$

因而，可推出整个体系基态能量为

$$E_{00}=\frac{\hbar\omega_1}{2}+\frac{\hbar\omega_2}{2} \quad . \tag{14.108}$$

现在，考虑发现 q_1 在 $(q_1,q_1+\mathrm{d}q_1)$ 同时 q_2 在 $(q_2,q_2+\mathrm{d}q_2)$ 范围内概率，这可由下式表示：

$$w(q_1,q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2=|\psi_{n_1n_2}(q_1,q_2)|^2\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 \quad . \tag{14.109}$$

与之对应，考虑在 x_1,x_2 坐标空间中，发现一个粒子在 $(x_1,x_1+\mathrm{d}x_1)$，同时另一个 $(x_2,x_2+\mathrm{d}x_2)$ 的概率. 注意到

$$\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2=\begin{vmatrix}\frac{\partial q_1}{\partial x_1}&\frac{\partial q_1}{\partial x_2}\\ \frac{\partial q_2}{\partial x_1}&\frac{\partial q_2}{\partial x_2}\end{vmatrix}\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2=-\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2 \quad . \tag{14.110}$$

这意味着当我们从坐标 (x_1,x_2) 到 (q_1,q_2) 进行面积分的变换时，必须在 (q_1,q_2) 采取与 (x_1,x_2) 相

反的积分方向(产生函数行列式的负号).面无当然保持为正,[①]这样,概率为

$$w(x_1,x_2)\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2 = \left|\psi_{n1n2}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(x_1+x_2),\frac{1}{\sqrt{2}}(x_1+x_2)\right)\right|^2\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2 \ . \tag{14.111}$$

这个结果可直接推广用于 N 个粒子体系在平衡点附近作小振动的问题.

记粒子 k 的坐标的伸长的 x_k,y_k,z_k,则势能

$$V = \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3N} C_{ij}w_iw_j = \frac{1}{2}w^{\mathrm{T}}\hat{\boldsymbol{C}}\,w \ , \tag{14.112}$$

其中

$$w^{\mathrm{T}} = \{w_i\} = (x_1,x_2,\ldots,x_N,y_1,y_2,\ldots,y_N,z_1,z_2,\ldots,z_N) \tag{14.113}$$

表示 N 个粒子在位形空间中的位置矢量.与式(14.87)和(14.90)类似;系数$\hat{\boldsymbol{C}} = (C_{ij})$是势能的二阶微商:

$$C_{ij} = \left.\frac{\partial^2 V}{\partial w_i\partial w_j}\right|_{\substack{w_i=0\\ w_j=0}},\ i\neq j \tag{14.114}$$

$$C_{ij} = \left.\frac{\partial^2 V}{\partial w_i^2}\right|_{w_i=0},\ i\neq j \ . \tag{14.115}$$

类似于简单例子的讨论,引入$3N$ 个简正坐标 $q_s,s=1,2,\ldots,3N$,它们与直角坐标是正交变换关系:

$$q_s = \sum_{k=1}^{3N} a_{sk}w_k,\ s = 1,2,\ldots,3N \tag{14.116}$$

和

$$\sum_k a_{ik}a_{jk} = \delta_{ij} = \sum_k a_{ki}a_{kj}; \tag{14.117}$$

$\hat{a}$ (a_{ik})是矩阵,其逆$\hat{a}^{-1}$等于$\hat{a}$ 的转置,$\hat{a}^{-1}=\hat{a}^{\mathrm{T}}$,故是厄米共轭的(如果$\hat{a}$ 包含复数元):

$$(\hat{a}^{-1}\hat{a})_{ij} = \sum_k a_{ik}^{-1}a_{kj} = \sum_k a_{ki}a_{kj} = \delta_{ij} \ , \tag{14.118}$$

注意到式(14.116),有

$$w_l = \sum_{k=1}^{3N} a_{kl}q_k \ . \tag{14.119}$$

由于$\hat{a}$ 是正交矩阵,动能算符项在简正坐标下也分离,如果全部粒子有相同的质量 μ,则有

$$\frac{\partial\Psi}{\mathrm{d}q_s} = \sum_{i=1}^{3N}\frac{\partial\Psi}{\partial w_i}\frac{\partial w_i}{\partial q_s},\quad \frac{\partial w_l}{\partial q_s} = \sum_{k=1}^{3N}a_{ki}\delta_{sk} = a_{sl},$$

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial q_s^2} = \sum_{m=1}^{3N}\frac{\partial}{\partial w_m}\left(\sum_{l=1}^{3N}\frac{\partial\Psi}{\partial w_l}a_{st}\right)a_{sm} \ ,$$

① 由于体元必须为正,我们应在定义由一个体元至另一个体元的变换(14.110)式中采用变换行列式的绝对值.

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial q_s^2} = \sum_{m,l=1}^{3N} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial w_m \partial w_l} a_{sl} a_{sm} \quad . \tag{14.120}$$

现在，利用$\hat{a}$的正交性[见(14.117)和(14.118)]，算得动能为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_{s=1}^{3N}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial q_s^2} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_{s,m,l=1}^{3N}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial w_m \partial w_l} a_{sl} a_{sm}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_{l=1}^{3N}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial w_l^2} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_{k=1}^{3N}\nabla_k^2 \Psi \; . \tag{14.121}$$

下角标为k的梯度算符

$$\nabla_k = \left(\frac{\partial}{\partial x_k}, \frac{\partial}{\partial y_k}, \frac{\partial}{\partial z_k}\right)$$

是作用于粒子k的. 假定势能是w_i和w_j的双线性关系：

$$V = \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3N} C_{ij} w_i w_j = \frac{1}{2} w^{\mathrm{T}} \hat{C}\, w \; .$$

$$w = \hat{a}^{\mathrm{T}}\, q, \quad w^{\mathrm{T}} = q^{\mathrm{T}} \hat{a} \; , \tag{14.122}$$

这样

$$V = \frac{1}{2} q^{\mathrm{T}}\, \hat{a}\, \hat{C}\, \hat{a}^{\mathrm{T}}\, q \; . \tag{14.123}$$

为了使位能在简正坐标中不再耦合，要求

$$\hat{a}\, \hat{C} \hat{a}^{\mathrm{T}} = \hat{\Lambda} \; , \tag{14.124}$$

式中Λ为对角形式

$$\begin{pmatrix} \Lambda_{11} & & \\ & \Lambda_{22} & \\ & \ddots & \Lambda_{3N3N} \end{pmatrix} = \Lambda_{ii}\delta_{ij} \quad .$$

由(14.114)和(14.115)式可知$\hat{C}$是对称矩阵，故可构造一个正交矩阵$\hat{a}$，使$\hat{\Lambda}$为实对角矩阵.

根据(14.121)和(14.123)式，耦合体系的哈密顿量可分成各谐振子哈密顿量之和，即

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_{s=1}^{3N}\frac{\partial^2}{\partial w_s^2} + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3N} C_{ij} w_i w_j = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_{s=1}^{3N}\frac{\partial^2}{\partial q_s^2} + \frac{1}{2}\mu\sum_{s=1}^{3N}\omega_s^2 q_s^2 \quad , \tag{14.125}$$

式中对$\hat{\Lambda}$的对角元改写为

$$\Lambda_{ss} = \mu\omega_s^2 \quad . \tag{14.126}$$

这样，定态薛定谔方程为

$$\sum_{s=1}^{3N}\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial q_s^2} + \frac{1}{2}\mu(\omega_s q_s)^2\right]\Psi(q_1, q_2, \ldots, q_{3N}) = E\Psi(q_1, q_2, \ldots, q_{3N}) \; . \tag{14.127}$$

类似地，对Ψ分离变量，表示为

$$\Psi = \Phi_1(q_1)\Phi_2(q_2)\Phi_3(q_3)\ldots\Phi_{3N}(q_{3N}) \; , \tag{14.128}$$

这样，(14.127)式就分离成$3N$个方程，分别描述$3N$个同样的独立的振子运动. 第s个简正振子

方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\Phi_s(q_s)}{\partial q_s^2}+\frac{1}{2}\mu(\omega_s q_s)^2\Phi_s(q_s)=E\Phi_s(q_s)\ . \tag{14.129}$$

类似于(14.102)式,(14.129)式的解为:

$$\Phi_{ns}(q_s)=[(2^{n_s}n_s!)^{-1}(\lambda_s/\pi)^{1/2}]^{1/2}\exp(-\frac{1}{2}\lambda_s q_s^2)H_{ns}(\sqrt{\lambda s}\,q_s)\ , \tag{14.130}$$

式中 $\lambda_s=\mu\omega_s/\hbar$. 能量本征值为

$$E_{ns}=\hbar\omega_s(n_s+\frac{1}{2}),\ n_s=0,1,2,\cdots, \tag{14.131}$$

于是总波函数可写出:

$$\Psi=\Psi_{n_1,n_2,\ldots n_{3N}}(q_1,q_2,\cdots,q_{3N})=\Phi_{n_1}(q_1)\Phi_{n_2}(q_2)\Phi_{n_3}(q_3)\ldots\Phi_{n_{3N}}(q_{3N})\ , \tag{14.132}$$

$$E_{n_1,n_2,\ldots n_{3N}}=\hbar\omega_1\left(n_1+\frac{1}{2}\right)+\hbar\omega_2(n_2+\frac{1}{2})$$

$$+,\ldots+\hbar\omega_s(n_s+\frac{1}{2})+\ldots+\hbar\omega_{3N}(n_{3N}+\frac{1}{2})\ . \tag{14.133}$$

量子数 $n_1,\ldots,n_{3N}$皆可取正整数0,1,2,…. 显然,体系的零点能为

$$E_0=\frac{1}{2}\hbar\sum_{s=1}^{3N}\omega_s\ . \tag{14.134}$$

多粒子体系的振动能级由量子数 $n_1,\ldots,n_{3N}$的允许取值组合而成. 这样,只要知道简正振动的频率 ω_s 就可以了. 由于上述讨论是对于小振动幅振动而言的,故式(14.133)只对低能范围的能谱是正确,即对小量子数 n_s 才正确.

前述物理模型对于许多物理问题都是适用的,例如,在分子和固体中,原子在其平衡位置附近作小振幅振动,就有(14.133)形式的能谱.

对于大振幅振动,必须考虑势能泰勒展开式中的高阶项,如

$$\left.\frac{\partial^3 V}{\partial x_i\partial y_j\partial z_k}\right|_0 x_i y_j z_k\ . \tag{14.135}$$

在这种情况下,仅仅考虑线性力就不再正确,即势能不再仅是位移的平方形式. 故即使引入简正坐标,也不能消除各种振动间的耦合. 因而,前述的结果只能是近似的.

练习14.3　外场中的双粒子体系

问题　计算外场对质量为 m_1和 m_2并有互作用的双粒子体系运动的影响. 设 $V_1(x_1,y_1,z_1)$和 $V_2(x_2,y_2,z_2)$分别表示粒子1与粒子2在外场中的势能;二个粒子间相互作用能设为 $W(x_1-x_2,y_1-y_2,z_1-z_2)$.

提示　(a) 写出体系在质心坐标和相对坐标系中的含时 Schrödinger 方程.

(b) 假定体系的尺度很小,因而外场势在相对坐标基础上绕质心展开.

(c) 总波函数可由无外场微扰的波函数 Φ_n 展开,这套基 Φ_n 描述了相对运动;假定其与

质心坐标的耦合很弱，也可作微扰处理.

解 (a) 令第一个粒子的质量为 m_1 及坐标为 (x_1,y_1,z_1)；第二个粒子为 m_2 和 (x_2,y_2,z_2)；二个粒子的相互作用能为 $W(x_1-x_2,y_1-y_2,z_1-z_2)$；单粒子在外场中的势能为 $V_1(x_1,y_1,z_1)$ 和 $V_2(x_2,y_2,z_2)$. 于是体系的薛定谔方程为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2\Psi+V_1\Psi-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2\Psi+V_2\Psi+W\Psi\ , \tag{1}$$

式中 $\Psi=\Psi(x_1,y_1,z_1,x_2,y_2,z_2,t)$. 用质心坐标和相对坐标代替粒子直角坐标：

$$\begin{aligned}X&=\frac{m_1x_1+m_2x_2}{m_1+m_2}\ ,\ x=x_1-x_2\ ,\\ Y&=\frac{m_1y_1+m_2y_2}{m_1+m_2}\ ,\ y=y_1-y_2\ .\\ Z&=\frac{m_1z_1+m_2z_2}{m_1+m_2}\ ,\ z=z_1-z_2\ .\end{aligned} \tag{2}$$

对上式可解出 x_1,y_1,z_1 和 x_2,y_2,z_2：

$$\begin{aligned}x_1&=X+\gamma x\ ,\ x_2=X-\delta x\ ,\\ y_1&=Y+\gamma y\ ,\ y_2=Y-\delta y\ ,\\ z_1&=Z+\gamma z\ ,\ Z_2=Z-\delta z\ .\end{aligned} \tag{3}$$

$$\gamma=\frac{m_2}{m_1+m_2},\ \delta=\frac{m_1}{m_1+m_2}\ . \tag{4}$$

下面要求拉普拉斯算符在相对坐标和质心坐标下的形式. 为此作以下推导：

$$\begin{aligned}\frac{\partial\Psi}{\partial x_1}&=\frac{\partial\Psi}{\partial X}\frac{\partial X}{\partial x_1}+\frac{\partial\Psi}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial x_1}=\delta\frac{\partial\Psi}{\partial X}+\frac{\partial\Psi}{\partial x},\\ \frac{\partial^2\Psi}{\partial x_1^2}&=\delta\left(\delta\frac{\partial^2\Psi}{\partial X^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial x\partial X}\right)+\delta\frac{\partial^2\Psi}{\partial X\partial x}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}\\ &=\delta^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial X^2}+2\delta\frac{\partial^2\Psi}{\partial x\partial X}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}\ .\end{aligned} \tag{5}$$

类似地有

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_2^2}=\gamma^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial X^2}-2\gamma\frac{\partial^2\Psi}{\partial x\partial X}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}\ , \tag{6}$$

由此可得

$$\begin{aligned}&-\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_1^2}-\frac{\hbar^2}{2m_2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_2^2}\\ &=-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\frac{\partial^2\Psi}{\partial X^2}-\frac{\hbar^2}{2\left(\dfrac{m_1m_2}{m_1+m_2}\right)}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}\ .\end{aligned} \tag{7}$$

同样的推导可得对于 y 和 z 分量的表示式. 再利用(3)式，就可得薛定谔方程(1)：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-(\hbar^2/2M)\nabla_X^2\Psi$$

$$+V_1(X+\gamma_x,Y+\gamma_y,Z+\gamma_z)\Psi-(\hbar^2/2\mu)\nabla_X^2\Psi$$

$$+V_2(X-\delta x,Y-\delta y,Z-\delta z)\Psi+W(x,y,z)\Psi\ , \tag{8}$$

以及拉普拉斯算符

$$\nabla_X^2=\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\ ,$$

$$\nabla_x^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\ , \tag{9}$$

其中总质量 $M=m_1+m_2$，折合质量 $\mu=(m_1m_2)/(m_1+m_2)$.

由于势能 V_1和 V_2不能使质心坐标去耦，因而不能分离变量，这就使问题的解复杂化.

(b) 假定体系振动伸长很小. 这就意味着，当粒子相对坐标 $r=(x^2+y^2+z^2)^{1/2}$增加时，波函数 Ψ 下降足够快. 于是，存在一个相对距离 a，在大于 a 之外处发现粒子的概率几乎是零. 例如，在原子和分子中价电子的径向平均半径，就是上述的 a.

基于以上假设，只需考虑 $r\leqslant a$ 范围的(8)式. 将势能 V_1和 V_2按 x,y 和 z 的幂展开：

$$\begin{aligned}&V_1(X+\gamma_x,Y+\gamma_y,Z+\gamma_z)+V_2(X-\delta x,Y-\delta y,Z-\delta z)\\&=V_1(X,Y,Z)+V_2(X,Y,Z)+(\partial V_1/\partial x)\gamma x+\ldots-(\partial V_2/\partial z)\delta z+\ldots\\&=V(X,Y,Z)+w(X,Y,Z,x,y,z)\ .\end{aligned} \tag{10}$$

其中 $V(X,Y,Z)$是质心势能；$w(X,Y,Z,x,y,z)$表示质心运动与相对运动的耦合，利用(10)式，薛定谔方程(8)能写成

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=&[-(\hbar^2/2M)\nabla_X^2+V(X,Y,Z)]\Psi\\&+[-(\hbar^2/2\mu)\nabla_x^2+W(x,y,z)]\Psi+w(X,Y,Z,x,y,x)\Psi\ .\end{aligned} \tag{11}$$

(c) 如果没有外场，内部运动的本征函数与本征值分别记为 $\Psi_n^0(x,y,z)$与 E_n^0，则下列方程成立：

$$-(\hbar^2/2\mu)\nabla_x^2\Phi_n^0+W(x,y,z)\Phi_n^0=E_n^0\Phi_n^0\ . \tag{12}$$

外场对于体系的内自由度的影响可由 $w(Y,X,Z,x,y,z)$反映，这样，

$$-(\hbar^2/2\mu)\nabla_x^2\Phi_n+W(x,y,z)\Phi n+w(X,Y,Z,x,y,z)\Phi_n=E_n\Phi_n. \tag{13}$$

上式的耦合势能中，质心坐标作为参数. 因此，波函数和能量本征值将依赖于质心坐标.

如果 $w(Y,X,Z,x,y,z)\ll W(x,y,z)$，则耦合势能可被当作微扰. 如果已知无相互作用体系的方程(12)的解 Φ_n^0，则方程(11)可解. 设式(13)的本征函数和本征值为

$$\Phi_n=\Phi_n(x,y,z,X,Y,Z)\ ,$$

$$E_n=E_n(X,Y,Z)\ . \tag{14}$$

正如前述，质心坐标 X,Y,Z 仅是参数. (11)式中总波函数 Ψ 可用定态 Φ_n 展开：

$$\Psi(x,y,z,X,Y,Z,t)=\sum_n a_n(X,Y,Z,t)\Phi_n(x,y,z,X,Y,Z)\ . \tag{15}$$

代入(11)式，得展开系数 $a_n(t)$的联立微分方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Big(\sum_n a_n\Phi_n\Big)=\Big[-(\hbar^2/2M)\nabla_X^2+V(X,Y,Z)\Big]\sum_n a_n\Phi_n$$
$$+\Big[-(\hbar^2/2\mu)\nabla_X^2+W(x,y,z)\Big]\sum_n a_n\Phi_n$$
$$+w(X,Y,Z,x,y,x)\sum_n a_n\Phi_n\ . \tag{16}$$

上式也能写成

$$i\hbar\sum_n \dot{a}_n\Phi_n=-(\hbar^2/2M)\nabla_X\Big[\sum_n(\nabla_X a_n)\Phi_n+\sum_n a_n(\nabla_{X_n}\Phi_n)\Big]$$
$$+V\sum_n a_n\Phi_n-(\hbar^2/2\mu)\sum_n a_n(\nabla_x^2\Phi_n)$$
$$+W\sum_n a_n\Phi_n+w\sum_n a_n\Phi_n. \tag{17}$$

根据(13)式，上式最后三项之和等于$\sum_n a_nE_n$.左乘Φ_m^*上式二边并对x,y,z积分，得

$$i\hbar\dot{a}_m=-(\hbar^2/2M)\sum_n 2\langle\Phi_m|\nabla_x|\Phi_n\rangle\nabla_x a_n$$
$$-(\hbar^2/2M)\Delta_X a_m-(\hbar^2/2M)\sum_n\langle\Phi_m|\Delta_x|\Phi_n\rangle a_n$$
$$+(V+E_m)a_m\ . \tag{18}$$

如果波函数Φ_n依赖于质心坐标，则只有矩阵元$\langle\Phi_m|\nabla_X|\Phi_n\rangle$和$\langle\Phi_m|\Delta_X|\Phi_n\rangle$非零.在此情况下，体系从态$n$到态$m$的跃迁是可能的.

如果体系在$t=0$时刻处于态i，即对$n\neq i$，$a_i(t=0)\neq 0$以及$a_n(t=0)=0$，则由(18)式，$\dot{a}_i(t=0)\neq 0$.

按(15)式，随着时间的演化，纯态

$$\Psi_{t=0}=a_i\Phi_i(x,y,z,X,Y,Z)$$

渐渐成为混合态.

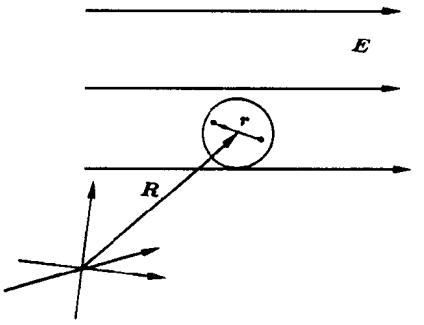
如果基波函数微弱地依赖于质心坐标X,Y,Z，作为近似，可略去跃迁矩阵元，得

$$i\hbar\frac{\partial a_n}{\partial t}=-(\hbar^2/2M)\nabla_X^2\ a_n+(V+E)a_n\ . \tag{19}$$

于是展开系数(振幅)$a_n(t)$与在下列势场中的质心运动有关.

$$V_n=V(X,Y,Z)+E_n(X,Y,Z)\ , \tag{20}$$

V_n和E_n有关.这相当于体系的内部态处于第n量子态.对于每一个n，在所考虑的近似中，可将质心看作一个点粒子.换言之，对于内部态Φ_n，体系作为一个整体在弱修正势场中演化(见下图).这是符合实际的.(练习14.3完)



在外场中运动的小团(体系).只要忽略极化效应
(内自由度与质心的相互作用),小团的行为犹如处于某态 Φ_n 的基本粒子.

14.5　人物小传

A.兰德(**Landé**,Alfred)美籍德国物理学家,1888年12月13日生于埃尔伯费尔德,1975年10月30日去世.1922～1931年在蒂宾根大学当教授;此后在俄亥俄哥伦布首都大学任教.1921～1923年,他阐明了光谱的多重态和塞曼效应.他还提出以他名字命名的 g 因子.

第15章　全同粒子

量子力学的特征之一是不能区别亚原子范围内的全同粒子. 将一群具有相同质量、相同电荷、相同自旋，且在相同物理条件下具有相同物理行为的粒子称为**全同粒子**. 这样，与宏观物体不同的是不可能区分二个粒子，如二个电子(质子、介子、α 粒子等)的基本特征或运动轨迹. 描述粒子的波包的传播使得在某时刻的概率密度重叠(见图15.1). 这时，将无法确定是哪个粒子：粒子1还是粒子2，或是另外一个全同粒子在点 $\boldsymbol{r}$ 处. 这是因为可能的相互作用(动量交换等). 使得动力学特征无法用于区别粒子.

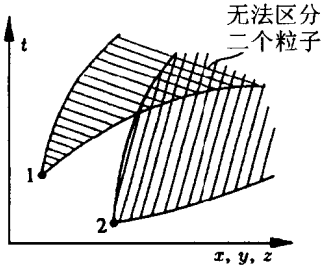


图15.1　概率密度重叠图. 原先粒子1与粒子2是分开的. 演化一段时间后，二个波包重叠(双阴条区)，不能再区分二个粒子.

如果考虑一个全同粒子的量子力学体系，则不能确定某一特定粒子 n 的态 ψ_n；只能确定全部粒子的总的状态.

在 N 个有自旋的粒子体系中，体系的波函数是 $4N$ 个坐标的函数($3N$ 个空间和 N 个自旋坐标)：

$$\psi = \psi(\boldsymbol{r}_1 s_1, \boldsymbol{r}_2 s_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N s_N, t) . \tag{15.1}$$

由于体系由全同粒子组成，即使粒子 i 与粒子 j 交换，其物理状态也不变. 用算符 $\hat{P}_{ij}$ 表示这种交换操作：

$$\hat{P}_{ij}\psi(\boldsymbol{r}_1 s_1, \ldots, \boldsymbol{r}_i s_i, \ldots, \boldsymbol{r}_j s_j, \ldots, \boldsymbol{r}_N s_N, t)$$
$$= \lambda\psi(\boldsymbol{r}_1 s_1, \ldots, \boldsymbol{r}_j s_j, \ldots, \boldsymbol{r}_i s_i, \ldots, \boldsymbol{r}_N s_N, t) , \tag{15.2}$$

其中 λ 是任意常数因子. 如果对二个粒子再交换一次，则回到当初未交换状态. 因而有

$$\hat{P}_{ij}^2\psi = \lambda^2\psi = \psi , \tag{15.3}$$

这样，λ 有二个值

$$\lambda = \pm 1 . \tag{15.4}$$

由于考查的是全同粒子体系，粒子的交换总以同样的方式作用于波函数. 这就意味着可以有二种粒子体系，一种是二粒子交换后波函数改变符号；另一种是不改变符号——保持不变. 因而，有

$$\hat{P}_{ij}\psi_s = \psi_s$$

或者是

$$\hat{P}_{ij}\psi_a = -\psi_a \tag{15.5}$$

称本征值为 $+1$ 的波函数 ψ_s 为对二粒子交换是**对称的**；对应地，称本征值为 -1 的波函数 ψ_a 为对二粒子交换是**反对称的**. (15.5)式中下角标“s”与“a”就分别表示对称与反对称. 什么样的粒子用

对称波函数或是反对称波函数描述，取决于粒子的性质. 对称态与反对称态之间的跃迁是不可能的. 因为粒子间的相互作用对于粒子交换是对称的，如

$$V(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_i,\ldots,\boldsymbol{r}_j,\ldots,\boldsymbol{r}_N)=V(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_j,\ldots,\boldsymbol{r}_i,\ldots,\boldsymbol{r}_N)\,. \tag{15.6}$$

从而对称波函数与反对称波函数之间的矩阵元是零：

$$\langle\psi_s(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_i,\ldots,\boldsymbol{r}_j,\ldots,\boldsymbol{r}_N)|V(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_i,\ldots,\boldsymbol{r}_j,\ldots,\boldsymbol{r}_N)$$
$$|\psi_a(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_i,\ldots,\boldsymbol{r}_j,\ldots,\boldsymbol{r}_N)\rangle=0\,, \tag{15.7}$$

所以二者间的跃迁是不可能的. 自然界中存在二类粒子. 由反对称波函数描述的粒子为费米子(E. 费米的名字命名)；由对称波函数描述的粒子称为玻色子(以 S. N. 玻色的名字命名)

区别二类粒子的物理判据是自旋：*费米子的自旋量子数是半整数；玻色子的自旋量子数是整数*. 自旋与波函数的对称性之间的这种联系，或称自旋与统计的联系最初是经验总结. 之后，发展到量子场论(量子电动力学)，才理解其为什么.

属于费米子的有电子、质子、中子、中微子、^{13}C 核等(自旋量子数皆为1/2)；属于玻色子的有 π 介子(自旋为0)、光子(自旋为1)、氘核(自旋为1)、α 粒子(自旋为零)、氧核(自旋为零). 对于由若干基本粒子组成的复合粒子，如上所述，自旋也决定了统计性. α 粒子由4个自旋为1/2的粒子组成，总自旋零，故是玻色子. 交换一对 α 粒子，实际上就是交换一对质子以及交换一对中子；于是波函数经过二次改号，结果不变.

15.1 泡利原理

W. 泡利于1925在研究原子光谱时，由经验发现费米子波函数的反对称性等价于*泡利不相容原理*. 即只能有一个电子处于一个特定量子态. 这里要稍微仔细地叙述泡利原理，我们曾强调的是，一个多电子体系只有整体的态，不能确定单电子态. 因此，原子中一个电子的状态将因另一个进入壳层或电离掉另一个电子而变化.

如果指的是只对一个电子的测量过程，那就可以避免这些困难. 考虑到自旋，电子有4个自由度，因而应有4个独立的数字表征电子. 一般，选择能量、角动量、角动量 z 分量和自旋 Z 分量. 这一组物理量相应的量子数为 n、l、m_l 和 m_s. 也可以选择其他一组量子数，例如三个动量分量和自旋分量. 如用上述4个量子数，则波函数由这4个量子数确定：

$$\psi=\psi_{nlm_lm_s}\,. \tag{15.8}$$

现在可更确切地阐述泡利原理：对于一个多电子体系，在任何瞬间，当4个物理量(例如 n,l,m_l,m_s)有确定值时，只能发现一个电子有此确定值. 永远不能有二个电子同时处于有确定值 n,l,m_l,m_s 的态 $\psi_{nlm_lm_s}$. 由此，可以理解泡利原理是波函数反对称性(15.5)的结果.

由于泡利原理是费米波函数反对称性的结果，故此原理对所有费米子都是正确的.

15.2 交换简并

考虑 N 个全同粒子但无相互作用的体系，但若有相互作用也不影响下面所研究的基本结论. 此体系的薛定谔方程为：

$$(\hat{H}_1+\hat{H}_2+\cdots+\hat{H}_N)\psi(\boldsymbol{r}_1s_1,\boldsymbol{r}_2s_2,\ldots,\boldsymbol{r}_Ns_N)=E\psi(\boldsymbol{r}_1s_1,\boldsymbol{r}_2s_2,\ldots,\boldsymbol{r}_Ns_N)\,. \tag{15.9}$$

单粒子哈密顿量 $\hat{H}_i(\boldsymbol{r}_i,s_i)$ 作用在粒子 i 上，故可彼此区分. 如果粒子 k 的本征波函数为 $\varphi_i(\boldsymbol{r}_k,s_k)$，则单粒子本征值问题是

$$\hat{H}_k(\boldsymbol{r}_k,s_k)\varphi_i(\boldsymbol{r}_k,s_k)=E_i\psi_i(\boldsymbol{r}_k,s_k),\ k=1,2\ldots,N;\ i=1,2\ldots\,. \tag{15.10}$$

(15.9)式的解是单粒子波函数之积：

$$\psi(\boldsymbol{r}_1s_1,\boldsymbol{r}_2s_2,\ldots,\boldsymbol{r}_Ns_N)=\varphi_{i_1}(\boldsymbol{r}_1,s_1)\varphi_{i_2}(\boldsymbol{r}_2,s_2)\ldots\psi_{i_N}(\boldsymbol{r}_N,s_N)\,. \tag{15.11}$$

式中 $i_j(j=1,2,\ldots)$ 下角标表示能级 i 和粒子 j. 如果有 n_i 个粒子在态 ψ_i 中，则总能量的本征值为

$$E=\sum_i n_iE_i \text{ 和 } \sum_i n_i=N\,. \tag{15.12}$$

由于粒子不可区别，不能说清哪个粒子在哪个态. 即有 $N!/(n_1!n_2!n_3!\ldots)$ 种由单粒子波函数乘积形成的(15.11)式具有相同能量值 E. 这即所谓**交换简并**.

交换简并是由费米子和玻色子的波函数的对称性引起的. 事实上，由能量 E 的本征波函数所生成的函数空间只包含一个对称的和一个反对称波函数. 对于玻色子，对称波函数由(15.11)式中全部可能的 $N!$ 种单粒子波函数变量交换后的 ψ 之和构成. 如果引入对换算符 P，则玻色子体系的波函数为：

$$\psi_{\text{boson}}=\frac{1}{\sqrt{N!n_1!n_2!\ldots}}\sum_{P=1}^{N!}P\varphi_{i_1}(\boldsymbol{r}_1,s_1)\varphi_{i_2}(\boldsymbol{r}_2,s_2)\ldots\varphi_{i_N}(\boldsymbol{r}_N,s_N)\,. \tag{15.13}$$

式中 $(N!n_1!n_2!\ldots)^{-1/2}$ 是归一化因子. 这里假定单粒子波函数是正交的.

15.3 斯莱特行列式

反对称波函数最好的表示形式是行列式，**斯莱特(Slater)行列式**，它由 N 个单粒子波函数(15.10)排列成下列 $N\times N$ 行列式：

$$\psi_{\text{fermion}}=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\varphi_{i_1}(\boldsymbol{r}_1,s_1) & \varphi_{i_2}(\boldsymbol{r}_1,s_1)\ldots\varphi_{i_N}(\boldsymbol{r}_1,s_1)\\ \varphi_{i_1}(\boldsymbol{r}_2,s_2) & \varphi_{i_2}(\boldsymbol{r}_2,s_2)\ldots\varphi_{i_N}(\boldsymbol{r}_2,s_2)\\ \vdots & \vdots\\ \varphi_{i_1}(\boldsymbol{r}_N,s_N) & \varphi_{i_2}(\boldsymbol{r}_N,s_N)\ldots\varphi_{i_N}(\boldsymbol{r}_N,s_N)\end{vmatrix} \tag{15.14}$$

注意，式中每一列是同一粒子的单粒子波函数；每一行是变量相同的各粒子单粒子波函数.

行列式形式极优美极简洁地保证了费米子波函数所需的特征. 交换二粒子(二行)，行列式改号. 如果二粒子占有相同的态(二列相同)，则行列式波函数为零. 这是泡利原理!是波函数反对称性的结果，是最有趣最基本的结果.

例15.1 氦原子

多体问题中的某些现象可用氦原子说明. 氦原子由氦核和二个绕其运动的电子构成. 为了能从数学上描述氦原子，我们先将二个电子视为在库仑场中独立运动，而将二电子的静电互作用作为微扰处理. 这样，体系的哈密顿量为

$$\hat{H}\psi = (\hat{H}(1) + \hat{H}(2) + \hat{W}(12))\psi = E\psi(r_1, r_2) . \tag{1}$$

式中$\hat{H}(1)$，$\hat{H}(2)$是单粒子即单电子算符：

$$\hat{H}(1) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 + V(\boldsymbol{r}_1) ,$$

$$\hat{H}(2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + V(\boldsymbol{r}_2) , \tag{2}$$

式中 $V(r) = -Ze^2/r, Z = 2$.

显然，上式的解可由氢波函数得知，只要用 $Z=2$代替 $Z=1$. 因而有

$$\hat{H}(1)\psi_r(\boldsymbol{r}) = E_r\psi_r(\boldsymbol{r}_1) ,$$

$$\hat{H}(2)\psi_s(\boldsymbol{r}_2) = E_s\psi_s(\boldsymbol{r}_2) . \tag{3}$$

下角标 r,s 表示一组量子数 n,l,m. 不能认为氢原子波函数的简并性可以减少问题的复杂化. 无相互作用二电子的薛定谔方程为

$$\hat{H}_0\psi = (\hat{H}(1) + \hat{H}(2))\psi = E\psi \tag{4}$$

利用分离变量法，注意到(2)和(3)式，立即可得乘积波函数

$$\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \psi_r(\boldsymbol{r}_1)\psi_s(\boldsymbol{r}_2) , \tag{5}$$

它服从本征方程

$$\hat{H}_0\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = (E_r + E_s)\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) . \tag{6}$$

显然，不仅态 $\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \psi_r(\boldsymbol{r}_1)\psi_s(\boldsymbol{r}_2)$属于本征能值 $E_r + E_s$，而且态

$$\psi'(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \psi_s(\boldsymbol{r}_1)\psi_r(\boldsymbol{r}_2) . \tag{7}$$

也属于 $E_r + E_s$. 上式中第一个粒子在态 ψ_s；第2个粒子在态 ψ_r. 这就是以前提到过的交换简并. 二个态 ψ 和 ψ' 可通过交换二个粒子坐标而彼此变换. 因而，作为薛定谔方程(4)的解必须是二个态的线性组合：

$$\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = a\psi_r(\boldsymbol{r}_1)\psi_s(\boldsymbol{r}_2) + b\psi_s(\boldsymbol{r}_1)\psi_r(\boldsymbol{r}_2) . \tag{8}$$

由于归一化，必有

$$a^2 + b^2 = 1 \tag{9}$$

下面用微扰论方法研究二粒子间互作用对体系的影响. 为此，从式(11.25)出发(这里用微扰

能“W”代替“εW”). 未微扰能是 $E^0=E_r+E_s$；展开系数 a_{ka}是 a 和 b. 令

$$\varepsilon = E - E_r - E_s \ , \tag{10}$$

可得二个方程

$$\begin{aligned}(W_{11}-\varepsilon)a + W_{12}b &= 0 \ , \\ W_{21}a + (W_{22}-\varepsilon)b &= 0 \ ,\end{aligned} \tag{11}$$

及久期方程

$$D = \begin{vmatrix} W_{11}-\varepsilon & W_{12} \\ W_{21} & W_{22}-\varepsilon \end{vmatrix} . \tag{12}$$

二电子的互作用能为

$$W(1,2) = \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|} = \frac{e^2}{r_{12}} \ , \tag{13}$$

故行列式中的矩阵元为

$$W_{11} = W_{22} = e^2 \int \frac{|\psi_r(\boldsymbol{r}_1)|^2 |\psi_s(\boldsymbol{r}_2)|^2}{r_{12}} \mathrm{d}V_1 \mathrm{d}V_2 , \tag{14}$$

$$\begin{aligned} W_{12} &= W_{21} \\ &= e^2 \int \frac{\psi_r^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_s(\boldsymbol{r}_1)\psi_r(\boldsymbol{r}_2)\psi_r^*(\boldsymbol{r}_2)}{r_{12}} \mathrm{d}V_1 \mathrm{d}V_2 . \end{aligned} \tag{15}$$

通常，可将上述矩阵元记为

$$W_{11} = W_{22} = K \text{ 和 } W_{12} = W_{21} = A \ . \tag{16}$$

其中 K 为二电荷密度 $e|\psi_r(\boldsymbol{r}_1)|^2$，和 $e|\psi_s(\boldsymbol{r}_2)|^2$之间的库仑相互作用. A 是交换能，在经典力学中没有可与此类比的能量. 交换积分来源于电子既可在态 ψ_r 也可在态 ψ_s 中. 交换积分的大小取决于乘积 $\psi_r\psi_s$，即波函数的重叠程度. 这样，基态与激发态的交换能是很小的.

为了求出式(11)的非零解，相应的系数行列式必须等于零：

$$D = 0 \ , \tag{17}$$

于是有等式

$$(K-\varepsilon)^2 = A^2 \tag{18}$$

因而，微扰使能级分裂

$$\varepsilon = K \pm A \ . \tag{19}$$

对于 $\varepsilon=K+A$，由式(9)和(10)可得

$$a = b = \frac{1}{\sqrt{2}} \ , \tag{20}$$

类似地，对于 $\varepsilon=K-A$，有

$$a = -b = +\frac{1}{\sqrt{2}} \ . \tag{21}$$

可见，二粒子间的相互作用解除了交换简并；量子态分裂成对称和反对称二个态：

$$\psi_s(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_r(\boldsymbol{r}_1)\psi_s(\boldsymbol{r}_2)+\psi_s(\boldsymbol{r}_1)\psi_r(\boldsymbol{r}_2))\ \text{和}$$

$$\psi_a(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_r(\boldsymbol{r}_1)\psi_s(\boldsymbol{r}_2)-\psi_s(\boldsymbol{r}_1)\psi_r(\boldsymbol{r}_2))\ . \tag{22}$$

至此，一直未曾考虑电子的自旋. 由于电子有自旋(见第12,13章)，又是费米子，故总波函数必须是反对称的. 如忽略包含自旋的相互作用(自旋-轨道，自旋-自旋相互作用)，则可写出总波函数为空间波函数 ψ 与自旋波函数 χ 之积：

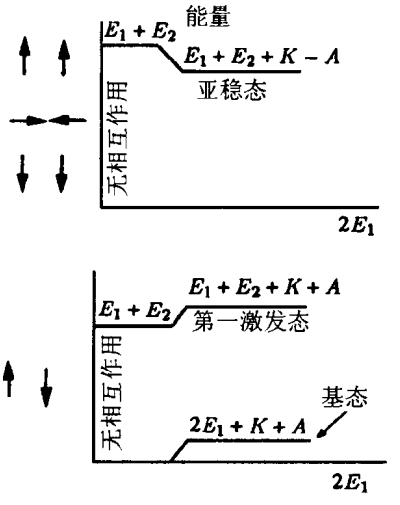
$$\psi=\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\chi\ . \tag{23}$$

由于总波函数必须反对称，上式乘积波函数也必反对称，故或者空间波函数 ψ 呈对称同时自旋波函数 χ 呈反对称；或者二者相反.

记粒子1的自旋向上的波函数为 χ_1^+，类似地有 $\chi_1^-,\chi_2^+,\chi_2^-$ 等. 于是可构成三个对称一个反对称总自旋波函数：

$$\begin{aligned}
\chi_s^+ &= \chi_1^+\chi_2^+\\
\chi_s^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1^+\chi_2^- + \chi_1^-\chi_2^+)\\
\chi_s^- &= \chi_1^-\chi_2^-\\
\chi_a^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1^+\chi_2^- - \chi_1^-\chi_2^+)\ .
\end{aligned} \tag{24}$$

式中 $1/\sqrt{2}$ 是归一化因子. 具有对称自旋波函数的氦称为正氦；具有反对称自旋波函数的氦称为仲氦. 下图表示了这种特性. E_1 是 $Z=2$ 氦原子的基态能量；E_2 是第一激发态能量.



正氦与仲氦的波函数和能量

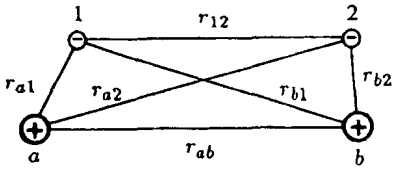
仲氦基态是氦的最低能态. 其空间波函数是对称的：二个电子可同时占居基态. 对于正

氦，泡利原理要求自旋波函数必须是反对称的；故泡利原理也禁阻二个电子同时占居基态. 由于自旋-自旋相互作用(二个磁偶极矩相互作用)很小，所以在正氦中自旋方向倒转的概率很小. 因而正氦处于亚稳态.

例15.2 氢分子

交换能是分子具有共价键的原由，为了更好地理解这种键，考察一个最简单的例子：氢分子. 这里我们仍采用处理氦原子的微扰论方法. 作为零级近似，我们用二个氢原子本征波函数乘积表示氢分子波函数. 首先，假设二氢原子相距较远，从而可能将二原子的互作用当作微扰. 很清楚，这样处理问题的方法也不是精确的，因为分子尺度范围内的有意义的作用力已不再很小. 如图所示，在二个质子的势场中二个电子的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1+\Delta_2)\psi+\left[\frac{e^2}{r_{12}}-\frac{e^2}{r_{a1}}-\frac{e^2}{r_{a2}}-\frac{e^2}{r_{b1}}-\frac{e^2}{r_{b2}}\right]\psi=E\psi\ . \tag{1}$$



氢分子图. a 和 b 是原子核(质子)，1和2是电子.

二质子间距离 r_{ab} 在计算中当作参数. 方程(1)的哈密顿量 $\hat{H}$ 现在可写为

$$\hat{H}_{a1}=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1-\frac{e^2}{r_{a1}}\ ,$$

$$\hat{H}_{b1}=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2-\frac{e^2}{r_{b1}}\ ,$$

$$\hat{W}_{a2,b1}=-\frac{e^2}{r_{a2}}-\frac{e^2}{r_{b2}}+\frac{e^2}{r_{12}}\ , \tag{2}$$

即

$$\hat{H}=\hat{H}_{a1}+\hat{H}_{b1}+\hat{W}_{a2,b1}\ .$$

这样分解，相当于电子1与核 a 组合；电子2与核 b 组合. 当二个核相距较远时，$W_{a2,b1}$ 可当作微扰处理. 在零级近似时，$W_{a2,b1}=0$. 故当 $r_{ab}\to\infty$ 时，(1)式成为

$$(\hat{H}_{a1}+\hat{H}_{b2})u=Eu\ , \tag{3}$$

此式描述二个无互作用的氢原子体系. 其解为二个波函数之乘积：

$$u(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\psi_a(r_{a1})\psi_b(r_{b2})\ , \tag{4}$$

式中 ψ_a 是氢原子波函数，满足方程

$$\hat{H}_{a1}\psi_a=E_1\psi_a \tag{5}$$

同样地，有 ψ_b 满足相应的方程. 由于二个氢原子都在基态能量 E_1，故 $E=2E_1$.

立即可看到，这里有交换简并问题，因为如将电子2与核 a 组合以及电子1与核 b 组合，这样导出的方程与前述的只是下角标区别. 代替方程(2)的是

$$\hat{H}_{a2}=-\frac{\hbar}{2m}\Delta_2-\frac{e^2}{r_{a2}}\quad,\quad \hat{H}_{b1}=-\frac{\hbar}{2m}\Delta_1-\frac{e^2}{r_{b1}}\ ,$$

$$W_{a1,b2}=-\frac{e^2}{r_{a1}}-\frac{e^2}{r_{b2}}+\frac{e^2}{r_{12}}\ . \tag{6}$$

当 $r_{ab}\to\infty$，$W_{a1,b2}$ 等于零，此时(1)式的解为

$$v(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\psi_b(r_{b1})\psi_a(r_{b2})\,. \tag{7}$$

这样，当 $r_{ab}\to\infty$ 时，方程(1)前二项之解应为(4)和(7)二式的线性组合：

$$au+bv=a\psi_a(r_{a1})\psi_b(r_{b2})+b\psi_b(r_{b1})\psi_a(r_{a2})\,. \tag{8}$$

现在，用 u 和 v 的线性组合作为方程(1)的零级近似. 函数 u 和 v 在 $r_{ab}\to\infty$ 时互相正交. 当二个核彼此靠近，电子波函数就会重叠，积分

$$\begin{aligned}|S|^2&=\int u^*v\mathrm{d}V_1\mathrm{d}V_2\\&=\underbrace{\int\psi_a^*(r_{a1})\psi_b(r_{b1})\mathrm{d}V_1}_{S}\underbrace{\int\psi_a(r_{a2})\psi_b^*(r_{b2})\mathrm{d}V_2}_{S^*}\end{aligned} \tag{9}$$

不等于零.

作为微扰 W 的结果，体系能量以及波函数都将发生变化，可写为

$$E=2E_1+\varepsilon\ \text{和}\ \Psi=au+bv+\varphi\,. \tag{10}$$

假定量 W_{a_1,b_2}，W_{a_2,b_1}，ε 和 φ 都很小，在(10)式代入(1)式后可略去它们的平方项，得

$$\begin{aligned}&a(\hat{H}_{a1}+\hat{H}_{b2}+W_{a2,b1})u+b(\hat{H}_{a2}+\hat{H}_{b1}+W_{a1,b2})v+(\hat{H}_{a1}+\hat{H}_{b2})\varphi\\&\quad=2E_1(au+bv)+\varepsilon(au+bv)+2E_1\varphi\,.\end{aligned} \tag{11}$$

消去未微扰部分，重新按不同函数排列，得

$$a(W_{a2,b1}-\varepsilon)u+b(W_{a1,b2}-\varepsilon)v+(\hat{H}_{a1}+\hat{H}_{b2}-2E_1)\psi=0\,. \tag{12}$$

对于 $a=b=0$，上式是 φ 的齐次微分方程，与式(3)比较，知 $\varphi=u$. 利用微分方程的齐次部分解与非齐次部分正交的定理，有

$$\int[a(W_{a2,b1}-\varepsilon)u+b(W_{a1,b2}-\varepsilon)v]^*u\mathrm{d}V_1\mathrm{d}V_2=0\,. \tag{13}$$

在(11)式中再利用(2)和(6)式，就可得与(12)式对应的下式：

$$a(W_{a2,b1}-\varepsilon)u+b(W_{a1,b2}-\varepsilon)v+(\hat{H}_{a2}+\hat{H}_{b1}-2E_1)\varphi=0\,, \tag{14}$$

上式的齐次部分的解是 $\varphi=v$. 与(13)式对应，有积分

$$\int[a(W_{a2,b1}-\varepsilon)u+b(W_{a1,b2}-\varepsilon)v]^*v\mathrm{d}V_1\mathrm{d}V_2=0\,. \tag{15}$$

令

$$\int|u|^2W_{a2,b1}\mathrm{d}V_1\mathrm{d}V_2=\int|v|^2W_{a1,b2}\mathrm{d}V_1\mathrm{d}V_2=K \tag{16}$$

和

$$\int u^*vW_{a2,b1}\mathrm{d}V_1\mathrm{d}V_2=\int v^*u\,W_{a1,b2}\mathrm{d}V_1\mathrm{d}V_2=A\,. \tag{17}$$

上述积分只是下角标不同. 这里 K 是微扰库仑能；A 是交换能. 例如，将(2)式中的微扰 W 代入，有

$$K = -e^2\int\frac{|\psi_a(r_{a1})|^2}{r_{b1}}dV_1 - e^2\int\frac{|\psi_b(r_{b2})|^2}{r_{a2}}dV_2$$
$$+ e^2\int\frac{|\psi_a(r_{a1})|^2|\psi_b(r_{b2})|^2}{r_{12}}dV_1dV_2 \quad , \tag{18}$$

和

$$A = -e^2\int\frac{\psi_a^*(r_{a1})\psi_b(r_{b1})}{r_{b1}}dV_1 \times S^* - e^2\int\frac{\psi_a(r_{a2})\psi_b^*(r_{b2})}{r_{a2}}dV_2 \times S$$
$$+ e^2\int\frac{\psi_a^*(r_{a1})\psi_b^*(r_{b2})\psi_a(r_{a2})\psi_b(r_{b1})}{r_{12}}dV_1dV_2 \quad .$$

在库仑能表式中，表现了不同电荷分布与核之间的吸引能以及电荷之间的排斥能.

对于交换能，呈现混合密度.(9)式定义的 S 表示非正交电子波函数的重叠，有下列二种特殊情况：

$$S(r_{ab}\to\infty) = 0 \text{ 和 } S(r_{ab}\to 0) = 1 \ .$$

引入缩写，(13)和(15)式可写成

$$(\varepsilon - K)a + (\varepsilon S^2 - A)b = 0 \ , \tag{19}$$
$$(\varepsilon S^2 - A)a + (\varepsilon - K)b = 0 \ . \tag{20}$$

于是有二个方程决定(8)式中的二个线性组合系数 a 和 b. 欲得非零解，系数行列式必须等于零，这就有以下等式：

$$(\varepsilon - K)^2 = (\varepsilon S^2 - A)^2 \quad .$$

解此方程，就得能量移动值

$$\varepsilon_1 = \frac{K - A}{1 - S^2} = \varepsilon_a \quad , \tag{21}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{K + A}{1 + S^2} = \varepsilon_s \quad . \tag{22}$$

将此代入(19)和(20)式，得系数

$$a = -b \quad \text{对于 } \varepsilon_1, \tag{23}$$
$$a = b \quad \text{对于 } \varepsilon_2 \ . \tag{24}$$

从而求得对称解，其能量值

$$E_s = 2E_1 + \frac{K + A}{1 + S^2} \ , \tag{25}$$

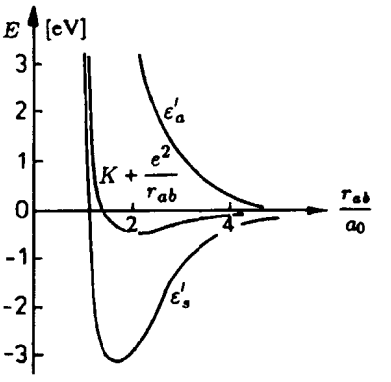
还有一个反对称解，其能量值

$$E_a = 2E_1 + \frac{K - A}{1 - S^2} \ . \tag{26}$$

为了确定能量值，必须计算积分 K，A 和 S. 由于计算量很大，故这里只能给出图示. 将质子当作经典点粒子，则能量值

$$\varepsilon' = \varepsilon + \frac{e^2}{r_{ab}} \tag{27}$$

是分子结合(键)能.图中,库仑能 $K+e^2/r_{ab}$ 是核距离(以玻尔半径 a_0 为单位)的函数,这部分较弱.交换能是负的,若不是核相距很小,它强于库仑能.这就使对称态(22)产生强结合;使反对称态(21)产生排斥力.可见,交换能的符号对 H_2 分子的结合键是决定性的.氢分子的实际结合能比计算的(-4.4 eV)明显地小.尽管这个计算结果不很好,但却给出泡利键形成的机理.



不同能量对氢分子键的贡献图

我们已找到氢分子基态的对称的空间波函数.由于泡利原理,相应的自旋波函数必须反对称,即二个电子必须反向平行[见例15.1的(24)式].这就不像氦原子,可以有正氦(单态)和亚稳仲氦(三态).

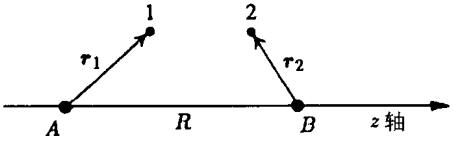
上述用微扰论方法讨论的过程是由 W. 海特勒(W. Heitler)和 F. 伦敦(F. London)完成的.1930年,E. 泰勒(E. Teller)和 E. A. 海勒拉斯(E. A. Hylleraas)对于不考虑电子-电子互作用 e^2/r_{12} 的双中心电子薛定谔方程作出精确解.

最近,这类问题又重新引起人们注意,特别是对在很重离子碰撞中产生的很重准分子的关注.这种问题中,很重原子核与其电子的距离很小(如铀-铀分子),这时电子运动极快,须考虑相对论效应,解双中心狄拉克方程①.这在相对论量子论中再作详细讨论.

例15.3 范德瓦耳斯作用

作为一个变分法(见第11章)应用的例子,计算二个基态氢原子之间长距离范德瓦耳斯(van der Waals)相互作用.用微扰论方法处理这个问题是有利的,因为可以清楚地看到,相互作用的第一项与二原子间的距离 R 的6次方成反比($\sim 1/R^6$).也很显然,微扰论方法与变分法从相反方向表示了 $1/R^6$ 项的系数的极限.

设二个氢原子核 A 和 B 相距 R(见图),z 轴在 AB 联线上.电子1相对于核 A 的位置矢量为 $\boldsymbol{r}_1$;电子2相对于核 B 的位置矢量为 $\boldsymbol{r}_2$.



二个氢原子相距 R

① 参见 B. Müller, W. Greiner: Z. Naturforsch. 31A,1(1976).激发态物理更广泛的讨论可参考 W. Greiner B. Müller, J. Rafelski: *Quantum Electrodynamics of Strong Fields*(Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1985).

二电子的哈密顿量(忽略自旋一轨道耦合)为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}',$$

其中

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}$$

$$\hat{H}' = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}}, \tag{1}$$

未微扰基态哈密顿量 $\hat{H}_0$ 有定态解

$$\Psi_0(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{100}(\boldsymbol{r}_2). \tag{2}$$

式中 ψ_{nlm} 是已知的氢本征波函数[见(9.45)]. 将 $\hat{H}'$ 当作微扰，对于二原子相距 R 很大($R \gg a_0$，a_0 是玻尔半径)的情况，微扰方法可以保证很好的近似.

由于最有意义的是相互作用能展开的第一项，故将 $\hat{H}'$ 按 $1/R$ 的幂展开，并只取低幂次

$$\begin{aligned}\hat{H}' = &\frac{e^2}{R}\left\{1 + \left[1 + \frac{2(z_2 - z_1)}{R}\right.\right.\\ &\left.+ \frac{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}{R_2}\right]^{-1/2}\\ &\left. - \left(1 - \frac{2z_1}{R} + \frac{r_1^2}{R^2}\right)^{-1/2} - \left(1 + \frac{2z_2}{R} + \frac{r_2^2}{R^2}\right)^{-1/2}\right\}\\ \approx &\frac{e^2}{R^3}(x_1x_2 + y_1y_2/2z_1z_2).\end{aligned} \tag{3}$$

显然，第一项描述二个电偶极子的互作用能，这由二原子的瞬时空间构型决定. 被略去的 $1/R^4$ 与 $1/R^5$ 项分别相当于瞬时电偶极-电四极相互作用以及电四极-电四极相互作用.

现在，很清楚，式(3)的 $\hat{H}'$ 的第一项对于基态 $\Psi_0(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$[式(2)]的平均值是零，这是因为 Ψ_0 是 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 的偶函数，而 $\hat{H}'$ 则是 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 的奇函数. 也能证明 $\hat{H}'$ 的全部被忽略的高阶项对于 $\Psi_0(\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2)$ 的平均值也等于零，这是因为这些项都可展开成球谐函数 Y_{lm}，$l \neq 0$. 因此，当只计及电偶极[见(3)式]作用时，二原子间的作用能是二级微扰能，从而与 $1/R^6$ 成比例.

微扰论. 在二级微扰论中二氢原子之间的作用能是

$$W(R) = -\sum_{n \neq 0} \frac{|\langle n|\hat{H}'|0\rangle|^2}{E_n - E_0}. \tag{4}$$

式中下角标遍及二个氢原子的全部电子态，包括解离态. 由式(4)，显然 $W(R)$ 是负的，这是因为 $E_n > E_0$，故分子分母都是正的. 因此可断言，如果 R 较大($R \gg a_0$)，二个氢原子之间是互相吸引的，并且作用能与 $1/R^6$ 成正比. 一般，对于非简并球对称基态的二个原子，上述结论都是正确的.

下面计算最大束缚能 $-W(R)$. 用氢的第一激发态 E_1($2p$ 态)代替 $W(R)$ 中所有的 E_n. 这样，求和号中全部分母都相等，于是有下列和式：

$$-W(R) = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle n|\hat{H}'|0\rangle|^2}{E_n - E_0} \leq \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle n|\hat{H}'|0\rangle|^2}{E_1 - E_0}$$

$$= \frac{1}{E_1 - E_0} \sum_{n \neq 0} |\langle n|\hat{H}'|0\rangle|^2$$

$$= \frac{1}{E_1 - E_0} \left(\sum_{n \neq 0} \langle 0|\hat{H}'|n\rangle\langle n|\hat{H}'|0\rangle - |\langle 0|\hat{H}'|0\rangle|^2 \right)$$

$$= \frac{1}{E_1 - E_0} (\langle 0|\hat{H}'^2|0\rangle - \langle 0|\hat{H}'|0\rangle^2)$$

$$= \frac{|\langle 0|\hat{H}'^2|0\rangle|}{E_1 - E_0} . \tag{5}$$

式中利用了完备性以及周知的

$$\langle 0|\hat{H}'|0\rangle = 0 .$$

于是

$$W(R) \geq - \frac{\langle 0|\hat{H}'^2|0\rangle}{E_1 - E_0} . \tag{6}$$

现在有(见第9章)

$$E_0 = -2\left(\frac{e^2}{2a_0}\right) \quad \text{(二个原子都是基态)}$$

$$E_1 = -2\left(\frac{e^2}{8a_0}\right) \quad \text{(二个原子都是第一激发态)}$$

二式相减得

$$E_1 - E_0 = \frac{3e^2}{4a_0} . \tag{7}$$

进而,由(3)式得

$$\hat{H}'^2 = \frac{e^2}{R^6}(x_1^2x_2^2 + y_1^2y_2^2 + 4z_1^2z_2^2 + 2x_1x_2y_1y_2 - \dots) . \tag{8}$$

上式中混合项(如$2x_1x_2y_1y_2$)的期望值等于零(如前面已讨论过的,r_1和/或r_2分量的奇函数).此外,(8)式前三项的每项积分有同样的因子,例如

$$\int x^2 |\psi_{100}(\boldsymbol{r})|^2 \mathrm{d}^3r = \frac{1}{3}\int r^2 |\psi_{100}(\boldsymbol{r})|^2 \mathrm{d}^3r$$

$$= \frac{1}{3\pi a_0^3} \int_0^\infty r^2 e^{-2r/a_0} 4\pi r^2 \mathrm{d}r = a_0^2 . \tag{9}$$

于是可得

$$\langle 0|\hat{H}'^2|0\rangle = \frac{6e^2a_0^4}{R^6} .$$

将此式和(7)式代入(6)式,得

$$W(R) \geq - \frac{8e^2a_0^5}{R^6} . \tag{10}$$

变分法. 方程(10)右边表示束缚能 $W(R)$ 的最低值. 变分法总可以算出束缚能的下限. 首先，必须选择比较合理的试探波函数 Ψ. 如果选择的 Ψ 与 R 无关，则相应的平均值 $\langle\Psi|\hat{H}'|\Psi\rangle$ 与 $1/R^3$ 成正比，这对上述问题不适用，因为我们须要知道 $1/R^6$ 项的系数. 因此，必须考虑波函数的极化效应. 由于假定极化正比于 $\hat{H}'$，故设试探波函数为

$$\begin{aligned}\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)&=\psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)(1+A\hat{H}')\\&=\Psi_0(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2)(1+A\hat{H}')\,,\end{aligned}\tag{11}$$

其中 A 是变分参数. 于是变分[见(11.32,11.37)]结果为

$$\begin{aligned}&E_0+W(R)\\&\leq\frac{\iint\Psi_0^*(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2)(1+A\hat{H}')(\hat{H}_0+\hat{H}')\Psi_0(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2)(1+A\hat{H}')\mathrm{d}^3r_1\mathrm{d}^3r_2}{\iint|\psi_0(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)|^2(1+A\hat{H}')^2\mathrm{d}^3r_1\mathrm{d}^3r_2}\,.\end{aligned}\tag{12}$$

假设式中 A 是实数，上式右边可重写为

$$\frac{E_0+2A\langle0|\hat{H}'^2|0\rangle+A^2\langle0|\hat{H}'\hat{H}_0\hat{H}'|0\rangle}{1+A^2\langle0|\hat{H}'^2|0\rangle}\,,\tag{13}$$

由于 $\Psi_0(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 是 $\hat{H}_0$ 的归一化本征函数，相应的本征值为 $E_0=e^2/a_0$，且

$$\langle0|\hat{H}'|0\rangle=\langle0|\hat{H}'^3|0\rangle=0\,.$$

矩阵元 $\langle0|\hat{H}'\hat{H}_0\hat{H}'|0\rangle$ 为负值，这可由代入 $\hat{H}_0$ 的本征函数完全集得到证明：

$$\begin{aligned}\langle0|\hat{H}'\hat{H}_0\hat{H}'|0\rangle&=\sum_{n,m}\langle0|\hat{H}'|n\rangle\langle n|\hat{H}_0|m\rangle\langle m|\hat{H}'|0\rangle\\&=\sum_n E_n|\langle0|\hat{H}'|n\rangle|^2<0\,,\end{aligned}$$

式中全部 E_n 为负值. 于是

$$\begin{aligned}&\frac{E_0+2A\langle0|\hat{H}'^2|0\rangle+A^2\langle0|\hat{H}'\hat{H}_0\hat{H}'|0\rangle}{1+A^2\langle0|\hat{H}'^2|0\rangle}\\&\leq\frac{E0+2A\langle0|\hat{H}'^2|0\rangle}{1+A^2\langle0|\hat{H}'^2|0\rangle}\,,\end{aligned}\tag{14}$$

这样，可求得式(13)的下限.

由于只考虑到 $\hat{H}'^2$ 级，将式(14)展开，得

$$\begin{aligned}&(E_0+2A\langle0|\hat{H}'^2|0\rangle)(1+A^2\langle0|\hat{H}'^2|0\rangle)^{-1}\\&\approx E_0+(2A-E_0A^2)\langle0|\hat{H}'^2|0\rangle\,.\end{aligned}\tag{15}$$

式中 E_0 是二个氢原子基态能量之和，是负值. 因此，式(15)在 $A=1/E_0$ 时有极小值. 因而式(12)为

$$E_0+W(R)\leq E_0+\frac{\langle0|\hat{H}'^2|0\rangle}{E_0}=E_0-\frac{6e^2a_0^5}{R^6}\,.\tag{16}$$

结合式(10)，可看到相互作用能的上下限：

$$-\frac{8e^2a_0^5}{R^6}\leq W(R)\leq-\frac{6e^2a_0^5}{R^6}. \tag{17}$$

最后，要指出，更仔细的变分法计算表明，上式中 $W(R)$ 的 $e^2a_0^5/R^6$ 的系数近似为6.50.[①]上述结果不太精确，因为只考虑了静态电偶-电偶互作用.如果还考虑二个电偶极子电磁相互作用有限速度传播引起的延迟，则 $W(R)\approx\frac{1}{R_7}$.如果 R 比原子跃迁时发射的电磁波波长大许多，则

$$R\gg\frac{\hbar ca_0}{e^2}=137a_0.$$

但是，如此大的距离，相互作用能很小，这在物理上已没有多大意义.因而，由前述假设所得的表式(17)是有用的；对于二个球形原子[②]之间相互作用的近似表示也是合理的.

15.4 人物小传

W.海特勒(HEITLER，Walter Heinrich)德国物理学家，1904年1月2日生于卡尔斯鲁厄，1981年11月15日逝世.1929～1933年在哥廷根，以后在英国工作.1941～1949年在都柏林高等研究所任教授，1949年兼任苏黎世大学教授.1927年量子力学基础已经奠定，海特勒和 F.伦敦(F. London)在量子力学的基础上解释了化学中的共价键.他又将量子力学方法应用到辐射理论和宇宙射线辐射；尤其是与 H. J.帕帕(H. J. Bhabha)合作，提出宇宙线起源的级联理论.后来又从事核力和介子理论研究.1969年德国物理协会授予他普朗克奖章.

F.伦敦(LONDON，Fritz)美籍德国物理学家，1900年3月7日生于 BresLau，1954年3月30日卒于北卡罗来纳.伦敦成长在一个有教养的自由的德国犹太人家庭中.他曾在波恩、法兰克福以及慕尼黑的大学学习，并写了一篇名为"über die symbolischen Methoden von Peano, Russell and Whitehead"博士论文.1939年他与恩斯特·鲍尔合作出版了关于量子力学测量理论的专题论文.1925年开始，他在苏黎世和柏林，在索末菲指导下进行理论物理研究工作.1933年，伦敦与他的兄弟 H.伦敦(Heinz)因政治形势而离开德国.之后，他在英国牛津工作二年，又在法国巴黎的庞加莱研究所工作二年.1939年，被北卡罗来纳社克大学聘为理论化学教授.1927年，他与海特勒合作研究了氢分子量子力学多体问题.在工作中他们利用了瑞利在"声学理论"中的分析技术.以后，F.伦敦主要从事分子理论的研究工作.

---

① 例如，可参见 L. Pauing, E. B. Wilson, Jr.: *Introduction to Quantum Mechanics*, (McGraw Hill New York 1935). Chap. 47a.

② 可参见 H. B. G. Casimir, D. Polder: Phys. Rev. 73,360(1948).

E. 泰勒(TELLER, Edward)美籍匈牙利物理学家. 1908年1月15日生于布达佩斯. 1935年后，他在美国各地纽约、芝加哥、洛杉矶、利弗莫尔、伯克利任教授. 泰勒参与了原子弹的研制并很早就提出氢弹的结构. 他是利弗莫尔国家实验室的创建人之一，并且是美国好几位总统的科学顾问.

E. A. 海勒拉斯(HYLLERAAS, Egil, Andersen)挪威物理学家，1898年5月15日生于挪威恩格代，1965年10月28日卒于奥斯陆. 他曾在奥斯陆和哥廷根大学学习，成为韦加德(L. Vergard)的学生并取得哲学博士学位.

范德瓦耳斯(VAN DER WAALS, Johannes Diderik)荷兰物理学家，1937年11月23日生于莱顿，1923年3月8日卒于阿姆斯特丹. 当教师几年之后，他在莱顿大学学习物理学. 他在克劳修斯和其他分子理论学者的工作的基础上，写出博士论文"Over de continuiteit van den gasen en Vloeistoftestand"(1873). 在该论文中，他运用简单数学方程，在分子理论的框架中，给出气体和流体特性的满意解释. 托马斯·安德鲁斯和其他实验物理学家后来证实范德瓦耳斯的结论，特别是临界温度的存在. 1875年，他成为荷兰科学院成员，二年后，被阿姆斯特丹大学聘为终身教授. 范德瓦耳斯是一位受到广泛赞扬的教授，他总是鼓励他的学生做好实验和理论工作. 他的科学论文主要是关于分子物理和热力学方面的课题. 1910年获诺贝尔物理学奖.

J. C. 斯莱特(SLATER, John Clarke)美国物理学家，1900年12月22日生于伊利诺斯州奥克帕克. 他的主要贡献是量子论方面的工作，但从1930～1951年在麻省技术研究所也从事固体、热力学和微波物理方面的研究工作.

第16章　量子力学的形式框架

本章将用比以前更抽象的数学公式概括量子力学的数学原理. 其中许多关系式在以前的章节中已经从"物理"的角度讨论过,大部分也被详细地证明过. 有些解释和证明在本章练习中将进一步以更紧凑简明的方式予以补充和讨论.

16.1　量子力学的数学基础——希耳伯空间

希耳伯空间 H 是一组称为矢量 $|a\rangle$, $|b\rangle$, $|c\rangle$ 等的一组元素. H 有下列性质:

1. H 空间对于全体复数 μ 和 ν 是线性矢量空间. 它有三个性质:

(a) 对任一对矢量 $|a\rangle$ 和 $|b\rangle$,有新矢量 $|c\rangle$,称为 $|a\rangle$ 与 $|b\rangle$ 的和矢量. 下面等式成立

$$|a\rangle + |b\rangle = |b\rangle + |a\rangle \quad \text{(交换律)}$$
$$(|a\rangle + |b\rangle) + |c\rangle = |a\rangle + (|b\rangle + |c\rangle)\ ; \quad \text{(组合律)} \tag{16.1}$$

(b) 存在零矢量,并有下述性质

$$|a\rangle + |0\rangle = |a\rangle\ ; \tag{16.2}$$

(c) 对于 H 中每一个矢量 $|a\rangle$,有一反矢量 $|-a\rangle$,满足以下等式

$$|a\rangle + |-a\rangle = |0\rangle\ ; \tag{16.3}$$

对于任意复数 μ 和 ν,下面等式成立

$$\begin{aligned}
&\mu(|a\rangle + |b\rangle) = \mu|a\rangle + \mu|b\rangle\ ,\\
&(\mu+\nu)|a\rangle = \mu|a\rangle + \nu|a\rangle\ ,\\
&\mu\nu|a\rangle = \mu(\nu|a\rangle)\ ,\\
&1|a\rangle = |a\rangle .
\end{aligned} \tag{16.4}$$

2. 在空间 H 中定义标积,记为

$$(|a\rangle, |b\rangle) \text{ 或} \langle a|b\rangle, \tag{16.5}$$

标积的结果是复数;并满足以下关系:

$$\begin{aligned}
&(|a\rangle, \lambda|b\rangle) = \lambda(|a\rangle, |b\rangle)\ ,\\
&(|a\rangle, |b\rangle + |c\rangle) = (|a\rangle, |b\rangle) + (|a\rangle, |c\rangle)\ ,\\
&(|a\rangle, |b\rangle) = (|b\rangle, |a\rangle)^* .
\end{aligned} \tag{16.6}$$

最后一个等式也可写成

$$\langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle^* .$$

由此可得以下结果：

$$(\lambda|a\rangle, |b\rangle) = \lambda^*(|a\rangle, |b\rangle) = \lambda^*\langle a|b\rangle , \tag{16.7a}$$

和

$$(|a_1\rangle + |a_2\rangle, |b\rangle) = (|a_1\rangle, |b\rangle) + (|a_2\rangle, |b\rangle) = \langle a_1|b\rangle - \langle a_2|b\rangle \tag{16.7b}$$

矢量的模定义为

$$\||a\rangle\| = \sqrt{\langle a|a\rangle}$$

即矢量$|a\rangle$的模等于$\sqrt{\langle a|a\rangle}$.

还可以证明以下施瓦茨(Schwartz)不等式成立.

$$\||a\rangle\|\||b\rangle\| \leq |\langle a|b\rangle| , \tag{16.8}$$

仅当

$$|a\rangle = \lambda|b\rangle \quad (\text{二矢量平行}),$$

上式才取等号.

3. 对 H 的每一矢量$|a\rangle$，存在一系列矢量$|a_n\rangle$，对于任意数 $\varepsilon>0$，在一系列$|a_n\rangle$中至少有一个$|a_n\rangle$，使得

$$\||a\rangle - |a_n\rangle\| < \varepsilon . \tag{16.9}$$

具有这种性质的系列称为是紧致的，或称空间 H 的$a_n\rangle$是可分离的.

4. 希耳伯空间是完全的. H 空间中任一矢量$|a\rangle$可以任意地精确地由一系列$|a_n\rangle$逼近：

$$\lim_{n\to\infty}\||a\rangle - |a_n\rangle\| = 0 . \tag{16.9}$$

系列$|a_n\rangle$有惟一的极限$|a\rangle$.

对于有限维 H 空间，第3、4条来自第1、2条，故第3、4二条是多余的；但是，对于无穷维 H 空间，则是必需的. 而量子力学中大部分情况是无穷维的. 下面再次讨论一些常用的定义.

1. 矢量的正交性：

二个矢量$|f\rangle$和$|g\rangle$正交，如果

$$\langle f|g\rangle = 0 . \tag{16.11}$$

2. 正交系：

一组矢量$\{ f_n\rangle$是正交系，如果

$$\langle f_n|f_m\rangle = \delta_{nm}. \tag{16.12}$$

3. 完全正交系：

在 H 空间中正交系$\{|f_n\rangle\}$是完全的，如果 H 空间中任何矢量$|f\rangle$可由下式展开：

$$|f\rangle = \sum_n a_n|f_n\rangle . \tag{16.13}$$

一般，a_n 是复数：

$$\begin{aligned}\alpha_m = \langle f_m|f\rangle &= \langle f_m|\sum_n \alpha_n f_n\rangle \\ &= \sum_n \alpha_n \langle f_m|f_n\rangle \\ &= \sum_n \alpha_n \delta_{mn} \\ &= \alpha_m ,\end{aligned} \tag{16.14}$$

于是,(16.13)式可写成

$$|f\rangle = \sum_n |f_n\rangle\langle f_n|f\rangle . \tag{16.15}$$

式中复数 α_n 称为$|f\rangle$的 f_n 表象;也可以说,一套 α_n 表示了矢量$|f\rangle$;α_n 也是$|f\rangle$对于基$\{|f_n\rangle\}$的分量.如果式(16.15)中的和号包括无穷项,则称无穷维希耳伯空间,量子力学中通常都是这种情况.

16.2　希耳伯空间中的算符

线性算符$\hat{A}$是 H 空间或其子空间的一种变换.这里

$$\hat{A}(\alpha|f\rangle + \beta|g\rangle) = \alpha\hat{A}|f\rangle + \beta\hat{A}|g\rangle . \tag{16.16}$$

算符$\hat{A}$是有界的,如果对于 H 空间中任一$|f\rangle$,有

$$\|\hat{A}|f\rangle\| \leq C\||f\rangle\| \tag{16.17}$$

其中 C 对于任一$|f\rangle$是常数.有界线性算符是连续的,这就意味着

$$|f_n\rangle \to |f\rangle , \tag{16.18a}$$

$$\hat{A}|f_n\rangle \to \hat{A}|f\rangle \tag{16.18b}$$

二个算符$\hat{A}$和$\hat{B}$相等($\hat{A}=\hat{B}$),如果对 H 空间中任何矢量$|f\rangle$,下式成立

$$\hat{A}|f\rangle = \hat{B}|f\rangle . \tag{16.19}$$

下列定义极为有用:

(a) 单位算符$\hat{1}$:　$\hat{1}|f\rangle = |f\rangle$;

(b) 零算符$\hat{0}$:　$\hat{0}|f\rangle = |0\rangle$;

(c) 和算符$\hat{A}+\hat{B}$:　$(\hat{A}+\hat{B})|f\rangle = \hat{A}|f\rangle + \hat{B}|f\rangle$;

(d) 积算符$\hat{A}\hat{B}$:　$(\hat{A}\hat{B})|f\rangle = \hat{A}(\hat{B}|f\rangle)$. (16.20)

上述各式必须对于 H 空间的任何矢量$|f\rangle$都成立.对于算符之积,还必须指出一点,一般

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

算符$\hat{A}$和$\hat{B}$的对易子定义为

$$[\hat{A},\hat{B}]_- = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \tag{16.21}$$

下面解释一个极重要的概念:约束算符的伴.如果对于 H 空间中任何矢量$|f\rangle$和$|g\rangle$存在算

符$\hat{A}$的$\hat{A}^+$，满足下式

$$(|g\rangle, \hat{A}\,|f\rangle) = (\hat{A}^+\,|g\rangle,\ |f\rangle)\ , \tag{16.22}$$

则称$\hat{A}^+$为算符$\hat{A}$的伴算符. 这点也可表示为

$$\langle g|\,\hat{A}\,|f\rangle = \langle f|\,\hat{A}^+\,|g\rangle^*. \tag{16.23}$$

一个算符的伴具有下列性质：

$$\begin{aligned}
&(1)\ (\alpha\hat{A})^+ = \alpha^*\,\hat{A}^+;\\
&(2)\ (\hat{A}+\hat{B})^+ = \hat{A}^+ + \hat{B}^+;\\
&(3)\ (\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\,\hat{A}^+;\\
&(4)\ (\hat{A}^+)^+ = \hat{A}
\end{aligned} \tag{16.24}$$

上述性质已在第4和10章中讨论和证明过.

如果一个算符$\hat{A}$满足下列关系

$$\hat{A} = \hat{A}^+$$

就称$\hat{A}$是厄米算符.

这种算符的平均值是实数：

$$\langle f|\,\hat{A}\,|f\rangle = \langle f|\,\hat{A}^+\,|f\rangle^* = \langle f|\,\hat{A}\,|f\rangle^* = \text{实数} \tag{16.26}$$

16.3 本征值和本征矢

如果下式成立，其中算符$\hat{A}$的本征矢为$|a\rangle$以及与其对应的本征值为a.

$$\hat{A}\,|a\rangle = a\,|a\rangle\ . \tag{16.27}$$

式中本征值a一般是复数. 特殊地，对于厄米算符$\hat{A}$($\hat{A}=\hat{A}^+$)，具有下列性质：

(a) 厄米算符的本征值是实数.

(b) 如果厄米算符$\hat{A}$有二个不同本征值$a'\neq a''$以及相应的二个不同本征矢$|a'\rangle$和$|a''\rangle$，则

$$\langle\,|a'\rangle\,|a''\rangle = 0\ .$$

(c) 束缚态厄米算符$\hat{A}$的归一化本征矢构成可数的、完全的、正交的函数系. 它们对应的本征值是分立的，称为分立谱.

于是，任意矢量$|\psi\rangle$可用厄米算符$\hat{A}$的完全正交系$|a\rangle$展开：

$$|\psi\rangle = \sum_a |a\rangle\langle a|\psi\rangle\ . \tag{16.28}$$

其中

$$\langle a'|\,|a''\rangle = \delta_{a'a''}. \tag{16.29}$$

二个矢量$|\varphi\rangle$和$|\psi\rangle$的标积可表示为

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \sum_a \langle\varphi|a\rangle\langle a|\psi\rangle\ . \tag{16.30}$$

这里给出一个很有用的公式：

$$\hat{\mathbb{1}} = \sum_a |a\rangle\langle a| \ , \tag{16.31}$$

由此可得

$$|\psi\rangle = \hat{\mathbb{1}}|\psi\rangle = \sum_a |a\rangle\langle a|\psi\rangle \ , \tag{16.32}$$

以及

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\varphi|\hat{\mathbb{1}}|\psi\rangle = \sum_a \langle\varphi|a\rangle\langle a|\psi\rangle \ , \tag{16.33}$$

这与式(16.28)和(16.30)是一致的. 展开式(16.32) 意味着

$$\sum_a |\langle a|\psi\rangle|^2 = 1 \ . \tag{16.34}$$

因而也可以说$\langle a|\psi\rangle$是平方可和的. 显然，抽象的希耳伯空间被映射到平方可和函数(算符$\hat{A}$的本征函数)空间. 我们称ψ在A表象中的表示，即指式(16.32)中的无穷个系数$\langle a|\psi\rangle$. 将算符$\hat{B}$作用于$|\psi\rangle$，得

$$\langle a'|\hat{B}|\psi\rangle = \sum_{a''} \langle a'|\hat{B}|a''\rangle\langle a''|\psi\rangle \ . \tag{16.35}$$

这样，算符$\hat{B}$可以在$\hat{A}$表象中写成矩阵形式：

$$\hat{B} \to \langle a'|\hat{B}|a''\rangle = \begin{pmatrix} \langle a_1|\hat{B}|a_1\rangle, & \langle a_1|\hat{B}|a_2\rangle, & \cdots \\ \langle a_2|\hat{B}|a_1\rangle & \langle a_2|\hat{B}|a_2\rangle & . \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} , \tag{16.36}$$

相应地，在A表象中矢量$|\psi\rangle$的矩阵形式为

$$|\psi\rangle \to \langle a'|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \langle a_1|\psi\rangle \\ \langle a_2|\psi\rangle \\ \vdots \\ \langle a_n|\psi\rangle \\ \vdots \end{pmatrix} . \tag{16.37}$$

因此，算符$\hat{B}$在A表象中是方阵；矢量$|\psi\rangle$是列矩阵. 算符$\hat{A}$在自身A表象(本征表象)中的矩阵形式为

$$\langle a'|\hat{A}|a''\rangle = a'\delta_{a'a''} . \tag{16.38}$$

有时，将任意算符$\hat{B}$写成下列形式是有用的，

$$\hat{B} = \hat{\mathbb{1}}\hat{B}\hat{\mathbb{1}} = \sum_{a',a''} |a'\rangle\langle a'|\hat{B}|a''\rangle\langle a''| \ . \tag{16.39}$$

显然，希耳伯空间中矢量的表示类似于矢量空间中的分量. 表象的选择相当于希耳伯空间中坐标系的选择.

现在，要讨论A表象与B表象之间的变换. 这里，变换矩阵

$$\langle a|b\rangle \tag{16.40}$$

起着重要作用. 类似于(16.38),有

$$\langle b'|\hat{B}|b''\rangle = b'\delta_{b'b''}. \tag{16.41}$$

利用单位矩阵

$$\mathbb{1} = \sum_{a'} |a'\rangle\langle a'| = \sum_{b'} |b'\rangle\langle b'| . \tag{16.42}$$

立即可得下列等式

$$\langle b'|\psi\rangle = \langle b'|\mathbb{1}|\psi\rangle = \sum_{a'}\langle b'|a'\rangle\langle a'|\psi\rangle ,$$

$$\langle a'|\psi\rangle = \langle a'|\mathbb{1}|\psi\rangle = \sum_{b'}\langle a'|b'\rangle\langle b'|\psi\rangle ,$$

$$\langle b'|\hat{C}|b''\rangle = \langle b'|\mathbb{1}\hat{C}\mathbb{1}|b''\rangle = \sum_{a',a''}\langle b'|a'\rangle\langle a'|\hat{C}|a''\rangle\langle a''|b''\rangle . \tag{16.43}$$

类似于式(16.42),有

$$\langle a'|\hat{B}\hat{C}|a''\rangle = \langle a'|\hat{B}\mathbb{1}\hat{C}|a''\rangle = \sum_{a'''}\langle a'|\hat{B}|a'''\rangle\langle a'''|\hat{C}|a''\rangle . \tag{16.44}$$

这表示,二个算符乘积$\hat{B}\hat{C}$的矩阵元可由普通的矩阵乘法求得.

练习16.1 算符的迹

问题 证明算符的迹与所选表象无关.

解 在A表象中算符$\hat{C}$的迹[①]是

$$\mathrm{trace}\hat{C} = \sum_{a'}\langle a'|\hat{C}|a'\rangle .$$

于是有

$$\begin{aligned}\mathrm{trace}\hat{C} &= \sum_{a'}\langle a'|\hat{C}|a'\rangle\cdots = \mathrm{trace}\mathbb{1}\hat{C}\mathbb{1}\\ &= \sum_{a'}\sum_{b'}\sum_{b''}\langle a'|b'\rangle\langle b'|\hat{C}|b''\rangle\langle b''|a'\rangle\\ &= \sum_{a'}\sum_{b'}\sum_{b''}\langle b''|a'\rangle\langle a'|b'\rangle\langle b'|\hat{C}|b''\rangle\\ &= \sum_{b'}\sum_{b''}\langle b''|b'\rangle\langle b'|\hat{C}|b''\rangle\\ &= \sum_{b''}\langle b''|\mathbb{1}\hat{C}|b''\rangle = \sum_{b''}\langle b''|\hat{C}|b''\rangle .\end{aligned}$$

由于

$$\hat{C}|c\rangle = c|c\rangle ,$$

故在$\hat{C}$的本征表象中有

① 在文献中也常用德文“spur”.

$$\text{trace}\hat{C} = \sum_{c'} \langle c' | \hat{C} | c' \rangle$$

$$= \sum_{c'} c' \langle c' | c' \rangle = \sum_{c'} c' .$$

(练习16.1完)

练习16.2　证明

问题　证明

$$\sum_{a'} \sum_{a''} |\langle a' | \hat{C} | a'' \rangle|^2 = \text{trace}\hat{C}\hat{C}^{+}.$$

解　容易看到

$$\sum_{a'} \sum_{a''} |\langle a' | \hat{C} | a'' \rangle|^2 = \sum_{a'} \sum_{a''} \langle a' | \hat{C} | a'' \rangle \langle a' | \hat{C} | a'' \rangle^*$$

$$= \sum_{a'} \sum_{a''} \langle a' | \hat{C} | a'' \rangle \langle a'' | \hat{C}^{+} | a' \rangle$$

$$= \sum_{a'} \langle a' | \hat{C}\, \hat{C}^{+} | a' \rangle = \text{trace}\hat{C}\hat{C}^{+}.$$

其中利用了式(16.23)和(16.44)二式.(练习16.2完)

16.4　连续和分立-连续(混合)谱的算符

量子力学中的许多算符没有分立谱,只有连续或混合(分立-连续)谱.具体混合谱的算符的一个周知的例子是氢原子哈密顿H.实际上,对于原子和原子核的所有哈密顿算符都有分立和连续谱,因此都有混合谱.通常,分立谱本征值联系着束缚态,连续谱本征值联系着自由态或非束缚态.要表示上述连续谱的算符比较困难.因为,对于连续谱,其本征矢无法归一化到1(参见第4和5章关于韦尔的本征微分的讨论).

1. 连续谱算符

算符$\hat{A}$有连续谱,如果方程

$$\hat{A} | a \rangle = a | a \rangle \tag{16.45}$$

中本征值a是连续的.态$|a\rangle$不能再归一化到1,但必须归一化到狄拉克δ函数:

$$\langle a' | a'' \rangle = \delta(a' - a'') . \tag{16.46}$$

式中δ函数代替了分立谱中的克罗内克(Kronecker's)δ符号[参见(16.29)].在态$|\psi\rangle$用完全集$|a\rangle$展开的展开式中,和号[见(16.28)式]被积分代替:

$$|\psi\rangle = \int |a' \rangle \langle a' | \psi \rangle \mathrm{d}a' . \tag{16.47}$$

式中$\langle a' | \psi \rangle$表示$A$表象中的波函数.类似地,二个矢量$|\varphi\rangle$和$|\psi\rangle$内积[式(16.30)]变为

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \int\langle\varphi|a'\rangle\langle a'|\psi\rangle \mathrm{d}a' \ , \tag{16.48a}$$

有时也可写成

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \int\varphi^*(a')\psi(a')\mathrm{d}a' \ . \tag{16.48b}$$

式中 $\psi(a)=\langle a|\psi\rangle$ 可被理解(不完全精确)为 A 空间中的波函数. 当然,这正是 A 表象中 $|\psi\rangle$ 的表示.

2. 混合谱算符

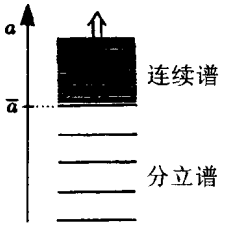


图16.1 混合谱图. $a<\bar{a}$ 是分立谱; $a>\bar{a}$ 是连续谱.

如果方程

$$\hat{A}\,|a\rangle = a\,|a\rangle$$

产生分立和连续本征值 a,则用混合谱处理问题(参见图16.1). 对于混合谱,$|\psi\rangle$ 用 $|a\rangle$ 来展开可写成

$$|\psi\rangle = \sum_{a'}|a'\rangle\langle a'|\psi\rangle + \int|a'\rangle\langle a'|\psi\rangle \mathrm{d}a' \ , \tag{16.49}$$

式中和号遍及分立态;积分号遍及连续态 $|a\rangle$.

16.5 算符函数

算符函数 $f(\hat{A})$ 可被定义为幂级数,如果函数 $f(x)$ 可被展开成幂级数. 这样,如果

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n x^n,$$

则算符函数 $f(\hat{A})$ 定义为

$$f(\hat{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \hat{A}^n. \tag{16.50}$$

例如,$\mathrm{e}^{\hat{A}}$, $\cos\hat{A}$ 等就符合上述定义. 算符函数也可由其本征值定义:如果

$$\hat{A}\,|a'\rangle = a'\,|a'\rangle \ ,$$

则有

$$f(\hat{A})\,|a'\rangle = f(a')\,|a'\rangle \ . \tag{16.51}$$

由(16.50)式即可得(16.51)式. 这点可由下面二个练习表明.

练习16.3 算符函数

问题 推导下式

$$\langle b'|f(\hat{A})|b''\rangle = \sum_{a'}\langle b'|a'\rangle f(a')\langle a'|b''\rangle \ .$$

解

$$\begin{aligned}\langle b'|f(\hat{A})|b''\rangle &= \langle b'|\mathbb{1}\ f(\hat{A})\ \mathbb{1}|b''\rangle \\ &= \sum_{a',a''}\langle b'|a'\rangle\langle a'|f(\hat{A})|a''\rangle\langle a''|b''\rangle \\ &= \sum_{a',a''}\langle b'|a'\rangle f(a')\delta_{a',a''}\langle a''|b''\rangle \\ &= \sum_{a'}\langle b'|a'\rangle f(a')\langle a'|b''\rangle\ . \end{aligned} \tag{1}$$

(练习16.3完)

练习16.4　幂级数与本征值方法

问题　用幂级数方法(16.50)和本征值方法(16.51)证明下式

$$e^{i(\beta/2)\sigma_x} = \begin{pmatrix} \cos\dfrac{\beta}{2} & i\sin\dfrac{\beta}{2} \\ i\sin\dfrac{\beta}{2} & \cos\dfrac{\beta}{2} \end{pmatrix}$$

式中

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\ .$$

解

a) 指数函数与幂级数关系为

$$e^{i(\beta/2)\sigma_x} = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{i\beta}{2}\right)^n\sigma_x^n. \tag{1}$$

又,已知 $\sigma_x^2=\mathbb{1}=\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$ 和 $\sigma_x^3=\sigma_x$,故上式可分成奇次项和偶次项二部分:

$$\begin{aligned} e^{i(\beta/2)\sigma_x} &= \mathbb{1}\sum_{n\text{偶}}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{i\beta}{2}\right)^n + \sigma_x\sum_{n\text{奇}}\frac{1}{n!}\left(\frac{i\beta}{2}\right)^n \\ &= \mathbb{1}\cos\frac{\beta}{2} + i\sigma_x\sin\frac{\beta}{2}\ . \end{aligned} \tag{2}$$

b) 用本征值方法(16.51).引入矢量

$$|z,+1\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\text{和}\ |z,-1\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \tag{3}$$

即 $\sigma_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$ 的本征态.上述矢量也可写成 $|z,\lambda\rangle$.容易验证

$$\langle zi|\sigma_x|zj\rangle = \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\ . \tag{4}$$

为了用本征值方法,必须有 σ_x 的本征值.为此,解下列本征方程

$$\sigma_x|x,\ \lambda\rangle = \lambda|x,\ \lambda\rangle\ , \tag{5}$$

可求得 $\lambda=\pm1$及归一化本征矢

$$|x,\ 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix};\ |x,\ -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}\ . \tag{6}$$

利用练习16.3的(1)式，得

$$\langle z,i|e^{i(\beta/2)\sigma_x}|z,j\rangle = \sum_{\lambda=\pm1}\langle z,i|x,\lambda\rangle e^{i(\beta/2)\lambda}\langle x,\lambda|z,j\rangle\ . \tag{7}$$

由此可求得全部矩阵元. 例如，对于 $i=j=1$，可得

$$\begin{aligned}\langle z,1|e^{i(\beta/2)\sigma_x}|z,1\rangle =& \frac{1}{\sqrt{2}}(1\quad 0)\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}e^{i(\beta/2)}\frac{1}{\sqrt{2}}(1\quad 1)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\\ &+\frac{1}{\sqrt{2}}(1\quad 0)\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}e^{-i(\beta/2)}\frac{1}{\sqrt{2}}(1\quad -1)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\\ =&\frac{1}{2}e^{i(\beta/2)}+\frac{1}{2}e^{-i(\beta/2)}=\cos\frac{\beta}{2}\ .\end{aligned}$$

用类似的方法，可导出其他矩阵元，故而可求得

$$\langle z,i|e^{i(\beta/2)\sigma_x}|z,j\rangle = \begin{pmatrix}\cos\dfrac{\beta}{2} & i\sin\dfrac{\beta}{2}\\ i\sin\dfrac{\beta}{2} & \cos\dfrac{\beta}{2}\end{pmatrix} \tag{8}$$

(练习16.4完)

至于逆算符 $\hat{A}^{-1}$，可用本征值方法(不仅仅可用于逆矩阵)，即

$$\hat{A}^{-1}|a'\rangle = \frac{1}{a'}|a'\rangle\ . \tag{16.52}$$

及

$$\hat{A}\,|a'\rangle = a'\,|a'\rangle\ ,$$

于是可得

$$\hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{A}\,\hat{A}^{-1} = \mathbb{1}\ .$$

如果 $\hat{A}$ 的本征值有一个为零，例如 $a'=0$，则算符的逆没有定义. 于是 $\hat{A}^{-1}$ 不存在.

16.6 幺正变换

一个算符 $\hat{U}$ 如果满足

$$\hat{U}^{-1} = \hat{U}^{+}, \tag{16.53}$$

那么它是幺正的. 一个幺正变换要由幺正算符实现：

$$|a'_{\text{new}}\rangle = \hat{U}\,|a'_{\text{old}}\rangle\ . \tag{16.54}$$

因此，对于一个算符，有

$$\langle a'_{\text{new}}|\hat{A}_{\text{new}}|a''_{\text{new}}\rangle=\langle\hat{U}a'_{\text{old}}|\hat{A}_{\text{new}}|\hat{U}a''_{\text{old}}\rangle=\langle a'_{\text{old}}|\hat{U}^{+}\hat{A}_{\text{new}}\hat{U}|a''_{\text{old}}\rangle$$
$$\overset{\text{def}}{\equiv}\langle a'_{\text{old}}|\hat{A}_{old}|a''_{old}\rangle.$$

因而

$$\hat{A}_{\text{old}}=\hat{U}^{+}\hat{A}_{\text{new}}\hat{U}\text{，或}$$
$$\hat{A}_{\text{new}}=(\hat{U}^{+})^{-1}\hat{A}_{\text{old}}\hat{U}^{-1}=\hat{U}\hat{A}_{\text{old}}\hat{U}^{+}, \tag{16.55}$$

其中利用了(16.53)式. 容易验证，幺正变换后标积不变，因为

$$\langle b'_{\text{new}}|a'_{\text{new}}\rangle=\langle\hat{U}b'_{\text{old}}|\hat{U}a'_{\text{old}}\rangle=\langle b'_{\text{old}}|\hat{U}^{+}\hat{U}|a'_{old}\rangle=\langle b'_{\text{old}}|a'_{\text{old}}\rangle. \tag{16.56}$$

还有，$\hat{A}_{\text{new}}$的本征值与$\hat{A}_{\text{old}}$的本征值相同(本征值不变). 即

$$\hat{A}_{\text{new}}|a'_{\text{new}}\rangle=\hat{U}\hat{A}_{\text{old}}\underbrace{\hat{U}^{+}\hat{U}}_{\mathbb{1}}|\hat{a}'_{\text{old}}\rangle=\hat{U}\hat{A}_{\text{old}}|a'_{\text{old}}\rangle=\hat{U}a'_{\text{old}}|a'_{\text{old}}\rangle$$
$$=a'_{\text{old}}\hat{U}|a'_{\text{old}}\rangle=a'_{\text{old}}|a'_{\text{new}}\rangle. \tag{16.57}$$

容易证明，如

$$\hat{C}_{\text{old}}=\hat{A}_{\text{old}}\hat{B}_{\text{old}}, \tag{16.58}$$
$$\hat{D}_{\text{old}}=\hat{A}_{\text{old}}+\hat{B}_{\text{old}}, \tag{16.59}$$

则

$$\hat{C}_{\text{new}}=\hat{A}_{\text{new}}\hat{B}_{\text{new}}, \tag{16.58a}$$
$$\hat{D}_{\text{new}}=\hat{A}_{\text{new}}+\hat{B}_{\text{new}}. \tag{16.59a}$$

上述关系的普遍性是显然的：幺正变换后不改变代数运算.

16.7　直积空间

因为会发现新的自由度，常常必须要扩展希耳伯空间. 我们碰到过的一个例子是电子的自旋(见第12章). 总波函数是空间波函数$\psi(x,y,z)$与自旋波函数$\chi(\sigma)$之积：

$$\psi(x,y,z)\chi(\sigma).$$

这就是希耳伯空间被直积构架所扩展. 由下列例子可以得到进一步解释.

核子是指质量相近的中子或质子：$m_{\text{p}}c^2=938.256\text{MeV}$，$m_{\text{n}}c^2=939.550\ \text{MeV}$. 由此，可以认为这是一个粒子的二个状态，即质子态$|p\rangle$和中子态$|n\rangle$：

$$|p\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_{\text{charge}},\quad |n\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_{\text{charge}}. \tag{16.60}$$

矢量$|p\rangle$和$|n\rangle$张开2维荷电空间或同位旋空间(类似于自旋). 由于核子也有二种不同取向的自旋态：

$$|\uparrow\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_{\text{spin}}\text{和}\ |\downarrow\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_{\text{spin}}, \tag{16.61}$$

故直积空间由二维自旋空间与二维荷电空间之积构成，其基是：

$$
\begin{aligned}
|p\uparrow\rangle &= \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_{\text{charge}} \times \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_{\text{spin}} = \begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix} \\
|p\downarrow\rangle &= \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_{\text{charge}} \times \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_{\text{spin}} = \begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix} \\
|n\uparrow\rangle &= \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_{\text{charge}} \times \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_{\text{spin}} = \begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix} \\
|n\downarrow\rangle &= \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_{\text{charge}} \times \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_{\text{spin}} = \begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}
\end{aligned}
\tag{16.62}
$$

在上述4维空间中，能描述核子的荷电特征和自旋特征. 如果进一步发现核子新的内在特征，则相应的空间也将进一步扩大. 事实上，如果考虑到粒子和反粒子①，就可用上述方法作类似的讨论.

16.8 量子力学公理

概括量子力学公理或定律并不容易. 我们根据 E. G. 哈里斯(E. G. Harris)②并参考冯·纽曼(von Newmann)③和 Jauch④所作的广泛的讨论进行概括.

量子力学基于下列物理和数学的对应联系：

(1) 物理体系的状态由希耳伯空间中的一个矢量(更精确地说是一束矢量)表征. 因而$|\psi\rangle$和$\lambda|\psi\rangle$描述同一个态. 一般，态矢量归一化到1，以符合概率解释.

(2) 可观察的物理量由希耳伯空间中的算符$\hat{H}$表示. 这种可观察量算符是厄米算符. 其本征

---

① 我们将在本系列丛书的第三卷《相对论量子力学》中遇到这种情况，在那里狄拉克自旋子出现四个分量：两个自旋分量和两个粒子-反粒子自由度.

② 参见 E. G. Harris: *A Pedestrian Approach to Quantum Field Theory* (Wiley, New York 1972).

③ 参见 J. von Neumann: *The Mathematical Foundations of Quantum Mechanics* (Princeton, NJ 1955).

④ 参见 J. M. Jauch: *Foundations of Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, Reading, Mass. 1968).

矢形成 H 空间的基. 任何 H 空间中的矢量可用这套基展开.

上述一般原理进一步由下列基本物理公理补充：

公理1：对可观察量进行测量，只能测得相应算符的许多本征值中的一个. 测量之后，体系处于测得的本征值的态.

公理2：当体系处于态 $|a'\rangle$ 时，测量物理量 B 获得其值 b' 的概率为

$$W(A',B') = |\langle a'|b'\rangle|^2. \tag{16.63}$$

如果 B 是连续谱，则

$$\mathrm{d}\omega(A',B') = |\langle a'|b'\rangle|^2 \mathrm{d}b' \tag{16.63a}$$

是 B 的值在 b' 与 $b'+\mathrm{d}b'$ 间隔中的概率.

公理3：相应于经典力学中物理量 A 和 B 的算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 满足对易关系：

$$[\hat{A},\hat{B}]_- = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = \mathrm{i}\hbar\{A,B\}_{\mathrm{op}}, \tag{16.64}$$

其中，$\{A,B\}_{\mathrm{op}}$ 相当于经典泊松括号，

$$\{A,B\} = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i}\frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i}\frac{\partial B}{\partial q_i} \right); \tag{16.65}$$

其中 q_i 和 p_i 分别是体系的坐标和动量. 有下列对易关系

$$[\hat{q}_i,\hat{q}_j]_- = [\hat{p}_i,\hat{p}_j]_- = 0,\ [\hat{q}_i,\hat{p}_j]_- = \mathrm{i}\hbar\delta_{ij}\mathbb{1}, \tag{16.66}$$

类似地，对于轨道角动量，必有下列对易关系

$$\begin{aligned}
&\hat{\boldsymbol{L}} = \boldsymbol{r}\times\hat{\boldsymbol{p}} = (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y,\ z\hat{p}_x - x\hat{p}_z,\ x\hat{p}_y - y\hat{p}_x),\\
&[\hat{L}_x,\hat{L}_y]_- = \mathrm{i}\hbar\sum_i \left(\frac{\partial L_x}{\partial q_i}\frac{\partial L_y}{\partial p_i} - \frac{\partial L_x}{\partial p_i}\frac{\partial L_y}{\partial q_i} \right)_{\mathrm{op}}\\
&\qquad = \mathrm{i}\hbar[(-\hat{p}_y)(-x) - (y)(\hat{p}_x)]_{\mathrm{op}}\\
&\qquad = \mathrm{i}\hbar(x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) = \mathrm{i}\hbar\hat{L}_z.
\end{aligned} \tag{16.67}$$

对于其他角动量分量也有类似的对易关系. 利用矢量乘形式，可统一写出对易关系：

$$\hat{\boldsymbol{L}}\times\hat{\boldsymbol{L}} = \mathrm{i}\hbar\hat{\boldsymbol{L}}. \tag{16.68}$$

必须特别注意这条公理的结果. 如果定义观察量 A 的平均值为

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \tag{16.69}$$

以及不确定值(对平均值的偏离)

$$\Delta A = \sqrt{\langle(\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)^2\rangle} = \sqrt{\langle\psi|(\hat{A} - \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle)^2|\psi\rangle}, \tag{16.70}$$

由此可得(参见第4章，海森伯不确定关系和可观察量)

$$(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq \frac{1}{4}\langle|[\hat{A},\hat{B}]_-|\rangle|^2. \tag{16.71}$$

这是海森伯不确定关系的一般公式. 特殊地，对于变量 p_i 和 q_i，利用(16.66)，有

$$\Delta p_i \Delta q_j \geq \frac{\hbar}{2}\delta_{ij}. \tag{16.72}$$

至此，我们处理了瞬间的态(矢量)和观察量. 体系的动力学可用不同的但等价的方式描述之. 最常用的是用薛定谔绘景. 这样，态矢量随时间变化，但观察量的算符不随时间变化.

公理4：设体系在 t_0 时的态为 $|\psi_{t_0}\rangle$；在 t 时的态是 $|\psi_t\rangle$，二者之间的联系是幺正变换：

$$|\psi_t\rangle = \hat{U}(t-t_0)|\psi_{t0}\rangle\ , \tag{16.73}$$

其中

$$\hat{U}(t-t_0) = \exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)\right], \tag{16.74}$$

$\hat{H}$ 是体系哈密顿.

由(16.73)和(16.74)二式，可得薛定谔方程. 设

$$\mathrm{d}t = t - t_0,\ \mathrm{d}|\psi\rangle = |\psi_{t_0+\mathrm{d}t}\rangle - |\psi_{t_0}\rangle \text{ 和 } \hat{U}(\mathrm{d}t) = 1 - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}\mathrm{d}t\ ;$$

则得

$$-\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle\ . \tag{16.75}$$

注意，薛定谔方程是普遍正确的. 特殊地，对于不含时和含时的哈密顿 $\hat{H}$ 都是正确的. 仅对不含时的 $\hat{H}$，可从(16.75)式导出(16.73)式(参见第11章). 因此，仅对不含时哈密顿量[①]，时间演化的特殊形式(16.73)才正确.

海林伯绘景是描述物理体系动力学的另一种方法，它等价于薛定谔绘景. 由(16.73)式，利用幺正变换，可得海森伯绘景：

对于态矢量，有

$$|\psi_t\rangle_{\mathrm{H}} = \hat{U}^{-1}|\psi_t\rangle_s = \hat{U}^{-1}\hat{U}|\psi_{t0}\rangle_s = |\psi_{t_0}\rangle_s \tag{16.76}$$

由(16.55)式，可对算符进行变换

$$\hat{A}_{\mathrm{H}}(t) = \hat{U}_t^{-1}\hat{A}_s\hat{U}_t. \tag{16.77}$$

下角标 H 和 S 分别表示“海森伯”和“薛定谔”. 在海森伯表象中态 $|\psi_t\rangle_{\mathrm{H}} = |\psi_{t_0}\rangle_{\mathrm{S}}$，这表明态被固定在某时刻，但不随时间的变化而变化. 与此对比，由于(16.77)和(16.74)二式，算符

$$\hat{A}_{\mathrm{H}}(t) = \exp\left[+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)\right]\hat{A}_{\mathrm{S}}\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)\right] \tag{16.78}$$

是含时的. 对上式微商，可见 $\hat{A}_{\mathrm{H}}(t)$ 满足下列方程

$$-\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_H = \hat{A}_H\hat{H} - \hat{H}\hat{A}_{\mathrm{H}} = [\hat{A}_{\mathrm{H}},\hat{H}]_- \tag{16.79}$$

这就是，在海森伯绘景中算符 $\hat{A}$ 的**海森伯运动方程**；这类似于动力学变量 A 的经典运动方程所取的泊松括号形式

---

① 参见 W. Greiner, B. Müller: Theoretical Physics, Vol. 2, 2nd corr, ed., *Quantum Mechanics II-Symmetries* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1994)中特别是随时间各向同性一节.

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}=\{A,H\}\,. \tag{16.80}$$

由海森伯方程立即可导致一个重要结果：与哈密顿量$\hat{H}$对易的算符必定是运动常数.

16.9　自由粒子

更仔细地研究自由粒子运动和系统地总结一下各种数学操作与技巧是有益的. 首先，考虑一维自由运动粒子，之后再讨论三维运动问题. 现在，动力学变量是坐标 x，动量 p 以及哈密顿量$\hat{H}=\hat{p}^2/2m$. x 和 p 的本征值方程是

$$\hat{x}\,|x'\rangle=x'\,|x'\rangle \tag{16.81a}$$

$$\hat{p}\,|p'\rangle=p'\,|p'\rangle\,. \tag{16.81b}$$

一个真正的自由粒子可以占据任何位置 x'，也可以有任何动量值 p'. 因而对于(16.81)式，必须处理连续谱，故态$|x'\rangle$和$|p'\rangle$必须归一化成 δ 函数：

$$\langle x'\,|x''\rangle=\delta(x'-x'') \tag{16.82a}$$

$$\langle p'\,|p''\rangle=\delta(p'-p'')\,. \tag{16.82b}$$

利用对易关系

$$[\hat{x}\,,\,\hat{p}\,]_-=\hat{x}\hat{p}-\hat{p}\hat{x}=\mathrm{i}\hbar\mathbb{1}\,, \tag{16.83}$$

可以计算在 x 表象中 $\hat{p}$ 的矩阵元

$$\begin{aligned}\langle x'\,|\,\hat{x}\hat{p}-\hat{p}\hat{x}\,|x''\rangle&=\langle x'\,|\,\hat{x}\,\mathbb{1}\hat{p}-\hat{p}\,\mathbb{1}\hat{x}\,|x''\rangle\\&=\int\mathrm{d}x'''[\langle x'\,|\,\hat{x}\,|x'''\rangle\langle x'''|\,\hat{p}\,|x''\rangle-\langle x'\,|\,\hat{p}\,|x'''\rangle\langle x'''|\,\hat{x}\,|x''\rangle]\\&=\int\mathrm{d}x'''[x'''\delta(x'-x''')\langle x'''|\,\hat{p}\,|x''\rangle\\&\quad-\langle x'\,|\,\hat{p}\,|x'''\rangle x''\delta(x''-x''')]\\&=x'\langle x'\,|\,\hat{p}\,|x''\rangle-x''\langle x'\,|\,\hat{p}\,|x''\rangle\\&=(x'-x'')\langle x'\,|\,\hat{p}\,|x''\rangle\,,\end{aligned} \tag{16.84}$$

另一方面，根据(16.83)式，有

$$\langle x'\,|\,\hat{x}\hat{p}-\hat{p}\hat{x}\,|x''\rangle=\mathrm{i}\hbar\delta(x'-x'')\,, \tag{16.85}$$

于是

$$(x'-x'')\langle x'\,|\,\hat{p}\,|x''\rangle=\mathrm{i}\hbar\delta(x'-x'')\,, \tag{16.86}$$

利用等式

$$x\frac{d}{\mathrm{d}x}\delta(x)=-\delta(x)\,, \tag{16.87}$$

可求得

$$i\hbar\delta(x'-x'')=-i\hbar(x'-x'')\frac{\partial}{\partial(x'-x'')}\delta(x'-x'')$$

$$=-i\hbar(x'-x'')\frac{\partial\delta(x'-x'')}{\partial x'}. \tag{16.88}$$

最后，利用(16.86)式，就可求得矩阵元

$$\langle x'|\hat{p}|x''\rangle=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\delta(x'-x''). \tag{16.89}$$

在下面的练习中，可重新算出类似的矩阵元

$$\langle p'|\hat{x}|p''\rangle=i\hbar\frac{\partial}{\partial p'}\delta(p'-p''), \tag{16.90}$$

这是可预料的，因为在(16.84)中$\hat{x}$与$\hat{p}$的位置是反对称的.

练习16.5 动量空间中的坐标算符

问题 证明下列类似于(16.86)式的矩阵元

$$\langle p'|\hat{x}|p''\rangle=i\hbar\frac{\partial}{\partial p'}\delta(p'-p'') \tag{1}$$

解

已知

$$\langle p'|\hat{x}\hat{p}-\hat{p}\hat{x}|p''\rangle=\langle p'|\hat{x}\mathbb{1}\hat{p}-\hat{p}\mathbb{1}\hat{x}|P''\rangle$$

$$=\int dp'''[\langle p'|\hat{x}|p'''\rangle\langle p'''|\hat{p}|p''\rangle-\langle p'|\hat{p}|p'''\rangle\langle p'''|\hat{x}|p''\rangle]$$

$$=\int dp'''[p''\delta(p''-p''')\langle p'|\hat{x}|p'''\rangle$$

$$-p'\delta(p'''-p')\langle P'''|\hat{x}|p''\rangle]=(p''-p')\langle p'|\hat{x}|p''\rangle \tag{2}$$

另外，根据(16.83)式，上式又等于

$$i\hbar\delta(p'-p''). \tag{3}$$

于是有等式：

$$-(p'-p'')\langle p'|\hat{x}|p''\rangle=i\hbar\delta(p'-p'')$$

$$=-i\hbar(p'-p'')\frac{\partial}{\partial(p'-p'')}\delta(p'-p'')$$

$$=i\hbar(p'-p'')\frac{\partial}{\partial p'}\delta(p'-p''). \tag{4}$$

于是有下列等式

$$\langle p'|\hat{x}|p''\rangle=i\hbar\frac{\partial}{\partial p'}\delta(p'-p''). \tag{5}$$

(练习16.5完)

矩阵元$\langle x'|\hat{p}^2|x''\rangle$也可以由矩阵积的计算求得：

$$\langle x'|\hat{p}^{2}|x''\rangle=\langle x'|\hat{p}\,\mathbb{1}\hat{p}|x''\rangle=\int\mathrm{d}x'''\langle x'|\hat{p}|x'''\rangle\langle x'''|\hat{p}|x''\rangle$$

$$=\int\mathrm{d}x'''\left[-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\delta(x'-x''')\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x'''}\delta(x'''-x'')\right)\right]$$

$$=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\int\mathrm{d}x'''\delta(x'-x''')\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x'''}\delta(x'''-x'')\right)$$

$$=\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\right)^{2}\delta(x'-x'')\,. \tag{16.91}$$

类似地，可得到更一般的关系式

$$\langle x'|\hat{p}^{n}|x''\rangle=\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\right)^{n}\delta(x'-x''), \tag{16.92}$$

$$\langle P'|\hat{x}^{n}|p''\rangle=\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p'}\right)^{n}\delta(p'-p'')\,. \tag{16.93}$$

现在，考虑坐标表象中的动量本征值问题：

$$\hat{p}\,|p'\rangle=p'\,|p'\rangle\,. \tag{16.94}$$

对此，有

$$\langle x'|\hat{p}|p'\rangle=\int\mathrm{d}x''\langle x'|\hat{p}|x''\rangle\langle x''|p'\rangle=\int\mathrm{d}x''\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\delta(x'-x'')\right)\langle x''|p'\rangle$$

$$=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\int\mathrm{d}x''\delta(x'-x'')\langle x''|p'\rangle$$

$$=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\langle x'|p'\rangle\,. \tag{16.95}$$

根据(16.94)式，有

$$\langle x'|\hat{p}|p'\rangle=p'\langle x'|p'\rangle\,,$$

这样，关于$\langle x'|p'\rangle$的微分方程为

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\langle x'|p'\rangle=p'\langle x'|p'\rangle\,, \tag{16.96}$$

其解为

$$\langle x'|p'\rangle\equiv\psi_{p'}(x')=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p'x'\right)\,. \tag{16.97}$$

上述过程中已对函数进行了归一化：

$$\langle p''|p'\rangle=\int\mathrm{d}x'\langle p''|x'\rangle\langle x'|p'\rangle=\int\mathrm{d}x'\psi^{*}_{p''}(x')\psi_{p'}(x')=\delta(p''-p')\,. \tag{16.98}$$

现在，要将上述结果推广到三维空间. 根据(16.66)式，三个坐标彼此对易，因而可组成态

$$|\boldsymbol{x}\rangle=|x,y,z\rangle\,. \tag{16.99}$$

由定义，$|\boldsymbol{x}\rangle$也是算符$\hat{x}$，$\hat{y}$和$\hat{z}$的本征态：

$$\hat{x}\,|\boldsymbol{x}'\rangle=x'\,|\boldsymbol{x}'\rangle,\ \hat{y}\,|\boldsymbol{x}'\rangle=y'\,|\boldsymbol{x}'\rangle,\ \hat{z}\,|x'\rangle=z'\,|\boldsymbol{x}'\rangle\,,$$

或缩写成

$$\hat{\boldsymbol{x}}\,|\boldsymbol{x}'\rangle = \boldsymbol{x}'\,|\boldsymbol{x}'\rangle\,. \tag{16.100}$$

由于是连续谱，必须归一化到 δ 函数：

$$\langle \boldsymbol{x}''|\boldsymbol{x}'\rangle = \delta(\boldsymbol{x}' - \boldsymbol{x}'') = \delta(x' - x'')\delta(y' - y'')\delta(z' - z'')\,. \tag{16.101}$$

算符 $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ 彼此也对易，也可以构成本征矢 $|\boldsymbol{p}\rangle$

$$\hat{\boldsymbol{p}}\,|\boldsymbol{p}'\rangle = \boldsymbol{p}'\,|\boldsymbol{p}'\rangle\,. \tag{16.102}$$

同样，也要归一化到 δ 函数：

$$\langle \boldsymbol{p}''|\boldsymbol{p}'\rangle = \delta(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p}'') = \delta(p'_x - p''_x)\delta(p'_y - p''_y)\,\delta(p'_z - p''_z)\,. \tag{16.103}$$

回到(16.89)式，对于每一个态 $|\boldsymbol{x}\rangle$，相应于各个 $\hat{p}_x$，$\hat{p}_y$，$\hat{p}_z$ 分量，有下面一系列解：

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{x}'\,|\,\hat{p}_x|\boldsymbol{x}''\rangle &= -\,\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\delta(\boldsymbol{x}' - \boldsymbol{x}'')\\ &\vdots\end{aligned} \tag{16.104}$$

合并起来，可写成矢量形式

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{x}'\,|\,\hat{\boldsymbol{p}}\,|\boldsymbol{x}''\rangle &= \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\delta(\boldsymbol{x}' - \boldsymbol{x}'')\\ &= \mathrm{i}\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x'}\delta(\boldsymbol{x}' - \boldsymbol{x}''),\ \frac{\partial}{\partial y'}\delta(\boldsymbol{x}' - \boldsymbol{x}''),\ \frac{\partial}{\partial z'}\delta(\boldsymbol{x}' - \boldsymbol{x}'')\right)\,.\end{aligned} \tag{16.105}$$

相似地，立即可得出

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{p}'\,|\,\hat{\boldsymbol{x}}\,|\boldsymbol{p}''\rangle &= \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p'}\delta(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p}'')\\ &= \mathrm{i}\hbar\left(\frac{\partial}{\partial p'_x}\delta(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p}''),\ \frac{\partial}{\partial p'_y}\delta(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p}''),\ \frac{\partial}{\partial p'_z}\delta(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p}'')\right)\,,\end{aligned} \tag{16.106}$$

这类似于(16.90)式. 微分方程(16.96)也可毫无困难地推广到三维空间：

$$-\,\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}'}\langle \boldsymbol{x}'\,|\boldsymbol{p}'\rangle = \boldsymbol{p}'\langle \boldsymbol{x}'\,|\boldsymbol{p}'\rangle\,, \tag{16.107}$$

其解为

$$\langle \boldsymbol{x}'\,|\boldsymbol{p}'\rangle \equiv \psi_{\boldsymbol{p}'}(\boldsymbol{x}') = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}'\cdot\boldsymbol{x}'\right)\,, \tag{16.108}$$

并归一化到 δ 函数. 分别利用(16.91)和(16.92)二式，可得在 x 表象中自由粒子 $\hat{H} = \hat{\boldsymbol{p}}^2/2m$ 的哈密顿量算符：

$$\langle \boldsymbol{x}'\,|\,\hat{H}\,|\boldsymbol{x}''\rangle = \langle \boldsymbol{x}'\,|\,\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}|\boldsymbol{x}''\rangle = -\,\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\,\delta(\boldsymbol{x}' - \boldsymbol{x}'')\,. \tag{16.109}$$

而在 p 表象中量算符为

$$\langle \boldsymbol{p}'\,|\,\hat{H}\,|\boldsymbol{p}''\rangle = \langle \boldsymbol{p}'\,|\,\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}|\boldsymbol{p}''\rangle = \frac{(\boldsymbol{p}')^2}{2m}\delta(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p}'')\,. \tag{16.110}$$

下面，将对含时问题进行讨论. 特别注意描述自由粒子的波的传播，即所谓自由传播. 为此，利用(16.73)和(16.74)式，可用 $\psi(\boldsymbol{x}'\,|t_0) = \langle \boldsymbol{x}'\,|\psi_{t_0}\rangle$ 去表示 $\psi(\boldsymbol{x}', t) = \langle \boldsymbol{x}'\,|\psi_t\rangle$. 于是有下式

$$|\psi_t\rangle = \exp[-\,\mathrm{i}\hat{H}(t - t_0)/\hbar]\,|\psi_{t_0}\rangle\,,$$

$$\begin{aligned}\psi(\boldsymbol{x}',t) &\equiv \langle \boldsymbol{x}'|\psi_t\rangle = \langle \boldsymbol{x}'|\exp[-\mathrm{i}\hat{H}(t-t_0)/\hbar]|\psi_{t_0}\rangle \\ &= \int \mathrm{d}^3x''\langle \boldsymbol{x}'|\exp[-\mathrm{i}\hat{H}(t-t_0)/\hbar]|\boldsymbol{x}''\rangle\langle \boldsymbol{x}''|\psi_{t_0}\rangle \\ &= \int \mathrm{d}^3x'' G(\boldsymbol{x}',t|\boldsymbol{x}'',t_0)\psi(\boldsymbol{x}'',t_0)\ . \end{aligned} \tag{16.111}$$

式中

$$G(\boldsymbol{x}',t|\boldsymbol{x}'',t_0) = \langle \boldsymbol{x}'|\exp[-\mathrm{i}\hat{H}(t-t_0)/\hbar]|\boldsymbol{x}''\rangle \tag{16.112}$$

称为格林函数或传播函数. 它描述了波函数 $\psi(x',t)$是如何从 t_0时的波函数 $\psi(x'',t_0)$随时间演化来的. 对于自由粒子$\hat{H}=\hat{\boldsymbol{p}}^2/2m$，立即可求得

$$\begin{aligned} G(\boldsymbol{x}',t|\boldsymbol{x}'',t_0) &= \iint \mathrm{d}^3p'\mathrm{d}^3p''\langle \boldsymbol{x}'|\boldsymbol{p}'\rangle\langle \boldsymbol{p}'|\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}(t-t_0)\right]|\boldsymbol{p}''\rangle\langle \boldsymbol{p}''|\boldsymbol{x}''\rangle \\ &= \iint \mathrm{d}^3p'\mathrm{d}^3p''\langle \boldsymbol{x}'|\boldsymbol{p}'\rangle\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{\boldsymbol{p}''^2}{2m}(t-t_0)\right] \\ &\quad \times \delta(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p}'')\langle \boldsymbol{p}''|\boldsymbol{x}''\rangle \\ &= \int \mathrm{d}^3p'\langle \boldsymbol{x}'|\boldsymbol{p}'\rangle\langle \boldsymbol{p}'|\boldsymbol{x}'\rangle\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{\boldsymbol{p}'^2}{2m}(t-t_0)\right] \\ &= \int \frac{\mathrm{d}^3p'}{(2\pi\hbar)^3}\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left[\boldsymbol{p}'\cdot(\boldsymbol{x}''-\boldsymbol{x}')-\frac{\boldsymbol{p}'^2}{2m}(t-t_0)\right]\right\}\ . \end{aligned} \tag{16.113}$$

计算积分(参见练习16.6)后就得

$$G(\boldsymbol{x}'t|\boldsymbol{x}''t_0) = \left[\frac{m}{2\pi\mathrm{i}\hbar(t-t_0)}\right]^{3/2}\exp\left[\frac{\mathrm{i}m}{2\hbar}\frac{(\boldsymbol{x}''-\boldsymbol{x}')^2}{t-t_0}\right]. \tag{16.114}$$

最后，还要对具有自旋的自由粒子作些注释. 这可由态矢$|\boldsymbol{x}'\rangle$，$|\boldsymbol{p}\rangle$或$|\psi\rangle$与自旋矢量$|\sigma\rangle$的直积描述. 对于具有自旋为$\frac{1}{2}$的粒子，矢量$|\sigma\rangle$的 z 分量为

$$|z,\uparrow\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\quad |z,\downarrow\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}. \tag{16.115}$$

式中变量 z 表示选择 $\sigma_z=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$表象，因它是对角化的矩阵，故有

$$|\psi,\sigma\rangle = |\psi\rangle|\sigma\rangle\ , \tag{16.116}$$

$$\langle x|\psi,\sigma\rangle = \psi(x)|\sigma\rangle = \begin{pmatrix}\psi_1(x)\\ \psi_2(x)\end{pmatrix}. \tag{16.117}$$

这样，自旋为$\frac{1}{2}$的粒子由二分量(自旋子)波函数表示.

练习16.6　计算传播函数积分

问题　计算传播函数积分(16.113)式

$$G(\boldsymbol{x}'t|\boldsymbol{x}''t_0)=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}^3p'}{(2\pi\hbar)^3}\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left[\boldsymbol{p}'\cdot(\boldsymbol{x}''-\boldsymbol{x}')-\frac{\boldsymbol{p}'^2}{2m}(t-t_0)\right]\right\}.$$

解

对上式重新排列，可改写积分为

$$G(\boldsymbol{x}'t|\boldsymbol{x}''t_0)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}^3p'\exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{(t-t_0)}{2m}\left[\boldsymbol{p}'^2-\frac{2m\boldsymbol{p}'\cdot(\boldsymbol{x}''-\boldsymbol{x}')}{(t-t_0)}\right]\right\}. \tag{1}$$

此式又可改写为

$$G(\boldsymbol{x}'t|\boldsymbol{x}''t_0)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}^3p'\exp\left\{\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{(t-t_0)}{2m}\right]\right.$$

$$\left.\times\left\{\left[\boldsymbol{p}'-\frac{m(\boldsymbol{x}''-\boldsymbol{x}')}{(t-t_0)}\right]^2-\frac{m^2(\boldsymbol{x}''-\boldsymbol{x}')^2}{(t-t_0)}\right\}\right\}. \tag{2}$$

将与 $\boldsymbol{p}'$ 无关的因子提出积分号外，得下式

$$G(\boldsymbol{x}'t|\boldsymbol{x}''t_0)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\exp\left[\frac{\mathrm{i}m}{2\hbar}\frac{(\boldsymbol{x}''-\boldsymbol{x}')^2}{(t-t_0)}\right]$$

$$\times\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}^3p'\exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{(t-t_0)}{2m}\left[\boldsymbol{p}'-\frac{m(\boldsymbol{x}''-\boldsymbol{x}')}{(t-t_0)}\right]^2\right\}. \tag{3}$$

作变量变换：

$$\boldsymbol{P}'=\boldsymbol{p}'-\frac{m(\boldsymbol{x}''-\boldsymbol{x}')}{(t-t_0)}\ \text{和}\ \lambda^2=\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{(t-t_0)}{2m}. \tag{4}$$

于是，对 d^3p' 积分变换成对 $\mathrm{d}^3p'=4\pi P'^2\mathrm{d}P'$ 积分. 注意到积分下限为零，上式成为

$$G(\boldsymbol{x}'t|\boldsymbol{x}''t_0)=\frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3}\exp\left[\mathrm{i}\frac{m}{2\hbar}\frac{(\boldsymbol{x}''-\boldsymbol{x}')^2}{(t-t_0)}\right]$$

$$\times\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}P'P'^2\exp(-\lambda^2\boldsymbol{P}'^2). \tag{5}$$

由于

$$\int_0^{\infty}\mathrm{d}x x^2\mathrm{e}^{-a^2x^2}=\frac{\sqrt{\pi}}{4a^3}, \tag{6}$$

立即可求得

$$G(\boldsymbol{x}'t|\boldsymbol{x}''t_0)=\left(\frac{m}{2\pi\mathrm{i}\hbar(t-t_0)}\right)^{3/2}\exp\left(\frac{\mathrm{i}m}{2\hbar}\frac{(x''-x')^2}{t-t_0}\right). \tag{7}$$

（练习16.6完）

例16.7 不同表象中的一维谐振子

谐振子在物理学的许多领域中起着重要作用，尤其在场论中（例如，电磁场的量子化）. 总结它的性质是有益的. 一维振子的哈密顿量是

$$\hat{H}(\hat{x},\hat{p}) = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{m\omega^2}{2}\hat{x}^2, \tag{1}$$

与之对应的能量本征值问题是

$$\hat{H}|E\rangle = E|E\rangle. \tag{2}$$

下面用不同表象来解(2)式.

(a) x 表象(坐标表象)

参考(16.91)和(16.92)二式,$\hat{H}$ 可写成

$$\begin{aligned}\langle x'|\hat{H}|x''\rangle &= \hat{H}(x',\hat{p}')\delta(x'-x'')\\ &= \hat{H}\left(x',\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x'}\right)\delta(x'-x''),\end{aligned} \tag{3}$$

式中

$$\hat{H}\left(x',\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x'}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{m\omega^2}{2}x'^2. \tag{4}$$

这样,(2)式就成为

$$\begin{aligned}\langle x'|\hat{H}|E\rangle &= \int \mathrm{d}x''\langle x'|\hat{H}|x''\rangle\langle x''|E\rangle\\ &= \int \mathrm{d}x''\hat{H}\left(x',\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x'}\right)\delta\langle x'-x''\rangle\langle x''|E\rangle\\ &= \hat{H}\left(x',\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x'}\right)\langle x'|E\rangle = E\langle x'|E\rangle.\end{aligned} \tag{5}$$

考虑到(2)式,上式最后等号成立.使用符号 $\psi_E(x')=\langle x'|E\rangle$,上式又可写成

$$\hat{H}\left(x',\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x'}\right)\psi_E(x') = E\psi_E(x'). \tag{6}$$

这是在第7章中熟悉的微分方程,E 仅取本征值

$$E_n = \hbar\omega(n+\frac{1}{2}),\ n = 0,1,2,\ldots\infty. \tag{7}$$

才有解.

与之对应的解是

$$\psi_{E_n}(x') = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}H_n(\zeta)\mathrm{e}^{-(\zeta^2/2)}, \tag{8}$$

式中 $\zeta=\sqrt{m\omega/\hbar}x'$. $H_n(\zeta)$是大家熟悉的厄米多项式.

(b) p 表象(动量表象)

由(16.81b)和(16.93)二式可知哈密顿量(1)在 p 表象中是

$$\langle p'|\hat{H}|p''\rangle = \hat{H}(x,p')\delta(p'-p'')$$

$$= \hat{H}\left(-\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial p'}, p'\right)\delta(p'-p'), \tag{9}$$

其中

$$\hat{H}\left(-\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial p'}, p'\right) = \frac{1}{2m}p'^2 - \frac{m\omega^2}{2}\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial p'^2}. \tag{10}$$

用符号$\langle p'|E\rangle = \psi_E(p')$，(2)式可写成

$$\begin{aligned}\langle p'|\hat{H}|E\rangle &= \int \mathrm{d}p''\langle p'|\hat{H}|p''\rangle\langle p''|E\rangle \\ &= \int \mathrm{d}p''\hat{H}\left(-\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial p'}, p'\right)\delta(p'-p')\langle p''|E\rangle \\ &= \hat{H}\left(-\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial p'}, p'\right)\psi_E(p') \\ &= E\psi_E(p'). \end{aligned} \tag{11}$$

根据(2)式，上式最后等号成立. 于是，在动量空间中的本征值方程

$$\left(-\frac{m\omega^2\hbar^2}{2}\frac{\partial}{\partial p'^2} + \frac{1}{2m}p'^2\right)\psi_E(p') = E\psi_E(p'), \tag{12}$$

很容易变换成

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial}{\partial p'^2} + \frac{1}{2m^3\omega^2}p'^2\right)\psi_E(p') = \frac{E}{m^2\omega^2}\psi_E(p') \tag{13}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial}{\partial p'^2} + \frac{m\bar{\omega}^2}{2}p'^2\right)\psi_E(p') = \bar{E}\psi_E(p'). \tag{14}$$

式中$\bar{\omega}^2 = 1/m^4\omega^2$，$\bar{E} = E/m^2\omega^2$. 方程(14)分别与(4)和(6)式等价. 其本征值为

$$\bar{E}_n = \hbar\bar{\omega}(n+\frac{1}{2}), \quad n = 0,1,\ldots\infty$$

或

$$E_n = \hbar\frac{m^2\omega^2}{m^2\omega}(n+\frac{1}{2}) = \hbar\omega(n+\frac{1}{2}). \tag{15}$$

这与(7)式一样. 相应地，容易将(8)式变换成动量空间中的波函数

$$\psi_{E_n}(p') = \left(\frac{m\omega\bar{\omega}}{\pi\hbar}\right)^{1/2}\frac{1}{2^n n!}H_n(\eta)\mathrm{e}^{-(\eta^2/2)};$$

$$\eta = \sqrt{\frac{m\bar{\omega}}{\hbar}}p'. \tag{16}$$

根据公理2[参见(16.63)和(16.63a)]，当粒子处于能态$\psi_{E_n}(x')$时，在x'到$x'+\mathrm{d}x'$间隔内发现粒子的概率是

$$\mathrm{d}W(x') = |\langle x'|E_n\rangle|^2\mathrm{d}x' = |\psi_{E_n}(x')|^2\mathrm{d}x'. \tag{17}$$

与上述对应，在动量p'到$p'+\mathrm{d}p'$范围内发现粒子的概率是

$$dW(p') = |\langle p'|E_n\rangle|^2 dp' = |\psi_{E_n}(p')|^2 dp' . \tag{18}$$

坐标表象中的波函数 $\psi_{E_n}(x')$ 与动量表象中的波函数 $\psi_{E_n}(p')$ 之间的变换关系为

$$\langle x'|E_n\rangle = \psi_{E_n}(x') = \int dp' \langle x'|p'\rangle\langle p'|E_n\rangle$$

$$= \int \frac{dp'}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}p'x'\right)\psi_{E_n}(p') \tag{19a}$$

和

$$\psi_{E_n}(p') = \int \frac{dx'}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}p'x'\right)\psi_{E_n}(x') , \tag{19b}$$

(c) 代数方法(代数表示)

代数方法不是用明确的任何表象去解本征值问题(2)或代数方法在场论中特别有用. 引入算符

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{p} \tag{20a}$$

和

$$\hat{a}^+ = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} - \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{p} \tag{20b}$$

称它们为谐振子的声子的湮灭算符($\hat{a}$)以及产生算符($\hat{a}^+$). 显然,$(\hat{a})^+ = \hat{a}^+$;即 $\hat{a} = (\hat{a}^+)^+$. 容易导出二者的对易关系:

$$[\hat{a}, \hat{a}^+]_- = \left[\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{p}, \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} - \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{p}\right]$$

$$= -\frac{i}{2\hbar}[\hat{x}, \hat{p}] + \frac{i}{2\hbar}[\hat{p}, \hat{x}] = \frac{i}{\hbar}[\hat{p}, \hat{x}] = 1 \tag{21}$$

和

$$[\hat{a}, \hat{a}]_- = 0 = [\hat{a}^+, \hat{a}^+]_- \tag{22}$$

类似地,可求得

$$\hat{a}^+\hat{a} = \frac{m\omega}{2\hbar}\hat{x}^2 + \frac{p^2}{2m\hbar\omega} + \frac{i}{2\hbar}(\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x})$$

$$= \frac{1}{\hbar\omega}\hat{H} - \frac{1}{2} ;$$

因而

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}) = \hbar\omega(\hat{N} + \frac{1}{2}) , \tag{23}$$

式中

$$\hat{N} = \hat{a}^{+}\hat{a}. \tag{24}$$

用$|n\rangle$表示$\hat{N}$的本征矢，其本征方程为

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle. \tag{25}$$

将湮灭算符$\hat{a}$作用在$|n\rangle$上，得一个态矢$|g\rangle$，即

$$|g\rangle = \hat{a}|n\rangle. \tag{26}$$

再将算符$\hat{N}$作用于$|g\rangle$上，可得

$$\begin{aligned}\hat{N}|g\rangle &= \hat{a}^{+}\hat{a}\hat{a}|n\rangle = (\hat{a}\hat{a}^{+}-1)\hat{a}|n\rangle \\ &= \hat{a}(\hat{a}^{+}\hat{a})|n\rangle - \hat{a}|n\rangle = \hat{a}n|n\rangle - \hat{a}|n\rangle \\ &= (n-1)\hat{a}|n\rangle = (n-1)|g\rangle.\end{aligned} \tag{27}$$

可见$|g\rangle$也是$\hat{N}$的本征矢，对应的本征值是$(n-1)$. 因而，如假定本征值$(n-1)$是非简并的，则$|g\rangle$与$|n-1\rangle$除差一常数外是相同的. 故有

$$|g\rangle = \hat{a}|n\rangle = C_n|n-1\rangle. \tag{28}$$

由归一化可确定C_n：

$$(\hat{a}|n\rangle, \hat{a}|n\rangle) = (C_n|n-1\rangle, C_n|n-1\rangle) \Leftrightarrow$$

$$\langle n|\hat{a}^{+}\hat{a}|n\rangle = |C_n|^2\langle n-1|n-1\rangle \Leftrightarrow n = |C_n|^2.$$

置$C_n=\sqrt{n}$，再选相因子为1，故(28)式成为

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle. \tag{29}$$

类似地，有

$$\hat{a}^{+}|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle. \tag{30}$$

方程(29)和(30)解释了消灭和产生算符二个名词的含义. 方程(25)表明了N是关于振子量子数的数字算符. n总是大于等于零，$n\geqslant 0$. 可以看到，用$\langle n|$左乘(25)式，得

$$\langle n|\hat{N}|n\rangle = n\langle n|n\rangle = \langle n|\hat{a}^{+}\hat{a}|n\rangle = \langle \hat{a}n|\hat{a}n\rangle;$$

即

$$n = \frac{\langle \hat{a}n|\hat{a}n\rangle}{\langle n|n\rangle} = \frac{\|\hat{a}|n\rangle\|^2}{\||n\rangle\|^2} \geq 0. \tag{31}$$

从态矢$|n\rangle$出发，相继使用湮灭算符$\hat{a}$，可得一系列态

$$|n-1\rangle, |n-2\rangle, |n-3\rangle \ldots \tag{32}$$

由于(31)式的限制，本征值只能是正的，故一系列态(32)必须终止在态$|0\rangle$. 对于$|0\rangle$态，有

$$\hat{a}|0\rangle = 0 \quad \hat{N}|0\rangle = 0. \tag{33}$$

对于振子的量子数，$|0\rangle$被称为真空态(也称基态). 基于(24)和(25)式，可以断定态$|n\rangle$是$\hat{H}$的本征态，其本征值是$E_n=\hbar\omega(n+\frac{1}{2})$：

$$\hat{H}|n\rangle = \hbar\omega(\hat{N}+\frac{1}{2})|n\rangle = \hbar\omega(n+\frac{1}{2})|n\rangle, \tag{34}$$

通常必须计算$\hat{x}$和$\hat{p}$的矩阵元. 解(20)式可得

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a}^{+} + \hat{a}), \tag{35a}$$

$$\hat{p} = \mathrm{i}\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(\hat{a}^{+} - \hat{a}), \tag{35b}$$

利用(29)和(30)式,可标出$\hat{x}$和$\hat{p}$的矩阵元:

$$\langle n_1|\hat{x}|n_2\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left[\sqrt{n_2+1}\delta_{n_1,n_2+1} + \sqrt{n_2}\delta_{n_1,n_2-1}\right]$$

$$\langle n_1|\hat{p}|n_2\rangle = \mathrm{i}\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\left[\sqrt{n_2+1}\delta_{n_1,n_2+1} + \sqrt{n_2}\delta_{n_1,n_2-1}\right]. \tag{36}$$

用类似的方法可求得

$$\begin{aligned}\langle n_1|\hat{x}^2|n_2\rangle &= \sum_n \langle n_1|\hat{x}|n\rangle\langle n|\hat{x}|n_2\rangle \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega}\sum_n\left[\sqrt{n+1}\delta_{n_1,n+1} + \sqrt{n}\,\delta_{n_1,n-1}\right] \\ &\quad\times\left[\sqrt{n_2+1}\delta_{n,n_2+1} + \sqrt{n_2}\delta_{n,n_2-1}\right] \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega}\sum_n\left[(2n_1+1)\delta_{n_1n_2} + \sqrt{n_1}\sqrt{n_2+1}\right. \\ &\quad\left.\times\,\delta_{n_1,n_2+2} + \sqrt{n_1+1}\sqrt{n_2}\delta_{n_1,n_2-2}\right]\end{aligned} \tag{37}$$

和

$$\begin{aligned}\langle n_1|\hat{p}^2|n_2\rangle = \frac{m\hbar\omega}{2}\Big[&(2n_1+1)\delta_{n_1n_2} - \sqrt{n_1}\sqrt{n_2+1} \\ &\times\,\delta_{n_1,n_2+2} - \sqrt{n_1+1}\sqrt{n_2}\delta_{n_1,n_2-2}\Big].\end{aligned} \tag{38}$$

由上二式又可计算$\hat{H}$的矩阵元:

$$\langle n_1|\hat{H}|n_2\rangle = \frac{1}{2m}\langle n_1|\hat{p}^2|n_2\rangle + \frac{m\omega^2}{2}\langle n_1|\hat{x}^2|n_2\rangle = \hbar\omega(n_1+\frac{1}{2})\delta_{n_1n_2}. \tag{39}$$

(例16.7完)

16.10　微扰论概要

一般不能给出薛定谔方程精确解,只能求其近似解.薛定谔方程为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{H}')|\psi\rangle. \tag{16.118}$$

式中$\hat{H}$分成二部分，$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'$. 其中$\hat{H}_0$的解已知为：

$$\hat{H}_0|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \ , \tag{16.119}$$

$\hat{H}'$比$\hat{H}_0$必须足够小，使之可当作微扰. 在第11章中，微扰$\hat{H}'$被记作εW. 将$|\psi\rangle$用$|\varphi_n\rangle$来展开：

$$|\psi\rangle = \sum_n C_n(t)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right)|\varphi_n\rangle \ . \tag{16.120}$$

将上式代入(16.118)式，并注意到(16.119)式，即可得展开系数$C_n(t)$的联立微分方程：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}C_m(t) = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sum_n \langle\varphi_m|\hat{H}'|\varphi_n\rangle\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_m-E_n)t\right]C_n(t), \ m=0,1,2,\ldots \ . \tag{16.121}$$

上式容易变换成联立积分方程：

$$C_m(t) = C_m(0) - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sum_n \int_0^t \mathrm{d}t'\langle\varphi_m|\hat{H}'|\varphi_n\rangle\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_m-E_n)t'\right]C_n(t') \ . \tag{16.122}$$

至此，上述每一步都是精确的. 下面要着手近似处理. 设在时间$t=0$时，体系处于态$|\varphi_i\rangle$，则

$$C_m(0) = \delta_{mi}. \tag{16.123}$$

假定$\hat{H}'$很小，故对体系的未微扰态$|\varphi_n\rangle$的影响很小，这与没有一个展开系数$C_n(t)$与初值有较大的差值的假设是一致的. 进而，再假定$\hat{H}'$与时间无关. 这样，对于$f\neq i$，有

$$\begin{aligned} C_f(t) &= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\langle\varphi_f|\hat{H}'|\varphi_i\rangle\int_0^t \mathrm{d}t'\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_f-E_i)t'\right] \\ &= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\langle\varphi_f|\hat{H}'|\psi_i\rangle\left[\frac{\exp[\mathrm{i}(E_f-E_i)t/\hbar]-1}{\mathrm{i}(E_f-E_i)/\hbar}\right]. \end{aligned} \tag{16.124}$$

在时刻t，发现体系处于态$|\varphi_f\rangle$的概率为

$$|C_f(t)|^2 = \frac{4}{\hbar^2}|\langle\varphi_f|\hat{H}'|\varphi_i\rangle|^2\frac{\sin^2(\omega_{fi}t/2)}{\omega_{fi}^2} \ , \tag{16.125}$$

式中

$$\omega_{fi} = \frac{E_f-E_i}{\hbar} \ .$$

函数$\sin^2(\omega t/2)/\omega^2$作为$\omega$的函数在$\omega=0$处有峰值，峰随时间$t$的增长愈益尖锐. 并且，由于

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin^2 x}{x^2}\mathrm{d}x = \pi$$

得

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\,\frac{\sin^2(\omega t/2)}{\omega^2} = \frac{\pi t}{2} \ , \tag{16.126}$$

很容易看出，这就导致δ函数：

$$\lim_{t\to\infty}\frac{\sin^2(\omega t/2)}{\omega^2} = \frac{\pi}{2}t\delta(\omega) \ . \tag{16.127}$$

将此式代入(16.125)式，立即可得单位时间内态$|\psi_i\rangle$到态$|\psi_f\rangle$的跃迁概率：

$$\frac{|C_f(t)|^2}{t}=\frac{2\pi}{\hbar}|\langle\psi_f|\hat{H}'|\psi_i\rangle|^2\delta(E_f-E_i)\ . \tag{16.128}$$

这是费米黄金规则.δ函数表示了能量守恒.δ函数是一种分布，故公式中的物理意义并不很明显.如果对上式从较低能量到较高能量进行积分，则δ函数就被积掉了(参见第11章中的一般性讨论).

现在，可对积分方程(16.122)的近似解作一般性讨论.为了获得高阶近似，必须进行迭代.这个计算过程是冗长的，但其结果是简单明确的.一般，单位时间内 i→f 跃迁的概率是

$$\left(\frac{\text{跃迁概率}}{\text{时间}}\right)_{i\to f}=\frac{2\pi}{\hbar}M_{fi}|^2\delta(E_f-E_i)\ . \tag{16.129}$$

式中跃迁矩阵元

$$\begin{aligned}M_{fi}=&\langle f|\hat{H}|i\rangle+\sum_I\frac{\langle f|\hat{H}'|I\rangle\langle I|\hat{H}'|i\rangle}{E_i-E_I+i\eta}\\&+\sum_I\sum_{II}\frac{\langle f|\hat{H}'|I\rangle\langle I|\hat{H}'|II\rangle\langle II|\hat{H}'|i\rangle}{(E_i-E_I+i\eta)(E_i-E_{II}+i\eta)}+\cdots\ .\end{aligned} \tag{16.130}$$

为简化上式，采用缩写$\langle\varphi_f|\hat{H}|\varphi_i\rangle\equiv\langle f|\hat{H}'|i\rangle$，等.$I,II$是中间态.经过中间态发生高阶跃迁.分母中的无穷小量η是正的，它表明M_{fi}[①]中的奇点如何被处理.

① 更广泛的讨论可参见本书第11章，还可参考 A. S. Davydov: *Quantum Mechanics*, Chap. VII (pergamon, Oxford 1965); L. I. Schiff: *Quantum Mechanics*, Chap. 8, 3rd ed. (McGraw-Hill, New York 1968); A. Messiah: *Quantum Mechanics*, Vol. II (North-Holland, Amsterdam 1965).

第17章　量子力学的概念和哲学问题

在以前的几章中，我们已经试图发展量子力学的概念基础. 此外，一系列练习题也表明了量子力学如何解决实际物理问题. 当然，这些问题仅仅是量子力学许多应用中的一小部分. 大量的物理和化学实验现象都能成功地运用量子理论予以解释. 直到现在，还没有一个量子力学的预言被实验推翻. 尽管如此成功，仍然存在着理论的概念问题. 事实上，有很多人试图用新的方法解释量子力学，或者甚至用另外具有更明确的概念和哲学基础的理论替代之.

因此，在本章中[①]，我们要深入地了解量子力学的主要的概念上的困难，并举一些例子. 要介绍一些重要的替代量子力学的理论. 讨论中有许多问题是属于看法而不是事实；因而许多物理学家认为这种看法属于哲学范畴. 但是，对于人们更深刻认识自然界的微观过程而言，量子力学的基础概念又极为重要并具有根本性. 所以，每个物理学家至少应了解那些主要概念问题的本质以及由此引发的问题.

17.1　决定论

量子力学是一种非确定性理论，他表明存在一些物理测量，其结果并不由测量前的体系的态惟一确定（至少在原则上是可观察的态）. 如果测量前体系的波函数并非所测物理量相应算符的本征波函数，则测量结果是不确定的；能确定的只是各种可能测量结果的概率.

作为一个例子，回顾斯特恩-盖拉赫实验（参见第12章）. 如果有一束自旋为1/2的粒子通过一个 z 方向的实验装置，这束粒子按 S_z 的二种可能取向分裂. 如果有一束粒子 $S_z=1/2\hbar$，使其进入另一个实验装置——这个装置是测量另一方向自旋的，则这粒子束会再次分裂成 $1/2\hbar$ 和 $-1/2\hbar$ 二束. 可以计算这二种取向的概率，但不能预言某个粒子的自旋取向必定向上还是向下.

量子力学的非决定论与经典力学的决定论相反. 在经典力学中，体系的演化完全由初态和作用于体系的力惟一地决定. 甚至一个“纯随机”实验的末态也能被决定，例如抛一个钱币，如果钱

---

① 构思本章内容时，受到下列二书的启发. A. I. M. Rae in his book: *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, London 1981); M. Jammer: *The Philosophy of Quantum Mechanics: The Interpretations of Quantum Mechanics in Historical Perspective* (Wiley, New York 1974).

币的初始位置、速度和角动量以及作用于它的重力和摩擦力都知道，则能惟一决定其末态.

但是，量子力学随机性有完全不同的特点：测量结果并不是体系测量前的状态所明确决定的. 例如，自旋为1/2的粒子是$\hat{s}_z$的本征态这一事实完全决定了波函数的自旋部分，并且这些粒子是全同的；尽管如此，如果对它们的另一自旋分量进行测量，它们的行为也会表现得不一样. 如用第3章中引入的引导场解释，那也只限于对在引导场中运动的粒子的个别行为的概率进行陈述.

为了绕过不确定性问题，有人提出在同一态上的粒子仅仅似乎是全同的；实际上它们有额外的不同的性质，这些性质联系着进一步的实验结果. 例如，处于s_z本征态的一个粒子，也能够有固定的s_x值，即使这个值是无法测定的. 基于类似于这种假设的理论被人们称为**隐变量理论**，这将在下面讨论.

17.2　定域性

现在回到量子力学的第二个问题，所谓理论的**定域性**. 当我们谈论一个粒子时，总是将粒子看成一个点或至少粒子要比所研究的体系的其他类型的线度足够小. 这样，自然可假定一个粒子只能感受到作用于它的某种场在其瞬间位置的值. 但现在要讨论二个例子，他们的实验结果与上述假设不符.

首先，观察双缝实验(见图17.1). 让一平行波束(例如光线或电子束)通过双缝，在距缝一定距离处放置一排探测器，以记录到达它们的光子或电子. 足够长时间后，一个探测器记录的粒子数正比于该点的波的强度，该强度可由单波干涉理论计算. 解释这个实验结果，既需要波动说又需要粒子说：探测器记录的是具有一定能量的粒子；而干涉图案则需用通过双缝的波程解释.

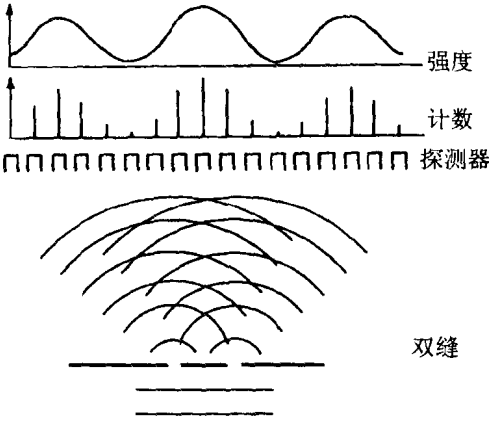


图17.1　双缝实验

现在，改变实验装置，将探测器直接放在每个缝的紧后面. 这样，探测器记录到的是通过某一个缝的粒子，而不是同时通过二个缝的粒子. 但是，干涉图案的出现必须要求一个波同时通过二个狭缝；这一点可在上一个实验中关闭一个狭缝的实验结果获得证明. 因而，在某处探测到一个粒子的概率依赖于仅开一条狭缝还是开二条狭缝. 于是可以得出结论："客体"(光子或电子)在某种情况下表现出粒子行为(在另一种情况下表现出波动的行为)，或者受到一个它并未通过的狭缝的影响. 第二个假设意味着一类非定域互作用的存在.

进一步的评论：如果运用引导场 φ 的概念，就可避开解释上述实验事实的困难，这个场使单粒子在不同的空间-时间点统计地与 $|\varphi(x,y,z,t)|^2$ 对应.

量子力学非定域性的进一步例子是，分离的粒子以某种方式相互联系的行为. 爱因斯坦，波多斯基(Podolski)和罗森(Rosen)[①]首先讨论了这类体系. 我们将发展由玻姆(Bohm)[②]提出的假想实验. 考察一对自旋为1/2的粒子，其总自旋为零，且每个粒子的轨道角动量也为零. 这种粒子对可由一束低能质子被氢气散射而得. 分开后的入射质子和靶质子形成总轨道角动量和总自旋都是零的态. 当二个质子分离很远时，我们先测量第一个粒子的自旋 z 分量(s_{z1})，然后再测量第二个粒子的 s_{z2}. 由于总自旋为零，二个 s_z 值必定符号相反：$s_{z1}=1/2\hbar, s_{z2}=-1/2\hbar$. 这样，原则上，第二次测量是不必要的，因为其 s_{z2} 值可从 s_{z1} 值导出. 测量 s_{z1} 之后，第二个粒子处于 s_{z2} 的本征态；这就意味着，测量第二个粒子的其他自旋分量的概率会有变化[下面将作更详细的讨论].

所以，第二个粒子的测量结果受到对第一个粒子的测量的影响，尽管二个粒子相距甚远，并无相互作用. 按量子力学原理，处于这种状态的二个粒子并非相互独立. 如果仍将它们看作是相互独立的，则必须引入隐变量理论.

人们曾作过许多努力，试图发展一种理论，使之既保存确定性和定域性；又能呈现被实验证实的全部量子力学结果. 直到最近，才明白这是不可能的. 这一点将在下面阐明.

17.3 隐变量理论

量子力学给出的实际上是由不可观察量性质决定的可能事件的概率. 在这种意义上，隐变量理论的目标是将量子力学视为一种统计理论；这类似于经典统计力学；经典统计力学将随机涨落归因于热力学体系的性质，虽然单个原子的行为是完全确定的. 对于量子力学，如能找到类似于此的基本概念，使之既保持定域性又具有确定性，那当然很好. 但是，一个包含隐变量的理论必须能阐明全部被实验证明过的量子力学的计算结果. 另外，如果各种理论预言的结果不同，则通过新的实验，我们便可决定那一个理论更好.

玻姆的假想实验就是这样一种实验，对于这个实验，量子力学与隐变量理论给出不同的结

① A. Einstein, B. Podolski, N. Rosen: Phys. Rev. **47**, 777 (1935).

② D. Bohm: *Quantum Theory* (Prntice-Hall, Englewood Cliffs, NJ 1951) pp. 614-622.

果. 为了证明其分歧，对上述实验，在第一个粒子的 s_{z1} 已确定的情况下，对于与 z 轴成 ϕ 角的方向上，量子力学要对第二个粒子的 s_{z2} 作出预言. 如果第一个粒子的测量值 $s_{z1}=+\frac{1}{2}\hbar$，则 s_{z2} 必须是 $-\frac{1}{2}\hbar$，其波函数的自旋部分(与第12章有关部分比较)为

$$\chi=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \tag{17.1}$$

令与 z 轴成角度 ϕ 方向的自旋分量的算符为 $\hat{S}_\phi$：

$$\hat{s}_\phi=\hat{s}_z\cos\phi+\hat{s}_x\sin\phi=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}\cos\phi & \sin\phi\\ \sin\phi & -\cos\phi\end{pmatrix}. \tag{17.2}$$

$\hat{s}\ \phi$ 的本征值是 $+\hbar/2$ 和 $-\hbar/2$，相应的本征矢是 $\begin{pmatrix}\cos(\phi/2)\\ \sin(\phi/2)\end{pmatrix}$ 和 $\begin{pmatrix}-\sin(\phi/2)\\ \cos(\phi/2)\end{pmatrix}$. 将波函数 χ_- 展开为这二个本征矢的线性组合，即

$$\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=\sin(\phi/2)\begin{pmatrix}\cos(\phi/2)\\ \sin(\phi/2)\end{pmatrix}+\cos(\phi/2)\begin{pmatrix}-\sin(\phi/2)\\ \cos(\phi)/2\end{pmatrix}. \tag{17.3}$$

这样，第二次测量结果是正值的概率 $P_{++}(\phi)=\sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right)$. 类似地，可定义概率 P_{+-}，P_{-+} 和 P_{--}. 它们分别为

$$\begin{aligned}&P_{++}(\phi)=\sin^2(\phi/2),\ P_{+-}(\phi)=\cos^2(\phi/2),\\ &P_{-+}(\phi)=\cos^2(\phi/2),\ P_{--}(\phi)=\sin^2(\phi/2).\end{aligned} \tag{17.4}$$

引入关联系数 $C(\phi)$，它被定义为 $s_{z1}s_{\phi2}$ 的平均值，即相应于一对粒子大量测量的平均. 于是

$$\begin{aligned}C(\phi)&=\frac{\hbar^2}{8}(P_{++}(\phi)-P_{+-}(\phi)-P_{-+}(\phi)+P_{--}(\phi))\\ &=\frac{\hbar^2}{4}[\sin^2(\phi/2)-\cos^2(\phi/2)]=-\frac{\hbar^2}{4}\cos\phi.\end{aligned} \tag{17.5}$$

现在考虑一个隐变量理论的例子. 假定所有自旋分量(只有一个分量在给定的时间进行测量)都是固定的，但不知其值. 这就意味着，类似于经典角动量矢量的“真”自旋矢量是存在的. 作为一个例子，我们选择前面解释过的总自旋为零的二个粒子散射态的体系. 由于总自旋为零，这就使得当二粒子彼此相距很远时，二粒子的“真”自旋矢量大小相同方向相反. 在量子力学中，一个粒子只有一个自旋分量在给定时间内能被测定，其可能的结果是 $+\frac{1}{2}\hbar$. 而无法测定的其他二个自旋分量可被认为是隐变量. 我们假定它们存在，但不能与前面选定的那个分量(可以是三个分量中的一个)同时确定.

用 s 表示粒子“真”自旋矢量，尽管 s 的相应分量可以有其他值. 这个自旋矢量 s 与实验仪器的相互作用必须保证一个自旋分量的测量值总是 $\pm\frac{1}{2}\hbar$. 只要要求：如果 s 有正 z 分量，则测量结果必为 $\pm\frac{1}{2}\hbar$；如果 s 有负 z 分量，则测量结果必为 $-\frac{1}{2}\hbar$. 这一点可以做到. 一般，这对任意选定

的方向都可以.

这里，应当明确一点：粒子的“真”自旋矢量不必平行于 z 轴，即使测量 z 分量的值是 $-\frac{1}{2}\hbar$. s 仅处于上半球，以 z 轴为对称轴的某些位置(见图17.2)

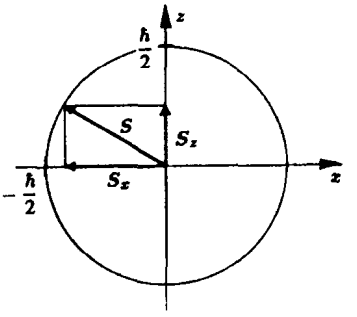


图17.2 “真”自旋 s. 图中设 z 方向的测量值是 $+\frac{1}{2}\hbar$(实际上，“真”自旋 s_z 应略小于图中的 $\frac{1}{2}\hbar$). 在 x 轴上的分量是 $-\frac{1}{2}\hbar$. 引入此假设是为了保证得到已知的自旋分量的(量子力学)测量结果.

每一个单粒子具有确定的但不可测定的自旋矢量 s 是隐变量理论的基本假设：如果测量 s_z，分量 s_x 和 s_y 也存在，它们与 s_z 一起构成总的“真”自旋. “真”自旋概念只有在人为地引入测量结果的并非合理的表述后，才能与实验相联系.

下面将表明，这样导出的二个粒子的自旋分量的关联函数 $C'(\phi)$ 与量子力学导出的关联函数 $C(\phi)$[式(17.5)]不同. 在我们的假想实验中，如果取第一个粒子的 $s_z=+\frac{1}{2}\hbar$，则第二个粒子的 z 分量必定是负的. 这样，第二个粒子的“真”自旋矢量必定在以负 z 轴为对称轴的下半球内(见图17.3).

如果第二个粒子的自旋方向与 z 轴的夹角为 ϕ，即 $s_{\phi 2}$ 是正的，则第2个粒子的自旋矢量在以 $s_{\phi 2}$ 为对称轴的正半球范围内. 假定自旋矢量的方向在空间是均匀分布的，则对于 s_{z1} 和 $s_{\phi 2}$ 为正的概率 $P'_{++}(\phi)$ 正比于二个半球的重叠部分(图17.3中的斜线部分).

对于 $0\leqslant\phi\leqslant\pi$，重叠部分正比于 ϕ. 当角度在 π 与 2π 之间时，下面公式中必须用 $2\pi-\phi$ 代替 ϕ. 考虑到 $P_{++}(\pi)=1$，应有 $P'_{++}(\phi)=\phi/\pi$. 类似地，其他概率也可导出如下：

$$P'_{++}(\phi)=\phi/\pi,\quad P'_{+-}(\phi)=1-\phi/\pi$$
$$P'_{-+}(\phi)=1-\phi/\pi,\quad P'_{--}(\phi)=\phi/\pi. \tag{17.6}$$

这样，对于隐变量理论，由二个自旋分量测量结果乘积的平均值的定义的关联函数为

$$C'(\phi)=\frac{\hbar^2}{4}(2\phi/\pi-1). \tag{17.7}$$

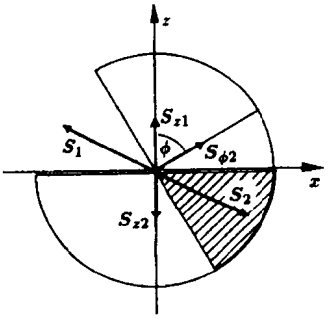


图17.3　根据“真”自旋矢量概念和假设的隐变量 S_x 和 S_y 的理论，粒子1具有正 S_{z1} 分量并且粒子2具有正 $S_{\phi 2}$ 分量的粒子对的数目正比于图中的斜线面积. 图中“真”自旋 $\underline{S}_1$ 和 $\underline{S}_2$ 满足上述条件.

这个结果只是当 $\phi=0,\phi=\frac{1}{2}\pi$ 或 $\phi=\pi$ 才与量子力学结果(17.5)式吻合. 当实验仪器为其他取向时，二者就有明显区别(见图17.4)

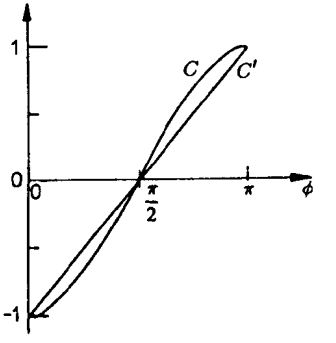


图17.4　量子力学关联函数 $C(\phi)$ 与隐变量(基于“真”自旋矢量的存在)关联函数 $C'(\phi)$ 的明显差别.

这样，我们已证明了量子力学预言与假定单粒子具有“真”自旋矢量的隐变量理论结果不符. 下面，我们将证明任一隐变量理论对实验结果的预言同量子力学的结果不符合. 这个结论的证明首先由贝尔(Bell)[①]给出，故称之为贝尔定理.

① 参见 J. S. Bell: Physics 1, 195(1965). J. F. Clauser, A. Shimony: “Bell's Theorem: Experimental Tests and Implications”, Rep. Prog. Phys. 41, 1881(1978). B. d'Espagnat: “The Quantum Theory and Reality”, Scientific American Vol. 241, No. 11, 128(1979).

17.4 贝尔定理

为了一般地证明，考虑玻姆的假想实验. 首先必须提出定域的决定性(非随机性)的隐变量理论的最低要求. 当二个粒子分离之后，这个体系应具有决定任何一个粒子的任何自旋分量的测量值的性质. 在前述的例子中，这个性质由存在"真"自旋矢量而得证；但对一般情况，隐变量不必一定要对应一个特殊物理模型的参数.

设 $s_{z1}(\lambda)$是第一个粒子自旋 s 的 z 分量的测量结果. s_{z1}值只能是$\pm\frac{1}{2}\hbar$；λ 表示隐变量(当然，λ 可用相乘的隐变量代替，以下的讨论容易推广到这种情况). 由于 s_{z1}和 $s_{\phi 2}$由 λ 给定，故这种理论是决定性的；同时，又由于实验的结果与另一粒子的自旋的测量无关，所以又是定域性的. 每一对粒子都有确定的 λ 值，我们定义概率密度为 $p(\lambda)$，则这对粒子的 λ 在 λ 到 $\lambda+\mathrm{d}\lambda$ 范围内的概率是 $p(\lambda)\mathrm{d}\lambda$. 归一化条件是

$$\int p(\lambda)\mathrm{d}\lambda = 1 . \tag{17.8}$$

现在考虑大量粒子对体系，对这个体系测量 s_{z1}和 $s_{\phi 2}$. 乘积 $s_{z1}s_{\phi 2}$的平均值 $C''(\phi)$为

$$C''(\phi) = \int s_{z1}(\lambda)s_{\phi 2}(\lambda)p(\lambda)\mathrm{d}\lambda . \tag{17.9}$$

现在考察第二个实验，对于第一个粒子，仍取 z 轴方向，但第二个装置放在与 z 轴成 θ 角的方向. 这也可得到关联系数 $C''(\theta)$的表示式，即

$$C''(\phi) - C''(\theta) = \int (s_{z1}(\lambda)s_{\phi 2}(\lambda) - S_{z1}(\lambda)S_{\theta 2}(\lambda))p(\lambda)\mathrm{d}\lambda . \tag{17.10}$$

我们知道，二个粒子的自旋大小相等方向相反，于是有

$$s_{\theta 1}(\lambda) = -s_{\theta 2}(\lambda), s_{\phi 1}(\lambda) = -s_{\phi 2}(\lambda) . \tag{17.11}$$

将式(17.11)代入(17.10)式，得

$$\begin{aligned} C''(\phi) - C''(\theta) &= -\int s_{z1}(\lambda)(s_{\phi 1}(\lambda) - s_{\theta 1}(\lambda))p(\lambda)\mathrm{d}\lambda \\ &= -\int s_{z1}(\lambda)s_{\phi 1}(\lambda)\left(1 - \frac{4}{\hbar^2}s_{\phi 1}(\lambda)s_{\theta 1}(\lambda)\right)p(\lambda)\mathrm{d}\lambda , \end{aligned} \tag{17.12}$$

其中利用了关系式$\langle s_{\phi 1}(\lambda)\rangle^2 = \frac{1}{4}\hbar^2$. 可以估算上式的大小：

$$|C''(\phi) - C''(\theta)| \leq \int |s_{z1}(\lambda)s_{\phi 1}(\lambda)\left(1 - \frac{4}{\hbar^2}s_{\phi 1}(\lambda)s_{\theta 1}(\lambda)\right)p(\lambda)|\mathrm{d}\lambda , \tag{17.13}$$

由于 $p(\lambda)$必须是正的，自旋值只能取$\pm\frac{1}{2}\hbar$(故$|s_{z1}(\lambda)s_{\phi 1}(\lambda)| = \frac{1}{4}\hbar^2$). 利用式(17.8)和(17.11). 上式又成为

$$|C''(\phi) - C''(\theta)| \leq \int\left(\frac{\hbar^2}{4} - s_{\phi 1}(\lambda)s_{\theta 1}(\lambda)\right)p(\lambda)\mathrm{d}\lambda$$

$$=\frac{\hbar^2}{4}+\int s_{\phi 1}(\lambda)s_{\theta 2}(\lambda)p(\lambda)\mathrm{d}\lambda. \tag{17.14}$$

我们只限于考虑 z 轴、θ 方向和 ϕ 方向处于同一平面的情况. 由(17.9)式定义的平均值只与单次测量的相对取向有关,而与 z 轴的绝对取向无关(这点可由另外的实验证明). 因而,可用关联函数 $C''(\theta-\phi)$ 代替(17.14)式中的积分,于是可得

$$|C''(\phi)-C''(\theta)|-C''(\theta-\phi)\leq\frac{\hbar^2}{4}. \tag{17.15}$$

这个不等式就称为贝尔定理. 这是每一个局域决定性隐变量理论的直接结果. 现在,必须确定这个不等式是否符合量子力学的预言. 为此,我们考察 $\theta=2\phi$ 的情况. 借助(17.5)式. 可以导出二个关联函数:

$$C(\phi)=-\frac{\hbar^2}{4}\cos\phi,\ C(\theta)=-\frac{\hbar^2}{4}\cos 2\phi. \tag{17.16}$$

比较式(17.16)与(17.15),可以发现,仅在 $\frac{1}{4}\hbar^2(|\cos\phi-\cos 2\phi|+\cos\phi)\leq\frac{1}{4}\hbar^2$ 条件下,量子力学与隐变量理论吻合.

图17.5显示了在 $\frac{1}{2}\pi\leqslant\phi\leqslant\pi$ 范围内量子力学与贝尔定理符合;但在 $0\leqslant\phi\leqslant\frac{1}{2}\pi$ 范围内不符合. 函数在 $\phi=\pi/3$ 处有极大值 $3\hbar^2/8$. 图中虚线是按(17.7)式计算而得,这与贝尔定理一致,但与量子力学不一致.

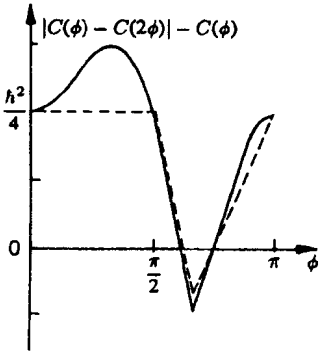


图17.5　对于函数 $|C(\phi)-C(2\phi)|-C(\phi)$,实线是量子力学结果;
虚线是包含"真"自旋的隐变量理论结果.

显然,当参数在量子力学与隐变量理论差别极大的范围内,贝尔不等式是不适用的.

基于这些考虑,对于这类实验,我们必须得出如此结论:**定域决定性隐变量理论不能够重现量子力学获得的结论.**

作为自然科学家,必须确定哪一个理论是正确的,即哪个理论与自然一致. 这样,实验必须证明,二种理论中哪一个给出了更好的预言. 首先,有人可以认为这是不必要的,因为量子力学已经

很好地建立在实验基础上.但是,贝尔定理之前的实验对这特殊问题并未检验与量子力学的一致性.近年来,检验这一问题的实验已经作了不少.虽然第一个实验得到的结果与贝尔定理相符(引发对量子力学正确性的怀疑),但之后更精确的实验结果却与贝尔定理不符,而与量子力学的预言相符.这些实验大多数是测量相关光子对的极化,对这种情况,贝尔定理表达式与式(17.15)[1]稍有不同.(对于我们的讨论,这种很小的差别不能产生新的看法).

量子力学中许多非定域非决定性的特征可通过哥本哈根学派的解释予以避免,他们把实验仪器当作总的量子力学体系的一部分(见下节).作为这类解释的变种,是通过构造隐变量理论引出一个附加公式,也使关联粒子和实验仪器成为一个整体.实际上,建立一种非定域的但是决定性的理论是可能的,它可再现量子力学的结果.这里,在某处测量仪器的状态必受另一处的仪器的影响,即使二台仪器相距尽可能远.这种假设认为:存在一种至今还未知的新的机制以传播二台仪器之间的影响.这类假设似乎是不自然的;而且,这种隐变量理论的概念上的困难与量子力学的情况似乎非常相同.于是就没有理由用另一个理论去替代量子力学.

因此,许多物理学相信非确定性是物理现象的性质.我们通常的源于宏观世界中经验的因果概念,不能直接解释具有量子力学效应的微观过程.没有理由认为自然界无随机性.如果不同的原因能导致相同的效应(物理学中存在许多这样的例子),则认为同一原因能导致不同效应也是合理的.这样,引导场根据生成概率引导其量子的看法似乎是令人信服的概念.实际上,这只是允许对期望值作出预言的一种概念,即预言多次测量的平均值的概念.

17.5 测量理论

在本节中,要更详细地讨论量子力学的测量的真正含义.考虑由波函数$\psi(x)$描述的体系.测量由哈密顿算符$\hat{Q}$表示的物理量q.$\hat{Q}$的本征值q_n是测量这个物理量的一系列的可能的结果.波函数$\psi(x)$可由$\hat{Q}$的本征函数$\phi_n(x)$展开:

$$\psi(x) = \sum_n a_n \phi_n(x) \tag{17.17}$$

故$\hat{Q}$的期望值是

$$\begin{aligned}\langle \hat{Q} \rangle &= \int \psi^* \hat{Q} \psi \mathrm{d}x = \int \Big(\sum_m a_m^* \phi_m^* \Big) \hat{Q} \Big(\sum_n a_n \phi_n \Big) \mathrm{d}x \\ &= \sum_{m,n} a_m^* a_n \int \phi_m^* \hat{Q} \phi_n \mathrm{d}x = \sum_{m,n} a_m^* a_n q_n \int \phi_m^* \phi_n \mathrm{d}x = \sum_n |a_n|^2 q_n ,\end{aligned} \tag{17.18}$$

其中利用了本征函数ϕ_n的正交关系.对于一次测量,其值为q_n的概率是$|a_n|^2$.

现在要问,测量是如何影响体系的.设某次测量,其结果为q_l,测量之后,立即再作重复测量.

---

① 更进一步的资料参见 Clauser 和 Shimony 的文章(见本书第363页的注释).一个新的实验是由 W. Perrie, A. J. Duncan, H. J> Beyer 和 H. Kleinpoppen 所做,并刊登于 Phys. Rev. Lett. **54**, 1790 (1985).

如果要使测量有物理意义，必须要求实验结果不变：第二次测量结果必定也是 q_l. 因为这个值被认为是确定的，故第二次测量的不同结果的概率应是

$$|a_n|^2 = \delta_{nl}$$

这就意味着第二次测量之前，体系的波函数是 ϕ_l. 于是可以说：体系在被测量时的波函数为 ψ；被测量后就发生变化，测量后的体系的状态变为 ϕ_l：

$$\psi \xrightarrow[\text{测量 } Q\text{，其值为 } q_l]{} \phi_l$$

由一次测量而引起波函数的改变称为波函数约化. 测量理论的主要问题是，在什么时刻发生约化.

例如，一个粒子通过双缝实验中的一个狭缝，这并不是对粒子位置的测量，所以，波函数并不约化为位置算符的本征函数，除非是观察粒子究竟穿过二个狭缝中的哪一个. 某些物理学家对此的解释表明量子力学测量要求有人类智慧的观察者在场. 还有其他一些解释，认为一旦实验仪器测得结果，波函数被约化. 另一方面，这样的仪器必能被一个波函数（当然极为复杂）所描述. 这就要回答一个问题：波函数何时发生约化.

这个问题对于严格服从经典力学的宏观物体是可以避开的；例如粒子探测器. 但这种思想有严重的缺陷：经典力学与量子力学之间的界线是不清楚的. 而且，也没有实验表明这种界线的存在.

现在我们通过斯特恩-盖拉赫实验讨论波函数的约化问题. 将仪器沿 z 轴取向（记为 SG_z），一束自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子按 s_z 的二个本征值 $\pm\frac{1}{2}\hbar$ 分裂成二部分，相应的本征矢为 Z_+ 和 Z_-. 实验前，波函数为

$$Z = \frac{(Z_+ + Z_-)}{\sqrt{2}}. \qquad (17.19)$$

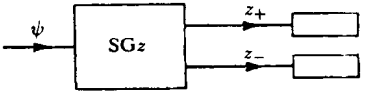


图17.6　斯特恩-盖拉赫实验示意图.

这是一个示意实验，见图17.6.

但是，仅让粒子通过斯特恩-盖拉赫实验的磁场，是无法测量出波函数的约化的. 为了理解这一点，考察以下实验（见图17.7）：

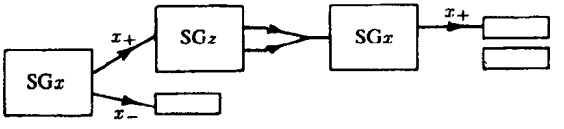


图17.7　多重斯特恩-盖拉赫实验示意图.

让一束 $s_x = \frac{1}{2}\hbar$ 的粒子通过一个方位为 z 轴方向的仪器，从而被分裂成二束. 当二束粒子又合并成一束后，我们无法区分哪个粒子走了哪条路径. 这就无法获得 s_z 值的信息. 如果二条路径间无相位差，则在 x 方向上作第二次测量将产生相同的结果：波函数并未约化（被过滤）成 Z_+ 或 Z_-，而仍然是 Z. 这种考虑表明，为了测量一个自旋分量，探测器必须放在粒子所经过的路径上.

这可由滤掉 SG_z 后面二束中的一束来实现. 这就是说，过滤是由上述的路径上的探测器所作. 于是，因有第二个探测器而使波函数发生约化.

要发展完整的量子力学测量理论，必须在量子力学意义上处理测量仪器. 这就产生了新的问题. 为了说明这一点，让我们再次考察取向为 z 轴的斯特恩-盖拉赫实验装置. 现在，通过的粒子被一个由波函数描述的探测器记录. 探测器有三种可能的状态：记录粒子前是 χ_0；如果 $s_z=\frac{1}{2}\hbar$ 则为 χ_+；如果 $s_z=-\frac{1}{2}\hbar$ 则为 χ_-. 首先，考虑入射粒子处于 $\hat{\boldsymbol{S}}_z$ 的本征态. 如果粒子的自旋由 Z_+ 描述，则包括粒子和探测器的体系总波函数是

$$\psi_0 = Z_+ \chi_0. \tag{17.20}$$

粒子经过仪器之后，体系总波函数是

$$\psi_+ = Z_+ \chi_+. \tag{17.21}$$

当入射粒子是 Z_- 时，则

$$\psi_0 = Z_- \chi_0. \tag{17.22}$$

于是，粒子通过后的态为

$$\psi_- = Z_- \chi_-. \tag{17.23}$$

下面再考虑粒子不是 $\hat{s}_z$ 的本征态的情况. 例如，实验前其波函数是 χ_+. 体系初始总波函数为

$$\psi = \chi_+ \chi_0 = \frac{(Z_+ + Z_-)\chi_0}{\sqrt{2}}. \tag{17.24}$$

体系的时间演化由含时薛定谔方程描述，但体系的哈密顿量不含时. 这样，式(17.24)中的各项都按相应的(17.21)式和(17.23)式随时间演化，故在测量之后，体系总波函数演化成

$$\psi = \frac{(Z_+ \chi_+ + Z_- \chi_-)}{\sqrt{2}} \tag{17.25}$$

上式包含着测量理论中的一些问题. 首先，可看到，探测器状态不是 χ_0, χ_-, χ_+；而是 χ_+ 与 χ_- 的组合. 如果探测器有一根指针，它能停在某个位置，这个位置对应三种可能状态之一. 而式(17.25)则显示了指针可以停在三种态中的某二个态之间的位置. 这样，我们的实验经验就与宏观物体由波函数描述的假定矛盾.

式(17.25)包含的第二个问题是，与波函数约化的假设矛盾，这一假设要求测量后的波函数是 $Z_+\chi_+$ 或 $Z_-\chi_-$.

当试图解上述二个问题时又产生第三个问题. 如果体系——粒子和探测器——被认为是量子力学体系，在测量总体系的态之后，波函数应发生约化. 此时，再用第二台仪器测量探测器的态，测量后，波函数将被约化成 $Z_-\chi_-$ 或 $Z_+\chi_+$. 但这第二台仪器又成为更大的总体系的一部分，更大的总体系的波函数应是式(17.25)形式. 上述步骤可以任意重复进行. 显然，不存这样的“时刻”，此时可确定波函数被约化.

17.6　薛定谔猫

上述那些明显的似是而非的结果可用 E. 薛定谔设想的假想实验生动直观地描述. 假定先前讨论过的量子力学测量结果会触发一支步枪射击一只猫. 总的"实验装置"被放在一只盒子里，之后打开盒子，以观察猫的状态(死或活). 由观察可知测量结果. 与以前的讨论类似，盒子的波函数为 χ_+ 或 χ_-，与猫死或活有关. 包括猫、粒子和探测器在内的盒子总波函数仍由公式(17.25)表示. 当然，在打开盒子之前，猫的状态既非死也非活. 如果我们放弃这一荒谬的结论，则必须问，波函数什么时候约化?是粒子进入仪器时还是猫死的时刻?或者在其他什么时刻?

下面将给出一些建立量子力学的测量理论的尝试以解决由波函数约化引起的所有问题.

17.7　主观理论

E. P. 维格纳(E. P. Wigner)发展了一个能解所有这些问题的理论. 我们都知道，物理世界是通过我们的感观，传入我们的大脑并留在意识中的信息. 因此，维格纳假定：当信息到达大脑时，波函数发生约化. 于是，直到盒子被打开时，粒子、探测器和猫仍保持在由式(17.25)所描述的波函数的状态. 打开后，波函数发生了约化.

尽管这个理论与所有的观察结果相符，但由于各种原因仍不能令人满意. 首先，该理论假定人的意识和大脑与它们所属的物理世界本质上是不同的. 但要人们相信这一假设是困难的. 但用独立于人的存在以及人与自然界相互作用的客观概念去描述自然界是可以的. 而且，全部问题被转移到不能达到的领域：如果全部物理知识都存在于意识中，而这意识并不是物理分析的客体，则物理学(自然科学)就失去了它的客观性. 最后，如果我们不承认客观物理世界的存在，要解释不同人对物理实验结果得出相同的结论也是困难的.

尽管存在上述异议，主观理论的确给出了量子力学测量的解释，并且哲学家和自然科学家认为这是目前可用的最好的解释.

17.8　经典测量

一个完全不同的假设是认为经典力学不仅仅是量子力学的极限；而是一种独立的理论，在这个理论中，任何时刻的测量结果都是完全确定的. 探测器和猫所遵从的物理规律完全不同于原子与原子世界中的粒子所遵从的规律. 当粒子与宏观物体相互作用时，波函数发生约化. 由于这种相互作用不能用量子力学处理，所以上面讨论的问题就不存在了.

这类假设有一个重要缺点，就是引入二种分别用完全不同的方式描述不同大小物体行为的理论. 另一个问题是，如何确定宏观客体与微观客体之间的界限. 这一点仍可用斯特恩-盖拉赫实验表明. 与第一章相同，这个实验通常用原子[而不是更小的微观粒子，如电子]来进行. 原子可能的路径彼此可以相距很远，以至于可把原子当作经典客体处理. 而且，没有理由表明为何实验不能用更重的带自旋的核(如铀核)进行. 以前，我们曾注意到，如果粒子束经磁场分裂后飞行路径又合并起来，则波函数不改变，也无法确定粒子选择了哪条路径. 经典客体也应受引导场引导. 而且，如本章开头讨论的那样，经典粒子束通过双缝后也应产生干涉.

以上述方法进行斯特恩-盖拉赫实验是非常困难的. 通过仪器的二条可能的路径必须是等长的(精确到10^{-6}m)，以构造原先的自旋波函数. 对于经典粒子，检察引导场存在可能性的探索还未进行. 考察电流穿过连接部分的隧道效应的新实验，可证明正是这种探索，经典测量理论只当经典实验结果不同于量子力学预言时才被接受.

17.9 哥本哈根解释

由 N. 玻尔和他在哥本哈根的同事们发展的测量理论长期被广泛接受. 他们的理论的前提是不能把量子力学体系与测量仪器分开. 这样，一个接近 SG_z 仪器的自旋为$\frac{1}{2}$的粒子与类似近 SG_x 的粒子是二个完全不同的体系. 于是波函数约化问题就不会出现，因为波函数的选择(Z_+和 Z_- 或 χ_+和 χ_-)由仪器的细节决定. 按前面所述，如果分开的二束重新合并，这就意味着改变实验装置，也就改变了波函数. 哥本哈根解释得到上述关联粒子体系的实验和理论的支持. 正如我们已看到的，粒子对的行为像一个单一体系，这个体系的性质不能由单个粒子的性质予以解释(参见第15章).

哥本哈根解释的进一步观点是互补性. 一些物理量(如位置和动量，角动量的 x 和 z 分量等)构成互补对. 根据这个观点，自然界的一个基本特性是，如确定了一个变量，则其互补变量就不确定. 偏振光就是一个例子，问线偏振光是左偏振还是右偏振是无意义的. 哥本哈根学派认为，在量子力学中同时确定位置和动量同样是无意义的.

哥本哈根解释并不考虑测量仪器的性质. 尽管它解决了波函数约化问题，但对测宏观物体(包括测量设备)是否必须用波函数或另一种完全不同的理论去处理也仍然不清楚.

17.10 抹不掉的记录

直到现在，我们的讨论已显示了测量结果的量子理论的困难是来源于含时薛定谔方程(产生(17.25)式)与波函数约化假设之间的矛盾. 也许，波函数的约化假设与量子力学薛定谔方程)是

不相容的. 现在，我们将按贝林芬特(Belinfante)的论证仔细考察这一矛盾. 贝林芬特[①]论证指明了这一矛盾并予以解决.

回忆一下，包括粒子和探测器总体系的波函数按量子力学(含时薛定谔方程)应取为 $\psi=(Z_+\chi_+ + Z_-\chi_-)/\sqrt{2}$ [见(17.25)式]；然而，按约化假设，它应当是 $Z_+\chi_+$ 或是 $Z_-\chi_-$. 显然，三个预言都涉及到测量可能结果的概率问题. 因此，它们必不适用于单体系的一次实验；所以，在检验预言之前，必须对同一体系或与其全同的体系作大量实验. 仅当体系处于测量算符的本征态并且具有量子力学所预言的确定值时，单一体系一次测量才是充分的. 大量全同的实验称为一个系综.

让我们考虑波函数为 ψ_+ 的粒子，测量其 SG_z 的系综. 测量之后，如按薛定谔方程，系综处于由式(17.25)形式的波函数描述的"纯态"；如按波函数约化假设，系综将处于"混合态"，即粒子均匀(各一半)地分布在 $\hat{S}_z$ 的二个本征态上.

下面考虑如何确定系综究竟处于"纯态"还是"混合态". 为此，需要一个人或另一台仪器(例如看探测器的计数率)进行第二次测量，由算符 $\hat{Q}$ 描述的测量应当服从约化假定(即记数率能被清楚地读出). 如果体系处于纯态，则 $\hat{Q}$ 的期望值由(17.25)式可得：

$$\langle\hat{Q}\rangle = \frac{1}{2}\int_\tau (Z_+^*\chi_+^* + Z_-^*\chi_-^*)\hat{Q}(Z_+\chi_+ + Z_-\chi_-)\mathrm{d}\tau, \tag{17.26}$$

其中所有标志粒子和仪器的变量都包含在体积元 $\mathrm{d}\tau$ 中. 打开乘号后得

$$\langle\hat{Q}\rangle = \frac{1}{2}\int Z_+^*\chi_+^*\hat{Q}Z_+\chi_+\,\mathrm{d}\tau + \frac{1}{2}\int Z_-^*\chi_-^*\hat{Q}Z_-\chi_-\,\mathrm{d}\tau + \mathrm{Re}\left\{\int Z_+^*\chi_+\hat{Q}Z_-\chi_-\,\mathrm{d}\tau\right\}. \tag{17.27}$$

其中考虑到了 $\hat{Q}$ 的厄米性.

为了计算混合态的性质，必须考虑混合态中 $\hat{Q}$ 的期望值. 这个期望值等于波函数 $Z_+\chi_+$ 和 $Z_-\chi_-$ 各自期望值的平均. 而 $Z_+\chi_+$ 和 $Z_-\chi_-$ 的期望值分别由独立的测量计算而得. 由于二种态中粒子数相同，则有

$$\langle\hat{Q}\rangle' = \frac{1}{2}\int Z_+^*\chi_+^*\hat{Q}Z_+\chi_+\,\mathrm{d}\tau + \frac{1}{2}\int Z_-^*\chi_-^*\hat{Q}Z_-\chi_-\,\mathrm{d}\tau. \tag{17.28}$$

比较(17.27)和(17.28)二式，如果

$$Q_{+-} = \int Z_+^*\chi_+^*\hat{Q}Z_-\chi_-\,\mathrm{d}\tau = 0, \tag{17.29}$$

则二个期望值相等. 由此立即可见，类似的条件也保证物理量 $\hat{Q}$ 的测量结果的分布[不仅仅是式(17.27)和(17.28)那样的平均值]与体系是否为混合态或纯态无关. 如果能证明 Q_{+-} 对所有物理上的算符 $\hat{Q}$ 均为零，则纯态和混合态是不可区分的；从而，约化的假设与量子力学是相容的. 实际上，它就是量子力学的一个结果.

现在，我们考虑二个态 ψ_+ 和 ψ_- 都使积分(17.29)为零的条件. 量 $|Q_{+-}|^2$ 可解释为正比于因

① 参见 F. J. Belinfante: *Measurement and Time Reversal in Objective Quantum Theory* (Pergamon, Oxford 1978).

测量$\hat{Q}$引起态$Z_+\chi_+$与态$Z_-\chi_-$之间跃迁的概率. 如果Q_{+-}为零，则不能跃迁，这意味着粒子不可逆地改变了探测器的态，对此，可以看作被永久记录的事件去描述. 这即通常认为的测量仪器的特征：测量仪器可一直保持记录结果，直到外部作用使它回到初始状态时为止.

这样，我们可看到，波函数的约化是由测量过程本身引起的，即对结果的记录所引起的；而不是由人们的感觉或宏观物体的经典行为所引起的. 进而，还可看到，约化并不是绝对必要的；在作了一个永久记录之后，整个体系可用或者纯态[式(17.25)]或者混态(由约化波函数组成)描述. 然而，选择约化波函数更好，因为对粒子进一步测量结果的处理可不用第一台仪器复杂细节的知识. 约化能使我们描述一个孤立体系而不去考虑与之有可逆相互作用的其他体系；我们可以如此做，但并不必要，因为用纯态描述可得相同结果.

对这个论证的一个异议是，不存在一个完全不可逆的过程，总是会有小的但有限的概率存在，如探测器状态的改变. 这有二种可能：或者仪器保持孤立并发生偶然变化；或者仪器被外部的影响控制(例如被人控制). 在第一种情况下，记录消除意味着测量——约化不发生，正如上面讨论的那样. 在第二种情况下，应注意到，纯态的假设原则上只适用于描述与仪器有相互作用的每一事物的波函数. 尽管实验结果被消除，但相互作用的体系中(可能包括人)探测器状态的信息引发了不可逆变化. 作为一种极端情况，可以认为整个宇宙是一个体系. 但是，如果我们假定不可逆变化的反向概率是有限的，我们就陷入了自相矛盾之中. 因为在宇宙中，现在占据的态实际上在很早以前就已占据，我们无法指出时间是过去了还是未过去. 这里，我们假定(与主观理论相反)我们的思想是物质世界的一部分.

永久记录原理与哥本哈根解释的思想相结合可以得到一个测量过程客观的、经济的量子理论. 然而，此理论并未被普遍接受. 一些科学家认为，当一个永久记录做出时，决定性的困难并不能通过上述的简要描述的理论获得解决.

17.11 分裂的宇宙

现在我们以 E. 埃弗雷特(E. Everett)的概念来结束我们对测量理论的讨论. E. 埃弗雷特的概念建立在宇宙中不可逆变化的思想上，他假定：作为一个测量的结果，宇宙不会终止于各种可能态中的一个. 但是所有可能的结果都会发生. 相应的，宇宙必会分裂成许多不同的且无相互作用因而无相互关联的宇宙. 所以，如果我们观察一个量子力学实验明显的随机性结果，那么所有结果将以完全确定的方式发生. 在分裂宇宙的一个分支中，我们观察到一个特殊结果，但在其他分支中，如我们存在的形式不同，则观察到的结果不同. 当然，宇宙的分裂并不限于测量的进行及过程，而且对每个量子事件都会发生. 这样，可认为宇宙是连续分裂的.

宇宙分裂模型处理波函数约化问题与永久记录的概念方法类似. 类似于(17.29)式的积分等于零，因为态$Z_+\chi_+$和$Z_-\chi_-$现在分属于不同的宇宙且彼此无相互作用. 事实上，在下一节中许多思想都是首先从分裂宇宙中发展起来后并被贝林芬特用于他的模型.

分裂宇宙的概念当然是不经济的，而且，无限多个宇宙也无法被证实. 因为单独的宇宙无互作用，所以，这个模型只被一小部分科学家所接受，尽管其明显的决定性的特点具有吸引力.

17.12　现实问题

物理世界的任何理论的一个基本问题都涉及到真实存在的物质的性质. 这个问题在量子力学中显得特别尖锐，但对这个哲学课题的完整讨论超出了本书范围. 所以只对基本思想作一简短的介绍.

对于量子力学，波函数没有任何直接的物理意义；它仅是一种理论构架，可以用其导出以后的事件的概率. 另一方面，已在本章中看到，量子体系附加性质(即隐变量)的假设导致的结果与实验是矛盾的. 这些性质不包含在波函数中. 如果波函数不是物理的且没有隐变量，那还存在什么呢？

主观论再次提供了这个问题的一个可能的解释. 我们所指出的存在是指那些可通过我们感观能觉察到的东西，所以，它们是真实的. 另一种解释是由实证论提出的. 由于不可觉察的实体存在与否无法证实，因而所考虑的问题就没有意义. 假设我们是巨脑的一部分，在这个巨脑中，宇宙的所有客体及其运动等都以一种组合(如计算机游戏)的形式存在，那么，我们就不可能区别大脑和真实世界.

现实的客观理论的基础可由永久记录的概念给出. 宇宙中，这些记录或不可逆变化是实际存在的. 任何真正的可逆变化是不能被观察到的. 所以，关于它们存在性的论述是毫无意义的. 如果我们认为这些可逆变化是不可观察的，我们就没有必要考查观察者对其的影响. 这样的可逆"事件"对宇宙以后的发展没有影响. 这些不重要的现象等同为回复到一个态上的整个宇宙，它们在其演化过程中已经发生；或者，我们把这些认同为每天自旋为$\frac{1}{2}$的粒子穿过一个斯特恩-盖拉赫实验的通道而其轨迹并未记录下来. 这样，量子力学就是一个理论框架，它使我们能预言宇宙中相继的不可逆的事件. 尽管我们谈论波函数和粒子，但只有它们的不可逆效应才是客观存在的.

最后，我们再强调一下，本章的目的并不在于解决量子力学的概念问题，而是展示一些问题以及对其许多可能的有趣的解释. 在预言诸如能谱、跃迁概率、截面等方面，量子力学已取得了非凡的成功. 然而，对科学哲学问题的考虑能丰富我们的想象，并有助于人们对世界乃至于人类自身更深刻的认识.

名词索引

2-旋量	Two-spinors	267
4-旋量	Four-spinor	267
γ射线	Gamma rays	3
γ矩阵	Gamma matrices	280
δ函数	Delta function	87
δ势	Delta potential	101

A

A. M. 勒让德	Legendre, Adrien Marie	84
A. 爱因斯坦	Einstein, Albert	5
A. 康普顿	Compton, Arthur Holly	6
A. 兰德	Lande, Alfred	313
埃伦费斯特定理	Enrenfest's theorem	150
爱因斯坦-德哈斯实验	Einstein-de Haas experiment	260

B

巴耳末系	Balmer series	3
伴算符	Adjoint operator	332
贝尔定理	Bell's theorem	364
背景辐射	Background radiation	23
本征表象	Eigenrepresentation	262
本征方程	Eigenvalue equation	58
本征函数	Eigenfunctions	57
本征模	Normal modes	305
本征频率	Eigenfrequency	236
本征矢	Eigenvetor	332
本征微分	Eigendifferential	86
本征振动	Eigenoszillations	17
本征值	Eigenvalue	57
变分原理	Variational principles	231
标积	Scalar product	35
表象	Representation	197
表象理论	Representation theory	197

波	Waves	28
波包	Wave packet	27
波长	Wavelength	25
波恩近似	Born approximation	245
波函数	Wave function	32
波函数约化	Wave function reduction	367
波粒二象性	Wave particle duality	1
玻尔半径	Bohr radius	51
玻尔磁子	Bohr magneton	184
玻尔频率	Bohr frequencies	233
玻耳兹曼分布	Boltzmann distribution	15
玻耳兹曼统计学	Boltzmann statistics	103
玻恰末符号	Pochammer symbols	129
玻色-爱因斯坦分布	Bose-Einstein distribution	19
玻色-爱因斯坦统计学	Bose-Einstein statistics	103
玻色子	Bosons	103
泊松括号	Poisson bracket	153
不含时微扰	Time-independent perturbation	236
布拉格条件	Bragg's condition	30
布拉开系	Brackett series	182
布洛赫函数	Bloch function	121

C

C. F. 高斯	Gauss, Carl Friedrich	147
C. G. 雅可比	Jacobi, Carl Gustav	54
C. J. 戴维逊	Davission, Clinton Joseph	53
C. 厄密	Hermite, Charles	83
测量理论	Measurement theory	366
产生算符	Creation operator	139
长波辐射	Long-wave radiation	9
超几何	Hypergeometric	128
超几何函数	Hypergeometric function	128
超几何级数	Hypergeometric series	129
超几何微分方程	Hypergeometric differential equation	128
超精细结构	Hyperfine structure	260
传播函数	Propagator	347
磁化强度	Magnetization	268
磁矩	Magnetic moment	4

磁量子数	Magnetic quantum number	177
D		
D. R. 哈特瑞	Hartree, Douglas Rayner	196
D. 希耳伯	Hilbert, David	54
达朗伯方程	D'Alembert equation	13
大爆炸模型	Big Bang Model	22
代数表示	Algebraic representation	351
单位矩阵	Unit matrix	202
弹性散射	Elastic scattering	245
导向场	Guiding field	32
德拜-谢乐法	Debye-Scherrer method	29
德布罗意波	De Broglie wave	25
德布罗意波长	De Broglie wavelength	29
等幂性	Idempotency	241
狄拉克方程	Dirac equation	278
狄拉克记号法	Dirac notation	57
缔合勒让德多项式	Associated Legendre polynomial	77
缔合勒让德微分方程	Associated Legendre differential equation	77
电磁场	Electromagnetic field	17
电荷分布	Charge distribution	247
电荷密度	Charge density	117
电离能	Ionization energy	182
电流	Currents	182
电流密度	Electrical current density	268
电偶极-电四极相互作用	Dipole-quadrupole interaction	324
电偶极强度	Dipole strength	256
电四极-电四极相互作用	Quadrupole-quadrupole interaction	324
电子密度	Electron density	179
电子自旋	Electron spin	259
刁(矢)	Bra	57
叠加原理	Superposition principle	39
定态	Stationary states	118
定态微扰	Stationary perturbation	216
定态微扰论	Stationary perturbation theory	216
定态薛定谔方程	Stationary schrodinger equation	95
定域性	Locality	359
动量表象	Momentum representation	197

动量守恒	Conservation of momemtum	151
动量算符	Momentum operator	197
动量转移	Momentum transfer	246
动能	Kinetic energy	69
动能算符	Kinetic energy operator	38
度规张量元	Metric tensor	156
短波辐射	Short-wave radiation	9
对角(化)的	Diagonal	202
对易关系	Commutation relations	262
对易子	Commutator	56
多粒子哈密顿	Many-particle Hamiltonian	287
多重结构	Multiplet structure	259
多重态	Multiplet	300

E

E. A. 海勒拉斯	Hylleraas, Egil Andersen	328
E. E. 库末	Kummer, Ernst Eduard	147
E. I. 弗里德荷姆	Fredholm, Erik Ivar	215
E. N. 拉盖尔	Laguerre, Edmond Nicolas	147
E. 费米	Fermi, Enrico	126
E. 施密特	Schmit, Erhard	83
E. 泰勒	Teller, Edward	327
E. 薛定谔	Schrodinger, Erwin	125
厄密	Hermitian	55
厄密多项式	Hermite polynomials	130
厄密算符	Hermitian operator	65
厄密性	Hermiticity	61
二次量子化	Second quantization	142
二分裂	Binary fission	294
二能级交叉	Two-state level crossing	224
二体裂变	Two-body fission	294

F

F. S. 布拉开	Brackett, F. S.	196
F. 伦敦	London, Fritz	327
F. 帕邢	Paschen, Friedrich	196
发射率	Emittance	20
反常塞曼效应	Anomalous Zeeman effect	300

反对称的	Anticommuting	262
反对易关系	Anticommutation relations	263
反对易子	Anticommutator	56
反射	Reflection	9
反射系数	Coefficient of reflection	101
范德瓦耳斯	van der Waals, Johannes Diderik	328
范德瓦耳斯作用	van der Waals interaction	323
方位量子数	Azimuthal quantum number	177
方向量子化	Quantization of direction	69
放射性衰变	Radioactive decay	294
费米-狄拉克统计学	Fermi-Dirac statistics	103
费米黄金规则	Fermi's golden rule	243
费米气体	Fermi gas	108
费米子	Fermions	103
分辨本领	Resolving power	46
分布函数	Distribution function	103
分立谱	Discrete spectrum	58
夫兰克-赫兹实验	Franck-Hertz experiment	4
弗里德荷姆积分方程	Fredholm integral equation	208
辐射场辐射通量	Radiant flux Radiation-field	10
辐射率	Radiance	10
辐射能	Radiant flux Radiation-energy	21
辐射通量	Radiant flux Radiation	9
辐射跃迁	Radiant flux Radiation-transitions	165
负折射	Negative refraction	256
复共轭矩阵	Complex conjugate matrix	202
傅里叶	Fourier	41
傅里叶变换	Fourier transformation	197
傅里叶分析	Fourier decomposition	41
傅里叶积分	Fourier integral	235

G

G. 格林	Green, George	148
G. 赫兹	Hertz, Gustav	7
G. 乌伦贝克	Uhlenbeck, Georg Eugen	276
概率	Probability	32
概率密度	Probability density	32
干涉图样	Interference patterns	29

干涉现象	Interference phenomena	25
高斯波包	Gaussian wave packet	49
高斯定律	Gauss's law	117
哥本哈根解释	Copenhagen interpretation	370
格林定理	Green's theorem	145
格林函数	Green's function	347
共价键	Homeopolar binding	320
共振行为	Resonance behaviour	236
光的波动理论	Wave theory of light	1
光电效应	Photoelectric effect	1
光量子	Light quanta	1
光子	Photons	1
归一化	Normalization	51
规范变换	Gauge transformation	166
规范不变性	Gauge invariance	166
鬼场	Ghostfield	32

H

H. 赫兹	Hertz, Heinrich Rudolf	5
H. 普安卡雷	Poincare, Henri	163
H. 韦伯	Weber, Heinrich	146
H. 韦尔	Weyl, Claus Hugo Hermann	83
哈密顿	Hamiltonian	38
哈密顿方程	Hamilton equations	167
哈密顿算符	Hamiltonian operator	38
哈特瑞法	Hatree method	185
海森伯表象	Heisenberg representation	213
海森伯不确定原理	Heisenberg uncertainty principle	42
海森伯绘景	Heisenberg picture	213
亥姆霍兹方程	Helmholtz equation	13
氦原子	Helium atom	317
含时微扰	Time-dependent perturbation	232
合流超几何函数	Confluent hypergeometric-function	130
合流超几何微分方程	Confluent hypergeometric differential equation	128
核磁子	Nuclear magneton	260
赫维赛德阶梯函数	Heaviside's step function	91
黑体	Black body	9
黑体辐射	Black body radiation	11

互补性	Complementarity	370
幻核	Magic nuclei	98
回磁因子	Gyromagnetic factor	184
回转磁比	Gyromagnetic ratio	286
混合谱	Mixed spectrum	336

J

J.C.斯莱特	Slater, John Clarke	328
J.L.拉格朗日	Lagrange, Joseph Louis	163
J.R.里德伯	Rydberg, Janne (John) Robert	195
J.巴耳末	Balmer, Johann Jakob	195
J.夫兰克	Franck, James	7
J.金斯	Jeans, James Hopwood	23
J.瑞利	Rayleigh, John Williams Strutt	23
J.斯塔克	Stark, Johannes	257
迹	Trace	334
基本粒子	Elementary particles	29
基尔霍夫定理	Kirchhoff's theorem	17
基矢	Basis vectors	119
基态	Ground state	141
基元磁单极	Elementary magnetic monopoles	261
简并	Degeneracy	63
简并态	Degenerate states	59
简单塞曼效应	Simple Zeeman effect	272
简正的	Normal	305
简正坐标	Normal coordinates	305
交换简并	Exchange degeneracy	316
交换能	Exchange energy	318
交换作用	Exchange interaction	185
角动量	Angular momentum	5
角动量垒	Angular momentum barrier	143
角动量守恒	Conservation of Angular momentum	151
角动量算符	Angular momentum operator	38
结合能	Binding energy	39
结合能	binding energy	323
截面	Cross-section	250
介电常数	Dielectric constant	253
紧致的	Compact	330

经典的理想气体	Ideal classical gas	110
径向量子数	Radial quantum number	174
久期方程	Secular equation	220
矩阵	Matrix	202
矩阵表示	Matrix representation	202
矩阵乘法	Multiplication of matrix	202
矩阵元	Matrix element	64
决定论	Determinism	358
均方偏差	Mean-square deviation	58

K

康普顿波长	Compton wavelength	3
康普顿谱线	Compton line	3
康普顿散射公式	Compton scattering formula	3
康普顿效应	Compton effect	2
柯西主值	Cauchy's principle value	91
壳模型	Shell models	98
可测量性	Measurability	63
可观察量	Observable	55
克莱因-戈登方程	Klein-Gordon equation	95
克利福德代数	Clifford algebra	280
克罗尼希-彭尼模型	Kronig-Penney model	121
空腔辐射	Cavity radition	10
库仑规范	Coulomb gauge	13
库仑势	Coulomb potential	164
库末微分方程	Kummer differential equation	130

L

L. D. 朗道	Landau, Lew Dawidowitsch	195
L. 玻耳兹曼	Boltzmann, Ludwig	125
L. 德布罗意	De Brolie, Prince Louis Victor	53
拉比	Rabi, Isaac Isidor	277
拉比实验	Rabi experiment	270
拉盖尔多项式	Laguerre polynomials	130
拉格朗日乘子	Lagrange multipliers	103
拉格朗日括号	Lagrange bracket	158
拉莫	Larmor, Sir Joseph	277
拉莫频率	Larmor frequency	269

莱曼系	Lyman series	182
兰德因子	Lande factor	301
朗道能级	Landau levels	173
朗道-齐纳效应	Landau-Zener effect	225
朗道态	Landau states	171
勒让德多项式	Legendre polynomial	68
勒让德微分方程	Legendre differential equation	77
离心项	Centrifugal term	173
里德伯常数	Rydberg constant	179
里兹变分法	Ritz Variational method	230
里兹并合原理	Ritz combination principle	3
里兹-帕邢系	Ritz-Paschen series	182
力矩	Torque	4
粒子流密度	Particle current density	209
粒子数守恒	Conservation of particle number	117
连续谱	Continuous spectrum	58
连续谱波函数	Continuum wave function	33
连续谱-连续谱跃迁	Continuum-continuum transition	237
连续性方程	Continuity equation	117
量子统计学	Quantum statistics	103
零点能	Zero-point energy	101
零点压强	Zero-point pressure	110
流密度	Current density	268
卢瑟福散射公式	Rutherford scattering formula	250
罗德里戈茨循环公式	Rodriguez recurrence formula	74
洛仑兹力	Lorentz force	164

M

M. 玻恩	Born, Max	53
M. 劳厄	Laue, Max von	53
M. 普朗克	Planck, Max	24
模	Norm	330

N

N. 玻尔	Bohr, Niels Hendrik David	195
内在角动量	Intrinsic angular momentum	259
能带	Energy bands	125
能量表象	Energy representation	199

能量量子化	Quantization of energy	4
能量守恒	Conservation of energy	151
能量算符	Energy operator	66
能隙	Gaps	125

O

O. 斯特恩	Stern, Otto	7

P

P. A. M. 狄拉克	Dirac, Paul Adrien Maurice	84
P. 埃伦费斯特	Ehrenfest, Paul	162
P. 布里克	Brix, Peter	257
P. 德拜	Debye, Petrus Josephus Wilhelmus	6
P. 勒纳德	Lenard, Philipp	5
P. 塞曼	Zeeman, Pieter	277
帕邢系	Paschen series	182
泡利方程	Pauli equation	266
泡利矩阵	Pauli matrices	262
泡利矩阵的完备性	Completeness of the Pauli matrices	281
泡利原理	Pauli principle	103
偏差	Deviation	57
平方可和函数	Square-summable function	333
平方可积函数	Square-integrable function	55
平方斯塔克效应	Quadratic Stark effect	220
平均值	Mean value	36
平面波	Plane wave	25
平移算符	Translational operator	71
普安卡雷定理	Poincare's theorem	158
普丰德系	Pfund series	182
普朗克常数	Planck's constant	2
普朗克辐射定律	Planck's radiation law	9
谱系	Spectral series	3
谱项	Spectral term	179

Q

期望值	Expectation value	36
氢分子	Hydrogen molecule	320
氢原子	Hydrogen atom	173

氢原子谱	Spectrum of hydrogen atom	179
氢原子中的电流	Currents in the hydrogen atom	182
球面波	Spherical wave	120
球谐函数	Spherical harmonics	68
球谐函数加法定理	Addition theorem of spherical harmonics	81
球坐标	Spherical coordinates	157
曲线坐标	Curvilinear coordinates	153
全同粒子	Identical particles	314
群速度	Group velocity	26

R

R. 霍夫斯塔克	Hofstadter, Robert	257
热平衡	Thermal equilibrium	10
刃(矢)	Ket	57
轫致辐射	Bremsstrahlung	237
瑞利-金斯辐射定律	Rayleigh-Jeans radiation law	9

S

S. A. 古德史密特	Goudsmit, Samuel Abraham	276
S. D. 泊松	Possion, Simeon Denis	162
S. N. 玻色	Bose, Satyendra Nath	125
S 矩阵	S matrix	210
S 算符	S operator	210
塞曼效应	Zeeman effect	272
三分裂	Ternary fission	294
三体裂变	Three-body fission	294
三维谐振子	Three dimensional harmonic oscillator	142
散射	Scattering	29
散射角	Scattering-angle	3
散射截面	Scattering-cross-section	250
散射矩阵	Scattering matrix	210
上升算符	Raising operator	140
声子	Phonon	142
声子数算符	Phonon number operator	142
施瓦茨不等式	Schwartz's inequality	330
时间无关薛定谔方程	Time-independent Schrodinger equation	127
时间相关	Time dependence	34
时间相关薛定谔方程	Time-dependent Schrodinger equation	149

实证论	Positivism	373
矢量空间	Vector space	35
矢势	Vector potential	164
试验波函数	Test wave functions	231
守恒	Conservation	151
数目算符	Number operator	140
双分裂	Doublet splitting	259
双原子分子	Diatomic molecule	189
斯莱特行列式	Slater determinant	316
斯塔克效应	Stark effect	220
斯忒藩-玻耳兹曼定律	Stefan-Boltzmann law	20
斯特恩-盖拉赫实验	Stern-Gerlach experiment	4
斯特林公式	Stirling's formula	103
四矢量	Four-vector	94
算符	Operator	38
算符的表象	Representation of operators	200
算符函数	Operator function	55
隧道效应	Tunnel effect	138

T

T. 莱曼	Lyman, Theodore	195
太阳常数	Solar constant	21
态密度	Density of states	109
态矢	State vector	35
逃逸能	Escape energy	2
铁磁性	Ferromagnetism	261
同位旋	Isotopic spin	263
投影定理	Projection theorem	301
投影算符	Projection operator, Projector	240
透射系数	Coefficient of transmission	102
团放射衰变	Cluster radioactivity	294
团结构	Cluster structure	294

W

W. A. 福克	Fock, Wladimir Alexandrowitsch	196
W. J. 德哈斯	De Haas, Wonder Johannes	276
W. K. 海森伯	Heisenberg, Werner Karl	54
W. 盖拉赫	Gerlach, Walter	7

W.海特勒	Heitler, Walter Heinrich	327
W.里兹	Ritz, Walter	7
W.泡利	Pauli, Wolfgang	276
W.维恩	Wien, Wilhelm	24
完全的	Complete	330
完全反对称张量	Complete antisymmetric tensor	261
完全性关系	Completeness relation	35
完全正交系	Complete orthonormal system	330
微分算符	Differential operator	38
微粒说	Corpuscle theory	1
微扰	Perturbation	216
微扰参数	Perturbation-parameter	216
微扰论	Perturbation theory	216
微扰算符	Perturbation-operator	223
韦伯微分方程	Weber's differential equation	127
韦尔包	Weyl packet	240
韦尔本征微分	Weyl's eigendifferentials	60
维恩定律	Wien's law	9
维恩位移定律	Wien's displacement law	21
维里定理	Virial theorem	70
位形点	Configuration point	287
位形空间	Configuration space	287
位置空间	Configuration space	206
物质波	Matter waves	26

X

X射线	X-rays	2
吸收	Absorption	15
吸收频率	Absorption frequency	255
希耳伯空间	Hilbert space	35
系综	Ensemble	371
下降算符	Lowering operator	140
线性矢量空间	Linear vector space	329
线性斯塔克效应	Linear Stark effect	220
线性算符	Linear operator	55
线性微扰	Linear perturbation	228
相对论能量动量关系	Relativistic energy-momentum relation	26
相对运动	Relative motion	190

相互作用表象	Interaction representation	214
相互作用绘景	Interaction picture	215
相速度	Phase velocity	26
箱归一化	Box normalization	33
小参数	Smallness parameter	216
谐振微扰	Harmonic perturbation	227
谐振子,简谐振子	Harmonic oscillator	127
形状因子	Form factor	248
旋量	Spinor	264
旋量波函数	Spinor wave function	267
薛定谔表象	Schrodinger representation	213
薛定谔方程	Schrodinger equation	94
薛定谔方程的矩阵形式	Schrodinger equation in matrix form	212
薛定谔绘景	Schrodinger picture	213

Y

雅可比坐标	Jacobi coordinates	192
湮灭算符	Annihilation operator	139
衍射	Diffraction	29
幺正	Unitary	208
幺正变换	Unitary transformation	208
幺正算符	Unitary operator	338
一次化,线性化	Linearization	278
隐变量理论	Hidden-variable theory	360
有界的	Bounded	331
有界线性算符	Bounded linear operator	331
有效势	Effective potenial	190
诱致发射	Induced emission	15
宇称	Parity	99
宇宙黑体辐射	Cosmic black body radiation	22
约化质量	Reduced mass	190
跃迁概率	Transition probability	15
运动常数	Constant of motion	232
运动动量	Kinetic momentum	164

Z

折射率	Reflection index	256
真空	Vacuum	142

真空态	Vacuum state	352
振动态	Vibrational states	191
正交(的)	Orthogonal	202
正交关系	Orthogonality relation	201
正交归一(的)	Orthonormal	35
正交归一关系	Orthonormality relation	34
正交归一函数系	Orthogonal function system	59
正交归一化法	Orthogonalization method	60
正交归一基	Orthonormal basis	35
正交函数	Orthogonal functions	202
正交函数系	Orthonormal function system	34
正交系	Orthonormal-system	330
正则动量	Canonical momentum	164
直积构架	Direct-product formation	339
直积空间	Direct-product space	339
指向(方向)量子化	Directional quantization	5
质量密度	Mass density	118
质心运动	Centre-of-mass motion	190
质心运动	Centre-of-mass motion	302
中心势	Central potential	70
周期势	Periodic potential	121
主观论	Subjectivism	373
主量子数	Principal quantum number	145
转动态	Rotational states	191
转置矩阵	Transposed matrix	202
准连续近似	Quasicontinous approximation	109
准连续谱	Quasi-continuum	97
自伴	Self-adjoint	55
自发跃迁	Spontaneous transition	15
自旋	Spin	258
自旋电流密度	Spin-current density	268
自旋翻转	Spin-flip	270
自旋共振	Spin resonance	270
自旋-轨道耦合	Spin-orbit coupling	216
自旋空间	Spin space	298
自旋兰德因子	Spin-Lande factor	286
自旋运动	Spin precession	269
自由传播	Free propagation	346

自由粒子	Free particles	343
总动量守恒	Conservation of total momentum	289
总角动量守恒	Conservation of total Angular momentum	295
最概然距离	The most probable distance	178
最小耦合	Minimal coupling	164
坐标表象	Coordinate representation	197