理论物理学习辅导丛书

周世勋　编

量子力学教程

学习辅导书

张宏宝

高等教育出版社

策划编辑　刘　伟
责任编辑　张冰峰
封面设计　李卫青
责任绘图　杜晓丹
版式设计　王　莹
责任校对　杨凤玲
责任印制

内容提要

本书是为周世勋编《量子力学教程》配套的学习辅导书。本书每一章都对基本内容进行了总结，对教材中全部习题给出了分析和解题思路，并作出了解答，对部分习题还介绍了实际科研中的背景，帮助学生加强对所学知识的理解，巩固和提高学习效果。

本书可供使用周世勋编《量子力学教程》的学生作为学习辅导书，也可供教师或使用其他量子力学教材的读者参考。

图书在版编目（**CIP**）数据

量子力学教程学习辅导书/张宏宝. —北京：高等教育出版社，2004.11

ISBN 7-04-015566-4

Ⅰ. 量… Ⅱ. 张… Ⅲ. 量子力学-高等学校-教学参考资料 Ⅳ. 0413.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2004）第 099192 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-64054588
社　　址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网　　址	http://www.hep.edu.cn
总　　机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经　　销	新华书店北京发行所		
印　　刷			
开　　本	850×1168　1/32	版　　次	年　月　第 1 版
印　　张	3.5	印　　次	年　月　第　次印刷
字　　数	80 000	定　　价	5.70 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有　侵权必究

物料号：**15566-00**

前　言

本书是和周世勋先生的《量子力学教程》配套的学习辅导书。对于初学者来说，学好量子力学不是一件很容易的事，尤其是领会其基本概念，这需要多想，多练，再多想，也就是要经历一个把书“由薄读厚，再由厚读薄”的学习历程。希望本书能成为学生在这一过程中的好帮手，能引导他们把握学习重点，理清解题思路，领会量子力学的精髓，提高学习质量。本书对主教材的每一章的内容先作了简要的总结，然后给出了习题的分析和解题思路，并给出了解题过程，希望学生能从中掌握解决量子力学问题的一般方法。书中对部分习题还介绍了实际科研中的背景，帮助学生加强对所学知识的理解，巩固和提高学习效果。

北京交通大学的李文博教授和安徽阜阳师范学院的马涛教授审阅了全书，并提出了许多宝贵的建议，同时在编写过程中，向北京师范大学裴寿镛教授的多次请教使编者受益匪浅，在此编者向他们致以诚挚的感谢。

因编者水平有限，错误、疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者

2004 年 2 月

目　　录

第一章　绪论 …… 1

第二章　波函数和薛定谔方程 …… 11

第三章　量子力学中的力学量 …… 24

第四章　态和力学量的表象 …… 50

第五章　微扰理论 …… 62

第六章　散射 …… 77

第七章　自旋与全同粒子 …… 89

第一章　绪　　论

1. 旧量子论的精髓

当人类的触角延伸到微观领域时，微观世界的量子现象便展现出来，其中最重要的性质，也即是旧量子论的精髓便是由德布罗意提出的微观粒子的波粒二象性. 微观粒子的这种波粒二象性是通过以下关系相联系的：

$$E = h\nu = \hbar\omega,$$

$$\boldsymbol{p} = \frac{h}{\lambda}\boldsymbol{n} = \hbar\boldsymbol{k}.$$

2. 旧量子论的应用

把旧量子论尤其是旧量子论的精髓——微观粒子的波粒二象性应用于微观领域，解释了很多现象，这包括：

（1）过去长期认为光是波动的，这早已被光的干涉和衍射现象所证实，但黑体辐射与光电效应，以及康普顿效应证实了光又具有粒子性.

（2）同样，过去长期认为电子是粒子的，但玻尔和索末菲发现的量子化条件，以及戴维孙和革末所做的电子衍射实验证实了电子又具有波动性.

1.1 由黑体辐射公式导出维恩位移定律:能量密度极大值所对应的波长 λ_m 与温度 T 成反比,即

$$\lambda_m T = b(\text{常量});$$

并近似计算 b 的数值,准确到二位有效数字.

解 根据普朗克的黑体辐射公式

$$\rho_\nu \,\mathrm{d}\nu = \frac{8\,\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\mathrm{d}\nu, \tag{1}$$

以及

$$\lambda\nu = c, \tag{2}$$

$$\rho_\nu \mathrm{d}\nu = -\rho_\lambda \mathrm{d}\lambda, \tag{3}$$

有

$$\rho_\lambda = -\rho_\nu \frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}\lambda}$$

$$= -\rho_\nu(\lambda)\frac{\mathrm{d}\left(\frac{c}{\lambda}\right)}{\mathrm{d}\lambda}$$

$$= \frac{\rho_\nu(\lambda)}{\lambda^2} \cdot c$$

$$= \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1},$$

这里的 ρ_λ 的物理意义是黑体内波长介于 λ 与 $\lambda + \mathrm{d}\lambda$ 之间的辐射能量密度.

本题关注的是 λ 取何值时,ρ_λ 取得极大值,因此,就得要求 ρ_λ 对 λ 的一阶导数为零,由此可求得相应的 λ 的值,记作 λ_m. 但要注意的是,还需要验证 ρ_λ 对 λ 的二阶导数在 λ_m 处的取值是否小于零,如果小于零,那么前面求得的 λ_m 就是要求的. 具体如下:

$$\rho'_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^6} \cdot \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}\left(-5 + \frac{hc}{\lambda kT} \cdot \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{-\frac{hc}{\lambda kT}}}\right) = 0$$

$$\Rightarrow \qquad -5 + \frac{hc}{\lambda kT} \cdot \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{-\frac{hc}{\lambda kT}}} = 0$$

$$\Rightarrow \qquad 5(1-\mathrm{e}^{-\frac{hc}{\lambda kT}})=\frac{hc}{\lambda kT}.$$

如果令 $x=\dfrac{hc}{\lambda kT}$,则上述方程为

$$5(1-\mathrm{e}^{-x})=x.$$

这是一个超越方程. 首先,易知此方程有解:$x=0$,但经过验证,此解是平庸的;另外的一个解可以通过逐步近似法或者数值计算法获得:$x=4.97$,经过验证,此解正是所要求的. 这样则有

$$\lambda_{\mathrm{m}}T=\frac{hc}{xk}.$$

把 x 以及三个物理常量代入到上式便知

$$\lambda_{\mathrm{m}}T=2.9\times10^{-3}\mathrm{m}\cdot\mathrm{K}.$$

这便是维恩位移定律. 据此,我们知道如果物体温度升高的话,辐射的能量分布的峰值向较短波长方面移动. 这样便会根据热物体(如遥远星体)的发光颜色来判定温度的高低.

1.2 在 0 K 附近,钠的价电子能量约为 3 eV,求其德布罗意波长.

解 根据德布罗意波粒二象性的关系,可知

$$E=h\nu,$$

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

如果所考虑的粒子是非相对论性的电子($E_{\text{动}}\ll\mu_{\mathrm{e}}c^2$),那么

$$E=\frac{p}{2\mu_{\mathrm{e}}};$$

如果我们考察的是相对论性的光子,那么

$$E=pc.$$

注意到本题所考虑的钠的价电子的动能仅为 3 eV,远远小于电子的质量与光速平方的乘积,即 0.51×10^{6}eV,因此利用非相对论性的电子的能量 – 动量关系式. 这样,便有

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

$$= \frac{h}{\sqrt{2\mu_e E}}$$

$$= \frac{hc}{\sqrt{2\mu_e c^2 E}}$$

$$= \frac{1.24 \times 10^{-6}}{\sqrt{2 \times 0.51 \times 10^6 \times 3}}\text{m}$$

$$= 0.71 \times 10^{-9}\text{m}$$

$$= 0.71\ \text{nm}.$$

在这里,利用了

$$hc = 1.24 \times 10^{-6}\text{eV} \cdot \text{m},$$

以及

$$\mu_e c^2 = 0.51 \times 10^6\text{eV}.$$

最后,对

$$\lambda = \frac{hc}{\sqrt{2\mu_e c^2 E}}$$

作一点讨论. 从上式可以看出,当粒子的质量越大时,这个粒子的波长就越短,因而这个粒子的波动性较弱,而粒子性较强;同样的,当粒子的动能越大时,这个粒子的波长就越短,因而这个粒子的波动性较弱,而粒子性较强. 由于宏观世界的物体质量普遍很大,因而波动性极弱,显现出来的都是粒子性. 这种波粒二象性,从某种意义来说,只有在微观世界才能显现.

1.3 氦原子的动能是 $E = \frac{3}{2}kT$(k 为玻耳兹曼常数),求 $T = 1$ K 时,氦原子的德布罗意波长.

解 根据

$$1\ k \cdot \text{K} = 10^{-3}\text{eV}\ ,$$

知本题的氦原子的动能为

$$E=\frac{3}{2}kT=\frac{3}{2}k\cdot \mathrm{K}=1.5\times10^{-3}\mathrm{eV},$$

显然远远小于 $\mu_{核}c^2$. 这样,便有

$$\begin{aligned}\lambda &=\frac{hc}{\sqrt{2\mu_{核}c^2E}}\\ &=\frac{1.24\times10^{-6}}{\sqrt{2\times3.7\times10^{9}\times1.5\times10^{-3}}}\mathrm{m}\\ &=0.37\times10^{-9}\mathrm{m}\\ &=0.37\ \mathrm{nm}.\end{aligned}$$

这里,利用了

$$\mu_{核}c^2=4\times931\times10^{6}\mathrm{eV}=3.7\times10^{9}\mathrm{eV}.$$

最后,再对德布罗意波长与温度的关系作一点讨论. 由某种粒子构成的温度为 T 的体系,其中粒子的平均动能的数量级为 kT,这样,其相应的德布罗意波长就为

$$\lambda=\frac{hc}{\sqrt{2\mu c^2E}}=\frac{hc}{\sqrt{2\mu kc^2T}}.$$

据此可知,当体系的温度越低,相应的德布罗意波长就越长,这时这种粒子的波动性就越明显,特别是当波长长到比粒子间的平均距离还长时,粒子间的相干性就尤为明显. 因此这时就不能用经典的描述粒子统计分布的玻耳兹曼分布,而必须用量子的描述粒子的统计分布——玻色分布或费米分布.

1.4 利用玻尔 – 索末菲的量子化条件,求:

(1) 一维谐振子的能量;

(2) 在均匀磁场中作圆周运动的电子轨道的可能半径.

已知外磁场 $H=10\ \mathrm{T}$,玻尔磁子 $M_{\mathrm{B}}=9\times10^{-24}\mathrm{J}\cdot\mathrm{T}^{-1}$,试计算动能的量子化间隔 ΔE,并与 $T=4\ \mathrm{K}$ 及 $T=100\ \mathrm{K}$ 的热运动能量相比较.

解　玻尔－索末菲的量子化条件为

$$\oint p\mathrm{d}q = nh,$$

其中 q 是微观粒子的一个广义坐标，p 是与之相对应的广义动量，回路积分是沿运动轨道积一圈，n 是正整数.

（1）设一维谐振子的劲度常数为 k，谐振子质量为 μ，于是有

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2}kx^2.$$

这样，便有

$$p = \pm\sqrt{2\mu\left(E - \frac{1}{2}kx^2\right)}.$$

这里的正负号分别表示谐振子沿着正方向运动和沿着负方向运动，一正一负正好表示一个来回，运动了一圈. 此外，根据

$$E = \frac{1}{2}kx^2,$$

可解出

$$x_{\pm} = \pm\sqrt{\frac{2E}{k}}.$$

这表示谐振子的正负方向的最大位移. 这样，根据玻尔－索末菲的量子化条件，有

$$\int_{x_-}^{x_+}\sqrt{2\mu\left(E - \frac{1}{2}kx^2\right)}\mathrm{d}x + \int_{x_+}^{x_-}(-)\sqrt{2\mu\left(E - \frac{1}{2}kx^2\right)}\mathrm{d}x = nh$$

$$\Rightarrow \quad \int_{x_-}^{x_+}\sqrt{2\mu\left(E - \frac{1}{2}kx^2\right)}\mathrm{d}x + \int_{x_-}^{x_+}\sqrt{2\mu\left(E - \frac{1}{2}kx^2\right)}\mathrm{d}x = nh$$

$$\Rightarrow \quad \int_{x_-}^{x_+}\sqrt{2\mu\left(E - \frac{1}{2}kx^2\right)}\mathrm{d}x = \frac{n}{2}h.$$

为了积分上述方程的左边，作以下变量代换：

$$x = \sqrt{\frac{2E}{k}}\sin\theta.$$

这样，便有

$$\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{2\mu E\cos^2\theta}\,\mathrm{d}\left(\sqrt{\frac{2E}{k}}\sin\,\theta\right) = \frac{n}{2}h$$

$$\Rightarrow \qquad \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{2\mu E}\cos\,\theta \cdot \sqrt{\frac{2E}{k}}\cos\,\theta\mathrm{d}\theta = \frac{n}{2}h$$

$$\Rightarrow \qquad \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} 2E \cdot \sqrt{\frac{\mu}{k}}\cos^2\,\theta\mathrm{d}\theta = \frac{n}{2}h.$$

这时，令上式左边的积分为 A. 此外，再构造一个积分

$$B = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} 2E \cdot \sqrt{\frac{\mu}{k}}\sin^2\theta\mathrm{d}\theta.$$

这样，便有

$$A + B = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} 2E \cdot \sqrt{\frac{\mu}{k}}\mathrm{d}\theta = 2E\pi \cdot \sqrt{\frac{\mu}{k}}, \tag{1}$$

$$\begin{aligned} A - B &= \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} 2E \cdot \sqrt{\frac{\mu}{k}}\cos\,2\theta\mathrm{d}\theta \\ &= \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} E\sqrt{\frac{\mu}{k}}\cos\,2\theta\mathrm{d}(2\theta) \\ &= \int_{-\pi}^{\pi} E\sqrt{\frac{\mu}{k}}\cos\psi\,\mathrm{d}\psi, \end{aligned}$$

这里 $\psi = 2\theta$. 这样，就有

$$A - B = \int_{-\pi}^{\pi} E\sqrt{\frac{\mu}{k}}\mathrm{d}\sin\,\psi = 0. \tag{2}$$

根据式(1)和(2)，便有

$$A = E\pi\sqrt{\frac{\mu}{k}}.$$

这样，便有

$$E\pi\sqrt{\frac{\mu}{k}} = \frac{n}{2}h$$

$$\Rightarrow \qquad E = \frac{n}{2\pi}h\sqrt{\frac{\mu}{k}}$$

$$= n\hbar\sqrt{\frac{\mu}{k}},$$

其中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

最后,对此解作一点讨论. 首先,注意到谐振子的能量被量子化了;其次,这量子化的能量是等间隔分布的.

(2) 当电子在均匀磁场中作圆周运动时,有

$$\mu\frac{v^2}{R} = qvB$$

$$\Rightarrow \qquad p = \mu v = qBR.$$

这时,玻尔 – 索末菲的量子化条件就为

$$\int_0^{2\pi} qBR\mathrm{d}(R\theta) = nh$$

$$\Rightarrow \qquad qBR^2 \cdot 2\pi = nh$$

$$\Rightarrow \qquad qBR^2 = n\hbar.$$

又因为动能 $E = \frac{p}{2\mu}$,所以,有

$$E = \frac{(qBR)^2}{2\mu} = \frac{q^2B^2R^2}{2\mu}$$

$$= \frac{qBn\hbar}{2\mu} = nB \cdot \frac{q\hbar}{2\mu}$$

$$= nBM_{\mathrm{B}},$$

其中,$M_{\mathrm{B}} = \frac{q\hbar}{2\mu}$是玻尔磁子. 这样,发现量子化的能量也是等间隔的,而且

$$\Delta E = BM_{\mathrm{B}}.$$

具体到本题,有

$$\Delta E = 10 \times 9 \times 10^{-24}\mathrm{J} = 9 \times 10^{-23}\mathrm{J}.$$

根据动能与温度的关系式

$$E = \frac{3}{2}kT,$$

以及

$$1k \cdot \mathrm{K} = 10^{-3}\mathrm{eV} = 1.6 \times 10^{-22}\mathrm{J},$$

可知，当温度 $T = 4$ K 时，

$$E = 1.5 \times 4 \times 1.6 \times 10^{-22}\mathrm{J} = 9.6 \times 10^{-22}\mathrm{J};$$

当温度 $T = 100$ K 时，

$$E = 1.5 \times 100 \times 1.6 \times 10^{-22}\mathrm{J} = 2.4 \times 10^{-20}\mathrm{J}.$$

显然，两种情况下的热运动所对应的能量要大于前面的量子化的能量的间隔.

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

解 关于两个光子转化为正负电子对的动力学过程，如两个光子以怎样的概率转化为正负电子对的问题，严格来说，需要用到相对性量子场论的知识去计算，但当涉及到这个过程的运动学方面，如能量守恒，动量守恒等，我们不需要用那么高深的知识去计算. 具体到本题，两个光子能量相等，因此当对心碰撞时，转化为正负电子对所需的能量最小，因而所对应的波长也就最长，而且，有

$$E = h\nu = \mu_e c^2.$$

此外，还有

$$E = pc = \frac{hc}{\lambda}.$$

于是，有

$$\frac{hc}{\lambda} = \mu_e c^2$$

$$\Rightarrow \quad \lambda = \frac{hc}{\mu_e c^2}$$

$$= \frac{1.24 \times 10^{-6}}{0.51 \times 10^{6}}\mathrm{m}$$

$$= 2.4 \times 10^{-12}\mathrm{m}$$

$$= 2.4 \times 10^{-3}\,\mathrm{nm}.$$

尽管这是光子转化为电子的最大波长，但从数值上看，也是相当小的. 我们知道，电子是自然界中最轻的有质量的粒子. 如果光子转化为像正反质子对之类的更大质量的粒子，那么所对应的光子的最大波长将会更小. 这从某种意义上告诉我们，当涉及到粒子的衰变，产生，转化等问题，一般所需的能量是很大的. 能量越大，粒子间的转化等现象就越丰富，这样，也许就能发现新粒子，这便是世界上在造越来越高能的加速器的原因：期待发现新现象、新粒子、新物理.

第二章　波函数和薛定谔方程

1. 概率[①]波函数与薛定谔方程

电子作为粒子，描述其状态的不再是位置与动量，而是概率波函数 $\psi(x,y,z,t)$. $|\psi(x,y,z,t)|^2$ 解释为在 t 时刻，在点 (x,y,z) 找到电子的概率密度，显然，有

$$\iiint |\psi(x,y,z,t)|^2 \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = 1,$$

以及 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta}\psi(x,y,z,t)$ 与 $\psi(x,y,z,t)$ 描述电子的同一个状态. 这便是量子力学对旧量子论的波粒二象性的重新认识.

此外，概率波函数满足态叠加原理：当 $\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_n$ 是体系可能的状态时，它们的线性叠加

$$\psi = \sum_{i=1}^{n} c_i\psi_i$$

也是体系的一个可能状态；也可以说，当体系处于状态 ψ 时，体系部分的处于态 $\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_n$ 中.

最后，电子的概率波函数所满足的运动方程为薛定谔方程：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + U(\boldsymbol{r})\psi.$$

据此，可以得到概率守恒方程：

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \nabla\cdot\boldsymbol{J} = 0,$$

---

① 全国自然科学名词审定委员会 1996 年公布的《物理学名词》中将“几率”统一称为“概率”，主教材中仍使用“几率”一词.

其中 $w=\psi^*\psi$，$\boldsymbol{J}=\dfrac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}(\psi\overset{\nabla}{}\psi^*-\psi^*\overset{\nabla}{}\psi)$. 相应的，可以得到质量守恒定律、电荷守恒定律和波函数的三个标准条件：有限性、连续性和单值性.

2. 定态方程与一维问题

如果上述薛定谔方程中的势能 $U(\boldsymbol{r})$不含时间，那么方程的解总可以写作

$$\psi=\sum_n c_n\psi_n(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_n}{\hbar}t},$$

其中，$\psi_n(\boldsymbol{r})$满足定态薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar\overset{\nabla}{}}{2\mu}^2\psi_n+U(\boldsymbol{r})\psi_n=E_n\psi_n.$$

此方程也称为哈密顿算符 $\hat{H}=-\dfrac{\hbar\overset{\nabla}{}}{2\mu}^2+U(\boldsymbol{r})$的本征值方程，$E_n$称为算符 $\hat{H}$ 的第 n 个本征值，ψ_n 称为算符的第 n 个本征函数.

特别地，把

$$\psi_n(\boldsymbol{r},t)=\psi_n(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_n}{\hbar}t}$$

称为定态波函数，它所描述的电子状态称为定态，当电子处于定态时，其能量具有确定值，而且其概率密度和概率流密度都与时间无关.

当把定态薛定谔方程用于一维空间情形时，有两类问题：其一为束缚态问题，如一维无限深势阱和线性谐振子；其二为散射问题，如势垒贯穿.

一维问题不仅简单，易于处理，而且随着技术的发展，也有实际的应用价值，更为重要的是，一维问题已经展示了量子力学的典型效应，如束缚态能级的量子化和隧道效应等.

2.1 证明在定态中，概率流密度与时间无关.

解 当一个系统处于定态时，那么它的波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 必能写作

$$\phi(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E}{\hbar}t},$$

据此，便知

$$\psi^{*}(\boldsymbol{r},t)=\phi^{*}(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{E}{\hbar}t}$$

这样，概率流密度

$$\boldsymbol{J}=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}(\psi\ \overset{\nabla}{\ }\psi^{*}-\psi^{*}\ \overset{\nabla}{\ }\psi)=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}(\phi\ \overset{\nabla}{\ }\phi^{*}-\phi^{*}\ \overset{\nabla}{\ }\phi),$$

显然与时间无关，这从某种意义上说明上述波函数称为定态波函数，名副其实.

2.2 由下列两定态波函数计算概率流密度：

（1）$\psi_1=\frac{1}{r}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}$，　　（2）$\psi_2=\frac{1}{r}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}$.

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

解 在解本题之前，首先给出一个函数的梯度在球坐标系下的表达式，即

$$\overset{\nabla}{\ }f=\boldsymbol{e}_r\frac{\partial f}{\partial r}+\boldsymbol{e}_\theta\frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial\theta}+\boldsymbol{e}_\varphi\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial f}{\partial\varphi}.$$

$$\begin{aligned}(1)\quad \boldsymbol{J}_1&=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}\left[\frac{1}{r}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}\ \overset{\nabla}{\ }\left(\frac{1}{r}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}\right)-\frac{1}{r}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}\ \overset{\nabla}{\ }\left(\frac{1}{r}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}\right)\right]\\&=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}\left[\frac{1}{r}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}\boldsymbol{e}_r\left(-\frac{1}{r^2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}-\frac{\mathrm{i}k}{r}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}\right)-\right.\\&\quad\left.\frac{1}{r}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}\boldsymbol{e}_r\left(-\frac{1}{r^2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}+\frac{\mathrm{i}k}{r}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}\right)\right]\\&=\frac{\hbar k}{\mu r^2}\boldsymbol{e}_r,\end{aligned}$$

这便意味着 $\boldsymbol{J}_1$ 的指向是向外的，即 ψ_1 表示向外传播的球面波.

（2）同理，可以得到 ψ_2 的概率流密度

$$\boldsymbol{J}_2 = -\frac{\hbar k}{\mu r^2}\boldsymbol{e}_r,$$

这里的负号就意味着 $\boldsymbol{J}_2$ 的指向是向内的，即 ψ_2 表示向内传播的球面波.

2.3 一粒子在一维势场

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

中运动，求粒子的能级和对应的波函数.

解　在量子力学中，一维薛定谔方程扮演着非常重要的角色. 其一，一维问题是微分方程中最简单、最基础的问题，通过解一维薛定谔方程，不但使我们了解到量子力学中最不同于经典力学的结果，如能量的量子化和势垒的贯穿等，还是我们解更高维薛定谔方程的基础，如经典的氢原子的结构问题和现代的黑洞的结构问题，这些问题通过分离变量，最终化成求解一维薛定谔方程问题. 其二，随着现代科学技术的发展，在实验室中已经制成了一维的或准一维的系统，这样，求解一维薛定谔方程对于理解这些系统的性质起着至关重要的作用. 最后要指出的是，一维薛定谔方程的求解一般有两大类：一类是束缚态的求解，即求解束缚态的能级及相应的波函数；一类是散射问题，即求解散射态的反射系数、透射系数以及相应的波函数. 这两类问题实质上也是整个初等量子力学所关注的最主要的两类问题. 具体到本题，显然是一维薛定谔方程中的束缚态问题. 具体求解如下.

在势阱内（$0\leqslant x\leqslant a$），一维薛定谔方程的定态波动方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}=E\psi$$

$$\Rightarrow\qquad \frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}=-\frac{2\mu E}{\hbar^2}\psi,$$

其中 $E>0$，如果令 $k=\dfrac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}$，则上述方程为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}=-k^2\psi.$$

于是上述方程的解可表为

$$\psi=A\sin kx+B\cos kx.$$

但是因为势壁无限高，从物理上考虑，粒子是不可能穿透势壁的，因而该粒子的波函数在势壁上及势阱外为零. 特别地，由于有

$$\psi(0)=0,$$

以及

$$\psi(a)=0.$$

这样，可根据第一个边界条件知

$$B=0.$$

于是波函数为

$$\psi=A\sin kx\quad(A\neq 0).$$

再根据第二个边界条件，有

$$A\sin ka=0.$$

这就意味着

$$ka=n\pi,$$

$$k=\frac{n\pi}{a},$$

其中 n 为正整数. 这样，我们便求出了粒子的能级和对应的波函数

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

$$\psi=\begin{cases}\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\left(\dfrac{n\pi x}{a}\right), & 0\leqslant x\leqslant a,\\ 0, & x<0\text{ 或 }x>a.\end{cases}$$

得出上述结论前，利用了波函数的归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(x)|^2\mathrm{d}x=1,$$

即 $$\int_0^a |A|^2 \sin^2 kx \mathrm{d}x = 1,$$

得 $$\int_0^a \sin^2 kx \mathrm{d}kx = \frac{k}{|A|^2},$$

积分得 $$\frac{ka}{2} = \frac{k}{|A|^2},$$

于是, $$|A| = \sqrt{\frac{2}{a}},$$

不失一般性,取 $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$.

最后,作几点说明. 首先,既然 n 为正整数,所以能量的最小值为 $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}$,这又是纯粹量子效应的零点能. 其二,对于无限方势阱,量子化的能量间隔不是等距的. 其三,显然,方势阱的宽度越小,相应的能级越高,这也可以看作是海森伯不确定性原理的一个表现:当方势阱的宽度越小,那么粒子位置的不确定度就越小,这样,根据海森伯不确定性原理,粒子的动量的不确定度就越大,于是,相应的能量便越高. 其四,从波函数的形式,我们知道,基态波函数没有节点,第一激发态有一个节点,第 k 个激发态有 k 个节点,这表明:当粒子的能级越高,其相应的波函数的空间分布上的起伏就越厉害.

2.4 证明教材中(2.6 – 14)式中的归一化常数是 $A' = \frac{1}{\sqrt{a}}$.

解 已知粒子的波函数为

$$\psi = \begin{cases} A' \sin \frac{n\pi}{2a}(x + a), & |x| < a, \\ 0, & |x| \geqslant a. \end{cases}$$

这样,波函数的归一化条件便为

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 \mathrm{d}x = 1$$

$$\Rightarrow \qquad \int_{-a}^{a} |A'|^2 \sin^2 \frac{n\pi(x+a)}{2a} \mathrm{d}x = 1.$$

这时,令上式的左边为 A,再构造

$$B = \int_{-a}^{a} |A'|^2 \cos^2 \frac{n\pi(x+a)}{2a} \mathrm{d}x.$$

于是,便有

$$A + B = |A'|^2 \cdot 2a,$$

$$\begin{aligned} B - A &= \int_{-a}^{a} |A'|^2 \cos \frac{n\pi(x+a)}{a} \mathrm{d}x \\ &= \int_{-a}^{a} |A'|^2 \frac{a}{n\pi} \mathrm{d}\sin \frac{n\pi(x+a)}{a} \\ &= 0. \end{aligned}$$

所以

$$A = |A'|^2 a.$$

这样,归一化条件就定出

$$|A'|^2 a = 1$$

$$\Rightarrow \qquad |A'|^2 = \frac{1}{a}$$

$$\Rightarrow \qquad |A'| = \sqrt{\frac{1}{a}}$$

$$\Rightarrow \qquad A' = \sqrt{\frac{1}{a}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}, \qquad \alpha \in \mathbf{R}.$$

由于量子力学中波函数的特殊性质,即如果两个波函数相差一个常数的模为 1 的相位因子,那么这两个波函数将描述相同的物理状态. 据此,只需在其中选择一个波函数即可. 对于本题,选择 $\alpha = 0$,即 $A' = \sqrt{\frac{1}{a}}$;也可以选择 $\alpha = \pi$,这样 $A' = -\sqrt{\frac{1}{a}}$. 当然还有许多别的选择方式. 这种选择是完全人为的. 如果有人选择了 $A' = \sqrt{\frac{1}{a}}$,有人选择了 $A' = -\sqrt{\frac{1}{a}}$,我们心里必须清楚,他们的选择都是对的,而且是描述相同的物理状态.

2.5 求一维谐振子处在第一激发态时概率最大的位置.

解 求解一维谐振子处在第一激发态 $\psi_1(x)$ 时概率最大的位置,实质上也就是求解 $|\psi_1(x)|^2$ 取最大值时 x 所对应的值. 我们知道

$$\psi_1(x)=\left(\frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2}{2}x^2}\cdot 2\alpha x,$$

这里的 $\alpha=\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}$,$\mu$ 为谐振子的质量. 于是,有

$$|\psi_1(x)|^2=\frac{2\alpha^3}{\sqrt{\pi}}x^2\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2}.$$

这样,
$$\frac{\mathrm{d}|\psi_1(x)|^2}{\mathrm{d}x}=\frac{2\alpha^3}{\sqrt{\pi}}[2x\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2}+x^2\cdot(-2\alpha^2x)\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2}]$$

$$=\frac{2\alpha^3}{\sqrt{\pi}}(2x-2\alpha^2x^3)\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2}.$$

由 $\frac{\mathrm{d}|\psi_1(x)|^2}{\mathrm{d}x}=0$,可以得到

$$2x-2\alpha^2x^3=0$$

$$\Rightarrow \qquad x=\pm\frac{1}{\alpha}\text{或}\,x=0.$$

经过对 $|\psi_1(x)|^2$ 的二阶导数的验证,可以发现:

$x=0$ 时,$|\psi_1(x)|^2$ 取极小值(其实也就是零);

$x=\pm\frac{1}{\alpha}$ 时,$|\psi_1(x)|^2$ 取最大值.

最后,作一点讨论. $|\psi_1(x)|^2$ 的极小值的位置除了 $x=0$,实质上还有 $x=\pm\infty$,但总的来说,这是平庸的解,是所有束缚态系统的普遍性质. 此外,注意到 $|\psi_1(x)|^2$ 取最大值的位置是左右对称的,本质上是由于势场是左右对称的,符合对称性原理的精神,即对称的原因将产生对称的结果.

2.6 在一维势场中运动的粒子，势能对原点对称：$U(-x)=U(x)$，证明粒子的定态波函数具有确定的宇称.

解 设某定态波函数满足以下方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+U(x)\psi(x)=E\psi(x).$$

下面证明，$\varphi(x)=\psi(-x)$这一新的波函数也满足上面的定态方程.

首先，要注意到

$$U(x)\varphi(x)=U(x)\psi(-x)=U(-x)\psi(-x),$$

以及

$$E\varphi(x)=E\psi(-x).$$

此外，还有

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi(x)}{\mathrm{d}x^2}=\frac{\mathrm{d}^2\psi(-x)}{\mathrm{d}x^2}.$$

综合以上各式，有

$$\begin{aligned}
&-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2\varphi(x)}{\mathrm{d}x^2}+U(x)\varphi(x)\\
=&-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2\psi(-x)}{\mathrm{d}^2x}+U(-x)\psi(-x)\\
=&E\psi(-x)\\
=&E\varphi(x).
\end{aligned}$$

故得证.

如果属于能量 E 的本征态是非简并的，那么，上面的结果就意味着

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

据此可知 $c^2=1$，因而有

$$c=\pm 1.$$

于是，有

当 $\psi(-x)=\psi(x)$时，称该波函数为偶宇称；

当 $\psi(-x)=-\psi(x)$时，称该波函数为奇宇称.

但是，如果属于能量 E 的本征值是简并的，特别地，

$$\psi(-x)\neq c\psi(x),$$

这时，可以构造两个与之相关的波函数

$$f(x)=\psi(x)+\psi(-x),$$

$$g(x)=\psi(x)-\psi(-x).$$

据此，可知

$$f(-x)=f(x),$$

因而具有偶宇称；

$$g(-x)=-g(x),$$

因而具有奇宇称.

以上结果本质上是根据哈密顿的对称性去推知它的本征态的对称性. 一般地，如果属于某一能量的本征态是非简并的，那么，此能量本征态会携带哈密顿算符的对称性. 但是，如果属于某一能量的本征态是简并的，那么并不是其中的每一个本征态都会携带哈密顿算符的对称性，但总可以通过它们的某种组合使之携带哈密顿算符的对称性.

2.7 一粒子在一维势阱

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

中运动，求束缚态（$0<E<U_0$）的能级所满足的方程.

解　粒子的波函数所满足的定态薛定谔方程是

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2\mu E}{\hbar^2}\psi=0, \quad |x|\leqslant a, \tag{1}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}-\frac{2\mu(U_0-E)}{\hbar^2}\psi=0, \quad |x|>a. \tag{2}$$

为简便起见，令 $k_1=\frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}$，$k_2=\frac{\sqrt{2\mu(U_0-E)}}{\hbar}$，则方程（1）和（2）可写为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+k_1^2\psi=0,\qquad |x|\leqslant a,\tag{3}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}-k_2^2\psi=0,\qquad |x|>a.\tag{4}$$

束缚态 $0<E<U_0$，所以 k_1,k_2 都是大于零的实数，则方程(3)和(4)的解为

$$\psi_{\mathrm{I}}=A\mathrm{e}^{k_2x},\qquad x<-a\qquad (x\to-\infty\text{ 时},\psi_{\mathrm{I}}\text{ 有限}),$$

$$\psi_{\mathrm{II}}=B\cos\ k_1x,\quad |x|\leqslant a\qquad (\text{偶宇称}),$$

$$\psi_{\mathrm{II}}=B\sin\ k_1x,\quad |x|\leqslant a\qquad (\text{奇宇称}),$$

$$\psi_{\mathrm{III}}=A\mathrm{e}^{-k_2x},\qquad x>a\qquad (x\to\infty\text{ 时},\psi_{\mathrm{III}}\text{ 有限}).$$

再根据波函数的单值性和连续性，有

偶宇称

$$\begin{cases}A\mathrm{e}^{-k_2a}=B\cos\ k_1a,&(5)\\ k_2A\mathrm{e}^{-k_2a}=k_1B\sin\ k_1a;&(6)\end{cases}$$

奇宇称

$$\begin{cases}A\mathrm{e}^{-k_2a}=-B\sin\ k_1a,&(7)\\ k_2A\mathrm{e}^{-k_2a}=k_1B\cos\ k_1a.&(8)\end{cases}$$

由式(6)/(5)得　　$\tan\ k_1a=\dfrac{k_2}{k_1}$(偶宇称)；　　(9)

由式(7)/(8)得　　$\tan\ k_1a=-\dfrac{k_1}{k_2}$(奇宇称).　　(10)

将 k_1,k_2 的表达式分别代入(9)，(10)式，并利用 $\tan^2\theta=\sec^2\theta-1$ 和 $\cot^2\theta=\csc^2\theta-1$ 化简，整理得到

$$\begin{cases}\cos\left(\dfrac{\sqrt{2\mu a^2}}{\hbar}\cdot\sqrt{E}\right)=\sqrt{\dfrac{E}{U_0}}&(\text{偶宇称}),\quad(11)\\ \sin\left(\dfrac{\sqrt{2\mu a^2}}{\hbar}\cdot\sqrt{E}\right)=\sqrt{\dfrac{E}{U_0}}&(\text{奇宇称}),\quad(12)\end{cases}$$

即为束缚态($0<E<U_0$)的能级所满足的方程.

2.8 分子间的范德瓦耳斯力所产生的势能可以近似地表示为

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

求束缚态的能级所满足的方程.

解 根据题意,对束缚态情况能级 $E<0$. 在区域Ⅰ($x<0$)中,因势能为无穷大,所以波函数为

$$\psi_{\mathrm{I}}=0,\quad x<0.$$

在区域Ⅱ($0\leqslant x<a$)中,波函数满足方程

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\mathrm{II}}}{\mathrm{d}x^2}-k_2^2\psi_{\mathrm{II}}=0,\quad 0\leqslant x<a,$$

其中,$k_2=\dfrac{\sqrt{2\mu(U_0-E)}}{\hbar}$. 此方程的解为

$$\psi_{\mathrm{II}}=A\mathrm{e}^{-k_2x}+A'\mathrm{e}^{k_2x},\quad 0\leqslant x<a.$$

在区域Ⅲ($a\leqslant x\leqslant b$)中,波函数满足方程

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\mathrm{III}}}{\mathrm{d}x^2}+k_3^2\psi_{\mathrm{III}}=0,\quad a\leqslant x\leqslant b,$$

其中,$k_3=\dfrac{\sqrt{2\mu(E+U_1)}}{\hbar}$. 此方程的解为

$$\psi_{\mathrm{III}}=B\sin(k_3x+\delta),\quad a\leqslant x\leqslant b.$$

在区域Ⅳ($x>b$)中,波函数满足方程

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\mathrm{IV}}}{\mathrm{d}x^2}-k_4^2\psi_{\mathrm{IV}}=0,\quad x>b,$$

其中,$k_4=\dfrac{\sqrt{-2\mu E}}{\hbar}$. 此方程的解为

$$\psi_{\mathrm{IV}}=C\mathrm{e}^{-k_4x},\quad x>b\quad (x\to\infty\text{ 时},\psi_{\mathrm{IV}}\to 0,\text{有限}).$$

利用波函数的单值性和连续性,有

在 $x=0$ 处，$A+A'=0$.

在 $x=a$ 处，

$$\begin{cases} A\mathrm{e}^{-k_2a}+A'\mathrm{e}^{k_2a}=B\sin(k_3a+\delta), \\ -k_2A\mathrm{e}^{-k_2a}+k_2A'\mathrm{e}^{k_2a}=k_3B\cos(k_3a+\delta) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \quad \tan(k_3a+\delta)=\frac{k_3}{k_2}\cdot\frac{\mathrm{e}^{k_2a}-\mathrm{e}^{-k_2a}}{\mathrm{e}^{k_2a}+\mathrm{e}^{-k_2a}}=\frac{k_3}{k_2}\cdot\mathrm{th}(k_2a). \qquad (1)$$

在 $x=b$ 处，

$$\begin{cases} B\sin(k_3b+\delta)=C\mathrm{e}^{-k_4b}, \\ k_3B\cos(k_3b+\delta)=-k_4C\mathrm{e}^{-k_4b} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \quad \tan(k_3b+\delta)=-\frac{k_3}{k_4}. \qquad (2)$$

将式(1)和(2)代入关系式

$$\tan[k_3(a-b)]=\frac{\tan(k_3a+\delta)-\tan(k_3b+\delta)}{1+\tan(k_3a+\delta)\tan(k_3b+\delta)},$$

得到

$$\tan[k_3(a-b)]=\frac{k_3k_4\mathrm{th}(k_2a)+k_2k_3}{k_2k_4-k_3^2\mathrm{th}\ k_2a},$$

其中，

$$\mathrm{th}(k_2a)=\frac{\mathrm{e}^{k_2a}-\mathrm{e}^{-k_2a}}{\mathrm{e}^{k_2a}+\mathrm{e}^{-k_2a}}.$$

第三章　量子力学中的力学量

1. 力学量的厄米性

在量子力学中，任一力学量 F 用作用于波函数上的厄米算符描述. 厄米算符的定义是

$$\int \psi^* \hat{F} \phi \mathrm{d}\tau = \int (\hat{F}\psi)^* \phi \mathrm{d}\tau,$$

其中，ψ 和 ϕ 是任意波函数.

据此可知，力学量的本征值是实数，它们的本征函数可以组成正交完备系. 如果把体系的波函数 $\psi(x)$ 用算符 $\hat{F}$ 的本征函数展开，即

$$\psi(x) = \sum_n c_n \phi_n(x),$$

其中，$\hat{F}\phi_n(x) = \lambda_n \phi_n(x)$. 这时，$\psi(x)$ 态中测量力学量 $\hat{F}$ 得到结果为 λ_n 的概率是 $|c_n|^2$. 据此可知，力学量 $\hat{F}$ 在 $\psi(x)$ 态中的平均值为

$$\bar{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi \mathrm{d}\tau = \sum_n \lambda_n |c_n|^2.$$

此外，如果一个力学量在经典力学中有对应的量，则表示这个力学量的算符由经典表示中将动量 $\boldsymbol{p}$ 用算符 $-\mathrm{i}\hbar\nabla$ 代换得出.

最后给出几个具体的表示力学量的算符及其本征值与本征函数.

宇称算符 $\hat{P}$：本征值 ± 1，本征函数 $\psi(x) = \pm\psi(-x)$.

位置算符 $\hat{\boldsymbol{x}}$：本征值 $\boldsymbol{x}_0$，本征函数 $\delta(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_0)$.

动量算符 $\hat{\boldsymbol{p}}$：本征值 $\boldsymbol{p}$，本征函数 $\psi_p = \dfrac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}$ 或

$$\psi_p = \frac{1}{L^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{i}{\hbar} p \cdot r}.$$

角动量算符 $\hat{L}^2, \hat{L}_z$：本征值 $l(l+1)\hbar^2, m\hbar, m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l$. 本征函数 $Y_{lm}(\theta, \varphi), \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$.

氢原子哈密顿算符 $\hat{H}$：本征值 $-\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2 n^2}$，本征函数

$$R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

2. 力学量的对易性

对易关系是两力学量间非常重要的关系，其定义为

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

如果两个算符对易，则这两个算符有组成正交完备系的共同本征函数. 这是一个重要的定理，其逆定理也成立. 据此，一体系所处状态可以由这一体系的力学量的完全集合确定，而且，一般地，在完全集合中力学量的数目与体系的自由度的数目相等.

最后要指出的是根据算符间的对易关系可以得到著名的海森伯不确定性原理，即

$$\overline{(\Delta \hat{F})^2} \cdot \overline{(\Delta \hat{G})^2} \geqslant \frac{\bar{k}^2}{4},$$

其中 $i\hat{k} = [\hat{F}, \hat{G}]$，$\bar{k}$ 为 $\hat{k}$ 在态 ψ 中的平均值.

3. 力学量的演化性

一般来说，一力学量的平均值会随时间演化的，因为根据薛定谔方程，我们有

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = \overline{\frac{\partial \hat{F}}{\partial t}} + \frac{1}{i\hbar} \overline{[\hat{F}, \hat{H}]}.$$

据此可知，如果算符 $\hat{F}$ 不显含时间，而且与哈密顿算符 $\hat{H}$ 对易，则 $\hat{F}$ 的平均值不随时间改变，这种力学量称为守恒量，也称运动恒量.

3.1 一维谐振子处在基态 $\psi(x)=\sqrt{\frac{\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}}}}\mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}-\frac{\mathrm{i}}{2}\omega t}$，求：

（1）势能的平均值 $\overline{U}=\frac{1}{2}\mu\omega^2\overline{x^2}$；

（2）动能的平均值 $\overline{T}=\frac{\overline{p^2}}{2\mu}$；

（3）动量的概率分布函数.

解 （1）已知一维谐振子基态波函数 $\psi(x)=\sqrt{\frac{\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}}}}\mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2}{2}x^2-\frac{\mathrm{i}}{2}\omega t}$，则势能平均值为

$$\begin{aligned}\overline{U}&=\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(x)\hat{U}\psi(x)\mathrm{d}x\\&=\int_{-\infty}^{\infty}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}}}}\mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}+\frac{\mathrm{i}}{2}\omega t}\cdot\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}}}}\mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}-\frac{\mathrm{i}}{2}\omega t}\mathrm{d}x\\&=\frac{\alpha\mu\omega^2}{2\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}x^2\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2}\mathrm{d}x.\end{aligned}$$

令 $\xi=\alpha x$，利用

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty}\xi^2\mathrm{e}^{-\xi^2}\mathrm{d}\xi&=\int_0^{\infty}\xi^{2\times\left(\frac{3}{2}-1\right)}\mathrm{e}^{-\xi^2}\mathrm{d}\xi^2\\&=\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\\&=\frac{\sqrt{\pi}}{2},\end{aligned}$$

得

$$\begin{aligned}\overline{U}&=\frac{\alpha\mu\omega^2}{2\sqrt{\pi}}\cdot\frac{1}{\alpha^3}\cdot\frac{\sqrt{\pi}}{2}\\&=\frac{\mu\omega^2}{4\alpha^2}\\&=\frac{\mu\omega^2}{4}\cdot\frac{\hbar}{\mu\omega}\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{4}\hbar\omega,$$

其中，$\alpha^2 = \frac{\mu\omega}{\hbar}$.

（2）动能平均值为

$$\overline{T} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\frac{\hat{p}^2}{2\mu}\psi(x)\mathrm{d}x$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}}}}\mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}+\frac{\mathrm{i}}{2}\omega t}\frac{\hat{p}^2}{2\mu}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}}}}\mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}-\frac{\mathrm{i}}{2}\omega t}\mathrm{d}x$$

$$= \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{-\hbar^2}{2\mu}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}}\mathrm{d}x$$

$$= \frac{-\alpha\hbar^2}{2\mu\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}}(-\alpha^2)(1-\alpha^2x^2)\mathrm{d}x$$

$$= \frac{\alpha^3\hbar^2}{2\mu\sqrt{\pi}}\left(\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha^2x^2}\mathrm{d}x - \alpha^2\int_{-\infty}^{\infty} x^2\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2}\mathrm{d}x\right)$$

$$= \frac{\alpha^3\hbar^2}{2\mu\sqrt{\pi}}\left(\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} - \alpha^2 \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha^3}\right)$$

$$= \frac{\alpha^2\hbar^2}{4\mu}$$

$$= \frac{\hbar^2}{4\mu} \cdot \frac{\mu\omega}{\hbar}$$

$$= \frac{1}{4}\hbar\omega.$$

（3）将一维谐振子基态波函数 $\psi(x)$ 用动量算符 $\hat{p}_x$ 的本征函数展开，有

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} c_{p_x}(t)\psi_{p_x}(x)\mathrm{d}p_x,$$

其中，$\psi_{p_x}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_xx}$，则动量的概率分布振幅为

$$c_{p_x}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{p_x}^{*}(x)\psi(x)\mathrm{d}x$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_x x} \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}}}} \mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2} - \frac{\mathrm{i}}{2}\omega t}\mathrm{d}x$$

$$= \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{2}\omega t}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}}}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2} - \frac{\mathrm{i}p_x x}{\hbar}}\mathrm{d}x$$

$$= \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{2}\omega t}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}}}} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{p_x^2}{2\hbar^2\alpha^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2}{2}\left(x + \frac{\mathrm{i}p_x}{\hbar\alpha^2}\right)^2}\mathrm{d}x$$

$$= \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{2}\omega t}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}}}} \cdot \frac{\sqrt{2\pi}}{\alpha} \mathrm{e}^{-\frac{p_x^2}{2\hbar^2\alpha^2}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\alpha\hbar\pi^{\frac{1}{2}}}} \mathrm{e}^{-\frac{p_x^2}{2\hbar^2\alpha^2} - \frac{\mathrm{i}}{2}\omega t}.$$

这样，动量的概率分布函数

$$|c_{p_x}(t)|^2 = \frac{1}{\alpha\hbar\pi^{\frac{1}{2}}} \mathrm{e}^{-\frac{p_x^2}{\hbar^2\alpha^2}}.$$

最后，我们作一些讨论. 首先，对于(1)与(2)两道小题，可以有不同的解法，这种解法称之为费曼方法. 现介绍如下.

设某系统的能量本征值方程为

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle,$$

其中 $\hat{H}, E_n, |n\rangle$ 含有某一参数 λ，那么，便有

$$\frac{\partial H}{\partial \lambda}\Big|n\rangle + \hat{H}\frac{\partial|n\rangle}{\partial\lambda} = \frac{\partial E_n}{\partial\lambda}\Big|n\rangle + E_n\frac{\partial|n\rangle}{\partial\lambda}.$$

于是，有

$$\langle n\left|\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}\right|n\rangle + \langle n|\hat{H}\frac{\partial|n\rangle}{\partial\lambda} = \langle n\left|\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}\right|n\rangle + \langle n\left|E_n\frac{\partial|n\rangle}{\partial\lambda}\right.$$

再根据 $\langle n|\hat{H} = \langle n|E_n$，得到

$$\langle n\left|\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}\right|n\rangle=\langle n\left|\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}\right|n\rangle.$$

这个公式对于求某些力学量在某一能量本征态下的平均值问题是非常有用的. 具体到这里的(1)与(2)两道小题,有

(1) $$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+\frac{1}{2}\omega^2x^2,$$

因而 $$\frac{\partial H}{\partial\omega}=\omega x^2=\frac{2}{\omega}\cdot\frac{1}{2}\omega^2x^2=\frac{2}{\omega}U.$$

这样,便有

$$\langle 0\left|\frac{2}{\omega}U\right|0\rangle=\langle 0\left|\frac{\partial E_0}{\partial\omega}\right|0\rangle=\frac{1}{2}\hbar,$$

这里,用到了 $E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega$. 因此,有

$$\overline{U}=\langle 0|U|0\rangle=\frac{1}{4}\hbar\omega.$$

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

因而 $$\frac{\partial\hat{H}}{\partial\hbar}=-\frac{\hbar}{\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}=\frac{2}{\hbar}\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\right)=\frac{2}{\hbar}\hat{T}.$$

根据费曼方法,有

$$\langle 0\left|\frac{2}{\hbar}\hat{T}\right|0\rangle=\langle 0\left|\frac{\partial E_0}{\partial\hbar}\right|0\rangle=\frac{1}{2}\omega.$$

这样,便有

$$\overline{T}=\langle 0|\hat{T}|0\rangle=\frac{1}{4}\hbar\omega.$$

从以上两例,可以看到:利用费曼方法,可以非常简捷地得到所要的结果. 这种方法,在后面还会用到.

此外,根据(1)与(2)两道小题,有

$$\overline{H}=\overline{T+U}=\overline{T}+\overline{U}=\frac{1}{2}\hbar\omega,$$

这当然是合理的结果. 再者,动能的平均值与势能的平均值各占总能量的一半,这也是和经典谐振子的结果一致的.

最后,根据第(3)小题,可以发现动量的概率分布函数是关于动量对称的,这正是对称的原因导致对称的结果的体现.

3.2 氢原子处在基态 $\psi(r,\theta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0}}\mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}}$,求:

(1) r 的平均值;

(2) 势能 $-\frac{e^2}{r}$ 的平均值;

(3) 最概然的半径;

(4) 动能的平均值;

(5) 动量的概率分布函数.

解 (1) 氢原子基态波函数 $\psi(r,\theta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0}}\mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}}$,则由

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\psi^*(r,\theta,\varphi)\psi(r,\theta,\varphi)r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

$$=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\frac{1}{\pi a_0}\cdot\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

$$=2\pi\int_0^{\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{\infty}\frac{1}{\pi a_0}\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}r^2\mathrm{d}r$$

$$=2\pi\cdot2\cdot\frac{1}{\pi a_0}\left(\frac{a_0}{2}\right)^3\int_0^{\infty}\left(\frac{2r}{a_0}\right)^2\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}\mathrm{d}\left(\frac{2r}{a_0}\right)$$

$$=\frac{a_0}{2}\Gamma(3)$$

$$=\frac{a_0^2}{2}\cdot2!$$

$$=a_0^2$$

知归一化常数 $C=\frac{1}{a_0}$,从而归一化波函数为

$$\psi_0(r,\theta,\varphi)=\frac{1}{a_0\sqrt{\pi a_0}}e^{-\frac{r}{a_0}},$$

则 r 的平均值为

$$\bar{r}=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\frac{1}{a_0\sqrt{\pi a_0}}e^{-\frac{r}{a_0}}r\frac{1}{a_0\sqrt{\pi a_0}}e^{-\frac{r}{a_0}}r^2\sin\theta dr d\theta d\varphi$$

$$=\frac{1}{\pi a_0^3}\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta\int_0^{\infty}r^3e^{-\frac{2r}{a_0}}dr$$

$$=\frac{1}{\pi a_0^3}\cdot 2\pi\cdot 2\cdot\left(\frac{a_0}{2}\right)^4\int_0^{\infty}\left(\frac{2r}{a_0}\right)^3e^{-\frac{2r}{a_0}}d\left(\frac{2r}{a_0}\right)$$

$$=\frac{a_0}{4}\cdot\Gamma(4)$$

$$=\frac{a_0}{4}\cdot 3!$$

$$=\frac{3}{2}a_0.$$

（2）势能 $U=-\frac{e^2}{r}$ 的平均值为

$$\bar{U}=\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta\int_0^{\infty}\left(-\frac{e^2}{r}\right)\cdot\frac{1}{\pi a_0^3}e^{-\frac{2r}{a_0}}\cdot r^2dr$$

$$=2\pi\cdot 2\cdot\frac{-e^2}{\pi a_0^3}\left(\frac{a_0}{2}\right)^2\int_0^{\infty}\left(\frac{2r}{a_0}\right)e^{-\frac{2r}{a_0}}d\left(\frac{2r}{a_0}\right)$$

$$=-\frac{e^2}{a_0}\cdot\Gamma(2)$$

$$=-\frac{e^2}{a_0}.$$

（3）径向概率密度为

$$w(r)=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}|\psi_0|^2r^2\sin\theta d\theta d\varphi$$

$$=\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta\frac{1}{\pi a_0^3}e^{-\frac{2r}{a_0}}\cdot r^2$$

$$= \frac{4}{a_0^3} r^2 \mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}.$$

使$\frac{\mathrm{d}w(r)}{\mathrm{d}r}=0$，可求得$r=a_0$，即为最概然半径.

（4）动能平均值为

$$\overline{T} = \int \psi_0^* \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \right) \psi_0 \mathrm{d}\tau$$

$$= \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \mathrm{d}\theta \int_0^{\infty} \frac{1}{\pi a_0^3} \mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}} \cdot \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}} \cdot r^2 \mathrm{d}r$$

$$= 2\pi \cdot 2 \cdot \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \int_0^{\infty} \left(-\frac{1}{a_0} \right) \left(2r - \frac{1}{a_0} r^2 \right) \mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}} \mathrm{d}r$$

$$= \frac{2\hbar^2}{\mu a_0^4} \left(\int_0^{\infty} 2r \mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}} \mathrm{d}r - \frac{1}{a_0} \int_0^{\infty} r^2 \mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}} \mathrm{d}r \right)$$

$$= \frac{2\hbar^2}{\mu a_0^4} \left[2 \left(\frac{a_0}{2} \right)^2 \Gamma(2) - \frac{1}{a_0} \left(\frac{a_0}{2} \right)^3 \Gamma(3) \right]$$

$$= \frac{2\hbar^2}{\mu a_0^4} \left(\frac{a_0^2}{2} - \frac{a_0^2}{4} \right)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2}$$

$$= \frac{\hbar^2}{2\mu a_0} \cdot \frac{1}{\frac{\hbar^2}{\mu e^2}}$$

$$= \frac{e^2}{2a_0}.$$

（5）动量的概率分布函数为

$$c_p = \int \psi_p^* \psi_0 \mathrm{d}\tau$$

$$= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}{\hbar}} \cdot \frac{1}{a_0 \sqrt{\pi a_0}} \mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}} r^2 \sin\theta \mathrm{d}r \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$$

$$= \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{1}{a_0 \sqrt{\pi a_0}} \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}pr}{\hbar}\cos\theta} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}} r^2 \sin\theta \mathrm{d}r \mathrm{d}\theta$$

$$= 2\pi \cdot \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{1}{a_0\sqrt{\pi a_0}} \int_{-1}^{1} \int_{0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}pr}{\hbar}\cos\theta} \mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}} r^2 \mathrm{d}r\mathrm{d}\cos\theta$$

$$= \frac{2}{\pi(2\hbar a_0)^{\frac{3}{2}}} \int_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{i}\hbar}{pr} (\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}pr} - \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}pr}) \mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}} r^2 \mathrm{d}r$$

$$= -\frac{\mathrm{i}(2a_0\hbar)^{\frac{3}{2}}\hbar p}{\pi(a_0^2 p^2 + \hbar^2)^2}.$$

这样，动量的概率分布函数为

$$|c_p|^2 = \frac{(2a_0\hbar)^3 \hbar^2 p^2}{\pi^2(a_0^2 p^2 + \hbar^2)^4}.$$

最后，再作几点讨论. 首先，应该注意到氢原子基态半径的平均值与半径的最概然值是不一样的. 通常把半径的最概然值 a_0 称为玻尔半径. 当氢原子处于第 n 个本征态时，其最概然半径为

$$r = n^2 a_0.$$

其次，对于此处的势能平均值和动能平均值，同样可以用费曼方法求解. 具体过程如下.

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r},$$

$$E_1 = -\frac{e^2}{2a_0} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2},$$

于是，有

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \mu} = -\frac{\hat{p}^2}{2\mu^2} = -\frac{\hat{T}}{\mu},$$

这样，根据费曼方法，有

$$\left\langle 1 \left| -\frac{\hat{T}}{\mu} \right| 1 \right\rangle = -\frac{e^4}{2\hbar^2}$$

$$\Rightarrow \qquad \overline{T} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = \frac{e^2}{2a_0}.$$

同样地，有

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial e} = -\frac{2e}{r} = \frac{2}{e}U,$$

于是,有

$$\langle 1 \left| \frac{2}{e}U \right| 1 \rangle = -\frac{4\mu e^3}{2\hbar^2},$$

因此,有

$$\overline{U} = -\frac{e^2}{a_0}.$$

当然

$$\begin{aligned} \overline{H} &= \overline{T+U} \\ &= \overline{T} + \overline{U} \\ &= \frac{e^2}{2a_0} - \frac{e^2}{a_0} \\ &= -\frac{e^2}{2a_0} \end{aligned}$$

是自洽的.

最后,根据第(5)小题的结果知道动量的概率分布函数是关于动量球对称的,这再次体现了对称的原因会产生对称的结果这一原理.

3.3 证明氢原子中电子运动所产生的电流密度在球坐标中的分量是

$$J_{er} = J_{e\theta} = 0,$$

$$J_{e\varphi} = -\frac{e\hbar m}{\mu r \sin\theta} |\psi_{nlm}|^2.$$

证 氢原子波函数

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta,\varphi) = R(r)(\theta) e^{im\varphi},$$

在球坐标系中

$$\nabla_{r\theta\varphi} = \boldsymbol{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \boldsymbol{e}_\theta \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} + \boldsymbol{e}_\varphi \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi},$$

则氢原子中电子运动所产生的电流密度为

$$\boldsymbol{J}_{\mathrm{e}} = -e \cdot \frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}(\psi \overset{\nabla}{} \psi^{*} - \psi^{*} \overset{\nabla}{} \psi)$$

$$= -\frac{\mathrm{i}\hbar e}{2\mu}\Big[R\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}\Big(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\varphi}\frac{\partial R}{\partial r}\boldsymbol{e}_r + \frac{1}{r}R\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\varphi}\frac{\partial}{\partial\theta}\boldsymbol{e}_\theta + \frac{1}{r\sin\theta}R\frac{\partial \mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\varphi}}{\partial\varphi}\boldsymbol{e}_\varphi\Big) -$$

$$R\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\varphi}\Big(\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}\frac{\partial R}{\partial r}\boldsymbol{e}_r + \frac{1}{r}R\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}\frac{\partial}{\partial\theta}\boldsymbol{e}_\theta + \frac{1}{r\sin\theta}R\frac{\partial \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}}{\partial\varphi}\boldsymbol{e}_\varphi\Big)\Big]$$

$$= -\frac{\mathrm{i}\hbar e}{2\mu}\Big\{0\cdot\boldsymbol{e}_r + 0\cdot\boldsymbol{e}_\theta + \frac{1}{r\sin\theta}\Big[R\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}R(-\mathrm{i}m)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\varphi} -$$

$$R\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\varphi}R(\mathrm{i}m)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}\Big]\boldsymbol{e}_\varphi\Big\}$$

$$= -\frac{\mathrm{i}\hbar e}{2\mu}\cdot\frac{-2\mathrm{i}m}{r\sin\theta}R\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}\cdot R\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\varphi}\boldsymbol{e}_\varphi$$

$$= -\frac{e\hbar m}{\mu r\sin\theta}|\psi_{nlm}|^2\boldsymbol{e}_\varphi,$$

从而电流密度分量为

$$\begin{cases} J_{er} = J_{e\theta} = 0, \\ J_{e\varphi} = -\dfrac{e\hbar m}{\mu r\sin\theta}|\psi_{nlm}|^2. \end{cases}$$

3.4 由上题可知,氢原子中的电流可以看作是由许多圆周电流组成的(图 3 – 1).

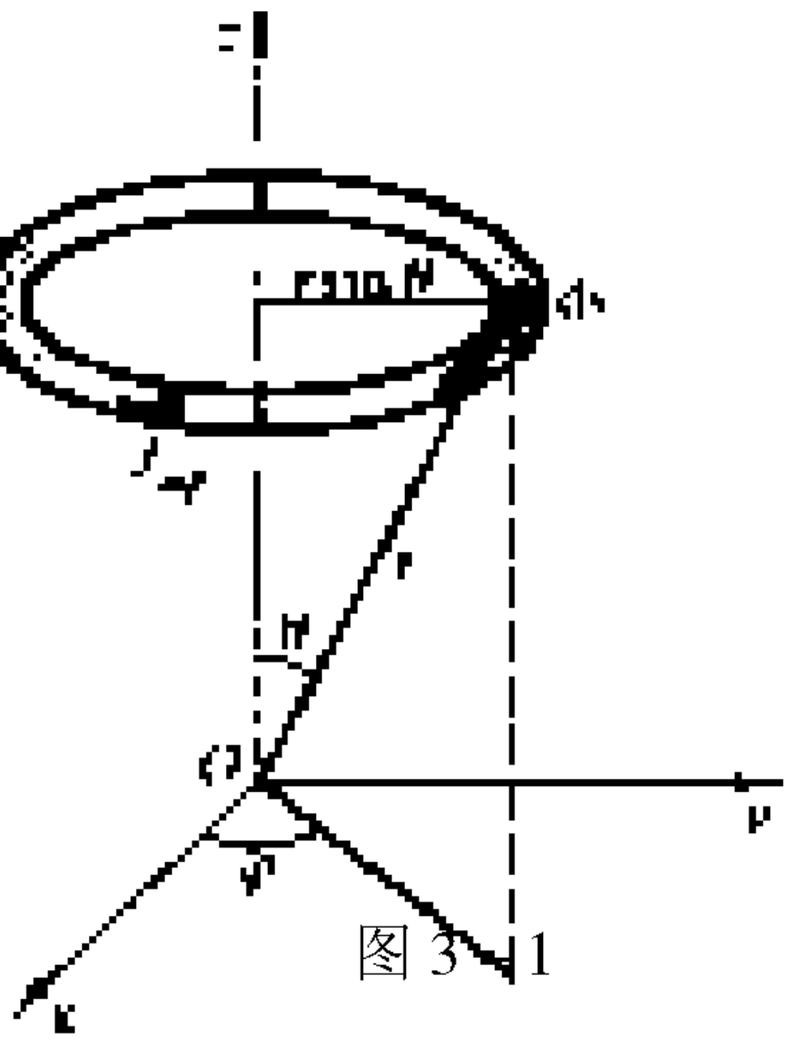

图 3 – 1

（1）求一圆周电流的磁矩.

（2）证明氢原子磁矩为

$$M = M_z = \begin{cases} -\dfrac{me\hbar}{2\mu}(\mathrm{SI}), \\ -\dfrac{me\hbar}{2\mu c}(\mathrm{CGS}), \end{cases}$$

原子磁矩与角动量之比为

$$\frac{M_z}{L_z} = \begin{cases} -\dfrac{e}{2\mu}(\mathrm{SI}), \\ -\dfrac{e}{2\mu c}(\mathrm{CGS}). \end{cases}$$

这个比值，称为回转磁比率.

解　（1）由上题知，氢原子中圆周电流密度为

$$\boldsymbol{J}_{\mathrm{e}} = -\frac{e\hbar m}{\mu r\sin\theta}|\psi_{nlm}|^2\boldsymbol{e}_{\varphi},$$

所以一圆周电流的磁矩为

$$m_z = J_{\mathrm{e}\varphi} \cdot \pi r^2\sin^2\theta = -\frac{e\hbar m\pi r\sin\theta}{\mu}|\psi_{nlm}|^2.$$

（2）氢原子磁矩为

$$\begin{aligned} M = M_z &= \int_0^{\pi}\int_0^{\infty} m_z r\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta \\ &= -\frac{e\hbar m\pi}{\mu}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}|\psi_{nlm}|^2 r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta \\ &= -\frac{e\hbar m\pi}{\mu}\cdot\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}|\psi_{nlm}|^2 r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \\ &= -\frac{e\hbar m}{2\mu}\cdot\int|\psi_{nlm}|^2\mathrm{d}\tau \\ &= -\frac{e\hbar m}{2\mu}. \end{aligned}$$

原子磁矩与角动量之比为

$$\frac{M_z}{L_z}=\frac{-\frac{e\hbar m}{2\mu}}{m\hbar}=-\frac{e}{2\mu}.$$

从氢原子磁矩的表达式，可以发现磁矩是与质量成反比的，因此，在凝聚态物理中，当我们考察磁现象时，只计及电子所产生的磁矩，而不考虑原子核所产生的磁矩，因为原子核的质量远远地大于电子的质量.

3.5 一刚性转子转动惯量为 I，它的能量的经典表示式是 $H=\frac{L^2}{2I}$，L 为角动量. 求与此对应的量子体系在下列情况下的定态能量及波函数：

（1）转子绕一固定轴转动；

（2）转子绕一固定点转动.

解 （1）转子绕一固定轴转动时，角动量算符为

$$\hat{L}=\hat{L}_z=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi},$$

此时，哈密顿算符为 $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$. 定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Phi=E\Phi,$$

即

$$\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Phi+\frac{2IE}{\hbar^2}\Phi=0.$$

它的解为

$$\Phi=A\sin\left(\frac{\sqrt{2IE}}{\hbar}\varphi\right)+B\cos\left(\frac{\sqrt{2IE}}{\hbar}\varphi\right).$$

由单值性条件 $\Phi(0)=\Phi(2\pi)$，得

$$B=A\sin\left(\frac{\sqrt{2IE}}{\hbar}\cdot 2\pi\right)+B\cos\left(\frac{\sqrt{2IE}}{\hbar}\cdot 2\pi\right).$$

再由连续性条件 $\Phi'(0)=\Phi(2\pi)$，得

$$\frac{\sqrt{2IE}}{\hbar}A=\frac{\sqrt{2IE}}{\hbar}\left[A\cos\left(\frac{\sqrt{2IE}}{\hbar}\cdot 2\pi\right)-B\sin\left(\frac{\sqrt{2IE}}{\hbar}\cdot 2\pi\right)\right].$$

从而有 $$\frac{\sqrt{2IE}}{\hbar}=m \quad (m \text{ 为整数}).$$

所以定态能量为 $E=\dfrac{m^2\hbar^2}{2I}$ $(m=0,\pm1,\pm2,\cdots)$.

波函数为 $\Phi=A\sin(m\varphi)+B\cos(m\varphi)$ $(m=0,\pm1,\pm2,\cdots)$.

此波函数也可以写作

$$\Phi=Ce^{im\varphi}+De^{-im\varphi}.$$

（2）转子绕一固定点转动时，角动量平方算符为

$$\hat{L}^2=-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta\partial\varphi^2}\right].$$

定态薛定谔方程为

$$\frac{-\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\sin\theta\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta\partial\varphi^2}\right]\psi(\theta,\varphi)=E\psi(\theta,\varphi),$$

即 $$\left[\frac{1}{\sin\theta\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta\partial\varphi^2}\right]\psi(\theta,\varphi)=-\frac{2IE}{\hbar^2}\psi(\theta,\varphi).$$

为使 $\psi(\theta,\varphi)$ 在 θ 变化的整个区域（$0\sim\pi$）内都是有限的，必须有

$$\frac{2IE}{\hbar^2}=l(l+1) \quad (l=0,1,2,\cdots).$$

定态能量为

$$E=\frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} \quad (l=0,1,2,\cdots).$$

波函数为

$$\psi(\theta,\varphi)=Y_{lm}(\theta,\varphi) \quad (m=-l,-l+1,\cdots,l-1,l).$$

3.6 设 $t=0$ 时，粒子的状态为

$$\psi(x)=A\left(\sin^2kx+\frac{1}{2}\cos kx\right),$$

求此时粒子的平均动量和平均动能.

解 由题知，$t=0$ 时，粒子的状态为

$$\psi(x)=A\left(\sin^2kx+\frac{1}{2}\cos kx\right)$$

$$= \frac{A}{2}e^{i0\cdot x} - \frac{A}{4}e^{i2kx} - \frac{A}{4}e^{-i2kx} + \frac{A}{4}e^{ikx} + \frac{A}{4}e^{-ikx}.$$

归一化，有

$$\left(\frac{A}{2}\right)^2 + \left(-\frac{A}{4}\right)^2 + \left(-\frac{A}{4}\right)^2 + \left(\frac{A}{4}\right)^2 + \left(\frac{A}{4}\right)^2 = 1,$$

可得

$$A^2 = 2,$$

则此时粒子的平均动量为

$$\bar{p} = \left(\frac{A}{2}\right)^2 \cdot 0 + \left(-\frac{A}{4}\right)^2 \cdot 2\hbar k + \left(-\frac{A}{4}\right)^2 \cdot (-2\hbar k) +$$

$$\left(\frac{A}{4}\right)^2 \cdot \hbar k + \left(\frac{A}{4}\right)^2 \cdot (-\hbar k)$$

$$= 0.$$

平均动能为

$$\bar{T} = \left(\frac{A}{2}\right)^2 \cdot 0 + \left(-\frac{A}{4}\right)^2 \cdot \frac{(2\hbar k)^2}{2\mu} + \left(-\frac{A}{4}\right)^2 \cdot \frac{(-2\hbar k)^2}{2\mu} +$$

$$\left(\frac{A}{4}\right)^2 \cdot \frac{(\hbar k)^2}{2\mu} + \left(\frac{A}{4}\right)^2 \cdot \frac{(-\hbar k)^2}{2\mu}$$

$$= \frac{5\hbar^2 k^2}{8\mu}.$$

3.7 一维运动粒子的状态是

$$\psi(x) = \begin{cases} Axe^{-\lambda x}, & \text{当 } x \geqslant 0, \\ 0, & \text{当 } x < 0, \end{cases}$$

其中 $\lambda > 0$，求

（1）粒子动量的概率分布函数；

（2）粒子的平均动量.

解 对波函数进行归一化，有

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_0^{\infty} A^2 x^2 e^{-2\lambda x} dx = \frac{A^2}{4\lambda^3} = 1,$$

所以

$$A = \sqrt{4\lambda^3}.$$

（1）粒子动量的概率分布函数为

$$c_p = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px} \psi(x)\,\mathrm{d}x$$

$$= \sqrt{\frac{2\lambda^3}{\pi\hbar}} \int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px} x \mathrm{e}^{-\lambda x}\,\mathrm{d}x$$

$$= \sqrt{\frac{2\lambda^3}{\pi\hbar}} \frac{1}{\left(\lambda + \frac{\mathrm{i}p}{\hbar}\right)^2},$$

所以
$$|c_p|^2 = \frac{2\lambda^3}{\pi\hbar} \frac{1}{\left(\lambda^2 + \frac{p^2}{\hbar^2}\right)^2} = \frac{2\lambda^3\hbar^3}{\pi(\hbar^2\lambda^2 + p^2)^2}.$$

（2）粒子的平均动量为

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{\infty} |c_p|^2 p\,\mathrm{d}p = 0.$$

在这里，利用了被积函数是奇函数的性质.

3.8 在一维无限深势阱中运动的粒子，势阱的宽度为 a，如果粒子的状态由波函数

$$\psi(x) = Ax(a-x)$$

描写，A 为归一化常数，求粒子能量的概率分布和能量的平均值.

解 对波函数进行归一化，有

$$\int_0^a \psi^*(x)\psi(x)\,\mathrm{d}x = \int_0^a A^2x^2(a-x)^2\,\mathrm{d}x = \frac{A^2a^5}{30} = 1,$$

所以
$$A = \sqrt{\frac{30}{a^5}}.$$

一维无限深势阱中粒子的本征函数 $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x$，所以粒子能量的概率分布函数为

$$c_n = \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x \cdot Ax(a-x)\,\mathrm{d}x$$

$$= \frac{2\sqrt{15}}{a^3}\int_0^a x(a-x)\sin\frac{n\pi}{a}x\mathrm{d}x$$

$$= -\frac{4\sqrt{15}}{n^3\pi^3}[(-1)^n - 1].$$

$$|c_n|^2 = \frac{240}{n^6\pi^6}[(-1)^n - 1]^2 = \begin{cases} 0, & n \text{ 为偶数}, \\ \dfrac{960}{n^6\pi^6}, & n \text{ 为奇数}. \end{cases}$$

能量的平均值为

$$\bar{E} = \int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi\mathrm{d}x$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\int_0^a A^2 x(a-x)\frac{\partial^2}{\partial x^2}[x(a-x)]\mathrm{d}x$$

$$= \frac{\hbar^2}{\mu}\cdot\frac{30}{a^5}\int_0^a x(a-x)\mathrm{d}x$$

$$= \frac{5\hbar^2}{\mu a^2}.$$

3.9 设氢原子处于状态

$$\psi(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{2}R_{21}(r)\mathrm{Y}_{10}(\theta,\varphi) - \frac{\sqrt{3}}{2}R_{21}(r)\mathrm{Y}_{1-1}(\theta,\varphi),$$

求氢原子能量、角动量平方及角动量 z 分量的可能值，这些可能值出现的概率和这些力学量的平均值.

解　由题知氢原子处于状态

$$\psi(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{2}R_{21}(r)\mathrm{Y}_{10}(\theta,\varphi) - \frac{\sqrt{3}}{2}R_{21}(r)\mathrm{Y}_{1-1}(\theta,\varphi).$$

能量：$w\left(E_2 = -\dfrac{\mu e_s^4}{8\hbar^2}\right) = 1$，

$$\bar{E} = E_2 = \frac{-\mu e_s^4}{8\hbar^2}.$$

角动量的平方：$w(L^2 = 1(1+1)\hbar^2) = 1$，

$$\overline{L^2} = 2\hbar^2.$$

角动量 z 分量：$w(L_z = 0) = \frac{1}{4}$，

$$w(L_z = -\hbar) = \frac{3}{4},$$

$$\overline{L_z} = \frac{1}{4} \times 0 + \frac{3}{4} \times (-\hbar) = -\frac{3}{4}\hbar.$$

3.10 一粒子在硬壁球形空腔中运动，势能为

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \geqslant a, \\ 0, & r < a. \end{cases}$$

求粒子的能级和定态波函数.

解 这是一个无限深球方势阱的问题，它只存在束缚态解. 当 $r \geqslant a$ 时，$\psi(r) = 0$.

设粒子的质量为 μ，因此，系统的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + U(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(r).$$

考虑到 $U(r)$ 的球对称性，采用球坐标系，此时，有

$$\hat{p}^2 = -\hbar^2\nabla^2$$

$$= -\frac{\hbar^2}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hat{L}^2}{r^2}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\hat{L}^2}{r^2},$$

于是，能量本征方程可以化为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + U(r)\right]\psi = E\psi. \tag{1}$$

中心势中，角动量 $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$ 是守恒量，因此它的各分量都是守恒量. 选体系的守恒量完全集为 $(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z)$，本征方程(1)的解为

$(\hat{L}^2,\hat{L}_z)$的本征态

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R_l(r)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi),$$

$$l=0,1,2,\cdots;\qquad m=l,l-1,\cdots,-l.$$

代入方程(1),便得到径向波函数 $R_l(r)$满足的方程

$$\left\{\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}r+\frac{2\mu}{\hbar^2}[E-U(r)]-\frac{l(l+1)}{r^2}\right\}R_l(r)=0. \tag{2}$$

令
$$R_l(r)=\frac{\chi_l(r)}{r},$$

则
$$\chi''_l(r)+\left\{\frac{2\mu}{\hbar^2}[E-U(r)]-\frac{l(l+1)}{r^2}\right\}\chi_l(r)=0. \tag{3}$$

首先考虑 $l=0$(s 态)的情况,此时径向方程(3)化为

$$\chi''_0(r)+\frac{2\mu}{\hbar^2}[E-U(r)]\chi_0(r)=0. \tag{4}$$

边条件为
$$\chi_0(0)=0, \tag{5a}$$

$$\chi_0(a)=0. \tag{5b}$$

在势阱内($0\leqslant r<a$),方程(4)表示为

$$\chi''_0+k^2\chi_0=0, \tag{6}$$

其中
$$k=\frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}\quad(E>0). \tag{7}$$

由边条件(5a)可知,方程(6)的解可写为 $\sin kr$ 的形式,再由边条件(5b),要求 $\sin ka=0$,即

$$ka=(n_r+1)\pi,\quad n_r=0,1,2,\cdots.$$

利用 k 与 E 的关系式(7),得到粒子的能量本征值

$$E=E_{n_r0}=\frac{\pi^2\hbar^2(n_r+1)^2}{2\mu a^2},\quad n_r=0,1,2,\cdots.$$

相应的归一化波函数为

$$\chi_{n_r0}(r)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{(n_r+1)\pi r}{a},\quad 0\leqslant r<a.$$

再考虑 $l\neq0$ 的一般情况. 径向方程(2)化为

$$R_l''(r)+\frac{2}{r}R_l'(r)+\left[k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l(r)=0\quad(0\leqslant r<a).\tag{8}$$

边条件为

$$R_l(a)=0.\tag{9}$$

令 $\rho=kr$，则(8)式可化为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2}R_l+\frac{2}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}R_l+\left[1-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R_l=0.$$

这是正则球 Bessel 方程，它的解可取为球 Bessel 函数 $\mathrm{j}_l(\rho)$ 或球 Neumann 函数 $\mathrm{n}_l(\rho)$. 但由于把 $\rho=0$ 点包括在内时，$\mathrm{n}_l(\rho)$ 的解在物理上是不能接受的，即不能保证在 $r=0$ 处有限. 因此，在球方势阱内的解应取为

$$R_l(r)\sim\mathrm{j}_l(kr),$$

k 由边条件 $\mathrm{j}_l(ka)=0$ 确定.

由于 a 取有限值，k 只能取一系列分立值. 把 $\mathrm{j}_l(x)=0$ 的根依次记为 $x_{n_r l}$，$n_r=0,1,2,\cdots$，则粒子的能量本征值为

$$E_{n_r l}=\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}x_{n_r l}^2,\ n_r=0,1,2,\cdots.$$

相应的径向本征函数为

$$R_{n_r l}=C_{n_r l}\mathrm{j}_l(k_{n_r l}r),$$

其中

$$C_{n_r l}=\left[\frac{-\frac{2}{a_3}}{\mathrm{j}_{l-1}(k_{n_r l}a)\mathrm{j}_{l+1}(k_{n_r l}a)}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

3.11 求第 3.6 题中粒子位置和动量的不确定性 $\overline{(\Delta x)^2(\Delta p)^2}=?$

解　根据 3.6 的结果以及对任何一个力学量 A 有

$$\overline{(\Delta A)^2}=\overline{(A-\bar{A})^2}=\overline{A^2}-\bar{A}^2,$$

便有

$$\overline{(\Delta p)^2}=2\mu\,\overline{T}-\bar{p}^2=\frac{5}{4}\hbar^2k^2.$$

此外，有

$$w(x)=\psi^{*}(x)\psi(x)=2\left(\sin^{2}kx+\frac{1}{2}\cos\ kx\right)^{2}.$$

易知 $w(x)$ 是关于 x 的偶函数，因此

$$\overline{x}=\int_{-\infty}^{\infty}xw(x)\mathrm{d}x=0.$$

另外，易知

$$\overline{x^{2}}=\int_{-\infty}^{\infty}x^{2}w(x)\mathrm{d}x=\infty.$$

故我们有

$$\overline{(\Delta x)^{2}}=\infty.$$

最终有

$$\overline{(\Delta x)^{2}(\Delta p)^{2}}=\infty.$$

3.12　粒子处于状态

$$\psi(x)=\left(\frac{1}{2\pi\xi^{2}}\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_{0}x-\frac{x^{2}}{4\xi^{2}}\right),$$

式中 ξ 为常量．求粒子的动量平均值，并计算不确定性 $\overline{(\Delta x)^{2}}\cdot\overline{(\Delta p)^{2}}=?$

解　粒子处于状态

$$\psi(x)=\left(\frac{1}{2\pi\xi^{2}}\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_{0}x-\frac{x^{2}}{4\xi^{2}}\right).$$

由

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi^{*}(x)\psi(x)\mathrm{d}x=\frac{1}{2\pi\xi^{2}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{x^{2}}{2\xi^{2}}\right)\mathrm{d}x$$

$$=\frac{1}{2\pi\xi^{2}}\cdot\sqrt{2\pi}\xi$$

$$=\left(\frac{1}{2\pi\xi^{2}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

得归一化波函数

$$\psi_0(x)=\left(\frac{1}{2\pi\xi^2}\right)^{\frac{1}{4}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_0x-\frac{x^2}{4\xi^2}\right).$$

动量平均值为

$$\begin{aligned}\overline{p}&=\left(\frac{1}{2\pi\xi^2}\right)^{\frac{1}{2}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_0x-\frac{x^2}{4\xi^2}\right)\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_0x-\frac{x^2}{4\xi^2}\right)\mathrm{d}x\\&=\left(\frac{1}{2\pi\xi^2}\right)^{\frac{1}{2}}\int_{-\infty}^{\infty}(-\mathrm{i}\hbar)\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_0-\frac{x}{2\xi^2}\right)\exp\left(-\frac{x^2}{2\xi^2}\right)\mathrm{d}x\\&=\left(\frac{1}{2\pi\xi^2}\right)^{\frac{1}{2}}p_0\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{x^2}{2\xi^2}\right)\mathrm{d}x\\&=\left(\frac{1}{2\pi\xi^2}\right)^{\frac{1}{2}}p_0\sqrt{2\pi\xi}\\&=p_0.\end{aligned}$$

动量平方平均值为

$$\begin{aligned}\overline{p^2}&=\left(\frac{1}{2\pi\xi^2}\right)^{\frac{1}{2}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_0x-\frac{x^2}{4\xi^2}\right)\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^2\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_0x-\frac{x^2}{4\xi^2}\right)\mathrm{d}x\\&=\left(\frac{1}{2\pi\xi^2}\right)^{\frac{1}{2}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_0x-\frac{x^2}{4\xi^2}\right)\cdot\\&\quad\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_0x-\frac{x^2}{4\xi^2}\right)\mathrm{d}x\\&=\left(\frac{1}{2\pi\xi^2}\right)^{\frac{1}{2}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{i}\hbar\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_0-\frac{x}{2\xi^2}\right)\cdot\\&\quad(-\mathrm{i}\hbar)\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_0-\frac{x}{2\xi^2}\right)\exp\left(-\frac{x^2}{2\xi^2}\right)\mathrm{d}x\\&=\left(\frac{1}{2\pi\xi^2}\right)^{\frac{1}{2}}\int_{-\infty}^{\infty}\hbar^2\left(\frac{p_0^2}{\hbar^2}+\frac{x^2}{4\xi^4}\right)\exp\left(-\frac{x^2}{2\xi^2}\right)\mathrm{d}x\\&=\left(\frac{1}{2\pi\xi^2}\right)^{\frac{1}{2}}\left\{p_0^2\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{x^2}{2\xi^2}\right)\mathrm{d}x+\right.\\&\quad\left.\frac{\hbar^2}{4\xi^4}\int_{-\infty}^{\infty}x^2\exp\left(-\frac{x^2}{2\xi^2}\right)\mathrm{d}x\right\}\end{aligned}$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi\xi^2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(p_0^2 \sqrt{2\pi}\xi + \frac{\hbar^2\sqrt{\pi}}{2\sqrt{2}\xi}\right)$$

$$= p_0^2 + \frac{\hbar^2}{4\xi^2}.$$

所以
$$\overline{(\Delta p)^2} = \overline{p^2} - \bar{p}^2 = \frac{\hbar^2}{4\xi^2}.$$

$$\bar{x} = \left(\frac{1}{2\pi\xi^2}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} x\exp\left(-\frac{x^2}{2\xi^2}\right)\mathrm{d}x = 0.$$

$$\overline{x^2} = \left(\frac{1}{2\pi\xi^2}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2\exp\left(-\frac{x^2}{2\xi^2}\right)\mathrm{d}x$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi\xi^2}\right)^{\frac{1}{2}} (\sqrt{2}\xi)^3 \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)$$

$$= \xi^2.$$

所以
$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2 = \xi^2.$$

则有不确定性
$$\overline{(\Delta x)^2} \cdot \overline{(\Delta p)^2} = \frac{\hbar^2}{4}.$$

3.13 利用海森伯不确定性原理估计氢原子的基态能量.

解 设氢原子基态的最概然半径为 R,则原子半径的不确定范围可近似取为

$$\Delta r \approx R.$$

由海森伯不确定性原理

$$\overline{(\Delta r)^2} \cdot \overline{(\Delta p)^2} \geqslant \frac{\hbar^2}{4}$$

得
$$\overline{(\Delta p)^2} \geqslant \frac{\hbar^2}{4R^2}.$$

对于氢原子,基态波函数为偶宇称,而动量算符 $\hat{p}$ 为奇宇称,所以

$$\bar{p} = 0.$$

又有
$$\overline{(\Delta p)^2} = \overline{p^2} - \bar{p}^2,$$

所以 $$\overline{p^2}=\overline{(\Delta p)^2}\geqslant\frac{\hbar^2}{4R^2}.$$

可近似取 $$\overline{p^2}\approx\frac{\hbar^2}{R^2}.$$

能量平均值为

$$\overline{E}=\frac{\overline{p^2}}{2\mu}-\frac{\overline{e_s^2}}{r},$$

作为数量级估算可近似取

$$\frac{\overline{e_s^2}}{r}\approx\frac{e_s^2}{R},$$

则有

$$\overline{E}\approx\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}-\frac{e_s^2}{R}.$$

基态能量应取$\overline{E}$的极小值. 由

$$\frac{\partial\overline{E}}{\partial R}=-\frac{\hbar^2}{\mu R^3}+\frac{e_s^2}{R^2}=0$$

得 $$R=\frac{\hbar^2}{\mu e_s^2}\ (\text{玻尔半径}),$$

代入$\overline{E}$,得到基态能量为

$$\overline{E}_{\text{极小}}=-\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2}.$$

第四章　态和力学量的表象

1. 狄拉克符号

在狄拉克符号系统里，一个体系的状态由希尔伯特空间里的一个态矢描述，既可以是右矢$|\psi\rangle$，也可以是左矢$\langle\psi|$. 其内积为

$$\langle\phi|\psi\rangle=\langle\psi|\phi\rangle^{*}.$$

归一化条件为

$$\langle\phi|\phi\rangle=1.$$

某一力学量由这个希尔伯特空间上的厄米算符$\hat{O}$来描述：

$$\langle\psi|\hat{O}|\phi\rangle=\langle\phi|\hat{O}|\psi\rangle^{*}.$$

据此可知$\hat{O}$的本征值方程

$$\hat{O}|\psi_n\rangle=O_n|\psi_n\rangle$$

中的本征值是实的，本征矢组成正交完备基矢：

$$\langle\psi_n|\psi_m\rangle=\delta_{nm},$$

$$\sum_n|\psi_n\rangle\langle\psi_n|=1.$$

此外，$\hat{O}$在某一态矢$|\psi\rangle$下的平均值

$$\overline{O}=\langle\psi|\hat{O}|\psi\rangle$$

也是实的.

2. 态和力学量的表象及表象变换

在量子力学中，当把某一力学量$\hat{O}$的本征矢取为基矢，把任何态和力学量按照这一基矢展开，就称取定了一个表象，记作$\hat{O}$表象. 具

体来说，就是

$$|\psi\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|\psi\rangle,$$

$$\hat{F} = \sum_{nm} |\psi_n\rangle\langle\psi_n|\hat{F}|\psi_m\rangle\langle\psi_m|,$$

其中，$\langle\psi_n|\psi\rangle$ 是 $|\psi\rangle$ 在 $|\psi_n\rangle$ 上的分量，所有这些分量排成一列就成为 $|\psi\rangle$ 在 $\hat{O}$ 表象中的矩阵表示；$\langle\psi_n|\hat{F}|\psi_m\rangle$ 是 $\hat{F}$ 在基矢上的矩阵元，所有这些矩阵元组成一矩阵就成为 $\hat{F}$ 在 $\hat{O}$ 表象中的矩阵表示.

显然，表象不是唯一的，不同的表象之间通过一个变换矩阵联系：

$$S_{nm} = \langle\psi_n|\phi_m\rangle,$$

其中，$|\phi_m\rangle$ 是另一力学量的表象基矢. 易知变换矩阵是幺正的，即

$$\sum_n S_{kn}^+ S_{nm} = \delta_{km},$$

$$\sum_m S_{nm} S_{mk}^+ = \delta_{nk}.$$

在具体应用中，常取的表象有二，其一为坐标表象，其二为能量表象.

4.1 求在动量表象中角动量 L_x 的矩阵元和 L_x^2 的矩阵元.

解 动量算符的本征函数 $\psi_p = \dfrac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}$. 在动量表象中,角动量 L_x 的矩阵元为

$$(L_x)_{pp'} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}(y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}'\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\tau$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}(y\hat{p}'_z - z\hat{p}'_y)\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}'\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\tau$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}\left[p'_z\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p'_y}\right) - p'_y\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p'_z}\right)\right]\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}'\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\tau$$

$$= \frac{-\mathrm{i}\hbar}{(2\pi\hbar)^3}\left(p'_z\frac{\partial}{\partial p'_y} - p'_y\frac{\partial}{\partial p'_z}\right)\int \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p})\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\tau$$

$$= \mathrm{i}\hbar\left(p'_y\frac{\partial}{\partial p'_z} - p'_z\frac{\partial}{\partial p'_y}\right)\delta(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p})$$

$$= \mathrm{i}\hbar\left(p_y\frac{\partial}{\partial p_z} - p_z\frac{\partial}{\partial p_y}\right)\delta(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p}).$$

L_x^2 的矩阵元为

$$(L_x^2)_{pp'} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}(y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)^2\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}'\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\tau$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int [(y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}]^*(y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}'\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\tau$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int (-\mathrm{i}\hbar)\left(p_y\frac{\partial}{\partial p_z} - p_z\frac{\partial}{\partial p_y}\right)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}\cdot \mathrm{i}\hbar\left(p'_y\frac{\partial}{\partial p'_z} - p'_z\frac{\partial}{\partial p'_y}\right)\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}'\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\tau$$

$$= \hbar^2\left(p_y\frac{\partial}{\partial p_z} - p_z\frac{\partial}{\partial p_y}\right)\left(p'_y\frac{\partial}{\partial p'_z} - p'_z\frac{\partial}{\partial p'_y}\right)\cdot \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p})\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\tau$$

$$= \hbar^2 \left(p_y \frac{\partial}{\partial p_z} - p_z \frac{\partial}{\partial p_y} \right) \left(p'_y \frac{\partial}{\partial p'_z} - p'_z \frac{\partial}{\partial p'_y} \right) \delta(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p})$$

$$= \hbar^2 \left(p_y \frac{\partial}{\partial p_z} - p_z \frac{\partial}{\partial p_y} \right)^2 \delta(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p}).$$

要注意的是,这是求某一力学量在某一表象下的矩阵元的普遍方法,即首先求出这一表象下的基底,然后求力学量在这些基底下的矩阵元.

4.2 求一维无限深势阱中粒子的坐标和动量在能量表象中的矩阵元.

解 一维无限深势阱中粒子的能量本征函数为

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}, & 0 < x < a, \\ 0, & x \leqslant 0 \text{ 或 } x \geqslant a. \end{cases}$$

坐标在能量表象中的矩阵元为

$$x_{mn} = \frac{2}{a} \int_0^a \sin \frac{m\pi x}{a} \cdot x \cdot \sin \frac{n\pi x}{a} \mathrm{d}x,$$

当 $m = n$ 时,有

$$x_{nn} = \frac{2}{a} \int_0^a x \sin^2 \frac{n\pi x}{a} \mathrm{d}x$$

$$= \frac{1}{a} \int_0^a x \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{a} \right) \mathrm{d}x$$

$$= \frac{1}{a} \int_0^a x \mathrm{d}x - \frac{1}{a} \int_0^a x \cos \frac{2n\pi x}{a} \mathrm{d}x$$

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

当 $m \neq n$ 时,利用分部积分法得

$$x_{mn} = \frac{1}{a} \int_0^a x \left[\cos \frac{(m-n)\pi x}{a} - \cos \frac{(m+n)\pi x}{a} \right] \mathrm{d}x$$

$$= \frac{a}{(m-n)^2 \pi^2} [\cos(m-n)\pi - 1] -$$

$$\frac{a}{(m+n)^2\pi^2}[\cos(m+n)\pi-1]$$

$$=\frac{a}{(m-n)^2\pi^2}[(-1)^{m-n}-1]-\frac{a}{(m+n)^2\pi^2}[(-1)^{m+n}-1]$$

$$=\left[\frac{a}{(m-n)^2\pi^2}-\frac{a}{(m+n)^2\pi^2}\right][(-1)^{m+n}-1]$$

$$=\frac{4mna}{(m-n)^2(m+n)^2\pi^2}[(-1)^{m+n}-1]$$

$$=\frac{4mna}{(m^2-n^2)^2\pi^2}[(-1)^{m+n}-1].$$

动量在能量表象中的矩阵元为

$$p_{mn}=\frac{2}{a}\int_0^a \sin\frac{m\pi x}{a}\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\sin\frac{n\pi x}{a}\mathrm{d}x,$$

当 $m=n$ 时,有

$$p_{nn}=\frac{2}{a}\int_0^a \sin\frac{n\pi x}{a}(-\mathrm{i}\hbar)\frac{n\pi}{a}\cos\frac{n\pi x}{a}\mathrm{d}x$$

$$=\frac{-\mathrm{i}\hbar n\pi}{a^2}\int_0^a \sin\frac{2n\pi x}{a}\mathrm{d}x$$

$$=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2a}\cos\frac{2n\pi x}{a}\Bigg|_0^a=0;$$

当 $m\neq n$ 时,有

$$p_{mn}=\frac{2}{a}\int_0^a \sin\frac{m\pi x}{a}(-\mathrm{i}\hbar)\frac{n\pi}{a}\cos\frac{n\pi x}{a}\mathrm{d}x$$

$$=\frac{-\mathrm{i}\hbar n\pi}{a^2}\int_0^a\left[\sin\frac{(m+n)\pi x}{a}+\sin\frac{(m-n)\pi x}{a}\right]\mathrm{d}x$$

$$=\frac{-\mathrm{i}\hbar n\pi}{a^2}\left\{\frac{a}{(m+n)\pi}\cdot\left[-\cos\frac{(m+n)\pi x}{a}\right]\Bigg|_0^a+\right.$$

$$\left.\frac{a}{(m-n)\pi}\cdot\left[-\cos\frac{(m-n)\pi x}{a}\right]\Bigg|_0^a\right\}$$

$$=\frac{-\mathrm{i}\hbar n\pi}{a^2}\left\{\frac{a}{(m+n)\pi}[1-(-1)^{m+n}]+\right.$$

$$\frac{a}{(m-n)\pi}[1-(-1)^{m-n}]\Big\}$$

$$=\frac{-\mathrm{i}\hbar n\pi}{a^2}\frac{2ma}{(m+n)(m-n)\pi}[1-(-1)^{m+n}]$$

$$=\frac{2\mathrm{i}\hbar mn}{a(m+n)(m-n)}[(-1)^{m+n}-1]$$

$$=\frac{2\mathrm{i}\hbar mn}{a(m^2-n^2)}[(-1)^{m+n}-1].$$

4.3 求在动量表象中线性谐振子的能量本征函数.

解 在动量表象中,线性谐振子的定态薛定谔方程是

$$\left[\frac{p_x^2}{2\mu}+\frac{1}{2}\mu\omega^2\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p_x}\right)^2\right]a(p_x)=E_n a(p_x),$$

即

$$-\frac{1}{2}\mu\omega^2\hbar^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}p_x^2}a(p_x)+\frac{p_x^2}{2\mu}a(p_x)=E_n a(p_x).$$

令 $p_x=\mu\omega\xi$,则上式化为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}a(\xi)+\frac{1}{2}\mu\omega^2\xi^2 a(\xi)=E_n a(\xi).$$

该式与 x 表象中线性谐振子本征方程形式完全一致,故其解为

$$a_n(\xi)=\left(\frac{\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}}2^n n!}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2\xi^2}\mathrm{H}_n(\alpha\xi),\qquad \alpha=\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}.$$

将 $\xi=\frac{p_x}{\mu\omega}$ 代入,得动量表象中线性谐振子的能量本征函数为

$$a_n(p_x)=\left(\frac{\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}}2^n n!}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2p_x^2}{2\mu^2\omega^2}}\mathrm{H}_n\left(\frac{\alpha p_x}{\mu\omega}\right),\qquad \alpha=\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}.$$

4.4 求线性谐振子哈密顿量在动量表象中的矩阵元.

解 在动量表象中,线性谐振子哈密顿量的矩阵元为

$$\hat{H}_{pp'}=\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\right)^2\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_x x}\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2\right)\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p'_x x}\mathrm{d}x$$

$$=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_x x}\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)\left(-\frac{p'^2_x}{\hbar^2}\right)\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p'_x x}\mathrm{d}x+$$

$$\frac{1}{2\pi\hbar}\cdot\frac{1}{2}\mu\omega^2\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_x x}\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p'_x}\right)^2\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p'_x x}\mathrm{d}x$$

$$=\frac{p'^2_x}{2\mu}\cdot\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}(p'_x-p_x)x}{\hbar}}\mathrm{d}x-$$

$$\frac{1}{2}\mu\omega^2\hbar^2\cdot\frac{1}{2\pi\hbar}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}p'^2_x}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}(p'_x-p_x)x}{\hbar}}\mathrm{d}x$$

$$=\frac{p'^2_x}{2\mu}\delta(p'_x-p_x)-\frac{1}{2}\mu\omega^2\hbar^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}p'^2_x}\delta(p'_x-p_x)$$

$$=\left(\frac{p'^2_x}{2\mu}-\frac{1}{2}\mu\omega^2\hbar^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}p'^2_x}\right)\delta(p'_x-p_x)$$

$$=\left(\frac{p_x^2}{2\mu}-\frac{1}{2}\mu\omega^2\hbar^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}p_x^2}\right)\delta(p'_x-p_x).$$

4.5[①] 设已知在 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同表象中，算符 $\hat{L}_x$ 和 $\hat{L}_y$ 的矩阵分别为

$$L_x=\frac{\hbar\sqrt{2}}{2}\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{pmatrix},\ L_y=\frac{\hbar\sqrt{2}}{2}\begin{pmatrix}0&-\mathrm{i}&0\\\mathrm{i}&0&-\mathrm{i}\\0&\mathrm{i}&0\end{pmatrix}.$$

求它们的本征值和归一化的本征函数. 最后将矩阵 L_x 和 L_y 对角化.

解 在 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同表象中，

（1）算符 L_x 的矩阵为

$$L_x=\frac{\hbar\sqrt{2}}{2}\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{pmatrix},$$

① 主教材中本题 L_y 的矩阵元系印刷错误：原因很显然，L_y 不是厄米矩阵.

久期方程为

$$\begin{vmatrix} -\lambda & \frac{\hbar\sqrt{2}}{2} & 0 \\ \frac{\hbar\sqrt{2}}{2} & -\lambda & \frac{\hbar\sqrt{2}}{2} \\ 0 & \frac{\hbar\sqrt{2}}{2} & -\lambda \end{vmatrix} = 0,$$

得 $$\lambda = 0, \pm\hbar.$$

本征值 $\lambda = 0$ 时,有

$$\frac{\hbar\sqrt{2}}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0,$$

则本征函数为

$$\frac{\sqrt{2}}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} \\ 0 \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} \end{pmatrix}.$$

本征值 $\lambda = \hbar$ 时,有

$$\frac{\hbar\sqrt{2}}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \hbar\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix},$$

则本征函数为

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

本征值 $\lambda = -\hbar$ 时，有

$$\frac{\hbar\sqrt{2}}{2}\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\ 1 & 0 & 1\\ 0 & 1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\ c_2\\ c_3\end{pmatrix} = -\hbar\begin{pmatrix}c_1\\ c_2\\ c_3\end{pmatrix},$$

则本征函数为

$$\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\\ -\frac{\sqrt{2}}{2}\\ \frac{1}{2}\end{pmatrix}.$$

将 L_x 对角化的幺正矩阵为

$$U_{\hat{L}_x\to\hat{L}_z} = \begin{pmatrix}\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2}\\ -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\end{pmatrix},$$

则

$$L_{x\hat{L}_x\text{表象}} = U^{+}_{\hat{L}_x\to\hat{L}_z} L_x U_{\hat{L}_x\to\hat{L}_z} = \begin{pmatrix}0 & 0 & 0\\ 0 & \hbar & 0\\ 0 & 0 & -\hbar\end{pmatrix}.$$

（2）算符 $\hat{L}_y$ 的矩阵为

$$L_y = \frac{\hbar\sqrt{2}}{2}\begin{pmatrix}0 & -\mathrm{i} & 0\\ \mathrm{i} & 0 & -\mathrm{i}\\ 0 & \mathrm{i} & 0\end{pmatrix},$$

久期方程为

$$\begin{vmatrix} -\lambda & -\frac{\hbar\sqrt{2}}{2}\mathrm{i} & 0 \\ \frac{\hbar\sqrt{2}}{2}\mathrm{i} & -\lambda & -\frac{\hbar\sqrt{2}}{2}\mathrm{i} \\ 0 & \frac{\hbar\sqrt{2}}{2}\mathrm{i} & -\lambda \end{vmatrix} = 0,$$

得本征值

$$\lambda = 0, \pm\hbar.$$

$\lambda = 0$ 时，本征函数为 $\begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} \\ 0 \\ +\frac{\sqrt{2}}{2} \end{pmatrix}$.

$\lambda = \hbar$ 时，本征函数为 $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2}\mathrm{i} \\ -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$.

$\lambda = -\hbar$ 时，本征函数为 $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{2}}{2}\mathrm{i} \\ -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$.

由 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_y$ 表象到 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 共同表象的幺正变换矩阵为

$$U_{\hat{L}_y\to\hat{L}_z}=\begin{pmatrix}\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{2}\mathrm{i} & -\frac{\sqrt{2}}{2}\mathrm{i}\\ +\frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix},$$

则

$$L_{y\hat{L}_y\text{表象}}=U^{+}_{\hat{L}_y\to\hat{L}_z}L_yU_{\hat{L}_y\to\hat{L}_z}=\begin{pmatrix}0 & 0 & 0\\ 0 & \hbar & 0\\ 0 & 0 & -\hbar\end{pmatrix}.$$

4.6 求连续性方程的矩阵表示.

解 连续性方程为

$$\frac{\partial w}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{J}=0,$$

其中，$w=|\psi\rangle\langle\psi|$，$\boldsymbol{J}=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}(|\psi\rangle\langle\nabla\psi|-|\nabla\psi\rangle\langle\psi|)$.

设 $\hat{Q}|n\rangle=Q_n|n\rangle$，则在 $\hat{Q}$ 表象中有

$$\frac{\partial}{\partial t}w_{mn}+\sum_l\nabla_{ml}\cdot\boldsymbol{J}_{ln}=0,$$

其中，

$$\begin{aligned}w_{mn}&=\langle m|w|n\rangle\\&=\langle m|\psi\rangle\langle\psi|n\rangle\\&=\psi_m\psi_n^{*},\\ \nabla_{ml}&=\langle m|\nabla|l\rangle,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{J}_{ln}&=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}(\langle l|\psi\rangle\langle\nabla\psi|n\rangle-\langle l|\nabla\psi\rangle\langle\psi|n\rangle)\\&=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}\sum_k(\langle l|\psi\rangle\langle\psi|k\rangle\langle k|\nabla|n\rangle-\langle l|\nabla|k\rangle\langle k|\psi\rangle\langle\psi|n\rangle)\end{aligned}$$

$$= \frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu} \sum_k \left[\psi_l \left(\psi_k^* \nabla_{kn} \quad \right) - \left(\nabla_{lk} \quad \psi_k \right) \psi_n^* \right]$$

$$= \frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu} \sum_k \left[\psi_l \left(\nabla_{nk} \quad \psi_k \right)^* - \left(\nabla_{lk} \quad \psi_k \right) \psi_n^* \right].$$

所以矩阵形式为

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} w_{11} & w_{12} & \cdots & w_{1n} & \cdots \\ w_{21} & w_{22} & \cdots & w_{2n} & \cdots \\ \square & \square & & \square & \\ w_{m1} & w_{m2} & \cdots & w_{mn} & \cdots \\ \square & \square & & \square & \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \nabla_{11} & \nabla_{12} & \cdots & \nabla_{1n} & \cdots \\ \nabla_{21} & \nabla_{22} & \cdots & \nabla_{2n} & \cdots \\ \square & \square & & \square & \\ \nabla_{m1} & \nabla_{m2} & \cdots & \nabla_{mn} & \cdots \\ \square & \square & & \square & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \boldsymbol{J}_{11} & \boldsymbol{J}_{12} & \cdots & \boldsymbol{J}_{1n} & \cdots \\ \boldsymbol{J}_{21} & \boldsymbol{J}_{22} & \cdots & \boldsymbol{J}_{2n} & \cdots \\ \square & \square & & \square & \\ \boldsymbol{J}_{m1} & \boldsymbol{J}_{m2} & \cdots & \boldsymbol{J}_{mn} & \cdots \\ \square & \square & & \square & \end{pmatrix},$$

其中，

$$w_{mn} = \psi_m \nabla \psi_n^*,$$

$$\nabla_{mn} \quad = \langle m | \quad | l \rangle,$$

$$\boldsymbol{J}_{mn} = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu} \left[\psi_m \left(\nabla_{n1} \quad \nabla_{n2} \quad \cdots \quad \nabla_{nk} \quad \cdots \right) \begin{pmatrix} \psi_1^* \\ \psi_2^* \\ \square \\ \psi_k^* \\ \square \end{pmatrix} - \left(\nabla_{m1} \quad \nabla_{m2} \quad \cdots \quad \nabla_{mk} \quad \cdots \right) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \square \\ \psi_k \\ \square \end{pmatrix} \psi_n^* \right].$$

第五章　微 扰 理 论

1. 微扰论的思想

对于大多数量子体系的哈密顿量 $\hat{H}$，其本征值方程不易严格求解，因而就需要用近似方法求解. 例如，处理基态问题，可求助于变分法，其基本思路是：引入适当的试探波函数 $\psi(\lambda)$，然后求出 $\hat{H}$ 在这个波函数上的平均值 $\overline{H(\lambda)}$，再求极值

$$\left.\frac{\mathrm{d}\,\overline{H(\lambda)}}{\mathrm{d}\lambda}\right|_{\lambda_0}=0,$$

则 $\psi(\lambda_0)$ 可以作为基态的近似波函数，$H(\lambda_0)$ 就是近似基态能.

此外，便是微扰方法，其精髓是

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}',$$

其中 $\hat{H}_0$ 是可精确求解的，$\hat{H}'$ 可看作对 $\hat{H}_0$ 的微扰. 据此只需将精确解加上由微扰引起的各级修正量，逐级迭代，最终得到接近精确解的近似解.

2. 微扰论的分类

（1）定态微扰论

① 非简并情形

设

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)}=E_n^{(0)}\psi_n^{(0)},$$

则能级的二阶修正为

$$E_n=E_n^{(0)}+H'_{nn}+\sum_{m\neq n}\frac{|H'_{nm}|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}.$$

波函数的一阶修正为

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} .$$

② 简并情形

设

$$\hat{H}_0 \phi_i = E_n^{(0)} \phi_i , \ i = 1, 2, \cdots, k,$$

则能级的一级修正由下列久期方程解出：

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1k} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & \cdots & H'_{2k} \\ \square & \square & & \square \\ H'_{k1} & H'_{k2} & \cdots & H'_{kk} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0.$$

零级近似波函数由

$$\sum_{i=1}^{k} (H'_{li} - E_n^{(1)} \delta_{li}) c_i^{(0)} = 0, \ l = 1, 2, \cdots, k$$

解出 $c_i^{(0)}$，代入 $\psi_n = \sum_{i=1}^{k} c_i^{(0)} \phi_i$ 得出.

（2）含时微扰论

在定态微扰论中，微扰 $\hat{H}'$ 的作用是使体系的能级及相应的本征函数发生了变化. 但在含时微扰论中，$\hat{H}'$ 的作用是使体系由原来的定态 ϕ_k，跃迁到一系列的可能态，即

$$t = 0, \phi_k(\boldsymbol{r}, t) = \phi_k(\boldsymbol{r}) \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar} E_k t}$$

$$\longrightarrow \qquad t > 0, \psi(\boldsymbol{r}, t) = \sum_n a_n(t) \phi_n(\boldsymbol{r}, t).$$

把体系由 Φ_k 跃迁到 Φ_m 态的概率 $|a_m(t)|^2$ 记为 $W_{k \to m}$：

$$W_{k \to m} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t H'_{mk} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk} t'} \mathrm{d}t' \right|^2 .$$

对于周期微扰 $\hat{H}'(t) = \hat{F}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t})$，则

$$W_{k\to m}=\frac{2\pi t}{\hbar}\left|F_{mk}\right|^{2}\delta(\varepsilon_m-\varepsilon_k\pm\hbar\omega).$$

3. 微扰论的应用

（1）氢原子的一级斯塔克效应——简并情形下的微扰理论.

（2）光的发射和吸收以及选择定则——含时微扰理论.

5.1 如果类氢原子的核不是点电荷，而是半径为 r_0，电荷均匀分布的小球，计算这种效应对类氢原子基态能量的一级修正.

解 由题意可知，该类氢原子的哈密顿量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze_s^2}{r} + \hat{H}',$$

其中微扰项为

$$\hat{H}' = \begin{cases} -Ze_s^2\left(\dfrac{3}{2r_0} - \dfrac{r^2}{2r_0^3} - \dfrac{1}{r}\right), & 0 < r < r_0, \\ 0, & r \geqslant r_0. \end{cases}$$

类氢原子基态波函数为

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2\mathrm{e}^{-\frac{Zr}{a_0}},$$

为非简并态，则基态能量一级修正为

$$E_{100}^{(1)} = H'_{11} = \int \psi_{100}^{*} \hat{H}' \psi_{100} \mathrm{d}\tau$$

$$= \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \mathrm{d}\theta \int_0^{r_0} \frac{1}{4\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4(-Ze_s^2) \cdot \left(\frac{3}{2r_0} - \frac{r^2}{2r_0^3} - \frac{1}{r}\right)\mathrm{e}^{-\frac{2Zr}{a_0}} r^2 \mathrm{d}r$$

$$= -4Ze_s^2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left(\int_0^{r_0} \frac{3}{2r_0} r^2 \mathrm{e}^{-\frac{2Zr}{a_0}} \mathrm{d}r - \frac{1}{2r_0^3}\int_0^{r_0} r^4 \mathrm{e}^{-\frac{2Zr}{a_0}} \mathrm{d}r - \int_0^{r_0} r\mathrm{e}^{-\frac{2Zr}{a_0}} \mathrm{d}r \right),$$

其中，

$$\int_0^{r_0} r\mathrm{e}^{-\frac{2Zr}{a_0}} \mathrm{d}r$$

$$= -\frac{a_0}{2Z}\left(r_0 + \frac{a_0}{2Z}\right)\mathrm{e}^{-\frac{2Zr_0}{a_0}} + \left(\frac{a_0}{2Z}\right)^2,$$

$$\int_0^{r_0} r^2 \mathrm{e}^{-\frac{2Zr}{a_0}} \mathrm{d}r$$

$$= -\frac{a_0}{2Z}\left(r_0^2+\frac{a_0}{Z}r_0+\frac{a_0^2}{2Z^2}\right)\mathrm{e}^{-\frac{2Zr_0}{a_0}}+2\left(\frac{a_0}{2Z}\right)^3,$$

$$\int_0^{r_0} r^4\mathrm{e}^{-\frac{2Zr}{a_0}}\mathrm{d}r$$

$$= -\frac{a_0}{2Z}\left(r_0^4+\frac{2a_0}{Z}r_0^3+\frac{3a_0^2}{Z^2}r_0^2+\frac{3a_0^3}{Z^3}r_0+\frac{3a_0^4}{2Z^4}\right)\mathrm{e}^{-\frac{2Zr_0}{a_0}}+24\left(\frac{a_0}{2Z}\right)^5,$$

则

$$E_{100}^{(1)} = -Ze_s^2\left(\frac{3}{2r_0}+\frac{3a_0}{Zr_0^2}+\frac{3a_0^2}{2Z^2r_0^3}\right)\mathrm{e}^{-\frac{2Zr_0}{a_0}}-Ze_s^2\left(\frac{3}{2r_0}-\frac{3a_0^2}{2Z^2r_0^3}-\frac{Z}{a_0}\right).$$

5.2 转动惯量为 I，电偶极矩为 D 的空间转子处在均匀电场 $\mathscr{E}$ 中，如果电场较小，用微扰法求转子基态能量的一级修正.

解 由题意知，系统哈密顿量为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}',$$

其中，

$$\hat{H}_0=\frac{L^2}{2I},$$

$$\hat{H}' = -\mathscr{E}\cdot\boldsymbol{D} = -\mathscr{E}D\cos\theta.$$

$\hat{H}_0$ 对应的本征函数 $\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)$，基态 $\mathrm{Y}_{00}(\theta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ 为非简并态，故该空间转子基态能量的一级修正为

$$E_0^{(1)} = H'_{00} = \int \mathrm{Y}_{00}^*(-\mathscr{E}D\cos\theta)\mathrm{Y}_{00}\mathrm{d}\tau$$

$$= -\mathscr{E}D\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\cos\theta\sin\theta\cdot\frac{1}{4\pi}\mathrm{d}\theta$$

$$= \frac{-\mathscr{E}D}{4}\int_0^{\pi}\sin 2\theta\mathrm{d}\theta$$

$$= \frac{\mathscr{E}D}{8}\cos 2\theta\Big|_0^{\pi}$$

$$= 0.$$

5.3 设一体系未受微扰作用时只有两个能级：E_{01}，E_{02}，现在受到微扰 $\hat{H}'$ 的作用，微扰矩阵元为 $H'_{12}=H'_{21}=a$，$H'_{11}=H'_{22}=b$，a，b 都是实数. 用微扰公式求能量至二级修正值.

解　能量的修正公式为

$$E_n=E_n^{(0)}+H'_{nn}+\sum_m{}'\frac{|H'_{nm}|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}+\cdots.$$

由题知，微扰矩阵为

$$H'=\begin{pmatrix}H'_{11} & H'_{12}\\ H'_{21} & H'_{22}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}b & a\\ a & b\end{pmatrix},$$

所以，受微扰作用后，体系两能级能量（取二级近似）分别为

$$E_1=E_{01}+H'_{11}+\frac{|H'_{12}|^2}{E_{01}-E_{02}}$$

$$=E_{01}+b+\frac{a^2}{E_{01}-E_{02}},$$

$$E_2=E_{02}+H'_{22}+\frac{|H'_{21}|^2}{E_{02}-E_{01}}$$

$$=E_{02}+b+\frac{a^2}{E_{02}-E_{01}}.$$

5.4 设在 $t=0$ 时，氢原子处于基态，以后由于受到单色光的照射而电离. 设单色光的电场可以近似地表示为 $\mathscr{E}\sin\omega t$，$\mathscr{E}$ 及 ω 均为常量. 电离后电子的波函数近似地以平面波表示. 求这单色光的最小频率和在时刻 t 跃迁到电离态的概率.

解　原子体系在单位时间内由 Φ_k 态跃迁到 Φ_m 态的概率公式为

$$W_{k\to m}=\frac{4\pi^2e_s^2}{3\hbar^2}I(\omega)\,|\boldsymbol{r}_{mk}|^2\delta(\omega_{mk}-\omega).$$

该题中，单色光场为 $\mathscr{E}\sin\omega t$，则

$$I(\omega)=\frac{1}{2}\varepsilon_0\mathscr{E}^2.$$

氢原子基态为

$$R_{10}\mathrm{Y}_{00}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}2\mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}},$$

电离态为

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}{\hbar}},$$

则有

$$\boldsymbol{r}_{mk}=\int\frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}{\hbar}}\boldsymbol{r}R_{10}\mathrm{Y}_{00}\mathrm{d}\tau$$

$$=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\frac{2}{a_0^{\frac{3}{2}}}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}pr\cos\theta}{\hbar}}\cdot$$

$$r\mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}}r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

$$=\frac{4\mathrm{i}\hbar\sqrt{\pi}}{(2\pi\hbar a_0)^{\frac{3}{2}}p}\left[\frac{1}{\left(\frac{\mathrm{i}p}{\hbar}+\frac{1}{a_0}\right)^3}-\frac{1}{\left(\frac{1}{a_0}-\frac{\mathrm{i}p}{\hbar}\right)^3}\right]$$

$$=\frac{8\sqrt{\pi}}{(2\pi\hbar a_0)^{\frac{3}{2}}}\cdot\frac{\left(\frac{3}{a_0^2}-\frac{p^2}{\hbar^2}\right)}{\left(\frac{1}{a_0^2}+\frac{p^2}{\hbar^2}\right)^3},$$

所以在 t 时刻跃迁到电离态的概率为

$$W=W_{k\to m}\cdot t$$

$$=\frac{4\pi^2{e_s}^2}{3\hbar^2}\cdot\frac{1}{2}\varepsilon_0\mathscr{E}^2\cdot\frac{64\pi}{(2\pi\hbar a_0)^3}\cdot\frac{\left(\frac{3}{a_0^2}-\frac{p^2}{\hbar^2}\right)^2}{\left(\frac{1}{a_0^2}+\frac{p^2}{\hbar^2}\right)^6}\cdot t$$

$$=\frac{16e_s^2\varepsilon_0\mathscr{E}^2t}{3\hbar^5a_0^3}\cdot\frac{\left(\frac{3}{a_0^2}-\frac{p^2}{\hbar^2}\right)^2}{\left(\frac{1}{a_0^2}+\frac{p^2}{\hbar^2}\right)^6}.$$

又由氢原子能级公式 $E_n=-\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2n^2}$，可得

$$\hbar\omega_{\min} = -\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2}\left(\frac{1}{\infty^2} - \frac{1}{1^2}\right) = \frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2},$$

所以单色光的最小频率为 $\omega_{\min} = \dfrac{\mu e_s^4}{2\hbar^3}$ 时，才能使基态氢原子电离.

5.5 基态氢原子处于平行板电场中，若电场是均匀的且随时间按指数下降，即

$$\mathscr{E} = \begin{cases} 0, & \text{当 } t \leqslant 0, \\ \mathscr{E}_0 \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau}}, & \text{当 } t \geqslant 0 (\tau \text{ 为大于零的参数}). \end{cases}$$

求经过长时间后氢原子处在 $2p$ 态的概率.

解 氢原子哈密顿算符为

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar\nabla}{2\mu}^2 - \frac{e_s^2}{r},$$

对应的基态波函数为

$$\psi_{100} = R_{10}\mathrm{Y}_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2\mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}}.$$

$2p$ 态波函数为

$$\psi_{211} = R_{21}\mathrm{Y}_{11}$$

$$= -\left(\frac{1}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0\sqrt{3}}\mathrm{e}^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi},$$

$$\psi_{210} = R_{21}\mathrm{Y}_{10}$$

$$= \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0\sqrt{3}}\mathrm{e}^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta,$$

$$\psi_{21-1} = R_{21}\mathrm{Y}_{1-1}$$

$$= \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0\sqrt{3}}\mathrm{e}^{-\frac{r}{2a_0}} \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}.$$

在微扰项 $H' = e\mathscr{E}r\cos\theta$ 作用下，氢原子由基态跃迁到 $2p$ 态的概率为

$$W = |a_{211}(t)|^2 + |a_{210}(t)|^2 + |a_{21-1}(t)|^2,$$

其中，

$$a_{211}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t H'_{211,100} e^{i\omega'_{21}t'} dt' \qquad \left(\omega'_{21} = \omega_{21} + \frac{i}{\tau}\right).$$

又

$$H'_{211,100} = \int R_{21}^* Y_{11}^* e\mathscr{E}r\cos\theta R_{10} Y_{00} d\tau$$

$$= \int_0^\infty R_{21}^* e\mathscr{E}r R_{10} \cdot r^2 dr \cdot \int_0^{2\pi}\int_0^\pi Y_{11}^* \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{10} \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= 0,$$

所以

$$a_{211}(t) = 0.$$

同理，$H'_{21-1,100} = \int_0^\infty R_{21}^* e\mathscr{E}r R_{10} \cdot r^2 dr \cdot \int_0^{2\pi}\int_0^\pi Y_{1-1}^* \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{10} \sin\theta d\theta d\varphi = 0,$

$$H'_{210,100} = \int_0^\infty R_{21}^* e\mathscr{E}r R_{10} r^2 dr \cdot \int_0^{2\pi}\int_0^\pi Y_{10}^* \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{10} \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= e\mathscr{E}\int_0^\infty \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0\sqrt{3}} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-\frac{r}{a_0}} r^3 dr \cdot \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$= \frac{e\mathscr{E}}{3\sqrt{2}a_0^4}\int_0^\infty r^4 e^{-\frac{3r}{2a_0}} dr$$

$$= \frac{e\mathscr{E}}{3\sqrt{2}a_0^4}\left(\frac{2a_0}{3}\right)^5 \Gamma(5)$$

$$= \frac{e\mathscr{E}}{3\sqrt{2}a_0^4}\left(\frac{2a_0}{3}\right)^5 \cdot 4!$$

$$= \frac{2^8 e\mathscr{E}a_0}{\sqrt{2}\cdot 3^5},$$

所以

$$a_{21-1}(t) = 0,$$

$$a_{210}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t H'_{210,100} e^{i\omega'_{21}t'} dt'$$

$$= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \frac{2^8 e \mathscr{E}_0 a_0}{\sqrt{2} \cdot 3^5} \int_0^t \mathrm{e}^{-\frac{t'}{\tau}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{21} t'} \mathrm{d}t'$$

$$= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \frac{2^8 e \mathscr{E}_0 a_0}{\sqrt{2} \cdot 3^5} \cdot \frac{\mathrm{e}^{\left(\mathrm{i}\omega_{21} - \frac{1}{\tau}\right)t} - 1}{\mathrm{i}\omega_{21} - \frac{1}{\tau}}.$$

经过长时间后，$t \gg \tau$，则 $\mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau}} \to 0$，所以

$$a_{210}(t) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \cdot \frac{2^8 e \mathscr{E}_0 a_0}{\sqrt{2} \cdot 3^5} \cdot \frac{-1}{\mathrm{i}\omega_{21} - \frac{1}{\tau}},$$

从而氢原子处在 $2p$ 态的概率为

$$W = |a_{210}(t)|^2 = \frac{2^{15} e^2 \mathscr{E}_0^2 a_0^2}{3^{10} \hbar^2} \frac{\tau^2}{\tau^2 \omega_{21}^2 + 1},$$

其中

$$\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}.$$

5.6 计算氢原子由第一激发态到基态的自发发射概率.

解 氢原子基态 $\psi_{100} = R_{10} \mathrm{Y}_{00}$，第一激发态 $\psi_{200} = R_{20} \mathrm{Y}_{00}$，$\psi_{210} = R_{21} \mathrm{Y}_{10}$，$\psi_{211} = R_{21} \mathrm{Y}_{11}$，$\psi_{21-1} = R_{21} \mathrm{Y}_{1-1}$. 氢原子由第一激发态到基态自发辐射概率为

$$A_{21} = \frac{4 e_s^2 \omega_{21}^3}{3 \hbar c^3} (\, |\boldsymbol{r}_{200,100}|^2 + |\boldsymbol{r}_{211,100}|^2 + |\boldsymbol{r}_{21-1,100}|^2 + |\boldsymbol{r}_{210,100}|^2)$$

$$= \frac{4 e_s^2 \omega_{21}^3}{3 \hbar c^3} [\, (\, |x_{200,100}|^2 + |y_{200,100}|^2 + |z_{200,100}|^2) +$$

$$(\, |x_{211,100}|^2 + |y_{211,100}|^2 + |z_{211,100}|^2) +$$

$$(\, |x_{21-1,100}|^2 + |y_{21-1,100}|^2 + |z_{21-1,100}|^2) +$$

$$(\, |x_{210,100}|^2 + |y_{210,100}|^2 + |z_{210,100}|^2) \,],$$

其中，$x = r\sin\theta\cos\varphi$，$y = r\sin\theta\sin\varphi$，$z = r\cos\theta$.

$$x_{200,100} + \mathrm{i} y_{200,100} = \int R_{20} \mathrm{Y}_{00}^* r \sin\theta \mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} R_{10} \mathrm{Y}_{00} \mathrm{d}\tau$$

$$= \int_0^{\infty} R_{20} r R_{10} r^2 \mathrm{d}r \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \mathrm{Y}_{00}^{*} \sin\theta \mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} \mathrm{Y}_{00} \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$$

$$= -\int_0^{\infty} R_{20} r R_{10} r^2 \mathrm{d}r \sqrt{\frac{2}{3}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \mathrm{Y}_{00}^{*} \mathrm{Y}_{11} \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$$

$$= 0,$$

所以

$$x_{200,100} = y_{200,100} = 0.$$

$$z_{200,100} = \int R_{20} \mathrm{Y}_{00}^{*} r\cos\theta R_{10} \mathrm{Y}_{00} \mathrm{d}\tau$$

$$= \int_0^{\infty} R_{20} r R_{10} r^2 \mathrm{d}r \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \mathrm{Y}_{00}^{*} \cos\theta \mathrm{Y}_{00} \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$$

$$= \int_0^{\infty} R_{20} r R_{10} r^2 \mathrm{d}r \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \mathrm{Y}_{00}^{*} \mathrm{Y}_{10} \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$$

$$= 0.$$

所以

$$|\boldsymbol{r}_{200,100}|^2 = 0.$$

$$x_{211,100} + \mathrm{i}y_{211,100} = \int R_{21} \mathrm{Y}_{11}^{*} r\sin\theta \mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} R_{10} \mathrm{Y}_{00} \mathrm{d}\tau$$

$$= \int_0^{\infty} R_{21} r R_{10} r^2 \mathrm{d}r \sqrt{\frac{2}{3}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \mathrm{Y}_{11}^{*} \sin\theta \mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} \mathrm{Y}_{\infty} \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$$

$$= -\int_0^{\infty} R_{21} r R_{10} r^2 \mathrm{d}r \sqrt{\frac{2}{3}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \mathrm{Y}_{11}^{*} \mathrm{Y}_{11} \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$$

$$= -\sqrt{\frac{2}{3}} \int_0^{\infty} R_{21} r R_{10} r^2 \mathrm{d}r$$

$$= -\sqrt{\frac{2}{3}} \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0\sqrt{3}} \mathrm{e}^{-\frac{r}{2a_0}} r^3 \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2\mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}} \mathrm{d}r$$

$$= -\frac{1}{3a_0^4} \int_0^{\infty} r^4 \mathrm{e}^{-\frac{3r}{2a_0}} \mathrm{d}r$$

$$= -8a_0 \left(\frac{2}{3}\right)^5,$$

所以

$$x_{211,100} = -8a_0 \left(\frac{2}{3}\right)^5, y_{211,100} = 0.$$

$$z_{211,100} = \int R_{21} Y_{11}^{*} r\cos\theta R_{10} Y_{00} d\tau$$

$$= \int_0^{\infty} R_{21} r R_{10} r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{11}^{*} \cos\theta Y_{00} \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= \int_0^{\infty} R_{21} r R_{10} r^2 dr \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{11}^{*} Y_{10} \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= 0.$$

所以 $$|\boldsymbol{r}_{211,100}|^2 = 64 a_0^2 \left(\frac{2}{3}\right)^{10}.$$

$$x_{21-1,100} + i y_{21-1,100} = \int R_{21} Y_{1-1}^{*} r\sin\theta e^{i\varphi} R_{10} Y_{00} d\tau$$

$$= \int_0^{\infty} R_{21} r R_{10} r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{1-1}^{*} \sin\theta e^{i\varphi} Y_{00} \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= \int_0^{\infty} R_{21} r R_{10} r^2 dr \sqrt{\frac{2}{3}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{1-1}^{*} Y_{11} \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= 0,$$

所以 $$x_{21-1,100} = y_{21-1,100} = 0.$$

$$z_{21-1,100} = \int R_{21} Y_{1-1}^{*} r\cos\theta R_{10} Y_{00} d\tau$$

$$= \int_0^{\infty} R_{21} r R_{10} r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{1-1}^{*} \cos\theta Y_{00} \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= \int_0^{\infty} R_{21} r R_{10} r^2 dr \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{1-1}^{*} Y_{10} \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= 0.$$

所以 $$|\boldsymbol{r}_{21-1,100}|^2 = 0.$$

$$x_{210,100} + i y_{210,100} = \int R_{21} Y_{10}^{*} r\sin\theta e^{i\varphi} R_{10} Y_{00} d\tau$$

$$= \int_0^{\infty} R_{21} r R_{10} r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{10}^{*} \sin\theta e^{i\varphi} Y_{00} \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= -\int_0^{\infty} R_{21} r R_{10} r^2 dr \sqrt{\frac{2}{3}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{10}^{*} Y_{11} \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= 0,$$

所以 $$x_{210,100}=y_{210,100}=0.$$

$$\begin{aligned}z_{210,100}&=\int R_{21}\mathrm{Y}_{10}^{*}r\cos\theta R_{10}\mathrm{Y}_{00}\mathrm{d}\tau\\&=\int_0^{\infty}R_{21}rR_{10}r^2\mathrm{d}r\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\mathrm{Y}_{10}^{*}\cos\theta\mathrm{Y}_{00}\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\\&=\int_0^{\infty}R_{21}rR_{10}r^2\mathrm{d}r\frac{1}{\sqrt{3}}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\mathrm{Y}_{10}^{*}\mathrm{Y}_{10}\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\\&=\frac{1}{\sqrt{3}}\int_0^{\infty}R_{21}rR_{10}r^2\mathrm{d}r\\&=4\sqrt{2}a_0\left(\frac{2}{3}\right)^5.\end{aligned}$$

所以 $$|\boldsymbol{r}_{210,100}|^2=32a_0^2\left(\frac{2}{3}\right)^{10}.$$

综上，

$$\begin{aligned}A_{21}&=\frac{4e_s^2\omega_{21}^3}{3\hbar c^3}(\,|\boldsymbol{r}_{211,100}|^2+|\boldsymbol{r}_{210,100}|^2)\\&=\frac{128e_s^2\omega_{21}^3}{\hbar c^3}\cdot a_0^2\cdot\left(\frac{2}{3}\right)^{10}.\end{aligned}$$

5.7 计算氢原子由 $2p$ 态跃迁到 $1\ s$ 态时所发出的光谱线强度.

解 对氢原子，有

$2p$ 态：$\psi_{21}=R_{21}\mathrm{Y}_{11}$，$\psi_{22}=R_{21}\mathrm{Y}_{10}$，$\psi_{23}=R_{21}\mathrm{Y}_{1-1}$；

$1s$ 态：$\psi_1=R_{10}\mathrm{Y}_{00}$.

由 $2p$ 态跃迁到 $1s$ 态时，发出的光谱线强度为

$$J_{21}=N_2\frac{4e_s^2\omega_{21}^4}{3c^3}(\,|\boldsymbol{r}_{211,100}|^2+|\boldsymbol{r}_{210,100}|^2+|\boldsymbol{r}_{21-1,100}|^2),$$

其中， $$|\boldsymbol{r}|^2=|x|^2+|y|^2+|z|^2.$$

对 $|\boldsymbol{r}_{211,100}|^2$，有

$$x_{211,100}+\mathrm{i}y_{211,100}=\int R_{21}\mathrm{Y}_{11}^{*}r\sin\theta\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}R_{10}\mathrm{Y}_{00}\mathrm{d}\tau$$

$$= -\int_0^{\infty} R_{21} r R_{10} r^2 \mathrm{d}r \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \mathrm{Y}_{11}^* \mathrm{Y}_{11} \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$$

$$= -\int_0^{\infty} \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0\sqrt{3}} \mathrm{e}^{-\frac{r}{2a_0}} r^3 \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2\mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}} \mathrm{d}r \cdot \sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$= -\frac{1}{3a_0^4} \int_0^{\infty} r^4 \mathrm{e}^{-\frac{3r}{2a_0}} \mathrm{d}r$$

$$= -8a_0 \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^5,$$

所以 $$x_{211,100} = -8a_0 \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^5, y_{211,100} = 0.$$

$$z_{211,100} = \int R_{21} \mathrm{Y}_{11}^* r\cos\theta R_{10} \mathrm{Y}_{00} \mathrm{d}\tau$$

$$= \int_0^{\infty} R_{21} r^3 R_{10} \mathrm{d}r \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \mathrm{Y}_{11}^* \mathrm{Y}_{10} \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$$

$$= 0.$$

所以 $$|\boldsymbol{r}_{211,100}|^2 = |x_{211,100}|^2 = 64a_0^2 \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^{10}.$$

同理,有

$$|\boldsymbol{r}_{210,100}|^2 = |z_{210,100}|^2 = 32a_0^2 \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^{10},$$

$$|\boldsymbol{r}_{21-1,100}|^2 = 0.$$

所以

$$J_{21} = N_2 \frac{4e_s^2 \omega_{21}^4}{3c^3} \cdot 96a_0^2 \left(\frac{2}{3}\right)^{10}$$

$$= N_2 \frac{128e_s^2 \omega_{21}^4 a_0^2}{c^3} \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^{10}.$$

5.8 求线性谐振子偶极跃迁的选择定则.

解 设线性谐振子的本征波函数为 $\varphi_n(x)$,则

$$x_{mk} = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m(x) \hat{x} \varphi_k(x) \mathrm{d}x$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m(x) \frac{1}{\alpha} \left[\sqrt{\frac{k}{2}} \varphi_{k-1}(x) + \sqrt{\frac{k+1}{2}} \varphi_{k+1}(x) \right] \mathrm{d}x$$

$$= \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{k}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m(x) \varphi_{k-1}(x) \mathrm{d}x +$$

$$\frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{k+1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m(x) \varphi_{k+1}(x) \mathrm{d}x$$

$$= \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{k}{2}} \delta_{m,k-1} + \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{k+1}{2}} \delta_{m,k+1}.$$

只有当 $m = k-1$ 或 $k+1$ 时，$|x_{mk}| \neq 0$. 所以线性谐振子偶极跃迁的选择定则是 $\Delta n = \pm 1$.

第六章　散　　射

1. 基本概念

（1）散射截面

散射截面有微分散射截面与总散射截面之分. 所谓微分散射截面，指的是在碰撞过程中单位时间内散射到(θ,φ)方向单位立体角内的粒子数与入射粒子流强度N之比，即

$$q(\theta,\varphi)=\frac{\mathrm{d}n}{N\mathrm{d}\Omega}.$$

而总散射截面为

$$Q=\int q(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega=\frac{\mathrm{d}n}{N}.$$

（2）散射振幅

若取散射中心为坐标原点，用$U(\boldsymbol{r})$表示入射粒子与散射中心之间的相互作用势能，则体系的薛定谔方程为

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi+U\psi=E\psi.$$

若令

$$k^2=\frac{2\mu E}{\hbar^2},v=\frac{\hbar k}{\mu},V(\boldsymbol{r})=\frac{2\mu}{\hbar^2}U(\boldsymbol{r}),$$

则薛定谔方程可写为

$$\nabla^2\psi+[k^2-V(\boldsymbol{r})]\psi=0.$$

假设$r\to\infty$时，$U(\boldsymbol{r})\to0$，这样波函数在$r\to\infty$的地方应由两部分组成：一部分是描写入射粒子的平面波$\psi_1=\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}$；另一部分是描写散射粒子的球面波$\psi_2=f(\theta,\varphi)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}$，即

$$\psi \xrightarrow[r\to\infty]{} \psi_1 + \psi_2 = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} + f(\theta,\varphi)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}.$$

据此可知微分散射截面为

$$q(\theta,\varphi) = |f(\theta,\varphi)|^2,$$

$f(\theta,\varphi)$因此称为散射振幅.

2. 基本方法

（1）分波法

此方法适用于低能散射,据此得到的微分散射截面为

$$q(\theta) = \frac{1}{k^2}\left|\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\mathrm{P}_l(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l}\sin\delta_l\right|^2,$$

其中 δ_l 是入射波经过散射后第 l 个分波的相移.

第 l 个分波的散射截面为

$$Q_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\sin^2\delta_l.$$

总散射截面为

$$Q = \sum_{l=0}^{\infty} Q_l = \frac{4\pi}{k}\mathrm{Im}f(0).$$

（2）玻恩近似法

如果入射粒子的动能比粒子与散射中心相互作用的势能大得多,以致势能 $U(\boldsymbol{r})$可以看作是微扰时,玻恩近似法便可以用来计算散射截面. 由此得到的微分散射截面为

$$q(\theta,\varphi) = \frac{4\mu^2}{K^2\hbar^4}\left|\int_0^{\infty} rU(r)\sin(Kr)\mathrm{d}r\right|^2.$$

6.1 粒子受到势能为 $U(r)=\frac{a}{r^2}$的场的散射，求 s 分波的微分散射截面.

解 定态薛定谔方程为

$$\nabla^2\psi+\left[k^2-\frac{2\mu}{\hbar^2}U(r)\right]\psi=0, \tag{1}$$

其中 μ 为粒子质量，$k^2=\frac{2\mu E}{\hbar^2}$.

令
$$\psi=\sum_l R_l(r)\mathrm{Y}_{l0}(\theta)$$
$$=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sum_l\sqrt{2l+1}R_l(r)\mathrm{P}_l(\cos\theta), \tag{2}$$

则 R_l 满足径向方程

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}R_l+\frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}R_l+\left[k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}-\frac{2\mu a}{\hbar^2r^2}\right]R_l=0. \tag{3}$$

当 $a=0$ 时，粒子作自由运动，方程(3)满足边条件：

$$r\to0,\infty \text{ 时，} R_l(r)\text{有限}$$

的解为
$$R_l^{(0)}(r)=\mathrm{j}_l(kr)=\sqrt{\frac{\pi}{2kr}}\mathrm{J}_{l+\frac{1}{2}}(kr). \tag{4}$$

$kr\to\infty$ 处，有

$$R_l^{(0)}(r)=\mathrm{j}_l(kr)\xrightarrow{r\to\infty}\frac{1}{kr}\sin\left(kr-\frac{l\pi}{2}\right). \tag{5}$$

令
$$l(l+1)+\frac{2\mu a}{\hbar^2}=v(v+1), \tag{6}$$

则(3)可以改写为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}R_l+\frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}R_l+\left[k^2-\frac{v(v+1)}{r^2}\right]R_l=0.$$

在原点的有限解为

$$R_l(r)=\sqrt{\frac{\pi}{2kr}}\mathrm{J}_{v+\frac{1}{2}}(kr). \tag{7}$$

$kr\longrightarrow\infty$ 处，有

$$R_l(r)\xrightarrow{r\to\infty}\frac{1}{kr}\sin\left(kr-\frac{v\pi}{2}\right). \tag{8}$$

按分波法理论，R_l 的渐近表示为

$$R_l(r)\xrightarrow{r\to\infty}\frac{1}{kr}\sin\left(kr-\frac{l\pi}{2}+\delta_l\right). \tag{9}$$

比较上两式，我们就得到 l 分波的相移公式

$$\begin{aligned}\delta_l &= -\frac{\pi}{2}(v-l)\\ &= -\frac{\pi}{2}\left[\sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2+\frac{2\mu a}{\hbar^2}}-\left(l+\frac{1}{2}\right)\right],\end{aligned} \tag{10}$$

与入射能量无关. 散射振幅为

$$f(\theta)=\frac{1}{k}\sum_l(2l+1)e^{i\delta_l}\sin\delta_l P_l(\cos\theta).$$

$f(\theta)\propto\frac{1}{k}$，因此微分截面 $q(\theta)=|f(\theta)|^2\propto\frac{1}{E}$.

对 s 分波，

$$l=0,$$

$$\delta_0=-\frac{\pi}{2}\left(\sqrt{\frac{1}{4}+\frac{2\mu a}{\hbar^2}}-\frac{1}{2}\right)$$

$$=\frac{\pi}{4\hbar}\left(\hbar-\sqrt{\hbar^2+8\mu a}\right),$$

$$f_s(\theta)=\frac{1}{k}e^{i\delta_0}\sin\delta_0,$$

$$\begin{aligned}q_s(\theta)&=\frac{1}{k^2}|e^{i\delta_0}\sin\delta_0|^2\\ &=\frac{1}{k^2}\sin^2\delta_0\\ &=\frac{\hbar^2}{2\pi E}\cdot\sin^2\frac{\pi}{4\hbar}\left(\hbar-\sqrt{\hbar^2+8\mu a}\right).\end{aligned}$$

6.2 慢速粒子受到势能为

$$U(r)=\begin{cases}U_0, & \text{当 } r\leqslant a,\\ 0, & \text{当 } r>a\end{cases}$$

的场的散射，若 $E<U_0, U_0>0$，求散射截面.

解　慢速粒子能量很小，采用分波法，只需讨论 s 散射.

在径向方程

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}u_l+\left[k^2-V(r)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u_l=0$$

中，令 $l=0$，得

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}u-k'^2u=0, \qquad r\leqslant a,$$

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}u+k^2u=0, \qquad r>a,$$

其中，$k^2=\dfrac{2\mu E}{\hbar^2}, k'^2=\dfrac{2\mu(U_0-E)}{\hbar^2}$.

方程的解为

$$u(r)=A(\mathrm{e}^{k'r}-\mathrm{e}^{-k'r}), \qquad r\leqslant a\left(\text{满足 } R=\frac{u(r)}{r}\text{在 } r=0 \text{ 处有限条件}\right),$$

$$u(r)=B\sin(kr+\delta_0), \qquad r>a.$$

在 $r=a$ 处，由单值性和连续性条件可得

$$A(\mathrm{e}^{k'a}-\mathrm{e}^{-k'a})=B\sin(ka+\delta_0),$$

$$k'A(\mathrm{e}^{k'a}+\mathrm{e}^{-k'a})=kB\cos(ka+\delta_0).$$

两式相除得

$$\frac{k\mathrm{th}(k'a)}{k'}=\tan(ka+\delta_0),$$

其中，$\mathrm{th}(k'a)=\dfrac{\mathrm{e}^{k'a}-\mathrm{e}^{-k'a}}{\mathrm{e}^{k'a}+\mathrm{e}^{-k'a}}$.

所以相移 $\delta_0=\arctan\left[\dfrac{k\mathrm{th}(k'a)}{k'}\right]-ka.$

故而总散射截面为

$$Q \approx Q_0 = \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\delta_0$$

$$= \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\left\{\arctan\left[\frac{k\mathrm{th}(k'a)}{k'}\right] - ka\right\}.$$

在粒子能量很低($k\to 0$)的情况下,由$\lim\limits_{x\to 0}\dfrac{\arctan x}{x} = 1$ 可求得

$$Q \approx \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\left\{ka\left[\frac{\mathrm{th}(k'a)}{k'a} - 1\right]\right\}$$

$$\approx 4\pi a^2\left[\frac{\mathrm{th}(k'a)}{k'a} - 1\right]^2.$$

最后,对分波法的适用范围作一点说明. 分波法是处理散射问题的普遍方法,但这个方法有其适用范围. 因为根据总散射截面

$$Q = \sum_{l=0}^{\infty} Q_l,$$

$$Q_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\sin^2\delta_l,$$

可知,如果上式中的级数收敛较快,只须计算前面几个分波的相移就可以得到足够好的结果. 但是,如果这个级数收敛较慢,要得到较好的结果就必须算出许多个分波的相移,而通常计算相移是相当复杂的,因而在这种情况下,分波法就显得不方便了.

对于一个具体的问题,如果散射势场的作用范围是限制在一个半径为 a 的球内,则当粒子的角动量

$$L > pa$$

时,这种模式所产生的相移可被忽略. 因为在这种情形下,粒子受势场的影响可被忽略. 因而,我们实际所需计算的相移可以只包括

$$L \leqslant pa$$

的情形.

把此转化为量子力学的语言,即是

$$l \leqslant ka,$$

在这里 $L \approx l\hbar, p = \hbar k$.

对于本题，因为是慢速粒子散射，因而 $ka \ll 1$，据此可知

$$l \ll 1.$$

因此，我们只需考虑 $l=0$ 的情形，即 s 波散射.

6.3 只考虑 s 分波，求慢速粒子受到势能 $U(r)=\frac{a}{r^4}$ 的场散射时的散射截面.

解 只考虑 s 分波时，径向方程为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}u+\left(k^2-\frac{2\mu a}{\hbar^2 r^4}\right)u=0.$$

$r\to\infty$ 时，方程化为

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}+k^2u=0,$$

其解为

$$u(r)=A\sin(kr+\delta_0).$$

对于慢速粒子，可求其能量最低的极限情况（$k\to 0$），则

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}-\frac{2\mu a}{\hbar^2 r^4}u=0,$$

其满足边界条件$\left(u(0)=0,\frac{u(\infty)}{r}\text{有界}\right)$的解为

$$u(r)=B\frac{\hbar r}{\sqrt{2\mu a}}\mathrm{e}^{-\frac{\sqrt{2\mu a}}{\hbar r}}.$$

当 $r\to\infty$ 时，有

$$u(r)\approx B\frac{\hbar r}{\sqrt{2\mu a}}\left(1-\frac{\sqrt{2\mu a}}{\hbar r}\right)$$

$$=-B\left(1-\frac{\hbar r}{\sqrt{2\mu a}}\right). \tag{1}$$

对 $u(r)=A\sin(kr+\delta_0)$ 也取 $k\to 0$ 时，$\sin kr\to kr$，$\cos kr\to 1$，所以，有

$$u(r)=A(\sin kr\cos\delta_0+\cos kr\sin\delta_0)$$

$$\approx A(kr\cos\delta_0+\sin\delta_0)$$

$$= A\sin\delta_0(1 + kr\cot\delta_0). \tag{2}$$

比较(1),(2)式得

$$\delta_0 \approx \tan\delta_0 = -\frac{k\sqrt{2\mu a}}{\hbar}.$$

所以总散射截面为

$$\begin{aligned} Q \approx Q_0 &= \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\delta_0 \\ &\approx \frac{4\pi}{k^2}\cdot\frac{k^2\cdot 2\mu a}{\hbar^2} \\ &= \frac{8\pi\mu a}{\hbar^2}. \end{aligned}$$

6.4 用玻恩近似法求粒子在势能 $U(r) = U_0 e^{-a^2r^2}$ 场中散射时的散射截面.

解 玻恩近似下,微分散射截面为

$$q(\theta,\varphi) = \frac{4\mu^2}{K^2\hbar^4}\left|\int_0^\infty rU(r)\sin(Kr)\mathrm{d}r\right|^2,$$

其中, $\int_0^\infty rU(r)\sin(Kr)\mathrm{d}r$

$$\begin{aligned} &= U_0\int_0^\infty re^{-a^2r^2}\sin(Kr)\mathrm{d}r \\ &= U_0\cdot\frac{1}{2\mathrm{i}}\left(\int_0^\infty re^{-a^2r^2+\mathrm{i}Kr}\mathrm{d}r - \int_0^\infty re^{-a^2r^2-\mathrm{i}Kr}\mathrm{d}r\right) \\ &= \frac{U_0}{2\mathrm{i}}e^{-\frac{K^2}{4a^2}}\left[\int_0^\infty re^{-a^2\left(r-\frac{\mathrm{i}K}{2a^2}\right)^2}\mathrm{d}r - \int_0^\infty re^{-a^2\left(r+\frac{\mathrm{i}K}{2a^2}\right)^2}\mathrm{d}r\right] \\ &= \frac{U_0}{2\mathrm{i}}e^{-\frac{K^2}{4a^2}}\left[\int_0^\infty \left(r'+\frac{\mathrm{i}K}{2a^2}\right)e^{-a^2r'^2}\mathrm{d}r' - \int_0^\infty \left(r'-\frac{\mathrm{i}K}{2a^2}\right)e^{-a^2r'^2}\mathrm{d}r'\right] \\ &= \frac{U_0}{2\mathrm{i}}e^{-\frac{K^2}{4a^2}}\int_0^\infty \frac{\mathrm{i}K}{a^2}e^{-a^2r'^2}\mathrm{d}r' \\ &= \frac{U_0Ke^{-\frac{K^2}{4a^2}}}{2a^2}\int_0^\infty e^{-a^2r'^2}\mathrm{d}r' \end{aligned}$$

$$= \frac{U_0 K \mathrm{e}^{-\frac{K^2}{4a^2}}}{2a^2} \frac{1}{2a} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$$

$$= \frac{U_0 K \sqrt{\pi}}{4a^3} \mathrm{e}^{-\frac{K^2}{4a^2}},$$

所以
$$q(\theta,\varphi) = \frac{4\mu^2}{K^2\hbar^4} \cdot \frac{U_0^2 K^2 \pi}{16a^6} \mathrm{e}^{-\frac{K^2}{2a^2}}$$

$$= \frac{\mu^2 U_0^2 \pi}{4\hbar^4 a^6} \mathrm{e}^{-\frac{K^2}{2a^2}},$$

其中，$K = 2k\sin\frac{\theta}{2}$，$\boldsymbol{k}$ 为入射粒子波矢量，θ 为散射角.

总散射截面为

$$Q = \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} q(\theta,\varphi)\sin\theta \mathrm{d}\theta$$

$$= 2\pi \cdot \frac{\mu^2 U_0^2 \pi}{4\hbar^4 a^6} \int_0^{\pi} \mathrm{e}^{-\frac{2k^2\sin^2\frac{\theta}{2}}{a^2}} \sin\theta \mathrm{d}\theta$$

$$= \frac{\mu^2 U_0^2 \pi^2}{2\hbar^4 a^6} \cdot 4 \int_0^{\pi} \mathrm{e}^{-\frac{2k^2\sin^2\frac{\theta}{2}}{a^2}} \sin\frac{\theta}{2} \mathrm{d}\sin\frac{\theta}{2}$$

$$= \frac{\mu^2 U_0^2 \pi^2}{\hbar^4 a^6} \int_0^{\pi} \mathrm{e}^{-\frac{2k^2\sin^2\frac{\theta}{2}}{a^2}} \mathrm{d}\sin^2\frac{\theta}{2}$$

$$= \frac{\mu^2 U_0^2 \pi^2}{\hbar^4 a^6} \int_0^{1} \mathrm{e}^{-\frac{2k^2 x}{a^2}} \mathrm{d}x$$

$$= \frac{\mu^2 U_0^2 \pi^2}{2\hbar^4 a^4 k^2}\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{2k^2}{a^2}}\right).$$

最后，对于玻恩近似法作一点说明. 一般说来，玻恩近似法的精神是粒子的动能很大，以至于势场可以看作是一种微扰. 因而，当考虑一个具体问题时，如果势场的作用范围是在一个半径为 a 的球内，其大小为 U_0，那么，玻恩近似法的适用条件为

$$\frac{U_0 a}{hv} \ll 1,$$

其中 v 是粒子的经典速度.

6.5 用玻恩近似法求粒子在势能

$$U(r)=\begin{cases}\dfrac{Ze_s^2}{r}-\dfrac{r}{b}, & \text{当 } r<a,\\ 0, & \text{当 } r>a\end{cases}$$

场中散射的微分散射截面,式中 $b=\dfrac{a}{Ze_s^2}$.

解　在玻恩近似下,散射的微分截面为

$$q(\theta,\varphi)=\frac{4\mu^2}{K^2\hbar^4}\left|\int_0^\infty rU(r)\sin(Kr)\mathrm{d}r\right|^2,$$

其中,

$$\int_0^\infty rU(r)\sin(Kr)\mathrm{d}r$$

$$=\int_0^a r\left(\frac{Ze_s^2}{r}-\frac{r}{b}\right)\sin(Kr)\mathrm{d}r$$

$$=\int_0^a Ze_s^2\sin(Kr)\mathrm{d}r-\int_0^a\frac{1}{b}r^2\sin(Kr)\mathrm{d}r$$

$$=Ze_s^2\cdot\frac{1}{K}\cos(Kr)\Big|_a^0+\frac{1}{b}\cdot\frac{1}{K}\int_0^a r^2\mathrm{d}\cos(Kr)$$

$$=\frac{Ze_s^2}{K}[1-\cos(Ka)]+\frac{1}{Kb}\left[r^2\cos(Kr)\Big|_0^a-2\int_0^a r\cos(Kr)\mathrm{d}r\right]$$

$$=\frac{Ze_s^2}{K}[1-\cos(Ka)]+\frac{1}{Kb}\left[a^2\cos(Ka)-\frac{2}{K}\int_0^a r\mathrm{d}\sin(Kr)\right]$$

$$=\frac{Ze_s^2}{K}[1-\cos(Ka)]+\frac{1}{Kb}\left[a^2\cos(Ka)-\frac{2}{K}r\sin(Kr)\Big|_0^a+\frac{2}{K}\int_0^a\sin(Kr)\mathrm{d}r\right]$$

$$=\frac{Ze_s^2}{K}[1-\cos(Ka)]+\frac{1}{Kb}\left[a^2\cos(Ka)-\frac{2}{K}a\sin(Ka)-\frac{2}{K^2}\cos(Kr)\Big|_0^a\right]=$$

$$\frac{Ze_s^2}{K}[1-\cos(Ka)]+\frac{1}{Kb}\left[a^2\cos(Ka)-\frac{2}{K}a\sin(Ka)-\frac{2}{K^2}\cos(Ka)+\frac{2}{K^2}\right]$$

$$= \frac{Ze_s^2}{K}[1 - \cos(Ka)] + \frac{Ze_s^2}{Ka^2}\left[a^2\cos(Ka) - \frac{2}{K}a\sin(Ka) - \frac{2}{K^2}\cos(Ka) + \frac{2}{K^2}\right]$$

$$= \frac{Ze_s^2}{K}\left[1 - \cos(Ka) + \cos(Ka) - \frac{2}{Ka}\sin(Ka) - \frac{2}{K^2a^2}\cos(Ka) + \frac{2}{K^2a^2}\right]$$

$$= \frac{2Ze_s^2}{K^3a^2}\left[\left(1 + \frac{K^2a^2}{2}\right) - Ka\sin(Ka) - \cos(Ka)\right],$$

所以 $$q(\theta,\varphi) = \frac{4\mu^2}{K^2\hbar^4} \cdot \frac{4Z^2e_s^4}{K^6a^4}\left[1 + \frac{K^2a^2}{2} - Ka\sin(Ka) - \cos(Ka)\right]^2$$

$$= \frac{16\mu^2Z^2e_s^4}{K^8\hbar^4a^4}\left[1 + \frac{K^2a^2}{2} - Ka\sin(Ka) - \cos(Ka)\right]^2,$$

其中，$K = 2k\sin\frac{\theta}{2}$.

6.6 用玻恩近似法求在势能 $U(r) = -U_0e^{-\frac{r}{a}}(a>0)$场中散射时的微分散射截面，并讨论在什么条件下，可以应用玻恩近似性.

解 由 $$\int_0^\infty rU(r)\sin(Kr)\mathrm{d}r$$

$$= \int_0^\infty (-U_0)re^{-\frac{r}{a}}\sin(Kr)\mathrm{d}r$$

$$= -U_0 \cdot \int_0^\infty re^{-\frac{r}{a}}\frac{e^{iKr} - e^{-iKr}}{2i}\mathrm{d}r$$

$$= \frac{-U_0}{2i}\left[\int_0^\infty re^{-(\frac{1}{a}-iK)r}\mathrm{d}r - \int_0^\infty re^{-(\frac{1}{a}+iK)r}\mathrm{d}r\right]$$

$$= \frac{-U_0}{2i}\left[\frac{1}{\left(\frac{1}{a}-iK\right)^2}\Gamma(2) - \frac{1}{\left(\frac{1}{a}+iK\right)^2}\Gamma(2)\right]$$

$$= -\frac{2U_0Ka^3}{(1+K^2a^2)^2},$$

所以微分散射截面为

$$q(\theta,\varphi)=\frac{4\mu^2}{K^2\hbar^4}\left|\int_0^\infty rU(r)\sin(Kr)\mathrm{d}r\right|^2$$
$$=\frac{4\mu^2}{K^2\hbar^4}\frac{4U_0^2K^2a^6}{(1+K^2a^2)^4}$$
$$=\frac{16U_0^2\mu^2a^6}{\hbar^4(1+K^2a^2)^4}.$$

对于玻恩近似的适用条件的讨论，可以近似用

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

这个势阱来对本题的势阱作近似，这样我们便可以直接利用教科书中(6.4 -8)的结果得到：

只要$\frac{(-2\mu_0U_0)^{\frac{1}{2}}a}{\hbar}$不是很接近于$\frac{\pi}{2}$，则玻恩近似可以应用.

第七章　自旋与全同粒子

1. 电子的自旋

（1）电子的自旋算符

电子具有自旋，其自旋角动量算符 $\hat{\boldsymbol{S}}$ 满足：

$$\hat{\boldsymbol{S}} \times \hat{\boldsymbol{S}} = \mathrm{i}\hbar \hat{\boldsymbol{S}},$$

$$\hat{\boldsymbol{S}}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2.$$

据此，可知自旋角动量算符的分量有以下性质：

$$\hat{S}_x \hat{S}_y + \hat{S}_y \hat{S}_x = 0,$$

$$\hat{S}_y \hat{S}_z + \hat{S}_z \hat{S}_y = 0,$$

$$\hat{S}_z \hat{S}_x + \hat{S}_x \hat{S}_z = 0,$$

$$\hat{S}_x^2 = \hat{S}_y^2 = \hat{S}_z^2 = \frac{1}{4}\hbar^2.$$

最后一条性质表明电子的自旋在任何方向上的投影只能取 $\pm\frac{\hbar}{2}$ 这两个值.

此外，电子也具有自旋磁矩 $\boldsymbol{M}_s$，它和自旋角动量 $\boldsymbol{S}$ 的关系是

$$\boldsymbol{M}_s = -\frac{e}{\mu}\boldsymbol{S},$$

其中 μ 为电子质量. 此式表明：电子自旋的回转磁比率是电子轨道运动的回转磁比率的两倍.

（2）电子的自旋函数

如果引入泡利算符 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$，使得

$$\hat{\boldsymbol{S}} = \frac{\hbar}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}},$$

那么，在 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_z$ 表象中 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ 的矩阵表示为泡利矩阵，即

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \hat{\boldsymbol{\sigma}}_y = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}, \hat{\boldsymbol{\sigma}}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

电子的自旋函数为

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix},$$

其中，$|\alpha|^2$ 表示测得电子处于 $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ 态的概率，$|\beta|^2$ 表示测得电子处于 $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ 态的概率. 显然，我们有

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1.$$

最后要指出的是，自旋算符的任一个函数 G 也可在 $\hat{\sigma}_z$ 表象中表为一个二行二列矩阵，即

$$G = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix},$$

其在自旋态 $\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$ 的平均值为

$$\overline{G} = (\alpha^* \quad \beta^*) \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}.$$

（3）电子的自旋耦合

角动量的耦合可以分为一个粒子的轨道角动量和自旋角动量的耦合，以及不同粒子间的角动量的耦合. 但无论是哪一类耦合，耦合的规则都是一样的，即

$$|j, j_1, j_2, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, j_1, j_2, m\rangle,$$

其中 $\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, j_1, j_2, m\rangle$ 称为克来布希 - 高登系数，此系数非

零的充要条件为

$$m_1 + m_2 = m,$$

$$|j_1 - j_2| \leqslant j \leqslant j_1 + j_2.$$

特别地，当把以上规则应用于两个电子的自旋角动量的耦合时，有以下结果：

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z}) - \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z})],$$

$$\chi_S^{(1)} = \chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}),$$

$$\chi_S^{(2)} = \chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z}),$$

$$\chi_S^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z}) + \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z})].$$

满足表 7 - 1，其中，$\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$，以及 $\hat{\boldsymbol{S}} = \hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2$.

表 7 - 1

	$\hat{\boldsymbol{S}}^2$	$\hat{S}_z$
$\chi_S^{(1)}$	$2\hbar^2$	$\hbar$
$\chi_S^{(2)}$	$2\hbar^2$	$-\hbar$
$\chi_S^{(3)}$	$2\hbar^2$	0
χ_A	0	0

（4）电子的波函数

当考虑到电子的自旋后，在坐标和 $\hat{S}_z$ 表象中，电子的波函数是一个二行一列的矩阵波函数，即

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1(x, y, z, t) \\ \psi_2(x, y, z, t) \end{pmatrix},$$

其中，$|\psi_1|^2$ 表示在 t 时刻，在点(x,y,z)周围单位体积内找到自旋 $s_z=\frac{\hbar}{2}$的电子的概率；$|\psi_2|^2$ 表示在 t 时刻，在点(x,y,z)周围单位体积内找到自旋 $s_z=-\frac{\hbar}{2}$的电子的概率.

值得指出的是，当自旋与轨道相互作用可以忽略时，体系波函数可以写为

$$\phi(q)=\psi(x,y,z)\chi(s_z).$$

这一结果也可以推广到多电子体系：

$$\phi(q_1,q_2,\cdots,q_N)=\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N)\chi(s_{1z},s_{2z},\cdots,s_{Nz}).$$

2. 微观粒子的全同性原理

对于微观粒子，同种粒子之间是不可区分的，这种不可区分性是原则性的，而不是因为实验手段的落后. 这样，在自然界中，描写全同粒子的波函数只能是对称的或是反称的，而且这种对称性是不随时间改变的.

此外，理论与实验表明：自旋为半整数的粒子所组成的全同粒子体系的波函数是反对称的，这类粒子称为费米子，它们服从费米－狄拉克统计分布；自旋为整数的粒子所组成的全同粒子体系的波函数是对称的，这类粒子称为玻色子，它们服从玻色－爱因斯坦统计分布.

费米子体系波函数是反对称波函数，即意味着

$$\Phi_A(q_1,q_2,\cdots,q_N)=C_A\begin{vmatrix}\phi_i(q_1) & \phi_i(q_2) & \cdots & \phi_i(q_N)\\ \phi_j(q_1) & \phi_j(q_2) & \cdots & \phi_j(q_N)\\ \square & \square & & \square\\ \phi_k(q_1) & \phi_k(q_2) & \cdots & \phi_k(q_N)\end{vmatrix}.$$

据此，可以得到泡利不相容原理：费米子体系中任意两粒子不可能处于同一状态. 要指出的是，对于玻色子体系，没有这样的限制，原因在于玻色子体系的波函数是对称波函数，即

$$\Phi_S(q_1,q_2,\cdots,q_N)=C_S\sum_P P[\phi_i(q_1)\phi_j(q_2)\cdots\phi_k(q_N)]$$

当把全同性原理应用到两电子体系时，如果忽略自旋与轨道相互作用，体系波函数为

$$\Phi_A(q_1,q_2)=\begin{cases}\phi_S(r_1,r_2)\chi_A(s_{1z},s_{2z}),\\ \phi_A(r_1,r_2)\chi_S(s_{1z},s_{2z}).\end{cases}$$

3. 电子的自旋与全同性的应用

当考虑到电子的自旋与全同性时，很多奇异的微观现象便得以解释. 这包括：

（1）塞曼效应，斯特恩－盖拉赫实验，光谱线的精细结构.

（2）氦原子的能级，以及氢分子的结合能与化学键.

7.1 证明 $\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z=\mathrm{i}$.

证 已知,在 $\hat{\sigma}_z$ 表象下,我们有

$$\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\hat{\sigma}_y=\begin{pmatrix}0&-\mathrm{i}\\\mathrm{i}&0\end{pmatrix},\hat{\sigma}_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix},$$

则

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z&=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&-\mathrm{i}\\\mathrm{i}&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\\&=\begin{pmatrix}\mathrm{i}&0\\0&-\mathrm{i}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\\&=\begin{pmatrix}\mathrm{i}&0\\0&\mathrm{i}\end{pmatrix}\\&=\mathrm{i}\boldsymbol{I}\quad(\boldsymbol{I}\text{ 为单位矩阵}),\end{aligned}$$

即

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z=\mathrm{i}.$$

当然,本题也可以根据 $\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y,\hat{\sigma}_z$ 之间的对易与反对易关系来证明:

由

$$\begin{cases}\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y+\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x=0,\\[\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y]=2\mathrm{i}\hat{\sigma}_z\end{cases}$$

得

$$2\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y=2\mathrm{i}\hat{\sigma}_z,$$

即

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y=\mathrm{i}\hat{\sigma}_z.$$

又因为

$$\hat{\sigma}_z^2=1,$$

所以

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z=\mathrm{i}.$$

其实,我们还有:

$$\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z=\mathrm{i}\hat{\sigma}_x,\quad\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x=\mathrm{i},$$

$$\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x=\mathrm{i}\hat{\sigma}_y,\quad\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y=\mathrm{i}.$$

7.2 求在自旋态 $\chi_{\frac{1}{2}}(s_z)$ 中，$\hat{S}_x$ 和 $\hat{S}_y$ 的不确定性

$$\overline{(\Delta s_x)^2}\cdot\overline{(\Delta s_y)^2}=?$$

解　在 $\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 表象中，有

$$\hat{S}_x=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\qquad \hat{S}_y=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -\mathrm{i}\\ \mathrm{i} & 0\end{pmatrix}.$$

对自旋态

$$\chi_{\frac{1}{2}}(s_z)=\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix},$$

有

$$\bar{s}_x=(1\quad 0)\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}=0,$$

$$\overline{s_x^2}=(1\quad 0)\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}=\frac{\hbar^2}{4},$$

所以

$$\overline{(\Delta s_x)^2}=\overline{s_x^2}-\bar{s}_x^2=\frac{\hbar^2}{4}.$$

同理有

$$\overline{s_y^2}=(1\quad 0)\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -\mathrm{i}\\ \mathrm{i} & 0\end{pmatrix}\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -\mathrm{i}\\ \mathrm{i} & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}=\frac{\hbar^2}{4},$$

$$\bar{s}_y=(1\quad 0)\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -\mathrm{i}\\ \mathrm{i} & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}=0,$$

所以

$$\overline{(\Delta s_y)^2}=\overline{s_y^2}-\bar{s}_y^2=\frac{\hbar^2}{4}.$$

综上，有

$$\overline{(\Delta s_x)^2}\cdot\overline{(\Delta s_y)^2}=\frac{\hbar^4}{16}.$$

在通常处理自旋问题中，当用到具体表象时，一般我们采用 $\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 表象，但这只是一种习惯而已，当然，我们可以采用 $\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_x$ 表象或 $\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_y$ 表象. 此外，有时，我们也可以不用某个具体表象，而用狄拉克的抽象符号对我们的问题进行处理. 对于本题，我

们利用

$$\hat{S}_x\chi_{-\frac{1}{2}}=\frac{\hbar}{2}\chi_{\frac{1}{2}},\text{即 }\hat{S}_x|\downarrow\rangle=\frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle;$$

$$\hat{S}_x\chi_{\frac{1}{2}}=\frac{\hbar}{2}\chi_{-\frac{1}{2}},\text{即 }\hat{S}_x|\uparrow\rangle=\frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle;$$

$$\hat{S}_y\chi_{-\frac{1}{2}}=\frac{-\mathrm{i}\hbar}{2}\chi_{\frac{1}{2}},\text{即 }\hat{S}_y|\downarrow\rangle=\frac{-\mathrm{i}\hbar}{2}|\uparrow\rangle;$$

$$\hat{S}_y\chi_{\frac{1}{2}}=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2}\chi_{-\frac{1}{2}},\text{即 }\hat{S}_y|\uparrow\rangle=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2}|\downarrow\rangle.$$

有

$$\overline{s_x}=\langle\uparrow|\hat{S}_x|\uparrow\rangle=\frac{\hbar}{2}\langle\uparrow|\downarrow\rangle=0,$$

$$\overline{s_x^2}=\langle\uparrow|\hat{S}_x^2|\uparrow\rangle=\langle\uparrow|\hat{S}_x\hat{S}_x|\uparrow\rangle=\frac{\hbar^2}{4};$$

$$\overline{s_y}=\langle\uparrow|\hat{S}_y|\uparrow\rangle=\frac{-\mathrm{i}\hbar}{2}\langle\uparrow|\downarrow\rangle=0,$$

$$\overline{s_y^2}=\langle\uparrow|\hat{S}_y^2|\uparrow\rangle=\langle\uparrow|\hat{S}_y\hat{S}_y|\uparrow\rangle=\frac{\hbar^2}{4}.$$

为了便于记忆，我们把上面我们利用到的关系式化为以下形式：

令　　$\hat{S}_+=\hat{S}_x+\mathrm{i}\hat{S}_y,\hat{S}_-=\hat{S}_x-\mathrm{i}\hat{S}_y,$

则，我们有

$$\hat{S}_+|\downarrow\rangle=\frac{\hbar}{2}\uparrow\rangle+\frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle=\hbar|\uparrow\rangle,\quad\hat{S}_+|\uparrow\rangle=0,$$

$$\hat{S}_-|\uparrow\rangle=\hbar|\downarrow\rangle,\qquad\qquad\hat{S}_-|\downarrow\rangle=0.$$

因此，有时也称 $\hat{S}_+$ 为自旋上升算符，$\hat{S}_-$ 为自旋下降算符.

7.3　求 $\hat{S}_x=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$ 及 $\hat{S}_y=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-\mathrm{i}\\\mathrm{i}&0\end{pmatrix}$ 的本征值和所属的本征函数.

解　对 $\hat{S}_x=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$,

由 $\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\c_2\end{pmatrix}=\lambda\begin{pmatrix}c_1\\c_2\end{pmatrix}$

得久期方程 $\begin{vmatrix}-\lambda&\frac{\hbar}{2}\\\frac{\hbar}{2}&-\lambda\end{vmatrix}=0$,

则本征值为 $\lambda=\pm\frac{\hbar}{2}$.

$\lambda_1=\frac{\hbar}{2}$时,本征函数为$\frac{\sqrt{2}}{2}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$;

$\lambda_2=-\frac{\hbar}{2}$时,本征函数为$\frac{\sqrt{2}}{2}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}$.

对 $\hat{S}_y=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-\mathrm{i}\\\mathrm{i}&0\end{pmatrix}$,

由 $\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-\mathrm{i}\\\mathrm{i}&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\c_2\end{pmatrix}=\lambda\begin{pmatrix}c_1\\c_2\end{pmatrix}$

得久期方程 $\begin{vmatrix}-\lambda&-\frac{\hbar}{2}\mathrm{i}\\\frac{\hbar}{2}\mathrm{i}&-\lambda\end{vmatrix}=0$,

则本征值为 $\lambda=\pm\frac{\hbar}{2}$.

$\lambda_1=\frac{\hbar}{2}$时,本征函数为$\frac{\sqrt{2}}{2}\begin{pmatrix}1\\\mathrm{i}\end{pmatrix}$;

$\lambda_2=-\frac{\hbar}{2}$时,本征函数为$\frac{\sqrt{2}}{2}\begin{pmatrix}1\\-\mathrm{i}\end{pmatrix}$.

注意,本题是求矩阵算符本征值与所属的本征态的普遍方法,

从结果可以看出，$\hat{S}_x$，$\hat{S}_y$ 还有 $\hat{S}_z$ 都有相同的本征值谱，这从某种意义上说明 $\hat{S}_x$，$\hat{S}_y$ 还有 $\hat{S}_z$ 是平权的. 但要指出的是，它们的本征态函数是不一样的，因为它们毕竟是不同的算符.

7.4 求自旋角动量在$(\cos\alpha,\cos\beta,\cos\gamma)$方向的投影

$$\hat{S}_n=\hat{S}_x\cos\alpha+\hat{S}_y\cos\beta+\hat{S}_z\cos\gamma$$

的本征值和所属的本征函数.

在这些本征态中，测量 $\hat{S}_z$ 有哪些可能值？这些可能值各以多大的概率出现？$\hat{S}_z$ 的平均值是多少？

解　自旋角动量在$(\cos\alpha,\cos\beta,\cos\gamma)$方向的投影

$$\begin{aligned}\hat{S}_n&=\hat{S}_x\cos\alpha+\hat{S}_y\cos\beta+\hat{S}_z\cos\gamma\\&=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&\cos\alpha\\\cos\alpha&0\end{pmatrix}+\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-\mathrm{i}\cos\beta\\\mathrm{i}\cos\beta&0\end{pmatrix}+\\&\quad\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}\cos\gamma&0\\0&-\cos\gamma\end{pmatrix}\\&=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}\cos\gamma&\cos\alpha-\mathrm{i}\cos\beta\\\cos\alpha+\mathrm{i}\cos\beta&-\cos\gamma\end{pmatrix}.\end{aligned}$$

本征方程为

$$\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}\cos\gamma&\cos\alpha-\mathrm{i}\cos\beta\\\cos\alpha+\mathrm{i}\cos\beta&-\cos\gamma\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\c_2\end{pmatrix}=\frac{\hbar}{2}\lambda\begin{pmatrix}c_1\\c_2\end{pmatrix}.$$

由久期方程
$$\begin{vmatrix}\cos\gamma-\lambda&\cos\alpha-\mathrm{i}\cos\beta\\\cos\alpha+\mathrm{i}\cos\beta&-\cos\gamma-\lambda\end{vmatrix}=0$$

可得
$$\lambda=\pm1,$$

其中利用了 $\cos^2\alpha+\cos^2\beta+\cos^2\gamma=1.$

$\lambda=1$ 时，本征值为$\frac{\hbar}{2}$，本征函数为

$$\frac{1}{\sqrt{2(1-\cos\gamma)}}\begin{pmatrix}\cos\alpha-\mathrm{i}\cos\beta\\1-\cos\gamma\end{pmatrix};$$

$\lambda = -1$ 时，本征值为 $-\frac{\hbar}{2}$，本征函数为

$$\frac{1}{\sqrt{2(1+\cos\gamma)}}\begin{pmatrix}\cos\alpha - i\cos\beta\\ -1-\cos\gamma\end{pmatrix}.$$

对于态

$$\frac{1}{\sqrt{2(1-\cos\gamma)}}\begin{pmatrix}\cos\alpha - i\cos\beta\\ 1-\cos\gamma\end{pmatrix} = \frac{\cos\alpha - i\cos\beta}{\sqrt{2(1-\cos\gamma)}}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + \frac{1-\cos\gamma}{\sqrt{2(1-\cos\gamma)}}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix},$$

有

$$W\left(s_z = \frac{\hbar}{2}\right) = \frac{|\cos\alpha - i\cos\beta|^2}{2(1-\cos\gamma)}$$

$$= \frac{1+\cos\gamma}{2}$$

$$= \cos^2\frac{\gamma}{2},$$

$$W\left(s_z = -\frac{\hbar}{2}\right) = \frac{(1-\cos\gamma)^2}{2(1-\cos\gamma)}$$

$$= \frac{1-\cos\gamma}{2},$$

$$\overline{s_z} = \frac{1+\cos\gamma}{2}\cdot\frac{\hbar}{2} + \frac{1-\cos\gamma}{2}\cdot\left(-\frac{\hbar}{2}\right)$$

$$= \frac{\hbar}{2}\cos\gamma.$$

对于态

$$\frac{1}{\sqrt{2(1+\cos\gamma)}}\begin{pmatrix}\cos\alpha - i\cos\beta\\ -1-\cos\gamma\end{pmatrix} = \frac{\cos\alpha - i\cos\beta}{\sqrt{2(1+\cos\gamma)}}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + \frac{-1-\cos\gamma}{\sqrt{2(1+\cos\gamma)}}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix},$$

有

$$W\left(s_z = \frac{\hbar}{2}\right) = \frac{|\cos\alpha - i\cos\beta|^2}{2(1+\cos\gamma)}$$

$$= \frac{1-\cos\gamma}{2}$$

$$= \sin^2\frac{\gamma}{2},$$

$$W\left(s_z=-\frac{\hbar}{2}\right)=\frac{(-1-\cos\gamma)^2}{2(1+\cos\gamma)}$$

$$=\frac{1+\cos\gamma}{2},$$

$$\overline{s_z}=\frac{1-\cos\gamma}{2}\cdot\frac{\hbar}{2}+\frac{1+\cos\gamma}{2}\cdot\left(-\frac{\hbar}{2}\right)$$

$$=-\frac{\hbar}{2}\cos\gamma.$$

从所得结果，我们知道，对于算符 $\hat{\boldsymbol{S}}\cdot\hat{n}$（其中，$\hat{\boldsymbol{S}}=(\hat{S}_x,\hat{S}_y,\hat{S}_z)$，$\hat{n}=(\cos\alpha,\cos\beta,\cos\gamma)$），其本征值谱都是一样的.

7.5 设氢原子的状态是

$$\psi=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}R_{21}(r)\mathrm{Y}_{11}(\theta,\varphi)\\ -\frac{\sqrt{3}}{2}R_{21}(r)\mathrm{Y}_{10}(\theta,\varphi)\end{pmatrix}.$$

（1）求轨道角动量 z 分量 $\hat{L}_z$ 和自旋角动量 z 分量 $\hat{S}_z$ 的平均值；

（2）求总磁矩

$$\hat{\boldsymbol{M}}=-\frac{e}{2\mu}\hat{\boldsymbol{L}}-\frac{e}{\mu}\hat{\boldsymbol{S}}\qquad(\mathrm{SI})$$

的 z 分量的平均值（用玻尔磁子表示）.

解　氢原子状态

$$\psi=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}R_{21}(r)\mathrm{Y}_{11}(\theta,\varphi)\\ -\frac{\sqrt{3}}{2}R_{21}(r)\mathrm{Y}_{10}(\theta,\varphi)\end{pmatrix}$$

$$=\frac{1}{2}R_{21}(r)\mathrm{Y}_{11}(\theta,\varphi)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}-\frac{\sqrt{3}}{2}R_{21}(r)\mathrm{Y}_{10}(\theta,\varphi)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix},$$

则轨道角动量 z 分量 $\hat{L}_z$ 的平均值为

$$\overline{L_z} = \left(\frac{1}{2}\right)^2 \cdot \hbar + \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 \cdot 0 = \frac{\hbar}{4}.$$

自旋角动量 z 分量 $\hat{S}_z$ 的平均值为

$$\overline{s_z} = \left(\frac{1}{2}\right)^2 \cdot \frac{\hbar}{2} + \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 \cdot \left(-\frac{\hbar}{2}\right) = -\frac{\hbar}{4}.$$

总磁矩 $\hat{\boldsymbol{M}} = -\frac{e}{2\mu}\hat{\boldsymbol{L}} - \frac{e}{\mu}\hat{\boldsymbol{S}}$ 的 z 分量的平均值为

$$\begin{aligned}
\overline{M_z} &= -\frac{e}{2\mu}\overline{L_z} - \frac{e}{\mu}\overline{s_z} \\
&= -\frac{e}{2\mu} \cdot \frac{\hbar}{4} - \frac{e}{\mu} \cdot \left(-\frac{\hbar}{4}\right) \\
&= \frac{e\hbar}{8\mu} \\
&= \frac{1}{4}\mu_B.
\end{aligned}$$

本题展示了求一个算符在某一态函数下的平均值的一种通用方法，具体来说就是：把这一态函数按照此算符的本征态展开，然后把每一本征态前面的展开系数的模的平方与其相应的本征值的积加起来即是所求. 用数学的公式表达为

$$\begin{aligned}
\overline{A} &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \\
&= \sum_{n,m} \alpha_n^* \alpha_m \langle \psi_n | a_m | \psi_m \rangle \\
&= \sum_{n,m} \alpha_n^* \alpha_m a_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle \\
&= \sum_{n,m} \alpha_n^* \alpha_m a_m \delta_{nm} \\
&= \sum_{n} |\alpha_n|^2 a_n.
\end{aligned}$$

7.6 一体系由三个全同的玻色子组成，玻色子之间无相互作

用. 玻色子只有两个可能的单粒子态. 问体系可能的状态有几个? 它们的波函数怎样用单粒子波函数构成?

解　设玻色子的两个可能的单粒子态为 $\phi_1(x)$和 $\phi_2(x)$,则体系可能的状态为

$$\Phi_{S_1}=\phi_1(x_1)\phi_1(x_2)\phi_1(x_3),$$

$$\Phi_{S_2}=\phi_2(x_1)\phi_2(x_2)\phi_2(x_3),$$

$$\Phi_{S_3}=\phi_1(x_1)\phi_1(x_2)\phi_2(x_3)+\phi_1(x_1)\phi_2(x_2)\phi_1(x_3)+\phi_2(x_1)\phi_1(x_2)\phi_1(x_3),$$

$$\Phi_{S_4}=\phi_1(x_1)\phi_2(x_2)\phi_2(x_3)+\phi_2(x_1)\phi_1(x_2)\phi_2(x_3)+\phi_2(x_1)\phi_2(x_2)\phi_1(x_3),$$

共有 4 个可能的状态.

7.7　证明 $\chi_S^{(1)},\chi_S^{(2)},\chi_S^{(3)}$ 和 χ_A 组成正交归一系.

证　单电子自旋态空间的基矢为

$$\chi_{+\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\chi_{-\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}.$$

两个电子构成的体系的自旋态空间在无耦合表象中的基矢为单电子自旋态空间基矢的直积,即

$$\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\otimes\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1,\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\otimes\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2,$$

$$\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\otimes\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2,\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\otimes\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2,$$

态空间是 4 维的. 在此态空间中,两个电子的自旋态 $\chi_S^{(1)},\chi_S^{(2)},\chi_S^{(3)}$ 和 χ_A 可写为

$$\chi_S^{(1)}=\chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z})=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\otimes\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2=\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix},$$

$$\chi_S^{(2)} = \chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z}) = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1 \otimes \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2 = \begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix},$$

$$\chi_S^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z}) + \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z})]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1 \otimes \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2 + \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1 \otimes \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\1\\0\end{pmatrix},$$

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z}) - \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z})]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1 \otimes \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2 - \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1 \otimes \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\-1\\0\end{pmatrix}.$$

$$|\chi_S^{(1)}|^2 = |\chi_S^{(2)}|^2 = |\chi_S^{(3)}|^2 = |\chi_A|^2 = 1 \quad \text{（归一性）.}$$

$$\chi_S^{(1)+}\chi_S^{(2)} = (1 \quad 0 \quad 0 \quad 0)\begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix} = 0,$$

$$\chi_S^{(1)+}\chi_S^{(3)} = (1 \quad 0 \quad 0 \quad 0)\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\1\\0\end{pmatrix} = 0,$$

$$\chi_S^{(1)+}\chi_A = (1 \quad 0 \quad 0 \quad 0)\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\-1\\0\end{pmatrix} = 0.$$

同理，可证得

$$\chi_S^{(2)+}\chi_S^{(3)}=\chi_S^{(2)+}\chi_A=\chi_S^{(3)+}\chi_A=0.$$

所以$\chi_S^{(1)},\chi_S^{(2)},\chi_S^{(3)}$和$\chi_A$组成正交归一系.

7.8 设两电子在弹性辏力场中运动，每个电子的势能是$U(r)=\frac{1}{2}\mu\omega^2r^2$. 如果电子之间的库仑能和$U(r)$相比可以忽略，求当一个电子处在基态，另一电子处于沿x方向运动的第一激发态时，两电子组成体系的波函数.

解　电子之间库仑能和$U(r)$相比可以忽略. 先求单粒子态，单个电子时的体系哈密顿算符为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar}{2\mu}\nabla^2+\frac{1}{2}\mu\omega^2r^2,$$

相当于三维各向同性谐振子，因此基态波函数为

$$\psi_0=\psi_0(x)\psi_0(y)\psi_0(z)=\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{\alpha^2}{2}r^2}.$$

沿x方向运动的第一激发态为

$$\psi_1=\psi_1(x)\psi_0(y)\psi_0(z)=\sqrt{2}\alpha x\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{\alpha^2}{2}r^2}.$$

所以当一个电子处在ψ_0态，另一个电子处于ψ_1态时，空间部分波函数为

$$\psi_S=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_2)+\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_0(\boldsymbol{r}_2)],$$

$$\psi_A=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_2)-\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_0(\boldsymbol{r}_2)].$$

自旋部分波函数为　$\chi_S^{(1)},\chi_S^{(2)},\chi_S^{(3)},\chi_A$.

电子是费米子，体系波函数是反对称波函数，所以该两电子组成体系的波函数为

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_2)+\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_0(\boldsymbol{r}_2)]\chi_A,$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_2)-\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_0(\boldsymbol{r}_2)]\chi_S^{(1)},$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_2)-\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_0(\boldsymbol{r}_2)]\chi_S^{(2)},$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_2)-\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_0(\boldsymbol{r}_2)]\chi_S^{(3)}.$$

也可写成

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_2)+\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_0(\boldsymbol{r}_2)]|0\quad 0\rangle,$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_2)-\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_0(\boldsymbol{r}_2)]|1\quad m_S\rangle, m_S=0,\pm 1.$$