量子力学讲义

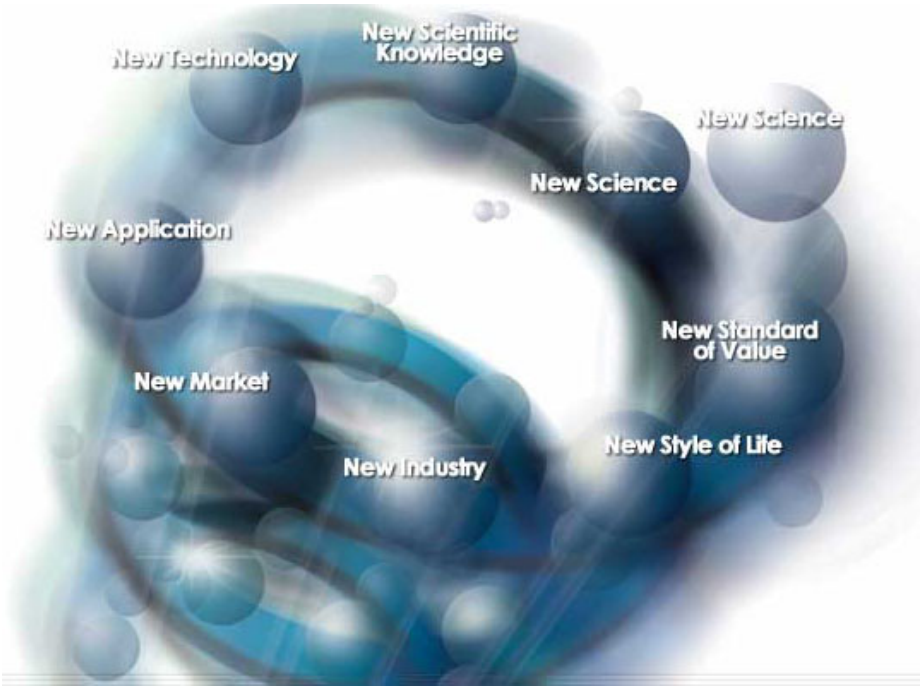
Notes on Quantum Mechanics

URL: http://www.qiji.cn/eprint/abs/1.html

季燕江(jyj@sas.ustb.edu.cn)
北京科技大学、物理学系

2004年10月12日

科学的价值



“人类之所以不断的扩展知识和见解，是基于想追究《真理是什么》的结果。

思维和艺术，宗教的不同之处在于是不是用他人都知道的手段去追究真理。

另外，在对真理的追究这一点上，日本语里《科学》的意思和本来的《思维》的意思也有不一样的地方。

新思维生成了新科学[把手段体系化的学问]，这种新科学培育了技术和应用，打造了新产业。

新产业生成了人类的新的生活方式，产生了新的价值观，进而生成了新思维。”　　昼马辉夫

前言

“量子力学”已经诞生近百年，量子力学的应用范围也早已超越了“原子物理”、“核物理”以及“粒子物理”的范畴，在“凝聚态物理”、“生物物理”、“电子学”等广泛领域都有重要的应用，可以说“量子力学”已成为科学家的通用语言，其重要性不言而喻。

关于“量子力学”国内外已有相当多的经典著作，但随着科学技术的不断进步，特别是随着“量子力学”本身不断发展并应用到不同物理系统中，我们的教材/讲义必须能反映这种最新进展。在内容的组织上，本讲义以“量子力学”为主线，并在概念的引入，计算方法的应用中贯穿“原子物理”的知识，并同时介绍“量子力学”的最新进展及其应用。

为了学好量子力学，向大家推荐以下教材/参考书：

1. 周世勋：《量子力学教程》，高等教育出版社；内容精练。
2. 曾谨言：《量子力学》卷I，科学出版社；内容深入浅出，讲解详细。
3. 曾谨言：《量子力学导论》，北京大学出版社；适合本科生初学使用。
4. 苏汝铿：《量子力学》，高等教育出版社；内容丰富，包括不少量子力学的新进展。
5. 顾莱纳：《量子力学导论》，北京大学出版社；讲解详细，是作者理论物理系列教材中的一本。
6. Ramamurti Shankar, **Principles of Quantum Mechanics**, Plenum Press, (1994). 美国研究生用标准教材。
7. David Bohm, **Quantum Theory**, Dover Publications (1989). 美国研究生用标准教材，有中译本。
8. P. A. M. Dirac, **The Principles of Quantum Mechanics**, Clarendon Press, (1958). 量子力学经典著作，有中译本。
9. 钱伯初、曾谨言：《量子力学习题精选与剖析(上)》, 科学出版社。
10. 扬福家：《原子物理学》，高等教育出版社；有关于量子力学发展的大量背景资料和对相关物理概念的讨论，适合阅读。
11. 一本数学手册。
12. 量子力学的最新进展与应用：
    Science Magazine, http://www.sciencemag.org/
    Scientific American Magazine, http://www.sciam.com/, 有中文版在国内发行。
    Physics Today, http://www.physicstoday.org/

季燕江
2003年7月1日

目录

第一部分　引论和基本概念 **12**

1　卢瑟福模型 **12**

§1.1 原子思想 12

§1.2 电子的发现 13

§1.3 原子的汤姆逊模型 14

§1.4 卢瑟福散射 15

§1.5 卢瑟福模型 16

§1.6 卢瑟福散射公式 18

§1.7 用几何关系推导库仑散射公式 20

2　黑体辐射 **22**

§2.1 预备知识 22

§2.2 黑体辐射 23

§2.3 普朗克公式 25

3　光的粒子性 **28**

§3.1 历史回顾 28

§3.2 光电效应 28

§3.3 X射线 31

§3.4 X射线衍射 33

§3.5 康普顿散射 33

4　原子结构的玻尔理论 **37**

§4.1 原子光谱 37

§4.1.1 氢原子光谱经验规律 37

§4.1.2 经典理论的困难 38

§4.2 玻尔模型 39

§4.3 玻尔模型的实验验证 40
§4.3.1 氢光谱和类氢光谱 40
§4.3.2 夫兰克-赫兹实验 41
§4.3.3 X射线特征辐射 41
§4.3.4 俄歇电子 43
§4.4 玻尔-索末菲量子化条件 43

5 粒子的波动性 44
§5.1 物质波的概念 44
§5.2 戴维孙-革末实验 46
§5.3 电子的双缝干涉实验 47
§5.4 海森堡不确定关系 49
§5.5 对物质波的理解 50

第二部分 波函数与薛定谔方程 56

6 波函数的统计解释 56
§6.1 波函数的统计解释 57
§6.1.1 波函数统计解释 57
§6.1.2 正交归一 59
§6.2 统计解释对波函数提出的要求 60

7 态迭加原理 61
§7.1 态迭加原理 61
§7.2 量子力学中的平均值 64
§7.3 不确定关系的数学推导 64
§7.4 数学补充：δ函数 65
§7.4.1 δ函数的表示 65
§7.4.2 δ函数的性质： 67
§7.4.3 δ函数的构造 68

8 薛定谔方程 69

§8.1 薛定谔方程的建立 70

§8.1.1 由平面单色波建立 70

§8.1.2 由最小作用量原理建立 70

§8.1.3 多粒子体系的薛定谔方程 72

§8.2 粒子流密度和粒子数守恒 72

§8.3 定态薛定谔方程 73

§8.4 克莱因-戈登方程 74

9 一维定态问题 75

§9.1 一维定态的一般性质 75

§9.2 练习：无限高势阱 76

10 线性谐振子 81

§10.1经典情形 81

§10.2量子情形 82

§10.3讨论 86

11 势垒穿透 88

§11.1连续条件 88

§11.2台阶势 89

§11.3势垒穿透 91

§11.4WKB近似 93

§11.5扫描隧道显微术 93

第三部分 力学量与算符 99

12 算符及其性质 99

§12.1算符的定义 99

§12.1.1 算符的定义 99

§12.1.2 算符的运算 100
§12.1.3 算符的对易 100
§12.1.4 波函数的内积 101
§12.2 算符的种类 101
§12.2.1 线性算符 101
§12.2.2 逆算符 101
§12.2.3 厄密共轭算符 101
§12.2.4 幺正算符 102
§12.2.5 厄密算符 102
§12.3 力学量用算符表示 104
§12.3.1 有经典对应的力学量 104
§12.3.2 算符的函数 105
§12.4 练习：算符的函数Glauber公式 105

13 算符及本征值问题 **109**
§13.1 量子力学关于力学量与算符的基本假设 110
§13.2 不确定关系的严格证明 111
§13.3 共同本征函数 111
§13.4 常见力学量的本征函数 112

14 角动量算符 **114**
§14.1 角动量算符 114
§14.2 $\left(\hat{L}^2, \hat{L}_z\right)$ 的共同本征态 116
§14.2.1 $\hat{L}_z$ 的本征值问题 116
§14.2.2 $\hat{L}^2$ 本征值问题 116

15 电子在库仑场中的运动 **120**
§15.1 经典情形 120
§15.2 量子情形 121
§15.3 氢原子 124

§15.3.1 氢原子薛定谔方程的解在$r \to 0$邻域的行为 125
§15.3.2 求解薛定谔方程 125
§15.3.3 氢原子波函数 126
§15.3.4 氢原子光谱 128
§15.3.5 氢原子中的电流 128
§15.3.6 氢原子中的磁矩 129

第四部分 对称性 133

16 守恒量与对称性 133
§16.1 力学量随时间的变化 133
§16.2 对称变换 136

17 练习：电子在周期势场中的运动 139
§17.1 电子在周期势场中的运动 139
§17.2 Kronig-Penny模型 142

18 电子在磁场中的运动 145
§18.1 带电粒子在电磁场中的拉格朗日函数 145
§18.2 正则量子化 146
§18.3 规范变换 148
§18.3.1 规范不变性 148
§18.3.2 Dirac因子 149
§18.3.3 Aharonov and Bohm效应 150
§18.4 朗道能级 150

第五部分 表象理论 153

19 表象理论与表象变换 153
§19.1 表象理论 153

§19.1.1 态的矩阵表示 154
§19.1.2 算符的矩阵表示 154
§19.1.3 矩阵的种类 154
§19.1.4 本征方程的矩阵表示 155
§19.1.5 薛定谔方程 155
§19.1.6 平均值公式 155
§19.2 表象变换 156
§19.2.1 算符的表象变换 157
§19.2.2 态矢的表象变换 157
§19.2.3 幺正变换的性质 157
§19.3 S矩阵 159
§19.4 薛定谔绘景与海森堡绘景 160

20 狄拉克符号 **162**
§20.1 狄拉克符号 162
§20.2 练习：算符的矩阵元 164

21 线性谐振子与占有数表象 **166**
§21.1 线性变换与哈密顿对角化 166
§21.2 产生与湮灭算符 167
§21.3 归一化波函数 168
§21.4 占有数表象的矩阵表示 168

第六部分　微扰论 **172**

22 定态微扰理论 **172**
§22.1 非简并定态微扰论 173
§22.2 简并定态微扰理论 179

23 变分法 **183**

§23.1 薛定谔方程的等价变分表示 183
§23.2 使用变分法求解的过程 184

24 含时微扰 **186**
§24.1 含时微扰论 186
§24.2 跃迁几率 189

25 光的吸收与辐射 **191**
§25.1 光的吸收与受激辐射 192
§25.1.1 偶极近似 192
§25.1.2 跃迁速率 192
§25.1.3 选择定则 193
§25.2 自发辐射的爱因斯坦理论 194
§25.3 真空涨落 195
§25.4 磁偶极跃迁 196
§25.5 自旋翻转速率 197

第七部分 散射 **200**

26 分波法 **200**
§26.1 预备知识 200
§26.2 渐近行为 201
§26.3 中心力场中的弹性散射问题：分波法 202
§26.4 低能粒子受球方势阱/垒散射 205

27 玻恩近似 **207**
§27.1 玻恩近似 207
§27.2 玻恩近似成立的条件 208
§27.3 屏蔽库仑场散射 209

第八部分　自旋与全同粒子 211

28 电子的自旋 211

§28.1 原子的轨道磁矩 211

§28.2 斯特恩-盖拉赫实验 211

§28.3 电子的自旋假说 213

§28.4 自旋的物理图像 213

29 泡利矩阵 215

§29.1 电子自旋的泡利矩阵表示 216

§29.2 含自旋的波函数 217

§29.3 泡利方程 218

§29.4 塞曼效应 220

§29.4.1 正常塞曼效应 220

§29.4.2 简单塞曼效应 221

30 自旋轨道相互作用 222

§30.1 自旋-轨道相互作用 222

§30.2 总角动量 223

§30.3 碱金属原子光谱双线结构 225

§30.4 复杂塞曼效应 225

§30.5 原子态符号 227

31 全同粒子 228

§31.1 全同性原理 228

§31.2 泡利原理 229

32 交换作用 235

§32.1 两个电子的波函数 235

§32.2 交换积分 237

§32.3 海森堡模型 239

33 量子统计中的分布函数 242

§33.1粒子在能级ε_i上的分布 242

§33.2粒子的最可几分布 243

§33.2.1 费米-狄拉克统计 243

§33.2.2 玻色-爱因斯坦统计 244

§33.2.3 玻尔兹曼-麦克斯韦统计 244

§33.3费米气体 245

§33.4费米液体 246

A One Hundred Years of Quantum Physics 250

§1.1 Quantum Mechanics 251

§1.2 Controversy and Confusion 255

§1.3 The Second Revolution 257

B 物理常数表 260

第一部分　引论和基本概念

1　卢瑟福模型

“一尺之棰，日取其半，万世不竭。”　　公孙龙

§1.1　原子思想

如果我们把一尺长的木棰无限分割下去，会出现什么情况呢？人们关于这一问题有两种答案，一种认为物质可以无限地分割下去，代表人物是中国古代的公孙龙，这意味着物质是连续的，无限可分的，我们称之为“连续”的观点。另一种观点则认为物质不能无限分割下去，认为物质是由微小，不可再分的微粒组成，即存在着“原子”，我们称之为“分立”的观点。“原子”的思想最早是古希腊哲学家德谟克里特提出的[1]。但直到近代之前，原子学说并没有本质进展。

随着欧洲工业化进程，近代化学建立，原子学说获得了本质的进展。1803年，英国科学家道尔顿(John Dalton, 1766 - 1844)提出了近代意义上的原子论：

1. 原子是组成化学元素的、非常微小的、不可再分割的物质微粒。在化学反应中原子保持其本来的性质。
2. 同一种元素的所有原子的质量以及其他性质完全相同。不同元素的原子具有不同的质量以及其他性质。原子的质量是每一种元素的原子的最根本特征。
3. 有简单数值比的元素的原子结合时，原子之间就发生化学反应而生成化合物。化合物的原子称为复杂原子。
4. 一种元素的原子与另一种元素的原子化合时，他们之间存在简单的数值比。

例1： $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$, 两倍体积的氢气与一倍体积的氧气恰好完全反应，生成水；或：1克氢气与8克氧气完全反应生成9克水。由此可猜想：水分子由两个氢原子，一个氧原子构成。

1833年，法拉第(Michael Faraday, 1791 - 1867)发现电解定律：电解时，在电极上析出或溶解掉的物质的重量，与通过电极的电量成正比；如通过的电量相同，则析出或溶解掉的不同物质的摩尔数[2]相同。

例2： 电解水实验，$H_2O \rightarrow 2H^+ + O^{2-}$, 法拉第发现每电离出1克氢气（或8克氧气），需要96485库仑电量(定义:$1F = 9.6485 \times 10^4 C$)。由此我们可以猜想：1）原子中可能有“标准”带电粒子－－“电子” 存在，电荷是“量子化”的；2）电磁相互作用是原子组成分子及物质聚集(气、液、固三态)的物理原因。如果我们知道电子的电荷，就可以计算出阿佛加德罗常数：$N_A = F/e$。

法拉第工作的意义是把化学与物理学统一起来，成为统一的科学。

---

[1]关于古希腊的原子论，可参考：W. Heisenberg, **物理学与哲学**, 第四章, 第25页;

[2]1摩尔(mol) 物质包含阿佛加德罗常数N_A个粒子。

§1.2 电子的发现

阴极射线（cathode ray）的研究是19世纪末，科学家研究的热点。有的人认为是粒子流，有的人认为是波的传播。1897，汤姆逊（J.J. Thomson）发现阴极射线是粒子流，并测出了粒子的荷质比，这种粒子正是我们现在所说的“电子”。

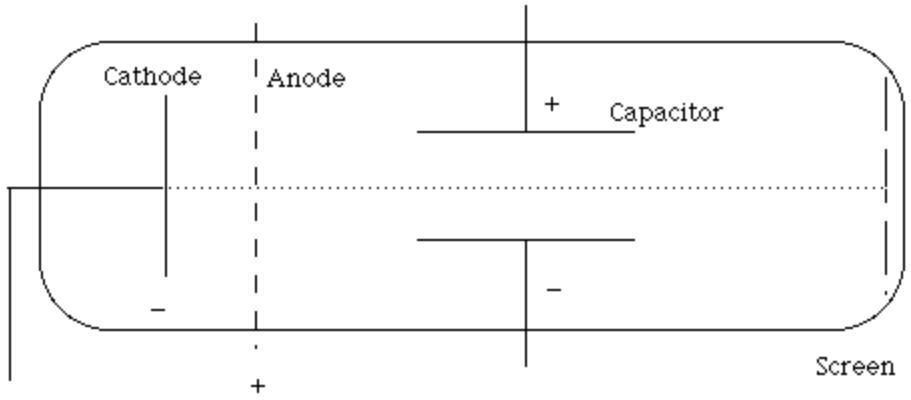


图 1: 汤姆逊实验示意图

1. 首先，用阴极射线照射电量计，发现电量计逐渐积累了负电荷；(说明粒子流带负电)
2. 在阴极射线管内加强磁场，发现阴极射线会弯曲；(带电粒子在磁场内可作圆周运动)
3. 在电容器(capacitor)上加电压V，发现阴极射线会向上弯曲；
4. 在垂直方向加合适的磁场B，可以使阴极射线重新回到原点，抵消因为加电场所引起的弯曲；

说明运动粒子在磁场内所受洛仑兹力与库仑力正好抵消：$|ev \times B| = |eE|$，可计算出粒子运动速度：$v = E/B$。我们可以测量电场为零情况下，粒子运动半径r，$m\frac{v^2}{r} = evB$，可计算出电子的荷质比为：$e/m = \frac{E}{rB^2}$。E, B, r都是实验可测量的，这样我们可求出粒子(电子)的荷质比。

电子荷质比的现代数据：$e/m_e = 1.7588 \times 10^{11} C/kg$

与质子的“荷质比” 比较：$e/m_p = 1F/1g = 9.6485 \times 10^7 C/kg$

可见：$m_p/m_e = 1822$, 说明电子比氢原子（质子）轻将近2000倍。后来Thomson还使用同样的方法测量了光电效应中的光电子与阴极射线中的电子有相同的荷质比，实际上它们是同一种粒子——电子。

1911年，密立根(Millikan)油滴实验直接地证明了电荷是量子化的，最小单元电量（对应电子电量）是：$e = 1.602 \times 10^{-19} C$。

这样根据荷质比数值，可以计算出电子质量为：$m_e = 9.109 \times 10^{-31} kg$

同样我们也可计算出阿佛加德罗常数的数值：$N_A = F/e = 6.02 \times 10^{23}$

例3 由阿佛加德罗常数，估算原子的尺度：
设mole质量为A，mole体积V，密度：$\rho = A/V$, 原子半径为: r；原子的数密度为：$\frac{1}{\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)} = \frac{N_A}{V} = \frac{N_A}{\left(A/\rho\right)}$，由此可得到原子半径公式：$r = \left(\frac{3A}{4\pi N_A \rho}\right)^{1/3}$.

根据固体的质量密度ρ数据，我们可估计出不同原子的半径：

表 1: 不同原子的半径

元素	质量数A	质量密度$\rho(g/cm^3)$	原子半径(nm)
Li	7	0.7	0.16
Al	27	2.7	0.16
S	32	2.07	0.18
Cu	63	8.9	0.14
Pb	207	11.34	0.19

计算发现，不同原子的半径都是埃的数量级$(10^{-10}m$).

根据爱因斯坦质能关系和电磁场能量密度关系，我们还可以估算出电子的尺度。

电子的总能量可分别用爱因斯坦质能关系和电磁场能量密度对全空间积分表示，并且应当是相等的：$W = m_e c^2 = \int \frac{\varepsilon_0}{2} E^2 d\tau$。

假设电子是一个电荷均匀分布的球体，电子的半径为r_e，
当$r \geq r_e$，电场强度为：$E(r \geq r_e) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e}{r^2}$。
当$r < r_e$，电场强度为：$E(r < r_e) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \left(\frac{r^3}{r_e^3}\right) \cdot \frac{e}{r^2} = \frac{er}{4\pi\varepsilon_0 r_e^3}$。

对应能量为：
$W(r \geq r_e) = \int_{r_e}^{\infty} \frac{\varepsilon_0}{2} \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \left(\frac{e}{r^2}\right)^2 4\pi r^2 dr = \int_{r_e}^{\infty} \frac{\varepsilon_0}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0^2 r^2} dr = \int_{r_e}^{\infty} \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r^2} dr = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r_e}$
$W(r < r_e) = \int_0^{r_e} \frac{\varepsilon_0}{2} \left(\frac{er}{4\pi\varepsilon_0 r_e^3}\right)^2 4\pi r^2 dr = \int_0^{r_e} \frac{\varepsilon_0}{2} \cdot \frac{e^2 r^4}{4\pi\varepsilon_0^2 r_e^6} dr = \int \frac{e^2 r^4 dr}{8\pi\varepsilon_0 r_e^6} = \frac{e^2}{40\pi\varepsilon_0 r_e}$

显然，能量积分与电子电荷分布细节有关，按照电荷均匀分布假设，可粗略计算电子半径数量级：$m_e c^2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_e}$。则，$r_e = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e c^2} \approx 2.8fm$。可见电子尺度远小于原子尺度，至少小5个数量级，相对原子的大小而言，我们可以把电子当作“点”处理。

§1.3 原子的汤姆逊模型

由于电子的尺度远远小于原子的尺度，汤姆逊提出了自己的原子模型，认为原子中的正电荷均匀分布在整个原子中，而电子则镶嵌在其中。为了保证系统的稳定性，电子只能镶嵌在特定的位置上，如一个电子，必须位于原子的中心，两个电子，则必须对称地分布在中心的两侧，三个或更多个电子则必须是

环状分布的，这似乎可以解释元素的周期性。

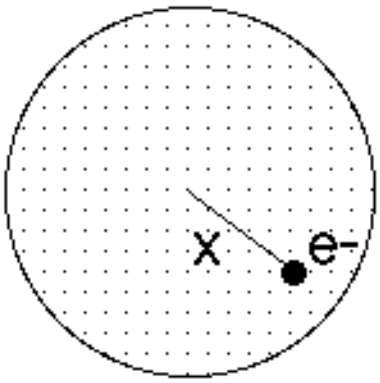


图 2: 氢原子的汤姆逊模型

例4 氢原子的汤姆逊模型

考虑系统的稳定性，假设电子偏离平衡位置(球心)x，氢原子半径a，根据高斯定理，仅半径x球体内正电荷会与电子发生吸引。

$$F = m\ddot{x} = -\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0 x^2}\right)\left(\frac{x^3}{a^3}\right)e^2 = -\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)\left(\frac{e^2}{a^3}\right)x$$

微分方程：$\ddot{x} + \omega^2 x = 0$，频率为：$\omega = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a^3 m}}$，计算可得：$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 2.5 \times 10^{15} Hz, \lambda = 1200\,\mathring{A}$ 与氢原子光谱赖漫系第一支吻合，但该模型无法解释氢原子其他的谱线。

§1.4 卢瑟福散射

1911，Geiger and Marsden，使用快α 粒子(即氦核)作了轰击金属箔(靶)的实验，发现有很大比例的α粒子(约1/8000)被散射回来，这是汤姆逊模型无法解释的。

1. 按汤姆逊模型, α粒子在原子半径处受力最大，其上限为：$F = \frac{2e(Ze)}{4\pi\varepsilon_0 R^2}$, α粒子飞越原子时间约为：$\Delta t = 2R/v$; 这样α粒子在碰撞过程中最大动量改变为：$\Delta p = F\Delta t = \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\left(\frac{4Z}{Rv}\right)$, 其中：$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} = 1.44(fm \cdot Mev)$, $1fm = 1 \times 10^{-15} m$, 经常在计算中用到；可以计算出粒子在汤姆逊模型下最大可能偏转角为：$\theta = \frac{\Delta p}{p} = 3 \times 10^{-5}\frac{Z}{E_\alpha} rad$。
2. 估计α粒子与电子的碰撞导致的最大偏转：$m_\alpha/m_e = 7300$，电子质量在碰撞过程中几乎可以忽略，最大可能偏转为：$\theta = \frac{2m_e}{m_\alpha} \approx 10^{-4} rad$.
3. 多次碰撞效应，由于每次偏转的角度都是随机的，所以最终发生大角度偏转的几率也是很小的。

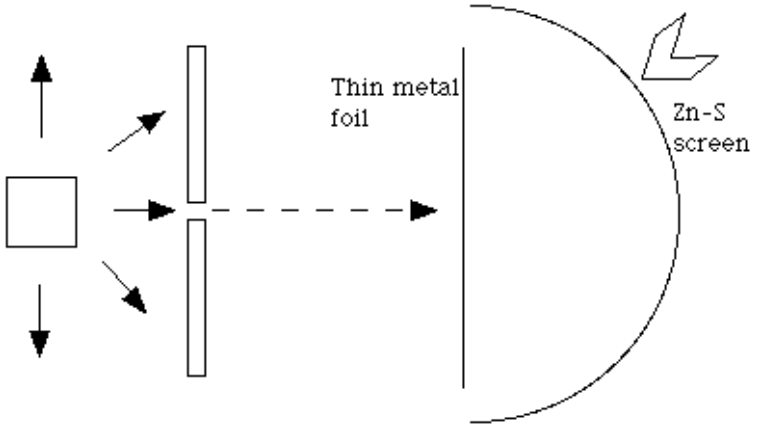


图 3: 卢瑟福散射示意图

§1.5 卢瑟福模型

为解释卢瑟福散射，卢瑟福提出原子内的正电荷集中分布在原子中心极小区域内，即原子是由原子核和核外电子组成。

由于入射粒子质量远小于靶材料原子核质量，假设靶原子核静止，问题简化为标准的中心力场问题。(由理论力学知识：粒子在中心力场中运动，粒子轨迹为圆锥曲线，在散射问题中，粒子由无穷远入射，所以其轨迹是双曲线的一支，核在双曲线的焦点上。)

碰撞为弹性碰撞，α 粒子出射动量与入射动量大小不改变，只改变方向，设方向改变θ；

散射引起的动量变化：$\Delta p = p_2 - p_1 = 2mv\sin(\theta/2)$

根据牛顿定律：$\Delta p = \int_{t_1}^{t_2} F dt = \int F \frac{dt}{d\varphi} d\varphi = \int \frac{F d\varphi}{\dot{\varphi}}$

这里：$F = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\hat{r}$

所以：$\Delta p = \int \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right) \frac{\hat{r} d\varphi}{r^2\dot{\varphi}} = \int \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right) \frac{m}{mr^2\dot{\varphi}} \hat{r} d\varphi$

中心力场中，角动量守恒：$mr^2\dot{\varphi} = L = mvb$

所以：$\Delta p = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right) \cdot \frac{1}{vb} \int \hat{r} d\varphi$

即：$2mv\sin(\theta/2) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right) \cdot \frac{1}{vb} \cdot 2\cos(\theta/2)$

瞄准距离(碰撞参数)：$b = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right) \cdot \frac{1}{mv^2} \cdot \frac{\cos(\frac{\theta}{2})}{\sin(\frac{\theta}{2})} = \frac{1}{2}\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right) \cdot \frac{1}{E_k} \cdot \cot(\frac{\theta}{2})$

定义：$a = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 E_k}$, 这里: $E_k = \frac{mv^2}{2}$, 就得到库仑散射公式：



图 4: 卢瑟福

$$b = \frac{a}{2}\cot\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{1}$$

例5 角度大于θ的库仑散射

由于我们无法在实验室中测量瞄准距离b，应当设法在公式(1) 中设法消去参数b；假设靶上仅一个原子.

由库仑散射公式，入射到瞄准距离b内的α粒子对应的散射角大于θ(库仑相互作用更强)。所以散射角度大于θ的散射几率为：$P(\geq\theta) = \frac{\pi b^2}{A}$, 其中$A$为金属箔(靶)的面积。

考虑实际的金属箔，面积：A，厚度：t，密度：ρ ；假设金属箔很薄，使金属箔内各原子之间不互相遮挡。

则金属箔内有nAt个独立的“散射核”，n是“散射核数密度”：$n = \frac{N_A}{V} = \frac{\rho N_A}{M}$，$M$是mole质量；所以对实际金属箔，散射角大于$\theta$的散射几率为：$P(\geq\theta) = nAt\cdot\frac{\pi b^2}{A} = \pi b^2 t\cdot\left(\frac{\rho N_A}{M}\right)$, 即：

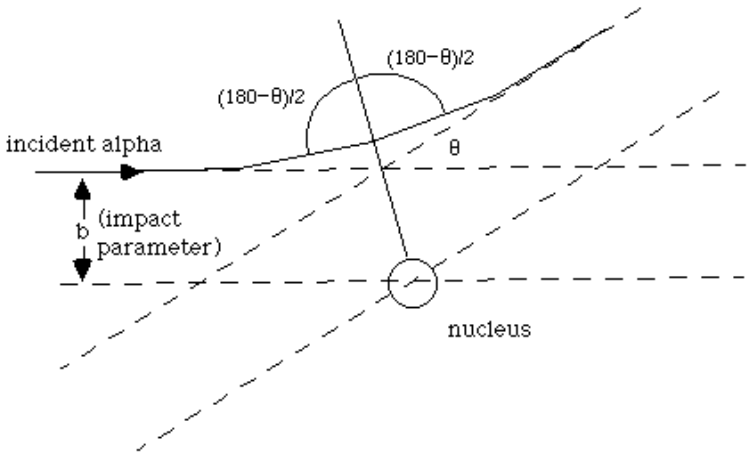


图 5: 库仑散射

$$P(\geq \theta) = \frac{\pi t \rho N_A}{M} \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 E_k} \right)^2 (\cot {}^{\theta}\!/_{2})^2 \tag{2}$$

现在公式(2)中各项，都是实验中可以测量的了。

讨论：当$\theta = 0$ 附近，即小角散射，$P(\geq 0) \to \infty$, 这显然是不合理的，这是因为小角散射，对应于大的碰撞参数，此时，核外电子对入射电子的作用就必须考虑了。在碰撞参数达到原子大小时，整个原子呈电中性，库仑散射根本不会发生。因此，在小角时，不考虑核外电子屏蔽效应的卢瑟福散射公式是不正确的。

§1.6 卢瑟福散射公式

由公式$P(\geq \theta) = nt\pi b^2 = nt\pi \left(\frac{a}{2} \cot({}^{\theta}\!/_{2}) \right)^2$, 求落在立体角$d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$内的几率：

$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{1}{2\pi \sin\theta} \cdot \frac{dP}{d\theta} = \frac{1}{2\pi \sin\theta} \cdot \left(\frac{a^2 nt\pi}{4} \right) \frac{d}{d\theta} (\cot \frac{\theta}{2})^2$

利用微分关系：$\frac{d}{d\theta} \left(\cot \frac{\theta}{2} \right)^2 = -\frac{\cos \frac{\theta}{2}}{(\sin \frac{\theta}{2})^3}$

所以：$\frac{dP}{d\Omega} = -\left(\frac{nta^2}{16} \right) \cdot \frac{1}{(\sin \frac{\theta}{2})^4}$，负号表示$\theta$越大，散射到大于$\theta$的几率越小。即：$dP(\theta) = \frac{a^2 d\Omega}{16 \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^4} nt$

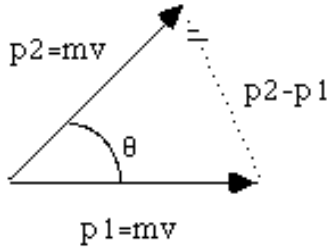


图 6: 散射引起的动量变化

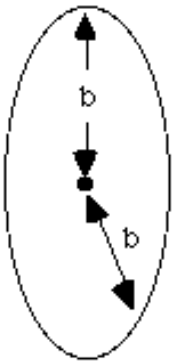


图 7: 瞄准距离b

如有N个入射粒子，则散射到$d\Omega$方向上的粒子为：$dN(\theta) = ntN\left(\frac{a}{4}\right)^2 \cdot \frac{d\Omega}{(\sin\frac{\theta}{2})^4}$. 定义微分截面：

$$\sigma_c(\theta) = \frac{dN(\theta)}{Nntd\Omega} = \frac{dP(\theta)}{ntd\Omega} = \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \left(\frac{a}{4}\right)^2 \cdot \frac{1}{(\sin\frac{\theta}{2})^4}, \tag{3}$$

即卢瑟福公式. 微分截面的物理意义是，入射粒子被散射到θ 方向单位立体角内每个原子的有效散射截面，具有面积的量纲。

卢瑟福模型可以解释卢瑟福散射的实验数据，但它无法解释原子的稳定性，和原子光谱的经验公式[3]。

[3]1885年，瑞士中学教师巴尔末（Balmer）发现了关于氢原子光谱的经验公式：
波数：$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{4}{B}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), n = 3, 4, 5...$，B=364.56nm。这个公式被称为：巴尔末公式，它

§1.7 用几何关系推导库仑散射公式

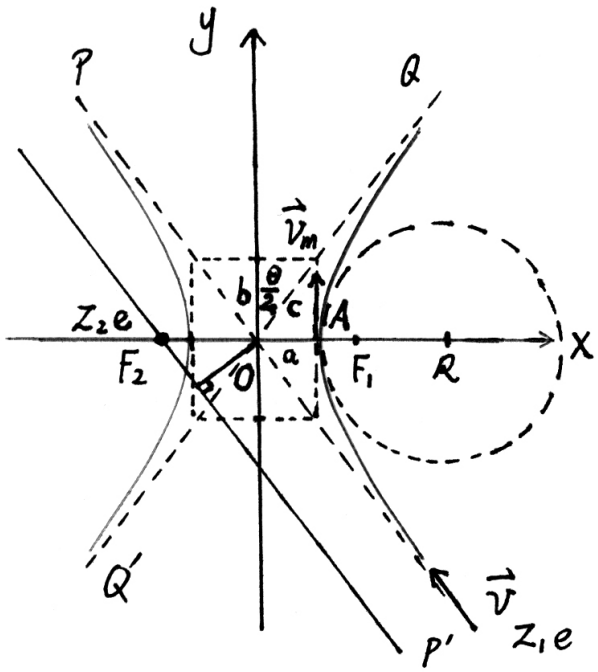


图 8: 卢瑟福散射公式

根据经典力学，粒子受中心力场(库仑力、万有引力)散射，轨迹是圆锥曲线，对卢瑟福散射而言，入射粒子轨迹是双曲线的一支，根据几何关系我们也可以得到库仑散射公式(公式1)。

假设入射粒子Z_1e以速度$\vec{v}$由无穷远入射，其轨迹是双曲线$\frac{x^2}{a^2}-\frac{y^2}{b^2}=1$的右半支，靶原子核$Z_2e$位于左焦点$F_2$处。$|OF_2|=c$，入射粒子距靶原子核最近距离为$r_m$，$r_m=a+c$。

粒子出射方向与入射方向的夹角为θ，则：

$$b=a\cot\frac{\theta}{2}$$
$$c=a\csc\frac{\theta}{2}$$

瞄准距离为：$\tilde{b}=c\cos\frac{\theta}{2}=b$

在入射粒子距靶原子核最近距离位置$\overrightarrow{OA}$，曲率为：$k=\frac{1}{R}=\frac{|\dot{x}\ddot{y}-\ddot{x}\dot{y}|}{(\dot{x}^2+\dot{y}^2)^{3/2}}$

所描述的一组谱线被称为巴尔末系。

根据双曲线的参数方程：

$$x = a\sec\theta$$
$$y = b\tan\theta$$

$\overrightarrow{OA}$对应于$\theta = 0$，因此：

$$\begin{cases} \dot{x} = 0 \\ \dot{y} = b \\ \ddot{x} = a \\ \ddot{y} = 0 \end{cases}$$

可求出最近位置$\overrightarrow{OA}$时曲率半径为：$R = \frac{1}{k} = \frac{b^2}{a} = b\cot\frac{\theta}{2}$，入射粒子此时的运动方程为：$m\frac{v_m^2}{R} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_m^2}$。

因此：$R = mv_m^2 r_m^2 \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^{-1} = b\cot\frac{\theta}{2}$

入射粒子在中心力场中运动，满足角动量守恒：$mvb = mv_m r_m$；

因此：$R = 2\frac{mv^2}{2}b\cancel{^2}\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^{-1} = \cancel{b}\cot\frac{\theta}{2}$

即：$2E_k b\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^{-1} = \cot\frac{\theta}{2}$

可得库仑散射公式：$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2E_k}\cot\frac{\theta}{2}$

阅读与思考

- 卢瑟福散射提供了以散射为手段研究物质结构的方法，1967年，美国发射了一个月球探险飞船，上面搭载了一个α源，利用α粒子对月球表面的卢瑟福散射，分析了月球表面的成分，并把结果发回地球。这一结果与1969年阿波罗飞船从月球取回样品所作分析结果基本符合，以此为标志，卢瑟福散射成为各实验室材料分析的有力手段，按此原理制成的卢瑟福谱仪已成为标准的商品。请阅读文献：J.R.MacDonald et al., J. App. Phys., **54** (1983) 1800，并写出读书报告。

- 用蒙特卡洛方法模拟卢瑟福散射，并验证卢瑟福散射公式：$\sigma_c(\theta) = \left(\frac{a}{4}\right)^2 \cdot \frac{1}{(\sin\frac{\theta}{2})^4}$，这里：$a = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 E_k}$。

2 黑体辐射

"……重要的是用一种尽可能保守的方式来进行工作，就是说，只有那些已被证明为绝对必要的变化才应该被引入到现存的理论中。" 普朗克

§2.1 预备知识

热辐射是热量传递方式之一。物体之间的空间存在辐射场，辐射场是各种频率的电磁波在空间的分布。物体可通过发射、吸收电磁波的过程与其周围的辐射场交换能量。辐射场可看作是光子气，即把辐射场看作是许多不同频率，但全部以光速c运动的光子体系[4]。我们一般考虑处在热平衡状态下的物体与辐射场，它们有相同的温度T。

为定量描述辐射场，及辐射场与物体间的能量交换，引入：辐射场能量的分布函数: $f(\nu,\hat{k},r,t)d\nu d\Omega$，

其中：$\hat{k}$ 代表光子传播方向单位矢量，r是空间位置矢量，t是时间。如果辐射场是均匀的，则f与r无关，如辐射场是恒定的，则f与t无关，如辐射场是各向同性的，则f与$\hat{k}$无关。

定义1：辐射场能量的谱密度$u(\nu)$：
$u(\nu,r,t)=\int f(\nu,\hat{k},r,t)d\Omega=\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}d\theta\sin\theta f(\nu,\theta,\varphi,r,t)$
假设辐射场是各向同性的，则：$u(\nu,r,t)=4\pi f(\nu,r,t)$。

定义2：辐射通量谱密度$\Delta j(\nu)$：
$\Delta j(\nu,r,t)=\int\limits_{2\pi}cf(\nu,\hat{k},r,t)k\cdot\Delta Sd\Omega=\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi/2}d\theta\sin\theta\cos\theta\cdot cf(\nu,\theta,\varphi,r,t)$
假设辐射场是各向同性的，ΔS是单位面元矢量，$\hat{k}\cdot\Delta S=\cos\theta$，则：$\Delta j(\nu,r,t)=\pi cf(\nu,r,t)\Delta S$。

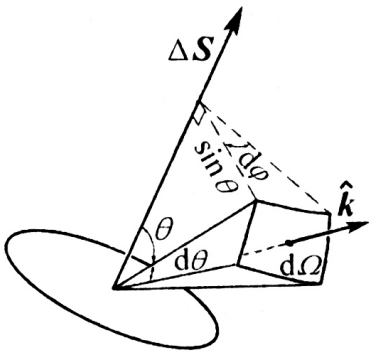


图 9: 球坐标表示立体角

上式中的c是电磁辐射能流的速率(即光速)，对立体角的积分限于面元ΔS的

[4]参考：M. W. 泽门斯基, R. H. 迪特曼, **热学和热力学**, p511;

一侧(2π)。积分时取以面元法线ΔS为极轴的球坐标系，用θ、φ来表示传播方向$\hat{k}$。

定义如下辐射场与物体间交换能量的物理量：

1. 辐射本领（物体表面单位面积发出的辐射通量）谱密度：$r(\nu)=\frac{dj(\nu)}{dS}$
2. 辐射照度（照射在物体表面单位面积上的辐射通量）谱密度：$e(\nu)=\frac{dj'(\nu)}{dS}=\pi cf=\frac{c}{4}u(\nu)$
3. 吸收本领：$\alpha(\nu)=\frac{dj''(\nu)}{dj'(\nu)}$，即吸收的辐射通量密度与照射的辐射通量密度之比，显然此比值在0，1之间。

基尔霍夫热辐射定律（Kirchhoff's law）：在热平衡状态下的辐射场，应是均匀、恒定、各向同性的，其能谱密度$u_T(\nu)$ 应仅与平衡时温度T，和ν有关，即$u_T(\nu)$是一个与物质无关的普适常数，称为：热辐射的标准能谱。

在平衡态下，任一表面积上发出的能量$r(\nu,T)$与吸收的能量$\alpha(\nu)\frac{dj'}{dS}=\alpha(\nu)e(\nu,T)$ 相等。即：$r(\nu,T)=\alpha(\nu)e(\nu,T)$。

所以：$\frac{r(\nu,T)}{\alpha(\nu)}=e(\nu,T)=\frac{c}{4}u_T(\nu)$，即：辐射本领与吸收本领成正比，比值只与$\nu$和T有关。

§2.2 黑体辐射

绝对黑体：物体的吸收本领$\alpha(\nu,T)$与ν和T无关，恒等于1，简称黑体。即绝对黑体辐射本领：$r_b(\nu,T)=\frac{c}{4}u_T(\nu)$，所以只要测量绝对黑体的辐射本领，即可获得热辐射的标准能谱。

绝对黑体是理想化的物理模型，实际物质不可能是真正的绝对黑体。一般用开小孔，内壁粗糙的空腔来制备绝对黑体。这是因为光射进小孔后，要经过内壁无穷次反射后，才有非常微弱的光从小孔重新射出，孔越小，从小孔处反射出的光越微弱，近似可看作光全部被吸收。用这种方法人们可以制备非常理想的绝对黑体，并测量黑体辐射谱。

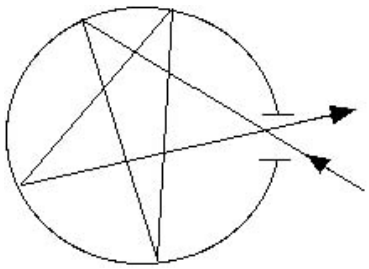


图 10: 绝对黑体的制备

对空腔（绝对黑体）加热，并测量其在不同温度下的热辐射曲线：

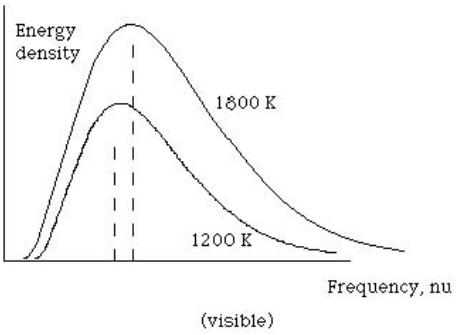


图 11: 不同温度下的黑体辐射谱

实验满足以下规律：

1. 维恩位移定律（Wien's displacement law）：$\lambda_{\max}T$ =常数，即随着温度升高，热辐射峰值向短波高频方向移动。
2. 斯特番-玻耳兹曼定律（Stefan and Boltzman's law）：黑体辐射本领$R(T) = \int_0^\infty r_b(\lambda, T)d\lambda$与热力学温度四次方成正比，即：$R(T) = \sigma T^4$，$\sigma$叫作斯特番-玻耳兹曼常数。
3. 为了解释黑体辐射的实验数据，维恩假设气体分子辐射频率只与其速度有关，得到维恩公式：$u_T(\nu) = \frac{\alpha\nu^3}{c^2}e^{-\beta\nu/T}$，其中：$\alpha$，$\beta$为常量。
4. 瑞利根据能量按自由度均分和经典电动力学，得到瑞利-金斯公式（Rayleigh and Jeans law）：$u_T(\nu) = \frac{8\pi}{c^3}\nu^2 k_B T$，显然这个公式对高频无效，因为此时能量密度趋于无限大，这就是著名的紫外灾难。

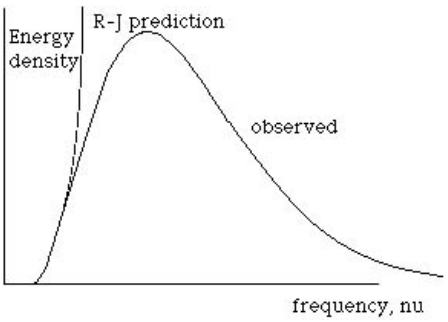


图 12: 紫外灾难

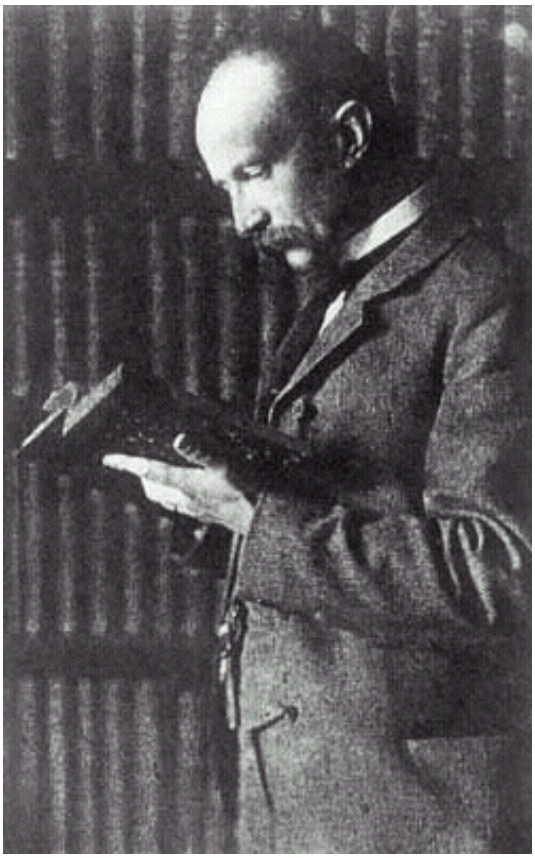


图 13: 普朗克

§2.3 普朗克公式

1900年，普朗克(Max Planck)使用内插法，在维恩公式和瑞利-金斯公式的基础上得到了一个新的黑体辐射能量密度公式：

$$u_T(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \tag{4}$$

普朗克公式在整个频率范围与实验结果符合的很好，而维恩公式和瑞利-金斯公式则分别仅在高频和低频下才符合较好。

普朗克并不满足于一个经验公式，很快他得到了公式的理论解释，并提出了量子假说。即：电磁辐射的能量只能是量子化的，$\varepsilon = nh\nu$，n=1,2,3 ，$h = 6.626 \times 10^{-34} J \cdot s$，被称为普朗克常数。

普朗克公式的推导：考虑边长为L的立方体，体积内既无电荷也无电流，且有能完全反射的内表面(理想导体)，也称为空腔辐射。

回忆电磁波在矩形谐振腔内的电磁振荡[5]。取导体壁的内表面分别为$x=0$和$x=L$，$y=0$和$y=L$，$z=0$和$z=L$。空腔内电磁波的电场和磁场任一直角分量都满足亥姆霍兹方程：$\left(\nabla^2+k^2\right)\left\{\begin{array}{c}\vec{E}\\ \vec{B}\end{array}\right\}=0$

利用分离变量法，可解出电场分量为：

$$\left\{\begin{array}{l}E_x=A_1\cos k_x x\sin k_y y\sin k_z z\\ E_y=A_2\sin k_x x\cos k_y y\sin k_z z\\ E_z=A_3\sin k_x x\sin k_y y\cos k_z z\end{array}\right.$$

其中：$k_x=\frac{n_x\pi}{L},k_y=\frac{n_y\pi}{L},k_z=\frac{n_z\pi}{L}$，$n_x,n_y,n_z=0,1,2,3,...(n_x,n_y,n_z$中至少要有两个不为0，否则电场$\hat{E}=0)$。

由于立方体内没有电荷分布，$\nabla\cdot\hat{E}=0$，所以：

$k_xA_1+k_yA_2+k_zA_3=0$，

因此A_1，A_2，和A_3中有两个是独立的，即对每一组(n_x,n_y,n_z)的本征振荡，有两个独立的偏振模。

考虑$\hat{k}$空间：$k^2=k_x^2+k_y^2+k_z^2=\left(\frac{\pi}{L}\right)^2\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)$，空腔辐射可能状态（满足驻波条件的状态）坐落在$\left(\frac{\pi}{L}\right)$间距的一系列格点上，即每个状态占据$\left(\frac{\pi}{L}\right)^3$相空间体积。所以$k$半径内总状态数为：

$N(k)=\frac{1}{8}\cdot\frac{4\pi k^3}{3}\cdot2\cdot\left(\frac{L}{\pi}\right)^3=\frac{\pi k^3}{3}\cdot\left(\frac{L}{\pi}\right)^3$，

其中：1/8是由于积分仅对第一卦限进行，2是由于每一组(n_x,n_y,n_z)的本征振荡，对应两个独立的偏振模。

利用：$k=\frac{2\pi}{\lambda}=\frac{2\pi\nu}{c}$，得到：$N(\nu)=\frac{8\pi\nu^3L^3}{3c^3}$

态密度为：$g(\nu)=\frac{1}{V}\frac{dN(\nu)}{d\nu}=\frac{1}{L^3}\frac{8\pi\nu^2L^3}{c^3}=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}$

能量密度为：$u_T(\nu)=g(\nu)\left\langle\varepsilon(\nu,T)\right\rangle$，尖括号表示求热力学平均。

讨论：

1. 按照能量均分定理，取$\left\langle\varepsilon(\nu,T)\right\rangle=k_BT$ (每个自由度均分能量$\frac{k_BT}{2}$，电磁场能量密度：$w=\frac{\varepsilon_0}{2}E^2+\frac{B^2}{2\mu_0}$，总平均能量为$k_BT$)，于是则得到瑞利-金斯公式：

$$u_T(\nu)=\frac{8\pi}{c^3}\nu^2k_BT \tag{5}$$

以上关于瑞利-金斯公式的推导是严格的，紫外灾难不可避免。这说明在经典物理学的内部（电动力学和统计力学）蕴藏着深刻的矛盾，说明经典物理学的理论体系是不完备的。

(直接计算也可得到：$\left\langle\varepsilon(\nu,T)\right\rangle=\frac{\int_0^\infty\varepsilon e^{-\varepsilon/kT}d\varepsilon}{\int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT}d\varepsilon}=k_BT$)

[5]参考：郭硕鸿《电动力学》，第161页。

2. 利用普朗克量子假说：电磁辐射能量，n=0,1,2,3 ，

$\langle\varepsilon(\nu,T)\rangle = \frac{\sum\limits_n \varepsilon_n e^{-\varepsilon_n/kT}}{\sum\limits_n e^{-\varepsilon_n/kT}} = \frac{\sum\limits_n nh\nu e^{-\beta nh\nu}}{\sum\limits_n e^{-\beta nh\nu}} = -\left[\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(\sum_0^\infty e^{-\beta nh\nu}\right)\right] =$

$-\left[\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(\frac{1}{1-e^{-\beta h\nu}}\right)\right] = \frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(1-e^{-\beta h\nu}\right)$，这里：$\beta = \frac{1}{k_B T}$

所以：$\langle\varepsilon(\nu,T)\rangle = \frac{h\nu e^{-\beta h\nu}}{1-e^{-\beta h\nu}} = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu}-1}$，即得到普朗克公式：$u_T(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\cdot\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}}-1}$。

可见，为解释黑体辐射，人们必须引入能量量子化概念：频率为ν的电磁辐射，其能量只能取能量子$h\nu$ 的整数倍。这显然与经典物理学矛盾，按经典物理学，能量与振幅的平方成正比，可取从0到无穷大任意值(对应于维恩公式，但有紫外发散困难)。为了解释自己的公式，普朗克假设能量量子化是由于辐射电磁波的谐振子的能量是量子化的，电磁辐射场本身的能量是连续的，但它们之间发生能量交换时必须一份、一份地进行，即是量子化的。这种解释看起来有些牵强，但为了避免“推翻”整个经典物理学体系，也是必然的选择。但后来，光电效应等更多实验表明，辐射场本身也是量子化的。

如果我们把$h\nu$理解为光子，则频率为ν的电磁辐射，对应n个频率为ν 的光子，即光强是由光子数目决定的，辐射场能量分布函数f可以看为光子气的密度分布函数n[6]。

阅读与思考

- 阅读《天体物理学》(李宗伟等著，高等教育出版社)第2章，“天体物理中的辐射过程”，并写出读书报告。
- **宇宙微波背景辐射(Microwave Background Radiation)**, 宇宙中充满了$T \approx 2.7K$ 的辐射，能用地面上的射电天文望远镜或人造卫星上的仪器观察到，这是“宇宙大爆炸”的直接证据。

[6]分子运动论中麦克斯韦速率分布函数：$f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\cdot v^2 e^{-mv^2/2k_B T}$

3 光的粒子性

"我们之所以知道光是由粒子组成，是因为我们使用一种非常灵敏的仪器，当光照射这个仪器时，仪器就"嗒""嗒""嗒"作响。如果光变暗了，响声还是那么强，只是响的次数变少了。" 费曼

§3.1 历史回顾

光粒子说：牛顿(I. Newton)认为光是粒子，并解释了光的直线传播，光的折射现象，但粒子说无法解释光的干涉和衍射现象。

光波动说：惠更斯认为光是一种波动，可以解释：直线传播、折射、干涉、衍射现象。

结论：光的波动说占上风。

1850年，Maxwell在Faraday电磁学实验研究基础上，提出Maxwell方程组，由Maxwell方程组可以推出电磁场波动方程，电磁波传播速度恰好为光速c，这样，光学和电磁学就被统一起来，光波就是电磁波。

$$\nabla \cdot D = 0, \nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t}, \nabla \cdot B = 0, \nabla \times H = \frac{\partial D}{\partial t}$$

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\left\{\begin{array}{c}\vec{E}\\ \vec{B}\end{array}\right\} = 0$$

19世纪末，为了把Maxwell的电磁理论与Newton的经典力学统一起来，科学家提出以太学说，设想光波/电磁波象机械波一样借助某种介质，即"以太"传播。以太学说的困难直接导致Einstein提出狭义相对论，这是量子力学外，近代物理学又一重大发现。

狭义相对论主要结论：

1. 相对论质量：$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$, m_0静止质量。
2. 动量能量关系：$E = mc^2 = \frac{m_0c^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, E^2 = p^2c^2 + m_0^2c^4$

§3.2 光电效应

1887年，赫兹(Hertz)实验证明光波就是电磁波：赫兹用莱顿瓶进行放电实验，发现了电磁波，电磁波有**E**和**B**的分量，有散射、干涉、反射等波动特征，传播速度等于光速。赫兹实验验证了Maxwell的理论，并最终判定Newton的光粒子说失败。但具有讽刺意义的是，在这个"决定性"的实验中，赫兹发现当紫外光(单频)照在负极上时，放电就比较容易发生，这正是发生了光电效应的原因。后来Einstein证明：要正确解释光电效应，必须承认光是粒子。

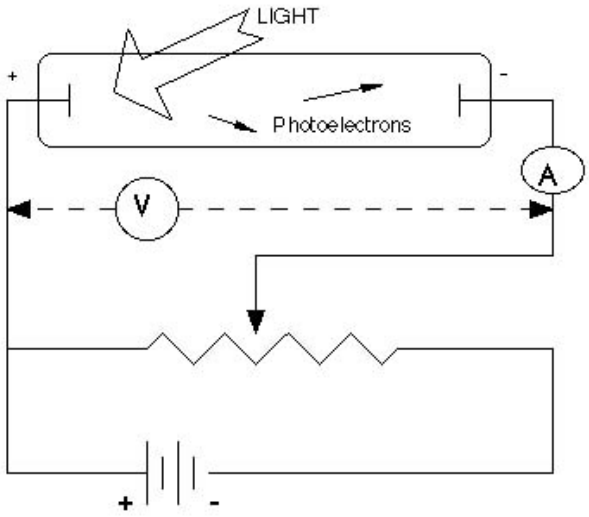


图 14: 光电效应示意

光电效应的实验规律：

1. 饱和电流I：随着电压的变大，光电流趋于饱和值（I与单位时间内阴极放出的光电子数成正比）。饱和电流与光强成正比，或说单位时间内由阴极放出的光电子数与光强成正比。
2. 存在遏止电压V_0，遏止电压与光强无关。说明光电子存在最大动能：$\frac{1}{2}mv_0^2 = eV_0$。
3. 存在截止频率ν_0，入射光束为单频，改变其频率，发现对应遏止电压随之变化，当入射光低于某频率ν_0时，V_0 减为0，无论光强多大，光电效应不再发生。说明截止频率ν_0与阴极的物性有关。
4. 弛豫时间τ：弛豫时间与光强无关，光电子几乎在光照瞬间产生，$\tau < 10^{-9}s$。

光的波动理论无法解释光电效应：

(1)按照光的电磁波理论，光强正比于电磁场振幅的平方，电子在变化的电磁场中作受迫振动，电子振幅足够大时则脱离金属而逸出，类似我们荡秋千时在伙伴的推动下越荡越高的过程。所以光强越大，照射时间越长，则光电子越容易逸出。但实验表明，光电子是否逸出只与入射光频率有关，而对应弛豫时间很短，无论光强多弱，整个过程几乎在瞬间完成。

(2)更深入地讨论，如入射光频率与电子振动本征频率接近则发生共振现象，光电子应很快逸出，但一旦大于此本征频率，电子受迫振动振幅应减小，从而较难逃逸出去，但实验表明一旦入射光超过截止频率，都会有光电效应发生。



图 15: 爱因斯坦

1905年，受普朗克量子假说启发，爱因斯坦提出光量子假说，正确解释了光电效应：光的能量不象波动理论所想象那样，是连续分布的(正比于电磁场振幅平方，并分布在空间中)，而是集中在一些叫光子(photon)的粒子上，光子的能量服从普朗克关系：$\varepsilon = h\nu$。

根据能量守恒，得到爱因斯坦公式：

$$h\nu = \frac{1}{2}mv_0^2 + A = eV_0 + A \tag{6}$$

其中：$A = h\nu_0$，是逸出功，与材料的性质有关。

爱因斯坦对光电效应的解释是：

(1)电磁波能量被集中在光子身上，而不是象波那样散布在空间中，所以电子可以集中地、一次性地吸收光子能量，所以对应弛豫时间应很短，是瞬间完成的。

(2)所有同频率光子具有相同能量，光强则对应于光子的数目，光强越大，光子数目越多，所以遏止电压与光强无关，饱和电流与光强成正比。

(3)光子能量与其频率成正比，频率越高，对应光子能量越大，所以光电效应也容易发生，光子能量小于逸出功时，则无法激发光电子。

§3.3 X射线

光电效应中，电磁波可以将能量转移给电子并将电子激发出来，与之相反的过程则是电子撞击物质，并发出电磁辐射，即X射线。

1895年，伦琴(Roentgen)发现X射线，[7]在电磁波谱中，X射线在紫外与射线之间，波长范围一般在0.001nm但1nm，比0.1nm短的称为硬X射线，比0.1nm长的，称软X射线。[8]

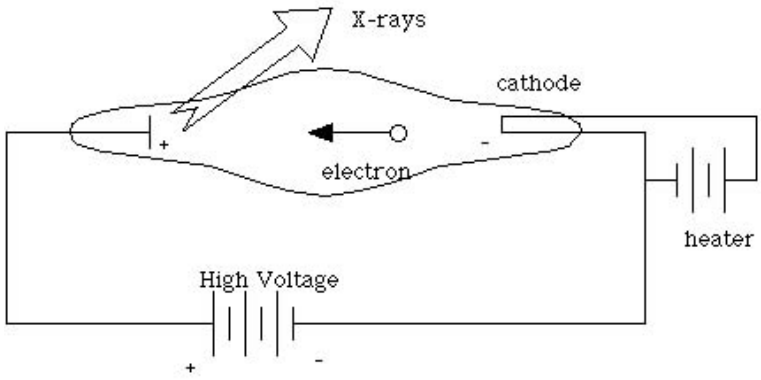


图 16: X射线示意

根据经典电动力学知识，高速运动电子撞击金属靶，急剧减速，这个过程中必将发生电磁辐射，称为轫致辐射，或刹车辐射。(轫致辐射的详细理论需要量子电动力学QED的知识) 考虑入射电子与耙原子核之间库仑相互作用，轫致辐射强度反比于入射带电粒子质量平方，正比于靶核电荷的平方($I \propto \frac{Z^2}{m_e^2}$)，由于带电粒子速度是连续变化的，因此X射线辐射有连续谱的性质。

实验观测到连续谱的形状与靶的材料无关，但存在一个最小波长λ_{min}(或最大频率$\nu_{\max} = \frac{c}{\lambda_{\min}}$)，其数值仅依赖于加速电压$V_0$，而与耙材料无关。

根据普朗克光量子假说：$\varepsilon = h\nu$，$h\nu_{\max} = eV_0$，即最大频率对应于电子动能完全转成辐射能（光子能量）的情况，$\lambda_{\min} = \frac{ch}{eV_0}$，称为量子极限。

[7]参考杨福家《原子物理学》第246页；
[8]关于电磁波谱：参考杨福家《原子物理学》第248页；

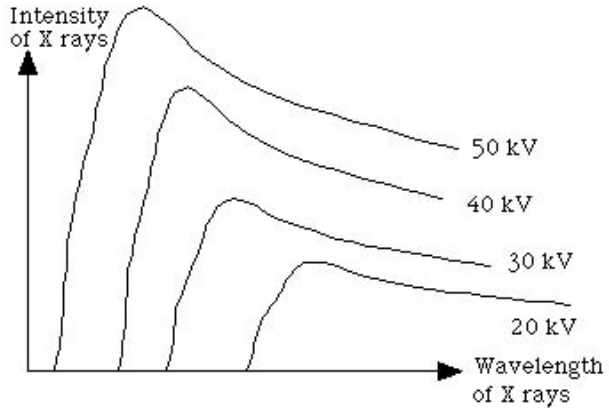


图 17: X射线的量子极限

X射线辐射：$eV_0 \to h\nu + e$，可看作是光电效应：$h\nu + e \to eV_0$的逆过程。

实验观察发现，在连续谱上面还存在一些“尖峰”，是特征辐射产生的X射线谱，其对应位置与外加电压无关，各不同元素的特征X射线谱有类似的结构，但波长位置各不相同，正如指纹可作为人的特征，特征X射线是元素的“指纹”。特征辐射是经典电动力学所无法解释的，它与原子的内部结构有关系，我们在以后的课程中再给出解释。

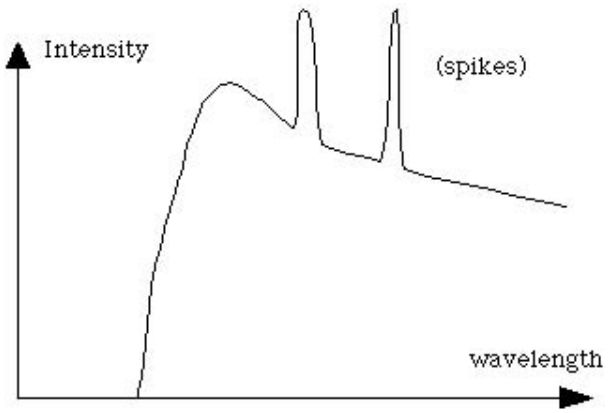


图 18: X射线谱的特征辐射

特征辐射按辐射的硬度(穿透能力)递减顺序可将特征辐射标记为K、L等系列，并可再细分为$K_\alpha, K_\beta..., L_\alpha, L_\beta, ...$等谱线[9]。

[9]参考杨福家《原子物理学》第259页；

§3.4 X射线衍射

X射线经过大小与其波长类似的狭缝时，将发生衍射现象。对于X射线而言，其波长的数量级为$0.1nm$，很难人工制备这么小尺寸的光栅。劳厄首先建议用晶体这个天然的光栅用来观察X射线的衍射。X射线衍射满足布拉格公式：

$$2d\sin\theta = n\lambda, n = 1, 2, ... \tag{7}$$

d是晶格间的间距。在布拉格公式中，d，θ和λ都是确定的，很难有满足此条件的n存在，即很难观察到衍射峰。为克服这个困难，我们一般用连续的X射线谱(改变λ)对晶体结构进行分析，称为劳厄法。或者我们还可通过转动晶体(改变θ)对晶体结构进行分析，称为旋转晶体法。

如果单色X射线被晶体粉末(或多晶)散射，由于晶面取向是杂乱无章的，那些恰好满足布拉格条件的晶面取向(对应特定散射角θ)，将发生相长干涉，形成衍射条纹。这种方法称为德拜-谢乐法。

X射线衍射是重要的固体结构测量手段，目前大多数实验室采用同步辐射加速器作为X射线源。

同步辐射加速器的优点是[10]：

1. 功率大；
2. 能谱宽；
3. 方向性好。

§3.5 康普顿散射

如果光子是粒子，除具有在空间集中分布的能量外，还应具有在空间集中分布的动量。

爱因斯坦提出光子具有动量[11]：

$$p = \frac{h}{\lambda} \tag{8}$$

康普顿(Compton)在研究X射线与物质散射的实验中，发现X射线被轻原子量的物质(康普顿用的是石墨靶)散射后，波长有变长的现象，假设光子具有动量，碰撞过程中应满足能量与动量守恒，光子与静止电子[12]之间会发生动量和能量转移，使光子频率变小，波长变长。

[10] 参考杨福家《原子物理学》第266页。

[11] 根据爱因斯坦质能关系：$\varepsilon = h\nu = mc^2, p = mc = \frac{\varepsilon}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$

[12] 由于X射线能量较高，因此原子的外层电子可看作是静止的，如使用可见光入射，则即使是被原子核束缚得很松的电子也不能看作是自由电子，此时不能发生康普顿散射。

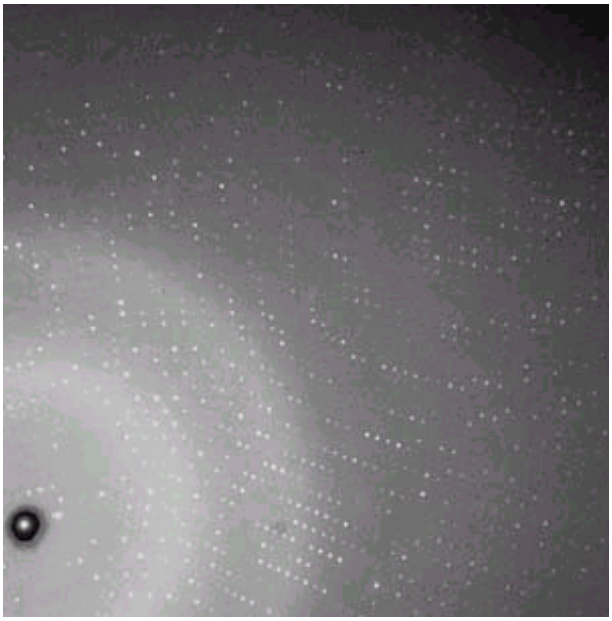


图 19: 蛋白质晶体X射线衍射图象

碰撞前电子速度很小，视为静止，由于入射光子能量很高(远大于电子在原子中束缚能)，所以电子可视为自由电子。

入射光子：$h\nu, p$；散射光子：$h\nu', p'$；碰撞后电子：E_e, p_e；p, p'夹角θ；p, p_e夹角ϕ 由于碰撞过程中动量守恒$p = p' + p_e$，碰撞只能发生在同一平面中。

$$\begin{cases} h\nu + m_e c^2 = h\nu' + E_e \\ p = p' + p_e \end{cases}$$

即：

$$\begin{cases} E_e = h(\nu - \nu') + m_e c^2 \\ p_e = p - p' \end{cases}$$

利用相对论能量动量关系：$E_e^2 = p_e^2 c^2 + m_e^2 c^4$，将上式代入化简为：

$$\left[h(\nu - \nu') + m_e c^2\right]^2 = (p - p')^2 c^2 + m_e^2 c^4$$

其中：

$$(p - p')^2 = |p|^2 + |p'|^2 - 2\,|p| \cdot |p'| \cdot \cos\theta = \left(\tfrac{h\nu}{c}\right)^2 + \left(\tfrac{h\nu'}{c}\right)^2 - 2\left(\tfrac{h^2\nu\nu'}{c^2}\right)\cos\theta$$
$$= \tfrac{h^2}{c^2}\left(\nu^2 + \nu'^2 - 2\nu\nu'\cos\theta\right)$$

左式：$\left[h(\nu - \nu') + m_e c^2\right]^2 = h^2(\nu^2 + \nu'^2 - 2\nu\nu') + m_e^2 c^4 + 2m_e h c^2(\nu - \nu')$

右式：$(p - p')^2 c^2 + m_e^2 c^4 = h^2(\nu^2 + \nu'^2 - 2\nu\nu'\cos\theta) + m_e^2 c^4$

化简可得：$-2h^2\nu\nu' + 2m_e h c^2(\nu - \nu') = -2h^2\nu\nu'\cos\theta$

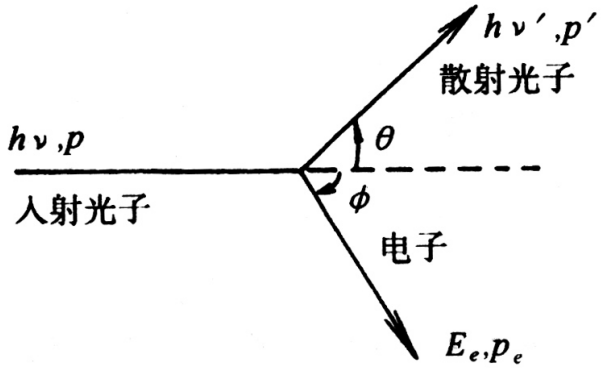


图 20: 康普顿散射示意

$\Rightarrow m_e c^2(\nu-\nu') = h\nu\nu'(1-\cos\theta)$

$\Rightarrow h(1-\cos\theta) = m_e c^2\left(\frac{1}{\nu'}-\frac{1}{\nu}\right)$

$\Rightarrow \frac{1}{\nu'}-\frac{1}{\nu} = \frac{h}{m_e c^2}(1-\cos\theta)$

由于$\lambda = \frac{c}{\nu}$，两边同时乘c，得到康普顿散射公式：

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c}(1-\cos\theta) \tag{9}$$

可定义电子的康普顿波长：$\lambda_c = \frac{h}{m_e c} = 2.43\times 10^{-3} nm$

讨论

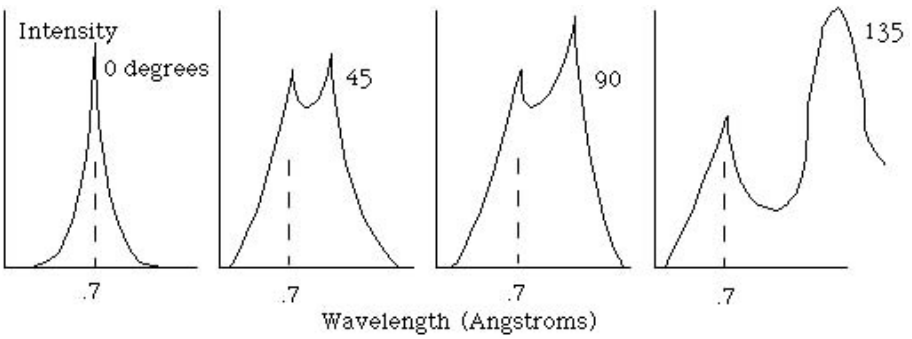


图 21: 不同角度时的康普顿散射

1. 根据康普顿散射公式，$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda \geq 0$，即散射后波长变长了。
2. 质子的康普顿波长比电子的小约2000倍，这是为什么我们只考虑了X射线与电子的散射，而没考虑与原子核的散射。

3. $\Delta\lambda$与入射波波长无关，只决定于散射角θ，$\theta = 180^o$时最大。[13]

4. 计算中假设电子是自由的，实际上大多数内层电子被束缚很紧，光子同这样的电子碰撞，相当于和整个原子碰撞，所以动量能量转移很小，所以在散射谱中总存在λ这条谱线。

小结：黑体辐射、光电效应和康普顿散射表明光具有粒子的特性：$\varepsilon = h\nu, p = h/\lambda$；但光的波动理论早已被干涉、衍射等现象证实，这样光就具有粒子和波动的双重属性，这种性质称为：波粒二象性。

阅读与思考

- 阅读《高等原子分子物理学》(徐克尊著，科学出版社)第5.5节，“同步辐射技术”，并写出读书报告。

[13] 当$\theta = 180^o$时，$\Delta\lambda = 2\frac{h}{m_e c} = 0.0049nm$

4 原子结构的玻尔理论

“当电子从一个定态过渡到另一个定态时，它怎么决定将以什么频率来振动呢？” 卢瑟福

§4.1 原子光谱

光谱是光的频率和强度分布的关系图，是研究原子(和分子)结构的重要途径。如果我们将充有某种原子蒸汽的“真空管”通电，使之发光，并测量发出光的光谱，所测得的便是该元素(该原子)的光谱，即发射光谱，谱线是明线。

另外一种光谱是吸收光谱，谱线是暗线(低温原子气吸收波长连续分布光源中特定波长光形成)。同一元素的发射谱线与吸收谱线一一对应。

实验发现相同元素原子谱线相同，不同元素原子的谱线都不相同，这些谱线成为辨认不同原子的“指纹”。利用测量原子光谱的方法，科学家们发现了很多新元素，如：He(1862年), Cs(1860年), Rb(1861年)等。

一个关于原子的成功理论必须能解释原子光谱。

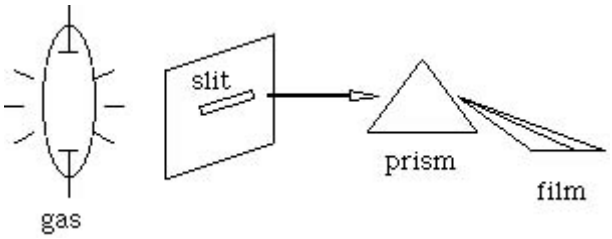


图 22: 原子光谱示意

19世纪末，关于光谱学的实验研究取得了极大进展，积累了大量实验数据需要整理，以便从中找出规律，作出理论解释。这种情况颇类似于16世纪时第谷积累了大量关于行星运行的数据，直接导致开普勒在此基础上提出开普勒定律以及后来牛顿建立经典力学理论体系。目前分子生物学领域测量了各种基因、蛋白质的结构，并获得大量数据，但隐藏在这些数据背后的规律还有待我们去发现，这些规律的发现，将很可能导致新的科学革命。就象光谱学后来的发展直接导致了玻尔理论及量子力学一样。

§4.1.1 氢原子光谱经验规律

1855年，瑞士中学教师巴尔末(Balmer)发现了关于氢原子光谱的经验公式：

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{4}{B}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), n = 3, 4, 5... \tag{10}$$

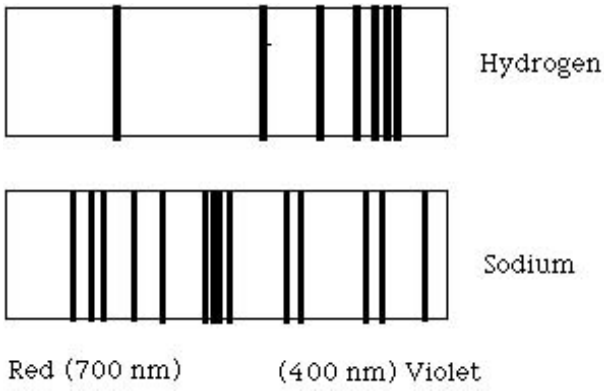


图 23: 氢光谱与钠光谱

其中：B=364.56nm，这个公式被称为：巴尔末公式，它所描述的这组谱线被称为巴尔末系。

1889年，里德堡(Rydberg)提出一个更普遍的方程：

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = T(n) - T(n') \tag{11}$$

这里：$R_H = \frac{4}{B} = 1.097 \times 10^7 m^{-1}$，称为里德堡常数。T(n)称为光谱项，n=1,2,3 ，$n' = n+1, n+2, n+3...$

n=1时，赖曼系；n=2时，巴尔末系；n=3时，帕刑系；n=4时，布喇开系；n=5时，普丰特系。

§4.1.2 经典理论的困难

卢瑟福模型是迈向正确原子模型的关键一步，但我们使用经典物理学处理卢瑟福模型，必然得到如下结论：

1. 任何作加速运动的带电粒子都要辐射电磁波(即发光)，发射电磁波，会使电子能量降低，导致电子轨道不断变小，并最终落到原子核上，使原子“消失”；
2. 由于电子能量可以连续变化，所发射电磁波能量也是连续的，原子光谱应是连续的。由原子半衰期数据，原子很稳定，而且原子光谱是线状的，并非连续的。



图 24: 玻尔

§4.2 玻尔模型

1913年，玻尔(N. Bohr)在卢瑟福模型基础上引入三个假设，成功地解释了氢原子光谱问题。这个理论在科学史上被称作旧量子论。

定态假设 原子中存在一系列定态，定态能量取离散值E_1, E_2, E_3...。定态时，电子按经典力学轨道运动，但不发射电磁辐射。

频率条件 原子在能级E_1, E_2之间跃迁时，以发射或吸收特定频率ν光子的形式进行。频率ν满足：$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$，h为普郎克常数。

角动量量子化 $L = n\hbar, \hbar = h/2\pi$

氢原子由一个电子和一个质子组成，由于$m_e \ll m_p$，按单体问题处理：

运动方程：$F = m_e \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r^2}$，

总能量：$E = T + V = \frac{1}{2}m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$

利用角动量量子化条件：$L = n\hbar = m_e v r$

$\frac{(m_e v r)^2}{m_e r^3} = \frac{(n\hbar)^2}{m_e r^3} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \Rightarrow \frac{n^2\hbar^2}{m_e r} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \Rightarrow r_n = \frac{4\pi\varepsilon_0 n^2\hbar^2}{m_e e^2}$

所以：$E_n = -\frac{m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 \cdot 2\hbar^2 n^2} = -\frac{m_e c^2}{2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c}\right)^2 \cdot \frac{1}{n^2}$

定义精细结构常数α：$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} \equiv \alpha \simeq \frac{1}{137}$

所以：$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2hc} m_e (\alpha c)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right)$，即里德堡公式。

里德堡常数为：$R_H = \frac{1}{2hc} m_e (\alpha c)^2$

通过玻尔模型可引入几个重要物理量：

第一玻尔半径 n=1时，氢原子半径：$a_0 = r_1 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \simeq 0.053nm$，$r_n = a_0 n^2$

氢原子电离能 把氢原子电子从基态(n=1)移到无限远($n = \infty$)所需要的能量，$E_\infty = \frac{m_e}{2}(\alpha c)^2 = 13.6eV$

玻尔第一速度 在基态氢原子中电子作圆周运动时的速度：$v_1 = \frac{\hbar}{m_e r_1} = \frac{\hbar}{m_e}\frac{m_e e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}\frac{c}{c} = \alpha c$。(即电子在氢原子中运动速度为光速的1/137，所以不需考虑相对论效应)

§4.3 玻尔模型的实验验证

§4.3.1 氢光谱和类氢光谱

如考虑到原子核不是无穷大情形，m_e应由折合质量$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}$代替，修正后的里德堡常数应为：

$$R_A = \frac{1}{2hc}(\alpha c)^2 \frac{m_e M}{m_e + M} = R \cdot \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}} \tag{12}$$

修正后的里德堡常数与实验测得数据完全吻合。这样，就完全解释了氢光谱的实验数据[14]。

类氢离子：原子核外只有一个电子的离子，原子核带正电荷Ze 如：He+，Li2+，Be3+等

可以证明：$\left(\frac{1}{\lambda}\right)_A = R_A Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right) = R_A \left(\frac{1}{\left(\frac{n}{Z}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{n'}{Z}\right)^2}\right)$

这里n, n', Z是整数，但$n/Z, n'/Z$就不一定是整数了，表现出来类氢光谱的谱线要比氢光谱的要多。

[14]氢原子里德堡常数的实验值及考虑折合质量修正后的理论值：$R_H = 109677.58cm^{-1}$，不考虑折合质量修正时：$R = 109737.315cm^{-1}$；

§4.3.2 夫兰克-赫兹实验

1914年，夫兰克-赫兹使用电子流轰击汞蒸汽，发现通过真空管的电流随电压增大以4.9V为周期，周期性地变大变小。说明：汞原子中存在能量为4.9eV的量子态。

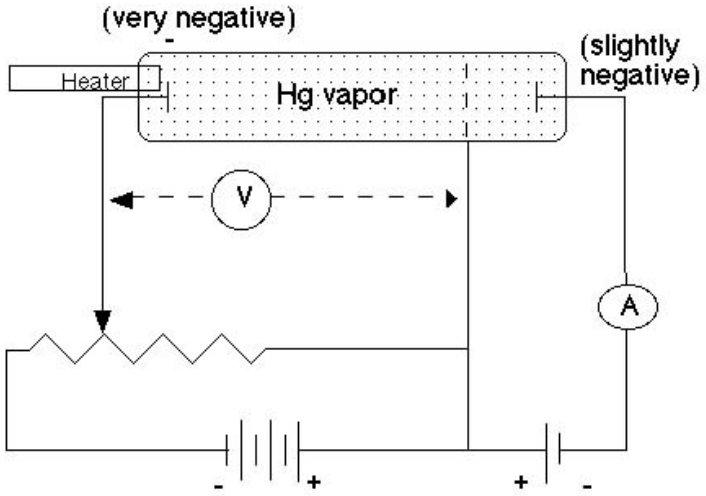


图 25: 夫兰克-赫兹实验示意

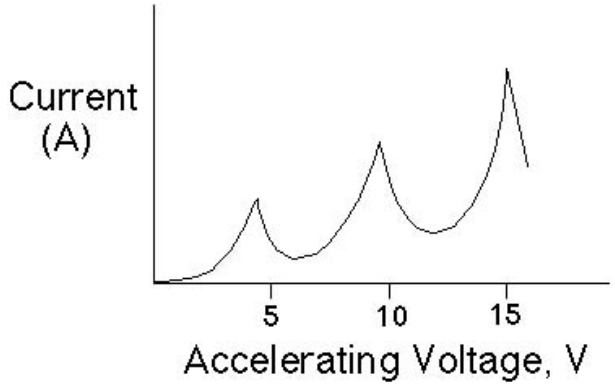


图 26: 夫兰克-赫兹实验：电流随电压增大以4.9V为周期，周期性地变大变小

§4.3.3 X射线特征辐射

如图 18，X射线谱由连续谱和特征谱两部分组成。1913年，莫塞莱(Moseley)在测量了从铝到金共38种元素的光谱后发现X射线特征频率的平方根对原子序数Z作图，满足线形关系：$\nu_{K_\alpha} = 0.248 \times 10^{16}(Z-1)^2 Hz$。

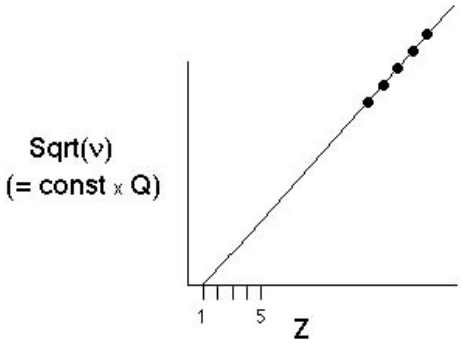


图 27: X射线特征频率的平方根对原子序数Z作图满足线形关系

根据玻尔理论：$\nu = cRZ^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) \approx 0.246 \times 10^{16} Z^2 Hz$

公式中，Z-1表明跃迁电子受到Z-1个正电荷的有效电磁相互作用。

K_α射线可解释为：入射高能电子首先从原子内层n=1移去一个电子形成一个内层空穴，然后外层n=2处电子跳到n=1填补空穴，并发出射线。考虑屏蔽效应，有效电荷应为Z-1 (n=1电子占满时，有2个电子，移去1个后，还剩1个，与原子核整体形成Z-1有效电荷) 同样，我们可以解释L线系为：由外层电子跃迁至L（n=2）层发出的光频率，实验测得有效电荷为：Z-7.5。

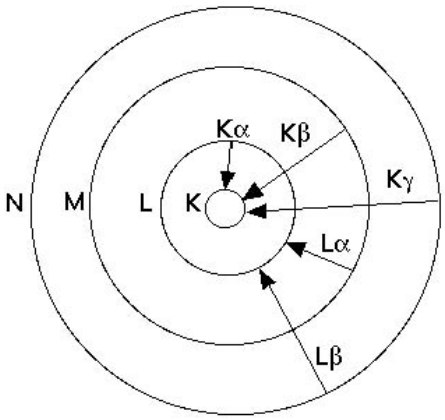


图 28: X射线特征辐射：K线系(外层电子跃迁至n=1层)与L线系(外层电子跃迁至n=2层)

X射线的吸收限(吸收边缘)：让X射线照射物体(吸收体)，显然当入射X射线频率越高，吸收系数越小，透射能力越强。但当入射X射线能量足以使一个n=1电子脱离原子时，则引起原子的共振吸收，对应为K吸收边缘。同样也会存在L吸收边缘，M吸收边缘。如图：X射线由低频到高频分别是L吸收边缘和K吸收边缘。

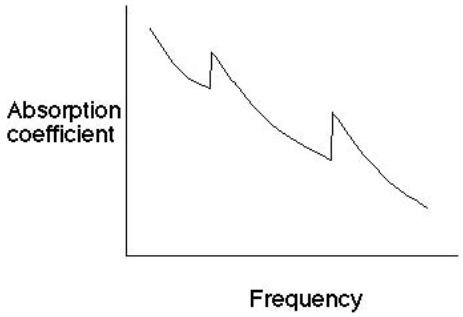


图 29: X射线的吸收边缘

§4.3.4 俄歇电子

原子壳层中产生空穴后，产生X射线仅是释放能量的一种途径，另一种途径是不释放X射线，而把能量传递给另一层中的一个电子，这个电子可以脱离原子，称为俄歇电子，这个过程称为俄歇电子发射。这个现象，是法国科学家俄歇(P. Auger)1923年发现的。一般说来，轻元素，发射俄歇电子的几率较大，重元素发射X射线的几率较大。俄歇电子的动能完全决定于元素的本性，因此对俄歇电子的测量也是进行材料分析的手段。

§4.4 玻尔-索末菲量子化条件

玻尔角动量量子化条件仅适用于圆形轨道，索末菲把玻尔量子化条件：$L = mvr = n\hbar$推广为：

$$\oint pdq = nh \tag{13}$$

其中p，q是一对共轭的正则坐标与正则动量，闭合回路积分代表对周期运动积分一个周期，但有时这样作会求出很荒谬的结果。

玻尔理论在卢瑟福模型基础上，用经典力学处理电子围绕原子核的运动，并引入了定态假设、角动量量子化条件。但这些多少带有人为的性质，而不是严密的理论体系。玻尔理论还不是真正意义上的量子力学，因此也称作“半经典的量子力学”。

5 粒子的波动性

“粒子是一种观念形态的概念，它产生于我们为了表示事物在给定时刻处于空间某点的定位的思想。” 德布罗意

§5.1 物质波的概念



图 30: 德布罗意

宏观物理学与微观物理学的对立：玻尔的原子理论向我们揭示，微观尺度的物理学规律与宏观尺度的经典物理学规律是不同的。光波在宏观尺度是经典的波动（连续形式的运动），而在微观尺度则体现为波粒二象性（既有波动性又有粒子性）。

1923年，德布罗意（de Broglie）提出：对物质粒子而言在微观尺度同样应具有“波粒二象性”的假设，即在微观尺度，电子会体现出波动性（有干涉、衍射现象，可以用波动方程表示微观粒子的运动）。

德布罗意受玻尔理论启发，“角动量量子化”为原子的定态运动引入了整数n，而在经典物理学中，“驻波”也对应整数n。玻尔理论中角动量量子化：$L = mvr = n\hbar \Rightarrow pr = \frac{nh}{2\pi} \Rightarrow 2\pi r = \frac{nh}{p}$

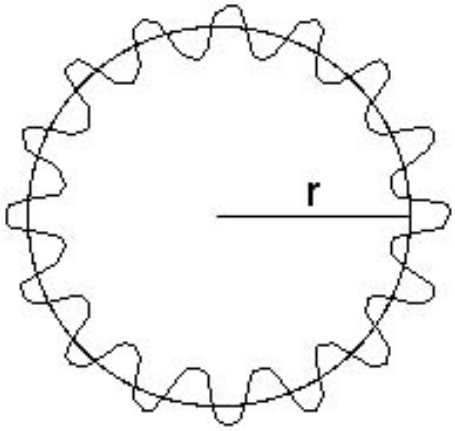


图 31: 电子在半径为r圆轨道上的驻波

如果把玻尔理论中的定态对应为电子在圆轨道上的驻波，则：$2\pi r = n\lambda = n\frac{h}{p}$（即：电子围绕原子核运动一周，相位正好变化的整数倍，同位相波动相长。）

所以得到德布洛意关系式：

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{14}$$

这样就把粒子的特征：动量（p）与波动的特征：波长（λ ）联系了起来。

利用普朗克量子化条件可以把粒子的能量与波动的频率联系起来：$\nu = \frac{\varepsilon}{h}$

形式上与表示光的波粒二象性所用方程一样。（λ, ν 分别是物质波的波长和频率。）（由于光子静质量为0，也可把物质波看作是“波粒二象性”由质量为0情形向质量不为0情形的推广）

这样微观粒子的运动状态可用波动方程表示，如对自由粒子，具有确定的能量E和动量p，所以对应波动方程为一个平面波：$\psi = A\cos\left[k\cdot r - \omega t\right], k = \frac{2\pi}{\lambda}\hat{n}, \omega = 2\pi\nu$ ，这里$\hat{n}$是波动传播方向（粒子运动方向）的单位矢量。

这个波动方程也可写为复数形式：$\psi = Ae^{i(k\cdot r-\omega t)} = Ae^{\frac{i}{\hbar}(p\cdot r-Et)}$ 这种波称为德布罗意波或物质波。

例1：相对论情形和非相对论情形下的德布洛意关系式：

对于非相对论情形，$\varepsilon_k = \frac{p^2}{2m_0}$，$p = \sqrt{2m_0\varepsilon_k}$

相对论情形：$E^2 = p^2c^2 + m_0^2c^4$，

$p = \frac{1}{c}\sqrt{E^2 - m_0^2c^4} = \frac{1}{c}\sqrt{\left(m_0c^2 + \varepsilon_k\right)^2 - m_0^2c^4} = \frac{1}{c}\sqrt{\varepsilon_k^2 + 2m_0c^2\varepsilon_k}$
$= \sqrt{2m_0\varepsilon_k + \left(\frac{\varepsilon_k}{c}\right)^2}$

所以当$\varepsilon_k \ll c$时，即得到非相对论情形下的公式。

$\nu = \frac{E}{h} = \frac{\sqrt{p^2c^2+m_0^2c^4}}{h} = \frac{m_0c^2}{h}\left(1+\frac{1}{2}\left(\frac{p^2c^2}{m_0^2c^4}\right)+...\right) = \frac{m_0c^2}{h}\left(1+\frac{p^2}{2m_0^2c^2}+...\right)$
$= \frac{1}{h}\left(m_0c^2+\frac{p^2}{2m_0}+...\right)$

由于能量只有相对变化ΔE才有意义（即能量的绝对值在物理上是没有意义的，它依赖于"零能量值"的选取），$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1$，可将常数项$m_0c^2$抵消，此时相对论形式的关系退化为非相对论情形：$\nu = \frac{\varepsilon_k}{h}$，$\varepsilon_k$就是非相对论粒子的动能。

德布洛意频率本身不是一个可观测量，因此只有德布洛意波长具有物理意义。

例2：为什么物质的波动性在宏观尺度不显现

由$\lambda = \frac{h}{p}$，原因是普朗克常数太小（$h = 6.6 \times 10^{-34} J \cdot s$），而宏观尺度的运动动量太大。如考虑一个50kg的人运动速度是0.5m/s，则可计算出对应物质波波长为：$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.6\times10^{-34}J\cdot s}{(50)(0.5)(kg\cdot m/s)} = 2.6 \times 10^{-35} m$。显然太小，难以引起可以观察的物理效应。

$p = \sqrt{2mE}$，要减小宏观尺度运动的动量，必须减小动能E，但从物理上考虑E不可能减小到比热运动能量k_BT更小，所以必须减小质量。质量的减小对应于尺度的减小。只有把物体尺度减小到微观尺度，才可能出现较大的物质波波长λ，从而引起可以观察到的物理效应。

§5.2 戴维孙-革末实验

考虑电子被V伏特电场加速，$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_eE}} = \frac{h}{\sqrt{2m_eeV}} \approx \frac{12.25}{\sqrt{V}} \overset{o}{A}$

计算可得：V=150伏时，$\lambda = 1 \overset{o}{A}$，V=10000伏时，$\lambda = 0.122 \overset{o}{A}$。如果用间距为1埃数量级的光栅，则应观察到入射电子的干涉条纹，人工加工这么小的尺度显然是困难的，但自然界中单晶原子间距恰好大约是1埃，所以单晶可用作验证物质波假说的光栅。

对某晶面干涉相长条件：

$$D\sin\theta = n\lambda \tag{15}$$

D为晶面上相临原子间距，也叫布喇格条件。

1925年，Davisson and Germer在做电子在镍（Ni）单晶上散射实验时，第一次观察到电子在晶体中的衍射现象。散射电子强度在特定方向θ出现极大值。实验证明微观粒子确实具有波动性质，所以和光一样，物质粒子也具有"波粒二象性"。

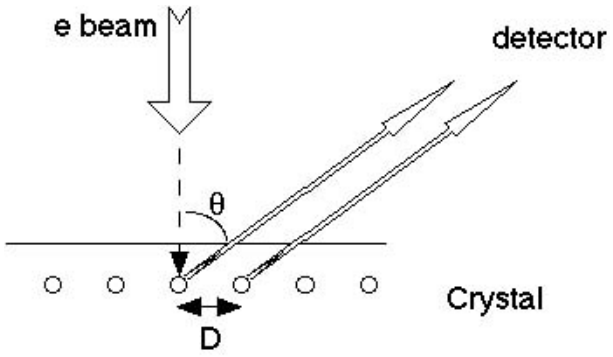


图 32: 电子被单晶衍射

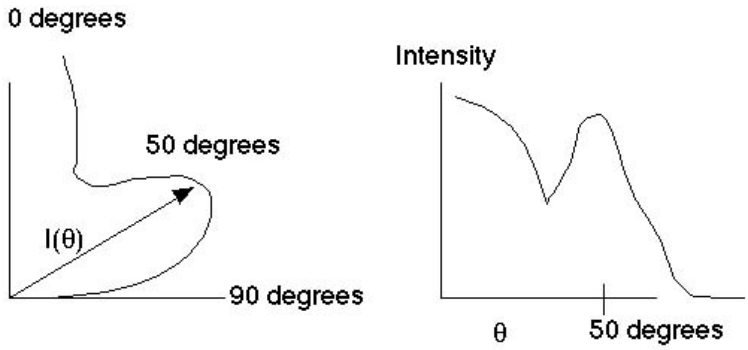


图 33: 电子在单晶中的衍射图样

§5.3 电子的双缝干涉实验

为说明电子的波粒二象性，我们做“电子双缝干涉”的理想实验[15]。

(1)一束电子通过双缝：

在屏上可观察到干涉条纹，说明电子确实有波的性质。(如图35)

问题：波动性质（干涉效应的出现）是电子的集体行为（不同电子间干涉）？还是电子本身的性质（每个电子自己和自己发生干涉效应）？

(2)单电子干涉

为解决实验(1)所提出的问题，我们可以做单电子干涉实验，即让电子一个一个地穿过双缝，看会发生什么。

实验结果显示：

[15]这个理想实验在费曼物理学讲义中有详细讨论，最近确实有实验物理学家在实验室里实现了“电子的双缝干涉”，请参考：

$http://physicsweb.org/article/world/15/9/1/1$

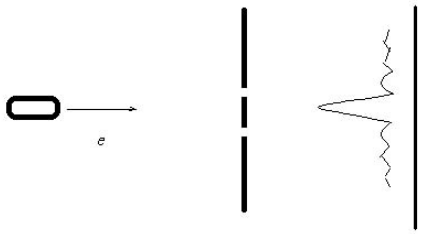


图 34: 一束电子通过双缝

电子只在屏上一点被探测到，说明电子是穿过双缝之一，并没有“一分为二”，分别穿过两个缝。（体现为粒子性）但电子在屏上出现的具体位置是没有规律的，若长时间观察，电子一个一个累计的效果是再次出现干涉条纹。（体现为波动性）不同电子穿过双缝分别都是独立事件，每个电子在屏上出现的几率分布$P(x)$应是相同的。(单电子也体现出波动性，即波动性是微观粒子的本质属性。“波粒二象性”是微观粒子的本质属性。)

(3)挡住一条缝

干涉条纹消失，电子集中在未遮挡缝延长方向上，表现为粒子性，如图36。（为叙述方便，我们不考虑单缝衍射效应）

(4)控制开关，人为地遮挡两个缝中的任何一个

我们任意地遮挡住两个缝中任何一个，遮挡顺序是无序的，但必须确定，即是人为可以控制的。这时，干涉条纹消失，电子穿过双缝积累效果是电子集中在双缝方向分布，出现两个峰，如图37，体现为粒子性。

(5)在“双缝”分别安装测量装置，使之可以测量电子究竟是从哪个缝穿过的。

这种可以测量电子位置的装置是一种“理想装置”，它的作用就是获取电子的位置信息，至于它是如何实现的[16]，在这里我们并不关心。

实验结果是：如每个电子穿过哪条缝都被成功观测到，则干涉条纹消失。电子穿过双缝积累效果是电子集中在双缝方向分布，出现两个峰。（体现为：粒子性）

实验(5)与实验(4)本质上是相同的，即系统是“单缝”而不是“双缝”，所以不会发生干涉。一旦我们可以确认电子是由哪条单缝穿过的，另一条单缝对电子来说就是“不存在”的，即相当于另一条单缝被遮挡。

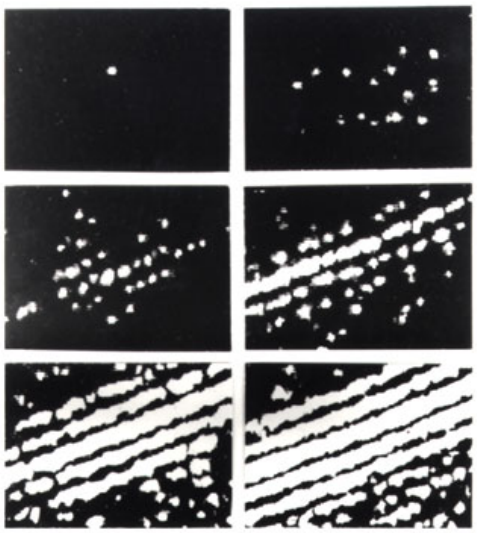


图 35: 实验观察到的“单电子干涉”

§5.4 海森堡不确定关系

不确定关系（也叫测不准关系）是海森堡（Heisenberg）1927年首先提出的：

$$\Delta p_x \Delta x \geq h \tag{16}$$

$$\Delta E \Delta t \geq h \tag{17}$$

不确定关系还有多种其他表示形式，这是其中最常用的两个。不确定关系表明，微观粒子在客观上不能同时具有确定的坐标及相应确定的动量。

如图39，考虑电子双缝干涉，两缝间距为l；为测量电子是从哪个缝中射出，光源P发出的测量光子必须具备至少l的分辨本领，即：$\lambda \leq l$。则测量光子至少具备动量：$p \geq \frac{h}{l}$。测量光子转移给电子的动量为：$\Delta p \geq \frac{h}{l}$。（假设测量光子动量全部转移）所以光子对电子测量结果：$\Delta x = l, \Delta p \geq \frac{h}{l}$

即：$\Delta p_x \Delta x \geq h$，这是不确定关系的粗略推导，严格证明我们将在后续的章节中给出。

例3：谱线的自然宽度

[16]我们可以使用光子来探测电子的位置，即在双缝两边各放一光源(P_1, P_2)和一光探测器(D_1, D_2)。光源发出的光子打在经过狭缝的电子上，被散射出来由探测器记录，并给出信号。参考杨福家《原子物理学》第97页。

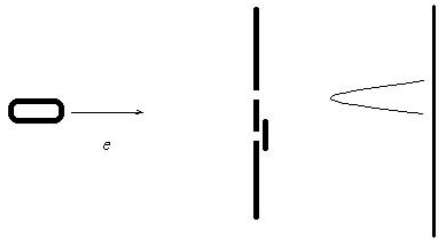


图 36: 挡住一条缝，干涉条纹消失

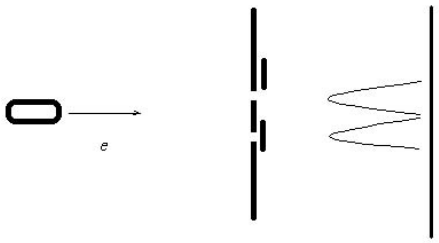


图 37: 人为地遮挡两个缝中的任何一个

假设电子在激发态（能量较高的能级）具有一定寿命Δt，即电子被激发到激发态后，再过Δt 跃迁回基态。这样激发态能量对应有一个不确定值$\Delta E \sim \frac{h}{\Delta t}$。这样谱线（对应由激发态跃迁到基态）将有一定宽度，不再是“绝对的线”

§5.5 对物质波的理解

(1)“如何理解物质波”成为量子力学中的关键问题。德布洛意把物质波理解为波包。（或者说：他把粒子理解为波包，这样波粒二象性自然可以在波包概念上达到统一）

物质波可以用波动方程表示，如自由粒子可以用平面单色波：$\psi_k(x,t) = \exp[i(kx - \omega t)]$，平面单色波在空间是无限扩展的。

我们可以定义相速度$v_p = \frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{k}$，相速度代表相位（$kx - \omega t = \varphi$）传播的速度。

实际问题中经常碰到的是波包，即波动在有限空间中分布。根据频谱分析（Fourier分析），波包总可以表示为不同频率平面波的叠加，即：

$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(k) \exp[i(kx - \omega t)]\, dk$

一般情况下，对应色散关系：$\omega = \omega(k)$，



图 38: 海森堡在哥本哈根与玻尔工作期间提出了不确定原理

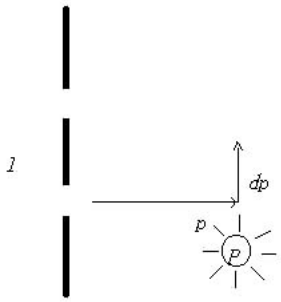


图 39: 测不准关系示意

则：$\psi(x,t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\phi(k)\exp\left[i(kx-\omega(k)t\right]dk$

考虑最简单的叠加情况，即两频率、波矢相近的两列平面波叠加。

$$\begin{cases}\psi_1=A\exp\left[i(k_1x-\omega_1t)\right]\\ \psi_2=A\exp\left[i(k_2x-\omega_2t)\right]\end{cases}$$

$$\psi=\psi_1+\psi_2=A\left\{\exp\left[i(k_1x-\omega_1t)\right]+A\exp\left[i(k_2x-\omega_2t)\right]\right\}$$

利用：$e^{iA}+e^{iB}=e^{i(A+B)/2}e^{i(A-B)/2}+e^{i(A+B)/2}e^{i(B-A)/2}$
$=e^{i(A+B)/2}\left[e^{i(A-B)/2}+e^{-i(A-B)/2}\right]=2\cos(\frac{A-B}{2})e^{i(A+B)/2}$

$\psi=2A\cos\frac{\Delta kx-\Delta\omega t}{2}\exp\left[i\left(kx-\omega t\right)\right],$
$\Delta k=k_1-k_2,\Delta\omega=\omega_1-\omega_2,k=\frac{k_1+k_2}{2},\omega=\frac{\omega_1+\omega_2}{2}$

波包对应的就是包络线：$2A\cos\left(\frac{\Delta k\cdot x-\Delta\omega\cdot t}{2}\right)$，所以波包运动的速度是：$\frac{\Delta\omega}{\Delta k}$。

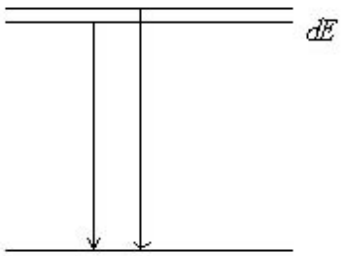


图 40: 谱线的自然宽度

即群速度：$v_g = \frac{d\omega}{dk}$ ，对应波包运动的速度。

例如：物质波（自由粒子非相对论情形）：$\hbar\omega = \frac{(\hbar k)^2}{2m}, \omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$，群速度：$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m}$ 对应的才是粒子运动的速度，而相速度：$v_p = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k}{2m}$，则不是粒子运动速度。

在真空中电磁波：$\omega = c\,|k| = 2\pi c/\lambda$，$v_p = v_g = c$。

例4：相对论粒子德布洛意波对应的相速度，群速度。

由德布洛意关系：$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h\sqrt{1-(v/c)^2}}{m_0 v}$，所以：$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi m_0 v}{h\sqrt{1-(v/c)^2}}$

$\nu = \frac{E}{h} = \frac{mc^2}{h} = \frac{m_0 c^2}{h\sqrt{1-(v/c)^2}}$，所以：$\omega = \frac{2\pi m_0 c^2}{h\sqrt{1-(v/c)^2}}$

相速度：$v_p = \frac{\omega}{k} = \frac{2\pi m_0 c^2}{h\sqrt{1-(v/c)^2}} \cdot \frac{h\sqrt{1-(v/c)^2}}{2\pi m_0 v} = \frac{c^2}{v}$

显然$\frac{c^2}{v} > c$，是否违背相对论呢？相速度是否可用作信息传递的速度？

群速度：$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d\omega/dv}{dk/dv}$

$\frac{d\omega}{dv} = -\frac{2\pi m_0 c^2}{2h} \cdot \frac{-2(v/c^2)}{(1-(v/c)^2)^{3/2}} = \frac{2\pi m_0 v}{h(1-(v/c)^2)^{3/2}}$

$\frac{dk}{dv} = \frac{2\pi m_0 h\sqrt{1-(v/c)^2} - 2\pi m_0 v h(\frac{1}{2})\left(1-(v/c)^2\right)^{-1/2}(-2)(v/c^2)}{h^2(1-(v/c)^2)}$，继续化简：

$\frac{dk}{dv} = \frac{2\pi m_0\left(1-(v/c)^2\right)+2\pi m_0(v/c)^2}{h(1-(v/c)^2)^{3/2}} = \frac{2\pi m_0}{h(1-(v/c)^2)^{3/2}}$

所以：$v_g = \frac{d\omega/dv}{dk/dv} = v$，即在相对论情形下粒子运动速度也对应于波包的群速度。

计算表明波包形状随时间改变，即随着时间的变化，波包是不稳定的，会逐渐扩散出去[17]，就象我们在池塘里激起一朵水花，这个波动会逐渐扩散开去，以致最后消失。所以，如果我们把粒子（电子）理解为波包，就会得出粒子是不稳定的结论，这与实验是不相符的。德布洛意后来承认，由于数学上的

[17]参考曾谨言《量子力学卷I》第721页

困难，他不得不放弃关于粒子是波包的理论。

近年来关于孤波的理论，证明对于非线形偏微分方程存在稳定的解存在，称为孤波或孤子，孤子在传播中能量不损失，因此在光纤通信中有重要的应用。现在，也有物理学家在研究以“孤子”概念为基础的量子力学，其思想就是起源于德布洛意的物质波。

(2)互补原理：1927年，玻尔提出互补原理，试图从哲学的角度概括波粒二象性。玻尔认为：一些经典概念(如粒子、动量) 的应用不可避免地排斥另一些经典概念(如波动、波长)的应用，而这“另一些经典概念”在某些条件下又是描述现象所不可缺少的；必须而且只需将所有这些既互斥、又互补的概念汇集在一起，才能而且定能形成现象的详尽无遗的描述[18]。

(3)量子力学的产生使哲学家重新有机会反思“自然”、“意识”、“认识”、“科学”等概念，并企图从哲学的角度认识量子力学这样的“科学革命”。其中代表性的理论是：库恩（T. Kuhn）的范式（Paradigm）理论。

范式的定义：一定时期内，给研究者共同体成为样本的问题、解决方法及被公认的科学成就。

物理学中范式的例子，如下表。

表 2: 物理学中的范式

科学理论	样本问题	解决方法	科学成就
经典力学	行星运动	力学	人造卫星发射
量子力学	库仑场中电子的运动	量子力学	原子光谱的解释
固体物理学	波在周期场中的传播	半导体能带论	半导体晶体管

阅读与思考

1. 相对论粒子德布洛意波对应的相速度:$\frac{c^2}{v} > c$，是否违背相对论？是否可用作信息传递的速度？

2. 孤波理论在现代光纤通信中有重要应用，查阅文献，并写出关于孤波的读书报告。

[18]玻尔《原子论和自然的描述》，商务印书馆，1964

习题

1. (1)动能为5.00MeV的α粒子被金核以90^o散射时，它的瞄准距离(碰撞参数)为多大？(2)如果金箔厚$1.0\mu m$，则入射α粒子束以大于90^o散射(称为背散射)的粒子数是全部入射粒子的百分之几？

2. 一束α粒子垂直入射到一重金属箔上，试求α粒子被金属箔散射后，散射角大于60^o的α 粒子数与散射角大于90^o的α粒子数之比。

3. 质量为m_1的入射粒子被质量为$m_2(m_2 \leq m_1)$的静止靶核弹性散射，试证明：入射粒子在实验室坐标系中最大可能偏转角θ_L由下式决定：$\sin\theta_L = \frac{m_2}{m_1}$。

4. 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：$\lambda_m T = B$，B是一常量，近似计算B的数值。

5. 估算人体热辐射最强的波长、太阳辐射($\sim 6000K$)最强的波长，它们分别对应的电磁波谱是什么？

6. 某X射线管发出的连续X光谱的最短波长为$0.0124nm$，试问它的工作电压是多少？

7. 一束波长为$0.54nm$的单色光入射到一组晶面上，在与入射束偏离120^o的方向上产生一级衍射极大，试问该晶面的间距为多大？

8. 在康普顿散射中，若入射光子的能量等于电子的静止能，试求散射光子的最小能量及电子的最大动能。

9. 康普顿散射产生的散射光子，再与原子发生相互作用，当散射角$\theta > 60^o$时，无论入射光子能量多大，散射光子总不能再产生正负电子偶，试证明之。

10. 证明：光子与自由电子相碰，不可能发生光电效应。

11. 证明：在真空中不可能发生“光子→正负电子对”过程。

12. 电子偶素是由一个正电子和一个电子所组成的一种束缚系统，试求：(1)基态时两电子之间的距离；(2)基态电子的电离能和由基态到第一激发态的激发能；(3)由第一激发态退激到基态所放光子的波长。

13. 利用玻尔-索末菲量子化条件，求一维谐振子的能量。

14. 在$0K$附近，钠的价电子的能量约为3电子伏，求其德布洛意波长。

15. 氦原子的动能是$E = \frac{3}{2}kT$，求$T = 1K$时，氦原子的德布洛意波长。

16. 一原子的激发态发射波长为$600nm$的光谱线，测得波长的精度为$\triangle\lambda/\lambda = 10^{-7}$，试问该原子态的寿命为多长？

17. **摩尔定律的极限：** 摩尔定律声称半导体芯片上的晶体管数量每两年将翻一番，计算机的运算速度也会相应提高。现在半导体加工工艺已经达到亚微米数量级(尺度$< 0.1\mu m$)。利用物质波概念，估计摩尔定律将在何尺度失效，并估算经典计算机的速度极限。

18. **宇宙微波背景辐射(Cosmic microwave background)：** 根据大爆炸宇宙学，当宇宙温度低于退藕温度$T_D = 0.26ev$，发生反应：$p+e \to H+\gamma$，自由电子被质子俘获后，形成氢原子，光子可以"自由地"传播，即宇宙对光子变得透明了，因此我们可以观察到这些大爆炸后遗留下最早的光辐射。

    发生氢原子合成时，宇宙膨胀速度为：$v = \beta c$，根据相对论多普勒效应，我们观察到的光辐射将发生红移：$1 + Z = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \sqrt{\frac{c+v}{c-v}}$。实验观测值:$Z \approx 1000$，求现在观察到的宇宙背景辐射是多少？(卫星观测到的宇宙背景辐射值：$2.736K$)

    估算现在$1m^3$宇宙背景辐射的质量。

19. **电子偶素：**电子偶素是由一个正电子和一个电子组成的束缚系统，试计算电子偶素的光谱，并与氢原子光谱比较。

    由于正负电子会湮灭形成γ光子，所以电子偶素通常是很难制备的，讨论在何种条件下制备电子偶素是最有利的。

第二部分　波函数与薛定谔方程

6　波函数的统计解释

“不存在量子世界，只存在一个抽象的量子物理描述。”　　玻尔

由de Broglie物质波假说，微观粒子的运动状态可用波函数表示，如对自由粒子，具有确定的能量E和动量p，所以对应波函数为一个平面波：

$$\psi = A\cos\left[k\cdot r-\omega t\right], k=\frac{2\pi}{\lambda}\hat{n}, \omega = 2\pi\nu$$

这里$\hat{n}$是波动传播方向（粒子运动方向）的单位矢量。波函数一般写为复数形式：$\psi = Ae^{i(k\cdot r-\omega t)} = Ae^{\frac{i}{\hbar}(p\cdot r-Et)}$

波函数的本质：de Broglie和薛定谔认为波函数（或波包）对应的是物理实在，具有真实的物理涵义（如把波包看作是粒子本身，或把波函数看作是原子中电荷的分布）。玻尔等人则更倾向于把波函数看作是一种“计算方法”，看作是人们对微观粒子所具有的知识，波函数本身不对应任何物理实在（如在经典电动力学中，**E**和**B**都对应真实的电场和磁场），无法直接测量。

微观粒子的“波粒二象性”反映出人类认识微观规律时，宏观物理学中的概念不能完全适用，但为了描述微观规律又不得不借用宏观物理学的语言，波、粒子、动量、能量、波长、频率，但这些语言在微观物理学中的真实涵义已经改变，而要精确反映这些涵义的改变，唯一的办法是使用数学语言，因为只有数学语言才是绝对精确的，不会产生没必要的歧义[19]。

如按照经典物理学的语言，粒子是指其具有一定的质量、电荷等属性，在空间中是集中分布的，具有确定的位置，运动时有确定的轨道。但在微观物理学中粒子的轨道概念被彻底抛弃了，位置也不确定了。

按经典物理学的语言，波是某种实际物理量在空间中做周期性的传播，有干涉和衍射现象，即具有波的相干叠加性。但在微观物理学中，物质粒子具有波动性，并不一定要求某种实际的物理量在空间中有个分布，但需要保留波的相干叠加性。

de Broglie和薛定谔的观点由于过分地夸大了“波”的概念，波包的不稳定性以及我们每次观察到的都是整个电子，而非电荷的分布。这些困难使de Broglie和薛定谔的观点没有得到大家的普遍接受。

到此为止，我们实际上仍不能回答“电子到底是粒子还是波？”这类问题，甚至这一问题本身是否有意义都成了问题，我们可以说电子是波、是粒子、或者什么都不是。物理学家的任务是尽量精确地描述并预测电子的行为，量子力学已经非常好地完成了这一任务，至于为什么电子会这样，我们不知道，也没必要知道[20]。

[19]在欧洲，很长时间以来，拉丁语被认为是科学的语言，直到现在我们还常说法语是法律的语言。语言是否会影响人们对客观世界的认识？不同的语言是否会导致不同的对世界的认识？如：汉语，完全不同于西方式的语言，是“非拼音”，“单音节”的。汉语语言的特点决定其对世界的认识是“诗化”的，而无法在其内部产生欧洲式的“数理”世界。这两种对世界的认识是否是“互补”的？

[20]据说当有学生问费曼“电子到底是粒子还是波？”这一问题时。费曼的回答是“停止讨论，开

§6.1 波函数的统计解释

§6.1.1 波函数统计解释



图 41: 玻恩

玻恩（Max Born）提出$|\psi|^2 = \psi\psi^*$正比于在该点单位体积内发现粒子的几率。即：

$$w(x,y,z,t) \propto |\psi(x,y,z,t)|^2 \, d\tau \tag{18}$$

这样物质波对应的就是几率波。

按照几率波的解释，ψ与$C\psi$ 描述的是同样的几率分布，反映出一样多的关于微观粒子运动的信息，即描述了相同的微观粒子运动状态。

波函数的归一化：如微观粒子不产生，不湮没（非相对论量子力学），空间各点几率之和应为1，即：$\int_\infty |\psi|^2 \, d\tau = 1$，表示对全空间积分，满足此条件的波函数称为归一化波函数。

始计算！”虽然并无确切的证据说明费曼说过这样的话，但费曼确实在他的科学讲演中反复说过：“没人理解量子力学”，“我们不打算讨论自然界为什么以她现在这种独特方式运行这类问题”等类似观点的话。

波函数的归一化条件相当于波函数的平方可积条件：$\int_\infty |\psi|^2 d\tau = C < A$，A，C是确定正实常数。则：$\int_\infty \left|\frac{\psi}{\sqrt{C}}\right|^2 d\tau = 1$，即$\frac{\psi}{\sqrt{C}}$是归一化波函数，$\frac{1}{\sqrt{C}}$是归一化因子。

讨论1：相位不确定性，由于$\left|e^{i\alpha}\right| = 1$（$\alpha$为任意实常数，相位），$e^{i\alpha}\psi$与$\psi$描述的是相同的微观粒子运动状态（简称为状态）。（这是因为ψ不对应物理实在，仅$|\psi|^2$对应几率波）

讨论2：一般而言，微观粒子运动状态可分为两类，束缚态（运动状态被限定在一定范围内，$E < 0$），自由态（运动状态不受限制，$E > 0$）。对束缚态，平方可积条件显然满足，但对自由态，则不成立。

对自由粒子波函数$\psi = Ae^{i(k\cdot r-\omega t)}$，$|\psi|^2$称为相对几率密度。

例1：箱归一化，即：我们定义波函数在边长L的立方体内是归一化的。

$$\psi = \begin{cases} Ae^{i(k\cdot r-\omega t)}, r \in L^3 \\ 0, r \notin L^3 \end{cases}$$

如果L很大（$L \gg 10nm$，L很大成立的条件，(1)计算表面态原子数目与总原子数的比例，$p \approx \frac{6L^2}{L^3} = \frac{6\times 100^2}{100^3} = 6\%$；(2)比较电子（一般而言则是准粒子）运动自由程$l$与系统尺度L的大小，$L < l$ 表示系统还不足够大，$L > l$表示系统尺度L足够大。）

边条件对体积$V = L^3$内粒子运动影响很小，所以我们可以构造周期性边条件：$\psi(x,y,z) = \psi(x+L,y,z) = \psi(x,y+L,z) = \psi(x,y,z+L)$来代替实际的边条件。

归一化：$\int_\infty |\psi|^2 d\tau = \int_{V=L^3} A^2 d\tau = A^2L^3 = 1$

所以：$A = \frac{1}{\sqrt{V}} = \frac{1}{\sqrt{L^3}}$

归一化波函数为：$\psi_k(r,t) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i(k\cdot r-\omega t)}$

边界条件则限制了波失k的取值：$k_xL = 2n_x\pi, k_yL = 2n_y\pi, k_zL = 2n_z\pi$

即：$k_x = n_x\frac{2\pi}{L}, k_y = n_y\frac{2\pi}{L}, k_z = n_z\frac{2\pi}{L}$

能谱：$E = \hbar\omega(k) = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2+k_y^2+k_z^2\right) = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2\frac{\hbar^2}{2m}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)$，对应：自由粒子能谱。

波函数可以写为：$\psi_k(r,t) = \frac{1}{\sqrt{V}}\exp\left[i\left(\left(\frac{2\pi}{L}\right)n\cdot r-\omega(k)t\right)\right] = \psi_k(r)e^{-i\omega(k)t}$

即：$\psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{ik\cdot r} = \frac{1}{\sqrt{V}}\exp\left[i\left(\frac{2\pi}{L}\right)n\cdot r\right]$

当$L\to\infty$时，相邻k值及能量值趋于零，即自由粒子对应于连续谱。

§6.1.2 正交归一

现在证明归一化波函数$\psi_k(r)$构成一个正交归一函数系，即：

$\int_V \psi_k^*(r)\psi_{k'}(r)d^3x = \langle k \mid k' \rangle = \delta_{k,k'}$。

证明：

$$\begin{aligned}
&\langle k \mid k' \rangle = \tfrac{1}{L^3}\int_{-L/2}^{L/2} e^{i(k'_x-k_x)x}dx \int_{-L/2}^{L/2} e^{i(k'_y-k_y)y}dy \int_{-L/2}^{L/2} e^{i(k'_z-k_z)z}dz \\
&= \tfrac{1}{L^3}\int_{-L/2}^{L/2} dx e^{i\left[\frac{2\pi x}{L}\left(n'_x-n_x\right)\right]} \int_{-L/2}^{L/2} dy e^{i\left[\frac{2\pi y}{L}\left(n'_y-n_y\right)\right]} \int_{-L/2}^{L/2} dz e^{i\left[\frac{2\pi z}{L}\left(n'_z-n_z\right)\right]} \\
&= \tfrac{1}{L^3}\cdot\frac{\sin\left(\pi\left(n'_x-n_x\right)\right)}{\left(\frac{\pi}{L}\left(n'_x-n_x\right)\right)}\cdot\frac{\sin\left(\pi\left(n'_y-n_y\right)\right)}{\left(\frac{\pi}{L}\left(n'_y-n_y\right)\right)}\cdot\frac{\sin\left(\pi\left(n'_z-n_z\right)\right)}{\left(\frac{\pi}{L}\left(n'_z-n_z\right)\right)} \\
&= \frac{\sin\left(\pi\left(n'_x-n_x\right)\right)}{\pi\left(n'_x-n_x\right)}\cdot\frac{\sin\left(\pi\left(n'_y-n_y\right)\right)}{\pi\left(n'_y-n_y\right)}\cdot\frac{\sin\left(\pi\left(n'_z-n_z\right)\right)}{\pi\left(n'_z-n_z\right)}
\end{aligned}$$

当$n'_x \neq n_x$时，$\sin\left[\left(n'_x-n_x\right)\pi\right]=0$，当$n'_x=n_x$时，$\frac{\sin\left[\left(n'_x-n_x\right)\pi\right]}{\left(n'_x-n_x\right)\pi}=1$

所以：$\langle k \mid k' \rangle = \delta_{n_x n'_x}\delta_{n_y n'_y}\delta_{n_z n'_z} = \delta_{kk'}$，这样$\{\psi_k(r)\}$就构成正交归一函数系。并且函数系$\{\psi_k(r)\}$ 是完备的，即不存在不属于$\{\psi_k(r)\}$函数系、另外的函数ϕ与所有的$\psi_k(r)$ 都正交。

数学上可以证明任意波函数都可以表示为正交归一完备函数集$\{\psi_k(r)\}$ 的展开系数：

$\psi = \sum_k C_k\psi_k(r)$，$C_k = \langle k \mid \psi \rangle = \int_V \psi_k^*(r)\psi(r)d\tau$

$\psi_k(r)$也叫希尔伯特空间（Hilbert Space）中的正交归一基。

希尔伯特空间是定义在复数域上的一个有限维或无限维的完备矢量空间，在这个空间中定义了内积，即对线性复函数集中任一对函数$\psi(x)$和$\varphi(x)$赋予一个复数与之对应，内积满足以下4个条件：

1. $\langle \psi \mid \varphi \rangle = \int \psi^*\varphi d\tau = \left(\int \varphi^*\psi d\tau\right)^* = \left(\langle \varphi \mid \psi \rangle\right)^*$
2. $\langle \psi \mid \varphi_1+\varphi_2 \rangle = \langle \psi \mid \varphi_1 \rangle + \langle \psi \mid \varphi_2 \rangle$
3. $\langle \psi \mid C\varphi \rangle = C\langle \psi \mid \varphi \rangle$，$C$是复数；
4. $\langle \psi \mid \psi \rangle \geq 0$，仅当$\psi=0$时，$\langle \psi \mid \psi \rangle = 0$。

量子力学中，微观粒子运动状态用波函数描述，而波函数就对应希尔伯特空间[21]中的态矢[22]。

由波函数归一条件：

[21]完备的内积空间就是希尔伯特空间，关于希尔伯特空间的严格理论请阅读泛函分析方面的书籍。如：郑维行、王声望编《实变函数与泛函分析概要》，高等教育出版社

[22]在经典物理学中物质运动状态用位置和动量描述，而位置和动量对应于笛卡尔坐标系中的矢量

$$\int_V \psi^*\psi d\tau = \int_V \left(\sum_k C_k^*\psi_k^* \sum_{k'} C_{k'}\psi_{k'}\right) d\tau = \sum_{k,k'} C_k^* C_{k'} \int_V \psi_k^*\psi_{k'} d\tau$$
$$= \sum_{k,k'} C_k^* C_{k'} \delta_{kk'} = \sum_k |C_k|^2 = 1$$

$|C_k|^2$就是在态失中发现具有动量$p = \hbar k$粒子的几率。即：粒子动量为p的几率也可由波函数求出。

例2：多粒子体系的波函数，$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N)$

其中：$\vec{r}_1(x_1, y_1, z_1), \vec{r}_2(x_2, y_2, z_2), ..., \vec{r}_N(x_N, y_N, z_N)$ 分别表示粒子1到粒子N的坐标。

归一化条件为：$\int_\infty |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N)|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 ... d^3\vec{r}_N = 1$

波函数一般而言表示的是多维参数空间中的几率波。不是我们日常生活中的实际三维空间。

§6.2 统计解释对波函数提出的要求

单值性： 要求$|\psi|$单值，但对ψ则不一定；

归一性： 一个真实的波函数要求满足归一化条件，但也不排除在量子力学中可以使用一些不能归一化的理想的波函数。如在散射理论中，常使用理想平面波函数描述入射粒子的状态，这是因为在这类问题中粒子动量基本确定，且各处概率密度相同[23]。

对波函数奇点的要求： 波函数的平方可积条件并不排斥在空间某些孤立奇点处$|\psi(r)| \to \infty$。例如，$r = r_0$是$\psi(r)$的一个孤立奇点，$\int_{r_0+} |\psi|^2 d\tau < M$，即波函数平方在$r_0$邻域内积分收敛。$r_0+$表示包围$r_0$的任意小体积。

n维空间，当$dr \to 0$，$|\psi| \to \frac{1}{|dr|^s}$，$|\psi|^2 (dr)^n \to 0$，即：$n - 2s > 0$，$s < n/2$

所以对于一维，要求：$s < 1/2$；二维，$s < 1$；三维：$s < 3/2$。即：波函数的平方可积条件限制了波函数绝对值在孤立奇点处发散的速度。

阅读与思考

- 写写你对波粒二象性的认识[24]。

[23]参考：曾谨言《量子力学卷I》第52页

[24]参考：卢鹤绂《哥本哈根学派量子论考释》；
德布洛意《物理学与微观物理学》，商务印书馆；
罗森菲尔德《量子革命》，商务印书馆

7 态迭加原理

“创造的源泉在于数学，因此，从某个意义上讲，我认为，纯思维可以掌握现实，像古人所梦想的那样。” 爱因斯坦

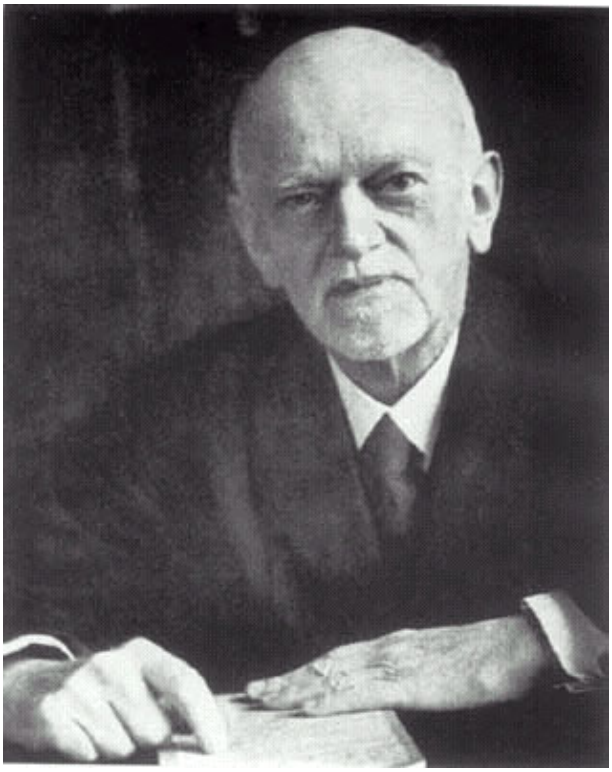


图 42: 希尔伯特

§7.1 态迭加原理

如果ψ_1, ψ_2是系统两个可能的状态[25]，那么它们的线性迭加：$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ 也是系统的一个可能状态。

用几率波概念和态迭加原理说明电子双缝干涉实验[26]:

1. 双缝，电子出现几率正比于：

$$|\psi|^2 = |\psi_1 + \psi_2|^2 = (\psi_1^* + \psi_2^*)(\psi_1 + \psi_2) = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \psi_2^*\psi_1 + \psi_1^*\psi_2$$

公式中后两项是干涉项，是产生干涉条纹的原因。

[25]根据统计解释，$|c_1\psi_1|^2, |c_2\psi_2|^2$ 分别对应系统处在1，2两个状态的几率。
[26]参考第5节粒子的波动性

2. 挡住一条缝，或在一条缝处观察到电子穿过，都是等效的，即都对应一个“纯粹”的态（比如说是态1）。已经在缝1处观察到电子，意味着电子处在缝1的几率是1，是确定的事件，2态的系数必为零。所以无干涉条纹产生。

态迭加原理一般可写为：$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + ... + c_n\psi_n + ... = \sum_n c_n\psi_n$

当$\{\psi_i\}$是系统可能状态时，则其线性迭加也是系统可能状态。或说：当系统处于ψ时，则ψ 是各可能状态$\{\psi_i\}$之和。

量子力学中态所具有的性质与希尔伯特空间中矢量所具有性质是一致的，因此用希尔伯特空间中矢量可表示量子力学的态。量子力学的数学基础是泛函分析。

根据态迭加原理，电子波函数可表示为具有确定动量波函数：$\psi_p(r,t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(p\cdot r - Et)}$ 的迭加。首先我们求出归一化因子A，

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_p^*\psi_{p'}d\tau = A^2\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\tfrac{i}{\hbar}(p-p')\cdot r\right]d\tau = A^2\lim_{N\to\infty}\int_{-N}^{N}\exp\left[-\tfrac{i}{\hbar}(p-p')\cdot r\right]d\tau$$
$$= A^2\lim_{N\to\infty}\frac{2\sin\left[\frac{(p_x-p_x')N}{\hbar}\right]}{\frac{1}{\hbar}(p_x-p_x')}\cdot\frac{2\sin\left[\frac{(p_y-p_y')N}{\hbar}\right]}{\frac{1}{\hbar}(p_y-p_y')}\cdot\frac{2\sin\left[\frac{(p_z-p_z')N}{\hbar}\right]}{\frac{1}{\hbar}(p_z-p_z')} = \delta(p-p')$$

利用：$\delta(x) = \frac{1}{\pi}\lim_{N\to\infty}\frac{\sin(Nx)}{x}, \delta(ax) = \frac{1}{a}\delta(x)$

所以：$A^2(2\pi\hbar)^3\delta(p-p') = \delta(p-p'), A = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}$

定义归一化波函数：

$$\psi_p(r) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\exp\left[\tfrac{i}{\hbar}(p\cdot r)\right] \tag{19}$$

迭加原理：

$$\psi(r,t) = \int_{-\infty}^{\infty}c(p,t)\psi_p(r)d^3p = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\int_{-\infty}^{\infty}c(p,t)\exp\left[\tfrac{i}{\hbar}(p\cdot r)\right]d\vec{p} \tag{20}$$

$|c(p,t)|^2$代表波函数$\psi(r,t)$中所含有平面波$\psi_p(r)$的几率，即粒子动量为p的几率。

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(r,t)e^{-\frac{i}{\hbar}(p'\cdot r)}d\vec{r}=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3}}\int_{-\infty}^{\infty}c(p,t)e^{\frac{i}{\hbar}(p\cdot r)}e^{-\frac{i}{\hbar}(p'\cdot r)}d\vec{r}d\vec{p}$$
$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(r,t)e^{-\frac{i}{\hbar}(p'\cdot r)}d\vec{r}=\int_{-\infty}^{\infty}c(p,t)d\vec{p}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3}}e^{\frac{i}{\hbar}(p-p')\cdot r}d\vec{r}$$
$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(r,t)e^{-\frac{i}{\hbar}(p'\cdot r)}d\vec{r}=\int_{-\infty}^{\infty}c(p,t)\delta(p-p')d\vec{p}$$

上式可改写为：

$$c(p,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(r,t)\exp\left[-\tfrac{i}{\hbar}(p\cdot r)\right]d\tau=\int_{-\infty}^{\infty}\psi(r,t)\psi_r(p)d\tau \qquad (21)$$

定义归一化波函数：

$$\psi_r(p)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\exp\left[-\tfrac{i}{\hbar}(p\cdot r)\right] \qquad (22)$$

讨论：

$c(p,t),\psi(r,t)$互为傅立叶变换。$c(p,t)$确定后，$\psi(r,t)$就完全确定，反之亦然。所以$c(p,t),\psi(r,t)$ 是同一个状态的两种不同描述方式。相当于矢量在Hilbert Space中两不同正交系下的表示（representation）。如以坐标为自变量的波函数$\psi_r(p)$为正交归一基，对应为坐标表象，其系数$\psi(r,t)$是坐标表象下的波函数，如以动量为自变量的波函数$\psi_p(r)$ 为正交归一基，对应为动量表象，其系数$c(p,t)$是动量表象下的波函数，表象变换的实质是Hilbert Space中的坐标变换。

容易证明，波函数在不同表象下都是归一的[27]：

$$\int_{-\infty}^{\infty}|c(p,t)|^2\,d\vec{p}=\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(r,t)|^2\,d\vec{r}=1$$

证明：

$$\int_{-\infty}^{\infty}|c(p,t)|^2\,d\vec{p}=\int_{-\infty}^{\infty}c^*(p,t)c(p,t)d\vec{p}=\int_{-\infty}^{\infty}d\vec{p}d\vec{r}d\vec{r}'\psi^*(r,t)\psi(r',t)\frac{e^{\frac{i}{\hbar}p\cdot(r-r')}}{(2\pi\hbar)^3}$$
$$=\int_{-\infty}^{\infty}d\vec{r}d\vec{r}'\psi^*(r,t)\psi(r',t)\delta(r-r')=\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(r,t)\psi(r,t)d\vec{r}=1$$

动量表象下，几率表示式：$w(p,t)=|c(p,t)|^2\,d\vec{p}$

[27]Hilbert Space中矢量的长度不随基矢选择而改变

§7.2 量子力学中的平均值

已知归一化波函数ψ：

(1)位置的平均值：

$\langle r\rangle = \int_V r\psi^*(r)\psi(r)d\tau = \int_V \psi^*(r)r\psi(r)d\tau = \langle\psi|r\,|\psi\rangle$

(2)动量的平均值：

$\langle p\rangle = \sum_k \hbar k\,|C_k|^2 = \sum_{k'k} \hbar k C^*_{k'}C_k\delta_{k'k} = \sum_{k'k} \hbar k C^*_{k'}C_k\,\langle k'\mid k\rangle = \sum_{k'k} C^*_{k'}C_k\,\langle k'|\,\hbar k\,|k\rangle$

(3)算符的平均值：

其中：$|k\rangle = \psi_k = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{ik\cdot r}$，正交归一基；

考虑到，$\frac{\hbar}{i}\nabla\psi_k = \frac{\hbar}{i}\nabla\frac{1}{\sqrt{V}}e^{ikr} = \frac{\hbar}{i}(ik)\frac{1}{\sqrt{V}}e^{ikr} = \hbar k\psi_k$

$$\langle p\rangle = \sum_{k'k} C^*_{k'}C_k\,\langle k'|\,\tfrac{\hbar}{i}\nabla\,|k\rangle = \sum_{k'k}\langle C_{k'}\psi_{k'}|\,\tfrac{\hbar}{i}\nabla\,|C_k\psi_k\rangle = \sum_{k'k}\int_V (C^*_{k'}\psi^*_{k'})\tfrac{\hbar}{i}\nabla\,(C_k\psi_k)\,d\tau$$
$$= \int_V \sum_{k'k}(C^*_{k'}\psi^*_{k'})\,\tfrac{\hbar}{i}\nabla\,(C_k\psi_k)\,d\tau = \int_V\left(\sum_{k'}C^*_{k'}\psi^*_{k'}\right)\tfrac{\hbar}{i}\nabla\left(\sum_k C_k\psi_k\right)d\tau = \langle\psi|\,\tfrac{\hbar}{i}\nabla\,|\psi\rangle$$

其中r和$\frac{\hbar}{i}\nabla$叫坐标表象中的位置和动量算符。

量子力学中常用的算符还有：动能算符$\hat{T}$、角动量算符$\hat{J}$、哈密顿算符$\hat{H}$
一般而言，力学量A的平均值可表示为：

$$\langle A\rangle = \langle\psi|\,\hat{A}\,|\psi\rangle = \int \psi^*\hat{A}\psi d\tau \tag{23}$$

§7.3 不确定关系的数学推导

假设微观粒子在原点附近运动，使：$\langle x\rangle = 0, \langle p_x\rangle = 0$

则均方偏差为：$\left\langle(\Delta x)^2\right\rangle = \left\langle x^2\right\rangle, \left\langle(\Delta p_x)^2\right\rangle = \left\langle p_x^2\right\rangle$

$$\left\langle x^2\right\rangle = \int\psi^* x^2\psi dx$$
$$\left\langle p_x^2\right\rangle = \int\psi^*\left(-\hbar^2\tfrac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\psi dx$$

考虑积分：$I(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty}\left|\alpha x\psi(x) + \frac{d\psi(x)}{dx}\right|^2 dx \geq 0, \alpha\in Real$

$$I(\alpha) = \alpha^2\int_{-\infty}^{\infty}x^2\,|\psi|^2\,dx + \alpha\int_{-\infty}^{\infty}x\left(\psi^*\tfrac{d\psi}{dx} + \tfrac{d\psi^*}{dx}\psi\right)dx + \int_{-\infty}^{\infty}\tfrac{d\psi^*}{dx}\tfrac{d\psi}{dx}dx \geq 0$$

定义：

$A=\int_{-\infty}^{\infty}x^2\left|\psi\right|^2dx=\left\langle x^2\right\rangle$

$B=-\int_{-\infty}^{\infty}x\left(\psi^*\frac{d\psi}{dx}+\frac{d\psi^*}{dx}\psi\right)dx=-\int_{-\infty}^{\infty}x\frac{d}{dx}\left(\psi^*\psi\right)dx=-x\psi^*\psi|_{-\infty}^{\infty}+\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*\psi dx=1$

$C=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\psi^*}{dx}\frac{d\psi}{dx}dx=\psi^*\frac{d\psi}{dx}\Big|_{-\infty}^{\infty}-\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*\frac{d^2\psi}{dx^2}dx=\frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*\left(-\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}\right)\psi dx=\frac{1}{\hbar^2}\left\langle p_x^2\right\rangle$

这里利用了无穷远处波函数为0的条件：$x\psi^*\psi|_{-\infty}^{\infty}=0$，$\psi^*\frac{d\psi}{dx}\Big|_{-\infty}^{\infty}=0$

所以：$I(\alpha)=A\alpha^2-B\alpha+C\geq0$

$$B^2-4AC=1-\frac{4}{\hbar^2}\left\langle x^2\right\rangle\left\langle p_x^2\right\rangle\leq0$$

所以：$\left\langle x^2\right\rangle\left\langle p_x^2\right\rangle\geq\frac{\hbar^2}{4}$，一般可写为：

$$\left\langle(\Delta x)^2\right\rangle\left\langle(\Delta p_x)^2\right\rangle\geq\frac{\hbar^2}{4}\tag{24}$$

公式24, 即不确定关系的严格形式。

§7.4 数学补充：δ函数

δ函数的定义：$\delta(x)=\begin{cases}\infty,x=0\\0,x\neq0\end{cases}$，并满足：$\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\delta(x)dx=\int_{-\infty}^{+\infty}\delta(x)dx=1$，$\varepsilon$是任意非零无限小量。$\delta$函数是某种分布按参数取极限的过程，$\delta$函数不是通常意义的函数，它是广义函数。$\delta$函数是“质点”、“点电荷”、“单位脉冲”等点模型的数学表示。

§7.4.1 δ函数的表示

δ函数的构造不是唯一的，只要满足δ函数的定义，就是δ函数。

例1：钟形分布$\rho_\sigma(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}\exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma}\right)$，在参数$\sigma\to0$极限下，构成$\delta$函数。

首先证明：满足归一条件

定义：$I=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}\exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma}\right)dx$，显然：$I=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}\exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma}\right)dy$

所以：$I^2 = \int\int \frac{1}{2\pi\sigma} \exp\left(-\frac{x^2+y^2}{2\sigma}\right) dxdy$

极坐标变换：$x^2 + y^2 = r^2$，$dxdy = rd\theta dr$，积分限：$r \in [0, \infty]$，$\theta \in [0, 2\pi]$

利用变量变换：$t = \frac{r^2}{2\sigma}$，得到：

$I^2 = \int\int \frac{1}{2\pi\sigma} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma}\right) rd\theta dr = \int_0^\infty \frac{1}{2\sigma} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma}\right) dr^2 = \int_0^\infty \mathrm{e}^{-t} dt = 1$

所以：$I = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma}\right) dx = 1$，满足归一条件。

当x=0时，$\lim\limits_{\sigma\to 0} \rho_\sigma(x=0) \to \infty$；

当$x \neq 0$，$\lim\limits_{\sigma\to 0} \rho_\sigma(x) = \lim\limits_{\sigma\to 0} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \frac{1}{\exp\left(x^2/2\sigma\right)} \to 0$

满足δ函数全部定义，即：

$$\delta(x) = \lim_{\sigma\to 0} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma}\right) \tag{25}$$

如令$\alpha = 1/2\sigma$，式25可改写为：$\delta(x) = \lim\limits_{\alpha\to\infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \exp\left(-\alpha x^2\right)$。

常用δ函数的表示：

- $\delta(x) = \lim\limits_{\alpha\to\infty} \frac{\sin \alpha x}{\pi x}$
- $\delta(x) = \lim\limits_{\alpha\to\infty} \frac{\sin^2 \alpha x}{\pi \alpha x^2}$
- $\delta(x) = \lim\limits_{\varepsilon\to 0} \frac{1}{2\varepsilon} \exp\left(-\frac{|x|}{\varepsilon}\right)$
- $\delta(x) = \frac{1}{\pi} \lim\limits_{\varepsilon\to 0} \frac{\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2}$
- $\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk$

例2：证明$\delta(x) = \lim\limits_{\alpha\to\infty} \frac{\sin \alpha x}{\pi x}$

当$x = 0$时，$\lim\limits_{\alpha\to\infty} \frac{\sin \alpha x}{\pi x} \to \frac{\alpha}{\pi} \to \infty$

当$x \neq 0$时，$\lim\limits_{\alpha\to\infty} \frac{\sin \alpha x}{\pi x}$ 极限不存在，曲线正负震荡的周期无限缩短。

如考虑积分：$\int_{x\neq 0} f(x) \left(\lim\limits_{\alpha\to\infty} \frac{\sin \alpha x}{\pi x}\right) dx = 0$，即对任何可测函数$f(x)$，$x \neq 0$积分贡献正好抵消。在这个意义上，满足条件$x \neq 0$，$\delta(x) \to 0$。

最后证明积分归一：$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin \alpha x}{\pi x} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin \alpha x}{\pi \alpha x} d(\alpha x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin t}{t} dt$

$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin t}{t}dt=2\int_{0}^{\infty}\frac{\sin t}{t}dt=2\int_{0}^{\infty}\frac{e^{it}-e^{-it}}{2it}dt=\frac{1}{i}\int_{0}^{\infty}\frac{e^{it}-e^{-it}}{t}dt$
$=\frac{1}{i}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{it}}{t}dt=\pi$

上式积分最后一步，实轴上有单奇点$t=0$，需要利用留数定理[28]进行计算。

所以：$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin\alpha x}{\pi x}dx=1$

例3：证明$\delta(x)=\frac{1}{\pi}\lim\limits_{\varepsilon\to0}\frac{\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2}$

当$x=0$时，$\lim\limits_{\varepsilon\to0}\frac{\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2}=\lim\limits_{\varepsilon\to0}\frac{\varepsilon}{x^2}\to\infty$

当$x\neq0$时，$\lim\limits_{\varepsilon\to0}\frac{\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2}=0$

只需证明：$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{a}{x^2+a^2}dx=\pi$

变量代换：$x=a\tan\theta$，$dx=a(\sec\theta)^2d\theta$，积分限：$\left[-\frac{\pi}{2},\frac{\pi}{2}\right]$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{a}{x^2+a^2}dx=\int_{-\pi/2}^{\pi/2}\frac{a^2\sec^2\theta}{a^2(\tan^2\theta+1)}d\theta=\int_{-\pi/2}^{\pi/2}d\theta=\pi$$

例4：柯西主值

$\frac{1}{x\pm i\varepsilon}=\frac{x\mp i\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2}=\frac{x}{x^2+\varepsilon^2}\mp\frac{i\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2}$

积分：$\lim\limits_{\varepsilon\to0}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{f(x)}{x\pm i\varepsilon}dx=\lim\limits_{\varepsilon\to0}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{f(x)x}{x^2+\varepsilon^2}dx\mp i\lim\limits_{\varepsilon\to0}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{f(x)\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2}dx$

第2项可写为：$i\lim\limits_{\varepsilon\to0}\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\frac{\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2}dx=i\lim\limits_{\varepsilon\to0}\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\pi\delta(x)dx=i\pi f(0)$

第1项可写作：$\lim\limits_{\varepsilon\to0}\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\frac{x}{x^2+\varepsilon^2}dx=\lim\limits_{\varepsilon\to0}\left(\int_{-\infty}^{-\varepsilon}f(x)\frac{dx}{x}+\int_{\varepsilon}^{\infty}f(x)\frac{dx}{x}+\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}f(0)\frac{x}{x^2+\varepsilon^2}dx\right)$

其中：$\lim\limits_{\varepsilon\to0}\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}f(0)\frac{x}{x^2+\varepsilon^2}dx=0$

定义柯西主值为：$P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{f(x)}{x}dx=\lim\limits_{\varepsilon\to0}\left(\int_{-\infty}^{-\varepsilon}\frac{f(x)}{x}dx+\int_{\varepsilon}^{\infty}\frac{f(x)}{x}dx\right)$

积分可写为：$\lim\limits_{\varepsilon\to0}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{f(x)}{x\pm i\varepsilon}dx=P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{f(x)}{x}dx\mp i\pi f(0)$

可概括为：

$$\lim_{\varepsilon\to0}\frac{1}{x\pm i\varepsilon}=P\frac{1}{x}\mp i\pi\delta(x)\tag{26}$$

§7.4.2 δ函数的性质：

- $\delta(-x)=\delta(x)$

[28]参考梁昆淼《数学物理方法》，高等教育出版社

- $\delta(\alpha x)=\frac{1}{|\alpha|}\delta(x)$
- $\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\delta(x)dx=f(0)$
- $\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\delta(x-a)dx=f(a)$
- 如果$\varphi(x)=0$的实根$x_k(k=1,2,3,...)$全是单根，则：$\delta\left[\varphi(x)\right]=\sum\limits_{k}\frac{\delta(x-x_k)}{|\varphi'(x_k)|}$

§7.4.3 δ函数的构造

任何一组正交归一完备函数集$\{\psi_n(x)\}$都可用来构成δ函数：$\delta(x-x')=\sum\limits_{n}\psi_n^*(x')\psi_n(x)$

任意波函数ψ都可以表示为正交归一完备函数集$\psi_n(x)$的展开[29]：

$\psi(x)=\sum\limits_{n}c_n\psi_n(x),\ c_n=\langle\psi_n\mid\psi\rangle=\int\psi_n^*(x')\psi(x')dx'$

$$\psi(x)=\sum_{n}\langle\psi_n\mid\psi\rangle\,\psi_n(x)=\sum_{n}\left(\int\psi_n^*(x')\psi(x')dx'\right)\psi_n(x)=\int\left(\sum_{n}\psi_n^*(x')\psi_n(x)\right)\psi(x')dx'$$

与$\psi(x)=\int\delta(x-x')\psi(x')dx'$比较，$\delta(x-x')=\sum\limits_{n}\psi_n^*(x')\psi_n(x)$。

阅读与思考

- 阅读梁昆淼《数学物理方法》，第五章：傅里叶变换。

[29]参考：曾谨言《量子力学卷I》第729页

8 薛定谔方程

“自然科学不是自然本身，而是人和自然关系的一部分，因而就依赖于人。” 海森堡

一个微观粒子的运动状态可以用波函数ψ来描述，有了波函数就可求得力学量的平均值，并与测量值进行比较。现在还缺少一个动力学方程来决定波函数是如何随时间演化的，以及如何由已知条件求解波函数。就象经典电动力学中的Maxwell方程组，可以求出电场、磁场在时空中的分布与传播。

经典电磁波波动方程[30]：$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\left\{\begin{array}{c}\vec{E}\\ \vec{B}\end{array}\right\} = 0$



图 43: 薛定谔

1926年，薛定谔提出波动方程（薛定谔方程）解决了这个问题。

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + U(r)\Psi \tag{27}$$

[30]为什么光子的波动性很容易被观察到，而电子的波动性不容易被观察到，这是由于光子是无相互作用Bose子，可以有许多光子处于同一状态，可以通过宏观尺度上的测量直接认识到光子波函数的性质，因此光子的波动方程早在量子力学提出之前就已经找到。参考曾谨言《量子力学卷I》第66页

薛定谔方程适用范围：

- 非相对论情形；
- 无粒子的产生和湮灭过程；

由于光是相对论的，而且有光子的产生和湮灭，所以薛定谔方程无法描述光子的运动。薛定谔方程也无法描述相对论性电子，这个问题后来是Dirac解决的，Dirac方程显示，有反粒子（正电子）的存在，因此电子和正电子总是成对产生，成对湮没。

§8.1 薛定谔方程的建立

§8.1.1 由平面单色波建立

考虑单色平面波：$\psi(r,t)=\frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}}\exp\left[\frac{i(p\cdot r-Et)}{\hbar}\right]$

$\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{iE}{\hbar}\psi$，所以：$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=E\psi$（$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$是能量算符）

$\frac{\partial\psi}{\partial r}=\frac{ip}{\hbar}\psi$，所以：$-i\hbar\nabla\psi=p\psi$（$-i\hbar\nabla$是动量算符）

所以：$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\psi=\left(E-\frac{p^2}{2m}\right)\psi=0$

即：$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}\Psi$，是自由粒子满足的薛定谔方程，$U(r)=0$情形。

讨论：薛定谔方程方程是线性方程，即：如ψ_1,ψ_2分别是方程的解，则其线形迭加$c_1\psi_1+c_2\psi_2$也是方程的解。由于单色平面波是Hilbert Space 中正交、归一、完备基矢，所以该方程对任意形式的波函数（平面单色波的迭加）也适用。

考虑微观粒子在势场$V(r)$中运动（如：氢原子问题），$E=\frac{p^2}{2\mu}+U(r)$

把能量算符，动量算符分别代入，即可得到单粒子一般形式的薛定谔方程。

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

有时我们也把：$H=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(r)$叫作哈密顿算符

这样薛定谔方程也可写为：$E\Psi=H\Psi$

§8.1.2 由最小作用量原理建立

薛定谔是利用经典力学的哈密顿理论，加上物质波概念，以氢原子为实

例，建立薛定谔方程的[31]。

为推导简单，我们考虑一维问题：

哈密顿（Hamiltonian）可写为：$H=\frac{p^2}{2m}+U(r)$

相应的哈密顿-雅可比方程可写为：$\frac{1}{2m}(\nabla S)\cdot(\nabla S)+U(r)=E$, S是经典作用量，$S=\int Ldt$，拉格朗日：$L=T-V$

薛定谔认为波函数的相位应与经典作用量S相当：$\psi\sim\exp\left[\frac{iS}{\hbar}\right]$

考虑到在量子力学中波函数ψ是复函数，我们把哈密顿-雅可比方程重新写为：

$$\frac{1}{2m}(\nabla S)^*\cdot(\nabla S)+U(r)=E \tag{28}$$

薛定谔对S作了个变换：$S=\frac{\hbar}{i}\ln\psi$，对两边求偏导：$\frac{\partial S}{\partial r}=\frac{\hbar}{i\psi}\frac{\partial\psi}{\partial r}$，代入哈密顿-雅可比方程：

$$\frac{1}{2m}\left(-\frac{\hbar}{i\psi^*}\frac{\partial\psi^*}{\partial r}\right)\cdot\left(\frac{\hbar}{i\psi}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+U(r)=E$$

即：$\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial\psi^*}{\partial r}\right)\cdot\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+[U(r)-E]\psi^*\psi=0$

一般而言，利用最小作用量原理：$\delta S=\delta\int_1^2 Ldt=\delta\int_1^2\tilde{L}drdt=0$，可以求出运动方程(这里$\tilde{L}$ 表示拉格朗日密度)。所以构造适合的变分方程就可求出微观粒子运动方程。

薛定谔利用变分条件：

$$\delta\int_1^2\left\{\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial\psi^*}{\partial r}\right)\cdot\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+[U(r)-E]\psi^*\psi\right\}dr=0$$

求出了薛定谔方程，但为什么选取这个变分条件，薛定谔并未给出解释。薛定谔方程是量子力学的基本假定，不能从更基本的假设和定理推出，所以薛定谔也无法在他的推导中给出变分条件的合理解释。而薛定谔方程的正确性只有与实验进行比较才能下结论。

变分方程中，把自变量：$\psi,\psi^*,\partial\psi/\partial x,\partial\psi^*/\partial r$，看作是广义坐标、广义动量。

所以由欧拉公式：$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial\dot{q}}-\frac{\partial L}{\partial q}=0$（变量对应关系：$t\to r,q\to\psi^*,\dot{q}\to\partial\psi^*/\partial r$）

可求出：$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)-[U(r)-E]\psi=0$，即：$E\psi=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}+U(r)\psi$

[31]参考：曾谨言《量子力学卷II》第98页；金尚年等编《理论力学》第9.3节；

§8.1.3 多粒子体系的薛定谔方程

N粒子体系能量一般可以表示为：$E=\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2\mu}+U(r_1,r_2,...,r_N)$

N粒子体系波函数可表示为：$\Psi(r_1,r_2...,r_N)$

动量、能量算子分别写为：

$$E\to i\hbar\frac{\partial}{\partial t},p_i\to-i\hbar\nabla_i,\nabla_i=\vec{i}\frac{\partial}{\partial x_i}+\vec{j}\frac{\partial}{\partial y_i}+\vec{k}\frac{\partial}{\partial z_i}$$

所以多粒子体系的薛定谔方程为：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=\sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2\mu_i}\nabla_i^2\Psi+U(r_1,r_2...,r_N)\Psi \tag{29}$$

有了这个方程量子多体问题原则上就解决了，但由于计算的复杂性，这个方程实际上并不实用。将量子力学（薛定谔方程）应用于各种物理系统，并发展出适合不同物理系统适用的计算方法和物理概念成为量子力学建立后科学家的主要工作。如：固体物理实际上就是电子在周期势场（平移对称性）中的求解问题。现代凝聚态物理学则在此基础上考虑对称破缺，即平移对称性被打破，周期条件不成立。

$U(r_1,r_2...,r_N)$可作集团展开进行处理，即把多体相互作用化为，单体势、二体势、三体势等求和的形式，并在此基础上进行近似处理（如：分离变量、重整化等）。

$$U(r_1,r_2...,r_N)=\sum_{i=1}^{N}V(r_i)+\frac{1}{2}\sum_{i,j}V(r_i,r_j)+\frac{1}{3!}\sum_{i,j,k}V(r_i,r_j,r_k)+...$$

§8.2 粒子流密度和粒子数守恒

根据波函数统计解释：$w(r,t)=\psi^*(r,t)\psi(r,t)$

$$\frac{\partial w}{\partial t}=\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}+\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi$$

由薛定谔方程：$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi+U(r)\psi$，$U(r)$是实函数

所以：$\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla^2\psi+\frac{U(r)}{i\hbar}\psi$，

对上式取复共轭：$\frac{\partial\psi^*}{\partial t}=-\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla^2\psi^*-\frac{U(r)}{i\hbar}\psi^*$

所以：$\frac{\partial w}{\partial t}=\frac{i\hbar}{2\mu}\left(\psi^*\left(\nabla^2\psi\right)-\left(\nabla^2\psi^*\right)\psi\right)$

利用：

$$\nabla\cdot[\psi^*(\nabla\psi)]=(\nabla\psi^*)\cdot(\nabla\psi)+\psi^*\left(\nabla^2\psi\right)$$
$$\nabla\cdot[(\nabla\psi^*)\psi]=\left(\nabla^2\psi^*\right)\psi+(\nabla\psi^*)\cdot(\nabla\psi)$$

得到：$\psi^*\left(\nabla^2\psi\right)-\left(\nabla^2\psi^*\right)\psi=\nabla\cdot[\psi^*(\nabla\psi)]-\nabla\cdot[(\nabla\psi^*)\psi]=\nabla\cdot[\psi^*(\nabla\psi)-(\nabla\psi^*)\psi]$

所以：$\frac{\partial w}{\partial t}=\frac{i\hbar}{2\mu}\left(\psi^*\left(\nabla^2\psi\right)-\left(\nabla^2\psi^*\right)\psi\right)=\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla\cdot[\psi^*(\nabla\psi)-(\nabla\psi^*)\psi]$

定义几率流密度：$J=-\frac{i\hbar}{2\mu}[\psi^*(\nabla\psi)-(\nabla\psi^*)\psi]$

得到连续性方程：

$$\frac{\partial w}{\partial t}+\nabla\cdot J=0 \tag{30}$$

这个方程也可写为积分形式：$\int_V\frac{\partial w}{\partial t}d\tau+\oint_S J\cdot dS=0$。即：单位体积增加的几率等于流入单位体积表面几率流之和[32]，几率守恒。

与此类似，我们还可定义：

质量流密度 $J_\mu=\mu J=\frac{i\hbar}{2}[(\nabla\psi^*)\psi-\psi^*(\nabla\psi)]$

质量守恒定律 $\frac{\partial w_\mu}{\partial t}+\nabla\cdot J_\mu=0$，$(w_\mu=\mu w\ )$

电荷流密度 $J_e=eJ=\frac{ie\hbar}{2\mu}[(\nabla\psi^*)\psi-\psi^*(\nabla\psi)]$

电荷守恒定律 $\frac{\partial w_e}{\partial t}+\nabla\cdot J_e=0$，$(w_e=ew\ )$

波函数的标准条件：由于几率密度和几率流密度应当连续，否则会出现粒子积累效应。所以波函数应满足三个条件：有限性、连续性、单值性。这三个条件叫波函数的标准条件。

§8.3 定态薛定谔方程

如：$U(r)$中不含时间，薛定谔方程可用分离变量法化简：$\psi(r,t)=\psi(r)f(t)$

$$\frac{i\hbar}{f}\frac{df}{dt}=\frac{1}{\psi}\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi+U(r)\psi\right]=E$$

关于t的微分方程：

$$\frac{i\hbar}{f}\frac{df}{dt}=E$$

[32]流出为“正”，流入为“负”

其解为：$f(t)=C\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)$，其中$C$是常数。

关于r的微分方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi+U(r)\psi=E\psi \tag{31}$$

其解为：$\psi(r)$

所以：$\psi(r,t)=\psi(r)\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)$

在这种状态能量具有确定值，所以称为定态，对应波函数称为定态波函数，在定态中几率密度、几率流密度都与时间无关，公式31称为定态薛定谔方程。

解定态薛定谔方程：$\hat{H}\psi(r)=E(r)$，可求得波函数：$\psi(r)$

这种类型方程称为本征值方程，E称为算符H的本征值，对应的ψ 称为算符H的本征函数。通过求解能量本征值方程，氢原子的能量只能取分立的数值，所以能量量子化在薛定谔的理论中是解本征值方程的自然结果，所以薛定谔认为不应把量子化作为量子力学的基本假设，他提出薛定谔方程的系列论文题目则是《量子化是本征值问题》。一般而言，本征值既可能连续，也可能是分立（$\{E_n\}$）的。

§8.4 克莱因-戈登方程

利用相对论粒子能量动量关系：$E^2=p^2c^2+m_0^2c^4$

我们可以得到相对论粒子满足的波动方程（克莱因-戈登方程）：

$$-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial t^2}\psi(r,t)=\left(-\hbar^2c^2\nabla^2+m_0^2c^4\right)\psi(r,t) \tag{32}$$

当$m_0=0$时（光子），克莱因-戈登方程退化为Maxwell方程组之一的形式（Maxwell方程组中有电场分量和磁场分量）。由于Maxwell方程是电磁场方程，不是单个粒子的方程（光强正比于光子数目）。这启发我们，与薛定谔方程不同，克莱因-戈登方程本质是个场方程，由于其波函数只对应一个分量，所以克莱因-戈登方程描述了自旋为0的场方程。

9 一维定态问题

“科学所关注的只是可观察的事物。” 狄拉克



图 44: 1927年索尔维会议参加者, 这里有很多创立量子力学的物理学家。

§9.1 一维定态的一般性质

设微观粒子质量m，沿x轴运动，势能为V(x)，薛定鄂方程为：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t)=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)\right]\psi(x,t) \tag{33}$$

定态，系统具有确定能量E，波函数可以表示为：$\psi(x,t)=\psi(x)\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)$

波函数$\psi(x)$满足：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]\psi(x)=E\psi(x) \tag{34}$$

或写为：$\psi''+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E-V(x)\right]\psi=0$，是二阶齐次线性微分方程。

在量子力学中，势能V(x)取实数：$V^*(x)=V(x)$

性质1：如$\psi(x)$是一维定态薛定鄂方程的解，对应能量本征值为E，则$\psi^*(x)$也是一维定态薛定鄂方程的解，对应能量也为E。

证明：$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]\psi(x) = E\psi(x)$，方程左右两边取复共轭，利用：$V^*(x)=V(x)$

$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]\psi^*(x) = E^*\psi^*(x) = E\psi^*(x)$，$E^*=E$[33]

性质2：如能级E非简并，对应能量本征函数总可取为实函数。

证明：能级非简并，$\psi(x)$，$\psi^*(x)$描述同一个量子态，最多可相差一个常数因子：

$$\psi(x) = C\psi^*(x) = C\left(C\psi^*(x)\right)^* = CC^*\psi(x) = |C|^2\psi(x)$$

$|C|^2=1, C=e^{i\alpha}, \alpha\in real$，可以取$\alpha=0$，$C=1, \psi(x)=\psi^*(x)$

即$\psi(x)$可取实函数。

性质3：如势函数V(x)具有空间反演对称，V(-x)=V(x)，如$\psi(x)$是一维定态薛定谔方程的一个解，能量本征值为E，则$\psi(-x)$也是方程的解，对应能量本征值也是E。

证明：$x\to -x$，$\frac{d^2}{d(-x)^2}=\frac{d^2}{dx^2}, V(-x)=V(x)$

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

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

性质4：如势函数V(x)具有空间反演对称，V(-x)=V(x)，则对任意一个能量本征值E，存在一组完备解，其中每个波函数都有确定的宇称（奇偶性）。

证明：如$\psi(x)$是解，则$\psi(-x)$也是解，对应能量本征值都是E。可以用$\psi(x)$，$\psi(-x)$构造具有确定宇称的波函数：

$$\begin{aligned} f(x) &= \psi(x)+\psi(-x) = f(-x) \\ g(x) &= \psi(x)-\psi(-x) = -g(-x) \end{aligned}$$

$f(x)$，$g(x)$也是方程的解，对应能量本征值为E。

§9.2 练习：无限高势阱

质量为m的粒子在一维无限高势阱中运动：

$$V(x)=\begin{cases} 0, x\in(0,a) \\ \infty, x\notin(0,a) \end{cases}$$

- 列出粒子的薛定谔方程；

[33]物理上允许的能量取值应为实数。

- 求出归一化波函数；求出粒子在空间中的几率分布$w(x)=\psi^*(x)\psi(x)dx$，并与“经典粒子”在空间中的出现几率进行比较；证明波函数的正交归一性：$\langle n \mid m\rangle=\delta_{m,n}$
- 求出粒子能量表达式；基态能量是多少？与经典粒子能量$E_k=\frac{p^2}{2m}$进行比较，说明在大量子数($n\to\infty$)时，粒子能量与经典粒子能量相符。
- 假设粒子在不同能级间跃迁，能量以光子形式放出$h\nu=E_2-E_1$，求光谱的红限（频率最小光子对应的波长）是多少?
- $\psi=\psi_n$时，$\langle x\rangle=?,\langle p_x\rangle=?$

若粒子束缚在边长为a，b，c的三维盒子中运动：

$$V(x,y,z)=\begin{cases}0,x\in(0,a),y\in(0,b),z\in(0,c)\\ \infty,others\end{cases}$$

- 列出粒子的薛定谔方程，利用分离变量法($\psi(x,y,z)=\psi(x)\psi(y)\psi(z)$)求解薛定谔方程；
- 求出归一化波函数；并验证波函数的正交性：$\langle n,m,l\mid n',m',l'\rangle=\delta_{nn'}\delta_{mm'}\delta_{ll'}$
- 求出粒子能量表达式；
- 假设$a=b=c$，粒子基态能量是多少，写出归一化的基态波函数；粒子第一激发态能量是多少，并写出对应归一化波函数；（第一激发态能级是三重简并的，即相同能量本征值对应三个不同波函数或量子态）
- 求出第二激发态，第三激发态，第四激发态能级能量，并分别说明它们的能级是几重简并的。
- 费米子（Fermion）按泡利不相容原理，不能占据相同的量子态，假设有2个无自旋费米子（即不考虑自旋简并，每个量子态只能由一个费米子占据），不考虑无自旋费米子之间相互作用，求系统基态能是多少？
- 玻色子（Boson）不服从泡利不相容原理，可以占据相同量子态，在低温下，玻色子趋于占据最低能级，假设有2个玻色子，不考虑他们之间的相互作用，求系统基态能是多少？

解：

(1)粒子薛定谔方程：$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]\psi(x)=E\psi(x)$

当$x\in(0,a)$时，$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x)$，即：

$$\psi''(x)+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x)=0 \tag{35}$$

当$x\notin(0,a),V(x)\to\infty$，即$x\notin(0,a),\psi(x)=0$（否则，$\langle\psi|V(x)|\psi\rangle\to\infty$，不是物理解）

针对$x \in (0,a)$区域，求解方程 35

令$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$，则方程 35化为：

$$\psi'' + k^2\psi = 0 \tag{36}$$

$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$是方程 36的解，别代表向x轴正向和x轴负向传播的平面波。

边界条件：

$x = 0$，$\psi(0) = A + B = 0$，即：$A = -B$

$x = a$，$\psi(a) = Ae^{ika} + Be^{-ika} = A(e^{ika} - e^{-ika}) = 2iA\sin ka = 0$，即：$\sin ka = 0$

即：$ka = n\pi, n = 1, 2...$，$k = \frac{n\pi}{a}$

所以波函数为：$\psi(x) = A\left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right) = 2iA\sin kx = C\sin kx$，$k = \frac{n\pi}{a}$

(2)波函数归一化：

$\int_0^a |C|^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right)dx = \int_0^a \frac{|C|^2}{2}\left(1 - \cos\frac{2n\pi x}{a}\right)dx = \frac{|C|^2 a}{2} = 1$

所以：$|C| = \sqrt{\frac{2}{a}}$

归一化波函数可写为：$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}, n = 1, 2, ...$

正交性：$\langle n \mid m\rangle = \int_0^a \frac{2}{a}\sin\frac{n\pi x}{a}\sin\frac{m\pi x}{a}dx = \int_0^a \frac{2}{a}\left(-\frac{1}{2}\right)\left(\cos\frac{(n+m)\pi x}{a} - \cos\frac{(n-m)\pi x}{a}\right)dx$

利用三角和差与积公式：$\sin\alpha\sin\beta = -\frac{1}{2}\left(\cos(\alpha+\beta) - \cos(\alpha-\beta)\right)$

当$n \neq m$时，$\langle n \mid m\rangle = 0$；$n = m$时，$\langle n \mid m\rangle = \int_0^a \frac{1}{a}dx = 1$

空间分布几率：$w(x) = \psi^*\psi dx = \frac{2}{a}\sin^2\frac{n\pi x}{a}dx$

经典粒子空间分布几率：$w(x) = \frac{dt}{T} = \frac{dx/v}{T} = \frac{dx/v}{a/v} = \frac{1}{a}dx$

即：经典粒子出现几率是“平均分布”的，而量子情形则与粒子具体位置有关。

(3)能级：$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, n = 1, 2, ...$

基态能量对应最低能量，$E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$

经典动能：$E_k = \frac{p^2}{2m}$，连续取值，从0到无穷大，而量子情形只能取分立值（量子化）。

大量子数时，$\Delta E(n) = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}\left[(n+1)^2 - n^2\right] = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(2n+1)$

$n \to \infty, \frac{\Delta E(n)}{E_n} = \frac{2n+1}{n^2} \sim \frac{2}{n} \to 0,$

即在大量子数时，能级间距与能级本身比较是可以忽略不计的，即具有“准连续”性。另外：$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = \frac{(\hbar k)^2}{2m}$，具有和经典粒子一样的形式，只是取值是分立的。所以：在大量子数（$n \to \infty$）时，粒子能量与经典粒子能量相符。

(4)相邻能级能量差：$\Delta E(n) = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}\left[(n+1)^2 - n^2\right] = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(2n+1)$

$n = 1$时，能级差最小：$h\nu = h\frac{c}{\lambda} = \frac{3\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$

所以：$\lambda_{\max} = \frac{2ma^2hc}{3\pi^2\hbar^2}$

(5)平均位置、平均动量：

$\langle x\rangle = \langle n|\, x\,|n\rangle = \int_0^a \frac{2}{a} x \sin^2\frac{n\pi x}{a} dx = \int_0^a \frac{x}{a}\left(1 - \cos\frac{2n\pi x}{a}\right) dx = \frac{1}{a}\frac{a^2}{2} = \frac{a}{2}$

$\langle p_x\rangle = \langle n|\, \hat{p}_x\,|n\rangle = \int_0^a \frac{2}{a}\sin\frac{n\pi x}{a}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)\sin\frac{n\pi x}{a} dx = 0$

动量平均值为0，$\sin kx = \frac{e^{ikx} - e^{-ikx}}{2i}$可看作振幅相同传播方向相反平面波（或动量$\hbar k$自由粒子），所以平均为0。

(6)三维薛定谔方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x,y,z)\right]\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \tag{37}$$

取直角坐标系，$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

当$x \in (0,a), y \in (0,b), z \in (0,c)$，方程 37化为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\right]\psi(x)\psi(y)\psi(z) = E\psi(x)\psi(y)\psi(z) \tag{38}$$

定义：$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$，

方程 38化为：$\psi_x''\psi_y\psi_z + \psi_x\psi_y''\psi_z + \psi_x\psi_y\psi_z'' + k^2\psi_x\psi_y\psi_z = 0$

两边同时除$\psi_x\psi_y\psi_z$

$\frac{\psi_x''}{\psi_x} + \frac{\psi_y''}{\psi_y} + \frac{\psi_z''}{\psi_z} + k^2 = 0$

即：$\frac{\psi''(x)}{\psi(x)} + k_x^2 = 0, \frac{\psi''(y)}{\psi(y)} + k_y^2 = 0, \frac{\psi''(z)}{\psi(z)} + k_z^2 = 0$，$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$

解的形式与一维类似：

$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}, n = 1,2,...$
$\psi(y) = \sqrt{\frac{2}{b}}\sin\frac{m\pi y}{b}, m = 1,2,...$
$\psi(z) = \sqrt{\frac{2}{c}}\sin\frac{l\pi z}{c}, l = 1,2,...$

(7)归一化波函数：

$\psi(x,y,z)=\sqrt{\frac{8}{abc}}\sin\frac{n\pi x}{a}\sin\frac{m\pi y}{b}\sin\frac{l\pi z}{c}$

正交关系：

$\langle n,l,m\mid n',l',m'\rangle=\frac{8}{abc}\int_0^a\sin\frac{n\pi x}{a}\sin\frac{n'\pi x}{a}dx\int_0^b\sin\frac{m\pi y}{a}\sin\frac{m'\pi y}{a}dy\int_0^c\sin\frac{l\pi z}{a}\sin\frac{l'\pi z}{a}dz$

每个积分都与1D情形一样，所以$\langle n,m,l\mid n',m',l'\rangle=\delta_{nn'}\delta_{mm'}\delta_{ll'}$

(8)能级：

$k^2=k_x^2+k_y^2+k_z^2=\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2+\left(\frac{m\pi}{b}\right)^2+\left(\frac{l\pi}{c}\right)^2$

所以：$E_{n,l,m}=\frac{\hbar^2}{2m}\left[\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2+\left(\frac{m\pi}{b}\right)^2+\left(\frac{l\pi}{c}\right)^2\right]$

(9)$a=b=c$，

基态能量：$E_{111}=\frac{3\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$

$\psi_{111}=\sqrt{\frac{8}{a^3}}\sin\frac{\pi x}{a}\sin\frac{\pi y}{a}\sin\frac{\pi z}{a}$

第一激发态：$E_{211}=E_{121}=E_{112}=\frac{6\hbar^2\pi^2}{2ma^2}=\frac{3\hbar^2\pi^2}{ma^2}$

对应波函数有三个：

$\psi_{211}=\sqrt{\frac{8}{a^3}}\sin\frac{2\pi x}{a}\sin\frac{\pi y}{a}\sin\frac{\pi z}{a}$
$\psi_{121}=\sqrt{\frac{8}{a^3}}\sin\frac{\pi x}{a}\sin\frac{2\pi y}{a}\sin\frac{\pi z}{a}$
$\psi_{112}=\sqrt{\frac{8}{a^3}}\sin\frac{\pi x}{a}\sin\frac{\pi y}{a}\sin\frac{2\pi z}{a}$

(10)

第二激发态：$E_{221}=E_{122}=E_{212}=\frac{9\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$, (简并度=3) [34]

第三激发态：$E_{311}=E_{131}=E_{113}=\frac{11\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$, (简并度=3)

第四激发态：$E_{222}=\frac{12\hbar^2\pi^2}{2ma^2}=\frac{6\hbar^2\pi^2}{ma^2}$. (非简并)

(11)2个无自旋费米子组成系统的基态能：

$E=E_{111}+E_{211}=E_{111}+E_{121}=E_{111}+E_{112}=\frac{9\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$

(12)2个玻色子组成系统的基态能：

$E=2E_{111}=\frac{3\hbar^2\pi^2}{ma^2}$

[34]如果一个能级对应一个波函数，则称能级是非简并的；如果一个能级对应多个不同的波函数，则称能级是简并的，有几个不同波函数对应于同一个能级，则该能级的简并度就是几。

10 线性谐振子

“要真正懂得我们在这个世界所看到的几乎所有现象背后，自然到底在干什么，我们非违背常识不可。” 费曼

势函数：$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$，可描述：双原子分子振动、晶格振动（声子）、电磁辐射（光子）等。固体中原子的振动：考虑一维原子链，某原子在平衡位置附近的运动，$\Delta x \ll a$（a为原子最近邻间距。）

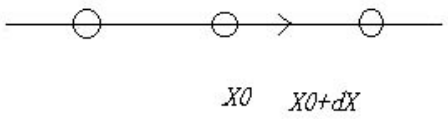


图 45: 原子在平衡位置附近振动。

原子势能在平衡位置x_0附近可按泰勒级数展开：

$$U(x) = U(x_0) + \frac{\partial U}{\partial x}\Big|_{x_0}\Delta x + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\Big|_{x_0}\Delta x^2 + ...$$

x_0是平衡位置，满足：$\frac{\partial U}{\partial x}\Big|_{x_0} = 0$, $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\Big|_{x_0} > 0$。弹性系数可定义为：

$$k = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = m\omega^2$$

原子的总哈密顿量可写为：

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \tag{39}$$

$U(x)$展开式中第一项$U(x_0)$是常数，可从哈密顿量39中略去不写。

§10.1 经典情形

根据经典力学的哈密顿理论[35]，正则方程可写为：

$$\begin{cases} \dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} \\ \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -m\omega^2 x \end{cases} \tag{40}$$

所以：$p = m\dot{x}$，$\dot{p} = m\ddot{x} = -m\omega^2 x$

[35]参考：金尚年等编《理论力学》第8章

得到运动方程：$m\ddot{x}+m\omega^2x=0$，即：$\ddot{x}+\omega^2x=0$

解的一般形式为：$x=A\sin(\omega t+\delta)$，这里A为振幅，δ为初位相。不妨设：$\delta=0$，则有：

$$\begin{cases} x=A\sin\omega t \\ \dot{x}=\omega A\cos\omega t \\ \ddot{x}=-\omega^2A\sin\omega t \end{cases}$$

所以能量为：

$$\begin{cases} T=\frac{1}{2}m\dot{x}^2=\frac{1}{2}m\omega^2A^2\cos^2\omega t \\ V=\frac{1}{2}m\omega^2x^2=\frac{1}{2}m\omega^2A^2\sin^2\omega t \\ E=T+V=\frac{1}{2}m\omega^2A^2 \end{cases}$$

振幅A与总能量的关系：$A=\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$。可见在经典情形下，能量取值范围为从零到无穷大，振幅相应为从零到无穷大。

粒子在位置x处的几率为：$w(x)dx=\frac{dt}{T/2}$，这里$T=\frac{2\pi}{\omega}$是振动周期。所以：

$w(x)dx=\frac{2\omega}{2\pi}dt=\frac{\omega}{\pi}\frac{dt}{dx}dx=\frac{\omega}{\pi}\frac{dx}{\dot{x}}=\frac{\omega}{\pi}\frac{dx}{\omega A\cos\omega t}=\frac{dx}{\pi A\cos\omega t}=\frac{dx}{\pi A\sqrt{1-(x/A)^2}}$

经典情形下，几率密度为：$w(x)=\frac{1}{\pi A\sqrt{1-(x/A)^2}}$

可见经典情形下粒子出现几率密度分布呈U形，粒子在平衡位置附近几率密度最小，在最大振幅处($\pm A$)几率密度最大(趋于无穷大)。

§10.2 量子情形

量子力学下，哈密顿量39表示为：

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{m\omega^2x^2}{2} \tag{41}$$

V(x)不含t，哈密顿41可表示为定态薛定谔方程的形式：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)+\frac{m\omega^2x^2}{2}\psi(x)=E\psi(x) \tag{42}$$

在方程两边同时乘以$\frac{2}{\hbar\omega}$：

$$\frac{2}{\hbar\omega}\cdot\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x)+\frac{2}{\hbar\omega}\cdot\left(E-\frac{m\omega^2x^2}{2}\right)\psi(x)=0$$

得到：$\frac{\hbar}{m\omega}\psi''(x)+\left(\frac{2E}{\hbar\omega}-\frac{m\omega x^2}{\hbar}\right)\psi(x)=0$，定义：$\alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$，$\lambda=\frac{2E}{\hbar\omega}$

得到：$\frac{1}{\alpha^2}\psi''(x)+\left(\lambda-\alpha^2x^2\right)\psi(x)=0$

引入无量纲变量：$\xi=x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}=\alpha x,\alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$；则：$d\xi=\alpha dx,d\xi^2=\alpha^2dx^2$。

方程可改写为：

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2}+\left(\lambda-\xi^2\right)\psi(\xi)=0 \tag{43}$$

对方程43定性讨论：

1. $\xi\to\pm\infty,V\to\infty,|\psi|\to0$，$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2}=\xi^2\psi(\xi)$，$\psi\sim\exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right)$，为指数型衰减；
2. $\xi\to0,V\to0$，ψ应为正弦（sin）或余弦（cos）型的。

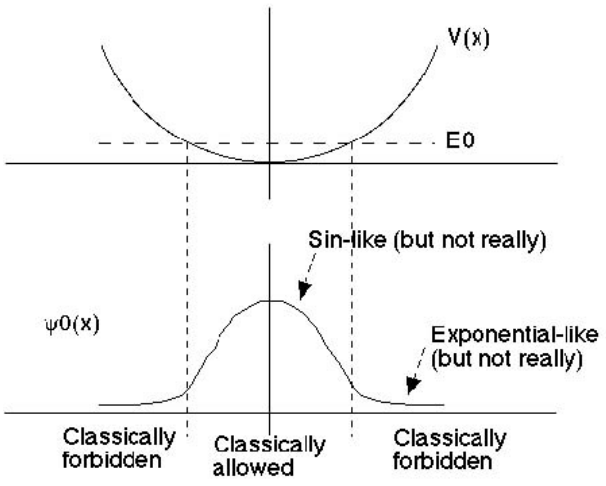


图 46: 线性谐振子波函数的定性行为

基于以上分析，我们把待求波函数解表示为：$\psi(\xi)=e^{-\frac{\xi^2}{2}}H(\xi)$，所以：

$$\frac{d\psi}{d\xi}=-\xi e^{-\frac{\xi^2}{2}}H(\xi)+e^{-\frac{\xi^2}{2}}\frac{dH(\xi)}{d\xi}=\left(-\xi H+H'\right)e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$
$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2}=\left(-H-\xi H'+H''\right)e^{-\frac{\xi^2}{2}}-\xi\left(-\xi H+H'\right)e^{-\frac{\xi^2}{2}}=\left(-H+\xi^2H-2\xi H'+H''\right)e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

所以：$\left(-H+\xi^2H-2\xi H'+H''\right)e^{-\frac{\xi^2}{2}}+\left(\lambda H-\xi^2H\right)e^{-\frac{\xi^2}{2}}=0$

即：

$$H'' - 2\xi H' + (\lambda - 1) H = 0 \tag{44}$$

常微分方程44称为厄密方程[36]，可用级数解法求解，令：$H(\xi) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \xi^\nu$

$$\begin{aligned} H'(\xi) &= a_1 + 2a_2\xi + ... + (\nu+1) a_{\nu+1}\xi^\nu + ... \\ H''(\xi) &= 2a_2 + 6a_3\xi + ... + (\nu+2)(\nu+1) a_{\nu+2}\xi^\nu + ... \end{aligned}$$

方程44化为：

$$\begin{aligned} &2a_2 + 6a_3\xi + ... + (\nu+2)(\nu+1) a_{\nu+2}\xi^\nu + ... \\ &-2\xi \left[a_1 + 2a_2\xi + ... + (\nu+1) a_{\nu+1}\xi^\nu + ...\right] \\ &+ (\lambda - 1) \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \xi^\nu = 0 \end{aligned}$$

考虑含ξ^ν的项：

$$\xi^\nu \left[(\nu+2)(\nu+1) a_{\nu+2} - 2\nu a_\nu + (\lambda - 1) a_\nu\right] = 0$$

可得到关系：

$$a_{\nu+2} = \frac{2\nu - \lambda + 1}{(\nu+2)(\nu+1)} a_\nu \tag{45}$$

如已知a_0、a_1，根据关系45可分别计算出所有含ξ^ν偶数幂项和含ξ^ν奇数幂项的系数。

假设级数展开包括无穷项，则：$\nu \to \infty \Rightarrow \frac{a_{\nu+2}}{a_\nu} = \frac{2\nu-\lambda+1}{(\nu+2)(\nu+1)} \to \frac{2}{\nu}$

由于：$e^{\xi^2} = 1 + \frac{\xi^2}{1!} + \frac{\xi^4}{2!} + ... + \frac{\xi^\nu}{(\frac{\nu}{2})!} + \frac{\xi^{\nu+2}}{(\frac{\nu}{2}+1)!} + ...$

其系数之比在$\nu \to \infty$时：$\frac{(\frac{\nu}{2})!}{(\frac{\nu}{2}+1)!} = \frac{1}{(\frac{\nu}{2}+1)} \to \frac{2}{\nu}$

可见若$H(\xi)$包含无穷项，其在$\xi \to \infty$时，发散速度与e^{ξ^2}相同，由波函数的定义：$\psi(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}} H(\xi)$，$|\psi| \propto e^{\frac{\xi^2}{2}} \to \infty$，这是不可以的。

因此$H(\xi)$的级数展开只能包含有限项，即可展开为多项式的形式。

如：$\lambda = 2n+1$，则$a_n \neq 0$，$a_{n+2} = a_{n+4} = ... = 0$。

同时令：$a_0 = 0$（即全部偶数项系数为0），或$a_1 = 0$（即全部奇数项系数为0），可保证$a_{n+1} = a_{n+3} = ... = 0$，这样对确定本征值$\lambda = 2n +$

[36]参考：梁昆淼编《数学物理方法》第487页

1，$H(\xi)$最多只能展开到第n项，记作$H_n(\xi)$，称为厄密多项式（Hermite Polynomials）。$H_n(\xi)$满足公式：

$$\frac{d^2H_n}{d\xi^2}-2\xi\frac{dH_n}{d\xi}+2nH_n=0 \tag{46}$$

由于$H_n(\xi)$只含有ξ^ν的奇次幂或偶次幂，$H_n(\xi)$有确定的奇偶性，$H_n(-\xi)=(-1)^n H_n(\xi)$，所以：$\psi_n(-x)=(-1)^n\psi_n(x)$（n偶，偶宇称，n奇，奇宇称；）

由$\lambda=2n+1=\frac{2E}{\hbar\omega}$，得到能量本征值：

$$E_n=\left(n+\tfrac{1}{2}\right)\hbar\omega,(n=0,1,2...) \tag{47}$$

厄密多项式的微分表示式为[37]：

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

厄密多项式$H_n(\xi)$还满足递推关系：

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

波函数用厄密多项式表示：$\psi_n(\xi)=e^{-\frac{\xi^2}{2}}H_n(\xi)=e^{-\frac{\xi^2}{2}}(-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n}{d\xi^n}e^{-\xi^2}$，$\xi=\alpha x$

归一化：$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x)\psi_n(x)dx=\frac{N_n^2}{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(\xi)\psi_n(\xi)d\xi=1$

积分$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(\xi)\psi_n(\xi)d\xi$为：

$$\begin{aligned}&\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(\xi)\psi_n(\xi)d\xi=\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\xi^2}H_n^2(\xi)d\xi\\&=(-1)^n\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\xi^2}H_n(\xi)e^{\xi^2}\frac{d^n\left(e^{-\xi^2}\right)}{d\xi^n}d\xi=(-1)^n\int_{-\infty}^{\infty}H_n(\xi)\frac{d^n\left(e^{-\xi^2}\right)}{d\xi^n}d\xi\\&=(-1)^n H_n(\xi)\frac{d^{n-1}e^{-\xi^2}}{d\xi^{n-1}}\Big|_{-\infty}^{\infty}+(-1)^{n+1}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dH_n(\xi)}{d\xi}\frac{d^{n-1}e^{-\xi^2}}{d\xi^{n-1}}d\xi=0+...\\&=(-1)^{2n}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d^nH_n(\xi)}{d\xi^n}\cdot e^{-\xi^2}d\xi=(-1)^{2n}2^n n!\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\xi^2}d\xi=2^n n!\sqrt{\pi}\end{aligned}$$

归一化常数：$N_n=\left(\frac{\alpha}{2^n n!\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}$

---

[37] 令：$u=e^{-\xi^2}$, $\frac{du}{d\xi}=-2\xi u$, 则：$\frac{d^{n+2}u}{d\xi^{n+2}}=-2\xi\frac{d^{n+1}u}{d\xi^{n+1}}-2(n+1)\frac{d^nu}{d\xi^n}$。

若：$\frac{d^nu}{d\xi^n}=(-1)^n e^{-\xi^2}H_n(\xi)$

则：$\frac{d^{n+1}u}{d\xi^{n+1}}=(-1)^n(-2\xi)e^{-\xi^2}H_n+(-1)^n e^{-\xi^2}H_n'$

所以：$\frac{d^{n+2}u}{d\xi^{n+2}}=-2(-1)^n\left(e^{-\xi^2}+\xi(-2\xi)e^{-\xi^2}\right)H_n+(-1)^n(-2\xi)e^{-\xi^2}H_n'+(-1)^n(-2\xi)e^{-\xi^2}H_n'+(-1)^n e^{-\xi^2}H_n''$

化简后：$H_n''-2\xi H_n'+2nH_n=0$，即：$H_n(\xi)=(-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n}{d\xi^n}e^{-\xi^2}$满足这个微分方程。

所以厄密多项式可表示为：$H_n(\xi)=(-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n}{d\xi^n}e^{-\xi^2}$

归一化波函数为：$\psi_n(x)=N_n e^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}}H_n(\alpha x)$

最低级的几个厄密多项式为：

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

相应最低级的几个谐振子波函数为：

$$\begin{cases} \psi_0(x)=\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}e^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}} \\ \psi_1(x)=\left(\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\alpha x e^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}} \\ \psi_2(x)=\left(\frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\left(2\alpha^2x^2-1\right)e^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}} \\ \psi_3(x)=\left(\frac{3\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\alpha x\left(\frac{2}{3}\alpha^2x^2-1\right)e^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}} \\ \cdots \end{cases}$$

§10.3 讨论

1. 谐振子能量量子化，$E_{n+1}-E_n=\hbar\omega$，与普郎克假设一致；
2. 基态能不为0，$E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega$，称为零点能。零点能可用不确定原理说明：

   $\bar{x}=0,\bar{p}=0$，$\begin{cases} \overline{\Delta p^2}=\overline{(p-\bar{p})^2}=\overline{p^2}-\bar{p}^2=\overline{p^2} \\ \overline{\Delta x^2}=\overline{(x-\bar{x})^2}=\overline{x^2}-\bar{x}^2=\overline{x^2} \end{cases}$

   由不确定关系：$\overline{p^2}\cdot\overline{x^2}\geq\frac{\hbar^2}{4}\Rightarrow\overline{x^2}\geq\frac{\hbar^2}{4\overline{p^2}}$

   所以：$\bar{H}=\overline{\frac{p^2}{2m}+\frac{m\omega^2x^2}{2}}=\frac{\overline{p^2}}{2m}+\frac{m\omega^2}{2}\overline{x^2}\geq\frac{\overline{p^2}}{2m}+\frac{m\omega^2}{2}\frac{\hbar^2}{4\overline{p^2}}\geq2\sqrt{\frac{m\omega^2\hbar^2}{16m}}=\frac{1}{2}\hbar\omega$

   即不确定原理要求最小能量为$\frac{1}{2}\hbar\omega$。

3. 几率密度：以基态为例，归一化波函数：$\psi_0=\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}e^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}}$

   $w(x)\,dx=|\psi_0(x)|^2\,dx=\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}e^{-\alpha^2x^2}$，几率密度最大值出现在$x=0$处，这与经典情形是截然不同的。

   当$n\to\infty$，量子情形与经典情形逐渐接近，区别在于量子情形几率密度$|\psi_n|^2$是迅速振荡的，而经典情形则是一平滑曲线，就其平均效果而言[38]，当$n\to\infty$时，量子情形趋于经典情形。

[38] $n\to\infty$时，几率密度振荡速度趋于无穷，我们作任何经典意义上的物理测量都依赖于具体的物理仪器或物理过程，其“反应速度”不可能是无穷快的，因此我们只能获得平均意义上的测量结果。

4. 量子情形时，粒子可出现在能量小于势能的区域，这是经典情形不允许的。粒子在能量E小于势垒高度时仍能出现的现象，称为隧道效应。

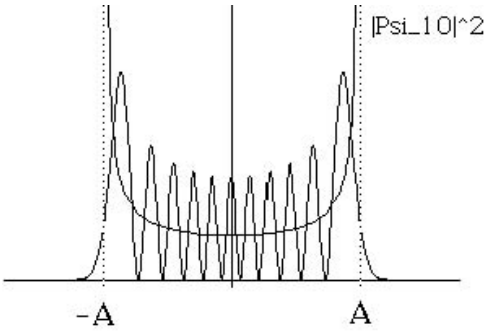


图 47: 一维谐振子粒子出现几率密度分布，经典与量子情形的比较

11 势垒穿透

“纯科学的发展，人们在更高境界的科学思维所做的努力总会在应用技术领域中得到反映。” 德布洛意

一维“无限深势阱”和“线性谐振子”是束缚态问题，具有分立的能量本征值。如具有确定动量和能量的粒子由无穷远入射，与“有限高”一维势阱相互作用(或称发生散射)，又传播到无穷远处。由于粒子在全空间都可能出现，所以波函数是无法归一化的，我们只需求出粒子相对几率密度、几率流密度即可。

§11.1 连续条件

根据波函数的统计解释，要求$|\psi|$单值，不一定要求ψ是连续的；粒子数守恒，要求几率流密度连续，不一定要求ψ'是连续的。

由薛定谔方程出发，可讨论ψ和ψ'的连续性，

$$\psi'' + \tfrac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(x)\right]\psi = 0$$

不同的势$V(x)$表征不同的物理系统，所以$V(x)$决定ψ'的连续性。

$$\psi'' = -\tfrac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(x)\right]\psi$$

考虑$x=0$处, ψ'的连续性：$\psi'(\varepsilon)-\psi'(-\varepsilon) = \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\psi''dx = \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} -\tfrac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(x)\right]\psi dx$

定态薛定谔，能量为确定值，ψ有限，所以：$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} E\psi dx \to 0$

考虑积分：$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} V(x)\psi dx$，

如$V(x)$连续，$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} V(x)\psi dx \to 0$, ψ'连续。

如$V(x)$不连续，跃变值有限，$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} V(x)\psi dx = V_0\psi(x_0)2\varepsilon \to 0$，$\psi'$连续。

如$V(x)$不连续，跃变值无限，$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} V(x)\psi dx$发散，$\psi'$不连续（无限高势阱）。

如$V(x)$在$(-\varepsilon,\varepsilon)$含奇异点（$\delta$函数），$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} V(x)\psi dx = \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} V_0\delta(x)\psi dx = V_0\psi(x_0)$，$\psi'$不连续；（$\delta$势阱）

考虑波函数在$x=0$处的连续性：

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

如ψ'连续，$\psi(\varepsilon) - \psi(-\varepsilon) \to 0$，即：$\psi$连续；

如ψ'不连续，ψ'跃变为有限值，$\psi(\varepsilon) - \psi(-\varepsilon) = \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\psi' dx \to 0$，即$\psi$连续；

如ψ'不连续，ψ'跃变为无限或含奇异性，ψ不连续；在考虑波函数连续条件时，要时刻注意回到原始的物理条件，即："势函数"、"波函数的统计解释"、"连续性方程30"和"薛定谔方程27"去考虑，而不能根据经验想当然。

§11.2 台阶势

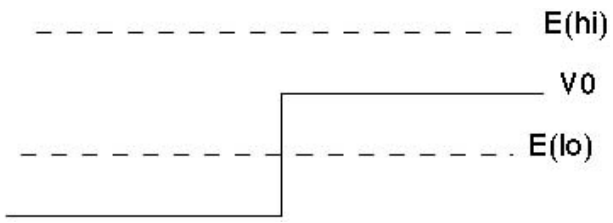


图 48: 台阶势，势垒高度为V_0

首先讨论经典粒子在台阶势场中的运动：

若$E < V_0$，粒子被全部反射（$R = 1$）；若$E > V_0$，粒子全部透射（$T = 1$），但粒子运动速度会变小。($v = \sqrt{\frac{2(E-V_0)}{m}}$)

量子情形：

$(1)E < V_0$：

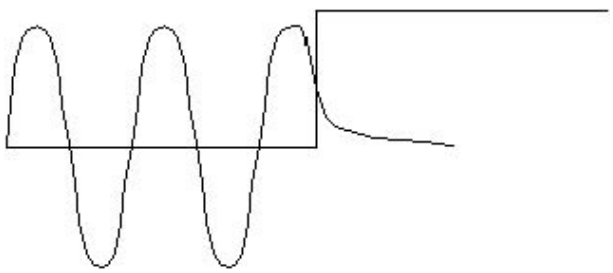


图 49: 量子情形，$E < V_0$波函数的分布

对波函数的解作定性分析：左侧为正弦型振荡，右侧为指数型衰减，波无法向前传播，所以透射系数为0，对应全部反射，类似光学中的全反射现象。但粒子在能量E小于势垒高度时仍能出现。在全反射现象中，电磁场在折射介质中也有分布，但呈指数型衰减，所以不能传播，对应透射系数也是0。

对$x > 0$，$x < 0$分别列出薛定谔方程：

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi, x < 0 \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = (E - V_0)\,\psi, x > 0 \end{cases}$$

可化简为：

$$\begin{cases} \psi'' + k^2\psi = 0, k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \\ \psi'' - \beta^2\psi = 0, \beta^2 = \frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2} \end{cases}$$

波函数的解可写为：

$$\begin{cases} \psi_I = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \\ \psi_{II} = Ce^{-\beta x} \end{cases}$$

其中A，B，C是待定系数，可通过边界条件将它们确定。

由于势垒是有限高的，所以波函数及其导数在$x = 0$处连续：

$$\begin{cases} A + B = C \\ A - B = i\frac{\beta}{k}C \end{cases}$$

由此可得：

$$\begin{cases} 2B = C\left(1 - i\frac{\beta}{k}\right) \\ 2A = C\left(1 + i\frac{\beta}{k}\right) \end{cases}$$

化简后，可得：

$$\begin{cases} C = \frac{2A}{1+i\frac{\beta}{k}} \\ B = \left(\frac{A}{1+i\frac{\beta}{k}}\right)\left(1 - i\frac{\beta}{k}\right) = \frac{A\left(1-i\frac{\beta}{k}\right)^2}{1+\left(\frac{\beta}{k}\right)^2} \end{cases}$$

入射粒子流密度，反射粒子流密度可表示为：

$$\begin{cases} J_{in} = \frac{i\hbar}{2m}\left(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi\right) = \frac{\hbar k}{m}\left|A\right|^2 \\ J_{re} = -\frac{\hbar k}{m}\left|B\right|^2 \end{cases}$$

由于：$\left|B\right|^2 = \left|\frac{1-2i\frac{\beta}{k}-\left(\frac{\beta}{k}\right)^2}{1+\left(\frac{\beta}{k}\right)^2}\right|^2 \left|A\right|^2 = \frac{\left[1-\left(\frac{\beta}{k}\right)^2\right]^2+4\left(\frac{\beta}{k}\right)^2}{\left[1+\left(\frac{\beta}{k}\right)^2\right]^2}\left|A\right|^2 = \frac{\left[1+\left(\frac{\beta}{k}\right)^2\right]^2}{\left[1+\left(\frac{\beta}{k}\right)^2\right]^2}\left|A\right|^2 = \left|A\right|^2$

所以，反射系数：$R = \frac{J_{re}}{J_{in}} = 1$，透射系数：$T = 1 - R = 0$

(2)$E > V_0$：

定态薛定谔方程可写为：

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi, x<0 \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V_0\psi = E\psi, x>0 \end{cases}$$

可化简为：

$$\begin{cases} \psi'' + k_1^2\psi = 0, k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, x<0 \\ \psi'' + k_2^2\psi = 0, k_2^2 = \frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}, x>0 \end{cases}$$

波函数可写为：

$$\begin{cases} \psi_I = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \\ \psi_{II} = Ce^{ik_2x} \end{cases}$$

在$x=0$处，列出波函数及其导数连续的边界条件：

$$\begin{cases} A+B=C \\ ik_1A - ik_1B = ik_2C \Rightarrow k_1(A-B) = k_2C \end{cases}$$

所以：$k_2(A+B) - k_1(A-B) = 0 \Rightarrow A(k_1-k_2) = B(k_1+k_2)$

所以：$\frac{B}{A} = \frac{k_1-k_2}{k_1+k_2}$,

反射系数：$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \left(\frac{k_1-k_2}{k_1+k_2}\right)^2$

透射系数：$T = 1-R = \frac{4k_1k_2}{(k_1+k_2)^2}$

由边界条件：$A+B=C$，可解出：$A + A\left(\frac{k_1-k_2}{k_1+k_2}\right) = C \Rightarrow A\left(\frac{2k_1}{k_1+k_2}\right) = C$

所以：$\frac{C}{A} = \frac{2k_1}{k_1+k_2}$

思考题：为什么：$T \neq \left|\frac{C}{A}\right|^2 = \frac{4k_1^2}{(k_1+k_2)^2}$

§11.3 势垒穿透

假设质量为m的粒子在势场$V(x)$中运动。

$$V(x) = \begin{cases} V_0, x\in(0,a) \\ 0, \text{others} \end{cases}$$

若$E<V_0$，波函数可写为：

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1e^{ikx} + A_2e^{-ikx}, x<0 \\ B_1e^{\alpha x} + B_2e^{-\alpha x}, x\in[0,a] \\ Ce^{ikx}, x>a \end{cases}$$

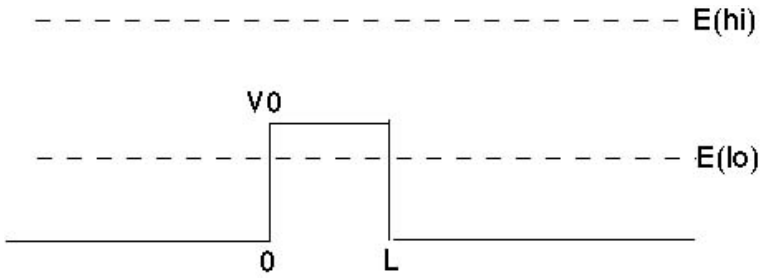


图 50: 粒子在高度为V_0的势垒中运动

其中：$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}, \alpha^2=\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}$

粒子几率流密度可表示为：

$$
\begin{aligned}
&J_{in}=\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi\nabla\psi^*-\psi^*\nabla\psi\right)=\frac{\hbar k}{m}\left|A_1\right|^2=v\left|A_1\right|^2\\
&J_{re}=-\frac{\hbar k}{m}\left|A_2\right|^2=-v\left|A_2\right|^2\\
&J_{out}=\frac{\hbar k}{m}\left|C\right|^2=v\left|C\right|^2
\end{aligned}
$$

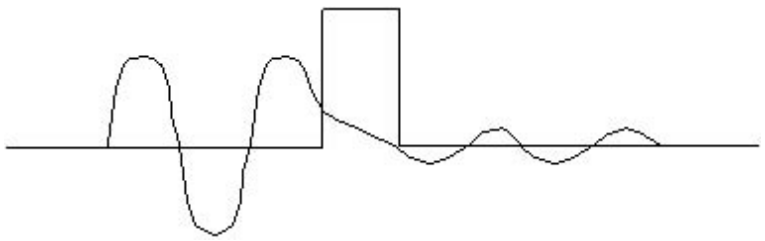


图 51: 粒子在高度为V_0的势垒中运动：波函数

对$x=0$和$x=a$，分别列出波函数满足的边界条件：

$x=0$时，

$$
\begin{cases}
A_1+A_2=B_1+B_2\\
ikA_1-ikA_2=\alpha B_1-\alpha B_2, ik\left(A_1-A_2\right)=\alpha\left(B_1-B_2\right)
\end{cases}
$$

$x=a$时，

$$
\begin{cases}
B_1e^{\alpha a}+B_2e^{-\alpha a}=Ce^{ika}\\
\alpha B_1e^{\alpha a}-\alpha B_2e^{-\alpha a}=ikCe^{ika}, \alpha\left(B_1e^{\alpha a}-\alpha B_2e^{-\alpha a}\right)=ikCe^{ika}
\end{cases}
$$

5个未知量(A_1, A_2, B_1, B_2, C)，4个方程，方程组联立解得：

$$\begin{cases} \frac{C}{A_1} = \frac{2ik\alpha e^{-ika}}{(k^2-\alpha^2)sh(\alpha a)+2ik\alpha ch(\alpha a)} \\ \frac{A_2}{A_1} = \frac{\left(k^2+\alpha^2\right)sh(\alpha a)}{(k^2-\alpha^2)sh(\alpha a)+2ik\alpha ch(\alpha a)} \end{cases}$$

反射系数与透射系数为：

$$\begin{cases} T = \left|\frac{C}{A_1}\right|^2 = \frac{4k^2\alpha^2}{(k^2-\alpha^2)^2\sinh^2(\alpha a)+4k^2\alpha^2\cosh^2(\alpha a)} = \frac{4k^2\alpha^2}{(k^2+\alpha^2)^2\sinh^2(\alpha a)+4k^2\alpha^2} \\ R = \left|\frac{A_2}{A_1}\right| = 1-T = \frac{\left(k^2+\alpha^2\right)^2\sinh^2(\alpha a)}{(k^2+\alpha^2)^2\sinh^2(\alpha a)+4k^2\alpha^2} \end{cases}$$

若$E > V_0$，我们也可类似地求出反射和透射系数。

§11.4 WKB近似

在势垒的反射、透射系数公式中，如果：$\alpha a = \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}a \gg 1$，透射系数可近似表示为：$T = T_0 \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m\left(V_0-E\right)}\cdot a\right)$

对任意形状势函数：$V(x) > E$

$$T = T_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(V(a)-E)}dx}\cdot e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(V(a+dx)-E)}dx}\ldots = T_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\int_a^b\sqrt{2m(V(x)-E)}dx} \tag{48}$$

这就是WKB近似，也叫准经典近似，即$\hbar \to 0$极限下的解[39]。

§11.5 扫描隧道显微术

扫描隧道显微术(STM, scanning tunneling microscope)是一种新型表面分析仪器，其原理如图，量子系统可看作是宽度为L的势垒，隧穿电流（正比于粒子流密度）随间距L的变化而变化十分敏锐，测出透射电流的变化，即可知道固体表面的“形貌”(相当于在测量固体表面的“等高线”)。扫描隧道显微术是1981年由宾尼(G. Binnig)和罗拉尔(H. Rohrer)[40]发明的，可获得$0.01nm$的纵向分辨率，它不仅可以应用于真空环境，而且可用于大气环境(大气STM技

[39]假设波函数：$\psi = \exp\left(\frac{iS}{\hbar}\right)$，是薛定谔方程：$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi + V(x)\psi = E\psi$的解
波函数一阶导数：$\frac{d\psi}{dx} = \frac{i}{\hbar}\psi\frac{dS}{dx}$
二阶导数：$\frac{d^2}{dx^2}\psi = \frac{d}{dx}\left(\frac{i}{\hbar}\psi\frac{dS}{dx}\right) = \frac{i}{\hbar}\left(\frac{d\psi}{dx}\frac{dS}{dx}+\psi\frac{d^2S}{dx^2}\right) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2\left(\frac{dS}{dx}\right)^2\psi + \frac{i}{\hbar}\frac{d^2S}{dx^2}\psi$
代入薛定谔方程：$\frac{1}{2m}\left(\frac{dS}{dx}\right)^2 + \frac{\hbar}{i}\frac{1}{2m}\frac{d^2S}{dx^2} = E - V(x)$，在$\hbar \to 0$，$E > V(x)$条件下：
$\frac{1}{2m}\left(\frac{dS}{dx}\right)^2 = E - V(x)$，即：$\left(\frac{dS}{dx}\right)^2 = 2m\left(E-V(x)\right)$
所以：$\frac{dS}{dx} = \sqrt{2m\left(E-V(x)\right)}$，对$x$积分：$S = \int_x\sqrt{2m\left(E-V(x)\right)}dx + \text{Const}$
透射系数：$T \sim v\left|\psi^2\right| \sim T_0\exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_x\sqrt{2m\left(E-V(x)\right)}dx\right)$，即WKB近似48。

[40]宾尼和罗拉尔因此获得了1986年诺贝尔物理奖。

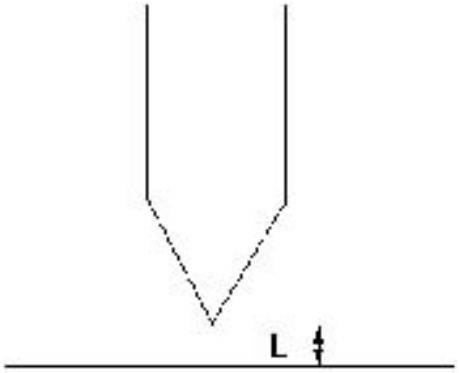


图 52: 扫描隧道显微镜示意

术)和液体环境(电解质STM技术)下。近10多年来，扫描隧道显微术发展非常迅速，还发展出原子力显微术(AFM, atomic force microscopy)和磁力显微术(MFM, magnetic force microscopy)。目前STM，AFM，MFM等都已发展为商品。

实验物理学家最早是使用X射线衍射固体表面的，德布洛意在1945年巴黎“表面状态研究”会议闭幕式上的讲演中曾讲过威尼斯总督的故事，以赞叹纯粹科学在技术中的应用。“威尼斯的总督从未离开他统治的城市。由于某个机会使他来到凡尔塞路易十四的宫廷。当路易问他在凡尔塞最繁荣昌盛的此时此刻最使他欣赏的是什么，他回答道：‘我在这个城市里发现了我自己。”’

要理解量子力学的真正意义，我们就必须了解量子力学在现代技术中的应用。

阅读与思考

- **扫描隧道显微术：**到图书馆查阅近年的*Science*，*Nature*，*Physics Today*等杂志，了解扫描隧道显微术的原理和应用，并写出读书报告。

习题

1. 已知粒子波函数$\psi = N\exp\left\{-\frac{|x|}{2a}-\frac{|y|}{2b}-\frac{|z|}{2c}\right\}$，试求：(1)归一化常数$N$；(2)粒子的$x$坐标在0到$a$之间的几率；(3)粒子的$y$坐标和$z$坐标分别在$-b\to+b$和$-c\to+c$之间的几率。

2. 证明波函数：

$$\psi_n = \begin{cases} A\sin\frac{n\pi}{2a}(x+a), |x|<a \\ 0, |x|\geq a \end{cases}$$

中的归一化常数是：$A=\frac{1}{\sqrt{a}}$

3. 由2N个正弦波组成的有限正弦波列：

$$f(t) = \begin{cases} A\sin\omega_0 t, \left(|t|<\frac{2N\pi}{\omega_0}\right) \\ 0, \left(|t|<\frac{2N\pi}{\omega_0}\right) \end{cases}$$

求其傅里叶变换系数$F(\omega)$。

4. 求证：$\delta(x)=\frac{1}{\pi}\int_0^\infty(\cos kx)\,dk$

5. 证明在定态中，几率流密度与时间无关。

6. 由下列两定态波函数计算几率流密度：(1)$\psi_1=\frac{e^{ikr}}{r}$，(2)$\psi_2=\frac{e^{-ikr}}{r}$。从所得结果说明$\psi_1$表示向外传播的球面波，$\psi_2$表示向内（即向原点）传播的球面波。

7. 一粒子在一维势场中运动：

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

求粒子的能级和对应的波函数。

8. 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。

9. 有限深势阱[41]：粒子在一维势阱中运动，

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

求束缚态$(0<E<U_0)$能级所满足的方程。

10. 求一维谐振子处在第一激发态时几率最大的位置。

11. 一维谐振子处在$\psi(x)=\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}e^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}-\frac{i\omega t}{2}}$，求：(i)势能的平均值；(ii)动量的概率分布函数；(iii)动能的平均值。

[41]参考：曾谨言《量子力学卷I》第88页

12. 一维无限深势阱, $V(x)=\begin{cases}0, x\in(0,a)\\ \infty, x\notin(0,a)\end{cases}$，微观粒子质量为$m$，能量本征值为：$E_n=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2$，相应本征函数为：$\psi_n(x,t)=\psi_n(x)e^{-i\frac{E_nt}{\hbar}}=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}e^{-i\frac{E_nt}{\hbar}}$，$n=1,2,...$；

已知$t=0$时，初态波函数为：$\psi(x,0)=A[\psi_1(x)+\psi_2(x)]$；

(1)将初态波函数：$\psi(x,0)=A[\psi_1(x)+\psi_2(x)]$归一化，求出归一化因子$A=?$；

(2)求波函数$\psi(x,t)=?$

(3)求几率密度：$w(x,t)=\psi^*(x,t)\psi(x,t)=?$

(4)求位置的平均值：$\langle x(t)\rangle=\int_0^a\psi^*(x,t)x\psi(x,t)dx=?$

(5)求动量的平均值：$\langle p(t)\rangle=\int_0^a\psi^*(x,t)\hat{p}\psi(x,t)dx=?$

(6)求能量平均值：$\langle H\rangle=\int_0^a\psi^*(x,t)\hat{H}\psi(x,t)dx=?$

13. δ**势阱**：粒子能量大于0，从左向右入射，碰到δ势：$V(x)=V_0\delta(x)$，$V_0>0$。

(1)列出系统定态薛定谔方程；

(2)证明波函数一阶导数在$x=0$处不连续；

(3)假设入射波函数：e^{ikx}，求反射波函数、透射波函数表达式；

(4)求：$\psi(+\varepsilon),\psi'(+\varepsilon),J(+\varepsilon)$；$\psi(-\varepsilon),\psi'(-\varepsilon),J(-\varepsilon)$；并分别说明波函数、波函数一阶导数、几率流密度在奇异点处的连续性（ε为任意小量，$J=\frac{i\hbar}{2m}(\psi\nabla\psi^*-\psi^*\nabla\psi)$：几率流密度）；

(5)求反射系数、透射系数；

若$V(x)=-V_0\delta(x)$；$V_0>0$

(6)寻找束缚态（$E<0$），并求出能量本征值，归一化波函数；

(7)$E>0$，计算在（$x=0$）处的散射，并求出反射系数和透射系数；

14. **范德瓦耳斯势**：分子间的范德瓦耳斯力所产生的势能可以近似地表示为：

$$V(x)=\begin{cases}\infty, x\le 0\\ U_0, x\in(0,a)\\ -U_1, x\in[a,b]\\ 0, x>b\end{cases}$$

求束缚态的能级所满足的方程。

15. 能量为E的平行粒子束以入射角θ射向平面$x=0$，在区域$x<0$，$V=0$，在区域$x>0$，$V=-V_0$，分析粒子束的反射和折射规律，将最后结果用入射角θ 和折射率$n=\sqrt{1+\frac{V_0}{E}}$表示。

16. **δ函数与隧道结** 在量子输运问题中，为了计算的方便，人们常常用δ函数来表示隧道结或杂质。

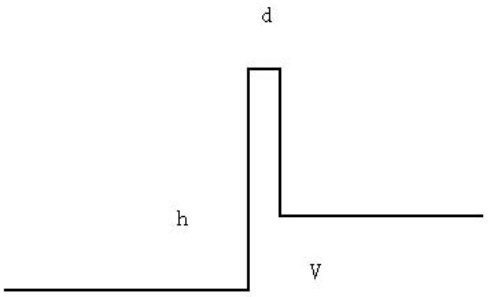


图 53: FM/I/FM隧道结

(1)FM/I/FM(铁磁金属/绝缘体/铁磁金属)隧道结，在左侧铁磁金属区$V_L = 0$，在右侧铁磁金属区$V_R = V$，绝缘体区厚度为$d(d \to 0$是一个薄层)，高度为h，不考虑电子的自旋效应求电子的透射系数。

(2)我们也可把厚度为d，高度为h的绝缘体区用δ函数表示：$V_0\delta(x)$，不考虑电子的自旋效应求电子的透射系数。

考虑FM/M/FM(铁磁/金属/铁磁)隧道结，铁磁/金属，金属/铁磁边界对电子的散射也可用δ函数描述，具体参数如图所示：

$$V(x) = \begin{cases} V_a, x < 0 \\ V_1\delta(x), x = 0 \\ 0, x \in (0, d) \\ V_2\delta(x-d), x = d \\ V_b, x > d \end{cases} \tag{49}$$

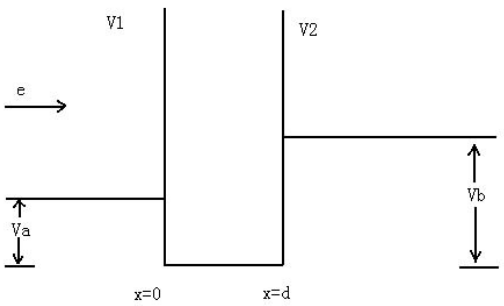


图 54: FM/M/FM隧道结

(3)不考虑电子的自旋效应求FM/M/FM隧道结的透射系数。

17. 电子在半导体量子井中传播，能量为E，在I,III区中电子有效质量为m_1，势垒高度为0；在II区中电子有效质量为m_2，势垒高度为V。列出这个量子力学问题的薛定谔方程及边界条件，并求解透射系数。

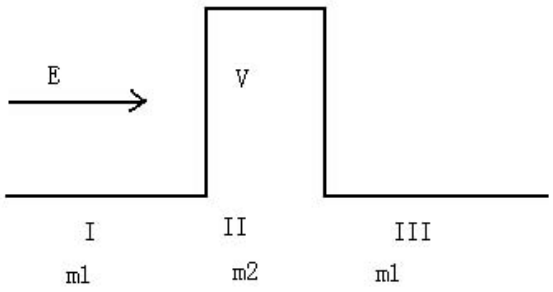


图 55: 半导体量子井

第三部分　力学量与算符

12　算符及其性质

“伟大的数学家已经针对人类思想作出了甚至比文学家还更加不朽的贡献，因为它与语言无关。”　　提奇马什



图 56: 海森堡

在量子力学中，用波函数描写微观粒子运动状态，波函数满足运动方程——薛定谔方程，而力学量则使用算符表示。在已知波函数ψ情况下，力学量算符的平均值：$\left\langle \hat{F} \right\rangle \equiv \overline{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau$就对应力学量的测量值。

§12.1　算符的定义

§12.1.1　算符的定义

u，v是希尔波特空间中两个矢量（两个函数），若存在映射$\hat{O} : u \to v$将一个矢量u映射到另一矢量v，则称映射$\hat{O}$为算符[42]。表示为：$\hat{O}u = v$

例如：$\frac{du}{dx} = v$中$\frac{d}{dx}$就是算符；

[42]即算符作用于函数，使一个函数变为另外的函数。

几个名称的定义：

- **单位算符**：$\hat{\mathrm{I}}u = u$，u是任意函数；
- **零算符**：$\hat{0}u = 0$，u是任意函数；
- 本征值方程：$\hat{O}u = \lambda u$，λ是本征值，u为属于λ的本征函数；

§12.1.2 算符的运算

- **算符相等**：如果：$\hat{O}_1 u = \hat{O}_2 u$，则：$\hat{O}_1 = \hat{O}_2$
- **算符之和**：如果：$\hat{O}u = \hat{O}_1 u + \hat{O}_2 u$，则：$\hat{O} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2$
- **与参数相乘**：如果：$\hat{O}u = \lambda(\hat{O}_1 u)$，则：$\hat{O} = \lambda\hat{O}_1$
- **算符之积**：如果：$\hat{O}u = \hat{O}_1(\hat{O}_2 u)$，则：$\hat{O} = \hat{O}_1\hat{O}_2$

其中u_1, u_2是任意函数，λ是复常数；

算符之和满足交换律、结合律[43]：$A + B = B + A, (A + B) + C = A + (B + C)$

算符之积不满足交换律：$AB \neq BA$，但满足结合律：$(AB)\,C = A\,(BC)$

§12.1.3 算符的对易

- **对易子**：$[A, B] = AB - BA$
- **反对易子**：$\{A, B\} = AB + BA$
- **对易式的性质**：
  $[A, B] = -[B, A]$
  $[A, \lambda] = 0, \lambda \in \mathrm{C}$
  $[A, B + C] = [A, B] + [A, C]$
  $[A, BC] = B\,[A, C] + [A, B]\,C$
  $[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0$
- 对易式和反对易式的关系：
  $[AB, C] = A\,\{B, C\} - \{A, C\}\,B$
  $[A, BC] = \{A, B\}\,C - B\,\{A, C\}$

例1：计算对易关系：$[\hat{x}, \hat{p}_x]$

$\hat{x} = x$，$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$

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

[43]为了书写方便，以下我们也用不带尖帽的字母表示算符。

所以：$[\hat{x},\hat{p}_x]=i\hbar$

类似地：$[\hat{y},\hat{p}_y]=i\hbar$，$[\hat{z},\hat{p}_z]=i\hbar$；$[\hat{x},\hat{p}_y]=0$，$[\hat{p}_x,\hat{p}_y]=0$；.....

一般写为：$[\hat{x}_i,\hat{p}_j]=i\hbar\delta_{ij}$

§12.1.4 波函数的内积

$(\psi,\varphi)=\int\psi^*\varphi d\tau$

内积的性质：

- $(\psi,\psi)\geq 0$
- $(\psi,\varphi)^*=(\varphi,\psi)$
- $(\psi,c_1\varphi_1+c_2\varphi_2)=c_1(\psi,\varphi_1)+c_2(\psi,\varphi_2)$

§12.2 算符的种类

§12.2.1 线性算符

定义：$O(c_1u_1+c_2u_2)=c_1Ou_1+c_2Ou_2$，其中：$u_1,u_2$是任意函数，$c_1,c_2$是任意复常数；

例：动量算符$\hat{p}=\frac{\hbar}{i}\nabla$是线性算符，平方算符不是线性算符$(u_1+u_2)^2\neq u_1^2+u_2^2$；

§12.2.2 逆算符

定义：设$Au=v$，存在算符B使$Bv=u$，则称：A，B互为逆算符：$B=A^{-1},A=B^{-1}$；

性质：

$$\begin{aligned}&A^{-1}A=AA^{-1}=1\\&\left(A^{-1}\right)^{-1}=A\\&(\lambda A)^{-1}=\tfrac{1}{\lambda}A^{-1},\lambda\neq 0\\&(A_1A_2)^{-1}=A_2^{-1}A_1^{-1}\end{aligned}$$

§12.2.3 厄密共轭算符

定义：两个算符A,B满足：$(\psi_1,A\psi_2)=(B\psi_1,\psi_2)$，即：$\int\psi_1^*(A\psi_2)\,d\tau=\int\psi_2(B\psi_1)^*\,d\tau$，则称：$A$，$B$互为厄密共厄算符：$B=A^+,A=B^+$

性质：

$$\begin{aligned}&(A^+)^+ = A\\&(A_1 + A_2)^+ = A_1^+ + A_2^+\\&(\lambda A)^+ = \lambda^* A^+, \lambda \in \mathrm{C}\\&(A_1 A_2)^+ = A_2^+ A_1^+\end{aligned}$$

共轭算符可以定义为转置加复共轭：$O^+ = \widetilde{O^*}$

$$(\psi, O\varphi) = (O^+\psi, \varphi) = (O\varphi, \psi)^* = (O^*\varphi^*, \psi^*) = \left(\widetilde{O^*}\psi, \varphi\right)$$

转置算符定义[44]：$\left(\psi, \tilde{O}\varphi\right) = (\varphi^*, O\psi^*)$

§12.2.4 幺正算符

定义：$U^+U = 1$，$U^+ = U^{-1}$

性质：$(U\psi_1, U\psi_2) = (\psi_1, U^+U\psi_2) = (\psi_1, \psi_2)$

§12.2.5 厄密算符

定义：如$A^+ = A$，则称A为厄密算符；

$$(\psi_1, A\psi_2) = (A\psi_1, \psi_2)$$

性质1：厄密算符本征值是实数；

$A\psi = a\psi$，$(\psi, A\psi) = (A\psi, \psi) = a(\psi, \psi) = a^*(\psi, \psi)$，所以：$a = a^*$

性质2：厄密算符相应于不同本征值的本征矢量必定正交；

$A\psi_m = a_m\psi_m, A\psi_n = a_n\psi_n, a_m \neq a_n$，

$(\psi_m, A\psi_n) = (A\psi_m, \psi_n) = a_n(\psi_m, \psi_n) = a_m^*(\psi_m, \psi_n) = a_m(\psi_m, \psi_n)$，

$a_n(\psi_m, \psi_n) - a_m(\psi_m, \psi_n) = 0, a_n - a_m \neq 0$，所以：$(\psi_m, \psi_n) = 0$

注：厄密算符相应于同一个本征值的各个简并本征矢量并不一定正交，但可以通过各个简并本征矢量的线性迭加构造出一组新的简并本征矢量，使得它们之间是相互正交的。

假设本征值λ_n是f_n重简并的，则有f_n个不同的本征矢量$\{\psi_{\lambda_n,i}\}, i = 1, 2, ..., f_n$；

[44]参考曾谨言《量子力学卷I》第185页

$$A\psi_{\lambda_n,i}=\lambda_n\psi_{\lambda_n,i},i=1,2,...,f_n$$

线性迭加构造f_n个新本征矢，$\varphi_{\lambda_n,j}=\sum_{i=1}^{f_n}c_{ji}\psi_{\lambda_n,i},j=1,2,...,f_n$

新本征矢应是正交归一的：$\int\varphi^*_{\lambda_n,j}\varphi_{\lambda_n,l}d\tau=\delta_{j,l},j=1,2,...,f_n,l=1,2,...,f_n$

由正交归一条件总可解出系数[45]：c_{ji}。

性质3：

两厄密算符之和仍为厄密算符：$(A+B)^+=A^++B^+=A+B$；

两厄密算符之积不一定是厄密算符，仅当两厄密算符对易时，其积是厄密算符；

$$(AB)^+=B^+A^+=BA=AB$$

练习1：如A,B是厄密算符，则$\frac{1}{2}(AB+BA),\frac{1}{2i}(AB-BA)$也是厄密算符；

$\frac{1}{2}(AB+BA)^+=\frac{1}{2}(B^+A^++A^+B^+)=\frac{1}{2}(BA+AB)=\frac{1}{2}(AB+BA)$

$\frac{1}{2i}(AB-BA)=-\frac{1}{2i}(AB-BA)^+=-\frac{1}{2i}(BA-AB)=\frac{1}{2i}(AB-BA)$

练习2：证明动量算符$\hat{p}_x=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$是厄密算符；

$(\psi_1,\hat{p}_x\psi_2)=\frac{\hbar}{i}\int_{-\infty}^{\infty}\psi_1^*\frac{d}{dx}\psi_2dx=\frac{\hbar}{i}\left[\psi_1^*\psi_2\right]_{-\infty}^{\infty}-\frac{\hbar}{i}\int_{-\infty}^{\infty}\psi_2d\psi_1^*$

当$x\to\pm\infty$，$\psi_1^*\psi_2\to0$

所以：$(\psi_1,\hat{p}_x\psi_2)=-\frac{\hbar}{i}\int_{-\infty}^{\infty}\psi_2d\psi_1^*=-\int_{-\infty}^{\infty}\psi_2\frac{\hbar}{i}\frac{d\psi_1^*}{dx}dx=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_2\left(\hat{p}_x\psi_1\right)^*dx=(\hat{p}_x\psi_1,\psi_2)$

当$x\to\pm\infty$，如$\frac{\partial^n}{\partial x^n}\psi\not\to0$，则$\hat{p}^{n+1}$不一定是厄密算符；

$$\begin{aligned}&\left(\psi_1,\hat{p}^{n+1}\psi_2\right)=\left(\tfrac{\hbar}{i}\right)^{n+1}\left(\psi_1,\tfrac{\partial^{n+1}}{\partial x^{n+1}}\psi_2\right)=\left(\tfrac{\hbar}{i}\right)^{n+1}\int_{-\infty}^{\infty}\psi_1^*\tfrac{\partial^{n+1}}{\partial x^{n+1}}\psi_2dx\\&=\left(\tfrac{\hbar}{i}\right)^{n+1}\int_{-\infty}^{\infty}\psi_1^*d\psi_2^{(n)}=\left(\tfrac{\hbar}{i}\right)^{n+1}\left(\left[\psi_2^{(n)}\psi_1^*\right]_{-\infty}^{\infty}-\int_{-\infty}^{\infty}\psi_2^{(n)}d\psi_1^*\right)=...\\&=\left(\tfrac{\hbar}{i}\right)^{n+1}\left(\left[\psi_2^{(n)}\psi_1^*\right]_{-\infty}^{\infty}-\left[\psi_2^{(n-1)}\psi_1^{(1)*}\right]_{-\infty}^{\infty}+...\pm\left[\psi_2\psi_1^{(n)*}\right]_{-\infty}^{\infty}\mp\int_{-\infty}^{\infty}\psi_1^{(n+1)*}\psi_2dx\right)\end{aligned}$$

$x\to\pm\infty$，$\frac{\partial^n}{\partial x^n}\psi\not\to0$，则：$\psi_2^{(n)}\psi_1^*\not\to0$，$\hat{p}^{n+1}$可以不是厄密算符。

算符可用矩阵表示，对应也有：单位矩阵、逆矩阵、转置矩阵、厄密共轭、厄密等概念；

[45]归一条件：f_n个，正交条件：$\frac{1}{2}f_n(f_n-1)$个，待定c_{ji}独立系数个数：$\frac{1}{2}f_n(f_n+1)$

§12.3 力学量用算符表示

在坐标表象下，位置算符：$\hat{r}=r$；动量算符：$\hat{p}=\frac{\hbar}{i}\nabla$。因此动能、势能和哈密顿量的算符也可用$\hat{r},\hat{p}$表示；

算符的定义可进一步推广到任意一个有经典对应的力学量或无经典对应的力学量（如：自旋）。

§12.3.1 有经典对应的力学量

$F(r,p)$保持经典函数关系式不变，但将坐标和动量分别用算符代替；即：$\hat{F}=F(\hat{r},\hat{p})=F(r,\frac{\hbar}{i}\nabla)$；

力学量平均值：

$$\begin{aligned}&\overline{F}=\int\psi^{*}F\left(r,\tfrac{\hbar}{i}\nabla\right)\psi d\tau=\left(\psi,\hat{F}\psi\right)=\langle\psi|\,\hat{F}\,|\psi\rangle\\&=\left(\sum_{m}c_{m}\phi_{m},\sum_{n}\hat{F}c_{n}\phi_{n}\right)=\sum_{m,n}c_{m}^{*}c_{n}\lambda_{n}\left(\phi_{m},\phi_{n}\right)=\sum_{n}\left|c_{n}\right|^{2}\lambda_{n}\end{aligned}$$

练习3：角动量$\vec{L}=\vec{r}\times\vec{p}$的算符表示

算符：$\mathbf{L}=\mathbf{r}\times\mathbf{p}=-i\hbar\mathbf{r}\times\nabla$，取直角坐标系

$$\begin{aligned}\hat{L}_{x}&=y\hat{p}_{z}-z\hat{p}_{y}=\tfrac{\hbar}{i}\left(y\tfrac{\partial}{\partial z}-z\tfrac{\partial}{\partial y}\right)\\\hat{L}_{y}&=z\hat{p}_{x}-x\hat{p}_{z}=\tfrac{\hbar}{i}\left(z\tfrac{\partial}{\partial x}-x\tfrac{\partial}{\partial z}\right)\\\hat{L}_{z}&=x\hat{p}_{y}-y\hat{p}_{x}=\tfrac{\hbar}{i}\left(x\tfrac{\partial}{\partial y}-y\tfrac{\partial}{\partial x}\right)\end{aligned}$$

对易关系：

$$\begin{aligned}&\left[\hat{L}_{x},\hat{L}_{y}\right]=\hat{L}_{x}\hat{L}_{y}-\hat{L}_{y}\hat{L}_{x}=\left(y\hat{p}_{z}-z\hat{p}_{y}\right)\left(z\hat{p}_{x}-x\hat{p}_{z}\right)-\left(z\hat{p}_{x}-x\hat{p}_{z}\right)\left(y\hat{p}_{z}-z\hat{p}_{y}\right)\\&=y\hat{p}_{z}z\hat{p}_{x}+z\hat{p}_{y}x\hat{p}_{z}-y\hat{p}_{z}x\hat{p}_{z}-z\hat{p}_{y}z\hat{p}_{x}-z\hat{p}_{x}y\hat{p}_{z}-x\hat{p}_{z}z\hat{p}_{y}+z\hat{p}_{x}z\hat{p}_{y}+x\hat{p}_{z}y\hat{p}_{z}\\&=\hat{p}_{z}yz\hat{p}_{x}+\hat{p}_{y}zx\hat{p}_{z}-\hat{p}_{x}zy\hat{p}_{z}-\hat{p}_{z}xz\hat{p}_{y}\\&=\left(z\hat{p}_{z}-\hat{p}_{z}z\right)\left(x\hat{p}_{y}-y\hat{p}_{x}\right)=i\hbar\hat{L}_{z}\end{aligned}$$

同理：$\left[\hat{L}_{y},\hat{L}_{z}\right]=\hat{L}_{x}$，$\left[\hat{L}_{z},\hat{L}_{x}\right]=\hat{L}_{y}$

即：

$$\hat{L}\times\hat{L}=\begin{pmatrix}i&j&k\\\hat{L}_{x}&\hat{L}_{y}&\hat{L}_{z}\\\hat{L}_{x}&\hat{L}_{y}&\hat{L}_{z}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\hat{L}_{y}\hat{L}_{z}-\hat{L}_{z}\hat{L}_{y}\\\hat{L}_{z}\hat{L}_{x}-\hat{L}_{x}\hat{L}_{z}\\\hat{L}_{x}\hat{L}_{y}-\hat{L}_{y}\hat{L}_{x}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\hat{L}_{x}\\\hat{L}_{y}\\\hat{L}_{z}\end{pmatrix}$$

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

同理：$\left[\hat{L}_y,\hat{L}^2\right]=0$，$\left[\hat{L}_z,\hat{L}^2\right]=0$

还可证明：$\left[\hat{L}_\alpha,x_\beta\right]=\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}i\hbar x_\gamma$；$\left[\hat{L}_\alpha,\hat{p}_\beta\right]=\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}i\hbar\hat{p}_\gamma$

这里$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$为反对称三维张量, 称为列维-斯维塔(Levi-Civita)记号；

$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}=1$，$\alpha,\beta,\gamma$是$x,y,z$的偶置换；$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}=-1$，$\alpha,\beta,\gamma$是$x,y,z$的奇置换；$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}=0$，有两个或三个指标相同；

§12.3.2 算符的函数

算符$\hat{A}$的函数$F(\hat{A})$可以表示为算符$\hat{A}$的幂级数的形式：$F(\hat{A})=\sum\limits_{n=0}^{\infty}\frac{F^{(n)}(0)}{n!}\hat{A}^n$，其中导数定义同函数$F(x)$的导数定义：$F(x)=\sum\limits_{n=0}^{\infty}\frac{F^{(n)}(0)}{n!}x^n$

练习4：平移算符

首先证明:$\exp\left[a\frac{d}{dx}\right]\psi(x)=\psi(x+a)$

$\exp\left[a\frac{d}{dx}\right]\psi(x)=\sum\limits_{n=0}^{\infty}\frac{a^n\frac{d^n}{dx^n}}{n!}\psi(x)=\sum\limits_{n=0}^{\infty}\frac{a^n\psi^{(n)}(x)}{n!}$

$\psi(x+a)=\sum\limits_{n=0}^{\infty}\frac{a^n\psi^{(n)}(x)}{n!}$

可以定义平移算符为：$\hat{T}(a)=\exp\left[a\frac{d}{dx}\right]=\exp\left[a\frac{i}{\hbar}\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right]=\exp\left[\frac{i\hat{p}a}{\hbar}\right]$

可以证明平移算符是幺正算符：$\hat{T}^{+}\hat{T}=\hat{1}$

§12.4 练习：算符的函数Glauber公式

算符的指数函数可定义为：$\exp\left[\hat{A}\right]=1+\hat{A}+\frac{\hat{A}^2}{2!}+...+\frac{\hat{A}^n}{n!}+...$

(1)证明：$\frac{d}{dt}\exp\left[t\hat{A}\right]=\hat{A}\exp\left[t\hat{A}\right]=\exp\left[t\hat{A}\right]\hat{A}$，$t\in\mathrm{C}$

(2)$\hat{A},\hat{B}$是两个算符，把$\exp\left[\hat{A}\right]$按幂级数直接展开，比较同次幂系数，验证等式：$e^{\hat{A}}\hat{B}e^{-\hat{A}}=\hat{B}+\left[\hat{A},\hat{B}\right]+\frac{1}{2!}\left[\hat{A},\left[\hat{A},\hat{B}\right]\right]+...+\frac{1}{n!}\left[\hat{A},\left[\hat{A},...\left[\hat{A},\hat{B}\right]\right]\right]+...$成立；

(3)定义算符的函数：$\hat{F}(t)=e^{t\hat{A}}\hat{B}e^{-t\hat{A}}$，$t\in \mathrm{C}$

把算符的函数$\hat{F}(t)$按t的幂级数展开：$\hat{F}(t)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{t^n\hat{F}^{(n)}(0)}{n!}$；$\hat{F}^n(0)=\frac{d^n}{dt^n}\hat{F}(t)\Big|_{t=0}$

证明：$\hat{F}(t)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{t^n}{n!}\hat{F}_n$，这里：$\hat{F}_0=\hat{B},\hat{F}_1=\left[\hat{A},\hat{B}\right],\hat{F}_2=\left[\hat{A},\left[\hat{A},\hat{B}\right]\right],...$

如令$t=1$，则得到$e^{\hat{A}}\hat{B}e^{-\hat{A}}=\hat{B}+\left[\hat{A},\hat{B}\right]+\frac{1}{2!}\left[\hat{A},\left[\hat{A},\hat{B}\right]\right]+...+\frac{1}{n!}\left[\hat{A},\left[\hat{A},...\left[\hat{A},\hat{B}\right]\right]\right]+...$

(4)如果：$\left[\hat{A},\left[\hat{A},\hat{B}\right]\right]=\left[\hat{B},\left[\hat{A},\hat{B}\right]\right]=0$，证明Glauber公式：$e^{\hat{A}}e^{\hat{B}}=e^{\hat{A}+\hat{B}}e^{\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]}$；

(4.1)把等式左边$e^{\hat{A}},e^{\hat{B}}$按幂级数直接展开到二次方项，忽略更高次方项；把等式右面：$e^{\hat{A}+\hat{B}}e^{\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]}=e^{\hat{A}+\hat{B}+\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]}$也按幂级数直接展开，忽略更高次方项；验证等式$e^{\hat{A}}e^{\hat{B}}=e^{\hat{A}+\hat{B}}e^{\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]}$成立；

(4.2)令：$\hat{C}=\left[\hat{A},\hat{B}\right]$，$\left[\hat{A},\hat{C}\right]=\left[\hat{B},\hat{C}\right]=0$；反复利用：$[A,BC]=B[A,C]+[A,B]C$，证明：$\left[\hat{A},\hat{B}^n\right]=n\hat{C}\hat{B}^{n-1}$；

并在此基础上证明，$\left[\hat{A},e^{t\hat{B}}\right]=t\hat{C}e^{t\hat{B}}$（提示：把等式左边指数函数按幂级数展开）

(4.3)定义函数：$G(t)=e^{t\hat{A}}e^{t\hat{B}}$，$H(t)=e^{t(\hat{A}+\hat{B})}e^{\frac{1}{2}t^2\hat{C}}$

证明：初始条件：$G_{t=0}=H_{t=0}$，微分关系：$\frac{d}{d}G(t)=G(t)\left(\hat{A}+\hat{B}+t\hat{C}\right)$，$\frac{d}{dt}H(t)=H(t)\left(\hat{A}+\hat{B}+t\hat{C}\right)$

证明：$G(t)=H(t)$，当$t=1$时，得到等式：$e^{\hat{A}}e^{\hat{B}}=e^{\hat{A}+\hat{B}}e^{\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]}=e^{\hat{A}+\hat{B}+\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]}$

解：为简单计，我们用大写字母，如A, B等表示算符，用小写字母t表示参数。

(1)

$\frac{d}{dt}e^{tA}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{d}{dt}\left(\frac{t^nA^n}{n!}\right)=\sum_{n=1}^{\infty}A\frac{t^{n-1}A^{n-1}}{(n-1)!}=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{t^{n-1}A^{n-1}A}{(n-1)!}$
$=Ae^{tA}=e^{tA}A$

(2)

$e^A=1+A+\frac{1}{2!}A^2+...+\frac{1}{n!}A^n+...$
$e^{-A}=1-A+\frac{1}{2!}A^2+...+\frac{(-1)^n}{n!}A^n+...$

代入e^ABe^{-A}得到：

$$
\begin{aligned}
&e^{A}Be^{-A}\\
&=\left(1+A+\tfrac{1}{2!}A^{2}+...+\tfrac{1}{n!}A^{n}+...\right)B\left(1-A+\tfrac{1}{2!}A^{2}+...+\tfrac{(-1)^{n}}{n!}A^{n}+...\right)\\
&=\left(B+AB+\tfrac{1}{2!}A^{2}B+...\tfrac{1}{n!}A^{n}B+...\right)\left(1-A+\tfrac{1}{2!}A^{2}+...+\tfrac{(-1)^{n}}{n!}A^{n}+...\right)\\
&=...=B+[A,B]+\tfrac{1}{2!}[A,[A,B]]+...+\tfrac{1}{n!}[A,[A,...[A,B]]]+...
\end{aligned}
$$

(3)

算符的函数$F(t)=e^{tA}Be^{-tA}$，把它按参数t展开为级数的形式: $F(t)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{t^{n}F^{(n)}(t=0)}{n!}$; 这里$F^{(n)}(t=0)$表示$t=0$时的$n$次导数。

一次导数：$\frac{dF(t)}{dt}=e^{tA}ABe^{-tA}+e^{tA}B(-A)e^{-tA}=e^{tA}[A,B]e^{-tA}$

二次导数：$\frac{d^{2}F(t)}{dt^{2}}=e^{tA}[A,[A,B]]e^{-tA}$

一直计算到n次导数：$\frac{d^{n}F(t)}{dt^{n}}=e^{tA}[A,[A,...[A,B]]]e^{-tA}$, 这里包含有$n$次对易运算.

所以：

$$
\begin{cases}
\left.\frac{dF}{dt}\right|_{t=0}=[A,B]\\
\left.\frac{d^{2}F}{dt^{2}}\right|_{t=0}=[A,[A,B]]\\
...\\
\left.\frac{d^{n}F}{dt^{n}}\right|_{t=0}=[A,[A,...[A,B]]]
\end{cases}
$$

根据定义：$F(t)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{t^{n}}{n!}F_{n}$

求出：$F_{0}=B,F_{1}=[A,B],F_{2}=[A,[A,B]],...$

令$t=1$，

$F(1)=e^{A}Be^{-A}=B+[A,B]+\frac{1}{2!}[A,[A,B]]+...+\frac{1}{n!}[A,[A,...[A,B]]]+...$

(4.1)

$$
\begin{aligned}
&e^{A}=1+A+\tfrac{A^{2}}{2}+O(3)\\
&e^{B}=1+B+\tfrac{B^{2}}{2}+O(3)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&e^{A}e^{B}=1+A+B+\tfrac{A^{2}}{2}+\tfrac{B^{2}}{2}+AB+O(3)\\
&e^{A+B}=1+A+B+\tfrac{1}{2}\left(A^{2}+AB+BA+B^{2}\right)+O(3)\\
&e^{\frac{1}{2}[A,B]}=1+\tfrac{1}{2}[A,B]+O(4)
\end{aligned}
$$

容易验证在展开到二介小量条件下：$e^{A}e^{B}=e^{A+B}e^{\frac{1}{2}[A,B]}$

(4.2)

利用$[A,[A,B]]=0$，$e^{A}Be^{-A}=...=B+[A,B]$

因此：$e^{A}B=Be^{A}+[A,B]e^{A}$

利用：$[A,B]=C$ ，$e^{A}B=Be^{A}+Ce^{A}$

所以：$\left[e^{A},B\right]=Ce^{A}$

类似地，利用$[B,[A,B]]=0$，$e^{tB}Ae^{-tB}=...=A+[B,A]\,t$

所以：$\left[A,e^{tB}\right]=tCe^{tB}$

利用B与C对易，

$$\begin{aligned}&[A,B^{n}]=B\left[A,B^{n-1}\right]+[A,B]\,B^{n-1}\\&=B\left\{B\left[A,B^{n-2}\right]+[A,B]\,B^{n-2}\right\}+[A,B]\,B^{n-1}\\&=...=nCB^{n-1}\end{aligned}$$

直接计算，可得到：$\left[A,e^{tB}\right]=\left[A,\sum\limits_{n=0}^{\infty}\frac{t^{n}B^{n}}{n!}\right]=...=tCe^{tB}$

(4.3)

初条件：$G_{t=0}=H_{t=0}=1$

$G'=\frac{dG(t)}{dt}=e^{tA}Ae^{tB}+e^{tA}Be^{tB}$

利用：$\left[A,e^{tB}\right]=tCe^{tB}$，$Ae^{tB}=e^{tB}A+tCe^{tB}$

代入G' 化简得到：$G'=e^{tA}e^{tB}\left(A+B+tC\right)$

类似地：

$$\begin{aligned}&H'=\frac{dH}{dt}=e^{t(A+B)}\left(A+B\right)e^{\frac{t^{2}}{2}C}+e^{t(A+B)}tCe^{\frac{t^{2}}{2}C}\\&=e^{t(A+B)}e^{\frac{t^{2}}{2}C}\left(A+B\right)+e^{t(A+B)}e^{\frac{t^{2}}{2}C}tC\\&=H\left(t\right)\left(A+B+tC\right)\end{aligned}$$

所以：$\frac{G'}{G}=\frac{H'}{H}=A+B+tC$

积分：

$$\begin{aligned}&\int_{0}^{t}\frac{G'}{G}dt=\int_{0}^{t}\left(\ln G\right)'dt=\left[\ln G\right]_{0}^{t}=\ln G\left(t\right)-\ln G\left(0\right)\\&=\int_{0}^{t}\left(A+B+tC\right)dt=\left(A+B\right)t+\frac{t^{2}}{2}C\end{aligned}$$

所以：$G\left(t\right)=H\left(t\right)=e^{tA}e^{tB}=e^{t(A+B)}e^{\frac{t^{2}}{2}C}=e^{(A+B)t+\frac{t^{2}}{2}C}$

$t=1$代入上式：$e^{A}e^{B}=e^{A+B}e^{\frac{1}{2}[A,B]}=e^{A+B+\frac{1}{2}[A,B]}$

阅读与思考

- 复习：线性代数中矩阵分析部分；（如周士勋《量子力学教程》，附录3 第250页）

13 算符及本征值问题

“量子化，即本征值问题。” 薛定谔



图 57: 1933年，薛定谔与海森堡在诺贝尔颁奖典礼上。

在已知波函数ψ情况下，力学量算符的平均值：$\left\langle \hat{F} \right\rangle \equiv \overline{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi dx$就对应力学量的观测值。

假设在波函数ψ下，力学量F有唯一确定的值，记作$\overline{F}$，则力学量的均方偏差（涨落）$\overline{(\Delta F)^2}$也应为0。

平均值的偏差用算符表示：$\Delta \hat{F} = \hat{F} - \overline{F}$

均方偏差的算符：$\left(\Delta \hat{F}\right)^2 = \left(\hat{F} - \overline{F}\right)^2$, 力学量$F$用厄密算符$\hat{F}$表示，$\hat{F}^+ = \hat{F}$，$\Rightarrow \Delta \hat{F}^+ = \Delta \hat{F}$

$$\overline{(\Delta F)^2} = \int \psi^* \left(\Delta \hat{F}\right)^2 \psi dx = \int \left(\Delta \hat{F} \psi\right)^* \left(\Delta \hat{F} \psi\right) dx = \int \left|\Delta \hat{F} \psi\right|^2 dx = 0$$

$$\Delta \hat{F} \psi = 0, \Rightarrow \left(\hat{F} - \overline{F}\right) \psi = 0$$

即：$\hat{F}\psi = \overline{F}\psi$，由于$F$在波函数$\psi$下有唯一确定的值，不妨令：$\overline{F} = F$

方程：$\hat{F}\psi = F\psi$，称为本征方程。

数学上把求解这类方程的问题称为本征值问题，方程的解称为本征函数，对应的实数称为本征值。本征值就是力学量可能取的数值，在本征函数代表的本征态中，力学量只能取唯一确定的数值，即本征函数对应的本征值。通常本征值可以完全分立取值（分立谱，如：线性谐振子），连续取值（连续谱，如：平面波），分段连续取值（分段连续谱，如：固体能带结构），或分立连续兼而有之（有限深势阱）。

可以证明：在任何状态下厄密算符的本征值都是实数；

$\overline{F}=\left(\psi,\hat{F}\psi\right)=\left(\hat{F}^{+}\psi,\psi\right)=\left(\hat{F}\psi,\psi\right)=\left(\psi,\hat{F}\psi\right)^{*}=\overline{F}^{*}$，$\Rightarrow\overline{F}\in\text{Real}$

且其逆定理：在任何状态下平均值为实数的算符必为厄密算符，也成立。

任意ψ，$\overline{F}=\overline{F}^{*}$，即：$\left(\psi,\hat{F}\psi\right)=\left(\psi,\hat{F}\psi\right)^{*}=\left(\hat{F}\psi,\psi\right)=\left(\hat{F}^{+}\psi,\psi\right)$，$\Rightarrow\hat{F}=\hat{F}^{+}$，即$\hat{F}$是厄密算符；

§13.1 量子力学关于力学量与算符的基本假设

(1)实验上可观测的力学量，要求其算符的平均值为实数，因此量子力学中表示力学量的算符都是厄密算符；

(2)厄密算符的本征函数组成完全系：任一函数$\psi(x)$可按正交归一本征函数$\{\phi_n(x)\}$展开为级数：$\psi(x)=\sum_n c_n\phi_n(x)$。

$c_n=\int\phi_n^{*}(x)\psi(x)\,dx=\int\phi_n^{*}(x)\sum_m c_m\phi_m(x)\,dx=\sum_m c_m\int\phi_n^{*}(x)\phi_m(x)\,dx=\sum_m c_m\delta_{m,n}=c_n$

(3)当系统处于波函数ψ所描写的状态时，测量力学量F所得数值，必为算符$\hat{F}$的本征值$\{\lambda_n\}$之一，测得某个本征值λ_n的几率为$|c_n|^2$。（c_n常被称为几率振幅）

$\int\psi^{*}\psi dx=\int\left(\sum_m c_m\phi_m\right)^{*}\left(\sum_n c_n\phi_n\right)dx=\sum_{m,n}c_m^{*}c_n\int\phi_m^{*}\phi_n dx=\sum_{m,n}c_m^{*}c_n\delta_{m,n}=\sum_n|c_n|^2=1$

$\overline{F}=\int\psi^{*}\hat{F}\psi dx=\int\left(\sum_m c_m\phi_m\right)^{*}\hat{F}\left(\sum_n c_n\phi_n\right)dx=\sum_{m,n}c_m^{*}c_n\lambda_n\int\phi_m^{*}\phi_n dx=\sum_{m,n}c_m^{*}c_n\lambda_n\delta_{m,n}=\sum_n|c_n|^2\lambda_n$

如$\hat{F}$的本征值由分立谱和连续谱共同构成，则$\hat{F}$的全部本征函数由$\phi_n(x)$和$\phi_\lambda(x)$构成完全系：$\psi(x)=\sum_n c_n\phi_n(x)+\int c_\lambda\phi_\lambda(x)d\lambda$，

$\int\phi_\lambda^{*}(x)\phi_{\lambda'}(x)dx=\delta(\lambda-\lambda')$

$c_\lambda=\int\phi_\lambda^{*}(x)\psi(x)dx=\int dx\phi_\lambda^{*}(x)\int c_{\lambda'}\phi_{\lambda'}(x)d\lambda'=\int d\lambda' c_{\lambda'}\int\phi_\lambda^{*}(x)\phi_{\lambda'}(x)dx=\int d\lambda' c_{\lambda'}\delta(\lambda-\lambda')=c_\lambda$

归一化：$\sum_n|c_n|^2+\int|c_\lambda|^2d\lambda=1$

力学量平均值：$\overline{F}=\sum_n\lambda_n|c_n|^2+\int\lambda|c_\lambda|^2d\lambda$

§13.2 不确定关系的严格证明

设体系是力学量A的本征态（波函数ψ是算符$\hat{A}$的本征函数），则测量值为一确定值，即相应本征值，而不会出现涨落，即$\overline{(\Delta A)^2}=0$。若在此波函数下继续测量力学量$B$，由于$\psi$不一定是算符$\hat{B}$的本征函数，但$\psi$可按照算符$\hat{B}$正交归一本征函数系展开为级数，所以对应力学量$B$的可能取值应是算符$\hat{B}$的一系列本征值，这样力学量$B$ 的测量值就不是确定的，而应存在一定的涨落$(\Delta B)^2\neq 0$。

设两个任意力学量A,B，考虑积分：$I(\xi)=\int\left|\xi\hat{A}\psi+i\hat{B}\psi\right|^2dx,\ \xi\in\text{Real},\ \hat{A}^+=\hat{A},\hat{B}^+=\hat{B}$

$$\begin{aligned}&I(\xi)=\int\left|\xi\hat{A}\psi+i\hat{B}\psi\right|^2dx=\left(\xi\hat{A}\psi+i\hat{B}\psi,\xi\hat{A}\psi+i\hat{B}\psi\right)\\&=\xi^2\left(\hat{A}\psi,\hat{A}\psi\right)+i\xi\left(\hat{A}\psi,\hat{B}\psi\right)-i\xi\left(\hat{B}\psi,\hat{A}\psi\right)+\left(\hat{B}\psi,\hat{B}\psi\right)\\&=\xi^2\left(\psi,\hat{A}^2\psi\right)+i\xi\left(\psi,\left[\hat{A},\hat{B}\right]\psi\right)+\left(\psi,\hat{B}^2\psi\right)\end{aligned}$$

定义：$\left[\hat{A},\hat{B}\right]=i\hat{C}$，

$\hat{C}^+=\left[\frac{1}{i}\left(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}\right)\right]^+=-\frac{1}{i}\left(\hat{B}\hat{A}-\hat{A}\hat{B}\right)=\hat{C}$

$I(\xi)=\xi^2\left(\psi,\hat{A}^2\psi\right)-\xi\left(\psi,\hat{C}\psi\right)+\left(\psi,\hat{B}^2\psi\right)=\xi^2\overline{A^2}-\xi\overline{C}+\overline{B^2}\geq 0$

$(\overline{C})^2-4\left(\overline{A^2}\right)\left(\overline{B^2}\right)\leq 0,\ \left(\overline{A^2}\right)\left(\overline{B^2}\right)\geq\frac{1}{4}(\overline{C})^2,\ \sqrt{\left(\overline{A^2}\right)\left(\overline{B^2}\right)}\geq\frac{1}{2}|\overline{C}|=\frac{1}{2}\left|\overline{\left[\hat{A},\hat{B}\right]}\right|$

如定义：$\Delta\hat{A}=\hat{A}-\overline{A},\Delta\hat{B}=\hat{B}-\overline{B}$，$\left[\Delta\hat{A},\Delta\hat{B}\right]=\left[\hat{A},\hat{B}\right]$

因此：$\sqrt{\left(\overline{\Delta A^2}\right)\left(\overline{\Delta B^2}\right)}\geq\frac{1}{2}\left|\overline{\left[\hat{A},\hat{B}\right]}\right|$，简记为：$\Delta A\cdot\Delta B\geq\frac{1}{2}\left|\overline{[A,B]}\right|$

例：$A=x,B=p_x,[\hat{x},\hat{p}_x]=i\hbar,\ \Delta x\Delta p_x\geq\hbar/2$

§13.3 共同本征函数

如：$[A,B]=0$，$\Delta A\cdot\Delta B=0$，两力学量可同时取确定的值，可求得A,B的共同本征态；

设：$\hat{A}\psi_n=A_n\psi_n$，ψ_n是$\hat{A}$的本征态，相应本征值为A_n

(1)设A_n不简并

$\hat{A}\left(\hat{B}\psi_n\right)=\hat{B}\hat{A}\psi_n=\hat{B}A_n\psi_n=A_n\hat{B}\psi_n\Rightarrow\hat{B}\psi_n=B_n\psi_n$，$\psi_n$本身即构

成$\hat{A},\hat{B}$的共同本征态；

(2)设A_n，f_n重简并

即：$\hat{A}\psi_{n\alpha}=A_n\psi_{n\alpha},(\alpha=1,2,...,f_n)$

$\hat{A}\left(\hat{B}\psi_{n\alpha}\right)=\hat{B}\hat{A}\psi_{n\alpha}=\hat{B}A_n\psi_{n\alpha}=A_n\left(\hat{B}\psi_{n\alpha}\right)$

即$\hat{B}\psi_{n\alpha}$仍为$\hat{A}$的本征态，且对应本征值为A_n，所以$\hat{B}\psi_{n\alpha}$是$\psi_{n\alpha'}$的线性迭加；

$\hat{B}\psi_{n\alpha}=\sum\limits_{\alpha'}B_{\alpha'\alpha}\psi_{n\alpha'},(\alpha'=1,2,...,f_n),\ B_{\alpha'\alpha}=\left(\psi_{n\alpha'},\hat{B}\psi_{n\alpha}\right)$

一般来说$\psi_{n\alpha}$不是$\hat{B}$的本征函数，但$\psi_{n\alpha}$的线性迭加可以是$\hat{B}$的本征态；

$\phi=\sum\limits_{\alpha}C_\alpha\psi_{n\alpha}$是$\psi_{n\alpha}$的线性迭加，显然：$\hat{A}\phi=A_n\phi$，是$\hat{A}$的本征态；

假设ϕ也是$\hat{B}$的本征态：$\hat{B}\phi=B\phi$

$\hat{B}\phi=\sum\limits_{\alpha}C_\alpha\hat{B}\psi_{n\alpha}$，利用：$\hat{B}\psi_{n\alpha}=\sum\limits_{\alpha'}B_{\alpha'\alpha}\psi_{n\alpha'}$

$\hat{B}\phi=\sum\limits_{\alpha}C_\alpha\hat{B}\psi_{n\alpha}=\sum\limits_{\alpha\alpha'}C_\alpha B_{\alpha'\alpha}\psi_{n\alpha'}=B\phi=\sum\limits_{\alpha'}BC_{\alpha'}\psi_{n\alpha'}$

$\Leftarrow\sum\limits_{\alpha}C_\alpha B_{\alpha'\alpha}=BC_{\alpha'}\Leftarrow\sum\limits_{\alpha=1}^{f_n}\left(B_{\alpha'\alpha}-B\delta_{\alpha\alpha'}\right)C_\alpha=0$

上式是本征值B的f_n次幂代数方程，可解出f_n个解，记为：$B_\beta,(\beta=1,2,...,f_n)$

把每个B_β代入$\sum\limits_{\alpha=1}^{f_n}\left(B_{\alpha'\alpha}-B\delta_{\alpha\alpha'}\right)C_\alpha=0$，可求出一组线性迭加系数：$C_{\beta\alpha},(\alpha=1,2,...,f_n)$

这样可构造出f_n个新的波函数$\phi_{n\beta}$，满足：

$$\hat{A}\phi_{n\beta}=A_n\phi_{n\beta}$$
$$\hat{B}\phi_{n\beta}=B_\beta\phi_{n\beta}$$

$\phi_{n\beta}$是$\hat{A},\hat{B}$的共同本征态；

如本征值B的f_n次幂代数方程解出有重根，说明本征值还存在简并，重根的个数，就是这个本征值的简并度。这时需要引入新的与$\hat{A},\hat{B}$都对易的算符$\hat{C}$，使$\hat{A},\hat{B},\hat{C}$的共同本征态无简并[46]。

§13.4 常见力学量的本征函数

(1)动量算符：

[46]参考曾谨言《量子力学卷I》第199页

$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi_{p_x}(x)=p_x\psi_{p_x}(x)$，$\frac{\psi'}{\psi}=\frac{ip_x}{\hbar}$，$(\ln\psi)'=\frac{ip_x}{\hbar}$，$\ln\psi=C+\frac{ip_x\cdot x}{\hbar}$

所以：$\psi_{p_x}(x)=\exp\left(C+\frac{ip_x\cdot x}{\hbar}\right)=C'\exp\left(\frac{ip_x\cdot x}{\hbar}\right)$，$C'$是归一化常数；

$\int\psi^*_{p'_x}\psi_{p_x}dx=\delta\left(p'_x-p_x\right)\Rightarrow C'=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$

动量算符归一化本征函数：

$$\psi_{p_x}(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp\left(\frac{ip_x\cdot x}{\hbar}\right) \tag{50}$$

动量谱是连续谱，因此将波函数归一化为δ函数；

(2)角动量算符：将在下节中详细讨论；

阅读与思考

- 不确定关系与薛定谔方程：海森堡的不确定关系：$\Delta x\Delta p\geq\hbar/2$可以由算符对易式：$[\hat{x},\hat{p}]=i\hbar$ 推出。但不确定关系仅给出了测量两不对易力学量不确定程度的下限，对其上限并没有给出限制。最近Michael J. W. Hall, Marcel Reginatto在Journal of Physics A发表文章，认为在严格的不确定关系基础上可以得到薛定谔方程。

  阅读下列文献，并写出读书报告。
  Michael J. W. Hall, Marcel Reginatto, Schrodinger equation from an exact uncertainty principle, URL: http://xxx.lanl.gov/abs/quant-ph/0102069
  Adrian Cho, Researchers Race to Put the Quantum Into Mechanics, URL: http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/299/5603/36

14 角动量算符

“只要一门科学分支能提出大量的问题，它就充满着生命力，而问题缺乏则预示着独立发展的衰亡和终止。” 希尔伯特

§14.1 角动量算符

角动量的定义：$\vec{L}=\vec{r}\times\vec{p}$

直角坐标下(x,y,z)：

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

$$\widehat{L}^2=\widehat{L}_x^2+\widehat{L}_y^2+\widehat{L}_z^2=-\hbar^2\left[\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)^2+\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)^2+\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)^2\right]$$

球坐标下(r,θ,φ)：

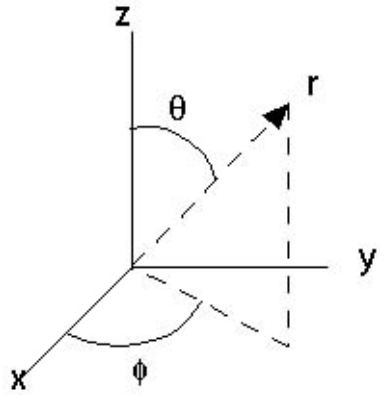


图 58: 球坐标示意图

$$\begin{cases}x=r\sin\theta\cos\varphi\\ y=r\sin\theta\sin\varphi\\ z=r\cos\theta\\ r^2=x^2+y^2+z^2\\ \cos\theta=\frac{z}{r}\\ \tan\varphi=\frac{y}{x}\end{cases}\Rightarrow\begin{cases}\frac{\partial r}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial x}\left(x^2+y^2+z^2\right)^{\frac{1}{2}}=\frac{x}{r}=\sin\theta\cos\varphi\\ \frac{\partial r}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial y}\left(x^2+y^2+z^2\right)^{\frac{1}{2}}=\frac{y}{r}=\sin\theta\sin\varphi\\ \frac{\partial r}{\partial z}=\frac{\partial}{\partial z}\left(x^2+y^2+z^2\right)^{\frac{1}{2}}=\frac{z}{r}=\cos\theta\end{cases}$$

$\cos\theta=\frac{z}{r}$，两边对x求导：$-\sin\theta\frac{\partial\theta}{\partial x}=\frac{-z}{r^2}\frac{\partial r}{\partial x}$，

$\frac{\partial\theta}{\partial x}=\frac{1}{\sin\theta}\frac{z}{r^2}\frac{\partial r}{\partial x}=\frac{1}{\sin\theta}\frac{r\cos\theta}{r^2}\sin\theta\cos\varphi=\frac{1}{r}\cos\theta\cos\varphi$

$\cos\theta=\frac{z}{r}$，两边对y求导：$-\sin\theta\frac{\partial\theta}{\partial y}=\frac{-z}{r^2}\frac{\partial r}{\partial y}$

$\frac{\partial\theta}{\partial y}=\frac{1}{\sin\theta}\frac{z}{r^2}\frac{\partial r}{\partial y}=\frac{1}{\sin\theta}\frac{\cos\theta}{r}\sin\theta\sin\varphi=\frac{1}{r}\cos\theta\sin\varphi$

$\cos\theta=\frac{z}{r}$，两边对z求导：$-\sin\theta\frac{\partial\theta}{\partial z}=\frac{r-z\frac{\partial r}{\partial z}}{r^2}=\frac{1}{r}-\frac{z}{r^2}\frac{\partial r}{\partial z}$

$\frac{\partial\theta}{\partial z}=-\frac{1}{r\sin\theta}+\frac{1}{\sin\theta}\frac{z}{r^2}\frac{\partial r}{\partial z}=-\frac{1}{r\sin\theta}+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\cos\theta}{r}\cos\theta=\frac{-\sin^2\theta}{r\sin\theta}=-\frac{\sin\theta}{r}$

$\tan\varphi=\frac{y}{x}$, 两边对x求导：$\sec^2\varphi\frac{\partial\varphi}{\partial x}=\frac{-y}{x^2}$,

$\frac{\partial\varphi}{\partial x}=\frac{-y}{\sec^2\varphi}\frac{1}{x^2}=\frac{-r\sin\theta\sin\varphi}{\sec^2\varphi r^2\sin^2\theta\cos^2\varphi}=-\frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}$

$\tan\varphi=\frac{y}{x}$, 两边对y求导：$\sec^2\varphi\frac{\partial\varphi}{\partial y}=\frac{1}{x}$,

$\frac{\partial\varphi}{\partial y}=\frac{1}{x\sec^2\varphi}=\frac{\cos^2\varphi}{r\sin\theta\cos\varphi}=\frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}$

$\tan\varphi=\frac{y}{x}$, 两边对z求导：$\sec^2\varphi\frac{\partial\varphi}{\partial z}=0$, $\frac{\partial\varphi}{\partial z}=0$

$$\begin{cases}\frac{\partial}{\partial x}=\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi}=\sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\\ \frac{\partial}{\partial y}=\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\varphi}=\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\\ \frac{\partial}{\partial z}=\frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\varphi}=\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\end{cases}$$

所以：

$$\begin{cases}\widehat{L}_x=\frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)=i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\ \widehat{L}_y=\frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)=i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\ \widehat{L}_z=\frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\end{cases}$$

$$\begin{aligned}\widehat{L}_x^2&=-\hbar^2\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\&=-\hbar^2\left(\begin{array}{l}\sin^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)+\cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\\+\cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\end{array}\right)\\&=-\hbar^2\left(\begin{array}{l}\sin^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\sin\varphi\cos\varphi\cot\theta\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi}-\sin\varphi\cos\varphi\csc^2\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\\+\cot\theta\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi}+\cot\theta\cos^2\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot^2\theta\cos^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\\-\cot^2\theta\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\end{array}\right)\\&=-\hbar^2\left[\begin{array}{l}\sin^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+2\cot\theta\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi}+\cot^2\theta\cos^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\cot\theta\cos^2\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}\\-\left(\csc^2\theta+\cot^2\theta\right)\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\end{array}\right]\end{aligned}$$

$$\widehat{L}_y^2 = -\hbar^2 \left(\begin{array}{l} \cos^2\varphi \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) - \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}\right) \\ + \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \end{array} \right)$$

$$= -\hbar^2 \left(\begin{array}{l} \cos^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \cot\theta\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi} + \sin\varphi\cos\varphi\csc^2\theta\frac{\partial}{\partial\varphi} \\ - \cot\theta\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi} + \cot\theta\sin^2\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot^2\theta\sin^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \\ + \cot^2\theta\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} \end{array} \right)$$

$$= -\hbar^2 \left[\begin{array}{l} \cos^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - 2\cot\theta\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi} + \cot^2\theta\sin^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \cot\theta\sin^2\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} \\ + \left(\csc^2\theta + \cot^2\theta\right)\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} \end{array} \right]$$

$\widehat{L}_z^2 = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$

所以：$\widehat{L}^2 = \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 + \widehat{L}_z^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$

球坐标下$\widehat{L}^2, \widehat{L}_z$可表示为：

$$\left\{ \begin{array}{l} \widehat{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \\ \widehat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \end{array} \right. \tag{51}$$

$\left[\widehat{L}^2, \widehat{L}_z\right] = 0$，$L^2$，$L_z$可共同取确定值，可求得$\left(\widehat{L}^2, \widehat{L}_z\right)$的共同本征态；

§14.2 $\left(\hat{L}^2, \hat{L}_z\right)$的共同本征态

§14.2.1 $\hat{L}_z$的本征值问题

$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}\Phi = l_z\Phi$, $\frac{\Phi'}{\Phi} = \frac{il_z}{\hbar}$, $\Rightarrow \Phi = C\exp\left(\frac{il_z\varphi}{\hbar}\right)$

周期性边条件：$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$, $\frac{2\pi l_z}{\hbar} = m2\pi$, $m = 0, \pm1, \pm2, ...$, $\Rightarrow l_z = m\hbar$

归一化：$\int_0^{2\pi}\Phi^*\Phi d\varphi = C^2 2\pi = 1, \Rightarrow C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

正交归一化本征函数：$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$

即：$\widehat{L}_z\Phi_m(\varphi) = m\hbar\Phi_m(\varphi)$；$m$：磁量子数。

§14.2.2 $\hat{L}^2$本征值问题

$\hat{L}^2$与θ, φ都有关，本征函数表示为$Y(\theta, \varphi)$;

$\hat{L}^2$本征值方程：$\widehat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = \lambda\hbar^2 Y(\theta, \varphi)$

分离变量：$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi_m(\varphi)$，并且要求$Y(\theta, \varphi)$同时也是$\widehat{L}_z$的本征函

数；

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta=0,\theta\in[0,\pi] \tag{52}$$

变量变换：$x=\cos\theta$，$x\in[-1,1]$，令：$\Theta(\theta)=y(x)$

$$\frac{d}{dx}\left[\left(1-x^2\right)\frac{dy}{dx}\right]+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-x^2}\right)y=0,m=0,\pm1,\pm2,... \tag{53}$$

方程53称为缔合勒让德方程(associated Legendre Equation), 若$m=0$则称为勒让德方程。该方程经常也写作如下形式：

$$\left(1-x^2\right)\frac{d^2y}{dx^2}-2x\frac{dy}{dx}+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-x^2}\right)y=0 \tag{54}$$

可以证明：只有当$\lambda=l(l+1)$，$l=0,1,2,...$，associated Legendre方程有收敛的多项式解，即associated Legendre函数，$P_l^m(\cos\theta)$，$|m|\leq l$

$$P_l^m(x)=\left(1-x^2\right)^{m/2}\frac{d^m}{dx^m}P_l(x)=\frac{1}{2^l l!}\left(1-x^2\right)^{m/2}\frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}}\left(x^2-1\right)^l \tag{55}$$

其中：$P_l(x)=\frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{dx^l}\left(x^2-1\right)^l$, 称为Legendre函数($m=0$时的解；)。

Legendre函数的性质：

- 生成函数：$\left(1-2xt+t^2\right)^{-1/2}=\sum_{t=0}^{\infty}t^lP_l(x)$
- $P_l(-x)=(-1)^lP_l(x)$
- 正交归一：$\int_{-1}^{1}P_l(x)P_{l'}(x)dx=\frac{2}{2l+1}\delta_{ll'}$

associated Legendre函数的性质：

- $P_l^{-m}(x)=(-1)^m\frac{(l-m)!}{(l+m)!}P_l^m(x)$，$|m|\leq l$
- 正交归一：$\int_{-1}^{1}P_l^m(x)P_{l'}^m(x)dx=\frac{2}{2l+1}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\delta_{ll'}$，或：$\int_0^{\pi}P_l^m(\cos\theta)P_{l'}^m(\cos\theta)\sin\theta d\theta=\frac{2}{2l+1}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\delta_{ll'}$
- 定义归一化波函数：$\Theta_{lm}(\theta)=\sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta)$，$|m|\leq l$
  $\Rightarrow\int_0^{\pi}\Theta_{lm}(\theta)\Theta_{l'm}(\theta)\sin\theta d\theta=\delta_{ll'}$
- $\Theta_{l,-m}=(-1)^m\Theta_{l,m}$

定义球谐函数（Spherical Harmonics）：

$$Y_{l,m}(\theta,\varphi)=\Theta_{l,m}\Phi_m=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi} \tag{56}$$

球谐函数的性质[47]：

- $Y_{l,m}^*=(-1)^mY_{l,-m}$
- 正交归一：$\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta Y_{l,m}^*(\theta,\varphi)Y_{l',m'}(\theta,\varphi)=\delta_{ll'}\delta_{mm'}$
- 完全性（Completeness relation）：$\sum\limits_{l=0}^{\infty}\sum\limits_{m=-l}^{m=l}Y_{lm}^*(\theta,\varphi)Y_{lm}(\theta',\varphi')=\delta(\varphi-\varphi')\delta(\cos\theta-\cos\theta')$
- 递推公式：

$$\begin{cases}\cos\theta Y_{lm}=\sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+1)(2l+3)}}Y_{l+1,m}+\sqrt{\frac{l^2-m^2}{(2l-1)(2l+1)}}Y_{l-1,m}\\ e^{\pm i\varphi}\sin\theta Y_{lm}=\mp\sqrt{\frac{(l\pm m+1)(l\pm m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}Y_{l+1,m\pm1}\pm\sqrt{\frac{(l\mp m)(l\mp m-1)}{(2l-1)(2l+1)}}Y_{l-1,m\pm1}\end{cases} \tag{57}$$

- 升降算符：$\widehat{L}_{\pm}=\widehat{L}_x\pm i\widehat{L}_y=i\hbar e^{\pm i\varphi}\left(\mp i\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$

$$\widehat{L}_{\pm}Y_{l,m}=\hbar\sqrt{l(l+1)-m(m\pm1)}Y_{l,m\pm1}=\hbar\sqrt{(l\pm m+1)(l\mp m)}Y_{l,m\pm1} \tag{58}$$

- 加法定理：$P_l(\cos\gamma)=\frac{4\pi}{2l+1}\sum\limits_{m=-l}^{l}Y_{l,m}^*(\theta,\varphi)Y_{l,m}(\theta',\varphi')$，$\gamma$为球面上方向矢量$(\theta,\varphi)$，$(\theta',\varphi')$之间夹角；

  当$\gamma=0$，$\theta=\theta'$，$\varphi=\varphi'$：$P_l(1)=\frac{4\pi}{2l+1}\sum\limits_{m=-l}^{l}|Y_{l,m}(\theta,\varphi)|^2=1$，$\Rightarrow$ $\sum\limits_{m=-l}^{l}|Y_{l,m}(\theta,\varphi)|^2=\frac{2l+1}{4\pi}$

小结

球谐函数$Y_{l,m}(\theta,\varphi)$是$\left(\widehat{L}^2,\widehat{L}_z\right)$共同本征态：

$$\begin{cases}\widehat{L}^2Y_{l,m}(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2Y_{l,m}(\theta,\varphi),l=0,1,2,...\\ \widehat{L}_zY_{l,m}(\theta,\varphi)=m\hbar Y_{l,m}(\theta,\varphi),m=0,\pm1,\pm2,...,\pm l\end{cases}$$

[47]参考曾谨言《量子力学卷I》第734页。

每个$\widehat{L}^2$的本征值$l\left(l+1\right)\hbar^2$都是$2l+1$度简并的，对一个l有$2l+1$个本征函数$Y_{l,m}(\theta,\varphi)$，$m=0,\pm1,...,\pm l$

下面列出头几个球谐函数：

$$
\begin{aligned}
&Y_{00}=\tfrac{1}{\sqrt{4\pi}}\\
&Y_{11}=-\sqrt{\tfrac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi},Y_{10}=\sqrt{\tfrac{3}{4\pi}}\cos\theta,Y_{1-1}=\sqrt{\tfrac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi}\\
&Y_{22}=\sqrt{\tfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{2i\varphi},Y_{21}=-\sqrt{\tfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{i\varphi},\\
&Y_{20}=\sqrt{\tfrac{5}{16\pi}}\left(3\cos^2\theta-1\right),\\
&Y_{2-1}=\sqrt{\tfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{-i\varphi},Y_{2-2}=\sqrt{\tfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{-2i\varphi}
\end{aligned}
$$

15 电子在库仑场中的运动

“在经典力学的基础上，人类征服了太空；
在量子力学的基础上，原子世界的面纱已被揭开。”

§15.1 经典情形

根据牛顿力学，粒子在中心力场中必作平面运动；

角动量：$\vec{L}=\vec{r}\times\vec{p}$；

$\frac{d\vec{L}}{dt}=\frac{d\vec{r}}{dt}\times\vec{p}+\vec{r}\times\frac{d\vec{p}}{dt}$, $\vec{p}=m\vec{v}$, $\vec{v}=\frac{d\vec{r}}{dt}$, $\vec{F}=m\frac{d\vec{v}}{dt}$

$\frac{d\vec{L}}{dt}=\vec{v}\times m\vec{v}+\vec{r}\times m\frac{d\vec{v}}{dt}=0+\vec{r}\times\vec{F}$

中心势场中，中心力可表示为：$\vec{F}=F(r)\vec{e}_r$;（库仑力：$\vec{F}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_1Z_2e^2}{r^2}\vec{e}_r$）

$\frac{d\vec{L}}{dt}=\vec{r}\times F(r)\vec{e}_r=0$; 即角动量守恒：$\vec{L}=m\vec{r}\times\vec{v}=mr^2\dot{\theta}\vec{e}_k$

所以在中心势场下，粒子必作平面运动（与常矢量$\vec{L}$垂直的平面），可以取平面极坐标（r,θ）研究粒子的运动；

拉格朗日函数：$L=T-V=\frac{1}{2}m\left(\dot{r}^2+r^2\dot{\theta}^2\right)-V(r)$

粒子角动量：$p_\theta=\frac{\partial L}{\partial\dot{\theta}}=mr^2\dot{\theta}$

关于θ的运动方程：$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial\dot{\theta}}-\frac{\partial L}{\partial\theta}=0$，$\frac{d}{dt}mr^2\dot{\theta}=\frac{\partial L}{\partial\theta}=0$

即角动量守恒：$mr^2\dot{\theta}=l$，

关于r的运动方程：$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial\dot{r}}-\frac{\partial L}{\partial r}=0$，$p_r=\frac{\partial L}{\partial\dot{r}}=m\dot{r}$

$\frac{d}{dt}(m\dot{r})-\left(mr\dot{\theta}^2-\frac{\partial V}{\partial r}\right)=0$, 定义中心势对应的力：$F(r)=-\frac{\partial V}{\partial r}$

$m\ddot{r}-mr\dot{\theta}^2=F(r)$，由角动量守恒：$m\ddot{r}-\frac{l^2}{mr^3}=F(r)$

这样就把问题化为单变量问题，仅与r有关；

能量守恒：$E=T+V=\frac{1}{2}m\left(\dot{r}^2+r^2\dot{\theta}^2\right)+V(r)=\frac{1}{2}m\dot{r}^2+\frac{l^2}{2mr^2}+V(r)$

利用：$m\ddot{r}\cdot\dot{r}=\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}m\dot{r}^2\right)=-\frac{dr}{dt}\frac{d}{dr}\left(V+\frac{l^2}{2mr^2}\right)=-\frac{d}{dt}\left(V+\frac{l^2}{2mr^2}\right)$

可以证明：$m\ddot{r}=F(r)+\frac{l^2}{mr^3}=-\frac{d}{dr}\left(V+\frac{l^2}{2mr^2}\right)$

即：$\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}m\dot{r}^2+\frac{l^2}{2mr^2}+V\right)=0\Rightarrow E=\frac{1}{2}m\dot{r}^2+\frac{l^2}{2mr^2}+V=\text{Const}$

由能量守恒表达式：$\dot{r}=\sqrt{\frac{2}{m}\left(E-V-\frac{l^2}{2mr^2}\right)}$

即：$dt=\frac{dr}{\sqrt{\frac{2}{m}\left(E-V-\frac{l^2}{2mr^2}\right)}}$，两边积分：从$t=0$，$r=r_0$，到$t,r$：

$t=\int_{r_0}^{r}\frac{dr}{\sqrt{\frac{2}{m}\left(E-V-\frac{l^2}{2mr^2}\right)}}$，积分可解出粒子的轨道方程：$r=r(t)$

轨道方程一般表示为$r=r(\theta)$；

由角动量守恒：$mr^2\dot{\theta}=l$，$d\theta=\frac{ldt}{mr^2}$

所以：$d\theta=\frac{l}{mr^2}dt=\frac{ldr}{r^2\sqrt{2m(E-V)-\frac{l^2}{r^2}}}$；$\theta=\int d\theta=\int\frac{ldr}{r^2\sqrt{2m(E-V)-\frac{l^2}{r^2}}}$

$\theta=\int_{\theta_0}^{\theta}d\theta=\int_{r_0}^{r}\frac{dr}{\frac{r^2}{l^2}\sqrt{2m(E-V)-\frac{l^2}{r^2}}}=\int_{r_0}^{r}\frac{dr}{r^2\sqrt{\frac{2mE}{l^2}-\frac{2mV}{l^2}-\frac{1}{r^2}}}$

变量变换：$u=\frac{1}{r}$；$du=-r^{-2}dr$；$\theta-\theta_0=-\int_{u_0}^{u}\frac{du}{\sqrt{\frac{2mE}{l^2}-\frac{2mV}{l^2}-u^2}}$

设：$V(r)=-\frac{Z}{r}$（库仑势）；$\theta=\theta_0-\int_{u_0}^{u}\frac{du}{\sqrt{\frac{2mE}{l^2}+\frac{2mZu}{l^2}-u^2}}$

利用积分关系：$\int\frac{dx}{\sqrt{\alpha+\beta x+\gamma x^2}}=\frac{1}{\sqrt{-\gamma}}\arccos\left(-\frac{\beta+2\gamma x}{\sqrt{\beta^2-4\alpha\gamma}}\right)$

这里：$\alpha=\frac{2mE}{l^2},\beta=\frac{2mZ}{l^2},\gamma=-1,\beta^2-4\alpha\gamma=\left(\frac{2mZ}{l^2}\right)^2\left(1+\frac{2El^2}{mZ^2}\right)$

所以：$\theta=\theta_0-\arccos\frac{\frac{l^2u}{mZ}-1}{\sqrt{1+\frac{2El^2}{mZ^2}}}$，$\frac{l^2u}{mZ}=1+\sqrt{1+\frac{2El^2}{mZ^2}}\cos\left(\theta-\theta_0\right)$

$\frac{1}{r}=\frac{mZ}{l^2}\left(1+\sqrt{1+\frac{2El^2}{mZ^2}}\cos\left(\theta-\theta_0\right)\right)=\frac{1+e\cos\theta}{p}$，即：

$$r=\frac{p}{1+e\cos\theta} \tag{59}$$

半通径：$p=\frac{l^2}{mZ}$，偏心率：$e=\sqrt{1+\frac{2El^2}{mZ^2}}$

当$E<0$时，$e<1$，电子在库仑场中轨道是椭圆（其中$e=0$时，轨道为圆）。当$E=0$，$e=1$时，电子轨道为抛物线。当$E>0$，$e>1$时，电子轨道为双曲线。

§15.2 量子情形

电子在库仑场中哈密顿量算符：

$$\widehat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r),V(r)=-\frac{Ze^2}{r} \tag{60}$$

方程60中拉普拉斯算符在球坐标中的表示：

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{\widehat{L}^2}{\hbar^2r^2} \tag{61}$$

其中角动量平方算符：

$$\widehat{L}^2=-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \tag{62}$$

所以哈密顿量在球坐标下可表示为：

$$\widehat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\widehat{L}^2}{2mr^2}+V(r) \tag{63}$$

根据角动量算符的性质：$\left[\widehat{L}^2,\widehat{L}_z\right]=0$

由于$\widehat{L}^2$只与θ,φ有关，$\hat{H}$中仅$\frac{\widehat{L}^2}{2mr^2}$与$\theta,\varphi$有关，所以：$\left[\widehat{L}^2,\widehat{H}\right]=0$；

因此$\left(\widehat{H},\widehat{L}^2,\widehat{L}_z\right)$构成力学量完全集，存在共同本征态；

定态薛定谔：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\widehat{L}^2}{2mr^2}+V(r)\right]\psi=E\psi \tag{64}$$

取ψ为$\left(\widehat{H},\widehat{L}^2,\widehat{L}_z\right)$共同本征态，即：$\psi(r,\theta,\varphi)=R_l(r)Y_{l,m}(\theta,\varphi)$

$Y_{l,m}(\theta,\varphi)$是$\left(\widehat{L}^2,\widehat{L}_z\right)$共同本征态：$l=0,1,2,...,\ m=0,\pm1,\pm2,...,\pm l$

分离变量：

$$\left(\frac{2}{r}\frac{d}{dr}+\frac{d^2}{dr^2}\right)R+\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}R-\frac{l(l+1)}{r^2}R=0 \tag{65}$$

径向方程可写为：$\frac{d^2}{dr^2}R_l+\frac{2}{r}\frac{dR_l}{dr}+\left[\frac{2m(E-V(r))}{\hbar^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l=0,l=0,1,2,...$

或[48]：$\left[\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r+\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l=0$

[48]可以证明：

$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}rR=\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(\frac{d}{dr}rR\right)=\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(R+r\frac{d}{dr}R\right)=\frac{1}{r}\left(\frac{d}{dr}R+\frac{d}{dr}R+r\frac{d^2}{dr^2}R\right)$

$=\frac{1}{r}\left(2\frac{d}{dr}R+r\frac{d^2}{dr^2}R\right)=\frac{2}{r}\frac{d}{dr}R+\frac{d^2}{dr^2}R=\left(\frac{2}{r}\frac{d}{dr}+\frac{d^2}{dr^2}\right)R$

不同中心力场的形式决定不同的本征方程，由于方程中不含磁量子数m，所以能量本征值与m无关，相同量子数l情况下，对应$2l+1$ 种磁量子数取值可能。一般而言，中心力场中粒子的能级是$2l+1$重简并的。

为求解径向方程，引入变换：$R_l(r)=\frac{\chi_l(r)}{r}$

径向方程简化为：

$$\frac{d^2}{dr^2}\chi_l+\left[\frac{2m\left(E-V\right)}{\hbar^2}-\frac{l\left(l+1\right)}{r^2}\right]\chi_l=0 \tag{66}$$

一定边界条件下求解此方程，可获得电子能量本征值，对于自由态（$E>0$），能量是连续变化的；而对于束缚态（$E<0$），能量是量子化的，将出现径向量子数n_r，代表径向波函数$R(r)$的节点数（$R(r_0)=0$，$r=0,\ r\to\infty$不包括在内），显然能量本征值E与量子数l和n_r有关，与m无关，记为：$E_{n_r,l}$。

$l=0,1,2,3,4...$的态一般称为s态，p态，d态，f态　　。

练习：无限深球方势阱

三维无限深球方势阱势函数：

$$V(r)=\begin{cases}0, r<a\\ \infty, r\geq a\end{cases}$$

(1)定态薛定谔方程：$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-V\left(r\right)\right]\psi=E\psi$

变换到球坐标下：$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\widehat{L}^2}{2mr^2}+V(r)\right]\psi=E\psi$

分离变量：$\psi\left(r,\theta,\varphi\right)=R_l\left(r\right)Y_{l,m}\left(\theta,\varphi\right)$，$l=0,1,2,...$，$m=0,\pm1,\pm2,...,\pm l$

径向方程：$\left[\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r+\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l=0$

变量变换：$R_l(r)=\frac{\chi_l(r)}{r}$

径向方程简化为：$\frac{d^2}{dr^2}\chi_l+\left[\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi_l=0$

$r<a$时，$V(r)=0$，$\frac{d^2}{dr^2}\chi_l+\left[\frac{2mE}{\hbar^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi_l=0$

(2)先考虑最简单情形$l=0$（s波）：

$$\frac{d^2}{dr^2}\chi_0+k^2\chi_0=0,\ k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}>0$$

边界条件：$\chi_0(0)=0,\chi_0(a)=0$

所以：$\chi_0(r)=N_0\sin kr,\ ka=(n_r+1)\pi,\ n_r=0,1,2,...$

$E_{n_r}=\frac{\hbar^2\pi^2(n_r+1)^2}{2ma^2},\ n_r=0,1,2,...$

归一化因子：$\int_0^a r^2 \left|R_{n_r,0}\right|^2 dr = \int_0^a \left|\chi_{n_r,0}\right|^2 dr = 1$, $N_0 = \sqrt{\frac{2}{a}}$

归一化波函数：$\chi_{\mathrm{n_r},0} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{(n_r+1)\pi r}{a}$

(3)一般而言[49]：$l \neq 0$

$\frac{d^2}{dr^2}R_l + \frac{2}{r}\frac{dR_l}{dr} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] R_l = 0$，$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} > 0$

边界条件：$R_l(r)|_{r=a} = 0$

变量变换：$\rho = kr$，$dr = \frac{d\rho}{k}$：

$\frac{d^2R_l}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dR_l}{d\rho} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] R_l = 0$，$l = 0, 1, 2, ...$是球贝赛尔方程。$R_l(\rho)$有两个线性无关解，球贝赛尔函数和球诺依曼函数；

$j_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{l+\frac{1}{2}}(\rho)$，$n_l(\rho) = (-1)^{l+1}\sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{-l-\frac{1}{2}}(\rho) = (-1)^{l+1} j_{-l-1}(\rho)$

$J_{\nu+\frac{1}{2}}(z) = (-1)^n \sqrt{\frac{2}{\pi z}} z^{n+1} \left(\frac{d}{zdz}\right)^n \left(\frac{\sin z}{z}\right)$，$J_{-\nu-\frac{1}{2}}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} z^{n+1} \left(\frac{d}{zdz}\right)^n \left(\frac{\cos z}{z}\right)$是半奇数阶贝赛尔函数。

当$\rho \to 0$，$j_l(\rho) \to \frac{\rho^l}{(2l+1)!!}$，$n_l(\rho) \to -(2l-1)!!\rho^{-(l+1)}$

根据$\rho \to 0$边界条件，只能取球贝赛尔函数：$R_{kl}(r) = N_{kl} j_l(kr)$；

边界条件：$R_{kl}|_{r=a} = 0$，$\Rightarrow j_l(ka) = 0$，只有某些分立的值满足条件，表示为：$k_{n_r,l}a = x_{n_r,l}$

$E_{n_r} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} x^2_{nr,l}$，$n_r = 0, 1, 2, ...$

波函数归一化系数：$N_{kl} = \left[-\frac{2}{a^3 j_{l-1}(ka) j_{l+1}(ka)}\right]^{1/2}$

§15.3 氢原子

氢原子薛定谔方程是严格可解的，解得氢原子的能级和波函数，可以定量地说明氢光谱等现象（谱线的位置和强度）。势函数：$V(r) = -\frac{e^2}{r}$

氢原子薛定谔方程：

$$\frac{d^2}{dr^2}\chi_l + \left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi_l = 0 \tag{67}$$

[49]参考曾谨言《量子力学卷I》第311页

§15.3.1 氢原子薛定谔方程的解在$r\to 0$邻域的行为

$$\frac{d^2}{dr^2}R_l+\frac{2}{r}\frac{dR_l}{dr}+\left[\frac{2mr^2(E-V(r))}{r^2\hbar^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l=0$$

当$r\to 0$时，$Er^2\to 0$，$V(r)r^2\to 0$；薛定谔方程在$r\to 0$邻域表示为：

$$\frac{d^2}{dr^2}R_l+\frac{2}{r}\frac{dR_l}{dr}-\frac{l(l+1)}{r^2}R_l=0$$

在$r=0$邻域，设：$R_l\propto r^s$

$$s(s-1)r^{s-2}+2sr^{s-2}-l(l+1)r^{s-2}=0\Rightarrow s(s+1)=l(l+1)$$

解出：$s_1=l$，或$s_2=-(l+1)$，即：$R_1\propto r^l$或$R_2\propto r^{-(l+1)}$

$R_2\propto r^{-(l+1)}$，$l=0,1,2,...$是奇点，根据波函数平方可积条件：

$4\pi r^2\left|R_1\right|^2dr\propto r^2r^{2l}dr\propto r^{2(l+1)}dr\to 0$，显然成立；

$4\pi r^2\left|R_2\right|^2dr\propto r^2r^{-2(l+1)}dr\propto r^{-2l}dr\to 0$，仅当$l=0$时成立，但$R_{l=0}\propto\frac{1}{r}$不满足薛定谔方程：$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right]\psi=E\psi$；（$\nabla^2\frac{1}{r}=-4\pi\delta(r)$）；

因此要求：$r\to 0$时，$R_l\propto r^l$，$\chi(r)=rR_l(r)\to 0$

§15.3.2 求解薛定谔方程

$$\frac{d^2}{dr^2}\chi_l+\left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi_l=0 \tag{68}$$

边界条件（渐进行为）：

$r\to 0$时，$\frac{d^2}{dr^2}\chi_l-\frac{l(l+1)}{r^2}\chi_l=0$，$\chi_l(r)\propto r^{l+1}$或：$\chi_l(r)\propto r^{-l}$

只有$\chi(r)=rR_l(r)\to 0$是满足要求的，所以：$r\to 0$，$\chi_l(r)\propto r^{l+1}$

$r\to\infty$时，$\frac{d^2}{dr^2}\chi_l+\frac{2mE}{\hbar^2}\chi_l=0$，考虑束缚态，$E<0$

$\chi_l(r)\propto e^{\pm\beta r}$, $\beta=\sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}$，考虑到平方可积性，$\chi_l(r)\propto e^{-\beta r}$;

试探解为：$\chi_l(r)=r^{l+1}e^{-\beta r}u_l(r)$, 代入径向薛定谔方程，并化简：

$$ru_l''(r)+\left[2(l+1)-2\beta r\right]u_l'(r)-2\left[(l+1)\beta-\frac{me^2}{\hbar^2}\right]u_l(r)=0 \tag{69}$$

变量变换：$\xi=2\beta r$, 得到合流超几何方程：

$$\xi\frac{d^2u_l}{d\xi^2}+\left[2(l+1)-\xi\right]\frac{du_l}{d\xi}-\left[l+1-\frac{me^2}{\beta\hbar^2}\right]u_l=0 \tag{70}$$

即径向薛定谔方程化为合流超几何方程，合流超几何方程的一般形式为：

$$\xi\frac{d^2u}{d\xi^2}+(\gamma-\xi)\frac{du}{d\xi}-\alpha u=0 \tag{71}$$

参数：$\gamma=2(l+1)\geq 2$，$\alpha=l+1-\frac{me^2}{\beta\hbar^2}$；

解的一般形式：$u=F(\alpha,\gamma,\xi)=1+\frac{\alpha}{\gamma}\xi+\frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{\xi^2}{2!}+...=\sum_\nu b_\nu\xi^\nu$

这里：$b_\nu=\frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+1)\cdots(\alpha+\nu-1)}{\gamma(\gamma+1)(\gamma+2)\cdots(\gamma+\nu-1)}\frac{1}{\nu!}$，$\nu\to\infty$时，$\frac{b_{\nu+1}}{b_\nu}\to\frac{1}{\nu}$，无穷级数解：$F(\alpha,\gamma,\xi)\to e^\xi$发散（$\xi=2\beta r$可以趋于无穷大）。为获得收敛解，级数必须中断为有限项；由解的一般形式，$\alpha=0,-1,-2,...$即可满足中断条件。

即：$\alpha=l+1-\frac{me^2}{\beta\hbar^2}=-n_r$，$n_r=0,1,2,...$

$\frac{me^2}{\beta\hbar^2}=l+n_r+1=n$，$l=0,1,2,...$，$n_r=0,1,2,...$，$n=1,2,...$

即：$\left(\frac{me^2}{\beta\hbar^2}\right)^2=n^2$，$\beta^2=\frac{2m|E_n|}{\hbar^2}=\frac{m^2e^4}{n^2\hbar^4}$

玻尔能级公式：

$$E_n=-\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}=-\frac{e^2}{2a_0}\frac{1}{n^2} \tag{72}$$

玻尔半径：$a_0=\frac{\hbar^2}{me^2}=0.53\overset{o}{A}$，主量子数：$n$，基态氢原子结合能：$E_0=-\frac{e^2}{2a_0}=-13.6eV$，$E_n$能级简并度：$f_n=\sum_{l=0}^{n-1}2l+1=n^2$

§15.3.3 氢原子波函数

共同本征函数：$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$

$n=1,2,...$, $l=0,1,2,...,n-1$, $m=0,\pm1,\pm2,...,\pm l$

归一化径向波函数：$R_{nl}(r)=\frac{\chi_{nl}}{r}=N_{nl}r^le^{-\beta_nr}F(-n_r,2(l+1),2\beta_nr)$

$\int_0^\infty[R_{nl}(r)]^2r^2dr=1$, $N_{nl}=\frac{1}{(2l+1)!}\sqrt{\frac{(n+1)!}{2n(n-l-1)!}}(2\beta_n)^{l+3/2}a_0^{3/2}$

属于较低能级的几个径向波函数：

$$R_{10}(r)=\frac{2}{a_0^{\frac{3}{2}}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$
$$R_{20}(r)=\frac{1}{(2a_0)^{\frac{3}{2}}}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$$
$$R_{21}(r)=\frac{1}{(2a_0)^{\frac{3}{2}}}\frac{r}{a_0\sqrt{3}}\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$$
$$R_{30}(r)=\frac{1}{(3a_0)^{\frac{3}{2}}}\left[2-\frac{4r}{3a_0}+\frac{4}{27}\left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right]\exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$$
$$R_{31}(r)=\frac{8}{27\sqrt{6}a_0^{\frac{3}{2}}}\frac{r}{a_0}\left(1-\frac{r}{6a_0}\right)\exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$$
$$R_{32}(r)=\left(\frac{2}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{1}{81\sqrt{15}}\left(\frac{r}{a_0}\right)^2\exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$$

径向概率分布：$w(r)=\int r^2dr\left|\psi_{nlm}\right|^2d\Omega=\int\left|R_{nl}\right|^2r^2dr\left|Y_{lm}\right|^2d\Omega=\left|R_{nl}\right|^2r^2dr=\left|\chi_{nl}\right|^2dr$

径向概率极大点位置$\frac{d}{dr}\left|\chi_{10}\right|^2=0$, $r=a$, 类似可求得：$r_n=n^2a$

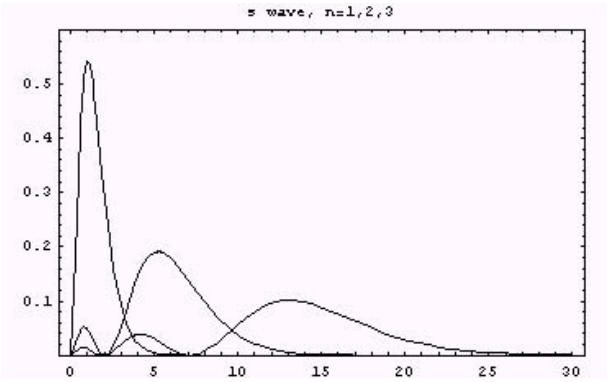


图 59: 径向概率分布：s波，$n=1,2,3$

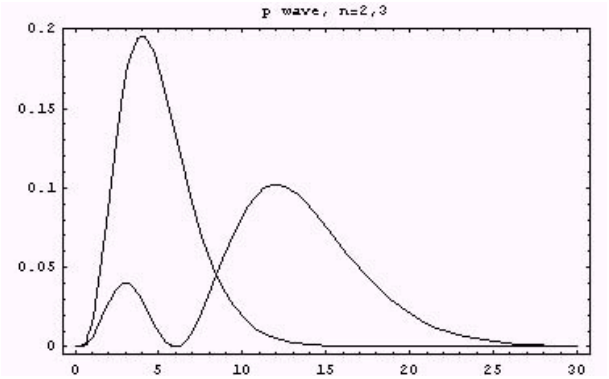


图 60: 径向概率分布：p波，$n=2,3$

概率密度随角度的变化：$w(\theta,\varphi) = |Y_{lm}|^2 d\Omega \propto |P_l^m(\cos\theta)|^2 d\Omega,\ d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$

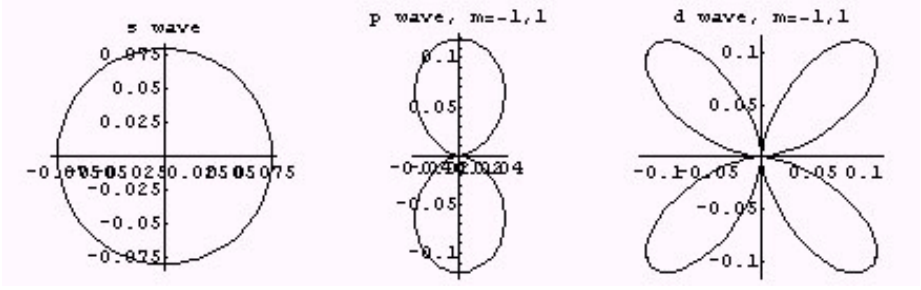


图 61: 概率密度角度分布：1s波, 2p波($m=\pm1$), 3d波($m=\pm1$)

§15.3.4 氢原子光谱

国际单位制下：$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, \Rightarrow E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{mc^2}{2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}\right)^2\frac{1}{n^2}$

即：$E_n = -\frac{1}{2}m(\alpha c)^2\frac{1}{n^2}$, 精细结构常数：$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} \equiv \alpha \simeq \frac{1}{137}$

$h\nu = E_n - E_{n'}$

所以：$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\hbar c}m(\alpha c)^2\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right)$，即里德堡公式。

里德堡常数为：$R_H = \frac{1}{2\hbar c}m(\alpha c)^2$

§15.3.5 氢原子中的电流

粒子流密度：$J = -\frac{i\hbar}{2\mu}\left[\psi^*(\nabla\psi) - (\nabla\psi^*)\psi\right]$

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

球坐标下：$\nabla\psi = \vec{e}_r\frac{\partial\psi}{\partial r} + \vec{e}_\theta\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial\theta} + \vec{e}_\varphi\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}$

流密度的分量可写为：

$J_r^{(nlm)} = -\frac{i\hbar}{2\mu}\left(\psi_{nlm}^*\frac{\partial}{\partial r}\psi_{nlm} - \psi_{nlm}\frac{\partial}{\partial r}\psi_{nlm}^*\right)\vec{e}_r = 0$

$J_\theta^{(nlm)} = -\frac{i\hbar}{2\mu}\left(\psi_{nlm}^*\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\psi_{nlm} - \psi_{nlm}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\psi_{nlm}^*\right)\vec{e}_\theta = 0$

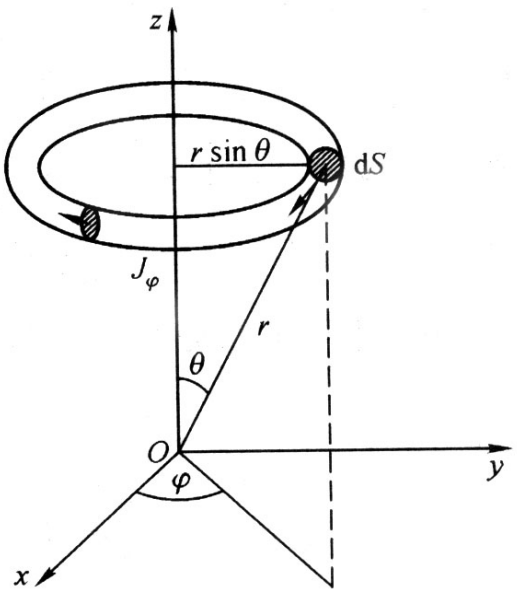


图 62: 氢原子中的电流元

$$
\begin{aligned}
&J_\varphi^{(nlm)} = -\frac{i\hbar}{2\mu}\left(\psi^*_{nlm}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi_{nlm} - \psi_{nlm}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi^*_{nlm}\right)\vec{e}_\varphi \\
&= -\frac{i\hbar}{2\mu}\left(R_{nl}\Theta_{lm}e^{-im\varphi}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(R_{nl}\Theta_{lm}e^{im\varphi}\right) - R_{nl}\Theta_{lm}e^{im\varphi}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(R_{nl}\Theta_{lm}e^{-im\varphi}\right)\right)\vec{e}_\varphi \\
&= -\frac{i\hbar}{2\mu}\left(\left|R_{nl}\Theta_{lm}\Phi_m\right|^2\frac{im}{r\sin\theta} - \left|R_{nl}\Theta_{lm}\Phi_m\right|^2\frac{-im}{r\sin\theta}\right) = -\frac{i\hbar}{2\mu}\left(\left|\psi_{nlm}\right|^2\frac{2im}{r\sin\theta}\right)\vec{e}_\varphi \\
&= \frac{m\hbar}{\mu r\sin\theta}\left|\psi_{nlm}\right|^2\vec{e}_\varphi
\end{aligned}
$$

相应电流密度在球坐标系中的分量是：

$$
\begin{aligned}
J_{er} = J_{e\theta} &= 0 \\
J_{e\varphi} = -eJ_\varphi = -\frac{me\hbar}{\mu r\sin\theta}\left|\psi_{nlm}\right|^2, &m = 0, \pm1, \pm2, ..., \pm l
\end{aligned}
$$

§15.3.6 氢原子中的磁矩

氢原子中电流密度仅在$\vec{e}_\varphi$方向上有贡献，$\vec{e}_\varphi$方向电流元：$dI = J_{e\varphi}d\sigma$ $\vec{e}_\varphi$方向电流元组成以$r\sin\theta$为半径的电流环，相应磁矩元为：

$$dM_z = dIS\vec{n} = J_{e\varphi}d\sigma\left(\pi r^2\sin^2\theta\right)$$

总磁矩为：

$$
\begin{aligned}
&M_z = \int dM_z = \int J_{e\varphi}d\sigma\left(\pi r^2\sin^2\theta\right) = \int -\frac{me\hbar}{\mu r\sin\theta}\left|\psi_{nlm}\right|^2 d\sigma\left(\pi r^2\sin^2\theta\right) \\
&= -\int\frac{me\hbar}{2\mu}\left(2\pi r\sin\theta\right)\left|\psi_{nlm}\right|^2 d\sigma = -\frac{me\hbar}{2\mu}\int 2\pi r\sin\theta\left|\psi_{nlm}\right|^2 d\sigma
\end{aligned}
$$

波函数ψ_{nlm}是归一化的：

$\int |\psi_{nlm}|^2 d\tau = \int |\psi_{nlm}|^2 r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr = \int |\psi_{nlm}|^2 (2\pi r \sin\theta) r d\theta dr$
$= \int 2\pi r \sin\theta |\psi_{nlm}|^2 d\sigma = 1$

所以：

$$M_z = -\frac{me\hbar}{2\mu} = -m\mu_B, m = 0, \pm1, \pm2, ..., \pm l \tag{73}$$

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2\mu}$称为玻尔磁子；$M_z$是电子在库仑势场中运动引起，也称轨道磁矩；$m$表示轨道磁矩的取值，因此$m$也称磁量子数；

角动量算符z分量本征值：$l_z = m\hbar,\ m = 0, \pm1, \pm2, ..., \pm l$

定义电子轨道运动的回转磁比率为：$\frac{M_z}{l_z} = -\frac{me\hbar}{2\mu m\hbar} = -\frac{e}{2\mu} = -g_L\frac{e}{2\mu}$

其中：$g_L = 1$（称为：朗德g因子），电子的自旋角动量与内禀磁矩关系与此不同，g因子的值为2。

轨道磁矩[50]可用算符表示为：

$$\widehat{M}_z = -g_L\frac{e}{2\mu}\widehat{L}_z \tag{74}$$

阅读与思考

- 思考经典力学与量子力学的异同，并各用一张图画分别代表经典力学和量子力学，并简要地用文字作出说明。

[50]关于“磁矩”, 请阅读杨福家《原子物理学》第202页。

习题

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

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

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

   (3)动量的几率分布函数。

2. 设$t=0$时，粒子的状态为：$\psi(x)=A\left[\sin^2 kx+\frac{1}{2}\cos kx\right]$，(1)求此时粒子的平均动量和平均动能。(2)求粒子位置和动量的测不准关系$\overline{(\Delta x)^2(\Delta p)^2}=$?

3. 一维运动粒子的状态是：

$$\psi(x)=\begin{cases}Axe^{-\lambda x},x\geq 0\\0,x<0\end{cases}$$

   其中$\lambda>0$，求：(1)粒子动量的几率分布函数；(2)粒子的平均动量。

4. 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，求粒子能量的几率分布和能量的平均值。

5. 粒子处在Y_{lm}态，求：

   (1)L_x和L_y的平均值$<L_x>,<L_y>$；

   (2)$<(\Delta L_x)^2>,<(\Delta L_y)^2>$。

6. 设体系处在$\psi=C_1Y_{11}+C_2Y_{10}$态，且$|C_1|^2+|C_2|^2=1$，求：

   (1)力学量$\hat{L}_z$的可能值和平均值；

   (2)力学量$\hat{L}^2$的本征值；

   (3)力学量$\hat{L}_x$和$\hat{L}_y$的可能值。

7. 设体系处在某一状态，在该状态中测量力学量L^2得到的值是$6\hbar^2$, 测量力学量L_z得到的值是$-\hbar$，求测量L_x和L_y可能得到的值。

8. 角动量算符定义为：$\widehat{L}=\widehat{r}\times\widehat{p}$；在直角坐标系中，三个分量分别表示为算符形式,

   (1)证明：$\left[\widehat{L}^2,\widehat{L}_z\right]=0$

   由于$\widehat{L}^2,\widehat{L}_z$对易，$\left(\widehat{L}^2,\widehat{L}_z\right)$存在共同本征函数，记作：$|\lambda,\mu\rangle$，相应本征方程为：$\widehat{L}^2|\lambda,\mu\rangle=\lambda|\lambda,\mu\rangle$，$\widehat{L}_z|\lambda,\mu\rangle=\mu|\lambda,\mu\rangle$；定义算符：$\widehat{L}_\pm=\widehat{L}_x\pm i\widehat{L}_y$，

   (2)证明：$\left[\widehat{L}_z,\widehat{L}_\pm\right]=\pm\hbar\widehat{L}_\pm$，$\left[\widehat{L}^2,\widehat{L}_\pm\right]=0$

   (3)利用$\left[\widehat{L}^2,\widehat{L}_\pm\right]=0$；证明：$\widehat{L}^2\widehat{L}_\pm|\lambda,\mu\rangle=\lambda\widehat{L}_\pm|\lambda,\mu\rangle$

   利用$\left[\widehat{L}_z,\widehat{L}_\pm\right]=\pm\hbar\widehat{L}_\pm$；证明：$\widehat{L}_z\widehat{L}_\pm|\lambda,\mu\rangle=(\mu\pm\hbar)\widehat{L}_\pm|\lambda,\mu\rangle$

可见波函数$\widehat{L}_{\pm}|\lambda,\mu\rangle$仍然是$\left(\widehat{L}^2,\widehat{L}_z\right)$的共同本征态，$\widehat{L}^2$的本征值不变，$\widehat{L}_z$本征值增加或减少$\hbar$，$\widehat{L}_+$ 可解释为“升算符”，使$\widehat{L}_z$本征值增加$\hbar$，$\widehat{L}_-$可解释为“降算符”，使$\widehat{L}_z$本征值减少$\hbar$ ；

(4)$\widehat{L}_+$是“升算符”，有：$\widehat{L}_+|\lambda,\mu\rangle = |\lambda,\mu+\hbar\rangle$，$\widehat{L}_+$多次左乘共同本征态$|\lambda,\mu\rangle$使$\widehat{L}_z$本征值不断增加：$\widehat{L}_+\widehat{L}_+|\lambda,\mu\rangle = |\lambda,\mu+2\hbar\rangle$；由于$\widehat{L}_z$是角动量的$z$分量，$\widehat{L}_z$本征值不能无限增加下去（至少不能大于角动量的模$|L|$，$|L_z| \leq \sqrt{|L_x|^2+|L_y|^2+|L_z|^2} = |L|$），即$\widehat{L}_z$本征值存在上限，记为：$\mu_{\max} = l\hbar$，满足：$\widehat{L}_+|\lambda,l\hbar\rangle = 0$；利用：$\widehat{L}_-\widehat{L}_+|\lambda,l\hbar\rangle = 0$，证明$\widehat{L}^2$的本征值：$\lambda = l(l+1)\hbar^2$

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

   (1)r的平均值；

   (2)势能$-\frac{e^2}{r}$的平均值；

   (3)最可几半径；

   (4)动能的平均值；

   (5)动量的几率分布函数；

10. 一刚性转子转动惯量为I，它的能量的经典表达式为$H = \frac{L^2}{2I}$，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。

11. 设氢原子处于状态：

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

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

12. 利用不确定关系估计氢原子的基态能量。

第四部分　对称性

16　守恒量与对称性

“对称性决定相互作用-扬振宁原理”

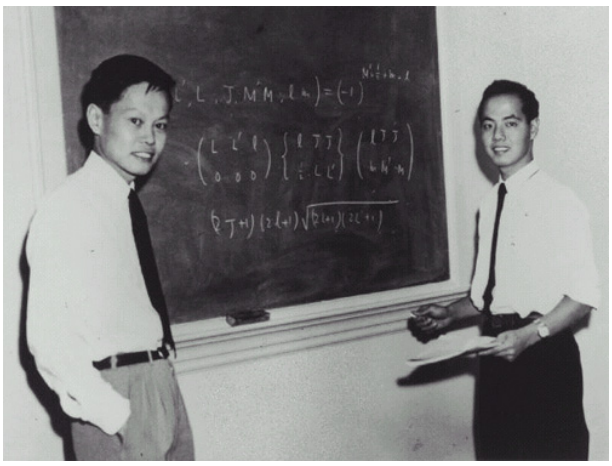


图 63: 杨振宁与李政道

§16.1　力学量随时间的变化

力学量F在给定任意波函数ψ下的平均值：$\overline{F}=\int\psi^*(x,t)\widehat{F}\psi(x,t)dx$，随时间变化的关系：

$$\frac{d\overline{F}}{dt}=\int\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\widehat{F}\psi dx+\int\psi^*\frac{\partial\widehat{F}}{\partial t}\psi dx+\int\psi^*\widehat{F}\frac{\partial\psi}{\partial t}dx \tag{75}$$

薛定谔方程：

$$\widehat{H}\psi=\widehat{E}\psi=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi \tag{76}$$

所以：$\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{1}{i\hbar}\widehat{H}\psi$，在等式两边取复共厄：

$$\frac{\partial\psi^*}{\partial t}=-\frac{1}{i\hbar}\left(\widehat{H}\psi\right)^*$$

方程75化为：

$$\frac{d\overline{F}}{dt}=-\int\frac{1}{i\hbar}\left(\widehat{H}\psi\right)^{*}\widehat{F}\psi dx+\int\psi^{*}\frac{\partial\widehat{F}}{\partial t}\psi dx+\int\psi^{*}\widehat{F}\frac{1}{i\hbar}\left(\widehat{H}\psi\right)dx \tag{77}$$

由于$\hat{H}$是厄密算符：$\int\psi^{*}\left(\widehat{H}\varphi\right)dx=\int\left(\widehat{H}\psi\right)^{*}\varphi dx$，所以：

$$\int\left(\widehat{H}\psi\right)^{*}\widehat{F}\psi dx=\int\psi^{*}\widehat{H}\widehat{F}\psi dx$$

方程77化为：

$$\frac{d\overline{F}}{dt}=-\frac{1}{i\hbar}\int\psi^{*}\widehat{H}\widehat{F}\psi dx+\frac{1}{i\hbar}\int\psi^{*}\widehat{F}\widehat{H}\psi dx+\int\psi^{*}\frac{\partial\widehat{F}}{\partial t}\psi dx=\int\psi^{*}\frac{\left[\widehat{F},\widehat{H}\right]}{i\hbar}\psi dx+\int\psi^{*}\frac{\partial\widehat{F}}{\partial t}\psi dx$$

即：

$$\frac{d\overline{F}}{dt}=\overline{\frac{\partial F}{\partial t}}+\frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\widehat{F},\widehat{H}\right]} \tag{78}$$

如果算符$\hat{F}$不显含时间，$\frac{\partial\widehat{F}}{\partial t}=0$, $\frac{d\overline{F}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\widehat{F},\widehat{H}\right]}$

如果算符$\hat{F}$不显含时间，而且算符$\hat{F}$与$\hat{H}$对易，$\frac{d\overline{F}}{dt}=0$，即：力学量$\hat{F}$ 的平均值不随时间变化，称为守恒量；

在经典力学中我们用正则变量q,p描述系统运动状态，任何力学量均可表示为q,p,t的函数$F(q,p,t)$；力学量随时间变化的关系：

$$\frac{dF}{dt}=\frac{\partial F}{\partial t}+\left(\frac{\partial F}{\partial q}\dot{q}+\frac{\partial F}{\partial p}\dot{p}\right) \tag{79}$$

由正则方程：$\dot{q}=\frac{\partial H}{\partial p}$, $\dot{p}=-\frac{\partial H}{\partial q}$, 方程79化为：

$$\frac{dF}{dt}=\frac{\partial F}{\partial t}+\left(\frac{\partial F}{\partial q}\frac{\partial H}{\partial p}-\frac{\partial F}{\partial p}\frac{\partial H}{\partial q}\right) \tag{80}$$

引入泊松括号：

$$\{F,H\}=\frac{\partial F}{\partial q}\frac{\partial H}{\partial p}-\frac{\partial F}{\partial p}\frac{\partial H}{\partial q} \tag{81}$$

方程80化为：

$$\frac{dF}{dt}=\frac{\partial F}{\partial t}+\{F,H\} \tag{82}$$

可见经典运动方程82与量子运动方程78在形式上是类似的。

守恒量的例子：[51]

(1)自由粒子的动量：$\frac{d\overline{p}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\widehat{p},\widehat{H}\right]}=0$

(2)中心力场中的动量：$\frac{d\overline{L^2}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\widehat{L}^2,\widehat{H}\right]}=0$

(3)量子力学中的能量守恒：$\frac{d\overline{H}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\widehat{H},\widehat{H}\right]}=0$

(4)宇称守恒定律：

空间反演变换：

$$\widehat{P}\psi\left(x,t\right)=\psi\left(-x,t\right) \tag{83}$$

$\hat{P}$：宇称算符，宇称算符的本征方程：$\widehat{P}\psi\left(x,t\right)=\lambda\psi\left(x,t\right)$

$$\widehat{P}^2\psi\left(x,t\right)=\widehat{P}\psi\left(-x,t\right)=\psi\left(x,t\right)=\lambda^2\psi\left(x,t\right)$$

所以：$\widehat{P}^2$的本征值是1；$\hat{P}$的本征值是±1；

$\hat{P}$的本征值是1的波函数：具有偶宇称的波函数；$\hat{P}$的本征值是-1的波函数：具有奇宇称的波函数；

假设哈密顿算符$\hat{H}$在空间反演变化下不变：$\widehat{P}\widehat{H}(x)=\widehat{H}(-x)=\widehat{H}(x)$；

$$\widehat{P}\widehat{H}(x)\psi(x,t)=\widehat{H}(-x)\psi(-x,t)=\widehat{H}(x)\widehat{P}\psi(x,t)$$

即：$\left[\widehat{P},\widehat{H}\right]=0$，哈密顿算符$\hat{H}$与宇称算符$\hat{P}$对易；所以宇称是守恒量，$\hat{H}$和$\hat{P}$可以有共同本征函数；

例1：证明宇称算符是厄密算符；

$\widehat{P}\psi(x)=\psi(-x),\ \left(\widehat{P}\psi(x)\right)^*=\psi^*(-x)$

积分：$\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(x)\widehat{P}\varphi(x)dx=\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(x)\varphi(-x)dx=\int_{-\infty}^{\infty}\left(\widehat{P}^+\psi(x)\right)^*\varphi(x)dx$

积分变换：$x\to-x$，

$\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(x)\varphi(-x)dx=-\int_{\infty}^{-\infty}\psi^*(-x)\varphi(x)dx=\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(-x)\varphi(x)dx=\int_{-\infty}^{\infty}\left(\widehat{P}\psi(x)\right)^*\varphi(x)dx$

[51]参考周士勋《量子力学教程》第96页

比较积分变换前后的积分式，$\widehat{P}^{+}=\widehat{P}$，问题得证。

§16.2 对称变换

假设变换$\hat{Q}$不含t, 使波函数：$\psi'=\widehat{Q}\psi$；并存在逆变换$\widehat{Q}^{-1}$：$\psi=\widehat{Q}^{-1}\psi'=\widehat{Q}^{-1}\widehat{Q}\psi$ 变换后的波函数ψ'与变换前的波函数ψ都满足薛定谔方程：

$\widehat{H}\psi=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi$, $\widehat{H}\psi'=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi'$

即：$\widehat{H}\widehat{Q}\psi=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\widehat{Q}\psi$, 左乘逆变换$\widehat{Q}^{-1}$

$\widehat{Q}^{-1}\widehat{H}\widehat{Q}\psi=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=\widehat{H}\psi$, 所以: $\widehat{Q}^{-1}\widehat{H}\widehat{Q}=\widehat{H}$

即：$\widehat{H}\widehat{Q}=\widehat{Q}\widehat{H}$, $\left[\widehat{Q},\widehat{H}\right]=0$

满足$\widehat{Q}^{-1}\widehat{H}\widehat{Q}=\widehat{H}$的变换就是对称变换；$\hat{Q}$不一定是厄密算符，所以$\hat{Q}$本身并不一定是守恒量；考虑变换前后概率守恒：$(\psi,\psi)=\left(\widehat{Q}\psi,\widehat{Q}\psi\right)=\left(\widehat{Q}^{+}\widehat{Q}\psi,\psi\right)$，即：$\widehat{Q}^{+}\widehat{Q}=\widehat{1}$；所以$\hat{Q}$是幺正算符，或说$\hat{Q}$是幺正变换；

物理学中的对称变换总是构成一个群，称为对称群，在量子力学中也称为薛定谔群；

群的定义：设有一系列元素$G=\{a,b,c,...\}$的集合，在它们之间定义了一种运算，姑且称之为“乘法”，并且满足以下性质：

1. 封闭性: 若$a\in G$，$b\in G$，则其乘积$ab\in G$;
2. 结合律: $(ab)c=a(bc)$;
3. 存在单位元: 存在单位元素e，使对G内任一元素a，满足：$ae=ea=a$;
4. 存在逆元: 对任一元素$a\in G$，存在一个元素$b\in G$，使$ba=ab=e$，b叫a的逆，记为：a^{-1};

$\hat{Q}$可以是连续变换（如：平移，旋转），也可以是分立变换（空间反演，时间反演）；对于连续变换，我们可以定义无穷小变换：$\widehat{Q}=1+i\varepsilon\widehat{F}$，$\varepsilon\to 0+$，要求$\hat{Q}$是幺正变换：

$\widehat{Q}^{+}\widehat{Q}=\left(1-i\varepsilon\widehat{F}^{+}\right)\left(1+i\varepsilon\widehat{F}\right)=1+i\varepsilon\left(\widehat{F}-\widehat{F}^{+}\right)+O\left(\varepsilon^{2}\right)=1$，$O\left(\varepsilon^{2}\right)\to 0$

所以：$\widehat{F}^{+}=\widehat{F}$，即连续变换$\hat{Q}$可以表示为厄密算符$\hat{F}$的函数，$\hat{F}$：连续变换$\hat{Q}$ 的无穷小算子；由于$\hat{F}$是厄密算符，所以可以用$\hat{F}$定义一个与连续变换$\hat{Q}$相联系的力学量。由于$\left[\widehat{Q},\widehat{H}\right]=0$，所以$\left[\widehat{F},\widehat{H}\right]=0$，所以可以用来定义一个与对称变换$\hat{Q}$ 相关的守恒量。

对称性决定守恒量的例子：

(1)平移不变性与动量守恒：系统具有平移不变性，考虑平移变换,

$\widehat{T}: x' = x + \delta x$, $\delta x \to 0$无穷小位移；

波函数：$\widehat{T}: \psi' = \widehat{T}\psi$, 平移不变：$\psi'(x') = \psi(x)$

$\widehat{T}\psi(x') = \widehat{T}\psi(x + \delta x) = \psi(x)$, 即：$\widehat{T}\psi(x) = \psi(x - \delta x)$

级数展开：

$$\widehat{T}\psi(x) = \psi(x - \delta x) = \psi(x) - \delta x\frac{\partial\psi}{\partial x} + (\delta x)^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - ... = \exp\left(-\delta x\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)\psi(x)$$
$$= \exp\left(-\frac{i\delta x}{\hbar}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)\psi(x) = \exp\left(-\frac{i\delta x\widehat{p_x}}{\hbar}\right)\psi(x)$$

动量算符：$\widehat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$是空间平移的无穷小算子；

系统具有平移不变性：$\widehat{T}^{-1}\widehat{H}\widehat{T} = \widehat{H}, \Rightarrow \left[\widehat{T}, \widehat{H}\right] = 0, \Rightarrow \left[\widehat{p}_x, \widehat{H}\right] = 0$，即动量守恒；

(2)旋转不变性与角动量守恒：

系统具有球对称性，考虑旋转不变性。绕固定轴（z轴）的转动：$\widehat{R}: \vec{r}\,' = \widehat{R}\vec{r}$, 即：

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi \\ \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

考虑无穷小变换：$\varphi \to \delta\varphi \to 0+$, $\cos\delta\varphi \to 1$, $\sin\delta\varphi \to \delta\varphi$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -\delta\varphi \\ \delta\varphi & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \text{即：} \begin{cases} x' = x - \delta\varphi y \\ y' = \delta\varphi x + y \end{cases}$$

波函数：$\widehat{R}\psi(x, y) = \psi(x', y')$

$$\psi(x', y') = \psi(x - \delta\varphi y, y + \delta\varphi x) = \psi(x, y) - \delta\varphi y\frac{\partial\psi(x,y)}{\partial x} + \delta\varphi x\frac{\partial\psi(x,y)}{\partial y} + O(\delta\varphi^2)$$
$$= \psi(x, y) + \delta\varphi\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x, y) = \psi(x, y) + \frac{i\delta\varphi}{\hbar}\frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x, y)$$
$$= \psi(x, y) + \frac{i\delta\varphi\widehat{L}_z}{\hbar}\psi(x, y)$$

角动量算符：$\widehat{L}_z = x\widehat{p}_y - y\widehat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$ 是定轴旋转无穷小算子；$\widehat{R}_z = 1 + \frac{i\delta\varphi\widehat{L}_z}{\hbar}$。

系统具有旋转不变性：$\widehat{R}^{-1}\widehat{H}\widehat{R} = \widehat{H}, \Rightarrow \left[\widehat{R}, \widehat{H}\right] = 0, \Rightarrow \left[\widehat{L}_z, \widehat{H}\right] = 0$，即角动量守恒；类似我们还可定义$\widehat{L}_x$, $\widehat{L}_y$。

(3)时间平移不变性：

$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \widehat{H}\psi$, $\hat{H}$不显含时间。

$\psi(t)=\psi(0)e^{-i\frac{\widehat{H}t}{\hbar}}$，$t=\delta t\to 0$，$\psi(t)=\psi(0)\left(1-i\frac{\widehat{H}\delta t}{\hbar}\right)$

所以：时间无穷小平移算符是$\hat{H}$，对应有能量守恒。

17 练习：电子在周期势场中的运动

“传统半导体与光子晶体相结合的集成电路将意味着光电子学上小型化的极限。”



图 64: 巴丁

§17.1 电子在周期势场中的运动

我们讨论一维情形，设$V(x)$是周期势，满足：$V(x+a)=V(x)$；

(1)证明$\exp\left[a\frac{d}{dx}\right]\psi(x)=\psi(x+a)$

左边：$\exp\left[a\frac{d}{dx}\right]\psi(x)=\sum\limits_{n=0}^{\infty}\frac{a^n\frac{d^n}{dx^n}}{n!}\psi(x)=\sum\limits_{n=0}^{\infty}\frac{a^n\psi^{(n)}(x)}{n!}$

右边：$\psi(x+a)=\sum\limits_{n=0}^{\infty}\frac{a^n\psi^{(n)}(x)}{n!}$

可以定义平移算符为：$\widehat{T}(a)=\exp\left[a\frac{d}{dx}\right]=\exp\left[a\frac{i}{\hbar}\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right]=\exp\left[\frac{i\widehat{p}\cdot a}{\hbar}\right]$

一般而言平移算符可写为：$\widehat{T}\left(\vec{r}\right)=\exp\left(\frac{i\widehat{\vec{p}}\cdot\vec{r}}{\hbar}\right)$，这里$\vec{r}$表示平移的参数，而不是位置算符，所以$\widehat{\vec{p}}\cdot\vec{r}=\vec{r}\cdot\widehat{\vec{p}}$

(2)证明哈密顿算符：$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)$与平移算符$\widehat{T}(a)$对易；

$\left[\widehat{T}(a),\widehat{H}\right]=\left[\widehat{T}(a),-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]$

$\widehat{T}(a)=\sum\limits_n\frac{1}{n!}\left(\frac{ia}{\hbar}\right)^n\widehat{p}^n$，所以：$\left[\widehat{T}(a),\frac{\widehat{p}^2}{2m}\right]=0$

$\left[\widehat{T}(a),V(x)\right]\psi(x)=\widehat{T}(a)V(x)\psi(x)-V(x)\widehat{T}(a)\psi(x)$
$=V(x+a)\psi(x+a)-V(x)\psi(x+a)$

利用：$V(x+a)=V(x)$;

$\left[\widehat{T}(a),V(x)\right]=0$

所以：$\left[\widehat{T}(a),\widehat{H}\right]=\left[\widehat{T}(a),\frac{\widehat{p}^2}{2m}+V(x)\right]=0$

(3)证明：一维运动电子，设$\psi_1(x),\psi_2(x)$都是薛定谔方程：

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

的解；且都是相同能量本征值E的解，证明：$\psi_1\psi_2'-\psi_2\psi_1'=\text{Const}$

对ψ_1,ψ_2分别列出薛定谔方程：

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

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

两式相减：$\psi_1\psi_2''-\psi_2\psi_1''=0$

即：$(\psi_1\psi_2'-\psi_2\psi_1')'=0$

所以：$\psi_1\psi_2'-\psi_2\psi_1'=\text{Const}$

(4)Floque定理：$\psi(x+a)=\widehat{T}(a)\psi(x)=e^{i\frac{\widehat{p}\cdot a}{\hbar}}\psi(x)=e^{iKa}\psi(x)$

(4.1)一维定态薛定谔方程是二阶常微分方程，对每个本征值E，一般存在两个线性无关的解(如：无限势阱中属于E_n的$\sin nx,\cos nx$), $u_1(x),u_2(x)$, 由于$\left[\widehat{T}(a),\widehat{H}\right]=0$, 存在线性无关解$u_1(x),u_2(x)$同时也是$\widehat{T}(a)$的本征函数：$\widehat{T}(a)u_i(x)=u_i(x+a)=\lambda_i u_i(x);\ i=1,2$

同样：$\widehat{T}(a)u_i^*(x)=u_i^*(x+a)=(\lambda_i u_i(x))^*=\lambda_i^* u_i^*(x)$

即λ_i^*也是平移算符$\widehat{T}(a)$的本征函数，而且λ_i^*必须与λ_i相同；

所以：$\lambda_1^*=\lambda_1,\lambda_2^*=\lambda_2$，或者：$\lambda_1^*=\lambda_2,\lambda_2^*=\lambda_1$

(4.2)利用：$\psi_1\psi_2'-\psi_2\psi_1'=\text{Const}$

$\frac{d}{dx}\left[u_1u_2'-u_2u_1'\right]=\frac{d}{dx}W(x)=0,\ W(x)=\text{Const}$

所以：$W(x)=W(x+a)=\lambda_1\lambda_2=1$

综合(4.1) (4.2)结果：

$\lambda_1^*=\lambda_1,\lambda_2^*=\lambda_2,\ \lambda_i\in\text{Real},\ \psi(x+na)=\lambda_i^n\psi(x),\psi(x-na)=\frac{1}{\lambda_i^n}\psi(x)$

所以：$|\lambda_i|>1$或$|\lambda_i|<1$会导致波函数在$x\to\infty$ 或$x\to-\infty$发散，这是不允许的；

$\lambda_1^*=\lambda_2,\lambda_2^*=\lambda_1$，$\lambda_1\lambda_2=\lambda_1\lambda_1^*=\lambda_2^*\lambda_2=1$，所以$|\lambda_i|^2=1$

可以表示为指数的形式：$\lambda_1=e^{iKa},\lambda_2=e^{-iKa},K\in\text{Real}$

即：$u_1(x+a)=e^{iKa}u_1(x),u_2(x+a)=e^{-iKa}u_2(x)$

(5)Bloch定理：如令$\psi(x)=e^{iKx}\phi_K(x)$，可证明$\phi_K(x)$是周期函数，周期与势场周期相同，$\phi_K(x+a)=\phi_K(x)$，$K\in\text{Real}$，称为Bloch波数；

由Floque定理，波函数可表示为：$\psi(x+a)=e^{iKa}\psi(x)$

把$\psi(x)=e^{iKx}\phi_K(x)$代入方程两边：

$e^{iK(x+a)}\phi_K(x+a)=e^{iKa}e^{iKx}\phi_K(x+a)=e^{iKa}e^{iKx}\phi_K(x)$

所以：$\phi_K(x+a)=\phi_K(x)$

(6)能带结构：

周期势场中，当$x\in[0,a]$，波函数可表示为两个线性无关解的迭加：

$\psi(x)=Au_1(x)+Bu_2(x)$

由Floque定理，区间平移a：$\psi(x+a)=e^{iKa}\psi(x)$

即：$\psi(x)=e^{iKa}\psi(x-a)=e^{iKa}\left[Au_1(x-a)+Bu_2(x-a)\right]$

$x=a$时，连续性条件：ψ,ψ'连续

$$\begin{cases}Au_1(a)+Bu_2(a)=e^{iKa}\left[Au_1(0)+Bu_2(0)\right]\\ Au_1'(a)+Bu_2'(a)=e^{iKa}\left[Au_1'(0)+Bu_2'(0)\right]\end{cases}$$

A,B有解的条件：

$$\begin{vmatrix}u_1(a)-e^{iKa}u_1(0) & u_2(a)-e^{iKa}u_2(0)\\ u_1'(a)-e^{iKa}u_1'(0) & u_2'(a)-e^{iKa}u_2'(0)\end{vmatrix}=0$$

展开为：

$$
\begin{aligned}
&0=\left(u_1(a)-e^{iKa}u_1(0)\right)\left(u_2'(a)-e^{iKa}u_2'(0)\right)-\left(u_2(a)-e^{iKa}u_2(0)\right)\left(u_1'(a)-e^{iKa}u_1'(0)\right)\\
&=u_1(a)u_2'(a)+e^{i2Ka}u_1(0)u_2'(0)-e^{iKa}u_1(0)u_2'(a)-e^{iKa}u_1(a)u_2'(0)-\\
&\left[u_2(a)u_1'(a)+e^{i2Ka}u_2(0)u_1'(0)-e^{iKa}u_2(0)u_1'(a)-e^{iKa}u_2(a)u_1'(0)\right]\\
&=W(a)+e^{i2Ka}W(0)-e^{iKa}\left[u_1(0)u_2'(a)+u_1(a)u_2'(0)\right]+e^{iKa}\left[u_2(0)u_1'(a)+u_2(a)u_1'(0)\right]
\end{aligned}
$$

$W(a)=W(0)=u_1u_2'-u_2u_1'=\text{Const}$

定义：

$$
\begin{aligned}
U_1&=u_1(0)u_2'(a)+u_1(a)u_2'(0)\\
U_2&=u_2(0)u_1'(a)+u_2(a)u_1'(0)
\end{aligned}
$$

行列式简化为：$0=W\left(1+e^{i2Ka}\right)-e^{iKa}U_1+e^{iKa}U_2$

$W\left(1+e^{i2Ka}\right)=e^{iKa}\left(U_1-U_2\right)$

即：$W\left(e^{-iKa}+e^{iKa}\right)=U_1-U_2$

$\Rightarrow 2W\cos Ka=U_1-U_2\Rightarrow\cos Ka=\frac{U_1-U_2}{2W}$

由于：$|\cos Ka|\leq 1$，即：$\left|\frac{U_1-U_2}{2W}\right|\leq 1$，这个表达式是对粒子能量本征值的限制，即只有部分能量是允许的，这样就形成了能带结构；允许的称为导带，禁止的称为禁带，交界处就在$\cos Ka=\pm 1$的点，即：$Ka=n\pi$[52]。

§17.2 Kronig-Penny模型

(7)设周期势场：$V(x)=-V_0\sum\limits_{n=-\infty}^{+\infty}\delta\left(x+na\right)$，$V_0>0$，求本征值条件；（固体物理中能带的Kronig-Penny模型）

考虑：$x\in(0,a)$，$V(x)=0$，薛定谔方程：$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi=E\psi$，$\psi''+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi=0$

$\psi_1\left(x\right)=Ae^{ikx}+Be^{-ikx}$，$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$

考虑：$x\in(a,2a)$，由Floque定理，波函数可表示为：$\psi\left(x\right)=e^{iKa}\psi\left(x-a\right)$；

$\psi_2\left(x\right)=e^{iKa}\left(Ae^{ik(x-a)}+Be^{-ik(x-a)}\right)$，$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$

连续条件：$\psi_1|_{x=a}=\psi_2|_{x=a}$，$Ae^{ika}+Be^{-ika}=e^{iKa}\left(A+B\right)$

由于$x=na$，$V(x)=-V_0\delta(x)$，所以$x=a$时得不到波函数一阶导数连续；

$x=a$时，薛定谔方程：$\psi''+\frac{2m[E+V_0\delta(x-a)]}{\hbar^2}\psi=0$

$$
\begin{aligned}
&\int_{x=a-\varepsilon}^{x=a+\varepsilon}\psi''dx+\int_{x=a-\varepsilon}^{x=a+\varepsilon}\frac{2m}{\hbar^2}\left[E+V_0\delta(x-a)\right]\psi dx=0\\
&\psi'|_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon}+0+\frac{2mV_0\psi(a)}{\hbar^2}=0\\
&\psi'(a+\varepsilon)-\psi'(a-\varepsilon)+\frac{2mV_0\psi(a)}{\hbar^2}=0
\end{aligned}
$$

[52]参考曾谨言《量子力学卷I》第150页

即：$e^{iKa}\left(Aik-Bik\right)-\left(Aike^{ika}-Bike^{-ika}\right)+\frac{2mV_0}{\hbar^2}\left(Ae^{ika}+Be^{-ika}\right)=0$

与方程：$Ae^{ika}+Be^{-ika}=e^{iKa}\left(A+B\right)$联立求解；

写为矩阵形式：

$$\left[\begin{array}{cc} e^{ika}-e^{iKa} & e^{-ika}-e^{iKa} \\ ik\left(e^{iKa}-e^{ika}\right)+\frac{2mV_0}{\hbar^2}e^{ika} & -ik\left(e^{iKa}-e^{-ika}\right)+\frac{2mV_0}{\hbar^2}e^{-ika} \end{array}\right] \times\left(\begin{array}{c} A \\ B \end{array}\right)=0$$

有非零解的条件是：

$$\det\left[\begin{array}{cc} e^{ika}-e^{iKa} & e^{-ika}-e^{iKa} \\ ik\left(e^{iKa}-e^{ika}\right)+\frac{2mV_0}{\hbar^2}e^{ika} & -ik\left(e^{iKa}-e^{-ika}\right)+\frac{2mV_0}{\hbar^2}e^{-ika} \end{array}\right]=0$$

化简后得到：

$\frac{mV_0}{\hbar^2}\left(e^{i(K+k)a}-e^{i(K-k)a}\right)-ik\left(e^{i(k+K)a}-e^{i2Ka}+e^{i(K-k)a}-1\right)=0$

方程实部为0，虚部为0；都可解出：$\cos Ka=\cos ka-\frac{\Omega\sin ka}{ka}$，$\Omega=\frac{amV_0}{\hbar^2}$

$|\cos Ka|\leq 1$，即：$\left|\cos ka-\frac{\Omega\sin ka}{ka}\right|\leq 1$表示电子在周期势场中运动能量本征值所受的限制。

(i)$E<0$束缚态:

$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}<0$，设：$k=i\beta$，$\beta=\sqrt{\left|\frac{2mE}{\hbar^2}\right|}>0$

$\cos i\beta a-\frac{\Omega\sin i\beta a}{i\beta a}=\cosh\beta a-\frac{\Omega\sinh\beta a}{\beta a}\leq 1$, $\frac{\coth\beta a}{\beta a}\leq\frac{1}{\Omega}$, 可解出$\beta_0$

使：$\frac{\coth\beta_0 a}{\beta_0 a}=\frac{1}{\Omega}$成立；当$\beta>\beta_0$时，$\cosh\beta a-\frac{\Omega\sinh\beta a}{\beta a}>1$，是禁止的状态；

(ii)$E>0$自由态:

$\left|\cos ka-\frac{\Omega\sin ka}{ka}\right|\leq 1$，决定电子能量的可能取值；

(ii.i)$\left(\cos ka-\frac{\Omega\sin ka}{ka}\right)\leq 1$，即：$\cos ka-\frac{\Omega\sin ka}{ka}=1$, 决定电子能量允许取值的“边界位置”；

设$ka=x$，$\cos x-\frac{\Omega\sin x}{x}=1\Rightarrow-\frac{2\Omega\sin\frac{x}{2}\cos\frac{x}{2}}{x}=1-\cos x=2\sin^2\frac{x}{2}$；

$-\frac{\Omega\sin\frac{x}{2}\cos\frac{x}{2}}{x}=\left(\sin\frac{x}{2}\right)^2$决定边界位置，即：$\sin\frac{x}{2}=0$，或$\tan\frac{x}{2}=-\frac{\Omega}{x}$；

所以：$x=2n\pi$附近有禁带；

(ii.ii)$\left(\cos ka-\frac{\Omega\sin ka}{ka}\right)\geq -1$, 即：$\cos x-\frac{\Omega\sin x}{x}=-1$, 决定电子能量允许取值的另一“边界位置”；

$1+\cos x=\frac{\Omega\sin x}{x}$ 即：$\cos^2\frac{x}{2}=\frac{\Omega\sin\frac{x}{2}\cos\frac{x}{2}}{x}$；$\Rightarrow\cos\frac{x}{2}=0$，$\tan\frac{x}{2}=\frac{x}{\Omega}$ 所以：$x=(2n-1)\pi$附近有禁带；

当$x = ka \to \infty$，$\cos Ka = \cos ka - \frac{\Omega \sin ka}{ka} \to \cos ka$，禁带宽度趋于0；

讨论

1. 电子在周期势场中传播，形成电子能带，能量本征值为分段连续的，称为电子能带结构。
2. 能带现象可以类比到经典波在周期结构中的传播，如电磁波在周期性介质中传播，也存在能带结构，即某些频率的光波是可以传播的，而某些频率则是禁止的，于是在频谱上也出现了“能隙”。具有周期性介质结构的系统称为光子晶体，相应能带叫光子能带；

   在周期性结构中传播的电磁波满足Maxwell方程导出的Helmholtz方程式：

$$\nabla^2 \vec{E}(r) + \nabla \left(\nabla \cdot \vec{E}(r) \right) + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon'(r) \vec{E}(r) = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_0 \vec{E}(r)$$

   与薛定谔方程进行比较：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r) + V(r) \psi(r) = E \psi(r)$$

   $\vec{E}(r)$可看作是波函数，但由于是矢量，满足矢量方程，求解比量子力学问题更复杂；$\varepsilon'(r)$呈周期性变化，可类比于周期势场；

   除$\nabla \left(\nabla \cdot \vec{E}(r) \right)$项，两个方程的数学结构相同，应有类似的结果；

阅读与思考

阅读文献，写出关于“光子晶体”的读书报告。

1. “光子晶体——光半导体”, 科学杂志中文版, 2002年第4期, 第41页
2. “浅谈光子晶体”, 物理双月刊(台湾), 21卷, 4期, 第445页
3. Coherent Random Lasing and ”Almost Localized” Photon Modes, cond-mat/0212231

18 电子在磁场中的运动

“量子力学的主要特征并不是不可对易代数，而是概率幅的存在。” 狄拉克

在量子力学中，波函数取复数，因此要完整地了解波函数及其物理含义，必须考虑波函数的振幅和相位。波函数振幅的物理意义，按玻恩几率波理论的解释，波函数振幅的平方对应于发现粒子的几率, 而波函数的相位则是所有干涉现象的根源[53]。本章将专门讨论波函数相位的意义，特别是存在电磁场时波函数相位的意义。

§18.1 带电粒子在电磁场中的拉格朗日函数

考虑质量m，带电荷e的粒子在电场E和磁场B中运动，带电粒子受洛仑兹力作用：

$$F = e\,(E + v \times B) \tag{84}$$

电磁场满足Maxwell方程组：

$$\begin{cases} \nabla \cdot E = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \\ \nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \\ \nabla \cdot B = 0 \\ \nabla \times B = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} + \mu_0 j \end{cases}$$

根据矢量分析中恒等式：$\nabla \cdot (\nabla \times A) \equiv 0$, $\nabla \times (\nabla \varphi) \equiv 0$; 可以分别引入电磁场矢量势$A$和标量势$\varphi$：

$$B = \nabla \times A,\ E = -\nabla \varphi - \frac{\partial A}{\partial t}$$

洛仑兹力可表示为：$F = e\left[-\nabla \varphi - \frac{\partial A}{\partial t} + v \times \nabla \times A\right]$

写成分量形式：

$$\nabla \times A = \begin{pmatrix} i & j & k \\ \partial_x & \partial_y & \partial_z \\ A_x & A_y & A_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial_y A_z - \partial_z A_y \\ \partial_z A_x - \partial_x A_z \\ \partial_x A_y - \partial_y A_x \end{pmatrix}$$

[53]狄拉克曾就不可对易性与波函数，哪一个是量子力学的主要特征进行了论述：“量子力学的主要特征并不是不可对易代数，而是概率幅的存在，后者是全部原子过程的基础。概率幅是与实验相联系的，... 概率幅的模方是我们能观测的某种量，即实验者所测量到的概率，但除此以外还有相位，它是模为1的数，它的变化不影响模方。但这个相位是极其重要的，因为它是干涉现象的根源，而其物理含义是极其隐晦难解的.....相位这个物理量很巧妙地隐藏在大自然中，正是由于它隐藏得如此巧妙，人们才未能更早建立起量子力学。”

$$v\times\nabla\times A=\begin{pmatrix} i & j & k \\ v_x & v_y & v_z \\ \partial_y A_z-\partial_z A_y & \partial_z A_x-\partial_x A_z & \partial_x A_y-\partial_y A_x \end{pmatrix}$$
$$=\begin{pmatrix} v_y\left(\partial_x A_y-\partial_y A_x\right)-v_z\left(\partial_z A_x-\partial_x A_z\right) \\ v_z\left(\partial_y A_z-\partial_z A_y\right)-v_x\left(\partial_x A_y-\partial_y A_x\right) \\ v_x\left(\partial_z A_x-\partial_x A_z\right)-v_y\left(\partial_y A_z-\partial_z A_y\right) \end{pmatrix}$$

洛仑兹力的x分量：

$$F_x=e\left[-\partial_x\varphi-\partial_t A_x+v_y\left(\partial_x A_y-\partial_y A_x\right)-v_z\left(\partial_z A_x-\partial_x A_z\right)\right]$$
$$=e\left[-\frac{\partial\varphi}{\partial x}-\frac{\partial A_x}{\partial t}+v_y\left(\frac{\partial A_y}{\partial x}-\frac{\partial A_x}{\partial y}\right)-v_z\left(\frac{\partial A_x}{\partial z}-\frac{\partial A_z}{\partial x}\right)\right]$$

利用：$\frac{dA_x}{dt}=\frac{\partial A_x}{\partial t}+v_x\frac{\partial A_x}{\partial x}+v_y\frac{\partial A_x}{\partial y}+v_z\frac{\partial A_x}{\partial z}$

$$F_x=e\left[-\frac{\partial\varphi}{\partial x}-\frac{dA_x}{dt}+v_x\frac{\partial A_x}{\partial x}+v_y\frac{\partial A_y}{\partial x}+v_z\frac{\partial A_z}{\partial x}\right]$$

由于A,φ都不是v的函数：

$$\frac{dA_x}{dt}=\frac{d}{dt}\left[\frac{\partial}{\partial v_x}\left(v\cdot A\right)\right]=\frac{d}{dt}\left[\frac{\partial}{\partial v_x}\left(-\varphi+v\cdot A\right)\right]$$

其中：$v_x\frac{\partial A_x}{\partial x}+v_y\frac{\partial A_y}{\partial x}+v_z\frac{\partial A_z}{\partial x}=v\cdot\frac{\partial A}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial x}\left(v\cdot A\right)$

所以：$F_x=e\left[-\frac{\partial}{\partial x}\left(\varphi-v\cdot A\right)+\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial}{\partial v_x}\left(\varphi-v\cdot A\right)\right)\right]$

根据广义力的定义：

$$Q_\alpha=-\frac{\partial U}{\partial q_\alpha}+\frac{d}{dt}\frac{\partial U}{\partial\dot{q}_\alpha}，\ U=U\left(q,\dot{q}\right)\text{是广义势能；}$$

带电粒子在电磁场中的广义势能：

$$U=e\varphi-ev\cdot A \tag{85}$$

拉格朗日方程：$\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial\dot{q}_\alpha}-\frac{\partial T}{\partial q_\alpha}=Q_\alpha$

带电粒子在电磁场中的拉格朗日函数：

$$L=T-U=\frac{1}{2}mv^2-e\varphi+e\vec{v}\cdot\vec{A} \tag{86}$$

§18.2 正则量子化

经典力学中泊松括号：

$$\{F,H\}=\sum_{i=1}^{f}\frac{\partial F}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}-\frac{\partial F}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i},\ \{q_\alpha,p_\beta\}=\sum_{i=1}^{f}\frac{\partial q_\alpha}{\partial q_i}\frac{\partial p_\beta}{\partial p_i}-\frac{\partial q_\alpha}{\partial p_i}\frac{\partial p_\beta}{\partial q_i}=\delta_{\alpha\beta} \tag{87}$$

过渡到量子力学，量子泊松括号：

$$\frac{1}{i\hbar}\left[\widehat{F},\widehat{H}\right]=\frac{1}{i\hbar}\left(\widehat{F}\widehat{H}-\widehat{H}\widehat{F}\right),\frac{1}{i\hbar}\left[\widehat{q}_\alpha,\widehat{p}_\beta\right]=\frac{1}{i\hbar}\left[q_\alpha,\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_\beta}\right]=\delta_{\alpha\beta} \tag{88}$$

把正则动量换为算符：$\widehat{p}=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}=\frac{\hbar}{i}\nabla$, 正则坐标：$\widehat{q}=q$，即由经典力学转化为量子力学，这个步骤称为正则量子化。

由电子在电磁场中拉格朗日函数86，正则动量：

$$\vec{p}=\frac{\partial L}{\partial v}=m\vec{v}+e\vec{A} \tag{89}$$

可见带电粒子在电磁场中的正则动量不等于机械动量$m\vec{v}$.

哈密顿函数为：

$$H=\sum p_\alpha\dot{q}_\alpha-L=(mv+eA)\cdot v-\tfrac{1}{2}mv^2+e\varphi-ev\cdot A=\tfrac{1}{2}mv^2+e\varphi \tag{90}$$

根据正则动量表达式89：$m\vec{v}=\vec{p}-e\vec{A}$，哈密顿函数表示为：

$$H=\frac{1}{2m}\left(\vec{p}-e\vec{A}\right)^2+e\varphi \tag{91}$$

哈密顿算符表示为：

$$H=\frac{1}{2m}\left(\widehat{p}-e\vec{A}\right)^2+e\varphi \tag{92}$$

薛定谔方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=\left[\frac{1}{2m}\left(\widehat{p}-e\vec{A}\right)^2+e\varphi\right]\psi \tag{93}$$

一般而言算符$\hat{p}$与$\vec{A}$不对易：

$$\left(\widehat{p}-e\vec{A}\right)^2=\left(\widehat{p}-e\vec{A}\right)\cdot\left(\widehat{p}-e\vec{A}\right)=\widehat{p}^2-e\vec{A}\cdot\widehat{p}-e\widehat{p}\cdot\vec{A}+e^2\vec{A}^2$$

$$\nabla\cdot A\psi=\tfrac{\partial}{\partial x}A_x\psi=\psi\tfrac{\partial}{\partial x}A_x+A_x\tfrac{\partial}{\partial x}\psi=\psi\left(\nabla\cdot A\right)+A\cdot\nabla\psi$$

即：$\widehat{p}\cdot A=\frac{\hbar}{i}(\nabla\cdot A)+A\cdot\widehat{p}$

所以：$\left(\widehat{p}-e\vec{A}\right)^2=\widehat{p}^2-2e\vec{A}\cdot\widehat{p}-e\frac{\hbar}{i}\left(\nabla\cdot\vec{A}\right)+e^2\vec{A}^2$

如取库仑规范：$\nabla\cdot\vec{A}=0$

薛定谔方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=\left[\frac{1}{2m}\left(\widehat{p}^2-2eA\cdot\widehat{p}+e^2A^2\right)+e\varphi\right]\psi \tag{94}$$

§18.3 规范变换

§18.3.1 规范不变性

E,B与$\vec{A},\varphi$是描写电磁场的两种等价方式，它们之间的关系是：

$$B=\nabla\times A,E=-\nabla\varphi-\frac{\partial A}{\partial t} \tag{95}$$

E,B与$\vec{A},\varphi$之间的对应关系不是一一对应的，很多组$\vec{A},\varphi$都可以对应相同的E,B，因此具有附加的规范自由度。

可以证明：

$$A'=A+\nabla f,\varphi'=\varphi-\frac{\partial f}{\partial t} \tag{96}$$

其中$f=f(r,t)$是任意标量函数，描述的是与A,φ相同的E,B，变换96称为规范变换；不同的标量函数对应不同的规范变换。

$$\begin{cases}\nabla\times A'=\nabla\times A+\nabla\times\nabla f=\nabla\times A=B\\ -\nabla\varphi'-\frac{\partial A'}{\partial t}=-\nabla\varphi+\nabla\frac{\partial f}{\partial t}-\frac{\partial A}{\partial t}-\frac{\partial}{\partial t}\nabla f=-\nabla\varphi-\frac{\partial A}{\partial t}=E\end{cases}$$

物理可测量量一定是规范不变的，即不同规范变换对应相同的物理规律（方程式），称为规范对称性或规范不变性（Gauge Invariance）；

在规范变换下，波函数ψ变换为$\psi'=\psi\exp\left(i\frac{e}{\hbar}f(r,t)\right)$，并满足薛定谔方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi'=\left[\frac{1}{2m}\left(\widehat{p}-eA'\right)^2+e\varphi'\right]\psi'$$

$$\begin{aligned}&i\hbar\tfrac{\partial}{\partial t}\psi'-e\varphi'\psi'=i\hbar\tfrac{\partial}{\partial t}\left(\psi e^{i\frac{e}{\hbar}f}\right)-e\left(\varphi-\tfrac{\partial f}{\partial t}\right)\psi e^{i\frac{e}{\hbar}f}\\&=i\hbar e^{i\frac{e}{\hbar}f}\tfrac{\partial\psi}{\partial t}+i\hbar\psi\left(i\tfrac{e}{\hbar}\tfrac{\partial f}{\partial t}\right)e^{i\frac{e}{\hbar}f}-e\varphi\psi e^{i\frac{e}{\hbar}f}+e\psi e^{i\frac{e}{\hbar}f}\tfrac{\partial f}{\partial t}\\&=i\hbar e^{i\frac{e}{\hbar}f}\tfrac{\partial\psi}{\partial t}-e\psi e^{i\frac{e}{\hbar}f}\tfrac{\partial f}{\partial t}-e\varphi\psi e^{i\frac{e}{\hbar}f}+e\psi e^{i\frac{e}{\hbar}f}\tfrac{\partial f}{\partial t}=e^{i\frac{e}{\hbar}f}\left(i\hbar\tfrac{\partial\psi}{\partial t}-e\varphi\psi\right)\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&\left(\widehat{p}-eA'\right)\psi' = \left[\tfrac{\hbar}{i}\nabla - e\left(A+\nabla f\right)\right]\psi e^{i\frac{e}{\hbar}f} \\
&= \tfrac{\hbar}{i}e^{i\frac{e}{\hbar}f}\nabla\psi + \tfrac{\hbar}{i}\psi e^{i\frac{e}{\hbar}f}\left(i\tfrac{e}{\hbar}\nabla f\right) - e\left(A+\nabla f\right)e^{i\frac{e}{\hbar}f}\psi \\
&= \tfrac{\hbar}{i}e^{i\frac{e}{\hbar}f}\nabla\psi + e\psi e^{i\frac{e}{\hbar}f}\nabla f - eAe^{i\frac{e}{\hbar}f}\psi - e\psi e^{i\frac{e}{\hbar}f}\nabla f \\
&= e^{i\frac{e}{\hbar}f}\left(\tfrac{\hbar}{i}\nabla\psi - eA\psi\right) = e^{i\frac{e}{\hbar}f}\left(\widehat{p}-eA\right)\psi
\end{aligned}
$$

类似地：$\left(\widehat{p}-eA'\right)^2\psi' = e^{i\frac{e}{\hbar}f}\left(\widehat{p}-eA\right)^2\psi$

所以：

$$
e^{i\frac{e}{\hbar}f}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)\psi = e^{i\frac{e}{\hbar}f}\left[\frac{1}{2m}\left(\widehat{p}-eA\right)^2 + e\varphi\right]\psi \tag{97}
$$

即薛定谔方程：$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \left[\frac{1}{2m}\left(\widehat{p}-e\vec{A}\right)^2 + e\varphi\right]\psi$

可见在量子力学中为保证Maxwell方程的规范不变性，必须在波函数中引入一个相位因子：$\exp\left(i\frac{e}{\hbar}f\left(r,t\right)\right)$，函数$f(r,t)$在空间不同点，有不同的取值，这类规范变换称为定域规范变换。与之对应的概念是全局规范变换，即空间各点相位全同$\exp\left(i\alpha\right)$；对于自由粒子的薛定谔方程：$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \frac{\widehat{p}^2}{2m}\psi$，在全局规范变换下是不变的，即：$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi' = \frac{\widehat{p}^2}{2m}\psi'$。

但对于定域规范变换，运动方程不具备这种不变性，变换后的薛定谔方程将不再描述自由粒子，而将引入新的力场。即：对称性决定相互作用。

§18.3.2 Dirac因子

自由粒子可用方程：$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \frac{\widehat{p}^2}{2m}\psi$，描述；考虑规范变换$\nabla f(r) = A(r)$，$\psi = \psi'\exp\left(-i\frac{e}{\hbar}f\left(r,t\right)\right)$，求规范变换后的哈密顿量。

$$
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi'\mathrm{e}^{-i\frac{e}{\hbar}f(r)} = \mathrm{e}^{-i\frac{e}{\hbar}f(r)}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi' + \mathrm{e}^{-i\frac{e}{\hbar}f(r)}\left(\tfrac{e}{\hbar i}\right)i\hbar\frac{\partial}{\partial t}f(r) = \mathrm{e}^{-i\frac{e}{\hbar}f(r)}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi'
$$

$$
\begin{aligned}
&\tfrac{\widehat{p}^2}{2m}\psi'\mathrm{e}^{-i\frac{e}{\hbar}f(r)} = -\tfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\left(\psi'\mathrm{e}^{-i\frac{e}{\hbar}f(r)}\right) = -\tfrac{\hbar^2}{2m}\nabla\left(\mathrm{e}^{-i\frac{e}{\hbar}f(r)}\nabla\psi' + \mathrm{e}^{-i\frac{e}{\hbar}f(r)}\psi'\tfrac{e}{\hbar i}\nabla f\right) \\
&= -\tfrac{\hbar^2}{2m}\nabla\left(\mathrm{e}^{-i\frac{e}{\hbar}f(r)}\nabla\psi' + \tfrac{e}{\hbar i}\mathrm{e}^{-i\frac{e}{\hbar}f(r)}\psi' A\right) \\
&= -\tfrac{\hbar^2}{2m}\left(\mathrm{e}^{-i\frac{e}{\hbar}f(r)}\nabla^2\psi' + \mathrm{e}^{-i\frac{e}{\hbar}f(r)}\tfrac{2e}{\hbar i}A\cdot\nabla\psi' + \tfrac{e}{\hbar i}\mathrm{e}^{-i\frac{e}{\hbar}f(r)}\psi'\nabla\cdot A - \tfrac{e^2}{\hbar^2}\mathrm{e}^{-i\frac{e}{\hbar}f(r)}\psi' A^2\right) \\
&= -\tfrac{\hbar^2}{2m}\mathrm{e}^{-i\frac{e}{\hbar}f(r)}\left(\nabla^2\psi' + \tfrac{2e}{\hbar i}A\cdot\nabla\psi' + \tfrac{e}{\hbar i}\psi'\nabla\cdot A - \tfrac{e^2}{\hbar^2}\mathrm{e}^{-i\frac{e}{\hbar}f(r)}\psi' A^2\right) \\
&= \tfrac{1}{2m}\mathrm{e}^{-i\frac{e}{\hbar}f(r)}\left(\widehat{p}^2\psi' - 2eA\cdot\widehat{p}\psi' - e\psi'\widehat{p}\cdot A + e^2A^2\psi'\right) \\
&= \tfrac{1}{2m}\mathrm{e}^{-i\frac{e}{\hbar}f(r)}\left(\widehat{p}-e\vec{A}\right)^2\psi'
\end{aligned}
$$

所以：$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi' = \frac{\left(\widehat{p}-e\vec{A}\right)^2}{2m}\psi'$，哈密顿量：$\widehat{H} = \frac{\left(\widehat{p}-e\vec{A}\right)^2}{2m}$，与带电粒子在电磁场中的哈密顿量比较知，规范变化后是常磁场情形（磁场$\vec{B} = \nabla\times\vec{A}$不随时

间t变化，$\varphi=0$，电场恒为0）。可见：适当的规范变换可引入电磁相互作用，因此电磁场也被称为规范场。

相因子：$\exp\left(i\frac{e}{\hbar}f(r)\right)=\exp\left(i\frac{e}{\hbar}\int_r\nabla f(r')\cdot dr'\right)=\exp\left(i\frac{e}{\hbar}\int_r A(r')\cdot dr'\right)$，称为Dirac因子。相位在空间某点的绝对取值是没有意义的，相位两点之间的差是有意义的，记为：$\delta\phi_{12}=\frac{e}{\hbar}\int_1^2 A(r')\cdot dr'$，依赖于积分路径的选择。如果1、2点重合，形成闭合回路，相位差为：$\delta\phi=\frac{e}{\hbar}\oint_C A(r)\cdot dr=\frac{e}{\hbar}\oint_S\nabla\times A(r)\cdot dS=\frac{e}{\hbar}\oint_S B\cdot dS=\frac{2\pi e}{h}\Phi$，$\Phi=\oint_S B\cdot dS$是磁通。

§18.3.3 Aharonov and Bohm效应

如果带电粒子穿过双缝，双缝后放置螺线管，内部有磁场B，磁通Φ，在管外$B=0,A\neq 0$。由于Dirac因子，不同路径将导致额外的相位差$\delta\phi=\frac{2\pi e}{h}\Phi$，实验可观察到干涉条纹随磁通$\Phi$的变化而移动，单位条纹移动对应磁通变化周期：$\Phi_0=\frac{h}{e}$。

关于AB效应，请阅读：

“Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory”, Y.Aharonov and D.Bohm,*Physical review*, Vol. **115**, No.**3**, 485-491 (1959)；

“Significance of Potentials in Quantum Theory”, W.H.Furry and N.F.Ramsey, *Physical review*, Vol.**118**, No.**3**, 623-626 (1960)

§18.4 朗道能级

带电粒子在磁场$\vec{B}=B\vec{k}$中运动，选取规范为：$\vec{A}=(-By,0,0)$，$\varphi=0$；电子哈密顿量：

$$H=\frac{1}{2m}(\widehat{p}-eA)^2=\frac{1}{2m}\left[(\widehat{p}_x+eBy)^2+\widehat{p}_y^2+\widehat{p}_z^2\right]$$

定态薛定谔方程：

$$\frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}+eBy\right)^2-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial y^2}-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\psi=E\psi$$

$$\frac{1}{2m}\left[-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}+e^2B^2y^2+2eBy\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial y^2}-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\psi=E\psi$$

即：$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+\frac{eBy}{m}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}+\frac{e^2B^2y^2}{2m}\right]\psi=E\psi$

在此规范中：$[\widehat{p}_x,H]=0$，$[\widehat{p}_z,H]=0$，所以可用变换：$\psi(x,y,z)=e^{i\alpha x}e^{i\beta z}\varphi(y)$分离变量。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(-\alpha^2-\beta^2\right)-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{eB\hbar\alpha}{m}y+\frac{e^2B^2}{2m}y^2\right]e^{i\alpha x}e^{i\beta z}\varphi(y)=Ee^{i\alpha x}e^{i\beta z}\varphi(y)$$

对$\varphi(y)$：$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{eB\hbar\alpha}{m}y+\frac{e^2B^2}{2m}y^2\right]\varphi(y)=\left(E-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\alpha^2+\beta^2\right)\right)\varphi(y)$

变量变换：$y=y'-\frac{\hbar\alpha}{eB}$，$\frac{\partial}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial y'}$

$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y'^2}+\frac{e^2B^2}{2m}\left(y'-\frac{\hbar\alpha}{eB}\right)^2+\frac{eB\hbar\alpha}{m}\left(y'-\frac{\hbar\alpha}{eB}\right)\right]\varphi'(y')=\left(E-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\alpha^2+\beta^2\right)\right)\varphi'(y')$

$\frac{e^2B^2}{2m}\left(y'-\frac{\hbar\alpha}{eB}\right)^2+\frac{eB\hbar\alpha}{m}\left(y'-\frac{\hbar\alpha}{eB}\right)=\frac{e^2B^2}{2m}\left(y'^2-\frac{2\hbar\alpha}{eB}y'+\left(\frac{\hbar\alpha}{eB}\right)^2\right)+\frac{eB\hbar\alpha}{m}y'-\frac{\hbar^2\alpha^2}{m}$
$=\frac{e^2B^2}{2m}y'^2-\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}$

所以：$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y'^2}+\frac{e^2B^2}{2m}y'^2-\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}\right]\varphi'(y')=\left(E-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\alpha^2+\beta^2\right)\right)\varphi'(y')$

即：$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y'^2}+\frac{e^2B^2}{2m}y'^2\right]\varphi'(y')=\left(E-\frac{\hbar^2}{2m}\beta^2\right)\varphi'(y')$

该方程是是谐振子方程：$\frac{m\omega^2}{2}=\frac{e^2B^2}{2m}$，$\omega=\frac{eB}{m}$，$E_n(\beta)=\frac{\hbar^2}{2m}\beta^2+\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$

这种态称为朗道态，对应能级称为朗道能级。

阅读与思考

阅读以下文献，并写出读书报告。

1. “Quantised Singularities in the Electromagnetic Field”, P.A.M. Dirac, *Proceedings of the Royal Society of London.* Series A, Vol. **133**, Issue **821**, 60-72 (1931)
2. “Motion of an Electron in the Field of a Magnetic Pole”, H. Chandra, *Physical review*, Vol. **74**, No.**8**, 883-887 (1948)
3. “Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory”, Y.Aharonov and D.Bohm, *Physical review*, Vol. **115**, No.**3**, 485-491 (1959)
4. “Significance of Potentials in Quantum Theory”, W.H.Furry and N.F.Ramsey, *Physical review*, Vol.**118**, No.**3**, 623-626 (1960)
5. “Duality, Spacetime and Quantum Mechanics”, Edward Witten, *Physics Today*, *May*, 28-33 (1997)

习题

1. 在伽利略变换下，薛定谔方程具有不变性，即设惯性系K'以速度v相对于惯性系K(沿正x轴方向)运动，空间任何一点在两个坐标系中的坐标满足：

$$\begin{cases} x = x' + vt', y = y', z = z' \\ t' = t \end{cases}$$

势能在K', K两坐标系中的表达式有下列关系：

$$V'(x', t') = V'(x - vt, t) = V(x, t)$$

证明在K'系中薛定谔方程为：

$$i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial t'} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + V' \right) \psi'$$

则在K系中

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right) \psi$$

其中：$\psi(x, t) = \exp\left[i \left(\frac{mv}{\hbar} x - \frac{mv^2}{2\hbar} t \right) \right] \psi'(x - vt, t)$

2. 若算符$\hat{A}_+$与宇称算符对易，满足：$\hat{P}\hat{A}_+ = \hat{A}_+\hat{P}$，则$A_+$称为偶宇称算符。如：角动量算符$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$，动能算符$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$就是偶宇称算符。

若算符$\hat{A}_-$与宇称算符反对易，满足：$\hat{P}\hat{A}_- + \hat{A}_-\hat{P} = 0$，则$A_-$称为奇宇称算符。如坐标算符$\hat{r}$，动量算符$\hat{p}$就是奇宇称算符。

(1)证明：任何算符$\hat{B}$，总可表示为偶宇称算符B_+和奇宇称算符B_-两部分之和。

记ψ_p和$\psi_{p'}$分别是宇称为p和p'的态，$\hat{P}\psi_p = p\psi_p$, $\hat{P}\psi_{p'} = p'\psi_{p'}$, p和p'只能取± 1。

(2)求偶宇称算符A_+和奇宇称算符A_-的跃迁定则。

3. 求在$\hat{H}$的本征态中，对易子$[\hat{H}, \hat{A}]$的平均值，$\hat{A}$为任意算符。

第五部分　表象理论

19　表象理论与表象变换

“一个人永远不应该在知道一句化的结尾以前就开始说这句话。”　　狄拉克



图 65: 量子力学的三个创立者：狄拉克、海森堡与薛定谔

§19.1　表象理论

按照量子力学的理论，微观粒子的运动状态用波函数ψ表示，波函数ψ可以看作是Hilbert Space中的一个矢量，波函数ψ随时间的演化满足薛定谔方程：$\widehat{H}\psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi$;

力学量用算符表示，算符可以把Hilbert Space中的一个矢量映射到另外一个矢量：

$$\varphi = \widehat{A}\psi,\ \varphi, \psi \in \mathrm{H}$$

$\widehat{A}\psi = \lambda\psi,\ \lambda \in \mathrm{C}$是算符$\hat{A}$的本征方程，本征值$\lambda$ 既可以是分立值，也可以是连续值，记作：λ_n；对应波函数的解记作：ψ_n，叫本征函数或本征矢。

由本征方程$\widehat{A}\psi = \lambda\psi$，可解出一组正交归一完备本征矢$\{\psi_n\}$，满足：

$(\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn}$，或：$(\psi_q, \psi_{q'}) = \delta(q - q')$，（连续本征值）

以$\{\psi_n\}$为基矢可以张开一个Hilbert Space，由$\{\psi_n\}$的完备性知，任何波函数都可用$\{\psi_n\}$的线性迭加表示：$\psi = \sum_n a_n\psi_n$，$a_n = (\psi_n, \psi)$。$|a_n|^2$正是ψ所描

写态中测量力学量A所得结果λ_n的几率，所以迭加系数：$\{a_n\}$就是态矢ψ在A表象中的表示。

§19.1.1 态的矩阵表示

我们可把任何态矢ψ表示为一个列矩阵的形式：

$$\psi = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdots \end{pmatrix} \tag{98}$$

ψ的共轭矩阵可表示为一个行矩阵：

$$\psi^+ = (a_1^*, a_2^*, a_3^*, ...) \tag{99}$$

波函数的归一性：$(\psi, \psi) = 1$，可表示为：

$$\psi^+\psi = \sum_n |a_n|^2 = 1 \tag{100}$$

§19.1.2 算符的矩阵表示

同样，算符也可以表示为矩阵的形式；在A表象中，任意算符$\hat{F}$：$\varphi = \widehat{F}\psi$，$\varphi, \psi \in \mathcal{H}$；$A$表象：$\widehat{A}\psi_n = \lambda_n\psi_n$，可用正交归一完备本征矢$\{\psi_n\}$展开：

$\psi = \sum\limits_n a_n\psi_n$, $\varphi = \sum\limits_m b_m\psi_m$

$\sum\limits_m b_m\psi_m = \widehat{F}\sum\limits_n a_n\psi_n \Rightarrow$

$$b_m = \left(\psi_m, \widehat{F}\sum_n a_n\psi_n\right) = \sum_n \left(\psi_m, \widehat{F}a_n\psi_n\right) = \sum_n \left(\psi_m, \widehat{F}\psi_n\right) a_n = \sum_n F_{mn}a_n \tag{101}$$

这里：矩阵元$F_{mn} = \left(\psi_m, \widehat{F}\psi_n\right)$是算符$\hat{F}$在$A$表象中的表示。

可以证明算符$\hat{A}$在A表象中的表示是对角矩阵：

$A_{mn} = \left(\psi_m, \widehat{A}\psi_n\right) = (\psi_m, \lambda_n\psi_n) = \lambda_n\delta_{mn}$

§19.1.3 矩阵的种类

- 对角矩阵：$A_{mn} = \lambda_m\delta_{mn}$

- 单位矩阵：$I_{mn}=\delta_{mn}$, $IA=AI=A$
- 矩阵的复共轭：$(A_{mn})^*=A^*_{mn}$
- 矩阵的转置：$\widetilde{A_{mn}}=A_{nm}$
- 矩阵的厄密共轭：$A^+_{mn}=A^*_{nm}$
- 厄密矩阵：$A^+_{mn}=A_{mn}$
- 幺正矩阵：$A^+A=I, A^+=A^{-1}$
- 矩阵的迹（Trace）：$\mathrm{Sp}A=\sum\limits_n A_{nn}$

$$\mathrm{Sp}(AB)=\sum_n(AB)_{nn}=\sum_{n,k}A_{nk}B_{kn}=\sum_{n,k}B_{kn}A_{nk}=\sum_k(BA)_{kk}=Sp(BA) \tag{102}$$

§19.1.4 本征方程的矩阵表示

$\widehat{F}\psi=\lambda\psi$, 在表象中的表示：$\left(\widehat{F}-\lambda\widehat{I}\right)\psi=0$，即：

$$\sum_n\left(F-\lambda I\right)_{mn}a_n=\sum_n\left(F_{mn}-\lambda\delta_{mn}\right)a_n=0 \tag{103}$$

有非零解的条件是系数行列式为零：$\det|F_{mn}-\lambda\delta_{mn}|=0$

§19.1.5 薛定谔方程

$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=\widehat{H}\psi$, 在$A$表象中:

$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum\limits_m a_m\psi_m=\widehat{H}\sum\limits_n a_n\psi_n$

a_m满足：

$i\hbar\frac{d}{dt}a_m=\left(\psi_m,\widehat{H}\sum\limits_n a_n\psi_n\right)=\sum\limits_n\left(\psi_m,\widehat{H}\psi_n\right)a_n=\sum\limits_n H_{mn}a_n$

§19.1.6 平均值公式

$\overline{F}=\left(\psi,\widehat{F}\psi\right)$，在$A$表象中:

$$\overline{F}=\left(\sum_m a_m\psi_m,\widehat{F}\sum_n a_n\psi_n\right)=\sum_{mn}a^*_m\left(\psi_m,\widehat{F}\psi_n\right)a_n=\sum_{mn}a^*_mF_{mn}a_n \tag{104}$$

即：$\overline{F}=\psi^{+}F\psi$

练习1：坐标表象和动量表象

考虑1维情形。坐标表象中：$\psi=\psi(x,t)$，$\widehat{x}=x$，$\widehat{p}_x=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$

算符$\hat{x}$在x表象下的本征方程：$x\delta(x-x')=x'\delta(x-x')$

算符$\hat{p}$在x表象下的本征方程：

$\widehat{p}\psi_p(x)=p\psi_p(x)$，$\psi_p(x)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right)$

任一波函数$\psi(x,t)$可按动量本征函数$\psi_p(x)$展开：$\psi(x,t)=\int c(p,t)\psi_p(x)dp$

展开系数：$c(p,t)=\int\psi(x,t)\psi_p^{*}(x)dx$

$c(p,t)$和$\psi(x,t)$是描写相同态的波函数，$c(p,t)$是动量表象中的波函数；

在动量表象中：$\psi=c(p,t)$，$\widehat{p}=p$，$p\delta(p-p')=p'\delta(p-p')$

需要求位置算符$\hat{x}$在动量表象中的形式：

$\overline{x}=\int\psi^{*}x\psi dx=\int\left\{\int c^{*}(p,t)\psi_p^{*}dp\right\}x\left\{\int c(p',t)\psi_{p'}dp'\right\}dx$
$=\int c^{*}(p,t)c(p',t)\psi_p^{*}x\psi_{p'}dpdp'dx$

其中：$\int\psi_p^{*}x\psi_{p'}dx=\int\psi_p^{*}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p'}\right)\psi_{p'}dx=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p'}\int\psi_p^{*}\psi_{p'}dx=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p'}\delta(p-p')$

$\overline{x}=\int c^{*}(p,t)c(p',t)\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p'}\delta(p-p')\right)dpdp'=\int dpc^{*}(p,t)\left\{\int dp'c(p',t)\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p'}\delta(p-p')\right\}$
$=\int dpc^{*}(p,t)\frac{\hbar}{i}\left\{[c(p',t)\delta(p-p')]_{-\infty}^{\infty}-\int dp'\delta(p-p')\frac{\partial}{\partial p'}c(p',t)\right\}$
$=\int dpc^{*}(p,t)\frac{\hbar}{i}\left\{-\frac{\partial}{\partial p}c(p,t)\right\}=\int dpc^{*}(p,t)\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\right)c(p,t)$

所以在动量表象下，$\hat{x}=i\hbar\frac{\partial}{\partial p}=i\hbar\nabla_p$

§19.2 表象变换

量子力学问题可以在不同表象下进行求解，表象变换就是Hilbert Space中的“坐标变换”，在不同情况下使用不同表象可以使求解过程简化；

假设有A表象，对应正交完备归一基矢为$\{\psi_n\}$，$(\psi_m,\psi_n)=\delta_{mn}$

假设有B表象，对应正交完备归一基矢为$\{\varphi_\alpha\}$，$(\varphi_\alpha,\varphi_\beta)=\delta_{\alpha\beta}$

B表象中任一基矢φ_α可用$\{\psi_n\}$进行表示：$\varphi_\alpha=\sum_n S_{n\alpha}\psi_n$，$S_{n\alpha}=(\psi_n,\varphi_\alpha)$，系数$S_{n\alpha}$就定义了变换矩阵$S$；变换矩阵$S$使基矢$\{\psi_n\}$变换为基矢$\{\varphi_\alpha\}$。

§19.2.1 算符的表象变换

在A表象中：$F_{mn}=\left(\psi_m,\widehat{F}\psi_n\right)=F_A$

在B表象中：$F_{\alpha\beta}=\left(\varphi_\alpha,\widehat{F}\varphi_\beta\right)=F_B$

$$F_{\alpha\beta}=\left(\varphi_\alpha,\widehat{F}\varphi_\beta\right)=\left(\sum_n S_{n\alpha}\psi_n,\widehat{F}\sum_m S_{m\beta}\psi_m\right)=\sum_{nm}S^*_{n\alpha}\left(\psi_n,\widehat{F}\psi_m\right)S_{m\beta}=\sum_{nm}S^+_{\alpha n}F_{nm}S_{m\beta} \tag{105}$$

如用F_A代表算符$\hat{F}$在A表象中的表示，F_B代表算符$\hat{F}$在B表象中的表示，算符的表象变换可记为：

$$F_{\alpha\beta}=\left(\varphi_\alpha,\widehat{F}\varphi_\beta\right)=\left(\sum_n S_{n\alpha}\psi_n,\widehat{F}\sum_m S_{m\beta}\psi_m\right)=\sum_{nm}S^*_{n\alpha}\left(\psi_n,\widehat{F}\psi_m\right)S_{m\beta}=\sum_{nm}S^+_{\alpha n}F_{nm}S_{m\beta} \tag{106}$$

可以证明变换矩阵S是幺正矩阵：

$\delta_{\alpha\beta}=(\varphi_\alpha,\varphi_\beta)=\left(\sum_n S_{n\alpha}\psi_n,\sum_m S_{m\beta}\psi_m\right)=\sum_{nm}S^*_{n\alpha}\left(\psi_n,\psi_m\right)S_{m\beta}=\sum_n S^+_{\alpha n}S_{n\beta}=(S^+S)_{\alpha\beta}$

即：$S^+S=I$，$S^+=S^{-1}$

算符的表象变换也可记为：$F_B=S^{-1}F_AS$

§19.2.2 态矢的表象变换

波函数χ在A表象中：$\chi_A=\sum\limits_n a_n\psi_n$, 波函数$\chi$在$B$表象中：$\chi_B=\sum\limits_\alpha b_\alpha\varphi_\alpha$

系数：$a_n=(\psi_n,\chi)$, $b_\alpha=(\varphi_\alpha,\chi)=\left(\sum\limits_n S_{n\alpha}\psi_n,\chi\right)=\sum\limits_n S^*_{n\alpha}(\psi_n,\chi)=\sum\limits_n S^+_{\alpha n}a_n$

所以：$b=S^+a$, $a=Sb$

§19.2.3 幺正变换的性质

- 幺正变换不改变算符的本征值：

  $F_Aa=\lambda a$

  $F_Bb=S^+F_ASb=S^+F_ASS^+a=S^+F_Aa=\lambda S^+a=\lambda b$

- 幺正变换不改变矩阵的迹：
  $F_B = S^+ F_A S$
  $Sp\,(F_B) = Sp\,(S^+ F_A S) = Sp\,(S^+ S F_A) = Sp\,(F_A)$

练习2：算符的矩阵表示

设厄密算符$\widehat{A}, \widehat{B}$，满足$\widehat{A}^2 = \widehat{B}^2 = \widehat{I}$，而且：$\widehat{A}\widehat{B} + \widehat{B}\widehat{A} = 0$；求：

1. 在A表象中，算符$\widehat{A}, \widehat{B}$的矩阵表示；
2. 在B表象中，算符$\widehat{A}, \widehat{B}$的矩阵表示；
3. 在A表象中，算符$\hat{B}$的本征值和本征函数；
4. 在B表象中，算符$\hat{A}$的本征值和本征函数；
5. 由A表象到B表象的幺正变换矩阵S；

解：(1)在A表象中，算符$\hat{A}$的表示是对角矩阵，对角矩阵元的取值就是本征值；由于：$\widehat{A}a = \lambda a$，$\widehat{A}^2 a = \lambda^2 a = a$，$\Rightarrow \lambda = \pm 1$；

在A表象中，算符$\hat{A}$的矩阵表示是：$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

假设在A表象中，算符$\hat{B}$的矩阵表示是：$B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}$

利用：$\widehat{A}\widehat{B} + \widehat{B}\widehat{A} = 0$，即：

$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ -b_{21} & -b_{22} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} b_{11} & -b_{12} \\ b_{21} & -b_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2b_{11} & 0 \\ 0 & -2b_{22} \end{pmatrix} = 0$

所以：$b_{11} = 0$，$b_{22} = 0$

又由于：$\widehat{B}^2 = 1$, $\begin{pmatrix} 0 & b_{12} \\ b_{21} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & b_{12} \\ b_{21} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{12}b_{21} & 0 \\ 0 & b_{21}b_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$

即：$b_{12}b_{21} = 1$

又由于算符$\widehat{B}$是厄密算符：$\begin{pmatrix} 0 & b_{21}^* \\ b_{12}^* & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & b_{12} \\ b_{21} & 0 \end{pmatrix}$

即：$b_{12} = b_{21}^*$，$b_{21} = b_{12}^*$

$\Rightarrow b_{21}^* b_{21} = 1$，$b_{12} b_{12}^* = 1 \Rightarrow b_{12} = e^{i\theta}$，$b_{21} = e^{-i\theta}$

所以在A表象中，算符$\hat{B}$的矩阵表示是：$B=\begin{pmatrix}0 & e^{i\theta}\\ e^{-i\theta} & 0\end{pmatrix}$

(2)同理，在B表象中，算符$\hat{B}$的矩阵表示是：$B=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$

在B表象中，算符$\hat{A}$的矩阵表示是：$A=\begin{pmatrix}0 & e^{i\theta}\\ e^{-i\theta} & 0\end{pmatrix}$

(3)在A表象中，算符$\hat{B}$的本征方程是：

$\begin{pmatrix}0 & e^{i\theta}\\ e^{-i\theta} & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}b_1\\ b_2\end{pmatrix}=\mu\begin{pmatrix}b_1\\ b_2\end{pmatrix},\begin{pmatrix}-\mu & e^{i\theta}\\ e^{-i\theta} & -\mu\end{pmatrix}\begin{pmatrix}b_1\\ b_2\end{pmatrix}=0$

$\det\begin{vmatrix}-\mu & e^{i\theta}\\ e^{-i\theta} & -\mu\end{vmatrix}=\mu^2-1=0,\ \mu=\pm1$

$\mu=1$, 本征函数：$\varphi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}e^{i\theta}\\ 1\end{pmatrix}$

$\mu=-1$，本征函数：$\varphi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}e^{i\theta}\\ -1\end{pmatrix}$

(4)在B表象中，算符$\hat{A}$的本征值是±1；

$\lambda=1$，本征函数：$\psi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}e^{i\theta}\\ 1\end{pmatrix}$

$\lambda=-1$，本征函数：$\psi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}e^{i\theta}\\ -1\end{pmatrix}$

(5)利用：$S_{n\alpha}=(\psi_n,\varphi_\alpha)$

$\psi_1=\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix},\psi_2=\begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix};\varphi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}e^{i\theta}\\ 1\end{pmatrix},\varphi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}e^{i\theta}\\ -1\end{pmatrix}$

可求出幺正矩阵：$S=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}e^{i\theta} & e^{i\theta}\\ 1 & -1\end{pmatrix}$

§19.3 S矩阵

设$\hat{S}$是描述波函数随时间演化的算符，使系统由$t=0$的态演化到$t=t$时的态；

$$\psi(x,t)=\widehat{S}(t)\psi(x,0) \tag{107}$$

代入薛定谔方程：

$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-\widehat{H}\right)\widehat{S}(t)\psi(x,0)=\left(i\hbar\frac{\partial\widehat{S}(t)}{\partial t}-\widehat{H}\widehat{S}(t)\right)\psi(x,0)=0$

由：$i\hbar\frac{\partial\widehat{S}(t)}{\partial t}-\widehat{H}\widehat{S}(t)=0$, 如$\hat{H}$不显含时间，解得：

$$\widehat{S}(t)=\exp\left(-\frac{i\widehat{H}t}{\hbar}\right) \tag{108}$$

将算符$\hat{S}$在$t=0$附近展开：$\widehat{S}=\sum\limits_n\frac{1}{n!}\left(-\frac{i\widehat{H}t}{\hbar}\right)^n$

考虑能量表象：$\widehat{H}\psi_n(x)=E_n\psi_n(x);\ \psi(x,0)=\sum\limits_n a_n\psi_n(x)$

$$\psi(x,t)=\widehat{S}(t)\psi(x,0)=\sum_n a_n\widehat{S}(t)\psi_n(x)=\sum_n a_n\sum_m\frac{1}{m!}\left(-\frac{i\widehat{H}t}{\hbar}\right)^m\psi_n(x)$$
$$=\sum_n a_n\sum_m\frac{1}{m!}\left(-\frac{iE_nt}{\hbar}\right)^m\psi_n(x)=\sum_n a_n\exp\left(-\frac{iE_nt}{\hbar}\right)\psi_n(x)$$

在能量表象中，$\hat{S}$是对角的，现在考虑$\hat{S}$在一般表象中的表示：考虑F表象，用算符$\hat{F}$的本征函数$\{\varphi_n\}$展开波函数$\psi(x,t)$：

$\psi(x,t)=\sum\limits_n b_n(t)\varphi_n(x)$,

利用$\psi(x,t)=\widehat{S}(t)\psi(x,0)$

则：$\sum\limits_n b_n(t)\varphi_n(x)=\sum\limits_n\widehat{S}b_n(0)\varphi_n(x)$，两边同时乘$\varphi_m(x)$并积分：

$$b_m(t)=\sum_n\left(\varphi_m,\widehat{S}\varphi_n\right)b_n(0)=\sum_n S_{mn}(t)b_n(0)$$

经过时间t后，系统由态φ_n演化到φ_m的几率是：$w(n\to m)=|S_{mn}(t)|^2$

§19.4 薛定谔绘景与海森堡绘景

薛定谔绘景 用含时的波函数$\psi(x,t)$表示微观系统运动状态，而力学量(算符)本身则是不显含时间的($\hat{A}_S=\hat{A}$)；波函数随时间的演化满足薛定谔方程：$\widehat{H}\psi(x,t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t)$

海森堡绘景 波函数与时间无关，而力学量(算符)则是与时间有关的($\hat{A}_H(t)=\hat{A}(t)$)，描述物理量随时间演化的过程；

$$\psi_S(x,t)=\psi(x,t)=\widehat{S}(t)\psi(x,0)=\widehat{S}(t)\psi_H(x);\ \psi_H(x)=\psi(x,0)$$

$\left(\psi_S,\widehat{A}_S\varphi_S\right)=\left(\widehat{S}(t)\psi(x,0),\widehat{A}_S\widehat{S}(t)\varphi(x,0)\right)=\left(\psi(x,0),\widehat{S}^+(t)\widehat{A}_S\widehat{S}(t)\varphi(x,0)\right)=\left(\psi_H,\widehat{A}_H(t)\varphi_H\right)$

所以：$\psi_H(x)=\widehat{S}^{-1}\psi_S(x,t)$, $\widehat{A}_H(t)=\widehat{S}^+(t)\widehat{A}_S\widehat{S}(t)$, $\widehat{S}(t)=\exp\left(-\frac{i\widehat{H}t}{\hbar}\right)$

力学量随时间的演化：$\frac{d}{dt}\widehat{A}(t)=\left(\frac{d}{dt}\widehat{S}^+(t)\right)\widehat{A}\widehat{S}(t)+\widehat{S}^+(t)\widehat{A}\frac{d}{dt}\widehat{S}(t)$

利用薛定谔方程：$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\widehat{S}(t)\psi(x,0)=\widehat{H}\widehat{S}(t)\psi(x,0)$

$\Rightarrow\frac{d}{dt}\widehat{S}(t)=\frac{\widehat{H}\widehat{S}(t)}{i\hbar}$, $\frac{d}{dt}\widehat{S}^{+}(t)=-\frac{\widehat{S}^{+}(t)\widehat{H}}{i\hbar}$;

$\frac{d}{dt}\widehat{A}(t)=\frac{1}{i\hbar}\left[-\widehat{S}^{+}(t)\widehat{H}\widehat{A}\widehat{S}(t)+\widehat{S}^{+}(t)\widehat{A}\widehat{H}\widehat{S}(t)\right]=\frac{\widehat{S}^{+}(t)\left[\widehat{A},\widehat{H}\right]\widehat{S}(t)}{i\hbar}$

由于：$\widehat{S}^{+}(t)\widehat{H}\widehat{S}(t)=\widehat{H}$，得到:

力学量随时间的演化，海森堡方程：

$$\frac{d}{dt}\widehat{A}_H(t)=\frac{\left[\widehat{A}_H(t),\widehat{H}\right]}{i\hbar} \tag{109}$$

20 狄拉克符号

“符号法看来更能深入事物的本质，它可以使我们用简洁精炼的方式来表达物理规律” 狄拉克

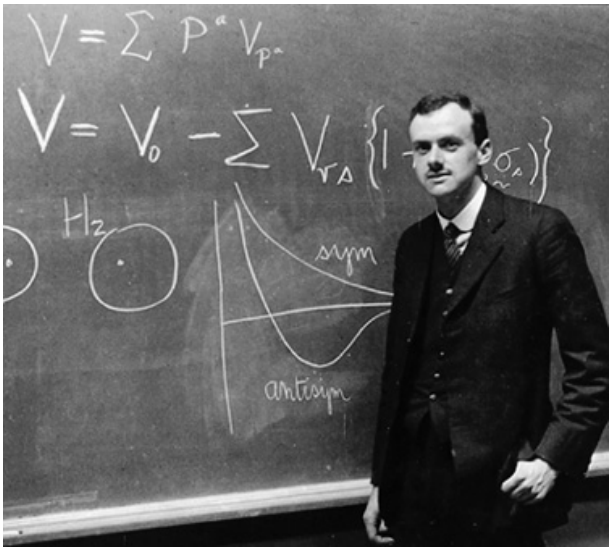


图 66: 狄拉克

在经典力学中，物理规律与选择什么样的坐标系无关；同样在量子力学中，运动规律与选择的表象无关。Dirac引入一套不涉及具体表象的符号系统来表示波函数和力学量，称为Dirac符号。

选择适当的表象有利于量子力学问题的求解。一个好的符号系统同样也会有利于我们进行推演和计算。在经典力学中，莱布尼兹的微分和积分符号优于牛顿的符号系统被后人广泛采用；在量子力学中，Dirac的符号系统简单、易于进行理论推演、物理含义明显，因此被广泛使用。

§20.1 狄拉克符号

波函数 $\psi = |\rangle$表示右矢，$\psi^+ = \langle|$表示左矢；

若要表示某个特定的波函数，则应标上相应记号；

如：$|\psi\rangle$表示波函数ψ；$|p\rangle$表示动量为p的本征态；$|n\rangle$表示能量为E_n的本征态；$|l,m\rangle$表示角动量$\left(\widehat{L}^2,\widehat{L}_z\right)$的共同本征态；$|t\rangle$表示时刻$t$的波函数；

这里，波函数的表示都未涉及具体的表象；

内积 $\langle\varphi \mid \psi\rangle = \langle\psi \mid \varphi\rangle^*, |\varphi\rangle, |\psi\rangle$是任意两个波函数；

正交归一条件：$\langle\lambda \mid \lambda'\rangle = \delta(\lambda - \lambda')$(连续谱), $\langle m \mid n\rangle = \delta_{mn}$(分立谱)

波函数在具体表象中的表示 假设波函数在A表象中，基矢：$|n\rangle$

$|\psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle$，$a_n = \langle n \mid \psi\rangle$

所以：$|\psi\rangle = \sum_n \langle n \mid \psi\rangle |n\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n \mid \psi\rangle$

定义投影算符：$P_n = |n\rangle\langle n|$，求出态矢在$|n\rangle$方向的分量：

$P_n |\psi\rangle = |n\rangle \langle n| \psi\rangle = |n\rangle a_n = a_n |n\rangle$

单位算符：$I \equiv \sum_n |n\rangle\langle n|$，对任何正交完备归一基矢$|n\rangle$都满足；

连续谱情形：$I \equiv \int |x'\rangle dx' \langle x'|$

任何一组正交归一完备本征函数可用来构造δ函数[54]:

$\langle x \mid x'\rangle = \sum_n \langle x \mid n\rangle \langle n \mid x'\rangle = \delta(x - x')$

例：

$\delta(\varphi - \varphi') = \frac{1}{2\pi} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \exp[-im(\varphi - \varphi')]$

$\delta(\cos\theta - \cos\theta') = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(\cos\theta') P_l(\cos\theta)$

算符在具体表象中的表示 波函数在A表象中，基矢：$|n\rangle$

$|\varphi\rangle = \widehat{F} |\psi\rangle$

$\langle m \mid \varphi\rangle = \langle m| \widehat{F} |\psi\rangle = \sum_n \langle m|\widehat{F}|n\rangle \langle n \mid \psi\rangle$, 即：$b_m = \sum_n F_{mn} a_n$

矩阵元：$F_{mn} = \langle m| \widehat{F} |n\rangle$

算符$\hat{F}$的本征方程：$\widehat{F} |\psi\rangle = \lambda |\psi\rangle$

$\langle m| \widehat{F} |\psi\rangle = \sum_n \langle m| \widehat{F} |n\rangle \langle n| \psi\rangle = \lambda \langle m \mid \psi\rangle$

即：$\sum_n (F_{mn} - \lambda\delta_{mn}) a_n = 0$

薛定谔方程：$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \widehat{H} |\psi\rangle$

$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle m \mid \psi\rangle = \langle m| \widehat{H} |\psi\rangle = \sum_n \langle m|\widehat{H}|n\rangle \langle n \mid \psi\rangle$

即：$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} a_m = \sum_n H_{mn} a_n$

力学量的平均值：$\overline{F} = \langle\psi| \widehat{F} |\psi\rangle = \sum_{mn} \langle\psi| m\rangle \langle m| \widehat{F} |n\rangle \langle n \mid \psi\rangle = \sum_{mn} a_m^* F_{mn} a_n$

表象变换 A表象基矢$|n\rangle$，B表象基矢$|\alpha\rangle$

$|\alpha\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n \mid \alpha\rangle$，定义：$S_{n\alpha} = \langle n \mid \alpha\rangle$是由$A$表象到$B$表象的变换矩阵；

$\delta_{\alpha\beta} = \langle \alpha \mid \beta\rangle = \sum_{mn} \langle\alpha| m\rangle \langle m| n\rangle \langle n \mid \beta\rangle = \sum_{mn} \langle m \mid \alpha\rangle^* \delta_{mn} \langle n \mid \beta\rangle = \sum_n S_{n\alpha}^* S_{n\beta}$

$= \sum_n S_{\alpha n}^+ S_{n\beta} = (S^+ S)_{\alpha\beta}$

所以：$S^+ S = I$，$S^+ = S^{-1}$。

[54]参考曾谨言《量子力学卷I》第729页

算符的表象变换：$F_B = F_{\alpha\beta} = \langle\alpha|\,\widehat{F}\,|\beta\rangle = \sum\limits_{mn}\langle\alpha|\,m\rangle\langle m|\,\widehat{F}\,|n\rangle\langle n\mid\beta\rangle = \sum\limits_{mn} S^{+}_{\alpha m}F_{mn}S_{n\beta} = \left(S^{+}F_AS\right)_{\alpha\beta}$

即：$F_B = S^{-1}F_AS$

态矢的表象变换：$\langle\alpha\mid\psi\rangle = \sum\limits_{n}\langle\alpha|\,n\rangle\langle n\mid\psi\rangle$，即：$b_\alpha = S^{+}_{\alpha n}a_n$，$b = S^{+}a$，$a = Sb$

§20.2 练习：算符的矩阵元

练习1：动量表象中，位置算符的矩阵元

动量表象中坐标算符本征函数：$\langle p\mid x\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\exp\left(-\frac{ipx}{\hbar}\right)$

$$
\begin{aligned}
&x_{p'p''} = \langle p'|\,x\,|p''\rangle = \int\langle p'|\,x'\rangle\,dx'\,\langle x'|\,x\,|x''\rangle\,dx''\,\langle x''|\,p''\rangle\\
&= \int dx'dx''\,\langle p'\mid x'\rangle\,x'\delta\left(x'-x''\right)\langle x''|\,p''\rangle\\
&= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dx'dx''e^{-i\frac{p'x'}{\hbar}}x'\delta\left(x'-x''\right)e^{i\frac{p''x''}{\hbar}}\\
&= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dx'x'e^{-i\frac{\left(p'-p''\right)x'}{\hbar}}\\
&= i\hbar\frac{\partial}{\partial p'}\frac{1}{2\pi\hbar}\int dx'e^{-i\frac{\left(p'-p''\right)x'}{\hbar}}\\
&= i\hbar\frac{\partial}{\partial p'}\delta\left(p'-p''\right)
\end{aligned}
$$

坐标表象中动量算符本征函数：$\langle x\mid p\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right)$

$$
\begin{aligned}
&p_{x'x''} = \langle x'|\,p\,|x''\rangle = \int\langle x'|\,p'\rangle\,dp'\,\langle p'|\,p\,|p''\rangle\,dp''\,\langle p''|\,x''\rangle\\
&= \int dp'dp''\,\langle x'\mid p''\rangle\,p'\delta\left(p'-p''\right)\langle p''\mid x''\rangle\\
&= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dp'p'\exp\left(i\frac{p'\left(x'-x''\right)}{\hbar}\right)\\
&= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x'}\frac{1}{2\pi\hbar}\int dp'\exp\left(i\frac{p'\left(x'-x''\right)}{\hbar}\right)\\
&= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\delta\left(x'-x''\right)
\end{aligned}
$$

练习2：动量表象中角动量L_x的矩阵元和角动量L_x^2的矩阵元

动量本征函数：$\langle r\mid p\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\exp\left(\frac{ip\cdot r}{\hbar}\right)$，$\langle r\mid p\rangle^{*} = \langle p\mid r\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\exp\left(-\frac{ip\cdot r}{\hbar}\right)$

$$\left(L_x\right)_{p'p''} = \langle p'\,|L_x|\,p''\rangle = \int\langle p'\mid r'\rangle\,d\vec{r}^{\,'}\left\langle r'\,|L_x|\,r''\right\rangle d\vec{r}^{\,''}\,\langle r''\mid p''\rangle$$

$$L_x = y\widehat{p}_z - z\widehat{p}_y = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

在坐标表象中：

$$\langle r'\,|L_x|\,r''\rangle = \left(y'p'_z - z'p'_y\right)\delta\left(r'-r''\right) = \frac{\hbar}{i}\left(y'\frac{\partial}{\partial z'} - z'\frac{\partial}{\partial y'}\right)\delta\left(r'-r''\right)$$

$$
\begin{aligned}
&(L_x)_{p'p''} = \int \langle p' \mid r' \rangle \, d\vec{r}^{\,'} \, \tfrac{\hbar}{i} \left(y \tfrac{\partial}{\partial z} - z \tfrac{\partial}{\partial y} \right) \delta(r' - r'') \, d\vec{r}^{\,''} \, \langle r'' \mid p'' \rangle \\
&= \tfrac{\hbar}{i} \int \langle p' \mid r' \rangle \, d\vec{r}^{\,'} \left(y' \tfrac{\partial}{\partial z'} - z' \tfrac{\partial}{\partial y'} \right) \langle r' \mid p'' \rangle \\
&= \tfrac{\hbar}{i} \int \tfrac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(-\tfrac{ip'r'}{\hbar} \right) d\vec{r}^{\,'} \left(y' \tfrac{\partial}{\partial z'} - z' \tfrac{\partial}{\partial y'} \right) \tfrac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\tfrac{ip''r'}{\hbar} \right) \\
&= \int \tfrac{d\vec{r}^{\,'}}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\tfrac{ip'r'}{\hbar} \right) y' \widehat{p}'_z \exp\left(\tfrac{ip''r'}{\hbar} \right) - \int \tfrac{d\vec{r}^{\,'}}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\tfrac{ip'r'}{\hbar} \right) z' \widehat{p}'_y \exp\left(\tfrac{ip''r'}{\hbar} \right) \\
&= p''_z \left(\tfrac{\hbar}{i} \tfrac{\partial}{\partial p''_y} \right) \delta(p' - p'') - p''_y \left(\tfrac{\hbar}{i} \tfrac{\partial}{\partial p''_z} \right) \delta(p' - p'') \\
&= \tfrac{\hbar}{i} \left(p'_z \tfrac{\partial}{\partial p'_y} - p'_y \tfrac{\partial}{\partial p'_z} \right) \delta(p' - p'')
\end{aligned}
$$

利用：

$$
\begin{aligned}
&\int \tfrac{d\vec{r}^{\,'}}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\tfrac{ip'r'}{\hbar} \right) y' \tfrac{\hbar}{i} \tfrac{\partial}{\partial z'} \exp\left(\tfrac{ip''r'}{\hbar} \right) = \int \tfrac{d\vec{r}^{\,'}}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\tfrac{ip'r'}{\hbar} \right) y' p''_z \exp\left(\tfrac{ip''r'}{\hbar} \right) \\
&= \int \tfrac{d\vec{r}^{\,'}}{(2\pi\hbar)^3} p''_z \exp\left(-\tfrac{ip'r'}{\hbar} \right) \left(\tfrac{\hbar}{i} \tfrac{\partial}{\partial p''_y} \right) \exp\left(\tfrac{ip''r'}{\hbar} \right) \\
&= \int \tfrac{d\vec{r}^{\,'}}{(2\pi\hbar)^3} p''_z \left(\tfrac{\hbar}{i} \tfrac{\partial}{\partial p''_y} \right) \exp\left(-\tfrac{ip'r'}{\hbar} \right) \exp\left(\tfrac{ip''r'}{\hbar} \right) = p''_z \left(\tfrac{\hbar}{i} \tfrac{\partial}{\partial p''_y} \right) \delta(p' - p'')
\end{aligned}
$$

$$
L_x^2 = (y\widehat{p}_z - z\widehat{p}_y)(y\widehat{p}_z - z\widehat{p}_y) = y^2 \widehat{p}_z^2 + z^2 \widehat{p}_y^2 - z\widehat{p}_y y\widehat{p}_z - y\widehat{p}_z z\widehat{p}_y
$$

利用：

$$
z\widehat{p}_y y\widehat{p}_z = z \tfrac{\hbar}{i} \tfrac{\partial}{\partial y} \left(y \tfrac{\hbar}{i} \tfrac{\partial}{\partial z} \right) = z \tfrac{\hbar}{i} \left(\tfrac{\hbar}{i} \tfrac{\partial}{\partial z} + y \tfrac{\hbar}{i} \tfrac{\partial}{\partial y} \tfrac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar z \widehat{p}_z + zy\widehat{p}_y \widehat{p}_z
$$

$$
y\widehat{p}_z z\widehat{p}_y = -i\hbar y\widehat{p}_y + yz\widehat{p}_z \widehat{p}_y
$$

$$
\begin{aligned}
&L_x^2 = (y\widehat{p}_z - z\widehat{p}_y)(y\widehat{p}_z - z\widehat{p}_y) = y^2 \widehat{p}_z^2 + z^2 \widehat{p}_y^2 - z\widehat{p}_y y\widehat{p}_z - y\widehat{p}_z z\widehat{p}_y \\
&= y^2 \widehat{p}_z^2 + z^2 \widehat{p}_y^2 + i\hbar z\widehat{p}_z - zy\widehat{p}_y \widehat{p}_z + i\hbar y\widehat{p}_y - yz\widehat{p}_z \widehat{p}_y \\
&= y^2 \widehat{p}_z^2 + z^2 \widehat{p}_y^2 + i\hbar z\widehat{p}_z + i\hbar y\widehat{p}_y - 2yz\widehat{p}_z \widehat{p}_y
\end{aligned}
$$

所以：

$$
\begin{aligned}
&\left(L_x^2\right)_{p'p''} = -\hbar^2 {p'_z}^2 \tfrac{\partial^2}{\partial {p'_y}^2} \delta(p' - p'') - \hbar^2 {p'_y}^2 \tfrac{\partial^2}{\partial {p'_z}^2} \delta(p' - p'')^2 + \hbar^2 p'_z \tfrac{\partial}{\partial p'_z} \delta(p' - p'') \\
&+ \hbar^2 p'_y \tfrac{\partial}{\partial p'_y} \delta(p' - p'') + 2\hbar^2 p'_z p'_y \tfrac{\partial^2}{\partial p'_z \partial p'_y} \delta(p' - p'')
\end{aligned}
$$

21 线性谐振子与占有数表象

“科学中的想象力必须是明确的、确定的，不能只是一个模糊的假设。” 费曼

线性谐振子问题：

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+\frac{m\omega^2x^2}{2},\hat{p}=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x},[x,\hat{p}]=i\hbar \tag{110}$$

在坐标表象下求解，得到分立的能量本征值：$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$

本征函数为厄密多项式：$\psi_n(x)=N_ne^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}}H_n\left(\alpha x\right)$

§21.1 线性变换与哈密顿对角化

线性谐振子问题还可通过引入占有数表象进行求解；

首先引入线性变换：

$$\xi=x\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} \tag{111}$$

则：$\frac{\partial x}{\partial\xi}=\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2}$，$\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial\xi}=\frac{\hbar}{\hbar}\frac{1}{i}\frac{\partial x}{\partial\xi}\frac{\partial}{\partial x}=\frac{\widehat{p}}{\hbar}\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2}=\widehat{p}(\hbar m\omega)^{-1/2}$

利用：

$$\begin{cases}x=\xi\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2}\\ \widehat{p}=\frac{(\hbar m\omega)^{1/2}}{i}\frac{\partial}{\partial\xi}\end{cases} \tag{112}$$

哈密顿算符变为：

$$\widehat{H}=-\frac{\hbar m\omega}{2m}\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}+\frac{m\omega^2\hbar\xi^2}{2m\omega}=-\frac{\hbar\omega}{2}\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}+\frac{\hbar\omega}{2}\xi^2=\frac{\hbar\omega}{2}\left(-\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}+\xi^2\right) \tag{113}$$

引入线性变换：

$$\begin{cases}\hat{a}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi+\frac{\partial}{\partial\xi}\right)=\left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{1/2}\left(x+\frac{\widehat{ip}}{m\omega}\right)\\ \hat{a}^+=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi-\frac{\partial}{\partial\xi}\right)=\left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{1/2}\left(x-\frac{\widehat{ip}}{m\omega}\right)\end{cases} \tag{114}$$

对易关系：

$$\left[\widehat{a},\widehat{a}^{+}\right]=\widehat{a}\widehat{a}^{+}-\widehat{a}^{+}\widehat{a}=1,[a,a]=0,\left[a^{+},a^{+}\right]=0 \tag{115}$$

逆变换：

$$\begin{cases}\xi=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\widehat{a}+\widehat{a}^{+}\right)\\ \frac{\partial}{\partial\xi}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\widehat{a}-\widehat{a}^{+}\right)\end{cases} \tag{116}$$

或：

$$\begin{cases}x=\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}\left(\widehat{a}+\widehat{a}^{+}\right)\\ \widehat{p}=i\left(\frac{\hbar m\omega}{2}\right)^{1/2}\left(\widehat{a}^{+}-\widehat{a}\right)\end{cases} \tag{117}$$

代入哈密顿算符：

$$\begin{aligned}&\widehat{H}=\frac{\hbar\omega}{2}\left(-\frac{\partial^{2}}{\partial\xi^{2}}+\xi^{2}\right)=\frac{\hbar\omega}{2}\left(-\frac{1}{2}\left(a-a^{+}\right)^{2}+\frac{1}{2}\left(a+a^{+}\right)^{2}\right)\\&=\frac{\hbar\omega}{4}\left(-a^{2}-\left(a^{+}\right)^{2}+aa^{+}+a^{+}a+a^{2}+\left(a^{+}\right)^{2}+aa^{+}+a^{+}a\right)\\&=\frac{\hbar\omega}{2}\left(aa^{+}+a^{+}a\right)\end{aligned}$$

由：$[\widehat{a},\widehat{a}^{+}]=\widehat{a}\widehat{a}^{+}-\widehat{a}^{+}\widehat{a}=1,\Rightarrow aa^{+}=1+a^{+}a$

所以：

$$\widehat{H}=\frac{\hbar\omega}{2}\left(2a^{+}a+1\right)=\hbar\omega\left(a^{+}a+\tfrac{1}{2}\right) \tag{118}$$

其中算符a,a^{+}满足玻色子系统的基本对易关系：$[a,a^{+}]=1$，$[a,a]=0$，$[a^{+},a^{+}]=0$。与坐标表象下的求解结果$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$比较，假设$a^{+}a$可以理解为占有数算符，$a^{+}a\left|n\right\rangle=n\left|n\right\rangle$，$n$ 是占有数算符的本征值，$|n\rangle$是占有数算符的本征函数，如以占有数算符的正交归一本征函数$|n\rangle$为基矢，对应的表象就是占有数表象；

§21.2 产生与湮灭算符

利用：$[\widehat{n},a]=\widehat{n}a-a\widehat{n}=[a^{+}a,a]=[a^{+},a]\,a=-a,$

$(\widehat{n}a-a\widehat{n})\left|n\right\rangle=-a\left|n\right\rangle\Rightarrow\widehat{n}a\left|n\right\rangle-na\left|n\right\rangle=-a\left|n\right\rangle\Rightarrow\widehat{n}a\left|n\right\rangle=(n-1)\,a\left|n\right\rangle$

$a\left|n\right\rangle$对应的是本征值为$(n-1)$时的本征态，所以：算符a可以解释为湮灭算符，就是使占有数减少1的操作；

算符a的多次作用可使占有数逐个减少，对应本征值也逐次减1：$|n\rangle$对应n，$a\left|n\right\rangle$对应$(n-1)$，$a^{2}\left|n\right\rangle$对应$(n-2)$，等等。由于占有数最少为0，所以无法从$|0\rangle$态再继续湮灭“粒子”。即：$a\left|0\right\rangle=0$

利用：$[\widehat{n}, a^+] = \widehat{n}a^+ - a^+\widehat{n} = [a^+a, a^+] = a^+ [a, a^+] = a^+$,

$(\widehat{n}a^+ - a^+\widehat{n}) |n\rangle = a^+ |n\rangle \Rightarrow \widehat{n}a^+ |n\rangle = (n+1) a^+ |n\rangle$

$a^+ |n\rangle$对应的是本征值为$(n+1)$时的本征态，所以：算符a^+可以解释为产生算符，就是使占有数增加1的操作；

§21.3 归一化波函数

假设基态波函数$|0\rangle$已经归一化，即：$\langle 0 \mid 0\rangle = 1$

$n = 1$: $a^+ |0\rangle$, $\langle 0| aa^+ |0\rangle = \langle 0| (a^+a + 1) |0\rangle = \langle 0| (0+1) |0\rangle = \langle 0 \mid 0\rangle = 1$, 所以：$|1\rangle = a^+ |0\rangle$

$n = 2$: $a^+ |1\rangle$, $\langle 1| aa^+ |1\rangle = \langle 1| (a^+a + 1) |1\rangle = 2 \langle 1 \mid 1\rangle = 2$, 所以：$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} a^+ |1\rangle = \frac{(a^+)^2}{\sqrt{2}} |0\rangle$

$n = 3$: $a^+ |2\rangle$, $\langle 2| aa^+ |2\rangle = \langle 2| (a^+a + 1) |2\rangle = 3$, 所以：$|3\rangle = \frac{a^+}{\sqrt{3}} |2\rangle = \frac{(a^+)^3}{\sqrt{3 \cdot 2 \cdot 1}} |0\rangle$

.....

$n = n$: $a^+ |n-1\rangle$, $\langle n-1| aa^+ |n-1\rangle = \langle n-1| (a^+a + 1) |n-1\rangle = n$, 所以：

$$|n\rangle = \frac{a^+}{\sqrt{n}} |n-1\rangle = \frac{(a^+)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle \tag{119}$$

可以证明：如$m \neq n$，不妨设$m > n$，$\langle m \mid n\rangle \sim \langle 0| a^m (a^+)^n |0\rangle \sim \langle 0| a^m |n\rangle \sim \langle 0| a^{m-n} |0\rangle = 0$。即：$\langle m \mid n\rangle = \delta_{mn}$，$|n\rangle$组成正交归一完备基矢，对应的表象就是占有数表象；

将本征函数$|n\rangle$代入哈密顿：$\widehat{H} = \hbar\omega \left(a^+a + \frac{1}{2}\right)$，得到能量本征值：$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$，与用坐标表象求得结果相同。

§21.4 占有数表象的矩阵表示

算符a, a^+在占有数表象中的矩阵表示：

$$\begin{cases} \langle n'| a |n\rangle = \sqrt{n}\delta_{n',n-1} \\ \langle n'| a^+ |n\rangle = \sqrt{n+1}\delta_{n',n+1} \end{cases} \tag{120}$$

利用：

$$\begin{cases} x=\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}\left(\widehat{a}+\widehat{a}^{+}\right) \\ \widehat{p}=i\left(\frac{\hbar m\omega}{2}\right)^{1/2}\left(\widehat{a}^{+}-\widehat{a}\right) \end{cases} \tag{121}$$

得到$x,\widehat{p}$在占有数表象中的矩阵表示：

$$\begin{cases} \langle n'|\,x\,|n\rangle=\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}\left(\langle n'|\,a\,|n\rangle+\langle n'|\,a^{+}\,|n\rangle\right)=\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}\left(\sqrt{n}\delta_{n',n-1}+\sqrt{n+1}\delta_{n',n+1}\right) \\ \langle n'|\,\widehat{p}\,|n\rangle=i\left(\frac{\hbar m\omega}{2}\right)^{1/2}\left(\langle n'|\,a^{+}\,|n\rangle-\langle n'|\,a\,|n\rangle\right)=i\left(\frac{\hbar m\omega}{2}\right)^{1/2}\left(\sqrt{n+1}\delta_{n',n+1}-\sqrt{n}\delta_{n',n-1}\right) \end{cases} \tag{122}$$

在海森堡绘景中，考虑湮灭算符$a(t)=S^{+}aS=e^{\frac{iHt}{\hbar}}ae^{-\frac{iHt}{\hbar}}$随时间的演化：

利用：$\frac{d}{dt}\widehat{A}_H(t)=\frac{1}{i\hbar}\left[-\widehat{S}^{+}(t)\widehat{H}\widehat{A}\widehat{S}(t)+\widehat{S}^{+}(t)\widehat{A}\widehat{H}\widehat{S}(t)\right]=\frac{\widehat{S}^{+}(t)\left[\widehat{A},\widehat{H}\right]\widehat{S}(t)}{i\hbar}=\frac{\left[\widehat{A}_H(t),\widehat{H}\right]}{i\hbar}$

$\frac{d}{dt}a=\frac{1}{i\hbar}[a,H]=\frac{\hbar\omega}{i\hbar}[a,a^{+}a]=-i\omega a,\Rightarrow a(t)=e^{-i\omega t}a,\ a^{+}(t)=e^{i\omega t}a^{+}$

所以坐标与时间的关系：

$$x(t)=\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}\left(e^{-i\omega t}a+e^{i\omega t}a^{+}\right) \tag{123}$$

线性谐振子的占有数表象可用来描述声子（固体中晶格集体振动），自旋波（固体中自旋取向集体振动），光子（电磁辐射）等玻色子系统。

习题

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。
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。
3. 设已知在$\hat{L}^2$和$\hat{L}_z$的共同表象中，算符$\hat{L}_x$和$\hat{L}_y$的矩阵元分别为：

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

求它们的本征值和归一化的本征函数。最后将矩阵L_x和L_y对角化。

4. 设粒子的哈密顿$H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$，$V(x)$可以对$x$做泰勒展开，证明：

$$H_{x'x''} = \langle x' | H | x'' \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \delta(x' - x'') + V(x') \delta(x' - x'')$$
$$H_{p'p''} = \frac{p'^2}{2m} \delta(p' - p'') + V\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p'}\right) \delta(p' - p'')$$

含时薛定谔方程$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle$在坐标表象中表示成：

$$\langle x | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \langle x | H |\psi(t)\rangle = \int \langle x | H | x' \rangle dx' \langle x' | \psi(t)\rangle$$

把$H_{x'x''}$代入上式，得到：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x,t) + V(x)\psi(x,t)$$

在动量表象中，利用$H_{p'p''}$的表达式，可以证明$\langle p \mid \psi(t)\rangle = \varphi(p,t)$满足下列方程：

$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(p,t) = \frac{p^2}{2m} \varphi(p,t) + V\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}\right) \varphi(p,t)$

5. 证明势能$V(x)$和动能$T = \frac{p^2}{2m}$在量子态$|\psi\rangle$下的平均值为：

坐标表象：$\bar{V} = \int dx \psi^*(x) V(x) \psi(x)$

动量表象：$\bar{V} = \int dp \varphi^*(p) V\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}\right) \varphi(p)$

坐标表象：$\bar{T} = \int dx \psi^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \psi(x)$

动量表象：$\bar{T} = \int dp \varphi^*(p) \frac{p^2}{2m} \varphi(p)$

6. 求在动量表象中线性谐振子的能量本征函数。
7. 求线性谐振子哈密顿量在动量表象中矩阵元。

8. 中微子振荡(neutrino oscillation)：实验发现电子中微子(electron neutrino)可以转变为缪子中微子(muon neutrino)。我们用波函数$|1\rangle$表示电子中微子，$|2\rangle$表示缪子中微子，用非对角项不为零的2×2矩阵表示哈密顿量，计算表明中微子将在电子中微子态$|1\rangle$和缪子中微子态$|2\rangle$间振荡。

   假设：$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$，$|2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$，中微子波函数可表示为：$|\psi\rangle = a|1\rangle + b|2\rangle$，$\sqrt{a^2+b^2}=1$。中微子哈密顿量的矩阵表示：$H = \begin{pmatrix} \varepsilon & g \\ g & \varepsilon \end{pmatrix}$，其中$\varepsilon$和$g$都是实数；波函数随时间的演化满足薛定谔方程：$H|\psi\rangle = i\hbar\frac{d}{dt}|\psi\rangle$

   (1)中微子哈密顿的本征方程是$H|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$，求对应本征值和归一化本征矢量;

   (2)假设$t=0$时，全部是电子中微子：$|\psi(0)\rangle = |1\rangle$；证明$t=t$ 时，中微子波函数是$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i\varepsilon t}{\hbar}} \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{gt}{\hbar}\right) \\ -i\sin\left(\frac{gt}{\hbar}\right) \end{pmatrix}$；求$t=t$时电子中微子转变为缪子中微子的几率。

9. 把哈密顿量：

$$H = E_0 a^+ a + E_1(a^+ a^+ + aa)$$

   对角化，其中E_0, E_1是常数，a, a^+满足玻色子系统基本对易关系。

10. 两个具有相同振动频率ω_0的谐振子，它们的产生和湮灭算符分别满足：

$$[a_1, a_1^+] = 1, [a_1, a_2] = 0, [a_1^+, a_2] = 0$$
$$[a_2, a_2^+] = 1, [a_1, a_2^+] = 0, [a_1^+, a_2^+] = 0$$

    当把两个振子分开，它们的哈密顿量分别为$H_1 = \hbar\omega_0 a_1^+ a_1$, $H_2 = \hbar\omega_0 a_2^+ a_2$，这里略去了零点能$\frac{\hbar\omega_0}{2}$，令$|n_1, n_2\rangle$是$H_1$和$H_2$具有相应本征值为$n_1\hbar\omega_0$和$n_2\hbar\omega_0$的共同本征函数，考虑两振子有相互作用，总哈密顿为：

$$H = \hbar\omega_0 a_1^+ a_1 + \hbar\omega_0 a_2^+ a_2 + g(a_1^+ a_2 + a_2^+ a_1) = \sum_{i,j=1}^{2} a_i^+ M_{ij} a_j$$

    g是正实数，由于有g的耦合项，$|n_1, n_2\rangle$不再是H的本征函数。

    (1)使矩阵$M_{i,j}$对角化，求耦合体系所允许的能量。

    设体系在$t=0$时处在态$|n_1=1, n_2=0\rangle$，求：

    (2)体系在$t>0$时的本征矢；

    (3)计算在$t>0$时，体系处在态$|n_1=0, n_2=1\rangle$的几率。

第六部分　微扰论

22　定态微扰理论

“那有比行星摄动更复杂；那有比牛顿定律更简明呢？”　　彭加勒

无论是经典力学还是量子力学，可以严格求解的物理系统总是少数。如在经典力学中，两个物体在万有引力作用下运动，即二体问题是可以严格解的，解出来就是位置随时间变化的关系–轨道；如果再加上一个物体，即三个物体之间存在着引力，它们的运动规律就是经典力学中著名的三体问题。19世纪末，法国数学家彭加勒证明了三体问题是不可解的，或说是不可积的，即无法表示为一个轨道的方程甚至无法表示为一个不定积分。彭加勒证明：对可积问题，初始条件作微量调整，最终轨道也只要作微量修正就行了；如果是不可积问题，初始条件的微小变动就会导致轨道完全不一样，即轨道对初始条件十分敏感。



图 67: 彭加勒

实际的物理系统大多属于无法严格求解的问题。为了研究这些数学上无法严格求解的问题，我们可以使用各种近似方法、计算机模拟或数值计算等进行处理。在什么情况下使用什么样的近似方法，考虑哪些因素，忽略哪些因素，取舍之间蕴涵着丰富的物理内容。

如：经典力学中的三体问题，通常使用微扰论来解决，即把第三个物体的影响当作微扰来处理。譬如，地球与太阳是两体问题，加上月亮就构成了三体问题。月亮对地球轨道也有影响，但这个影响很小，这就可以用微扰的方法来处理。微扰论在经典力学中取得的主要成就有：海王星的发现、星际航行；

量子力学最早处理的实际物理系统是原子，原子中一般都存在多个电子，除每个电子与原子核间有库仑引力外，各电子之间还存在库仑斥力；又由于电子还存在自旋，相应有自旋磁矩，因此与电子轨道运动产生的轨道磁矩有相互作用，轨道磁矩之间还可有相互作用；原子核可以有核磁矩，因此核磁矩与轨道磁矩电子自旋磁矩也可能有相互作用.....

$H_I = H_E + H_M = \sum\limits_i -\frac{e^2}{R_i} + \sum\limits_{ij} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum\limits_i f(R_i) S \cdot s_i + \sum\limits_{ij} f(r_i, r_j) s_i \cdot s_j + \sum\limits_{ij} f(r_i, r_j) s_i \cdot l_j + ...$

量子力学处理的是微观粒子，而实际问题大多包含多个微观粒子，因此量子力学处理实际问题的复杂性还来自于–多体性。量子多体问题的处理需要统计物理和量子场论的知识。

如何把量子力学应用于各种实际的物理系统，发展新的计算方法，提出新的物理概念和物理图象，是自20世纪30年代量子力学建立后物理学家的主要工作。这些工作使物理学的研究领域不断扩展，人类知识不断积累，科学研究的规模也越来越大，对社会的影响也日益增强。量子力学有关的近似方法有：微扰论、变分法、平均场方法、重整化群方法等；

微扰理论处理的是理想系统严格解基础上的微小修正:

$$H = H_0 + \lambda W \tag{124}$$

H_0是未微扰系统哈密顿，λW是微扰哈密顿，必须很小，不足以本质地改变系统的能量本征值和本征函数；λ 是很小实参数，波函数与能量本征值都可按λ的幂级数进行展开，称为微扰参数；

§22.1 非简并定态微扰论

假设哈密顿算符H不显含时间，未微扰哈密顿H_0的能量本征值E_n^0与本征函数ψ_n^0已知：

$$H_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \tag{125}$$

总哈密顿服从的薛定谔方程：$\widehat{H}\psi = E\psi$，即：

$$\left(\widehat{H}_0 + \lambda \widehat{W}\right)\psi = E\psi \tag{126}$$

微扰后波函数可按已知本征函数系$\left\{\psi_n^0\right\}$展开：$\psi = \sum\limits_n a_n \psi_n^0$

$$\sum_n a_n \left(E_n^0 - E + \lambda \widehat{W}\right) \psi_n^0 = 0 \tag{127}$$

左右两边同时左乘ψ_m^{0*}，并积分；利用正交归一关系：$\left\langle \psi_m^0 \mid \psi_n^0 \right\rangle = \delta_{mn}$

$$\sum_n a_n \left[\left(E_n^0 - E\right)\delta_{mn} + \lambda W_{mn}\right] = 0 \tag{128}$$

矩阵元：$W_{mn} = \left\langle \psi_m^0 \right| \widehat{W} \left| \psi_n^0 \right\rangle$

方程128可改写为：

$$a_m \left(E_m^0 - E + \lambda W_{mm}\right) + \lambda \sum_{n \neq m} a_n W_{mn} = 0 \tag{129}$$

可见，如果微扰参数$\lambda \neq 0$，ψ中可能包含$n \neq m$的态；

将波函数（即基矢ψ_n^0的系数a_n），能量本征值按λ的幂级数展开并代入薛定谔方程：

$$\begin{cases} a_m = a_m^{(0)} + \lambda a_m^{(1)} + \lambda^2 a_m^{(2)} + ... \\ E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + ... \end{cases} \tag{130}$$

$$\begin{aligned} &\left(a_m^{(0)} + \lambda a_m^{(1)} + \lambda^2 a_m^{(2)} + ...\right)\left(E_m^0 - E^{(0)} - \lambda E^{(1)} - \lambda^2 E^{(2)} - ... + \lambda W_{mm}\right) + \\ &\lambda \sum_{n \neq m} \left(a_n^{(0)} + \lambda a_n^{(1)} + \lambda^2 a_n^{(2)} + ...\right) W_{mn} = 0 \end{aligned} \tag{131}$$

λ^0次幂：$\left(E_m^0 - E^{(0)}\right) a_m^{(0)} = 0$

λ^1次幂：$\left[\left(W_{mm} - E^{(1)}\right) a_m^{(0)} + \left(E_m^0 - E^{(0)}\right) a_m^{(1)} + \sum_{n \neq m} W_{mn} a_n^{(0)}\right] = 0$

λ^2次幂：$\left[\left(W_{mm} - E^{(1)}\right) a_m^{(1)} + \left(E_m^0 - E^{(0)}\right) a_m^{(2)} + \sum_{n \neq m} W_{mn} a_n^{(1)} - E^{(2)} a_m^0\right] = 0$

.....

薛定谔方程化为：

$$\left(E_m^0-E^{(0)}\right)a_m^{(0)}+\lambda\left[\left(W_{mm}-E^{(1)}\right)a_m^{(0)}+\left(E_m^0-E^{(0)}\right)a_m^{(1)}+\sum_{n\neq m}W_{mn}a_n^{(0)}\right]$$
$$+\lambda^2\left[\left(W_{mm}-E^{(1)}\right)a_m^{(1)}+\left(E_m^0-E^{(0)}\right)a_m^{(2)}+\sum_{n\neq m}W_{mn}a_n^{(1)}-E^{(2)}a_m^0\right]+...=0 \tag{132}$$

零级近似：只考虑到λ^0次幂对薛定谔方程求解；

$\left(E_m^0-E^{(0)}\right)a_m^{(0)}=0,\ m=1,2,3,...$选取其中某一能级$m=k$,

$E^{(0)}=E_k^0,\ a_m^{(0)}=\delta_{mk}$, 所以零级近似下波函数不存在混合，对应的就是未微扰时的波函数和能量本征值：E_n^0，ψ_n^0；

一级近似：利用零级近似的结果，并对薛定谔方程考虑到λ^1次幂求解；

$$\left(E_m^0-E_k^0\right)\delta_{mk}+\lambda\left[\left(W_{mm}-E^{(1)}\right)\delta_{mk}+\left(E_m^0-E_k^0\right)a_m^{(1)}+\sum_{n\neq m}W_{mn}\delta_{nk}\right]=0 \tag{133}$$

当$m=k$时，$\left(W_{mm}-E^{(1)}\right)=0,\Rightarrow E^{(1)}=W_{kk}$，是能量的一级修正；

当$m\neq k$时，$\left(E_m^0-E_k^0\right)a_m^{(1)}+W_{mk}=0$，如果能级不简并：$E_m^0-E_k^0\neq 0$

波函数展开系数的一级修正：$a_m^{(1)}=\frac{W_{mk}}{E_k^0-E_m^0},\ m\neq k$

对于$m=k$时波函数展开系数的一级修正：a_k^1可通过波函数的正交归一条件求得；在一级微扰近似下，波函数表示为：

$$\psi_k=\sum_n a_n\psi_n^0=\sum_n\left(a_n^0+\lambda a_n^1\right)\psi_n^0=\psi_k^0+\lambda a_k^1\psi_k^0+\lambda\sum_{n\neq k}a_n^1\psi_n^0$$

正交归一：

$$\langle\psi_k\mid\psi_k\rangle=\left\langle\psi_k^0\mid\psi_k^0\right\rangle+\lambda\left\langle\psi_k^0\right|a_k^1\left|\psi_k^0\right\rangle+\lambda\left\langle\psi_k^0\right|a_k^{1*}\left|\psi_k^0\right\rangle+O\left(\lambda^2\right)=$$
$$1+\lambda\left(a_k^1+a_k^{1*}\right)=1$$

上式中，我们已略去λ的二阶小量$O\left(\lambda^2\right)$，并且：$a_k^1+a_k^{1*}=0$，即：a_k^1是纯虚数；因此可令：$a_k^1=i\gamma,\gamma\in\text{Real}$，由于$\lambda$是小量，将波函数展开到$\lambda$的一阶小量：

$$\psi_k=\psi_k^0+i\gamma\lambda\psi_k^0+\lambda\sum_{n\neq k}a_n^1\psi_n^0+O\left(\lambda^2\right)=e^{i\gamma\lambda}\psi_k^0+\lambda\sum_{n\neq k}a_n^1\psi_n^0+O\left(\lambda^2\right)=$$
$$e^{i\gamma\lambda}\left(\psi_k^0+\lambda\sum_{n\neq k}a_n^1\psi_n^0\right)+O\left(\lambda^2\right)$$

在波函数的一级近似中我们可取：$a_k^1=0$，与考虑$a_k^1\neq 0$只相差一个相因子，而不影响计算结果。

波函数一级近似：

$$\psi_k=\psi_k^0+\lambda\sum_{n\neq k}\frac{W_{nk}}{E_k^0-E_n^0}\psi_n^0 \tag{134}$$

能量本征值一级近似：

$$E_k=E_k^0+\lambda W_{kk} \tag{135}$$

二级近似：利用一级近似的结果，并对薛定谔方程考虑到λ^2次幂求解；

$\sum\limits_{n\neq k}W_{kn}a_n^{(1)}-E_k^{(2)}\delta_{mk}=0\Rightarrow$ 能量本征值的二级修正：

$$E_k^{(2)}=\sum_{n\neq k}W_{kn}a_n^{(1)}=\sum_{n\neq k}\frac{W_{kn}W_{nk}}{E_k^0-E_n^0} \tag{136}$$

波函数展开系数的二级修正：

$$\left[\left(W_{mm}-E^{(1)}\right)a_m^{(1)}+\left(E_m^0-E^{(0)}\right)a_m^{(2)}+\sum_{n\neq m}W_{mn}a_n^{(1)}-E^{(2)}a_m^0\right]=0$$

$$\Rightarrow\left(W_{mm}-W_{kk}\right)a_m^{(1)}+\left(E_m^0-E_k^0\right)a_m^{(2)}+\sum_{n\neq m}W_{mn}a_n^{(1)}-E_k^{(2)}\delta_{mk}=0,$$

$m\neq k$时：

$$\Rightarrow a_m^{(2)}=-\frac{\left(W_{mm}-W_{kk}\right)}{\left(E_m^0-E_k^0\right)}a_m^{(1)}-\sum_{n\neq m}\frac{W_{mn}}{\left(E_m^0-E_k^0\right)}a_n^{(1)}=\frac{W_{kk}}{\left(E_m^0-E_k^0\right)}a_m^{(1)}-\sum_n\frac{W_{mn}}{\left(E_m^0-E_k^0\right)}a_n^{(1)}$$

利用：$a_m^{(1)}=\frac{W_{mk}}{E_k^0-E_m^0}$，$\Rightarrow a_m^{(2)}=-\frac{W_{mk}W_{kk}}{\left(E_k^0-E_m^0\right)^2}+\sum\limits_n\frac{W_{mn}W_{nk}}{\left(E_k^0-E_m^0\right)\left(E_k^0-E_n^0\right)}$，$m,n\neq k$

波函数二级近似[55]：

$$\psi_k=\psi_k^{(0)}+\sum_{n\neq k}\frac{\lambda W_{nk}}{\left(E_k^{(0)}-E_n^{(0)}\right)}\psi_n^{(0)}+\sum_{m\neq k}\left\{\sum_{n\neq k}\frac{\lambda^2W_{mn}W_{nk}}{\left(E_k^{(0)}-E_m^{(0)}\right)\left(E_k^{(0)}-E_n^{(0)}\right)}-\frac{\lambda^2W_{mk}W_{kk}}{\left(E_k^{(0)}-E_m^{(0)}\right)^2}\right\}\psi_m^{(0)}$$
$$-\frac{1}{2}\left[\sum_{n\neq k}\frac{\lambda^2|W_{nk}|^2}{\left(E_k^{(0)}-E_n^{(0)}\right)^2}\right]\psi_k^{(0)} \tag{137}$$

能量本征值二级近似：

[55]参考曾谨言《量子力学卷I》第499页

$$E_k = E_k^0 + \lambda W_{kk} - \lambda^2 \sum_{n\neq k} \frac{|W_{kn}|^2}{E_n^0 - E_k^0} \tag{138}$$

如果角标k表示的是系统的基态，则$E_n^0 > E_k^0$，这样二级修正对能量的贡献总是负的；微扰很小时，微扰论才可适用，即：$\left|\frac{\lambda W_{mn}}{E_m^0 - E_n^0}\right| \ll 1$，$m \neq n$，所以对能级过于“稠密”的系统不适用微扰论。

例1：电介质极化率

考虑各向同性电介质在外电场下的极化现象，无外电场时，介质中的离子在平衡位置附近作小的振动，可看作是简谐振动，沿x 方向加均匀外电场E，离子带电q，哈密顿量可写为：

$$\hat{H} = \frac{\widehat{p^2}}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} - q\mathrm{E}x$$

取未微扰哈密顿为：

$$\hat{H}_0 = \frac{\widehat{p^2}}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2},$$

即线性谐振子的哈密顿；其本征函数为：$\psi_n(x) = N_n e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} H_n(\alpha x)$, 能量本征值为: $E_n^0 = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$

微扰哈密顿为：

$$H' = -q\mathrm{E}x,$$

外电场应很小，所以E可看作是微扰参数；

考虑到二级近似：$E_k = E_k^0 + H'_{kk} - \sum\limits_{n\neq k} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^0 - E_k^0}$

其中：$H'_{kn} = \langle k| - q\mathrm{E}x\,|n\rangle = -q\mathrm{E}\,\langle k|\,x\,|n\rangle$

利用：

$$\langle k|\,x\,|n\rangle = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}\left(\langle k|\,a\,|n\rangle + \langle k|\,a^+\,|n\rangle\right) = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}\left(\sqrt{k+1}\delta_{k+1,n} + \sqrt{k}\delta_{k-1,n}\right)$$

$H'_{kk} = 0$, $\sum\limits_{n\neq k} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^0 - E_k^0} = (q\mathrm{E})^2\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)\left[\frac{k+1}{\hbar\omega} - \frac{k}{\hbar\omega}\right] = \frac{q^2\mathrm{E}^2}{2m\omega^2}$

能量为：

$$E_k = \left(k + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{q^2\mathrm{E}^2}{2m\omega^2}$$

即每个能级都下移了$\frac{q^2\mathrm{E}^2}{2m\omega^2}$。[56]

波函数一级近似：$\psi_k=\psi_k^0+\sum\limits_{n\neq k}\frac{H'_{nk}}{E_k^0-E_n^0}\psi_n^0$

利用：

$$\langle k|\,x\,|n\rangle=\left(\tfrac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}\left(\langle k|\,a\,|n\rangle+\langle k|\,a^+\,|n\rangle\right)=\left(\tfrac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}\left(\sqrt{k+1}\delta_{k+1,n}+\sqrt{k}\delta_{k-1,n}\right)$$

波函数为：

$$\psi_k=\psi_k^0+\tfrac{q\mathrm{E}}{\hbar\omega}\left(\tfrac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}\left[\sqrt{k+1}\psi_{k+1}^0-\sqrt{k}\psi_{k-1}^0\right]$$

即未微扰波函数中混合进了与它相邻的两能级的波函数；

离子的平均位置：

未微扰（加弱电场前）：

$$\bar{x}=\left\langle\psi_k^0\right|x\left|\psi_k^0\right\rangle=0$$

微扰后：

$$\begin{aligned}&\bar{x}=\langle\psi_k|\,x\,|\psi_k\rangle=\left(\langle k|+\tfrac{q\mathrm{E}}{\hbar\omega}\left(\tfrac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}\sqrt{k+1}\,\langle k+1|-\tfrac{q\mathrm{E}}{\hbar\omega}\left(\tfrac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}\sqrt{k}\,\langle k-1|\right)\cdot\\&x\left(|k\rangle+\tfrac{q\mathrm{E}}{\hbar\omega}\left(\tfrac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}\sqrt{k+1}\,|k+1\rangle-\tfrac{q\mathrm{E}}{\hbar\omega}\left(\tfrac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}\sqrt{k}\,|k-1\rangle\right)\\&=\tfrac{q\mathrm{E}}{\hbar\omega}\left(\tfrac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}\sqrt{k+1}\left(\langle k|\,x\,|k+1\rangle+\langle k+1|\,x\,|k\rangle\right)-\tfrac{q\mathrm{E}}{\hbar\omega}\left(\tfrac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}\sqrt{k}\left(\langle k|\,x\,|k-1\rangle+\langle k-1|\,x\,|k\rangle\right)\\&=2\tfrac{q\mathrm{E}}{\hbar\omega}\left(\tfrac{\hbar}{2m\omega}\right)(k+1)-2\tfrac{q\mathrm{E}}{\hbar\omega}\left(\tfrac{\hbar}{2m\omega}\right)k=\tfrac{q\mathrm{E}}{m\omega^2}\end{aligned}$$

即平衡位置偏移了$\frac{q\mathrm{E}}{m\omega^2}$，外电场导致的电偶极矩为：

$$D=2ql=2\tfrac{q^2\mathrm{E}}{m\omega^2}$$

（考虑到电介质中正离子正向移动l，负离子反向移动$-l$，如食盐中的Na^+,Cl^-；所以有系数2）

根据极化率定义：$D=\alpha\mathrm{E}$，$\alpha=\frac{D}{\mathrm{E}}=\frac{2q^2}{m\omega^2}$

---

[56]哈密顿$\hat{H}=\widehat{\frac{p^2}{2m}}+\frac{m\omega^2x^2}{2}-q\mathrm{E}x$可以使用线性变换：$x'=x-\frac{q\mathrm{E}}{m\omega^2}$ 严格求解:
$\hat{H}=\widehat{\frac{p^2}{2m}}+\frac{m\omega^2x^2}{2}-q\mathrm{E}x=\widehat{\frac{p^2}{2m}}+\frac{m\omega^2}{2}\left(x-\frac{q\mathrm{E}}{m\omega^2}\right)^2-\frac{q^2\mathrm{E}^2}{2m\omega^2}=\frac{\hat{p}'^2}{2m}+\frac{m\omega^2x'^2}{2}-\frac{q^2\mathrm{E}^2}{2m\omega^2}$
即每个能级都向下移动了$\frac{q^2\mathrm{E}^2}{2m\omega^2}$，表明计算到二级近似已经给出很好的结果；

§22.2 简并定态微扰理论

考虑能级存在简并，能量本征值E_n^0，对应有一系列本征函数：$\left\{\psi_{n\beta}^0\right\}$，其中：$\beta=1,2,...,f_n$，$f_n$称为简并度。

未微扰：

$$H_0\left|n\beta\right\rangle=E_n^0\left|n\beta\right\rangle,\beta=1,2,...,f_n \tag{139}$$

其中：$\langle m\alpha\mid n\beta\rangle=\delta_{mn}\delta_{\alpha\beta}$，微扰后薛定谔方程：

$$\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{W}\right)\left|\psi\right\rangle=E\left|\psi\right\rangle \tag{140}$$

左乘$\langle m\alpha|$：

$$\langle m\alpha|\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{W}\right)\left|\psi\right\rangle=E\left\langle m\alpha\right|\left.\psi\right\rangle \tag{141}$$

利用完备性关系：$\sum\limits_{n\beta}\left|n\beta\right\rangle\left\langle n\beta\right|=1$, 方程 141化为：

$$\sum_{n\beta}\langle m\alpha|H_0+\lambda W\left|n\beta\right\rangle\left\langle n\beta\right|\left.\psi\right\rangle=E_m^0\delta_{mn}\delta_{\alpha\beta}\left\langle n\beta\right|\left.\psi\right\rangle+\lambda\sum_{n\beta}W_{m\alpha,n\beta}\left\langle n\beta\right|\left.\psi\right\rangle=E\left\langle m\alpha\right|\left.\psi\right\rangle \tag{142}$$

即：

$$E_m^0a_{m\alpha}+\lambda\sum_{n\beta}W_{m\alpha,n\beta}a_{n\beta}=Ea_{m\alpha} \tag{143}$$

其中：$W_{m\alpha,n\beta}=\left\langle m\alpha\right|W\left|n\beta\right\rangle$, $a_{n\beta}=\left\langle n\beta\right|\left.\psi\right\rangle$

把能量本征值及波函数系数按微扰参数展开：

$$\begin{cases}a_{n\beta}=a_{n\beta}^{(0)}+\lambda a_{n\beta}^{(1)}+\lambda^2a_{n\beta}^{(2)}+...\\E=E^{(0)}+\lambda E^{(1)}+\lambda^2E^{(2)}+...\end{cases} \tag{144}$$

代入薛定谔方程：$\left(E_m^0-E\right)a_{m\alpha}+\lambda\sum\limits_{n\beta}W_{m\alpha,n\beta}a_{n\beta}=0$，（形式与非简并时完全一样）

得到：

λ^0次幂：$\left(E_m^0-E^{(0)}\right)a_{m\alpha}^{(0)}=0$

λ^1次幂：$\left[\left(W_{m\alpha,m\alpha}-E^{(1)}\right)a_{m\alpha}^{(0)}+\left(E_m^0-E^{(0)}\right)a_{m\alpha}^{(1)}+\sum\limits_{n\beta\neq m\alpha}W_{m\alpha,n\beta}a_{n\beta}^{(0)}\right]=0$

考虑简并能级E_k^0，简并度f_k；

零级近似：

考虑：$\left(E_m^0-E^{(0)}\right)a_{m\alpha}^{(0)}=0$，$\alpha=1,2,...,f_k$

$E^0=E_k^0$：波函数的系数：$a_{m\alpha}^{(0)}=\delta_{mk}a_\alpha$，$\alpha=1,2,...,f_k$，$a_\alpha$是迭加系数，可取任意值，所以无法确定此时的波函数；我们可把零级近似波函数看作是E_k^0对应本征矢张成的f_k 维空间中各个本征态的线性迭加；

$$\left[\left(W_{m\alpha,m\alpha}-E^{(1)}\right)a_{m\alpha}^{(0)}+\left(E_m^0-E^{(0)}\right)a_{m\alpha}^{(1)}+\sum_{\beta\neq\alpha}W_{k\alpha,k\beta}a_{k\beta}^{(0)}\right]=0,a_{n\beta}^{(0)}=\delta_{nk}a_\beta \tag{145}$$

$m=k$时，我们把$W_{m\alpha,m\beta}=W_{k\alpha,k\beta}$，简记为$W_{\alpha\beta}$

$$\left[\left(W_{\alpha\alpha}-E^{(1)}\right)a_\alpha+\sum_{\beta\neq\alpha}W_{\alpha\beta}a_\beta\right]=0 \tag{146}$$

即：$\sum\limits_{\beta=1}^{f_k}\left(W_{\alpha\beta}-E^{(1)}\delta_{\alpha\beta}\right)a_\beta=0$，有非零解的条件是：

$$\det\left|W_{\alpha\beta}-E^{(1)}\delta_{\alpha\beta}\right|=0, \tag{147}$$

方程 147可解出f_k个实根，$E_{k\alpha}^{(1)}$，$\alpha=1,2,...,f_k$，对应可解出f_k组系数$a_{\alpha\beta}$，即可求得零级近似下波函数：

$$|\psi_{k\alpha}\rangle=\sum_\beta a_{\alpha\beta}|k\beta\rangle,\alpha=1,2,...,f_k \tag{148}$$

零级近似下能量本征值：

$$E=E_k^{(0)}+\lambda E_{k\alpha}^{(1)},\alpha=1,2,...,f_k \tag{149}$$

能级简并有可能被打破，但如久期方程存在重根，则还存在简并。

例2：氢原子第二能级（n=2）Stark效应

原子在外电场中，光谱线将发生分裂，称为Stark效应，以氢原子第二能级为例；氢原子基态是非简并的，基态波函数：ψ_{100}；对应基态能：$E_1=-\frac{e^2}{2a_0}$

氢原子第一激发态（n=2），简并度为4：$\psi_1^0 = \psi_{200}$, $\psi_2^0 = \psi_{210}$, $\psi_3^0 = \psi_{211}$, $\psi_4^0 = \psi_{21-1}$

对应能量本征值为：$E_2 = -\frac{e^2}{2a_0} \cdot \frac{1}{2^2}$

假设外电场沿z轴方向，在原子尺度内，电子与原子核的库仑作用（$\mathrm{E} = \frac{e^2}{a_0} \sim 5 \times 10^9 V/cm$）远大于外加电场（实验值一般为$10^4 \sim 10^5 V/cm$），所以可看作是简并微扰问题；

微扰哈密顿：$H' = e\mathrm{E}z = \lambda W = e\mathrm{E}r\cos\theta$

计算矩阵元：$\langle 2l'm' \left| e\mathrm{E}r\cos\theta \right| 2lm\rangle = e\mathrm{E}\langle 2l'm' \left| r\cos\theta \right| 2lm\rangle$

利用递推公式：$\cos\theta \left| lm \right\rangle = \sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+1)(2l+3)}} \left| l+1, m \right\rangle + \sqrt{\frac{l^2-m^2}{(2l-1)(2l+1)}} \left| l-1, m \right\rangle$

和正交归一关系：$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta Y_{l,m}^*(\theta,\varphi) Y_{l',m'}(\theta,\varphi) = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$

只有$l' = l \pm 1, m' = m$的项可能存在，跃迁规则：$\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0$；即只有$\langle \psi_{200} \left| e\mathrm{E}r\cos\theta \right| \psi_{210}\rangle$，$\langle \psi_{210} \left| e\mathrm{E}r\cos\theta \right| \psi_{200}\rangle$两项可能存在；

$\psi_1^0 = \psi_{200} = R_{20}Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{2a^3}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) \exp\left[-\frac{r}{2a}\right] Y_{00}$

$\psi_2^0 = \psi_{210} = R_{21}Y_{10} = \frac{1}{2\sqrt{6a^3}} \frac{r}{a} \exp\left[-\frac{r}{2a}\right] Y_{10}$

$\langle \psi_{200} \left| e\mathrm{E}r\cos\theta \right| \psi_{210}\rangle = e\mathrm{E}\langle \psi_{200} \left| r\cos\theta \right| \psi_{210}\rangle = e\mathrm{E}\langle 00 \left| R_{20}rR_{21}\cos\theta \right| 10\rangle$

$\cos\theta \left| 10 \right\rangle = \sqrt{\frac{4}{15}} \left| 20 \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 00 \right\rangle$, $n = 2$时，$\left| 20 \right\rangle$项无意义；

$\langle \psi_{200} \left| e\mathrm{E}r\cos\theta \right| \psi_{210}\rangle = \frac{e\mathrm{E}}{\sqrt{3}} \langle 00 \left| R_{20}rR_{21} \right| 00\rangle$

利用积分：

$$\begin{aligned}
&\langle 00 \left| R_{20}rR_{21} \right| 00\rangle = \int r^2 dr R_{20}rR_{21} \int d\Omega \langle 00 \mid 00\rangle \\
&= \int_0^\infty r^3 R_{20}R_{21} dr = \int_0^\infty r^3 dr \frac{1}{\sqrt{2a^3}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) \exp\left[-\frac{r}{2a}\right] \frac{1}{2\sqrt{6a^3}} \frac{r}{a} \exp\left[-\frac{r}{2a}\right] \\
&= \int_0^\infty r^3 dr \frac{1}{2\sqrt{12a^6}} \left(\frac{r}{a} - \frac{r^2}{2a^2}\right) \exp\left[-\frac{r}{a}\right] \\
&= \int_0^\infty \frac{1}{4\sqrt{3}} \frac{r^4}{a^4} \exp\left[-\frac{r}{a}\right] dr - \int_0^\infty \frac{1}{8\sqrt{3}} \frac{r^5}{a^5} \exp\left[-\frac{r}{a}\right] dr \\
&= \int_0^\infty \frac{1}{4\sqrt{3}} \frac{r^4}{a^4} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) \exp\left[-\frac{r}{a}\right] dr \\
&= \frac{a}{4\sqrt{3}} \int_0^\infty \rho^4 \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\rho} d\rho
\end{aligned}$$

计算得：

$$\langle \psi_{200} \left| e\mathrm{E}r\cos\theta \right| \psi_{210}\rangle = \frac{e\mathrm{E}}{\sqrt{3}} \langle 00 \left| R_{20}rR_{21} \right| 00\rangle = \frac{e\mathrm{E}a}{12} \int_0^\infty \rho^4 \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\rho} d\rho = -3e\mathrm{E}a$$

$$\langle \psi_{210} \left| e\mathrm{E}r\cos\theta \right| \psi_{200}\rangle = \langle \psi_{200} \left| e\mathrm{E}r\cos\theta \right| \psi_{210}\rangle^* = -3e\mathrm{E}a$$

久期方程：

$$\det\begin{vmatrix} -\lambda E^{(1)} & -3e\mathrm{E}a & 0 & 0 \\ -3e\mathrm{E}a & -\lambda E^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda E^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\lambda E^{(1)} \end{vmatrix} = \left[\left(\lambda E^{(1)}\right)^2 - (3e\mathrm{E}a)^2\right]\left(\lambda E^{(1)}\right)^2 = 0$$

解出：$\lambda\mathrm{E}^{(1)} = \pm 3e\mathrm{E}a, 0, 0$，一级近似能量本征值：$E = -\frac{e^2}{2a}\cdot\frac{1}{2^2} \pm 3e\mathrm{E}a$，即能级分裂为三条，且分裂的大小正比于外加电场E。（这里$a = a_0$是玻尔半径）

零级近似波函数：

当$\lambda\mathrm{E}^{(1)} = 3e\mathrm{E}a_0$时，$\psi_1^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \psi_{210})$

当$\lambda\mathrm{E}^{(1)} = -3e\mathrm{E}a_0$时，$\psi_2^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210})$

当$\lambda\mathrm{E}^{(1)} = 0$时，二重根，$\psi_{3,4}^0 = a\psi_{211} + b\psi_{21-1}$，$\sqrt{a^2+b^2} = 1$；a，b表示任意迭加系数，$\psi_{211}$，$\psi_{21-1}$的简并还没有分开。

23 变分法

> "I owe a lot to my engineering training because it [taught] me to tolerate approximations. Previously to that I thought...one should just concentrate on exact equations all the time. Then I got the idea that in the actual world all our equations are only approximate. We must just tend to greater and greater accuracy. In spite of the equations being approximate, they can be beautiful." Dirac

微扰论求解量子力学问题是有限制的，即必须把微扰后哈密顿表示为一个可严格求解的哈密顿与一个足够小的微扰哈密顿之和：$H = H_0 + H'$。但实际上有时我们很难把总哈密顿写成以上形式，或者使用微扰论求解时发现波函数和能量本征值并不收敛，这些都会导致微扰论不适用或误差太大。为了求解这类量子力学问题，我们必须使用其他近似方法。

使用变分法，我们可以方便地求得系统的基态能及对应基态波函数。基态能是物理系统可能能量取值的最低值，在量子力学中物理系统是由波函数$|\psi\rangle$来描述的，而对应能量取值为：

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi\mid\psi\rangle} \tag{150}$$

基态能：

$$E_0 = \min_{\psi\in\mathcal{H}}\left(\frac{\left\langle\psi\middle|\widehat{H}|\psi\right\rangle}{\langle\psi\mid\psi\rangle}\right) \tag{151}$$

是所有可能状态中能量最低的。

$\psi \in \mathcal{H}$ 表示波函数是Hilber Space中的一个矢量，我们尚未要求波函数归一。因此基态能量的求解问题就成为一个变分问题，即波函数变化，使能量达到最小值：

$$\delta E = \delta\left(\frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi\mid\psi\rangle}\right) = 0 \tag{152}$$

§23.1 薛定谔方程的等价变分表示

定理：对于归一波函数$\langle\psi\mid\psi\rangle = 1$，变分问题$\delta\langle\psi|H|\psi\rangle = 0$等价于薛定谔方程；

证明：

$\delta\langle\psi|H|\psi\rangle = (\delta\langle\psi|)\,H|\,\psi\rangle + \langle\psi|\,H\,(\delta|\psi\rangle) = 0$

由：$\langle\psi\mid\psi\rangle = 1$

$\delta\langle\psi\mid\psi\rangle=(\delta\langle\psi|)|\psi\rangle+\langle\psi|(\delta|\psi\rangle)=0$

$\delta\langle\psi|H|\psi\rangle-\lambda\delta\langle\psi\mid\psi\rangle=(\delta\langle\psi|)H|\psi\rangle+\langle\psi|H(\delta|\psi\rangle)-\lambda(\delta\langle\psi|)|\psi\rangle-\lambda\langle\psi|(\delta|\psi\rangle)$
$=(\delta\langle\psi|)(H|\psi\rangle-\lambda|\psi\rangle)+(\langle\psi|H-\lambda\langle\psi|)(\delta|\psi\rangle)=0$

$(\delta\langle\psi|)$与$(\delta|\psi\rangle)$是两独立的变分；

$$\Rightarrow\begin{cases}H|\psi\rangle=\lambda|\psi\rangle\\ \langle\psi|H=\lambda\langle\psi|\end{cases}$$

$E=\lambda$，即定态薛定谔方程。

§23.2 使用变分法求解的过程

1. 根据所讨论物理问题，选取合适的试探波函数$\psi(\alpha)$，α是变分参数。
2. 计算能量：

$$E(\alpha)=\frac{\int d\tau\psi^*(\alpha)H\psi(\alpha)}{\int d\tau\psi^*(\alpha)\psi(\alpha)}\tag{153}$$

3. 求解$E(\alpha)$的最小值：
   $\frac{\partial E(\alpha)}{\partial\alpha}=0\Rightarrow\alpha=\alpha_0$
   并以$E_0=E(\alpha_0)$，$\psi_0=\psi(\alpha_0)$作为对基态的近似。

例题：应用变分法，研究线性谐振子：$H=\frac{p^2}{2m}+\frac{m\omega^2x^2}{2}$的解。

解1：设试探波函数为高为1，底边为$2a$的等腰三角形，即：

$$\psi(x)=\begin{cases}\frac{x}{a}+1,x\in[-a,0]\\ -\frac{x}{a}+1,x\in[0,a]\end{cases}$$

$$E(a)=\frac{-\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-a}^{a}\psi\psi''dx+\int_{-a}^{a}\frac{m\omega^2x^2}{2}\psi^2dx}{\int_{-a}^{a}\psi^2dx}=\frac{\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-a}^{a}\psi\frac{2}{a}\delta(x)dx+\frac{m\omega^2}{2}\int_{-a}^{a}x^2\psi^2dx}{\int_{-a}^{a}\psi^2dx}$$
$$=\frac{\frac{\hbar^2}{ma}+\frac{m\omega^2a^3}{30}}{\frac{2a}{3}}=\frac{3\hbar^2}{2ma^2}+\frac{m\omega^2a^2}{20}$$

$$\frac{\partial E(\alpha)}{\partial\alpha}=-\frac{3\hbar^2}{ma^3}+\frac{m\omega^2a}{10}=0\Rightarrow a_0^4=\frac{30\hbar^2}{m^2\omega^2}\Rightarrow a_0=\sqrt[4]{30}\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\approx2.34\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

$E(a_0)=0.548\hbar\omega$，与精确值$E_0=\frac{\hbar\omega}{2}$比较，要高出约10%。

解2：根据对哈密顿的分析，波函数应具有下列行为：(1)当$x\to0$时，$V(x)\to0$，波函数应为正弦震荡型的，$\psi(x)\to\sin kx$；(2)当$x\to\pm\infty$，$V(x)\to\infty$，$\psi(x)\to0$；(3)对于基态波函数而言，波节数目应为0，即波函数在有限空间内与x轴无交点。

根据以上考虑，设试探波函数为：$\psi=\exp\left(-\frac{\lambda^2x^2}{2}\right)$

$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}\right)\exp\left(-\frac{\lambda^2 x^2}{2}\right) = \left[\frac{\hbar^2}{2m}\left(\lambda^2 - \lambda^4 x^2\right) + \frac{m\omega^2 x^2}{2}\right]\exp\left(-\frac{\lambda^2 x^2}{2}\right)$

$\langle\psi| H |\psi\rangle = \frac{\sqrt{\pi}}{2\lambda^3}\left(\frac{\hbar^2\lambda^4}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\right)$, $\langle\psi \mid \psi\rangle = \frac{\sqrt{\pi}}{\lambda}$

$E(\lambda) = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{1}{2\lambda^2}\left(\frac{\hbar^2\lambda^4}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\right)$,

$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial\lambda} = \frac{\hbar^2\lambda}{2m} - \frac{m\omega^2}{2\lambda^3} = 0$

解出：

$\lambda_0^4 = \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} \Rightarrow \lambda_0^2 = \frac{m\omega}{\hbar}$

所以：$E(\lambda_0) = \frac{\hbar\omega}{2}$，与精确值完全吻合；

求得波函数$\psi(\lambda_0) = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}\exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right)$与严格基态波函数完全一致。

讨论

1. 变分法求得的基态能及对应基态波函数是试探波函数对物理问题的最佳近似，因此并不一定对应于严格的基态能和严格的基态波函数；其精确程度或误差决定于我们选取什么样的波函数为试探波函数。如何选取试探波函数是建立在我们对物理问题的分析基础上的。
2. 变分法求解基态是方便的，但求解激发态则比较烦琐，我们可通过求解与已知基态正交的次低能态的方法，依次求解出第一激发态、第二激发态

24 含时微扰

“费米的伟大在于他既懂得如何计算，又懂得如何倾听自然的声音。” 戴森

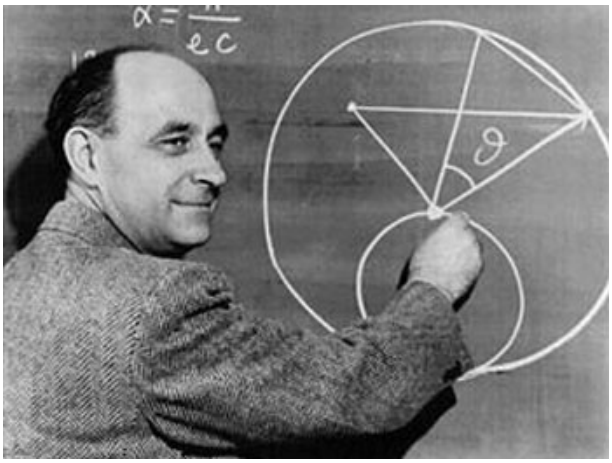


图 68: 费米

完整解释原子的光谱现象，除要求能够计算出原子能级位置外，还应能解释各谱线的强度，所以我们需要计算出原子各定态间的跃迁速率，跃迁速率越大，相应谱线应越“明亮”。含时微扰理论可以解释谱线的强度。

§24.1 含时微扰论

假设无外界作用时，系统哈密顿不含时，记为：H_0, 满足薛定谔方程：

$$i\hbar\frac{\partial\psi_n(r,t)}{\partial t}=H_0\psi_n(r,t) \tag{154}$$

由于哈密顿不含时，也可写为：$H_0\psi_n(r)=E_n\psi_n(r)$, $\psi_n(r)$构成一组正交归一完备基矢，$\psi_n(r,t)=\psi_n(r)e^{-i\frac{E_nt}{\hbar}}$ 也构成一组正交归一完备基矢。

如果外加一个含时扰动$H'(t)$, 总哈密顿成为含时哈密顿：

$$H(t)=H_0+H'(t) \tag{155}$$

假设$H'(t)$与未微扰哈密顿H_0相比很小，我们可以使用微扰论处理。

薛定谔方程：

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(r,t)}{\partial t}=H_0\Psi(r,t)+H'(t)\Psi(r,t) \tag{156}$$

$\Psi(r,t)$可以使用未微扰波函数$\psi_n(r,t) = \psi_n(r)e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}$作为正交归一完备基矢进行展开：

$$\Psi(r,t) = \sum_n a_n(t)\psi_n(r)e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} = \sum_n a_n(t)\psi_n(r,t), \tag{157}$$

并代入薛定谔方程 156。

$$\sum_n \left(i\hbar\frac{\partial a_n}{\partial t}\psi_n(r,t) + i\hbar a_n\frac{\partial \psi_n(r,t)}{\partial t} \right) = \sum_n \left(H_0 a_n\psi_n(r,t) + H'(t)a_n\psi_n(r,t) \right) \tag{158}$$

利用未微扰薛定谔方程 154, 得到：

$$\sum_n i\hbar\frac{\partial a_n}{\partial t}\psi_n(r,t) = \sum_n a_n H'(t)\psi_n(r,t) \tag{159}$$

对上式两边左乘$\psi_m^*(r,t)$，并对空间积分：

$$\sum_n i\hbar\frac{da_n}{dt}\left\langle \psi_m \mid \psi_n \right\rangle \exp\left[-i\tfrac{(E_n-E_m)t}{\hbar}\right] = \sum_n a_n \left\langle \psi_m \left| H'(t) \right| \psi_n \right\rangle \exp\left[-i\tfrac{(E_n-E_m)t}{\hbar}\right] \tag{160}$$

其中：$\left\langle \psi_m \mid \psi_n \right\rangle = \int dr\psi_m^*(r)\psi_n(r) = \delta_{mn}$, $\left\langle \psi_m \left| H'(t) \right| \psi_n \right\rangle = \int dr\psi_m^*(r)H'(t)\psi_n(r) = H'_{mn}(t)$

所以：

$$i\hbar\frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n a_n(t)H'_{mn}(t)\exp\left[-i\tfrac{(E_n-E_m)t}{\hbar}\right] \tag{161}$$

该方程即薛定谔方程，描述了波矢在各基矢分量上演变的规律。

假设$t = 0$时引入微扰，考虑波矢在第k个基矢分量随时间的演化，即初态为k态，考虑k态随时间的演化：

$$\Psi(r,0) = \psi_k(r), a_n(t) = \delta_{nk} \tag{162}$$

考虑波函数零级近似：$a_n^0(t) = \delta_{nk}$

$$i\hbar\tfrac{da_m^{(1)}(t)}{dt} = \sum_n a_n^{(0)}(t)H'_{mn}(t)\exp\left[-i\tfrac{(E_n-E_m)t}{\hbar}\right] = \sum_n \delta_{nk}H'_{mn}(t)\exp\left[-i\tfrac{(E_n-E_m)t}{\hbar}\right]$$
$$= H'_{mk}(t)\exp\left[-i\tfrac{(E_k-E_m)t}{\hbar}\right]$$

$a_m^{(1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t dt' H'_{mk}(t')\exp\left[-i\frac{(E_k-E_m)t'}{\hbar}\right], m\neq k$, 利用玻尔频率：$\frac{E_m-E_k}{\hbar}=\omega_{mk}$, 改写为：

$$a_m^{(1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t dt' H'_{mk}(t')\exp\left[i\omega_{mk}t'\right] \tag{163}$$

因此：$W_{k\to m}=|a_m(t)|^2$, 即$|a_m(t)|^2$可解释为系统在微扰作用下由初态（k态）跃迁到m态的几率。

假设对于$t'<0, t'>t$，微扰$H'(t')=0$：

$$a_m^{(1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t dt' H'_{mk}(t')\exp\left[i\omega_{mk}t'\right]=\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dt' H'_{mk}(t')\exp\left[i\omega_{mk}t'\right] \tag{164}$$

我们可对微扰作傅立叶变换：

$$H'(t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} H'(\omega)e^{-i\omega t}d\omega \tag{165}$$

逆变换为：

$$H'(\omega)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} H'(t)e^{i\omega t}dt \tag{166}$$

矩阵元：

$$H'_{mk}(t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left\langle\psi_m\left|H'(t)\right|\psi_k\right\rangle=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}d\omega e^{-i\omega t}\left\langle\psi_m\left|H'(\omega)\right|\psi_k\right\rangle=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}d\omega H'_{mk}(\omega)e^{-i\omega t} \tag{167}$$

$$H'_{mk}(\omega)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} dt H'_{mk}(t)e^{i\omega t} \tag{168}$$

$$a_m^{(1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t dt' H'_{mk}(t')\mathrm{e}^{i\omega_{mk}t'}=\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dt' H'_{mk}(t')\mathrm{e}^{i\omega_{mk}t'}=\frac{\sqrt{2\pi}}{i\hbar}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} dt' H'_{mk}(t')\mathrm{e}^{i\omega_{mk}t'}$$
$$=\frac{\sqrt{2\pi}}{i\hbar}H'_{mk}(\omega_{mk}) \tag{169}$$

跃迁几率为：

$$W_{k\to m}=\frac{2\pi}{\hbar^2}\left|H'_{mk}(\omega_{mk})\right|^2 \tag{170}$$

即当微扰哈密顿包含频率为$\omega_{mk}=\frac{E_m-E_k}{\hbar}$的项时，跃迁才可能发生，这是跃迁的共振行为，也可用来说明玻尔的定态假说。

§24.2 跃迁几率

例1：常微扰

$$H'(t)=\begin{cases} H', t\in[0,T] \\ 0, \text{others} \end{cases}$$

解：$t>T$时，

$a_m^{(1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t dt' H'_{mk}(t')\mathrm{e}^{i\omega_{mk}t'}=\frac{H'_{mk}}{i\hbar}\int_0^t dt'\mathrm{e}^{i\omega_{mk}t'}=\frac{H'_{mk}}{i\hbar}\left[\frac{\mathrm{e}^{i\omega_{mk}t'}}{i\omega_{mk}}\right]_0^t=\frac{H'_{mk}}{i\hbar}\frac{\mathrm{e}^{i\omega_{mk}T}-1}{i\omega_{mk}}$
$=\frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}}\left(1-\mathrm{e}^{i\omega_{mk}T}\right)$

跃迁几率：

$W_{k\to m}=\left|\frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}}\right|^2\cdot\left|1-e^{i\omega_{mk}T}\right|^2=\left|\frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}}\right|^2(1-\cos\omega T-i\sin\omega T)(1-\cos\omega T+i\sin\omega T)$
$=\left|\frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}}\right|^2(2-2\cos\omega T)=\left|\frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}}\right|^2 2\cdot 2\sin^2\frac{\omega T}{2}=\left|\frac{H'_{mk}}{\hbar}\right|^2\frac{\sin^2\frac{\omega_{mk}T}{2}}{\left(\frac{\omega_{mk}}{2}\right)^2}$

显然有：$W_{km}=W_{mk}$

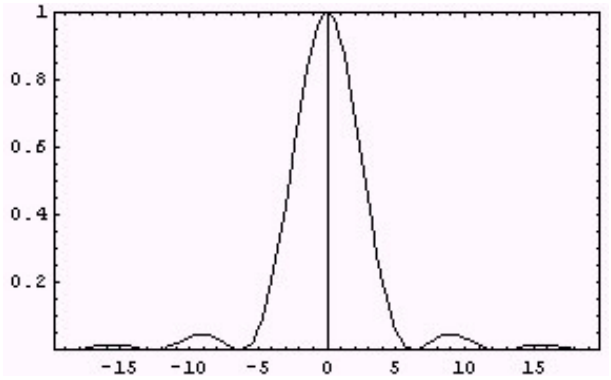


图 69: 跃迁几率函数$\frac{\sin^2\frac{\omega_{mk}T}{2}}{\left(\frac{\omega_{mk}}{2}\right)^2}$

利用δ函数：$\lim\limits_{\alpha\to\infty}\frac{\sin^2\alpha x}{x^2}\to\pi\alpha\delta(x)$

$$\lim_{T\to\infty}\frac{\sin^2\frac{\omega_{mk}T}{2}}{\left(\frac{\omega_{mk}}{2}\right)^2}\to\pi T\delta\left(\frac{\omega_{mk}}{2}\right)=2\pi T\delta(\omega_{mk}) \tag{171}$$

所以：$W_{k\to m}=2\pi T\left|\frac{H'_{mk}}{\hbar}\right|^2\delta(\omega_{mk})$

跃迁速率为：

$$w_{k\to m}=\frac{W_{k\to m}}{T}=\frac{2\pi}{\hbar^2}\left|H'_{mk}\right|^2\delta(\omega_{mk})=\frac{2\pi}{\hbar}\left|H'_{mk}\right|^2\delta(E_m-E_k) \tag{172}$$

Fermi黄金规则（Golden Rule）：假设末态（m态）是连续变化情况，m态附近态密度为：$\rho(E_m)$，则从初态（k态）演化到m态附近所有可能末态的跃迁速率之和是：

$$w_{km}=\int\frac{2\pi}{\hbar}\left|H'_{mk}\right|^2\rho(E_m)\delta(E_m-E_k)dE_m=\frac{2\pi}{\hbar}\left|H'_{mk}\right|^2\rho(E_m) \tag{173}$$

25 光的吸收与辐射

“物理学，当今正处在一个新生的时代，上一个世纪还认为是正确的东西，今天已暴露出了它的局限性 我们必须全力以赴去获得这些新知识 ” 费米

原子光谱是由于光（电磁辐射）与原子相互作用产生的现象，在电磁辐射场中，原子可能吸收光的能量从低能级跃迁到高能级，或从高能级跃迁到低能级放出一定频率的光，这两种过程分别叫做光的吸收（Absorption）和受激辐射（induced radiation）。即使没有外加电磁辐射场，原子也可能自发地跃迁到较低能级上，并放出一定频率的光，称为自发辐射（spontaneous radiation）。

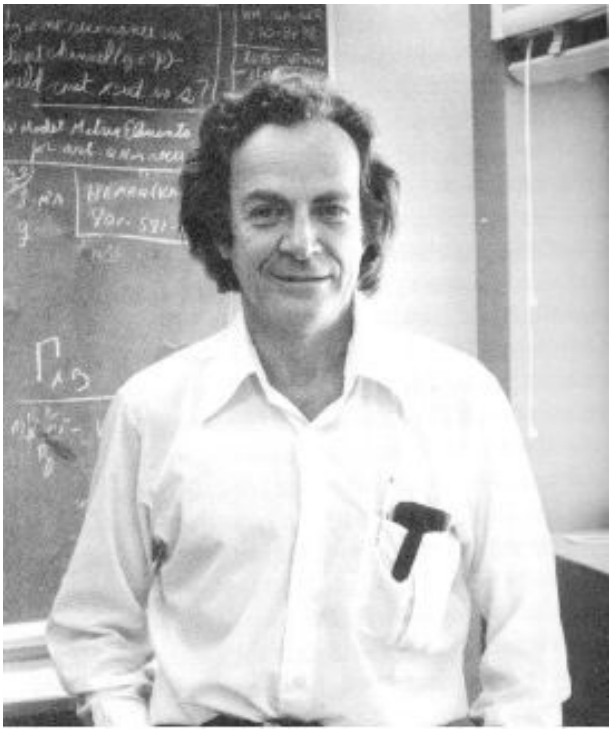


图 70: 费曼

原子光谱谱线的位置可由原子能级能量差解释$\nu = \Delta E/h$，谱线相对强度则与能级间跃迁速率成正比。光的吸收与辐射的严格处理，除应把原子系统视为量子力学系统外，我们还应将电磁辐射场进行量子化，这样才能得到光子的产生或湮灭的物理图象，这需要用到量子电动力学(QED)的知识。量子电动力学是由费曼、施温格和朝永振一郎创立，它是目前最精确的物理理论[57]，并在从地球大小的100倍到原子核大小的百分之一尺度内经受着实验的考验。

[57]参考杨福家《原子物理学》第192页；

关于量子电动力学的通俗介绍，参考：费曼《QED:光和物质的奇异性》, 商务印书馆, 1996

我们还可以半经典地处理光的吸收与辐射，即把原子作为量子力学系统处理，而把电磁辐射场看作一个连续变化的经典电磁场（一个与时间有关的微扰），并使用含时微扰论计算原子跃迁速率。半经典理论可以直接计算光的吸收速率和受激辐射速率，但无法计算自发辐射速率（微扰消失，此时不适用微扰论）。但考虑到三种跃迁过程可以达到动态平衡，利用平衡条件我们可以求出自发辐射速率[Einstein 1917]。

§25.1 光的吸收与受激辐射

假设入射光为平面单色光：

$$\begin{cases} \mathrm{E} = \mathrm{E}_0 \cos(\omega t - k \cdot r) \\ \mathrm{B} = \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \frac{k \times \mathrm{E}}{|k|} = \frac{1}{c} \frac{k \times \mathrm{E}}{|k|} \end{cases} \tag{174}$$

§25.1.1 偶极近似

在原子尺度（用玻尔半径a_0表征）内，磁场对电子的影响要远小于电场对电子的影响：

$$\frac{|ev \times \mathrm{B}|}{|e\mathrm{E}|} \sim \frac{v}{c} \sim \frac{\alpha c}{c} = \frac{1}{137} \tag{175}$$

因此只需考虑电场的作用。在原子尺度内，电场强度随空间的分布可以忽略，因此可看作是均匀电场：$\mathrm{E} = \mathrm{E}_0 \cos\omega t$，在这种情况下讨论的跃迁称为偶极跃迁，这种近似称为偶极近似。

电子与外加电场相互作用：$H' = -e\phi = e\mathrm{E} \cdot r = er \cdot \mathrm{E}_0 \cos\omega t = -D \cdot \mathrm{E}_0 \cos\omega t$

其中：$-er$为电偶极矩[58]；

§25.1.2 跃迁速率

$$\begin{aligned} a_{mk}^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt H'_{mk} e^{i\omega_{mk} t} = \frac{\langle m | er \cdot \mathrm{E}_0 | k \rangle}{2i\hbar} \int_0^t dt \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \right) e^{i\omega_{mk} t} \\ &= -\frac{\langle m | er \cdot \mathrm{E}_0 | k \rangle}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t} - 1}{\omega_{mk} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega} \right] \end{aligned} \tag{176}$$

由上式可见当$\omega \sim \pm\omega_{mk}$时，$a_{mk}^{(1)}(t)$有显著的贡献，否则随着偏离（$|\omega_{mk} \pm \omega|$）的增大，$a_{mk}^{(1)}(t)$成反比变小，而逐渐趋于零。

[58]电偶极矩定义：$\vec{D} = \sum_i q_i r_i$，电偶极矩在电场中的相互作用：$-\vec{D} \cdot \vec{E}$

首先讨论原子吸收电磁辐射的跃迁，$E_m > E_k$，当$\omega \approx \omega_{mk}$时，引起$k \to m$的跃迁，此时跃迁几率：

$$W_{k\to m} = \left|a_{mk}^{(1)}(t)\right|^2 = \frac{\langle m\ |er\cdot \mathrm{E}_0|\ k\rangle^2}{4\hbar^2}\frac{\sin^2\frac{(\omega_{mk}-\omega)t}{2}}{[\frac{\omega_{mk}-\omega}{2}]^2} \tag{177}$$

当时间t充分长后，上式可化为δ函数的形式。

$$W_{k\to m} = \frac{2\pi te^2\langle m\ |r\cdot \mathrm{E}_0|\ k\rangle^2}{4\hbar^2}\delta(\omega_{mk}-\omega) = \frac{\pi te^2\langle m\ |r\cdot \mathrm{E}_0|\ k\rangle^2}{2\hbar^2}\delta(\omega_{mk}-\omega) \tag{178}$$

跃迁速率：

$$w_{k\to m} = \frac{\pi e^2}{2\hbar^2}\langle m|\ r\mathrm{E}_0\cos\theta|\ k\rangle^2\delta(\omega_{mk}-\omega) = \frac{\pi e^2\mathrm{E}_0^2}{2\hbar^2}\left\langle\cos^2\theta\right\rangle\langle m|\ r|\ k\rangle^2\delta(\omega_{mk}-\omega) \tag{179}$$

其中θ为电场方向与矢径方向夹角，$\left\langle\cos^2\theta\right\rangle$是$\cos^2\theta$对空间各角度的平均值。如入射光是非偏振光，则：$\left\langle\cos^2\theta\right\rangle = \frac{\int d\Omega\cos^2\theta}{\int d\Omega} = \frac{1}{3}$，$d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$

跃迁速率：

$$w_{k\to m} = \frac{\pi e^2\mathrm{E}_0^2}{6\hbar^2}\langle m|\ r|\ k\rangle^2\delta(\omega_{mk}-\omega) \tag{180}$$

利用电磁辐射的能量密度公式，振荡频率为ω的电磁辐射所具有的能量密度：

$$\rho(\omega) = \overline{\left(\frac{\varepsilon_0}{2}\mathrm{E}^2(\omega)+\frac{1}{2\mu_0}\mathrm{B}^2(\omega)\right)} = 2\overline{\left(\frac{\varepsilon_0}{2}\mathrm{E}^2(\omega)\right)} = \frac{1}{2}\varepsilon_0\mathrm{E}_0^2(\omega) \tag{181}$$

这里的平均是对时间求平均, 跃迁速率：

$$w_{k\to m} = \int d\omega\frac{\pi e^2\mathrm{E}_0^2(\omega)}{6\hbar^2}\langle m|\ r|\ k\rangle^2\delta(\omega_{mk}-\omega) = \frac{\pi e^2\mathrm{E}_0^2(\omega_{mk})}{6\hbar^2}\langle m|\ r|\ k\rangle^2 = \frac{\pi e^2\rho(\omega_{mk})}{3\hbar^2\varepsilon_0}\langle m|\ r|\ k\rangle^2 \tag{182}$$

§25.1.3 选择定则

计算矩阵元：$\langle m|\ r|\ k\rangle^2 = \langle m|\ x|\ k\rangle^2 + \langle m|\ y|\ k\rangle^2 + \langle m|\ z|\ k\rangle^2$, 利用：

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\varphi = \frac{r}{2}\sin\theta\left(e^{i\varphi}+e^{-i\varphi}\right) \\ y = r\sin\theta\sin\varphi = \frac{r}{2i}\sin\theta\left(e^{i\varphi}-e^{-i\varphi}\right) \\ z = r\cos\theta \end{cases} \tag{183}$$

如果矩阵元$\langle m|\ r|\ k\rangle = 0$，按照半经典理论偶极近似下，这种跃迁就不能实现，称为禁戒跃迁；$\langle m|\ r|\ k\rangle \neq 0$的条件表示允许的跃迁，称为谱线的选择定则。

电子在中心力场中的状态可用波函数$\psi_{nlm} = R_{nl}Y_{lm}$表示，矩阵元为：$\langle m|\ r|\ k\rangle = \langle n'l'm'\ |r|\ nlm\rangle$（这里的$m$表示磁量子数）

利用递推关系:

$$\begin{cases} \cos\theta Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+1)(2l+3)}}Y_{l+1,m} + \sqrt{\frac{l^2-m^2}{(2l-1)(2l+1)}}Y_{l-1,m} \\ e^{\pm i\varphi}\sin\theta Y_{lm} = \mp\sqrt{\frac{(l\pm m+1)(l\pm m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}Y_{l+1,m\pm1} \pm \sqrt{\frac{(l\mp m)(l\mp m-1)}{(2l-1)(2l+1)}}Y_{l-1,m\pm1} \end{cases} \tag{184}$$

积分可以化为径向部分和角度部分的乘积，由于径向部分积分不为0，只考虑角度部分积分就可得到跃迁定则。

由球谐函数的正交归一性，当$l' = l\pm1$，$m' = m, m\pm1$时，矩阵元$\langle n'l'm'\ |r|\ nlm\rangle \neq 0$

因此偶极近似下，角量子数与磁量子数的选择定则：$\Delta l = \pm1$，$\Delta m = 0, \pm1$

§25.2 自发辐射的爱因斯坦理论

原子吸收电磁辐射由$|k\rangle \to |m\rangle$的速率为：

$$w_{k\to m} = \frac{\pi e^2\left\langle m|\ r|\ k\right\rangle^2}{3\hbar^2\varepsilon_0}\rho(\omega_{mk}) = B_{mk}\rho(\omega_{mk}) \tag{185}$$

其逆过程，受激辐射原子由$|m\rangle \to |k\rangle$的速率为：

$$w_{m\to k} = \frac{\pi e^2\left\langle k|\ r|\ m\right\rangle^2}{3\hbar^2\varepsilon_0}\rho(\omega_{mk}) = B_{km}\rho(\omega_{mk}) \tag{186}$$

其中：吸收系数:

$$B_{mk} = \frac{\pi e^2\left\langle m|\ r|\ k\right\rangle^2}{3\hbar^2\varepsilon_0} \tag{187}$$

受激辐射系数:

$$B_{km} = \frac{\pi e^2 \langle k|\ r|\ m\rangle^2}{3\hbar^2 \varepsilon_0} \tag{188}$$

由于：$\langle m|\ r|\ k\rangle = \langle k|\ r|\ m\rangle$，所以：$B_{mk} = B_{km}$；

假设电磁辐射场、$|k\rangle$，$|m\rangle$处于热平衡，温度为T；n_k表示占据$|k\rangle$的电子数，n_m表示占据$|m\rangle$的电子数；由于：$E_m > E_k$，占据$|m\rangle$的电子有自发跃迁到较低状态$|k\rangle$的趋势，自发跃迁速率应正比于占据$|m\rangle$的电子数。

平衡条件：

$$\frac{dn_m}{dt} = B_{mk}\rho(\omega_{mk})n_k - B_{km}\rho(\omega_{mk})n_m - A_{km}n_m = 0 \tag{189}$$

其中A_{km}表示自发辐射系数。

$B_{mk}\rho(\omega_{mk})n_k = B_{km}\rho(\omega_{mk})n_m + A_{km}n_m, \Rightarrow$

$\rho(\omega_{mk}) = \frac{A_{km}n_m}{B_{mk}n_k - B_{km}n_m} = \frac{A_{km}}{B_{mk}\frac{n_k}{nm} - B_{km}}$

利用玻尔兹曼关系：$n_m \propto e^{-E_m/k_BT}$, $\frac{n_k}{n_m} = e^{(E_m - E_k)/k_BT} = e^{\hbar\omega_{mk}/k_BT}$

$$\rho(\omega_{mk}) = \frac{A_{km}}{B_{mk}\frac{n_k}{n_m} - B_{km}} = \frac{A_{km}}{B_{km}} \frac{1}{e^{\hbar\omega_{mk}/k_BT} - 1} \tag{190}$$

根据普朗克公式：$u_T(\nu)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_BT}} - 1} d\nu$, 即：$\rho(\omega)d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}} - 1} d\omega$

得到：

$$A_{km} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B_{km} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\pi e^2 \langle k|\ r|\ m\rangle^2}{3\hbar^2 \varepsilon_0} = \frac{\omega^3 e^2}{3\pi\varepsilon_0 \hbar c^3} \langle k|\ r|\ m\rangle^2 \tag{191}$$

所以自发辐射的选择定则与受激辐射和吸收的选择定则相同。

§25.3 真空涨落

量子力学认为，真空态并不是一个“一无所有”的状态，它仍然有能量的涨落，即电磁辐射场的涨落，这种真空态的涨落“激发”了自发辐射。

根据受激辐射跃迁速率公式：

$$w_{m\to k} = \frac{\pi e^2 \langle k|\ r|\ m\rangle^2}{3\hbar^2 \varepsilon_0} \rho(\omega_{mk}) \tag{192}$$

我们需要计算真空态对应的能量密度$\rho(\omega_{mk}) = g(\omega)dE$

根据态密度公式[第2节黑体辐射]：$g(\nu) = \frac{1}{V}\frac{dN(\nu)}{d\nu} = \frac{1}{L^3}\frac{8\pi\nu^2L^3}{c^3} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}$

变量变换后，态密度：$g(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2c^3}$

电磁辐射场可看作是一系列不同频率的振子，量子化后，能量最小单元为$\hbar\omega$（光子），产生或湮灭一个光子需要$\hbar\omega$的能量[第19节线性谐振子与占有数表象]。所以：$dE = \hbar\omega$

能量密度：$\rho(\omega_{mk}) = g(\omega)dE = \frac{\hbar\omega_{mk}^3}{\pi^2c^3}$

得到：$w_{m\to k} = \frac{\pi e^2\langle k|\, r\,|m\rangle^2}{3\hbar^2\varepsilon_0}\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} = \frac{\omega^3e^2}{3\pi\varepsilon_0\hbar c^3}\langle k|\, r\,|\, m\rangle^2$，与使用热平衡条件求得的结果 191相同。

§25.4 磁偶极跃迁

如果我们只考虑磁场的作用，并取微扰哈密顿：

$$H' = -\mu\cdot \mathrm{B}_0\cos\omega t \tag{193}$$

得到磁偶极近似。

$\mu_L = -g_L\frac{e}{2m}L$, $\mu_s = -g_s\frac{e}{2m}s$; $g_L = 1$, $g_s = 2$

所以：$\mu = \mu_L + \mu_s = -\frac{e}{2m}(L + 2s)$,

微扰哈密顿为：

$$H' = \frac{e}{2m}\mathrm{B}_0\cdot(L + 2s)\cos\omega t \tag{194}$$

矩阵元：$\langle b|\, H'|\, a\rangle = \frac{e}{2m}\langle b|\, \mathrm{B}_0\cdot(L + 2s)|\, a\rangle\cos\omega t$

$c_{ba}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t dtH'_{ba}e^{i\omega_{ba}t} = \frac{1}{i\hbar}\frac{e}{4m}\int_0^t dt\,\langle b|\, \mathrm{B}_0\cdot(L + 2s)|\, a\rangle\left[e^{i(\omega_{ba}+\omega)t} + e^{i(\omega_{ba}-\omega)t}\right]$
$= -\frac{e\mathrm{B}_0\cdot\langle b|\,(L+2s)|\,a\rangle}{4\hbar m}\left[\frac{e^{i(\omega_{ba}+\omega)t}-1}{\omega_{ba}+\omega} + \frac{e^{i(\omega_{ba}-\omega)t}-1}{\omega_{ba}-\omega}\right]$

跃迁几率：

$$W_{a\to b} = \left|c_{ba}^{(1)}(t)\right|^2 = \frac{e^2\langle b|\, \mathrm{B}_0\cdot(L + 2s)|\, a\rangle^2}{16\hbar^2m^2}\frac{\sin^2\frac{(\omega_{ba}-\omega)t}{2}}{[\frac{\omega_{ba}-\omega}{2}]^2} \tag{195}$$

t趋于无穷时，可化为δ函数形式：

$$W_{a\to b}=\frac{e^2\left\langle b\right|\mathrm{B}_0\cdot\left(L+2s\right)\left|\ a\right\rangle^2}{16\hbar^2m^2}2\pi t\delta\left(\omega_{ba}-\omega\right)=\frac{e^2\pi t\left\langle b\right|\mathrm{B}_0\cdot\left(L+2s\right)\left|\ a\right\rangle^2}{8\hbar^2m^2}\delta\left(\omega_{ba}-\omega\right) \tag{196}$$

跃迁速率：

$$w_{a\to b}=\frac{e^2\pi\left\langle b\right|\mathrm{B}_0\cdot\left(L+2s\right)\left|\ a\right\rangle^2}{8\hbar^2m^2}\delta\left(\omega_{ba}-\omega\right)=\frac{e^2\mathrm{B}_0^2\pi\left\langle\cos^2\theta\right\rangle\left\langle b\right|\left(L+2s\right)\left|\ a\right\rangle^2}{8\hbar^2m^2}\delta\left(\omega_{ba}-\omega\right) \tag{197}$$

假设磁场振动方向在空间各方向都有：$\left\langle\cos^2\theta\right\rangle=\frac{1}{3}$

$w_{a\to b}=\int d\omega\frac{e^2\mathrm{B}_0^2(\omega)\pi}{24\hbar^2m^2}\left\langle b\right|\left(L+2s\right)\left|\ a\right\rangle^2\delta\left(\omega_{ba}-\omega\right)=\frac{e^2\mathrm{B}_0^2(\omega_{ba})\pi}{24\hbar^2m^2}\left\langle b\right|\left(L+2s\right)\left|\ a\right\rangle^2$

能量密度：$\rho(\omega)=\overline{\left(\frac{\varepsilon_0}{2}\mathrm{E}^2(\omega)+\frac{1}{2\mu_0}\mathrm{B}^2(\omega)\right)}=2\overline{\left(\frac{1}{2\mu_0}\mathrm{B}^2(\omega)\right)}=\frac{1}{2\mu_0}\mathrm{B}_0^2(\omega)$

利用：$\mathrm{B}_0^2(\omega)=2\mu_0\rho(\omega)$, 得到：

$$w_{a\to b}=\frac{\pi\mu_0e^2\rho(\omega_{ba})}{12\hbar^2m^2}\left\langle b\right|\left(L+2s\right)\left|\ a\right\rangle^2 \tag{198}$$

磁偶极跃迁速率与电偶极跃迁速率之比[59]为：

$$\frac{w_{a\to b}}{w_{k\to m}}\sim\frac{\pi\varepsilon_0\mu_0\rho(\omega)\left\langle\mu\right\rangle^2}{\pi\rho(\omega)\left\langle D\right\rangle^2}=\frac{\left(\frac{e}{2m}\right)^2\hbar^2}{c^2e^2a_0^2}\sim\left(\frac{\hbar}{c}\right)^2\left(\frac{1}{ma_0}\right)^2=\left(\frac{\hbar}{mca_0}\right)^2=\alpha^2 \tag{199}$$

可见磁偶极跃迁要比电偶极跃迁慢α^2倍，或说：磁偶极跃迁导致的驰豫时间比电偶极跃迁驰豫时间长$(137)^2\approx1\times10^4$倍[60]。

§25.5 自旋翻转速率

含自旋波函数一般写为：

$$\psi(r,s_z,t)=\left(\begin{array}{c}\psi_1(r,t)\\ \psi_2(r,t)\end{array}\right)=\psi_1(r,t)\chi_+ +\psi_1(r,t)\chi_- \tag{200}$$

磁相互作用会导致自旋翻转，在磁偶极近似下，设初态为：$\psi_k\chi_+$，末态为：$\psi_{k'}\chi_-$

[59]利用：$\left\langle\mu\right\rangle^2\sim\left(\frac{e}{2m}\right)^2\hbar^2$, $\left\langle D\right\rangle^2\sim e^2a_0^2$, $a_0=\frac{\hbar}{mc\alpha}$

[60] $\frac{dn_m}{dt}=-A_{km}n_m$, $n_m(t)=n_m(0)e^{-A_{km}t}=n_m(0)e^{-t/\tau}$, 因此: $\tau\sim\frac{1}{A_{km}}$

矩阵元：

$$\langle\psi_{k'}\chi_-|L+2s|\psi_k\chi_+\rangle=\langle\psi_{k'}\chi_-|L|\psi_k\chi_+\rangle+2\langle\psi_{k'}\chi_-|s|\psi_k\chi_+\rangle$$
$$=\langle\psi_{k'}|L|\psi_k\rangle\langle\chi_-|\chi_+\rangle+2\langle\psi_{k'}|\psi_k\rangle\langle\chi_-|s|\chi_+\rangle=0+2\delta_{k'k}\langle\chi_-|s|\chi_+\rangle$$

$k=k'$时：

$$\langle\psi_{k'}\chi_-|L+2s|\psi_k\chi_+\rangle^2=4\langle\chi_-|s|\chi_+\rangle^2=4\left[\langle\chi_-|s_x|\chi_+\rangle^2+\langle\chi_-|s_y|\chi_+\rangle^2+\langle\chi_-|s_z|\chi_+\rangle^2\right]$$
$$=4\left[\langle\chi_-|s_x|\chi_+\rangle^2+\langle\chi_-|s_y|\chi_+\rangle^2+0\right]$$

$$\langle\chi_-|s_x|\chi_+\rangle=\tfrac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\tfrac{\hbar}{2}\ ,$$

$$\langle\chi_-|s_y|\chi_+\rangle=\tfrac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\tfrac{\hbar}{2}i$$

所以：$\langle\psi_{k'}\chi_-|L+2s|\psi_k\chi_+\rangle^2=4\left[\langle\chi_-|s_x|\chi_+\rangle^2+\langle\chi_-|s_y|\chi_+\rangle^2\right]=2\hbar^2$

跃迁速率：

$$w_{\uparrow\downarrow}=\frac{\pi\mu_0\rho(\omega_{\downarrow\uparrow})e^2}{6m^2}\tag{201}$$

在金属中传导电子自旋翻转速率比电子动量改变速率慢α^2倍，或说电子自旋翻转驰豫时间比电子动量驰豫时间长$(137)^2\approx1\times10^4$倍，$\tau_m\gg\tau_e$。即电子自旋可以较长时间地保持其自旋取向，有利于我们实现以控制电子自旋状态为机制的电子学器件，即自旋电子学器件。

阅读与思考

- 阅读文献，写篇关于“自旋电子学”的读书报告。
  “量子微芯片还有多远”, 《科学美国人》中文版, 第30-37页, 第9期, 2002
  冯端主编《材料科学导论》, 化学工业出版社, 第303-310页, 2002

习题

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。

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

3. 设一体系未受微扰时只有两个能级：E_{01}及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。

4. 设粒子的势能函数$V(x,y,z)$是坐标的n次齐次函数，即：

$$V(\lambda x,\lambda y,\lambda z)=\lambda^n V(x,y,z)$$

用变分法证明：在束缚态下，动能T及势能V的平均值满足维里定理：

$2\bar{T}=n\bar{V}$

5. 一维非简谐振子，

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\lambda x^4$$

假设非简谐振子处于基态，试用简谐振子的波函数：

$$\psi_0(x)=\frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}}\exp\left[-\frac{1}{2}\alpha^2x^2\right]$$

为试探波函数，α为变分参数，求基态能量。

6. 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$\mathcal{E}\sin\omega t$, $\mathcal{E}$及ω均为常量；电离后电子的波函数近似地用平面波表示。求这单色光的最小频率和在时刻t跃迁到电离态的几率。

7. 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：

$$\mathcal{E}=\begin{cases}0, t\le 0\\ \mathcal{E}_0e^{-\frac{t}{\tau}}, t\ge 0\end{cases}$$

其中τ大于零的参数，求经过长时间后氢原子处在$2p$态的几率。

8. 计算氢原子由第一激发态到基态的自发发射几率。

9. 计算氢原子由$2p$态跃迁到$1s$态时所发出的光谱线强度。

10. 求线性谐振子偶级跃迁的选择定责。

第七部分　散射

26　分波法

“我们懂得了，学物理不应该只狭窄地学一个专业。学物理应该从平地开始，一块砖一块砖地砌，一层一层地加高。我们懂得了，抽象化应在具体的基础工作之后，而绝非在它之前。”　　杨振宁

散射也叫碰撞，是研究基本粒子，原子核的主要途径。散射理论也是解释各种输运现象的基础。

§26.1　预备知识

弹性碰撞（弹性散射）：只有动能的交换，粒子内部状态（能级、自旋等）不改变。否则，称之为非弹性碰撞（非弹性散射）。

例1：正电子入射基态氢原子

$e^+ + H \to e^+ + H$	弹性碰撞
$e^+ + H \to e^+ + H^*$	非弹性碰撞，H^*表示氢原子的激发态
$e^+ + H \to e^+ + e^- + p$	发应：氢原子电离
$e^+ + H \to 2\gamma + p$	反应：正负电子湮灭
$e^+ + H \to p + (e^+e^-)$	反应：重新组合为质子和电子偶素（positronium）

散射截面：假设入射粒子以稳定的入射流密度j_i入射，由于散射中心（靶）的存在，入射粒子将被散射到不同的方向(θ,φ)出射；假设单位时间有dn个粒子沿(θ,φ)方向出射：

$$dn = \sigma(\theta,\varphi)\, j_i d\Omega \tag{202}$$

$\sigma(\theta,\varphi) = \frac{1}{j_i}\frac{dn}{d\Omega}$, 具有面积的量刚，称为散射截面[61]；表示被散射到(θ,φ)方向的有效面积。

$$\sigma_t = \int d\Omega \sigma(\theta,\varphi) \tag{203}$$

称为总散射截面。

平均自由程：入射粒子入射到具有一定厚度的介质时，假设介质中单位体积存在ρ个散射中心（“杂质”体密度），入射粒子经过dx距离后，将被$\rho A dx$个散射中心散射，总散射截面为：$\sigma_t \rho A dx$。入射粒子发生散射的几率为$P = \frac{\sigma_t \rho A dx}{A} = \sigma_t \rho dx$（假设各散射中心互不遮挡）；

假设$n(x)$是粒子入射x距离后仍然不被散射的几率，由于在dx距离发生碰

[61]参考周士勋《量子力学教程》第176页

撞的几率为$\sigma_t\rho dx$，$dn(x) = -n(x)\sigma_t\rho dx$；解出：$n(x) = n(0)\exp(-\sigma_t\rho x) = n(0)\exp(-x/\lambda)$

其中：$\lambda = \frac{1}{\sigma_t\rho}$是入射粒子平均自由程。即当$x = \lambda$时，保持原运动状态，而未被散射的粒子是$x = 0$时的$\frac{1}{e}$。

§26.2 渐近行为

取散射中心为坐标原点，$V(r)$表示散射中心与入射粒子的相互作用，薛定谔方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]\psi = E\psi \tag{204}$$

入射粒子用平面波表示，$\psi_i = e^{ikz}$，取入射方向为z轴方向；（$p_z = \hbar k$，$E = \frac{\hbar^2k^2}{2m}$）由于散射中心的存在，入射波函数将发生畸变，在$r \to \infty$时可分为未被散射平面波$e^{ikz}$和被散射球面波$f(\theta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r}$两部分，$f(\theta,\varphi)$称为散射振幅。

如散射中心$V(r)$是中心力场，则角动量守恒；在$V(r)$作用下，波函数在$r \to \infty$时的渐近行为[62]：

$$\lim_{r\to\infty}\psi(r,\theta) \to e^{ikz} + f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r} \tag{205}$$

入射粒子流密度：$j_i = \frac{\hbar}{2im}\left[e^{-ikz}\left(\frac{d}{dz}e^{ikz}\right) - \left(\frac{d}{dz}e^{-ikz}\right)e^{ikz}\right] = \hbar k/m$

被散射粒子流密度：$j_s = \frac{\hbar}{2im}\left[f^*(\theta)\frac{e^{-ikr}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}\right] - c.c.\right] = \frac{\hbar k}{m}\frac{|f(\theta)|^2}{r^2}$

利用：$j_s = j_s r^2 d\Omega$

得到散射截面：

$$\sigma(\theta,\varphi) = \frac{1}{j_i}\frac{dn}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 = \sigma(\theta) \tag{206}$$

该式对$\theta = 0$是无意义的，因为在$\theta = 0$方向，我们无法把散射波与未散射波（入射波）区分开，但我们依然可以将$\theta \neq 0$时的结果外推到$\theta = 0$时，称为向前散射，并与总散射截面存在关系：

$$\sigma_t = \frac{4\pi}{k}\mathrm{Im}f(0) \tag{207}$$

[62]入射波函数用$\psi_i = e^{ikz}$表示时，角动量z分量为0，$l_z = 0$，即$m = 0$，散射过程中角动量守恒，因此散射波函数$m = 0$，即散射波函数角度部分只与θ有关，与φ无关，因此$f(\theta,\varphi) = f(\theta)$

公式 207称为光学定理，光学定理是一个普遍关系。

$\sigma(\theta)$是实验上可以测量的，$f(\theta)$可以通过理论计算求得，因此我们可以将理论与实验进行比较。

§26.3 中心力场中的弹性散射问题：分波法

中心力场中薛定谔方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\widehat{L}^2}{2mr^2}+V(r)\right]\psi=E\psi \tag{208}$$

$$\widehat{L}^2=-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \tag{209}$$

对应波函数是$\left(H,L^2,L_z\right)$的共同本征态；

对于散射问题：$V(r\to\infty)=0$，因此我们感兴趣的是$E>0$自由态的情形。由于$V(r)$是中心力场，散射过程中角动量守恒，相对于散射中心有不同角动量的粒子，散射后角动量不变，即相对于散射中心有不同$\hat{L}^2$本征值（角量子数）的波函数ψ，在$V(r)$作用下相互独立地发生散射，散射前后波函数对应相同的$\hat{L}^2$本征值。因此我们可以把入射波函数ψ_i用$\left(H,L^2,L_z\right)$的共同本征态ψ_{nlm}进行展开（分波），各分波分别散射，可使问题简化，故称为分波法。

入射波函数用$\psi_i=e^{ikz}$表示时，散射波函数角度部分只与θ有关，与φ无关；$\hat{L}^2$在$m=0$时对应本征函数为$P_l(\cos\theta)$, 本征值为: $l(l+1)\hbar^2$, $l=0,1,2...$

$$\psi(r,\theta)=\sum_{l=0}^{\infty}R_l(r)P_l(\cos\theta) \tag{210}$$

考虑自由态波函数$E>0$, 主量子数n无意义。我们把波函数分成$l=0,1,2...$一系列分波，分别称为s波，p波，d波　　。

径向方程可写为：

$$\frac{d^2}{dr^2}R_l+\frac{2}{r}\frac{dR_l}{dr}+\left[\frac{2m(E-V(r))}{\hbar^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l=0, l=0,1,2... \tag{211}$$

弹性散射，能量守恒：$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$

为求解径向方程，引入变换：$R_l(r)=\frac{\chi_l(r)}{r}$

径向方程简化为：

$$\frac{d^2}{dr^2}\chi_l+\left[k^2-\frac{2mV(r)}{\hbar^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi_l=0 \tag{212}$$

我们需要求$r\to\infty$时的渐近解，以与$\lim\limits_{r\to\infty}\psi(r,\theta)\to e^{ikz}+f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}$比较获得$f(\theta)$；

$r\to\infty$时，$V(r)\to 0$，$\frac{l(l+1)}{r^2}\to 0$，径向方程化为：

$$\frac{d^2}{dr^2}\chi_l+k^2\chi_l=0 \tag{213}$$

它的解是：$\chi_l(r)\to A_l^+e^{ikr}+A_l^-e^{-ikr}=A_l'\sin(kr+\delta_l')$

$r\to\infty$时，$R_l(r)\to\frac{A_l'\sin\left(kr+\delta_l'\right)}{r}$

为讨论方便，定义：$A_l=kA_l'$, $\delta_l=\delta_l'+\frac{l}{2}\pi$

$R_l(r)\to\frac{A_l\sin\left(kr-\frac{l}{2}\pi+\delta_l\right)}{kr}$

$\lim\limits_{r\to\infty}\psi(r,\theta)\to\sum\limits_{l=0}^{\infty}\frac{A_l}{kr}\sin\left(kr-\frac{l}{2}\pi+\delta_l\right)P_l(\cos\theta)$

将此式与$\lim\limits_{r\to\infty}\psi(r,\theta)\to e^{ikz}+f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}$比较就可获得$f(\theta)$;

为此，我们需将e^{ikz}按$P_l(\cos\theta)$进行展开：

$$e^{ikz}=e^{ikr\cos\theta}=\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,i^l j_l(kr)\,P_l(\cos\theta) \tag{214}$$

其中$j_l(kr)$是球贝塞尔函数；它的渐近表示式为

$j_l(kr)=\lim\limits_{r\to\infty}\sqrt{\frac{\pi}{2kr}}J_{l+\frac{1}{2}}(kr)\to\frac{1}{kr}\sin\left(kr-\frac{l}{2}\pi\right)$

两种渐近表示应在$r\to\infty$时相等，即：

$\sum\limits_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,i^l\frac{1}{kr}\sin\left(kr-\frac{l}{2}\pi\right)P_l(\cos\theta)+\frac{f(\theta)}{r}e^{ikr}=\sum\limits_{l=0}^{\infty}\frac{A_l}{kr}\sin\left(kr-\frac{l}{2}\pi+\delta_l\right)P_l(\cos\theta)$

利用：$\sin\alpha=\frac{1}{2i}\left(e^{i\alpha}-e^{-i\alpha}\right)$

$$\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,i^{l-1}\frac{1}{2kr}\left[e^{i\left(kr-\frac{l}{2}\pi\right)}-e^{-i\left(kr-\frac{l}{2}\pi\right)}\right]P_l(\cos\theta)+\frac{f(\theta)}{r}e^{ikr}$$
$$=\sum_{l=0}^{\infty}\frac{A_l}{kr}\frac{1}{2i}\left[e^{i\left(kr-\frac{l}{2}\pi+\delta_l\right)}-e^{-i\left(kr-\frac{l}{2}\pi+\delta_l\right)}\right]P_l(\cos\theta)$$

得到：

$$\left[\frac{f(\theta)}{r}+\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,i^{l-1}\frac{e^{-i\frac{l}{2}\pi}}{2kr}P_l(\cos\theta)\right]e^{ikr}-\left[\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,i^{l-1}\frac{e^{i\frac{l}{2}\pi}}{2kr}P_l(\cos\theta)\right]e^{-ikr}$$
$$=\left[\sum_{l=0}^{\infty}\frac{A_l}{kr}\frac{e^{i\left(\delta_l-\frac{l}{2}\pi\right)}}{2i}P_l(\cos\theta)\right]e^{ikr}-\left[\sum_{l=0}^{\infty}\frac{A_l}{kr}\frac{e^{-i\left(\delta_l-\frac{l}{2}\pi\right)}}{2i}P_l(\cos\theta)\right]e^{-ikr}$$

两边乘以$2ikr$：

$$\left[2kif(\theta)+\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,i^le^{-i\frac{l}{2}\pi}P_l(\cos\theta)\right]e^{ikr}-\left[\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,i^le^{i\frac{l}{2}\pi}P_l(\cos\theta)\right]e^{-ikr}$$
$$=\left[\sum_{l=0}^{\infty}A_le^{i\left(\delta_l-\frac{l}{2}\pi\right)}P_l(\cos\theta)\right]e^{ikr}-\left[\sum_{l=0}^{\infty}A_le^{-i\left(\delta_l-\frac{l}{2}\pi\right)}P_l(\cos\theta)\right]e^{-ikr}$$

因此：

$$\begin{cases}2kif(\theta)+\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,i^le^{-i\frac{l}{2}\pi}P_l(\cos\theta)=\sum_{l=0}^{\infty}A_le^{i\left(\delta_l-\frac{l}{2}\pi\right)}P_l(\cos\theta)\\ \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,i^le^{i\frac{l}{2}\pi}P_l(\cos\theta)=\sum_{l=0}^{\infty}A_le^{-i\left(\delta_l-\frac{l}{2}\pi\right)}P_l(\cos\theta)\end{cases}$$

利用勒让德多项式的正交性：$\int_0^{\pi}P_l(\cos\theta)\,P_{l'}(\cos\theta)\sin\theta d\theta=\frac{2}{2l+1}\delta_{ll'}$

由：$\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,i^le^{i\frac{l}{2}\pi}P_l(\cos\theta)=\sum_{l=0}^{\infty}A_le^{-i\left(\delta_l-\frac{l}{2}\pi\right)}P_l(\cos\theta)$

得到：$A_l=(2l+1)\,i^le^{i\delta_l}$；并利用：$i^l=e^{i\frac{l}{2}\pi}$

$$2kif(\theta)=\sum_{l=0}^{\infty}\left[(2l+1)\left(e^{i2\delta_l}-1\right)\right]P_l(\cos\theta)=\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\left(\cos2\delta_l+i\sin2\delta_l-1\right)P_l(\cos\theta)$$
$$=\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\left(1-2\sin^2\delta_l+2i\sin\delta_l\cos\delta_l-1\right)P_l(\cos\theta)$$
$$=\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\left[2i\sin\delta_l\left(\cos\delta_l+i\sin\delta_l\right)\right]P_l(\cos\theta)$$
$$=\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,P_l(\cos\theta)2ie^{i\delta_l}\sin\delta_l$$

所以：

$$f(\theta)=\frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,P_l(\cos\theta)e^{i\delta_l}\sin\delta_l \tag{215}$$

可见散射振幅$f(\theta)$的求解归结为各分波相移δ_l的求解.

散射截面：$\sigma(\theta)=|f(\theta)|^2$

总散射截面：

$$\sigma_t=2\pi\int_0^{\pi}d\theta\sin\theta\,|f(\theta)|^2=\ldots=\frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l=\sum_{l=0}^{\infty}\sigma_l$$

其中：$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\sin^2\delta_l$ 是第l个分波的散射截面。

当$\theta = 0$时，向前散射：

$$f(0) = \frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(1)e^{i\delta_l}\sin\delta_l = \frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\left(\sin\delta_l\cos\delta_l + i\sin^2\delta_l\right)$$

因此验证了光学定理：$\sigma_t = \frac{4\pi}{k}\mathrm{Im}f(0)$

分波法适用范围：原则上分波法是处理散射问题的普遍方法，但只有随l增加，级数求和$\sigma_t = \sum_{l=0}^{\infty}\sigma_l$收敛快的情形才有意义。分波法在低能散射情况下最为适用[63]。

§26.4 低能粒子受球方势阱/垒散射

$$V(r) = \begin{cases} V_0, r \le a \\ 0, r > a \end{cases} \tag{216}$$

在势阱情况下$V_0 = -|V_0| < 0$，低能情形$ka \ll 1$，只考虑s波（$l = 0$）。

径向方程：$\frac{d^2}{dr^2}\chi + \left[k^2 - V(r)\right]\chi = 0$, 即：

$$\begin{cases} \frac{d^2}{dr^2}\chi + k'^2\chi = 0, r \le a \\ \frac{d^2}{dr^2}\chi + k^2\chi = 0, r > a \end{cases}$$

这里：$k'^2 = k^2 + \frac{2m|V_0|}{\hbar^2}$

利用边界条件$\chi(r=0) = 0$, 解出：

$$\begin{cases} \chi(r) = A\sin k'r, r \le a \\ \chi(r) = B\sin(kr + \delta_0), r > a \end{cases}$$

利用$r = a$时，连续性条件：

$$\begin{cases} A\sin k'a = B\sin(ka + \delta_0) \\ Ak'\cos k'a = Bk\cos(ka + \delta_0) \end{cases}$$

解出：$\frac{1}{k'}\tan k'a = \frac{1}{k}\tan(ka + \delta_0)$

相移：$\delta_0 = \arctan\left[\frac{k}{k'}\tan k'a\right] - ka$

利用低能近似条件：$k \to 0$，

[63]参考周士勋《量子力学教程》第183页

$$\sin\delta_0 \approx \tan\delta_0 \approx \delta_0 \approx \frac{k}{k'}\tan k'a - ka$$

利用：$k'^2 = k^2 + \frac{2m|V_0|}{\hbar^2}$，$k' \approx \frac{\sqrt{2m|V_0|}}{\hbar} = k_0$

$$\sin\delta_0 \approx \delta_0 \approx \frac{k}{k'}\tan k'a - ka \approx ka\left[\frac{\tan k_0 a}{k_0 a} - 1\right]$$

$$\sigma_0 = \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\delta_0 = 4\pi a^2\left(\frac{\tan k_0 a}{k_0 a} - 1\right)^2$$

类似地对势垒：$V_0 = |V_0| > 0$，$k_0 = i\frac{\sqrt{2m|V_0|}}{\hbar} = i\,|k_0|$

$\tan i\,|k_0|\,a = i\frac{e^{|k_0|a} - e^{-|k_0|a}}{e^{|k_0|a} + e^{-|k_0|a}} = i\tanh|k_0|\,a$

$\sigma_0 = \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\delta_0 = 4\pi a^2\left(\frac{\tanh|k_0|a}{|k_0|a} - 1\right)^2$

对于刚球散射[64]：$V_0 \to \infty$，$|k_0|\,a \to \infty$，$\tanh|k_0|\,a \to 1$

所以：

$$\sigma_0 = \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\delta_0 = 4\pi a^2\left(\frac{\tanh|k_0|a}{|k_0|a} - 1\right)^2 \to 4\pi a^2$$

[64]刚球散射经典情形，总散射截面$\sigma_t = \pi a^2$

27 玻恩近似

“科学的目的在于延伸人们经验的范围，并把这些经验整理成秩序。” 玻尔

如果入射粒子能量（对应$H_0 = p^2/2m$）较大，分波法计算将变得极为冗长，这时，我们可尝试把入射粒子与散射中心的相互作用（对应$H' = V(r)$）当作微扰处理，这种方法就是玻恩近似。

§27.1 玻恩近似

$H_0 = p^2/2m$ 对应的解是平面波$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik\cdot r}$；$H' = V(r)$是短程力，所以入射波函数（$r \to -\infty$），散射波函数（$r \to \infty$）都可用平面波表示。

假设：$\psi_i = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik_i\cdot r}$（入射波函数）；$\psi_f = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik_f\cdot r}$（散射波函数），$k_f$在$(\theta,\varphi)$方向上；

入射粒子流密度：$j_i = \frac{i\hbar}{2m}\left(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi\right) = \frac{1}{V}\frac{\hbar k_i}{m} = \frac{v_i}{V}$

根据散射截面定义，单位时间有dn个粒子散射到(θ,φ)方向：

$$dn = \sigma(\theta,\varphi)\, j_i d\Omega = \sigma(\theta,\varphi)\frac{v_i}{V}d\Omega \tag{217}$$

根据费米黄金规则：$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|H'_{fi}\right|^2 \rho(E_f)$

单位时间散射到(θ,φ)方向的几率是：

$$dn = w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle f|H'|i\rangle\right|^2 \rho(E_f) \tag{218}$$

$\rho(E_f)$是散射粒子（末态）的态密度[65]；

$$\rho(E_f) = \frac{dN}{dE_f} = \frac{V}{h^3} m p_f d\Omega \tag{219}$$

所以：$\sigma(\theta,\varphi)\frac{v_i}{V}d\Omega = \frac{2\pi V}{\hbar h^3}\left|\langle f|H'|i\rangle\right|^2 m p_f d\Omega$

$$\sigma(\theta,\varphi) = \frac{2\pi m^2 V^2}{\hbar h^3}\frac{v_f}{v_i}\left|\langle f|H'|i\rangle\right|^2 \tag{220}$$

[65]态密度的计算:

$dN = \frac{1}{h^3}dxdydzdp_xdp_ydp_z$, $p \to p+dp$内的状态数：$dN = \frac{V}{h^3}dp_xdp_ydp_z$

由直角坐标系变为球坐标系：$dp_xdp_ydp_z \to p^2dp\sin\theta d\theta d\varphi$

$dN = \frac{V}{h^3}p^2dp\sin\theta d\theta d\varphi = \frac{V}{h^3}p^2dpd\Omega$; $E_f = \frac{p_f^2}{2m}$, $dE_f = \frac{p_f}{m}dp_f$; 所以: $\rho\left(E_f\right) = \frac{dN}{dE_f} = \frac{V}{h^3}mp_fd\Omega$

其中：$|\langle f|H'|i\rangle|^2 = \left|\frac{1}{V}\int d^3rV(r)e^{i(k_i-k_f)\cdot r}\right|^2 = \frac{1}{V^2}|V(k_i-k_f)|^2$

所以：$\sigma(\theta,\varphi) = \frac{2\pi m^2V^2}{\hbar h^3}\frac{v_f}{v_i}|\langle f|H'|i\rangle|^2 = \frac{2\pi m^2}{\hbar h^3}\frac{v_f}{v_i}|V(k_i-k_f)|^2$

根据弹性散射条件：$k_f = k_i$, $v_f = v_i$, 所以：

$$\sigma(\theta) = \frac{2\pi m^2}{\hbar h^3}|V(k_i-k_f)|^2 \tag{221}$$

令：$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{q}$，$q = 2k\sin\frac{\theta}{2}$，取$\vec{q}$方向为极轴方向；

$$\begin{aligned}&V(k_i-k_f) = \int d^3rV(r)e^{-iq\cdot r} = \int_0^\infty V(r)r^2dr\int_0^\pi e^{-iqr\cos\theta}\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi\\&= 2\pi\int_0^\infty V(r)r^2dr\int_0^\pi e^{-iqr\cos\theta}d(-\cos\theta)\\&= 2\pi\int_0^\infty V(r)r^2dr\times\left[\frac{e^{iqr}-e^{-iqr}}{iqr}\right]\\&= \frac{4\pi}{q}\int_0^\infty \sin qrV(r)rdr\end{aligned}$$

所以：

$$\begin{aligned}&\sigma(\theta) = \frac{2\pi m^2}{\hbar h^3}\left|\frac{4\pi}{q}\int_0^\infty \sin qrV(r)rdr\right|^2 = \frac{2\pi m^2}{\hbar h^3}\frac{16\pi^2}{q^2}\left|\int_0^\infty \sin qrV(r)rdr\right|^2\\&= \frac{4m^2}{\hbar^4q^2}\left|\int_0^\infty \sin(qr)V(r)rdr\right|^2\end{aligned} \tag{222}$$

§27.2 玻恩近似成立的条件

只有在散射势可以被看作微扰时，玻恩近似才成立。或说：考虑微扰后波函数$\psi = \psi_i + \psi_s$ 偏离ψ_i不大时近似成立。首先，玻恩近似不适用长程力，如库仑场，因为在受长程力散射时，即使粒子离散射中心很远，ψ 就已经不能被当作平面波处理，由于作用力程较长，对波函数累积的效果可能会很大，如库仑场（$V(r)\sim\frac{1}{r}$），会导致积分不收敛。

对于短程力，我们使用力程：a，平均势：$\bar{V}$来表征，即：

$$\begin{cases} V(r) = \bar{V}, r\le a\\ V(r) = 0, r > a\end{cases} \tag{223}$$

如果ψ偏离ψ_i（平面波）不大，在力程以内，波函数发生变形，但仍可近似看作是“平面波”，具有近似确定的动量，即：$\Delta p \ll \frac{\hbar}{a}$；根据能量守恒，在力程以内，粒子动能改变为$\Delta E_k \sim \bar{V}$量级。即：$\bar{V}\sim\Delta E_k = \Delta\left(\frac{p^2}{2m}\right) = \frac{p}{m}\Delta p \ll \frac{p}{m}\cdot\frac{\hbar}{a}$

所以：$\frac{ma\bar{V}}{\hbar p}\ll 1$, 由于$p = mv$

所以玻恩近似适用条件：$\frac{a\bar{V}}{\hbar v}\ll 1$，即适用于粒子的高能散射[66]。

[66]参考蔡建华《量子力学上册》第162页; 曾谨言《量子力学卷I》第687页

§27.3 屏蔽库仑场散射

库仑力：$V(r)=-\frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$是长程力，如果直接代入公式：$\sigma(\theta)=\frac{4m^2}{\hbar^4q^2}\left|\int_0^\infty \sin(qr)V(r)rdr\right|^2$计算，积分$\int_0^\infty \sin(qr)V(r)rdr=-\frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int_0^\infty \sin(qr)dr$不收敛。

实际原子核所产生电场被原子内部电子所屏蔽，屏蔽库仑场是短程力：$V(r)=-\frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}e^{-\alpha r}$。在$r\sim 1/\alpha$尺度（屏蔽半径或力程）内，屏蔽库仑场作用明显，否则会很快衰减掉。

$$\sigma(\theta)=\frac{4m^2}{\hbar^4q^2}\left|\int_0^\infty \sin(qr)V(r)rdr\right|^2=\frac{4m^2}{\hbar^4q^2}\left|\int_0^\infty \sin(qr)\frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0}e^{-\alpha r}dr\right|^2$$
$$=\frac{4m^2}{\hbar^4q^2}\left(\frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\left|\int_0^\infty \sin(qr)e^{-\alpha r}dr\right|^2$$

其中积分：

$$\int_0^\infty \sin(qr)e^{-\alpha r}dr=\int_0^\infty \frac{e^{iqr}-e^{-iqr}}{2i}e^{-\alpha r}dr=\frac{1}{2i}\int_0^\infty\left(e^{(iq-\alpha)r}-e^{-(iq+\alpha)r}\right)dr$$
$$=\frac{1}{2i}\left[\frac{e^{(iq-\alpha)r}}{iq-\alpha}+\frac{e^{-(iq+\alpha)r}}{iq+\alpha}\right]_0^\infty=-\frac{1}{2i}\left[\frac{1}{iq-\alpha}+\frac{1}{iq+\alpha}\right]=-\frac{1}{2i}\frac{2iq}{(iq-\alpha)(iq+\alpha)}$$
$$=\frac{q}{q^2+\alpha^2}$$

所以：$\sigma(\theta)=\frac{4m^2}{\hbar^4q^2}\left(\frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\left|\frac{q}{q^2+\alpha^2}\right|^2=\frac{4m^2}{\hbar^4}\left(\frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{1}{(q^2+\alpha^2)^2}$

库仑场条件下：$\alpha\to 0$，得到卢瑟福散射公式,

$$\sigma(\theta)=\frac{4m^2}{\hbar^4}\left(\frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{1}{q^4}=\frac{4m^2}{\hbar^4}\left(\frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{1}{16k^4\sin^4\frac{\theta}{2}}=\frac{Z_1^2Z_2^2}{16E_k^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{1}{\sin^4\frac{\theta}{2}} \tag{224}$$

定义：$a=\frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0E_k}$，则：$\sigma(\theta)=\left(\frac{a}{4}\right)^2\frac{1}{\sin^4\frac{\theta}{2}}$

库仑场是长程力，玻恩近似原则上是不适用于库仑散射的，但按屏蔽库仑场在“屏蔽”距离为无穷大时所得到的散射截面公式与经典力学解相同，与量子力学的严格解也完全相同。这究竟是个偶然巧合，还是有其内在原因，目前尚无定论。

习题

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。
2. 慢速粒子受到势能为

$$U(r)=\begin{cases} U_0, r<a \\ 0, r\geq a \end{cases}$$

的场的散射，若$E<U_0$, $U_0>0$, 求散射截面。

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。
4. 用玻恩近似求粒子在势能$U(r)=U_0e^{-a^2r^2}$场中散射时的散射截面
5. 用玻恩近似法求粒子在势能

$$U(r)=\begin{cases} \frac{Ze^2}{r}-\frac{r}{b}, (r<a) \\ 0, (r\geq a) \end{cases}$$

场中，$b=\frac{a^2}{Ze^2}$，求散射时微分散射截面。

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。

第八部分　自旋与全同粒子

28　电子的自旋

“我们已经对自旋有了最终的描述了吗？我不这样认为。”　　杨振宁

§28.1　原子的轨道磁矩

电子在库仑场中的运动可用波函数ψ_{nlm}表示，在球坐标(r,θ,φ)下，电流密度的三个分量分别为：

$$\begin{cases} J_{er}=J_{e\theta}=0 \\ J_{e\varphi}=-\frac{me\hbar}{\mu r\sin\theta}\left|\psi_{nlm}\right|^2 \end{cases} \tag{225}$$

磁量子数：$m=0,\pm1,\pm2,...,\pm l$

因此$\vec{e}_\varphi$方向电流元组成以$r\sin\theta$为半径的电流环，相应磁矩元为：

$dM_z=dIS\vec{e}_z=J_{e\varphi}d\sigma\left(\pi r^2\sin^2\theta\right)$

总磁矩为[67]：

$$M_z=-\frac{me\hbar}{2\mu}=-m\mu_B, m=0,\pm1,\pm2,...,\pm l \tag{226}$$

$\mu_B=\frac{e\hbar}{2\mu}$ 称为玻尔磁子；

M_z是电子在库仑势场中运动引起，也称轨道磁矩；m表示轨道磁矩的取值，因此m也称磁量子数；

角动量算符z分量本征值：$l_z=m\hbar$，$m=0,\pm1,\pm2,...,\pm l$

轨道磁矩与轨道角动量的关系是：$M_z=-l_z\frac{\mu_B}{\hbar}$

它们的比值：$\gamma=\frac{M_z}{l_z}=-\frac{e}{2\mu}=-g_L\frac{e}{2\mu}$，叫旋磁比（gyromagnetic ratio），其中$g_L=1$，称为：朗德g因子；

轨道磁矩的算符表示：$\hat{M}_L=-g_L\frac{e}{2\mu}\hat{L}$，负号表示电子的运动方向与电流方向相反。

§28.2　斯特恩-盖拉赫实验

磁矩在磁场中的势能：$E_m=-M\cdot B$

[67]计算过程,参考第15.3.6节

磁矩在磁场中受力：$F = -\nabla E_m = \nabla (M \cdot B)$

受力的z方向分量：$F_z = \frac{\partial}{\partial z}(M_x B_x + M_y B_y + M_z B_z) = M_x \frac{\partial B_x}{\partial z} + M_y \frac{\partial B_y}{\partial z} + M_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$

斯特恩-盖拉赫（1921-1922）使用沿z方向逐渐增强的非均匀磁场（x，y方向上磁场是均匀的）；入射原子束在z方向发生了偏转，并分裂为偶数个条纹。如氢原子基态，分裂为2个。

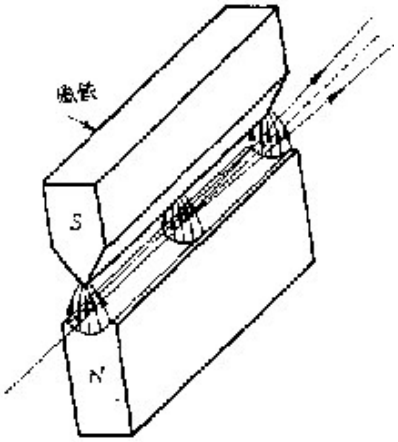


图 71: 斯特恩-盖拉赫实验装置图

取磁铁南极方向为z轴正向，对于图中所用磁铁：

$$\frac{\partial B_x}{\partial z} = \frac{\partial B_y}{\partial z} = 0，\ F_z = M_z \frac{\partial B_z}{\partial z} = M \cos\theta \frac{dB}{dz}$$

按照经典物理学，磁矩的z分量$M\cos\theta$应连续取值，相应原子束应扩展为一连续分布的“粗”条纹，而不会是分立的条纹。

按照量子理论，考虑角动量量子化（$l_z = m\hbar$，$\cos\theta$取值量子化，即空间量子化），磁矩（$\widehat{M}_z = -g_L \frac{e}{2\mu} \widehat{L}_z$）$z$分量应分裂为$2l+1$个取值，即应有奇数个条纹。

偶数个条纹说明：总磁矩除轨道角动量导致的轨道磁矩外，还存在其他角动量导致的磁矩，并且这个新的角动量的z分量对应有偶数个取值，即“角动量”取值为半奇数。

原子是由电子和原子核组成的，电子除轨道角动量外，自旋角动量（类似于行星除轨道角动量外，还有自转角动量）对应有自旋磁矩；原子核对应有核磁矩。

根据轨道磁矩与轨道角动量的关系：$\hat{M}_z = -g_L \frac{e}{2\mu} \hat{L}_z$，假设这个关系定性地适用于所有角动量与磁矩。由于原子核（质子或中子）的质量远远大于电子的质量，所以核磁矩导致的贡献要远远小于电子自旋磁矩的贡献。

对于氢原子基态而言，$l=0$，所以原子束分裂是电子自旋磁矩导致的，取值个数为：$2s+1=2$；所以电子自旋为1/2。

§28.3 电子的自旋假说

Uhlenbeck和Goudsmit于1925年提出电子自旋假说：

1. 每个电子具有自旋角动量S，$|S|^2=s(s+1)\hbar^2=\frac{3}{4}\hbar^2$, $s=1/2$;
   自旋角动量的z分量取值只有两个：$S_z=m_s\hbar=\pm\frac{1}{2}\hbar$
2. 每个电子都有自旋磁矩：$M_s=-\frac{e}{\mu}S=-g_s\frac{e}{2\mu}S$
   自旋磁矩的z分量取值只有两个：$M_{sz}=-g_s\frac{e}{2\mu}S_z=-g_s\frac{e}{2\mu}\left(\pm\frac{1}{2}\hbar\right)$
   其中：$g_s=2$，由于$g_L\neq g_s$导致电子总磁矩：$\vec{M}=\vec{M}_L+\vec{M}_S=-\left(g_L\mu_B\vec{L}+g_s\mu_B\vec{S}\right)$与总角动量$\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}$不再共线。$\vec{M}_L$与$\vec{L}$以及$\vec{M}_s$与$\vec{S}$共线，并且它们都围绕总角动量$\vec{J}$进动。考虑自旋磁矩后，单电子的朗德因子[68]为：$g_J=g_L\frac{J^2+L^2-S^2}{2J^2}+g_S\frac{J^2+S^2-L^2}{2J^2}$

§28.4 自旋的物理图像

电子自旋是电子内禀自由度，是量子力学中全新的物理量，并没有经典的对应物。（如轨道角动量在经典物理学中对应为$\vec{r}\times\vec{p}$）

Uhlenbeck和Goudsmit最初把电子自旋理解为电子的自转，但这样做会面临很多困难：

1. 假设电子是有限大小的球体（设为r_e），电荷在球体内按某种规律分布：
   由于旋转导致的自旋角动量$S\propto m_e r_e^2\omega\sim\frac{\hbar}{2}$
   根据爱因斯坦质能关系：$m_ec^2\sim\frac{e^2}{r_e}$，可以估计出电子的经典半径：$r_e\sim\frac{e^2}{m_ec^2}$
   电子自转角速度：$\omega\sim\frac{\hbar}{2m_er_e^2}$
   电子表面运动切线速度：$v\sim\omega r_e\sim\frac{\hbar}{2m_er_e}\sim\frac{\hbar c^2}{2e^2}\sim\frac{c}{2\alpha}\sim 70c\gg c$，远大于光速，与相对论不符。
2. 按照量子力学，如果假设自旋是来自于电子的转动，哈密顿算符为：$H=\frac{L^2}{2I_e}$
   其本征函数为Y_{lm}（定点转动），$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$（定轴转动），$l$、$m$都是整数，这样将无法解释电子自旋为半奇数的实验事实[69]。

[68]参考扬福家《原子物理学》第162页

[69]考虑波函数：$\Phi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$，$m=\pm\frac{1}{2}$，将导致波函数的不连续：$\Phi_{\frac{1}{2}}(0)\neq\Phi_{\frac{1}{2}}(2\pi)$；如波函数是以$4\pi$为周期，则有边界条件：$\Phi_{\frac{1}{2}}(0)=\Phi_{\frac{1}{2}}(4\pi)$, 即电子在空间中“转动”$4\pi$回复到初始位置。

3. 质子、中子的自旋也是1/2，目前自然界中发现的基本粒子自旋都是整数或半奇数倍[70]，而不存在自旋为$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}, ...$这样的粒子。但近年，量子多体物理研究发现：对二维系统可能存在任意子（Anyon），对应自旋为简单分数$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}, ...$，即波函数可能是以$6\pi, 8\pi, 10\pi...$为周期的。由于真实世界是三维的，所以任意子并不存在于真实的基本粒子中。利用任意子概念，Laughlin解释了分数量子霍尔效应，并获1998年诺贝尔物理奖[71]。

[70]参考扬福家《原子物理学》第423页
[71]参考：http://almaz.com/nobel/physics/1998a.html

29 泡利矩阵

“在科学中摧毁一个老的结构比建立一个持久的新结构容易。”
戴森



图 72: 泡利

由于电子自旋无经典对应物，所以无法直接把电子自旋算符（自旋1/2算符）表示为$(\widehat{r},\widehat{p})$的函数。为求出电子自旋算符的正确表示，首先总结电子自旋的性质：

1. 自旋具有角动量的特征，所以自旋算符应满足角动量算符的对易关系：

$$\widehat{\vec{S}}\times\widehat{\vec{S}}=i\hbar\widehat{\vec{S}} \tag{227}$$

2. $\vec{S}$在z方向取值只能为$\pm\frac{\hbar}{2}$, $\hat{S}_z$的本征值是$\pm\frac{\hbar}{2}$: $s_z=\pm\frac{\hbar}{2}$
   同理：$\hat{S}_y$、$\hat{S}_z$的本征值也是$\pm\frac{\hbar}{2}$: $s_z=\pm\frac{\hbar}{2}$，即：$s_x^2=s_y^2=s_z^2=\frac{\hbar^2}{4}$
   所以$\hat{S}^2$的本征值为：$S^2=s\left(s+1\right)\hbar^2=S_x^2+S_y^2+S_z^2=\frac{3}{2}\hbar^2$

只要满足上述(1)(2)性质，就是电子自旋算符（自旋1/2算符）的正确表示；显然对电子自旋算符的表示可以有很多种。本节我们将介绍自旋1/2算符的泡利矩阵表示。

§29.1 电子自旋的泡利矩阵表示

引入算符$\hat{\sigma}$: $\widehat{S}=\frac{\hbar}{2}\widehat{\sigma}$，即：

$$\widehat{S}_x=\frac{\hbar}{2}\widehat{\sigma}_x,\widehat{S}_y=\frac{\hbar}{2}\widehat{\sigma}_y,\widehat{S}_z=\frac{\hbar}{2}\widehat{\sigma}_z \tag{228}$$

为满足对易关系 227，得到$\hat{\sigma}$满足的对易关系：$\widehat{\sigma}\times\widehat{\sigma}=2i\widehat{\sigma}$，即：

$$\begin{cases}\widehat{\sigma}_x\widehat{\sigma}_y-\widehat{\sigma}_y\widehat{\sigma}_x=2i\widehat{\sigma}_z\\ \widehat{\sigma}_y\widehat{\sigma}_z-\widehat{\sigma}_z\widehat{\sigma}_y=2i\widehat{\sigma}_x\\ \widehat{\sigma}_z\widehat{\sigma}_x-\widehat{\sigma}_x\widehat{\sigma}_z=2i\widehat{\sigma}_y\end{cases} \tag{229}$$

$\hat{S}_z$的本征值是$\pm\frac{\hbar}{2}$，所以：σ_z的本征值为±1；同理：σ_x、σ_y的本征值为±1。

所以：$\sigma_x^2=\sigma_y^2=\sigma_z^2=1$

所以：$\widehat{\sigma}_x\widehat{\sigma}_y+\widehat{\sigma}_y\widehat{\sigma}_x=\frac{1}{2i}\left(\widehat{\sigma}_y\widehat{\sigma}_z-\widehat{\sigma}_z\widehat{\sigma}_y\right)\widehat{\sigma}_y+\frac{1}{2i}\widehat{\sigma}_y\left(\widehat{\sigma}_y\widehat{\sigma}_z-\widehat{\sigma}_z\widehat{\sigma}_y\right)=0$

同理：$\widehat{\sigma}_y\widehat{\sigma}_z+\widehat{\sigma}_z\widehat{\sigma}_y=\widehat{\sigma}_z\widehat{\sigma}_x+\widehat{\sigma}_x\widehat{\sigma}_z=0$(反对易关系)

在$\hat{\sigma}_z$表象中求解，σ_z的本征值为±1，所以$\hat{\sigma}_z$在自身表象中为对角矩阵，矩阵元为本征值：

$$\widehat{\sigma}_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix},\widehat{\sigma}_z^2=\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}=1$$

为求得$\hat{\sigma}_x$和$\hat{\sigma}_y$在$\hat{\sigma}_z$表象中的矩阵表示，设：

$$\widehat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}a_{11}&a_{12}\\a_{21}&a_{22}\end{pmatrix},\widehat{\sigma}_y=\begin{pmatrix}b_{11}&b_{12}\\b_{21}&b_{22}\end{pmatrix}$$

利用反对易关系：

$$\begin{aligned}&\widehat{\sigma}_z\widehat{\sigma}_x+\widehat{\sigma}_x\widehat{\sigma}_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_{11}&a_{12}\\a_{21}&a_{22}\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}a_{11}&a_{12}\\a_{21}&a_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\\&=\begin{pmatrix}a_{11}&a_{12}\\-a_{21}&-a_{22}\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}a_{11}&-a_{12}\\a_{21}&-a_{22}\end{pmatrix}=2\begin{pmatrix}a_{11}&0\\0&-a_{22}\end{pmatrix}=0\end{aligned}$$

所以：$a_{11}=a_{22}=0$，即：$\widehat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0&a_{12}\\a_{21}&0\end{pmatrix}$

$$\widehat{\sigma}_x^2=\begin{pmatrix}0&a_{12}\\a_{21}&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&a_{21}^*\\a_{12}^*&0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}|a_{12}|^2&0\\0&|a_{21}|^2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$$

所以：$|a_{12}|^2=|a_{21}|^2=1$

由矩阵的厄密性：$a_{12}=a_{21}^*$，即：$a_{21}a_{21}^*=a_{21}a_{12}=1$

假设：$a_{12}=e^{i\alpha}$，α为实数；$a_{21}=e^{-i\alpha}$

即：$\widehat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0&e^{i\alpha}\\e^{-i\alpha}&0\end{pmatrix}$，不失一般性，假设$\alpha=0$，则：$\widehat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$

利用：$\widehat{\sigma}_y = \frac{1}{2i}\left(\widehat{\sigma}_z\widehat{\sigma}_x - \widehat{\sigma}_x\widehat{\sigma}_z\right)$

$$\widehat{\sigma}_y = \frac{1}{2i}\left(\widehat{\sigma}_z\widehat{\sigma}_x - \widehat{\sigma}_x\widehat{\sigma}_z\right) = \frac{1}{2i}\left\{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right\}$$
$$= \frac{1}{2i}\left\{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{2i}\begin{pmatrix} 0 & 2 \\ -2 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

于是得到$\hat{\sigma}_z$表象中的泡利矩阵：

$$\widehat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \widehat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \widehat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{230}$$

这三个矩阵与单位矩阵$1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$一同构成一组正交完备归一基，可用来描述仅有有两种状态的物理量。

§29.2 含自旋的波函数

考虑自旋后电子波函数：$\psi(r,t,s_z)$，由于$s_z = \pm\frac{1}{2}\hbar$只有两种取值，所以波函数可写为两分量的形式：$\psi_1 = \psi\left(r,t,\frac{\hbar}{2}\right)$，$\psi_2 = \psi\left(r,t,-\frac{\hbar}{2}\right)$

写为矩阵形式：

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \psi_1\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_2\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{231}$$

定义自旋波函数：$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$，$\chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

χ_+和χ_-是自旋算符$\hat{\sigma}_z$的本征函数，本征值为± 1

归一关系：

$$\int\left(|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2\right)d\tau = \int\begin{pmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}d\tau = \int\Psi^+\Psi d\tau = 1 \tag{232}$$

几率密度：

$$w(r,t) = \Psi^+\Psi = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 \tag{233}$$

算符平均值：

$$\bar{G} = \int\Psi^+ G\Psi d\tau = \int(\psi_1^* G_{11}\psi_1 + \psi_1^* G_{12}\psi_2 + \psi_2^* G_{21}\psi_1 + \psi_2^* G_{22}\psi_2)d\tau \tag{234}$$

矩阵元G_{12}, G_{21}对应的是自旋翻转的过程。

§29.3 泡利方程

不考虑自旋，电子在电磁场中的哈密顿：

$$H_0 = \frac{1}{2m}\left(\widehat{p} - e\vec{A}\right)^2 + e\varphi \tag{235}$$

考虑自旋后，自旋磁矩与磁场作用，会出现新的势能项.

磁矩：$\widehat{M_s} = -\frac{e}{\mu}\widehat{S} = -g_s\frac{e}{2\mu}\widehat{S} = -\frac{2}{\hbar}\mu_B\widehat{S}$

自旋算符用泡利矩阵表示：$\widehat{S} = \frac{\hbar}{2}\widehat{\sigma}$

磁矩在磁场中的势能：$U = -M\cdot B = \mu_B\widehat{\sigma}\cdot B$

考虑自旋后电子的哈密顿：

$$H = H_0 + \mu_B\widehat{\sigma}\cdot B = \frac{1}{2m}\left(\widehat{p} - e\vec{A}\right)^2 + e\varphi + \mu_B\widehat{\sigma}\cdot B \tag{236}$$

考虑自旋后电子的薛定谔方程，即泡利方程：

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m}\left(\widehat{p} - e\vec{A}\right)^2 + e\varphi + \mu_B\widehat{\sigma}\cdot B\right]\Psi \tag{237}$$

其中：$\Psi = \begin{pmatrix}\psi_\uparrow\\ \psi_\downarrow\end{pmatrix}$，是个二分量的波函数，也叫旋量；相应薛定谔方程是二分量薛定谔方程。

例：自旋在均匀磁场中的运动

拉莫进动（Larmor procession）：根据经典电磁学和经典力学知识，磁矩在均匀外磁场中合力为零，但力矩不为零：$\tau = M\times B$；力矩的存在将引起角动量的变化：

$$\tau = M\times B = \frac{dJ}{dt}$$

利用：$M = -g\frac{e}{2\mu}J$，$-g\frac{e}{2\mu}\frac{dJ}{dt} = -g\frac{e}{2\mu}M\times B$，即：

$\frac{dM}{dt} = -g\frac{e}{2\mu}M\times B = g\frac{e}{2\mu}B\times M = \omega_l\times M$，其中：$\omega_l = \frac{d\varphi}{dt} = g\frac{e}{2\mu}B = g\frac{\mu_B B}{\hbar}$

定义拉莫频率：$\omega_l = \frac{\mu_B B}{\hbar}$，表明磁矩$\vec{M}$将以拉莫频率$g\omega_l$围绕均匀外磁场$\vec{B}$进动[72]。

考虑量子情形：

对自旋的运动，只需考虑泡利方程的自旋部分：$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \mu_B\widehat{\sigma}\cdot B\Psi$

假设磁场沿z方向，$\widehat{\sigma}\cdot B = \widehat{\sigma}_z\cdot B_z = \begin{pmatrix} B_z & 0 \\ 0 & -B_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B & 0 \\ 0 & -B \end{pmatrix}$

波函数：$\Psi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = a\chi_\uparrow + b\chi_\downarrow$，并满足归一条件：$|a|^2 + |b|^2 = 1$

泡利方程：

$$i\hbar\begin{pmatrix} \dot{a} \\ \dot{b} \end{pmatrix} = \mu_B\begin{pmatrix} B & 0 \\ 0 & -B \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu_B Ba & 0 \\ 0 & -\mu_B Bb \end{pmatrix}$$

所以：$\dot{a} = \frac{\mu_B B}{i\hbar}a$，$\dot{b} = -\frac{\mu_B B}{i\hbar}b$；积分后：

$$a(t) = a(0)\exp\left[\frac{\mu_B B}{i\hbar}t\right] = a(0)e^{-i\omega_l t},\ b(t) = b(0)\exp\left[-\frac{\mu_B B}{i\hbar}t\right] = b(0)e^{i\omega_l t}$$

其中：$|a_0|^2 + |b_0|^2 = 1$，可将a_0, b_0取为：

$$\begin{cases} a_0 = e^{i\gamma}\cos\left(\frac{\Theta}{2}\right) \\ b_0 = e^{i\delta}\sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \end{cases},\Rightarrow \begin{cases} a(t) = e^{i(\gamma-\omega_l t)}\cos\left(\frac{\Theta}{2}\right) \\ b(t) = e^{i(\delta+\omega_l t)}\sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \end{cases}$$

因此自旋的平均值为：

$$\bar{S} = \frac{\hbar}{2}\bar{\sigma} = \frac{\hbar}{2}\int\Psi^+\sigma\Psi d\tau$$

$$\begin{aligned}&\langle\sigma_x\rangle = \begin{pmatrix} a^* & b^* \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b^* & a^* \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = ab^* + a^*b \\ &= e^{i(\gamma-\delta-2\omega_l t)}\sin(\tfrac{\Theta}{2})\cos(\tfrac{\Theta}{2}) + e^{-i(\gamma-\delta-2\omega_l t)}\sin(\tfrac{\Theta}{2})\cos(\tfrac{\Theta}{2}) \\ &= \cos(\gamma-\delta-2\omega_l t)\sin(\Theta)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&\langle\sigma_y\rangle = \begin{pmatrix} a^* & b^* \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ib^* & -ia^* \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = iab^* - ia^*b \\ &= ie^{i(\gamma-\delta-2\omega_l t)}\sin(\tfrac{\Theta}{2})\cos(\tfrac{\Theta}{2}) - ie^{-i(\gamma-\delta-2\omega_l t)}\sin(\tfrac{\Theta}{2})\cos(\tfrac{\Theta}{2}) \\ &= -\sin(\gamma-\delta-2\omega_l t)\sin(\Theta)\end{aligned}$$

$\langle\sigma_z\rangle = \begin{pmatrix} a^* & b^* \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^* & -b^* \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = |a|^2 - |b|^2 = \cos^2(\frac{\Theta}{2}) - \sin^2(\frac{\Theta}{2}) = \cos(\Theta)$

所以：$\langle S\rangle = \frac{\hbar}{2}(\cos(2\omega_l t+\delta-\gamma)\sin\Theta, \sin(2\omega_l t+\delta-\gamma)\sin\Theta, \cos\Theta)$

可见自旋在z方向是守恒的，$x-y$方向运动以频率$2\omega_l$是绕z轴的进动，2对应的是自旋g因子$g_s = 2$。

[72]参考杨福家《原子物理学》第155页

§29.4 塞曼效应

光谱实验发现原子能级在磁场中会发生分裂，这种现象首先是由塞曼（Zeeman）于1896年发现的，因此也叫塞曼效应。原子中电子的轨道角动量可能不为零，因此电子可能有轨道磁矩，此外电子还具有自旋磁矩，自旋与轨道之间还存在自旋-轨道耦合。如果是多电子原子，不同电子之间的轨道-轨道相互作用，自旋-自旋相互作用等在原则上是不可以忽略的。此外原子核还存在核磁矩，核磁矩也可与电子的轨道磁矩、自旋磁矩发生相互作用。可见，塞曼效应的解释可能是很复杂的，根据不同物理机制及实验观测结果，塞曼效应一般可分为正常塞曼效应和反常塞曼效应两类。

§29.4.1 正常塞曼效应

用经典理论就能够推出正常塞曼效应的谱线间隔，并不需要假设电子有自旋。如果只考虑电子轨道磁矩在外磁场B中的相互作用:

$U = -\mu_l \cdot B$

假设磁场B是沿z方向的，并且$\mu_l = -\frac{e}{2m_e} l$，

$U = -\left(-\frac{e}{2m_e}\right) l \cdot B = \frac{e}{2m_e} l_z B$

由于$l_z = m_l \hbar$, 所以：

$U = m_l \left(\frac{e\hbar}{2m_e}\right) B = m_l \mu_B B$

可见能级分裂为$2l+1$ 条，间距为：$\mu_B B$。

但实际上所有电子都有自旋，以上推导只有在某些多电子原子中，原子恰好处在电子自旋向上和向下成对出现的状态，这时自旋角动量相加后相互抵消，这种原子状态表现出原子没有自旋，这时正常塞曼效应才可能出现。

如镉原子的643.847nm谱线（跃迁：$^1D_2 \to {}^1P_1$，总自旋$S = 0$, 故可产生正常塞曼效应）在磁场中发生分裂，从垂直于磁场的方向观察，会发现这条谱线分裂为等间距的三条，一条不动，左右各一条，三条谱线是平面偏振的。中间一条的电矢量E平行于磁场（记作：π），左右两条的电矢量E垂直于磁场(记作：σ)。如果沿磁场方向方向观察，中间那条将不出现，两边两条仍然在垂直方向观察到的位置，但现在是圆偏振的，并且偏振转向相反，频率高于原频率（加磁场前）的那条谱线（记作：σ^+）偏转方向是沿磁场正向的右手螺旋方向，频率低于原频率的那条谱线（记作：σ^-）偏转方向与前者相反。在光谱学中，我们用π表示电矢量平行于磁场那一条的标记，用σ表示电矢量垂直于磁场那两条的标记。[73]

正常塞曼效应最早是由洛伦兹用经典理论给出的解释，但不久人们发现在很多其他实验事例中，光谱的分裂可能不是三个，间隔也不一定相同，这就是所谓的反常塞曼效应。反常塞曼效应是Uhlenbeck和Goudsmit提出电子自旋假设的实验根据之一，必须考虑电子的自旋才能解释反常塞曼效应。

[73]关于塞曼效应，请参考杨福家《原子物理学》第172页; 或杨桂林等《近代物理》第129页。

§29.4.2 简单塞曼效应

反常塞曼效应在强磁场极限下过渡为帕刑-贝克（Paschen-Back）效应，也称作简单塞曼效应。考虑氢原子或类氢原子在均匀外磁场中，假设磁场足够大，自旋-轨道耦合可以忽略，只考虑轨道磁矩和自旋磁矩在磁场中的势能：

$$U=-M\cdot B=-\left(M_L+M_S\right)\cdot B=\left(g_L\frac{e}{2\mu}L+g_s\frac{e}{2\mu}S\right)\cdot B=\frac{e}{2\mu}\left(L+2S\right)\cdot B$$

假设磁场沿z方向，定态薛定鄂方程为：

$$\left[\frac{1}{2\mu}\widehat{p}^2+V(r)+\frac{e}{2\mu}\left(L_z+2S_z\right)B\right]\Psi=E\Psi$$

其中：$\Psi=\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}$，$\widehat{S}_z\begin{pmatrix}\psi_1\\ 0\end{pmatrix}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}\psi_1\\ 0\end{pmatrix}$，$\widehat{S}_z\begin{pmatrix}0\\ \psi_2\end{pmatrix}=-\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0\\ \psi_2\end{pmatrix}$

分别列出ψ_1,ψ_2满足的方程：

$$\begin{cases}\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)\right]\psi_1+\frac{eB}{2\mu}\left(L_z+\hbar\right)\psi_1=E\psi_1\\ \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)\right]\psi_2+\frac{eB}{2\mu}\left(L_z-\hbar\right)\psi_2=E\psi_2\end{cases}$$

$\psi_1=\psi_2=\psi_{nlm}$，$L_z\psi_{nlm}=m\hbar\psi_{nlm}$

所以：

$S_z=\frac{\hbar}{2}$时，$E_{nlm}=E_{nl}+\frac{e\hbar B}{2\mu}\left(m+1\right)$

$S_z=-\frac{\hbar}{2}$时，$E_{nlm}=E_{nl}+\frac{e\hbar B}{2\mu}\left(m-1\right)$

由于跃迁选择定则：$\Delta m=0,\pm1$，$\Delta S_z=0$（哈密顿量不涉及自旋翻转过程）

所以谱线分裂为三条：$\omega=\omega_0$，$\omega=\omega_0\pm\frac{eB}{2\mu}$ 可见简单塞曼效应的谱线分裂在数值上和正常塞曼效应相同。但如果外磁场较弱，则自旋-轨道耦合不能忽略，这时能级分裂的情况比简单塞曼效应要复杂的多，因此称为复杂塞曼效应。我们将在下一节讨论复杂塞曼效应。

阅读与思考

- 试用经典理论推出正常塞曼效应的光谱分裂。

30 自旋轨道相互作用

“问题不在于这种看法是不是对，而在于我们从现有的信息可以很诚实地得出什么样的有利于它的论证。” 玻尔

§30.1 自旋-轨道相互作用

原子在弱磁场B_z中，电子作轨道运动所产生磁场B'与外加磁场B_z相比不可以忽略，因此自旋轨道相互作用必须考虑。

线电流元Idl产生磁场：

$$\vec{B}(r)=\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{Id\vec{l}'\times\vec{R}}{R^3} \tag{238}$$

电子作轨道运动所产生磁场是相对于原子核静止参照系而言的，如果考虑电子静止，原子核将相对于电子运动，并在电子位置（$\vec{r}$）产生磁场[74]：

$$\vec{B}'(r)=\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{Ze\left(-\vec{v}\right)\times\vec{r}}{r^3}=-\varepsilon_0\mu_0\vec{v}\times\frac{Ze\vec{r}}{4\pi\varepsilon_0 r^3}=-\varepsilon_0\mu_0\vec{v}\times\vec{E} \tag{239}$$

电场强度：$\vec{E}=-\nabla\phi=-\frac{\vec{r}}{r}\frac{d\phi}{dr}$

自旋轨道相互作用：

$H'_{SL}=-\mu_S\cdot B'_L=g_s\mu_B S\cdot\left(\varepsilon_0\mu_0\vec{v}\times\frac{\vec{r}}{r}\frac{d\phi}{dr}\right)=-g_s\mu_B S\cdot\left(\varepsilon_0\mu_0\frac{\vec{r}\times\vec{v}}{r}\frac{d\phi}{dr}\right)=-\frac{g_s\mu_B\varepsilon_0\mu_0}{m}(S\cdot L)\frac{1}{r}\frac{d\phi}{dr}=-\frac{g_s e}{2m^2c^2}(S\cdot L)\frac{1}{r}\frac{d\phi}{dr}=\frac{g_s}{2m^2c^2}(S\cdot L)\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}=\frac{1}{m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(S\cdot L)$

其中：$V=-e\phi$为电子在中心力场中势能。

转换到原子核静止参照系，并考虑相对论效应后[75]：

$$H'_{SL}=\frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(S\cdot L) \tag{240}$$

于是体系总哈密顿写为：

$$H=H_0+H'_{SL}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)+\xi(r)S\cdot L \tag{241}$$

[74]考虑$v\ll c$，方向在z轴方向

[75]利用相对论，考虑电子坐标系的托马斯进动可求得正确的自旋-轨道耦合能，请参考：J D Jackson, Classical Electrodynamics, 3rd Edition, 552

不使用非相对论也可求出正确的结果，请参考：杨桂林等《近代物理》第124页。

其中：$\xi(r)=\frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}$叫做自旋轨道耦合项；对类氢离子，$\xi(r)$ 的数量级为约$1.4\times10^{-3}eV$，属于精细结构的能量范围。

§30.2 总角动量

考虑自旋轨道耦合作用后，轨道角动量L及自旋角动量S都不再是守恒量：

$$[L_z,H]\propto[L_z,S\cdot L]=[L_z,S_xL_x]+[L_z,S_yL_y]+[L_z,S_zL_z]$$
$$=S_x[L_z,L_x]+S_y[L_z,L_y]=i\hbar S_xL_y-i\hbar S_yL_x\neq0$$

$$[S_z,H]\propto[S_z,S\cdot L]=[S_z,S_xL_x]+[S_z,S_yL_y]+[S_z,S_zL_z]$$
$$=[S_z,S_x]L_x+[S_z,S_y]L_y=i\hbar S_yL_x-i\hbar S_xL_y\neq0$$

定义矢量算符：$J=L+S$，可以证明总角动量J为守恒量：

$$[J_z,H]=[L_z,H]+[S_z,H]\propto[L_z,S\cdot L]+[S_z,S\cdot L]=0$$

同理：$[J_x,H]=[J_y,H]=0$

所以：$\left[J^2,H\right]=\left[J_x^2,H\right]+\left[J_y^2,H\right]+\left[J_z^2,H\right]=0$

同时总角动量J满足对易关系：

$$[J_x,J_y]=[L_x+S_x,L_y+S_y]=[L_x,L_y]+[S_x,S_y]=i\hbar J_z$$

$$[J_y,J_z]=i\hbar J_x,\ [J_z,J_x]=i\hbar J_y$$

并满足对易关系：

$$\left[J_z,J^2\right]=\left[J_z,J_x^2\right]+\left[J_z,J_y^2\right]+\left[J_z,J_z^2\right]$$
$$=[J_z,J_x]J_x+J_x[J_z,J_x]+[J_z,J_y]J_y+J_y[J_z,J_y]$$
$$=i\hbar J_yJ_x+i\hbar J_xJ_y-i\hbar J_xJ_y-i\hbar J_yJ_x=0$$

可以证明$\left[L^2,H\right]\propto\left[L^2,S\cdot L\right]=0$

$$\left[L^2,H\right]\propto\left[L^2,S\cdot L\right]=\left[L_x^2+L_y^2+L_z^2,S_xL_x+S_yL_y+S_zL_z\right]$$
$$=\left[L_x^2,S_yL_y+S_zL_z\right]+\left[L_y^2,S_xL_x+S_zL_z\right]+\left[L_z^2,S_xL_x+S_yL_y\right]$$
$$=S_y\left[L_x^2,L_y\right]+S_z\left[L_x^2,L_z\right]+S_x\left[L_y^2,L_x\right]+S_z\left[L_y^2,L_z\right]+S_x\left[L_z^2,L_x\right]+S_y\left[L_z^2,L_y\right]$$
$$=i\hbar S_y(L_xL_z+L_zL_x)-i\hbar S_z(L_xL_y+L_yL_x)-i\hbar S_x(L_yL_z+L_zL_y)$$
$$+i\hbar S_z(L_yL_x+L_xL_y)+i\hbar S_x(L_zL_y+L_yL_z)-i\hbar S_y(L_zL_x+L_xL_z)=0$$

同理也可证明：$\left[S^2,H\right]\propto\left[S^2,S\cdot L\right]=0$

由于：$J^2=(L+S)^2=L^2+S^2+L\cdot S+S\cdot L=L^2+S^2+2S\cdot L$

$S\cdot L=\frac{J^2-L^2-S^2}{2}$, 所以：$\left[L^2,J^2\right]=0$

$\left(H,L^2,J^2,J_z\right)$相互对易，所以能量本征态可选为$\left(H,L^2,J^2,J_z\right)$的共同本征态/footnote参考曾谨言《量子力学卷I》第406页，它的空间角度部分(θ,φ)和自旋部分(S_z)波函数可选为$\left(L^2,J^2,J_z\right)$的共同本征态，这个共同本征态在(θ,φ,S_z)表象中可表示为：

$\phi(\theta,\varphi,S_z)=\begin{pmatrix}\phi_1\left(\theta,\varphi,\frac{\hbar}{2}\right)\\ \phi_2\left(\theta,\varphi,-\frac{\hbar}{2}\right)\end{pmatrix}$，并且满足：

$$L^2\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix}=C\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix}$$

$$J_z\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix}=L_z\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix}+\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix}=j_z\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow\begin{cases}L_z\phi_1=\left(j_z-\frac{\hbar}{2}\right)\phi_1\\ L_z\phi_2=\left(j_z+\frac{\hbar}{2}\right)\phi_2\end{cases}$$

所以ϕ_1,ϕ_2都是$\hat{L}^z$的本征函数，但本征值相差$\hbar$。所以：

$$\phi(\theta,\varphi,S_z)=\begin{pmatrix}aY_{lm}\\ bY_{lm+1}\end{pmatrix},\ |a|^2+|b|^2=1$$

使：$L^2\phi=l(l+1)\hbar^2\phi$，$J_z\phi=\left(m+\frac{1}{2}\right)\hbar$

$J^2=(L+S)^2=L^2+\frac{3}{4}\hbar^2+\hbar(\sigma\cdot L)$, 本征方程：

$$J^2\begin{pmatrix}aY_{lm}\\ bY_{lm+1}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}L^2+\frac{3}{4}\hbar^2+\hbar L_z & \hbar L_-\\ \hbar L_+ & L^2+\frac{3}{4}\hbar^2-\hbar L_z\end{pmatrix}\begin{pmatrix}aY_{lm}\\ bY_{lm+1}\end{pmatrix}=\lambda\hbar^2\begin{pmatrix}aY_{lm}\\ bY_{lm+1}\end{pmatrix}$$

其中：$L_\pm=L_x\pm iL_y$，利用：$L_\pm Y_{lm}=\hbar\sqrt{l(l+1)-m(m\pm1)}Y_{lm\pm1}$

$$\begin{cases}\left[l(l+1)+\frac{3}{4}+m-\lambda\right]aY_{lm}+\sqrt{l(l+1)-m(m+1)}bY_{lm}=0\\ \sqrt{l(l+1)-m(m+1)}aY_{lm+1}+\left[l(l+1)+\frac{3}{4}-m-1-\lambda\right]bY_{lm+1}=0\end{cases}\tag{242}$$

a,b有非平庸解的条件：

$$\begin{vmatrix}l(l+1)+\frac{3}{4}+m-\lambda & \sqrt{l(l+1)-m(m+1)}\\ \sqrt{l(l+1)-m(m+1)} & l(l+1)+\frac{3}{4}-m-1-\lambda\end{vmatrix}=0\tag{243}$$

解出：$\lambda_1=\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{3}{2}\right)$, $\lambda_2=\left(l-\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{1}{2}\right)$

即：$\lambda=j(j+1)$, $j=l\pm\frac{1}{2}$

把$j_1=l+\frac{1}{2}$，即$\lambda_1=\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{3}{2}\right)$代入方程组，得到：

$\frac{a}{b}=\sqrt{\frac{l+m+1}{l-m}}$, $\phi(\theta,\varphi,S_z)=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\begin{pmatrix}\sqrt{l+m+1}Y_{lm}\\ \sqrt{l-m}Y_{lm+1}\end{pmatrix}$

把$j_1=l-\frac{1}{2}$，即$\lambda_2=\left(l-\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{1}{2}\right)$代入方程组，得到：

$\frac{a}{b}=-\sqrt{\frac{l-m}{l+m+1}}$, $\phi(\theta,\varphi,S_z)=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\begin{pmatrix}-\sqrt{l-m}Y_{lm}\\ \sqrt{l+m+1}Y_{lm+1}\end{pmatrix}$

$\left(L^2, J^2, J_z\right)$的共同本征态可记为：$\phi_{ljm_j}$

$j = l + \frac{1}{2}$, $m_j = m + \frac{1}{2}$

$$\phi_{ljm_j} = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{pmatrix} \sqrt{l+m+1}Y_{lm} \\ \sqrt{l-m}Y_{lm+1} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2j}} \begin{pmatrix} \sqrt{j+m_j}Y_{j-\frac{1}{2},m_j-\frac{1}{2}} \\ \sqrt{j-m_j}Y_{j-\frac{1}{2},m_j+\frac{1}{2}} \end{pmatrix}$$

$j = l - \frac{1}{2}$, $m_j = m + \frac{1}{2}$

$$\phi_{ljm_j} = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{pmatrix} -\sqrt{l-m}Y_{lm} \\ \sqrt{l+m+1}Y_{lm+1} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2j+2}} \begin{pmatrix} -\sqrt{j-m_j+1}Y_{j+\frac{1}{2},m_j-\frac{1}{2}} \\ \sqrt{j+m_j+1}Y_{j+\frac{1}{2},m_j+\frac{1}{2}} \end{pmatrix}$$

当$l = 0$时，无自旋轨道耦合，总角动量即为自旋，$j = s$，$m_j = m_s$

$$\phi_{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} Y_{00} \\ 0 \end{pmatrix}, \phi_{0\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ Y_{00} \end{pmatrix}$$

§30.3 碱金属原子光谱双线结构

$$H = H_0 + H'_{SL} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) + \xi(r)\, S \cdot L \tag{244}$$

$S \cdot L\phi_{ljm_j} = \frac{1}{2}\left(J^2 - S^2 - L^2\right)\phi_{ljm_j} = \frac{\hbar^2}{2}\left[j(j+1) - \frac{3}{4} - l(l+1)\right]\phi_{ljm_j}$
$= \begin{cases} \frac{l}{2}\hbar^2\phi_{ljm_j}, j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{l+1}{2}\hbar^2\phi_{ljm_j}, j = l - \frac{1}{2} \end{cases}$

对于类氢原子，$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$, $\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr} = \frac{Ze^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r^3}$

一级微扰近似：$\Delta E = \frac{Ze^2}{2m^2c^2}\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle\left(\frac{2l+1}{2}\right)\hbar^2$

利用[76]：$\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle = \langle nl|\frac{1}{r^3}|nl\rangle = \frac{Z^3}{n^3a^3}\frac{1}{l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}$

$\Delta E = \frac{Z^4e^2\hbar^2}{2m^2c^2n^3a^3}\frac{1}{l(l+1)}$，可见谱线分裂随$Z$增大而迅速增大，随$l$增大而减小。

例：钠双黄线

$3P_{3/2} \to 3S_{1/2}$: $\lambda \simeq 5890\,\overset{o}{A}$; $3P_{1/2} \to 3S_{1/2}$: $\lambda \simeq 5896\,\overset{o}{A}$

§30.4 复杂塞曼效应

如果原子在弱的外磁场中，能级的分裂比简单塞曼效应要复杂的多，称为复杂塞曼效应。这时，我们必须在哈密顿中考虑自旋-轨道耦合：

[76]杨福家《原子物理学》第131页

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) + \frac{eB}{2\mu}(L_z + 2S_z) + \xi(r) S\cdot L \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) + \xi(r) S\cdot L + \frac{eB}{2\mu}J_z + \frac{eB}{2\mu}S_z \end{aligned} \tag{245}$$

首先忽略最后一项$\frac{eB}{2\mu}S_z$，此时$\left(H, L^2, J^2, J_z\right)$构成完全集，$H$的本征态可表示为：

$$\psi_{nljm_j}(r,\theta,\varphi,S_z) = R_{nl}(r)\,\phi_{ljm_j}(\theta,\varphi,S_z) \tag{246}$$

$B \neq 0$时，$E_{nljm_j} = E_{nlj} + m_j\frac{eB\hbar}{2\mu}$，$m_j = j, j-1, ..., -j$，简并完全解除（$2j+1$可以是偶数）。

如果考虑最后一项$\frac{eB}{2\mu}S_z$，由于$[S\cdot L, S_z] \neq 0 \Rightarrow \left[J^2, S_z\right] \neq 0$，所以$j$不再是好量子数，可将$\frac{eB}{2\mu}S_z$当作微扰处理[77]。

$$\frac{eB}{2\mu}\frac{\hbar}{2}\langle ljm_j|\,\sigma_z\,|ljm_j\rangle = \begin{cases} \frac{eB\hbar}{2\mu}\frac{m_j}{2j}, j = l+\frac{1}{2} \\ -\frac{eB\hbar}{2\mu}\frac{m_j}{2(j+1)}, j = l-\frac{1}{2} \end{cases} \tag{247}$$

能级分裂情况为：

$$E_{nljm_j} = E_{nlj} + \begin{cases} m_j\frac{eB\hbar}{2\mu}\left(1+\frac{1}{2j}\right), j = l+\frac{1}{2} \\ m_j\frac{eB\hbar}{2\mu}\left(1-\frac{1}{2j+2}\right), j = l-\frac{1}{2} \end{cases}$$

可见在反常塞曼效应中，谱线的数目和位置与正常塞曼效应和简单塞曼效应都很不相同，确实要复杂很多。

以上结果也可通过矢量模型得到[78]。考虑自旋-轨道耦合情况下，角动量L和S组合成J并分别绕J进动。相应地，磁矩μ_L、μ_S组合成μ_J，因为自旋与轨道的旋磁比(g因子)不同，因此矢量J与μ_J不共线。μ_J将绕总角动量J进动，因此只有μ_J在J方向上的投影$(\mu_J)_J$能被观察到，而其他分量随时间的平均为零。$(\mu_J)_J$在磁场B中的塞曼能为：

$$U = -(\mu_J)_J \cdot B$$

$(\mu_J)_J$的大小可表示为：

$$\begin{aligned} &|(\mu_J)_J| = |\mu_L|\cos(L,J) + |\mu_S|\cos(S,J) \\ &= \mu_B\left[\sqrt{l(l+1)}\cos\cos(L,J) + 2\sqrt{S(S+1)}\cos\cos(S,J)\right] \\ &= g_j\sqrt{j(j+1)}\mu_B \end{aligned}$$

该式可改写为：$(\mu_J)_J = -\frac{g_j j\mu_B}{\hbar}$

其中：$g_j = 1 + \frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}$

因此塞曼能可表示为：

[77]参考曾谨言《量子力学卷I》第412页

[78]关于矢量模型，请参考杨桂林等《近代物理》第133页。

$U = \frac{g_j \mu_B}{\hbar} J \cdot B = g_j m_j \mu_B B$

可以证明该式与我们用量子力学计算出的能级分裂公式是一致的（取$s = 1/2$即可证明）。

§30.5 原子态符号

在光谱学中通常用小写字母：l，j，s表示单电子的轨道角动量量子数，总角动量量子数和自旋量子数；用大写字母：L, J, S表示一个原子中所有电子的总轨道角动量量子数，总总角动量量子数和总自旋量子数。

对于一个电子处于轨道角动量量子数$l = 0, 1, 2...$的状态用s、p、d等小写字母表示，相应地原子中所有电子处于总轨道角动量量子数：$L = 0, 1, 2...$的状态则用大写字母$S, P, D...$来表示。

如果给定原子总轨道角动量量子数L，总自旋量子数S（对于多电子原子，S可以不等于$1/2$），则原子总角动量量子数J可以取$L+S, L+S-1, ..., |L-S|$共$2S+1$种不同的值。简并解除后，原子就分裂为$2S+1$个能级。

在光谱学中用符号：$N^{2S+1}L_J$表示原子的一个态，称为原子态符号。[79] N :主量子数；S :总自旋量子数；L :表示总轨道量子数的大写字母；J :总角动量量子数。（一般不写N）

[79] 参考杨福家《原子物理学》第228页

31 全同粒子

“我觉得爱因斯坦不完全是愚蠢的。” 泡利

§31.1 全同性原理

按照粒子物理的研究结果，自然界中存在三种基本的相互作用：强、电弱（电磁相互作用和弱相互作用）、引力相互作用，每种相互作用又和若干种粒子相联系。

相互作用	参加粒子	传播者	适用理论
强	夸克: $u, d, c, s, (t), b$	胶子	量子色动力学（QCD）
电弱	夸克、轻子 e, ν_e; μ, ν_μ; τ, ν_τ	光子, 中间玻色子, $W^{\pm}$, Z^0	$SU(2) \times U(1)$, 包括量子电动力学（QED）
引力	一切	引力子	广义相对论, 引力场论

不同种类的粒子具有不同的内在属性（intrinsic properties），如：静质量、电荷、自旋、寿命等。相同种类的粒子，具有完全相同的内在属性，如所有电子都具有相同的静质量、电荷、自旋、寿命等，我们称相同种类的粒子为全同粒子（identical particles）。

在经典力学中，我们用正则坐标和正则动量来描述粒子运动，这对应于粒子轨迹，所以在经典力学中，即便我们考虑的是相同的经典粒子，我们也可以通过追踪粒子轨迹的方法来区别不同它们。在量子力学中，粒子的运动状态用波函数表示，根据波函数的统计解释，波函数的模方正比于发现粒子的几率。对于全同粒子而言，我们无法辨别发现的这个粒子到底是哪个粒子。所以如果交换全同粒子体系中任意两个粒子，应当对应相同的物理状态。这就是量子力学中的全同性原理，也称为全同粒子不可分辨原理。

考虑两个全同粒子组成的系统，用波函数$\psi(q_1, q_2)$表示，其中q_1, q_2分别表示粒子1和粒子2的坐标（如：空间和自旋）。当两个粒子交换坐标时，$\widehat{P}\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1)$，由于全同粒子具有完全相同的属性，$\psi(q_2, q_1)$与$\psi(q_1, q_2)$描述的是相同的物理状态，它们之间最多可相差一个常数因子λ。

$$\widehat{P}\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1) = \lambda\psi(q_1, q_2) \tag{248}$$

如果两个粒子再交换一次坐标：

$$\widehat{P}^2\psi(q_1, q_2) = \lambda^2\psi(q_1, q_2) = \psi(q_1, q_2) \tag{249}$$

所以：$\lambda^2 = 1$, $\lambda = \pm 1$

即：$\widehat{P}\psi(q_1, q_2) = \psi(q_1, q_2)$（对称波函数）；

或：$\widehat{P}\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_1, q_2)$（反对称波函数）

对称波函数描写的全同粒子是玻色子，服从玻色-爱因斯坦统计：

$$f_{BE}(\varepsilon)=\left[\mathrm{e}^{\varepsilon/k_BT}-1\right]^{-1} \tag{250}$$

反对称波函数描写的全同粒子是费米子，服从费米-狄拉克统计：

$$f_{FD}(\varepsilon)=\left[\mathrm{e}^{\varepsilon/k_BT}+1\right]^{-1} \tag{251}$$

实验以及理论都表明：自旋量子数为整数的粒子是玻色子（如：光子$S=1$），自旋量子数为半奇数的粒子是费米子（如：电子$S=1/2$）。

对于经典粒子，服从玻尔兹曼-麦克斯韦统计：

$$f_{BM}(\varepsilon)=\mathrm{e}^{-\varepsilon/k_BT} \tag{252}$$

复合粒子是由若干更“基本”的粒子组成的，如：α粒子（${}_2^4He$，由两个质子和两个中子组成，总自旋为0），两个α粒子的波函数表示为：

$$\psi(n_1,\tilde{n}_1,p_1,\tilde{p}_1;n_2,\tilde{n}_2,p_2,\tilde{p}_2)=\psi(n_1,n_2;\tilde{n}_1,\tilde{n}_2;p_1,p_2;\tilde{p}_1,\tilde{p}_2)$$

交换一对α粒子，相当于组成α粒子的质子和中子都交换坐标，共交换四次，波函数四次变号，总的结果是不变号。所以α粒子是玻色子，服从玻色-爱因斯坦统计。一般而言，如果复合粒子处在相同的量子态（具有相同形式的波函数），它们就可被看作是全同粒子，例如：处于基态的两个氢原子。

物质波波长$\lambda=\frac{h}{p}\sim\frac{h}{\sqrt{2mE}}$，考虑到复合粒子平均动能：$\langle E\rangle\sim\frac{3}{2}k_BT$，$\lambda\sim\frac{h}{(3mk_BT)^{1/2}}$随着复合粒子中粒子数目的增加，质量将增大，物质波波长将逐渐变短，当物质波波长短于复合粒子间距时（$\lambda<d$），波函数交叠区域将会迅速变小，以致可以忽略，这时全同粒子可近似地按经典粒子进行处理。如果降低温度，物质波波长将会有增大的趋势，当温度降低到一定程度时，物质波波长将可与复合粒子间距比较，这时量子力学效应不可以忽略，复合粒子必须被看作是全同粒子。在玻色-爱因斯坦凝聚实验中，使用的就是复合粒子–碱金属原子。甚至在更加复杂的全同粒子–分子中，也可以观察到玻色-爱因斯坦凝聚。

§31.2 泡利原理

不考虑粒子间的相互作用，两全同粒子体系的哈密顿：

$$H=H_0(q_1)+H_0(q_2) \tag{253}$$

对于全同粒子而言，$H_0(q_1)$与$H_0(q_2)$形式相同，因此有相同形式的本征函数，本征值分别为$\varepsilon_1,\varepsilon_2$。

$$\begin{cases} H_0(q_1)\phi_1(q_1)=\varepsilon_1\phi_1(q_1) \\ H_0(q_2)\phi_2(q_2)=\varepsilon_2\phi_2(q_2) \end{cases} \tag{254}$$

总的薛定谔方程：$H\phi(q_1,q_2)=E\phi(q_1,q_2)$

由于粒子间无相互作用，可以分离变量求解：

$\phi(q_1,q_2)=\phi_1(q_1)\phi_2(q_2)$, $E=\varepsilon_1+\varepsilon_2$

如果粒子1处于ϕ_2状态，粒子2处于ϕ_1状态：

$\phi(q_2,q_1)=\phi_2(q_1)\phi_1(q_2)=\phi_1(q_2)\phi_2(q_1)$, $E=\varepsilon_2+\varepsilon_1=\varepsilon_1+\varepsilon_2$(交换简并)

根据全同粒子性质，全同粒子波函数必须是对称或反对称的。

费米子，波函数反对称：

假设$\varepsilon_1\neq\varepsilon_2$：$\Phi(q_1,q_2)=\Phi(q_2,q_1)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(q_1)\phi_2(q_2)-\phi_1(q_2)\phi_2(q_1)]$

如果$\varepsilon_1=\varepsilon_2$：$\Phi(q_1,q_2)=\Phi(q_2,q_1)=0$；

即两个费米子不能处于相同量子态，这就是泡利不相容原理[80]。

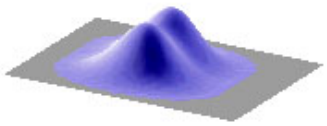


图 73: 全同费米子在空间中的几率分布：不能占据空间中相同点

玻色子，波函数对称：

假设$\varepsilon_1\neq\varepsilon_2$：$\Phi(q_1,q_2)=\Phi(q_2,q_1)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(q_1)\phi_2(q_2)+\phi_1(q_2)\phi_2(q_1)]$

假设$\varepsilon_1=\varepsilon_2$：$\Phi(q_1,q_2)=\Phi(q_2,q_1)=\phi_1(q_1)\phi_1(q_2)$

对于玻色子而言，不存在泡利不相容原理，因此可以有多个玻色子占据相同的量子态，如果在绝对零度，所有的玻色子将都占据最低能态，这种现象被称为玻色-爱因斯坦凝聚（Bose-Einstein Condensate）。1995年，美国科罗拉多大学的Wieman小组使用激光冷却技术在0.000 000 02 K绝对温度下观察到了^{87}Rb原子的玻色－爱因斯坦凝聚。并因此获得了2001年的诺贝尔物理奖[81]。

[80]关于泡利不相容原理, 请参考：http://rugth30.phys.rug.nl/quantummechanics/idpart.htm

[81]关于玻色－爱因斯坦凝聚, 请参考：http://www.colorado.edu/physics/2000/bec/

关于激光冷却与玻色－爱因斯坦凝聚, 请参考：http://online.itp.ucsb.edu/online/plecture/ketterle/

玻色-爱因斯坦凝聚即可发生在动量空间、也可发生在实空间。如发生在实空间，大量玻色子（实验中是碱金属原子）将占据空间相同位置，这在经典物理学中是不可思异的。

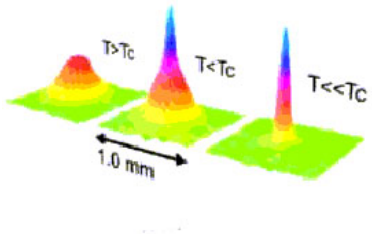


图 74: 纳原子气中实现的玻色-爱因斯坦凝聚

例1：玻色－爱因斯坦凝聚发生温度计算；

1995年，Ketterle（Ketterle也获得了2001年诺贝尔物理奖）使用Na原子为玻色子，在实验中观测到了Na原子的玻色-爱因斯坦凝聚。实验中Na原子气的数密度为：$n \sim 1.5 \times 10^{20} m^{-3}$，在$T_c \approx (2 \pm 0.5) \times 10^{-6} K$开始观察到玻色－爱因斯坦凝聚。我们现在来求玻色-爱因斯坦凝聚发生温度的理论公式[82]。

假设有N个无相互作用玻色子，在温度T时，部分玻色子N_0由于玻色-爱因斯坦凝聚占据最低能态E_0，其余玻色子$N_e = N - N_0$则占据各激发态$E_1, E_2, ...$

$$N = N_0 + N_e = N_0 + \int_0^\infty f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon,\ f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}\right)-1}$$

$D(\varepsilon) = \frac{dg}{d\varepsilon}$为态密度，$dg = (2s+1)\frac{d^3p d^3q}{h^3} = \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp$（假设玻色子自旋为0）

$\varepsilon = \frac{p^2}{2\mu}$, $dp = \frac{\mu d\varepsilon}{p}$, 所以态密度为：

$$D(\varepsilon) = \frac{dg}{d\varepsilon} = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{\varepsilon} \tag{255}$$

激发态粒子总数：

[82]参考：K.B. Davis, et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3969 (1995);
黄克逊，《统计力学》；

$$\begin{aligned} N_e &= \int_0^\infty f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}\right)-1} \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \\ &= \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}\right)-1} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \end{aligned} \tag{256}$$

在绝对零度时，全部玻色子发生玻色-爱因斯坦凝聚，重新选择能量零点为系统基态能（$\varepsilon = 0$）：

$$\begin{aligned} &\lim_{T\to 0} f(\varepsilon) = \lim_{T\to 0} \frac{1}{\exp\left(\frac{-\mu}{k_B T}\right)-1} = N \Rightarrow \lim_{T\to 0} \exp\left(\frac{-\mu}{k_B T}\right) - 1 = \frac{1}{N} \\ &\lim_{T\to 0} \exp\left(\frac{-\mu}{k_B T}\right) = 1 + \frac{1}{N} \Rightarrow \lim_{T\to 0} \left(1 - \frac{\mu}{k_B T} + ...\right) = 1 + \frac{1}{N} \\ &\lim_{T\to 0} \left(-\frac{\mu}{k_B T}\right) = \frac{1}{N} \Rightarrow \lim_{T\to 0} \mu = -\frac{k_B T}{N} \end{aligned}$$

由于宏观系统$N \to \infty$，所以：$\frac{\mu}{k_B T} \to 0$

$$N_e = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}\right)-1} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)-1} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \tag{257}$$

变量变换：$x = \frac{\varepsilon}{k_B T}, d\varepsilon = k_B T dx$

$$\begin{aligned} N_e &= \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2\mu k_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{1}{e^x - 1} \sqrt{x} dx = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2\mu k_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} \Gamma\left[\frac{3}{2}\right] \zeta\left[\frac{3}{2}\right] \\ &= \zeta\left[\frac{3}{2}\right] V \left(\frac{\mu k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \approx 2.61238 V \left(\frac{\mu k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \end{aligned} \tag{258}$$

其中Zeta函数：$\zeta\left[\frac{3}{2}\right] = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} \int_0^\infty \frac{1}{e^x - 1} \sqrt{x} dx == 2.61238$，Gamma函数：$\Gamma\left[\frac{3}{2}\right] = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

由于：$N_e \propto (T)^{3/2}$，可以定义：$\frac{N_e}{N} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$

所以：

$$\begin{aligned} &2.612 V \left(\frac{\mu k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \Rightarrow \left(\frac{\mu k_B}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = \frac{n}{2.612}\left(\frac{1}{T_c}\right)^{3/2} \\ &(T_c)^{3/2} = \frac{n}{2.612}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{\mu k_B}\right)^{3/2} \Rightarrow T_c = \frac{h^2}{2\pi\mu k_B}\left(\frac{n}{2.612}\right)^{2/3} \end{aligned}$$

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi\mu k_B}\left(\frac{n}{2.612}\right)^{2/3} = \frac{\left(6.626\times 10^{-34}\right)^2}{2\times 3.14\times 3.848\times 10^{-26}\times 1.381\times 10^{-23}}\left(\frac{1.5\times 10^{20}}{2.612}\right)^{2/3} = 2\times 10^{-6} K \tag{259}$$

其中：$\mu = M_{N_a} = 3.848 \times 10^{-26} kg$, T_c与实验数据吻合很好。

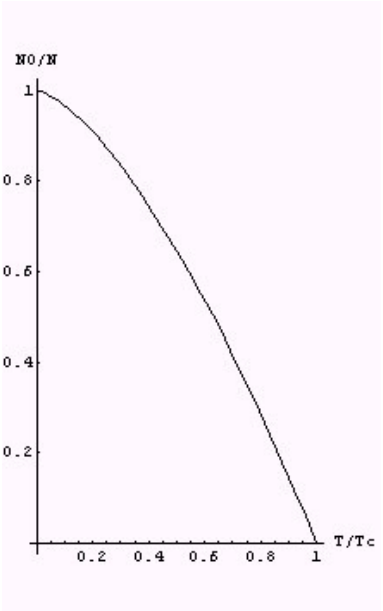


图 75: 发生玻色-爱因斯坦凝聚的粒子百分比N_0/N随温度T_c/T变化的关系(理论曲线)

例2：写出N个全同粒子的归一化波函数；

费米子

$$\phi_A(q_1, q_2, ..., q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(q_1) & \phi_1(q_2) & ... & \phi_1(q_N) \\ \phi_2(q_1) & \phi_2(q_2) & ... & \phi_2(q_N) \\ ... & ... & ... & ... \\ \phi_N(q_1) & \phi_N(q_2) & ... & \phi_N(q_N) \end{vmatrix} \tag{260}$$

满足：$\phi_A(q_1, q_2, ..., q_N) = -\phi_A(q_2, q_1, ..., q_N)$

如果存在两个或两个以上相同的量子态$\varepsilon_1 = \varepsilon_2$：$\phi_A(q_1, q_2, ..., q_N) = 0$（即：泡利原理）

玻色子 可以存在相同的量子态，假设n_i个粒子处在ε_i态，则：$N = \sum n_i$，$E = \sum n_i \varepsilon_i$

$$\phi_S(q_1, q_2, ..., q_N) = \sqrt{\frac{\prod_i n_i!}{N!}} \sum_P P\left[\phi_{\varepsilon_1}(q_1)\phi_{\varepsilon_2}(q_2)...\phi_{\varepsilon_N}(q_N)\right] \tag{261}$$

P表示对粒子坐标$\{\varepsilon_i\}$进行轮换[83]。

[83]参考曾谨言《量子力学卷I》第291页

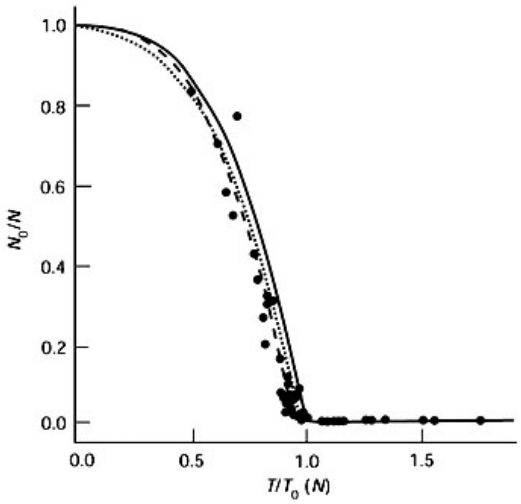


图 76: 发生玻色-爱因斯坦凝聚的粒子百分比N_0/N随温度T_c/T变化的关系(实验曲线)

阅读与思考

- **量子尺度效应**: 一般而言，在宏观物理中适用经典物理学，而在微观领域必须考虑量子效应。那么宏观与微观的分界线到底在哪里呢？使用现有知识，估计区分量子物理与经典物理的特征长度λ_c，即：当尺度$l > \lambda_c$时适用于经典物理，尺度$l < \lambda_c$时适用于量子物理。
- 查阅文献，写关于“玻色-爱因斯坦凝聚”的读书报告。

32 交换作用

“我们一直被狄拉克的想法的不可理解的神奇所烦恼。为了避开这些烦恼，我现在不想这些问题了，转而去想一想磁铁的问题，于是做出来了这件工作。” 海森堡

§32.1 两个电子的波函数

如果不考虑自旋轨道相互作用，单电子波函数可以表示为自旋部分与轨道部分的乘积：

$$\psi(r_1,s_1)=\phi(r_1)\chi(s_1) \tag{262}$$

同样对二电子波函数，不考虑自旋轨道相互作用，也可写为乘积形式：

$$\psi(r_1,s_1;r_2,s_2)=\phi(r_1,r_2)\chi(s_1,s_2) \tag{263}$$

由于电子是费米子，所以交换坐标：$r_1\leftrightarrow r_2,s_1\leftrightarrow s_2$是反对称的。

这意味着：

或者（1）$\phi(r_1,r_2)$是反对称的，$\chi(s_1,s_2)$是对称的；

或者（2）$\phi(r_1,r_2)$是对称的，$\chi(s_1,s_2)$是反对称的；

假设两个电子自旋无相互作用，总波函数可写成乘积形式：

$$\chi(s_{1z},s_{2z})=\chi_{\sigma1}(s_{1z})\chi_{\sigma2}(s_{2z}) \tag{264}$$

这里：$\sigma1,\sigma2=\uparrow or\downarrow$

$\chi_{\sigma1}(s_{1z})=\begin{cases}\chi_\uparrow(s_{1z})\\ \chi_\downarrow(s_{1z})\end{cases}$ 与$\chi_{\sigma2}(s_{2z})=\begin{cases}\chi_\uparrow(s_{2z})\\ \chi_\downarrow(s_{2z})\end{cases}$ 相乘，共有四项：

$\chi_\uparrow(s_{1z})\chi_\uparrow(s_{2z}),\chi_\uparrow(s_{1z})\chi_\downarrow(s_{2z}),\chi_\downarrow(s_{1z})\chi_\uparrow(s_{2z}),\chi_\downarrow(s_{1z})\chi_\downarrow(s_{2z})$

$\chi(s_{1z},s_{2z})$可以写为对称或反对称的形式：

$$\chi(s_{1z},s_{2z})=\begin{cases}\chi_\uparrow(s_{1z})\chi_\uparrow(s_{2z})\\ \chi_\downarrow(s_{1z})\chi_\downarrow(s_{2z})\\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_\uparrow(s_{1z})\chi_\downarrow(s_{2z})+\chi_\downarrow(s_{1z})\chi_\uparrow(s_{2z})]\\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_\uparrow(s_{1z})\chi_\downarrow(s_{2z})-\chi_\downarrow(s_{1z})\chi_\uparrow(s_{2z})]\end{cases} \tag{265}$$

上式中最后一个波函数是反对称的，其它波函数是对称的。

对公式 265中四个波函数，讨论总自旋平方算符：$\hat{S}^2=\left(\widehat{S}_1+\widehat{S}_2\right)^2$及总自旋$z$分量：$\widehat{S}_z=\widehat{S}_{1z}+\widehat{S}_{2z}$

$$\begin{aligned}&\hat{S}^2=\left(\widehat{S}_1+\widehat{S}_2\right)^2=\widehat{S}_1^2+\widehat{S}_2^2+\widehat{S}_1\cdot\widehat{S}_2+\widehat{S}_2\cdot\widehat{S}_1=\widehat{S}_1^2+\widehat{S}_2^2+2\widehat{S}_1\cdot\widehat{S}_2\\&=\tfrac{3}{4}\hbar^2+\tfrac{3}{4}\hbar^2+2\left(\widehat{S}_{1x}\cdot\widehat{S}_{2x}+\widehat{S}_{1y}\cdot\widehat{S}_{2y}+\widehat{S}_{1z}\cdot\widehat{S}_{2z}\right)\\&=\tfrac{3}{2}\hbar^2+\tfrac{\hbar^2}{2}\left(\sigma_{1x}\sigma_{2x}+\sigma_{1y}\sigma_{2y}+\sigma_{1z}\sigma_{2z}\right)\end{aligned}\tag{266}$$

1. 对$\chi^{(1)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)=\chi_{\uparrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\uparrow}\left(s_{2z}\right)$

$$\widehat{S}^2\chi^{(1)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)=\left(\frac{3}{2}\hbar^2+\frac{\hbar^2}{2}\right)\chi^{(1)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)=\left(2\hbar^2\right)\chi^{(1)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)\tag{267}$$

$$\widehat{S}_z\chi^{(1)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)=\left(\hbar\right)\chi^{(1)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)\tag{268}$$

2. 对$\chi^{(2)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)=\chi_{\downarrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\downarrow}\left(s_{2z}\right)$

$$\widehat{S}^2\chi^{(2)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)=\left(\frac{3}{2}\hbar^2+\frac{\hbar^2}{2}\right)\chi^{(2)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)=\left(2\hbar^2\right)\chi^{(2)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)\tag{269}$$

$$\widehat{S}_z\chi^{(2)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)=\left(-\hbar\right)\chi^{(2)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)\tag{270}$$

3. 对$\chi^{(3)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_{\uparrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\downarrow}\left(s_{2z}\right)+\chi_{\downarrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\uparrow}\left(s_{2z}\right)\right]$

$$\begin{aligned}&\widehat{S}^2\chi^{(3)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)\\&=\left(\tfrac{3}{2}\hbar^2\right)\chi^{(3)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)+\left(\tfrac{\hbar^2}{2}\right)\left(\sigma_{1x}\sigma_{2x}+\sigma_{1y}\sigma_{2y}+\sigma_{1z}\sigma_{2z}\right)\chi^{(3)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)\\&=\left(\tfrac{3}{2}\hbar^2\right)\tfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_{\uparrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\downarrow}\left(s_{2z}\right)+\chi_{\downarrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\uparrow}\left(s_{2z}\right)\right]\\&+\left(\tfrac{\hbar^2}{2}\right)\tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(2\chi_{\downarrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\uparrow}\left(s_{2z}\right)+2\chi_{\uparrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\downarrow}\left(s_{2z}\right)-\chi_{\uparrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\downarrow}\left(s_{2z}\right)-\chi_{\downarrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\uparrow}\left(s_{2z}\right)\right)\\&=\left(2\hbar^2\right)\chi^{(3)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)\end{aligned}\tag{271}$$

$$\begin{aligned}\widehat{S}_z\chi^{(3)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)&=\left(\widehat{S}_{1z}+\widehat{S}_{2z}\right)\tfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_{\uparrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\downarrow}\left(s_{2z}\right)+\chi_{\downarrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\uparrow}\left(s_{2z}\right)\right]\\&=\left(0\hbar\right)\chi^{(3)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)\end{aligned}\tag{272}$$

4. 对$\chi^{(4)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_{\uparrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\downarrow}\left(s_{2z}\right)-\chi_{\downarrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\uparrow}\left(s_{2z}\right)\right]$

$$\begin{aligned}&\widehat{S}^2\chi^{(4)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)\\&=\left(\tfrac{3}{2}\hbar^2\right)\chi^{(4)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)+\left(\tfrac{\hbar^2}{2}\right)\left(\sigma_{1x}\sigma_{2x}+\sigma_{1y}\sigma_{2y}+\sigma_{1z}\sigma_{2z}\right)\chi^{(4)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)\\&=\left(\tfrac{3}{2}\hbar^2\right)\tfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_{\uparrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\downarrow}\left(s_{2z}\right)-\chi_{\downarrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\uparrow}\left(s_{2z}\right)\right]\\&+\left(\tfrac{\hbar^2}{2}\right)\tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(2\chi_{\downarrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\uparrow}\left(s_{2z}\right)-2\chi_{\uparrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\downarrow}\left(s_{2z}\right)-\chi_{\uparrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\downarrow}\left(s_{2z}\right)+\chi_{\downarrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\uparrow}\left(s_{2z}\right)\right)\\&=\left(0\hbar^2\right)\chi^{(4)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)\end{aligned}\tag{273}$$

$$\begin{aligned}\widehat{S}_z\chi^{(4)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)&=\left(\widehat{S}_{1z}+\widehat{S}_{2z}\right)\tfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_{\uparrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\downarrow}\left(s_{2z}\right)-\chi_{\downarrow}\left(s_{1z}\right)\chi_{\uparrow}\left(s_{2z}\right)\right]\\&=\left(0\hbar\right)\chi^{(4)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)\end{aligned}\tag{274}$$

$\chi^{(1)}\left(s_{1z},s_{2z}\right),\chi^{(2)}\left(s_{1z},s_{2z}\right),\chi^{(3)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)$，总自旋平方算符本征值都是$2\hbar^2$，总自旋$z$分量分别为$\hbar,0,-\hbar$，称为自旋三重态（spin triplet）。

$\chi^{(4)}\left(s_{1z},s_{2z}\right)$，$\hat{S}^2$和$\hat{S}_z$的本征值都为0，称为自旋单态（spin singlet）。

§32.2 交换积分

氦原子是最简单的多电子原子：

$$H = H_1 + H_2 + W_{12} \tag{275}$$

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}, H_2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} \tag{276}$$

$$W_{12} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|} \tag{277}$$

这里我们忽略了原子核的运动（玻恩-奥本海默近似[84]）。氦原子是量子三体问题，是无法严格求解的，我们使用微扰论的方法，把两电子的相互作用W_{12}看作是微扰：

$$\begin{cases} H_0 = H_1 + H_2 \\ H' = W_{12} \end{cases} \tag{278}$$

H_1, H_2是“类氢原子”哈密顿（$Z = 2$），本征值问题表示为：

$$\begin{cases} H_1\phi_m(r_1) = \varepsilon_m\phi_m(r_1) \\ H_2\phi_n(r_2) = \varepsilon_n\phi_n(r_2) \end{cases} \tag{279}$$

不考虑自旋轨道相互作用，二电子波函数写为：$\psi(r_1, s_1; r_2, s_2) = \phi(r_1, r_2)\chi(s_1, s_2)$

轨道部分：

如果$m = n$，$\phi^S(r_1, r_2) = \phi_m(r_1)\phi_m(r_2)$（对称）

如果$m \neq n$

$\phi^S(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_m(r_1)\phi_n(r_2) + \phi_n(r_1)\phi_m(r_2)]$（对称）

$\phi^A(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_m(r_1)\phi_n(r_2) - \phi_n(r_1)\phi_m(r_2)]$（反对称）

基态能量：二电子都处于100态，$\phi^S(r_1, r_2) = \phi_{100}(r_1)\phi_{100}(r_2)$

相应自旋部分波函数应为反对称：$\chi^A(s_{1z}, s_{2z}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_\uparrow(s_{1z})\chi_\downarrow(s_{2z}) - \chi_\downarrow(s_{1z})\chi_\uparrow(s_{2z})]$

能量一级修正：

[84]由于电子的质量比原子核的质量小几千倍，因此电子的运动速度比原子核的运动速度快很多，这使得当原子核作任何运动时，电子都能迅速地响应并建立起适应于原子核位置变化后的新平衡。因此玻恩和奥本海默把电子的运动和核的运动分开。在讨论电子运动时，近似地认为电子是在静止的原子核势场中运动。这就是玻恩-奥本海默近似或也叫绝热近似。

$$\begin{aligned}&\langle W_{12}\rangle = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_{100}^*\left(\vec{r}_1\right)\phi_{100}^*\left(\vec{r}_2\right) W_{12}\phi_{100}\left(\vec{r}_1\right)\phi_{100}\left(\vec{r}_2\right)\times\left\langle \chi^A\left(s_{1z},s_{2z}\right)\mid\chi^A\left(s_{1z},s_{2z}\right)\right\rangle\\&= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\phi_{100}^*\left(\vec{r}_1\right)\phi_{100}^*\left(\vec{r}_2\right)\frac{1}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|}\phi_{100}\left(\vec{r}_1\right)\phi_{100}\left(\vec{r}_2\right) = \ldots = \frac{5}{4a_0}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\end{aligned} \tag{280}$$

激发态能量：$m\neq n$，

$$\psi\left(r_1,s_1;r_2,s_2\right) = \left\{\begin{array}{l}\phi^S\left(r_1,r_2\right)\chi^A\left(s_{1z},s_{2z}\right)\\ \phi^A\left(r_1,r_2\right)\chi^S\left(s_{1z},s_{2z}\right)\end{array}\right. \tag{281}$$

能量一级修正：

$$\begin{aligned}&\left\langle\phi^S\chi^A\left|W_{12}\right|\phi^S\chi^A\right\rangle\\&= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\tfrac{1}{2}\left[\phi_m^*\left(r_1\right)\phi_n^*\left(r_2\right)+\phi_n^*\left(r_1\right)\phi_m^*\left(r_2\right)\right]W_{12}\left[\phi_m\left(r_1\right)\phi_n\left(r_2\right)+\phi_n\left(r_1\right)\phi_m\left(r_2\right)\right]\\&= \tfrac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\left[\phi_m^*\left(r_1\right)\phi_n^*\left(r_2\right)+\phi_n^*\left(r_1\right)\phi_m^*\left(r_2\right)\right]\frac{1}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|}\left[\phi_m\left(r_1\right)\phi_n\left(r_2\right)+\phi_n\left(r_1\right)\phi_m\left(r_2\right)\right]\\&= \tfrac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left[\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\left\{\begin{array}{l}\frac{|\phi_m(r_1)|^2|\phi_n(r_2)|^2}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|}+\frac{|\phi_n(r_1)|^2|\phi_m(r_2)|^2}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|}\\ +\frac{\phi_m^*(r_1)\phi_n(r_1)\phi_n^*(r_2)\phi_m(r_2)}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|}+\frac{\phi_n^*(r_1)\phi_m(r_1)\phi_m^*(r_2)\phi_n(r_2)}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|}\end{array}\right\}\right]\end{aligned}$$

定义直接积分：

$$K = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\frac{\left|\phi_m\left(r_1\right)\right|^2\left|\phi_n\left(r_2\right)\right|^2}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\frac{\left|\phi_n\left(r_1\right)\right|^2\left|\phi_m\left(r_2\right)\right|^2}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|} \tag{282}$$

定义交换积分：

$$J = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\frac{\phi_m^*\left(r_1\right)\phi_n\left(r_1\right)\phi_n^*\left(r_2\right)\phi_m\left(r_2\right)}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\frac{\phi_n^*\left(r_1\right)\phi_m\left(r_1\right)\phi_m^*\left(r_2\right)\phi_n\left(r_2\right)}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|} \tag{283}$$

所以：$\left\langle\phi^S\chi^A\left|W_{12}\right|\phi^S\chi^A\right\rangle = K+J$，$E^S=\varepsilon_m+\varepsilon_n+K+J$

类似地：$\left\langle\phi^A\chi^S\left|W_{12}\right|\phi^A\chi^S\right\rangle = K-J$，$E^A=\varepsilon_m+\varepsilon_n+K-J$

交换积分J出现在能量项中，所以一般也叫作交换作用或交换能。

处于自旋三重态的氦称为正氦，处于自旋单态的氦称为仲氦，基态的氦是仲氦。由于三重态与单态之间没有跃迁，所以它们各自内部的跃迁产生了两套相互独立的光谱。单态能级间的跃迁产生简单的单线光谱，而三重态能级间的跃迁产生的光谱有复杂的结构。由于氦出现了两套光谱，所以早期人们曾设想存在两种氦，这就是正氦和仲氦名称的由来。人们最早是在太阳日珥光谱中观察到氦光谱的，是属于正氦的黄色D_3线。

§32.3 海森堡模型



图 77: 海森堡与狄拉克

海森堡利用交换能概念，解释了磁性的来源，并提出了海森堡模型。

考虑双原子分子：氢分子[85]，忽略原子核的运动、自旋轨道相互作用、自旋之间相互作用：

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2+\nabla_2^2\right)+ \\ \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{1}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_A\right|}-\frac{1}{\left|\vec{r}_2-\vec{r}_B\right|}-\frac{1}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_B\right|}-\frac{1}{\left|\vec{r}_2-\vec{r}_A\right|}+\frac{1}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|}+\frac{1}{\left|\vec{r}_A-\vec{r}_B\right|}\right) \tag{284}$$

把$H'=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{1}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_B\right|}-\frac{1}{\left|\vec{r}_2-\vec{r}_A\right|}+\frac{1}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|}+\frac{1}{\left|\vec{r}_A-\vec{r}_B\right|}\right)$当作微扰处理。

对于自旋三重态（自旋平行）：$E^S=2E_H+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{r}_A-\vec{r}_B\right|}+\frac{K-J}{1-\Delta^2}$

对于自旋单态（自旋反平行）：$E^A=2E_H+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{r}_A-\vec{r}_B\right|}+\frac{K+J}{1+\Delta^2}$

[85]参考周士勋《量子力学教程》第236页

其中：

$$\Delta = \int d\vec{r}_1 \psi\left(\vec{r}_1 - \vec{r}_A\right) \psi\left(\vec{r}_1 - \vec{r}_B\right)$$

$$K = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \left|\psi\left(\vec{r}_1 - \vec{r}_A\right)\right|^2 \left|\psi\left(\vec{r}_2 - \vec{r}_B\right)\right|^2 \left(\frac{1}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|} - \frac{1}{\left|\vec{r}_2 - \vec{r}_A\right|} - \frac{1}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_B\right|}\right)$$

$$J = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi^*\left(\vec{r}_1 - \vec{r}_A\right) \psi^*\left(\vec{r}_2 - \vec{r}_B\right) \psi\left(\vec{r}_1 - \vec{r}_B\right) \psi\left(\vec{r}_2 - \vec{r}_A\right) \times \left(\frac{1}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|} - \frac{1}{\left|\vec{r}_2 - \vec{r}_A\right|} - \frac{1}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_B\right|}\right)$$

如果交换积分$J > 0$，自旋三重态为能量的基态，对应为自旋平行；如果交换积分$J < 0$，自旋单态为能量基态，对应为自旋反平行。

$\widehat{S}_1 \cdot \widehat{S}_2 \chi^S\left(s_{1z}, s_{2z}\right) = \frac{1}{2}\left(S^2 - S_1^2 - S_2^2\right) \chi^S\left(s_{1z}, s_{2z}\right) = \frac{1}{2}\left(2\hbar^2 - \frac{3}{2}\hbar^2\right) \chi^S\left(s_{1z}, s_{2z}\right) = \frac{\hbar^2}{4} \chi^S\left(s_{1z}, s_{2z}\right)$

$\widehat{S}_1 \cdot \widehat{S}_2 \chi^A\left(s_{1z}, s_{2z}\right) = \frac{1}{2}\left(S^2 - S_1^2 - S_2^2\right) \chi^A\left(s_{1z}, s_{2z}\right) = \frac{1}{2}\left(0\hbar^2 - \frac{3}{2}\hbar^2\right) \chi^A\left(s_{1z}, s_{2z}\right) = -\frac{3\hbar^2}{4} \chi^A\left(s_{1z}, s_{2z}\right)$

能量修正：$\Delta E \propto -J S_1 \cdot S_2$

把交换作用推广到晶格系统，哈密顿可写为：

$$H = -\sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \tag{285}$$

这就是著名的海森堡模型, J_{ij}表示不同格点间的交换积分。如果$J > 0$，基态是铁磁（FM）的；如果$J < 0$，基态是反铁磁（AFM）的。

不同格点自旋的点积$S_i \cdot S_j$，如果我们只考虑z方向的贡献：

$$H_z = -\sum_{i,j} J_{ij} S_i^z \cdot S_j^z \tag{286}$$

就得到伊辛模型（Ising Model）。

如我们只考虑x-y方向的贡献：

$$H_{xy} = -\sum_{i,j} J_{ij} \left(S_i^x \cdot S_j^x + S_i^y \cdot S_j^y\right) \tag{287}$$

就得到XY模型（XY Model）。

海森堡模型、伊辛模型以及XY模型在磁性理论、高温超导理论、膜生物物理等领域有广泛的应用。

阅读与思考

- 阅读以下教科书的多电子原子章节，并写出读书笔记。
  杨福家《原子物理学》，第五章，p212
  褚圣麟《原子物理学》，第五章，p145
  杨桂林等《近代物理》，第八章，p149

33 量子统计中的分布函数

“计算的途径有两种。第一种，是我所愿意采用的，是先有一幅清晰的物理图象。第二种是严格的数学架构。” 费米

假设一个量子力学系统，由N（$\sim 10^{23}$，宏观系统）个全同粒子组成，系统能量本征值为ε_i，相应能级简并度为g_i，假设有n_i个粒子占据能级ε_i，则：$\sum_i n_i = N$，$\sum_i n_i\varepsilon_i = E$。假设总粒子数N固定，总能量E也固定，即系统与外界无粒子与能量的交换。

根据泡利原理，一个量子态只能被一个费米子占据；而对玻色子而言，一个量子态可被不限个数的玻色子所占据。

§33.1 粒子在能级ε_i上的分布

考虑能级ε_i，能级简并度为g_i

对费米子而言，由于一个状态上最多只能占据一个费米子，所以相当于在g_i个抽屉内放n_i个相同的球，并且每个抽屉内最多只能放1个球。对应的方式数就是从g_i个抽屉中挑选出n_i个抽屉的组合数$\begin{pmatrix} g_i \\ n_i \end{pmatrix}$，所以$n_i$个费米子占据$g_i$个状态的方式数为：

$$\Omega_i^{FD} = \frac{g_i!}{n_i!\,(g_i - n_i)!} \tag{288}$$

对玻色子而言，由于一个状态上可以占据多个玻色子，所以相当于向g_i个抽屉内放n_i个相同的球，并且不限制每个抽屉内球的个数。可以把抽屉的两壁档板想象为白球，玻色子看为黑球，由于最两端抽屉外侧档板永远为白球，不影响方式数，所以可以不考率。这样问题就转化为$(g_i - 1)$个白球与n_i个黑球的组合问题，组合数为：$\begin{pmatrix} g_i + n_i - 1 \\ n_i \end{pmatrix}$，所以$n_i$个玻色子占据$g_i$个状态的方式数：

$$\Omega_i^{BE} = \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i!\,(g_i - 1)!} \tag{289}$$

考虑经典粒子，由于经典粒子可以分辨，并可占据相同状态，所以每个粒子都有g_i种可能，总的方式数为$g_i^{n_i}$。n_i个经典粒子（可分辨粒子）占据g_i个状态的方式数：

$$\Omega_i^{BM} = g_i^{n_i} \tag{290}$$

§33.2 粒子的最可几分布

假设粒子数在各能级上的分布为：$\{n_i\}=\{n_1,n_2,n_3,...\}$，$\sum\limits_i n_i=N$

N个费米子处于分布$\{n_i\}$的方式数为：

$$\Omega^{FD}_{\{n_i\}}=\prod_i\Omega^{FD}_i=\prod_i\frac{g_i!}{n_i!\,(g_i-n_i)!} \tag{291}$$

N个玻色子处于分布$\{n_i\}$的方式数为：

$$\Omega^{BE}_{\{n_i\}}=\prod_i\Omega^{BE}_i=\prod_i\frac{(g_i+n_i-1)!}{n_i!\,(g_i-1)!} \tag{292}$$

N个经典粒子处于分布$\{n_i\}$的方式数为[86]：

$$\Omega^{BM}_{\{n_i\}}=\frac{N!}{\prod\limits_i n_i!}\prod_i\Omega^{BE}_i=N!\prod_i\frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \tag{293}$$

§33.2.1 费米-狄拉克统计

最可几分布条件：分布$\{n_i\}$的方式数取最大值，根据等几率原理，相应分布$\{n_i\}$的几率最大，此时应满足变分为0的条件：$\delta\Omega^{FD}_{\{n_i\}}=0$，为计算简便，我们取变分条件为：$\delta\ln\Omega^{FD}_{\{n_i\}}=0$

根据$\sum\limits_i n_i=N$，$\sum\limits_i n_i\varepsilon_i=E$，有：$\delta N=\delta\sum\limits_i n_i=0$，$\delta E=\delta\sum\limits_i\varepsilon_i n_i=0$

所以：

$$\delta\left[\ln\Omega^{FD}_{\{n_i\}}-\alpha\sum_i n_i-\beta\sum_i\varepsilon_i n_i\right]=\delta\left[\sum_i\ln\Omega^{FD}_i-\alpha\sum_i n_i-\beta\sum_i\varepsilon_i n_i\right]$$
$$=\sum_i\delta n_i\left[\frac{\partial\ln\Omega^{FD}_i}{\partial n_i}-\alpha-\beta\varepsilon_i\right]=0$$

$\ln\Omega^{FD}_i=\ln\frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!}=\ln g_i!-\ln n_i!-\ln(g_i-n_i)!$

假设$g_i\gg n_i\gg1$，利用斯特林近似[87]：

---

[86]考虑到经典粒子是可以辨别的，所以不同能级间每交换一次粒子，都对应一个新的分布，相同能级内交换粒子导致新的分布由于在计算Ω^{BE}_i时已经考虑过，所以在这里就不必重复计算了，所以这里需要乘以因子$\frac{N!}{\prod\limits_i n_i!}$

[87]斯特林近似：$\ln n!=\ln1+\ln2+...+\ln n$，当$n\to\infty$时，$\ln n!\approx\lim\limits_{x=n\to\infty}\int_1^x\ln x dx$
即：$\ln x!=\int_1^x\ln x dx=[x\ln x]_1^x-\int_1^x x d\ln x=x\ln x-\int_1^x dx=x\ln x-x+1$
所以：当$x\to\infty$，$\ln x!=x\ln x-x$

$\ln\Omega_i^{FD}=\ln\frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!}=\ln g_i!-\ln n_i!-\ln(g_i-n_i)!$
$\approx g_i\ln g_i-g_i-n_i\ln n_i+n_i-(g_i-n_i)\ln(g_i-n_i)+(g_i-n_i)$
$=g_i\ln g_i-n_i\ln n_i-(g_i-n_i)\ln(g_i-n_i)$

$\frac{\partial\ln\Omega_i^{FD}}{\partial n_i}=\frac{\partial}{\partial n_i}\left[g_i\ln g_i-n_i\ln n_i-(g_i-n_i)\ln(g_i-n_i)\right]$
$=-\left[\ln n_i+1-\ln(g_i-n_i)-1\right]=\left[\ln(g_i-n_i)-\ln n_i\right]=\ln\frac{g_i-n_i}{n_i}$

所以：$\delta\left[\ln\Omega_{\{n_i\}}^{FD}-\alpha\sum_i n_i-\beta\sum_i\varepsilon_i n_i\right]=\sum_i\delta n_i\left[\ln\frac{g_i-n_i}{n_i}-\alpha-\beta\varepsilon_i\right]=0$

即：$\left[\ln\frac{g_i-n_i}{n_i}-\alpha-\beta\varepsilon_i\right]=0$，所以：$\ln\frac{g_i-n_i}{n_i}=\alpha+\beta\varepsilon_i$，$\frac{g_i-n_i}{n_i}=\frac{g_i}{n_i}-1=\exp\left[\alpha+\beta\varepsilon_i\right]$

所以：$\langle n_i\rangle_{FD}=\frac{g_i}{\exp(\alpha+\beta\varepsilon_i)+1}$，定义：$\beta=\frac{1}{k_BT}$，$\alpha=-\frac{\mu}{k_BT}=-\mu\beta$

得到费米-狄拉克统计：

$$\langle n_i\rangle_{FD}=\frac{g_i}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}\right)+1}\tag{294}$$

§33.2.2 玻色-爱因斯坦统计

$\ln\Omega_i^{BE}=\ln\frac{(g_i+n_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!}=\ln(g_i+n_i-1)!-\ln n_i!-\ln(g_i-1)!$
$\approx(g_i+n_i-1)\ln(g_i+n_i-1)-n_i\ln n_i-(g_i-1)\ln(g_i-1)$

$\frac{\partial\ln\Omega_i^{BE}}{\partial n_i}=\frac{\partial}{\partial n_i}\left[(g_i+n_i-1)\ln(g_i+n_i-1)-n_i\ln n_i-(g_i-1)\ln(g_i-1)\right]$
$=\ln(g_i+n_i-1)-\ln n_i=\ln\frac{g_i+n_i-1}{n_i}$

$\ln\frac{g_i+n_i-1}{n_i}=\alpha+\beta\varepsilon_i$, 所以：$\frac{g_i+n_i-1}{n_i}\approx\frac{g_i+n_i}{n_i}=\exp\left[\alpha+\beta\varepsilon_i\right]$ （$g_i\gg n_i\gg1$）

得到玻色-爱因斯坦统计：

$$\langle n_i\rangle_{BE}=\frac{g_i}{\exp(\alpha+\beta\varepsilon_i)-1}=\frac{g_i}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}\right)-1}\tag{295}$$

§33.2.3 玻尔兹曼-麦克斯韦统计

$\ln\Omega_{\{n_i\}}^{BM}=\ln N!\prod_i\frac{g_i^{n_i}}{n_i!}=\ln N!+\sum_i\ln\frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$

$\delta\left[\ln\Omega_{\{n_i\}}^{BM}-\alpha\sum_i n_i-\beta\sum_i\varepsilon_i n_i\right]=\delta\left[\ln N!+\sum_i\ln\frac{g_i^{n_i}}{n_i!}-\alpha\sum_i n_i-\beta\sum_i\varepsilon_i n_i\right]$
$=\sum_i\delta n_i\left[\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\ln\frac{g_i^{n_i}}{n_i!}\right)-\alpha-\beta\varepsilon_i\right]=0$

$\ln \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = n_i \ln g_i - \ln n_i! \approx n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i$

所以：$\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\ln \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}\right) = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i\right) = \ln g_i - \ln n_i = \ln \frac{g_i}{n_i}$

$\ln \frac{g_i}{n_i} = \alpha + \beta\varepsilon_i$，得到玻尔兹曼-麦克斯韦统计：

$$\langle n_i \rangle_{BM} = \frac{g_i}{\exp\left[\alpha + \beta\varepsilon_i\right]} = \frac{g_i}{\exp\left[\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right]} \tag{296}$$

§33.3 费米气体

考虑无相互作用费米子的集合,

$N = \sum_i \langle n_i \rangle_{FD} = \sum_i \frac{g_i}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right)+1}$

如果能级很密，可以把求和换为积分；

$N = \int_0^\infty f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon$

其中：$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right)+1}$，$D(\varepsilon) = \frac{dg}{d\varepsilon}$为态密度。

$$\lim_{T\to 0} f(\varepsilon) = \begin{cases} 0, \varepsilon > \mu \\ \frac{1}{2}, \varepsilon = \mu \\ 1, \varepsilon < \mu \end{cases}$$

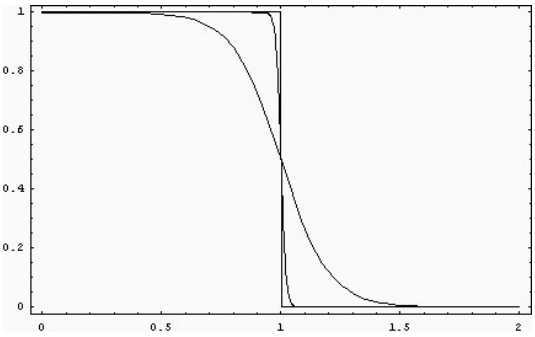


图 78: 不同温度下费米-狄拉克分布函数$f(\varepsilon)$

费米气体在$T \to 0$（基态）时，最多填充到$\varepsilon = \mu$处，这个数值叫费米能ε_F。无相互作用费米子能量可表示为：$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$；动量空间中，费米气体基态是以$k_F = \frac{\sqrt{2m\varepsilon_F}}{\hbar}$为半径的球体，半径$k_F$所张成球面称为费米面。当$T \neq 0$时，根据分布函数$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right)+1}$知道，费米面附近$\Delta\varepsilon \sim k_B T$的费米子将偏离满占据，从而出现“空穴”，因此只有$k_B T$壳层附近的电子才会对跃迁过

程有贡献。

§33.4 费米液体

如果在无相互作用费米子（电子）之间引入弱的相互作用，使原有系统能级不发生本质性改变；我们将得到所谓的费米液体[88]。在费米液体中，由于费米子间存在不可忽略的相互作用，我们无法把单个费米子的运动从系统整体运动中分离开来，独立粒子的图象不再严格适用，费米子能量无法表示为$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$的形式。但由于系统能级未发生本质性改变，独立粒子的图象仍近似成立，为区别于严格意义上的独立粒子，我们称之为准粒子。费米液体可以使用准粒子概念进行描述，准粒子之间可看作是"无相互作用"的，准粒子数目与系统中原有费米子数目相等。准粒子可认为是在所有费米子的平均场中运动的粒子，因此仍具有确定能量ε和动量p，但粒子的有效质量将发生改变$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$，同时准粒子的寿命$\tau$也将发生改变。

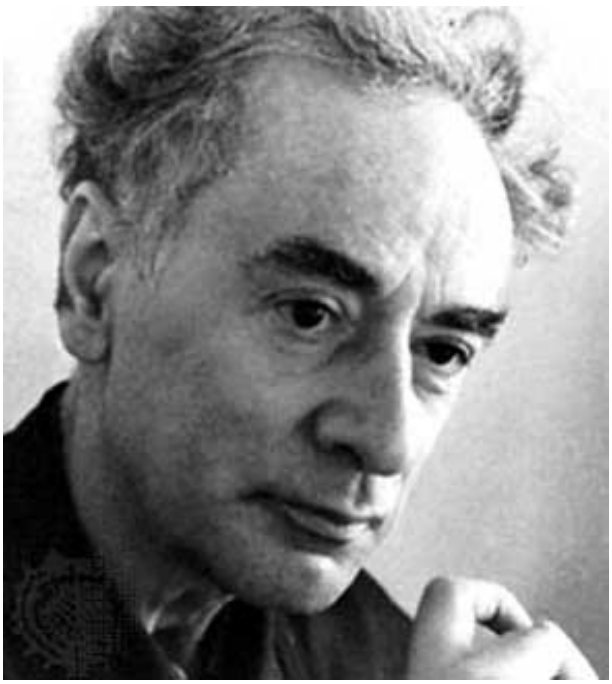


图 79: 朗道

准粒子图象适用的物理条件： 准粒子图象下，费米面概念仍然有效，为保证费米面的"清晰性"和"稳定性"，准粒子能量的不确定度应远小于热涨落能量：$\delta\varepsilon \sim \frac{\hbar}{\tau} \ll k_B T$;

其中τ：准粒子寿命，应反比于准粒子的跃迁速率。跃迁速率正比于跃迁过程末态的数目（$\propto k_B T$），同时也正比于跃迁过程初态的数目（$\propto k_B T$）。所以：$\frac{1}{\tau} \sim A \sim (k_B T)^2$，$A$表示跃迁速率。

[88]参考朗道《统计物理学II》第1章

由于一般金属$T_F \gg T$（$T_F \sim 10^5 K$），所以$(k_BT)^2$可看作是二阶小量，k_BT可看作是一阶小量。所以：$\delta\varepsilon \sim \frac{\hbar}{\tau} \sim \hbar(k_BT)^2 \ll k_BT$总能满足。准粒子图象适用，费米液体理论有效。费米液体/气体理论是关于金属理论的关键，金属输运性质（电导率、热导率、热电势等）是由费米面附近k_BT薄层内电子的性质决定的。

如果电子之间相互作用很强，被称为“强关联电子系统”问题，需要使用非费米液体理论（Non-Fermi Liquid）去处理。“强关联电子系统”问题的研究是理论凝聚态物理的重点，被喻为是物理学皇冠上的一颗明珠，一般用“量子场论”和“计算机数值计算”等方法进行研究。“高温超导理论”就属于典型的“强关联电子系统”问题。

习题

1. 证明$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z = i$；

2. 求在自旋态$\chi_{\frac{1}{2}}(s_z)$中，$\hat{S}_x$和$\hat{S}_y$的测不准关系：

$$\overline{(\Delta S_x)^2}\cdot\overline{(\Delta S_y)^2} = ?$$

3. 求$S_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, S_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$的本征值和所属的本征函数。

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。

5. 设氢原子的状态是：

$$\psi = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}R_{21}(r) & Y_{11}(\theta,\varphi) \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}R_{21}(r) & Y_{10}(\theta,\varphi) \end{pmatrix}$$

(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：$\hat{M} = -\frac{e}{2\mu}\hat{L} - \frac{e}{\mu}\hat{S}$的$z$分量的平均值(用玻尔磁子表示)。

6. 一体系由三个全同玻色子组成，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？

7. 证明$\chi_S^{(1)}, \chi_S^{(2)}, \chi_S^{(3)}$和$\chi_A$组成正交归一系。

8. 质量为m的一个粒子在边长为a立方盒子中运动，粒子所受势能由下式给出：

$$V = \begin{cases} 0, x \in (0,a)\,; y \in (0,a)\,; z \in (0,a) \\ \infty, others \end{cases}$$

(1)求系统基态能量、第一激发态能量，及基态与第一激发态简并度。

(2)假设有两个电子在方盒中运动，不考虑电子间相互作用，系统基态能是多少？并写出归一化系统基态波函数（提示：要考虑电子自旋）；

(3)假设有两个玻色子在方盒中运动，不考虑玻色子间相互作用，系统基态能是多少？并写出归一化系统基态波函数；

9. 电子在均匀磁场中运动，假设磁场沿正z方向：$\vec{B} = B\hat{e}_z$，电子自旋为1/2，质量为m，电荷为e，磁矩为：$\vec{\mu} = -g_s\frac{e}{2m}\vec{S}$，（$g_s = 2$）。自旋用泡利矩阵$\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}$表示；

(1)求自旋在均匀磁场中的哈密顿量，并写出自旋的运动方程：$i\hbar\frac{\partial\chi}{\partial t} = \hat{H}\chi$

(2)在$\hat{\sigma}_z$表象中求解，自旋波函数可表示为：$\chi=\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}=a\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+b\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=a\chi_{\uparrow}+b\chi_{\downarrow}$，并满足归一条件：$|a|^2+|b|^2=1$；假设$t=0$，$\chi_0=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$，求时刻$t$，波函数$\chi(t)$的表达式；

(3)求时刻t，自旋的平均值：$\langle S(t)\rangle=\frac{\hbar}{2}\langle\sigma(t)\rangle=\frac{\hbar}{2}\langle\chi(t)|\hat{\sigma}|\chi(t)\rangle=\frac{\hbar}{2}\chi^{+}(t)\hat{\sigma}\chi(t)$；

(4)求时刻t，自旋延y方向取值为$-\frac{\hbar}{2}$的几率是多少？

10. 金属中导电电子可作为“自由电子”处理，其色散律为抛物线型的, $E_k=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$。电子在磁场$H$中，不同自旋所具备的磁场能不同，因此将导致不同自旋的电子数目及其态密度不同。

(1)考虑3维情形，求：$\frac{D_{\uparrow}(E_F)-D_{\downarrow}(E_F)}{D_{\uparrow}(E_F)+D_{\downarrow}(E_F)}=?$, $\frac{N_{\uparrow}-N_{\downarrow}}{N_{\uparrow}+N_{\downarrow}}=?$

(2)考虑2维情形，$\frac{D_{\uparrow}(E_F)-D_{\downarrow}(E_F)}{D_{\uparrow}(E_F)+D_{\downarrow}(E_F)}=?$, $\frac{N_{\uparrow}-N_{\downarrow}}{N_{\uparrow}+N_{\downarrow}}=?$

(这里D表示态密度，E_F表示电子费米能。)

附录

A One Hundred Years of Quantum Physics

by: Daniel Kleppner and Roman Jackiw

An informed list of the most profound scientific developments of the 20th century is likely to include general relativity, quantum mechanics, big bang cosmology, the unraveling of the genetic code, evolutionary biology, and perhaps a few other topics of the reader's choice. Among these, quantum mechanics is unique because of its profoundly radical quality. Quantum mechanics forced physicists to reshape their ideas of reality, to rethink the nature of things at the deepest level, and to revise their concepts of position and speed, as well as their notions of cause and effect.

Although quantum mechanics was created to describe an abstract atomic world far removed from daily experience, its impact on our daily lives could hardly be greater. The spectacular advances in chemistry, biology, and medicine–and in essentially every other science–could not have occurred without the tools that quantum mechanics made possible. Without quantum mechanics there would be no global economy to speak of, because the electronics revolution that brought us the computer age is a child of quantum mechanics. So is the photonics revolution that brought us the Information Age. The creation of quantum physics has transformed our world, bringing with it all the benefits–and the risks–of a scientific revolution.

Unlike general relativity, which grew out of a brilliant insight into the connection between gravity and geometry, or the deciphering of DNA, which unveiled a new world of biology, quantum mechanics did not spring from a single step. Rather, it was created in one of those rare concentrations of genius that occur from time to time in history. For 20 years after their introduction, quantum ideas were so confused that there was little basis for progress; then a small group of physicists created quantum mechanics in three tumultuous years. These scientists were troubled by what they were doing and in some cases distressed by what they had done.

The unique situation of this crucial yet elusive theory is perhaps best summarized by the following observation: Quantum theory is the most precisely tested and most successful theory in the history of science. Nevertheless, not only was quantum mechanics deeply disturbing to its founders, today–75 years after the theory was essentially cast in its current form–some of the luminaries of science remain dissatisfied with its foundations and its interpretation, even as they acknowledge its stunning power.

This year marks the 100th anniversary of Max Planck's creation of the quantum concept. In his seminal paper on thermal radiation, Planck hypothesized that the total energy of a vibrating system cannot be changed continuously. Instead, the energy must jump from one value to another in discrete steps, or quanta, of energy. The idea of energy quanta was so radical that Planck let it lay

fallow. Then, Einstein, in his wonder year of 1905, recognized the implications of quantization for light. Even then the concept was so bizarre that there was little basis for progress. Twenty more years and a fresh generation of physicists were required to create modern quantum theory.

To understand the revolutionary impact of quantum physics one need only look at prequantum physics. From 1890 to 1900, physics journals were filled with papers on atomic spectra and essentially every other measurable property of matter, such as viscosity, elasticity, electrical and thermal conductivity, coefficients of expansion, indices of refraction, and thermoelastic coefficients. Spurred by the energy of the Victorian work ethic and the development of ever more ingenious experimental methods, knowledge accumulated at a prodigious rate.

What is most striking to the contemporary eye, however, is that the compendious descriptions of the properties of matter were essentially empirical. Thousands of pages of spectral data listed precise values for the wavelengths of the elements, but nobody knew why spectral lines occurred, much less what information they conveyed. Thermal and electrical conductivities were interpreted by suggestive models that fitted roughly half of the facts. There were numerous empirical laws, but they were not satisfying. For instance, the Dulong-Petit law established a simple relation between specific heat and the atomic weight of a material. Much of the time it worked; sometimes it didn't. The masses of equal volumes of gas were in the ratios of integers–mostly. The Periodic Table, which provided a key organizing principle for the flourishing science of chemistry, had absolutely no theoretical basis.

Among the greatest achievements of the revolution is this: Quantum mechanics has provided a quantitative theory of matter. We now understand essentially every detail of atomic structure; the Periodic Table has a simple and natural explanation; and the vast arrays of spectral data fit into an elegant theoretical framework. Quantum theory permits the quantitative understanding of molecules, of solids and liquids, and of conductors and semiconductors. It explains bizarre phenomena such as superconductivity and superfluidity, and exotic forms of matter such as the stuff of neutron stars and Bose-Einstein condensates, in which all the atoms in a gas behave like a single superatom. Quantum mechanics provides essential tools for all of the sciences and for every advanced technology.

Quantum physics actually encompasses two entities. The first is the theory of matter at the atomic level: quantum mechanics. It is quantum mechanics that allows us to understand and manipulate the material world. The second is the quantum theory of fields. Quantum field theory plays a totally different role in science, to which we shall return later.

§1.1 Quantum Mechanics

The clue that triggered the quantum revolution came not from studies of matter but from a problem in radiation. The specific challenge was to under-

stand the spectrum of light emitted by hot bodies: blackbody radiation. The phenomenon is familiar to anyone who has stared at a fire. Hot matter glows, and the hotter it becomes the brighter it glows. The spectrum of the light is broad, with a peak that shifts from red to yellow and finally to blue (although we cannot see that) as the temperature is raised.

It should have been possible to understand the shape of the spectrum by combining concepts from thermodynamics and electromagnetic theory, but all attempts failed. However, by assuming that the energies of the vibrating electrons that radiate the light are quantized, Planck obtained an expression that agreed beautifully with experiment. But as he recognized all too well, the theory was physically absurd, "an act of desperation," as he later described it.

Planck applied his quantum hypothesis to the energy of the vibrators in the walls of a radiating body. Quantum physics might have ended there if in 1905 a novice–Albert Einstein–had not reluctantly concluded that if a vibrator's energy is quantized, then the energy of the electromagnetic field that it radiates–light–must also be quantized. Einstein thus imbued light with particlelike behavior, notwithstanding that James Clerk Maxwell's theory, and over a century of definitive experiments, testified to light's wave nature. Experiments on the photoelectric effect in the following decade revealed that when light is absorbed its energy actually arrives in discrete bundles, as if carried by a particle. The dual nature of light–particlelike or wavelike depending on what one looks for–was the first example of a vexing theme that would recur throughout quantum physics. The duality constituted a theoretical conundrum for the next 20 years.

The first step toward quantum theory had been precipitated by a dilemma about radiation. The second step was precipitated by a dilemma about matter. It was known that atoms contain positively and negatively charged particles. But oppositely charged particles attract. According to electromagnetic theory, therefore, they should spiral into each other, radiating light in a broad spectrum until they collapse.

Once again, the door to progress was opened by a novice: Niels Bohr. In 1913, Bohr proposed a radical hypothesis: Electrons in an atom exist only in certain stationary states, including a ground state. Electrons change their energy by "jumping" between the stationary states, emitting light whose wavelength depends on the energy difference. By combining known laws with bizarre assumptions about quantum behavior, Bohr swept away the problem of atomic stability. Bohr's theory was full of contradictions, but it provided a quantitative description of the spectrum of the hydrogen atom. He recognized both the success and the shortcomings of his model. With uncanny foresight, he rallied physicists to create a new physics. His vision was eventually fulfilled, although it took 12 years and a new generation of young physicists.

At first, attempts to advance Bohr's quantum ideas–the so-called old quantum theory–suffered one defeat after another. Then a series of developments totally changed the course of thinking.

In 1923 Louis de Broglie, in his Ph.D. thesis, proposed that the particle

behavior of light should have its counterpart in the wave behavior of particles. He associated a wavelength with the momentum of a particle: The higher the momentum the shorter the wavelength. The idea was intriguing, but no one knew what a particle's wave nature might signify or how it related to atomic structure. Nevertheless, de Broglie's hypothesis was an important precursor for events soon to take place.

In the summer of 1924, there was yet another precursor. Satyendra N. Bose proposed a totally new way to explain the Planck radiation law. He treated light as if it were a gas of massless particles (now called photons) that do not obey the classical laws of Boltzmann statistics but behave according to a new type of statistics based on particles' indistinguishable nature. Einstein immediately applied Bose's reasoning to a real gas of massive particles and obtained a new law–to become known as the Bose-Einstein distribution–for how energy is shared by the particles in a gas. Under normal circumstances, however, the new and old theories predicted the same behavior for atoms in a gas. Einstein took no further interest, and the result lay undeveloped for more than a decade. Still, its key idea, the indistinguishability of particles, was about to become critically important.

Suddenly, a tumultuous series of events occurred, culminating in a scientific revolution. In the 3-year period from January 1925 to January 1928:

- Wolfgang Pauli proposed the exclusion principle, providing a theoretical basis for the Periodic Table.
- Werner Heisenberg, with Max Born and Pascual Jordan, discovered matrix mechanics, the first version of quantum mechanics. The historical goal of understanding electron motion within atoms was abandoned in favor of a systematic method for organizing observable spectral lines.
- Erwin Schrödinger invented wave mechanics, a second form of quantum mechanics in which the state of a system is described by a wave function, the solution to Schrödinger's equation. Matrix mechanics and wave mechanics, apparently incompatible, were shown to be equivalent.
- Electrons were shown to obey a new type of statistical law, Fermi-Dirac statistics. It was recognized that all particles obey either Fermi-Dirac statistics or Bose-Einstein statistics, and that the two classes have fundamentally different properties.
- Heisenberg enunciated the Uncertainty Principle.
- Paul A. M. Dirac developed a relativistic wave equation for the electron that explained electron spin and predicted antimatter.
- Dirac laid the foundations of quantum field theory by providing a quantum description of the electromagnetic field.
- Bohr announced the complementarity principle, a philosophical principle that helped to resolve apparent paradoxes of quantum theory, particularly wave-particle duality.

The principal players in the creation of quantum theory were young. In 1925, Pauli was 25 years old, Heisenberg and Enrico Fermi were 24, and Dirac and Jordan were 23. Schrödinger, at age 36, was a late bloomer. Born and Bohr were older still, and it is significant that their contributions were largely interpretative. The profoundly radical nature of the intellectual achievement is revealed by Einstein's reaction. Having invented some of the key concepts that led to quantum theory, Einstein rejected it. His paper on Bose-Einstein statistics was his last contribution to quantum physics and his last significant contribution to physics.

That a new generation of physicists was needed to create quantum mechanics is hardly surprising. Lord Kelvin described why in a letter to Bohr congratulating him on his 1913 paper on hydrogen. He said that there was much truth in Bohr's paper, but he would never understand it himself. Kelvin recognized that radically new physics would need to come from unfettered minds.

In 1928, the revolution was finished and the foundations of quantum mechanics were essentially complete. The frenetic pace with which it occurred is revealed by an anecdote recounted by the late Abraham Pais in Inward Bound. In 1925, the concept of electron spin had been proposed by Samuel Goudsmit and George Uhlenbeck. Bohr was deeply skeptical. In December, he traveled to Leiden, the Netherlands, to attend the jubilee of Hendrik A. Lorentz's doctorate. Pauli met the train at Hamburg, Germany, to find out Bohr's opinion about the possibility of electron spin. Bohr said the proposal was "very, very interesting," his well-known put-down phrase. Later at Leiden, Einstein and Paul Ehrenfest met Bohr's train, also to discuss spin. There, Bohr explained his objection, but Einstein showed a way around it and converted Bohr into a supporter. On his return journey, Bohr met with yet more discussants. When the train passed through Göttingen, Germany, Heisenberg and Jordan were waiting at the station to ask his opinion. And at the Berlin station, Pauli was waiting, having traveled especially from Hamburg. Bohr told them all that the discovery of electron spin was a great advance.

The creation of quantum mechanics triggered a scientific gold rush. Among the early achievements were these: Heisenberg laid the foundations for atomic structure theory by obtaining an approximate solution to Schrödinger's equation for the helium atom in 1927, and general techniques for calculating the structures of atoms were created soon after by John Slater, Douglas Rayner Hartree, and Vladimir Fock. The structure of the hydrogen molecule was solved by Fritz London and Walter Heitler; Linus Pauling built on their results to found theoretical chemistry. Arnold Sommerfeld and Pauli laid the foundations of the theory of electrons in metals, and Felix Bloch created band structure theory. Heisenberg explained the origin of ferromagnetism. The enigma of the random nature of radioactive decay by alpha particle emission was explained in 1928 by George Gamow, who showed that it occurs by quantum- mechanical tunneling. In the following years Hans Bethe laid the foundations for nuclear physics and explained the energy source of stars. With these developments atomic, molecular, solid state, and nuclear physics entered the modern age.

§1.2 Controversy and Confusion

Alongside these advances, however, fierce debates were taking place on the interpretation and validity of quantum mechanics. Foremost among the protagonists were Bohr and Heisenberg, who embraced the new theory, and Einstein and Schrödinger, who were dissatisfied. To appreciate the reasons for such turmoil, one needs to understand some of the key features of quantum theory, which we summarize here. (For simplicity, we describe the Schrödinger version of quantum mechanics, sometimes called wave mechanics.)

Fundamental description: the wave function. The behavior of a system is described by Schrödinger's equation. The solutions to Schrödinger's equation are known as wave functions. The complete knowledge of a system is described by its wave function, and from the wave function one can calculate the possible values of every observable quantity. The probability of finding an electron in a given volume of space is proportional to the square of the magnitude of the wave function. Consequently, the location of the particle is "spread out" over the volume of the wave function. The momentum of a particle depends on the slope of the wave function: The greater the slope, the higher the momentum. Because the slope varies from place to place, momentum is also "spread out." The need to abandon a classical picture in which position and velocity can be determined with arbitrary accuracy in favor of a blurred picture of probabilities is at the heart of quantum mechanics.

Measurements made on identical systems that are identically prepared will not yield identical results. Rather, the results will be scattered over a range described by the wave function. Consequently, the concept of an electron having a particular location and a particular momentum loses its foundation. The Uncertainty Principle quantifies this: To locate a particle precisely, the wave function must be sharply peaked (that is, not spread out). However, a sharp peak requires a steep slope, and so the spread in momentum will be great. Conversely, if the momentum has a small spread, the slope of the wave function must be small, which means that it must spread out over a large volume, thereby portraying the particle's location less exactly.

Waves can interfere. Their heights add or subtract depending on their relative phase. Where the amplitudes are in phase, they add; where they are out of phase, they subtract. If a wave can follow several paths from source to receiver, as a light wave undergoing two-slit interference, then the illumination will generally display interference fringes. Particles obeying a wave equation will do likewise, as in electron diffraction. The analogy seems reasonable until one inquires about the nature of the wave. A wave is generally thought of as a disturbance in a medium. In quantum mechanics there is no medium, and in a sense there is no wave, as the wave function is fundamentally a statement of our knowledge of a system.

Symmetry and identity. A helium atom consists of a nucleus surrounded by two electrons. The wave function of helium describes the position of each electron. However, there is no way of distinguishing which electron is which. Consequently, if the electrons are switched the system must look the same, which is to say the probability of finding the electrons in given positions is unchanged.

Because the probability depends on the square of the magnitude of the wave function, the wave function for the system with the interchanged particles must be related to the original wave function in one of two ways: Either it is identical to the original wave function, or its sign is simply reversed, i.e., it is multiplied by a factor of -1. Which one is it?

One of the astonishing discoveries in quantum mechanics is that for electrons the wave function always changes sign. The consequences are dramatic, for if two electrons are in the same quantum state, then the wave function has to be its negative opposite. Consequently, the wave function must vanish. Thus, the probability of finding two electrons in the same state is zero. This is the Pauli exclusion principle. All particles with half-integer spin, including electrons, behave this way and are called fermions. For particles with integer spin, including photons, the wave function does not change sign. Such particles are called bosons. Electrons in an atom arrange themselves in shells because they are fermions, but light from a laser emerges in a single superintense beam–essentially a single quantum state–because light is composed of bosons. Recently, atoms in a gas have been cooled to the quantum regime where they form a Bose-Einstein condensate, in which the system can emit a superintense matter beam–forming an atom laser.

These ideas apply only to identical particles, because if different particles are interchanged the wave function will certainly be different. Consequently, particles behave like fermions or like bosons only if they are totally identical. The absolute identity of like particles is among the most mysterious aspects of quantum mechanics. Among the achievements of quantum field theory is that it can explain this mystery.

What does it mean? Questions such as what a wave function "really is" and what is meant by "making a measurement" were intensely debated in the early years. By 1930, however, a more or less standard interpretation of quantum mechanics had been developed by Bohr and his colleagues, the so-called Copenhagen interpretation. The key elements are the probabilistic description of matter and events, and reconciliation of the wavelike and particlelike natures of things through Bohr's principle of complementarity. Einstein never accepted quantum theory. He and Bohr debated its principles until Einstein's death in 1955.

A central issue in the debates on quantum mechanics was whether the wave function contains all possible information about a system or if there might be underlying factors–hidden variables–that determine the outcome of a particular measurement. In the mid-1960s John S. Bell showed that if hidden variables existed, experimentally observed probabilities would have to fall below certain limits, dubbed "Bell's inequalities." Experiments were carried out by a number of groups, which found that the inequalities were violated. Their collective data came down decisively against the possibility of hidden variables. For most scientists, this resolved any doubt about the validity of quantum mechanics.

Nevertheless, the nature of quantum theory continues to attract attention because of the fascination with what is sometimes described as "quantum weirdness." The weird properties of quantum systems arise from what is known as

entanglement. Briefly, a quantum system, such as an atom, can exist in any one of a number of stationary states but also in a superposition–or sum–of such states. If one measures some property such as the energy of an atom in a superposition state, in general the result is sometimes one value, sometimes another. So far, nothing is weird.

It is also possible, however, to construct a two-atom system in an entangled state in which the properties of both atoms are shared with each other. If the atoms are separated, information about one is shared, or entangled, in the state of the other. The behavior is unexplainable except in the language of quantum mechanics. The effects are so surprising that they are the focus of study by a small but active theoretical and experimental community. The issues are not limited to questions of principle, as entanglement can be useful. Entangled states have already been employed in quantum communication systems, and entanglement underlies all proposals for quantum computation.

§1.3 The Second Revolution

During the frenetic years in the mid-1920s when quantum mechanics was being invented, another revolution was under way. The foundations were being laid for the second branch of quantum physics–quantum field theory. Unlike quantum mechanics, which was created in a short flurry of activity and emerged essentially complete, quantum field theory has a tortuous history that continues today. In spite of the difficulties, the predictions of quantum field theory are the most precise in all of physics, and quantum field theory constitutes a paradigm for some of the most crucial areas of theoretical inquiry.

The problem that motivated quantum field theory was the question of how an atom radiates light as its electrons "jump" from excited states to the ground state. Einstein proposed such a process, called spontaneous emission, in 1916, but he had no way to calculate its rate. Solving the problem required developing a fully relativistic quantum theory of electromagnetic fields, a quantum theory of light. Quantum mechanics is the theory of matter. Quantum field theory, as its name suggests, is the theory of fields, not only electromagnetic fields but other fields that were subsequently discovered.

In 1925 Born, Heisenberg, and Jordan published some initial ideas for a theory of light, but the seminal steps were taken by Dirac–a young and essentially unknown physicist working in isolation–who presented his field theory in 1926. The theory was full of pitfalls: formidable calculational complexity, predictions of infinite quantities, and apparent violations of the correspondence principle.

In the late 1940s a new approach to the quantum theory of fields, QED (for quantum electrodynamics), was developed by Richard Feynman, Julian Schwinger, and Sin-Itiro Tomonaga. They sidestepped the infinities by a procedure, called renormalization, which essentially subtracts infinite quantities so as to leave finite results. Because there is no exact solution to the complicated equations of the theory, an approximate answer is presented as a series of terms that become more and more difficult to calculate. Although the terms become

successively smaller, at some point they should start to grow, indicating the breakdown of the approximation. In spite of these perils, QED ranks among the most brilliant successes in the history of physics. Its prediction of the interaction strength between an electron and a magnetic field has been experimentally confirmed to a precision of two parts in 1,000,000,000,000.

Notwithstanding its fantastic successes, QED harbors enigmas. The view of empty space–the vacuum–that the theory provides initially seems preposterous. It turns out that empty space is not really empty. Rather, it is filled with small, fluctuating electromagnetic fields. These vacuum fluctuations are essential for explaining spontaneous emission. Furthermore, they produce small but measurable shifts in the energies of atoms and certain properties of particles such as the electron. Strange as they seem, these effects have been confirmed by some of the most precise experiments ever carried out.

At the low energies of the world around us, quantum mechanics is fantastically accurate. But at high energies where relativistic effects come into play, a more general approach is needed. Quantum field theory was invented to reconcile quantum mechanics with special relativity.

The towering role that quantum field theory plays in physics arises from the answers it provides to some of the most profound questions about the nature of matter. Quantum field theory explains why there are two fundamental classes of particles–fermions and bosons–and how their properties are related to their intrinsic spin. It describes how particles–not only photons, but electrons and positrons (antielectrons)–are created and annihilated. It explains the mysterious nature of identity in quantum mechanics–how identical particles are absolutely identical because they are created by the same underlying field. QED describes not only the electron but the class of particles called leptons that includes the muon, the tau meson, and their antiparticles.

Because QED is a theory for leptons, however, it cannot describe more complex particles called hadrons. These include protons, neutrons, and a wealth of mesons. For hadrons, a new theory had to be invented, a generalization of QED called quantum chromodynamics, or QCD. Analogies abound between QED and QCD. Electrons are the constituents of atoms; quarks are the constituents of hadrons. In QED the force between charged particles is mediated by the photon; in QCD the force between quarks is mediated by the gluon. In spite of the parallels, there is a crucial difference between QED and QCD. Unlike leptons and photons, quarks and gluons are forever confined within the hadron. They cannot be liberated and studied in isolation.

QED and QCD are the cornerstones for a grand synthesis known as the Standard Model. The Standard Model has successfully accounted for every particle experiment carried out to date. However, for many physicists the Standard Model is inadequate, because data on the masses, charges, and other properties of the fundamental particles need to be found from experiments. An ideal theory would predict all of these.

Today, the quest to understand the ultimate nature of matter is the focus of an intense scientific study that is reminiscent of the frenzied and miracu-

lous days in which quantum mechanics was created, and whose outcome may be even more far-reaching. The effort is inextricably bound to the quest for a quantum description of gravity. The procedure for quantizing the electromagnetic field that worked so brilliantly in QED has failed to work for gravity, in spite of a half-century of effort. The problem is critical, for if general relativity and quantum mechanics are both correct, then they must ultimately provide a consistent description for the same events. There is no contradiction in the normal world around us, because gravity is so fantastically weak compared to the electrical forces in atoms that quantum effects are negligible and a classical description works beautifully. But for a system such as a black hole where gravity is incredibly strong, we have no reliable way to predict quantum behavior.

One century ago our understanding of the physical world was empirical. Quantum physics gave us a theory of matter and fields, and that knowledge transformed our world. Looking to the next century, quantum mechanics will continue to provide fundamental concepts and essential tools for all of the sciences. We can make such a prediction confidently because for the world around us quantum physics provides an exact and complete theory. However, physics today has this in common with physics in 1900: It remains ultimately empirical– we cannot fully predict the properties of the elementary constituents of matter, we must measure them.

Perhaps string theory–a generalization of quantum field theory that eliminates all infinities by replacing pointlike objects such as the electron with extended objects–or some theory only now being conceived, will solve the riddle. Whatever the outcome, the dream of ultimate understanding will continue to be a driving force for new knowledge, as it has been since the dawn of science. One century from now, the consequences of pursuing that dream will belie our imagination.

B 物理常数表

真空中的光速	$c = 2.99792458 \times 10^8 m \cdot s^{-1}$
电子电荷	$e = 1.60210(2) \times 10^{-19} C$
阿佛加德罗常数	$N_A = 6.02252(9) \times 10^{23} mol^{-1}$
电子静止质量	$m_e = 9.10908(13) \times 10^{-31} kg$
质子静止质量	$m_p = 1.67252(3) \times 10^{-27} kg$
中子静止质量	$m_n = 1.67482(3) \times 10^{-27} kg$
电子荷质比	$\frac{e}{m_e} = 1.758796(6) \times 10^{11} C \cdot kg^{-1}$
普朗克常数	$h = 6.62559(16) \times 10^{-34} J \times s$
精细结构常数	$\alpha = 7.29720(3) \times 10^{-3}$
	$\frac{1}{\alpha} = 137.03886$
里德堡常数	$R_\infty = 1.0973731(1) \times 10^7 m^{-1}$
玻尔半径	$a_0 = 5.29167(2) \times 10^{-11} m$
电子半径	$r_e = 2.81777(4) \times 10^{-15} m$
玻尔磁子	$\mu_B = 9.2732(2) \times 10^{-24} J \cdot T^{-1}$
气体常数	$R_0 = 8.31434(35) J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
玻尔兹曼常数	$k_B = 1.38054(6) \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$