现代量子力学教程

（修订版）

陈中轩 编著

原子能出版社

现代量子力学教程

（修订版）

陈中轩　编著

（云南大学“211 工程”教材建设项目）

原 子 能 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

现代量子力学教程/陈中轩编著. -2 版(修订版). -北京:原子能出版社,2000.2

ISBN 7-5022-2098-4

Ⅰ. 现… Ⅱ. 陈… Ⅲ. 量子力学-高等学校-教材 Ⅳ. O413.1-43

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 67978 号

内 容 简 介

本书系统地阐述量子力学的基本概念、原理、近似方法,以及在科学技术中的应用。第一章介绍量子力学的实验基础;第二至四章讲述基本原理,包括波函数、Schrödinger 方程、力学量算符表示及表象理论;第五章介绍主要近似方法及量子跃迁;第六章讨论散射问题;第七章研究自旋和角动量理论;第八章简述多体问题;第九章集中介绍量子力学在现代科学技术中的应用;其他各章也均涉及应用问题。前八章配有丰富的习题及一定数量的思考题。

本书可作为物理专业及相近专业的教材或教学参考书,也可供研究生、教师和科研工作者参考。

原子能出版社出版发行

责任编辑:赵志军 杨树录

社址:北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码:100037

原子能出版社印刷厂印刷 新华书店经销

开本:850×1168mm 1/32 印张:11.5 字数:307 千字

2000 年 2 月北京第 2 版 2000 年 2 月北京第 1 次印刷

印数:1-1000

定价:17.00 元

修订版前言

本书自1994年出版以来，得到使用师生的好评，并陆续收到许多宝贵意见和建议，使作者受益匪浅。在量子论提出即将百年之际，云南大学理学院及物理系领导积极支持作者根据五年来的教学实践把原书作为云南大学“211工程”建设成果之一修订出版，更使作者受到莫大鼓励。考虑到原书始于作者希望能有密切联系现代科学技术扼要讲授量子力学而抛砖引玉的初衷，这次修订中作者只对原书叙述不够清楚或不恰当的内容和印刷错误作了修订和补充。作者仍期待着既少而精又密切联系现代科学技术实际的量子力学教材的出版。

这次修订得到我校理学院任永毅、杨家禾等老师，以及物理系数理基地班95级部分学生的关心和帮助，得到原子能出版社石庆元同志的支持，特别是赵志军编辑为此付出了艰辛的劳动，作者在此一并致以衷心感谢。限于个人水平，本书一定还有缺点和错误，作者热情欢迎读者批评指正。

陈中轩　1999年5月于
云南大学非线性复杂系统中心

原版前言

在一本篇幅不大的教材中，既清楚讲述量子力学的基本概念和理论体系，又广泛介绍量子力学在现代科学技术中的应用，多年来一直是有关师生的普遍愿望。《现代量子力学教程》正是作者在这一要求推动下所作的努力。作者根据多年的教学积累，立足部颁大纲的要求，精简冗繁和陈旧，适当地介绍量子力学在现代科学技术中的应用，最后一章还就量子力学在材料科学、超导性研究方面的应用基础和量子力学的近期理论成果作了集中介绍。

本书超出部颁大纲的内容以"*"号标出。使用者可根据学时的多少，选择较低、一般、较高三种程度之一。本书配有深浅程度不同的丰富习题，可供教学中选用。书中的思考题可引导学生进一步开拓思路。作者希望本书不仅在学生学习课程时有用，而且在未来的工作中也有参考价值。

云南大学教务处、物理系和非线性复杂系统中心的支持对本书的顺利出版起了决定作用。杨自天、彭守礼教授，张世鸾、刘洪章副教授对本书的编著给予了热情帮助，张效良讲师绘制了书中全部图形，物理系90级部分学生帮助抄清了书稿，作者在此一并表示感谢。限于水平，书中难免不足和错误，作者诚恳欢迎批评指正。

作者 1994 年 2 月于

云南大学非线性复杂系统中心

目　　录

第 1 章　量子力学的实验基础 …… (1)
§1.1　经典物理学的困难 …… (1)
§1.2　Planck－Einstein 光量子理论　Compton 效应 …… (6)
§1.3　原子结构的 Bohr 理论 …… (12)
§1.4　de Broglie 假设　实物粒子的波粒二象性 …… (14)
习题 …… (19)
第 2 章　波函数和 Schrödinger 方程 …… (21)
§2.1　波函数及其统计解释 …… (21)
§2.2　以动量为自变量的波函数 …… (28)
§2.3　态迭加原理 …… (35)
§2.4　Schrödinger 方程 …… (39)
§2.5　几率流密度和几率守恒 …… (46)
§2.6　一维方势阱 …… (49)
§2.7　一维谐振子 …… (57)
§2.8　势垒贯穿 …… (63)
* §2.9　一维周期势场 …… (69)
习题 …… (73)
第 3 章　量子力学中的力学量 …… (79)
§3.1　力学量的算符表示 …… (79)
§3.2　动量算符 …… (86)
§3.3　角动量算符 …… (91)
§3.4　厄米算符本征函数的性质 …… (96)
§3.5　力学量的测量值与平均值 …… (101)
§3.6　不同力学量同时有确定值的条件　测不准关系 … (105)

§3.7 力学量平均值随时间的变化 守恒量 …… (111)
§3.8 中心力场:电子在 Coulomb 场中的运动 …… (115)
§3.9 氢原子 …… (121)
习题 …… (128)
第 4 章 表象理论 …… (134)
§4.1 态的表象 …… (134)
§4.2 力学量算符的矩阵表示 …… (138)
§4.3 量子力学的矩阵表示 …… (141)
§4.4 表象变换 …… (144)
§4.5 Dirac 符号 …… (149)
§4.6 粒子数表象 …… (155)
* §4.7 Schrödinger 图象和 Heisenberg 图象 …… (161)
习题 …… (165)
第 5 章 近似方法 …… (168)
§5.1 非简并定态微扰论 …… (168)
§5.2 简并微扰论 Stark 效应 …… (175)
§5.3 量子跃迁 …… (181)
§5.4 光的吸收和受激辐射 选择定则 …… (189)
§5.5 光的自发辐射 …… (193)
§5.6 激光原理 …… (196)
* §5.7 变分法 …… (198)
习题 …… (203)
第 6 章 散射理论 …… (208)
§6.1 散射问题的一般描述 …… (208)
§6.2 分波法 …… (216)
§6.3 Born 近似 …… (223)
习题 …… (227)
第 7 章 自旋与角动量 …… (229)
§7.1 电子自旋 …… (229)

§7.2 自旋波函数 自旋算符 Pauli 方程 …… (232)
§7.3 简单 Zeeman 效应 …… (241)
* §7.4 磁共振 …… (244)
§7.5 两个角动量的耦合 C-G 系数 …… (249)
* §7.6 光谱的精细结构 复杂 Zeeman 效应 …… (257)
§7.7 自旋单态和三重态 …… (263)
习题 …… (266)
第 8 章 多粒子体系 …… (269)
§8.1 全同性原理 Bose 子和 Fermi 子 …… (269)
§8.2 全同粒子体系的波函数 Pauli 原理 …… (272)
§8.3 氦原子 仲氦和正氦 …… (279)
§8.4 氢分子 化学键 …… (285)
习题 …… (289)
*** 第 9 章 现代科技中的量子力学** …… (291)
§9.1 有电磁场时的 Schrödinger 方程 规范不变性 …… (291)
§9.2 Landau 能级 量子 Hall 效应 …… (296)
§9.3 Meissner 效应 磁通量量子化 …… (301)
§9.4 Aharnonov－Bohm 效应 Berry 相 …… (308)
§9.5 Josephson 效应 …… (312)
§9.6 Mössbauer 效应 …… (320)
习题答案 …… (326)
附录 …… (340)
Ⅰ. δ 函数 …… (340)
Ⅱ. 二阶线性常微分方程的级数解 …… (342)
Ⅲ. Hermite 多项式 …… (344)
Ⅳ. 缔合 Legendre 多项式及球谐函数 …… (347)
Ⅴ. 电子在 Coulomb 场中径向方程的解 …… (352)
Ⅵ. Bessel 型方程的解 …… (354)
Ⅶ. 常用物理常数表 …… (356)

第 1 章　量子力学的实验基础

量子力学是研究微观粒子(线度在 10^{-10}m 量级以下的物质客体,如分子、原子、原子核、基本粒子等)运动规律的物理理论。19 世纪和 20 世纪之交,由于生产和科学技术的进步,特别是物理实验技术的提高,物理学已深入到对微观物质客体的研究(如光与物质相互作用的研究,原子结构的研究),发现了许多经典物理学无法解释的新现象。物理学家在分析、总结实验事实的基础上,认识到微观粒子的运动规律与经典物理学所描述的宏观物质客体的运动规律有质的不同,形成了一系列新概念,最终在本世纪 20 年代建立了量子力学。

本章从分析经典物理学所遇到的主要困难出发,用实验事实揭露光的波粒二象性,进而认识微观粒子的波粒二象性,为量子力学奠定认识论基础。学习本章要坚持辨证唯物主义的认识论,确认客观事实,扬弃旧观念,建立新观念。

§1.1　经典物理学的困难

19 世纪末,物理学理论已发展得相当完善:描写物体机械运动规律有 Newton 力学,描写电磁现象(包括光的运动规律)有 Maxwell 方程组集其大成的电磁理论,描写热现象有热力学及统计物理学。但这些理论都只是相对真理,当人类的生产活动和科学实践深入到新的领域时,理论的局限性便暴露了出来。19 世纪末 20 世纪初,正是物理学发展史上的这种转折期,由此形成经典物理学与近代物理学的划分。本节,我们首先分析当时经典物理学所遇到的主要困难。

1. 黑体辐射问题

19 世纪后期,钢铁冶炼技术的要求,天文学上了解恒星表面温度的需要,推动了物理学对热辐射的研究,相继认识到了 Kirchhoff 热辐射定律(1859 年)、Stefan 四次方定律(1884 年)和 Wien 位移定律(1893 年)。Kirchhoff 定律指出,热平衡时物体热辐射的谱发射率

$e(\nu,T)$与谱吸收率$a(\nu,T)$之比只与温度和频率有关，即

$$\frac{e(\nu,T)}{a(\nu,T)}=f(\nu,T)$$

是对各种物质材料均相同的普适函数。显然，寻找$f(\nu,T)$的具体形式具有重要意义。$a(\nu,T)=1$的物体能全部吸收辐射到它上面的能量，称作(绝对)黑体。可见，$f(\nu,T)$就是黑体的谱发射率$e_0(\nu,T)$。热平衡时，黑体吸收多少能量就要辐射多少能量，因此谱发射率$e_0(\nu,T)$与辐射场的谱能量密度$\rho(\nu,T)$成正比：

$$e_0(\nu,T)=\frac{c}{4}\rho(\nu,T)\quad(\mathrm{SI})$$

(c为光速)。探求普适函数$f(\nu,T)$归结为研究热平衡时黑体辐射场能量密度按频率的分布。把由绝热器壁封闭的、开有小孔的空腔置于真空中，因外界穿过小孔射入腔内的辐射实际不能返回(图1.1)，能量被器壁全部吸收，这样的空腔可作为黑体的物理模型。保持器壁在某一恒定温度，空腔穿过小孔向外界的辐射即为该温度下的黑体辐射，空腔内各种频率的电磁波即为该温度下的黑体辐射场。

1897年，Lummer和E.Pringsheim对空腔辐射场的能量分布进行了实验研究，发现热平衡时辐射场的能量密度$\rho(\nu,T)$对频率ν的变化曲线如图1.2。曲线的形状和位置仅与热平衡时的温度有关，与空腔的形状和组成物质无关。

1896年，Wien通过热力学的讨论得到了一个半经验的能量分

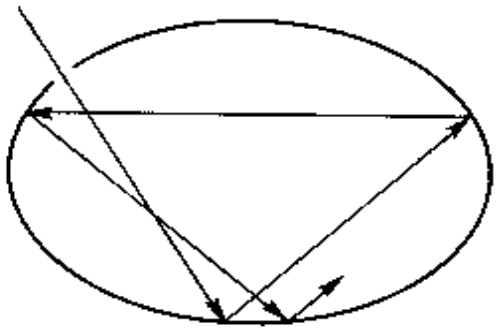


图 1.1

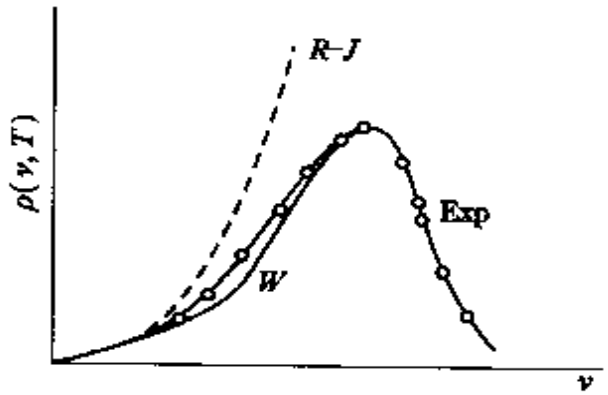


图 1.2

布公式

$$\rho(\nu, T)\mathrm{d}\nu = C_1\nu^3 \mathrm{e}^{-C_2\nu/T}\mathrm{d}\nu \qquad (1.1\text{-}1)$$

T 为平衡时的温度，C_1 与 C_2 为两个经验参数。Lummer 和 Pringsheim 把 Wien 公式与实测结果作了比较，发现在高频段二者符合很好，在低频段 Wien 公式的结果系统地低于实验值。

1900 年，J. W. Rayleigh（以及 1905 年 J. H. Jeans 的改进）从经典电磁理论导出空腔单位体积内频率在 $\nu \sim \nu + \mathrm{d}\nu$ 间的电磁横波数目为 $8\pi\nu^2\mathrm{d}\nu/c^3$。按经典统计物理的能均分定理，热平衡时每振动自由度有 kT 的平均能量，从而得

$$\rho(\nu, T)\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi}{c^3}kT\nu^2\mathrm{d}\nu \qquad (1.1\text{-}2)$$

k 为 Boltzmann 常数，c 为真空中的光速。Rayleigh-Jeans 公式在低频段与实验相符，在高频段与实验极其不符。(1.1-2)式表明，谱能量密度随频率单调增加，以至趋于无穷。(1.1-2)式积分，得辐射场单位体积中的能量发散，与事实完全不符。这预示 Rayleigh-Jeans 公式的理论基础——经典物理学面临着严重危机，历史上称作“紫外发散灾难”

在 Wien、Rayleigh 等工作的基础上，Planck 进一步分析实验曲线，于 1900 年得到了从低频到高频都与实验符合的经验公式

$$\rho(\nu, T)\mathrm{d}\nu = \frac{C_1\nu^3\mathrm{d}\nu}{\mathrm{e}^{C_2\nu/T} - 1} \qquad (1.1\text{-}3)$$

怎样从理论上导出 Planck 公式呢？“物含妙理总堪寻”，关于 Planck 公式理论基础的探索首先宣告了量子论的诞生。

2. 光电效应

1886～1888 年，H. R. Hertz 在进行验证电磁波存在的实验时发现，若接收线路中两个小锌球之一受到紫外线照射，小球间很容易产生电火花。这是最早发现的光电效应。1896 年，J. J. Thomson 在气体放电现象及阴极射线的研究中发现了电子，使人们认识到光电效应乃是在紫外线照射下，电子从金属表面逸出的现象。系统的实验

研究发现光电效应有两个突出的特点：(1)对一定的金属材料存在确定的临界频率 ν_0。当照射光频率 $\nu<\nu_0$ 时，无论光的强度多大，照射时间多长，都不能从该金属表面产生光电子；反之，当 $\nu>\nu_0$ 时，无论光多么弱，只要光一照射金属板，立刻(约 10^{-9} s)观测到光电子。(2)光电子的能量仅与照射光的频率有关，与光强无关。光的频率越高，光电子的能量越大。光的强度只影响光电流的强度，光的强度越大，光电流越强。

经典物理学无法说明光电效应的特点：(1)按光的电磁理论，光的能量正比于光的强度，任何频率的光只要有足够的强度，照射时间足够长，总能使电子获得足够能量从金属表面逸出，与存在临界频率的实验事实矛盾。而且，按经典理论的估计，光电子逸出的时间延迟约在 1 s 量级，与光电效应为瞬时效应相差很大。(2)按光的电磁理论，照射光的强度越大，光振动电矢量 $\vec{E}$ 的数值也越大，作用于电子上的力 $-e\vec{E}$($-e$ 为电子电荷)也越大，从而光电子能量越大，也与实验事实矛盾。光电效应显示了光的经典波动理论的局限性，成为提出光子概念的实验根据

3. 原子光谱及其规律

到 19 世纪中叶，人们已认识到原子发射的光谱是分立的线状光谱。1861 年，R. W. Bursen 和 G. R. Kirchhoff 利用元素所特有的标志谱线作分析，发现了元素铷(Rb)和铯(Cs)。1885 年，J. J. Balmer 发现从星光光谱中观察到的 14 条氢原子光谱线的波数 $\tilde{\nu}$ 可表作公式(Balmer 公式)

$$\tilde{\nu}=\frac{1}{\lambda}=R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right),n=3,4,5\cdots \qquad (1.1\text{-}4)$$

$R_{\mathrm{H}}=1.09677576\times10^{7}\ \mathrm{m}^{-1}$，(氢的 Rydberg 常数)

谱线波长的观测值与公式计算值惊人地符合，称作 Balmer 系。后来发现，氢原子光谱还有另外一些谱线系，它们均可用推广的 Balmer 公式表示为

$$\tilde{\nu} = R_H\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad (1.1\text{-}5)$$

$n = m+1, m+2, \cdots, m = 1,2,3\cdots$，对每一谱线系 m 取定值。19 世纪 90 年代，R. J. Rydberg 仔细地分析了碱金属元素的光谱，发现它们可分作主线系、锐线系和漫线系，每个线系有类似(1.1-4)式的规律。波数可表作相应原子的 Rydberg 常数 R 与一平方差的积。1908 年，W. Ritz 进而提出组合原则：每种原子有自身的一系列光谱项 $T(n)$，它的每条光谱线的波数均可表作二光谱项之差(m，n 取整数)：

$$\tilde{\nu}_{mn} = T(m) - T(n) \qquad (1.1\text{-}6)$$

按 Ritz 的组合原则，若某原子光谱中有频率 ν_1 和 ν_2 的谱线，则可以有频率为 $\nu_1 + \nu_2$ 或 $|\nu_1 - \nu_2|$ 的谱线。

原子线状光谱的物理机制是什么？波数为什么有谱线系规律？光谱项的本质是什么？经典物理学完全不能回答这些问题。按后来发展的原子有核模型(见下段)，原子光谱的规律使经典物理学在理论原则上出现了危机。因为，按经典力学及经典电磁理论，电子在原子核 Coulomb 场中沿椭圆轨道运动，仅以轨道运动频率作基频辐射基频或其倍频的电磁波，与 Ritz 组合原则不一致。而且，电子因辐射而损失能量，轨道频率会越来越大，辐射应为连续谱，不能是线状光谱。

4. 原子的稳定性

经典物理学把原子看成是组成物质的不可分割的最小单元。19 世纪末的一系列重大发现彻底动摇了这一观念。1895 年，W. K. Röntgen 发现了 X 射线；1896 年，A. H. Becquerel 发现了天然放射性现象，天然放射性元素铀(U)可放射出 α、β、γ 三种射线，分别荷正电、负电和不荷电(中性)；1898 年，Curie 夫妇发现了放射性元素钋(Po)和镭(Ra)。中性的原子能发出带电的粒子，可见原子是可分割的，有结构的。1904 年，J. J. Thomson 构造了一个原子模型，认为正电荷均匀分布在原子中(原子的大小约 10^{-10} m)，而电子在原子中

作某种有规则的排列。1911 年，E. Rutherford 用 α 粒子轰击金箔，研究散射出的 α 粒子的角分布，发现有作大角度散射的 α 粒子。按 Thomson 模型，原子对 α 粒子的作用较弱，α 粒子不可能作大角度散射。Rutherford 据此提出原子有核模型：原子中正电荷集中在非常小的区域（约为 10^{-14} m 量级），形成原子核，而电子则在核外绕核运动。

原子有核模型与经典电磁理论相悖，按经典电动力学，绕核运动的电子，因辐射而丧失能量，终将“掉到”原子核中而使原子“崩溃”，然而现实世界中原子却稳定地存在着，与经典物理理论存在尖锐的矛盾。

尽管经典物理学取得过巨大成功，以上分析的一系列主要问题却表明经典物理理论还是有局限性的。每当分析涉及微观粒子的物理现象时，经典物理学总会遇到原则性困难，探索克服困难的途径成为 20 世纪初期物理学的主题。以下几节将回顾这一探索过程的主线。

思考题

证明：黑体辐射的 Planck 公式，在 $\nu \to \infty$ 时化作 Wien 公式，在 $\nu \to 0$ 时化作 Rayleigh-Jeans 公式（取 $C_1/C_2 = 8\pi k/c^3$）。

§1.2 Planck-Einstein 光量子理论 Compton 效应

1. Planck 能量子假设

在探索(1.1-3)式的理论基础的过程中。Planck 于 1900 年底形成了如下思想：

能量子假设 对于一定频率 ν 的电磁辐射，物体只能以 $h\nu$ 为能量单元不连续地发射或吸收能量。

按这个假设，频率为 ν 的电磁辐射的最小能量单元为

$$\varepsilon = h\nu \tag{1.2-1}$$

称作能量子或量子，比例常数 h 称作 Planck 常数：

$$h = 6.62559 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$$

由能量子假设导出(1.1-3)式的简便方法是把空腔腔壁原子看成带电谐振子。每个原子振子有确定的振动基频 ν;在热平衡温度 T 时,振动基频为 ν 的原子振子的能量取 $nh\nu$(n 为整数)的几率与 $e^{-nh\nu/kT}$ 成正比,因此这类原子振子的平均能量为

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT}} \tag{1.2-2}$$

(1.2-2)式中

$$\text{分母} = \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-h\nu/kT})^n = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad (|e^{-h\nu/kT}| < 1)$$

$$\text{分子} = h\nu \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nh\nu/kT} = \frac{h\nu e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2}$$

由此得

$$\epsilon = \frac{h\nu e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{1.2-3}$$

这个平均能量可看作空腔中频率为 ν 的电磁辐射的能量。Rayleigh 和 Jeans 已算得空腔单位体积中频率在 $\nu \sim \nu + d\nu$ 间的振动数为 $8\pi\nu^2 d\nu/c^3$,因此黑体辐射的能量密度分布为

$$\rho(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{1.2-4}$$

这就是 Planck 公式(1.1-3),并求出了式中的两个经验参数:

$$C_1 = \frac{8\pi h}{c^3}, C_2 = \frac{h}{k}$$

经典物理学中,能量变化是连续的,而 Planck 第一次把分立的能量值引入物理学,这一观念是认识上的一次飞跃,受到 A. Einstein 的高度评价,认为它是 20 世纪物理学研究的基础。

2. Einstein 光量子理论

Planck 的能量子假设只把腔壁原子振子的能量量子化,并未把

腔内辐射场量子化。虽然辐射场与原子振子交换能量时会显示出不连续性来，但辐射场本身还被看作连续的电磁波。为解释光电效应，Einstein 进一步发展了 Planck 能量子假设，于 1905 年提出了光量子假说。

光量子假设 电磁辐射不仅以能量子 $h\nu$ 的形式被发射或吸收，而且作为能量为 $h\nu$ 的粒子在空间以速度 c 运动。

这种粒子称作光量子或光子。

用光量子概念可圆满地解释光电效应。当足够高频率的光照射到金属时，金属中的电子立即吸收照射光子的能量 $h\nu$，获得足够多能量的电子脱离金属表面成为光电子，若电子为克服金属表面的吸引力而损失的能量为 A，则余下的能量为光电子的动能，有

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = h\nu - A \tag{1.2-5}$$

式中 m_e 为电子质量，v 为光电子速度；A 称作脱出功，依具体的金属材料而定。脱出功决定了临界频率 $\nu_0 = A/h$。光的频率决定光子的能量，如果照射光频率 $\nu < \nu_0$，则电子不能获得足够多的能量克服脱出功，不会产生光电子。光的强度决定于光子的数目，因此对于 $\nu > \nu_0$ 的照射光，光强，光子多，产生的光电子多，光电流强度大。光电效应的全部特点均得以说明。

按相对论，静止质量 m_0、运动速度 v 的粒子的能量为

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

且有能量动量关系

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

对于光子，$v = c$，必须要求光子的静止质量为 0(因此，光又被称作辐射场)，从而得到光子的能量动量关系

$$E = cp \tag{1.2-6}$$

为表示动量矢量 $\vec{p}$，引入光子运动方向(即光传播方向)的单位矢 $\vec{n}$ 以及波矢 $\vec{k}$：

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{n} = \frac{\omega}{c}\vec{n} \tag{1.2-7}$$

式中 λ 为光波波长，$\omega = 2\pi\nu$ 为角频率，$c = \lambda\nu$ 为光速，这样，可得到光子的能量、动量表达式：

$$E = h\nu = \hbar\omega \tag{1.2-8}$$

$$\vec{p} = \frac{h\nu}{c}\vec{n} = \frac{h}{\lambda}\vec{n} = \hbar\vec{k} \tag{1.2-9}$$

式中 $$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}$$

是 Planck 常数的另一种表示，有时称为约化 Planck 常数。(1.2-8)、(1.2-9)两式左端中的能量、动量是描写粒子性的量，右端中的频率、波矢是描写波动性的量，两式对于光把粒子性和波动性联系了起来，是 Planck-Einstein 光量子理论的集中体现，称为 Planck-Einstein 关系式。

3. Compton 效应

直接证明 Planck-Einstein 关系式正确的是 Compton 散射实验。1923 年，A. H. Compton 发现 X 射线被碳、石腊等轻原子量物质散射后波长变长(频率变小)，波长的改变量与散射角有关，这种现象称作 Compton 效应。经典电磁理论不能解释 Compton 效应。因为，按经典电磁理论，入射波的电矢量作用于散射物质中的自由电子，使电子以同一频率作强迫振动，发射同一频率的电磁波，散射波的波长不会改变。Compton 应用光量子理论成功地解释了他在实验中所观察到全部结果。

按光量子概念，入射 X 射线可看作光子流。轻原子量物质中，电子在原子中的束缚能相对于 X 射线光子的能量很小，可看作自由电子，Compton 散射可看作光子与自由电子碰撞的二体问题。碰撞前电子速度很小，可视为静止。假设微观粒子单个碰撞事件中能量守恒、动量守恒，于是碰撞只能发生在一个平面内，如图 1.3 所示。设入射 X 光频率为 ν，散射 X 光频率为 ν'，则有守恒方程：

$$\begin{cases} h\nu + m_e c^2 - h\nu' = E_e & (1.2\text{-}10) \\ \vec{p} - \vec{p}' = \vec{p}_e & (1.2\text{-}11) \end{cases}$$

对电子应用相对论能量动量关系有

$$E_e^2/c^2 \quad p_e^2 = m_e^2 c^2$$

$(1.2\text{-}10)^2/c^2 - (1.2\text{-}11)^2$，得

$$\frac{1}{c^2}(h\nu + m_e c^2 - h\nu')^2 - (\vec{p} - \vec{p}')^2 = m_e^2 c^2 \quad (1.2\text{-}12)$$

对光子引用 Planck-Einstein 关系有

$$p = h\nu/c, p' = h\nu'/c$$

$$\vec{p} \cdot \vec{p}' = pp'\cos\theta = \frac{h^2\nu\nu'}{c^2}\cos\theta$$

代入(1.2-12)式得：

$$\nu - \nu' - \frac{h\nu\nu'}{m_e c^2}(1 - \cos\theta) = 0$$

因 $\nu = c/\lambda$，$\nu' = c/\lambda'$，由上式可解得散射波长 λ' 与入射波长 λ 的关系：

$$\lambda' = \lambda + \frac{h}{m_e c}(1 - \cos\theta) \quad (1.2\text{-}13)$$

令

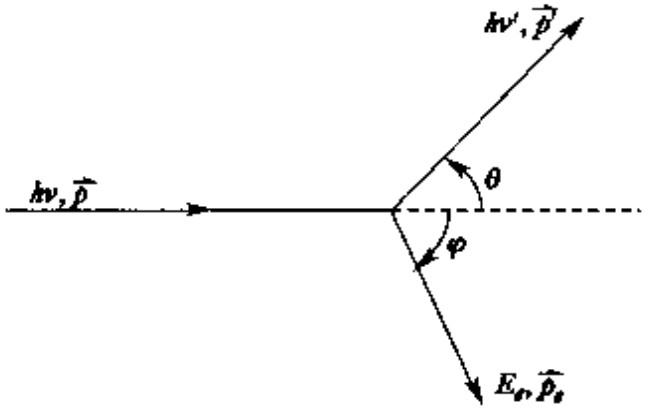


图 1.3

$$\lambda_c = \frac{h}{m_e c} = 2.4262 \times 10^{-12}\text{m}$$

称作电子的 Compton 波长，代入(1.2-13)，得散射引起的波长变化

$$\Delta\lambda = \lambda_c(1 - \cos\theta) \qquad (1.2\text{-}14)$$

(1.2-13)和(1.2-14)式表明，散射光波长随散射角的增大而增大。Compton 和吴有训用碳、石腊等 15 种材料作实验，证明这些关系完全正确。

Compton 效应不仅直接证明了 Planck-Einstein 关系，而且证明了在微观粒子的单个碰撞事件中能量守恒、动量守恒，这对核物理学、粒子物理学的发展具有重要意义。

4. 光的波粒二象性

我们知道，关于光的本性早有 Newton 的微粒说与 Huygens 的波动说的对立。19 世纪以来，经过 T. Young、A. J. Frensnel 等对光的干涉、衍射实验，Maxwell、H. Hertz 等对光是电磁波的证明，波动说得到了普遍的承认。20 世纪初，Planck、Einstein 的光量子理论及有关实验，使人们回头重新认识光的粒子性。不过，光量子理论不是 Newton 微粒说的简单重复，不是把粒子性与波动性相对立，而是通过 Planck-Einstein 关系把二者统一起来。人们发现，在不同的条件下，可以观察到光的粒子性或波动性的一个方面。在干涉、衍射实验条件下，解决光的强度分布问题时，光表现出象"波"；在原子发射或吸收光、光与物质相互作用的实验条件下，解决光与物质间的能量交换问题时，光表现出象"粒子"。因此，光作为客观存在的物质实体，具有波粒二象性。

在目前学习的水平上，我们可以这样理解光的波粒二象性：波动性和粒子性这两个概念产生于经典物理学，我们不能把这两个经典概念一成不变地统一于光。这就是说，就其本质，光不是经典物理学的研究对象，光既不是经典的波，也不是经典的粒子；从经典物理学的概念看，在不同的条件下，光表现出或波或粒子的性质。关于波粒二象性的概念，后面我们还要作进一步的分析。

思考题

1. 光波与经典波(如水波、声波)有何不同？光子与经典粒子(如钢珠、弹头)有何不同？

2. 怎样利用光电效应实现单个光子的产生？

3. 试利用光电效应设计一个测量 Planck 常数的实验。

§1.3 原子结构的 Bohr 理论

1913 年，N. Bohr 从原子具有稳定性以及分立线光谱的实验事实出发，把实物粒子(例如空腔腔壁原子振子)能量不连续性及光量子概念应用到原子结构问题上，提出了原子的量子论。这个理论可归纳为三个假设：

(1)定态假设　原子中的电子只能在一些特定的轨道上绕核作圆周运动，此时电子不辐射也不吸收能量，处于稳定状态，简称作定态。定态能量取一系列分立值。

(2)跃迁假设　电子可能在不同的定态间跃迁，从能量 E_n 的定态跃迁到较低(或高)能量 E_m 的定态时，辐射(或吸收)一个频率为 ν_{nm} 的光子：

$$\nu_{nm} = \frac{E_n - E_m}{h} \tag{1.3-1}$$

上式称作 Bohr 频率条件。

(3)轨道量子化条件　定态是电子轨道角动量 L 取 $\hbar$ 整数倍的状态：

$$L = n\hbar, n = 1,2,3\cdots \tag{1.3-2}$$

Bohr 原子结构理论解决了原子的稳定性问题，也能说明氢原子光谱的规律。设氢原子的电子在核(质子)的 Coulomb 引力作用下绕核作圆周运动时定态能量为 E_n，角动量为 $n\hbar$，按经典力学容易求得(SI)

$$E_n = \frac{-1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{m_e e^4}{2n^2\hbar^2} \tag{1.3-3}$$

式中 ε_0 为真空的介电常数。(1.3-3)式代入 Bohr 频率条件，立即可求得电子从 E_n 定态跃迁到 E_m 定态所辐射光波的波数

$$\tilde{\nu}_{mn} = \frac{\nu_{mn}}{c} = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{m_e e^4}{4\pi\hbar^3 c}\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad (1.3\text{-}4)$$

上式即 §1.1 中的广义 Balmer 公式，取 $m=2$ 即 Balmer 公式。比较这些公式，可得 Rydberg 常数

$$R_\infty = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{m_e e^4}{4\pi\hbar^3 c} = 1.09737318 \times 10^7 \mathrm{m}^{-1}$$

这里所加的下标∞意指计算电子绕质子作圆周运动时，视质子不动，即认为相对于电子质量 m_e 取质子质量 m_p 为无穷大。如果考虑到质子和电子都绕此系统的质心运动，则上式中的 m_e 应以折合质量 $m_e m_p/(m_e + m_p)$ 代替(见 §3.9)，从而得氢的 Rydberg 常数

$$R_H = \frac{R_\infty}{(1 + m_e/m_p)} = \frac{R_\infty}{(1 + 1/1836)} = 1.09677585 \times 10^7 \mathrm{m}^{-1}$$

与 §1.1 中所给 R_H 的实验值相比，可见 Bohr 理论与氢原子光谱符合得非常好。

Bohr 理论不仅能精确说明 1913 年以前已观测到的 Balmer 系(可见光区)和 Paschen 系($m=3$，近红外区)，而且还预言在紫外区存在一个线系。1914 年，Lyman 观测到了这一线系(Lyman 系，$m=1$)。1914 年，J. Franck 和 G. Hertz 从实验上直接证实了原子能量不连续，取一系列分立值。

1915 年，A. Sommerfeld 把 Bohr 量子化条件(1.3-2)推广为作用量积分

$$\oint p dq = nh, n = 1,2,3\cdots \qquad (1.3\text{-}5)$$

式中 q 为电子的一个广义坐标，p 是对应的广义动量，积分沿闭合运动轨道积分一周，正整数 n 称作量子数。对电子的每一个自由度都有一个作用积分。(1.3-5)式称作 Bohr-Sommerfeld 量子化条件，它把定态从一个自由度的圆轨道推广到多自由度的椭圆轨道，使得

可用 Bohr 频率条件计算碱金属的原子光谱，其结果与实验符合得较好。

Bohr 理论及 Sommerfeld 的推广虽然在阐明氢及碱金属原子光谱规律上获得很大成功，但理论还是不完善的：对稍微复杂一点的原子，如氦原子，理论便无法处理；理论只给出光谱频率，对谱线强度不能给出任何知识；量子化条件只是把能量不连续性转移为作用量不连续性，未解决不连续性的本质，明显具有人为性质。Bohr 理论的这些不足，实质在于理论未根本摆脱经典物理学的束缚，虽然表现出原子体系遵守某种量子规律，但同时又保留了在微观尺度上无法用实验证实的关于运动轨道的经典概念，使理论成为经典理论与量子理论的混合物。

但是，Bohr 理论开创了原子物理学的新时代，不失为量子理论发展的里程碑。从 Planck 量子假设，Einstein 光量子假设到 Bohr 量子化假设，人们对微观粒子运动规律的认识在逐步摆脱经典理论的约束，突出了能量不连续的量子化概念。从 1900 年到 1923 年这段时期发展起来的理论，虽然不完善，能解释的实验事实有限，但给人们的启发很大，为完善的量子理论的建立奠定了基础。人们把那段时期的理论叫做旧量子论。Bohr 理论是旧量子论的顶峰。量子力学仍保留着旧量子论的合理内核。

思考题

按照原子结构的 Bohr 理论，Ritz 提出的光谱项 $T(n)$ 的本质是什么？

§1.4 de Broglie 假设 实物粒子的波粒二象性

1. de Broglie 假设

在旧量子论能量不连续、光具有波粒二象性的启示下，L. V. de Broglie 认为，19 世纪在对光的研究上，重视了波动性，忽视了粒子性；在对实物粒子的研究上则发生了相反的错误，把关于粒子的图象想得太多，而过分忽视了波的图象。他仔细地研究了光的微粒说与

波动说发展的历史，注意到几何光学的最小光程原理与经典质点力学的最小作用原理有很大的相似性。根据这一相似性作类比推理，他认为波粒二象性不仅是光子这一静止质量为零的特殊微观粒子的性质，也是静止质量不为零的实物粒子的性质，是一切微观粒子的共性。这就是说，就像与光波相联系有光子一样，与实物粒子相联系有物质波。1924 年，de Breglie 提出了物质波假设。

物质波假设 与具有确定能量 E 及确定动量 $\vec{p}$ 的粒子相联系存在物质波，其频率和波长为

$$\nu = \frac{E}{h}, \lambda = \frac{h}{p} \tag{1.4-1}$$

或

$$\omega = E/\hbar, \vec{k} = \vec{p}/\hbar$$

现在，人们把与实物粒子相联系的物质波称为 de Broglie 波，称其波长为 de Broglie 波长，称(1.4-1)式为 de Broglie 关系。de Broglie 关系的数学形式与 Planck-Einstein 关系一样，但它不仅限于应用到光子，可应用到一切微观粒子。这一改变非常重要，它蕴含了物理思想的又一次飞跃，产生了一切微观粒子都具有波粒二象性的认识。还应该注意到，对于光子，$\lambda\nu = c$，de Broglie 关系中的两个式子不独立，实际是一个关系式，而对于实物粒子，de Broglie 关系中的两个式子彼此是独立的。正如分析 Planck-Einstein 关系式时所指出，de Broglie 关系把微观粒子的波动性(频率、波长)和粒子性(能量、动量)通过 Planck 常数 h 联系起来，而 h 是能量量子化的量度。这说明量子化与波粒二象性有密切联系。我们知道，在有限空间内能稳定存在的波是驻波，驻波的频率和波长是分立的。因此，与氢原子的稳定定态相联系的 de Broglie 波应该是驻波，把定态与驻波相联系，不但克服了 Bohr 量子化条件的人为性质，使之得到自然的理解，而且也显示出波粒二象性是量子化的根源。

物质波假设提出后，人们自然会问，实物粒子既然是波，为什么过去长期只把它当作粒子，并未造成错误呢？为此，我们先分析在光的波粒二象性上问题的转化条件。在光的针孔成象条件下，针孔的

线度约 10^{-2} cm，比可见光波长 4000～7000Å* 大得多，把光看作微粒，作直线传播，用几何光学就能处理。但把针孔半径缩小到与可见光波长相比拟时，圆孔衍射花样就出现了，必须用波动光学才能处理。这里，仪器的特征长度与光波波长相比拟成为显示光的波动性的条件。另一方面，在光电效应中，紫外光波长 $\lambda \approx 100$ Å，仪器特征长度（电子运动范围）$x \leqslant 1$ cm；在 Compton 效应中，X 光波长 $\lambda \approx 0.1$ Å，$x \approx 10$ Å，两种效应中均有 $x \gg \lambda$，光显示出粒子性。

对实物粒子及其 de Broglie 波可作同样分析。一般来说，由于 h 是一个很小的量，宏观粒子的波长一般很短，波动性不会表现出来，用经典力学处理是恰当的。例如，尘埃（$m \approx 10^{-12}$ g，$v \approx 1$ cm/s）的 $\lambda \approx 6.6 \times 10^{-7}$ Å，弹头（$m \approx 20$g，$v \approx 500$ m/s）的 $\lambda \approx 6.6 \times 10^{-25}$ Å。这些宏观粒子的波长都很短，它们的波动性是观测不到的。相反，对微观粒子情况就不同了。例如，一个由电势差 V 加速的电子，其 de Bloglie 波长

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}} \approx \sqrt{\frac{150}{V}} \times 10^{-10}\text{m} = \frac{12.25}{\sqrt{V}}\text{Å} \quad (1.4\text{-}2)$$

即用 150 V 电压加速的电子的 $\lambda \approx 1$ Å，而原子的线度约 1 Å，二者同一量级，电子的波动性就会表现出来，不能用经典力学去处理，必须用新的力学——量子力学处理才行。

2. de Broglie 假设的实验验证

de Broglie 假设的正确性在 1927 年首先为 G. J. Davison 和 L. H. Gemmer 用实验证实。

他们把一束经电压加速具有确定能量的电子，垂直地射到磨光的镍单晶表面上，并用 Faraday 圆筒在不同方向上收集反射电子，观测电子数与反射方向间的定量关系，如图 1.4 所示。磨光的镍单晶表面原子成列地整齐排列，等效于平面反射光栅，设光栅间距为 d，视入射电子束为电子波，波长为 λ，则反射波极值条件为

---

* $1\text{Å} = 10^{-10}$m

$$d\sin\theta = n\lambda, n = 1,2,3\cdots \quad (1.4\text{-}3)$$

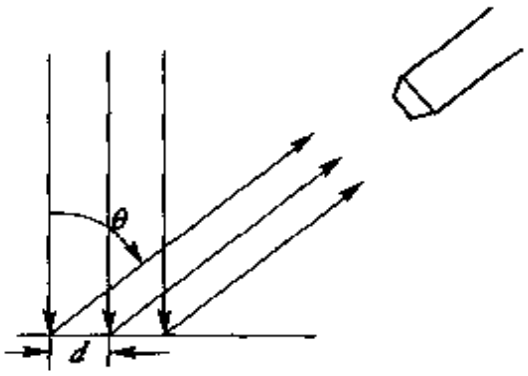


图 1.4

对镍单晶 $d = 2.15$Å，加速电压 54 V 时，在 $\theta = 50°$ 方向观测到一级极大（$n = 1$）。按(1.4-3)式可算得电子波长 $\lambda = 2.15 \times \sin 50° = 1.65$Å；按 de Broglie 关系导出的(1.4-2)式计算，电子波长 $\lambda = 12.25/\sqrt{54} = 1.66$Å。理论与实验符合得很好，证明 de Broglie 关系正确。同年，G. P. Thomson 成功地获得了电子束穿过金属箔所形成的衍射花纹图象，也证实了 de Broglie 关系的正确性。此后，直至用现代技术，人们通过单缝或双缝衍射现象的观测，对电子的波动性还做了更仔细的研究；对质子、中子、原子和分子等微观粒子的波动性也有许多直接的实验观察和研究。波粒二象性是微观粒子的普遍特性，这已成为近代物理学的基本结论。

微观粒子的波动性在现代科学实验与生产技术中已有广泛应用，其中以电子显微镜最为常见。我们知道，显微镜的极限分辨本领与所用物质波波长的关系为

$$d = \frac{0.61}{\sin\alpha}\lambda \quad (\text{Abbe 公式}) \qquad (1.4\text{-}4)$$

式中 2α 为物体对物镜的张角，波长最短的紫色可见光波长约 4000Å，分辨本领只能达到 2000Å 量级。用电子来代替可见光作成电子显微镜，按(1.4-2)式，加速电压到 100 kV 时，电子波长约 0.039Å，远小于可见光波长，因此，分辨本领比光学显微镜有极大提高。目前透射式电子显微镜放大倍数已超过 100 万倍，分辨本领小于 2Å，可直接观察生物分子及晶格原子。

3. 量子力学的建立

de Broglie 的工作克服了旧量子论的内在矛盾，为新的量子理论——量子力学的建立奠定了思想基础，1925～1928 年，完善的量子

力学在统一了矩阵力学和波动力学两种理论体系后得以确立。

W. K. Heisenberg 认真分析 Bohr 理论后认为，任何物理理论，都必须只讨论物理上可以观测的物理量，应以观测量（如光的频率和谱线强度等）为基础来建立新理论。他指出，旧量子论所引用的电子轨道概念没有实验根据，在新理论中应该抛弃。M. Born 和 P. Jordan 在这一思想指导下为新理论建立了一套严格的数学方法，使之系统为矩阵力学。矩阵力学赋予每一可观测量一矩阵，可观测量间的关系（矩阵方程）形式上与经典力学相似，但运算法则遵守矩阵乘法的不对易性。

与此同时，E. Schrödinger 以 de Broglie 物质波思想为基础，通过力学与光学的类比，建立了描写物质波运动规律的微分方程——Schrödinger 方程，由此发展了另一种理论体系——波动力学。1926 年，Schrödinger 证明了矩阵力学和波动力学是等价的。同年，Born 提出对波函数的统计解释，使内部自洽的非相对论量子力学完善地建立起来。1928 年，P. A. M. Dirac 进一步建立了相对论量子力学。至此，量子力学与相对论成为近代物理学的两大理论支柱。本书只讨论非相对论量子力学（参见第 4 章末）。

最后，作为本章的结束，我们要强调一下 Planck 常数 h（或 $\hbar$）的重要性。我们已知道，它是联系波粒二象性的重要物理量。实际上，在一切微观现象中 h 都占有重要地位，是一个特征量。例如，在 Compton 效应的最后结果（1.2-14）式中，令 $h=0$，则 $\Delta\lambda=0$，即散射光波长不变，回到了经典理论。可见，尽管从宏观观点看 h 非常小，但只要在具体物理现象中它不能当作 0，量子效应就会表现出来。因此，我们可以说，凡是 h 在其中起作用的现象就是量子现象。h 的量纲与经典力学中作用量的量纲一致，故又称作最小作用量子。就象光速 c 是区分经典力学与相对论的界限一样，最小作用量子 h 给经典物理与量子力学设定了界限。正如经典物理是相对论在 $c\to\infty$ 时的极限，经典物理是量子力学在 $h\to 0$ 时的极限。

思考题

假设原子中电子绕核沿半径为 r 的圆轨道运动，为肯定此点，必须不断测量电子位置，且要求误差$\ll r$，这只有用波长 $\lambda \ll r$ 的 X 光来观测才可能。试用 Compton 效应说明这样的圆轨道实际是无法确认的。

习　　题

1.1　由实验观测得到的 Wien 位移定律为：辐射场的谱能量密度最大值所对应的波长 λ_{max} 与温度成反比，即

$$\lambda_{max} T = b$$

常量 b 的实验值为 $2.898 \times 10^{-3}\,\mathrm{m \cdot K}$。

(1)试由 Planck 辐射公式导出 Wien 位移定律，并计算 b 的数值，准确到二位有效数字。

(2)已知太阳的 $\lambda_{max} = 5100\text{Å}$，北极星的 $\lambda_{max} = 3500\text{Å}$，试求它们的表面温度。

1.2　Stefan 定律为：辐射场能量密度 u 与温度的四次方成正比，即

$$u = \alpha T^4$$

试由 Planck 辐射公式导出 Stefan 定律，并确定 Stefan 常数 α 的数值，准确到三位有效数字。

提示：$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \pi^4/15$。

1.3　已知铯、钾、铝、钙、铂的脱出功各为 1.99 eV，2.06 eV，4.20 eV，4.58 eV，6.30 eV，试计算这些金属的红限波长。

1.4　利用单色光和金属作光电效应实验，发现当 $\lambda = 3000\text{Å}$，4000Å 时，遏止电势差为 1.85V 和 0.82V，设电子电荷及光速已知，试确定 Planck 常数 h 的值，以及钠的脱出功(以 eV 为单位)及截止频率。

1.5　用可见光 $\lambda_1 = 5000\text{Å}$，X 光 $\lambda_2 = 0.500\text{Å}$ 和 γ 射线 $\lambda_3 = 0.050\text{Å}$ 做 Compton 散射实验，试求在 $\pi/2$ 方向上所测到的散射波的 Compton 位移 $\Delta\lambda$，并求各相对改变量 $\Delta\lambda/\lambda$，由此可作出什么结论？

1.6　两个光子在一定条件下可转化为正负电子对。如果二光子的能量相等，要实现这种转化，光子的波长最大是多少？

1.7　设氢原子中电子绕质子作圆周运动，质子静止不动，试求：

(1)按 Bohr 量子化条件求出可能的圆轨道半径；

(2)计算第一 Bohr 轨道半径($n=1$)的数值；

(3)定态能级公式(1.3-3)。

1.8 求与下列各粒子相应的 de Broglie 波长：

(1)能量为 100 eV 的自由电子；

(2)能量为 0.1 eV 的自由中子(取 $m_n=1840m_e$)；

(3)能量为 0.1 eV,质量为 1 g 的质点；

(4)温度 $T=1°K$ 时,具有动能 $E=\frac{3}{2}kT$ 的氦原子。

1.9 一个具有 5×10^6 eV 能量的 α 粒子穿过原子时,可否用经典力学来处理?

1.10 利用 Bohr-Sommerfeld 量子化条件求下列粒子的能量允许值：

(1)一维谐振子；

(2)限制在长宽高分别为 a、b、c 的箱内运动的粒子；

(3)转动惯量为 I、作定轴转动的平面转子；

(4)质量 m、电荷 q、在垂直于磁场 B 的平面内运动的粒子。

1.11 求质量 m 的非相对论自由粒子的 de Broglie 波的相速度与群速度。

第 2 章　波函数和 Schrödinger 方程

量子力学的研究对象是单个或多个微观粒子组成的物理系统，称为量子体系。本章首先研究怎样描写量子体系的状态，即建立对量子体系波函数的理论认识，将其总结为量子力学基本原理Ⅰ、Ⅱ。本章的具体内容是：

1. 根据微观粒子的波粒二象性，引进描写量子体系状态的波函数，讨论波函数的物理意义及满足的数学条件；

2. 建立波函数随时间变化的规律——Schrödinger 方程，讨论与 Schrödinger 方程有关的物理问题；

3. 应用 Schrödinger 方程求解几个简单量子体系。

§2.1　波函数及其统计解释

1. 波函数

我们知道，微观粒子的重要性质是波粒二象性，因此，对微观粒子进行描述必须抓住这一特点。首先，我们考虑不受外力作用的自由粒子。自由粒子具有确定的能量 E 和确定的动量 $\vec{p}$。按 de Broglie 关系，与自由粒子相联系的 de Broglie 波具有确定的频率 ω 和确定的波矢 $\vec{k}$，即为平面波。

经典物理中，描写振幅 A、频率 ω、波矢 $\vec{k}$ 的平面波的运动用波函数

$$\psi(\vec{r},t) = A\cos(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t) \tag{2.1-1}$$

这一波函数可改写为复数形式：

$$\psi(\vec{r},t) = A\exp i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t) \tag{2.1-2}$$

利用 de Broglie 关系改写上式，就得到量子力学中描述自由粒子的平面波的波函数为

$$\psi(\vec{r},t) = A\exp\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et) \tag{2.1-3}$$

需要注意的是，在经典物理中，波函数的(2.1-1)式与(2.1-2)式等价，但在量子力学中自由粒子的波函数必须采用(2.1-3)式的复数形式，这是因为量子力学的波动方程与经典物理的波动方程不同，在§2.4中将作进一步说明。

(2.1-3)式是对自由粒子而言的，如果微观粒子在随时间和空间位置而变化的势场中运动，它的能量和动量不是常量，相应地不能用平面波描述，必须用复杂的波函数描述。但只要是微观粒子，就具有波粒二象性，就要用一个波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 来描述它的状态。

2. 波函数的统计解释

为了认识描述微观粒子的波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 的物理意义，下面我们考虑三个可作比较的实验。

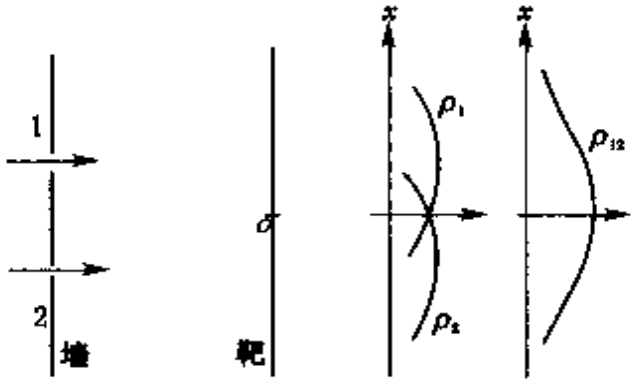


图 2.1

首先，考虑经典粒子流穿过双缝的实验。如图2.1，设有一堵子弹不能穿透的墙，墙上开有二条缝，用机枪向墙后的靶不断射击。设只开缝1时，靶上弹迹的密度分布为 $\rho_1(x)$；只开缝2时，靶上弹迹的密度分布为 $\rho_2(x)$。则当双缝齐开时，由于穿过缝2的子弹与穿过缝1的子弹是独立的，互不干扰，故此时的密度分布为二单缝密度分布直接相加：

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

其次，考虑经典波(如声波)通过双缝的衍射现象，如图2.2，设有声源发出的有确定频率的声波，隔着开有双缝的隔音板传播到吸音板。设只开缝1时，吸音板上的声强分布为 $I_1(x)=|h_1(x)e^{i\omega t}|^2$；只开缝2时，吸音板上的声强分布为 $I_2(x)=|h_2(x)e^{i\omega t}|^2$，则当双缝齐开时，由于波的迭加性，吸音板上的声强分布为

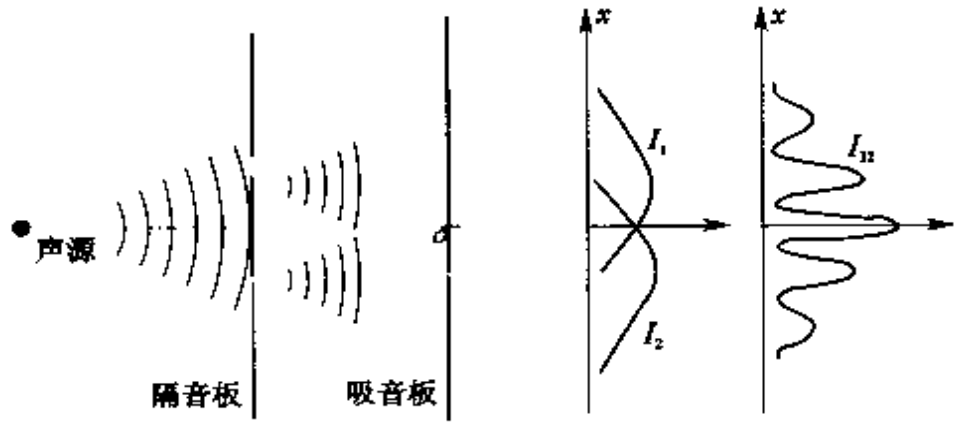


图 2.2

$$
\begin{aligned}
I_{12}(x) &= |\, h_1(x)e^{i\omega t} + h_2(x)e^{i\omega t}\,|^2 \\
&= |\, h_1(x)\,|^2 + |\, h_2(x)\,|^2 + (h_1(x)h_2^*(x) + \\
&\quad h_2(x)h_1^*(x)) \\
&= I_1(x) + I_2(x) + \text{干涉项} \neq I_1(x) + I_2(x)
\end{aligned}
$$

干涉项的存在，使经典波强度分布与经典粒子的密度分布截然不同。

最后，考虑电子的双缝衍射实验　这类实验在不同年代由不同的实验家多次进行过，其结果都是一致的。如图 2.3，在这类实验中，双缝装置左侧的情形类似图 2.1，电子束代替了子弹流；双缝装置右侧的情形类似图 2.2，感光板代替了吸音板。这个实验有两种

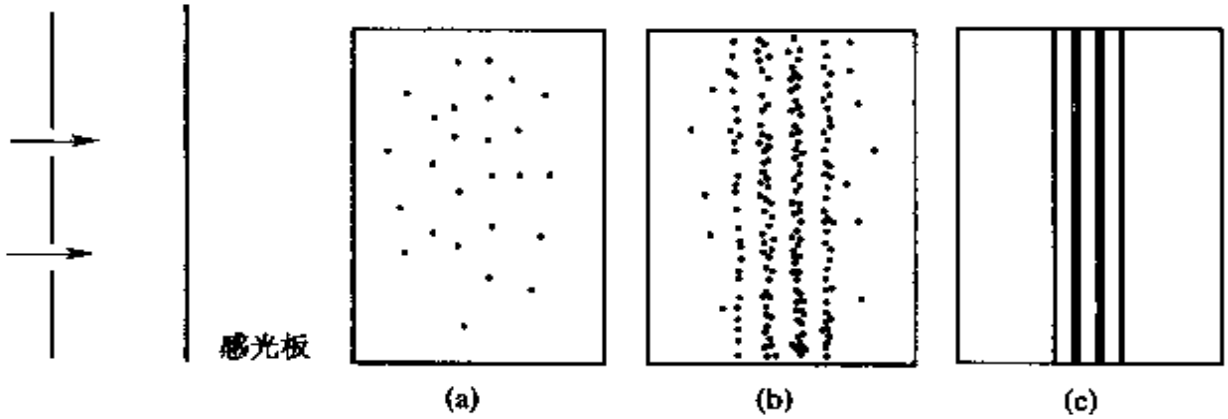


图 2.3

方式，第一种方式是让大量电子通过狭缝，短时间内在感光板上就得到与 X 光衍射同样的衍射花纹（图 2.3(c)），这显示了电子的波动性。第二种实验方式是，极大地降低电子流强度，让电子几乎是一个一个地通过狭缝，对比不同感光时间的底板，得到图 2.3(a)～(c)所示的不同结果。感光时间很短时，感光点的分布看不出规律（图 2.3(a)）。一个电子打在感光板上只形成一个感光点，表明电子是作为一个整体被接受的，显示了电子的粒子性。延长感光时间，感光点分布渐显规律（图 2.3(b)）。当感光时间足够长时，感光点分布形成确定的衍射花纹，与短时间内大量电子通过狭缝的第一种实验方式的衍射花纹一样（图 2.3(c)），显示了电子的波动性。而且第二种实验方式进一步说明，电子的波动性并不依赖于大量电子聚集在一起，单个电子就具有波动性。

在电子双缝衍射实验中，尽管制备电子的物理条件相同，电子却出现在感光板上的不同地点，没有在经典意义的轨道概念上反映出规律性，表现出的规律性是衍射花样。衍射花纹不是一个电子一次形成的，而是大量电子（同一次实验中聚集成束的电子，或相同条件下多次实验中的单个电子）在位置分布上的规律性。这是一种统计规律性。因此，我们应该从统计观点去认识波函数的物理意义：从“粒子”观点看，感光点是单个电子形成的，衍射花纹中衍射极大处即是投射到的电子多的地方，对于单个电子就是投射到该处的几率大；而衍射极小处则表示投射到该处的电子少，对于单个电子就是投射到该处的几率小。从“波动”的观点看，衍射极大处波的强度 $|\psi(\vec{r},t)|^2$ 为极大，衍射极小处波的强度为极小。把两种观点统一起来，并应用到任何微观粒子的波函数，就是 1926 年 Born 对波函数的统计解释。统计解释是量子力学的一个基本原理，可表述为：

统计解释 微观粒子的状态用波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 描述。t 时刻在空间 $\vec{r}$ 处的体元 $d\tau$ 内找到微观粒子的几率为 $|\psi(\vec{r},t)|^2 d\tau$，即 t 时刻在空间 $\vec{r}$ 处微观粒子出现的几率密度为 $\rho(\vec{r},t)=|\psi(\vec{r},t)|^2$。

由于 $|\psi(\vec{r},t)|^2$ 代表几率密度，我们称描述微观粒子的波为几

率波，波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 为几率振幅。

波函数的统计解释使我们加深了对微观粒子波粒二象性的理解。在经典物理中，粒子的概念有两方面的含义。一是它的原子性，即一个宏观质点具有确定的质量、电荷等属性。二是它有确定的运动轨道。经典力学中质点的状态用位置和动量描述，知道了初刻质点的状态，以后任一时刻的状态，包括质点的其它力学量（如能量、角动量等）均可确定。这就是经典力学的决定论。在经典物理中，波动的概念也有两方面的含义，一是某一实际物理量（如位移、压强等）的空间分布作周期性的变化，二是波的迭加性，这是经典波呈现干涉、衍射现象的根本原因。对于微观粒子，粒子性、波动性的含义与经典概念不尽相同。电子衍射实验中每一个感光点是由单个电子形成的，证实了微观粒子的原子性，但轨道概念失去了意义，因为我们不知道电子穿过双缝中的哪一缝，也不知道穿过一缝后沿什么轨道到达感光点。电子衍射实验中所呈现的有规律的衍射花纹，证实了微观粒子物质波的迭加性，但波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 并非实际可测的物理量（几率分布 $|\psi(\vec{r},t)|^2$ 才是实际可观测的量）。可见，微观粒子不是经典粒子，也不是经典波；微观粒子的波粒二象性是物质的原子性与几率波的迭加性的统一，波函数的统计解释确实能使二者得到统一的理解。微观粒子是一个个具有确定质量、电荷、磁矩、自旋等性质的物质粒子，其运动状态用波函数描述；波函数具有迭加性。这就是微观粒子波粒二象性的统一。

从波函数的统计解释，我们还可以认识到，虽然我们不能由波函数预言一个微观粒子在某一时刻一定出现在什么地方，但只要给出了某一时刻 t_0 波函数 $\psi(\vec{r},t_0)$ 的具体形式，t_0 时刻微观粒子位置的几率分布就确定了，以后还会知道此时刻微观粒子其它力学量的几率分布也是确定的，其它时刻的波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 和任何力学量的几率分布也都可以确定。从这个意义上看，波函数完全概述了微观粒子的状态，虽然这种描述不同于经典物理对质点状态、对波动状态的描述。为了强调这种不同，我们称用波函数描述的微观粒子的状态为

量子态。正如在电子衍射实验中所看到的，按波函数描述微观粒子的状态，尽管不能唯一确定单个电子究竟到达感光板何处，但作为统计结果的衍射花纹是唯一确定的。这就是量子力学的决定论，是不同于经典力学决定论的统计性决定论。换言之，由微观粒子的波粒二象性所规定，量子力学的规律本质上是统计规律，这是统计解释的核心。

3. 波函数的归一化

按波函数的统计解释，$|\psi(\vec{r},t)|^2$ 与几率分布有关，几率是对可能性的描述，是比较出来的概念。从而，对于几率分布，重要的不是几率的绝对大小，而是相对几率分布，$\psi(\vec{r},t)$ 与 $C\psi(\vec{r},t)$（C 为任意常数）有相同的相对几率分布：

$$\frac{|C\psi(\vec{r}_1,t)|^2}{|C\psi(\vec{r}_2,t)|^2}=\frac{|\psi(\vec{r}_1,t)|^2}{|\psi(\vec{r}_2,t)|^2}$$

因此，$C\psi(\vec{r},t)$ 与 $\psi(\vec{r},t)$ 一样，描述粒子的同一状态。这称作波函数的常数因子不定性。在这点上，量子力学的几率波与经典波有本质的差别。对于经典波，$C\psi(\vec{r},t)$ 与 $\psi(\vec{r},t)$ 是完全不同的波动状态，前者强度是后者强度的 $|C|^2$ 倍。

另一方面，非相对论量子力学处理低能问题，无实物粒子的产生或湮灭，粒子出现在整个空间中某点是必然事件，发生的几率为 1。这就要求

$$\int_{\infty}|\psi(\vec{r},t)|^2\mathrm{d}\tau=1\quad(\mathrm{d}\tau=\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z)\qquad(2.1\text{-}4)$$

上式称作波函数的归一化条件。当具体问题所涉及到的波函数不满足归一化条件时，在一定条件下，我们可利用波函数的常数因子不定性使波函数归一化。设波函数 $\varphi(\vec{r},t)$ 未归一化，但平方可积，即

$$\int_{\infty}|\varphi(\vec{r},t)|^2\mathrm{d}\tau=A,\quad A<\infty$$

令

$$\psi(\vec{r},t)=\frac{1}{\sqrt{A}}\varphi(\vec{r},t)\qquad(2.1\text{-}5)$$

则

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

按波函数的常数因子不定性，以归一化的 $\psi(\vec{r},t)$ 代替 $\varphi(\vec{r},t)$ 不改变粒子在空间的相对几率分布，二者描述粒子的同一状态。(2.1-5)式所表示的数学处理称为波函数的归一化，常数 $1/\sqrt{A}$ 称作归一化常数。

由上述知，波函数归一化的条件是平方可积，这要求：

(1)当 $r\to\infty$ 时，$\psi(\vec{r},t)\to 0$ 比 $r^{-3/2}\to 0$ 快；

(2)若 $\vec{r}_0$ 为孤立奇点，当 $\vec{r}\to\vec{r}_0$ 时，$\psi(\vec{r},t)\to\infty$ 比 $|\vec{r}-\vec{r}_0|^{-3/2}\to\infty$ 慢。

不满足平方可积条件的波函数的归一化问题将作专门处理(见§3.2)。除特别指明，以后我们采用的波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 将视为已归一化了的。

值得注意的是，即令已归一化，波函数的表示也不是唯一的，因为波函数 $e^{i\alpha}\psi(\vec{r},t)$($\alpha$ 为任一实常数，即相角)同样是归一化的。这称作波函数的相角不定性。以后，我们可以利用这一性质，通过恰当选择相因子 $e^{i\alpha}$ 来简化波函数的表示式。

最后，无论波函数怎样选取，具体物理问题的波函数必须保证物理结果的唯一性。这就要求波函数满足下列条件：

(1)在确定时刻、确定地点粒子出现的几率必须是唯一的，几率由几率密度积分得到，因此几率密度必须是单值、有界的，这就要求波函数必须是单值、有界函数；

(2)几率分布应该是连续的，这要求波函数要连续。在§2.4中会看到波函数的运动方程是对空间坐标的二阶偏微分方程，这要求波函数对坐标的二阶微商存在，即要求波函数对坐标的一阶微商也要连续。

概括起来，我们要求波函数在空间各点(个别孤立奇点除外)必须单值、有界和连续(包括连续的偏微商)。这些要求称作波函数的

标准条件，今后有重要应用。

4. 多粒子系统的波函数

以上我们实际只讨论了一个粒子的波函数，这些讨论不难推广到含有多个粒子，例如 N 个粒子的量子体系。此时体系的波函数写作

$$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots\vec{r}_N,t)$$

而

$$|\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots\vec{r}_N,t)|^2 d\tau_1,d\tau_2\cdots d\tau_N$$

$$(d\tau_i = dx_i dy_i dz_i, i = 1,2,\cdots N)$$

代表 t 时刻粒子 i 出现在空间 $\vec{r}_i$ 点体元 $d\tau_i$ 内的几率。此时，归一化条件为

$$\iint\cdots\int_{\infty} |\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots\vec{r}_N,t)|^2 d\tau_1 d\tau_2\cdots d\tau_N = 1$$

一般说来，多粒子系统的波函数描述多维位形空间中的几率波。

思考题

1. 设粒子波函数为 $\psi(\vec{r})=\psi(x,y,z)$，求在 $(x,x+dx)$ 范围内找到粒子的几率

2. 设粒子波函数为 $\psi(\vec{r})=\psi(r,\theta,\varphi)$，求：

(1)在球壳 $(r,r+dr)$ 中找到粒子的几率；

(2)在 (θ,φ) 方向立体角元 $d\Omega=\sin\theta d\theta d\varphi$ 中找到粒子的几率。

3. N 粒子体系的波函数为 $\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots\vec{r}_N)$，求在 $(\vec{r}_1,\vec{r}_1+d\vec{r}_1)$ 范围内找到粒子 1，而其它粒子位置不限的几率 $(d\vec{r}_1=dx_1dy_1dz_1)$。

§2.2 以动量为自变量的波函数

1. 动量分布几率

经典力学用位置和动量描写经典粒子的状态。经典力学的决定论是，知道了经典粒子初刻的状态，其余时刻的状态均唯一确定。这反映了经典力学的科学性。量子力学以波函数描写微观粒子的状

态，是否有同样的逻辑力量呢？具体地讲，知道波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 后，除关于粒子位置的几率分布外，能否从 $\psi(\vec{r},t)$ 获得描写微观粒子其它物理量，如动量、能量、角动量等的知识呢？本节以分析动量为例来回答这一问题。由于以下分析中时间 t 取为某一确定时刻，波函数将写作 $\psi(\vec{r})$。

在最简单的情况下，若 $\psi(\vec{r})$ 为平面波，波矢 $\vec{k}$ 确定，

$$\psi(\vec{r}) = A\mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = A\mathrm{e}^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \tag{2.2-1}$$

按 de Broglie 关系，粒子具有确定的动量：

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (p = h/\lambda)$$

在一般情况下，$\psi(\vec{r})$ 不是平面波，但按 Fourier 分析可把它表作平面波的迭加：

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int \varphi(\vec{p})\mathrm{e}^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\,\mathrm{d}^3p \tag{2.2-2}$$

其中

$$\varphi(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int \psi(\vec{r})\mathrm{e}^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\,\mathrm{d}^3r \tag{2.2-3}$$

(2.2-2)式表明几率波 $\psi(\vec{r})$ 可看作无穷多个不同平面波相迭加，其中平面波成分 $\exp(i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar)$ 的波幅为 $\varphi(\vec{p})$。由此，我们常把 $\psi(\vec{r})$ 称作波包。各平面波成分有各自不同的动量，波包 $\psi(\vec{r})$ 所描述的粒子不具有确定的动量，它的动量有一个分布。显然，波幅 $\varphi(\vec{p})$ 与动量分布有关。下面，从电子在单晶体表面的衍射实验来分析出这一关系，从而找到波幅 $\varphi(\vec{p})$ 的物理意义。

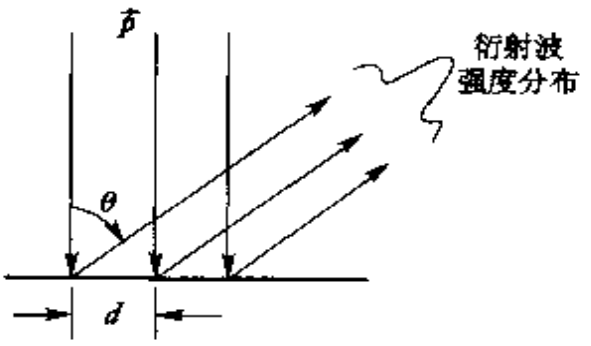


图 2.4

设制备的垂直入射到晶体表面的电子具有确定的动量 $\vec{p}$（图 2.4），相应的波函数为有确定波长 $\lambda = h/p$ 的平面波(2.2-1)式。如 §1.4 所述，经晶体反射后衍射波的极大值条件

为

$$d\sin\theta_n = n\lambda, \quad n = 1,2,\cdots$$

n 级极大的出射方向 θ_n 由入射电子动量 p 唯一确定：

$$\sin\theta_n = \frac{n\lambda}{d} = \frac{nh}{dp} \tag{2.2-4}$$

如果所制备的入射电子具有一定范围的动量分布，按(2.2-2)式，相应的波函数为由一系列平面波迭加成的波包(图 2.5)。实验中取固定的 n 值，例如取 $n=1$(一级极大)，作比较。由(2.2-4)式，入射波包中不同动量(p 或 p')的平面波成分的衍射极大出现在不同的方向上(θ 或 θ')，实验测得的反射波形成衍射谱(称作谱的分解)。反射只改变动量的方向，不改变动量的大小。因此，衍射谱的各成分与入射波包中不同动量的平面波成分一一对应，衍射谱的分布反映着入射粒子的动量分布。设 θ 方向的衍射波波幅为 $f(\theta)$，则

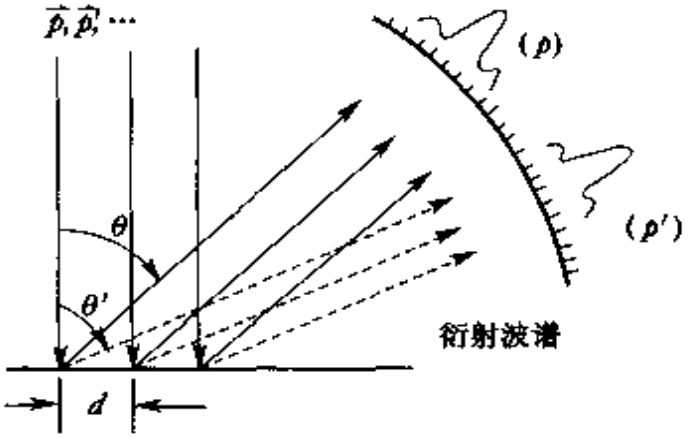


图 2.5

在 θ 方向测得电子的几率$\propto|f(\theta)|^2\propto|\varphi(\vec{p})|^2$。

可见 $|\varphi(\vec{p})|^2$ 具有几率分布的意义，利用 δ 函数的性质(见附录 I)可以证明(注意前节已设以后使用的波函数 $\psi(\vec{r})$ 均已归一化)：

$$\int_{\infty}|\varphi(\vec{p})|^2 d^3p = \int_{\infty}|\psi(\vec{r})|^2 d^3x = 1 \tag{2.2-5}$$

因此，我们可以对波幅 $\varphi(\vec{p})$ 作统计解释：粒子动量在 $(\vec{p},\vec{p}+d\vec{p})$ 范围内的几率为 $|\varphi(\vec{p})|^2 d^3p$，或 $|\varphi(\vec{p})|^2$ 为粒子处于 $\psi(\vec{r})$ 态时动量分布的几率密度。

按(2.2-2)、(2.3-3)式，$\varphi(\vec{p})$与$\psi(\vec{r})$是一一对应的，知道了粒子的位置分布几率，就可知道粒子的动量分布几率，反过来也一样，这就是说，在描述粒子量子态的作用上，$\varphi(\vec{p})$与$\psi(\vec{r})$等价，$\varphi(\vec{p})$同样可以作为波函数描写由波函数$\psi(\vec{r})$描写的同一量子态，(2.2-2)、(2.2-3)式是两种波函数间的变换关系。以后我们称以坐标为自变量的波函数$\psi(\vec{r})$为粒子量子态在坐标表象(或x表象)中的表示，以动量为自变量的波函数$\varphi(\vec{p})$为粒子同一量子态在动量表象(或p表象)中的表示。量子态的表示不仅限于坐标表象与动量表象，第四章将讨论更多的表象及表象间的变换。

在电子的晶体衍射实验中，衍射谱的分布反映了入射粒子的动量分布。测出衍射粒子的角度，也就测出了入射粒子的动量，可见晶体衍射实验装置乃是测量粒子动量的装置，它把含不同动量的量子态分解为有确定动量的量子态的谱。测量粒子其它力学量的实验装置也可以这样看待。谱分解实际上是量子力学的一个基本原理，下一章将专门论述。因此，波函数$\psi(\vec{r})$不仅包含粒子位置几率分布的知识，它也包含粒子其它力学量几率分布的知识。因此，我们把波函数又称作态函数；当不需要指明量子态的表象时，可把态函数记作ψ。

2. 动量算符

设粒子处于$\psi(\vec{r})$态，$|\psi(\vec{r})|^2$是位置几率密度分布函数，因此粒子位置的平均值为

$$\overline{\vec{r}} = \int |\psi(\vec{r})|^2 \vec{r} \mathrm{d}^3x = \int \psi^*(\vec{r}) \vec{r} \psi(\vec{r}) \mathrm{d}^3x \qquad (2.2\text{-}6)$$

$\vec{r}$的任一函数$f(\vec{r})$的平均值为

$$\overline{f(\vec{r})} = \int \psi(\vec{r})^* f(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \mathrm{d}^3x \qquad (2.2\text{-}7)$$

例如势能$V(\vec{r})$的平均值为

$$\overline{V(\vec{r})} = \int \psi^*(\vec{r}) V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \mathrm{d}^3x$$

但是，不能按(2.2-7)式的方式写粒子动量的平均值。我们可以由

(2.2-3)式求出 $\varphi(\vec{p})$，根据 $\varphi(\vec{p})$的统计解释，写出动量的平均值公式

$$\overline{\vec{p}} = \int \varphi^*(\vec{p})\vec{p}\varphi(\vec{p})\mathrm{d}^3 p \tag{2.2-8}$$

这实际上是在动量表象中计算动量平均值的公式。为了能由 $\psi(\vec{r})$直接求$\overline{\vec{p}}$，以(2.2-3)式代入上式，得

$$\overline{\vec{p}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\iiint_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^3 p\mathrm{d}^3 x'\mathrm{d}^3 x\psi^*(\vec{r}')\mathrm{e}^{i\vec{p}\cdot\vec{r}'/\hbar}\hat{\vec{p}}\psi(\vec{r})\mathrm{e}^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$$

注意到

$$\hat{\vec{p}}\mathrm{e}^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} = i\hbar\nabla\mathrm{e}^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$$

其中∇为梯度标符

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

用分部积分完成关于 $\vec{r}$的积分：

$$\int_{\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^3 x\vec{p}\psi(\vec{r})\mathrm{e}^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} = \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^3 x\psi(\vec{r})i\hbar\nabla\mathrm{e}^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$$

$$= i\hbar\psi(\vec{r})\mathrm{e}^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\Big|_{-\infty}^{\infty} - i\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}^3 x\mathrm{e}^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\nabla\psi(\vec{r})$$

$$= \int_{\infty}^{\infty}\mathrm{d}^3 x\mathrm{e}^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}(-i\hbar\nabla)\psi(\vec{r})$$

这里利用了波函数在无限远处为0的条件。因此，

$$\overline{\vec{p}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\iiint_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^3 p\mathrm{d}^3 x'\mathrm{d}^3 x\psi^*(\vec{r}')\mathrm{e}^{i\vec{p}\cdot(\vec{r}'-\vec{r})/\hbar}(-i\hbar\nabla)\psi(\vec{r})$$

$$= \iiint_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^3 x'\mathrm{d}^3 x\psi^*(\vec{r}')\delta(\vec{r}'-\vec{r})(-i\hbar\nabla)\psi(\vec{r})$$

$$= \int_{\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^3 x\psi^*(\vec{r})(-i\hbar\nabla)\psi(\vec{r}) \tag{2.2-9}$$

这就是由 $\psi(\vec{r})$直接计算动量平均值的公式。比较(2.2-7)与(2.2-9)式，得知在坐标表象中计算动量平均值必须把力学量 $\vec{p}$用算

符$(-i\hbar\nabla)$代替。令

$$\hat{\vec{p}}=-i\hbar\nabla \tag{2.2-10}$$

称作动量算符。(2.2-9)式可写作

$$\bar{\vec{p}}=\int\psi^*(\vec{r})\hat{\vec{p}}\psi(\vec{r})\mathrm{d}^3x \tag{2.2-11}$$

由动量算符$\hat{\vec{p}}$可按关系$T=\vec{p}^2/2m$，$\vec{l}=\vec{r}\times\vec{p}$把粒子的动能及角动量分别以动能算符、角动量算符表示：

$$\hat{T}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2,\quad \hat{\vec{l}}=\vec{r}\times\hat{\vec{p}}$$

并由此得到在坐标表象中求动能、角动量的平均值的公式

$$\bar{T}=\int\psi^*(\vec{r})\hat{T}\psi(\vec{r})\mathrm{d}^3x$$

$$\bar{\vec{l}}=\int\psi^*(\vec{r})\hat{\vec{l}}\psi(\vec{r})\mathrm{d}^3x$$

一般地，设在坐标表象中与力学量F相应的算符为$\hat{F}$，则有平均值公式

$$\bar{F}=\int\psi^*(\vec{r})\hat{F}\psi(\vec{r})\mathrm{d}^3x \tag{2.2-12}$$

例　若粒子在$[0,a]$之间作一维运动，波函数为

$$\psi(x)=\begin{cases}A\sin\dfrac{\pi}{a}x & 0<x<a\\ 0 & x<0,x>a\end{cases}$$

求：(1)归一化常数A；(2)几率密度最大的位置；(3)在$[0,\frac{a}{2}]$间发现粒子的几率；(4)$\bar{x}$和$\bar{x^2}$；(5)$\bar{p}$和$\bar{p^2}$。

解：(1)按归一化条件有

$$1=|A|^2\int_0^a\sin^2\frac{\pi}{a}x\mathrm{d}x=\frac{a}{2}|A|^2$$

取归一化常数$A=\sqrt{\dfrac{2}{a}}$

(2)几率密度

$$\rho(x)=\begin{cases}\dfrac{2}{a}\sin^2\dfrac{\pi}{a}x & 0<x<a\\ 0 & x<0,x>a\end{cases}$$

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}x}=\frac{2\pi}{a^2}\sin\frac{2\pi}{a}x$$

令上式为0,得在$[0,a]$内$x=0,\frac{a}{2},a$三点$\rho(x)$取极值。又,

$$\frac{\mathrm{d}^2\rho(x)}{\mathrm{d}x^2}=-\frac{4\pi^2}{a^3}\cos\frac{2\pi}{a}x$$

可见

$$\left.\frac{\mathrm{d}^2\rho(x)}{\mathrm{d}x^2}\right|_{x=0}=\left.\frac{\mathrm{d}^2\rho(x)}{\mathrm{d}x^2}\right|_{x=a}=\frac{4\pi^2}{a^3}>0$$

$$\left.\frac{\mathrm{d}^2\rho(x)}{\mathrm{d}x^2}\right|_{x=\frac{a}{2}}=-\frac{4\pi^2}{a^3}<0$$

所以在$x=a/2$处几率密度最大。

(3)在$[0,\frac{a}{2}]$间发现粒子的几率为

$$P\left(0<x<\frac{a}{2}\right)=\frac{2}{a}\int_0^{a/2}\sin^2\frac{\pi}{a}x\,\mathrm{d}x=\frac{1}{2}$$

(4)按平均值公式(2.2-7),

$$\bar{x}=\frac{2}{a}\int_0^a x\sin^2\frac{\pi}{a}x\,\mathrm{d}x=\frac{a}{2}$$

$$\overline{x^2}=\frac{2}{a}\int_0^a x^2\sin^2\frac{\pi}{a}x\,\mathrm{d}x=\left(\frac{1}{3}-\frac{1}{2\pi^2}\right)a^2$$

(5)按平均值公式(2.2-12),

$$\bar{p}=\frac{2}{a}\int_0^a\sin\frac{\pi}{a}x\left(-i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\sin\frac{\pi}{a}x\,\mathrm{d}x=0$$

$$\overline{p^2}=\frac{2}{a}\int_0^a\sin\frac{\pi}{a}x\left(-\hbar^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\right)\sin\frac{\pi}{a}x\,\mathrm{d}x=\frac{\pi^2\hbar^2}{a^2}$$

讨论:定义坐标和动量的方均根偏差分别为

$$\Delta x\equiv\sqrt{\overline{x^2}-\bar{x}^2},\Delta p\equiv\sqrt{\overline{p^2}-\bar{p}^2}$$

按本例的计算，有

$$\Delta x = \sqrt{\frac{1}{12} - \frac{1}{2\pi^2}}\, a, \Delta p = \frac{\pi\hbar}{a}$$

由此得

$$\Delta x \cdot \Delta p = \sqrt{\frac{\pi^2}{12} - \frac{1}{2}}\, \hbar, \approx 0.57\hbar > \frac{1}{2}\hbar$$

$\Delta x \cdot \Delta p \geqslant \frac{\hbar}{2}$称作测不准关系，下一章将作详细研究.

思考题

1. 证明(2.2-5)式成立。

2. 为什么动量平均值公式只能是(2.2-8)或(2.2-11)式，而不能写作

$$\bar{\vec{p}} = \int \psi^*(\vec{r})\, \vec{p}\, \psi(\vec{r}) \mathrm{d}^3 x ?$$

3. 如果波函数 $\psi(\vec{r})$未归一化，平均值公式(2.2-12)取什么形式?

4. 历史上有人试图把微观粒子看作三维空间连续分布的某种物质波包。这种观点已被证明是错误的。本节中我们多次谈到波包 $\psi(\vec{r})$。两种波包的概念有什么区别?

§2.3 态迭加原理

在经典物理中，一切波动过程都满足迭加原理，即若 ψ_1 和 ψ_2 是两个波动过程。则它们的线性迭加

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (c_1, c_2 \text{ 为二常数}) \qquad (2.3\text{-}1)$$

也是波动过程。Huygens 原理的实质就是迭加原理。按迭加原理，迭加波的强度等于分波强度的和加上干涉项，从而解释经典波的干涉、衍射现象。

微观粒子的波粒二象性是迭加性与原子性的统一，因此微观粒子的波函数也满足迭加原理。进一步，我们还知道，微观粒子的波函数描写微观粒子的状态。因此，量子力学中的迭加原理是态迭加原理。它的一般形式可表述为：

态迭加原理 若微观粒子可处于 $\psi_1,\psi_2\cdots\psi_n$ 等量子态，则它可处于这些态的线性迭加态

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + \cdots + c_n\psi_n \qquad (2.3\text{-}2)$$

$c_1,c_2\cdots,c_n$ 为任意常数。

虽然态迭加原理的数学形式与经典波迭加原理相同，但两者有本质上的差别。经典波迭加原理只表明合成波含有各种迭加成分的子波。量子力学的态迭加原理含有比这个直观意义更深刻的内涵。下面，我们通过几个实例对比作进一步的分析。

例 1 电子晶体衍射实验分析 §2.2 中曾指出，当入射电子处于波包

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\varphi(\vec{p})e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}d^3p \qquad (2.3\text{-}3)$$

描述的状态时，实验测得的是衍射谱，粒子不具有确定的动量。测量动量可得 $\vec{p}_1$、$\vec{p}_2\cdots$ 等不同值，相应几率分别为 $|\varphi(\vec{p}_1)|^2d^3p$、$|\varphi(\vec{p}_2)|^2d^3p\cdots$。平面波 $e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$ 描述粒子具有确定动量 $\vec{p}$ 的量子态，(2.3-3)式的波包是各种不同动量的平面波的迭加态。

可类似地理解(2.3-2)式的迭加态 ψ。此时，粒子以几率 $|c_1|^2$ 处于 ψ_1 态，以几率 $|c_2|^2$ 处于 ψ_2 态，……(设 $|c_1|^2+|c_2|^2+\cdots+|c_n|^2=1$)。若设在 $\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_n$ 态测量某力学量 A 得到确定值 $a_1,a_2,\cdots a_n$，则在迭加态 ψ 测量 A 无确定值，量子力学告诉我们的是：测量结果为 $a_1,a_2,\cdots,a_n$ 中的值，不会测得别的值，测得这些值的相对几率分别是 $|c_1|^2,|c_2|^2,\cdots,|c_n|^2$。可见，态迭加原理与测量密切相关，反映量子力学规律是统计规律。

例 2 光子的检偏实验分析 光的完全描述包括对偏振状态的描述。设入射到理想电气石晶片(它对光的吸收具有各向异性)上的光为线偏振光。光的检偏实验表明，当光的偏振(电场 $\vec{E}$)方向与晶片透射轴平行时(图 2.6(a))，光线全部通过。当偏振方向与透射轴垂直时(图 2.6(b))，光线全部被吸收。当偏振方向与透射轴成 α 角

时(图 2.6(c))有 $\cos^2\alpha$ 部分通过,$\sin^2\alpha$ 部分被吸收.

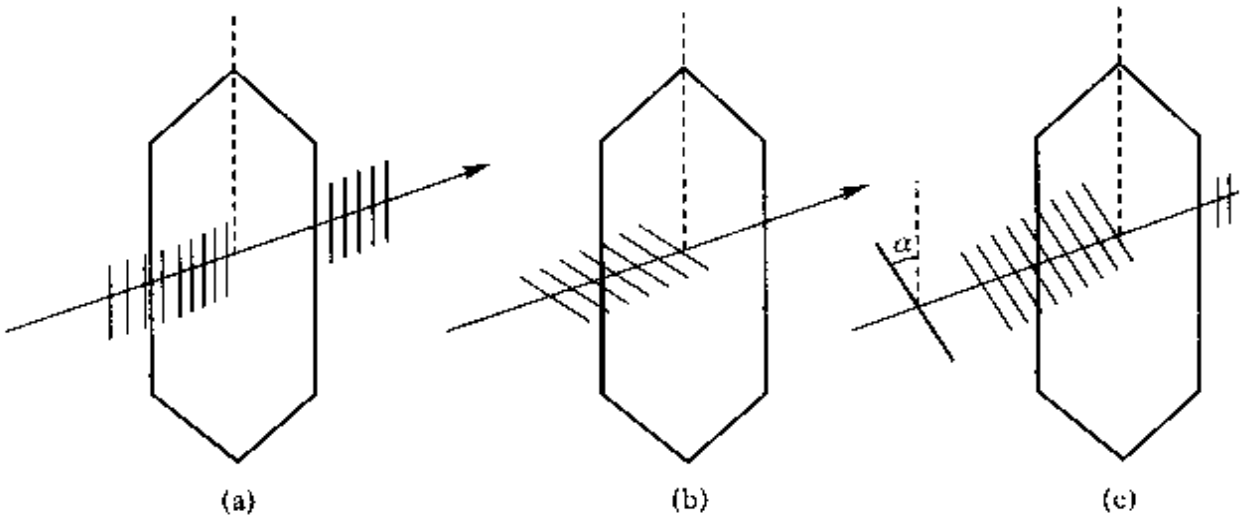


图 2.6

虽然光波不是经典波,但在经典光学实验中,投射到电气石晶片的光束强度大,包含的光子数目极多,不能显示光的二象性。无论把光看作纯粹是电磁波,还是把光看作纯粹是粒子,都能解释上述实验事实。特别是在情形(c),或者按纯波动观点解释为入射光强有 $\cos^2\alpha$ 部分通过,有 $\sin^2\alpha$ 部分被吸收,或者按纯粹粒子观点解释为入射光子总数中有 $\cos^2\alpha$ 部分通过,有 $\sin^2\alpha$ 部分被吸收,看不出两种对立的观点与实验有何矛盾。

如果作量子力学的检偏实验,让光子一个个地通过晶片,对实验的理解就完全不同了。在量子力学中,光子状态除用能量、动量描述外,还用到偏振态。在情形(a),光子处于沿透射轴方向偏振的态,整个光子通过,能量、动量、偏振均不变。在情形(b),光子处于与透射轴垂直方向偏振的态,整个光子被吸收。在情形(c),在晶片后有时观测到一个整光子,偏振沿透射轴,有时观测不到光子,经典的纯波动观点不能解释实验结果。另一方面,由于光子的原子性,不存在部分的光子,光子要么整个地通过,要么整个地被吸收,不能说一个光

子的 $\cos^2\alpha$ 部分通过，$\sin^2\alpha$ 部分被吸收，经典的纯粒子观点也无法解释实验结果。只有按态迭加原理，才能对含大量光子的经典偏振光束以及只有单个光子的情形，给出统一的合理解释：视电气石晶片为把光子的状态按光偏振态进行分类的仪器。设偏振沿晶片透射轴时光子态为 $\psi_{/\!/}$，垂直透射轴时光子态为 $\psi_{\perp}$，则情形(c)时光子处于迭加态

$$\psi_\alpha = \cos\alpha\psi_{/\!/} + \sin\alpha\psi_{\perp}$$

按态迭加原理，光子以 $\cos^2\alpha$ 的几率处于 $\psi_{/\!/}$ 态，以 $\sin^2\alpha$ 的几率处于 $\psi_{\perp}$ 态。因此，单个光子有 $\cos^2\alpha$ 的几率通过晶片，有 $\sin^2\alpha$ 的几率被吸收。而且，与实验结果一致，在晶片后观测到的光子一定处于 $\psi_{/\!/}$ 态。

量子检偏实验的分析表明，统计解释能在各种情形下对光子的行为作出符合实验的、逻辑上一致的理解。这说明量子力学的统计解释规律能对微观粒子性质作完善的表示。

例 3　光的双缝衍射实验的分析　经典光学把光的双缝衍射花纹解释为两列经典电磁波迭加形成的干涉图样。用纯粒子的观点，很容易把这种干涉看成是来自缝 1 的光子与来自缝 2 的光子的相互作用的结果。显然，这种看法是错误的。因为这要求在极小值处二光子因干涉而湮灭，在极大值处二光子因干涉而变成四个光子，违反能量守恒。但经典光学实验中，由于光束中光子数目极大，还不能从实验本身显示这种看法的错误。在量子力学实验中，让光子一个一个地射向双缝。只要实验进行时间足够长，也可得到与强光束实验中同样的干涉图样。光子一个一个地来，一个光子通过缝 1 便不能通过缝 2，反之亦然。这表明干涉图样不可能是通过缝 1 与通过缝 2 的不同光子的干涉，而是一个光子自己与自己相干涉的结果。态迭加原理可以说明这一物理过程的实质。视双缝为把光子状态分类的装置。设通过缝 1 的光子处于 ψ_1 态，通过缝 2 的光子处于 ψ_2 态(图 2.7)。双缝齐开时，光子或者通过缝 1，或者通过缝 2，处于 ψ_1

和 ψ_2 的迭加态 $\psi=\psi_1+\psi_2$。此时，一个光子可通过缝 1 到达接收屏 P 点，同一光子也可通过缝 2 到达 P 点，光子到达 P 点的几率显然与只开一缝时不同：$|\psi|^2=|\psi_1|^2+|\psi_2|^2+\psi_1^*\psi_2+\psi_1\psi_2^*$。这一迭加的结果使有的地方光子出现的几率增大，有的地方几率减小。干涉现象就是几率的消长，干涉现象的实质是同一光子的不同态的迭加。态迭加原理使我们能对强光束、弱光束干涉现象保持理论解释的一致性。

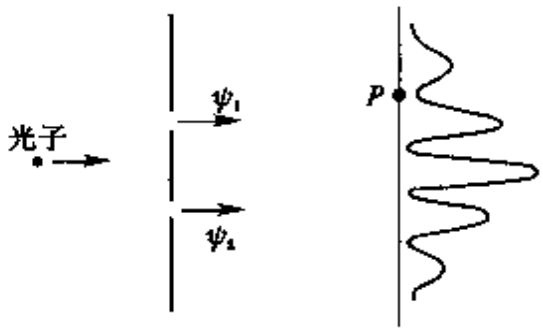


图 2.7

态迭加原理是量子力学的基本原理。态迭加原理与波函数的统计解释一样，都是由微观粒子的波粒二象性所决定的。我们把态迭加原理和波函数的统计解释概括为量子力学的一个基本原理，表述为：

原理 I（态的描述） 量子体系的状态由波函数完全描述，波函数满足态迭加原理。

基本原理是不能证明的，是人们长期科学实践的结晶，它的正确性在于由它导出的结果与实验一致。本书把量子力学归纳为五个基本原理，将陆续提出。

思考题

1. 试用态迭加原理解释电子双缝衍射实验。

2. 原理 I 说波函数完全描述微观体系的状态，你怎样理解"完全描述"的含义？

§2.4 Schrödinger 方程

1. Schrödinger 方程的建立

我们已经知道量子力学用波函数描写微观粒子的状态。现在我

们来研究量子力学的动力学问题，即研究微观粒子的量子态随时间变化的规律。在 r 表象中，量子态用 $\psi(\vec{r},t)$来表示。研究量子态随时间的变化规律，首先要寻找波函数 $\psi(\vec{r},t)$所满足的运动微分方程。从一般考虑，这个微分方程应满足三个要求：(1)波函数包含粒子的全部知识，要求能由粒子的初态决定任一时刻的状态，方程应是 $\psi(\vec{r},t)$对时间的一阶微商的方程；(2)态迭加原理要求方程应该是线性的；(3)方程的系数不应含有如能量、动量等描述状态的参量，否则，结果只能为部分状态所满足，不能成为普遍规律。

在§2.1已指出，自由粒子的波函数为

$$\psi(\vec{r},t) = A\exp\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et) \tag{2.4-1}$$

它应该是量子态运动微分方程的解。下面，我们从这个解出发，试探地建立方程，然后设法把结果推广到一般情形。

首先，把(2.4-1)式对时间求偏导数，得：

$$\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}E\psi(\vec{r},t) \tag{2.4-2}$$

上式右端含状态参量 E，须设法消去。为此，把(2.4-1)式对空间坐标求二阶偏导数，有

$$\frac{\partial^2\psi(\vec{r},t)}{\partial x^2} = -\frac{p_x^2}{\hbar^2}\psi(\vec{r},t)$$

$$\frac{\partial^2\psi(\vec{r},t)}{\partial y^2} = -\frac{p_y^2}{\hbar^2}\psi(\vec{r},t)$$

$$\frac{\partial^2\psi(\vec{r},t)}{\partial z^2} = -\frac{p_z^2}{\hbar^2}\psi(\vec{r},t)$$

上三式相加，得：

$$\nabla^2\psi(\vec{r},t) = -\frac{p^2}{\hbar^2}\psi(\vec{r},t) \tag{2.4-3}$$

式中

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

是 Laplace 算符。对自由粒子，能量、动量有关系式

$$E = \frac{p^2}{2m} \tag{2.4-4}$$

m 是粒子的质量。把由(2.4-2)、(2.4-3)式得到的 E、p 的表达式代入(2.4-4)式，得：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r},t) \tag{2.4-5}$$

$\frac{\partial}{\partial t}$和$\nabla^2$ 均为线性运算，上式为线性方程。因此，(2.4-5)式就是所要建立的自由粒子的运动微分方程，它满足前述三个要求。

为了把(2.4-5)式推广到一般情形，我们换个角度观察方程(2.4-5)。§2.2 中已指出，在 r 表象中动量 $\vec{p}$ 对波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 的作用以动量算符

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla \tag{2.4-6}$$

代替，注意到

$$\hat{\vec{p}}^2\psi(\vec{r},t) = -\hbar^2\nabla^2\psi(\vec{r},t)$$

可见，如果把能量 E 以算符 $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ 代替，并称作能量算符：

$$\hat{E} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \tag{2.4-7}$$

则方程(2.4-5)可理解为把经典力学中自由粒子的能量表示式(2.4-4)中的能量、动量分别以能量算符、动量算符代替，然后作用到波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 的结果。

在一般情况下，粒子受到某种力场的作用，设势能为 $V(\vec{r},t)$，则粒子的总能量为

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r},t) \tag{2.4-8}$$

以能量算符、动量算符作相应替换，作用到波函数上，得：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r},t) + V(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t) \tag{2.4-9}$$

这就得到了一般情况下粒子的运动微分方程。1926 年，Schrödinger 根据几何光学中最小光程原理与经典力学中最小作用量原理的相似性，由光学中的波动方程首先得到这个方程，因此称作 Schrödinger (波动)方程。由于方程中含虚数 i，使得波函数一般是复函数。

经典力学中把用广义坐标及广义动量表示的粒子总能量称作 Hamilton 量，量子力学中相应地把

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{\boldsymbol{p}}^2 + V(\vec{\boldsymbol{r}}, t) \tag{2.4-10}$$

称作 Hamilton 算符。Schrödinger 方程可用 Hamilton 算符表作

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{\boldsymbol{r}}, t) = \hat{H}\psi(\vec{\boldsymbol{r}}, t) \tag{2.4-11}$$

量子力学的 Schrödinger 方程犹如经典力学的 Newton 方程，具有根本的重要性。以上讨论不能作为 Schrödinger 方程的推导或证明。Schrödinger 方程是量子力学的基本原理之一，是不能推导的。迄今的实践表明，在低能范围内它总是正确地描述了微观粒子的运动规律。我们把这一基本原理表述为：

原理 II(量子态随时间的演化) 量子体系的波函数随时间的变化遵循 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{\boldsymbol{r}}, t) = \hat{H}\psi(\vec{\boldsymbol{r}}, t)$$

2. 定态及定态 Schrödinger 方程

Schrödinger 方程只含时间的一阶微商，因此给定体系的初刻状态 $\psi(\vec{\boldsymbol{r}}, 0)$后，原则上可以确定以后任何时刻的状态 $\psi(\vec{\boldsymbol{r}}, t)$。这是量子力学的因果律。但是，一般情况下，由初态 $\psi(\vec{\boldsymbol{r}}, 0)$求 $\psi(\vec{\boldsymbol{r}}, t)$在数学上并非易事。以后我们着重研究势场不显含时间的稳定势场情形，即 $V(\vec{\boldsymbol{r}}, t) = V(\vec{\boldsymbol{r}})$(经典力学中，在这种势场中运动的粒子机械能守恒)。此时可用分离变量法求(2.4-9)式的特解。令特解为

$$\psi(\vec{\boldsymbol{r}}, t) = \psi(\vec{\boldsymbol{r}})f(t) \tag{2.4-12}$$

代入(2.4-9)式，分离变量，得：

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

上式左端只是 t 的函数，右端只是 $\vec{r}$ 的函数，t 和 $\vec{r}$ 是独立变量，上等式成立，两端必等于同一常数，记此常数为 E，得：

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = Ef \tag{2.4-13}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{2.4-14}$$

(2.4-13)式的解为

$$f(t) = C\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}$$

C 为任意常数。代 $f(t)$ 入(2.4-12)式，把常数 C 归并到 $\psi(\vec{r})$ 中，得到 Schrödinger 方程的特解为

$$\psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})\mathrm{e}^{-iEt/\hbar} \tag{2.4-15}$$

这种形式的波函数对时间的关系是正弦函数型，其角频率 $\omega = E/\hbar$，可见常数 E 正是相应量子态的能量。(2.4-15)式形式的波函数称作定态波函数，相应的量子态称作定态，即具有确定能量的量子态，方程(2.4-14)称作定态 Schrödinger 方程。

此时粒子的 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$$

于是定态 Schrödinger 方程可写作

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{2.4-16}$$

定态 Schrödinger 方程不含对时间的微商，与此相对照，(2.4-9)或(2.4-11)式称作含时 Schrödinger 方程。

量子力学中，定态是一个重要概念。可以证明，处于定态的粒子具有以下特征：

(1)粒子的能量 E 有确定值，势能 $V(\vec{r})$ 与时间无关；

(2)粒子的几率密度 $\rho(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2$ 与时间无关；

(3)任何力学量(不显含 t)的平均值与时间无关。

在 Bohr 理论中，原子的定态是作为假设提出来的。但量子力学

的定态概念有更充实的内容，并且可从基本原理加以了解。

量子力学中要处理大量的定态问题，即求出体系可能有的定态波函数及定态能量。由于定态波函数总是按(2.4-15)式与定态Schrödinger方程的解 $\psi(\vec{r})$ 相联系，定态问题归结为求解定态Schrödinger方程。掌握求解定态Schrödinger方程的方法是学习量子力学的一个重要内容。一维定态Schrodinger方程为

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

或

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(x))\psi(x)=0 \qquad (2.4\text{-}17)$$

形式上比较简单。在本章后几节，我们将研究几个特殊一维物理问题的定态Schrödinger方程的求解。

定态波函数(2.4-15)式只是含时Schrödinger方程的特解，一般解可表示为定态解的线性迭加：

$$\psi(\vec{r},t)=\sum_n C_n\psi_n(\vec{r})\mathrm{e}^{-iE_nt/\hbar} \qquad (2.4\text{-}18)$$

式中 C_n 为常系数。

3. 多粒子体系的Schrödinger方程

以上研究了单个粒子的Schrödinger方程，不难将其推广到 N 个粒子的体系。设第 i 个粒子的质量为 $m_i(i=1,2,\cdots,N)$，在外场中的势能为 $V_i(\vec{r}_i)$，粒子间相互作用的势能为 $V(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N)$，则含时Schrödinger方程为

$$\begin{aligned}&i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N,t)\\&=\left\{\sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2+V_i(\vec{r}_i)\right]+\right.\\&\left.V(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N)\right\}\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N,t) \qquad (2.4\text{-}19)\end{aligned}$$

$$\nabla_i^2=\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_i^2},\quad i=1,2,\cdots,N$$

定态 Schrödinger 方程为

$$\left\{\sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2+V_i(r_i)\right]+V(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N)\right\}\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N)$$
$$=E\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N) \tag{2.4-20}$$

这里，E 为 N 粒子体系的总能量。

若粒子间无相互作用，方程(2.4-20)式得到简化：

$$\sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2+V_i(\vec{r}_i)\right]\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N)$$
$$=E\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N) \tag{2.4-21}$$

它可进一步分解为 N 个独立的单粒子方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2+V_i(\vec{r}_i)\right]\psi_i(\vec{r}_i)$$
$$=E_i\psi_i(\vec{r}_i),i=1,2,\cdots,N \tag{2.4-22}$$

因为，对于无相互作用的多粒子体系，各粒子运动独立，此时总几率等于各粒子的分布几率相乘，可把体系波函数写作单粒子波函数之积：

$$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N)=\prod_{i=1}^{N}\psi_i(\vec{r}_i) \tag{2.4-23}$$

而体系的总能量等于各粒子能量之和：

$$E=\sum_{i=1}^{N}E_i \tag{2.4-24}$$

思考题

1. 若把自由粒子波函数写作实函数

$$\psi(\vec{r},t)=A\cos(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)/\hbar$$

能获得(2.4-5)式吗？

2. 迭加解(2.4-18)式是否是定态？

3. 证明正文中所列定态的三个特点。

4. 对于一维粒子，设 $\psi(x,0)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ip_0x/\hbar}$，求 $\psi(x,t)$。

5. 令 $H = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ 是错误理解，试由基本原理Ⅱ说明其错误的原因.

§2.5 几率流密度和几率守恒

1. 几率守恒定律

Schrödinger 方程描述粒子状态 $\psi(\vec{r},t)$ 随时间变化的规律，由此可推出几率密度随时间变化的规律。t 时刻，在 $\vec{r}$ 点找到粒子的几率密度为

$$\rho(\vec{r},t) = \psi^*(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t)$$

上式对 t 求导，有

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\psi \tag{2.5-1}$$

按 Schrödinger 方程

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m}\nabla^2\psi + \frac{1}{i\hbar}V(\vec{r})\psi$$

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \frac{-i\hbar}{2m}\nabla^2\psi^* - \frac{1}{i\hbar}V(\vec{r})\psi^* \quad \text{（注意：势能为实函数）}$$

代上二式入(2.5-1)式，得：

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

$$= \frac{i\hbar}{2m}\nabla\cdot(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) \tag{2.5-2}$$

定义矢量

$$\vec{J} = -\frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) \tag{2.5-3}$$

(2.5-2)式可写作连续性方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla\cdot\vec{J} = 0 \tag{2.5-4}$$

为了说明 $\vec{J}$ 的物理意义，将上式对空间区域 V 积分，有

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t}\mathrm{d}^3x = -\int_V \nabla\cdot\vec{J}\,\mathrm{d}^3x$$

在上式左端交换积分与求导的次序，在右端使用 Gauss 定理，得：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_V \rho \mathrm{d}^3x = -\oint_S \vec{J}\cdot \mathrm{d}\vec{s} \tag{2.5-5}$$

这里的封闭面 S 为体积 V 的表面(图 2.8)。(2.5-5)式左端表示单位时间内体积 V 中几率的增加，从而右端表示单位时间内通过表面 S 流入体积 V 的几率，即 $-\vec{J}\cdot\vec{d}s$ 表示穿过面元 ds 流入的几率($\vec{d}s$ 沿外法向，负号表示流入)。因此，$\vec{J}$ 为几率流密度矢量。

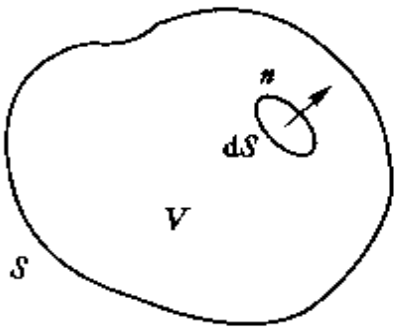


图 2.8

(2.5-4)或(2.5-5)式是量子力学中的几率守恒定律。前者是定律的微分形式，后者是定律的积分形式。它们表示，伴随几率分布随时间的变化，有几率在空间流动(流密度矢量为(2.5-3)式的 $\vec{J}$)，一处几率减少时，另一处几率必然增加，总的几率不变。几率的流动是粒子运动所引起的，几率守恒的物理实质是物质守恒。

若把(2.5-5)式的积分域 V 扩大到全空间，考虑到在无限远处波函数为 0，几率流密度亦为 0，(2.5-5)式成为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_\infty \rho \mathrm{d}^3x = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_\infty \psi^* \psi \mathrm{d}^3x = 0 \tag{2.5-6}$$

这表示在全空间找到粒子的总几率与时间无关。若在初刻把波函数归一化，则以后任何时刻的波函数都是归一化的，不随时间改变。

2. 关于粒子数和电荷的守恒定律

一定条件下，有可能使大量的同种粒子处于同一状态，每个粒子都有波函数 $\psi(\vec{r},t)$。因为任何单个粒子出现在 $\vec{r}$ 处的几率正比于 $|\psi(\vec{r},t)|^2$，如果粒子数目 N 非常大，在体元 $\Delta x\Delta y\Delta z$ 中可以有大量粒子，数目正比于 $|\psi(\vec{r},t)|^2\Delta x\Delta y\Delta z$。这样，就可以把 $\rho_N(\vec{r},t)=N\rho(\vec{r},t)$ 理解为粒子数密度，$\vec{J}_N = N\vec{J}$ 理解为粒子流密度。如果粒子还带电荷 e，则 $\rho_e(\vec{r},t)=e\rho(\vec{r},t)$ 代表电荷密度，$\vec{J}_e = e\vec{J}$ 代表电

流密度。从而由(2.5-4)式可得量子力学中的粒子数守恒定律和电荷守恒定律：

$$\frac{\partial \rho_N}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_N = 0 \tag{2.5-7}$$

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_e = 0 \tag{2.5-8}$$

顺便指出：(1)在非相对论量子力学中，粒子数守恒是对实物粒子而言。对于光子，不存在非相对论情形，非相对论量子力学也要遇到光子的产生和湮灭(即光的辐射和吸收)问题，因此光子数不一定守恒。(2)对于单个带电粒子，例如原子中的电子，有时也要讨论它的电荷分布、电流密度问题(§3.9)。由于电子的原子性，它出现在空间一点时，总是以一个整体出现，是一个点电荷。此时(2.5-8)式中的 ρ_e 和 $\vec{J}_e$ 表示等效电荷密度、等效电流密度，即电子在原子中长期运动所形成的等效电荷、电流分布。

例　设粒子沿 z 轴运动，动量为 p，能量为 E，波函数为

$$\psi(z,t) = A e^{i(pz - Et)/\hbar} \quad (A \text{ 为常数})$$

求粒子的几率流密度。

解　ψ 的复共轭为

$$\psi^* = A^* e^{-i(pz - Et)/\hbar}$$

有 $\rho(z,t) = \psi^* \psi = |A|^2$，为稳定的均匀分布。按(2.5-3)，得几率流密度

$$\vec{J} = -\frac{i\hbar}{2m}(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) = \frac{\hbar}{m} Im(\psi^* \nabla \psi)$$

$$= \frac{\hbar}{m} Im\left[|A|^2 e^{-ipz/\hbar} \left(\frac{i\vec{p}}{\hbar}\right) e^{ipz/\hbar} \right]$$

$$= \frac{\vec{p}}{m} |A|^2 = \rho \vec{v}$$

本例中，$\vec{J}$ 为几率密度 ρ 与粒子速度 $\vec{v}$ 之积。本例还表明，对于定态，几率流密度不随时间变化。

思考题

1. 证明：对于定态，粒子的几率流密度 $\vec{J}$ 与时间无关。这也是定态的特征。

2. (2.5-4)式乘以粒子质量 m，得量子力学的质量守恒定律。

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_m = 0$$

式中 $\rho_m = m\rho$ 为质量密度，$\vec{J}_m = \vec{j}$ 为质量流密度。质量流密度即动量密度，试用 $\vec{j}_m$ 导出动量的平均值公式(2.2-9)。

§2.6 一维方势阱

1. 一维无限深势阱

下几节，我们应用定态Schrödinger方程处理几个典型的一维问题。首先处理一维无限深势阱。金属中的自由电子，原子中的束缚电子，原子核中的质子和中子，均被限制在有限空间范围内运动。一维无限深势阱可看成是这些情况的理想模型。

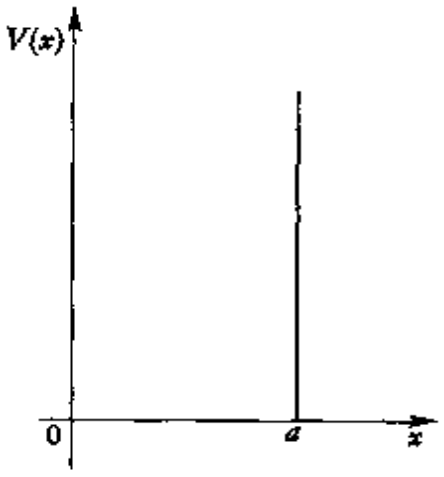


图 2.9

设质量为 m 的粒子局限在 $0 < x < a$ 范围内自由运动。这个一维无限深势场可表为(图 2.9)

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

因阱壁无限高，能量有限的粒子不可能跑到势阱之外，即阱外波函数为 0：

$$\psi(x) = 0 \qquad x < 0 \text{ 或 } x > a$$

在阱内，$V(x) = 0$，Schrödinger 方程为((2.4-17)式)

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0$$

$$0 < x < a \tag{2.6-1}$$

令

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \tag{2.6-2}$$

方程(2.6-1)的解为

$$\psi(x) = A\sin(kx + \delta) \tag{2.6-3}$$

A,δ 为待定系数。波函数的连续条件要求在阱壁处有边界条件:

$$\psi(0) = 0, \quad \psi(a) = 0 \tag{2.6-4}$$

$A \neq 0$,否则 $\psi(x)$处处为 0,失去意义　按(2.6-4)式第一式得 $\delta = 0$,再由(2.6-4)式第二式得

$$\sin ka = 0$$

从而

$$ka = n\pi \qquad n = 1,2,3,\cdots$$

($n = 0$ 给出 $\psi(x) = 0$,无物理意义;n 取负整数给不出新的波函数)。由此得粒子能量是量子化的,或者说粒子能谱是分立的:

$$E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}n^2, \quad n = 1,2,3,\cdots \tag{2.6-5}$$

n 称作能量量子数。对应于能量 E_n 的波函数为

$$\psi_n(x) = A_n \sin\frac{n\pi x}{a}$$

不难将 $\psi_n(x)$归一化(见§ 2.2,例),得 $A_n = \sqrt{2/a}$,即对应于能级 E_n 的归一化波函数为

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a} \tag{2.6-6}$$

讨　论

(1)粒子在有限空间范围内运动的状态称为束缚态。无限深势阱中的粒子均处于束缚态。在一般情况下,有束缚态边界条件:

$$\lim_{r\to\infty}\psi(\vec{r}) = 0 \tag{2.6-7}$$

前面已不只一次使用过这一条件。一般说来，束缚态的能量为分立谱。(2.6-5)式是分立谱的一个例子。

体系能量最低的状态称为基态，基态能量常称作零点能。对于一维无限深势阱，粒子零点能 $E_1=\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}\neq 0$。这与认为粒子最低能量为 0 的经典物理完全不同，是微观粒子波粒二象性的表现。基态以上的能态称作激发态，例如 $n=2$ 的态称作第一激发态，余类推。

(2) 一维无限深势阱情形的一个重要特点是 $E_n\propto n^2$，能级分布不均匀。但能级间隔 $\Delta E_n=E_{n+1}-E_n=\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}(2n+1)$，$n\to\infty$ 时，相对能级间隔 $\Delta E_n/E_n\approx\frac{2}{n}\to 0$，即当量子数 n 很大时，能级可视为是连续的，量子化特点趋于消失，趋向经典情形。

(3)图 2.10 的(a)、(b)分别画出了 $n=1,2,3,4$ 时的波函数 $\psi_n(x)$ 及几率密度 $|\psi_n(x)|^2$。可见不同状态下粒子在势阱内各点出现

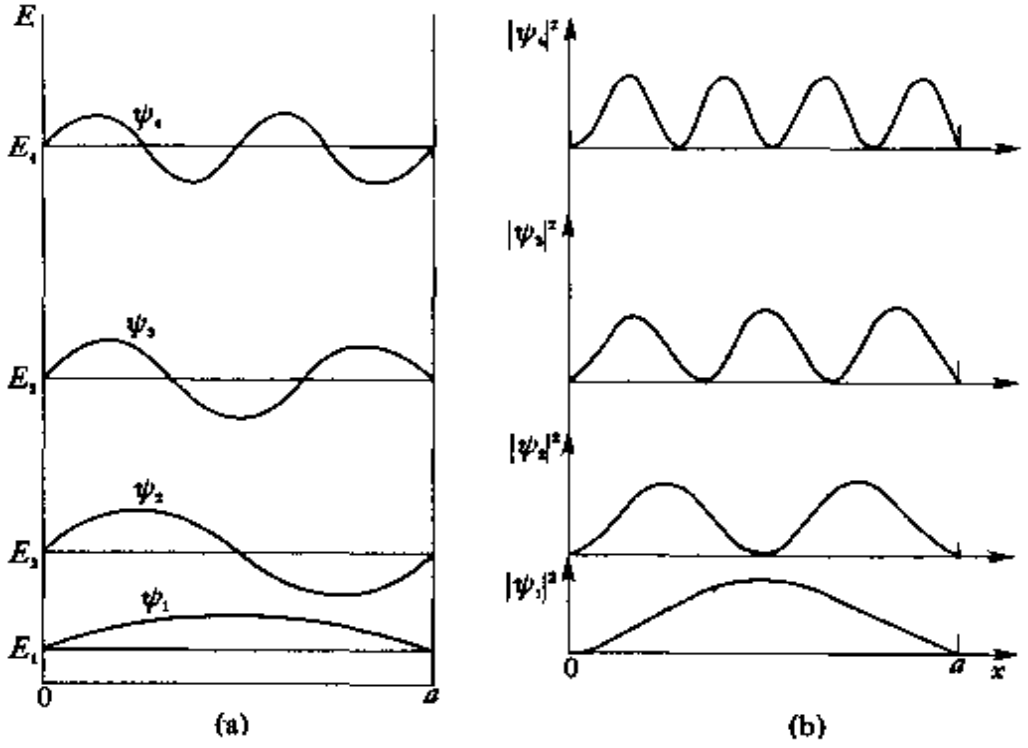


图 2.10

的几率有所不同。除无穷远点和端点外，波函数的零点称作节点。一维无限深势阱中基态波函数 $\psi_1(x)$ 无节点。一般地，$\psi_n(x)$ 有 $n-1$ 个节点。

2. 一维有限深势阱

原子核 Coulomb 势可粗略地近似为有限深势阱(图 2.11)：

$$V(x)=\begin{cases} V_0(>0) & |x|>\dfrac{a}{2} \\ 0 & |x|<\dfrac{a}{2} \end{cases}$$

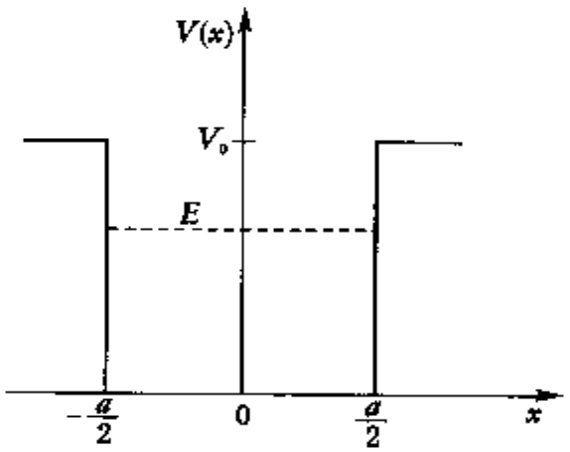


图 2.11

此时，需分别列出阱内、阱外的 Schrödinger 方程：

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi=0 \qquad |x|<\frac{a}{2} \qquad (2.6\text{-}8)$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)\psi=0 \qquad |x|>\frac{a}{2} \qquad (2.6\text{-}9)$$

假设 $0<E<V_0$，此条件下，粒子不可能到达无限远。令

$$\alpha=\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} \qquad \beta=\left[\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}\right]^{1/2} \qquad (2.6\text{-}10)$$

显然，$\alpha>0$，$\beta>0$，方程(2.6-8)、(2.6-9)化作

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \alpha^2\psi = 0 \qquad |x| < \frac{a}{2} \qquad (2.6\text{-}11)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \beta^2\psi = 0 \qquad |x| > \frac{a}{2} \qquad (2.6\text{-}12)$$

不难写出上二方程的通解。考虑到要求 $x \to \pm\infty$ 时 $\psi = 0$，通解可合在一起写作：

$$\psi(x)\begin{cases} Ae^{\beta x} & -\infty < x < -\dfrac{a}{2} \\ B\sin(\alpha x + \delta) & -\dfrac{a}{2} < x < \dfrac{a}{2} \\ Ce^{-\beta x} & \dfrac{a}{2} < x < \infty \end{cases} \qquad (2.6\text{-}13)$$

A、B、C、δ 各待定常数由波函数的标准条件及归一化条件确定。

波函数及其微商的连续性，导致 $\dfrac{1}{\psi}\dfrac{d\psi}{dx} = \dfrac{d}{dx}\ln\psi$ 连续。利用 $\dfrac{d}{dx}\ln\psi$ 连续处理问题可避开求归一化系数，使计算简捷。由 $x = -a/2$ 处 $\dfrac{d}{dx}\ln\psi$ 连续，从(2.6-13)式得：

$$\alpha\,\mathrm{ctg}\left(-\frac{\alpha a}{2} + \delta\right) = \beta$$

由 $x = a/2$ 处 $\dfrac{d}{dx}\ln\psi$ 连续，从(2.6-13)式得：

$$\alpha\,\mathrm{ctg}\left(\frac{\alpha a}{2} + \delta\right) = -\beta$$

从而

$$\mathrm{ctg}\left(\frac{\alpha a}{2} + \delta\right) = -\frac{\beta}{\alpha} = \mathrm{ctg}\left(\frac{\alpha a}{2} - \delta\right)$$

余切函数的周期为 π，上式成立，必须 $\delta = 0$、$\pi/2$，且：

$$\text{当 } \delta = 0 \text{ 时} \qquad \alpha\,\mathrm{ctg}\frac{\alpha a}{2} = -\beta \qquad (2.6\text{-}14)$$

$$\text{当 } \delta = \frac{\pi}{2} \text{ 时} \qquad \alpha\,\mathrm{tg}\frac{\alpha a}{2} = \beta \qquad (2.6\text{-}15)$$

将 $\delta=0$ 代入(2.6-13)式，利用 $x=\pm\frac{a}{2}$ 处波函数连续条件，可定出 $A=-C$，从而得波函数的一个解

$$\psi_1(x)=\begin{cases}Ae^{\beta x} & -\infty<x<-\frac{a}{2}\\ B\sin\alpha x & -\frac{a}{2}<x<\frac{a}{2}\\ -Ae^{-\beta x} & \frac{a}{2}<x<+\infty\end{cases}\quad(2.6\text{-}16)$$

将 $\delta=\frac{\pi}{2}$ 代入(2.6-13)式，利用 $x=\pm\frac{a}{2}$ 处波函数的连续条件可定出 $A=C$，从而得波函数的另一个解

$$\psi_2(x)=\begin{cases}Ae^{\beta x} & -\infty<x<-\frac{a}{2}\\ B\cos\alpha x & -\frac{a}{2}<x<\frac{a}{2}\\ Ae^{-\beta x} & \frac{a}{2}<x<\infty\end{cases}\quad(2.6\text{-}17)$$

ψ_1、ψ_2 中的常数 A、B 可由归一化条件及 $x=\pm\frac{a}{2}$ 处的连续条件确定，物理上这不是一个重要问题，略去。

物理上重要的是粒子的能谱。解 $\psi_1(x)$、$\psi_2(x)$ 中的 α、β 分别满足方程(2.6-14)、(2.6-15)，由(2.6-10)式知 α 和 β 均含粒子能量值 E，这表明能量 E 不能取任意值，必须是方程(2.6-14)或(2.6-15)的解。这两个超越方程可用数值法或图解法求解。下面以图解法为例加以说明。为此，令

$$\xi=\frac{\alpha a}{2}\quad\eta=\frac{\beta a}{2}$$

改写(2.6-14)式，(2.6-15)式为

$$\xi\operatorname{ctg}\xi=-\eta\qquad(2.6\text{-}18)$$

$$\xi\operatorname{tg}\xi=\eta\qquad(2.6\text{-}19)$$

由(2.6-10)式，ξ、η 满足关系：

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{mV_0a^2}{2\hbar^2} \tag{2.6-20}$$

这是 $\xi\eta$ 平面上的圆。由圆与超越曲线(2.6-18)或(2.6-19)的交点可定出粒子能谱。考虑到 α、β 均为正，这些交点均应取在第一象限。对于确定的粒子及势阱，质量 m、阱深 V_0 及阱宽 a 为定值，圆半径 $R=(mV_0a^2/2\hbar^2)^{1/2}$ 为定值，与相应超越曲线的交点的横坐标值随之可定。设 $\xi\eta$ 平面一交点的横坐标为 ξ_n，则与之对应的粒子能量为

$$E_n = \frac{2\hbar^2\xi_n^2}{ma^2} \tag{2.6-21}$$

从图 2.12 可见，交点数目随势阱参量 V_0a^2 的增加而增加。V_0a^2 有限，交点数目有限。当 $(n-1)\frac{\pi}{2} \leqslant R \leqslant n\frac{\pi}{2}$，$n=1,2,3,\cdots$ 时，交点(即束缚态)的数目为 n。依从小到大的顺序排列交点横坐标，即得一维有限深势阱中粒子的能谱。图 2.12 表明。这个能谱为分立谱。

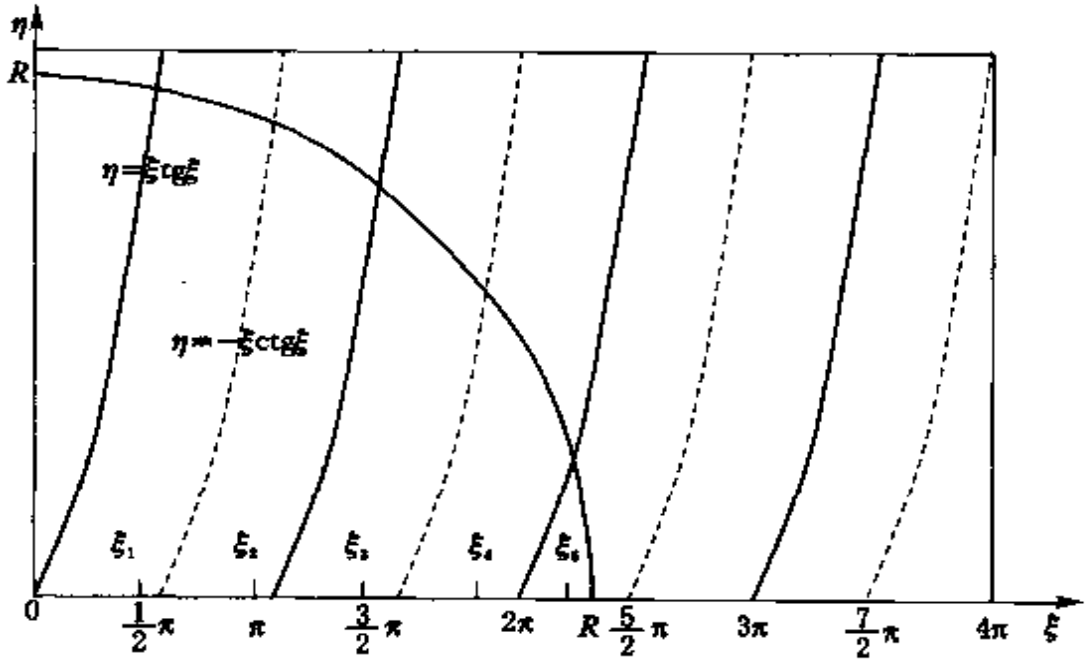


图 2.12

讨　论

(1)由(2.6-16)式、(2.6-17)式可见，虽然 $E<V_0$，粒子仍有一定几率运动到阱外，只是随 $x\to\pm\infty$，几率密度 $|\psi(x)|^2$ 很快趋于0(按指数衰减)。

(2)由 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 表示式可见，当 x 轴反向，即作空间反演变换 $x\to -x$ 时，$\psi_1(-x)=-\psi_1(x)$，$\psi_2(-x)=\psi_2(x)$，这表示 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 有确定的奇偶性。称 $\psi_1(x)$ 有奇宇称，或 $\psi_1(x)$ 的宇称为 -1；称 $\psi_2(x)$ 有偶宇称，或 $\psi_2(x)$ 的宇称为 $+1$。$\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 有确定的宇称根源于势能曲线对原点的对称性：$V(x)=V(-x)$。

(3)以上计算中假设 $0<E<V_0$，得到束缚态解。若 $E>V_0$，按(2.6-10)式 β 取虚数，方程(2.6-11)、(2.6-12)的解取平面波的形式，波函数的连续性不会给 E 值形成限制，能量 E 可取大于 V_0 的任何值，即能谱为连续谱。此时 $\psi(\pm\infty)\neq 0$，粒子可以运动到无限远处去　这样的状态统称为散射态(或自由态)。在一般情况下，散射态边界条件为

$$\lim_{r\to\infty}\psi(\vec{r})\longrightarrow \text{平面波或球面波} \qquad (2.6\text{-}22)$$

散射态波函数不是平方可积的，不能按通常办法归一化，后面将作专门讨论。

思考题

1. 写出一维无限深势阱中粒子的定态波函数，并说明定态波函数可看作由两个沿相反方向传播的平面行波迭加而成的驻波。

2. 证明粒子在边长 a,b,c 的三维无限深势阱中运动时，能谱为

$$E_{nkl}=\frac{\hbar^2\pi^2}{2m}\left(\frac{n^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}\right),\ n,k,l=1,2,\cdots$$

相应归一化波函数为

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

§2.7 一维谐振子

§1.2 讨论 Planck 黑体辐射理论时，曾把辐射场源看作谐振子集合。许多受到微小扰动的量子体系(如分子、晶体、原子核表面等)的运动，常可分解为若干独立的一维谐振动。量子力学中，谐振子是一个十分重要的物理模型。

一维谐振子的势能可写为(图 2.13)

$$V(x)=\frac{1}{2}kx^2=\frac{1}{2}m\omega^2x^2 \tag{2.7-1}$$

m 为振子质量，k 为表示简谐作用力 $-kx$ 强度的系数，$\omega=\sqrt{k/m}$ 为振动的自然频率。势能曲线类似无限深势阱，可以估计，谐振子只存在束缚态，即有

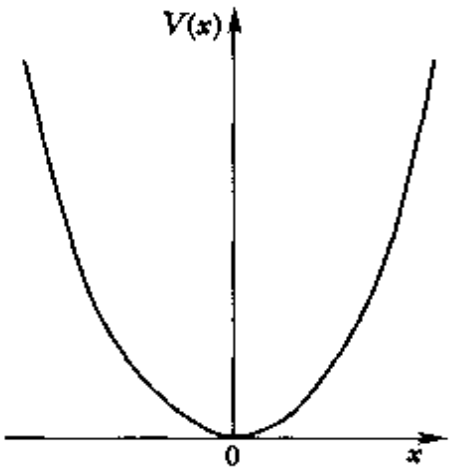


图 2.13

$$\lim_{x\to\pm\infty}\psi(x)=0 \tag{2.7-2}$$

一维谐振子的 Hamilton 算符是

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

定态 Schrödinger 方程为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\left[\frac{2mE}{\hbar^2}-\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^2x^2\right]\psi=0 \tag{2.7-3}$$

作量纲分析知$\left[\frac{m\omega}{\hbar}\right]=L^{-2}$，代替 x 引入无量纲变量

$$\xi=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x=\alpha x\quad \alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \tag{2.7-4}$$

以 α^2 除(2.7-3)式，并令

$$\lambda \equiv \frac{2mE}{\hbar^2} / \frac{m\omega}{\hbar} = \frac{2E}{\hbar\omega} \tag{2.7-5}$$

(2.7-3)式化为

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\psi = 0 \tag{2.7-6}$$

这是变系数二阶常微分方程。为求解这类方程,需分析方程的奇点类型(参见附录Ⅱ),并求逼近奇点时满足边界条件的渐近解。对于方程(2.7-6),任何有限的 ξ(或 x)都是常点,而 $\xi = \pm\infty$是本性奇点。$\xi \to \pm\infty$时,式中 λ 可略去,方程成为

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \xi^2\psi = 0 \tag{2.7-7}$$

(2.7-7)方程的渐近解为 $\psi \approx e^{\pm\xi^2/2}$。$\xi \to \pm\infty$时,渐近解 $e^{\xi^2/2}$ 不满足束缚态边界条件(2.7-2)式,应放弃。因此合用的渐近解为 $e^{-\xi^2/2}$。据此进一步作函数变换

$$\psi(\xi) = e^{-\xi^2/2} H(\xi) \tag{2.7-8}$$

函数 $H(\xi)$待定。代(2.7-8)式入(2.7-6)式,得 $H(\xi)$满足 Hermite 方程

$$\frac{d^2H}{d\xi^2} - 2\xi\frac{dH}{d\xi} + (\lambda - 1)H = 0 \tag{2.7-9}$$

$\xi = 0$ 为 Hermite 方程的常点,用级数解法可在常点邻域内把方程的两个线性独立解表作 Taylor 级数。由具体讨论可知(见附录Ⅲ),要满足边界条件,级数解必须中断为多项式,这只有当 λ 为奇数才行:

$$\lambda = 2n + 1, \quad n = 0,1,2,\cdots \tag{2.7-10}$$

此时,Hermite 方程的形式为

$$\frac{dH_n^2}{d\xi^2} - 2\xi\frac{dH_n}{d\xi} + 2nH_n = 0 \tag{2.7-11}$$

其解 $H_n(\xi)$为 Hermite 多项式,可表作如下微分形式

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n}{d\xi^n}e^{-\xi^2} \tag{2.7-12}$$

具有正交性

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi)H_n(\xi)\mathrm{e}^{-\xi^2}\mathrm{d}\xi = \sqrt{\pi}2^n \cdot n! \cdot \delta_{mn} \quad (2.7\text{-}13)$$

Hermite 多项式的其它性质见附录Ⅲ。前几个 Hermite 多项式为

$$H_0 = 1, H_1 = 2\xi, H_2 = 4\xi^2 - 2, H_3 = 8\xi^3 - 12\xi \quad (2.7\text{-}14)$$

按(2.7-5)和(2.7-10)式,得谐振子能谱

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, \quad n = 0,1,2,\cdots \quad (2.7\text{-}15)$$

n 称作能量量子数。按(2.7-4)和(2.7-8)式对应于能级 E_n 的谐振子波函数为 Hermite 函数

$$\psi_n(x) = N_n \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x) \quad (2.7\text{-}16)$$

$$N_n = \left[\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!}\right]^{1/2} \quad (\text{归一化常数}) \quad (2.7\text{-}17)$$

有正交归一关系

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x = \delta_{mn} \quad (2.7\text{-}18)$$

前几个 Hermite 函数为

$$\psi_0(x) = \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$

$$\psi_1(x) = \frac{\sqrt{2\alpha}}{\pi^{1/4}}\alpha x\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$

$$\psi_2(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}}\sqrt{\frac{\alpha}{2}}(2\alpha^2 x^2 - 1)\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$

$$\psi_3(x) = \frac{\sqrt{3\alpha}}{\pi^{1/4}}\alpha x(\frac{2}{3}\alpha^2 x^2 - 1)\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} \quad (2.7\text{-}19)$$

附录Ⅲ中还讨论了 Hermite 函数的一些有用公式。

讨　论

(1)谐振子的能谱　由(2.7-15)式可见谐振子的能量只能有一系列分立值，是量子化的，为束缚态边界条件的自然结果。谐振子相邻能级的间隔为

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

即谐振子能量呈均匀分布，这与 Planck 假设一致。

谐振子的基态($n=0$)能量为

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{2.7-20}$$

此即谐振子的零点能。零点能的存在是一种量子效应，趋于绝对零度时，晶体原子对光的散射，分子光谱振动带中观察到的同位素频移现象，均证实存在零点能。

(2)宇称　由(2.7-12)及(2.7-16)式可得到

$$\psi_n(-x) = (-1)^n\psi_n(x) \tag{2.7-21}$$

即谐振子波函数 $\psi_n(x)$的奇偶性与 n 的奇偶性一致，常称 $\psi_n(x)$宇称为$(-1)^n$，或 $\psi_n(x)$有 n 宇称。

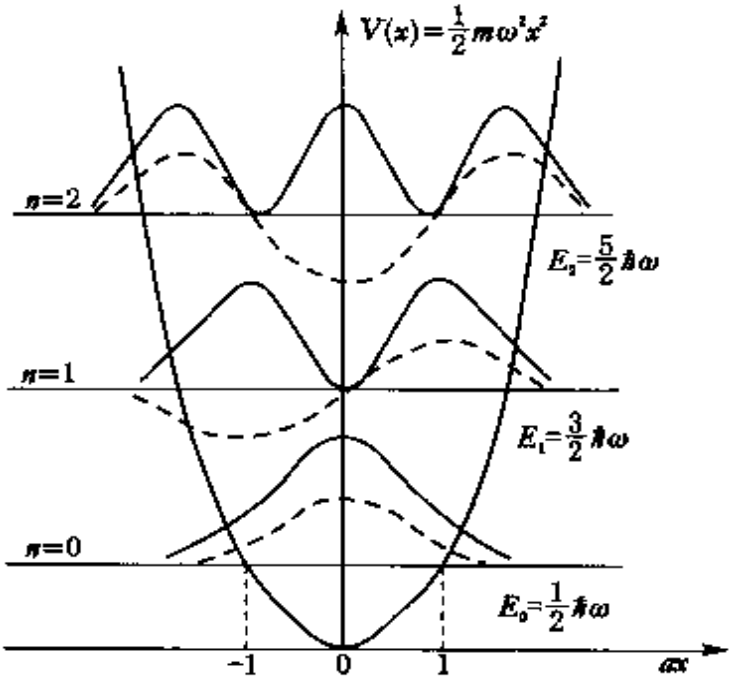


图　2.14

(3)量子谐振子与经典谐振子的比较　图 2.14 中表示 $n=0,1,2$ 时谐振子的能级 E_n，波函数 $\psi_n(x)$（虚线）和几率分布 $|\psi_n(x)|^2$（实线），还画出了势能曲线　由图可见，$n=0$ 时，除 $x\to\pm\infty$ 外，$\psi_0(x)$ 不为 0，无节点；$n=1$ 时，$\psi_1(x)$ 有一个节点；$\psi_n(x)$ 有 n 个节点。由图可见，同样能量下量子谐振子与经典谐振子几率分布很不相同。以基态为例，因

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

量子谐振子在平衡位置 $x=0$ 处几率最大。但经典谐振子在 $x=0$ 点势能最小，动能（从而速度）最大，在附近逗留时间最短，找到的几率最小，与量子力学正好相反。而且，按经典力学，粒子只能在 $|\alpha x|\leqslant 1$ 的范围内运动。因为，当 $|\alpha x|=1$ 时，势能 $V(x)=\frac{1}{2}\hbar\omega$，等于基态能量，此时粒子速度减小为 0，不会继续向外运动。但按量子力学，在经典允许区 $|\alpha x|\leqslant 1$ 之外仍有发现粒子的几率。按(2.7-19)式，此几率为

$$\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\int_1^{\infty}\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2}\mathrm{d}x=1-\mathrm{erf}(1)\approx 0.1573\approx 16\%$$

这种量子效应在基态表现最突出，随着量子数 n 的增大（高激发态），谐振子位置的几率分布逐渐趋向经典的几率分布。图 2.15 给出了 $n=10$ 时两种几率分布的对比。实线为 $|\psi_{10}|^2$ 的图形，虚线为经典谐振子位置的几率分布，两者比较接近。n 愈大，两者愈接近。在量子力学建立以前，Bohr 已认识到这一关系具有普遍意义，并归纳为对应原理：在大量子数极限下，量子理论必须渐近地趋于经典理论。

本节的数学处理方法，对求解定态 Schrödinger 方程具有典型意义，以后还会用到。归纳起来，其要点有二。

(1)由定态 Schrödinger 方程得到二阶常微分方程后（多维情况下，事先要进行分离变量处理），首先分析方程中所含系数的量纲，找

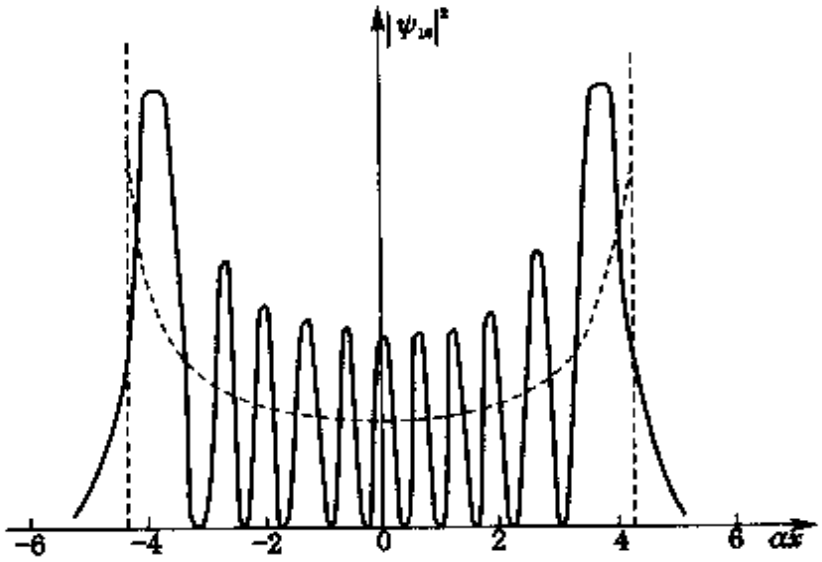


图 2.15

到应作的变量变换，使新的自变量无量纲，把方程简化为无量纲形式。

(2)分析无量纲方程的奇点类型，求逼近各奇点时满足边界条件的渐近解，以各渐近解作为待求波函数的一个因子，作函数变换，使新的待求函数满足的微分方程便于求级数解。有时，这样得到的方程是已知特殊函数的微分方程，可直接应用已知的结果。

思考题

1. 质量 $m=1\text{g}$，频率 $\omega=1\text{Hz}$，振幅 $|x|_{\max}=\sqrt{2}\text{cm}$ 的经典谐振子的能量相当于多大的量子谐振子能量量子数 n？并由此说明何以经典谐振子能量取连续值。

2. 求证三维各向同性(任意方向振动的自然频率相同)谐振子的波函数及能谱

$$\psi_{nkl}(x,y,z)=N_nN_kN_l\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2(x^2+y^2+z^2)}H_n(\alpha x)H_k(\alpha y)H_l(\alpha z)$$

$$E_{nkl}=(n+k+l+\frac{3}{2})\hbar\omega=(N+\frac{3}{2})\hbar\omega,N=0,1,2\cdots$$

3. 利用 Hermite 多项式的微分形式导出它的正交性公式，并由正交性公式

求 Hermite 函数的归一化系数 N_n。（提示 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$）

§2.8 势垒贯穿

在一维无限深势阱及一维谐振子问题中，体系的势能在无限远处趋于无穷大，要求波函数满足束缚态边界条件，得到分离的能谱。在§2.6的有限深方势阱问题中，体系的势能在无限远处为有限值 V_0，$E > V_0$ 时粒子可以运动到无限远处去，波函数满足散射态边界条件，能谱为连续谱。本节专门讨论连续谱问题。为方便计，我们把无限远处的势能取作0，这样，体系的能量可取任何正值（连续谱）。实际上，这类问题中的粒子的能量是预先设定的，称为散射问题：具有确定能量的粒子从无限远处来，受到势场的作用后又运动到无限远处去。第6章将讨论散射的一般理论，本节限于处理一维情形，先研究粒子受到方形势垒散射的问题。

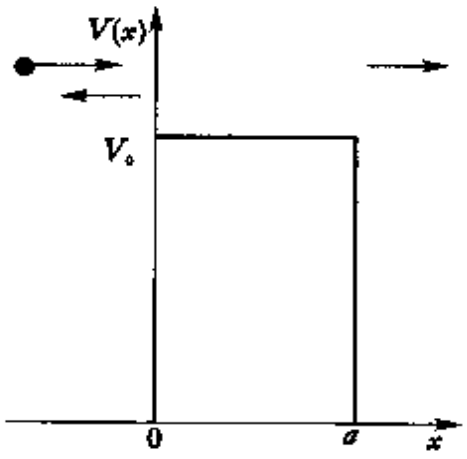


图 2.16

一维方势垒的势能（图2.16）为

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & 0 < x < a \\ 0 & x < 0, x > a \end{cases} \tag{2.8-1}$$

具有确定能量 E 的粒子由势垒左方（$x<0$）向右方运动。按经典力学观点，只有 $E > V_0$ 的粒子能越过势垒，$E < V_0$ 的粒子在 $x=0$ 处都将全部被反射回去，不能进入势垒。但按量子力学观点，由于粒子的波动性，问题与波透过厚度为 a 的介质膜类似，有一部分波在 $x=0$ 处被反射，有一部分波可透射，即粒子有贯穿势垒出现在 $x>a$ 区域的几率。

按(2.8-1)式，本问题的定态 Schrödinger 方程是

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0 \qquad x < 0, x > a \tag{2.8-2}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)\psi = 0 \qquad 0 < x < a \tag{2.8-3}$$

先讨论 $E > V_0 > 0$ 的情形(图 2.16),令

$$k_1 = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2}, k_2 = \left[\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\right]^{1/2} \tag{2.8-4}$$

此时 k_1, k_2 均为正实数,(2.8-2)、(2.8-3)式成为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k_1^2\psi = 0 \qquad x < 0, x > a \tag{2.8-5}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k_2^2\psi = 0 \qquad 0 < x < a \tag{2.8-6}$$

不难分区写出上二式的解

$$\psi_1 = Ae^{ik_1x} + A'e^{-ik_1x} \qquad x < 0 \tag{2.8-7}$$

$$\psi_2 = Be^{ik_2x} + B'e^{-ik_2x} \qquad 0 < x < a \tag{2.8-8}$$

$$\psi_3 = Ce^{ik_1x} + C'e^{-ik_1x} \qquad x > a \tag{2.8-9}$$

ψ_1, ψ_2, ψ_3 均乘以因子 $e^{-iEt/\hbar}$ 即为定态波函数。按行波的数学表达式作解释,上三式右边第一项都表示沿 x 轴正向传播的平面波,第二项都表示沿 x 轴负向传播的平面波。前已设定粒子从势垒左边入射,因此(2.8-7)式右边第一项为入射波,第二项为反射波。在 $x > a$ 区域,不可能有自右向左的粒子,在(2.8-9)式应取 $C' = 0$,右边第一项即为透射波。下面,利用波函数及其微商连续的条件来确定各解中的待定常数。由 $\psi_1(0) = \psi_2(0), \left.\frac{d\psi_1}{dx}\right|_{x=0} = \left.\frac{d\psi_2}{dx}\right|_{x=0}, \psi_2(a) = \psi_3(a), \left.\frac{d\psi_2}{dx}\right|_{x=a} = \left.\frac{d\psi_3}{dx}\right|_{x=a}$,分别得到以下各式

$$A + A' = B + B'$$

$$k_1A - k_1A' = k_2B - k_2B'$$

$$Be^{ik_2a} + B'e^{-ik_2a} = Ce^{ik_1a}$$

$$k_2 B e^{ik_2 a} - k_2 B' e^{-ik_2 a} = k_1 C e^{ik_1 a}$$

$Ae^{ik_1 x}$ 是入射波，由入射条件规定，A 可视为已知。由上方程组可解得各待定系数与 A 的关系。物理上最关心的是透射波、反射波与入射波的关系，即 C、A' 与 A 的关系，得到的结果是：

$$C = \frac{4k_1 k_2 e^{-ik_1 a}}{(k_1 + k_2)^2 e^{-ik_2 a} - (k_1 - k_2)^2 e^{ik_2 a}} A \qquad (2.8\text{-}10)$$

$$A' = \frac{-2i(k_1^2 - k_2^2)\sin a k_2}{(k_1 + k_2)^2 e^{-ik_2 a} - (k_1 - k_2)^2 e^{ik_2 a}} A \qquad (2.8\text{-}11)$$

上二式用入射波振幅表示了透射波、反射波的振幅。

按 §2.5 例题的计算，可直接写出入射波、透射波和反射波的几率流密度（略去 x 轴方向单位矢 i），分别是：

$$J_I = \frac{\hbar k_1}{m} |A|^2$$

$$J_T = \frac{\hbar k_1}{m} |C|^2$$

$$J_R = -\frac{\hbar k_2}{m} |A'|^2$$

按下二式定义透射系数 T，反射系数 R，利用(2.8-10)、(2.8-11)式，得：

$$T \equiv \frac{J_T}{J_I} = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{4k_1^2 k_2^2}{(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2 a + 4k_1^2 k_2^2} \qquad (2.8\text{-}12)$$

$$R \equiv \frac{|J_R|}{J_I} = \frac{|A'|^2}{|A|^2} = \frac{(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2 a}{(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2 a + 4k_1^2 k_2^2} \qquad (2.8\text{-}13)$$

由这两式可见，$T<1$，$R<1$，但

$$T + R = 1 \qquad (2.8\text{-}14)$$

这表示入射粒子中有 R 部分被反射，T 部分透射。对单个粒子而言，R 代表粒子被反射的几率，T 代表粒子穿透势垒的几率，而

(2.8-14)式表示几率守恒(或粒子数守恒)。

对于 $0<E<V_0$ 的情形(图 2.17),按(2.8-4)式,此时 k_2 成虚数,令 $k_2=ik_3$,

$$k_3=\left[\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}\right]^{1/2} \tag{2.8-15}$$

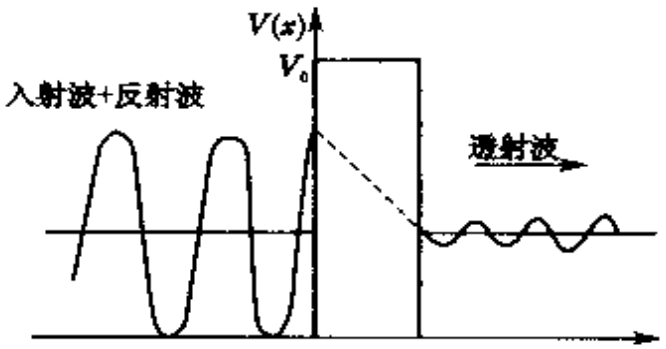


图 2.17

为实数。换 k_2 为 ik_3,前面的计算仍然成立。注意到 $\sin ix=ish x$,由(2.8-12)式得此时的透射系数为:

$$T=\frac{4k_1^2k_3^2}{(k_1^2+k_3^2)^2sh^2k_3a+4k_1^2k_3^2} \tag{2.8-16}$$

如果粒子能量比势垒高度小得多,$E\ll V_0$,而势垒宽度 a 不太小,以致 $k_3a\gg1$,则

$$sh^2k_3a\approx\frac{1}{4}e^{2k_3a}$$

(2.8-16)式可改写为

$$T=\frac{4}{\frac{1}{4}\left(\frac{k_1}{k_3}+\frac{k_3}{k_1}\right)^2e^{2k_3a}+4}$$

k_1 和 k_3 同数量级,$k_3a\gg1$ 时,$e^{2k_3a}\gg4$,上式可进一步改写为

$$T=T_0e^{-2k_3a}=T_0e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}a} \tag{2.8-17}$$

式中 $T_0 = 16\left(\frac{k_1 k_3}{k_1^2 + k_3^2}\right)^2$ 为常数，数量级接近于 1。

由(2.8-17)式可见，透射系数 T 随势垒加高而作指数衰减，对 a，$(V_0 - E)$及 m 的依赖关系很敏感，在宏观条件下一般不可能观察到粒子贯穿势垒的现象。以电子为例，取 $m = 9.1 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg}$，$\hbar = 1.1 \times 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s}$，$V_0 - E = 5\mathrm{eV} = 8 \times 10^{-19}\,\mathrm{J}$，对不同势垒高度，由(2.8-17)式算得的透射系数数量级为：

$a(\mathring{A})$	1.0	2.0	5.0	10.0
T	0.1	1.2×10^{-2}	1.7×10^{-5}	3.0×10^{-10}

可见，当势垒高度 $a = 1\mathring{A}$(原子线度)时，透射系数相当大；而当 $a = 10\mathring{A}$ 时，透射系数就十分微小了。

若势垒不是方形，是任意形状 $V(x)$，可看成由一系列方势垒组成(图 2.18)，设入射粒子能量为 E，$V(a) = V(b) = E$，则贯穿势垒 $V(x)$的透射系数为

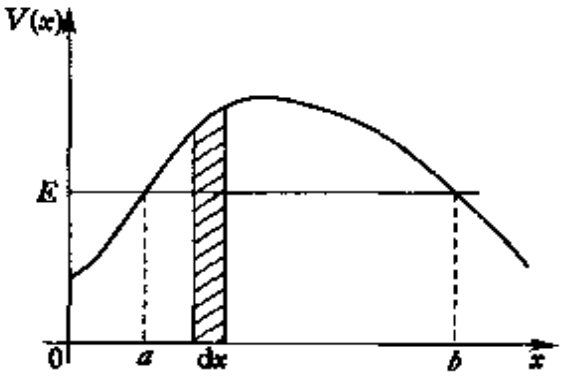


图 2.18

$$T = T_0 \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_a^b \sqrt{2m[V(x) - E]}\,dx\right) \quad (2.8\text{-}18)$$

讨 论

微观粒子在其能量小于势垒高度时，仍有几率贯穿势垒的现象称作隧道效应，这是一种纯量子效应。在经典力学中，粒子能量等于动能与势能之和：$E = \frac{1}{2m}p^2 + V(x)$。在 $E < V(x)$的区域，动能成负值，失去物理意义。但在量子力学中，由于测不准关系(见 §2.2 例或 §3.6)，作为坐标函数的势能与作为动量函数的动能不能同时

具有确定值，粒子动能在势垒范围内是不确定的，说粒子的能量等于动能与势能之和失去意义。因此，隧道效应不会带来理论上的矛盾

隧道效应有十分广泛的应用。理论上，隧道效应可解释放射性原子核的 α 衰变、金属电子的场致发射(Schottky 效应)等。60 年代以来，两种固体接触面附近区域(称作结)的隧道效应的应用研究取得了许多重要成就，例如用重掺杂的薄 $p-n$ 结可作成隧道二极管，超导膜间的 Josephson 效应(第 9 章将作专门讨论)等。1981 年 G. Binnig, H. Rohrer 发明的扫描隧道显微镜(STM)具有特别重要的意义。由于隧道效应，金属中的自由电子可贯穿金属表面势垒。当两种金属靠得很近(间隙 $S\approx 1$Å)，加上适当电压后(mV 量级)，虽然两种金属并未接触，也会形成隧道电流

$$I \propto \mathrm{e}^{-A\sqrt{V}S}$$

V 为平均势垒，A 为常数。I 对 S 的变化十分敏感，S 变化 0.1Å，I 就显著不同。把钨作成非常尖锐的探针，用精确的移动及定位技术驱动探针在样品(例如铂)上方扫描，用测得的隧道电流控制及调整探针高度。隧道电流大时，探针升高，隧道电流小时，探针下降，以保持隧道电流恒定。取出反映探针高度变化的信号用于成象(分辨本领已达 0.1Å)，就可看到原子的清晰图像。量子力学、扫描隧道显微镜、微电子技术和计算机的结合，在 90 年代初，开创了在 0.1 ~ 100 nm 尺度上研究和应用原子、分子现象的纳米科学(原子操作技术、纳材料学、纳电子学、纳生物学等)，使人类进入了按照自己的意志安排和控制单个电子、原子动作，制造具特定功能产品的新时代。纳米科学的进步可望使人类从根本上解决能源、粮食、环保、健康等一系列问题。

思考题

1. 求 $E<V_0$ 时的反射系数。

2. 本节研究了一维方势垒($V_0>0$)对粒子的散射，试用同样的方法讨论一维方势阱($V_0<0$)对粒子($E>0$)的散射。T, R 有何变化?

3. $E > V_0$ 时，无论是势垒还是势阱，在阱壁 $x = 0, x = a$ 处均有反射发生，这完全是一种量子效应。只有当入射粒子能量取适当值时才发生完全透射（$T = 1, R = 0$），称作共振透射。

(1)共振能级 $E = ?$

(2)如何理解共振透射的物理机制？

* §2.9 一维周期势场

我们知道，自由粒子的能量可以连续变化，有连续能谱；在方势阱中运动的粒子和谐振子具有不连续的分立能谱。本节研究在周期场中运动的粒子，其能谱兼有连续谱与分立谱的特点，形成一系列分立的带状能谱。能带结构是理解固体电导性质的物理基础。

固体晶体的原子按一定规则在空间作周期排列，形成周期势场。在金属晶体或半导体晶体中，原子的价电子受到近邻原子的作用而为整个晶体所共有，在晶体的周期势场中运动。晶体的周期势场比较复杂，作定性了解时，为简化计算，我们考虑粒子在图 2.19 所示一维周期方势垒场

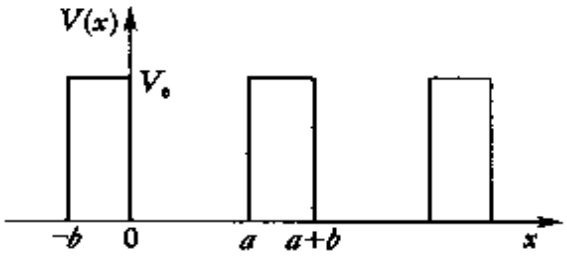


图 2.19

$$V(x) = \begin{cases} 0, & nl < x < nl + a \\ V_0, & nl + a < x < (n+1)l \end{cases} \qquad (2.9\text{-}1)$$

$$l = a + b; \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

中的运动，此时定态 Schrödinger 方程为

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

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\psi = 0, nl + a < x < (n+1)l \qquad (2.9\text{-}2)$$

在具体讨论这个方程的解之前，需要了解周期场中波函数所满足的一个重要条件——周期性条件。晶体中的电子能在整个晶体(宏观范围)内运动，其波函数 $\psi(x)$ 应为行波；又因还受到周期场的调制，坐标分布几率密度 $|\psi(x)|^2$ 也应该是与势场同周期的周期函数。这就是说，与自由粒子的行波不同，表示晶体中电子运动的行波的振幅不是均匀的，而是坐标的周期函数。因此，以下周期性条件成立：

$$\psi(x) = u(x)e^{iKx}, K \text{ 为实数} \tag{2.9-3}$$

$$u(x+l) = u(x) \tag{2.9-4}$$

$$\psi(x+l) = \psi(x)e^{iKl} \tag{2.9-5}$$

以上关系称作 Bloch 定理，$\psi(x)$ 称作 Bloch 波函数，K 称作 Bloch 波数。考虑到复指数函数的周期为 2π，可以把 K 限制在

$$-\frac{\pi}{l} \leqslant K \leqslant \frac{\pi}{l} \tag{2.9-6}$$

范围内，这个区域称为简约 Brillouin 区。

(2.9-2)式的定态 Schrödinger 方程有 l 的周期，只需研究一个周期 $-b<x<a$ 中的解，分区写出为：

$$\psi_1 = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}, \quad 0 < x < a \tag{2.9-7}$$

$$\psi_2 = Ce^{i\beta x} + De^{-i\beta x}, \quad -b < x < 0 \tag{2.9-8}$$

其中

$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \beta^2 = \frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2} \tag{2.9-9}$$

由于周期性条件(2.9-5)，由 $-b<x<0$ 中的解 ψ_2，可得 $a<x<l$ 中的解：

$$\psi_3 = e^{iKl}[Ce^{i\beta(x-l)} + De^{-i\beta(x-l)}], a < x < l \tag{2.9-10}$$

A, B, C, D 的关系由连续性条件 $\psi_1(0)=\psi_2(0)$，$\psi'_1(0)=\psi'_2(0)$，$\psi_1(a)=\psi_3(a)$，$\psi'_1(a)=\psi'_3(a)$ 给出：

$$\begin{aligned} A + B &= C + D \\ \alpha A - \alpha B &= \beta C - \beta D \\ e^{i\alpha a}A + e^{-i\alpha a}B &= e^{i(Kl-\beta b)}C - e^{i(Kl+\beta b)}D \end{aligned} \tag{2.9-11}$$

$$\alpha e^{i\alpha a}A - \alpha e^{-i\alpha a}B = \beta e^{i(Kl-\beta b)}C - \beta e^{i(Kl+\beta b)}D$$

这是 A,B,C,D 的一阶齐次联立方程组，有非零解的条件是其系数行列式为 0，得：

$$\cos\alpha a \cdot \cos\beta b - \frac{\alpha^2+\beta^2}{2\alpha\beta}\sin\alpha a \cdot \cos\beta b = \cos Kl \quad (2.9\text{-}12)$$

下面分两种情况对(2.9-12)式的意义作分析。

(1)$0<E<V_0$　此时 β 为虚数，令 $\beta=i\gamma$，

$$\gamma^2 = \frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2} \quad (2.9\text{-}13)$$

因 $\cos i\gamma b = ch\gamma b$，$\sin i\gamma b = ish\gamma b$，(2.9-12)式成为

$$\cos\alpha a \cdot ch\gamma b + \frac{\gamma^2-\alpha^2}{2\gamma\alpha}\sin\alpha a \cdot sh\gamma b = \cos Kl \quad (2.9\text{-}14)$$

因为

$$-1 \leqslant \cos Kl \leqslant +1 \quad (2.9\text{-}15)$$

粒子的能谱结构可通过 α,γ 和此式表示出来。(2.9-14)式是 E 的无穷次方程，有无限多个根，当 E 为(2.9-14)式的根时，方程组(2.9-11)有非零解，$\psi(x)\neq 0$，相应的状态称作扩展态。在条件(2.9-15)的限制下，这无穷多个根一般形成一系列分立的连续区间，这就是周期势场中粒子能谱的带状结构。

为具体看出能带，我们考虑 $E\ll V_0$，$a\gg b$，$\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}\,b\ll 1$ 的极限情形。此时有 $\gamma b\ll 1$，$ch\gamma b\approx 1$，$sh\gamma b\approx\gamma b$，记 $\delta=\frac{mV_0}{\hbar^2}ab$，(2.9-14)式化作

$$f(\alpha a)=\frac{\delta}{2a}\sin\alpha a+\cos\alpha a=\cos Kl \quad (2.9\text{-}16)$$

图 2.20 画出了上式左端函数对 αa 的曲线。由图可见，当 αa 取横轴上粗黑线所示区间内的数值时，$|\cos Kl|\leqslant 1$，粒子能量为

$$E=\frac{\hbar^2}{2ma^2}(\alpha a)^2$$

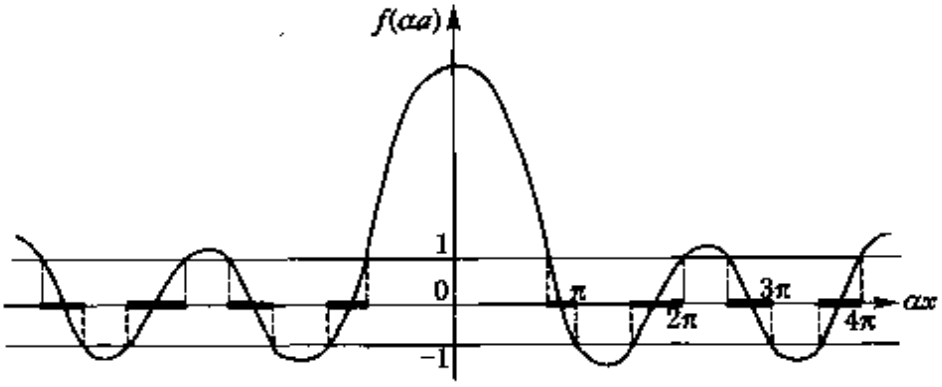


图 2.20

这些区间彼此分立，在每个区间内能量连续变化，称作能带。能带中的能量是允许的粒子能级，因此能带称作导带。可以看到，能带的宽度随能量的增加而增加。图 2.20 中每个 $\alpha a = n\pi$ 点的右侧有一区间，不满足 $|\cos Kl| \leqslant 1$ 的条件，相应的能量不是方程(2.9-16)的根，联立方程组(2.9-11)只有零解，$\psi(x)=0$，物理上不存在相应的状态。这些区间称作禁带或能隙。随着能量的增加，禁带越来越窄。

(2) $E > V_0 > 0$　此时，按(2.9-12)式得到决定粒子能量允许值的关系为

$$-1 \leqslant \left[\cos\alpha a \cdot \cos\beta b - \frac{\alpha^2+\beta^2}{2\alpha\beta}\sin\alpha a \cdot \sin\beta b\right] \leqslant 1 \tag{2.9-17}$$

仍有能带结构。

讨　论

(1)本节引出 Bloch 定理的论述并非它的证明，但只要是周期场，Bloch 定理就成立。因此，在一般的周期势场中也存在能带结构，只是数学处理复杂，只能求数值解。

(2)本节讨论的一维周期势场(势垒或势阱)过去只是一种理想模型(Kronig-Penney 模型)，现在已在人工新型物质结构——超晶格中实现。70 年代以来，应用分子束外延生长(MBE)等技术，把两种

不同的单晶薄膜(如 GaAs 与 GaAlAs, GaAs 与 GaSb, 或 InGaAs 与 GaSbAs)周期性交替排列成多层异质结构,每层厚约几十 Å,小于电子的平均自由程,形成具有许多新奇物理性质的人工晶体。例如,半导体超晶格有很高的电导率,反常的迁移温度特性,以及电导率随电压变化振荡的性质,可用来制造新型高速开关器件。金属超晶格有极高的硬度,在超导电性、磁性、光学性质方面有许多奇异现象。超晶格的出现给器件的设计思想带来了新概念,开创了能带工程、波函数工程,使半导体物理、材料科学、微电子学、光电子学进入了一个新时代。

习　　题

2.1　设一维运动粒子的波函数为

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

求归一化系数 A 的值及粒子在何处出现的几率最大?

2.2　一维运动的粒子处在

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

的状态,$\lambda>0$ 为常数,求:

(1)归一化常数 A;

(2)粒子坐标的几率密度;

(3)在何处找到粒子的几率最大?

(4)粒子动量的几率分布函数;

(5)$\bar{x}$, $\overline{x^2}$, $\bar{p}$ 和 $\overline{p^2}$,并验算 $\Delta x\cdot\Delta p>\hbar/2$。

2.3　一维自由粒子的波函数为

$$\psi(x)=Nxe^{-ax^2}e^{ip_0x/\hbar},\ a, p_0\text{ 为常数},$$

求:(1)归一化常数 N;

(2)动量表象中的波函数;

(3)动量的平均值。

2.4　设 $t=0$ 时,粒子的状态为

$$\psi(x) = A[\sin^2 kx + \frac{1}{2}\cos kx], k \text{ 为实数},$$

求此时粒子的平均动量和平均动能。

(提示:本题的 $\psi(x)$不是平方可积的函数,需按动量分布几率及未归一化波函数平均值公式求解。)

2.5 写出具有 n 个电子的原子中电子体系的 Schrödinger 方程(原子核带电 $+Ze$,设核不动)。

2.6 设 $\psi_1(\vec{r},t)$和 $\psi_2(\vec{r},t)$是 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(\vec{r})\psi$$

的解,证明 $\int \psi_1^* \psi_2 \mathrm{d}^3 x$ 与时间无关。

2.7 若体系的波函数为

$$\psi(x,t) = \psi(x)(\mathrm{e}^{iEt/\hbar} + \mathrm{e}^{-iEt/\hbar})$$

求体系的几率密度。

2.8 一束自由粒子的波函数为

$$\psi = A\mathrm{e}^{i(\sqrt{2mE}x - Et)/\hbar} + B\mathrm{e}^{i(\sqrt{2mE}x + Et)/\hbar}$$

求几率流密度。

2.9 由下列两定态波函数计算几率流密度:

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

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

2.10 一电子被禁闭在一维盒子中,盒宽 10^{-10} m,电子基态能量为 38 eV,计算电子处于第一激发态的能量。

2.11 原子或分子中的电子可以粗略地看成是一维无限深势阱中的粒子,设势阱宽度为 1Å。

(1)计算两个最低能级间的间隔;(2)电子在这两个能级间跃迁,发出光的波长是多少?

2.12 求一维无限深势阱中,处于 $\psi_n(x)$态的粒子的动量分布几率 $|\varphi(p)|^2$。

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

2.14 粒子在阱深 V_0，阱宽 a 的一维对称有限深势阱中运动。求：(1)阱口刚好出现一个束缚态能级(即 $E\approx V_0$)的条件；(2)仅有一个奇宇称束缚态的条件；(3)无奇宇称束缚态的条件。

2.15 粒子在半壁无限深势阱

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

中运动，求粒子束缚态能量($0<E<V_0$)所满足的方程，及至少存在一个束缚态的条件。

2.16 求在不对称势阱

$$V(x)=\begin{cases}V_1, & x<0\\ 0, & 0<x<a\\ V_2 & x>a\end{cases}$$

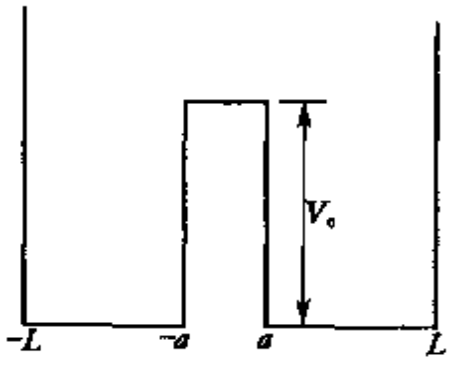
中粒子的能级($0<E<V_2<V_1$)。

2.17 粒子在图示势场

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

中运动，求能级方程，并讨论极限情形：

$a\to 0$，$V_0\to\infty$，$2aV_0\to$有限值 U_0。

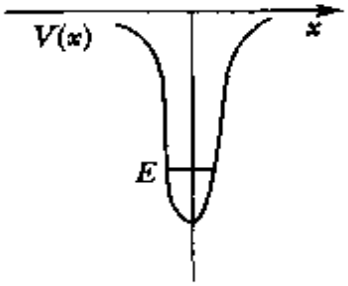


习题 2.17

2.18 粒子在 δ 势阱

$$V(x)=V_0\delta(x),\ V_0>0$$

中运动，求束缚态能级和波函数。



习题 2.18

2.19 分子间的 Van der Waals 力所产生的势能可近似地表为

$$V(r)=\begin{cases}\infty, & r<0\\ V_0, & 0<r<a\\ -V_1(V_1>0), & a<r<b\\ 0, & r>b\end{cases}$$

求束缚态能级所满足的方程。

2.20 求一维谐振子处在第一激发态时几率最大的位置。

2.21 将一维谐振子置于额外的均匀力场中，势能成为

$$V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2+cx$$

求能级的变化。

2.22 求二维各向异性谐振子的能级和波函数。

2.23 质量为 m 的粒子在势阱

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

中运动，求粒子的能级。

2.24 耦合谐振子的 Hamilton 算符为

$$H=\frac{1}{2m}(\hat{p}_1^2+\hat{p}_2^2)+\frac{1}{2}m\omega^2(x_1^2+x_2^2)+\lambda x_1x_2$$

其中 $\hat{p}_1=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_1}$，$\hat{p}_2=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_2}$，$x_1$，$x_2$ 是两个独立的自由度。设 $\lambda<m\omega^2$，求这个耦合振子的能级。

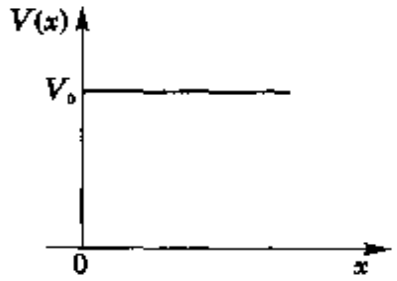
2.25 证明：对于任意形式的势垒 $V(x)$，关系式 $T+R=1$ 成立。（提示：

考虑一维条件下对定态的连续性方程)。

2.26 能量为 E 的粒子沿 x 正向射向有限高阶跃势垒:

$$V(x)=\begin{cases}0, & x<0\\ V_0, & x>0\end{cases}$$

求:(1)$E>V_0$($V_0>0$)时的透射系数 T 及反射系数 R;(2)$E<V_0$($V_0>0$)时的透射系数 T,及反射系数 R,及透射深度 L;(3)利用(1)的结果讨论 $V_0<0$ 时(有限深阶跃势阱)有何量子效应,说明 $E\ll|V_0|$ 时(低能粒子入射)的结果。



习题 2.26

2.27 两个方形势垒的形状分别是

$$V_1(x)=\begin{cases}0, & x<0\\ V_1, & 0<x<a\end{cases}$$

$$V_2(x)=\begin{cases}0, & a<x<b,x>c\\ V_2, & b<x<c\end{cases}$$

求粒子连续贯穿两个势垒的透射系数,设 $E<V_1<V_2$。

2.28 求能量为 E 的粒子通过下列势垒的透射系数:

(1)图 1 的三角势垒;

(2)图 2 的抛物形势垒 $V(x)=V_0\left(1-\frac{x^2}{l^2}\right)$。

2.29 求能量为 E 的粒子贯穿 δ 势垒

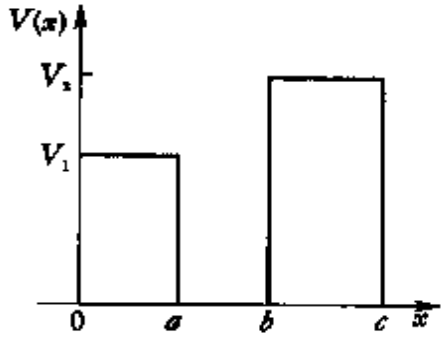
$$V(x)=V_0\delta(x)\qquad(V_0>0)$$

的透射系数。若为 δ 势阱

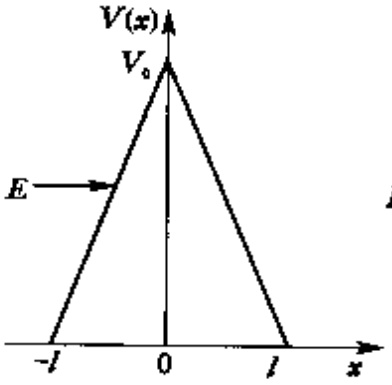
$$V(x)=-V_0\delta(x)\qquad(V_0>0)$$

透射系数又为何?

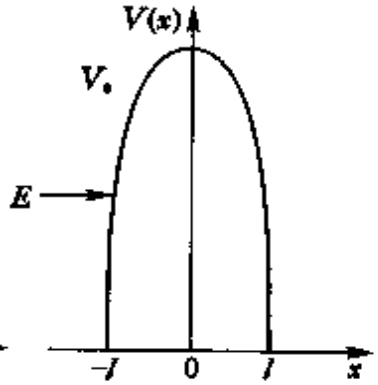
2.30 证明一维束缚定态的波函数总可以取为实函数。(提示:首先证明



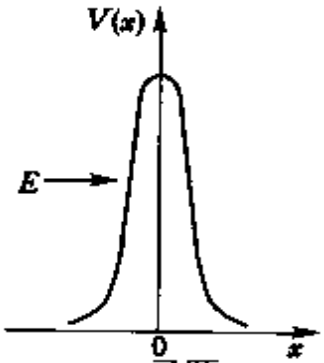
习题　2.27



习题　2.28 图 1



习题　2.28 图 2



习题　2.29

对一维定态，若 ψ_1，ψ_2 是对应于同一能量 E 的解，则有

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

然后再利用束缚态边界条件：$|x|\to\infty$ 时，ψ_1，$\psi_2\to 0$。）

第 3 章　量子力学中的力学量

在第 2 章中我们已认识到，与经典力学不同，量子力学用波函数描述微观粒子的状态；并且看到，在坐标表象中，微观粒子的动量用算符表示。用算符表示微观粒子的力学量（如坐标、动量、角动量、能量等）是量子力学的一般原则。本章阐述量子力学关于力学量算符的一般理论，由此总结出量子力学的基本原理Ⅲ、Ⅳ。同时，作为求解 Schrödinger 方程的例子，本章讨论了中心力场。

§3.1　力学量的算符表示

1. 算符的一般运算规则

算符是指对函数的一种运算。例如，在$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi$、$V(x)\psi$、$\sqrt{\psi}$中，$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$、$V(x)$、$\sqrt{\quad}$分别表示对函数 ψ 进行求一阶导数、乘以 $V(x)$、取平方根的运算，它们都是算符。在量子力学中，算符表示对波函数的某种运算，常用加“∧”的字母标识算符。例如，波函数 ψ 经算符 $\hat{F}$ 的作用后得到波函数 φ，记为：

$$\hat{F}\psi = \varphi$$

鉴于算符在量子力学中的重要性，我们首先对算符的性质和运算规则作一般讨论。

单位算符 $\hat{I}$　使任何波函数 ψ 均不受改变的运算，即

$$\hat{I}\psi = \psi \tag{3.1-1}$$

算符相等　若对任何波函数 ψ 均有

$$\hat{A}\psi = \hat{B}\psi \tag{3.1-2}$$

称算符 $\hat{A}$ 与算符 $\hat{B}$ 相等，记作 $\hat{A} = \hat{B}$。

算符之和　若对任何波函数 ψ 均有

$$\hat{F}\psi = \hat{A}\psi + \hat{B}\psi \tag{3.1-3}$$

称算符 $\hat{F}$ 为算符 $\hat{A}$ 与算符 $\hat{B}$ 之和，记作 $\hat{F}=\hat{A}+\hat{B}$。

例如，$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(x)$ 为动能算符 $\hat{T}=\frac{\hat{p}^2}{2m}$ 与势能算符 $V(x)$ 之和。

显然，算符之和满足加法的交换律与结合律：

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

线性算符 设 ψ_1,ψ_2 为任意二波函数，C_1,C_2 为任意二常数，若算符 $\hat{F}$ 满足运算规则

$$\hat{F}(C_1\psi_1+C_2\psi_2)=C_1\hat{F}\psi_1+C_2\hat{F}\psi_2 \qquad (3.1\text{-}4)$$

称算符 $\hat{F}$ 为线性算符。显然，$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$、$V(x)$、$I$ 为线性算符，而 $\sqrt{\ }$ 不是线性算符。

算符之积 若对任何波函数 ψ 均有

$$\hat{F}\psi=\hat{A}(\hat{B}\psi) \qquad (3.1\text{-}5)$$

称算符 $\hat{F}$ 为算符 $\hat{A}$、$\hat{B}$ 之积，记作 $\hat{F}=\hat{A}\hat{B}$。即对任何波函数 ψ 均有 $\hat{A}\hat{B}\psi=\hat{A}(\hat{B}\psi)$，$\hat{A}\hat{B}$ 对 ψ 的运算等于先用 $\hat{B}$ 对 ψ 运算，再用 $\hat{A}$ 对 $(\hat{B}\psi)$ 运算。一般说来，算符之积不一定满足交换律[①]。当 $\hat{A}\hat{B}\neq\hat{B}\hat{A}$ 时，称 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 不对易；当 $\hat{A}\hat{B}=\hat{B}\hat{A}$ 时，称 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 对易；当 $\hat{A}\hat{B}=-\hat{B}\hat{A}$ 时，称 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 反对易。量子力学中定义

$$[\hat{A},\hat{B}]\equiv\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A} \qquad (3.1\text{-}6)$$

$$\{\hat{A},\hat{B}\}\equiv\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A} \qquad (3.1\text{-}7)$$

$[\hat{A},\hat{B}]$ 称作 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 的对易子，$\{\hat{A},\hat{B}\}$ 称作 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 的反对易子。显然，当 $[\hat{A},\hat{B}]=0$ 时，$\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 对易；当 $\{\hat{A},\hat{B}\}=0$ 时，$\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 反对易。

例 1 算符 $\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$，$\hat{p}_y=-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}$，$\hat{p}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$ 彼此对易，但 x 与 $\hat{p}_x$ 不对易。因为对任意波函数 $\psi(x)$ 有

① 因此，Dirac 称算符为 q 数，以区别于总是满足乘法交换律的普通数——称作 c 数

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

即

$$[x,\hat{p}_x] = i\hbar \neq 0$$

算符的幂 算符 $\hat{A}$ 的 n 次幂 $\hat{A}^n$ 定义为

$$\hat{A}^n \equiv \underbrace{\hat{A}\hat{A}\cdots\hat{A}}_{(n\text{个因式})} \tag{3.1-8}$$

例如，动能动符 $\hat{T} = \frac{1}{2m}\hat{p}_x^2 = \frac{1}{2m}\hat{p}_x\hat{p}_x$。显然，

$$\hat{A}^{m+n} = \hat{A}^m\hat{A}^n, [\hat{A}^m,\hat{A}^n] = 0$$

算符的函数 设函数 $f(x)$ 可作 Taylor 展开，则定义算符函数 $f(\hat{A})$ 为

$$f(\hat{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} f^{(n)}\frac{(0)}{n!}\hat{A}^n \tag{3.1-9}$$

例如，

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

逆算符 若对任何波函数 ψ 均有

$$\hat{A}\hat{B}\psi = \hat{B}\hat{A}\psi = \psi$$

称 $\hat{B}$ 为 $\hat{A}$ 的逆算符，记作 $\hat{B} = \hat{A}^{-1}$。显然 $\hat{A}$ 与 $\hat{A}^{-1}$ 互为逆算符。不是所有算符均有逆算符。若 $\hat{A},\hat{B},\cdots\hat{C}$ 均有逆算符，则

$$\hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = I$$

$$[\hat{A},\hat{A}^{-1}] = 0$$

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

$$(\hat{A}\hat{B}\cdots\hat{C})^{-1} = \hat{C}^{-1}\cdots\hat{B}^{-1}\hat{A}^{-1}$$

以下为定义算符的转置、复共轭及厄米共轭，先定义量子体系的任二波函数 ψ 和 φ 的标积：

$$(\psi,\varphi) = \int d\tau\psi^*\varphi \tag{3.1-10}$$

这里 $\int d\tau$ 表示对波函数自变量的整个空间积分，$d\tau$ 表自变量空间体

元。例如，对坐标表象中的一维体系，$\int d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} dx$。若在某表象中波函数自变量取分立值，则标积定义中的积分化作对分立值求和。标积满足以下关系：

$$(\psi,\psi) \geqslant 0$$

$$(\psi,\varphi)^* = (\varphi,\psi)$$

$$(\psi, C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2) = C_1(\psi,\varphi_1) + C_2(\psi,\varphi_2)$$

$$(C_1\psi_1 + C_2\psi_2,\varphi) = C_1^*(\psi_1,\varphi) + C_2^*(\psi_2,\varphi)$$

若$(\varphi,\psi)=0$，称 φ 与 ψ 正交。对归一化波函数 ψ 有$(\psi,\psi)=1$。按(2.2-12)式，算符 $\hat{F}$ 在 ψ 态的平均值可写作：

$$\bar{F} = (\psi,\hat{F}\psi)$$

转置算符 设 ψ 和 φ 为任二波函数，则 $\hat{F}$ 的转置算符 $\tilde{\hat{F}}$（或 $\hat{F}^T$）满足

$$\int d\tau \psi^* \tilde{\hat{F}} \varphi = \int d\tau \varphi \hat{F}\psi^*$$

或

$$(\psi,\tilde{\hat{F}}\varphi) = (\varphi^*,\hat{F}\psi^*)$$

可以证明：

$$\tilde{\hat{A}}\tilde{\hat{B}} = \tilde{\hat{B}}\tilde{\hat{A}}$$

$$(\hat{A}\hat{B}\cdots\hat{C})^T = \tilde{\hat{C}}\cdots\tilde{\hat{B}}\,\tilde{\hat{A}}$$

复共轭算符 把算符 $\hat{F}$ 表示式中的复量换作共轭复量，即得复共轭算符 $\hat{F}^*$。例如，在坐标表象中 $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$，$\hat{p}_x^* = i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$。

厄米共轭算符 算符 $\hat{F}$ 的厄米共轭算符 $\hat{F}^+$ 定义为

$$\hat{F}^+ \equiv \tilde{\hat{F}}^* \tag{3.1-11}$$

即对任二波函数 ψ 和 φ 有

$$(\psi,\hat{F}^+\varphi) = (\hat{F}\psi,\varphi) \tag{3.1-12}$$

可以证明：

$$(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+$$

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

厄米算符 若 $\hat{F}^{+}=\hat{F}$,则 $\hat{F}$ 称作自轭算符或厄米算符。此时对任何二波函数 ψ 和 φ 有

$$(\psi,\hat{F}\varphi)=(\hat{F}\psi,\varphi) \tag{3.1-13}$$

或

$$\int d\tau\psi^{*}\hat{F}\varphi=\int d\tau(\hat{F}\psi)^{*}\varphi \tag{3.1-14}$$

例 2 不难证明坐标表象中动量算符 $\hat{p}_x,\hat{p}_y,\hat{p}_z$(从而 $\hat{\boldsymbol{p}}$)为厄米算符,因为,对任二波函数 $\psi(x),\varphi(x)$ 有

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi^{*}(x)\hat{p}_x\varphi(x)dx=-i\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\psi^{*}(x)\frac{\partial\varphi(x)}{\partial x}dx$$

$$=\int_{\infty}^{\infty}(\hat{p}_x\psi(x))^{*}\varphi(x)dx$$

幺正算符 若 $\hat{F}^{+}=\hat{F}^{-1}$,则 $\hat{F}$ 称作幺正算符,此时

$$\hat{F}\hat{F}^{+}=\hat{F}^{+}\hat{F}=\hat{I}$$

2. 厄米算符的本征值

若算符 $\hat{F}$ 作用于波函数 ψ 的结果等于 ψ 乘以常数 λ:

$$\hat{F}\psi=\lambda\psi \tag{3.1-15}$$

则称 λ 为 $\hat{F}$ 的本征值,ψ 为对应于本征值 λ 的本征函数(或本征态),上式称作 $\hat{F}$ 的本征方程。第 2 章讨论的定态 Schrödinger 方程,就是 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 的本征方程,求解定态 Schrödinger 方程,就是求体系 Hamilton 算符的本征值和本征函数,即解本征值问题。

算符的所有本征值的集合称作算符的本征值谱。算符的本征值分布可以是分立的,也可以是连续的。前者称为分立谱,后者称作连续谱。对应于算符的一个本征值,若只有一个线性独立的本征函数,称相应的量子态是非简并的;若有 n 个线性独立的本征函数,则称相应的量子态是简并的,简并度为 n。

厄米算符在量子力学中特别重要。关于厄米算符的本征值和平均值,有如下重要定理:

定理 1 厄米算符的本征值为实数。

证 设 $\hat{F}$ 为厄米算符，λ 为它的一个本征值，相应的本征函数为 ψ，即有 $\hat{F}\psi = \lambda\psi$。在(3.1-13)式中取 $\varphi = \psi$，得$(\psi, \lambda\psi) = (\lambda\psi, \psi)$，$\lambda = \lambda^*$。证毕。

定理 2 厄米算符的平均值为实数。

证 设 $\hat{F}$ 为厄米算符，ψ 为任一波函数，按平均值公式(2.2-12)有

$$\bar{F} = (\psi, \hat{F}\psi) = (\hat{F}\psi, \psi) = (\psi, \hat{F}\psi)^* = \bar{F}^*, \text{证毕。}$$

厄米算符的本征值与力学量的测量值密切相关。设力学量 F 用厄米算符 $\hat{F}$ 表示。对于处于量子态 ψ 的大量完全相同的体系测量力学量 F 时，一般说来，各次测量可能得到不同的测量值，多次测量的平均值 $\bar{F}$ 将趋于一确定值。即每次具体测量的结果，围绕平均值 $\bar{F}$ 有偏差。以方均偏差定义涨落为

$$\overline{(\Delta F)^2} \equiv \overline{(\hat{F} - \bar{F})^2} = \int \psi^* (\hat{F} - \bar{F})^2 \psi \mathrm{d}\tau$$

$\hat{F}$ 为厄米算符，$\bar{F}$ 为实数，从而$(\hat{F} - \bar{F})$也是厄米算符，按(3.1-14)式得：

$$\overline{(\Delta F)^2} = \int |(\hat{F} - \bar{F})\psi|^2 \mathrm{d}\tau \geqslant 0$$

可见$\overline{(\Delta F)^2} = 0$ 的充要条件是$(\hat{F} - \bar{F})\psi = 0$。

如果体系处于某一特殊状态，测量力学量 F 得到完全确定的值 λ，即每次测量都得到同一值 λ，则 $\bar{F} = \lambda$，$\overline{(\Delta F)^2} = 0$，按上述有

$$\hat{F}\psi = \lambda\psi$$

这正是(3.1-15)式。这就是说，在 $\hat{F}$ 的本征态测量力学量 F 将得到确定值，这个值就是该本征态的本征值。

3. 量子力学中的力学量算符

自 §2.2 以来，我们引入了坐标表象中一些力学量的算符表示，如

$$\text{动量算符} \quad \hat{\boldsymbol{p}} = -i\hbar\nabla$$

动能算符　$\hat{T} = \dfrac{\hat{p}^2}{2m} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$

角动量算符　$\hat{l} = \hat{r} \times \hat{p} = -i\hbar\vec{r} \times \nabla$

Hamilton 算符　$\hat{H} = \dfrac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) = \dfrac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)$

在坐标表象中，坐标算符就是坐标自身：$\hat{r} = r$，从而对势能算符有 $V(\hat{r}) = V(r)$。从以上所列算符，我们可以发现，这些算符的表示式实际上是按相应的力学量的经典表示式以 $\hat{r}$、$\hat{p}$ 代替坐标和动量的结果。这一点可推广为从力学量的经典表示得到该力学量的算符表示的规则：

若量子力学中的力学量 F 有经典对应，在经典力学中该力学量的表示式为 $f(r, p)$，则在坐标表象中表示力学量 F 的算符为

$$\hat{F} = f(\hat{r}, \hat{p}) = f(r, -i\hbar\nabla) \tag{3.1-16}$$

在量子力学中还要研究许多没有经典对应的力学量（如第 7 章中的自旋）。怎样获得这类力学量的算符表示呢？除了要求得到的结果符合实验事实外，量子力学要求所有力学量算符必须是线性厄米算符，这是构造力学量算符的一条普遍原则（不难证明以上所列算符都是线性厄米算符）。物理实验测得的力学量的值是实数，这就要求力学量算符的本征值必须是实数。因此，量子力学要求力学量算符必须是厄米算符。由于态迭加原理，量子力学还要求力学量算符必须是线性的。设 ψ 是 ψ_1 和 ψ_2 的线性迭加态：$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$，以 $\hat{F}$ 作用于此式两边，若 $\hat{F}$ 为线性的，按(3.1-4)式，得：

$$\hat{F}\psi = C_1\hat{F}\psi_1 + C_2\hat{F}\psi_2$$

$\hat{F}$ 的线性性质保证了 $\hat{F}\psi$ 态仍由 $\hat{F}\psi_1$ 和 $\hat{F}\psi_2$ 迭加而成，从而不致破坏态迭加原理。以上所述即为量子力学的第三个基本原理：

原理Ⅲ(力学量的表示) 量子力学中一切力学量都用线性厄米算符表示。

在进一步讨论线性厄米算符的一系列重要性质之前,我们先对两个重要的力学量算符,动量算符和角动量算符,作具体讨论。在量子力学中,认识一个算符必须把握以下三个方面:(1)算符的数学表示式;(2)有关的对易关系;(3)算符的本征函数及本征值。下面,我们就从这三个方面讨论动量算符和角动量算符。

思考题

1. 下列恒等式在关于对易关系的运算中非常有用,试证明之:

$[\hat{A},\hat{A}]=0,[\hat{A},C]=0(C$ 为普通数)

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

$[\hat{A},\hat{B}\hat{C}]=[\hat{A},\hat{B}]\hat{C}+\hat{B}[\hat{A},\hat{C}],[\hat{A}\hat{B},\hat{C}]=\hat{A}[\hat{B},\hat{C}]+[\hat{A},\hat{C}]\hat{B}$

$[\hat{A},[\hat{B},\hat{C}]]+[\hat{B},[\hat{C},\hat{A}]]+[\hat{C},[\hat{A},\hat{B}]]=0$ (Jacob 恒等式)

2. 设 $\hat{A},\hat{B}$ 为厄米算符,则 $\frac{1}{2}\{\hat{A},\hat{B}\},\frac{1}{2i}[\hat{A},\hat{B}]$ 为厄米算符。由此证明任何算符 $\hat{F}$ 可分解为 $\hat{F}=\hat{F}_+ +i\hat{F}_-$,其中 $\hat{F}_+=\frac{1}{2}(\hat{F}+\hat{F}^+),\hat{F}_-=\frac{1}{2i}(\hat{F}-\hat{F}^+)$ 都是厄米算符。

3. 证明 $(\frac{\partial}{\partial x})^T=-\frac{\partial}{\partial x},(\frac{\partial}{\partial x})^+=-\frac{\partial}{\partial x}$。

4. 由本节所述,你对量子体系的定态有什么结论?

§3.2 动量算符

1. 量子力学的基本对易式

前节例 1 已得到

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

类似地,可以证明:

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

$$[x,\hat{p}_y]=0,[x,\hat{p}_y]=0,\cdots$$

这些对易关系可概括为一个式子

$$[\hat{x}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = 1,2,3 \tag{3.2-1}$$

坐标算符$\hat{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{r}$和动量算符$\hat{\boldsymbol{p}} = -i\hbar\nabla$是量子力学的两个基本算符，凡有经典对应的力学量可借助经典力学所给出的形式通过$\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}}$表成力学量算符，因此(3.2-1)式为量子力学的基本对易式。

2. 动量算符本征函数的归一化

动量算符的本征方程为

$$-i\hbar\nabla\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{p}\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) \tag{3.2-2}$$

式中$\boldsymbol{p}$为动量算符的本征值，$\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})$是相应于本征值$\boldsymbol{p}$的本征函数分离变量，令$\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = \psi_{p_x}(x)\psi_{p_y}(y)\psi_{p_z}(z)$，可把(3.2-2)式写成分量形式

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

$$-i\hbar\frac{\mathrm{d}\psi_{p_y}(y)}{\mathrm{d}y} = p_y\psi_{p_y}(y)$$

$$-i\hbar\frac{\mathrm{d}\psi_{p_z}(z)}{\mathrm{d}z} = p_z\psi_{p_z}(z)$$

不难积分以上各式，得到动量本征函数

$$\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = C\mathrm{e}^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \tag{3.2-3}$$

积分过程中对本征值$\boldsymbol{p}$没有带来任何限制，p_x, p_y, p_z可取$(-\infty, +\infty)$中的任何值，即动量本征值形成连续谱。(3.2-3)式中的C为归一化常数。由于

$$\int_\infty |\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})|^2\mathrm{d}^3x = |C|^2\int_\infty \mathrm{d}^3x = \infty$$

$\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})$非平方可积，不能按§2.1中的方法归一化。这个结果不难理解。因为，按(3.2-3)式，$\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})$为平面波，几率密度为常数，粒子出现在空间各点的相对几率相同。在$\boldsymbol{r}$处体元$\mathrm{d}\tau$内找到粒子的几率$|\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})|^2\mathrm{d}\tau = |C|^2\mathrm{d}\tau \propto \mathrm{d}\tau$。只要$|C| \neq 0$，在全空间找到粒子的几率

必定为无穷大。

解决 $\psi_{\vec{p}}(\vec{r})$ 归一化问题的一个方法是引用 δ 函数。考察积分

$$\int_{\infty} \psi^{*}_{\vec{p}'}(\vec{r})\psi_{\vec{p}}(\vec{r})\mathrm{d}^3x$$

$$= |C|^2\iiint_{\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}[(p_x-p_x')x+(p_y-p_y')y+(p_z-p_z')z]}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

按附录Ⅰ中(I-9)式

$$\int_{\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}(p_x-p_x')x}\mathrm{d}x = 2\pi\hbar\delta(p_x-p_x')$$

因此

$$\int_{\infty} \psi^{*}_{\vec{p}'}(\vec{r})\psi_{\vec{p}}(\vec{r})\mathrm{d}^3x = |C|^2(2\pi\hbar)^3\delta(\vec{p}-\vec{p}')$$

可见，若取 $C=(2\pi\hbar)^{-3/2}$，则动量本征函数 $\psi_{\vec{p}}(\vec{r})$ 正交"归一化"为 δ 函数：

$$\int_{\infty} \psi^{*}_{\vec{p}'}(\vec{r})\psi_{\vec{p}}(\vec{r})\mathrm{d}^3x = \delta(\vec{p}-\vec{p}') \tag{3.2-4}$$

而"归一化"的动量本征函数为

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} \tag{3.2-5}$$

以时间因子 $e^{-iEt/\hbar}$ 乘上式，得自由粒子的"归一化"波函数

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)} \tag{3.2-6}$$

在这个态中粒子具有确定的能量 E，确定的动量 $\vec{p}$，与自由粒子概念一致，因此，动量本征函数是自由粒子波函数的"归一化"几率幅。只是，这里"归一化"一词的含义不同于分立谱本征函数。分立谱本征函数正交归一化为 δ_{mn}（例如 2.7-18），而具有连续谱的动量本征函数正交"归一化"为 δ 函数。可以证明，具有连续谱的本征函数总是正交"归一化"为 δ 函数。

3. 箱归一化方法

解决 $\psi_p(\vec{r})$ 归一化问题的另一个方法是箱归一化方法。这个方法的数学考虑是，首先假设粒子被局限在边长 L 的正方形箱中运动，这种条件下动量有分立谱，归一化问题可按分立谱情形处理。在处理问题的最后，让 $L \to \infty$，获得与连续谱情形一样的数学结果。

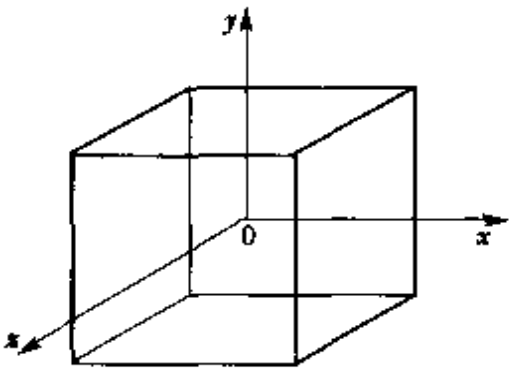


图 3.1

如图 3.1，取箱的中心作为坐标原点。为保证动量算符，例如 $\hat{p}_x = -ih\frac{\partial}{\partial x}$，在有限空间 $-\frac{L}{2} \leqslant x \leqslant \frac{L}{2}$ 为厄米算符，要求波函数满足周期性边界条件，例如在 x 方向应有

$$\psi_{\vec{p}}\left(-\frac{L}{2}, y, z\right) = \psi_{\vec{p}}\left(\frac{L}{2}, y, z\right) \tag{3.2-7}$$

即

$$Ce^{\frac{i}{h}\left(-\frac{1}{2}p_x L + p_y y + p_z z\right)} = Ce^{\frac{i}{h}\left(\frac{1}{2}p_x L + p_y y + p_z z\right)}$$

$$e^{\frac{i}{h}p_x L} = 1, \frac{p_x L}{h} = 2n_x \pi, n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

p_x 取分立值

$$p_x = n_x \frac{2\pi h}{L} \tag{3.2-8}$$

应用周期性边界条件到 y 方向及 z 方向，得 p_y, p_z 取分立值：

$$p_y = n_y \frac{2\pi h}{L}, n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{3.2-9}$$

$$p_z = n_z \frac{2\pi h}{L}, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{3.2-10}$$

既然 p_x, p_y, p_y 取分立值，相应本征函数

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = Ce^{\frac{i}{h}(p_x x + p_y y + p_z z)} = Ce^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/h}$$

可按分立谱归一化。因为

$$\int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}|\psi_{\vec{p}}(\vec{r})|^2\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z=|C|^2L^3$$

取 $C=L^{-3/2}$，得归一化动量本征函数

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r})=\frac{1}{L^{3/2}}\mathrm{e}^{\frac{i2\pi}{L}(n_xx+n_yy+n_zz)} \tag{3.2-11}$$

及正交归一关系

$$\iiint_{-L/2}^{L/2}\psi_{\vec{p}'}^{*}(\vec{r})\psi_{\vec{p}}(\vec{r})\mathrm{d}^3x=\delta_{p_xp_x'}\delta_{p_yp_y'}\delta_{p_zp_z'}=\delta_{\vec{p}\vec{p}'} \tag{3.2-12}$$

由(3.2-8)～(3.2-10)式可以看出，当 $L\to\infty$ 时，相邻二本征值的间隔 $\Delta p=2\pi\hbar/L\to0$，本征值 p_x，p_y，p_z 连续变化，动量本征值由分立谱变为连续谱。

注意，由附录Ⅰ(Ⅰ-8)式 δ 函数可如下构成(参见§3.4)

$$\delta(\vec{r}-\vec{r}')=\delta(x-x')\delta(y-y')\delta(z-z')$$
$$=\frac{1}{L^3}\sum_{n_x,n_y,n_z=-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{i2\pi[n_x(x-x')+n_y(y-y')+n_z(z-z')]/L} \tag{3.2-13}$$

$L\to\infty$ 时，$\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3\to\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z=\mathrm{d}^3p$，上式中作变换

$$\sum_{n_x,n_y,n_z=-\infty}^{+\infty}\to\frac{L^3}{(2\pi\hbar)^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^3p \tag{3.2-14}$$

(3.2-13)式化作

$$\delta(\vec{r}-\vec{r}')=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}\mathrm{d}^3p$$

即 δ 函数的(Ⅰ-9)式。(3.2-14)式具有重要物理意义。左边是对所有量子态求和，右边 $L^3\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}^3p$ 可视作整个相空间体积。(3.2-14)式说明在整个相空间中每一个量子态占有 $(2\pi\hbar)^3=h^3$ 的体积。

思考题

1. 证明对易关系：$[f(\vec{r}),\vec{p}]=i\hbar\nabla f$。

2. 求坐标表象中坐标算符 $\hat{x}=x$ 的本征函数。

§3.3 角动量算符

1. 角动量算符及其对易关系

我们已经知道，粒子的角动量算符为

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

这是一个矢量算符，在直角坐标系中写出其分量形式是

$$\begin{aligned}
\hat{l}_x &= y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \\
\hat{l}_y &= z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \\
\hat{l}_z &= x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)
\end{aligned} \tag{3.3-1}$$

角动量平方算符 $\hat{l}^2$ 定义为：

$$\begin{aligned}
\hat{l}^2 &= \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 \\
&= -\hbar^2\left[\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 + \left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)^2\right]
\end{aligned} \tag{3.3-2}$$

应用上，角动量算符在球坐标系中的形式很重要，利用直角坐标与球坐标的关系

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

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \cos\theta = \frac{z}{r}, \mathrm{tg}\varphi = \frac{y}{x}$$

$$r \geqslant 0, 0 \leqslant \theta \leqslant \pi, 0 \leqslant \varphi < 2\pi$$

可以求得角动量算符在球坐标系中的形式：

$$\begin{aligned}
\hat{l}_x &= i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \mathrm{ctg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\
\hat{l}_y &= i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \mathrm{ctg}\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)
\end{aligned} \tag{3.3-3}$$

$$\hat{l}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

及

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \tag{3.3-4}$$

按(3.3-1)式容易求出 $\hat{l}_x,\hat{l}_y,\hat{l}_z$ 之间的对易关系。例如，

$$\begin{aligned}[\hat{l}_x,\hat{l}_y] &= [y\hat{p}_z - z\hat{p}_y, z\hat{p}_x - x\hat{p}_z]\\ &= y[\hat{p}_z,z]\hat{p}_x + x[z,\hat{p}_z]\hat{p}_y\\ &= i\hbar(x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) = i\hbar\hat{l}_z\end{aligned} \tag{3.3-5}$$

同法可得：

$$[\hat{l}_y,\hat{l}_z] = i\hbar\hat{l}_x,[\hat{l}_z,\hat{l}_x] = i\hbar\hat{l}_y \tag{3.3-6}$$

这表明 $\hat{l}_x,\hat{l}_y,\hat{l}_z$ 彼此不对易。对于普通矢量有 $\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{A}=0$，因为 $\boldsymbol{A}$ 的各分量对易。现在$\hat{\boldsymbol{l}}$的各分量不对易，$\hat{\boldsymbol{l}}\times\hat{\boldsymbol{l}}\neq 0$，而有：

$$(\hat{\boldsymbol{l}}\times\hat{\boldsymbol{l}})_x = \hat{l}_y\hat{l}_z - \hat{l}_z\hat{l}_y = [\hat{l}_y,\hat{l}_z],\cdots$$

从而可把(3.3-5)和(3.3-6)式的三个对易关系合并为

$$\hat{\boldsymbol{l}}\times\hat{\boldsymbol{l}} = i\hbar\hat{\boldsymbol{l}} \tag{3.3-7}$$

可以证明，$\hat{\boldsymbol{l}}^2$ 与 $\hat{l}_x,\hat{l}_y,\hat{l}_z$ 都对易：

$$[\hat{\boldsymbol{l}}^2,\hat{l}_x] = 0,[\hat{\boldsymbol{l}}^2,\hat{l}_y] = 0,[\hat{\boldsymbol{l}}^2,\hat{l}_z] = 0 \tag{3.3-8}$$

例如，

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

2.$\hat{l}_z$ 和$\hat{\boldsymbol{l}}^2$ 的共同本征函数

$\hat{l}_z$ 的本征方程为

$$-i\hbar\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi}=l_z\Phi$$

l_z 为本征值，上式的解为

$$\Phi(\varphi)=Ce^{il_z\varphi/\hbar} \tag{3.3-9}$$

C 为积分常数，可由归一化条件确定。因为(r,θ,φ)与$(r,\theta,\varphi+2\pi)$为同一空间点，单值性条件要求

$$Ce^{il_z\varphi/\hbar}=Ce^{il_z(\varphi+2\pi)/\hbar}$$

$$e^{il_z2\pi/\hbar}=1,\frac{l_z}{\hbar}=m,m=0,\pm1,\pm2\cdots$$

可见角动量 z 分量的本征值是量子化的：

$$l_z=m\hbar,m=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{3.3-10}$$

代上式入(3.3-9)式得相应本征函数

$$\Phi_m(\varphi)=Ce^{im\varphi}$$

归一化条件要求

$$\int_0^{2\pi}|\Phi_m(\varphi)|^2d\varphi=2\pi|C|^2=1$$

取 $C=1/\sqrt{2\pi}$，则可把 $\hat{l}_z$ 的本征方程及归一化本征函数表作

$$\hat{l}_z\Phi_m(\varphi)=m\hbar\Phi_m(\varphi) \tag{3.3-11}$$

$$\Phi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi},m=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{3.3-12}$$

容易证明 $\Phi_m(\varphi)$的正交归一性关系：

$$\int_0^{2\pi}\Phi_m^*(\varphi)\Phi_n(\varphi)d\varphi=\delta_{mn} \tag{3.3-13}$$

记$\hat{l}^2$ 算符的本征函数为 $Y(\theta,\varphi)$，属于本征值 $\lambda\hbar^2$，则$\hat{l}^2$ 的本征方程为

$$\hat{l}^2Y(\theta,\varphi)=\lambda\hbar^2Y(\theta,\varphi),\quad(\lambda\text{ 无量纲})$$

由(3.3-4)式，上式即方程

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y(\theta,\varphi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2Y(\theta,\varphi)}{\partial\varphi^2}+\lambda Y(\theta,\varphi)=0 \tag{3.3-14}$$

分离变量，令

$$Y(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi) \tag{3.3-15}$$

代入(3.3-14)式，可分解为两个方程

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2} + m^2\Phi = 0 \tag{3.3-16}$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left[\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta = 0 \tag{3.3-17}$$

方程(3.3-16)的满足单值条件的归一化的解为

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}, m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

它就是 $\hat{l}_z$ 的本征函数。令

$$\cos\theta = \xi, \qquad (|\xi| \leqslant 1)$$

(3.3-17)式化作

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left[(1-\xi^2)\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\xi}\right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-\xi^2}\right)\Theta = 0$$

或

$$(1-\xi^2)\frac{\mathrm{d}^2\Theta}{\mathrm{d}\xi^2} - 2\xi\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\xi} + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-\xi^2}\right)\Theta = 0 \tag{3.3-18}$$

上式称作缔合 Legendre 方程，$\xi = \pm 1$ 是它的两个正则奇点。可以证明(参见附录Ⅳ)，只有当

$$\lambda = l(l+1), \quad l = 0,1,2,\cdots \tag{3.3-19}$$

时，方程(3.3-18)才有一个对 $|\xi| \leqslant 1$(或 $0 \leqslant \theta \leqslant \pi$)有界的(从而满足物理要求的)多项式解(另一解为无穷级数)，即缔合 Legendre 多项式 $P_l^m(\xi)$($m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l$)，并有

$$P_l^m(\xi) = (1-\xi^2)^{\frac{m}{2}}\frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}\xi^m}P_l(\xi), m \geqslant 0 \tag{3.3-20}$$

$$P_l^{-m}(\xi) = (-1)^m\frac{(l-m)!}{(l+m)!}P_l^m(\xi) \tag{3.3-21}$$

(3.3-20)式中的 $P_l(\xi) = P_l^0(\xi)$ 为 Legendre 多项式(参见附录Ⅳ)：

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!}\frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}\xi^l}(\xi^2 - 1)^l \tag{3.3-22}$$

缔合 Legendre 多项式 $P_l^m(\xi)$ 在 $-1 \leqslant \xi \leqslant +1$（或 $0 \leqslant \theta \leqslant \pi$）区间上满足正交归一性关系

$$\begin{aligned}&\int_{-1}^{1} P_l^m(\xi) P_{l'}^m(\xi)\mathrm{d}\xi \\ &= \int_0^{\pi} P_l^m(\cos\theta) P_{l'}^m(\cos\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta \\ &= \frac{(l+m)!}{(l-m)!}\frac{2}{2l+1}\delta_{ll'}\end{aligned} \tag{3.3-23}$$

综上所述，我们得到$(\hat{l}^2, \hat{l}_z)$的归一化共同本征函数——球谐函数

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = (-1)^m N_{lm} P_l^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{im\varphi},\ |m| \leqslant l \tag{3.3-24}$$

$$N_{lm} = \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \quad (\text{归一化常数})$$

(3.3-24)式对相因子的选取方法称作 Condon-Shortley 取法。球谐函数具有下列性质：

$$Y_{l,-m}(\theta,\varphi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta,\varphi)$$

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_{lm}^* Y_{l'm'}\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

$$\begin{aligned}\hat{l}^2 Y_{lm} &= l(l+1)\hbar^2 Y_{lm} \\ \hat{l}_z Y_{lm} &= m\hbar Y_{lm} \\ l &= 0,1,2,\cdots \\ |m| &\leqslant l, \text{即：} m = -l, -l+1, \cdots, l-1, l\end{aligned} \tag{3.3-25}$$

可见，在共同本征态 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$，$\hat{l}^2$ 的本征值为 $l(l+1)\hbar^2$，$\hat{l}_z$ 的本征值为 $m\hbar$。l 称为轨道角动量量子数，m 称为磁量子数，对一确定的 l 值，m 可取$(2l+1)$个不同的值，即对应于$\hat{l}^2$ 的一个本征值 $l(l$

$+1)\hbar^2$，有$(2l+1)$个不同的(线性独立的)本征函数 $Y_{lm}: Y_{l,-l}, \cdots, Y_{l0}, \cdots Y_{ll}$。因此，$\hat{l}^2$ 的本征态是$(2l+1)$度简并的。

一般称 $l=0$ 的态为 s 态，$l=1,2,3,\cdots$的态为 $p,d,f,\cdots$态，处于这些态的粒子，简称为 $s,p,d,f,\cdots$粒子。不同角动量量子态的区分在物质结构和光谱理论中具有重要意义。

球谐函数，缔合 Legendre 多项式及 Legendre 多项式的重要公式见附录Ⅳ。前几个球谐函数为

$$Y_{00}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}},\ Y_{10}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta,\ Y_{1,\pm1}=\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{20}=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1),\ Y_{2,\pm1}=\mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,\pm2}=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i2\varphi}$$

思考题

1. 求 $\hat{l}_x,\hat{l}_y,\hat{l}_z$ 与 x,y,z 及 $\hat{p}_x,\hat{p}_y,\hat{p}_z$ 的对易关系。

2. 定义 $\hat{l}_-=\hat{l}_x+i\hat{l}_y$，证明：

$$[\hat{l}_z,\hat{l}_-]=-\hbar\hat{l}_-,\ [\hat{l}^2,\hat{l}_-]=0$$

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

3. 证明 $\hat{l}_-=\hat{l}_x-i\hat{l}_y=\hbar e^{-i\varphi}\left(-\frac{\partial}{\partial\theta}+i\mathrm{ctg}\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$，并导出关系式

$$\hat{l}_+Y_{lm}(\theta,\varphi)=\hbar\sqrt{l(l+1)-m(m\pm1)}\,Y_{l,m\pm1}(\theta,\varphi)$$

4. 证明在球坐标系中动能算符表作

$$\hat{T}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hat{l}^2}{2mr^2}$$

§3.4 厄米算符本征函数的性质

原理Ⅲ指出在量子力学中力学量都是用线性厄米算符表示。§3.1 中证明了厄米算符的本征值为实数。在§3.2、§3.3 中我们

对表示动量和角动量的厄米算符作了具体了解。现在，我们要系统地讨论厄米算符本征函数的性质：正交性、完全性和封闭性。厄米算符本征函数的这些性质在量子力学中有广泛应用。

1. 正交性

定理 线性厄米算符的属于不同本征值的本征函数彼此正交。

证明 以分立谱为例。设 $\hat{F}$ 为线性厄米算符，ψ_k，ψ_l 为它的对应于不同本征值 λ_k，λ_l 的本征函数，即有

$$\hat{F}\psi_k = \lambda_k\psi_k, \hat{F}\psi_l = \lambda_l\psi_l, \lambda_k \neq \lambda_l$$

则

$$(\psi_k, \hat{F}\psi_l) = \lambda_l(\psi_k, \psi_l)$$

$$(\psi_k, \hat{F}\psi_l) = (\hat{F}\psi_k, \psi_l) = \lambda_k(\psi_k, \psi_l)$$

二式相减，

$$(\lambda_k - \lambda_l)(\psi_k, \psi_l) = 0$$

因 $\lambda_k \neq \lambda_l$，所以 $(\psi_k, \psi_l) = 0$，即 ψ_k 与 ψ_l 正交。证毕。

若厄米算符 $\hat{F}$ 的各个本征函数都是归一化的，按以上定理，可对 $\hat{F}$ 的本征函数系写出正交归一性关系

$$(\psi_k, \psi_l) = \int \psi_k^* \psi_l \mathrm{d}\tau = \delta_{kl} \tag{3.4-1}$$

这是假设 $\hat{F}$ 的本征值为分立谱的情形，如果 F 的本征值谱为连续谱，对应本征值 λ（连续变化）的本征函数为 ψ_λ，正交归一性关系写作

$$(\psi_\lambda, \psi_{\lambda'}) = \int \psi_\lambda^* \psi_{\lambda'} \mathrm{d}\tau = \delta(\lambda - \lambda') \tag{3.4-2}$$

因此，正交定理表明，厄米算符的本征函数系组成正交归一系。我们已经研究过的无限深势阱中的自由粒子的能量本征函数系、谐振子能量本征函数系、自由粒子动量本征函数系、$\hat{l}_z$ 的本征函数系，以及 $(\hat{l}^2, \hat{l}_z)$ 的共同本征函数系都是这样的正交归一系。要注意，对不同的正交归一系，(3.4-1)或(3.4-2)式中的正交归一区间（积分区间）

不同。

上面在正交定理的证明中未考虑本征值的简并性。如果 $\hat{F}$ 的本征值 λ_n 是 f_n 度简并的，对应于 λ_n 有 f_n 个线性无关的本征函数 $\varphi_{n1}, \varphi_{n2}, \cdots, \varphi_{nf_n}$：

$$\hat{F}\varphi_{nj} = \lambda_n \varphi_{nj}, \quad j = 1,2,\cdots,f_n$$

一般说来，这些函数不一定相互正交。但我们可用它们的线性组合形成 f_n 个新的线性无关的本征函数

$$\psi_{ni} = \sum_{j=1}^{f_n} a_{ij}\varphi_{nj}, \quad i = 1,2,\cdots,f_n \tag{3.4-3}$$

适当选取(3.4-3)式中的 f_n^2 个系数，使得 ψ_{ni} 相互正交。线性组合(3.4-3)仍为与本征值 λ_n 相应的本征函数，因为 $\hat{F}$ 为线性的，有

$$\hat{F}\psi_{ni} = \sum_{j=1}^{f_n} a_{ij}(\hat{F}\varphi_{nj}) = \lambda_n \psi_{ni}, \quad i = 1,2,\cdots,f_n$$

要求 ψ_{ni} 彼此正交，即要求满足如下正交归一条件

$$(\psi_{ni}, \psi_{ni'}) = \sum_{j=1}^{f_n}\sum_{j'=1}^{f_n} a_{ij}^* a_{i'j'}(\varphi_{nj}, \varphi_{nj'}) = \delta_{ii'}, \quad i, i' = 1,2,\cdots,f_n \tag{3.4-4}$$

共有 $f_n + \frac{1}{2}f_n(f_n-1) = \frac{1}{2}f_n(f_n+1)$ 个关系式，而供选择来实现这些条件的待定系数 a_{ij} 共有 f_n^2 个，当 $f_n > 1$ 时，$f_n^2 > \frac{1}{2}f_n(f_n+1)$，可见(3.4-4)式的要求总是可以实现的。例如，实现这一要求的 Schmidt 方法如下：

第一步　归一化 φ_{n1} 成 ψ_{n1}

第二步　作线性组合 $\psi_{n2} = a_1\psi_{n1} + a_2\varphi_{n2}$，选择系数 a_1, a_2，使 ψ_{n2} 归一化，且与 ψ_{n1} 正交。

第三步　作线性组合 $\psi_{n3} = b_1\psi_{n1} + b_2\psi_{n2} + b_3\varphi_{n3}$，选择系数，$b_1, b_2, b_3$，使 ψ_{n3} 归一化，且与 ψ_{n1}, ψ_{n2} 正交。

如此继续下去，直至求出 f_n 个正交归一的新本征函数 ψ_{ni}，$i=1,2,\cdots,f_n$。

因此，无论是分立谱还是连续谱，无论是否存在简并，线性厄米算符的本征函数系总是正交归一的。

2. 完全性(完备性)

线性厄米算符 F 的本征函数的完全性，是指任一连续函数 $\psi(x)$ 可按 F 的本征函数系展开：

$$\psi(x)=\sum_n C_n\psi_n(x) \quad (\text{分立谱}) \tag{3.4-5}$$

或

$$\psi(x)=\int C_\lambda\psi_\lambda(x)\mathrm{d}\lambda \quad (\text{连续谱}) \tag{3.4-6}$$

利用本征函数的正交归一关系可求得展开系数

$$C_n=(\psi_n,\psi)=\int\psi_n^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x \tag{3.4-7}$$

或

$$C_\lambda=(\psi_\lambda,\psi)=\int\psi_\lambda^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x \tag{3.4-8}$$

由于完全性，我们称线性厄米算符本征函数系 $\{\psi_n\}$ 或 $\{\psi_\lambda\}$ 组成完全系，或正交归一的完全系。完全性使得可以利用力学量算符的本征函数系去表示任一波函数，这与态迭加原理相一致。

3. 封闭性

代(3.4-7)式入(3.4-5)式，代(3.4-8)式入(3.4-6)式有

$$\psi(x)=\int\psi(x')\left[\sum_n\psi_n^*(x')\psi_n(x)\right]\mathrm{d}x' \quad (\text{分立谱})$$

$$\psi(x)=\int\psi(x')\left[\int\psi_\lambda^*(x')\psi_\lambda(x)\mathrm{d}\lambda\right]\mathrm{d}x' \quad (\text{连续谱})$$

由于 $\psi(x)$ 为任一波函数，上二式要成立，只有方括号中的式子成为 δ 函数才行，故得

$$\sum_n\psi_n^*(x')\psi_n(x)=\delta(x-x') \quad (\text{分立谱}) \tag{3.4-9}$$

$$\int \psi_\lambda^*(x')\psi_\lambda(x)\mathrm{d}\lambda = \delta(x-x') \quad \text{（连续谱）} \quad (3.4\text{-}10)$$

上二式称作本征函数系的封闭性。与正交归一性关系(3.4-1)、(3.4-2)两式比较，可见正交归一性表示式是对波函数自变量积分，而封闭性表示式是对本征值求和或积分。因此，可以把封闭性看成是本征函数系对本征值的正交归一性。

§3.2 中用箱归一化方法得到归一化的分立的动量本征函数为

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i2\pi(n_x x + n_y y + n_z z)/L}$$

由于封闭性，有

$$\delta(\vec{r}-\vec{r}') = \sum_{\vec{p}} \psi_{\vec{p}}^*(\vec{r}')\psi_{\vec{p}}(\vec{r})$$

$$= \frac{1}{L^3} \sum_{n_x, n_y, n_z=-\infty}^{\infty} e^{i2\pi[n_x(x-x')+n_y(y-y')+n_z(z-z')]/L}$$

这就是(3.2-13)式。类似地，利用线性厄米算符本征函数系的封闭性，可对 δ 函数作其它表示，附录Ⅰ(Ⅰ-9)式是最常用的，它可看作连续动量本征函数

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

的封闭性公式

$$\delta(\vec{r}-\vec{r}') = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\vec{p}}^*(\vec{r}')\psi_{\vec{p}}(\vec{r})\mathrm{d}^3p$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\vec{p}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')/\hbar}\mathrm{d}^3p$$

的一维形式。

思考题

1. 证明一维无限深势阱中粒子的能量本征函数的正交归一性。

2. 若厄米算符 F 既有分立谱又有连续谱，写出 F 的本征函数系的封闭性公式，以及用以展开任一函数的展开式。

§3.5 力学量的测量值与平均值

在§3.1中我们已指出，当体系处于力学量算符的本征态时，测量力学量得到确定值，这个值就是该本征态对应的本征值。如果体系所处的态不是本征态，而是任意波函数 ψ 所描述的状态，此时测量力学量的结果如何呢？现在我们有条件来回答这一问题。

设力学量算符 F 的本征函数为 $\psi_1(x),\psi_2(x),\cdots,\psi_n(x),\cdots$，分别对应于本征值 $\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_n,\cdots$。按原理Ⅲ，力学量算符为线性厄米算符。上节指出线性厄米算符 F 的本征函数系 $\{\psi_n(x)\}$ 为完全系，任意波函数 $\psi(x)$ 可按 $\{\psi_n(x)\}$ 展开：

$$\psi(x)=\sum_n C_n\psi_n(x) \tag{3.5-1}$$

展开系数

$$C_n=\int\psi_n^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x \tag{3.5-2}$$

如果 $\psi(x)$ 已归一化，利用上二式及 $\{\psi_n(x)\}$ 的正交归一性，有

$$\begin{aligned}1&=\int\psi^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x\\&=\sum_{m,n}C_m^*C_n\delta_{mn}=\sum_n|C_n|^2\end{aligned} \tag{3.5-3}$$

又，按(2.2-12)式，力学量 F 在 $\psi(x)$ 态的平均值为

$$\bar{F}=\int\psi^*(x)\hat{F}\psi(x)\mathrm{d}x \tag{3.5-4}$$

代(3.5-1)式入上式，有

$$\begin{aligned}\bar{F}&=\sum_{m,n}C_m^*C_n\int\psi_m^*(x)\hat{F}\psi_n(x)\mathrm{d}x\\&=\sum_n\lambda_n|C_n|^2\end{aligned} \tag{3.5-5}$$

从(3.5-3)及(3.5-5)式可以看出(3.5-1)式中展开系数的物理意义：在波函数 $\psi(x)$ 所描述的状态测量力学量 F，测得本征值 λ_n 的几率为 $|C_n|^2$。因此，展开系数 C_n 常被称为几率振幅。

如果 $\psi(x)$恰为 $\hat{F}$ 的第 i 个本征态，$\psi(x)=\psi_i(x)$，则(3.5-1)式中除 $C_i=1$ 外，其余 $C_n=0(n\neq i)$。按(3.5-5)式 $\overline{F}=\lambda_i$，即在 $\psi_i(x)$态测量力学量 F 每次均测得 λ_i 值，平均值亦为 λ_i。可见，在本征态测量力学量得到确定值的结论，可包含在任意状态作力学量测量的普遍结论中。

综上所述，我们得到量子力学的第四个基本假设：

原理Ⅳ（力学量的测量） 当体系处于波函数(设已归一化)

$$\psi(x)=\sum_n C_n\psi_n(x) \qquad (\hat{F}\psi_n(x)=\lambda_n\psi_n(x))$$

所描述的状态时，测量力学量 F 所得到的测量值必定是力学量算符 $\hat{F}$ 的本征值之一，测得本征值 λ_n 的几率是 $|C_n|^2$。

以上表述中，我们已假设 $\hat{F}$ 的本征值为分立谱，若 $\hat{F}$ 的本征值为连续谱，则应该说测得本征值 λ 的几率为 $|C_\lambda|^2\mathrm{d}\lambda$，或测得本征值 λ 的几率密度为 $|C_\lambda|^2$。这里，C_λ 的意义见(3.4-6)及(3.4-8)式。

原理Ⅳ与态迭加原理一致。按(3.5-1)式，任意态 $\psi(x)$可看作是 $\hat{F}$ 的本征态的迭加态。在测量的某一瞬刻，体系处于本征态系中的某一个中，故可能测量到的数值将是本征值谱 $\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_n,\cdots$中的某一个，在迭加态测量力学量不能得到确定值，由于处于本征态 $\psi_n(x)$的几率为 $|C_n|^2$，故只能得到确定的平均值，这个平均值就是(3.5-5)式所示。

在§2.3中，我们分析过电子晶体衍射实验。从原理Ⅳ看，这是当电子处于波包

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

所描述的状态时，测量电子动量的实例。在§2.4中，我们建立了定态的概念。从原理Ⅳ看，定态就是体系的 Hamilton 算符的本征态，因此处于定态时，粒子的能量具有确定值。

例1 设体系处于归一化态

$$\psi_1=C_1Y_{11}+C_2Y_{10} \qquad (|C_1|^2+|C_2|^2=1)$$

求：(1)测量 l^2 的可能值；(2)测量 l_z 的可能值及平均值；(3)测量 l_x，l_y 的可能值。

解：(1)因为

$$\begin{aligned}\hat{l}^2\psi &= \hat{l}^2(C_1Y_{11}+C_2Y_{10})\\ &= C_1\cdot 2\hbar^2Y_{11}+C_2\cdot 2\hbar^2Y_{10}\\ &= 2\hbar^2\psi\end{aligned}$$

ψ 为 $\hat{l}^2$ 的本征态，在 ψ 态测量 $\hat{l}^2$ 得确定值 $2\hbar^2$。

(2)因为 $\hat{l}_zY_{11}=\hbar Y_{11}$，$\hat{l}_zY_{10}=0$，对 $\hat{l}_z$ 来说 $\psi=C_1Y_{11}+C_2Y_{10}$ 是迭加态，测量 l_z 的可能值为 $\hbar$ 和 0。题设 ψ 已归一化，$|C_1|^2+|C_2|^2=1$，故平均值为

$$l_z=|C_1|^2\cdot 1\cdot\hbar+|C_2|^2\cdot 0\cdot\hbar=|C_1|^2\hbar$$

(3)题给 $Y_{11}=Y_{11}(\theta,\varphi)$，$Y_{10}=Y_{10}(\theta,\varphi)$ 是以 z 轴为球坐标系的极轴时 $\hat{l}^2$，$\hat{l}_z$ 的共同本征态，不是 $\hat{l}_x$，$\hat{l}_y$ 的本征态，故 $\psi=C_1Y_{11}+C_2Y_1$ 也不是 $\hat{l}_x$，$\hat{l}_y$ 的本征态，在 ψ 态测量 l_x，l_y 均无确定值。若设以 x 轴为极轴时，$\hat{l}^2$，$\hat{l}_x$ 的共同本征态为 $Y_{lm'}(\theta',\varphi')$，以 y 轴为极轴时 $\hat{l}^2$，$\hat{l}_y$ 的共同本征态为 $Y_{lm''}(\theta'',\varphi'')$。由于三个空间坐标是等价的，对于 $\hat{l}^2$ 的一个确定状态，不论以三坐标轴中何者为极轴，$\hat{l}^2$ 的本征值都不变，以上 $Y_{lm}(\theta,\psi)$，$Y_{lm'}(\theta',\varphi')$，$Y_{lm}(\theta'',\varphi'')$ 中 l 取同一值即此含义。$\psi=C_1Y_{11}+C_2Y_{10}$ 为 $\hat{l}^2$ 的本征态，轨道角量子数 $l=1$，ψ 作为 $Y_{lm'}(\theta',\varphi')$ 或 $Y_{lm'}(\varphi'',\theta'')$ 的迭加态也有 $l=1$，从而磁量子数 m' 或 m'' 只能取值 $+1,0,-1$。因此，在 ψ 态测量 l_x 或 l_y 的可能值为 $-\hbar,0,\hbar$。

例 2　证明经典力学的牛顿运动方程 $\frac{d\vec{p}}{dt}=\vec{F}$ 在量子力学中对于

相应算符的平均值成立。

证：设 $\vec{F}=-\nabla V$，V 为势能，设体系处于 ψ 态，按力学量平均值公式(3.5-4)，

$$\bar{\vec{p}}=-i\hbar\int\psi^*\nabla\psi\mathrm{d}^3x,\ \bar{\vec{F}}=-\int\psi^*(\nabla V)\psi\mathrm{d}^3x$$

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\vec{p}}}{\mathrm{d}t}=-i\hbar\int\mathrm{d}^3x\left(\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\nabla\psi+\psi^*\nabla\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)$$

$$=-i\hbar\int\mathrm{d}^3x\left(\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\nabla\psi-\frac{\partial\psi}{\partial t}\nabla\psi^*\right)$$

上式第二项分部积分后给出的积分趋于零，已略去。代 Schrödinger 方程入上式得

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\vec{p}}}{\mathrm{d}t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\int\mathrm{d}^3x(\nabla^2\psi^*\nabla\psi+\nabla^2\psi\nabla\psi^*)+$$

$$\int\mathrm{d}^3x(\psi^*V\nabla\psi+V\psi\nabla\psi^*)$$

利用分部积分

$$\int\mathrm{d}^3x\nabla^2\psi^*\nabla\psi=-\int\mathrm{d}^3x\nabla\psi^*\nabla^2\psi$$

可见前式第一个积分为 0，对第二个积分的第二项作一次分部积分，得：

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\vec{p}}}{\mathrm{d}t}=\int\mathrm{d}^3x\psi^*\{V\nabla\psi-\nabla(V\psi)\}$$

因为 $\nabla(V\psi)=V\nabla\psi+\psi\nabla V$，代入上式得：

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\vec{p}}}{\mathrm{d}t}=-\int\mathrm{d}^3x\psi^*(\nabla V)\psi=\bar{\vec{F}}$$

这就证明了 Newton 运动方程在量子力学中对于相应算符的平均值成立。同样可以证明，对应经典力学中的运动方程 $\frac{\mathrm{d}\vec{r}}{\mathrm{d}t}=\frac{\vec{p}}{m}$，在量子力学中有

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\vec{r}}}{\mathrm{d}t}=\frac{\bar{\vec{p}}}{m}$$

这些结果，称作 Ehrenfest 定理。它表明对于宏观物体，量子力学给出与经典力学相同的结果。

思考题

1. 当力学量算符 F 的本征值谱部分分立，部分连续时，(3.5-5)式形式如何？

2. 证明：线性算符为厄米算符的充要条件是，在任何状态下算符的平均值为实数。

§3.6 不同力学量同时有确定值的条件 测不准关系

1. 共同本征函数 力学量完全集

在经典物理中，只要能设计出足够巧妙的仪器，可以在同一条件(即同一状态)下测得二不同力学量的值，原则上物理理论对此并无限制。在量子力学中情况有所不同，并非任二力学量在任何状态都同时有确定值。例如，在态

$$\psi_{p_0}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_0 x/\hbar}$$

测量一维运动粒子的动量 p_x 得确定值 p_0 但因在空间任一点发现粒子的几率密度均为 $|\psi_{p_0}(x)|^2 = 1/2\pi\hbar$，粒子位置完全不确定。另一方面，在 x 的本征态

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

(参见 §3.2 思考题 2)测量粒子位置有确定值 x_0；按原理Ⅳ及(3.5-2)式，此时粒子的动量几率分布决定于

$$\varphi_{x_0}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{x_0}(x) e^{-ipx/\hbar} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx_0/\hbar}$$

$$|\varphi_{x_0}(p)|^2 = 1/2\pi\hbar$$

即测得任一动量值的几率相同，动量完全不确定。从 §3.1，我们知道，如果在 ψ 态测量力学量 A 有确定值，则 ψ 为 $\hat{A}$ 的本征态，若在 ψ 态测量另一力学量 B 也有确定值，则 ψ 也是 $\hat{B}$ 的本征态，因此，ψ 为

$\hat{A}$、$\hat{B}$ 的共同本征态。此时算符 $\hat{A}$，$\hat{B}$ 可能对易(详见下面的定理)。但是，还不能简单地以二算符对易作为相应力学量有共同本征函数(从而均有确定值)的充要条件。因为，确实存在二不对易算符在同一态中有确定值的特例，例如 $\hat{l}_x$，$\hat{l}_y$ 不对易，但在角量子数 $l=0$ 的状态中，l_x 和 l_y 均有等于零的确定值。关于二力学量的共同本征函数问题，量子力学有如下定理：

定理 二算符具有完全的共同本征函数系的充要条件是二算符对易。

证 必要性 设算符 $\hat{A}$，$\hat{B}$ 有完全的共同本征函数系 $\{\psi_n\}$，

$$\hat{A}\psi_n = \lambda_n\psi_n, \hat{B}\psi_n = \mu_n\psi_n$$

λ_n，μ_n 分别为 $\hat{A}$，$\hat{B}$ 在 ψ_n 态的本征值；对任意波函数 ψ，因 $\{\psi_n\}$ 为完全系，有

$$\psi = \sum_n C_n\psi_n$$

从而

$$[\hat{A},\hat{B}]\psi = \sum_n C_n[\hat{A},\hat{B}]\psi_n$$

$$= \sum_n C_n(\lambda_n\mu_n - \mu_n\lambda_n)\psi_n = 0$$

ψ 为任意波函数，得证 $[\hat{A},\hat{B}]=0$。

充分性 设 $[\hat{A},\hat{B}]=0$；任取 $\hat{A}$ 的一个本征函数 ψ_n，若相应的本征值 λ_n 不简并，则

$$\hat{A}(\hat{B}\psi_n) = \hat{B}\hat{A}\psi_n = \lambda_n\hat{B}\psi_n$$

可见 $\hat{B}\psi_n$ 也是 $\hat{A}$ 的对应本征值 λ_n 的本征函数，与 ψ_n 最多只差一常数因子，记为 μ_n，有

$$\hat{B}\psi_n = \mu_n\psi_n$$

可见 ψ_n 为 $\hat{A}$，$\hat{B}$ 的共同本征函数。若 $\hat{A}$ 的相应本征值 λ_n 是 f_n 度简并的，相应的 f_n 个本征函数为 $\psi_{n\alpha}$，$\alpha=1,2,\cdots,f_n$，则可作 f_n 个线性组合

$$\varphi_{n\beta}=\sum_{\alpha=1}^{f_n}C_{\beta\alpha}\psi_{n\alpha},\quad \beta=1,2,\cdots,f_n$$

适当选取 f_n^2 个系数 $C_{\beta\alpha}$，使 f_n 个线性组合 $\varphi_{n\beta}$ 成为 $\hat{A}$、$\hat{B}$ 的共同本征函数[①]。$\hat{A}$ 的本征函数系 $\{\psi_n\}$ 为完全系，故作为 $\hat{A}$、$\hat{B}$ 的共同本征函数也组成完全系。

以上定理可以推广到两个以上算符的情形：一组算符有完全的共同本征函数系的充要条件是这一组力学量算符两两对易。显然，在力学量组的任一共同本征态测量这组力学量，每个力学量均有确定值。例如，$\hat{p}_x$、$\hat{p}_y$、$\hat{p}_z$ 相互对易，它们的共同本征函数

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

组成完全系，在 $\psi_{\vec{p}}(\vec{r})$ 态测量 p_x，p_y，p_z 均有确定值。$\hat{x}$，$\hat{y}$，$\hat{z}$ 相互对易，它们的共同本征函数

$$\psi_{r_0}(\vec{r})=\delta(x-x_0)\delta(y-y_0)\delta(z-z_0)=\delta(\vec{r}-\vec{r}_0)$$

组成完全系，在 $\psi_{r_0}(\vec{r})$ 态测量 x，y，z 均有确定值 x_0，y_0，z_0。$\hat{\vec{l}}^2$，$\hat{l}_z$ 对易，它们的共同本征函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 组成完全系，在 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 态测量 $\hat{\vec{l}}^2$，$\hat{l}_z$ 均有确定值 $l(l+1)\hbar^2$，$m\hbar$。

从以上讨论中我们进一步看出，要完全确定一个量子体系的状态，必须消除态的简并，这就需要一组相互对易的力学量，用这组力学量的本征值（或量子数）来唯一地标识体系的量子态。例如，绕定点转动的空间转子（习题 3.20）的波函数为 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$，对于确定的 l 值，有 $2l+1$ 度简并（$m=-l,\cdots,l$），仅用 $\hat{\vec{l}}^2$ 的本征值 $l(l+1)\hbar^2$ 不能唯一确定转子的量子态，需要引入 $\hat{l}_z$（与 $\hat{\vec{l}}^2$ 对易）的本征值 $m\hbar$ 才能唯一确定。一组彼此独立的、相互对易的、通过它们的本征值能

① 系数 $C_{\beta\alpha}$ 的具体选取方法，详见曾谨言，《量子力学》，上册，科学出版社，p126。

完全确定量子体系状态的力学量，称为力学量完全集。在量子力学中，力学量完全集起作体系自由度的作用。一维谐振子的自由度为1，能量构成力学量完全集；在三维空间自由运动的粒子自由度为3（不考虑自旋），动量的三个分量（p_x, p_y, p_z）或坐标的三个分量（x, y, z），构成力学量完全集。

2. 测不准关系

对于在同一状态测量不同力学量的问题，除上段关于共同本征函数的定理外，量子力学还提出了另一理论原则，这就是本段的测不准关系。

设有任意二力学量 A 和 B，对量子体系的任意状态 ψ，任意的实参数 ξ，下列不等式恒成立

$$I(\xi) \equiv \int |\xi\hat{A}\psi + i\hat{B}\psi|^2 \mathrm{d}\tau \geqslant 0 \tag{3.6-1}$$

按 $I(\xi)$ 的定义及标积运算法则，$I(\xi)$ 可改写为

$$\begin{aligned} I(\xi) &= (\xi\hat{A}\psi + i\hat{B}\psi, \xi\hat{A}\psi + i\hat{B}\psi) \\ &= \xi^2(\psi, \hat{A}^2\psi) + i\xi(\psi, [\hat{A}, \hat{B}]\psi) + (\psi, \hat{B}^2\psi) \end{aligned}$$

令 $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$，由 $\hat{A}, \hat{B}$ 的厄米性，不难证明 $\hat{C}$ 为厄米算符，$\overline{C}$ 为实数。从而，(3.6-1)可写作

$$I(\xi) = \overline{A^2}\xi^2 - \overline{C}\xi + \overline{B^2} \geqslant 0$$

上式对 ξ 配方后容易发现，要求对任意实数 ξ 恒有 $I(\xi) \geqslant 0$，必须有

$$4\,\overline{A^2} \cdot \overline{B^2} - \overline{C}^2 \geqslant 0$$

即 $\overline{A^2} \cdot \overline{B^2} \geqslant \dfrac{|\overline{C}|^2}{4} = \dfrac{1}{4}|\overline{[\hat{A}, \hat{B}]}|^2$

$$\sqrt{\overline{A^2} \cdot \overline{B^2}} \geqslant \frac{1}{2}|\overline{[\hat{A}, \hat{B}]}| \tag{3.6-2}$$

特别，对于厄米算符

$$\Delta\hat{A} = \hat{A} - A, \Delta\hat{B} = \hat{B} - B$$

(3.6-2)式成立。注意到

$$[\Delta\hat{A}, \Delta B] = [\hat{A}, \hat{B}]$$

得：

$$\overline{(\Delta A)^2}\cdot\overline{(\Delta B)^2}\geqslant\frac{1}{4}\left|\overline{[A,B]}\right|^2 \tag{3.6-3}$$

或简记作

$$\Delta A\cdot\Delta B\geqslant\frac{1}{2}\left|\overline{[A,B]}\right| \tag{3.6-4}$$

式中

$$\Delta A=\sqrt{\overline{(\Delta A)^2}}=(\overline{A^2}-\bar{A}^2)^{1/2}$$
$$\Delta B=\sqrt{\overline{(\Delta B)^2}}=(\overline{B^2}-\bar{B}^2)^{1/2} \tag{3.6-5}$$

称作测不准度。(3.6-4)式为任二力学量在任何状态下的测不准度所满足的普遍关系，称作测不准关系。取 $\hat{A}$ 为 x，$\hat{B}$ 为 $\hat{p}_x$，因 $[x,\hat{p}_x]=i\hbar$，得

$$\Delta x\cdot\Delta p_x\geqslant\frac{\hbar}{2} \tag{3.6-6}$$

1927 年，Heisenberg 由分析单缝衍射实验首先得到(3.6-6)式。因此，测不准关系又称作 Heisenberg 测不准原理。

二力学量 A、B 在某态是否同时有确定值取决于该态是否是 $\hat{A}$、$\hat{B}$ 的共同本征态。前段的定理指明 $[\hat{A},\hat{B}]=0$ 是 $\hat{A},\hat{B}$ 有一组共同本征态且构成完全系的充要条件，并未对一个态作结论。测不准关系显然对任何态均成立，但只给出了二力学量测不准度乘积的下界，也未对 $\Delta A=0,\Delta B=0$ 是否同时成立作结论。因此，在讨论二已知力学量 A,B 是否同时有确定值问题时，应该在进行测量的态对 $\Delta A,\Delta B$ 作具体研究。排除 $[\hat{A},\hat{B}]\neq0$ 而 $\overline{[A,B]}=0,\Delta A=0,\Delta B=0$ 的个别事例，我们可以说，测不准关系表明不对易的力学量不具有共同本征态，不能同时有确定值。

例 1　证明谐振子的零点能是测不准关系所要求的最小能量。

解　由谐振子能量本征态的奇偶性，容易证明

$$\bar{x}=N_n^2\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\alpha^2x^2}H_n^2(\alpha x)x\,dx=0$$

$$\bar{p}=-i\hbar N_n^2\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}H_n(\alpha x)\frac{d}{dx}[e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}H_n(\alpha x)]dx=0$$

因此，

$$\bar{E} = \frac{1}{2m}\overline{p^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\,\overline{x^2}$$

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

按测不准关系，$\overline{(\Delta x)^2}$ 和 $\overline{(\Delta p)^2}$ 不能同时为零，$\bar{E}$ 的最小值也不为零。为求此最小值，在测不准关系(3.6-6)式中取等号，代入上式有

$$E = \frac{\hbar^2}{8m}\cdot\frac{1}{\overline{(\Delta x)^2}} + \frac{1}{2}m\omega^2\,\overline{(\Delta x)^2}$$

求 $\bar{E}$ 的极值得证

$$\bar{E}_{\min} = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

例 2　使测不准关系取等号的态称作最小测不准态，证明波包

$$\psi(x) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2}\right)^{1/4}\exp\left[\frac{i}{\hbar}p_0 x - \frac{x^2}{4\sigma^2}\right]\quad(\sigma, p_0\ \text{为常量})$$

所描述的态为最小测不准态。

解　容易证明，这个波函数已归一化：

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

我们有

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty}\psi^* x\psi\mathrm{d}x = 0$$

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

$$\bar{p} = -i\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*\left(\frac{i}{\hbar}p_0 - \frac{x}{2\sigma^2}\right)\psi\mathrm{d}x = p_0$$

$$\overline{p^2} = -\hbar^2\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*\left[-\frac{1}{2\sigma^2} + \left(\frac{i}{\hbar}p_0 - \frac{x}{2\sigma^2}\right)^2\right]\psi\mathrm{d}x$$

$$= \frac{\hbar^2}{2\sigma^2} + p_0^2 - \frac{\hbar^2}{4\sigma^4}\left(\frac{1}{2\pi\sigma^2}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty}x^2\mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}\mathrm{d}x$$

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

由此得

$$(\Delta x)^2 \cdot \overline{(\Delta p)^2} = (\overline{x^2} - \bar{x}^2)(\overline{p^2} - \bar{p}^2) = \frac{\hbar^2}{4}$$

可见题给波函数为最小测不准态，也称作最小波包，它是一个 Gauss 波包，处于这种状态的粒子给出与测不准关系一致的经典力学点粒子的最佳量子力学近似。

思考题

1. 测不准关系反映测量仪器的精度和测量技术的高低，还是反映微观粒子的本性和量子力学规律？

2. 考虑图示理想实验。设电子入射到晶体表面发生反射衍射，衍射电子可以为探测器所接受。无论探测器放多远，它的窗口大小 Δx 为定值，但 Δx 对 O 点的张角 $\Delta\theta$ 随 l 的增大而减小，$\Delta\theta$ 与 Δp 相对应(参见 §2.2)。设想 l 选得足够大，以致使 $\Delta x \cdot \Delta p < h/2$。在这种距离上的探测器一旦探测到一个电子，此电子便是一个违反测不准关系的事例，怎样理解这类事例？

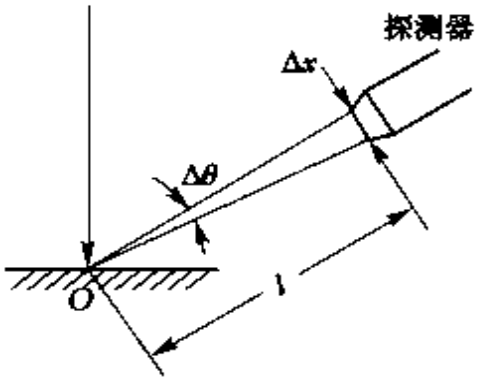


图 3.2

§3.7 力学量平均值随时间的变化 守恒量

1. 力学量平均值随时间变化公式

前面我们所讨论的力学量的测量值和态的关系，是对固定的时刻而言，未考虑时间的变化。现在我们来讨论力学量的测值随时间变化的规律。研究这一问题，自然要用体系的运动态 $\psi(x,t)$。我们知道，处于一定状态的体系，在每一时刻，不是所有力学量都具有确定值，但所有力学量都具有确定的几率分布及平均值，因此，我们

讨论平均值随时间的变化。

在 $\psi(x,t)$态，力学量 F 的平均值为

$$F(t)=\int\psi^*(x,t)\hat{F}\psi(x,t)\mathrm{d}x$$
$$=(\psi(x,t),\hat{F}\psi(x,t)) \qquad (3.7\text{-}1)$$

这里我们把平均值表作时间的函数，因为 $\psi(x,t)$是时间的函数，而且，在最一般的情形下，$F=F(x,\hat{p},t)$可以是时间的显函数(例如不稳定势场 $V(x,t)$)。上式对 t 求导，有

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t}=(\psi(x,t),\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\psi(x,t))-$$
$$\frac{1}{i\hbar}(\hat{H}\psi(x,t),\hat{F}\psi(x,t))+\frac{1}{i\hbar}(\psi(x,t),\hat{F}\hat{H}\psi(x,t))$$

得：

$$\frac{\mathrm{d}\bar{F}}{\mathrm{d}t}=\overline{\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}}+\frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat{F},\hat{H}]} \qquad (3.7\text{-}2)$$

这就是力学量平均值随时间变化的公式。第一项表示，假设状态 $\psi(x,t)$不变，纯因 $\hat{F}$ 显含时间 t，时间变化对 $\bar{F}$ 变化的贡献，这与量子力学规律无关，只具有运动学意义。第二项表示态随时间变化对 $\bar{F}$ 变化的贡献，反映量子力学规律，具有动力学意义。

如果 $\hat{F}$ 不显含时间，(3.7-2)式成为

$$\frac{\mathrm{d}\bar{F}}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat{F},\hat{H}]} \qquad (3.7\text{-}3)$$

2. 守恒量

如果算符 $\hat{F}$ 不显含时间，且与体系的 $\hat{H}$ 对易，按(3.7-3)式对体系的任何态均有

$$\frac{\mathrm{d}\bar{F}}{\mathrm{d}t}=0 \qquad (3.7\text{-}4)$$

即力学量 F 的平均值不随时间变化。我们称这样的力学量为守恒量，或运动积分，称守恒量的量子数为好量子数。与守恒量相应，有一守恒定律。

可以证明，在体系的任何态，守恒量的几率分布不随时间改变

设 F 为守恒量，选取包含 $\hat{F}$、$\hat{H}$ 在内的一组力学量作为力学量完全集，它们的共同本征函数 $\{\psi_k(x)\}$ 构成完全系，体系的任一运动态 $\psi(x,t)$ 可按 $\{\psi_k(x)\}$ 展开

$$\psi(x,t) = \sum_k C_k(t)\psi_k(x)$$

$$C_k(t) = (\psi_k(x), \psi(x,t))$$

则

$$\frac{\mathrm{d}C_k(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{i\hbar}(\psi_k(x), \hat{H}\psi(x,t))$$

$$= -\frac{iF_k}{\hbar}C_k(t)$$

这是 $C_k(t)$ 所满足的微分方程，其解为

$$C_k(t) = C_k(0)\mathrm{e}^{-iF_k t/\hbar}$$

有

$$|C_k(t)|^2 = |C_k(0)|^2$$

与时间无关，即守恒量的几率分布不随时间改变。

由守恒量的以上两个性质可见，若初始时刻体系处于守恒量 F 的一个本征态，守恒量 F 有确定值 $\bar{F}$（即初态的本征值），$\frac{\mathrm{d}\bar{F}}{\mathrm{d}t}=0$，以后任何时刻 F 都有确定值 $\bar{F}$，体系保持在 $\hat{F}$ 的同一本征态；若初刻 $\psi(x,0)$ 不是 $\hat{F}$ 的本征态，守恒量 F 没有确定值，以后任何时刻 F 也没有确定值，但要保持 $\bar{F}$ 不随时间变化，F 取各测值（$\hat{F}$ 的本征值）的几率分布不随时间变化。这表明，量子力学的守恒量与经典力学的守恒量意义不尽相同。

下面举出几个具体的守恒量：

(1)对于自由粒子，$\hat{H}=\frac{1}{2m}\hat{\boldsymbol{p}}^2$，$[\hat{\boldsymbol{p}},\hat{H}]=0$，$\hat{\boldsymbol{p}}$ 不显含 t，$\hat{\boldsymbol{p}}$ 为守恒量，即自由粒子的动量守恒。

(2)势能为 $V(r)$ 的力场称作中心力场，对于在中心力场中运动

的粒子，$\hat{H}=\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m}+V(r)$，因$[\hat{\vec{l}},\hat{\vec{p}}^2]=0$，$[\hat{\vec{l}},V(r)]=0$（见习题3.18），从而$[\hat{\vec{l}},\hat{H}]=0$，$\hat{\vec{l}}$不显含$t$，$\vec{l}$为守恒量，即中心力场中粒子的角动量守恒。

(3)对于$\hat{H}$不显含t的体系，H显然是守恒量，即体系的能量守恒。一维方势阱中的粒子及谐振子等的H都不显含t，这些体系的能量都守恒。

(4)在§2.6中我们提到过宇称及空间反演变换。现在，我们引入一个没有经典对应的力学量算符$\hat{P}$，称作宇称算符，来表示空间反演变换$\vec{r}\to -\vec{r}$（这一操作与t无关，$\hat{P}$是不显含t的算符）：

$$\hat{P}\psi(\vec{r},t)=\psi(-\vec{r},t) \tag{3.7-5}$$

显然

$$\hat{P}^2\psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r},t)$$

即$\hat{P}^2$的本征值为1，因而$\hat{P}$的本征值为± 1，即有两种情形：

$$\hat{P}\psi_1(\vec{r},t)=\psi_1(\vec{r},t)$$

$$\hat{P}\psi_2(\vec{r},t)=-\psi_2(\vec{r},t)$$

称本征态$\psi_1(\vec{r},t)$具有偶宇称，本征态$\psi_2(\vec{r},t)$有奇宇称。

如果一体系的Hamilton算符在空间反演下不变

$$\hat{H}(\vec{r},\hat{\vec{p}})=\hat{H}(-\vec{r},\hat{\vec{p}})$$

则宇称算符$\hat{P}$与$\hat{H}$对易，这是因为对任意波函数$\psi(\vec{r},t)$有

$$\hat{P}\hat{H}(\vec{r},\hat{\vec{p}})\psi(\vec{r},t)=\hat{H}(-\vec{r},\hat{\vec{p}})\psi(-\vec{r},t)$$

$$=\hat{H}(\vec{r},\hat{\vec{p}})\hat{P}\psi(\vec{r},t)$$

所以$[\hat{P},\hat{H}]=0$。$\hat{P}$不显含时间t，可见此时P为守恒量，体系的宇称守恒，量子力学中称作宇称守恒定律。

长期以来，人们认为所有粒子体系的Hamilton算符都应在空间反演下不变，宇称守恒是自然界的普遍规律。1956年李政道、杨振

宇在研究 K 介子衰变问题时，首先认识到对于弱相互作用过程宇称不守恒。1957 年吴健雄用 ^{60}Co 的 β 衰变实验证实了这一结论。此后，在其他弱相互作用过程中，这一结论也都得到实验证实。李、杨的工作使人们认识到在研究弱相互作用过程时要包括不保持空间反演不变性的相互作用项，这对基本粒子物理的研究是一重大贡献。

思考题

1. 证明：若力学量 F 不显含 t，则

$$-\hbar^2\frac{d^2}{dt^2}\bar{F}=\frac{1}{i\hbar}[[\hat{F},\hat{H}],\hat{H}]$$

2. 证明：对于量子体系，若力学量 A、B 是守恒量，则 $[\hat{A},\hat{B}]$ 也是守恒量。

§3.8 中心力场：电子在 Coulomb 场中的运动

前已指出，中心力场的特点是势能仅为矢径 r 的函数：

$$V(\vec{r})=V(r)$$

物理学中广泛存在这类势场。地球在太阳引力场中的运动，是经典力学的中心力场问题，原子核对电子的 Coulomb 场、各向同性谐振子场、无限深球方势阱等，是量子力学中可精确求解的中心力场，对原子结构、原子核结构的研究有重要意义。中心力场的解法有许多共同点，本节首先描述这些共同点，然后具体求解电子在 Coulomb 场中的运动。

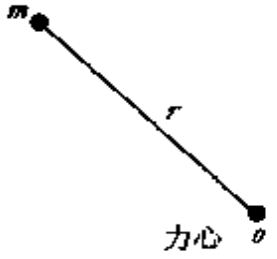


图 3.3

1. 径向方程

考虑质量为 μ 的粒子在中心力场 $V(r)$ 中的运动，r 是粒子到力心（坐标原点）的距离。体系的 Hamilton 算符为

$$\hat{H}=\frac{1}{2\mu}\hat{\boldsymbol{p}}^2+V(r)=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r) \qquad (3.8\text{-}1)$$

定态 Schrödinger 方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r)\right]\psi = E\psi \tag{3.8-2}$$

中心力场有球对称性，应选用球坐标系，此时

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) +$$

$$\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hat{l}^2}{\hbar^2 r^2} \tag{3.8-3}$$

用分离变量法求解方程(3.8-2)，令波函数

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi) \tag{3.8-4}$$

代(3.8-3)和(3.8-4)式入(3.8-2)式，移项有

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}Y\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) - [E - V(r)]RY = -\frac{R}{2\mu r^2}\hat{l}^2 Y$$

上式可改写为

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}[E - V(r)] = \frac{1}{\hbar^2 Y}\hat{l}^2 Y \tag{3.8-5}$$

这个式子左端仅与 r 有关，右端仅与 θ,φ 有关，而 r,θ,φ 是独立变量，因此只有当两端等于同一常数时(3.8-5)式才能成立。令此常数为 $l(l+1)$，得

$$\hat{l}^2 Y(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y(\theta,\varphi)$$

这是 $\hat{l}^2$ 的本征方程，按§ 3.3，$Y(\theta,\varphi)$ 为球谐函数

$$Y(\theta,\varphi) = Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$l = 0,1,2,\cdots, \quad m = 0,\pm 1,\cdots,\pm l \tag{3.8-6}$$

即中心力场中定态波函数与角度有关部分必为球谐函数，是 $\hat{l}^2$ 与 $\hat{l}_z$ 的共同本征函数。中心力场中定态波函数与 r 有关的部分 $R(r)$，称作径向波函数，则满足方程

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

或

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-V(r))-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0$$

$$l=0,1,2,\cdots,\quad r\geqslant 0 \tag{3.8-7}$$

上式称作径向方程。

中心力场问题归结为求解径向方程。一般进一步作变换，令

$$R(r)=\frac{u(r)}{r} \tag{3.8-8}$$

$u(r)$所满足的方程为

$$\frac{d^2u}{dr^2}+\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-V(r))-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u=0,r\geqslant 0 \tag{3.8-9}$$

这种形式的径向方程是一维的，但要注意这里的变量 $r\geqslant 0$，同时，为保证径向波函数 $R(r)$当 $r\to 0$ 时有界，要求

$$u(r)\xrightarrow{r\to 0}0,\text{不慢于 } r\to 0 \tag{3.8-10}$$

这个条件是加于 $u(r)$的边界条件，因此可把(3.8-9)式看作半壁无限高势场中的方程。方程中除中心力场外，还有一项势能 $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$，常称作离心势能，它是由轨道角动量($l\neq 0$)引起的。

径向方程(3.8-7)或(3.8-9)，不含磁量子数 m，解得的能量本征值将与 m 无关。对确定的 l，m 有$(2l+1)$个取值。因此，一般说来，中心力场中的粒子的能级有$(2l+1)$度简并。这是由于中心力场的球对称性，粒子能量与 Z 轴取向无关的结果。从(3.8-1)及(3.8-3)式可以看出，$\hat{H}$，$\hat{\vec{l}}^2$，$\hat{l}_z$ 是一组相互对易的力学量，它们是求解中心力场问题的力学量完全集，每个都是守恒量，由此也可了解简并性(参见习题 3.25)。

2. Coulomb 场

现以一个电子在原子核的 Coulomb 场中运动为例，具体求解径向方程。此时(3.8-9)式中 μ 为电子质量 m_e。电子带电荷 $-e$。设核电荷为 $+Ze$。当 $Z=1$ 时，这个体系是氢原子；当 $Z>1$ 时，这个体系为类氢离子，如 He^+ $(Z=2)$，Li^{++} $(Z=3)$等。暂不考虑核的运

动，取核为力心，即坐标原点，则电子受核吸引的 Coulomb 势能为

$$V(r) = -\frac{Ze_s^2}{r} \tag{3.8-11}$$

这里，为兼顾两种单位制，我们规定

$$e_s = \begin{cases} e(4\pi\varepsilon_0)^{-1/2} & (\text{SI}) \\ e & (\text{CGS}) \end{cases}$$

代(3.8-11)式入(3.8-9)式，得需求解的径向方程

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \left[\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze_s^2}{r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]u = 0, \quad r \geqslant 0 \tag{3.8-12}$$

$$u(r) \xrightarrow{r \to 0} 0, \text{不慢于 } r \to 0$$

当 $E>0$ 时，若 $r\to\infty$，(3.8-12)式有 $e^{\pm i\omega r}$ $\left(\omega = \sqrt{\frac{2m_eE}{\hbar^2}}\right)$ 形式的解。对任何 E 值，这种形式的解都满足波函数的标准条件，即体系具有连续谱。这对应于电子离开原子核无限远去的电离情形。对了解原子结构，我们更感兴趣的是 $E<0$，即电子在原子核周围运动的束缚态情形。因此，以下讨论中我们设 $E<0$。

令

$$\alpha = \left(\frac{8m_e|E|}{\hbar^2}\right)^{1/2}, \beta = \frac{2m_eZe_s^2}{\alpha\hbar^2} = \frac{Ze_s^2}{\hbar}\left(\frac{m_e}{2|E|}\right)^{1/2} \tag{3.8-13}$$

(3.8-12)式中 $\frac{l(l+1)}{r^2}$ 项的量纲为 L^{-2}，因而 α 的量纲为 L^{-1}，引入无量纲变量 $\rho=\alpha r$ 代换变量 r，(3.8-12)式化作

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} + \left[\frac{\beta}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u = 0, \rho \geqslant 0 \tag{3.8-14}$$

附录Ⅴ详细讨论了上方程的解法，得知只有当 β 取正整数时

$$\beta = n = n_r + l + 1, n = 1,2,\cdots, n_r = 0,1,2,\cdots \tag{3.8-15}$$

方程才有满足物理要求的解。上式中的 n_r 称作径量子数，n 称作总量子数，或主量子数。代(3.8-15)入(3.8-13)式，得氢原子及类氢离子的能量本征值

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e_s^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1,2,\cdots \tag{3.8-16}$$

这是个分立谱，取 $Z=1$，转换到 SI 单位制，与 §1.3 的结果一致。

代(3.8-16)入(3.8-13)式，有

$$\alpha = \frac{2m_e Z e_s^2}{n\hbar^2} - \frac{2Z}{na_0}$$

$$\rho = \alpha r = \frac{2Z}{na_0} r \tag{3.8-17}$$

其中

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e_s^2} \approx 5.29 \times 10^{-11}\,\mathrm{m}$$

为氢原子第一 Bohr 轨道半径，简称 Bohr 半径。

$R(r) = u(r)/r$，综合附录 V 的(V-12)及(3.8-17)式，得到电子在 Coulomb 场中的径向波函数为

$$R_{nl}(r) = N_{nl} \mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}} \left(\frac{2Z}{na_0} r\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{na_0} r\right) \tag{3.8-18}$$

式中 $L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{na_0} r\right)$ 为缔合 Laguerre 多项式，N_{nl} 为归一化常数。$R_{nl}(r)$ 的归一条件为

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^2 \mathrm{d}r = 1$$

代入(3.8-18)式，利用(V-11)式得归一化常数

$$N_{nl} = -\left\{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2}$$

前几个径向波函数为：

$$R_{10}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2\mathrm{e}^{-Zr/a_0}$$

$$R_{20}(r)=\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{21}(r)=\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0\sqrt{3}}e^{-Zr/2a_0} \qquad (3.8\text{-}19)$$

$$R_{30}(r)=\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2}\left[2-\frac{4Zr}{3a_0}+\frac{4}{27}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right]e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{31}(r)=\left(\frac{2Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{2}{27\sqrt{3}}-\frac{Zr}{81\sqrt{3}a_0}\right)\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{32}(r)=\left(\frac{2Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{1}{81\sqrt{15}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/3a_0}$$

综合前两段所述，核 Coulomb 场中电子的束缚态能级，定态波函数，及正交归一条件为

$$E_n=-\frac{m_eZ^2e^4}{2\hbar^2n^2}$$

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \qquad (3.8\text{-}20)$$

$$n=1,2,3,\cdots,\ l=0,1,2,\cdots,n-1,\ m=0,\pm1,\cdots\pm l$$

$$\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\psi^*_{n'l'm'}(r,\theta,\varphi)\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)r^2\sin\theta\,dr\,d\theta\,d\varphi$$

$$=\delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

能级 E_n 只决定于量子数 n。对给定的 n，角量子数 l 取 0,1,2,$\cdots$,$n-1$，共 n 个值；对给定的 l，磁量子数 m 取 $0,\pm1,\cdots,\pm l$，共 $(2l+1)$ 个值，而定态波函数 ψ_{nlm} 与三个量子数都有关，因此，对应于第 n 个能级，有

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2$$

个线性独立的定态波函数，即体系的第 n 个能级是 n^2 度简并的。

前面指出，一般说来，中心力场中体系的能级是 $(2l+1)$ 度简并的。现在看到，对于 Coulomb 场，体系能级的简并度更高，不仅对 m，而且对 l 也是简并的，这与 Coulomb 势 $\propto\frac{1}{r}$ 有关。

§3.9 氢原子

上节研究电子在核 Coulomb 场中的运动时，以核为坐标原点，设想核不动。这种处理不完全准确。氢原子由一个电子和一个质子（核）组成，准确的理论研究应考虑到电子和核在 Coulomb 相互作用下都在运动，是个二体问题。与经典力学相似，在量子力学中，二体问题也可归结为体系质心的平动和粒子的相对运动。下面首先讨论量子力学对二体问题的一般处理。

设质量为 m_1、m_2 的两个粒子仅在彼此的相互作用下运动。对于静止坐标原点 O，二粒子的坐标分别为 $\vec{r}_1(x_1, y_1, z_1)$，$\vec{r}_2(x_2, y_2, z_2)$，如图 3.4。相互作用势能只与二者相对距离有关

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)$$

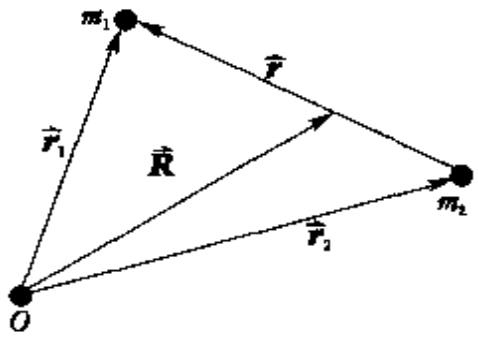


图 3.4

以 $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ 表示体系的波函数，体系的能量本征方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)\right]\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E_t\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \tag{3.9-1}$$

式中 E_t 为体系总能量，

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}, \nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$$

引入体系质心坐标 $\vec{R}(X, Y, Z)$ 和相对坐标 $\vec{r}(x, y, z)$：

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2, \vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{M}$$，体系总质量 $M = m_1 + m_2$

由此可得

$$\frac{1}{m_1}\nabla_1^2 + \frac{1}{m_2}\nabla_2^2 = \frac{1}{M}\nabla_R^2 + \frac{1}{\mu}\nabla_r^2$$

$$\nabla_R^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}, \nabla_r^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

其中 $\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$ 为体系的折合质量。(3.9-1)式化作

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2+V(r)\right]\Psi(\vec{R},\vec{r})=E_t\Psi(\vec{R},\vec{r}) \tag{3.9-2}$$

分离变量,令

$$\Psi(\vec{R},\vec{r})=\varphi(\vec{R})\psi(\vec{r}) \tag{3.9-3}$$

代入(3.9-2)式,得:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{\varphi}\nabla_R^2\varphi-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\psi}\nabla_r^2\psi+V(r)=E_t$$

上式右端为常量 E_t;左端第一项仅与 $\vec{R}$ 有关,第二,三项仅与 $\vec{r}$ 有关,要方程成立,必须让这两部分均为常量,记为 E_t、E,$E_t+E=E_t$,得:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\varphi=E_t\varphi \tag{3.9-4}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2\psi+V(r)\psi=E\psi \tag{3.9-5}$$

(3.9-4)式描写体系质心运动,是自由粒子的定态 Schrödinger 方程,本征值 E_t 为质心运动能量,其解已知。这一部分与体系内部结构无关。(3.9-5)式描写二粒子的相对运动,形式同(3.8-2)式,正是在中心力场中运动的单粒子定态 Schrödinger 方程,只不过 μ 不是粒子质量而是体系的折合质量。现在,(3.9-5)的能量本征值 E 应理解为二体系统相对运动能量,反应系统的内部结构。

对于氢原子,$Z=1$,折合质量

$$\mu=\frac{m_em_p}{m_e+m_p}\approx m_e\left(1-\frac{1}{1836}\right)$$

相互作用势能 $V(r)=-\frac{e_c^2}{r}$,$r=(x^2+y^2+z^2)^{1/2}$ 为电子对核(质子)的相对坐标。有了这些关系,则上节对类氢离子 Coulomb 场的计算,就是氢原子的准确结果。因此,氢原子的能级和波函数为

$$E_n = -\frac{\mu e_r^4}{2\hbar^2 n^2} \tag{3.9-6}$$

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

$$= (-1)^m N_{nl}N_{lm}\mathrm{e}^{-\frac{r}{na_0}}\left(\frac{2r}{na_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)P_l^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{m\varphi} \tag{3.9-7}$$

$$n = 1,2,\cdots, l = 0,1,\cdots,n-1, m = 0,\pm 1,\pm 2,\cdots,\pm l$$

讨论

(1)能级结构　$E_n \propto \frac{1}{n^2}$，能级间距随 n 增大而减小，如图 3.5.

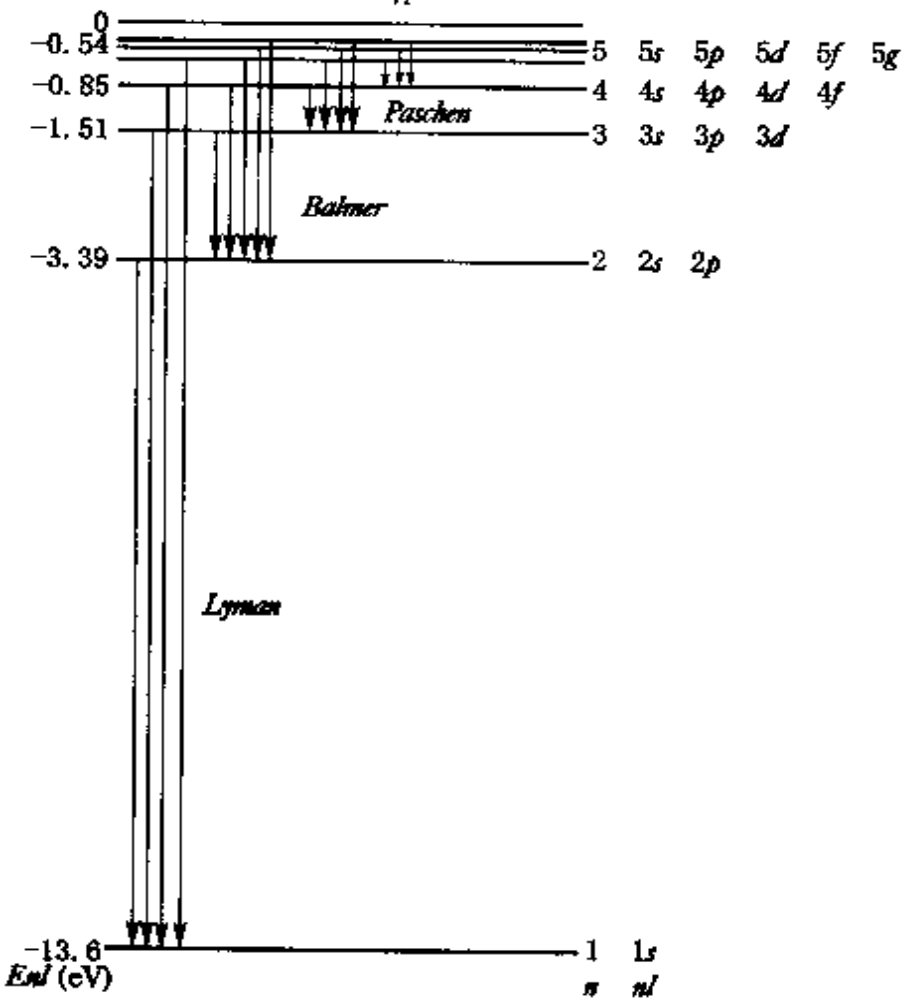


图　3.5

$n=\infty$时，$E_\infty=0$，电子脱离原子核而电离，E_∞与基态($n=1$)能量之差为电离能

$$-E_1=\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2}\approx 13.597\text{eV}$$

电子由高能级E_n跃迁到低能级E_m($n>m$)时，产生电磁辐射，其频率

$$\nu_{mn}=\frac{E_n-E_m}{2\pi\hbar}=R_{\text{H}}c\left(\frac{1}{m^2}-\frac{1}{n^2}\right)$$

上式即广义 Balmer 公式，与§1.3一致。

(2)径向分布　由氢原子波函数可讨论氢原子内电子的空间几率分布。对于$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$态，发现电子在$(r,\theta,\varphi)$点附近体元$\mathrm{d}\tau=r^2\sin\theta\mathrm{d}r\theta\mathrm{d}\varphi$内的几率是

$$\rho_{nlm}(r,\theta,\varphi)\mathrm{d}\tau=|\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)|^2r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \quad (3.9\text{-}8)$$

上式对θ,φ积分，得电子出现在半径$r\to r+dr$的球壳内的几率(径向分布)是

$$\begin{aligned}\rho_{nl}(r)\mathrm{d}r&=\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}|R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\\&=R_{nl}^2(r)r^2\mathrm{d}r \qquad (3.9\text{-}9)\end{aligned}$$

图 3.6 绘出了几条低能级的电子径向分布。可见径向波函数的节点数为$n_r=n-l-1$(不包括原点及无穷远点)。例如，基态径向波函数无节点。可以证明，基态径向位置几率分布的最大值在$r=a_0$处，前称a_0为氢原子第一 Bohr 轨道半径，这是 Bohr 旧量子论的概念。量子力学无轨道概念，a_0是氢原子基态的最可几半径。

(3)角分布　(3.9-8)式对r积分，得电子在(θ,φ)方向立体角元$\mathrm{d}\Omega=\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$内的几率(角分布)仅是$\theta$的函数

$$\begin{aligned}\rho_{lm}(\theta)\mathrm{d}\Omega&=\int_0^{\infty}|R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\\&=|Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2\mathrm{d}\Omega=N_{lm}^2[P_l^{|m|}(\cos\theta)]^2\mathrm{d}\Omega \quad (3.9\text{-}10)\end{aligned}$$

图 3.7 给出在 XOZ 平面内$\rho_{lm}(\theta)$的图形。此图绕 Z 轴旋转 180°，

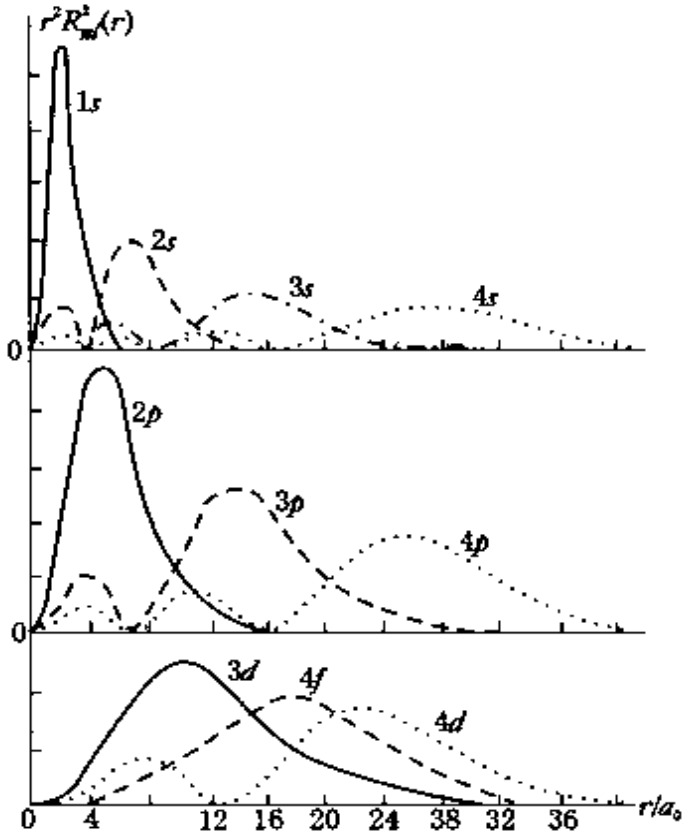


图 3.6

即得角分布的空间分布曲面。对于 s 电子，$l=0, m=0$，几率密度

$$\rho_{00} = |Y_{00}|^2 = \frac{1}{4\pi}$$

与 θ 无关，是球对称的“电子云”。对于 p 电子 $l=1, m=0, \pm 1$，有

$$\rho_{10}(\theta) = |Y_{10}|^2 = \frac{3}{4\pi}\cos^2\theta$$

$$\rho_{1,\pm1}(\theta) = |Y_{1,\pm1}|^2 = \frac{3}{8\pi}\sin^2\theta$$

对 ρ_{10}，电子云在 $\theta=0$ 方向最大，$\theta=\frac{\pi}{2}$ 方向最小；对 $\rho_{1,\pm1}$，电子云的情况正好相反。

(4)电流分布及磁矩　球坐标系的梯度算符为

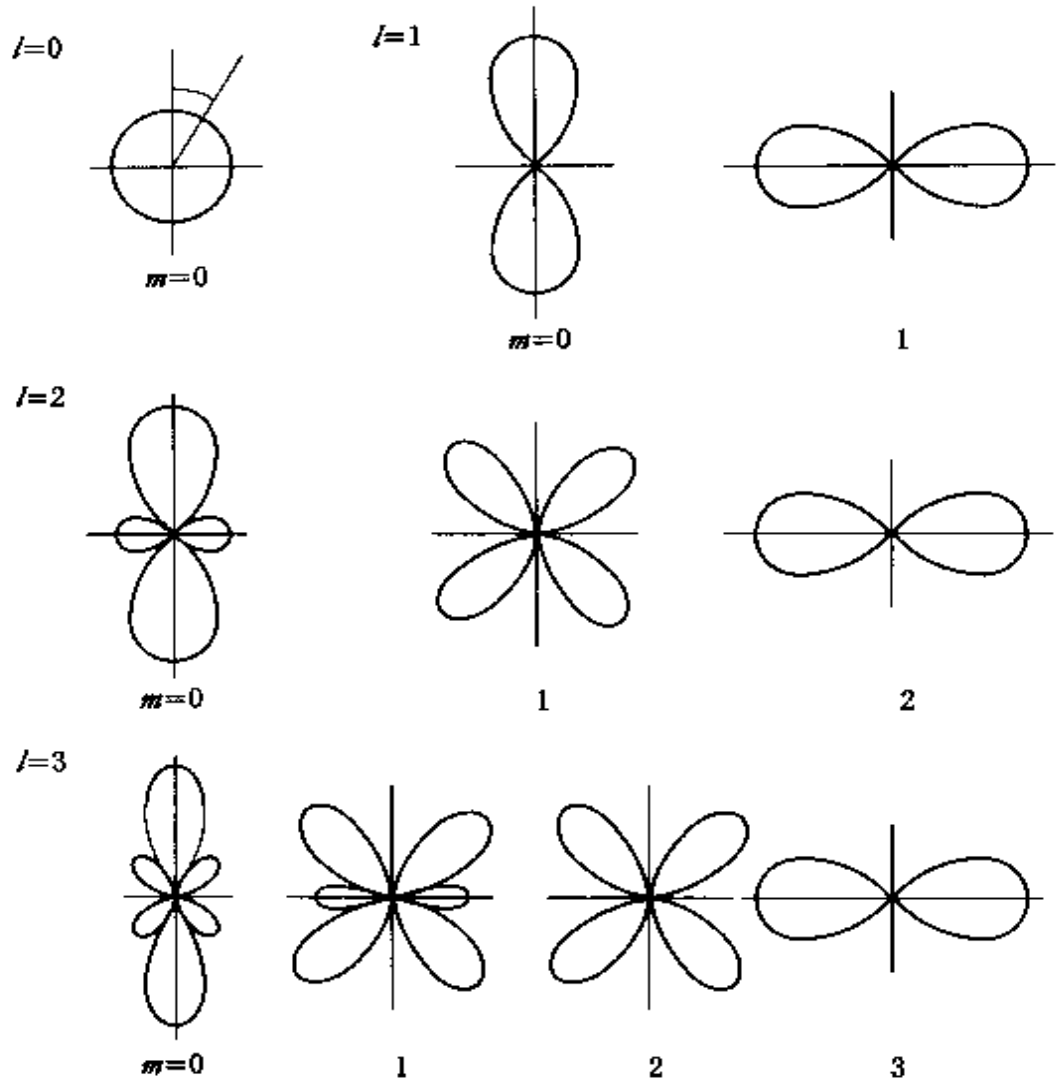


图 3.7

$$\nabla = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\varphi$，表示沿 r, θ, φ 增加方向的单位矢。代入(2.5-3)式，可计算在 ψ_{nlm} 态氢原子中电子的电流密度

$$\vec{J}_e = -e\vec{J} = \frac{ie\hbar}{2\mu}(\psi^*_{nlm} \nabla \psi_{nlm} - c.c.) \qquad (3.9\text{-}11)$$

由于 $R_{nl}(r)$ 和 $P_l^m(\cos\theta)$ 都是实函数，由(3.9-11)式看出 $J_{er} = J_{e\theta} = 0$；代(3.9-7)入(3.9-11)式得：

$$J_{e\varphi} = \frac{ie\hbar}{2\mu}\frac{1}{r\sin\theta}\left(\psi^{*}_{nlm}\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi_{nlm} - c.c.\right)$$

$$= -\frac{e\hbar m}{\mu}\frac{1}{r\sin\theta}\mid\psi_{nlm}\mid^{2} \qquad (3.9\text{-}12)$$

这是一个圆周电流密度，对应的电流强度(见图 3.8)为

$$\mathrm{d}I = J_{e\varphi}\mathrm{d}\sigma$$

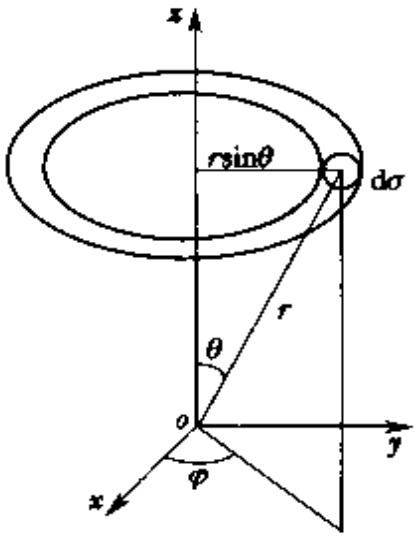


图 3.8

它所产生的磁矩为

$$\mathrm{d}M_z = S\mathrm{d}I = \pi r^2\sin^2\theta J_{e\varphi}\mathrm{d}\sigma \quad (\mathrm{SI})$$

式中 $S=\pi r^2\sin^2\theta$ 为圆周电流所环绕的面积。代(3.9-12)式入上式，得：

$$\mathrm{d}M_z = -\frac{e\hbar m}{2\mu}\cdot 2\pi r\sin\theta\mathrm{d}\sigma\mid\psi_{nlm}\mid^{2} = -\frac{e\hbar m}{2\mu}\mid\psi_{nlm}\mid^{2}\mathrm{d}\tau$$

$\mathrm{d}\tau = 2\pi r\sin\theta\mathrm{d}\sigma$ 为圆周电流所占的体积，将原子中所有电流的磁矩加起来(沿 Z 轴方向)，即将上式对整个空间积分，得氢原子的磁矩

$$M_z = -\frac{e\hbar m}{2\mu}\int\mid\psi_{nlm}\mid^{2}\mathrm{d}\tau = -\frac{e\hbar m}{2\mu} = -m\mu_B \qquad (3.9\text{-}13)$$

式中

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2\mu} \approx 9.273\times 10^{-24}\ \mathrm{J/T} \quad (\mathrm{SI}) \qquad (3.9\text{-}14)$$

$$\left(\mu_B = \frac{eh}{2\mu c} \approx 9.273 \times 10^{-21}\,\mathrm{erg/Gs} \quad (\mathrm{CGS})\right)$$

为 Bohr 磁子，由于 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$，可见氢原子磁矩是量子化的，为 Bohr 磁子的 m 倍，这是 m 称作磁量子数的由来。

$l_z = mh$，由(3.9-13)式得：

$$\frac{M_z}{l_z} = -\frac{e}{2\mu} \tag{3.9-15}$$

这个比值称作回转磁比率，或 g 因子。因 Z 轴可任意选取，(3.9-15)式实为磁矩和角动量在任意方向的投影之比，从而为氢原子轨道运动磁矩 $\vec{M}$ 与角动量 $\vec{l}$ 之比，取 $\frac{e}{2\mu}$ (SI)(或 $\frac{e}{2\mu c}$ (CGS))为单位，对轨道运动 g 因子为 -1。

思考题

氢原子处于基态 $\psi_{100}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$，证明最可几半径为 a_0。

习　　题

3.1　设 $\hat{A} = -ie^{ix}\frac{d}{dx}$，$\hat{B} = e^{ix}$，求 $[\hat{A},\hat{B}]$。

3.2　设算符 $\hat{A},\hat{B}$ 与它们的对易子 $[\hat{A},\hat{B}]$ 都对易，用数学归纳法证明：

$$[\hat{A},\hat{B}^n] = n\hat{B}^{n-1}[\hat{A},\hat{B}]$$

$$[\hat{A},\hat{B}] = n\hat{A}^{n-1}[\hat{A},\hat{B}]$$

3.3　证明

$$[\hat{A},\hat{B}^n] = \sum_{s=0}^{n-1}\hat{B}^s[\hat{A},\hat{B}]\hat{B}^{n-s-1}$$

并由此证明

$$[\hat{q},\hat{p}^n] = nih\hat{p}^{n-1}$$

q,p 是一维体系的坐标及相应的正则动量。

3.4　证明 $H = \frac{1}{2m}\vec{p}^2 + V(\vec{r})$，$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$ 为厄米算符。

3.5 证明：(1) $i(\hat{p}_i^2 x - x\hat{p}_i^2)$，(2) $f(\hat{p}) = \sum_n A_n \hat{p}^n$（$A_n$ 为实数），(3) $\sum_{m,n} A_{mn} \cdot \frac{1}{2}(\hat{p}^n x^m + x^m \hat{p}^n)$（$A_{mn}$ 为实数）为厄米算符。

3.6 求 $\hat{A} = -ie^{ix}\frac{d}{dx}$ 的本征函数。

3.7 对一维体系求算符 $\hat{p} + x$ 的本征函数及本征值。

3.8 设 λ 为线性算符 $\hat{F}$ 的一个本征值，$f(\lambda)$ 为 λ 的多项式。证明 $f(\lambda)$ 为 $f(\hat{F})$ 的一个本征值。

3.9 证明：$\frac{1}{2}[\nabla^2, r] = \frac{1}{r} + \frac{\partial}{\partial r}$，$\frac{1}{2}[\vec{r}^{-2}, \vec{r}] = \vec{r}^{-3}$。

3.10 设 $F(x,p)$ 是 x_k, p_k 的整函数（$k=1,2,3$），

$F(x,p) = \sum_{n,m}[\sum_{k,l=1}^{3} C_{kl}^{nm} x_k^m p_l^n]$，$C_{kl}^{nm}$ 为数值系数。证明

$$[\hat{p}_k, F] = -i\hbar\frac{\partial F}{\partial x_k}, \quad [\hat{x}_k, F] = i\hbar\frac{\partial F}{\partial p_k}$$

3.11 设 $f(\vec{r})$ 是只依赖于空间坐标的力学量，证明

$$[f, \vec{\nabla}^2, f] = -2(\vec{\nabla} f)^2$$

3.12 对于一维问题，定义平移算符 $\hat{D}_x(a)$ 对波函数的作用为

$$\hat{D}_x(a)\psi(x) = \psi(x-a)$$

a 为实数。证明：(1) $\hat{D}_x(a) = e^{-ap/\hbar} = e^{-a\frac{d}{dx}}$；(2) $\hat{D}_x(a)$ 为幺正算符。

3.13 设 λ 是一小量，算符 $\hat{A}$ 的逆 $\hat{A}^{-1}$ 存在，求证：

$$(\hat{A} - \lambda\hat{B})^{-1} = \hat{A}^{-1} + \lambda\hat{A}^{-1}\hat{B}\hat{A}^{-1} + \lambda^2\hat{A}^{-1}\hat{B}\hat{A}^{-1}\hat{B}\hat{A}^{-1} + \cdots$$

3.14 证明

$$e^{\hat{L}}\hat{A}e^{-\hat{L}} = \hat{A} + [\hat{L}, \hat{A}] + \frac{1}{2!}[\hat{L}, [\hat{L}, \hat{A}]] + \frac{1}{3!}[\hat{L}, [\hat{L}, [\hat{L}, \hat{A}]]] + \cdots$$

（提示：考虑 $\hat{A}(\lambda) = e^{\lambda\hat{L}}\hat{A}e^{-\lambda\hat{L}}$ 按 λ 展开，然后令 $\lambda = 1$。）

3.15 设 $\hat{A}, \hat{B}$ 与 $[\hat{A}, \hat{B}]$ 对易，证明 Glauber 公式

$$e^{\hat{A}} \cdot e^{\hat{B}} = e^{\hat{A}+\hat{B}+\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]}$$

提示：考虑 $f(\lambda)=e^{\lambda\hat{A}}e^{\lambda\hat{B}}e^{-\lambda(\hat{A}+\hat{B})}$，证明$\frac{df}{d\lambda}=\lambda[\hat{A},\hat{B}]f$，然后积分。由本题可见，只有当 $\hat{A},\hat{B}$对易时，才有 $e^{\hat{A}}\cdot e^{\hat{B}}=e^{\hat{A}+\hat{B}}$。

3.16 设$[q,\hat{p}]=i\hbar$，$f(q)$是 q 的可微函数，证明

(1)$[q,\hat{p}^2f(q)]=2i\hbar\hat{p}f$

(2)$[q,\hat{p}f(q)\hat{p}]=i\hbar(f\hat{p}+\hat{p}f)$

(3)$[q,f(q)\hat{p}^2]=2i\hbar f\hat{p}$

(4)$[\hat{p},\hat{p}^2f(q)]=-i\hbar\hat{p}^2f'$

(5)$[\hat{p},\hat{p}f(q)\hat{p}]=-i\hbar A^2f'\hat{p}$

(6)$[\hat{p},f\hat{p}^2]=-i\hbar f'\hat{p}^2$

3.17 量子力学中与经典径向动量相应的算符是

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

证明：(1)$[r,\hat{p}_r]=i\hbar$；(2)$\hat{p}_r$ 为厄米算符。

3.18 证明：(1)$[\hat{\vec{l}},V(r)]=0$，$V(r)$为径向坐标 r 的函数；

(2)$[\hat{\vec{l}},\hat{\vec{p}}^2]=0$

(3)$[\hat{\vec{l}},\vec{r}\cdot\hat{\vec{p}}]=0$，这里 $\vec{r}\cdot\hat{\vec{p}}\equiv x\hat{p}_x+y\hat{p}_y+z\hat{p}_z$

3.19 证明：(1)$\hat{\vec{l}}\times\vec{r}+\vec{r}\times\hat{\vec{l}}=2i\hbar\vec{r}$

(2)$\hat{\vec{l}}\times\vec{p}+\vec{p}\times\hat{\vec{l}}=2i\hbar\hat{\vec{p}}$

(3)$[\hat{\vec{l}}^2,\vec{r}]=i\hbar[\vec{r}\times\hat{\vec{l}}-\hat{\vec{l}}\times\vec{r}]$

(4)$[\hat{\vec{l}}^2,\vec{p}]=i\hbar[\hat{\vec{p}}\times\hat{\vec{l}}-\hat{\vec{l}}\times\hat{\vec{p}}]$

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

(1)转子绕一固定轴(取作 Z 轴)转动(平面转子)；

(2)转子绕一固定点(取作坐标原点 O)转动(空间转子)。

3.21 设一维谐振子处于基态，基态波函数为 $\psi_0(x)=\sqrt{\frac{\alpha}{\pi^{1/2}}}e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$，求：

(1)$\bar{p}$，$\overline{p^2}$；(2)T；(3)V

3.22 求一维谐振子基态波函数按动量的几率分布。

3.23 设粒子在一维无限深势阱中运动，态函数为

$$\psi(x)=\frac{4}{\sqrt{a}}\sin\frac{\pi}{a}x\cos^2\frac{\pi}{a}x$$

求粒子能量的可能测值及相应的几率。

3.24 在一维无限深势阱中运动的粒子，势阱宽度为 a，如果粒子的状态由波函数 $\psi(x)=Ax(a-x)$ 描写，归一化常数 $A=\sqrt{30}/a^5$（见习题 2.1），求粒子能量的平均值及几率分布。

3.25 求证在 $\hat{l}_z$ 的本征态下，$\bar{l}_x=0$，$\bar{l}_y=0$。

提示：利用 $[\hat{l}_y,\hat{l}_z]=i\hbar\hat{l}_x$，两边求平均值。

3.26 求证在 l_z 的本征态下，角动量沿与 z 轴成 θ 角的方向上的分量的平均值为 $m\hbar\cos\theta$

3.27 证明：一维谐振子无论处于哪个定态，它的动量都没有确定值。

提示：利用谐振子波函数的递推关系

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

证明 $\psi_n(x)$ 不是 p 的本征态。

3.28 在 $\psi_p(\vec{r})=\left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$ 态，x，y 是否可以同时测准？

3.29 原子核的线度为 10^{-13}cm，原子核结合能约为 8.5MeV，在原子核内是否可能存在电子？

3.30 求证力学量 x 与 $F(p_x)$ 的测不准关系

$$\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}\,\overline{(\Delta F)^2}}\geqslant\frac{\hbar}{2}\left|\overline{\frac{\partial F}{\partial p_x}}\right|$$

3.31 一维运动的粒子处于态

$$\psi(x)=\begin{cases}Ax\mathrm{e}^{-\lambda x}, & x\geqslant 0(\lambda>0)\\ 0, & x<0\end{cases}$$

求 $\overline{(\Delta x)^2}\cdot\overline{(\Delta p)^2}=?$

3.32 证明谐振子基态为最小测不准态。

3.33 设粒子处在 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 态。(1)求 $\Delta l_x\cdot\Delta l_y=?$ (2)在 $Y_{l0}(\theta,\varphi)$ 态，$l\neq 0$，l_x，l_y 是否同时有确定值？(3)在 $Y_{00}(\theta,\varphi)$ 态 l_x，l_y 是否同时有确定

值?

3.34 利用测不准关系估计类氢原子中电子的基态能量(设原子核带电 $+Ze$)。

3.35 证明:若力学量 A,B 为守恒量,且$[\hat{A},\hat{B}]\neq 0$,则一般说来,体系的能量是简并的。

3.36 证明:$\frac{\mathrm{d}\overline{x^2}}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{m}(\overline{x\hat{p}_x}+\overline{\hat{p}_x x})$。

3.37 证明:在分立谱的能量本征态下,对不显含 t 的力学量 F 有 $\frac{\mathrm{d}\overline{F}}{\mathrm{d}t}=0$.

3.38 设粒子的 Hamilton 量为 $H=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}+V(\hat{\boldsymbol{r}})$,证明:

(1)$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}}=\frac{1}{m}\overline{\boldsymbol{p}^2}-\overline{\boldsymbol{r}\cdot\nabla V}$

(2)对定态有 $2\overline{T}=\overline{\boldsymbol{r}\cdot\nabla V}$,$T$ 为动能算符(Virial 定理)。

3.39 设粒子的势能 $V(x,y,z)$是 x,y,z 的 n 次齐次函数:

(1)证明:此时 Virial 定理的形式为 $2\overline{T}=n\overline{V}$;

(2)证明:若定态平均能量为 E_n,则 T 和 $\overline{V}$ 的比例关系为

$$\overline{T}=\frac{n}{n+2}E_n,\ \overline{V}=\frac{2}{n+2}E_n$$

(3)对谐振子、Coulomb 场和 $V(r)=Cr^n$ 势场,写出 Virial 定理的形式

3.40 设量子体系的束缚态能级和归一化本征态分别为 E_n 和 ψ_n,λ 为 Hamilton 算符 $\hat{H}$含有的任何一个参量. 证明:

$$\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}=\overline{\frac{\partial H}{\partial\lambda}}(\text{对 }\psi_n\text{ 态求平均})$$

这称为 Feynman-Hellmann($F-H$)定理(提示:利用能量本征方程$(\hat{H}-E_n)\psi_n=0$)。

3.41 粒子在势场 $V(r)=C\ln\left(\frac{r}{r_0}\right)$中运动,式中 $C,r_0>0$ 都是与粒子质量 m 无关的常量。(1)求束缚态动能平均值 $\overline{T}$ 对各束缚态均相等;(2)求能级间距,证明能级间距与粒子质量 m 无关(提示:应用 Virial 定理及 $F-H$ 定理)。

3.42 对于中心力场中粒子的任何束缚态 $\psi_{nlm}=R_{nl}Y_{lm}$,证明:

$$\overline{\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\right)}-\overline{(\hat{l}^2/\mu r^3)}=\frac{2\pi\hbar^2}{\mu}\mid\psi_{nlm}(0)\mid^2$$

并由此得：

$$\overline{\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\right)}=\begin{cases}\dfrac{2\pi\hbar^2}{\mu}\mid\psi_{n00}(0)\mid^2, l=0\\ \dfrac{l(l+1)}{\mu}\overline{\left(\dfrac{1}{r^3}\right)}, l\neq 0\end{cases}$$

提示：利用 F-H 定理，并注意

$$\overline{\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\right)}=\frac{1}{2}\int\mathrm{d}\Omega\int_0^\infty\frac{\partial}{\partial r}(\psi_{nlm}^*\psi_{nlm})\mathrm{d}r$$
$$=-2\pi\mid\psi_{nlm}(0)\mid^2$$

3.43 对类氢离子的任一束缚态 ψ_{nlm}，求 $\frac{1}{r}$，$\frac{1}{r^2}$，$\frac{1}{r^3}$ 的平均值。

提示：用 Virial 定理可求出 $\overline{(1/r)}$，利用 F-H 定理可求出 $\overline{(1/r^2)}$，利用 3.42 题可求出 $\overline{(1/r^3)}$

3.44 设氢原子处在基态 $\psi(r,\theta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}}$，求：(1) r 的平均值；(2) 势能 $V=-e^2/r$ 的平均值；(3) 动量的几率分布函数；(4) 动能 $T=p^2/2\mu$ 的平均值(提示：$\int_0^\infty\frac{p^4\,dp}{(\hbar^2/a_0^2+p^2)^4}=\frac{\pi a_0^3}{32\hbar^3}$)。

3.45 设氢原子处于状态

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

求氢原子的能量、$\hat{l}^2$ 及 l_z 的可能值及出现的几率，并由此求它们的平均值。

3.46 设氢原子处于基态。求电子处于经典不允许区($E-V=T<0$)的几率。

3.47 证明：$l=\sqrt{6}\hbar$，$l_z=+\hbar$ 的氢原子中的电子在 $\theta=45°$ 和 $135°$ 的方向上被发现的几率最大。

3.48 原子外层电子(价电子)所受原子实(原子核及内层电子)的平均作用势能可以近似表示为 $V(r)=-\frac{a}{r}+\frac{A}{r^2}(a,A>0)$，求价电子的能级。

第 4 章　表象理论

在坐标表象中，量子体系的状态用波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 表示，力学量（设有经典对应）用力学量算符 $\hat{F}=f(\hat{\vec{r}},\hat{\vec{p}})=f(\hat{\vec{r}},-i\hbar\nabla)$ 表示。§2.2 中提到了动量表象，量子体系的状态可用波函数 $\varphi(\vec{p},t)$ 表示，后面会看到此时力学量将用算符 $\hat{F}=f(\hat{\vec{r}},p)=f(i\hbar\nabla_p,\vec{p})$ 表示。量子力学中把体系的状态和力学量算符的具体表示方式称作表象。态和力学量的表示不是唯一的。本章研究量子力学的表象理论，将介绍坐标表象以外的其它表象，在其它表象中量子力学的公式体系，以及不同表象间的变换关系。此外，还要介绍文献中常用到的 *Dirac* 符号，*Schrödinger* 图象与 *Heisenberg* 图象。

§4.1　态的表象

§2.2 中我们看到，坐标表象中由波函数 $\psi(\vec{r})$ 描述的量子态在动量表象中由波函数 $\varphi(\vec{p})$ 表示，二者的关系为

$$\psi(\vec{r})=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\varphi(\vec{p})e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}d^3p \tag{4.1-1}$$

$$\varphi(\vec{p})=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\psi(\vec{r})e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}d^3x \tag{4.1-2}$$

$|\varphi(\vec{p})|^2$ 为在 $\psi(\vec{r})$ 态粒子动量观测值在 $\vec{p}\to\vec{p}+d\vec{p}$ 的几率密度。当时我们是从 Fourier 分析的角度理解这些关系的。现在我们知道（见(3.2-5)式）

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r})=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \tag{4.1-3}$$

为坐标表象中的动量本征函数，由于动量算符有连续的本征值谱，(4.1-1)式是用动量本征函数系 $\{\psi_{\vec{p}}(\vec{r})\}$ 展开 $\psi(\vec{r})$ 态，由(4.1-2)式表示的动量表象中的波函数 $\varphi(\vec{p})$ 为展开系数（见(3.4-8)式）

$$\varphi(\vec{p}) = (\psi_{\vec{p}}(\vec{r}), \psi(\vec{r}))$$

特别，当 $\psi(\vec{r})$ 描写动量为 $\vec{p}'$ 的自由粒子时

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

相应的量子态在动量表象中则为

$$\varphi_{\vec{p}'}(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int e^{i(\vec{p}' - \vec{p})\cdot\vec{r}/\hbar} \mathrm{d}^3x$$

$$= \delta(\vec{p} - \vec{p}') \tag{4.1-4}$$

即在自身表象中，动量(有连续谱)的本征态为 δ 函数(比较 §3.2 思考题 2)。

以上表述动量表象的思路可加以推广，从而建立态的表象的一般概念。设力学量 Q 具有分立的本征值 $Q_1, Q_2, \cdots, Q_n, \cdots$ 对应的正交归一本征函数系为 $\{u_n(x)\}$，用以展开坐标表象中由波函数 $\psi(x,t)$ 描述的量子态(为了一般性，这里引入了时间变量 t；为了简单性，坐标变量取作一维)，得：

$$\psi(x,t) = \sum_n a_n(t) u_n(x) \tag{4.1-5}$$

展开系数

$$a_n(t) = (u_n(x), \psi(x,t)) \tag{4.1-6}$$

设态 $\psi(x,t)$ 已归一化，则

$$\int |\psi(x,t)|^2 \mathrm{d}x$$

$$= \sum_{m,n} a_m^*(t) a_n(t) \int u_m^*(x) u_n(x) \mathrm{d}x$$

$$= \sum_n |a_n(t)|^2 = 1 \tag{4.1-7}$$

按原理Ⅳ，$|a_n(t)|^2$ 为 t 时刻在 $\psi(x,t)$ 态测量力学量 Q 测得值为 Q_n 的几率。数列 $\{a_n(t)\}$ 与 $\psi(x,t)$ 一一对应，可用这个数列代替 $\psi(x,t)$ 作波函数等效地表示所论量子态，或者说，数列 $\{a_n(t)\}$ 为以力学量 Q 的本征值作自变量来表示量子态时的波函数。我们取

Q 表象中与 $\psi(x,t)$ 态对应的波函数为以下列矩阵或其厄米共轭行矩阵：

$$\Psi = \begin{bmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{bmatrix}$$

$$\Psi^{\dagger} = (a_1^*(t), a_2^*(t), \cdots, a_n^*(t), \cdots) \tag{4.1-8}$$

归一化条件(4.1-7)可简写为

$$\Psi^{\dagger}\ \Psi = 1 \tag{4.1-9}$$

特别，当 $\psi(x,t) = u_k(x)$，为力学量 Q 的第 k 个本征态时，由(4.1-6)式得：

$$a_n(t) = \delta_{nk} \tag{4.1-10}$$

即在自身本表象中，力学量 Q(有分立谱)的本征态矩阵元为 δ 符号。例如，Q 的本征态 $u_1(x), u_2(x), \cdots, u_n(x), \cdots$ 在自身表象中为

$$u_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix}, u_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix}, \cdots, u_n = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix} (\text{第 } n \text{ 行}), \cdots \tag{4.1-11}$$

当 Q 的本征谱为连续谱时，(4.1-5)式应为积分，展开系数应以连续变量标记。此时自身表象中的本征态变为 δ 函数。动量表象即是。

量子力学中常用的表象，除坐标表象、动量表象外，还有能量表象和角动量表象。

我们可以把量子态的表象概念与在 n 维 Euclid 空间把一个矢量作投影相类比，见下表：

	n 维 Euclid 空间	Q 表象(分立谱)	p 表象(连续谱)
基矢	$\vec{e}_i, i=1,2,\cdots,n$	$u_i(x), i=1,2,\cdots$	$\psi_p(x), -\infty<p<+\infty$
正交性	$\vec{e}_i\cdot\vec{e}_j=\delta_{ij}$	$(u_i(x),u_j(x))=\delta_{ij}$	$(\psi_p(x),\psi_{p'}(x))\quad\delta(p-p')$
任意矢	$\vec{A}\quad\sum_k a_k\vec{e}_k$	$\psi(x,t)=\sum_k a_k(t)u_k(x)$	$\psi(x,t)=\int\varphi(p,t)\psi_p(x)\mathrm{d}p$
分量	$a_k=\vec{e}_k\cdot\vec{A}$	$a_k(t)=(u_k(x),\psi(x,t))$	$\varphi(p,t)=(\psi_p(x),\psi(x,t))$

我们可以把量子态看成为一个矢量,称作态矢量。一个量子体系的全部量子态的集合称作态空间。可以证明,态空间为 Hilbert 空间。态的 Q 表象,就是选取力学量 Q 的正交归一本征函数系 $\{u_n(x)\}$ 作为态空间的基矢来具体地表示体系的任一态矢量。Q 表象中的波函数由态矢量在各基矢方向的分量表示。当 Q 为分立谱时,波函数表示成列矩阵或行矩阵;当 Q 为连续谱时,波函数用分量函数公式本身表示。当 Q 的完全的分立本征函数的个数有限时,态空间是有限维的;当 Q 的完全的分立本征函数的个数无限,或对应连续谱时,态空间是无限维的。

以上讨论表象的一般概念中,未考虑力学量 Q 的本征值可能存在简并。当出现简并时,单考虑力学量 Q 是不够的,必须把 Q 扩大为一个力学量完全集,用一组量子数来标记力学量完全集的共同本征函数,使得该共同本征函数系是完全的、正交归一的、非简并的。因此,一般说来,所谓 Q 表象,是由选取一个力学量完全集 $\{Q,\cdots\}$ 的共同本征函数系 $\{u_n(x)\}$ 作态空间的基矢来确立的。以后,我们谈到表象时,可作这种最一般的理解。

思考题

1. 写出能量表象中一维谐振子的定态波函数。

2. §2.2 中我们说 x 表象,p 表象各以 x,p 作波函数的自变量,这一概念与本节所论表象概念是否一致?

§4.2 力学量算符的矩阵表示

分立谱情况下，Q 表象中用列矩阵或行矩阵表示态矢量，力学量算符将如何表示呢？设在坐标表象中有

$$\varphi(x,t) = \hat{F}(x,\hat{p})\psi(x,t) \tag{4.2-1}$$

以 Q 表象基矢 $\{u_n(x)\}$ 展开 φ 和 ψ，有

$$\sum_n b_n(t)u_n(x) = \hat{F}\sum_n a_n(t)u_n(x) = \sum_n a_n(t)\hat{F}u_n(x)$$

用 $u_m(x)$ 标积上式，利用 $\{u_n(x)\}$ 的正交归一性，得：

$$\begin{aligned} b_m(t) &= \sum_n (u_m(x), \hat{F}u_n(x))a_n(t) \\ &= \sum_n F_{mn}a_n(t), \quad m = 1,2\cdots \end{aligned} \tag{4.2-2}$$

式中

$$F_{mn} = (u_m(x), \hat{F}u_n(x)) \tag{4.2-3}$$

(4.2-2)式可写成矩阵形式

$$\begin{bmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12}\cdots \\ F_{21} & F_{22}\cdots \\ \cdots & \cdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \end{bmatrix} \tag{4.2-4}$$

或简记作

$$\boldsymbol{\Phi} = \boldsymbol{F}\boldsymbol{\Psi} \tag{4.2-5}$$

按上节，这两个方程中的列矩阵 $\boldsymbol{\Phi}$ 和 $\boldsymbol{\Psi}$ 分别是 Q 表象中 φ 态和 ψ 态的表示，与(4.2-1)式比较，知方程中的矩阵 $\boldsymbol{F}$ 即是力学量算符 $\hat{F}$ 在 Q 表象中的表示。(4.2-3)式表示矩阵元的求法。由这个式子可以看出，力学量算符在 Q 表象中的作用，完全由它对 Q 表象基矢的作用所描述。一经由(4.2-3)式求出 $\boldsymbol{F}$，则 Q 表象中的量子态在 $\hat{F}$ 作用下的结果即随之确定。

可以证明，表示力学量 $\boldsymbol{F}$ 的矩阵为厄米矩阵，这是因为，按(4.2-3)式

$$F_{mn}^{*} = (u_m(x), \hat{F}u_n(x))^{*} = (\hat{F}u_n(x), u_m(x))$$

$$= (u_n(x), \hat{F}u_m(x)) = F_{nm}$$

从而 $F_{nm}^{+} = F_{mn}^{*} = F_{nm}$，$\boldsymbol{F}^{+} = \boldsymbol{F}$，$\boldsymbol{F}$ 为厄米矩阵。

力学量矩阵元的物理意义如下：

(1) 力学量算符在自身表象中为对角矩阵，对角元为该力学量的本征值。

例如，在 Q 表象中力学量 Q 的矩阵元为

$$Q_{mn} = (u_m(x), \hat{Q}u_n(x)) = Q_n\delta_{mn}$$

因此，常把 Q 表象称作 Q 为对角的表象。

(2) 力学量算符在一表象中为非对角矩阵时，对角元为该力学量在这个表象的基矢态上的平均值。

例如，若力学量 F 不属于 Q 表象的力学量完全集，则

$$F_{kk} = (u_k(x), \hat{F}u_k(x))$$

在第 5 章将看到，此时 F 的非对角元与在两个基态间的跃迁几率有关。

例　求一维谐振子的坐标 x，动量 p 及 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 在能量表象中的矩阵表示。

解　§ 2.7 已求出一维谐振子的能量本征函数为 Hermite 函数 $\psi_n(x)$，$n = 0, 1, 2, \cdots$，它们即能量表象(H 表象)中的基矢。利用附录Ⅲ中公式(Ⅲ-11)，(Ⅲ-13)及能量本征方程，立即得 x，p，$\hat{H}$ 的矩阵元为

$$x_{mn} = (\psi_m(x), x\psi_n(x)) = \frac{1}{\alpha}\left(\sqrt{\frac{n+1}{2}}\delta_{m,n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}}\delta_{m,n-1}\right)$$

$$p_{mn} = \left(\psi_m(x), -ih\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi_n(x)\right) = ih\alpha\left(\sqrt{\frac{n+1}{2}}\delta_{m,n+1} - \sqrt{\frac{n}{2}}\delta_{m,n-1}\right)$$

$$H_{mn} = (\psi_m(x), \hat{H}\psi_n(x)) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\delta_{mn}$$

用矩阵形式写出，即

$$\boldsymbol{X} = \frac{1}{\alpha}\begin{bmatrix} 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & \cdots \\ \cdots & & & & \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{P} = i\hbar\alpha\begin{bmatrix} 0 & -\sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & -\sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & -\sqrt{\frac{3}{2}} & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & \cdots \\ \cdots & & & & \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{H} = \hbar\omega\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \frac{3}{2} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \frac{5}{2} & \cdots \\ \cdots & & & \end{bmatrix}$$

思考题

本节讨论力学量 F 在 Q 表象中的矩阵表示时，已假设 Q 具有分立谱。若

具有连续谱，F 的矩阵表示式如何？写出 F 在坐标表象及动量表象中的矩阵元。

§4.3 量子力学的矩阵表示

前两章在坐标表象中表述量子学规律，现在我们进一步在一般表象，如 Q 表象中，表述量子力学规律。设 Q 为分立谱，量子力学规律表现为矩阵形式，即矩阵力学。当 Q 为连续谱，如坐标表象，矩阵力学的公式自然过渡到波动力学。

(1) 平均值　在 Q 表象中，力学量 F 在 $\psi(x,t)$ 态的平均值公式可表作矩阵形式

$$F=(\psi(x,t),\hat{F}\psi(x,t))=(\sum_m a_m(t)u_m(x),\hat{F}\sum_n a_n(t)u_n(x))$$

$$=\sum_{m,n}a_m^*(t)(u_m(x),\hat{F}u_n(x))a_n(t)=\sum_{m,n}a_m^*(t)F_{mn}a_n(t)$$

$$=(a_1^*(t),a_2^*(t),\cdots)\begin{bmatrix}F_{11}\ F_{12}\cdots\\F_{21}\ F_{22}\cdots\\\cdots\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a_1(t)\\a_2(t)\\\vdots\end{bmatrix}\qquad(4.3\text{-}1)$$

简记为

$$\bar{F}=\boldsymbol{\Psi}^+\boldsymbol{F}\boldsymbol{\Psi}$$

特别，对于力学量 Q，因为 $Q_{mn}=Q_m\delta_{mn}$，得

$$\bar{Q}=\sum_{m,n}a_m^*(t)Q_{mn}a_n(t)=\sum_n|a_n|^2Q_n$$

$|a_n(t)|^2$ 为 t 时刻在 $\psi(x,t)$ 态测量 Q 得本征值 Q_n 的几率（设 $\psi(x,t)$ 已归一化）。

(2) 本征值方程　坐标表象中力学量 F 的本征值方程

$$\hat{F}(x,-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\psi(x,t)=\lambda\psi(x,t)$$

是微分方程，在 Q 表象中成为

$$\hat{F}\sum_n a_n(t)u_n(x) = \lambda\sum_n a_n(t)u_n(x)$$

用 $u_m(x)$ 标积上式，得

$$\sum_n a_n(t)(u_m(x),\hat{F}u_n(x)) = \sum_n \lambda a_n(t)(u_m(x),u_n(x))$$

$$\sum_n F_{mn}a_n(t) = \sum_n \lambda\delta_{mn}a_n(t) \tag{4.3-2}$$

按矩阵乘法规则，上式可简记为矩阵形式

$$\boldsymbol{F\Psi} = \lambda\boldsymbol{\Psi}$$

方程(4.3-2)也可写作

$$\sum_n (F_{mn} - \lambda\delta_{mn})a_n(t) = 0 \tag{4.3-3}$$

这种形式的 F 本征方程是关于 $a_n(t)(n=1,2,\cdots)$ 的线性齐次方程组，它有非零解的充要条件是

$$det\mid F_{mn} - \lambda\delta_{mn}\mid = 0 \tag{4.3-4}$$

或

$$\begin{vmatrix} F_{11}-\lambda & F_{12} & F_{13} & \cdots \\ F_{21} & F_{22}-\lambda & F_{23} & \cdots \\ F_{31} & F_{32} & F_{33}-\lambda & \cdots \\ & & \cdots & \end{vmatrix} = 0 \tag{4.3-5}$$

(4.3-5)式称作 F 的久期方程，若力学量 F 的矩阵是 N 维的，久期方程为 λ 的 N 次代数方程，对厄米算符 $\hat{F}$ 原则上可求出 λ 的 N 个实根(包括重根)：$\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_N$。这些实根就是 $\hat{F}$ 的本征值。以本征值 λ_i 代回方程(4.3-3)，求非零解，即得 $\hat{F}$ 的相应于本征值 λ_i 的本征矢

$$\boldsymbol{\Psi}_i = \begin{bmatrix} a_{i1}(t) \\ a_{i2}(t) \\ \vdots \end{bmatrix}, i = 1,2,\cdots,N$$

这样,解微分方程求本征值问题在矩阵力学中化作解久期方程的代数问题。

(3) Schrödinger 方程　用 Q 表象基矢展开 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t)=\hat{H}\psi(x,t)$$

有

$$i\hbar\sum_n\frac{\mathrm{d}a_n(t)}{\mathrm{d}t}u_n(x)=\sum_n a_n(t)\hat{H}u_n(x)$$

用 $u_m(x)$标积上式,得:

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}a_m(t)}{\mathrm{d}t}=\sum_n H_{mn}a_n(t),m=1,2,\cdots \tag{4.3-6}$$

或

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{bmatrix}a_1(t)\\a_2(t)\\\vdots\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}H_{11}&H_{12}\cdots\\H_{21}&H_{22}\cdots\\\cdots\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a_1(t)\\a_2(t)\\\cdots\end{bmatrix}$$

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{\Psi}=\boldsymbol{H}\boldsymbol{\Psi}$$

这就是矩阵形式的 Schrödinger 方程。

例　$l=1$ 时,l_x 在$(\boldsymbol{l}^2,l_z)$表象中的矩阵形式为

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

求它的本征值及归一化本征矢。

解　L_x 的本征方程为

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}=\lambda\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}$$

L_x 的久期方程为

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

$$\lambda(\lambda^2 - \hbar^2) = 0$$

得本征值 $\lambda = \hbar, 0, -\hbar$。

当 $\lambda = \hbar$ 时，由本征方程得 $b = \sqrt{2}a$，$c = a$，本征矢归一化条件为

$$|a|^2[1, \sqrt{2}, 1]\begin{bmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{bmatrix} = 4|a|^2 = 1$$

取 $a = \frac{1}{2}$，与 $\lambda = \hbar$ 相应的归一化本征矢为

$$\boldsymbol{\Phi}_1 = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{bmatrix}$$

同法可求出与 $\lambda = 0, -\hbar$ 相应的归一化本征矢分别为

$$\boldsymbol{\Phi}_0 = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} \sqrt{2} \\ 0 \\ -\sqrt{2} \end{bmatrix} \qquad \boldsymbol{\Phi}_{-1} = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \end{bmatrix}$$

§4.4 表象变换

1 变换矩阵 幺正变换

前已提出，量子力学确定表象就是确定用什么力学量的本征函数系作态空间基矢，其作用犹如选取坐标系。我们知道，经典物理中选取适当的坐标系可使问题简化。量子力学中也一样，采用恰当的表象可使问题简化，因此，象研究坐标变换一样，量子力学要研究表

象间的变换。

考虑两个不同的表象：A 表象和 B 表象。A 表象以力学量 A 的完全本征函数系 $\{\psi_n(x)\}$ 作态空间基矢；B 表象以力学量 B 的完全本征函数系 $\{\varphi_\alpha(x)\}$ 作态空间基矢。从 A 表象到 B 表象的变换，就是把态空间基矢由 $\{\psi_n(x)\}$ 换为 $\{\varphi_\alpha(x)\}$。为此，首先用 A 表象基矢系 $\{\psi_n(x)\}$ 展开 B 表象的每个基矢 $\varphi_1(x),\varphi_2(x),\cdots$（注意下式中下标的写法）：

$$\varphi_\alpha(x)=\sum_k S_{k\alpha}\psi_k(x),\alpha=1,2,\cdots \tag{4.4-1}$$

以 $\psi_n(x)$ 标积上式，得展开系数

$$S_{n\alpha}=(\psi_n(x),\varphi_\alpha(x)) \tag{4.4-2}$$

这些系数就是 B 的本征态 $\varphi_\alpha(x)$ 在 A 表象中的表示

$$\varphi_\alpha(x)=\begin{bmatrix}S_{1\alpha}\\S_{2\alpha}\\\vdots\end{bmatrix}\quad \alpha=1,2,\cdots \tag{4.4-3}$$

按 $\alpha=1,2,\cdots$ 依次把 A 表象中 B 的本征态按列排成矩阵

$$\boldsymbol{S}=\begin{bmatrix}S_{11}&S_{12}&\cdots\\S_{21}&S_{22}&\cdots\\\cdots&&\end{bmatrix} \tag{4.4-4}$$

则(4.4-1)式表明

$$\begin{aligned}&[\varphi_1(x),\varphi_2(x),\cdots]\\&=[\psi_1(x),\psi_2(x),\cdots]\begin{bmatrix}S_{11}&S_{12}&\cdots\\S_{21}&S_{22}&\cdots\\\cdots&&\end{bmatrix}\end{aligned} \tag{4.4-5}$$

$\boldsymbol{S}$ 矩阵称为 A 表象到 B 表象的变换矩阵。

可以证明，变换矩阵是幺正矩阵：$S^+=S^{-1}$

证　　$\because (S^+S)_{\alpha\beta}=\sum_n S^+_{\alpha n}S_{n\beta}=\sum_n S^*_{n\alpha}S_{n\beta}$

$$=\iint \mathrm{d}x\mathrm{d}x'\Big(\sum_n \psi_n^*(x')\psi_n(x)\Big)\varphi_\alpha^*(x)\varphi_\beta(x')$$

$$= \iint \mathrm{d}x\,\mathrm{d}x'\delta(x - x')\varphi_\alpha^*(x)\varphi_\beta(x') = (I)_{\alpha\beta}$$

$\therefore \boldsymbol{S}^+\boldsymbol{S} = \boldsymbol{I}$，同法可证 $\boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^+ = \boldsymbol{I}$，即得证 $\boldsymbol{S}^+ = \boldsymbol{S}^{-1}$。

由幺正矩阵表示的变换称作幺正变换。因此，我们证明了一个表象到另一个表象的变换为幺正变换。

2. 态和力学量的变换

先看态矢的变换，设态矢 $\psi(x,t)$ 在 A 表象和 B 表象中分别为列矩阵

$$\boldsymbol{a} = \begin{bmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \end{bmatrix} \qquad \boldsymbol{a}' = \begin{bmatrix} a'_1(t) \\ a'_2(t) \\ \vdots \end{bmatrix}$$

即有

$$\psi(x,t) = \sum_n a_n(t)\psi_n(x) = \sum_\beta a'_\beta(t)\varphi_\beta(x)$$

以 $\varphi_\alpha(x)$ 标积上式，得：

$$a'_\alpha(t) = \sum_n a_n(t)(\varphi_\alpha(x), \psi_n(x))$$

$$= \sum_n S^+_{\alpha n} a_n(t)$$

写成矩阵形式即

$$\begin{bmatrix} a'_1(t) \\ a'_2(t) \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots \\ S_{21} & S_{22} & \cdots \\ \cdots & & \end{bmatrix}^+ \begin{bmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \end{bmatrix}$$

或

$$\boldsymbol{a}' = \boldsymbol{S}^+\boldsymbol{a} = \boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{a} \tag{4.4-6}$$

再看力学量的变换，设力学量 F 在 A 表象和 B 表象分别为矩阵 $\boldsymbol{F}$ 和 $\boldsymbol{F}'$，用矩阵元写出即

$$F_{mn} = (\psi_m(x), \hat{F}\psi_n(x))$$

$$F'_{\alpha\beta} = (\varphi_\alpha(x), \hat{F}\varphi_\beta(x))$$

按(4.4-1)式,有

$$F'_{\alpha\beta} = \left(\sum_m S_{m\alpha}\psi_m(x), \hat{F}\sum_n S_{n\beta}\psi_n(x)\right)$$

$$= \sum_{m,n} S^{+}_{\alpha m} F_{mn} S_{n\beta}$$

或

$$\boldsymbol{F}' = \boldsymbol{S}^{+}\boldsymbol{F}\boldsymbol{S} = \boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{F}\boldsymbol{S} \qquad (4.4\text{-}7)$$

综合以上各节所述,可把表象理论总结为下表:

	A 表象(基矢 $\psi_n(x)$)	B 表象(基矢 $\varphi_\alpha(x)$)
态的表象	$\psi(x,t)=\sum_n a_n(t)\psi_n(x)$	$\psi(x,t)=\sum_\alpha a'_\alpha(t)\varphi_\alpha(x)$
	$a_n(t)=(\psi_n(x),\psi(x,t))$	$a'_\alpha(t)=(\varphi_\alpha(x),\psi(x,t))$
力学量的表示	$F=[F_{mn}]$	$F'=[F'_{\alpha\beta}]$
	$F_{mn}=(\psi_m(x),\hat{F}\psi_n(x))$	$F'_{\alpha\beta}=(\varphi_\alpha(x),\hat{F}\varphi_\beta(x))$
幺正变换	$\varphi_\alpha(x)=\sum_n S_{n\alpha}\psi_n(x)$	
态的变换	$S_{n\alpha}=(\psi_n(x),\varphi_\alpha(x))$ $\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{a}$(或 $\boldsymbol{a}=\boldsymbol{S}\boldsymbol{a}'$)	
力学量的变换	$\boldsymbol{F}'=\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{F}\boldsymbol{S}$(或 $\boldsymbol{F}=\boldsymbol{S}\boldsymbol{F}'\boldsymbol{S}^{-1}$)	

3. 幺正变换的性质

引起表象变换的幺正变换有两个重要性质:

(1) 幺正变换不改变力学量算符的本征值;

设在 A 表象中,力学量 F 的本征矢 $\boldsymbol{a}$ 的本征值为 λ

$$\boldsymbol{F}\boldsymbol{a} = \lambda\boldsymbol{a}$$

变换到 B 表象有

$$\boldsymbol{F}'\boldsymbol{a}' = (\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{F}\boldsymbol{S})(\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{a}) = \lambda\boldsymbol{a}'$$

即在 B 表象中力学量 F 在对应本征态 $\boldsymbol{a}'$（态空间中 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{a}'$ 为同一态矢量）的本征值仍为 λ，幺正变换不改变力学量算符的本征值。

如果 B 表象是力学量 F 的自身表象，则 $\boldsymbol{F}'$ 为对角矩阵，对角元为 $\hat{F}$ 的本征值。因此，从表象变换的观点看，求算符的本征值问题归结为寻找一个幺正表象，把 $\hat{F}$ 从原来的表象变换到 $\hat{F}$ 的自身表象，使 $\hat{F}$ 的表示矩阵对角化。例如，波动力学中解定态 Schrödinger 方程求定态能级问题，在矩阵力学中就是由坐标表象变换到能量表象，把 Hamilton 算符对角化。由(4.4-7)式知，要使 F 的矩阵对角化，必须知道变换矩阵 $\boldsymbol{S}$。按(4.4-1)和(4.4-4)式，$\boldsymbol{S}$ 矩阵就是把 B 表象基矢在 A 表象中的表示按列排列而成的矩阵。后面我们将以具体例子说明此点。

(2) 幺正变换不改变矩阵的迹。

矩阵的迹定义为其对角元的代数和，记作

$$Tr\boldsymbol{F} \equiv \sum_n F_{nn} \tag{4.4-8}$$

可以证明，在 Tr 符号下的几个矩阵的乘积可以轮换，即

$$\begin{aligned} Tr(\boldsymbol{FG}\cdots\boldsymbol{JK}) &= Tr(\boldsymbol{KFG}\cdots\boldsymbol{J}) \\ &= Tr(\boldsymbol{JKFG}\cdots) \end{aligned} \tag{4.4-9}$$

例如，

$$\begin{aligned} Tr(\boldsymbol{FG}) &= \sum_n (\boldsymbol{FG})_{nn} = \sum_{n,m} F_{nm}G_{mn} \\ &= \sum_{m,n} G_{mn}F_{nm} = Tr(\boldsymbol{GF}) \end{aligned}$$

不难把以上作法推广到多个矩阵的乘积而得证(4.4-9)式。利用这一性质到(4.4-7)式，得：

$$Tr\boldsymbol{F}' = Tr(\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{FS}) = Tr\boldsymbol{F}$$

可见，矩阵的迹不因幺正变换而改变。

例　利用表象变换方法，把§ 4.3 中例题的 $\boldsymbol{L}_x$ 矩阵对角化。

解：§ 4.3 中例题的 $\boldsymbol{L}_x$ 在($\boldsymbol{l}^2$, l_z)表象中是非对角矩阵，当变换

到$(\hat{l}^2,\hat{l}_z)$表象时，$\boldsymbol{L}_x$ 必为对角矩阵，§ 4.3 例题已求出$(\hat{l}^2,\hat{l}_z)$表象中 $\boldsymbol{L}_x$ 的本征态列矢量为 $\boldsymbol{\Phi}_1,\boldsymbol{\Phi}_0,\boldsymbol{\Phi}_{-1}$。因此，从$(\hat{l}^2,\hat{l}_z)$表象到$(\hat{l}^2,\hat{l}_x)$表象的变换矩阵为

$$\boldsymbol{S}=\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{1}{2}\\ \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 & -\frac{\sqrt{2}}{2}\\ \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{1}{2}\end{bmatrix}=\boldsymbol{S}^{+}$$

所以

$$\boldsymbol{L}'_x=\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{1}{2}\\ \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 & -\frac{\sqrt{2}}{2}\\ \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0 & \frac{\hbar}{\sqrt{2}} & 0\\ \frac{\hbar}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\\ 0 & \frac{\hbar}{\sqrt{2}} & 0\end{bmatrix}\cdot$$

$$\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{1}{2}\\ \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 & -\frac{\sqrt{2}}{2}\\ \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{1}{2}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\hbar & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -\hbar\end{bmatrix}$$

这个结果与一般理论的预期一致。

§ 4.5 Dirac 符号

从前面几节我们看到，量子体系的状态(态矢)支撑起一个矢量空间——Hilbert 空间(态空间)。所谓表象，就是选取一力学量完全集的本征函数系作态空间基矢，把态矢向基矢作投影，用分量形式把态矢表示出来。这种处理完全可以与矢量分析和经典物理中选取坐

标系具体表示矢量相类比。然而，矢量分析的形式和经典物理规律与坐标系的选取无关，不选取具体坐标系也可以进行矢量运算，如 $\vec{A}\cdot\vec{B}$，$\vec{A}\times\vec{B}$，$\nabla\psi$，$\nabla\cdot\vec{A}$，$\nabla\times\vec{A}$ 等符号的使用。同样，在量子力学中也可采用一种符号体系，不管具体的表象，直接在 Hilbert 空间分析量子力学问题，运算十分简捷方便。这种符号体系首先为 Dirac 采用，故称作 Dirac 符号。前几节论述表象概念时，基矢总是在坐标表象中写出的，采用 Dirac 符号，就可以不依赖任何具体表象阐述量子力学问题。

1．态矢的 Dirac 符号表示

波函数一般是复量，同一个量子态可用 $\psi(x)$ 和 $\psi^*(x)$ 来标记。但 $\psi(x)$ 所在的函数空间与 $\psi^*(x)$ 所在的函数空间不是同一空间，二者互为对偶。在 Dirac 符号体系里，明确地引入一对对偶空间：右矢空间和左矢空间。右矢空间中用右矢（又称刃矢，或 *ket*）$|>$ 表示量子态；左矢空间中用左矢（又称刁矢，或 *bra*）$<|$ 表示量子态。同一量子态 ψ 可用右矢 $|\psi>$ 表示，也可用左矢 $<\psi|$ 表示，二者一一对应，互为对偶。只是因二者不在同一空间，它们不能相加。$|\psi>$ 和 $<\psi|$ 在同一表象中的对应分量互为复共轭，矩阵表示互为厄米共轭，记作

$$|\psi>=(<\psi|)^{+}\qquad <\psi|=(|\psi>)^{+} \tag{4.5-1}$$

常用本征值、量子数等来标记指定的量子态，例如

$|x'>$ 或 $<x'|$ 表示 $\hat{x}$ 的本征值为 x' 的本征态；

$|p'>$ 或 $<p'|$ 表示 $\hat{p}$ 的本征值为 p' 的本征态；

$|E_n>$ 或 $<E_n|$ 表示能量为 E_n 的定态；

$|l,m>$ 或 $<l,m|$ 表示 $(\hat{l}^2,\hat{l}_z)$ 的量子数为 l,m 的共同本征态

$|\psi>$ 态与 $|\varphi>$ 态的标积记作 $<\psi|\varphi>$ 或 $<\varphi|\psi>$，且

$$<\psi|\varphi>=<\varphi|\psi>^{*} \tag{4.5-2}$$

是一复量。设力学量 Q 的本征值 Q_n 是分立谱，对应本征函数系的

正交归一性表作($|n\rangle = |Q_n\rangle$)

$$\langle m \mid n \rangle = \delta_{mn} \tag{4.5-3}$$

而坐标 x,动量 p 有连续谱,本征函数系的正交归一性则表作

$$\langle x \mid x' \rangle = \delta(x - x')$$

$$\langle p \mid p' \rangle = \delta(p - p') \tag{4.5-4}$$

在 Q 表象中,以完全系$\{|n\rangle\}$作态空间基矢,用以展开任意态矢$|\psi\rangle$,有

$$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\psi\rangle$$

$$(\text{或} \langle\psi| = \sum_n \langle\psi|n\rangle\langle n|) \tag{4.5-5}$$

投影分量$\langle n|\psi\rangle$(或$\langle\psi|n\rangle$)即态矢$|\psi\rangle$(或$\langle\psi|$)在 Q 表象中的表示。由(4.5-5)式可见

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = I \tag{4.5-6}$$

这是分立谱本征态的封闭性公式。对于连续谱,上式的求和变为积分

$$\int d\lambda\, |\lambda\rangle\langle\lambda| = I \tag{4.5-7}$$

特别,对于 x 表象有

$$|\psi\rangle = \int dx\, |x\rangle\langle x|\psi\rangle \tag{4.5-8}$$

$$\int dx\, |x\rangle\langle x| = I \tag{4.5-9}$$

我们知道,量子态 ψ 在 x 表象中以波函数 $\psi(x,t)$ 表示。按表象理论,$\psi(x,t)$是$|\psi\rangle$态按完全系$\{|x\rangle\}$展开的系数,即有

$$\psi(x,t) = \langle x|\psi\rangle \tag{4.5-10}$$

或

$$\psi^*(x,t) = \langle\psi|x\rangle$$

特别,x 表象中的动量本征函数可写作

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{ipx/\hbar}$$

$$< p \mid x >= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{-ipx/\hbar} \qquad (4.5\text{-}11)$$

x 表象中 $\hat{Q}$ 的本征函数可写作

$$< x \mid n >= u_n(x), < n \mid x >= u_n^*(x) \qquad (4.5\text{-}12)$$

用$< x \mid$左乘，$\mid x' >$右乘(4.5-6)，得：

$$\sum_n < x \mid n >< n \mid x' >=< x \mid x' >= \delta(x - x')$$

即

$$\sum_n u_n^*(x')u_n(x) = \delta(x - x')$$

同理，对于连续谱情形，由(4.5-7)式可得

$$\int \psi_\lambda^*(x')\psi_\lambda(x)d\lambda = \delta(x - x')$$

上二式即 x 表象中的封闭性公式(3.4-9)，(3.4-10)。因此，(4.5-6)和(4.5-7)式是按 Dirac 符号写出的封闭性公式。

从(4.5-5)和(4.5-8)式，我们可以由力学量算符的归一化本征矢定义投影算符：

$$\hat{P}_n \equiv \mid n >< n \mid, \hat{P}_x \equiv \mid x >< x \mid \qquad (4.5\text{-}13)$$

例如，$\hat{Q}$ 的第 n 个投影算符 $\hat{P}_n$ 作用于任一态矢 $\mid \psi >$ 上，可从 ψ 态投影出第 n 个本征态部分：

$$\hat{P}_n \mid \psi >= \mid n >< n \mid \psi >= a_n(t) \mid n >$$

$< n \mid \psi >= a_n(t)$ 为复量，$\hat{P}_n \mid \psi >$ 仍是 $\hat{Q}$ 的本征态 $\mid n >$。对于

$$\hat{P}_x \mid \psi >= \mid x >< x \mid \psi >= \psi(x,t) \mid x >$$

可作完全类似的理解。灵活使用封闭性公式、投影算符及正交归一关系，是运用 Dirac 符号使计算简捷的关键。

2. 算符的 Dirac 符号表示

设算符 $\hat{F}$ 作用于 ψ 态得到 φ 态，用 Dirac 符号写出来，是

$$\hat{F} \mid \psi >= \mid \varphi > \qquad (4.5\text{-}14)$$

上式取厄米共轭，有

$$< \psi \mid \hat{F}^{+} = < \varphi \mid \tag{4.5-15}$$

当 $\hat{F}$ 为厄米算符时，上二式成为

$$\hat{F} \mid \psi > = \mid \varphi >, < \psi \mid \hat{F} = < \varphi \mid \tag{4.5-16}$$

从几何学观点看，算符对态矢的作用可看作使态矢在态空间作广义转动：纯转动，伸缩，或二者兼有。

$\hat{F}$ 的本征方程、平均值公式，以及 Schrödinger 方程分别写作

$$\hat{F} \mid \lambda > = \lambda \mid \lambda > (\lambda \text{ 为 } \hat{F} \text{ 的本征值}) \tag{4.5-17}$$

$$F = < \psi \mid \hat{F} \mid \psi > \tag{4.5-18}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mid \psi(t) > = \hat{H} \mid \psi(t) > \tag{4.5-19}$$

以上各式的矩阵形式也可用 Dirac 符号写出。此时，我们要采用具体的表象。以分立谱为例，设 Q 表象的基矢为 $\mid n >$。用 $< m \mid$ 左乘(4.5-14)式，插入封闭性公式，有

$$< m \mid \varphi > = < m \mid \hat{F} \mid \psi > = \sum_{n} < m \mid \hat{F} \mid n >< n \mid \psi > \tag{4.5-20}$$

式中，$< m \mid \varphi >$，$< n \mid \psi >$ 分别是 φ 态，ψ 态的 Q 表象，$< m \mid \hat{F} \mid n >$ 为 F 在 Q 表象中的矩阵元(理解为 F 自左作用到右矢 $\mid n >$ 或自右作用到左矢 $< m \mid$ 均可)。(4.5-20)即(4.2-2)式。同样，(4.5-17)～(4.5-19)式各式可改写作：

$$\sum_{n} < m \mid \hat{F} \mid n >< n \mid \lambda > = \lambda \sum_{n} < m \mid n >< n \mid \lambda >$$

或

$$\sum_{n} (< m \mid \hat{F} \mid n > - \lambda \delta_{mn}) < n \mid \lambda > = 0 \quad \text{(久期方程)} \tag{4.5-21}$$

$$\bar{F} = \sum_{m,n} < \psi \mid m >< m \mid \hat{F} \mid n >< n \mid \psi > \tag{4.5-22}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}<m\mid\psi(t)>=\sum_n<m\mid\hat{H}\mid n><n\mid\psi(t)>$$

(4.5-23)

熟悉以下结果,有助于掌握 Dirac 符号的使用:

$$(C\hat{F}\mid\psi>)^+=C^*<\psi\mid\hat{F}^+$$

$$<\psi\mid\hat{F}\mid\varphi>^*=<\varphi\mid\hat{F}^+\mid\psi>$$

$$(\mid\psi><\varphi\mid)^+=\mid\varphi><\psi\mid$$

$$f(\hat{F})\mid\lambda>=f(\lambda)\mid\lambda>$$

$$<\lambda\mid f(\hat{F}^+)=f^*(\lambda)<\lambda\mid$$

特别,在 Q 表象有(算符的 Dirac 符号表示)

$$\hat{Q}=\sum_n Q_n\mid n><n\mid\quad(\hat{Q}\mid n>=Q_n\mid n>)$$

$$f(\hat{Q})=\sum_n f(Q_n)\mid n><n\mid$$

$$\hat{F}=\sum_{m,n}F_{mn}\mid m><n\mid\quad(F_{mn}=<m\mid\hat{F}\mid n>)$$

例　对一维情形证明

$$<x\mid\hat{p}=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}<x\mid,\ <p\mid\hat{x}=i\hbar\frac{\partial}{\partial p}<p\mid$$

(4.5-24)

证　$<x'\mid\hat{p}\mid x''>=\int dp'<x'\mid p'><p'\mid\hat{p}\mid x''>$

$$=\frac{1}{2\pi\hbar}\int dp' e^{ip'(x'-x'')/\hbar}p'$$

$$=\frac{1}{2\pi\hbar}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x'}\int dp' e^{ip'(x'-x'')/\hbar}\right)$$

$$=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}<x'\mid x''>$$

$\therefore<x\mid\hat{p}=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}<x\mid$(例如,$<x\mid\hat{p}\mid\psi>=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}<x\mid\psi>$)一般地有

$$< x \mid f(\hat{p}) = f(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) < x \mid$$

$$< x \mid V(\hat{x}) = V(x) < x \mid$$

$$< p' \mid \hat{x} \mid p'' > = \int \mathrm{d}x' < p' \mid x' >< x' \mid \hat{x} \mid p'' >$$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar} \int \mathrm{d}x' \mathrm{e}^{i(p''-p')x'/\hbar} x'$$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar} (i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \int \mathrm{d}x' \mathrm{e}^{i(p''-p')x'/\hbar})$$

$$= i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} < p' \mid p'' >$$

$$\therefore < p \mid \hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} < p \mid \quad (\text{例如}, < p \mid \hat{x} \mid \varphi > = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} < p \mid \varphi >)$$

一般地有

$$< p \mid f(\hat{p}) = f(p) < p \mid$$

$$< p \mid V(\hat{x}) = V(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}) < p \mid$$

由这些关系,我们一般地有(参见习题 3.10):

$$[\hat{p}_k, f(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}})] = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k} f, \quad x_k = x, y, z$$

$$[\hat{\boldsymbol{x}}_k, f(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}})] = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_k} f, \quad p_k = p_x, p_y, p_z$$

思考题

1. 设 $\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + V(\hat{x})$,利用(4.5-24)和(4.5-19)式写出 x 表象及 p 表象中的 Schrödinger 方程。

2. 用 Dirac 符号表达量子力学基本原理Ⅰ~Ⅳ。

§4.6 粒子数表象

1. 粒子数算符 消灭算符和产生算符

波动力学中能量本征问题归结为在坐标表象中解微分方程。但

历史上,能量本征值问题首先是按矩阵力学用算符代数方程求解的。算符代数方法现在使用十分广泛,本节以一维谐振子为例对这一方法作初步介绍。

不采用具体表象,一维谐振子的 Hamiltom 算符为

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \tag{4.6-1}$$

$\hat{x}$, $\hat{p}$满足基本对易关系

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \tag{4.6-2}$$

引入算符

$$\hat{a} = \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{1/2}\left(\hat{x} + i\frac{\hat{p}}{m\omega}\right) \tag{4.6-3}$$

$$\hat{a}^+ = \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{1/2}\left(\hat{x} - i\frac{\hat{p}}{m\omega}\right) \tag{4.6-4}$$

反之,有

$$\hat{x} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}(\hat{a}^+ + \hat{a}) \tag{4.6-5}$$

$$\hat{p} = i\left(\frac{m\hbar\omega}{2}\right)^{1/2}(\hat{a}^+ - \hat{a}) \tag{4.6-6}$$

显然,$\hat{a} \neq \hat{a}^+$,它们是非厄米的。利用(4.6-2)式容易证明

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1 \tag{4.6-7}$$

$$\hat{a}^+\hat{a} = \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$$

从而

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(\hat{N} + \frac{1}{2}\right) \tag{4.6-8}$$

式中

$$\hat{N} \equiv \hat{a}^+\hat{a} \tag{4.6-9}$$

是厄米算符。对于任意量子态 ψ,均有

$$\overline{N} = (\psi, \hat{a}^+\hat{a}\psi) = (\hat{a}\psi, \hat{a}\psi) \geqslant 0$$

称 $\hat{N}$为正定厄米算符,可见 $\hat{N}$的本征值必为非负实数。设$|n>$为

$\hat{N}$对应于本征值$n(\geqslant 0)$的本征态

$$\hat{N}\mid n>=n\mid n> \tag{4.6-10}$$

由(4.6-7)和(4.6-9)式,可以证明

$$[\hat{N},\hat{a}]=-\hat{a},\quad [\hat{N},\hat{a}^{+}]=\hat{a}^{+} \tag{4.6-11}$$

因此

$$\hat{N}\hat{a}\mid n>=(\hat{a}\hat{N}-\hat{a})\mid n>=(n-1)\hat{a}\mid n> \tag{4.6-12}$$

可见$\hat{a}\mid n>$是$\hat{N}$的本征值为$(n-1)$的本征态,同理$\hat{a}^{2}\mid n>$是$\hat{N}$的本征值为$(n-2)$的本征态,…。因此,由$\hat{N}$的本征态$\mid n>$出发可得到$\hat{N}$的本征值逐次减1的序列:

本征态　　$\mid n>$,　　$a\mid n>$,　　$a^{2}\mid n>$,　　…

本征值　　n,　　$n-1$,　　$n-2$,　　…

由于$\hat{N}$是正定厄米算符,本征值n为非负实数,本征值递减序列必定到某一值中断。设$\hat{N}$的最小本征值为n_0,必有

$$\hat{a}\mid n_0>=0,\quad \hat{N}\mid n_0>=0$$

即$\mid n_0>$态的本征值$n_0=0$,记此态为$\mid 0>$,称作谐振子真空态。

另方面,利用(4.6-11)式中第二式得到

$$\hat{N}\hat{a}^{+}\mid n>=(\hat{a}^{+}\hat{N}+\hat{a}^{+})\mid n>=(n+1)\hat{a}^{+}\mid n> \tag{4.6-13}$$

可见$\hat{a}^{+}\mid n>$是$\hat{N}$的本征值为$(n+1)$的本征态,同理$\hat{a}^{+2}\mid n>$为$\hat{N}$的本征值为$(n+2)$的本征态,…。因此,由$\mid 0>$态出发,逐次用$\hat{a}^{+}$作用,能得到$\hat{N}$的全部本征态,本征值依次为$n=0,1,2,\cdots$而且,注意到(4.6-8)式,$\hat{N}$的本征态也是谐振子能量本征态,能量本征值为

$$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right),n=0,1,2,\cdots \tag{4.6-14}$$

综上所述，我们有下表：

本征态	$\|0>$，	$\hat{a}^+\|0>$，	$\hat{a}^{+2}\|0>$，	…
$\hat{N}$本征值	0，	1，	2，	…
能量本征值	$\frac{1}{2}\hbar\omega$，	$\frac{3}{2}\hbar\omega$，	$\frac{5}{2}\hbar\omega$，	…

从这个表可以看出，谐振子能量以 $\hbar\omega$ 为单位改变；真空态对应能量最低的基态，$\hat{N}$的本征值为 0，每当用 $\hat{a}^+$ 对$|0>$作用一次，$\hat{N}$的本征值增加 1，能量递增 $\hbar\omega$；结合(4.6-12)式，每当用 $\hat{a}$ 对$|n>(n>0)$作用一次，$\hat{N}$的本征值减少 1，能量递减 $\hbar\omega$。这使得我们可把谐振子看作能量为 $\hbar\omega$ 的粒子，$|n>$表示有 n 个粒子的状态，$\hat{a}^+|n>$表示有$(n+1)$个粒子的状态，$\hat{a}|n>$表示有$(n-1)$个粒子的状态。因此，我们把 $\hat{N}$，$\hat{a}^+$，$\hat{a}$ 分别解释作粒子数算符，粒子的产生算符，粒子的湮灭算符。

由于$|n-1>$和 $\hat{a}|n>$都是 $\hat{N}$的本征值为$(n-1)$的本征态，我们有

$$\hat{a}|n>=C_n|n-1>$$

上式与它的厄米共轭作标积，得(设所有$|n>$态均已归一化)

$$<n|\hat{a}^+\hat{a}|n>=<n-1|n-1>C_n^*C_n=|C_n|^2$$

另一方面，由(4.6-10)式有

$$<n|\hat{a}^+\hat{a}|n>=<n|\hat{N}|n>=n$$

因此，$|C_n|^2=n$，取 $C_n=\sqrt{n}$，得：

$$\hat{a}|n>=\sqrt{n}|n-1> \qquad (4.6\text{-}15)$$

同理可得

$$\hat{a}^+|n>=\sqrt{n+1}|n+1> \qquad (4.6\text{-}16)$$

用 $\hat{a}^+$ 作用到(4.6-15)式，整理后可得 $\hat{N}$(及 $\hat{H}$)的归一化本征态为

$$| n > = \frac{1}{\sqrt{n}}\hat{a}^{+} | n-1 > = \cdots = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^{+})^{n} | 0 > \tag{4.6-17}$$

2. 粒子数表象

以$|n>$为基矢的表象，称作粒子(占有)数表象(N表象)。在粒子数表象中，由大量谐振子组成的量子系统(如光子系统)的状态，用该态所含谐振子的数目(如光子数)表示，系统的力学量用产生算符和湮灭算符表示。量子场论中普遍使用粒子数表象。

不难求出$\hat{a}$，$\hat{a}^{+}$和$\hat{N}$在粒子数表象中的矩阵元

$$< m | \hat{a} | n > = \sqrt{n}\delta_{m,n-1}$$

$$< m | \hat{a}^{+} | n > = \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}$$

$$< m | \hat{N} | n > = n\delta_{mn}$$

$m, n = 0, 1, 2, \cdots$。用矩阵写出来，为

$$\boldsymbol{a} = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \cdots \\ \cdots & & & & \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{a}^{+} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ \cdots & & & & \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{N} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 2 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 3 & \cdots \\ \cdots & & & & \end{bmatrix}$$

3. 相干态和压缩态

60 年代以来，在激光、超流、超导的研究中，广泛地使用到相干态的概念。相干态$|\alpha>$定义为湮灭算符 $\hat{a}$ 的本征态

$$\hat{a}\,|\,\alpha>=\alpha\,|\,\alpha> \tag{4.6-18}$$

由于 $\hat{a}$ 不是厄米算符，本征值 α 为复数。相干态可在 N 表象中表出。为此，用完全系$\{|n>\}$展开$|\alpha>$

$$|\,\alpha>=\sum_{n=0}^{\infty}|\,n><n\,|\,\alpha>=\sum_{n=0}^{\infty}C_n\,|\,n> \tag{4.6-19}$$

用 $\hat{a}$ 作用上式，按(4.6-15)及(4.6-18)式，得系数关系

$$\sqrt{n+1}\,C_{n+1}=\alpha C_n,\quad C_n=\frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}C_0$$

归一化$|\alpha>$，取 $C_0=\exp\left(-\frac{1}{2}|\alpha|^2\right)$，得：

$$|\,\alpha>=\mathrm{e}^{\frac{1}{2}|\alpha|^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}\,|\,n> \tag{4.6-20}$$

利用(4.6-17)式，上式还可以进一步写作

$$|\,\alpha>=\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(\alpha\hat{a}^{+})^n}{n!}\,|\,0>$$

$$=\mathrm{e}^{\frac{1}{2}|\alpha|^2}\mathrm{e}^{\alpha\hat{a}^{+}}\,|\,0> \tag{4.6-21}$$

应用(4.6-5)和(4.6-6)式可以证明(习题 4.17)，在相干态有

$$\overline{(\Delta x)^2}=\frac{\hbar}{2m\omega},\quad \overline{(\Delta p)^2}=\frac{m\hbar\omega}{2} \tag{4.6-22}$$

$$\overline{(\Delta x)^2}\cdot\overline{(\Delta p)^2}=\frac{\hbar^2}{4}$$

这表明相干态是最小测不准态。

由(4.6-21)式可以看出，$\alpha=0$ 的相干态就是谐振子真空态$|0>$，或谐振子基态。§ 2.7 已指出，谐振子基态能$\frac{1}{2}\hbar\omega$ 是纯量子效应，量子电子学中常称之为量子真空噪声。在§ 3.6 例 1 中我们得到，在谐振子基态$|0>$有

$$\bar{E} = <0 \mid \hat{H} \mid 0> = \frac{1}{2m}\overline{(\Delta p)^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\,\overline{(\Delta x)^2}$$

若代入(4.6-22)式中的$\overline{(\Delta x)^2}$、$\overline{(\Delta p)^2}$，则上式右端的两项均为$\frac{1}{4}\hbar\omega$，可看作是每一项所能达到的最小量子噪声。在光通讯中，光辐射模的频率$\nu \approx 10^{14}$Hz，$\frac{1}{4}\hbar\omega$的量子噪声与温度$T \approx 10^3$K的热噪声相当，明显地大于其它噪声源。因此，人们正在探寻这样一种量子态，使得满足测不准关系的一对共轭力学量之一的测不准度小于最小测不准量，例如使$\overline{(\Delta x)^2} < \frac{\hbar}{2m\omega}$。在这样的态，就能以让一个共轭量高于(甚至大大高于)最小量子噪声$\frac{1}{4}\hbar\omega$作代价，来换取压缩另一个共轭量的量子噪声。这样的态称作压缩态。实现产生压缩态的技术，对于光通讯、引力波探测有重大意义。

思考题

1. 完成(4.6-19)—(4.6-21)式的推导。
2. 证明产生算符$\hat{a}^+$的本征态恒为零，即$\hat{a}^+$无本征态。

* §4.7 Schrödinger 图象和 Heisenberg 图象

迄今，我们在描述量子力学规律时采用了这样一种方式，即认为量子体系的状态$\psi_S(t)$随时间变化，遵循 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_S(t) = \hat{H}_S\psi_S(t) \qquad (4.7\text{-}1)$$

除非显含时间，力学量算符$\hat{F}_S(\hat{x}_S, \hat{p}_S, t)$不随时间变化，这可表示为

$$\frac{\mathrm{d}\hat{F}_S}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial\hat{F}_S}{\partial t} \qquad (4.7\text{-}2)$$

$\hat{F}_S$不显含时间时，上式写作

$$\frac{d\hat{F}_S}{dt} = 0 \tag{4.7-3}$$

这种描述方式称作 Schrödinger 图象(或 Schrödinger 绘景，S 图象)，以上用下标 S 表示这一图象。在 S 图象中，量子体系随时间演化的动力学规律完全用态随时间的变化承担((4.7-1)式)，力学量算符随时间的变化只具有运动学意义((4.7-2)式)。

然而，态函数和力学量算符都不是观测对象。实际观测的是力学量平均值或测量值的几率分布。因此，在保持力学量平均值或测量值的几率分布符合客观实际的前提下，理论上还可采用别的方式。本节将介绍另一种常用的描述方式，称作 Heisenberg 图象(或 Heisenberg 绘景，H 图象)。下面用下标 H 表示这一图象。

若 $\hat{H}_S = \hat{H}$不显含 t，(4.7-1)式的形式解可表作

$$\psi_S(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}\psi_S(0) = \hat{U}(t)\psi_S(0) \tag{4.7-4}$$

式中

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \tag{4.7-5}$$

把 t 时刻的状态 $\psi(t)$ 与初态 $\psi(0)$ 联系起来，称作时间演化算符。由于 $\hat{H} = \hat{H}^+$，可以直接证明 $\hat{U}(t)$ 为幺正算符：

$$\hat{U}^+(t)\hat{U}(t) = \hat{U}(t)\hat{U}^+(t) = I$$

利用(4.7-4)式，对力学量的平均值有

$$\begin{aligned}\overline{F}(t) &= (\psi_S(t), \hat{F}_S\psi_S(t)) \\ &= (\psi_S(0), \hat{U}^+(t)\hat{F}_S\hat{U}(t)\psi_S(0))\end{aligned} \tag{4.7-6}$$

若定义

$$\psi_H = \hat{U}^+(t)\psi_S(t) = \psi_S(0) \tag{4.7-7}$$

$$\hat{F}_H(t) = \hat{U}^+(t)\hat{F}_S\hat{U}(t) \tag{4.7-8}$$

则

$$F(t) = (\psi_H, \hat{F}_H(t)\psi_H) \tag{4.7-9}$$

这就是说，我们达到了一种新的表述方式。在这种表述方式中，态 ψ_H 不随时间变化(为 $\psi_S(0)$)，力学量符 $\hat{F}_H$ 即令 $\hat{F}_S$ 不显含 t 也与时间有关，但直接与测量有关的力学量平均值 $\bar{F}(t)$ 与 S 图象一样符合实际。这种表述方式就是 H 图像。

把(4.7-8)式对时间求导可得到 H 图象中力学量算符 $\hat{F}_H(t)$ 随时间的变化规律：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{F}_H(t) = \hat{U}^+(t)\frac{\partial \hat{F}_S}{\partial t}\hat{U}(t) +$$

$$\hat{U}^+(t)\hat{F}_S\frac{\mathrm{d}\hat{U}(t)}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}\hat{U}^+(t)}{\mathrm{d}t}\hat{F}_S\hat{U}(t)$$

$$= \frac{\partial \hat{F}_H}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[\hat{F}_H(t), \hat{H}] \tag{4.7-10}$$

式中关于 $\frac{\mathrm{d}\hat{U}(t)}{\mathrm{d}t}$，$\frac{\mathrm{d}\hat{U}^+(t)}{\mathrm{d}t}$ 的计算用到了(4.7-5)式，且定义

$$\frac{\partial \hat{F}_H}{\partial t} \equiv \hat{U}^+(t)\frac{\partial \hat{F}_S}{\partial t}\hat{U}(t) \tag{4.7-11}$$

当 $\hat{F}_S$ 不显含 t 时，有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{F}_H(t) = \frac{1}{i\hbar}[\hat{F}_H(t), \hat{H}] \tag{4.7-12}$$

(4.7-10)和(4.7-12)式称作 Heisenberg 运动方程。

把 H 图象与 S 图象相比较，可见：(1)与 S 图象不同，在 H 图象中态不随时间变化((4.7-7)式)，量子体系随时间演化的动力学规律完全用力学量算符随时间的变化承担((4.7-10)或(4.7-12)式)；(2)在 S 图象中，由于力学量算符(不显含 t)不随时间变化，一个表象中的态空间基矢作为力学量完全集的共同本征矢不随时间变化，但态矢在这些基矢方向的投影随时间变化。这可比拟为坐标系不变，而态在变。在 H 图象中，由于力学量算符随时间变化，一个表象中的

态空间基矢随时间变化，但态矢在这些基矢方向的投影不随时间变化。这可比拟为态与坐标系的相对关系不变，而坐标系在变。

不难看出，$\hat{H}_H = \hat{H}_S = \hat{H}$，因此我们不区分两个图象中的Hamilton算符。而且，由于 S 图象与 H 图象互为幺正变换，容易证明：(1) 在两个图象中基本对易关系不变，

$$[\hat{x}_H(t), \hat{p}_H(t)] = [\hat{x}_S, \hat{p}_S] = i\hbar \tag{4.7-13}$$

(2) 在两个图象中力学量算符的本征值不变；(3) 在两个图象中力学量测量值的几率分布不变。

H 图象的一个优点是，力学量之间的关系和经典力学中相应关系在形式上类似。例如，利用 Heisenberg 运动方程及习题 3.10 可以得

$$\frac{\mathrm{d}\hat{x}_H}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{x}_H, \hat{H}] = \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}_H} \tag{4.7-14}$$

$$\frac{\mathrm{d}\hat{p}_H}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{p}_H, \hat{H}] = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{x}_H} \tag{4.7-15}$$

这两个方程与经典力学的 Hamilton 正则方程形式完全一致。

例　求 Heisenberg 图象中自由粒子的坐标算符。

解　Heisenberg 图象中力学量算符与时间有关，我们可以去掉下标 H，而以时间函数标识之。对自由粒子，$\hat{H} = \dfrac{\hat{p}^2}{2m}$，因此

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{p}(t) = \frac{1}{i\hbar}[\hat{p}(t), \hat{H}] = 0, \quad \hat{p}(t) = p(0) = \hat{p}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{x}(t) = \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}} = \frac{\hat{p}}{m}, \quad \hat{x}(t) = \hat{x}(0) + \frac{\hat{p}}{m}t$$

上式与经典力学中自由粒子的运动方程相同。

到本节为止，我们认识了从经典力学到量子力学的两种理论形式。一是 Schrödinger 形式(波动力学形式)。它假定体系的状态用波函数描述，满足 Schrödinger 方程，力学量用厄米算符表示。另一是 Heisenberg 形式(矩阵力学形式)，它不关心体系的状态而直接考

察力学量，假定力学量的变化形式上满足与经典力学一样的 Hamilton 正则方程，只是广义坐标和广义动量不是普通的数，而是满足基本对易关系的厄米矩阵，这种形式便于作正则量子化处理。除这两种形式外，还有 50 年代发展起来的量子力学的 Schwinger 形式（Lagrange 形式）和 Feynman 形式（路径积分形式）。由于相对性理论可方便地表示成 Lagrange 形式，Schwinger 形式的量子论主要用于量子场论。量子力学的 Feynman 形式只涉及经典数量而不用算符，需要作无穷维泛函积分，目前已有相当多的应用。我们不准备对 Schwinger 形式和 Feynman 形式作具体介绍，以后各章基本在 Schrödinger 形式下进行讨论。

思考题

1. 证明 H 图象中力学量测量值的几率分布与 S 图象一样。

2. 力学量平均值随时间变化公式为 $\frac{\mathrm{d}\overline{F}}{\mathrm{d}t}=\overline{\frac{\partial F}{\partial t}}+\frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat{F},\hat{H}]}$。问：$\frac{\mathrm{d}\overline{F}}{\mathrm{d}t}=\overline{\frac{\mathrm{d}\hat{F}_S}{\mathrm{d}t}}$？$\frac{\mathrm{d}\overline{F}}{\mathrm{d}t}=\overline{\frac{\mathrm{d}\hat{F}_H}{\mathrm{d}t}}$？

习　题

4.1　一维无限深势阱（宽度为 a）中的粒子处在态 $\psi(x,t)=\frac{1}{\sqrt{a}}\sin\frac{\pi x}{a}\mathrm{e}^{-iE_1t/\hbar}+\frac{1}{\sqrt{a}}\sin\frac{2\pi}{a}x\mathrm{e}^{-iE_2t/\hbar}$，$E_1=\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$，$E_2=\frac{2\hbar^2\pi^2}{ma^2}$，求粒子在该态时能量表象中的波函数。

4.2　求在动量表象中线性谐振子的能量本征函数。

4.3　设粒子处于宽度为 a 的一维无限深势阱中，求能量表象中粒子的坐标及动量的矩阵元。

4.4　试用矩阵乘法，根据谐振子能量表象中 x 的矩阵，求出 x^2 的矩阵。

4.5　求线性谐振子 Hamilton 量在动量表象中的矩阵元。

4.6　求在动量表象中角动量 l_z 的矩阵元和 l_x^2 的矩阵元。

4.7 $l=1$ 时，$\hat{l}_y$ 在 (l^2, l_z) 表象中的矩阵形式为

$$\boldsymbol{L}_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}$$

求 $\boldsymbol{L}_y$ 的本征值及归一化本征矢，并利用表象变换方法将 $\boldsymbol{L}_y$ 对角化。

4.8 厄米算符 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$，满足 $\hat{A}^2=\hat{B}^2=1$，$\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A}=0$。求：

(1)在 A 表象中 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 的矩阵表示式，$\hat{B}$ 的本征值及本征矢；(2)在 B 表象中 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 的矩阵表示式，$\hat{A}$ 的本征值及本征矢；(3)A 表象到 B 表象的幺正变换矩阵 S。

4.9 设任一厄米矩阵均能用一个幺正变换对角化。证明：两个厄米矩阵能用同一幺正变换对角化的充要条件是它们彼此对易。

4.10 设 $H=\frac{p_x^2}{2m}+V(x)$，写出在 x 表象中 x，p_x 及 H 的矩阵元。

4.11 同上题，写出 p_x 表象中 x，p_x，H 的矩阵元。

4.12 设 (u,u)，(v,v) 取有限值，证明：

$$T_r\mid u><u\mid=<u\mid u>,\ T_r\mid u><v\mid=<v\mid u>$$

4.13 由任一归一化态矢 $|a>$，$<a|a>=1$，均可定义投影算符 $p=|a><a|$。

(1)证明 p 为等幂算符，即 $p^2=p$；

(2)求 p 的本征值及本征函数。

4.14 设 $H=\frac{\vec{p}^2}{2\mu}+V(\vec{r})$，试用纯矩阵的办法，证明下列求和规则

$$\sum_n (E_n-E_m)\mid x_{nm}\mid^2=\frac{\hbar^2}{2\mu}$$

其中 x 是 $\vec{r}$ 的一个 Descartes 分量，$\sum_n$ 指对一切可能态求和，E_n 是相应于 n 态的能量(Thomas－Reiche－Kuhn 求和规则)。

提示：求 $[H,x]$，$[[H,x],x]$，然后求矩阵元 $<n|[[H,x],x]|m>$。

4.15 设 $\hat{F}(\vec{r},\vec{p})$ 为厄米算符，证明在能量表象中下式成立：

$$\sum_n (E_n-E_k)\mid F_{nk}\mid^2=\frac{1}{2}<k\mid[\hat{F},[\hat{H},\hat{F}]]\mid k>$$

4.16 求在谐振子粒子数表象中 x，p 和 $\hat{H}$ 的矩阵元，并与能量表象中的结果相比较(见 §4.2 例)。

4.17 证明相干态为最小测不准态。

4.18 证明：(1)二不同相干态不正交，即

$$< \beta \mid \alpha > = \exp[-\frac{1}{2}(\mid \alpha \mid^2 + \mid \beta \mid^2) + \alpha\beta^*], \alpha \neq \beta$$

(2)相干态系有完全性关系式

$$\frac{1}{\pi}\int \mid \alpha > < \alpha \mid \mathrm{d}^2\alpha = I$$

提示　在复平面上 $\mathrm{d}^2\alpha = r\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta$。

(3)任一相干态可用相干态系展开(超完全系)

$$\mid \beta > = \frac{1}{\pi}\int \mid \alpha > \exp[-\frac{1}{2}(\mid \alpha \mid^2 + \mid \beta \mid^2) + \alpha^* \beta]\mathrm{d}^2\alpha$$

4.19 求 Heisenberg 图象中谐振子的坐标算符和动量算符。

4.20 利用 Heisenberg 运动方程证明，力学量算符 $\hat{F}(\vec{r}, \vec{p})$ 在能量表象中的矩阵元有关系

$$(\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t})_{kn} = i\omega_{kn}F_{kn}$$

其中 $\omega_{kn} = (E_k - E_n)/\hbar$。

第 5 章　近似方法

第 2～4 章阐述了量子力学的基本原理，在进一步阐述量子力学理论之前，本章先介绍几种求解量子体系的近似方法。在前面，我们准确求解了一维无限深势阱，一维谐振子和氢原子。在量子力学中，能准确求解的量子体系是很少的，要研究更多的量子体系就必须发展近似方法。本章只讨论两种基本的近似方法：微扰论和变分法。这些近似方法的基本原理是，把实际量子体系的较复杂的 Hamilton 量作简化，从简单问题的解出发求较复杂问题的近似解。也可从另一角度把这些近似方法分类：(1)体系的 Hamilton 算符不显含时间，讨论的是定态问题，定态微扰论(§ 5.1～§ 5.2)和变分法(§ 5.7)属于这一类；(2)体系的 Hamilton 算符显含时间，讨论的是体系状态之间的跃迁问题，含时微扰论(§ 5.3～§ 5.6)属于这一类。

§ 5.1　非简并定态微扰论

设体系的 Hamilton 量 H 不显含时间，能量本征方程

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \tag{5.1-1}$$

的精确求解困难。但 $\hat{H}$可分解为两部分

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \hat{H}_0 + \lambda\hat{W} \tag{5.1-2}$$

$\hat{H}' = \lambda\hat{W}$很小，可看作是加于 $\hat{H}_0$ 上的微扰。$\hat{H}'$很小的确切含义见后面(5.1-21)式，这里引入小实参数 λ，$|\lambda| \ll 1$，表示 H'为小量。而且 $\hat{H}$中的主要部分 $\hat{H}_0$ 的本征方程

$$H_0\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}, k = 1,2,\cdots n,\cdots \tag{5.1-3}$$

的解已知，并设本征函数系 $\{\psi_k^{(0)}\}$ 已正交归一化。在(5.1-1)和(5.1-3)式中，引入下标 n 和上标 0 的意思是，当体系未受微扰时，$\hat{H}$取作 $\hat{H}_0$，$\hat{E}_n$ 和 ψ_n 就是 $E_n^{(0)}$ 和 $\psi_n^{(0)}$；微扰 $\hat{H}'$的引入，使得 $E_n^{(0)}$ 变

为E_n(能级发生移动),$\psi_n^{(0)}$ 变为ψ_n。定态微扰论的目标是,在合适的条件下利用已知系列$\{E_k^{(0)},\psi_k^{(0)}\}$一个个地求出 E_n,ψ_n。

本节首先讨论 $E_n^{(0)}$(n 为确定值)为非简并能级的情形。我们把 E_n 和ψ_n 展开成小参数λ 的幂级数:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots \tag{5.1-4}$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots \tag{5.1-5}$$

$E_n^{(0)}$ 和$\psi_n^{(0)}$ 称作能量和波函数的零级近似,$\lambda E_n^{(1)}$ 和$\lambda\psi_n^{(1)}$ 称作能量和波函数的一级修正,等等。

代(5.1-4)和(5.1-5)式入(5.1-1)式,令方程两边 λ 的同次幂的系数相等,得到各级近似的方程为

$$\lambda^0:\quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(0)} = 0 \tag{5.1-6}$$

$$\lambda^1:\quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - \hat{W})\psi_n^{(0)} \tag{5.1-7}$$

$$\lambda^2:\quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(2)} = (E_n^{(1)} - \hat{W})\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} \tag{5.1-8}$$

……

逐级求解这些方程,原则上可得到满足一定精度要求的近似解。

一级近似 用完全系$\{\psi_k^{(0)}\}$展开 $\psi_n^{(1)}$,令

$$\psi_n^{(1)} = \sum_k a_{nk}^{(1)}\psi_k^{(0)} \tag{5.1-9}$$

代入(5.1-7)式,得:

$$\sum_k (E_k^{(0)} - E_n^{(0)})a_{nk}^{(1)}\psi_k^{(0)} = (E_n^{(1)} - \hat{W})\psi_n^{(0)}$$

以 $\psi_m^{(0)}$ 标积上式,注意到$\{\psi_k^{(0)}\}$的正交归一性,得

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})a_{nm}^{(1)} = E_n^{(1)}\delta_{mn} - W_{mn} \tag{5.1-10}$$

$$W_{mn} = (\psi_m^{(0)}, \hat{W}\psi_n^{(0)}) \tag{5.1-11}$$

在(5.1-10)式中取 $m=n$,得:

$$E_n^{(1)} = W_{nn} \tag{5.1-12}$$

是微扰 W 在零级波函数下的平均值;取 $m\neq n$,得

$$a_{nm}^{(1)} = \frac{W_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (m \neq n) \tag{5.1-13}$$

利用准确到一级近似的归一化条件$(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)}, \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)}) = 1$能证明，可以取$a_{nn}^{(1)} = 0$。因此，在一级近似下，能量本征值和本征函数为

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda W_{nn} = E_n^{(0)} + H'_{nn} \tag{5.1-14}$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \tag{5.1-15}$$

式中

$$H'_{mn} = (\psi_m^{(0)}, \hat{H}'\psi_n^{(0)}) \tag{5.1-16}$$

称作微扰矩阵元。

二级近似 同理，再令

$$\psi_n^{(2)} = \sum_k a_{nk}^{(2)} \psi_k^{(0)} \tag{5.1-17}$$

代上式、(5.1-9)及(5.1-12)入(5.1-8)式，得：

$$\sum_k (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) a_{nk}^{(2)} \psi_k^{(0)}$$

$$= \sum_k (W_{nn} - \bar{W}) a_{nk}^{(1)} \psi_k^{(0)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)}$$

以$\psi_m^{(0)}$标积上式，有

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) a_{nm}^{(2)}$$

$$= W_{nn} a_{nm}^{(1)} - \sum_k W_{mk} a_{nk}^{(1)} + E_n^{(2)} \delta_{mn}$$

若取$m = n$，注意到$a_{nn}^{(1)} = 0$及(5.1-13)式，得能量的二级修正

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} W_{nk} a_{nk}^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{|W_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{5.1-18}$$

原则上可仿照以上办法求三级、四级修正。但越到高级修正，微扰论的计算越是冗繁，而且由于所得级数收敛较慢，计算高级修正并非提高精度的有效办法。因此，一般对波函数只修正到一级，对能级修正到二级。这样，非简并定态微扰论的基本公式可综合为

$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{m\neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{5.1-19}$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{m\neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \tag{5.1-20}$$

从以上讨论可以看到，使用微扰论处理问题，必须恰当地划分 H 中的 H_0 和 H'_0。一方面，要求 H_0 的部分容易求解。另一方面，H_0 又要包含 H 的主要部分，以使微扰 H' 确实为小量，保证微扰计算收敛较快。这就要求以下条件成立：

$$\left| \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll 1 \tag{5.1-21}$$

可见，要用微扰论方法取得好的结果，必须微扰矩阵元 H'_{mn} 要小，同时能级间距 $(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})$ 要大。实际问题中，往往当量子数 n 增大时，能级间距变小。这种情形下，微扰论只适合计算低能级修正，不能用于计算高能级修正。

例 1　氦原子基态的微扰论计算

氦原子是由带正电荷 $2e$ 的核及两个核外电子组成的体系。核的质量比电子大很多，作为粗略近似，认为核是静止的，并忽略两个电子的自旋(见第 7 章)。取氦核为坐标原点，设两个电子的坐标为 $\vec{r}_1$，$\vec{r}_2$，相互之间的距离为 r_{12}。则氦原子的 Hamilton 量为

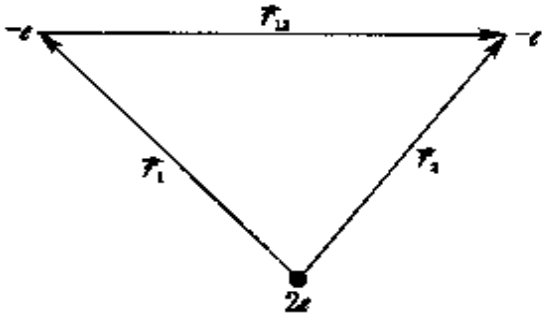


图 5.1

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{2e_s^2}{r_1} - \frac{2e_s^2}{r_2} + \frac{e_s^2}{r_{12}}$$

$$= \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (\mu \text{ 为 1 个电子与 2 个质子的折合质量})$$

$$\hat{H}_0 = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{2e_s^2}{r_1}\right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{2e_s^2}{r_2}\right)$$

$$\hat{H}' = \frac{e_s^2}{r_{12}}$$

$\hat{H}_0$ 描述两个无相互作用的电子在原子核的 Coulomb 场中的运动，其本征函数为两个类氢原子波函数的积，本征值为两个类氢原子中电子能量的和。对于基态，两个电子均处于 $1s$ 态，波函数为

$$\varphi(r_1, r_2) = \psi_{100}(r_1)\psi_{100}(r_2)$$

$$\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2}{a_0}\right)^{3/2} e^{-2r/a_0}$$

能量为(见§ 3.8 和§ 3.9)

$$E_1^{(0)} = -\frac{4\mu e_s^4}{2\hbar^2} - \frac{4\mu e_s^4}{2\hbar^2} = -\frac{4\mu e_s^4}{\hbar^2}$$

此即氦原子基态能量的零级近似。

$\hat{H}'$表示两个电子间的 Coulomb 斥能，取作微扰，则基态能量的一级修正为

$$H'_{11} = \iint d^3r_1 d^3r_2 \mid \psi_{100}(r_1)\mid^2 \cdot \mid \psi_{100}(r_2)\mid^2 e_s^2/r_{12}$$

$$= \left(\frac{8e_s}{\pi a_0^3}\right)^2 \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{1}{r_{12}} e^{-\frac{4}{a_0}(r_1+r_2)}$$

$$= \frac{5e_s^2}{4a_0} = \frac{5\mu e_s^4}{4\hbar^2} \quad \text{(参见附录(Ⅳ-30)式)}$$

由此得到一级近似下氦原子的基态能量为

$$E_1 = E_1^{(0)} + H'_{11} = -\frac{11\mu e_s^4}{4\hbar^2} = -74.828\text{eV}$$

$$\left(\text{取}\frac{\mu e_s^4}{\hbar^2} = 2 \times 13.605 = 27.21\ \text{eV}\right)$$

氦原子的基态能的实验值为 $E_1 = -79.010$ eV，一级微扰论计算值的误差为 5.3%，比§ 5.7 变分法的结果差。差的原因在于对于氦原

子，微扰项 e_s^2/r_{12} 与 H_0 中的两项势能相比并不太小。对于 Li^+，Be^{++}，B^{+++} 等类氢离子，随着 Z 值的增加微扰论计算值的误差变小。

例 2　设非简谐振子的 Hamilton 量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + \beta x^3 \quad (\beta \text{ 为常数})$$

用微扰论计算能量到二级近似，波函数到一级近似。

解　取 $\hat{H}_0$ 为一维简谐振子的 Hamilton 量，$\hat{H}' = \beta x^3$，则

$$E_n^{(0)} = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

$$\psi_n^{(0)}(x) = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x), \quad \alpha = (\frac{m\omega}{\hbar})^{\frac{1}{2}}$$

利用附录Ⅲ中公式(Ⅲ-11)和(Ⅲ-12)可推得

$$x^3\psi_n^{(0)}(x) = \frac{1}{2\sqrt{2}\alpha^3}[\sqrt{n(n-1)(n-2)}\,\psi_{n-3}^{(0)} + 3n\sqrt{n}\psi_n^{(0)} + 3(n+1)\sqrt{n+1}\,\psi_{n+1}^{(0)} + \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)}\,\psi_{n+3}^{(0)}]$$

简谐振子能量是非简并的，现计算 $E_n^{(0)}$ 的一、二级微扰修正。显然，

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} = \beta < \psi_n^{(0)} | x^3 | \psi_n^{(0)} > = 0$$

且 $\hat{H}'$ 只有以下非零矩阵元：

$$H'_{n-3,n} = \beta < \psi_{n-3}^{(0)} | x^3 | \psi_n^{(0)} > = \frac{\beta}{2\sqrt{2}\alpha^3}\sqrt{n(n-1)(n-2)}$$

$$H'_{n-1,n} = \frac{3\beta}{2\sqrt{2}\alpha^3}n\sqrt{n}$$

$$H'_{n+1,n} = \frac{3\beta}{2\sqrt{2}\alpha^3}(n+1)\sqrt{n+1}$$

$$H'_{n+3,n} = \frac{\beta}{2\sqrt{2}\alpha^3}\sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)}$$

由此得题给非简谐于能量到二级近似为

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega - \frac{\hbar^2\beta^2}{8m^3\omega^4}(30n^2 + 30n + 11)$$

波函数到一级近似为

$$\psi_n(x) = \psi_n^{(0)} + \frac{\beta}{2\sqrt{2}\alpha^3\hbar\omega}[\frac{1}{3}\sqrt{n(n-1)(n-2)}\psi_{n-3}^{(0)} + 3n\sqrt{n}\psi_{n-1}^{(0)} - 3(n+1)\sqrt{n+1}\psi_{n+1}^{(0)} - \frac{1}{3}\sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)}\psi_{n+3}^{(0)}]$$

例 3　设在 H_0 表象中，$\hat{H}$的矩阵为

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} E_1^{(0)} & 0 & a \\ 0 & E_2^{(0)} & b \\ a^* & b^* & E_3^{(0)} \end{bmatrix}$$

$E_1^{(0)} < E_2^{(0)} < E_3^{(0)}$ 为 $\hat{H}_0$ 的本征值。求能量的二级修正。

解　题给 H_0 的能量是非简并的。在 H_0 表象中 $\hat{H}$的矩阵元为

$$H_{mn} = < \psi_m^{(0)} | \hat{H}_0 + \hat{H}' | \psi_n^{(0)} >$$
$$= E_n^{(0)}\delta_{mn} + H'_{mn}, \quad H'_{mn} = H'^*_{nm}$$

公式(5.1-19)可解释为

$$E_n = (H_0 \text{ 表象中 } \hat{H} \text{ 的第 } n \text{ 个对角元}) + \sum_{m\neq n} \frac{|H_0 \text{ 表象中 } \hat{H} \text{ 的第 } n \text{ 行(列) 非对角元}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

由此得能量到二级的修正为：

$$E_1 = E_1^{(0)} + \frac{|H'_{21}|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} + \frac{|H'_{31}|^2}{E_1^{(0)} - E_3^{(0)}} = E_1^{(0)} + \frac{|a|^2}{E_1^{(0)} - E_3^{(0)}}$$

$$E_2 = E_2^{(0)} + \frac{|b|^2}{E_2^{(0)} - E_3^{(0)}}$$

$$E_3 = E_3^{(0)} + \frac{|a|^2}{E_3^{(0)} - E_1^{(0)}} + \frac{|b|^2}{E_3^{(0)} - E_2^{(0)}}$$

思考题

证明能量的二级修正可表示为

$$\lambda^2 E_n^{(2)} = (\psi_n^{(0)}, \hat{H}'\lambda\psi_n^{(1)})$$

即可由波函数的一级修正求出能量的二级修正。

§5.2 简并微扰论 Stark 效应

§5.1 的结果只适用于所处理的能级 $E_n^{(0)}$ 无简并的情形。对于 $E_n^{(0)}$ 简并或近简并的情形，条件(5.1-21)式不成立，因而非简并微扰论不适合。虽然如此，反映微扰论方法的(5.1-4)～(5.1-8)各式仍然成立，只是必须解决由于简并，即 $E_n^{(0)}$ 能级有多个波函数，所带来的问题。设 $E_n^{(0)}$ 是 f_n 度简并的，相应的 f_n 个线性独立、且已正交归一的波函数为 $\varphi_{n1}, \varphi_{n2}, \cdots, \varphi_{nf_n}$：

$$\hat{H}_0 \varphi_{ni} = E_n^{(0)} \varphi_{ni} \tag{5.2-1}$$

$$(\varphi_{ni}, \varphi_{nj}) = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, \cdots, f_n \tag{5.2-2}$$

此时，不能像非简并微扰论的(5.1-20)式那样用波函数集合 $\{\varphi_{ni}\}$ 中的某一个作为 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ 的零级近似波函数 $\varphi_n^{(0)}$，而是把 $\varphi_n^{(0)}$ 表示为 $\{\varphi_{ni}\}$ 的线性组合

$$\psi_n^{(0)} = \sum_{j=1}^{f_n} C_j^{(0)} \varphi_{nj} \tag{5.2-3}$$

$\psi_n^{(0)}$ 仍满足(5.2-1)式，确定出系数 $C_j^{(0)}$ 就确定了 $\psi_n^{(0)}$。$\psi_n^{(0)}$ 称作“正确的”零级波函数。

代(5.2-3)式入(5.1-7)式，并把 λ 考虑进去，有

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}') \sum_{j=1}^{f_n} C_j^{(0)} \varphi_{nj}$$

以 φ_{ni} 标积上式，注意到

$$(\varphi_{ni}, (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)}) = ((E_n^{(0)} - E_n^{(0)})\varphi_{ni}, \psi_n^{(1)}) = 0$$

得：

$$\sum_{j=1}^{f_n}(H'_{ij}-E_n^{(1)}\delta_{ij})C_i^{(0)}=0,i=1,2,\cdots,f_n \qquad (5.2\text{-}4)$$

式中

$$H'_{ij}=(\varphi_{ni},\hat{H}'\varphi_{nj}) \qquad (5.2\text{-}5)$$

(5.2-4)式是线性齐次方程组，有非零解的充要条件是

$$det\mid H'_{ij}-E_n^{(1)}\delta_{ij}\mid=0 \qquad (5.2\text{-}6)$$

这是 H' 的久期方程。解这个方程可以得到能量的一级修正的 f_n 个值(包括重根)$E_{nk}^{(1)}(k=1,2,\cdots,f_n)$。分别代每一个 $E_{nk}^{(1)}$ 入方程组(5.2-4)，可得到一组非零解 $C_{kj}^{(0)},j=1,2,\cdots,f_n$。一共可得出 f_n 组非零解$(k=1,2,\cdots,f_n)$。从而，与到一级近似的能级 $E_n=E_n^{(0)}+E_{nk}^{(1)}$ 相应的"正确的"零级波函数为

$$\psi_{nk}^{(0)}=\sum_{j=1}^{f_n}C_{kj}^{(0)}\varphi_{nj} \qquad (5.2\text{-}7)$$

若 H' 的久期方程无重根，f_n 个 $E_{nk}^{(1)}$ 值互不相等，原来能级的简并完全解除，$E_n^{(0)}$ 分裂为 f_n 个能级(图 5.2)。若久期方程有部分重根，$E_{nk}^{(1)}$ 中有些值相等，原来能级的简并没有完全消除。此时，与还有简并的能级相应的波函数仍是不完全确定的，必须考虑能级的二级修正或更高级修正。显然，简并微扰论的数学处理很麻烦。一般要求下，解简并微扰论问题时，能量修正求到一级，波函数修正求到零级。

例　氢原子的 Stark 效应

当原子置于外电场中时，它发射的光谱线会发生分裂，这种现象称作 Stark 效应。Stark 效应的实质是，在外电场(微扰)作用下，体系的能级结构发生变化。现代技术中，利用半导体中电子和空穴能级在电场下的改变(QCSE)制作光(强度或位相)调制器和光开关，在光通讯和光信息处理技术上有实用价值。这里，作为简并微扰论的应用，我们来讨论氢原子 Lyman 系第一条谱线($2s,2p\rightarrow 1s$)的

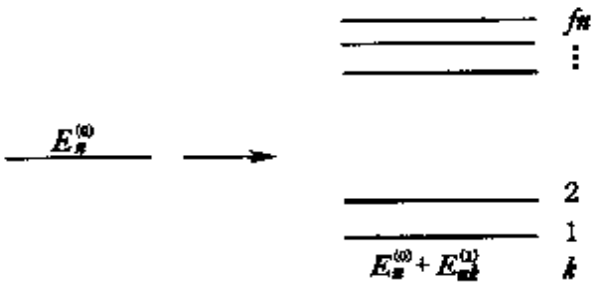


图 5.2

Stark 分裂。为简单计，我们不考虑电子自旋。不加入外电场时，电子在氢原子中只受到球对称的 Coulomb 场的作用，E_n 是 n^2 度简并的(参见§ 3.8)。外电场的加入，破坏了 Coulomb 场的球对称性，但仍有绕电场方向的旋转对称性，因而能级分裂后仍保留部分简并。

设外电场 $\vec{\varepsilon}$ 沿 z 轴正方向，在原子大小范围内变化极微，可视为均匀电场。外电场对电子(带电 $-e$)的作用能为

$$H' = e\vec{\varepsilon}\cdot\vec{r} = e\varepsilon r\cos\theta$$

外电场一般为 $10^6 \sim 10^7$ V/m，核电荷在原子范围内的电场约 10^{11} V/m，H' 相对于未加外电场时氢原子体系的 Hamilton 量

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e_s^2}{r}$$

可视作微扰。$\hat{H}_0$ 的本征值及本征函数已在§ 3.8 中求出。在不计及电子自旋时，氢原子基态(1 s)是不简并的，第一激发态($2s$，$2p$，$n=2$)是 4 度简并的，对应能级

$$E_2^{(0)} = -\frac{\mu e_s^4}{8\hbar} = -\frac{e_s^2}{8a_0}$$

$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e_s^2}$ 为 Bohr 半径。相应的 4 个线性独立、正交归一化的波函数为(参见§ 3.8)

$$\varphi_1 \equiv \psi_{200} = R_{20}(r)\,Y_{00}(\theta,\varphi)$$

$$= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

$$\varphi_2 \equiv \psi_{210} = R_{21}(r)Y_{10}(\theta,\phi)$$

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

$$\varphi_3 \equiv \psi_{211} = R_{21}(r)Y_{11}(\theta,\varphi)$$

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

$$\varphi_4 \equiv \psi_{21-1} = R_{21}(r)Y_{1-1}(\theta,\varphi)$$

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

按(5.2-5)式,微扰矩阵元为

$$H_{ij} = (\varphi_i, H'\varphi_j)$$

$$= e\varepsilon\int \varphi^*_i\varphi_j r^3\cos\theta\sin\theta\,dr\,d\theta\,d\varphi, \quad i,j = 1,2,3,4$$

可以看出:(1)对角元 $H_{ii}=0$。这是因为 $|\varphi_i|^2$ 是 $\xi=\cos\theta$ 的偶函数,$H'=e\varepsilon r\cos\theta$ 使被积函数成为 ξ 的奇函数。(2)非对角元($i\neq j$)中除 H'_{12} 和 $H'_{21}(=H'_{12})$ 外全为零。这是因为 φ_i,φ_j 中含 $e^{im\varphi}$($m=0,1,-1$),m 取不同值时 $e^{im\varphi}$ 在 $[0,2\pi]$ 上的正交性所致。因此,我们只需计算 H'_{12} 和 H'_{21}:

$$H'_{12} = H'_{21} = (\varphi_1, \hat{H}'\varphi_2)$$

$$= \frac{1}{32\pi}\frac{e\varepsilon}{a_0^4}\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin\theta\,d\theta\int_0^{\infty}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)r^4e^{-\frac{r}{a_0}}dr$$

$$= \frac{1}{32\pi}\frac{e\varepsilon}{a_0^4}\cdot 2\pi\cdot\frac{2}{3}\int_0^{\infty}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)r^4e^{\frac{r}{a_0}}dr$$

$$= \frac{1}{24}\cdot\frac{e\varepsilon}{a_0^4}(-3\cdot 4!\,a_0^5) = -3e\varepsilon a_0$$

按(5.2-6)式,久期方程为

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\varepsilon a_0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

解之得 4 个根：

$$E_{21}^{(1)} = 3ea_0, E_{22}^{(1)} = -3e\varepsilon a_0, E_{23}^{(1)} = E_{24}^{(1)} = 0$$

由此可见，原来 4 度简并的能级 $E_2^{(0)}$，加入外电场后，在一级修正中分裂为三个能级，简并部分地解除。与此相应，氢原子 Lyman 系第一条谱线分裂成三条谱线，如图 5.3 所示。分裂后的相邻二谱线的频率差 $\Delta\omega = 3e\varepsilon a_0/\hbar \propto \varepsilon$，与外电场成正比，故又称作一级或线性 Stark 效应。

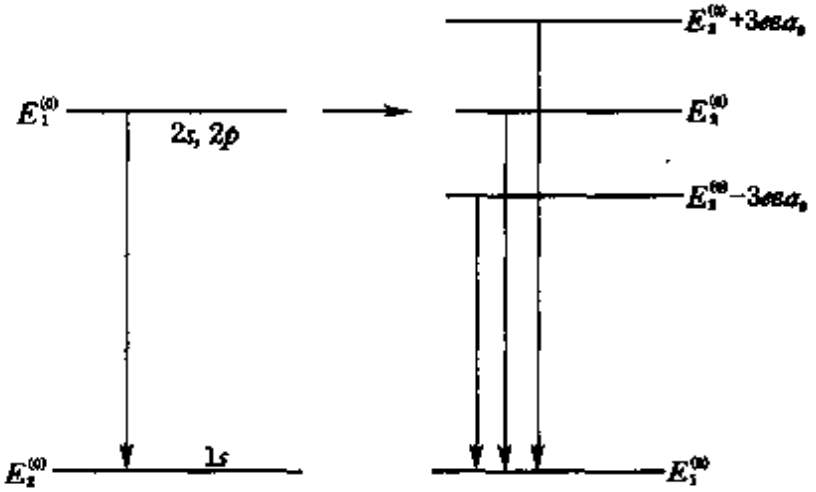


图 5.3

代微扰矩阵元入(5.2-4)式得线性方程组

$$\begin{cases} -3e\varepsilon a_0 C_2^{(0)} - E_2^{(1)} C_1^{(0)} = 0 \\ -3e\varepsilon a_0 C_1^{(0)} - E_2^{(1)} C_2^{(0)} = 0 \\ E_2^{(1)} C_3^{(0)} = 0 \\ E_2^{(1)} C_4^{(0)} = 0 \end{cases}$$

用 $E_{21}^{(1)}, E_{22}^{(1)}, E_{23}^{(1)} = E_{24}^{(1)}$ 值代替 $E_2^{(1)}$，得：

(1) $E_2^{(1)} = E_{21}^{(1)} = 3e\varepsilon a_0$　解得 $C_1^{(0)} = -C_2^{(0)}, C_3^{(0)} = C_4^{(0)} = 0$，归一化后得对应于能级 $E_2^{(0)} + 3e\varepsilon a_0$ 的零级近似波函数为

$$\psi_{21}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{200} - \varphi_{210})$$

(2) $E_2^{(1)} = E_{22}^{(1)} = -3e\varepsilon a_0$　解得 $C_1^{(0)} = C_2^{(0)}, C_3^{(0)} = C_4^{(0)} = 0$，归一化后得对应于能级 $E_2^{(0)} - 3e\varepsilon a_0$ 的零级近似波函数为

$$\psi_{21}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210})$$

(3) $E_2^{(1)} = E_{23}^{(1)} = E_{24}^{(1)} = 0$　解得 $C_1^{(0)} = C_2^{(0)} = 0$，$C_3^{(0)}$ 和 $C_4^{(0)}$ 为二任意常数(不能同时为零)，对应于分裂后的能级 $E_2^{(0)}$ 的零级近似波函数 $\psi_{23}^{(0)}$ 和 $\psi_{24}^{(0)}$ 为含两个不定系数的线性组合

$$C_3^{(0)}\varphi_3 + C_4^{(0)}\varphi_4 = C_3^{(0)}\psi_{211} + C_4^{(0)}\psi_{21-1}$$

分裂后的能级 $E_2^{(0)}$ 仍然是简并的，只是简并度降为 2。

思考题

1. 证明"正确的"零级波函数 $\psi_{nk}^{(0)}, k = 1, 2\cdots, f_n$ 彼此正交。

2. 简并微扰论的数学处理，实质上是在由 $E_n^{(0)}$ 的 f_n 个态矢所张成的 f_n 维子空间中，通过线性变换选取"正确的"零级波函数 $\psi_{nk}^{(0)}, k = 1, 2, \cdots, f_n$ 作基矢，以使 $\hat{H}'$(从而 $\hat{H}$)对角化。证明：

(1) $(\psi_{ni}^{(0)}, \hat{H}'\psi_{nj}^{(0)}) = E_{ni}^{(1)}\delta_{ij}$

(2) $E_{nk}^{(1)} = (\psi_{nk}^{(0)}, \hat{H}'\psi_{nk}^{(0)})$，即 $E_{nk}^{(0)}$ 是微扰 H' 在"正确的"零级近似波函数 $\psi_{nk}^{(0)}$ 下的平均值。

3. 对于近简并情形(能谱中有些能级特别靠近)，虽然每条能级不简并，但微扰可能引起紧邻能级的态相混，非简并微扰论也不适用。此时需在紧邻能级的状态所构成的子空间中把微扰 H' 对角化，按简并微扰论方法求出微扰后的能级。试按这种方法求很靠近的两条不简并能级的一级修正。

§5.3 量子跃迁

1. 含时微扰论 跃进几率

前两节中体系所受到的外界微扰 H' 与时间无关，$H = H_0 + H'$ 不是时间的显函数，体系的能量有确定值。微扰作用只引起能级与波函数的微小改变，属于定态微扰。本节讨论微扰 H' 与时间有关的情形，此时 $H = H_0 + H'(t)$ 是时间的显函数，体系的能量不确定，不属于定态问题。微扰作用将引起体系从一个状态变到另一个状态，这个过程称作量子跃迁。量子跃迁问题需要求解含时 Schrödinger 方程：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = (\hat{H}_0 + \hat{H}'(t))\psi(\vec{r},t) \tag{5.3-1}$$

设 $t=0$ 时刻之前无微扰，体系处于 $\hat{H}_0$ 的第 k 个定态

$$\Phi_k(\vec{r},t) = \varphi_k(\vec{r})e^{-iE_kt/\hbar} \tag{5.3-2}$$

设 $\{\varphi_m(\vec{r})\}$ 是 $\hat{H}_0$（不显含 t）的本征函数系，为已知：

$$\hat{H}_0\varphi_n(\vec{r}) = E_n\varphi_n(\vec{r}), \quad n = 1,2,\cdots \tag{5.3-3}$$

从 $t=0$ 时刻起引入微扰 $H'(t)$，体系波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 按(5.3-1)式的规律随时间变化，不再是一个定态。利用完全系 $\{\Phi_k(\vec{r},t)\}$ 展开 $\psi(\vec{r},t)$，有

$$\psi(\vec{r},t) = \sum_n a_n(t)\Phi_n(\vec{r},t) \tag{5.3-4}$$

确定 $\psi(\vec{r},t)$ 的问题化为确定展开系数 $a_n(t)$。代上式入(5.3-1)式，注意到 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Phi_n(\vec{r},t) = \hat{H}_0\Phi_n(\vec{r},t)$，有

$$i\hbar \sum_n \frac{da_n(t)}{dt}\Phi_n = \sum_n a_n(t)\hat{H}'(t)\Phi_n$$

以 Φ_m 标积上式，注意到 $\{\Phi_n\}$ 的正交性，得：

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n a_n(t)H'_{mn}(t)e^{i\omega_{mn}t} \tag{5.3-5}$$

式中

$$H'_{mn}(t) = (\varphi_m(\vec{r}), \hat{H}'(t)\varphi_n(\vec{r})) \tag{5.3-6}$$

为微扰矩阵元，

$$\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar \tag{5.3-7}$$

为从 E_n 能级跃迁到 E_m 能级的 Bohr 频率。方程(5.3-5)是 H_0 表象中的方程(5.3-1)，二者等价。至此，我们未作任何近似，虽然(5.3-5)式中已消去 $\hat{H}_0$，但它是严格的。

方程(5.3-5)中含有无穷多个 $a_n(t)$，必须借助近似方法求解。我们已设微扰在 $t=0$ 时刻引入，在此之前体系处于 $\hat{H}_0$ 的第 k 个定态 Φ_k，按(5.3-4)式应有

$$a_n(0) = \delta_{nk} \quad n = 1,2,\cdots \tag{5.3-8}$$

方程(5.3-5)右端已含有一级小量 H'_{mn}，在只考虑一级小量而略去二级以上小量的情况下，可用(5.3-8)式的 $a_n(0)$ 代替(5.3-5)式右端的 $a_n(t)$，得：

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n \delta_{nk} H'_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t}$$

$$= H'_{mk}(t) e^{i\omega_{mk}t}$$

积分上式，得方程(5.3-5)的一级近似解为

$$a_m(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t H'_{mk}(t') e^{i\omega_{mk}t'} dt' \tag{5.3-9}$$

我们可以这个一级近似解代入方程(5.3-5)右端求二级近似解，并继续迭代以求更高级的近似解。当微扰很弱时，一级近似解已是好的近似，我们只求到一级近似。

按态迭加原理，$|a_m(t)|^2$ 为 t 时刻体系处于 $\hat{H}_0$ 第 m 个定态的几率。由此，我们引入在微扰 $\hat{H}'(t)$ 的作用下由初态 Φ_k 跃迁到末态 Φ_m 的跃迁几率为

$$P_{mk}(t) = |a_m(t)|^2$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t H'_{mk}(t') e^{i\omega_{mk}t'} dt' \right|^2 \qquad (5.3\text{-}10)$$

而跃迁速率，即单位时间的跃迁几率，为

$$W_{mk} = \frac{d}{dt} P_{mk}(t) = \frac{d}{dt} |a_m(t)|^2 \qquad (5.3\text{-}11)$$

作为以上理论的应用，下面讨论两个重要情形。

2. 常微扰　能量时间测不准关系

设加于体系的微扰只在 $0 \leqslant t \leqslant T$ 一段时间内起作用，在这段时

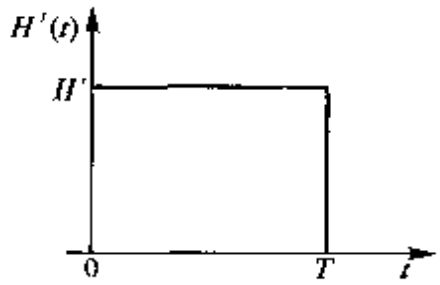


图 5.4

间内微扰 H' 与时间无关(图 5.4)。利用阶梯函数

$$\theta(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ 1, & t > 0 \end{cases}$$

可以把这个常微扰表作时间的函数

$$\hat{H}'(t) = \hat{H}' \cdot (\theta(t) - \theta(t - T)), \quad -\infty < t < +\infty \qquad (5.3\text{-}12)$$

这里，我们把初始时刻选在 $t = -\infty$。设初始时刻体系处于 $\hat{H}_0$ 的定态 Φ_k。按(5.3-9)式，t 时刻体系处于 Φ_m 态的跃迁振幅(一级近似)为

$$a_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t} H'_{mk}(t') e^{i\omega_{mk}t'} dt'$$

$$= \frac{-1}{\hbar\omega_{mk}} H'_{mk}(t') e^{i\omega_{mk}t'} \Big|_{-\infty}^{t} +$$

$$\int_{-\infty}^{t} \frac{\partial H'_{mk}(t')}{\partial t'} \frac{e^{i\omega_{mk}t'}}{\hbar\omega_{mk}} dt'$$

$t > T$ 后，上式右端第一项为0。注意到 $\theta(t)$ 的导数为 $\delta(t)$（见附录(I-4)式），第二项化作

$$\int_{-\infty}^{t} H'_{mk}[\delta(t') - \delta(t'-T)] \frac{e^{i\omega_{mk}t'}}{\hbar\omega_{mk}} dt'$$

$$= \frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}}(1 - e^{i\omega_{mk}T})$$

因此，t 时刻到 Φ_m（$\neq\Phi_k$）态的跃迁几率为

$$P_{mk}(t) = \frac{1}{\hbar^2} |H'_{mk}|^2 \cdot \left| \frac{1 - e^{i\omega_{mk}T}}{\omega_{mk}} \right|^2$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} |H'_{mk}|^2 \cdot \frac{\sin^2(\omega_{mk}T/2)}{(\omega_{mk}/2)^2} \qquad (5.3\text{-}13)$$

图5.5表示了 $\sin^2(\omega_{mk}T/2)/(\omega_{mk}/2)^2 \sim \omega_{mk}$ 曲线。曲线的极值点在 $\omega_{mk}=0$，最大值为 T^2。当微扰作用的时间间隔足够长（$\omega_{mk}T \gg 1$）时，跃迁几率 $P_{mk}(t)$（$t \geqslant T$）只在 $\omega_{mk}=0$ 附近很窄的范围内异于零。按附录(I-3)和(I-5)式知，当 $T\to\infty$ 时，

$$\frac{\sin^2(\omega_{mk}T/2)}{(\omega_{mk}/2)^2} \to \pi T\delta(\omega_{mk}/2) = 2\pi T\delta(\omega_{mk})$$

从而跃迁几率为

$$P_{mk}(t) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H'_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk}) T \qquad (5.3\text{-}14)$$

跃迁速率为

$$W_{mk} = P_{mk}/T = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \delta(E_m - E_k) \qquad (5.3\text{-}15)$$

可见，对于常微扰，当作用时间相当长时，跃迁速率与时间无关。由于式中出现 $\delta(E_m - E_k)$，这反映量子跃迁必须保持能量守恒，跃迁

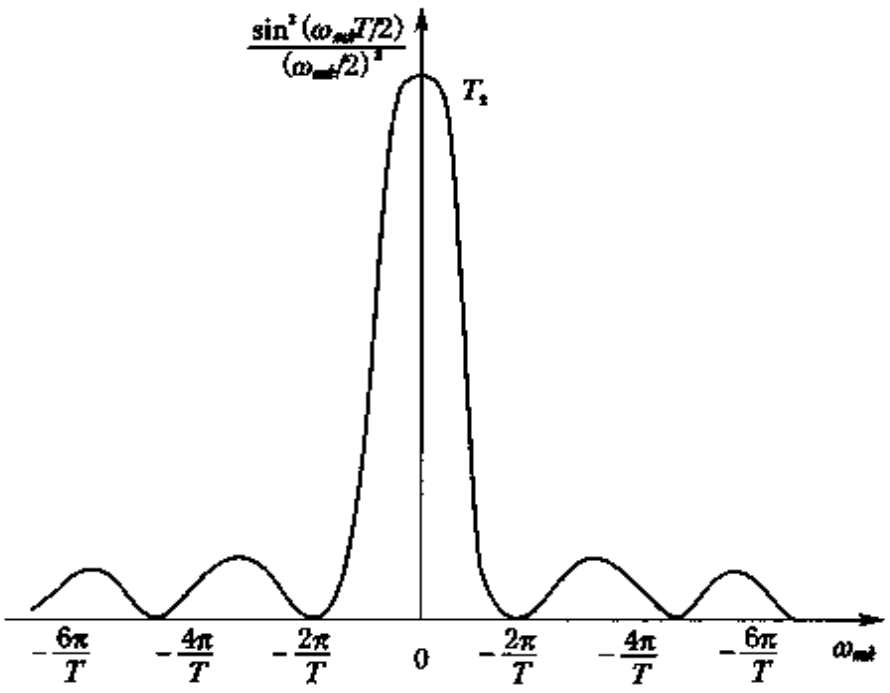


图 5.5

几率在末态能量 E_m 约等于初态能量 E_k 的窄小范围内才有显著的非零值，这只有对 E_m 连续变化的情形才有意义。设体系在 $E_m \to E_m + \mathrm{d}E_m$ 范围内的能态数目可表作 $\rho(E_m)\mathrm{d}E_m$，则 $\rho(E_m)$ 表示在 E_m 附近单位能量间隔内的能态数，称作态密度。则单位时间内从初态 Φ_k 到 $E_m \approx E_k$ 附近一系列可能末态的跃迁几率为

$$W = \int W_{m'k}\rho(E_{m'})\mathrm{d}E_{m'} = \frac{2\pi}{\hbar} \mid H'_{mk} \mid^2 \rho(E_m) \quad (5.3\text{-}16)$$

这个重要的公式称作 Fermi 黄金规则，在 § 6.3 将用到。

从图 5.5 可以看出，跃迁几率显著异于零的末态有一分布范围。当 $\omega_{mk} = 0$ 时，有 $E_m = E_k$，末态能量等于初态能量。但对于 $-\frac{\pi}{T} < \omega_{mk} < \frac{\pi}{T}$ $(\Delta\omega \approx \frac{1}{T})$ 的末态，仍有显著的跃迁几率。如果我们把微扰过程看作测量末态能量的过程，$\Delta t = T$ 看作测量的时间间隔，$\Delta E =$

$E_m - E_k$ 看作测量能量的不准度，则由 $\Delta\omega \approx \frac{1}{T}$ 得到关系

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar \tag{5.3-17}$$

这个式子称作能量时间测不准关系。它表明通过持续 Δt 时间间隔的物理过程来检验能量守恒定律，只能准确到约 $\frac{\hbar}{\Delta t}$ 的程度。

能量时间测不准关系用途广泛，例如，似稳态（不稳定的激发态）的寿命 τ 和它的自然宽度（能级宽度）Γ 间有关系 $\tau\Gamma \approx \hbar$。对于定态，所有力学量（不显含 t）的几率分布都不随时间变化，是稳定态，$\Delta t = \infty$；能量确定，$\Delta E = 0$，不违背(5.3-17)式。有鉴于此，这里进一步给出能量时间测不准关系的一个一般描述。设 F 为体系的一个力学量（不显含 t），按测不准关系有

$$\Delta E \cdot \Delta F \geqslant \frac{1}{2} \left| \overline{[\hat{F}, \hat{H}]} \right| \tag{5.3-18}$$

又，按力学量平均值随时间变化公式，

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{i\hbar} \overline{[\hat{F}, \hat{H}]}$$

(5.3-18)式可写作

$$\Delta E \cdot \Delta F \geqslant \frac{\hbar}{2} \left| \frac{\mathrm{d}\bar{F}}{\mathrm{d}t} \right|$$

或

$$\Delta E \cdot \left(\Delta F \Big/ \left| \frac{\mathrm{d}\bar{F}}{\mathrm{d}t} \right| \right) \geqslant \frac{\hbar}{2} \tag{5.3-19}$$

若令

$$\Delta t_F = \Delta F \Big/ \left| \frac{\mathrm{d}\bar{F}}{\mathrm{d}t} \right|$$

则 Δt_F 是 $\bar{F}$ 变化 ΔF 所需的时间间隔，是表征 $\bar{F}$ 变化快慢的特征时间。对于确定的状态和一定的物理过程，力学量 F 有相应的 Δt_F。记这些 Δt_F 中最小的一个为 Δt，它亦满足(5.3-19)式，从而得

$$\Delta E \cdot \Delta t \geqslant \frac{\hbar}{2} \tag{5.3-20}$$

这就是能量的测不准度 ΔE 与一定物理过程的特征时间 Δt 之间的能量时间测不准关系，与(5.3-17)式一致。

值得注意的是，能量时间测不准关系与§3.6中二力学量间的测不准关系的物理含义不尽相同。因为在非相对论情况下，时间 t 是描写所有体系运动变化的共同参量，不是属于特定体系的力学量。而在 $\Delta x \cdot \Delta p \geqslant \frac{\hbar}{2}$ 这类测不准关系中，Δx 和 Δp 都是指同一时刻而言的。因此，我们不能套用§3.6中的方法来论证能量时间测不准关系。

3. 周期性微扰

设外界给体系的微扰是时间的周期函数(例如光扰动)

$$\hat{H}'(t) = \hat{A}\cos\omega t = \hat{F}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \qquad (5.3\text{-}21)$$

式中 ω 为扰动频率，$\hat{F}$ 为与时间无关的微扰算符。代入一级微扰公式(5.3-9)，得

$$a_m(t) = \frac{F_{mk}}{i\hbar}\int_0^t [e^{i(\omega_{mk}+\omega)t'} + e^{i(\omega_{mk}-\omega)t'}]dt'$$

$$= \frac{-F_{mk}}{\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t}-1}{\omega_{mk}+\omega} + \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t}-1}{\omega_{mk}-\omega}\right] \qquad (5.3\text{-}22)$$

$$F_{mk} = (\varphi_m(\vec{r}), \hat{F}\varphi_k(\vec{r}))$$

物理实际中的周期性微扰的 ω 很大(例如可见光 $\lambda \approx 5000$ Å，$\omega \approx 4 \times 10^{15}\ s^{-1}$)，原子光跃迁的 ω_{mk} 也很大。(5.3-22)式右端的两项只有当 $\omega \approx \pm\omega_{mk}$ 时才会有一项显著地异于零。这就是说，只有当 $E_m \approx E_k \pm \omega\hbar$ 时，才出现由 Φ_k 态到 Φ_m 态的明显跃迁。这是体系吸收或辐射能量 $\hbar\omega_{mk}$ 的共振现象。因此，我们只需从(5.3-22)式取一项而得跃迁几率

$$P_{mk}(t) = \frac{1}{\hbar^2}|F_{mk}|^2 \cdot \left|\frac{e^{(i\omega_{mk}\pm\omega)t}-1}{\omega_{mk}\pm\omega}\right|^2$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \mid F_{mk} \mid^2 \cdot \frac{\sin^2\left[\frac{1}{2}(\omega_{mk} \pm \omega)t\right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{mk} \pm \omega)\right]^2}$$

令 $t \to \infty$，再次利用附录(Ⅰ-3)和(Ⅰ-5)式，得时间充分长以后，跃迁几率为

$$P_{mk}(t) = \frac{2\pi t}{\hbar^2} \mid F_{mk} \mid^2 \delta(\omega_{mk} \pm \omega)$$

$$= \frac{2\pi t}{\hbar} \mid F_{mk} \mid^2 \delta(E_m - E_k \pm \hbar\omega) \qquad (5.3\text{-}23)$$

跃迁速率为

$$W_{mk} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \mid F_{mk} \mid^2 \delta(\omega_{mk} \pm \omega)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} \mid F_{mk} \mid^2 \delta(E_m - E_k \pm \hbar\omega) \qquad (5.3\text{-}24)$$

上二式中 δ 函数表示能量守恒。取“－”号时，$E_k = E_m - \hbar\omega$，对应于体系因共振而吸收能量。取“＋”号时，$E_k = E_m + \hbar\omega$，对应于体系因共振而辐射能量，如图 5.6 所示。

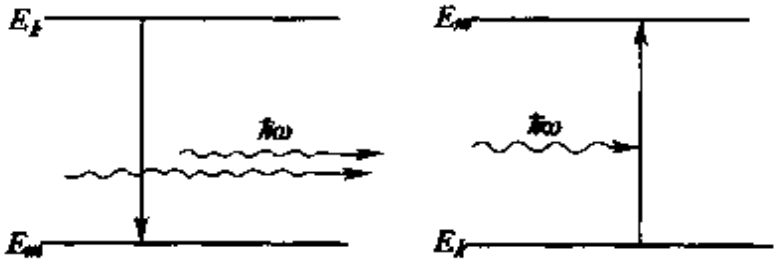


图 5.6

思考题

1. 利用(5.3-23)式证明 $P_{mk}(t) = P_{km}(t)$。

2. 设体系在 $0 \leqslant t \leqslant T$ 一段时间内受到非周期微扰 $H'(t)$ 的作用，$t < 0$ 及 $t > T$ 时，微扰为 0。试利用 Fourier 变换求跃迁几率 $P_{mk}(t)$(设 $t \geqslant T$)。

§5.4 光的吸收和受激辐射 选择定则

研究光与原子的相互作用是人们认识原子结构的重要方法。在光的照射下，原子可能吸收能量从低能级跃迁到高能级，或者辐射能量从高能级跃迁到低能级。前者称作光的吸收，后者称作光的受激辐射。实验还发现，即令无外界光的照射，处于高能级的原子也会自动辐射光子而跃迁到低能级，这称作光的自发辐射。图 5.7 是这三个过程的示意图。处于基态的原子，不能进行自发辐射与受激辐射。

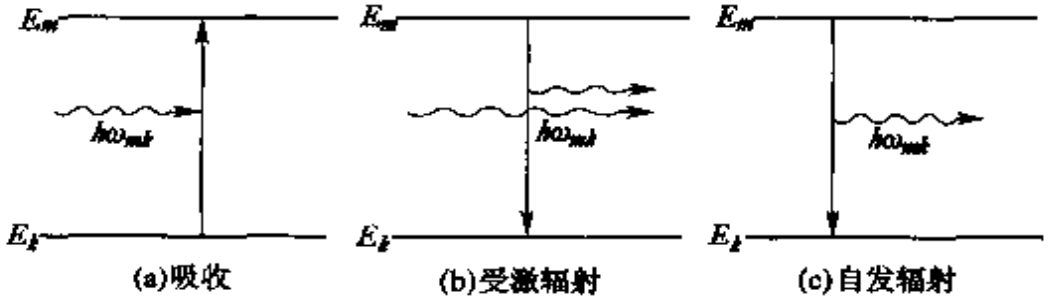


图 5.7

光的吸收和辐射涉及光子的消灭和产生，要用量子电动力学(把电磁场量子化)才能完善处理，这超出了本书的范围。本节根据我们已学过的量子跃迁知识，把原子作为量子体系，把光辐射场仍当作经典电磁场作为与时间有关的外界微扰看待，用微扰论作初步近似处理。这种方法是半经典方法，只适用于处理光的吸收与受激辐射，不能处理光的自发辐射。下节，我们另用唯象方法处理光的自发辐射，以绕过量子电动力学。

1. 偶极近似

首先，假设入射光为单色平面偏振光，其电磁场强度为

$$\vec{\mathscr{E}} = \vec{\mathscr{E}}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$$

$$\vec{\mathscr{B}} = \frac{1}{c}\vec{n} \times \vec{\mathscr{E}}(\mathrm{SI}) \text{ 或 } \vec{\mathscr{B}} = \vec{n} \times \vec{\mathscr{E}}(\mathrm{CGS})$$

式中 $\vec{n}$ 为光传播方向单位矢，$\vec{k}=\frac{2\pi}{\lambda}\vec{n}$ 为波矢，ω 为角频率。光波中的电场和磁场对原子中的电子均有作用，但由于原子中电子速度 $v \ll c$（光速），从下式（SI 制或 CGS 制）可以看出磁场对电子的 Lorentz 力远小于电场的作用力，

$$\left|\frac{\frac{e}{c}\vec{v}\times\vec{n}\times\vec{\mathscr{E}}}{e\vec{\mathscr{E}}}\right|\approx\frac{v}{c}\ll 1$$

在一级近似下我们只需考虑电场的作用。又，对于可见光，波长 $\lambda\approx$（4000～7000 Å）$\gg a_0$，在原子大小范围内，$\vec{k}\cdot\vec{r}\approx\frac{2\pi a_0}{\lambda}\ll 1$，电场变化极微，可以看成均匀电场。因此，可以进一步把光波电场写作

$$\vec{\mathscr{E}}=\vec{\mathscr{E}}_0\cos\omega t \tag{5.4-1}$$

把入射光对原子中电子的作用表为

$$H'=e\vec{\mathscr{E}}\cdot\vec{r}=-\vec{D}\cdot\vec{\mathscr{E}}_0\cos\omega t \tag{5.4-2}$$

式中 $\vec{r}$ 为电子对原子核的位矢，$\vec{D}=-e\vec{r}$ 为电子的电偶极矩。视 H' 为周期性微扰，比较(5.4-2)与(5.3-21)式，有

$$\hat{F}=-\frac{1}{2}\vec{D}\cdot\vec{\mathscr{E}}_0$$

$$F_{mk}=(\varphi_m,(-\frac{1}{2}\vec{D}\cdot\vec{\mathscr{E}}_0)\varphi_k)=-\frac{1}{2}\vec{D}_{mk}\cdot\vec{\mathscr{E}}_0 \tag{5.4-3}$$

φ_m 和 φ_k 为原子的 m 态和 k 态的定态波函数。

为确切起见，我们讨论原子吸收光的情形。此时，$E_m>E_k$，按上节的分析，只当入射光的 $\omega\approx\omega_{mk}=(E_m-E_k)/\hbar$ 时，才会引起由 E_k 能级到 E_m 能级的跃迁（共振吸收）。代(5.4-3)式入(5.3-24)式，取“－”号，得跃迁速率为

$$W_{mk}(t)=\frac{\pi}{2\hbar^2}|\vec{D}_{mk}|^2\mathscr{E}_0^2\cos^2\theta\delta(\omega_{mk}-\omega) \tag{5.4-4}$$

式中 θ 为 $\vec{D}_{mk}$ 与 $\vec{\mathscr{E}}_0$ 的夹角。

其次，考虑入射光为单色非偏振光，光偏振（$\vec{\mathscr{E}}_0$）的方向完全无规

则。此时(5.4-4)式中 $\cos^2\theta$ 应对空间各方向求平均,有

$$\overline{\cos^2\theta} = \frac{1}{4\pi}\int\cos^2\theta\,\mathrm{d}\Omega$$

$$\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin\theta\,\mathrm{d}\theta = \frac{1}{3}$$

因此,对于单色非偏振光跃迁速率为

$$W_{mk} = \frac{\pi}{6\hbar^2}\mid \vec{D}_{mk}\mid^2 \mathscr{E}_0^2\delta(\omega_{mk}-\omega) \qquad (5.4\text{-}5)$$

以上讨论的两种情形都假设入射光为单色光,这是理想情况。实际光源发出的光,频率在一定范围连续分布。当考虑自然光引起的跃迁时,还必须对各种频率成分的贡献积分。由于 $\mathscr{E}^2(\omega)=\mathscr{E}_0^2(\omega)\cos^2\omega t$,对一个周期 T 的平均有

$$\overline{\mathscr{E}^2(\omega)} = \frac{1}{T}\int_0^T \mathscr{E}_0^2(\omega)\cos^2\omega t\,\mathrm{d}t = \frac{1}{2}\mathscr{E}_0^2(\omega)$$

得角频率为 ω 的电磁场的平均能量密度 $\rho(\omega)$ 为

$$\rho(\omega) = \frac{1}{2}\overline{(\varepsilon_0\mathscr{E}^2+\frac{1}{\mu_0}\mathscr{B}^2)} = \frac{1}{2}\overline{2\varepsilon_0\mathscr{E}^2} \quad (\varepsilon_0\mu_0 = 1/c^2)$$

$$= \frac{1}{2}\varepsilon_0\mathscr{E}_0^2(\omega) \qquad (\mathrm{SI})$$

或

$$\rho(\omega) = \frac{1}{8\pi}\overline{(\mathscr{E}^2+\mathscr{B}^2)} = \frac{1}{4\pi}\overline{\mathscr{E}^2} = \frac{1}{8\pi}\mathscr{E}_0^2(\omega) \qquad (\mathrm{CGS})$$

上二式中 $\mathscr{E}_0(\omega)$ 是角频率为 ω 的单色光的电场振幅,即前面各式中的 $\mathscr{E}_0$。在(5.4-5)式中以 $2\rho(\omega)/\varepsilon_0$(SI)或 $8\pi\rho(\omega)$(CGS)代替 $\mathscr{E}_0^2$,对 ω 积分,注意到§ 3.8 中对 e_s 的规定,立即得到对于非偏振自然光的跃迁速率为

$$W_{mk} = \frac{4\pi^2 e_s^2}{3\hbar^2}\mid \vec{r}_{mk}\mid^2\rho(\omega_{mk}) \qquad (\mathrm{SI}\text{ 或 }\mathrm{CGS}) \quad (5.4\text{-}6)$$

上式不仅对共振吸收成立,对于原子在光场作用下的受激辐射也成立。此时,(5.3-24)式中取"+"号,对 ω 积分后得 $\rho(-\omega_{mk})$,但 E_k

$>E_m$(图 5.6)，$-\omega_{mk}=(E_k-E_m)/\hbar=\omega_{km}>0$；又，由于 $\vec{r}$ 的厄米性，$|\vec{r}_{km}|^2=|\vec{r}_{km}|^2$。因此，对于同二能级间的吸收和受激辐射，跃迁速率相等(ω_{mk} 理解为二能级间的 Bohr 频率)。(5.4-6)式表明，跃迁速率与能量密度 $\rho(\omega_{mk})$ 成正比，若入射光中无 ω_{mk} 的频率成分，则不能引起 E_k 和 E_m 二能级间的跃迁。

以上讨论是在忽略光波中磁场的作用，并将电场近似地用(5.4-1)式表示的条件下得到的。各种情形下都出现电子的电偶极矩 $\vec{D}$，因此，我们称这种跃迁为偶极跃迁，这种近似为偶极近似。

2. 选择定则

从(5.4-6)式还可以看到，在偶极近似下，跃迁速率与 $|\vec{r}_{mk}|^2$ 也成正比，若矩阵元 $\vec{r}_{mk}=0$，则能级 E_k 和 E_m 间的偶极跃迁受到禁戒。由于 $|\vec{r}_{mk}|^2=|x_{mk}|^2+|y_{mk}|^2+|z_{mk}|^2$，偶极跃迁与初态和末态间的关系容易求出。设初态为 $\varphi_k=\psi_{nlm}=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$，末态为 $\varphi_m=\psi_{n'l'm'}=R_{n'l'}(r)Y_{l'm'}(\theta,\varphi)$，利用

$$x=r\sin\theta\cos\varphi=\frac{1}{2}r\sin\theta(e^{i\varphi}+e^{-i\varphi})$$

$$y=r\sin\theta\sin\varphi=\frac{1}{2i}r\sin\theta(e^{i\varphi}-e^{-i\varphi})$$

$$z=r\cos\theta$$

球谐函数的正交性(Ⅳ-21)式，以及球谐函数的递推关系(Ⅳ-22)、(Ⅳ-23)式，可以看出，只有当

$$l'=l\pm1,\quad m'=m,m\pm1$$

时 x_{mk}，y_{mk}，z_{mk} 不同时为零，即 $\vec{r}_{mk}\neq0$，E_k 和 E_m 间的偶极跃迁成为可能。上式即偶极跃迁的角动量选择定则，常表作

$$\Delta l=l'-l=\pm1,\quad \Delta m=m'-m=0,\pm1 \qquad (5.4\text{-}7)$$

注意到 x,y,z 等为奇宇称算符，只有当初、末态奇偶性相反时，矩阵元 x_{mk}，y_{mk}，z_{mk} 才可能不同时为零。因此偶极跃迁的初末态宇称相反才能发生跃迁。此外，我们未考虑电子自旋，当计及电子自旋

和自旋轨道耦合的作用时，描述原子中电子状态的好量子数为 $nljm_j$（见第 7 章）。这里，我们就便给出完全的偶极跃迁选择定则的形式：

$$\text{宇称：相反，}$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta j = 0, \pm 1; \quad \Delta m_j = 0, \pm 1 \tag{5.4-8}$$

偶极跃迁的选择定则适用于波长≫原子半径的可见光及紫外线。对于波长与原子半径可比拟的 X 射线不完全适用，那时要考虑四极矩的作用，属高级近似。不满足选择定则的跃迁称作禁戒跃迁。在任何级近似中均被禁戒的跃迁称作严格禁戒跃迁。

§5.5 光的自发辐射

1. 自发辐射的 Einstein 理论

前节已指出，光的自发辐射是在无外界作用的条件下，原子由高能态跃迁到低能态所产生的辐射。非相对论量子力学无法解释自发辐射。因为，无外界作用时，原子的 Hamilton 量为守恒量，若原子处于高能级的定态，则将保持在该定态，不会辐射光子而跃迁到低能级的定态去。这类涉及光子的产生和消灭的现象，用量子电动力学可以合理地给予解释。但在量子电动力学建立之前，1917 年 Einstein 就用唯象理论巧妙地解释了自发辐射现象。

对于能级 E_k 和 E_m（$> E_k$）间的量子跃迁（图 5.7），Einstein 唯象地引入了三个系数 A_{km}，B_{km} 和 B_{mk}，分别描述自发跃迁、受激跃迁和吸收。A_{km} 表示单位时间内原子由 E_m 态自发跃迁到 E_k 态的几率，即自发跃迁速率，称作自发辐射系数。设作用于原子的光波在 $\omega \sim \omega + d\omega$ 频率范围内的能量密度为 $\rho(\omega)d\omega$；单位时间内原子由 E_m 态受激跃迁到 E_k 态并辐射能量为 $\hbar\omega_{mk}$ 的光子的几率为 $B_{km}\rho(\omega_{mk})$，B_{km} 称作受激辐射系数；单位时间内原子吸收能量为 $\hbar\omega_{mk}$ 的光子由 E_k 态跃迁到 E_m 态的几率为 $B_{mk}\rho(\omega_{mk})$，B_{mk} 称作吸收系数。

上节已指出，(5.4-6)式对吸收和受激辐射均成立，容易看出吸收系数和受激辐射系数相等：

$$B_{km} = B_{mk} = \frac{4\pi^2 e_s^2}{3\hbar^2} | \vec{r}_{mk} |^2 \qquad (5.5\text{-}1)$$

设处于 E_k 态的原子数目为 N_k，处于 E_m 态的原子数目为 N_m，则当这些原子与电磁辐射在绝对温度 T 下达到平衡时，有

$$N_k B_{mk} \rho(\omega_{mk}) = N_m [A_{km} + B_{km} \rho(\omega_{mk})] \qquad (5.5\text{-}2)$$

按 Boltzmann 分布律，

$$\frac{N_k}{N_m} = e^{(E_m - E_k)/kT} = e^{\hbar\omega_{mk}/kT} \qquad (5.5\text{-}3)$$

由(5.5-1)—(5.5-3)式，得：

$$\rho(\omega_{mk}) = \frac{A_{km}}{B_{mk}} \cdot \frac{1}{e^{\hbar\omega_{mk}/kT} - 1}$$

$$\xrightarrow{T \to \infty} \frac{A_{km}}{B_{mk}} \cdot \frac{kT}{\hbar\omega_{mk}} \qquad (5.5\text{-}4)$$

温度极高时，有大量原子处于高能激发态，原子可以吸收和辐射各种频率的电磁波，接近于黑体。而高温($kT \gg \hbar\omega$)时，平衡黑体辐射的能量密度按频率的分布为 Rayleigh－Jeans 公式(见(1.1-2)式，注意 $\rho(\nu)d\nu = \rho(\omega)d\omega$，$\omega = 2\pi\nu$)

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT \qquad (5.5\text{-}5)$$

比较(5.5-4)与(5.5-5)式，有

$$\frac{A_{km}}{B_{mk}} = \frac{\hbar\omega_{mk}^3}{\pi^2 c^3} \qquad (5.5\text{-}6)$$

代入(5.5-1)式的 B_{mk}，得自发辐射系数

$$A_{km} = \frac{4e_s^2}{3\hbar c^3} \omega_{mk}^3 | \vec{r}_{mk} |^2 \qquad (5.5\text{-}7)$$

上式含 $|\vec{r}_{mk}|^2$，可见自发辐射的选择定则，与受激辐射和吸收的选择定则完全一样。

2. 自发辐射强度　激发态平均寿命与自然宽度

由自发辐射系数可计算自发跃迁的辐射强度。A_{km}是原子由高能级E_m到低能级E_k的自发跃迁速率，每次跃迁辐射一个能量为$\hbar\omega_{mk}$的光子。因此，单位时间内一个原子辐射的能量为

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = \hbar\omega_{mk}A_{km} = \frac{4e_s^2\omega_{mk}^4}{3c^3} \mid \vec{r}_{mk} \mid^2$$

设处于E_m态的原子数为N_m，则单位时间内所辐射的频率为ω_{mk}的能量，即自发辐射强度为

$$J_{mk} = N_m \frac{4e_s^2\omega_{mk}^4}{3c^3} \mid \vec{r}_{mk} \mid^2 \qquad (5.5\text{-}8)$$

从(5.5-4)式可以看到，当体系与辐射场处于热平衡时，自发辐射与受激辐射几率之比为

$$\frac{A_{km}}{B_{mk}\rho(\omega_{mk})} = \mathrm{e}^{\hbar\omega_{mk}/kT} - 1 \qquad (5.5\text{-}9)$$

对于可见光($\lambda\approx4000\sim7000$ Å)，$\hbar\omega\approx(3\sim5)\times10^{-19}$J；即令对$T=3000$ K，$kT\approx4\times10^{-20}$J，也有$A_{km}\gg B_{mk}\rho(\omega_{mk})$，受激辐射几率较之自发辐射几率完全可以略去。即发射光谱中，可见光区的谱线属自发辐射，(5.5-8)式可作为可见光谱线强度公式。

由自发辐射系数还可以计算激发态的平均寿命。按A_{km}的意义，处于E_m态的N_m个原子，在$\mathrm{d}t$时间间隔内自发跃迁到E_k态的数目为

$$\mathrm{d}N_m = -A_{km}N_m\,\mathrm{d}t$$

积分后得N_m随时间变化的规律：

$$N_m = N_m(0)\mathrm{e}^{-A_{km}t}$$

$N_m(0)$是$t=0$时E_m态(激发态)的原子数。$-\mathrm{d}N_m$个原子在$t-t+\mathrm{d}t$期间内跃迁，t为它们在E_m态的存在时间，即寿命。各原子的寿命有长有短，处于E_m态的原子的平均寿命为

$$\tau_m = -\int_0^\infty t\,\mathrm{d}N_m/N_m(0) = 1/A_{km}$$

若除 E_k 态外，原子还可向其它低能态跃迁，则 E_m 态的平均寿命为

$$\tau_m = 1/\sum_k A_{km} \tag{5.5-10}$$

式中 $\sum_k$ 表示对所有能量比 E_m 态低的能态求和。氢原子激发态的寿命 $\tau \approx 10^{-9}$ s。寿命 $\tau \gg 10^{-8}$ s 的激发态，一般称作亚稳态。

由能量时间测不准关系(5.3-17)式可知，与激发态平均寿命 τ_m 相应，能级 E_m 应存在一测不准度 ΔE_m，称作此激发态的自然宽度，记作 Γ_m：

$$\Gamma_m = \Delta E_m \approx \hbar/\tau_m \tag{5.5-11}$$

与 Γ_m 相应，辐射谱线中也存在一自然宽度 $\Delta\omega_m = 1/\tau_m$。在光谱学中，一般用光谱强度降至最大强度一半处的宽度来度量自然宽度，因此自然宽度也简称作半宽。

§5.6 激光原理

受激辐射在实践上的应用导致脉泽和激光技术的兴起。50 年代初期 C. H. Townes 首先形成了脉泽(受激辐射微波放大)的概念，50 年代中期制造出了气体氨分子微波量子放大器和红宝石固体微波量子放大器。微波量子放大器噪声极低，振荡频率极为稳定，在卫星通信上有重要应用。60 年代初期，量子放大器的工作频率由微波区提高到了可见光区和红外区，形成了激光(受激辐射光放大)。与普通光相比，激光有非常好的单色性和空间相干性，很准确的方向性，以及很高的能量密度，在生产、军事和科学研究上得到十分广泛的应用。激光和脉泽有相同的工作原理，本节对激光原理作初步介绍。

由于自发辐射的随机性，自发辐射的光子在位相、偏振和发射方向上彼此无关。与此相反，受激辐射的光子与激发光子的状态完全相同，即有相同的能量、传播方向、位相和偏振。如果体系中有许多原子处于激发能级，则某一原子的自发辐射放出的光子，可以促使处于激发态的其它原子发生受激辐射而放出光子。这一过程连锁反

应，在很短时间内完成。这样，就可得到大量处于同一状态的光子出射(光放大)，产生一个单色性和相干性很好的高强度光束，这就是激光。从量子力学作分析，要获得激光，必须满足两个条件：

(1) 粒子数反转　实现光放大的一个重要条件是要有大量的原子处于激发态，很少的原子处于低能态。我们知道，通常处于热平衡(设为温度 T)的体系中，原子数按能级的分布是 Boltzmann 分布

$$\frac{N_m}{N_k} = \mathrm{e}^{-(E_m - E_k)/kT}$$

能量越高，原子数越少。激发态与基态能量之差一般大于 1 eV，与 1 eV 能量相应的温度为 11605 K。常温下($T \approx 300$ K)，当 $E_m - E_0 = 1$ eV 时，$(E_m - E_0)/kT \gg 1$，$\frac{N_m}{N_0} \approx 0$。对于常温平衡状态，原子几乎完全处于基态 E_0，处于激发态的原子极少。因此，一般把激发态原子数大于低能态原子数的状态称作粒子数反转态，或"负温度"状态。有多种方法来实现粒子数反转。"抽运"原子到高能态最常用的方法是光激励("光泵")，其它方法有放电激励，化学激励和热核激励。

(2) 受激辐射远大于自发辐射　要获得激光，必需使受激辐射几率远大于自发辐射几率

$$B_{mk}\rho(\omega_{mk}) \gg A_{km} \tag{5.6-1}$$

我们知道，热平衡时二者之比((5.5-9)式)

$$\frac{A_{km}}{B_{mk}\rho(\omega_{mk})} = \mathrm{e}^{\hbar\omega_{mk}/kT} - 1$$

若令 $\hbar\omega_{mk} = kT\ln 2$，这两个几率相等。对于常温 $T \approx 300$ K，此时 $\omega_{mk} \approx 2.9 \times 10^{13}\ \mathrm{s}^{-1}$，相应的波长 $\lambda \approx 6 \times 10^{-5}$ m。微波波长 λ($\approx 10^{-1}$—10^{-2} m)$\gg 6 \times 10^{-5}$ m，条件(5.6-1)自动得到满足。但对于可见光，情况就不同了。上节已指出，常温下在可见光区受激辐射几率远小于自发辐射几率。按本节的计算，由可见光波长 $\lambda \ll 6 \times 10^{-5}$ m 也可看出此点。在可见光区，为了使条件(5.6-1)得到满足，在激光器中使用了一个由两块高反射率的镜面组成的谐振腔，使辐射在

其中反复振荡，产生很强的辐射场，以致辐射能量密度 $\rho(\omega_{mk})$ 远大于热平衡时的数值，使受激辐射几率得以增大，远大于自发辐射几率。

图 5.8 是第一台激光器（1960 年，T.H.Maiman）——红宝石激光器的三能级系统。人造红宝石是掺入约 0.05% Cr_2O_3 的 Al_2O_3 单

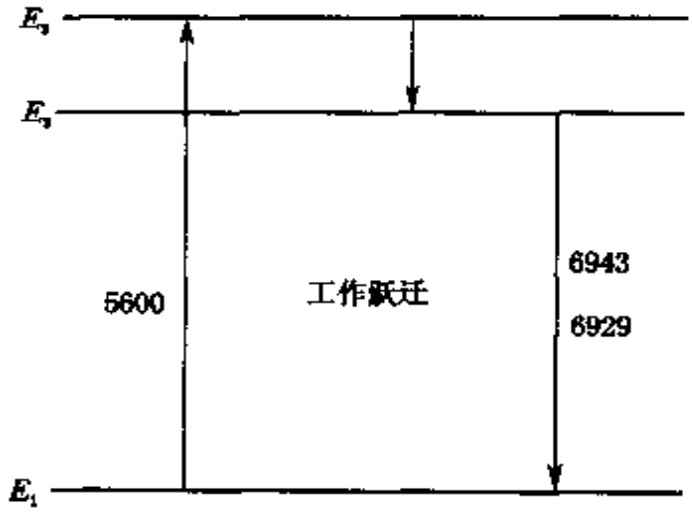


图 5.8

晶，以 Cr^{+++} 作为活性原子。用脉冲氙灯发出的光提供激励功率，使处于基态 E_1 的 Cr^{+++} 吸收 $\lambda\approx5600$ Å 的光而被抽运到能级 E_3 上。E_3 能级寿命很短，被抽运的原子迅速跃迁到亚稳态 E_2。亚稳态寿命较长，结果大量 Cr^{+++} 处于 E_2 能态，形成粒子数反转体系。红宝石做成棒状，经抛光的两个端面加工得精确平行，一个端面镀有起全反射作用的厚金属膜，另一端面镀有能部分反射、部分透射的金属膜，形成谐振腔。Cr^{+++} 由能级 E_2 向能级 E_1 作受激跃迁时产生波长 6943 Å 的红色激光。常见的氦氖气体激光器的工作原理属于四能级系统，见图 8.4 及有关叙述。

* § 5.7 变分法

定态微扰论要求体系的 Hamilton 量能被分解：$\hat{H}=\hat{H}_0+H'$，

H'部分为小量，$\hat{H}_0$ 部分的解已知或易于求解。这些条件不满足，微扰方法便不能应用。本节讨论的变分法将不受这类条件的限制。

为此，我们首先建立 Schrödinger 变分原理。设体系的 Hamilton 量为 H，求体系的能量本征值，就是在一定的边界条件下解 Schrödinger 方程

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{5.7-1}$$

并要求 ψ 满足归一化条件

$$\int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau = 1 \tag{5.7-2}$$

这个问题等价于在边界条件和归一化条件的约束下，求体系能量平均值

$$\overline{H} = \int \psi^* \hat{H}\psi \mathrm{d}\tau \tag{5.7-3}$$

的极值。引入与约束条件(5.7-2)相应的 Lagrange 乘子 λ，$\overline{H}$ 的极值方程为

$$\delta\overline{H} - \lambda\delta\int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau = 0 \tag{5.7-4}$$

注意到 $\hat{H}$的厄米性，上式即

$$\int \mathrm{d}\tau[(\delta\psi^* \hat{H}\psi + \psi^* \hat{H}\delta\psi) - \lambda(\delta\psi^* \psi + \psi^* \delta\psi)]$$

$$= \int \mathrm{d}\tau[\delta\psi^* (\hat{H}\psi - \lambda\psi) + \delta\psi(\hat{H}\psi^* - \lambda\psi^*)] = 0$$

$\delta\psi$ 和 $\delta\psi^*$ 是任意的，得：

$$\hat{H}\psi = \lambda\psi, \quad \hat{H}\psi^* = \lambda\psi^*$$

这就是 Schrödinger 方程(以上讨论未显式表出边界条件，未引入相应的 Lagrange 乘子，边界条件作为约束条件仍保留)，Lagrange 乘子 λ 即体系的能量本征值。反之，可以证明，Schrödinger 方程的本征函数一定使能量取极值。

下面，我们进一步证明，若随意选取一函数 ψ 作体系的波函数，

则按 ψ 求得的 $\bar{H}$ 将不小于体系基态能量的精确值。设体系的能量本征值为 $E_0, E_1, E_2, \cdots$（E_0 为基态能量），相应的本征函数为 ψ_0，$\psi_1, \psi_2, \cdots$ 用完全系 $\{\psi_n\}$ 展开 ψ，有

$$\psi = \sum_n a_n \psi_n$$

随意选取的 ψ 不一定是归一化的，因此

$$\begin{aligned}\bar{H} &= (\psi, \hat{H}\psi)/(\psi, \psi) \\ &= \sum_{m,n} a_m^* a_n (\psi_m, \hat{H}\psi_n) / \sum_{m,n} a_m^* a_n (\psi_m, \psi_n) \\ &= \sum_n |a_n|^2 E_n / \sum_n |a_n|^2 \\ &\geqslant \frac{E_0 \sum_n |a_n|^2}{\sum_n |a_n|^2} = E_0\end{aligned}$$

归纳起来，变分原理给我们提供了一个求体系基态能量的近似方法：根据对物理问题的具体分析，试探地选取含参量 λ、物理上合理、数学形式较简单的波函数 $\psi(\lambda)$ 作为体系的波函数（称作试探波函数），按

$$\bar{H}(\lambda) = \frac{(\psi(\lambda), \hat{H}\psi(\lambda))}{(\psi(\lambda), \psi(\lambda))}, \quad \frac{\mathrm{d}\bar{H}(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda} = 0 \qquad (5.7\text{-}5)$$

求 $\bar{H}(\lambda)$ 的最小值，由此定出在所选试探波函数形式下基态能量及基态波函数的近似解。

另一种利用变分原理的方法是 Ritz 变分法。设 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$ 是接近问题的解的一组波函数，以它们的线性组合

$$\psi = \sum_{i=1}^{n} C_i \psi_i \qquad (5.7\text{-}6)$$

作为试探波函数，$C_1, C_2, \cdots C_n$ 作为变分参量，则

$$\bar{H} = \frac{\sum_{i,k} C_i^* C_k (\psi_i, \hat{H}\psi_k)}{\sum_{i,k} C_i^* C_k (\psi_i, \psi_k)}$$

$$= \frac{\sum_{i,k} C_i^* C_k H_{ik}}{\sum_{i,k} C_i^* C_k S_{ik}}$$

$$\sum_{i,k} C_i^* C_k H_{ik} - \bar{H} \sum_{i,k} C_i^* C_k S_{ik} = 0 \tag{5.7-7}$$

式中

$$H_{ik} = (\psi_i, \hat{H}\psi_k), \quad S_{ik} = (\psi_i, \psi_k) \tag{5.7-8}$$

$H = H(C_1, C_2, \cdots, C_n)$取最小值的条件是

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial C_j} = 0, \quad j = 1, 2, \cdots, n \tag{5.7-9}$$

(5.7-7)式对 C_j 求导，应用上式并注意到$\frac{\partial C_k}{\partial C_j} = \delta_{kj}$，得：

$$\sum_{i=1}^{n} (H_{ij} - \bar{H} S_{ij}) C_i^* = 0, \quad j = 1, 2, \cdots, n$$

这个方程组有非零解的充要条件是系数行列式为零

$$det[H_{ij} - \bar{H} S_{ij}] = 0 \tag{5.7-10}$$

这是 $\bar{H}$ 的 n 次方程，其最小根就是用线性组合(5.7-6)式作试探波函数所能得到的基态能量的最好近似。应用中，常选取 ψ_i、C_i、ψ_i 等均为实数，以简化计算。而且，当只需求能量近似值时，可不必确定系数 C_i。

例　氦原子基态的变分法计算

§ 5.1 例 1 用微扰论计算氦原子基态能量时已指出对氦原子有

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

$$\hat{H}_0 = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{2e_s^2}{r_1}\right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{2e_s^2}{r_2}\right)$$

$$\hat{H}' = \frac{e_s^2}{r_{12}} = \frac{e_s^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

若忽略 $\hat{H}'$，两个电子均处于基态的归一化波函数为

$$\varphi(r_1, r_2) = \psi_{100}(r_1)\psi_{100}(r_2) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{2}{a_0}\right)^3 e^{\frac{2}{a_0}(r_1 + r_2)}$$

计及 $\hat{H}'$，即除计及两个电子受到核的 Coulomb 引力外，还计及两个电子间的 Coulomb 斥力。这个 Coulomb 斥力将削弱核的 Coulomb 引力，可综合为屏蔽效应(核电荷值减小)，在 $a_0 = \hbar^2/\mu e_s^2$ 中加以反映。因此，我们把试探波函波取为

$$\psi(r_1, r_2, \lambda) = \frac{\lambda^3}{\pi} e^{-\lambda(r_1+r_2)}$$

容易验证，$\psi(r_1, r_2, \lambda)$是归一化的，因此

$$H(\lambda) = \frac{\lambda^6}{\pi^2}\iint d^3 r_1 d^3 r_2 e^{-\lambda(r_1+r_2)} \cdot$$

$$[(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{2e_s^2}{r_1}) + (-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{2e_s^2}{r_2}) + \frac{e_s^2}{r_{12}}]e^{-\lambda(r_1+r_2)}$$

注意到

$$\nabla^2 e^{-\lambda r} = (\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r})e^{-\lambda r} = (\lambda^2 - \frac{2\lambda}{r})e^{-\lambda r}$$

$$(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{2e_s^2}{r})e^{-\lambda r} = [-\frac{\hbar^2}{2\mu}\lambda^2 + (\frac{\hbar^2}{\mu}\lambda - 2e_s^2)\frac{1}{r}]e^{-\lambda r}$$

以及 r_1, r_2 的对称性，$H(\lambda)$表示式中方括号内第一、二两项积分可化为

$$I_1 = (4\pi)^2\int_0^\infty r_1^2 e^{-2\lambda r_1} dr_1$$

$$\int_0^\infty [-\frac{\hbar^2}{\mu}\lambda^2 r_2^2 + (\frac{2\hbar^2\lambda}{\mu} - 4e_s^2)r_2]e^{-2\lambda r_2} dr_2$$

$$= \frac{\pi^2}{\lambda^5}(\frac{\hbar^2}{\mu}\lambda - 4e_s^2)$$

而第三项积分可由附录(Ⅳ-30)式得到

$$I_2 = e_s^2\iint d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{1}{r_{12}} e^{-2\lambda(r_1+r_2)} = \frac{5\pi^2 e_s^2}{8\lambda^5}$$

从而

$$\bar{H}(\lambda) = \frac{\lambda^6}{\pi^2}\cdot\frac{\pi^2}{\lambda^5}(\frac{\hbar^2}{\mu}\lambda - 4e_s^2 + \frac{5}{8}e_s^2) = \lambda(\frac{\hbar^2}{\mu}\lambda - \frac{27}{8}e_s^2)$$

$$\frac{\partial H}{\partial \lambda} = \frac{2\hbar^2}{\mu}\lambda - \frac{27}{8}e_s^2 = 0$$

$$\lambda = \frac{27}{16} \cdot \frac{\mu e_s^2}{\hbar^2} = \frac{27}{16} \cdot \frac{1}{a_0}$$

最后得 $\overline{H}_{\min}$，即氦原子基态能量的近似值(变分法)为

$$E_0 \approx H_{\min} = -\left(\frac{27}{16}\right)^2 \frac{\mu e_s^4}{\hbar^2} = -77.485 \text{ eV}$$

与氦原子基态能的实验值 $E_0 = -79.010$ eV 相较，误差为 1.9%，比 § 5.1 一级微扰论近似值好得多。

按变分法得到的氦原子基态波函数为

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{27}{16a_0}\right)^3 e^{-\frac{27}{16a_0}(r_1+r_2)}$$

若用变分法求激发态能量的近似值，必须首先逐次求出所有低能态的能量值及波函数，并要求所选取的试探波函数与所有已求出的低能级波函数正交，手续很麻烦，而且近似程度也变差。一般只应用变分法求基态能量。变分法的缺点在于难于估计近似的程度，在这一点上变分法不如微扰论。

思考题

Schrödinger 方程的本征函数一定能使能量取极值。

习　题

5.1　一维无限深势阱($0<x<a$)中的粒子，受到微扰

$$\hat{H}'(x) = \begin{cases} 2\lambda \dfrac{x}{a}, 0 < x < a/2 \\ 2\lambda\left(1 - \dfrac{x}{a}\right), a/2 < x < a \end{cases}$$

的作用，求基态能量的一级修正。

5.2　一维无限深势阱($0<x<a$)中的粒子，受到微扰

$$\hat{H}'(x) = \begin{cases} -b, 0 < x < a/2 \\ +b, a/2 < x < a \end{cases}$$

讨论粒子在空间位置几率分布的改变。

5.3 一电荷为 e 的线性谐振子受恒弱电场 ε 作用，电场沿 x 正向。(1) 用微扰法求体系能量至二级修正，并与习题 2.22 比较；(2) 求波函数的一级修正。

5.4 一维非简谐振子的势能为

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + cx^3 + dx^4$$

若把非谐振项看作微扰，试求基态和第一激发态能量的一级修正。

5.5 一刚性平面转子，转动惯量为 I，电偶级矩为 $\vec{D}$，处在均匀弱电场 $\vec{\varepsilon}$ 中，电场在转子运动平面内，用非简并微扰法求转子能量 E_m 和波函数的修正。(提示：参见习题 3.20。取转子平面为 xoy 平面，$\vec{\varepsilon}$ 沿 x 轴正向，$\vec{D}$ 在 xoy 面内，与 x 轴夹角 φ。)

5.6 转动惯量为 I，电偶极矩为 $\vec{D}$ 的刚性空间转子处在均匀电场 $\vec{\varepsilon}$ 中，电场较弱，用微扰论求基态能量的一、二级修正。

提示：参见习题 3.20。选球坐标系，$\vec{\varepsilon}$ 沿 z 轴正向，$\vec{D}$ 沿 $\vec{r}$ 方向。

5.7 xy 平面内的刚性转子，电偶极为 $\vec{D}$，除受到沿 x 轴正向的均匀弱电场 $\vec{\varepsilon}$ 作用外，还受到沿 z 轴正向的均匀弱磁场 $\vec{B}$ 的作用，试用微扰论计算转子能量 E_m。

提示：转子与磁场的相互作用能为 $-\vec{M}\cdot\vec{B} = -M_z B$，$\hat{M}_z = \frac{e}{2\mu}\hat{l}_\varphi$。

5.8 设在 H_0 表象中，$H = H_0 + H'$ 的矩阵表示为

$$H = \begin{bmatrix} E_1^{(0)} + a & b \\ b & E_2^{(0)} + a \end{bmatrix} (a, b \text{ 为实数})$$

用微扰论求能量修正到二级近似；用久期方程严格求解，与微扰论计算值比较。

5.9 设在 H_0 表象中，$H = H_0 + H'$ 的矩阵表示为

$$H = \begin{bmatrix} E_1^{(0)} & 0 & a \\ 0 & E_1^{(0)} & b \\ a^* & b^* & E_2^{(0)} \end{bmatrix}, E_2^{(0)} > E_1^{(0)}$$

(1) 用非简并微扰论求能量，准确到二级近似；

(2) 用对角化方法求 H 的精确本征值，并与(1)的结果比较。

5.10 量子体系的能级 $E_n^{(0)}$ 是二重简并的，相应的正交归一波函数为 $\varphi_1^{(0)}$ 和 $\varphi_2^{(0)}$。在 H_0 表象中微扰 H' 的矩阵表示为

$$H' = \begin{bmatrix} a & b \\ b^* & a \end{bmatrix}$$

求：(1) 到一级近似的能量；(2) "正确的"零级近似波函数。

5.11 自由粒子在长度为 L 的一维区域中运动，波函数满足周期性边界条件 $\psi(-\frac{L}{2}) = \psi(\frac{L}{2})$，简并的波函数取为

$$\psi_1^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{L}}\cos kx, \psi_2^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin kx \quad k = \frac{2\pi n}{L}$$

$$n = 0,1,2,\cdots$$

若粒子受到"陷阱"

$$H'(x) = -V_0 e^{-x^2/a^2}, a \ll L$$

的作用。试用简并微扰论计算能量 E_n 的一级修正。

5.12 一粒子在二维无限深势阱

$$V(x,y) = \begin{cases} 0, 0 < x, y < a \\ \infty, \text{其它} \end{cases}$$

中运动，设加上微扰 $H' = \lambda xy, 0 \leqslant x, y \leqslant a$。求基态及第一激发态的能量修正。

5.13 设氢原子处于 $n=3$ 态，求它的 Stark 分裂。

5.14 一量子体系的能量和能量本征态为 $E_n, \psi_n, n = 0,1,2,\cdots, t<0$ 时，体系处于基态 ψ_0。$t \geqslant 0$ 时受到微扰 $H'(x,t) = F(x)e^{-t/\tau}$ 的作用。试用一级微扰论计算微扰作用后($t \gg \tau$)体系处于激发态 ψ_n 的几率。

5.15 一维谐振子荷电 q，初始时刻($t = -\infty$)处于基态 ψ_0，后受到微扰 $H' = -q\varepsilon x e^{-t^2/\tau^2}$ 的作用，ε 为外电场强度，τ 为参数。求 $t = +\infty$ 时，谐振子处于激发态的几率，以及仍停留在基态的几率。

5.16 设 $t=0$ 时电荷为 q 的一维谐振子处在基态，从在 $t>0$ 时起附加一与谐振子振动方向相同的恒定外电场 ε，求谐振子处于任意态的几率。

提示：注意 Hermite 多项式的生成函数表示式及正交关系，见附录(Ⅲ-7)及(Ⅲ-8)式。

5.17 一二能级体系的 Hamilton 量 H_0 表为(能量表象)

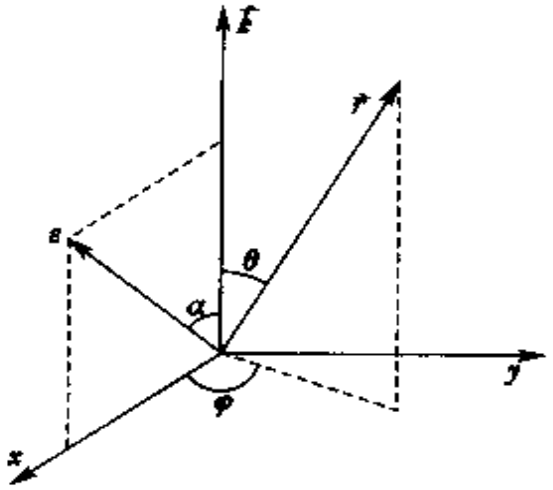
$$H_0 = \begin{bmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{bmatrix}, E_1 < E_2$$

$t=0$ 时刻体系处于基态，后受微扰 H' 作用，

$$H' = \begin{bmatrix} \alpha & \gamma \\ \gamma & \beta \end{bmatrix}$$

求 t 时刻体系处于激发态的几率。

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



习题 5.18

提示 1. $H' = e\vec{\varepsilon}\cdot\vec{r}\sin\omega t = \frac{e\vec{\varepsilon}\cdot\vec{r}}{2i}(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t})$

2. 初态为 $\varphi_k = \psi_{100}$，末态平面波取作 $\varphi_m = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$。计算微扰矩阵元时取 $\vec{k}$ 方向为球坐标系的极轴方向，取 $\vec{\varepsilon}$ 在 xz 平面内，如图，其中角度 α 为常量。

5.19 具有电荷 q 的离子，在其平衡位置附近作一维简谐运动，在光的照射下发生跃迁，入射光能量密度为 $\rho(\omega)$，波长较长。求

(1) 跃迁选择定则；

(2) 设离子原来处于基态，求每秒跃迁到第一激发态的几率。

5.20 设一带电 q 的粒子，质量为 μ，在宽度为 a 的一维无限深势阱中运动。在入射光照射下，发生跃迁。光波长 $\lambda \gg a$。

(1) 求跃迁选择定则；

(2) 设粒子原处于基态，求跃迁速率。

5.21 计算氢原子由 $2p$ 态跃迁到 $1s$ 态所发出的光谱线强度。

5.22 计算氢原子由第一激发态到基态的自发辐射几率。

5.23 对于一维谐振子，取基态试探波函数形式为 $e^{-\lambda x^2}$，λ 为参数。用变分法求基态能量，并与严格解比较。

5.24 对非简谐振子，$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\lambda x^4$。取谐振子基态波函数

$$\psi_0(x)=\frac{\sqrt{a}}{\pi^{1/4}}e^{-a^2x^2/2}$$

作试探波函数，a 为参数，用变分法求基态能量。

5.25 三维各向同性谐振子的基态波函数的数学形式为

$$\psi(r)=Ne^{-\lambda(r/a)^2}$$

N 为归一化常数。取 $a=a_0=\hbar^2/\mu e_s^2$，λ 作变分参数，以 $\psi(r)$作为氢原子基态的试探波函数。用变分法求出氢原子的基态能量，并与严格解比较。

5.26 设粒子的势能函数 $V(x,y,z)$是坐标的 n 次齐次函数

$$V(\lambda x,\lambda y,\lambda z)=\lambda^n V(x,y,z)$$

试用变分法证明 Virial 定理：在束缚态下，动能 T 及势能 V 的平均值满足关系：

$$2\overline{T}=n\overline{V}$$

第 6 章　散射理论

Schrödinger 方程的应用可分为两类：(1)束缚态问题，即已知体系的 H，求定态波函数及定态能级。迄今我们主要研究了束缚态问题，包括精确求解和近似方法。(2)散射问题。在 §2.6 和 §2.8 中我们曾涉及一维散射问题。本章研究三维散射问题及其近似方法：分波法及 Born 近似。散射实验是近代物理研究微观粒子运动规律、相互作用和内部结构的重要手段。散射实验及其理论分析对原子和分子物理，原子核物理，以及粒子物理的建立和发展，都起过重要作用。1911 年 E. Rutherford 通过 α 散射实验，确立了原子的有核模型，1914 年 J. Frank 和 G. Hertz 通过电子与原子碰撞的实验证实了 Bohr 定态假设。这些历史上开创和推进原子结构研究的著名实验，都是研究的散射问题。50 年代以来，高能散射实验在研究原子核、质子、中子的电荷分布及结构方面取得过重要成果。目前，世界各地的各种类型的加速器、对撞机和宇宙线实验，仍继续进行大量的散射问题的分析研究工作。1988 年 10 月 16 日，我国第一台高能加速器——北京正负电子对撞机(BEPC)建成，它可把正、负电子加速到 1.4～2.8 GeV 的能量，标志着我国在高能物理实验研究及有关技术领域已跻身于国际先进行列。

§6.1　散射问题的一般描述

散射实验是人为地制备一束具有确定动量(能量)的粒子束，让它沿确定方向射向研究对象(靶粒子)。由于受到靶粒子的作用，入射粒子(束粒子)运动方向偏转(称作散射或碰撞)，然后出射，如图 6.1 所示。散射实验观测、辨认出射粒子的种类、电荷、能量、角分布、角关联、极化等。散射过程的理论工作就是把测量结果与束粒子和靶粒子的相互作用性质、内部结构等联系起来，给予统一解释。入射粒子和靶粒子的相互作用只发生在很小的区域中，入射粒子的制

备，出射粒子的探测是在相互作用力程之外很远的地方，或者说无穷远处。因此，入射粒子（初态）和出射粒子（末态）均处于自由粒子态，满足散射态边界条件（(2.6-22)式）：

$$\lim_{r\to\infty}\psi(\vec{r}) \longrightarrow \text{平面波或球面波}$$

散射过程实际上是由于空间小区域中的相互作用所导致的粒子从一个自由态到另一个自由态的跃迁。自由态的能量为连续谱，§ 5.3 中所建立的黄金规则(5.3-16)式在散射问题中可得到应用。

若碰撞过程中，束粒子和靶粒子的内部状态都无改变，粒子间只有动量（动能）的交换，碰撞前后整个系统的动量（动能）守恒，这种碰撞称作弹性碰撞（或弹性散射）；否则，称作非弹性碰撞（或非弹性散射）。我们将只研究弹性碰撞。下面，先建立一些重要概念。

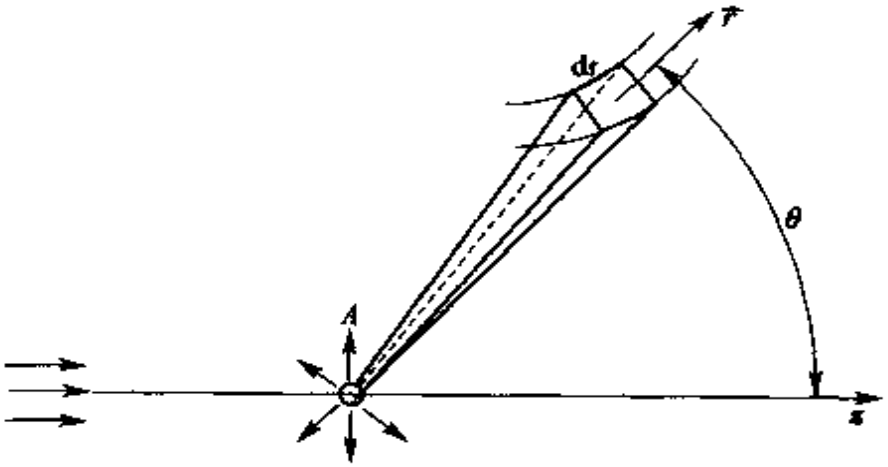


图 6.1

1．微分截面

如图 6.1，设一束粒子流沿 Z 轴射向靶粒子 A。实际实验中，靶子做得很薄，使得入射粒子束中绝大部分粒子不受靶的影响，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，多次散射现象可以忽略。因此，可以认为散射粒子的行为是入射粒子受到靶中单个粒子 A 作用的结果。为简单计，设靶粒子质量远大于入射粒

子质量，认为碰撞前后靶粒子均静止不动，即忽略碰撞引起的靶粒子的反冲，并称靶粒子 A 为散射中心。设入射粒子流密度（单位时间内穿过与粒子运动方向垂直的单位面积的粒子数）为 J_i，单位时间内沿 (θ,φ) 方向立体角元 $d\Omega$ 散射出的粒子数为 dn，显然 dn 应与 J_i 和 $d\Omega$ 成正比：

$$dn \propto J_i d\Omega$$

引入比例系数 $\sigma(\theta,\varphi)$，上式可写作等式

$$dn = \sigma(\theta,\varphi) J_i d\Omega$$

或

$$\sigma(\theta,\varphi) = \frac{dn}{J_i d\Omega} \tag{6.1-1}$$

容易看出 $\sigma(\sigma,\varphi)$ 具有面积的量纲：

$$[\sigma] = [\frac{dn}{J_i d\Omega}] = L^2$$

因此称为微分截面（或角分布）。$\sigma(\theta,\varphi)$ 是在单位入射粒子流密度下，单位时间内从 (θ,φ) 方向单位立体角出射的粒子数，与入射粒子和散射中心的性质、它们间的相互作用、以及入射粒子的动能有关。从(6.1-1)式可以看出，单位时间内从 (θ,φ) 方向单位立体角出射的粒子数，等于流密度为 J_i 的入射粒子束穿过与它运动方向垂直的、面积为 $\sigma(\theta,\varphi)$ 的横截面的粒子数。

$\sigma(\theta,\varphi)$ 是 (θ,φ) 的函数，把 $\sigma(\theta,\varphi)d\Omega$ 对所有方向积分，得：

$$\sigma_t = \int \sigma(\theta,\varphi) d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \sigma(\theta,\varphi) \tag{6.1-2}$$

称作总截面。设想在垂直入射方向置一小环，环面积为 σ_t，则单位时间内穿过这一小环的粒子数，等于单位时间内散射到各个方向的粒子总数，这就是总截面 σ_t 的物理含义。$\sigma(\theta,\varphi)$ 和 σ_t 的单位为 Barn（靶），$1B = 10^{-28} m^2$。

入射流密度 J_i 由人工制备，为已知，$\frac{dn}{d\Omega}$ 在实验中测定，因此微

分截面 $\sigma(\theta,\varphi)$可由散射实验测定。理论分析工作就是利用量子力学计算 $\sigma(\theta,\varphi)$,并与实验结果作比较,由此认识微观粒子的结构及其相互作用性质。

2. 散射振幅

以下分析可以使我们对怎样计算微分截面 $\sigma(\theta,\varphi)$在理论上更明确。仍设靶粒子质量远大于入射粒子质量,认为碰撞前后散射中心都静止不动。取散射中心为坐标原点,$\vec{r}$为入射粒子对散射中心的相对坐标,$V(\vec{r})$为它们的相互作用势能。假设 $V(\vec{r})$具有一定的力程 a,当 $r>a$ 时,$V(\vec{r})=0$,入射粒子不受到散射中心的作用,是自由的。体系的 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + V(\vec{r})\psi = E\psi \tag{6.1-3}$$

μ 为入射粒子质量,E 为入射粒子能量。为方便计,令

$$k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}, U(\vec{r}) = \frac{2\mu}{\hbar^2}V(\vec{r}) \tag{6.1-4}$$

(6.1-3)式可写作

$$\nabla^2\psi + [k^2 - U(\vec{r})]\psi = 0 \tag{6.1-5}$$

在散射实验中,入射粒子束可看成具有一定宽度 d 和长度 l 的波包。从装置的宏观尺度看,d 和 l 虽为小量,但较之入射粒子的 de Broglie 波长 λ 和相互作用力程 a 仍为大量,$d,l\gg\lambda,a$。因此,可把入射粒子束取作沿 Z 轴前进的平面波。

$$\psi_i = Ae^{ikz} \tag{6.1-6}$$

散射粒子是在离散射中心很远的地方测量的,$r\to\infty$时,$V(\vec{r})\to 0$,散射粒子可用球面散射波描述:

$$\psi_s = f(\theta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r} \tag{6.1-7}$$

这里已考虑到对于弹性散射散射粒子的能量没有改变,球面散射波的波数仍取作入射平面波的波数 k。(6.1-7)式中的 $f(\theta,\varphi)$称作散射振幅,仅为(θ,φ)的函数,与 r 无关。入射粒子是平面波,在空间

各处出现的几率相同，因此散射后在 $r\to\infty$ 处 ψ 的行为可写作

$$\psi \xrightarrow{r\to\infty} \psi_i + \psi_s = Ae^{ikz} + f(\theta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r} \qquad (6.1\text{-}8)$$

这就是在散射问题中，加于方程(6.1-5)的边界条件。

在(6.1-6)式中取 $A=1$，则 $|\psi_i|^2=1$，表示单位体积中只有一个入射粒子，则入射波的几率流密度(沿 Z 轴正向)为

$$\begin{aligned} J_i &= \frac{i\hbar}{2\mu}\left[\psi_i\frac{\partial\psi_i^*}{\partial z} - \psi_i^*\frac{\partial\psi_i}{\partial z}\right] \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu}[-ik\psi_i\psi_i^* - c.c.] = \frac{\hbar k}{\mu} = v \end{aligned} \qquad (6.1\text{-}9)$$

v 为入射粒子速度。

散射波的几率流密度为

$$\boldsymbol{J}_s = \frac{i\hbar}{2\mu}[\psi_s\nabla\psi_s^* - \psi_s^*\nabla\psi_s]$$

球坐标系中

$$\nabla = \vec{e}_r\frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \vec{e}_\varphi\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$r\to\infty$ 时，∇ 中后两项的贡献可忽略，只有沿 $\vec{e}_r$ 方向的分量：

$$\begin{aligned} J_s &= \frac{i\hbar}{2\mu}\left[\psi_s\frac{\partial\psi_s^*}{\partial r} - \psi_s^*\frac{\partial\psi_s}{\partial r}\right] \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu}\left[f(\theta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(f^*(\theta,\varphi)\frac{e^{-ikr}}{r}\right) - c.c.\right] \\ &= \frac{v}{r^2}|f(\theta,\varphi)|^2 \end{aligned} \qquad (6.1\text{-}10)$$

它表示单位时间内，沿 (θ,φ) 方向在距原点 r 处的球面上穿过单位面积的粒子数，从而单位时间内穿过面元 ds 的粒子数为

$$\begin{aligned} dn &= J_s ds = v|f(\theta,\varphi)|^2\frac{ds}{r^2} \\ &= v|f(\theta,\varphi)|^2 d\Omega \end{aligned} \qquad (6.1\text{-}11)$$

$d\Omega$ 为 (θ,φ) 方向的立体角元。代(6.1-11)、(6.1-9)式入(6.1-1)式，得微分截面与散射振幅的关系：

$$\sigma(\theta,\varphi) = |f(\theta,\varphi)|^2 \tag{6.1-12}$$

因此，理论上计算微分截面的方法是：求解 Schrödinger 方程(6.1-5)，并要求 $r\to\infty$ 时解具有(6.1-8)式形式的渐近行为，定出散射振幅 $f(\theta,\varphi)$，再代入(6.1-12)式得 $\sigma(\theta,\varphi)$。

3. 质心坐标系和实验坐标系

以上讨论中假设靶粒子质量远大于入射粒子质量，认为靶粒子在碰撞过程中静止不动，把碰撞问题归结为单个粒子(入射粒子)在势场中的运动。但是，有时我们需要研究入射粒子质量和靶粒子质量相近，靶粒子的反冲不能忽略的散射问题。此时按 § 3.9 中的讨论，这个二体问题仍可归结为单个粒子在势场中的运动，只是必须把方程(6.1-3)中的 μ 理解为折合质量，E 理解为相对运动能量。也就是说，在这种情形下，上面所得到的 $\sigma(\theta,\varphi)$ 是在质心坐标系(质心静止)中的微分截面。另一方面，实际测量是在实验室坐标系(碰前靶静止)中进行的。因此，此时必须把质心系的结果换算到实验室系，才能与实际测量作比较。这里先介绍两系微分截面的换算关系，以后各节我们将只在质心系中讨论问题。

设质量 μ_1 的粒子沿 Z 轴碰撞质量为 μ_2 的靶粒子(碰前在实验室系内为静止)。由于动量守恒，无论在实验室系还是在质心系，碰撞一定发生在同一平面内，该平面在两系中对极轴(Z 轴)的方位角 φ 相同。图 6.2(a)，(b)画出了在这个平面内碰撞前后的情形，两系中各有关物理量均已标出。容易看出，在实验室系二粒子的质心运动速度为

$$\vec{v}_M = \frac{\mu_1}{\mu_1+\mu_2}\vec{v}_1 \tag{6.1-13}$$

因此，在质心系中碰撞前二粒子的速度分别为

$$\vec{v}'_1 = \vec{v}_1 - \vec{v}_M = \frac{\mu_2}{\mu_1+\mu_2}\vec{v}_1 \tag{6.1-14}$$

$$\vec{v}'_2 = -\vec{v}_M = -\frac{\mu_1}{\mu_1+\mu_2}\vec{v}_1 \tag{6.1-15}$$

可见碰前体系的总动量为零：$\mu_1 \vec{v}'_1 + \mu_2 \vec{v}'_2 = 0$。动量守恒要求碰后体系的总动量也为零，得：

$$\mu_2 \vec{u}'_2 = -\mu_1 \vec{u}'_1 \tag{6.1-16}$$

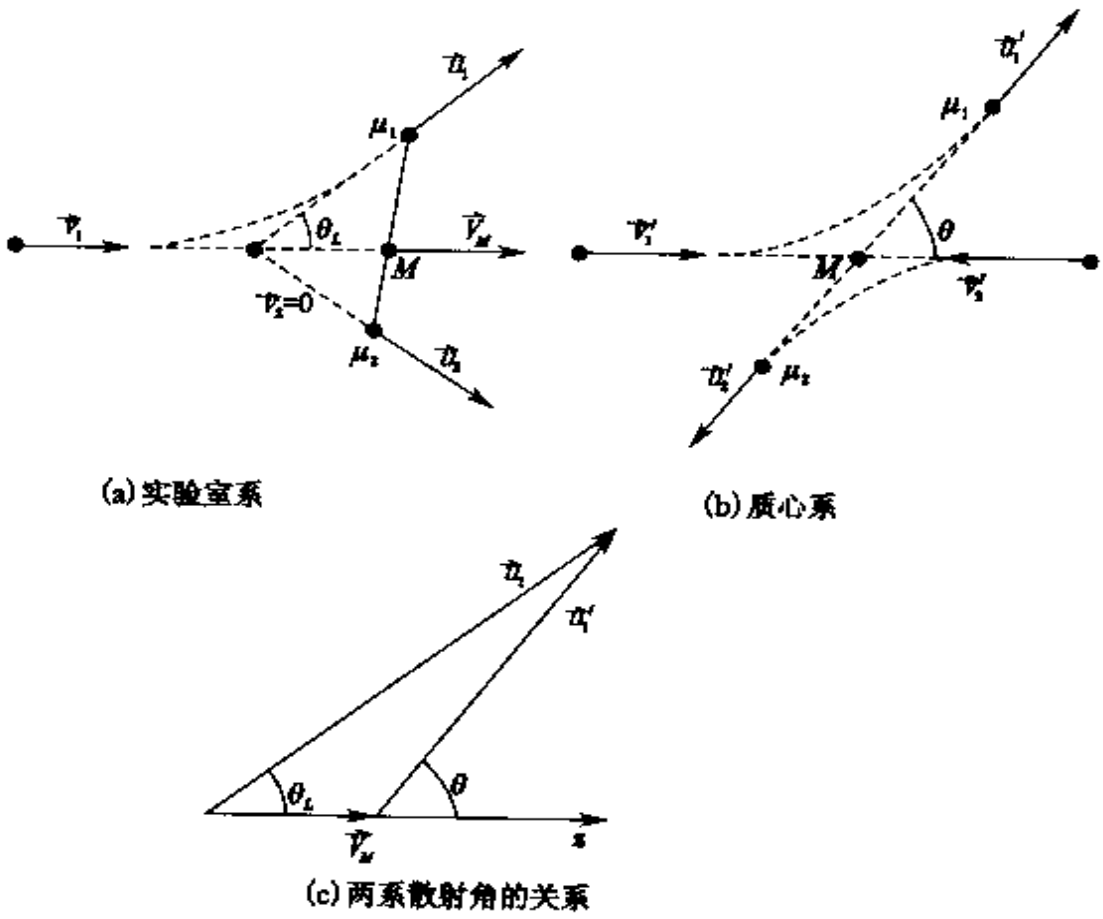


图 6.2

即在质心系中，二粒子碰后速度共线反向。再考虑到能量守恒

$$\frac{1}{2}\mu_1 u'^2_1 + \frac{1}{2}\mu_2 u'^2_2 = \frac{1}{2}\mu_1 v'^2_1 + \frac{1}{2}\mu_2 v'^2_2$$

$$= \frac{1}{2}\frac{\mu_1\mu_2}{\mu_1+\mu_2} v_1^2 \tag{6.1-17}$$

由(6.1-16)，(6.1-17)式得：

$$u'_1 = \frac{\mu_2}{\mu_1 + \mu_2} v_1, \quad u'_2 = -\frac{\mu_1}{\mu_1 + \mu_2} v_1 \tag{6.1-18}$$

与(6.1-14),(6.1-15)两式比较,可见对于弹性碰撞,在质心系中二粒子碰撞前后的速度总是共线反向,碰撞只改变二粒子速度的方向,不改变速度的大小。

图 6.2(c)表示散射粒子 μ_1 在两系中速度的关系:

$$\vec{u}_1 = \vec{v}_M + \vec{u}'_1$$

从而

$$u_1 \sin\theta_L = u'_1 \sin\theta \tag{6.1-19}$$

$$u_1 \cos\theta_L = v_M + u'_1 \cos\theta \tag{6.1-20}$$

上二式相比,并注意到(6.1-13)及(6.1-18)式,得:

$$\mathrm{tg}\theta_L = \frac{\mu_2 \sin\theta}{\mu_1 + \mu_2 \cos\theta} \tag{6.1-21}$$

θ_L 为实验室系中的散射角,θ 为质心系中的散射角。

在定义微分截面的(6.1-1)式中,量 $\mathrm{d}n/J_i$ 由实际测量中的粒子数得来,不随坐标系不同而不同,因此有

$$\sigma(\theta_L, \varphi_L)\mathrm{d}\Omega_L = \sigma(\theta, \varphi)\mathrm{d}\Omega$$

或

$$\sigma(\theta_L, \varphi_L)\sin\theta_L \mathrm{d}\theta_L \mathrm{d}\varphi_L = \sigma(\theta, \varphi)\sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$$

前已指出,两系中碰撞发生的平面方位角相同,$\mathrm{d}\varphi_L = \mathrm{d}\varphi$,从而

$$\sigma(\theta_L, \varphi_L)\sin\theta_L \mathrm{d}\theta_L = \sigma(\theta, \varphi)\sin\theta \mathrm{d}\theta \tag{6.1-22}$$

由(6.1-21)式得

$$\cos\theta_L = \frac{\mu_1 + \mu_2 \cos\theta}{\sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1 \mu_2 \cos\theta}}$$

$$\sin\theta_L \mathrm{d}\theta_L = \frac{\mu_2^2 + \mu_2 + \mu_1 \cos\theta}{(\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1 \mu_2 \cos\theta)^{3/2}} \sin\theta \mathrm{d}\theta$$

代入(6.1-22)式,即得两系微分截面的换算关系式

$$\sigma(\theta_L,\varphi_L)=\frac{(\mu_1^2+\mu_2^2+2\mu_1\mu_2\cos\theta)^{3/2}}{\mu_2^2\mid\mu_2+\mu_1\cos\theta\mid}\sigma(\theta,\varphi)\quad(6.1\text{-}23)$$

对于 $\mu_2\gg\mu_1$ 的情形，$\vec{v}_M=0$，两系重合，$\theta_L=\theta$，$\sigma(\theta,\varphi_L)=\sigma(\theta,\varphi)$，由(6.1-21)和(6.1-23)式也可得到这一结果。因为总截面积是积分和，实验室系和质心系的值总是相同的。

思考题

1. 试对单个入射粒子解释 $\sigma(\theta,\varphi)$，σ_t 的物理意义。

2. 对 $\mu_1=\mu_2$，μ_2 静止于实验室系的弹性碰撞，两系的微分截面有何关系？设想在实验室中 $\mu_1=\mu_2$ 的两个粒子，以相同速率沿同一轴线相向运动，发生弹性碰撞，此时实验室系和质心系中微分截面有何关系？第一种情形与第二种情形有何不同？

3. 试对中心力场 $V(\vec{r})=V(r)$ 和入射平面波 $\psi_i=e^{ikz}$（k 为常量）证明：

(1) ψ_i 为 $\hat{\vec{p}}$，$\hat{H}$ 和 $\hat{l}_z$ 的本征态，求出相应的本征值；

(2) ψ_i 不是 $\hat{l}^2$ 的本征态；

(3) 动量 $\vec{p}$ 对中心力场体系不是守恒量。

§6.2 分波法

1. 分波　相移　微分截面

分波法是求解中心力场弹性散射问题的普遍方法。设中心力场势能为 $V(\vec{r})=V(r)$，需要求解的方程(6.1-5)成为

$$\nabla^2\psi+[k^2-U(r)]\psi=0\qquad(6.2\text{-}1)$$

式中 $U(r)=\frac{2\mu}{\hbar^2}V(r)$。如图 6.1，粒子沿 Z 轴入射。显然，在中心力场情况下，Z 轴成为所讨论问题的旋转对称轴，波函数 ψ 和散射振幅 f 与方位角 φ 无关，与(6.1-8)式相应的边界条件可写作

$$\psi(r,\theta)\xrightarrow{r\to\infty}e^{ikz}+f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}\qquad(6.2\text{-}2)$$

入射波 $\psi_i=e^{ikz}$ 是动量、能量和 $\hat{l}_z$ 的本征态，本征值分别为 $p_z=\hbar k$

$(p_x = p_y = 0)$，$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$ 和 $l_z = 0$（磁量子数 $m = 0$），不是 $\hat{l}^2$ 的本征态。中心力场问题中 $\hat{H}, \hat{l}^2, \hat{l}_z$ 为守恒量（§ 3.8），可保持 k 和 $m = 0$ 不变把 ψ_i 展开为 $\hat{l}^2$ 本征态的迭加（见附录Ⅳ-26 式）：

$$e^{ikz} = e^{ikr\cos\theta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos\theta) \qquad (6.2\text{-}3)$$

式中 $j_l(kr)$ 为球 Bessel 函数，它的渐近行为由附录（Ⅵ-10）式给出

$$j_l(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} J_{l+\frac{1}{2}}(kr) \xrightarrow{r \to \infty} \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \frac{1}{2} l\pi\right) \qquad (6.2\text{-}4)$$

根据 § 3.7 中对守恒量性质的认识，可把方程（6.2-1）的一般解写为（ψ 与方位角 φ 无关，保持 $m = 0$）

$$\psi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} R_l(r) P_l(\cos\theta) \qquad (6.2\text{-}5)$$

常称上式中的每一项为一个分波，$l = 0, 1, 2, \cdots$ 的分波为 $s, p, d, \cdots$ 分波，$R_l(r) P_l(\cos\theta)$ 为第 l 分波。$R_l(r)$ 由径向方程决定：

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR_l(r)}{dr}\right) + \left[k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] R_l(r) = 0 \qquad (6.2\text{-}6)$$

若令

$$R_l(r) = \frac{u_l(r)}{r} \qquad (6.2\text{-}7)$$

$u_l(r)$ 满足的径向方程为

$$\frac{d^2 u_l}{dr^2} + \left[k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] u_l = 0 \qquad (6.2\text{-}8)$$

并要求解满足（6.2-2）演绎出的渐近条件。

（6.2-8）的渐近解容易求出。因为 $r \to \infty$ 时，$V(r) = 0$，$U(r) = 0$，此方程化作

$$\frac{d^2 u_l}{dr^2} + k^2 u_l = 0$$

通解为

$$u_l(r) = A'_l \sin(kr + \delta'_l)$$

或

$$R_l(r) \xrightarrow{r \to \infty} \frac{A'_l}{r} \sin(kr + \delta_l)$$

$$= \frac{A_l}{kr} \sin(kr - \frac{1}{2} l\pi + \delta_l) \qquad (6.2\text{-}9)$$

式中已取

$$A_l = kA'_l, \quad \delta_l = \delta'_1 + \frac{1}{2} l\pi$$

按(6.2-5)式,方程(6.2-1)的渐近解为

$$\psi(r,\theta) \xrightarrow{r \to \infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{A_l}{kr} \cdot$$

$$\sin(kr - \frac{1}{2} l\pi + \delta_l) P_l(\cos\theta) \qquad (6.2\text{-}10)$$

把(6.2-3),(6.2-4)和(6.2-10)各式的结果汇集到(6.2-2)式,并以指数函数表示正弦函数,经整理,得:

$$[2kif(\theta) + \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l e^{\frac{1}{2} il\pi} P_l(\cos\theta) -$$

$$\sum_{l=0}^{\infty} A_l e^{i(\delta_l - \frac{1}{2} l\pi)} P_l(\cos\theta)] e^{ikr} - [\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l e^{\frac{1}{2} il\pi} P_l(\cos\theta) -$$

$$\sum_{l=0}^{\infty} A_l e^{i(\delta_l - \frac{1}{2} l\pi)} P_l(\cos\theta)] e^{-ikr} = 0$$

上式要成立,必须 e^{ikr} 和 e^{-ikr} 前的系数分别为零:

$$2kif(\theta) + \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l e^{-\frac{1}{2} il\pi} P_l(\cos\theta)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} A_l e^{i(\delta_l - \frac{1}{2} l\pi)} P_l(\cos\theta) \qquad (6.2\text{-}11)$$

$$\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l e^{\frac{1}{2}il\pi}P_l(\cos\theta)$$

$$=\sum_{l=0}^{\infty}A_l e^{i(\delta_l-\frac{1}{2}l\pi)}P_l(\cos\theta) \qquad (6.2\text{-}12)$$

用 $P_{l'}(\cos\theta)$乘(6.2-12)式两边,对 θ 在$[0,\pi]$上积分,利用 Legendre 多项式的正交性(附录(Ⅳ-16)式),可解出

$$A_l = (2l+1)i^l e^{i\delta_l}$$

代上式入(6.2-11)式,并注意到 $i^l = e^{\frac{1}{2}il\pi}$,得:

$$2kif(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(e^{i2\delta_l}-1)P_l(\cos\theta)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{i\delta_l}\sin\delta_l P_l(\cos\theta) \qquad (6.2\text{-}13)$$

由此知,对于中心力场的弹性散射问题,求散射振幅 $f(\theta)$归结为求 δ_l。而以上运算表明

$$e^{ikz}\xrightarrow{r\to\infty}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l\frac{1}{kr}\sin(kr-\frac{1}{2}l\pi)P_l(\cos\theta)$$

$$\psi(r,\theta)\xrightarrow{r\to\infty}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l e^{i\delta_l}\frac{1}{kr}\sin(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_l)P_l(\cos\theta)$$

比较上两式知 δ_l 的物理意义是:散射所引起的散射波中第 l 分波相对于入射波中第 l 分波的相移。相移 δ_l 的具体值必须通过解方程(6.2-6)或(6.2-8)才能确定。由这两个方程知,相移 δ_l 不仅与相互作用性质有关,还与入射粒子能量有关。

按(6.1-13)式,得微分截面为

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2$$

$$=\frac{1}{k^2}\left|\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{i\delta_l}\sin\delta_l P_l(\cos\theta)\right|^2 \qquad (6.2\text{-}14)$$

2. 总截面和光学定理

由(6.1-2)式,中心力场弹性散射的总截面为

$$\sigma_t = \int\sigma(\theta)d\Omega = 2\pi\int_0^{\pi}f(\theta)f^*(\theta)\sin\theta d\theta$$

$$= \frac{2\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{l'=0}^{\infty}(2l+1)(2l'+1)e^{i\delta_l}e^{-i\delta_{l'}}\sin\delta_l\sin\delta_{l'}\cdot$$

$$\int_0^{\pi}P_l(\cos\theta)P_{l'}(\cos\theta)\sin\theta d\theta$$

$$= \frac{2\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{l'=0}^{\infty}(2l+1)(2l'+1)e^{i(\delta_l-\delta_{l'})}\cdot$$

$$\sin\delta_l\sin\delta_{l'}\cdot\frac{2\delta_{ll'}}{2l+1}$$

$$= \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l \tag{6.2-15}$$

定义第 l 分波的散射截面为

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\sin^2\delta_l \tag{6.2-16}$$

它完全由相移 δ_l 及入射粒子能量确定，总截面为各分波截面之和：

$$\sigma_t = \sum_{l=0}^{\infty}\sigma_l \tag{6.2-17}$$

从(6.2-13)式有

$$Imf(\theta) = \frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l P_l(\cos\theta)$$

令 $\theta=0$，注意到 $P_l(1)=1$，得：

$$Imf(0) = \frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l$$

与(6.2-15)式比较，得：

$$\sigma_t = \frac{4\pi}{k}Imf(0) \tag{6.2-18}$$

上式首先在研究光的散射时发现，称作光学定理，它给出了向前散射振幅 $f(0)$ 与总截面的关系。光学定理不仅对弹性散射，对非弹性散射也成立。

讨论

已知中心力场 $V(r)$ 时，用分波法求散射截面的问题归结为计

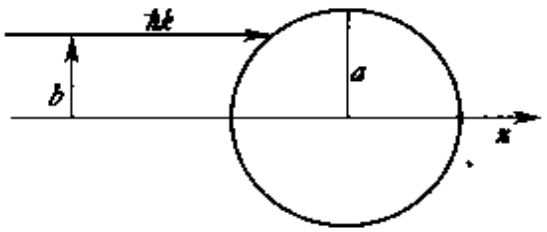


图 6.3

算相移 δ_l。但(6.2-14)和(6.2-15)式均要对无限多 l 求和。实践上当然不能计算无限多个 δ_l，必须加以截断。那么，应该计算多少个分波呢？图 6.3 所示半经典方法可帮助我们作出估计，设中心力场 $V(r)$的力程为 a，入射粒子仅在势场作用范围内受到散射，产生相移，设入射粒子的动量为 $\hbar k$，瞄准距离为 b，此时角动量为 $\hbar kb = l\hbar$，对应于 $l = kb$。b 越大，l 越大。当 $b > a$ 时，粒子不受势场作用，不被散射，不产生相移。因此，能产生散射的 l 值可粗略地估计为

$$l \leqslant ka = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}a \tag{6.2-19}$$

例如，对于低能核子—核子散射，核子相互作用力程 $a \approx 10^{-15}$ m，核子质量 $M \approx 1.67 \times 10^{-27}$ kg，当 $E \approx 20$ MeV 时，只需考虑 $l = 0$(s 波)和 $l = 1$(p 波)的相移 δ_0，δ_1 就够了。一般说来，入射粒子能量越高，要计算的分波就越多。对于极低能散射，只需计算 s 波，此时角分布与 θ 也无关，具有球对称性(各向同性)。

若中心力场 $V(r)$未知，则需以相移 δ_l 作为参数，用曲线拟合方法以使(6.2-14)式与实验测得的角分布曲线一致，由此推论势场和力的形式和性质，这是研究原子核及基本粒子常用的方法，称作相移分析。综上所述，虽然原则上分波法是处理中心力场弹性散射的普遍方法，但实际应用上只适合于处理低能散射情形。

例　球方势阱及球方势垒的低能散射

质子和中子的低能散射可近似地归结为这种情形。以 a 表示势场作用范围，粒子势能可写作

$$V(r) = \begin{cases} V_0, r \leqslant a \\ 0, r > a \end{cases}$$

设入射粒子能量很小，它的 de Broglie 波长 $\lambda = \frac{2\pi}{k} \gg a$，或 $ka \ll 1$，我们只需讨论 s 波($l=0$)就够了。在(6.2-8)式中令 $l=0$，并在以后的计算中删去 u_0 的下标，则对于势阱 $V_0<0$ 的情形，可把(6.2-8)式写作

$$\begin{cases} \frac{d^2u}{dr^2} + k'^2 u = 0, r \leqslant a \\ \frac{d^2u}{dr^2} + k^2 u = 0, r > a \end{cases} \tag{6.2-20}$$

式中

$$k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}, k'^2 = k^2 + k_0^2, k_0^2 = -\frac{2\mu V_0}{\hbar^2} = \frac{2\mu |V_0|}{\hbar^2} \tag{6.2-21}$$

方程(6.2-20)的解为

$$\begin{cases} u(r) = A\sin(k'r + \delta'_0), & r \leqslant a \\ u(r) = B\sin(kr + \delta_0), & r > a \end{cases} \tag{6.2-22}$$

$R(r) = u(r)/r$ 在 $r=0$ 处有限，要求 $\delta'_0 = 0$。又，在 $r=a$ 处 $u(r)$ 和 $\frac{du(r)}{dr}$ 连续，从而 $\frac{1}{u(r)}\frac{du(r)}{dr}$ 连续(避免定常数 A 和 B)，得：

$$k\,\mathrm{ctg}(ka + \delta_0) = k'\,\mathrm{ctg}k'a$$

由此可算出相移，微分截面及总截面，分别为

$$\delta_0 = \mathrm{arctg}\left[\frac{k}{k'}\mathrm{tg}k'a\right] - ka \tag{6.2-23}$$

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{k^2}\sin^2\delta_0 \tag{6.2-24}$$

$$\sigma_t = \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\delta_0 \tag{6.2-25}$$

对于入射粒子能量极低的情形，$k\to 0$，$k'\to k_0$，利用 $x\to 0$ 时 $\mathrm{arctg}x\approx x$，以上公式可简化，例如

$$\delta_0 \approx ka\left[\frac{1}{k_0 a}\mathrm{tg}k_0 a - 1\right] \ll 1$$

$$\sigma_t \approx \frac{4\pi}{k^2}\delta_0^2 \approx 4\pi a^2\left(\frac{1}{k_0 a}\mathrm{tg}k_0 a - 1\right)^2 \tag{6.2-26}$$

对于球方势垒，$V_0>0$，以上结果仍可用，只是需换 k_0 为 ik_0。在 $k\to 0$ 的极低能情形，注意到 $\mathrm{tg}ix = ith x$，由(6.2-26)式得到总截面为

$$\sigma_t \approx 4\pi a^2\left(\frac{1}{k_0 a}thk_0 a - 1\right)^2 \tag{6.2-27}$$

对于刚球，$V_0\to\infty$，$k_0\to\infty$，$thk_0 a\to 1$，得：

$$\sigma_t \approx 4\pi a^2 \tag{6.2-28}$$

这是刚球(半径为 a)的表面积。在经典情形，这种刚球的散射总截面为其最大截面积 πa^2。量子力学的计算值为经典值的 4 倍，物理上可作如下理解：在 $k\to 0$ 的低能极限，入射波波长 $\lambda\to\infty$，发生衍射，而 s 波是各向同性的，刚球表面各处对散射有同等贡献，因此散射总截面等于刚球表面积。

思考题

试说明对于引力势 $V(r)<0$，相移 $\delta_l>0$，而对于斥力势 $V(r)>0$，相移 $\delta_l<0$。

§6.3 Born 近似

当入射粒子能量很高时，分波法不便应用。但对于高能入射粒子，可把粒子与散射中心的相互作用势能 $V(\vec{r})$ 当作微扰，应用微扰论方法来处理问题。此时体系的 Hamilton 量记为

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\hat{\boldsymbol{p}}^2 + V(\hat{\boldsymbol{r}}) = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

$H_0 = \frac{1}{2\mu}\hat{\boldsymbol{p}}^2$ 是自由粒子的 Hamilton 量，$\hat{H}' = V(\hat{\boldsymbol{r}})$为微扰。如§ 6.1 的分析，散射过程是空间小区域的相互作用所导致的粒子从一个自由态到另一个自由态的跃迁。具体讲来，高能弹性散射是微扰 $V(\hat{\boldsymbol{r}})$使粒子从动量为 $\hbar\boldsymbol{k}$的初态跃迁到动量为 $\hbar\boldsymbol{k}'$的末态；因能量守恒，有

$$|\boldsymbol{k}'| = |\boldsymbol{k}| = k \tag{6.3-1}$$

因此，我们可用§ 5.3 的量子跃迁理论来计算散射截面。由于末态是连续谱，微扰不随时间而改变，跃迁速率公式为(5.6-16)

$$W = \frac{2\pi}{\hbar}|H'_{mk}|^2\rho(E_m) \tag{6.3-2}$$

式中 $\rho(E_m)$表示末态密度，需要先求出。

为简化计算，取箱归一化的动量本征函数作为 H_0 的本征函数(见§ 3.2)，初末态分别为

$$\psi_k = \frac{1}{L^{3/2}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}, \quad \psi_m = \frac{1}{L^{3/2}}e^{i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}}$$

这种归一化描写在箱体积 L^3 内只有一个粒子的情形。由(3.2-8)～(3.2-10)式可见，每个量子态在该动量空间所占体积为 $(2\pi\hbar/L)^3$。因此，动量空间体元 $d\boldsymbol{p}$内的态数目为

$$\begin{aligned}&\left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 dp_x\,dp_y\,dp_z\\ &= \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 p^2\,dp\sin\theta\,d\theta\,d\varphi\\ &= \rho(E_m)\,dE_m\end{aligned}$$

这里写出后一个等式是因为，当把以上数目用于出射粒子时，它就是动量大小为 $p = \hbar k'$、能量为 $E_m = \frac{p^2}{2\mu}$、从(θ,φ)方向立体角元 $d\Omega = \sin\theta\,d\theta\,d\varphi$ 出射的粒子的态数目。由于 $dE_m = \frac{1}{\mu}p\,dp$，$k' = k$，得

$$\rho(E_m) = (\frac{L}{2\pi\hbar})^3 \mu p \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$$

$$= (\frac{L}{2\pi\hbar})^3 \mu\hbar k \mathrm{d}\Omega \qquad (6.3\text{-}3)$$

在所取归一化下，入射粒子流密度为 $J_i = v/L^3 = \frac{\hbar k}{\mu L^3}$（见(6.1-9)式）。按(6.1-1)式，单位时间内散射到(θ,φ)方向立体角元 $\mathrm{d}\Omega$ 内的粒子数为

$$\mathrm{d}n = \frac{\hbar k}{\mu L^3}\sigma(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega \qquad (6.3\text{-}4)$$

在所取归一化下，(6.3-2)式亦表示单位时间内散射到上述 $\mathrm{d}\Omega$ 内的粒子数，取(6.3-3)式的 $\rho(E_m)$ 后，有

$$\mathrm{d}n = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\frac{1}{L^3}\int V(\vec{r})\mathrm{e}^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}}\mathrm{d}^3r\right|^2 \frac{L^3\mu k}{8\pi^3\hbar^2}\mathrm{d}\Omega \qquad (6.3\text{-}5)$$

比较上二式，立即得到微分截面

$$\sigma(\theta,\varphi) = \left|\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int V(\vec{r})\mathrm{e}^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}\mathrm{d}^3r\right|^2 \qquad (6.3\text{-}6)$$

式中

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}, \quad q = 2k\sin\frac{\theta}{2} \qquad (6.3\text{-}7)$$

$\hbar\vec{q}$ 为散射引起的动量转移。所列 $q = |\vec{q}|$ 与散射角 θ 的关系不难从图 6.4 看出。

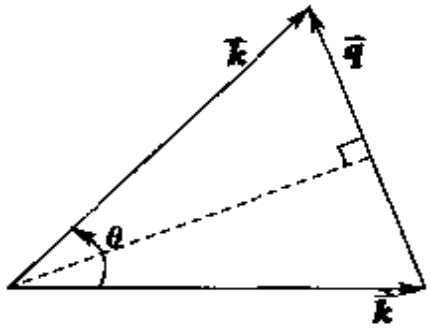


图 6.4

由(6.3-6)式，可把散射振幅表作

$$f(\theta,\varphi) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int V(\vec{r})\mathrm{e}^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}\mathrm{d}^3r \qquad (6.3\text{-}8)$$

式中的负号是与其它计算方法比较后确定的。(6.3-6)～(6.3-8)式称作(一级)Born 近似公式，是高能情形计

算由势能 $V(\vec{r})$引起的散射的一般公式。

对于 $V(\vec{r})=V(r)$的中心力场，(6.3-8)式的积分容易求出，此时散射振幅为(选取以定矢 $\vec{q}$为极轴的球坐标系(r',θ',φ'))

$$f(\theta)=-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int_0^\infty V(r')r'^2\mathrm{d}r'\int_0^\pi \mathrm{e}^{-\mathrm{i}qr'\cos\theta'}\sin\theta'\mathrm{d}\theta'\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi'$$

$$=-\frac{2\mu}{\hbar^2 q}\int_0^\infty rV(r)\sin qr\mathrm{d}r,\ (r'\to r) \qquad (6.3\text{-}9)$$

微分截面为

$$\sigma(\theta)=\frac{4\mu^2}{q^2\hbar^4}\left|\int_0^\infty rV(r)\sin qr\mathrm{d}r\right|^2 \qquad (6.3\text{-}10)$$

可见，$q=2k\sin\frac{\theta}{2}$越大，$\sigma(\theta)$越小，即入射粒子受到势场 $V(r)$的影响越小，对于高能粒子(k，q 均大)，$\sigma(\theta)$主要在小角度范围内才不显著为零。一般说来，入射粒子能量越高，相互作用势能看作微扰就越合理，Born 近似的结果越好。

例　高能带电粒子被原子的散射

为具体起见，设带电粒子荷电 $z'e$，中性原子序数为 z。由于原子核所产生的电场被原子内部的电子所屏蔽，带电粒子与原子核的相互作用势能可表为

$$V(r)=\frac{zz'e_s^2}{r}\mathrm{e}^{-r/a} \qquad (6.3\text{-}11)$$

式中 $\mathrm{e}^{-r/a}$是屏蔽因子，a 为屏蔽 Coulomb 力的力程，约等于原子半径。代此 $V(r)$入(6.3-9)式计算散射振幅，遇到的积分可用分部积分积出，故有

$$f(\theta)=-\frac{2\mu zz'e_s^2}{\hbar^2 q}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-r/a}\sin qr\mathrm{d}r$$

$$=-\frac{2\mu zz'e_s^2}{\hbar^2}\cdot\frac{a^2}{1+a^2q^2},\quad q=2k\sin\frac{\theta}{2}$$

微分截面为

$$\sigma(\theta) = \frac{4\mu^2 z^2 z'^2 e_s^4}{\hbar^4} \cdot \frac{a^4}{(1 + 4k^2 a^2 \sin^2 \frac{\theta}{2})^2} \tag{6.3-12}$$

当

$$qa = 2ka\sin\frac{\theta}{2} \gg 1 \tag{6.3-13}$$

时，(6.3-12)式右端分母中的 1 可略去，对 α 粒子($z'=2$)散射，有：

$$\sigma(\theta) = \frac{\mu^2 z^2 e_s^4}{\hbar^4 k^4} \cdot \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} = \frac{z^2 e_s^4}{\mu^2 v^4} \csc^4 \frac{\theta}{2} \tag{6.3-14}$$

这就是 Rutherford 的 α 粒子散射公式。但是 Rutherford 是用经典力学方法计算 Coulomb 散射，不考虑屏蔽作用得到的。这说明(6.3-13)式是经典力学适用的条件。这个条件要求散射角 θ 要大，入射粒子能量要高(k 大)，此时入射粒子深入到原子内部，在原子核附近发生散射，核外电子不起屏蔽作用，因而 Rutherford 的计算方法能成功。对小散射角的 θ，(6.3-13)式不满足，Rutherford 公式不适用，必须采用(6.3-12)式。

习　题

6.1　对于低能粒子散射，在只考虑 s 波与 p 波的情况下，给出微分截面 $\sigma(\theta)$ 与散射角 θ 关系的一般表示式。

6.2　设势场 $V(r) = V_0/r^2$。用分波法求：

(1) l 分波的相移 δ_l；

(2) V_0 很小时的微分截面 $\sigma(\theta)$。

提示：取 $r = r'$，由附录(Ⅳ-28)式可得

$\sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos\theta) = \frac{1}{2\sin\frac{\theta}{2}}$。解答(2)时用到这一关系。

6.3　同上题势场，求 s 分波截面。

6.4　用 Born 近似计算粒子对 δ 势 $V(\vec{r}) = V_0\delta(\vec{r})$ 的微分截面。此截面有何特点？总截面 $\sigma_t = ?$

6.5 用 Born 近似求在球方势阱

$$V(r)=\begin{cases}-V_0, r<a & (V_0>0)\\ 0, r>a\end{cases}$$

中的微分截面。证明当 $qa\ll 1$ 时 $\sigma_r=\frac{16\pi\mu^2}{9\hbar^4}\frac{V_0^2a^6}{}$，与低能极限($k\to 0$)时，分波法的结果(6.2-26)式一致。

6.6 用 Born 近似法，求下列势场中的微分截面。

(1) $V(r)=\frac{\alpha}{r^2}$；

(2) $V(r)=\beta\frac{e^{-\alpha r}}{r}$，$\alpha>0$；

(3) $V(r)=V_0e^{-\alpha r}$，$\alpha>0$；

(4) $V(r)=V_0e^{-\alpha r^2}$，$\alpha>0$。

6.7 利用 Born 近似法求粒子在势场

$$V(r)=\begin{cases}\frac{ze_s^2}{r}\quad\frac{r}{b}, r<a\\ 0, r>a\end{cases}$$

中散射的微分截面，式中 $b=a^2/ze_s^2$。

第 7 章　自旋与角动量

像具有静质量和电荷等物理量一样，电子、质子、中子等微观粒子具有确定的角动量——自旋。前面各章以 Schrödinger 方程为基础所建立的量子力学未包括微观粒子的自旋，不能解释涉及微观粒子自旋的一系列物理现象，理论有待进一步完善。自身包含微观粒子自旋的理论体系是相对论量子力学。本书只讨论非相对论量子力学，自旋只能作为客观实验事实引进理论。本章首先从实验事实出发建立电子自旋的概念(§ 7.1)。由于自旋没有经典对应，我们将根据量子力学的算符理论和表象理论描述自旋的本征函数及算符表示，并建立包含自旋后体系的运动方程(§ 7.2)。然后讨论两个角动量的耦合理论(§ 7.5)。本章还以是否计入自旋轨道耦合讨论了一系列实际应用问题(§ 7.3 和§ 7.4，§ 7.6 和§ 7.7)。

§ 7.1　电子自旋

揭示电子存在自旋角动量的实验事实很多。历史上促使 G.E.Uhlenbeck和 S.A.Goudsmit 提出电子自旋假设的主要实验事实有以下三方面：

(1) 碱金属原子的双线结构　1913 年 Bohr 量子理论提出后，大大加深了人们对光谱规律的认识，促进了光谱实验工作的发展。人们应用高分辨率的分光镜或光谱仪发现碱金属光谱具有精细的双线结构。例如钠黄线($3p \to 3s$)，原认为是一条 $\lambda = 5893$Å 的谱线(D 线)，高分辨率的光谱仪分辨出其为两条很靠近的谱线：D_1 线，$\lambda = 5896$Å；D_2 线，$\lambda = 5890$Å。

(2) 复杂 Zeeman 效应　早在 1896 年 P. Zeeman 就发现，在强磁场中，原子光谱的每条谱线会分裂成三条谱线，称为简单 Zeeman 效应。1912 年 Paschen 和 Back 发现，在弱磁场中原子光谱线发生复杂分裂现象(分裂成偶数条)，例如 $D_1 \to 4$ 条，$D_2 \to 2$ 条，称作复杂

Zeeman效应(或 Paschen－Back 效应)。

(3) Stern－Gerlach 实验

这是 1922～1923 年间，O. Stern 和 W. Gerlach 用氢、银、钠等原子束所进行的一系列实验，直接显示了电子存在自旋磁矩。如图 7.1，让一束处于 s 态的氢原子从 K 射出，通过狭缝和沿 Z 轴不均匀的磁场，射到照像底片 P 上。如果原子具有磁矩，原子束通过非均匀磁场将受到力的作用而发生偏转。设原子磁矩为 $\vec{M}$，它在沿 Z 轴方向的外磁场 $\vec{B}$ 中的势能为

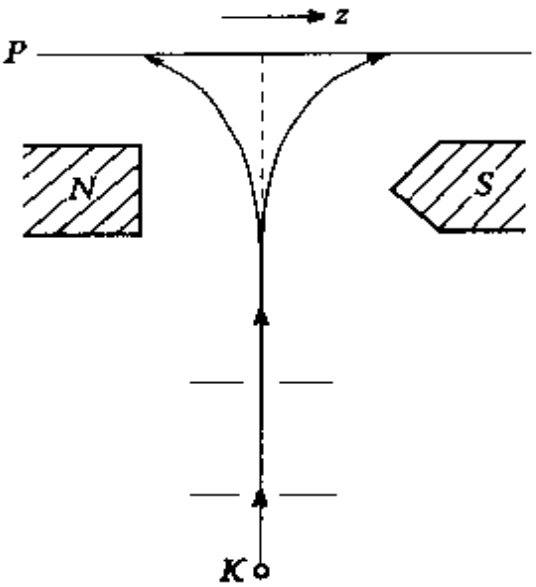


图 7.1

$$V = -\vec{M}\cdot\vec{B} = -MB\cos\theta$$

式中 θ 为 $\vec{M}$ 与 $\vec{B}$(即 Z 轴)的夹角。原子受到的沿 Z 方向的力是

$$F = -\frac{\partial V}{\partial z} = M\frac{\partial B}{\partial z}\cos\theta$$

$\frac{\partial B}{\partial z}$ 为非均匀磁场的梯度。若原子磁矩 $\vec{M}$ 在空间可取任何方向，则 $\cos\theta$ 应当从 $+1$ 连续变化到 -1，相应地在照像底片上应得到一连续的带。但实验结果发现只有两条分立的线，对应于 $\cos\theta = +1$ 和 $\cos\theta = -1$。这说明原子磁矩在空间只有两个取向，它们是空间量子化的。由于实验所用氢原子处于 s 态，角量子数 $l = 0$，原子没有轨道角动量，没有轨道磁矩(§ 3.9)，所以原子所具有的磁矩是电子固有的磁矩，称作自旋磁矩。

为了解释这些事实，1925 年，Uhlenbeck 和 Goudsmit 提出了如下电子自旋假设：

(1) 电子存在固有角动量 $\vec{s}$，称作自旋，它在空间任何方向上的

投影只能取两个值：

$$s_z = \pm \frac{\hbar}{2} \tag{7.1-1}$$

(2)与电子自旋相联系的固有自旋磁矩为

$$\vec{M}_s = -\frac{e}{\mu}\vec{s}\,(\mathrm{SI}) \text{ 或 } \vec{M}_s = -\frac{e}{\mu c}\vec{s}\,(\mathrm{CGS}) \tag{7.1-2}$$

式中 $-e$ 为电子电荷，μ 为电子质量。$\vec{M}_s$ 在空间任何方向上的投影只能取两个值：

$$M_{sz} = \pm \frac{e\hbar}{2\mu} = \pm \mu_B \quad (\mathrm{SI})$$

$$M_{sz} = \pm \frac{e\hbar}{2\mu c} = \pm \mu_B \quad (\mathrm{CGS}) \tag{7.1-3}$$

μ_B 为 Bohr 磁子。

由(7.1-2)式可见，电子自旋的回转磁比率为

$$\frac{M_{sz}}{s_z} = -\frac{e}{\mu}(\mathrm{SI}) \text{ 或 } -\frac{e}{\mu c}(\mathrm{CGS}) \tag{7.1-4}$$

是其轨道回转磁比率的 2 倍(§ 3.9)，或者说，对于电子自旋，g 因子为 -2。

电子存在的自旋角动量和自旋磁矩，是电子的内在属性，标志着电子具有新的自由度。我们知道，轨道角动量量子数为 l 时，磁量子数 m 有 $(2l+1)$ 个值，即力学量 l_z 有本征值 $-l\hbar, \cdots, l\hbar$ (§ 3.3)。把(7.1-1)式与此相类比，可用新的量子数 s 来标记电子的这一新的自由度，称作自旋量子数。由于(7.1-1)式，要求 $2s+1=2$，得 $s=\frac{1}{2}$，因此一般称电子的自旋为 $\frac{1}{2}$。实验表明，自旋角动量和自旋磁矩，不仅对电子，而且对所有微观粒子，均是标志它们的一种内在属性的物理量，有如静质量、电荷等物理量一样。例如，质子、中子的自旋为 $\frac{1}{2}$，π 介子的自旋为 0，光子的自旋为 1。在非相对论量子力学里，主要是围绕电子自旋来进行对这一内在属性的讨论。所用方法

可类比地用于处理其它微观粒子的自旋问题，还可推广到用于处理微观粒子的同位旋问题。

思考题

Uhlenbeck 和 Goudsmit 最初并未把电子自旋作为固有性质来认识，而是认为电子一方面绕原子核运动，一方面自转，有如地球绕太阳的运动。这是自旋一词的历史来源。但用自转解释自旋的产生是错误的。因为若把电子看作电荷均匀分布的小球，要使电子的磁矩达到 1 μ_B，则其表面旋转速度将超过光速，违反相对论。取电子的经典半经 $r_e=\frac{e^2}{\mu c^2}$，证明以上论述。

§7.2 自旋波函数 自旋算符 Pauli 方程

1. 自旋态的描述

考虑到电子存在自旋的事实，电子就不再是只有三个自由度的粒子，必须引入自旋这个自由度。相应地，描述电子状态的波函数就不只是三个变量（例如坐标表象中的 x,y,z）的函数，还必须加入自旋变量。习惯上取自旋在某给定方向（例如 Z 轴方向）的投影 s_z 作自旋变量。对于电子，s_z 只取 $\pm\frac{\hbar}{2}$ 两个值，因此把电子波函数取作二分量矩阵的形式

$$\psi(\vec{r},s_z)=\begin{bmatrix}\psi(\vec{r},\frac{\hbar}{2})\\ \psi(\vec{r},-\frac{\hbar}{2})\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{bmatrix} \tag{7.2-1}$$

称作旋量波函数，式中两个分量的物理意义是：$|\psi(\vec{r},\frac{\hbar}{2})|^2$ 表示电子自旋分量 $s_z=\frac{\hbar}{2}$（常说成自旋向上，简记为 ↑），位置在 $\vec{r}$ 处的几率密度；

$|\psi(\vec{r},-\frac{\hbar}{2})|^2$ 表示电子自旋分量 $s_z=-\frac{\hbar}{2}$（常说成自旋向下，简记

为↓),位置在 $\vec{r}$ 处的几率密度。

由此知,

$\int |\psi(\vec{r},\frac{\hbar}{2})|^2 d^3r$ 表示电子自旋 ↑ 的几率;

$\int |\psi(\vec{r},-\frac{\hbar}{2})|^2 d^3r$ 表示电子自旋 ↓ 的几率。

而归一化条件中必须同时对自旋变量求和及对空间坐标积分,即

$$\int \boldsymbol{\psi}^+ \boldsymbol{\psi} d^3r = \sum_{s_z=-\frac{\hbar}{2}}^{+\frac{\hbar}{2}} \int |\psi(\vec{r},s_z)|^2 d^3r$$

$$= \int d^3r\left[|\psi(\vec{r},\frac{\hbar}{2})|^2 + |\psi(\vec{r},-\frac{\hbar}{2})|^2\right] = 1 \quad (7.2\text{-}2)$$

一般说来,自旋与轨道运动之间有相互作用(自旋轨道耦合),电子自旋状态对轨道运动有影响,表现为电子波函数(7.2-1)式中的两个分量 $\psi(\vec{r},\frac{\hbar}{2})$ 和 $\psi(\vec{r},-\frac{\hbar}{2})$ 可以是 $\vec{r}$ 的不同函数。但在许多情况下,自旋轨道耦合可忽略,体系的 Hamilton 量不含自旋变量,或者 Hamilton 量可表成空间变量部分与自旋变量部分相加的不相交缠形式。此时自旋状态不影响轨道运动,$\psi(\vec{r},\frac{\hbar}{2})$,$\psi(\vec{r},-\frac{\hbar}{2})$ 对 $\vec{r}$ 的依赖关系一样,因此电子波函数 $\boldsymbol{\psi}(\vec{r},s_z)$ 可分离变量,即

$$\boldsymbol{\psi}(\vec{r},s_z) = \psi(\vec{r})\boldsymbol{\chi}(s_z) = \psi(\vec{r})\begin{bmatrix}\chi(\frac{\hbar}{2})\\ \chi(-\frac{\hbar}{2})\end{bmatrix} \quad (7.2\text{-}3)$$

其中

$$\boldsymbol{\chi}(s_z) = \begin{bmatrix}\chi(\frac{\hbar}{2})\\ \chi(-\frac{\hbar}{2})\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}a\\ b\end{bmatrix} \quad (7.2\text{-}4)$$

称作自旋波函数,它是当电子波函数可分离变量时独自描写电子自旋状态的波函数。与此对照,(7.2-3)式中的 $\psi(\vec{r})$ 称作空间波函数。

容易看出，自旋波函数各分量的物理意义是

$|a|^2=|\chi(\frac{\hbar}{2})|^2=\int|\psi(\vec{r},\frac{\hbar}{2})|^2\mathrm{d}^3r$ 表电子自旋 ↑ 的几率；

$|b|^2=|\chi(-\frac{\hbar}{2})|^2=\int|\psi(\vec{r},-\frac{\hbar}{2})|^2\mathrm{d}^3r$ 表电子自旋 ↓ 的几率；

由于这时(7.2-2)式成为

$$\int\psi^+\psi\mathrm{d}^3r=\int\mathrm{d}^3r\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})(|a|^2+|b|^2)=1$$

因此空间波函数 $\psi(\vec{r})$ 和自旋波函数 $\chi(s_z)$ 分别都要归一化：

$$\int\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})\mathrm{d}^3r=1 \tag{7.2-5}$$

$$\chi^+\chi=\sum_{s_z=+\frac{\hbar}{2}}^{-}|\chi(s_z)|^2=|a|^2+|b|^2=1 \tag{7.2-6}$$

根据自旋波函数分量的物理意义及(7.2-6)式的归一化要求，取 $a=1,b=0$，或 $a=0,b=1$ 所得到的两个自旋波函数

$$\chi_{\frac{1}{2}}(s_z)=\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}\equiv\alpha,\chi_{\frac{1}{2}}(s_z)=\begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix}\equiv\beta \tag{7.2-7}$$

分别表示自旋分量 $s_z=\frac{\hbar}{2}$ 和 $s_z=-\frac{\hbar}{2}$ 的自旋状态，容易证明，

$$\alpha^+\alpha=\beta^+\beta=1,\quad\alpha^+\beta=\beta^+\alpha=0$$

因此，这样定义的 α,β 构成电子自旋态的一组正交归一基矢，任何一个自旋态(7.2-4)式均可表作它们的迭加：

$$\chi(s_z)=a\alpha+b\beta \tag{7.2-8}$$

而且当计及空间坐标时，一般形式的电子波函数(7.2-1)式也可用它们表作

$$\psi(\vec{r},s_z)=\psi(\vec{r},\frac{\hbar}{2})\alpha+\psi(\vec{r},-\frac{\hbar}{2})\beta \tag{7.2-9}$$

2. 自旋算符与 Pauli 矩阵

自旋角动量作为力学量，按原理Ⅲ，量子力学中将用一线性厄米

算符表示。但由于自旋是纯粹量子力学的量，无经典对应，不能按(3.1-16)式的规则来写出自旋的算符形式，我们只能根据自旋本质上是角动量这一点，类比§3.3中轨道角动量的对易关系(3.3-5)式来寻求它的算符表示。据此，可将自旋算符 $\hat{\vec{s}}$ 定义为矢量算符：

$$\hat{\vec{s}} = \hat{s}_x\vec{i} + \hat{s}_y\vec{j} + \hat{s}_z\vec{k} \tag{7.2-10}$$

它的三个分量满足如下对易关系：

$$\begin{aligned} \hat{s}_x\hat{s}_y - \hat{s}_y\hat{s}_x &= i\hbar\hat{s}_z \\ \hat{s}_y\hat{s}_z - \hat{s}_z\hat{s}_y &= i\hbar\hat{s}_x \\ \hat{s}_z\hat{s}_x - \hat{s}_x\hat{s}_z &= i\hbar\hat{s}_y \end{aligned} \tag{7.2-11}$$

或合并写为(见(3.3-7)式)

$$\hat{\vec{s}} \times \hat{\vec{s}} = i\hbar\hat{\vec{s}}$$

自旋平方算符定义为

$$\hat{\vec{s}}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 \tag{7.2-12}$$

$\hat{\vec{s}}^2$ 与 $\hat{\vec{s}}$ 的对易关系为

$$[\hat{\vec{s}}^2, \hat{\vec{s}}] = 0, \quad \text{即} [\hat{\vec{s}}^2, s_i] = 0 \quad (i = x, y, z) \tag{7.2-13}$$

由于自旋无经典对应，$\hat{\vec{s}}$ 及其分量与一切有经典对应的算符对易，将只对自旋波函数有作用。习惯上，引入无量纲厄米算符 $\vec{\sigma}$，称作 Pauli 算符：

$$\hat{\vec{s}} \equiv \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}, \quad \vec{\sigma} = \sigma_x\vec{i} + \sigma_y\vec{j} + \sigma_z\vec{k} \tag{7.2-14}$$

用研究 Pauli 算符 $\vec{\sigma}$ 来代替对自旋算符 $\hat{\vec{s}}$ 的研究。下面，我们来推导 Pauli 算符 $\vec{\sigma}$ 的代数性质。由(7.2-11)式有

$$\begin{aligned} \sigma_x\sigma_y - \sigma_y\sigma_x &= 2i\sigma_z \\ \sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y &= 2i\sigma_x \\ \sigma_z\sigma_x - \sigma_x\sigma_z &= 2i\sigma_y \end{aligned} \tag{7.2-15}$$

$$\vec{\sigma} \times \vec{\sigma} = 2i\vec{\sigma} \tag{7.2-16}$$

由于$\hat{s}$沿任何方向的投影只能取$\pm\frac{\hbar}{2}$的值，故$\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z$只能取$\pm 1$的本征值，从而：

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = I \quad (\text{单位算符}) \tag{7.2-17}$$

以σ_y分别从左边和右边乘(7.2-15)式中第二式，注意(7.2-17)式，有

$$\sigma_z - \sigma_y\sigma_x\sigma_y = 2i\sigma_y\sigma_x$$

$$\sigma_y\sigma_x\sigma_y - \sigma_x = 2i\sigma_x\sigma_y$$

上二式相加，得：

$$\sigma_y\sigma_y + \sigma_y\sigma_x = 0 \tag{7.2-18}$$

同法处理(7.2-15)式的另二式，得：

$$\sigma_y\sigma_z + \sigma_z\sigma_y = 0$$

$$\sigma_z\sigma_x + \sigma_x\sigma_z = 0$$

以上三式表明$\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z$彼此反对易(§3.1)：

$$\{\sigma_i,\sigma_j\} = 0, \quad (i \neq j) \tag{7.2-19}$$

由(7.2-15)式第一式，(7.2-17)及(7.2-18)式可得：

$$\sigma_x\sigma_y\sigma_z = i \tag{7.2-20}$$

综上所述，可把Pauli算符的代数性质总结为(称作Pauli代数)：

$$\begin{gathered}
\sigma_x^+ = \sigma_x, \sigma_y^+ = \sigma_y, \sigma_z^+ = \sigma_z \\
\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = I \\
\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z \\
\sigma_y\sigma_z = -\sigma_z\sigma_y = i\sigma_x \\
\sigma_z\sigma_x = -\sigma_x\sigma_z = i\sigma_y \\
\sigma_x\sigma_y\sigma_z = i
\end{gathered} \tag{7.2-21}$$

Pauli代数只给出了Pauli算符所满足的代数式，若要得到Pauli算符$\hat{\boldsymbol{\sigma}}$(从而自旋算符$\hat{s}$)的显示表示式，必须选取一定的表象。习惯上选取$\sigma_z$表象，称作Pauli表象，这是$\sigma_z$为对角的表象。由于$\sigma_z$

只取 ± 1 的本征值，可把 σ_z 表作矩阵：

$$\sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{7.2-22}$$

由 σ_z 的这一矩阵表示及 Pauli 代数，可求出 σ_x 和 σ_y 的矩阵表示。为此，令

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}, \quad a, b, c, d \text{ 待定}$$

由于 $\sigma_z\sigma_x = -\sigma_x\sigma_z$，有

$$\begin{bmatrix} a & b \\ -c & -d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -a & b \\ -c & d \end{bmatrix}$$

从而 $a = d = 0$，σ_x 简化为

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & b \\ c & 0 \end{bmatrix}$$

由于 $\sigma_x^+ = \sigma_x$ 得 $c = b^*$。代入上矩阵形式，再利用 $\sigma_x^2 = 1$，立即得 $|b|^2 = 1$，$b = e^{i\alpha}$（α 为实数），即

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 0 \end{bmatrix}$$

仿以上推证，可以得到

$$\sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & e^{i\beta} \\ e^{-i\beta} & 0 \end{bmatrix} (\beta \text{ 为实数})$$

由于 $\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x$，得：

$$\begin{bmatrix} e^{i(\alpha-\beta)} & 0 \\ 0 & e^{-i(\alpha-\beta)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -e^{i(\alpha-\beta)} & 0 \\ 0 & -e^{i(\alpha-\beta)} \end{bmatrix}$$

$$\cos(\alpha - \beta) = 0$$

$$|\alpha - \beta| = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \cdots$$

为固定起见，习惯上取 $\alpha = 0$，$\beta = -\frac{\pi}{2}$，从而得：

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix},\ \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix},\ \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{7.2-23}$$

这三个矩阵称作 Pauli 矩阵。

按(7.2-14)式的定义，在 Pauli 表象(即 s_z 表象)中自旋算符的形式为

$$\hat{s}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix},\ \hat{s}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$

$$\hat{s}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{7.2-24}$$

$$\hat{\boldsymbol{s}}^2 = \frac{\hbar^2}{4}\hat{\boldsymbol{\sigma}}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 I \tag{7.2-25}$$

由(7.2-24)式，立即有 $\hat{s}_x^2 = \hat{s}_y^2 = \hat{s}_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} I$，与(7.2-25)式一起，表明 $\hat{s}_i^2 (i = x, y, z)$和 $\hat{\boldsymbol{s}}^2$ 为常数算符，与任何算符对易，任何自旋波函数都是它们的本征函数。由于单位矩阵变换到其他表象(如 s_x 或 s_y 表象)仍为单位矩阵，$\hat{s}_i^2, \hat{\boldsymbol{s}}^2$ 的这一性质对其他表象也成立。

由(7.2-24)式第三式和(7.2-7)式，容易证明：

$$\hat{s}_z \boldsymbol{\chi}_{\pm 1/2} = \pm \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\chi}_{\pm 1/2} = m_s \hbar \boldsymbol{\chi}_{\pm 1/2},\ m_s = \pm \frac{1}{2} \tag{7.2-26}$$

$$\hat{\boldsymbol{s}}^2 \boldsymbol{\chi}_{\pm 1/2} = \frac{3}{4}\hbar^2 \boldsymbol{\chi}_{\pm 1/2} = s(s+1)\hbar^2 \boldsymbol{\chi}_{\pm 1/2},\ s = \frac{1}{2} \tag{7.2-27}$$

即 $\boldsymbol{\chi}_{\pm 1/2}$(或 α, β)为 $\hat{s}_z, \hat{\boldsymbol{s}}^2$ 的共同本征态。这与前述 α、β 为表示电子自旋态的一组正交归一基矢相一致。类比轨道角动量情形，自旋量子数 s(§ 7.1)相当于角量子数 l，m_s 相当于磁量子数 m，称作自旋磁量子数。由于 $s = \frac{1}{2}$ 永远是好量子数，不能起识别作用，在区分不同自旋态时，人们将只用自旋磁量子数 m_s。例如，对于中心力场

中的电子，当计及自旋状态时，若自旋轨道耦合可忽略(因而波函数可分离变量)，选取$(\hat{H},\hat{l}^2,\hat{l}_z,\hat{s}_z)$作为力学量完全集，在$(\hat{r},s_z)$表象中电子的状态用以下波函数表示：

$$\psi_{nlmm_s}(\vec{r},s_z)=\phi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\chi_{m_s}(s_z) \tag{7.2-28}$$

例1　令$\sigma_{\pm}\equiv\frac{1}{2}(\sigma_x\pm i\sigma_y)$，由(7.2-23)式得在Pauli表象中$\sigma_{\pm}$的矩阵表示

$$\sigma_+=\begin{bmatrix}0&1\\0&0\end{bmatrix},\sigma_-=\begin{bmatrix}0&0\\1&0\end{bmatrix} \tag{7.2-29}$$

按矩阵乘法，有

$$\sigma_+\alpha=0,\sigma_+\beta=\alpha,\sigma_-\alpha=\beta,\sigma_-\beta=0 \tag{7.2-30}$$

可见：σ_+消灭α态，变β态为α态，称σ_+为升算符；σ_-消灭β态，变α态为β态，称σ_-为降算符。

按矩阵乘法，还有

$$\sigma_x\alpha=\beta,\sigma_x\beta=\alpha,\sigma_y\alpha=i\beta,\sigma_y\beta=-i\alpha \tag{7.2-31}$$

可见：σ_x(从而$\hat{s}_x$)交换α,β态；σ_y(从而$\hat{s}_y$)交换α,β态，并有$\pm\frac{\pi}{2}$的相差。

例2　在Pauli表象中，σ_x的本征方程为

$$\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}c\\d\end{bmatrix}=\lambda\begin{bmatrix}c\\d\end{bmatrix}$$

解相应的久期方程，得σ_x的本征值为$\lambda=\pm1$，从而知s_x的本征值为$\pm\frac{\hbar}{2}$。代$\lambda=\pm1$入上方程，可得Pauli表象中σ_x和$\hat{s}_x$的归一化本征函数为

$$\chi_{1/2}(s_x)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix}1\\1\end{bmatrix},\chi_{-1/2}(s_x)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix}1\\-1\end{bmatrix} \tag{7.2-32}$$

求解σ_y的本征方程，可得Pauli表象中s_y的本征值为$\pm\frac{\hbar}{2}$，σ_y

和 $\hat{s}_y$ 的归一化本征函数为

$$\chi_{1/2}(s_y) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix}1\\ i\end{bmatrix}, \chi_{-1/2}(s_y) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix}1\\ -i\end{bmatrix} \tag{7.2-33}$$

3. Pauli 方程

计及电子自旋时，体系的 Hamilton 量与自旋 $\hat{s}$ 有关，在 $(\hat{r}, s_z)$ 表象中 Schrödinger 方程的一般形式写作

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(t) = \hat{H}(\hat{r}, \hat{p}, \hat{s})\psi(t) \tag{7.2-34}$$

$$\hat{H}(\hat{r}, \hat{p}, \hat{s})\psi = E\psi \tag{7.2-35}$$

ψ 为(7.2-1)式的旋量波函数，$\psi(t)$ 是含时间变量 t 的旋量波函数。这两个方程又称作 Pauli 方程。

如果自旋轨道耦合可忽略，Hamilton 算符可表成空间变量部分 H_0 与自旋变量部分 H_s 的和

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_s \tag{7.2-36}$$

则定态 Pauli 方程(7.2-35)可分离变量，波函数取(7.2-3)式的形式，空间波函数 $\psi(\hat{r})$ 和自旋波函数 $\chi(s_z)$ 分别满足方程

$$\hat{H}_0\psi(\hat{r}) = E_0\psi(\hat{r}), \hat{H}_s\chi(s_z) = E_s\chi(s_z) \tag{7.2-37}$$
$$E = E_0 + E_s$$

当 $\hat{H}$ 不包含自旋算符时，定态 Pauli 方程的解为

$$\psi_1(\hat{r}, s_z) = \psi(\hat{r})\alpha, \quad \psi_2(\hat{r}, s_z) = \psi(\hat{r})\beta$$

它们即(7.2-28)式的波函数，空间波函数部分相同。因此，在自旋不引起物理兴趣的问题中，可以不考虑波函数的二分量性质，仅研究 $\psi(\hat{r})$ 就行了，前面处理氢原子等问题时就是这样做的。

当忽略轨道运动时，$\hat{H} = \hat{H}_s$，Pauli 方程写作(参见(7.2-4)式)

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{bmatrix}a(t)\\ b(t)\end{bmatrix} = \hat{H}_s\begin{bmatrix}a(t)\\ b(t)\end{bmatrix} \tag{7.2-38}$$

$$\hat{H}_s\begin{bmatrix}a\\ b\end{bmatrix} = E_s\begin{bmatrix}a\\ b\end{bmatrix} \tag{7.2-39}$$

它们是讨论电子自旋状态的基本方程。

思考题

试用 α,β 表示 Pauli 表象中 $\hat{s}_x$ 和 $\hat{s}_y$ 的本征态。

§7.3 简单 Zeeman 效应

简单 Zeeman 效应是指光源置于强磁场(约 1 T)中时,原子光谱的每条谱线分裂为三条谱线的现象。在强磁场中,自旋轨道耦合可忽略,电子除了在原子中所具有的动能势能外,还有因电子的轨道磁矩 $\hat{\boldsymbol{M}}_l$ 和自旋磁矩 $\hat{\boldsymbol{M}}_s$ 受到磁场作用所引起的附加能量。取磁场 $\boldsymbol{B}$ 方向沿 Z 轴。此项附加能量为

$$-(\hat{\boldsymbol{M}}_l+\hat{\boldsymbol{M}}_s)\cdot\boldsymbol{B}=\frac{e}{2\mu c}(\hat{l}_z+2\hat{s}_z)B_s \qquad (7.3\text{-}1)$$

这里,为了在下面统一表示 SI 和 CGS 两种单位制中的式子,我们引入了记号 B_s:

$$B_s=Bc(\mathrm{SI}),\ B_s=B(\mathrm{CGS})$$

在原子大小范围内,实验室用的外加磁场可视为均匀的,$B=|\boldsymbol{B}|$ 为一常量。

为具体起见,下面讨论碱金属原子光谱的 Zeeman 分裂。碱金属只有一个价电子,在原子核及内层满壳电子所产生的屏蔽 Coulomb 场(中心力场)$V(r)$中运动,体系的总 Hamilton 量为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}_s=\frac{1}{2\mu}\hat{\boldsymbol{p}}^2+V(r)+\frac{eB_s}{2\mu c}(\hat{l}_z+2\hat{s}_z) \qquad (7.3\text{-}2)$$

$$\hat{H}_0=\frac{1}{2\mu}\hat{\boldsymbol{p}}^2+V(r)+\frac{eB_s}{2\mu c}\hat{l}_z,\quad \hat{H}_s=\frac{eB_s}{\mu c}\hat{s}_z$$

定态 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\psi=E\psi \qquad (7.3\text{-}3)$$

令旋量波函数 $\boldsymbol{\Psi}=\psi(r,\theta,\varphi)\boldsymbol{\chi}(s_z)$,方程(7.3-3)可分解为两个方程

$$\left[\frac{1}{2\mu}\hat{\boldsymbol{p}}^2 + V(r) + \frac{eB_z}{2\mu c}\hat{l}_z\right]\psi(r,\theta,\varphi)$$
$$= E_0\psi(r,\theta,\varphi) \tag{7.3-4}$$

$$\frac{eB_z}{\mu c}\hat{s}_z\chi(s_z) = E_s\chi(s_z) \tag{7.3-5}$$

$$E = E_0 + E_s$$

无外磁场时，(7.3-4)式为中心力场的 Schrödinger 方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi_{nlm} + V(r)\psi_{nlm} = E_{nl}\psi_{nlm}$$

解为

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{7.3-6}$$

这里 $V(r)$不是纯 Coulomb 场，由§ 3.8 的讨论知，能量本征值 E_{nl} 与 n,l 有关，只对 m 简并，简并度为$(2l+1)$(计及自旋时简并度为 $2(2l+1)$)。

当有外磁场时，虽然(7.3-4)式左端存在第三项，但因 ψ_{nlm} 是 $\hat{l}_z$ 的本征函数：

$$\hat{l}_z\psi_{nlm} = m\hbar\psi_{nlm}$$

所以(7.3-6)式的 ψ_{nlm} 仍是(7.3-4)式的解，对应的本征值为

$$E_0 = E_{nl} + \frac{eB_z}{2\mu c}\hbar m \tag{7.3-7}$$

由(7.2-26)式知，(7.3-5)式的解为 $\alpha = \chi_{1/2}(s_z)$和 $\beta = \chi_{-1/2}(s_z)$，本征值分别为

$$E_s = \frac{eB_z}{\mu c}m_s\hbar = \pm\frac{eB_z}{2\mu c}\hbar \tag{7.3-8}$$

因此，定态 Schrödinger 方程(7.3-3)的解为

$$\psi(r,\theta,\varphi,s_z) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)\chi_{ms}(s_z) \tag{7.3-9}$$

对应的能量本征值为

$$E_{nlmm_s}=\begin{cases}E_{nl}+\dfrac{e\hbar B_s}{2\mu c}(m+1), m_s=\dfrac{1}{2}\\ E_{nl}+\dfrac{e\hbar B_s}{2\mu c}(m-1), m_s=-\dfrac{1}{2}\end{cases} \tag{7.3-10}$$

可见，磁场的加入并未改变体系的能量本征函数((7.3-9)式同(7.2-28)式)，但消除了能级 E_{nl} 对 m 和 m_s 的简并，使能级发生分裂。例如 s 态分裂为 2 个能级，p 态分裂为 5 个能级。图 7.2 表示钠原子 3 s和3 p能级的分裂情形。

由(7.3-10)式，在外磁场中电子由能级 E_{nlmm_s} 跃迁到能级 $E_{n'l'm'm_s'}$ 时，辐射的谱线频率为

$$\omega=\frac{1}{\hbar}(E_{nlmm_s}-E_{n'l'm'm_s'})=\omega_0+\frac{eB_s}{2\mu c}\Delta m$$

式中 $\omega_0=\dfrac{E_{nl}-E_{n'l'}}{\hbar}$ 是无外磁场时的跃迁频率，$\Delta m=m-m'$ 是跃迁中磁量子数的改变。跃迁分别在 $m_s=\dfrac{1}{2}$ 及 $m_s=-\dfrac{1}{2}$ 两组能级内部进行(即不改变自旋取向)，辐射跃迁选择定则(见§ 5.4)为

$$\Delta l=\pm 1,\Delta m=0,\pm 1,\Delta m_s=0 \tag{7.3-11}$$

因此 ω 可取三个值：

$$\omega=\omega_0,\omega=\omega_0\pm\frac{eB_s}{2\mu c}\approx\omega_0\pm\omega_L \tag{7.3-12}$$

式中 $\omega_L=\dfrac{eB_s}{2\mu c}=gB_s$ 称作 Larmor 频率，原来频率为 ω_0 的一条谱线，在强磁场中分裂为三条等间距的谱线，频率间距为 Larmor 频率(对应能级间距 $\omega_L\hbar$)。这就是简单 Zeeman 效应。注意到 Larmor 频率 ω_L 与外加磁场强度成正比，可以人为地加以控制，简单 Zeeman 效应据此在氨分子微波量子放大器和三能级固体微波量子放大器中得到了实际应用，使我们能在适当的分裂能级间形成粒子数反转，把脉泽调谐到一个频率上去振荡或放大(§ 5.6)。

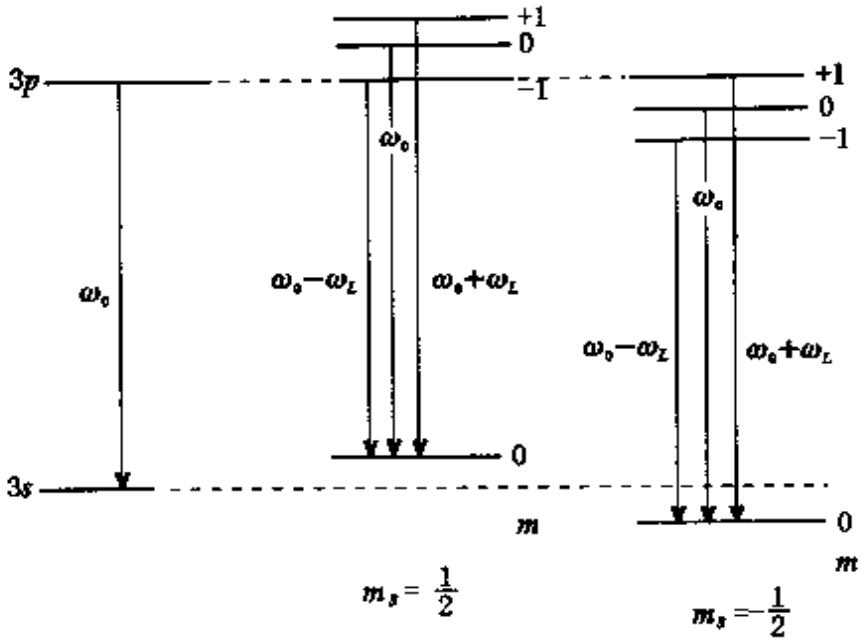


图 7.2

对于氢原子，简单 Zeeman 效应的分析与前面分析相同。由于此时 $V(r)$ 为纯 Coulomb 场，能量本征值仅决定于主量子数 n，只需把前面的 E_{nl} 换为 E_n 即为氢原子情形。

思考题

试用 Hamilton 量 H_0 分析简单 Zeeman 效应：

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2\mu}\hat{\vec{p}}^2 + V(r) + \frac{eB_z}{2\mu c}\hat{l}_z$$

可发现结果与(7.3-12)式完全一致。因此简单 Zeeman 效应本身并不要求一定引入电子自旋概念。

* § 7.4 磁共振

首先，讨论处于均匀恒定磁场 $\vec{B}_0$（设沿 Z 轴方向）中的自由电子的磁能级和状态。此时体系的 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = -\vec{M}_s \cdot \vec{B}_0 = \mu_B \sigma_z B_0 \qquad (7.4\text{-}1)$$

按(7.2-39)式,定态 Schrödinger 方程(s_z 表象中)为

$$\mu_B B_0 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$$

显然 α,β 态为其本征态,能量本征值(磁能级)分别为

$$E_+ = \mu_B B_0, E_- = -\mu_B B_0 \tag{7.4-2}$$

这是一个二能级体系,自旋向上(M_z 与 $\vec{B}_0$ 反向平行)的 α 态能量高,自旋向下(M_z 与 $\vec{B}_0$ 同向平行)的 β 态能量低,为基态。由(7.4-1)式知 s_z 为体系的守恒量,若体系初刻处于 β(或 α)态,则任何时刻都处于 β(或 α)态。要电子由 β 态转变到 α 态,外界必须给体系提供能量 $2\mu_B B_0$。

现在,除恒定磁场 $\vec{B}_0$ 外,让电子再受到一弱交变磁场 $\vec{B}_1(t)$的作用

$$\vec{B}_1(t) = B_1 \cos\omega t \vec{i} + B_1 \sin\omega t \vec{j}$$

这是一个 xy 平面内的旋转磁场,旋转角频率为 ω,B_1 恒定且远小于 B_0。此时,体系可以在 α 态和 β 态间来回振荡,一定条件下将发生共振,称作磁共振。下面,我们来分析这一过程。

引入 $\vec{B}_1(t)$后,总磁场为

$$\vec{B}(t) = \vec{B}_1(t) + \vec{B}_0 = B_1 \cos\omega t \vec{i} + B_1 \sin\omega t \vec{j} + B_0 \vec{k} \tag{7.4-3}$$

体系的 Hamilton 算符为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\hat{\vec{M}}_s \cdot \vec{B} = \mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B} \\ &= (B_1 \cos\omega t \sigma_x + B_1 \sin\omega t \sigma_y + B_0 \sigma_z) \mu_B \end{aligned} \tag{7.4-4}$$

在 s_z 表象中,Schrödinger 方程为(7.2-38)式

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \begin{bmatrix} a(t) \\ b(t) \end{bmatrix} = \mu_B \left\{ B_1 \cos\omega t \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} + B_1 \sin\omega t \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} + B_0 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} a(t) \\ b(t) \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \mu_B B_0 & \mu_B B_1 e^{-i\omega t} \\ \mu_B B_1 e^{i\omega t} & -\mu_B B_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a(t) \\ b(t) \end{bmatrix} \tag{7.4-5}$$

令

$$\omega_0 = \frac{\mu_B B_0}{\hbar}, \quad r = \frac{B_1}{B_0} \tag{7.4-6}$$

由(7.4-5)式得联立方程组

$$\begin{cases} \dfrac{da}{dt} = -i\omega_0 a - ir\omega_0 e^{-i\omega t} b \\ \dfrac{db}{dt} = i\omega_0 b - ir\omega_0 e^{i\omega t} a \end{cases}$$

上二式对 t 求导，整理后得：

$$\begin{cases} \dfrac{d^2 a}{dt^2} + i\omega \dfrac{da}{dt} + (r^2\omega_0^2 + \omega_0^2 - \omega_0\omega)a = 0 \\ \dfrac{d^2 b}{dt^2} - i\omega \dfrac{db}{dt} + (r^2\omega_0^2 + \omega_0^2 - \omega_0\omega)b = 0 \end{cases} \tag{7.4-7}$$

不难求出方程的通解及满足一定初始条件的特解。若 $t=0$ 时体系处于自旋向下的 β 态，(7.4-7)式的解为

$$\chi(t) = \begin{bmatrix} a(t) \\ b(t) \end{bmatrix} = -i\frac{r\omega_0}{\Omega}\sin\Omega t\, e^{-i\omega t/2}\alpha + \left[\cos\Omega t + i\frac{2\omega_0 - \omega}{2\Omega}\sin\Omega t\right] e^{i\omega t/2}\beta \tag{7.4-8}$$

式中

$$\Omega = \left[(\omega_0 - \frac{\omega}{2})^2 + r^2\omega_0^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{7.4-9}$$

由(7.4-8)式可见，t 时刻体系处于自旋向上的 α 态的几率为

$$P(t) = |a(t)|^2 = \left(\frac{r\omega_0}{\Omega}\right)^2 \sin^2\Omega t \tag{7.4-10}$$

这就是在 t 时刻自旋翻转的几率。设电子进入交变磁场的时刻为 $t=0$，若恰当安排实验条件(见图 7.3)，使得旋转磁场的角频率 ω 及电子通过旋转磁场的时间 t 满足条件(共振条件)

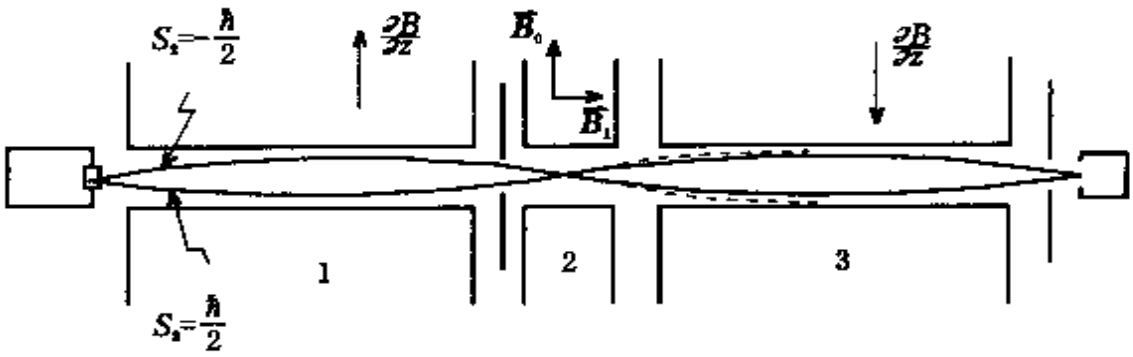


图 7.3

$$\omega = 2\omega_0, r\omega_0 t = \frac{\pi}{2} \tag{7.4-11}$$

则

$$\chi(t) = -i e^{-i\omega t/2}\alpha$$

这就是说，通过磁场后电子由 β 态跃迁到 α 态，自旋翻转。按(7.4-2)式，这一跃迁中电子从磁场吸收 $2\mu_B B_0 = 2\hbar\omega_0$ 的能量(设 B_1 远小于 B_0)，出现交变磁场功率的吸收峰(放置工作物质的调谐回路的损耗最大)。

以上讨论的磁共振是自由电子的自旋共振。讨论的原理适用于所有自旋为$\frac{1}{2}$的粒子。顺磁质、铁磁质中电子的自旋共振分别称作顺磁共振、铁磁共振；核子的自旋共振，称作核磁共振。在核磁共振时，需要把以上讨论中的 Bohr 磁子 μ_B 换为核磁子μ_N(m_p 为质子质量)：

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5.051 \times 10^{-27}\text{J/T (SI)} \tag{7.4-12}$$

$$\left(\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p c} = 5.051 \times 10^{-24}\text{erg/Gs (CGS)}\right)$$

图 7.3 是 I. I. Rabi 根据磁共振原理设计的精密测量磁矩的方法。磁体 1 和 3 产生不均匀磁场，二者梯度方向相反。磁体 2 产生

(7.4-3)式的磁场 $\vec{B}(t)$。如果无 $\vec{B}(t)$，粒子束 1 经过磁体 1 时，不同自旋取向的粒子偏转不同，分成两束，当经过磁体 3 时，因受到反向偏转，又重新会聚而进入检测器。但在共振条件下情况完全不同。此时粒子经过磁体 2 时，自旋翻转，因而经过磁体 3 时不能会聚（如图中虚线所示），检测器中接收到的粒子流陡然下降。由此可按(7.4-6)式和(7.4-11)式准确测定粒子磁矩。ω_0 处于射频到微波频段，测量精度很高，因此利用磁共振方法测量磁矩可达很高精度。曾用于准确测定质子和中子的磁矩。反之，在已知粒子磁矩时，可通过磁共振测粒子的磁能级。

核磁共振则是利用射频磁场激励核磁矩，以实现磁能级间的共振跃迁。1946 年，E. M. Purcell, F. Bloch 等首先在实验上发现了固体石蜡和液体水分中氢核的共振吸收。由此导致核磁共振谱的广泛研究。图 7.4 为核磁共振谱仪的原理图。接收器线圈的轴、射频场、恒磁场三者相互垂直。改变恒磁场的大小（扫场法），或调整射频场频率（扫频法）均可实现核磁共振。最新的技术是用脉冲 Fourier 变换法获得核磁共振谱。

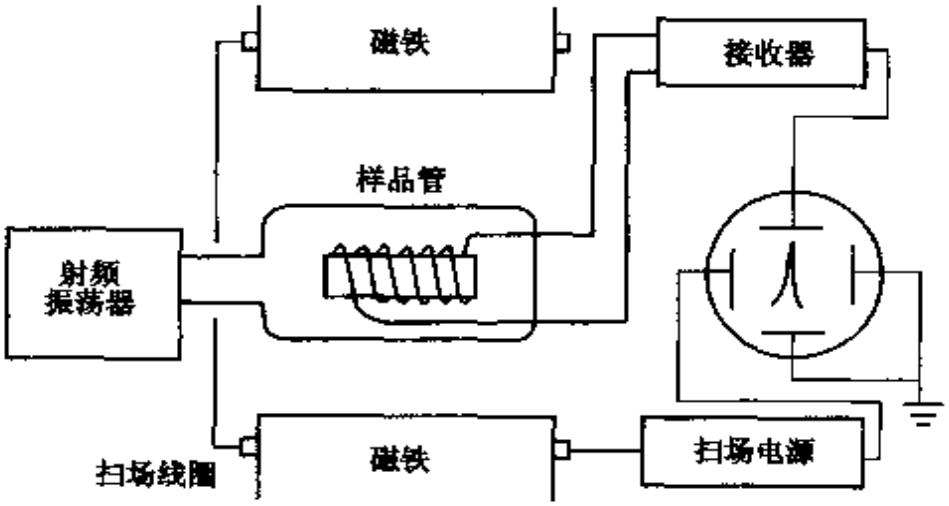


图 7.4

磁共振技术不仅用于研究电子、核子和原子核，也广泛用于研究

原子、分子和凝聚态物质。在这些研究对象中，包含有大量电子和核子，存在粒子之间、自旋与轨道之间的复杂相互作用，能谱结构十分复杂。磁共振技术能细致地分辨出各种相互作用，以了解物质的性质和结构。现在，磁共振技术已成为波谱学的重要分支，发展到利用磁能级作微波量子放大器，利用它研究化学反应过程和生物大分子，以及借助计算机形成人体内部图象，成为先进的医疗诊断设备。

思考题

求自旋翻转几率 $P(t)$ 的时间平均值 $\bar{P}$。证明共振时 $\bar{P}$ 达到最大值 $\frac{1}{2}$。记共振时的磁场 B_0 为 B_r，证明旋转磁感强度 B_1 决定共振区的半宽度。

§7.5 两个角动量的耦合 C—G 系数

我们对粒子的轨道角动量和自旋角动量已分别作过讨论，现在我们来讨论两个角动量相加的一般理论。这个理论在原子和原子核结构问题中有广泛应用。例如，多电子原子的总自旋是各电子自旋之和，单电子原子或离子的总角动量是轨道角动量与自旋之和。

设 $\hat{\boldsymbol{J}}_1$ 和 $\hat{\boldsymbol{J}}_2$ 是体系的两个角动量算符：

$$\hat{\boldsymbol{J}}_1 \times \hat{\boldsymbol{J}}_1 = i\hbar\hat{\boldsymbol{J}}_1$$

$$\hat{\boldsymbol{J}}_2 \times \hat{\boldsymbol{J}}_2 = i\hbar\hat{\boldsymbol{J}}_2 \tag{7.5-1}$$

$\hat{\boldsymbol{J}}_1$ 和 $\hat{\boldsymbol{J}}_2$ 是相互独立的，因而彼此对易（各分量彼此对易）：

$$[\hat{\boldsymbol{J}}_1, \hat{\boldsymbol{J}}_2] = 0 \tag{7.5-2}$$

引入合成矢量算符 $\hat{\boldsymbol{J}}$：

$$\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{J}}_1 + \hat{\boldsymbol{J}}_2$$

$$(\hat{J}_x = \hat{J}_{1x} + \hat{J}_{2x}, \hat{J}_y = \hat{J}_{1y} + \hat{J}_{2y},$$

$$\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) \tag{7.5-3}$$

容易证明，$\hat{\boldsymbol{J}}$仍为角动量算符，即满足角动量算符的普遍对易关系

$$\hat{\boldsymbol{J}} \times \hat{\boldsymbol{J}} = i\hbar\hat{\boldsymbol{J}} \tag{7.5-4}$$

因此，称$\hat{\boldsymbol{J}}$为体系的总角动量。由$\hat{\boldsymbol{J}}$可定义总角动量平方算符$\hat{\boldsymbol{J}}^2$：

$$\begin{aligned}\hat{\boldsymbol{J}}^2 &= (\hat{\boldsymbol{J}}_1 + \hat{\boldsymbol{J}}_2) \cdot (\hat{\boldsymbol{J}}_1 + \hat{\boldsymbol{J}}_2) = \hat{\boldsymbol{J}}_1^2 + \hat{\boldsymbol{J}}_2^2 + 2\hat{\boldsymbol{J}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{J}}_2 \\ &= \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2\end{aligned} \tag{7.5-5}$$

可以证明以下对易关系成立：

$$\begin{aligned}&[\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{\boldsymbol{J}}] = 0 \quad (\text{即}[\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{J}_i] = 0, i = x, y, z) \\ &[\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{\boldsymbol{J}}_1^2] = 0, [\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{\boldsymbol{J}}_2^2] = 0 \\ &[\hat{J}_z, \hat{\boldsymbol{J}}_1^2] = 0, [\hat{J}_z, \hat{\boldsymbol{J}}_2^2] = 0\end{aligned} \tag{7.5-6}$$

但

$$[\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{\boldsymbol{J}}_1] \neq 0, [\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{\boldsymbol{J}}_2] \neq 0$$

这是因为$\hat{\boldsymbol{J}}^2$中含$\hat{\boldsymbol{J}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{J}}_2$项，而$\hat{\boldsymbol{J}}_1$(或$\hat{\boldsymbol{J}}_2$)各自的分量彼此不对易。

下面讨论由$\hat{\boldsymbol{J}}_1, \hat{\boldsymbol{J}}_2$的本征值和本征矢表示$\hat{\boldsymbol{J}}^2$和$\hat{J}_z$的本征值和本征矢问题。由于$[\hat{J}_{1x}, \hat{J}_{1y}] = i\hbar\hat{J}_{1z}, [J_{2x}, J_{2y}] = i\hbar J_{2z}$，可认为总角动量的自由度为4，可选四个彼此对易的力学量作完全集来解决这个本征值问题。力学量$\hat{\boldsymbol{J}}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{\boldsymbol{J}}_2^2, J_{2z}$彼此对易，可作为力学量完全集。以$|j_1 m_1>$表示$\hat{\boldsymbol{J}}_1^2, J_{1z}$的共同本征矢：

$$\begin{aligned}\hat{\boldsymbol{J}}_1^2 \mid j_1 m_1> &= j_1(j_1 + 1)\hbar^2 \mid j_1 m_1> \\ \hat{J}_{1z} \mid j_1 m_1> &= m_1\hbar \mid j_1 m_1>\end{aligned} \tag{7.5-7}$$

以$|j_2 m_2>$表示$\hat{\boldsymbol{J}}_2^2, \hat{J}_{2z}$的共同本征矢：

$$\hat{\boldsymbol{J}}_2^2 \mid j_2 m_2 > = j_2(j_2+1)\hbar^2 \mid j_2 m_2 >$$
$$\hat{J}_{2z} \mid j_2 m_2 > = m_2 \hbar \mid j_2 m_2 > \tag{7.5-8}$$

因为 $\hat{\boldsymbol{J}}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{\boldsymbol{J}}_2^2, \hat{J}_{2z}$ 彼此对易，它们的共同本征函数

$$\mid j_1 m_1 > \mid j_2 m_2 > \equiv \mid j_1 m_1 j_2 m_2 > \tag{7.5-9}$$

组成正交归一完全系。以完全系 $\{\mid j_1 m_1 j_2 m_2 >\}$ 作基矢的表象称作无耦合表象。在这个表象中 $\hat{\boldsymbol{J}}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{\boldsymbol{J}}_2^2, \hat{J}_{2z}$ 都是对角矩阵。

另一方面，从前面的对易关系可看出，力学量 $\hat{\boldsymbol{J}}_1^2, \hat{\boldsymbol{J}}_2^2, \hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{J}_z$ 也是相互对易的，也可作为力学量完全集，以 $\mid j_1 j_2 jm >$ 表示它们的共同本征矢：

$$\hat{\boldsymbol{J}}_1^2 \mid j_1 j_2 jm > = j_1(j_1+1)\hbar^2 \mid j_1 j_2 jm >$$
$$\hat{\boldsymbol{J}}_2^2 \mid j_1 j_2 jm > = j_2(j_2+1)\hbar^2 \mid j_1 j_2 jm > \tag{7.5-10}$$
$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 \mid j_1 j_2 jm > = j(j+1)\hbar^2 \mid j_1 j_2 jm >$$
$$\hat{J}_z \mid j_1 j_2 jm > = m\hbar \mid j_1 j_2 jm >$$

$\{\mid j_1 j_2 jm >\}$ 也组成正交归一完全系，以它们作基矢的表象称作耦合表象。在这个表象中 $\hat{\boldsymbol{J}}_1^2, \hat{\boldsymbol{J}}_2^2, \hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{J}_z$ 都是对角矩阵。

耦合表象基矢、无耦合表象基矢支撑起同一态空间，按表象理论，它们通过一幺正变换相联系。以 $\{\mid j_1 m_1 j_2 m_2 >\}$ 展开 $\mid j_1 j_2 jm >$，有

$$\mid j_1 j_2 jm > = \sum_{m_1, m_2} \mid j_1 m_1 j_2 m_2 > < j_1 m_1 j_2 m_2 \mid j_1 j_2 jm > \tag{7.5-11}$$

展开系数

$$< j_1 m_1 j_2 m_2 \mid j_1 j_2 jm > \equiv < j_1 m_1 j_2 m_2 \mid jm > \tag{7.5-12}$$

称作矢量耦合系数或 Clebsch－Gordon 系数，简称 C－G 系数，即为幺正变换矩阵的矩阵元。解决角动量耦合问题的关键是寻求量子数 j_1, m_1, j_2, m_2, j, m 间的关系。

由于 $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$，要求

$$m = m_1 + m_2 \quad (\text{即} < j_1 m_1 j_2 m_2 \mid jm > = 0, \text{当} m \neq m_1 + m_2 \text{时}) \tag{7.5-13}$$

因此(7.5-11)式可写成

$$\mid j_1 j_2 jm > = \sum_{m_2} \mid j_1, m - m_2, j_2, m_2 > < j_1, m - m_2, j_2, m_2 \mid jm > \tag{7.5-14}$$

又，因为 m, m_1, m_2 的最大值分别为 $j, j_1, j_2, m = m_1 + m_2$ 导致 j 的最大值为

$$j_{\max} = j_1 + j_2 \tag{7.5-15}$$

我们知道，对给定的 j_1, m_1 有 $(2j_1 + 1)$ 个取值，即有 $(2j_1 + 1)$ 个线性独立的态矢 $\mid j_1 m_1 >$。同样，对给定的 j_2, m_2 有 $(2j_2 + 1)$ 个取值，有 $(2j_2 + 1)$ 个线性独立的态矢 $\mid j_2 m_2 >$。因此，对给定的 j_1, j_2，有 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ 个线性独立的态矢 $\mid j_1 m_1 j_2 m_2 >$。无耦合表象基矢所支起的态空间维数为 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$，从而耦合表象基矢的数目，即线性独立的态矢 $\mid j_1 j_2 jm >$ 的数目为 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$。j_1, j_2 给定，$\mid j_1 j_2 jm >$ 的数目由 j, m 的取值决定，而对应于同一个 j, m 有 $(2j + 1)$ 个取值。因此，当给定 j_1, j_2 后，j 只能在确定范围内取值，应有

$$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = \sum_{j = j_{\min}}^{j_{\max}} (2j + 1)$$

$$= \frac{1}{2}[(2j_{\min} + 1) + (2j_{\max} + 1)](j_{\max} - j_{\min} + 1)$$

代入 $j_{\max} = j_1 + j_2$，即得：

$$j_{\min} = \mid j_1 - j_2 \mid \tag{7.5-16}$$

由此可知，当 j_1, j_2 给定时，j 的可能取值为

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, \cdots, | j_1 - j_2 | \tag{7.5-17}$$

j_1, j_2 和 j 的这一关系有如三角形三边长度间的关系（如图 7.5），故称作三角形规则，简记为 $\Delta(j_1 j_2 j)$。

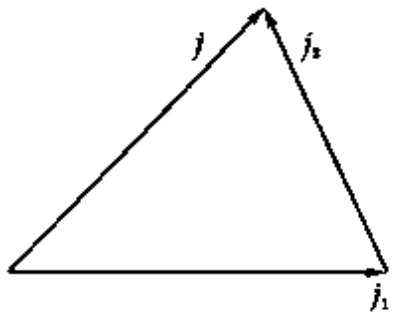


图 7.5

为了方便，一般取 C－G 系数为实数，除(7.5-13)，(7.5-14)和(7.5-17)式等重要关系外，C－G 系数还有如下性质：

(1) 实数性

$$< jm | j_1 m_1 j_2 m_2 > = < j_1 m_1 j_2 m_2 | jm > \tag{7.5-18}$$

(2)对称性　例如

$$< j_1 m_1 j_2 m_2 | jm > = (-1)^{j_1 + j_2 - j} < j_2 m_2 j_1 m_1 | jm >$$

$$= (-1)^{j_1 - m_1} \sqrt{\frac{2j+1}{2j_2+1}} < j, m, j_1, -m_1 | j_2 m_2 > \tag{7.5-19}$$

(3)幺正性

$$\sum_{m_1} < j_1, m_1, j_2, m - m_1 | j' m' >< j_1, m_1, j_2, m - m_1 | jm > = \delta_{jj'}$$

$$\sum_{j} < j_1, m_1, j_2, m - m_1 | jm >< j_1, m'_1, j_2, m' - m'_1 | jm' > = \delta_{mm'} \delta_{m_1 m'_1} \tag{7.5-20}$$

(7.5-14)式的逆变换式为

$$| j_1 m_1 j_2 m_2 > = \sum_{j} | j_1 j_2 jm >< j_1 m_1 j_2 m_2 | jm >,$$

$$m = m_1 + m_2 \tag{7.5-21}$$

上面在求得 j 和 m 后，我们就解决了求 $\hat{\boldsymbol{j}}$ 和 $\hat{\boldsymbol{j}}_z$ 本征值的问题。按(7.5-14)式，它们的共同本征矢 $|j_1 j_2 jm>$ 可通过 C－G 系数表作完全系 $|j_1 m_1 j_2 m_2>$ 的线性组合。只要知道了 C－G 系数，本征值问题就完全解决。G. Racah 已导出 C－G 系数的一般表示式。C－G 系数已编成专门的表，表 7.1 和 7.2 列出了最基本、最常用的两个。

表 7.1　$j_2=\frac{1}{2}$ 的 C　G 系数 $<j_1 m_1 \frac{1}{2} m_2 : jm>$ $(j_1>0)$

j \ m_2	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$j_1+\frac{1}{2}$	$\left[\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{\frac{1}{2}}$	$\left[\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{\frac{1}{2}}$
$j_1-\frac{1}{2}$	$-\left[\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{\frac{1}{2}}$	$\left[\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{\frac{1}{2}}$

表 7.2　$j_2=1$ 的 C－G 系数 $<j_1 m_1 1 m_2 | jm>$ $(j_1>0)$

j \ m_2	1	0	−1
j_1+1	$\left[\frac{(j_1+m)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}\right]^{\frac{1}{2}}$	$\left[\frac{(j_1-m+1)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(j_1+1)}\right]^{\frac{1}{2}}$	$\left[\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}\right]^{\frac{1}{2}}$
j_1	$-\left[\frac{(j_1+m)(j_1-m+1)}{2j_1(j_1+2)}\right]^{\frac{1}{2}}$	$\frac{m}{[j_1(j_1+1)]^{\frac{1}{2}}}$	$\left[\frac{(j_1-m)(j_1+m+1)}{2j_1(j_1+1)}\right]^{\frac{1}{2}}$
j_1-1	$\left[\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{2j_1(2j_1+1)}\right]^{\frac{1}{2}}$	$-\left[\frac{(j_1-m)(j_1+m)}{j_1(2j_1+1)}\right]^{\frac{1}{2}}$	$\left[\frac{(j_1+m+1)(j_1+m)}{2j_1(2j_1+1)}\right]^{\frac{1}{2}}$

例　中心力场中电子的总角动量的本征态。

对于氢原子和类氢离子(He^+, Li^{++} 等),电子处于纯 Coulomb 场中。对于碱金属原子(Li, Na, K 等),价电子处于屏蔽 Coulomb 场中。对于这些中心力场中的电子,轨道角动量和自旋角动量相加成总角动量的问题较简单。令 $j_1 = l$, $m_1 = m$(轨道磁量子数),并换总角动量磁量子数为 m_j。对于 $l > 0$($p, d, f, \cdots$等态),按 $\Delta(l\ \frac{1}{2}\ j)$ 规则,j 取两个值:$l \pm \frac{1}{2}$。由(7.5-14)式及表 7.1 得:

对 $j = l + \frac{1}{2}$,

$$|jm_j> = \sqrt{\frac{l + m_j + \frac{1}{2}}{2l+1}}\ |l, m_j - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}> +$$

$$\sqrt{\frac{l - m_j + \frac{1}{2}}{2l+1}}\ |l, m_j + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}>$$

$$= \sqrt{\frac{l + m + 1}{2l+1}}\ |lm>|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}> +$$

$$\sqrt{\frac{l - m}{2l+1}}\ |l, m+1>|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}>$$

对 $j = l - \frac{1}{2}$,

$$|jm_j> = -\sqrt{\frac{l - m_j + \frac{1}{2}}{2l+1}}\ |l, m_j - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}> +$$

$$\sqrt{\frac{l + m_j + \frac{1}{2}}{2l+1}}\ |l, m_j + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}>$$

$$= -\sqrt{\frac{l - m}{2l+1}}\ |lm>|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}> +$$

$$\sqrt{\frac{l + m + 1}{2l+1}}\ |l, m+1>|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}>$$

以$<\theta,\varphi,s_z|$左乘上二式，即得(θ,φ,s_z)表象中的总角动量本征函数：

$$\varphi_{ljm_j}=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\begin{bmatrix}\sqrt{l+m+1}\,Y_{lm}\\ \sqrt{l-m}\,Y_{l,m+1}\end{bmatrix}$$

$$j=l+\frac{1}{2},m_j=m+\frac{1}{2}$$

$$\varphi_{ljm_j}=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\begin{bmatrix}-\sqrt{l-m}\,Y_{lm}\\ \sqrt{l+m+1}\,Y_{l,m+1}\end{bmatrix}$$

$$j=l-\frac{1}{2},m_j=m+\frac{1}{2} \tag{7.5-22}$$

容易看出，这两个本征函数是$(\hat{l}^2,\hat{j}^2,\hat{j}_z)$的共同本征函数，即耦合表象基矢（$\hat{s}^2=\frac{3}{4}\hbar^2$为常数算符，不计）。$l,j,m_j$为好量子数，可用它们标记本征态。下节将用到这两个本征函数。

对于$l=0$（s态），总角动量即自旋，$j=s=\frac{1}{2},m_j=m=\pm\frac{1}{2}$，总角动量本征函数仍是$(\hat{l}^2,\hat{j}^2,\hat{j}_z)$的共同本征函数，为

$$\varphi_{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}}=Y_{00}\alpha=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}$$

$$\varphi_{0\frac{1}{2},\frac{1}{2}}=Y_{00}\beta=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix} \tag{7.5-23}$$

光谱学上用下列符号标记这些态所对应的能级：

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	$s_{1/2}$	$p_{1/2},p_{3/2}$	$d_{3/2},d_{5/2}$	$f_{5/2},f_{7/2}$	$g_{7/2},g_{9/2}$。

思考题

角动量算符 J 的一般定义是其分量满足基本对易关系：

$$[\hat{J}_x,\hat{J}_y]=i\hbar\hat{J}_z,[\hat{J}_y,\hat{J}_z]=i\hbar\hat{J}_x,$$

$$[\hat{J}_z,\hat{J}_x]=i\hbar\hat{J}_y$$

由此可定义角动量平方算符 $\hat{\boldsymbol{J}}^2=\hat{J}_x^2+\hat{J}_y^2+\hat{J}_z^2$，升降算符 $\hat{J}_\pm=\hat{J}_x\pm i\hat{J}_y$，记 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$，$\hat{J}_z$ 的共同本征函数为 $|jm>$，以 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 为例验证以下一般关系正确：

(1) $\hat{\boldsymbol{J}}^2|jm>=j(j+1)\hbar^2|jm>$

$\hat{J}_z|jm>=m\hbar|jm>$

$$j=\begin{cases}0,1,2,\cdots\\ \frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{2},\cdots\end{cases}$$

$m=-j,-j+1,\cdots,j-1,j$

(2) 在$(\hat{\boldsymbol{J}}^2,\hat{J}_z)$表象中有

$$\hat{J}_\pm|jm>=\hbar\sqrt{j(j+1)-m(m\pm1)}\,|j,m\pm1>$$

$$\hat{J}_x|jm>=\frac{\hbar}{2}\sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\,|j,m-1>+$$

$$\frac{\hbar}{2}\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\,|j,m+1>$$

$$\hat{J}_y|jm>=i\frac{\hbar}{2}\sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\,|j,m-1>-$$

$$i\frac{\hbar}{2}\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\,|j,m+1>$$

* §7.6 光谱的精细结构 复杂 Zeeman 效应

根据相对论量子力学的 Dirac 方程，当电子在中心力场 $V(r)$ 中运动时，(在非相对论极限下)自旋轨道相互作用能(Thomas 项)为[①]

$$\hat{H}'=\xi(r)\hat{\boldsymbol{s}}\cdot\hat{\boldsymbol{l}},\quad \xi(r)=\frac{1}{2\mu^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}(\text{SI 或 CGS}) \tag{7.6-1}$$

① 参见曾谨言，量子力学，下册，科学出版社(1981)，P585，§16.4。

计及这项自旋轨道耦合时，原子光谱存在精细结构，弱磁场中原子光谱出现复杂 Zeeman 效应。本节以碱金属原子为例来讨论这些现象。①

1. 碱金属原子光谱的双线结构

碱金属原子的低激发能级来自价电子的激发。如§7.3所述，价电子可近似看成在一屏蔽 Coulomb 场 $V(r)$ 中运动。计及自旋轨道耦合，无外场时，价电子的 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \frac{1}{2\mu}\hat{\boldsymbol{p}}^2 + V(r) + \xi(r)\hat{\boldsymbol{s}}\cdot\hat{\boldsymbol{l}} \quad (7.6\text{-}2)$$

若无自旋轨道耦合，$\hat{H}=\hat{H}_0$ 为中心力场情形，$\hat{H}_0$，$\hat{\boldsymbol{l}}^2$，$\hat{l}_z$ 和 $\hat{s}_z$ 相互对易（$\hat{\boldsymbol{s}}^2$ 为常数算符，不计），$(\hat{H}_0,\hat{\boldsymbol{l}}^2,\hat{l}_z,\hat{s}_z)$ 可选作力学量完全集，它们的共同本征函数即无耦合表象基矢。同时，$\hat{H}_0$，$\hat{\boldsymbol{l}}^2$，$\hat{\boldsymbol{j}}^2$，$\hat{j}_z$ 也是相互对易的（$\hat{\boldsymbol{j}}=\hat{\boldsymbol{l}}+\hat{\boldsymbol{s}}$ 为电子的总角动量算符），$(\hat{H}_0,\hat{\boldsymbol{l}}^2,\hat{\boldsymbol{j}}^2,\hat{j}_z)$ 也可选作力学量完全集，它们的共同本征函数即耦合表象基矢。计及自旋轨道耦合后，情况就不同了。由于 $\xi(r)\hat{\boldsymbol{s}}\cdot\hat{\boldsymbol{l}}$ 项的出现，$\hat{l}_z$ 和 $\hat{s}_z$ 都不和 $\hat{H}$ 对易，m 和 m_s 不是好量子数，此时 $(\hat{H},\hat{\boldsymbol{l}}^2,\hat{l}_z,\hat{s}_z)$ 不能作为力学量完全集。但由

$$\hat{\boldsymbol{j}}^2 = (\hat{\boldsymbol{l}}+\hat{\boldsymbol{s}})^2 = \hat{\boldsymbol{l}}^2 + \hat{\boldsymbol{s}}^2 + 2\hat{\boldsymbol{s}}\cdot\hat{\boldsymbol{l}}, \quad \hat{\boldsymbol{s}}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$$

$$\hat{\boldsymbol{s}}\cdot\hat{\boldsymbol{l}} = \frac{1}{2}\left(\hat{\boldsymbol{j}}^2 - \hat{\boldsymbol{l}}^2 - \frac{3}{4}\hbar^2\right)$$

可以看出，$\hat{\boldsymbol{l}}^2$，$\hat{\boldsymbol{j}}^2$ 和 $\hat{j}_z$ 都和 $\hat{H}$ 对易，l，j，m_j 是好量子数，$(\hat{H},\hat{\boldsymbol{l}}^2,\hat{\boldsymbol{j}}^2,\hat{j}_z)$ 仍可作为力学量完全集。选用 $(\hat{H},\hat{\boldsymbol{l}}^2,\hat{\boldsymbol{j}}^2,\hat{j}_z)$ 的共同本征函数作基矢（耦合表象）将带来方便。令 $(\hat{H},\hat{\boldsymbol{l}}^2,\hat{\boldsymbol{j}}^2,\hat{j}_z)$ 的共同本征函数为

① 对于氢原子光谱精细结构的分析，参见周世勋，量子力学教程，高等教育出版社(1979)，§7.5，P211。

$$\Psi(r,\theta,\varphi,s_z) = R(r)\varphi_{ljm_j}(\theta,\varphi,s_z) \tag{7.6-3}$$

则 $\varphi_{ljm_j}(\theta,\varphi,s_z)$为$(\hat{l}^2,\hat{j}^2,\hat{j}_z)$的共同本征函数，已在§7.5例题中求出((7.5-22)式)。代入Schrödinger方程(7.2-35)有

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{\hat{l}^2}{\hbar^2 r^2}\right]+V(r)+\xi(r)\hat{s}\cdot\hat{l}\right\}\Psi = E\Psi \tag{7.6-4}$$

由于(见习题17)

$$\hat{s}\cdot\hat{l}\varphi_{ljm_j} = \begin{cases}\dfrac{\hbar^2}{2}l\varphi_{ljm_j}, j = l+\dfrac{1}{2}\\ -\dfrac{\hbar^2}{2}(l+1)\varphi_{ljm_j}, j = l-\dfrac{1}{2},(l\neq 0)\end{cases} \tag{7.6-5}$$

得径向函数 $R(r)$满足径向方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)+V(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}+\frac{1}{2}l\hbar^2\xi(r)\right]R(r) = ER(r), j = l+\frac{1}{2} \tag{7.6-6}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)+V(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}-\frac{1}{2}(l+1)\hbar^2\xi(r)\right]R(r) = ER(r), j = l-\frac{1}{2}, l\neq 0$$

对给定的 $V(r)$，$\xi(r)$也是确定的(见(7.6-1)式)。据此求解径向方程，并按束缚态边界条件定出分立能量本征值。由于碱金属原子非纯Coulomb场，求出的能量与量子数(n,l,j)有关，与 m_j 无关((7.6-6)式中不含 m_j)，记为 E_{nlj}，是$(2j+1)$度简并的。在原子中，$V(r)<0$($V(\infty)=0$，吸引力)，$V'(r)>0$，$\xi(r)>0$，因而

$$E_{nlj=l-1/2} > E_{nlj=l+1/2} \tag{7.6-7}$$

即 $j=l+\frac{1}{2}$能级略高于 $j=l-\frac{1}{2}(l\neq 0)$能级。由于自旋轨道耦合

很小，自旋轨道耦合形成的这两条能级很靠近。这就是造成碱金属光谱线双线结构(精细结构)的原因。对于 $l=0$ 的 s 态，无自旋轨道耦合，将不出现双线结构。

图 7.6 为钠原子能级的精细结构图，钠原子有 11 个电子。基态的电子组态为 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$。其中 10 个电子构成满壳层组态 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$，价电子处于 $3s_{1/2}$ 能级，$3s_{1/2}$ 无自旋轨道耦合分裂。第一激发态 $3p$ 能级分裂为两条，$3p_{3/2}$ 略高于 $3p_{1/2}$。当电子从这两个能级跃迁到 $3s_{1/2}$ 能级时，就产生钠黄线：

$$3p_{3/2} \rightarrow 3s_{1/2}, D_1: \lambda \approx 5890\text{Å}$$

$$3p_{1/2} \rightarrow 3s_{1/2}, D_2: \lambda \approx 5896\text{Å}$$

$d, f, \cdots$ 等能级的分裂非常小，一般实验中观测不出来。$d_{5/2,3/2} \rightarrow p_{3/2}, p_{1/2}$ 等的跃迁也形成双线结构，如图所示。

2. 复杂 Zeeman 效应

§ 7.3 中讨论了强磁场中原子光谱每条谱线分裂成 3 条谱线的简单 Zeeman 效应。那里因是强磁场，忽略了自旋轨道耦合。简单 Zeeman 效应又称正常 Zeman 效应。所谓“正常”，意指实验结果符合经典电动力学理论，在量子力学中不考虑电子自旋也可说明简单 Zeeman 效应(见 § 7.3 思考题)。因此，从简单 Zeeman 效应并不必然得出电子存在固有自旋角动量。能作为电子存在自旋的实验证据的是复杂 Zeeman 效应(又称为反常 Zeeman 效应)。复杂 Zeeman 效应实验中，所加外磁场很弱，与之相较，自旋轨道耦合的作用不能忽略。把外磁场和自旋轨道耦合一并考虑，便形成反常 Zeeman 效应的复杂分裂。此时，碱金属价电子的 Hamilton 算符写作(外磁场沿 Z 方向)

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\hat{\boldsymbol{p}}^2 + V(r) + \xi(r)\hat{\boldsymbol{s}}\cdot\hat{\boldsymbol{l}} + \frac{eB_z}{2\mu c}(\hat{l}_z + 2\hat{s}_z)$$

$$= \frac{1}{2\mu}\hat{\boldsymbol{p}}^2 + V(r) + \xi(r)\hat{\boldsymbol{s}}\cdot\hat{\boldsymbol{l}} + \frac{eB_z}{2\mu c}\hat{j}_z + \frac{eB_z}{2\mu c}\hat{s}_z \quad (7.6\text{-}8)$$

严格处理这个 $\hat{H}$ 的本征值问题的麻烦在于最后一项。此项与 B 成

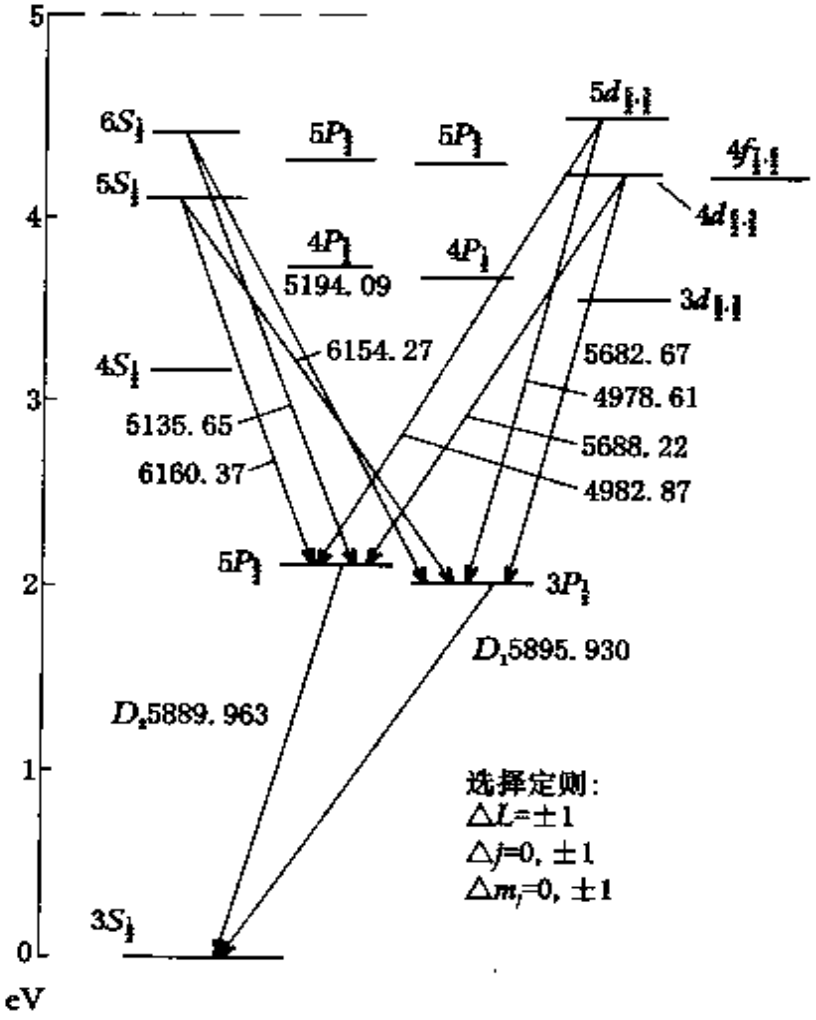


图 7.6

正比，很小。若忽略最后一项，立即可见$(\hat{H},\hat{l}^2,\hat{j}^2,\hat{j}_z)$为力学量完全集($\hat{H}$中前三项同上段的 Hamilton 量，加入第四项不影响这组力学量的相互对易性)，因此 $\hat{H}$的本征态仍取(7.6-3)式的形式

$$\Psi_{nlm_j}(r,\theta,\varphi,s_z)=R_{nlj}(r)\varphi_{ljm_j}(\theta,\varphi,s_z) \qquad (7.6\text{-}9)$$

相应的能量本征值现在为

$$E_{nljm_j}=E_{nlj}+m_j\hbar\omega_L,\quad \omega_L=\frac{eB_s}{2\mu c} \qquad (7.6\text{-}10)$$

$R_{nlj}(r)$和 E_{nlj} 为径向方程(7.6-6)的本征函数和本征值，E_{nlj} 是$(2j+1)$度简并的。(7.6-10)式右端第二项为(7.6-8)式中第四项引入。由于引入这一项，E_{nlj} 对 m_j 的简并消除。至此，足以解释复杂 Zeeman 效应。但为观察(7.6-8)式中最后一项的效果，我们作以下进一步讨论。

弱外磁场下最后一项 $\omega_L\hat{s}_z$ 很小，视作微扰，可用§5.2一级近似简并微扰论处理(E_{nljm_j} 的$(2j+1)$个能级相距很小)。计入最后一项后，考虑到$[\hat{l}^2,\hat{s}_z]=0,[\hat{j}_z,\hat{s}_z]=0,[\hat{j}^2,\hat{s}_z]\neq 0,\hat{l}^2,\hat{j}_z$ 仍为守恒量，$\hat{j}^2$ 不再是守恒量，从而 j 不是好量子数，不同的 j 态之间可以有耦合。但对弱磁场，$\hat{s}_z$ 在不同 j 态之间的矩阵元很小，可近似取作零，j 可近似看作好量子数。这相当于在能量属于 E_{nlj} 的$(2j+1)$个态所张开的子空间中，把 $\omega_L\hat{s}_z$ 近似看成是对角化的：

$$< l,m_j' \mid \hat{s}_z \mid ljm_j' >=< ljm_j \mid \hat{s}_z \mid ljm_j > \delta_{m_jm_j'}$$

经简单计算(参见习题18)，得 $\omega_L\hat{s}_z$ 的对角元(即平均值)为

$$\omega_L < ljm_j \mid \hat{s}_z \mid ljm_j >= \begin{cases} \hbar\omega_L m_j/2j, & j = l+\dfrac{1}{2} \\ -\hbar\omega_L m_j/2(j+1), & j = l-\dfrac{1}{2}(l\neq 0) \end{cases} \tag{7.6-11}$$

这些对角元即能量的修正值，从而在一级微扰近似下，(7.6-8)Hamilton 算符的本征值为

$$\begin{aligned} E_{nljm_j} &= E_{nlj} + m_j\hbar\omega_L + \omega_L\overline{s_z} \\ &= E_{nlj} + m_j gB\mu_B \end{aligned} \tag{7.6-12}$$

其中：

$$g = \begin{cases} 1+1/2j, & j = l+\dfrac{1}{2} \\ 1-1/2(j+1), & j = l-\dfrac{1}{2}(l\neq 0) \end{cases} \tag{7.6-13}$$

为 g 因子。由于 $m_j = j, j-1, \cdots, -j$，能级 E_{nlj} 在磁场中分裂成 $(2j+1)$ 条。因 j 取半奇整数，$(2j+1)$ 为偶数。相应光谱线分裂成偶数条，这就是复杂 Zeeman 效应。图 7.7 表示了钠黄线的复杂 Zeeman 分裂。复杂 Zeeman 分裂是等间距的，能级间距为 $gB\mu_B$，而简单 Zeeman 分裂的能级等间距为 $B\mu_B$。由光谱分析可确定能级的 g，j 和 l 值，因此 Zeeman 效应成为研究原子结构的重要手段。

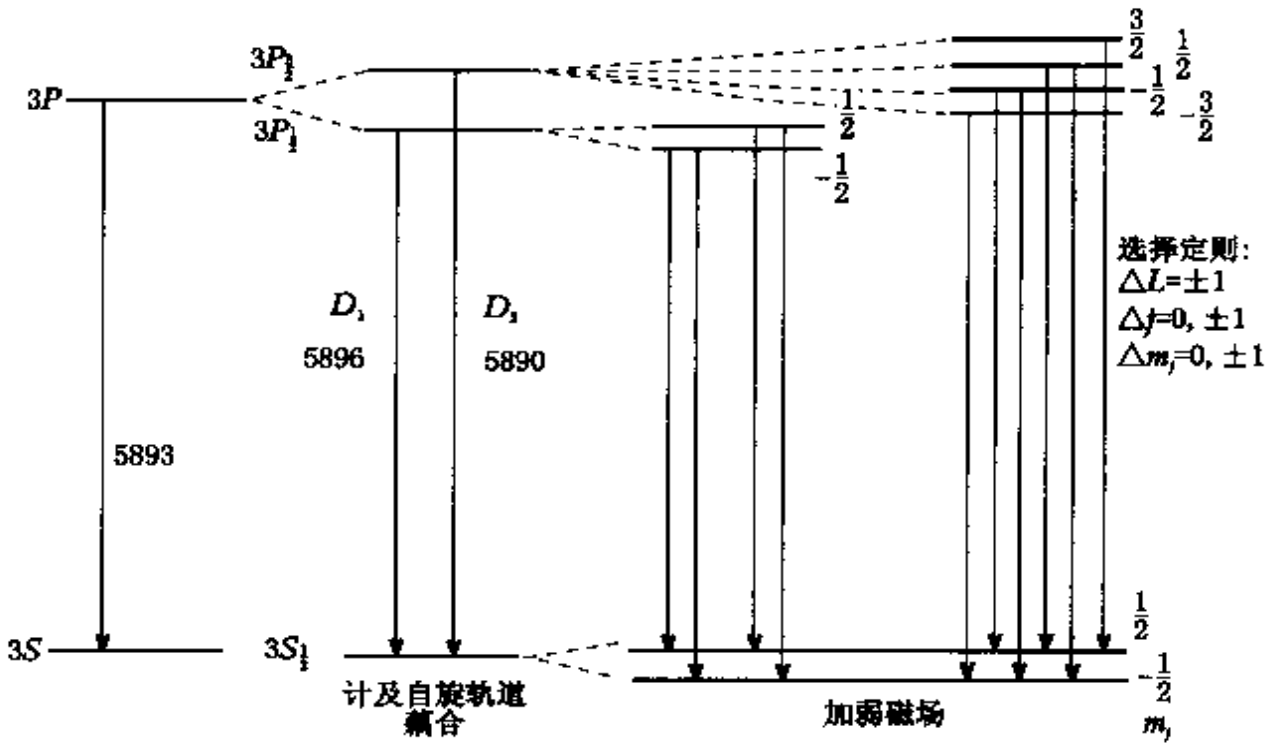


图 7.7

§7.7 自旋单态和三重态

作为角动量耦合理论的应用，本节讨论双电子体系（如氢分子，氦原子）的自旋态问题。设两个电子的自旋算符分别为 $\hat{\boldsymbol{S}}_1, \hat{\boldsymbol{S}}_2$，这是两个不同的自由度，分别作用于各自的自旋波函数上，故 $[\hat{\boldsymbol{S}}_1, \hat{\boldsymbol{S}}_2] = 0$。两个电子的总自旋为

$$\hat{\boldsymbol{S}} = \hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2, \hat{\boldsymbol{S}}^2 = \hat{\boldsymbol{S}}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$$

$$[\hat{\boldsymbol{S}}^2, \hat{S}_i] = 0, i = x, y, z \qquad (7.7\text{-}1)$$

双电子体系的自旋自由度为2，当体系的Hamilton算符不含电子自旋相互作用项时，既可选$(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z})$作为自旋力学量完全集（无耦合表象），也可选$(\hat{\boldsymbol{S}}^2, \hat{S}_z)$作为自旋力学量完全集（耦合表象）。无耦合表象基矢（$(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z})$的共同本征态）是每个电子自旋波函数之积。令$\hat{S}_{1z}$的本征态为$\alpha(1), \beta(1)$，$\hat{S}_{2z}$的本征态为$\alpha(2), \beta(2)$，则无耦合表象基矢为

$$\alpha(1)\alpha(2), \alpha(1)\beta(2), \beta(1)\alpha(2), \beta(1)\beta(2) \qquad (7.7\text{-}2)$$

耦合表象的基矢为$(\hat{\boldsymbol{S}}^2, \hat{S}_z)$的共同本征态，记为$\chi_{SM_S}$，按$\Delta(j_1 j_2 j)$规则，$S = 1, 0$。当$S = 1$时，$M_S = 1, 0, -1$；当$S = 0$时，$M_S = 0$。由表7.1，有

$$\chi_S^{(1)} = \chi_{11} = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\chi_S^{(2)} = \chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\chi_S^{(3)} = \chi_{1,-1} = \beta(1)\beta(2) \qquad (7.7\text{-}3)$$

$$\chi_A = \chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

上四式中，我们还改换了标记χ_{SM_S}态的符号。$\chi_S^{(1)}, \chi_S^{(2)}, \chi_S^{(3)}$三个态对两个电子的交换$(1 \rightleftharpoons 2)$是对称的，称作自旋三重态。$\chi_A$态对两个电子的交换是反对称的，称作自旋单态。从$\chi_{SM_S}$标记法容易看出，自旋三重态是$\hat{\boldsymbol{S}}^2$的本征态，本征值为$2\hbar^2$，三个态的区分在于$\hat{S}_z$的本征值，$S_z = \hbar, 0, -\hbar$；自旋单态作为$\hat{\boldsymbol{S}}^2, \hat{S}_z$的共同本征态，$\hat{\boldsymbol{S}}^2$和$\hat{S}_z$的本征值均为0。

图 7.8 有助于形象理解三重态和单态。图中用沿一锥面旋转的矢量表示电子 S_z 的本征态，矢量沿 Z 轴的投影等于定值，沿 X，Y 轴的投影则不固定。对 $\chi_S^{(1)}$ 态，两个电子的自旋平行，分量沿 Z 轴正向；对 $\chi_S^{(3)}$ 态，两个电子的自旋平行，分量沿 Z 轴负向；对 $\chi_S^{(2)}$，两个电子自旋 Z 分量反平行，但垂直于 Z 轴的分量同向平行；对于 χ_A 态，两个电子的自旋反平行，各分量也保持反平行，总自旋为 0。

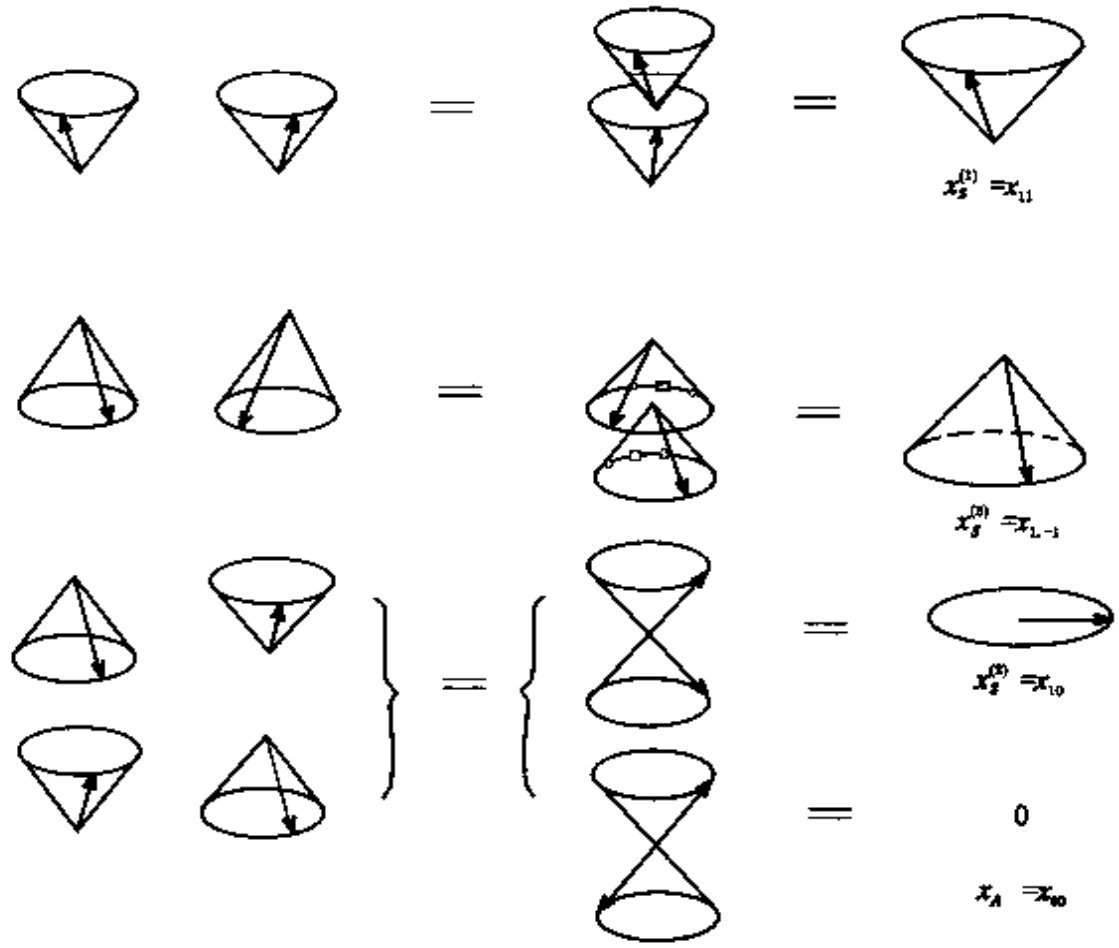


图 7.8

思考题

直接由(7.7-3)式证 $\chi_S^{(1)}$，$\chi_S^{(2)}$，$\chi_S^{(3)}$ 和 χ_A 组成正交归一系。

习　题

7.1　设 $\vec{A}$，$\vec{B}$是与 $\vec{\sigma}$对易的任二矢量算符，证明：

(1)$(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})(\vec{\sigma}\cdot\vec{B})=\vec{A}\cdot\vec{B}+i\vec{\sigma}\cdot(\vec{A}\times\vec{B})$，

(2)$Tr[(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})(\vec{\sigma}\cdot\vec{B})]=2\vec{A}\cdot\vec{B}$。

7.2　证明：

(1)$e^{i\sigma_j\alpha}=\cos\alpha+i\sigma_j\sin\alpha$，$j=x,y,z$；

(2)$e^{i\vec{\sigma}\cdot\vec{\theta}}=\cos\theta+i\vec{\sigma}\cdot\vec{\theta}_0\sin\theta$，其中 $\theta=|\vec{\theta}|$，

$\vec{\theta}_0=\dfrac{\vec{\theta}}{\theta}$，为 $\vec{\theta}$方向单位矢，$\vec{\theta}$与 $\vec{\sigma}$对易。

提示：$(\vec{\sigma}\cdot\vec{\theta}_0)^{2n}=1$，$(\vec{\sigma}\cdot\vec{\theta}_0)^{2n+1}=(\vec{\sigma}\cdot\vec{\theta}_0)$，$n=0,1,2,\cdots$

7.3　证明：找不到一个表象，在其中(1)三个 Pauli 矩阵均为实矩阵，或(2)二个是纯虚矩阵，而另一个为实矩阵。

7.4　证明 σ_x，σ_y，σ_z 及 2×2 单位矩阵 I 构成 2×2 矩阵的完全集，即任何 2×2 矩阵 M 均可用它们的线性组合来表达：

$$M=\frac{1}{2}[(TrM)I+Tr(M\vec{\sigma})\cdot\vec{\sigma}]$$

7.5　证明：(1)与二个 Pauli 矩阵都对易的 2×2 矩阵，只能是常数矩阵；(2)不存在非 0 的 2×2 矩阵，能和三个 Pauli 矩阵都反对易，即若 $A\vec{\sigma}+\vec{\sigma}A=0$，则 $A=0$。

7.6　在 σ_z 表象中，求 $\vec{\sigma}\cdot\vec{n}$的本征态，$\vec{n}(\sin\theta\cos\varphi,\sin\theta\sin\varphi,\cos\theta)$是$(\theta,\varphi)$方向的单位矢。

7.7　同 6 题，在 s_z 的本征态 $\chi_{1/2}(s_z)$，$\chi_{-1/2}(s_z)$下，求 $\vec{\sigma}\cdot\vec{n}$的可能测值及相应的几率。

7.8　同 6 题，若电子处于 $\vec{\sigma}\cdot\vec{n}=+1$ 的自旋态下，求 $\vec{\sigma}$的各分量的可能测值及相应的几率，以及 $\vec{\sigma}$的平均值。

7.9　在自旋态 $\chi_{1/2}(s_z)=\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}$下，求$\overline{\Delta s_x^2}$和$\overline{\Delta s_y^2}$。

7.10　设氢原子的状态是

$$\Psi = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} R_{21}(r) Y_{11}(\theta,\phi) \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} R_{21}(r) Y_{10}(\theta,\phi) \end{bmatrix}$$

求：(1)轨道角动量 z 分量 $\hat{l}_z$ 和自旋角动量 z 分量 $\hat{s}_z$ 的平均值；(2)总磁矩 $\hat{\boldsymbol{M}} = -\frac{e}{2\mu}\hat{\boldsymbol{l}} - \frac{e}{\mu}\hat{\boldsymbol{s}}$(SI)的 z 分量的平均值(用 Bohr 磁子表示)。

7.11 电 f 在恒定均匀磁场 $\boldsymbol{B}$(沿 z 轴方向)中运动，$t=0$ 时自旋波函数为

$$\chi(0) = \begin{bmatrix} \cos\frac{\theta}{2} \cdot e^{-i\varphi/2} \\ \sin\frac{\theta}{2} \cdot e^{i\varphi/2} \end{bmatrix}$$

求 $\chi(t)$，及 t 时刻 $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ 的平均值。

7.12 电 f 在如下磁场 $\vec{\boldsymbol{B}}(t)$ 中运动：

$$B_x = B\cos\omega t, B_y = B\sin\omega t, B_z = 0$$

B 为常量。求其自旋波函数。

7.13 设有一个定域电子，受到沿 x 方向恒定均匀磁场 B 的作用，Hamilton 量(不考虑轨道运动)为 $H = \frac{eB_x\hbar}{2\mu c}\sigma_x$。设 $t=0$ 时电子自旋向上($s_z = \hbar/2$)，求 >0 时 $\vec{s}$ 的平均值。

7.14 设 $\hat{\vec{J}}$ 为角动量算符，矢量算符 $\hat{\vec{A}}$ 满足(取 $\hbar=1$)

$$[\hat{J}_x, \hat{A}_y] = i\hat{A}_z, \text{及其循环，}$$

求证：(1)$[\hat{\vec{J}}^2, \hat{\vec{A}}] = i(\hat{\vec{A}}\times\hat{\vec{J}} - \hat{\vec{J}}\times\hat{\vec{A}})$，

(2)$[\hat{\vec{J}}^2, [\hat{\vec{J}}^2, \hat{\vec{A}}]] = 2(\hat{\vec{J}}^2\hat{\vec{A}} + \hat{\vec{A}}\hat{\vec{J}}^2) - 4\hat{\vec{J}}(\hat{\vec{J}}\cdot\hat{\vec{A}})$。

7.15 设在氮原子中，一个电子处于 p 态，另一个电子处于 d 态，试求总角动量量子数的可能取值，以及相应的总角动量值。

7.16 求在下列态下 $\hat{\vec{J}}^2$ 与 $\hat{\boldsymbol{J}}_z$ 的可能测值。

(1) $\psi_1 = \boldsymbol{\chi}_{1/2}(s_z) Y_{11}(\theta,\varphi)$；

(2) $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}[\sqrt{2}\boldsymbol{\chi}_{1/2}(s_z) Y_{10}(\theta,\varphi) + \boldsymbol{\chi}_{-1/2}(s_z) Y_{11}(\theta,\varphi)]$；

(3) $\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}[\sqrt{2}\boldsymbol{\chi}_{-1/2}(s_z) Y_{10}(\theta,\varphi) + \boldsymbol{\chi}_{1/2}(s_z) Y_{1,-1}(\theta,\varphi)]$；

(4) $\psi_4 = \chi_{1/2}(s_z) Y_{1,-1}(\theta,\varphi)$。

7.17 证明$(\hat{\boldsymbol{l}}^2, \hat{\boldsymbol{j}}^2, \hat{j}_z)$的共同本征函数 φ_{ljm_j} 也是 $\hat{\boldsymbol{s}}\cdot\hat{\boldsymbol{l}}$的本征函数，并求出相应的本征值。

7.18 在 σ_z 在 φ_{ljm_j} 态$((\hat{\boldsymbol{l}}^2, \hat{\boldsymbol{j}}^2, \hat{j}_z)$的共同本征态)的平均值。

7.19 电子的磁矩算符可表为 $\hat{\boldsymbol{M}} = -\frac{e}{2\mu c}(\hat{\boldsymbol{l}} + 2\hat{\boldsymbol{s}})$(CGS)。磁矩的观测值定义为 $\mu = <ljm_j|\hat{M}_z|ljm_j>_{m_j=j} - <ljj|\hat{M}_z|ljj>$，$|ljm_j>$是$(\hat{\boldsymbol{l}}^2, \hat{\boldsymbol{j}}^2, \hat{j}_z)$的共同本征态。计算 μ。

提示：利用 18 题的结果。

7.20 自旋为 1(取 $\hbar = 1$)的两个粒子，总自旋 $\hat{\boldsymbol{s}} = \hat{\boldsymbol{s}}_1 + \hat{\boldsymbol{s}}_2$，应用 C－G 系数可把$(\hat{\boldsymbol{s}}^2, \hat{s}_z)$的共同本征态表成$(\hat{s}_{1z}, \hat{s}_{2z})$的本征态的迭加：

$$\chi_{SM} = \sum_{m_1, m_2} <1m_1 1m_2 | SM> \chi_{1m_1}\chi_{1m_2}$$

求$(\hat{\boldsymbol{s}}^2, \hat{s}_z)$的共同本征态。

7.21 (1)证明：$(\vec{\boldsymbol{\sigma}}_1\cdot\vec{\boldsymbol{\sigma}}_2)^2 = 3 - 2(\vec{\boldsymbol{\sigma}}_1\cdot\vec{\boldsymbol{\sigma}}_2)$，并利用此结果求 $\vec{\boldsymbol{\sigma}}_1\cdot\vec{\boldsymbol{\sigma}}_2$ 的本征值；

(2)证明：$\hat{\boldsymbol{s}}^2 = \frac{\hbar^2}{2}(3 + \vec{\boldsymbol{\sigma}}_1\cdot\vec{\boldsymbol{\sigma}}_2)$，$(\vec{\boldsymbol{\sigma}}_1\cdot\vec{\boldsymbol{\sigma}}_2)\chi_{1M_S} = \chi_{1M_S}$，$(\vec{\boldsymbol{\sigma}}_1\cdot\vec{\boldsymbol{\sigma}}_2)\chi_{00} = -3\chi_{00}$。

7.22 由两个非全同粒子(自旋均为$\frac{\hbar}{2}$)组成的体系，设粒子间的相互作用表为 $\hat{H} = A\vec{\boldsymbol{S}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{S}}_2$(不考虑轨道运动)。设初始时刻($t = 0$)粒子 1 自旋向上$(S_{1z} = \frac{1}{2})$，粒子 2 自旋向下$(S_{2z} = -\frac{1}{2})$。求时刻 $t(>0)$，(1)粒子 1 自旋向上的几率；(2)粒子 1 和 2 自旋均向上的几率；(3)总自旋 S＝0 和 1 的几率；(4)$\vec{\boldsymbol{S}}_1$ 和 $\vec{\boldsymbol{S}}_2$ 的平均值。

提示：$\chi_S^{(1)}$，$\chi_S^{(2)}$，$\chi_S^{(3)}$，χ_A 为$(\hat{H}, \hat{\boldsymbol{S}}^2, \hat{S}_z)$的共同本征函数，体系的任何自旋函数可表示为

$$\chi(t) = c_1(t)\chi_S^{(1)} + c_2(t)\chi_S^{(2)} + c_3(t)\chi_S^{(3)} + c_A(t)\chi_A$$

代入 Schrödinger 方程 $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\chi(t) = \hat{H}\chi(t)$求解本题。

第 8 章　多粒子体系

前面各章主要是讨论单个微观粒子的问题，本章将对两个以上粒子组成的多粒子体系作初步介绍。量子力学中严格处理多体问题的基础是二次量子化方法，超出了本书的讨论范围。我们也不准备讨论微扰理论以外的其它处理多体问题的近似方法。本章主要讨论在研究原子、分子、原子核结构上有重要意义的全同粒子体系的基本问题。首先描述全同粒子体系的一般特性（§8.1，§8.2），然后处理两个较简单但很典型的实际体系：氦原子和氢分子（§8.3，§8.4）.

§8.1　全同性原理 Bose 子和 Fermi 子

实验上按照静止质量、电荷、自旋、磁矩、寿命等固有性质的不同来认证、区分不同的微观粒子。电子、质子、中子、光子、π 介子等各种基本粒子具有各异的固有性质。但同一种粒子具有完全相同的固有性质。例如电子，无论它是用什么方法产生出来的，只要是电子，就一定具有相同的静止质量、电荷、自旋等。量子力学中把固有性质完全相同的粒子称为全同粒子。所有的电子是全同粒子，所有的质子、中子、光子等也分别是另种性质的全同粒子。由多个全同粒子组成的量子体系，称为全同粒子体系。原子和分子中的多个电子，原子核中的多个质子，多个中子，都是全同粒子体系。研究全同粒子体系的一般性质，对认识原子、分子和原子核的结构具有十分重要的意义。

在经典力学中，粒子运动有确定的轨道，原则上可以跟踪粒子，即令两个粒子有完全相同的固有性质，我们仍然可以区分它们。例如，按照粒子初始状态（位置、动量）的不同对它们编号，由此可在任何时刻判断哪个是第一个粒子，哪个是第二个粒子。在量子力学中，情况将完全不同。量子力学中，微观粒子无确定的运动轨道可言，用波函数描述粒子的状态。即令在初始时刻，两个全同粒子的波函数

无重迭，可以暂时区分它们。随着时间的推移，单个全同粒子的波函数在空间发生重迭，它们的固有性质又完全相同，我们便无法区分它们了。这就是说，当在两个粒子的位置几率都不为零的地方探测到一个粒子时，我们无法区分这是第一个粒子还是第二个粒子，经典力学中给粒子编号的方法在本质上失去意义。因此，量子力学中研究全同粒子体系时，必须承认全同粒子具有不可区分性。由于这一特性，便要求描写全同粒子体系的波函数对于任二全同粒子的交换不变，即任二全同粒子的交换不改变体系的物理状态，这个论断称为全同性原理，它的地位与第2、3章中的原理Ⅰ～Ⅳ一样，是量子力学的第五个基本原理。

原理Ⅴ(全同性原理)　对于全同粒子体系，交换其中任一对粒子不改变体系的状态。

设全同粒子体系由 N 个全同粒子组成，记第 i 个粒子的坐标和自旋为 $q_i = (\vec{r}_i, s_{zi})$，体系的状态用波函数 $\psi(q_1, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots q_N)$ 描述，以 $\hat{P}_{ij}$ 表示交换第 i 个粒子与第 j 个粒子全部坐标的算符(这里全同粒子的编号只具有形式上的意义，不具有本质意义)，按全同性原理，

$$\hat{P}_{ij}\psi(q_1, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots, q_N) = \psi(q_1, \cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots, q_N) \tag{8.1-1}$$

与 $\psi(q_1, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots, q_N)$ 代表体系的同一状态，二者至多相差一个常数因子，记为 λ，则有

$$\begin{aligned}\psi(\cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots) &= \hat{P}_{ij}\psi(\cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots) \\ &= \lambda\psi(\cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi(\cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots) &= \hat{P}_{ij}^2\psi(\cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots) \\ &= \lambda^2\psi(\cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots)\end{aligned}$$

得：

$$\lambda^2 = 1 \qquad \lambda = \pm 1 \tag{8.1-2}$$

即 $\hat{P}_{ij}$ 只有两个本征值：$\lambda=1$ 和 $\lambda=-1$。当 $\lambda=1$ 时

$$\psi(q_1,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots,q_N)=\psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N) \tag{8.1-3}$$

全同粒子体系波函数对任二粒子的交换不变，是对称的，称作对称波函数，以后记为 ψ^S。当 $\lambda=-1$ 时，

$$\psi(q_1,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots,q_N)=-\psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N) \tag{8.1-4}$$

全同粒子体系波函数对任二粒子的交换反号，是反对称的，称作反对称波函数，以后记为 ψ^A。可见，全同性原理对全同粒子体系波函数带来了很强的限制，要求对任二粒子的交换具有对称性，或者对称，或者反对称。这一对称性称作交换对称性。

可以证明，一定全同粒子体系波函数的交换对称性是确定的，不随时间改变。例如，对于氦原子的两个电子（记为电子 1 和电子 2）所形成的全同体系，在 §5.1 和 §5.7 中已指出其 Hamilton 量为

$$\hat{H}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2-\frac{2e^2}{r_1}-\frac{2e^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}} \tag{8.1-5}$$

显然，这个 Hamilton 量对于两个电子的交换不变：

$$\hat{P}_{12}\hat{H}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\hat{H}(\vec{r}_2,\vec{r}_1)=\hat{H}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$$

设 $\psi(\vec{r}_1,s_{1z},\vec{r}_2,s_{2z})$ 为体系的任一波函数，有

$$\begin{aligned}\hat{P}_{12}[\hat{H}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\psi(\vec{r}_1,s_{1z},\vec{r}_2,s_{2z})]&=\hat{H}(\vec{r}_2,\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2,s_{2z},\vec{r}_1,s_{1z})\\&=\hat{H}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\hat{P}_{12}\psi(\vec{r}_1,s_{1z},\vec{r}_2,s_{2z})\\[\hat{P}_{12},\hat{H}]&=0\end{aligned} \tag{8.1-6}$$

即 $\hat{P}_{12}$ 为体系的守恒量，二电子体系波函数的交换对称性不随时间变化，若某时刻波函数是对称（或反对称）的，以后任何时刻波函数都是对称（或反对称）的。

实验表明，全同粒子体系波函数的交换对称性由粒子的自旋决定。凡自旋为 $\hbar$ 整数倍（$s=0,1,2,\cdots$）的粒子，如光子（$s=1$）、π 介

子($s=0$)等,相应全同粒子体系波函数总是对称波函数 ψ^S。这类粒子服从 Bose-Einstein 统计,称作 Bose 子。凡自旋为 $\hbar$ 半奇数倍($s=\frac{1}{2},\frac{3}{2},\cdots$)的粒子,如电子、质子、中子($s=\frac{1}{2}$)等,相应全同粒子体系波函数总是反对称波函数 ψ^A。这类粒子服从 Fermi-Dirac 统计,称作 Fermi 子。全同粒子的这些概念可推广到由多个基本粒子组成的原子核,只要在所讨论的过程中这种原子核的内部状态保持不变,也可把同种原子核作全同粒子看待,并区分为 Bose 子或 Fermi 子。如它们由 Bose 子或偶数个 Fermi 子组成,则它们是 Bose 子。如它们由奇数个 Fermi 子组成,则它们是 Fermi 子。例如,核 ${}_1^2\mathrm{H}_1$(氘),${}_2^4\mathrm{He}_2$(α 粒子)是 Bose 子,${}_1^3\mathrm{H}_2$(氚)和 ${}_2^3\mathrm{He}_1$ 为 Fermi 子。

思考题

写出 N 个全同粒子的体系的 Hamilton 量,证明所有 $\hat{P}_{ij}$ 为守恒量,并说明所有 $\hat{P}_{ij}$ 守恒的物理意义。

§8.2 全同粒子体系的波函数 Pauli 原理

1. 二全同粒子组成的体系的波函数

设有两个全同粒子 1 和 2 组成的体系,不考虑粒子间的相互作用时,体系的 Hamilton 量写作

$$H(q_1,q_2)=\hat{H}_0(q_1)+\hat{H}_0(q_2) \tag{8.2-1}$$

$\hat{H}_0(q_1)$和 $\hat{H}_0(q_2)$是单粒子 Hamilton 算符,对于全同粒子它们具有完全相同的数学形式。记单粒子 Hamilton 算符的本征方程为

$$\hat{H}_0(q)\varphi_i(q)=\varepsilon_i\varphi_i(q) \tag{8.2-2}$$

式中 i 代表一组完全集的量子数,ε_i 为单粒子能量,φ_i 为相应的归一化单粒子波函数。体系的定态 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}(q_1,q_2)\psi(q_1,q_2)=E\psi(q_1,q_2) \tag{8.2-3}$$

作直接验算可以看出,当粒子 1 处于 φ_i 态,粒子 2 处于 φ_j 态

时，能量

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j \tag{8.2-4}$$

和波函数

$$\psi(q_1, q_2) = \varphi_i(q_1)\varphi_j(q_2) \tag{8.2-5}$$

可作为(8.2-3)的解。同理，当粒子 1 处于 φ_j 态，粒子 2 处于 φ_i 态时，能量(8.2-4)和波函数

$$\psi'(q_1, q_2) = \varphi_j(q_1)\varphi_i(q_2) \tag{8.2-6}$$

也可作为(8.2-3)的解。这表明能量 $E = \varepsilon_i + \varepsilon_j$ 是简并的。由于(8.2-5)，(8.2-6)两式的波函数可由交换粒子 1，2 而互换，这种简并性称作交换简并性。但这两个波函数还不一定是二全同粒子的体系的波函数。全同粒子体系波函数具有交换对称性，上面的这两个波函数不一定具有这一性质，我们需要视体系是 Bose 子体系，还是 Fermi 子体系，构造具有交换对称性的体系波函数。

对于 Bose 子体系，体系波函数为对称波函数，若 $\varphi_i = \varphi_j$，体系的归一化波函数为

$$\psi_{ij}^{S}(q_1, q_2) = \varphi_i(q_1)\varphi_i(q_2) \tag{8.2-7}$$

若 $\varphi_i \neq \varphi_j$，体系的归一化波函数构造为

$$\begin{aligned}\psi_{ij}^{S}(q_1, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_i(q_1)\varphi_j(q_2) + \varphi_i(q_2)\varphi_j(q_1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \hat{P}_{12})\varphi_i(q_1)\varphi_j(q_2)\end{aligned} \tag{8.2-8}$$

$\frac{1}{\sqrt{2}}$是归一化常数。显然，这样的波函数对二粒子的交换是对称的。

对于 Fermi 子体系，体系的波函数为反对称波函数，归一化波函数构造为

$$\begin{aligned}\psi_{ij}^{A}(q_1, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_i(q_1)\varphi_j(q_2) - \varphi_i(q_2)\varphi_j(q_1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - \hat{P}_{12})\varphi_i(q_1)\varphi_j(q_2)\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_i(q_1) & \varphi_i(q_2) \\ \varphi_j(q_1) & \varphi_j(q_2) \end{vmatrix} \tag{8.2-9}$$

$\frac{1}{\sqrt{2}}$是归一化常数。显然，这一波函数对二粒子的交换是反对称的。

由(8.2-9)式可以看出，对于全同 Fermi 子体系，若 $\varphi_i = \varphi_j$，$\psi_n^A = 0$，表示这样的状态不可能存在。这就是 Pauli(不相容)原理，即：在全同 Fermi 子体系中，不可能有两个全同的 Fermi 子处于相同的状态。

***2. N 个全同粒子组成的体系的波函数**

以上讨论可推广到由 $N(>2)$个全同粒子组成的体系。仍然不考虑粒子间的相互作用，此时体系的 Hamilton 量为

$$\hat{H}(q_1, q_2 \cdots, q_N) = \hat{H}_0(q_1) + \hat{H}_0(q_2) + \cdots + \hat{H}_0(q_N) \tag{8.2-10}$$

体系的定态 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\psi(q_1, q_2, \cdots, q_N) = E\psi(q_1, q_2, \cdots, q_N) \tag{8.2-11}$$

不考虑相互作用时，上式的求解仍可归结为解单粒子 Schrödinger 方程(8.2-2)。当粒子 1 处于 φ_{i_1} 态，粒子 2 处于 φ_{i_2} 态，…，粒子 N 处于 φ_{i_N} 态时，体系的能量为

$$E = \varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \cdots + \varepsilon_{i_N} \tag{8.2-12}$$

相应的体系的波函数可由形如下式的若干单粒子波函数的乘积

$$\varphi_{i_1}(q_1)\varphi_{i_2}(q_2)\cdots\varphi_{i_N}(q_N)$$

并视全同 Bose 子体系或全同 Fermi 子体系的不同，作对称化线性组合来得到。

对于 N 个全同 Bose 子体系，由于不受 Pauli 原理的限制，可以有任意多个 Bose 子处于同一单粒子态。设 N 个全同 Bose 子中有 n_1 个处于 φ_{i_1} 态，n_2 个处于 φ_{i_2} 态，…有 n_f 个处于φ_{i_f} 态，非负整数 $n_1, n_2, \cdots, n_f$ 不全为零，$n_1 + n_2 + \cdots + n_f = N$。这种分布下体系

的归一化对称波函数可构造为

$$\psi^{S}_{n_1 n_2 \cdots n_f}(q_1, q_2, \cdots, q_N) = C\sum_{P} P[\varphi_{i_1}(q_1)\cdots\varphi_{i_1}(q_{n_1})$$
$$\varphi_{i_2}(q_{n_1+1})\cdots\varphi_{i_2}(q_{n_1+n_2})\cdots\varphi_{i_f}(q_N)] \qquad (8.2\text{-}13)$$

式中 P 表示交换处于不同单粒子态的粒子而构造各种排列，$\sum_{P}$ 表示对所有不同排列求和。对应不同排列的项彼此正交。这样的项共有 $N!/n_1!n_2!\cdots n_f!$ 个，故(8.2-13)式中的归一化常数为

$$C = \left[\frac{n_1!\,n_2!\cdots n_f!}{N!}\right]^{1/2} \qquad (8.2\text{-}14)$$

对于 N 个全同 Fermi 子的体系，设 N 个 Fermi 子分别处于 $\varphi_{i_1}, \varphi_{i_2}, \cdots, \varphi_{i_N}$ 等态，这种分布下体系的归一化反对称波函数可构造为 $\psi^{A}_{i_1 i_2 \cdots i_N}(q_1, q_2, \cdots, q_N)$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \varphi_{i_1}(q_1) & \varphi_{i_1}(q_2) & \cdots & \varphi_{i_1}(q_N) \\ \varphi_{i_2}(q_1) & \varphi_{i_2}(q_2) & \cdots & \varphi_{i_2}(q_N) \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots \\ \varphi_{i_N}(q_1) & \varphi_{i_N}(q_2) & \cdots & \varphi_{i_N}(q_N) \end{vmatrix} \qquad (8.2\text{-}15)$$

式中$\frac{1}{\sqrt{N!}}$为归一化常数，来源于 N 个粒子的全排列。上式称作 Slater 行列式。交换任何一对粒子，等于 Slater 行列式中两列对换，行列式反号，反映波函数的反对称性。当 $\varphi_{i_1}, \varphi_{i_2}, \cdots, \varphi_{i_N}$ 中有两个相同时，Slater 行列式为零，表示在全同 Fermi 子体系中不能有两个或两个以上的 Fermi 子处于同一状态，这正是 Pauli 原理。

Pauli 原理又称为 Pauli 不相容原理，是在量子力学建立之前(1925 年)W. Pauli 首先提出的。Pauli 在分析当时原子光谱实验(如碱金属原子光谱的双线结构，复杂 Zeeman 效应等)与理论所存在的矛盾后，认识到要完全确定原子中一个电子的能态需要 4 个量子数，而且每一个电子能态最多只能容纳一个电子；原来已知的 3 个量子

数(n,l,m)只能描述电子的绕核运动，存在第4个量子数表明电子还有某种未发现的新性质，从而提出了他的不相容原理假设　同年Uhlenbeck和Goudsmit提出电子自旋概念后，这个问题立即迎刃而解。第4个量子数就是自旋磁量子数m_s。Pauli原理对了解多电子原子的结构有重要意义。不考虑电子自旋轨道耦合时，电子体系的波函数可写成空间波函数与自旋波函数之积

$$\Phi(\vec{r}_1,s_{1z},\vec{r}_2,s_{2z},\cdots,\vec{r}_N,s_{Nz})$$
$$=\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N)\chi(s_{1z},s_{2z},\cdots,s_{Nz})$$

由于Φ是反对称的，在两个粒子的情况下，我们可以有两种选择：

(1) ψ是对称的，χ是反对称的；

(2) ψ是反对称的，χ是对称的。

在§8.3，§8.4我们将用到这一结果。Pauli原理是形成Bose-Einstein统计与Fermi-Dirac统计的根据。以是否受Pauli原理的限制，全同Bose子体系与全同Fermi子体系表现出很不相同的物理性质。例如，对于Bose子体系，在一定临界温度下，将有许多Bose子向体系的最低能态转移，称为Bose-Einstein凝结。对于Fermi子体系，在任何温度下均不出现这种凝结，但存在确定的Fermi面（参见§9.3）。在绝对零度时，Fermi面以下的量子态均被占据，Fermi面以上的状态均空着。实验中发现，在$T_c=2.18$K的极低温度下，液体^{4}He具有超流性质，而液体^{3}He不具有超流性质。这与前者为Bose子体系，存在凝结现象，而后者为Fermi子体系，不存在凝结现象有关。

以上讨论中，我们一直未考虑全同粒子间的相互作用。由于(8.2-13)式的对称波函数，及(8.2-15)式的反对称波函数，分别构成两个正交完全系，计及相互作用时，可以用它们作基矢来展开体系的波函数。这种处理称作单粒子态近似。

例　设有两个全同的自由粒子，都处于动量本征态（本征值为$\hbar\vec{k}_\alpha,\hbar\vec{k}_\beta$。现分三种情况讨论它们在空间的相对距离的几率分布：

(1) 设两个粒子可以区分(经典粒子)　此时不存在交换对称性,体系的波函数为

$$\psi_{\vec{k}_\alpha,\vec{k}_\beta}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}e^{i(\vec{k}_\alpha\cdot\vec{r}_1+\vec{k}_\beta\cdot\vec{r}_2)}$$

引入二粒子的相对坐标 $\vec{r}$,质心坐标 $\vec{R}$,相对动量 $\hbar\vec{k}$ 和总动量 $\hbar\vec{K}$:

$$\vec{r}=\vec{r}_1-\vec{r}_2,\ \vec{R}=\frac{1}{2}(\vec{r}_1+\vec{r}_2)$$

$$\vec{k}=\frac{1}{2}(\vec{k}_\alpha-\vec{k}_\beta),\ \vec{K}=\vec{k}_\alpha+\vec{k}_\beta$$

注意到 $(\vec{k}_\alpha\cdot\vec{r}_1+\vec{k}_\beta\cdot\vec{r}_2)=\vec{K}\cdot\vec{R}+\vec{k}\cdot\vec{r}$,略去与相对运动无关的质心运动部分,相对运动部分的波函数为

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

因此,在距离一个粒子、半径在$(r,r+dr)$的球壳中找到另一个粒子的几率为

$$4\pi r^2P(r)dr=r^2dr\int|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2d\Omega$$
$$=4\pi r^2dr/(2\pi\hbar)^3$$

几率密度 $P(r)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}$ 为常数,与 r 无关。

(2)设两个粒子为 Bose 子　此时体系波函数对于两粒子的交换是对称的。$1\rightleftharpoons2$ 时,$\vec{R}$不变,$\vec{r}\to-\vec{r}$。按(8.2-8)式对称相对运动波函数为

$$\psi_{\vec{k}}^S(\vec{r})=\frac{1}{\sqrt{2}}(1+\hat{P}_{12})\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$
$$=\frac{\sqrt{2}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\cos(\vec{k}\cdot\vec{r})$$

因此

$$4\pi r^2P^S(r)dr=r^2dr\int|\psi_{\vec{k}}^S(\vec{r})|^2d\Omega$$

$$= \frac{2r^2 dr}{(2\pi\hbar)^3}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos^2(kr\cos\theta)\sin\theta d\theta$$

$$= \frac{4\pi r^2 dr}{(2\pi\hbar)^3}\left[1 + \frac{\sin(2kr)}{2kr}\right]$$

$$P^S(r) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\left[1 + \frac{\sin(2kr)}{2kr}\right]$$

(3) 设两粒子为 Fermi 子　此时体系波函数对于两粒子的交换是反对称的，按(8.2-9)式反对称相对运动波函数为

$$\psi_k^A(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - \hat{P}_{12})\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \frac{i\sqrt{2}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\sin(\vec{k}\cdot\vec{r})$$

可得

$$4\pi r^2 P^A(r)dr = r^2 dr\int |\psi_k^A(\vec{r})|^2 d\Omega$$

$$= \frac{4\pi r^2 dr}{(2\pi\hbar)^3}\left[1 - \frac{\sin(2kr)}{2kr}\right]$$

$$P^A(r) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\left[1 - \frac{\sin(2kr)}{2kr}\right]$$

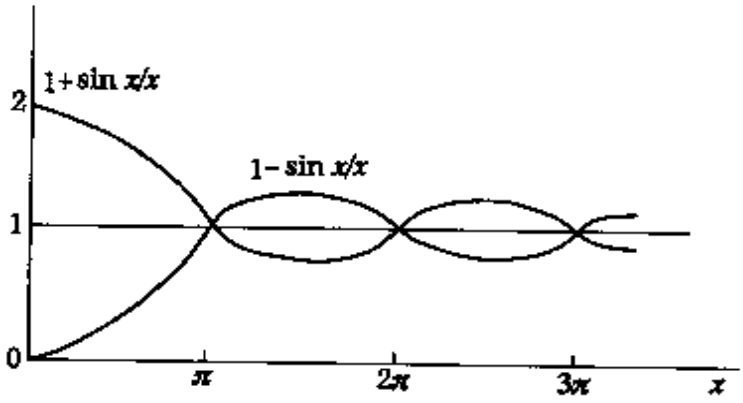


图 8.1

令 $x = 2kr$，以 $\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}$ 作几率密度的单位，以上三种情况的几率分布可表示为图 8.1。可见，在波函数具有交换对称性情况下，两粒子靠近($x \to 0$)的几率最大。在波函数具有交换反对称性情况下，两

粒子靠近的几率趋于零。而当 $x \to \infty$ 时，三种情况无区别，$P(r) \to 1$，即波函数的交换对称性的影响趋于消失。波函数交换对称性对全同粒子相对距离的几率分布的影响是一个可观测的效应。

思考题

1.(8.2-5)和(8.2-6)式的波函数具有交换简并性，但全同粒子体系的波函数并无交换简并性，为什么？

2.取一元素周期表，了解原子中的电子壳层结构，弄清各元素原子中电子组态的含义，了解元素化学性质及物理性质的周期变化的本质。

§8.3 氦原子 仲氦和正氦

氦原子是除氢原子以外结构最简单的原子。氦原子光谱中存在两组彼此独立而不相结合的光谱项，一组为单项，另一组为三重项。旧量子论无法解释这种光谱所反映的氦原子能级，使 Bohr 理论遇到严重困难。量子力学在 Schrödinger 方程的基础上，考虑到电子自旋及全同性原理，对氦原子得到了与实验符合很好的结果。氦原子核带有 $2e$ 的正电荷，核外有两个电子。如不考虑核的运动，氦原子可视为两个全同电子的体系，是较简单的全同粒子体系，作为多粒子体系理论的应用，本节讨论氦原子的波函数及能级结构。

忽略电子自旋轨道耦合及两电子自旋之间的相互作用，氦原子 Hamilton 量为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{2e_s^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{2e_s^2}{r_2}\right] + \frac{e_s^2}{r_{12}} \qquad (8.3\text{-}1)\end{aligned}$$

$\hat{H}^{(0)}$ 代表方括号中的量，具有(8.2-1)式的形式，是两个类氢原子($Z=2$)的 Hamilton 量之和。$\hat{H}' = \frac{e_s^2}{r_{12}}$ 表示两个电子间的 Coulomb 相互作用，可作为微扰。$\hat{H}$ 中不含自旋变量，氦原子定态波函数可写作

$$\Phi(\vec{r}_1, s_{1z}, \vec{r}_2, s_{2z}) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(s_{1z}, s_{2z}) \qquad (8.3\text{-}2)$$

其中空间波函数 $\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ 为 $\hat{H}$ 的本征函数

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \tag{8.3-3}$$

电子是 Fermi 子，总波函数 Φ 必须是反对称的。上节已指出，空间波函数 $\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ 可选作对称的或反对称的。若以 ε_n 和 ψ_n 表示类氢原子的能级和波函数（下标 n 代表一组完全集的量子数，相当于§3.8 中的量子数组 nlm ）：

$$(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{2e_s^2}{r})\psi_n = \varepsilon_n\psi_n \tag{8.3-4}$$

不考虑微扰 $\hat{H}'$ 时，零级近似下属于 $\hat{H}^{(0)}$ 的本征值

$$E^{(0)} = \varepsilon_n + \varepsilon_m \tag{8.3-5}$$

的对称或反对称空间波函数可用单粒子波函数分别表示为

$$\psi_S^{(0)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \psi_n(\vec{r}_1)\psi_n(\vec{r}_2),(n = m) \tag{8.3-6}$$

$$\psi_S^{(0)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_n(\vec{r}_1)\psi_m(\vec{r}_2) + \psi_m(\vec{r}_1)\psi_n(\vec{r}_2)]$$

$$(n \neq m) \tag{8.3-7}$$

$$\psi_A^{(0)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_n(\vec{r}_1)\psi_m(\vec{r}_2) - \psi_m(\vec{r}_1)\psi_n(\vec{r}_2)]$$

$$(n \neq m) \tag{8.3-8}$$

与 $\psi_S^{(0)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$、$\psi_A^{(0)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ 相应的自旋波函数分别取反对称的 χ_A、对称的 $\chi_S\circ\chi_A$、χ_S 的形式已在(7.7-3)式中写出，因此，氦原子总波函数的零级近似有 4 种组合形式：

$$\Phi_{\mathrm{I}} = \psi_S^{(0)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\chi_A(s_{1z},s_{2z}) \tag{8.3-9}$$

$$\Phi_{\mathrm{II}} = \begin{cases} \psi_A^{(0)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\chi_S^{(1)}(s_{1z},s_{2z}) \\ \psi_A^{(0)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\chi_S^{(2)}(s_{1z},s_{2z}) \\ \psi_A^{(0)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\chi_S^{(3)}(s_{1z},s_{2z}) \end{cases} \tag{8.3-10}$$

由此可见，Φ_{II} 是三重态，称作正氦。正氦对应于自旋三重态，总自旋量子数 $s=1$，表示总自旋在特定方向的投影的磁量子数 m_s

$=1,0,-1$，可形象地说成两个电子自旋平行(见§7.7)。正氦的能级是三重简并的，受微扰后可发生分裂，表现出三重精细结构。Φ_1是单态，与自旋单态相应，称作仲氦，总自旋量子数$s=0$，可形象地说成两个电子自旋反平行。若用量子数n,l,m,m_s表示单个电子的量子态，则氦原子基态相应于两个电子均处于$1s$态，空间波函数取(8.3-6)式，且$n\to nlm=100$，按Pauli原理，一个电子的$m_s=\frac{1}{2}$，另一个电子的$m_s=-\frac{1}{2}$，二电子自旋反平行，基态氦必为仲氦，为单态。当两个电子处于不同空间态时，单态和三重态都可存在。氦气是正氦和仲氦的混合物，正氦占$\frac{3}{4}$，仲氦占$\frac{1}{4}$。

原子能级间的跃迁主要靠电磁作用。若不考虑相对论效应(如与自旋有关的效应)，电磁作用不会改变总自旋s^2，s^2是守恒量(见§7.7)，即正氦和仲氦之间的跃迁是禁戒的。下面，我们用微扰论分析正氦和仲氦的能级结构，只讨论到能量的一级修正。

首先讨论基态能量，此时两个电子均在ψ_{100}态，§5.1和§5.7已计算出氦原子基态能级及其一级修正。当时虽然未考虑电子自旋及全同性原理，但所得结果仍然是正确的。这是因为(8.3-1)式的Hamilton量$\hat{H}$不含自旋变量，$\hat{H}$的本征函数即空间波函数(见(8.3-3)式)，所以计算能量的一级修正只需用空间波函数就可以了。无论是对基态还是对激发态，这一点均成立。

现在来分析氦原子激发态能量的计算。在氦原子的低激发态，一个电子处于$1s$态，另一个电子处于激发态nl，因此我们可一般地假设两个电子处于不同的能态，体系的空间波函数取(8.3-7)式(仲氦)或(8.3-8)式(正氦)。按微扰论，能量的一级修正为微扰在零级近似波函数下的平均值，我们有

$$E^{(1)}=\frac{1}{2}\iint[\psi_n^*(\vec{r}_1)\psi_m^*(\vec{r}_2)\pm\psi_m^*(\vec{r}_1)\psi_n^*(\vec{r}_2)]\cdot\frac{e_s^2}{r_{12}}\cdot$$

$$\int \psi_n(\vec{r}_1)\psi_m(\vec{r}_2) \pm \psi_m(\vec{r}_1)\psi_n(\vec{r}_2)]\mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2$$
$$= K \pm J \tag{8.3-11}$$

式中

$$K = e_s^2 \iint \frac{|\psi_n(\vec{r}_1)|^2 \cdot |\psi_m(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2$$
$$= e_s^2 \iint \frac{|\psi_m(\vec{r}_1)|^2 \cdot |\psi_n(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2 \tag{8.3-12}$$

$$J = e_s^2 \iint \frac{\psi_n^*(\vec{r}_1)\psi_m^*(\vec{r}_2)\psi_m(\vec{r}_1)\psi_n(\vec{r}_2)}{r_{12}} \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2$$
$$= e_s^2 \iint \frac{\psi_m^*(\vec{r}_1)\psi_n^*(\vec{r}_2)\psi_n(\vec{r}_1)\psi_m(\vec{r}_2)}{r_{12}} \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2 \tag{8.3-13}$$

上二式中第二等号表示两个电子互换积分结果不变。计入一级修正后，氦原子能量为($n \neq m$)

$$E_s = \varepsilon_n + \varepsilon_m + K + J \quad (\text{单态，仲氦})$$
$$E_t = \varepsilon_n + \varepsilon_m + K - J \quad (\text{三重态，正氦}) \tag{8.3-14}$$

显然 $K>0$，也可证明 $J>0$，所以三重态的能级低于单态。这意味着电子自旋平行时两个电子趋向于保持较远的距离，单电子波函数重迭程度较低，静电排斥作用小，从而能级较低。

图 8.2 是氦原子能级的示意图。(a)是零级近似能级，没有考虑电子间的相互作用。(b)，(c)是一级近似下的能级，计入了电子间的相互作用。(b)对应于仲氦，(c)对应于正氦。

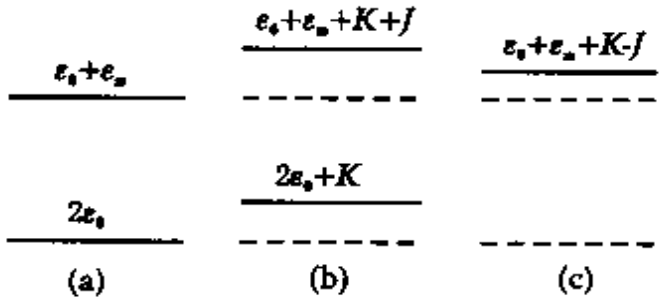


图 8.2

图 8.3 是仲氦和正氦的具体能级，其中实线表示跃迁几率较大，虚线表示跃迁几率较小。可见仲氦的 2^1s 能级和正氦的 2^3s 能级是两个亚稳态，这两个能级在氦氖激光器中有重要应用。氦氖激光器

的工作原理可简化为图 8.4 所示的四能级系统。在气体放电过程中，通过电子与原子碰撞把氦原子激发到能级 E_4（氦的 2^1s 或 2^3s 能级）。氖与氦有相近的能级结构。激发态氦原子与基态氖原子碰撞实现无辐射跃迁（称为共振转移），使氖原子处于激发态能级 E_3（氖的 $2s$ 或 $3s$ 能级），形成对能级 E_2（氖的 $2p$ 或 $3p$ 态能级）的粒子数反转，从而产生 6328Å，1.15μm，3.39μm 的激光。

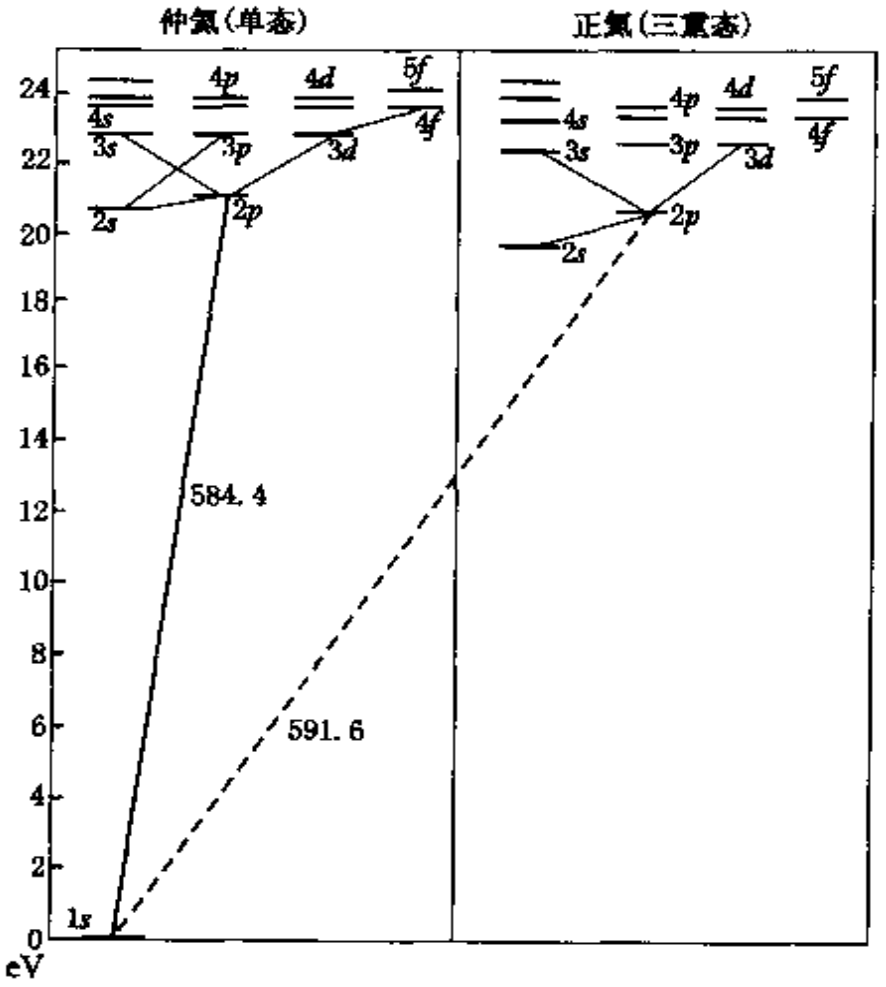


图 8.3

最后，为理解积分 K，J 的物理意义，引入记号

$$\rho_{nn}(\vec{r}_1) = -e\,|\,\psi_n(\vec{r}_1)\,|^2,\ \rho_{mn}(\vec{r}_1) = -e\psi_m^*(\vec{r}_1)\psi_n(\vec{r}_1)$$

$$\rho_{mm}(\vec{r}_2) = -e\,|\,\psi_m(\vec{r}_2)\,|^2,\ \rho_{mn}^*(\vec{r}_2) = -e\psi_m(\vec{r}_2)\psi_n^*(\vec{r}_2)$$

K，J 可改写为(SI)

$$K = \iint \frac{\rho_{nn}(\vec{r}_1)\rho_{mm}(\vec{r}_2)}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2$$

$$J = \iint \frac{\rho_{mn}(\vec{r}_1)\rho^*_{mn}(\vec{r}_2)}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2 \qquad (8.3\text{-}15)$$

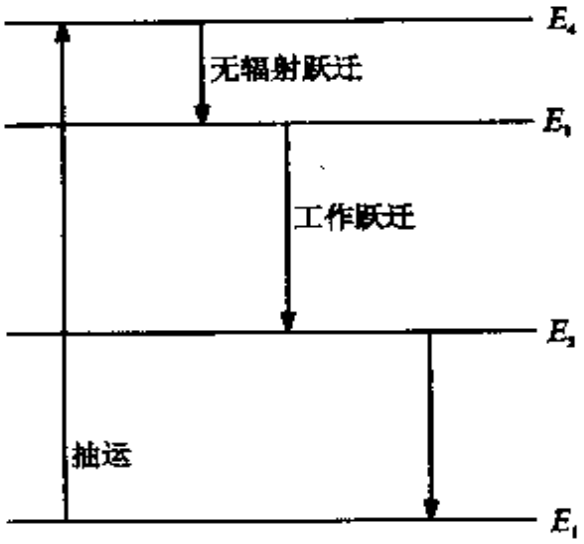


图 8.4

$\rho_{nn}(\vec{r}_1)$是电子 1 处于 ψ_n 态时，在 $\vec{r}_1$ 处产生的平均电荷密度，$\rho_{mm}(\vec{r}_2)$是电子 2 处于 ψ_m 态时，在 $\vec{r}_2$ 处产生的平均电荷密度，K 表示两电子相互作用的 Coulomb 能，称作 Coulomb 积分。$\rho_{mn}(\vec{r}_1)$，$\rho^*_{mn}(\vec{r}_2)$可理解为因波函数重迭电子各以一定几率处于 ψ_m 态和 ψ_n 态，分别在 $\vec{r}_1$ 处、$\vec{r}_2$ 处产生的电荷密度，一般称作交换密度，J 称作交换能，或交换积分。实际上 J 与 K 一样，都是 Coulomb 作用。从(8.3-11)式可见，交换能的出现是由于全同粒子体系波函数必须对称或反对称的缘故，它是 Coulomb 作用的一种无经典对应的纯量子效应。交换能不仅在计算原子能级，阐明原子光谱时很重要，而且对解释物质结构、铁磁性、核力饱和性、化学中原子间的同极键也十分重要。

§8.4 氢分子 化学键

多原子分子问题很复杂，本节围绕阐述共价键概念讨论最简单的分子——氢分子中电子的运动。氢分子是双原子分子，有两个原子核和两个电子。两个原子核在其平衡位置附近作小振动，而整个体系又可在空间转动，由于电子质量远小于原子核质量，分子中电子运动速度远大于原子核的速度，研究分子中电子的运动时，可近似地把核看作不动（此即 Born—Oppenheimer 近似）。即令这样，氢分子的 Schrödinger 方程仍相当复杂，必须作近一步的近似处理。一般有两种近似方法。一是电子轨道法，又称 Heitler-London 法。这种方法从两个氢原子着眼，分析计算它们之间的相互作用，适用于两个原子核相距较远的情形。另一是分子轨道法，它将氢分子视作一个整体，有两个力心（原子核），两个电子围绕它运动，适用于两个原子核相距较近的情形。分子轨道法超出本书范围，这里只介绍电子轨道法。

略去电子自旋轨道耦合及自旋之间的相互作用，氢分子的 Hamilton 量写作

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{e_s^2}{r_{A1}} - \frac{e_s^2}{r_{B1}} - \frac{e_s^2}{r_{A2}} - \frac{e_s^2}{r_{B2}} + \frac{e_s^2}{r_{12}} + \frac{e_s^2}{R} \tag{8.4-1}$$

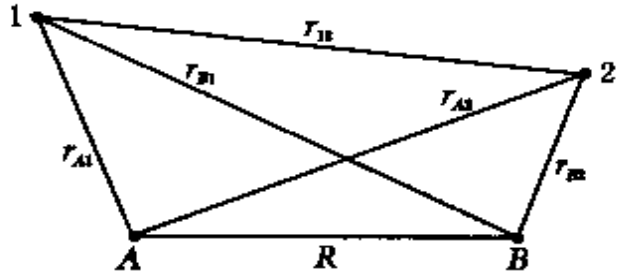


图 8.5

式中 r_{A1}，r_{B1}，r_{A2}，r_{B2}，r_{12} 及 R 是电子 1、电子 2、核 A、核 B 四者之

间的距离，如图 8.5 所示。在电子轨道法中，R 作为两个原子核间的距离是问题中的参量，取作常数；把氢分子 Hamilton 量 $\hat{H}$ 看作两个氢原子的 Hamilton 量加上二者的相互作用，而取相互作用为微扰。因此，电子轨道法实质上是微扰论，可用两个氢原子的基态波函数（假设研究氢分子基态）在满足对称性要求的条件下，构造体系的零级近似波函数 Φ，按照公式

$$E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi \mathrm{d}\tau \tag{8.4-2}$$

计算体系能量（注意：这里把能量的零级近似及一级修正合并写在一起了）。电子 1 与核 A，电子 2 与核 B 组成的原子基态波函数分别为

$$\psi(r_{A1}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \mathrm{e}^{-r_{A1}/a_0}$$

$$\psi(r_{B2}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \mathrm{e}^{-r_{B2}/a_0} \tag{8.4-3}$$

(8.4-1)式的 Hamilton 量不含自旋变量，体系的波函数 Φ 可表示为空间波函数与自旋波函数之积。类似上节的讨论，由(8.4-3)式中的波函数构造下列两个反对称的波函数作为氢分子的零级近似波函数：

$$\Phi_{\mathrm{I}} = C_1[\psi(r_{A1})\psi(r_{B2}) + \psi(r_{A2})\psi(r_{B1})]\chi_A(s_{1z}, s_{2z}) \tag{8.4-4}$$

$$\Phi_{\mathrm{II}} = C_2[\psi(r_{A1})\psi(r_{B2}) - \psi(r_{A2})\psi(r_{B1})]\chi_S(s_{1z}, s_{2z}) \tag{8.4-5}$$

式中 C_1 和 C_2 为归一化常数，由归一化条件可得

$$C_1^2 = \frac{1}{2(1-\Delta^2)}, C_2^2 = \frac{1}{2(1+\Delta^2)}$$

$$\Delta = \int \psi(r_{A1})\psi(r_{B1})\mathrm{d}\tau_1 = \int \psi(r_{A2})\psi(r_{B2})\mathrm{d}\tau_2 \tag{8.4-6}$$

(8.4-4)式中的 χ_A 是反对称自旋波函数，是单态；(8.4-5)式中的 χ_S

是对称自旋波函数，是三重态。从而，Φ_{I} 是单态，Φ_{II} 是三重态。把(8.4-4)，(8.4-5)式分别代入(8.4-2)式，可得氢分子单态能量 E_S 和三重态能量 E_A 为

$$E_S = 2E_H + \frac{e_s^2}{R} + \frac{K+J}{1+\Delta^2} \qquad \text{(单态)} \qquad (8.4\text{-}7)$$

$$E_A = 2E_H + \frac{e_s^2}{R} + \frac{K-J}{1-\Delta^2} \qquad \text{(三重态)} \qquad (8.4\text{-}8)$$

式中 $E_H = -\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2}$ 为氢原基态能量，K 和 J 为下列积分：

$$K = e_s^2 \iint \psi^2(r_{A1})\psi^2(r_{B2})\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}}\right)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 \qquad (8.4\text{-}9)$$

$$J = e_s^2 \iint \psi(r_{A1})\psi(r_{B2})\psi(r_{B1})\psi(r_{A2}) \cdot \left(\frac{2}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{B2}}\right)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 \qquad (8.4\text{-}10)$$

积分 K 可表作三个积分，第一个表示两电子间的 Coulomb 作用，第二个表示电子 2 在核 A 场中的平均势能，第三个表示电子 1 在核 B 场中的势能。与上节一样，积分 J 表示交换能，它是波函数具有对称性的结果，是量子力学特有的。

K 和 J 的计算很繁，不是本书感兴趣的问题，略去。但为了比较理论与实验，把(8.4-7)和(8.4-8)式的计算结果与实验曲线绘于图 8.6。由图可见，三重态的 E_A 随 R 的增加而单调下降，$\frac{\mathrm{d}E_A}{\mathrm{d}R}<0$，原子间的作用力恒为斥力，这表明电子自旋平行的两个氢原子不能构成一个氢分子。在单态中，E_S 曲线在 $R=R_0=1.518a_0=0.80\text{Å}$ 处有一极小值。当 $R>R_0$ 时，$\frac{\mathrm{d}E_S}{\mathrm{d}R}>0$，两原子相互吸引；在 $R<R_0$ 时，$\frac{\mathrm{d}E_S}{\mathrm{d}R}<0$，两原子相互排斥，这表明电子自旋反平行的两个氢原子可构成一个稳定的氢分子。由 $\frac{\mathrm{d}E_S}{\mathrm{d}R}=0$，可求出 R_0 的值，它表示两

原子间的平衡距离。$E_S(R_0)$则为氢分子的结合能，要把氢分子离解为两个氢原子时必需付出此能量。$E_S(R_0)$的计算值为 3.14eV。R_0 和 $E_S(R_0)$的实验值分别为 0.7395Å，4.48eV。理论与实验在数量级上符合，比电子轨道法更精确的计算方法可以得到与实验值符合得非常好的结果。

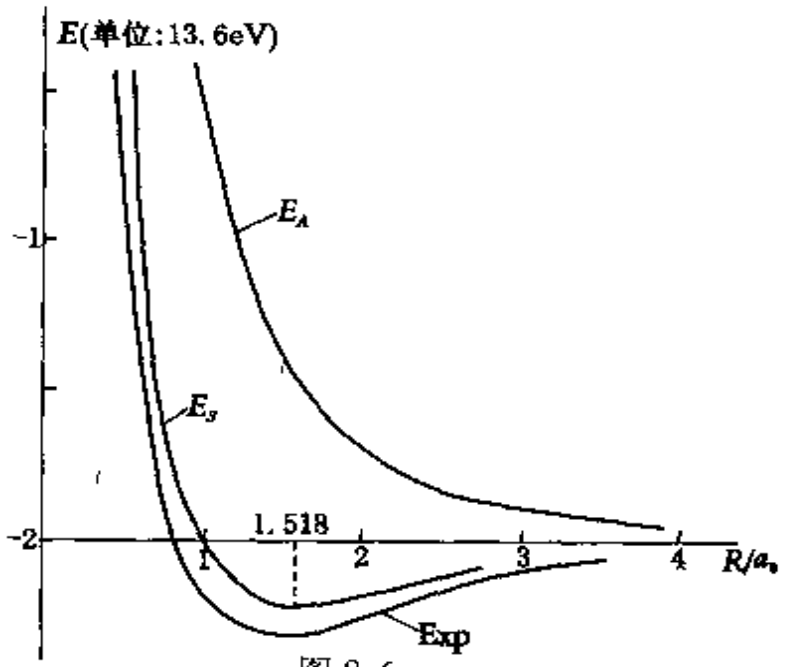


图 8.6

本节的主要兴趣在于化学键的量子理论。在量子力学建立之前，化学家已唯象地引进了化学键的概念，即存在于分子或晶体中原子间的强烈相互吸引作用。化学键有两种。一是异极键(离子键)。这种键存在于形成分子的正负离子之间，例如 Na^+ 和 Cl^- 以离子键形成 NaCl。Na 原子的金属性很强，易于失去一个外层价电子成为离子 Na^+。Cl 原子的非金属性很强，易于获取一个电子成为离子 Cl^-。Na^+ 和 Cl^- 的电子组态均为满壳层，很稳定，它们由于 Coulomb 引力而形成 NaCl 分子。因此对离子键的理解不存在困难。另一是同极键(共价键)。这种键存在于形成分子的两种中性原子之间。氢分子就是两个中性氢原子以共价键形成的。共价键具有饱和

性，即一个氢原子只能与另一个氢原子结合成氢分子 H_2，而不能由三个氢原子结合成 H_3。化学中价的概念正是由这种性质得来（氢原子称为是一价的）。怎样理解共价键及其饱和性？这曾是物理和化学所面临的难题。共价键的理论是在 W. Heitler 和 F. London 的氢分子量子理论（1927 年）的基础上逐步建立起来的。从上面的计算我们看到，尽管氢分子由两个中性氢原子组成，原子之间没有价电子转移，但两个原子各自贡献一个电子形成分子中的两个公有电子。两个公有电子处于自旋单态时（$S=0$，自旋反平行），可形成一个稳定的束缚态。在此态下，空间波函数对于两个电子的交换是对称的，因此，两个电子在空间上互相靠近的几率较大（参见 §8.2 例），即处于两个原子核间的几率较大。这将对两个原子核形成较强的吸引力，从而把两个中性氢原子结合在一起。这种为两个原子所公有、自旋反平行的配对电子结构，就形成共价键。配对电子的自旋反平行，若有第三个氢原子接近氢分子，它的电子的自旋总是和氢分子的两个电子之一的自旋平行，会受到排斥，因而共价键表现出饱和性。化学键的量子理论是量子力学应用上的重要成果，加上量子力学对元素周期表的电子壳层结构解释，使量子化学得以形成和发展。现在，量子力学已应用到生物大分子、生命、药物等的研究中。量子力学已成为现代科学技术的共同理论基础。

习　　题

8.1　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及相应的波函数。分三种情形讨论：(1)两个全同 Bose 子；(2)两个全同 Fermi 子；(3)两个经典粒子。

8.2　设体系由 3 个粒子组成，每个粒子可能处于 3 个单粒子态 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ 中任何一个态。分析体系的可能态的数目。分三种情形：(1)要求波函数对于交换是对称的；(2)要求波函数对于交换是反对称的；(3)不计及波函数的交换对称性。

8.3　同上题，求体系在(1)、(2)两种情况下的波函数。

8.4　一体系由 3 个全同 Bose 子组成，每个粒子可以处于 2 个单粒子态 $\varphi_\alpha, \varphi_\beta$ 中任何一个态。求体系的波函数。

8.5 设两个自旋为$\frac{3}{2}$的全同粒子组成一个体系，求体系的对称的自旋波函数的个数及表示式，反对称的自旋波函数的个数及表示式。设单粒子自旋波函数为已知。

8.6 证明：对于由两个自旋为 s 的全同粒子组成的体系，对称自旋波函数的数目与反对称自旋波函数的数目之比为$(s+1)/s$。

8.7 考虑在一维无限深势阱 $0<x<a$ 中运动的二电子的体系，略去电子间的相互作用以及一切与自旋有关的作用。求体系的基态和第一激发态波函数。

8.8 设两个电子在弹性[1]中心力场中运动，每个电子的势能是

$$V(r)=\frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2=\frac{1}{2}\mu\omega^2(x^2+y^2+z^2)$$

若电子间的 Coulomb 能与 $V(r)$ 相比可以忽略，求：

(1)当一个电子处在基态 $\varphi_0=\psi_0(x)\psi_0(y)\psi_0(z)$，另一个电子处在沿 x 方向运动的第一激发态 $\varphi_1=\psi_1(x)\psi_0(y)\psi_0(z)$时，两个电子组成的体系的波函数 Φ_1（单态）和 Φ_{II}（三重态）；

(2)引进二电子的质心坐标 $\vec{R}=\frac{1}{2}(\vec{r}_1+\vec{r}_2)$和相对坐标 $\vec{r}=(\vec{r}_1-\vec{r}_2)$，$\Phi_I$ 和 Φ_{II} 对 R 和 r 的表示式。

8.9 设两个全同粒子角动量 $j_1=j_2=j$，耦合成总角动量 J，

$$\psi_{JM}=\sum_{m_1,m_2}<jm_1jm_2\mid JM>\psi_{jm_1}(1)\psi_{jm_2}(2)$$

(1)利用 C-G 系数的对称性证明：

$$\hat{P}_{12}\psi_{JM}=(-1)^{2j-J}\psi_{JM}$$

(2)由此证明，无论是 Bose 子或 Fermi 子，J 都必须取偶数。

第 9 章　现代科技中的量子力学

在描述了量子力学体系的基本内容后，作为本书的结束，我们来集中讨论一些现代科学技术的量子力学基础。量子力学区别于经典力学的基本点在于微观物质客体的波粒二象性。从本章讨论的这些现代科学技术问题中我们看到，在波函数的位相上，由于局域相位变换，由于相位的长程关联，形成了新的理论，观察到了一系列宏观量子效应，如规范场、磁通量量子化、AB 效应、Berry 相、Josephson 效应；另一方面，关于微观客体的粒子性也观测到新的物理现象，即 Mössbauer 效应。所有这些新奇的量子效应都是科学技术进步和量子力学理论深入发展的结果。本章所讨论的问题中，有的具有重大的理论价值，有的具有重要的应用价值，有的则还需要作进一步的探索，如整数和分数量子 Hall 效应。通过对这些问题的讨论，可加深对量子力学的理解，同时提供从量子力学通向现代科学技术的途径。

本章采用 CGS 制。

§9.1　有电磁场时的 Schrödinger 方程　规范不变性

1. 电磁场中带电粒子的运动

质量为 μ，带电荷 q 的粒子在电磁场中的 Hamilton 量为

$$H = \frac{1}{2\mu}(\hat{\boldsymbol{P}} - \frac{q}{c}\vec{\boldsymbol{A}})^2 + q\varphi \tag{9.1-1}$$

式中 $\vec{\boldsymbol{A}}$ 和 φ 为电磁场的矢势和标势，它们与电场强度 $\vec{\boldsymbol{E}}$，磁感应强度 $\vec{\boldsymbol{B}}$ 的关系是

$$\vec{\boldsymbol{E}} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{\boldsymbol{A}}}{\partial t} - \nabla\varphi, \vec{\boldsymbol{B}} = \nabla \times \vec{\boldsymbol{A}} \tag{9.1-2}$$

$\vec{P}$为粒子的正则动量（$\mu\vec{v} = \vec{P} - \frac{q}{c}\vec{A}$ 为粒子的机械动量）①，在量子力学中以算符 $\hat{\vec{P}} = -i\hbar\nabla$ 代替正则动量 $\vec{P}$，得电磁场中带电粒子的 Hamilton 量为

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}(\hat{\vec{P}} - \frac{q}{c}\vec{A})^2 + q\varphi \tag{9.1-3}$$

因而，Schrödinger 方程为（不考虑自旋）

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = [\frac{1}{2\mu}(\hat{\vec{P}} - \frac{q}{c}\hat{\vec{A}})^2 + q\varphi]\psi$$

$$= [\frac{1}{2\mu}(\hat{\vec{P}} - \frac{q}{c}\vec{A})\cdot(\hat{\vec{P}} - \frac{q}{c}\vec{A}) + q\varphi]\psi \tag{9.1-4}$$

$\hat{\vec{A}}$ 与空间坐标有关，一般说来，$\hat{\vec{P}}$ 与 $\hat{\vec{A}}$ 不对易，有（参见 §4.5 末）

$$\hat{\vec{P}}\cdot\hat{\vec{A}} - \hat{\vec{A}}\cdot\hat{\vec{P}} = -i\hbar\nabla\cdot\hat{\vec{A}} \tag{9.1-5}$$

但若采用 Coulomb 规范 $\nabla\cdot\hat{\vec{A}} = 0$（横场条件），则 $\hat{\vec{P}}$ 与 $\hat{\vec{A}}$ 对易，Schrödinger 方程化为

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = [\frac{1}{2\mu}\hat{\vec{P}}^2 - \frac{q}{\mu c}\hat{\vec{A}}\cdot\hat{\vec{P}} + \frac{q^2}{2\mu c^2}\hat{\vec{A}}^2 + q\varphi]\psi \tag{9.1-6}$$

上式取复共轭，有（注意到 $\vec{A}$，φ 均为实函数，在坐标表象中 $\hat{\vec{P}}^* = -\hat{\vec{P}}$）

$$-i\hbar\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = [\frac{1}{2\mu}\hat{\vec{P}}^2 - \frac{q}{\mu c}\hat{\vec{A}}\cdot\hat{\vec{P}} + \frac{q^2}{2\mu c^2}\vec{A}^2 + q\varphi]\psi^* \tag{9.1-7}$$

以 ψ^* 乘(9.1-6)式，减去 ψ 乘(9.1-7)式，得

---

① 带电粒子在电磁场中受 Coulomb 力及 Lorentz 力的作用，Newton 方程为 $\mu\ddot{\vec{r}} = q(\vec{E} + \frac{1}{c}\vec{v}\times\vec{B})$。采用(9.1-1)式的 Hamilton 量，按正则运动方程 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}x_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$，$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}p_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i}$，并利用(9.1-2)式，可得 Newton 方程。

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi)=\frac{1}{2\mu}[\psi^*\hat{\vec{P}}^2\psi-\psi\hat{\vec{P}}^2\psi^*]-$$

$$\frac{q}{\mu c}[\psi^*\vec{A}\cdot\hat{\vec{P}}\psi+\psi\vec{A}\cdot\hat{\vec{P}}\psi^*]$$

$$=\frac{1}{2\mu}\hat{\vec{P}}\cdot[\psi^*\hat{\vec{P}}\psi-\psi\hat{\vec{P}}\psi^*]-\frac{q}{\mu c}\hat{\vec{P}}\cdot(\psi^*\vec{A}\psi)$$

$$=-\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla\cdot[(\psi^*\hat{\vec{P}}\psi-\psi\hat{\vec{P}}\psi^*)-\frac{2q}{c}\psi^*\vec{A}\psi]$$

上式可写成连续性方程

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot\vec{J}=0 \tag{9.1-8}$$

式中

$$\rho=\psi^*\psi \tag{9.1-9}$$

$$\vec{J}=\frac{1}{2\mu}[(\psi^*\hat{\vec{P}}\psi-\psi\hat{\vec{P}}\psi^*)-\frac{2q}{c}\psi^*\vec{A}\psi]$$

$$=-\frac{i\hbar}{2\mu}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)-\frac{q}{\mu c}\vec{A}|\psi|^2 \tag{9.1-10}$$

分别为几率密度和几率流密度，后者与矢势 $\vec{A}$ 有关。按正则动量 $\vec{P}$ 与机械动量的关系，定义粒子的速度算符

$$\hat{\vec{V}}=\frac{1}{\mu}(\hat{\vec{P}}-\frac{q}{c}\vec{A})=\frac{1}{\mu}(-i\hbar\nabla-\frac{q}{c}\vec{A}) \tag{9.1-11}$$

几率流密度$\vec{J}$可写为

$$\vec{J}=\frac{1}{2\mu}[\psi^*(\hat{\vec{P}}-\frac{q}{c}\vec{A})\psi+\psi(\hat{\vec{P}}-\frac{q}{c}\vec{A})^*\psi^*]$$

$$=Re(\psi^*\hat{\vec{V}}\psi) \tag{9.1-12}$$

2. 规范不变性

在电动力学中我们知道，矢势 $\vec{A}$ 和标势 φ 对电磁场 $\vec{E}$，$\vec{B}$ 的描述不是唯一的，即对 $\vec{A}$，φ 作如下 变换

$$\vec{A}\to\vec{A}'=\vec{A}+\nabla f(\vec{r},t)$$

$$\varphi\to\varphi'=\varphi-\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}f(\vec{r},t) \tag{9.1-13}$$

式中 $f(\vec{r},t)$为时间和空间的任意实函数，代替 $\vec{A}$，φ 以 $\vec{A}'$，φ'作为矢势和标势，由(9.1-2)式有 $\vec{E}'=\vec{E}$，$\vec{B}'=\vec{B}$，得同一电磁场，Maxwell 方程组和 Lorentz 力公式不变。(9.1-13)式的变换称为规范变换。电磁场方程组在规范变换下的不变性称作规范不变性。在关于 $\vec{A}$ 的定义(9.1-2)式中，只给出了 $\vec{A}$ 的旋度，未给出 $\vec{A}$ 的散度。仅由旋度是不足以确定一个矢量场的，还必须给定它的散度才行。既然电磁场 $\vec{E}$，$\vec{B}$未对 $\vec{A}$ 的散度给出限制，人们就可以从物理真实的需要和方便计算的考虑选取适当的 $\nabla\cdot\vec{A}$ 作为散度。$\nabla\cdot\vec{A}$ 的选择不是唯一的，每一种选择就对应一种规范。前面，我们选取的 Coulomb 规范 $\nabla\cdot\vec{A}=0$ 是应用最广的规范条件。电磁场在物理上的一切可测效应均取决于场强 $\vec{E}$ 和 $\vec{B}$，规范变换自由度的存在将不引起物理上可观测的效应。这表明，在经典理论里，矢势和标势的引入只具有数学意义，不具有物理意义。

但是，在量子力学里，情况有很大的不同。因为 $\vec{A}$，φ 直接出现在 Schrödinger 方程里，如果直接代(9.1-13)入(9.1-4)式，所得方程显然不同于原方程。然而，Schrödinger 方程作为描写微观粒子运动规律的物理定律，理应不随人们的规范选择而改变。这就要求，在量子力学里，在对势场 $\vec{A}$，φ 作规范变换(9.1-13)式的同时，波函数 $\psi(\vec{r},t)$也必须作相应变换，以保持 Schrödinger 方程具有规范不变性。可以证明，波函数作如下变换时，

$$\psi\rightarrow\psi'=\mathrm{e}^{i\frac{q}{\hbar}f(\vec{r},t)}\psi \tag{9.1-14}$$

Schrödinger 方程在(9.1-13)，(9.1-14)两式的联合作用下不变。事实上，此时有

$$i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t}=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\mathrm{e}^{i\frac{qf}{\hbar}}\psi)$$

$$=q(\varphi'-\varphi)\mathrm{e}^{i\frac{qf}{\hbar}}\psi+\mathrm{e}^{i\frac{qf}{\hbar}}i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t}-q\varphi'\psi'=\mathrm{e}^{i\frac{qf}{\hbar}}\left(i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}-q\varphi\psi\right) \tag{9.1-15}$$

$$(\hat{\vec{P}} - \frac{q}{c}\hat{\vec{A}}')\psi' = (-i\hbar\nabla - \frac{q}{c}\vec{A} - \frac{q}{c}\nabla f)e^{i\frac{q}{\hbar}f}\psi$$

$$= e^{i\frac{q}{\hbar}f}(\hat{\vec{P}} - \frac{q}{c}\hat{\vec{A}})\psi \qquad (9.1\text{-}16)$$

$$(\hat{\vec{P}} - \frac{q}{c}\hat{\vec{A}}')^2\psi' = (\hat{\vec{P}} - \frac{q}{c}\vec{A}') \cdot (\hat{\vec{P}} - \frac{q}{c}\vec{A}')\psi'$$

$$= e^{i\frac{q}{\hbar}f}(\hat{\vec{P}} - \frac{q}{c}\hat{\vec{A}})^2\psi \qquad (9.1\text{-}17)$$

从而

$$i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t} - q\varphi'\psi' - \frac{1}{2\mu}(\hat{\vec{P}} - \frac{q}{c}\vec{A}')^2\psi' = 0$$

即

$$i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t} = [\frac{1}{2\mu}(\hat{\vec{P}} - \frac{q}{c}\vec{A}')^2 + q\varphi']\psi'$$

形式与(9.1-4)式完全一样，Schrödinger 方程不变。因此，(9.1-13)加(9.1-14)式为量子力学的规范变换。

容易证明，不仅 Schrödinger 方程，几率密度 ρ、几率流密度 $\vec{j}$(按(9.1-12)式)、以及任何力学量的平均值

$$\bar{F} = \int\psi^*(\vec{r},t)\hat{F}(\vec{r},\hat{\vec{P}} - \frac{q}{c}\hat{\vec{A}})\psi(\vec{r},t)d^3r \qquad (9.1\text{-}18)$$

均具有量子规范不变性(反复运用(9.1-16)式，(9.1-17)式中$(\hat{\vec{P}} - \frac{q}{c}\vec{A})^2$ 可推广为$(\hat{\vec{P}} - \frac{q}{c}\vec{A})^n$，从而可证 $\bar{F}$ 的不变性)。

量子力学正是通过几率密度分布、几率流密度、Schrödinger 方程及力学量平均值公式去认识微观粒子的运动状态及其变化的，因此，量子规范不变性表明 $\psi(\vec{r},t) = e^{i\frac{q}{\hbar}f}\psi(\vec{r},t)$ 和 $\psi(\vec{r},t)$一样，描写粒子的同一运动状态。认识到这一点很不简单。因为，波函数的规范变换式(9.1-14)式中的相因子随 $\vec{r},t$ 而变，是一种局域相位变换，不同于§2.1 中所讨论的相角不定性。在 $\psi\to e^{i\alpha}\psi$ 的变换中，α 为实常数，是波函数的一个整体相位变换。若 $\alpha = \alpha(\vec{r},t)$，一般说来，$\psi$

$(\vec{r},t)$和 $e^{i\alpha(\vec{r},t)}\psi(\vec{r},t)$将给出不同的 $\vec{J}$、$\vec{F}$，二者代表不同的态。因此，量子规范不变性具有很深刻的物理意义。

自然界存在四种相互作用：电磁作用、弱作用、强作用和引力作用。传递各种相互作用的场经量子化后得到相应的场量子，如光子、中间 Bose 子和胶子。1954 年，杨振宁和 R. L. Mills 推广电磁场规范不变性概念，提出当把某种具有整体变换不变性的物理规律推广为对于局域变换保持不变时，就必须引入一种新的场，称作规范场。例如，电磁场是一种规范场，传递电磁相互作用的光子是一种规范粒子。物理学追求的一个重要目标是统一描述四种相互作用。杨振宁和 Mills 开创的规范理论在这一方向上已取得重要成就。S. L. Glashow, S. Weinberg, A. Salam 在 60 年代末建立了弱电统一规范理论，1973 年中性弱流的发现，证实了弱电统一理论的预言，1983 年在实验上找到了传递弱相互作用的中间 Bose 子 $W^{\pm}$ 和 Z^0，进一步证实了弱电统一理论的正确。70 年代提出的弱电强统一理论以量子色动力学为基础，已有实验迹象表明量子色动力学理论所需要的传递强相互作用的八种胶子是存在的。人们相信，传递万有引力的也应是一种规范粒子——引力子。目前，未发现引力子存在的任何实验迹象，建立统一弱电强引力的规范理论也正处于探索阶段。局域规范变换和规范不变性是通往物理学的最终基本原理的重要途径，或者有可能它本身就是这种基本原理。

§9.2 Landau 能级　量子 Hall 效应

考虑约束在平面内的带电粒子在垂直于平面的均匀强磁场作用下的运动。取平面作 xy 平面，磁场沿 Z 轴，矢势 $\vec{A}$ 取为

$$A_x = -By, A_y = 0, A_z = 0 \tag{9.2-1}$$

带电粒子的 Hamilton 量(二维)为

$$H = \frac{1}{2\mu}[(\hat{p}_x + \frac{qB}{c}y)^2 + \hat{p}_y^2] \tag{9.2-2}$$

定态 Schrödinger 方程为

$$\frac{1}{2\mu}\left[\left(\hat{p}_x+\frac{qB}{c}y\right)^2+\hat{p}_y^2\right]\psi=E\psi \tag{9.2-3}$$

$\hat{H}$ 中不含坐标 x，$\hat{p}_x$ 与 $\hat{H}$ 对易，为守恒量，可选取 $(\hat{H},\hat{p}_x)$ 为力学量完全集，令 $p_x=k\hbar$，把定态方程(9.2-3)式的解写作

$$\psi(x,y)=e^{ikx}\chi_k(y) \tag{9.2-4}$$

则 $\chi_k(y)$ 决定于方程

$$\left[\frac{1}{2\mu}\hat{p}_y^2+\frac{1}{2\mu}\left(\frac{qB}{c}\right)^2\left(y+\frac{k\hbar c}{qB}\right)^2\right]\chi_k(y)=E\chi_k(y)$$

或

$$\left[\frac{1}{2\mu}\hat{p}_y^2+\frac{1}{2}\mu\omega^2(y-y_k)^2\right]\chi_k(y)=E\chi_k(y)$$

$$\omega=\frac{|q|B}{\mu c},\ y_k=-\frac{k\hbar c}{qB} \tag{9.2-5}$$

这是一维谐振子的能量本征方程，自然频率为 ω，平衡位置为 y_k，其解是已知的。因此，得到相应于本征值

$$p_x=k\hbar$$

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\frac{|q|B}{\mu c},\ n=0,1,2,\cdots \tag{9.2-6}$$

的定态波函数(未归一化)为

$$\psi_{kn}(x,y)=e^{ikx-\frac{1}{2}\alpha^2(y-y_k)^2}H_n[\alpha(y-y_k)],\ \alpha=\sqrt{\frac{|q|B}{\hbar c}} \tag{9.2-7}$$

(9.2-6)式的能量称作 Landau 能级，(9.2-7)式的波函数称作 Landau 波函数。这个波函数表明，沿 x 方向的运动为平面行波，而沿 y 方向以 y_k 为中心作简谐振动。为能清楚了解 Landau 波函数所描述的运动，我们对它作进一步的分析。

由(9.2-7)式可得几率密度

$$\rho_{kn}(x,y)\propto|\psi_{kn}(x,y)|^2$$

$$= e^{-\alpha^2(y-y_k)^2} H_n^2(\alpha(y-y_k)) \tag{9.2-8}$$

可见，粒子坐标沿 x 方向的分布是均匀的，沿 y 方向的分布如谐振子。由于 ρ_{kn} 中含衰减的指数因子，几率密度主要集中在中心 y_k 附近。考虑到波函数的节点(参见图 2.14)，知 ρ_{kn} 沿 y 方向以 y_k 为中心分布成 $(n+1)$ 个带。取分布范围 $(y-y_k)\sim\pm\frac{2}{\alpha}$，可把 ρ_{kn} 粗略地表示为图 9.1(图示 $n=0,1,2$)．代(9.2-7)入(9.1-10)式可得几率

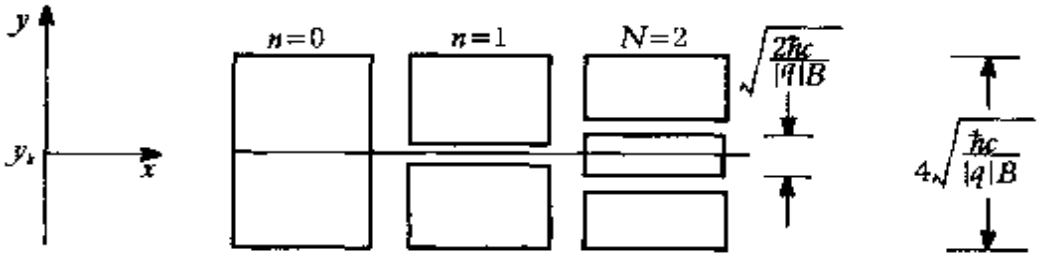


图 9.1

流密度

$$J_x \propto \frac{i\hbar}{2\mu} |\chi_k(y)|^2 (e^{ikx}\frac{d}{dx}e^{-ikx} - e^{-ikx}\frac{d}{dx}e^{ikx}) + \frac{qB}{\mu c} y |\chi_k(y)|^2$$

$$= \frac{1}{\mu}(k\hbar + \frac{qB}{c}y)\rho_{kn}(x,y) \tag{9.2-9}$$

$$J_y = 0 \tag{9.2-10}$$

可见沿 y 方向无流，只有沿 x 方向的连续稳定流；流 J_x 的强度沿 y 方向的分布受到密度 ρ_{kn} 的控制，在中心 y_k 处 $J_x=0$。

现在分两种情况讨论 Landau 能级(9.2-6)式的简并度。由于 E_n 与 k 无关，当带电粒子所在平面无界时，k 连续，可取 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的任何实数值。因此，E_n 是无穷度简并的，且中心 y_k 亦连续。一维 y 空间中任何一点均可作谐振子的平衡位置。当平面有界时，情况有很大不同。设平面沿 x 方向的长度为 L_x，按箱归一化的讨论，此时 k 只能取分立值

$$k = \frac{2n\pi}{L_x}, n = 0,1,2,\cdots \tag{9.2-11}$$

从而 y 空间一维谐振子的中心 y_k 也只能取分立值

$$y_k = -\frac{2n\pi\hbar c}{qBL_x} \tag{9.2-12}$$

相邻二中心点的间隔为定值

$$|\Delta y_k| = -\frac{2\pi\hbar c}{|q|BL_x} \tag{9.2-13}$$

又,设平面沿 y 方向的长度为 L_y。y 方向有界,严格说来将改变 y 方向的能量本征函数及能谱。但从导致图 9.1 的分析,我们知道,若 $L_y \gg \frac{1}{\alpha}$,粒子在边界上的几率趋近于零,可以仍采用 y 方向无界时的谐振子解作为问题的近似解。只是由于 y 方向有界,带来了对中心位置 y_k 取值范围的限制,使 y_k 取值存在上下界。又因 y_k 只取分立值(9.2-12)式,故此时 y_k 只能取有限个数值,设为 N,有

$$N \approx \frac{L_y}{|\Delta y_k|} = \frac{|q|BL_xL_y}{2\pi\hbar c} = \frac{|q|BS}{2\pi\hbar c} \tag{9.2-14}$$

其中 S 为粒子所在平面的面积。y_k 的个数即 k 取值的个数,亦即能级 E_n 的简并度。因此,我们导出能级 E_n 的每单位面积的简并度为

$$\frac{N}{S} = \frac{|q|B}{2\pi\hbar c} \tag{9.2-15}$$

如果除 z 方向的均匀磁场外,再加上沿 z 轴正向的均匀电场 $|\vec{E}| = \varepsilon$,取

$$A_x = -B_y, A_y = 0, A_z = 0, \varphi = -\varepsilon y \tag{9.2-16}$$

代替(9.2-2)式,带电粒子的 Hamilton 量成为

$$H = \frac{1}{2\mu}\hat{p}_y^2 + \frac{1}{2\mu}(\hat{p}_x + \frac{qB}{c}y)^2 - q\varepsilon y \tag{9.2-17}$$

最后一项的加入并不会在求解本征方程时引起困难,因为它可经配方合并到第二项的运算结果中。这样,代替(9.2-5)式,有

$$\left[\frac{1}{2\mu}\hat{p}_y^2 + \frac{1}{2}\mu\omega^2(y - y'_k)^2\right]\chi_k(y) = E'\chi_k(y)$$

$$y'_k = -\frac{k\hbar c}{qB} + \frac{\mu c^2\varepsilon}{qB^2}$$

$$E' = E - \frac{k\hbar c\varepsilon}{B} + \frac{\mu c^2\varepsilon^2}{2B^2} \tag{9.2-18}$$

可见，只要以 y'_k 代替 y_k，以

$$E_{kn} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\frac{|q|B}{\mu c} + \frac{k\hbar c\varepsilon}{B} - \frac{\mu c^2\varepsilon^2}{2B^2}$$

$$= \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\frac{|q|B}{\mu c} - q\varepsilon y'_k + \frac{\mu c^2\varepsilon^2}{2B^2} \tag{9.2-19}$$

代替(9.2-6)式的能级，则上面关于无电场的结果均无需改变。特别，将仍有沿 x 方向的几率流密度 J_x。与此相应的电流密度在平面有界时将形成 x 方向上的 Hall 电场，这是一种 Hall 效应。

早在 1930 年，L. D. Landau 就从理论上分析了二维空间中带电粒子在均匀电磁场中运动的上述特点。50 年后，K. V. Klitzing 在研究低温强磁场下半导体表面电流时才在实际物理系统上得到证实。一维和二维固体材料，如半导体表面的反型层或异质结，石墨夹层化合物，MOS 电路等，具有三维材料所没有的许多物理特性，有十分重要的应用价值。近 20 年来，人们对低维固体开展了深入的研究，曾设想在二维电子系统中用不断降温的方法来获得电子晶格。1980 年，Klitzing 在这种研究中发现 Hall 电阻表现出奇异的量子化现象。一般的二维半导体材料的 Hall 电阻随磁场连续变化；而在半导体表面加电场形成载流子层(电子层或空穴层)时，其 Hall 电阻随磁场阶跃式地变化，是量子化的，可表示为

$$R_H = \frac{1}{n}\frac{h}{e^2}\left(\text{或 } \sigma_H = n\frac{e^2}{h}\right) \tag{9.2-20}$$

式中 n 为小整数。1982 年，又进一步发现了更新奇的现象：n 还可取某些有理分数，如 $\frac{1}{3}$，$\frac{2}{3}$，$\frac{2}{5}$ 等(不取 $\frac{1}{2}$，$\frac{1}{4}$)。前者称为整数量子

Hall 效应，后者称为分数(或反常)量子 Hall 效应。

电阻(或电导)的量子化完全出乎人们的预料。$\frac{h}{e^2}$具有电阻的量纲早为人们所知，但未给予足够意义。量子 Hall 效应提供了一个新的方便的标准电阻，因为 h，e 均为基本物理量。特别，精细结构常数 $\alpha=\frac{e^2}{\hbar c}(\approx\frac{1}{137})$是自然界最重要的无量纲基本常数之一，光速 c 是有精确定义的物理量。量子 Hall 效应联系了这些基本物理量，在计量学上具有十分重要的物理意义，提供了测量 h，e 的更精确的途径。同时，量子 Hall 效应与超导、超流有关，提出了深刻的理论问题。R. B. Lauphlin 提出的二维不可压缩电子液体模型基本能解释量子 Hall 效应，但在一些问题上有待进一步完善，不赘述。

§9.3 Meissner 效应　磁通量量子化

我们知道，波函数一般描述一个或少数几个粒子的量子状态，其本身无宏观上可观测的效应。但是，在一定条件下，如果能使大量微观粒子处于完全相同的状态，则波函数将具有实在的物理意义，形成在宏观尺度上可观测的效应。光子是最常见的例子。光子是无相互作用的 Bose 子，可以有大量光子处于同一状态。光子的波函数就是矢势 $\vec{A}$。因此，早在量子力学建立之前，人们就通过宏观测量认识到了光子的波动性、它的波函数及其满足的波动方程。另一种使大量微观粒子集聚在同一状态的条件是低温。在极低温度下，在某些物质中量子力学的一些特性可以在宏观尺度上显示出来，形成宏观量子现象。例如液氦中的超流及涡旋线量子化，超导体中的超导电流，磁通量量子化，以及 Josephson 效应。量子 Hall 效应也是一种宏观量子现象。本节将讨论与超导体有关的两个宏观量子现象。

1. 超导态的 Schrödinger 方程

超导性是指在极低温度下某些导电材料的电阻消失、成为完全抗磁体的性质。普通金属导体的直流电阻率一般随温度的降低而减

小，在接近绝对零度的极限条件下仍有一非零的剩余电阻。但超导体的直流电阻在一定低温以下会突然消失，这个温度称作超导体的临界温度，记作 T_c。在 T_c 以上，超导体处于正常态；在 T_c 以下，超导体处于超导态。超导体因其超导电性、完全抗磁性和特有的隧道效应，在受控热核反应、高能加速器、磁流体发电、导航、精密电磁测量、高速大容量电子计算机等众多领域里有着广泛的应用（参见§9.5），受到人们的高度重视。

H. K. Onnes 于 1911 年首先在 4.173K 以下的金属汞中发现超导现象。随后，人们发现许多金属或合金在临界温度以下也有超导性。1935 年 F. London 首先把超导电性解释为宏观量子现象，50 年代初 Ginzburg-Landou 相变理论加深了人们对超导电性本质的理解，终于在 1957 年形成了 J. Bardeen, L. N. Cooper 和 J. R. Schriffer 关于超导电性的完整理论（BCS 理论）。这里，我们对 BCS 理论的物理思想作一扼要介绍。

我们知道，金属中的大量电子可当作自由电子气体，能量可取作 $\varepsilon_p = \frac{1}{2\mu}p^2 = \frac{\hbar^2}{2\mu}k^2$。对于正常态，大量电子按能量由低到高的次序填充单电子态（Pauli 不相容原理！），全部电子形成 $\vec{k}$ 空间（$\vec{p} = \hbar\vec{k}$）的一个球。球表面即 Fermi 面（参见§8.2）。Fermi 面所对应的电子态的能量为 $\varepsilon_F = \frac{1}{2\mu}p_F^2 = \frac{\hbar^2}{2\mu}k_F^2$。Bardeen 和 D. Pines 证明了，金属内一对电子间的相互作用除直接的 Coulomb 斥力外，还有通过交换声子（晶格离子的振动量子）而形成的相互作用。这个相互作用是因整个电子气体与晶格的耦合而发生的，不是一对电子加上晶格就会有的，是一种集体效应。对于 Fermi 面附近一薄层内的电子对，这种相互作用是吸引力；并且在动量相反（大小均近似等于 p_F），自旋相反的一对电子之间，有最强的吸引相互作用。在其它情形这种相互作用是排斥力。对于某些金属，这种电子对间的吸引力可能超过 Coulomb 斥力，表现出存在净的有效吸引力。Cooper 证明了，在一维或

二维的情形(例如限制在 Fermi 面上),如果一对电子间存在吸引势,无论其多么弱,都至少存在一个分立的束缚态能级。因此,当存在吸引作用时,Fermi 能 ε_F 不再是电子气的基态,Fermi 面附近薄层内的电子将成对结合,进入能量更低的状态。这一转变过程称作 Cooper 凝结,亦即金属由正常态向超导态的转变,所形成的电子对称作 Cooper 对。当 Fermi 面附近薄层内的电子均结合成 Cooper 对时,整个体系的能量最低,这就是超导态的基态。严格的理论计算表明,超导态基态能量 $\varepsilon_g < \varepsilon_F$(在超导态,Fermi 面以下能级的电子仍保持和正常态时相似的分布,它们的能量为固定常数,可不计);超导态的能谱和单电子能谱很不相同,如图 9.2 所示,存在能隙 Δ,拆散一对电子至少要给每一个电子阈值能量 Δ 才行。由于吸引作用是一种集体效应,能隙 Δ 的大小取决于整个电子体系的状态。结成 Cooper 对的电子愈多,每一对电子间的吸引势能以及能隙就愈大。反之,分散成单独激发的电子愈多,则能隙愈小。拆散一些 Cooper 对,或者一些单独激发的电子复合成对,都会影响旁观的单个电子的能谱。这是一种"牵一发而动全身"的局面。因此,超导态的激发态上的粒子不是一个孤立的激发电子,而是随时随地都处在全体粒子影响下的粒子,称作准粒子。超导态的能谱就是这种准粒子的能谱。正常态靠自由电子导电,自由电子容易与晶格离子相碰撞而被激发,从而形成电阻。超导态靠 Cooper 对导电,因存在能隙 Δ,不会因碰撞而受到激发,故不表现出电阻。由于 Cooper 对的结合能毕竟不大,容易被热运动所拆散,因此,要在极低温度下才能保持超导电性。

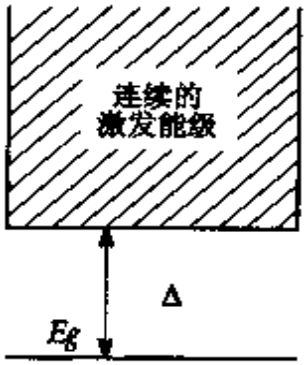


图 9.2

1986 年 Bednorz, Müller 等发现了临界温度很高的氧化物超导体($T_c > 40K, 90K$)。BCS 理论不能说明这种材料的超导电性,使"高温超导"在实验上和理论上都成为人们十分关注的热点,我国科学家在这一领域的研究已取得举世瞩目的成就。

本节仍在 BCS 理论基础上讨论 Meissner 效应和磁通量量子化

等宏观量子现象。为此，首先需要写出超导态的 Schrödinger 方程。为简单计，假设超导体中所有的电子均已配成 Cooper 对，均处于同一 ψ 态。超导态是一种"宏观量子态"，在这个态中 Cooper 对密度 ρ (>0)是宏观可测的实际密度，因 $\psi^* \psi \propto \rho$，故令

$$\psi(\vec{r},t) = \sqrt{\rho(\vec{r},t)}\,e^{i\theta(\vec{r},t)} \tag{9.3-1}$$

实函数 $\theta(\vec{r},t)$表示位相。代上式入 Schrödinger 方程(9.1-4)式。略去冗繁的计算过程，我们得到

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \vec{V} = 0 \tag{9.3-2}$$

$$\hbar \frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{1}{2}\mu V^2 - q\varphi + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\sqrt{\rho}}\nabla^2\sqrt{\rho} \tag{9.3-3}$$

式中 μ 是 Cooper 对的有效质量，$q=-2e$，$\vec{V}$由下式确定

$$\mu \vec{V} = \hbar \nabla \theta - \frac{q}{c}\vec{A} \tag{9.3-4}$$

(9.3-2)式为连续性方程。(9.3-3)式，当不计右端最后一项时，与不可压缩流体力学运动方程相似，其中$\frac{1}{2}\mu V^2$ 表示动能项，$q\varphi$ 表示势能项，$\hbar\theta$ 表示速度势。(9.3-3)式最后一项正比于 $\hbar^2$，是反映量子效应的。当 ρ 为常数时，即流体不可压缩时，这一项为 0，故可看作与流体的可压缩性相联系的能量。因 $\hbar \to 0$ 时，这一项消失，故称作量子势。在通常超导体中，因静电斥力，Cooper 对近似呈均匀分布，ρ 取常量，这一项常被略去，但在两个超导体连接的边界上，这一项则很重要。

超导体中 Cooper 对的 Schrödinger 方程与电磁场的 Maxwell 方程组一起，可求解超导体中的问题，是研究超导现象的基本方程组。

2. Meissner 效应

1933 年，Meissner 发现，在临界温度以上把具有超导性的金属置于磁场中，当降低温度到临界温度以下使之成为超导体后，磁场将被排斥到超导体之外。这一效应称作 Meissner 效应。Meissner 效应

反映磁力线不能深入到超导体内部，超导体具有完全的抗磁性。

为说明 Meissner 效应，代(9.3-1)式入几率流密度方程(9.1-12)，得电流密度为

$$\vec{J} = \frac{q}{2\mu}[\psi^*(\hat{\vec{P}} - \frac{q}{c}\vec{A})\psi + \psi\hat{\vec{P}} - \frac{q}{c}\vec{A})^*\psi^*]$$

$$= \frac{q\rho}{\mu}(\hbar\nabla\theta - \frac{q}{c}\vec{A}) \tag{9.3-5}$$

其实，以 $q\rho$ 乘(9.3-4)式即可得到上式。可见 $\mu\vec{V}$ 可看作 Cooper 对的机械动量，而 $\hbar\nabla\theta$ 可看作 Cooper 对的正则动量(参见 §9.1)。(9.3-5)式称作 London 方程。

Maxwell 方程组为

$$\nabla\cdot\vec{E} = 4\pi\rho, \quad \nabla\times\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}$$

$$\nabla\cdot\vec{B} = 0, \quad \nabla\times\vec{B} = \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c}\vec{J} \tag{9.3-6}$$

在第四式两端取旋度，我们有

$$\nabla\times(\nabla\times\vec{B}) = \nabla(\nabla\cdot\vec{B}) - \nabla^2\vec{B} = -\nabla^2\vec{B}$$

$$\nabla\times(\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c}\vec{J})$$

$$= \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}(\nabla\times\vec{E}) + \frac{4\pi q\rho}{\mu c}\nabla\times(\hbar\nabla\theta - \frac{q}{c}\vec{A})$$

$$= -\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{B}}{\partial t^2} - \frac{4\pi\rho q^2}{\mu c^2}\vec{B}$$

令

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{4\pi\rho q^2}{\mu c^2} \tag{9.3-7}$$

考虑稳定情形($\frac{\partial^2\vec{B}}{\partial t^2} = 0$)，得到

$$\nabla^2\vec{B} = \frac{1}{\lambda^2}\vec{B} \tag{9.3-8}$$

在一维情况下，这个方程的解可写作

$$B(x) = B_0 e^{\pm x/\lambda} \tag{9.3-9}$$

式中 B_0 为超导体表面处($x=0$)的磁感强度。因为解 $B_0 e^{x/\lambda}$ 表示愈深入到超导体内部磁场愈强,显然不合理,舍去。因此,符合物理要求的解只能是 $B(x)=B_0 e^{-x/\lambda}$。这个解表示,随着向超导体内部深入,$\vec{B}$将按指数衰减。这就说明了 Meissner 效应。

从(9.3-9)式,我们可把磁场能深入超导体的特征深度(London 穿透深度)表作

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{\mu c^2}{4\pi\rho q^2}} \tag{9.3-10}$$

它约在 10^{-5}cm 的量级。

3. 磁通量量子化

1950 年 F. London 从理论上预测磁通量是量子化的。1961 年 B. S. Deaver, Jr. 和 W. M. Fairbank 从实验上观测到了磁通量量子化。这一现象可结合 Meissner 效应给予解释。

把超导金属环在临界温度以上置于磁场 $\vec{B}$中,此时金属内部及环内外空间均有磁场。然后降低温度,到临界温度以下,金属环成为超导体。由 Meissner 效应知,此时磁场被排斥出金属环,但环内外空间仍存在磁场。此至,再撤去磁场,实验发现环内部空间的磁场不能被撤去(见图 9.3)。为说明产生这一现象的物理机制,首先要注意,由于在超导内部不能建立起电场,在金属环内部有 $\vec{E}=0$。在金属环内部靠近内壁任取一条封闭曲线 L,记以 L 为边界的任一曲面为 S,对于通过 S 的磁通量 Φ 有

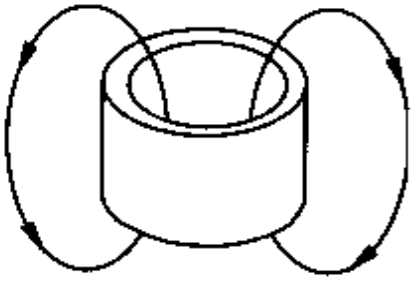


图 9.3

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\iint_S \vec{B}\cdot d\vec{s} = -c\iint_S (\nabla \times \vec{E})\cdot d\vec{s}$$

$$= -c\oint_L \vec{E}\cdot d\vec{l} = 0$$

这就是说,环所包围空间内的磁通量 Φ 不随时间而改变,当撤去磁

场后，要继续维持环所包围空间的磁通量 Φ 不变，必然在超导环表面附近存在绕环的屏蔽电流。

但除去表面薄层外，在超导环内部，仍有 $\vec{J}=0$，(按 9.3-5)式得：

$$\hbar \nabla \theta = \frac{q}{c}\vec{A} \tag{9.3-11}$$

从而

$$\hbar \oint_L \nabla \theta \cdot \mathrm{d}\vec{l} = \frac{q}{c}\oint_L \vec{A} \cdot \mathrm{d}\vec{l} = \frac{q}{c}\iint_S \vec{B} \cdot \mathrm{d}\vec{s} = \frac{q}{c}\Phi \tag{9.3-12}$$

考虑到波函数(9.3-1)式的单值性，上式左端关于 $\nabla\theta$ 的回路积分应等于沿闭合曲线 L 绕行时相角 θ 的改变量，即应等于 2π 的整数倍，有

$$\hbar \oint_L \nabla \theta \cdot d\vec{l} = n2\pi\hbar, n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{9.3-13}$$

代入(9.3-12)式得：

$$\Phi = n\frac{2\pi\hbar c}{q} = n\Phi_0, n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{9.3-14}$$

可见环内空间的磁通量总是 Φ_0 的整数倍，是量子化的。由于 Cooper 对的 $q=-2e$，得磁通量量子为

$$\Phi_0 = \frac{2\pi\hbar c}{|q|} = \frac{\pi\hbar c}{e} = 2.068 \times 10^{-7}\mathrm{Gs} \cdot \mathrm{cm}^2 \tag{9.3-15}$$

磁通量量子化是宏观量子效应，下一节将再次遇到它。

1931 年 Dirac 根据电与磁的对称性，提出自然界应存在只有单一磁性(磁南极或磁北极)的磁荷粒子，称为磁单极子。人们曾设计了各种探测磁单极子的实验。利用磁单极子穿过超导线圈产生整数倍 Φ_0 的磁通量，就是一种探测方法。1982 年，B. Cabrera 宣称他的实验组应用这一方法探测到了一个磁单极子，产生的磁通量为 $8\Phi_0$。由于尚未在同类实验中得到印证，他们的实验还只能作为一个可能磁单极子事例看待。

§9.4 Aharnonov-Bohm 效应 Berry 相

§9.1 中我们知道，量子规范变换下，几率密度、几率流密度和力学量平均值均不变。因此，人们曾认为在量子力学中，也如同在经典物理中一样，只有电磁场强才具有可观测的物理效应，量子规范变换给波函数增加的相因子不会引起物理效应。但是，1959 年 Y. Aharnonov 和 Bohm 指出，由于所增加的相因子为局域变换，在两列波迭加的干涉现象中，变换前后两列波的相位差会有所不同，干涉图样在包络不变的条件下极值位置会发生移动，是一种可观测的物理效应。1960 年 R. G. Chambers 用实验作了证实。这一效应现在称为

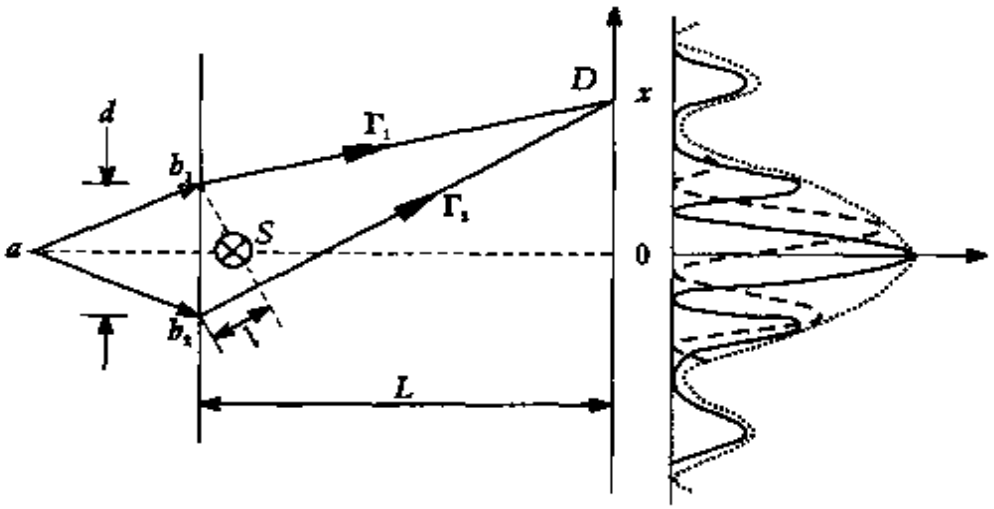


图 9.4

Aharnonov-Bohm 效应，简称 AB 效应。

图 9.4 是显示 AB 效应的装置，与 §2.1 中所讨论的电子双缝实验的唯一不同是，在缝 b_1，b_2 后面的暗角处设置了一个直径很小的、垂直纸面的长螺线管 S。

若螺线管不通电，实验得到电子双缝衍射图样，如图中实线所示。从电子源 a 发射出的电子束在缝 b_1，b_2 处作相干分解，不失一般性，可设两束电子波在 b_1，b_2 处有相同的位相。电子的 Schrödinger 方程及其解为

$$i\hbar\frac{\partial\psi_0}{\partial t}=\frac{1}{2\mu}\hat{\vec{p}}^2\psi_0(\vec{r},t) \tag{9.4-1}$$

$$\psi_0(\vec{r},t)=\xi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar} \tag{9.4-2}$$

$\xi(\vec{r})$为 $\hat{H}=\frac{1}{2\mu}\hat{\vec{p}}^2$ 归一化的本征态。记 D 点的合振幅为

$$f_0=f_1(D)+f_2(D)$$

当螺线管通电后，管内 $\vec{B}\neq0$，管外 $\vec{B}=0$，$\vec{A}\neq0$。电子的 Schrödinger 方程为

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{1}{2\mu}(\hat{\vec{p}}+\frac{e}{c}\hat{\vec{A}})^2\psi(\vec{r},t) \tag{9.4-3}$$

为解此方程，令

$$\psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar}=\xi(\vec{r})\zeta(\vec{r})e^{-iEt/\hbar} \tag{9.4-4}$$

代入(9.4-3)式得(注意(9.1-6)式)

$$i\hbar\frac{\partial\psi_0}{\partial t}\zeta=[\frac{1}{2\mu}\hat{\vec{p}}^2+\frac{e}{\mu c}\hat{\vec{A}}\cdot\hat{\vec{p}}+\frac{e^2}{2\mu c^2}\hat{\vec{A}}^2]\psi_0\zeta \tag{9.4-5}$$

因为

$$\hat{\vec{p}}^2(\psi_0\zeta)=\hat{\vec{p}}\cdot(\psi_0\hat{\vec{p}}\zeta+\zeta\hat{\vec{p}}\psi_0)=\psi_0\hat{\vec{p}}^2\zeta+\zeta\hat{\vec{p}}^2\psi_0+2(\hat{\vec{p}}\psi_0)\cdot(\hat{\vec{p}}\zeta)$$

$$\hat{\vec{A}}\cdot\hat{\vec{p}}(\psi_0\zeta)=\psi_0\hat{\vec{A}}\cdot\hat{\vec{p}}\zeta+\zeta A\cdot\hat{\vec{p}}\psi_0$$

代入(9.4-5)式，并注意 ψ_0 满足(9.4-1)式有

$$0=\psi_0[\frac{1}{2\mu}\hat{\vec{p}}^2+\frac{e}{\mu c}\hat{\vec{A}}\cdot\hat{\vec{p}}+\frac{e^2}{2\mu c^2}\hat{\vec{A}}^2]\zeta+$$

$$\frac{e}{\mu c}\zeta\hat{\vec{A}}\cdot\hat{\vec{p}}\psi_0+\frac{1}{\mu}(\hat{\vec{p}}\psi_0)\cdot(\hat{\vec{p}}\zeta)$$

$$=\psi_0\frac{1}{2\mu}(\hat{\vec{p}}+\frac{e}{c}\vec{A})^2\zeta+\frac{1}{\mu}(\hat{\vec{p}}\psi_0)\cdot(\hat{\vec{p}}+\frac{e}{c}\vec{A})\zeta$$

要求

$$(\hat{\vec{p}}+\frac{e}{c}\vec{A})\zeta(\vec{r})=0,\nabla\zeta(\vec{r})=-\frac{ie}{\hbar c}\vec{A}\zeta(\vec{r})$$

积分得

$$\zeta(\vec{r}) \sim e^{-\frac{ie}{\hbar}\int_a^r \vec{A}'(\vec{r}')\cdot d\vec{l}'}$$

式中积分表从 a 点到 $\vec{r}$ 点的路径积分。代入(9.4-4)式，可见通电后，较之通电前，由于 $\vec{A}$ 的存在，电子波函数增加了一附加位相，有

$$\psi(\vec{r}) = e^{-\frac{ie}{\hbar}\int_a^r \vec{A}'(r')\cdot d\vec{l}'}\xi(\vec{r}) \qquad (9.4\text{-}6)$$

因此，通电后 D 点的合振幅为

$$f = e^{\frac{ie}{\hbar}\int_{r1}\vec{A}\cdot d\vec{l}} f_1(D) + e^{-\frac{ie}{\hbar}\int_{r2}\vec{A}\cdot d\vec{l}} f_2(D)$$

$$= e^{\frac{ie}{\hbar}\int_{r1}\vec{A}\cdot d\vec{l}}\left[f_1(D) + e^{\frac{ie}{\hbar}\oint_{\Gamma}\vec{A}\cdot d\vec{l}} f_2(D)\right]$$

Γ_1，Γ_2 分别为图中的两条积分路径，Γ 为回路 ab_2Db_1a。上式方括号外的相因子没有可观测的物理效应，可略去。方括号内的相因子改变了迭加的两束电子的相对位相差，从而会改变双缝衍射的强度分布。这个位相差可写为(对图 9.4 中所绘情形，磁场 $\boldsymbol{B}$ 垂直纸面向里)：

$$\Delta\delta = -\frac{e}{\hbar c}\oint_{\Gamma}\vec{A}\cdot d\vec{l} = \frac{e}{\hbar c}\iint_S(\nabla\times\vec{A})\cdot d\vec{s} = \frac{e}{\hbar c}\Phi \qquad (9.4\text{-}7)$$

式中 S 为以 Γ 为边界的曲面，Φ 为穿过此曲面的磁通量，即螺线管中的磁通量。只要 Γ 环绕螺线管，位相差 $\Delta\delta$ 与 Γ 的具体选择无关。由于附加相因子并不改变单缝衍射的强度分布，所以在双缝衍射中(9.4-7)式的相对位相差只引起衍射图样极大值和极小值位置的移动，仍保持极值的包络不变。衍射图样位置移动的大小可作具体计算。如图 9.4，若两缝距离为 d，两屏距离为 L，D 点坐标为 x，两电子束的程差为 l，电子波的 de Broglie 波长为 λ，则

$$\frac{\delta}{2\pi} = \frac{l}{\lambda}, \frac{l}{d} = \frac{x}{L}$$

从而

$$\Delta x = \frac{L\lambda}{2\pi d}\Delta\delta = \frac{L\lambda}{d}\frac{e\Phi}{2\pi\hbar c} = \frac{L\lambda}{2d}\cdot\frac{\Phi}{\Phi_0} \qquad (9.4\text{-}8)$$

若螺线管中电流反向，则图样位移也反向。但若控制磁通量 Φ，使为磁通量量子 Φ_0 的整数倍(此时 $\Delta\delta$ 为 2π 的整数倍)，则观察不到

图样的改变。所有这些结果均为 Chambers 实验所证实。

在非零势的零场区域($\vec{A}\neq 0, \vec{B}=0$),$\vec{A}$ 的存在对带电粒子的运动产生可观测的物理效应,这在经典物理中是不可能的,因此 AB 效应是纯粹的量子干涉效应。AB 效应表明,从量子力学看,$\vec{E}$,$\vec{B}$ 不是基本场,它们提供的信息不足,单靠 $\vec{E}$,$\vec{B}$ 不能描述全部微观电磁现象;$\vec{A}$,φ 是真实的物理量,是基本场,能描述全部微观电磁现象。不过由于 $\vec{A}$,φ 是规范可变的,它们提供了过多的信息,其中包含有非物理的信息。只有受规范条件约束的势 $\vec{A}$,φ,才既能描述全部有关现象,又不提供多余的非物理的信息。

AB 效应并非唯一的宏观可测的量子位相效应。考虑一量子体系,设其 Hamilton 量 $\hat{H}$ 依赖于参数 $\vec{\Lambda}=(x,y,\cdots)$。若参数 $\vec{\Lambda}$ 随时间 t 缓慢变化,当 $\vec{\Lambda}(T)=\vec{\Lambda}(0)$ 时,可以把体系从 $t=0$ 到 $t=T$ 的演变描绘为沿参数空间中一闭合路径 Γ 的演变。设 $\hat{H}(\vec{\Lambda}(t))$ 的对应于能量 $E_n(\vec{\Lambda})$ 的本征态为 $\psi_n(\vec{\Lambda})$(分立谱):

$$\hat{H}(\vec{\Lambda})\psi_n(\vec{\Lambda}) = E_n(\vec{\Lambda})\psi_n(\vec{\Lambda}) \tag{9.4-9}$$

1984 年,M. V. Berry 证明了,若 $t=0$ 时体系处于 $\psi_n(\vec{\Lambda}(0))$ 态,沿闭合路径 Γ,到 $t=T$ 时刻,体系的态函数为

$$\psi(T) = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\int_0^T E_n(\vec{\Lambda}(t))\mathrm{d}t}\mathrm{e}^{i\gamma_n(\Gamma)}\psi(0) \tag{9.4-10}$$

上式第一个相因子是熟知的动力学相因子,第二个相因子为几何相位改变:

$$\gamma_n(\Gamma) = -Im\oint(\psi_n(\vec{\Lambda}),\nabla_\Lambda\psi_n(\vec{\Lambda}))\cdot\mathrm{d}\vec{\Lambda} \tag{9.4-11}$$

其中 ∇_Λ 表在参数空间的梯度运算。$\gamma_n(\Gamma)$ 称作 Berry 相。1986 年,A. Tomita 和 R. Y. Chiao 首先利用单模光纤实验观测到了 Berry 相。此后,多方面的实验均证实 Berry 相的存在。

在图 9.4 所示实验中,若代替 a 点选取螺线管外任一空间点 $\vec{R}$ 作参数($\vec{B}(\vec{R})=0$,$\vec{A}(\vec{R})\neq 0$),则(9.4-6)式可写作

$$\psi(\vec{r},\vec{R}) = \mathrm{e}^{\frac{ie}{\hbar c}\int_R^r\vec{A}'(\vec{r}')\cdot\mathrm{d}\vec{r}'}\xi(\vec{r}-\vec{R})$$

从而

$$(\psi_n(\vec{\boldsymbol{A}}), \nabla_A \psi_n(\vec{\boldsymbol{A}})) = \iiint \mathrm{d}^3 r \xi^*(\vec{r} - \vec{\boldsymbol{R}}) \cdot \left\{ \frac{ie}{\hbar c} \vec{\boldsymbol{A}}(\vec{\boldsymbol{R}}) \xi(\vec{r} - \vec{\boldsymbol{R}}) + \nabla_R \xi(\vec{r} - \vec{\boldsymbol{R}}) \right\}$$

$$= \frac{ie}{\hbar c} \vec{\boldsymbol{A}}(\vec{\boldsymbol{R}}) \tag{9.4-12}$$

上式花括号中第二项积分为零，是由于 $\xi(\vec{r})$ 的归一性。代(9.4-12)入(9.4-11)式，得：

$$\gamma(\Gamma) = -\frac{e}{\hbar c} \oint_\Gamma \vec{\boldsymbol{A}}(\vec{\boldsymbol{R}}) \cdot \mathrm{d}\vec{\boldsymbol{R}} = \frac{e}{\hbar c} \Phi$$

这正是(9.4-7)式，因此，AB 效应就是 Berry 相的物理效应。目前人们已开始 Berry 相的应用研究。

§9.5 Josephson 效应

由两层超导金属膜中夹一极薄的绝缘层构成的超导结称作 Josephson 结(图 9.5)。当绝缘层厚度约为 30 Å 时，准粒子能够通过隧道效应(单电子隧道)由一超导膜流入另一超导膜。当绝缘层厚度在 10～20 Å 时，Cooper 对也能穿透绝缘层(Josephson 隧道)。准粒子穿透形成正常电流，服从 Ohm 定律。Cooper 对的穿透形成超导电流，表现出一系列特殊性质。这些特殊性质是因长程有序两超导体的波函数之间出现了位相关联的结果。1961～1962 年，Josephson 对此作了仔细的研究，预言的一系列结果随后均得到实验证实。这些极为有趣的结果称作 Josephson 效应，它不仅开辟了物理学的重要新篇章，并且开辟了各种各样鼓舞人心的应用前景。

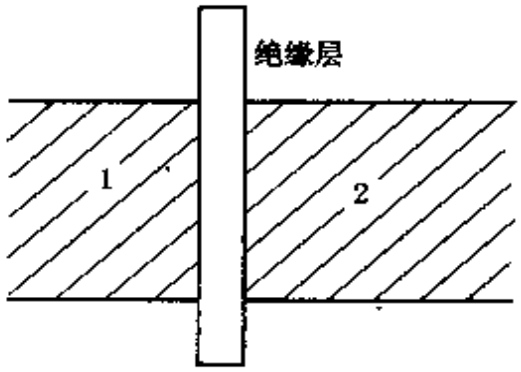


图 9.5

设超导体 1,2 为同一种材料，形状也相同，构成对称 Josephson

结. 设 1、2 中 Cooper 对的波函数分别为 ψ_1、ψ_2，两个波函数的重迭表征着两个超导体的耦合，用 K 描述这一耦合的强度，在无磁场的情形下，ψ_1、ψ_2 所满足的 Schrödinger 方程为

$$\begin{cases} i\hbar \dfrac{\partial \psi_1}{\partial t} = U_1 \psi_1 + K\psi_2 \\ i\hbar \dfrac{\partial \psi_2}{\partial t} = U_2 \psi_2 + K\psi_1 \end{cases} \tag{9.5-1}$$

让两个超导体与一电池的两极联接，在它们间维持常电势差 V，即 $V_1 - V_2 = V$. 选取势的零点，使对称化为 $V_1 = -V_2 = \dfrac{1}{2}V$，则方程(9.5-1)可写作

$$\begin{cases} i\hbar \dfrac{\partial \psi_1}{\partial t} = \dfrac{1}{2} qV\psi_1 + K\psi_2 \\ i\hbar \dfrac{\partial \psi_2}{\partial t} = -\dfrac{1}{2} qV\psi_2 + K\psi_1 \end{cases} \tag{9.5-2}$$

按 §9.3，Cooper 对的波函数为

$$\psi_1 = \sqrt{\rho_1}\, e^{i\theta_1}, \psi_2 = \sqrt{\rho_2}\, e^{i\theta_2} \tag{9.5-3}$$

代入(9.5-2)式，分别让方程两边实部与实部相等，虚部与虚部相等，并记位相差为 $\delta = \theta_2 - \theta_1$，有

$$\begin{cases} \dot{\rho}_1 = \dfrac{2K}{\hbar} \sqrt{\rho_1 \rho_2} \sin\delta \\ \dot{\rho}_2 = -\dfrac{2K}{\hbar} \sqrt{\rho_1 \rho_2} \sin\delta \end{cases} \tag{9.5-4}$$

$$\begin{cases} \dot{\theta}_1 = -\dfrac{K}{\hbar} \sqrt{\dfrac{\rho_2}{\rho_1}} \cos\delta - \dfrac{qV}{2\hbar} \\ \dot{\theta}_2 = -\dfrac{K}{\hbar} \sqrt{\dfrac{\rho_1}{\rho_2}} \cos\delta + \dfrac{qV}{2\hbar} \end{cases} \tag{9.5-5}$$

ρ_1，ρ_2 是同一种超导材料中的对密度，近似相等，$\rho_1 \approx \rho_2 \approx \rho_0$，$\rho_0$ 指超导体中对的正常密度。由于电流源的存在，它连续不断地补

充穿透势垒的电子对，ρ_1，ρ_2 不为零。ρ_1 或 $-\rho_2$ 即从 1→2 的超导电流密度 J，得

$$J = \frac{2K}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2}\sin\delta = J_0\sin\delta, \quad J_0 = \frac{2\kappa\rho_0}{\hbar} \tag{9.5-6}$$

(9.5-5)式中二式相减，得：

$$\delta = \theta_2 - \theta_1 = -\frac{qV}{\hbar}, \quad q = -2e \tag{9.5-7}$$

(9.5-6)和(9.5-7)两式是描写 Josephson 效应的基本方程。下面，讨论三种 Josephson 效应及其应用。

1. 直流 Josephson 效应

设电势差 $V=0$，则 $\delta=\delta_0$ 为常数，超导电流

$$J = J_0\sin\delta_0 \tag{9.5-8}$$

这表示结电压虽然为零，但结中仍能通过电流。这个无电阻的直流超导电流的绝对值不能超过 J_0。要使 J 超过 J_0，必须给结加上足够高的电压，这时出现电阻，电流不再是 Cooper 对穿透形成的，而是准粒子穿透形成的正常电流，服从 Ohm 定律。这种直流 Josephson 效应的 I-V 特性曲线如图 9.6 所示。P. W. Anderson 和 J. M. Rowell 于 1963 年首先观测到直流 Josephson 效应。从图上可以看出，从零电压态到 I-V 曲线上的准粒子分支可看作一次开关动作。据此设计的逻辑元件的开关时间可达 10^{-11} s，是研制高速大容量计算机的基本部件。

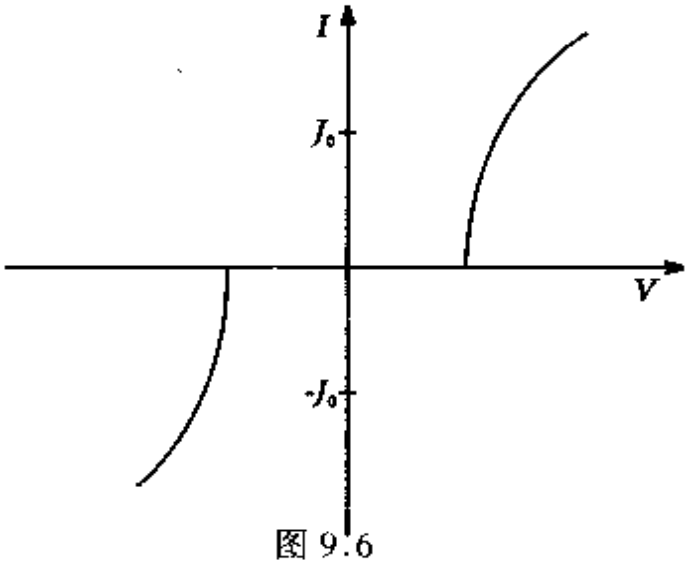


图 9.6

2. 交流 Josephson 效应

当结两边有恒定电势差 V_0 时，结中存在交流超导电流。按

Josephson方程，有

$$\delta(t) = \delta_0 + \frac{q}{\hbar}\int_0^t V_0 \mathrm{d}t = \delta_0 + \frac{2e}{\hbar}V_0 t \tag{9.5-9}$$

$$J(t) = J_0 \sin\left(\frac{2e}{\hbar}V_0 t + \delta_0\right) \tag{9.5-10}$$

$J(t)$为一交变电流，其频率 $\omega_J = 2\pi\nu_J = \dfrac{2eV_0}{\hbar}$，频率与电压之比为

$$\frac{\nu_J}{V_0} = \frac{2e}{2\pi\hbar} = 483.6\ \mathrm{MHz/mV} \tag{9.5-11}$$

这样高频的超导电流在直流 I-V 曲线上当然反映不出来，故图 9.6 中在 $V>0$ 时只观察到有电阻的正常电流，但这个电流所引起的电磁辐射(Josephson 辐射)已测量到。

如除直流电压 V_0 外，再加上高频交流电压，例如用频率 ω 的微波照射，在结的两边感生出交变电势差，此时加到结上的有效电压为

$$V(t) = V_0 + V_1 \cos\omega t$$

按 Josephson 方程，得：

$$\begin{aligned}\delta(t) &= \delta_0 + \frac{qV_0 t}{\hbar} + \frac{qV_1}{h\omega}\sin\omega t \\ &= \omega_J t + \delta_0 + a\sin\omega t\end{aligned} \tag{9.5-12}$$

$$\begin{aligned}J(t) &= J_0 \sin(\omega_J t + a\sin\omega t + \delta_0) \\ &= J_0\left[\sin(\omega_J t + \delta_0)\cos(a\sin\omega t) + \right. \\ &\left.\cos(\omega_J t + \delta_0)\sin(a\sin\omega t)\right]\end{aligned} \tag{9.5-13}$$

式中

$$a = \frac{qV_1}{h\omega} = \frac{2eV_1}{h\omega} = \frac{\omega_J}{\omega}\frac{V_1}{V_0} \tag{9.5-14}$$

对(9.5-13)式中的 $\cos(a\ \sin\omega t)$和 $\sin(a\ \sin\omega t)$作 Fourier-Bessel 展开，得

$$\cos(a\sin\omega t) = J_0(a) + 2\sum_{k=1}^{\infty} J_{2k}(a)\cos(2k\omega t)$$

$$\sin(a\sin\omega t) = 2\sum_{k=1}^{\infty} J_{2k+1}(a)\sin[(2k+1)\omega t] \quad (9.5\text{-}15)$$

$J_0(a)$, $J_{2k}(a)$, $J_{2k+1}(a)$等为整数阶 Bessel 函数。代入(9.5-13)式，并略去进一步化简的三角关系运算，得超导电流的表示式为

$$\begin{aligned} J(t) = J_0\{&J_0(a)\sin(\omega_J t + \delta_0) + 2\sum_{k=1}^{\infty} J_{2k}(a)\cdot \\ &\cos(2k\omega t)\sin(\omega_J t + \delta_0) + 2\sum_{k=0}^{\infty} J_{2k+1}(a)\cdot \\ &\sin[(2k+1)\omega t]\cos(\omega_J t + \delta_0)\} \\ = J_0\{&J_0(a)\sin(\omega_J t + \delta_0) + \sum_{l=1}^{\infty} J_l(a)\cdot \\ &\sin[(l\omega + \omega_J)t + \delta_0] + \\ &(-1)^l \sin[(l\omega - \omega_J)t + \delta_0]\} \end{aligned} \quad (9.5\text{-}16)$$

可见，当微波频率满足共振条件

$$\omega_J = n\omega, \text{或 } V_0 = V_n = n\frac{\hbar\omega}{2e}, n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \quad (9.5\text{-}17)$$

时，$J(t)$中有一直流成分存在，其幅值为

$$J_n = J_0 J_n\left(\frac{nV_1}{V_0}\right)\sin\delta_0 \quad (9.5\text{-}18)$$

这一电流与准粒子电流的迭加，就得到图 9.7 所示的一系列恒电压 V_n 时的电流台阶。S. Shapiro 及其合作者于 1964 年首先观测到了这种现象。

交流 Josephson 效应已被用于制造微波发生器、参量放大器、以及从微波到远红外的低噪声辐射探测器，还可用作精密电磁测量，例如，由此得到了非常精确的$\frac{e}{\hbar}$值。

3. 磁场效应

存在磁场时，由(9.3-11)及(9.4-6)式可见，相位差中要引入与磁场有关的项

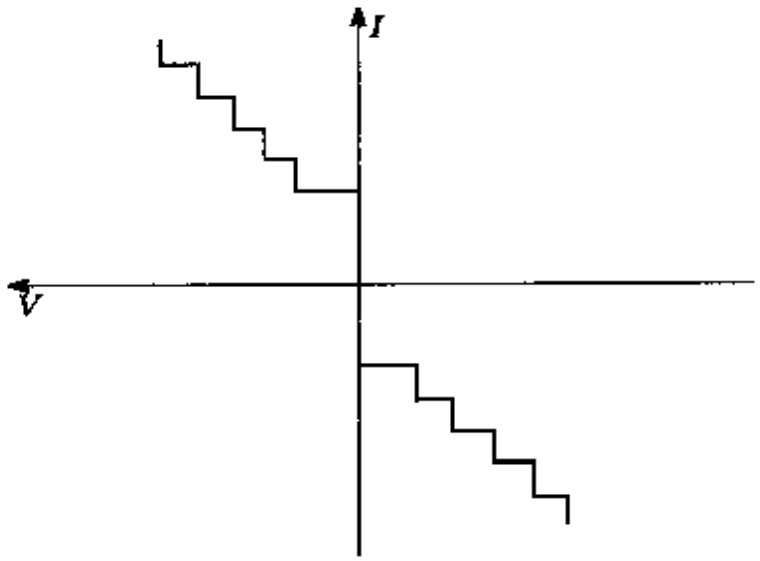


图 9.7

$$\int_1^2 \nabla\theta \cdot \mathrm{d}\vec{l} = \frac{q}{\hbar c}\int_1^2 \vec{A} \cdot \mathrm{d}\vec{l}$$

积分为路径积分。Josephson 方程应修改为

$$J = J_0 \sin(\delta + \frac{q}{\hbar c}\int_1^2 \vec{A} \cdot \mathrm{d}\vec{l}) \tag{9.5-19}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\delta + \frac{q}{\hbar c}\int_1^2 \vec{A} \cdot \mathrm{d}\vec{l}) = \frac{qV}{\hbar} \tag{9.5-20}$$

设磁场沿 Z 轴方向(图 9.8),矢势取为 $A=(0,Bx,0)$,存在磁场的区域为绝缘层及两边的 London 穿透层,设这个区域的厚度为 D。取 $V=0$,超导电流密度(沿 y 方向)为

$$J = J_0 \sin(\delta + \frac{q}{\hbar c}\int_1^2 Bx\,\mathrm{d}y)$$

$$= J_0 \sin(\delta + \frac{qBD}{\hbar c}x)$$

设结在 z,x 方向的线度为 Z,X,通过结的超导电流为

$$I = \int_{-Z/2}^{Z/2} \mathrm{d}z \int_{-X/2}^{X/2} \mathrm{d}x J_0 \sin(\delta + \frac{qB}{\hbar c}Dx)$$

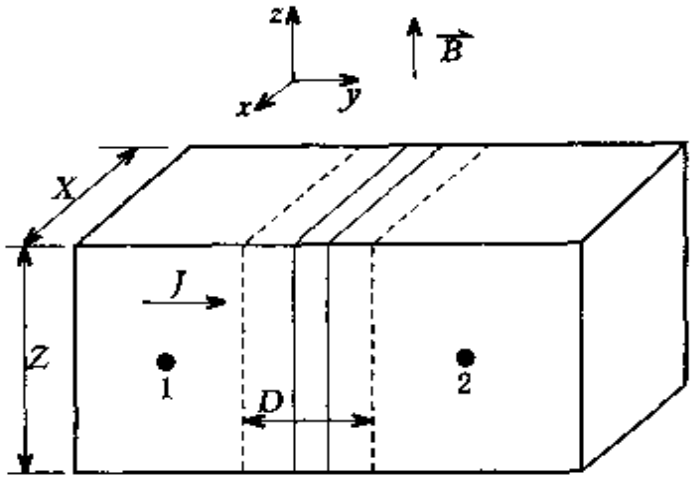


图 9.8

$$= J_0 ZX \sin\delta \cdot \sin\frac{qBD}{2\hbar c}X / (\frac{qBD}{2\hbar c}X)$$

$\Phi = BDX$ 为穿过结截面积的磁通量，$\frac{2\pi\hbar c}{q} = \frac{\pi\hbar c}{e} = \Phi_0$ 为磁通量量子，上式可写作

$$I = J_0 ZX \sin\delta \cdot \sin(\pi\Phi/\Phi_0)/(\pi\Phi/\Phi_0) \qquad (9.5\text{-}21)$$

I 对 Φ 的关系类似单缝衍射，称作单结磁衍射现象。J. M. Rowell 于 1963 年首次观测到此现象。

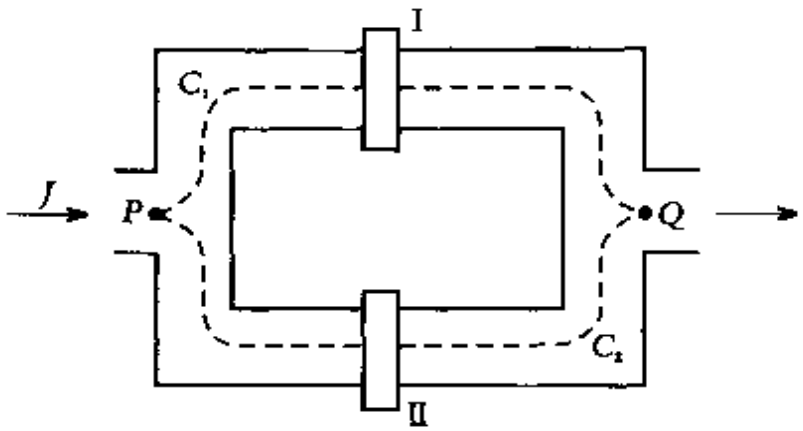


图 9.9

如果把两个结并联起来作成如图 9.9 的“双缝”结构，则能观测

到量子干涉效应(R. C. Jaklevic 等,1964 年)。如图,P 点到 Q 点的位相差,取穿过 I 结的路径 C_1 时,可表作

$$\theta(Q) - \theta(P) = \delta_1 + \frac{q}{\hbar c}\int_{c_1} \boldsymbol{A} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l}$$

取穿过 II 结的路径 C_2 时,可表作

$$\theta(Q) - \theta(P) = \delta_2 + \frac{q}{\hbar c}\int_{c_2} \boldsymbol{A} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l}$$

两式相减,得:

$$\delta_2 - \delta_1 = \frac{q}{\hbar c}\oint_C \boldsymbol{A} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = \frac{q}{\hbar c}\iint_S \boldsymbol{B} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{s} = \frac{q\Phi}{\hbar c} \qquad (9.5\text{-}22)$$

Φ 为穿过由 C_1, C_2 作成的闭合回路的磁通量。可见,控制磁感强度 B 的大小,就可改变 Φ,从而改变 $\delta_2 - \delta_1$。为方便起见,令 $(q = -2e)$

$$\delta_1 = \delta_0 - \frac{e}{\hbar c}\Phi, \quad \delta_2 = \delta_0 + \frac{e}{\hbar c}\Phi \qquad (9.5\text{-}23)$$

这样,从 P 到 Q 的总电流密度可表作

$$\begin{aligned} J &= J_0\left[\sin\left(\delta_0 - \frac{e\Phi}{\hbar c}\right) + \sin\left(\delta_0 + \frac{e\Phi}{\hbar c}\right)\right] \\ &= J_0 \sin\delta_0 \cos\frac{e\Phi}{\hbar c} \end{aligned} \qquad (9.5\text{-}24)$$

$|\sin\delta_0| \leqslant 1$,所以

$$J_{\max} = J_0 \left|\cos\frac{e\Phi}{\hbar c}\right| = J_0 \left|\cos\pi\frac{\Phi}{\Phi_0}\right| \qquad (9.5\text{-}25)$$

$J_{\max}$ 随 Φ(即 B)作周期变化,当 $\Phi = n\Phi_0$ 时,电流达最大值。实验观测到的 J-B 曲线为迭加到单结衍射图样上的干涉调制,如图 9.10。这现象乃是并联结的 AB 效应(§9.4),称作 Mercereau 效应。利用这一效应可制成各种超导量子干涉器件,可以高灵敏度地检测磁场及其变化。

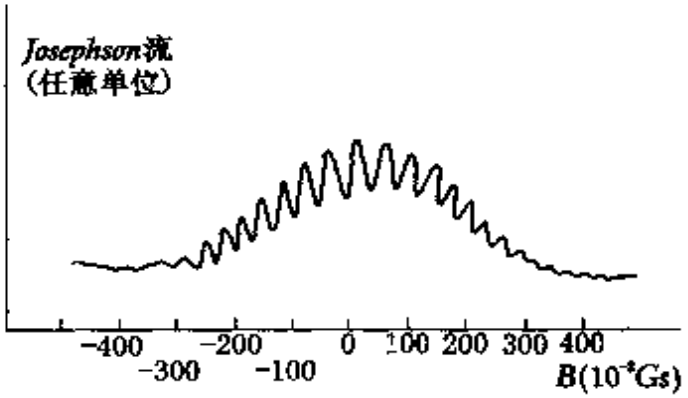


图 9.10

§9.6 Mössbauer 效应

在§5.4，§5.5 中讨论光的辐射和吸收时，我们忽略了原子因辐射或吸引光子所受到的反冲。对于可见光、紫外线、X 射线的辐射或吸收，这样作是可以的，但当原子核辐射或吸收 γ 光子这种高能粒子时，就必须认真考虑反冲过程的作用。一个能量为 E 的光子具有动量 $\hbar k = \frac{E}{c}$，质量为 M 的自由原子或原子核辐射光子时，按动量守恒，原子或原子核将获得 $\frac{E}{c}$ 的反冲动量，对应的反冲动能为

$$E_R = \frac{E^2}{2Mc^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \tag{9.6-1}$$

设辐射发生在能级 E_1，E_2 间（图 9.11），跃迁能量 $E_0 = E_2 - E_1$。考虑到反冲，所辐射的光子能量显然不是 E_0，而是 $(E_0 - E_R)$。这就是说，辐射谱线的中心不在 E_0 处，而在 $(E_0 - E_R)$ 处。自由原子或原子核吸收光子时，它们也要获得 E_R 的反冲动能，因此，只有吸收能量为 $(E_0 + E_R)$ 的光子才能由能级 E_1 激发到能级 E_2。这就是说，吸收谱线的中心不在 E_0 处，而在 $(E_0 + E_R)$ 处。因此，辐射谱线与吸收谱线有 $2E_R$ 的间距。

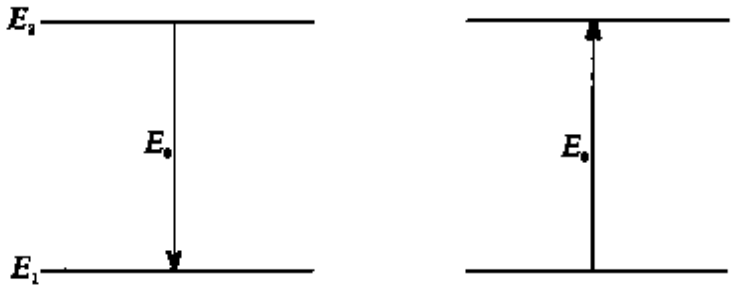


图 9.11

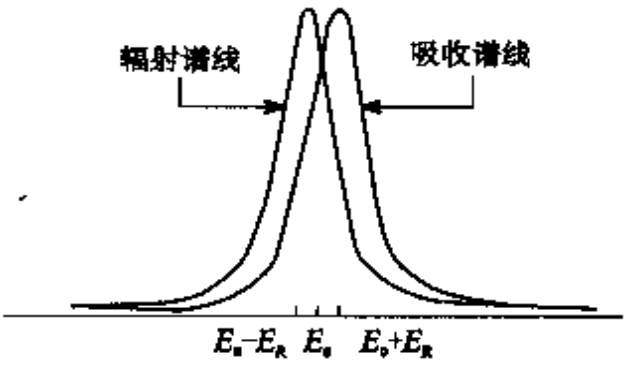


图 9.12

对于原子辐射或吸收可见光的情形，光子能量(从而 E_R)较小，谱线的自然宽度(见§5.5)较大，$2E_R$ 的间距被自然宽度所复盖(图 9.12)，反冲过程的影响一般观察不到。例如，钠 D 线(5893Å)相当于 2.1eV，谱线宽度 $\Gamma\approx4.4\times10^{-8}$eV，反冲能量 $E_R\approx10^{-10}$eV$\ll\Gamma$，辐射谱线与吸收谱线几乎完全重迭。因此，若以钠 D 线照射钠蒸气，就可观测钠蒸气吸收钠 D 线后发出的二次荧光。这个现象称作共振散射。但在自由原子核辐射或吸收 γ 射线的情形，反冲的影响变得很重要。此时 γ 射线的能量在 $10^3\sim10^6$eV 量级，宽度很窄，在 $10^{-6}\sim10^{-9}$eV 量级，而反冲能量大于 10^{-4}eV，比辐射或吸收谱线的半宽大得多(图 9.13)。因此观察不到自由原子核的 γ 射线共振散射。当然，人们可借助 Doppler 效应，提高放射源和吸收体的温度等办法，造成谱线展宽，使辐射谱线和吸收谱线有一定程度的重迭，以达到观测有反冲的 γ 射线共振荧光。这种条件下的共振效应的确已观测到，但效应很小，没有什么实际意义。

1957 年 R. L. Mössbauer 将辐射和吸收 γ 射线的原子核置于固体晶格中，使原子核受到晶格的束缚，首次观测到了无反冲的 γ 射线共振散射和吸收现象，即 Mössbauer 效应。在 Mössbauer 开初的实

验中，用^{191}Os晶体作放射源，^{191}I晶体作吸收体，在78K的低温下进行实验。接着又在^{187}Re，^{171}Hf，^{166}Er晶体上观测了无反冲γ射线的共振吸收。现在人们已在40多种元素上仔细地研究了Mössbauer效应，其中^{57}Fe，^{119}Sn，^{83}Kr等同位素的Mössbauer效应在室温下就能观测。本节并不讨论这些实验的细节，而是从量子力学的角度分析为什么能存在这种无反冲的共振散射过程。

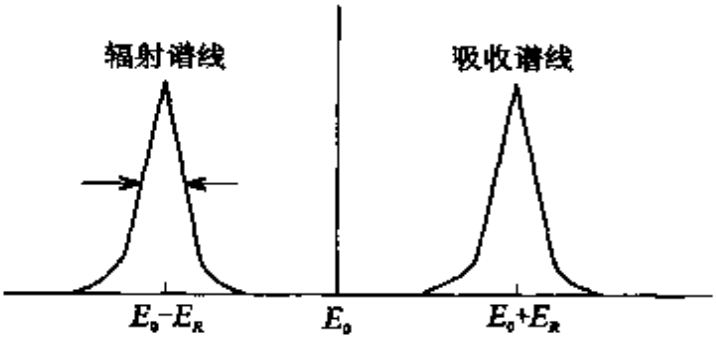


图 9.13

当原子核辐射动量$\hbar\vec{K}$(或吸收动量$-\hbar\vec{K}$)的光子时，原子核获得反冲量$-\hbar\vec{K}$。原子的束缚与否，只是反映在定态能级与动量的关系上有所不同。现在，我们来分析当原子束缚于晶体中时，可以有什么结果。设晶体的初始状态为$|i>$，在辐射(或吸收)光子后晶体的终态为$|f>$，反冲原子所在位置为$\vec{r}$。则晶体中除辐射(或吸收)γ光子的那个原子增加一个因子$e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}}$外，其余原子并无变化。因此，我们可把晶体终态写作

$$|f>=e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}}|i> \tag{9.6-2}$$

在$|i>$态中各原子处于同等地位，是晶体整体的一个定态。在$|f>$态中，辐射(或吸收)γ光子的那个原子处于特殊地位，与其它原子不一样，因此$|f>$不是晶体的定态。晶体的全体定态$\{|n>\}$组成一个完全系，可用以展开$|f>$，有

$$|f>=\sum_n C_n|n> \tag{9.6-3}$$

其中$|n>=|i>$态所对应的系数的平方$W_i=|C_i|^2=|<i|f>|^2$

为发生 Mössbauer 效应的几率。下面来证明，在一定条件下，这个几率有可观测的效应。

以 $\hat{\boldsymbol{P}}$ 表示辐射(或吸收)γ 光子的那个原子的动量算符，ξ 表示晶体的其它物理量，如点阵坐标、除反冲核外其它核的动量等。晶体的 Hamilton 量可表作

$$\hat{H}(\hat{\xi},\hat{\boldsymbol{P}}) = \hat{H}(\hat{\boldsymbol{P}}) + \hat{H}(\hat{\xi}) \tag{9.6-4}$$

$$\hat{H}(\hat{\boldsymbol{P}}) = \hat{\boldsymbol{P}}^2/2M \tag{9.6-5}$$

辐射(或吸收)前后，晶体能量平均值之差为

$$\begin{aligned}\Delta E &= < f \mid \hat{H}(\hat{\xi},\hat{\boldsymbol{P}}) \mid f > - < i \mid \hat{H}(\hat{\xi},\hat{\boldsymbol{P}}) \mid i > \\ &= < i \mid e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}(\hat{H}(\hat{\boldsymbol{P}}) + \hat{H}(\hat{\xi}))e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \mid i > - \\ &\quad < i \mid (\hat{H}(\hat{\boldsymbol{P}}) + \hat{H}(\hat{\xi})) \mid i > \\ &= < i \mid e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \frac{\hat{\boldsymbol{P}}^2}{2M} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \mid i > - < i \mid \frac{\hat{\boldsymbol{P}}^2}{2M} \mid i > \end{aligned} \tag{9.6-5}$$

为了得到上面最后一个等式，我们已利用了 $\hat{\xi}$ 与 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 的对易性(它们属于不同原子)。容易看出，

$$\begin{aligned}[\hat{\boldsymbol{P}}, e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}] &= -\hbar\boldsymbol{k} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \\ [\hat{\boldsymbol{P}}^2, e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}] &= \hat{\boldsymbol{P}}\cdot[\hat{\boldsymbol{P}}, e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}] + [\hat{\boldsymbol{P}}, e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}]\cdot\hat{\boldsymbol{P}} \\ &= \hbar^2 k^2 e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} - 2e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\hbar\boldsymbol{k}\cdot\hat{\boldsymbol{P}} \end{aligned} \tag{9.6-6}$$

代(9.6-6)入(9.6-5)式得：

$$\begin{aligned}\Delta E &= < i \mid \frac{1}{2M}(\hbar^2 k^2 - 2\hbar\boldsymbol{k}\cdot\hat{\boldsymbol{P}} + \hat{\boldsymbol{P}}^2) \mid i > - \\ &\quad < i \mid \frac{1}{2M}\hat{\boldsymbol{P}}^2 \mid i > \\ &= < i \mid \frac{-\hbar}{M}\boldsymbol{k}\cdot\hat{\boldsymbol{P}} \mid i > +\end{aligned}$$

$$< i \mid \frac{1}{2M}\hbar^2 k^2 \mid i >$$

上式第一项显然为零，因为$|i>$态中 $\hat{\boldsymbol{P}}$在任何方向上投影的平均值应为零。因此

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} = E_R \tag{9.6-7}$$

这就是说，无论什么晶体，无论放射性原子核在晶体中被束缚的程度是松还是紧，由于辐射(或吸收)γ 光子，晶体获得的平均激发能总是 E_R，这个数量虽然与自由原子核获得的反冲能量相等，但二者意义十分不同。在自由原子核情况下，是基元过程，单个原子核获得能量 E_R。而在晶体情况下，只是平均值为 E_R，晶体各次获得的能量可以大小不同，其中就有可能存在不获得反冲能量，即无反冲的过程。进一步的分析表明，一定条件下，这种无反冲过程有可观测的几率。

为简单计，以 Einstein 模型下的晶体作进一步计算。此时晶格振动频率取同一值，记为 ω。设初态为基态，辐射(或吸收)γ 光子后，仍处于基态的几率为 W_0，处于第一激发态的几率为 W_1，…处于第 n 激发态的几率为 W_n，…则有

$$E_R = \sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega W_n$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} nW_n = E_R/\hbar\omega$$

注意到$\sum_{n=0}^{\infty} W_n = 1$，得：

$$1 - W_0 = \sum_{n=1}^{\infty} W_n < \sum_{n=1}^{\infty} nW_n = \frac{E_R}{\hbar\omega}$$

即

$$W_0 > 1 - \frac{E_R}{\hbar\omega} \tag{9.6-8}$$

可见，发生无反冲过程的几率与 E_R 和 $\hbar\omega$ 的比值有关。当 $E_R \geqslant \hbar\omega$ 时，反冲的结果将激发若干声子(晶格振动量子)。当 $E_R < \hbar\omega$ 时，反冲能不足以提供激发一个声子所需的能量，这时必然有零声子过

程发生，γ 光子带走全部跃迁能量 E_0，出现共振荧光。因此，在晶格激发态能量足够高的条件下，可利用晶格对放射核的约束提高无反冲过程的比例，观测到无反冲的 γ 射线共振散射（或吸收），这就是 Mössbauer 效应。

无反冲 γ 光子谱线，即 Mössbauer 谱线，很窄，导致 Mössbauer 效应的灵敏度极高。原子核的周围环境（如核外电子配置情况，晶场分布情况等）发生变化时，将影响到核能级改变，共振谱线也会发生相应的移动、分裂和强度变化。这些极微弱的变化往往可以通过 Mössbauer 效应进行有效的研究。因此，发现 Mössbauer 效应的重大意义远不止于观察到 γ 射线的共振荧光。Mössbauer 效应开辟了有效地研究原子核与周围环境超精细相互作用的宽广领域，提供了研究物质微观结构的、较之加速器和反应堆等巨型装置远为简便的手段，形成了内容十分丰富的 Mössbauer 谱学。目前，它已成为物理学、化学、材料科学、生物学、冶金学、地质学，甚至考古学的重要研究手段。Mössbauer 效应是以量子力学为基础的近代物理最重要、最有成效的科学发现之一。

习 题 答 案

第 1 章

1.1 (1)2.9×10^{-3} m·K (2) 5.682×10^{3}K,8.28×10^{3}K.

1.2 7.56×10^{-16} J·m^{-3}·K^{-4}.

1.3 6231,6019,2952,2707,1968 Å.

1.4 $h\approx6.6\times10^{-27}$erg·s,$\Lambda=2.27$eV,$v_0=0.551\times10^{15}$s^{-1}

1.5 $\Delta\lambda=\lambda_c-2.43\times10^{-2}$Å,$\Delta\lambda/\lambda_1=4.86\times10^{-6}$.

$\Delta\lambda/\lambda_2=4.86\times10^{-2}$,$\Delta\lambda/\lambda_3=4.86\times10^{-1}$.

1.6 2.43×10^{-2}Å.

1.7 (1)$r_n=\dfrac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2n^2}{m_ee^2}$, (2)$r_1=0.529$ Å.

1.8 (1)1.23Å, (2)0.92Å, (3)1.17×10^{-12}Å, (4)12.6Å.

1.10 (1)$E=n\hbar\omega,n=1,2,3\cdots$

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

(3) $E=\dfrac{n^2\hbar^2}{2I},n=1,2,3,\cdots$

(4) $E=n\hbar\dfrac{|q|B}{2m},n=1,2,3,\cdots$

1.11 相速度 $u=\dfrac{\hbar k}{2m}$,群速度 $V_g=\dfrac{\hbar k}{m}$.

第 2 章

2.1 $A=\sqrt{30}a^{-5/2},x=a/2$.

2.2 (1) $A=2\lambda^{3/2}$ (2)$\rho=\begin{cases}4\lambda^3x^2e^{-2\lambda x},&x\geqslant0,\\0,&x<0.\end{cases}$

(3)$x=1/\lambda$

(4)$|\varphi(p)|^2=\dfrac{2\lambda^3\hbar^3}{\pi(p^2+\lambda^2\hbar^2)^2}$

(5) $\bar{x}-3/2\lambda\cdot x^2=3/\lambda^2$, $\bar{p}=0$,

$\bar{p}^2=\lambda^2\hbar^2$, $\Delta x\cdot\Delta p=\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar>\frac{\hbar}{2}$.

2.3 (1) $N=2^{5/4}\alpha^{3/4}\pi^{1/4}$,

(2) $\varphi(p)=-i\left(\frac{1}{2\pi\alpha^3}\right)^{1/4}\frac{1}{\hbar^{3/2}}(p\cdot p_0)e^{-(p-p_0)^2/4\hbar^2\alpha}$,

(3) $p=p_0$.

2.4 $\bar{p}=0$, $T=\frac{5}{8}\frac{k^2\hbar^2}{m}$, m 为粒子质量。

2.5 $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_z,t)$

$=\left[-\sum_{i=1}^{z}\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2+\sum_{i<j}\frac{e^2}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}-\sum_{i=1}^{z}\frac{Ze^2}{\vec{r}_i}\right]\psi(\vec{r}_1,\cdots\vec{r}_z,t)$， $\vec{r}_i$ 为对核的位矢。(CGS 制)

2.7 $\rho(x,t)=4|\psi(x)|^2\cos^2 Et/\hbar$.

2.8 $J_x=\sqrt{\frac{2E}{m}}(|A|^2-|B|^2)$.

2.9 $\vec{J}_1=\frac{k\hbar}{mr^2}\vec{e}_r$, $\vec{J}_2=-\frac{k\hbar}{mr^2}\vec{e}_r$.

2.10 $E_2=4E_1=152\text{eV}$.

2.11 (1) $\Delta E=\frac{3\hbar^2\pi^2}{2ma^2}=114\text{eV}$, (2) $\lambda=1.1\times10^2\text{Å}$.

2.12 $|\varphi(p)|^2=\frac{4n^2\pi a}{\hbar}\cdot\frac{1}{(p^2a^2/\hbar^2-n^2\pi^2)^2}\begin{cases}\cos^2(pa/2\hbar), n\text{ 奇},\\ \sin^2(pa/2\hbar), n\text{ 偶}。\end{cases}$

2.14 (1) $V_0a^2=\frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2m}$, $n=1,2,3,\cdots$

(2) $\frac{\hbar^2\pi^2}{2m}\leqslant V_0a^2<\frac{2\hbar^2\pi^2}{m}$, (3) $V_0a^2<\frac{\hbar^2\pi^2}{2m}$。

2.15 $\sin ka=\pm k/k_0$, ka 在Ⅱ、Ⅳ象限, $k=(2mE/\hbar^2)^{1/2}$,

$k_0=(2mV_0/\hbar^2)^{1/2}$; $V_0a^2\geqslant\hbar^2\pi^2/8m$.

2.16 $ka=n\pi-\sin^{-1}\left(-\frac{\hbar k}{\sqrt{2mV_1}}\right)-\sin^{-1}\left(\frac{\hbar k}{\sqrt{2mV_2}}\right)$, $n=1,2,3\cdots$,

其中 $k=\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2}$.

2.17 令 $k=(\frac{2mE}{\hbar^2})^{1/2}$，$\xi=(\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2})^{1/2}$，$\eta=(\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2})^{1/2}$，能级方程：

对偶宇称态 $k\mathrm{ctg}k(L-a)=\begin{cases}-\xi\mathrm{th}\xi a, E<V_0,\\ \eta\mathrm{tg}\eta a, E>V_0;\end{cases}$

对奇宇称态 $k\mathrm{ctg}k(L-a)=\begin{cases}-\xi\mathrm{cth}\xi a, E<V_0,\\ -\eta\mathrm{ctg}\eta a, E>V_0.\end{cases}$

$a\to 0$，$V_0\to\infty$，$2aV_0\to U_0$ 的极限相当于在 $x=0$ 处存在一 δ 势垒 $V(x)=U_0\delta(x)$，$|x|<L$，只需考虑 $E<V_0$ 情形。此时对偶宇称态有 $k\mathrm{ctg}kL=-mU_0/\hbar^2$；对奇宇称态，因 $\psi(0)=0$，中央 δ 势垒不起作用，能级同平底无限深势阱。

2.18 $E=-\frac{mV_0^2}{2\hbar^2}$，$\psi(x)=\sqrt{\frac{U_0}{2}}e^{-U_0|x|/2}$，$U_0=2mV_0/\hbar^2$。

2.19 $\beta(b-a)=n\pi-\mathrm{tg}^{-1}(\frac{\beta}{\alpha}th\alpha a)-\mathrm{tg}^{-1}(\frac{\beta}{\gamma})$，其中：

$\alpha=(\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2})^{1/2}$，$\beta=(\frac{2m(V_1+E)}{\hbar^2})^{1/2}$。

$\gamma=(\frac{2m|E|}{\hbar^2})^{1/2}$，$E<0$。

2.20 $x_{max}=\pm\frac{1}{\alpha}=\pm\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$。

2.21 $E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega-\frac{c^2}{2m\omega^2}$，均降低 $c^2/2m\omega^2$。

2.22 设 x，y 方向的自然频率分别为 ω_1，ω_2，

$E_{nk}=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_1+(k+\frac{1}{2})\hbar\omega_2$，$n,k=0,1,2,\cdots$

$\psi_{nk}(x,y)=N_nN_ke^{-\frac{1}{2}(\alpha_1^2x^2+\alpha_2^2y^2)}H_n(\alpha_1x)H_k(\alpha_2x)$，

$\alpha_1=\sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}}$，$\alpha_2=\sqrt{\frac{m\omega_2}{\hbar}}$，$N_n$，$N_k$ 为归一化常数。

2.23 $E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$，$n=1,3,5\cdots$

2.24 引入变换 $y_1=\frac{1}{\sqrt{2}}(x_1+x_2)$，$y_2=\frac{1}{\sqrt{2}}(x_1-x_2)$，化成二独立谐振子，可得

$E_{nk}=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_1+(k+\frac{1}{2})\hbar\omega_2,\omega_1^2=\omega^2+\frac{\lambda}{m}$,

$\omega_2^2=\omega^2-\frac{\lambda}{m},n,k=0,1,2,\cdots$

2.26 (1) $T=4k_1k_2/(k_1+k_2)^2,R=(k_1-k_2)^2/(k_1+k_2)^2$,

$k_1=(\frac{2mE}{\hbar^2})^{1/2},k_2=(\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2})^{1/2}$.

(2) $T=0,R=1,L=[\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}]^{-1/2}$.

(3)与(1)同,只是 k_2 换为 $k_3=[\frac{2m(E+|V_0|)}{\hbar^2}]^{1/2}$,$R>0$,说明在有限深势阱壁处也有反射,这是量子效应。$E\ll|V_0|$时,$T\approx0$,几乎全部入射粒子都被反射。

2.27 $T=T_0\exp\{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m}[\sqrt{V_1-E}a-\sqrt{V_2-E}(c-b)]\}$.

2.28 (1) $T=T_0\exp[-\frac{8l}{3\hbar}\sqrt{2mV_0}(1-\frac{E}{V_0})^{3/2}]$;

(2) $T=T_0\exp[-\frac{\pi l}{\hbar}\sqrt{2mV_0}(1-\frac{E}{V_0})]$.

2.29 两种情况下均有 $T=\frac{2E\hbar^2}{2E\hbar^2+mV_0^2}$。

第 3 章

3.1 $[\hat{A},\hat{B}]=e^{2\alpha}$.

3.6 $\psi=\exp(-\lambda e^{-\alpha})$,$\lambda$ 为本征值。

3.7 $\psi=C\exp\{i(\lambda x-\frac{1}{2}x^2)/\hbar\}$,$C$ 为常数,λ 为本征值。

3.20 (1) $E_m=\frac{m^2\hbar^2}{2I},\psi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi},m=0,\pm1,\pm2,\cdots$,除 $m=0$ 外,二度简并;

(2) $E_l=\frac{1}{2I}l(l+1)\hbar^2,\psi_{lm}(\theta,\varphi)=Y_{lm}(\theta,\varphi),l=0,1,2,\cdots,(2l+1)$度简并。

3.21 (1)$\bar{p}=0, p^2-\frac{1}{2}a^2\hbar^2$;(2)$\bar{T}=\frac{1}{4}\hbar\omega=\frac{1}{2}E_0$;(3)$V=\frac{1}{4}\hbar\omega=\frac{1}{2}E_0$;

3.22 $|C_p|^2=\frac{1}{a\hbar\sqrt{\pi}}e^{-(p/a\hbar)^2}$.

3.23 $E_1=\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}, |c_1|^2=\frac{1}{2}, E_3=\frac{9\hbar^2\pi^2}{2ma^2}, |c_3|^2=\frac{1}{2}$.

3.24 $E=\frac{5\hbar^2}{ma^2}, |c_n|^2=\frac{240}{n^6\pi^6}[1-(-1)^n]^2$.

3.28 $[x,y]=0$,x,y 可以同时有确定值,但题给 $\psi_{\vec{p}}(\vec{r})$ 态不是 x,y 的共同本征态,故在题给态下 x,y 不能同时测准。

3.29 $\Delta r\approx r=10^{-13}$cm, $\Delta p\approx\frac{\hbar}{2\Delta r}, E\approx\frac{(\Delta p)^2}{2m}\approx 100\text{MeV}\gg 8.5\text{MeV}$,核内不可能有电子。

3.31 $A=2\lambda^{3/2}, \overline{(\Delta x)^2}\cdot\overline{(\Delta P)^2}=\frac{3}{4}\hbar^2$.

3.33 (1)$\Delta l_x\cdot\Delta l_y=\frac{\hbar^2}{2}[l(l+1)-m^2]$;

(2)$\Delta l_x\cdot\Delta l_y=\frac{\hbar^2}{2}l(l+1)>0, l_x, l_y$ 不能同时有确定值;

(3)$\Delta l_x=\Delta l_y=0, l_x, l_y$ 同时有确定值。

3.34 $E_{\text{train}}\approx-\frac{mz^2e_s^4}{2\hbar^2}$.

3.39 (3)谐振子:$\bar{T}=\bar{V}$;Coulomb 场:$2\bar{T}=-\bar{V}$; $V(r)=Cr^n$ 场:$2\bar{T}=n\bar{V}$.

3.41 (1)$T=\frac{1}{2}C$;(2)E_n 可表作 $E_n=\varepsilon_n-\frac{1}{2}C\ln m$, ε_n 与质量 m 无关,故 $E_n-E_l=\varepsilon_n-\varepsilon_l$ 与 m 无关。

3.43 $\overline{(1/r)}=(\frac{Z}{a_0})\frac{1}{n^2}$,与 l 无关;

$\overline{(1/r^2)}=(\frac{Z}{a_0})^2\frac{2}{n^3(2l+1)}$.

$(1/r^3)=(\frac{Z}{a_0})^3\frac{2}{n^3l(l+1)(2l+1)}, l\neq 0$,但可推广到 $l=0$.

3.44 (1)$r=\frac{2}{3}a_0$;(2)$\bar{V}=-e_s^2/a_0$;

(3) $|C(p)|^2=\frac{8}{\pi^2}(\frac{\hbar}{a_0})^5\frac{1}{(\frac{\hbar^2}{a_0^2}+p^2)^4}$；(4) $\bar{T}=\frac{e_s^2}{2a_0}$.

3.45 可能值 $E=E_2=-\frac{\mu e_s^4}{8\hbar^2}$　　$\hat{l}^2:2\hbar^2$　　$l_y:0,-\hbar$

几　率	1	1	$\frac{1}{4},\frac{3}{4}$
平均值	$-\frac{\mu e_s^4}{8\hbar^2}$	$2\hbar^2$	$\frac{3}{4}\hbar$

3.46 几率 $P=13e^{-4}\approx0.238$.

3.48 $E_{nl}=-\frac{\mu\alpha^2}{2\hbar^2(n+s+1)^2}$，$S=\frac{1}{2}(\sqrt{(2l+1)^2+8\mu A/\hbar^2}-1)$，

$n=0,1,2,\cdots,l=0,1,2,\cdots$.

第 4 章

4.1 $\psi=[\frac{1}{\sqrt{2}}e^{-iE_1t/\hbar},\frac{1}{\sqrt{2}}e^{-iE_2t/\hbar},0,\cdots]^T$.

4.2 $\varphi_n(p)=(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}n!\,2^n})^{1/2}(-i)^n e^{-\zeta^2/2}H_n(\zeta)$，$\beta=\frac{1}{\alpha\hbar}$，$\zeta=\beta p$.

4.3 $x_{mn}=\frac{4a}{\pi^2}[\frac{(-1)^{m-n}-1}{(m^2-n^2)^2}]mn(m\neq n)$，$x_{nn}=\frac{a}{2}$；

$p_{mn}=-\frac{2i\hbar}{a}[\frac{(-1)^{m-n}-1}{m^2-n^2}]mn(m\neq n)$，$p_{nn}=0$.

4.4 $(x^2)_{mn}=\frac{1}{2\alpha^2}\sqrt{(n-1)}n(m=n-2),\frac{1}{2\alpha^2}(2n+1)(m=n)$，

$\frac{1}{2\alpha^2}\sqrt{(n+1)(n+2)}(m=n+2),0$(其它情形)。

4.5 $H_{pp'}=\frac{p^2}{2m}\delta(p-p')-\frac{1}{2}m\omega^2\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial p^2}\delta(p-p')$.

4.6 $(l_x)_{pp'}=i\hbar(p_z\frac{\partial}{\partial p_z}-p_z\frac{\partial}{\partial p_y})\delta(\vec{p}-\vec{p}')$；

$(l_x^2)_{pp'}=-\hbar^2[p_y^2\frac{\partial^2}{\partial p_z^2}+p_z^2\frac{\partial^2}{\partial p_y^2}-2p_yp_z\frac{\partial^2}{\partial p_y\partial p_z}-p_y\frac{\partial}{\partial p_y}-p_z\frac{\partial}{\partial p_z}]\cdot$

$\delta(p-p')$

4.7 本征值 $\lambda=\hbar,0,-\hbar$;归一化本征矢及对角化的 L_y 分别为

$$\Phi_1=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1\\ \sqrt{2}i\\ -1\end{bmatrix},\Phi_0=\frac{\sqrt{2}}{2}\begin{bmatrix}1\\ 0\\ 1\end{bmatrix},\Phi_{-1}=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1\\ \sqrt{2}i\\ -1\end{bmatrix};$$

$$L'_y=\begin{bmatrix}\hbar & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -\hbar\end{bmatrix}.$$

4.8 (1) $A=\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix},B=\begin{bmatrix}0 & e^{i\theta}\\ e^{-i\theta} & 0\end{bmatrix};\lambda=+1,\Phi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix}e^{i\theta}\\ 1\end{bmatrix}$,

$$\Phi_{-1}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix}e^{i\theta}\\ -1\end{bmatrix};$$

(2) 在 B 表象中,结果同上,只是 A 与 B 互换;

(3) $S=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix}e^{i\theta} & e^{i\theta}\\ 1 & -1\end{bmatrix}$.

4.10 $(x)_{xx'}=x\delta(x-x')$, $\quad(p)_{xx'}=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\delta(x-x')$,

$$(H)_{xx'}=-\frac{\hbar^2\partial^2}{2m\partial x^2}\delta(x-x')+V(x)\delta(x-x').$$

4.11 $(x)_{pp'}=i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\delta(p-p')$, $\quad(p)_{pp'}=p\delta(p-p')$,

$$(H)_{pp'}=\frac{p^2}{2m}\delta(p-p')+V(i\hbar\frac{\partial}{\partial p})\delta(p-p').$$

4.16 $<m|\hat{x}|n>=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}+\sqrt{n}\delta_{m,n-1})$,

$$<m|\hat{p}|n>=i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(\sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}-\sqrt{n}\delta_{m,n-1}),$$

$$<m|H|n>=\hbar\omega(n+\frac{1}{2})\delta_{nm}.$$

4.19 $\hat{x}(t)=\hat{x}(0)\cos\omega t+\frac{\hat{p}(0)}{m\omega}\sin\omega t$,

$$\hat{p}(t)=\hat{p}(0)\cos\omega t-m\omega\hat{x}(0)\sin\omega t.$$

第 5 章

5.1 $E_1^{(1)}=(\frac{1}{2}+\frac{2}{\pi^2})\lambda$.

5.2 $\psi_n(x)=\begin{cases}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x+\sum\limits_{k(奇)}\frac{8a^2bn\mu(-1)^{(k-n-1)/2}}{\hbar^2\pi^2(n^2-k^2)^2}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{k\pi}{a}x, & n=偶,\\ \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x+\sum\limits_{k(偶)}\frac{8a^2bk\mu(-1)^{(k-n+1)/2}}{\hbar^2\pi^3(n^2-k^2)^2}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{k\pi}{a}x, & n=奇\ .\end{cases}$

5.3 (1) $E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega-\frac{e^2\epsilon^2}{2\mu\omega^2}$;

(2) $\psi_n^{(1)}=e\epsilon(\frac{1}{2\hbar\mu\omega^3})^{1/2}[\sqrt{n+1}\psi_{n+1}^{(0)}-\sqrt{n}\psi_{n-1}^{(0)}]$.

5.4 基态：$E_0^{(1)}=3d/4a^4$，第一激发态：$E_1^{(1)}=15d/4a^4$.

5.5 $E_m^{(1)}=0, E_m^{(2)}=\frac{D^2\epsilon^2 I}{\hbar^2}\cdot\frac{1}{4m^2-1}$,

$\psi_m=\psi_m^{(0)}+\sum\limits_{m'\neq m}\frac{<m'|H'|m>}{E_m^{(0)}-E_{m'}^{(0)}}\psi_{m'}^{(0)}$

$=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}[1+\frac{D\epsilon I}{\hbar^2}(\frac{1}{2m+1}e^{i\varphi}-\frac{1}{2m-1}e^{-i\varphi})]$.

5.6 $E_0^{(1)}=0, E_0^{(2)}=-\frac{D^2\epsilon^2 I}{3\hbar^2}$

5.7 $E_m=\frac{\hbar^2m^2}{2I}-\frac{\hbar eB}{2\mu}m+\frac{D^2\epsilon^2 I}{\hbar^2}\cdot\frac{1}{4m^2-1}, m=0,\pm1,\pm2,\cdots$

μ 为组成刚性平面转子的二粒子的约化质量。

5.8 微扰论计算值：$E_1=E_1^{(0)}+a+\frac{b^2}{E_1^{(0)}-E_2^{(0)}}, E_2=E_2^{(0)}+a+\frac{b^2}{E_2^{(0)}-E_1^{(0)}}$. 严格解：$E_{1,2}=\frac{1}{2}(E_1^{(0)}+E_2^{(0)})+a\pm\frac{1}{2}(E_1^{(0)}-E_2^{(0)})(1+\frac{4b^2}{(E_1^{(0)}-E_2^{(0)})^2})^{1/2}$，若 $|b|\ll|E^{(0)1}-E_2^{(0)}|$，展开严格解，取一次项，正好是到二级修正的微扰解。

5.9 (1) $E_{11}=E_1^{(0)}-\frac{|a|^2}{E_2^{(0)}-E_1^{(0)}}, E_{12}=E_1^{(0)}-\frac{|b|^2}{E_2^{(0)}-E_1^{(0)}}$,

$E_2=E_2^{(0)}+\frac{|a|^2+|b|^2}{E_2^{(0)}-E_1^{(0)}}$;

(2) $E_{11}=E_1^{(0)}, E_{12}=E_1^{(0)}-\frac{|a|^2+|b|^2}{E_2^{(0)}-E_1^{(0)}}, E_2=E_2^{(0)}+\frac{|a|^2+|b|^2}{E_2^{(0)}-E_1^{(0)}}$.

5.10 (1) $E_{n1}=E_n^{(0)}+a+|b|, E_{n2}+a-|b|$,

(2) $\psi_{n1}^{(0)}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1^{(0)}+\varphi_2^{(0)})$, $\psi_{n2}^{(0)}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1^{(0)}-\varphi_2^{(0)})$.

5.11 $E_n^{(1)}=-\sqrt{\pi}V_0\cdot\frac{a}{L}(1\pm e^{-k^2a^2})$.

5.12 $E_{11}^{(1)}=\lambda a^2/4$, $E_{12}^{(1)}=E_{21}^{(1)}-\frac{\lambda a^2}{4}(1\pm\frac{1024}{81\pi^4})$.

5.13 $E_3^{(0)}=-\frac{e_s^2}{18a_0}$, 9 重简并, 在外电场 ε 作用下分裂为 5 条能级: $E_3^{(0)}\pm 9e\varepsilon a_0$ (不简并), $E_3^{(0)}\pm\frac{9}{2}e\varepsilon a_0$ (二重简并), $E_3^{(0)}$ (三重简并)。

5.14 $P_{n0}(t\gg\tau)=|F_{n0}|^2/[(E_n-E_0)^2+\hbar^2/\tau^2]$

$|F_{n0}|=|<\psi_n|F(x)|\psi_0>|\ll\hbar/\tau$.

5.15 $P_{10}(\infty)=\frac{q^2\varepsilon^2}{2\mu\hbar\omega}\pi\tau^2e^{-\omega^2\tau^2/2}$, $1-P_{10}(\infty)$.

5.16 $t>0$ 后谐振子处于 ψ_n 态的几率为

$|a_n|^2=|\frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n\cdot n!}}(\alpha x_0)^n e^{-\frac{1}{4}\alpha^2x_0^2}|^2$, $x_0=\frac{q\varepsilon}{\mu\omega^2}$.

5.17 设基态为 ψ_1, 激发态为 ψ_2, $t\geqslant 0$ 时处于 $\psi(t)$ 态, $|<\psi_2|\psi(t)>|^2=(\frac{2r}{\hbar\Omega})^2\sin^2\frac{\Omega}{2}t$, $\Omega=\frac{1}{\hbar}[(E_2+\beta-E_1-\alpha)^2+4\gamma^2]^{1/2}$.

5.18 使从基态电离的最小频率 $\omega_{min}=-\frac{E_1}{\hbar}=\mu e_s^4/2\hbar^3$. t 时刻到电离态的跃迁几率

$$P_{nk}(t)=\frac{32e_s^2k^2a_0^7\varepsilon^2\cos^2\alpha}{\pi^2\hbar^3(1+k^2a_0^2)^6}\cdot\frac{\sin^2\frac{1}{2}(\omega_{nk}-\omega)t}{[\frac{1}{2}(\omega_{nk}-\omega)]^2}.$$

5.19 (1) $\Delta n=\pm 1$, n 为谐振子量子数。

(2) $W_{10}=\frac{2\pi^2q^2}{3\mu\hbar\omega_0}\rho(\omega_0)$, μ 为离子质量, ω_0 为谐振子自然频率。

5.20 (1) $\Delta n=(2k-1)$, $k=1,2,3,\cdots$, $E_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}n^2$, $n=1,2,3,\cdots$

(2) $W_{2k,1}=\frac{256a^2}{3\pi^2\hbar^2}\cdot\frac{4k^2}{(4k^2-1)^4}\rho(\omega_{2k,1})$, $\omega_{2k,1}=\frac{\pi^2\hbar}{2\mu a^2}(4k^2-1)$, $k=1,2,\cdots$

5.21 $J(2p\to 1s)=N_{2p}\cdot\frac{2^5}{3^6}\cdot\frac{e^{10}}{c^3\hbar^4\alpha_0^2}$，$a_0=\hbar^2/\mu e^2$。

5.22 $2s\to 1s$ 的跃迁被戒，$A(2p\to 1s)=\frac{2^8}{3^7}\cdot\frac{\mu e^{10}}{\hbar^6 c^3}$。

5.23 试探波函数与严格解数学形式相同，变分法得到的基态能量、基态波函数与严格解完全一致。

5.24 $\overline{H}(\alpha)=\frac{\hbar^2\alpha^2}{4m}+\frac{3\lambda}{4\alpha^4}$，$E_0=\frac{1}{4}3^{4/3}(\frac{\hbar^2}{2m})^{2/3}\lambda^{1/3}$。

5.25 $\overline{H}(r)=\frac{3\hbar^2}{2\mu a^2}\lambda-\frac{4e^2}{\sqrt{2\pi a}}\lambda^{1/2}$，$E_1=-\frac{8}{3\pi}(\frac{e^2}{2a})$比严格解$-\frac{e^2}{2a}$略大。

第 6 章

6.1 $\sigma(\theta)=\frac{1}{k^2}(A_0+A_1\cos\theta+A_2\cos^2\theta)$，$A_0=\sin^2\delta_0$，

$A_1=6\sin\delta_0\sin\delta_1\cos(\delta_0-\delta_1)$，$A_2=9\sin^2\delta_1$

6.2 (1)$\delta_l=(l+\frac{1}{2})[1-\sqrt{1+\alpha/(l+\frac{1}{2})^2}]\cdot\frac{\pi}{2}$，$\alpha=\frac{2\mu V_0}{\hbar^2}$。

(2) V_0 很小，α 很小，$\delta_l\approx\frac{\alpha}{2l+1}\cdot\frac{\pi}{2}$，

$\sigma(\theta)=\frac{\mu^2\pi^2V_0^2}{8\hbar^2E}\csc^2\frac{\theta}{2}$，$E=\frac{1}{2\mu}p^2=\frac{1}{2\mu}k^2\hbar^2$ 为入射粒子能量。

6.3 $\sigma_0=\frac{4\pi}{\hbar^2}\sin^2\frac{\pi}{4}(1-\sqrt{1+4\alpha})$，$V_0$ 很小时，$\sigma_0\approx\frac{2\pi\mu}{E}(\frac{V_0\pi}{\hbar})^2$。

6.4 $\sigma(\theta)=\frac{\mu^2V_0^2}{4\pi^2\hbar^4}$，各向同性，$\sigma_t=\frac{\pi^2V_0^2}{\pi\hbar^4}$

6.5 $\sigma(\theta)=\frac{4\mu^2V_0^2}{\hbar^4q^6}(\sin qa-qa\cos qa)^2$，$q=2k\sin\frac{\theta}{2}$。利用 $x\to 0$ 时，$\sin x\approx x-\frac{1}{3!}x^3$，$\cos x\approx 1-\frac{1}{2!}x^2$，$\mathrm{tg}x\approx x+\frac{1}{3}x^3$ 可以证明 $qa\ll 1$ 时的总截面 $\sigma_t=4\pi\sigma(\theta)$，与 $k\to 0$ 时分波法的总截面(16.2-26)式均趋于$\frac{16\pi}{9}$，$\frac{\mu^2V_0^2a^6}{\hbar^4}$。

6.6 (1) $\sigma(\theta)=\frac{\pi^2\mu^2\alpha^2}{\hbar^4q^2}$，$q=2k\sin\frac{\theta}{2}$（下同）。

(2) $\sigma(\theta)=\dfrac{4\mu^2\beta^2}{\hbar^4}\cdot\dfrac{1}{(\alpha^2+q^2)^2}$.

(3) $\sigma(\theta)=\dfrac{16\mu^2V_0^2}{\hbar^4}\cdot\dfrac{a^2}{(a^2+q^2)^4}$.

(4) $\sigma(\theta)=\dfrac{\pi\mu^2V_0^2}{4a^3\hbar^4}\cdot e^{-q^2/2a}$.

6.7 $\sigma(\theta)=\dfrac{4\mu^2}{q^4\hbar^4}\left\{Ze_s^2(1-\cos qa)+\dfrac{1}{b}\left[a^2\cos qa-\dfrac{2a}{q}\sin qa+\dfrac{2}{q^2}(1-\cos qa)\right]\right\}^2$,

$q=2k\sin\dfrac{\theta}{2}$.

第 7 章

7.6 $\vec{\sigma}\cdot\vec{n}$的本征值 $\lambda=\pm1$,归一化本征态分别为

$$\chi_{+1}=\begin{bmatrix}\cos\dfrac{\theta}{2}e^{-i\varphi/2}\\ \sin\dfrac{\theta}{2}e^{i\varphi/2}\end{bmatrix},\qquad \chi_{-1}=\begin{bmatrix}\sin\dfrac{\theta}{2}e^{-i\varphi/2}\\ -\cos\dfrac{\theta}{2}e^{i\varphi/2}\end{bmatrix}.$$

7.7 $\chi_{1/2}(s_x)$态:$\vec{\sigma}\cdot\vec{n}=1$ 的几率 $\cos^2\dfrac{\theta}{2}$,$\vec{\sigma}\cdot\vec{n}=-1$ 的几率 $\sin^2\dfrac{\theta}{2}$;

$\chi_{-1/2}(s_x)$态:$\vec{\sigma}\cdot\vec{n}=1$ 的几率 $\sin^2\dfrac{\theta}{2}$,$\vec{\sigma}\cdot\vec{n}=-1$ 的几率 $\cos^2\dfrac{\theta}{2}$.

7.8 $\vec{\sigma}\cdot\vec{n}=1$ 的自旋态为 χ_{+1}(见习题 6)。

	测值+1 的几率	测值-1 的几率	平均值
σ_x	$\dfrac{1}{2}(1+\sin\theta\cos\varphi)$	$\dfrac{1}{2}(1-\sin\theta\cos\varphi)$	$\sin\theta\cos\varphi$
σ_y	$\dfrac{1}{2}(1+\sin\theta\sin\varphi)$	$\dfrac{1}{2}(1-\sin\theta\sin\varphi)$	$\sin\theta\sin\varphi$
σ_z	$\cos^2\dfrac{\theta}{2}$	$\sin^2\dfrac{\theta}{2}$	$\cos\theta$

$\bar{\vec{\sigma}}=\bar{\sigma}_x\vec{i}+\bar{\sigma}_y\vec{j}+\bar{\sigma}_z\vec{k}=\vec{n}$.

7.9 $\overline{\Delta s_x^2}=\overline{\Delta s_y^2}=\hbar^2/4$.

7.10 $\bar{l}_z=\hbar/4$,$\bar{s}_z=-\hbar/4$,$\bar{M}_z=\mu_B/4$.

7.11 $\chi(t)=\begin{bmatrix}\cos\dfrac{\theta}{2}e^{-i(\varphi+2\omega t)/2}\\ \sin\dfrac{\theta}{2}e^{i(\varphi+2\omega t)/2}\end{bmatrix}$,$\omega=\dfrac{B\mu_B}{\hbar}$,

$$s_x = -\frac{\hbar}{2}\sin\theta\cos(\varphi + 2\omega t), s_y = \frac{\hbar}{2}\sin\theta\sin(\varphi + 2\omega t), \bar{s}_z = \frac{\hbar}{2}\cos\theta.$$

7.12 令 $\hbar\Omega = [\hbar^2\omega^2 + 4\mu_B^2 B^2]^{1/2}$, $\chi(t) = \begin{bmatrix} a(t) \\ b(t) \end{bmatrix}$,

$$a(t) = (c_1 e^{i\Omega t/2} + c_2 e^{-i\Omega t/2}) e^{-i\omega t/2},$$

$$b(t) = \frac{\hbar}{2\mu_B B}[c_1(\Omega - \omega)e^{i\Omega t/2} - c_2(\Omega + \omega)e^{-i\Omega t/2}]e^{i\omega t/2},$$

c_1, c_2，由初始条件确定。

7.13 $\omega = eB_z/2\mu c$, $s_x = 0$, $\bar{s}_y = -\frac{\hbar}{2}\sin 2\omega t$, $\bar{s}_z = \frac{\hbar}{2}\cos 2\omega t$.

7.15 轨道角量子数 $L = 3,2,1$. 总自旋量子数 $S = 0,1$. 总角动量量子数 $J = (S = 0$ 时$)3,2,1;(S = 1$ 时$)4,3,2,1,0$. 由此可得总角动量值。

7.16 四个态均为$\hat{J}^2$ 和 J_z 的共同本征态。$j = 3/2; m_j = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$. 由此可得各态中 J^2 和 J_z 的测值。

7.17 本征值 $-\frac{\hbar^2}{2}[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]$

$$= \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2} l, & j = l + \frac{1}{2}, \\ -\frac{\hbar^2}{2}(l+1), j = l - \frac{1}{2}, (l \neq 0). \end{cases}$$

7.18 $$\langle ljm_j | \sigma_z | ljm_j \rangle = \begin{cases} m_j/j, & j = l + \frac{1}{2}, \\ -m_j/(j+1), j = l - \frac{1}{2}. \end{cases}$$

7.19 $g = 1 + [j(j+1) - l(l+1) + \frac{3}{4}]/2j(j+1)$，单位：$\frac{e\hbar}{2mc}$,

$$\mu = -gj = \begin{cases} -(j + \frac{1}{2}), & j = l + \frac{1}{2}, \\ -j(2j+1)/2(j+1), j = l - \frac{1}{2}, (l \neq 0). \end{cases}$$

7.20 记 $\hat{S}_{iz}$ 的本征态为 $\alpha(i), \beta(i), \gamma(i), i = 1,2$，本征值分别为 1,0,−1.($\hat{S}^2$, $\hat{S}_z$)的共同本征态为

$S = 2: \chi_{22} = \alpha(1)\alpha(2)$,

$$\chi_{21}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\beta(1)\alpha(2)+\alpha(1)\beta(2)],$$

$$\chi_{20}=\frac{1}{\sqrt{6}}[\gamma(1)\alpha(2)+2\beta(1)\beta(2)+\alpha(1)\gamma(2)],$$

$$\chi_{2,-1}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\gamma(1)\beta(2)+\beta(1)\gamma(2)],$$

$$\chi_{2,-2}=\gamma(1)\gamma(2).$$

$$S=1:\chi_{11}=\frac{1}{\sqrt{2}}[-\beta(1)\alpha(2)+\alpha(1)\beta(2)],$$

$$\chi_{10}=\frac{1}{\sqrt{2}}[-\gamma(1)\alpha(2)+\alpha(1)\gamma(2)],$$

$$\chi_{1,-1}=\frac{1}{\sqrt{2}}[-\gamma(1)\beta(2)+\beta(1)\gamma(2)],$$

$$S=0:\chi_{00}\frac{1}{\sqrt{3}}[\gamma(1)\alpha(2)-\beta(1)\beta(2)+\alpha(1)\gamma(2)].$$

7.21 $(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)$的本征值:1,-3。

7.22 (1)$\cos^2\frac{1}{2}A\hbar t$;　　(2)0;　　(3)均为$\frac{1}{2}$;

(4)$\overline{S}_{1x}=\overline{S}_{1y}=\overline{S}_{2x}=\overline{S}_{2y}=0,\overline{S}_{1z}=\frac{\hbar}{2}\cos A\hbar t,\overline{S}_{2z}=-\frac{\hbar}{2}\cos A\hbar t.$

第 8 章

8.1 (1)6 个:$\psi^S_{110}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2)+\varphi_1(q_2)\psi_2(q_1)]$,

$\psi^S_{101},\psi^S_{011}$类似,

$\varphi^S_{200}=\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2),\varphi^S_{020},\varphi^S_{002}$类似 .

(2)3 个:$\psi^A_{110}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2)-\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_1)]$,

$\psi^A_{101},\psi^A_{011}$类似。

(3)9 个:$\psi_{ij}=\varphi_i(q_1)\varphi_j(q_2),i,j=1,2,3.$

8.2 (1) 10 个; (2) 1 个; (3) 27 个。

8.3 (1)此时为全同 Bose 子体系,10 个对称波函数为:

(1,1,1)分布有 1 个态,为

$$\psi^S_{111}=\frac{1}{\sqrt{3!}}[\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_3)+\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_1)+$$

$$\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_1)\varphi_3(q_2)+\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_1)+$$

$$\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_1)\varphi_3(q_3)+\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_2)];$$

(2,1,0)分布有 6 个态,如

$$\psi^S_{210}=\frac{1}{\sqrt{3}}[\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_3)+\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_2)+$$

$\varphi_1(q_3)\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_1)]$,$\psi^S_{201}$,$\psi^S_{102}$,$\psi^S_{120}$,$\psi^S_{021}$ ψ^S_{012}类似;

(3,0,0)分布有 3 个态,如

$\psi^S_{300}=\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)\varphi_1(q_3)$,$\psi^S_{030}$,$\psi^S_{003}$类似。

(2)此时为全同 Fermi 子体系,1 个反对称波函数为

$$\psi^A_{111}=\frac{1}{\sqrt{3!}}\begin{vmatrix}\varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \varphi_1(q_3)\\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \varphi_2(q_3)\\ \varphi_3(q_1) & \varphi_3(q_2) & \varphi_3(q_3)\end{vmatrix}.$$

8.4 有 4 个对称波函数:

$$\psi^S_{30}=\varphi_\alpha(q_1)\varphi_\alpha(q_2)\varphi_\alpha(q_3),\psi^S_{03}=\varphi_\beta(q_1)\varphi_\beta(q_2)\varphi_\beta(q_3),$$

$$\psi^S_{21}=\frac{1}{\sqrt{3}}[\varphi_\alpha(q_1)\varphi_\alpha(q_2)\varphi_\beta(q_3)+\varphi_\alpha(q_2)\varphi_\alpha(q_3)\varphi_\beta(q_1)+$$

$$\varphi_\alpha(q_3)\varphi_\alpha(q_1)\varphi_\beta(q_2)],$$

$$\psi^S_{12}=\frac{1}{\sqrt{3}}[\varphi_\alpha(q_1)\varphi_\beta(q_2)\varphi_\beta(q_3)+\varphi_\alpha(q_2)\varphi_\beta(q_3)\varphi_\beta(q_1)+\varphi_\alpha$$

$(q_3)\varphi_\beta(q_1)\varphi_\beta(q_2)]$.

8.5 记单粒子自旋波函数为 $\chi_i(s_z)$,$i=1,2,3,4$,有

$$\hat{S}_z\chi_i(s_z)=\lambda_i\chi_i(s_z),\lambda_1=-\frac{3}{2}\hbar,\lambda_2=-\frac{1}{2}\hbar,\lambda_3=\frac{1}{2}\hbar,\lambda_4=\frac{3}{2}\hbar.$$

10 个对称自旋波函数为:

$\chi_i(s_{1z})\chi_i(s_{2z})$,$i=1,2,3,4$,共 4 个,$\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_i(s_{1z})\chi_j(s_{2z})+\chi_i(s_{2z})\chi_j$

$(s_{1z})]$,$i\neq j$,共 6 个;6 个反对称自旋波函数为:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_i(s_{1z})\chi_j(s_{2z})-\chi_i(s_{2z})\chi_j(s_{1z})],i\neq j.$$

8.7 单电子空间波函数为 $\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x, n=1,2,\cdots$ 体系基态波函数：

$\Phi_0(x_1,s_{1z},x_2,s_{2z})=\psi_1(x_1)\psi_2(x_2)\chi_A(s_{1z},s_{2z})$（单态）。

体系第一激发态波函数为：

$$\Phi_{\mathrm{I}}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(x_1)\psi_2(x_2)+\psi_1(x_2)\psi_2(x_1)]\chi_A(s_{1z},s_{2z})\text{（单态）},$$

$$\Phi_{\mathrm{II}}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(x_1)\psi_2(x_2)-\psi_1(x_2)\psi_2(x_1)]\chi_S(s_{1z},s_{2z})\text{（三重态）}.$$

8.8 (1) $\Phi_{\mathrm{I}}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_0(r_1)\varphi_1(r_2)+\varphi_0(r_2)\varphi_1(r_1)]\chi_A$（单态）

$$=(\alpha^4/\pi^{3/2})(x_1+x_2)e^{-\frac{1}{2}\alpha^2(r_1^2+r_2^2)}\chi_A,\alpha=(\frac{\mu\omega}{\hbar})^{1/2},$$

$$\Phi_{\mathrm{II}}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_0(r_1)\varphi_1(r_2)-\varphi_0(r_2)\varphi_1(r_2)]\chi_S\text{（三重态）}$$

$$=(\alpha^4/\pi^{3/2})(r_2-x_1)e^{\frac{1}{2}\alpha^2(r_1^2+r_2^2)}\chi_S.$$

(2) $\Phi_{\mathrm{I}}=(\alpha^4/\pi^{3/2})2Xe^{-\alpha^2(4R^2+r^2)/4}\chi_A$,

$\Phi_{\mathrm{II}}=(\alpha^4/\pi^{3/2})(-x)e^{-\alpha^2(4R^2+r^2)/4}\chi_S$,

X 和 x 分别为 R 和 r 的 z 分量。

附　录

附录Ⅰ　δ 函数

1. δ 函数的定义及表示

δ 函数不是传统数学中的函数，是 Dirac 首先引入物理学的，又称 Diracδ 函数，δ 函数虽然不满足数学分析的条件，但有关它的公式应用时确实行之有效，表明它确实反映了客观世界的数量关系。δ 函数定义为：

$$\delta(x)=\begin{cases}\infty, x=0\\0, x\neq 0\end{cases}\qquad(\text{Ⅰ-1})$$

$$\int_a^b\delta(x)\mathrm{d}x=1, a<0<b\qquad(\text{Ⅰ-2})$$

δ 函数可表作某些普通函数的极限，或分段连续函数的“微商”。常见的这

类表示有：

$$\delta(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{a\to 0} \frac{1}{\sqrt{a}} e^{-x^2/2a}$$

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{a\to\infty} \frac{\sin^2 ax}{ax^2} \tag{Ⅰ-3}$$

$$\delta(x) = \frac{d\theta(x)}{dx}, \theta(x) = \begin{cases} 0, x < 0, \\ 1, x > 0, \end{cases} \text{为阶梯函数} \tag{Ⅰ-4}$$

$$\delta(x) = \frac{d\gamma(x)}{dx}, \gamma(x) = \begin{cases} -\frac{1}{2}, x < 0 \\ \frac{1}{2}, x > 0 \end{cases}$$

$$\text{若 } f(x) = \begin{cases} f_1(x), x < x_0 \\ f_2(x), x > x_0 \end{cases} \quad \text{则}$$

$$\frac{df(x)}{dx} = [f_2(x_0) - f_1(x_0)]\delta(x - x_0) + \begin{cases} f'_1(x_0), x < x_0 \\ f'_2(x_0), x > x_0 \end{cases}$$

$$\frac{d\ln x}{dx} = -\frac{1}{|x|} - i\delta(x)$$

$$\delta(x) = \frac{1}{2} \frac{d^2|x|}{dx^2}$$

多维 δ 函数定义为：

$$\delta(\vec{r}) = \delta(x, y, z) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$$

2. δ 函数的性质

$$\delta(-x) = \delta(x), \delta(x - x_0) = \delta(x_0 - x)$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x) \tag{Ⅰ-5}$$

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

$$x\delta(x) = 0$$

若 $\varphi(x)=0$ 只有单根：$x_i, i=1,2,3,\cdots$，则

$$\delta[\varphi(x)] = \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{|\varphi'(x_i)|} = \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{|\varphi'(x)|} \tag{Ⅰ-6}$$

$$\delta[(x - a)(x - b)] = \frac{1}{|a - b|}[\delta(x - a) + \delta(x - b)], a \neq b$$

$$\delta(x^2-a^2)=\frac{1}{2|a|}[\delta(x-a)+\delta(x+a)]$$

$$-\frac{1}{2|x|}[\delta(x-a)+\delta(x+a)]$$

$$|x|\delta(x^2)=\delta(x)$$

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

$$\delta^{(n)}(-x)=(-1)^n\delta^{(n)}(x)$$

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

$$\int_{-\infty}^{+\infty}f(x)\delta(x-a)\mathrm{d}x=f(a) \tag{Ⅰ-7}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\delta(a-x)\delta(x-b)\mathrm{d}x=\delta(a-b)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\delta^{(n)}(x)f(x)\mathrm{d}x=(-1)^nf^{(n)}(0)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\frac{\partial^n}{\partial\xi^n}\delta(\xi-x)\right]f(\xi)\mathrm{d}\xi=(-1)^n\frac{\mathrm{d}^nf}{\mathrm{d}x^n}$$

3.δ 函数与完全函数组

可以利用任何一组正交归一完全函数组$\{\psi_n(x)\}$的封闭性公式来构成δ函数：

$$\delta(x-x')=\sum_n\psi_n^*(x)\psi_n(x') \tag{Ⅰ-8}$$

常见的有：

$$\delta(x-x')=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k(x-x')}\mathrm{d}k=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k(x-x')}\mathrm{d}k \tag{Ⅰ-9}$$

$$\delta(x-x')=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{\pi}2^nn!}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}(x^2+x'^2)}H_n(x)H_n(x')$$

$$\delta(\xi-\xi')=\sum_{l=0}^{\infty}\frac{2l+1}{2}P_l(\xi)P_l(\xi')$$

附录Ⅱ　二阶线性常微分方程的级数解

二阶线性齐次常微分方程

$$\frac{d^2W}{dz^2} + P(z)\frac{dW}{dz} + Q(z)W = 0 \qquad (\text{Ⅱ}-1)$$

的级数解的形式，与 $P(z)$，$Q(z)$ 在展开中心 $z = z_0$ 点的解析性质有关，可把 z_0 点归纳为 3 种类型，对于 $z = z_0$ 为有限远点的情形，有

1．常点　此时 $P(z)$ 和 $Q(z)$ 均在 z_0 点解析，方程(Ⅱ-1)的解可表作 Taylor 级数

$$W(z) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k (z - z_0)^k \qquad (\text{Ⅱ}-2)$$

满足初值条件的解是唯一的。

2．正则奇点　此时 z_0 为 $P(z)$ 的不高于一阶的极点、$Q(z)$ 的不高于二阶的极点，即有(p，q 为常数)

$$\lim_{z \to z_0}(z - z_0)P(z) = p, \quad \lim_{z \to z_0}(z - z_0)^2 Q(z) = q$$

方程(Ⅱ-1)的解可表作 Laurent 级数

$$W(z) = \sum_{k=s}^{\infty} a_k (z - z_0)^k \qquad (\text{Ⅱ}-3)$$

s 是判定方程

$$s(s-1) + ps + q = 0 \qquad (\text{Ⅱ}-4)$$

的根。记二根为 s_1，s_2。当 $s_1 - s_2 \neq$ 整数(包括 0)时，代 s_1，s_2 入(Ⅱ-3)式得方程(Ⅱ-1)的两个线性独立的解。当 $s_1 - s_2 =$ 整数(包括 0)时，两个线性独立解为

$$W_1 = \sum_{k=s_1}^{\infty} a_k (z - z_0)^k \qquad (\text{Ⅱ}-5)$$

$$W_2 = \sum_{k=s_2}^{\infty} b_k (z - z_0)^k + CW_1 \ln(z - z_0) \qquad (\text{Ⅱ}-6)$$

式中 C 为常数。在正则奇点，Laurent 级数中只出现有限次负幂，这种形式的解称作正则解。

3．非正则奇点　不是正则奇点的孤立奇点称作非正则奇点(或本性奇点)。在非正则奇点，Laurent 级数含无限次负幂，此时，方程(Ⅱ-1)最多只能有一个正则解。

对于 $z = \infty$ 的无限远点的情形，作变换 $z = \frac{1}{t}$，化方程(Ⅱ-1)为

$$\frac{d^2W}{dt^2} + \left[\frac{2}{t} - \frac{1}{t^2}P\left(\frac{1}{t}\right)\right]\frac{dW}{dt} + \frac{1}{t^4}Q\left(\frac{1}{t}\right)W = 0 \qquad (\text{Ⅱ}-7)$$

若 $t=0$ 为上方程的常点、正则奇点或非正则奇点，则相应地 $z=\infty$ 即为方程(Ⅱ-1)的常点、正则奇点或非正则奇点。具体讲，有

4. 若同时有

$$P(z)=\frac{2}{z}+\frac{a_2}{z^2}+\cdots(\text{无 } z^{-1} \text{ 以上幂次的项})$$

$$Q(z)=\frac{b_4}{z^4}+\frac{b_5}{z^5}+\cdots(\text{无 } z^{-4} \text{ 以上幂次的项})$$

$z=\infty$ 为常点。

5. 若同时有

$$P(z)=\frac{a_1}{z}+\frac{a_2}{z^2}+\cdots(\text{无 } z^{-1} \text{ 以上幂次的项})$$

$$Q(z)=\frac{b_2}{z^2}+\frac{b_3}{z^3}+\cdots(\text{无 } z^{-2} \text{ 以上幂次的项})$$

$z=\infty$ 为正则奇点。

6. 当4,5的条件之一不满足时，$z=\infty$ 是非正则奇点。

附录Ⅲ　Hermite 多项式

Hermite 方程

$$\frac{d^2H}{d\xi^2}-2\xi\frac{dH}{d\xi}+(\lambda-1)H=0 \qquad (Ⅲ-1)$$

除无穷远点为本性奇点外，无奇点，在常点 $\xi=0$ 邻域的级数解可写作 Taylor 级数形式：

$$H(\xi)=\sum_{k=0}^{\infty}C_k\xi^k$$

代入方程(Ⅲ-1)，经整理，比较同幂项系数，得 C_k 间的递推关系为

$$C_{k+2}=\frac{2k-(\lambda-1)}{(k+2)(k+1)}C_k, k=0,1,2\cdots \qquad (Ⅲ-2)$$

这样，方程(Ⅲ-1)的两个线性无关解为

$$H_1(\xi)=C_0+C_2\xi^2+C_4\xi^4+\cdots$$

$$H_2(\xi)=C_1\xi^1+C_3\xi^3+C_5\xi^5+\cdots \qquad (Ⅲ\ 3)$$

对任何有限 ξ 值，上二级数解均收敛。当 $|\xi|\to\infty$ 时，它们的渐近行为可由

(Ⅲ-2)式估计．当 $k\to\infty$ 时，$C_{k+2}/C_k\to\frac{2}{k}$。与 e^{ξ^2} 的幂级数比较

$$e^{\xi^2}=1+\frac{\xi^2}{1!}+\frac{\xi^4}{2!}+\cdots+\frac{\xi^k}{(\frac{k}{2})!}+\frac{\xi^{k+2}}{(\frac{k}{2}+1)!}+\cdots$$

$k\to\infty$ 时，相邻项系数比 $\frac{(\frac{k}{2})!}{(\frac{k}{2}+1)!}\to\frac{2}{k}$，二者相同，知(Ⅲ-3)式二级数解当 $|\xi|\to\infty$ 时的渐近性质：

$$H_1(\xi)\sim e^{\xi^2},H_2(\xi)\sim \xi e^{\xi^2}$$

若采用这样的级数解，不能使谐振子波函数

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

满足束缚态边界条件。为得到物理上允许的解，必须使 $H_1(\xi),H_2(\xi)$ 中至少有一个中断为多项式才行。由(Ⅲ-2)式可见，当 $\lambda-1=2n,n=0,1,2,\cdots$ 时，二级数解中有一个中断为 n 次多项式。n 为偶数时，$H_1(\xi)$ 中断为多项式，$H_2(\xi)$ 为无穷级数；n 为奇数时，$H_2(\xi)$ 中断为多项式，$H_1(\xi)$ 为无穷级数。舍弃无穷级数，取多项式解，就可得到需要的谐振子波函数。这样，得到 Hermite 方程

$$\frac{d^2H_n}{d\xi^2}-2\xi\frac{dH_n}{d\xi}+2nH_n=0 \qquad (Ⅲ-4)$$

的多项式解 $H_n(\xi)$，称作 Hermite 多项式。一般取 n 次 Hermite 多项式最高次项系数为 2^n，可表作

$$H_n(\xi)=(2\xi)^n-n(n-1)(2\xi)^{n-2}+\frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}(2\xi)^{n-4}-\cdots+(-1)^{[\frac{n}{2}]}\cdot\frac{n!}{[\frac{n}{2}]!}(2\xi)^{n-2[\frac{n}{2}]}$$

其中

$$[\frac{n}{2}]=\begin{cases}\frac{n}{2},n\text{ 为偶数}\\ \frac{n-1}{2},n\text{ 为奇数}\end{cases}$$

Hermite 多项式的一般表示式为

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \qquad (Ⅲ-5)$$

由此可算出前几个 Hermite 多项式为：

$$H_0 = 1, H_1 = 2\xi, H_2 = 4\xi^2 - 2$$
$$H_3 = 8\xi^3 - 12\xi, H_4 = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12 \qquad (Ⅲ-6)$$
$$H_5 = 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi, H_6 = 64\xi^6 - 480\xi^4 + 720\xi^2 - 120$$

Hermite 多项式可由生成函数(母函数)导出：

$$e^{s^2+2s\xi} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n \qquad (Ⅲ-7)$$

由生成函数还可导出 Hermite 多项式的正交性公式及递推关系：

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{mn} \qquad (Ⅲ-8)$$

$$H_{n+1}(\xi) - 2\xi H_n(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi) = 0 \qquad (Ⅲ-9)$$

$$H'_n(\xi) = 2nH_{n-1}(\xi) \qquad (Ⅲ-10)$$

由 Hermite 多项式的递推关系可导出 Hermite 函数

$$\psi_n(x) = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x)$$

$$N_n = \left[\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}\right]^{1/2}$$

的递推关系：

$$x\psi_n(x) = \frac{1}{\alpha}\left[\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1}(x) + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}(x)\right] \qquad (Ⅲ-11)$$

$$x^2\psi_n(x) = \frac{1}{2\alpha^2}\left[\sqrt{n(n-1)}\psi_{n-2}(x) + (2n+1)\psi_n(x) + \sqrt{(n+1)(n+2)}\psi_{n+2}(x)\right] \qquad (Ⅲ-12)$$

$$\frac{d\psi_n(x)}{dx} = \alpha\left[\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1}(x) - \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}(x)\right] \qquad (Ⅲ-13)$$

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

$$(2n+1)\psi_n(x)+\sqrt{(n+1)(n+2)}\psi_{n+2}(x)] \qquad (\text{Ⅲ}-14)$$

附录Ⅳ　缔合 Legendre 多项式及球谐函数

1. Legendre 多项式

Legendre 方程

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left[(1-x^2)\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\right]+\lambda y=0$$

或

$$(1-x^2)\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}x^2}-2x\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}+\lambda y=0 \qquad (\text{Ⅳ}-1)$$

以 $x=\pm1$ 为正则奇点。在常点 $x=0$ 邻域把方程的解表为 Taylor 级数

$$y=\sum_k C_k x^k$$

可得系数递推关系

$$C_{k+2}=\frac{k(k+1)-\lambda}{(k+1)(k+2)}C_k \qquad (\text{Ⅳ}-2)$$

当 $x\to\pm1$ 时，方程的两个线性无关的无穷级数解趋于∞，不满足波函数有界的要求。但由(Ⅳ-2)式可以看出，当

$$\lambda=l(l+1),\ l=0,1,2,\cdots \qquad (\text{Ⅳ}-3)$$

时，二级数解中有一个中断为 l 次多项式(另一仍为无穷级数)，在 $|x|\leqslant1$ 范围内有界。通常取此多项式最高次项 x^l 的系数为

$$C_l=\frac{(2l)!}{2^l\cdot(l!)^2} \qquad (\text{Ⅳ}-4)$$

称作 Legendre 多项式，记作 $P_l(x)$，其一般表示式为

$$P_l(x)=\sum_{k=0}^{[\frac{l}{2}]}\frac{(2l-2k)!}{2^l\cdot k!(l-k)!(l-2k)!}x^{l-2k} \qquad (\text{Ⅳ}-5)$$

$$[\frac{l}{2}]=\begin{cases}\dfrac{l}{2}, & l\text{ 为偶数}\\ \dfrac{l-1}{2}, & l\text{ 为奇数}\end{cases}$$

前 8 个 Legendre 多项式是：

$$P_0(x)=1,P_1(x)=x,P_2(x)=\frac{1}{2}(3x^2-1)$$

$$P_3(x)=\frac{1}{2}(5x^3-3x),P_4(x)=\frac{1}{8}(35x^4-30x^2+3)$$

$$P_5(x)=\frac{1}{8}(63x^5-70x^3+15x) \tag{Ⅳ-6}$$

$$P_6(x)=\frac{1}{16}(231x^6-315x^4+105x^2-5)$$

$$P_7(x)=\frac{1}{16}(429x^7-693x^5+315x^3-35x)$$

Legendre 多项式的特殊值有

$$P_l(1)=1,P_l(-1)=(-1)^l$$

$$P_{2n+1}(0)=0,P_{2n}(0)=(-1)^n\frac{(2n)!}{2^{2n}\cdot(n!)^2}$$

关于 Legendre 多项式有以下重要关系：

$$P_l(x)=\frac{1}{2^l\cdot l!}\cdot\frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}x^l}(x^2-1)^l \quad \text{(Rodrigues 公式)} \tag{Ⅳ-7}$$

$$P_l(-x)=(-1)^lP_l(x) \quad \text{(对称性)} \tag{Ⅳ-8}$$

$$\int_{-1}^{1}P_l(x)P_{l'}(x)\mathrm{d}x=\frac{2}{2l+1}\delta_{ll'} \quad \text{(正交归一性)} \tag{Ⅳ-9}$$

$$[1-2xt+t^2]^{-1/2}=\sum_{l=0}^{\infty}P_l(x)t^l \quad \text{(生成函数)} \tag{Ⅳ-10}$$

$$(l+1)P_{l+1}-(2l+1)xP_l+lP_{l-1}=0 \quad \text{(递推关系)}$$

$$xP'_l-P'_{l-1}=lP_l$$

$$P'_{l+1}=xP'_l+(l+1)P_l \tag{Ⅳ-11}$$

$$P'_{l+1}-P'_{l-1}=(2l+1)P_l$$

$$(x^2-1)P'_l=xlP_l-lP_{l-1}$$

$$(2l+1)(x^2-1)P'_l=l(l+1)(P_{l+1}-P_{l-1})$$

2. 缔合 Legendre 多项式

Legendre 方程是下列缔合 Legendre 方程当 $m=0$ 的特例：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}[(1-x^2)\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}]+[\lambda-\frac{m^2}{1-x^2}]y=0$$

或

$$(1-x^2)\frac{d^2y}{dx^2}-2x\frac{dy}{dx}+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-x^2}\right)y=0$$

$$m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\quad |x|\leqslant 1 \qquad (\text{Ⅳ}-12)$$

讨论 $x\to$正则奇点 ±1 时方程的渐近解，最后得到在 $\lambda=l(l+1),l=0,1,2,\cdots$ 条件下，缔合 Legendre 方程满足物理要求(在 $|x|\leqslant 1$ 上有界)的解——缔合 Legendre 多项式①

$$P_l^m(x)=(1-x^2)^{\frac{m}{2}}\frac{d^m}{dx^m}P_l(x),\qquad (|m|\leqslant l) \qquad (\text{Ⅳ}-13)$$

关于缔合 Legendre 多项式有以下重要关系：

$$P_l^m(x)=\frac{1}{2!l!}(1-x^2)^{\frac{m}{2}}\frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}}(x^2-1)^l \qquad (\text{Rodrigues 公式})$$

$$(\text{Ⅳ}-14)$$

$$P_l^{-m}(x)=(-1)^m\frac{(l-m)!}{(l+m)!}P_l^m(x) \qquad (\text{Ⅳ}-15)$$

$$\int_{-1}^{1}P_l^m(x)P_k^m(x)dx=\frac{2}{2l+1}\cdot\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\delta_{lk} \qquad (\text{正交归一性})$$

$$(\text{Ⅳ}-16)$$

$$(2l+1)xP_l^m=(l+m)P_{l-1}^m+(l-m+1)P_{l+1}^m \qquad (\text{递推关系})$$

$$(2l+1)(1-x^2)^{\frac{1}{2}}P_l^m=P_{l+1}^{m+1}-P_{l-1}^{m+1}$$

$$(2l+1)(1-x^2)^{\frac{1}{2}}P_l^m=(l+m)(l+m-1)P_{l-1}^{m-1}-(l-m+2)(l-m+1)P_{l+1}^{m-1} \qquad (\text{Ⅳ}-17)$$

$$(2l+1)(1-x^2)\frac{dP_l^m}{dx}=(l+1)(l+m)P_{l-1}^m-l(l-m+1)P_{l+1}^m$$

3. 球谐函数

本书按 Condon-Shortley 相因子取法，把球谐函数定义为

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=(-1)^mN_{lm}P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$$

$$N_{lm}=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \qquad (\text{Ⅳ}-18)$$

$$l=0,1,2,\cdots,m=-l,-l+1,\cdots,l-1,l$$

---

① 本书取缔合 Legendre 多项式的 Ferrer 定义，它的 Hobson 定义在右方多一因子 $(-1)^m$。

由(Ⅳ-15)式,可得:

$$Y_{l,-m}(\theta,\varphi) = (-1)^m Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{Ⅳ-19}$$

由

$$Y_{l,0}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\theta) \tag{Ⅳ-20}$$

及(Ⅳ-14)式可得前 16 个球谐函数为

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},\ Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta,\ Y_{1,\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1),\ Y_{2,\pm1} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,\pm2} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi},\ Y_{30} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}(5\cos^2\theta - 3\cos\theta)$$

$$Y_{3,\pm1} = \mp\frac{1}{8}\sqrt{\frac{21}{\pi}}(5\cos^2\theta - 1)\sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{3,\pm2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}}\sin^2\theta\cos\theta e^{\pm 2i\varphi}$$

$$Y_{3,\pm3} = \mp\frac{1}{8}\sqrt{\frac{35}{\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 3i\varphi}$$

关于球谐函数有如下重要公式:

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y^*_{l'm'}(\theta,\varphi)\, Y_{lm}(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'}\delta_{mm'} \quad \text{(正交归一性)} \tag{Ⅳ-21}$$

$$\cos\theta Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}}\, Y_{l+1,m} + \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)}}\, Y_{l-1,m} \tag{Ⅳ-22}$$

$$e^{\pm i\varphi}\sin\theta Y_{lm} = \pm\sqrt{\frac{(l\pm m+1)(l\pm m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}\, Y_{l+1,m\pm1} + \sqrt{\frac{(l\mp m)(l\mp m-1)}{(2l-1)(2l+1)}}\, Y_{l-1,m\pm1} \tag{Ⅳ-23}$$

$$\hat{l}^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm},\ \hat{l}_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm}$$

$$\hat{l}_x Y_{lm} = \frac{\hbar}{2}\sqrt{l(l+1) - m(m-1)}\, Y_{l,m-1} + \frac{\hbar}{2}\sqrt{l(l+1) - m(m+1)}\, Y_{l,m+1}$$

$$\hat{l}_y Y_{lm} = i\frac{\hbar}{2}\sqrt{l(l+1)-m(m-1)}\,Y_{l,m-1} - i\frac{\hbar}{2}\sqrt{l(l+1)-m(m+1)}\,Y_{l,m+1}$$

$$\hat{l}_\pm Y_{lm} = \hbar\sqrt{l(l+1)-m(m\pm1)}\,Y_{l,m\pm1} \qquad (\text{Ⅳ-24})$$

$$\sum_{m=-l}^{l} Y^*_{lm}(\theta',\varphi')\,Y_{lm}(\theta,\varphi) = \frac{2l+1}{4\pi}P_l(\cos\alpha)$$

（球谐函数加法定理） (Ⅳ-25)

α 为(θ',φ')方向与(θ,φ)方向的夹角：

$$\cos\alpha = \cos\theta\cos\theta' + \sin\theta\sin\theta'\cos(\varphi-\varphi')$$

$$e^{ikz} = e^{ikr\cos\theta} = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l j_l(kr)P_l(\cos\theta) \qquad (\text{Ⅳ-26})$$

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} = 4\pi\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m}^{l} i^l j_l(kr)\,Y^*_{lm}(\theta',\varphi')\,Y_{lm}(\theta,\varphi) \qquad (\text{Ⅳ-27})$$

$j_l(kr)$为球 Bessel 函数，(θ',φ')为平面波波矢 $\boldsymbol{k}$的方向。

$$\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = \begin{cases}\dfrac{1}{r'}\displaystyle\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r}{r'}\right)^l P_l(\cos\alpha), & r<r'\\[2ex] \dfrac{1}{r}\displaystyle\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r'}{r}\right)^l P_l(\cos\alpha), & r>r'\end{cases} \qquad (\text{Ⅳ-28})$$

α 为 $\vec{r}$与 $\vec{r}'$的夹角。

上式与(Ⅳ-25)式可合并写为

$$\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\frac{4\pi}{2l+1}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}Y^*_{lm}(\theta',\varphi')\,Y_{lm}(\theta,\varphi) \qquad (\text{Ⅳ-29})$$

$r_>$表示 r 和r'中之大者，$r_<$表示 r 和r'中之小者。

4. 积分 $I = \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{1}{r_{12}}e^{-2\lambda(r_1+r_2)}$ 的计算

用球谐函数展开$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}$，有($r_>$、$r_<$分别为 r_1 和 r_2 中之大者、小者)

$$I = \iint d^3r_1 d^3r^2 e^{-2\lambda(r_1+r_2)}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\frac{4\pi}{2l+1}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}Y^*_{lm}(\theta_1,\varphi_1)\,Y_{lm}(\theta_2,\varphi_2)$$

$$= \int r_1^2 dr_1\int r_2^2 dr_2\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\frac{4\pi}{2l+1}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}e^{-2\lambda(r_1+r_2)},$$

$$\int Y^*_{lm}(\theta_1,\varphi_1)\mathrm{d}\Omega_1 \cdot \int Y_{lm}(\theta_2,\varphi_2)\mathrm{d}\Omega_2$$

$$\int Y^*_{lm}(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega = \sqrt{4\pi}\int Y^*_{lm}(\theta,\varphi)\,Y_{00}(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega = \sqrt{4\pi}\delta_{l0}\delta_{m0}$$

$$\int Y_{lm}(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega = \sqrt{4\pi}\delta_{l0}\delta_{m0}$$

$$I = (4\pi)^2\int_0^\infty \mathrm{d}r_2 \mathrm{e}^{-2\lambda r_2} r_2^2\left[\frac{1}{r_2}\int_0^{r_2} \mathrm{e}^{-2\lambda r_1} r_1^2\mathrm{d}r_1 + \int_{r_2}^\infty \mathrm{e}^{-2\lambda r_1} r_1\mathrm{d}r_1\right]$$

$$= (4\pi)^2\int_0^\infty \mathrm{d}r_2 \mathrm{e}^{-2\lambda r_2} r_2^2 \cdot \frac{1}{4\lambda^3}\left[\frac{1}{r_2} - \lambda\mathrm{e}^{-2\lambda r_2} - \frac{1}{r_2}\mathrm{e}^{-2\lambda r_2}\right]$$

$$= \frac{4\pi^2}{\lambda^3}\left[\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\lambda r} r\mathrm{d}r - \int_0^\infty (\lambda r^2 + r)\mathrm{e}^{-4\lambda r}\mathrm{d}r\right]$$

$$= \frac{4\pi^2}{\lambda^3} \cdot \frac{1}{4\lambda^2}\left[1 - \frac{3}{8}\right] = \frac{5\pi^2}{8\lambda^5}\Big] \qquad (\text{Ⅳ-30})$$

附录Ⅴ　电子在 Coulomb 场中径向方程的解

§3.8 中我们已把电子在 Coulomb 场中的径向方程化作

$$\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}\rho^2} + \left[\frac{\beta}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u = 0, \rho \geqslant 0 \qquad (\text{Ⅴ-1})$$

$\rho=0$ 是方程的正则奇点，$\rho=\infty$ 是本性奇点。先求 $\rho\to\infty$ 时方程的渐近解，此时方程变为

$$\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}\rho^2} - \frac{1}{4}u = 0$$

有解 $u=\mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}}$，其中 $\mathrm{e}^{\frac{\rho}{2}}$ 不满足 $\rho\to\infty$ 时波函数有限的要求，不取。再求 $\rho\to 0$ 时方程的渐近解，略去比 $\frac{1}{\rho^2}$ 趋于无穷更慢的项，方程成为

$$\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}u = 0$$

有解 $u=\rho^{l+1}, \rho^{-l}$，其中 ρ^{-l} 不满足 $\rho\to 0$ 时波函数有限的要求，不取。解 ρ^{l+1} $(l=0,1,2,\cdots)$ 为多项式，可并入以下所求的级数解中，故作函数变换时我们令

$$u(\rho) = \mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{l+1}L(\rho) = \mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}}f(\rho) \qquad (\text{Ⅴ-2})$$

代入(Ⅴ-1)式得 $f(\rho)$ 所满足的方程

$$\frac{d^2f}{d\rho^2} - \frac{df}{d\rho} + \left[\frac{\beta}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]f = 0 \qquad (V\text{-}3)$$

从以上关于渐近解的分析知，(V-2)式的 $L(\rho)$ 在 $[0,\infty)$ 中无奇点，可令 $f(\rho)$ 的幂级数形式的解为

$$f(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k \rho^{k+l+1} \qquad (V\text{-}4)$$

代入方程(V-3)，整理后得：

$$\sum_{k=0}^{\infty}[(k+1)(2l+2+k)C_{k+1} + (\beta - l - 1 - k)C_k]\rho^{k+l} = 0$$

系数的递推关系为

$$C_{k+1} = -\frac{\beta - l - 1 - k}{(k+1)(2l+2+k)}C_k \qquad (V\text{-}5)$$

若(V-4)式是无穷级数，则当 $k\to\infty$ 时

$$\frac{C_{k+1}}{C_k} \to \frac{1}{k}$$

e^{ρ} 的幂级数形式中，相邻两项系数之比，当 $k\to\infty$ 时为

$$\frac{k!}{(k+1)!} \to \frac{1}{k}$$

二者相同，表明级数(V-4)式在 $\rho\to\infty$ 的行为与 e^{ρ} 相同，因而

$$R = \frac{\alpha}{\rho}u(\rho) = \frac{\alpha}{\rho}e^{-\frac{\rho}{2}}f(\rho)$$

在 $\rho\to\infty$ 时趋于无穷大，不满足波函数有限的要求。因此(V-4)式必须截断为多项式。从(V-5)式可见，只要 β 取≥1 的整数，即当

$$\beta = n = n_r + l + 1, n = 1,2,\cdots \qquad (V\text{-}6)$$

时，(V-4)式截断为多项式，最高次幂为 n.

在(V-5)式中以 n 代替 β，以 C_0 表示 $C_1, C_2, \cdots, C_{n-l-1}$，(V-4)式的 n 次多项式为

$$f(\rho) = C_0\rho^{l+1}\left[1 - \frac{n-l-1}{1!(2l+2)}\rho + \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!(2l+2)(2l+3)}\rho^2 + \cdots + (-1)^{n-l-1}\frac{(n-l-1)(n-l-2)\cdots 1}{(n-l-1)!(2l+2)(2l+3)\cdots(n+l)}\rho^{n-l-1}\right]$$

$$= -C_0\frac{(2l+1)!(n-l-1)}{[(n+l)!]^2}\rho^{l+1}L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \qquad (V\text{-}7)$$

式中

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)=\sum_{k=0}^{n-l-1}(-1)^{k+1}\frac{[(n+l)!]^2\rho^k}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!} \quad (\text{V-8})$$

为缔合 Laguerre 多项式，它是 Laguerre 多项式 $L_{n+l}(\rho)$的$(2l+1)$阶导数：

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)=\frac{\mathrm{d}^{2l+1}}{\mathrm{d}\rho^{2l+1}}L_{n+l}(\rho) \quad (\text{V-9})$$

$$L_{n+l}(\rho)=\mathrm{e}^{\rho}\frac{\mathrm{d}^{n+l}}{\mathrm{d}\rho^{n+l}}(\mathrm{e}^{-\rho}\rho^{n+l}) \quad (\text{V-10})$$

$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$的归一化积分为：

$$\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-\rho}\rho^{2l+2}[L_{n+l}^{2l+1}(\rho)]^2\mathrm{d}\rho=\frac{2n[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!} \quad (\text{V-11})$$

综合(V-2)、(V-7)式，知径向方程(V-1)在 $\rho\to 0$，$\rho\to\infty$均为有限的解为

$$u_{nl}(\rho)=C_{nl}\mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{l+1}L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$
$$n=1,2,\cdots,l=0,1,2,\cdots \quad (\text{V-12})$$

C_{nl}为常数。

附录 Ⅵ　Bessel 型方程的解

1. Bessel 方程的解

v 阶 Bessel 方程

$$\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{x}\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}+\left(1-\frac{v^2}{x^2}\right)y=0 \quad (\text{Ⅵ-1})$$

的两个线性无关解可取为 v 阶 Bessel 函数

$$J_v(x)=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k}{k!\Gamma(v+k+1)}\left(\frac{x}{2}\right)^{2k+v} \quad (\text{Ⅵ-2})$$

和 v 阶 Neumann 函数

$$N_v(x)=\frac{J_v(x)\cos v\pi-J_{-v}(x)}{\sin v\pi} \quad (\text{Ⅵ-3})$$

当 $v\neq$整数时，$J_v(x)$与 $J_{-v}(x)$线性无关，也可作为 Bessel 方程的一组线性无关的解。但当 $v=n$(整数)时，$J_{-n}(x)=(-1)^nJ_n(x)$，$J_n(x)$与 $J_{-n}(x)$线性相关。

$|x|\to\infty$时，Bessel 函数和 Neumann 函数有如下渐近行为

$$J_v(x)\sim\sqrt{\frac{2}{\pi x}}\cos\left[x-\left(v+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right] \quad (\text{Ⅵ-4})$$

$$N_v(x) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sin\left[x - \left(v + \frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]$$

$|x| \to 0$ 时，$J_n(x)$和 $N_n(x)$的性质为

$$J_0(0) = 1, J_n(0) = 0 (n \geqslant 1)$$

$$N_0(x) \sim \frac{2}{\pi} \ln \frac{x}{2}, N_n(x) \sim -\frac{(n-1)!}{\pi}\left(\frac{x}{2}\right)^{-n}, (n \geqslant 1) \qquad (\text{Ⅵ-5})$$

可见 $x = 0$ 是 $J_n(x)$的常点，$N_n(x)$的奇点。

$J_n(x)$是衰减振荡函数，有无穷多个零点，可通过专门的 Bessel 函数表查找。Bessel 函数的零点与本征值的确定有关。

2. 球 Bessel 方程的解

球 Bessel 方程为

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{2}{x}\frac{dy}{dx} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{x^2}\right]y = 0, l = 0, 1, 2, \cdots \qquad (\text{Ⅵ-6})$$

作变换

$$y = \frac{1}{\sqrt{x}}u(x)$$

方程(Ⅵ-6)可化作半整数阶的 Bessel 方程

$$\frac{d^2u}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{du}{dx} + \left[1 - \frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{x^2}\right]u = 0 \qquad (\text{Ⅵ-7})$$

因此，球 Bessel 方程的一对线性无关解可选为球 Bessel 函数 $j_l(x)$和球 Neumann 函数 $n_l(x)$：

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+\frac{1}{2}}(x)$$

$$n_l(x) = (-1)^{l+1}\sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{-(l+\frac{1}{2})}(x) \qquad (\text{Ⅵ-8})$$

$j_l(x)$和 $n_l(x)$可用初等函数表出：

$$j_l(x) = (-1)^l x^l \left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^l \frac{\sin x}{x}$$

$$n_l(x) = (-1)^{l+1} x^l \left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^l \frac{\cos x}{x} \qquad (\text{Ⅵ-9})$$

$x \to \infty$ 时，$j_l(x) \sim \frac{1}{x}\sin\left(x - l\frac{\pi}{2}\right)$ (Ⅵ-10)

$$n_l(x) \sim -\frac{1}{x}\sin(x - l\frac{\pi}{2})$$

$$x \to 0 \text{ 时}, j_l(x) \sim \frac{1}{(2l+1)!!}x^l$$

$$n_l(x) \sim (2l-1)!!/x^{l+1} \qquad (\text{Ⅵ-11})$$

附录Ⅶ　常用物理常数表

Planck 常数 $h = 6.62559(16) \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s} = 6.62559(16) \times 10^{-27}\text{erg}\cdot\text{s}$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.0546 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s} = 1.0546 \times 10^{-27}\text{erg}\cdot\text{s}$$

光速 $c = 2.997925(1) \times 10^8\text{m/s}$

基本电荷 $e = 1.60210(2) \times 10^{-19}\text{C} \approx 4.803 \times 10^{-10}\text{esu}$

精细结构常数 $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = 7.29720(3) \times 10^{-3} \quad \frac{1}{\alpha} = 137.0388(6)$

Avogadro 常数 $N_A = 6.02252(9) \times 10^{23}\text{mol}^{-1}$

Boltzmann 常数 $k = 1.38054(6) \times 10^{-23}\text{J/K}$

气体常数 $R = N_A k = 8.31434(35)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Stefan-Boltzmann 常数 $\sigma = 5.6697(10) \times 10^{-8}\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$

电子质量 $m_e = 9.10908(13) \times 10^{-31}\text{kg} = 5.48597(3) \times 10^{-4}\text{u}$

质子质量 $m_p = 1.67252(3) \times 10^{-27}\text{kg} = 1.00727663(8)\text{u}$

中子质量 $m_n = 1.67482(3) \times 10^{-27}\text{kg} = 1.0086654(4)\text{u}$

电子荷质比 $\frac{e}{m_e} = 1.758796(6) \times 10^{11}\text{C/kg}$

电子 Compton 波长 $\lambda_c = \frac{h}{m_e c} = 2.4262 \times 10^{-12}\text{m}$

$$\lambda\!\!\!^{-}_c = \frac{\hbar}{m_e c} = 3.8614 \times 10^{-13}\text{m}$$

Bohr 半径 $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 5.29167(2) \times 10^{-11}\text{m}$

电子经典半径 $r_e = \frac{e^2}{m_e c^2} = 2.81777(4) \times 10^{-15}\text{m}$

Bohr 磁子 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.2732(2) \times 10^{-24}\,\mathrm{J/T}$

核磁子 $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5.0507866(17) \times 10^{-27}\,\mathrm{J/T}$

Rydberg 常数 $R_\infty = 1.0973731(1) \times 10^7\,\mathrm{m}^{-1}$

$R_H = 1.09677576(12) \times 10^7\,\mathrm{m}^{-1}$

量子 Hall 电阻 $R_H = h/e^2 = 25812.8056(12)\Omega$

磁通量量子 $\Phi_0 = h/2e = 2.06783461(61) \times 10^{-15}\,\mathrm{Wb}$

真空磁导率 $\mu_0 = 1.2566 \times 10^{-6}\,\mathrm{H/m}$

真空介电常数 $\varepsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12}\,\mathrm{F/m}$

$1\mathrm{J} = 10^7\,\mathrm{erg} \approx 6.24181 \times 10^{18}\,\mathrm{eV}$

$1\mathrm{eV} = 1.602192 \times 10^{-19}\,\mathrm{J}$

$1\mathrm{u} = 1.66043(2) \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$

$1\mathrm{T} = 10^4\,\mathrm{Gs}$

$1\mathrm{C} = 2.997925 \times 10^9\,\mathrm{esu}$

主要参考书

[1] 周世勋．量子力学教程．高等教育出版社，1979.

[2] 周世勋．量子力学．上海科学技术出版社，1961.

[3] 曾谨言．量子力学(上、下)．科学出版社，1981.

[4] 曾谨言．量子力学导论．北京大学出版社，1992.

[5] 沈仲钧，冯茂仁．量子力学．上海科学技术文献出版社，1988.

[6] L I Schiff. Quantum Mechanics (3rd ed.). McGraw-Hill Book Company, 1968(有中译文).

[7] 钱伯初，曾谨言．量子力学习题精选与剖析．科学出版社，1988.

C0488629