第 1 章　量子力学的诞生[①]

在上世纪末，物理学家中普遍存在一种乐观情绪，认为对复杂纷纭的物理现象本质的认识已经完成. 物理学家们陶醉于 17 世纪建立起来的力学体系，19 世纪建立起来的电动力学以及热力学和统计物理学（这时期的物理学，后来被称为经典（classical）物理学）. 的确，经典物理学曾经对众多的物理现象给出了相当满意而漂亮的描述.

然而自然科学总是在不断发展的. 在充满喜悦的气氛中，一些敏锐的物理学家已逐渐认识到经典物理学理论中潜伏着危机. 本世纪伊始，W. Thomson（Kelvin 勋爵）就指出[②]：经典物理学的上空悬浮着两团乌云. 第一团乌云涉及电动力学中的“以太”（aether）. 当时人们认为电磁场依托于一种固态介质，即“以太”，电磁场量描述的是“以太”的应力. 但是为什么天体能无摩擦地穿行于“以太”之中？为什么无法通过实验测出“以太”本身的运动速度[③]？第二团乌云则涉及物体的比热容，即观测到的物体比热容总是低于经典统计物理学中能量均分定理给出的值. 例如，固体比热容（固体被看成由许多原子组成，诸原子在各自的平衡位置附近作小振动），按能量均分定理，应为 $3R$（$R=(8.314510\pm 8.4\times 10^{-6})$

① 较适合初学者的稍详细的介绍可参阅：F. Hund，《量子理论的发展》（甄长荫，徐辅新译，高等教育出版社，1994）；D. ter Haar，《量子论的诞生》（林辛未，殷传宗译，西南师范大学出版社，1995）.

② Lord Kelvin, 19th Century Clouds over the Dynamical Theory of Heat and Light, *Phil. Mag.* **2**(1901) 1.

③ 对于第一个问题的回答是：电磁场本身就是物质存在的一种形式. 作为实物的（material）“以太”是不存在的. 对后一问题的阐明，则由 A. Einstein 的狭义相对论（1905）给出.

$\times J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$是气体常数)[①],而实验观测值总是低于此值($3R$只是高温极限值,即 Dulong-Petit 值). 又例如双原子分子(具有三个平动自由度,两个转动自由度,还有一个振动自由度,包含动能项和势能项),按能量均分定理,比热容应为$\frac{7}{2}R$. 但在常温下,其观测值为$\frac{5}{2}R$,而当温度$T \to 0K$时,则趋于零. 看来这些问题都涉及到在温度不是很高的情况下体系的部分自由度被冻结的问题. 我们还注意到,Kelvin 的文章中未涉及原子结构的问题,在当时,人们对此问题还很陌生.

20 世纪物理学取得的两个划时代的进展是相对论和量子理论. 相对论的建立从根本上改变了人们原有的空间和时间的概念,并指明了 Newton 力学的适用范围(适用于物体运动速度$v \ll c$,c是真空中的光速). 量子力学的建立,开辟了人们认识微观世界的道路. 原子和分子之谜被揭开了. 物质的属性以及在原子水平上的物质结构这个古老而又基本的问题才原则上得以解决(例如,物体为何有导体、半导体和绝缘体之分? 为何有顺磁体、反磁体和铁磁体之分?等). 在量子力学中,人们找到了化学与物理学的紧密联系(搞清楚了元素周期律和分子键的本质). 大量事实证明,离开了量子理论,任何一门近代物理学科及相关的边缘学科的发展都是不可思议的. 可以毫不夸张地说,没有量子理论的建立,就没有人类的现代物质文明.

1.1 黑体辐射与 Planck 的量子论

任何重大的科学理论的提出,都有其历史必然性. 在时机成熟时(实验技术水平,实验资料的积累,理论的准备等),就会应运而生. 但科学发展的道路又往往是错综复杂的. 通向真理的道路往往

① 根据 1986 年国际科学协会数据委员会推荐的基本物理常数得出.

不是唯一的. 究竟通过怎样的道路,以及在什么问题上首先被突破和被谁突破,则往往具有一定的偶然性和机遇.

量子理论的突破首先出现在黑体辐射能量密度随频率的分布规律上. 1900 年,M. Planck 有机会看到黑体辐射能量密度在红外波段的精密测量结果,了解到 Wien 半经验公式在长波段与观测有明显偏离,他提出了一个两参数公式(后来被人称为 Planck 公式)

$$E_\nu \mathrm{d}\nu = \frac{c_1 \nu^3 \mathrm{d}\nu}{\mathrm{e}^{c_2 \nu / T} - 1}, \tag{1}$$

式中 $E_\nu \mathrm{d}\nu$ 表示在频率范围$(\nu, \nu+\mathrm{d}\nu)$中的黑体辐射能量密度,c_1 与 c_2 是两个参数. Planck 公式在全波段都与观测极为符合. 在高频区,Planck 公式就化为 Wien 公式:

$$E_\nu \mathrm{d}\nu = c_1 \nu^3 \mathrm{e}^{-c_2 \nu / T} \mathrm{d}\nu, \tag{2}$$

两者都与观测吻合. 但在低频区$\left(\mathrm{e}^{c_2 \nu / T} - 1 \approx c_2 \nu / T\right)$,Planck 公式化为

$$E_\nu \mathrm{d}\nu = \frac{c_1}{c_2} T \nu^2 \mathrm{d}\nu, \tag{3}$$

它比 Wien 公式有较大改进. 应当提到,J. W. Rayleigh(1900)以及 J. H. Jeans(1905)曾经根据经典电动力学和统计物理理论得出一个黑体辐射公式

$$E_\nu \mathrm{d}\nu = \frac{8\pi k T}{c^3} \nu^2 \mathrm{d}\nu. \tag{4}$$

A. Einstein 首先注意到 Planck 公式的低频极限式(3)即 Rayleigh-Jeans 公式(4)($c_1/c_2 = 8\pi k/c^3$,k 为 Boltzmann 常数),但 Rayleigh-Jeans 公式在高频极限是发散的,与实验尖锐矛盾.

Planck 提出的如此简单的一个公式,能在全波段与观测结果如此惊人地符合,很难说是偶然的. 人们相信这里必定蕴藏着一个非常重要但尚未被人们揭示出来的科学原理. 经过近两个月的探

索,Planck 发现[①],如作如下假定,则可以从理论上导出他的黑体辐射公式(1). 这假定是:对于一定频率 ν 的辐射,物体只能以 $h\nu$ 为单位吸收或发射它,h 是一个普适常数[②]. 换言之,物体吸收或发射电磁辐射,只能以"量子"(quantum)的方式进行,每个"量子"的能量为

$$\varepsilon = h\nu. \tag{5}$$

从经典力学来看,这种能量不连续的概念是完全不容许的. 所以尽管从这个量子假设可以导出与观测极为符合的 Planck 公式,在相当长一段时间中这个假设并未引起人们的重视.

1.2 光电效应与 Einstein 的光量子

首先注意到量子假设有可能解决经典物理学所碰到的其它困难的是年轻的 A. Einstein. 他(1905)试图用量子假设去说明光电效应中碰到的疑难,提出了光量子(light quantum)概念[③]. 他认为辐射场就是由光量子组成. 每一个光量子的能量 E 与辐射的频率 ν 的关系是

$$E = h\nu. \tag{6}$$

他还根据他同年提出的相对论中给出的光的动量和能量的关系 $p = E/c$,提出光量子的动量 p 与辐射的波长 $\lambda(=c/\nu)$ 有下列关系

$$p = h/\lambda. \tag{7}$$

采用光量子概念之后,光电效应中出现的疑难立即迎刃而解. 当光照射到金属表面时,一个光量子的能量可以立刻被金属中的自由电子吸收[④]. 但只当入射光的频率足够大(即每个光量子的能

---

① M. Planck, *Ann. der Physik*, 4(1901),553.

② $h = 6.626\times10^{-27}$ erg·s $= 6.626\times10^{-34}$ J·s. 见常用物理常数简表(本书 p. 382).

③ A. Einstein, *Ann. der Physik*, **17**(1905),132.

④ 两个或多个光量子同时被一个电子吸收的几率是微不足道的,实际上极难观测到.

量足够大)时,电子才可能克服脱出功 A 而逸出金属表面.逸出电子的动能为

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - A. \tag{8}$$

由此可以看出,当 $\nu<\nu_0=A/h$ 时,电子的能量不足以克服金属表面的吸引力而逸出,因而观测不到光电子.这个 ν_0 即临界频率.由式(8)还可以看出,光电子的动能只依赖于照射光的频率 ν,而不依赖于照射光的强度(它只影响光电流的强度,即光电子的流强).上述两个现象都是光的经典电磁波理论所无法解释的.

Einstein 以及 P. J. W. Debye(1907)还进一步把能量不连续的概念应用于固体中原子的振动,成功地解决了当温度 $T\to 0$K 时固体比热容趋于零的现象.到此,Planck 提出的能量不连续的概念才普遍引起物理学家的注意.一些人开始用它来思考经典物理学碰到的其它重大疑难问题.其中最突出的就是原子结构与原子光谱的问题.

1.3 原子结构与 Bohr 的量子论

J. J. Thomson(1896)发现电子后,曾经(1904)提出过如下原子模型:正电荷均匀分布于原子中(原子半径$\sim 10^{-8}$ cm),而电子则以某种规则排列镶嵌其中.1911 年 E. Rutherford 根据 α 粒子对原子散射中出现的大角度偏转现象(Thomson 模型对此完全无法解释),提出了原子的"有核模型":原子的正电荷以及几乎全部的质量集中在原子中心很小的区域中(半径$<10^{-12}$ cm),形成原子核,而电子则围绕原子核旋转(类似行星绕太阳旋转).此模型可以很好地解释 α 粒子的大角度偏转,但却遇到了两大难题:(1) 原子的大小的问题.19 世纪统计物理学的研究表明,原子的大小约为10^{-8} cm.在 Thomson 模型中,根据电子排列的空间构形的稳定性,可以找到一个合理的特征长度.而在经典物理的框架中来考虑

Rutherford 模型，却找不到一个合理的特征长度. 根据电子质量 m_e 和电荷 e，在经典电动力学中可以找到一个特征长度，即 $r_c=e^2/m_ec^2\approx 2.8\times10^{-13}$ cm （经典电子半径). 但 $r_c\ll10^{-8}$ cm，完全不适合用于表征原子大小. 何况原子中电子速度 $v\ll c$，光速 c 不应出现在原子的特征长度中. (2) 原子的稳定性问题. 电子围绕原子核旋转的运动是加速运动，按照经典电动力学，电子将不断辐射能量而减速，轨道半径会不断缩小，最后将掉到原子核上去，原子随之塌缩. 此外，Rutherford 模型原子对于外界粒子的碰撞也是很不稳定的. 但现实世界表明，原子稳定地存在于自然界. 矛盾尖锐地摆在人们面前. 如何解决呢？

此时，丹麦年轻物理学家 N. Bohr 有机会 (1912) 来到 Rutherford 的实验室，深深为此矛盾所吸引. 从上述矛盾的分析中他深刻地认识到，在原子世界中必须背离经典电动力学，必须采用新的观念，他一开始就深信作用量子 (quantum of action) h 是解决原子结构问题的关键. 如把 h 引进 Rutherford 模型中，按照量纲分析，可找到如下特征长度

$$a=\hbar^2/m_ee^2\approx 0.53\times10^{-8}\,\text{cm} \tag{9}$$

(后来人们称之为 Bohr 半径). 在解决原子的稳定性的过程中，Bohr 有机会 (1913 年初) 了解到原子线状光谱的规律 (氢原子光谱的 Balmer 线系，光谱的组合规则等)，找到了原子光谱与原子结构之间的本质联系，终于提出了他的原子的量子论①. 这理论包含了下列两个极为重要的概念 (假定)，它们是对大量实验事实的深刻的概括：

(1) 原子能够，而且只能够稳定地存在于与分立的能量 (E_1, E_2, …) 相应的一系列的状态中. 这些状态称为定态 (stationary state). 因此，原子能量的任何变化，包括吸收或发射电磁辐射，都

① N. Bohr, *Phil. Mag.* **26**(1913). 1, 471, 857.

只能在两个定态之间以跃迁(transition)的方式进行.

(2) 原子在两个定态(分别属于能级 E_n 和 E_m,设 $E_n>E_m$)跃迁时,发射或吸收的电磁辐射的频率 ν 由下式给出

$$h\nu = E_n - E_m \quad \text{(频率条件)}. \tag{10}$$

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

如果说原子能量量子化概念还可以从 Planck-Einstein 的光量子论中找到某种启示,定态和量子跃迁概念以及频率条件则是 Bohr 很了不起的创见,是他对原子稳定性和原子线光谱规律作深入分析后概括出来的. 按照经典电动力学,具有特征频率 ν_c 的荷电体系所发射出的电磁辐射的频率应为 $n\nu_c(n=1,2,3,\cdots)$,即总是特征频率的整数倍. Bohr 的重要贡献在于把原子线状光谱与原子在两个定态之间的量子跃迁联系起来,即把原子辐射的频率与两个定态能量之差联系起来. 这就抓住了原子光谱的组合规则的本质. 组合规则($\tilde{\nu}=\nu/c$,波数)

$$\tilde{\nu}_{mn} = T(m) - T(n) \tag{11}$$

正是频率条件(10)的反映. 光谱项是与原子的分立的定态能量联系在一起的,$T(n)=-E_n/hc$,其物理意义就十分清楚了.

当然,仅仅根据 Bohr 的两条基本假定还不能把原子的分立能级定量地确定下来. Bohr 解决这个问题的指导思想是对应原理(correspondence principle),即大量子数极限下,量子体系的行为将趋于与经典体系相同. 他根据对应原理的思想,求出了氢原子的能级公式

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2 n^2} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1,2,3,\cdots \tag{12}$$

($\hbar=h/2\pi$). 因此从 $E_n \to E_m(E_n>E_m)$ 的跃迁发出的光谱线的波数为

$$\tilde{\nu}_{mn} = (E_n - E_m)/hc = R_\infty\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right), \tag{13}$$

式中 R_∞ 为 Rydberg 常数

$$R_\infty = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c}, \tag{14}$$

根据当时已测出的 m,e,c,h 的值计算出的 R_∞，与光谱分析中定出的 Rydberg 常数相当符合. 式(13)中取 $m=2$，有

$$\tilde{\nu}_{2n} = R_\infty\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 3,4,5,\cdots, \tag{15}$$

就给出氢原子可见光谱中的 Balmer 线系公式. 取 $m=3,n=4,5,6,\cdots$，则给出红外波段的 Paschen 线系公式. 按 Bohr 理论，还应该在紫外波段有一个线系，相当于 $m=1,n=2,3,4,\cdots$. 此预言在第二年(1914)被 C. V. Lyman 观测所证实(后来被人们称为Lyman线系). 这一年，J. Franck 与 H. R. Hertz 在实验上直接证实了原子具有分立的能级的概念.

应该提到，根据对应原理思想来确定一个体系的分立能级，需要知道体系的经典轨道运动的频率对能量的依赖关系 $\nu(E)$. 这是比较困难的. Bohr 在他的论文中，根据对应原理的精神导出了一个角动量量子化条件，即作圆轨道运动的粒子的角动量 J 只能是 $\hbar$ 的整数倍($\hbar=h/2\pi$)，

$$J = n\hbar, \quad n = 1,2,3,\cdots, \tag{16}$$

人们如以此为出发点，往往可以较容易地求出体系的分立能级. 后来 A. Sommerfeld 等(1916)为处理多自由度体系的周期运动的分立能级，提出了推广的量子化条件

$$\oint p_k \mathrm{d}q_k = n_k h, \quad n_k = 1,2,3,\cdots, \tag{17}$$

式中 (q_k,p_k) 代表一对共轭的正则坐标和动量，$\oint$ 代表对周期运动积分一个周期. 但后来人们发现，表成相空间积分形式的量子化条件(17)，有时会得出很荒谬的结果. 到量子力学建立后，人们才搞清楚它的适用条件.

Bohr 的量子论首次打开了认识原子结构的大门，取得了很大

成功. 但它的局限性和存在的问题也逐渐为人们认识到. 首先，Bohr 理论虽然成功地说明了氢原子光谱的规律性，对于更复杂的原子(即使对氦原子)的光谱，就遇到很大困难. 光谱学中，除了谱线的波长(波数)之外，还有一个重要的观测量，即谱线的(相对)强度，Bohr 理论未能提供处理它的系统方法. 其次，Bohr 理论还只能处理周期运动，而不能处理非束缚态(例如散射)问题. 从理论体系来讲，能量量子化等概念与经典力学是不相容的，多少带有人为的性质，它们的物理本质还不清楚. 这一切都推动早期量子论进一步发展. 量子力学就是在克服早期量子论的困难和局限性中建立起来的.

1.4 Heisenberg 矩阵力学的提出

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

矩阵力学的提出与 Bohr 的早期量子论有很密切的关系，特别是 Bohr 的对应原理思想对 W. Heisenberg 有重要影响. Heisenberg 特别强调，任何物理理论中只应出现可以观测的物理量. 他一方面继承了早期量子论中合理的内核，例如原子的分立能级和定态，量子跃迁和频率条件等概念，但同时又摒弃了一些没有实验根据的传统概念，例如粒子的绝对精确轨道的概念. 在 Heisenberg, M. Born 和 P. Jordan 的矩阵力学中[①]，赋予每一个物理量(例如粒子的坐标，动量，能量等)以一个矩阵，它们的代数运算规则与经典物理量不相同，两个量的乘积一般不满足交换律.

---

① W. Heisenberg, *Zeit. Physik*, **33**(1925),879.
M. Born, P. Jordan, *Zeit. Physik*, **34**(1925),858.
M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, *Zeit. Physik*, **35**(1926),557.

量子体系的有经典对应的各力学量(矩阵,或算符)之间的关系(矩阵方程,或算符方程),形式上与经典力学相似,但运算规则不同.在这些不对易关系中出现了 Planck 的作用量子 h. 从宏观的尺度来看,h 是微不足道的. 可以证明,当 $h\to 0$ 时,矩阵力学中各力学量之间的关系将回到经典力学中相应的关系. 这是对应原理的另一种表述方式 (这从 Bohr 的角动量量子化条件 $J=n\hbar$ 就可看出,当角动量给定时,$\hbar\to 0$ 相当于量子数 $n\to\infty$). Heisenberg 的矩阵力学成功地解决了谐振子,转子,氢原子等的分立能级,光谱线频率和强度等问题,引起物理学界普遍重视. 但当时的物理学家对于矩阵代数很陌生,接受矩阵力学是不大容易的. 幸好不久 E. Schrödinger 的波动力学也提出来了[①],而在波动力学中出现的是大家熟悉的二阶偏微分方程. 分立能级的问题表现为在一定的边条件下解微分方程的本征值问题. 对这一点,物理学家(特别是老一辈物理学家)特别感到欣慰. Schrödinger 随后还证明了波动力学与矩阵力学的等价性[②]. 下面稍仔细地介绍一下波动力学的建立过程.

1.5 de Broglie 的物质波与 Schrödinger 波动力学的提出

在 Planck-Einstein 的光量子论(光具有波动粒子两重性,$E=h\nu, p=h/\lambda$)和 Bohr 的原子论的启发之下,L. de Broglie 仔细分析了光的微粒说与波动说的发展历史,并注意到几何光学与经典粒子力学的相似性,根据类比的方法,他设想实物(静质量 $m\neq 0$ 的)粒子也可能具有波动性,即和光一样,也具有波动-粒子两重

① E. Schrödinger, *Annalen der Physik*, **79**(1926), 36, 489; **80**(1926), 437; **81**(1926), 109.

② E. Schrödinger, *Annalen der Physik*. **79**(1926), 734.

性. 这两方面必有类似的关系相联系，而Planck常数必定出现在其中. 他假定[①]，与一定能量 E 和动量 p 的物质粒子相联系的波(他称为“物质波”)的频率和波长分别为

$$\nu = E/h, \quad \lambda = h/p. \tag{18}$$

他提出这个假定的动机，一方面是企图把作为物质存在的两种形式($m \neq 0$ 实物粒子和光)的理论统一起来，另一方面是为了更深刻地去理解微观粒子能量的不连续性，以克服 Bohr 理论带有人为性质的缺陷. de Broglie 把原子定态(stationary state)与驻波(stationary wave)联系起来，即把粒子能量量子化的问题与有限空间中驻波的波长(或频率)的分立性联系起来. 虽然从尔后建立起来的量子力学理论来看，这种联系还有不确切之处，能处理的问题也很有限，但它的物理图象是很有启发性的. 例如，氢原子中作稳定的圆周运动的电子相应的驻波的形状如图 1.1 所示. 绕原子核传播一周之后，驻波应光滑地衔接起来，这就要求圆周长是波长的整数倍，

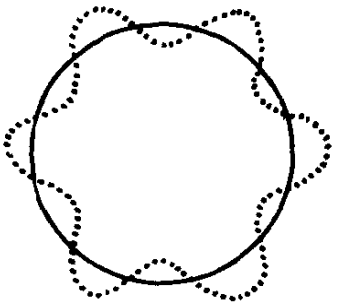


图 1.1

$$2\pi r = n\lambda, \quad n = 1,2,3,\cdots, \tag{19}$$

r 是轨道半径. 用 $\lambda = 2\pi r/n$ 代入 de Broglie 关系式(18)，可求出粒子动量 $p = nh/2\pi r$，因而角动量

$$J = rp = n\hbar, \quad n = 1,2,3,\cdots, \tag{20}$$

这正是 Bohr 的角动量量子化条件(16). 这样，从驻波条件就很自然地得出了角动量量子化条件，从而说明了能量的分立性.

物质波假设提出之后，人们自然会问：物质粒子既然是波，那么，为什么人们在过去长期的实践中把它们看成经典粒子，并没有犯什么错误？为说明这一点，追溯一下人类对于光的本性的认识的

① L. de Broglie, *Comptes Rendus*, **177**(1923), 507; *Nature*, **112**(1923), 540.

历史是有启发的. 在 17 世纪，I. Newton 的光的微粒说占统治地位. 到 19 世纪，由于光的干涉和衍射实验成功，光的波动性才为人们确认. 但只当光学仪器的特征长度与光波长可相比拟的情况下，干涉和衍射现象才会显示出来. 例如对比一下光的针孔成像和圆孔衍射实验的关系是有趣的. 针孔成像可以用光的直线传播来说明，即用几何光学来处理是恰当的. 这是由于"针孔"的半径(例如 0.1 mm)比可见光波长(约 4000～7000 Å[①])仍然大得多的缘故. 如把针孔半径 a 不断缩小，当 a 接近于光波长 λ 时，针孔成像将不复存在，而代之以圆孔衍射图像. 此时用几何光学来处理就不恰当，而必须代之以波动光学. 对于 de Broglie 的物质波，情况也类似. 由于 h 是一个很小的量，从宏观的尺度来看，物质粒子的波长一般是非常短的，因而波动性未显示出来. 但到了原子世界中，物质粒子的波动性就会表现出来. 此时如仍用经典粒子力学去处理就不恰当，而必须代之以一种新的波动力学. 这个任务最终由 Schrödinger 完成.

物质粒子的波动性的直接实验证实是 1927 年才实现的. Davisson 和 Germer 用一束具有一定能量和动量的电子射向金属镍单晶表面，观测到了电子衍射的现象，并证实了 de Broglie 关系 $\lambda=h/p$ 是正确的. 后来，无数的事实都表明，不仅是电子，而且质子，中子，原子等都具有波动性，波动性是物质粒子普遍具有的.

量子力学提出后，许多悬而未决的问题很快得以解决，令人心悦诚服. 但完全弄清这个理论的物理含义却花了稍长的时间. 量子理论的诠释及内部的自洽是在 Born 对波函数的统计诠释[②]提出之后才得以解决的[③]. 到此，量子力学还是属于非相对论性的. P. A. M. Dirac 的电磁场的量子理论[④]对此作了补充. 这样，涉及非

---

① $1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$.

② M. Born, *Zeit. Physik*, **38**(1926) 803.

③ W. Heisenberg. *Zeit. Physik* **43**(1927) 172.

④ P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* (London)**A114**(1927) 243, 710.

相对论性的实物粒子与电磁场作用的问题，原则上都可以解决.

现今，相对论的创建人 Einstein 的名字已经家喻户晓，他的事迹传奇般地在世人中广泛传诵. 但发展量子理论的物理学家的名字，基本上只有科技界人士才知晓，他们的成就对于大多数人来说是陌生的. 原因之一也许是由于量子理论不是主要由一位物理学家所创立，而是经过许多物理学家共同努力的结晶. 在这征途中闪烁着 Planck，Einstein，Bohr，Heisenberg，Born，Pauli，de Broglie，Schrödinger，Dirac 等光辉的名字. 20 世纪量子物理学所碰到的问题是如此复杂和困难，以致没有可能期望一位物理学家能单独把它发展成一个完整的理论体系. 量子物理学的建立可以认为是物理学研究工作方式上的转变. "如果说它的建立标志着物理学研究工作第一次集体的胜利，那么这一批量子物理学家中公认的领袖就是 Niels Bohr. "①

习　题

1. 设质量为 m 的粒子在一维无限深势阱中运动

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

试用 de Broglie 的驻波条件，求粒子能量的可能取值.

答：$E=E_n=\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2$，$n=1,2,3,\cdots$.

2. 设粒子限制在长、宽、高分别为 a、b、c 的箱内运动. 试用量子化条件求粒子能量的可能取值.

答：$E=E_{n_xn_yn_z}=\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\dfrac{n_x^2}{a^2}+\dfrac{n_y^2}{b^2}+\dfrac{n_z^2}{c^2}\right)$，$n_x,n_y,n_z=1,2,3,\cdots$.

3. 设质量为 m 的粒子在谐振子势 $V(x)=\dfrac{1}{2}m\omega^2x^2$ 中运动.

① P. Robertson, The Early Years. The Niels Bohr Institute, 1921—1930 (1979, Akademisk Forlag, Copenhagen).

用量子化条件求粒子能量 E 的可能取值.

提示:利用

$$\oint p\mathrm{d}x = nh, n = 1,2,\cdots, \quad p = \sqrt{2m[E - V(x)]}.$$

答:$E=E_n=n\hbar\omega, n=1,2,3,\cdots$.

量子力学严格解为 $E_n=(n+1/2)\hbar\omega, n=0,1,2,\cdots$.

4. 设一个平面转子的转动惯量为 I. 求能量的可能取值.

答:$E=E_m=\dfrac{m^2\hbar^2}{2I}, m=0,\pm1,\pm2,\cdots$.

*5. 设质量为 m,荷电 q 的粒子,在均匀磁场 B 中运动. 取磁场方向为 z 轴方向,粒子在 xy 平面内运动. 求粒子能量允许值.

答:$E_n=\dfrac{\hbar|q|B}{mc}n, \quad n=1,2,3,\cdots$.

量子力学严格解为 $E_n=(n+1/2)\hbar\omega_c, \omega_c=|q|B/mc$,此即 Landau 能级,参阅 7.3 节.

*6. (a) 质量为 M,荷电 q 的粒子限制在半径为 R 的圆环上运动. 求粒子能量允许值.

答:$E=E_m=m^2\hbar^2/2MR^2, \ m=0,\pm1,\pm2,\cdots$.

(b) 如在圆环中心,垂直环面放置一个无限长细螺管,管内有磁通量 Φ. 求粒子能量的允许值.

提示:圆环切线方向的电磁矢势取为 $A_\varphi=\Phi/2\pi R$. 求出正则角动量.

答:$E=E_m=\dfrac{\hbar^2}{2MR^2}\left(m-\dfrac{q\Phi}{2\pi\hbar c}\right)^2, m=0,\pm1,\pm2,\cdots$,参阅 7.4 节.

第 2 章　波函数与 Schrödinger 方程

2.1　波函数的统计诠释

2.1.1　波动-粒子两重性矛盾的分析

人们对物质粒子波动性的理解，曾经经历过一场激烈的论争. 包括波动力学创始人 Schrödinger，de Broglie 等在内的一些人，对于物质粒子波动性的见解，都曾经深受经典概念的影响. 他们曾经把电子波理解为电子的某种实际结构，即看成三维空间中连续分布的某种物质波包[①]，因而呈现出干涉与衍射等现象. 波包的大小即电子的大小，波包的群速度即电子的运动速度.

但稍加分析，这种看法就碰到了难以克服的困难. 例如，在非相对论情况下，自由粒子能量 $E=p^2/2m$，利用 de Broglie 关系，可得

$$\omega = \hbar k^2/2m \quad (k = 2\pi/\lambda), \tag{1}$$

所以波包的群速度(见附录 A1)为

$$v_g = \mathrm{d}\omega/\mathrm{d}k = \hbar k/m = p/m = v, \tag{2}$$

即经典粒子的速度. 但由于 v_g 依赖于 k，

$$\frac{\mathrm{d}v_g}{\mathrm{d}k} = \frac{\mathrm{d}^2\omega}{\mathrm{d}k^2} = \frac{\hbar}{m} \neq 0, \tag{3}$$

自由粒子的物质波包必然要扩散. 即使原来的波包很窄，在经历一段时间后，也会扩散到很大的空间中去. 或者更形象地说，随时间的推移. 粒子将愈来愈“胖”. 这与实验是矛盾的. 实验上观测到的

① 例如，见 F. Bloch, *Phys. Today* **29**(1976)23.

一个个电子，总处于空间一个小区域中，例如在一个原子内，其广延不会超过原子的大小(约 1 Å[①]).

此外，在电子衍射实验中，电子波碰到晶体表面后发生衍射，衍射波将沿不同方向传播开去. 如果把一个电子看成三维空间的物质波包，则在空间不同方向观测到的只能是“电子的一部分”，这与实验完全矛盾. 实验上测得的(例如计数器或照相底片上记录到的)总是一个一个的电子，各具有一定的质量和电荷等.

物质波包的观点显然夸大了波动性一面，而实际上抹杀了粒子性一面，是带有片面性的.

与物质波包相反的另一种看法是：波动性是由于有大量电子分布于空间而形成的疏密波. 它类似于空气振动出现的纵波，即由于分子密度疏密相间而形成的一种分布. 这种看法也与实验矛盾. 实际上可以做这样的电子衍射实验，让入射电子流极其微弱，电子几乎是一个一个地通过仪器. 但只要时间足够长，底片上仍将出现衍射花样. 这表明电子的波动性并不是许多电子在空间聚集在一起时才有的现象. 单个电子就具有波动性. 事实上，正是由于单个电子具有波动性，才能理解氢原子(只含一个电子!)中电子运动的稳定性以及能量量子化这样一些量子现象.

因此，把波动性看成大量电子分布于空间所形成的疏密波的看法也是不正确的，它夸大了粒子性一面，而实际上抹杀了粒子的波动性一面，也带有片面性.

然而电子究竟是什么东西？是粒子？还是波？“电子既不是粒子，也不是波”[②]. 更确切地说，它既不是经典粒子，也不是经典的波. 我们也可以说，电子既是粒子，也是波，它是粒子和波动两重性矛盾的统一. 但这个波不再是经典概念下的波，粒子也不再是经典概念中的粒子. 为了更清楚地理解这一点，下面我们作简要的回

---

① $1\text{ Å} = 10^{-10}$ m.

② The Feynman Lectures on Physics, vol. Ⅲ, Quantum Mechanics. § 1.1.

顾.

在经典力学中谈到一个“粒子”时，总意味着这样一个客体，它具有一定的质量和电荷等属性，此即物质的“颗粒性”(corpuscularity)或“原子性”(atomicity). 但与此同时，按照日常生活的经验，还认为它在空中运动时有一条确切的轨道，即在每时每刻都有一定的位置和速度. 物质粒子的“原子性”是实验证实了的(例如电子具有确定的质量和电荷). 但粒子有完全确切的轨道的看法只是经典力学理论体系中的概念. 在宏观世界中，轨道概念是一个很好的近似(例如炮弹的轨道，卫星绕地球运动的轨道等). 但无限精确的轨道概念从来也没有为实验证实过.

在经典力学中谈到一个“波动”时，总是意味着某种实在的物理量(例如声波中的空气压强)的空间分布作周期性的变化，但更本质的是呈现出干涉和衍射等现象. 干涉和衍射的本质在于波的相干(coherent)叠加性.

在经典概念下，粒子与波的确是难以统一到一个客体上去. 然而究竟应该怎样正确理解粒子与波动两重性呢?

2.1.2 几率波，多粒子系的波函数

仔细分析一下实验可以看出，电子所呈现出来的粒子性，只是经典粒子概念中的“原子性”或“颗粒性”，即总是以具有一定的质量和电荷等属性的客体出现在实验中，但并不与“粒子有确切的轨道”的概念有什么联系. 而电子呈现出的波动性，也只不过是波动最本质的东西——波的叠加性，但并不一定与某种实在的物理量在空间的波动联系在一起.

把粒子性与波动性统一起来，更确切地说，把微观粒子的“原子性”与波的“叠加性”统一起来的是 M. Born(1926)提出的几率波. 他是在用 Schrödinger 方程来处理散射问题时为解释散射粒子的角分布而提出来的. 他认为 de Broglie 提出的“物质波”，或 Schrödinger 方程中的波函数所描述的，并不像经典波那样代表什

么实在的物理量的波动，只不过是刻画粒子在空间的几率分布的几率波而已.

为了从实际的晶体衍射实验技术的复杂性中摆脱出来，以便较清楚地阐明这个概念，下面分析一个比较简单的双缝衍射实验. 但为了更好地理解电子在双缝衍射中呈现出的量子特征，先对比一下用经典粒子(例如子弹)与经典波(例如声波)来作类似的双缝实验的结果.

图 2.1 中，一挺机枪从远处向靶子进行点射，机枪与靶子之间有一堵子弹不能穿透的墙，墙上有两条缝. 当只开缝 1 时，靶上子弹的密度分布为$\rho_1(x)$；当只开缝 2 时，靶上子弹的密度分布为$\rho_2(x)$；当双缝齐开时，经过缝 1 的子弹与经过缝 2 的子弹，各不相干地一粒一粒地打到靶上，所以靶上子弹密度的分布简单地等于两个密度之和

$$\rho_{12}(x) = \rho_1(x) + \rho_2(x). \tag{4}$$

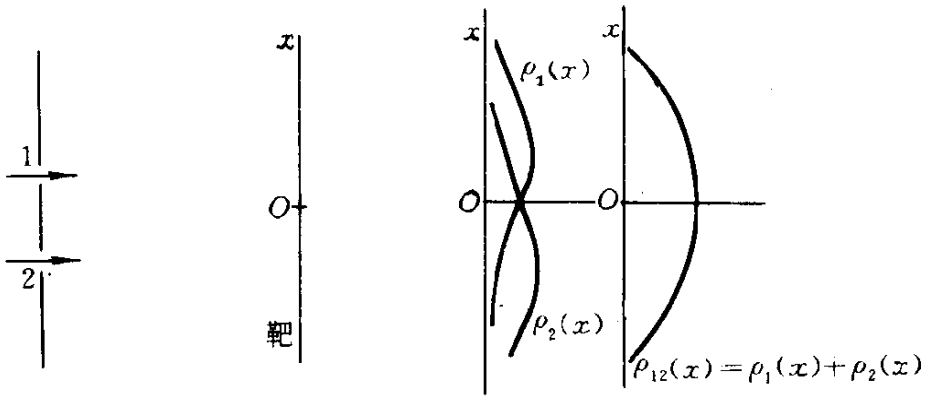


图 2.1

下面分析声波的双缝衍射. 图 2.2 中，S 表示一个具有稳定频率 ν 的声源，声波经过一个具有双缝的隔音板，在它后面有一个“吸音板”，到达板上的声波将被吸收，并把声波强度分布显示出来. 当只开缝 1 时，显示出声波强度分布用 $I_1(x)$ 描述. 当只开缝 2 时，强度分布用 $I_2(x)$ 描述. 当双缝齐开时，强度分布用 $I_{12}(x)$ 描

述. 实验表明，$I_{12} \neq I_1 + I_2$. 当只开一条缝时声音很强的地方(例如 A 点和 B 点)，在双缝齐开时，声音可能变得很弱. 原因是由于出现了声波的干涉现象.

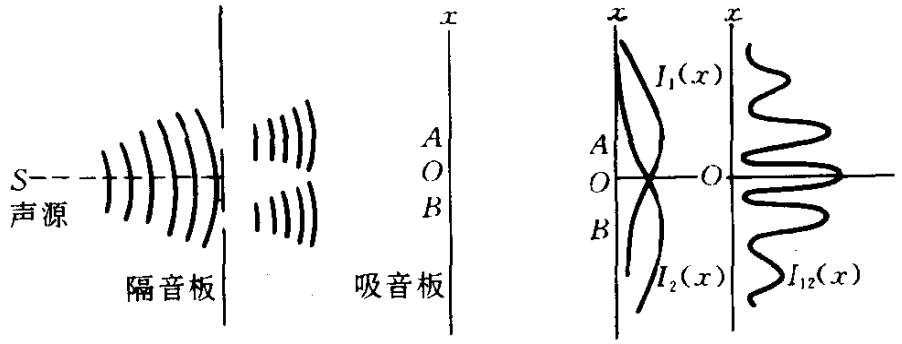


图 2.2

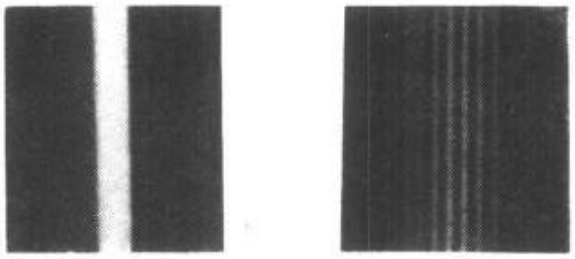
设分别打开缝 1 和缝 2 时声波用 $h_1(x)e^{i2\pi\nu t}$ 和 $h_2(x)e^{i2\pi\nu t}$ 描述，双缝齐开时声波则用 $[h_1(x)+h_2(x)]e^{i2\pi\nu t}$ 描述(波的叠加性!)，因此声波强度分布为

$$\begin{aligned} I_{12}(x) &= |h_1(x)+h_2(x)|^2 \\ &= |h_1(x)|^2 + |h_2(x)|^2 + h_1(x)h_2^*(x) + h_1^*(x)h_2(x) \\ &= I_1(x) + I_2(x) + \text{干涉项} \neq I_1(x) + I_2(x). \end{aligned} \tag{5}$$

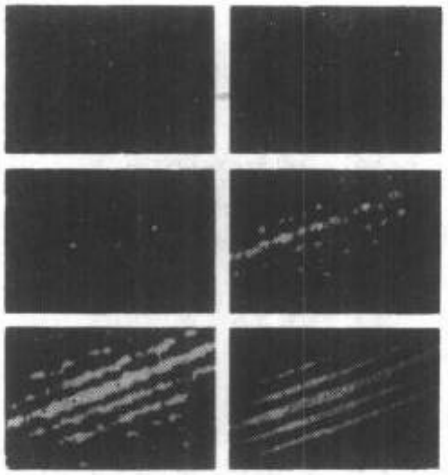
由于干涉项的影响，经典波的强度分布与经典粒子的密度分布大不相同.

图 2.3 给出较为实际的电子衍射实验的图片.

现在来分析电子的双缝衍射实验. 设入射电子流很微弱，电子几乎是一个一个地经过双缝，然后在感光底片上被记录下来. 起初，当感光时间较短时，底片上出现一些点子，它们的分布看起来没有什么规律. 当感光时间足够长时，底片上感光点子愈来愈多，就会发现有些地方点子很密，有些地方则几乎没有点子. 最后，底片上的感光点子的密度分布将构成一个有规律的花样，与 X 光衍射中出现的衍射花样完全相似. 就强度分布来讲，与经典波(例如声波)是相似的，而与机枪子弹在靶上的密度分布完全不同. 这种



(a)



(b)

图 2.3　电子衍射

(a) 单缝与双缝衍射花样(经过放大). 加速电压为 50 kV, 电子波长 $\lambda \approx 0.055$ Å, 缝宽 0.3 μm, 相邻缝的间隔为 1 μm. [C. Jönsson, *Zeit. Physik*, **161** (1961), 454; *Am. J. Phys.* **42**(1974), 4.]

(b) 电流密度不同情况下的电子衍射花样. 在电子显微镜中装配一个电子光学双棱镜系统, 并在电子显微镜的成像系统上安装一个电视加强器, 使干涉条纹的间距放大. 图中各照片是不同电流密度下拍摄下来的. [P. G. Merli, G. F. Missiroli G. Pozzi, *Am. J. Phys.*, **44**(1976), 306.]

现象应怎样理解呢?

原来, 在底片上 r 点附近衍射花样的强度

$\propto$在 r 点附近感光点子的数目，

$\propto$在 r 点附近出现的电子的数目，

$\propto$电子出现在 r 附近的几率.

设衍射波波幅用 $\psi(r)$描述，与光学中相似，衍射花样的强度分布则用 $|\psi(r)|^2$ 描述. 但这里衍射波强度 $|\psi(r)|^2$ 的意义与经典波根本不同，它是刻画电子出现在 r 点附近的几率大小的一个量. 更确切地说，$|\psi(r)|^2\Delta x\Delta y\Delta z$ 表示在 r 点处的体积元 $\Delta x\Delta y\Delta z$ 中找到粒子的几率. 这就是 Born 提出的波函数的几率诠释. 它是量子力学的基本原理之一. 它的正确性已被无数次的实验观测(例如散射粒子的角分布)所证实.

按照这种理解，电子呈现出来的波动性只是反映微观客体运动的一种统计规律性，因此称为几率波(probability wave). 波函数 $\psi(r)$也常常称为几率波幅(probability amplitude). 应该说，在非相对论的情况下(没有粒子产生和湮没现象)，几率波概念正确地把物质粒子的波动性与原子性统一了起来.

根据波函数的统计诠释，很自然要求该粒子(不产生，不湮没)在空间各点的几率之总和为 1，即要求波函数 $\psi(r)$满足下列条件

$$\int_{(全)}|\psi(r)|^2\mathrm{d}^3r=1\quad(\mathrm{d}^3r=\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z),\tag{6}$$

这称为波函数的归一化条件. 但应该强调，对于几率分布来说，重要的是相对几率分布. 不难看出，$\psi(r)$与 $C\psi(r)$(C 为常数)所描述的相对几率分布是完全相同的. 因为在空间任意两点 r_1 和 r_2 处，$C\psi(r)$描述的粒子的相对几率为

$$\left|\frac{C\psi(r_1)}{C\psi(r_2)}\right|^2=\left|\frac{\psi(r_1)}{\psi(r_2)}\right|^2,\tag{7}$$

与 $\psi(r)$描述的相对几率完全相同. 换言之，$C\psi(r)$与 $\psi(r)$描述的是同一个几率波. 所以，波函数有一个常数因子不定性. 在这一点上，几率波与经典波有本质的差别. 一个经典波的波幅若增大一倍，则相应的波动的能量将为原来的 4 倍，因而代表完全不同的波动状

态. 正因为如此，经典波根本谈不上“归一化”，而几率波则可以进行归一化①. 因为，假设

$$\int_{(全)} |\psi(\boldsymbol{r})|^2 \mathrm{d}^3 r = A(常数) > 0 \quad (平方可积), \tag{8}$$

则显然有

$$\int_{(全)} \left| \frac{1}{\sqrt{A}} \psi(\boldsymbol{r}) \right|^2 \mathrm{d}^3 r = 1, \tag{9}$$

但 $\psi(\boldsymbol{r})$ 与 $A^{-1/2}\psi(\boldsymbol{r})$ 描述的是同一个几率波. $\psi(\boldsymbol{r})$ 没有归一化，而 $A^{-1/2}\psi(\boldsymbol{r})$ 是归一化的. $A^{-1/2}$ 称为归一化因子. 波函数归一化与否，并不影响几率分布有何变化.

还应提到，即使加上归一化条件，波函数仍然有一个模为 1 的相因子的不定性，或者说，相位(phase)不定性②. 因为，假设 $\psi(\boldsymbol{r})$ 是归一化的波函数，则 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}\psi(\boldsymbol{r})$ (α 为实常数)也是归一化的，而 $\psi(\boldsymbol{r})$ 与 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}\psi(\boldsymbol{r})$ 描述的是同一个几率波.

以上讨论的是一个粒子的波函数. 对于一个由若干个粒子组成的体系，例如，N 个粒子组成的体系，它的波函数表成

$$\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N), \tag{10}$$

其中 $\boldsymbol{r}_1(x_1, y_1, z_1), \boldsymbol{r}_2(x_2, y_2, z_2), \cdots, \boldsymbol{r}_N(x_N, y_N, z_N)$ 分别表示各粒子的空间坐标. 此时

$$|\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)|^2 \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2 \cdots \mathrm{d}^3 r_N$$

表示

粒子 1 出现在 $(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_1 + \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1)$ 中

同时粒子 2 出现在 $(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_2 + \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2)$ 中

---

① 以后，为处理问题方便，还将引进一些理想的，不能归一化的波函数，例如平面波，δ 函数等.

② P. A. M. Dirac, *Fields and Quanta*, **3**(1972), 139, 一文中指出，“量子力学的主要特征是什么？现在我倾向于认为，量子力学的主要特征并非不对易代数，而是几率幅的存在. …几率幅的模方是观测到某个量的几率，但此外还有相位，它是模为 1 的数，其变化不影响模方. 但此相位是极其重要的，它是所有干涉现象的根源，而其物理含义是极其隐晦难解的.”

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \tag{11}$$

同时粒子 N 出现在$(\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{r}_N+\mathrm{d}\boldsymbol{r}_N)$ 中的几率.

归一化条件表为

$$\int_{(全)}|\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N)|^2\mathrm{d}^3r_1\mathrm{d}^3r_2\cdots\mathrm{d}^3r_N=1. \tag{12}$$

以后,为表述简便,引进符号

$$(\psi,\psi)\equiv\int\mathrm{d}\tau\psi^*\psi=\int_{(全)}\mathrm{d}\tau|\psi|^2, \tag{13}$$

其中 $\int_{(全)}\mathrm{d}\tau$ 代表对体系的全部坐标空间进行积分. 例如

对于一维粒子, $\int_{(全)}\mathrm{d}\tau=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x;$

对于三维粒子, $\int_{(全)}\mathrm{d}\tau=\iiint_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z;$

对于 N 个粒子组成的体系

$$\int_{(全)}\mathrm{d}\tau=\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x_1\mathrm{d}y_1\mathrm{d}z_1\cdots\mathrm{d}x_N\mathrm{d}y_N\mathrm{d}z_N.$$

这样,归一化条件就可以简单表为

$$(\psi,\psi)=1. \tag{14}$$

多粒子体系的波函数的物理意义进一步表明,物质粒子的波动性并不是在三维空间中某种实在的物理量的波动现象,而一般说来是抽象的多维的位形空间(configuration space)中的几率波. 例如,两个粒子组成的体系,波函数 $\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$刻画的是 6 维空间中的几率波. 这个 6 维空间只不过是标记一个具有 6 个自由度的体系的坐标的抽象空间而已.

练习题 1. 设 $\psi(x)=Ae^{-\alpha^2x^2/2}$,$\alpha$ 为常数. 求归一化常数 A.

练习题 2. 设 $\psi(x)=e^{ikx}$,求粒子的位置几率的分布. 此波函数能否归一化?

练习题 3. 设 $\psi(x)=\delta(x)$,求粒子的位置几率的分布. 此波函数能否归一化?

练习题 4. 设粒子波函数为 $\psi(x,y,z)$，求在$(x,x+\mathrm{d}x)$范围中找到粒子的几率.

练习题 5. 设用球坐标表示，粒子波函数表为 $\psi(r,\theta,\varphi)$，求

(a) 粒子在球壳$(r,r+\mathrm{d}r)$中被测到的几率；

(b) 在(θ,φ)方向的立体角元 $\mathrm{d}\Omega=\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$ 中找到粒子的几率.

练习题 6. N 粒子系的波函数为 $\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N)$，求在$(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_1+\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1)$中找到粒子 1 的几率(其它粒子的位置不限).

2.1.3 动量分布几率

按照波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$的统计诠释，在空间 $\boldsymbol{r}$ 点找到粒子的几率 $\propto|\varphi(\boldsymbol{r})|^2$. 试问，如测量粒子的其它力学量，其几率分布如何？这些力学量中最常碰到的是动量，能量和角动量. 下面以动量为例来讨论.

按照已为衍射实验证实了的 de Broglie 关系，若 ψ 为一个平面单色波(波长 λ，频率 ν)，则相应的粒子动量为 $p=h/\lambda$，能量为 $E=h\nu$. 在一般情况下，ψ 是一个波包，由许多平面单色波叠加而成，即含有各种波长(频率)的分波，因而相应的粒子动量(能量)有一个分布. 与测量粒子的位置相似，也可以设计某种实验装置来测量粒子的动量，晶体衍射实验就是其中一种.

在分析测量动量的实验之前，不难想到(见下)，与 $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ 表示粒子在坐标空间中的几率密度相似，$|\varphi(\boldsymbol{p})|^2$ 表示粒子的动量分布的几率密度. 这里 $\varphi(\boldsymbol{p})$是 $\psi(\boldsymbol{r})$按平面波展开(Fourier 展开)的波幅，即

$$\psi(\boldsymbol{r})=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\varphi(\boldsymbol{p})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\mathrm{d}^3p, \tag{15}$$

其逆表示式为

$$\varphi(\boldsymbol{p})=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\mathrm{d}^3r, \tag{16}$$

$|\varphi(\boldsymbol{p})|^2$ 代表 $\psi(\boldsymbol{r})$中含有平面波 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}$的成分，所以粒子动量为 $\boldsymbol{p}$ 的几率与 $|\varphi(\boldsymbol{p})|^2$ 成比例是自然的.

下面来分析电子衍射实验(图 2.4).设电子(动量为 p)沿垂直方向射到单晶表面,即入射波为具有一定波长 $\lambda=h/p$ 的平面波,则衍射波将沿一定的角度 θ_n 出射,θ_n 由下式(Bragg 公式)决定

$$\sin\theta_n=\frac{n\lambda}{a}=\frac{nh}{pa},\quad n=1,2,3,\cdots \tag{17}$$

式(17)给出了衍射角 θ_n(特别是 θ_1)与入射粒子动量 p 的确定关系.如果入射波是一个波包,它的每一个 Fourier 分波(平面波)将各自按照一定的角分布 θ_n(由式(17)决定)出射,因而衍射波分解成一个波谱(称为谱的分解),在足够远处,它们将在空间中分开,这可用探测仪器在屏上测得.沿 θ 角出射的波的幅度 $f(\theta)$ 正比于入射波包中相应的 Fourier 分波的幅度,因而沿 θ 方向的衍射波强度 $\propto|f(\theta)|^2\propto|\varphi(\boldsymbol{p})|^2$.在衍射过程中,波长未改变,即粒子动量的值未改变(虽然方向改变了).因此,衍射波谱的分布反映了衍射前粒子动量的几率分布.因此,对于一个粒子,它在 θ 方向被测到的几率 $\propto|f(\theta)|^2\propto|\varphi(\boldsymbol{p})|^2$,即粒子动量为 $\boldsymbol{p}$ 的几率 $\propto|\varphi(\boldsymbol{p})|^2$,或者说,粒子动量在 $(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}+\mathrm{d}\boldsymbol{p})$ 范围中的几率为 $|\varphi(\boldsymbol{p})|^2\mathrm{d}^3p$.事实上,不难证明,

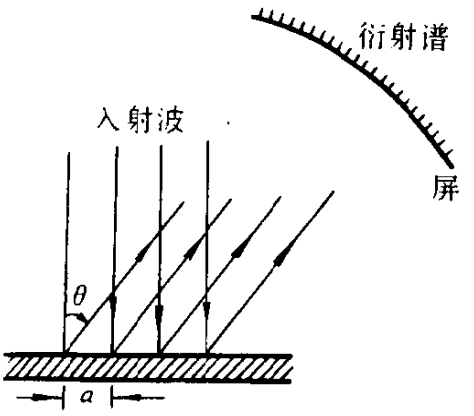


图 2.4

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|\varphi(\boldsymbol{p})|^2\mathrm{d}^3p=\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(\boldsymbol{r})|^2\mathrm{d}^3r=1, \tag{18}$$

因为利用式(16)及 Fourier 积分公式,可得

$$\begin{aligned}&\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi^*(\boldsymbol{p})\varphi(\boldsymbol{p})\mathrm{d}^3p\\&=\iiint_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^3p\mathrm{d}^3r\mathrm{d}^3r'\psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}')\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')/\hbar}\end{aligned}$$

$$= \iint_{-\infty}^{+\infty} d^3r d^3r' \psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}')\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\boldsymbol{r}|\psi(\boldsymbol{r})|^2 = 1.$$

2.1.4 测不准关系

Born 对波函数的统计诠释，把粒子-波动两重性统一到几率波的概念上. 在此概念中，经典波的概念只是部分地(波的叠加性)被保留了下来，而另一部分内容则被摒弃. 例如，几率波并不是什么实在的物理量在三维空间的波动，而一般说来是多维位形空间中的几率波. 同样，经典粒子的概念也只是部分地(原子性，以及力学量之间某些关系)被保留了下来，而另一部分内容则被摒弃. 例如，轨道的概念(粒子运动过程中每一时刻有确定的位置 $\boldsymbol{r}(t)$和动量 $\boldsymbol{p}(t)$). 所以经典粒子运动的图象和概念对于微观粒子不可能全盘适用. 试问：由于粒子-波动两重性，经典粒子运动的概念究竟多大程度上适用于微观世界？Heisenberg 的测不准关系对此做了最集中和最形象的概括. 测不准关系是 Heisenberg 于 1927 年根据对一些理想实验的分析以及 de Broglie 关系而得出的，后来又根据波函数的统计诠释加以严格证明(见 4.3.1)，并使其含义和表述更为确切. 下面我们从分析几个简单例子入手，根据波函数的统计诠释来引出测不准关系.

例 1 设一维粒子具有确定的动量 p_0，即动量的不确定度 $\Delta p = 0$. 相应的波函数为平面波

$$\psi_{p_0}(x) = e^{ip_0x/\hbar}, \tag{19}$$

所以 $|\psi_{p_0}(x)|^2 = 1$，即粒子在空间各点的几率都相同(不依赖于 x). 换言之，粒子的位置是完全不确定的，即 $\Delta x = \infty$.

例 2 设一维粒子具有确切的位置 x_0，即位置的不确定度 $\Delta x = 0$. 相应的波函数为

$$\psi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0), \tag{20}$$

其 Fourier 展开为

$$\varphi_{x_0}(p)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int\psi_{x_0}(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}px/\hbar}\mathrm{d}x=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}x_0p/\hbar},$$

所以 $|\varphi_{x_0}(p)|^2=1/2\pi\hbar$，这表明粒子动量取各种值的几率都相同（不依赖于 p）. 所以动量完全不确定，即 $\Delta p=\infty$.

思考题：波函数(19)和(20)是否可以归一化？

例 3 考虑用 Gauss 波包(图 2.5)$\psi(x)=\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2}$描述的粒子，$|\psi(x)|^2=\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2}$. 可以看出，粒子位置主要局限在$|x|\leqslant 1/\alpha$ 的区域中，即 $\Delta x\sim 1/\alpha$. $\psi(x)$的 Fourier 变换为

$$\varphi(k)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}\mathrm{d}x=\frac{1}{\alpha}\mathrm{e}^{-k^2/2\alpha^2},$$

所以

$$|\varphi(k)|^2=\frac{1}{\alpha^2}\mathrm{e}^{-k^2/\alpha^2}.$$

可以看出，$\Delta k\sim\alpha$. 因此对于 Gauss 波包

$$\Delta x\cdot\Delta k\sim 1, \tag{21}$$

再利用 de Broglie 关系，$p=\hbar k$，可得出

$$\Delta x\cdot\Delta p\sim\hbar, \tag{22}$$

此即 Heisenberg 的测不准关系. 在得出此关系时，de Broglie 关系是至关紧要的. 式(21)对于经典 Gauss 波包也是成立的. 但要得出式(22)，则必须利用 $p=\hbar k$. 更严格的证明（见 4.3.1 节）可得出

$$\Delta x\cdot\Delta p\gtrsim\hbar/2. \tag{23}$$

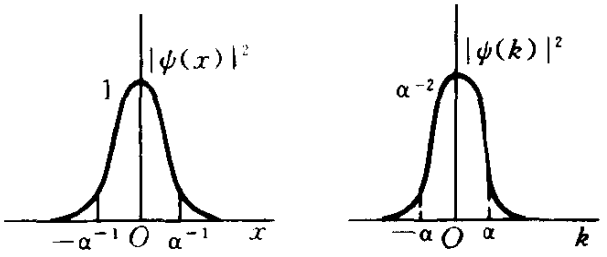


图 2.5

测不准关系表明，微观粒子的位置(坐标)和动量不能同时具有完全确定的值，这是粒子-波动两重性的反映. 在物理上可如下理解：按照 de Broglie 关系 $p=h/\lambda$，由于波长 λ 是描述波在空间变化快慢的量，是与整个波动相联系的量，因此，正如“在空间某一点 x 的波长”的提法没有意义一样，“微粒子在空间某一点 x 的动量”的提法也同样没有意义. 这样，粒子运动轨道的概念就没有意义. 这从日常生活经验或从经典力学中粒子运动的概念来讲，是很难接受的，但它却是粒子-波动两重性的必然结果. 当然，从宏观的尺度来看，由于 h 是一个非常小的量，测不准关系与我们日常生活经验并无什么矛盾. 事实上，人们迄今做过的同时精密测量得出的 Δx 与 Δp 之积，数量级都远大于 h. 所以在一般的宏观现象中人们仍然不妨使用轨道运动等经典力学概念.

概括起来说，测不准关系给人们指出了使用经典粒子运动概念的一个限度，此限度用 Planck 常数 h 表征. 当 $h\to 0$ 时，量子力学将回到经典力学，或者说量子效应可以忽略.

2.1.5 力学量的平均值与算符的引进

粒子处于波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 所描述的状态下，虽然不是所有力学量都具有确定的值，但它们都有确定的几率分布，因而有确定的平均值. 例如位置 x 的平均值为

$$\overline{x}=\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(\boldsymbol{r})|^2 x\mathrm{d}^3r, \tag{24}$$

这里假定了波函数已归一化①. 又例如势能 $V(\boldsymbol{r})$ 的平均值为

---

① 有时把平均值记为 $\overline{x}=\langle x\rangle$，$\overline{V}=\langle V\rangle$. 如波函数并未归一化，则(24)，(25)式应换为

$$\langle x\rangle=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(\boldsymbol{r})x\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r\Big/\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r=(\psi,x\psi)/(\psi,\psi),$$

$$\langle V\rangle=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(\boldsymbol{r})V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r\Big/\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r=(\psi,V\psi)/(\psi,\psi).$$

$$\overline{V} = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(\boldsymbol{r})|^2 V(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3 r. \tag{25}$$

但怎样计算动量的平均值？前面已提到，由于粒子-波动两重性，“粒子在空间某一点的动量”的提法是没有意义的. 因此不能像求势能平均值那样来求动量平均值，即

$$\overline{\boldsymbol{p}} \neq \int |\psi(\boldsymbol{r})|^2 \boldsymbol{p}(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3 r, \tag{26}$$

我们必须换一种方式来解决这问题.

按前面所述，给定波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 之后，测得粒子动量在 $(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}+\mathrm{d}\boldsymbol{p})$ 中的几率为 $|\varphi(\boldsymbol{p})|^2 \mathrm{d}^3 p$，其中

$$\varphi(\boldsymbol{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\boldsymbol{r}) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \mathrm{d}^3 r. \tag{27}$$

因此可以借助于 $\varphi(\boldsymbol{p})$ 来间接计算动量的平均值

$$\overline{\boldsymbol{p}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}^3 p |\varphi(\boldsymbol{p})|^2 \boldsymbol{p} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}^3 p \varphi^*(\boldsymbol{p}) \boldsymbol{p} \varphi(\boldsymbol{p}) \tag{28}$$

$$= \iint_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}^3 p \mathrm{d}^3 r \psi^*(\boldsymbol{r}) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \boldsymbol{p} \varphi(\boldsymbol{p})$$

$$= \iint_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 p \psi^*(\boldsymbol{r}) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} (-\mathrm{i}\hbar\nabla) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \varphi(\boldsymbol{p})$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}^3 r \psi^*(\boldsymbol{r}) (-\mathrm{i}\hbar\nabla) \psi(\boldsymbol{r}). \tag{29}$$

这样，我们就找到了用 $\psi(\boldsymbol{r})$ 来直接计算动量平均值的公式，而不必借助于 $\psi(\boldsymbol{r})$ 的 Fourier 变换 $\varphi(\boldsymbol{p})$ 来间接计算（见式(27)，(28)）. 但这时就出现了一种新的数学工具——算符. 令

$$\hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\nabla, \tag{30}$$

则式(29)可表成

$$\overline{\boldsymbol{p}} = \int \psi^*(\boldsymbol{r}) \hat{\boldsymbol{p}} \psi(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3 r, \tag{31}$$

$\hat{\boldsymbol{p}}$ 称为动量算符. 上式表明，动量平均值与波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 的梯度密切相关. 这是可以理解的，因为按照 de Broglie 关系，动量与波长的

倒数(波数)成比例,所以波函数的梯度愈大,即波长愈短(波数愈大),动量平均值也就愈大.

动能 $T=p^2/2m$ 和角动量 $\boldsymbol{l}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$ 的平均值也可类似求出(留作读者练习),

$$\bar{T}=\int\psi^*(\boldsymbol{r})\hat{T}\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r,\quad \hat{T}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\ \text{(动能算符)},\tag{32}$$

$$\bar{\boldsymbol{l}}=\int\psi^*(\boldsymbol{r})\boldsymbol{l}\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r,\quad \boldsymbol{l}=\boldsymbol{r}\times\hat{\boldsymbol{p}}\ \text{(角动量算符)},\tag{33}$$

$\boldsymbol{l}$ 是一个矢量算符,它的三个分量可以表为

$$\begin{aligned}\hat{l}_x&=y\hat{p}_z-z\hat{p}_y=-\mathrm{i}\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right),\\ \hat{l}_y&=z\hat{p}_x-x\hat{p}_z=-\mathrm{i}\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right),\\ \hat{l}_z&=x\hat{p}_y-y\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right).\end{aligned}\tag{34}$$

一般说来,粒子的力学量 A 的平均值可如下求出

$$\bar{A}=\int\psi^*(\boldsymbol{r})\hat{A}\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r=(\psi,\hat{A}\psi),\tag{35}$$

$\hat{A}$ 是与力学量 A 相应的算符. 如波函数未归一化,则

$$\bar{A}=(\psi,\hat{A}\psi)/(\psi,\psi).\tag{36}$$

对于有经典对应的力学量所相应的算符的写法,以及力学量与算符之间更深刻的关系,将在第 4 章中讨论. 例如,在势场 $V(\boldsymbol{r})$ 中的粒子,与经典 Hamilton 量 $H=T+V$ 相应的算符表为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r}).\tag{37}$$

思考题:给定归一化波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 后,粒子坐标的平均值可由下式给出,

$$\bar{\boldsymbol{r}}=\int\psi^*(\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r,$$

如用 $\psi(\boldsymbol{r})$ 的 Fourier 变换 $\varphi(\boldsymbol{p})$(见(15),(16)式)来计算 $\bar{\boldsymbol{r}}$,应如何表示?

2.1.6 统计诠释对波函数提出的要求

统计诠释赋予了波函数确切的物理含义. 根据统计诠释，究竟应对波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 提出哪些要求？

(a) 根据统计诠释，要求 $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ 取有限值似乎是必要的，即要求 $\psi(\boldsymbol{r})$ 取有限值. 但应注意，$|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ 只是表示几率密度，而在物理上只要求在空间任何有限体积中找到粒子的几率为有限值即可. 因此，并不排除在空间某些孤立奇点处 $|\psi(\boldsymbol{r})|\to\infty$. 例如，设 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_0$ 是 $\psi(\boldsymbol{r})$ 的一个孤立奇点，τ_0 是包围 $\boldsymbol{r}_0$ 点在内的任何有限体积，则按统计诠释，只要

$$\int_{\tau_0}|\psi(\boldsymbol{r})|^2\mathrm{d}^3r=\text{有限值}, \tag{38}$$

就是物理上可以接受的. 如取 $\boldsymbol{r}_0=0$(坐标原点)，τ_0 是半径为 r 的小球，显然，当 $r\to0$ 时，式(38)的积分值应趋于 0，即要求 $r^3|\psi(\boldsymbol{r})|^2\to0$. 如 $r\to0$ 时，$\psi\sim1/r^s$，则要求[①] $s<3/2$.

(b) 按照统计诠释，一个真实的波函数需要满足归一化条件(平方可积)

$$\int_{(全)}|\psi(\boldsymbol{r})|^2\mathrm{d}^3r=1, \tag{39}$$

但几率描述中实质的问题是相对几率. 因此，在量子力学中并不排除使用某些不能归一化的理想的波函数. 例如平面波 $\psi(\boldsymbol{r})\sim\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}$，$\delta$ 波包 $\psi(\boldsymbol{r})\sim\delta(\boldsymbol{r})$. 实际的波函数当然不会是一个理想的平面波或 δ 波包. 但如果粒子能用一个很大的波包来描述，波包的广延比所处理的问题的特征长度大得多，而且在问题所涉及的空间区域中粒子的几率密度可视为常数，则不妨用平面波来近似代替. 例如在散射理论中，入射粒子态常用平面波来描述.

(c) 按照统计诠释，要求 $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ 单值. 是否由此可得出要求

---

① 对于二维情况，要求 $s<1$；对于一维情况，要求 $s<1/2$.

$\psi(\boldsymbol{r})$单值？否. 在量子力学中还会有在 $\boldsymbol{r}$ 空间中不单值的波函数(例如计及自旋后的电子波函数，见第 8 章).

(d) 波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$及其各阶微商的连续性. 这要根据体系所处势场 $V(\boldsymbol{r})$的性质来分析. 一般地要求 $\psi(\boldsymbol{r})$及其微商连续是不正确的(例如，见 3.2 节，3.4 节的分析).

2.2 态叠加原理

2.2.1 量子态及其表象

按上节分析，对于一个粒子，当描述它的波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$给定后，如测量其位置，则粒子出现在 $\boldsymbol{r}$ 点的几率密度为 $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$. 如测量其动量，则测得动量为 $\boldsymbol{p}$ 的几率密度为 $|\varphi(\boldsymbol{p})|^2$，$\varphi(\boldsymbol{p})$是 $\psi(\boldsymbol{r})$的 Fourier 变换，由 $\psi(\boldsymbol{r})$完全确定，

$$\varphi(\boldsymbol{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int \psi(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}, \tag{1}$$

而

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int \varphi(\boldsymbol{p})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}. \tag{2}$$

与此类似，还可以讨论其它力学量的测值的几率分布(详见第 4 章). 概括起来说，当 $\psi(\boldsymbol{r})$给定后，粒子所有力学量的测值几率分布就确定了. 从这个意义上来讲，$\psi(\boldsymbol{r})$完全描述了一个三维空间中粒子的量子态. 所以波函数也称为态函数，亦称为几率波幅(probability amplitude).

同样，我们也可以说，$\varphi(\boldsymbol{p})$也完全描述了粒子的量子态. 因为给定 $\varphi(\boldsymbol{p})$后，不仅动量的测值几率分布$\propto|\varphi(\boldsymbol{p})|^2$ 完全确定，而且其位置的测值几率分布$\propto|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ 也是完全确定的，因为 $\psi(\boldsymbol{r})$可以通过式(2)由 $\varphi(\boldsymbol{p})$完全确定. 其它力学量的测值几率分布也可类似给出.

因此，粒子的量子态，既可以用 $\psi(\boldsymbol{r})$描述，也可以用 $\varphi(\boldsymbol{p})$来描

述(还可以有其它描述方式). 它们彼此间有确定的变换关系,彼此完全等价. 它们描述的都是同一个量子态,只不过表象(representation)不同而已,这犹如一个矢量可以采用不同的坐标系来表述一样. 我们称 $\psi(\boldsymbol{r})$是粒子态在坐标表象中的表示,而 $\varphi(\boldsymbol{p})$则是同一个状态在动量表象中的表示(其它表象及表象变换的系统讲述,见 4.5 节).

显然,量子态的描述方式与经典粒子运动状态的描述方式(用每一时刻粒子的坐标 $\boldsymbol{r}(t)$和动量 $\boldsymbol{p}(t)$来描述)根本不同. 这是由粒子-波动两重性所决定的.

练习 1. 平面单色波

$$\psi_{p_0}(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ip_0x/\hbar}$$

所描述的态下,粒子具有确定动量 p_0,称为动量本征态,动量本征值为 p_0. 试在动量表象中写出此量子态.

练习 2. $\psi_{x_0}(x)=\delta(x-x_0)$描述的是粒子具有确定位置的量子态,称为位置本征态,位置的本征值为 x_0. 试在动量表象中写出此量子态.

2.2.2 态叠加原理

在初步弄清量子态的概念之后,下面来讨论量子力学的另一个基本原理——态叠加原理.

在经典力学中,当谈到一个波由若干子波叠加而成时,只不过表明这个合成的波是含有各种成分(具有不同波长,振幅和相位等)的子波而已. 在量子力学中,当我们弄清了波函数是用来描述一个体系的量子态时,则波的叠加性就有了更深刻的含义,即态的叠加性. 态叠加原理是"波的叠加性"与"波函数完全描述一个体系的量子态"两个概念的概括.

例如,考虑一个用波包 $\psi(\boldsymbol{r})$描述的量子态,它由许多平面波叠加而成,其中每一个平面波($\sim e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}$)描述具有确定动量 $\boldsymbol{p}$ 的量

子态(动量本征态).对于用波包描述的粒子,如测量其动量,则可能出现各种可能的结果,也许出现 p_1,也许出现 p_2,…(凡是波包中包含有的平面波所相应的 p 值,均可出现,而且出现的相对几率是确定的).我们应怎样来理解这样的测量结果呢?这只能认为原来那个波包所描述的量子态就是粒子的许多动量本征态的某种线性叠加,而粒子部分地处于 p_1 态,部分地处于 p_2 态,….这从经典物理概念来看,是无法理解的,但只有这种看法才能理解为什么测量动量时有时出现 p_1,有时又出现 p_2,….

更一般地说,设体系处于 ψ_1 描述的态下,测量力学量 A 所得结果是一个确切值 a_1(ψ_1 称为 A 的本征态,A 的本征值为 a_1).又假设在 ψ_2 态下,测量 A 得的结果是另一个确切值 a_2.则在

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \tag{3}$$

所描述的状态下,测量 A 所得结果,既可能为 a_1,也可能为 a_2(但不会是另外的值),而测得结果为 a_1 或 a_2 的相对几率是完全确定的.我们称 ψ 态是 ψ_1 态和 ψ_2 态的线性叠加态.在叠加态 ψ 中,ψ_1 与 ψ_2 有确切的相对权重和相对相位.量子力学中这种态的叠加,导致叠加态下观测结果的不确定性.量子力学中的态叠加原理是与测量密切联系在一起的一个基本原理,它与经典波的叠加概念的物理含义有本质不同,是由粒子-波动两重性决定的.

以上讨论的都是对某一时刻 t 的量子态而言.若涉及态随时间的演化,则波函数还是时间变量 t 的函数,简称"运动状态".此时态叠加原理还包含下述内容:设 $\psi_1(\boldsymbol{r},t)$ 和 $\psi_2(\boldsymbol{r},t)$ 分别描述粒子的两个可能的运动状态,则它们的线性叠加 $c_1\psi_1(\boldsymbol{r},t)+c_2\psi_2(\boldsymbol{r},t)$ 也代表粒子的一个可能的运动状态.按此要求,波函数随时间演化的方程(即波动方程)必须是线性方程.

2.2.3 光子的偏振态的叠加

下面以光子的偏振态的叠加为例来更形象地阐明态叠加原理.

考虑一个经典的检偏装置. 设有一束线偏振光通过理想的电气石(tourmaline)晶片(晶轴沿 x 方向). 如入射光为 x 方向线偏振光(指入射光波中电场沿 x 方向),则偏振光束将全部通过晶片(图 2.6(a)). 如入射光为 y 方向线偏振光,则将全部被晶片吸收,在晶片后面观测不到入射光(图 2.6(b)). 如入射光是与 x 轴成 α 角的线偏振光,则入射光的能量只有一部分($\propto\cos^2\alpha$)通过晶片,而另一部分($\propto\sin^2\alpha$)则被晶片吸收(图 2.6(c)). 如 $\alpha=45°$,入射光电场强度分量 $\mathscr{E}_x=\mathscr{E}_y=\mathscr{E}$,则通过晶片后,$\mathscr{E}_x=\mathscr{E}$,$\mathscr{E}_y=0$,能量有一半被吸收,晶片只允许 x 方向线偏振光通过. 检偏器的作用在于把入射光束中的 x 方向线偏振光挑出来,而把其它方向线偏振光全部吸收掉.

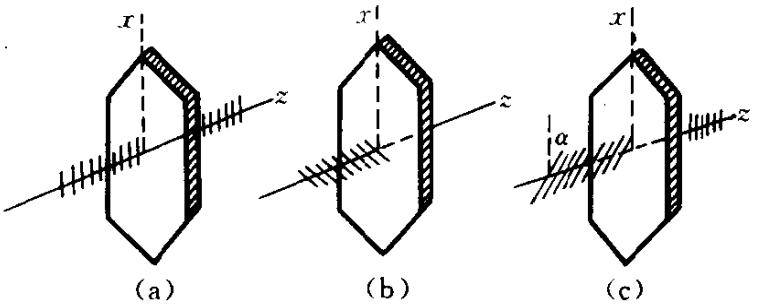


图 2.6

在第 1 章已提到光的量子性,在目前人类实践所及的领域,具有一定频率 ν 的光辐射是不能无限分割的,是由光量子(能量 $E=h\nu$)组成的. 任何测量光强度的装置,测出的只能是一个一个的整光子(决不会出现"半个光子"等). 实验还表明,若用一束线偏振光去激发光电子,则光电子的分布有一个优越的方向(依赖于光偏振方向). 光电效应只能用光的量子性去说明. 因此只能认为,在一束偏振光中,每一个光子处于一定的偏振态.

试问,从光的量子性观点来看,应如何理解检偏实验的观测结果?

对于平常的宏观观测，这是容易回答的. 因为入射光束中含有大量光子(光子数 $N\gg1$)，都处于同一个偏振态，总能量为 $Nh\nu$. 对于 $\alpha=45°$的线偏振光，通过晶片后，半数光子被吸收，半数光子通过晶片，通过晶片的光子都处于 x 方向线偏振态. 但如果只有一个光子入射，会发生怎样的情况？对于图 2.6(a)情况，光子将通过晶片，能量及偏振态均不改变. 对于图 2.6(b)情况，光子将被吸收，在晶片后面观测不到光子. 而对于图 2.6(c)情况，则在晶片后有时会观测到一个整光子(能量与入射光子相同，但偏振方向改变，成为 x 方向线偏振光)，有时则什么也没有(从未观测到“半个光子”通过晶片).

怎样才能对有大量光子出现的经典检偏实验和一个光子通过晶片的实验现象给予统一的理解呢？可以设想，$\alpha=45°$的线偏振下的光子有一半几率通过晶片，有一半几率被晶片吸收. 这样，我们就可得出一个统一的理解. 但从经典物理学来看，这是很难理解的，因为所有入射光子所处偏振态都相同，所感受到的宏观(实验)条件也全相同，为什么有的光子就得以通过，而有的就被吸收？除了给予几率诠释，别无选择. 所以光量子的观点就迫使人们必须正视几率诠释的观点，正如实物粒子的波动性迫使人们必须去正视波函数的统计诠释一样. 在量子力学中，对于一个光子，是通过晶片，还是被吸收，只能给予几率性的回答. 至于在通过晶片的过程中，一个光子怎样改变了它的偏振态，正统的量子力学观点认为根本不必要回答这问题，而是应该按照态叠加原理来理解，即一个偏振方向与晶轴成 α 角的光子，部分地处于沿晶轴方向偏振的态 ψ_x，部分地处于与晶轴垂直方向偏振的态 ψ_y，即可看成 ψ_x 态与 ψ_y 态的线性叠加，

$$\psi_\alpha=\cos\alpha\psi_x+\sin\alpha\psi_y, \tag{4}$$

两个叠加态之间有确定的相对相位和权重. 正是由于它们之间有确切的相对相位，才能理解观测到的干涉现象.

量子力学中态的叠加，虽然在数学形式上与经典波的叠加相

同，但物理含义有根本差异. 前者是指一个光子的两个量子态的叠加. 干涉是几率波与几率波之间的干涉，而不是两个光子互相干涉①. 量子态的叠加将导致在叠加态下测量结果的不确定性. 例如在光的双缝衍射实验中，相干的入射光经过双缝后，分成两束，然后出现干涉现象. 如果认为入射光束中的光子数目各一半分配给两束，一束光中的一个光子与另一束光中的另一光子发生干涉，这就会发现，有时两个光子因干涉而湮没，有时又会产生多个光子，这违反能量守恒. 按照量子力学态叠加原理来理解，则无此困难. 波函数给出的是粒子出现在空间某区域中的几率波幅. 双缝衍射中是几率波与几率波之间的干涉，有些地方由于干涉而几率消失，有些地方则由于干涉而几率加强.

2.3 Schrödinger 方程

2.3.1 Schrödinger 方程的引进

前已提及，一个微观粒子的量子态用波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 来描述. 当

---

① P. A. M. Dirac 在他的名著 The Principles of Quantum Mechanics，(1958) 4th edition，p. 9 上写道："Each photon then interferes only with itself. Interference between two different photons never occurs."有一些人对此持异议. 例如，F. Louradour，et al.，*Am*，*J. Phys.* **61**(1993)242 "Interference frings between two separate lasers." 文中认为 "two different photons can interfere". 但也有人对此进行批评. 但正如 R. J. Glauber，*Am. J. Phys.* **63** (1995) 12 文中指出，Dirac 讲这句话的用意是要让人们不要有如下荒谬的看法，即一个光子可以吃掉另一光子(而湮没)，或两个光子合并而加强(形成多个光子). 事实上，量子力学中干涉的并非粒子，而只是几率波幅. 对于只涉及单光子的事件，人们可以简单地说一个光子自己与自己干涉. 而在涉及双光子态(two-photon states)的干涉时，人们就难以简单地说这个光子与那个光子干涉. 事实上，光子本身就是电磁场的量子，光子之间是不可分辨的. 简单地说一个光子自己与自己干涉，或者说这个光子与那个光子干涉都没有意义. Glauber 建议，为纪念 Dirac 所作出的伟大贡献，不要再去争论和纠缠他早年讲过的一句过于简单的话，而只须正确理解量子力学中干涉的实质就可以了.

$\psi(\boldsymbol{r},t)$确定后，粒子的任何一个力学量的平均值及其测值几率的分布都完全确定. 因此，量子力学中最核心的问题就是要解决波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$如何随时间演化以及在各种具体情况下找出描述体系状态的各种可能的波函数. 这个问题由 Schrödinger(1926)提出的波动方程得以圆满解决. 下面用一个简单的办法来引进这个方程. 但应该强调，Schrödinger 方程是量子力学最基本的方程，其地位与 Newton 方程在经典力学中的地位相当. 实际上应该认为它是量子力学的一个基本假定，并不能从什么更根本的假定来证明它. 它的正确性，归根到底，只能靠实践来检验.

先讨论自由粒子. 其能量与动量的关系是

$$E = p^2/2m, \tag{1}$$

m 是粒子质量. 按照 de Broglie 关系，与粒子运动相联系的波的角频率 ω 和波矢 $\boldsymbol{k}(|\boldsymbol{k}|=2\pi/\lambda)$由下式给出

$$\omega = E/\hbar, \quad \boldsymbol{k} = \boldsymbol{p}/\hbar, \tag{2}$$

或者说，与具有一定能量 E 和动量 $\boldsymbol{p}$ 的粒子相联系的是平面单色波

$$\psi(\boldsymbol{r},t) \sim \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar}. \tag{3}$$

由上式可以看出，

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

$$-\mathrm{i}\hbar\nabla\psi = \boldsymbol{p}\psi, \quad -\hbar^2\nabla^2\psi = p^2\psi,$$

利用式(1)，可以得出

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

即

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r},t). \tag{4}$$

描述自由粒子的一般状态的波函数，具有波包的形式，即为许

多平面单色波的叠加，

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\varphi(\boldsymbol{p})\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar}\mathrm{d}^3p, \tag{5}$$

式中 $E=p^2/2m$. 不难证明

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\varphi(\boldsymbol{p})E\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar}\mathrm{d}^3p,$$

$$-\hbar^2\nabla^2\psi=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\varphi(\boldsymbol{p})p^2\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar}\mathrm{d}^3p,$$

所以

$$\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\psi$$

$$=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\varphi(\boldsymbol{p})\left(E-\frac{p^2}{2m}\right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar}\mathrm{d}^3p=0.$$

可见如式(5)所示的波包 $\psi(\boldsymbol{r},t)$仍满足方程(4). 所以方程(4)是自由粒子波函数满足的方程.

我们可以看出，如在经典粒子的能量动量关系式(1)中作如下替换

$$E\to\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t},\quad \boldsymbol{p}\to\hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\hbar\nabla, \tag{6}$$

然后作用于波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$上，就可得出方程(4).

进一步考虑在势场 $V(\boldsymbol{r})$中运动的粒子. 按照经典粒子的能量关系式

$$E=\frac{1}{2m}p^2+V(\boldsymbol{r}), \tag{7}$$

并作式(6)的替换，然后作用于 $\psi(\boldsymbol{r},t)$上，即得

$$\boxed{\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r},t),} \tag{8}$$

这就是 Schrödinger 波动方程. 它揭示了微观世界中物质运动的基本规律.

2.3.2 Schrödinger 方程的讨论

1. 定域的几率守恒

Schrödinger 方程是非相对论量子力学的基本方程. 在非相对论(低能)情况下,实物粒子($m \neq 0$)没有产生和湮没的现象,所以在随时间演化的过程中,粒子数目保持不变. 对于一个粒子来说,在全空间中找到它的几率之总和应不随时间改变,即

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2\mathrm{d}^3r = 0, \tag{9}$$

这结论不难从 Schrödinger 方程加以论证.

对式(8)取复共轭,(注意 $V^* = V$),得

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^* = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi^*. \tag{10}$$

由 $\psi^* \times$(8)式$-\psi\times$(10)式,得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) = -\frac{\hbar^2}{2m}(\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\cdot(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*). \tag{11}$$

在空间闭区域 τ 中将上式积分,按 Gauss 定理,式右边积分可化为面积分,

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\int_\tau \psi^*\psi\mathrm{d}\tau = -\frac{\hbar^2}{2m}\oint_S(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}, \tag{12}$$

$\boldsymbol{S}$ 是 τ 的表面(图2.7).

令

$$\rho(\boldsymbol{r},t) = \psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t), \tag{13}$$

$$j(\boldsymbol{r},t) = -\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)$$

$$= \frac{1}{2m}(\psi^*\hat{\boldsymbol{p}}\psi - \psi\hat{\boldsymbol{p}}\psi^*), \tag{14}$$

ρ 表示几率密度，j 的物理意义见下. 这样，式(12)可化为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{\tau}\rho \mathrm{d}\tau = -\oint_{S} \boldsymbol{j}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S}, \qquad (15)$$

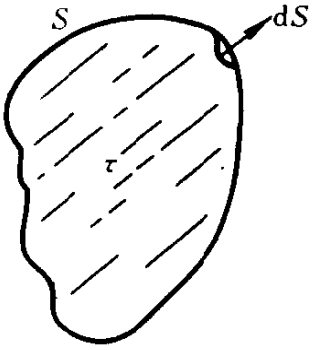


图 2.7

上式左边代表在闭区域 τ 中找到粒子的总几率(或粒子数)在单位时间内的增量，而右边(注意负号!)则应表示单位时间内通过 τ 的封闭表面 S 而流入 τ 内的几率(粒子数). 所以 j 具有几率流(粒子流)密度的意义，是一个矢量. 式(12)或(15)是几率(粒子数)守恒的积分表示式，而式(11)可改写为

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + \nabla\cdot j = 0, \qquad (16)$$

则为几率守恒的微分表达式. 其形式与流体力学中的连续性方程相同.

练习　对于以动量 p 沿 x 方向运动的自由粒子($E=p^2/2m$)，按 de Broglie 假定，用一个平面波 $\psi(x,t)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}(kx-\omega t)}$ 描述，$k=p/\hbar$，$\omega=E/\hbar$. 按(14)式，

$$j_x = \frac{1}{2m}\left[\psi^*\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi - \psi\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi^*\right]$$

$$= \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = v,$$

v 是经典粒子的速度，正是粒子的流密度.

在式(12)中，让 $\tau\to\infty$(全空间). 由于任何真实的波函数应满足平方可积条件，可以证明式(12)右侧的积分趋于零①. 所以

① 对于平方可积波函数，当 $r\to\infty$ 时，$\psi\sim r^{-(3/2+s)}$，$s>0$. 代入式(12)，右边的面积分的确趋于零.

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{(全)}\rho(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau=0, \tag{17}$$

即归一化不随时间而改变. 此即式(9)的证明. 在物理上这表示粒子既未产生,也未湮没.

应该强调,这里的几率守恒具有定域的性质. 当粒子在空间某地的几率减小了,必然在另外一些地方的几率增加了(使总几率不变),并且伴随着有什么东西在流动来实现这种变化. 连续性就意味着某种流的存在. 设想在空间加上一堵墙,几率分布就会很不相同. 仅仅几率守恒本身还未能概括此守恒定律的全部内容. 定域的几率守恒概念有更深刻的含义,它蕴含着几率(粒子)流的概念.

2. 初值问题,传播子

由于 Schrödinger 方程只含时间的一次微商,只要在初始时刻($t=0$)体系的状态 $\psi(\boldsymbol{r},0)$给定,则以后任何时刻 t 的状态 $\psi(\boldsymbol{r},t)$原则上就完全确定了. 换言之,Schrödinger 方程给出了波函数(量子态)随时间演化的因果关系.

在一般情况下,这个初值问题的求解是不容易的,往往要采用近似方法. 但对于自由粒子,容易严格求解.

前面已经证明,如下形式的解(见(5)式)

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\varphi(\boldsymbol{p})\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar}\mathrm{d}^3p \tag{5}$$

(式中 $E=p^2/2m$)满足自由粒子的 Schrödinger 方程. $\psi(\boldsymbol{r},t)$的初态波函数为

$$\psi(\boldsymbol{r},0)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\varphi(\boldsymbol{p})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\mathrm{d}^3p, \tag{18}$$

$\varphi(\boldsymbol{p})$正是 $\psi(\boldsymbol{r},0)$的 Fourier 展开的波幅,它并不依赖于 t. 上式之逆变换即

$$\varphi(\boldsymbol{p})=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\psi(\boldsymbol{r},0)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\mathrm{d}^3r. \tag{19}$$

把式(19)代入式(5),得

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')/\hbar-\mathrm{i}Et/\hbar}\psi(\boldsymbol{r}',0), \tag{20}$$

式中 $E=p^2/2m$(自由粒子). 这样,体系的初始状态 $\psi(\boldsymbol{r},0)$完全决定了以后任何时刻 t 的状态 $\psi(\boldsymbol{r},t)$.

更一般讲,取初始时刻为 t',则

$$\begin{aligned}\psi(\boldsymbol{r},t)&=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')/\hbar-\mathrm{i}E(t-t')/\hbar}\psi(\boldsymbol{r}',t')\\&=\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'G(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t')\psi(\boldsymbol{r}',t')\quad(t\geqslant t'),\end{aligned} \tag{21}$$

式中

$$\begin{aligned}G(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t')&=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\exp\left[\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')/\hbar\right.\\&\qquad\left.-\mathrm{i}\frac{p^2}{2m\hbar}(t-t')\right]\\&=\left[\frac{m}{2\pi\mathrm{i}\hbar(t-t')}\right]^{3/2}\exp\left[\mathrm{i}\frac{m}{2\hbar}\frac{(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')^2}{(t-t')}\right],\end{aligned} \tag{22}$$

$G(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t')$称为传播子(propagator). 借助于传播子 $G(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t')$,体系在时刻 t 的状态 $\psi(\boldsymbol{r},t)$可由时刻 $t'(\leqslant t)$的状态$\psi(\boldsymbol{r}',t')$给出(见式(21)). 对于自由粒子($E=p^2/2m$),这个传播子由式(22)明显给出. 可以证明,

$$\lim_{t\to t'}G(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t')=\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'). \tag{23}$$

$G(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t')$的物理意义如下:设初始时刻 t'粒子处于空间 $\boldsymbol{r}'_0$点,$\psi(\boldsymbol{r}',t')=\delta(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}'_0)$,按(21)式,$\psi(\boldsymbol{r},t)=G(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}'_0,t')$. 所以$G(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}'_0,t')$即 t 时刻在 $\boldsymbol{r}$ 点找到粒子的几率波幅. 因此可以一般地说,如在 t'时刻粒子位于 $\boldsymbol{r}'$点,则 t 时刻在空间 $\boldsymbol{r}$ 点找到由$(\boldsymbol{r}',t')$传来的粒子的几率波幅就是$G(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t')$,即粒子从$(\boldsymbol{r}',t')$传播到了$(\boldsymbol{r},t)$,见图2.8. 式(21)则表示:在 t 时刻于空

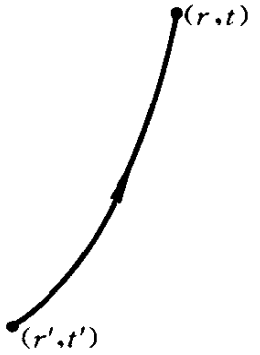


图 2.8

间 r 点找到粒子的几率波幅$\psi(r,t)$是 $t'(\leqslant t)$时刻粒子在空间中各 r' 点的几率波幅传播到 r 点后的相干叠加.

2.3.3 不含时间的 Schrödinger 方程,定态

一般情况下,从初态 $\psi(r,0)$去求解末态 $\psi(r,t)$是并不容易的.以下讨论一个极为重要的特殊情况——假设势能 V 不显含 t (经典力学中,在这种势场中的粒子的机械能是守恒量).此时,Schrödinger 方程(8)可以用分离变数法求其特解.令特解表为

$$\psi(r,t) = \psi(r)f(t), \tag{24}$$

代入式(8),得

$$\frac{\mathrm{i}\hbar}{f(t)}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\psi(r)}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]\psi(r) = E, \tag{25}$$

E 是既不依赖于 t,也不依赖于 r 的常数.这样,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\ln f(t) = -\frac{\mathrm{i}E}{\hbar}, \tag{26}$$

所以

$$f(t) \sim \mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar}. \tag{27}$$

因此,特解(24)可表为

$$\psi(r,t) = \psi_E(r)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar}, \tag{28}$$

其中 $\psi_E(r)$是满足下列方程

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]\psi(r) = E\psi(r)} \tag{29}$$

的解.上式称为不含时(time-independent) Schrödinger 方程.

Schrödinger 方程的更普遍的表示是

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \hat{H}\psi, \tag{30}$$

$\hat{H}$ 是体系的 Hamilton 算符.当 $\hat{H}$ 不显含 t 时,方程(30)可以分离

变量. 此时，不含时 Schrödinger 方程表为

$$\hat{H}\psi = E\psi. \tag{31}$$

对于一个粒子在势场 $V(\boldsymbol{r})$ 中运动的特殊情况，

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r}), \tag{32}$$

方程(30)和(31)就化为方程(8)和(29). 对于更复杂的体系的 Schrödinger 方程的具体表示式，关键在于如何写出其 Hamilton 算符. 有经典对应的情况，如何写出 Hamilton 算符的讨论，见第4章以及以后各章.

从数学上讲，对于任何 E 值，不含时 Schrödinger 方程(29)都有解. 但并非对于一切 E 值所得出的解 $\psi(\boldsymbol{r})$ 都满足物理上的要求. 这些要求中，有些是根据波函数的统计诠释而提出的(见2.1.6小节)，有的是根据具体物理情况而提出的. 例如束缚态边条件，周期性边条件，散射态边条件等. 在有的条件下，特别束缚态边条件，只有某些 E 值所对应的解才是物理上可以接受的. 这些 E 值称为体系的能量本征值(energy eigenvalue)，而相应的解 $\psi_E(\boldsymbol{r})$ 称为能量本征函数(energy eigenfunction). 不含时 Schrödinger 方程(29)，实际上就是势场 $V(\boldsymbol{r})$ 中粒子的能量本征方程.

可以证明，若在初始时刻($t=0$)体系处于某一个能量本征态 $\psi(\boldsymbol{r},0)=\psi_E(\boldsymbol{r})$，则

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \psi_E(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar}. \tag{33}$$

形式如(33)的波函数所描述的态，称为定态. 处于定态下的粒子具有如下特征：

(a) 粒子在空间的几率密度 $\rho(\boldsymbol{r})=|\psi_E(\boldsymbol{r})|^2$ 以及几率流密度 $\boldsymbol{j}$ 显然不随时间改变.

(b) 任何(不显含 t 的)力学量的平均值不随时间改变. 因为在定态(33)下，不显含 t 的力学量 A 的平均值

$$\overline{A} = \int \psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{A}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3r$$

$$= \int \psi_E^*(\boldsymbol{r}) \hat{A} \psi_E(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3 r,$$

显然不依赖于 t.

(c) 任何(不显含 t 的)力学量的测值几率分布也不随时间改变(详见第5章).

设体系初态不是能量本征态,而是若干个能量本征态的叠加,

$$\psi(\boldsymbol{r},0) = \sum_E C_E \psi_E(\boldsymbol{r}), \tag{34}$$

不难证明

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_E C_E \psi_E(\boldsymbol{r}) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar} \tag{35}$$

满足含时 Schrödinger 方程,因为

$$\begin{aligned} \mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t) &= \sum_E C_E \psi_E(\boldsymbol{r}) E \mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar} \\ &= \sum_E C_E H \psi_E(\boldsymbol{r}) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar} \\ &= H \sum_E C_E \psi_E(\boldsymbol{r}) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar} \\ &= H\psi(\boldsymbol{r},t). \end{aligned}$$

这种状态是非定态(详细讨论见第5章).

2.3.4 多粒子系的 Schrödinger 方程

设体系由 N 个粒子组成,粒子质量分别为 $m_i (i=1,2,3,\cdots,N)$. 体系的波函数表为 $\psi(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,t)$. 设第 i 个粒子受到的外势场为 $U_i(\boldsymbol{r}_i)$,粒子之间相互作用为 $V(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)$,则 Schrödinger 方程表为

$$\begin{aligned} &\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,t) \\ &= \left[\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2 + U_i(\boldsymbol{r}_i)\right) + V(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)\right]\psi(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,t), \end{aligned} \tag{36}$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2},$$

而不含时 Schrödinger 方程表为

$$\left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2 + U_i(\boldsymbol{r}_i)\right) + V(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)\right]\psi(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)$$
$$= E\psi(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N), \tag{37}$$

E 为多粒子系的能量.

例如,对于有 Z 个电子的原子,电子系的相互作用为 Coulomb 排斥作用

$$V(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_Z) = \sum_{i<j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|}, \tag{38}$$

而原子核对第 i 个电子的 Coulomb 吸引能为

$$U_i(\boldsymbol{r}_i) = -\frac{Ze^2}{r_i} \tag{39}$$

(取原子核位置为坐标原点,无穷远处为势能零点).

习　题

1. 设质量为 m 的粒子在势场 $V(\boldsymbol{r})$中运动.

(a) 证明粒子的能量平均值为 $E = \int \mathrm{d}^3 r w$,

$$w = \frac{\hbar^2}{2m}\nabla\psi^* \cdot \nabla\psi + \psi^* V\psi \quad \text{(能量密度)};$$

(b) 证明能量守恒公式

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

$$\boldsymbol{s} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\nabla\psi + \frac{\partial\psi}{\partial t}\nabla\psi^*\right) \quad \text{(能流密度)}.$$

2. 考虑单粒子的 Schrödinger 方程,

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r},t) + [V_1(\boldsymbol{r}) + \mathrm{i}V_2(\boldsymbol{r})]\psi(\boldsymbol{r},t),$$

V_1与V_2为实函数.

(a) 证明粒子的几率(粒子数)不守恒.

(b) 证明粒子在空间体积τ内的几率随时间的变化为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\iiint_{\tau}\mathrm{d}^3r\psi^*\psi=-\frac{\hbar}{2\mathrm{i}m}\iint_{S}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)\cdot\mathrm{d}s+\frac{2}{\hbar}\iiint_{\tau}V_2(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r\psi^*\psi.$$

3. 设ψ_1和ψ_2是Schrödinger方程的两个解,证明

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\mathrm{d}^3r\psi_1^*(\boldsymbol{r},t)\psi_2(\boldsymbol{r},t)=0.$$

4. 设一维自由粒子的初态$\psi(x,0)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}p_0x/\hbar}$,求$\psi(x,t)$.

5. 设一维自由粒子初态$\psi(x,0)=\delta(x)$,求$|\psi(x,t)|^2$.

提示:利用积分公式

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\cos(\xi^2)\mathrm{d}\xi=\int_{-\infty}^{+\infty}\sin(\xi^2)\mathrm{d}\xi=\sqrt{\pi/2},$$

或

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\exp[\mathrm{i}\xi^2]\mathrm{d}\xi=\sqrt{\pi}\exp[\mathrm{i}\pi/4].$$

6. 设一维自由粒子初态为$\psi(x,0)$. 证明在足够长时间后,

$$\psi(x,t)=\sqrt{\frac{m}{\hbar t}}\exp[-\mathrm{i}\pi/4]\cdot\exp\left[\frac{\mathrm{i}mx^2}{2\hbar t}\right]\cdot\varphi\left(\frac{mx}{\hbar t}\right),$$

式中

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

是$\psi(x,0)$的Fourier变换.

提示:利用

$$\lim_{\alpha\to\infty}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi/4}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\alpha x^2}=\delta(x).$$

7. 设一维自由粒子的初态为一个Gauss波包,

$$\psi(x,0)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}p_0x/\hbar}\frac{1}{(\pi a^2)^{1/4}}\mathrm{e}^{-x^2/2a^2}.$$

(1) 证明初始时刻，$\bar{x}=0$，$\bar{p}=p_0$，

$$\Delta x=[\overline{(x-\bar{x})^2}]^{1/2}=\alpha/\sqrt{2},$$

$$\Delta p=[\overline{(p-\bar{p})^2}]^{1/2}=\hbar/\sqrt{2}\alpha,$$

$$\Delta x\cdot\Delta p=\hbar/2.$$

(2) 计算 t 时刻的波函数

$$\psi(x,t)=\left[\sqrt{\pi}\left(\alpha+\frac{\mathrm{i}\hbar t}{m\alpha}\right)\right]^{-1/2}\cdot\exp\left[\frac{\mathrm{i}p_0}{\hbar}\left(x-\frac{p_0t}{m}\right)\right]\cdot\exp\left[-\frac{(x-p_0t/m)^2}{2\alpha^2\left(1+\frac{\mathrm{i}\hbar t}{m\alpha^2}\right)}\right],$$

$$|\psi(x,t)|^2=\frac{1}{\sqrt{\pi}\left(\alpha^2+\frac{\hbar^2t^2}{m^2\alpha^2}\right)^{1/2}}\cdot\exp\left[-\frac{(x-p_0t/m)^2}{\alpha^2+\hbar^2t^2/m^2\alpha^2}\right],$$

$\bar{x}(t)=\dfrac{p_0t}{m}$，与经典粒子比较.

$$\overline{\Delta x}(t)=\frac{\alpha}{\sqrt{2}}\left(1+\frac{\hbar^2t^2}{m^2\alpha^2}\right)^{1/2}\approx\frac{\hbar t}{\sqrt{2}\,m\alpha}\quad(\text{当 }t\to\infty\text{ 时}).$$

考虑一个宏观粒子，$m=1\,\mathrm{g}$，初始时刻位置准确到$1\,\mathrm{fm}=10^{-13}\,\mathrm{cm}$，即 $\Delta x(t=0)=\alpha/\sqrt{2}=10^{-13}\,\mathrm{cm}$，计算 $t=300\,000$年时，$\Delta x(t)=?$ 由此你可以得出什么印象？

第 3 章　一维定态问题

3.1　一维定态的一般性质

在继续阐述量子力学基本原理之前，先用 Schrödinger 方程来处理一类简单的问题——一维定态. 这不仅有助于具体地理解已学过的基本原理，也有利于进一步阐述其它的基本原理. 一维问题在数学上处理起来比较简单，从而能对结果进行细致的讨论. 量子体系的许多特征，都可以在这些一维问题中展示出来. 此外，一维问题还是处理各种复杂问题的基础. 下面先讨论一维定态的一些共同的特点.

设质量为 m 的粒子，沿 x 方向运动，势能为 $V(x)$，则 Schrödinger 方程表为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t)=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial}{\partial x^2}+V(x)\right]\psi(x,t), \tag{1}$$

对于定态，即具有一定能量 E 的状态，波函数形式为

$$\psi(x,t)=\psi(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar}, \tag{2}$$

代入式(1)，可得 $\psi(x)$满足的方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\right]\psi(x)=E\psi(x), \tag{3}$$

此即一维粒子的能量本征方程. 在量子力学中，如不作特别的声明，都认为 $V(x)$取实值[①]，即

$$V^*(x)=V(x). \tag{4}$$

在求解微分方程(3)时，要根据具体物理问题的边条件来定解. 例

① 这样可保证 Hamilton 量为厄米算符，从而保证几率守恒，并且能量本征值为实数. 详细讨论见第4章.

如束缚态条件，散射态的边条件等. 下面先对能量本征方程(3)的解的一般性质进行讨论. 下述定理1—4，不仅对一维问题成立，对于三维问题也同样适用.

定理1 设 $\psi(x)$ 是方程(3)的一个解，对应的能量本征值为 E，则 $\psi^*(x)$ 也是方程(3)的一个解，对应的能量也是 E.

证明 式(3)取复共轭，注意 E 取实值，$V^*(x)=V(x)$，得

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\right)\psi^*(x)=E\psi^*(x), \tag{5}$$

即 $\psi^*(x)$ 也满足方程(3)，并且对应能量本征值为 E. (证毕)

按此定理，假设对应于能量的某个本征值 E，方程(3)的解无简并(即只有一个独立的解)，则可取为实解(除了一个不关紧要的常数因子之外). 因为假设 $\psi(x)$ 是能量为 E 的一个解，则 $\psi^*(x)$ 也是能量为 E 的一个解. 如果能级不简并，则 $\psi^*(x)$ 与 $\psi(x)$ 描述的是同一个量子态，所以 $\psi^*(x)=C\psi(x)$，C 为常数. 取复共轭得 $\psi(x)=C^*\psi^*(x)=|C|^2\psi(x)$，所以 $|C|=1$，而 $C=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}$，$\alpha$ 实. 取相位 $\alpha=0$，则 $\psi^*(x)=\psi(x)$，即 $\psi(x)$ 为实.

当能级有简并的情况，则有定理2.

定理2 对应于能量的某个本征值 E，总可以找到方程(3)的一组实解，凡是属于 E 的任何解，均可表成这一组实解的线性叠加，这一组实解是完备的.

证明 假设 $\psi(x)$ 是方程(3)的一个解，如它是实解，则把它归入实解的集合中去. 如它是复解，按定理1，$\psi^*(x)$ 必也是方程(3)的解，并且与 $\psi(x)$ 一样，同属于能量本征值 E. 再根据线性微分方程解的叠加性定理，

$$\varphi(x)=\psi(x)+\psi^*(x),\quad \chi(x)=-\mathrm{i}(\psi(x)-\psi^*(x)),$$

也是方程(3)的解，同属于能量 E，并彼此独立. 注意，$\varphi(x)$ 与 $\chi(x)$ 均为实解，而 $\psi(x)$ 和 $\psi^*(x)$ (同属于 E)均可表成 $\varphi(x)$ 与 $\chi(x)$ 的线性叠加，即

$$\psi = \frac{1}{2}(\varphi + \mathrm{i}\chi), \quad \psi^* = \frac{1}{2}(\varphi - \mathrm{i}\chi). \qquad \text{(证毕)}$$

定理3 设 $V(x)$具有空间反射不变性，$V(-x)=V(x)$. 如 $\psi(x)$是方程(3)的对应于能量本征值 E 的解，则 $\psi(-x)$也是方程(3)的对应于能量 E 的解.

证明 当 $x\to -x$ 时，$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\to\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}(-x)^2}=\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$，按假定 $V(-x)=V(x)$，所以方程(3)化为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(-x)+V(x)\psi(-x)=E\psi(-x), \qquad (6)$$

可见 $\psi(-x)$也满足方程(3)，并且与 $\psi(x)$一样，同属于能量 E. (证毕)

按此定理，设 $V(-x)=V(x)$，而且对应于某能量 E，方程(3)的解无简并，则解必有确定的宇称. 因为此时 $\psi(-x)$与 $\psi(x)$代表同一个解，因此 $P\psi(x)\equiv\psi(-x)$与 $\psi(x)$代表同一个量子态，它们最多可以差一个常数因子 c. 因此

$$P\psi(x)=c\psi(x),$$

因而

$$P^2\psi(x)=cP\psi(x)=c^2\psi(x).$$

但 $P^2\psi(x)=\psi(x)$，所以 $c^2=1$，$c=\pm 1$. 对于 $c=+1$的解

$$P\psi(x)=\psi(-x)=\psi(x) \qquad (7)$$

称为偶宇称解. 对于 $c=-1$的解

$$P\psi(x)=\psi(-x)=-\psi(x) \qquad (8)$$

称为奇宇称解. 一维谐振子和一维对称方势阱都属于这种情况. 当能级有简并的情况，则有如下定理.

定理4 设 $V(-x)=V(x)$，则对应于任何一个能量本征值 E，总可以找到方程(3)的一组完备的解，它们之中每一个解都有确定的宇称.

证明 设 $\psi(x)$是方程(3)的一个解，如无确定的宇称，则按定

理3，$\psi(-x)$也是方程(3)的一个解，但不同于$\psi(x)$(尽管它们同属于E).因此可以造

$$f(x)=\psi(x)+\psi(-x),\quad g(x)=\psi(x)-\psi(-x),\tag{9}$$

$f(x)$与$g(x)$均为方程(3)的解，同属于E，且具有确定宇称$(f(-x)=f(x),g(-x)=-g(x))$，而$\psi(x)$与$\psi(-x)$可以表成$f(x)$与$g(x)$的线性叠加，

$$\psi(x)=\frac{1}{2}[f(x)+g(x)],\psi(-x)=\frac{1}{2}[f(x)-g(x)].$$

(证毕)

波函数的统计诠释对波函数的性质提出的要求，已在2.2节中做了初步讨论.在坐标表象中，涉及波函数$\psi(x)$及其各阶导数的连续性问题.这应从定态波动方程(3)出发，根据$V(x)$的性质进行讨论.如$V(x)$是x的连续函数，按方程(3)，$\psi''(x)$是存在的，因此$\psi(x)$与$\psi'(x)$必为x的连续函数.但如$V(x)$不连续，或有某种奇异性，则$\psi(x)$及其各阶导数的连续性问题需要具体分析，上述结论不一定成立.对于一维方势场，可证明下列定理：

定理5 对于阶梯形方势场

$$V(x)=\begin{cases}V_1, & x<a;\\ V_2, & x>a,\end{cases}\tag{10}$$

(V_2-V_1)有限，则定态波函数$\psi(x)$及其导数$\psi'(x)$必定是连续的(但如$|V_2-V_1|\to\infty$，则定理不成立).

证明 按方程(3)，

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)=-\frac{2m}{\hbar^2}[E-V(x)]\psi(x),\tag{11}$$

在$V(x)$连续的区域，$\psi(x)$与$\psi'(x)$显然是连续的.在$V(x)$发生阶梯形跳跃处，$V(x)\psi(x)$发生跃变，但变化是有限的.在$x\sim a$邻域对方程(11)积分，$\lim\limits_{\varepsilon\to0^+}\int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon}\mathrm{d}x$，得

$$\psi'(a+0^+)-\psi'(a-0^+)=-\frac{2m}{\hbar^2}\lim_{\varepsilon\to0^+}\int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon}\mathrm{d}x[E-V(x)]\psi(x).$$

由于$[E-V(x)]\psi(x)$是有限的，当$\varepsilon\to 0^+$时，上式右边积分趋于零.因此

$$\psi(a+0^+)=\psi'(a-0^+), \tag{12}$$

即$\psi'(x)$在$V(x)$的跳跃点$x=a$处是连续的，因而$\psi(x)$也是连续的.(证毕)

定理6 对于一维粒子，设$\psi_1(x)$与$\psi_2(x)$均为方程(3)的属于同一能量E的解，则

$$\psi_1\psi_2'-\psi_2\psi_1'=\text{常数}\ (\text{与}\ x\ \text{无关}). \tag{13}$$

证明 按假设

$$\psi_1''+\frac{2m}{\hbar^2}[E-V(x)]\psi_1=0, \tag{14}$$

$$\psi_2''+\frac{2m}{\hbar^2}[E-V(x)]\psi_2=0, \tag{15}$$

$\psi_1\times(15)-\psi_2\times(14)$，得

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

即

$$(\psi_1\psi_2'-\psi_2\psi_1')'=0,$$

积分，得

$$\psi_1\psi_2'-\psi_2\psi_1'=\text{常数}\ (\text{与}\ x\ \text{无关}).$$

对于束缚态，当$|x|\to\infty$时，$\psi\to 0$，所以上式中常数必为0.因此对于同属于能量E的任何两个束缚态波函数ψ_1与ψ_2，

$$\psi_1\psi_2'=\psi_2\psi_1'. \tag{16}$$

定理7 设粒子在规则(regular)势场$V(x)$($V(x)$无奇点)中运动，如存在束缚态，则必定是不简并的.

证明 设ψ_1与ψ_2是方程(3)的属于能量E的两个束缚态解，按式(16)有

$$\psi_1\psi_2'=\psi_2\psi_1',$$

在不包含$\psi_1(x)$和$\psi_2(x)$的节点的区域中，可用$\psi_1\psi_2$除上式，得

$$\psi_1'/\psi_1=\psi_2'/\psi_2, \tag{17}$$

即 $(\ln\psi_1/\psi_2)'=0$，积分得 $\ln(\psi_1/\psi_2)=$常数(与 x 无关，取为 $\ln C$)，因此

$$\psi_1(x)=C\psi_2(x), \tag{18}$$

所以 $\psi_1(x)$与 $\psi_2(x)$代表同一个量子态，即能级不简并.

对于常见的不规则势阱，在多数情况下(例如无限深方势阱，δ 势阱等)，上述定理也成立. 但对于某些不规则势阱，例如一维氢原子($V(x)\propto -1/|x|$)，除基态外，所有束缚态均为二重简并(即对应于同一个能级，有两个不同的本征函数). 其特征是波函数的节点($\psi(x)=0$的点)出现在 $V(x)$的奇异点处，两个简并态具有不同宇称①.

3.2 方 位 势

3.2.1 无限深方势阱，分立谱

先考虑一个理想的情况——无限深方势阱中粒子. 势阱表成

$$V(x)=\begin{cases}0, & 0<x<a;\\ \infty, & x<0, x>a.\end{cases} \tag{1}$$

在阱内($0<x<a$)，定态波动方程表为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi=0, \tag{2}$$

m 为粒子质量，$E>0$. 令

$$k=\sqrt{2mE}/\hbar, \tag{3}$$

则方程(2)的解可表为

$$\psi(x)=A\sin(kx+\delta), \tag{4}$$

A 与 δ 是待定常数. 因为势壁无限高，从物理上考虑，粒子不能透过势壁. 按波函数的统计诠释，要求在阱壁上及阱外波函数为0. 特

① 更详细的讨论可见曾谨言：《量子力学》，科学出版社，卷Ⅰ，第6章.

别是

$$\psi(0)=0,\quad \psi(a)=0. \tag{5}$$

按边条件 $\psi(0)=0$，则要求 $\delta=0$. 而按照边条件 $\psi(a)=0$，得 $\sin ka=0$，即

$$ka=n\pi,\quad n=1,2,3,\cdots \tag{6}$$

（注意：$n=0$给出的波函数 $\psi\equiv 0$，无物理意义，而 n 取负值，给不出新的波函数）. 联合式(6)和(2)，得

$$E=E_n=\frac{\hbar^2\pi^2n^2}{2ma^2},\quad n=1,2,3,\cdots, \tag{7}$$

这说明：并非任何 E 值所相应的波函数都满足本问题所要求的边条件，而只当能量取式(7)给出的那些分立值 E_n 时，相应的波函数才满足边条件，因而是物理上可接受的. 这样，我们就得出：体系的能量是量子化的，即构成的能谱是分立的. E_n 称为体系的能量本征值. 与 E_n 对应的波函数记为 $\psi_n(x)$，称为能量本征函数，

$$\psi_n(x)=A\sin(n\pi x/a)\quad (0<x<a), \tag{8}$$

利用归一化条件

$$\int_0^a|\psi_n(x)|^2\mathrm{d}x=1, \tag{9}$$

可求出 $|A|=\sqrt{2/a}$. 不妨取 A 为实数，则归一化波函数表为（见图3.1）

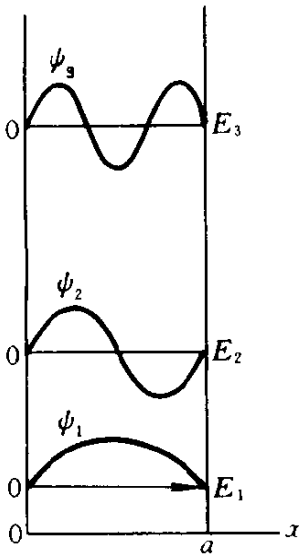


图 3.1

$$\psi_n(x)=\begin{cases}\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\left(\dfrac{n\pi x}{a}\right), & 0<x<a;\\ 0, & x<0,x>a.\end{cases} \tag{10}$$

讨论：

(a) 粒子的最低能级 $E_1=\hbar^2\pi^2/2ma^2\neq 0$，这与经典粒子不同，是微观粒子波动性的表现，因为“静止的波”是没有意义的. 从测不准关系也可得出此定性的结论. 因为粒子限制在无限深势阱中，位

置不确定度 $\Delta x\sim a$，按测不准关系，$\Delta p\sim\hbar/\Delta x\sim\hbar/a$，因此，粒子能量 $E\sim p^2/2m\sim(\Delta p)^2/2m\sim\hbar^2/2ma^2\neq 0$.

(b) 从图3.1可看出，除端点($x=0,a$)外，基态(能量最低态，$n=1$)波函数无节点，第一激发态($n=2$)有一个节点，第 k 激发态($n=k+1$)有 k 个节点.

(c) 不难验证，波函数(10)在全空间连续，但微商 $\psi_n'(x)$ 在 $x=0,a$ 处不连续.

练习　试取无限深方势阱的中心为坐标原点，即

$$V(x)=\begin{cases}0, & |x|<a/2;\\ \infty, & |x|\geqslant a/2.\end{cases}\tag{11}$$

证明粒子的能级仍如(7)式所示，但波函数表为

$$\psi_n(x)=\begin{cases}\sqrt{\dfrac{2}{a}}\cos\left(\dfrac{n\pi x}{a}\right), & n=1,3,5,\cdots,\\ & |x|<a/2;\\ \sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\left(\dfrac{n\pi x}{a}\right), & n=2,4,6,\cdots,\\ 0, & |x|\geqslant a/2.\end{cases}\tag{12}$$

3.2.2　有限深对称方势阱

设

$$V(x)=\begin{cases}0, & |x|<a/2;\\ V_0, & |x|>a/2,\end{cases}\tag{13}$$

a 为阱宽，V_0为势阱高度(图3.2). 以下讨论束缚态($0<E<V_0$)情况.

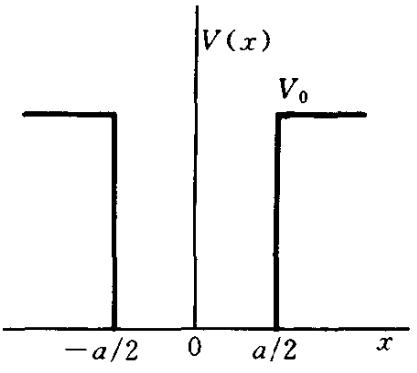


图　3.2

在阱外($|x|>a/2$，经典禁区)，定态波动方程表为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi-\frac{2m}{\hbar^2}(V_0-E)\psi=0.\tag{14}$$

令

$$\beta = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar, \tag{15}$$

则方程(14)的解具有如下指数函数形式

$$\psi \sim \mathrm{e}^{\pm\beta x}.$$

但考虑到束缚态边条件($|x|\to\infty$处,$\psi(x)\to 0$),波函数应取如下形式

$$\psi(x) = \begin{cases} A\mathrm{e}^{-\beta x}, & x \geqslant a/2; \\ B\mathrm{e}^{+\beta x}, & x \leqslant -a/2, \end{cases} \tag{16}$$

常数 A 与 B 待定. 当 $V_0\to\infty$(无限深势阱),即 $\beta\to\infty$,则上式 $\psi=0$,当 $|x|\geqslant a/2$. 这正是边条件式(5)的根据.

在阱内($|x|\leqslant a/2$,经典允许区),定态波动方程表为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0. \tag{17}$$

令

$$k = \sqrt{2mE}/\hbar, \tag{18}$$

则方程(17)的解可表为如下振荡函数形式

$$\sin kx, \cos kx \text{ 或 } \mathrm{e}^{\pm ikx}.$$

但考虑到势阱具有空间反射不变性 $V(-x)=V(x)$,按3.1节定理4,束缚态能量本征函数(不简并)必具有确定宇称. 因此只能取 $\sin kx$ 或 $\cos kx$ 形式. 以下分别讨论之.

(a) 偶宇称态

$$\psi(x) \sim \cos kx \quad (|x| \leqslant a/2), \tag{19}$$

按照3.1节定理5,波函数 $\psi(x)$ 及微商 $\psi'(x)$ 在 $|x|=a/2$ 处是连续的,由此可确定粒子的能量本征值. 若只对能量本征值有兴趣,更方便的办法是利用 ψ'/ψ 或 $(\ln\psi)'$ 的连续性来确定能量. 此做法的优点是可以撇开波函数的归一化问题. 这样,按式(16)与(19),有

$$(\ln\cos kx)'|_{x=a/2} = \left(\ln \mathrm{e}^{-\beta x}\right)'\Big|_{x=a/2},$$

由此得出

$$k\tan(ka/2) = \beta \tag{20}$$

(根据 $x=-a/2$处的连续条件得出的结果,与此相同).引进无量纲参数

$$\xi = ka/2, \quad \eta = \beta a/2, \tag{21}$$

则式(20)化为

$$\xi\tan\xi = \eta. \tag{22}$$

此外,按照式(15),(18)与(21),有

$$\xi^2 + \eta^2 = mV_0a^2/2\hbar^2, \tag{23}$$

式(22)与(23)是 ξ 与 η 满足的超越代数方程组,可用数值计算求解,或用图解法近似求解(见图3.3(a)).

(b) 奇宇称态

$$\psi(x) \sim \sin kx \ (|x| < a/2), \tag{24}$$

与偶宇称态类似,利用$(\ln\psi)'$的连续条件可求出

$$-k\cot(ka/2) = \beta. \tag{25}$$

用式(21)代入,可得

$$-\xi\cot\xi = \eta, \tag{26}$$

与式(23)联立,可确定参数 ξ 与 η,从而确定能量本征值.

由图3.3(a)可以看出,在对称方势阱情况下,无论 V_0a^2的值多小,方程组(22)与(23)至少有一个根.换言之,至少存在一个束缚态(基态),其宇称为偶.当 V_0a^2增大,使 $\xi^2+\eta^2=mV_0a^2/2\hbar^2\geqslant\pi^2$ 时,则将出现偶宇称第一激发态.当 V_0a^2继续增大,还将依次出现更高的激发能级.

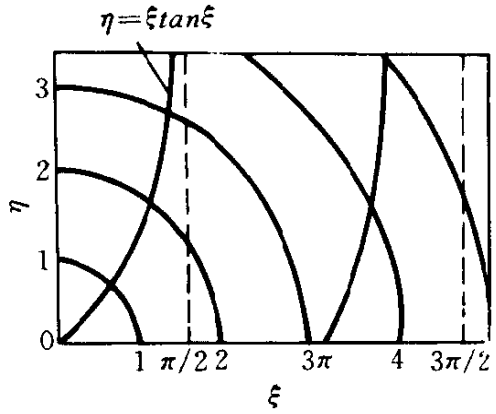
奇宇称态与此不同.图3.3(b)表明,只当

$$\xi^2 + \eta^2 = mV_0a^2/2\hbar^2 \geqslant \pi^2/4,$$

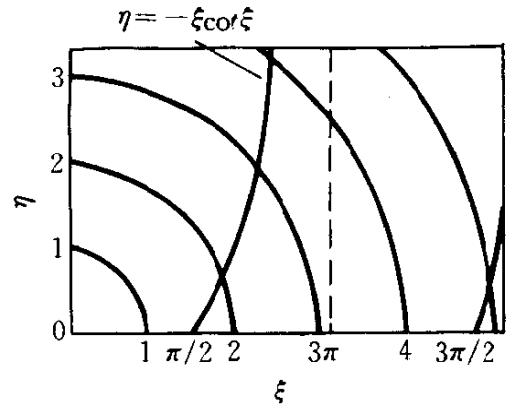
即

$$V_0a^2 \geqslant \pi^2\hbar^2/2m \tag{27}$$

时,才可能出现最低的奇宇称能级.



(a)



(b)

图 3.3

思考题 设对称方势阱的宽度 $a\to 0$，深度 $V_0\to\infty$，但保持 $V_0a=\gamma$（常数），此时势阱成为 δ 势阱 $V(x)=-\gamma\delta(x)$. 此时，条件(27)是否满足？由此论证 δ 势阱不存在奇宇称束缚能级.

3.2.3 束缚态与分立谱的讨论

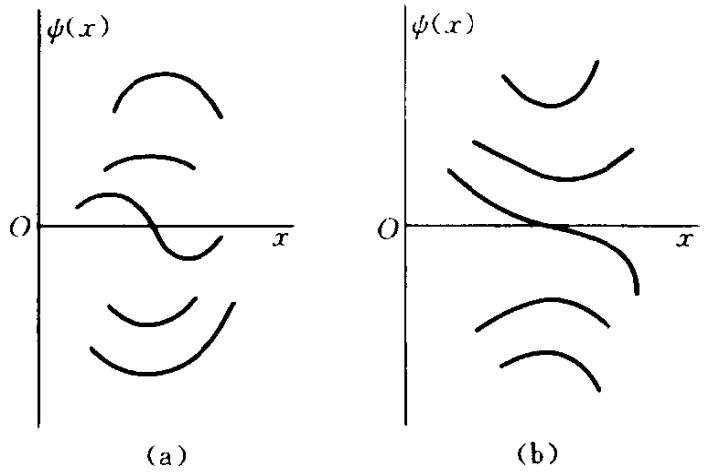
由以上分析可以看出，束缚定态($E<V_0$)的能量是分立的，它是束缚态边条件下求解定态波动方程的必然结果. 为更形象地理解这一现象，可以从波函数的形状的变化规律来定性讨论. 按照定态 Schrödinger 方程

$$\psi''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x), \tag{28}$$

在经典允许区($V(x)<E$),波函数是 x 的振荡函数($\sin kx$, $\cos kx$),而且在 $E-V(x)$ 愈大的地方,振荡愈快.此外,由于 ψ'' 与 ψ 的正负号相反,$\psi(x)$ 总是向 x 轴弯曲(图3.4(a)),即

在 $\psi(x)>0$ 区域,$\psi''(x)<0$,$\psi(x)$ 曲线向下弯,

在 $\psi(x)<0$ 区域,$\psi''(x)>0$,$\psi(x)$ 曲线向上弯.



(a) (b)

图 3.4

与此不同,在经典禁区($V(x)>E$),波函数是 x 的指数上升或下降的函数($e^{\pm\beta x}$),无振荡现象.由于 ψ'' 与 ψ 的正负号相同,$\psi(x)$ 总是背离 x 轴弯曲(图3.4(b)),即

在 $\psi(x)>0$ 区域,$\psi''(x)>0$,$\psi(x)$ 曲线向上弯曲;

在 $\psi(x)<0$ 区域,$\psi''(x)<0$,$\psi(x)$ 曲线向下弯曲.

根据上述特点,可以定性讨论粒子能量的可能取值以及波函数的节点数.

先讨论基态.在 $x<-a/2$ 区域(经典禁区),由于 $E<V_0$,当 $x\to-\infty$ 时,$\psi\to 0$.当 x 增加时,$\psi(x)$ 呈指数上升(曲线上弯),(图3.5).当 x 增到 $-a/2$ 后(经典允许区),由于 $E>0$,曲线开始下弯,

一直延续到 $x=a/2$ 处. 在 $x>a/2$ 区(经典禁区),由于 $E<V_0$,曲线又开始向上弯. 在保证 $x=\pm a/2$ 处波函数光滑连接的条件下,当 $x\to+\infty$ 时,一般情况下波函数将趋于∞,不能满足束缚态条件. 在 $V(x)$ 给定情况下,$\psi(x)$ 的弯曲情况取决于粒子能量 E 的值. 只当 E 取某适当值时,在 $x\to\infty$ 处 $\psi(x)$ 才可能趋于0. 这个适当的 E 值,即粒子的最低的能量本征值. 只要能量稍微偏离此值,$\psi(x)$ 都不会满足束缚态条件. 可以看出,除 $x=\pm\infty$ 之外,在 x 有限的地方基态波函数都无节点.

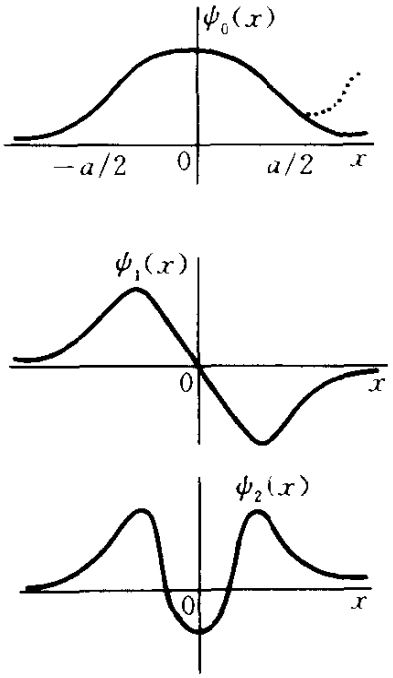


图 3.5

当粒子能量继续增加时,在 $|x|>a/2$ 区域,$\psi(x)$ 的曲率将减小,但在 $|x|<a/2$ 区域,$\psi(x)$ 曲线的振荡将加快. 因此有可能当 E 取某个适当值时,$\psi(x)$ 在 $|x|<a/2$ 区域中经历了一次振荡(出现一个节点),并且能够在 $x=-a/2$ 处与波函数 $e^{\beta x}$,在 $x=a/2$ 处与波函数 $e^{-\beta x}$,光滑地衔接上. 此时就出现第二个束缚定态(奇宇称态),它有一个节点,此即第一激发态,相应的能量即第一激发能级.

如此继续下去,可以得出:只当粒子能量取某些分立值 E_1,E_2,E_3,…时,相应的定态波函数 $\psi_1(x)$,$\psi_2(x)$,$\psi_3(x)$,…才满足束缚态边条件:$|x|\to\infty$ 处,$\psi(x)\to0$. 这些能量值即能量本征值,相应波函数即能量本征函数. 基态波函数无节点,激发态的节点数依次增加一个. 愈高的激发态,波函数振荡愈厉害.

3.3 一维散射问题

3.3.1 方势垒的穿透

设具有一定能量 E 的粒子沿 x 轴正方向射向方势垒

$$V(x)=\begin{cases}V_0, & 0<x<a;\\ 0, & x<0, x>a.\end{cases} \tag{1}$$

按照经典力学观点，若 $E<V_0$，则粒子不能进入势垒，将被弹回去；若 $E>V_0$，则粒子将穿过势垒. 但从量子力学观点来看，考虑到粒子的波动性，此问题与波碰到一层厚度为 a 的介质相似，有一部分波透过，一部分波被反射回去. 因此，按照波函数的统计诠释，无论粒子能量 $E>V_0$，或 $E<V_0$，都有一定几率穿透势垒，也有一定几率被反射回去.

先考虑 $E<V_0$ 情况. 在势垒外（$x<0, x>a$，经典允许区），Schrödinger 方程表为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi=0, \tag{2}$$

它的两个线性无关解可取为 $\psi(x)\sim \mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}kx}$，$k=\sqrt{2mE}/\hbar$（能级为二重简并），我们可以根据入射边条件来定解. 以下假设，粒子是从左入射. 由于势垒的存在，在 $x<0$ 区域中，既有入射波（$\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}$），也有反射波（$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}$），而在 $x>a$ 区域中则只有透射波（$\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}$），所以

$$\psi(x)=\begin{cases}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}+R\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}, & x<0;\\ S\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}, & x>a,\end{cases} \tag{3}$$

上式中入射波的波幅任意地取为1，只是为了方便（这对反射和透射系数无影响），相当于取入射粒子流密度为

$$j_{\mathrm{i}}=\frac{\hbar}{\mathrm{i}2m}\left(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}\frac{\partial}{\partial x}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}-\mathrm{c.c.}\right)=\frac{\hbar k}{m}=v. \tag{4}$$

式(3)中 Re^{-ikx} 和 Se^{ikx} 分别代表反射波与透射波，相应的反射流密度和透射流密度(见2.2节，(14)式)分别为

$$j_r = |R|^2 v, \quad j_t = |S|^2 v, \tag{5}$$

所以

$$\text{反射系数} = j_r/j_i = |R|^2, \tag{6}$$

$$\text{透射系数} = j_t/j_i = |S|^2. \tag{7}$$

根据方势垒边界上波函数及其导数的连续性条件，可确定 R 与 S，从而求出反射系数与透射系数.

在势垒内部($0<x<a$，经典禁区)，Schrödinger 方程表成

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi - \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\psi = 0, \tag{8}$$

其通解可取为

$$\psi(x) = Ae^{\kappa x} + Be^{-\kappa x}, \quad 0 < x < a, \tag{9}$$

$$\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar. \tag{10}$$

按式(3)与(9)，在 $x=0$ 点 ψ 与 ψ' 的连续条件导致

$$1 + R = A + B,$$

$$\frac{ik}{\kappa}(1 - R) = A - B.$$

上两式相加、减，分别得

$$\begin{cases} A = \frac{1}{2}\left[\left(1 + \frac{ik}{\kappa}\right) + R\left(1 - \frac{ik}{\kappa}\right)\right], \\ B = \frac{1}{2}\left[\left(1 - \frac{ik}{\kappa}\right) + R\left(1 + \frac{ik}{\kappa}\right)\right]. \end{cases} \tag{11}$$

类似，在 $x=a$ 点 ψ 与 ψ' 的连续条件导致

$$Ae^{\kappa a} + Be^{-\kappa a} = Se^{ika},$$

$$Ae^{\kappa a} - Be^{-\kappa a} = \frac{ik}{\kappa}Se^{ika}.$$

两式相加、减，分别得

$$\begin{cases} A = \dfrac{S}{2}\left[1 + \dfrac{ik}{\kappa}\right]e^{ika-\kappa a}, \\ B = \dfrac{S}{2}\left[1 - \dfrac{ik}{\kappa}\right]e^{ika+\kappa a}. \end{cases} \tag{12}$$

从式(11)与(12)消去 A、B,得

$$\begin{cases} \left(1 + \dfrac{ik}{\kappa}\right) + R\left(1 - \dfrac{ik}{\kappa}\right) = S\left(1 + \dfrac{ik}{\kappa}\right)e^{ika-\kappa a}, \\ \left(1 - \dfrac{ik}{\kappa}\right) + R\left(1 + \dfrac{ik}{\kappa}\right) = S\left(1 - \dfrac{ik}{\kappa}\right)e^{ika+\kappa a}. \end{cases} \tag{13}$$

消去 R,得

$$\frac{Se^{ika-\kappa a} - 1}{Se^{ika+\kappa a} - 1} = \left(\frac{1 - ik/\kappa}{1 + ik/\kappa}\right)^2, \tag{14}$$

解出,得

$$Se^{ika} = \frac{-2ik/\kappa}{[1 - (k/\kappa)^2]\mathrm{sh}\kappa a - 2i\dfrac{k}{\kappa}\mathrm{ch}\kappa a}. \tag{15}$$

因此,透射系数为

$$\begin{aligned} T = |S|^2 &= \frac{4k^2\kappa^2}{(k^2 - \kappa^2)^2\mathrm{sh}^2\kappa a + 4k^2\kappa^2\mathrm{ch}^2\kappa a} \\ &= \frac{4k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2\mathrm{sh}^2\kappa a + 4k^2\kappa^2} \\ &= \left[1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2}{4k^2\kappa^2}\mathrm{sh}^2\kappa a\right]^{-1} \\ &= \left[1 + \frac{1}{\dfrac{E}{V_0}\left(1 - \dfrac{E}{V_0}\right)}\mathrm{sh}^2\kappa a\right]^{-1}. \end{aligned} \tag{16}$$

类似,从式(13)消去 S,得出 R,而反射系数为

$$|R|^2 = \frac{(k^2 + \kappa^2)^2\mathrm{sh}^2\kappa a}{(k^2 + \kappa^2)^2\mathrm{sh}^2\kappa a + 4k^2\kappa^2}. \tag{17}$$

可以看出,

$$|R|^2 + |S|^2 = 1, \tag{18}$$

$|R|^2$表示粒子被势垒反弹回去的几率,$|S|^2$表示粒子透过势垒的

几率. 式(18)正是几率守恒的表现. 可以看出，即使 $E<V_0$，在一般情况下，透射系数 T 并不为零，粒子能穿透比它动能更高的势垒的现象，称为隧穿效应(tunnelling effect)，它是粒子具有波动性的表现. 当然，这种现象只在一定条件下才比较显著. 图3.6给出了势垒穿透的波动图象.

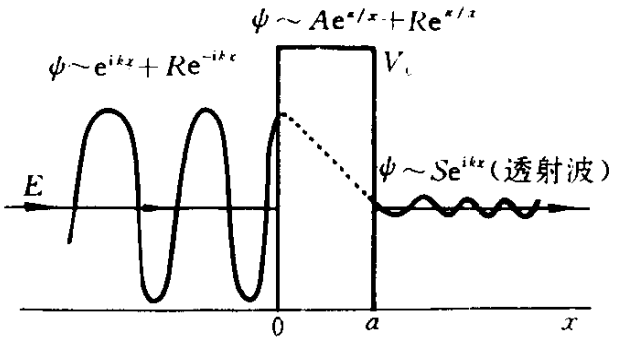


图 3.6

设 $\kappa a\gg 1$，利用 $\mathrm{sh}\kappa a\approx\frac{1}{2}e^{\kappa a}\gg 1$，式(16)可近似表成

$$T\approx\frac{16k^2\kappa^2}{(k^2+\kappa^2)^2}e^{-2\kappa a}$$

$$=\frac{16E(V_0-E)}{V_0^2}\exp\left[-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}\right]. \tag{19}$$

可以看出，T 灵敏地依赖于粒子的质量 m，势垒宽度 a 以及 (V_0-E). 在一般宏观条件中，T 值非常微小，不容易观测到势垒穿透现象. 在波动力学提出后，Gamow 首先用势垒穿透成功地说明了放射性元素的 α 衰变现象.

对于 $E>V_0$ 情况，从(10)式可以看出，只需在式(16)中，把 $\kappa\to ik'$，

$$k'=\sqrt{2m(E-V_0)}/\hbar, \tag{20}$$

利用 $\mathrm{sh}(ik'a)=i\sin k'a$，式(16)可改写成

$$T=\frac{4k^2k'^2}{(k^2-k'^2)^2\sin^2k'a+4k^2k'^2}$$
$$=\left[1+\frac{1}{4}\left(\frac{k}{k'}-\frac{k'}{k}\right)^2\sin^2k'a\right]^{-1}. \tag{21}$$

3.3.2 方势阱的穿透与共振

对于方势阱(图3.7)的透射,上述理论仍然适用,透射系数 T 仍由式(21)给出,但应把 $V_0\to -V_0$,$(V_0>0)$,即 κ 应换为

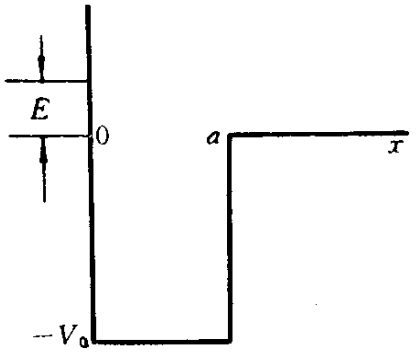


图 3.7

$$k'=\sqrt{2m(E+V_0)}/\hbar \geqslant k=\sqrt{2mE}/\hbar, \tag{22}$$

此时

$$T=\left[1+\frac{1}{4}\left(\frac{k}{k'}-\frac{k'}{k}\right)^2\sin^2k'a\right]^{-1}$$
$$=\left[1+\frac{\sin^2k'a}{4\dfrac{E}{V_0}\left(1+\dfrac{E}{V_0}\right)}\right]^{-1}. \tag{23}$$

可以看出,如 $V_0=0$(即 $\kappa=k$),则 $T=1$,这是意料中的事,因此时无势阱.但一般情况下,$V_0\neq 0$,则 $T<1$,$|R|^2\neq 0$,即粒子有一定几率被势阱弹回.这完全是一种量子效应,是经典力学完全不能解释的.

对于给定势阱,透射系数依赖于入射粒子的能量 E.$T(E)$随 E 的变化,见定性示意图3.8.

由式(23)可以看出,如 $E\ll V_0$,则一般说来 T 值很小,除非入

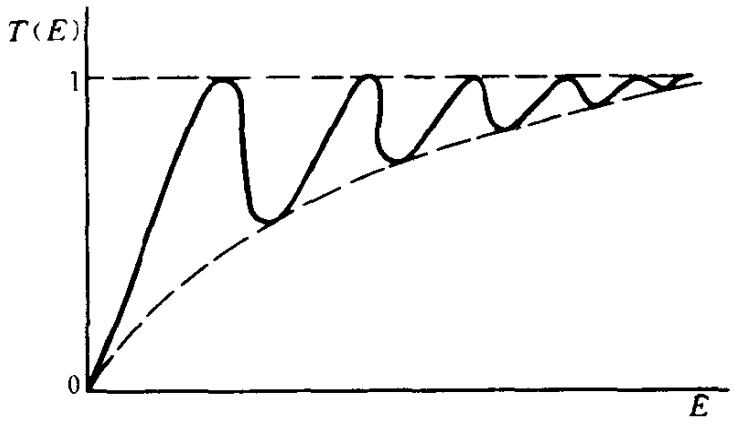


图 3.8

0)，这现象称为共振透射. 它出现的条件是

$$k'a = n\pi, \quad n = 1,2,3,\cdots \tag{24}$$

或改写成($\lambda' = 2\pi/k'$)

$$2a = n\lambda', \quad n = 1,2,3,\cdots \tag{25}$$

此结果的物理意义如下：入射粒子进入势阱后，碰到两侧阱壁时将发生反射与透射. 如粒子能量合适，使它在阱内的波长 λ' 满足 $n\lambda' = 2a$，则经过各次反射而透射出去的波的相位相同，因而彼此相干叠加，使透射波波幅大增，从而出现共振透射. 与此相反，当 $k'a = (n+1/2)\pi, n=0,1,\cdots$ 则反射最强. 相应 $\lambda'(n+1/2) = 2a$.

由式(24)，(22)可求出共振时的能量

$$E = E_n = -V_0 + \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \quad n = 1,2,3,\cdots \tag{26}$$

可以看出，除了常数项 $-V_0$ 之外，上式与无限深方势阱(宽度 a)中的粒子能级公式相同(见3.2节式(7)). 对于图3.7所示对称势阱，如粒子能量很小，按3.2.2节讨论，是可能形成束缚态的. 这相当于式(26)中量子数 n 较小的情况. 如 n 较大，使 $E>0$，则不能形成束缚态. 但如能量 E 合适，满足式(26)，则出现共振透射. 式(26)所确定的 E_n，称为共振能级.

3.4 δ 势

3.4.1 δ 势的穿透

设有质量为 m 的粒子(能量 $E>0$)从左入射,碰到 δ 势垒(图 3.9)

$$V(x)=\gamma\delta(x)\quad(\text{常数}\ \gamma>0), \tag{1}$$

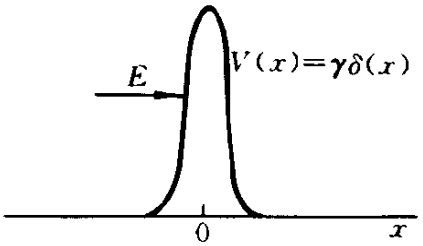


图 3.9

定态 Schrödinger 方程表为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi=[E-\gamma\delta(x)]\psi(x). \tag{2}$$

$x=0$是方程的奇点,在该点 ψ''不存在,表现为在 $x=0$点 ψ' 不连续. 对方程(2)积分 $\lim\limits_{\epsilon\to0^+}\int_{-\epsilon}^{\epsilon}\mathrm{d}x$,可得

$$\psi'(0^+)-\psi'(0^-)=\frac{2m\gamma}{\hbar^2}\psi(0), \tag{3}$$

所以在 $x=0$点 $\psi'(x)$一般是不连续的(除非 $\psi(0)=0$). (3)式称为 δ 势中 ψ'的跃变条件.

在 $x\neq0$处,方程(2)化为

$$\psi''(x)+k^2\psi(x)=0,\quad k=\sqrt{2mE}/\hbar, \tag{4}$$

它的两个线性独立的解的形式为 $\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}kx}$. 考虑到从左入射的假定,与方势垒的穿透相似,本题的解仍可表为

$$\psi(x)=\begin{cases}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}+R\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}, & x<0;\\ S\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}, & x>0,\end{cases} \tag{5}$$

但边条件有所不同. 根据 $x=0$点 ψ 连续以及 ψ'跃变条件(3),有

$$1+R=S, \tag{6}$$

$$1-R=S-\frac{2m\gamma S}{\mathrm{i}\hbar^2 k}, \tag{7}$$

消去 R,得

$$S=1\Big/\left(1+\frac{\mathrm{i}m\gamma}{\hbar^2 k}\right), \tag{8}$$

而

$$R=S-1=-\frac{\mathrm{i}m\gamma}{\hbar^2 k}\Big/\left(1+\frac{\mathrm{i}m\gamma}{\hbar^2 k}\right). \tag{9}$$

由于入射波 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}$的波幅已取为1(参见3.3节,式(4)—(7)),所以

$$\text{透射系数}=|S|^2=1\Big/\left(1+\frac{m^2\gamma^2}{\hbar^4 k^2}\right)=1\Big/\left(1+\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2 E}\right), \tag{10}$$

$$\text{反射系数}=|R|^2=\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2 E}\Big/\left(1+\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2 E}\right), \tag{11}$$

显然

$$|R|^2+|S|^2=1. \tag{12}$$

讨论:

(a) 如 δ 势垒换为 δ 势阱($\gamma\to-\gamma$),透射及反射系数的值不变,仍如式(10)和(11)所示.

(b) δ 势的特征长度为 $L=\hbar^2/m\gamma$. 特征能量为 $m\gamma^2/\hbar^2$. 透射波的波幅 S(见(8)式)只依赖于 $m\gamma/\hbar^2 k=\left(\frac{1}{k}\right)\Big/\frac{\hbar^2}{m\gamma}$,即入射粒子波长与 δ 势的特征长度之比. 而透射系数只依赖于 $m\gamma^2/\hbar^2 E=$特征能量与入射粒子能量之比. 当 $E\gg m\gamma^2/\hbar^2$时,$|S|^2\approx 1$,即高能极限下粒子将完全穿透势垒.

(c) 根据式(5)—(7),可以看出

$$\psi(0^+)=S,\quad \psi(0^-)=1+R=S,$$

$$\psi'(0^+)=\mathrm{i}kS, \tag{13}$$

$$\psi'(0^-)=\mathrm{i}k(1-R)=\mathrm{i}kS-\frac{2m\gamma}{\hbar^2}S. \tag{14}$$

显然在 $x=0$点 $\psi'(x)$不连续. 但粒子流密度

$$j_x = -\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\left(\psi^* \frac{\partial}{\partial x}\psi - \psi \frac{\partial}{\partial x}\psi^*\right)$$

却是连续的. 事实上，

$$j_x(0^+) = \frac{\hbar k}{m}|S|^2, \tag{15}$$

$$j_x(0^-) = -\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\left[S^*\left(\mathrm{i}kS - \frac{2m\gamma}{\hbar^2}S\right) - \text{c.c.}\right]$$

$$= \frac{\hbar k}{m}|S|^2. \tag{16}$$

可见：从流密度的连续性并不能得出 ψ' 的连续性[①]. 问题在于：流密度公式中含有互为复共轭的两项，尽管 ψ' 不连续(更确切地说，ψ' 的实部不连续，见式(13)与(14))，但两项相减后就抵消了.

3.4.2 δ 势阱中的束缚态

考虑粒子在 δ 势阱(图3.10)

$$V(x) = -\gamma\delta(x) \quad (\gamma > 0) \tag{17}$$

中运动. 在 $x \neq 0$ 处，$V(x) = 0$. 所以 $E > 0$ 为游离态，E 可以取一切实数值，是连续变化的，$E < 0$ 时则可能存在束缚定态，E 只能取分立值. 以下讨论 $E < 0$ 情况.

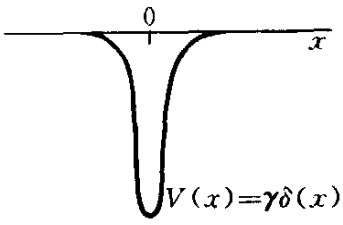


图 3.10

Schrödinger 定态方程表为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi + \frac{2m}{\hbar^2}[E + \gamma\delta(x)]\psi(x) = 0, \tag{18}$$

积分 $\lim\limits_{\varepsilon\to 0^-}\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \mathrm{d}x$，可得出 ψ' 的跃变条件

$$\psi'(0^+) - \psi'(0^-) = -\frac{2m\gamma}{\hbar^2}\psi(0). \tag{19}$$

① 有些书中对此有错误的论述. 例如 Д. И. Блохинцев，叶蕴理译，《量子力学原理》，人民教育出版社(附录Ⅷ).

在 $x\neq 0$区域，方程(18)化为

$$\psi''(x) - \beta^2\psi(x) = 0, \tag{20}$$

$$\beta = \sqrt{-2mE}/\hbar, \quad E < 0, \tag{21}$$

方程(20)的解的形式为 $e^{\pm\beta x}$. 考虑到 $V(-x)=V(x)$，要求束缚定态(不简并)具有确定宇称. 以下分别讨论.

(a) 偶宇称态：考虑到束缚态条件，偶宇称波函数应表为

$$\psi(x) = \begin{cases} Ce^{-\beta x}, & x > 0; \\ Ce^{\beta x}, & x < 0, \end{cases} \tag{22}$$

C 为归一化常数. 按 ψ' 跃变条件(19)，可得出

$$\beta = m\gamma/\hbar^2. \tag{23}$$

按式(21)，可得出粒子的能量本征值

$$E = E_0 = -\frac{\hbar^2\beta^2}{2m} = -\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2}. \tag{24}$$

由归一化条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = |C|^2/\beta = 1, \tag{25}$$

可得出 $|C|=\sqrt{\beta}=1/\sqrt{L}$，$L=\hbar^2/m\gamma$ 是 δ 势的特征长度. 这样，归一化的束缚定态波函数可表为(取 C 为实数)

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{-|x|/L}, \tag{26}$$

见图3.11. 不难算出，在 $|x|\geqslant L$ 区域中找到粒子的几率为

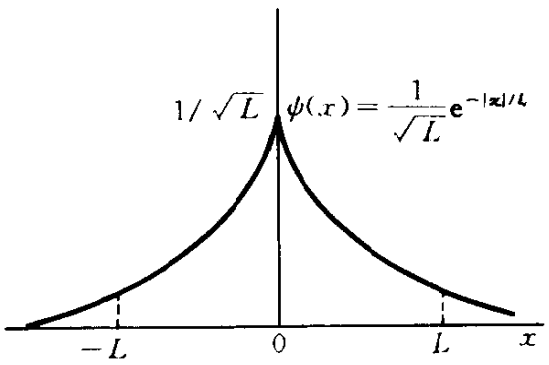


图 3.11

$$2\int_L^{\infty}|\psi(x)|^2\mathrm{d}x = \mathrm{e}^{-2} = 0.1353.$$

思考题　根据3.2.2节(3.2节(27)式后)中思考题的讨论，证明在 δ 势阱中只存在一条束缚能级，不简并，宇称为偶.

(b) 奇宇称态：波函数应表为

$$\psi(x) = \begin{cases} A\mathrm{e}^{-\beta x}, & x > 0; \\ -A\mathrm{e}^{\beta x}, & x < 0, \end{cases} \tag{27}$$

由波函数连续条件($x=0$点)，可得 $A=0$，所以不可能存在奇宇称束缚定态. 从物理上考虑，奇宇称波函数在 $x=0$ 点必为零，而 δ 势又恰好只在 $x=0$ 点起作用，所以 δ 势阱对奇宇称态没有影响，因而不可能形成束缚态.

3.4.3　δ 势与方势的关系，ψ' 跃变条件

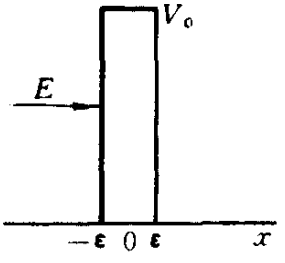


图　3.12

在微观物理学中，δ 势常作为一种理想的短程作用来讨论问题. δ 势可以看成方势的一种极限情况. 事实上，所有涉及 δ 势的问题，原则上均可以从方势情况下的解取极限而得以解决. 但直接采用 δ 势来求解，往往要简捷得多. 在 δ 势情况下，粒子波函数的导数是不连续的，尽管粒子流密度仍然是连续的. 下面仅就 ψ' 的跃变条件作简单讨论.

考虑粒子对方势垒(图3.12)

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & |x| < \varepsilon; \\ 0, & |x| > \varepsilon. \end{cases} \tag{28}$$

的散射. 考虑粒子能量 $E<V_0$ 的情况. 在势垒内部($|x|<\varepsilon$)，波函数表为

$$\psi(x) = A\mathrm{e}^{\kappa x} + B\mathrm{e}^{-\kappa x}, \tag{29}$$

$$\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar, \tag{30}$$

而

$$\psi'(x) = \kappa(Ae^{\kappa x} - Be^{-\kappa x}). \tag{31}$$

现在让 $V_0 \to \infty, \varepsilon \to 0$，但保持 $2\varepsilon V_0 = \gamma$（常数），则方势垒(28)将趋于 δ 势垒 $\gamma\delta(x)$. 利用

$$\psi'(\varepsilon) = \kappa(Ae^{\kappa\varepsilon} - Be^{-\kappa\varepsilon}),$$

$$\psi'(-\varepsilon) = \kappa(Ae^{-\kappa\varepsilon} - Be^{\kappa\varepsilon}),$$

$$\psi'(\varepsilon) - \psi'(-\varepsilon) = \kappa A(e^{\kappa\varepsilon} - e^{-\kappa\varepsilon}) - \kappa B(e^{-\kappa\varepsilon} - e^{\kappa\varepsilon}), \tag{32}$$

当 $\varepsilon \to 0^+, V_0 \to \infty$（保持 $2\varepsilon V_0 = \gamma$）时，$\kappa\varepsilon \to \varepsilon\sqrt{2mV_0}/\hbar \to 0$，但 $\kappa^2\varepsilon \to 2mV_0\varepsilon/\hbar^2 = m\gamma/\hbar^2$，由此不难证明

$$\lim_{\varepsilon \to 0^+}[\psi'(\varepsilon) - \psi'(-\varepsilon)] = \frac{2m\gamma}{\hbar^2}\psi(0), \tag{33}$$

即

$$\psi'(0^+) - \psi'(0^-) = \frac{2m\gamma}{\hbar^2}\psi(0), \tag{34}$$

这正是 ψ' 的跃变条件(3).

3.4.4 束缚能级与透射振幅的极点的关系

在通常的教材中，束缚能级问题和散射问题分别按不同边条件在不同章节中处理. 但实际上两者有极密切的联系. 下面以一维势阱为例进行分析. 取无穷远点为势能零点，在散射问题中，$E>0$，而束缚能级则 $E<0$. 分析表明，如把透射振幅解析延拓到 $E<0$（或 $k=\sqrt{2mE}/\hbar$ 为复）的能域，就会发现，束缚能级所在，正好是透射振幅的极点.

先讨论 δ 势阱，$V(x) = -\gamma\delta(x)$，$(\gamma>0)$. 按(8)式，透射振幅为

$$S = \left(1 - \frac{im\gamma}{\hbar^2 k}\right)^{-1}, \tag{35}$$

式中 $k=\sqrt{2mE}/\hbar$，$E>0$. 如解析延拓到 $E<0$ 能域（k 为虚），就会发现 S 有简单极点(simple pole)，位于 $k=im\gamma/\hbar^2$. 此时

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}=-\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2},\tag{36}$$

正是 δ 势阱的唯一的束缚能级(见(24)式).

* 对于方势阱

$$V(x)=\begin{cases}-V_0, & 0<x<a;\\ 0, & x<0,x>a.\end{cases}\tag{37}$$

按3.3节(15)式(注意,$V_0\to -V_0$,$\kappa=\sqrt{2m(V_0-E)}/\hbar\to ik'$,$k'=\sqrt{2m(V_0+E)}$,$\mathrm{shi}k'a=i\sin k'a$,$\mathrm{chi}k'a=\cos k'a$),透射振幅由下式给出,

$$Se^{ika}=\left[\cos k'a-\frac{i}{2}\left(\frac{k'}{k}+\frac{k}{k'}\right)\sin k'a\right]^{-1},\tag{38}$$

解析延拓到 $E<0$,$k=\sqrt{2mE}/\hbar\to i\beta$,$\beta=\sqrt{-2mE}/\hbar$,$\beta$ 为实),则会发现 S 有极点,其位置由下式给出

$$\cos k'a-\frac{1}{2}\left(\frac{k'}{\beta}-\frac{\beta}{k'}\right)\sin k'a=0,\tag{39}$$

即

$$\tan k'a=2\Big/\left(\frac{k'}{\beta}-\frac{\beta}{k'}\right).\tag{40}$$

利用三角恒等式 $\tan x=2\Big/\left(\cot\frac{x}{2}-\tan\frac{x}{2}\right)$,上式可化为

$$\cot\left(\frac{k'a}{2}\right)-\tan\left(\frac{k'a}{2}\right)=\left(\frac{k'}{\beta}-\frac{\beta}{k'}\right),\tag{41}$$

此式有两组解,即

$$\tan\left(\frac{k'a}{2}\right)=\frac{\beta}{k'},\left(\text{此时}\cot\left(\frac{k'a}{2}\right)=\frac{k'}{\beta}\right);\tag{42}$$

$$\cot\left(\frac{k'a}{2}\right)=-\frac{\beta}{k'},\left(\text{此时}\tan\left(\frac{k'a}{2}\right)=-\frac{k'}{\beta}\right),\tag{42}$$

与3.2节中(20)和(25)式相当(只不过由于势能零点选择略异,见图3.13,(20)和(25)式中的 $k=\sqrt{2mE}/\hbar$ 换成这里的 $k'=\sqrt{2m(V_0+E)}/\hbar$).

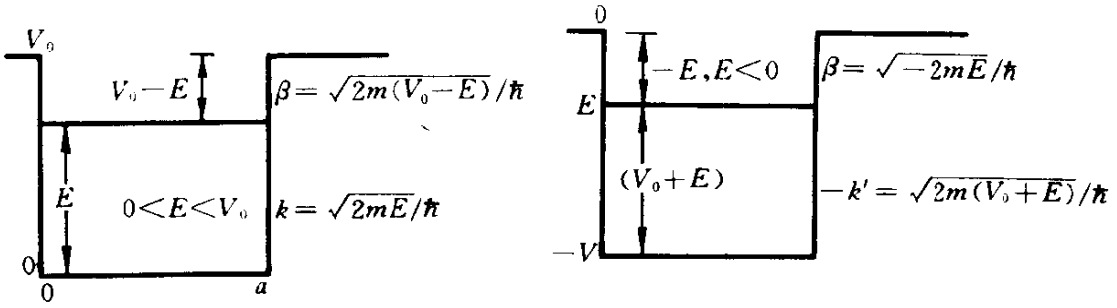


图3.13 (a) 是3.2节中所取能量零点(阱外势能为 V_0),
(b) 是3.3节中所取能量零点(阱外,即无穷远点,势能为零).

3.5 一维谐振子

自然界中广泛碰到简谐运动. 任何体系在平衡位置附近的小振动,例如分子的振动,晶格的振动,原子核表面振动以及辐射场的振动等,在选择适当的坐标之后,往往可以分解成若干彼此独立的一维简谐振动. 简谐振动往往还作为复杂运动的初步近似. 所以谐振子的研究,无论在理论上或应用上,都很重要. 谐振子的能量本征值问题,在历史上 Heisenberg 和 Schrödinger 分别用矩阵力学和波动力学圆满解决,所得结果相同. 后来 Schrödinger 和 Dirac 分别用因式分解法和升降算子的技巧给出了极漂亮的解(见9.1节). 本节将讲述用 Schrödinger 的定态波动方程来求出谐振子的能量本征值和本征函数.

取振子的平衡位置为坐标原点,并选原点为势能的零点,则一维振子的势能可表为

$$V(x)=\frac{1}{2}Kx^2, \tag{1}$$

K 是刻画简谐作用力强度的参数,谐振子受力 $F=-\mathrm{d}V/\mathrm{d}x=$

$-Kx$，此即 Hooke 定律. 设振子质量为 m，令

$$\omega = \sqrt{K/m}, \tag{2}$$

它是经典谐振子的自然频率. 这样，一维谐振子的定态 Schrödinger 方程表为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right]\psi(x) = E\psi(x). \tag{3}$$

理想的谐振子势是一个无限深势阱，只存在束缚态，即

$$\text{在 } |x| \to \infty \text{ 处}, \psi(x) \to 0. \tag{4}$$

为简洁起见，引进无量纲参量

$$\xi = \alpha x, \alpha = \sqrt{m\omega/\hbar},$$

$$\lambda = E\Big/\frac{1}{2}\hbar\omega, \tag{5}$$

则方程(3)化为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}\psi + (\lambda - \xi^2)\psi = 0, \tag{6}$$

ξ(或 x)有限的点是微分方程的常点，而 $\xi = \pm\infty$则为方程的非正则奇点. 下面先讨论方程的解在 $\xi \to \pm\infty$时的渐近行为. 当 $\xi \to \pm\infty$时，方程(6)近似表成

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}\psi - \xi^2\psi = 0, \tag{7}$$

不难证明①

$$\xi \to \pm\infty \text{ 时}, \quad \psi \sim \mathrm{e}^{\pm\xi^2/2}, \tag{8}$$

但 $\psi \sim \mathrm{e}^{\xi^2/2}$不满足束缚态边条件(4)，弃之. 因此，不妨令方程(7)之解表为

$$\psi = \mathrm{e}^{-\xi^2/2}u(\xi), \tag{9}$$

代入式(7)，可求得 $u(\xi)$满足的方程

---

① $\psi \sim \mathrm{e}^{\pm\xi^2/2}, \psi' \sim \pm\xi\mathrm{e}^{\pm\xi^2/2}, \quad \psi'' \sim (\xi^2 \pm 1)\,\mathrm{e}^{\pm\xi^2/2} \approx \xi^2\mathrm{e}^{\pm\xi^2/2} \quad (\xi \to \pm\infty)$.

$$\frac{d^2}{d\xi^2}u - 2\xi\frac{d}{d\xi}u + (\lambda - 1)u = 0, \tag{10}$$

此即 Hermite 方程，$\xi=0$为方程的常点，可在 $\xi=0$的邻域($|\xi|<\infty$)用幂级数展开来求解. 计算表明(附录 A3)，在一般情况下，其解是一个无穷级数，而当 $|\xi|\to\infty$时，无穷级数解的渐近行为是 $u(\xi)\sim e^{\xi^2}$，代入式(9)所得出的 ψ 不能满足束缚态条件. 因此，为保证束缚态边条件，必须要求 $u(\xi)$中断为一个多项式. 可以证明，只当方程(10)中的参数满足

$$\lambda - 1 = 2n, \quad n = 0,1,2,\cdots, \tag{11}$$

时，才有一个多项式解，记为 $H_n(\xi)$(Hermite 多项式). 按式(5)，上述要求就是对谐振子的能量 E 有一定限制，即

$$E = E_n = (n + 1/2)\hbar\omega, \quad n = 0,1,2,\cdots, \tag{12}$$

此即谐振子的能量本征值. 可以看出，谐振子的能级是均匀分布的，相邻的两条能级的间距为$\hbar\omega$.

最简单的几个 Hermite 多项式为

$$\begin{cases} H_0(\xi) = 1, \\ H_1(\xi) = 2\xi, \\ H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases} \tag{13}$$

利用正交性公式(附录 A3)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_m(\xi)H_n(\xi)e^{-\xi^2}d\xi = \sqrt{\pi}\,2^n \cdot n!\delta_{mn}, \tag{14}$$

可以证明，正交归一的谐振子定态波函数(实)为

$$\psi_n(x) = A_n e^{-\alpha^2x^2/2}H_n(\alpha x),$$

$$A_n = \left[\alpha/\sqrt{\pi}\,2^n \cdot n!\right]^{1/2} \quad (\text{归一化常数}), \tag{15}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_m(x)\psi_n(x)dx = \delta_{mn}. \tag{16}$$

最低的三条能级上的谐振子波函数如下：

$$\begin{cases}\psi_0(x) = \dfrac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}}\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2}, \\ \psi_1(x) = \dfrac{\sqrt{2\alpha}}{\pi^{1/4}}\alpha x\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2}, \\ \psi_2(x) = \dfrac{1}{\pi^{1/4}}\sqrt{\dfrac{\alpha}{2}}(2\alpha^2x^2-1)\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2}.\end{cases} \tag{17}$$

$\psi_n(x)$是与能量本征值 E_n 对应的本征函数，是不简并的. 由于谐振子势(1)具有空间反射不变性，按照3.1节定理3，$\psi_n(x)$必有确定的宇称. 事实上，可以证明

$$\psi_n(-x) = (-)^n\psi_n(x). \tag{18}$$

下面着重讨论一下基态. 首先，基态能量

$$E_0 = \hbar\omega/2, \tag{19}$$

它并不为零，称为零点能. 这与无限深方势阱中粒子的基态能量并不为零是相似的，是微观粒子的波动-粒子两重性的表现. 同样，也可以用测不准关系来定性说明(第4章，习题10).

其次，处于基态的谐振子在空间的几率分布为(图3.14)

$$|\psi_0(x)|^2 = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2}, \tag{20}$$

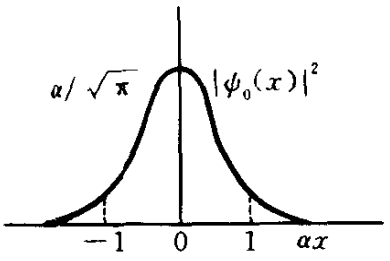


图 3.14

这是一个 Gauss 型分布，在原点($x=0$)处找到粒子的几率最大. 由于粒子能量 $E_0=\hbar\omega/2$，不难证明，在

$$x = \alpha^{-1} = \sqrt{m\omega/\hbar}$$

处，$V(x)|_{x=\alpha^{-1}}=E_0$，$\alpha^{-1}$是谐振子的特征长度. 按照经典力学的观点，基态谐振子只允许在$|x|\leqslant\alpha^{-1}$(即$|\xi|\leqslant1$)的区域中运动，而$|x|>\alpha^{-1}$属于经典禁区. 但按照量子力学中波函数的统计诠释，粒子有一定几率处于经典禁区(见图3.14). 不难计算出此几率为

$$\int_1^\infty e^{-\xi^2}d\xi \Big/ \int_0^\infty e^{-\xi^2}d\xi \approx 16\%, \tag{21}$$

这是一种量子效应.

习　题

1. 设粒子处于二维无限深势阱中

$$V(x,y)=\begin{cases}0, & 0<x<a,0<y<b;\\ \infty, & \text{其余区域.}\end{cases}$$

求粒子的能量本征值和本征波函数. 如 $a=b$,能级的简并度如何?

2. 设粒子限制在矩形匣子中运动,即

$$V(x,y,z)=\begin{cases}0, & 0<x<a,0<y<b,0<z<c;\\ \infty, & \text{其余区域.}\end{cases}$$

求粒子的能量本征值和本征波函数. 如 $a=b=c$,讨论能级的简并度.

3. 设粒子处于一维无限深方势阱中,

$$V(x)=\begin{cases}0, & 0<x<a;\\ \infty, & x<0,x>a.\end{cases}$$

证明处于定态 $\psi_n(x)$的粒子,$\bar{x}=a/2$

$$(x-\bar{x})^2=\frac{a^2}{12}\left(1-\frac{6}{n^2\pi^2}\right).$$

讨论 $n\to\infty$的情况,并与经典力学计算结果比较.

4. 设粒子处于一维无限深方势阱中

$$V(x)=\begin{cases}0, & |x|<a/2;\\ \infty, & |x|>a/2,\end{cases}$$

处于基态($n=1$,见3.2节式(12)). 求粒子的动量分布.

5. 设粒子(能量 $E>0$)从左入射,碰到下列势阱(图3.15),求阱壁处的反射系数.

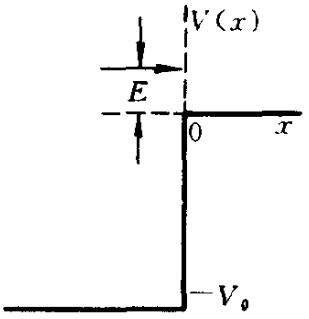


图 3.15

6. 利用 Hermite 多项式的递推关系(附录 A3,式(11)),证明谐振子波函数满足下列关系

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

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

并由此证明,在 ψ_n 态下,$\bar{x}=0$,$\bar{V}=E_n/2$.

7. 同上题,利用 Hermite 多项式的求导公式(附录 A3,式(12)),证明

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

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

并由此证明,在 ψ_n 态下,$\bar{p}=0$,$\bar{T}=\bar{p}^2/2m=E_n/2$.

8. 谐振子处于 ψ_n 态下,计算

$$\Delta x=\overline{[(x-\bar{x})^2]}^{1/2},\Delta p=\overline{[(p-\bar{p})^2]}^{1/2},\Delta x\cdot\Delta p=?$$

9. 荷电 q 的谐振子,受到外电场 $\mathscr{E}$ 的作用,

$$V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2-q\mathscr{E}x,$$

求能量本征值和本征函数.

10. 求不对称势阱(图3.16)中粒子的能量本征值.

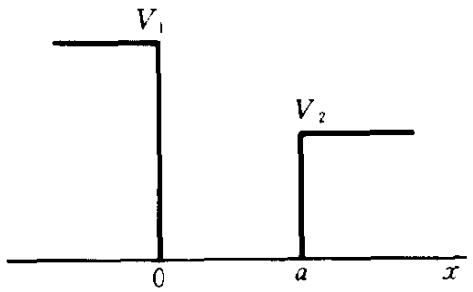


图 3.16

11. 设粒子在下列势阱中运动,求粒子能级,

$$V(x)=\begin{cases}\infty, & x<0;\\ \dfrac{1}{2}m\omega^2x^2, & x>0.\end{cases}$$

12. 设粒子处于半壁无限高的势场中

$$V(x)=\begin{cases}\infty, & x<0;\\ -V_0, & 0<x<a;\\ 0, & x>a.\end{cases}$$

求粒子能量本征值,以及至少存在一条束缚能级的条件.

*13. 设粒子在下列势阱中运动,是否存在束缚定态?求存在束缚定态的条件及确定束缚能级的公式.

$$V(x)=\begin{cases}\infty, & x>0;\\ -\gamma\delta(x-a), & x<0(\gamma,a>0).\end{cases}$$

*14. 同上势阱,设粒子从左($x<a$)入射,粒子能量 $E>0$. 求反射振幅,并解析延拓到 $E<0$能域,分析其极点位置. 与上题结果比较①.

*15. 设一维谐振子初态处于基态,$\psi(x,0)=\psi_0(x)$,是中心在坐标原点 $x=0$的一个 Gauss 波包. 求 $\psi(x,t)=$?

① 参阅曾谨言:《量子力学专题分析》(下),第9章,高等教育出版社,1997.

设初态 $\psi(x,0)=\cos\frac{\theta}{2}\psi_0(x)+\sin\frac{\theta}{2}\psi_1(x)$，即基态与第一激发态的叠加，$\theta$ 为实参数.（例如 $\theta=0,\psi(x,0)=\psi_0(x)$，即基态，而 $\theta=\frac{\pi}{2},\psi(x,0)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(x)+\psi_1(x)]$，是基态与第一激发态的等权重同相位叠加）.

(1) 计算 $\psi(x,t)$.

(2) 证明：经历一周期 $\tau=2\pi/\omega$ 后，$\psi(x,\tau)=e^{i\phi}\psi(x,0)=-\psi(x,0)$，即波函数有一个相位变化 $\phi=\pi$.

(3) 计算能量平均值 $\bar{H}=\int\psi^*(x,t)H\psi(x,t)dx$，定义

$$\alpha=-\frac{1}{\hbar}\int_0^\tau\bar{H}dt,\quad \beta=\phi-\alpha,$$

α 称为“动力学相”，β 称为“几何相”. 讨论 β 与参数 θ 的关系①.（在定态下，$\beta=0$，只在非定态下 β 才可能不为0.）

*16. 设谐振子初态为与基态相同的 Gauss 波包，但波包中心不在 $x=0$ 点，而在 $x=x_0$ 点，

$$\psi(x,0)=\psi_0(x-x_0)=\frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}}e^{-\alpha^2(x-x_0)^2/2}.$$

(1) 计算 $\psi(x,t)$.

提示：利用 Hermite 多项式的生成函数公式 $e^{-s^2+2s\xi}=\sum_{n=0}^{\infty}H_n(\xi)s^n/n!$，令 $\psi(x,0)=\sum_{n=0}^{\infty}C_n\psi_n(x)$，证明

$$C_n=\int_{-\infty}^{+\infty}dx\psi_n(x)\psi(x,0)=\frac{\xi_0^n}{\sqrt{2^n\cdot n!}}e^{-\xi_0^2/4},\quad \xi_0=\alpha x_0,$$

$$\psi(x,t)=\sum_n C_n\psi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar}$$

$$=\sum_n\frac{e^{-\xi_0^2/4}\xi_0^n}{\sqrt{2^n\cdot n!}}\psi_n(x)e^{-i(n+1/2)\omega t}$$

① 参阅 Y. Aharonov, J. Anandan, *Phys. Rev. Lett.* **58**(1987)1593. J. Y. Zeng, Y. A. Lei, *Phys. Rev.* A. **51**(1995)4415.

$$= \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}}\exp\left[-\frac{1}{2}(\xi-\xi_0\cos\omega t)^2\right.$$
$$\left.-\mathrm{i}\left(\frac{1}{2}\omega t+\xi_0\xi\sin\omega t-\frac{1}{4}\xi_0^2\sin 2\omega t\right)\right],$$
$$\xi=\alpha x.$$

(2) 讨论波包中心的运动规律,与经典谐振子比较.

提示:$|\psi(x,t)|^2=\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-\alpha^2(x-x_0\cos\omega t)^2}$,

考虑波包形状(波包宽度 Δx)是否随时间改变?

试与自由粒子的 Gauss 波包随时间的演化(见第2章习题,第7题)比较①.

① 参阅 L. I. Schiff, Quantum Mechanics, 3rd. ed. p. 75(McGraw-Hill, N. Y., 1968).

第 4 章　力学量用算符表达与表象变换

4.1　算符的运算规则

在2.2节中已提到，要直接用坐标表象中的波函数来计算动量平均值时，就需要引进动量算符 $\hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\hbar\nabla$. 在 Schrödinger 方程中也出现了 Laplace 算符. 量子力学中的算符①，代表对波函数(量子态)的一种运算. 例如 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi, V(\boldsymbol{r})\psi, \psi^*, \sqrt{\psi}$ 等分别代表对波函数取导数，乘以 $V(\boldsymbol{r})$，取复共轭及开平方根等运算. 以下讨论量子力学中算符的一般性质. 为避免数学上过分抽象，我们将尽可能结合常见的算符(位置，动量，角动量，动能，势能，Hamilton 量等)来阐述.

(a) 线性算符. 凡满足下列运算规则的算符 $\hat{A}$，称为线性算符，

$$\hat{A}(c_1\psi_1+c_2\psi_2)=c_1\hat{A}\psi_1+c_2\hat{A}\psi_2, \tag{1}$$

其中 ψ_1与 ψ_2是任意两个波函数，c_1与 c_2是两个任意常数(一般为复数). 例如 $\hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\hbar\nabla$ 就是线性算符. 量子力学碰到的算符并不都是线性算符，例如取复共轭就不是线性算符. 但刻画可观测量的算符都是线性算符，这是态叠加原理的反映.

单位算符 I，是指保持波函数不变的运算，即

$$I\psi=\psi, \tag{2}$$

ψ 是任一波函数.

---

① 为强调算符的特点，常常在算符的符号上方加一个“^”号. 但在不会引起误解的地方，也常把“^”略去.

设两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对体系的任何波函数 ψ 的运算所得结果都相同，

$$\hat{A}\psi = \hat{B}\psi, \tag{3}$$

则称两个算符相等，记为 $\hat{A}=\hat{B}$.

(b) 算符之和. 算符 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 之和，记为 $\hat{A}+\hat{B}$，定义如下：对于任意波函数 ψ，有

$$(\hat{A}+\hat{B})\psi = \hat{A}\psi + \hat{B}\psi, \tag{4}$$

例如一个粒子的 Hamilton 算符 $\hat{H}=\hat{T}+\hat{V}$，$\hat{T}$ 和 $\hat{V}$ 分别为动能和势能算符. 显然，算符的求和满足交换律和结合律，

$$\hat{A}+\hat{B}=\hat{B}+\hat{A},$$

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

根据式(1)与(4)，可证明两个线性算符之和仍为线性算符.

(c) 算符之积. 算符 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 之积，记为 $\hat{A}\hat{B}$，定义为

$$(\hat{A}\hat{B})\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi), \tag{5}$$

ψ 任意. 即 $\hat{A}\hat{B}$ 对 ψ 的运算结果等于先用 $\hat{B}$ 对 ψ 运算(得 $\hat{B}\psi$)，然后再用 $\hat{A}$ 对($\hat{B}\psi$)运算得到的结果. 一般说来，算符之积不满足交换律，即 $\hat{A}\hat{B}\neq\hat{B}\hat{A}$. 这是算符与通常数的运算规则的唯一不同之处. 以下分别以坐标、动量和角动量等算符为例来说明.

量子力学的基本对易式

考虑到

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

但

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

所以

$$(x\hat{p}_x - \hat{p}_x x)\psi = \mathrm{i}\hbar\psi.$$

这里 ψ 是体系的任意波函数，所以

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

类似还可证明

$$y\hat{p}_y - \hat{p}_y y = \mathrm{i}\hbar, \quad z\hat{p}_z - \hat{p}_z z = \mathrm{i}\hbar,$$

但

$$x\hat{p}_y - \hat{p}_y x = 0, \quad x\hat{p}_z - \hat{p}_z x = 0, \cdots.$$

概括起来，

$$\boxed{x_\alpha \hat{p}_\beta - \hat{p}_\beta x_\alpha = \mathrm{i}\hbar\delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha,\beta = x,y,z \text{ 或 } 1,2,3.} \tag{6}$$

此即量子力学中最基本的对易关系. 凡有经典对应的力学量之间的对易关系均可由式(6)导出. 为了表述简洁和便于运算，也为了研究量子力学和经典力学的关系，定义对易式(commutator)

$$[\hat{A},\hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}, \tag{7}$$

则式(6)可改写成

$$\boxed{[x_\alpha, p_\beta] = \mathrm{i}\hbar\delta_{\alpha\beta}.} \tag{8}$$

不难证明，对易式满足下列代数恒等式：

$$\begin{cases} [\hat{A},\hat{B}] = -[\hat{B},\hat{A}], \\ [\hat{A},\hat{B}+\hat{C}] = [\hat{A},\hat{B}] + [\hat{A},\hat{C}], \\ [\hat{A},\hat{B}\hat{C}] = \hat{B}[\hat{A},\hat{C}] + [\hat{A},\hat{B}]\hat{C}, \\ [\hat{A}\hat{B},\hat{C}] = \hat{A}[\hat{B},\hat{C}] + [\hat{A},\hat{C}]\hat{B}, \\ [\hat{A},[\hat{B},\hat{C}]] + [\hat{B},[\hat{C},\hat{A}]] \\ \qquad + [\hat{C},[\hat{A},\hat{B}]] = 0 \quad \text{(Jacobi 恒等式)}. \end{cases} \tag{9}$$

练习1　证明

$$[p_x,\psi(x)] = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x},$$

$$[p_x^2,\psi(x)] = -\hbar^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - 2\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}p_x.$$

角动量的基本对易式

角动量算符定义为(见2.2节)

$$\hat{l} = \boldsymbol{r} \times \hat{\boldsymbol{p}}, \tag{10}$$

各分量表为

$$\hat{l}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -\mathrm{i}\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right),$$

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

$$\hat{l}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -\mathrm{i}\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right).$$

利用式(8)与(9),不难证明

$$[\hat{l}_x, x] = 0, \quad [\hat{l}_x, y] = \mathrm{i}\hbar z, \quad [\hat{l}_x, z] = -\mathrm{i}\hbar y,$$

$$[\hat{l}_y, x] = -\mathrm{i}\hbar z, \quad [\hat{l}_y, y] = 0, \quad [\hat{l}_y, z] = \mathrm{i}\hbar x,$$

$$[\hat{l}_z, x] = \mathrm{i}\hbar y, \quad [\hat{l}_z, y] = -\mathrm{i}\hbar x, \quad [\hat{l}_z, z] = 0,$$

可概括成

$$[\hat{l}_\alpha, x_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\mathrm{i}\hbar x, \tag{11}$$

式中 $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$称为 Levi-Civita 符号,是一个三阶反对称张量,定义如下:

$$\begin{cases} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = -\varepsilon_{\beta\alpha\gamma} = -\varepsilon_{\alpha\gamma\beta}, \\ \varepsilon_{123} = 1, \end{cases} \tag{12}$$

式中 $\alpha,\beta,\gamma=1,2,3$或 x,y,z. 由于任何两个指标交换时 $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$改变正负号,所以当两个指标相同时,则为0. 例如 $\varepsilon_{112}=\varepsilon_{121}=0$.

类似可以证明,

$$[\hat{l}_\alpha, \hat{p}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\mathrm{i}\hbar p_\gamma. \tag{13}$$

利用角动量定义及式(11)和(13),还可以证明

$$\boxed{[\hat{l}_\alpha, \hat{l}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\mathrm{i}\hbar\hat{l}_\gamma,} \tag{14}$$

分开写出,即

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_x] = 0, \quad [\hat{l}_y, \hat{l}_y] = 0, \quad [\hat{l}_z, \hat{l}_z] = 0,$$

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = \mathrm{i}\hbar\hat{l}_z, \quad [\hat{l}_y, \hat{l}_z] = \mathrm{i}\hbar\hat{l}_x, \quad [\hat{l}_z, \hat{l}_x] = \mathrm{i}\hbar l_y,$$

这就是角动量各分量的基本对易式，是很重要的，必须牢记. 上式中不为零的三个式子还常常简单写成

$$\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{l}=\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{l}. \tag{15}$$

定义

$$\hat{l}^2=\hat{l}_x^2+\hat{l}_y^2+\hat{l}_z^2, \tag{16}$$

利用式(14)容易证明

$$[\hat{l}^2,\hat{l}_\alpha]=0,\quad \alpha=x,y,z, \tag{17}$$

练习2　令

$$\hat{l}_\pm=\hat{l}_x\pm\mathrm{i}\hat{l}_y, \tag{18}$$

证明

$$\hat{l}_z\hat{l}_\pm=\hat{l}_\pm(\hat{l}_z\pm\hbar)\quad 即\quad [\hat{l}_z,\hat{l}_\pm]=\pm\hbar\hat{l}_\pm, \tag{19}$$

$$\hat{l}_\pm\hat{l}_\mp=\hat{l}^2-\hat{l}_z^2\pm\hbar\hat{l}_z, \tag{20}$$

$$[\hat{l}_+,\hat{l}_-]=2\hbar\hat{l}_z. \tag{21}$$

在球坐标系中，利用坐标变换关系，即

$$\begin{cases}x=r\sin\theta\cos\varphi,\\ y=r\sin\theta\sin\varphi,\\ z=r\cos\theta,\end{cases}\qquad\begin{cases}r=\sqrt{x^2+y^2+z^2},\\ \theta=\tan^{-1}\sqrt{x^2+y^2}/z,\\ \varphi=\tan^{-1}(y/x),\end{cases} \tag{22}$$

可以把 $\boldsymbol{l}$ 各分量表成

$$\begin{cases}\hat{l}_x=\mathrm{i}\hbar\left(\sin\varphi\dfrac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\cos\varphi\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\right),\\ \hat{l}_y=\mathrm{i}\hbar\left(-\cos\varphi\dfrac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\sin\varphi\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\right),\\ \hat{l}_z=-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial\varphi},\end{cases} \tag{23}$$

$$\boldsymbol{l}^2=-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]. \tag{24}$$

练习3　证明

$$\begin{cases}[\boldsymbol{l},r^2]=0,\\ [\boldsymbol{l},\hat{p}^2]=0,\\ [\boldsymbol{l},\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}]=0,\\ [\boldsymbol{l},V(r)]=0.\end{cases} \tag{25}$$

练习4　证明动能算符 $\hat{T}=p^2/2m$ 可表成

$$\begin{aligned}\hat{T}&=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\hat{l}^2}{2mr^2}\\ &=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{\hat{l}^2}{2mr^2}=\frac{\hat{p}_r^2}{2m}+\frac{\hat{l}^2}{2mr^2},\end{aligned} \tag{26}$$

式中

$$\hat{p}_r=-\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\right). \tag{27}$$

是径向动量算符.

(d) 逆算符. 设

$$\hat{A}\psi=\phi \tag{28}$$

能够唯一地解出 ψ,则可以定义算符 $\hat{A}$ 之逆 $\hat{A}^{-1}$为

$$\hat{A}^{-1}\phi=\psi. \tag{29}$$

并非所有算符都有逆算符,例如投影算符就不存在逆. 若算符 $\hat{A}$ 之逆存在,不难证明

$$\hat{A}\hat{A}^{-1}=\hat{A}^{-1}A=I,\quad [\hat{A},\hat{A}^{-1}]=0. \tag{30}$$

设算符 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 之逆均存在,可以证明(留做练习)

$$(\hat{A}\hat{B})^{-1}=\hat{B}^{-1}\hat{A}^{-1}. \tag{31}$$

(e) 算符的函数. 设给定一函数 $F(x)$,其各阶导数均存在,幂级数展开收敛,

$$F(x)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{F^{(n)}(0)}{n!}x^n, \tag{32}$$

则可定义算符 $\hat{A}$ 的函数 $F(\hat{A})$为

$$F(\hat{A})=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{F^{(n)}(0)}{n!}\hat{A}^n. \tag{33}$$

例如 $F(x)=e^{ax}$，可定义

$$F\left(\frac{d}{dx}\right)=e^{a\frac{d}{dx}}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{a^n}{n!}\frac{d^n}{dx^n}.$$

不难看出，

$$e^{a\frac{d}{dx}}f(x)=f(x+a). \tag{34}$$

两个(或多个)算符的函数也可类似定义. 例如，令

$$F^{(n,m)}(x,y)=\frac{\partial^n}{\partial x^n}\frac{\partial^m}{\partial y^m}F(x,y),$$

则[①]

$$F(\hat{A},\hat{B})=\sum_{n,m=0}^{\infty}\frac{F^{(n,m)}(0,0)}{n!m!}\hat{A}^n\hat{B}^m. \tag{35}$$

下面介绍算符的复共轭，转置及厄米共轭. 为表述方便，定义一个量子体系的任意两个波函数(态)ψ 与 φ 的“标积”

$$(\psi,\varphi)=\int d\tau\psi^*\varphi, \tag{36}$$

$\int d\tau$ 是指对体系的全部空间坐标进行积分，$d\tau$ 是坐标空间体积元. 例如

对于一维粒子：$\int d\tau=\int_{-\infty}^{+\infty}dx$，

对于三维粒子：$\int d\tau=\iiint_{-\infty}^{+\infty}dxdydz$，

.....

当然，也可以在其它表象空间中来计算标积. 若变量取分立值，则积分换为求和. 可以证明

---

① 除$[\hat{A},\hat{B}]=0$之外，定义(35)还有不确切之处，因涉及 $\hat{A}^n\hat{B}^m$ 中各因子乘积的次序问题. 例如一般说来 $\hat{A}^2\hat{B}\neq\hat{A}\hat{B}\hat{A}\neq\hat{B}\hat{A}^2$. 有的情况下，可以用厄米性要求来确定其形式，例如 $\hat{A}\hat{B}\longrightarrow\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A})$. 但有时仍不足以完全确定.

$$\begin{cases}(\psi,\psi)\geqslant 0,\\(\psi,\varphi)^{*}=(\varphi,\psi),\\(\psi,C_1\varphi_1+C_2\varphi_2)=C_1(\psi,\varphi_1)+C_2(\psi,\varphi_2),\\(C_1\psi_1+C_2\psi_2,\varphi)=C_1^{*}(\psi_1,\varphi)+C_2^{*}(\psi_2,\varphi),\end{cases}\tag{37}$$

式中 C_1 与 C_2 为任意常数.

(f) 复共轭算符. 算符 $\hat{A}$ 的复共轭 $\hat{A}^{*}$ 是如下构成的,即把 $\hat{A}$ 的表达式中所有量换成其复共轭. 例如,在坐标表象中,

$$\hat{\boldsymbol{p}}^{*}=(-\mathrm{i}\hbar\nabla)^{*}=\mathrm{i}\hbar\nabla=-\hat{\boldsymbol{p}}.$$

(g) 转置算符. 算符 $\hat{A}$ 的转置算符 $\tilde{\hat{A}}$ 定义为

$$\int \mathrm{d}\tau\psi^{*}\tilde{\hat{A}}\varphi=\int \mathrm{d}\tau\varphi\hat{A}\psi^{*},\tag{38}$$

即

$$(\psi,\tilde{\hat{A}})=(\varphi^{*},\hat{A}\psi^{*}),\tag{38'}$$

式中 ψ 与 φ 是任意两个波函数. 例如

$$\frac{\tilde{\partial}}{\partial x}=-\frac{\partial}{\partial x},\tag{39}$$

因为

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\varphi\frac{\partial}{\partial x}\psi^{*}&=\varphi\psi^{*}\Big|_{-\infty}^{+\infty}-\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\psi^{*}\frac{\partial}{\partial x}\varphi\\&=-\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\psi^{*}\frac{\partial}{\partial x}\varphi,\end{aligned}$$

这里利用了 $|x|\to\infty$ 时,$\psi\to 0$ 的条件. 按定义式(38),上式左边 $=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\psi^{*}\frac{\tilde{\partial}}{\partial x}\varphi$,因此,得

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\psi^{*}\left(\frac{\tilde{\partial}}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial x}\right)\varphi=0.$$

由于 ψ^{*},φ 是任意的,所以 $\frac{\tilde{\partial}}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial x}=0$,即式(39). 由此还可以证明,在坐标表象中,$\tilde{\hat{p}}_x=-\hat{p}_x$.

$(\psi_2,\hat{A}\psi_2)=(\hat{A}\psi_2,\psi_2)$. 于是得

$$c^*(\psi_2,\hat{A}\psi_1)+c(\psi_1,\hat{A}\psi_2)=c^*(\hat{A}\psi_2,\psi_1)+c(\hat{A}\psi_1,\psi_2),$$

即

$$c[(\psi_1,\hat{A}\psi_2)-(\hat{A}\psi_1,\psi_2)]=c^*[(\hat{A}\psi_2,\psi_1)-(\psi_2,\hat{A}\psi_1)].$$

分别令 $c=1$和 $c=\mathrm{i}$,可得

$$(\psi_1,\hat{A}\psi_2)-(\hat{A}\psi_1,\psi_2)=(\hat{A}\psi_2,\psi_1)-(\psi_2,\hat{A}\psi_1),$$

$$(\psi_1,\hat{A}\psi_2)-(\hat{A}\psi_1,\psi_2)=-(\hat{A}\psi_2,\psi_1)+(\psi_2,\hat{A}\psi_1),$$

以上两式分别相加、减,即得

$$(\psi_1,\hat{A}\psi_2)=(\hat{A}\psi_1,\psi_2),\quad(\psi_2,\hat{A}\psi_1)=(\hat{A}\psi_2,\psi_1),$$

此即厄米算符定义的要求.(证毕)

实验上可观测量,当然要求在任何态下平均值都是实数,因此相应的算符必须是厄米算符.

显然,设 $\hat{A}$ 为厄米算符,则在任意态 ψ 之下,

$$\overline{A^2}=(\psi,\hat{A}^2\psi)=(\hat{A}\psi,\hat{A}\psi)\geqslant 0. \tag{44}$$

练习5 设厄米算符 $\hat{A}$ 在任意态 ψ 之下平均值都为零,则 $\hat{A}$ 为零算符,即 $\hat{A}\psi=0$(ψ 任意).

4.2 厄米算符的本征值与本征函数

假设一体系处于量子态 ψ. 当人们去测量力学量 A 时,一般说来,可能出现各种不同的结果,各有一定的几率. 对于都用 ψ 来描述其状态的大量的完全相同的体系,如进行多次测量,所得结果的平均将趋于一个确定值. 而每一次测量的结果则围绕平均值有一个涨落. 涨落定义为

$$\overline{\Delta A^2}=\overline{(\hat{A}-\overline{A})^2}=\int\psi^*(\hat{A}-\overline{A})^2\psi\mathrm{d}\tau, \tag{1}$$

因为 $\hat{A}$ 为厄米算符,$\overline{A}$ 必为实数,因而$(\hat{A}-\overline{A})$仍为厄米算符. 按4.1节式(44),有

$$\overline{\Delta A^2} = \int |(\hat{A} - \overline{A})\psi|^2 d\tau \geqslant 0. \tag{2}$$

然而如果体系处于一种特殊的状态下，测量 A 所得结果是唯一确定的，即涨落 $\overline{\Delta A^2}=0$，则称这种状态为力学量 A 的本征态. 在这种状态下，由式(2)可以看出，被积函数必须为零，即 ψ 必须满足

$$(\hat{A} - \overline{A})\psi = 0,$$

或 $\hat{A}\psi=$常数$\cdot\psi$. 为方便，常把此常数记为 A_n，并把此特殊状态记为 ψ_n，于是

$$\hat{A}\psi_n = A_n\psi_n, \tag{3}$$

A_n 称为 $\hat{A}$ 的一个本征值，ψ_n 为相应的本征态. 式(3)即算符 $\hat{A}$ 的本征方程. 求解时，如 ψ_n 作为力学量的本征态，还要满足物理上的一些要求. 量子力学中的一个基本假定是：测量力学量 A 时所有可能出现的值，都是相应的线性厄米算符 $\hat{A}$ 的本征值. 当体系处于 $\hat{A}$ 的本征态 ψ_n，则每次测量所得结果都是 A_n. 而由式(3)可看出，在 ψ_n 态下(设 ψ_n 已归一化)

$$\overline{A} = (\psi_n, \hat{A}\psi_n) = A_n(\psi_n, \psi_n) = A_n, \tag{4}$$

按上节已证明的定理，$\overline{A}$ 必为实，由此可得出：

定理1 厄米算符的本征值必为实.

以下我们来证明厄米算符的本征函数的一个基本性质：

定理2 厄米算符的属于不同本征值的本征函数，彼此正交.

证明 设

$$\hat{A}\psi_n = A_n\psi_n, \tag{5}$$

$$\hat{A}\psi_m = A_m\psi_m, \tag{6}$$

并设 (ψ_m, ψ_n) 存在. 式(6)取复共轭，注意 A_m 为实，有

$$\hat{A}^*\psi_m^* = A_m\psi_m^*.$$

上式右乘 ψ_n，积分，即

$$(\hat{A}\psi_m, \psi_n) = A_m(\psi_m, \psi_n).$$

由于 $\hat{A}^+=\hat{A}$，上式左边$=(\psi_m, \hat{A}\psi_n)=A_n(\psi_m, \psi_n)$，因此得

$$(A_m - A_n)(\psi_m, \psi_n) = 0. \tag{7}$$

如 $A_m \neq A_n$，则必有$(\psi_m, \psi_n)=0$. （证毕）

例1 角动量 z 分量 $\hat{l}_z=-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial\varphi}$的本征值与本征函数.

本征方程表为

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi=l'_z\psi, \tag{8}$$

l'_z 为本征值. 上式可改记为

$$\frac{\partial\ln\psi}{\partial\varphi}=\mathrm{i}l'_z/\hbar,$$

其解为

$$\psi(\varphi)=C\exp[\mathrm{i}l'_z\varphi/\hbar], \tag{9}$$

C 为归一化常数. 当 $\varphi\to\varphi+2\pi$(绕 z 轴旋转一周)，体系将回到空间原来位置. 作为一个力学量所相应的算符，$\hat{l}_z=-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial\varphi}$必须为厄米算符. 为保证其厄米性，要求波函数满足周期性边条件[①]，

$$\psi(\varphi+2\pi)=\psi(\varphi), \tag{10}$$

因此要求

$$l'_z=m\hbar,\quad m=0,\pm1,\pm2,\cdots, \tag{11}$$

此即 $\hat{l}_z$ 的本征值，是量子化的. 相应的本征函数表为

$$\psi_m(\varphi)=C\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi},$$

按照归一化条件

$$\int_0^{2\pi}|\psi_m(\varphi)|^2\mathrm{d}\varphi=2\pi|C|^2=1,$$

可知 $|C|^2=1/2\pi$. 通常取 $C=1/\sqrt{2\pi}$(正实数)，于是归一化本征函数表为

$$\psi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi},\quad m=0,\pm1,\pm2,\cdots, \tag{12}$$

容易证明它们满足正交归一条件

① 参阅曾谨言：《量子力学》，科学出版社，1990年，卷 I，p. 161.

$$(\psi_m,\psi_n)=\delta_{mn}. \tag{13}$$

例2 平面转子的能量本征值与本征态.

考虑绕 z 轴旋转的平面转子,Hamilton 量表为

$$\hat{H}=\frac{\hat{l}_z^2}{2I}=-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}, \tag{14}$$

式中 I 为转动惯量. 能量本征方程表为

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\psi=E\psi, \tag{15}$$

E 为能量本征值. 根据例1,不难验证,$\hat{H}$ 的本征函数可取为 $\hat{l}_z$ 的本征函数,

$$\psi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi},\quad m=0,\pm1,\pm2,\cdots, \tag{16}$$

相应的能量本征值为

$$E_m=m^2\hbar^2/2I\geqslant 0. \tag{17}$$

但应注意,E_m 只依赖于 m^2,对应于一个能量本征值 E_m 有两个本征态($m=0$除外),即 $e^{\pm i|m|\varphi}$,也就是说,能级是二重简并的.

思考题 平面转子的能量本征态(即方程(15)的解)可否取为实函数 $\psi\sim\sin m\varphi,\cos m\varphi$? 此时它们是否 l_z 的本征态? 在有简并的情况下,给定能量本征值,本征函数是否唯一确定? 如何确定它们?

例3 动量的 x 分量 $\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ 的本征态.

本征方程表为

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi=p'_x\psi, \tag{18}$$

p'_x 是本征值. 与例1类似,ψ 的解表为

$$\psi_{p'_x}(x)=Ce^{ip'_x x/\hbar}. \tag{19}$$

若粒子位置不受限制,则 p'_x 可以取一切实数值($-\infty<p'_x<$

$+\infty$)，它是连续变化的(注意，p_x' 不能取虚数，为什么?). 式(19)即平面波，是不能归一化的. 关于连续谱的本征态的“归一化”困难，将于4.4节中讨论. 但习惯上取

$$\psi_{p_x'}(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}p_x'x/\hbar}, \tag{20}$$

满足

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_{p_x'}^{*}(x)\psi_{p_x''}(x)\mathrm{d}x=\delta(p_x'-p_x''). \tag{21}$$

例4 一维自由粒子的能量本征态.

一维自由粒子的 Hamilton 量 $\hat{H}=\hat{p}_x^2/2m=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}$，本征方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi=E\psi, \tag{22}$$

其本征函数可以取为 $\hat{p}_x$ 的本征态，即

$$\psi_E(x)\sim\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}kx},\quad k=\sqrt{2mE}/\hbar\geqslant 0, \tag{23}$$

相应的能量本征值为

$$E=\hbar^2k^2/2m\geqslant 0, \tag{24}$$

可以取一切非负实数值. 与例2相似，这里也出现二重简并态.

思考题 自由粒子的能量本征态可否取为 $\sin kx$ 与 $\cos kx$? 此时它们是否 $\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$ 的本征态?它们是否具有确定的宇称?相应的粒子流密度 $j_x=$?

下面介绍简并问题. 在处理力学量本征值问题时，特别是能量的本征值问题，常常出现本征态简并，这与体系的对称性有密切关系. 在能级简并的情况下，仅根据能量本征值并不能把各简并态确定下来.

设力学量 A 的本征方程表为

$$\hat{A}\psi_{n\alpha} = A_n\psi_{n\alpha}, \quad \alpha = 1,2,\cdots,f_n, \tag{25}$$

即属于本征值 A_n 的本征态有 f_n 个，则称本征值 A_n 为 f_n 重简并. 在出现简并时，简并态的选择是不唯一的，而且一般说来，这些简并态并不一定彼此正交. 但可以证明，总可以把它们适当地线性叠加之后，使之彼此正交. 即令

$$\phi_{n\beta} = \sum_{\alpha=1}^{f_n} a_{\beta\alpha}\psi_{n\alpha}, \quad \beta = 1,2,\cdots,f_n, \tag{26}$$

容易证明 $\phi_{n\beta}$ 仍为 $\hat{A}$ 的本征态，相应本征值为 A_n，因为

$$\hat{A}\phi_{n\beta} = \sum_{\alpha} a_{\beta\alpha}\hat{A}\psi_{n\alpha} = A_n\sum_{\alpha} a_{\beta\alpha}\psi_{n\alpha} = A_n\phi_{n\beta},$$

选择 $a_{\beta\alpha}$，要求 $\phi_{n\beta}$ 具有正交性，即

$$(\phi_{n\beta},\phi_{n\beta'}) = \delta_{\beta\beta'}, \tag{27}$$

这相当于提出了 $\frac{1}{2}f_n(f_n-1)+f_n=\frac{1}{2}f_n(f_n+1)$ 个条件. 这是否过份？否. 因为系数 $a_{\beta\alpha}$ 共有 f_n^2 个. 可以证明 $f_n^2 \geqslant \frac{1}{2}f_n(f_n+1)$，($f_n$ 为正整数). 因此，总可以找到一组 $a_{\beta\alpha}$，使正交性条件(27)满足.

在常见的一些问题中，当出现简并时，为把 $\hat{A}$ 的简并态确定下来，往往是用(除 $\hat{A}$ 之外的)其它某力学量的本征值来对简并态进行分类，此时正交性问题将自动解决. 这就涉及两个或多个力学量的共同本征态的问题. 这里我们将碰到经典力学不曾出现过的新问题，即两个力学量是否可以有共同本征态，或者说是否可以同时测定？这是测不准关系要讨论的问题.

4.3 共同本征函数

4.3.1 测不准关系的严格证明

当体系处于力学量 A 的本征态时，若对它测量 A，则可得到一个确切值，即相应的本征值，而不会出现涨落. 若在 A 的这个本征态下去测量另一个力学量 B，是否也能得到一个确定的值？不一

定. 例如，在2. 1. 4节中已分析过，考虑到波动粒子两重性，粒子的位置与动量不能同时完全确定，而它们的不确定度 Δx 与 Δp_x 必须满足

$$\Delta x \Delta p_x \geqslant \hbar. \tag{1}$$

下面普遍地来分析此问题. 设有两个任意的力学量 A 和 B. 考虑下列积分不等式

$$I(\xi) = \int |\xi \hat{A}\psi + \mathrm{i}\hat{B}\psi|^2 \mathrm{d}\tau \geqslant 0, \tag{2}$$

ψ 为体系的任意一个波函数，ξ 为任意实参数. 注意 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 为厄米算符，式(2)可化为

$$\begin{aligned} I(\xi) &= (\xi\hat{A}\psi + \mathrm{i}\hat{B}\psi, \xi\hat{A}\psi + \mathrm{i}\hat{B}\psi) \\ &= \xi^2(\hat{A}\psi, \hat{A}\psi) + \mathrm{i}\xi(\hat{A}\psi, \hat{B}\psi) - \mathrm{i}\xi(\hat{B}\psi, \hat{A}\psi) + (\hat{B}\psi, \hat{B}\psi) \\ &= \xi^2(\psi, \hat{A}^2\psi) + \mathrm{i}\xi(\psi, [\hat{A}, \hat{B}]\psi) \\ &\quad + (\psi, \hat{B}^2\psi). \end{aligned} \tag{3}$$

为方便，引进厄米算符 $\hat{C} = [\hat{A}, \hat{B}]/\mathrm{i} = \hat{C}^+$，则

$$\begin{aligned} I(\xi) &= \xi^2 \overline{A^2} - \xi\overline{C} + \overline{B^2} \\ &= \overline{A^2}(\xi - \overline{C}/2\overline{A^2})^2 + \left(\overline{B^2} - \overline{C}^2/4\overline{A^2}\right) \geqslant 0, \end{aligned} \tag{4}$$

注意 $\overline{C}$ 为实，不妨令 $\xi = \overline{C}/2\overline{A^2}$，则得

$$\overline{B^2} - \overline{C}^2/4\overline{A^2} \geqslant 0, \tag{5}$$

即 $\overline{A^2} \cdot \overline{B^2} \geqslant \frac{1}{4}\overline{C}^2$，或表成

$$\sqrt{\overline{A^2} \cdot \overline{B^2}} \geqslant \frac{1}{2}|\overline{C}| = \frac{1}{2}|\overline{[\hat{A}, \hat{B}]}|. \tag{6}$$

上列不等式对于任意两个厄米算符 $\hat{A}, \hat{B}$ 均成立. 但我们注意到 $\overline{A}, \overline{B}$ 均为实数，因而 $\Delta\hat{A} = \hat{A} - \overline{A}$ 与 $\Delta\hat{B} = \hat{B} - \overline{B}$ 也是厄密的，所以把 $\hat{A} \to \Delta\hat{A}$，$\hat{B} \to \Delta\hat{B}$，(6)式仍然成立. 再考虑到 $[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}]$，就可得出

$$\sqrt{\overline{(\Delta A)^2} \cdot \overline{(\Delta B)^2}} \geqslant \frac{1}{2}|\overline{[\hat{A}, \hat{B}]}|, \tag{7}$$

或简记为

$$\Delta A \cdot \Delta B \geqslant \frac{1}{2}|\overline{[A,B]}|. \tag{8}$$

这就是任意两个力学量 A 与 B 在任何量子态下的涨落必须满足的关系式，即测不准关系.

特例 对于 $\hat{A}=x,\hat{B}=p_x$，利用 $[x,p_x]=\mathrm{i}\hbar$，则有

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geqslant \hbar/2. \tag{9}$$

由式(8)可以看出，若两个力学量 A 与 B 不对易，则一般说来 ΔA 与 ΔB 不能同时为零，即 A 与 B 不能同时测定(但注意 $\overline{[A,B]}=0$ 的特殊态可能是例外)，或者说它们不能有共同本征态. 反之，若两个厄密算符 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 对易，则可以找出这样的态，使 $\Delta A=0$ 与 $\Delta B=0$ 同时满足，即可以找出它们的共同本征态.

思考题1. 若两个厄米算符有共同本征态，是否它们就彼此对易？

思考题2. 若两个厄米算符不对易，是否一定就没有共同本征态？

思考题3. 若两个厄米算符对易，是否在所有态下它们都同时具有确定值？

思考题4. 若 $[\hat{A},\hat{B}]=$常数，$\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 能否有共同本征态？

思考题5. 角动量分量 $[\hat{l}_x,\hat{l}_y]=\mathrm{i}\hbar\hat{l}_z$，，$\hat{l}_x$ 与 $\hat{l}_y$ 能否有共同本征态？

例 动量 $\hat{\boldsymbol{p}}(\hat{p}_x,\hat{p}_y,\hat{p}_z)$ 的共同本征态.

由于 $[\hat{p}_\alpha,\hat{p}_\beta]=0$，所以 $(\hat{p}_x,\hat{p}_y,\hat{p}_z)$ 可以具有共同本征态，即平面波

$$\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = \psi_{p_x}(x)\psi_{p_y}(y)\psi_{p_z}(z) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(xp_x+yp_y++zp_z)/\hbar}$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}, \tag{10}$$

相应于本征值 $\boldsymbol{p}(p_x,p_y,p_z)$.

例2 坐标 $\boldsymbol{r}(x,y,z)$ 的共同本征态，即 δ 函数

$$\psi_{x_0y_0z_0}(\boldsymbol{r})=\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0)$$
$$=\delta(x-x_0)\delta(y-y_0)\delta(z-z_0), \tag{11}$$

相应本征值为 $\boldsymbol{r}_0(x_0,y_0,z_0)$.

思考题6. $\hat{p}_x$ 和 y 可否有共同本征态?

在讲述求两个力学量的共同本征函数的一般原则之前,先讨论一下角动量的本征态.由于它的三个分量不对易,一般无共同本征态.但由于$[\boldsymbol{l}^2,l_\alpha]=0$ $(\alpha=x,y,z)$,我们可以找出 $\boldsymbol{l}^2$与任何一个分量(例如 l_z)的共同本征态.

4.3.2 $(\boldsymbol{l}^2,l_z)$的共同本征态,球谐函数

采用球坐标,$\boldsymbol{l}^2$表成

$$\boldsymbol{l}^2=-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$
$$=-\frac{\hbar^2}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}l_z^2, \tag{11}$$

考虑到$[\boldsymbol{l}^2,l_z]=0$,$\boldsymbol{l}^2$的本征函数可以同时也取为 l_z 的本征态,即

$$\psi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi},\quad m=0,\pm1,\pm2,\cdots, \tag{12}$$

此时 $\boldsymbol{l}^2$的本征函数已分离变量,即令

$$Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\psi_m(\varphi), \tag{13}$$

代入本征方程

$$\boldsymbol{l}^2Y(\theta,\varphi)=\lambda\hbar^2Y(\theta,\varphi), \tag{14}$$

$\lambda\hbar^2$是 $\boldsymbol{l}^2$的本征值(λ 无量纲),待定.利用式(11),得

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\Theta\right)+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta=0,\quad 0\leqslant\theta\leqslant\pi. \tag{15}$$

令 $\xi=\cos\theta$ $(|\xi|\leqslant1)$,则

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left[(1-\xi^2)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\Theta\right]+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-\xi^2}\right)\Theta=0,$$

或

$$(1-\xi^2)\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}\Theta-2\xi\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\Theta+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-\xi^2}\right)\Theta=0, \tag{16}$$

这就是连带 Legendre 方程. 在$|\xi|\leqslant 1$区域中,微分方程有两个正则奇点,$\xi=\pm 1$,其余各点均为常点. 可以证明,只当

$$\lambda=l(l+1),\quad l=0,1,2,\cdots, \tag{17}$$

时,方程(16)有一个多项式解(另一解为无穷级数),即连带 Legendre 多项式,

$$\mathrm{P}_l^m(\xi),\quad |m|\leqslant l, \tag{18}$$

它在$|\xi|\leqslant 1$区域中是有界的,是物理上可接受的解. 利用正交归一性公式

$$\int_{-1}^{+1}\mathrm{P}_l^m(\xi)\mathrm{P}_{l'}^m(\xi)\mathrm{d}\xi=\frac{2}{(2l+1)}\cdot\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\delta_{ll'}, \tag{19}$$

可以定义一个归一化的 θ 部分的波函数(实)

$$\Theta_{lm}(\theta)=(-)^m\sqrt{\frac{(2l+1)}{2}\cdot\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\mathrm{P}_l^m(\cos\theta),$$
$$m=l,l-1,\cdots,-l+1,-l, \tag{20}$$

满足

$$\int_0^{\pi}\Theta_{lm}(\theta)\Theta_{l'm}(\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta=\delta_{ll'}, \tag{21}$$

这样,(l^2,l_z)的正交归一的共同本征态表为

$$\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)=(-1)^m\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\mathrm{P}_l^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}, \tag{22}$$

Y_{lm}称为球谐函数,它们满足

$$\begin{cases}\boldsymbol{l}^2\mathrm{Y}_{lm}=l(l+1)\hbar^2\mathrm{Y}_{lm},\\ l_z\mathrm{Y}_{lm}=m\hbar\mathrm{Y}_{lm},\end{cases} \tag{23}$$
$$l=0,1,2,\cdots,\quad m=l,l-1,\cdots,-l+1,-l,$$

$$\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{Y}_{lm}^*(\theta,\varphi)\mathrm{Y}_{l'm'}(\theta,\varphi)=\delta_{ll'}\delta_{mm'}, \tag{24}$$

l^2和 l_z 的本征值都是量子化的. l 称为轨道角动量量子数，m 称为磁量子数. 对于给定 l，l^2的本征函数是不确定的，因为 $m=l, l-1, \cdots, -l$，共有$(2l+1)$个简并态. Y_{lm}就是用 $\hat{l}_z$ 的本征值来区分这些简并态.

思考题　对于给定 l，用 l_z 的本征值 $m(\hbar)$来区分各简并态，这种作法是否唯一?能否找出其它办法来区分(或标记)各简并态?

4.3.3　求共同本征函数的一般原则

设$[\hat{A}, \hat{B}]=0$. 下面讨论找 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 的共同本征态的一般原则. 设

$$\hat{A}\psi_n = A_n\psi_n, \tag{25}$$

ψ_n 是 $\hat{A}$ 的一个本征态，相应的本征值为 A_n.

(a) 设 A_n 不简并. 利用$[\hat{A}, \hat{B}]=0$，可知

$$\hat{A}(\hat{B}\psi_n) = \hat{B}\hat{A}\psi_n = A_n(\hat{B}\psi_n),$$

即 $\hat{B}\psi_n$ 也是 $\hat{A}$ 的本征态，属于 A_n. 但按假设，A_n 不简并，所以 $\hat{B}\psi_n$ 与 ψ_n 代表同一个态，因而最多可以差一个常数因子，记为 B_n，即

$$\hat{B}\psi_n = B_n\psi_n, \tag{26}$$

所以 ψ_n 就是 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 的共同本征态，本征值分别为 A_n 和 B_n.

例1　一维谐振子的能量本征态 ψ_n，$H\psi_n=E_n\psi_n$，是不简并的. 设 P 表示空间反射算符，由于$[P, H]=0$，按上述分析，$\psi_n(x)$必为 P 的本征态. 事实上，$P_n\psi_n(x)=\psi_n(-x)=(-)^n\psi_n(x)$，即 $\psi_n(x)$具有确定宇称$(-)^n$.

例2　$l=0$的 $\hat{l}^2$的本征态是不简并的，而$[\hat{l}_\alpha, \hat{l}^2]=0$，$\alpha=x, y, z$. 所以，$l=0$的态必为 $\hat{l}_\alpha(\alpha=x, y, z)$的本征态. 不难证明，它们的本征值都为零.

(b) 设 A_n 有简并.

$$\hat{A}\psi_{n\alpha} = A_n\psi_{n\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, \cdots, f_n, \tag{27}$$

即 f_n 重简并. 设 $\psi_{n\alpha}$已正交归一化，$(\psi_{n\alpha'}, \psi_{n\alpha})=\delta_{\alpha'\alpha}$. 一般说来，$\psi_{n\alpha}$并

不一定就是 $\hat{B}$ 的本征态. 但考虑到

$$\hat{A}(\hat{B}\psi_{n\alpha}) = \hat{B}\hat{A}\psi_{n\alpha} = A_n(\hat{B}\psi_{n\alpha}),$$

即 $\hat{B}\psi_{n\alpha}$ 仍为 $\hat{A}$ 的本征态，属于本征值 A_n. 因此 $\hat{B}\psi_{n\alpha}$ 的普遍表示式应为

$$\hat{B}\psi_{n\alpha} = \sum_{\alpha'} B_{\alpha'\alpha}\psi_{n\alpha'}. \tag{28}$$

从 $\psi_{n\alpha}$ 的正交归一性不难看出

$$B_{\alpha'\alpha} = (\psi_{n\alpha'}, \hat{B}\psi_{n\alpha}). \tag{29}$$

(28)式告诉我们，一般说来，$\psi_{n\alpha}$ 并非 $\hat{B}$ 的本征态. 但我们可以把 $\psi_{n\alpha}$ 作如下线性叠加，

$$\phi = \sum_{\alpha} C_\alpha \psi_{n\alpha}, \tag{30}$$

它仍为 $\hat{A}$ 的本征态，对应本征值 A_n. 因为

$$\hat{A}\phi = \sum_{\alpha} C_\alpha \hat{A}\psi_{n\alpha} = \sum_{\alpha} C_\alpha A_n \psi_{n\alpha} = A_n \phi.$$

但 ϕ 可否是 $\hat{B}$ 的本征态？即能否满足

$$\hat{B}\phi = B'\phi, \tag{31}$$

下面证明，这是能做到的. 因为

$$\hat{B}\phi = \sum_{\alpha} C_\alpha \hat{B}\psi_{n\alpha} = \sum_{\alpha\alpha'} C_\alpha B_{\alpha'\alpha}\psi_{n\alpha'},$$

$$B'\phi = B' \sum_{\alpha'} C_{\alpha'}\psi_{n\alpha'}.$$

所以如 C_α 满足

$$\sum_{\alpha} B_{\alpha'\alpha} C_\alpha = B' C_{\alpha'}, \tag{32}$$

则我们的目的就达到了. 上式可改写成

$$\sum_{\alpha=1}^{n} (B_{\alpha'\alpha} - B'\delta_{\alpha'\alpha}) C_\alpha = 0, \tag{33}$$

这是 C_α 的线性齐次方程组，有非平庸解的充要条件为

$$\det \left| B_{\alpha'\alpha} - B'\delta_{\alpha'\alpha} \right| = 0. \tag{34}$$

上式左侧是 $f_n \times f_n$ 行列式，上式是 B' 的 f_n 次幂代数方程. 由于 $\hat{B}^+ = \hat{B}$，即 $B_{\alpha'\alpha} = B^*_{\alpha\alpha'}$，可以证明，方程(34)有 f_n 个实根. 以下假设

无重根，分别记为 B_β，$\beta=1,2,\cdots,f_n$. 用 B_β 根代入式(33)，可求出一组解，记为 $C_{\beta\alpha}$($\alpha=1,2,\cdots,f_n$). 代入式(30)，即得相应的波函数(记为 $\phi_{n\beta}$)

$$\phi_{n\beta}=\sum_{\alpha=1}^{f_n}C_{\beta\alpha}\psi_{n\alpha}, \tag{35}$$

这样的波函数 $\phi_{n\beta}$ 有 f_n 个(相应于 $\beta=1,2,\cdots,f_n$)，满足

$$\begin{aligned}\hat{A}\phi_{n\beta}&=A_n\phi_{n\beta},\\ \hat{B}\phi_{n\beta}&=B_\beta\phi_{n\beta},\end{aligned} \tag{36}$$

$\phi_{n\beta}$ 就是要找的 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的共同本征函数.

4.3.4 力学量完全集

设有一组彼此独立而又互相对易的厄米算符 $\hat{A}(\hat{A}_1,\hat{A}_2,\cdots)$，它们的共同本征函数记为 ψ_α，α 是一组量子数的笼统记号. 设给定 α 之后就能够确定体系的一个可能状态，则称($\hat{A}_1,\hat{A}_2,\cdots$)构成体系的一组力学量完全集. 按照态叠加原理，体系的任何一个状态 ψ 均可用 ψ_α 展开(这里假定 A 的本征值是分立的)

$$\psi=\sum_\alpha a_\alpha\psi_\alpha, \tag{37}$$

利用 ψ_α 的正交归一性，可知 $a_\alpha=(\psi_\alpha,\psi)$. 根据 ψ 归一化条件，从(37)式可得出$(\psi,\psi)=\sum_\alpha|a_\alpha|^2=1$. $|a_\alpha|^2$表示在 ψ态下测量 A得到 A_α 值的几率. 这是波函数统计诠释最一般的表述.

例1 一维谐振子，Hamilton 量本身就构成力学量完全集(也是守恒量完全集，参见5.1节). 它的本征函数 ψ_n，$n=0,1,2,\cdots$，就构成体系的一组正交完备函数组，一维谐振子的任何一个态 ψ 均可用它们展开，

$$\psi=\sum_n a_n\psi_n,$$

$|a_n|^2$代表在 ψ 态下测得振子能量为 E_n 的几率.

例2 一维运动粒子，动量 p 的本征态为 $\psi_p(x)\sim e^{ipx/\hbar}$. 按数

学上的 Fourier 展开定理，任何平方可积函数均可用它展开，

$$\psi(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}p\phi(p)\mathrm{e}^{ipx/\hbar}$$

因此，动量就构成一维粒子的一个力学量完全集. 对于三维粒子，则动量的三个分量(p_x,p_y,p_z)构成一组力学量完全集. 同样，坐标的三个分量(x,y,z)也构成一组力学量完全集.

用一组力学量完全集的共同本征函数来展开，在数学上涉及完备性这样一个颇为复杂的问题. 有一些特殊的展开，例如 Fourier 展开(相当于用动量(p_x,p_y,p_z)的共同本征态展开)，数学上已有详细讨论，任何平方可积函数$\psi(\boldsymbol{r})$均可进行 Fourier 展开. 值得提到，如力学量完全集中包含有体系的 Hamilton 量H，而H本征值又有下界，则可以证明①，这一组力学量完全集的共同本征态构成该体系的态空间的一组完备的基矢，即体系的任何一个态均可用它们展开. 自然界中实际的物理体系的H(能量)的本征值都囿于下(否则不稳定). 因此体系的任何态总可以用包含H在内的一组力学量完全集的共同本征态来展开. (在H不显含t的情况下，这种力学量完全集称为守恒量完全集. 在量子力学中，找寻体系的守恒量完全集，是一个极重要的问题. 详见5.1节).

综上所述，量子力学中的力学量用相应的线性厄米算符来表达，其含义包括下列几方面：

(a) 在量子态ψ之下，力学量A的平均值$\bar{A}$由下式确定，$\bar{A}=(\psi,\hat{A}\psi)$.

(b) 实验上观测A的可能取值，必为算符$\hat{A}$的某一本征值.

(c) 力学量之间的关系通过相应的算符之间的关系反映出来. 例如两个力学量A与B，在一般情况下，可以同时具有确定的

① 例如，参阅曾谨言：《量子力学》，科学出版社，1990，卷Ⅰ，p. 199.

观测值的必要条件为$[\hat{A},\hat{B}]=0$. 反之，若$[\hat{A},\hat{B}]\neq 0$，则一般说来，力学量A与B不能同时测定. 特别是，在H不显含t的情况下，一个力学量A是否是守恒量，可以根据$\hat{A}$与$\hat{H}$是否对易来判断(详见5.1节).

4.4 连续谱本征函数的“归一化”

4.4.1 连续谱本征函数是不能归一化的

量子力学中最常见的几个力学量是：位置，动量，角动量和能量，其中位置(坐标)和动量的取值(本征值)是连续变化的，角动量的本征值是分立的，而能量本征值则往往兼而有之(视边条件而定). 下面我们将看到，连续谱的本征函数是不能归一化的.

以动量本征态为例. 一维粒子的本征值为p的本征函数(平面波)

$$\psi_p(x)=Ce^{ipx/\hbar}, \tag{1}$$

p可以取$(-\infty,+\infty)$中连续变化的一切实数值. 不难看出，只要$C\neq 0$，

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi_p(x)|^2dx=|C|^2\int_{-\infty}^{+\infty}dx=\infty, \tag{2}$$

即ψ_p是不能归一化的. 这结论是容易理解的，因为$\psi_p(x)$描述的状态下，几率密度为常数，即粒子在空间各点的相对几率是相同的. 在$(x,x+dx)$范围中找到粒子的几率$\propto|\psi_p(x)|^2dx=|C|^2dx\propto dx$. 只要$|C|\neq 0$，在全空间找到粒子的几率必定是无穷大.

当然，任何真实的波函数都不会是严格的平面波，而是某种形式的波包. 它只在空间某有限区域中不为零，因为粒子总是存在于一定空间区域中，例如在实验室中. 这种波包可以视为许多平面波的叠加，并不存在归一化的问题. 如果此波包的广延比所讨论的问题中的特征长度大得多，而粒子在此空间区域中各点的几率密度变化极微，则不妨用平面波来近似描述其状态(对几率来说，要紧

的是相对几率分布，平面波无非是描述粒子在空间各点的相对几率都相同而已）. 这样，在数学处理上将很方便，但同时也带来了归一化的困难.

4.4.2 δ 函数

为处理连续谱本征函数的“归一化”，如在数学上不过分严格要求，引用 Dirac 的 δ 函数（见数学附录 A2）是十分方便的. δ 函数定义为

$$\delta(x-x_0)=\begin{cases}0, & x\neq x_0;\\ \infty, & x=x_0,\end{cases} \tag{3}$$

$$\int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon}\delta(x-x_0)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{+\infty}\delta(x-x_0)\mathrm{d}x=1\ (\varepsilon>0),$$

或等价地表为：对于在 $x=x_0$ 邻域连续的任何函数 $f(x)$，

$$\int_{-\infty}^{+\infty}f(x)\delta(x-x_0)\mathrm{d}x=f(x_0). \tag{4}$$

按照 Fourier 积分公式，对于分段连续函数 $f(x)$，

$$f(x_0)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}k f(x)\mathrm{e}^{\mathrm{i}k(x-x_0)}, \tag{5}$$

比较式(4)与(5)，δ 函数也可表成

$$\delta(x-x_0)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}k\mathrm{e}^{\mathrm{i}k(x-x_0)}. \tag{6}$$

因此，若取动量本征态为

$$\psi_{p'}(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}p'x/\hbar}, \tag{7}$$

则

$$(\psi_{p'},\psi_{p''})=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\mathrm{e}^{\mathrm{i}(p''-p')x/\hbar}=\delta(p''-p'), \tag{8}$$

这样，平面波的“归一化”，就用 δ 函数的形式表示出来.

位置本征态也是不能归一化的，也可类似处理. 利用 δ 函数的性质（附录 A2）

$$(x - x')\delta(x - x') = 0,$$

即

$$x\delta(x - x') = x'\delta(x - x'). \tag{9}$$

可以看出 $\delta(x-x')$正是位置的本征态,本征值为 x',记为

$$\psi_{x'}(x) = \delta(x - x'), \tag{10}$$

利用 δ 函数性质,有

$$(\psi_{x'},\psi_{x''}) = \int\delta(x - x')\delta(x - x'')\mathrm{d}x = \delta(x' - x''), \tag{11}$$

同样也用 δ 函数来表述其"归一化".

4.4.3 箱归一化

平面波的"归一化"问题,还可以采用数学上传统的作法,即先让粒子局限于有限空间$[-L/2,L/2]$中运动(最后才让 $L\to\infty$). 此时,为了保证动量算符 $\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$为厄米算符,就要求波函数满足周期性边条件①. 动量本征态 $\psi_p(x)\sim\mathrm{e}^{\mathrm{i}px/\hbar}$,在周期条件下

$$\psi_p(-L/2) = \psi_p(L/2), \tag{12}$$

得

$$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}pL/2\hbar} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}pL/2\hbar},$$

---

① 按厄米算符定义,对于任何波函数 ψ 和 φ,$(\varphi,\hat{p}\psi)=(\hat{p}\varphi,\psi)$,即

$$\int_{-L/2}^{L/2}\mathrm{d}x\varphi^*\ \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x}\psi = \int_{-L/2}^{L/2}\mathrm{d}x\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x}\varphi\right)^*\psi,$$

即

$$\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\int_{-L/2}^{L/2}\mathrm{d}x\frac{\partial}{\partial x}(\varphi^*\psi) = 0,$$

所以

$$\varphi^*\psi\Big|_{-L/2}^{L/2} = 0, \quad \text{即} \quad \varphi^*(L/2)\psi(L/2) = \varphi^*(-L/2)\psi(-L/2),$$

即对于任意 φ 和 ψ,要求 $\varphi^*(L/2)/\varphi^*(-L/2)=\psi(-L/2)/\psi(L/2)=$常数. 这就要求任意波函数 ψ 满足 $\psi(-L/2)/\psi(L/2)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}$,($\alpha$ 实). 相角 α 一经取定,则对一切波函数均同. 对于 $p=0$的动量本征态,$\psi(x)\sim$常数,这就要求 $\alpha=0$. 这样,就得出 $\psi(-L/2)=\psi(L/2)$.

即 $e^{ipL/\hbar}=1$，或 $\sin(pL/\hbar)=0$，$\cos(pL/\hbar)=1$，所以

$$pL/\hbar = 2n\pi, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \tag{13}$$

或

$$p = p_n = \frac{2\pi\hbar n}{L} = \frac{nh}{L} \tag{13'}$$

（粒子波长 $\lambda=h/|p|)=L/|n|$；即 $|n|\lambda=L$）. 可以看出，只要 $L\neq\infty$，动量允许值 $p=p_n$ 就是不连续的. 此时，与 p_n 相应的动量本征态取为

$$\psi_{p_n}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ip_nx/\hbar} = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{i2\pi nx/L}, \tag{14}$$

满足正交归一化条件

$$\int_{-L/2}^{L/2} dx\psi_{p_n}^*(x)\psi_{p_m}(x) = \delta_{nm}. \tag{15}$$

利用这一组正交归一完备函数 $\psi_{p_n}(x)$，可以如下构成 δ 函数（见附录 A2）

$$\delta(x-x') = \frac{1}{L}\sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{ip_n(x-x')/\hbar} = \frac{1}{L}\sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{i2\pi n(x-x')/L}. \tag{16}$$

现在让 $L\to\infty$，$\Delta p_n=p_{n+1}-p_n=(h/L)\to 0$，动量允许值趋于连续变化. 此时，可以把 $h/L\to dp$，而

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\Delta p_n = \frac{h}{L}\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \to \int_{-\infty}^{+\infty} dp,$$

或

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \to \frac{L}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} dp, \tag{17}$$

于是式(16)趋于

$$\delta(x-x') = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} dpe^{ip(x-x')/\hbar} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dke^{ik(x-x')}, \tag{18}$$

与式(6)相同. 在处理具体问题时，如要避免计算过程中出现的平面波“归一化”困难，则可以用箱归一化波函数 $\psi_{p_n}(x)$ 代替不能归一化的 $\psi_p(x)$. 在计算的最后结果中才让 $L\to\infty$.

推广到三维情况，正交完备的箱归一化波函数为

$$\psi_p(r)=\frac{1}{L^{3/2}}e^{ip\cdot r/\hbar}, \tag{19}$$

式中

$$p_x=\frac{h}{L}n,\quad p_y=\frac{h}{L}l,\quad p_z=\frac{h}{L}m,\quad n,l,m=0,\pm1,\pm2,\cdots$$

$$\int_{(L^3)}\psi^*_{p'}(r)\psi_{p''}(r)d\tau=\delta_{p'_xp''_x}\delta_{p'_yp''_y}\delta_{p'_zp''_z}, \tag{20}$$

而 δ 函数可如下构成

$$\begin{aligned}\delta(r-r')&=\delta(x-x')\delta(y-y')\delta(z-z')\\&=\frac{1}{L^3}\sum_{n,l,m=-\infty}^{+\infty}e^{i2\pi[n(x-x')+l(y-y')+m(z-z')]/\hbar}.\end{aligned} \tag{21}$$

当 $L\to\infty$ 时，p_x,p_y,p_z 将连续变化，$h^3/L^3\to dp_xdp_ydp_z$，而

$$\sum_{n,l,m=-\infty}^{+\infty}\longrightarrow\frac{L^3}{h^3}\int_{-\infty}^{+\infty}dp_xdp_ydp_z, \tag{22}$$

式(21)趋于

$$\delta(r-r')=\frac{1}{h^3}\int_{-\infty}^{+\infty}d^3pe^{ip\cdot(r-r')/\hbar}, \tag{23}$$

式(22)表明相空间一个体积元 h^3 相当于有一个量子态.

4.5 量子力学的矩阵形式与表象变换

在2.2节中已提到，一个量子态可以采用不同的表象来描述. 作为对量子态进行运算的算符，当然随之也有不同表象的问题. 以下用大家熟悉的解析几何中的坐标及坐标变换作为类比，以引进量子力学中的表象及表象变换的概念.

4.5.1 量子态的不同表象，幺正变换

如图4.1，平面直角坐标系 x_1x_2 的基矢 e_1 和 e_2，长度为1，彼此正交，即

$$(\boldsymbol{e}_i,\boldsymbol{e}_j)=\delta_{ij}\quad(i,j=1,2),\tag{1}$$

这里$(\boldsymbol{e}_i,\boldsymbol{e}_j)$表示基矢$\boldsymbol{e}_i$与$\boldsymbol{e}_j$的标积. 这一组基矢是完备的，平面上任何一个矢量$\boldsymbol{A}$均可用它们来展开，

$$\boldsymbol{A}=A_1\boldsymbol{e}_1+A_2\boldsymbol{e}_2,\tag{2}$$

$$A_1=(\boldsymbol{e}_1,\boldsymbol{A}),\quad A_2=(\boldsymbol{e}_2,\boldsymbol{A}).$$

A_1,A_2代表矢量$\boldsymbol{A}$与两个基矢的标积，即$\boldsymbol{A}$在两个坐标轴上的分量(投影). 当A_1,A_2确定之后，就确定了平面上一个矢量. 因此可以认为(A_1,A_2)就是矢量$\boldsymbol{A}$在坐标系x_1x_2中的表示.

现在假设有另外一个直角坐标系$x_1'x_2'$，它相当于原来x_1x_2坐标系顺时针转θ角，其基矢为$\boldsymbol{e}_1'$和$\boldsymbol{e}_2'$，满足

$$(\boldsymbol{e}_i',\boldsymbol{e}_j')=\delta_{ij}\quad(i,j=1,2),\tag{1'}$$

在此坐标系中矢量$\boldsymbol{A}$表成

$$\boldsymbol{A}=A_1'\boldsymbol{e}_1'+A_2'\boldsymbol{e}_2',\tag{2'}$$

$$A_1'=(\boldsymbol{e}_1',\boldsymbol{A}),\quad A_2'=(\boldsymbol{e}_2',\boldsymbol{A}),$$

(A_1',A_2')就是矢量$\boldsymbol{A}$在$x_1'x_2'$坐标系中的表示.

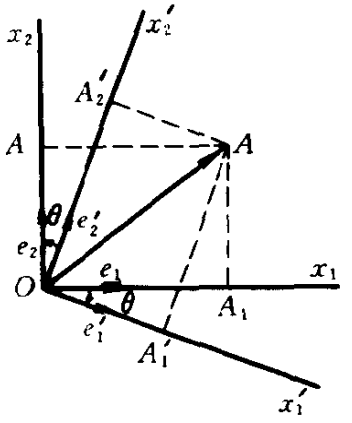


图 4.1

试问，同一个矢量$\boldsymbol{A}$在两个坐标系中的表示有什么关系？根据式(2)与(2')，

$$\boldsymbol{A}=A_1'\boldsymbol{e}_1'+A_2'\boldsymbol{e}_2'=A_1\boldsymbol{e}_1+A_2\boldsymbol{e}_2,\tag{3}$$

上式分别用$\boldsymbol{e}_1',\boldsymbol{e}_2'$点乘(取标积)，得

$$\begin{aligned}A_1'&=A_1(\boldsymbol{e}_1',\boldsymbol{e}_1)+A_2(\boldsymbol{e}_1',\boldsymbol{e}_2),\\A_2'&=A_1(\boldsymbol{e}_2',\boldsymbol{e}_1)+A_2(\boldsymbol{e}_2',\boldsymbol{e}_2),\end{aligned}\tag{4}$$

表成矩阵形式，则为

$$\begin{pmatrix}A_1'\\A_2'\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}(\boldsymbol{e}_1',\boldsymbol{e}_1)&(\boldsymbol{e}_1',\boldsymbol{e}_2)\\(\boldsymbol{e}_2',\boldsymbol{e}_1)&(\boldsymbol{e}_2',\boldsymbol{e}_2)\end{pmatrix}\begin{pmatrix}A_1\\A_2\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\cos\theta&-\sin\theta\\\sin\theta&\cos\theta\end{pmatrix}\begin{pmatrix}A_1\\A_2\end{pmatrix},\tag{5}$$

或记为

$$\begin{pmatrix} A_1' \\ A_2' \end{pmatrix} = R(\theta) \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix},$$

其中

$$R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \tag{6}$$

是把 A 在两个坐标系的表示 $\begin{pmatrix} A_1' \\ A_2' \end{pmatrix}$ 和 $\begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix}$ 联系起来的变换矩阵. 可以看出，变换矩阵 R 的矩阵元正是两个坐标系的基矢之间的标积，描述基矢之间的关系. 任何矢量均可表成各基矢的叠加，因此当 R 矩阵给定后，任何矢量在两个坐标系中的表示之间的关系，也随之确定.

变换矩阵 R 具有如下性质，

$$R\tilde{R} = \tilde{R}R = 1 \quad (\tilde{R} \text{ 是 } R \text{ 的转置矩阵}), \tag{7}$$

$$\det R = \begin{vmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{vmatrix} = +1, \tag{8}$$

这种矩阵称为真正交矩阵. 又因为 $R^* = R$(实)，所以 $R^+ = \tilde{R}^* = \tilde{R}$，因而式(7)可表成

$$RR^+ = R^+ R = 1, \tag{9}$$

这种矩阵称为幺正矩阵. 因此，一个矢量在两个坐标系中的表示通过一个幺正变换相联系.

形式上与此相似，在量子力学中，按态叠加原理，任何一个量子态 ψ(可归一化)，可以看成抽象的 Hilbert 空间中的一个“矢量”. 体系的任何一组力学量完全集 F 的共同本征态 ψ_k(k 代表一组完备的量子数，在本节中，假定是分立谱)，可以用来构成此态空间的一组正交归一完备的基矢(称为 F 表象)，

$$(\psi_k, \psi_j) = \delta_{kj}, \tag{10}$$

体系的任何一个态 ψ 可以用它们展开

$$\psi = \sum_k a_k \psi_k, \tag{11}$$

$$a_k = (\psi_k, \psi),$$

这一组数$(a_1, a_2, \cdots)$就是态ψ在F表象中的表示，它们分别是ψ与各基矢的标积. 在这里有两点与平常解析几何不同：(a) 这里的"矢量"(量子态)一般是复量；(b) 空间维数可以是无穷，有时甚至是不可数(连续谱情况).

现在来考虑另一组力学量完全集F'，其共同本征态记为ψ'_α，也是正交归一的，

$$(\psi'_\alpha, \psi'_\beta) = \delta_{\alpha\beta}, \tag{12}$$

而量子态ψ也可用它们来展开

$$\psi = \sum_\alpha a'_\alpha \psi'_\alpha, \tag{13}$$

$$a'_\alpha = (\psi'_\alpha, \psi),$$

$(a'_1, a'_2, \cdots)$就是同一个量子态ψ在F'表象中的表示. 试问：$(a'_1, a'_2, \cdots)$与$(a_1, a_2, \cdots)$有何联系？显然，

$$\psi = \sum_\alpha a'_\alpha \psi'_\alpha = \sum_k a_k \psi_k, \tag{14}$$

上式左乘$(\psi'_\alpha$，(取标积)，得

$$a'_\alpha = \sum_k (\psi'_\alpha, \psi_k) a_k = \sum_k S_{\alpha k} a_k, \tag{15}$$

式中

$$S_{\alpha k} = (\psi'_\alpha, \psi_k) \tag{16}$$

是F'表象基矢与F表象基矢的标积. 式(15)可表成矩阵的形式，

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots \\ S_{21} & S_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}, \tag{17}$$

或简记为$a' = Sa$. 式(17)就是同一个量子态在F'表象中的表示与它在F表象中的表示的关系，它们通过一个矩阵S相联系. S矩阵的矩阵元((16)式)是两个表象的基矢之间的标积，刻画基矢之

间的关系. 而任何一个量子态均可表成基矢的某种叠加(见(11),(13)式),当 S 矩阵给定后,任何一个量子态在两个表象中的表示也随之确定. 可以证明①

$$SS^{+} = S^{+}S = I, \tag{18}$$

即变换矩阵 S 是幺正矩阵,故变换也称为幺正变换.

4.5.2 力学量(算符)的矩阵表示

仍以平面矢量作类比. 平面上一个矢量 $\boldsymbol{A}$ 经逆时针转动 θ 角后,变成另一个矢量 $\boldsymbol{B}$(图4.2(a)). 在 x_1x_2 坐标系中,它们分别表成

$$\begin{cases} \boldsymbol{A} = A_1\boldsymbol{e}_1 + A_2\boldsymbol{e}_2, \\ \boldsymbol{B} = B_1\boldsymbol{e}_1 + B_2\boldsymbol{e}_2. \end{cases} \tag{19}$$

令

$$\boldsymbol{B} = R(\theta)\boldsymbol{A}, \tag{20}$$

$R(\theta)$表示沿逆时针方向把矢量旋转 θ 角的操作. 用分量形式写出,

$$B_1\boldsymbol{e}_1 + B_2\boldsymbol{e}_2 = A_2R\boldsymbol{e}_1 + A_2R\boldsymbol{e}_2,$$

分别用 $\boldsymbol{e}_1$和 $\boldsymbol{e}_2$点乘,得

$$B_1 = A_1(\boldsymbol{e}_1, R\boldsymbol{e}_1) + A_2(\boldsymbol{e}_1, R\boldsymbol{e}_2),$$

---

① 例如,在 F 表象中,

$$(S^{+}S)_{kj} = \sum_{a} S^{+}_{ka}S_{aj} = \sum_{a} S^{*}_{ak}S_{aj},$$

按式(16),则有

$$\begin{aligned} (S^{+}S)_{kj} &= \sum_{a}\int \mathrm{d}^3r\psi'_a(r)\psi^{*}_k(r)\int \mathrm{d}^3r'\psi'^{*}_a(r')\psi_j(r') \\ &= \int \mathrm{d}^3r\int \mathrm{d}^3r'\sum_{a}\psi'^{*}_a(r')\psi'_a(r)\psi^{*}_k(r)\psi_j(r') \\ &= \int \mathrm{d}^3r\int \mathrm{d}^3r'\,\delta(r-r')\psi^{*}_k(r)\psi_j(r') = \int \mathrm{d}^3r\psi^{*}_k(r)\psi_j(r) = \delta_{kj}, \end{aligned}$$

所以 $S^{+}S$ 在 F 表象中为单位矩阵,而单位矩阵在任何表象中均为单位矩阵,因此 $S^{+}S=I$.

$$B_2 = A_1(\boldsymbol{e}_2, R\boldsymbol{e}_1) + A_2(\boldsymbol{e}_2, R\boldsymbol{e}_2).$$

即

$$\begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\boldsymbol{e}_1, R\boldsymbol{e}_1) & (\boldsymbol{e}_1, R\boldsymbol{e}_2) \\ (\boldsymbol{e}_2, R\boldsymbol{e}_1) & (\boldsymbol{e}_2, R\boldsymbol{e}_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix}, \tag{21}$$

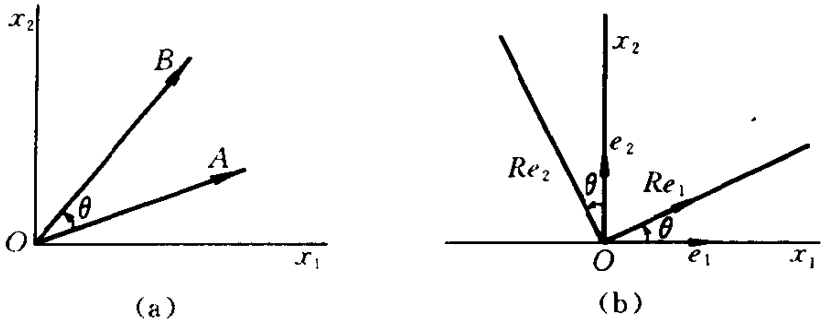
此即式(20)的矩阵表示. 上式表示,把矢量逆时针方向旋转 θ 角的操作可用矩阵 $R(\theta)$刻画,

$$R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}, \tag{22}$$

它的矩阵元是描述基矢在旋转下如何变化的(图4.2(b)). 例如第一列元素

$$\begin{pmatrix} R_{11} \\ R_{21} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\boldsymbol{e}_1, R\boldsymbol{e}_1) \\ (\boldsymbol{e}_2, R\boldsymbol{e}_1) \end{pmatrix}$$

是基矢 $\boldsymbol{e}_1$经过旋转后(变成 $R\boldsymbol{e}_1$)在坐标系各基矢方向的投影. 同样,第二列元素是描述 $\boldsymbol{e}_2$在旋转下如何变化的. 因此,一旦 R 矩阵给定,则所有基矢在旋转下的变化就完全确定,因而任何矢量(表成各基矢的线性叠加)在旋转下的变化就完全确定了.



(a) (b)

图 4.2

与上类比,设量子态 ψ 经过算符 $\hat{L}$ 运算后变成另一个态 ϕ

$$\phi = L\psi \tag{23}$$

在以力学量完全集 F 的本征态 ψ_k 为基矢的表象(F 表象)中,上式表成

$$\sum_k b_k\psi_k = \sum_k a_k\hat{L}\psi_k,$$

两边左乘$(\psi_j,$(取标积),得

$$b_j = \sum_k (\psi_j,\hat{L}\psi_k)\,a_k = \sum_k L_{jk}a_k, \tag{24}$$

式中

$$L_{jk} = (\psi_j,\hat{L}\psi_k). \tag{25}$$

式(24)表成矩阵的形式则为

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots \\ L_{21} & L_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}, \tag{26}$$

式(26)即式(23)在 F 表象中的矩阵表示,而矩阵(L_{jk})即算符 $\hat{L}$ 在 F 表象中的表示. 它的第 n 列元素

$$\begin{pmatrix} L_{1n} \\ L_{2n} \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\psi_1,\hat{L}\psi_n) \\ (\psi_2,\hat{L}\psi_n) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

就是描述基矢 ψ_n 在 $\hat{L}$ 作用下如何变化的. 因此,(L_{jk})矩阵一旦给定,则所有基矢,因而任何矢量(表成各基矢的线性叠加),在 $\hat{L}$ 作用下如何变化也就完全确定了.

例 一维谐振子的坐标 x,动量 p 和 Hamilton 量 H 在能量表象中的矩阵表示.

利用公式(见第3章,习题6和7)

$$x_{mn} = (\psi_m,x\psi_n) = \frac{1}{\alpha}\left[\sqrt{\frac{n+1}{2}}\delta_{m\,n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}}\delta_{m\,n-1}\right],$$

$$p_{mn} = (\psi_m,\hat{p}\psi_n) = \mathrm{i}\hbar\alpha\left[\sqrt{\frac{n+1}{2}}\delta_{m\,n+1} - \sqrt{\frac{n}{2}}\delta_{m\,n-1}\right],$$

可求出能量表象中 x 和 p 的矩阵表示(注意 $n=0,1,2,\cdots$)

$$(x_{mn})=\frac{1}{\alpha}\begin{bmatrix}0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots\\ 1/\sqrt{2} & 0 & \sqrt{2/2} & 0 & \cdots\\ 0 & \sqrt{2/2} & 0 & \sqrt{3/2} & \cdots\\ 0 & 0 & \sqrt{3/2} & 0 & \cdots\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\end{bmatrix},\quad (27)$$

$$(p_{mn})=\mathrm{i}\hbar\alpha\begin{bmatrix}0 & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots\\ 1/\sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2/2} & 0 & \cdots\\ 0 & \sqrt{2/2} & 0 & -\sqrt{3/2} & \cdots\\ 0 & 0 & \sqrt{3/2} & 0 & \cdots\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\end{bmatrix},\quad (28)$$

而 $H_{mn}=(\psi_m,\hat{H}\psi_n)=E_n(\psi_m,\psi_n)=E_n\delta_{mn}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\delta_{mn}$,

$$(H_{mn})=\hbar\omega\begin{bmatrix}1/2 & 0 & 0 & 0 & \cdots\\ 0 & 3/2 & 0 & 0 & \cdots\\ 0 & 0 & 5/2 & 0 & \cdots\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\end{bmatrix}\quad (29)$$

是一个对角矩阵. 任何一个力学量(算符)在以它自己的本征矢为基矢的表象中显然是对角矩阵.

4.5.3 量子力学的矩阵形式

以上分析表明,在以力学量完全集 F 的本征态(假设是分立的)ψ_k 为基矢的表象中,力学量 L 就表成矩阵形式(L_{kj}),$L_{kj}=(\psi_k,\hat{L}\psi_j)$,而量子态 ψ 则表成列矢

$$\begin{pmatrix}a_1\\ a_2\\ \vdots\end{pmatrix},$$

其中 $a_k=(\psi_k,\psi)$. 这样，量子力学的理论表述均表成矩阵形式，以下以 Schrödinger 方程，力学量本征方程，平均值等为例来说明.

1. Schrödinger 方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=\hat{H}\psi, \tag{30}$$

在 F 表象中，$\psi(t)$表成

$$\psi(t)=\sum_k a_k(t)\psi_k, \tag{31}$$

代入式(30)，得

$$\mathrm{i}\hbar\sum_k \dot{a}_k(t)\psi_k=\sum_k a_k\hat{H}\psi_k.$$

左乘$(\psi_j,$(取标积)，得

$$\mathrm{i}\hbar\dot{a}_j(t)=\sum_k H_{jk}a_k,\quad H_{jk}=(\psi_j,\hat{H}\psi_k), \tag{32}$$

或表成

$$\mathrm{i}\hbar\begin{pmatrix}\dot{a}_1\\ \dot{a}_2\\ \vdots\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}H_{11} & H_{12} & \cdots\\ H_{21} & H_{22} & \cdots\\ \cdots & \cdots & \cdots\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\ a_2\\ \vdots\end{pmatrix}, \tag{33}$$

此即 F 表象中的 Schrödinger 方程.

2. 平均值

在量子态 ψ 下，力学量 L 的平均值为

$$\begin{aligned}\bar{L}&=(\psi,\hat{L}\psi)=\sum_{kj}a_k^*(\psi_k,\hat{L}\psi_j)a_j=\sum_{kj}a_k^*L_{kj}a_j\\&=(a_1^*a_2^*\cdots)\begin{pmatrix}L_{11} & L_{12} & \cdots\\ L_{21} & L_{22} & \cdots\\ \cdots & \cdots & \cdots\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\ a_2\\ \vdots\end{pmatrix},\end{aligned} \tag{34}$$

此即平均值的矩阵形式.

特例 若 $\hat{L}=\hat{F}$，则 $L_{kj}=L_k\delta_{kj}$(对角矩阵)，则在 ψ 态下，

$$\bar{L}=\sum_k|a_k|^2L_k. \tag{35}$$

假定 ψ 已归一化，即 $\sum_k|a_k|^2=1$，则$|a_k|^2$表示在 ψ 态下测量 L

得到 L_k 值的几率.

3. 本征方程

算符 $\hat{L}$ 的本征方程表为

$$\hat{L}\psi = L'\psi, \tag{36}$$

用 $\psi = \sum_k a_k\psi_k$ 代入，

$$\sum_k a_k\hat{L}\psi_k = L'\sum_k a_k\psi_k.$$

左乘(ψ_j,(取标积)，得

$$\sum_k L_{jk}a_k = L'a_j,$$

即

$$\sum_k (L_{jk} - L'\delta_{jk})a_k = 0, \tag{37}$$

此即 $\hat{L}$ 的本征方程在 F 表象中的矩阵形式. 它是 $a_k(k=1,2,3,\cdots)$满足的线性齐次方程组，有非平庸解的条件为

$$\det|L_{jk} - L'\delta_{jk}| = 0, \tag{38}$$

明显写出，

$$\begin{vmatrix} L_{11}-L' & L_{12} & L_{13} & \cdots \\ L_{21} & L_{22}-L' & L_{23} & \cdots \\ L_{31} & L_{32} & L_{33}-L' & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0,$$

设表象空间维数为 N，则上式是 L' 的 N 次幂代数方程. 对于可观测量，L_{jk} 为厄米矩阵($L^*_{jk}=L_{kj}$)，可以证明，上方程必有 N 个实根，记为 L'_j,($j=1,2,\cdots,N$). 分别用 L'_j 代入式(37)，可求出相应的解 $a_k^{(j)}(k=1,2,\cdots,N)$. 表成列矢，

$$\begin{pmatrix} a_1^{(j)} \\ a_2^{(j)} \\ \vdots \\ a_N^{(j)} \end{pmatrix}, \quad j = 1,2,\cdots,N,$$

它就是与本征值 L'_j 相应的本征态在 F 表象中的表示.(注意,若 L' 有重根,则出现简并,此时简并态还不能唯一确定.)

4.5.4 力学量的表象变换

在 F 表象(基矢 ψ_k)中,力学量 L 表成 (L_{kj}),$L_{kj}=(\psi_k,\hat{L}\psi_j)$.设有另一表象 F'(基矢 ψ'_α),则在 F' 表象中 L 表成 $(L'_{\alpha\beta})$,$L'_{\alpha\beta}=(\psi'_\alpha,\hat{L}\psi'_\beta)$.利用

$$\begin{aligned}\psi'_\alpha &= \sum_k \psi_k(\psi_k,\psi'_\alpha) = \sum_k S^*_{\alpha k}\psi_k,\\ S_{\alpha k} &= (\psi'_\alpha,\psi_k),\\ \psi'_\beta &= \sum_j \psi_j(\psi_j,\psi'_\beta) = \sum_j S^*_{\beta j}\psi_j,\end{aligned} \tag{39}$$

得

$$L'_{\alpha\beta} = \sum_{kj} S_{\alpha k}(\psi_k,\hat{L}\psi_j)S^*_{\beta j} = \sum_{Rj} S_{\alpha k}L_{kj}S^+_{j\beta} = (SLS^+)_{\alpha\beta},$$

即

$$L' = SLS^+ = SLS^{-1}, \tag{40}$$

其中 $L=(L_{kj})$和 $L'=(L'_{\alpha\beta})$ 分别是力学量 $\hat{L}$ 在 F 表象和 F' 表象中的矩阵表示,而 $S=(S_{\alpha k})$,$S_{\alpha k}=(\psi'_\alpha,\psi_k)$,则是从 F 表象→F' 表象的幺正变换矩阵.

总结与比较

	F 表象(基矢 ψ_k)	F' 表象(基矢 ψ'_α)
量子态 ψ	$a=\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\\vdots\end{pmatrix}$,　$a_k=(\psi_k,\psi)$	$a'=\begin{pmatrix}a'_1\\a'_2\\\vdots\end{pmatrix}$,　$a'_\alpha=(\psi'_\alpha,\psi)$
力学量 $\hat{L}$	$L=(L_{kj})=\begin{pmatrix}L_{11}&L_{12}&\cdots\\L_{21}&L_{22}&\cdots\\\cdots&\cdots&\cdots\end{pmatrix}$ $L_{kj}=(\psi_k,\hat{L}\psi_j)$	$L'=(L'_{\alpha\beta})=\begin{pmatrix}L'_{11}&L'_{12}&\cdots\\L'_{21}&L'_{22}&\cdots\\\cdots&\cdots&\cdots\end{pmatrix}$ $L'_{\alpha\beta}=(\psi'_\alpha,\hat{L}\psi'_\beta)$

$$a' = Sa,$$

$$L' = SLS^{-1},$$

其中

$$S = (S_{ak}) = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots \\ S_{21} & S_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}, \quad S_{ak} = (\psi'_a, \psi_k),$$

是从 F 表象→F' 表象的幺正变换矩阵，而其逆变换为

$$S^{-1} = S^{+}.$$

4.6 Dirac 符号

量子力学的理论表述，常采用 Dirac 符号. 它有两个优点：一是可以毋需采用具体表象(即可以脱离某一具体的表象)来讨论问题. 二是运算简捷. 特别是对于表象变换. 以下介绍一下 Dirac 符号的各种规定.

1. 左矢(bra)与右矢(ket)

量子体系的一切可能状态构成一个 Hilbert 空间. 空间中的一个矢量(方向)一般为复量，用以标记一个量子态，用一个右矢$|\rangle$表示. 若要标志某个特殊的态，则在右矢内标上某种记号. 例如$|\psi\rangle$表示用波函数 ψ 描述的状态. 对于本征态，常用本征值(或相应的量子数)标在右矢内. 例如$|x'\rangle$表示坐标的本征态(x'是本征值)，$|p'\rangle$表示动量本征态(本征值 p')，$|E_n\rangle$或$|n\rangle$表示能量本征态(本征值为 E_n)，$|lm\rangle$表示角动量(l^2, l_z)的共同本征态(本征值分别为 $l(l+1)\hbar^2$和 $m\hbar$)等. 注意：态的这种表示，都只是一个抽象的态矢，未涉及任何具体的表象.

与$|\rangle$相应，左矢$\langle|$表示共轭空间中的一个抽象态矢. 例如$\langle\psi|$是$|\psi\rangle$的共轭态矢，$\langle x'|$是$|x'\rangle$的共轭态矢等.

2. 标积

态矢$|\psi\rangle$与$|\phi\rangle$的标积记为$\langle\phi|\psi\rangle$，而

$$\langle\phi|\psi\rangle^* = \langle\psi|\phi\rangle. \tag{1}$$

若$\langle\phi|\psi\rangle=0$，则称$|\psi\rangle$与$|\phi\rangle$正交. 若$\langle\psi|\psi\rangle=1$，则称$|\psi\rangle$为归一化态矢.

设力学量完全集F的本征态(分立)记为$|k\rangle$，它们的正交归一性表成

$$\langle k|j\rangle = \delta_{kj}, \tag{2}$$

连续谱的本征态的正交"归一性"，则表成δ函数形式. 例如动量本征态，$\langle p'|p''\rangle=\delta(p'-p'')$，坐标本征态$\langle x'|x''\rangle=\delta(x'-x'')$等.

在一个具体表象中如何计算标积，需要用到态在具体表象中的表示(见下).

3. 态矢在具体表象中的表示

例如，在F表象中(基矢记为$|k\rangle$)，态矢$|\psi\rangle$可用$|k\rangle$展开，即

$$|\psi\rangle = \sum_k a_k|k\rangle, \tag{3}$$

展开系数

$$a_k = \langle k|\psi\rangle \tag{4}$$

是态矢$|\psi\rangle$在基矢$|k\rangle$上的投影. 当所有a_k都给定时，就确定了一个态$|\psi\rangle$. 所以这一组数$\{a_k\}=\{\langle k|\psi\rangle\}$就是态$|\psi\rangle$在$F$表象中的表示，常用列矢形式表述

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle 1|\psi\rangle \\ \langle 2|\psi\rangle \\ \vdots \end{pmatrix}.$$

式(4)代入式(3)，得

$$|\psi\rangle = \sum_k \langle k|\psi\rangle|k\rangle = \sum_k |k\rangle\langle k|\psi\rangle, \tag{5}$$

式中$|k\rangle\langle k|$可以看成一个投影算符，

$$P_k = |k\rangle\langle k|, \tag{6}$$

它对任何态矢$|\psi\rangle$运算后，就得到态矢$|\psi\rangle$在基矢$|k\rangle$方向上的分量矢量，

$$P_k|\psi\rangle = |k\rangle\langle k|\psi\rangle = a_k|k\rangle, \tag{7}$$

或者说 P_k 的作用是把任何态矢在 $|k\rangle$ 方向的分量挑选出来. 注意：式(5)中 $|\psi\rangle$ 是任意的，因此

$$\sum_k |k\rangle\langle k| = I \quad (\text{单位算符}), \tag{8}$$

这正是这一组基矢 $|k\rangle$ 的完备性的表现. 在连续谱的情况，求和应换为积分. 例如

$$\int \mathrm{d}x' \, |x'\rangle\langle x'| = I, \quad \int \mathrm{d}p' \, |p'\rangle\langle p'| = I. \tag{9}$$

在 F 表象中，两个态矢 $|\psi\rangle$ 与 $|\phi\rangle$ 的标积可如下计算. 因为

$$|\psi\rangle = \sum_k |k\rangle\langle k|\psi\rangle = \sum_k a_k |k\rangle,$$

$$|\phi\rangle = \sum_k |k\rangle\langle k|\phi\rangle = \sum_k b_k |k\rangle,$$

所以

$$\langle\phi|\psi\rangle = \sum_k \langle\phi|k\rangle\langle k|\psi\rangle$$

$$= \sum_k b_k^* a_k = \left(b_1^*, b_2^*, \cdots\right) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}. \tag{10}$$

4. 算符在具体表象中的表示

设态矢 $|\psi\rangle$ 经算符 $\hat{L}$ 运算后变成态矢 $|\phi\rangle$，即

$$|\phi\rangle = \hat{L}|\psi\rangle, \tag{11}$$

这里还未涉及具体表象. 在 F 表象中，$\hat{L}$ 的矩阵表示为 $(L_{kj}) = \langle k|\hat{L}|j\rangle$，而式(11)表成

$$\langle k|\phi\rangle = \langle k|\hat{L}|\psi\rangle = \sum_j \langle k|\hat{L}|j\rangle\langle j|\psi\rangle, \tag{12}$$

即

$$b_k = \sum_j L_{kj} a_j, \tag{13}$$

$b_k = \langle k|\phi\rangle$，$a_j = \langle j|\psi\rangle$ 分别是态矢 $|\phi\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 在 F 表象中的表示.

例1 Schrödinger 方程表成

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle, \tag{14}$$

在 F 表象中表示如下：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle k|\psi\rangle=\langle k|\hat{H}|\psi\rangle=\sum_j\langle k|\hat{H}|j\rangle\langle j|\psi\rangle,\qquad(15)$$

即

$$\mathrm{i}\hbar\dot{a}_k=\sum_j H_{kj}a_j.\qquad(16)$$

例2 在$|\psi\rangle$态下力学量 $\hat{L}$ 的平均值表为

$$\bar{L}=\langle\psi|\hat{L}|\psi\rangle=\sum_{kj}\langle\psi|k\rangle\langle k|\hat{L}|j\rangle\langle j|\psi\rangle$$

$$=\sum_{kj}a_k^*L_{kj}a_j.\qquad(17)$$

例3 本征方程

力学量 L 的本征方程

$$\hat{L}|\psi\rangle=L'|\psi\rangle,\qquad(18)$$

在 F 表象中表成

$$\langle k|\hat{L}|\psi\rangle=\sum_j\langle k|\hat{L}|j\rangle\langle j|\psi\rangle=L'\langle k|\psi\rangle,$$

即

$$\sum_j(L_{kj}-L'\delta_{jk})a_j=0,\qquad(19)$$

$a_j=\langle j|\psi\rangle$是$|\psi\rangle$在 F 表象的基矢$|j\rangle$方向的投影. 式(19)即 L 的本征方程在 F 表象中的表述形式.

5. 表象变换

(a) 态的表象变换.

设态$|\psi\rangle$在 F 表象中用$\langle k|\psi\rangle=a_k$ 描述，在 F'表象中用$\langle\alpha|\psi\rangle=a_\alpha'$描述，则

$$\langle\alpha|\psi\rangle=\sum_k\langle\alpha|k\rangle\langle k|\psi\rangle,$$

即

$$a_\alpha'=\sum_k S_{\alpha k}a_k,\qquad(20)$$

式中

$$S_{ak} = \langle \alpha | k \rangle \tag{21}$$

是从 $F \to F'$ 表象的变换，描述两个表象的基矢之间的关系. 式(20)可表成矩阵形式

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots \\ S_{21} & S_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}, \tag{22}$$

或简记为

$$a' = Sa. \tag{22'}$$

不难证明 S 为幺正变换：

$$S^+ S = SS^+ = I. \tag{23}$$

例如，在 F 表象中，

$$\begin{aligned} (S^+ S)_{kj} &= \sum_\alpha S^+_{k\alpha} S_{\alpha j} = \sum_\alpha S^*_{\alpha k} S_{\alpha j} \\ &= \sum_\alpha \langle \alpha | k \rangle^* \langle \alpha | j \rangle = \sum_\alpha \langle k | \alpha \rangle \langle \alpha | j \rangle \\ &= \langle k | j \rangle = \delta_{kj}, \end{aligned} \tag{24}$$

即 $S^+S = I$(单位矩阵)，而单位矩阵在任何表象中均为单位矩阵，这就证明了式(23).

例1 一维粒子的动量为 p' 的本征态 $|p'\rangle$，在坐标表象中表示为 $\langle x|p'\rangle$，平常把它写成

$$\psi_{p'}(x) = \langle x | p' \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip'x/\hbar}, \tag{25}$$

而粒子位置在 x' 点的本征态 $|x'\rangle$，在坐标表象中表示成 $\langle x|x'\rangle$，平常写成

$$\psi_{x'}(x) = \langle x | x' \rangle = \delta(x - x'). \tag{26}$$

例2 坐标表象与动量表象之间的变换.

一维粒子的态矢 $|\psi\rangle$ 在坐标表象中表示成 $\langle x|\psi\rangle$，即平常习惯所用的波函数 $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$，而 $\psi^*(x) = \langle x|\psi\rangle^* = \langle \psi | x \rangle$. 类似，在动量表象中这个态矢表示成 $\langle p|\psi\rangle$. 平常为了不与波函数 $\psi(x)$

相混，把它记为 $\varphi(p)=\langle p|\psi\rangle$，而不记为 $\psi(p)$. 这里可以看出 Dirac 符号的优点. 同一个量子态 $|\psi\rangle$ 在坐标表象和动量表象的表示式的关系如下：

$$\langle x|\psi\rangle = \int \mathrm{d}p\langle x|p\rangle\langle p|\psi\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int \mathrm{d}p\mathrm{e}^{\mathrm{i}px/\hbar}\langle p|\psi\rangle. \tag{27}$$

此即 Fourier 变换，

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int \mathrm{d}p\mathrm{e}^{\mathrm{i}px/\hbar}\varphi(p). \tag{28}$$

(27)式之逆变换为

$$\langle p|\psi\rangle = \int \mathrm{d}x\langle p|x\rangle\langle x|\psi\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int \mathrm{d}x\mathrm{e}^{-\mathrm{i}px/\hbar}\langle x|\psi\rangle. \tag{29}$$

Fourier 变换的“幺正性”可如下看出，

$$(S^+S)_{p'p''} = \int \mathrm{d}x S^+_{p'x}S_{xp''} = \int \mathrm{d}x\langle x|p'\rangle^*\langle x|p''\rangle$$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar}\int \mathrm{d}x\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(p'-p'')x/\hbar} = \delta(p'-p''). \tag{30}$$

类似有

$$(S^+S)_{x'x''} = \delta(x'-x''). \tag{31}$$

例3 任意两个态 $|\psi\rangle$ 和 $|\phi\rangle$ 的标积，记为 $\langle\phi|\psi\rangle$. 在坐标表象中表示成(以一维粒子为例)

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int \mathrm{d}x\langle\phi|x\rangle\langle x|\psi\rangle = \int \mathrm{d}x\phi^*(x)\psi(x), \tag{32}$$

而在动量表象中表示成

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int \mathrm{d}p\langle\phi|p\rangle\langle p|\psi\rangle = \int \mathrm{d}p\phi^*(p)\psi(p), \tag{33}$$

(b) 算符的表象变换.

算符 $\hat{L}$ 在 F 表象中的矩阵元为 L_{jk}，$L_{jk}=\langle j|\hat{L}|k\rangle$，在 F' 表象中的矩阵元为 $L'_{\alpha\beta}$，$L'_{\alpha\beta}=\langle\alpha|\hat{L}|\beta\rangle$，而

$$\begin{aligned}L'_{\alpha\beta}&=\langle\alpha|\hat{L}|\beta\rangle=\sum_{kj}\langle\alpha|j\rangle\langle j|\hat{L}|k\rangle\langle k|\beta\rangle\\&=\sum_{kj}S_{\alpha j}L_{jk}S^{*}_{\beta k}=\sum_{kj}S_{\alpha j}L_{jk}S^{+}_{k\beta}\\&=(SLS^{+})_{\alpha\beta},\end{aligned}\tag{34}$$

$$L'=SLS^{+}=SLS^{-1},\tag{34'}$$

L' 和 L 分别是算符 $\hat{L}$ 在 F' 和 F 表象中的矩阵.

*练习1　设一维粒子 Hamilton 量 $H=p^2/2m+V(x)$. 写出 x 表象中 x，p 和 H 的“矩阵元”.

答案：

$$\begin{cases}(x)_{x'x''}=\langle x'|x|x''\rangle=x'\delta(x'-x''),\\(p)_{x'x''}=\langle x'|p|x''\rangle=-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial x'}\delta(x'-x''),\\(H)_{x'x''}=\langle x'|H|x''\rangle=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2}{\partial x'^2}\delta(x'-x'')+V(x')\delta(x'-x'').\end{cases}\tag{35}$$

*练习2　同上题，写出 p 表象中 x，p 和 H 的“矩阵元”.

答案：

$$\begin{cases}(x)_{p'p''}=\langle p'|x|p''\rangle=\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial p'}\delta(p'-p''),\\(p)_{p'p''}=\langle p'|p|p''\rangle=p'\delta(p'-p''),\\(H)_{p'p''}=\langle p'|H|p''\rangle=\dfrac{p'^2}{2m}\delta(p'-p'')+V\left(\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial p'}\right)\delta(p'-p'').\end{cases}\tag{36}$$

*练习3　利用 x 表象和 p 表象之间的“幺正变换”，从式(35)推出式(36).

提示：例如

$$\begin{aligned}\langle p'|x|p''\rangle&=\iint\mathrm{d}x'\mathrm{d}x''\langle p'|x'\rangle\langle x'|x|x''\rangle\langle x''|p''\rangle\\&=\iint\mathrm{d}x'\mathrm{d}x''\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}p'x'/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}x'\delta(x'-x'')\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}p''x''/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar}\int \mathrm{d}x' x' \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(p'-p'')x'/\hbar}$$

$$= \mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \frac{1}{2\pi\hbar}\int \mathrm{d}x' \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(p'-p'')x'/\hbar}$$

$$= \mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial p'}\delta(p' - p'').$$

*4.7 密度算符

下面介绍量子态的另一种描述方式. 定义与量子态$|\psi\rangle$(设已归一化$\langle\psi|\psi\rangle = 1$)相应的密度算符(density operator),亦称态算符(state operator),

$$\rho(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|. \tag{1}$$

在这种描述中$|\psi\rangle$的常数相位不定性不再出现. 显然,

$$\rho^+ = \rho, \tag{2}$$

$$\rho^2 = \rho. \tag{3}$$

当采用一个具体表象时,例如 F 表象(以 $\hat{F}$ 本征态$|n\rangle$为基矢的表象,$\hat{F}|n\rangle = F_n|n\rangle$,假设 F_n 分立),则 ρ 表示成矩阵形式①

$$\rho_{nn'}(t) = \langle n|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|n'\rangle = a_n(t)a_{n'}^*(t), \tag{4}$$

式中 $a_n(t) = \langle n|\psi(t)\rangle$即 $|\psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t)|n\rangle$ 在 F 表象中的表示. $\rho_{nn'}$称为密度矩阵(density matrix). 对角元

$$\rho_{nn}(t) = |a_n(t)|^2 \tag{5}$$

表示在$|\psi\rangle$态下,测 F 得 F_n 值的几率. (按波函数归一化假定,$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_n |a_n|^2 = 1.$) 如果$|\psi\rangle$就是 F 的某一本征态$|k\rangle$,则 $\rho_{nn'} = \langle n|k\rangle\langle k|n'\rangle = \delta_{nk}\delta_{n'k} = \delta_{nn'}\delta_{nk}$,即所有非对角元为零,而对角

① 对于连续表象,例如坐标表象$|\boldsymbol{r}\rangle$,$\langle\boldsymbol{r}|\rho|\boldsymbol{r}'\rangle = \psi(\boldsymbol{r},t)\psi^*(\boldsymbol{r}',t)$. 对角元为$\langle\boldsymbol{r}|\rho|\boldsymbol{r}\rangle = |\psi(\boldsymbol{r},t)|^2$,即粒子在坐标空间的几率密度. 在动量表象,$\langle\boldsymbol{p}|\rho|\boldsymbol{p}'\rangle = \langle\boldsymbol{p}|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|\boldsymbol{p}'\rangle$,对角元为$\langle\boldsymbol{p}|\psi(t)\rangle|^2$,即动量空间的几率密度.

元只剩下一个不为零，即 $\rho_{nn}=\delta_{nk}$.

如果 ρ 的非对角元 $\rho_{nn'}\neq 0$ $(n\neq n')$，则在 $|\psi\rangle$ 态下测 F 得 F_n 或 $F_{n'}$ 的几率必定都不为零，而且两者有关. 反之，若测得 F_n 或 $F_{n'}$ 的几率为零，则 $\rho_{nn'}=0$.

在 $|\psi\rangle$ 态下，力学量 G 的平均值为

$$\begin{aligned}\overline{G} &= \langle\psi|G|\psi\rangle = \sum_{nn'}\langle\psi|n\rangle\langle n|G|n'\rangle\langle n'|\psi\rangle \\ &= \sum_{nn'}a_n^* G_{nn'}a_{n'} = \sum_{nn'}\rho_{n'n}G_{nn'} \\ &= \sum_{n'}(\rho G)_{n'n'} = \sum_{n}(G\rho)_{nn},\end{aligned}$$

即

$$\overline{G} = \mathrm{Tr}(\rho G) = \mathrm{Tr}(G\rho). \tag{6}$$

对于 $G=F$ 的情况，$G_{nn'}=F_n\delta_{nn'}$，则

$$\overline{F} = \mathrm{Tr}(\rho F) = \sum_{n}|a_n|^2 F_n. \tag{7}$$

密度算符 $\rho(t)$ 随时间的演化规律如下，①

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho(t) &= \frac{\mathrm{d}|\psi(t)\rangle}{\mathrm{d}t}\langle\psi(t)| + |\psi(t)\rangle\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\psi(t)| \\ &= \frac{H}{\mathrm{i}\hbar}|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| + |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|\frac{H}{-\mathrm{i}\hbar} \\ &= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[H,\rho(t)].\end{aligned} \tag{8}$$

习　题

1. 设 A 与 B 为厄米算符，则 $\frac{1}{2}(AB+BA)$ 和 $\frac{1}{2\mathrm{i}}(AB-BA)$ 也是厄米算符. 由此证明：任何一个算符 F 均可分解为 $F=F_+ + \mathrm{i}F_-$，

① 注意，它和一般力学量随时间演化规律的不同，

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

$$F_+=\frac{1}{2}(F+F^+),\quad F_-=\frac{1}{2\mathrm{i}}(F-F^+),$$

F_+与F_-均为厄米算符.

2. 设$F(x,p)$是x,p的整函数,证明:

$$[p,F]=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}F,\quad [x,F]=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p}F.$$

整函数是指$F(x,p)$可以展开成

$$F(x,p)=\sum_{m,n=0}^{\infty}C_{mn}x^m p^n.$$

3. 定义反对易式$[A,B]_+\equiv AB+BA$. 证明

$$[AB,C]=A[B,C]_+-[A,C]_+B,$$

$$[A,BC]=[A,B]_+C-B[A,C]_+.$$

4. 设$\boldsymbol{A},\boldsymbol{B},\boldsymbol{C}$为矢量算符. $\boldsymbol{A}$和$\boldsymbol{B}$的标积和矢积定义为

$$\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B}=\sum_{\alpha}A_\alpha B_\alpha,\quad (\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})_\gamma=\sum_{\alpha\beta\gamma}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}A_\alpha B_\beta,$$

$\alpha,\beta,\gamma=x,y,z,\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$为 Levi-Civita 符号. 试验证:

$$\boldsymbol{A}\cdot(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{C})=(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})\cdot\boldsymbol{C}=\sum_{\alpha\beta\gamma}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}A_\alpha B_\beta C_\gamma,$$

$$[\boldsymbol{A}\times(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{C})]_\alpha=\boldsymbol{A}\cdot(B_\alpha\boldsymbol{C})-(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B})C_\alpha,$$

$$[(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})\times\boldsymbol{C}]_\alpha=\boldsymbol{A}\cdot(B_\alpha\boldsymbol{C})-A_\alpha(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{C}).$$

5. 设$\boldsymbol{A}$与$\boldsymbol{B}$为矢量算符,F为标量算符. 证明:

$$[F,\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B}]=[F,\boldsymbol{A}]\cdot\boldsymbol{B}+\boldsymbol{A}\cdot[F,\boldsymbol{B}],$$

$$[F,\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}]=[F,\boldsymbol{A}]\times\boldsymbol{B}+\boldsymbol{A}\times[F,\boldsymbol{B}].$$

6. 设$\boldsymbol{F}$是由$\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}$构成的标量算符. 证明:

$$[\boldsymbol{l},F]=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial F}{\partial\boldsymbol{p}}\times\boldsymbol{p}-\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{r}\times\frac{\partial F}{\partial\boldsymbol{r}}.$$

7. 证明:

$$\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l}+\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{p}=2\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{p},$$

$$\mathrm{i}\hbar(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l}-\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{p})=[\boldsymbol{l}^2,\boldsymbol{p}].$$

8. 证明:

$$\boldsymbol{l}^2 = r^2p^2 - (\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})^2 + \mathrm{i}\hbar\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p},$$

$$(\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{p})^2 = (\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l})^2 = -(\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{p})\cdot(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l}) = \boldsymbol{l}^2p^2,$$

$$-(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l})\cdot(\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{l}^2p^2 + 4\hbar^2p^2,$$

$$(\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{p})\times(\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{p}) = -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{l}p^2.$$

9. 定义径向动量算符

$$p_r = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{r}\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p} + \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\frac{1}{r}\right),$$

证明：

(a) $p_r^+ = p_r$；

(b) $p_r = -\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)$；

(c) $[r, p_r] = \mathrm{i}\hbar$；

(d) $p_r^2 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) = -\hbar^2\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}$；

(e) $p^2 = \frac{1}{r^2}l^2 + p_r^2$.

10. 利用测不准关系估算谐振子的基态能量.

11. 利用测不准关系估算类氢原子中电子的基态能量.

12. 证明在分立的能量本征态下动量平均值为零.

13. 证明在 l_z 的本征态下，$\bar{l}_x = \bar{l}_y = 0$.

(提示：利用 $l_yl_z - l_zl_y = \mathrm{i}\hbar l_x$，求平均)

14. 设粒子处于 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 状态下，求 $\overline{(\Delta l_x)^2}$ 和 $\overline{(\Delta l_y)^2}$.

15. 设体系处于 $\psi = c_1Y_{11} + c_2Y_{20}$ 状态(已归一化，即 $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$). 求：

(a) l_z 的可能测值及平均值；

(b) l^2 的可能测值及相应的几率；

(c) l_x 的可能测值及相应的几率.

16. 设属于能级 E 有三个简并态 ψ_1，ψ_2 和 ψ_3，彼此线性独立，但不正交. 试利用它们构成一组彼此正交归一的波函数.

17. 设有矩阵 A,B,C,S 等. 证明：

$$\det(AB) = \det A \cdot \det B, \quad \det(S^{-1}AS) = \det A,$$

$$\mathrm{Tr}(AB) = \mathrm{Tr}(BA), \quad \mathrm{Tr}(S^{-1}AS) = \mathrm{Tr}A,$$

$$\mathrm{Tr}(ABC) = \mathrm{Tr}(CAB) = \mathrm{Tr}(BCA).$$

$\det A$ 表示与矩阵 A 相应的行列式的值，$\mathrm{Tr}A$ 代表矩阵 A 的对角元素之和.

18. 处于势场 $V(\boldsymbol{r})$ 中的粒子，在坐标表象中其能量本征方程表示成

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}),$$

试在动量表象中写出相应的能量本征方程.

第 5 章　力学量随时间的演化与对称性

5.1　力学量随时间的演化

5.1.1　守恒量

量子力学中力学量随时间演化的问题，与经典力学有所不同. 经典力学中，处于一定状态下的体系的每一个力学量 A，作为时间的函数，在每一时刻都具有一个确定值. 量子力学中，处于量子态 ψ 下的体系，在每一时刻，不是所有力学量都具有确定值，而只具有确定的几率分布和平均值.

先讨论力学量平均值如何随时间改变. 力学量 A 的平均值为

$$\overline{A}(t) = (\psi(t), A\psi(t)), \tag{1}$$

所以

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{A}(t) &= \left(\frac{\partial\psi}{\partial t}, A\psi\right) + \left(\psi, A\frac{\partial\psi}{\partial t}\right) + \left(\psi, \frac{\partial A}{\partial t}\psi\right) \\
&= \left(\frac{H\psi}{\mathrm{i}\hbar}, A\psi\right) + \left(\psi, A\frac{H\psi}{\mathrm{i}\hbar}\right) + \left(\psi, \frac{\partial A}{\partial t}\psi\right) \\
&= \frac{1}{-\mathrm{i}\hbar}(\psi, HA\psi) + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}(\psi, AH\psi) + \left(\psi, \frac{\partial A}{\partial t}\psi\right) \\
&= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}(\psi, [A, H]\psi) + \left(\psi, \frac{\partial A}{\partial t}\psi\right) \\
&= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\overline{[A, H]} + \frac{\partial A}{\partial t}.
\end{aligned} \tag{2}$$

如 A 不显含 t(以后不特别声明，都是指这种力学量)，即 $\dfrac{\partial A}{\partial t} = 0$，则

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{A}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\overline{[A,H]}, \tag{3}$$

因此，如

$$[A,H]=0, \tag{4}$$

则

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{A}=0, \tag{5}$$

即这种力学量在任何态 $\psi(t)$ 之下的平均值都不随时间改变. 下面进一步证明，在任意态 $\psi(t)$ 下 A 的几率分布也不随时间改变. 考虑到 $[A,H]=0$，我们可以选择包括 H 和 A 在内的一组力学量完全集，其共同本征态记为 ψ_k（k 是一组完备的量子数的简记），即

$$H\psi_k=E_k\psi_k,\quad A\psi_k=A_k\psi_k, \tag{6}$$

这样，体系的任何一态 $\psi(t)$ 均可用 ψ_k 展开

$$\psi(t)=\sum_k a_k(t)\psi_k,\quad a_k(t)=(\psi_k,\psi(t)). \tag{7}$$

在 $\psi(t)$ 态下，在 t 时刻测量 A 得 A_k 的几率为 $|a_k(t)|^2$，而

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|a_k(t)|^2&=\left(\frac{\mathrm{d}a_k^*}{\mathrm{d}t}\right)a_k+\text{c. c.}\\&=\left(\frac{\partial\psi(t)}{\partial t},\psi_k\right)(\psi_k,\psi(t))+\text{c. c.}\\&=\left(\frac{H}{\mathrm{i}\hbar}\psi(t),\psi_k\right)(\psi_k,\psi(t))+\text{c. c.}\\&=-\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}(\psi(t),H\psi_k)(\psi_k,\psi(t))+\text{c. c.}\\&=-\frac{E_k}{\mathrm{i}\hbar}|(\psi(t),\psi_k)|^2+\text{c. c.}=0.\end{aligned} \tag{8}$$

在量子力学中，如力学量 A 与体系的 Hamilton 量对易，则称为体系的一个守恒量. 按上述分析，量子体系的守恒量，无论在什么态下，平均值和几率分布都不随时间改变.

例1 设体系 H 不显含 t，显然，$[H,H]=0$. 所以 H 为守恒量，即能量守恒.

例2 自由粒子，$H=p^2/2m$. 显然，$[\boldsymbol{p},H]=0$. 所以 $\boldsymbol{p}$ 为守恒量. 类似可以证明，$[\boldsymbol{l},H]=0$，角动量 $\boldsymbol{l}$ 也是守恒量.

例3 中心力场中的粒子，$H=p^2/2m+V(r)$. 不难证明，$[\boldsymbol{l},p^2]=0$，$[\boldsymbol{l},V(r)]=0$，因而 $[\boldsymbol{l},H]=0$. 所以 $\boldsymbol{l}$ 为守恒量. 但注意，$[\boldsymbol{p},V(r)]\neq 0$，动量 $\boldsymbol{p}$ 并不守恒.

应当强调，量子力学中的守恒量的概念，与经典力学中守恒量概念不尽相同. 这实质上是测不准关系的反映.

(a) 与经典力学守恒量不同，量子体系的守恒量并不一定取确定值，即体系的状态并不一定就是某个守恒量的本征态. 例如，自由粒子的动量是守恒量，但自由粒子的状态并不一定是动量本征态(平面波)，在一般情况下是一个波包. 又如，中心力场中的粒子，角动量 $\boldsymbol{l}$ 是守恒量，但粒子的波函数并不一定是 $\boldsymbol{l}$ 的本征态. 一个体系在某时刻 t 是否处于某守恒量的本征态，要根据初条件决定. 若初始时刻体系处于守恒量 A 的本征态，则体系将保持在该本征态. 由于守恒量具有此特点，它的量子数称为好量子数. 反之，若初始时刻体系并不处于守恒量 A 的本征态，则以后的状态也不是 A 的本征态，但 A 的测值几率的分布不随时间变.

(b) 量子体系的各守恒量并不一定都可以同时取确定值. 例如中心力场中的粒子，l 的三个分量都守恒，但由于 l_x,l_y,l_z 不对易，一般说来它们并不能同时取确定值(角动量 $l=0$ 的态(s 态)除外).

守恒量是量子力学中一个极为重要的概念. 但初学者往往把它与定态概念混淆起来. 应当强调指出，定态是体系的一种特殊的状态，即能量本征态，而守恒量则是体系的一种特殊的力学量，它与体系的 Hamilton 量对易. 在定态下，一切力学量(不显含 t，但不管是否守恒量)的平均值和测值几率分布都不随时间改变，这正是称之为定态的理由. 而守恒量则在一切状态下(不管是否定态)的平均值和几率分布都不随时间改变，这正是称之为量子体系的守恒量的理由. 由此可以断定，只当一个量子体系不处于定态，而所

讨论的力学量又不是体系的守恒量，才需要研究该力学量的平均值和几率分布如何随时间改变.

5.1.2 维里定理

当体系处于定态下，关于平均值随时间的变化，有一个有用的定理，即维里(virial)定理. 设粒子处于势场 $V(\boldsymbol{r})$ 中，Hamilton 量表为

$$H = p^2/2m + V(\boldsymbol{r}), \tag{9}$$

考虑 $\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}$ 的平均值随时间的变化. 按式(3)，有

$$\begin{aligned} \mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}} &= \overline{[\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}, H]} \\ &= \frac{1}{2m}\overline{[\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}, p^2]} + [\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}, V(\boldsymbol{r})] \\ &= \mathrm{i}\hbar\left(\frac{1}{m}\overline{p^2} - \overline{\boldsymbol{r}\cdot\nabla V}\right). \end{aligned} \tag{10}$$

对于定态，$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}} = 0$，所以

$$\frac{1}{m}\overline{p^2} = \overline{\boldsymbol{r}\cdot\nabla V}, \tag{11}$$

或

$$2\overline{T} = \overline{\boldsymbol{r}\cdot\nabla V}, \tag{11'}$$

式中 $T = p^2/2m$ 是粒子动能. 上式即维里定理.

特例 设 $V(x,y,z)$ 是 x,y,z 的 n 次齐次函数(即 $V(cx,cy,cz) = c^n V(x,y,z)$，$c$ 为常数). 证明

$$n\overline{V} = 2\overline{T} \tag{12}$$

应用于

(a) 谐振子势，$n=2$，有 $\overline{V} = \overline{T}$；

(b) Coulomb 势，$n=-1$，有 $\overline{V} = -2\overline{T}$；

(c) δ 势，$n=-1$(与 Coulomb 势相同).

5.1.3 能级简并与守恒量的关系

守恒量的应用极为广泛. 在处理能量本征值问题，量子态随时间变化，量子跃迁以及散射等问题中都很重要，在以后各章中将陆续讨论. 守恒量在能量本征值问题中的应用，要害是涉及能级简并，其中包括：(a) 能级是否简并？(b) 在能级简并的情况下，如何标记各简并态.

定理 设体系有两个彼此不对易的守恒量 F 和 G，即 $[F,H]=0,[G,H]=0$，但 $[F,G]\neq 0$，则体系能级一般是简并的.

证1 由于 $[F,H]=0$，F 与 H 可以有共同本征函数 ψ，

$$H\psi = E\psi, \quad F\psi = F'\psi.$$

考虑到 $[G,H]=0$，有 $HG\psi=GH\psi=GE\psi=EG\psi$，即 $G\psi$ 也是 H 的本征态，对应于能量本征值 E.

但 $G\psi$ 与 ψ 是否同一个量子态？考虑到 $[F,G]\neq 0$，一般说来[①]，$FG\psi\neq GF\psi=GF'\psi=F'G\psi$，即 $G\psi$ 不是 F 的本征态. 但 ψ 是 F 本征态，因此 $G\psi$ 与 ψ 不是同一个量子态. 但它们又都是 H 的本征值为 E 的本值态，因此能级是简并的. (证毕)

推论1 如果体系有一个守恒量 F，而体系的某条能级不简并，即对应于某能量本征值 E 只有一个本征态 ψ_E，则 ψ_E 必为 F 的本征态. 因为

$$HF\psi_E = FH\psi_E = FE\psi_E = EF\psi_E,$$

即 $F\psi_E$ 也是 H 的本征值为 E 的本征态. 但按假定，能级 E 无简并，所以 $F\psi_E$ 与 ψ_E 只能是同一个量子态，因此它们最多可以相差一个常数因子，记为 F'，即 $F\psi_E=F'\psi_E$，所以 ψ_E 是 F 的本征态(F'

① 例外的是对于特殊的态 ψ，满足 $[F,G]\psi=0$. 当 $[F,G]=$常数$\neq 0$时，此情况决不会发生. 但如 $[F,G]=K$(算符)，则有可能存在这样特殊的态 ψ，使 $[F,G]\psi=K\psi=0$. 例如 l 的三个分量 l_x,l_y,l_z 不对易，而在中心力场情况下，它们又都是守恒量，所以能级一般是简并的. 但对于 s 态($l=0$)，l_x,l_y,l_z 都取确定值0，$l_x\psi_s=l_y\psi_s=l_z\psi_s=0$，即 $[l_x,l_y]\psi_s=[l_y,l_z]\psi_s=[l_z,l_x]\psi_s=0$.

即本征值).

例如一维谐振子势 $V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$ 中的粒子的能级是不简并的,而空间反射 P 为守恒量,$[P,H]=0$,所以能量本征态必为 P 的本征态,即有确定宇称. 事实上,谐振子能量本征态 $\psi_n(x)$ 满足 $P\psi_n(x)=\psi_n(-x)=(-)^n\psi_n(x)$,宇称为 $(-)^n$.

证2 设 $H|\psi_n\rangle=E_n|\psi_n\rangle$.

利用 $[F,H]=0$,可知 $HF|\psi_n\rangle=FH|\psi\rangle=E_nF|\psi_n\rangle$,即 $F|\psi_n\rangle$ 也是 H 的本征态,对应本征值 E_n. 同理,$G|\psi_n\rangle$ 也是 H 本征态,对应本征值也是 E_n.

设能级 E_n 不简并,则 $|\psi_n\rangle$,$F|\psi_n\rangle$ 和 $G|\psi_n\rangle$ 表示同一个量子态. 因此 $F|\psi_n\rangle$ 和 $G|\psi_n\rangle$ 与 $|\psi_n\rangle$ 只能差一个常数因子,即

$$F|\psi_n\rangle = F_n|\psi_n\rangle, G|\psi_n\rangle = G_n|\psi_n\rangle, F_n \text{ 和 } G_n \text{ 为常数.}$$

这样

$$(FG - GF)|\psi_n\rangle = (F_nG_n - G_nF_n)|\psi_n\rangle = 0.$$

设 $|\psi\rangle$ 为体系的任一量子态. 它总可以展开成

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n|\psi_n\rangle.$$

设所有 E_n 能级都不简并,则

$$(FG-GF)|\psi\rangle=\sum_n a_n(FG-GF)|\psi_n\rangle=0.$$

但 $|\psi\rangle$ 是任意的,因此 $[F,G]=0$. 这与定理的假设矛盾. 所以不可能所有能级都不简并,即至少有一些能级是简并的. 实际上可以说,体系的能级一般是简并的,个别能级可能不简并.

推论2 在定理中如 $[F,G]=C$(常数),则体系所有能级都简并,而且简并度为无穷大.

首先,设能级 E_n 不简并,上已证明 $[F,G]|\psi_n\rangle=0$,但 $C|\psi_n\rangle\neq 0$,矛盾. 所以不可能出现不简并的能级,即所有能级都简并.

其次,设能级 E_n 的简并度为 f_n $(f_n>1)$,本征态记为 $|\psi_{n\nu}\rangle$,$\nu=1,2,\cdots,f_n$. 则在此 f_n 维态空间中求迹,

$$\mathrm{Tr}(FG)=\sum_{\nu=1}^{f_n}\langle\psi_{n\nu}|FG|\psi_{n\nu}\rangle=\sum_{\nu,\mu=1}^{f_n}\langle\psi_{n\nu}|F|\psi_{n\mu}\rangle\langle\psi_{n\mu}|G|\psi_{n\nu}\rangle,$$

$$\mathrm{Tr}(GF)=\sum_{\nu=1}^{f_n}\langle\psi_{n\nu}|GF|\psi_{n\nu}\rangle=\sum_{\nu,\mu=1}^{f_n}\langle\psi_{n\nu}|G|\psi_{n\mu}\rangle\langle\psi_{n\mu}|F|\psi_{n\nu}\rangle,$$

它们都是两个矩阵乘积的求迹. 如 f_n 为有限，则求迹与两个矩阵乘积的次序无关，即 $\mathrm{Tr}(FG)=\mathrm{Tr}(GF)$，因而 $\mathrm{Tr}([F,G])\equiv\mathrm{Tr}C=0$，但 $\mathrm{Tr}C=\sum_{\nu=1}^{f_n}\langle\psi_{n\nu}|C|\psi_{n\nu}\rangle=C\sum_{\nu=1}^{f_n}\langle\psi_{n\nu}|\psi_{n\nu}\rangle=Cf_n\neq0$，矛盾. 所以 f_n 不能取有限值，即能级必为∞度简并.

应用此推论的实例，见7.4节关于 Landau 能级的简并度的讨论.

5.2 波包的运动，Ehrenfest 定理

设质量为 m 的粒子在势场 $V(\boldsymbol{r})$中运动，用波包 $\psi(\boldsymbol{r},t)$描述. 下面讨论波包的运动与经典粒子运动的关系. 显然，$\psi(\boldsymbol{r},t)$必为非定态，因为处于定态的粒子在空间的几率密度 $|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2$是不随时间变化的. 与经典粒子运动对应的量子态必为非定态. 设粒子的 Hamilton 量为

$$H=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}+V(\boldsymbol{r}),\tag{1}$$

按5.1节(3)式，粒子坐标和动量的平均值随时间变化如下：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\bar{\boldsymbol{r}}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\overline{[\boldsymbol{r},H]}=\bar{\boldsymbol{p}}/m,\tag{2}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\bar{\boldsymbol{p}}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\overline{[\boldsymbol{p},H]}=\overline{-\nabla V(\boldsymbol{r})}=\overline{\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r})},\tag{3}$$

它们与经典粒子运动满足的正则方程

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t}=\frac{\boldsymbol{p}}{m},\quad\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\mathrm{d}t}=-\nabla V\tag{4}$$

相似. 此之谓 Ehrenfest 定理[①]. (2)式代入(3)式,得

$$m\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\bar{\boldsymbol{r}}=\overline{\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r})}, \tag{5}$$

其形式也与经典 Newton 方程相似. 但只当$\overline{\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r})}$可以近似代之为$\boldsymbol{F}(\bar{\boldsymbol{r}})$时,波包中心 $\bar{\boldsymbol{r}}$ 的运动规律才与经典粒子相同. 下面来讨论,在什么条件下可以做这种近似.

从物理上讲,要用一个波包来描述粒子的运动,波包必须很窄,波包大小与粒子大小相当. 此外,还要求势场 $V(\boldsymbol{r})$在空间变化很缓慢,使得波包中心处的势场 $V(\boldsymbol{r})$与粒子感受到的势 $V(\boldsymbol{r})$很接近. 但这还不够,因为一般说来,波包会随时间演化而扩散. 如要求波包能描述经典粒子的运动,必须在人们感兴趣的整个运动过程中波包扩散不太厉害. 而波包扩散的快慢又与波包的宽窄和粒子能量大小有关. 下面来更具体分析一下. 为简单起见,考虑一维波包的运动.

试在波包中心 $\bar{x}$ 附近对 $V(x)$作 Taylor 展开,令 $\xi=x-\bar{x}$,

$$\frac{\partial V}{\partial x}=\frac{\partial V(\bar{x})}{\partial \bar{x}}+\xi\frac{\partial^2 V(\bar{x})}{\partial \bar{x}^2}+\frac{1}{2}\xi^2\frac{\partial^3 V(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3}+\cdots,$$

所以(利用 $\bar{\xi}=0$)

$$\begin{aligned}\overline{\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)}&=\int \mathrm{d}x\psi^*(x,t)\frac{\partial V}{\partial x}\psi(x,t)\\&=\frac{\partial V(\bar{x})}{\partial \bar{x}}+\frac{1}{2}\overline{\xi^2}\frac{\partial^3 V(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3}+\cdots,\end{aligned} \tag{6}$$

可见,只当

$$\left|\frac{1}{2}\overline{\xi^2}\frac{\partial^3 V(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3}\right|\ll\left|\frac{\partial V(\bar{x})}{\partial \bar{x}}\right| \tag{7}$$

时,$\overline{F(x)}=-\overline{(\partial V(x)/\partial x)}$才可近似代之为 $F(\bar{x})=-\partial V(\bar{x})/\partial \bar{x}$. 此时,(5)式才与经典 Newton 方程相同. 要求(7)式在整个运动过程中成立,就要求:(a)波包很窄,而且在运动过程中扩散不厉害,

① P. Ehrenfest, *Z. Physik*, **45**(1927)455.

(b)V 在空间变化缓慢(在波包范围中变化很小). 从(7)式还可看出,设$V(x)=a+bx+cx^2$(a,b,c 为常量),显然$\frac{\partial^3 V}{\partial x^3}=0$,(7)式自动满足. 所以对于线性势或谐振子势,条件(7)是满足的. 在这一类势场中的窄波包的中心的运动,就与经典粒子很相似.

例 α 粒子对原子的散射.

原子的半径约为 $a\sim 5\times 10^{-8}\,\mathrm{cm}$. 天然放射性元素放出的 α 粒子能量约为几个 MeV. 设 $E_\alpha\sim 5\mathrm{MeV}$,可估算出其动量 $p_\alpha=\sqrt{2M_\alpha E_\alpha}\sim 10^{-14}\,\mathrm{g\cdot cm\cdot s^{-1}}$. 在对原子的散射过程中,穿越原子的时间约为

$$\Delta t\sim a/V_\alpha=M_\alpha a/p_\alpha.$$

在此期间波包的扩散约为 $\Delta x\sim\overline{\Delta p}\Delta t/M_\alpha=a\Delta p/p_\alpha$. 按测不准关系,$\Delta p\sim\hbar/\Delta x\sim\hbar/a\sim 10^{-19}\,\mathrm{g\cdot cm\cdot s^{-1}}$. 如要求在散射过程中可近似用轨道运动来描述 α 粒子,必须 $\Delta x\ll a$. 所以要求 $\Delta p/p_\alpha\ll 1$. 对于天然放射性元素放射出的 α 粒子,由于它的能量较大(注意,M_α 也很大),$\Delta p/p_\alpha\ll 1$条件是满足的. 如果是讨论电子对原子的散射,由于电子质量很小,例如对于能量为100 eV 的电子,$p_e=\sqrt{2M_eE_e}\sim 54\times 10^{-19}\,\mathrm{g\cdot cm\cdot s^{-1}}$,$\Delta p\sim p_e$,用轨道概念来描述电子就不恰当了.

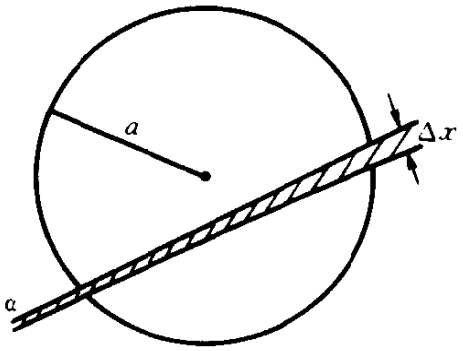


图5.1 α 粒子对原子的散射

5.3 Schrödinger 图象与 Heisenberg 图象

迄今，我们把力学量(不显含 t)的平均值及几率分布随时间的演化，完全归之于波函数 ψ 随时间的演化，而刻画力学量的算符本身是不随时间变化的，即

$$\overline{A(t)} = (\psi(t), A\psi(t)) \tag{1}$$

连续变换. 如 $H^+=H$(厄密算符),不难证明,

$$U^+(t,0)U(t,0)=U(t,0)U(t,0)^+=I \tag{8}$$

即为幺正变换,从而可保证几率守恒

$$(\psi(t),\psi(t))=(\psi(0),\psi(0)). \tag{9}$$

把式(4)代入式(1),

$$\begin{aligned}\overline{A}(t)&=(U(t,0)\psi(0),AU(t,0)\psi(0))\\&=(\psi(0),U^+(t,0)AU(t,0)\psi(0))\\&=(\psi(0),A(t)\psi(0)),\end{aligned} \tag{10}$$

式中

$$A(t)=U^+(t,0)AU(t,0)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar}A\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar}. \tag{11}$$

按照式(10),$\overline{A}(t)$随时间的变化,可以完全由算符 $A(t)$来承担,而态矢保持为$\psi(0)$,不随时间变化. 这种图象称为 Heisenberg 图象. 算符 $A(t)$随时间变化的规律可如下求出. 按式(11),并利用式(8)及其共轭式,有

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}A(t)&=\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}U^+(t,0)\right)AU(t,0)+U^+(t,0)A\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}U(t,0)\\&=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}(-U^+HAU+U^+AHU).\end{aligned}$$

利用 U 的幺正性,并注意 $U^+HU=H$,得

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}A(t)&=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}(-U^+HUU^+AU+U^+AUU^+HU)\\&=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}(-HA(t)+A(t)H),\end{aligned}$$

所以

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}A(t)=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[A(t),H], \tag{12}$$

(12)式称为 Heisenberg 方程,它描述算符 $A(t)$随时间的变化.

概括起来说,在 Schrödinger 图象中,态矢随时间演化,遵守 Schrödinger 方程(2),而算符则不随时间变化,因此力学量完全集

的共同本征态(作为一个表象的完备基)也不随时间变化,因而任何一个力学量(不显含 t)在这组基矢之间的矩阵元也不随时间变化. 但态矢在这些基矢方向的投影是随时间变化的. 与此相反,在 Heisenberg 图象中,则让体系的态矢本身不随时间变化,而算符却随时间变化,遵守 Heisenberg 方程(12). 因此,力学量完全集的共同本征态(作为一个表象的一组完备基)是随时间变化的. 任何一个力学量在这一组基矢之间的矩阵元一般也是随时间变化的.

在此之前,我们都是采用 Schrödinger 图象来讨论问题. 对 Heisenberg 图象是陌生的. 下面举两个简单的例子.

例1 自由粒子. $H=p^2/2m$, $[\boldsymbol{p},H]=0$, $\boldsymbol{p}$ 为守恒量,所以 $\boldsymbol{p}(t)=\boldsymbol{p}(0)=\boldsymbol{p}$. 但

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{r}(t)=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\boldsymbol{r}(t),H]=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar}[\boldsymbol{r},p^2/2m]\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar}$$

$$=\mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar}\frac{\boldsymbol{p}}{m}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar}=\boldsymbol{p}/m,$$

所以

$$\boldsymbol{r}(t)=\boldsymbol{r}(0)+\frac{\boldsymbol{p}}{m}t. \tag{13}$$

例2 一维谐振子. $H=p^2/2m+\frac{1}{2}m\omega^2x^2$.

$$x(t)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar}x\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar},\quad p(t)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar}p\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar},$$

而

$$\begin{cases}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}x(t)=\dfrac{1}{\mathrm{i}\hbar}\mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar}[x,H]\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar}=p(t)/m,\\[2ex] \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}p(t)=\dfrac{1}{\mathrm{i}\hbar}\mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar}[p,H]\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar}=-m\omega^2x(t).\end{cases} \tag{14}$$

因此

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}x(t)=\frac{1}{m}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}p(t)=-\omega^2x(t), \tag{15}$$

形式上与经典谐振子的 Newton 方程相同. 其解可表为

$$x(t) = c_1\cos\omega t + c_2\sin\omega t,$$
$$p(t) = m\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}x(t) = -m\omega c_1\sin\omega t + m\omega c_2\cos\omega t. \tag{16}$$

再利用初条件

$$x(0) = c_1 = x,$$
$$p(0) = m\omega c_2, \quad c_2 = p(0)/m\omega = p/m\omega, \tag{17}$$

最后得

$$x(t) = x\cos\omega t + \frac{p}{m\omega}\sin\omega t,$$
$$p(t) = p\cos\omega t - m\omega x\sin\omega t. \tag{18}$$

5.4 守恒量与对称性的关系

经典力学中守恒定律与对称性的密切关系，早在19世纪中叶就已为人们认识到. 特别是，如体系具有空间平移不变性(空间均匀性)，则体系的动量守恒；如具有空间转动不变性(空间各向同性)，则体系的角动量守恒；如具有时间平移不变性(时间均匀性)，则体系的能量守恒. 在经典力学中借助于守恒量(运动积分)，可以使运动方程的求解大为简化. 例如求解 Newton 方程时，如能找到一个守恒量，则求解含时间二次微商的方程可以简化为求解含时间一阶微商的方程.

然而守恒定律与对称性的紧密联系及其广泛应用，只是在量子力学建立以后，才深入到物理学的日常语言中来. 这与量子力学规律本身的特点密切相关. 与经典力学相比，量子力学关于对称性的研究，大大丰富了对体系的认识. 例如，标记体系定态的好量子数以及表征跃迁前后状态关系的选择定则，总是与体系的某种对称性有直接关系；体系能级的简并性(除了真正的偶然简并外)，也总是与体系的对称性相关. 此外，在用量子力学处理各种具体问题时，能严格求解者极少. 但借助于对体系对称性的分析，不必严格

求解 Schrödinger 方程，就可以得出一些很重要的结论. 这种情况在近代物理学中是屡见不鲜的.

设体系的状态用 ψ 描述. ψ 随时间的演化遵守 Schrödinger 方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = H\psi. \tag{1}$$

考虑某种线性变换 Q(存在逆变换 Q^{-1}，不依赖于时间)，在此变换下，ψ 变化如下

$$\psi \to \psi' = Q\psi, \tag{2}$$

体系对于变换的不变性表现为 ψ' 与 ψ 遵守相同形式的运动方程，即要求 ψ' 也遵守

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi' = H\psi', \tag{3}$$

即

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}Q\psi = HQ\psi.$$

用 Q^{-1}运算，得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = Q^{-1}HQ\psi.$$

与方程(1)比较，要求 $Q^{-1}HQ=H$，即 $QH=HQ$，或表成

$$[Q,H] = 0, \tag{4}$$

这就是体系(Hamilton 量)在变换 Q 下的不变性的数学表达. 凡满足式(4)的变换，称为体系的对称性变换①. 物理学中的体系的对

① 更普遍来讲，如一个变换不改变体系的各物理量的相互关系，则称为体系的一个对称性变换. 设体系的某一状态用 ψ 描述，经过某变换后，该状态用 ψ' 描述. 同样，体系的另一个状态 ϕ，经过同样的变换后用 ϕ' 描述. 如变换是对称性变换，按量子力学统计诠释，必须要求 $|(\psi,\phi)|=|(\psi',\phi')|$(注意：只要求标量积的模不变). 基于此要求，Wigner 指出：对称性变换只能是幺正变换或反幺正变换. 对于连续变换，它们总可以从恒等变换出发，连续地经历无穷小变换来实现，这种变换只能是幺正变换. 一个体系若存在一个守恒量，则反映体系有某种对称性. 反之，不一定成立. Wigner 还指出：对于幺正变换对称性，的确存在相应的守恒量. 但对于反幺正变换对称性，例如时间反演不变性，并不存在相应的守恒量.

称性变换，总是构成一个群，称为体系的对称性群. 考虑到几率守恒，要求$(\psi',\psi')=(Q\psi,Q\psi)=(\psi,Q^+Q\psi)=(\psi,\psi)$，则 Q 应为幺正算符，即

$$QQ^+=Q^+Q=I. \tag{5}$$

对于连续变换，可以考虑无穷小变换，令

$$Q=I+\mathrm{i}\varepsilon F, \tag{6}$$

$\varepsilon\to 0^+$，是刻画无穷小变换的实参量. 用式(6)代入式(5)，

$$\begin{aligned}Q^+Q&=(I-\mathrm{i}\varepsilon F^+)(I+\mathrm{i}\varepsilon F)\\&=I+\mathrm{i}\varepsilon(F-F^+)+O(\varepsilon^2)=I,\end{aligned}$$

即要求

$$F^+=F, \tag{7}$$

即 F 为厄米算符，称为变换 Q 的无穷小算符. 由于它是厄米算符，可用它来定义一个与 Q 变换相联系的可观测量. 按式(4)要求，体系在 Q 变换下的不变性$[Q,H]=0$，就导致

$$[F,H]=0, \tag{8}$$

F 就是体系的一个守恒量.

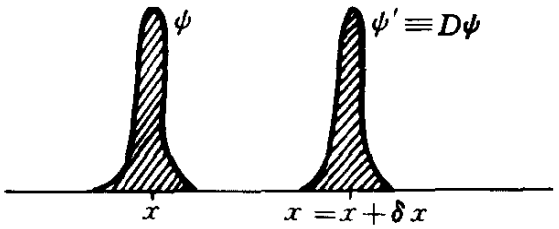


图 5.2

例1 平移不变性与动量守恒.

考虑体系沿 x 方向的无穷小平移，$x\to x'=x+\delta x$，描述体系状态的波函数变化如下：

$$\psi\to\psi'=D\psi. \tag{9}$$

显然

$$\psi'(x')=\psi(x), \tag{10}$$

即

$$D\psi(x+\delta x)=\psi(x).$$

在上式中，把 x 换为 $x-\delta x$，则有

$$D\psi(x)=\psi(x-\delta x)=\psi(x)-\delta x\frac{\partial\psi}{\partial x}+\cdots$$

$$=\exp\left\{-\delta x\frac{\partial}{\partial x}\right\}\psi(x),$$

所以平移 δx 的算符可表为

$$D(\delta x)=\exp\left\{-\delta x\frac{\partial}{\partial x}\right\}=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta x\hat{p}_x/\hbar}, \tag{11}$$

式中

$$\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x} \tag{12}$$

为相应的无穷小算符，它就是大家熟悉的动量算符的 x 分量.

对于三维空间的无穷小平移 $\boldsymbol{r}\to\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{r}+\delta\boldsymbol{r}$，则

$$D(\delta\boldsymbol{r})=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}/\hbar}, \tag{13}$$

式中

$$\boldsymbol{p}=-\mathrm{i}\hbar\nabla, \tag{14}$$

即动量算符.

设体系对于平移具有不变性，$[D,H]=0$，则有

$$[\boldsymbol{p},H]=0, \tag{15}$$

此即动量守恒的条件.

例2 空间旋转不变性与角动量守恒.

先考虑一个简单情况，即体系绕 z 轴旋转无穷小角度 $\delta\varphi$，$\varphi\to\varphi'=\varphi+\delta\varphi$，波函数变化如下，

$$\psi\to\psi'\equiv R\psi. \tag{16}$$

对于平常碰到的标量波函数①，则有

① 无自旋粒子的波函数即标量波函数. 光子的波函数是矢量波函数，反映光子场为矢量场，光子具有自旋 $\hbar$. 电子有自旋 $\hbar/2$，波函数为旋量波函数. 它们在空间转动下的性质与标量波函数不同.

$$\psi'(\varphi') = \psi(\varphi),$$

即

$$R\psi(\varphi + \delta\varphi) = \psi(\varphi).$$

在上式中,把 φ 换为 $\varphi-\delta\varphi$,则有

$$R\psi(\varphi) = \psi(\varphi - \delta\varphi) = \psi(\varphi) - \delta\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi + \cdots$$

$$= \exp\left\{-\delta\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right\}\psi(\varphi),$$

所以绕 z 轴旋转 $\delta\varphi$ 角的算符为

$$R(\delta\varphi) = \exp\left\{-\delta\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right\} = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta\varphi l_z/\hbar}, \tag{17}$$

式中

$$\hat{l}_z = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}, \tag{18}$$

即角动量的 z 分量的算符.

现在来考虑三维空间中绕某方向 $\boldsymbol{n}$(单位矢)的无穷小旋转(图5.3).

$$\begin{aligned} \boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r}' &= \boldsymbol{r} + \delta\boldsymbol{r}, \\ \delta\boldsymbol{r} &= \delta\boldsymbol{\varphi} \times \boldsymbol{r} = \delta\varphi\,\boldsymbol{n} \times \boldsymbol{r}, \end{aligned} \tag{19}$$

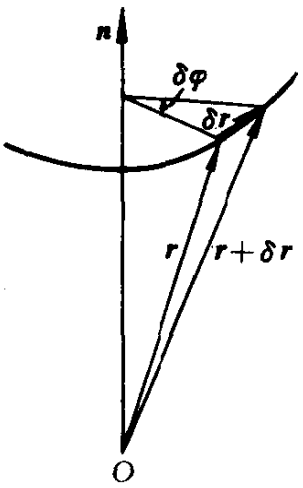


图 5.3

在此变换下,标量波函数变化如下

$$\psi \to \psi' \equiv R\psi, \quad \psi'(\boldsymbol{r}') = \psi(\boldsymbol{r}), \tag{20}$$

即

$$R\psi(\boldsymbol{r} + \delta\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r}),$$

所以

$$\begin{aligned} R\psi(\boldsymbol{r}) &= \psi(\boldsymbol{r} - \delta\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r} - \delta\varphi\,\boldsymbol{n} \times \boldsymbol{r}) \\ &= \psi(\boldsymbol{r}) - \delta\varphi(\boldsymbol{n} \times \boldsymbol{r}) \cdot \nabla\psi(\boldsymbol{r}) + \cdots \\ &= \mathrm{e}^{-\delta\varphi(\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{r})\cdot\nabla}\,\psi(\boldsymbol{r}). \end{aligned} \tag{21}$$

无穷小旋转 $\delta\boldsymbol{\varphi}=\delta\varphi\,\boldsymbol{n}$ 的算符表为

$$R(\delta\varphi\,\boldsymbol{n}) = \mathrm{e}^{-\delta\varphi(\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{r})\cdot\nabla} = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta\varphi(\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{p}/\hbar}$$

$$= \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta\varphi \boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p})/\hbar} = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta\varphi \boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{l}/\hbar}, \tag{22}$$

式中

$$\boldsymbol{l} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}, \tag{23}$$

即角动量算符.

如体系具有空间旋转不变性,$[R,H]=0$,则导致

$$[\boldsymbol{l},H] = 0, \tag{24}$$

即角动量守恒的条件.

5.5 全同粒子系与波函数的交换对称性

5.5.1 全同粒子系的交换对称性

自然界中存在各种不同种类的粒子,例如电子,质子,中子,光子,π 介子等. 同一类粒子具有完全相同的内禀属性,包括静质量,电荷,自旋,磁矩,寿命等. 事实上人们正是按照这些内禀属性来对粒子进行分类的. 在量子力学中,把属于同一类的粒子称为全同(identical)粒子. 应当强调,粒子全同性概念与粒子态量子化有本质的联系. 如果没有态的量子化,就谈不上全同性. 在经典物理学中,由于粒子的性质和状态(质量,形状,大小等)可以连续变化,谈不上两个粒子真正全同. 在量子力学中,由于态的量子化,两个量子态要么完全相同,要么很不相同,中间无连续过渡. 例如,两个银原子,不管它们是经过什么工艺过程制备出来的,通常条件下都处于基态,都用相同的量子态来描述,所以我们说它们是全同的.

在自然界中经常碰到由同类粒子组成的多粒子系. 例如原子和分子中的电子系,原子核中的质子系和中子系,金属中的电子气等. 同类粒子组成的多体系的基本特征是:任何可观测量,特别是 Hamilton 量,对于任何两个粒子交换是不变的,即交换对称性. 例如氦原子中两个电子组成的体系,Hamilton 量为

$$H=\frac{p_1^2}{2m}+\frac{p_2^2}{2m}-\frac{2e^2}{r_1}-\frac{2e^2}{r_2}+\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|},$$

当两个电子交换时，H 显然不变，即 $P_{12}HP_{12}^{-1}=H$，P_{12}是两个电子交换的算符，亦即

$$[P_{12},H]=0.$$

全同粒子系的交换对称性，反映到描述量子态的波函数上，就有了极深刻的内容. 例如对于氦原子，当人们在某处测得一个电子时，由于两个电子的内禀属性完全相同，因此不能(也不必要)判断它究竟是两个电子中的哪一个. 换言之，只能说测到了一个电子在那里，但不能说它是两个中的哪一个. 对于全同粒子多体系，任何两个粒子交换一下，其量子态是不变的，因为一切测量结果都不会因此而有所改变. 这样，就给描述全同粒子系的波函数带来很强的限制，即要求全同粒子系的波函数对于粒子交换具有一定的对称性.

应该指出，全同性不应认为只是一个抽象的概念，事实上，全同性是一个可观测量. 例如，全同双原子分子(H_2，N_2，O_2等)的转动光谱线的强度呈现出强弱交替的现象(见10.4节，图10.6)，全同粒子散射截面(12.4节)等.

现在来做更普遍的讨论. 考虑 N 个全同粒子组成的多体系，其量子态用波函数 $\psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots)$描述，$q_i(i=1,2,\cdots,N)$表示每一个粒子的全部坐标(例如包括空间坐标与自旋坐标). P_{ij}表示第 i 粒子与第 j 粒子的全部坐标的交换，即

$$P_{ij}\psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N)\equiv\psi(q_1,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots,q_N),\quad(1)$$

试问这两个波函数(ψ 与 $P_{ij}\psi$)所描述的量子态有何不同？不应有什么不同，因为一切测量结果都说不出有什么差别. 如果说有什么“不同”，只不过“第 i 粒子”与“第 j 粒子”所扮演的角色对调了一下而已，但由于所有粒子的内禀属性完全相同，这两种情况是无法区分的. 所以只能认为 ψ 与 $P_{ij}\psi$ 描述的是同一个量子态，因此它们最多可以相差一个常数因子 C，即

$$P_{ij}\psi=C\psi.\quad(2)$$

用 P_{ij}再运算一次，得

$$P_{ij}^2\psi = CP_{ij}\psi = C^2\psi,$$

显然 $P_{ij}^2=1$，所以 $C^2=1$，因而

$$C = \pm 1. \tag{3}$$

代入式(2)，可看出，P_{ij}有(而且只有)两个本征值，即 $C=\pm 1$. 即全同粒子系的波函数必须满足下列关系之一，

$$P_{ij}\psi = +\psi, \tag{4a}$$

$$P_{ij}\psi = -\psi, \tag{4b}$$

式中 $i\neq j=1,2,3,\cdots,N$. 凡满足 $P_{ij}\psi=\psi$ 的，称为对称波函数；满足 $P_{ij}\psi=-\psi$ 的，称为反对称波函数. 所以，全同粒子系的交换对称性给了波函数一个很强的限制，即要求它们对于任意两个粒子交换，或者对称，或者反对称.

值得注意，对于全同粒子系，

$$[P_{ij},H] = 0,\ i \neq j = 1,2,\cdots, \tag{5}$$

所有 P_{ij}都是守恒量. 但5.1节中已强调，一个量子体系并不一定处于守恒量的本征态，更不一定所有的守恒量都有共同本征态. 由于不是所有的 P_{ij}都彼此对易，一般说来，全同粒子系的波函数 $\psi(q_1, q_2,\cdots,q_N)$并不一定就是某一个 P_{ij}的本征态，更不一定就是所有 P_{ij}的共同本征态. 但是，既是全同粒子系，所有 P_{ij}中，不应有哪一个的地位特殊一些. (为什么一个态可以是 P_{12}的本征态而不是 P_{23}的本征态?)所以所有 P_{ij}所处地位应该完全平等. 唯一可能的选择是量子态是所有 P_{ij}的共同本征态. 仔细分析表明，所有 P_{ij}的共同本征态是存在的，即完全对称波函数和完全反对称波函数. 由于所有 P_{ij}为守恒量，全同粒子系的波函数的交换对称性是不随时间变化的；或者说全同粒子的统计性(Bose 统计或 Fermi 统计)是不变的.

迄今一切实验表明，对于每一类粒子，它们的多体波函数的交换对称性是完全确定的. 实验还表明，全同粒子系的波函数的交换

对称性与粒子的自旋有确定的联系. 凡自旋为$\hbar$整数倍($s=0,1,2,\cdots$)的粒子,波函数对于两个粒子交换总是对称的,例如 π 介子($s=0$),光子($s=1$). 在统计方法上,它们遵守 Bose 统计,故称为 Bose 子. 凡自旋为$\hbar$的半奇数倍($s=1/2,3/2,\cdots$)的粒子,波函数对于两粒子交换总是反对称的,例如电子,质子,中子等. 它们遵守 Fermi 统计,故称为 Fermi 子.

由"基本粒子"组成的复杂粒子,例如 α 粒子(氦核)或其它原子核,如在讨论的问题或过程中内部状态保持不变,即内部自由度完全被冻结,则全同性概念仍然适用,也可以当成一类全同粒子来处理. 如果它们是由 Bose 子组成,则仍为 Bose 子. 如它们由奇数个 Fermi 子组成,则仍为 Fermi 子. 但如由偶数个 Fermi 子组成,则构成 Bose 子. 例如${}_1^2\mathrm{H}_1$(氘)和${}_2^4\mathrm{He}_2$(α 粒子)为 Bose 子,而${}_1^3\mathrm{H}_2$(氚)和${}_2^3\mathrm{He}_1$则为 Fermi 子.

下面将讨论在忽略粒子相互作用的情况下如何去构造具有完全交换对称性或反对称性的波函数. 在有相互作用的情况下,全同粒子系的量子态可以用它们(作为基矢)来展开. 先讨论两个全同粒子组成的体系,然后讨论 N 个全同粒子组成的体系.

5.5.2 两个全同粒子组成的体系

设有两个全同粒子(忽略它们的相互作用),Hamilton 量表为

$$H = h(q_1) + h(q_2), \tag{6}$$

$h(q)$表示单粒子 Hamilton 量. $h(q_1)$与 $h(q_2)$形式上完全相同,只不过 $q_1 \longleftrightarrow q_2$互换而已. 显然,$[P_{12}, H]=0$. $h(q)$的本征方程为

$$h(q)\varphi_k(q) = \varepsilon_k\varphi_k(q), \tag{7}$$

ε_k 为单粒子能量,$\varphi_k(q)$为相应的归一化单粒子波函数,k 代表一组完备的量子数. 设两个粒子中有一个处于 φ_{k_1}态,另一个处于 φ_{k_2}态,则 $\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)$与 $\varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_1)$对应的能量都是 $\varepsilon_{k_1}+\varepsilon_{k_2}$. 这种与交换相联系的简并称为交换简并. 但这两个波函数还不一定具有交换对称性.

对于 Bose 子，要求波函数对于交换是对称的. 这里要分两种情况：

(a) $k_1 \neq k_2$，归一化的对称波函数可如下构成

$$\psi^S_{k_1k_2}(q_1,q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2) + \varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_1)\right]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + P_{12})\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2), \tag{8}$$

$1/\sqrt{2}$ 是归一化因子.

(b) $k_1 = k_2 = k$，归一化波函数为

$$\psi^S_{kk}(q_1,q_2) = \varphi_k(q_1)\varphi_k(q_2). \tag{9}$$

对于 Fermi 子，要求波函数对于交换是反对称的. 归一化的波函数可如下构成

$$\psi^A_{k_1k_2}(q_1,q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2) - \varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_1)\right]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) \\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - P_{12})\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2). \tag{10}$$

由上式可以看出，若 $k_1 = k_2$，则 $\psi^A \equiv 0$，即这样的状态是不存在的. 这就是著名的 Pauli 不相容原理：不允许有两个全同的 Fermi 子处于同一个单粒子态(这里 k 代表足以描述 Fermi 子的一组完备的量子数，特别要注意描述自旋态的量子数).

Pauli 原理是一个极为重要的自然规律，是理解原子结构和元素周期表必不可少的理论基础，是在早期量子论的框架中提出的. 后来从量子力学波函数的反对称性来说明 Pauli 原理的是 Heisenberg，Fermi 和 Dirac 的贡献.

例 设有两个全同的自由粒子，都处于动量本征态(本征值为 $\hbar\boldsymbol{k}_\alpha, \hbar\boldsymbol{k}_\beta$). 下面分三种情况讨论它们在空间的相对距离的几率分

布：

(a) 没有交换对称性. 在不计及交换对称性时，两粒子的波函数可表为

$$\psi_{k_\alpha k_\beta}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\frac{1}{(2\pi)^3}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_\alpha\cdot\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{k}_\beta\cdot\boldsymbol{r}_2)}, \tag{11}$$

令

$$\begin{aligned}&\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2,\quad \boldsymbol{R}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{r}_2),\\&\boldsymbol{k}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{k}_\alpha-\boldsymbol{k}_\beta),\quad \boldsymbol{K}=\boldsymbol{k}_\alpha+\boldsymbol{k}_\beta,\end{aligned} \tag{12}$$

$\boldsymbol{r},\boldsymbol{R},\hbar\boldsymbol{k}$ 和 $\hbar\boldsymbol{K}$ 分别表示相对坐标，质心坐标，相对动量和总动量，(12)式之逆表示式为

$$\begin{aligned}&\boldsymbol{r}_1=\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r}/2,\quad \boldsymbol{r}_2=\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}/2,\\&\boldsymbol{k}_\alpha=\boldsymbol{K}/2+\boldsymbol{k},\quad \boldsymbol{k}_\beta=\boldsymbol{K}/2-\boldsymbol{k}.\end{aligned} \tag{13}$$

于是式(11)可化为$\sim\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}+\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$. 略去与本题无关的质心运动部分，相对运动部分波函数为

$$\phi_k(\boldsymbol{r})=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{14}$$

这样，在距离一个粒子半径在$(r,r+\mathrm{d}r)$的球壳层中找到另一粒子的几率为

$$4\pi r^2P(r)\mathrm{d}r=r^2\mathrm{d}r\int|\phi_k(\boldsymbol{r})|^2\mathrm{d}\Omega=\frac{4\pi r^2\mathrm{d}r}{(2\pi)^3}, \tag{15}$$

式中 $P(r)$为几率密度. 由上可以看出 $P(r)=1/(2\pi)^3$是常数(与 r 无关).

(b) 交换反对称波函数. 当粒子1$\longleftrightarrow$2交换时，$\boldsymbol{R}$ 不变，$\boldsymbol{r}\to-\boldsymbol{r}$，这样反对称相对运动波函数可表为

$$\begin{aligned}\phi_k^A(\boldsymbol{r})&=\frac{1}{\sqrt{2}}(1-P_{12})\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\\&=\frac{\mathrm{i}\sqrt{2}}{(2\pi)^{3/2}}\sin(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}).\end{aligned} \tag{16}$$

由此可以计算出

$$4\pi r^2 P^A(r)\mathrm{d}r = r^2\mathrm{d}r\int \left|\phi_k^A(r)\right|^2 \mathrm{d}\Omega$$

$$= \frac{2r^2\mathrm{d}r}{(2\pi)^3}\int \sin^2(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\mathrm{d}\Omega$$

$$= \frac{2r^2\mathrm{d}r}{(2\pi)^3}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\sin^2(kr\cos\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta$$

$$= \frac{4\pi r^2\mathrm{d}r}{(2\pi)^3}\left[1-\frac{\sin(2kr)}{2kr}\right],$$

即

$$P^A(r) = \frac{1}{(2\pi)^3}\left[1-\frac{\sin(2kr)}{2kr}\right]. \tag{17}$$

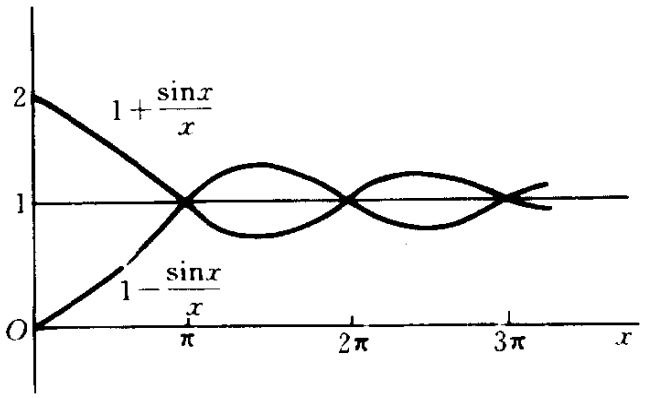


图 5.4

(c) 交换对称波函数. 类似可求出,

$$P^S(r) = \frac{1}{(2\pi)^3}\left[1+\frac{\sin(2kr)}{2kr}\right]. \tag{18}$$

令 $x=2kr$(无量纲),把三种情况下的相对距离的几率分布画于图5.4中. 可以看出,在空间波函数交换对称的情况下,两个粒子靠拢的几率最大,而交换反对称情况下,两个粒子靠近($x\to 0$)的几率趋于零. 但当 $x\to\infty$时,三种情况将无什么区别,$P(r)/(2\pi)^3\to 1$. 此时,波函数的交换对称性的影响逐渐消失. 从这个例子可以看出,全同粒子的相对距离的几率分布与波函数的交换对称性有很

密切的关系，这是一个可以观测的效应.

5.5.3 N 个全同 Fermi 子组成的体系

先考虑三个全同 Fermi 子组成的体系，无相互作用. 设三个粒子处于三个不同的单粒子态 φ_{k_1}，φ_{k_2}和 φ_{k_3}，则反对称波函数可表为

$$\psi^{A}_{k_1k_2k_3}(q_1,q_2,q_3)=\frac{1}{\sqrt{3!}}\begin{vmatrix}\varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) & \varphi_{k_1}(q_3)\\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) & \varphi_{k_2}(q_3)\\ \varphi_{k_3}(q_1) & \varphi_{k_3}(q_2) & \varphi_{k_3}(q_3)\end{vmatrix}$$

$$\begin{aligned}&=\frac{1}{\sqrt{3!}}[\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\varphi_{k_3}(q_3)+\varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_3)\varphi_{k_3}(q_1)\\&\quad+\varphi_{k_1}(q_3)\varphi_{k_2}(q_1)\varphi_{k_3}(q_2)-\varphi_{k_1}(q_3)\varphi_{k_2}(q_2)\varphi_{k_3}(q_1)\\&\quad-\varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_1)\varphi_{k_3}(q_3)-\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_3)\varphi_{k_3}(q_2)]\\&=\mathscr{A}\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\varphi_{k_3}(q_3),\end{aligned}\tag{19}$$

$$\mathscr{A}=\frac{1}{\sqrt{3!}}[I+P_{23}P_{13}+P_{23}P_{12}-P_{13}-P_{12}-P_{23}],$$

称为反对称化算符.

类似可以推广到 N 个全同 Fermi 子组成的体系. 设 N 个 Fermi 子分别处于 $k_1<k_2<\cdots<k_N$ 态下，则反对称波函数可如下构成

$$\psi^{A}_{k_1\cdots k_N}(q_1,\cdots,q_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_1}(q_N)\\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_2}(q_N)\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \varphi_{k_N}(q_1) & \varphi_{k_N}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_N}(q_N)\end{vmatrix}$$

$$=\mathscr{A}\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\cdots\varphi_{k_N}(q_N),$$

$$\mathscr{A}=\frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_P\delta_P P\quad\text{（反对称化算符）},\tag{20}$$

P 代表 N 个粒子的一个置换. N 个粒子分别排列在 N 个单粒子态上，共有 $N!$个排列，所以共有 $N!$个置换（包括恒等变换 I），从标准排列 $\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\cdots\varphi_{k_N}(q_N)$经过置换 P，得到 $P\varphi_{k_1}(q_1)\times$

$\varphi_{k_2}(q_2)\cdots\varphi_{k_N}(q_N)$，共得出 $N!$ 项，即行列式展开后得出的 $N!$ 项. 每一个置换 P 总可以表成若干个对换(两粒子交换)之积. 可以证明，有一半数的置换可以分解成奇数个对换之积，称为奇置换，此时 $\delta_P=-1$；另一半数的置换则可以分解成偶数个对换之积，称为偶置换，此时 $\delta_P=+1$. 式(20)常称为 Slater 行列式，$1/\sqrt{N!}$ 是归一化因子.

5.5.4 N 个全同 Bose 子组成的体系

Bose 子不受 Pauli 原理限制，可以有任意数目的 Bose 子处于相同的单粒子态. 设有 n_i 个 Bose 子处于 k_i 态上($i=1,2,\cdots,N$)，$\sum_{i=1}^{N}n_i=N$，这些 n_i 中，有些可以为0，有些可以大于1. 此时，对称的多体波函数可以表成

$$\sum_P \underbrace{P[\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\varphi_{k_1}(q_{n_1})}_{n_1\uparrow}\cdot\varphi_{k_2}\underbrace{(q_{n_1+1})\cdots\varphi_{k_2}(q_{n_1+n_2})}_{n_2\uparrow}\cdots], \quad (21)$$

这里的 P 是指那些只对处于不同单粒子态上的粒子进行对换而构成的置换，只有这样，式(21)求和中的各项才彼此正交. 这样的置换共有

$$N!/n_1!n_2!\cdots n_N!$$

个. 因此，归一化的对称波函数可表为

$$\psi^S_{n_1\cdots n_N}(q_1,\cdots,q_N)=\sqrt{\frac{\prod_i n_i!}{N!}}\sum_P P[\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\varphi_{k_N}(q_N)]. \quad (22)$$

特例 $N=2$体系. 分 $n_1=n_2=1$和 $n_1=2,n_2=0$两种情况，已在前面讨论过了(见式(8)与(9)).

$N=3$体系，设三个单粒子态分别记为 $\varphi_1,\varphi_2,\varphi_3$.

(a) $n_1=n_2=n_3=1$.

$$\psi^S_{111}(q_1,q_2,q_3)=\frac{1}{\sqrt{3!}}[\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_3)$$

$$
\begin{aligned}
&+\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_1)\\
&+\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_1)\varphi_3(q_2)\\
&+\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_1)\\
&+\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_1)\varphi_3(q_3)\\
&+\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_2)]\\
=&\frac{1}{\sqrt{3!}}[(1+P_{23}P_{13}\\
&+P_{23}P_{12})+(P_{13}+P_{12}+P_{23})]\\
&\cdot\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_3),
\end{aligned}
$$

这种对称态只有一个.

(b) $n_1=2, n_2=1, n_3=0$.

$$
\psi^S_{210}(q_1,q_2,q_3)=\frac{1}{\sqrt{3}}[\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_3)
+\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_2)+\varphi_1(q_3)\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_1)].
$$

这种形式的对称态共有6个.

(c) $n_1=3, n_2=n_3=0$.

$$
\psi^S_{300}(q_1,q_2,q_3)=\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)\varphi_1(q_3).
$$

这种形式的对称态共有3个.

思考题1　设体系有两个粒子,每个粒子可处于三个单粒子态 $\varphi_1,\varphi_2,\varphi_3$ 中的任何一个态.试求体系可能态的数目,分三种情况讨论:(a) 两个全同 Bose 子;(b) 两个全同 Fermi 子;(c)两个不同粒子.

思考题2　设体系由3个粒子组成,每个粒子可能处于3个单粒子态 φ_1,φ_2 和 φ_3 中任何一个态.分析体系的可能态的数目.分三种情况:

(a) 不计及波函数的交换对称性;

(b) 要求波函数对于交换是反对称;

(c) 要求波函数对于交换是对称.

试问:对称态和反对称态的总数=?,与(a)的结果是否相同?对此做出说明.

最后应当指出,全同粒子系的波函数的这种表述方式是比较繁琐的.其根源在于:对于全同粒子进行编号本来就没有意义,完

全是多余的，然而在上述的波函数的表述形式中又不得不先予以编号，以写出波函数的每一项，然后把它们适当地线性叠加起来，以满足交换对称性的要求. 描述全同粒子系的量子态的更方便的理论形式是所谓二次量子化方法①.

习　题

1. 设力学量 A 不显含 t，H 为体系的 Hamilton 量，证明

$$-\hbar\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\overline{A}=\overline{[[A,H],H]}.$$

2. 设力学量 A 不显含 t，证明在束缚定态下

$$\frac{\mathrm{d}\overline{A}}{\mathrm{d}t}=0.$$

3. $D_x(a)=\exp\left\{-a\frac{\partial}{\partial x}\right\}=\exp\{-ia\hat{p}_x/\hbar\}$表示沿 x 方向平移距离 a 的算符. 证明下列形式波函数(Bloch 波函数)

$$\psi(x)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\phi_k(x),\quad \phi_k(x+a)=\phi_k(x),$$

是 $D_x(a)$的本征态，相应本征值为 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ka}$.

4. 设$|m\rangle$表示 l_z 的本征态(本征值为 $m\hbar$). 证明

$$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}l_z\varphi/\hbar}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}l_y\theta/\hbar}|m\rangle$$

是角动量 l 沿空间(θ,φ)方向的分量

$$l_x\sin\theta\cos\varphi+l_y\sin\theta\sin\varphi+l_z\cos\theta$$

的本征态.

5. 设 Hamilton 量 $H=p^2/2\mu+V(r)$，证明下列求和规则

$$\sum_n(E_n-E_m)|x_{nm}|^2=\hbar^2/2\mu,$$

x 是 r 的一个分量，$\sum_n$ 是对一切定态求和，E_n 是相应于 n 态的能量本征值，$H|n\rangle=E_n|n\rangle$.

---

① 参阅曾谨言：《量子力学》，科学出版社，1993年，卷Ⅱ，第三章.

提示：计算$[[H,x],x]$，求$\langle m|[[H,x],x]|m\rangle$.

6. 设$F(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})$为厄米算符，证明在能量表象中的求和规则

$$\sum_n (E_n - E_k)|F_{nk}|^2 = \frac{1}{2}\langle k|[F,[H,F]]|k\rangle.$$

*7. 证明 Schrödinger 方程在 Galileo 变换下的不变性. 即设惯性参照系 K' 以速度 v 相对于惯性参照系 K 运动(沿 x 轴方向)，空间中任何一点在两个参照系中的坐标满足下列关系

$$x = x' + vt', \quad y = y', \quad z = z', \quad t = t',$$

势能在两个参照系中的表示式有下列关系

$$V'(x',t') = V'(x - vt,t) = V(x,t).$$

证明 Schrödinger 方程在 K' 参照系中表为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t'}\psi' = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x'^2} + V'\right)\psi',$$

在 K 参照系中表为

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

其中

$$\psi = \exp\left[\mathrm{i}\left(\frac{mv}{\hbar}x - \frac{mv^2}{2\hbar}t\right)\right]\psi'(x - vt,t).$$

*8. 设体系的含时厄米算符 $\hat{I}^+(t)=\hat{I}(t)$ 满足下式

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{I} = \frac{\partial\hat{I}}{\partial t} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\hat{I},\hat{H}],$$

$\hat{H}$ 为体系的 Hamilton 量，则称 $\hat{I}$ 为含时不变量. 设包含 $\hat{I}$ 在内的一组力学量完全集的共同本征态记为 $|\lambda k,t\rangle$，$\hat{I}|\lambda k,t\rangle=\lambda|\lambda k,t\rangle$，$\lambda$ 为 $\hat{I}$ 的本征值，k 标记简并态. 证明

$$\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}t} = 0.$$

第 6 章　中 心 力 场

6.1　中心力场中粒子运动的一般性质

在自然界中，广泛碰到物体在中心力场中运动的问题. 例如，地球在太阳的万有引力场中运动，电子在原子核的 Coulomb 场中运动等. 无论在经典力学中或在量子力学中，中心力场问题都占有特别重要的地位. Coulomb 场(以及屏蔽 Coulomb 场)在原子结构研究中占有特别重要地位，而各向同性谐振子场、球方势阱以及 Woods-Saxon 势则在原子核结构中占有重要地位. 本节将讨论中心力场中运动的一些共同特点. 在这里，角动量守恒起了重要的作用.

经典力学中，在中心力场 $V(r)$ 中运动的粒子(质量为 μ)，角动量 $\boldsymbol{l}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$ 是守恒量，因为

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{l}&=\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t}\times\boldsymbol{p}+\boldsymbol{r}\times\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\mathrm{d}t}\\&=\frac{1}{\mu}\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{p}+\boldsymbol{r}\times[-\nabla V(r)]\\&=-\boldsymbol{r}\times\frac{\boldsymbol{r}}{r}\frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r}=0.\end{aligned}$$

考虑到 $\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{r}=\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{p}=0$，而 $\boldsymbol{l}$ 又是守恒量，粒子运动必为平面运动，平面的法线方向即 $\boldsymbol{l}$ 的方向.

6.1.1　角动量守恒与径向方程

设质量为 μ 的粒子在中心势 $V(r)$ 中运动，则 Hamilton 量表为

$$H=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}+V(r)=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r). \tag{1}$$

不难证明①,与经典力学中一样,角动量 $\boldsymbol{l}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$ 也是守恒量,即

$$[\boldsymbol{l},H]=0. \tag{2}$$

考虑到 $V(r)$的球对称性特点,采用球坐标系是方便的.利用②

$$\begin{aligned}\boldsymbol{p}^2=-\hbar^2\nabla^2&=-\frac{\hbar^2}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\boldsymbol{l}^2}{r^2}\\&=-\frac{\hbar^2}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{\boldsymbol{l}^2}{r^2},\end{aligned} \tag{3}$$

能量本征方程可表为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{\boldsymbol{l}^2}{2\mu r^2}+V(r)\right]\psi=E\psi, \tag{4}$$

上式左边第二项称为离心势能(centrifugal potential),第一项可称为径向动能算符.

注意,由于 $\boldsymbol{l}$ 的各分量都是守恒量,而各分量不对易,按照5.1.3节的定理,能级一般有简并.考虑到 $\boldsymbol{l}^2$也是守恒量,而且与 $\boldsymbol{l}$ 的每一个分量都对易,因此体系的守恒量完全集可以方便地选为 $(H,\boldsymbol{l}^2,l_z)$,即能量本征方程(4)的解同时也可选为$(\boldsymbol{l}^2,l_z)$的本征态,即

---

① 利用角动量各分量与动量各分量的对易式,容易证明$[\boldsymbol{l},\boldsymbol{p}^2]=0$.又算符 $\boldsymbol{l}$ 只与角变量(θ,φ)有关,所以$[\boldsymbol{l},V(r)]=0$.事实上,$\boldsymbol{l}$ 是三维空间无穷小转动算符,而 $V(r)$与 $\boldsymbol{p}^2=\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{p}$ 均为转动下的标量,所以$[\boldsymbol{l},\boldsymbol{p}^2]=[\boldsymbol{l},V(r)]=0$.

② 可以证明

$$p_r^2=-\hbar^2\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}=-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right),$$

式中

$$p_r=-\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\right),$$

可称为径向动量.注意$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial r}$不是厄米算符,但可证明 $p_r^+=p_r$(厄米算符).

因此 $H=\frac{1}{2\mu}p_r^2+\frac{\boldsymbol{l}^2}{2\mu r^2}$, $\frac{1}{2\mu}p_r^2$ 可称为径向动能算符.

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R_l(r)Y_{lm}(\theta,\varphi),\quad l=0,1,2,\cdots,$$
$$m=l,l-1,\cdots,-l. \tag{5}$$

代入式(4),可得出径向波函数 $R_l(r)$ 满足的方程

$$\left[\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r+\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-V(r))-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l(r)=0, \tag{6}$$

或

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

有时作如下替换是方便的. 令

$$R_l(r)=\chi_l(r)/r, \tag{7}$$

则 $\chi_l(r)$ 满足

$$\chi_l''(r)+\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-V(r))-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi_l(r)=0. \tag{8}$$

不同的中心力场中粒子的定态波函数的差别仅在于径向波函数 $R_l(r)$ 或 $\chi_l(r)$,它们由中心势 $V(r)$ 的性质决定. 径向方程(6)或(8)中不出现磁量子数 m,因此能量本征值 E 与 m 无关,所以能级有 m 简并. 这是容易理解的,因为中心力场具有球对称性,粒子能量显然与 z 轴的指向无关. 但应注意,在一般的中心力场中,粒子能量本征值与角动量量子数 l 有关,而给定 l 下,m 有 $2l+1$ 个可能取值($m=l,l-1,\cdots,-l$),因此中心力场中粒子能级的简并度一般为 $(2l+1)$. 当选用了守恒量完全集 (H,l^2,l_z) 之后,同一个能级的各简并态的标记以及它们之间的正交性就自动得以解决.

注意,对于角动量 $l=0$ 的情况,离心势能消失,(8)式在形式上与一维粒子在势场 $V(x)$ 中的能量本征方程(见3.1节,(3)式)很相似. 但应注意,中心势 $V(r)$ 的定义域是 $r\geqslant 0$,而一维势 $V(x)$ 的定义域一般为 $-\infty<x<+\infty$.

在一定边条件下求解径向方程(6)或(8),即可得出能量本征

值 E. 对于非束缚态，E是连续变化的. 对于束缚态，则 E取分立值. 在求解径向方程时，由于束缚态边条件，将出现径向量子数 n_r，$n_r=0,1,2,\cdots$，代表径向波函数的节点数（节点不包括 $r=0$和∞）. E 依赖于量子数 n_r 和 l，记为 $E_{n_r l}$. 在给定 l 的情况下，随 n_r 增大，$E_{n_r l}$ 也增大，所以 n_r 也可以作为给定 l 的诸能级的编序. 同样，对给定 n_r，随 l 增大（离心势能增大），$E_{n_r l}$也增大. 按原子光谱学的习惯，把

$$l=0,1,2,3,4,5,6,\cdots$$

的态分别记为

$$s,p,d,f,g,h,i,\cdots.$$

6.1.2 径向波函数在 $r\to 0$邻域的渐近行为

以下假定 $V(r)$满足[①]

$$\lim_{r\to 0} r^2 V(r)=0, \tag{9}$$

在此条件下，当 $r\to 0$时，方程(6)渐近地表成

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}R_l(r)+\frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}R_l(r)}{\mathrm{d}r}-\frac{l(l+1)}{r^2}R_l(r)=0. \tag{10}$$

在正则奇点 $r=0$邻域，设 $R_l(r)\sim r^s$，代入式(10)，得

$$s(s+1)-l(l+1)=0, \tag{11}$$

解之，得两个根，$s=l,-(l+1)$，即

$$\text{当 } r\to 0\text{时，}R_l(r)\sim r^l \text{ 或 } r^{-(l+1)}. \tag{12}$$

按照波函数的统计诠释，在任何体积元中找到粒子的几率都应为有限值. 当 $r\to 0$时，若 $R_l(r)\sim 1/r^s$，则要求 $s<3/2$（见2.1.6节）. 因此，当 $l\geqslant 1$时，$R_l(r)\sim r^{-(l+1)}$解必须抛弃. 但 $l=0$时，$R_0(r)\sim 1/r$ 解并不违反此要求. 然而如把 $r=0$点包括在内，$\psi\sim R_0(r)Y_{00}\sim 1/r$

---

① 通常碰到的中心力场均满足此条件. 例如，谐振子势（$V\sim r^2$），线性中心势（$V\sim r$），对数中心势（$V\sim \ln r$），球方势，自由粒子，Coulomb 势（$V\sim 1/r$），Yukawa 势$\left(V\sim\frac{1}{r}\mathrm{e}^{-\alpha r}\right)$，等.

解并不是 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\right]\psi=E\psi \tag{13}$$

的解. 事实上,利用

$$\nabla^2\frac{1}{r}=-4\pi\delta(\boldsymbol{r}) \tag{14}$$

即可证明,如包括 $r=0$ 点在内,$\psi\sim 1/r$ 不满足方程(13),因此,求解径向方程(6)时,$r\to 0$ 处只有 $R_l(r)\sim r^l$ 的解才是物理上可以接受的. 或等价地,要求径向方程(8)的解 $\chi_l(r)=rR_l(r)$ 满足

$$\lim_{r\to 0}\chi(r)=0. \tag{15}$$

6.1.3 两体问题化为单体问题

应当指出,实际碰到的中心力场问题,常常是两体问题. 例如,两个质量分别为 m_1 和 m_2 的粒子,相互作用 $V(|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|)$ 只依赖于相对距离. 这个二粒子体系的能量本征方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2+V(|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|)\right]\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$$

$$=E_{\mathrm{T}}\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2), \tag{16}$$

E_{T} 为体系的总能量. 引进质心坐标 $\boldsymbol{R}$ 和相对坐标 $\boldsymbol{r}$,

$$\boldsymbol{R}=\frac{m_1\boldsymbol{r}_1+m_2\boldsymbol{r}_2}{m_1+m_2}, \tag{17}$$

$$\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2. \tag{18}$$

可以证明

$$\frac{1}{m_1}\nabla_1^2+\frac{1}{m_2}\nabla_2^2=\frac{1}{M}\nabla_R^2+\frac{1}{\mu}\nabla^2, \tag{19}$$

其中

$M=m_1+m_2$, $\mu=m_1m_2/(m_1+m_2)$(约化质量),

$$\nabla_R^2=\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2},$$

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

这样，方程(16)化为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)\right]\Psi=E_T\Psi. \tag{20}$$

此方程可分离变量，令

$$\Psi=\phi(\boldsymbol{R})\psi(\boldsymbol{r}), \tag{21}$$

代入式(20)，得

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\phi(\boldsymbol{R})=E_C\phi(\boldsymbol{R}), \tag{22}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)\right]\psi(r)=E\psi(r),\quad E=E_T-E_C. \tag{23}$$

式(22)描述质心运动，是自由粒子的波动方程. E_C 是质心运动能量，这一部分与体系的内部结构无关. 式(23)描述相对运动，E 是相对运动能量. 可以看出，式(23)与单体波动方程(13)形式上相同，只不过应把 m 理解为约化质量，E 理解为相对运动能量.

6.2 球方势阱

6.2.1 无限深球方势阱

考虑质量为 μ 的粒子在半径为 a 的球形匣子中运动. 这相当于一个无限深球方势阱：

$$V(r)=\begin{cases}0, & r<a;\\ \infty, & r>a.\end{cases} \tag{1}$$

它只存在束缚态.

先考虑 s 态($l=0$). 此时，径向方程(6.1节，(8)式)为

$$\chi_0''(r)+\frac{2\mu}{\hbar^2}[E-V(r)]\chi_0(r)=0, \tag{2}$$

边条件为

$$\chi_0(0)=0, \tag{3a}$$

$$\chi_0(a)=0. \tag{3b}$$

在势阱内($0\leqslant r\leqslant a$),方程(2)化为

$$\chi_0''+k^2\chi_0=0, \tag{4}$$

式中

$$k=\sqrt{2\mu E}/\hbar \quad (E>0). \tag{5}$$

按边条件(3a),方程(4)的解可表为 $\sin kr$ 的形式,再按边条件(3b),则要求 $\sin ka=0$,即

$$ka=(n_r+1)\pi, \quad n_r=0,1,2,\cdots. \tag{6}$$

利用式(5),可得出粒子的能量本征值为

$$E=E_{n_r0}=\frac{\pi^2\hbar^2(n_r+1)^2}{2\mu a^2}, \quad n_r=0,1,2,\cdots, \tag{7}$$

相应的归一化波函数可表为

$$\chi_{n_r0}(r)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{(n_r+1)\pi r}{a}, \quad 0\leqslant r\leqslant a, \tag{8}$$

$$\int_0^a[\chi_{n_r0}(r)]^2\mathrm{d}r=1. \tag{9}$$

其次考虑 $l\neq0$情况. 此时,径向方程可表为(6.1节,(6)式)

$$R_l(r)''+\frac{2}{r}R_l(r)'+\left[k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l(r)=0$$

$$(0\leqslant r<a), \tag{10}$$

边条件为

$$R_l(a)=0. \tag{11}$$

引进无量纲变量 $\rho=kr$,则式(10)化为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2}R_l+\frac{2}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}R_l+\left[1-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R_l=0, \tag{12}$$

此即球 Bessel 方程①,其解可取为球 Bessel 函数 $j_l(\rho)$与球 Neumann 函数 $n_l(\rho)$. 它们在 $\rho\to 0$时的渐近行为是

$$\begin{aligned} j_l(\rho)&\longrightarrow \rho^l/(2l+1)!!,\\ n_l(\rho)&\longrightarrow -(2l-1)!!\rho^{-(l+1)}, \end{aligned} \tag{13}$$

而按6.1.2节的讨论,如把 $\rho=0$点包括在内,$n_l(\rho)$解是物理上不能接受的. 因此,在球方势阱内的解应取

$$R_l(r)\sim j_l(kr), \tag{14}$$

k 由边条件(11)确定,即

$$j_l(ka)=0. \tag{15}$$

当 a 取有限值时,k 只能取一系列分立值. 令 $j_l(x)=0$的根依次记为 $x_{n_r l}$,$n_r=0,1,2,\cdots$,则粒子的能量本征值表为

$$E_{n_r l}=\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}x_{n_r l}^2,\quad n_r=0,1,2,\cdots, \tag{16}$$

较低的几个根 $x_{n_r l}$见表6.1. 较低的一些能级见图6.1.

表6.1 $x_{n_r l}$值

l \ n_r	0	1	2	3
0	π	2π	3π	4π
1	4.493	7.725	10.904	14.066
2	5.764	9.095	12.323	
3	6.988	10.417	13.698	

① 令 $R_l=u(\rho)/\sqrt{\rho}$,则 $u(\rho)$满足下列方程

$$u''+\frac{1}{\rho}u'+\left[1-\frac{(l+1/2)^2}{\rho^2}\right]u=0,$$

这是阶为半奇数 $l+1/2$的 Bessel 方程. 它的两个线性独立解可取为 $J_{l+1/2}(\rho)$与 $J_{-l-1/2}(\rho)$. 定义球 Bessel 函数和球 Neumann 函数

$$j_l(\rho)=\sqrt{\frac{\pi}{2\rho}}J_{l+1/2}(\rho),\quad n_l(\rho)=(-)^{l+1}\sqrt{\frac{\pi}{2\rho}}J_{-l-1/2}(\rho),$$

则方程(12)的解可取为 $R_l\sim j_l(\rho), n_l(\rho)$.

与 $E_{n_r l}$ 相应的径向本征函数表为

$$\begin{cases} R_{n_r l}(r)=C_{n_r l}\mathrm{j}_l(k_{n_r l}r), \\ C_{n_r l}=\left[-\dfrac{2}{a^3}/\mathrm{j}_{l-1}(k_{n_r l}a)\mathrm{j}_{l+1}(R_{n_r l}a)\right]^{1/2}, \\ \int_0^a R_{n_r l}(r)R_{n_r' l}(r)r^2\mathrm{d}r=\delta_{n_r n_r'}, \end{cases} \tag{17}$$

$$k_{n_r l}=\frac{1}{a}x_{n_r l}.$$

当 $a\to\infty$ 时，这相当于对粒子的运动无任何限制，即为自由粒子. 考虑到 $\rho\to\infty$ 时 $\mathrm{j}_l(\rho)\to 0$，边条件(15)自动满足，所以 k(或 E)将不再受到限制，即能量连续变化. 此时，(17)式中归一化常数趋于0，这反映波函数不能归一化(连续谱的本征态是不能归一化的). 通常选择如下径向波函数，它们“归一化”到 δ 函数，

$$\begin{aligned} &R_{kl}(r)=\sqrt{\frac{2}{\pi}}k\mathrm{j}_l(kr), \\ &\int_0^\infty R_{kl}(r)R_{k'l}(r)r^2\mathrm{d}r=\delta(k-k'). \end{aligned} \tag{18}$$

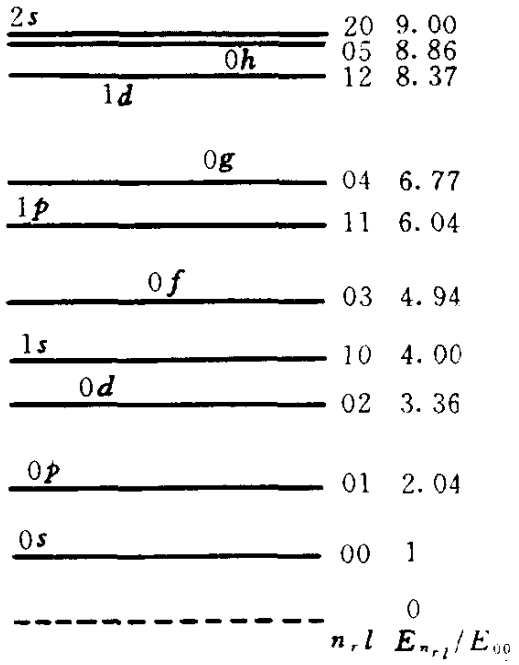


图 6.1

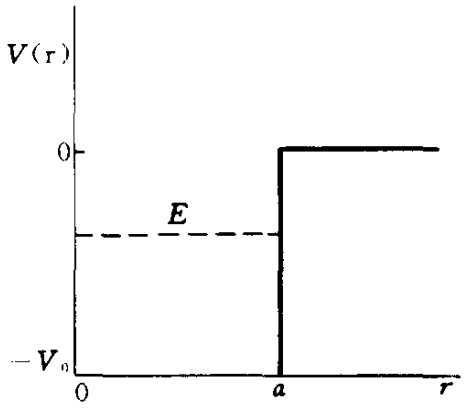


图 6.2

* 6.2.2 有限深球方势阱

有限深球方势阱取为(图6.2)

$$V(r)=\begin{cases}-V_0, & r<a \quad (V_0>0);\\ 0, & r>a.\end{cases} \tag{19}$$

它既可能存在束缚态($-V_0<E<0$),也可能存在非束缚态($E>0$).先考虑束缚态情况.令

$$k=\sqrt{2\mu(E+V_0)}/\hbar, \quad k'=\sqrt{-2\mu E}/\hbar, \tag{20}$$

则径向方程为

$$\begin{cases}R_l(r)''+\dfrac{2}{r}R_l(r)'+\left[k^2-\dfrac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l(r)=0 \quad (r<a),\\ R_l(r)''+\dfrac{2}{r}R_l(r)'+\left[(\mathrm{i}k')^2-\dfrac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l(r)=0 \quad (r<a),\end{cases} \tag{21}$$

即球 Bessel 方程.在 $r<a$ 区域中,物理上允许的解只能取

$$R_l(r)=A_{kl}\mathrm{j}_l(kr), \tag{22}$$

A_{kl}为归一化常数.在 $r>a$ 区域,满足束缚态边条件的解只能取虚宗量 Hankel 函数 $\mathrm{h}_l(\mathrm{i}k'r)$,

$$R_l(r)=B_{k'l}\mathrm{h}_l(\mathrm{i}k'r), \tag{23}$$

$B_{k'l}$为归一化常数.根据在 $r=a$ 处波函数及其导数连续的条件以及归一化条件,可以求出能量本征值 E(即 k 与 k',见式(20))以及 A_{kl}和 $B_{k'l}$.如只对能谱感兴趣,则可以用$(\ln R_l)'$在 $r=a$ 点连续的条件来确定能量本征值 E.

以 $l=0$ 为例.利用 $\mathrm{j}_0(\rho)=\dfrac{1}{\rho}\sin\rho$, $\mathrm{h}_0(\rho)=-\dfrac{\mathrm{i}}{\rho}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\rho}$,按照$(\ln rR_0)'$在 $r=a$ 点连续的条件可求出

$$k\cot ka=-k', \tag{24}$$

这与半壁无限高势垒的一维方势阱的结果完全相同.(见第3章习题10).可以用图解法近似求超越代数方程(24)的根.可以证明,至

少有一个根(一条束缚能级)的条件为

$$V_0a^2\geqslant\frac{\pi^2\hbar^2}{8\mu}. \tag{25}$$

6.3 氢 原 子

量子力学发展史上,最突出的成就之一是对氢原子光谱和化学元素周期律给予了相当满意的说明. 氢原子是最简单的原子,其 Schrödinger 方程可以严格求解. 下面将给出其解析解,并根据所得出的能级和能量本征函数,对氢原子光谱线的规律及一些重要性质给予定量说明. 氢原子理论还是了解复杂原子及分子结构的基础.

氢原子的原子核是一个质子,荷电 $+e$. 它与电子的 Coulomb 吸引能表为(取无穷远为势能零点)

$$V(r)=-e^2/r. \tag{1}$$

按 6.1 节(8)式,具有一定角动量的氢原子的径向波函数 $\chi_l(r)=rR_l(r)$ 满足下列方程

$$\chi_l''(r)+\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi_l(r)=0, \tag{2}$$

及边条件

$$\chi_l(0)=0. \tag{3}$$

式中 μ 为电子的约化质量,$\mu=m_e/(1+m_e/m_p)$,m_e 和 m_p 分别为电子和质子的质量. 以下采用自然单位①,即在计算过程中令 $\hbar=e=\mu=1$,而在计算所得的最后结果中按各物理量的量纲添上相应的单位. 在自然单位下,方程(2)化为

---

① 即原子单位,长度单位是 $a=\hbar^2/\mu e^2=0.529\times10^{-10}$ m,能量单位是 $\mu e^4/\hbar^2=27.21$ eV.

$$\chi_l''(r)+\left[2E+\frac{2}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi_l(r)=0, \tag{4}$$

$r=0,\infty$是微分方程的两个奇点.

按6.1.2节的讨论,径向方程(4)的解在$r=0$邻域的渐近行为是$\chi_l(r)=rR_l(r)\sim r^{l+1},r^{-l}$.但后一解不满足物理上的要求,所以,当$r\sim 0$时,只能取

$$\chi_l(r)\sim r^{l+1}. \tag{5}$$

其次,讨论解在$r\to\infty$的渐近行为.以下限于讨论束缚态($E<0$).当$r\to\infty$时,方程(4)化为

$$\chi_l''(r)+2E\chi_l(r)=0 \quad (E<0),$$

所以$\chi_l(r)\sim e^{\pm\beta r}$,其中

$$\beta=\sqrt{-2E}, \tag{6}$$

但$e^{\beta r}$不满足束缚态边条件.所以,当$r\to\infty$时,只能取

$$\chi_l(r)\sim e^{-\beta r}. \tag{7}$$

因此,可以令方程(4)的解表成

$$\chi_l(r)=r^{l+1}e^{-\beta r}u(r), \tag{8}$$

代入式(4),经过计算,可得

$$ru''+[2(l+1)-2\beta r]u'-2[(l+1)\beta-1]u=0. \tag{9}$$

再令

$$\xi=2\beta r, \tag{10}$$

则得

$$\xi\frac{d^2}{d\xi^2}u+[2(l+1)-\xi]\frac{d}{d\xi}u$$

$$-\left[(l+1)-\frac{1}{\beta}\right]u=0. \tag{11}$$

这个方程属于合流超几何方程(见附录A5),其形式为

$$\xi\frac{d^2}{d\xi^2}u+(\gamma-\xi)\frac{d}{d\xi}u-\alpha u=0, \tag{12}$$

其中参数

$$\gamma=2(l+1)\geqslant 2\ (\text{正整数}),\tag{13}$$

$$\alpha=l+1-\frac{1}{\beta}.\tag{14}$$

方程(12)在$\xi=0$邻域有界的解为合流超几何函数$F(\alpha,\gamma,\xi)$,

$$F(\alpha,\gamma,\xi)=1+\frac{\alpha}{\gamma}\xi+\frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{\xi^2}{2}+\frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)}{\gamma(\gamma+1)(\gamma+2)}\frac{\xi^3}{3!}+\cdots\tag{15}$$

可以证明,在$\xi\to\infty$时,无穷级数解$F(\alpha,\gamma,\xi)\sim e^{\xi}$. 这样的解代入式(8),不满足束缚态边条件. 因此,对于束缚态,必须要求解$F(\alpha,\gamma,\xi)$中断为一个多项式. 从式(15)容易看出,只有$\alpha=0$或负整数时,可满足此要求. 所以

$$\alpha=l+1-\frac{1}{\beta}=-n_r,\quad n_r=0,1,2,\cdots.\tag{16}$$

令

$$n=n_r+l+1,\quad n=1,2,3,\cdots,\tag{17}$$

则$\beta=1/n$. 利用式(6),得

$$E=-\frac{1}{2}\beta^2=-\frac{1}{2n^2},\tag{18}$$

添上能量的自然单位$(\mu e^4/\hbar^2)$,即得出氢原子的能量本征值

$$E=E_n=-\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}=-\frac{e^2}{2a}\frac{1}{n^2},\quad n=1,2,3,\cdots,\tag{19}$$

$$a=\hbar^2/\mu e^2\quad(\text{Bohr 半径}),\tag{20}$$

此即著名的 Bohr 氢原子能级公式,n 称为主量子数.

与E_n相应的径向波函数$R_l(r)=\chi_l(r)/r$可表为

$$R_{nl}\sim\xi^l e^{-\xi/2}F(-n_r,2l+2,\xi),$$

其中$\xi=2\beta r=2r/na$(已添上长度自然单位a). 归一化的径向波函数为

$$\begin{cases} R_{nl}(r)=N_{nl}\mathrm{e}^{-\xi/2}\xi^{l}\mathrm{F}(-n+l+1,2l+2,\xi),\xi=\dfrac{2r}{na}, \\ N_{nl}=\dfrac{2}{a^{3/2}n^{2}(2l+1)!}\sqrt{\dfrac{(n+l)!}{(n-l-1)!}}, \\ \displaystyle\int_{0}^{\infty}[R_{nl}(r)]^{2}r^{2}\mathrm{d}r=1. \end{cases} \tag{21}$$

氢原子的束缚态能量本征函数为

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi), \tag{22}$$

最低的几条能级的径向波函数是：

$$\begin{aligned} n=1,\ & R_{10}=\frac{2}{a^{3/2}}\mathrm{e}^{-r/a}, \\ n=2,\ & R_{20}=\frac{1}{\sqrt{2}\,a^{3/2}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\mathrm{e}^{-r/2a}, \\ & R_{21}=\frac{1}{2\sqrt{6}\,a^{3/2}}\frac{r}{a}\mathrm{e}^{-r/2a}, \\ n=3,\ & R_{30}=\frac{2}{3\sqrt{3}\,a^{3/2}}\left[1-\frac{2r}{3a}+\frac{2}{27}\left(\frac{r}{a}\right)^{2}\right]\mathrm{e}^{-r/3a}, \\ & R_{31}=\frac{8}{27\sqrt{6}\,a^{3/2}}\frac{r}{a}\left(1-\frac{r}{6a}\right)\mathrm{e}^{-r/3a}, \\ & R_{32}=\frac{4}{81\sqrt{30a^{3/2}}}\left(\frac{r}{a}\right)^{2}\mathrm{e}^{-r/3a}. \end{aligned} \tag{23}$$

氢原子的能级分布如图6.3.可以看出，第一条能级掉得很低，这和Coulomb吸引势在$r=0$点是奇点($V\to-\infty$)有密切关系.处于基态($n=1,l=m=0$)的电子的能量为$E_1=-e^2/2a=-13.6\,\mathrm{eV}$，即氢原子的离化能为13.6 eV.随$n$增大，能级愈来愈密，在$E\lesssim0$邻域，有无限多条分立能级密集.当$E\geqslant0$后，则过渡到连续区(游离态).

讨论：

1. 能级简并度

对于给定能级E_n(即给定主量子数n)，按(17)，$l=n-n_r-1$，

$$l=0,1,2,\cdots,n-1, \tag{24}$$

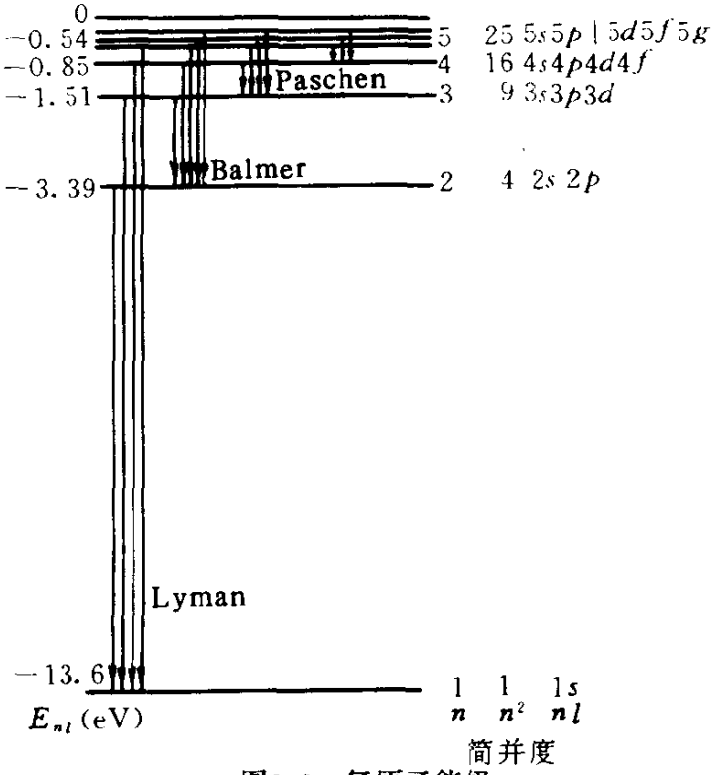


图6.3 氢原子能级

相应有

$$n_r=n-1,n-2,n-3,\cdots,0.$$

而对给定角量子数 l，磁量子数可以取$(2l+1)$个可能值

$$m=l,l-1,\cdots,-l+1,-l, \tag{25}$$

因此，属于 E_n 能级共有量子态 ψ_{nlm}的数目为

$$f_n=\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2, \tag{26}$$

此即 E_n 能级的简并度. 它比一般中心力场中能级 $E_{n_r l}$的简并度$(2l+1)$高(见6.1.1节). 从前面的计算来看，一般中心力场(例如球方势阱)中粒子能级 $E_{n_r l}$，依赖于量子数 n_r 和 l. 但在 Coulomb 场中，能量 E_n 只依赖于 n，它是 n_r 和 l 的一种特定的组合，即 $n=n_r+l+1$. 对于给定的能级 E_n，角动量 l 可以取0,1,…,$(n-1)$，此

即 l 简并. 这比一般中心力场中粒子能级(只有 m 简并)的简并度要高. 从径向方程的求解可以看出,这是 $V(r)\propto 1/r$ 所导致的. 从物理上讲,这是 Coulomb 场具有比一般中心力场的几何对称性 SO_3(三维空间旋转不变性)更高的动力学对称性 SO_4 的表现[①]. 可以证明[②],n 维氢原子具有动力学对称性 SO_{n+1}.

* 在经典力学中,中心力场中粒子的运动是一个平面运动. 平面的法线方向即角动量 $\boldsymbol{l}$(守恒量)的方向. 但一般说来,粒子在运动平面中的轨道是不闭合的. 但可以证明(Bertrand 定理)[③]:只当中心力为平方反比力或Hooke力时,束缚粒子的轨道才是闭合的(一般为椭圆). 对于平方反比力,可以证明,除能量和角动量 $\boldsymbol{l}$ 外,还存在另外的守恒量,即 Runge-Lenz 矢量[④],$\boldsymbol{R}=\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l}-\boldsymbol{r}/r$(取自然单位). 它处于运动平面内. $\boldsymbol{R}$ 的方向即椭圆长轴方向,其值即椭圆偏心率. 对于 Hooke 力(各向同性谐振子),也存在另外的守恒量. 这些都与力场的动力学对称性有关. 与此密切相关,在量子力学中,可以证明,只当中心力场是 Coulomb 势或各向同性谐振子势时,径向 Schrödinger 方程才可以因式分解[⑤],而且相邻能级间存在四类升降算符(参阅9.1节).

2. 径向位置几率分布

按照波函数的统计诠释,在定态 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ 之下,在 $(r,r+\mathrm{d}r)$ 球壳中(不管方向如何)找到电子的几率为

$$r^2\mathrm{d}r\int\mathrm{d}\Omega\,|\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)|^2=[R_{nl}(r)]^2r^2\mathrm{d}r=[\chi_{nl}(r)]^2\mathrm{d}r,\quad(27)$$

① W. Pauli, Z. *phys.* **36**(1926), 336.

② 钱裕昆,曾谨言:《中国科学》,**23**(1993),63.

③ 参阅 H. Goldstein, Classical Mechanics, 2nd ed. (Addison-Wesley, 1980),附录 A.

④ C. Runge, Vektoranalysis, vol. 1(Hirzel, Leipzig, 1919), p. 70. W. Lenz, *Z. Phys.* **24**(1924), 197.

⑤ Y. F. Liu, Y. A. Lei and J. Y. Zeng, *phys. lett.* **A231**(1997)9;刘宇峰,曾谨言:《物理学报》**46**(1997),417,423,428;《中国科学》(A),**27**(1997),745.

较低的几条能级上的电子的径向位置几率分布曲线$|\chi_{nl}|^2$，见图6.4. 可以看出，χ_{nl}的节点数(不包括$r=0,\infty$点)为$n_r=n-l-1$. 其中$n_r=0,(l=n-1)$的态，称为“圆轨道”(图6.4中所示$1s,2p,3d$轨道)，它们无节点. 可以证明曲线$|\chi_{n,n-1}(r)|^2$的极大值所在的位置为

$$r_n=n^2a,\quad n=1,2,3,\cdots,$$

r_n称为最可几半径. 例如基态，$|\chi_{10}|^2=\frac{4}{a^3}r^2e^{-2r/a}$，可以由$\frac{d}{dr}\ln|\chi_{10}(r)|^2=0$，给出$r_1=a$(Bohr 半径). 我们注意到，尽管在量子力学中电子并无严格的轨道概念而只能给出位置分布几率，但对于基态氢原子，量子力学给出的最可几半径与 Bohr 早期量子论给出的半径a相同.

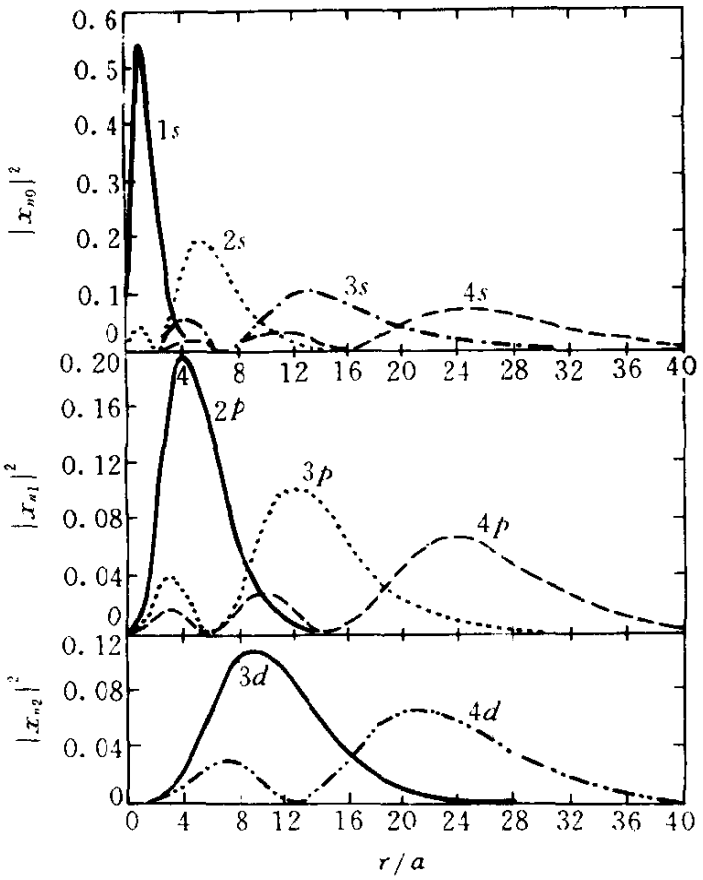


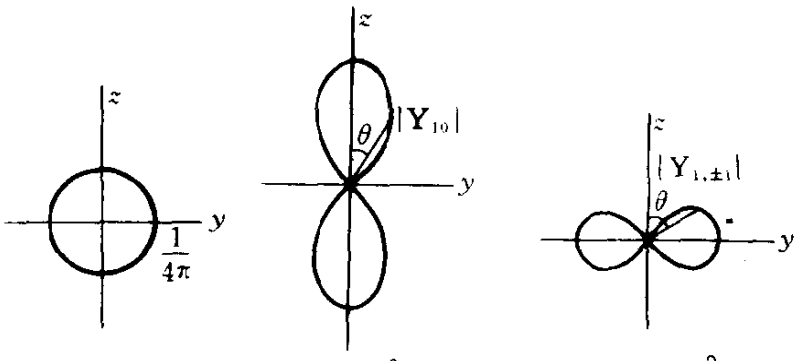
图6.4　电子的径向几率分布

3. 几率密度分布随角度的变化

与上类似，在 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ 态下，在 (θ,φ) 方向的立体角 $d\Omega$ 中（不管径向位置）找到电子的几率为

$$|Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 d\Omega \propto |P_l^m(\cos\theta)|^2 d\Omega, \tag{28}$$

它与 φ 角无关，即对绕 z 轴旋转是对称的. 这是因为 ψ_{nlm} 是 l_z 的本征态的缘故. 因此，可以用通过 z 轴的任何一个平面上的曲线来描述几率密度随 θ 角的变化. 例如图6.5所示是 s 轨道和 p 轨道的角分布曲线. 在三维空间中的分布曲面，只需将此曲线绕 z 轴旋转一周即可得出. 可以看出，s 轨道的角分布是球对称的，而 p 轨道的角分布则呈“哑铃”状.



$|Y_{00}|^2=\frac{1}{4\pi}$　　$|Y_{10}|^2=\frac{3}{4\pi}\cos^2\theta$　　$|Y_{1,\pm1}|^2=\frac{3}{8\pi}\sin^2\theta$

（s 电子）　　（p 电子）

图 6.5

4. 电流分布与磁矩

在定态 ψ_{nlm} 下，从统计意义上说，电子的电流密度由下式给出（电子荷电 $-e$）

$$j=\frac{ie\hbar}{2\mu}(\psi_{nlm}^*\nabla\psi_{nlm}-\psi_{nlm}\nabla\psi_{nlm}^*), \tag{29}$$

利用球坐标系中梯度的表示式

$$\nabla = e_r \frac{\partial}{\partial r} + e_\theta \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} + e_\varphi \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi},$$

容易求出 j 的各分量. 由于 ψ_{nlm} 的径向波函数 $R_{nl}(r)$ 及 θ 部分波函数 $P_l^m(\cos\theta)$ 都是实函数，由式(29)可看出，$j_r = j_\theta = 0$，但

$$\begin{aligned} j_\varphi &= \frac{ie\hbar}{2\mu}\frac{1}{r\sin\theta}\left(\psi^*_{nlm}\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi_{nlm} - \psi_{nlm}\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi^*_{nlm}\right) \\ &= \frac{ie\hbar}{2\mu}\frac{1}{r\sin\theta}2im|\psi_{nlm}|^2 \\ &= -\frac{e\hbar m}{\mu}\frac{1}{r\sin\theta}|\psi_{nlm}|^2, \end{aligned}$$

j_φ 是绕 z 轴的环电流密度(图6.6). 所以通过截面 $d\sigma$ 的电流元为 $dI = j_\varphi d\sigma$，它对磁矩的贡献为 SdI/c，$S = \pi(r\sin\theta)^2$ 是绕 z 轴的环的面积. 因此总的磁矩(沿 z 轴方向)为

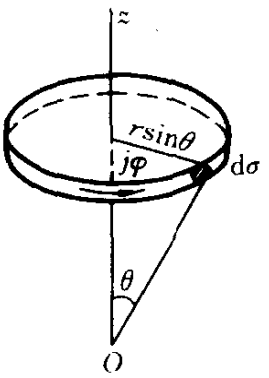


图 6.6

$$\begin{aligned} M_z &= \frac{1}{c}\int SdI = \frac{1}{c}\int \pi r^2\sin^2\theta \cdot j_\varphi d\sigma \\ &= -\frac{e\hbar m}{2\mu c}\int |\psi_{nlm}|^2 2\pi r\sin\theta d\sigma \\ &= -\frac{e\hbar m}{2\mu c}\int |\psi_{nlm}|^2 d\tau, \end{aligned}$$

其中 $d\tau = 2\pi r\sin\theta d\sigma$ 是细环的体积元，利用归一化条件，得

$$M_z = -\frac{e\hbar m}{2\mu c} = -\mu_B m, \tag{30}$$

其中

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2\mu c} \tag{31}$$

称为 Bohr 磁子. 由式(30)看出，磁矩与量子数 m 有关，这就是把 m 称为磁量子数的理由. 显然，对于 s 态($l=0$)，磁矩为零，这是由于电流为零的缘故. 此外，按式(30)，

$$\frac{M_z}{m\hbar} = -\frac{e}{2\mu c}, \tag{32}$$

$m\hbar$是轨道角动量的 z 分量. 上式比值称为回转磁比值，或称 g 因子. 取 $e/2\mu c$ 为单位，则 g 因子为 -1.

5. 类氢离子

以上结果对于类氢离子(He^+, Li^{++}, Be^{+++}等)也都适用. 只需把核电荷 $+e$ 换为 $+Ze$(Z 是核所带正电荷数)，而 μ 换为相应的约化质量即可. 特别是类氢离子的能级公式为

$$E_n=-\frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2},\quad n=1,2,3,\cdots, \tag{33}$$

这里应该提到历史上一个重要事件，即所谓 Pickering 线系的理论解释. E. C. Pickering 于1896年发现船舯座 ζ 星的可见光谱中有一个线系与氢原子光谱的 Balmer 线系很相似，它们具有相同的高频极限. 这个线系称为 Pickering 线系. 后来 Fowler 在氢和氦的混合气体中也观测到了此线系. 如要把此线系归入氢原子光谱，则会出现分数量子数. Bohr 提出把它解释为 He^+ 离子的光谱线. 这样，按式(33)，He^+($Z=2$)从 $E_n\to E_m$($n>m$)发出的光的波数为

$$\tilde{\nu}_{mn}=\frac{E_n-E_m}{hc}=4R\left(\frac{1}{m^2}-\frac{1}{n^2}\right), \tag{34}$$

$$R=\frac{2\pi^2\mu e^4}{h^3 c}\quad (\text{Rydberg 常数}). \tag{35}$$

对于 $m=4$($n=5,6,7,\cdots$)，

$$\tilde{\nu}_{4n}=R\left(\frac{1}{4}-\frac{4}{n^2}\right)\xrightarrow{n\to\infty}R/4,$$

而氢原子光谱的 Balmer 线系，$m=2$($n=3,4,5,\cdots$)，波数为

$$\tilde{\nu}_{2n}=R\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right)\xrightarrow{n\to\infty}R/4.$$

考虑到 H 原子与 He^+ 离子的核质量不同，约化质量 μ 以及 Rydberg 常数 R 也略异，所以两个线系的极限有微小的差异.

Bohr 的看法很快在 Evans 的实验中被证实. 对此，Einstein 给予了很高的评价.

6.4 三维各向同性谐振子

考虑质量为 μ 的粒子在三维各向同性谐振子势 $V(r)$ 中运动，

$$V(r)=\frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2, \tag{1}$$

ω 是刻画势阱强度的参量. 按6.1节式(6)，径向方程为

$$R_l(r)''+\frac{2}{r}R_l(r)'+\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E-\frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l(r)=0, \tag{2}$$

仍采用自然单位[①]，令 $\hbar=\mu=\omega=1$，方程(2)化为

$$R_l(r)''+\frac{2}{r}R_l(r)'+\left[2E-r^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l(r)=0, \tag{3}$$

$r=0,\infty$ 是微分方程的奇点. 按6.1.2节的分析，在 $r=0$ 邻域，物理上可接受的径向波函数的渐近行为

$$\text{当 } r\to 0\text{时}, \quad R_l(r)\sim r^l, \tag{4}$$

当 $r\to\infty$ 时，方程(3)化为

$$R_l(r)''-r^2R_l(r)=0.$$

不难看出[②]，当 $r\to\infty$ 时，$R_l(r)\sim e^{\pm r^2/2}$，但 $e^{r^2/2}$ 不满足束缚态条件，弃之. 所以

$$\text{当 } r\to\infty\text{时}, \quad R_l(r)\sim e^{-r^2/2}, \tag{5}$$

因此方程(3)的解可表为

$$R_l(r)=r^l e^{-r^2/2}u(r), \tag{6}$$

代入式(3)，可得

---

① 长度，能量，动量和时间的特征量分别为 $\sqrt{\hbar/\mu\omega}$，$\hbar\omega$，$\sqrt{\mu\hbar\omega}$，和 ω^{-1}.

② $R_l(r)\sim e^{\pm r^2/2}$，$R_l'(r)\sim\pm re^{\pm r^2/2}$，$R_l''(r)\sim r^2e^{\pm r^2/2}\pm e^{\pm r^2/2}\approx r^2e^{\pm r^2/2}$（因为 $r\to\infty$），所以 $R_l(r)''-r^2R_l(r)=0$.

$$u''+\frac{2}{r}(l+1-r^2)u'+[2E-(2l+3)]u=0. \tag{7}$$

令 $\xi=r^2$，上式化为

$$\xi\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}u+\left[\left(l+\frac{3}{2}\right)-\xi\right]\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}u$$
$$+\left[\frac{E}{2}-\frac{l+3/2}{2}\right]u=0, \tag{8}$$

这正是合流超几何方程，相应的参数为

$$\alpha=\frac{1}{2}(l+3/2-E),\quad \gamma=l+3/2\quad(\neq\text{整数}). \tag{9}$$

方程(8)有两个解，$u_1\sim\mathrm{F}(\alpha,\gamma,\xi)$，$u_2\sim\xi^{1-\gamma}\mathrm{F}(\alpha-\gamma+1,2-\gamma,\xi)$. 由于 $\xi^{1-\gamma}\sim r^{-2l-1}$，按6.1.2节的分析，$u_2$是物理上不能接受的. 因此方程(8)的解只能取

$$u\sim\mathrm{F}(\alpha,\gamma,\xi)=\mathrm{F}((l+3/2-E)/2,l+3/2,\xi). \tag{10}$$

但可以证明，当 $\xi\to\infty$时，$\mathrm{F}(\alpha,\gamma,\xi)\sim\mathrm{e}^{\xi}$. 这样的无穷级数解代入式(6)，所得径向波函数不满足束缚态边条件. 因此，必须要求无穷级数解中断为一个多项式. 这就要求

$$\alpha=(l+3/2-E)/2=-n,\quad n_r=0,1,2,\cdots, \tag{11}$$

而这就是要求 $E=(2n_r+l+3/2)$，添上能量自然单位，得

$$E=(2n_r+l+3/2)\hbar\omega,\quad n_r,l=0,1,2,\cdots. \tag{12}$$

令

$$N=2n_r+l, \tag{13}$$

则

$$E=E_N=(N+3/2)\hbar\omega,\quad N=0,1,2,\cdots; \tag{14}$$

此即三维各向同性谐振子的能量本征值. 与之相应的径向波函数(添上长度自然单位 $\alpha^{-1}=\sqrt{\hbar/\mu\omega}$)为

$$R_{n_r l}(r)\sim r^l\mathrm{e}^{-\alpha^2r^2/2}\mathrm{F}(-n_r,l+3/2,\alpha^2r^2),$$

经归一化后，表为

$$R_{n_r l}(r)=\alpha^{3/2}\left[\frac{2^{l+2-n_r}(2l+2n_r+1)!!}{\sqrt{\pi}\,n_r!\,[(2l+1)!!]^2}\right]^{1/2}$$
$$\times(\alpha r)^l e^{-\alpha^2 r^2/2}F(-n_r,l+3/2,\alpha^2 r^2), \tag{15}$$
$$\int_0^\infty [R_{n_r l}(r)]^2 r^2 dr=1, \tag{16}$$

n_r 表示径向波函数的节点数(不包括 $r=0,\infty$ 点). $n_r=0,1$ 的径向波函数分别为

$$\begin{cases} R_{0l}=\alpha^{3/2}\left[\dfrac{2^{l+2}}{\sqrt{\pi}\,(2l+1)!!}\right]^{1/2}(\alpha r)^l e^{-\alpha^2 r^2/2}, \\ R_{1l}=\alpha^{3/2}\left[\dfrac{2^{l+3}}{\sqrt{\pi}\,(2l+3)!!}\right]^{1/2}(\alpha r)^l e^{-\alpha^2 r^2/2}[(l+3/2)-\alpha^2 r^2]. \end{cases}$$

讨论：

1. 能级简并度

与一维谐振子相同，三维各向同性谐振子的能级也是均匀分布的(图6.7)，相邻两能级的间距为 $\hbar\omega$. 但与一维谐振子不同，三维(和二维)各向同性谐振子的能级一般是简并的. 这表现在能量本征值只依赖于 n_r 和 l 的特殊组合 $N=2n_r+l$，它是 $V(r)\propto r^2$ 这种特殊的中心力场带来的. 对于给定能级 E_N，

$$l=N-2n_r=N,N-2,N-4,\cdots,1(N\text{ 奇})\text{或}0(N\text{ 偶}),$$
$$n_r=0,\quad 1,\quad 2,\quad \cdots,\quad \frac{N-1}{2}\quad \text{或}\quad \frac{N}{2}. \tag{17}$$

由此可以证明，E_N 能级的简并度为

$$f_N=\frac{1}{2}(N+1)(N+2). \tag{18}$$

例如，$N=$偶数情况，(对 $N=$奇数，证明类似)

$$f_N=\sum_{l=0,2,\cdots,N}(2l+1)=\frac{1}{2}(N+1)(N+2).$$

可以看出，它高于一般中心力场中的能级简并度. 这是由于三维各向同性谐振子场具有比几何对称性(SO_3)更高的动力学对称性 SU_3 的缘故.

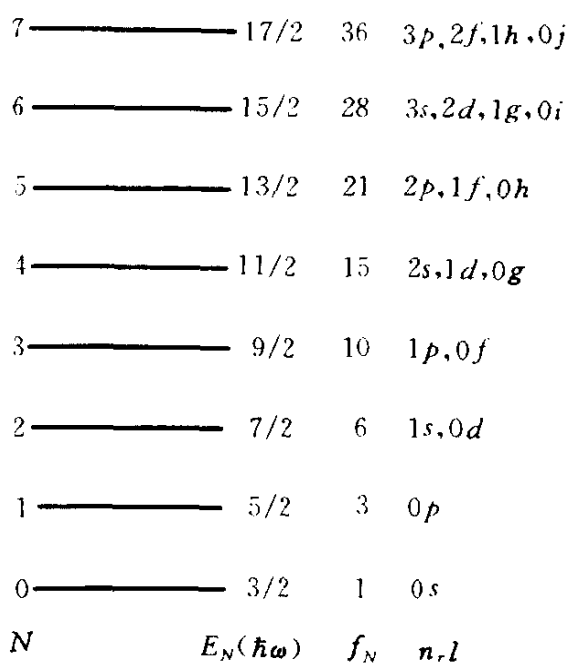


图 6.7

2. 直角坐标系中求解

如采用直角坐标系，利用 $r^2=x^2+y^2+z^2$，三维各向同性谐振子可以分解成三个彼此独立的(ω 相同的)一维谐振子，即

$$H=H_x+H_y+H_z \tag{19}$$

$$H_x=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2,$$

$$H_y=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2y^2,$$

$$H_z=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial z^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2z^2.$$

它的本征函数可以分离变量，这相当于选择(H_x, H_y, H_z)为守恒量完全集，它们的共同本征态为

$$\phi_{n_xn_yn_z}(x,y,z)=\psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y)\psi_{n_z}(z),\quad n_x,n_y,n_z=0,1,2,\cdots, \tag{20}$$

即三个一维谐振子能量本征态之积. 相应的能量本征值为

$$E_{n_xn_yn_z}=(n_x+1/2)\hbar\omega+(n_y+1/2)\hbar\omega$$
$$+(n_z+1/2)\hbar\omega=(N+3/2)\hbar\omega, \qquad (21)$$
$$N=n_x+n_y+n_z=0,1,2,\cdots,$$

与式(14)相同. 类似也可求出能级简并度. 因为对于给定 N,有

$$n_x=0,\quad 1,\quad 2,\quad \cdots,\quad N-1,\quad N,$$
$$n_y+n_z=N,\ N-1,\ N-2,\ \cdots,\quad 1,\quad 0,$$
$$(n_x,n_y)\text{可能取值的数目}\Big\}N+1,\ N,\ N-1,\ \cdots,\quad 2,\quad 1,$$

所以(n_x,n_y,n_z)可能取值的数目,即能级的简并度,为

$$1+2+\cdots+N+(N+1)=\frac{1}{2}(N+1)(N+2),$$

与式(18)也相同.

练习　试用类似的分析,求出二维各向同性谐振子的能级公式

$$E_N=(N+1)\hbar\omega,\quad N=n_x+n_y=0,1,2,\cdots,$$

简并度为 $f_N=N+1$.

我们知道,在能级有简并的情况下,定态波函数的选取是不唯一的. 这相当于选择不同的守恒量完全集. 在球坐标系中求解得出的本征函数 $\psi_{n_rlm}(r,\theta,\varphi)$是守恒量完全集$(H,l^2,l_z)$的共同本征态,而在直角坐标系中求解得出的本征函数 $\phi_{n_xn_yn_z}(x,y,z)$则是守恒量完全集(H_x,H_y,H_z)的共同本征态. 它们之间通过一个幺正变换相联系. 例如 $N=1$(第一激发能级)有三个态,可以取为

$$\psi_{n_rlm}\text{——}\psi_{011},\psi_{01-1},\psi_{010},$$

也可以取为

$$\phi_{n_xn_yn_z}\text{——}\phi_{100},\phi_{010},\phi_{001}$$

可以证明

$$\begin{pmatrix}\psi_{011}\\ \psi_{01-1}\\ \psi_{010}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-1/\sqrt{2} & -\mathrm{i}/\sqrt{2} & 0\\ 1/\sqrt{2} & -\mathrm{i}/\sqrt{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\phi_{100}\\ \phi_{010}\\ \phi_{001}\end{pmatrix},\tag{22}$$

当然，对于基态($N=0$)，能级是不简并的. 两种守恒量完全集的共同本征态应该是相同的. 事实上，

$$\psi_{n_r=0,l=0,m=0}=\frac{\alpha^{3/2}}{\pi^{3/4}}\mathrm{e}^{-\alpha^2r^2/2},\tag{23}$$

$$\phi_{n_x=0,n_y=0,n_z=0}=\frac{\alpha^{1/2}}{\pi^{1/4}}\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2}\cdot\frac{\alpha^{1/2}}{\pi^{1/4}}\mathrm{e}^{-\alpha^2y^2/2}\cdot\frac{\alpha^{1/2}}{\pi^{1/4}}\mathrm{e}^{-\alpha^2z^2/2},\tag{24}$$

二者完全相同.

习　题

1. 利用6.1.3节中式(17)，(18)，证明下列关系式：

相对动量　$\boldsymbol{p}=\mu\dot{\boldsymbol{r}}=\dfrac{1}{M}(m_2\boldsymbol{p}_1-m_1\boldsymbol{p}_2)$，

总动量　$\boldsymbol{P}=M\dot{\boldsymbol{R}}=\boldsymbol{p}_1+\boldsymbol{p}_2$，

总轨道角动量　$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{l}_1+\boldsymbol{l}_2=\boldsymbol{r}_1\times\boldsymbol{p}_1+\boldsymbol{r}_2\times\boldsymbol{p}_2$

$$=\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{P}+\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p},$$

总动能　$T=\dfrac{\boldsymbol{p}_1^2}{2m_1}+\dfrac{\boldsymbol{p}_2^2}{2m_2}=\dfrac{\boldsymbol{P}^2}{2M}+\dfrac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}$.

反之，有

$$\boldsymbol{r}_1=\boldsymbol{R}-\frac{\mu}{m_1}\boldsymbol{r},\quad \boldsymbol{r}_2=\boldsymbol{R}-\frac{\mu}{m_2}\boldsymbol{r},$$

$$\boldsymbol{p}_1=\frac{\mu}{m_2}\boldsymbol{P}-\boldsymbol{p},\quad \boldsymbol{p}_2=\frac{\mu}{m_1}\boldsymbol{P}-\boldsymbol{p}.$$

以上各式中，$M=m_1+m_2$，$\mu=m_1m_2/(m_1+m_2)$.

2. 同上题. 求坐标表象中 $\boldsymbol{p}$，$\boldsymbol{P}$ 和 $\boldsymbol{L}$ 的算符表示式

$$\boldsymbol{p}=-\mathrm{i}\hbar\nabla_r,\quad \boldsymbol{P}=-\mathrm{i}\hbar\nabla_R,\quad \boldsymbol{L}=\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{P}+\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}.$$

3. 利用氢原子能级公式，讨论下列体系的能谱：

(a) 电子偶素(positronium，指 e^+-e^- 束缚体系)，

(b) μ 原子(muonic atom),

(c) μ 子偶素(muonium,指 μ^+-μ^- 束缚体系).

4. 对于氢原子基态,计算 $\Delta x \cdot \Delta p$. (答:$\hbar/\sqrt{3}$)

5. 对于氢原子基态,求电子处于经典禁区($r>2a$)(即 $E-V<0$)的几率.

6. 对于类氢原子(核电荷 Ze)的"圆轨道"(指 $n_r=0$,即 $l=n-1$的轨道),计算

(a) 最可几半径. (答:n^2a/Z)

(b) 平均半径. (答:$\langle r\rangle_{nn-1m}=(n^2+n/2)a/Z$)

(c) 涨落 $\Delta r=[\langle r^2\rangle-\langle r\rangle^2]^{1/2}$.

$$\left(\text{答:}\left(\frac{n^3}{2}+\frac{n^2}{4}\right)^{1/2}a/Z\right)$$

7. 设电荷为 Ze 的原子核突然发生 β^- 衰变,核电荷变成$(Z+1)e$. 求衰变前原子 Z 中一个 K 电子($1s$ 轨道上的电子)在衰变后仍然保持在新的原子$(Z+1)$的 K 轨道的几率.

8. 设碱金属原子中的价电子所受原子实(原子核+满壳电子)的作用近似表为

$$V(r)=-\frac{e^2}{r}-\lambda\frac{e^2a}{r^2}\quad(0<\lambda\ll1),$$

a 为 Bohr 半径. 求价电子的能级.

提示:令 $l(l+1)-2\lambda=l'(l'+1)$,解出

$$l'=-\frac{1}{2}+(l+1/2)\left[1-\frac{8\lambda}{(2l+1)^2}\right]^{1/2}.$$

答:能级可表成 $E_{n'}=-\dfrac{e^2}{2a}\dfrac{1}{n'^2}$, $n'=n_r+l'+1$,

$$n_r=0,1,2,\cdots.$$

对于 $\lambda\ll1$,可令 $l'=l+\Delta l$, $\Delta l=-\lambda/(l+1/2)\ll1$,

$$E_{n'}\approx E_{nl}=-\frac{e^2}{2a}\frac{1}{(n+\Delta l)^2},\quad n=1,2,3,\cdots.$$

9. 设粒子处于中心势 $V(r)=\dfrac{1}{2}Kr^2+Dl^2$,($K$,$D$ 为常数,K

>0),l 为轨道角动量. 求粒子能级.

答：$E=E_{Nl}=(N+3/2)\hbar\omega+Dl(l+1)\hbar^2$，$\omega=\sqrt{K/\mu}$，$\mu$ 为粒子质量.

$N=0,1,2,\cdots$；$l=N,N-2,\cdots,1$(N 奇)或0(N 偶).

第 7 章　粒子在电磁场中的运动

7.1　电磁场中荷电粒子的 Schrödinger 方程，两类动量

考虑质量为 μ，荷电 q 的粒子在电磁场中的运动. 在经典力学中，其 Hamilton 量表为

$$H=\frac{1}{2\mu}\left(\boldsymbol{P}-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+q\phi, \tag{1}$$

其中 $\boldsymbol{A},\phi$ 分别是电磁矢势和标势. $\boldsymbol{P}$ 称为正则动量. Hamilton 量这样写法的理由如下：把式(1)代入正则方程

$$\dot{\boldsymbol{r}}=\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{P}},\quad \dot{\boldsymbol{P}}=-\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{r}}, \tag{2}$$

即可得出(见下页脚注①)

$$\mu\ddot{\boldsymbol{r}}=q\left(\boldsymbol{E}+\frac{1}{c}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}\right), \tag{3}$$

式中

$$\boldsymbol{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{A}-\nabla\phi\quad\text{（电场强度）}, \tag{4}$$

$$\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}\quad\text{（磁感应强度）}.$$

式(3)即荷电 q 的粒子在电磁场中的 Newton 方程，式(3)右边第二项即 Lorentz 力，是经过实践证明为正确的.

按照量子力学中的正则量子化程序，把正则动量 $\boldsymbol{P}$ 换成算符 $\hat{\boldsymbol{P}}$，即

$$\boldsymbol{P}\to\hat{\boldsymbol{P}}=-\mathrm{i}\hbar\nabla, \tag{7}$$

则电磁场中荷电 q 的粒子的 Hamilton 算符表为

$$H=\frac{1}{2\mu}\left(\hat{\boldsymbol{P}}-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+q\phi, \tag{8}$$

因而 Schrödinger 方程表为

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi&=\left[\frac{1}{2\mu}\left(\hat{\boldsymbol{P}}-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+q\phi\right]\psi\\&=\left[\frac{1}{2\mu}\left(-\mathrm{i}\hbar\nabla-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)\cdot\left(-\mathrm{i}\hbar\nabla-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)+q\phi\right]\psi.\end{aligned} \tag{9}$$

---

① 式(3)证明如下：以 x 分量为例. 按式(1)和(2)，

$$\dot{x}=\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{P}_x}=\frac{1}{\mu}\left(P_x-\frac{q}{c}A_x\right), \tag{5}$$

所以

$$P_x=\mu\dot{x}+\frac{q}{c}A_x=\mu v_x+\frac{q}{c}A_x,$$

因而

$$\boldsymbol{P}=\mu\boldsymbol{v}+\frac{q}{c}\boldsymbol{A}. \tag{6}$$

可以看出，在有磁场的情况下，带电粒子的正则动量并不等于其机械动量 μv.

(5)式对 t 微分，并利用(1)和(2)式，得

$$\begin{aligned}\mu\ddot{x}&=\dot{P}_x-\frac{q}{c}\dot{A}_x=-\frac{\partial H}{\partial x}-\frac{q}{c}\dot{A}_x\\&=\frac{1}{\mu}\sum_{i=1}^{3}\left(P_i-\frac{q}{c}A_i\right)\frac{q}{c}\frac{\partial A_i}{\partial x}-q\frac{\partial}{\partial x}\phi-\frac{q}{c}\dot{A}_x\\&=\frac{q}{c}\sum_{i=1}^{3}\dot{r}_i\frac{\partial A_i}{\partial x}-q\frac{\partial}{\partial x}\phi-\frac{q}{c}\left(\frac{\partial A_x}{\partial t}+\sum_{i=1}^{3}\dot{r}_i\frac{\partial A_x}{\partial r_i}\right)\\&=-q\left(\frac{\partial}{\partial x}\phi+\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}A_x\right)\\&\quad+\frac{q}{c}\left[\dot{x}\frac{\partial A_x}{\partial x}+\dot{y}\frac{\partial}{\partial x}A_y+\dot{z}\frac{\partial}{\partial x}A_x\right.\\&\quad\left.-\dot{x}\frac{\partial}{\partial x}A_x-\dot{y}\frac{\partial}{\partial y}A_x-\dot{z}\frac{\partial}{\partial z}A_x\right]\\&=-q\left(\nabla\phi+\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{A}\right)_x+\frac{q}{c}[\boldsymbol{v}\times(\nabla\times\boldsymbol{A})]_x,\end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}\mu\ddot{\boldsymbol{r}}&=-q\left(\nabla\phi+\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{A}\right)+\frac{q}{c}\boldsymbol{v}\times(\nabla\times\boldsymbol{A})\\&=q\left(\boldsymbol{E}+\frac{1}{c}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}\right).\end{aligned}$$

一般说来，$\hat{\boldsymbol{P}}$ 与 $\boldsymbol{A}$ 不对易，

$$\hat{\boldsymbol{P}}\cdot\boldsymbol{A}-\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}=-\mathrm{i}\hbar\nabla\cdot\boldsymbol{A}, \tag{10}$$

但若利用电磁场的横波条件 $\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$，则方程(9)也可表为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=\left[\frac{1}{2\mu}\hat{\boldsymbol{P}}^2-\frac{q}{\mu c}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P}+\frac{q^2}{2\mu c^2}A^2+q\phi\right]\psi. \tag{11}$$

讨论：

1. 定域的几率守恒与流密度

式(11)取复共轭(注意，$\boldsymbol{A}$，ϕ 为实，在坐标表象中 $\hat{\boldsymbol{P}}^*=-\hat{\boldsymbol{P}}$)

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^*=\left[\frac{1}{2\mu}\hat{\boldsymbol{P}}^2+\frac{q}{\mu c}\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}+\frac{q^2}{2\mu c^2}A^2+q\phi\right]\psi^*, \tag{12}$$

$\psi^*\times(11)-\psi\times(12)$，注意 $\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$，得

$$\begin{aligned}
&\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi)\\
&=\frac{1}{2\mu}[\psi^*\hat{\boldsymbol{P}}^2\psi-\psi\hat{\boldsymbol{P}}^2\psi^*]-\frac{q}{\mu c}(\psi^*\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}\psi+\psi\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}\psi^*)\\
&=\frac{1}{2\mu}\hat{\boldsymbol{P}}\cdot(\psi^*\hat{\boldsymbol{P}}\psi-\psi\hat{\boldsymbol{P}}\psi^*)-\frac{q}{\mu c}\hat{\boldsymbol{P}}\cdot(\psi^*\boldsymbol{A}\psi)\\
&=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}\nabla\cdot\left[(\psi^*\hat{\boldsymbol{P}}\psi-\psi\hat{\boldsymbol{P}}\psi^*)-\frac{2q}{c}\psi^*\boldsymbol{A}\psi\right],
\end{aligned}$$

即

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho+\nabla\cdot\boldsymbol{j}=0, \tag{13}$$

式中

$$\rho=\psi^*\psi,$$

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{j}&=\frac{1}{2\mu}(\psi^*\hat{\boldsymbol{P}}\psi-\psi\hat{\boldsymbol{P}}\psi^*)-\frac{q}{\mu c}\boldsymbol{A}\psi^*\psi\\
&=\frac{1}{2\mu}\left[\psi^*\left(\hat{\boldsymbol{P}}-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)\psi+\psi\left(\hat{\boldsymbol{P}}-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)^*\psi^*\right]\\
&=\frac{1}{2}(\psi^*\hat{\boldsymbol{v}}\psi+\psi\hat{\boldsymbol{v}}^*\psi^*)=\mathrm{Re}(\psi^*\hat{\boldsymbol{v}}\psi),
\end{aligned} \tag{14}$$

$$\hat{\boldsymbol{v}}=\frac{1}{\mu}\left(\hat{\boldsymbol{P}}-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)=\frac{1}{\mu}\left(-\mathrm{i}\hbar\nabla-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right), \tag{15}$$

与(6)式比较，$\hat{\boldsymbol{v}}$ 可理解为粒子的速度算符，而 $\boldsymbol{j}$ 为流密度算符.

练习　证明

$$[\hat{v}_x,\hat{v}_y]=\frac{\mathrm{i}\hbar q}{\mu^2 c}B_z,\quad [\hat{v}_y,\hat{v}_z]=\frac{\mathrm{i}\hbar q}{\mu^2 c}B_x,$$

$$[\hat{v}_z,\hat{v}_x]=\frac{\mathrm{i}\hbar q}{\mu^2 c}B_y, \tag{16}$$

即

$$\hat{\boldsymbol{v}}\times\hat{\boldsymbol{v}}=\frac{\mathrm{i}\hbar q}{\mu^2 c}\boldsymbol{B}.$$

再证明

$$[\hat{\boldsymbol{v}},\hat{\boldsymbol{v}}^2]=\frac{\mathrm{i}\hbar q}{\mu^2 c}(\hat{\boldsymbol{v}}\times\boldsymbol{B}-\boldsymbol{B}\times\hat{\boldsymbol{v}}). \tag{17}$$

在只有磁场的情况下，把量写成 $H=\frac{\mu}{2}v^2$，由此证明

$$\mu\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{\boldsymbol{v}}=\frac{q}{2c}(\hat{\boldsymbol{v}}\times\boldsymbol{B}-\boldsymbol{B}\times\hat{\boldsymbol{v}}). \tag{18}$$

2. 规范不变性

电磁场具有规范不变性，即当 $\boldsymbol{A},\phi$ 作下列规范变换时，

$$\begin{cases}\boldsymbol{A}\to\boldsymbol{A}'=\boldsymbol{A}+\nabla\chi(\boldsymbol{r},t),\\ \phi\to\phi'=\phi-\dfrac{1}{c}\dfrac{\partial}{\partial t}\chi(\boldsymbol{r},t).\end{cases} \tag{19}$$

电场强度 $\boldsymbol{E}$ 和磁场强度 $\boldsymbol{B}$ 都不改变. 在经典 Newton 方程(3)中，只出现 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{B}$，不出现 $\boldsymbol{A}$ 和 ϕ，其规范不变性是显然的. 但 Schrödinger 方程(9)中出现 $\boldsymbol{A}$ 和 ϕ，是否违反规范不变性?否. 可以证明，波函数如作相应的变换

$$\psi\to\psi'=\mathrm{e}^{\mathrm{i}q\chi/\hbar c}\psi, \tag{20}$$

则 ψ' 满足的 Schrödinger 方程，形式上与 ψ 相同，即

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi'=\left[\frac{1}{2\mu}\left(\hat{\boldsymbol{P}}-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}'\right)^2+q\phi'\right]\psi'. \tag{21}$$

注意，变换(20)并非波函数的一个整体的(global)相位变换(因$\chi(\boldsymbol{r},t)$依赖于$\boldsymbol{r},t$)，物理观测结果的规范不变性并非一目了然. 但容易证明$\rho,\boldsymbol{j},\langle\boldsymbol{v}\rangle$等在规范变换下都不变.

7.2 正常 Zeeman 效应

原子中的电子，可近似看成在一个中心平均场中运动，能级一般有简并. 实验发现，如把原子(光源)置于强磁场中，原子发出的每条光谱线都分裂为三条，此即正常 Zeeman 效应. 光谱线的分裂反映原子的简并能级发生分裂，即能级简并被解除或部分解除.

在原子大小范围中，实验室里常用的磁场都可视为均匀磁场，记为$\boldsymbol{B}$，不依赖于电子的坐标. 相应的矢势$\boldsymbol{A}$可取为①

$$\boldsymbol{A}=\frac{1}{2}\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{r}, \tag{1}$$

取磁场方向为z轴方向，则

$$A_x=-\frac{1}{2}By,\quad A_y=\frac{1}{2}Bx,\quad A_z=0. \tag{1'}$$

为计算简单起见，考虑碱金属原子. 每个原子中只有一个价电子，在原子核及内层满壳电子所产生的屏蔽 Coulomb 场$V(r)$中运动. 价电子的 Hamilton 量可以表成

$$\begin{aligned}H&=\frac{1}{2\mu}\left[\left(P_x-\frac{eB}{2c}y\right)^2+\left(P_y+\frac{eB}{2c}x\right)^2+P_z^2\right]+V(r)\\&=\frac{1}{2\mu}\left[\boldsymbol{P}^2+\frac{eB}{c}l_z+\frac{e^2B^2}{4c^2}(x^2+y^2)\right]+V(r),\end{aligned} \tag{2}$$

式中$l_x=(xP_y-yP_x)=-\mathrm{i}\hbar\left(x\dfrac{\partial}{\partial y}-y\dfrac{\partial}{\partial x}\right)=-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial\varphi}$是角动量的$z$分量. 在原子中，$(x^2+y^2)\sim a^2\sim(10^{-8}\mathrm{cm})^2$，对于实验室中的磁场强度$B(<10^5\ \mathrm{Gs})$②，可以估算出式(2)中$B^2$项$\ll B$项，

---

① 以下结果与规范无关. 不难验证$\nabla\times\boldsymbol{A}=\boldsymbol{B}$，$\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$.

② $1\mathrm{Gs}=10^{-4}\mathrm{T}$.

$$\left|\frac{B^2\text{项}}{B\text{项}}\right|\sim\frac{e^2B^2}{4c^2}a^2/\frac{eB}{c}\hbar<10^{-4},$$

因此可略去 B^2 项，

$$H=\frac{1}{2\mu}\boldsymbol{P}^2+V(r)+\frac{eB}{2\mu c}l_z, \tag{3}$$

上式右侧最后一项可以视为电子的轨道磁矩$\left(\mu_z=-\frac{e}{2\mu c}l_z\right)$与外磁场(沿 z 方向)的相互作用.

在外加均匀磁场(沿 z 方向)中，原子的球对称性被破坏，$\boldsymbol{l}$ 不再为守恒量. 但不难证明，$\boldsymbol{l}^2$ 和 l_z 仍为守恒量. 因此，能量本征函数可以选为守恒量完全集$(H,\boldsymbol{l}^2,l_z)$的共同本征函数，即

$$\psi_{n_r lm}(r,\theta,\varphi)=R_{n_r l}(r)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi),$$

$$n_r,l=0,1,2,\cdots,\quad m=l,l-1,\cdots,-l, \tag{4}$$

相应的能量本征值为

$$E_{n_r lm}=E_{n_r l}+\frac{eB}{2\mu c}m\hbar, \tag{5}$$

$E_{n_r l}$就是中心力场 $V(r)$中粒子的 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)\right]\psi=E\psi \tag{6}$$

的能量本征值. 屏蔽 Coulomb 场与纯 Coulomb 场不同，只具有空间转动不变这种几何对称性，其能量本征值与径向量子数 n_r 和角动量 l 都有关，记为 $E_{n_r l}$，简并度为$(2l+1)$. 但在加上外磁场之后，球对称性被破坏，能级简并被全部解除，能量本征值与 n_r,l,m 都有关(见式(5))，原来能级 $E_{n_r l}$分裂成$(2l+1)$条，分裂后的相邻能级的间距为$\hbar\omega_{\mathrm{L}}$，$\omega_{\mathrm{L}}=eB/2\mu c\propto B$，$\omega_{\mathrm{L}}$ 称为 Larmor 频率.

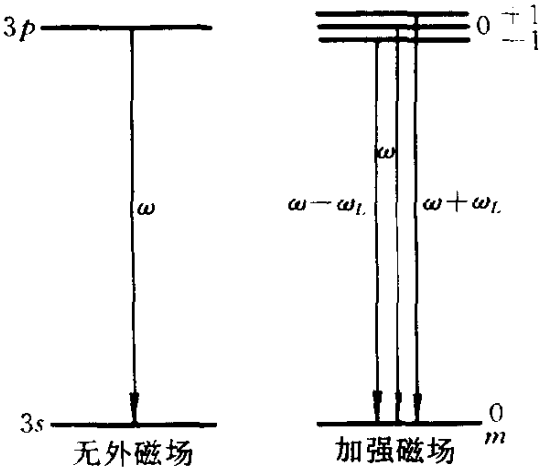


图 7.1

由于能级分裂，相应的光谱线也发生分裂. 图7.1所示，是钠原子光谱黄线在强磁场中的正常 Zeeman 分裂. 原来的一条钠黄线（$\lambda\approx5893$ Å）分裂成三条[①]，角频率为 $\omega,\omega\pm\omega_L$. 所以外磁场 B 愈强，则分裂愈大.

7.3 Landau 能级

考虑电子（质量 M，荷电 $-e$）处于均匀磁场 $\boldsymbol{B}$ 中. 与上节相同，矢势取为 $\boldsymbol{A}=\frac{1}{2}\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{r}$，取磁场方向为 z 轴方向，则

$$A_x=-\frac{1}{2}By,\quad A_y=\frac{1}{2}Bx,\quad A_z=0. \tag{1}$$

电子的 Hamilton 量表示为

$$\begin{aligned}H&=\frac{1}{2M}\left[\left(\hat{P}_x-\frac{eB}{2c}y\right)^2+\left(\hat{P}_y+\frac{eB}{2c}x\right)^2+\hat{P}_z^2\right]\\&=\frac{1}{2M}(\hat{P}_x^2+\hat{P}_y^2)+\frac{e^2B^2}{8Mc^2}(x^2+y^2)+\frac{eB}{Mc}(x\hat{P}_y-y\hat{P}_x)+\frac{1}{2M}\hat{P}_z^2.\end{aligned} \tag{2}$$

为了方便，以下把沿 z 轴方向的自由运动分离出去，集中讨论电子在 xy 平面中的运动. 此时，

$$H=H_0+\omega_L\hat{l}_z, \tag{3}$$

$$H_0=\frac{1}{2M}(\hat{P}_x^2+\hat{P}_y^2)+\frac{1}{2}M\omega_L^2(x^2+y^2),\quad \omega_L=eB/2Mc,$$

$$\hat{l}_z=x\hat{P}_y-y\hat{P}_x=-\mathrm{i}\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi},$$

ω_L 称为 Larmor 频率，$B(\omega_L)$ 的线性项表示电子的轨道磁矩与外磁场的相互作用，而 $B^2(\omega_L^2)$ 项则为反磁项（理由见后）. 在 Zeeman 效应中，由于电子局限在原子内运动，在通常实验室所用磁场强度

① 正常 Zeeman 效应中光谱线分裂成三条，是由跃迁选择决定的，见11.4节. 能级分裂并不一定是三条.

下，反磁项很小，常忽略不计. 但对于自由电子，或磁场极强(例如中子星内)时，B^2项就必须考虑. (3)式中 H_0的形式与二维各向同性谐振子相同.

电子的能量本征态可取为守恒量完全集$(H,\hat{l}_z)$的共同本征态，即(取平面极坐标)

$$\psi(\rho,\varphi)=R(\rho)e^{im\varphi},\quad m=0,\pm1,\pm2,\cdots, \tag{4}$$

代入能量本征方程 $H\psi=E\psi$，可求出径向方程

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\right)+\frac{1}{2}M\omega_L^2\rho^2\right\}R(\rho)=(E-m\hbar\omega_L)R(\rho), \tag{5}$$

可解出[①]能量本征值 E(Landau 能级)

$$\begin{aligned}&E=E_N=(N+1)\hbar\omega_L,\\&N=(2n_\rho+|m|+m)=0,2,4,\cdots,\quad n_\rho=0,1,2,\cdots.\end{aligned} \tag{6}$$

相应的能量本征函数(径向部分)(Landau 波函数)为

$$R_{n_\rho|m|}(\rho)\sim\rho^{|m|}F(-n_\rho,|m|+1,\alpha^2\rho^2)e^{-\alpha^2\rho^2/2}, \tag{7}$$

$$\alpha=\sqrt{M\omega_L/\hbar}=\sqrt{eB/2\hbar c},$$

F 为合流超几何函数，n_ρ表示径向波函数节点数($\rho=0,\infty$点除外).

对于二维各向同性谐振子(自然频率为 ω_0)，能级为 $E_N=(N+1)\hbar\omega_0$，$N=2n_\rho+|m|=0,1,2,\cdots$，简并度为 $f_N=(N+1)$(参阅6.4节). 对于均匀磁场中的电子，Hamilton 量(3)中出现了 $\omega_L\hat{l}_z$ 项，此时尽管能量本征函数形式未变，但能量本征值(6)式中出现一项 $m\hbar\omega_L$，而 $N=2n_\rho+|m|+m$，容易看出，所有 $m\leqslant0$的态所对应的能量都相同，因而能级简并度为∞. 对于较低的几条能级的简并度的分析，如下：

① 例如，参阅曾谨言：《量子力学》，科学出版社，卷 I，p. 302.

N	$E_N/\hbar\omega_L$	n_ρ	m
0	1	0	$0,-1,-2,-3,\cdots$
2	3	0	1
		1	$0,-1,-2,-3,\cdots$
4	5	0	2
		1	1
		2	$0,-1,-2,-3,\cdots$
6	7	0	3
		1	2
		2	1
		3	$0,-1,-2,-3,\cdots$
.....			

(6) 式所示电子能量(>0)可以看成电子在外磁场 B(沿 z 方向)中感应而产生的磁矩 μ_z 与外磁场的相互作用,而

$$\mu_z=-(2n_\rho+1+|m|+m)e\hbar/2Mc, \tag{8}$$

上式中的负号表示自由电子在受到外磁场作用时具有反磁性.

应当提到,关于 Landau 能级的简并度的上述结论,不因规范选择而异. 例如,对于 Landau 选用过的规范①,

$$A_x=-By, \quad A_y=A_x=0, \tag{9}$$

电子在 xy 平面内运动的 Hamilton 量为

$$H=\frac{1}{2M}\left[\left(\hat{P}_x-\frac{eB}{c}y\right)^2+\hat{P}_y^2\right], \tag{10}$$

H 的本征态可取为守恒量完全集$(H,\hat{P}_x)$的共同本征态,即

$$\psi(x,y)=e^{iP_xx/\hbar}\phi(y), \quad -\infty<P_x(\text{实})<+\infty, \tag{11}$$

$\phi(y)$满足

$$\frac{1}{2M}\left[\left(P_x-\frac{eB}{c}y\right)^2-\hbar^2\frac{d^2}{dy^2}\right]\phi(y)=E\phi(y). \tag{12}$$

① 例如,见 L. D. Landau & E. M. Lifshitz, Quantum Mechanics, Non-relativistic Theory, (1977, Benjamin) p. 456.

令 $y_0=cP_x/eB$，上式可化为

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\phi''(y)+\frac{1}{2}M\omega_c^2(y-y_0)^2\phi(y)=E\phi(y), \tag{13}$$

$$\omega_c=eB/Mc=2\omega_L,$$

ω_c 称为 cyclotron 角频率①. 上式描述的是一个一维谐振子，平衡点在 $y=y_0=cP_x/eB$ 点，其能量本征值为

$$E=E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c, \quad n=0,1,2,\cdots,$$

$$=(N+1)\hbar\omega_L, \quad N=2n=0,2,4,\cdots, \tag{14}$$

与(6)式一致. 相应本征函数为

$$\phi_{y_0n}(y)\sim e^{-\alpha^2(y-y_0)^2/2}H_n(\alpha(y-y_0)), \tag{15}$$

$$\alpha=\sqrt{M\omega_c/\hbar},$$

依赖于 n 和 $y_0(=cP_x/eB)$，y_0 可以取 $(-\infty,+\infty)$ 中一切实数值，但能级 E_n 不依赖于 y_0，因而能级为无穷度简并. 这里我们注意到一个有趣的现象，即在均匀磁场中运动的电子，可以出现在无穷远处 $(y_0\to\pm\infty)$，即为非束缚态（x 方向为平面波，也是非束缚态），但电子的能级却是分立的. 而通常一个二维非束缚态粒子的能量则是连续变化的.

* Landau 能级简并度为∞，可如下理解：

在经典力学中：电子在均匀外磁场 B 中运动，其机械动量 $\boldsymbol{\pi}=M\boldsymbol{v}=\boldsymbol{P}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}$，而 $\frac{d}{dt}\boldsymbol{\pi}=-e\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}/c$，所以

$$\frac{d}{dt}(\boldsymbol{\pi}+\frac{e}{c}\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{B})=0, \tag{16}$$

---

① 经典力学中，在沿 z 方向的均匀磁场 B 的作用下，电子所受 Lorentz 力 $\boldsymbol{F}=-e\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}/c$，$\boldsymbol{v}$ 为电子速度，电子在 xy 平面内的运动为圆周运动，半径为 R，维持圆周运动的向心力 Mv^2/R 由 Lorentz 力提供，即 $Mv^2/R=evB/c$，所以 $R=Mvc/eB$，称为 cyclotron 半径. 圆周运动频率 $\nu=v/2\pi R$，而角频率为 $\omega=2\pi\nu=v/R=eB/Mc$，此即 cyclotron 角频率 $\omega_c=2\omega_L$，$\omega_L=eB/2Mc$ 为 Larmor 角频率.

即 $\pi+\frac{e}{c}\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{B}$ 为守恒量. 设 B 沿 z 方向，则有下列两个守恒量

$$\pi_x+\frac{eB}{c}y=\frac{eB}{c}\left(y+\frac{c}{eB}\pi_x\right),$$

$$\pi_y-\frac{eB}{c}x=-\frac{eB}{c}\left(x-\frac{c}{eB}\pi_y\right),$$

或等价地定义一个守恒量 $\boldsymbol{R}$(垂直于 $\boldsymbol{B}$)

$$R_x=x-\frac{c}{eB}\pi_y,\quad R_y=y+\frac{c}{eB}\pi_x, \tag{17}$$

而

$$(x-R_x)^2+(y-R_y)^2=\frac{c^2}{e^2B^2}(\pi_x^2+\pi_y^2)=\frac{2Mc^2}{e^2B^2}H \tag{18}$$

表示粒子在 xy 平面中作圆周运动，圆心在(R_x,R_y)点，半径与粒子能量和磁场强度有关. 相对于(R_x,R_y)点，粒子的轨道角动量

$$\Lambda_z=(x-R_x)\pi_y-(y-R_y)\pi_x=\frac{2Mc}{eB}H, \tag{19}$$

除(R_x,R_y)之外，$\Lambda_z\left(\text{和 } H=\frac{eB}{2Mc}\Lambda_z\right)$为守恒量.

过渡到量子力学，这些力学量代之为相应的算符，

$$\hat{\pi}_x=\hat{P}_x+\frac{e}{c}A_x,\quad \hat{\pi}_y=\hat{P}_y+\frac{e}{c}A_y,$$

$$\hat{R}_x=x-\frac{c}{eB}\hat{\pi}_y,\quad \hat{R}_y=y+\frac{c}{eB}\hat{\pi}_x.$$

不难证明

$$\begin{aligned}&[\hat{\pi}_x,\hat{\pi}_y]=-\frac{\mathrm{i}\hbar e}{c}B,\\&[H,\hat{\pi}_x]\neq 0,\quad [H,\hat{\pi}_y]\neq 0.\end{aligned} \tag{20}$$

所以(π_x,π_y)并非守恒量，但

$$\begin{aligned}&[H,\hat{R}_x]=0,\quad [H,\hat{R}_y]=0,\\&[\hat{R}_x,\hat{R}_y]=\frac{\mathrm{i}\hbar c}{eB}.\end{aligned} \tag{21}$$

即存在两个守恒量 $\hat{R}_x$ 与 $\hat{R}_y$，而$[R_x,R_y]=$常量$\neq 0$，按5.1.3节中的定理的推论，能级简并度为∞.

当然，以上假定了电子除受到磁场作用外，不再受其它限制. 如电子局限

在 xy 平面中一个有限面积 S 中运动，可以证明①，能级简并度为 $f=\frac{eB}{hc}S$，即单位面积简并度为 $f/S=\frac{eB}{hc}\propto B$.

7.4 圆环上荷电粒子的能谱与磁通

考虑质量为 M 荷电 q 的粒子，限制在半径为 R 的环上运动. 采用平面极坐标(原点在环中心)，粒子的 Hamilton 量表示为

$$H=\frac{1}{2M}\hat{P}_\varphi^2=\frac{-\hbar^2}{2MR^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}, \tag{1}$$

其本征态可取为守恒量 $\hat{l}_z=R\hat{P}_\varphi=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$的本征态，

$$\psi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}, \tag{2}$$

l_z 的本征值为 $m\hbar$. 为保证 $\hat{l}_z$ 为厄密算符 $\hat{l}_z^+=\hat{l}_z$，就要求 $\psi_m(\varphi)$满足周期性边条件，

$$\psi_m(\varphi+2\pi)=\psi_m(\varphi), \tag{3}$$

这样，就要求

$$m=0,\pm1,\pm2,\cdots, \tag{4}$$

此即角动量量子化条件. 粒子能量随之也是量子化的，

$$E=E_m=\frac{m^2\hbar^2}{2MR^2}. \tag{5}$$

除 $m=0$外，能级为二重简并.

现在假设有一条细长的磁通管通过环心，磁通量为 Φ，磁场限制在细管内，在管外(包括粒子运动的环上)磁场为零. 从经典电动力学来看，环上运动的粒子不受到 Lorentz 力，粒子运动及能量不会受影响. 但从量子力学来看，电磁矢势 A 出现在 Hamilton 量中，能量本征值有可能受到磁通的影响. 因为尽管在环上磁场强度

① 参阅曾谨言：《量子力学专题分析》(下)，高等教育出版社，1998.

为零，但矢量 A 不为零. A 可以取为①

$$A_\varphi=\Phi/2\pi R,\quad A_\rho=0,\quad A_z=0. \tag{6}$$

粒子 Hamilton 量表示为

$$\begin{aligned}H&=\frac{1}{2M}\left(\hat{P}_\varphi-\frac{q}{c}A_\varphi\right)^2=\frac{1}{2MR^2}\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}-\frac{qA_\varphi R}{c}\right)^2\\&=-\frac{\hbar^2}{2MR^2}\left(\frac{\partial}{\partial\varphi}-\frac{\mathrm{i}q\Phi}{2\pi\hbar c}\right)^2,\end{aligned} \tag{7}$$

能量本征方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2MR^2}\left(\frac{\partial}{\partial\varphi}-\frac{\mathrm{i}q\Phi}{2\pi\hbar c}\right)^2\psi(\varphi)=E\psi(\varphi). \tag{8}$$

试作规范变换②$\psi(\varphi)\to\Psi(\varphi)$，

$$\begin{aligned}\Psi(\varphi)&=\psi(\varphi)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}q\chi(\varphi)/\hbar c},\quad(\chi(\varphi)=\Phi\varphi/2\pi)\\&=\psi(\varphi)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}q\Phi\varphi/2\pi\hbar c},\end{aligned} \tag{9}$$

则 $\Psi(\varphi)$满足下列方程

$$-\frac{\hbar^2}{2MR^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Psi(\varphi)=E\Psi(\varphi). \tag{10}$$

方程(10)中磁通 Φ 已消失. 其解可表示成 $\Psi(\varphi)\sim\mathrm{e}^{\mathrm{i}m'\varphi}$，相应的能量本征值为 $m'^2\hbar^2/2MR^2$，而

$$\psi(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m'\varphi+\mathrm{i}q\Phi\varphi/2\pi\hbar c}, \tag{11}$$

要求 $\psi(\varphi)$满足周期性边条件，

---

① 考虑矢势沿半径为 ρ 的圆 C 上的积分 $\oint_C\boldsymbol{A}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l}=2\pi\rho A_\varphi$. 另一方面，按 Stokes 定理，$\oint_C\boldsymbol{A}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l}=\iint_S(\nabla\times\boldsymbol{A})\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}=\iint\boldsymbol{B}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}=\Phi$，所以 $A_\varphi=\Phi/2\pi\rho$. 在柱坐标系中，

$(\nabla\times\boldsymbol{A})_\rho=\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}A_z-\frac{\partial}{\partial z}A_\varphi=0,(\nabla\times\boldsymbol{A})_\varphi=\frac{\partial}{\partial z}A_\rho-\frac{\partial}{\partial\rho}A_z=0,(\nabla\times\boldsymbol{A})_z=\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}(\rho A_\varphi)-\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}A_\rho=0$(不包括 $\rho=0$ 点)，即除了 $\rho=0$ 点外，$B=0$.

② 这相应于矢势 $\boldsymbol{A}\to\boldsymbol{A}-\nabla\chi$，即 $A_\varphi\to A_\varphi-\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}\chi=\frac{\Phi}{2\pi\rho}-\frac{1}{\rho}\frac{\Phi}{2\pi}=0$. 注意，$\chi(\varphi)=\Phi\varphi/2\pi$ 不是 φ 的单值函数.

$$\psi(\varphi+2\pi)=\psi(\varphi), \tag{12}$$

由此可得

$$m'+q\Phi/2\pi\hbar c=m=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{13}$$

因此，能量本征值为

$$E=\frac{m'^2\hbar^2}{2MR^2}=\frac{\hbar^2}{2MR^2}\left(m-\frac{q\Phi}{2\pi\hbar c}\right)^2, \tag{14}$$

相应的本征函数为

$$\psi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i(m'+q\Phi/2\pi\hbar c)\varphi}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}, \tag{15}$$

$m=0,\pm1,\pm2,\cdots$，与无磁通时的本征函数相同，满足周期性边条件. 但能谱(14)依赖于磁通 Φ，这与无磁通情况下能谱(5)式不同，尽管粒子所在的环上磁场强度 $B=0$，粒子并不感受到 Lorentz 力，这完全是一种量子力学效应①. 这是 Aharonov-Bohm 效应②在束缚态中的表现. 当初，AB 效应是讨论通过两条路径(中间包围一个磁通管)的荷电粒子的波函数的相差(受磁通 Φ 的影响)而产生的干涉现象，涉及的是散射态.

特别有趣的是能级的简并度. 在无磁通($\Phi=0$)情况，除 $m=0$ 外，所有能级都是二重简并. 在有磁通的情况下，一般说来，能级简并完全解除. 但当 $\Phi/\Phi_0=$半奇数($\Phi_0=2\pi\hbar c/|q|$)时，所有能级都变成二重简并. (见图7.2). 而当 $\Phi/\Phi_0=$整数时，能谱及简并情况与无磁通时相同.

练习. 试根据正则角动量的量子化来讨论圆环上运动的粒子的能谱.

粒子在半径为 R 的环上运动，机械角动量为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\Lambda}&=\boldsymbol{r}\times M\boldsymbol{v}=\boldsymbol{r}\times\left(\boldsymbol{P}-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)\\&=\boldsymbol{l}-\frac{q}{c}\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{A},\end{aligned} \tag{16}$$

① E. Merzbacher, *Am. J. Phys.* **30** (1962), 237.

② Y. Aharonov and D. Bohm, *Phys. Rev.* **115**(1959)485.

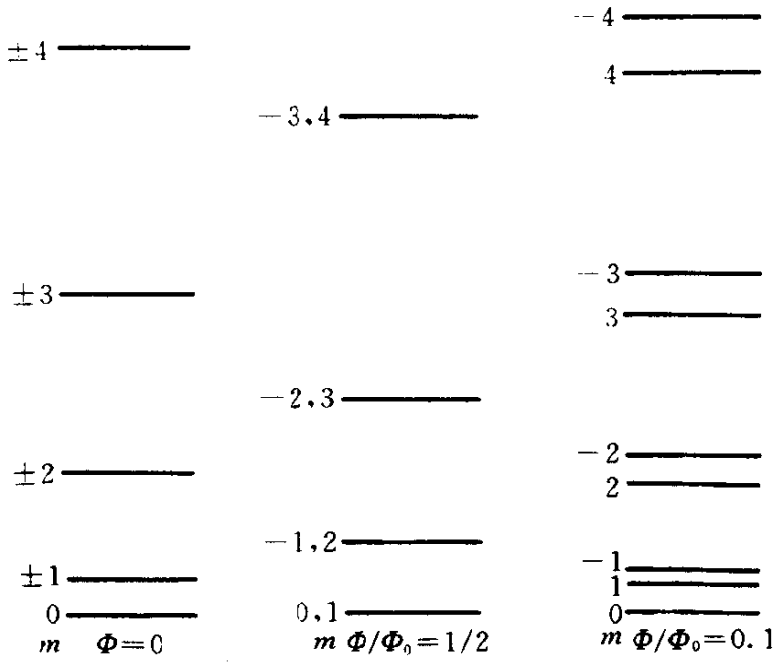


图7.2 圆环上荷电粒子的能谱，$(E_m-E_0)/\left(\frac{\hbar^2}{2MR^2}\right)$，$\Phi_0=2\pi\hbar c/|q|$.

$\boldsymbol{P}=-\mathrm{i}\hbar\nabla$ 为正则动量，$\boldsymbol{l}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{P}$ 为正则角动量，采用柱坐标系，并取规范(6)，$\boldsymbol{A}=\frac{\Phi}{2\pi R}\boldsymbol{e}_\varphi$，$\boldsymbol{r}=R\boldsymbol{e}_\rho+z\boldsymbol{e}_z$，则

$$\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{A}=\frac{\Phi}{2\pi}\boldsymbol{e}_z-\frac{\Phi z}{2\pi R}\boldsymbol{e}_\rho,$$

其 z 分量为 $(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{A})_z=\Phi/2\pi$. 因此

$$\Lambda_z=l_z-\frac{q}{2\pi c}\Phi. \tag{17}$$

按正则角动量量子化条件，l_z 本征值为 $m\hbar$，$m=0,\pm1,\pm2,\cdots$ 所以 Λ_z 本征值为 $(m\hbar-q\Phi/2\pi c)$，因而粒子能量本征值为

$$E=\frac{1}{2MR^2}\Lambda_z^2=\frac{\hbar^2}{2MR^2}\left(m-\frac{q\Phi}{2\pi\hbar c}\right)^2, \tag{18}$$

与(14)式相同.

*7.5 超导现象

*7.5.1 唯象描述

1911年，H. K. Ones 发现金属汞在极低温（～4.2K）下电阻消失的现象，揭示出物质的另一种状态——超导态. 后来在许多金属或合金中都发现，当温度低于某临界温度 T_c 之后，都有类似的超导现象发生. 但超导现象的物理机制直到1957年（J. Bardeen，L. N. Cooper，J. R. Schrieffer）才搞清楚. 定性说来，金属中的导电电子，通过与晶格离子的振动（用声子描述）的相互作用，两个电子之间产生一个微弱的有效吸引力①，从而形成束缚的电子对（称为“Cooper 对”）. 电子对可近似视为一个 Bose 子. 在极低温情况下，金属中有大量的这种电子对，由于不受 Pauli 原理限制，它们倾向于处于能量最低的状态. 大量的这种电子对的相干对关联所形成的状态，就呈现出超导现象. 与平常导体依靠导电电子来导电不同，超导体就是依靠这些电子对来导电的. 由于相干对关联，超导态的能量掉得很低，超导金属的电子激发谱中出现能隙（energy gap）. 这样，与平常电子（能量连续变化）容易因碰撞而激发不同，要使超导态下的电子对激发是困难的（要跨过能隙才能激发）. 因此，当金属温度 $T<T_c$ 时，电子对的激发实际上被冻结，因而对电阻无贡献. 这就是电阻消失的原因. 当然，由于电子对的结合能很小（吸引力很弱），当温度稍高时，热运动就会使电子对拆散，变成平常的导电电子，超导性随之破坏. 所以超导性只在温度很低时才

① 当一个电子经过一个正离子附近时，由于吸引力，造成局部区域正电荷过剩. 由于电子质量远小于离子质量，当第一个电子已离去很久，正电荷过剩区域仍然维持下去，此时第二个电子经过这区域时，就会感受到（第一个电子滞留下来的）吸引作用，这就是“Cooper 对”中两个电子的微弱的有效吸引力的物理机制.

存在①.

只要温度 $T\neq 0\mathrm{K}$，实际上总还有少数电子对被拆散(按 Boltzmann 分布律，电子对被拆散的数目正比于 $e^{-E_P/kT}$，E_P 为电子对的结合能). 但作为粗糙的近似，不妨假定在超导态下所有电子均已配对. 这些大量的电子对都处于同一个状态 ψ 下，因而

$$\psi^*\psi\propto\text{“电子对”的密度 }\rho(>0),$$

所以不妨把超导态 ψ 表成②

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\sqrt{\rho(\boldsymbol{r},t)}\,e^{i\theta(\boldsymbol{r},t)}, \tag{1}$$

ρ,θ 均为实函数. $\rho(\boldsymbol{r},t)=\psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)$ 表示“电子对”的空间分布密度，是具有宏观意义的一个观测量. θ 是波函数的相位，与“流密度”密切相关. 如把式(1)代入流密度公式(7.1节，式(12))，并乘以“电子对”的电荷 q，③即得电流密度

$$\begin{aligned}\boldsymbol{j}&=\frac{q}{2\mu}\left[\psi^*\left(\hat{\boldsymbol{P}}-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)\psi+\psi\left(\hat{\boldsymbol{P}}-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)^*\psi^*\right]\\&=\frac{q\rho}{\mu}\left(\hbar\nabla\theta-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)\end{aligned} \tag{2}$$

(称为 London 方程). 在无磁场情况($\boldsymbol{A}=0$)，显然 $\nabla\times\boldsymbol{j}=0$(非旋)，不会出现什么新现象. 在有磁场的情况下，$\nabla\times\boldsymbol{j}\neq 0$. θ 作为波函数的相位，要求满足一些条件，由此将产生一些很有趣的现象.

为更深入搞清 θ 的物理含义，把(1)代入 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=\left[\frac{1}{2\mu}\left(-i\hbar\nabla-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)\cdot\left(-i\hbar\nabla-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)+q\phi\right]\psi, \tag{3}$$

经过计算，分别让方程两边实部与虚部各自相等，可得

---

① 1986年发现了高 T_c 氧化物超导体，这是一个重大突破. 它们的超导机制是目前大家关注的课题.

② 参阅，R. P. Feynman, et al., The Feynman Lectures on Physics, Vol. 3, Quantum Mechanics, p. 21—8, (Addison-Wesley, 1965).

③ 有各种实验证据表明 $q=-2e,-e$ 为电子荷电.

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho+\nabla\cdot\rho\boldsymbol{v}=0, \tag{4a}$$

$$\hbar\frac{\partial}{\partial t}\theta=-\frac{\mu}{2}v^2-q\phi+\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\sqrt{\rho}}\nabla^2\sqrt{\rho}, \tag{4b}$$

式中

$$\mu\boldsymbol{v}=\hbar\nabla\theta-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}, \tag{4c}$$

式(4a)即连续性方程. 式(4b)中,若略去最后一项,则与不可压缩流体力学的运动方程相似,其中

$$\hbar\theta\sim\text{速度势},\quad \frac{1}{2}\mu v^2\sim\text{动能},\quad q\phi\sim\text{势能}. \tag{5}$$

式(4c)可改写成

$$\hbar\nabla\theta=\mu\boldsymbol{v}+\frac{q}{c}\boldsymbol{A}, \tag{6}$$

与7.1节中(6)式比较,可见$\hbar\nabla\theta$正是"电子对"的正则动量.

为更形象理解式(4b)的物理意义,对(4b)(略去最后一项)[①]取梯度,利用式(6),得

$$\mu\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{v}=-\frac{\mu}{2}\nabla v^2-q\nabla\phi-\frac{q}{c}\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{A}, \tag{7}$$

利用

$$\boldsymbol{v}\times(\nabla\times\boldsymbol{v})+(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v}=\frac{1}{2}\nabla v^2,$$

$$\boldsymbol{E}=-\nabla\phi-\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{A},$$

式(7)化为

$$\mu\left[\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{v}+(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v}\right]=-\mu\boldsymbol{v}\times(\nabla\times\boldsymbol{v})+q\boldsymbol{E}. \tag{8}$$

① 式(4b)中最后一项纯属量子效应($\propto\hbar^2$). 当ρ=常数(不可压缩)时,此项为零. 所以这一项可以视为与流体可压缩性有联系的能量. 在超导体内,由于静电斥力,带电粒子近似保持均匀分布,$\rho\approx$常数,通常把这一项略去. 但在两个超导体连续的边界上,ρ的不均匀性可能很重要,需加以考虑.

按式(4c)，

$$\nabla\times\boldsymbol{v}=-\frac{q}{\mu c}\nabla\times\boldsymbol{A}=-\frac{q}{\mu c}\boldsymbol{B},$$

以及流体力学中常用的关系式

$$\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{v}+(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{v},$$

式(8)可化为

$$\mu\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{v}=q\left(\boldsymbol{E}+\frac{1}{c}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}\right), \tag{9}$$

这正是“电子对”在电磁场中的运动方程.

* 7.5.2 Meissner 效应

把一块金属置于磁场中，让其温度降到临界温度之下，变成超导体，就会发现磁场被排斥到超导体外去，或者说，超导体有抗磁性，磁场不能深入到超导体内部去. 这就是 Meissner 效应. 下面用 London 方程(2)来说明此现象.

用 London 方程(2)代入 Maxwell 方程

$$\nabla\times\boldsymbol{B}=\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{E}+\frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j}, \tag{10}$$

并取旋度，利用

$$\begin{cases}\nabla\times\boldsymbol{E}=-\dfrac{1}{c}\dfrac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{B},\\ \nabla\cdot\boldsymbol{B}=0,\\ \nabla\times(\nabla\times\boldsymbol{B})=\nabla(\nabla\cdot\boldsymbol{B})-\nabla^2\boldsymbol{B}=-\nabla^2\boldsymbol{B},\\ \nabla\times(\nabla\theta)=0,\quad \nabla\times\boldsymbol{A}=\boldsymbol{B},\end{cases}$$

得

$$\nabla^2\boldsymbol{B}=\frac{1}{c}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\boldsymbol{B}+\frac{4\pi\rho q^2}{\mu c^2}\boldsymbol{B}. \tag{11}$$

对于稳定情况，

$$\nabla^2\boldsymbol{B}=\lambda^2\boldsymbol{B},\quad \lambda=\sqrt{4\pi\rho q^2/\mu c^2}. \tag{12}$$

例如，对于一维情况，

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}B=\lambda^2 B, \tag{13}$$

它的解可表为 $B(x)\sim B(0)\mathrm{e}^{\pm\lambda x}$. 但物理上可接受的解只能是

$$B(x)=B(0)\mathrm{e}^{-\lambda x}, \tag{14}$$

λ^{-1}表示磁场可以钻入到超导体的特征深度，$\lambda^{-1}\propto\frac{1}{q}\sqrt{\mu/\rho}$. $B(0)$表示超导体表面($x=0$)的磁场强度. 随进入超导体内部($x>0$)，$B(x)$呈指数衰减. 设金属中单位体积内自由电子的数目为 N，则 $\rho=N/2$，又 $q=-2e$，$\mu=2m_e$，利用 $m_ec^2=e^2/r_c$，$r_c=2.8\times10^{-13}$ cm，是经典电子半径，可估算出

$$\frac{1}{\lambda}=\left[\frac{2e^2}{r_c}\frac{1}{4\pi(N/2)4e^2}\right]^{1/2}=1/[4\pi N r_c]^{1/2}, \tag{15}$$

对于金属铅，$N\sim3\times10^{22}/\mathrm{cm}^3$，可估算出 $\lambda^{-1}\approx3\times10^{-6}$ m.

* 7.5.3 Josephson 节

考虑两块超导体之间有一个绝缘薄层(图7.3). 如绝缘层较厚，电流就不可能通过. 但如绝缘层足够薄，则超导体中的“电子对”有一定的几率跨过此绝缘层. 这是一种宏观的量子势垒穿透现象. B. D. Josephson(1962)对此做了仔细研究，发现一些极有趣的现象.

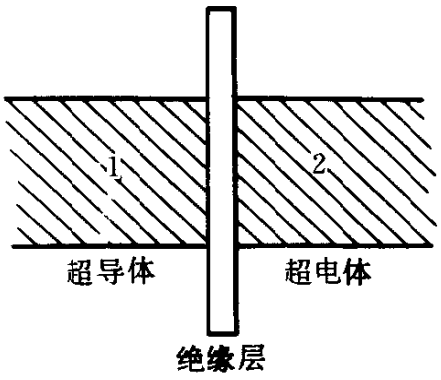


图 7.3

设导体1和2中的超导电子对的波函数分别为 ψ_1和 ψ_2. 假设两个超导体形状相同，由同一种物质组成，则 Josephson 节是对称的. 考虑无磁场的情况，则 ψ_1与 ψ_2满足下列 Schrödinger 方程

$$\begin{aligned} \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_1 &= V_1\psi_1 + K\psi_2, \\ \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_2 &= V_2\psi_2 + K\psi_1, \end{aligned} \tag{16}$$

K 描述两个超导体的耦合. 设两个超导体与一电池的两极联接，维持一个常势差 V，即 $V_1 - V_2 = V$. 为对称起见，不妨取势的零点使 $V_1 = -V_2 = V/2$，则式(16)化为

$$\begin{cases} \mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}\psi_1 = \dfrac{1}{2}qV\psi_1 + K\psi_2, \\ \mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}\psi_2 = -\dfrac{1}{2}qV\psi_2 + K\psi_1. \end{cases} \tag{17}$$

设超导电子对的波函数表为(参见(1)式)

$$\psi_1 = \sqrt{\rho_1}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta_1}, \quad \psi_2 = \sqrt{\rho_2}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta_2}, \tag{18}$$

代入式(17)，分别让方程两边实部等于实部，虚部等于虚部，令 $\theta_2 - \theta_1 = \delta$(相位差)，则可得出

$$\begin{cases} \dot{\rho}_1 = \dfrac{2K}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2}\sin\delta, \\ \dot{\rho}_2 = -\dfrac{2K}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2}\sin\delta, \end{cases} \tag{19}$$

$$\begin{cases} \dot{\theta}_1 = \dfrac{K}{\hbar}\sqrt{\dfrac{\rho_2}{\rho_1}} - \dfrac{qV}{2\hbar}, \\ \dot{\theta}_2 = \dfrac{K}{\hbar}\sqrt{\dfrac{\rho_1}{\rho_2}} + \dfrac{qV}{2\hbar}. \end{cases} \tag{20}$$

由于超导体1和2由同一种材料制成，实际上 ρ_1 与 ρ_2 几乎相等，$\rho_1 \approx \rho_2 \approx \rho_0$(超导体中电子对的正常密度). 从1→2的电流 J 为 $\dot{\rho}_1$(或 $-\dot{\rho}_2$，注意 $q = -2e < 0$)，即

$$J = \frac{2K}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2}\sin\delta = J_0\sin\delta, \quad J_0 = 2K\rho_0/\hbar, \tag{21}$$

式中 δ 可由式(20)解出，

$$\delta=\theta_2-\theta_1=qV/\hbar, \tag{22}$$

所以

$$\delta(t)=\delta_0+\frac{q}{\hbar}\int_0^t V\mathrm{d}t, \tag{23}$$

式中 $\delta_0=\delta(0)$，$q=-2e$. 设 V 为稳定直流电势 $V=V_0$，则

$$\delta(t)=\delta_0+qV_0t/\hbar. \tag{24}$$

由于$\hbar$是一个极小的量，$\sin\delta$ 是随时间迅速振荡的函数，因此平均净电流为零，即观测不到跨越 Josephson 节的电流. 但如让 $V_0=0$，则无振荡，此时可以观测出 J，其值在 J_0与$-J_0$之间，依赖于 δ_0. 此现象已在实验上观测到.

如在稳定直流电压 V_0之外，再加上高频交流电压

$$V=V_0+v\cos\omega t \quad (v\ll V_0), \tag{25}$$

则

$$\delta(t)=\delta_0+qV_0t/\hbar+\frac{q}{\hbar}\frac{v}{\omega}\sin\omega t. \tag{26}$$

考虑到 $v\ll V_0$，而

$$\sin(x+\Delta x)\approx\sin x+\Delta x\cos x \quad (\Delta x\ll x),$$

则

$$J=J_0\left[\sin\left(\delta_0+\frac{qV_0}{\hbar}t\right)+\frac{q}{\hbar}\frac{v}{\omega}\sin\omega t\cos\left(\delta_0+\frac{qV_0}{\hbar}t\right)\right]. \tag{27}$$

上式右边第一项随 t 迅速振荡，对平均电流无贡献，而当

$$\omega=\frac{qV_0}{\hbar} \tag{28}$$

时，第二项(出现 $\sin^2\omega t$ 项)对 J 就有贡献. 实验上的确观测到此共振现象.

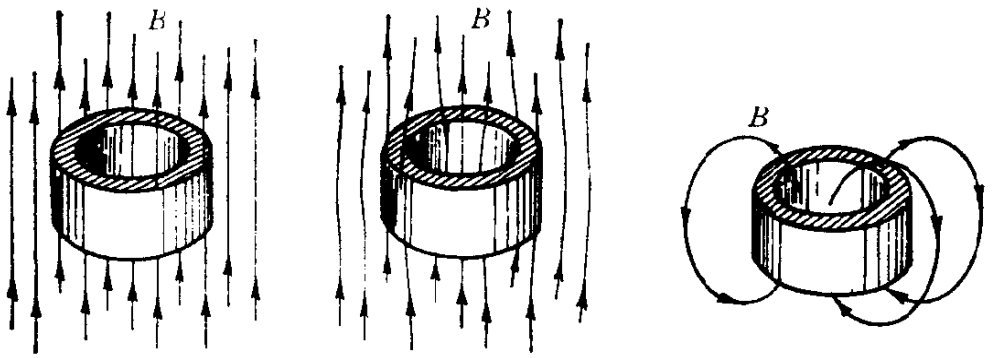
* 7.5.4 超导环内的磁通量量子化

考虑一个空心金属圆筒(图7.4)，置于磁场 $\boldsymbol{B}$ 中，导体内部及筒内外空间中都有磁场. 然后把温度降到临界温度之下，金属筒处

于超导态. 此时磁场将被排斥在超导体外(Meissner 效应),但筒内和筒外空间中仍有磁场(图7. 4(b)). 最后把所加外磁场撤掉,则会发现陷入筒内空间中的磁场"逃不出去"(图7. 4(c)). 理由如下:在超导体内部不能建立起电场,即 $\boldsymbol{E}=0$. 设 Γ 表示超导体内部绕筒内壁的一条封闭曲线,以 Γ 为周边的曲面记为 S,通过 S 的磁通量 Φ 是不会随时间改变的,因为

$$\frac{\partial}{\partial t}\Phi = \frac{\partial}{\partial t}\iint_S \boldsymbol{B}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = -c\iint_S (\nabla\times \boldsymbol{E})\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S}$$

$$= -c\oint \boldsymbol{E}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = 0. \tag{29}$$



(a)正常态　(b)超导态　(c)移去外磁场后

图 7.4

下面来计算通过超导环面的磁通 Φ. 考虑到超导体内部(表面薄层除外)$\boldsymbol{j}=0$,按 London 方程(2),得

$$\hbar\nabla\theta = \frac{q}{c}\boldsymbol{A}, \tag{30}$$

因此

$$\hbar\oint_\Gamma \nabla\theta\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = \frac{q}{c}\oint_\Gamma \boldsymbol{A}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l}, \tag{31}$$

利用 Stokes 定理,上式右边积分化为

$$\frac{q}{c}\oint_\Gamma \boldsymbol{A}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l}=\frac{q}{c}\iint_S(\nabla\times\boldsymbol{A})\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S}$$

$$=\frac{q}{c}\iint_S \boldsymbol{B}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S}=\frac{q}{c}\Phi, \tag{32}$$

$\nabla\theta$ 沿任一条路径积分，从 P_1 点到 P_2 点，得

$$\int_{P_1}^{P_2}\nabla\theta\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l}=\theta(P_2)-\theta(P_1), \tag{33}$$

即波函数在 P_2 点和 P_1 点的相位差. (31) 式左边是对回路 Γ 积分一圈，回到空间原点. 按波函数(1) 的周期性条件，要求 $\oint\nabla\theta\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l}=2n\pi$，$n$ 为整数. 因此(31) 式化为

$$\frac{q}{c}\Phi=2n\pi\hbar,$$

即

$$\Phi=n\frac{2\pi\hbar c}{q}=n\Phi_0,\quad n=0,\pm1,\pm2,\cdots, \tag{34}$$

式中

$$\Phi_0=\frac{2\pi\hbar c}{|q|}, \tag{35}$$

即通过超导环面内的磁通量是量子化的. 这是宏观尺度上出现的量子效应. F. London 预言了此现象，并于1951年为实验证实. 实验观测还表明，超导环的电流的携带者是“电子对”(Cooper 对)，$q=-2e$，即

$$\Phi_0=\frac{\pi\hbar c}{e}=2\times10^{-7}\ \mathrm{Gs\cdot cm^2}. \tag{36}$$

习　题

1. 荷电 q 质量为 M 的粒子在均匀外磁场 $\boldsymbol{B}$ 中运动，Hamilton 量表示为

$$H=\frac{1}{2M}\left(\hat{\boldsymbol{P}}-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)^2=\frac{1}{2}M\hat{\boldsymbol{v}}^2,$$

$$\boldsymbol{v}=\frac{1}{M}\left(\hat{\boldsymbol{P}}-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right),$$

速度算符 $\hat{\boldsymbol{v}}$ 的三个分量满足对易式如 7.1 节(16)式所示. 假设 $\boldsymbol{B}$ 沿 z 轴方向,只考虑粒子在 xy 平面中的运动,则有

$$[\hat{v}_x,\hat{v}_y]=\frac{\mathrm{i}\hbar q}{M^2c}B.$$

设 $q>0$,令

$$\hat{Q}=\sqrt{\frac{M^2c}{\hbar qB}}v_x,\quad \hat{P}=\sqrt{\frac{M^2c}{\hbar qB}}v_y,$$

则

$$[\hat{Q},\hat{P}]=i,$$

而

$$H=\frac{1}{2}M(\hat{v}_x^2+\hat{v}_y^2)=\frac{1}{2}(\hat{Q}^2+\hat{P}^2)\hbar\omega_c,$$

式中 $\omega_c=qB/2Mc$ 为 cyclotron 角频率. 上式与谐振子 Hamilton 量相似. 由此求出其能量本征值(Landau 能级)

$$E_n=(n+1/2)\hbar\omega_c.$$

2. 求互相垂直的均匀电场和磁场中的带电粒子的能量本征值.

提示:设电场沿 y 方向 $\mathscr{E}=(0,\mathscr{E},0)$,磁场沿 z 方向,选 Landau 规范,$\boldsymbol{A}=(-By,0,0)$,则粒子在 xy 平面内运动的 Hamilton 量为

$$H=\frac{1}{2M}\left[\left(\hat{P}_x+\frac{qB}{c}y\right)^2+\hat{P}_y^2\right]-q\mathscr{E}y,$$

选择守恒量完全集为 $(H,\hat{P}_x)$,即令 $\varphi(x,y)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}P_xx/\hbar}\phi(y)$,$(-\infty<P_x(\text{实})<\infty)$,则 $\phi(y)$ 满足

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y^2}+\frac{q^2B^2}{2Mc^2}y^2+\left(\frac{qBP_x}{Mc}-q\mathscr{E}\right)y\right]\phi(y)=\left(E-\frac{P_x^2}{2M}\right)\phi(y),$$

即

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y^2}+\frac{q^2B^2}{2Mc^2}(y-y_0)^2\right]\phi(y)=\left(E-\frac{P_x^2}{2M}+\frac{q^2B^2}{2Mc^2}y_0^2\right)\phi(y),$$

式中
$$y_0=\frac{Mc^2}{qB^2}\left(\mathscr{E}-\frac{BP_x}{Mc}\right).$$

所以

$$E=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c+P_x^2/2M-q^2B^2y_0^2/2Mc^2,\quad \omega_c=|q|B/Mc.$$

$$=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c+\frac{cP_x\mathscr{E}}{B}-\frac{1}{2}Mc^2\mathscr{E}^2/B^2,\quad n=0,1,2,\cdots.$$

第 8 章　自　　旋

8.1　电 子 自 旋

8.1.1　提出电子自旋的实验根据

Bohr 的量子论提出后，人们对于光谱规律的认识深入了一大步. 理论反过来又促进了光谱实验工作的开展，特别是光谱精细结构和反常 Zeeman 效应方面. 为了解释光谱分析中碰到的矛盾，G. E. Uhlenbeck 与 S. A. Goudsmit (1925) 提出了电子自旋的假设. 他们根据的主要实验事实是：

(a) 碱金属原子光谱的双线结构. 例如钠原子光谱中的一条很亮的黄线 ($\lambda\sim5893$ Å[①])，如用分辨本领稍高的光谱仪进行观测，就会发现它由很靠近的两条谱线组成，D_1 ($\lambda=5896$ Å)，D_2 ($\lambda=5890$ Å).

(b) 反常 Zeeman 效应. Paschen 和 Back (1912) 发现反常 Zeeman 效应——在弱磁场中原子光谱线的复杂分裂现象 (分裂成偶数条). 例如钠光谱线 $D_1\rightarrow4$ 条，$D_2\rightarrow6$ 条.

Uhlenbeck 与 Goudsmit 最初提出的电子自旋概念具有机械的性质. 他们认为，与地球绕太阳的运动相似，电子一方面绕原子核运转 (相应有轨道角动量)，一方面又有自转，自转角动量为 $s=\hbar/2$，但它在空间任何方向的投影只可能取两个值，即 $\pm\hbar/2$. 与自旋相联系的磁矩为 $\mu=e\hbar/2mc$ (Bohr 磁子).

把电子自旋看成机械的自转是不正确的. 电子自旋及磁矩是

① $1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$.

电子本身的内禀属性，所以也称为内禀角动量和内禀磁矩. 它们的存在，标志电子还有一个新的自由度. 电子的自旋及内禀磁矩，在 Stern-Gerlach 实验中得到了直接证实. 无数实验表明，除静质量，电荷之外，自旋和内禀磁矩也是标志各种粒子(电子，质子，中子等)的很重要的物理量. 特别是自旋是半奇数或整数(包括零)就决定了粒子遵守 Fermi 统计或 Bose 统计.

电子自旋与轨道角动量不同之点是：

(a) 电子自旋值是$\hbar/2$(而不是$\hbar$整数倍)

(b) |内禀磁矩/自旋|$=e/mc$，而|轨道磁矩/轨道角动量|$=e/2mc$，两者差一倍. 或者说，对于自旋，g 因子(回转磁比值)$|g_s|=2$，而对于轨道运动，$|g_l|=1$.

碱金属原子光谱的双线结构以及反常 Zeeman 效应正是这种特点造成的(详见 8.3 节).

8.1.2 自旋态的描述

实验分析表明，电子不是一个只具有三个自由度的粒子，它还具有自旋这个自由度. 要对它的状态作出完全的描述，还必须考虑其自旋状态. 更确切地说，要考虑自旋在某给定方向(例如 z 轴方向)的投影的两个可能取值的波幅，即波函数中还应包含自旋投影这个变量(习惯上取为 s_z)，记为 $\psi(\boldsymbol{r},s_z)$. 与连续变量 $\boldsymbol{r}$ 不同，s_z 只能取 $\pm\hbar/2$ 两个分立值. 因此使用二分量波函数是方便的，即

$$\psi(\boldsymbol{r},s_z)=\begin{pmatrix}\psi(\boldsymbol{r},\hbar/2)\\ \psi(\boldsymbol{r},-\hbar/2)\end{pmatrix} \tag{1}$$

称为旋量波函数，其物理意义如下：

$|\psi(\boldsymbol{r},\hbar/2)|^2$ 是电子自旋向上($s_z=\hbar/2$)，位置在 $\boldsymbol{r}$ 处的几率密度，

$|\psi(\boldsymbol{r},-\hbar/2)|^2$ 是电子自旋向下($s_z=-\hbar/2$)，位置在 $\boldsymbol{r}$ 处的几率密度，

而

$\int d^3r|\psi(r,\hbar/2)|^2$ 表示电子自旋向上($s_z=\hbar/2$)的几率，

$\int d^3r|\psi(r,-\hbar/2)|^2$ 表示电子自旋向下($s_z=-\hbar/2$)的几率.

所以归一化条件表为

$$\sum_{s_z=\pm\hbar/2}\int d^3r|\psi(r,s_z)|^2=\int d^3r[|\psi(r,\hbar/2)|^2+|\psi(r,-\hbar/2)|^2]=\int d^3r\psi^+\psi=1. \tag{2}$$

在有些情况下(例如 Hamilton 量不含自旋变量，或可表成空间坐标部分与自旋变量部分之和)，波函数可以分离变量，即

$$\psi(r,s_z)=\phi(r)\chi(s_z), \tag{3}$$

$\chi(s_z)$是描述自旋态的波函数，一般形式为

$$\chi(s_z)=\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}, \tag{4}$$

式中$|a|^2$与$|b|^2$分别代表电子 $s_z=\pm\hbar/2$ 的几率，所以归一化条件表为

$$|a|^2+|b|^2=\chi^+\chi=(a^*b^*)\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}=1. \tag{5}$$

特例，s_z 的本征态 $\chi_{m_s}(s_z)$，$m_s\hbar$ 表示 s_z 的本征值，$m_s=\pm1/2$.

$\chi_{\pm1/2}(s_z)$分别表示 $s_z=\pm\hbar/2$ 的本征态，常简记为 α 与 β，

$$\alpha=\chi_{1/2}(s_z)=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\quad \beta=\chi_{-1/2}(s_z)=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}, \tag{6}$$

α 与 β 构成电子自旋态空间的一组正交完备基，一般自旋态(4)可以用它们来展开，即

$$\chi(s_z)=\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}=a\alpha+b\beta. \tag{7}$$

而波函数(1)可以表成

$$\psi(\boldsymbol{r},s_z)=\psi(\boldsymbol{r},\hbar/2)\alpha+\psi(\boldsymbol{r},-\hbar/2)\beta. \tag{8}$$

8.1.3 自旋算符与 Pauli 矩阵

考虑到自旋具有角动量的特征，假设自旋 $\boldsymbol{s}$ 的三个分量具有与轨道角动量 $\boldsymbol{l}$ 的三个分量相同的对易关系：

$$\begin{cases} s_x s_y - s_y s_x = \mathrm{i}\hbar s_z, \\ s_y s_z - s_z s_y = \mathrm{i}\hbar s_x, \\ s_z s_x - s_x s_z = \mathrm{i}\hbar s_y. \end{cases} \tag{9}$$

引进 Pauli 算符 $\boldsymbol{\sigma}$(无量纲)，

$$\boldsymbol{s}=\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}, \tag{10}$$

则式(9)可表成

$$\begin{cases} \sigma_x\sigma_y-\sigma_y\sigma_x=2\mathrm{i}\sigma_z, & (11a) \\ \sigma_y\sigma_z-\sigma_z\sigma_y=2\mathrm{i}\sigma_x, & (11b) \\ \sigma_z\sigma_x-\sigma_x\sigma_z=2\mathrm{i}\sigma_y. & (11c) \end{cases}$$

也可表成

$$[\sigma_i,\sigma_j]=2\mathrm{i}\varepsilon_{ijk}\sigma_k. \tag{12}$$

由于 $\boldsymbol{s}$ 沿任何方向的投影只能取 $\pm\hbar/2$，所以 $\boldsymbol{\sigma}$ 沿任何方向的投影只能取 ±1，因而

$$\sigma_x^2=\sigma_y^2=\sigma_z^2=1\ (\text{单位算符}). \tag{13}$$

分别用 σ_y 左乘和右乘式(11b)，并利用式(13)，可得

$$\sigma_z-\sigma_y\sigma_z\sigma_y=2\mathrm{i}\sigma_y\sigma_x,$$

$$\sigma_y\sigma_z\sigma_y-\sigma_z=2\mathrm{i}\sigma_x\sigma_y,$$

两式相加，得 $\sigma_x\sigma_y+\sigma_y\sigma_x=0$. 类似可求出其它两个式子，概括起来，即 $\boldsymbol{\sigma}$ 的三个分量彼此反对易，

$$\begin{cases} \sigma_x\sigma_y+\sigma_y\sigma_x=0, \\ \sigma_y\sigma_z+\sigma_z\sigma_y=0, \\ \sigma_z\sigma_x+\sigma_x\sigma_z=0. \end{cases} \tag{14}$$

把式(11)和(14)联合起来,得

$$\begin{cases}\sigma_x\sigma_y=-\sigma_y\sigma_x=\mathrm{i}\sigma_z,\\ \sigma_y\sigma_z=-\sigma_z\sigma_y=\mathrm{i}\sigma_x,\\ \sigma_z\sigma_x=-\sigma_x\sigma_z=\mathrm{i}\sigma_y,\end{cases}\tag{15}$$

式(15),(13)和 $\sigma^+=\sigma$(厄米性)概括了 Pauli 算符的全部代数性质.

练习 1　证明

$$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{A})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B})=\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B}+\mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}),\tag{16}$$

其中 $\boldsymbol{A}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 是与 $\boldsymbol{\sigma}$ 对易的任何两个矢量. 利用此式证明 $(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})^2=p^2$, $(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{l})^2=l^2-\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{l}$,这里 $\boldsymbol{p}$ 和 $\boldsymbol{l}$ 分别为动量和轨道角动量.

练习 2　设算符 $\boldsymbol{A}$ 与 $\boldsymbol{\sigma}$ 对易,证明

$$\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{A})-\boldsymbol{A}=\boldsymbol{A}-(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{\sigma})\boldsymbol{\sigma}=\mathrm{i}\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{\sigma}.\tag{17}$$

以下我们采用一个特殊表象,即 σ_z 对角化的表象,把 Pauli 算符表成矩阵的形式. 由于 σ_z 本征值只能取 ±1,所以 σ_z 矩阵可表为

$$\sigma_z=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}.\tag{18}$$

令 σ_x 矩阵表为

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}a & b\\ c & d\end{pmatrix},$$

考虑到 $\sigma_z\sigma_x=-\sigma_x\sigma_z$,得

$$\begin{pmatrix}a & b\\ -c & -d\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-a & b\\ -c & d\end{pmatrix},$$

所以 $a=d=0$,因而 σ_x 简化为

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}0 & b\\ c & 0\end{pmatrix}.$$

再根据厄米性要求,$\sigma_x^+=\sigma_x$,可得 $c=b^*$,因而

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}0 & b\\ b^* & 0\end{pmatrix},$$

而

$$\sigma_x^2=\begin{pmatrix}0 & b\\ b^* & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & b\\ b^* & 0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}|b|^2 & 0\\ 0 & |b|^2\end{pmatrix}=1,$$

所以 $|b|^2=1$. 令 $b=e^{i\alpha}$(α 实),则

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}0 & e^{-i\alpha}\\ e^{-i\alpha} & 0\end{pmatrix}, \tag{19}$$

再利用 $\sigma_y=-i\sigma_z\sigma_x$,可求出

$$\sigma_y=-i\begin{pmatrix}0 & e^{i\alpha}\\ -e^{-i\alpha} & 0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0 & e^{i(\alpha-\pi/2)}\\ e^{-i(\alpha-\pi/2)} & 0\end{pmatrix}. \tag{20}$$

这里有一个相位的不定性(参阅第 9 章 9.1 节,第 9.2 节). 习惯上取 $\alpha=0$,于是得出 Pauli 算符的下列矩阵表示(Pauli 表象)

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\quad \sigma_y=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix},\quad \sigma_z=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} \tag{21}$$

称为 Pauli 矩阵,其应用极为广泛,读者应牢记.

练习 3　令 $\sigma_\pm=\frac{1}{2}(\sigma_x,\pm i\sigma_y)$. 在 Pauli 表象中

$$\sigma_+=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 0 & 0\end{pmatrix},\sigma_-=\begin{pmatrix}0 & 0\\ 1 & 0\end{pmatrix}.$$

用矩阵乘法证明:

$$\begin{aligned}&\sigma_x\alpha=\beta,\quad \sigma_x\beta=\alpha,\quad \sigma_y\alpha=i\beta,\quad \sigma_y\beta=-i\alpha,\\ &\sigma_+\alpha=0,\quad \sigma_+\beta=\alpha,\quad \sigma_-\alpha=\beta,\quad \sigma_-\beta=0.\end{aligned} \tag{22}$$

说明 $\sigma_\pm$ 有何意义.

* 8.1.4　电子的内禀磁矩

下面给出电子内禀磁矩的非相对论性的理论. 一个非相对论性的自由粒子的 Hamilton 量通常取为

$$H=p^2/2\mu. \tag{23}$$

对于在外磁场 $\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}$ 中的电子(荷电 $-e$),则

$$H=\frac{1}{2\mu}\left(\boldsymbol{P}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2, \tag{24}$$

$\boldsymbol{P}$ 为正则动量，在坐标表象中，$\boldsymbol{P}=-\mathrm{i}\hbar\nabla$. 若采用 Coulomb 规范 ($\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$)，则上式可化为

$$H=\frac{1}{2\mu}\boldsymbol{P}^2+\frac{e}{\mu c}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P}+\frac{e^2}{2\mu c^2}\boldsymbol{A}^2, \tag{25}$$

上式最后一项为反磁项，比较小，通常略去. 对于均匀磁场，取 $\boldsymbol{A}=\frac{1}{2}\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{r}$，则上式右边第二项化为

$$\begin{aligned}\frac{e}{2\mu c}(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{P}&=\frac{e}{2\mu c}(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{P})\cdot\boldsymbol{B}\\&=\frac{e}{2\mu c}\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{B}=-\boldsymbol{\mu}_l\cdot\boldsymbol{B},\end{aligned}$$

式中

$$\boldsymbol{\mu}_l=-\frac{e}{2\mu c}\boldsymbol{l} \tag{26}$$

是电子轨道角动量带来的磁矩，$-\boldsymbol{\mu}_l\cdot\boldsymbol{B}$ 代表它与外磁场的作用. 在这里并不出现电子的内禀磁矩. 但如果考虑到电子还有自旋，假设自由电子的 Hamilton 量表为

$$H=\frac{1}{2\mu}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})^2, \tag{27}$$

在无外磁场的情况下，由于 $(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})^2=p^2$，式(27)与(23)相同，得不出什么新东西. 但在外磁场 $\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}$ 中，H 应表成(利用式(16))

$$\begin{aligned}H&=\frac{1}{2\mu}\left[\boldsymbol{\sigma}\cdot\left(\boldsymbol{P}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\right]^2\\&=\frac{1}{2\mu}\left(\boldsymbol{P}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+\frac{1}{2\mu}\mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}\cdot\left[\left(\boldsymbol{P}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\times\left(\boldsymbol{P}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\right],\end{aligned} \tag{28}$$

上式右边第一项即式(24)，它包含有电子轨道磁矩与外磁场的相互作用. 第二项可化为

$$\frac{ie}{\mu c}\sigma\cdot(\boldsymbol{P}\times\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{P})=\frac{ie}{2\mu c}\sigma\cdot(-i\hbar\nabla\times\boldsymbol{A})$$

$$=\frac{e\hbar}{2\mu c}\sigma\cdot\boldsymbol{B}=-\mu_s\cdot\boldsymbol{B},\qquad(29)$$

式中

$$\mu_s=-\frac{e\hbar}{2\mu c}\sigma=-\frac{e}{\mu c}\boldsymbol{s}\qquad(30)$$

可理解为与自旋 s 相应的磁矩，称为内禀磁矩. 式(29)表示内禀磁矩与外磁场 $\boldsymbol{B}$ 的相互作用. 内禀磁矩的值即 Bohr 磁子 $\mu_B=e\hbar/2\mu c$. 比较式(26)与(30)，可见内禀磁矩的 g 因子比轨道磁矩大一倍，即

$$g_l=-1,\quad g_s=-2.\qquad(31)$$

8.2 总角动量

电子自旋是一种相对论效应. 可以证明，在中心力场 $V(r)$(例如 Coulomb 场)中运动的电子的相对论性波动方程(Dirac 方程)，在非相对论极限下，Hamilton 量中将出现一项自旋轨道耦合作用

$$\begin{cases}\xi(r)\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l},\\ \xi(r)=\dfrac{1}{2\mu^2c^2}\dfrac{1}{r}\dfrac{dV}{dr},\end{cases}\qquad(1)$$

μ 为电子质量，c 为真空中光速. 在处理正常 Zeeman 效应时，由于外磁场较强，自旋轨道耦合作用相对说来是很小的，可以忽略. 但当外磁场很弱，或没有外场的情况，原子中的电子所受到的自旋轨道耦合作用对能级和光谱带来的影响(精细结构)，就不应忽略. 碱金属原子光谱的双线结构和反常 Zeeman 效应都与此有关.

在中心力场中的电子，当计及自旋轨道耦合作用后，由于 $[\boldsymbol{l},\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l}]\neq0$，$[\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l}]\neq0$，轨道角动量 $\boldsymbol{l}$ 和自旋 $\boldsymbol{s}$ 分别都不是守恒量. 但可以证明，它们之和，即总角动量 $\boldsymbol{j}$ 是守恒量，

$$\boldsymbol{j}=\boldsymbol{l}+\boldsymbol{s},\qquad(2)$$

因为

$$[j,s\cdot l]=0, \tag{3}$$

证明式(3)时只需考虑 l 与 s 属于不同自由度，彼此对易，即

$$[l_\alpha,s_\beta]=0,\quad \alpha,\beta=x,y,z. \tag{4}$$

利用此式，还可以证明，与 l 和 s 相似，j 的三个分量满足下列对易关系

$$\begin{cases}[j_x,j_y]=\mathrm{i}\hbar j_z,\\ [j_y,j_z]=\mathrm{i}\hbar j_x,\\ [j_z,j_x]=\mathrm{i}\hbar j_y.\end{cases} \tag{5}$$

令

$$j^2=j_x^2+j_y^2+j_z^2, \tag{6}$$

还可以证明

$$[j^2,j_\alpha]=0,\quad \alpha=x,y,z. \tag{7}$$

应当提到，在计及自旋轨道耦合后，虽然 l 不是守恒量，但 l^2 仍然是守恒量，因为

$$[l^2,s\cdot l]=0, \tag{8}$$

因此，中心力场中电子的能量本征态可以选为 (H,l^2,j^2,j_z) 的共同本征态，而空间角度部分与自旋部分的波函数则可取为 (l^2,j^2,j_z) 的共同本征态(注意，$s^2=s_x^2+s_y^2+s_z^2=3\hbar^2/4$ 是常数)．下面来找此共同本征态．在 (θ,φ,s_z) 表象中，设此共同本征态表为

$$\phi(\theta,\varphi,s_z)=\begin{pmatrix}\phi(\theta,\varphi,\hbar/2)\\ \phi(\theta,\varphi,-\hbar/2)\end{pmatrix}\equiv\begin{pmatrix}\phi_1(\theta,\varphi)\\ \phi_2(\theta,\varphi)\end{pmatrix}. \tag{9}$$

首先，要求它是 l^2 的本征态，

$$l^2\phi=C\phi\quad (C\text{ 是常数}),$$

亦即

$$l^2\phi_1=C\phi_1,\quad l^2\phi_2=C\phi_2,$$

即 ϕ_1 与 ϕ_2 都应是 l^2 的本征态，并且对应的本征值相同．其次，要求 ϕ 为 j_z 的本征态，

$$j_z\phi=j'_z\phi,$$

即

$$l_z\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix}+\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix}=j'_z\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix},$$

所以

$$\begin{cases}l_z\phi_1=(j'_z-\hbar/2)\phi_1,\\ l_z\phi_2=(j'_z+\hbar/2)\phi_2,\end{cases}$$

即 ϕ_1 与 ϕ_2 都应是 l_z 的本征态，但相应的本征值相差$\hbar$. 因此，式(9)可以取为

$$\phi(\theta,\varphi,s_z)=\begin{pmatrix}a\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)\\ b\mathrm{Y}_{l,m+1}(\theta,\varphi)\end{pmatrix}, \tag{10}$$

容易看出

$$l^2\phi=l(l+1)\hbar^2\phi,\quad j_z\phi=(m+1/2)\hbar\phi. \tag{11}$$

最后，要求 $\phi(\theta,\varphi,s_z)$是 j^2 的本征态，

$$j^2\begin{pmatrix}a\mathrm{Y}_{lm}\\ b\mathrm{Y}_{l,m+1}\end{pmatrix}=\lambda\hbar^2\begin{pmatrix}a\mathrm{Y}_{lm}\\ b\mathrm{Y}_{l,m+1}\end{pmatrix}, \tag{12}$$

λ(无量纲)待定. 在 Pauli 表象中

$$\begin{aligned}j^2&=l^2+s^2+2s\cdot l\\&=l^2+\frac{3}{4}\hbar^2+\hbar(\sigma_xl_x+\sigma_yl_y+\sigma_zl_z)\\&=\begin{pmatrix}l^2+3\hbar^2/4+\hbar l_z & \hbar l_-\\ \hbar l_+ & l^2+3\hbar^2/4-\hbar l_z\end{pmatrix},\end{aligned} \tag{13}$$

式中

$$l_\pm=l_x\pm\mathrm{i}l_y.$$

把式(13)代入式(12)，利用

$$l_\pm\mathrm{Y}_{lm}=\hbar\sqrt{(l\mp m)(l\pm m+1)}\,\mathrm{Y}_{l,m\pm1}$$

可得

$$[l(l+1)+3/4+m]aY_{lm}+\sqrt{(l-m)(l+m+1)}bY_{lm}$$
$$=\lambda aY_{lm},$$
$$\sqrt{(l-m)(l+m+1)}aY_{l,m+1}$$
$$+[l(l+1)+3/4-(m+1)]bY_{l,m+1}=\lambda bY_{l,m+1}.$$

分别乘 Y^*_{lm}和 $Y^*_{l,(m+1)}$，对(θ,φ)积分，得

$$\begin{cases}[l(l+1)+3/4+m-\lambda]a+\sqrt{(l-m)(l+m+1)}b=0,\\ \sqrt{(l-m)(l+m+1)}a+[l(l+1)+3/4,-m-1-\lambda]b=0,\end{cases} \tag{14}$$

此乃 a,b 的线性齐次方程组，它们有非平庸解的条件为

$$\begin{vmatrix} l(l+1)+3/4+m-\lambda & \sqrt{(l-m)(l+m+1)} \\ \sqrt{(l-m)(l+m+1)} & l(l+1)+3/4-m-1-\lambda \end{vmatrix}=0, \tag{15}$$

解之，得 λ 的两个根

$$\lambda_1=(l+1/2)(l+3/2),\quad \lambda_2=(l-1/2)(l+1/2). \tag{16}$$

或表成

$$\lambda=j(j+1),\quad j=l\pm1/2. \tag{17}$$

把 $j=l+1/2$ 根代入方程(14)中任何一式，可得

$$a/b=\sqrt{(l+m+1)/(l-m)}. \tag{18}$$

类似，把 $j=l-1/2$ 根($l\neq0$)代入式(14)中任何一式，得

$$a/b=-\sqrt{(l-m)/(l+m+1)}. \tag{19}$$

把式(18)，(19)分别代入式(10)，利用归一化条件，并取适当相位，可得出(l^2,j^2,j_z)的共同本征函数如下：

对于 $j=l+1/2$，

$$\phi(\theta,\varphi,s_z)=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\begin{pmatrix}\sqrt{l+m+1}Y_{lm}\\ \sqrt{l-m}Y_{l,m+1}\end{pmatrix}; \tag{20a}$$

对于 $j=l-1/2(l\neq0)$，

$$\phi(\theta,\varphi,s_z)=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\begin{pmatrix}-\sqrt{l-m}Y_{lm}\\ \sqrt{l+m+1}Y_{l,m+1}\end{pmatrix}. \tag{20b}$$

$(\boldsymbol{l}^2, \boldsymbol{j}^2, j_z)$的本征值分别为 $l(l+1)\hbar^2, j(j+1)\hbar^2, (j=l\pm 1/2), m_j\hbar=(m+1/2)\hbar$.

在式(20a)中. $j=l+1/2$. $m_{\max}=l, m_{\min}=-(l+1)$, 即

$$m=l, l-1, \cdots, 0, \cdots, -(l+1).$$

相应 $m_j=m+1/2=l+1/2, l-1/2, \cdots, -(l+1/2)$

$$=j, j-1, \cdots, -j,$$

共有$(2j+1)$个可能取值.

在式(20b)中, $j=l-1/2, l\neq 0$. $m_{\max}=l-1$, (因 $m=l$ 时, $\phi=0$ 无意义), $m_{\min}=-l$, (因 $m=-l-1$ 时, $\phi=0$). 所以

$$m=l-1, l-2, \cdots, -l+1, -l,$$

$$m_j=m+1/2=l-1/2, l-3/2, \cdots, -l+3/2, -l+1/2$$

$$=j, j-1, \cdots, -j+1, -j,$$

共有$(2j+1)$个可能取值.

概括起来, $(\boldsymbol{l}^2, \boldsymbol{j}^2, j_z)$的共同本征态可记为 ϕ_{ljm_j}, 对应的本征值为 $l(l+1)\hbar^2, j(j+1)\hbar^2, m_j\hbar, (m_j=j, j-1, \cdots, -j)$,

对于 $j=l+1/2, m_j=m+1/2$

$$\phi_{ljm_j}=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\begin{pmatrix}\sqrt{1+m+1}\,Y_{lm}\\ \sqrt{l-m}\;Y_{l,m+1}\end{pmatrix}$$

$$=\sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}Y_{lm}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}Y_{l,m+1}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix},$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2j}}\begin{pmatrix}\sqrt{j+m_j}\,Y_{j-1/2,m_j-1/2}\\ \sqrt{j-m_j}\,Y_{j-1/2,m_j+1/2}\end{pmatrix}, \qquad (21a)$$

对于 $j=l-1/2(l\neq 0)$, $m_j=m+1/2$

$$\phi_{ljm_j}=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\begin{pmatrix}-\sqrt{l-m}\,Y_{lm}\\ \sqrt{l+m+1}\;Y_{l,m+1}\end{pmatrix}$$

$$=-\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}Y_{lm}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+\sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}Y_{l,m+1}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix},$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2j+2}}\begin{pmatrix}-\sqrt{j-m_j+1}Y_{j+1/2,m_j-1/2}\\ \sqrt{j+m_j+1}Y_{j+1/2,m_j+1/2}\end{pmatrix}, \tag{21b}$$

$l=0$ 情况，根本不存在自旋轨道耦合，总角动量即自旋，$j=s=1/2$，$m_j=m_s=\pm 1/2$. 波函数可以表为

$$\begin{cases}\phi_{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}Y_{00}\\0\end{pmatrix}=\dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\\ \phi_{0\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}0\\Y_{00}\end{pmatrix}=\dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}.\end{cases} \tag{22}$$

在光谱学上用下列符号标记这些态相应的能级：

l	0	1	2	3	4
j	1/2	1/2 3/2	3/2 5/2	5/2 7/2	7/2 9/2
光谱学符号	$s_{1/2}$	$p_{1/2}$ $p_{3/2}$	$d_{3/2}$ $d_{5/2}$	$f_{5/2}$ $f_{7/2}$	$g_{7/2}$ $g_{9/2}$

练习 1　证明 ϕ_{ljm_j} 是 $s\cdot l=\dfrac{\hbar}{2}\sigma\cdot l$ 的本征态，并求出相应的本征值.

提示：利用 $j^2=l^2+s^2+2s\cdot l=l^2+3\hbar^2/4+2s\cdot l$

练习 2　求 σ_z 在 ϕ_{ljm_j} 态下的平均值.

答：

$$\langle ljm_j|\sigma_z|ljm_j\rangle=\begin{cases}m_j/j, & j=l+1/2;\\ -m_j/(j+1), & j=l-1/2.\end{cases} \tag{23}$$

8.3 碱金属原子光谱的双线结构与反常 Zeeman 效应

8.3.1 碱金属原子光谱的双线结构

碱金属原子($_3$Li,$_{11}$Na,$_{19}$K,$_{37}$Ru,$_{55}$Cs 等)有一个价电子. 原子核及内层满壳("原子实")电子对它的作用,可近似表成一个屏蔽 Coulomb 场 $V(r)$. 碱金属原子的低激发能级就是来自价电子的激发. 价电子的 Hamilton 量表成

$$H=p^2/2\mu+V(r)+\xi(r)\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l},$$
$$\xi(r)=\frac{1}{2\mu^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}. \tag{1}$$

按上节关于守恒量的分析,H 的本征态可选为守恒量完全集(H, l^2. j^2, j_z)的共同本征态,即令

$$\psi(r,\theta,\varphi,s_z)=R(r)\phi_{ljm_j}(\theta,\varphi,s_z), \tag{2}$$

这里 $\phi_{ljm_j}(\theta,\varphi,s_z)$ 是(l^2, j^2, j_z)的共同本征态. 把式(2)代入 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}-\frac{l^2}{\hbar^2r^2}\right)+V(r)+\xi(r)\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l}\right]\psi=E\psi, \tag{3}$$

利用(见 8.2 节,练习 1)

$$\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l}\phi_{ljm_j}=\begin{cases}\dfrac{\hbar^2}{2}l\phi_{ljm_j}, & j=l+1/2;\\ -\dfrac{\hbar^2}{2}(l+1)\phi_{ljm_j}, & j=l-1/2(l\neq 0),\end{cases}$$

可得出如下径向方程,

对于 $j=l+1/2$,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}+V(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}+\frac{l\hbar^2}{2}\xi(r)\right]R(r)=ER(r); \tag{4a}$$

对于 $j=l-1/2$ $(l\neq 0)$，

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{1}{\mathrm{d}r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}+V(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}-\frac{(l+1)\hbar^2}{2}\xi(r)\right]R(r)=ER(r). \tag{4b}$$

对于给定 $V(r)$（$\xi(r)$随之而定），分别解出径向方程. 根据束缚态边条件可定出分立能量本征值. 由于 $V(r)$并非纯 Coulomb 场，能量与量子数(n,l,j)都有关，记为 E_{nlj}，是$(2j+1)$重简并. 在原子中，由于 $V(r)<0(V(\infty)=0$，吸引力），所以 $V'(r)>0,\xi(r)>0$，因而

$$E_{nlj=l+1/2}>E_{nlj=l-1/2}, \tag{5}$$

即 $j=l+1/2$ 能级略高于 $j=l-1/2(l\neq 0)$能级. 但由于自旋轨道耦合很小，这两条能级很靠近. 这就是造成光谱双线结构的原因. 仔细计算表明，自旋轨道耦合造成的能级分裂 $\Delta E=E_{nlj=l+1/2}-E_{nlj=l-1/2}$ 随原子序数 Z 增大而增大. 对于锂原子$(Z=3)$，此分裂就很小，不易分辨. 从钠原子$(Z=11)$开始，分裂才比较明显.

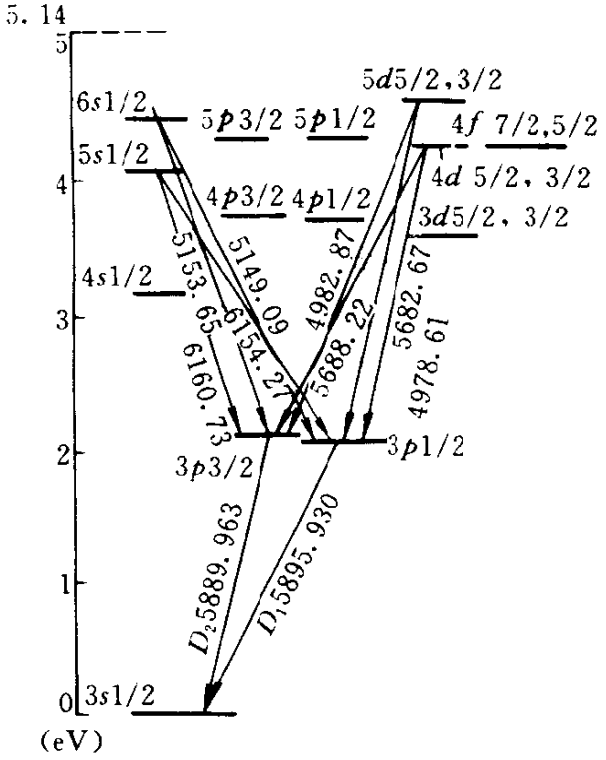


图 8.1

Na 原子有 11 个电子. 基态的电子组态为 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$ 其中有 10 个电子填满了最低的两个大壳（主量子数 $n=1,2$），构成满壳组态：$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$，价电子处于 $3s$ 能级. Na 原子的最低的激发能级是价电子

激发到 $3p$ 能级所构成. 考虑到自旋轨道耦合，$3p$ 能级分裂成两条，$3p_{3/2}$能级略高于 $3p_{1/2}$能级(图 8.1). 当电子从 $3p_{3/2}$和 $3p_{1/2}$跃迁回(基态)$3s_{1/2}$能级时，发射出的两条光谱线，处于可见光波段内，波长分别为 $\lambda=5890$ Å 和 5896 Å，即钠黄线 D_1 和 D_2.

8.3.2 反常 Zeeman 效应

在强磁场中，原子光谱发生分裂(一般为 3 条)的现象，称为正常 Zeeman 效应. 对于正常 Zeeman 效应，不必考虑电子自旋就可以说明，如 7.2.1 节中那样. 若计及电子自旋和相应的内禀磁矩，则需要把内禀磁矩与外磁场的作用考虑进去. 但当外磁场很强时，我们仍然可以把自旋轨道耦合略去，Hamilton 量表为(仍假设外磁场 B 均匀，沿 z 轴方向)

$$H=p^2/2\mu+V(r)+\frac{eB}{2\mu c}(l_z+2s_z), \tag{6}$$

式中右边最后两项分别是电子的轨道磁矩和内禀磁矩与外磁场 B 的作用. 由于 H 不含自旋轨道耦合，波函数自旋部分可以与空间部分分离. H 本征态可选为守恒量完全集(H,l^2,l_z,s_z)的共同本征态，即

$$\begin{aligned}\psi_{nlmm_s}(r,\theta,\varphi,s_z)&=\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\chi_{m_s}(s_z)\\&=R_{nl}(r)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)\chi_{ms}(s_z),\end{aligned} \tag{7}$$

相应的能量本征值为

$$\begin{aligned}E_{nlmm_s}&=E_{nl}+\frac{eB}{2\mu c}\hbar(m+2m_s),m_s=\pm1/2,\\&=E_{nl}+\frac{eB}{2\mu c}\hbar(m\pm1).\end{aligned} \tag{8}$$

与不考虑电子自旋时的能级 E_{nlm}(参阅 7.2.1 节，式(5))相比，能级虽有所改变，但对于原子光谱的正常 Zeeman 分裂无影响. 以钠黄线的正常 Zeeman 分裂为例(图 8.1)，考虑到光的电偶极辐射的跃迁选择定则之一，$\Delta m_s=0$，跃迁只在 $m_s=+1/2$ 或 $m_s=-1/2$ 两组能级内部进行(即不允许 $m_s=+1/2$ 态 $\longleftrightarrow$ $m_s=-1/2$ 的跃

迁). 因此对观测到的谱线三分裂现象没有影响.

当所加外磁场 B 很弱时,自旋轨道耦合作用并不比外磁场作用小,就应把它们一并加以考虑,这就造成反常 Zeeman 现象. 此时,价电子的 Hamilton 量应表为

$$\begin{aligned} H &= p^2/2\mu + V(r) + \xi(r)\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l} + \frac{eB}{2\mu c}(l_z + 2s_z) \\ &= p^2/2\mu + V(r) + \xi(r)\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l} + \frac{eB}{2\mu c}j_z + \frac{eB}{2\mu c}s_z. \end{aligned} \tag{9}$$

在无外磁场($B=0$)的情况下,只计及自旋轨道耦合(参阅(1)式),电子的总角动量为守恒量,能量本征态可以取为守恒量完全集$(H, \boldsymbol{l}^2, \boldsymbol{j}^2, j_z)$的共同本征态. 而在有外磁场(沿 z 方向)的情况下,利用(9)式可以证明,虽然 j_z 仍为守恒量,j_x, j_y 和 $\boldsymbol{j}^2$ 均非守恒量,要严格计算能量本征态比较麻烦. 麻烦主要出来(9)式最后一项.

为此,设先忽略最后一项,则 H 的本征值问题与 8.3.1 节相同. 此时$(H, \boldsymbol{l}^2, \boldsymbol{j}^2, j_z)$仍为守恒量完全集,$H$ 本征态仍可表示成式(2)形式

$$\psi_{nljm_j}(r, \theta, \varphi, s_z) = R_{nlj}(r)\phi_{ljm_j}(\theta, \varphi, s_z), \tag{10}$$

能量本征值为

$$E_{nljm_j} = E_{nlj} + m_j \hbar\omega_L, \quad \omega_L = eB/2\mu c, \tag{11}$$

$R_{nlj}(r)$与 E_{nlj}则是求解径向方程(4a)和(4b)得出的本征函数和本征值. 当无外磁场时($B=0$),能级 E_{nlj}是$(2j+1)$重简并. 当加上外磁场时,如式(11)所示,能级 E_{nljm_j}将依赖于磁量子数,即 E_{nlj}能级分裂为$(2j+1)$条. 注意,$(2j+1)$为偶数,这就可以说明反常 Zeeman 分裂现象了(见图 8.2).

考虑 Hamilton 量(9)最后一项后得出的能级要复杂得多,但上述定性分析结论不变. 下面提供处理 Hamilton 量(9)最后一项的近似方法(即一级近似简并微扰论,参阅 10.2 节). 当计及最后一项后,虽然$[\boldsymbol{l}^2, s_z]=0$,$[j_z, s_z]=0$,但$[\boldsymbol{j}^2, s_z]\neq 0$,$\boldsymbol{j}^2$ 不再是守恒

量，即 j 不是严格的好量子数. 但由于外磁场 B 很微弱，$\omega_L S_z$ 仍可视为微扰，在一级微扰近似下，我们可以局限在 E_{nlj} 的诸简并态张开的 $(2j+1)$ 维子空间中把微扰 $\omega_L S_z$ 对角化(即忽略不同 j 态的混合). 而在此子空间中 $\omega_z S_z$ 实际已经对角化，因为(利用 $[j_z, s_z]=0$)

$$\langle ljm_j'|s_z|ljm_j\rangle=\delta_{m_j'm_j}\langle ljm_j|s_z|ljm_j\rangle. \tag{12}$$

利用 p. 230 式(23)，可得

$$\omega_L\langle ljm_j|s_z|ljm_j\rangle = \hbar\omega_L\begin{cases} m_j/2j, & j=l+1/2; \\ -m_j/(2j+2), & j=l-1/2,(l\neq 0). \end{cases} \tag{13}$$

Hamilton 量(9)的本征值在一级微扰近似下可表成

$$E_{nljm_j}=E_{nlj}+m_j\hbar\omega_L\begin{cases}(1+1/2j), & j=l+1/2; \\ (1-1/(2j+2)), & j=l-1/2(l\neq 0), \end{cases} \tag{14}$$

而本征函数仍如式(10)所示.

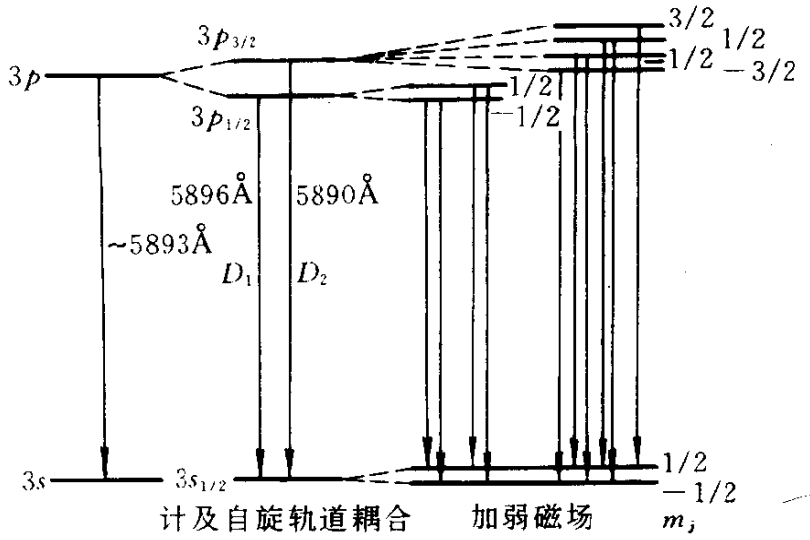


图 8.2 钠黄线的反常 Zeeman 分裂

跃迁选择定则：
$$\Delta l=\pm 1$$
$$\Delta j=0,\pm 1$$
$$\Delta m_j=0,\pm 1$$

8.4 自旋单态与三重态

中性氦原子有两个电子. 研究氦原子的状态，就涉及两个电子组成的体系的自旋态. 设两个电子的自旋记为 $\boldsymbol{s}_1$ 与 $\boldsymbol{s}_2$，令

$$\boldsymbol{S}=\boldsymbol{s}_1+\boldsymbol{s}_2 \tag{1}$$

表示两个电子的自旋之和. 由于 $\boldsymbol{s}_1$ 与 $\boldsymbol{s}_2$ 分别属于两个电子，即涉及不同的自由度，$[s_{1\alpha},s_{2\beta}]=0$，$\alpha,\beta=x,y,z$. 由此不难证明，$\boldsymbol{S}$ 的三个分量满足下列对易式

$$[S_x,S_y]=\mathrm{i}\hbar S_z,\quad [S_y,S_z]=\mathrm{i}\hbar S_x,\quad [S_z,S_x]=\mathrm{i}\hbar S_y. \tag{2}$$

令

$$\boldsymbol{S}^2=S_x^2+S_y^2+S_z^2, \tag{3}$$

利用式(2)，不难证明

$$[\boldsymbol{S}^2,S_\alpha]=0,\quad \alpha=x,y,z. \tag{4}$$

两个电子组成的体系的自旋自由度为 2. 既可以选(s_{1z},s_{2z})为自旋力学量完全集，也可以选$(\boldsymbol{S}^2,S_z)$为自旋力学量完全集. 下面我们来求$(\boldsymbol{S}^2,S_z)$的共同本征态.

令 s_{1z}本征态记为 $\alpha(1)$和 $\beta(1)$，s_{2z}本征态记为 $\alpha(2)$和 $\beta(2)$，则(s_{1z},s_{2z})的共同本征态有 4 个，即

$$\alpha(1)\alpha(2),\quad \beta(1)\beta(2),\quad \alpha(1)\beta(2),\quad \beta(1)\alpha(2). \tag{5}$$

显然它们也是 $S_z=s_{1z}+s_{2z}$的本征态，本征值分别为$\hbar,-\hbar,0,0$. 试问：它们是否为 $\boldsymbol{S}^2$ 的本征态？利用

$$\begin{aligned}\boldsymbol{S}^2&=(\boldsymbol{s}_1+\boldsymbol{s}_2)^2=\boldsymbol{s}_1^2+\boldsymbol{s}_2^2+2\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2\\&=\frac{3}{2}\hbar^2+\frac{\hbar^2}{2}(\sigma_{1x}\sigma_{2x}+\sigma_{1y}\sigma_{2y}+\sigma_{1z}\sigma_{2z}),\end{aligned} \tag{6}$$

以及(见 p. 223 式(22))

$$\sigma_y\alpha=\mathrm{i}\beta,\quad \sigma_y\beta=-\mathrm{i}\alpha,\quad \sigma_x\alpha=\beta,\quad \sigma_x\beta=\alpha, \tag{7}$$

$$\sigma_z\alpha=\alpha,\quad \sigma_z\beta=-\beta,$$

并注意 σ_1 和 σ_2 分别作用于第一和第二个电子的自旋波函数上，

容易证明

$$\begin{cases} \boldsymbol{S}^2\alpha(1)\alpha(2)=2\hbar^2\alpha(1)\alpha(2), \\ \boldsymbol{S}^2\beta(1)\beta(2)=2\hbar^2\beta(1)\beta(2), \end{cases} \tag{8}$$

即 $\alpha(1)\alpha(2)$和 $\beta(1)\beta(2)$已经是 $\boldsymbol{S}^2$ 本征态. 但对于 $S_z=0$ 的两个本征态 $\alpha(1)\beta(2)$与 $\beta(1)\alpha(2)$则否. 然而我们可以把这两个态线性叠加,以构成 $\boldsymbol{S}^2$ 的本征态. 令

$$\chi=c_1\alpha(1)\beta(2)+c_2\beta(1)\alpha(2), \tag{9}$$

要求它是 $\boldsymbol{S}^2$ 的本征态,即

$$\boldsymbol{S}^2\chi=\lambda\hbar^2\chi, \tag{10}$$

λ 待定. 利用式(6)与(7),不难得出

$$\begin{aligned} \boldsymbol{S}^2\chi &=\hbar^2(c_1+c_2)\alpha(1)\beta(2)+\hbar^2(c_1+c_2)\beta(1)\alpha(2) \\ &=\lambda\hbar^2[c_1\alpha(1)\beta(2)+c_2\beta(1)\alpha(2)]. \end{aligned}$$

由此可得出

$$\begin{cases} (1-\lambda)c_1+c_2=0, \\ c_1+(1-\lambda)c_2=0, \end{cases} \tag{11}$$

此方程组有非平庸解的条件为

$$\begin{vmatrix} 1-\lambda & 1 \\ 1 & 1-\lambda \end{vmatrix}=0, \tag{12}$$

解之,得两根,$\lambda=0,2$.

用$\lambda=0$ 根代入式(11)中任何一式,可得 $c_1/c_2=-1$,

$\lambda=2$ 根代入式(11)中任何一式,可得 $c_1/c_2=1$.

再利用归一化条件,并取适当相位,可求出 $\boldsymbol{S}^2$ 的归一化本征态为

$$\begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)] \ (\boldsymbol{S}^2 \text{ 本征值为 } 0), \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)] \ (\boldsymbol{S}^2 \text{ 本征值为 } 2\hbar^2). \end{cases} \tag{13}$$

令 $\boldsymbol{S}^2$ 本征值记为 $S(S+1)\hbar^2$,则以上两个态分别相当于 $S=0$ 和

1. 联合式(8)与(13)，就求出了(S^2,S_z)的共同本征态，记为χ_{SM_S}，$S=1,M_S=\pm1,0$的三个态称为自旋三重态(triplet)，而$S=0,M_S=0$的态称为自旋单态(singlet). 见表 8.1.

表 8.1 两个电子的自旋三重态与单态

(S^2,S_z)共同本征函数χ_{SM_S}	S	M_S
$\alpha(1)\alpha(2)$ $\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)]$ $\beta(1)\beta(2)$	1 1 1	1 0 −1 (三重态)
$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]$	0	0(单态)

练习 1　令$P_{12}=\frac{1}{2}(1+\sigma_1\cdot\sigma_2)$. (a) 证明　$P_{12}^2=1$；(b) 证明$P_{12}=\boldsymbol{S}^2-1$，并由此证明$P_{12}\chi_{SM_S}=(-)^{S+1}\chi_{SM_S}$，$P_{12}$有何物理意义？

练习 2　令$P_3=\frac{1}{4}(1+3\sigma_1\cdot\sigma_2)=\frac{1}{2}(1+P_{12})$，

$$P_1=\frac{1}{4}(1-\sigma_1\cdot\sigma_2)=\frac{1}{2}(1-P_{12}),$$

证明　$P_3\chi_{1M_S}=\chi_{1M_S}$，$P_3\chi_{00}=0$，

$P_1\chi_{1M_S}=0$，$P_1\chi_{00}=\chi_{00}$.

练习 3　利用$\boldsymbol{S}^2=\frac{\hbar^2}{2}(3+\sigma_1\cdot\sigma_2)$，证明$\chi_{SM_S}$也是$\sigma_1\cdot\sigma_2$的本征态，即$\sigma_1\cdot\sigma_2\chi_{1M_S}=\chi_{1M_S}$，$\sigma_1\cdot\sigma_2\chi_{00}=-3\chi_{00}$.

习　题

1. (a) 在σ_z表象中，求σ_x的本征态.

答：σ_x的本征值分别为±1，相应的本征态为(σ_z表象)

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

(b) 求σ_z表象→σ_x表象的变换矩阵.

答：$S=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1&1\\1&-1\end{pmatrix}=\tilde{S}^*=S^+=S^{-1}$.

(c) 验证

$$S\sigma_x S^{-1}=S\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}S^{-1}=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}.$$

注意：$\mathrm{Tr}\sigma_x=0$ 不因表象变换而异.

2. 在 σ_z 表象中，求 $\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}$ 的本征态，$\boldsymbol{n}(\sin\theta\cos\varphi,\sin\theta\sin\varphi,\cos\theta)$是$(\theta,\varphi)$方向的单位矢.

$$\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}=\begin{pmatrix}\cos\theta & \sin\theta e^{-i\varphi}\\ \sin\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta\end{pmatrix}.$$

3. 在 s_z 本征态 $\chi_{1/2}(s_z)=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ 下，求$\overline{(\Delta s_x)^2}$和$\overline{(\Delta s_y)^2}$.

(答$\overline{(\Delta s_x)^2}=\overline{(\Delta s_y)^2}=\hbar^2/4$).

4. (a)在 s_z 本征态 $\chi_{1/2}$下，求 $\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}$ 的可能测值及相应的几率. (b)同第 2 题，若电子处于 $\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}=+1$ 的自旋态下，求 $\boldsymbol{\sigma}$ 的各分量的可能测值及相应的几率以及 $\boldsymbol{\sigma}$ 的平均值.

5. (a)证明 $e^{i\lambda\sigma_z}=\cos\lambda+i\sigma_z\sin\lambda$($\lambda$ 为常数).

(b) 证明 $e^{i\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{A}}=\cos A+i\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}\sin A$，$\boldsymbol{A}=A\boldsymbol{n}$，$A=|\boldsymbol{A}|$，$\boldsymbol{n}$ 为 $\boldsymbol{A}$ 方向单位矢量，$\boldsymbol{A}$ 为常矢量.

(c) 证明 $\mathrm{Tr}e^{i\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{A}}=2\cos A$，Tr 为求矩阵的对角元之和.

6. 证明 $e^{i\lambda\sigma_z}\sigma_x e^{-i\lambda\sigma_z}=\sigma_x\cos2\lambda-\sigma_y\sin2\lambda$ (λ 为常数).

7. 电子的磁矩算符可表为 $\mu=-\dfrac{e}{2mc}(\boldsymbol{l}+2\boldsymbol{s})$. 磁矩的观测值定义为 $\mu=(ljm_j|\mu_z|ljm_j)|_{m_j=j}=(ljj|\mu_z|ljj)$，$|ljm_j\rangle$是$(\boldsymbol{l}^2,\boldsymbol{j}^2,j_z)$的共同本征态. 计算 μ.

提示：$\mu_z=-\dfrac{e}{2mc}(j_z+s_z)$，利用 p. 230 式(23).

答：$\mu=-gj$，$g=1+\dfrac{j(j+1)-l(l+1)+3/4}{2j(j+1)}$称为 Landè g 因子$\left(\text{单位}\ \dfrac{e\hbar}{2mc}\right)$，即

$$\mu=\begin{cases}-(j+1/2), & j=l+1/2;\\ -j(2j+1)/(2j+2), & j=l-1/2\ (l\neq0).\end{cases}$$

8. 由两个非全同粒子(自旋均为$\hbar/2$)组成的体系,设粒子间相互作用表为 $H=A\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2$(不考虑轨道运动). 设初始时刻($t=0$)粒子 1 自旋"向上"($s_{1z}=1/2$),粒子 2 自旋"向下"($s_{2z}=-1/2$). 求时刻 $t(>0)$时,(a)粒子 1 自旋向上的几率;(b) 粒子 1 和 2 的自旋均向上的几率..(c) 总自旋 $S=0$ 和 1 的几率. (d) 求 $\boldsymbol{s}_1$ 和 $\boldsymbol{s}_2$ 的平均值.

答: $\langle s_{1x}\rangle=\langle s_{1y}\rangle=\langle s_{2x}\rangle=\langle s_{2y}\rangle=0$, $\langle s_{1z}\rangle=\frac{1}{2}\cos At$, $\langle s_{2z}\rangle=-\frac{1}{2}\cos At$.

9. 设有一个定域电子,受到沿 x 方向均匀磁场 B 的作用,Hamilton 量(不考虑轨道运动)表为 $H=\frac{eB}{mc}s_x=\frac{eB\hbar}{2mc}\sigma_x$. 设 $t=0$ 时电子自旋"向上"($s_z=\hbar/2$),求 $t>0$ 时 $\boldsymbol{s}$ 的平均值.

答: $\langle s_x\rangle=0$, $\langle s_y\rangle=-\frac{\hbar}{2}\sin 2\omega t$, $\langle s_z\rangle=\frac{\hbar}{2}\cos 2\omega t$, $\omega=eB/2mc$.

10. (a) 考虑自旋为$\hbar/2$ 的粒子,具有磁矩 μ,在转动磁场 $\boldsymbol{B}(t)$ 中运动. $\boldsymbol{B}(t)=(B_1\cos 2\omega_0 t, B_1\sin 2\omega_0 t, B_0)$, $\omega_0=\mu B_0/\hbar$ (图 8.2). Hamilton 量表示为(σ_z 表象)

$$H(t)=-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}=-\mu\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}=\begin{pmatrix}-\mu B_0 & -\mu B_1 e^{2i\omega_0 t}\\ -\mu B_1 e^{-2i\omega_0 t} & \mu B_0\end{pmatrix},$$

含时 Hamilton 量具有周期性,$H(\tau)=H(0)$, $\tau=\pi/\omega_0$. 把 t 看成参数,求$H(t)$的瞬时(instantaneous)本征态.

答: $E=E_\pm=\pm\mu\sqrt{B_1^2+B_0^2}$,相应的本征态为

$$\psi_+(t)=\begin{pmatrix}-\sin\theta/2\\ \cos\dfrac{\theta}{2}e^{-2i\omega_0 t}\end{pmatrix},\quad \psi_-(t)=\begin{pmatrix}\cos\dfrac{\theta}{2}\\ \sin\dfrac{\theta}{2}e^{-2i\omega_0 t}\end{pmatrix},$$

式中 $\tan\theta=B_1/B_0=\omega_1/\omega_0$, $\omega_1=\mu B_1/\hbar$,(见图 8.2).

显然 $\psi_{\pm}(\tau)=\psi_{\pm}(0)$.

(b) 设粒子初态 $\psi(0)=\psi_{-}(0)$. 在绝热近似下(磁场转动极慢),粒子自旋态保持在 $\psi_{-}(t)$(忽略 $\psi_{+}(t)$的混合),$\psi(t)$可表示为

$$\psi(t)=a_{-}(t)\exp\left[\frac{-\mathrm{i}E_{-}t}{\hbar}\right]\cdot\psi_{-}(t),$$

代入含时 Schrödinger 方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=H\psi,$$

求解 $a_{-}(t)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\beta_{-}(t)}$,讨论经历一周期后,相位 $\beta_{-}(\tau)$.

答: $a_{-}(t)=\exp[\mathrm{i}2\omega_0 t\sin^2\theta/2]$,即 $\beta_{-}(t)=2\omega_0 t\sin^2\theta/2$,

$\beta_{-}(\tau)=2\omega_0\tau\sin^2\theta/2=\pi(1-\cos\theta)=\Omega(C)/2$,$\Omega(C)=2\pi(1-\cos\theta)$是旋转磁场 $\boldsymbol{B}(t)$经历一周期后在参数空间中张开的立体角(图 8.2). $\beta(\tau)$称为 Berry 绝热相.①

*(c) 不做绝热近似,$\psi(t)$一般解应表示成 $\psi(t)=\begin{pmatrix}a(t)\\b(t)\end{pmatrix}$. 设初态为 $\psi(0)=\begin{pmatrix}a_0\\b_0\end{pmatrix}$. 求 $\psi(t)$.

答: $\psi(t)=\begin{pmatrix}a_0\cos\omega_1 t+\mathrm{i}b_0\sin\omega_1 t\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_0 t}\\ \mathrm{i}a_0\sin\omega_1 t+b_0\cos\omega_1 t\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_0 t}\end{pmatrix}$.②

*(d) 设 $\psi(0)=\psi_{-}(0)=\begin{pmatrix}\cos\dfrac{\theta}{2}\\ \sin\dfrac{\theta}{2}\end{pmatrix}$,求 $\psi(t)$.

答: $\psi(t)=(\cos\omega_1 t+\mathrm{i}\sin\theta\sin\omega_1 t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_0 t}\psi_{-}(t)$

$+\mathrm{i}\cos\theta\sin\omega_1 t\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_0 t}\psi_{+}(t)$.

① M. V. Berry, Proc. Roy. Soc. **A392**(1984)45.

② 参阅钱伯初,曾谨言:《量子力学习题精选与剖析》,科学出版社,8.29 题.

第 9 章　力学量本征值问题的代数解法

量子体系的本征值问题，特别是能量本征值问题的求解，习惯采用分析解法，即在一定的边条件下求解坐标表象中的微分方程. 这种方法有其优点. 从历史上看，量子体系的能量本征值问题最早是用代数方法来求解的. 近年来. 在物理学各前沿领域中，代数方法(包括群及群表示理论)被广泛用来处理本征值问题.

下面 9.1 节给出谐振子能量本征值问题的代数解法，它是处理许多问题的基础(例如分子、晶格、原子核的振动，相干态，场量子化等). 角动量的本征值问题，借助于谐振子的代数解法，可巧妙而简单地解决(Schwinger 表象)，这将在 9.2 节中讲述. 9.3 节讨论两个角动量的合成角动量的本征值和本征态问题，这里将引进 Clebsch-Gordan 系数.

9.1　一维谐振子的 Schrödinger 因式分解法，升、降算符

一维谐振子的 Hamilton 量表为

$$H = \frac{1}{2\mu}p^2 + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2. \tag{1}$$

以下采用自然单位($\hbar = \mu = \omega = 1$)[①]，则

$$H = \frac{1}{2}p^2 + \frac{1}{2}x^2, \tag{2}$$

而基本对易式则表成

$$[x, p] = \mathrm{i}, \tag{3}$$

① 能量单位$\hbar\omega$，长度单位$\sqrt{\hbar/\mu\omega}$，动量单位$\sqrt{\mu\hbar\omega}$.

其中坐标 x 和动量 p 为厄米算符. 令

$$a=\frac{1}{\sqrt{2}}(x+\mathrm{i}p),\quad a^{+}=\frac{1}{\sqrt{2}}(x-\mathrm{i}p), \tag{4}$$

利用式(3),容易证明

$$[a,a^{+}]=1. \tag{5}$$

式(4)之逆为

$$x=\frac{1}{\sqrt{2}}(a^{+}+a),\quad p=\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}(a^{+}-a). \tag{6}$$

利用式(6),可将 H 表为①

$$H=\left(a^{+}a+\frac{1}{2}\right)=\left(\hat{N}+\frac{1}{2}\right), \tag{7}$$

其中

$$\hat{N}=a^{+}a. \tag{8}$$

不难证明 $\hat{N}$ 为正定厄米算符,因为 $\hat{N}^{+}=\hat{N}$,而且在任何量子态 ψ 之下,

$$\overline{N}=(\psi,a^{+}a\psi)=(a\psi,a\psi)\geqslant 0. \tag{9}$$

下面证明 $\hat{N}$ 的本征值 n 为

$$n=0,1,2,3,\cdots, \tag{10}$$

因此,H 的本征值 E_n 为(自然单位,$\hbar\omega$)

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right),\quad n=0,1,2,\cdots. \tag{11}$$

证明　设 $|n\rangle$ 为 $\hat{N}$ 的本征态(n 为正实数),即

$$\hat{N}|n\rangle=n|n\rangle, \tag{12}$$

利用式(5)和(8),易得

$$[\hat{N},a^{+}]=a^{+},\quad [\hat{N},a]=-a, \tag{13}$$

因此

---

① 此即 Hamilton 量的因式分解(factorization),最早由 Schrödinger 提出,见 E. Schrödinger, Proc. Roy. Irish Acad., **A46**(1940)9; **A46**(1941)183; **A47**(1942)53.

$$[\hat{N},a]|n\rangle = -a|n\rangle.$$

但上式左边 $= \hat{N}a|n\rangle - a\hat{N}|n\rangle = \hat{N}a|n\rangle - na|n\rangle$,

由此可得

$$\hat{N}a|n\rangle = (n-1)a|n\rangle. \tag{14}$$

这说明 $a|n\rangle$ 也是 $\hat{N}$ 的本征态,相应本征值为$(n-1)$. 如此类推,从 $\hat{N}$ 的本征态 $|n\rangle$ 出发,逐次用 a 运算,可得出 $\hat{N}$ 的一系列本征态

$$|n\rangle,\quad a|n\rangle,\quad a^2|n\rangle,\cdots,$$

相应本征值

$$n,\quad n-1,\quad (n-2),\cdots.$$

考虑到 $\hat{N}$ 为正定厄米算子,其本征值必为非负实数($\geqslant 0$). 设它的最小本征值为 n_0,本征态记为 $|n_0\rangle$,则

$$a|n_0\rangle = 0 \tag{15}$$

(否则 $a|n_0)$ 为 $\hat{N}$ 的本征态,$a|n_0\rangle \sim |n_0-1\rangle$,即 $\hat{N}$ 的本征值为(n_0-1),这与假设矛盾). 因此

$$\hat{N}|n_0\rangle = 0 = 0|n_0\rangle, \tag{16}$$

即 $|n_0\rangle$ 是 $\hat{N}$ 的本征值为 0 的本征态,即 $n_0 = 0$. 此态记为 $|0\rangle$,可视为真空态,亦即谐振的最低能态(基态),对应的能量本征值为 $(\hbar\omega)/2$.

利用式(13) 的前一式,可证明与式(14) 类似的式子

$$\hat{N}a^+|n\rangle = (n+1)a^+|n\rangle \tag{17}$$

这说明 $a^+|n\rangle$ 也是 $\hat{N}$ 的本征态,本征值为$(n+1)$. 联合式(16) 与(17),从 $|0\rangle$ 出发,逐次用 a^+ 运算,可得出 $\hat{N}$ 的全部本征态

$$\left.\begin{array}{lcccc} & |0\rangle, & a^+|0\rangle, & a^{+2}|0\rangle, & \cdots \\ \hat{N}\text{ 本征值为} & 0, & 1, & 2, & \cdots \\ H\text{ 本征值为} & 1/2, & 3/2, & 5/2, & \cdots \end{array}\right\} \tag{18}$$

所以,a^+ 可以称为升算符(raising operator),而 a 可称为降算符(lowering operator).

(证毕)

利用归纳法可以证明(留作练习),$\hat{N}$(即 H) 的归一化本征态

可表为

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^+)^n|0\rangle, \tag{19}$$

满足

$$H|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right)|n\rangle, \tag{20}$$

$$\langle n|n'\rangle = \delta_{nn'}. \tag{21}$$

思考题　在谐振子的能量本征值的微分方程解法(见 3.5 节)中,利用了束缚态波函数在无穷远处的边条件,才得出了分立的能量值 $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$. 在上述代数解法中,似乎未涉及束缚态边条件. 这应如何理解?

利用式(19),可以证明

$$a^+|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle, \quad a|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle, \tag{22}$$

再借助于式(6),可求出 x 与 p 的矩阵元(加上自然单位)

$$\begin{cases} x_{n'n} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\sqrt{n+1}\,\delta_{n'n+1} + \sqrt{n}\,\delta_{n'n-1})\sqrt{\dfrac{\hbar}{\mu\omega}}, \\ p_{n'n} = \dfrac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}(\sqrt{n+1}\,\delta_{n'n+1} - \sqrt{n}\,\delta_{n'n-1})\sqrt{\mu\omega\hbar}. \end{cases} \tag{23}$$

练习　证明在能量本征态 $|n\rangle$ 下,$\bar{x} = \bar{p} = 0$,$\overline{x^2} = \overline{p^2} = (n + 1/2)$. 由此证明　$\Delta x\Delta p = \left(n + \frac{1}{2}\right)$(单位 $\hbar$). 对于基态,$\Delta x\Delta p = 1/2$.

下面讨论能量本征态在坐标表象中的表示式. 先考虑基态 $|0\rangle$,它满足

$$a|0\rangle = 0,$$

即

$$(x + \mathrm{i}p)|0\rangle = 0. \tag{24}$$

在坐标表象中基态波函数 $\psi_0(x)=\langle x|0\rangle$ 满足①

$$\left(x+\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\psi_0(x)=0, \tag{25}$$

解出得

$$\psi_0(x)\propto \mathrm{e}^{-x^2/2}.$$

添上自然单位，可得出在坐标表象中的归一化基态波函数

$$\psi_0(x)=\left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\mathrm{e}^{-\frac{\mu\omega}{2\hbar}x^2}. \tag{26}$$

坐标表象中的激发态波函数可表为

$$\psi_n(x)=\langle x|n\rangle=\frac{1}{\sqrt{n!}}\langle x|a^{+n}|0\rangle, \tag{27}$$

其中 a^+ 表为（见式(4)，添上长度自然单位，$\frac{1}{\alpha}=\sqrt{\hbar/\mu\omega}$）

$$a^+=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha x-\frac{1}{\alpha}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right),$$

所以

$$\psi_n(x)=\frac{1}{\sqrt{n!}}\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{1/4}\left(\alpha x-\frac{1}{\alpha}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^n\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2}. \tag{28}$$

Schrödinger 的因式分解法在后来发展起来的超对称量子力学(Supersymmetric quantum mechanics)中得到进一步发展②. 可以证明，对于存在束缚态的一维势阱 $V(x)$，只要基态能量 E_0 有限，$\psi_0(x)$ 存在，则可以定义相应的升算符和降算符，并对

---

① 式(24)可写成 $\langle x'|x+\mathrm{i}p|0\rangle=0$，插入 $\int\mathrm{d}x''|x''\rangle\langle x''|=1$，得

$\int\mathrm{d}x''\langle x'|x+\mathrm{i}p|x''\rangle\langle x''|0\rangle=0$，即

$$\int\mathrm{d}x''\left\{x'\delta(x'-x'')+\mathrm{i}\left[-\mathrm{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x'}\delta(x'-x'')\right]\right\}\langle x''|0\rangle=0,$$

积分后得，$\left(x'+\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x'}\right)\langle x'|0\rangle=0$，把 $x'\to x$，注意 $\langle x|0\rangle=\psi_0(x)$，即得式(25).

② 初学者可参阅 R. Dutt, A. Khare & U. P. Sukhatme, *Am. J. Phys.* **56**(1988), 163.

Hamilton 量进行因式分解. 此方法还可以用来处理中心力场 $V(r)$ 中粒子的径向 Schrödinger 方程的因式分解. 可以证明，对于 r 幂函数形式的中心势 $V(r)$，只当 $V(r) \sim 1/r$(Coulomb 势) 或 $V(r) \sim r^2$(各向同性谐振子势) 时，径向 Schrödinger 方程才能因式分解.[①]. 联系到经典力学中著名的 Bertrand 定理(参见 p. 179 *). 看来 Schrödinger 方程的因式分解，与经典粒子束缚运动轨道的闭合性有某种关系[②].

9.2 角动量的本征值与本征态

在 4.3.2 小节中，讨论了轨道角动量的性质. 在第 8 章中讲述了自旋以及自旋与轨道角动量耦合成的总角动量. 本节将更一般地讨论角动量的本征值和本征态问题.

假设算符 j_x, j_y, j_z 满足下列对易式

$$[j_x, j_y] = \mathrm{i}\hbar j_z, \quad [j_y, j_z] = \mathrm{i}\hbar j_x, \quad [j_z, j_x] = i\hbar j_y, \tag{1}$$

则以 j_x, j_y, j_z 作为三个分量的矢量算符 $\boldsymbol{j}$，称为角动量算符. 式(1)即角动量的基本对易式. 轨道角动量 $\boldsymbol{l}$，自旋 $\boldsymbol{s}$，以及总角动量 $\boldsymbol{l} + \boldsymbol{s} = \boldsymbol{j}$ 的各分量都满足此基本对易式. 以下将根据此基本对易式以及角动量算符的厄米性来求出角动量的本征值和本征态. 定义

$$j^2 = j_x^2 + j_y^2 + j_z^2, \tag{2}$$

容易证明

$$[j^2, j_a] = 0, \quad a = x, y, z. \tag{3}$$

练习　定义

$$j_\pm = j_x \pm \mathrm{i}j_y, \tag{4}$$

其逆表示式为

---

① Y. F. Liu, Y. A. Lei, & J. Y. Zeng, *Phys. Lett.* **A231**(1997), 9

② 刘宇峰，曾谨言：《物理学报》，**46**(1997), 1267.

$$j_x = \frac{1}{2}(j_+ + j_-), \quad j_y = \frac{1}{2\mathrm{i}}(j_+ - j_-), \tag{5}$$

证明

$$[j_z, j_\pm] = \pm \hbar j_\pm, \tag{6}$$

$$j_\pm j_\mp = j^2 - j_z^2 \pm \hbar j_z, \tag{7}$$

$$j_+ j_- - j_- j_+ = 2\hbar j_z, \tag{8}$$

$$j_+ j_- + j_- j_+ = 2(j^2 - j_z^2). \tag{9}$$

下面借助谐振子的代数解法来求解角动量的本征值和本征态.①考虑二维各向同性谐振子,相应的两类声子产生和湮没算符用 a_1^+, a_1 和 a_2^+, a_2 来表示,它们满足

$$[a_i, a_j^+] = \delta_{ij}, \quad [a_i, a_j] = [a_i^+, a_j^+] = 0, \quad i, j = 1, 2. \tag{10}$$

定义算符(正定,厄米)

$$\hat{N}_1 = a_1^+ a_1, \quad \hat{N}_2 = a_2^+ a_2, \tag{11}$$

其本征值分别为(见 9.1 节)n_1 和 n_2,

$$n_1, n_2 = 0, 1, 2, \cdots \tag{12}$$

分别表示两类声子的数目. $\hat{N}_1$ 与 $\hat{N}_2$ 的归一化共同本征态可表为

$$|n_1 n_2\rangle = \frac{(a_1^+)^{n_1}(a_2^+)^{n_2}}{\sqrt{n_1! n_2!}}|0\rangle. \tag{13}$$

定义算符

$$j_x = \frac{1}{2}(a_1^+ a_2 + a_2^+ a_1) = j_x^+, \tag{14a}$$

$$j_y = \frac{1}{2\mathrm{i}}(a_1^+ a_2 - a_2^+ a_1) = j_y^+, \tag{14b}$$

$$j_z = \frac{1}{2}(a_1^+ a_1 - a_2^+ a_2) = j_z^+ = \frac{1}{2}(\hat{N}_1 - \hat{N}_2), \tag{14c}$$

$$j_+ = (j_x + \mathrm{i} j_y) = a_1^+ a_2, \tag{14d}$$

① J. Schwinger, Quantum Theory of Angular Momentum (1965, Academic Press, N. Y., ed. by L. Biedenharn, et al.). 此方法是基于 SU_2 群与 SO_3 群定域同构的概念.

$$j_- = (j_x - \mathrm{i}j_y) = a_2^+ a_1 = (j_+)^+. \tag{14e}$$

利用对易式(10),不难证明

$$[j_\alpha, j_\beta] = \mathrm{i}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} j_\gamma, \quad \alpha,\beta,\gamma = x,y,z, \tag{15}$$

这正是角动量的基本对易式(1)($\hbar = 1$). 利用式(14) 不难证明

$$\boldsymbol{j}^2 = j_x^2 + j_y^2 + j_z^2 = \frac{\hat{N}}{2}\left(\frac{\hat{N}}{2} + 1\right), \tag{16}$$

其中

$$\hat{N} = \hat{N}_1 + \hat{N}_2 = a_1^+ a_1 + a_2^+ a_2.$$

按 9.1 节,其本征值为

$$n = n_1 + n_2 = 0,1,2,\cdots, \tag{17}$$

这样,$\boldsymbol{j}^2$ 的本征值可表为 $j(j+1)$,而

$$j = \frac{n}{2} = \begin{cases} 0,1,2,\cdots \\ 1/2,3/2,5/2,\cdots, \end{cases} \tag{18}$$

即角动量量子数 j 只能取非负整数或半奇数.

由式(16),(14c) 可知 $|n_1 n_2\rangle$ 也是$(\boldsymbol{j}^2, j_z)$ 的共同本征态,

$$\begin{cases} \boldsymbol{j}^2 |n_1 n_2\rangle = \dfrac{n}{2}\left(\dfrac{n}{2} + 1\right) |n_1 n_2\rangle, \\ j_z |n_1 n_2\rangle = \dfrac{1}{2}(n_1 - n_2) |n_1 n_2\rangle, \end{cases} \tag{19}$$

因此,不妨把 $|n_1 n_2\rangle$ 改记为 $|jm\rangle$,其中

$$j = \frac{1}{2}(n_1 + n_2), \quad m = \frac{1}{2}(n_1 - n_2). \tag{20}$$

对于给定 $j = (n_1 + n_2)/2$,试问 m 可以取哪些数值?

$$\begin{aligned} n_1 &= 0, \quad 1 \quad \cdots, \quad 2j, \\ n_2 &= 2j, \quad 2j-1, \quad \cdots, \quad 0, \\ m &= -j, \quad -j+1, \quad \cdots, \quad j, \end{aligned} \tag{21}$$

即 m 可以取$(-j, -j+1,\cdots,j)$ 这$(2j+1)$ 个值.

式(20) 之逆可表为

$$n_1 = j + m, \quad n_2 = j - m, \tag{22}$$

因此 $|n_2 n_2\rangle$ 可改写为

$$|jm\rangle = \frac{(a_1^+)^{j+m}(a_2^+)^{j-m}}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}}|0\rangle. \tag{23}$$

而(19)式可改写成(利用(20)式)

$$\begin{cases} \hat{j}^2|jm\rangle = j(j+1)|jm\rangle, \\ \hat{j}_z|jm\rangle = m|jm\rangle, \end{cases} \tag{24}$$

$$j = \begin{cases} 0,1,2,\cdots, \\ 1/2,3/2,5/2,\cdots, \end{cases} \quad m = -j, -j+1, \cdots, j.$$

练习 1　利用 $|jm\rangle = |n_1,n_2\rangle$，(23)式，(14)式和 9.1 节(22)式，证明①

$$\hat{j}_\pm |jm\rangle = \sqrt{(j \pm m + 1)(j \mp m)}\,|jm \pm 1\rangle. \tag{25}$$

练习 2　证明下列矩阵元公式

$$\begin{aligned} \langle jm+1|\hat{j}_+|jm\rangle &= \sqrt{(j+m+1)(j-m)} \\ &= \sqrt{j(j+1)-m(m+1)}, \\ \langle jm-1|\hat{j}_-|jm\rangle &= \sqrt{(j-m+1)(j+m)} \\ &= \sqrt{j(j+1)-m(m-1)}, \\ \langle jm+1|\hat{j}_x|jm\rangle &= \frac{1}{2}\sqrt{(j+m+1)(j-m)}, \end{aligned}$$

① 应当注意，$(\hat{j}^2,\hat{j}_z)$ 的共同本征态 $|jm\rangle$(见(24)式)有一个相位不定性. 当 $|jm\rangle \to |\widetilde{jm}\rangle = e^{i\gamma}|jm\rangle$($\gamma$，实数)时，$|\widetilde{jm}\rangle$ 仍然是 $(\hat{j}^2,\hat{j}_z)$ 的共同本征态，本征值不变，正交归一性也保持不变，$\langle j'\widetilde{m}'|\widetilde{jm}\rangle = \langle j'm'|jm\rangle = \delta_{j'j}\delta_{m'm}$. 在 $|\widetilde{jm}\rangle$ 表象中，($\hat{j}^2$ 和 $\hat{j}_z$) 为对角矩阵，矩阵元为实，不因表象而异. 但 $\hat{j}_x$ 和 $\hat{j}_y$(因而 $\hat{j}_+$ 和 $\hat{j}_-$) 的矩阵元(非对角)却与相因子 γ 的选取有关. 事实上，根据角动量的基本对易式，可以证明 $\hat{j}_+|jm\rangle = e^{i\delta}\sqrt{(j+m+1)(j-m)}$，$\delta$ 为实，通常取 $\delta = 0$，在此种相位习惯取法下，j_x 矩阵为实，j_y 矩阵元为纯虚数(见(26)式). Pauli 矩阵也符合这种相位惯例.

$$\langle jm-1|j_x|jm\rangle=\frac{1}{2}\sqrt{(j-m+1)(j+m)},$$

$$\langle jm+1|j_y|jm\rangle=-\frac{\mathrm{i}}{2}\sqrt{(j+m+1)(j-m)}, \tag{26}$$

$$\langle jm-1|j_y|jm\rangle=\frac{\mathrm{i}}{2}\sqrt{(j-m+1)(j+m)}.$$

9.3 两个角动量的耦合与 Clebsch-Gordan 系数

在第 8 章中讨论过自旋与轨道角动量的耦合($\boldsymbol{j}=\boldsymbol{l}+\boldsymbol{s}$)以及两个电子的自旋的耦合($\boldsymbol{S}=\boldsymbol{s}_1+\boldsymbol{s}_2$). 下面普遍讨论两个角动量的耦合.

设 $\boldsymbol{j}_1$ 与 $\boldsymbol{j}_2$ 分别表示第一和第二粒子的角动量,即(取 $\hbar=1$)

$$[j_{1\alpha},j_{1\beta}]=\mathrm{i}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}j_{1\gamma},\quad [j_{2\alpha},j_{2\beta}]=\mathrm{i}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}j_{2\gamma},$$

$$\alpha,\beta,\gamma=x,y,z. \tag{1}$$

由于它们分别对不同粒子的态矢运算,属于不同的自由度,所以彼此是对易的,

$$[j_{1\alpha},j_{2\beta}]=0,\quad \alpha,\beta=x,y,z. \tag{2}$$

定义两个角动量之和

$$\boldsymbol{j}=\boldsymbol{j}_1+\boldsymbol{j}_2 \tag{3}$$

利用 $\boldsymbol{j}_1$ 和 $\boldsymbol{j}_2$ 的各分量满足的角动量基本对易式(1)以及式(2),不难证明 $\boldsymbol{j}$ 的三个分量也满足角动量的基本对易式,

$$[j_\alpha,j_\beta]=\mathrm{i}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}j_\gamma,\text{或表成}$$

$$\boldsymbol{j}\times\boldsymbol{j}=\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{j}. \tag{4}$$

设 (j_1^2,j_{1z}) 的共同本征态记为 $\psi_{j_1m_1}$,即(取 $\hbar=1$)

$$\begin{cases}\boldsymbol{j}_1^2\psi_{j_1m_1}=j_1(j_1+1)\psi_{j_1m_1},\\ j_{1z}\psi_{j_1m_1}=m_1\psi_{j_1m_1},\end{cases} \tag{5a}$$

类似,(j_2^2,j_{2z}) 的共同本征态记为 $\psi_{j_2m_2}$,

$$\begin{cases}\boldsymbol{j}_2^2\psi_{j_2m_2}=j_2(j_2+1)\psi_{j_2m_2},\\ j_{2z}\psi_{j_2m_2}=m_2\psi_{j_2m_2}.\end{cases} \tag{5b}$$

对于两个粒子组成的体系，它的任何一个态(限于角动量涉及的自由度)可以用 $\psi_{j_1m_1}(1)\psi_{j_2m_2}(2)$ 展开，换言之，$(j_1^2, j_{1z}, j_2^2, j_{2z})$ 可作为体系的力学量完全集，$\psi_{j_1m_1}(1)\psi_{j_2m_2}(2)$ 是它们的共同本征态，以之为基矢的表象，称为非耦合表象. 在给定 j_1 和 j_2 的情况下，

$$\begin{cases} m_1 = j_1, j_1 - 1, \cdots, -j_1 + 1, -j_1, \\ m_2 = j_2, j_2 - 1, \cdots, -j_2 + 1, -j_2, \end{cases} \tag{6}$$

所以 $\psi_{j_1m_1}(1)\psi_{j_2m_2}(2)$ 有 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 个，即它们张开 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 维子空间.

考虑到

$$\begin{aligned} &[\boldsymbol{j}_1^2, j_\alpha] = 0, \quad [\boldsymbol{j}_2^2, j_\alpha] = 0, \\ &[j_{1\alpha}, j_{2\beta}] = 0, \\ &[\boldsymbol{j}^2, j_\alpha] = 0, \quad \alpha = x, y, z. \end{aligned} \tag{7}$$

$(\boldsymbol{j}_1^2, \boldsymbol{j}_2^2, \boldsymbol{j}^2, j_z)$ 也构成两粒子体系的一组力学量完全集，共同本征态记为 $\psi_{j_1j_2jm}(1,2)$，(以其为基矢的表象称为耦合表象)，即

$$\begin{cases} \boldsymbol{j}_1^2\psi_{j_1j_2jm} = j_1(j_1+1)\psi_{j_1j_2jm}, \\ \boldsymbol{j}_2^2\psi_{j_1j_2jm} = j_2(j_2+1)\psi_{j_1j_2jm}, \\ \boldsymbol{j}^2\psi_{j_1j_2jm} = j(j+1)\psi_{j_1j_2jm}, \\ j_z\psi_{j_1j_2jm} = m\psi_{j_1j_2jm}. \end{cases} \tag{8}$$

在给定 j_1 和 j_2 的子空间中，耦合表象的基矢为 $\psi_{j_1j_2jm}(1,2)$，简记为 $\psi_{j_1j_2}(1,2)$. 试问 j 可以取哪些数值？$\psi_{jm}(1,2)$ 与 $\psi_{j_1m_1}(1)\psi_{j_2m_2}(2)$ 之间的关系如何？令

$$\psi_{jm}(1,2) = \sum_{m_1m_2} \langle j_1m_1j_2m_2 | jm \rangle \psi_{j_1m_1}(1)\psi_{j_2m_2}(2), \tag{9}$$

展开系数称为 Clebsch-Gordan(CG) 系数，即 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 维子空间中耦合表象的基矢与非耦合表象的基矢之间的幺正变换矩阵的矩阵元. 考虑到 $j_z = j_{1z} + j_{2z}$，对式(9)运算，得

$$m\psi_{jm}(1,2) = \sum_{m_1m_2} (m_1 + m_2) \langle j_1m_1j_2m_2 | jm \rangle \psi_{j_1m_1}(1)\psi_{j_2m_2}(2),$$

即

$$\sum_{m_1 m_2}(m - m_1 - m_2)\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm\rangle \psi_{j_1 m_1}(1)\psi_{j_2 m_2}(2) = 0. \quad (10)$$

在$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$维子空间中，$\psi_{j_1 m_1}\psi_{j_2 m_2}$是$(2j_1 + 1) \times (2j_2 + 1)$个彼此独立的(完备的)正交归一基矢，所以式(10)右边所有系数必须为零，即

$$(m - m_1 - m_2)\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm\rangle = 0. \quad (11)$$

所以，只当 $m = m_1 + m_2$ 时，$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm\rangle$ 才可能不为零. 因此(9)式中两个求和指标只有一个是独立的. 例如可改写成

$$\psi_{jm}(1,2) = \sum_{m_1}\langle j_1 m_1 j_2 m - m_1 | jm\rangle \psi_{j_1 m_1}(1)\psi_{j_2 m - m_1}(2). \quad (12)$$

我们知道，表象的基矢有相位不定性，因而两个表象之间的幺正变换有一个相位不定性. 如取适当的相位规定，就可以使 CG 系数为实数. 在此情况下，用式(12)代入正交归一性关系$(\psi_{j'm'}, \psi_{jm}) = \delta_{j'j}\delta_{m'm}$，对于 $m' = m$，给出

$$\sum_{m_1' m_1}\langle j_1 m_1' j_2 m - m_1' | j' m\rangle\langle j_1 m_1 j_2 m - m_1 | jm\rangle \times (\psi_{j_1 m_1'}, \psi_{j_1 m_1})(\psi_{j_2 m - m_1'}, \psi_{j_2 m - m_1}) = \delta_{jj'},$$

即

$$\sum_{m_1}\langle j_1 m_1 j_2 m - m_1 | j' m\rangle\langle j_1 m_1 j_2 m - m_1 | jm\rangle = \delta_{j'j}. \quad (13)$$

利用 CG 系数为实，式(9)之逆可表为

$$\psi_{j_1 m_1}(1)\psi_{j_2 m_2}(2) = \sum_{\substack{jm \\ (m = m_1 + m_2)}}\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm\rangle \psi_{jm}(1,2), \quad (14)$$

代入正交归一性关系$(\psi_{j_1 m_1}\psi_{j_2 m_2}, \psi_{j_1 m_1'}\psi_{j_2 m_2'}) = \delta_{m_1 m_1'}\delta_{m_2 m_2'}$，得

$$\sum_{\substack{jj' mm' \\ \left(\begin{smallmatrix} m = m_1 + m_2 \\ m' = m_1' + m_2 \end{smallmatrix}\right)}}\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm\rangle\langle j_1 m_1' j_2 m_2' | j' m'\rangle(\psi_{jm}, \psi_{j'm'}) = \delta_{m_1 m_1'}\delta_{m_2 m_2'}.$$

对 $m_2' = m_2$，得

$$\sum_{jm}\langle j_1 m_1 j_2 m - m_1 | jm\rangle\langle j_1 m_1' j_2 m - m_1' | jm\rangle = \delta_{m_1 m_1'}, \quad (15)$$

式(13)与(15)正是CG系数的幺正性和实数性的反映.

j的取值范围.给定j_1和j_2,

$$\begin{cases} m_1 = j_1, j_1 - 1, \cdots, -j_1 + 1, -j_1, \\ m_2 = j_2, j_2 - 1, \cdots, -j_2 + 1, -j_2, \end{cases}$$

即$(m_1)_{\max} = j_1, (m_2)_{\max} = j_2$,所以$(m)_{\max} = (m_1 + m_2)_{\max} = j_1 + j_2$.按角动量性质,可知$j_{\max} = j_1 + j_2$.试问:$j$还可以取哪些值?$j_{\min}$=?这可以从子空间维数的分析给出.$m(m = m_1 + m_2)$可能取值如下:

$$\begin{array}{llll}
j_1 + j_2 & & & \\
j_1 + (j_2 - 1) & (j_1 - 1) + j_2 & & \\
j_1 + (j_2 - 2) & (j_1 - 1) + (j_2 - 1) & (j_1 - 2) + j_2 & \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\vdots & & & \\
\vdots & & & \\
\vdots & & & \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
-j_1 - (j_2 - 2), & -(j_1 - 1) - (j_2 - 1), & -(j_1 - 2) - j_2 & \\
-j_1 - (j_2 - 1), & -(j_1 - 1) - j_2 & & \\
-j_1 - j_2 & & & \\
\hline
j = (j_1 + j_2), & (j_1 + j_2 - 1), & (j_1 + j_2 - 2), & \cdots
\end{array}$$

可以看出,j的取值除$j_{\max} = (j_1 + j_2)$之外,还可以取$j_1 + j_2 - 1$,…依次递减1(每个j值只能取一次),至到$j_{\min} \geqslant 0$.但$j_{\min}$=?我们注意到,对于给定j_1和j_2的态空间,维数是$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$.而在作表象变换时,空间维数是不变的.对于一个j值.m有$(2j + 1)$个可能取值.因此,从维数不变要求,有

$$\sum_{j=j_{\min}}^{(j_1+j_2)} (2j + 1) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1), \tag{16}$$

左边求和后,得

$$(j_1 + j_2 + j_{\min} + 1)(j_1 + j_2 - j_{\min} + 1) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1). \tag{17}$$

如 $j_1 \geqslant j_2$，则 $j_{\min} = (j_1 - j_2)$；如 $j_2 \geqslant j_1$，则 $j_{\min} = (j_2 - j_1)$.

总之，$j_{\min} = |j_1 - j_2|$. 所以 j 取值范围如下：

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \cdots, |j_1 - j_2|. \tag{18}$$

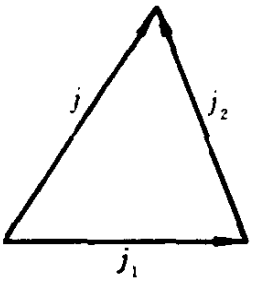


图 9.1

此结果可概括为三角形法则 $\triangle(j_1 j_2 j)$，如右图 9.1，三角形任何一边之长不大于另外两边之和，不小于另外两边之差.

* 计算 CG 系数的一般原则

计算方法基于下列两条原则：

(1) j 相同，m 不同的态可以通过升降算子联系起来，即利用 p. 250(25) 式.

(2) m 相同，j 不同的态的正交性.

首先考虑 $j = j_{\max} = j_1 + j_2$ 情况. $m = j_1 + j_2$ 的波函数只能来自 $m_1 = j_1, m_2 = j_2$，即

$$\psi_{j_1+j_1, j_1+j_1}(1,2) = e^{i\delta}\psi_{j_1 j_1}(1)\psi_{j_2 j_2}(2) \quad (\delta, 实)$$

习惯上约定取 $\delta = 0$，即 $\langle j_1 j_1 j_2 j_2 | j_1 + j_2 j_1 + j_2 \rangle = 1$，

$$\psi_{j_1+j_2, j_1+j_2}(1,2) = \psi_{j_1 j_1}(1)\psi_{j_2 j_2}(2). \tag{19}$$

其次，考虑 $m = j_1 + j_2 - 1$ 的波函数. 用 $j_- = j_{1-} + j_{2-}$ 分别对式 (19) 两边运算，得(利用 p. 250 式(25))

$$\sqrt{2(j_1 + j_2)}\psi_{j_1+j_2, j_1+j_2-1(1,2)}$$
$$= \sqrt{2j_1}\psi_{j_1 j_1-1}(1)\psi_{j_2 j_2}(2) + \sqrt{2j_2}\psi_{j_1 j_1}(1)\psi_{j_2 j_2-1}, (2)$$

即

$$\psi_{j_1+j_2, j_1+j_2-1}(1,2) = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}}\psi_{j_1 j_1-1}(1)\psi_{j_2 j_2}(2)$$
$$+ \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}}\psi_{j_1 j_1}(1)\psi_{j_2 j_2-1}(2), \tag{20}$$

即

$$\langle j_1 j_1 - 1 j_2 j_2 | j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle = \sqrt{j_1/(j_1 + j_2)},$$

$$\langle j_1 j_1 j_2 j_2 - 1 | j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle = \sqrt{j_2/(j_1 + j_2)}.$$

如此继续下去，可求出 $j = j_1 + j_2$ 的所有波函数 $\psi_{j_1+j_2,m}(|m| \leqslant j_1 + j_2)$，以及相应的 CG 系数.

下面考虑 $j = j_1 + j_2 - 1$ 的波函数. 根据正交性及适当相位规定，利用式(20) 可求出

$$\psi_{j_1+j_2-1,j_1+j_2-1}(1,2) = -\sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}}\psi_{j_1 j_1 - 1}(1)\psi_{j_2 j_2 - 1}(2) + \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}}\psi_{j_1 j_1}(1)\psi_{j_2 j_2 - 1}(2). \quad (21)$$

这里采用了相位约定(Condon-Shortley)，即约定

$$\langle \psi_{j_1 j_2 j-1 m} | j_{1z} | \psi_{j_1 j_2 j m}\rangle \text{ 为非负实数} \quad (22)$$

然后用 $j_- = j_{1-} + j_{2-}$ 对式(21) 运算，可求出所有 $j = j_1 + j_2 - 1$ 的所有波函数 $\psi_{j_1+j_2-1,m}(|m| \leqslant j_1 + j_2 - 1)$ 及相应的 CG 系数.

按此程序可求出所有 CG 系数. 计算结果可列表备查. 表 9.1 中给出 j_2(或 j_1) = 1/2 和 1 情况下的 CG 系数的明显表示式.

练习　利用上述方法，求出两个电子自旋($S = s_1 + s_2$) 的三重态和单态.

提示：$s_1 = s_2 = 1/2$，两个电子自旋之和 S 和投影 M_s 的极大值为 1，本征态为 $\chi_{11}(1,2) = \chi_{\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}(2) = \alpha(1)\alpha(2)$. 利用 $S_- = s_{1-} + s_{2-}$ 对上式运算，可求出 χ_{10} 和 χ_{1-1}. 它们组成三重态. 然后利用正交性，求出 χ_{00}(单态).

Racah 利用代数方法推导出 CG 系数的普遍公式

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 m_3\rangle = \delta_{m_3 m_1 + m_2}\left\{(2j_3 + 1)\frac{(j_1 + j_2 - j_3)!(j_2 + j_3 - j_1)!(j_3 + j_1 - j_2)!}{(j_1 + j_2 + j_3 + 1)!} \times \prod_{i=1,2,3}(j_i + m_i)!(j_i - m_i)!\right\}^{1/2}$$

$$\times \sum_{\nu}[(-1)^{\nu}\nu!(j_1+j_2-j_3-\nu)!(j_1-m_1-\nu)!$$
$$\times (j_2+m_2-\nu)!(j_3-j_1-m_2+\nu)!$$
$$\times (j_3-j_2+m_1+\nu)!]^{-1}. \tag{23}$$

求和中，整数 ν 应取得使所有阶乘因子中的数是非负整数.

表 9.1 CG 系数表

(a) $\langle j_1 m_1 1/2 m_2 | jm\rangle$

j \ m_2	$1/2$	$-1/2$
$j_1+1/2$	$\sqrt{\dfrac{j_1+m+1/2}{2j_1+1}}$	$\sqrt{\dfrac{j_1-m+1/2}{2j_1+1}}$
$j_1-1/2$	$-\sqrt{\dfrac{j_1-m+1/2}{2j_1+1}}$	$\sqrt{\dfrac{j_1+m+1/2}{2j_1+1}}$

(b) $\langle j_1 m_1 1 m_2 | jm\rangle$

j \ m_2	1	0	-1
j_1+1	$\sqrt{\dfrac{(j_1+m)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}}$	$\sqrt{\dfrac{(j_1-m+1)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(j_1+1)}}$	$\sqrt{\dfrac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}}$
j_1	$-\sqrt{\dfrac{(j_1+m)(j_1-m+1)}{2j_1(j_1+1)}}$	$\dfrac{m}{\sqrt{j_1(j_1+1)}}$	$\sqrt{\dfrac{(j_1-m)(j_1+m+1)}{2j_1(j_1+1)}}$
j_1-1	$\sqrt{\dfrac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{2j_1(2j_1+1)}}$	$-\sqrt{\dfrac{(j_1-m)(j_1+m)}{j_1(2j_1+1)}}$	$\sqrt{\dfrac{(j_1+m+1)(j_1+m)}{2j_1(2j_1+1)}}$

练习 1　按照表 9.1(a)，对于 $j_1=1/2$ 的情况，写出相应的 CG 系数，并与第 8 章，表 8.1 比较.

练习 2　同上，对 $j_1=l$，$(j_2=1/2)$ 的情况，写出相应的 CG 系数，并与第 8 章，p. 230(21) 式比较.

利用式(23) 可得出 CG 系数的对称性关系：

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 m_3\rangle = (-)^{j_1+j_2-j_3}\langle j_1 - m_1 j_2 - m_2 | j_3 - m_3\rangle$$
$$= (-)^{j_1+j_2-j_3}\langle j_2 m_2 j_1 m_1 | j_3 m_3\rangle$$

$$= (-)^{j_1-m_1}\sqrt{\frac{2j_3+1}{2j_2+1}}\langle j_1 m_1 j_3 - m_3 | j_2 - m_2\rangle$$

$$= (-)^{j_2+m_2}\sqrt{\frac{2j_3+1}{2j_1+1}}\langle j_3 - m_3 j_2 m_2 | j_1 - m_1\rangle$$

$$= (-)^{j_1-m_1}\sqrt{\frac{2j_3+1}{2j_2+1}}\langle j_3 m_3 j_1 - m_1 | j_2 m_2\rangle$$

$$= (-)^{j_2+m_2}\sqrt{\frac{2j_3+1}{2j_1+1}}\langle j_2 - m_2 j_3 m_3 | j_1 m_1\rangle. \tag{24}$$

关于两个角动量的耦合系数，文献中曾经出现过几种符号. 本书符号 $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m\rangle = \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m\rangle$ 与 A. E. Edmonds, Angular Momentum in Quantum Mechanics 书中相同. E. U. Condon & G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra 书中用 $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j m\rangle$. M. E. Rose, Elementary Theory of Angular Momentum 书中用 $C(j_1 j_2 j, m_1 m_2)$.

E. P. Wigner 引进 $3j$ 符号，定义如下：

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-)^{j_1-j_2-m_3}(2j_3+1)^{-1/2}\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 - m_3\rangle, \tag{25}$$

它们具有很清楚的对称性关系，容易记忆. 即

$$(-)^{j_1+j_2+j_3}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_2 \\ m_1 & m_3 & m_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_3 & j_2 & j_1 \\ m_3 & m_2 & m_1 \end{pmatrix}. \tag{26}$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix}, \tag{27}$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-)^{j_1+j_2+j_3}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix}. \tag{28}$$

由式(28)可看出，若 $m_1 = m_2 = m_3 = 0$，则只当 $j_1 + j_2 + j_3 =$ 偶数时，$3j$ 符号才可能不为零.

习　　题

1. 一维势阱 $V(x)$ 中粒子的能量本征方程为

$$H\psi_n(x) = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x) \right)\psi_n(x) = E_n\psi_n(x).$$

设存在束缚态，取基态能量 E_0(有限，$E_0 \neq -\infty$) 为参照点，即 $E_0 = 0$，则 $\psi_0(x)$ 满足

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x) \right]\psi_0(x) = 0.$$

$\psi_0(x)$ 无节点(边界点除外). 考虑如下能量本征方程，

$$H_-\,\psi_0(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V_-(x) \right]\psi_0(x) = 0,$$

显然

$$V_-(x) = \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\psi_0''(x)}{\psi_0(x)},$$

因此 H_- 可以表示成

$$H_- = \frac{\hbar^2}{2\mu}\left(-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{\psi_0''(x)}{\psi_0(x)} \right).$$

定义算符

$$A = \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu}}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} - \frac{\psi_0'}{\psi_0} \right),$$

$$A^+ = \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu}}\left(-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} - \frac{\psi_0'}{\psi_0} \right),$$

(1) 证明 $A\psi_0 = 0$；

(2) 证明 $A^+ A = H_-$；

(3) 证明 $[A, A^+] = -\frac{\hbar^2}{\mu}\left[\frac{\psi_0''}{\psi_0} + \frac{\psi_0'^2}{\psi_0^2} \right]$，

$$AA^+ \equiv H_+ = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V_+(x), V_+(x) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\psi_0''}{\psi_0} + \frac{\hbar^2}{\mu}\frac{\psi_0'^2}{\psi_0^2}.$$

*(4) 证明，除 H_- 的基态之外，H_+ 与 H_- 的本征值有下列关系：

$$E_n^{(+)} = E_{n+1}^{(-)}, \quad n = 0,1,2,\cdots.$$

(5) 将以上讨论应用于谐振子(取$\hbar = m = \omega = 1, \psi_0(x) \sim \mathrm{e}^{-x^2/2}$)，计算出 A 和 A^+，并与 9.1 节中的 a 和 a^+ 比较.

2. 对于氢原子的径向方程(见 6.3 节，(2) 式. 取$\hbar = e = \mu = 1$)

$$\chi''_l + \left[2\left(E + \frac{1}{r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi_l = 0$$

可改写成

$$D(l)\chi_l(r) = \lambda_l\chi_l(r), \quad \lambda_l = -2E,$$

$$D(l) = \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2}{r}.$$

令

$$A_+(l) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} - \frac{l+1}{r} + \frac{1}{l+1},$$

$$A_-(l) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} + \frac{l}{r} - \frac{1}{l} \quad (l > 0),$$

证明：

$$A_-(l+1)A_+(l) = D(l) - 1/(l+1)^2,$$

$$A_+(l-1)A_-(l) = D(l) - 1/l^2, (l > 0),$$

以及 $$D(l)[A_+(l-1)\chi_{l-1}] = \lambda_{l-1}[A_+(l-1)\chi_{l-1}],$$

$$D(l)[A_-(l+1)\chi_{l+1}] = \lambda_{l+1}[A_-(l+1)\chi_{l+1}].$$

因此阐明 A_+ 和 A_- 算符的作用是使角动量 l 增、减 1，但保持能量 E 不改变.

3. 对于三维各向同性谐振子，径向方程为(见 6.1 节(8) 式，$V(r) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2$，取$\hbar = \omega = \mu = 1$)，

$$\chi_l'' + \left[2E - r^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi_l = 0,$$

可改写成

$$D(l)\chi_l(r) = \lambda_l\chi_l(r),$$

$$D(l) = \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - r^2, \quad \lambda_l = -2E.$$

令

$$A_+(l) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} - \frac{l+1}{r} + r,$$

$$A_-(l) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} + \frac{l}{r} - r,$$

$$B_+(l) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} - \frac{l+1}{r} - r,$$

$$B_-(l) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} + \frac{l}{r} + r,$$

证明

$$A_-(l+1)A_+(l) = D(l) + (2l+3),$$
$$A_+(l-1)A_-(l) = D(l) + (2l-1),$$
$$B_-(l+1)B_+(l) = D(l) - (2l+3),$$
$$B_+(l-1)B_-(l) = D(l) - (2l-1),$$

以及

$$D(l)[A_+(l-1)\chi_{l-1}] = (\lambda_{l-1}+2)[A_+(l-1)\chi_{l-1}],$$
$$D(l)[A_-(l+1)\chi_{l+1}] = (\lambda_{l+1}-2)[A_-(l+1)\chi_{l+1}],$$
$$D(l)[B_+(l-1)\chi_{l-1}] = (\lambda_{l-1}-2)[B_+(l-1)\chi_{l-1}],$$
$$D(l)[B_-(l+1)\chi_{l+1}] = (\lambda_{l+1}+2)[B_-(l+1)\chi_{l+1}].$$

由此阐明算符$A_+(A_-)$的作用是使l增(减)1，能量减(增)1，而B_+(B_-)的作用是使l增(减)1，但能量增(减)1.

4. 设两个全同粒子角动量$j_1 = j_2 = j$，耦合成总角动量J，

$$\psi_{j^2JM}(1,2) = \sum_{m_1m_2}(jm_1jm_2|JM)\psi_{jm_1}(1)\psi_{jm_2}(2),$$

利用 CG 系数的对称性，证明

$$P_{12}\psi_{j^2JM} = (-)^{2j-J}\psi_{j^2JM}.$$

由此证明，无论是 Bose 子或 Fermi 子，J 都必须取偶数.

5. 设原子中有两个价电子，处于 E_{nl} 能级上. 按 LS 耦合方案，$\boldsymbol{l}_1 + \boldsymbol{l}_2 = \boldsymbol{L}, \boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{s}_2 = \boldsymbol{S}, \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S} = \boldsymbol{J}$(总角动量). 证明

(a) $L + S$ 必为偶数.

(b) $J = L + S, \cdots, |L - S|$. 当 $S = 0$ 时 $J = L$(偶)；而 $S = 1$ 时，$J = L + 1, L, L - 1$，J 可以为奇，也可以为偶.

6. 大小相等的两个角动量耦合成角动量为零的态，ψ_{jj00}. 证明 $j_{1z} = -j_{2z} = j, j-1, \cdots, -j$ 的几率都相等，即 $1/(2j+1)$.

提示：利用 $\langle jmj - m|00\rangle = (-)^{j-m}/\sqrt{2j+1}$.

7. 设 $\boldsymbol{j}_1 + \boldsymbol{j}_2 = \boldsymbol{J}$，在 $|j_1 j_2 jm\rangle$ 态下，证明

$$\langle j_{1x}\rangle = \langle j_{1y}\rangle = \langle j_{2x}\rangle = \langle j_{2y}\rangle = 0,$$

$$\langle j_{1z}\rangle = m\frac{j(j+1) + j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)}{2j(j+1)},$$

$$\langle j_{2z}\rangle = m\frac{j(j+1) + j_2(j_2+1) - j_1(j_1+1)}{2j(j+1)}$$

$$= m - \langle j_{1z}\rangle.$$

8. 在 (l^2, l_z) 表象(以 $|lm\rangle$ 为基矢)中，$l = 1$ 的子空间的维数为三. 求 l_x 在此三维空间中的矩阵表示. 再利用矩阵方法求出 l_x 的本征值和本征态.

提示：利用 p. 250，(26) 式求 l_x 的矩阵表示.

答：l_x 本征值为 0，+1，−1，相应的本征态为

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

第 10 章　定态问题的常用近似方法

体系的能量本征值问题，除了少数体系（例如谐振子，氢原子等）外，往往不能严格求解. 因此，在处理各种实际问题时，除了采用适当的模型以简化问题外，往往还需要采用合适的近似解法. 例如微扰论，变分法，绝热近似，准经典近似等. 各种近似方法都有其优缺点和适用范围，其中应用最广泛的近似方法就是微扰论，这将在 10.1 节和 10.2 节中讲述. 在 10.3 节中讲述变分原理和变分法，并用变分原理来讲述 Hartree 自洽场方法（平均场近似或独立粒子模型）. 10.4 节讨论分子的几种激发形式（转动，振动和电子激发），介绍 Born-Oppenheimer 近似，并以 H_2 分子转动谱为例讲述全同性在分子转动谱线强度变化规律中的表现. 在 10.5 节中结合 H_2 分子讲述共价键概念. 在 10.6 节中介绍金属中自由运动电子的 Fermi 气体模型.

10.1　非简并态微扰论

设体系的 Hamilton 量为 H（不显含 t），能量本征方程为

$$H\psi=E\psi, \tag{1}$$

E 为能量本征值. 方程的求解一般较困难. 但如果 H 可以分为两部分

$$H=H_0+H'=H_0+\lambda W, \tag{2}$$

其中 λ 往往是刻画某种作用强度的参数，是一个小量（$|\lambda|\ll 1$），$H'=\lambda W$ 称为微扰. 又假设 H_0 的本征值和本征函数较容易解出，或已经有现成的解（不管它们是如何得到的），则可以在这个基础上，把 H' 的影响逐级考虑进去，从而求得方程(1)的尽可能接近于

精确解的近似解. 微扰论的具体形式是多种多样的，但基本精神相同，即按微扰进行逐级近似.

设

$$H_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \tag{3}$$

已解出. 它的能级有一些是非简并的，也可能有一些是简并的(例如中心力场中粒子的基态是非简并的，而激发态大多是简并的). 在本节中我们将讨论不简并的能级如何受到微扰的影响，所以在式(3)中未把简并量子数明显标记出来.

以下按微扰逐级近似的精神来求解. 在方程(1)中，令

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \cdots, \tag{4}$$

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \cdots, \tag{5}$$

代入式(1)，比较方程两边 λ 的同幂次项，可得到各级微扰近似的方程如下：

$$\lambda^0: H_0\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)}, \tag{6a}$$

$$\lambda^1: H_0\psi^{(1)} + W\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(1)} + E^{(1)}\psi^{(0)}, \tag{6b}$$

$$\lambda^2: H_0\psi^{(2)} + W\psi^{(1)} = E^{(0)}\psi^{(2)} + E^{(1)}\psi^{(1)} + E^{(2)}\psi^{(0)}, \tag{6c}$$

……

以下逐级求解.

首先，假设不考虑微扰时，体系处于某非简并能级 $E_k^{(0)}$，即

$$E^{(0)} = E_k^{(0)} \tag{7}$$

($E_k^{(0)}$ 可以是任何一个非简并能级，但要取定). 相应的能量本征函数是完全确定的，即

$$\psi^{(0)} = \psi_k^{(0)}. \tag{8}$$

以下逐级考虑微扰对此非简并态的影响.

1. 一级近似

令

$$\psi^{(1)} = \sum_n a_n^{(1)}\psi_n^{(0)}. \tag{9}$$

把式(7),(8),(9) 代入式(6b),得

$$\sum_n a_n^{(1)} E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} + W\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \sum_n a_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + E^{(1)} \psi_k^{(0)},$$

两边左乘 $\psi_m^{(0)*}$,积分,利用 H_0 本征函数的正交归一性,得

$$a_m^{(1)} E_m^{(0)} + W_{mk} = E_k^{(0)} a_m^{(1)} + E^{(1)} \delta_{mk}, \tag{10}$$

式中

$$W_{mk} = (\psi_m^{(0)}, W\psi_k^{(0)}). \tag{11}$$

式(10) 中 $m = k$ 时,得

$$E^{(1)} = W_{kk} = (\psi_k^{(0)}, W\psi_k^{(0)}), \tag{12}$$

$\lambda E^{(1)}$ 即能量的一级修正,它是微扰在零级波函数下的平均值.

式(10) 中 $m \neq k$ 时,得

$$a_m^{(1)} = \frac{W_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (m \neq k), \tag{13}$$

至于 $a_k^{(1)}$,可以证明,可以取为零①. 因此,在一级近似下,能量本征值和本征函数为

---

① 在准确到一级近似下,归一化条件要求

$$\begin{aligned}(\psi,\psi) &= (\psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)}, \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)}) \\ &= 1 + \lambda[(\psi^{(0)},\psi^{(1)}) + (\psi^{(1)},\psi^{(0)})] + O(\lambda^2) \\ &= 1,\end{aligned}$$

这就要求

$$(\psi^{(0)},\psi^{(1)}) + (\psi^{(1)},\psi^{(0)}) = 0.$$

用式(8),(9) 代入,得

$$a_k^{(1)} + a_k^{(1)*} = 0,$$

所以 $a_k^{(1)}$ 为纯虚数. 可以令 $a_k^{(1)} = \mathrm{i}\gamma$($\gamma$ 为实数),因此

$$\begin{aligned}\psi_k &= \psi_k^{(0)} + \lambda\mathrm{i}\gamma\psi_k^{(0)} + \lambda\sum_n{}' a_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + O(\lambda^2) \\ &= \exp(\mathrm{i}\lambda\gamma)\psi_k^{(0)} + \lambda\sum_n{}' a_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + O(\lambda^2) \\ &= \exp(\mathrm{i}\lambda\gamma)\Big[\psi_k^{(0)} + \lambda\sum_n{}' a_n^{(1)}\psi_n^{(0)}\Big] + O(\lambda^2),\end{aligned}$$

即 考虑 $a_k^{(1)}$ 后,无非是使整个波函数增加一个相因子,这是无关紧要的. 取 $\gamma = 0$,即 $a_k^{(1)} = 0$,就得到式(14b).

$$E_k = E_k^{(0)} + \lambda W_{kk} = E_k^{(0)} + H'_{kk}, \tag{14a}$$

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \sum_n{}' \frac{H'_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_n^{(0)}, \tag{14b}$$

上式右边求和号 $\sum_n{}'$ 表示对 n 求和时，$n = k$ 项必须摒弃.

2. 二级近似

令

$$\psi^{(2)} = \sum_n a_n^{(2)} \psi_n^{(0)}, \tag{15}$$

代入式(6c)，并利用式(7)，(8) 及一级近似解，得

$$\sum_n a_n^{(2)} E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} + W \sum_n{}' a_n^{(1)} \psi_n^{(0)}$$
$$= E_k^{(0)} \sum_n a_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + W_{kk} \sum_n a_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + E^{(2)} \psi_k^{(0)}.$$

上式两边左乘 $\psi_m^{(0)*}$，积分，得

$$a_m^{(2)} E_m^{(0)} + \sum_n{}' a_n^{(1)} W_{mn} = E_k^{(0)} a_m^{(2)} + W_{kk} a_m^{(1)} + E^{(2)} \delta_{mk}. \tag{16}$$

对于 $m = k$，上式给出

$$E^{(2)} = \sum_n{}' a_n^{(1)} W_{kn} = \sum_n{}' \frac{|W_{nk}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}, \tag{17}$$

所以在准确到二级近似下，能量本征值为①

$$E_k = E_k^{(0)} + H'_{kk} + \sum_n{}' \frac{|H'_{nk}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}, \tag{18}$$

公式(14b) 及(18) 是非简并态微扰论中最常用的公式. 微扰对波函数的修正，通常计算到一级近似，对能量的修正则计算到二级近似.

练习　证明能量的二级修正可表为

① 在式(14b) 和(18) 中，求和 $\sum_n$ 应包括除 $\psi_k^{(0)}$ 之外的 H_0 的所有本征态(包括简并能级上的一切简并态，这在式(14b) 和(18) 中未明显写出).

$$\lambda^2 E^{(2)} = (\psi^{(0)}, H'\psi^{(1)}), \tag{19}$$

因此，如已求得波函数的一级修正 $\psi^{(1)}$，则利用上式即可求出能量二级修正.

例 1 电介质的极化率

考虑各向同性电介质在外电场作用下的极化现象. 当没有外电场时，介质中的离子在其平衡位置附近作小振动，可视为简谐运动. 设沿 x 方向加上均匀外电场 $\mathscr{E}$，它只对 x 方向振动有影响，而对 y,z 方向振动无影响，故不予考虑. 设离子荷电 q，则

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H', \\ H_0 &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2, \quad H' = -q\mathscr{E}x. \end{aligned} \tag{20}$$

以下计算外加电场对谐振子能级 $E_k^{(0)} = \left(k + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ 的影响. 利用矩阵元公式(见 9.1 节式(23))

$$x_{n'n} = \left[\sqrt{\frac{n+1}{2}}\delta_{n'n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}}\delta_{n'n-1}\right]\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}, \tag{21}$$

可求出准确到二级微扰近似下的能量

$$\begin{aligned} E_k &= E_k^{(0)} + H'_{kk} + \sum_n{}' \frac{|H'_{nk}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (\text{注意 } H'_{kk} = 0) \\ &= \left(k + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \frac{q^2\mathscr{E}^2}{\hbar\omega}\sum_n{}' \frac{|x_{nk}|^2}{(k-n)} \\ &= \left(k + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \frac{q^2\mathscr{E}^2}{\hbar\omega}(|x_{k-1,k}|^2 - |x_{k+1,k}|^2) \\ &= \left(k + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{q^2\mathscr{E}^2}{2\mu\omega^2}, \end{aligned} \tag{22}$$

即所有能级都下移一个常量 $q^2\mathscr{E}^2/2\mu\omega^2$，这对于能谱形状(均匀分布)无影响. 但波函数将发生改变. 一级近似下波函数为

$$\begin{aligned} \psi_k(x) &= \psi_k^{(0)}(x) + \sum_n{}' \frac{H'_{nk}}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})}\psi_n^{(0)} \\ &= \psi_k^{(0)}(x) + \frac{q\mathscr{E}}{\omega\sqrt{\mu\hbar\omega}}\left[\sqrt{\frac{k+1}{2}}\psi_{k+1}^{(0)}(x)\right. \end{aligned}$$

$$-\sqrt{\frac{k}{2}}\psi_{k-1}^{(0)}(x)\Big], \tag{23}$$

即原来的零级波函数 $\psi_k^{(0)}$ 之外，混进了与它紧邻的两条能级的波函数 $\psi_{k\pm1}^{(0)}$，它们的宇称正好与 $\psi_k^{(0)}$ 相反，即 ψ_k 不再是具有确定宇称的态，这是外加电场破坏了空间反射不变性的表现.

当未加外电场时，离子的位置平均值

$$\langle x\rangle = (\psi_k^{(0)}, x\psi_k^{(0)}) = 0, \tag{24}$$

这是意料之中的事，因为坐标原点本来就取在离子的平衡位置. 当加上外电场 $\mathscr{E}$ 之后，离子平衡位置将发生移动. 利用式(23)与(21)不难求出

$$\begin{aligned}\langle x\rangle &= (\psi_k, x\psi_k)\\ &= \frac{2q\mathscr{E}}{\mu\omega^2}\left[\sqrt{\frac{k+1}{2}}x_{k,k+1} - \sqrt{\frac{k}{2}}x_{k,k-1}\right]\\ &= \frac{q\mathscr{E}}{\mu\omega^2},\end{aligned} \tag{25}$$

即正离子沿电场方向挪动 $q\mathscr{E}/\mu\omega^2$，负离子则沿反方向挪动 $|q|\mathscr{E}/\mu\omega^2$. 因此，外电场诱导而产生的电偶极矩为

$$D = 2\,\frac{|q|\mathscr{E}}{\mu\omega^2}|q| = 2q^2\mathscr{E}/\mu\omega^2, \tag{26}$$

因而极化率为

$$\kappa = D/\mathscr{E} = 2q^2/\mu\omega^2. \tag{27}$$

练习　Hamilton 量式(20)的本征值可严格求解(提示，对(21)式势能项配平方). 试证明严格求解出的本征值与微扰论二级近似结果(见式(23))相同(但严格求解出的本征态与微扰二级近似解并不完全相同).

例 2　氦原子及类氦离子的基态能量

氦原子及类氦离子(Li^+, Be^{++}, B^{+++} 等)是最简单的多电子原子，原子核(带电 $+Ze$)外有两个电子. 两个电子的 Hamilton 量

(取原子单位[①]$\hbar = m_e = e = 1$) 表为

$$H = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} = H_0 + H, \quad (28)$$

$$H_0 = \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}\right) + \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2}\right), \quad H' = \frac{1}{r_{12}},$$

r_1, r_2 表示两个电子与原子核的距离，$-Z(1/r_1 + 1/r_2)$ 表示原子核对两个电子的 Coulomb 吸引能. $r_{12} = |\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|$ 是两个电子的相对距离，$1/r_{12}$ 表示两个电子之间的 Coulomb 排斥能，可视为微扰. H_0 描述的是两个无相互作用的电子在原子核的 Coulomb 引力场中的运动，它的本征函数可表成两个类氢原子波函数之积. 对于基态，两个电子都处于 $1s$ 轨道，波函数(空间部分) 表为

$$\phi(r_1, r_2) = \psi_{100}(r_1)\psi_{100}(r_2), \quad (29)$$

对于两个电子空间坐标的交换是对称的. 按照全同 Fermi 子体系波函数的反对称要求，两个电子的自旋态只能是自旋单态 $\chi_0(s_{1z}, s_{2z})$，对交换自旋是反对称的. 整个波函数

$$\psi = \phi(r_1, r_2)\chi_0(s_{1z}, s_{2z}) \quad (30)$$

对交换电子(全部坐标) 是反对称的. 本征函数(30) 相应的 H_0 本征值为 $2 \cdot (-Z^2/2) = -Z^2$(原子单位). (注意，类氢原子能级为 $E_n = -Z^2/2n^2$，对于 $1s$ 态，$n = 1$.)

能量的微扰一级修正为

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \iint \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2 \, |\psi_{100}(r_1)|^2 |\psi_{100}(r_2)|^2 / r_{12}, \quad (31)$$

式中

$$\psi_{100}(r) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \mathrm{e}^{-Zr}. \quad (32)$$

利用积分公式

$$\iint \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2 \frac{\mathrm{e}^{-2Z(r_1+r_2)}}{r_{12}} = \frac{5\pi^2}{8Z^5}, \quad (33)$$

① 能量单位为 $m_e e^4/\hbar^2$，长度单位为 $a = \hbar^2/m_e e^2$(Bohr 半径).

可求出$\langle 1/r_{12}\rangle = \frac{5}{8}Z$. 因此，在微扰一级近似下，氦原子(类氦离子)的基态能量为

$$E = -Z^2 + \frac{5}{8}Z \quad (\text{原子单位}). \tag{34}$$

计算结果与观测值的比较，见 p. 284 表 10. 1.

讨论：

(a) 用微扰论处理具体问题时，要恰当地选取 H_0. 在有些问题中，H_0 与微扰 H' 的划分是很显然的. 例如在 Stark 效应和 Zeeman 效应中，分别把外电场和外磁场的作用看成微扰. 但在有些问题中，往往根据如何使计算简化来决定 H_0 与 H' 的划分，同时还兼顾计算结果的可靠性. 即一方面要求 H_0 的本征解已知或较易计算，另一方面又要求把 H 的主要部分尽可能包括进去，使剩下的微扰 H' 比较小，以保证微扰计算收敛较快，即

$$\left|\frac{H_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}\right| \ll 1, \tag{35}$$

这样，微扰论才比较适用，因为高级微扰的计算是很麻烦的.

(b) 从式(14b)和(18)可以看出，如与 $E_k^{(0)}$ 能级紧邻，有一条或多条能级(近简并)，则上述微扰论公式不大适用，需要用另外办法来处理(见 10. 2 节).

(c) 微扰论计算中，要充分利用 H' 的对称性以及相应的微扰矩阵元的选择定则. 这样可以省掉许多不必要的计算上的麻烦.

10. 2 简并态微扰论

实际问题中，特别是处理体系的激发态时，常常碰到简并态或近似简并态. 此时，上述微扰论是不适用的. 这里首先碰到的困难是：零级能量给定后，对应的零级波函数不唯一，这是简并态微扰论首先要解决的问题. 体系能级的简并性与体系的对称性密切相关. 当考虑微扰之后，如体系的某种对称性受到破坏，则能级可能

分裂，简并将被部分解除或全部解除. 因此在简并态微扰论中，充分考虑体系的对称性是至关重要的.

设

$$H_0|n\nu\rangle = E_n^{(0)}|n\nu\rangle, \tag{1}$$

$$\langle n'\nu'|n\nu\rangle = \delta_{nn'}\delta_{\nu\nu'}, \tag{2}$$

$|n\nu\rangle$ 是包括 H_0 在内的一组力学量完全集的正交归一的共同本征态，量子数 $\nu = 1,2,\cdots,f_n$ 用以标记(区别)$E_n^{(0)}$ 能级上的各简并态，简并度为 f_n. 我们的任务是求解 H 的本征方程

$$H|\psi\rangle = (H_0 + \lambda W)|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \tag{3}$$

上式左乘$\langle m\mu|$，并利用完备性关系 $\sum_{n\nu}|n\nu\rangle\langle n\nu| = 1$，得

$$\sum_{n\nu}\langle m\mu|H_0 + \lambda W|n\nu\rangle\langle n\nu|\psi\rangle = E\langle m\mu|\psi\rangle.$$

利用式(1)，(2)，可得出

$$E_m^{(0)}C_{m\mu} + \lambda\sum_{n\nu}W_{m\mu,n\nu}C_{n\nu} = EC_{m\mu}, \tag{4}$$

式中

$$W_{m\mu,n\nu} = \langle m\mu|W|n\nu\rangle, \tag{5}$$

$$C_{n\nu} = \langle n\nu|\psi\rangle, \tag{6}$$

$C_{n\nu}$ 是 $|\psi\rangle$ 在 $|n\nu\rangle$ 表象中的波幅，即

$$|\psi\rangle = \sum_{n\nu}C_{n\nu}|n\nu\rangle, \tag{7}$$

方程(4) 与(3) 等价.

以下用微扰论来逐级近似求解方程(4). 令

$$\begin{cases} E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \cdots, \\ C_{n\nu} = C_{n\nu}^{(0)} + \lambda C_{n\nu}^{(1)} + \lambda^2 C_{n\nu}^{(2)} + \cdots, \end{cases} \tag{8}$$

代入式(4)，比较两边的 λ 同幂项，依次得

λ^0 项：$(E^{(0)} - E_m^{(0)})C_{m\mu}^{(0)} = 0,$ (9a)

λ^1 项：$(E^{(0)} - E_m^{(0)})C_{m\mu}^{(0)} + E^{(1)}C_{m\mu}^{(0)} - \sum_{n\nu}W_{m\mu,n\nu}C_{n\nu}^{(0)} = 0,$ (9b)

……

假设我们要处理的简并能级为 $E_k^{(0)}$（k 任意，但要事先取定），即

$$E^{(0)} = E_k^{(0)}. \tag{10}$$

由于 $E_k^{(0)}$ 能级的简并性，它对应的零级波函数并不确定. 由式(9a)和(10)，可得出

$$C_{m\mu}^{(0)} = a_\mu \delta_{mk}, \tag{11}$$

a_μ 待定. 这表明在不计及微扰时，零级波函数只能限制到在 $E_k^{(0)}$ 的诸简并态张开的子空间中，最一般的表示式是属于 $E_k^{(0)}$ 的诸简并态 $|k\mu\rangle$ 的某种线性叠加. 把式(10)，(11) 代入式(9b)，得

$$(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})C_{m\mu}^{(1)} + E^{(1)}a_\mu\delta_{mk} - \sum_\nu W_{m\mu,k\nu}a_\nu = 0. \tag{12}$$

对于 $m = k$，上式化为

$$E^{(1)}a_\mu - \sum_\nu W_{k\mu,k\nu}a_\nu = 0, \tag{13}$$

由于要处理的能级 k 是取定的，在以下公式中暂略去 k 不记，并令 $W_{k\mu,k\nu} = W_{\mu\nu}$，则式(13) 化为

$$\sum_{\nu=1}^{f_k}(W_{\mu\nu} - E^{(1)}\delta_{\mu\nu})a_\nu = 0, \tag{14}$$

此即 a_ν 满足的线性齐次代数方程组. 它有非平庸解的充要条件为

$$\det|W_{\mu\nu} - E^{(1)}\delta_{\mu\nu}| = 0, \tag{15}$$

上式是 $E^{(1)}$ 的 f_k 次方程. (有些书上称之为久期方程(secular equation)，是从天体力学的微扰论中借用来的术语.) 根据 $W_{\mu\nu}$ 的厄米性，方程(15) 必有 f_k 个实根，记为

$$E_{k\alpha}^{(1)}, \quad \alpha = 1,2,\cdots,f_k, \tag{16}$$

分别把每一个根 $E_{k\alpha}^{(1)}$ 代入方程(14)，即可求得相应的解，记为 $a_{\alpha\nu}$，于是得出新的零级波函数

$$\sum_\nu a_{\alpha\nu}|k\nu\rangle = |\phi_{k\alpha}\rangle, \tag{17}$$

相应能量为

$$E_k^{(0)} + \lambda E_{k\alpha}^{(1)}. \tag{18}$$

如 f_k 个根 $E_{ka}^{(1)}$ 无重根，则原来的 f_k 重简并能级 $E_k^{(0)}$ 将完全解除简并，分裂为 f_k 条. 所相应的波函数和能量本征值由式(17) 和(18) 给出. 但如 $E_{ka}^{(1)}$ 有部分重根，则能级简并未完全解除. 凡未完全解除简并的能量本征值，相应的零级波函数仍是不确定的.

在继续讨论简并态一级微扰论之前，先举一个例子.

例 1 氢原子的 Stark 效应

把原子置于外电场中，则它发射的光谱线会发生分裂，此即 Stark 效应. 下面考虑氢原子光谱的 Lyman 线系的第一条谱线的 Stark 分裂.

在不计及自旋时，氢原子的基态不简并，但第一激发态($n=2$) 则是四重简并的，即对应于能级

$$E_2 = -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{2^2} \tag{19}$$

有 4 个零级波函数 $|2lm\rangle$

$$\underbrace{|200\rangle}_{2s\text{态}},\underbrace{|210\rangle,|211\rangle,|21-1\rangle}_{2p\text{态}} \tag{20}$$

为方便，对它们进行编号，依次记为 $|1\rangle,|2\rangle,|3\rangle,|4\rangle$.

设沿 z 轴方向加上均匀外电场 $\mathscr{E}$，它对电子(荷电 $-e$) 的作用能为

$$H' = e\mathscr{E}z = \lambda W, \tag{21}$$

$$W = \frac{e^2}{a}\cdot\frac{z}{a} = \frac{e^2}{a^2}r\cos\theta, \quad \lambda = \frac{e\mathscr{E}a}{e^2/a} \ll 1.$$

考虑到

$$[W, l_z] = 0, \tag{22}$$

$$\cos\theta \sim Y_{10}(\theta), \tag{23}$$

微扰 W 具有如下选择定则：$\Delta m = 0, \Delta l = \pm 1$，即 m 相同而且 l 相差 1 的态之间的 W 矩阵元才可能不为零. 具体计算 W 矩阵元时，可利用公式(附录 A4，式(32))

$$\cos\theta Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1m} + \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)}} Y_{l-1m}, \tag{24}$$

计算结果,不为零的矩阵元为

$$\langle 1|W|2\rangle = \langle 2|W|1\rangle = -3e^2/a. \tag{25}$$

因此,方程(14)表为

$$\begin{pmatrix} -E^{(1)} & -3e^2/a & 0 & 0 \\ -3e^2/a & -E^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = 0. \tag{26}$$

可以注意到,由于微扰W的选择定则($\Delta m = 0$),$n = 2(l = 0,1)$的四维态空间可分解成3个($m = 0, +1, -1$)不变子空间,维数分别为2,1,1.方程(26)有非平庸解的充要条件由式(15)给出,解之得

$$E^{(1)} = \pm 3e^2/a, 0, 0, \tag{27}$$

对于根 $E^{(1)} = 3e^2/a$,式(26)的解为 $a_2/a_1 = -1, a_3 = a_4 = 0$.因此,归一化的新的零级波函数表为

$$|\phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|200\rangle - |210\rangle), \tag{28}$$

相应能量为

$$-\frac{e^2}{2a}\frac{1}{2^2} + 3e\mathscr{E}a.$$

对于根 $E^{(1)} = -3e^2/a$,类似可求出

$$|\phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|200\rangle + |210\rangle), \tag{29}$$

对应能量为

$$-\frac{e^2}{2a}\frac{1}{2^2} - 3e\mathscr{E}a.$$

对于二重根 $E^{(1)}=0$，代入式(26)，得 $a_1=a_2=0$，但 a_3 与 a_4 不能唯一确定. 不妨仍取原来的零级波函数，即 $a_3=1, a_4=0$ 与 $a_3=0, a_4=1$，亦即

$$|\phi_3\rangle=|211\rangle, \quad |\phi_4\rangle=|21-1\rangle, \tag{30}$$

对应能量都是 $-\frac{e^2}{2a}\frac{1}{2^2}$. 如图 10.1.

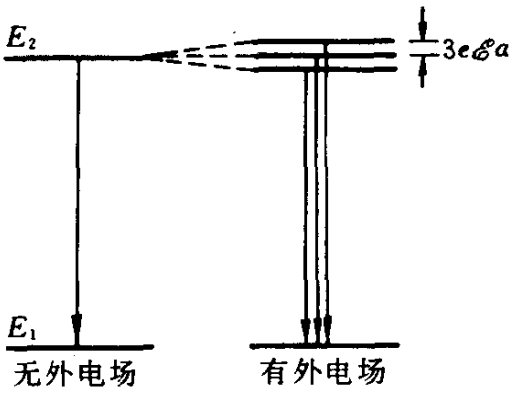


图 10.1

*　　*　　*

现在继续简并态一级微扰论的一般讨论：

(a) 新的零级波函数的正交归一性.

按式(14)，对于根 $E_{k\alpha}^{(1)}$（实，k 给定）

$$\sum_{\nu}(W_{\mu\nu}-E_{k\alpha}^{(1)}\delta_{\mu\nu})a_{\alpha\nu}=0, \tag{31}$$

取复共轭，注意 $W_{\mu\nu}^{*}=W_{\nu\mu}$（厄米性），得

$$\sum_{\nu}(W_{\nu\mu}-E_{k\alpha}^{(1)}\delta_{\mu\nu})a_{\alpha\nu}=0.$$

把 $\mu\longleftrightarrow\nu, \alpha\to\alpha'$，得

$$\sum_{\mu}(W_{\mu\nu}-E_{k\alpha'}^{(1)}\delta_{\mu\nu})a_{\alpha'\mu}^{*}=0, \tag{32}$$

式(31)乘以 $a_{\alpha'\mu}^{*}$，对 μ 求和，式(32)乘以 $a_{\alpha\nu}$，对 ν 求和，然后两式相减得

$$(E_{k\alpha'}^{(1)}-E_{k\alpha}^{(1)})\sum_{\nu}a_{\alpha\nu}a_{\alpha'\nu}^{*}=0. \tag{33}$$

对于不同的根，$E_{k\alpha'}^{(1)} \neq E_{k\alpha}^{(1)}$，必有

$$\sum_{\nu} a_{\alpha'\nu}^{*} a_{\alpha\nu} = 0. \tag{34}$$

利用式(2)和(17)，上式即

$$\langle \phi_{k\alpha'} | \phi_{k\alpha} \rangle = 0, \tag{35}$$

联合 $|\phi_{k\alpha}\rangle$ 的归一性，可表成

$$\langle \phi_{k\alpha'} | \phi_{k\alpha} \rangle = \sum_{\nu} a_{\alpha'\nu}^{*} a_{\alpha\nu} = \delta_{\alpha'\alpha}. \tag{36}$$

(b) 在以新的零级波函数为基矢的 f_k 维子空间中，W(因而 H) 是对角化的. 因为

$$\langle \phi_{k\alpha'} | W | \phi_{k\alpha} \rangle = \sum_{\mu\nu} a_{\alpha'\mu}^{*} a_{\alpha\nu} \langle k\mu | W | k\nu \rangle = \sum_{\mu\nu} a_{\alpha'\mu}^{*} a_{\alpha\nu} W_{\mu\nu},$$

利用式(14)和(36)，

$$\langle \phi_{k\alpha'} | W | \phi_{k\alpha} \rangle = \sum_{\mu} a_{\alpha'\mu}^{*} E_{k\alpha}^{(1)} a_{\alpha\mu} = E_{k\alpha}^{(1)} \delta_{\alpha'\alpha}. \tag{37}$$

此结论是意料中的事，因为简并微扰论的精神，第一步就是在该简并能级的各简并态所张开的子空间中做一个幺正变换，使 H 对角化①.

当 $\alpha' = \alpha$ 时，式(37)给出

$$E_{k\alpha}^{(1)} = \langle \phi_{k\alpha} | W | \phi_{k\alpha} \rangle, \tag{38}$$

$\lambda E_{k\alpha}^{(1)}$ 即能量一级修正，即 $H' = \lambda W$ 在新的零级波函数 $|\phi_{k\alpha}\rangle$ 下的

---

① 事实上，若局限于 $E_k^{(0)}$ 诸简并态张开的子空间中($\sum_{\nu} |\nu\rangle\langle\nu| = 1$) 把 H 对角化，则式(3)化为

$$\sum_{\nu} \langle \mu | H_0 + \lambda W | \nu \rangle \langle \nu | \psi \rangle = E \langle \mu | \psi \rangle,$$

即

$$E_k^{(0)} a_\mu + \lambda \sum_{\nu} W_{\mu\nu} a_\nu = E a_\mu,$$

式中 $a_\mu = \langle k\mu | \psi \rangle$，用式(8)，(10)，$E = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)}$ 代入上式，得

$$\sum_{\nu} (W_{\mu\nu} - E_k^{(1)} \delta_{\mu\nu}) a_\nu = 0,$$

即式(14).

平均值.

(c) 若最初的零级波函数选得适当,已使 W 对角化,即

$$\langle k\mu|W|k\nu\rangle = W_{\mu\mu}\delta_{\mu\nu},$$

则方程(14) 的求解就易如反掌,即

$$E_{k\mu}^{(1)} = W_{\mu\mu}, \quad \mu = 1,2,\cdots,f_k, \tag{39}$$

对应的零级波函数就是原来的 $|k\mu\rangle$. 这一点在处理正常 Zeeman 效应(p. 197,7.2 节,(4) 式) 及反常 Zeeman 效应(p. 234,8.3.2 小节,(10) 式) 时已经考虑到了. 简并微扰论中,零级波函数的选择是至关重要的,应充分利用体系的对称性. 特别是,尽量选择零级波函数同时又是某些守恒量(与 H_0 和 W 都对易) 的本征态(即用一些好量子数来标记零级波函数),则计算将大为简化(可以把表象空间约化为若干个不变子空间,分别在各子空间中把 H 对角化).

(d) 近简并情况. 设 H_0 的本征能级中,有一些能级(即使本身都不简并) 彼此很靠近,则 10.1 节所讲的非简并态微扰论是不适用的. 用上面所讲的简并态微扰论也不能令人满意,因为在此情况下,微扰有可能把这些紧邻的几条能级上的态强烈混合. 此时,更好的做法是首先在这些紧邻能级所有的状态所张开的子空间中把 H 对角化,即不限于某一简并能级来计算,而是把这些紧邻的所有能级(本身既可以是非简并态,也可以是简并态) 一视同仁首先加以考虑.

例 2 二能级体系

设体系 Hamilton 量为

$$H = H_0 + W, \tag{40}$$

H_0 有两条非简并能级 E_1 和 E_2 很靠近,而其余能级则离开很远,

$$H_0|\varphi_1\rangle = E_1|\varphi_1\rangle, \quad H_0|\varphi_2\rangle = E_2|\varphi_2\rangle, \tag{41}$$

则 H 的对角化可以局限在 $|\varphi_1\rangle$ 和 $|\varphi_2\rangle$ 张开的二维空间中进行.

在此空间中 H 表为[①]

$$H=\begin{pmatrix} E_1 & W_{12} \\ W_{21} & E_2 \end{pmatrix},\quad W_{12}=\langle\varphi_1|W|\varphi_2\rangle=W_{21}^*, \tag{42}$$

设 H 本征态表为

$$|\psi\rangle=c_1|\varphi_1\rangle+c_2|\varphi_2\rangle, \tag{43}$$

则 H 的本征方程 $H|\psi\rangle=E|\psi\rangle$ 可化为

$$\begin{pmatrix} E-E_1 & -W_{12} \\ -W_{12}^* & E-E_2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}=0. \tag{44}$$

此方程有非平庸解的条件为

$$\begin{vmatrix} E-E_1 & -W_{12} \\ -W_{12}^* & E-E_2 \end{vmatrix}=0. \tag{45}$$

解之,可得出 E 的两个根

$$E_\pm=\frac{1}{2}[(E_1+E_2)\pm\sqrt{(E_1-E_2)^2+4|W_{12}|^2}]. \tag{46}$$

令

$$E_c=\frac{1}{2}(E_1+E_2)\quad(\text{两能级的重心}), \tag{47}$$

$$d=\frac{1}{2}(E_2-E_1)\quad(\text{设 } E_2>E_1), \tag{48}$$

即 $E_1=E_c-d$,$E_2=E_c+d$,而

$$E_\pm=E_c\pm\sqrt{d^2+|W_{12}|^2}=E_c\pm|W_{12}|\sqrt{1+R^2}, \tag{49}$$

式中

$$R=d/|W_{12}|, \tag{50}$$

$1/R=|W_{12}|/d$ 是表征微扰的重要性的一个参数. $1/R\gg1$($|W_{12}|\gg d$)表示强耦合,$1/R\ll1$($|W_{12}|\ll d$)表示弱耦合. 为表述方便,令

---

① 若 $W_{11}\neq0$,$W_{22}\neq0$,只需在所有公式中把 $E_1\to E_1+W_{11}$,$E_2\to E_2+W_{22}$,则一切结果都同样成立.

$$\tan\theta = 1/R, \quad W_{12} = |W_{12}|e^{-i\gamma}, \tag{51}$$

若 W_{12} 为实，则 $\gamma = 0$(斥力)，或 π(引力).

用 E_- 根代入式(44)，可得

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{W_{12}}{E_- - E_1} = \frac{|W_{12}|e^{-i\gamma}}{-\sqrt{d^2 + |W_{12}|^2} + d} = -\frac{e^{-i\gamma}}{\sqrt{R^2+1} - R}$$

$$= -(\sqrt{R^2+1} + R)e^{-i\gamma} = -\frac{\cos\theta/2}{\sin\theta/2}e^{-i\gamma},$$

相应的本征态可表为

$$|\psi_-\rangle = \cos\theta/2|\varphi_1\rangle - \sin\theta/2e^{i\gamma}|\varphi_2\rangle, \quad 或\begin{pmatrix} \cos\theta/2 \\ -\sin\theta/2e^{i\gamma} \end{pmatrix}, \tag{52}$$

类似可求出 E_+ 根相应的本征态：

$$|\psi_+\rangle = \sin\theta/2|\varphi_1\rangle + \cos\theta/2e^{i\gamma}|\varphi_2\rangle, \quad 或\begin{pmatrix} \sin\theta/2 \\ \cos\theta/2e^{i\gamma} \end{pmatrix}. \tag{53}$$

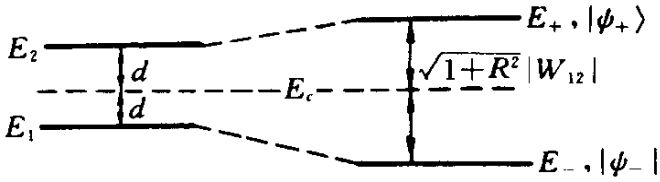


图 10.2

讨论：

(a) 设 $E_1 = E_2$(二重简并)，$\gamma = \pi$(引力)，则 $d = 0, R = 0$(强耦合)，$\theta = \pi/2$，而

$$|\psi_\mp\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_1\rangle \pm |\varphi_2\rangle). \tag{54}$$

(b) 设 $R \gg 1$(弱耦合)，即 $|W_{12}| \ll d, \frac{1}{R} \approx \theta \ll 1$，则

$$\begin{cases} |\psi_-\rangle \approx |\varphi_1\rangle + \frac{1}{2R}|\varphi_2\rangle, \ E_- \approx E_c - R|W_{12}|, \\ |\psi_+\rangle \approx \frac{1}{2R}|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle, \ E_+ \approx E_c + R|W_{12}|. \end{cases} \tag{55}$$

10.3 变 分 法

10.3.1 Schrödinger 方程与变分原理

设量子体系的 Hamilton 量为 H，则体系的能量本征值可以在一定的边条件下求解 Schrödinger 方程

$$H\psi = E\psi, \tag{1}$$

并要求满足归一化条件

$$\int \mathrm{d}\tau \psi^* \psi = 1 \tag{2}$$

而得出. 可以证明，上述原则与变分原理等价. 变分原理说：设体系的能量平均值表为

$$\langle H \rangle = \int \psi^* H \psi \mathrm{d}\tau, \tag{3}$$

则体系的能量本征值和本征函数，可在条件(2) 下让$\langle H \rangle$ 取极值而得到，即

$$\delta\langle H \rangle - \lambda\delta\int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau = 0, \tag{4}$$

式中 λ 为 Lagrange 乘子，待定. 将式(3) 代入式(4)，利用 H 的厄米性，得

$$\int \mathrm{d}\tau \{[\delta\psi^* H\psi + \psi^* H\delta\psi - \lambda[\delta\psi^*\psi + \psi^*\delta\psi]\}$$

$$= \int \mathrm{d}\tau\{\delta\psi^*(H\psi - \lambda\psi) + (H^*\psi^* - \lambda\psi^*)\delta\psi\} = 0, \tag{5}$$

上式中 ψ 一般是复函数，$\delta\psi$ 与 $\delta\psi^*$ 都是任意的，因此要求

$$H\psi = \lambda\psi, \quad H^*\psi^* = \lambda\psi^*, \tag{6}$$

此即 Schrödinger 方程，Lagrange 乘子 λ(实) 即体系的能量本征值.

也可以反过来证明，满足 Schrödinger 方程的可归一化的本征函数，一定使能量取极值. 这样就证明了变分原理与 Schrödinger

方程等价.

从应用来讲,变分原理的价值在于:根据具体问题在物理上的特点,先对波函数作某种限制(即选择某种在数学形式上比较简单,在物理上也较合理的试探波函数),然后给出该试探波函数形式下的能量平均值$\langle H\rangle$,并让$\langle H\rangle$取极值,从而定出在所取形式下的最佳的波函数,用以作为严格解的一种近似.

可以证明,按变分原理求出的$\langle H\rangle$,不小于体系的基态能量的严格值. 设体系的包括 H 在内的一组守恒量完全集的共同本征态为$\psi_0,\psi_1,\psi_2,\cdots$,相应的能量本征值为$E_0,E_1,E_2,\cdots$. 展开试探波函数

$$\varphi=\sum_n a_n\psi_n, \tag{7}$$

于是

$$\begin{aligned}\langle H\rangle &= (\varphi,H\varphi)/(\varphi,\varphi)\\ &= \sum_{nn'}a_n^* a_{n'}(\psi_n,H\psi_{n'})/\sum_{nn'}a_n^* a_{n'}(\psi_n,\psi_{n'})\\ &= \sum_{nn'}a_n^* a_{n'}E_n,\delta_{nn'}/\sum_{nn'}a_n^* a_{n'}\delta_{nn'}\\ &= \sum_n|a_n|^2E_n/\sum_n|a_n|^2\\ &\geqslant E_0\sum_n|a_n|^2/\sum_n|a_n|^2=E_0,\end{aligned} \tag{8}$$

即$\langle H\rangle\geqslant E_0$,它说明用变分法求出的能量平均值$\langle H\rangle$给出了体系基态能量的一个上限.

用变分法求激发态的波函数,要麻烦一些. 例如,求第一激发态的波函数,试取为φ_1. 首先要求它与已求出的基态波函数φ_0正交. 若不正交,$(\varphi_1,\varphi_0)\neq 0$,则应换取$\varphi_1'=\varphi_1-\varphi_0(\varphi_0,\varphi_1)$,此时$(\varphi_1',\varphi_0)=0$满足. 然后再按照与处理基态相似的程序来处理. 若要找第二激发态波函数,则要求它与已求出的基态和第一激发态波函数正交,依此类推. 可以看出,用变分法求基态波函数是比较方便的,而处理激发态则比较麻烦,而且一般说来其近似性也稍差. 但

应注意，有时候由于体系对称性的限制，这种正交性要求是自动满足的. 例如球对称体系，由于角动量守恒，如第一激发态的角动量不同于基态，则正交性要求自动得到保证.

10.3.2 Ritz 变分法

设给出了试探波函数的具体形式，其中含有待定的变分参数. 例如体系的基态试探波函数取为

$$\varphi(c_1,c_2,\cdots), \tag{9}$$

$c_1,c_2,\cdots$ 为待定参数. 此时，

$$\langle H\rangle = (\varphi,H\varphi)/(\varphi,\varphi) \tag{10}$$

依赖于参数 $c_1,c_2,\cdots$. 按变分原理，变化参数使 $\langle H\rangle$ 取极值，即 $\delta\langle H\rangle = 0$，亦即

$$\sum_i \frac{\partial}{\partial c_i}\langle H\rangle \delta c_i = 0. \tag{11}$$

由于 δc_i 是任意的，所以要求

$$\frac{\partial}{\partial c_i}\langle H\rangle = 0, \quad i = 1,2,\cdots, \tag{12}$$

此即参数 c_i 满足的方程组. 解之，得 c_i，然后代入式(9) 和(10)，即得出体系的基态波函数和能量. 这就是波函数限制在式(9) 形式下的最佳结果.

例 类氦离子的基态波函数.

在 10.1 节中曾用微扰论计算过类氦离子的基态能量. 零级近似波函数的空间部分(已归一化) 取为两个类氢原子波函数的乘积(取原子单位 $\hbar = m_e = e = 1$)

$$\frac{Z^3}{\pi}e^{-Z(r_1+r_2)}.$$

考虑到两个电子同处于 $1s$ 轨道，除了感受原子核的 Coulomb 引力之外，每个电子还要受到另一电子的 Coulomb 斥力，它可以抵消原子核的 Coulomb 引力，这称之为屏蔽效应(screening effect). 因

此，不妨把试探波函数取为

$$\varphi(r_1,r_2,\lambda)=u(r_1)u(r_2)=\frac{\lambda^2}{\pi}e^{-\lambda(r_1+r_2)}, \tag{13}$$

式中 $\lambda=Z-\sigma$，σ 是刻画屏蔽大小的参数($0<\sigma<1$). 若 $\sigma=0$，则表示无屏蔽. $u(r)$ 满足

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{\lambda}{r}\right)u(r)=-\frac{\lambda^2}{2}u(r), \tag{14}$$

即一个 $1s$ 电子在一个有效电荷为 λ 的原子核的 Coulomb 引力场中的 Schrödinger 方程. 利用式(13) 和(14) 可计算

$$\begin{aligned}\langle H\rangle&=\iint\varphi^*\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{Z}{r_1}-\frac{1}{2}\nabla_2^2-\frac{Z}{r_2}+\frac{1}{r_{12}}\right)\varphi\,d\tau_1d\tau_2\\&=\iint\varphi^*\left[\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{\lambda}{r_1}\right)+\left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2-\frac{\lambda}{r_2}\right)\right.\\&\quad\left.-\frac{\sigma}{r_1}-\frac{\sigma}{r_2}+\frac{1}{r_{12}}\right]\varphi\,d\tau_1d\tau_2\\&=-\lambda^2-2\sigma\frac{\lambda^3}{\pi}\int\frac{e^{-2\lambda r_1}}{r_1}d\tau_1+\frac{\lambda^6}{\pi^2}\iint\frac{e^{-2\lambda(r_1+r_2)}}{r_{12}}d\tau_1d\tau_2.\end{aligned} \tag{15}$$

经过计算(利用积分公式，见 p269. 式(33))，得

$$\langle H\rangle=-\lambda^2-2(Z-\lambda)\lambda+\frac{5}{8}\lambda, \tag{16}$$

所以

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}\langle H\rangle=2\lambda-2Z+\frac{5}{8}=0,$$

从而得出

$$\lambda=Z-\frac{5}{16}, \tag{17}$$

代入式(16)，所得 $\langle H\rangle$ 即基态能量，

$$\begin{aligned}E&=-\lambda^2=-\left(Z-\frac{5}{16}\right)^2\\&=-Z^2+\frac{5Z}{8}-\frac{25}{256}.\end{aligned} \tag{18}$$

而微扰论计算结果(见 p. 270 式(34)，$E=-Z^2+5Z/8$，两者相差

$25/256 = 0.09766$(原子单位). 两种方法计算出的结果及其与实验的比较,列于表10.1中. 实验上通常是测量原子的电离能 I——即从原子中剥掉一个电子(使原子电离) 所需的能量. 对于类氦离子,当剥掉一个电子后,剩下的一个电子仍处于 $1s$ 轨道. 按类氢原子能量公式,它的能量为 $-Z^2/2$. 因此,按变分法的计算结果,类氦离子的电离能为

$$I = (-Z^2/2) - \left[-\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2\right]$$

$$= \frac{Z}{2}\left(Z - \frac{5}{4}\right) + \frac{25}{256} \quad (\text{原子单位}), \tag{19}$$

而按微扰论一级近似计算结果,

$$I = (-Z^2/2) - \left(-Z^2 + \frac{5}{8}Z\right) = \frac{Z}{2}\left(Z - \frac{5}{4}\right). \tag{20}$$

从表 10.1 可以看出,变分法的计算结果优于微扰论一级近似结果,其主要原因在于试探波函数(13) 已计及屏蔽效应. 此外还可看出,对 Z 愈大的离子,计算值与实验值的相对偏离愈小. 这是可以理解的,因为 Z 愈大的离子中,两个电子之间的Coulomb斥力的重要性,相对于原子核的 Coulomb 吸引力来说,要小一些.

表 10.1　类氦离子的基态能量及电离能(eV)

类氦离子	Z	$E_{实}$	$E_{计(微扰)}$	$E_{计(变分法)}$	$I_{实}$a)	$I_{计(微扰)}$	$I_{计(变分法)}$
He	2	− 79.010	− 74.828	− 77.485	24.590	20.408	23.065
Li^+	3	− 198.087	− 193.871	− 196.528	75.642	71.426	74.083
Be^{++}	4	− 371.574	− 367.335	− 369.992	153.894	149.655	152.312
B^{+++}	5	− 599.495	− 595.219	− 597.876	259.370	255.094	257.751
C^{4+}	6	− 881.876	− 877.523	− 880.180	392.096	387.743	390.400
N^{5+}	7	− 1218.709	− 1214.246	− 1216.903	552.064	547.601	550.258
O^{6+}	8	− 1610.016	− 1605.39	− 1608.047	739.296	734.670	737.327

a) 实验数据取自 *Handbuch der Physik*. Bd. **35**, p. 240, H. A. Bethe and E. E. Salpeter, Quantum Mechanics of One and Two-Electron Systems.

10.3.3 Hartree 自洽场方法

用变分原理来处理实际问题时，另一种常用办法是只对波函数的一般形式作某些假定，然后用变分原理求出相应的能量本征方程. 这个方程比原来的 Schrödinger 方程的求解要容易一些. 处理原子中的多电子问题时提出的 Hartree 自洽场方法，以及处理超导现象时提出的 BCS 方法，都是用这种原则来处理的. 以下以自洽场方法为例来讲述其主要精神.

Hartree 自洽场理论的物理根据是：在原子中，电子受到原子核及其它电子的作用，可以近似地用一个平均场来代替(平均场近似，或独立粒子模型). 在此近似下，原子的基态波函数表为

$$\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_Z)=\phi_{k_1}(\boldsymbol{r}_1)\phi_{k_2}(\boldsymbol{r}_2)\cdots\phi_{k_Z}(\boldsymbol{r}_Z), \tag{21}$$

即各单电子波函数之积(未计及交换对称性). 在此波函数形式下，Hamilton 量

$$\begin{cases} H=\sum\limits_{i=1}^{Z}h_i+\dfrac{1}{2}\sum\limits_{i\neq j}\sum\limits^{Z}\dfrac{1}{r_{ij}}, \\ h_i=-\dfrac{1}{2}\nabla_i^2-\dfrac{Z}{r_i}, \end{cases} \tag{22}$$

平均值为

$$\begin{aligned}\langle H\rangle=&\sum_{i=1}^{Z}\int\phi_{k_i}^{*}(\boldsymbol{r}_i)h_i\phi_{k_i}(\boldsymbol{r}_i)\mathrm{d}\tau_i \\ &+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\sum^{Z}\iint|\phi_{k_i}(\boldsymbol{r}_1)|^2\frac{1}{r_{ij}}|\phi_{k_j}(\boldsymbol{r}_j)|^2\mathrm{d}\tau_i\mathrm{d}\tau_j.\end{aligned} \tag{23}$$

在归一化条件下

$$\int|\phi_{k_i}(\boldsymbol{r}_i)|^2\mathrm{d}\tau_i=1,\quad i=1,2,\cdots,Z, \tag{24}$$

求$\langle H\rangle$的极值，即

$$\delta\langle H\rangle-\sum_i\varepsilon_i\delta\int|\phi_{k_i}(\boldsymbol{r}_i)|^2\mathrm{d}\tau_i=0, \tag{25}$$

其中 $\varepsilon_i(i=1,2,\cdots,Z)$ 是待定的 Lagrange 乘子. 按式(23)，有

$$\delta\langle H\rangle = \sum_i \int [\delta\phi_{k_i}^* h_i \phi_{k_i} + \phi_{k_i}^* h_i \delta\phi_{k_i}] \mathrm{d}\tau_i$$
$$+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \iint [\delta\phi_{k_i}^* \phi_{k_i} + \phi_{k_i}^* \delta\phi_{k_i}] \frac{1}{r_{ij}} |\phi_{k_j}(r_j)|^2 \mathrm{d}\tau_i \mathrm{d}\tau_j$$
$$+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \iint |\phi_{k_i}(r_i)|^2 \frac{1}{r_{ij}} [\delta\phi_{k_j}^* \phi_{k_j} + \phi_{k_j}^* \delta\phi_{k_j}] \mathrm{d}\tau_i \mathrm{d}\tau_j$$
$$= \sum_i \int [\delta\phi_{k_i}^* h_i \phi_{k_i} + \phi_{k_i}^* h_i \delta\phi_{k_i}] \mathrm{d}\tau_i$$
$$+ \sum_{i \neq j} \sum \iint [\delta\phi_{k_i}^* \phi_{k_i} + \phi_{k_i}^* \delta\phi_{k_i}] \frac{1}{r_{ij}} |\phi_{k_j}(r_j)|^2 \mathrm{d}\tau_i \mathrm{d}\tau_j, \quad (26)$$

代入式(25)，并注意 $\delta\phi_{k_i}^*$，$\delta\phi_{k_i}$ 都是任意的，由此得到

$$[h_i + \sum_{j \neq i} \int |\phi_{k_j}|(r_j)^2 \frac{1}{r_{ij}} \mathrm{d}\tau_j] \phi_{k_i} = \varepsilon_i \phi_{k_i},$$
$$i = 1, 2, \cdots, Z \quad (27)$$

及其复共轭方程. 此即 Hartree 方程，它是单电子波函数满足的方程. 方程左边第二项表示其余电子对第 i 个电子的 Coulomb 排斥作用.

Hartree 单电子方程显然比原来的多电子 Schrödinger 方程简单一些，但它是一个非线性的微分积分方程，严格求解仍相当困难. Hartree 提出采用逐步近似，最后达到自洽的方案来解它. 即先假设一个适当的中心势 $V^{(0)}(r_i)$ 来代替方程(见(27)，(22) 式) 中的

$$-\frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int |\phi_{k_j}(r_j)|^2 \frac{1}{r_{ij}} \mathrm{d}\tau_j \quad (28)$$

求解出单电子波函数 $\phi_{k_i}^{(0)}$，$(i = 1, 2, \cdots, Z)$，然后用所得波函数代入式(28)，计算出它的值. 与原来假设的 $V^{(0)}(r_i)$ 比较，当然会有差别，人们可根据其差别，重新调整所设的中心势(包括势参数)，取为 $V^{(1)}(r_i)$，再重复上述计算过程，直到在要求的精度范围内，假设的中心势与计算出的中心势相一致为止，即前后自洽. 此即 Hartree 自洽场方法.

注意，Hartree 波函数(21) 没有考虑电子的交换反对称性. 但

在 Hartree 自洽场方法中也部分地考虑了交换反对称性带来的后果，这表现在写出 Hartree 波函数(21)时，每个电子的量子态应取得不相同(Pauli 原理).

练习　证明在 Hartree 方法中

$$\langle H\rangle = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\sum\iint \mathrm{d}\tau_i \mathrm{d}\tau_j |\phi_{k_i}(r_i)|^2 |\phi_{k_j}(r_j)|^2 / r_{ij} \neq \sum_i \varepsilon_i, \quad (29)$$

说明上式的物理意义.

10.4　分　　子

10.4.1　分子的不同激发形式，Born-Oppenheimer 近似

分子的运动比原子要复杂. 它不仅涉及电子的运动，而且涉及原子核的运动. 在质心坐标系中，分子中的各原子核在其平衡位置邻近做小振动，各原子核的平衡位置在空间的构形，即分子的构形. 而整个构形还可以在空间转动，即分子的转动. 由于电子的质量 $m \ll$ 原子核质量 $M(m/M \leqslant 10^{-4})$，分子中的电子运动速度远大于原子核的速度. 所以在研究分子中电子的运动时，可忽略原子核的动能，即暂时把原子核看成不动，原子核之间相对间距看成参数(而不作为动力学变量)，此即 Born-Oppenheimer 近似. 与此相应，当研究分子的振动和转动时，则可以把电子看成一种分布("电子云")，原子核沉浸在此"电子云"之中，它的存在，使原子核之间具有某种有效的相互作用，这种有效作用依赖于电子的组态，表现出与分子构形有关.

以下先粗略地分析一下分子中的电子激发能，振动能和转动能的相对大小. 设分子的大小 $\sim a$(一般为几个 Å，生物大分子则更大些). 一部分电子可以在整个分子中运动，$\Delta x \sim a$(即电子运动的特征长度)，所以电子的特征动量 $p_e \sim \hbar/a$，特征能量 $E_e \sim$

$\hbar^2/2ma^2$. 其次，假设分子振动圆频率为 ω，分子振动能 $\sim \frac{1}{2}M\omega^2\delta^2$，$\delta$ 为原子核偏离平衡位置的距离. 显然，当 $\delta \sim a$ 时，大幅度的振荡已足以使电子激发，即

$$\frac{1}{2}M\omega^2 a^2 \sim \frac{\hbar^2}{2ma^2}, \tag{1}$$

即 $\omega \sim \sqrt{\frac{m}{M}} \cdot \frac{\hbar}{ma^2}$，因而振动能与电子激发能之比为

$$\frac{E_{\text{vib}}}{E_e} \sim \frac{\hbar\omega}{E_e} \sim \sqrt{\frac{m}{M}}. \tag{2}$$

再其次，分子的转动能为

$$E_{\text{rot}} \sim \frac{\hbar^2}{2J}L(L+1) \quad (J \sim Ma^2, \text{转动惯量}),$$

$$\gtrsim \frac{\hbar^2}{2Ma^2}, \tag{3}$$

因此，

$$E_e : E_{\text{vib}} : E_{\text{rot}} \approx \frac{\hbar^2}{ma^2} : \sqrt{\frac{m}{M}}\frac{\hbar^2}{ma^2} : \frac{\hbar^2}{Ma^2}$$

$$= 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M} \approx 1 : 10^{-2} : 10^{-4}, \tag{4}$$

即

转动激发能 $\ll$ 振动激发能 $\ll$ 电子激发能.

三种激发形式相应的特征频率(能量) 相差很悬殊，常常可以把三种运动(自由度) 近似地分开来处理.

* 分子的 Hamilton 量

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}, \tag{5}$$

其中 V_{ee} 是电子之间 Coulomb 排斥能，V_{NN} 是原子核之间 Coulomb 排斥能，V_{eN} 是电子与原子核之间 Coulomb 吸引能，

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}(\text{对所有电子求和}) \tag{6}$$

是电子的动能. 原子核动能为

$$T_N = \sum_a \frac{P_a^2}{2M_a}(\text{对所有原子核求和}). \tag{7}$$

由于 $m \ll M_a, T_N \ll T_e, T_N$ 项可以忽略，即讨论电子运动时，可以忽略 T_N，即把原子核看成不动，此即 Born-Oppenheimer 近似. 而在研究分子振动和转动时，电子的组态近似地视为不变，并相应地提供原子核之间的一种有效势（依赖于原子核之间的距离，即分子的空间构形）. 把电子运动与原子核振动分离处理的近似性可用参数 $\sqrt{m/M}$ 来表征. 因为

$$\frac{1}{2}M\omega^2\delta^2 \sim \frac{1}{2}\hbar\omega, \tag{8}$$

$$\delta^2 \sim \frac{\hbar}{M\omega} \sim \frac{\hbar}{M}\left(\frac{M}{m}\right)^{1/2} \cdot \frac{ma^2}{\hbar} = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} a^2, \tag{9}$$

$$(\delta/a)^2 \sim \sqrt{m/M}. \tag{10}$$

10.4.2 氢分子离子 H_2^+

氢分子是最简单的中性分子，氢分子离子 H_2^+ 则更简单，它只有一个电子在两个原子核（质子）的 Coulomb 场中运动. H_2^+ 很活泼，很容易与一个电子结合而形成 H_2，并释放能量

$$H_2^+ + e^- \rightarrow H_2 + 354\text{kcal/mol}^{①},$$

H_2^+ 的存在是从它的光谱得以证实. H_2^+ 也可以吸收能量而离解，

$$H_2^+ + 61\text{kcal/mol} \rightarrow H + H^+,$$

即离解能为 61 kcal/mol，或每一个 H_2^+ 离子的离解能为 $D = 2.65\text{eV}$. H_2^+ 的键长为 $R_0 = 1.06\text{Å}$.

按 Born-Oppenheimer 近似，在讨论电子运动时，原子核的相对距离 R 视为参量（而不是动力学变量），H_2^+ 的 Hamilton 量（未计及电子自旋）表为（原子单位）

$$H = H_e + \frac{1}{R}, \tag{11}$$

---

① 1 kcal = 4186.8J.

$$H_e = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b},$$

$1/R$ 为两个原子核之间的Coulomb排斥能，H_e 为电子的Hamilton量，其本征方程表为

$$H_e\psi = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}\right)\psi = \left(E - \frac{1}{R}\right)\psi, \tag{12}$$

E 为 H_2^+ 能量，$(E - 1/R)$ 为电子能量. H_e 所描述的是单电子在双中心势中的运动. 参阅图 10.3.

下面用变分法来求 H_2^+ 的基态波函数. 由于 H 与自旋无关，以下只考虑波函数的空间部分. 从物理上考虑，H_2^+ 中的电子分别受到两个全同的原子核的 Coulomb 引力场的影响，因此容易想到把它的波函数表成如下叠加

$$\psi = c_a\psi_a + c_b\psi_b, \tag{13}$$

$$\psi_a = \frac{\lambda^{3/2}}{\sqrt{\pi}}e^{-\lambda r_a}, \quad \psi_b = \frac{\lambda^{3/2}}{\sqrt{\pi}}e^{-\lambda r_b},$$

ψ_a, ψ_b 为归一化的类氢原子波函数，λ 作为变分参数($\lambda = 1$，即氢原子基态波函数. 可以想到，由于另一个原子核的存在，λ 应略大于1). 由于电子感受到的势场对于两个全同核的联线的中点 M 具有反射不变性(或者说，对于 $a \longleftrightarrow b$ 交换是对称的)，因此电子状态可以按反射对称性来分类. 对于偶宇称 $c_a = c_b$，对于奇宇称，$c_a = -c_b$. 因此单电子的试探波函数可表为

$$\psi_\pm = c_\pm(\psi_a \pm \psi_b). \tag{14}$$

由归一化条件可得

$$c_\pm^2(2 \pm 2\mathscr{S}) = 1,$$

不妨取 $c_\pm$ 为实

$$c_\pm = (2 \pm 2\mathscr{S})^{-1/2}, \tag{15}$$

其中

$$\mathscr{S} = (\psi_a, \psi_b) \tag{16}$$

为 ψ_a 与 ψ_b 的重叠积分. 不必计算就可以看出，当 $R \to 0$ 时，$\mathscr{S} = 1$，

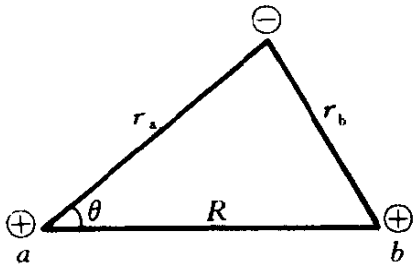


图 10.3

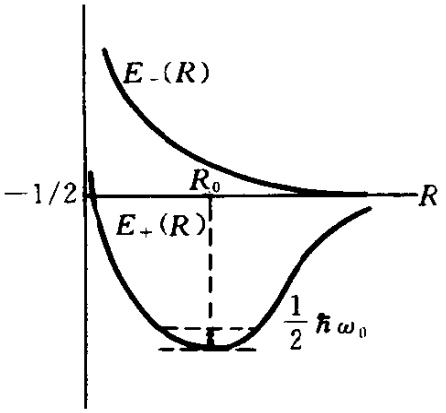


图 10.4

而 $R\to\infty$ 时，$\mathscr{S}=0$，(参见式(19)).

利用试探波函数(14)，可求出能量平均值，分别为

$$E_\pm-\frac{1}{R}=(\psi_\pm,H_e\psi_\pm)=\frac{\langle a|H_e|a\rangle\pm\langle b|H_e|a\rangle}{1\pm\mathscr{S}},\quad(17)$$

这里利用了$\langle a|H_e|a\rangle=\langle b|H_e|b\rangle$，$\langle a|H_e|b\rangle=\langle b|H_e|a\rangle$. 经过计算后(见本节末带 * 部分) 可得

$$E_\pm=\frac{1}{R}-\frac{1}{2}\lambda^2+\frac{\lambda(\lambda-1)-\mathscr{K}\pm(\lambda-2)\mathscr{E}}{1\pm\mathscr{S}},\quad(18)$$

其中

$$\mathscr{S}=\frac{\lambda^3}{\pi}\int d\tau e^{-\lambda(r_a+r_b)}=\left(1+\lambda R+\frac{1}{3}\lambda^2R^2\right)e^{-\lambda R},\quad(19)$$

$$\mathscr{K}=\int d\tau\psi_a^2/r_b=\int d\tau\psi_b^2/r_a=\frac{\lambda^3}{\pi}\int d\tau\frac{e^{-2\lambda r_a}}{r_b}$$

$$=\frac{1}{R}[1-(1+\lambda R)e^{2\lambda R}],\quad(20)$$

$$\mathscr{E}=\int\frac{\psi_a\psi_b}{r_a}d\tau=\int\frac{\psi_a\psi_b}{r_b}d\tau$$

$$=\frac{\lambda^3}{\pi}\int d\tau\frac{e^{-\lambda(r_a+r_b)}}{r_b}=\lambda(1+\lambda R)e^{-\lambda R},\quad(21)$$

式(13) 中的变分参数 λ 由

$$\frac{\partial E_{\pm}}{\partial \lambda} = 0 \tag{22}$$

定出(λ值还与参数R有关). 所得结果$E_{\pm}(R)$作为参数R的函数，画于图 10.4 中.①

当$R \gg 1$时(两个原子核离开很远)，$\lambda \to 1$，重叠积分$\mathscr{S} \to 0$，交换积分$\mathscr{E} \to 0$，而$-\mathscr{H} \sim \frac{-1}{R}$，表示一个原子核对电子的 Coulomb 吸引能. 此时(见图 10.4)

$$E_{\pm} \to -\frac{1}{2}, \tag{23}$$

可以看出，$E_{-}(R)$随R单调下降，无极小点，所以不能形成束缚态分子. 这从波函数$\psi_{-} \sim (\psi_a - \psi_b)$对$a \longleftrightarrow b$交换的反对称性(或对$M$点反射是奇宇称态)可以理解，表现为两个原子核之间具有排斥力.

与此相反，$E_{+}(R)$-R曲线呈现一个极小点，即可以形成束缚态H_2^+，极小点出现在$R = R_0 = 2.08 = 1.10$Å 处，此即H_2^+的键长. 其实验值为 1.06Å. 按数字计算结果，在$R \sim R_0$邻域，$E_{+}(R)$可表为

$$E_{+} = -0.5866 + 0.0380(R - 2.08)^2, \tag{24}$$

利用它可以计算H_2^+的离解能(如图 10.4 中所示). 这里需要扣除H_2^+离子振动的零点能$\frac{1}{2}\hbar\omega_0$，ω_0由下式定出

$$\frac{1}{2}\mu\omega_0^2 = 0.0380, \quad \mu = \frac{1}{2}m_{\mathrm{p}}(m_{\mathrm{p}}\text{是质子质量}). \tag{25}$$

由此得出 $\hbar\omega_0 = 0.00913 = 0.248\,\mathrm{eV}$. 最后计算出$H_2^+$离解能为

$$D = \left(0.5866 - \frac{1}{2}\hbar\omega_0 - \frac{1}{2}\right) = 0.082 = 2.24\,\mathrm{eV}, \tag{26}$$

与观测值 2.65 eV 大致相近.

---

① 详细数字计算可参阅 S. Flügge, Practical Quantum Mechanics, vol. 1, p. 117.

* 积分$\mathscr{H}$,$\mathscr{S}$和$\mathscr{E}$的计算

利用公式$\nabla^2 f(r)=\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}(rf)$,由式(11)与(13)可求得

$$H_e\psi_a=\left(-\frac{\lambda^2}{2}+\frac{\lambda-1}{r_a}-\frac{1}{r_b}\right)\psi_a, \tag{27}$$

因此

$$\begin{aligned}\langle a|H_e|a\rangle&=\frac{\lambda^3}{\pi}\int \mathrm{d}\tau \mathrm{e}^{-2\lambda r_a}\left(-\frac{\lambda^2}{2}+\frac{\lambda-1}{r_a}-\frac{1}{r_b}\right)\\&=-\frac{\lambda^2}{2}+\lambda(\lambda-1)-\mathscr{H},\end{aligned} \tag{28}$$

$$\begin{aligned}\langle b|H_e|a\rangle&=\frac{\lambda^3}{\pi}\int \mathrm{d}\tau \mathrm{e}^{-\lambda(r_a+r_b)}\left(-\frac{\lambda^2}{2}+\frac{\lambda-1}{r_a}-\frac{1}{r_b}\right)\\&=-\frac{\lambda^3}{2}\mathscr{S}+(\lambda-2)\mathscr{E},\end{aligned} \tag{29}$$

其中$\mathscr{S}$,$\mathscr{H}$,$\mathscr{E}$分别如式(19),(20),(21)所示.积分$\mathscr{H}$较易计算.利用

$$\frac{1}{r_b}=\frac{1}{|r_a-R|}=\begin{cases}\dfrac{1}{R}\displaystyle\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r_a}{R}\right)^l \mathrm{P}_l(\cos\theta), & r_a<R;\\[2ex] \dfrac{1}{r_a}\displaystyle\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{R}{r_a}\right)^l \mathrm{P}_l(\cos\theta), & r_a>R,\end{cases} \tag{30}$$

代入式(20)的积分,只有$l=0$项对积分有贡献,积分后即得式(20)右边的结果.

积分$\mathscr{S}$与$\mathscr{E}$的计算,要利用旋转椭球坐标系ξ,η,φ,它的焦点在两个原子核a和b上,φ角是绕分子对称轴(ab联线)的转角.

$$\begin{gathered}\xi=\frac{1}{R}(r_a+r_b),\quad \eta=\frac{1}{R}(r_a-r_b),\\ 1\leqslant\xi\leqslant\infty,\quad -1\leqslant\eta\leqslant+1,\quad 0\leqslant\varphi<2\pi,\end{gathered} \tag{31}$$

其逆表示式为

$$r_a=\frac{R}{2}(\xi+\eta),\quad r_b=\frac{R}{2}(\xi-\eta), \tag{32}$$

体积元为

$$\mathrm{d}\tau=\left(\frac{R}{2}\right)^3(\xi^2-\eta^2)\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\eta\mathrm{d}\varphi,$$

经坐标变换后,可以计算出$\mathscr{S}$和$\mathscr{E}$,如式(19)和(21)右边的结果.

10.4.3 双原子分子的转动与振动

双原子分子包含两个原子核和若干电子.按 Born-Oppen-

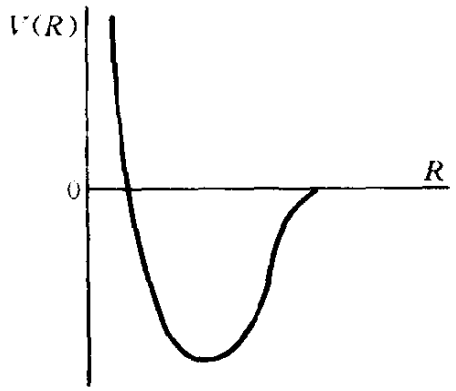


图 10.5

heimer 近似，可以把原子核的运动与电子的运动近似分离. 这样，一个自由度较大的体系将简化为自由度较小的两个彼此独立的体系. 此时，分子的波函数表成这些原子核组成的体系的波函数和诸电子的波函数之积，而能量则是两部分之和. 对于双原子分子，两原子核满足的 Schrödinger 方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_1}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2M_2}\nabla_2^2+V(R)\right)\psi=E_t\psi, \tag{33}$$

$V(R)$ 是两个原子核之间的有效势，$R=|\boldsymbol{R}_1-\boldsymbol{R}_2|$ 是两个原子核的相对距离(即 p. 291 图 10.4 中的 R). $V(R)$ 形状大致如图 10.5 所示，其细节依赖于两原子中的电子的组态及激发状态.

与所有两体问题相似，可引进相对坐标和质心坐标，

$$\boldsymbol{R}=\boldsymbol{R}_1-\boldsymbol{R}_2,$$

$$R_c=\frac{M_1\boldsymbol{R}_1+M_2\boldsymbol{R}_2}{M_1+M_2}, \tag{34}$$

令

$$\psi=f(\boldsymbol{R}_c)\phi(\boldsymbol{R}), \tag{35}$$

方程(33) 可以分离，

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 f(\boldsymbol{R}_c)=E_c f(\boldsymbol{R}_c), \tag{36}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_R^2+V(R)\right)\phi(\boldsymbol{R})=E\phi(\boldsymbol{R}), \tag{37}$$

式中

$$M=M_1+M_2,\quad \mu=\frac{M_1M_2}{M_1+M_2},\quad E=E_t-E_c, \tag{38}$$

E_c 为质心运动能量，E_t 为总能量，E 为两原子核的相对运动能量.

在研究分子内部结构时，不必考虑质心运动.

对于两个原子核的相对运动，考虑到相对运动角动量 L 为守恒量，波函数 ϕ 可以选为 (L^2, L_z) 的共同本征态. 此时，如采用球坐标，则 $\phi(R)$ 可表成

$$\phi(R) = \frac{\chi(R)}{R} Y_{LM}(\theta, \varphi), \tag{39}$$

$$L = 0, 1, 2, \cdots, \quad M = L, L-1, \cdots, -L.$$

代入式(37)，求得径向方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{L(L+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + V(R) \right] \chi(R) = E\chi(R), \tag{40}$$

$\chi(R)$ 满足边条件

$$\chi(0) = 0, \quad \chi(\infty) = 0 \quad (\text{束缚态}), \tag{41}$$

式(40)左边第二项是分子转动带来的离心势能. 令

$$W(R) = V(R) + \frac{L(L+1)\hbar^2}{2\mu R^2}, \tag{42}$$

当 L 不太大时，$W(R)$ 仍有极小点(平衡点)R_0，由下式确定

$$\left. \frac{dW}{dR} \right|_{R_0} = 0, \tag{43}$$

即

$$\left. \frac{dV}{dR} \right|_{R_0} - \frac{L(L+1)\hbar^2}{\mu R_0^3} = 0.$$

在 $R \sim R_0$ 邻域展开 $W(R)$，

$$W(R) = W(R_0) + \frac{1}{2} W''(R_0)(R - R_0)^2$$

$$= V(R_0) + \frac{L(L+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} + \frac{1}{2} W''(R_0)(R - R_0)^2, \tag{44}$$

令

$$\frac{1}{2} W''(R_0) = \frac{1}{2} \mu \omega_0^2, \tag{45}$$

$$R - R_0 = \xi, \tag{46}$$

则式(40)与(41)化为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}\chi+\frac{1}{2}\mu\omega_0^2\xi^2\chi=E'\chi, \tag{47}$$

$$\chi(\xi=-R_0)=0,\quad \chi(\infty)=0, \tag{48}$$

$$E'=E-V(R_0)-\frac{L(L+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2}. \tag{49}$$

方程(47)的(满足边条件(48),在$-R_0\leqslant\xi<\infty$中有界)解为

$$\begin{aligned}&\chi(\xi)\sim \mathrm{e}^{-\alpha^2\xi^2/2}H_\nu(\alpha\xi),\\&\alpha=\sqrt{\mu\omega_0/\hbar},\end{aligned} \tag{50}$$

H_ν为 Hermite 函数,

$$H_\nu(\xi)=\frac{1}{2\Gamma(-\nu)}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{(-)^l}{l!}\Gamma\left(\frac{l-\nu}{2}\right)(2\xi)^l, \tag{51}$$

ν由边条件确定

$$H_\nu(-\alpha R_0)=0. \tag{52}$$

一般说来,ν不为正整数.但如L不太大,αR_0很小,ν仍然接近于正整数.方程(47)的本征值为

$$E'=\left(\nu+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0, \tag{53}$$

代入式(49),可求出双原子分子的相对运动能为

$$E=E_{\nu L}=V(R_0)+\left(\nu+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0+\frac{L(L+1)\hbar^2}{2J}, \tag{54}$$

其中

$$J=\mu R_0^2 \tag{55}$$

表示双原子分子的转动惯量.式(54)右边第一项为常数项,与能谱无关.第二项为振动能,第三项为转动能.通常$\hbar^2/2J\ll\hbar\omega_0$,能谱将出现转动带结构.即给定的振动态(由$\nu$刻画),不同的$L$的诸能级构成一个转动带,能量遵守$L(L+1)$的规律,因而相邻能级的间距随$L$增大而线性增大(参阅式(59)).

如双原子分子是由相同的原子构成,例如H_2,N_2,O_2等,则波

函数要求具有一定的交换对称性. 这类分子的转动谱线的强度将呈现强弱交替的现象.

例 H_2 分子转动谱线强度的交替变化

H_2 分子的两个原子核是质子,自旋为 1/2. 当两个质子的空间坐标交换时,即 $\boldsymbol{R}_1 \longleftrightarrow \boldsymbol{R}_2$,它们的质心坐标 $\boldsymbol{R}_c$ 不变,而相对坐标 $\boldsymbol{R} \to -\boldsymbol{R}$,即

$$R \to R, \quad \theta \to \pi - \theta, \quad \varphi \to \pi + \varphi, \tag{56}$$

所以当两个质子空间坐标交换时,质心运动与振动波函数不改变,但转动部分波函数改变如下:

$$Y_{LM}(\theta,\varphi) \to Y_{LM}(\pi-\theta,\pi+\varphi) = (-)^L Y_{LM}(\theta,\varphi). \tag{57}$$

考虑到 Fermi 子体系波函数的交换对称性,H_2 分子的原子核部分的波函数有下列两种形式

$$\begin{aligned} &L = \text{偶}, \quad R_\nu(R) Y_{LM}(\theta,\varphi)\chi_0(s_{1z},s_{2z}); \\ &L = \text{奇}, \quad R_\nu(R) Y_{LM}(\theta,\varphi)\chi_1(s_{1z},s_{2z}). \end{aligned} \tag{58}$$

$R_\nu(R)$ 是振动波函数,χ_0 和 χ_1 分别是两个质子的自旋单态($S=0$)和三重态($S=1$)波函数. H_2 分子中两个原子核之间的作用力通常认为与核自旋无关,所以两个原子核自旋之和 $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{s}_2$ 是守恒量,即 S 为好量子数. 处于 $S=0$ 态的称为仲氢(parahydrogen),处于 $S=1$ 态的称为正氢(orthohydrogen). 在光跃迁的短暂过程中,两者不会转化. 在自然界中,正氢与仲氢分子数之比为 3∶1,因此正氢发出的光谱线强度较强. 图 10.6 给出正氢和仲氢在一个转动带(具有相同的振动量子数 ν)的相邻能级之间的电四极跃迁. 例如从能级 $L \to L-2$ 发射出的转动谱线的频率为

$$\frac{1}{h}\frac{\hbar^2}{2J}[L(L+1) - (L-2)(L-1)] = \frac{\hbar}{\pi J}L - \text{常数}, \tag{59}$$

因此转动谱线随频率(或 L)作均匀分布. 相邻的两条亮线(或暗线)之间的频率相差 $\Delta\nu = 2\hbar/\pi J$.

练习 1　设两个全同原子核的自旋为 S,则转动谱的亮线与暗线的强度

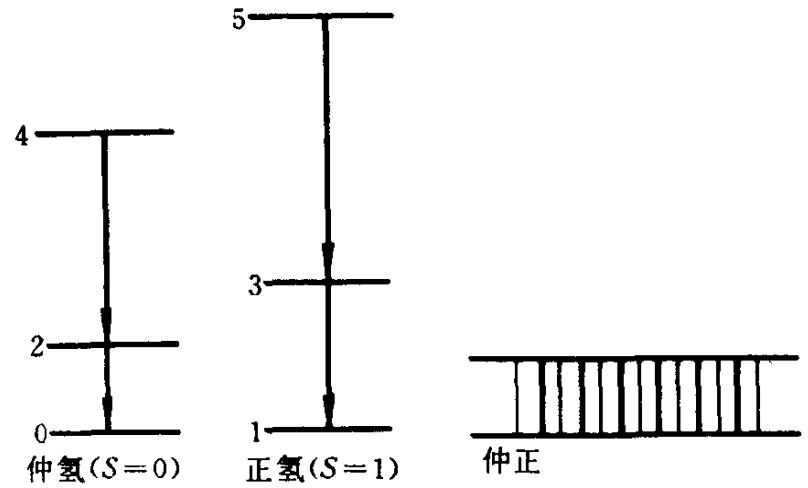


图 10.6

比为$(S+1)/S$.

练习 2 比较 H_2,D_2(氘分子),O_2 及 HD 分子的转动谱线强度的变化规律(D 核自旋为 1,O 核自旋为零.)

10.5 氢分子与共价键概念

以下讨论最简单的中性分子 ——H_2 中的电子的运动,并通过它来定性介绍分子共价键的概念. H_2 与 H_2^+ 的原子核部分相同,但 H_2 中有两个电子,比 H_2^+ 复杂一些. 从 Heitler-London 的氢分子的量子理论开始而发展起来的化学键的量子理论,是应用量子力学取得的一项很重要的成果. 在量子力学出现之前,化学与物理学被认为是不相关的两门学科. 从原子的电子壳结构对化学元素周期律的解释,以及化学键的量子理论的建立,人们逐步认识到化学与物理学之间的密切联系. 这种联系目前已进一步推广到生物大分子的研究.

按 Born-Oppenheimer 近似,在讨论 H_2 分子中电子的运动时,

可忽略原子核的动能，并把两个原子核之间的距离 R 视为参量. 此时 H_2 分子的 Hamilton 量表为(原子单位)

$$H = \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}}\right) + \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}}\right) + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} = H_e + \frac{1}{R}, \tag{1}$$

式中各符号的意义见图10.7. H_e 描述的是两个电子在双中心势中的运动.

以下采用变分法来求 H_2 的基态波函数. 考虑到 R 很大时，H_2 的基态波函数可近似表成两个氢原子波函数之积，两个电子都处于1s态. 为计及另一个原子核和另一个电子的影响，与 H_2^+ 的处理类似，单电子波函数不妨取为

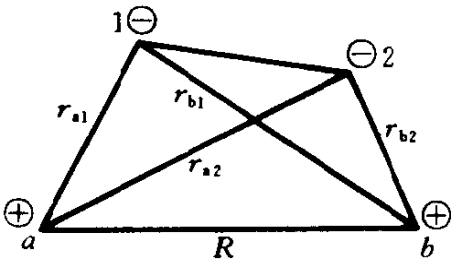


图 10.7

$$\psi(r) = \frac{\lambda^{3/2}}{\sqrt{\pi}}e^{-\lambda r}, \tag{2}$$

λ 作为变分参数，相当于有效电荷(λ 应略大于1，当 $R\to\infty$ 时，$\lambda=1$). 计及 H_2 两个电子波函数的交换反对称性，基态试探波函数可取为(未计及归一化)

$$\begin{aligned}\psi_+(1,2) &= [\psi(r_{a1})\psi(r_{b2}) + \psi(r_{a2})\psi(r_{b1})]\chi_0(s_{1z},s_{2z}),\\ \psi_-(1,2) &= [\psi(r_{a1})\psi(r_{b2}) - \psi(r_{a2})\psi(r_{b1})]\chi_1(s_{1z},s_{2z}),\end{aligned} \tag{3}$$

其中 χ_0 和 χ_1 分别是两个电子的自旋单态($S=0$，两电子自旋"反平行")和三重态($S=1$，自旋"平行"). ψ_+ 的空间部分波函数是交换对称的，两个电子在空间靠近的几率较大(即处于两个原子核之间区域的几率较大)，借助于它们对两个原子核的 Coulomb 吸引力，可以形成分子束缚态.

利用式(1)，(2)，(3)，可以计算 H_2 分子能量

$$E_\pm = \frac{1}{R}(\psi_\pm, H_e\psi_\pm), \tag{4}$$

参数 λ 由

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}E_{\pm}=0 \tag{5}$$

确定. 经过较复杂的计算[①]可求出 $E_{\pm}$，作为参数 R 的函数画于图 10.8 中.

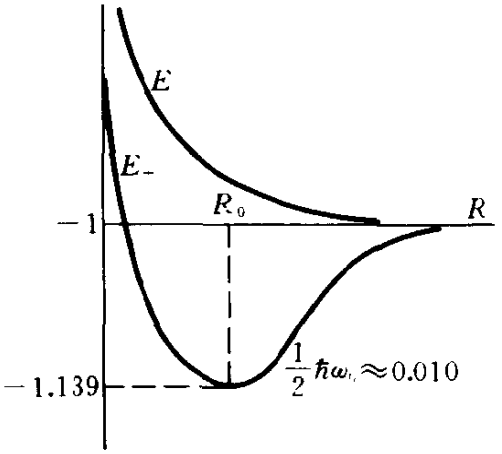


图 10.8

与 H_2^+ 相似，对于 $E_+(R)$，有极小点，E_+ 在 $R=R_0=1.458=0.77\times10^{-10}$ m 处出现极小. 此处 E_+ 的值为 -1.139. 实验测得的 H_2 键长为 0.742×10^{-10} m. 当 $R\to\infty$（H_2 离解）后，变成两个中性氢原子，均处于基态，所以能量之和为 $2\times\left(-\frac{1}{2}\right)=-1$. 因此 H_2 的离解能 D 的计算值为

$$D=-1-\left(-1.139+\frac{1}{2}\hbar\omega_0\right)=0.139-\frac{1}{2}\hbar\omega_0,$$

其中 $\hbar\omega_0/2$ 为零点振动能，可根据 $E_+(R)$ 在 $R\sim R_0$ 邻域的曲线（抛物线近似）来估算. 结果为 $\frac{1}{2}\hbar\omega_0\simeq0.010=0.27\,\text{eV}$，与从观测到的振动谱定出的值 $\hbar\omega_0=0.54\,\text{eV}$ 相符. 这样，可计算出 $D=0.139-0.010=0.129=3.54\,\text{eV}$，比实验观测值 $D_{\text{exp}}=4.45\,\text{eV}$ 略小一些. 如改进试探波函数（当然变分参数也多一些），计算值会更接近观测值.

* 下面简单介绍共价键的量子理论. 在量子力学出现之前，人们已经在实验上发现了分子结构的许多规律. 但在经典物理学

① 参阅 S. Flügge, Practical Quantum Mechanics, vol. 2, p. 87.

的框架内，不仅不能对分子结构做出满意的定量计算，甚至不能给出令人信服的定性说明. 例如，为什么仅仅是两个氢原子，而不是三个或更多的氢原子结合成一个稳定的氢分子？为什么氦以及其它惰性气体以单原子分子的形式存在于自然界中？…… 量子力学的重要成就之一是对分子结构提供了一个正确的定性解释，并原则上能对此进行定量计算. 近年来，由于计算机技术的巨大进步，甚至对一些高分子的结构也能进行一些近似计算. 现今，对分子结构的定性描述和理解，量子力学的概念和语言已是必不可少的了.

为了描述分子的结构，化学家曾经唯象地引进了化学键的概念. 化学键可粗略分为两类：即离子键(ionic bond) 和共价键(covalent bond). 例如，Na^+ —Cl^- (氯化钠蒸气分子) 就是靠离子键结合起来的. Na 原子的金属性强，易于失去一个外层价电子而形成离子 Na^+，而 Cl 原子则非金属性强，易于获取一个电子而变成离子 Cl^-. Na^+ 与 Cl^- 的电子组态均为满壳，很稳定. 它们靠 Coulomb 吸引力而靠拢，但当 Na^+ 与 Cl^- 很靠近时，它们的电子云将显著重叠，会互相排斥(按 Fermi 气体模型，Fermi 气体的平均能量 $\propto$ (电子云密度)$^{3/2}$(见 10.6 节式(8) 与(10)，当电子云密度增大时，能量将增高，这相当于有排斥作用，其根本原因在于 Pauli 原理). 离子之间的 Coulomb 引力与这种量子排斥力达到平衡时，两个离子的间距，就是离子键的键长.

与离子键不同，氢分子 H_2 是靠共价键结合起来的. 在共价键结合中，原子之间没有价电子转移，两个原子各自贡献一个电子以形成共价键，两个电子是两个原子公有的. 共价键理论是在 Heitler-London 的氢分子理论的基础上逐步建立起来的. 按上面的计算(图 10.8)，尽管氢分子是由两个中性原子组成，但它的确存在一个稳定的束缚态. 在此态下，两个电子处于自旋单态($S = 0$，自旋反平行)，而空间部分波函数 ψ_+ 对于两电子交换是对称的. 因此，两个电子在空间互相靠拢，在两个原子核之间的空间区域中的“电子云”密度较大，因而对两个原子核都有较强的吸引力，从

而把两个中性氢原子结合在一起. 这种为两个原子公有、自旋反平行的配对电子结构，就形成共价键. 与此不同，若两个电子处于自旋三重态($S=1$，自旋"平行")，则两个电子的空间部分波函数 ψ_- 对交换是反对称的. 此时两个电子处于两个原子核之间的空间区域的几率很小，因而对两个原子核的吸引力很小，不能抵消两个原子核之间的 Coulomb 斥力，因而不能形成束缚态. 这表现在图 10.8 中 $E_-(R)$ 随 R 增大而单调下降，不存在稳定谷.

共价键的特征在于它的饱和性和方向性.

饱和性是指一个原子只能提供一定数目的共价键. 这取决于该原子中不配对的电子数. 例如氢原子只有一个 $1s$ 电子，氢分子中的两个氢原子各提供一个未配对的电子，形成一条共价(单)键，记为 H — H，或 H : H. 又例如 Li_2(锂蒸气分子)中的 Li 原子，虽有 3 个电子，但两个内层电子已配对$(1s)^2$，形成满壳，未配对的只有一个外层电子$(2s)^1$，因此也只能提供一条共价键.

在分子中，两个电子配对之后，由于Pauli 原理，就不可能再与另外的电子配对. 例如氢分子中的两个电子已经配对(自旋反平行)，若有另一个氢原子接近它，是不能形成 H_3 分子的. 因为此时另一个氢原子中的电子必定会与 H_2 分子中已配对的两个电子之一的自旋平行，因而会被排斥开去. 这就是共价键饱和性的根源. 又例如 He 原子，其电子组态$(1s)^2$ 是满壳，两电子已配对，就不能再与另外原子中的未配对电子去配对，即不能提供共价键. 所以在自然界中，He 以单原子(而不以化合物)形式存在.

方向性是指共价键有一定的指向. 对于多键分子，各共价键的指向和长度决定了分子的构形. 一个原子提供的共价键的方向总是沿价电子的波函数强度($|\psi|^2$) 最大的方向. 例如 p 轨道上的价电子的电子云呈哑铃状，共价键的方向是沿着 p 轨道对称轴的方向.

例如水分子 H_2O，O 原子有两个未配对的 p 电子，可以认为一个处于 p_x 轨道，一个处于 p_y 轨道，而两个 H 原子中的电子(处于 $1s$

轨道，球对称）将沿 x 轴和 y 轴方向接近 O 原子，形成两条共价键. 按此简单图象，两条键的夹角应为 90°，但实验测得键角为 104°27′（图 10.9）. 即使考虑到两个 H 原子的电子云的排斥，计算出的键角可以增大约 5°，仍不足以说明实验. 类似的情况还出现在 NH_3 气体分子中，它的三条键中任何两条之间夹角为 106°46′，而不是 90°. 通常用所谓“轨道杂化”（hybridization）理论来解释这种矛盾.

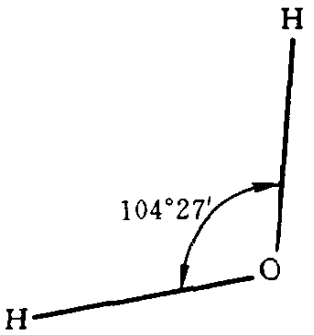


图 10.9

下面以甲烷（methane）分子 CH_4 为例来介绍轨道杂化概念，并用以说明其分子构形. C 原子的电子组态为 $[(1s)^2;(2s)^2,(2p)^2]$，（在屏蔽 Coulomb 势中，$2p$ 能级略高于 $2s$ 能级），似乎只有两个 $2p$ 电子未配对，只能提供两条共价键. 但由于 $2s$ 能级与 $2p$ 能级仍然比较靠近，$2s$ 电子容易激发到 $2p$ 轨道，形成如下四个杂化轨道，这样反而更稳定，即

$$\begin{cases} \psi_a = \dfrac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}), \\ \psi_b = \dfrac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}), \\ \psi_c = \dfrac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}), \\ \psi_d = \dfrac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}), \end{cases} \tag{6}$$

$2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 四个单电子态等权重出现在各杂化轨道上. 在这几个杂化轨道上，电子云的分布分别指向 O_a, O_b, O_c 与 O_d 四个方向（图 10.10），即一个正四面体的四个顶角的方向，因此沿这四个方向形成四条共价键. 容易计算，两条键的夹角为 $\theta = 109°28'$，与 CH_4 分子的观测结果一致.

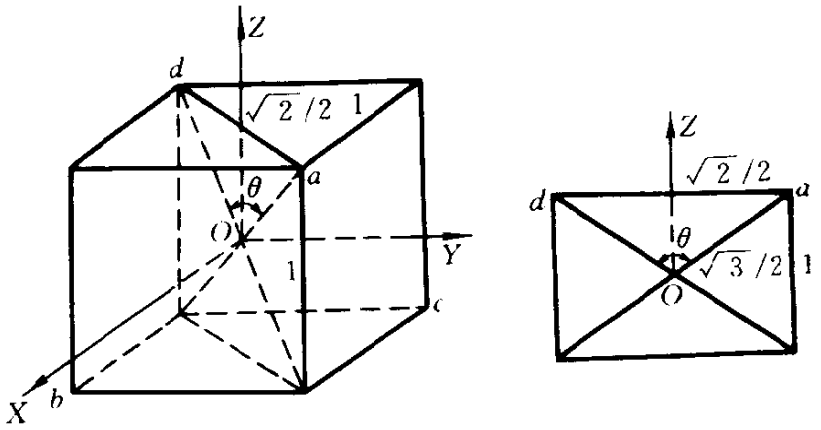


图 10.10

10.6 Fermi 气体模型

自然界中大量碰到自旋为 1/2 的同类粒子组成的多体系. 例如金属中的导电电子组成的多粒子系,重原子中的电子系,原子核中的质子系和中子系,中子星等. Fermi 气体模型把它们看成是无相互作用的同类粒子组成的集合. 在这里,Pauli 原理起了重要的作用. 虽然这个模型是很粗略的,但它对于描述这些体系的某些粗块性质(bulk properties) 还是很有用的(所谓粗块性质是指体系的大多数粒子都参与贡献的那些性质). 下面以金属中的电子气为例来讨论.

作为一个粗略的近似,金属中的导电电子可以视为限制在金属体内部自由运动的电子气. 为简单起见,考虑边长为 L 的方块金属. 按 3.2 节的计算,电子能级由下式给出

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \tag{1}$$

$$k_x = \frac{\pi}{L}n_x, \quad k_y = \frac{\pi}{L}n_y, \quad k_z = \frac{\pi}{L}n_z,$$

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \cdots.$$

设想以(n_x,n_y,n_z)为坐标的三维空间，每一组正整数(n_x,n_y,n_z)对应于该空间第一卦限中的一个格点，从原点引向此点的距离为n，而$n^2=n_x^2+n_y^2+n_z^2$. 这样，式(1)可改写成

$$E=E_n=\frac{\pi^2\hbar^2n^2}{2mL^2}, \tag{2}$$

在大量子数情况下，以原点为球心，半径在$(n,n+\mathrm{d}n)$中的球壳在第一卦限中的体积为

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

平均来说，每单位体积中有一个格点(用一组正整数标记)，考虑到电子自旋，每一格点对应有两个电子态. 因此，在$(n,n+\mathrm{d}n)$范围中的量子态数目，即可容纳的电子数为

$$\mathrm{d}N=\pi n^2\mathrm{d}n. \tag{3}$$

以上分析基于如下物理考虑，即金属中自由电子的数目N极大，它的变化可近似视为连续的. 利用式(2)，可将式(3)表为

$$\mathrm{d}N=\pi n^2\frac{mL^2}{n\pi^2\hbar^2}\mathrm{d}E=\frac{mL^2}{\pi\hbar^2}n\mathrm{d}E$$

$$=\frac{mL^2}{\pi\hbar^2}\sqrt{\frac{2mEL^2}{\pi^2\hbar^2}}\mathrm{d}E=\frac{mL^3}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2mE}\mathrm{d}E,$$

从而求出电子气的态密度

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}E}=\frac{mL^3}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2mE}. \tag{4}$$

对于电子气的基态，电子从最低能级开始填充，在不违反Pauli原理的原则下一直填充到能级E_f. E_f称为Fermi能量. $E>E_\mathrm{f}$的能级是空着的，而$E\leqslant E_\mathrm{f}$的能级则已被电子占据. 这种分布称为完全简并的Fermi分布，如图10.11中实线所示.

显然，E_f与电子总数N有关. 事实上，按式(4)，

$$N=\frac{mL^3}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m}\int_0^{E_\mathrm{f}}\sqrt{E}\,\mathrm{d}E=\frac{L^3}{3\pi^2\hbar^3}(2mE_\mathrm{f})^{3/2}, \tag{5}$$

令

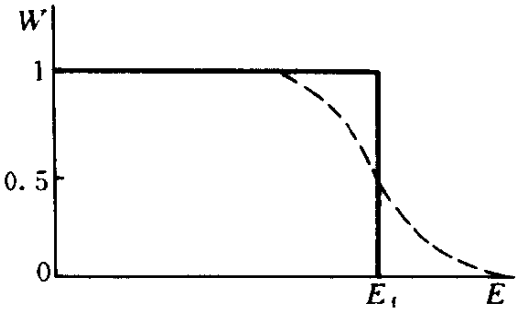


图 10.11

$$p_f = \sqrt{2mE_f} = \hbar k_f$$

(Fermi 动量), (6)

由式(5)可求出电子气的空间分布密度 $\rho = N/L^3$ 为

$$\rho = k_f^3/3\pi^2, \tag{7}$$

即

$$k_f = (3\pi^2\rho)^{1/3} = (3\pi^2 N/L^3)^{1/3}, \tag{8}$$

式(5)还可改写成

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot (3\pi^2\rho)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 N/L^3)^{2/3}. \tag{9}$$

所以 Fermi 能量 E_f 与电子气密度 $\rho^{2/3}$ 成比例.

利用式(4),易于求出完全简并 Fermi 气体的电子平均能量

$$E_{av} = \int E\mathrm{d}N \Big/ \int \mathrm{d}N = \int_0^{E_f} E\sqrt{E}\,\mathrm{d}E \Big/ \int_0^{E_f} \sqrt{E}\,\mathrm{d}E = \frac{3}{5}E_f. \tag{10}$$

例 金属银块,质量密度为 10.5 g/cm^3,银原子质量为 1.80×10^{-22}g,每个银原子有一个导电电子,所以电子气的空间密度 $\rho = (10.5/1.80) \times 10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3} = 5.85 \times 10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3}$. 代入式(8),可求出 $E_f = 5.55\,\mathrm{eV}$. 注意:在常温($T \sim 300\mathrm{K}$)下,$kT \approx 0.026\,\mathrm{eV}$($k$ 为 Boltzmann 常数). 所以 $kT \ll E_f$,热运动导致的电子气的能态分布与完全简并 Fermi 气体差别很小,如图 10.11 虚线所示.

电子气压强的估计. 设外界对电子气作功 $\mathrm{d}A$,电子气的体积缩小 $\mathrm{d}\Omega$,则电子气压强 p 定义为

$$\mathrm{d}A = -p\mathrm{d}\Omega, \tag{11}$$

此时,电子气的内能增加 $\mathrm{d}U = \mathrm{d}A$,因此

$$p = -\mathrm{d}U/\mathrm{d}\Omega, \tag{12}$$

对于完全简并 Fermi 气体

$$U = NE_{av} = \frac{3}{5}NE_f. \tag{13}$$

利用式(8)(注意 $\Omega = L^3$),有

$$d\ln E_f = -\frac{2}{3}d\ln\Omega,$$

即

$$\frac{dE_f}{d\Omega} = -\frac{2}{3}\frac{E_f}{\Omega}. \tag{14}$$

因此,电子气的压强为

$$p = -\frac{3}{5}N\frac{dE_f}{d\Omega} = \frac{2}{5}N\frac{E_f}{\Omega} = \frac{2}{5}\rho E_f, \tag{15}$$

对于银块,用前面求出的 ρ 和 E_f 代入,可得出 $p \approx 20 \times 10^4$ atm①.

* 电子气的磁化率. 在无外磁场情况下,$T \sim 0$K 的金属中的电子气呈完全简并 Fermi 分布(图 10.11). 当加上磁场时,部分电子(自旋)将沿反磁场方向顺排. 考虑到 Pauli 原理,被拆散电子只能往 Fermi 面之上跃迁. 设有 ν 对电子被拆散,自旋均沿反磁场方向顺排,则电子气能量将降低 $2\nu\mu B$,μ 是 Bohr 磁子,B 为外磁场强度. 但被拆散电子只能依次往 Fermi 面之上的空能级填充,为此要付出一定的能量. 设 Fermi 面邻近电子能级平均间距为 ΔE_0,则

第一对电子(处于 $E = E_f$)被拆散,需付出能量 ΔE_0,

第二对电子(处于 $E_f - \Delta E_0$)被拆散,需付出能量 $3\Delta E_0$,

第三对电子(处于 $E_f - 2\Delta E_0$)被拆散,需付出能量 $5\Delta E_0$,

……

总起来,ν 对电子被拆散后,依次往 Fermi 面上填充,共需付出能量

$$[1 + 3 + 5 + \cdots + (2\nu - 1)]\Delta E_0 = \nu^2\Delta E_0, \tag{16}$$

所以,由于外加磁场 B,电子气的能量改变为

$$W = 2\nu\mu B - \nu^2\Delta E_0, \tag{17}$$

① 1 atm = 101 325 Pa.

达到平衡时，$dW/d\nu = 0$，得出

$$\nu = \mu B/\Delta E_0, \tag{18}$$

此时电子气能量取极值

$$W = \mu^2 B^2/\Delta E_0, \tag{19}$$

而电子气总磁矩为

$$M = 2\nu\mu = \frac{2\mu^2 B}{\Delta E_0}, \tag{20}$$

而磁化率 χ 定义为 $\chi \equiv \left(\frac{M}{\Omega}\right)\Big/B$，利用式(20)，可得

$$\chi \equiv \frac{2\mu^2}{\Omega\Delta E_0}, \tag{21}$$

其中 $\mu = e\hbar/2mc$，而 ΔE_0 可如下估算. 按式(8)，有

$$E_f^{3/2} = \frac{3\pi^2\hbar^3 N}{(2m)^{3/2}\Omega}, \tag{22}$$

因而式(4) 可改写成

$$\frac{dN}{dE} = \frac{3N}{2E_f^{3/2}}\sqrt{E}, \tag{23}$$

所以

$$\left.\frac{dN}{dE}\right|_{E=E_f} = \frac{3}{2}\frac{N}{E_f},$$

因而(每条能级上有 2 个电子)

$$\Delta E_0 = 2\Big/\left.\frac{dN}{dE}\right|_{E_f} = \frac{4E_f}{3N}. \tag{24}$$

这样，式(21) 可表成(利用式(8))

$$\chi = \frac{e^2}{4\pi mc}\left(\frac{3\rho}{\pi}\right)^{1/3}. \tag{25}$$

习　　题

1. 设非简谐振子的 Hamilton 量表为 $H = H_0 + H'$，

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2,$$

$$H' = \beta x^3 \quad (\beta \text{ 为实常数}),$$

用微扰论求其能量本征值(准到二级近似)和本征函数(准到一级近似).

2. 考虑耦合谐振子,$H = H_0 + H'$,

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}\right) + \frac{1}{2}\mu\omega^2(x_1^2 + x_2^2),$$

$$H' = -\lambda x_1 x_2 \quad (\lambda \text{ 为实常数,刻画耦合强度}).$$

(a) 求出 H_0 的本征值及能级简并度.

(b) 以第一激发态为例,用简并微扰论计算 H' 对能级的影响(一级近似).

(c) 严格求解 H 的本征值,并与微扰论计算结果比较,进行讨论.

提示:作坐标变换,令 $x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi + \eta), x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi - \eta)$,则 H 可化为两个独立的谐振子.ξ, η 称为简正坐标.

3. 一维无限深势阱($0 < x < a$)中的粒子,受到微扰 H' 作用

$$H'(x) = \begin{cases} 2\lambda x/a, & 0 < x < a/2; \\ 2\lambda(1 - x/a), & a/2 < x < a, \end{cases}$$

求基态能量的一级修正.$\left(\text{答:} E_1^{(1)} = \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi^2}\right)\lambda.\right)$

4. 实际原子核不是一个点电荷,它具有一定大小,可近似视为半径为 R 的均匀分布球体.它产生的电势为

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{Ze}{R}\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\frac{r^2}{R^2}\right), & r < R; \\ Ze/r, & r > R, \end{cases}$$

Ze 为核电荷.试把非点电荷效应看成微扰,

$$H' = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{R}\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\frac{r^2}{R^2}\right) + \frac{Ze^2}{r}, & r < R; \\ 0, & r > R. \end{cases}$$

计算原子的 $1s$ 能级的一级微扰修正.

$\left(\text{答：}\dfrac{2}{5}\dfrac{Z^4e^2R^2}{a^3}$，$a$ 为 Bohr 半径$\right)$.

5. 设氢原子处于 $n=3$ 能级. 求它的 Stark 分裂.

提示：参阅 10.2 节中例 1. 注意 $n=3(l=0,1,2)$ 能级简并度为九. 考虑到微扰 $H'=e\mathscr{E}z$ 相应的选择定则($\Delta m=0$)，此九维空间可以分解为 5 个($m=0,\pm1,\pm2$) 不变子空间.

6. 设 $H=H_0+H'$，

$$H_0=\begin{pmatrix}E_1^{(0)} & 0\\ 0 & E_2^{(0)}\end{pmatrix},\quad H'=\begin{pmatrix}a & b\\ b & a\end{pmatrix}\quad (a,b\text{ 为实数}),$$

用微扰论求能级修正(准到二级近似)，并与严格解(把 H 矩阵对角化) 比较.

7. 对于一维谐振子，取基态试探波函数形式为 $\mathrm{e}^{-\lambda x^2}$，$\lambda$ 为参数. 用变分法求基态能量，并与严格解比较.

8. 对于非简谐振子，$H=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\lambda x^4$. 取试探波函数为

$$\psi_0(x)=\frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}}\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2}$$

(与谐振子基态波函数形式相同)，α 为参数. 用变分法求基态能量. $\left(\text{答：}\dfrac{3^{4/3}}{4}\left(\dfrac{\hbar^2}{2m}\right)^{2/3}\lambda^{1/3}.\right)$

9. 氢原子基态试探波函数取为 $\mathrm{e}^{-\lambda(r/a)^2}$，$a=\hbar^2/\mu e^2$(Bohr 半径)，$\lambda$ 为参数. 用变分法求基态能量，并与严格解比较.

10. 设在氘核中的质子与中子的相互作用表成 $V(r)=-A\mathrm{e}^{-r/a}(A=32\ \mathrm{MeV},a=2.2\times10^{-15}\ \mathrm{m})$. 设质子与中子相对运动波函数形式取为 $\mathrm{e}^{-\lambda r/2a}$，$\lambda$ 为变分参数. 用变分法计算氘核的基态能量.

11. 用类似于 10.6 节的方法讨论二维 Fermi 气体.

(a) 设电子限制在边长为 L 的方框中. 单粒子能级由下式给

出，

$$E(n)=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}n^2,\quad n^2=n_x^2+n_y^2,\quad n_x,n_y=1,2,\cdots,$$

在大量子数($n\gg1$)下，在$(n,n+\mathrm{d}n)$中的量子态数目(计及自旋态)为$\mathrm{d}N=\pi n\mathrm{d}n$. 计算态密度$\mathrm{d}N/\mathrm{d}E$.

答：$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}E}=\frac{mL^2}{\pi\hbar^2}$. 与 10.6 节(4)式比较，此处$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}E}$与$E$无关.

(b) 求二维 Fermi 气体的 Fermi 能量E_f和能量平均值E_{av}.

答：$E_f=\frac{\pi\hbar^2}{m}\rho,\rho=N/L^2$是面密度. $E_{av}=\frac{1}{2}E_f$.

第 11 章　量 子 跃 迁

11.1　量子态随时间的演化

量子力学中，关于量子态的问题，可分两类：

(a) 体系的可能状态问题，即力学量的本征态与本征值问题. 量子力学的基本假定之一是：力学量的观测值即与力学量相应的算符的本征值. 通过求解算符的本征方程可以求出它们. 特别重要的是 Hamilton 量(不显含 t)的本征值问题，可求解不含时 Schrödinger 方程

$$H\psi=E\psi \tag{1}$$

得出能量本征值 E 和相应的本征态. 要特别注意，在大多数情况下，能级有简并，仅根据能量本征值 E 并不能把相应的本征态完全确定下来，而往往需要找出一组守恒量完全集 F(其中包括 H)，并要求 ψ 是它们的共同本征态，从而把简并态完全标记清楚.

(b) 体系状态随时间演化的问题. 量子力学的另一个基本假定是：体系状态随时间的演化，遵守含时 Schrödinger 方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(t)=H\psi(t). \tag{2}$$

由于它是含时间一次导数的方程，当体系的初态 $\psi(0)$给定之后，原则上可以从方程(2)求解出以后任何时刻 t 的状态 $\psi(t)$.

11.1.1　Hamilton 量不含时的体系

如体系的 Hamilton 量不显含 $t(\partial H/\partial t=0)$，则体系能量为守恒量. 此时，$\psi(t)$的求解是比较容易的. 方程(2)的解形式上可以表

成

$$\psi(t)=U(t)\psi(0)=e^{-iHt/\hbar}\psi(0), \tag{3}$$

$U(t)=e^{-iHt/\hbar}$是描述量子态随时间演化的算符. 如采取能量表象，把 $\psi(0)$表成

$$\psi(0)=\sum_n a_n\psi_n, \tag{4}$$

$$a_n=(\psi_n,\psi(0)), \tag{5}$$

ψ_n 是包括 H 在内的一组守恒量完全集的共同本征态，即

$$H\psi_n=E_n\psi_n \tag{6}$$

(n 代表一组完备的量子数). 把(4)式代入(3)式，利用(6)式，得

$$\psi(t)=\sum_n a_n e^{-iE_nt/\hbar}\psi_n. \tag{7}$$

特例. 如果

$$\psi(0)=\psi_k, \tag{8}$$

即初始时刻体系处于能量本征态 ψ_k，相应能量为 E_k. 按(4)式，$a_n=\delta_{nk}$. 此时

$$\psi(t)=\psi_k e^{-iE_kt/\hbar}, \tag{9}$$

即体系将保持在原来的能量本征态. 这种量子态，称为定态.

如果体系在初始时刻并不处于某一个能量本征态，则以后也不处于该本征态，而是若干能量本征态的叠加，如(7)式所示，式中 $a_n=(\psi_n,\psi(0))$由初态 $\psi(0)$决定(见(5)式).

例 1 设一个定域电子处于沿 x 方向的均匀磁场 B 中(不考虑电子的轨道运动)，电子内禀磁矩与外磁场的作用为

$$H=-\mu_s\cdot\boldsymbol{B}=\frac{eB}{\mu c}s_x=\frac{eB\hbar}{2\mu c}\sigma_x=\hbar\omega_L\sigma_x, \tag{10}$$

$$\omega_L=\frac{eB}{2\mu c}\quad(\text{Larmor 频率}).$$

设初始时刻电子自旋态为 s_z 的本征态 $s_z=\hbar/2$，即(采用 s_z 表象)

$$\chi(0)=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, \tag{11}$$

在 t 时刻电子自旋 $\chi(t)=$?

解 1

令
$$\chi(t)=\begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix}, \tag{12}$$

按初条件，$a(0)=1, b(0)=0$. 把(12)式代入 Schrödinger 方程，

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}=\hbar\omega_{\mathrm{L}}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}, \tag{13}$$

得

$$\dot{a}=-\mathrm{i}\omega_{\mathrm{L}}b, \quad \dot{b}=\mathrm{i}\omega_{\mathrm{L}}a,$$

两式相加、减，得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(a+b)=-\mathrm{i}\omega_{\mathrm{L}}(a+b), \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(a-b)=\mathrm{i}\omega_{\mathrm{L}}(a-b),$$

所以

$$a(t)+b(t)=[a(0)+b(0)]\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{\mathrm{L}}t}, \quad a(t)-b(t)=[a(0)-b(0)]\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{\mathrm{L}}t}.$$

两式相加、减，得

$$a(t)=\cos\omega_{\mathrm{L}}t, \quad b(t)=-\mathrm{i}\sin\omega_{\mathrm{L}}t,$$

即

$$\chi(t)=\begin{pmatrix} \cos\omega_{\mathrm{L}}t \\ -\mathrm{i}\sin\omega_{\mathrm{L}}t \end{pmatrix}. \tag{14}$$

解 2

体系的能量本征态，即 σ_x 的本征态，本征值和本征态分别为(参阅第 8 章，习题 1)

$$\begin{aligned} &\sigma_x=+1, \quad E=E_+=\hbar\omega_{\mathrm{L}}, \quad \varphi_+=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \\ &\sigma_x=-1, \quad E=E_-=-\hbar\omega_{\mathrm{L}}, \quad \varphi_-=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{15}$$

电子自旋初态为 $\chi(0)=\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$，按(7)式和(5)式，$t$ 时刻自旋态为

$$\begin{aligned} \chi(t)&=a_+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{\mathrm{L}}t}\varphi_+ + a_-\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{\mathrm{L}}t}\varphi_- \\ &=\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{\mathrm{L}}t}\varphi_+ + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{\mathrm{L}}t}\varphi_-) \end{aligned}$$

$$=\begin{pmatrix}\cos\omega_L t\\ -\mathrm{i}\sin\omega_L t\end{pmatrix}, \tag{16}$$

与(14)式相同.

练习　如上例1,求电子自旋各分量的平均值随时间的变化.

答:$\bar{s}_x=0,\bar{s}_y=-\frac{\hbar}{2}\sin 2\omega_L t,\bar{s}_z=\frac{\hbar}{2}\cos 2\omega_L t.$

* 11.1.2　Hamilton 量含时的体系,Berry 绝热相

现在来考虑 Hamilton 量 $H(t)$含时的体系.此时,能量不是守恒量,体系不存在严格的定态.通常 $H(t)$是通过参量 $\boldsymbol{R}(t)$而随时间变化,例如 $\boldsymbol{R}(t)$表示随时间变化的外磁场 $\boldsymbol{B}(t)$或外电场 $\boldsymbol{E}(t)$. $\boldsymbol{R}(t)$张开一个参数空间. $H(\boldsymbol{R}(t))$随参量 $\boldsymbol{R}(t)$(因而随 t)而变化.此时我们仍可讨论 $H(\boldsymbol{R}(t))$的本征值和本征态问题(时间 t 作为参量).

$$\begin{aligned}&H(\boldsymbol{R}(t))\psi_m(\boldsymbol{R}(t))=E_m(\boldsymbol{R}(t))\psi_m(\boldsymbol{R}(t)),\\&(\psi_m(\boldsymbol{R}(t)),\psi_{m'}(\boldsymbol{R}(t)))=\delta_{mm'},\end{aligned} \tag{17}$$

$E_m(\boldsymbol{R}(t))$和 $\psi_m(\boldsymbol{R}(t))$分别称为瞬时(instantaneous)能量本征值和本征态.

假设体系初态处于某瞬时能量本征态

$$\psi(0)=\psi_n(\boldsymbol{R}(0)), \tag{18}$$

试问 $\psi(t)=?$.乍一看来,似乎 $\psi(t)$可以表示成(参照(9)式)

$$\psi(t)=\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^t E_n(\boldsymbol{R}(t'))\mathrm{d}t'\right]\cdot\psi_n(\boldsymbol{R}(t)), \tag{19}$$

但这是完全错误的[①],因为 $\psi(t)$ 不满足 Schrödinger 方程:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(t)=E_n(\boldsymbol{R}(t))\psi(t)$$
$$+\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^t E_n(\boldsymbol{R}(t'))\mathrm{d}t'\right]\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Big|\psi_n(\boldsymbol{R}(t))$$

① J. Y. Zeng and Y. A. Lei, *Phys, Rev.* **A51** (1995), 4415.

$$= H\psi(t) + \exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^t E_n(\boldsymbol{R}(t'))\mathrm{d}t'\right]\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_n(\boldsymbol{R}(t))$$

$$\neq H\psi(t). \tag{20}$$

原因是(19)式只考虑了能量本征值 $E_n(\boldsymbol{R}(t))$ 随时间的演化，但并未恰当计及瞬时本征态 $\psi_n(\boldsymbol{R}(t))$ 随时间的演化，以使得解 $|\psi(t)\rangle$ 满足 Schrödinger 方程.

事实上，$H(t)$ 含时情况下，Schrödinger 方程的一般解仍可以表示成

$$\psi(t) = \sum_m C_m(t)\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^t E_m(\boldsymbol{R}(t'))\mathrm{d}t'\right]\psi_m(\boldsymbol{R}(t)), \tag{21}$$

但式中系数 $C_m(t)$ 依赖于 t，

$$C_m(t) = (\psi_m(\boldsymbol{R}(t)),\psi(t))\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^t E_m(\boldsymbol{R}(t'))\mathrm{d}t'\right], \tag{22}$$

而

$$C_m(0) = (\psi_m(\boldsymbol{R}(0)),\psi(0)). \tag{23}$$

设 $\psi(0) = \psi_n(\boldsymbol{R}(0))$，则 $C_m(0) = \delta_{mn}$. 但这并不能保证 $C_m(t) \propto \delta_{mn}$. 但如假设 $R(t)$ 随时间变化极为缓慢，即绝热(adiabatic)近似[①]，则

$$C_m(t) \propto \delta_{mn}. \tag{24}$$

但即使在这种近似下(体系状态保持在初始的瞬时本征态 $\psi_n(\boldsymbol{R}(t))$)，

$$C_m(t) \neq \delta_{mn}, \tag{25}$$

因为这样给出的解(即(19)式)并不满足 Schrödinger 方程(见(20)式). 正确的绝热近似解(保证几率守恒)应为

$$\psi(t) = a_n(t)\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^t E_n(\boldsymbol{R}(t'))\mathrm{d}t'\right]\cdot\psi_n(\boldsymbol{R}(t)), \tag{26}$$

$$|a_n(t)|^2 = 1.$$

---

① 参阅 A. Messiah, *Quantum Mechanics*, vol. Ⅰ. pp. 739 — 742, 744 — 758.
L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, 3rd. ed., pp. 289 — 291, 440.

因此可以令

$$a_n(t) = e^{i\beta_n(t)} \quad (\beta_n(t) \text{ 实}), \tag{27}$$

用(26)式代入 Schrödinger 方程,对 t 积分后,得

$$\beta_n(t) = i\int_0^t dt' \left(\psi_n(\boldsymbol{R}(t')), \frac{\partial}{\partial t'}\psi_n(\boldsymbol{R}(t'))\right), \tag{28}$$

此即 Berry[①]绝热相(adiabatic phase). (26)式中的相因子 $e^{i\alpha_n(t)}$,

$$\alpha_n(t) = -\frac{1}{\hbar}\int_0^t dt' E_n(\boldsymbol{R}(t')), \tag{29}$$

习惯上称为动力学相(dynamical phase),而 $\beta_n(t)$ 又被称为几何相(geometric phase). 但从上述论证可以看出,Berry 绝热相的出现是来自量子态随时间的演化必须满足 Schrödinger 动力学方程. 因此,从根本上来讲,无论 $\alpha_n(t)$ 或 $\beta_n(t)$,其根源都是动力学的要求. 当然,正如 Berry 所作的那样,(28)式可以化为参数空间的积分,

$$\beta_n(t) = i\int_{\boldsymbol{R}(0)}^{\boldsymbol{R}(t)} d\boldsymbol{R} \cdot \left(\psi_n(\boldsymbol{R}), \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\psi_n(\boldsymbol{R})\right). \tag{30}$$

设 $\boldsymbol{R}(t)$ 作周期变化,$\boldsymbol{R}(\tau) = \boldsymbol{R}(0)$,$H(\boldsymbol{R}(\tau)) = H(\boldsymbol{R}(0))$,$\tau$ 为周期,则上式积分 $\beta_n(\tau)$ 是参数空间中沿闭曲线 C 的积分,

$$\beta_n(\tau) = i\int_{\boldsymbol{R}(0)}^{\boldsymbol{R}(\tau)} d\boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{A}_n(\boldsymbol{R}) = \oint_C d\boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{A}_n(\boldsymbol{R}), \tag{31}$$

$$\boldsymbol{A}_n(\boldsymbol{R}) = i\left(\psi_n(\boldsymbol{R}), \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\psi_n(\boldsymbol{R})\right).$$

不难证明,$\boldsymbol{A}_n(\boldsymbol{R})$ 为实[②],所以 $\beta_n(\tau)$ 为实,可记为 $\beta(C)$. 利用 Stokes 定理,(31)式可改记为

---

① M. V. Berry, Proc. Roy. Soc. **A392**(1984)45.

② 利用 $(\psi_n(\boldsymbol{R}), \psi_n(\boldsymbol{R})) = 1$,可得

$$\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\psi_n(\boldsymbol{R}), \psi_n(\boldsymbol{R})\right) + \left(\psi_n(\boldsymbol{R}), \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\psi_n(\boldsymbol{R})\right) = 0,$$

所以

$$\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\psi_n(\boldsymbol{R}), \psi_n(\boldsymbol{R})\right) = -\left(\psi_n(\boldsymbol{R}), \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\psi_n(\boldsymbol{R})\right) = -\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\psi_n(\boldsymbol{R}), \psi_n(\boldsymbol{R})\right)^*,$$

即 $\boldsymbol{A}_n^*(\boldsymbol{R}) = \boldsymbol{A}_n(\boldsymbol{R})$.

$$\beta_n(C) = \iint_S \left[\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}} \times \boldsymbol{A}_n(\boldsymbol{R})\right] \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = \iint_S \boldsymbol{B}_n \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S}, \tag{32}$$

$\boldsymbol{A}_n(\boldsymbol{R})$ 可看成参数 $\boldsymbol{R}$ 空间中的“矢势”，$\boldsymbol{B}_n(\boldsymbol{R}) = \dfrac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}} \times \boldsymbol{A}_n(\boldsymbol{R})$ 可看成参数空间中的“磁场强度”，而 $\beta_n(C)$ 表示通过 S 曲面（以闭曲线 C 为边界）的“磁通量”.

例 2　磁共振

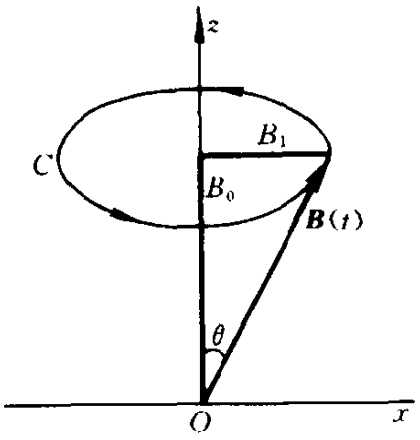


图　11.1

考虑自旋为 $\hbar/2$ 的粒子，具有内禀磁矩 μ，在旋转磁场 $\boldsymbol{B}(t)(B_1\cos 2\omega_0 t, B_1 \sin 2\omega_0 t, B_0)$ 中运动，$\omega_0 = \mu B_0/\hbar$（图 11.1）. Hamilton 量（用 Pauli 表象）表示为

$$H(t) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}(t), (\boldsymbol{\mu} = \mu\boldsymbol{\sigma}),$$
$$= \begin{pmatrix} -\mu B_0 & -\mu B_1 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\omega_0 t} \\ -\mu B_1 \mathrm{e}^{\mathrm{i}2\omega_0 t} & \mu B_0 \end{pmatrix}. \tag{33}$$

显然，$H(t)$ 作周期变化，$H(\tau) = H(0), \tau = \pi/\omega_0$.

按照二能级体系的能量本征方程的求解（10.2 节，例 2），相当于 $E_1 = -\mu B_0, E_2 = \mu B_0, |W_{12}| = \mu B_1, \mathrm{e}^{\mathrm{i}r} = -\mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\omega_0 t}$，可求出 $H(t)$ 的本征值和瞬时本征态，

$$E = E_{\pm} = \pm \mu \sqrt{B_0^2 + B_1^2}, \tag{34}$$

$$\chi_-(t) = \begin{pmatrix} \cos\dfrac{\theta}{2} \\ \sin\dfrac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\omega_0 t} \end{pmatrix}, \quad \chi_+(t) = \begin{pmatrix} \sin\dfrac{\theta}{2} \\ -\cos\dfrac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\omega_0 t} \end{pmatrix}, \tag{35}$$

式中 $\tan\theta = B_1/B_0 = \omega_1/\omega_0$，$\omega_1 = \mu B_1/\hbar$. 显然 $\chi_{\pm}(\tau) = \chi_{\pm}(0)$（经一个周期后，瞬时本征态还原）.

设初态 $\chi(0) = \chi_-(0)$，则在绝热近似下，$\chi(t)$ 可表示成

$$\chi(t) = a_-(t)\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^t \mathrm{d}t' E_-\right]\chi_-(t), \quad |a_-(t)|^2 = 1, \tag{36}$$

$a_-(t) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\beta_-(t)}$，利用(28)式，$\beta_-(t) = \mathrm{i}\int_0^t \mathrm{d}t'\left(\chi_-(t'), \frac{\partial}{\partial t'}\chi_-(t')\right)$和(35)式，可以求出

$$\beta_-(t) = 2\omega_0 t\sin^2\theta/2,$$

经历一周期后(利用 $\omega_0\tau = \pi$)，

$$\beta(\tau) = 2\pi\sin^2\theta/2 = \pi(1-\cos\theta) = \Omega(C)/2,$$

$\Omega(C) = 2\pi(1-\cos\theta)$ 是旋转磁场 $\boldsymbol{B}(t)$ 在参数空间中旋转一圈后所构成的闭曲线 C 所张开的立体角.

11.2 量子跃迁几率，含时微扰论

在实际问题中，人们更感兴趣的往往不是泛泛地讨论量子态随时间的演化，而是想知道在某种外界作用下体系在定态之间的跃迁几率①.

设无外界作用时，体系的 Hamilton 量(不显含 t)表为 H_0. 包括 H_0 在内的一组力学量完全集 F 的共同本征态记为 ψ_n(n 标记一组完备的量子数). 设体系初始时刻处于

$$\psi(0) = \psi_k, \tag{1}$$

当外界作用 $H'(t)$ 加上之后，

$$H = H_0 + H'(t), \tag{2}$$

并非完全集 F 中所有的力学量都能保持为守恒量，因而体系不能保持在原来的本征态，而将变成 F 的各本征态的叠加，

$$\psi(t) = \sum_n C_{nk}(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}\psi_n. \tag{3}$$

① 量子跃迁(quantum transition)是 Bohr 在早期量子论中提出的一个极重要的概念，并根据对应原理的精神探讨过跃迁几率和光谱线强度的问题. 但早期量子论未能给出系统解决量子跃迁几率的办法.

按照波函数的统计诠释，在时刻 t 去测量力学量 F，得到 F_n 值的几率为

$$P_{nk}(t) = |C_{nk}(t)|^2, \tag{4}$$

经测量之后，体系从初始状态 ψ_k 跃迁到 ψ_n 态. 跃迁几率为 $P_{nk}(t)$，而单位时间内的跃迁几率，即跃迁速率(transition rate) 为

$$w_{nk} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}P_{nk}(t) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|C_{nk}(t)|^2. \tag{5}$$

于是问题归结为在给定的初条件(1) 下，即

$$C_{nk}(0) = \delta_{nk} \tag{6}$$

时如何去求解 $C_{nk}(t)$.

应当指出，通常人们感兴趣的跃迁当然是指末态不同于初态的情况. 但应注意，由于能级往往有简并，所以量子跃迁并不意味着末态能量一定与初态能量不同. 弹性散射就是一个例子. 在弹性散射过程中，粒子从初态(动量为 $\boldsymbol{p}_i$ 的本征态) 跃迁到末态(动量为 $\boldsymbol{p}_f$ 的本征态)，状态改变了(动量方向)，但能量并未改变($|\boldsymbol{p}_f| = |\boldsymbol{p}_i|$).

量子态随时间的演化，遵守 Schrödinger 方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(t) = (H_0 + H')\psi(t), \tag{7}$$

用(3) 式代入，得[①]

$$\mathrm{i}\hbar\sum_n \dot{C}_{nk}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}\psi_n = \sum_n C_{nk}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}H'\psi_n. \tag{8}$$

上式两边乘 $\psi_{k'}^*$，积分，利用本征函数的正交归一性，得

$$\mathrm{i}\hbar\dot{C}_{k'k} = \sum_n \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}t}\langle k'|H'|n\rangle C_{nk}, \tag{9}$$

其中

---

① 方程(16) 右边只出现 H' 而不出现 H_0，是因为在(11) 式中我们把展开系数写成 $C_{nk}(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}$，因子 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}$ 已经把 H_0 导致的态的演化反映进去了. 因此 $C_{nk}(t)$ 的变化只能来自 H'. 此即相互作用表象.

$$\omega_{k'n} = (E_{k'} - E_n)/\hbar. \tag{10}$$

方程(9)与(7)等价，只是表象不同而已. 求解(9)时，要用到初条件(6).

当然，对于一般的 $H'(t)$，问题求解是困难的. 但如 H' 很微弱(从经典力学来讲 $H' \ll H_0$)，$|C_{nk}(t)|^2$ 将随时间很缓慢地变化，体系仍有很大的几率停留在原来状态，即 $|C_{nk}(t)|^2 \ll 1, (n \neq k)$. 在此情况下，可以用微扰逐级近似方法，即含时微扰论来求解.

零级近似，即忽略 H' 影响. 按(9)式，$\dot{C}^{(0)}_{k'k}(t) = 0$，即 $C^{(0)}_{k'k} =$ 常数(不依赖于 t). 所以 $C^{(0)}_{k'k}(t) = C^{(0)}_{k'k}(0) = C_{k'k}(0)$. 再利用初条件(6)，得

$$C^{(0)}_{k'k}(t) = \delta_{k'k}. \tag{11}$$

一级近似. 按微扰论精神，在(9)式右边，令 $C_{nk}(t) \approx C^{(0)}_{nk}(t) = \delta_{nk}$，由此得出一级近似解

$$\mathrm{i}\hbar\dot{C}^{(1)}_{k'k} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}t}H'_{k'k}, \tag{12}$$

积分，得

$$C^{(1)}_{k'k}(t) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}t}H'_{k'k}\mathrm{d}t. \tag{13}$$

因此，在准到微扰一级近似下，

$$\begin{aligned} C_{k'k}(t) &= C^{(0)}_{k'k} + C^{(1)}_{k'k}(t) \\ &= \delta_{k'k} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}t}H'_{k'k}\mathrm{d}t. \end{aligned} \tag{14}$$

当 $k' \neq k$(末态不同于初态)，

$$C_{k'k}(t) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}t}H'_{k'k}\mathrm{d}t,$$

而

$$P_{k'k}(t) = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t H'_{k'k}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}t}\mathrm{d}t\right|^2, \tag{15}$$

此即微扰论一级近似下的跃迁几率公式. 此公式成立的条件是

$$|P_{k'k}(t)| \ll 1 \quad (\text{对 } k' \neq k), \tag{16}$$

即跃迁几率很小，体系有很大几率仍停留在初始状态. 因为，如不然，在求解一级近似解时，就不能把 $C_{nk}(t)$ 近似代之为 δ_{nk}.

由(15)式可以看出，跃迁几率与初态 k、末态 k' 以及微扰 H' 的性质都有关. 特别是，如果 H' 具有某种对称性，使 $H'_{k'k}=0$，则 $P_{k'k}=0$，即在一级微扰近似下，不能从初态 k 跃迁到末态 k'，或者说从 k 态到 k' 态的跃迁是禁戒的(forbidden)①，即相应有某种选择定则(selection rule).

利用 H' 的厄米性，$H'_{k'k}=H'^{*}_{kk'}$，可以看出，在一级近似下，从 k 态到 k' 态的跃迁几率 $P_{k'k}$，等于从 k' 态到 k 态的几率($k' \neq k$). 但应注意，由于能级一般有简并，而且简并度不尽相同. 所以不能一般地讲：从能级 E_k 到能级 $E_{k'}$ 的跃迁几率等于从能级 $E_{k'}$ 到能级 E_k 的跃迁几率. 如要计算跃迁到能级 $E_{k'}$ 的跃迁几率，则需要把到 $E_{k'}$ 能级的诸简并态的跃迁几率都考虑进去. 如果体系的初态(由于 E_k 能级有简并)未完全确定，则从诸简并态出发的各种跃迁几率都要逐个计算，然后进行平均(假设各简并态出现的几率相同). 简单说来，应对初始能级诸简并态求平均，对终止能级诸简并态求和. 例如，一般中心力场中粒子能级 E_{nl} 的简并度为 $(2l+1)$(磁量子数 $m=l, l-1, \cdots, -l$). 所以从 E_{nl} 能级到 $E_{n'l'}$ 能级的跃迁几率为

$$P_{nl\to n'l'}=\frac{1}{2l+1}\sum_{m,m'}P_{n'l'm',nlm}, \tag{17}$$

其中 $P_{n'l'm',nlm}$ 是从 nlm 态到 $n'l'm'$ 态的跃迁几率.

例 1 考虑一维谐振子，荷电 q. 设初始($t=-\infty$)时刻处于基态 $|0\rangle$. 设微扰

① 当然，在微扰高级近似下，从 k 态到 k' 态的跃迁(通过适当的中间态)也是可能的. 但这种情况下跃迁几率在很大程度上会被削弱. 在一级近似下跃迁几率如不为零，一般可不必去计算高级近似的贡献.

$$H' = -q\mathscr{E}x\mathrm{e}^{-t^2/\tau^2}, \tag{18}$$

$\mathscr{E}$ 为外电场强度，τ 为参数. 当 $t = +\infty$ 时，测得振子处于激发态 $|n\rangle$ 的振幅为

$$C_{n0}^{(1)}(\infty) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}(-q\mathscr{E})\langle n|x|0\rangle \mathrm{e}^{-t^2/\tau^2+\mathrm{i}\omega_{n0}t},$$

$$\omega_{n0} = (E_n - E_0)/\hbar = n\omega.$$

利用

$$\langle n|x|0\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\delta_{n1},$$

可知在一级微扰近似下，从基态只能跃迁到第一激发态. 容易算出

$$C_{10}^{(1)}(\infty) = \frac{-q\mathscr{E}}{\mathrm{i}\hbar}\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-t^2/\tau^2+\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t$$

$$= \mathrm{i}q\mathscr{E}\sqrt{\frac{1}{2\mu\hbar\omega}}\sqrt{\pi}\,\tau\mathrm{e}^{-\omega^2\tau^2/4},$$

所以

$$P_{10}(\infty) = \frac{q^2\mathscr{E}^2}{2\mu\hbar\omega}\pi\tau^2\mathrm{e}^{-\omega^2\tau^2/2}, \tag{19}$$

振子仍然停留在基态的几率为 $1 - P_{10}(\infty)$. 可以看出，如 $\tau \to \infty$，即微扰无限缓慢地加进来，则 $P_{10}(\infty) = 0$. 粒子将保持在基态，即不发生跃迁.

例 2 突发微扰(sudden perturbation).

设体系受到一个突发的(但有限的) 微扰的作用

$$H'(t) = \begin{cases} H', & |t| < \varepsilon/2, \\ 0, & |t| > \varepsilon/2 \end{cases} \quad (\varepsilon \to 0^+), \tag{20}$$

即一个常微扰 H' 在一个很短时间 $(-\varepsilon/2, +\varepsilon/2)$ 中突发地起作用. 按 Schrödinger 方程，

$$\psi(\varepsilon/2) - \psi(-\varepsilon/2) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_{-\varepsilon/2}^{+\varepsilon/2}H'(t)\psi(t)\mathrm{d}t \xrightarrow{\varepsilon\to 0^+} 0, \tag{21}$$

即突发(瞬时但有限大) 微扰并不改变体系的状态，即 ψ(末态) = ψ(初态). 这里所谓瞬时 $(\varepsilon \to 0)$ 作用，是指 ε 远小于体系的特征时

间.

例如考虑 β^- 衰变，原子核 $(Z,N)\xrightarrow{\beta^-}(Z+1,N-1)$ 过程中，释放出一个电子(速度 $v\sim c$)，过程持续时间 $T\sim a/Zc$，a 为 Bohr 半径. 与原子中 $1s$ 轨道电子运动的特征时间[①] $\tau\sim(a/Z)/Z\alpha c$($\alpha\approx 1/137$) 相比，$T\ll\tau$(设 $Z\ll 1/\alpha\approx 137$). 在此短暂过程中，β^- 衰变前原子中一个 K 壳电子($1s$ 电子)的状态是来不及改变的，即维持在原来状态. 但由于原子核电荷已经改变，原来状态并不能维持为新原子的能量本征态. 特别是，不能维持为新原子的 $1s$ 态. 试问有多大几率处于新原子的 $1s$ 态?设 K 电子波函数表为

$$\psi_{100}(Z,r)=\left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2}\mathrm{e}^{-Zr/a}, \tag{22}$$

按照波函数统计诠释，测得此 K 电子处于新原子的 $1s$ 态的几率为

$$\begin{aligned}P_{100}&=|\langle\psi_{100}(Z+1)|\psi_{100}(Z)\rangle|^2\\&=\frac{Z^3(Z+1)^3}{\pi^2a^6}(4\pi)^2\left|\int_0^\infty\mathrm{e}^{-(2Z+1)r/a}r^2\mathrm{d}r\right|^2\\&=\left(1+\frac{1}{Z}\right)^3\left(1+\frac{1}{2Z}\right)^{-6}\\&\approx 1-\frac{3}{4Z^2},(1\ll Z\ll 137),\end{aligned} \tag{23}$$

例如，$Z=10$，$P_{100}\approx 0.9932$.

练习 氢原子处于基态，受到脉冲电场

$$\mathscr{E}(t)=\mathscr{E}_0\delta(t) \tag{24}$$

作用，$\mathscr{E}_0$ 为常数. 试用微扰论(一级近似)计算电子跃迁到各激发态的几率以及仍停留在基态的几率[②].

---

① 按类氢原子估算，电子动能平均值 $=-E=\dfrac{\mu e^4Z^2}{2\hbar^2}$(对 $1s$ 轨道，$n=1$). 设电子速度为 v，则 $\dfrac{1}{2}\mu v^2\sim\mu e^4Z^2/2\hbar^2$，所以 $v\sim Ze^2/\hbar=Z\alpha c$，($\alpha=e^2/\hbar c=1/137$ 为精细结构常数).

② 参阅钱伯初，曾谨言：《量子力学习题精选与剖析》，科学出版社，1988 年，pp. 501—505. 此题还可严格求解.

11.3 量子跃迁理论与不含时微扰论的关系

用不含时微扰论来处理实际问题时，有两种情况：

(a) 纯粹是求能量本征值问题的一种技巧，即人为地把 H 分成两部分，$H = H_0 + H'$，其中 H_0 的本征值问题已有解或较容易解出，然后逐级把 H' 的影响考虑进去，以求得 H 的更为精确的解. 例如粒子在势场 $V(x)$ 的极小点(势能谷) 附近的振动(x_0 为极小点，$V'(x_0) = 0$)，$V(x)$ 可表成

$$V(x) = V(x_0) + \frac{1}{2!}V''(x_0)(x - x_0)^2 + \frac{1}{3!}V'''(x_0)(x - x_0)^3 + \cdots, \tag{1}$$

对于小振动，保留 $(x - x_0)^2$ 项就是好的近似. 此时粒子作简谐振动. 但对于振幅较大(能量较高) 的振动，则需要考虑非简谐项 $(x - x_0)^3, \cdots$. 我们不妨把它们视为微扰，用定态微扰论来处理.

(b) 真正加上了某种外界微扰. 例如，Stark 效应，Zeeman 效应等. 在此过程中，H' 实际上是随时间 t 而变的. 但人们通常仍用不含时微扰论来处理. 其理由如下：

设

$$H'(t) = H'e^{t/\tau} \quad (-\infty < t \leqslant 0), \tag{2}$$

式中参数 τ 表征微扰加进来的快慢. $\tau \to \infty$ 表示微扰无限缓慢地引进来. $H'(t)$ 变化如图 11.2 所示.

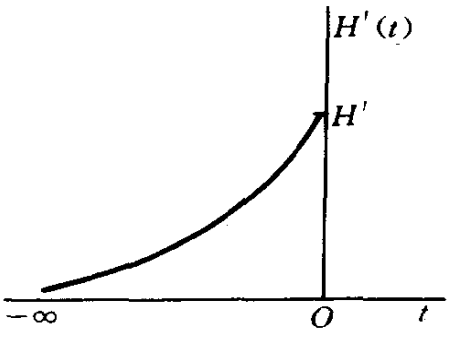


图 11.2

设 $t = -\infty$ 时体系处于 H_0 的非简并态 $|k\rangle$(～能量 E_k)，按微扰论一级近似，$t = 0$ 时刻体系跃迁到 $|k'\rangle$ 态($k' \neq k$) 的波幅为

$$C_{k'k}^{(1)}(0) = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t\langle k'|H'|k\rangle\exp\left[\frac{t}{\tau}+\mathrm{i}\omega_{k'k}t\right]$$

$$= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{\langle k'|H'|k\rangle}{\mathrm{i}\omega_{k'k}+1/\tau}\xrightarrow{\tau\to\infty}\frac{\langle k'|H'|k\rangle}{E_k-E_{k'}}, \tag{3}$$

再考虑到初条件$C_{k'k}^{(0)}(-\infty)=\delta_{k'k}$，可以求出准确到一级近似下的波函数

$$|\psi(0)\rangle = |k\rangle + \sum_{k'}{}' \frac{\langle k'|H'|k\rangle}{E_k-E_{k'}}|k'\rangle, \tag{4}$$

上式右边第一项是H_0的非简并本征态$|k\rangle$，第二项正是微扰H'带来的修正(一级近似). (4) 式正是定态微扰论中$H=H_0+H'$的一个本征态(一级微扰近似)，与 10.1 节中所给出的公式(14b)相同. 以上所述即绝热地引进微扰的概念. "参数$\tau\to\infty$"是指τ比所处理体系的特征时间长得多. 例如平常 Zeeman 效应和 Stark 效应，外场加进来的过程所经历的时间，比原子的特征时间($\sim 1/\omega_{k'k}\sim 10^{-15}$ s) 长得多，所以可以用定态微扰论来处理.

下面考虑另一种情况，即常微扰只在一定时间间隔中起作用. 设(图 11.3)

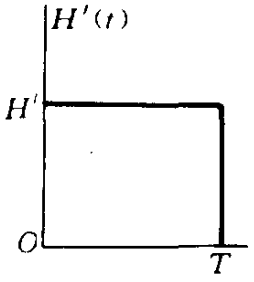


图 11.3

$$H'(t) = H'(\theta(t)-\theta(t-T)), \tag{5}$$

其中$\theta(t)$为阶梯函数，定义为

$$\theta(t)=\begin{cases}0, & t<0;\\ 1, & t>0.\end{cases} \tag{6}$$

按上节(14) 式，在时刻t，微扰$H'(t)$导致的体系从k态$\to k'$态的跃迁振幅(一级近似) 为

$$C_{k'k}^{(1)}(t) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_{-\infty}^{t}H'_{k'k}(t')\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}t'}\mathrm{d}t', \tag{7}$$

分部积分，得

$$C_{k'k}^{(1)}(t) = -\frac{H'_{k'k}(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}t}}{\hbar\omega_{k'k}}+\int_{-\infty}^{t}\frac{\partial H'_{k'k}}{\partial t'}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}t'}}{\hbar\omega_{k'k}}\mathrm{d}t'. \tag{8}$$

当 $t > T$ 后，上式右边第一项为零，第二项化为

$$\int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t' H'_{k'k}[\delta(t') - \delta(t' - T)] \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}t'}}{\hbar\omega_{k'k}}$$

$$= \frac{H'_{k'k}}{\hbar\omega_{k'k}}(1 - \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}T}), \tag{9}$$

因此，跃迁几率($k' \neq k$) 为

$$P_{k'k}(t) = \frac{|H'_{k'k}|^2}{\hbar^2\omega_{k'k}^2}|1 - \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}T}|^2$$

$$= \frac{|H'_{k'k}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\omega_{k'k}T/2)}{(\omega_{k'k}/2)^2}. \tag{10}$$

$\frac{\sin^2(\omega_{k'k}T/2)}{(\omega_{k'k}/2)^2}$ 随 $\omega_{k'k}$ 变化的曲线，见图 11.4.

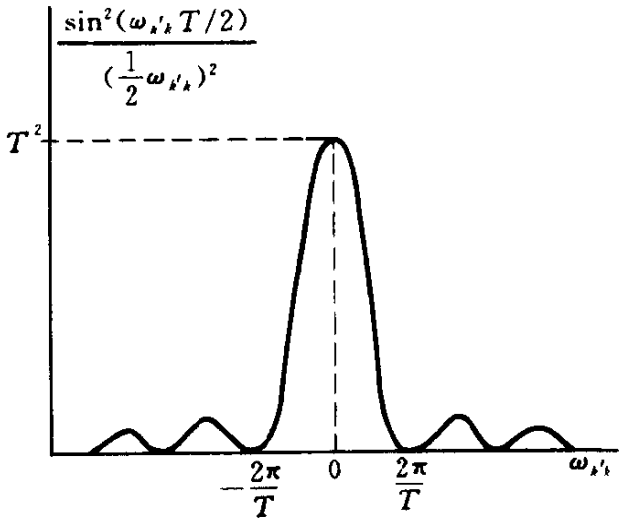


图 11.4

当微扰作用的时间间隔 T 足够长($\omega_{k'k}T \gg 1$) 时，$P_{k'k}(t)$($t \geqslant T$) 只在 $\omega_{k'k} \sim 0$ 的一个窄范围中不为零. 利用(参阅附录 A2，(6)式)

$$\frac{\sin^2 \alpha x}{x^2} \xrightarrow{\alpha \to \infty} \pi \alpha \delta(x),$$

即

$$\frac{\sin^2(\omega_{k'k}T/2)}{(\omega_{k'k}/2)^2} \xrightarrow{T\to\infty} \pi T \delta(\omega_{k'k}/2) = 2\pi T \delta(\omega_{k'k}),$$

因此，当 $\omega_{k'k}T \gg 1, t \geqslant T$ 时，

$$P_{k'k}(t) = \frac{2\pi}{\hbar^2}|H'_{k'k}|^2 \delta(\omega_{k'k})T, \tag{11}$$

而单位时间的跃迁几率(表征跃迁快慢) 为

$$w_{k'k} = P_{k'k}/T = \frac{2\pi}{\hbar^2}|H'_{k'k}|^2 \delta(\omega_{k'k})$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar}|H'_{k'k}|^2 \delta(E_{k'} - E_k). \tag{12}$$

上式表明，如常微扰只在一段时间$(0,T)$ 起作用，只要作用延续的时间T 足够长(远大于体系的特征时间)，则跃迁速率与时间无关，而且只当末态能量 $E_{k'} \sim E_k$(初态能量) 的情况下，才有可观的跃迁发生. $\delta(E_{k'} - E_k)$ 是常微扰作用下体系能量守恒的反映.

初学者可能对式(12) 中出现的 δ 函数感到困扰，因为一级微扰论成立的条件是计算所得出的跃迁速率很小. 因此，δ 函数带来的表观的 ∞ 是否损害了理论的可信度?在实际问题中，由于这种或那种物理情况，δ 函数总会被积分掉，而一级微扰论的适用性，取决于 δ 函数下的面积. 事实上，δ 函数出现的公式(12)，只当 $E_{k'}$ 连续变化的情况下才有意义. 设 $\rho(E_{k'})$ 表示体系(H_0) 的末态的态密度，即在$(E_{k'}, E_{k'} + \mathrm{d}E_{k'})$ 范围中的末态数为 $\rho(E_{k'})\mathrm{d}E_{k'}$. 因此，从初态 k 到 $E_{k'} \sim E_k$ 附近一系列可能末态的跃迁速率之和为

$$w = \int \mathrm{d}E_{k'} \rho(E_{k'}) w_{k'k}$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar}\rho(E_k)|H'_{k'k}|^2. \tag{13}$$

此公式应用很广，人们习惯称之为 Fermi 黄金规则(golden rule).

* 以下以弹性散射为例，讲述它的应用.

在 3.3 节中我们讲述过一维散射的问题. 对于一维入射粒子，碰到势垒后只有两种走向，即反射或透射. 我们定义过反射系数 R 和透射系数 T，

$$\begin{cases} R = j_r/j_i, \\ T = j_t/j_i \end{cases} \quad (R+T=1), \tag{14}$$

其中 j_i, j_r, j_t 分别表示入射，反射和透射流密度. 对于三维粒子，入射粒子沿确定方向入射，动量为 $\boldsymbol{p}$(取为 z 轴方向)，在受到靶子作用 $V(\boldsymbol{r})$(视为微扰 H') 后，可以沿不同方向出射，相应的几率(或流密度) 也与出射方向有关，表现为出射粒子有一个角分布. 设出射粒子动量为 $\boldsymbol{p}'$，与入射粒子动量方向 $\boldsymbol{p}$ 夹角为 θ. 对于弹性散射，$|\boldsymbol{p}'| = |\boldsymbol{p}|$. 采用平面波近似，入射波表为 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}/L^{3/2}$，($L^3$ 是为方便而引进的归一化的大体积，我们感兴趣的观测结果，显然与 L^3 无关，计算表明，在计算的最后结果中，L^3 会自动消去). 入射流密度为

$$j_i = p/mL^3 = v/L^3, \tag{15}$$

末态(出射粒子) 用 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}'\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}/L^{3/2}$. 这样，

$$H'_{k'k} = \frac{1}{L^3}\int \mathrm{d}^3 r V(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}')\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}. \tag{16}$$

令

$$\hbar\boldsymbol{q} = \boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p} \tag{17}$$

表示动量转移(momentum transfer)，则

$$H'_{k'k} = V(\boldsymbol{q})/L^3, \tag{18}$$

式中

$$V(\boldsymbol{q}) = \int \mathrm{d}^3 r V(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{19}$$

是 $V(\boldsymbol{r})$ 的 Fourier 变换.

设沿 θ 角方向的立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 中出射粒子的(末) 态密度为 ρ，按 4.4.3 节的分析，

$$\rho \mathrm{d}E = L^3 p^2 \mathrm{d}p \mathrm{d}\Omega/(2\pi\hbar)^3, \tag{20}$$

可以证明

$$\mathrm{d}E = v\mathrm{d}p, \tag{21}$$

v 是粒子速度(上式对于非相对论或相对论情况都成立). 因此,

$$\rho = \frac{L^3 p^2 \mathrm{d}\Omega}{v(2\pi\hbar)^3}. \tag{22}$$

用(22),(18) 式代入(13) 式,得到沿 θ 角方向的 $\mathrm{d}\Omega$ 立体角中出射的速率为

$$\mathrm{d}w = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{L^3 p^2 \mathrm{d}\Omega}{(2\pi\hbar)^3}\left|\frac{1}{L^3}V(q)\right|^2. \tag{23}$$

按截面的物理意义(见 12.1 节),

$$\mathrm{d}w = j_i \sigma(\theta)\mathrm{d}\Omega, \tag{24}$$

用(15) 式代入(23),(24) 式,得出

$$\sigma(\theta) = \frac{p^2}{4\pi^2\hbar^4 v^2}|V(q)|^2. \tag{25}$$

对于非相对论粒子,$p = mv$,因而

$$\sigma(\theta) = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}|V(q)|^2 = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}\left|\int \mathrm{d}^3 r \mathrm{e}^{-\mathrm{i}q\cdot r}V(r)\right|^2. \tag{26}$$

11.4 能量 - 时间测不准关系

在 2.1 节中已经提出,由于微观粒子具有波动性,人们对于粒子的概念应有所修改. 把经典粒子概念全盘都搬到量子力学中来,显 然是不恰当的. 使用经典粒子概念来描述微观粒子必定会受到一定的限制. 这个限制集中表现在 Heisenberg 的测不准关系中. 下面我们来讨论与此有关,但含义不尽相同的能量测不准关系. 先讨论几个特例.

例 1 设粒子初始状态为 $\psi(r,0) \approx \psi_1(r) + \psi_2(r)$,$\psi_1$ 和 ψ_2 是粒子的两个能量本征态,本征为 E_1 和 E_2,则

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\psi_1(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_1t/\hbar}+\psi_2(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_2t/\hbar},\tag{1}$$

$\psi(\boldsymbol{r},t)$ 是一个非定态. 在此态下,各力学量的几率分布要随时间而变. 例如粒子在空间的几率密度

$$\begin{aligned}\rho(\boldsymbol{r},t)&=|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2\\&=|\psi_1(\boldsymbol{r})|^2+|\psi_2(\boldsymbol{r})|^2+(\psi_1^*\psi_2\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}+\psi_1\psi_2^*\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}),\end{aligned}\tag{2}$$

其中

$$\omega=(E_2-E_1)/\hbar=\Delta E/\hbar,$$

ΔE 可视为测量体系能量时出现的不确定度. 由上可见,$\rho(\boldsymbol{r},t)$ 随时间而周期变化,周期 $T=2\pi/\omega=h/\Delta E$. 动量以及其它力学量的几率分布也有同样的变化周期. 这个周期 T 是表征体系性质变化快慢的特征时间,记为 $\Delta t=T$. 按以上分析,它与体系的能量不确定度 ΔE 有下列关系

$$\Delta t\Delta E\sim h.\tag{3}$$

对于一个定态,能量是完全确定的,即 $\Delta E=0$. 定态的特点是所有(不显含 t)力学量的几率分布都不随时间改变,即变化周期 $T=\infty$,或者说特征时间 $\Delta t=\infty$. 这并不违反关系式(3).

例 2 设自由粒子状态用一个波包来描述(图 11.5),波包宽度 $\sim\Delta x$,群速度为 v,相应于经典粒子的运动速度. 波包掠过空间某点所需时间 $\Delta t\sim\Delta x/v$. 此波包所描述的粒子的动量的不确定度为 $\Delta p\sim\hbar/\Delta x$. 因此其能量不确定度 $\Delta E\approx\dfrac{\partial E}{\partial p}\Delta p=v\Delta p$. 所以

$$\Delta t\cdot\Delta E\sim\frac{\Delta x}{v}\cdot v\Delta p=\Delta x\cdot\Delta p\sim\hbar.\tag{4}$$

例 3 设原子处于激发态(图 11.6),它可以通过自发辐射(见 11.5 节)而衰变到基态(稳定态),寿命为 τ. 这是一个非定态,其能量不确定度 ΔE,称为能级宽度 Γ. 实验上可通过测量自发辐射光子的能量来测出激发态的能量. 由于寿命的限制,自发辐射光子相应的辐射波列的长度 $\Delta x\sim c\tau$,因而光子动量不确定度 $\Delta p\sim\hbar/\Delta x\sim\hbar/c\tau$,能量($E=cp$)的不确定度 $\Delta E=c\Delta p\sim\hbar/\tau$. 由于观测到

的光子能量有这样一个不确定度，由之而得出的激发态能量也有一个不确定度，即宽度 Γ，而

$$\Gamma\tau \sim \hbar. \tag{5}$$

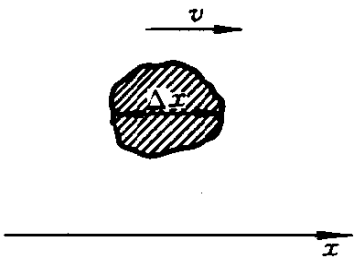


图 11.5

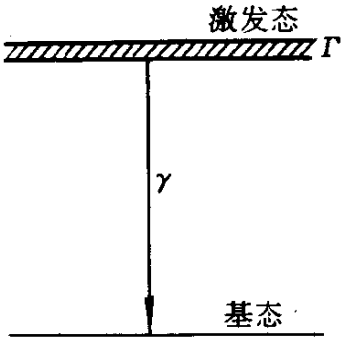


图 11.6

下面对能量 - 时间测不准关系给一个较普遍的描述. 设体系的 Hamilton 量为 H，A 为另一个力学量(不显含 t). 按 4.3.1 小节给出的测不准关系

$$\Delta E \cdot \Delta A \gtrsim \frac{1}{2} |\overline{[A,H]}|, \tag{6}$$

其中

$$\Delta E = [\overline{(H-\overline{H})^2}]^{1/2}, \quad \Delta A = [\overline{(A-\overline{A})^2}]^{1/2}$$

分别表示在给定状态下能量和力学量 A 的不确定度. 利用 5.1 节的(3)式，即

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{A} = \overline{[A,H]}/\mathrm{i}\hbar, \tag{7}$$

(6)式可表为

$$\Delta E \cdot \Delta A \gtrsim \frac{\hbar}{2}\left|\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{A}\right|,$$

或

$$\Delta E \cdot \frac{\Delta A}{\left|\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{A}\right|} \gtrsim \hbar/2. \tag{8}$$

令

$$\tau_A = \Delta A / \left|\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{A}\right|, \tag{9}$$

则得

$$\Delta E \cdot \tau_A \gtrsim \hbar/2, \tag{10}$$

这里 τ_A 是 $\overline{A}$ 改变 ΔA 所需的时间间隔，表征 $\overline{A}$ 变化的快慢的周期. 在给定状态下，每个力学量 A 都有相应的 τ_A. 在这些 τ_A 中，最小的一个记为 τ，它当然也满足(10)式，

$$\Delta E \cdot \tau \geqslant \hbar/2, \tag{11}$$

或写成

$$\Delta E \cdot \Delta t \gtrsim \hbar/2, \tag{12}$$

此即所谓能量 - 时间测不准关系. 式中 ΔE 表示状态能量的不确定度，而 Δt 为该状态的特征时间，可理解为状态性质有明显改变所需要的时间间隔，或变化的周期. (12)式表明，Δt 与 ΔE 不能都任意小下去，而要受到一定的制约. 此即能量 - 时间 测不准关系的物理含义.

关于能量的测不准关系，往往容易为初学者误解. 应该提到，在非相对论情况下，时间 t 只是一个参量，而不是属于某一特定体系的力学量. 因此，既不能套用测不准关系的普遍论证方法(见4.3.1小节)，而且物理含义也不尽相同. 在测不准关系 $\Delta x \cdot \Delta p_x \gtrsim \hbar/2$ 中，Δx 与 Δp_x 都是指同一时刻而言. 因此，如果把 x 或 p_x 之一换为 t，试问“同一时刻”的 Δt 表示何意?这是很难理解的. 此外，如要套用4.3.1小节中测不准关系的论证方法，就必须计算 $[H,t]$. 但与 H 不同，t 并非该体系的力学量. 有人令 $H = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}$，于是得出

$$[H,t] = \left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t},t\right] = \mathrm{i}\hbar,$$

但此做法是不妥当的. 应该强调，H 是表征体系随时间演化特性的力学量，例如，由它可以判定哪些力学量是守恒量. 例如，中心力场 $V(r)$ 中的粒子

$$H = p^2/2m + V(r),$$

由于 H 的各向同性，才有角动量 $\boldsymbol{l} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$ 守恒，

$$[\boldsymbol{l}, H] = 0.$$

如我们随便地令 $H = \mathrm{i}\hbar \dfrac{\partial}{\partial t}$，则不管是否中心力场，均可得出

$$[\boldsymbol{l}, H] = \left[\boldsymbol{l}, \mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right] = 0,$$

即 $\boldsymbol{l}$ 都是守恒量，这显然是不妥当的. 以上做法系来自对 Schrödinger 方程的不正确理解. 事实上 Schrödinger 方程

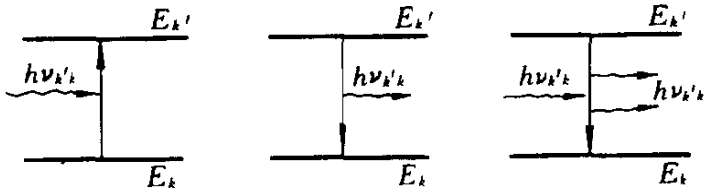
$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(t) = H\psi(t)$$

只是表明：在自然界中真正能实现的 $\psi(t)$ 的演化，必须满足上述方程. 它绝不表明，对于任意函数 $\psi(t)$，上式都成立. 因此，随便让 $H = \mathrm{i}\hbar \dfrac{\partial}{\partial t}$，往往会引起误解.

11.5 光的吸收与辐射的半经典处理

关于原子结构的知识，主要来自对光(辐射场) 与原子的相互作用的研究. 在光的照射下，原子可能吸收光而从低能级跃迁到较高能级，或从较高能级跃迁到较低能级并放出光. 这现象分别称为光的吸收(absorption) 和受激辐射(induced radiation). 实验上还观察到，如果原子本来处于激发能级，即使没有外界光的照射，也可能跃迁到某些较低能级而放出光来，这称为自发辐射(spontaneous radiation). 如图 11.7 所示.

对原子吸收或放出的光进行光谱分析，可获得关于原子能级及有关性质的知识. 光谱分析中有两个重要的观测量 —— 谱线频



(a)吸收　　(b)自发辐射　　(c)受激辐射

图　11.7

率(或波数)与谱线相对强度,前者取决于初末态的能量差 $\Delta E(\nu = \Delta E/\hbar$,频率条件),后者则与跃迁速率成比例. 光的吸收与辐射现象,涉及到光子的产生与湮没,其严格处理需要用量子电动力学,即需要把电磁场量子化(光子即电磁场量子). 但对于光的吸收和受激辐射现象. 可以在非相对论量子力学中采用半经典方法来处理,即把光子产生和湮没的问题,转化为在电磁场的作用下原子在不同能级之间跃迁的问题. 在这里,原子已作为一个量子力学体系来对待,但辐射场仍然用一个连续变化的经典电磁场来描述,并未进行量子化,即把光辐射场当作一个与时间有关的外界微扰,用微扰论来近似计算原子的跃迁速率. 但对于处理自发辐射,这个办法就无能为力的. 有趣的是,在量子力学和量子电动力学建立之前,Einstein(1917) 基于热力学和统计物理中平衡概念的考虑,回避了光子的产生和湮没,巧妙地说明了原子自发辐射现象.

11.5.1　光的吸收与受激辐射

为简单起见,先假设入射光为平面单色光,其电磁场强度为

$$\begin{cases} \boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0\cos(\omega t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}), \\ \boldsymbol{B} = \boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E}/|\boldsymbol{k}|, \end{cases} \tag{1}$$

其中 $\boldsymbol{k}$ 为波矢,其方向即光传播方向,ω 为角频率. 在原子中,电子的速度 $v \ll c$(光速),磁场对电子的作用远小于电场作用,

$$\left|\frac{e}{c}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}\right| / |e\boldsymbol{E}| \sim \frac{v}{c} \ll 1,$$

因此只需要考虑电场的作用. 此外，对于可见光，波长 $\lambda \sim (4000 - 7000) \times 10^{-10}\,\mathrm{m} \gg a$(Bohr 半径). 在原子大小范围中，$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} \sim a/\lambda \ll 1$，电场变化极微，可以看成均匀电场，所以

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0\cos\omega t, \tag{2}$$

它相应的电势为

$$\phi = -\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{r} + \text{常数}, \tag{3}$$

常数项对于跃迁无贡献，不妨略去. 因此，入射可见光对于原子中电子的作用可表为

$$H' = -e\phi = -\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{E}_0\cos\omega t = W\cos\omega t, \tag{4}$$

其中

$$W = -\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{E}_0, \quad \boldsymbol{D} = -e\boldsymbol{r}\text{(电偶极矩)}.$$

将 H' 代入跃迁振幅的一级微扰公式(p. 321，式(14))

$$\begin{aligned} C^{(1)}_{k'k}(t) &= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}t}H'_{k'k}\mathrm{d}t \\ &= \frac{W_{k'k}}{2\mathrm{i}\hbar}\int_0^t \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}t}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t})\mathrm{d}t \\ &= -\frac{W_{k'k}}{2\hbar}\left[\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{k'k}+\omega)t} - 1}{\omega_{k'k} + \omega} + \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{k'k}-\omega)t} - 1}{\omega_{k'k} - \omega}\right]. \end{aligned} \tag{5}$$

对于可见光，ω 很大(例如 $\lambda \sim 5000 \times 10^{-10}$ m 的光，$\omega \sim 4 \times 10^{15}$/s). 对于原子的光跃迁，$|\omega_{k'k}|$ 也很大. (5) 式中的两项，只当 $\omega \sim |\omega_{k'k}|$ 时，才有显著的贡献. 为确切起见，下面讨论原子吸收光的跃迁，$E_{k'} > E_k$，此时，只当入射光 $\omega \sim \omega_{k'k} = (E_{k'} - E_k)/\hbar$ 的情况，才会引起 $E_k \to E_{k'}$ 的跃迁. 此时

$$C^{(1)}_{k'k}(t) = -\frac{W_{k'k}}{2\hbar}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{k'k}-\omega)t} - 1}{\omega_{k'k} - \omega}, \tag{6}$$

因此从 $k \to k'(\neq k)$ 的跃迁几率

$$P_{k'k}(t) = |C^{(1)}_{k'k}(t)|^2 = \frac{|W_{k'k}|^2}{4\hbar^2}\frac{\sin^2[(\omega_{k'k} - \omega)t/2]}{[(\omega_{k'k} - \omega)/2]^2}. \tag{7}$$

当时间 t 充分长以后，只有 $\omega \sim \omega_{k'k}$ 的入射光才对 $E_k \to E_{k'}$ 的跃迁有明显贡献(共振吸收). 此时(利用附录 A2，(6) 式)

$$P_{k'k}(t) = \frac{\pi t}{4\hbar^2}|W_{k'k}|^2\delta((\omega_{k'k} - \omega)2), \tag{8}$$

而跃迁速率为

$$\begin{aligned} w_{k'k} &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}P_{k'k} = \frac{\pi}{2\hbar^2}|W_{k'k}|^2\delta(\omega_{k'k} - \omega) \\ &= \frac{\pi}{2\hbar^2}|\boldsymbol{D}_{k'k}\cdot\boldsymbol{E}_0|^2\delta(\omega_{k'k} - \omega) \\ &= \frac{\pi}{2\hbar^2}|\boldsymbol{D}_{k'k}|^2E_0^2\cos^2\theta\delta(\omega_{k'k} - \omega), \end{aligned} \tag{9}$$

其中θ是$\boldsymbol{D}_{k'k}$与$\boldsymbol{E}_0$的夹角. 如入射光为非偏振光,光偏振($\boldsymbol{E}_0$)的方向是完全无规的,因此把$\cos^2\theta$换为它对空间各方向的平均值,即

$$\begin{aligned} \overline{\cos^2\theta} &= \frac{1}{4\pi}\int\mathrm{d}\Omega\cos^2\theta \\ &= \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta\cos^2\theta\mathrm{d}\theta = 1/3, \end{aligned}$$

所以

$$w_{k'k} = \frac{\pi}{6\hbar^2}|\boldsymbol{D}_{k'k}|^2E_0^2\delta(\omega_{k'k} - \omega), \tag{10}$$

这里E_0是角频率为ω的单色光的电场强度值. 以上讨论的是理想的单色光. 自然界中不存在严格的单色光(只不过有的光单色性较好,例如激光). 对于这种自然光引起的跃迁,要对(10)式中各种频率的成分的贡献求和. 令$\rho(\omega)$表示角频率为ω的电磁场的能量密度. 利用

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= \frac{1}{8\pi}\overline{(E^2 + B^2)} \quad \left(\text{对时间求平均,周期 } T = \frac{2\pi}{\omega}\right) \\ &= \frac{1}{4\pi}\overline{E^2} = \frac{E_0^2(\omega)}{4\pi}\frac{1}{T}\int_0^T\mathrm{d}t\cos^2\omega t \\ &= \frac{1}{8\pi}E_0^2(\omega). \end{aligned} \tag{11}$$

可把(10)式中E_0^2换为$\int\mathrm{d}\omega 8\pi\rho(\omega)$,就得出非偏振自然光引起的跃迁速率

$$w_{k'k}=\frac{4\pi^2}{3\hbar^2}|\boldsymbol{D}_{k'k}|^2\rho(\omega_{k'k})$$
$$=\frac{4\pi^2e^2}{3\hbar^2}|\boldsymbol{r}_{k'k}|^2\rho(\omega_{k'k}). \tag{12}$$

可以看出，跃迁快慢与入射光中角频率为 $\omega_{k'k}$ 的光强度 $\rho(\omega_{k'k})$ 成比例. 如入射光中没有这种频率成分，则不能引起 $E_k \longleftrightarrow E_{k'}$ 两能级之间的跃迁. 跃迁速率还与 $|\boldsymbol{r}_{k'k}|^2$ 成比例，这就涉及初态与末态的性质. 设

$$\begin{aligned}&\text{原子初态：}\quad |k\rangle=|nlm\rangle,\quad \text{宇称 } \Pi=(-)^l,\\&\text{原子末态：}\quad |k'\rangle=|n'l'm'\rangle,\quad \text{宇称 } \Pi'=(-)^{l'}.\end{aligned} \tag{13}$$

考虑到 $\boldsymbol{r}$ 为奇宇称算符，只当宇称 $\Pi'=-\Pi$ 时，$\boldsymbol{r}_{k'k}$ 才可能不为零. 由此得出电偶极辐射的宇称选择定则：

$$\text{宇称，}\qquad \text{改变.} \tag{14}$$

其次，考虑角动量的选择定则. 利用（见附录 A. 4. 3，(32) 式）

$$\begin{cases}x=r\sin\theta\cos\varphi=\dfrac{r}{2}\sin\theta(e^{i\varphi}+e^{-i\varphi}),\\[2ex] y=r\sin\theta\sin\varphi=\dfrac{r}{2i}\sin\theta(e^{i\varphi}-e^{-i\varphi}),\\[2ex] z=r\cos\theta,\end{cases}$$

$$\cos\theta Y_{lm}=\sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+1)(2l+3)}}Y_{l+1,m}+\sqrt{\frac{l^2-m^2}{(2l-1)(2l+1)}}Y_{l-1,m},$$

$$e^{\pm i\varphi}\sin\theta Y_{lm}=\pm\sqrt{\frac{(l\pm m+1)(l\pm m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}Y_{l+1,m+1}+\sqrt{\frac{(l\mp m)(l\mp m+1)}{(2l-1)(2l+1)}}Y_{l-1,m\pm1},$$

再根据球谐函数的正交性，可以看出，只当

$$l'=l\pm1,\quad m'=m,m\pm1$$

时 $\boldsymbol{r}_{k'k}$ 才可能不为 0. 此即电偶极辐射的角动量选择定则，

$$\Delta l = l' - l = \pm 1, \quad \Delta m = m' - m = 0, \pm 1. \tag{15}$$

以上未考虑电子自旋. 计及电子自旋及自旋 - 轨道耦合作用后，电子状态用好量子数 $nljm_j$ 来描述. 可以证明[①]，电偶极辐射的选择定则为：

宇称，改变

$$\Delta l = \pm 1 \tag{16}$$

$$\Delta j = 0, \pm 1; \qquad \Delta m_j = 0, \pm 1.$$

11.5.2 自发辐射的 Einstein 理论

前已提及，原子自发辐射现象，在非相对论量子力学理论框架内是无法解释的. 因为按照量子力学一般原理，如无外界作用，原子的 Hamilton 量是守恒量，如果初始时间原子处于某定态 (Hamilton 量的本征态)，则原子将保持在该定态，不会跃迁到较低能级去.

Einstein(1917) 曾经提出一个很巧妙的半唯象理论来说明原子自发辐射现象. 他借助于物体与辐射场达到平衡时的热力学关系，指出自发辐射现象必然存在，并建立起自发辐射与吸收和受激辐射之间的关系.

按前面讨论，在强度为 $\rho(\omega)$ 的光的照射下，原子从 k 态到 k' 态的跃迁速率可表为(设 $E_{k'} > E_k$)

$$w_{k'k} = B_{k'k}\rho(\omega_{k'k}), \tag{17}$$

其中

$$B_{k'k} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2}|\boldsymbol{r}_{k'k}|^2 \tag{18}$$

称为吸收系数. 与此类似，对于从 $k' \to k$ 态的受激辐射，跃迁速率也可以表成

---

① 参阅钱伯初，曾谨言：《量子力学习题精选与剖析》，科学出版社，1988 年，p. 505.

$$w_{kk'} = B_{kk'}\rho(\omega_{kk'}), \tag{19}$$

其中

$$B_{kk'} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2}|r_{kk'}|^2 \tag{20}$$

称为受激辐射系数. 由于 r 为厄米算符，所以

$$B_{kk'} = B_{k'k}, \tag{21}$$

即受激辐射系数等于吸收系数. 它们都与入射光强度无关.

设处于平衡态下的体系的绝对温度为 T，n_k 和 $n_{k'}$ 分别为处于能级 E_k 和 $E_{k'}$ 上的原子数目. 按 Boltzmann 分布律

$$n_k/n_{k'} = e^{(E_{k'}-E_k)/kT} = e^{\hbar\omega_{k'k}/kT}, \tag{22}$$

式中 k 为 Boltzmann 常数. 显然，对于 $E_{k'} \neq E_k$，粒子数 $n_{k'} \neq n_k$（正常情况下，$n_{k'} < n_k$），因此

$$n_k B_{k'k}\rho(\omega_{k'k}) \neq n_{k'} B_{kk'}\rho(\omega_{k'k}), \tag{23}$$

因此，如只有受激辐射，就无法与吸收过程达到平衡. 出自平衡的要求，必须引进自发辐射，即在(23)式右边再加上一项，使体系能达到平衡

$$n_k B_{k'k}\rho(\omega_{k'k}) = n_{k'}[B_{kk'}\rho(\omega_{k'k}) + A_{kk'}], \tag{24}$$

$A_{kk'}$ 称为自发辐射系数. 它表示在没有外界光的照射之下，单位时间内原子从 k' 态 $\to k$ 态的跃迁几率（$E_{k'} > E_k$）. (24)式左边是单位时间内从 E_k 到 $E_{k'}$ 跃迁的原子数目（通过吸收），右边则是单位时间内从 $E_{k'} \to E_k$ 跃迁的原子数目（通过受激辐射与自发辐射）.

利用(21)，(22)与(24)式，得

$$\begin{aligned}\rho(\omega_{k'k}) &= \frac{A_{kk'}}{B_{kk'}}\frac{1}{n_k/n_{k'} - 1} \\ &= \frac{A_{kk'}}{B_{kk'}}\frac{1}{e^{\hbar\omega_{k'k}/kT} - 1} \\ &\xrightarrow{T\to\infty} \frac{A_{kk'}}{B_{kk'}}\frac{kT}{\hbar\omega_{k'k}}.\end{aligned} \tag{25}$$

在温度极高情况下，有大量原子处于激发能级，物体可以吸收和发

射各种频率的辐射，接近于完全黑体. 此时($kT \gg \hbar\omega_{k'k}$)，可以用 Rayleigh-Jeans 公式来描述与黑体达到平衡的辐射场的强度分布，即

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT. \tag{26}$$

比较(25)与(26)式，得

$$\frac{A_{kk'}}{B_{kk'}} = \frac{\hbar\omega_{k'k}^3}{\pi^2 c^3}, \tag{27}$$

再利用(20)式，就求出了自发辐射系数

$$A_{kk'} = \frac{4e^2\omega_{k'k}^3}{3\hbar c^3} |\boldsymbol{r}_{kk'}|^2, \tag{28}$$

自发辐射的选择定则，与受激辐射和吸收现象完全相同.

习　　题

1. 荷电 q 的离子在平衡位置附近作小振动(简谐振动). 受到光照射而发生跃迁. 设照射光的能量密度为 $\rho(\omega)$，波长较长. 求：(a) 跃迁选择定则；(b) 设离子原来处于基态，求每秒跃迁到第一激发态的几率.

2. 氢原子处于基态. 受到脉冲电场 $\mathscr{E}(t) = \mathscr{E}_0\delta(t)$ 的作用. 试用微扰论计算它跃迁到各激发态的几率以及仍然处于基态的几率(取 $\mathscr{E}_0$ 沿 z 轴方向来计算).

3. 考虑一个二能级体系，Hamilton 量 H_0 表为(能量表象)

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}, \quad E_1 < E_2,$$

设 $t = 0$ 时刻体系处于基态，后受微扰 H' 作用，

$$H' = \begin{pmatrix} \alpha & \gamma \\ \gamma & \beta \end{pmatrix},$$

求 t 时刻体系处于激发态的几率.

4. 自旋为 1/2 的粒子，磁矩为 μ，处于沿 z 轴方向的常磁场 B_0

中，初始时刻粒子自旋向下($\sigma_z = -1$). 后来加上沿 x 方向的常磁场 $B_1(\ll B_0)$. 求 t 时刻测得粒子自旋向上的几率. (提示：磁矩算符 $\mu = \mu\sigma$，与外磁场的作用 $H' = -\mu \cdot \boldsymbol{B} = -\mu(B_1\sigma_x + B_0\sigma_z)$.)

第 12 章　散　　射

散射实验在近代物理学的发展中起了特别重要的作用. 原子和分子物理,原子核物理以及粒子物理的建立和发展,都离不开散射实验及其理论分析. 著名的 Rutherford 的 α 粒子对原子的散射实验(大角度偏转),肯定了原子有一个核,即原子核,从此揭开了人类研究原子结构的新领域. 50 年代后,高能电子散射对研究原子核及核子的电荷分布取得了重要成果. 散射实验还提供了粒子相互作用的丰富知识. 粒子束在介质中的穿透和吸收,都与散射现象密切相关.

12.1　散射现象的一般描述

散射态是一种非束缚态,涉及体系的能谱的连续区部分. 束缚态理论的兴趣在于研究体系的分立的能量本征值和本征态以及它们之间的量子跃迁. 在实验上则主要是通过光谱分析(谱线的波数,强度,选择定则等)来获取有关信息. 在散射问题中,人们感兴趣的不是能量本征值(能量可连续变化),而是散射粒子的角分布,角关联,极化等. 由于散射实验的观测都是在离开"靶子"很远的地方($r \gg \lambda$,λ 是粒子波长)进行,角分布等观测量依赖于波函数在 $r \to \infty$ 处的渐近行为,它与入射粒子能量,相互作用等有关,是散射理论最关心的问题.

12.1.1　散射的经典力学描述,截面

从经典力学来看,在散射过程中,每个入射粒子都以一个确定的碰撞参数(impact parameter)b 和方位角(azimuth angle)φ_0 射

向靶子(图 12.1).由于靶子的作用,入射粒子轨道发生偏转,沿某

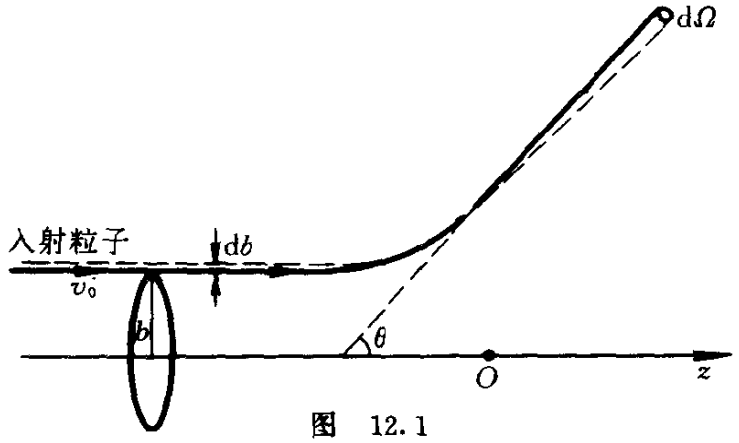


图 12.1

方向(θ,φ)出射.然而在散射实验中,人们并不对每个粒子的轨道有兴趣,而是研究入射粒子束经过散射后沿不同方向出射的分布.设一束粒子以稳定的入射流密度j_i(单位时间穿过单位截面的粒子数)入射.由于靶粒子的作用,设在单位时间内有 dn 个粒子沿(θ,φ)方向的立体角 dΩ 中出射.显然,$dn \propto j_i d\Omega$.令 $dn = \sigma(\theta,\varphi) j_i d\Omega$,即

$$\sigma(\theta,\varphi) = \frac{1}{j_i}\left(\frac{dn}{d\Omega}\right), \tag{1}$$

$\sigma(\theta,\varphi)$ 的量纲是面积,称为散射截面,它与(θ,φ) 有关.如把沿各方向出射的粒子都计算在内,即

$$\sigma_t = \int d\Omega \sigma(\theta,\varphi) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \sigma(\theta,\varphi), \tag{2}$$

σ_t 称为总截面.显然,对于一个半径为 a 的球体靶子,$\sigma_t = \pi a^2$.

考虑一束粒子沿 x 方向流经某种介质,人们会发现粒子流密度 $j(x)$ 会逐渐减弱(图 12.2).这是由于入射粒子逐渐被吸收.从微观上讲,是由于入射粒子不断受到介质中的原子(或离子)的散射而偏离

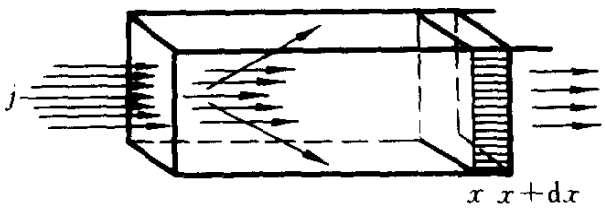


图 12.2

入射方向所导致. 设介质单位体积中有 n_0 个散射中心，在单位横截面内的入射粒子束经历 $\mathrm{d}x$ 距离后，碰到的散射中心的数目为 $n_0\mathrm{d}x$. 每个散射中心将使 $j(x)\sigma_t$ 个粒子偏离入射方向. 因此，在经历 $\mathrm{d}x$ 这段路程后，偏离入射方向而散射的粒子数为 $j(x)\sigma_t n_0\mathrm{d}x$，因此

$$\mathrm{d}j = -\, j(x)\sigma_t n_0\mathrm{d}x, \tag{3}$$

解之，可得

$$j(x) = j(0)\mathrm{e}^{-\sigma_t n_0 x} = j(0)\mathrm{e}^{-\lambda x}, \tag{4}$$

式中 $\lambda = n_0\sigma_t$ 即吸收系数，它正比于 σ_t 和 n_0.

12.1.2 散射的量子力学描述，散射振幅

为简单起见，以下假设在碰撞过程中入射粒子与靶粒子的内部态不改变(内部激发自由度冻结)，即弹性散射. 在弹性散射过程中，只有相对运动状态发生改变. 设入射粒子与靶子的相互作用用定域势 $V(\boldsymbol{r})$ 描述，$\boldsymbol{r}$ 是它们的相对坐标. 这样的两体问题总可以化为单体问题(参阅 6.1.3 节). 我们还假定 $V(\boldsymbol{r})$ 具有有限的力程 a，即在 $|\boldsymbol{r}| > a$ 区域，$V(\boldsymbol{r}) = 0$，粒子是自由的.

在散射实验中，有一个入射粒子源. 它提供一束稳定的接近于单色的入射粒子束，从远处射向靶子(散射中心). 当然，实际的入射粒子束都是具有一定宽度($\sim d$)的长度($\sim l$)的波包. 从宏观装置来看，d 和 l 是小的. 但与入射粒子波长 λ 和相互作用力程 a 相比，往往是很大的，即 $d, l \gg \lambda, a$. 在此情况下，入射粒子束可以近似用一个平面波来描述(取入射方向为 z 轴方向)，即

$$\psi_i = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}, \tag{5}$$

它是动量的本征态($p_z = \hbar k, p_x = p_y = 0$). 入射粒子能量为 $E = \hbar^2k^2/2\mu$，入射流密度为 $j_i = \hbar k/\mu$. 由于靶子的作用，入射粒子的动量并非守恒量，所以有一定的几率改变方向，即出现散射波.

设相互作用为一个中心势 $V(r)$，则角动量守恒. 可以论证，当 $r \to \infty$ 时，散射波为往外出射的球面波 $f(\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}/r$，$f(\theta)$ 的量纲是

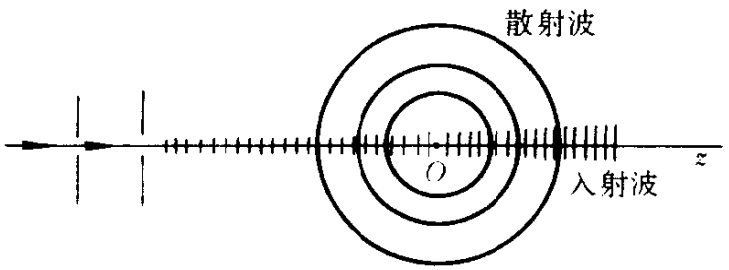


图 12.3

长度，称为散射振幅，它随 θ 而改变. 概括说来，在中心势 $V(r)$ 的作用下，波函数在 $r \to \infty$ 处的渐近行为是

$$\psi \to e^{ikz} + f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}, \tag{6}$$

上式右边第一项为入射波，第二项为散射波. 因此散射流密度(径向)为

$$\begin{aligned} j_s &= \frac{i\hbar}{2\mu}\left[f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(f^*(\theta)\frac{e^{-ikr}}{r}\right) - \text{c.c.}\right] \\ &= \frac{\hbar k}{\mu}|f(\theta)|^2/r^2, \end{aligned} \tag{7}$$

因此在 θ 角方向的立体角元 $d\Omega$ 中单位时间内的出射粒子数为

$$dn = j_s r^2 d\Omega = \frac{\hbar k}{\mu}|f(\theta)|^2 d\Omega, \tag{8}$$

因此

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{j_i}\left(\frac{dn}{d\Omega}\right) = |f(\theta)|^2, \tag{9}$$

这就是散射截面(或称微分截面，或角分布)$\sigma(\theta)$ 与散射振幅 $f(\theta)$ 的关系. 而总截面为

$$\sigma_t = 2\pi\int_0^\pi |f(\theta)|^2 \sin\theta d\theta, \tag{10}$$

$\sigma(\theta)$ 和 σ_t 可在实验中观测. 在理论上，$f(\theta)$ 由求解 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r)\right]\psi = E\psi, \tag{11}$$

并要求当 $r \to \infty$ 时 ψ 的渐近行为如式(6)所示而定出.

还应提到,上述理论分析中还作了下列一些近似考虑:(a) 实际的散射实验中,靶子含有许多散射中心(原子,原子核,或其它粒子).但各散射中心之间的距离可认为很大,因而从不同的散射中心出来的散射波的干涉效应被忽略了.(b) 实验上往往把靶子做得很薄,使入射粒子束中绝大部分粒子不受影响(无碰撞)地通过靶子,只有很少一部分粒子经受一次散射后即出射(不经受多次散射).(c) 截面是一个统计概念.为得到较好的统计性,往往要求入射束流强度较大,使单位时间内记录下来的散射粒子数较大,但又要求入射束流不可过分强,以保证入射束的各粒子之间的相互作用可不必考虑.

12.2 分 波 法

本节将给出在中心力作用下粒子散射截面的一个普遍计算方法 —— 分波法.从原则上讲,分波法是一个严格的处理方法.但在实际应用时,不可能把一切分波都考虑在内,而只能根据具体情况,考虑一些重要的分波,因而仍然是一种近似处理.对于低能散射,分波法是很方便而有效的近似方法.

12.2.1 守恒量的分析

与处理有简并的能量本征值问题相似,守恒量的充分利用对于处理散射问题是至关重要的.对于中心力场 $V(r)$ 中的无自旋粒子,轨道角动量 l 是守恒量.在处于能量本征值问题时,常选择能量本征态是 (H, l^2, l_z) 的共同本征态.在散射问题中,入射粒子通常用平面波来描述.取入射方向为 z 轴方向,则入射波表为

$$\psi_i = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}, \tag{1}$$

它是动量和能量的本征态,相应的本征值为

$$p_x = p_y = 0, \quad p_z = \hbar k, \quad E = \hbar^2 k^2/2\mu, \tag{2}$$

但动量并非守恒量，因

$$[\boldsymbol{p},H]=[\boldsymbol{p},V(r)]\neq 0. \tag{3}$$

但我们注意到，ψ_i 还是守恒量 l_z 的本征态(本征值为零，注意，$[p_z,l_z]=0$)，尽管它不是守恒量 $\boldsymbol{l}^2$ 的本征态，而是 $\boldsymbol{l}^2$ 本征态的叠加(注意，$[\boldsymbol{p},\boldsymbol{l}^2]\neq 0$). 这表现在 e^{ikz} 的下列展开式中(见附录 A4，式(33))

$$\begin{aligned}
e^{ikz}=e^{ikr\cos\theta}&=\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l j_l(kr)P_l(\cos\theta)\\
&=\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}\,i^l j_l(kr)Y_{l0}(\theta)\\
&\xrightarrow{r\to\infty}\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}\,i^l\\
&\cdot\frac{1}{2ikr}[e^{i(kr-l\pi/2)}-e^{-i(kr-l\pi/2)}]Y_{l0}(\theta),
\end{aligned} \tag{4}$$

实际上，这就是动量本征态 e^{ikz} 按照能量和角动量($H,\boldsymbol{l}^2,l_z$) 的共同本征态展开，只不过因为 e^{ikz} 同时还是能量($E=\hbar^2k^2/2\mu$) 和 l_z($l_z=0$，即磁量子数 $m=0$) 的本征态，所以展开式(4) 中只对 $\boldsymbol{l}^2$ 的本征态(即角量子数 l) 求和(保持 k 和 $m=0$ 不变).

在散射问题中，入射波按守恒量的本征态展开是一个很重要的概念，是分波法的精髓. 这样展开后的分波，在散射过程中可以分开来一个一个地处理，使问题化简.

12.2.2 分波散射振幅和相移

由于能量和 l_z 为守恒量，入射粒子在中心力作用下，波函数的一般表示式为

$$\psi=\sum_{l=0}^{\infty}R_l(kr)Y_{l0}(\theta), \tag{5}$$

代入 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)\right]\psi=E\psi, \tag{6}$$

可得出径向方程

$$\left[\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}r+k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}-U(r)\right]R_l=0, \tag{7}$$

$$U(r)=\frac{2\mu}{\hbar^2}V(r).$$

可以看出，不同分波已经分离，各自满足一定的径向方程，(7) 式即 l 分波满足的方程. 下面来讨论 R_l 应满足的边条件. 考虑到

$$\text{入射波 } \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}\xrightarrow[r\to\infty]{\text{经散射后}}\psi=\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}+f(\theta)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}, \tag{8}$$

与展开式(4) 类似，$f(\theta)$ 也可展开成各分波散射振幅之和，

$$f(\theta)=\sum_l f_l(\theta), \tag{9}$$

$f_l(\theta)$ 来自入射波中的 l 分波(见式(4))，即

$$\underset{\text{(入射平面波中的 } l \text{ 分波)}}{\sqrt{4\pi(2l+1)}\,\mathrm{i}^l\mathrm{j}_l(kr)\mathrm{Y}_{l0}(\theta)}\xrightarrow{\text{散射后}}\underset{\text{(散射波中的 } l \text{ 分波)}}{f_l(\theta)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}}. \tag{10}$$

入射波中 l 分波散射后，会产生外行波(outgoing wave)，所以 $R_l(kr)$ 应表成①

$$R_l(kr)\sim\sqrt{4\pi(2l+1)}\,\mathrm{i}^l\left[\underset{\text{(入射波)}}{\mathrm{j}_l(kr)}+\frac{a_l}{2}\underset{\text{(散射外行波)}}{\mathrm{h}_l(kr)}\right]$$

$$\xrightarrow{r\to\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}\,\mathrm{i}^l[(1+a_l)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(kr-l\pi/2)}-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(kr-l\pi/2)}]/2\mathrm{i}kr, \tag{11}$$

式中外行波的振幅 a_l 待定(显然，如 $V(r)=0$，则 $a_l=0$，表示无散射波). 对于弹性散射，各分波的幅度不会改变，即只有相位改变

① $\mathrm{j}_l(kr)\xrightarrow{r\to\infty}\frac{1}{kr}\sin(kr-l\pi/2)$，$\mathrm{h}_l(kr)\xrightarrow{r\to\infty}\frac{1}{\mathrm{i}kr}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(kr-l\pi/2)}$.

(反映几率守恒),所以

$$|1 + a_l| = 1. \tag{12}$$

为了方便,可以令

$$1 + a_l = e^{2i\delta_l} \quad (\delta_l \text{ 为实数}), \tag{13}$$

即 $a_l = e^{2i\delta_l} - 1 = 2ie^{i\delta_l}\sin\delta_l$,于是式(11) 可表成

$$R_l(kr) \xrightarrow{r\to\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)}\,i^l e^{i\delta_l}\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l), \tag{14}$$

这就是求解 l 分波的径向方程(7) 时 R_l 所应满足的边条件. 解出后,可定出 l 分波的相移 δ_l. 一般说来,δ_l 与能量 E 有关,即 $\delta_l(E)$.

以下讨论如何用 δ_l 来表达散射振幅 $f_l(\theta)$. l 分波的散射波为(见式(11))

$$\begin{aligned}
&\sqrt{4\pi(2l+1)}\,i^l \frac{a_l}{2} h_l(kr) Y_{l0}(\theta) \\
&\xrightarrow{r\to\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)}\,i^l \frac{a_l}{2ikr} e^{i(kr - l\pi/2)} Y_{l0}(\theta) \\
&= \sqrt{4\pi(2l+1)}\,\frac{e^{i\delta_l}\sin\delta_l}{kr} e^{ikr} Y_{l0}(\theta) \\
&= \frac{2l+1}{k} e^{i\delta_l}\sin\delta_l P_l(\cos\theta)\,\frac{e^{ikr}}{r},
\end{aligned} \tag{15}$$

与式(10) 相比,得

$$f_l(\theta) = \frac{2l+1}{k} e^{i\delta_l}\sin\delta_l P_l(\cos\theta). \tag{16}$$

这样,

$$\begin{aligned}
f(\theta) &= \sum_{l=0}^{\infty} f_l(\theta) = \frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{i\delta_l}\sin\delta_l P_l(\cos\theta) \\
&= \frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1)P_l(\cos\theta),
\end{aligned} \tag{17}$$

微分截面表为

$$\begin{aligned}
\sigma(\theta) &= |f(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2}\left|\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{i\delta_l}\sin\delta_l P_l(\cos\theta)\right|^2 \\
&= \frac{4\pi}{k^2}\left|\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{2l+1}\,e^{i\delta_l}\sin\delta_l Y_{l0}(\theta)\right|^2,
\end{aligned} \tag{18}$$

再利用球谐函数的正交归一性，可求出总截面

$$\sigma_t = \int \mathrm{d}\Omega |f(\theta)|^2 = \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l, \tag{19}$$

式(17)、(18)和(19)即散射振幅、微分截面和总截面用各分波的相移 δ_l 来表达的普遍公式.

把相移 $\delta_l(l=0,1,2,\cdots)$ 作为参数，用式(18)去拟合观测得出的角分布曲线 $\sigma(\theta)$(用最小二乘法)，即相移分析. 这样得出的相移是研究相互作用的不可缺少的资料. 在理论上，如相互作用 $V(r)$ 已给出，则可求解 l 分波的径向方程(7)，并要 R_l 满足边条件(14)，从而计算出 δ_l.

讨论：

1. 相移 δ_l 的正负号

由于 $V(r)$ 的存在，l 分波的径向波函数的渐近行为改变如下：

$$\sin(kr - l\pi/2) \to \sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)$$

即产生一个相移 δ_l. 显然，若 $V(r)=0$，则 $\delta_l = 0$. 若 $V(r)>0$(斥力)，粒子将被往外推，即径向波函数往外推移，这相当于 $\delta_l < 0$. 反之，若 $V(r)<0$(引力)，则 $\delta_l > 0$. 概括起来，

$$\delta_l = \begin{cases} + & \text{(引力)}, \\ - & \text{(斥力)}. \end{cases} \tag{20}$$

2. 要考虑多少分波？

一般说来，l 愈大的分波所描述的粒子，离开散射中心的平均距离就愈大，因而受到作用力的影响就愈小，即 $|\delta_l|$ 愈小. 我们可以用半经典的图象来大致估计一下需要考虑多少分波. 如图 12.4，设相互作用的力程为 a，入射粒子的速度为 v，碰撞距为 b，因此角动量 $\sim l\hbar \sim \mu v b$. 能受到作用力

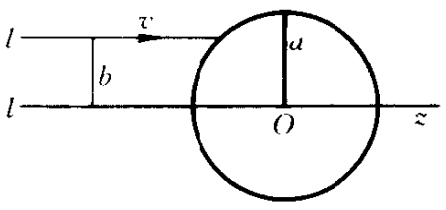


图 12.4

影响的粒子的 $b < a$，即 $l_{\max}\hbar < \mu v a$，

$$l_{\max} < \frac{\mu v a}{\hbar} = \frac{a}{\lambda}, \tag{21}$$

λ 是入射粒子的 de Broglie 波长. 例如对于核子，

$$\lambda = \frac{\hbar}{p} = \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu E}} \approx \frac{4.5}{\sqrt{E}} 10^{-15}\mathrm{m}, \tag{22}$$

式中 E 用 MeV 为单位. 核子相互作用的力程 $a \sim 10^{-15}$m，因此，当 $E \sim 20$ MeV，只需考虑 $l = 0$ 和 1 的分波(即 s 波和 p 波)就可以了. 能量愈高，λ 愈短，要考虑的分波就愈多. 对于很低能量的情况，只需考虑 s 波($l = 0$)，此时角分布是球对称的(各向同性)，σ 与 θ 无关.

3. 光学定理

按式(17)，

$$\mathrm{Im}f(\theta) = \frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l \mathrm{P}_l(\cos\theta),$$

利用 $\mathrm{P}_l(1) = 1$，得

$$\mathrm{Im}f(0) = \frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l,$$

与式(19)比较，得

$$\sigma_t = \frac{4\pi}{k}\mathrm{Im}f(0), \tag{23}$$

此即光学定理(optical theorem). 它给出向前散射振幅 $f(0)$ 与总截面的关系. 此定理还可以更普遍地证明，包括有非弹性散射的情况，此定理仍成立.

例 考虑低能粒子对球方势阱的散射

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r < a; \\ 0, & r > a, \end{cases} \tag{24}$$

只考虑 s 波. 令径向波函数 $R_0(r) = u(r)/r$，则径向方程(7)化为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}u + k_1^2 u = 0 \quad (r < a), \tag{25}$$

其中

$$k_1^2 = k^2 + k_0^2, \quad k^2 = 2\mu E/\hbar^2, \quad k_0^2 = 2\mu V_0/\hbar^2,$$

要求解满足(见 6.1.2 节),

$$u(0) = 0. \tag{26}$$

不难看出,解应表成

$$u(r) = \sin k_1 r, \tag{27}$$

在 $r > a$ 区域中

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

解答可表为

$$u(r) = A\sin(kr + \delta_0). \tag{28}$$

利用 $r = a$ 处波函数及其微商连续(或 $\ln u$ 连续)条件,可得

$$\frac{1}{k}\tan(ka + \delta_0) = \frac{1}{k_1}\tan k_1 a, \tag{29}$$

即

$$\frac{1}{k}\,\frac{\tan ka + \tan\delta_0}{1 - \tan ka\tan\delta_0} = \frac{1}{k_1}\tan k_1 a.$$

解出,得

$$\begin{aligned}
\tan\delta_0 &= \frac{k\tan k_1 a - k_1\tan ka}{k_1 + k\tan ka\tan k_1 a} \\
&\approx \frac{ka\left(\dfrac{\tan k_1 a}{k_1 a} - 1\right)}{1 + \dfrac{k^2 a^2}{k_1 a}\tan k_1 a} \quad (\text{利用了 } ka \ll 1, \tan ka \approx ka) \\
&\approx ka\left(\frac{\tan k_0 a}{k_0 a} - 1\right) \quad (\text{利用了 } k \ll k_1 \approx k_0),
\end{aligned} \tag{30}$$

因此总截面

$$\sigma_t = \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\delta_0 = \frac{4\pi}{k^2}\tan^2\delta_0 \approx 4\pi a^2\left(\frac{\tan k_0 a}{k_0 a} - 1\right)^2. \tag{31}$$

如球方势阱换为球方势垒

$$V(r) = \begin{cases} V_0, & r < a \quad (V_0 > 0); \\ 0, & r > a, \end{cases} \tag{32}$$

则只需把上面公式中的 $k_0 \to \mathrm{i}\kappa_0$，$\kappa_0 = \sqrt{2\mu V_0}/\hbar$. 利用 $\tan\mathrm{i}\kappa_0 = \mathrm{i}\tanh\kappa_0$，注意 $k \ll \kappa_0$，则式(30) 化为

$$\tan\delta_0 \approx ka\left(\frac{\tanh\kappa_0 a}{\kappa_0 a} - 1\right), \tag{33}$$

而式(31) 化为

$$\sigma_t = 4\pi a^2\left(\frac{\tanh\kappa_0 a}{\kappa_0 a} - 1\right)^2. \tag{34}$$

对于刚球，$(V_0 \to \infty, \kappa_0 \to \infty)$，则

$$\sigma_t = 4\pi a^2, \tag{35}$$

正好是刚球的表面积. 在物理上可如下理解：在低能极限下($k \to 0$，波长 $\to \infty$)，入射波可以发生衍射，s 波是各向同性的，因此刚球表面各处都对散射有同等的贡献.

12.3 Lippman-Schwinger 方程，Born 近似

12.3.1 Lippman-Schwinger 方程

在 12.1 节已提到，动量为 $\hbar\boldsymbol{k}$ ($E = \hbar^2k^2/2\mu$) 的入射粒子对势场 $V(\boldsymbol{r})$ 的散射，归结为求解 Schrödinger 方程

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\boldsymbol{r}) = \frac{2\mu}{\hbar^2}V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}), \tag{1}$$

$\psi(\boldsymbol{r})$ 满足下列边条件

$$\psi(\boldsymbol{r}) \xrightarrow{r\to\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} + f(\theta,\varphi)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}. \tag{2}$$

定义 Green 函数 $G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$，它满足

$$(\nabla^2 + k^2)G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \tag{3}$$

容易证明

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \frac{2\mu}{\hbar^2}\int \mathrm{d}^3r' G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r}')\psi(\boldsymbol{r}') \tag{4}$$

是满足方程(1)的一个解,因为利用(3),有

$$(\nabla^2+k^2)\psi(\boldsymbol{r})=\frac{2\mu}{\hbar^2}\int \mathrm{d}^3r'(\nabla^2+k^2)G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r}')\psi(\boldsymbol{r}')$$

$$=\frac{2\mu}{\hbar^2}V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}),$$

方程(1)的解可以表成

$$\psi(\boldsymbol{r})=\psi^{(0)}(\boldsymbol{r})+\frac{2\mu}{\hbar^2}\int \mathrm{d}^3r'G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r}')\psi(\boldsymbol{r}') \tag{5}$$

式中 $\psi^{(0)}(\boldsymbol{r})$ 是满足齐次方程的任何一个解,

$$(\nabla^2+k^2)\psi^{(0)}(\boldsymbol{r})=0, \tag{6}$$

这种不确定性可由入射波的边条件来定.对于力程为有限的势场,如假设入射波 $\psi_i(\boldsymbol{r})=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$(入射粒子具有动量$\hbar\boldsymbol{k}$),则散射问题归结为求解下列积分方程

$$\psi(\boldsymbol{r})=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\int \mathrm{d}^3r'G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r}')\psi(\boldsymbol{r}') \tag{7}$$

$$=\psi_i(\boldsymbol{r})+\psi_{\mathrm{sc}}(\boldsymbol{r}),$$

式(7)即 Lippman-Schwinger 方程,它是一个积分方程.为确定式(7)中的 Green 函数,要利用散射波边条件

$$\psi_{\mathrm{sc}}(\boldsymbol{r})=\frac{2\mu}{\hbar^2}\int \mathrm{d}^3r'G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r}')\psi(\boldsymbol{r}')$$

$$\xrightarrow{r\to\infty} f(\theta,\varphi)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}. \tag{8}$$

下面来求解 Green 函数.根据方程(3)的空间平移不变,$G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 应表成 $G(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ 形式.作 Fourier 变换

$$G(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')=\int \mathrm{d}^3q\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}\tilde{G}(\boldsymbol{q}), \tag{9}$$

代入方程(3),利用 $\nabla^2\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}=-q^2\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}$,以及

$$\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')=\frac{1}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3q\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}$$

可求得

$$(-q^2+k^2)\tilde{G}(\boldsymbol{q})=\frac{1}{(2\pi)^3},$$

即

$$\tilde{G}(\boldsymbol{q})=-\frac{1}{(2\pi)^3}\frac{1}{(q^2-k^2)}. \tag{10}$$

因此

$$G(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')=-\frac{1}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3q\,\frac{1}{q^2-k^2}\cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}, \tag{11}$$

令 $\boldsymbol{R}=\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'$,则

$$\begin{aligned} G(\boldsymbol{R}) &= -\frac{1}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3q\,\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}}}{q^2-k^2} \\ &= -\frac{1}{(2\pi)^3}\int_0^{\infty} q^2\mathrm{d}q\int_0^{\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\,\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}qR\cos\theta}}{q^2-k^2} \\ &= -\frac{1}{(2\pi)^2}\frac{1}{\mathrm{i}R}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}q\,\frac{q\mathrm{e}^{\mathrm{i}qR}}{q^2-k^2}, \end{aligned} \tag{12}$$

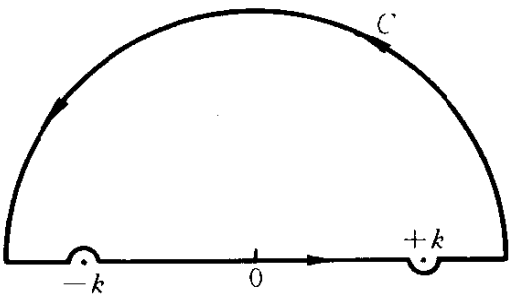


图 12.5

$q=\pm k$ 是被积函数的一级极点,可以用残数(residue)定理计算出积分. 积分值与积分回路(contour)的选取有关,这相当于选取不同的散射波边条件. 物理上感兴趣的是要求给出往外出射波. 这就要求 q 空间的回路选取如图 12.5 所示. 这样,可求得

$$G(\boldsymbol{R})=-\frac{1}{4\pi R}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kR},$$

即

$$G(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')=-\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{4\pi|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}, \tag{13}$$

代入式(7),得

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}V(\boldsymbol{r}')\psi(\boldsymbol{r}'), \tag{14}$$

此即方程(1)的解,并满足边条件(2). 由于积分号内含有待求的未知函数 $\psi(\boldsymbol{r})$,具体计算时,往往只能采取逐级近似法求解.

12.3.2 Born 近似

如把入射粒子与靶子相互作用 V 看成微扰,则作为一级近似解,式(14)右边的微扰项中的 $\psi(\boldsymbol{r}')$ 可以用零级近似解 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}$ 代替,即

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}V(\boldsymbol{r}')\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}, \tag{15}$$

此即势散射问题的 Born 一级近似解.

下面将根据式(15)在 $r\to\infty$ 处的渐近行为,与式(2)比较,以求出散射振幅的一级近似解. 假设 $V(\boldsymbol{r}')$ 具有有限力程,则式(15)中的积分实际上只局限于空间一个有限区域. 因此,当 $\boldsymbol{r}\to\infty$ 时,

$$|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'| = (r^2 - 2\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}' + r'^2)^{1/2} \simeq r(1 - \boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}'/r^2).$$

式(15)的被积函数中的分母 $|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|$ 是一个光滑的缓变化函数,当 $r\to\infty$ 时,可以用 r 代替. 但分子是随 $\boldsymbol{r}'$ 迅速振荡的函数,所以

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}k|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \simeq \mathrm{e}^{\mathrm{i}kr(1-\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}'/r^2)} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kr-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\mathrm{f}\cdot\boldsymbol{r}'}. \tag{16}$$

式中 $\boldsymbol{k}_\mathrm{f} = k\boldsymbol{r}/r$,$\hbar\boldsymbol{k}_\mathrm{f}$ 是出射粒子的动量. 对于弹性散射,$|\boldsymbol{k}_\mathrm{f}| = |\boldsymbol{k}| = k$. 这样,由式(15)与(16)可得出

$$\psi_\mathrm{sc}(\boldsymbol{r}) \xrightarrow{r\to\infty} -\frac{\mu\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{2\pi\hbar^2 r}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_\mathrm{f}-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}'}V(\boldsymbol{r}'). \tag{17}$$

与式(2)比较,得

$$f(\theta,\varphi) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}'}V(\boldsymbol{r}'), \tag{18}$$

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k}_\mathrm{f} - \boldsymbol{k}, \tag{19}$$

$\hbar\boldsymbol{q}$ 是散射过程中粒子的动量转移(图 12.6). 可以看出 $q = 2k\sin\theta/2$,θ 是散射角.

由式(18)可以看出，除一个常数因子外，散射振幅 f 即相互作用 $V(\boldsymbol{r})$ 的 Fourier 变换. 若 V 为中心势，则 f 与 φ 角无关. 此时，计算式(18)的积分，可选择 $\boldsymbol{q}$ 方向为 z' 轴方向，采用球坐标系，可得出

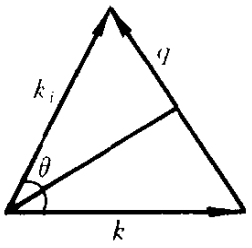


图 12.6

$$f(\theta) = -\frac{2\mu}{\hbar^2 q}\int_0^\infty r' V(r')\sin qr'\,\mathrm{d}r',$$

$$q = 2k\sin\theta/2, \tag{20}$$

而散射截面为

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 = \frac{4\mu^2}{\hbar^4 q^2}\left|\int_0^\infty r' V(r')\sin qr'\,\mathrm{d}r'\right|^2. \tag{21}$$

可以看出，q 愈大，则 $\sigma(\theta)$ 愈小，而且对于高速入射粒子(k 很大)，$\sigma(\theta)$ 主要集中在小角度范围内.

关于 Born 近似适用的范围，可参阅曾谨言《量子力学》(卷 I，科学出版社，1997，11.4.2 节). 一般说来，Born 近似较适用于高能粒子散射，而分波法较适用于低能粒子散射，因为此时只需考虑 l 较小的那些分波. 可以证明，如果 Born 近似在低能区适用，则在高能区也适用. 但反之不一定成立.

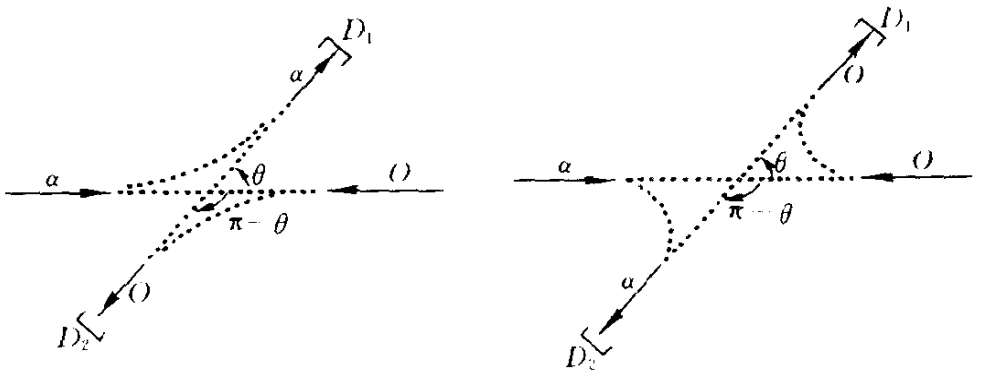
12.4 全同粒子的散射

全同粒子相碰撞，由于波函数的交换对称性，将出现一些很有趣的特征. 这完全是一种量子效应. 为了比较，先讨论无自旋的不同粒子的碰撞，然后讨论无自旋的两个全同粒子的碰撞，最后讨论自旋为 $\hbar/2$ 的全同粒子的碰撞.

1. α 粒子与氧原子核的碰撞

α 粒子($^4_2\mathrm{He}$)与氧原子核($^{16}_8\mathrm{O}$)的基态自旋都是 0. 考虑 α-O 碰撞.

图 12.7 是质心系中的图象. D_1 与 D_2 是两个探测器. 图



(a) (b)

图 12.7

12.7(a) 表示在 θ 方向 D_1 测得一个 α 粒子，而在 $(\pi-\theta)$ 方向 D_2 测得一个 O 核. 图 12.7(b) 则正好 α 与 O 核交换了一下. 设在 θ 方向测得 α 粒子的散射振幅为 $f(\theta)$，微分截面为 $|f(\theta)|^2$. 按图 12.7(b)，O 核在 θ 方向的散射振幅与 α 粒子在 $(\pi-\theta)$ 方向的散射振幅 $f(\pi-\theta)$ 相同，截面为 $|f(\pi-\theta)|^2$. 因此，在 θ 方向测得粒子（不论是 α，还是 O 核）的微分截面为

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2. \tag{1}$$

2. α-α 碰撞

对于两个 α 粒子的碰撞，考虑到波函数的交换对称性，在质心系中，入射波表为

$$\psi_i = e^{ikz} + e^{-ikz}, \tag{2}$$

$z = z_1 - z_2$ 是两个 α 粒子相对坐标的 z 分量. 经散射后，$\psi_i \to \psi_i + \psi_{sc}$，散射波 ψ_{sc} 对于两个 α 粒子交换也应是对称的. 当两个粒子交换时，$\boldsymbol{r}_1 \leftrightarrow \boldsymbol{r}_2$，相当于 $\boldsymbol{r} \to -\boldsymbol{r}$，即 $r \to r$，$\theta \to \pi - \theta$. 因此

$$\psi_{sc} \xrightarrow{r\to\infty} [f(\theta) + f(\pi-\theta)]\frac{e^{ikr}}{r}, \tag{3}$$

即散射振幅为 $f(\theta) + f(\pi-\theta)$. 因此微分截面为

$$\sigma(\theta) = |f(\theta) + f(\pi-\theta)|^2$$

$$= |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 + f^*(\theta)f(\pi-\theta) + f(\theta)f^*(\pi-\theta), \tag{4}$$

最后两项是干涉项，是全同粒子波函数的交换对称性带来的. 由于干涉项的存在，全同粒子散射的角分布有下列特点：在质心系中全同粒子散射截面对于 $\theta = \pi/2$ 角总是对称的. 因为

$$\sigma(\pi/2-\gamma) = |f(\pi/2-\gamma) + f(\pi/2-\gamma)|^2 = \sigma(\pi/2+\gamma). \tag{5}$$

3. e-e 碰撞

电子具有自旋 $\hbar/2$. 对于两个电子交换，波函数应反对称. 两个电子组成的体系，自旋态有单态($S=0$)和三重态($S=1$). 前者相应的空间波函数对于交换空间坐标应要求是对称的，因此散射振幅为 $f(\theta)+f(\pi-\theta)$. 对于后者，则为 $f(\theta)-f(\pi-\theta)$. 所以微分截面为

$$\begin{cases}\sigma_0(\theta) = |f(\theta)+f(\pi-\theta)|^2, & \text{对于 } S=0 \text{ 态;}\\ \sigma_1(\theta) = |f(\theta)-f(\pi-\theta)|^2, & \text{对于 } S=1 \text{ 态.}\end{cases} \tag{6}$$

设入射电子束与靶电子均未极化，即自旋取向是无规分布. 统计说来，有 1/4 几率处于单态($S=0$)，3/4 几率处于三重态. 因此，微分截面为

$$\begin{aligned}\sigma(\theta) &= \frac{1}{4}\sigma_0(\theta) + \frac{3}{4}\sigma_1(\theta)\\ &= \frac{1}{4}|f(\theta)+f(\pi-\theta)|^2 + \frac{3}{4}|f(\theta)-f(\pi-\theta)|^2\\ &= |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 - \frac{1}{2}[f^*(\theta)f(\pi-\theta) + f(\theta)f^*(\pi-\theta)],\end{aligned} \tag{7}$$

最后两项是干涉项. 可以看出，它既不同于不同粒子的散射截面(见式(1))，也不同于全同无自旋粒子的散射截面(见式(4)). 但同样可以证明，在质心系中散射截面对 $\theta=\pi/2$ 角也是对称的.

习　　题

1. 对低能粒子散射，设只考虑 s 波和 p 波，写出散射截面的一

般形式.

答：$\sigma(\theta)/\lambda^2 = A_0 + A_1\cos\theta + A_2\cos^2\theta, A_0 = \sin^2\delta_0, A_1 = 6\sin\delta_0\sin\delta_1\cos(\delta_0 - \delta_1), A_2 = 9\sin^2\delta_1$.

2. 用 Born 近似法计算如下势散射的微分截面：

(a) $V(r) = \begin{cases} -V_0, & r < a; \\ 0, & r > a. \end{cases}$

答：$\sigma(\theta) = \dfrac{4\mu^2V_0^2}{\hbar^4q^6}(\sin qa - qa\cos qa)^2, q = 2k\sin\theta/2$.

(b) $V(r) = V_0e^{-\alpha r^2}$.

答：$\sigma(\theta) = \dfrac{\pi\mu^2V_0^2}{4\alpha^3\hbar^4}e^{-q^2/2\alpha}$.

(c) $V(r) = \kappa e^{-\alpha r}/r$.

答：$\sigma(\theta) = \dfrac{4\mu^2\kappa^2}{\hbar^4}(\alpha^2 + q^2)^{-2}$.

(d) $V(r) = \gamma\delta(r)$.

答：$\sigma(\theta) = \mu^2\gamma^2/4\pi^2\hbar^4$，各向同性.

3. 计算低能粒子散射截面(只考虑 s 波). 设粒子自旋为 1/2，相互作用为

$$V(r) = \begin{cases} V_0\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2, & r \leqslant a; \\ 0, & r > a, \end{cases}$$

$V_0 > 0$. 入射粒子和靶粒子均未极化.

提示：计及粒子的全同性，对于 s 态($l = 0$，空间波函数对称)，两粒子自旋之和必为 $S = 0$(单态). 所以

$$V(r) = \begin{cases} -3V_0, & r \leqslant a; \\ 0, & r > a. \end{cases}$$

数 学 附 录

A1 波 包

A1.1 波包的 Fourier 分析

具有一定波长 λ 的平面波可以表为

$$\psi_k(x) = e^{ikx}, \quad k = 2\pi/\lambda(\text{波数}), \tag{1}$$

其波幅(或强度)在空间各点都相同. 严格的平面波是不存在的. 实际问题中碰到的都是波包,它们的强度只在空间有限区域中不为 0. 波包可以看成各种波数(长)的平面波的叠加,

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(k)e^{ikx}dk, \tag{2}$$

此即 $\psi(x)$ 的 Fourier 展开,$\varphi(k)$ 称为 $\psi(x)$ 的 Fourier 变换,由上式之逆确定

$$\varphi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\psi(x)e^{-ikx}dx, \tag{3}$$

$\varphi(k)$ 表示波包 $\psi(x)$ 中所含波数为 k 的平面波的波幅,$|\varphi(k)|^2$ 则代表此分波的成分(强度). 例如 Gauss 波包

$$\psi(x) = e^{-\alpha^2x^2/2} \tag{4}$$

的 Fourier 变换为

$$\varphi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2-ikx}dx = \frac{1}{\alpha}e^{-k^2/2\alpha^2}, \tag{5}$$

$|\psi(x)|^2$ 和 $|\varphi(k)|^2$ 的形状如图 A.1 所示. 可以看出,$|\psi(x)|^2$ 主要集中在 $|x| < \alpha^{-1}$ 区域中,即 $\Delta x \sim \alpha^{-1}$,而 $|\varphi(k)|^2$ 主要集中在 $|k| < \alpha$ 范围中,$\Delta k \sim \alpha$. 所以

$$\Delta x \cdot \Delta k \sim 1, \tag{6}$$

此关系式不限于 Gauss 波包，对于任何波包都适用.

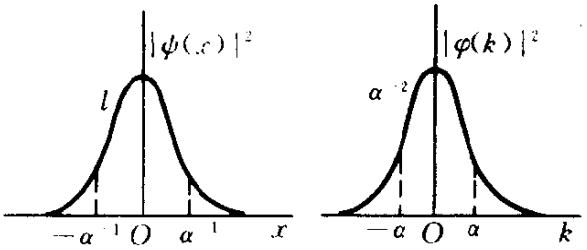


图 A.1

与上类似，对于时间的函数 $f(t)$ 也可作 Fourier 展开，

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega)e^{i\omega t}d\omega, \tag{7}$$

$$g(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{-i\omega t}dt, \tag{8}$$

ω 为角频率($\omega = 2\pi\nu$，ν 为频率). $|f(t)|^2$ 的宽度 Δt 与 $|g(\omega)|^2$ 的宽度 $\Delta\omega$ 满足下列关系式

$$\Delta t \cdot \Delta\omega \sim 1. \tag{9}$$

A1.2 波包的运动和扩散，相速与群速

对于平面单色波

$$\psi_k(x,t) = e^{i(kx-\omega t)}, \tag{10}$$

等相面是一个运动的平面，由下列方程给出

$$kx - \omega t = 常数, \tag{11}$$

其移动速度即相速 u，由上式可看出

$$u = \omega/k. \tag{12}$$

现在来考虑波包，

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(k)e^{i(kx-\omega t)}dk, \tag{13}$$

$\omega(k)$ 是波数(长) 的函数. 对于真空中的电磁波

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda = c|k|. \tag{14}$$

对于色散介质中传播的电磁波

$$\omega = 2\pi c/\lambda n(\lambda), \tag{15}$$

$n(\lambda)$ 为介质的折射率. 对于 de Broglie 波(非相对论粒子)

$$\omega = \hbar k^2/2m. \tag{16}$$

先考虑真空中的电磁波,

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(k)e^{ik(x-ct)}dk, \tag{17}$$

在 $t = 0$ 时刻,波包中心在 $x = 0$ 点. 在 t 时刻,波包中心移到 $x_c = ct$ 处. 波包中心的运动速度为 c,即群速度,它与相速度同. 波包中心虽然在运动,但波包形状不变.

现在来考虑色散介质中的电磁波

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(k)e^{i[kx-\omega(k)t]}dk, \tag{18}$$

波包中心在相位 $\theta = kx - \omega(k)t$ 取极值处(在这点的邻域,不同波数的分波相干叠加的结果是加强最厉害,而不是相消). 此极点位置由 $\partial\theta/\partial k = 0$ 决定,即

$$x - \left(\frac{d\omega}{dk}\right)t = 0, \tag{19}$$

所以波包中心位置 x_c 位于 $x_c = (d\omega/dk)t$,它运动的速度即群速度

$$v_g = \frac{dx_c}{dt} = \frac{d\omega}{dk}. \tag{20}$$

下面研究波包形状的变化,这依赖于 $\omega(k)$ 的函数关系. 设 $\varphi(k)$ 是一个颇窄的波包,波数集中在 k_0 附近一个小范围中. 在 $k\sim k_0$ 附近对 $\omega(k)$ 作 Taylor 展开,

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

$$\simeq \omega(k_0) + v_g(k - k_0) + \frac{1}{2}\beta(k - k_0)^2, \tag{21}$$

式中 $\beta = (\mathrm{d}^2\omega/\mathrm{d}k^2)_{k_0}$. 代入式(18),得

$$\begin{aligned}\psi(x,t) &= \frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_0 t}}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}k\varphi(k)\\ &\quad\times\exp\left\{\mathrm{i}\left[kx - v_g(k-k_0)t - \frac{1}{2}\beta(k-k_0)^2 t\right]\right\}\\ &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_0x-\omega_0t)}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\xi\varphi(\xi+k_0)\\ &\quad\times\exp\left\{\mathrm{i}\left[\xi(x - v_g t) - \frac{1}{2}\beta\xi^2 t\right]\right\},\end{aligned} \tag{22}$$

式中 $\xi = k - k_0$. 对于 Gauss 波包,$\varphi(k) = \mathrm{e}^{-k^2/2\alpha^2}$,$k_0 = 0$,则得

$$\begin{aligned}\psi(x,t) &= \frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_0 t}}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}k\exp\left\{\mathrm{i}k(x - v_g t) - \frac{k^2}{2}(\mathrm{i}\beta t - 1/\alpha^2)\right\}\\ &= \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_0 t}\frac{\alpha}{\sqrt{1+\mathrm{i}\beta\alpha^2 t}}\exp\left\{-\frac{(x - v_g t)^2\alpha^2}{2(1+\mathrm{i}\beta\alpha^2 t)}\right\}.\end{aligned} \tag{23}$$

强度分布为

$$|\psi(x,t)|^2 = \frac{\alpha^2}{\sqrt{1+\beta^2\alpha^4 t^2}}\cdot\exp\left[-\frac{\alpha^2(x - v_g t)^2}{1+\beta^2\alpha^4 t^2}\right], \tag{24}$$

波包宽度为

$$\Delta x \approx \frac{1}{\alpha}\sqrt{1+\beta^2\alpha^4 t^2}. \tag{25}$$

令 $t = 0$ 时刻波包宽度为 $\Delta x_0 = \alpha^{-1}$,则

$$\Delta x(t) = \Delta x_0\sqrt{1+\beta^2 t^2/(\Delta x_0)^4}. \tag{26}$$

如 $\beta \neq 0$,则当 $t \to \infty$ 时,$\Delta x \to \infty$,波包将无限扩散开去,弥散到全空间. β 愈大,Δx_0 愈小的波包,扩散愈快.

A2 δ 函数

A2.1 δ 函数定义

$$\delta(x)=\begin{cases}\infty, & x=0;\\ 0, & x\neq 0,\end{cases} \tag{1}$$

$$\int_{-\epsilon}^{+\epsilon}\delta(x)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{+\infty}\delta(x)\mathrm{d}x=1 \quad (\epsilon>0),$$

数学性质上 δ 函数是很奇异的. 没有一个平常的函数具有此奇异性. 严格说来，它不是传统数学中的函数，它只是一种分布(distribution). 在物理上是一种理想的点模型. 如果在数学上不过分追求严格，δ 函数可以当作某种非奇异函数的极限来处理.

例

$$\lim_{\sigma\to 0}\frac{1}{\sqrt{\pi\sigma}}\mathrm{e}^{-x^2/\sigma}=\lim_{\alpha\to\infty}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\mathrm{e}^{-\alpha x^2}=\delta(x), \tag{2}$$

$$\lim_{\alpha\to\infty}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi/4}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\alpha x^2}=\delta(x), \tag{3}$$

$$\lim_{\alpha\to\infty}\frac{\sin\alpha x}{\pi x}=\delta(x), \tag{4}$$

$$\lim_{\alpha\to\infty}\frac{1}{2\pi}\int_{-\alpha}^{+\alpha}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\mathrm{d}k=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\mathrm{d}k=\delta(x), \tag{5}$$

$$\lim_{\alpha\to\infty}\frac{\sin^2\alpha x}{\pi\alpha x^2}=\delta(x), \tag{6}$$

$$\lim_{\epsilon\to 0}\frac{1}{2\epsilon}\mathrm{e}^{-|x|/\epsilon}=\delta(x), \tag{7}$$

$$\lim_{\epsilon\to 0}\frac{\epsilon}{x^2+\epsilon^2}=\pi\delta(x). \tag{8}$$

δ 函数还可用阶梯函数的微商来表示. 设

$$\theta(x)=\begin{cases}1, & x>0;\\ 0, & x<0,\end{cases} \tag{9}$$

则

$$\theta'(x) = \delta(x). \tag{10}$$

δ 函数还常如下定义，设 $f(x)$ 是任意连续函数，则

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(x)\mathrm{d}x = f(0). \tag{11}$$

A2.2 δ 函数的一些简单性质

$$\text{(a) } \delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x); \tag{12}$$

$$\text{(b) } \delta(-x) = \delta(x); \tag{13}$$

$$\text{(c) } \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(x-a)\mathrm{d}x = f(a); \tag{14}$$

$$\text{(d) } \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-a)\delta(x-b)\mathrm{d}x = \delta(a-b); \tag{15}$$

$$\text{(e) } x\delta(x) = 0. \tag{16}$$

设方程 $\varphi(x) = 0$ 只有单根，分别记为 $x_i(i = 1,2,3,\cdots)$，即 $\varphi(x_i) = 0$，但 $\varphi'(x_i) \neq 0$，则

$$\delta[\varphi(x)] = \sum_i \frac{\delta(x-x_i)}{|\varphi'(x_i)|} = \sum_i \frac{\delta(x-x_i)}{|\varphi'(x)|}. \tag{17}$$

特例：

$$\delta[(x-a)(x-b)] = \frac{1}{|a-b|}[\delta(x-a) + \delta(x-b)], \ (a \neq b), \tag{18}$$

$$\delta(x^2-a^2) = \frac{1}{2|a|}[\delta(x-a) + \delta(x+a)] = \frac{1}{2|x|}[\delta(x-a) + \delta(x+a)], \tag{19}$$

$$2|x|\delta(x^2-a^2) = \delta(x-a) + \delta(x+a), \tag{20}$$

$$|x|\delta(x^2) = \delta(x). \tag{21}$$

涉及 δ 函数的“微商”的积分. 设 $f(x)$ 微商连续(或分段连续)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial x'}\delta(x'-x)\circ f(x')\mathrm{d}x' = -f'(x). \tag{22}$$

类似，如$\frac{d^n}{dx^n}f(x)$连续，则

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\frac{\partial^n}{\partial x'^n}\delta(x'-x)\right]\cdot f(x')dx' = (-)^n\frac{d^n}{dx^n}f(x). \quad (23)$$

δ函数可以用任何一组正交归一完备函数组$\psi_n(x)$来构成

$$\delta(x-x') = \sum_n \psi_n^*(x')\psi_n(x). \quad (24)$$

例

$$\delta(\varphi-\varphi') = \frac{1}{2\pi}\sum_{m=-\infty}^{+\infty} e^{-im(\varphi-\varphi')}, \quad (25)$$

$$\delta(\xi-\xi') = \sum_{l=0}^{\infty}\frac{2l+1}{2}P_l(\xi')P_l(\xi), \quad (26)$$

或

$$\delta(\cos\theta-\cos\theta') = \sum_{l=0}^{\infty}\frac{2l+1}{2}P_l(\cos\theta')P_l(\cos\theta).$$

令$\theta'=0$，利用$P_l(1)=1$，得

$$2\delta(1-\cos\theta) = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta), \quad (27)$$

$$\delta(x-x') = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{\pi}\,2^n\cdot n!}e^{-\frac{1}{2}(x^2+x'^2)}H_n(x')H_n(x), \quad (28)$$

$H_n(x)$是Hermite多项式.

A3 Hermite多项式

Hermite方程为

$$u''-2zu'+(\lambda-1)u=0, \quad (1)$$

除无穷远点外，方程无奇点. 采用级数解法，在$|z|<\infty$范围中，令

$$u(z) = \sum_{k=0}^{\infty}c_k z^k, \quad (2)$$

代入式(1)，比较同幂项的系数，可得出c_k之间的递推关系，

$$c_{k+2}=\frac{2k-(\lambda-1)}{(k+2)(k+1)}c_k,\quad k=0,1,2,\cdots. \tag{3}$$

因此，所有偶次项的系数都可用 c_0 来表示，所有奇次项系数都可用 c_1 来表示. 把 c_0 与 c_1 作为两个任意常数，从而求得方程(1)的两个线性无关的解

$$\begin{aligned} u_1(z)&=c_0+c_2z^2+c_4z^4+\cdots,\\ u_2(z)&=c_1z+c_3z^3+c_5z^5+\cdots, \end{aligned} \tag{4}$$

当 z 取有限值时，它们都收敛. 下面讨论解在 $z\to\infty$ 时的渐近行为. 由式(3)可知，当 $k\to\infty$ 时，$c_{k+2}/c_k\sim 2/k$. 对于 $k=2m$(偶)，$c_{2m+2}/c_{2m}\sim 1/m$. 它与 e^{z^2} 的 Taylor 展开

$$e^{z^2}=\sum_{m=0}^{\infty}\frac{z^{2m}}{m!}$$

的相邻项的系数之比相同. 因此

$$\text{当 } |z|\to\infty \text{ 时},\quad u_1(z)\sim e^{z^2}. \tag{5}$$

类似可证明

$$\text{当 } |z|\to\infty \text{ 时},\quad u_2(z)\sim ze^{z^2}. \tag{6}$$

这样的无穷级数解代入谐振子的波函数(见 3.5 节式(9))$\psi\sim e^{-\xi^2/2}u(\xi)$，不满足无穷远处的边条件(波函数是发散的). 为要得到物理上可接受的解，必须要求 u_1 和 u_2 两个无穷级数解中至少有一个中断为多项式.

由式(3)可看出，当

$$\lambda-1=2n,\quad n=0,1,2,\cdots \tag{7}$$

时，级数将中断为一个多项式($c_{n+2}=c_{n+4}=c_{n+6}=\cdots=0$). 当 n 为偶时，u_1 中断为多项式(u_2 仍为无穷级数). 当 n 为奇时，u_2 中断为多项式(u_1 仍为无穷级数). 但无论 n 为奇或偶，只要式(7)成立，我们就找到了一个多项式解(另一解为无穷级数). 习惯上规定多项式的最高次项系数为 $c_n=2^n$. 利用式(3)，可依次求出各项的系数，得

$$H_n(z) = (2z)^n - n(n-1)(2z)^{n-2} + \cdots + (-)^{\left[\frac{n}{2}\right]} \frac{n!}{\left[\frac{n}{2}\right]!}(2z)^{n-2\left[\frac{n}{2}\right]}, \tag{8}$$

式中

$$\left[\frac{n}{2}\right] = \begin{cases} n/2, & n \text{ 偶;} \\ (n-1)/2, & n \text{ 奇,} \end{cases}$$

此即 Hermite 多项式.

可以证明,Hermite 多项式的生成函数为①

$$e^{-s^2+2zs} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(z)}{n!} s^n \tag{9}$$

由此可以证明 Hermite 多项式的正交归一性

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_m(z) H_n(z) e^{-z^2} dz = \sqrt{\pi}\, 2^n \cdot n! \delta_{mn} \tag{10}$$

以及递推关系

$$H_{n+1}(z) - 2zH_n(z) + 2nH_{n-1}(z) = 0, \tag{11}$$

$$H_n'(z) = 2nH_{n-1}(z). \tag{12}$$

A4 Legendre 多项式与球谐函数

采用球坐标,轨道角动量(l^2, l_z)的共同本征函数的 θ 部分 $\Theta(\theta)$ 满足微分方程(4.3.2 节式(15))

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta \frac{d}{d\theta}\Theta\right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta = 0,$$

$$(0 \leqslant \theta \leqslant \pi), \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots. \tag{1}$$

令

$$x = \cos\theta, \quad |x| \leqslant 1, \quad \Theta(\theta) = y(x), \tag{2}$$

则方程(1) 化为连带(associated) Legendre 方程,

① 参阅王竹溪,郭敦仁:《特殊函数概论》,科学出版社,§ 6.13.

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left[(1-x^2)\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\right]+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-x^2}\right)y=0$$

$$(|x|\leqslant 1),\quad m=0,\pm 1,\pm 2,\cdots, \tag{3}$$

$x=\pm 1$ 为方程的正则奇点. $m=0$ 时，上式化为 Legendre 方程

$$(1-x^2)\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}y-2x\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}+\lambda y=0. \tag{4}$$

A4.1 Legendre 多项式

采用级数解法求解 Legendre 方程(4). 令

$$y=\sum_{k=0}^{\infty}c_k x^k, \tag{5}$$

代入方程(4)，比较同幂次项系数，可得出 c_k 的递推关系

$$c_{k+2}=\frac{k(k+1)-\lambda}{(k+1)(k+2)}c_k. \tag{6}$$

因此，$c_2,c_4,\cdots$ 均可用 c_0 表示出来，$c_1,c_5,\cdots$ 均可用 c_1 表示出来. c_0 与 c_1 是两个任意常数. 这样，方程(4) 的两个线性无关解可表为

$$\begin{cases}y_1(x)=c_0+c_2x^2+c_4x^4+\cdots,\\ y_2(x)=c_1x+c_3x^3+c_5x^5+\cdots.\end{cases} \tag{7}$$

下面讨论此无穷级数解在奇点($x=\pm 1$) 邻近的行为. 由式(6) 可看出，当 $k\to\infty$ 时 $c_{k+2}/c_k\sim k/(k+2)\sim 1-2/k$. 对于 $k=2m$(偶)，$c_{k+2}/c_k\sim 1-1/m$. 这与 $\ln(1+x)+\ln(1-x)=\ln(1-x^2)$ 的 Taylor 展开的相邻项的系数之比相同. 因此，当 $|x|\to 1$ 时，$y_1(x)\to\infty$. 同理，$y_2(x)\to\infty$. 这种解不满足有界条件. 为得到物理上可以接受的解，必须要求级数解中断为多项式. 从式(6) 可看出，当

$$\lambda=l(l+1),\quad l=0,1,2,\cdots \tag{8}$$

时，$c_{l+2},c_{l+4},\cdots$ 都为 0，y_1 和 y_2 之中有一个解将中断为 l 次多项式. 当 $l=$ 偶时，y_1 为多项式(y_2 仍为无穷级数). 当 $l=$ 奇时，y_2 为多项式(y_1 仍为无穷级数). 多项式解在 $|x|\leqslant 1$ 范围中显然是有界的. 总之，当条件(8) 满足时，方程(4) 存在一个多项式解(在 $|x|$

$\leqslant 1$ 区域中有界). 通常规定多项式的最高次项 x^l 的系数为

$$c_l = (2l)!/2^l \cdot (l!)^2, \tag{9}$$

利用式(6) 和(8),可以依次求出较低次项的系数,得出的多项式称为 Legendre 多项式 $P_l(x)$,

$$P_l(x) = \sum_{k=0}^{[l/2]} \frac{(2l-2k)!}{2^l \cdot k!(l-k)!(l-2k)!} x^{l-2k}, \tag{10}$$

最低的几个 Legendre 多项式为

$$P_0(x) = 1, \quad P_1(x) = x, \quad P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1).$$

显然

$$P_l(-x) = (-)^l P_l(x). \tag{11}$$

用二项式定理及直接微商,可证明下列公式

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \frac{d^l}{dx^l}(x^2 - 1)^l \quad \text{(Rodrigues)}. \tag{12}$$

Legendre 多项式的生成函数为

$$[1 - 2xt + t^2]^{-1/2} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) t^l, \tag{13}$$

上式左边规定:$t = 0$ 时根式等于 1.

利用生成函数公式(13) 可证明 $P_l(x)$ 的正交性公式

$$\int_{-1}^{+1} P_l(x) P_{l'}(x) dx = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}, \tag{14}$$

以及 $P_l(x)$ 的递推关系

$$\begin{cases} (l+1)P_{l+1} - (2l+1)xP_l + lP_{l-1} = 0, \\ xP_l' - P_{l-1}' = lP_l, \\ P_{l+1}' = xP_l' + (l+1)P_l, \\ P_{l+1}' - P_{l-1}' = (2l+1)P_l, \\ (x^2-1)P_l' = xlP_l - lP_{l-1}, \\ (2l+1)(x^2-1)P_l' = l(l+1)(P_{l+1} - P_{l-1}). \end{cases} \tag{15}$$

A4.2 连带 Legendre 多项式

先讨论连带Legendre方程(3)在奇点$x=+1$邻域的行为. 令$z=1-x$,则式(3)化为

$$\frac{d^2y}{dz^2}+\frac{2(1-z)}{z(2-z)}\frac{dy}{dz}+\left[\frac{\lambda}{z(2-z)}-\frac{m^2}{z^2(2-z)^2}\right]y=0. \tag{16}$$

在$z\sim 0(x\sim+1)$邻域,上式化为

$$\frac{d^2y}{dz^2}+\frac{1}{z}\frac{dy}{dz}-\frac{m^2}{4z^2}y=0. \tag{17}$$

令$y=z^s$代入,得

$$s(s-1)+s-m^2/4=0, \tag{18}$$

解之,得$s=\pm|m|/2$. 但在$z\sim 0$邻域,$y\sim z^{-|m|/2}$不满足物理上的要求. 因此在$z\sim 0(x\sim+1)$邻域,我们有$y\sim z^{|m|/2}=(1-x)^{|m|/2}$.

类似可讨论$x=-1$邻域的解的行为,得$y\sim(1+x)^{|m|/2}$. 因此,可以令方程(3)的解表为

$$\begin{aligned} y(x)&=(1+x)^{|m|/2}(1-x)^{|m|/2}v(x)\\ &=(1-x^2)^{|m|/2}v(x), \end{aligned} \tag{19}$$

代入方程(3),得

$$\begin{aligned} &(1-x^2)v''-2(|m|+1)xv'\\ &\quad+[\lambda-|m|(|m|+1)]v=0. \end{aligned} \tag{20}$$

上式对x微商,得

$$\begin{aligned} &(1-x^2)v'''-2(|m|+2)xv''\\ &\quad+[\lambda-(|m|+1)(|m|+2)]v'=0, \end{aligned} \tag{21}$$

比较式(20)与(21),只不过$|m|\to|m|+1, v\to v'$. 考虑到$m=0$时,式(20)即Legendre方程(4). 因此,方程(20)的解可以用方程(4)的解对x求导$|m|$次得出. 当条件(8)满足时,方程(4)有一个物理上可接受的解,即$P_l(x)$. 因此,$v(x)$可表为

$$v(x) = \frac{\mathrm{d}^{|m|}}{\mathrm{d}x^{|m|}}\mathrm{P}_l(x), \tag{22}$$

这样就找到了连带 Legendre 方程(3)的物理上允许的解,即连带 Legendre 多项式

$$\mathrm{P}_l^{|m|}(x) = (1-x^2)^{|m|/2}\frac{\mathrm{d}^{|m|}}{\mathrm{d}x^{|m|}}\mathrm{P}_l(x). \tag{23}$$

对于 $m \geqslant 0$,

$$\mathrm{P}_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2}\frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m}\mathrm{P}_l(x), \tag{24}$$

用 Rodrigues 公式(12)代入,得

$$\mathrm{P}_l^m(x) = \frac{1}{2^l \cdot l!}(1-x^2)^{m/2}\frac{\mathrm{d}^{l+m}}{\mathrm{d}x^{l+m}}(x^2-1)^l, \tag{25}$$

上式对于 m 取负值($|m| \leqslant l$)时也有意义. 可以证明

$$\mathrm{P}_l^{-m}(x) = (-)^m\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\mathrm{P}_l^m(x), \tag{26}$$

上式无论 m 是正或负,都成立.

从连带 Legendre 方程(3)可以证明 P_l^m 的正交性公式

$$\int_{-1}^{+1}\mathrm{P}_l^m(x)\mathrm{P}_{l'}^m(x)\mathrm{d}x = \frac{(l+m)!}{(l-m)!}\frac{2}{(2l+1)}\delta_{ll'}. \tag{27}$$

A4.3 球谐函数

定义

$$\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi) = (-)^m\sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}}\mathrm{P}_l^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}, \tag{28}$$

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

称为球谐函数,是(l^2,l_z)的共同本征函数.

$$\begin{cases} l^2\mathrm{Y}_{lm} = l(l+1)\hbar^2\mathrm{Y}_{lm}, \\ l_z\mathrm{Y}_{lm} = m\hbar\mathrm{Y}_{lm}. \end{cases} \tag{29}$$

可以证明

$$\mathrm{Y}_{lm}^* = (-)^m\mathrm{Y}_{l-m}, \tag{30}$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta Y^*_{lm}(\theta,\varphi) Y_{l'm'}(\theta,\varphi) = \delta_{ll'}\delta_{mm'}. \tag{31}$$

最简单的几个球谐函数如下：

lm	$Y_{lm}(\theta,\varphi)$	$r^l Y_{lm}(\theta,\varphi)$
00	$1/\sqrt{4\pi}$	$1/\sqrt{4\pi}$
10	$\sqrt{3/4\pi}\cos\theta$	$\sqrt{3/4\pi}z$
1 ± 1	$\mp\sqrt{3/8\pi}\sin\theta e^{\pm i\varphi}$	$\mp\sqrt{3/8\pi}(x\pm iy)$
20	$\sqrt{5/16\pi}(3\cos^2\theta-1)$	$\sqrt{5/16\pi}(2z^2-x^2-y^2)$
2 ± 1	$\mp\sqrt{15/8\pi}\cos\theta\cdot\sin\theta e^{\pm i\varphi}$	$\mp\sqrt{15/8\pi}(x\pm iy)z$
2 ± 2	$\frac{1}{2}\sqrt{15/8\pi}\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$	$\frac{1}{2}\sqrt{15/8\pi}(x\pm iy)^2$

下列公式对于计算电偶极算符 $\boldsymbol{D}=-e\boldsymbol{r}$ 的矩阵元是有用的.

$$\begin{cases} \dfrac{z}{r}Y_{lm} = \cos\theta Y_{lm} = a_{lm}Y_{l+1,m} + a_{l-1,m}Y_{l-1,m}, \\ \dfrac{x+iy}{r}Y_{lm} = e^{+i\varphi}\sin\theta Y_{lm} \\ \qquad\qquad = b_{l-1,-(m+1)}Y_{l-1,m+1} - b_{lm}Y_{l+1,m+1}, \\ \dfrac{x-iy}{r}Y_{lm} = e^{-i\varphi}\sin\theta Y_{lm} \\ \qquad\qquad = -b_{l-1,m-1}Y_{l-1,m-1} + b_{l,-m}Y_{l+1,m-1}, \end{cases} \tag{32}$$

式中

$$a_{lm} = \sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+1)(2l+3)}},$$

$$b_{lm} = \sqrt{\frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}.$$

A4.4 几个有用的展开式

$$\text{(a)}\ e^{ikz} = e^{ikr\cos\theta} = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l \cdot j_l(kr)P_l(\cos\theta)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}i^l j_l(kr)Y_{l0}(\theta), \tag{33}$$

其中

$$Y_{l0}(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}P_l(\cos\theta). \tag{34}$$

$$\text{(b)}\ \frac{1}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|} = \begin{cases} \dfrac{1}{r_2}\displaystyle\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l \cdot P_l(\cos\theta),\ r_1 < r_2; \\ \dfrac{1}{r_1}\displaystyle\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l \cdot P_l(\cos\theta),\ r_2 < r_1. \end{cases} \tag{35}$$

θ 是 $\boldsymbol{r}_1$ 与 $\boldsymbol{r}_2$ 的夹角.

$$\text{(c)}\ P_l(\cos\theta) = \frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l}Y_{lm}^*(\theta_1,\varphi_1)Y_{lm}(\theta_2,\varphi_2), \tag{36}$$

θ 是 $\boldsymbol{r}_1$ 指向(θ_1,φ_1)与 $\boldsymbol{r}_2$ 指向(θ_2,φ_2) 的夹角. 如 $\boldsymbol{r}_1$ 与 $\boldsymbol{r}_2$ 指向相同，则 $\theta = 0$，利用 $P_l(1) = 1$，得

$$\sum_{m=-l}^{+l}Y_{lm}^*(\theta,\varphi)Y_{lm}(\theta,\varphi) = \frac{2l+1}{4\pi}, \tag{37}$$

此即球谐函数相加定理.

A5 合流超几何函数

合流超几何微分方程的形式如下

$$z\frac{d^2}{dz^2}y + (\gamma - z)\frac{d}{dz}y - \alpha y = 0, \tag{1}$$

α,γ 为两个参数. $z = 0$ 是方程的正则奇点，$z = \infty$ 为非正则奇点. 先讨论方程的解在正则奇点 $z = 0$ 邻域的行为. 在 $z \sim 0$ 邻域，方程(1) 可近似表为

$$\frac{d^2}{dz^2}y + \frac{\gamma}{z}\frac{dy}{dz} - \frac{\alpha}{z}y = 0. \tag{2}$$

令 $y = z^s$ 代入(2),可得出指标 s 满足的方程

$$s(s-1) + \gamma s = 0. \tag{3}$$

解之得两个根,$s_1 = 0, s_2 = 1 - \gamma$. 按微分方程理论,当两根之差 $s_2 - s_1 = 1 - \gamma \neq$ 整数时,用级数解法求出的(与 s_1 和 s_2 相应的)两个解是线性独立的.

先讨论与 $s_1 = 0$ 根相应的级数解,

$$y = \sum_{k=0}^{\infty} c_k z^k, \tag{4}$$

代入方程(1),要求方程左边各次项的系数为 0,得出

$$c_k = \frac{\alpha + k - 1}{(\gamma + k - 1)k} c_{k-1}. \tag{5}$$

由此得出

$$c_k = \frac{\alpha(\alpha+1)\cdots(\alpha+k-1)}{\gamma(\gamma+1)\cdots(\gamma+k-1)} \frac{1}{k!} c_0, \tag{6}$$

所有系数均用 c_0 表示出来. c_0 为任意常数. 取 $c_0 = 1$,得出级数解,记为 $F(\alpha,\gamma,z)$

$$\begin{aligned} F(\alpha,\gamma,z) &= 1 + \frac{\alpha}{\gamma}z + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{z^2}{2!} + \cdots \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\alpha)_k}{(\gamma)_k}\frac{z^k}{k!}, \end{aligned} \tag{7}$$

式中

$$(\alpha)_k \equiv \alpha(\alpha+1)\cdots(\alpha+k-1),$$

$$(\gamma)_k \equiv \gamma(\gamma+1)\cdots(\gamma+k-1).$$

此级数解只当参数 $\gamma \neq 0$ 或负整数时才有意义①. 由式(7)定义的函数称为合流超几何函数.

按式(6),当 $k \to \infty$ 时,$c_k/c_{k-1} \sim 1/k$,这比值与 e^z 的幂级数展

① 氢原子(Coulomb 场)的径向方程中 $\gamma = 2(l+2) \geqslant 2$,三维各向同性谐振子的径向方程中 $\gamma = l + 3/2 \neq$ 整数,均符合此条件.

开的系数比值相同. 因此

$$\lim_{z\to\infty} F(\alpha,\gamma,z) = e^z. \tag{8}$$

当 $1-\gamma \neq$ 整数(即 $\gamma \neq$ 整数)时,方程(1)的另一个线性独立级数解(与 $s_2 = 1-\gamma$ 相应)可表成

$$y = z^{1-\gamma}u. \tag{9}$$

代入方程(1),得

$$z\frac{d^2}{dz^2}u + (2-\gamma-z)\frac{d}{dz}u - (\alpha-\gamma+1)u = 0. \tag{10}$$

与方程(1)相比,形式相同,只是参数不同. 方程(10)的一个解可表为 $F(\alpha-\gamma+1,2-\gamma,z)$,因而方程(1)的另一线性独立解可表为 $z^{1-\gamma}F(\alpha-\gamma+1,2-\gamma,z)$,此解只当 $2-\gamma \neq 0$ 或负整数才有意义.

关于参数 α 和 γ 为其它情况下的解的详细讨论可参阅王竹溪,郭敦仁,《特殊函数概论》,科学出版社,第六章.

A6 Bessel 函数

A6.1 Bessel 函数

Bessel 方程形式如下:

$$\frac{d^2}{dz^2}y + \frac{1}{z}\frac{d}{dz}y + \left(1-\frac{\nu^2}{z^2}\right)y = 0, \tag{1}$$

参数 ν 可取复值. 这个方程的一个解是

$$J_\nu(z) = \sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k}{k!\Gamma(\nu+k+1)}\left(\frac{z}{2}\right)^{2k+\nu}, \quad |\arg z| < \pi. \tag{2}$$

可以证明,Wronski 行列式

$$\begin{vmatrix} J_\nu & J_{-\nu} \\ J'_\nu & J'_{-\nu} \end{vmatrix} = -\frac{2\sin\nu\pi}{\pi z}, \tag{3}$$

当 $\nu \neq n$(整数)时,它不为 0,因而 J_ν 与 $J_{-\nu}$ 是线性独立的. 但 $\nu = n$

时，Wronski 行列式 $=0$，J_n 与 J_{-n} 是不独立的. 事实上，$J_{-n}(z)=(-1)^n J_n(z)$，J_n 与 J_{-n} 实际上是同一个解. 因此，方程(1)的两个线性独立解常选为 J_ν 和 N_ν，

$$N_\nu=\frac{\cos\nu\pi J_\nu(z)-J_{-\nu}(z)}{\sin\nu\pi}, \tag{4}$$

J_ν 和 N_ν 分别称为 Bessel 函数和 Neumann 函数. 利用式(3)容易证明

$$\begin{vmatrix} J_\nu & N_\nu \\ J_\nu' & N_\nu' \end{vmatrix}=\frac{2}{\pi z}, \tag{5}$$

无论 ν 是否整数，J_ν 与 N_ν 都是线性独立的.

为了适应不同问题中的边条件，常常还引进另外一组线性独立解，即第一类和第二类 Hankel 函数，

$$\begin{cases} H_\nu^{(1)}(z)=J_\nu(z)+iN_\nu(z), \\ H^{(2)}(z)=J_\nu(z)-iN_\nu(z). \end{cases} \tag{6}$$

可以证明

$$\begin{vmatrix} H_\nu^{(1)} & H_\nu^{(2)} \\ H_\nu^{(1)\prime} & H_\nu^{(2)\prime} \end{vmatrix}=-\frac{4i}{\pi z}, \tag{7}$$

即 $H_\nu^{(1)}$ 与 $H_\nu^{(2)}$ 是线性独立的.

当 $|z|\to\infty$ 时，

$$\begin{cases} J_\nu(z)\sim\sqrt{\dfrac{2}{\pi z}}\cos\left[z-\left(\nu+\dfrac{1}{2}\right)\dfrac{\pi}{2}\right], \\ N_\nu(z)\sim\sqrt{\dfrac{2}{\pi z}}\sin\left[z-\left(\nu+\dfrac{1}{2}\right)\dfrac{\pi}{2}\right], \\ H_\nu^{(1)}(z)\sim\sqrt{\dfrac{2}{\pi z}}\exp\left\{i\left[z-\left(\nu+\dfrac{1}{2}\right)\dfrac{\pi}{2}\right]\right\}, \\ H_\nu^{(2)}(z)\sim\sqrt{\dfrac{2}{\pi z}}\exp\left\{-i\left[z-\left(\nu+\dfrac{1}{2}\right)\dfrac{\pi}{2}\right]\right\}. \end{cases} \tag{8}$$

整数阶 Bessel 函数为

$$J_n(z)=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-)^k}{k!(n+k)!}\left(\frac{z}{2}\right)^{2k+n},\quad n=0,1,2,\cdots, \tag{9}$$

$z=0$ 点是 $J_n(z)$ 常点，但为 $N_n(z)$ 的奇点. 当 $z\sim 0$ 时，

$$\begin{aligned}
&J_0(0)=1, && J_n(0)=0, && n\geqslant 1,\\
&N_0(z)\sim\frac{2}{\pi}\ln\left(\frac{z}{2}\right), && N_n(z)\sim-\frac{(n-1)!}{\pi}\left(\frac{z}{2}\right)^{-n}, && n\geqslant 1,\\
&H_0^{(1)}(z)\sim \mathrm{i}\frac{\pi}{2}\ln\left(\frac{z}{2}\right), && H_n^{(1)}(z)\sim-\mathrm{i}\frac{(n-1)!}{\pi}\left(\frac{z}{2}\right)^{-n}, && n\geqslant 1,\\
&H_0^{(2)}(z)\sim-\mathrm{i}\frac{\pi}{2}\ln\left(\frac{z}{2}\right), && H_n^{(2)}(z)\sim \mathrm{i}\frac{(n-1)!}{\pi}\left(\frac{z}{2}\right)^{-n}, && n\geqslant 1.
\end{aligned} \tag{10}$$

A6.2 球 Bessel 函数

球 Bessel 方程为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}y+\frac{2}{x}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}y+\left[1-\frac{l(l+1)}{x^2}\right]y=0,\quad l=0,1,2,\cdots \tag{11}$$

令

$$y=\frac{1}{\sqrt{x}}v(x), \tag{12}$$

则

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}v+\frac{1}{x}\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}+\left[1-\frac{(l+1/2)^2}{x^2}\right]v=0, \tag{13}$$

这正是半奇数$\left(l+\frac{1}{2}\right)$阶Bessel方程. 其解可表成初等函数. 方程(11)的一组线性独立解常选为球 Bessel 函数和球 Neumann 函数

$$\begin{cases}
\mathrm{j}_l(x)=\sqrt{\dfrac{\pi}{2x}}J_{l+1/2}(x),\\[2ex]
\mathrm{n}_l(x)=(-)^{l+1}\sqrt{\dfrac{\pi}{2x}}J_{-l-1/2}(x)=(-)^{l+1}\mathrm{j}_{-l-1}(x),
\end{cases} \tag{14}$$

或者它们的线性叠加，即球 Hankel 函数，

$$\begin{cases} h_l(x) = j_l(x) + in_l(x), \\ h_l^*(x) = j_l(x) - in_l(x). \end{cases} \tag{15}$$

$j_l(x)$, $n_l(x)$ 与 $h_l(x)$ 可用初等函数表示如下：

$$\begin{cases} j_l(x) = (-)^l x^l \left(\dfrac{1}{x} \dfrac{d}{dx} \right)^l \dfrac{\sin x}{x}, \\ n_l(x) = (-)^{l+1} x^l \left(\dfrac{1}{x} \dfrac{d}{dx} \right)^l \dfrac{\cos x}{x}, \\ h_l(x) = -i(-)^l \left(\dfrac{1}{x} \dfrac{d}{dx} \right)^l \dfrac{e^{ix}}{x}. \end{cases} \tag{16}$$

最简单的几个如下：

$$\begin{cases} j_0(x) = \dfrac{\sin x}{x}, & j_1(x) = \dfrac{\sin x}{x^2} - \dfrac{\cos x}{x}, \\ n_0(x) = -\dfrac{\cos x}{x}, & n_1(x) = -\dfrac{\cos x}{x^2} - \dfrac{\sin x}{x}, \\ h_0(x) = -\dfrac{i}{x} e^{ix}, & h_1(x) = -\left(\dfrac{1}{x} + \dfrac{i}{x^2} \right) e^{ix}. \end{cases} \tag{17}$$

$x \to 0$ 时的渐近行为

$$\begin{cases} j_l(x) \sim \dfrac{x^l}{(2l+1)!!}, \\ n_l(x) \sim -\dfrac{(2l-1)!!}{x^{l+1}}, \\ h_l(x) \sim -i \dfrac{(2l-1)!!}{x^{l+1}}. \end{cases} \tag{18}$$

$x \to \infty$ 时的渐近行为

$$\begin{cases} j_l(x) \sim \dfrac{1}{x} \sin\left(x - \dfrac{l\pi}{2} \right), \\ n_l(x) \sim -\dfrac{1}{x} \cos\left(x - \dfrac{l\pi}{2} \right), \\ h_l(x) \sim \dfrac{-i}{x} e^{i(x - l\pi/2)}. \end{cases} \tag{19}$$

常用物理常数简表①

	国际单位制	Gauss 单位制
Planck 常数	$h = 6.6260755(40) \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$ $\hbar = h/2\pi = 1.05457266(63) \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$ $= 6.5821220(20) \times 10^{-22}\ \mathrm{MeV \cdot s}$	$h = 6.626 \times 10^{-27}\ \mathrm{erg \cdot s}$ $\hbar = 1.055 \times 10^{-27}\ \mathrm{erg \cdot s}$ $= 6.582 \times 10^{-22}\ \mathrm{MeV \cdot s}$
真空光速	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$	$c = 2.998 \times 10^{10}\ \mathrm{cm \cdot s^{-1}}$
电子电荷	$e = 1.60217733(49) \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$	$e = 4.803 \times 10^{-10}\ \mathrm{esu}$
原子质量单位	$u = \frac{1}{12}(^{12}\mathrm{C}\ 原子质量)$ $= 1.6605402(10) \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$ $= 931.49432(28)\ \mathrm{MeV}/c^2$	$u = 1.6605 \times 10^{-24}\ \mathrm{g}$
真空电容率 真空磁导率	$\left.\begin{matrix}\varepsilon_0 \\ \mu_0\end{matrix}\right\} \varepsilon_0\mu_0 = 1/c^2$ $\varepsilon_0 = 8.854187817\cdots \times 10^{-12}\ \mathrm{F \cdot m^{-1}}$ $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}\ \mathrm{N \cdot A^{-2}}$	$\varepsilon_0 = 1$ $\mu_0 = 1$
精细结构常数	$\alpha = e^2/4\pi\varepsilon_0\hbar c$ $= 1/137.0359895(61)$	$\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$
电子质量	$m_e = 3.1093897(54) \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$ $= 0.51099906(15)\ \mathrm{MeV}/c^2$	$m_e = 9.109 \times 10^{-28}\ \mathrm{g}$ $= 0.511\ \mathrm{MeV}/c^2$
Bohr 半径	$a = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2$ $= 0.529177249(24) \times 10^{-10}\ \mathrm{m}$	$a = \hbar^2/m_e e^2 = 0.529 \times 10^{-8}\ \mathrm{cm}$
电子 Compton 波长	$\lambda_e = \hbar/m_e c = 3.86159323(35) \times 10^{-13}\ \mathrm{m}$	$\lambda_e = \hbar/m_e c = 3.862 \times 10^{-11}\ \mathrm{cm}$
电子经典半径	$r_e = e^2/4\pi\varepsilon_0 m_e c^2$ $= 2.81794092(38) \times 10^{-15}\ \mathrm{m}$	$r_e = e^2/m_e c^2 = 2.818 \times 10^{-13}\ \mathrm{cm}$
Rydberg 能量	$hcR_\infty = m_e e^4/(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2$ $= m_e c^2\alpha^2/2$ $= 13.6056981(40)\ \mathrm{eV}$	$hcR_\infty = m_e e^4/2\hbar$ $= 13.61\ \mathrm{eV}$
Bohr 磁子	$\mu_B = e\hbar/2m_e = 5.78838263(52)$ $\times 10^{-11}\ \mathrm{MeV \cdot T^{-1}}$	$\mu_B = e\hbar/2m_e c = 9.273$ $\times 10^{-21}\ \mathrm{erg/Gs}$
质子质量	$m_p = 1.6726231(10) \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$ $= 938.27231(28)\ \mathrm{MeV}/c^2$ $= 1.007276470(12)\ \mathrm{u}$ $= 1836.152701(37)\ m_e$	$m_p = 1.6726 \times 10^{-24}\ \mathrm{g}$ $= 938.272\ \mathrm{MeV}/c^2$ $= 1836.15\ m_e$
中子质量	$m_n = 939.56563(28)\ \mathrm{MeV}/c^2$ $m_n - m_p = 1.293318(9)\ \mathrm{MeV}/c^2$	$m_n = 939.566\ \mathrm{MeV}/c^2$ $m_n - m_p = 1.293\ \mathrm{MeV}/c^2$
Boltzmann 常数	$k = 1.380658(12) \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$ $= 8.617385(73) \times 10^{-5}\ \mathrm{eV \cdot K^{-1}}$	$k = 1.3807 \times 10^{-16}\ \mathrm{erg \cdot K^{-1}}$ $= 8.6174 \times 10^{-5}\ \mathrm{eV \cdot K^{-1}}$
Avogadro 数	$N_A = 6.0221367(36) \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$	$N_A = 6.022 \times 10^{-23}\ \mathrm{mol^{-1}}$

① 选自 Particle Data Group 编，*Review of particle properties*, *Phys*, *Lett.* **B204**(1988).

换算关系：1 Å $= 10^{-10}$ m $= 10^{-8}$ cm

1 fm $= 10^{-15}$ m $= 10^{-13}$ cm

1 b(barn) $= 10^{-28}$ m^2 $= 10^{-24}$ cm^2

1 eV $= 1.60217733(49) \times 10^{-19}$ J $= 1.602 \times 10^{-12}$ erg

0℃ $= 273.15$ K

1Gs $= 10^{-4}$ T

量子力学参考书[①]

[1] Baym, G., Lectures on Quantum Mechanics, Benjamin, 1978.

[2] Bohm, D., Quantum Theory, Constable and Co., London, 1954.

[3] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. & Laloë, F., Quantum Mechanics, Vol. Ⅰ, Ⅱ, John Wiley & Sons, 1977.

[4] Das, A. & Mellssinos, A. C., Quantum Mechanics——A Modern Introduction, Gordon and Breach, 1986.

[5] Dirac, P. A. M., The Principles of Quantum Mechanics, 4th ed., Oxford University Press, 1958.

[6] Feynman, R. P., et. al., The Feynman Lectures on Physics, Vol. 3; Quantum Mechanics, Addison-Wesley Publishing Co., 1965.

[7] Landau, L. D. & Lifshitz, M. E., Quantum Mechanics, Non-relativistic Theory, Pergamon Press, 1977.

[8] Merzbacher, E., Quantum Mechanics, John Wiley & Sons, 1970.

[9] Messiah, A., Quantum Mechanics, Vol. Ⅰ, Ⅱ, North-Holland, 1961.

[10] Shankar, R., Principles of Quantum Mechanics, Plenum Press, 1980.

[11] Schiff, L., Quantum Mechanics, 3rd edition, McGrawHill, 1967.

① 英文书以作者姓氏字母为序.

[12] Wichmann, E. H., Berkeley Physics Course, Vol. 4, Quantum Physics, McGraw-Hill, 1971.
[13] 周世勋:《量子力学》,上海,上海科学技术出版社,1961.
[14] 曾谨言:《量子力学》,卷Ⅰ(现代物理学丛书),北京,科学出版社,1990. 卷Ⅱ(现代物理学丛书),北京,科学出版社,1993.
[15] 曾谨言,钱伯初:《量子力学专题分析》(上),北京,高等教育出版社,1990.

量子力学习题参考书

[1] 钱伯初、曾谨言:《量子力学习题精选与剖析》,北京,科学出版社,1988.

[2] Flügge, S., Practical Quantum Mechanics. Vol. Ⅰ, Ⅱ, Springer, 1974.

[3] ter Haar, D., Problems in Quantum Mechanics, Academic Press, N. Y., 1975.

[4] Kogan, V. l. & Galitski, V. M., Problems in Quantum Mechanics, Printice Hall, 1963.

[5] Constantinescu, F. & Magyari, E., Problems in Quantum Mechanics, Pergamon Press, 1976.

我的教学思想和教学经验点滴[1]

教师的职责是从事教学. 教师教学生，教什么？如何教？学生要学，学什么？如何更有效地学？我认为一个好的高校教师，不应只满足于传授知识，而应着重培养学生如何思考问题、提出问题和解决问题.

这里涉及到科学上的继承和创新的关系. 中国有句古话："继往开来"，说得极好，很符合辩证法. 我的理解，"继往"只是一种手段，而目的只能是"开来". 诚然，为了有效地进行探索性工作，必须扎扎实实继承前人留下的有用的知识遗产. 但如就此止步，科学和人类的进步自何而来？有了这点认识，我们的教学思想境界就会高得多，就别有一番天地，就把一个人的认识活动汇进不断发展的人类认识活动的长河中去了.

基于这点认识，教师就会自觉地去贯彻启发式的教学方式. 学生学一门课，学的是前人从实践中总结出来的间接知识. 一个好的教师，应当引导学生设身处地去思考，是否自己也能根据一定的实验现象，通过分析和推理去得出前人已得出的规律？自然科学中任何一个新的概念和原理，总是在旧概念与原理和新的实验现象的矛盾中诞生的. 讲课虽不必要完全按照历史的发展线索讲，但有必要充分展开这种矛盾，让学生自己去思考，自己去设想一个解决方案.[2]在此过程中，即使学生错了，也不要紧，学生由此可以得到极为宝贵的独立工作能力的锻炼. 如果设想出来的方案与历史上解决此矛盾的途径不一样，那就更好. 科学史上殊途同归的事例是屡见不鲜的. 对这种学生，就应格外鼓励. 他们比能够原封不动重述书本和教师已讲内容的学生要强百倍.

学生有了这点认识，就不会在书本和现有理论面前顶礼膜拜

("尽信书不如无书"),而是把它们看成在发展中的东西.一切理论都必须放在实践的审判台前来辩明其真理性.我们提倡,对待前人的知识遗产,既不可轻率否定,也不可盲目肯定.这样,学生就敢于在通过思考之后对现有理论或老师所讲的东西提出怀疑.这对于培养有创造性的人才是至关紧要的,也是应提倡的学风和师生关系(所谓"道之所存,师之所存也",亦即"吾爱吾师,吾尤爱真理".)还应该在教学中提倡讨论的风气.Heisenberg 说过:"科学植根于讨论之中."

要真正贯彻启发式教学,教师有必要进行教学与科学研究.而教学研究既有教学法的研究,但更实质性的是教学内容的研究.

从教学法来讲,教师讲述一个新概念和新原理时,应力求符合初学者的认识过程.真理总是朴素的,我相信,一切理论,不管它多困难和多抽象,总有办法深入浅出地讲清楚.如果做不到这一点,常常是由于教师自己对问题的理解太肤浅.此外,讲述新概念,如能与学生学过的知识或熟悉的东西联系起来讲,进行类比[3],则学习的难度往往会大为减轻,而且学生对新东西的理解也会更深刻.

在教学内容上,至少对于像量子力学这样的近代物理课程来讲,我认为还有很多问题并未搞得很清楚,很值得深入研究[4],决不可人云亦云.吴大猷先生在他的《量子力学》(甲部)的序言中批评不少教材"辗转抄袭",这并非夸张之词.(例如国内广泛流传的布洛欣采夫的《量子力学原理》书中提到:基于波函数的统计诠释,从流密度的连续性即可导出波函数微商的连续性,但这种论证是错误的.)教师如能以研究的态度来进行教学,通过"潜移默化",学生也就会把这种精神和学风带到他们尔后的工作中去,这就播下了宝贵的有希望的种子,到时候就会开出更美丽的花朵和结出更丰硕的果实("青出于蓝而胜于蓝,冰生于水而寒于水").

高校教师,除教学之外,还很有必要在某些前沿领域进行科学研究.一个完全没有科研实践经验的人,对于什么是认识论,往往只会流于纸上谈兵(如人们怎样从不知到知,怎样从杂乱纷纭的现

象中找出它们的内在联系). 有科学实践经验的教师,在讲述一个规律或原理时,一般会注意剖析人们怎样从不了解到了解它的过程,而不是把它看成一堆死板的知识去灌输给学生. 我自己有过多次这样的体会,即当讲述一个问题时,如果自己在该问题有关领域做过一定深度的工作,讲起来就"很有精神","左右逢源",并能做到"深入浅出","言简意赅". 反之,就只能拘谨地重述别人的话,不敢逾越雷池一步.

高校教师还有一个有利条件,即有可能触及科学发展中一些很根本的问题. 对于只搞科研而不从事教学的人,往往难以注意到它们. Feynman 的路径积分(path integral)理论(是继 Schrödinger 的波动力学和 Heisenberg 的矩阵力学之后量子力学的第三种理论形式),就是他在作研究生时为解决电动力学中一个很基本的问题时提出的[5]. 当然,这样的事件也许百年一遇,但比较小的问题,则比比皆是,然而它们只对勤于思考的人敞开大门[6].

量子力学虽系一门比较成熟的学科,但它是近代物理的基础,在很多前沿领域中有极广泛的应用,新的现象和课题还在不断出现,教师有必要把它们组织到教材中去,使教学内容不断更新,跟上科学前进的步伐. 这样,既可增进学生学习的兴趣,开拓学生的视野,还可以缩短大学生与作为未来的科学工作者之间的距离,这对于加速培养高质量的人材,无疑是极其重要的. 我虽然任教多年,但我很不喜欢照本宣科,每次教课我总希望有所前进,总喜欢讲一点什么新东西,使教材内容不断丰富,不断更新.

谈起教材建设,也许有人认为,像量子力学这样一门学科,世界上已有不少名著,没有必要再写一本教材. 但我认为只要科学发展不停顿,教材就应不断更新. 量子力学虽然比较成熟,但并不古老. 学科的发展和教材的建设还远没有达到尽头. 我们充分尊重世界名著,但也不必被它们完全捆住了手脚,何况这些名著也不尽适合我国的教学实际情况. 回想 50 年代,国内各高校开设量子力学课的经验还很不足. 当时北大有一些学生批评"量子力学不讲理",

“量子力学是从天上掉下来的”. 这些批评虽嫌偏激，但也反映教学中存在不少问题. 我从研究生毕业后走上讲台开始，就下了决心要改变这种状况. 在长期教学实践和科学研究的基础上，写成了《量子力学》(上，下册，1981，科学出版社). 在撰写该书时，我结合教学实际，对基本概念和原理的讲述，做了一些新的尝试. 实践证明，收到了较好的效果. 该书出版之后，我先后收到一千多封读者来信，给予了肯定和较高的评价. 后多次重版，仍不能满足需求[7].

最后讲一下教书育人的问题. 教师在同学中的威信自何而来？除了教师要有较高的学术水平外，还必须以身作则. 自然科学是朴素的真理，搞自然科学的人也应像真理那样朴素. 我总觉得自己做不到的(或不想去做的)，就没有资格去要求学生做到. 例如要求学生德智体全面发展，教师应力求自己这样去做. 我从当学生时起，就养成了体育锻炼的习惯(当时有个口号：“锻炼身体，为祖国工作50年!”). 参加工作后，我一直坚持学生式的生活方式，经常与同学们一道活动在运动场上. 这样，既与同学们交了朋友，也增强了自己的体质. 我任教三十多年来，从来没有因病缺过一堂课. 同学们看到老师这样年龄的人还能精力充沛地工作，也就具体地认识到全面发展也会给自己带来很大的好处. 又例如在目前社会风气下，要求学生刻苦努力，要有点精神(为祖国的繁荣而献身)，这光说是不行的. 我任教三十多年来，自信是兢兢业业工作的. 每堂课我总是提前一刻钟到教室，把讲课的要点写在黑板上，上课后再从容地讲. 曾经有个别同学不理解地问：“老师，你一个月工资多少?”(下意识是：老师为什么那样卖力气?)但时间长了，同学们也相信世界上确有人不是为了钱而是为了某种理想而工作和生活. 我自己是有机会去国外工作的，但除了到玻尔研究所工作一年(以及短期出国开会)以外，一直坚持在国内搞好教学和科研. 从感情上讲，总觉得自己是祖国哺育成长的，理应为祖国教育和科学事业献身. 我们中国人一点也不比外国人笨. 我们在国内做的工作一点也不比外国人逊色. 当然，由于大家都知道的原因，我们这一代人最好

的年华已白白浪费了.但还来得及当好“教练”.近十年来,我先后推荐了几十位优秀的学生出国攻读博士学位,他们在国外的学习成绩和工作都很优异.我热诚地希望多培养出一些世界第一流的物理学家,甚至出几个诺贝尔奖的获得者.令人担心的是目前一些学生中滋长了厌学情绪,教学水平有所下降.很多有责任心的教师对此感到十分不安.一个国家,教育落后,就不可能强大和繁荣.一个民族如不重视教育,就无法自立于世界民族之林.我们中华民族曾有过光辉的历史,对科学和文化做出过重大贡献.但近几百年来我们落后了.我们必须奋起直追.我深感个人力量十分微小,但我从事的教育事业却十分重要.“天下兴亡,匹夫有责”.重视教育,光说不行,需要实干.我愿做千千万万实干者中的一员.但愿看到我们祖国的群星灿烂、人才辈出的繁荣前景能早日到来.

*　　*　　*

[1] 本文是作者在所著《量子力学》(上、下册,科学出版社,1981)获首届(1988)国家级优秀教材奖以及高校优秀教学成果奖(1989)后为《教材通讯》(1989,No.6,高等教育出版社)所写.经修改后曾刊登于《大学物理》(1990,No.9)上.现今重新修改后转载于此,供使用本书的教师和同学们参考.

[2] 对于这样的问题,可以安排在一堂课的结尾时提出,让学生回去思考两三天(“且听下回分解”),到下一堂课再提出解决方案.例如,在讲述如何从微观粒子的波动性和粒子性矛盾的分析(2.1节),不可避免地会导致波函数的统计诠释和几率波概念时,就是这样安排的.实践证明,这种讲法效果很好.对于较小的问题,可以在讲课中停顿几分钟(“此时无声胜有声”),让学生思考,或交头接耳,使思想活跃起来.例如,基于粒子具有波动性的考虑,引导学生去思考如何计算粒子动量平均值(2.1.5节),从而引进动量算符,就是这样处理的.同时由此阐明对于微观粒子的运动,“轨道”概念是没有意义的.

[3] 例如,量子力学中的表象理论是一个难点,但如与学生在解析几何中学过的坐标系和坐标系转动变换对比起来讲(4.5节),困难就会大为减轻.实践表明,这是一个成功的尝试.又例如讲守恒量时,就应讲述量子力学中守恒量概念与经典守恒量概念的相似点和差异(5.1.1节),而这种差异则是测不准关系的一种反映,是量子态的描述方式(用 Hilbert 空间一个矢量来描述)和经典粒子态的描述方式(相空间的一个点)有根本差异所决定的.

[4] P. A. M. Dirac, Fields & Quanta, 3(1972)139, 文中提到："…不对易代数是否真是量子力学新概念的主体？我过去认为答案是肯定的. 但最近我开始怀疑这一点. 我想，从物理观点来看，不对易性可能并非唯一重要的概念，或许还存在某些更深层的概念. …现在我倾向于说，量子力学的主要特征并不是不对易代数，而是几率幅的存在. 后者是全部量子过程的基础. …几率幅的模方是人们能观测的某种量，即实验者测到的几率，但此外还有相位，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，因为它是一切干涉现象的根源，其物理含义是极其隐晦难解的."所以可以说，没有相位，就没有量子力学. 据作者所知，近年来量子力学很多新进展，都与相位有关. 例如 50 年代末 AB(Aharonov-Bohm)效应的提出和实验证实，使人们对电磁场的矢势和标势的认识深入了一大步. 它们并不像在经典电动力学中那样只是计算电磁场强度的一个方便的数学工具，它们本身就是一个物理实在，它们不可避免地出现在波函数的相因子中. 又例如 80 年代中提出的 Berry 绝热相及其非绝热推广，即 Aharonov-Anandan 相，或统称为几何相，以区别于所谓的动力学相. 但仔细分析表明，尽管这种相位有它的几何特征，但归根到底，它们的出现是由于动力学的要求，即量子态随时间的演化必须满足 Schrödinger 动力学方程.

[5] 在光理论发展史中，为什么整体性(global)理论(即 Huygens-Fresnel 的理论)先于局域性(local)理论(即 Maxwell 波动方程)发展起来，而对于实物粒子(静质量≠0)，则是局域性理论(即 Schrödinger 波动方程)先于整体性理论(即 Feynman 的路径积分理论)被人们发现，这是一个很值得思考的问题.

[6] 在量子力学教学中，我曾经作过如下的尝试：在讲课的适当时机，向同学提出一些目前人们还不很清楚，而同学有可能进行探讨的问题. 如哪位同学解决了，就予以免试，并给予最优秀成绩，出乎我的意料，有一些问题竟被少数勤奋而聪明的同学相当满意地解决了.

[7] 《量子力学》(上、下册)一书，经台湾名流推荐，从 1983 年起就在台以繁体字版发行(事先我不知道)，后又重版五次，发行三千多册，远远超过台湾一般科技专著的发行量(约 300 至 500 册). 此书以及后来改写的《量子力学》(卷 Ⅰ，Ⅱ)都被台湾各大学采用为教材或主要参考书.