

量子力学讲义

陈申见

南京大学物理学系

（内部资料，仅供教学）

二〇〇八年秋 南京

内 容

第 1 章 量子力学的实验基础	2
1.1 经典物理学的困难	2
1.2 光的粒子性	4
1.3 Bohr 的旧量子理论	5
1.4 粒子的波动性	5
第 2 章 量子力学的基本概念	7
2.1 波函数的统计解释	7
2.2 态叠加原理	9
2.3 几个特殊的波函数	10
2.4 力学量的平均值	12
2.5 Schrödinger 方程	15
2.6 一维定态问题	19
2.6.1 一维定态问题的一般性质	19
2.6.2 一维无限深方势阱	21
2.6.3 一维有限深不对称方势阱	24
2.6.4 一维 δ 势阱	25
2.6.5 一维谐振子	26
2.6.6 一维方势垒	28
2.6.7 一维 δ 势垒	31
第 3 章 量子力学的数学表述	33
3.1 力学量的算符表示	33
3.2 力学量算符的性质	38
3.3 算符的本征值和本征函数	40
3.4 力学量的统计分布	45
3.5 共同的本征函数系 完全集合	48
3.6 一般的不确定关系	49
3.7 平均值的演化 守恒量和好量子数	51
3.8 量子态和力学量的表示方式 表象	55
3.8.1 态和算符的矩阵表示	55
3.8.2 量子力学公式的矩阵表示	57
3.8.3 表象变换	60
3.8.4 一维谐振子的算符解法	63
3.9 量子力学中的绘景	68
第 4 章 有心力场的定态问题	72
4.1 粒子在有心力场中的运动	72

4.1.1	无限深球方势阱中的束缚态	75
4.1.2	有限深球方势阱中的束缚态	76
4.1.3	球谐振子的束缚态	77
4.2	二体问题的相对运动	78
4.2.1	氢原子和类氢离子	80
4.2.2	碱金属原子	86
4.3	几个重要的求平均值公式	86
第 5 章	电子自旋及一般角动量	91
5.1	电子自旋	91
5.2	电子自旋的量子力学描述	93
5.3	旋量波函数和 Pauli 方程	100
5.4	角动量理论	102
5.5	两个角动量相加	107
5.6	自旋关联和 Bell 不等式 空间的非定域性	113
第 6 章	粒子在电磁场中的运动	117
6.1	有电磁场的 Schrödinger 方程	117
6.2	电磁场的规范不变性	119
6.3	均匀电磁场中的带电粒子	121
6.4	均匀磁场中的原子	124
6.4.1	正常 Zeeman 效应	125
6.5	磁共振	127
第 7 章	含时问题的近似方法	129
7.1	含时问题的一般讨论	129
7.2	含时微扰论	130
7.2.1	有限时间内的常微扰	133
7.2.2	周期微扰	135
7.3	原子对光的吸收和发射 选择定则	139
7.4	Eienstein 的辐射理论	143
7.5	准稳定态的描述	145
7.6	绝热近似	149
第 8 章	定态问题的近似方法	156
8.1	非简并定态微扰论	156
8.2	简并定态微扰论	165
8.2.1	类氢离子的 Stark 效应	171
8.2.2	碱金属原子光谱的精细结构	173
8.2.3	反常 Zeeman 效应	174
8.3	变分法	175
8.4	氢原子基态能级	180
第 9 章	多粒子系的量子力学	183
9.1	全同性原理	183

9.2 无相互作用的全同粒子系统 Pauli 原理	186
9.3 双全同粒子系统	188
9.4 氦原子 交换能	190
9.5 氢分子 共价键	193
第 10 章 散射	196
10.1 散射截面	196
10.2 分波分析法	200
10.3 Born 近似 形状因子	206
10.4 全同粒子的散射	210
10.5 考虑粒子自旋的散射	214
附 录	
A 概率基础	1
A.1 概率函数、概率密度函数	1
A.2 变量的特征数字	1
A.3 Gaussian 分布	4
B Fourier 变换和 δ 函数	5
B.1 复数形式的 Fourier 积分变换	5
B.2 δ 函数	5
C Dirac 符号	7
C.1 Dirac 符号介绍	7
C.2 连续谱表象中的 Dirac 符号	8

第 1 章 量子力学的实验基础

1.1 经典物理学的困难

十九世纪末、二十世纪初，物理学理论发展到相当完善的阶段。一般的物理现象都可以从相应的理论中得到说明

- ❑ 低速机械运动准确地遵循牛顿三定律和万有引力定律（经典力学）；
- ❑ 电磁现象的规律被总结为 Maxwell 方程组和 Lorentz 公式（经典电动力学）；
- ❑ 光的现象有光的波动理论，最终也归结为 Maxwell 方程组；
- ❑ 热现象理论有热力学三定律（热力学）和 Boltzmann-Gibbs 统计（经典统计物理学）

但是，就在物理学的经典理论取得上述重大成就的同时，人们发现了一些新的物理现象，在经典物理范畴内无法解释。这些新的物理现象在光学、原子物理学中常有介绍，这里仅做扼要回顾。

一、黑体辐射

任何物体不论温度高低都能发出辐射（电磁波）、也能吸收和发射外来热辐射。若一个物体能完全吸收外界投射到它表面的辐射，则称之为黑体。一个开有小孔的空腔可以近似认为是个黑体。

黑体辐射问题研究的是辐射与周围物体处于热平衡时的能量按波长（或频率）的分布。当空腔和内部的热辐射达到平衡后，其辐射能量密度随频率 ν 变化的实验曲线如图 1.1 的实线所示。

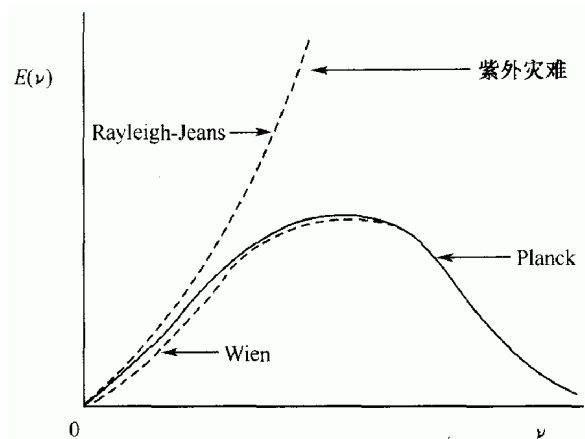


图 1.1: 黑体达到热辐射平衡后辐射能量密度随时间变化的曲线

Weien 由热力学讨论，加上一些由实验数据的特殊假设得到一个分布公式

$$E(\nu)d\nu = c_1\nu^3 e^{-c_2\nu/T} d\nu$$

式中 T 为黑体温度， c_1 、 c_2 是参数。Weien 公式在高频区与实验结果还符合，在低频区则显著不一致。

Rayleigh 和 Jeans 根据经典电动力学和统计物理学也得到黑体能量分布公式

$$E(\nu)d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2 d\nu$$

式中 $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 是光速， $k = 1.3806505(24) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ 为 Boltzmann 常数。这个公式在低频部分与实验数据符合，而在高频部分则完全不符合， $E(\nu) \xrightarrow{\nu \rightarrow \infty} \infty$ ，此即著名的紫外灾难。

二、光电效应

实验发现，当光照射到金属上时，有电子从金属中逸出。这种现象叫光电效应，逸出的电子叫光电子。光电效应的实验结果（对于表面光洁的金属材料）如下：

1. 存在临界频率 ν_0 。当照射光频率 $\nu < \nu_0$ 时，无论光强度多大均无光电子逸出。当 $\nu > \nu_0$ 时，即使光强度较弱，只要光一照上，立刻（ 10^{-9} s）就能观测到光电子；
2. 光电子的能量只与照射光的频率有关，而与其强度无关；
3. 照射光强度只影响到光电流强度，即单位时间内从金属单位面积内逸出的光电子数目。

上述实验现象，尤其是 1 和 2，是无法用经典电磁学理论解释的。因为经典电磁学理论认为光，即电磁波的能量取决于其强度，即振幅，而与频率无关。

三、原子的稳定性

原子由原子核及核外电子组成。经典理论认为这样的结构是不稳定的

- ☐ 核外电子受原子核库仑力吸引而绕核转动，有加速度；
- ☐ 加速运动的电子辐射电磁波，损失能量（经典电动力学）；
- ☐ 损失能量的电子很快跌进原子核。

实际情况是原子相当稳定。

四、原子的线状光谱

经典物理认为原子外电子在跌进原子核的过程中所辐射的电磁波是连续谱。实际情况是：辐射的电磁波不是连续谱，而是只被允许取一些离散值，组成线系。比如对氢原子，Balmer 线系中所有谱线的频率可以由 Balmer 公式给出

$$\nu = R_H c \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

式中 $R_H = 109677.581 \text{ cm}^{-1}$ 为 Rydberg 常数。Balmer 公式与观测结果惊人符合，引起光谱学家的注意。对其光谱线波长规律的进一步研究表明，Balmer 公式可以推广到整个氢光谱

$$\nu = R_H c \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n > m, \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

五、低温下固体的比热

经典统计物理学（以能量均分定理为基础）认为固体中每个原子在其平衡位置附近作小振动，可以看成是三个自由度的粒子。

温度为 T 时其平均动能和热能均为 $\frac{3}{2}kT$ ，总能量为 $3kT$ ，故 1 克原子固体的内能为

$$U = 3N_A kT = 3RT$$

式中 $N_A = 6.0221415(10) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 为 Avogadro 常数， $R = N_A k$ 为气体常数。因此固体的定容比热为

$$C_v = 3R$$

此即 Dulong-Petit 经验定律。但是实验发现在极低温度下，固体比热趋于零，如图 1.2 中实线所示。

六、其他不能用经典理论解释的现象

1923 年 Compton 用 X 射线照射轻原子量的物质（电子），发现散射后的 X 射线波长随着散射角的增加而变长，这种现象称为 Compton 效应。按照经典电动力学，电磁波被散射后波长不应改变。

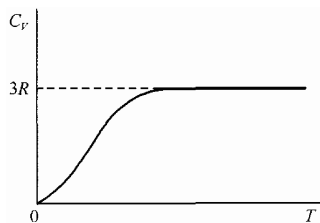


图 1.2: 固体定容比热的实验曲线（实线）和经典统计物理学预言（虚线）

1.2 光的粒子性

一、Planck 的能量子

1900 年, Planck 解决黑体辐射问题。Planck 假定对于一定频率 ν 的电磁辐射, 黑体在吸收和发射电磁能量时只能以量子方式进行。每个能量子的能量为

$$\varepsilon = h\nu$$

式中 $h = 6.6260693(11) \times 10^{-34} \text{ J s}$, 称为 Planck 常数。从而得到黑体辐射的 Planck 公式

$$E(\nu)d\nu = \frac{c_1 \nu^3 d\nu}{e^{c_2 \nu/T} - 1}$$

与实验结果符合得非常好。

二、Einstein 的光量子

1905 年, Einstein 解决光电效应问题。Einstein 认为, 不仅黑体和辐射场的能量交换是量子化的, 而且辐射场本身就由光量子组成。每个光量子的能量和辐射场的频率关系仍为

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1.2.1)$$

式中 $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05457168(18) \times 10^{-34} \text{ J s}$ 是量子力学中常用的符号, $\omega = 2\pi\nu$ 为角频率, 有时也称频率。Einstein 的光量子其实就是光子。光子以光速运动, 静质量 $m_0 = 0$, 故由 $E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2$ 知 $p = E/c$ 。于是

$$\mathbf{p} = \frac{h}{\lambda} \mathbf{n} = \hbar \mathbf{k} \quad (1.2.2)$$

式中 λ 是辐射场的波长, \mathbf{n} 为光子运动方向上的单位矢量, $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{n}$ 称为波矢。公式 (1.2.1) 和 (1.2.2) 称为 **Plank-Einstein 关系**。

有了光量子概念, 光电效应问题迎刃而解。电子逸出金属后动能

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W$$

式中 W 为金属中电子的逸出功。显然 $\nu_0 = W/h$ 为临界频率。 $\nu < \nu_0$ 时, 电子无法克服金属表面的引力而从金属逸出, 故没有光电子。当 $\nu > \nu_0$ 时, 才有光电效应, 且逸出的动能 T 与入射光频率 ν 有关。当入射光强度增大时, 入射的光子数目增加, 发生光电效应的电子数目增多, 光电流增大。

1907 年, Einstein 进一步把能量不连续概念用于固体中原子的振动上, 成功解决固体比热在 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时趋于零的现象。

利用光量子概念和 Plank-Einstein 关系, 还可以成功解释 Compton 效应 (参阅柯善哲书)。

三、光的波粒二象性

$$\text{实验} \begin{cases} \text{波动性: 干涉、衍射} \\ \text{粒子性: 黑体辐射、光电效应、Compton 效应} \end{cases}$$

Plank-Einstein 关系

1.3 Bohr 的旧量子理论

1913 年 Bohr 将量子概念运用到原子结构，初步解决原子的稳定性和原子光谱规律问题。Bohr 保留了电子作轨道运动的经典概念，但是提出了两条假设

1. **量子化条件**：原子中的电子只能在一些特点的固定轨道上运动，此时电子处于稳定状态（简称定态）。在轨道上运动的电子不辐射也不吸收能量。为了确定电子运动的可能轨道，Bohr 提出量子理论中角动量必须是 \hbar 的整数倍；
2. **频率条件**：只有当电子从一个定态跃迁到另一个定态时，才产生辐射的吸收或发射现象。电子由能量为 E_n 的定态跃迁到能量为 E_m 的定态时，吸收或发射的辐射频率为 ν ，满足下面的关系

$$\nu = \frac{E_n - E_m}{h}$$

量子化条件很自然地解决了原子结构的稳定性问题，频率条件解释了原子的线性光谱规律。

Bohr 的理论开始时只考虑了电子的圆周轨道，即电子只具有一个自由度。后来 Sommerfeld 将 Bohr 的量子化条件推广为

$$\oint p dq = nh$$

式中 q 是电子的一个广义坐标， p 是相应的广义动量，回路积分沿运动轨道积一圈， n 是正整数，称为量子数。这个推广后的量子化条件可以用于多自由度的情况。

1.4 粒子的波动性

一、粒子的 de Broglie 波

1924 年，de Broglie 把光的波粒二象性概念推广到其他客体。认为不仅电磁场具有粒子性，而且任何其他实物粒子 ($m \neq 0$) 也具有波动性。对于自由粒子，其能量 E 和动量 \mathbf{p} 满足与光子相同的关式，称 de Broglie 关系

$$\begin{aligned} E &= h\nu = \hbar\omega \\ \mathbf{p} &= \frac{h}{\lambda} \mathbf{n} = \hbar \mathbf{k} \end{aligned}$$

de Broglie 关系 (或 Plank-Einstein 关系) 把表征粒子的物理量 (E, \mathbf{p}) 和波的物理量 (ω, \mathbf{k}) 联系起来，是波粒二象性的表现。物质表现出波动性，这种波称 de Broglie 波。

由 de Broglie 关系 可以看出 Planck 常数 h 在微观现象中所占重要地位。能量和动量的量子化通过这个不为零的常数表现出来。在宏观现象中， h 和其他物理量相比可以略去，因而能量可以连续变化。凡是 h 在其中起重要作用的现象即可以称为量子现象。

二、实验证明

1927 年，Davisson 和 Germer 把电子束投射到金属 Ni 单晶，观测电子束强度和散射角之间的关系，发现类似 X 射线在单晶中衍射的图样。Davisson 和 Germer 实验证实了电子 de Broglie 波的存在，证明电子确实具有波动性。

对于宏观物体如子弹，根据 de Broglie 关系可算出其相应的 de Broglie 波长极短 ($\sim 10^{-26}$ Å)，所以无法观测到其波动性。事实上，对于任何客体，只有其线度与 de Broglie 波长相比拟时，其波动性才显著。

例 1 电子电荷 e ，质量 m_e 。假设能量由加速电压 U 转化而来， $E = eU$ 。估计其 de Broglie 波长。

解

已知： $\hbar = 1.05 \times 10^{-27}$ erg s， $m_e = 9.1 \times 10^{-28}$ g， $1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-16}$ erg， $10^7 \text{erg} = 1\text{J}$ 。根据 de Broglie 关系，有

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_e E}} = \frac{12.25}{\sqrt{U}} \text{ Å}$$

假设用 100 V 电压加速电子，则 $\lambda = 1.2$ Å，和 X 射线的波长差不多。所以 X 射线干涉实验中所使用的光栅可以用来研究电子的波动性。

例2 试从电子的波动性分析氢原子。

解

氢原子光谱线的频率满足: $\nu = R_H c \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

该谱线由电子做 Bohr 跃迁发出: $h\nu = E_n - E_m = (-E_m) - (-E_n)$

比较上面两式, 得氢原子能级

$$E_n = -\frac{hR_H c}{n^2} \quad (1.4.1)$$

核外电子绕核运动形成稳定态的条件是形成驻波, 如图 1.4 所示, 也就是它的 de Broglie 波长 λ 满足

$$2\pi a = n\lambda, \quad n = 1, 2, \dots$$

故

$$a = \frac{n\lambda}{2\pi} = \frac{n}{k} = \frac{n\hbar}{k\hbar} = \frac{n\hbar}{p} \quad (1.4.2)$$

上式表明角动量

$$L = ap = n\hbar$$

是量子化的, 此即 Bohr 的量子化条件。

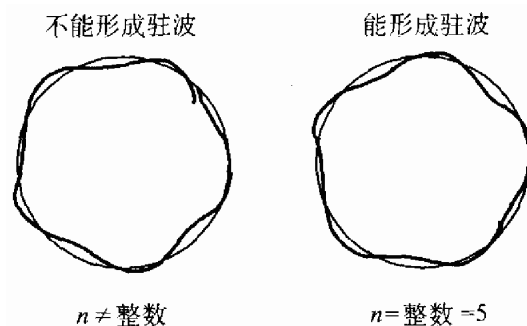


图 1.3: 核外电子绕核运动形成稳定态的条件是形成驻波

电子做圆周运动的向心力由库仑力提供

$$\frac{p^2}{ma} = \frac{e_s^2}{a^2} \quad (1.4.3)$$

式中 e_s 的含义是

$$e_s = \begin{cases} e & \text{CGS} \\ \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} & \text{SI} \end{cases}$$

由 (1.4.3) 式知 $a = \frac{p^2 a^2}{m e_s^2}$, 与 (1.4.2) 式联立得

$$a = \frac{n^2 \hbar^2}{m e_s^2} = n^2 a_0 \quad (1.4.4)$$

式中 $a_0 = \frac{\hbar^2}{m e_s^2}$ 为电子的 Bohr 半径。

由 (1.4.3) 式还可得到 $\frac{p^2}{2m} = \frac{e_s^2}{2a}$, 代入电子能量表示式 $E = T + V = \frac{p^2}{2m} - \frac{e_s^2}{a}$ 得

$$E = \frac{e_s^2}{2a} - \frac{e_s^2}{a} = -\frac{e_s^2}{2a}$$

把式 (1.4.4) 代入, 得

$$E_n = -\frac{e_s^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} \quad (1.4.5)$$

比较 (1.4.1) 式和 (1.4.5) 式得

$$R_H = 1.0973731 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

与实验值 $R_H = 1.09677581 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 非常接近。

第 2 章 量子力学的基本概念

2.1 波函数的统计解释

一、经典的波和粒子概念不能解释波粒二象性

在经典物理学中，粒子性意味着：

- ☐ 确定的质量、电荷等属性（原子性）
- ☐ 确定的空间位置（定域性）
- ☐ 一定的运动轨道

而波动性则意味着：

- ☐ 波是某些实际物理量的空间分布的周期性变化（非定域性）
- ☐ 呈现干涉和衍射（相干性）

显然，二者有着根本不同之处，不能用来同时描述一个物体。如果非要用经典物理的概念来解释波粒二象性，就只能认为波和粒子二者之中有一个是基本的，另一个则由它组成。

- ☐ 波由大量粒子组成？

答案是否定的。因粒子的波动性并不依赖于粒子之间的相互作用，单个粒子也有波动性。例如，衍射实验中，当入射电子流强度减小到电子一个一个地通过单缝或双缝，只要时间足够长，最后仍然能得到同样的衍射花样。

- ☐ 粒子由波组成？

答案也是否定的。将粒子看作局限在一个很小范围的波包，波包是由许多不同频率的单色波线性叠加而成。波包在传播时，会迅速扩散开，以致消失。这与粒子的定域性、原子性和稳定性直接相矛盾。

由此可见，要完全在经典意义上将粒子概念和波的概念统一起来是不可能的。

二、Born 的统计解释

- ☐ 保留粒子概念中的原子性，摒弃轨道的概念。保留波概念中的相干叠加，把“某种物理量”改为“粒子出现的概率”。
- ☐ 用波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 描写 de Broglie 波。 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 不代表某种实在物理量的波动，而是一种概率波，用于刻画粒子在 t 时刻在 \mathbf{r} 处出现的概率¹分布

$ \psi(\mathbf{r}, t) ^2$	$\propto t$ 时刻粒子在 \mathbf{r} 周围单位体积内出现的概率密度
$ \psi(\mathbf{r}, t) ^2 d\mathbf{r}$	$\propto t$ 时刻粒子在 \mathbf{r} 周围单位体积内出现的概率
$\psi(\mathbf{r}, t)$	称概率幅（Probability amplitude）

- ☐ 考虑电子双缝干涉实验。在底板（靶）上某点衍射图样强度如图 2.1 所示。

$$I = |\psi|^2 = |\psi_1 + \psi_2|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \psi_1^* \psi_2 + \psi_1 \psi_2^* = I_1 + I_2 + I_{12}$$

其中干涉项 $I_{12} = 2\text{Re}(\psi_1^* \psi_2) \neq 0$ 。注意波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 是复数概率幅。

¹关于概率的简单介绍请参阅附录 A。

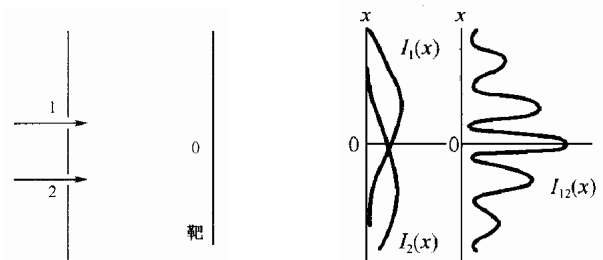


图 2.1: 电子双缝干涉实验中底板（靶）上某点的衍射图样强度

三、讨论

1. 量子力学用 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 描述微观粒子的运动状态，即量子态，这与经典力学对状态的描述完全不同

☐ 经典力学：用广义坐标、广义动量描述，广义坐标、广义动量是力学量。

☐ 量子力学：用波函数描述，波函数不是力学量，而是概率幅。 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 给出的是在它所描述的量子态中测量力学量的平均值或这个力学量的各种可能值及出现这些可能值的概率。

2. 概率波的概念，一方面可以解释微观粒子的干涉或衍射现象，另一方面又不涉及粒子本身结构。当概率波发生变化时，改变的只是粒子在空间各点出现的概率，而不会改变粒子的结构，所以它和粒子的“原子性”并不矛盾。
3. 概率波的概念意味着量子理论是一种统计性的理论。量子力学的理论预言仅限于对多次同类测量事件所得结果的统计平均。在统计物理学里，这样的平均相当于对相应统计系综的平均。所谓系综，是指处于同一宏观条件下的许多个相同的物理系统。系综的成员是一个个经过一系列的宏观操作制备而成的相同的微观系统。
4. Born 提出态函数的概率解释之后，波粒二象性的疑难不复存在。以前对物质粒子的二象性并没有精确的表述，例如常见的不同说法就有：
 - ☐ 电子既像波动，又像粒子，它同时表现出这两方面的性质。
 - ☐ 电子或者像微粒，或者像波动，有时候呈现微粒性质，有时候呈现波动性质。
 - ☐ 电子传播的时候像波动，在被观察的时候像微粒。
 - ☐ 电子在衍射实验里表现得像波动，在散射实验里表现得像微粒。

这类波粒二象性的说法反映了量子论早期，抱着经典物理学观点的物理学家们对新理论的困惑和混乱心态。Feynman 指出：“电子等微观对象的行为方式不像你以前看到过的任何东西，一定要问它到底像什么，实际上不过是一种心态上的障碍”。如果过去的波粒二象性里面有什么合理内容的话，这些内容已经被包含在量子力学的更加精确的描述里了。

5. 对概率分布，重要的是相对概率分布。由于

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

$\psi(\mathbf{r}, t)$ 和 $c\psi(\mathbf{r}, t)$ 表示同一个概率波，所以波函数有一个常数因子的不确定性²。此外，由于 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 和 $\psi(\mathbf{r}, t)e^{i\alpha}$ (α 为实数) 的模相同，故 α 不定。即 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 和 $\psi(\mathbf{r}, t)e^{i\alpha}$ 描述的是同一个概率波，波函数有一个相位因子的不确定性。

6. 一般情况下，除个别孤立奇点外， $\psi(\mathbf{r}, t)$ 应是 \mathbf{r} 的单值、有限和连续的函数。这是对波函数的数学性质的要求。
 - (a) 如果没有特殊的理由很难接受一个基本物理量不是空间坐标的单值函数。但态函数不是一个直接可以观测的量，所以它非单值也不是完全不可能的。但一定要保证物理观测值（统计平均值、概率密度、概率流密度）等单值。

²经典波若振幅增加 1 倍，则相应的波能量为原来的 4 倍，代表完全不同的运动状态

- (b) 对于许多物理态，粒子在全空间出现，很自然要求该粒子在空间各点出现的概率总和为 1，即

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3x = 1$$

式中 $d^3x = d\mathbf{r} = dx dy dz = d\tau$ 是体积元。但是并非所有波函数均可由上式的方式归一化，如平面波

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)}$$

就不是平方可积函数，它在无穷远处 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 不趋于 0，其模的平方等于 $|A|^2$ 为一常数，表示粒子在空间任意位置被观察到的概率都一样。当空间体积为无穷大时概率密度积分发散。平方可积的要求在很多情况下可放松为：在任意有限大的空间范围内，态函数的绝对值平方的积分有限。对于平面波，可用箱归一化方法。

- (c) 我们相信物理定律是定域的，态函数是某种微分方程（波动方程）的解。因此如没有特殊的原因，我们也要求态函数连续、一阶导数连续。在某些特殊情况如势能有无穷大的跃变，态函数的导数可以不连续。
7. 很容易推广到由 N 个粒子组成的系统：假设 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ 是描述这个系统状态的波函数，则 $|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$ 表示在 t 时刻第 1 个粒子出现在 $\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$ ，第 2 个粒子出现在 $\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2, \dots$ 第 N 个粒子出现在 $\mathbf{r}_N \rightarrow \mathbf{r}_N + d\mathbf{r}_N$ 的概率。相应的归一化条件为

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = 1$$

8. 微观系统的状态由波函数完全描述，以及波函数的概率解释是量子力学的一个基本假设。

2.2 态叠加原理

态叠加原理是量子力学的一个基本原理，其内容为如果 $\psi_1(\mathbf{r}, t), \psi_2(\mathbf{r}, t), \dots$ 为系统的可能状态，那么它们的线性叠加

$$\psi(\mathbf{r}, t) = c_1 \psi_1(\mathbf{r}, t) + c_2 \psi_2(\mathbf{r}, t) + \dots = \sum_i c_i \psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (2.2.1)$$

也是系统的一个可能状态。其中 $c_i, i = 1, 2, \dots$ 为任意的复常数。

讨论

1. 态叠加原理与测量有紧密的联系。假设当系统处在 ψ_1 态时，测量某个力学量 A 有确定的测量值 λ_1 ，处在 ψ_2 态时，测量某个力学量 A 有确定测量值 λ_2, \dots^3 ，那么，当系统处在由 ψ_1, ψ_2, \dots 等态叠加而成的态 $\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots$ 时，测量 A 得到的值可能为 λ_1 ，也可能为 λ_2, \dots ，而出现 λ_i 的概率为

$$\frac{|c_i|^2}{\sum_j |c_j|^2}$$

即：在由本征态叠加而成的态测量力学量得到的是一些本征值，这些测量值的相对概率完全确定，若波函数已归一化，由叠加系数模的平方给出。

2. 叠加是指波函数（概率幅）的叠加，而不是概率的叠加。由此必然出现干涉、衍射现象。
3. 系统的量子态为连续谱时态的叠加原理仍然适用。此时只需将式 (2.2.1) 中的求和换成积分形式。
4. $\psi(\mathbf{r}, t)$ 依赖于时间，故态的叠加原理不仅对某一时刻成立，而且随着时间的变化仍然成立。这暗示着 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 随时间演化的方程必然是线性方程。
5. 一个量子系统的所有可能的状态构成一个线性空间 \mathcal{H} 。 \mathcal{H} 对于线性运算是封闭的，数学上称为 **Hilbert 空间**。系统的每一个状态对应系统 \mathcal{H} 空间的一个矢量，称为状态矢量，简称态矢。 \mathcal{H} 空间又称**态矢空间**或**态空间**。态叠加原理表明量子系统的任意一个态可以由系统的其他态线性叠加而成。

³这意味着已假设 ψ_i 是本征态。关于本征态的概念，将在下一章介绍。注意叠加原理本身对 ψ_i 并无此要求。

2.3 几个特殊的波函数

这里介绍几个特殊的波函数，其中平面波和 δ 波函数是两个极端情形，一般情况下的量子态是波包，即许多平面波的线性叠加。今后会经常遇到 Fourier 积分变换和 δ 函数，关于这些方面的知识请参阅附录 B。

一、自由粒子的平面波

考虑一个质量为 μ 的自由粒子，如果它有确定动量 \mathbf{p}_0 ，则相应地有非相对论性能量 $E_0 = \frac{\mathbf{p}_0^2}{2\mu}$ 。自由粒子在空间各点出现的相对概率完全相等，换言之，粒子的位置完全不确定。相应的波函数为平面波

$$\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r} - E_0 t)} \quad (2.3.1)$$

式中常数 A 可以用箱归一化方法得到。设想粒子被限制在一个边长为 L 的立方形箱内，则波函数为

$$\psi = \begin{cases} A e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)}, & \text{粒子} \in L^3 \\ 0, & \text{粒子} \notin L^3 \end{cases}$$

如果 L 很大，边界对体积 $V = L^3$ 内粒子运动影响很小，边界外有什么情况对箱子内粒子的运动也不会产生影响。我们可以构造周期性边条件来代替实际的边条件，即波函数在两个相对的箱壁上对应的点具有相同的值

$$\begin{aligned} \psi(x_0, y, z) &= \psi(x_0 + L, y, z) \\ \psi(x, y_0, z) &= \psi(x, y_0 + L, z) \\ \psi(x, y, z_0) &= \psi(x, y, z_0 + L) \end{aligned}$$

边界条件限制了动量 p 的取值。对于一维平面波有

$$A e^{\frac{i}{\hbar}[p_x(x_0+L)-Et]} = A e^{\frac{i}{\hbar}[p_x x_0 - Et]}, \quad \text{或} \quad e^{\frac{i}{\hbar}p_x L} = 1$$

$$\begin{aligned} p_x L &= 2\pi\hbar n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ p_x &= \frac{2\pi\hbar}{L} n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned}$$

同样地，有

$$\begin{aligned} p_y &= \frac{2\pi\hbar}{L} n_y, \quad n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ p_z &= \frac{2\pi\hbar}{L} n_z, \quad n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned}$$

可见束缚在箱中的粒子的动量是量子化的。能谱为

$$E = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

当 $L \rightarrow \infty$ 时，相邻动量值及能量值变化趋于零，即自由粒子对应连续谱。下面求箱归一化方法中平面波函数的归一化系数。我们定义平面波函数在箱内是归一化的

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

得归一化系数

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

归一化波函数为

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)}$$

式 (2.3.1) 中系数 A 也可以由归一化为 δ 函数得到。如果取

$$A = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}$$

则相当于归一化为 δ 函数。对 $\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}, t)$ 作 Fourier 积分变换, 其展开系数为

$$\phi(\mathbf{p}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\mathbf{r}, t) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d^3x = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{r}} e^{-\frac{i}{\hbar} E_0 t} d^3x$$

即

$$\phi(\mathbf{p}, t) = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_0 t}$$

这表明动量为 \mathbf{p}_0 的自由粒子在动量空间是个 δ 函数。

注意: 不能说描述自由粒子的态函数就是平面波。在量子力学中, 凡是满足零势能的 Schrödinger 方程的波函数都是描述自由粒子的态函数, 例如具有确定动量的平面波态函数、离开坐标原点足够远的球面波态函数等。后者可用来描述从散射中心出来的自由粒子。

二、完全束缚粒子的 δ 波函数

完全束缚粒子, 位置完全确定 \mathbf{r}_0 , 设粒子没有大小, 则可以用 δ 函数表示, 相应的波函数为

$$\psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$$

对 $\psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ 作 Fourier 积分变换, 其展开系数为

$$\phi(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_0}$$

三、波包

严格的平面波是不存在的, 实际问题中遇到的都是波包。考虑一维 Gauss 波包

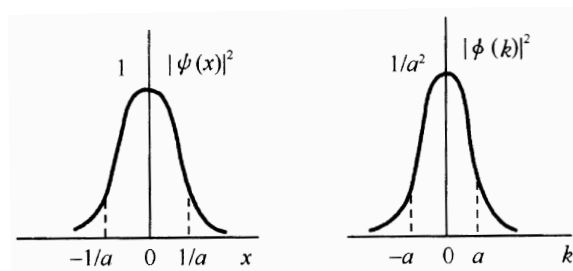
$$\psi(x) = e^{-\frac{1}{2}a^2x^2}$$

即概率幅为 Gaussian 分布, 则有 $\Delta x \approx 1/a$ 。对此一维波包作 Fourier 积分变换, 展开系数为

$$\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-ikx} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}a^2x^2} dx$$

也就是

$$\phi(k) = \frac{1}{a} e^{-\frac{k^2}{2a^2}}$$



可见这是 k 空间的 Gaussian 分布, $\Delta k \approx \alpha$. 因此对 Gauss 波包有

$$\Delta x \Delta k \approx 1$$

利用 $p = \hbar k$ 可得出

$$\Delta x \Delta p \approx \hbar$$

这就是著名的 Heisenberg 的不确定关系: 微观粒子的位置和动量不能同时具有完全确定的值。

四、动量概率分布函数

从前面的讨论可知 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 和 $\phi(\mathbf{p}, t)$ 互为 Fourier 变换, 它们的关系一一对应, 是同一个量子态在两个不同表象 (representation) 中的不同表示

□ $\psi(\mathbf{r}, t)$ 是坐标空间中的表示 (坐标表象)

□ $\phi(\mathbf{p}, t)$ 是动量空间中的表示 (动量表象)

根据波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 的统计解释, t 时刻在空间 $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ 内找到粒子的概率密度 $\propto |\psi(\mathbf{r}, t)|^2$. 相应地, $|\phi(\mathbf{p}, t)|^2 \propto t$ 时刻粒子在动量 $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + d\mathbf{p}$ 内的概率密度, 叫动量概率分布函数, $\phi(\mathbf{p}, t)$ 就是动量概率幅, 可以证明它也是归一化的

$$\begin{aligned} \int \phi^*(\mathbf{p}, t) \phi(\mathbf{p}, t) d^3 p &= \iiint \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \psi^*(\mathbf{r}') e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}'} d^3 x' \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \psi(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d^3 x d^3 p \\ &= \iiint \psi^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})} d^3 x' d^3 x d^3 p \\ &= \iint \psi^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) d^3 x' d^3 x \\ &= \int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3 x = 1 \end{aligned}$$

例 已知 $\psi(x) = \sqrt{\lambda} e^{-\lambda|x|}$, λ 为常数, 求 $\phi(p_x)$

答 $\phi(p_x) = \frac{\sqrt{\lambda}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda|x| - \frac{i}{\hbar} p_x x} dx = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi\hbar}} \frac{2\lambda}{\lambda^2 + p^2/\hbar^2}$

2.4 力学量的平均值

设粒子处在波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 描述的状态下, 一般情况下, 测量力学量没有确定的观测值, 而是一系列可能值。但是每个可能值都有确定的概率分布, 因而有确定的平均值。

1. 平均位置

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \mathbf{r} d^3 x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}, t) d^3 x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}, t) d^3 x$$

上面最后一步引入坐标算符 $\hat{\mathbf{r}}$, 在坐标表象中, 它就是坐标本身, 即

$$\hat{\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}, t) = \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}, t)$$

2. 平均势能

$$\langle V(\mathbf{r}, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 V(\mathbf{r}, t) d^3 x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\mathbf{r}, t) V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) d^3 x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{V}(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) d^3 x$$

类似坐标算符的引入, 上面引入了势能算符。势能是坐标和时间的函数, 在坐标表象中, 势能算符即势能本身

$$\hat{V}(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) = V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t)$$

3. 平均动量

因为“粒子在空间某点的动量”的提法是没有意义的（不确定关系），所以不能像求位置或势能的平均值那样来求动量的平均值，即

$$\langle \mathbf{p}(\mathbf{r}, t) \rangle \neq \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \mathbf{p}(\mathbf{r}, t) d^3x$$

但是可以借助动量概率分布函数来间接计算，即

$$\langle \mathbf{p}(\mathbf{r}, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\phi(\mathbf{p}, t)|^2 \mathbf{p} d^3p$$

仍然成立，可写成

$$\langle \mathbf{p}(\mathbf{r}, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(\mathbf{p}, t) \mathbf{p} \phi(\mathbf{p}, t) d^3p \quad (2.4.1)$$

如果不想通过动量概率分布函数 $\phi(\mathbf{p}, t)$ 间接计算动量平均值，则可以通过引入动量算符来进行。已知 Fourier 积分变换的展开系数式为

$$\phi(\mathbf{p}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\mathbf{r}, t) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d^3x$$

取其复共轭，代入 (2.4.1) 式，得

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}(\mathbf{r}, t) \rangle &= \iint \psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{p} \phi(\mathbf{p}, t) d^3x d^3p \\ &= \iint \psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} (-i\hbar \nabla) e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \phi(\mathbf{p}, t) d^3x d^3p \end{aligned}$$

上式对 \mathbf{p} 积分，利用 Fourier 积分变换式

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \phi(\mathbf{p}, t) e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d^3p$$

得

$$\langle \mathbf{p}(\mathbf{r}, t) \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) (-i\hbar \nabla) \psi(\mathbf{r}, t) d^3x \quad (2.4.2)$$

引入动量算符 $\hat{\mathbf{p}}$ ，它对波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 作用，有

$$\hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}, t) \equiv -i\hbar \nabla \psi(\mathbf{r}, t)$$

于是 (2.4.2) 式可写为

$$\langle \mathbf{p}(\mathbf{r}, t) \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{r}, t) d^3x \quad (2.4.3)$$

利用式 (2.4.3) 可通过坐标表象中的 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 直接计算动量平均值的公式，而不必像式 (2.4.1) 那样通过动量表象中的 $\phi(\mathbf{p}, t)$ 间接计算。

4. 任意力学量 A 的平均值

$$\langle A \rangle = \frac{\int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{A} \psi(\mathbf{r}, t) d^3x}{\int \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) d^3x} \quad (2.4.4)$$

式中 \hat{A} 是与力学量 A 相对应的算符，分母表示对 ψ 进行归一化处理。上式表示的是量子力学的一个基本假设——平均值公设。

例 已知一维运动的粒子处于状态 $\psi(x) = \begin{cases} Axe^{-\lambda x}, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0. \end{cases}$ 其中 $\lambda > 0$, A 为待求的归一化常数。求

1. 粒子坐标的概率分布函数
2. 粒子坐标的平均值 $\langle x \rangle$ 和 粒子坐标平方的平均值 $\langle x^2 \rangle$
3. 粒子动量的概率分布函数
4. 粒子动量的平均值 $\langle p_x \rangle$ 和 粒子动量平方的平均值 $\langle p_x^2 \rangle$
5. 验证不确定关系 $\langle \Delta x \rangle \cdot \langle \Delta p_x \rangle \geq \frac{\hbar}{2}$

解

先进行归一化, 由

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

得归一化系数:

$$A = 2\lambda^{3/2}$$

所以归一化的波函数为:

$$\psi(x) = \begin{cases} 2\lambda^{3/2} x e^{-\lambda x}, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}$$

1. 粒子坐标的概率分布函数为

$$|\psi(x)|^2 = \begin{cases} 4\lambda^3 x^2 e^{-2\lambda x}, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}$$

2. 粒子坐标的平均值为

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} 4\lambda^3 x^3 e^{-2\lambda x} dx = \frac{3}{2\lambda}$$

粒子坐标的平方的平均值为

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} 4\lambda^3 x^4 e^{-2\lambda x} dx = \frac{3}{\lambda^2}$$

3. 因为

$$\phi(p_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} p_x x} dx = \frac{2\lambda^{3/2}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_0^{\infty} x e^{-(\lambda + \frac{i}{\hbar} p_x)x} dx = \frac{2\lambda^{3/2}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \left(\lambda + \frac{i}{\hbar} p_x \right)^{-2}$$

所以, 粒子动量的概率分布函数为

$$|\phi(p_x)|^2 = \frac{2\lambda^3 \hbar^3}{\pi(\lambda^2 \hbar^2 + p_x^2)^2}$$

4. 粒子动量的平均值为

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} p_x |\phi(p_x)|^2 dp_x = \frac{2\lambda^3 \hbar^3}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_x}{(\lambda^2 \hbar^2 + p_x^2)^2} dp_x = -\frac{\lambda^3 \hbar^3}{\pi(\lambda^2 \hbar^2 + p_x^2)} \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0$$

粒子动量平方的平均值为

$$\langle p_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} p_x^2 |\phi(p_x)|^2 dp_x = \frac{2\lambda^3 \hbar^3}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_x^2}{(\lambda^2 \hbar^2 + p_x^2)^2} dp_x = \lambda^2 \hbar^2$$

5. 不确定关系为

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \sqrt{\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2} = \sqrt{\left(\frac{3}{\lambda^2} - \left(\frac{3}{2\lambda} \right)^2 \right) \lambda^2 \hbar^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar > \frac{\hbar}{2}$$

2.5 Schrödinger 方程

Schrödinger 方程是描写波函数随时间变化的运动方程。因此它应该是含有对时间微商的微分方程。此外它还应满足两个条件

1. 态叠加原理要求方程是线性的。
2. 这个方程不应该包含状态的参量，如能量、动量等，因为包含状态参量的方程只能被粒子的部分状态所满足。

一、Schrödinger 方程的建立

Schrödinger 方程是量子力学基本假设之一，不是通过其他第一性原理推导得出的。这里我们由单色平面波建立 Schrödinger 方程。单色平面波为

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)}$$

对时间求偏微商，得到

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar} \psi$$

这还不是我们所要求的方程，因为系数中有能量。再把平面波对坐标求二次偏微商

$$\nabla^2 \psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi$$

比较上面两式，利用质量为 μ 的自由粒子的能量和动量关系式

$$E = \frac{p^2}{2\mu}$$

得到自由粒子波函数所满足的微分方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t)$$

事实上 Schrödinger 方程可以由 $E = \frac{p^2}{2\mu}$ 作如下替换得到

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla \quad (2.5.1)$$

上面这两个算符分别叫**能量算符**和**动量算符**。

现在建立势场中粒子波函数所满足的微分方程，此时能量和动量关系式为

$$E = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \quad (2.5.2)$$

两边各右乘 $\psi(\mathbf{r}, t)$ ，并以能量算符和动量算符代入，得到

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.5.3)$$

定义算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \quad (2.5.4)$$

于是

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

算符 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ 和 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t)$ 完全相当，都是能量算符。由于 (2.5.2) 在经典力学中叫 Hamilton 函数，所以 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t)$ 又叫 **Hamiltonian**。

讨论

1. Schrödinger 方程是量子力学的基本假定之一，其正确性只能由它的结论与实验结果相比较来验证，例如谐振子、氢原子的能级计算结果等。
2. 方程包含虚数，所以描写微观粒子状态的波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 是复函数。
3. Schrödinger 方程适用于非相对论情况。

二、多粒子系统的 Schrödinger 方程

把非相对论性 Schrödinger 方程推广到 N 个粒子组成的系统。能量的一般表达式为

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2\mu_i} + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

这里假设势能不随时间变化。系统波函数可表示为

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

利用能量和动量算符

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \mathbf{p}_i \rightarrow -i\hbar \nabla_i$$

所以 N 粒子系统的薛定谔方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2\mu_i} \nabla_i^2 \psi + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi$$

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

多粒子系统的相互作用势 $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ 可作集团展开进行处理，即把多体相互作用化为单体势、二体势、三体势等求和的形式，并在此基础上进行近似处理，如分离变量、重整化等：

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$$

三、连续性方程

在讨论了状态随时间变化的规律后，进一步讨论概率密度随时间变化的运动方程。概率密度随时间的变化率为

$$\frac{\partial}{\partial t}|\psi|^2 = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \quad (2.5.5)$$

由 Schrödinger 方程和它的复共扼

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 \psi + \frac{1}{i\hbar} V \psi \\ \frac{\partial \psi^*}{\partial t} &= -\frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 \psi^* - \frac{1}{i\hbar} V \psi^* \end{aligned}$$

其中已假设 $V = V^*$ ，将这两式代入 (2.5.5) 有

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

定义概率流密度矢量

$$\mathbf{J} = -\frac{i\hbar}{2\mu} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (2.5.6)$$

得到连续性方程

$$\frac{\partial}{\partial t}|\psi|^2 + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (2.5.7)$$

讨论

1. 注意 $V = V^*$ 条件，即势场是实函数。
2. 由连续性方程可知概率守恒。将 (2.5.7) 对空间任意一个体积元 V 求积分

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t}|\psi|^2 d\tau = - \int_V \nabla \cdot \mathbf{J} d\tau = - \oint_S \mathbf{J} \cdot d\mathbf{s}$$

上面第二个等式利用了矢量分析中的高斯定理。上式左边表示单位时间内体积 V 中概率的增加，右边则表示单位时间内流过边界面 S 的概率，因此可以很自然地把矢量 \mathbf{J} 解释为概率流密度矢量。上式说明单位时间内体积 V 中增加的概率等于从体积 V 外部流过 V 的边界面 S 而流入 V 的概率。假设波函数在无穷远处为零，可以把积分区域扩展到无穷远。于是面积分为零。所以对于全空间，有

$$\frac{d}{dt} \int_{\infty} \psi^* \psi d\tau = 0$$

即整个空间找到粒子的概率与时间无关

$$\int_{\infty} \psi^* \psi d\tau = \text{常数}$$

3. 以电子电荷 $-e$ 乘 $|\psi|^2$ 、 \mathbf{J} 以及连续性方程后得

$$\rho_e = -e|\psi|^2 \quad \text{电荷密度, 其分布称电子云 (统计平均意义)}$$

$$\mathbf{J}_e = -e\mathbf{J} \quad \text{电流密度矢量}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_e = -\nabla \cdot \mathbf{J}_e \quad \text{电荷守恒的微分表述}$$

4. 以粒子质量 μ 乘 $|\psi|^2$ 、 \mathbf{J} 以及连续性方程后得

$$\rho_\mu = \mu|\psi|^2 \quad \text{质量密度}$$

$$\mathbf{J}_\mu = \mu\mathbf{J} \quad \text{质量流密度矢量}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_\mu = -\nabla \cdot \mathbf{J}_\mu \quad \text{质量守恒定律}$$

$$5. \mathbf{J} = -\frac{i\hbar}{2\mu}(\psi^*\nabla\psi - \text{C.C.}) = \frac{1}{\mu}\text{Re}(\psi^*\hat{\mathbf{p}}\psi) = \text{Re}(\psi^*\hat{\mathbf{v}}\psi)$$

四、动量空间的 Schrödinger 方程

利用非相对论能量、动量关系式

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + V(\mathbf{r})$$

作如下替换

$$E \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \quad \mathbf{r} \rightarrow i\hbar\nabla_{\mathbf{p}} = i\hbar\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}$$

可得到动量空间的 Schrödinger 方程

$$\left(\frac{p^2}{2\mu} + V(i\hbar\nabla_{\mathbf{p}})\right)\phi(\mathbf{p}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\phi(\mathbf{p}, t)$$

五、定态

$V(\mathbf{r}, t)$ 不显含时间, $V(\mathbf{r}, t) = V(\mathbf{r})$, 则 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r}, t)\right)\psi(\mathbf{r}, t)$$

的特解为

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})f(t) \quad (2.5.8)$$

代入 Schrödinger 方程, 两边同除以 $\psi(\mathbf{r})f(t)$, 得

$$\frac{i\hbar}{f(t)}\frac{df}{dt} = \frac{1}{\psi(\mathbf{r})}\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r}, t)\right)\psi(\mathbf{r})$$

上式左边只是 t 的函数, 右边只是 \mathbf{r} 的函数, \mathbf{r} 和 t 是独立变量, 所以, 只有当两边都等于常数时该式才成立, 记常数为 E , 于是

$$i\hbar\frac{\partial f}{\partial t} = Ef(t)$$

$$\boxed{\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})} \quad (2.5.9)$$

上式之通解为

$$f(t) = Ce^{-\frac{i}{\hbar}Et}, \quad C \text{ 为常数}$$

代入 (2.5.8) 式, 并把 C 放入 $\psi(\mathbf{r})$ 中, 得到

$$\boxed{\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et}} \quad (2.5.10)$$

讨论

1. 因 $\frac{E}{\hbar} = \omega$ 是角频率, 故 E 是能量。系统处于 (2.5.10) 式所描述的状态时, 能量具有确定值。这种状态称**定态**。(2.5.10) 式称**定态波函数**, (2.5.9) 式称**定态 Schrödinger 方程**, $\psi(\mathbf{r})$ 也叫波函数。
2. 所谓定态问题就是求出系统可能的定态波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 和在这些态中的能量 E 。由于 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 和 $\psi(\mathbf{r})$ 由 (2.5.10) 式联系起来, 所以问题就归结为求解定态 Schrödinger 方程 (2.5.9), 求出 $\psi(\mathbf{r})$ 和 E 。
3. 式 (2.5.9), 即

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

数学上, 这种类型的方程称**本征值方程**, E 称算符 \hat{H} 的本征值或**能量本征值**, ψ 称算符 \hat{H} 的**本征函数** (与能量本征值 E 对应的本征函数)。系统处于能量算符本征函数所描写的状态 (能量本征态) 时, 系统的能量有确定的数值。以 E_n 表示算符 \hat{H} 的第 n 个本征值, $\psi_n(\mathbf{r})$ 是对应于 E_n 的波函数, 则

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_nt}$$

称系统的第 n 个定态波函数。

4. 含时 Schrödinger 方程的一般解可以写为这些定态波函数的线性叠加

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

其中 c_n 可以含有时间, $c_n(t)$ 对应 $\hat{H}(t)$, 例如含时微扰论。当 c_n 不含时间时 $c_n(0)$, 对应不含时的 \hat{H} 。需要指出的是若干个定态波函数的叠加, 满足的是含时 Schrödinger 方程, 而非定态 Schrödinger 方程。

2.6 一维定态问题

2.6.1 一维定态问题的一般性质

一、边界条件

一维定态 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\psi(x) = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x) = E\psi(x)$$

即

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(x)) \psi(x) = 0$$

方程的通解为

$$\psi(x, t) = \psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

- 显然, 势能不同, 波函数也不同。表 2.1 列出了不同势能对波函数及其一阶导数的要求
- 如果粒子不能自动跑到无穷远处, 即 $\psi(x \rightarrow \pm\infty) = 0$, 则称粒子处在**束缚态**。显然, 当粒子能量 $E < V(x \rightarrow \pm\infty)$ 时, 粒子处在束缚态。束缚态的能级取分立值, 波函数满足归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx = 1$$

- 如果粒子能自动跑到无穷远处, 即 $\psi(x \rightarrow \pm\infty) \neq 0$, 则称粒子处在**非束缚态**。显然, 当粒子能量 $E > V(x \rightarrow \pm\infty)$ 时, 粒子处在非束缚态, 也叫自由态, 例如散射过程。自由态的能量为连续谱, 波函数不能归一化, 但仍然可以描述相对概率。

表 2.1: 不同势能下波函数及其一阶导数须满足的条件

势能 $V(x)$	ψ	ψ'
处处连续	处处连续	处处连续
有一不连续的间断点	在间断点上仍连续	在间断点上仍连续
有一阶奇点	在奇点处连续	在奇点处不连续
有高阶奇点	在奇点处不连续	在奇点处不连续

二、一维束缚定态问题的几个定理

(参阅曾谨言书第3.1节、柯善哲书第12章)

定理1. 若势函数 $\psi(x)$ 是一维定态 Schrödinger 方程的解, 对应能量本征值为 E , 则 $\psi^*(x)$ 也是一维定态 Schrödinger 方程的解, 对应能量也为 E .

证明

一维定态 Schrödinger 方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\psi(x) = E\psi(x)$$

左右两边取复共轭, 利用 $V^* = V$, 以及物理上允许的能量为实数 $E^* = E$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\psi^*(x) = E^*\psi^*(x) = E\psi^*(x)$$

可见 $\psi(x)$ 和 $\psi^*(x)$ 满足相同的一维定态 Schrödinger 方程, 对应的能量本征值也相同。

定理2. 若能级 E 不简并, 即一个能级对应一个波函数, 则相应的波函数总可以取为实数。

证明

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

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

故 $|C|^2 = 1$, $C = e^{i\alpha}$, α 为实数。可取 $\alpha = 0$, 则 $C = 1$. 所以 $\psi(x) = \psi^*(x)$

定理3. 设 $V(x)$ 具有空间反演对称, $V(-x) = V(x)$, 若 $\psi(x)$ 是一维定态 Schrödinger 方程的一个解, 能量本征值为 E , 则 $\psi(-x)$ 也是方程的解, 对应能量本征值也是 E .

证明

已知 $V(x) = V(-x)$, 所以 $\hat{H}(x) = \hat{H}(-x)$

$$\hat{H}(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

作坐标变换 $x \rightarrow -x$, 则

$$\hat{H}(-x)\psi(-x) = E\psi(-x)$$

即

$$\hat{H}(x)\psi(-x) = E\psi(-x)$$

可见 $\psi(x)$ 和 $\psi(-x)$ 满足相同的一维定态 Schrödinger 方程, 对应的能量本征值也相同。

定理4. 设 $V(-x) = V(x)$, 则对任意一个能量本征值 E , 存在一组完备解, 其中每个波函数都有确定的宇称 (奇偶性).

证明

如果 $\psi(x)$ 是 Schrödinger 方程的解, 则 $\psi(-x)$ 也是方程的解, 对应能量本征值都是 E . 可以用 $\psi(x), \psi(-x)$ 构造具有确定宇称的波函数

$$\begin{aligned} f(x) &= \psi(x) + \psi(-x) = f(-x) \quad \text{有确定的偶宇称} \\ g(x) &= \psi(x) - \psi(-x) = -g(-x) \quad \text{有确定的奇宇称} \end{aligned}$$

即 $f(x), g(x)$ 也是方程的解, 对应能量本征值为 E . 而 $\psi(x), \psi(-x)$ 可用具有确定宇称的 $f(x), g(x)$ 的线性叠加表示

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{1}{2}(f(x) + g(x)) \\ \psi(-x) &= \frac{1}{2}(f(x) - g(x)) \end{aligned}$$

定理5. 设势场为规则 (Regular) 的, 如存在束缚态, 则必定非简并。

证明

设对应于 E 的两个波函数为 ψ_1, ψ_2 , 即

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \psi_1 + V\psi_1 &= E\psi_1 \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \psi_2 + V\psi_2 &= E\psi_2 \end{aligned}$$

以 ψ_2 乘一式, 以 ψ_1 乘二式, 再相减

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

积分, 得

$$\psi_2 \psi_1' - \psi_1 \psi_2' = \text{constant}$$

由束缚定态条件 $\psi \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0$, 知 $\text{constant} = 0$, 所以

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1} = \frac{\psi_2'}{\psi_2}$$

积分, 得

$$\ln \psi_1 = \ln \psi_2 + C, \quad \ln \frac{\psi_1}{\psi_2} = C$$

所以

$$\psi_1 = C\psi_2 \quad \psi_1 \text{ 与 } \psi_2 \text{ 表示同一物理状态}$$

2.6.2 一维无限深方势阱

设质量为 μ 的粒子在势场

$$V(x) = \begin{cases} 0 & |x| < a \\ +\infty & |x| \geq a \end{cases}$$

中运动, 用量子力学求解粒子的运动性质。

许多实际问题可以简化为这一模型, 例如有机染料分子是长链线性分子, 电子在整个分子内的运动是自由的, 但通常情况下不能跑出分子之外, 问题可简化为一维无限深方势阱中的电子运动。

先利用驻波条件估计一下基态能量。非相对论性粒子的能量和动量关系为

$$E = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$$

粒子在基态时的驻波在阱壁形成波节, 应该是半个波长, 即

$$\frac{1}{2}\lambda = 2a$$

考虑波矢和波长关系

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

联立上述三式，基态能量为

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\pi}{2a} \right)^2$$

下面具体求解。

在阱内，定态 Schrödinger 方程是

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi + \frac{2\mu E}{\hbar^2} \psi = 0$$

令

$$k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}} \quad (2.6.1)$$

方程可写为

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi + k^2 \psi = 0$$

通解为

$$\psi = A \sin(kx + \delta) \quad (2.6.2)$$

这里出现 2 个待定系数 A, δ 和 1 个待定参数 k . 利用两个边界条件 $\psi(x = \pm a) = 0$ 和一个总概率归一条件，一共是三个方程，可以完全确定它们。对通解应用边界条件

$$\begin{aligned} A \sin(ka + \delta) &= 0 \\ A \sin(-ka + \delta) &= 0 \end{aligned}$$

由此得到

$$\delta = ka = \frac{n\pi}{2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

分别代入 (2.6.1) 和 (2.6.2) 式，得到阱中粒子的能级和波函数为

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{n\pi}{2a} \right)^2 \quad (2.6.3)$$

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

利用

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = 1$$

求出系数 A

$$A = \frac{1}{\sqrt{a}}$$

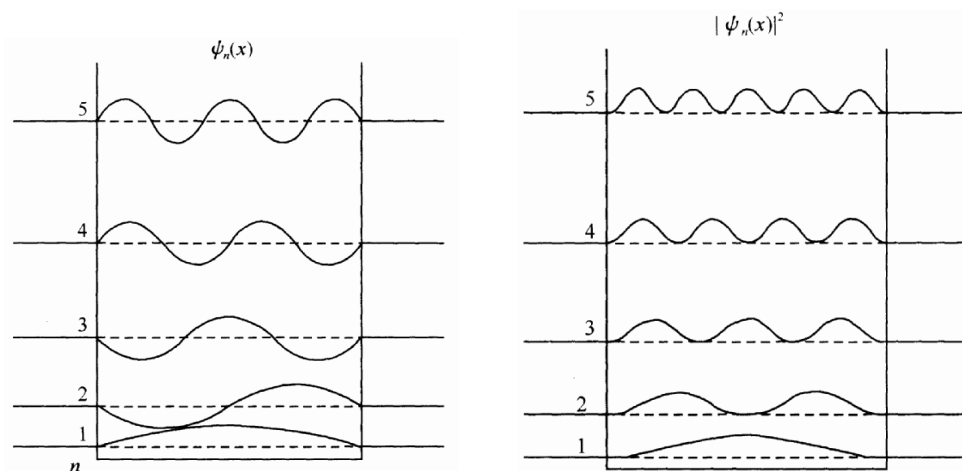
定态波函数可写为

$$\psi(x, t) = \begin{cases} \frac{1}{2i\sqrt{a}} \left[e^{\frac{i}{\hbar} \left(\frac{n\pi\hbar}{2a}(x+a) - E_n t \right)} - e^{-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{n\pi\hbar}{2a}(x+a) + E_n t \right)} \right], & |x| < a \\ 0, & |x| \geq a \end{cases}$$

所以，阱内粒子的定态波函数是两个反向传播的 de Broglie 行波叠加而成的驻波。

讨论

1. 当 $n = 1$ 时, 系统能量最低 (基态), $E_1 = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 \neq 0$.
2. 当 n 为奇数时, $\psi_n(x) = A \cos \frac{n\pi}{2a}x = \psi(-x)$ 是偶函数, 当 n 为偶数时, $\psi_n(x) = A \sin \frac{n\pi}{2a}x = -\psi(-x)$ 是奇函数。本征函数所具有的这种确定的奇偶性, 由 $V(x) = V(-x)$ 对称而来。
3. $E_n \propto n^2$, 即能级越高, 密度越小, 但当 n 很大时, 仍有能级间距 $\Delta E_n \ll E_n$.



4. 分立能谱的第 n 能级相对应的波函数 $\psi_n(x)$ 有 $n - 1$ 个节点, 即零点 (两端点处的零点除外). 基态波函数没有节点。
5. 阱宽改为 a , 上述 $2a \rightarrow a \sqrt{\frac{1}{a}} \rightarrow \sqrt{\frac{1}{2a}}$, 能级和波函数分别为

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2$$

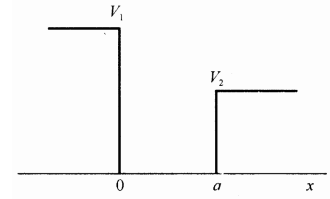
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right), \quad |x| < a$$

可见, 若已知 $-a \leq x \leq a$ 的一维无限深方势阱的波函数, 取其 n 为偶数的右边一半, 就可以得到 $0 \leq x \leq a$ 的一维无限深方势阱的波函数。

2.6.3 一维有限深不对称方势阱

粒子在右图所示的一维有限深不对称方势阱中运动，势场形式为

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



求束缚态 $E < V_2$ 情况下的能级。

定态 Schrödinger 方程是

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2}\psi - \frac{2\mu(V_1 - E)}{\hbar^2}\psi &= 0, & x < 0 \\ \frac{d^2}{dx^2}\psi + \frac{2\mu E}{\hbar^2}\psi &= 0, & 0 < x < a \\ \frac{d^2}{dx^2}\psi - \frac{2\mu(V_2 - E)}{\hbar^2}\psi &= 0, & x > a \end{aligned}$$

令

$$\begin{cases} \beta_1 = \sqrt{\frac{2\mu(V_1 - E)}{\hbar^2}} \\ k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}} \\ \beta_2 = \sqrt{\frac{2\mu(V_2 - E)}{\hbar^2}} \end{cases}$$

方程通解为

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 e^{\beta_1 x}, & x < 0 \\ A \sin(kx + \delta), & 0 < x < a \\ A_2 e^{-\beta_2 x}, & x > a \end{cases}$$

这里已经略去了 $x < 0$ 时 $\psi(x)$ 的负指数项，和 $x > a$ 时 $\psi(x)$ 的正指数项，因为它们在 $x \rightarrow \pm\infty$ 时发散。波函数共有 4 个待定系数 A_1, A_2, A, δ 和 1 个待定参数 E (由它决定 β_1, β_2, k)。根据波函数及其一阶导数在 $x = 0$ 和 $x = a$ 处连续，我们有 4 个方程，再加波函数归一化条件，可以决定这 5 个未知数。如果只对本征值感兴趣，不想求出波函数，则可以使用在边界上波函数 $\frac{\psi'}{\psi}$ 连续（或者波函数对数的导数连续），这样的好处是在边界条件等式中直接消去待定 A_1, A_2, A 系数。于是边界条件可写为

$$\begin{aligned} \tan \delta &= \frac{k}{\beta_1} \\ \tan(ka + \delta) &= -\frac{k}{\beta_2} \end{aligned} \quad (2.6.4)$$

由上式知

$$\begin{aligned} \tan^{-1} \frac{k}{\beta_1} &= n_1 \pi + \delta \\ -\tan^{-1} \frac{k}{\beta_2} &= n_2 \pi + \delta + ka \end{aligned}$$

消去系数 δ ，得

$$\begin{aligned} ka &= n\pi - \tan^{-1} \frac{k}{\beta_1} - \tan^{-1} \frac{k}{\beta_2} \\ &= n\pi - \sin^{-1} \frac{k}{\sqrt{k^2 + \beta_1^2}} - \sin^{-1} \frac{k}{\sqrt{k^2 + \beta_2^2}} \\ &= n\pi - \sin^{-1} \frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu V_1}} - \sin^{-1} \frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu V_2}}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

上式若能找出根 k_n ，则相应的能量为

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2\mu} k_n^2$$

一般来说，对每个 n 值，可找出一个 k_n ，即 E_n 。随 n 增大， E_n 也增大，即 n 可作为能级编号。

现在决定是否一定存在至少一条束缚态能级。为此分析 $n=1$ 极端情况，即最低能级是否存在的条件。注意 $\sin^{-1} x \in [0, \frac{\pi}{2}]$ ，设 $V_1 > V_2$ ，当势阱出现第一条束缚态能级时，有

$$\begin{aligned}\sin^{-1} \frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu V_2}} &= \frac{\pi}{2} \\ \sin^{-1} \frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu V_1}} &= \sin^{-1} \sqrt{\frac{V_2}{V_1}} \\ ka &= \frac{\pi}{2} - \sin^{-1} \sqrt{\frac{V_2}{V_1}}\end{aligned}$$

至少存在一条束缚态能级的条件为

$$ka \geq \frac{\pi}{2} - \sin^{-1} \sqrt{\frac{V_2}{V_1}}$$

其中

$$k = \frac{\sqrt{2\mu V_2}}{\hbar}$$

讨论

1. $V_1, V_2 \rightarrow \infty$ ，则 $ka = n\pi$ ，宽度为 a 的无限深方势阱。
2. $V_1 = V_2 = V_0$ ，对称方势阱，必有解（柯善哲书）。
3. $V_1 \rightarrow \infty, V_2 \rightarrow V_0$ ，半壁无限深方势阱。
4. 粒子在阱外波函数不为零，可以跑出势阱，这种现象是一种量子效应。

2.6.4 一维 δ 势阱

势场为

$$V(x) = -V_0 \delta(x)$$

在阱内，一维定态 Schrödinger 方程

$$\psi'' + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0$$

设能量 $E < 0$ ，令

$$k = \sqrt{\frac{-2\mu E}{\hbar^2}}, \quad U_0 = \frac{2\mu V_0}{\hbar^2}$$

则 Schrödinger 方程为

$$\psi'' - k^2 \psi + U_0 \delta(x) \psi = 0$$

此时波函数连续，但波函数的一阶导数不连续。考虑到 δ 函数的积分等于 1，可以在原点附近 $(-\epsilon, +\epsilon)$ 对上式积分，并取极限 $\epsilon \rightarrow 0$ ，即

$$\psi'(0^+) - \psi'(0^-) - \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} k^2 \psi dx + U_0 \psi(0) = 0$$

因为 ψ 连续， $\int_{-\epsilon}^{+\epsilon} k^2 \psi dx = 0$ ，于是

$$\psi'(0^+) - \psi'(0^-) + U_0 \psi(0) = 0 \quad (2.6.5)$$

离开原点, Schrödinger 方程

$$\psi'' - k^2\psi = 0$$

其解为

$$\psi(x) \propto e^{-k|x|}$$

由于势场对称, $V(x) = V(-x)$, 束缚态波函数有确定宇称。

□ 奇宇称

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{-kx}, & x > 0 \\ -Ae^{kx}, & x < 0 \end{cases}$$

由波函数连续条件要求, 奇宇称态 $\psi(0) = 0$, 即 $A = 0$, 所以 $\psi(x) = 0$ 。

□ 偶宇称

$$\psi = Ae^{-k|x|}$$

由 (2.6.5) 式, 得

$$-kA - kA + U_0A = 0$$

所以

$$k = \frac{U_0}{2} = \frac{\mu V_0}{\hbar^2}$$

即

$$E = -\frac{\mu V_0^2}{2\hbar^2}$$

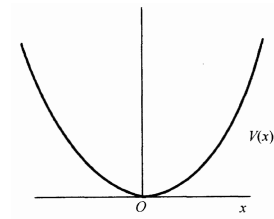
此为 δ 势阱唯一解, 且波函数为偶函数。

2.6.5 一维谐振子

任何系统在平衡位置附近的振动, 均可以近似地用谐振子表示, 例如分子或固体中的原子在其平衡位置附近的微振动。辐射场也可以看作是各种简正模式的谐振子的集合。(柯善哲书)

一维谐振子势为

$$V(x) = \frac{1}{2}\mu\omega^2x^2$$



定态 Schrödinger 方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{1}{2}\mu\omega^2x^2\psi(x) = E\psi(x)$$

先简化该方程, 作无量纲变换

$$\frac{\mu\omega^2x^2}{\hbar\omega} = \xi^2$$

即

$$\xi = \alpha x, \quad \alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}$$

则 Schrödinger 方程可写为

$$\frac{d^2}{d\xi^2} \psi(\xi) + (\lambda - \xi^2)\psi(\xi) = 0 \quad (2.6.6)$$

其中

$$\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (2.6.7)$$

方程 (2.6.6) 的求解可用幂级数展开的方法进行, 物理上的要求是级数在 $x \in [-\infty, +\infty]$ 都必须收敛。为此需要研究方程在 $x \rightarrow \pm\infty$ 时的解析性质, 利用 $x \rightarrow \pm\infty$ 的渐近方程, 丢弃发散解。

考虑渐近行为。当 $\xi \rightarrow \pm\infty$, 忽略 λ , 有

$$\frac{d^2}{d\xi^2} \psi(\xi) - \xi^2 \psi(\xi) = 0$$

其解为

$$\psi(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

上式中已去除正指数解, 因为 $e^{\frac{\xi^2}{2}} \xrightarrow{\xi \rightarrow \pm\infty} \infty$ 。

于是方程 (2.6.6) 的一般解可表示为

$$\psi(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}} H(\xi)$$

式中待定系数 $H(\xi)$ 在 ξ 为有限时应为有限, 而在 $\xi \rightarrow \pm\infty$ 时 $H(\xi)$ 的行为也必须保证 $\psi(\xi)$ 为有限, 只有这样才能满足波函数的标准条件。把上式代入 (2.6.6) 式, 得 Hermite 方程

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

为求解 Hermite 方程的收敛解, 将 $H(\xi)$ 在 ξ 邻域展开为 Taylor 幂级数。可以证明 (柯善哲书) 只有当

$$\lambda = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.6.8)$$

时, Hermite 方程才有收敛解, 此时 $H(\xi)$ 中断成为 Hermite 多项式 $H_n(\xi)$ 。

由 (2.6.7) 式和 (2.6.8) 式, 得分立的能量本征值

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

相应的归一化的波函数为

$$\psi(\xi) = N_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi), \quad N_n = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}}$$

其中 $H_n(\xi)$ 为 Hermite 多项式

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

其递推关系式

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} H_n &= 2n H_{n-1} \\ H_{n+1} &= 2\xi H_n - 2n H_{n-1} \end{aligned}$$

列出前面几个 Hermite 多项式

$$\begin{array}{ll} H_0 = 1 & H_1 = 2\xi \\ H_2 = 4\xi^2 - 2 & H_3 = 8\xi^3 - 12\xi \\ H_4 = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12 & H_5 = 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi \end{array}$$

波函数的递推关系有

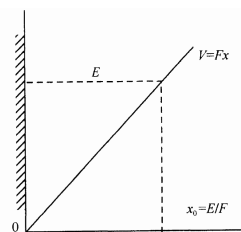
$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \psi_n(x) &= \alpha \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}(x) - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}(x) \right) \\ \frac{d^2}{dx^2} \psi_n(x) &= \frac{\alpha^2}{2} \left(\sqrt{n(n-1)} \psi_{n-2} - (2n+1) \psi_n + \sqrt{(n+1)(n+2)} \psi_{n+2} \right) \end{aligned}$$

还有两个很有用的关系式

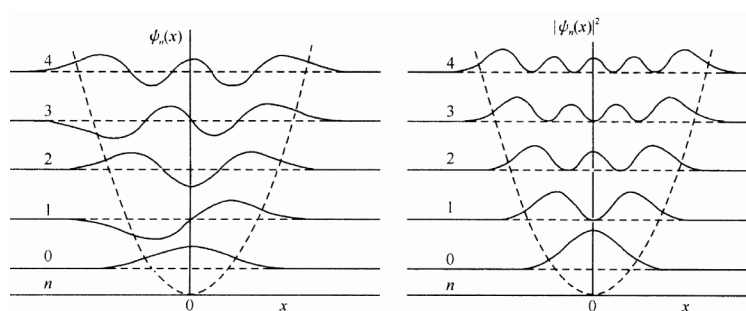
$$\begin{aligned} x\psi_n(x) &= \frac{1}{\alpha} \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}(x) + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}(x) \right) \\ x^2\psi_n(x) &= \frac{1}{2\alpha^2} \left(\sqrt{n(n-1)} \psi_{n-2}(x) + (2n+1) \psi_n(x) + \sqrt{(n+1)(n+2)} \psi_{n+2}(x) \right) \end{aligned}$$

讨论

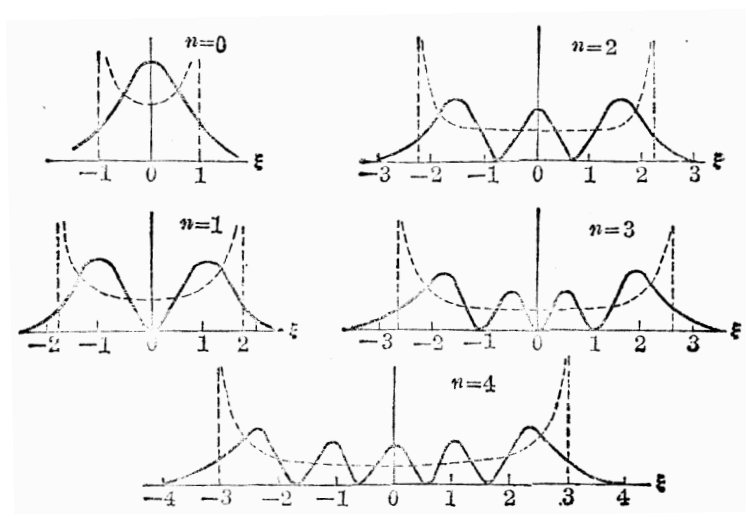
1. $n = 0$, $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$, 基态零点能。电磁场的零点能造成可观测的物理效应, Casimir 效应和 Lamb 位移。
2. 谐振子能级等间距, 两相邻能级之间的间距为 $\hbar\omega$. 这和势场的 x^2 特性密切相关。对于右图所示的势场, 能级则是上窄下宽。另外回顾无限深方势阱, 其能级上宽下窄。



3. 画出前几个本征函数和概率密度



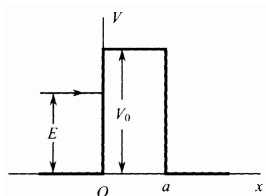
4. 当谐振子在前几个量子态时, 概率密度与经典情况不同, 尤其是在 $n = 0$ 时正好相反。当 n 增大到 10 时已基本符合。此外, 注意到粒子可以处于经典允许区之外, 这是量子隧道效应的体现。



5. $\psi_n(\xi)$ 在有限范围内与 ξ 轴相交 n 次, 即 $\psi_n(\xi)$ 有 n 个节点。

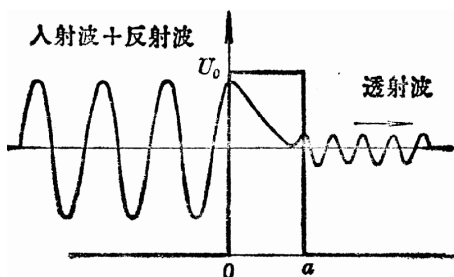
2.6.6 一维方势垒

现在讨论势垒问题。最简单的势垒是一维方势垒



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

假设粒子从左方入射，讨论的目的是求解反射波和透射波概率。



一、 $E < V_0$ 情形

此时的 Schrödinger 方程为

$$\psi'' + k^2\psi = 0, \quad k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}, \quad x < 0, x > a$$

$$\psi'' - \beta^2\psi = 0, \quad \beta^2 = \frac{2\mu(V_0 - E)}{\hbar^2}, \quad 0 < x < a$$

其通解为

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + A'e^{-ikx}, & x < 0 \\ Be^{\beta x} + B'e^{-\beta x}, & 0 < x < a \\ Ce^{ikx}, & x > a \end{cases}$$

注意，在 $x > a$ 区域只有透射波，故波函数没有负指数项。上式中

入射波 Ae^{ikx} ，反射波 $A'e^{-ikx}$ ，透射波 Ce^{ikx}

流密度矢量 $\mathbf{J} = -\frac{i\hbar}{2\mu} (\psi^* \frac{d}{dx}\psi - \text{C.C.})$ ，于是

$$J_0 = \frac{\hbar k}{\mu} |A|^2, \quad J_R = -\frac{\hbar k}{\mu} |A'|^2, \quad J_T = \frac{\hbar k}{\mu} |C|^2$$

定义：

$$\text{反射系数 } R \equiv \frac{|J_R|}{J_0} = \frac{|A'|^2}{|A|^2}$$

$$\text{透射系数 } T \equiv \frac{J_T}{J_0} = \frac{|C|^2}{|A|^2}$$

利用 ψ, ψ' 在 $x=0, x=a$ 处连续，有下列方程

$$\begin{cases} A + A' = B + B' \\ ik(A - A') = \beta(B - B') \\ Be^{\beta a} + B'e^{-\beta a} = Ce^{ika} \\ \beta Be^{\beta a} - \beta B'e^{-\beta a} = ikCe^{ika} \end{cases}$$

由上式前二式得：

$$\begin{cases} A = \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{\beta}{ik}\right) B + \left(1 - \frac{\beta}{ik}\right) B' \right] \\ A' = \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{\beta}{ik}\right) B + \left(1 + \frac{\beta}{ik}\right) B' \right] \end{cases}$$

由上式后二式得:
$$\begin{cases} B = \frac{1}{2}e^{-\beta a}(1 + \frac{ik}{\beta})e^{ika}C \\ B' = \frac{1}{2}e^{\beta a}(1 - \frac{ik}{\beta})e^{ika}C \end{cases}$$

将 B, B' 式代入 A, A' 表达式, 从 A 中括出 $\frac{1}{i\beta k}$, 从 A' 中括出 $-\frac{1}{i\beta k}$, 得

$$\begin{aligned} A &= \frac{Ce^{ika}}{4i\beta k} [e^{-\beta a}(\beta^2 - k^2 + 2i\beta k) - e^{\beta a}(\beta^2 - k^2 - 2i\beta k)] \\ A' &= -\frac{Ce^{ika}}{4i\beta k} [e^{-\beta a}(\beta^2 + k^2) - e^{\beta a}(\beta^2 + k^2)] \end{aligned}$$

于是

$$\begin{aligned} |A|^2 &= \frac{|C|^2}{16\beta^2 k^2} [(\beta^2 - k^2)^2 (e^{-\beta a} - e^{\beta a})^2 + 4\beta^2 k^2 (e^{-\beta a} + e^{\beta a})^2] \\ |A'|^2 &= \frac{|C|^2}{16\beta^2 k^2} [(\beta^2 + k^2)^2 (e^{-\beta a} - e^{\beta a})^2] \\ \begin{cases} T = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{4\beta^2 k^2}{(\beta^2 + k^2)^2 \sinh^2 \beta a + 4\beta^2 k^2} \\ R = \frac{|A'|^2}{|A|^2} = \frac{(\beta^2 + k^2)^2 \sinh^2 \beta a}{(\beta^2 + k^2)^2 \sinh^2 \beta a + 4\beta^2 k^2} \end{cases} \end{aligned} \quad (2.6.9)$$

二、 $E > V_0$ 情形

此时只须在 (2.6.9) 式中作如下变换

$$\beta = i\gamma$$

即可得到透射和反射系数

$$\begin{cases} T = \frac{4\gamma^2 k^2}{(\gamma^2 - k^2)^2 \sin^2 \gamma a + 4\gamma^2 k^2} \\ R = \frac{(\gamma^2 - k^2)^2 \sin^2 \gamma a}{(\gamma^2 - k^2)^2 \sin^2 \gamma a + 4\gamma^2 k^2} \end{cases}$$

三、讨论

1. 显然无论 $E > V_0$ 还是 $E < V_0$, 都有 $T + R = 1$. 事实上对于任意势垒这个关系式均成立 (曾谨言习题 3.11)。
2. 透射系数不为零, 即隧道效应。量子力学在现代技术中的一个应用: 扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM)。
3. 如果粒子能量很小, 以致 $\beta a \gg 1$, 则 (2.6.9) 式中

$$\sinh^2 \beta a = \left(\frac{e^{\beta a} - e^{-\beta a}}{2} \right)^2 \approx \frac{1}{4} e^{2\beta a}$$

于是(2.6.9)式可写为

$$T = \frac{4}{\frac{1}{4} \left(\frac{k}{\beta} + \frac{\beta}{k} \right)^2 e^{2\beta a} + 4}$$

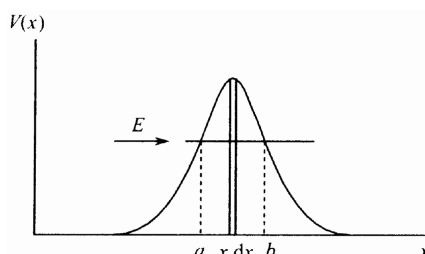
因 k, β 同数量级, $\beta a \gg 1$ 时, $e^{2\beta a} \gg 4$, 所以上式可写为

$$T \approx e^{-2\beta a} = e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2\mu(V-E)} a} \quad (2.6.10)$$

由此很容易看出, 透射系数随势垒加宽或加高而呈指数减小。我们以电子为例来估算 T 的量级。已知电子质量 $\mu = 9.1 \times 10^{-31} \text{g}$, $\hbar = 1.1 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$, 令 $V - E = 5 \text{eV} = 8 \times 10^{-19} \text{J}$, 若势垒宽度为 $a = 1.0 \text{\AA}$, 则 $T = 0.1$, 透射系数相当大。当 $a = 10 \text{\AA}$ 时, $T = 3 \times 10^{-10}$, 透射系数就非常小。

4. 若 $\beta a = n\pi$, 则 $T = 1, R = 0$, 共振透射, 可以这样理解: 当粒子进入势阱后, 碰到阱壁时将发生反射和透射。如果粒子能量合适, 使得它在阱内的波长 λ 满足 $n\lambda = 2a$, 则经过多次反射然后透射, 出射波的相位相同, 透射波由于相干叠加而波幅大增, 因而出现共振透射。
5. 对于下图所示一般情况的势垒, 可以把势垒看成是许多方形势垒组成的。每个方形势垒高为 $V(x)$, 宽为 dx , 根据式 (2.6.10), 每小块的透射系数为

$$T(x) = e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2\mu(V-E)} dx}$$



能量为 E 的粒子在 $x = a$ 处入射, 在 $x = b$ 处射出。于是近似总透射为

$$T \approx \prod_x T(x) = e^{-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2\mu(V-E)} dx}$$

2.6.7 一维 δ 势垒

假设粒子从左边入射, 在 x 轴原点有一 δ 势垒

$$V(x) = V_0 \delta(x)$$

求发射和透射系数。

$x = 0$ 处的 Schrödinger 方程为

$$\psi'' + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V_0 \delta(x)) \psi = 0$$

设能量 $E > 0$, 类似一维 δ 势阱做法, 令

$$k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}, \quad U_0 = \frac{2\mu V_0}{\hbar^2}$$

$x = 0$ 是方程奇点, ψ'' 不存在, 表现为 ψ' 不连续, 考虑到 δ 函数的积分等于 1, 对方程在 $[-\epsilon, \epsilon]$ 内积分, 取极限 $\epsilon \rightarrow 0$, 有

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \left[\psi'' + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V_0 \delta(x)) \psi \right] dx = 0$$

得跃变条件

$$\psi'(0+) - \psi'(0-) - U_0 \psi(0) = 0$$

$x \neq 0$ 区域, Schrödinger 方程

$$\psi'' + k^2 \psi = 0$$

其解为 $e^{\pm ikx}$, 由左入射波 ($C_R e^{ikx}$)、反射波 ($C_T e^{-ikx}$) 和透射波 (e^{ikx}) 组成

$$\psi = \begin{cases} e^{ikx} + C_R e^{-ikx}, & x < 0 \\ C_T e^{ikx}, & x > 0 \end{cases}$$

在 $x = 0$ 处 ψ 连续

$$1 + C_R = C_T$$

在 $x = 0$ 处 ψ' 跃变

$$C_T - (1 - C_R) - \frac{U_0}{ik} T = 0$$

所以

$$C_T = \frac{1}{1 + \frac{i\mu V_0}{k\hbar^2}}, \quad C_R = \frac{-\frac{i\mu V_0}{k\hbar^2}}{1 + \frac{i\mu V_0}{k\hbar^2}}$$

透射系数和反射系数分别为

$$T = |C_T|^2 = \frac{1}{1 + \frac{\mu V_0^2}{2E\hbar^2}}, \quad R = |C_R|^2 = \frac{\frac{\mu V_0^2}{2E\hbar^2}}{1 + \frac{\mu V_0^2}{2E\hbar^2}}$$

讨论

1. 对于 δ 势垒，仍然有 $T + R = 1$ 。
2. 虽然 ψ' 在 $x = 0$ 处不连续，但粒子流密度是连续的。这是因为

$$\begin{aligned} \psi(0^-) &= 1 + C_R = C_T \\ \psi(0^+) &= C_T \\ \psi'(0^-) &= ik(1 - C_R) = ikC_T - \frac{2\mu V_0}{\hbar^2} C_T \\ \psi'(0^+) &= ikC_T \end{aligned}$$

代入概率流密度公式

$$J_x = -\frac{i\hbar}{2\mu} \left(\psi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi - \psi \frac{\partial}{\partial x} \psi^* \right)$$

分别求出

$$\begin{aligned} J_x(0^-) &= -\frac{i\hbar}{2\mu} \left[C_T^* \left(ikC_T - \frac{2\mu V_0}{\hbar^2} C_T \right) - \text{C.C.} \right] = \frac{\hbar k}{\mu} T \\ J_x(0^+) &= \frac{\hbar k}{\mu} T \end{aligned}$$

3. 若在方势垒 $V(x) = \begin{cases} V_0, & |x| < \epsilon \\ 0, & |x| > \epsilon \end{cases}$ 中，令 $V_0 \rightarrow \infty, \epsilon \rightarrow 0$ ，但保持 $2\epsilon V_0$ 有限，并令之为 V_0 ，则此方势垒趋于 δ 势垒 $V(x) = V_0 \delta(x)$ 。原则上， δ 势的问题可以从方势取极限求得。采用 δ 势的优点是计算简洁，缺点是某些方势表现出来的特性，如方势垒的共振现象将会消失（曾谨言书）。

第3章 量子力学的数学表述

在处理许多实际问题时，我们需要计算位置、动量、角动量和能量等力学量¹的统计分布和平均值，以便和实验结果比较。在第2章中，我们提及对于用 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 描述的量子态，在计算动量平均值时动量必须用动量算符 ($\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$) 表示，量子力学中力学量用算符 (operator) 表示，这是量子力学的一个基本公设。通常在力学量上面加 ^ 表示力学量算符。已经接触到的算符有

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{r}} &= \mathbf{r} \\ \hat{\mathbf{p}} &= -i\hbar\nabla \\ \hat{V}(\mathbf{r}, t) &= V(\mathbf{r}, t) \\ \hat{E} &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r}, t)\end{aligned}$$

本章介绍量子力学中关于力学量用算符表示的原理，以及如何用波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 求解一般的力学量 A 的统计分布和平均值问题。

3.1 力学量的算符表示

一、算符代数

算符代表对波函数的一种运算。例如： $\frac{d}{dx}\psi, \frac{d^2}{dx^2}\psi, V(\mathbf{r})\psi, \psi^*$ 等。

□ 算符相等：对于任意 ψ ，若 $\hat{A}\psi = \hat{B}\psi$ ，则 $\hat{A} = \hat{B}$

□ 算符相加：对于任意 ψ ，若 $\hat{C}\psi = \hat{A}\psi + \hat{B}\psi$ ，则 $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$

✓ 算符相加满足交换律： $\hat{A} + \hat{B} = \hat{B} + \hat{A}$

✓ 算符相加满足结合律： $(\hat{A} + \hat{B}) + \hat{C} = \hat{A} + (\hat{B} + \hat{C})$

□ 算符相乘：对于任意 ψ ，若 $\hat{C}\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi)$ ，则 $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$

✓ 算符相乘满足结合律： $\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C}$

✓ 算符相加满足分配律： $(\hat{A} + \hat{B})\hat{C} = \hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{C}$ ，

✓ 算符相乘不一定满足交换律： $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$

□ 算符的乘幂： $\hat{A}^n = \underbrace{\hat{A} \cdot \hat{A} \cdots \hat{A}}_{n\text{个}\hat{A}}$

✓ $\hat{A}^{m+n} = \hat{A}^m \cdot \hat{A}^n$

✓ $\hat{A}^m \hat{A}^n = \hat{A}^n \hat{A}^m$

¹量子力学对力学量没有正规定义。这里我们仅讨论实验可观测测量 (Observable)。理论上有许多不可观测的力学量的讨论。

二、量子条件

动量算符 $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ 的分量为 $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \hat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$, 很容易证明

$$\begin{aligned}\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} &= i\hbar \\ \hat{y}\hat{p}_y - \hat{p}_y\hat{y} &= i\hbar \\ \hat{z}\hat{p}_z - \hat{p}_z\hat{z} &= i\hbar \\ \hat{x}\hat{p}_y - \hat{p}_y\hat{x} &= 0 \\ \hat{x}\hat{p}_z - \hat{p}_z\hat{x} &= 0 \\ \dots \\ \hat{x}\hat{y} - \hat{y}\hat{x} &= 0 \\ \hat{x}\hat{z} - \hat{z}\hat{x} &= 0 \\ \dots \\ \hat{p}_x\hat{p}_y - \hat{p}_y\hat{p}_x &= 0 \\ \dots\end{aligned}$$

它们是量子力学中的**基本对易关系**, 称为量子条件, 表明了坐标和动量之间不对易性。量子条件也是计算其他力学量对易关系的基础。把 x, y, z 记作 x_1, x_2, x_3 , p_x, p_y, p_z 记作 p_1, p_2, p_3 , 坐标和动量之间的量子条件可写为

$$\hat{x}_i\hat{p}_j - \hat{p}_j\hat{x}_i = i\hbar\delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (3.1.1)$$

式中 δ_{ij} 称为 **kronecker** 符号, 满足

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ 1, & i = j \end{cases}$$

三、算符对易式 (量子括号)

为了表述简洁, 引入**量子括号**, 其定义为

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

于是式 (3.1.1) 可以写作

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (3.1.2)$$

量子括号的一般性质如下

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

$$\square [\hat{A}, c] = 0, \quad c \text{ 为常数}$$

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

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

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

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

$$\square [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$$

称为 **Jacobi identity**.

在进行算符运算时注意

$$\square \text{ 算符作用在波函数 } \psi \text{ 上;}$$

$$\square \text{ 把微分算符换到最右端。}$$

例1 计算 $\hat{x}^2\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}^2 = ?$

答 $[\hat{x}^2, \hat{p}_x] = \hat{x}[\hat{x}, \hat{p}_x] + [\hat{x}, \hat{p}_x]\hat{x} = 2i\hbar x$

例2 计算 $\hat{p}_x\hat{x}^2 = ?$

答 $\hat{p}_x\hat{x}^2\psi(x) = -i\hbar\frac{d}{dx}(x^2\psi(x)) = -i\hbar(2x + x^2\frac{d}{dx})\psi(x) = (-2i\hbar x + x^2\hat{p}_x)\psi(x)$

也就是 例1 中的结果。

四、角动量算符

1. 角动量算符的定义为

$$\hat{\mathbf{L}} \equiv \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$$

在直角坐标系中的分量为

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = -i\hbar(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y})$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = -i\hbar(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z})$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x})$$

利用 ε_{ijk} 三秩反对称张量（Levi Civita符号），角动量定义式可写为

$$\hat{L}_i = \varepsilon_{ijk}\hat{x}_j\hat{p}_k$$

ε_{ijk} 的性质如下（凡重复脚标均求和）

$$\square \varepsilon_{ijk} = -\varepsilon_{kji} = 1 \text{ (脚标按 } ijk \text{ 轮换)}$$

$$\square \varepsilon_{iij} = 0 \text{ (两个以上脚标相同者)}$$

$$\square \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn} = \delta_{il}\delta_{jm}\delta_{kn} + \delta_{im}\delta_{jn}\delta_{kl} + \delta_{in}\delta_{jl}\delta_{km} - \delta_{im}\delta_{jl}\delta_{kn} - \delta_{il}\delta_{jn}\delta_{km} - \delta_{in}\delta_{jm}\delta_{kl}$$

$$\square \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{imn} = \delta_{jm}\delta_{kn} - \delta_{jn}\delta_{km}$$

$$\square \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ijn} = 2\delta_{kn}$$

$$\square \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ijk} = 6$$

利用 ε_{ijk} 可以很方便地进行矢量运算。

$$(a) (\mathbf{A} \times \mathbf{B})_i = \varepsilon_{ijk}A_jB_k$$

$$(b) (\nabla \times \mathbf{A})_i = \varepsilon_{ijk}\partial_j A_k, \quad \partial_j = \frac{\partial}{\partial x_j}$$

$$(c) \nabla \cdot \mathbf{A} = \partial_i A_i$$

$$(d) \text{ 证明 } \nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$$

$$\begin{aligned} [\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A})]_i &= \varepsilon_{ijk}\partial_j(\nabla \times \mathbf{A})_k = \varepsilon_{ijk}\partial_j\varepsilon_{kmn}\partial_m A_n = \varepsilon_{kij}\varepsilon_{kmn}\partial_j\partial_m A_n \\ &= (\delta_{im}\delta_{jn} - \delta_{in}\delta_{jm})\partial_j\partial_m A_n = \partial_j\partial_i A_j - \partial_j\partial_j A_i = \partial_i\partial_j A_j - \partial_j\partial_j A_i \\ &= \partial_i\nabla \cdot \mathbf{A} - \nabla^2 A_i = [\nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}]_i \end{aligned}$$

2. 利用量子条件及上面角动量分量表达式, 可以证明

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{x}] &= 0 & [\hat{L}_y, \hat{x}] &= -i\hbar\hat{z} & [\hat{L}_z, \hat{x}] &= i\hbar\hat{y} \\ [\hat{L}_x, \hat{y}] &= i\hbar\hat{z} & [\hat{L}_y, \hat{y}] &= 0 & [\hat{L}_z, \hat{y}] &= -i\hbar\hat{x} \\ [\hat{L}_x, \hat{z}] &= -i\hbar\hat{y} & [\hat{L}_y, \hat{z}] &= i\hbar\hat{x} & [\hat{L}_z, \hat{z}] &= 0 \end{aligned}$$

或者写为

$$[\hat{L}_i, \hat{x}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{x}_k$$

我们利用 ε_{ijk} 证明上面这个关系式

$$[\hat{L}_i, \hat{x}_j] = [\varepsilon_{ikm}\hat{x}_k\hat{p}_m, \hat{x}_j] = \varepsilon_{ikm}\hat{x}_k[\hat{p}_m, \hat{x}_j] = \varepsilon_{ikm}\hat{x}_k(-i\hbar\delta_{mj}) = -i\hbar\varepsilon_{ikj}\hat{x}_k = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{x}_k$$

类似地可以证明

$$[\hat{L}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{p}_k$$

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k \quad (3.1.3)$$

3. 式 (3.1.3) 是角动量算符的基本对易式, 写出其中不为零的三个式子

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$$

上式说明角动量三个分量彼此不对易。写成矢量形式, 实际上就是角动量的叉乘

$$\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = i\hbar\hat{\mathbf{L}}$$

4. 角动量的平方, 即点乘或标量积

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

利用式 (3.1.3), 可以证明

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_j] = 0$$

说明角动量的平方与角动量各分量是对易的。

5. 在球坐标系 (e_r, e_θ, e_ϕ) 中

$$\begin{aligned} \nabla &= \frac{\partial}{\partial r}e_r + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}e_\theta + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}e_\phi \\ \nabla^2 &= \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) \end{aligned}$$

于是

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= i\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\ \hat{L}_y &= i\hbar\left(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \\ \hat{L}^2 &= -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) \end{aligned}$$

在球坐标系中，自由粒子的 Hamiltonian 可写为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}$$

上式把 r 方向和 θ, ϕ 方向分离。其中 \hat{p}_r 称为径向动量算符

$$\hat{p}_r = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

五、算符的函数

$F(x)$ 是 x 的解析函数，则算符 \hat{A} 的函数 $F(\hat{A})$ 一般可定义为

$$F(\hat{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n \hat{A}^n, \quad f_n = \frac{1}{n!} F^{(n)}(\hat{A}) \Big|_{\hat{A}=0}$$

算符 \hat{A} 的指数函数（指数算符）定义为

$$e^{\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{A}^n}{n!} = 1 + \hat{A} + \frac{1}{2}\hat{A}^2 + \cdots + \frac{1}{n!}\hat{A}^n + \cdots$$

关于指数算符有如下一些基本公式（ ξ, η, λ 为参量）

1. $e^{(\xi+\eta)\hat{A}} = e^{\xi\hat{A}} e^{\eta\hat{A}}$
2. $\frac{d}{d\xi} e^{\xi\hat{A}} = \hat{A} e^{\xi\hat{A}}$
3. $e^{\xi\hat{A}} \hat{B} e^{-\xi\hat{A}} = \hat{B} + \xi[\hat{A}, \hat{B}] + \frac{\xi^2}{2!}[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + \frac{\xi^3}{3!}[\hat{A}, [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]]] + \cdots$

称为 Baker Hausdorff 公式。

4. 若 \hat{A}, \hat{B} 与 $[\hat{A}, \hat{B}]$ 分别对易，则 $e^{\lambda(\hat{A}+\hat{B})} = e^{\lambda\hat{A}} e^{\lambda\hat{B}} e^{-\frac{1}{2}\lambda^2[\hat{A}, \hat{B}]}$

称为 Glauber 公式，可由 Baker Hausdorff 公式导出。

指数算符 $e^{\hat{A}}$ 和 $e^{\hat{B}}$ 只是形式上借用指数函数符号，并不完全具有指数函数的所有性质。例如 $e^{\hat{A}} \cdot e^{\hat{B}} = (1 + \hat{A} + \frac{\hat{A}^2}{2!} + \cdots)(1 + \hat{B} + \frac{\hat{B}^2}{2!} + \cdots) \neq \left(1 + (\hat{A} + \hat{B}) + \frac{(\hat{A} + \hat{B})^2}{2!} + \cdots\right)$ 即 $e^{\hat{A}} \cdot e^{\hat{B}} \neq e^{\hat{A} + \hat{B}}$

例 证明 $e^{-\frac{i}{\hbar}\theta\hat{L}_y}\hat{L}_ze^{\frac{i}{\hbar}\theta\hat{L}_y} = \hat{L}_z \cos \theta + \hat{L}_x \sin \theta$

证明： 利用上面关于指数算符的第三个基本公式，令 $\xi = -\frac{i}{\hbar}\theta, \hat{A} = \hat{L}_y, \hat{B} = \hat{L}_z$ ，得

$$\begin{aligned} e^{\xi\hat{A}}\hat{B}e^{-\xi\hat{A}} &= \hat{B} + \xi[\hat{A}, \hat{B}] + \frac{\xi^2}{2!}[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + \frac{\xi^3}{3!}[\hat{A}, [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]]] + \cdots \\ &= \hat{L}_z + i\hbar\xi\hat{L}_x + \frac{\xi^2}{2!}(i\hbar)^2(-\hat{L}_z) + \frac{\xi^3}{3!}(i\hbar)^3(-\hat{L}_x) + \cdots \\ &= \hat{L}_z\left(1 - \frac{\theta^2}{2!} + \cdots\right) + \hat{L}_x\left(\theta - \frac{\theta^3}{3!} + \cdots\right) \\ &= \hat{L}_z \cos \theta + \hat{L}_x \sin \theta \end{aligned}$$

3.2 力学量算符的性质

一、一些特殊算符

1. 零算符: $\hat{O}\psi = 0, \forall$ 系统任意态 ψ .

单位算符: $\hat{I}\psi = \psi, \forall$ 系统任意态 ψ .

逆算符: 算符 \hat{A} 作用于系统任意态 ψ , 使得 $\phi = \hat{A}\psi$, 设能唯一解出 ψ , 则可定义 \hat{A}^{-1} 为 $\psi = \hat{A}^{-1}\phi$.

2. 线性算符: 若 $\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2, \forall$ 系统任意态 ψ_1, ψ_2 , 其中 c_1, c_2 为常数, 则 \hat{A} 是线性算符。

3. \hat{A} 的复共轭算符 \hat{A}^* : 把 \hat{A} 中的 $i \rightarrow -i$ 即成 \hat{A}^* .

4. \hat{A} 的转置算符 $\tilde{\hat{A}}$ 定义为 $\int \psi^* \tilde{\hat{A}} \phi d\tau = \int \phi \hat{A} \psi^* d\tau, \forall$ 系统任意态 ψ, ϕ .

5. \hat{A} 的厄米共轭算符 \hat{A}^\dagger : 定义为 $\hat{A}^\dagger = \tilde{\hat{A}^*}$.

此定义等价于

$$\int \psi^* \hat{A}^\dagger \phi d\tau = \int (\hat{A}\psi)^* \phi d\tau \quad (3.2.1)$$

证明

$$\begin{aligned} \int \psi^* \hat{A}^\dagger \phi d\tau &= \int \psi^* \tilde{\hat{A}^*} \phi d\tau = \left(\int \psi \tilde{\hat{A}} \phi^* d\tau \right)^* \\ &= \left(\int \phi^* \hat{A} \psi d\tau \right)^* = \int (\hat{A}^* \psi^*) \phi d\tau \\ &= \int (\hat{A}\psi)^* \phi d\tau \end{aligned}$$

例 已知算符 $\hat{A} = \frac{d}{dx}$, 求 \hat{A}^\dagger

解

定义式右边 = $\int (\hat{A}\psi)^* \phi dx = \int \left(\frac{d}{dx}\psi\right)^* \phi dx = \int \frac{d}{dx}\psi^* \phi dx = \int \phi d\psi^*$

分部积分, 上式 = $\psi^* \phi|_{-\infty}^{\infty} - \int \psi^* d\phi = - \int \psi^* \frac{d\phi}{dx} dx = \int \psi^* \left(-\frac{d}{dx}\phi\right) dx$

于是 $\hat{A}^\dagger = -\frac{d}{dx}$

二、厄米算符

若算符 \hat{A} 等于它的厄米共轭 \hat{A}^\dagger , $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$, 则 \hat{A} 称为厄米算符², 也就是

$$\int \psi^* \hat{A} \phi d\tau = \int (\hat{A}\psi)^* \phi d\tau \quad (3.2.2)$$

例 $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$ 是厄米算符

厄米算符有如下重要性质

1. $(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}$

2. 两厄米算符之和仍为厄米算符: $(\hat{A} + \hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger = \hat{A} + \hat{B}$

²物理学中的 Hermite 算符 ($\hat{A}^\dagger = \hat{A}$), 是数学中的自伴算符 (self-adjoint operator)。

3. 两厄米算符之积，仅当它们对易时才是厄米算符； $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger = \hat{B}\hat{A} \neq \hat{A}\hat{B}$

例 如果 \hat{A}, \hat{B} 是厄米算符，则 $\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})$, $\frac{1}{2i}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})$ 也是厄米算符。

证明

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})^\dagger &= \frac{1}{2}(\hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger + \hat{A}^\dagger\hat{B}^\dagger) = \frac{1}{2}(\hat{B}\hat{A} + \hat{A}\hat{B}) = \frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}) \\ \left(\frac{1}{2i}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\right)^\dagger &= -\frac{1}{2i}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})^\dagger = -\frac{1}{2i}(\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B}) = \frac{1}{2i}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\end{aligned}$$

4. 定理 在系统的任何量子态下，厄米算符的平均值必为实数。

证明

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \int (\hat{A}\psi)^* \psi d\tau = \left(\int (\hat{A}\psi) \psi^* d\tau \right)^* = \left(\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau \right)^* = \langle A \rangle^*$$

逆定理 在系统的任何量子态下，平均值均为实数的算符必为厄米算符。

三、量子力学关于算符的基本假设

1. 在任何理论计算中，力学量（可观测量）总是由一个算符来表示。凡是有经典对应的力学量，相应的量子力学算符对应为

$$\mathbf{r} \rightarrow \hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}, \quad \mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla, \quad \mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rightarrow \hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}})$$

2. 力学量算符必须是线性厄米算符。

- (a) 力学量算符必须是线性的，这是态叠加原理所要求的。
- (b) 力学量算符必须是厄米的，这确保力学量平均值为实数。
- (c) 下一节将证明厄米算符的本征值（即实验测量值）也为实数，这也是要求力学量算符是厄米算符的一个原因。

讨论

- 量子力学关于力学量算符表示的基本原理，作为基本假设，其正确性由它和它的结论与实验事实的一致而得以证实。
- 该原理包括了算符唯一形式（某确定表象下）的假设。例如，经典物理中 $E_x = \frac{p_x^2}{2\mu}$ 与 $E_x = \frac{1}{4\mu} \left(x p_x^2 \frac{1}{x} + \frac{1}{x} p_x^2 x \right)$ 是一样的，对应量子力学中的算符是哪个，应包括在唯一性定义中，由实验结果证实。
- 厄米算符不一定是具有物理意义的力学量算符。但是对于线性厄米算符，如果在微观世界中具有意义，即使经典物理中没有相应的力学量，也都是力学量，如自旋、宇称、同位旋等。
- 厄米算符的平方 \hat{A}^2 的平均值是非负的。

证明 $\int \psi^* \hat{A}^2 \psi d\tau = \int \psi^* \hat{A} \hat{A} \psi d\tau = \int (\hat{A}\psi)^* (\hat{A}\psi) d\tau \geq 0$

3.3 算符的本征值和本征函数

量子系统处于某个状态时, 一般来说, 测量力学量 A 时可能会有各种不同的结果, 且各自有一定的概率。但是, 如果系统处于某种特殊状态 ψ_n , 测量力学量 A 的结果完全确定, 是某个确定值 λ_n 。这种状态称为力学量 A 的本征态 (**eigen state**), λ_n 是力学量算符 \hat{A} 的本征值 (**eigen value**), ψ_n 称为与本征值 λ_n 相应的本征函数 (**eigen function**), 它满足的运动方程称为本征值方程

$$\hat{A}\psi_n = \lambda_n\psi_n$$

力学量算符 \hat{A} 的本征态 ψ_n 是力学量取确定值 λ_n 的状态, 其相应本征值 λ_n 即为力学量所取数值。求力学量具有确定值状态的问题, 归结为求解力学量算符的本征值问题。

一、厄米算符的本征值

当系统处于 \hat{A} 的本征态 ψ_n 时, 测量 A 得到的平均值即为本征值 λ_n 。这是因为

$$\langle A \rangle = \int \psi_n^* \hat{A} \psi_n d\tau = \lambda_n \int \psi_n^* \psi_n d\tau = \lambda_n$$

由于厄米算符的平均值是实数, 所以上式表明厄米算符的本征值也是实数。再从力学量测量的不确定度来看厄米算符的本征值。由于

$$\hat{A}^2 \psi_n = \hat{A} \hat{A} \psi_n = \hat{A} \lambda_n \psi_n = \lambda_n^2 \psi_n$$

所以

$$\int \psi_n^* (\hat{A}^2 - \lambda_n^2) \psi_n d\tau = 0$$

即在本征态 ψ_n 测量 A 的不确定度为零, 每次测量值都等于本征值 λ_n , λ_n 是唯一的准确测量值。

二、厄米算符本征函数的几个性质

1. 厄米算符的任意两个本征值相应的本征函数相互正交。

证明

设本征值方程为

$$\hat{A}\psi_m = \lambda_m\psi_m, \quad \hat{A}\psi_n = \lambda_n\psi_n$$

如果 $\lambda_m \neq \lambda_n$, 则可以作

$$\begin{aligned} \int (\hat{A}\psi_m)^* \psi_n d\tau &= \lambda_m \int \psi_m^* \psi_n d\tau \\ \int \psi_m^* \hat{A}\psi_n d\tau &= \lambda_n \int \psi_m^* \psi_n d\tau \end{aligned}$$

因为 \hat{A} 厄米, 上述两式相等, 而 $\lambda_m \neq \lambda_n$, 所以 $\int \psi_m^* \psi_n d\tau = 0$, 它与归一化条件一起可以记为

$$\int \psi_m^* \psi_n d\tau = \delta_{mn} = \begin{cases} 1, & m = n \\ 0, & m \neq n \end{cases}$$

如果 $\lambda_m = \lambda_n$, 即对应于一个力学量的一个本征值有不只一个本征态, 这叫本征态简并。此时, 仅仅根据力学量的本征值还不能把简并的各本征态确定下来。此外, 同一个本征值相应的简并态不一定彼此正交, 但是总可以通过线性组合, 使得新本征态彼此正交。

设力学量算符 \hat{A} 的属于本征值 λ_n 的线性无关的本征函数有 f_n 个, 即

$$\hat{A}\psi_{n\alpha} = \lambda_n\psi_{n\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, \dots, f_n$$

则称本征值 λ_n 为 f_n 重简并 (或简并度为 f_n)。一般说来, 这 f_n 个本征函数不一定彼此正交。但总是可以在本征值子空间, 用 f_n^2 个常数 $C_{\beta\alpha}$ 把它们线性组合成 f_n 个新函数 $\phi_{n\beta}$

$$\phi_{n\beta} = \sum_{\alpha=1}^{f_n} C_{\beta\alpha} \psi_{n\alpha}, \quad \beta = 1, 2, \dots, f_n$$

使得这些新函数 $\phi_{n\beta}$ 彼此正交。这是因为 $\phi_{n\beta}$ 的正交归一化条件

$$\int \phi_{n\beta}^* \phi_{n\beta'} d\tau = \sum_{\alpha=1}^{f_n} \sum_{\alpha'=1}^{f_n} C_{\beta\alpha}^* C_{\beta'\alpha'} \int \psi_{n\alpha}^* \psi_{n\alpha'} d\tau = \delta_{\beta\beta'}, \quad \beta, \beta' = 1, 2, \dots, f_n$$

共有 $\frac{f_n(f_n+1)}{2}$ 个方程 (其中 $\beta = \beta'$ 的归一化条件有 f_n 个, $\beta \neq \beta'$ 的归一化条件有 $\frac{f_n(f_n-1)}{2}$ 个), 而待定系数 $C_{\beta\alpha}$ 共有 f_n^2 个。当 $f_n > 1$ 时, $f_n^2 > \frac{f_n(f_n+1)}{2}$, 即待定系数的数目大于 $C_{\beta\alpha}$ 所满足的方程的数目, 因此可以有多种方法选择 $C_{\beta\alpha}$ 使得新函数 $\phi_{n\beta}$ 满足上面的归一化条件。显然

$$\hat{A}\phi_{n\beta} = \sum C_{\beta\alpha} \hat{A}\psi_{n\alpha} = \lambda_n \sum C_{\beta\alpha} \psi_{n\alpha} = \lambda_n \phi_{n\beta}$$

$\phi_{n\beta}$ 仍然是 \hat{A} 属于本征值 λ_n 的本征函数。

例: 设 E_n 简并度 $f_n = 2$, 可以令

$$\begin{aligned} \phi_{n1} &= C_{11}\psi_{n1} + C_{12}\psi_{n2} \\ \phi_{n2} &= C_{21}\psi_{n1} + C_{22}\psi_{n2} \end{aligned}$$

使得

$$\begin{aligned} \int \phi_{n1}^* \phi_{n1} d\tau &= 1 & \int \phi_{n1}^* \phi_{n2} d\tau &= 0 \\ \int \phi_{n2}^* \phi_{n2} d\tau &= 1 \end{aligned}$$

共 $2^2 = 4$ 个系数, $\frac{2(2+1)}{2} = 3$ 个约束条件。

如果力学量算符 \hat{A} 的本征值组成连续谱, 即

$$\hat{A}\psi_\lambda = \lambda\psi_\lambda$$

本征值 λ 连续, 则本征函数的正交归一条件为

$$\int \psi_{\lambda'}^* \psi_\lambda d\tau = \delta(\lambda' - \lambda)$$

2. 力学量算符的本征函数系 $\{\psi_n\}$ 是完备的。任意波函数 ψ 可按完备的力学量的本征函数系展开

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n$$

若本征值谱包含离散谱和连续谱, 则可以写为

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n + \int c_\lambda \psi_\lambda d\lambda$$

本征值的离散和连续, 在数学形式上是平行等价的, 区别只是求和与积分。为了表述简单, 今后约定本征值只取离散谱, 对于连续谱, 只需作求和到积分的变换

$$\sum_n \rightarrow \int d\lambda$$

例1 求不含时 Hamilton 算符的本征值方程。

解

Hamilton 算符

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

不含时, 即定态

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

此即定态 Schrödinger 方程。前一章中已求解了几个一维定态 \hat{H} 本征值问题。

例2 求动量算符的本征值方程。

解

动量算符

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$$

本征值方程

$$\hat{\mathbf{p}}\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) = \mathbf{p}_0\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})$$

式中动量本征值 \mathbf{p}_0 可取 $(-\infty, \infty)$ 中连续变换的一切实数值。在直角坐标系中

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

令 $\psi(\mathbf{r}) = X(x)Y(y)Z(z)$, 分离变量, 则本征值方程变为

$$\begin{cases} -i\hbar\frac{d}{dx}X(x) = p_{0x}X(x) \\ -i\hbar\frac{d}{dy}Y(y) = p_{0y}Y(y) \\ -i\hbar\frac{d}{dz}Z(z) = p_{0z}Z(z) \end{cases}$$

其解为

$$\begin{cases} X(x) = c_1 e^{\frac{i}{\hbar}p_{0x}x} \\ Y(y) = c_2 e^{\frac{i}{\hbar}p_{0y}y} \\ Z(z) = c_3 e^{\frac{i}{\hbar}p_{0z}z} \end{cases} \Rightarrow \psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) = A e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r}}$$

归一化为 δ 函数, 得

$$A = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}$$

于是, 本征函数为

$$\psi_{\mathbf{p}_0} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r}}$$

这是动量有确定值 \mathbf{p}_0 的态。

上述是在坐标表象中的表示, 下面以动量表象处理。此时本征函数为 $\phi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{p})$ 。

动量算符

$$\hat{\mathbf{p}} = \mathbf{p}$$

本征值方程

$$\hat{\mathbf{p}}\phi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{p}) = \mathbf{p}_0\phi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{p})$$

正如位置有确定值的态在坐标空间的波函数是 $\psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, 动量有确定值的态在动量空间的波函数为 $\phi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{p}) = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)$ 。事实上, $\phi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{p})$ 是 $\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})$ 作 Fourier 积分变化的系数

$$\begin{aligned} \phi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{p}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d^3x \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r}} e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d^3x \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{r}} d^3x \\ &= \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0) \end{aligned}$$

	坐标表象	动量表象
动量算符	$\hat{p} = -i\hbar\nabla$	$\hat{p} = p$
动量本征值方程	$\hat{p}\psi_{p_0}(\mathbf{r}) = p_0\psi_{p_0}(\mathbf{r})$	$\hat{p}\phi_{p_0}(\mathbf{p}) = p_0\phi_{p_0}(\mathbf{p})$
动量本征值	$p_0, (-\infty, \infty)$	p_0
动量本征函数	$\psi_{p_0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} p_0 \cdot \mathbf{r}}$	$\phi_{p_0}(\mathbf{p}) = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)$

例3 求坐标算符的本征值方程。

答

	坐标表象	动量表象
坐标算符	$\hat{r} = \mathbf{r}$	$\hat{r} = i\hbar \frac{d}{d\mathbf{p}} = i\hbar \nabla_{\mathbf{p}}$
坐标本征值方程	$\hat{r}\psi_{r_0}(\mathbf{r}) = r_0\psi_{r_0}(\mathbf{r})$	$\hat{r}\phi_{r_0}(\mathbf{p}) = r_0\phi_{r_0}(\mathbf{p})$
坐标本征值	r_0	$r_0, (-\infty, \infty)$
坐标本征函数	$\psi_{r_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$	$\phi_{r_0}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_0}$

例4 求角动量算符 \hat{L}_z 的本征值方程。

解

角动量算符 \hat{L}_z

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

本征值方程为

$$\hat{L}_z\psi(\phi) = L_z\psi(\phi)$$

即

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \psi(\phi) = L_z\psi(\phi)$$

通解为

$$\psi(\phi) = Ae^{\frac{i}{\hbar} L_z \phi}$$

本征函数 $\psi(\phi)$ 满足波函数单值性要求

$$\psi(\phi) = \psi(\phi + 2\pi)$$

所以, 本征值

$$L_z = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

归一化在 $(0 \leq \phi \leq 2\pi)$ 进行, 得

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

于是本征函数为

$$\psi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

例5 求角动量算符 \hat{L}^2 的本征值方程。

解

角动量算符 \hat{L}^2

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

设 \hat{L}^2 的本征值为 $\lambda\hbar$, 相应的本征函数为 $Y(\theta, \phi)$.

本征值方程为

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = \lambda\hbar^2 Y(\theta, \phi)$$

即

$$\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) Y(\theta, \phi) = -\lambda Y(\theta, \phi)$$

这是球函数方程，只有当

$$\lambda = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

时才有在 $0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \phi \leq 2\pi$ 内单值有界的解——球谐函数 (spherical harmonics)

$$Y(\theta, \phi) = Y_l^m(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad |m| \leq l$$

式中 $P_l^m(\cos \theta)$ 为 associated Legendre 多项式

$$P_l^m(\cos \theta) = \frac{1}{2^l l!} (1 - \cos^2 \theta)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} (1 - \cos^2 \theta)^l, \quad |m| \leq l$$

由于球谐函数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 包含 $e^{im\phi}$ ，所以 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 同时也是 \hat{L}_z 的本征函数

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \phi)$$

球谐函数是正交归一的

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_l^{m*} Y_{l'}^{m'} \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

综上所述有

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) &= l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) \\ \hat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) &= m\hbar Y_l^m(\theta, \phi) \\ l &= 0, 1, 2, \dots \\ m &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \end{aligned}$$

球谐函数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 是 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的共同本征态。 l 称为轨道角动量量子数 (角量子数)， m 称为磁量子数。在给定 l 下， m 可以取 $2l+1$ 个不同的值，即 \hat{L}^2 是 $2l+1$ 重简并的。一般称 $l=0, 1, 2, 3, \dots$ 的态依次为 s, p, d, f, \dots 态。前面几个球函数为

$$\begin{aligned} Y_0^0 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ Y_1^0 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta & Y_1^{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \\ Y_2^0 &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) & Y_2^{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} & Y_2^{\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm i2\phi} \end{aligned}$$

球谐函数的递推公式

$$\begin{aligned} \cos \theta Y_l^m &= \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1}^m + \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)}} Y_{l-1}^m \\ e^{\pm i\phi} \sin \theta Y_l^m &= \mp \sqrt{\frac{(l \pm m + 1)(l \pm m + 2)}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1}^{m \pm 1} \pm \sqrt{\frac{(l \mp m)(l \pm m - 1)}{(2l-1)(2l+1)}} Y_{l-1}^{m \pm 1} \end{aligned}$$

3.4 力学量的统计分布

当系统处于力学量算符的本征态时，测量该力学量有确定的值，即本征值。那么当系统处于波函数 ψ 所描述的任意量子态时，测量力学量 A 能得到哪些值？相应的概率是多少？

一、概率幅

从前面讨论知道

$$\begin{aligned}\hat{A}\psi_1 &= \lambda_1\psi_1 && \text{本征态 } \psi_1 \text{ 中测量 } A \text{ 得到本征值 } \lambda_1 \text{ 的概率为 } 1 \\ \hat{A}\psi_2 &= \lambda_2\psi_2 && \text{本征态 } \psi_2 \text{ 中测量 } A \text{ 得到本征值 } \lambda_2 \text{ 的概率为 } 1 \\ &\dots\end{aligned}$$

设任一量子态 ψ 是力学量 A 的本征态 ψ_n , $n = 1, 2, \dots$ 的叠加:

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \quad (3.4.1)$$

若 ψ 是归一的，则由态的叠加原理可知，在 ψ 态中测量力学量 A 得到本征值 λ_n 的概率为 $|c_n|^2$ 。考虑到本征函数 ψ_n 是正交归一的，我们有

$$\int \psi^* \psi d\tau = \sum_{n,m} \int c_n^* c_m \psi_n^* \psi_m d\tau = \sum_{nm} c_n^* c_m \delta_{nm} = \sum_n |c_n|^2 = 1$$

可见 c_n 也符合概率幅的要求，有时也称之为概率幅。为了求出 (3.4.1) 式中的系数即概率幅，在该式两边乘 ψ_m^* 并对整个空间积分

$$\int \psi_m^* \psi d\tau = \sum_n c_n \int \psi_m^* \psi_n d\tau = \sum_n c_n \delta_{mn} = c_m$$

得到求解概率幅的公式

$$c_n = \int \psi_n^* \psi d\tau \quad (3.4.2)$$

例1 一维无限深方势阱中运动的粒子，势阱宽为 a ，若粒子的状态由波函数 $\psi(x) = Ax(a-x)$ 描写，求粒子能量的概率分布。

解

由波函数归一化条件求得系数 $A = \sqrt{\frac{30}{a^5}}$ ，于是由 (3.4.2) 式得概率幅

$$c_n = \int \psi_n^* \psi(x) dx = \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(a-x) dx = \begin{cases} 0, & n \text{ 为偶数} \\ \frac{4\sqrt{60}}{\pi^3} \frac{1}{n^3}, & n \text{ 为奇数} \end{cases}$$

按能级分布的概率则为

$$|c_n|^2 = \frac{960}{\pi^6} \frac{1}{n^6}, \quad n \text{ 为奇数}$$

二、平均值公式

已知

$$\hat{A}\psi_n = \lambda_n \psi_n, \quad \psi = \sum_n c_n \psi_n$$

代入平均值公式

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau \quad (3.4.3)$$

得到

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \sum_{m,n} c_m^* c_n \int \psi_m^* \hat{A} \psi_n d\tau = \sum_{m,n} c_m^* c_n \int \psi_m^* \lambda_n \psi_n d\tau = \sum_{m,n} c_m^* c_n \lambda_n \delta_{mn}$$

即

$$\langle A \rangle = \sum_n |c_n|^2 \lambda_n$$

利用上式求力学量的平均值需要知道 $\{\psi_n\}$ ，以便把 ψ 展开 $\psi = \sum_n c_n \psi_n$ ，同时还需知道本征值谱 λ_n ，所以有时候直接用 (3.4.3) 式较简便。

例2 上例中，求能量平均值。

答

$$\langle E \rangle = \int \psi(x)^* E \psi(x) dx = \frac{30}{a^5} \int_0^a x(a-x) \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \right) (x(a-x)) dx = \frac{5\hbar^3}{ma^2}$$

例3 如果一维运动粒子的波函数为 x 的实函数，则 $\langle p_x \rangle = 0$ 。

证明

$$\langle p_x \rangle = \int \psi^*(x) \hat{p}_x \psi(x) dx = \int (\hat{p}_x \psi)^* \psi dx = \int \left(-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^* \psi dx = \int \psi^* \left(i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx = -\langle p_x \rangle$$

倒数第二步利用了 $\psi^* = \psi$ ，即一维束缚定态波函数 $\psi(x)$ 为实函数。

例4 对于任意归一化波函数 $\psi(\mathbf{r})$ ，证明动能平均值为 $\langle T \rangle = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\nabla \psi|^2 d^3x$ 。

证明

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2\mu} \left(\langle p_x^2 \rangle + \langle p_y^2 \rangle + \langle p_z^2 \rangle \right)$$

其中

$$\langle p_x^2 \rangle = \int \psi^* \hat{p}_x^2 \psi d^3x = \int (\hat{p}_x \psi)^* \hat{p}_x \psi d^3x = \int |\hat{p}_x \psi|^2 d^3x = \hbar^2 \int \left| \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|^2 d^3x$$

对 $\langle p_y^2 \rangle, \langle p_z^2 \rangle$ 有类似结果，于是

$$\langle T \rangle = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int \left(\left| \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|^2 + \left| \frac{\partial \psi}{\partial y} \right|^2 + \left| \frac{\partial \psi}{\partial z} \right|^2 \right) d^3x = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\nabla \psi|^2 d^3x$$

三、量子力学中的测量

力学量的平均值公设和波函数的概率解释一道构成量子力学中实验观测的理论基础。

1. 对状态 ψ 进行某个力学量的测量，实质是将 ψ 按该力学量的本征态进行展开，测得的力学量是本征值中的一个，出现的概率是该展开式相应项的系数的模方。注意，作为决定概率权重的这些系数可能会随着被测态的演化而随时间变化。
2. 量子力学中的测量有所谓多次平均测量结果和单次测量结果。平均值是指对大量相同的态 ψ 作多次观测的平均结果。在单次测量中，测得 A 的数值必定是 \hat{A} 的本征值之一，不可能是本征值以外的数值（这是和经典力学测量截然不同之处）。
3. 力学量的测量值是实数，所以要求对任一波函数 ψ ，平均值 $\langle A \rangle$ 为实数。事实上这是被保证了，因为量子力学中的算符是厄米算符。由于单次测量结果总是 \hat{A} 的本征值之一，显然也是实数。

4. 每次测量之后，量子态 ψ 即受严重干扰，并总是向该次测量中所得本征值的本征态突变过去。就某一单次测量而言，除非 ψ 已是该被测力学量的某一本征态，究竟向哪个本征态突变，就象测得的本征值一样，是完全不能预先预言的。就是说，由测量引起的突变总是向被测力学量的本征态之一突变，而且这种突变是随机的、无法预计的、不可逆的、超出量子力学描述范围的。

如果力学量 A 是个可由实验观测的量，那么对于任意给定的一个状态 ψ ，都应当可以对其实行 \hat{A} 的数值的测量。由于测量就意味着本征函数展开和向其中之一的突变，这就意味着 ψ 必能用 \hat{A} 的本征函数族展开。由于 ψ 是 (满足一定条件下的) 任意态，这就要求，就分解这一类态而言， \hat{A} 的本征函数族必须是完备的。这就是 \hat{A} 作为算符它的本征函数族的完备性和 \hat{A} 作为力学量它的可观测性之间的联系。如果一个厄米算符，它的本征函数族不是完备的，原则上它就不是一个可以观测的量。就一般系统而言，它的任一力学量的本征函数是否完备很难证明。因此，一般说来，力学量是否为一个可观测量是个凭物理直觉作出的假设和信念。

5. 下一节将证明如下重要结论：两个力学量 A 、 B 可以同时观测的充要条件是它们的对应算符彼此对易

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

以上几点，构成了量子力学的全部测量理论。总括说来，对被测态 ψ 进行力学量 A 的每一次测量可分为三个阶段： ψ 按 A 的本征态分解，称为谱分解； ψ (以谱分解展开式系数模平方为概率) 随机不可逆地向 A 的本征态之一突变，称为**波函数塌缩 (collapse)**；塌缩后的态作为初态重新开始测量后的新一轮演化。这就是量子测量的全过程。

3.5 共同的本征函数系 完全集合

第3.3节讨论了力学量有确定值的条件，第3.4节讨论了在力学量一般态中测力学量的可能值和概率。现在讨论不同力学量同时有确定值的条件。

若算符 \hat{A} 在态 ψ 有确定值，则 ψ 必然是 \hat{A} 的本征态。同理，若算符 \hat{B} 在态 ψ 中也有确定值，则 ψ 必然也是 \hat{B} 的本征态。所以，要使力学量 A 和 B 同时有确定值， ψ 必须是 \hat{A} 和 \hat{B} 的**共同本征函数**。

一、共同本征函数系

定理 算符 \hat{A} 和 \hat{B} 有共同本征函数系的充要条件是它们对易 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$

1. **正定理** 若算符 \hat{A}, \hat{B} 有共同的本征函数系 $\{\psi_{n\alpha}\}$ ，则 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ 。

证明

$$\hat{A}\psi_{n\alpha} = \lambda_n\psi_{n\alpha}$$

$$\hat{B}\psi_{n\alpha} = \mu_n\psi_{n\alpha}$$

任意波函数 ψ 可以按 $\{\psi_{n\alpha}\}$ 展开

$$\psi = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}\psi_{n\alpha}$$

$$\hat{A}\hat{B}\psi = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}\hat{A}\hat{B}\psi_{n\alpha} = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}\hat{A}\mu_n\psi_{n\alpha} = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}\mu_n\lambda_n\psi_{n\alpha}$$

$$\hat{B}\hat{A}\psi = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}\hat{B}\hat{A}\psi_{n\alpha} = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}\hat{B}\lambda_n\psi_{n\alpha} = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}\lambda_n\mu_n\psi_{n\alpha}$$

所以

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi = 0$$

即

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0, \quad \forall \psi$$

2. **逆定理** 若算符 \hat{A}, \hat{B} 对易 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ ，则 \hat{A}, \hat{B} 有共同的本征函数系。

证明

先假设 λ_n 不简并，算符 \hat{A} 的本征值方程为

$$\hat{A}\psi_n = \lambda_n\psi_n$$

由于 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ ，有

$$\hat{A}\hat{B}\psi_n = \hat{B}\hat{A}\psi_n = \lambda_n\hat{B}\psi_n$$

这表明 $\hat{B}\psi_n$ 也是 \hat{A} 的属于 λ_n 的本征函数。由于 λ_n 不简并，同属于 λ_n 的本征函数 $\hat{B}\psi_n$ 和 ψ_n 只能相差一常数因子

$$\hat{B}\psi_n = \mu_n\psi_n$$

即 ψ_n 也是 \hat{B} 的本征函数。

对于 λ_n 简并情况 $\hat{A}\psi_{n\alpha} = \lambda_n\psi_{n\alpha}$, $\alpha = 1, 2, \dots, f_n$ 的证明见柯善哲或曾谨言书。

讨论

□ 在一些算符的共同本征函数所描述的态中，这些算符所表示的力学量同时有确定值。例如，动量算符 $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ 相互对易，所以它们有共同本征函数 $\phi_{\mathbf{p}}$ ，并且 $\phi_{\mathbf{p}}$ 组成完全系。在态 $\phi_{\mathbf{p}}$ 中，这三个算符同时有确定值 p_x, p_y, p_z 。

□ 即使 \hat{A} 和 \hat{B} 有完全确定的共同本征函数系, \hat{A} 的本征函数不一定是 \hat{B} 的本征函数。只有当 \hat{A} 的本征值无简并时, 其本征函数才是 \hat{B} 的本征函数。在有简并时, 一般来说需要将属于同一个本征值的不同本征函数重新作线性组合, 才能得到 \hat{B} 的本征函数。

例如 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 对易, 有完备的共同本征函数系 $Y_l^m(\theta, \phi)$, \hat{L}^2 和 \hat{L}_x 也对易, 也有完备的共同本征函数系 $Y_l^m(\theta', \phi')$ ³, 一般说来 $Y_l^m(\theta, \phi) \neq Y_l^m(\theta', \phi')$ ⁴, 即, 虽然 \hat{L}^2 和 \hat{L}_x 对易, \hat{L}^2 的本征函数系与 \hat{L}_x 的本征函数系并不相同。以 $l=1$ 为例, $Y_1^1(\theta, \phi)$ 、 $Y_1^0(\theta, \phi)$ 和 $Y_1^{-1}(\theta, \phi)$ 是 \hat{L}^2 的本征函数, 但不是 \hat{L}_x 的本征函数。但是如果将这三个属于 \hat{L}^2 同一本征值 $2\hbar^2$ 的本征函数作不同的线性组合, 一定可以分别给出 \hat{L}_x 的本征函数 $Y_1^1(\theta', \phi')$ 、 $Y_1^0(\theta', \phi')$ 和 $Y_1^{-1}(\theta', \phi')$ (苏汝铿书)。

□ 注意两点: (1) 即便两个算符不对易, 也不排除它们存在个别的共同本征函数, 在这样的函数描述的状态下, 两个力学量同时有确定值。氢原子的基态就属于这种情况。(2) 即便两个算符对易, 若系统所处的状态不是它们的共同本征函数, 则一般它们均无确定值。

二、力学量完全集

要完全确定系统所处的状态, 需要有一组相互独立而且相互对易的力学量 $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$, 它们有共同的本征函数系。通过对它们的本征值的同时测量, 可以完全确定它们的共同本征函数 (不再简并)。这一组完全确定系统状态的力学量称为**力学量的完全集** (complete set of commuting observables)。例如, 有心力场中单粒子的 $(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z)$ 是一组完全集, 它们有共同本征函数系 ψ_{nlm} 。

在完全集中, 力学量的数目一般与系统的自由度相等。例如, 三维空间中自由粒子的自由度是 3 (不考虑自旋), 完全确定它的状态需要 3 个力学量 $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ 。氢原子中电子的自由度也是 3, 完全确定它的状态也需要 3 个相互对易的力学量 $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$, 或量子数 n, l, m 。

在经典力学中, 完全确定系统状态的力学量数目为自由度的 2 倍。例如当自由度为 3, 需要 6 个力学量 (x, y, z, p_x, p_y, p_z) 。因此量子力学中完全确定系统状态的力学量数目比经典力学中少一半, 这是微观粒子波粒二象性的结果。

3.6 一般的不确定关系

若两个力学量算符 \hat{A} 和 \hat{B} 相互不对易, 则一般不能同时具有确定值。现考察在任意态 ψ 下, 不对易算符 \hat{A}, \hat{B} , 及不确定程度。

一、严格推导不确定关系

对于任意力学量 A, B , 若 $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C} \neq 0$, 则有

$$\langle (\Delta\hat{A})^2 \rangle \cdot \langle (\Delta\hat{B})^2 \rangle \geq \frac{\langle \hat{C} \rangle^2}{4}$$

其中 $\Delta\hat{A} = \hat{A} - \langle A \rangle$, $\Delta\hat{B} = \hat{B} - \langle B \rangle$

证明 作如下含实参量 ξ 的积分⁵

$$\begin{aligned} I(\xi) &= \int |(\xi\Delta\hat{A} - i\Delta\hat{B})\psi|^2 d\tau \\ &= \int (\xi\Delta\hat{A}^* + i\Delta\hat{B}^*)\psi^*(\xi\Delta\hat{A} - i\Delta\hat{B})\psi d\tau \\ &= \int \left(\xi^2(\Delta\hat{A}\psi)^*(\Delta\hat{A}\psi) - i\xi(\Delta\hat{A}^*\psi^*\Delta\hat{B}\psi) + i\xi(\Delta\hat{B}\psi)^*(\Delta\hat{A}\psi) + (\Delta\hat{B}\psi)^*(\Delta\hat{B}\psi) \right) d\tau \\ \text{第 1 项} &= \xi^2 \int \Delta\hat{A}^*\psi^*\Delta\hat{A}\psi d\tau = \xi^2 \int \psi^*\Delta\hat{A}\Delta\hat{A}\psi d\tau = \xi^2 \int \psi^*(\Delta\hat{A})^2\psi d\tau \\ &= \xi^2 \langle (\Delta\hat{A})^2 \rangle \\ \text{第 2,3 项} &= -i\xi \int (\Delta\hat{A}^*\psi^*\Delta\hat{B}\psi - \Delta\hat{B}^*\psi^*\Delta\hat{A}\psi) d\tau = -i\xi \int (\psi^*\Delta\hat{A}\Delta\hat{B}\psi - \psi^*\Delta\hat{B}\Delta\hat{A}\psi) d\tau \\ &= -i\xi \int \psi^*[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}]\psi d\tau = -i\xi \langle [\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] \rangle = -i\xi \langle [\hat{A} - \langle A \rangle, \hat{B} - \langle B \rangle] \rangle = -i\xi \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \\ &= \langle \hat{C} \rangle \xi, \quad c = -i\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \\ \text{第 4 项} &= \langle (\Delta\hat{B})^2 \rangle \end{aligned}$$

³这里 θ' 和 ϕ' 表示选 x 轴为球坐标的极轴时的坐标系中的极角和方位角。

⁴只有 $Y_0^0(\theta, \phi) = Y_0^0(\theta', \phi') = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ 是个例外。

⁵这个证明方法是 R.P. Robertson 于 1929 年给出的。

所以,有

$$I(\xi) = \xi^2 \langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle + \xi \langle c \rangle + \langle (\Delta \hat{B})^2 \rangle \geq 0$$

与二次不等式 $ax^2 + bx + c \geq 0$, $a > 0$ 比较, $b^2 - 4ac \leq 0$ 即 $\langle c \rangle^2 - 4 \langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle \cdot \langle (\Delta \hat{B})^2 \rangle \leq 0$, 于是

$$\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle \cdot \langle (\Delta \hat{B})^2 \rangle \geq \frac{\langle c \rangle^2}{4}$$

上式也常写为

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{\langle c \rangle}{2}$$

式中 $\Delta A, \Delta B$ 为均方根, 即均方偏差的平方根。

例1 假设 $\hat{A} = \hat{x}$, $\hat{B} = \hat{p}_x$,

则 $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$, $\langle c \rangle = \hbar$,

于是有 $\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle \cdot \langle (\Delta \hat{p}_x)^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}$, 或者 $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$.

例2 假设 $\hat{A} = \hat{L}_x$, $\hat{B} = \hat{L}_y$,

则 $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$, 在 Y_l^m 态中, $\langle \hat{L}_z \rangle = m\hbar$, 即在力学量算符的本征态测力学量的平均值就是本征值。所以 $\langle c \rangle = m\hbar^2$,

于是有 $\langle (\Delta \hat{L}_x)^2 \rangle \cdot \langle (\Delta \hat{L}_y)^2 \rangle \geq \frac{m^2 \hbar^4}{4}$, 或者 $\Delta L_x \cdot \Delta L_y \geq \frac{m\hbar^2}{2}$.

二、利用不确定关系估计某些量

例1 估计一维谐振子的基态能量。

解

一维谐振子的基态波函数是偶函数, 故 $\langle x \rangle = \int |\psi|^2 x dx = 0$. 另外, 一维运动粒子的波函数为实数时, 有 $\langle p_x \rangle = 0$, 于是

$$\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle \cdot \langle (\Delta \hat{p}_x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle \cdot \langle p_x^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

我们要求的是基态能量, 即最小能量, 故上式取等号, 得

$$\langle p_x^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4 \langle x^2 \rangle}$$

代入谐振子基态能量平均值公式

$$\langle E \rangle = \frac{\langle p_x^2 \rangle}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2\mu} \frac{\hbar^2}{4 \langle x^2 \rangle} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 \langle x^2 \rangle$$

此式取极小, 则必须有

$$\frac{d\langle E \rangle}{d\langle x^2 \rangle} = \frac{\hbar^2}{8\mu} \frac{-1}{(\langle x^2 \rangle)^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 = 0$$

即

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2\mu\omega}$$

于是谐振子基态能量平均值为

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar^2}{8\mu} \frac{2\mu\omega}{\hbar} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 \frac{\hbar}{2\mu\omega} = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

例2 估计一维无限深方势阱 (阱宽为 $2a$) 的基态能量。

解

$$\langle E \rangle = \frac{\langle p_x^2 \rangle}{2\mu} = \frac{1}{2\mu} \frac{\hbar^2}{4\langle x^2 \rangle}$$

阱宽为 $2a$ 的对称方势阱，最大 $x = a$ ，故 $\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle = a^2$ 。于是有

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar^2}{8\mu a^2}$$

三、不确定关系的讨论

- 由于测不准关系的物理根源是微观粒子的波动性，因此它是个普遍成立的关系式。这就是说，在任何普朗克常数 \hbar 的作用不能忽略的现象里，在任何明显显示波粒二象性的事例中，总之一句话，在任何量子物理实验中，都能分析出这一测不准关系。
- 我们把 $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$ 关系式改变一下形式。设电子沿 x 方向运动，由于粒子在 x 方向的位置有一个不确定，从而用照明光与其散射以确定其位置时，发生散射的时间也就有一个不确定

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{v_x}$$

这里 v_x 是散射前粒子的速度。显然，这也是用显微镜观察粒子的观测时间的不确定量。另一方面，粒子的能量 $E = \frac{p_x^2}{2\mu}$ ，所以和 Δp_x 相应的粒子能量的不确定量为

$$\Delta E = v_x \Delta p_x$$

两者相乘，得

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar$$

这里可以将观测时间的不确定量看成是观测的持续时间。于是，测量粒子能量 E 的不确定量和对它进行观测的持续时间之间，也存在类似的测不准关系。换句话说，测量过程的分析表明，为了精确地测量能量 \times 精确度达到 ΔE ，要求测量所花费的时间至少为

$$\Delta t \sim \frac{\hbar}{\Delta E}$$

另外，根据一定时间间隔波包的傅立叶频谱分析，启发我们可以对上面这一关系作另一种解释：对持续在短时间间隔 Δt 内的任何不稳定现象，其能量必有一不确定性（或其所含频率必有一宽度），使两者之间满足上面的关系。如氢原子中电子处于第一激发态，经过一段时间将自发跃迁到能量较低的状态（如基态）。电子处于激发态的平均时间 Δt 称为这个态的寿命，而该态的能级就有一个不确定量 ΔE ，即该能级的宽度。寿命越短，能级越宽。基态的寿命 $\Delta t \rightarrow \infty$ ，则 $\Delta E \rightarrow 0$ ，因此能精确地测定基态能量。

这两种解释参见费米《量子力学》西安交通大学出版社 1984 年。

- 与 $\Delta x \cdot \Delta p_x \sim \hbar$ 不同，时间 t 是一切微观系统的共有参量，而不是表示系统特征的力学量，故没有相应算符。于是能量和时间没有通常算符之间的对易关系， $\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar$ 是另一种不确定关系。

3.7 平均值的演化 守恒量和好量子数

一、平均值的演化

量子态随时间演化遵循 Schrödinger 方程 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t)$ 。由于量子态随时间演化，力学量的平均值也随时间演化。

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{A} \psi(\mathbf{r}, t) d^3x$$

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \int \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi^* \right) \hat{A} \psi d^3x + \int \psi^* \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{A} \right) \psi d^3x + \int \psi^* \hat{A} \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi \right) d^3x$$

利用

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi, \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^* = (\hat{H} \psi)^*$$

于是

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle A \rangle &= \int \left(-\frac{1}{i\hbar} \right) (\hat{H} \psi)^* \hat{A} \psi d^3x + \int \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi d^3x + \int \psi^* \hat{A} \left(\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi \right) d^3x \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \int \psi^* \hat{H} \hat{A} \psi d^3x + \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi d^3x + \frac{1}{i\hbar} \int \psi^* \hat{A} \hat{H} \psi d^3x \\ &= \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle \end{aligned}$$

若 \hat{A} 不显含时间, 即 $\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0$, 则有

$$\boxed{\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle} \quad (3.7.1)$$

如上式定义的 $\frac{d}{dt}\langle A \rangle$ 有什么物理意义呢?

例1 设 $\hat{A} = \hat{x}$, $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r})$, 则

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{x}, \hat{H}] \rangle = \frac{1}{i\hbar} \left\langle \left[\hat{x}, \frac{\hat{p}^2}{2\mu} \right] \right\rangle = \frac{1}{i\hbar} \left\langle \left[\hat{x}, \frac{\hat{p}_x^2}{2\mu} \right] \right\rangle = \frac{\langle \hat{p}_x \rangle}{\mu} = \langle \hat{v}_x \rangle$$

此即平均值意义下的速度。

例2 设 $\hat{A} = \hat{p}_x$, 则

$$\frac{d\langle p_x \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{p}_x, \hat{H}] \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{p}_x, V(\mathbf{r})] \rangle = -\left\langle \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial x} \right\rangle$$

写成三维形式

$$\frac{d\langle \mathbf{p} \rangle}{dt} = -\langle \nabla V(\mathbf{r}) \rangle = \langle \mathbf{f} \rangle$$

这是平均值意义下的力。上式称为 **Ehrenfest 定理**, 其形式与经典力学中的 Newton 运动方程相当。

二、守恒量

如果 (3.7.1) 式中 $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$, 即 \hat{A} 与 \hat{H} 对易, 则有 $\frac{d\langle A \rangle}{dt} = 0$, 即力学量 A 的平均值不随时间改变, 或者说 A 是个守恒量。

对于守恒量 A , 不仅平均值不随时间变化, 而且对 A 的测量概率也不随时间变化。

证明

考虑到 $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$, 故 \hat{A} 和 \hat{H} 有共同的本征函数系 $\{\psi_{n\alpha}\}$, 即

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi_{n\alpha} &= E_n \psi_{n\alpha} \\ \hat{A} \psi_{n\alpha} &= \lambda_n \psi_{n\alpha} \end{aligned}$$

将系统的任何态 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 按 $\{\psi_{n\alpha}\}$ 展开

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}(t) \psi_{n\alpha}$$

系数为

$$c_{n\alpha}(t) = \int \psi_{n\alpha}^* \psi(\mathbf{r}, t) d^3x$$

在 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 态下, 在 t 时刻测量 A 得 λ_n 的概率为 $|c_{n\alpha}(t)|^2$, 而

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}c_{n\alpha}(t) &= \int \psi_{n\alpha}^* \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) d^3x = \frac{1}{i\hbar} \int \psi_{n\alpha}^* \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) d^3x \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int (\hat{H} \psi_{n\alpha})^* \psi(\mathbf{r}, t) d^3x = \frac{1}{i\hbar} \int E_n \psi_{n\alpha}^* \psi(\mathbf{r}, t) d^3x \\ &= -\frac{i}{\hbar} E_n c_{n\alpha}(t)\end{aligned}$$

所以

$$c_{n\alpha}(t) = c_{n\alpha}(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

显然有

$$|c_{n\alpha}(t)|^2 = |c_{n\alpha}(0)|^2$$

通常将守恒量的量子数 $n\alpha$ 称为**好量子数**, 与定态 \hat{H} 相应的量子数一定是好量子数。

讨论

- 量子系统的守恒量并不一定取确定值。如对于中心力场, 角动量 $\hat{\mathbf{L}}$ 是守恒量, 但粒子的波函数不一定是 $\hat{\mathbf{L}}$ 的本征态。
- 一个系统在某时刻是否处于守恒量的本征态, 要根据初始条件决定。如果初始时刻系统处于守恒量 \hat{A} 的本征态, 则系统将保持在该本征态。反之, 以后的状态也不是 \hat{A} 的本征态。
- 请自行比较本征态和守恒量。

例1 对于自由粒子系统, 动量 \mathbf{p} 是守恒量。

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2\mu}, \quad \hat{A} = \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla \\ \left[\frac{\hat{p}^2}{2\mu}, \hat{\mathbf{p}}\right] &= 0\end{aligned}$$

例2 对于保守力场, 能量 H 是守恒量。

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \text{ 无时间 } t \\ [\hat{H}, \hat{H}] &= 0\end{aligned}$$

例3 对于中心力场, 角动量 \mathbf{L} 是守恒量。

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \\ [\hat{L}_i, \hat{H}] &= \left[\hat{L}_i(\theta, \phi), \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2(\theta, \phi)}{2\mu r^2} + V(r)\right] = 0\end{aligned}$$

例4 Hamilton 算符对空间反射不变, 宇称是守恒量。

1. 定义空间反射算符 \hat{P}

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r})$$

可以证明

□ \hat{P} 是厄米算符

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\mathbf{r}) \hat{P} \phi(\mathbf{r}) d^3x &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\mathbf{r}) \phi(-\mathbf{r}) d^3x = - \int_{+\infty}^{-\infty} \psi^*(-\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d^3x \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} [\hat{P} \psi^*(\mathbf{r})] \phi(\mathbf{r}) d^3x = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\mathbf{r}) [\hat{P} \psi^*(\mathbf{r})] d^3x \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\mathbf{r}) \tilde{\hat{P}} \phi(\mathbf{r}) d^3x\end{aligned}$$

而 $\hat{P} \psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r})$ 表明 $\hat{P}^* = \hat{P}$ ，所以

$$\hat{P}^\dagger = \hat{P}$$

□ \hat{P} 的本征值为 ± 1

设

$$\hat{P} \psi(\mathbf{r}) = \lambda \psi(\mathbf{r})$$

再用 \hat{P} 对上式两边运算，左边 $= \hat{P}^2 \psi(\mathbf{r}) = \psi$ ，右边 $= \lambda^2 \psi$ ，所以

$$\lambda^2 = 1, \quad \lambda = \pm 1$$

\hat{P} 所对应的物理量称为宇称。本征值 $\lambda = 1$ 称偶宇称，本征值 $\lambda = -1$ 称奇宇称。

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r}) & \text{偶宇称} \\ -\psi(\mathbf{r}) & \text{奇宇称} \end{cases}$$

2. 若 $\hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}(-\mathbf{r})$ ，则

$$\hat{P} \hat{H}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \hat{H}(-\mathbf{r}) \psi(-\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r}) \psi(-\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r}) \hat{P} \psi(\mathbf{r})$$

因为 $\psi(\mathbf{r})$ 任意，故有 $\hat{P} \hat{H} = \hat{H} \hat{P}$ ，即

$$[\hat{P}, \hat{H}] = 0$$

宇称 \hat{P} 是守恒量。

3. 内禀宇称⁶ 在弱作用过程中不守恒（李政道、杨振宁）

⁶每一种基本粒子都有一种确定的内禀宇称以表征这种粒子在空间反射下的变换性质，它与粒子本身特性有关。 N 个粒子组成的系统的总宇称等于这 N 个粒子的内禀宇称与这 N 个粒子之间的 $N-1$ 个轨道宇称的乘积。

3.8 量子态和力学量的表示方式 表象

前面已经提到，对于某一个量子态，可以用不同的**表象**（**representation**）描述。所谓表象，指的是态和力学量的具体表示方式。

在量子力学中，任何一个量子态是 Hilbert (\mathcal{H}) 空间的一个矢量。而系统的任何一组力学量完全集 \hat{A} 的共同本征态 $\{\psi_n\}$ ，构成 \mathcal{H} 空间的一组正交归一完备的基矢。以 \hat{A} 的共同本征态 $\{\psi_n\}$ 为基矢的表象，称为 \hat{A} 表象⁷。

例如，以坐标算符 \hat{r} 的本征函数系为基矢的表象，称为**坐标表象**，而以动量算符 \hat{p} 的本征函数系为基矢的表象，则称为**动量表象**。在解一维定态问题时，以相应于能量本征值 E_n 的本征函数系 $\{\psi_n\}$ 为基矢的表象，则为**能量表象**。

在不同表象中进行计算，难易程度可以相差很大。例如在坐标表象和动量表象中求对易式 $[\hat{x}, e^{i\hat{p}x}]$ 问题（柯善哲书）。

3.8.1 态和算符的矩阵表示

一、态的矩阵表示

现在讨论量子态在 $\langle \hat{A} \rangle$ 中的矩阵表示。

我们知道，在解析几何中，一个矢量可以用它在坐标系中的分量来表示。比如矢量 \mathbf{r} 在直角坐标系中，可以表示为

$$\mathbf{r} = e_1 x_1 + e_2 x_2 + e_3 x_3$$

其中 $\{e_i\}$ 是直角坐标系基矢， \mathbf{r} 的各个系数（分量） x_i ， $i = 1, 2, 3$ 分别为基矢 $\{e_i\}$ 与 \mathbf{r} 的标量积

$$x_i = e_i \cdot \mathbf{r}$$

此时，矢量 \mathbf{r} 可以用这些系数表示，写成矩阵形式

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

类似地，在量子力学中，系统的一组力学量完全集 \hat{A} 有完备的共同本征函数系 $\{\psi_n\}$

$$\hat{A}\psi_n = \lambda_n \psi_n$$

系统的任何一个量子态 ψ ，均可以 $\{\psi_n\}$ 为基矢展开

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n$$

系数 c_n 是 $\{\psi_n\}$ 与 ψ 的标量积。注意 \mathcal{H} 空间中的矢量是复量，并且 \mathcal{H} 空间可以是无穷维的、甚至是不可数的。系数 c_n 为

$$c_n = \int \psi_n^* \psi d\tau$$

这组数 c_1, c_2, \dots 构成了量子态 ψ 在 $\langle \hat{A} \rangle$ 中的表示。写成列矩阵形式，并以 Ψ 标记

$$\Psi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

Ψ 也称为广义波函数，它的共轭矩阵是一个行矩阵，以 Ψ^\dagger 标记

$$\Psi^\dagger = (c_1^*, c_2^*, \dots)$$

⁷为简单计，本讲义中常用符号 $\langle \hat{A} \rangle$ 表示 \hat{A} 表象。

若 ψ 和 ψ_n 都是归一化的, 则可以证明

$$\sum_n c_n^* c_n = 1$$

写成矩阵形式

$$\Psi^\dagger \Psi = 1$$

所以 $|c_n|^2$ 是在 ψ 态中, 测量某个力学量 A 所得的结果为 λ_n 的概率密度。

显然量子态 $\psi = \psi_m$ 在自身表象中的矩阵表示为

$$\Psi = \Psi_m = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ c_m \\ \vdots \end{pmatrix} \text{第} m \text{行}$$

例如, Y_1^1, Y_1^0, Y_1^{-1} 态在 $\langle \hat{L}^2, \hat{L}_z \rangle$ 中的表示为

$$Y_1^1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad Y_1^0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad Y_1^{-1} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

二、算符的矩阵表示

在解析几何中, 一个矢量 \mathbf{A} 在某个坐标系中经空间转动操作 $R(\theta, \phi)$, 变成另一个矢量 \mathbf{B} , 它与转动前矢量 \mathbf{A} 的关系为

$$\mathbf{B} = R(\theta, \phi) \mathbf{A}$$

在直角坐标系 \mathbf{e}_i 中, $R(\theta, \phi)$ 是个 3×3 的矩阵, 矩阵元为

$$R_{mn} = \mathbf{e}_m \cdot \mathbf{e}'_n$$

其中 $\mathbf{e}'_n = R\mathbf{e}_n$ 为基矢 \mathbf{e}_n 经转动后在原来坐标系中的表示。

量子力学中, 假设在以 $\{\psi_n\}$ 为基矢的 $\langle A \rangle$ 中, 量子态 ψ 经算符运算 \hat{F} 后变成另一个态 ϕ

$$\phi = \hat{F}\psi \quad (3.8.1)$$

其中 \hat{F} 的矩阵元为

$$\hat{F}_{mn} = \int \psi_m^* \hat{F} \psi_n d\tau \quad (3.8.2)$$

式(3.8.2)即为算符 \hat{F} 在 $\langle \hat{A} \rangle$ 的矩阵元。这是因为, 把 ψ 和 ϕ 按 \hat{A} 的本征函数系展开:

$$\begin{aligned} \psi &= \sum_n c_n \psi_n \\ \phi &= \sum_n d_n \psi_n \end{aligned}$$

代入式(3.8.1), 并以 ψ_m^* 内积

$$\int \sum_n d_n \psi_m^* \psi_n d\tau = \int \sum_n \psi_m^* \hat{F} \psi_n c_n d\tau$$

立即得到 (3.8.2) 式所示的矩阵元 F_{mn} . 上式左边利用 ψ_n 的正交归一性, 可写为

$$d_m = \sum_n F_{mn} c_n$$

这也就是(3.8.1)式的矩阵元表示形式。写成矩阵显式

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

或者

$$\Phi = \hat{F}\Psi$$

其中力学量算符 \hat{F} 在 \hat{A} 表象中的矩阵表示为

$$\hat{F} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

力学量算符 \hat{A} 在自身表象中的矩阵表示为对角矩阵，对角元就是本征值

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots \end{pmatrix}$$

例如，轨道量子数 $l=1$ 时，算符 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 在 $\langle \hat{L}^2, \hat{L}_z \rangle$ 中的矩阵表示为

$$\hat{L}^2 = \begin{pmatrix} 2\hbar^2 & 0 & 0 \\ 0 & 2\hbar^2 & 0 \\ 0 & 0 & 2\hbar^2 \end{pmatrix}, \quad \hat{L}_z = \begin{pmatrix} \hbar & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\hbar \end{pmatrix}$$

矩阵的对角化就是把算符 \hat{A} 化到自身表象中。

量子态和算符在 A 表象中用矩阵表示后，原先关于厄米算符的相加和相乘的定义转化为厄米矩阵的相加和相乘。

例 对于一维谐振子，求坐标算符 x 及动量算符 p_x 在能量表象中的矩阵表示。

(柯善哲书)

3.8.2 量子力学公式的矩阵表示

本节讨论量子力学公式在几种表象中的矩阵表示。理论上还经常不指明具体表象，这种描写方式是 Dirac 首先引进的，所用的符号称为 Dirac 符号，关于 Dirac 符号的介绍请参阅附录 C。

一、归一化条件

1. $\langle \hat{r} \rangle$ 中

$$\int \psi(\mathbf{r}, t)^* \psi(\mathbf{r}, t) d^3x = 1$$

2. $\langle \hat{A} \rangle$ 中

$$\sum_n c_n^* c_n = 1$$

$$(c_1^*, c_2^*, \dots) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \Psi^\dagger \Psi = 1$$

3. 表象无关

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1$$

二、平均值公式

1. 《 \hat{r} 》中

$$\langle F \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{F}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{p}}) \psi(\mathbf{r}, t) d^3x$$

2. 《 \hat{A} 》中

$$\langle F \rangle = \sum_{mn} c_m^* F_{mn} c_n$$

$$\langle F \rangle = (c_1^*, c_2^*, \dots) \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \Psi^\dagger F \Psi$$

3. 表象无关

$$\langle F \rangle = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle$$

三、本征值方程

1. 《 \hat{r} 》中

$$\hat{F}\psi = \lambda\psi \quad (3.8.3)$$

2. 《 \hat{A} 》中将 ψ 以 A 的本征函数系 $\{\psi_n\}$ 展开

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n$$

代入式 (3.8.3), 并以 ψ_m^* 作内积

$$\sum_n F_{mn} c_n = \sum_n \lambda c_n \delta_{mn}$$

$$\begin{pmatrix} F_{11} - \lambda & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} - \lambda & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = 0 \quad (3.8.4)$$

这是个线性齐次代数方程组, 要有非零解的条件是系数行列式等于零

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \lambda & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} - \lambda & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0 \quad (3.8.5)$$

上式称为久期方程 (secular equation)。

求解久期方程得到一组 λ 值, 即 F 的本征值。将求得的 λ 依次代入 (3.8.4) 可以求得与各个 λ 相应的本征矢 (c_1, c_2, \dots) 。这样就把解微分方程求本征值的问题变为求解方程 (3.8.5) 根的问题。

3. 表象无关

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

例 求 Pauli 算符 $\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ 的本征值和本征函数。

解

1. 本征值

久期方程为 $\begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$, 故得本征值 $\lambda = \pm 1$

2. 本征函数

对于 $\lambda_1 = 1$, 由 $\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$, 得 $c_1 = c_2$, 所以 $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$

对于 $\lambda_2 = -1$, 由 $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$, 得 $c_1 = -c_2$, 所以 $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$ 或 $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}$

四、Schrödinger 方程

1. 《 \hat{r} 》中

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

2. 《 \hat{A} 》中

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_n = \sum_m H_{mn} c_m$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

3. 表象无关

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle$$

例 三种中微子之间的相互转化。(柯善哲书, 第127-130页)

3.8.3 表象变换

经典力学中可以选取不同坐标系，量子力学中则可以把波函数和力学量从一个表象 A 变换到另一个表象 B 。若表象选取适当，可使问题大为简化。

一、波函数的幺正变换

设表象 A 的基矢为 $|\psi_n\rangle$ ，表象 B 的基矢为 $|\phi_\alpha\rangle$ ，即

$$\begin{aligned}\hat{A}|\psi_n\rangle &= \lambda_n|\psi_n\rangle, \quad |\psi_n\rangle \text{ 完备} \\ \hat{B}|\phi_\alpha\rangle &= \mu_\alpha|\phi_\alpha\rangle, \quad |\phi_\alpha\rangle \text{ 完备}\end{aligned}$$

同一个态矢 $|\psi\rangle$ 可以用 $|\phi_\alpha\rangle$ 展开，也可以用 $|\psi_n\rangle$ 展开

$$|\psi\rangle = \sum_{\alpha} b_{\alpha}|\phi_{\alpha}\rangle = \sum_n a_n|\psi_n\rangle \quad (3.8.6)$$

其中系数

$$b_{\alpha} = \langle \phi_{\alpha} | \psi \rangle, \quad a_n = \langle \psi_n | \psi \rangle$$

用 $\langle \phi_{\alpha} |$ 内积式 (3.8.6)，得

$$b_{\alpha} = \sum_n \langle \phi_{\alpha} | \psi_n \rangle a_n = \sum_n U_{\alpha n} a_n \quad (3.8.7)$$

式中

$$U_{\alpha n} = \langle \phi_{\alpha} | \psi_n \rangle \quad (3.8.8)$$

可以用矩阵形式简记为

$$\Psi^B = U \Psi^A$$

这就是同一量子态 $|\psi\rangle$ 从 $\langle \hat{A} \rangle$ 变换到 $\langle \hat{B} \rangle$ 的公式。可以证明变换矩阵 U 满足

$$U^{\dagger} U = U U^{\dagger} = I$$

根据逆矩阵的定义可知

$$U^{\dagger} = U^{-1}$$

满足上式的矩阵是一个幺正 (unitary) 矩阵⁸。由幺正矩阵所表示的变换称幺正变换。注意：

1. $U_{n\alpha}^{\dagger} = \langle \psi_n | \phi_{\alpha} \rangle$ 。
2. 幺正矩阵不是厄米矩阵。

二、力学量的幺正变换

力学量 \hat{F} 在基矢为 $|\psi_n\rangle$ 的 $\langle \hat{A} \rangle$ 中的矩阵表示为

$$\hat{F}_{mn}^A = \langle \psi_m | \hat{F} | \psi_n \rangle$$

它在基矢为 $|\phi_{\alpha}\rangle$ 的 $\langle \hat{B} \rangle$ 中的矩阵表示为

$$\hat{F}_{\alpha\beta}^B = \langle \phi_{\alpha} | \hat{F} | \phi_{\beta} \rangle$$

利用本征矢的封闭性，有

$$\hat{F}_{\alpha\beta}^B = \sum_m \sum_n \langle \phi_{\alpha} | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \hat{F} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \phi_{\beta} \rangle = \sum_{m,n} U_{\alpha m} \hat{F}_{mn}^A U_{n\beta}^{\dagger} \quad (3.8.9)$$

写成矩阵形式

$$\hat{F}^B = U \hat{F}^A U^{\dagger}$$

这就是算符由 $\langle \hat{A} \rangle$ 变换到 $\langle \hat{B} \rangle$ 的变换公式。幺正变换有如下重要性质：

⁸有些书上关于 $U_{\alpha n}$ 和 $U_{n\alpha}^{\dagger}$ 的定义与我们的定义正好相反。这只是一种习惯，不影响物理结果。

1. 么正变换不改变算符的本征值。
2. 么正变换不改变矩阵 F 的迹。
3. 在么正变换下，矢量关系、算符关系、算符性质都不变。

三、算符矩阵的对角化

前面已经知道一个力学量算符在自身表象中的表示是一个对角矩阵，其对角矩阵元素就是该算符的本征值。在量子力学的矩阵表示理论中，求解一个算符的本征值问题在数学上等价于寻找么正变换，将该算符矩阵对角化。那么使 \hat{F} 对角化的么正矩阵 U （或者 U^\dagger ）到底该如果选取？

假设 \hat{F}^B 在自身表象 $\langle\langle \hat{B} \rangle\rangle$ 中是对角化的，于是 (3.8.9) 式可写为

$$\hat{F}_{\alpha\beta}^B = \sum_{m,n} U_{\alpha m} F_{mn}^A U_{n\beta}^\dagger = \lambda_\alpha \delta_{\alpha\beta}$$

两边同乘以 $U_{m\alpha}^\dagger$ 后再对 α 求和

$$\sum_{m,n} \underbrace{\left(\sum_{\alpha} U_{m\alpha}^\dagger U_{\alpha m} \right)}_{\delta_{mm}} F_{mn}^A U_{n\beta}^\dagger = \sum_{\alpha} \lambda_\alpha U_{m\alpha}^\dagger \delta_{\alpha\beta}$$

即

$$\sum_n F_{mn}^A U_{n\beta}^\dagger = \lambda_\beta U_{m\beta}^\dagger$$

第 β 列的矩阵形式为

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{1\beta}^\dagger \\ U_{2\beta}^\dagger \\ \cdots \end{pmatrix} = \lambda_\beta \begin{pmatrix} U_{1\beta}^\dagger \\ U_{2\beta}^\dagger \\ \cdots \end{pmatrix} \quad (3.8.10)$$

即么正矩阵 U^\dagger 由一系列列矩阵构成，第 β 个列矩阵正是算符 \hat{F} 对应于本征值 λ_β 的本征函数。

除了一些易于找出么正矩阵的特殊情况，这种方法并没有带来多大好处。因为如果能求解方程 (3.8.10) 求得对应于本征值 λ_β 的本征函数，自然已经得到了本征值 λ_β 。

例 在 $\langle\langle \hat{\sigma}_z \rangle\rangle$ 中， $\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ 。本征值为 1 时，本征函数为 $\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$ ，本征值为 -1 时，本征函数为 $\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$ 。

1. 求将 $\hat{\sigma}_y$ 变换到自身表象的么正变换矩阵。
2. 将 $\hat{\sigma}_y$ 对角化。
3. 将 χ_1, χ_2 变换到 $\langle\langle \hat{\sigma}_y \rangle\rangle$ 。

解

这里 $\langle\langle \hat{A} \rangle\rangle \Leftrightarrow \langle\langle \hat{\sigma}_z \rangle\rangle$ ， $\langle\langle \hat{B} \rangle\rangle \Leftrightarrow \langle\langle \hat{\sigma}_y \rangle\rangle$ ，算符 $\hat{F} \Leftrightarrow \hat{\sigma}_y$ ，所以 $\langle\langle \hat{\sigma}_y \rangle\rangle$ 即自身表象。

1. 因为已知 $\hat{\sigma}_y$ 在 $\langle\langle \hat{\sigma}_z \rangle\rangle$ 中的本征态，所以将本征函数按列排列，即可直接写出由 $\langle\langle \hat{\sigma}_z \rangle\rangle$ 变换到自身表象的么正变换矩阵

$$U^\dagger = \left[\begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ i & -i \end{pmatrix}, \quad U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{pmatrix}$$

2. 将 $\hat{\sigma}_y$ 对角化

$$\hat{\sigma}_y^B = U \hat{\sigma}_y^A U^\dagger = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ i & -i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

确实是对角化的。

3. 将波函数由 $\langle \hat{A} \rangle$ 变换到 $\langle \hat{B} \rangle$ (此次为自身表象) 的公式为 $\Psi^B = U \Psi^A$, 对于 $\chi_1 \chi_2$ 有

$$\begin{aligned} \chi_1^B &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \chi_2^B &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

四、利用 Dirac 符号进行表象变换

利用 Dirac 符号进行力学量和算符的表象变换是极为方便的。事实上, 前面力学量的幺正变换公式 (3.8.9) 的导出正是利用了 $\langle \hat{A} \rangle$ 基矢 $|\psi_n\rangle$ 的封闭性

$$\sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = I$$

同样, 利用上式可知态矢 $|\psi\rangle$ 用 $\langle \hat{B} \rangle$ 基矢 $|\phi_\alpha\rangle$ 展开的系数为

$$b_\alpha = \langle \phi_\alpha | \psi \rangle = \sum_n \langle \phi_\alpha | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \psi \rangle$$

立即得到波函数的幺正变换公式 (3.8.7) 式

$$b_\alpha = \sum_n \langle \phi_\alpha | \psi_n \rangle a_n = \sum_n U_{\alpha n} a_n$$

再看一个在坐标表象和动量表象之间进行变换的例子。利用坐标本征矢 $|\mathbf{r}\rangle$ 和动量表象本征矢 $|\mathbf{p}\rangle$ 的封闭性

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| &= I \\ \int d\mathbf{p} |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| &= I \end{aligned}$$

以及

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \\ \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned}$$

得到

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}, t) &= \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \int d\mathbf{p} \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d\mathbf{p} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \phi(\mathbf{p}, t) \\ \phi(\mathbf{p}, t) &= \langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d\mathbf{r} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

这正是熟知的 Fourier 积分变换及其逆变换式。

3.8.4 一维谐振子的算符解法

一维谐振子的 Hamiltonian 为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\hat{p}_x^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\hat{x}^2 && \text{任意表象} \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2x^2 && \text{坐标表象}\end{aligned}$$

在坐标表象中的本征方程已严格求解，现考虑用算符的代数解法。

一、湮灭算符和产生算符

首先定义湮灭算符 \hat{a} 和产生算符 \hat{a}^+

$$\begin{aligned}\hat{a} &\equiv \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}}\left(\hat{x} + \frac{i}{\mu\omega}\hat{p}_x\right) \\ \hat{a}^+ &\equiv \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}}\left(\hat{x} - \frac{i}{\mu\omega}\hat{p}_x\right)\end{aligned}$$

湮灭算符和产生算符的意义在求解本征值方程后就会清楚。再定义粒子数算符 \hat{N}

$$\begin{aligned}\hat{N} \equiv \hat{a}^+\hat{a} &= \frac{\mu\omega}{2\hbar}\left(\hat{x} - \frac{i}{\mu\omega}\hat{p}_x\right)\left(\hat{x} + \frac{i}{\mu\omega}\hat{p}_x\right) \\ &= \frac{\mu\omega}{2\hbar}\left(\hat{x}^2 + \frac{\hat{p}_x^2}{\mu^2\omega^2} - \frac{\hbar}{\mu\omega}\right) = \frac{1}{\hbar\omega}\left(\hat{H} - \frac{1}{2}\hbar\omega\right)\end{aligned}$$

可以用湮灭算符和产生算符表示谐振子的 Hamiltonian

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\right)$$

类比粒子数算符，有

$$\hat{a}\hat{a}^+ = \frac{1}{\hbar\omega}\left(\hat{H} + \frac{1}{2}\hbar\omega\right)$$

\hat{a} 和 \hat{a}^+ 有如下重要性质：

1. \hat{a} 和 \hat{a}^+ 互为厄米共轭。
2. \hat{a} 和 \hat{a}^+ 不是厄米算符。
3. $[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1$.
4. $[\hat{a}, \hat{H}] = \hbar\omega[\hat{a}, \hat{a}^+\hat{a}] = \hbar\omega\hat{a}$.
5. $[\hat{a}^+, \hat{H}] = \hbar\omega[\hat{a}^+, \hat{a}^+\hat{a}] = -\hbar\omega\hat{a}^+$.

二、求 \hat{H} 的本征值和本征函数

1. 利用湮灭算符 \hat{a} 找出谐振子的能量基态 $|0\rangle$

\hat{H} 的本征值方程

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

将 $\hat{H}\hat{a}, \hat{H}\hat{a}^2, \dots$ 作用在本征态 $|n\rangle$ 上

$$\begin{aligned}\hat{H}\hat{a}|n\rangle &= (\hat{a}\hat{H} - \hbar\omega\hat{a})|n\rangle = (E_n - \hbar\omega)\hat{a}|n\rangle \\ \hat{H}\hat{a}^2|n\rangle &= (\hat{H}\hat{a})\hat{a}|n\rangle = (\hat{a}\hat{H} - \hbar\omega\hat{a})\hat{a}|n\rangle = \hat{a}\hat{H}\hat{a}|n\rangle - \hbar\omega\hat{a}^2|n\rangle \\ &= \hat{a}(\hat{a}\hat{H} - \hbar\omega\hat{a})|n\rangle - \hbar\omega\hat{a}^2|n\rangle = E_n\hat{a}^2|n\rangle - \hbar\omega\hat{a}^2|n\rangle - \hbar\omega\hat{a}^2|n\rangle \\ &= (E_n - 2\hbar\omega)\hat{a}^2|n\rangle \\ &\dots\end{aligned}$$

即 $\hat{a}|n\rangle, \hat{a}^2|n\rangle, \dots, \hat{a}^n|n\rangle, \dots$ 都是 \hat{H} 的本征矢, 相应的本征值为 $E_n - \hbar\omega, E_n - 2\hbar\omega, \dots, E_n - n\hbar\omega, \dots$. \hat{a} 对 $|n\rangle$ 每作用一次使本征值减少 $\hbar\omega$, 因而叫湮灭算符 (**annihilation operator**)。

现在看能量本征值

$$\langle H \rangle = \langle n | \hat{H} | n \rangle = \hbar\omega \langle n | \hat{a}^+ \hat{a} | n \rangle + \frac{1}{2} \hbar\omega$$

因为

$$\langle n | \hat{a}^+ \hat{a} | n \rangle = (\langle n | \hat{a}^+) (\hat{a} | n \rangle) = |c|^2 \geq 0$$

所以当 $\hat{a}|n\rangle = 0$ 时 \hat{H} 的本征值最小, 为基态能量

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$$

相应的本征矢为 $|0\rangle$ 。

2. 利用产生算符 \hat{a}^+ 和基态 $|0\rangle$ 构成能量算符的本征函数系

将 $\hat{H}\hat{a}^+, \hat{H}(\hat{a}^+)^2, \dots$ 作用在本征态 $|n\rangle$ 上

$$\begin{aligned} \hat{H}\hat{a}^+|n\rangle &= (\hat{a}^+\hat{H} + \hbar\omega\hat{a}^+)|n\rangle = (E_n + \hbar\omega)\hat{a}^+|n\rangle \\ \hat{H}(\hat{a}^+)^2|n\rangle &= (\hat{H}\hat{a}^+)\hat{a}^+|n\rangle = (\hat{a}^+\hat{H} + \hbar\omega\hat{a}^+)\hat{a}^+|n\rangle = \hat{a}^+\hat{H}\hat{a}^+|n\rangle + \hbar\omega(\hat{a}^+)^2|n\rangle \\ &= \hat{a}^+(\hat{a}^+\hat{H} + \hbar\omega\hat{a}^+)|n\rangle + \hbar\omega(\hat{a}^+)^2|n\rangle = E_n(\hat{a}^+)^2|n\rangle + \hbar\omega(\hat{a}^+)^2|n\rangle + \hbar\omega(\hat{a}^+)^2|n\rangle \\ &= (E_n + 2\hbar\omega)\hat{a}^2|n\rangle \\ &\dots \end{aligned}$$

即 $\hat{a}^+|n\rangle, (\hat{a}^+)^2|n\rangle, \dots, (\hat{a}^+)^n|n\rangle, \dots$ 都是 \hat{H} 的本征矢, 相应的本征值为 $E_n + \hbar\omega, E_n + 2\hbar\omega, \dots, E_n + n\hbar\omega, \dots$. \hat{a}^+ 对 $|n\rangle$ 每作用一次使本征值增加 $\hbar\omega$, 因而叫产生算符 (**creation operator**)。

已知基态本征矢为 $|0\rangle$, 反复应用 \hat{a}^+ 到 $|0\rangle$, 得到

$$\begin{aligned} |0\rangle & \quad E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega \\ \hat{a}^+|0\rangle & \quad E_1 = \left(1 + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \\ (\hat{a}^+)^2|0\rangle & \quad E_2 = \left(2 + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \\ & \dots \\ (\hat{a}^+)^n|0\rangle & \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \end{aligned}$$

式中的 E_n 正是熟知的谐振子的能级。现在求对应于能量本征值 E_n 的本征矢 $|n\rangle$ 的具体形式。事实上, 若 $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, \dots$ 是归一化的, 则 $|n\rangle$ 可以由 \hat{a}^+ 对 $|0\rangle$ 作用 n 次得到

$$|n\rangle = C(\hat{a}^+)^n|0\rangle \quad (3.8.11)$$

式中系数 $C = \frac{1}{\sqrt{n!}}$, 证明如下:

已知

$$\begin{aligned} \hat{a}|n\rangle &= C|n-1\rangle \\ \hat{a}^+|n\rangle &= C^+|n+1\rangle \\ \hat{a}^+\hat{a} &= \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \\ \hat{a}\hat{a}^+ &= \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}\langle n | \hat{a}^+ \hat{a} | n \rangle &= (\langle n | \hat{a}^+) (\hat{a} | n \rangle) = |C^-|^2 = \frac{E_n}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} = \frac{(n + \frac{1}{2})\hbar\omega}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} = n \\ \langle n | \hat{a} \hat{a}^+ | n \rangle &= (\langle n | \hat{a}) (\hat{a}^+ | n \rangle) = |C^+|^2 = \frac{E_n}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} = \frac{(n + \frac{1}{2})\hbar\omega}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} = n + 1\end{aligned}$$

得相应系数

$$C^- = \sqrt{n}, \quad C^+ = \sqrt{n+1}$$

递推关系

$$\begin{aligned}\hat{a} | n \rangle &= \sqrt{n} | n-1 \rangle \\ \hat{a}^+ | n \rangle &= \sqrt{n+1} | n+1 \rangle\end{aligned}\tag{3.8.12}$$

反复应用第二式递推关系

$$\begin{aligned}\hat{a}^+ | 0 \rangle &= \sqrt{1} | 1 \rangle \\ (\hat{a}^+)^2 | 0 \rangle &= \hat{a}^+ (\hat{a}^+ | 0 \rangle) = \sqrt{1} \sqrt{2} | 2 \rangle \\ &\dots \\ (\hat{a}^+)^n | 0 \rangle &= \sqrt{1} \sqrt{2} \dots \sqrt{n} | n \rangle\end{aligned}\tag{3.8.13}$$

比较 (3.8.11) 和 (3.8.13) 得 $C = \frac{1}{\sqrt{n!}}$.

于是

$$| n \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^+)^n | 0 \rangle$$

三、 \hat{a}^+, \hat{a} 的矩阵形式

由递推关系 (3.8.12) 得到

$$\begin{aligned}\langle m | \hat{a} | n \rangle &= \sqrt{n} \delta_{m,n-1} \\ \langle m | \hat{a}^+ | n \rangle &= \sqrt{n+1} \delta_{m,n+1}\end{aligned}$$

注意 n 取值从 0 开始, 于是有

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad \hat{a}^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

上式表明 \hat{a} 和 \hat{a}^+ 所对应的矩阵都不是厄米矩阵, 所以 \hat{a} 和 \hat{a}^+ 都不是厄米算符, 但是 $\hat{N} = \hat{a}^+ \hat{a}$ 是厄米算符。而且由

$$\hat{H} = \hbar\omega \left[\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right]$$

可以看出

$$[\hat{H}, \hat{N}] = 0$$

故 \hat{H} 和 \hat{N} 有共同的本征态 $| n \rangle$. 注意到

$$\hat{H} | n \rangle = E_n | n \rangle = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$

所以有

$$\hat{N} | n \rangle = \hat{a}^+ \hat{a} | n \rangle = n | n \rangle$$

即 $|n\rangle$ 是 \hat{N} 的对应于本征值 n 的本征态。上式也可以从递推关系 (3.8.12) 得到, 这是因为

$$\hat{N}|n\rangle = \hat{a}^+ \hat{a}|n\rangle = \sqrt{n} \hat{a}^+|n-1\rangle = n|n\rangle$$

想象谐振子系统为许多能量为 $\hbar\omega$ 的准粒子的集合, 具有 n 个准粒子的态记为 $|n\rangle$, 算符 \hat{N} 作用在本征态 $|n\rangle$ 上, 其相应的本征值为粒子数 n 。因此算符 $\hat{N} = \hat{a}^+ \hat{a}$ 称为**粒子数算符 (number operator)**。

四、利用 \hat{a}^+, \hat{a} 求坐标表象中能量算符的本征函数

1. 基态满足 $\hat{a}|0\rangle = 0$, 在坐标表象中变为

$$\hat{a}|0\rangle = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{i}{\mu\omega} \hat{p}_x \right) \psi_0 = 0 \quad (3.8.14)$$

因为

$$\xi = \alpha x = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} x$$

所以

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx} = -i\hbar \frac{d}{d\xi} \frac{d\xi}{dx} = -i\hbar \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} \frac{d}{d\xi}$$

代入 (3.8.14) 式

$$\left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) \psi_0(\xi) = 0$$

其解为

$$\psi_0(\xi) = A e^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \quad \text{或} \quad \psi_0(x) = A e^{-\frac{\mu\omega}{2\hbar} x^2}$$

由归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) \psi_0(x) dx = 1$$

得系数 A

$$A = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right)^{1/2}$$

2. 第一激发态满足 $|1\rangle = \hat{a}^+|0\rangle$, 在坐标表象中为

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right)^{1/2} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) e^{-\frac{\xi^2}{2}} = \left(\frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}} \right)^{1/2} 2\xi e^{-\frac{\xi^2}{2}} \\ &= N_1 e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_1(\xi) \end{aligned}$$

3. 如此递推可求得坐标表象中的第 n 激发态。

五、利用 \hat{a}^+, \hat{a} 求能量表象中 x, \hat{p}_x 的矩阵表示

由 \hat{a}^+, \hat{a} 的定义式知

$$\begin{aligned} \hat{p}_x &= \frac{i\hbar\alpha}{\sqrt{2}} (\hat{a}^+ - \hat{a}) \\ x &= \frac{1}{\sqrt{2}\alpha} (\hat{a}^+ + \hat{a}) \end{aligned}$$

式中

$$\alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}$$

所以 x 的矩阵元为

$$\begin{aligned}\langle m|x|n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}\alpha}\langle m|\hat{a}^+ + \hat{a}|n\rangle \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}(\sqrt{n+1}\delta_{m,n+1} + \sqrt{n}\delta_{m,n-1})\end{aligned}$$

矩阵显式为

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$

类似地 \hat{p}_x 的矩阵元为

$$\begin{aligned}\langle m|\hat{p}_x|n\rangle &= \frac{i\hbar\alpha}{2}\langle m|\hat{a}^+ - \hat{a}|n\rangle \\ &= i\sqrt{\frac{\mu\omega\hbar}{2}}(\sqrt{n+1}\delta_{m,n+1} - \sqrt{n}\delta_{m,n-1})\end{aligned}$$

矩阵显式为

$$\hat{p}_x = i\sqrt{\frac{\mu\omega\hbar}{2}} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & -\sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{3} & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$

讨论

1. 这是表象理论的一个应用实例，采用了以粒子数 n 为基矢的表象，故称**粒子数表象** 或**占有数表象**⁹。对于谐振子，因为 $[\hat{H}, \hat{N}] = 0$ ，粒子数表象也就是能量表象。
2. 引入的湮灭算符、产生算符和粒子数算符在二次量子化和多粒子系统的量子理论中有十分重要的作用。线性谐振子的粒子数表象可用来描述声子（固体中晶格集体振动）、光子（电磁辐射）等玻色子¹⁰系统。
3. 1926年，Schrödinger 首先提出相干态的概念，试图在已知势能下找出最接近经典物理的量子态，在该状态，坐标算符的平均值与经典解有相同形式。上个世纪 60 年代，Glauber 等系统地建立了谐振子的相干态理论，目前，相干态理论已称为量子力学的重要分支。
相干态是湮灭算符的本征态，对于谐振子有

$$\hat{a}|z\rangle = z|z\rangle$$

由于 \hat{a} 不是厄米算符，所以相干态的本征值 z 为复数。可以证明 $|z\rangle$ 是包含量子数算符 \hat{N} 的不同本征值 n 的本征态 $|n\rangle$ 的叠加，这些 $|n\rangle$ 在相位上同步，故称为量子相干态。对于谐振子相干态有 $\Delta x \cdot \Delta p_x = \frac{\hbar}{2}$ ，即相干态是最小不确定态，即最小波包态（柯善哲书）。

⁹算符 \hat{N} 的本来意义是描写谐振子能量的高低级别。由于谐振子能级的等间距分布，所以 \hat{N} 又可以表示系统占有几个能量量子 $\hbar\omega$ ，因此它也被称为占有数算符。在量子场论中，场的量子表现为粒子，因此算符 \hat{N} 称为粒子数算符，而算符 \hat{a} 、 \hat{a}^+ 分别称为粒子的湮灭（吸收）算符和产生算符。

¹⁰关于玻色子的定义将在第9章讲述“多粒子系的量子力学”时给出。

3.9 量子力学中的绘景

经典力学中常选择不同的惯性参照系如实验室参照系、随体运动参照系来求解物理问题。参照系选择不同，描绘的运动图象（绘景 **Picture**）不同，但物理规律是不变的。量子力学中也有类似问题。这里介绍量子力学中常用的 Schrödinger 绘景、Heisenberg 绘景和相互作用绘景。

一、Schrödinger 绘景

量子力学教科书中，Schrödinger 绘景是用得最多的。在 Schrödinger 绘景中系统的时间演化包含在波函数中，而描写力学量的算符不随时间变化，是时间的常数（有些显含时间的算符除外，如系统处在一个随时间变化的磁场中，其 Hamiltonian 就是一个显含时间的量）。

下面从时间的演化给出 Schrödinger 绘景。设 t_0 时刻，系统的波函数是 $\psi(t_0)$ ，而任意时刻 t 的波函数是 $\psi(t)$ 。它们之间通过一个时间演化算符 $\hat{T}(t, t_0)$ 联系

$$\psi(t) = \hat{T}(t, t_0)\psi(t_0) \quad (3.9.1)$$

在 t_0 时刻，波函数就是 $\psi(t_0)$ ，故

$$\hat{T}(t_0, t_0) = 1$$

非相对论性量子力学中粒子不会湮灭或产生，要求波函数归一化条件不变

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t_0) | \hat{T}^\dagger(t, t_0) \hat{T}(t, t_0) \psi(t_0) \rangle = \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle$$

这要求演化算符满足

$$\hat{T}^\dagger \hat{T} = 1 \quad (3.9.2)$$

同样地，有

$$\hat{T} \hat{T}^\dagger = 1$$

可以将一个演化分为两步实现

$$\begin{aligned} \psi(t) &= \hat{T}(t, t_1)\psi(t_1) \\ \psi(t_1) &= \hat{T}(t_1, t_0)\psi(t_0) \end{aligned}$$

从而有

$$\psi(t) = \hat{T}(t, t_1)\hat{T}(t_1, t_0)\psi(t_0)$$

与 (3.9.1) 式比较，得

$$\hat{T}(t, t_0) = \hat{T}(t, t_1)\hat{T}(t_1, t_0) \quad (3.9.3)$$

这个性质叫作演化算符的可结合性。当 $t = t_0$ 时，有

$$\hat{T}(t_0, t_0) = \hat{T}(t_0, t_1)\hat{T}(t_1, t_0) = 1 \quad (3.9.4)$$

或改写成

$$\hat{T}(t_1, t_0) = \hat{T}^{-1}(t_0, t_1) \quad (3.9.5)$$

在式 (3.9.4) 两边左乘 $\hat{T}^\dagger(t_0, t_1)$ 并利用 (3.9.2) 式，得到

$$\hat{T}(t_1, t_0) = \hat{T}(t_0, t_1)$$

将之与 (3.9.5) 比较，有

$$\hat{T}^{-1}(t_0, t_1) = \hat{T}^\dagger(t_0, t_1)$$

所以时间演化算符 \hat{T} 是幺正的。

下面推导算符 \hat{T} 所满足的方程。由式 (3.9.3) 可得

$$\hat{T}(t, t_0) = \hat{T}(t, t - \delta t)\hat{T}(t - \delta t, t_0) \quad (3.9.6)$$

如果 δt 是个很小的量，则 \hat{T} 可近似写成

$$\hat{T}(t, t - \delta t) = 1 - \frac{i}{\hbar}\delta t \hat{H}(t) \quad (3.9.7)$$

式中 \hat{H} 是一个厄米算符，只是一个展开式中的算符。后面可以看到它就是系统的能量算符。将 (3.9.7) 式代入 (3.9.6) 式，得

$$\frac{\hat{T}(t, t_0) - \hat{T}(t - \delta t, t_0)}{\delta t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) \hat{T}(t - \delta t, t_0)$$

取极限 $\delta t \rightarrow 0$ ，得到算符 \hat{T} 所满足的微分方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{T}(t, t_0) = \hat{H}(t) \hat{T}(t, t_0) \quad (3.9.8)$$

将上式两边的算符作用在初始态 $\psi(t_0)$ 上，并利用 (3.9.1) 式，立即得到波函数的方程

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \hat{H}(t) \psi(t)} \quad (3.9.9)$$

这正是所熟知的 **Schrödinger** 方程。

下面说明为什么展开式 (3.9.7) 中的 \hat{H} 就是系统的 **Hamiltonian**。量子力学中一对正则变量可以互相使用导数得到。如 p 和 q 互为正则变量，在坐标表象中可写成 $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$ ， $\hat{q} = q$ ，而在动量表象中可写为 $\hat{q} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p}$ ， $\hat{p} = p$ 。在经典力学中，如果允许在初时刻和末时刻也可以变化的变分中，系统的作用量

$$\delta S = \int_{t_1}^{t_2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) + \left[\sum_{i=1}^N p_i \delta q_i - H \delta t \right]$$

从第二项中看到 p_i 和 q_i 是正则共轭的，而 H 和 $-t$ 之间也是正则共轭的。因此在量子力学中可以将 H 写成 $-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ ，因此有算符等式

$$\hat{H}(q, p) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

将此算符作用在波函数上就有

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \hat{H} \psi(t)$$

这里 \hat{H} 是系统的 **Hamiltonian**。而上式与方程 (3.9.9) 完全一样，故 (3.9.7) 式中的 \hat{H} 应该是系统的 **Hamiltonian**。

如果对方程 (3.9.8) 两边积分就得到一个积分方程

$$\hat{T}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') \hat{T}(t', t_0) dt'$$

若 \hat{H} 不显含时间，利用初始条件 $\hat{T}(t_0, t_0) = 1$ ，可以将 \hat{T} 形式地写出

$$\boxed{\hat{T}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t_0)}}$$

在量子力学中 \hat{T} 有多种名称，如演化算符、传播子、**Green** 算符等。有时候将它和它的矩阵元都以一种名称称呼。

二、Heisenberg 绘景

在 **Heisenberg** 绘景中，描写力学量的算符随时间变化，而描写系统状态的波函数不随时间变化。一般在推导 **Heisenberg** 绘景时，采用一个么正变换来实现。如同表象变换，它们所表示的物理内容是同一个。我们使用 (3.9.1) 中定义的演化算符的逆 \hat{T}^{-1} 对态和力学量作如下变换得到 **Heisenberg** 绘景¹¹：

$$|\psi^H(t)\rangle = \hat{T}^{-1}(t, t_0) |\psi(t)\rangle \quad (3.9.10)$$

$$\boxed{\hat{A}^H = \hat{T}^{-1} \hat{A} \hat{T}(t, t_0)} \quad (3.9.11)$$

首先证明 **Heisenberg** 绘景中的波函数是个常数，为此将方程 (3.9.1) 代入 (3.9.11) 式，得

$$|\psi^H(t)\rangle = \hat{T}^{-1}(t, t_0) \hat{T}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle = |\psi(t_0)\rangle = \text{常数}$$

¹¹在 **Heisenberg** 绘景中的波函数和算符都用一个上角标 H 以区别其他绘景。

可见在任何时刻 Heisenberg 绘景中的波函数都是一个与时间无关的常数。这是否意味着在 Heisenberg 绘景中，在空间任何地方发现粒子的几率是不变的？答案是否定的。这是因为在 Heisenberg 绘景中，虽然波函数是个常数，但是坐标算符的本征态却是随着时间变化的，而在某处发现粒子的几率是波函数与坐标算符的本征态的重叠积分的模的平方，这个量与 Schrödinger 绘景中的量是一样的。

问 假设我们测量系统的某一个力学量，根据量子力学的测量塌缩假设，系统会塌缩到这个算符的某个本征态。如果在 Schrödinger 绘景中进行测量，虽然在塌缩的瞬间系统处于这个算符的本征态上，但是随后波函数要随着时间变化，一般情况下它在以后的状态中不处在原来的算符本征态上。如果在 Heisenberg 绘景中进行测量，塌缩后系统的波函数不再随时间改变，它将永远处在这个力学量的本征态上。这和 Schrödinger 绘景矛盾。

答 两个绘景没有矛盾。在 Heisenberg 绘景中虽然波函数不再变化，但是算符 $\hat{A}(t)$ 的本征态要随着时间变化。设在 t_0 时刻对系统进行测量，系统塌缩到本征态 $|\lambda, t_0\rangle$ ，并且一直保持在这个状态。但是这个状态不再是以后 t 时刻算符的本征态，在 t 时刻测量 $\hat{A}(t)$ 得到本征值 λ 的几率不是 100%，而是 $|\langle\lambda, t|\lambda, t_0\rangle|^2$ 。

下面给出 Heisenberg 绘景中算符的运动方程。将方程 (3.9.11) 对时间求导，得到

$$\frac{d\hat{A}^H(t)}{dt} = \hat{T}^{-1} \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \hat{T} + \frac{\partial \hat{T}^{-1}}{\partial t} \hat{A} \hat{T} + \hat{T}^{-1} \hat{A} \frac{\partial \hat{T}}{\partial t} \quad (3.9.12)$$

将 (3.9.8) 式取共轭有

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{T}^\dagger = \hat{T}^\dagger \hat{H}$$

利用 \hat{T} 的么正性 $\hat{T}^\dagger = \hat{T}^{-1}$ 得

$$\frac{\partial \hat{T}^{-1}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \hat{T}^{-1} \hat{H}$$

将它和 (3.9.8) 式一起代入 (3.9.12) 式，得

$$\frac{d\hat{A}^H}{dt} = \frac{\partial \hat{A}^H}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (\hat{T}^{-1} \hat{H} \hat{A} \hat{T} + \hat{T}^{-1} \hat{A} \hat{H} \hat{T})$$

也就是

$$\boxed{\frac{d\hat{A}^H}{dt} = \frac{\partial \hat{A}^H}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}^H, \hat{A}^H]}$$

上式称为 Heisenberg 运动方程。它与经典力学中的 Hamilton 方程的形式完全一样。

三、相互作用绘景

相互作用绘景也称为 Dirac 绘景，是 Dirac 首先提出来的。在相互作用绘景中，不但算符随着时间变化，而且波函数也随着时间变化。这个绘景结合了 Schrödinger 绘景和 Heisenberg 绘景的优点，

假设系统的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

对 \hat{H}_0 和 \hat{H}_1 的分解主要根据问题的求解难易进行。 \hat{H}_0 一般对应 Heisenberg 绘景的相互作用量，因为它产生的 Heisenberg 运动方程容易求解。在多数情况下， \hat{H}_1 是一个微扰相互作用。但是在下面的推导中不需要对它们作任何假设。我们从 Schrödinger 绘景的波函数和算符出发，作如下变换得到相互作用绘景中的波函数和算符¹²

$$\begin{aligned} |\psi^I(t)\rangle &= \hat{R}(t_0, t) |\psi(t)\rangle \\ \hat{A}^I(t) &= \hat{R}(t_0, t) \hat{A} \hat{R}^{-1}(t_0, t) \end{aligned} \quad (3.9.13)$$

式中变换算符 $\hat{R}(t_0, t)$ 具有下列性质：

$$\hat{R}^\dagger(t_0, t) = \hat{R}^{-1}(t_0, t)$$

且满足微分方程

$$-i\hbar \frac{\partial \hat{R}(t_0, t)}{\partial t} = \hat{R}(t_0, t) \hat{H}_0 \quad (3.9.14)$$

¹²在相互作用绘景中的波函数和算符在右上角以 I 标识。

和初始条件

$$\hat{R}(t_0, t_0) = 1$$

式 (3.9.14) 的积分方程为

$$\hat{R}(t, t) = 1 + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{R}(t_0, t') \hat{H}_0 dt'$$

在 Schrödinger 绘景中波函数满足的方程是

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = (\hat{H}_0 + \hat{H}_1) \psi$$

利用上式及 (3.9.14) 式直接计算可得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi^I}{\partial t} &= \frac{\partial \hat{R}}{\partial t} \psi + \hat{R} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \hat{R} \hat{H}_0 \psi - \frac{i}{\hbar} (\hat{R} \hat{H}_0 \psi + \hat{R} \hat{H}_1 \psi) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \hat{R} \hat{H}_1 \psi = -\frac{i}{\hbar} \hat{R} \hat{H}_1 \hat{R}^{-1} \hat{R} \psi = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_1^I \psi^I \end{aligned}$$

即

$$i\hbar \frac{\partial \psi^I}{\partial t} = \hat{H}_1^I \psi^I$$

其形式与 Schrödinger 方程一样，但是方程中只涉及 Hamiltonian 中的相互作用部分 \hat{H}_1^I 。

算符 \hat{A}^I 的运动部分则由 Hamiltonian 中的 \hat{H}_0 部分决定。将 (3.9.13) 式对时间求导

$$\frac{d\hat{A}^I}{dt} = \frac{\partial \hat{R}}{\partial t} \hat{A} \hat{R}^{-1} + \hat{R} \hat{A} \frac{\partial \hat{R}^{-1}}{\partial t} + \hat{R} \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \hat{R}^{-1} \quad (3.9.15)$$

方程 (3.9.14) 取厄米共轭，利用 \hat{R} 的么正性，得

$$i\hbar \frac{\partial \hat{R}^{-1}}{\partial t} (t_0, t) = \hat{H}_0 \hat{R}^{-1}$$

将它与式 (3.9.14) 一起代入式 (3.9.15)，得

$$\frac{d\hat{A}^I}{dt} = \frac{i}{\hbar} (\hat{R} \hat{H}_0 \hat{A} \hat{R}^{-1} - \hat{R} \hat{A} \hat{H}_0 \hat{R}^{-1}) + \frac{\partial \hat{A}^I}{\partial t}$$

或者改写成

$$\frac{d\hat{A}^I}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0^I, \hat{A}^I] + \frac{\partial \hat{A}^I}{\partial t}$$

这就是相互作用绘景中算符的运动方程，形式与 Heisenberg 方程很相象。如果相互作用部分 $\hat{H}_1 = 0$ ，退化为 Heisenberg 绘景中的 Heisenberg 方程。如果将整个 Hamiltonian 作为相互作用 \hat{H}_1 ，则又退回 Schrödinger 绘景。

同经典力学比较，Schrödinger 绘景相当于实验室参照系，系统的状态和所要观察的力学量均在实验室参照系中。Heisenberg 绘景相当于随体运动参照系，微观粒子的波函数在一个随着粒子运动的参照系中描述。相互作用绘景相当于一个运动的参照系，但不是随体运动参照系，微观粒子相对于这个参照系还有运动。因此在这个参照系中看粒子的波函数的变化就比地面实验室参照系慢。

第4章 有心力场的定态问题

本章讨论有心力场中单粒子的束缚定态问题。最重要的几种有心力场，如库仑（Coulomb）场、万有引力场、各向同性谐振子场、无限深球方势阱等，是量子力学中少数几个能精确求解的问题。表 4.1 列出物理学研究中常遇到的几种有心势。

表 4.1: 物理学研究中常遇到的几种有心势

物理学科	有心势
原子物理	库仑场 $-\frac{e_s^2}{r}$ 、屏蔽库仑场 $-\frac{e_s^2}{r}\left(1 + \lambda \frac{a_0}{r}\right)$
原子核物理 粒子物理	各向同性谐振子场 $\frac{1}{2}Kr^2$ 、球方势阱、Woods-Saxon 势 线性中心势 Ar 、对数中心势 $V_0 \ln \frac{r}{r_0}$

4.1 粒子在有心力场中的运动

量子力学中的有心力场问题指的是球对称势问题。势能与位矢方向无关

$$V(\mathbf{r}) = V(r)$$

因此选用球坐标系 $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\phi)$ ，能量本征值方程为

$$\hat{H}\psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi)$$

此时 Hamiltonian 为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) + V(r) \\ &= \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \\ \hat{p}_r^2 &= -\hbar^2\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) \\ \hat{L}^2 &= -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\end{aligned}$$

式中 \hat{p}_r 为径向动量， \hat{L} 为角动量。用分离变量法求解能量本征值方程。由于 $(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z)$ 各自对易，它们构成力学量完全集，有共同的本征函数系 $\{\psi(r, \theta, \phi)\}$ 。可以取为

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

代入能量本征值方程，角度部分波函数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 满足方程

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) &= l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) \\ \hat{L}_z Y_l^m &= m\hbar Y_l^m \\ l &= 0, 1, \dots, \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm l\end{aligned}$$

式中 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 即球谐函数, 是 (\hat{L}^2, \hat{L}_z) 的共同本征态。而径向部分波函数 $R(r)$ 则满足径向方程

$$\left(\frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} \hbar^2 + V(r) \right) R(r) = ER(r)$$

上式左边第二项常称为**离心势**。原因是它在 $r=0$ 附近构筑了很高的势垒, 产生自中心向外的斥力, 使粒子在 $r=0$ 附近的存在概率明显下降¹, 而且 l 越大这种现象越突出。把 $\hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$ 代入上式, 粒子在有心力场中运动的径向方程可写为

$$\left[\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) \right] = 0 \quad (4.1.1)$$

求解上述径向方程时, 常作替换

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}$$

于是

$$\left[\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) \right] = 0 \quad (4.1.2)$$

讨论

1. 径向方程不含磁量子数 m , 表明能量本征值与 m 无关, 也就是说, 中心场 $V(r)$ 的能级是关于磁量子数简并的, 这是势场球对称的结果, 能量与 z 轴取向无关。

径向方程出现角轨道角动量量子数 l , 所以束缚态能级一般与 l 有关, 在 l 给定时, m 有 $2l+1$ 种取法, 所以能级至少 $2l+1$ 度简并。由于势场绕 O 点转动对称, z 轴只是人为选取的, 实际上 z 轴并无特殊方向可言, 也不应特殊, 所以轨道角动量对轴投影的大小不应影响系统的能量。这也就是说, 若要解除这种简并, 必须再加外场以破坏现在的绕点的各向同性性质。

对于束缚态, 粒子能量谱是分立的, 求解径向方程时将出现主量子数 n , 能量依赖于 n, l , 记为 E_{nl} 。在给定 l 下, E_{nl} 随着 n 增大而增加, 而对于给定的 n , 随着 l 增大, E_{nl} 也增加。此时波函数常写作

$$\psi(r, \theta, \phi) = \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_n(r) Y_l^m(\theta, \phi) = |nlm\rangle$$

2. 在无外场时, 保持半径 r 不变的三维刚性转子的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}, \quad I = \mu r^2 = \text{const.}$$

其形式与径向方程中的离心势

$$\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

完全相同, 也就是离心势与转动动能相同, 这是该项称为离心势的原因。所以离心势表示的是排斥效应, 轨道角动量 l 越大, 这种效应越大, 越难形成束缚态。吸引最强的态必定是基态, 即 s 波状态。

当 $l=0$ 时离心势消失, 径向方程在形式上就好像势场为 $V(r)$ 的一维定态方程。不过要注意, r 的定义域为 $0 \leq r < \infty$, 不可照搬一维情形中的所有解。

3. 波函数中的 $R(r)$ 或 $u(r)$ 是球对称的, 在空间反射下不变, 所以总的态函数的宇称由角度部分, 即球谐函数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 决定

$$Y_l^m(\pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^l \cdot Y_l^m(\theta, \phi)$$

若 l 为零和偶数时, 波函数 ψ_{nlm} 为偶宇称; 当 l 为奇数时, ψ_{nlm} 为奇宇称。

¹当 $r \rightarrow 0$ 时, $R(r)$ 将以 $r^l \rightarrow 0$

4. 考虑径向方程在 $r \rightarrow 0$ 时的边界条件, 如果按物理的要求, 只需要

$$\int_V |R(r)|^2 r^2 dr = \text{有限}, \text{ 或 } \int_0^\infty |u(r)|^2 dr \text{ 平方可积}$$

但是考虑直角坐标下和球坐标下 Schrödinger 方程的解必须等价这一数学要求, 则需要比上述条件更严的条件

$$\boxed{rR(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0, \text{ 或 } u(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0} \quad (4.1.3)$$

式中 $u(0) \rightarrow 0$ 即 $R(0)$ 有限。

从直角坐标转入球坐标时, 拉普拉斯算符经过了除 r (它的定义域 $[0, \infty)$ 包含零) 这种带有奇性的运算, 即球坐标中的拉普拉斯算符在 $r = 0$ 点是不确定的。结果就是球坐标下的 Schrödinger 方程的解不都是直角坐标下同一方程的解。以自由粒子的定态 Schrödinger 方程为例

$$\psi(r) = \frac{1}{r} e^{\pm i \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}} r} = \frac{1}{r} e^{\pm i \alpha r}$$

满足球坐标下能量为 E 的自由粒子 Schrödinger 方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi) = E(r\psi)$$

但这个 $\psi(r)$ 就不是直角坐标下能量为 E 的自由粒子的 Schrödinger 方程的解。这是因为如果把波函数 $\psi(r) = \frac{1}{r} e^{\pm i \alpha r}$ 代入直角坐标下能量为 E 的自由粒子的 Schrödinger 方程, 得到

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \left(\frac{1}{r} e^{\pm i \alpha r} \right) = E \left(\frac{1}{r} e^{\pm i \alpha r} \right) + \frac{2\pi\hbar^2}{\mu} \delta(r)$$

即上式右边多了 δ 函数项。该项是否应当存在可用下面简便办法予以检验, 即将此方程两边对任一半径为 R 的球体进行积分, 这时

$$\begin{aligned} \text{左边} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \iiint_{R\text{球}} \nabla \cdot \nabla \left(\frac{1}{r} e^{i\alpha r} \right) dV = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \oint_{r=R} \nabla \left(\frac{1}{r} e^{i\alpha r} \right) \cdot d\mathbf{S} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \oint_{r=R} \left(-\frac{1}{r^2} e^{i\alpha r} + \frac{i\alpha}{r} e^{i\alpha r} \right) r^2 d\Omega = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \oint_{r=R} \frac{1}{r^2} e^{i\alpha r} (i\alpha r - 1) r^2 d\Omega \\ &= \frac{2\pi\hbar^2}{\mu} (1 - i\alpha R) e^{i\alpha R} \\ \text{右边} &= E \iiint_{R\text{球}} \frac{1}{r} e^{i\alpha r} r^2 dr d\Omega + \frac{2\pi\hbar^2}{\mu} = 4\pi E \int_0^R r e^{i\alpha r} dr + \frac{2\pi\hbar^2}{\mu} \\ &= \frac{2\pi\hbar^2}{\mu} (1 - i\alpha R) e^{i\alpha R} \end{aligned}$$

于是, 形如 $\psi(r) = \frac{1}{r} e^{\pm i \alpha r}$ 的解, 虽然是球坐标下自由粒子 Schrödinger 方程的解, 并且在 $r \neq 0$ 的区域也满足直角坐标下自由粒子 Schrödinger 方程, 但毕竟不是直角坐标下自由粒子 Schrödinger 方程的解。

显然, 一个真正的物理解不应受坐标系选取的影响, 而应当在任何坐标系中都满足同一方程。由此, 需要重新考虑在 $r = 0$ 处的自然边条件, 以便将这一类由球坐标拉普拉斯算符的奇性引入的额外的解排除掉。这就是前面这个较严格的边界条件 (4.1.3) 的来由。

顺便指出, $\frac{1}{r} e^{\pm i \alpha r}$ 虽然不是全空间内的自由粒子球面波解, 但还是可以把它作为渐近解用于渐近区域 (r 值较大的区域) 中, 正如第 10 章散射理论中所做的那样。

5. 径向方程在 $r \rightarrow \infty$ 时的边界条件

$$\boxed{rR(r) = u(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0}$$

对于自由态, $u(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$ 不成立, 波函数不可归一化, 意味着粒子数不守恒。为了克服这种困难, 散射理论中要求 ∞ 处流密度为零。

4.1.1 无限深球方势阱中的束缚态

无限深球方势阱势场形式为

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

阱内 $r < a$ 径向方程

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(\frac{2\mu E}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0$$

令

$$k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}} \quad (4.1.4)$$

$$\rho = kr$$

径向方程可写为

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) R = 0$$

这是球 Bessel 方程，其一般解为

$$R(\rho) = A j_l(\rho) + B n_l(\rho)$$

式中 j_l 和 n_l 分别是球 Bessel 函数和球 Neumann 函数。由于 $n_l \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} \infty$ ，不满足 $R(0)$ 有限的要求，故阱内径向波函数为 $R(\rho) = A j_l(\rho)$ ，即

$$R(kr) = A j_l(kr), \quad r < a \quad (4.1.5)$$

定解条件

$$R(ka) = 0$$

即

$$j_l(ka) = 0$$

当 a 有限，并非一切 k 值均满足该条件。为此写出球 Bessel 函数的具体形式

$$\begin{aligned} j_0(z) &= \frac{\sin z}{z} \\ j_1(z) &= (-1) \left(\frac{\cos z}{z} - \frac{\sin z}{z^2} \right) \\ \dots \\ j_\nu(z) &= (-1)^\nu z^\nu \left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^\nu \frac{\sin z}{z} \end{aligned}$$

所以，对于 $l = 0$ 的情形，要求满足 $j_0(\rho) = 0$ ，即

$$\frac{\sin \rho}{\rho} = 0$$

也就是

$$\rho = ka = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

或者

$$k = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

代入 (4.1.4) 得

$$E_{n0} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2$$

当 $l > 0$ 时，设 $j_l(\rho) = 0$ 的根依次为 ρ_{nl} ，即 l 阶球 Bessel 函数的第 n 个节点，于是

$$k_{nl} = \frac{\rho_{nl}}{a}$$

代入 (4.1.4) 得

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\rho_{nl}}{a} \right)^2$$

此时的波函数为

$$\psi_{nlm} = A j_l(k_{nl}r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

讨论

- 不同 l 对应不同 j_l , 故属于不同 l 的能级互不相同, 能级对 l 不简并。
- 但是 l 确定时, 每个确定的 l 对应 $2l+1$ 个 m , 属于 $2l+1$ 度简并。
- 当 $a \rightarrow \infty$, 由于 $j_l(\rho) \rightarrow \infty$, 边界条件 (4.1.5) 自动满足, 对 k 或 E 没有限制, 能量连续变化, 是自由粒子情形。此时能级无穷度简并。

4.1.2 有限深球方势阱中的束缚态

有限深球方势阱的势场形式为

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r \leq a \\ 0, & r > a \end{cases}$$

径向方程

$$\begin{cases} \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} (E + V_0) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0, & r \leq a \\ \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(\frac{2\mu E}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0, & r > a \end{cases} \quad (4.1.6)$$

令

$$\rho = \begin{cases} kr = r \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar} (E + V_0)}, & r \leq a \\ \alpha r = r \sqrt{-\frac{2\mu E}{\hbar^2}}, & r > a \end{cases} \quad (4.1.7)$$

则方程 (4.1.6) 化为

$$\begin{cases} \frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) R = 0, & r \leq a \\ \frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left(-1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) R = 0, & r > a \end{cases} \quad (4.1.8)$$

方程 (4.1.8) 的通解为

$$R = \begin{cases} A j_l(\rho) + B n_l(\rho), & r \leq a \\ C h_l^I(i\rho) + D h_l^{II}(i\rho), & r > a \end{cases}$$

式中 $j_l, n_l, h_l^I, h_l^{II}$ 分别是球 Bessel 函数、球 Neumann 函数、第 I 类球 Hankel 函数、第 II 类球 Hankel 函数。根据波函数在原点和无穷远处收敛的要求, 得

$$R = \begin{cases} A j_l(\rho), & r \leq a \\ C h_l^I(i\rho), & r > a \end{cases} \quad (4.1.9)$$

波函数在球面 $R(r)$ 和 $\frac{dR}{dr}$ 连续, 得

$$\begin{cases} A j_l(ka) = C h_l^I(iaa) \\ kA \frac{d}{d\rho} j_l(ka) = i\alpha C \frac{d}{d\rho} h_l^I(iaa) \end{cases} \quad (4.1.10)$$

上述关于 A, C 的代数方程组有非平庸解的条件是系数行列式等于零

$$\begin{vmatrix} j_l(ka) & -h_l^I(i\alpha a) \\ k \frac{d}{d\rho} j_l(ka) & -i\alpha \frac{d}{d\rho} h_l^I(i\alpha a) \end{vmatrix} = 0 \quad (4.1.11)$$

由此解出能量本征值，由能量可决定 k, α ，再由上式决定系数 A 和 C 的相对大小，从而决定 $R(r)$ 。例如，当 $l = 0$ 时

$$j_0(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho}, \quad h_0^I(\rho) = -i \frac{e^{i\rho}}{\rho}$$

代入 (4.1.11) 化简后得

$$k \cot ka = -\alpha \quad (4.1.12)$$

与一维有限深方势阱得情况相同，当

$$\left(n - \frac{1}{2}\right)^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu} < V_0 a^2 < \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

时 (4.1.12) 式有 n 个解。其他 $l \neq 0$ 的态可作类似处理。

4.1.3 球谐振子的束缚态

球谐振子的势场为

$$V(r) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2$$

径向方程

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(\frac{2\mu E}{\hbar^2} - \frac{\mu^2 \omega^2 r^2}{\hbar^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0$$

边界条件与 Coulomb 场的相同

$$rR(r) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{r \rightarrow 0} 0$$

球坐标系中方程的具体求解见柯善哲书。现考虑在直角坐标系中求解。把三维各向同性谐振子分解成三个彼此独立、角频率 (ω) 相同的一维谐振子

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2 = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z \\ \hat{H}_i &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x_i^2, \quad i = x, y, z \end{aligned}$$

($\hat{H}_x, \hat{H}_y, \hat{H}_z$) 构成力学量完全集，有共同的本征函数系

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = \psi_{n_1}(x) \psi_{n_2}(y) \psi_{n_3}(z), \quad n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, \dots$$

即三维谐振子的波函数是三个一维谐振子波函数之积。相应的能量

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega + \left(n_3 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

即

$$E_N = \left(N + \frac{3}{2}\right) \hbar \omega, \quad N = n_1 + n_2 + n_3 = 0, 1, 2, \dots$$

讨论

- 简并度分析：给定 N 和 n_1 ，则 n_2, n_3 有 $N - n_1 + 1$ 种取法，而 n_1 在 N 给定的情况下，有 $N + 1$ 种取法，所以简并度为

$$\sum_{n_1=0}^N N + 1 - n_1 = \frac{1}{2} (N + 1)(N + 2)$$

- $\psi_{n_1 n_2 n_3}$ 和 ψ_{nlm} 是谐振子在三维态空间的两种不同的基矢，彼此以幺正变换联系。幺正变换不改变能级、简并度等。

4.2 二体问题的相对运动

自然界中最常见的是两体相互作用。如多个电荷之间的相互作用总可以拆开成为两两电荷间的两体相互作用——库仑相互作用，多个天体之间的引力作用也总可以分解为一系列两两之间的两体相互作用——万有引力相互作用等。假设

粒子1: 质量 m_1 , 坐标 \mathbf{r}_1

粒子2: 质量 m_2 , 坐标 \mathbf{r}_2

一般说，两体相互作用 V 应当是 $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ 的函数，即 $V = V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ 。 V 中耦合了两个粒子的坐标，体现了它们运动之间的关联。在量子力学中，这种两体问题由下面的哈密顿量决定

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$$

这里 $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$, $i = 1, 2$. 和经典力学十分相似，量子力学中的两体问题也可以通过引入它们的质心坐标和相对坐标，把它们作为整个系统的质心运动和彼此相对运动这两部分运动分离开。也即引进二体的质心坐标 \mathbf{R} 和二体的相对坐标 \mathbf{r}

$$\mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$$

可以证明

$$\frac{1}{m_1}\nabla_1^2 + \frac{1}{m_2}\nabla_2^2 = \frac{1}{M}\nabla_R^2 + \frac{1}{\mu}\nabla^2$$

其中

$$\nabla_R^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}$$

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

$$M = m_1 + m_2, \quad \text{总质量}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad \text{折合质量}$$

经这样代换之后，哈密顿量 \hat{H} 被分成相互不关联的两项之和

$$\hat{H} = \hat{H}_R + \hat{H}_r$$

$$\hat{H}_R = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2$$

$$\hat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

两粒子系统的能量本征方程

$$(\hat{H}_R + \hat{H}_r)\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E_T\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4.2.1)$$

式中 E_T 为系统能量。按照分离变量的观点，当 \hat{H} 可以分成互不关联的几部分之和时，相应的能量本征值便可以分成互不关联的几部分之和，而波函数便能分解成互不关联的几部分之积

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$$

于是方程 (4.2.1) 化为

$$\hat{H}_R\psi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) + \hat{H}_r\psi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})\hat{H}_R\psi(\mathbf{R}) + \psi(\mathbf{R})\hat{H}_r\psi(\mathbf{r}) = E_T\psi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$$

两边同除以 $\psi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$ ，得

$$\frac{1}{\psi(\mathbf{R})}\hat{H}_R\psi(\mathbf{R}) + \frac{1}{\psi(\mathbf{r})}\hat{H}_r\psi(\mathbf{r}) = E_T$$

左边两项分别属于独立坐标 \mathbf{R} 和 \mathbf{r} ，因此必定各自等于常数 E_R 和 E ，它们的和为 E_T

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\psi(\mathbf{R}) = E_R\psi(\mathbf{R}) \quad (4.2.2)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (4.2.3)$$

式 (4.2.2) 描写质心运动，是自由粒子的能量本征方程， E_R 是质心运动能量。这部分与系统内部结果无关，不予考虑。式 (4.2.3) 描写二体相对运动， $E = E_T - E_R$ 为相对运动能量。可以看出，此式与单粒子能量本征方程形式完全一样，只要把 μ 理解为折合质量， E 理解为相对运动能量即可。

由于采用相对坐标和折合质量概念，在得出两粒子相对运动之后，再结合它们的质心运动就能构成这两粒子系统运动的完整描述。

例 介子 (meson) 可以看成是限制在球形势阱中的夸克 (quark) 和反夸克对。相互作用势可近似表示为

$$V(r) \sim -\frac{\alpha_s}{r} + ar$$

式中 α_s, a 为常数， r 是夸克对 ($q\bar{q}$) 之间的距离。当 r 很大时

$$V(r) \sim ar$$

显示 $q\bar{q}$ 之间的势能随着两者距离增大而增加，说明 $q\bar{q}$ 不能分离。这就是低能 QCD 夸克禁闭现象。这种线性中心势 ar 在分析重介子 (例如 $J/\psi, \Upsilon$ 粒子) 的质谱时是非常有用的，即把它们看成是两个重夸克组成的夸克偶素 (quarkonium)。

这是有心力场中的二体问题，径向方程的具体求解，请见柯善哲书。

4.2.1 氢原子和类氢离子

一、方程求解

取无穷远处为势能零点, 原子核与核外电子之间的 Coulomb 相互作用为

$$V = -\frac{Ze_s^2}{r}$$

式中 Z 为原子核所带正电荷数, 对于氢原子 $Z = 1$

径向方程

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze_s^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0$$

边界条件

$$rR(r) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{r \rightarrow 0} 0$$

作替换

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}$$

径向方程可写为

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze_s^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) = 0$$

讨论束缚态 $E < 0$ 的情形, 引入

$$\begin{aligned} \alpha &= \sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}} \\ \beta &= \frac{2\mu Ze_s^2}{\alpha \hbar^2} = \frac{Ze_s^2}{\hbar} \sqrt{-\frac{\mu}{2E}} \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

并作变数代换

$$\rho = \alpha r \quad (4.2.5)$$

于是径向方程可写为

$$\frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} + \left[\frac{\beta}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u(\rho) = 0 \quad (4.2.6)$$

边界条件则为

$$u(\rho) \xrightarrow[\rho \rightarrow \infty]{\rho \rightarrow 0} 0$$

用幂级数展开的方法求解径向方程 (4.2.6), 要求级数在 $\rho \rightarrow \infty$ 时收敛。为此研究 $\rho \rightarrow \infty$ 时 $u(\rho)$ 的渐近行为, 利用 $\rho \rightarrow \infty$ 的渐近方程, 丢弃发散解。

$\rho \rightarrow \infty$ 时渐近方程为

$$\frac{d^2}{d\rho^2} u(\rho) - \frac{1}{4} u(\rho) = 0$$

其一般解为

$$u(\rho) = e^{\pm \frac{1}{2}\rho}$$

丢弃不满足边界条件的解 $e^{\frac{1}{2}\rho}$, 于是方程 (4.2.6) 的解可表示为

$$u(\rho) = e^{-\frac{1}{2}\rho} F(\rho) \quad (4.2.7)$$

代入径向方程 (4.2.6), 得到 $F(\rho)$ 满足的方程

$$\frac{d^2}{d\rho^2} F(\rho) - \frac{d}{d\rho} F(\rho) + \left[\frac{\beta}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] F(\rho) = 0 \quad (4.2.8)$$

求这个方程的级数解, 将 $F(\rho)$ 在 ρ 的邻域作 Taylor 展开。因为方程 (4.2.8) 在原点 $\rho = 0$ 处有奇点, 因此在构造 $F(\rho)$ 的级数解时需要在原点做出特别的考虑。

$$F(\rho) = \rho^s \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{\nu} \rho^{\nu} = \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{\nu} \rho^{s+\nu}, \quad b_0 \neq 0 \quad (4.2.9)$$

即级数是从 ρ 的 s 次幂开始, s 必须不小于 1 以保证 $R = \frac{\mu}{r}$ 在 $r = 0$ 处为零, 这里的指标 s 是个待定参数。将上式代入 (4.2.8), 得

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{\nu}(s+\nu)(s+\nu-1)\rho^{s+\nu-2} - \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{\nu}(s+\nu)\rho^{s+\nu-1} \\ + \beta \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{\nu}\rho^{s+\nu-1} - l(l+1) \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{\nu}\rho^{s+\nu-2} = 0 \end{aligned} \quad (4.2.10)$$

由上式中 $\rho^{s+\nu-1}$ 的系数等于零, 得 b_{ν} 所满足的关系式

$$b_{\nu+1} = \frac{s+\nu-\beta}{(s+\nu)(s+\nu+1)-l(l+1)} b_{\nu} \quad (4.2.11)$$

如果级数 (4.2.9) 是无穷级数, 则当 $\nu \rightarrow \infty$ 时, 有

$$\frac{b_{\nu+1}}{b_{\nu}} \xrightarrow{\nu \rightarrow \infty} \frac{1}{\nu}$$

因为级数

$$e^{\rho} = 1 + \frac{\rho}{1!} + \frac{\rho^2}{2!} + \cdots + \frac{\rho^{\nu}}{\nu!} + \cdots$$

的相邻两项系数之比当 $\nu \rightarrow \infty$ 时也是 $\frac{1}{\nu}$

$$\frac{\nu!}{(\nu+1)!} \xrightarrow{\nu \rightarrow \infty} \frac{1}{\nu}$$

所以级数 (4.2.9) 在 $\rho \rightarrow \infty$ 时的行为与 e^{ρ} 相同, 因而

$$R = \frac{\alpha}{\rho} u(\rho) = \frac{\alpha}{\rho} e^{-\frac{\rho}{2}} F(\rho)$$

在 $\rho \rightarrow \infty$ 时趋于无限大, 这与波函数的有限性条件抵触。因此, 级数 (4.2.9) 只能含有有限项。设最高次幂为

$$\nu = n_r$$

即 $b_{n_r+1} = 0$, 则由 (4.2.11) 得

$$\beta = n_r + s \quad (4.2.12)$$

另一方面, 级数 (4.2.9) 是从 $\nu = 0$ 开始的, 不包含 $\nu = -1$ 的项, 即 $b_{-1} = 0$ 。以 $\nu = -1$ 代入 (4.2.11), 因 $b_0 \neq 0$ 得 $s(s-1) = l(l-1)$, 这实际上是展开式 (4.2.10) 的最低幂次项 (ρ^{s-2}) 的系数, 称为指标方程。解之得到 s 的两个根为 $s_1 = l+1$ 、 $s_2 = -l$ 。但 s_1 和 s_2 的差是整数, 它们按照同一个递推关系式得出的两个级数 $F(\rho)$ 只差一个常数, 即它们不是相互独立的。由数理方程知, 我们只能取

$$s = l + 1$$

将之代入 (4.2.12), 得

$$\beta = n_r + l + 1 \equiv n$$

n_r 取值为正整数或零, 称为径量子数 $n_r = 0, 1, 2, \cdots$ 。因为轨道角动量量子数 l 取值也为正整数或零, 所以 n 只能取正整数, 称为总量子数或主量子数 $n = 1, 2, 3, \cdots$ 。将上式代入 (4.2.4) 得能量本征值

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e_s^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \cdots$$

将 $\beta = n, s = l + 1$ 代入 (4.2.11) 得到

$$b_{v+1} = \frac{v + l + 1 - n}{(v + 1)(v + 2l + 2)} b_v$$

利用这个关系可以把 $b_1, b_2, \dots, b_{n-l-1}$ 用 b_0 表示, 将这些系数代入 (4.2.9) 中得到

$$F(\rho) = -b_0 \frac{(2l+1)!(n-l-1)!}{[(n+l)!]^2} \rho^{l+1} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

式中 $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ 是 associated Laguerre 多项式。将上式及 (4.2.7) 式代入 (4.2.5) 并注意 (4.2.4) 式, 得

$$\alpha = \frac{2\mu Z e_s^2}{n\hbar^2} = \frac{2Z}{na_0}$$

式中 $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e_s^2}$ 为氢原子的第一 Bohr 半径。因而有

$$\rho = \alpha r = \frac{2Z}{na_0} r$$

于是可以得到径向波函数 $R_n^l(r)$.

下面列出氢原子的求解结果

柯善哲 (4.7.17) 能级	$E_n = -\frac{e_s^2}{2a_0} \frac{Z^2}{n^2}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e_s^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$
柯善哲 (4.7.18) 径向波函数	$R_n^l(\rho) = \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3} \right]^{1/2} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$ L 是 Laguerre 多项式, $\rho = \frac{2Z}{na_0} r$
柯善哲 (4.7.19) R_n^l 的正交归一性	$\int_0^\infty R_n^l(r) R_{n'}^l(r) r^2 dr = \delta_{nn'}$
柯善哲 (4.7.20) 氢原子波函数	$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_n^l(r) Y_l^m(\theta, \phi)$
柯善哲 (4.7.21) ψ_{nlm} 的正交归一性	$\int \psi_{nlm}^* \psi_{n'l'm'} r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$
柯善哲 (4.7.22) 力学量完全集 $(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z)$	$\begin{cases} \hat{H}\psi_{nlm} = E_n\psi_{nlm} \\ \hat{L}^2\psi_{nlm} = l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm} \\ \hat{L}_z\psi_{nlm} = m\hbar\psi_{nlm} \end{cases}$

前面几个径向波函数

$$\begin{aligned} R_1^0 &= \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} 2e^{-Zr/a_0} \\ R_2^0 &= \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0} \\ R_2^1 &= \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0 \sqrt{3}} e^{-Zr/2a_0} \\ R_3^0 &= \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left[2 - \frac{4Zr}{3a_0} + \frac{4}{27} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 \right] e^{-Zr/3a_0} \\ R_3^1 &= \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{2}{27\sqrt{3}} - \frac{Zr}{81a_0\sqrt{3}} \right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \\ R_3^2 &= \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{81\sqrt{15}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-Zr/3a_0} \end{aligned}$$

讨论

1. 由于（类）氢原子的波函数 ψ_{nlm} 与 n, l, m 三个量子数有关，而能量 E_n 只与 n 有关，所以 E_n 是简并的。对于一个确定的 n ， l 可以取 $0, 1, 2, \dots, n-1$ 等共 n 个值，而对于一个确定的 l ， m 还可以取 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 等 $2l+1$ 个值，因此氢原子的能级 E_n 简并度为

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

2. 按经典电动力学观点，氢原子模型是不稳定的，因为做圆周运动的电子将不断辐射能量，很快坠落到核上，发生原子的坍塌。但实际上氢原子很稳定。量子力学定态的观点解决了这一困难，说明了氢原子的稳定性。但由此却产生了一个新问题，也是按量子力学定态的观点，当电子处在激发态时，如无外界的扰动，应当继续保持下去，不应有自发的向低能级跃迁。这一新的困难在量子逻辑继续向前推进后，在场的量子化框架内得到了出色的解决。

电子从一个定态到另外一定态的跃迁，并不是任意的，而是必须满足一定的**选择定则**（参阅第7章含时微扰论内容）。电偶极辐射，即从 E_n 的定态 $|nlm\rangle$ 跃迁到 E'_n 的定态 $|n'l'm'\rangle$ 的选择定则为：

$$\begin{aligned}\Delta n &= n' - n = \text{任意} \\ \Delta l &= l' - l = \pm 1 \\ \Delta m &= m' - m = 0, \pm 1\end{aligned}$$

3. 上述 Schrödinger 方程对氢原子问题的描述仍是近似的。虽然在氢原子光谱问题上，理论结果和实验基本相符，然而同时也表现出了理论与实验之间明显偏离。这些偏离说明，这里的理论描述还需要作进一步的修正。修正后的理论将与光谱实验数据更好地符合。这些修正包括：

- ☐ 用 $\frac{p^2}{2\mu}$ 代表电子的动能是最低阶的非相对论近似，进一步考虑遂需要高一级的修正
- ☐ 电子有自旋（参阅第5章电子自旋内容），从而有自旋磁矩。这个内禀磁矩和轨道角动量所产生的磁矩之间有相互作用，称为自旋轨道耦合。
- ☐ 电子并非是一个位置用几何点表示的质点，而是 de Broglie 波，原则上在其 Compton 波长 λ_e 范围内不再有位置的概念，这导致 Coulomb 场对它作用时有弥散效应，就是说，加在电子上的 Coulomb 场并非 $V(\mathbf{r})$ （其中 \mathbf{r} 是电子作为几何点的矢径），而是 \mathbf{r} 附近 λ_e 范围内的场，这项修正称 Darwin 项。

以上称为**精细结构修正**。此外还有**超精细结构修正**：核电荷分布有限体积的修正、核磁矩和电子磁矩相互作用的修正、多电子原子中电子之间电磁相互作用的修正等等。这些修正不仅会使能级发生移动，也会使能级产生劈裂。

4. 利用氢原子的能级公式，可以写出：

- (a) 电子偶素（positronium）即 e^+e^- 形成的束缚态的能级
- (b) μ 子原子（以 μ^- 代替核外电子形成的原子）的能级
- (c) Muonium（ μ^- 和 e^+ 形成的束缚态）的能级。

5. 由三维氢原子的能级公式，很容易导出相应的二维氢原子的能级公式。三维问题采用球坐标系，力学量完全集取 $(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z)$ ，波函数为：

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{u(r)}{r}Y_l^m(\theta, \phi)$$

径向方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[V + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] u = Eu(r) \quad (4.2.13)$$

氢原子能级：

$$E_n = -\frac{e_s^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} = -\frac{e_s^2}{2a_0} \frac{1}{(n_r + l + 1)^2}, \quad n_r = 0, 1, 2, 3, \dots$$

二维问题采用极坐标系，力学量完全集取 (\hat{H}, \hat{L}_z) ，波函数为：

$$\psi(\rho, \phi) = R(\rho)e^{i\Lambda\phi}$$

径向方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{\Lambda^2}{\rho^2} \right) R + V(\rho)R = E'R(\rho)$$

令

$$R(\rho) = \frac{v(\rho)}{\rho^{\frac{1}{2}}}$$

则径向方程可写为:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 v}{d\rho^2} + \left[V(\rho) + \left(\Lambda^2 - \frac{1}{4} \right) \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \right] v(\rho) = E'v(\rho) \quad (4.2.14)$$

比较式 (4.2.13) 和式 (4.2.14), 有对应关系:

$$r \rightarrow \rho, \quad u \rightarrow v, \quad l \rightarrow |\Lambda| - \frac{1}{2}, \quad E \rightarrow E'$$

于是, 只需将三维氢原子能级公式中的量子数 l 换成 $|\Lambda| - \frac{1}{2}$, 再考虑二维氢原子势场为 $V = -\frac{e_s^2}{\rho}$, 即可得到相应的二维氢原子的能级公式:

$$E' = -\frac{e_s^2}{2a_0} \frac{1}{\left(n_\rho + |\Lambda| + \frac{1}{2} \right)^2}$$

6. 两个质量为 m_1, m_2 的质点之间的吸引势也具有 $V(r) = -\frac{g}{r}$ 的形式, 其中 $g = Gm_1m_2$. 因此上述关于氢原子的一切都适用于引力问题, 例如可以计算两个质量为 m 的中子之间的引力能级。但是实际上因为引力常数 G 太小, 这种能级是无法观测到的。

二、概率分布

氢原子中电子在空间某处 (r, θ, ϕ) 周围体积元 $d^3x = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ 内的概率分布为

$$W_{nlm} d^3x = |\psi_{nlm}|^2 d^3x = \left(R_n^l \right)^2 r^2 dr |Y_l^m|^2 \sin\theta d\theta d\phi \quad (4.2.15)$$

式 (4.2.15) 对角度积分, 得电子在 $r \rightarrow r + dr$ 之间出现的概率, 即概率的径向分布

$$W_{nl} dr = \left(R_n^l \right)^2 r^2 dr \quad (4.2.16)$$

- ☐ 当 $l \neq 0$ 时, $r = 0$ 处是 $R_n^l(r)$ 的零点, 即当 $r \rightarrow 0$ 时, $R_n^l(r) \propto r^l$, 这说明离心势影响电子分布, 使之偏离中心点。当 $l = 0$ 时, $r = 0$ 不是波函数的零点。
- ☐ 不计 $r = 0, +\infty$ 两处, 径向波函数的节点数目有 $n_r = n - l - 1$ 个。
- ☐ $\frac{dW_{nl}}{dr} = 0$ 是电子的最可几半径, $n = 1, l = 0$ 时即得 Bohr 半径 $r = a_0$ 。
- ☐ $W_{n,n-1}$ 最大值对应 Bohr “圆轨道” $r = n^2 a_0$ 。

式 (4.2.15) 对半径 r 积分, 得电子在 θ, ϕ 方向立体角元 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ 内出现的概率, 即概率的角分布

$$W_{lm} d\Omega = |Y_l^m|^2 d\Omega \propto |P_l^m|^2 \sin\theta d\theta d\phi \quad (4.2.17)$$

三、磁矩

氢原子中电子运动形成的电流密度为

$$\mathbf{J}_e = -e\mathbf{J} = \frac{e\hbar}{2\mu} (\psi_{nlm}^* \nabla \psi_{nlm} - \text{C.C.})$$

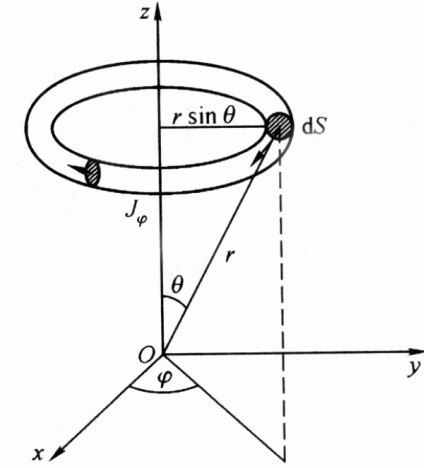


图 4.1: 球坐标系中的电流元

利用 ∇ 在球坐标中的表达式，容易求出 \mathbf{J}_e 的各分量。由于 ψ_{nlm} 中径向波函数 R_n^l 及 θ 部分波函数 P_l^m 都是实函数，所以 $J_r = J_\theta = 0$ ，只有 J_ϕ 分量不为零

$$J_\phi = -m \frac{e\hbar}{\mu} \frac{1}{r \sin \theta} |\psi_{nlm}|^2$$

原子中的电子绕 z 轴转动形成闭合电流，相当于一个原子磁矩。如图 4.2.1 所示，在距原点为 r 处的垂直于电流方向、横截面为 dS 的环带上所流过的环电流元为

$$dI = J_\phi dS$$

该电流元 dI 产生的磁矩为

$$dM_z = A dI$$

式中 $A = \pi(r \sin \theta)^2$ 为环状闭合电流所包围的面积。因此总磁矩为

$$M_z = \int dM_z = \int \pi r^2 \sin^2 \theta J_\phi dS = -m \frac{e\hbar}{2\mu} \int |\psi_{nlm}|^2 2\pi r \sin \theta dS = -m \frac{e\hbar}{2\mu} \int |\psi_{nlm}|^2 d\tau$$

式中 $d\tau = 2\pi r \sin \theta dS$ 是截面为 dS 半径为 $r \sin \theta$ “轮胎形”环带的体积元。于是

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

式中

$$M_B \equiv \frac{e\hbar}{2\mu}$$

称为 **Bohr 磁子 (Bohr magneton)**。 M_z 称为电子的**轨道磁矩**，显然它也是量子化的，并决定于量子数 m ，这就是 m 被称为磁量子数的来由。电子的轨道磁矩与轨道角动量的关系为

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

此外，上式可写为

$$\frac{M_z}{L_z} = -\frac{e}{2\mu} \equiv -g_L \frac{e}{2\mu}$$

称为电子轨道运动的**回转磁比值 (gyromagnetic ratio)**，负号表示磁矩与角动量分量的取值符号相反，因为电子带负电。式中引入的 g_L 称为电子轨道运动的**Lande 因子**，这里 $g_L = 1$ 。

顺便指出，电子自旋运动的重转磁比值（电子内禀磁矩和自旋角动量之比）是 $-\frac{e}{\mu}$ ，于是电子的自旋和轨道这两个回转磁比值的比值等于 2。由于这是个比值，采用适当的相对测量方案可以将它测得很准，实验值与 2 微有偏离，因此这个比值就成为检验量子力学、指明它作为单粒子力学理论得不足，进而建立量子场论的重要支撑点之一。

4.2.2 碱金属原子

碱金属原子由一个原子实（原子核加满壳层电子）和一个外围的价电子组成。在远处看来，由于原子核被接近于球对称的满壳层的电子所屏蔽，整个原子实就像一个带 1 个正电荷的粒子。而当价电子渗入原子实时，它会穿透部分壳电子的屏蔽而感受到更多正电荷的作用。

价电子所受原子实的作用可近似表示为

$$V(r) = -\frac{e_s^2}{r} \left(1 + \lambda \frac{a_0}{r} \right), \quad 0 < \lambda \ll 1$$

其中 a_0 为 Bohr 半径。当 $r \rightarrow \infty$ 时 $V(r)$ 退化为类似于氢原子那样的 Coulomb 势，当 r 变得越来越小时，与 Coulomb 势相比，它会变得越来越强。

通过一些简单的变量代换，得到碱金属原子问题的径向方程，将它与氢原子问题的方程做比较，可以求得能级的近似解（习题）

$$E_{nl} \approx \frac{E_1}{\left(n - \frac{b}{l + \frac{1}{2}} \right)^2}$$

式中 $b = \frac{\alpha\beta\lambda a_0}{2} \ll 1$ ， α, β 的定义见氢原子问题 (4.2.4)。能级公式分母中多出来的一项完全消除了对 l 的简并，这个粗糙的模型可在一定范围内定性地解释碱金属原子（例如 Na）的能级分布。

4.3 几个重要的求平均值公式

求力学量 A 的平均值的基本公式是

$$\langle A \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

这需要利用波函数进行积分，计算相当烦琐。这里介绍和总结一些求平均值的公式，可以不必利用波函数计算就可以得出关于平均值的许多信息。

一、Hellmann-Feynman 定理

设量子系统的束缚态能级为 E_n ，相应的归一化本征函数为 ψ_n ， λ 为 Hamiltonian 算符 \hat{H} 含有的一个参量，则有

$$\boxed{\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \psi_n d\tau}$$

证明

按假设，系统的能量本征值方程为

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

对参量 λ 求导

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n + \hat{H} \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \psi_n + E_n \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda}$$

即

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \psi_n + (E_n - \hat{H}) \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda}$$

以 ψ_n^* 作内积

$$\int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n d\tau = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} + \int \psi_n^* (E_n - \hat{H}) \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau$$

利用 \hat{H} 的厄米性，上式右边第二项

$$\int \psi_n^* (E_n - \hat{H}) \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau = \int (E_n \psi_n^* - (\hat{H}\psi_n)^*) \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau = 0$$

于是 Hellmann-Feynman 定理得证。

如何应用 H-F 定理, 关键在于正确选取参量 λ . λ 选择得好, 不仅能很快得到结果, 而且计算简便。否则不仅计算复杂而且什么结果也得不到。例如, 氢原子的 Hamiltonian 和能级分别为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e_s^2}{r}, \quad E_n = -\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2 n^2}$$

求其动能平均值 $\langle T \rangle$ 和势能平均值 $\langle V \rangle$.

式中含有三个参量, \hbar, μ, e_s , 它们都可以作为参量, 到底选哪个则视计算方便和需要而定。若计算 $\langle T \rangle$, 则因 Hamiltonian 中第一项才是 \hat{T} , 故可选 \hbar, μ 作为参量。但若选 μ 为参量, 则由于它在分母中, 使得计算较选 \hbar 为参量稍为复杂。故选 \hbar 为参量为宜。若计算 $\langle V \rangle$, 则参量只有一个可选项, 即 e_s .

例 1 对于一维线性谐振子, 在 ψ_n 态求 $\langle x^2 \rangle, \langle p_x^2 \rangle$

解

一维线性谐振子的 Hamiltonian 和能级分别是

$$\hat{H} = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2, \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

取参数 $\lambda = \omega$, 则

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \omega} = \mu\omega x^2, \quad \frac{\partial E_n}{\partial \omega} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar$$

所以, 由 Hellmann-Feynman 定理。得

$$\langle x^2 \rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar}{\mu\omega}$$

取参数 $\lambda = \mu$, 则

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \mu} = -\frac{p_x^2}{2\mu^2} + \frac{1}{2}\omega^2 x^2, \quad \frac{\partial E_n}{\partial \mu} = 0$$

所以, 由 Hellmann-Feynman 定理。得

$$\frac{\langle p_x^2 \rangle}{2\mu^2} = \frac{1}{2}\omega^2 \langle x^2 \rangle$$

$$\langle p_x^2 \rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right)\mu\hbar\omega$$

例 2 对于类氢原子, 在 ψ_{nlm} 态求 $\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle, \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle$

解

已知

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right) - \frac{Ze_s^2}{r}$$

$$E_n = -\frac{e_s^2}{2a_0} \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{Z^2 \mu e_s^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e_s^2}$$

取参数 $\lambda = Z$, 则

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial Z} = -\frac{e_s^2}{r}, \quad \frac{\partial E_n}{\partial Z} = -\frac{Ze_s^2}{a_0 n^2}$$

所以

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{a_0 n^2} = \frac{Z \mu e_s^2}{\hbar^2 n^2}$$

若取参数 $\lambda = e_s^2$, 同样可得 $\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle$.

考虑 $\hat{L}^2 \psi_{nlm} = l(l+1)\hbar^2 \psi_{nlm}$, 取参数 $\lambda = l$, 则

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial l} = \frac{2l+1}{2\mu r^2} \hbar^2, \quad \frac{\partial E_n}{\partial l} = -\frac{Z^2 e_s^2}{2a_0} \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{1}{n_r + l + 1} \right)^2 = \frac{Z^2 e_s^2}{a_0 n^3}$$

所以

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{Z^2 e_s^2 \mu}{\left(l + \frac{1}{2}\right) \hbar^2 a_0 n^3} = \frac{Z^2}{\left(l + \frac{1}{2}\right) a_0^2 n^3}$$

二、平均值随时间演化公式

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle$$

例1 对于类氢原子, 在 ψ_{nlm} 态求 $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$

解

$$[\hat{H}, \hat{p}_r] = \left[\frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze_s^2}{r}, \hat{p}_r \right] = -i\hbar \left[\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze_s^2}{r}, \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right] = -i\hbar \left(\frac{\hat{L}^2}{2\mu} \frac{2}{r^3} - \frac{Ze_s^2}{r^2} \right)$$

因为 \hat{p}_r 不显含时间, 所以 $\frac{\partial \hat{p}_r}{\partial t} = 0$. 又由于在束缚定态下力学量平均值不随时间变化, 即 $\frac{d}{dt} \langle \hat{p}_r \rangle = 0$, 所以

$$\langle [\hat{H}, \hat{p}_r] \rangle = 0$$

所以 (注意这并不是说 \hat{p}_r 是个守恒量. 不要把定态和守恒量概念混淆)

$$\frac{2l(l+1)\hbar^2}{2\mu} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = Ze_s^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle$$

利用上题结果, 得

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \left\langle nlm \left| \frac{1}{r^3} \right| nlm \right\rangle = \frac{Z^3}{l(l + \frac{1}{2})(l+1) a_0^3 n^3}$$

例2 一个质量为 μ 的粒子在有心力场 $V(r)$ 中运动, 证明任意一个束缚定态在原点的波函数 $\psi(0)$ 满足

$$\frac{2\pi\hbar^2}{\mu} |\psi(0)|^2 = \left\langle \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right\rangle - \left\langle \frac{\hat{L}^2}{\mu r^3} \right\rangle$$

解 在有心力场中运动的粒子的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r)$$

引入算符 $\hat{F} = \frac{\partial}{\partial r}$ (注: \hat{F} 不是厄米算符, 但无妨), 作对易式

$$\left[\frac{\partial}{\partial r}, \hat{H} \right] = \frac{\partial \hat{H}}{\partial r} = \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{\mu r^3} + \frac{\partial V(r)}{\partial r}$$

因为 $\hat{F} = \frac{\partial}{\partial r}$ 不显含时间, 且 $\frac{d\langle \hat{F} \rangle}{dt} = 0$, 所以 $\langle [\hat{F}, \hat{H}] \rangle = 0$, 于是

$$-\int \psi_n^* \frac{\hbar^2}{\mu r^2} \frac{d}{dr} \psi_n d\tau = -\left\langle \frac{\hat{L}^2}{\mu r^3} \right\rangle + \left\langle \frac{\partial V}{\partial r} \right\rangle$$

因为 $d\tau = r^2 dr d\Omega$, 上式左边为

$$\begin{aligned} - \int \psi_n^* \frac{\hbar^2}{\mu r^2} \frac{d}{dr} \psi_n d\tau &= -\frac{\hbar^2}{\mu} \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial r} dr d\Omega = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \int \psi_n \frac{\partial \psi_n^*}{\partial r} dr d\Omega \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \int \frac{\partial}{\partial r} (\psi_n^* \psi_n) dr d\Omega = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \int \psi_n^* \psi_n \Big|_0^\infty d\Omega = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\psi(0)|^2 d\Omega = \frac{2\pi\hbar^2}{\mu} |\psi(0)|^2 \end{aligned}$$

其中倒数第二步用到了束缚定态在无穷远处概率为零 $|\psi(x)|^2 \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0$. 于是得证。

三、Virial 定理

对于束缚定态, $\hat{H} = \hat{T} + V(\mathbf{r})$ 是厄米算符, 则其动能平均值

$$\langle \hat{T} \rangle = \frac{1}{2} \langle \mathbf{r} \cdot \nabla V(\mathbf{r}) \rangle$$

证明

作

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{p}} \rangle = 0$$

因为 $\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ 不显含时间, 且在束缚态, 所以

$$\begin{aligned} \langle [\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{p}}, \hat{H}] \rangle &= \left\langle \sum_{i=1}^3 x_i \hat{p}_{x_i}, \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^3 \left\langle x_i \hat{p}_{x_i}, \frac{\hat{p}^2}{2\mu} \right\rangle + \sum_{i=1}^3 \left\langle x_i \hat{p}_{x_i}, V(\mathbf{r}) \right\rangle \\ &= i\hbar \left\langle \frac{p^2}{\mu} - \mathbf{r} \cdot \nabla V(\mathbf{r}) \right\rangle = 0 \end{aligned}$$

所以

$$\langle \hat{T} \rangle = \langle n | \hat{T} | n \rangle = \frac{1}{2} \langle \mathbf{r} \cdot \nabla V(\mathbf{r}) \rangle$$

例 1 对于一维谐振子的任意态均有平均动能等于平均势能。这是因为

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

利用 Virial 定理

$$2\langle \hat{T} \rangle = \langle x \nabla V(x) \rangle = \langle x \mu \omega^2 x \rangle = 2\langle V \rangle$$

再加上

$$\langle \hat{T} \rangle + \langle V \rangle = E$$

得

$$\langle \hat{T} \rangle = \langle V \rangle = \frac{1}{2} E$$

例 2 粒子在对数型势场中运动

$$V(r) = C \ln \frac{r}{r_0}$$

式中 C, r_0 为大于零且与质量无关常数。证明:

1. 各束缚态动能平均值相等
2. 能级间隔与粒子质量无关。

证明

1. 应用 Virial 定理

$$\langle \hat{T} \rangle = \frac{1}{2} \langle \mathbf{r} \cdot \nabla V \rangle = \frac{1}{2} \int d^3x \left(r \frac{d}{dr} C \ln \frac{r}{r_0} \right) \psi^* \psi = \frac{C}{2} \int d^3x |\psi|^2 = \frac{C}{2}$$

是个常数，对所有本征态都适用。

2. 应用 H-F 定理。已知 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r)$$

注意 V 与 μ 无关，故令

$$\lambda = \mu$$

则

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_n}{\partial \mu} &= \left\langle \psi_n \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mu} \right| \psi_n \right\rangle = \left\langle \psi_n \left| -\frac{\hat{p}^2}{2\mu^2} \right| \psi_n \right\rangle \\ &= \left\langle \psi_n \left| -\frac{\hat{T}}{\mu} \right| \psi_n \right\rangle = -\frac{1}{\mu} \langle \hat{T} \rangle = -\frac{C}{2\mu} \end{aligned}$$

即

$$E_n = -\frac{C}{2} \ln \mu + \epsilon_n, \quad \epsilon_n \text{ 常数}$$

所以

$$E_n - E_m = \epsilon_n - \epsilon_m$$

与粒子质量 μ 无关。

第 5 章 电子自旋及一般角动量

电子除了有与“轨道”运动相应的轨道角动量，还有一种内禀的角动量，称为自旋角动量。电子的轨道运动，指的是用坐标算符和动量算符来描写的、可以在经典物理里找到其对应形式的运动，而自旋自由度则是一种没有经典对应、在量子力学中才出现的全新运动形式。一个没有内部结构的点状粒子也可以带有固有的角动量，这是经典物理学所无法想象和描述的。

在狄拉克的电子相对论性方程中，电子内禀角动量由方程的旋量结构所自然体现，使人们对它与相对论的关系获得了较深的理论了解。但是到目前为止，对这个内禀角动量的物理本质仍然不能说有了充分的了解。不过，根据实验测量所拟定的一套关于它的量子力学计算方法，使我们能够毫无困难地从理论上预期实验测量结果并计算它在各种场合下的运动和变化。

5.1 电子自旋

一、电子自旋的实验依据

1. 钠原子光谱中最明亮的黄线 D 线的波长 $\lambda_D = 589.3 \text{ nm}$ 。如用精密度较高的光谱仪观测，就会发现它实际上由两条很靠近的谱线 D_1 和 D_2 组成，波长分别为 $\lambda_{D_1} = 589.6 \text{ nm}$ 和 $\lambda_{D_2} = 589.0 \text{ nm}$ 。这种现象称为光谱线的精细结构¹，普遍存在于原子光谱中，比如，对应于氢原子 $2p \rightarrow 1s$ 的跃迁也存在两条彼此很靠近的两条谱线。
2. 1912 年，Paschen 和 Back 发现反常 Zeeman 效应²，即在弱磁场中原子光谱线在垂直于磁场方向分裂成偶数。例如钠黄光谱线 D_1 分裂为 4 条， D_2 分裂为 6 条。若用轨道磁矩与外磁场相互作用来解释，谱线只能分裂为 $(2l+1)$ 重，即奇数重。
3. Stern-Gerlach 实验（1921-1922）。1920 年，Stern 和 Gerlach 为了用实验手段直接检验原子内电子的椭圆轨道空间量子化，设计了如图 5.1 所示实验装置。

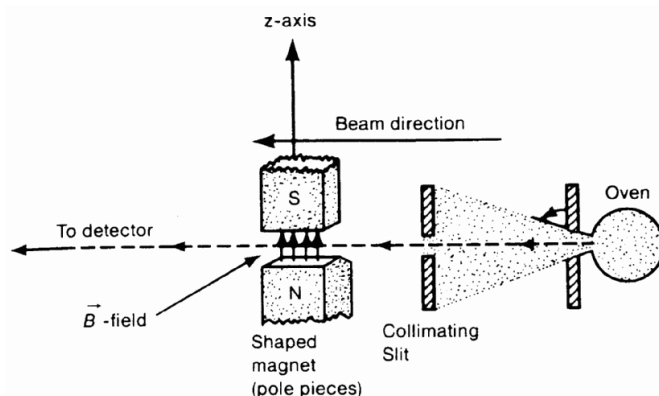


图 5.1: Stern-Gerlach 实验示意图

- ☐ 两块磁铁间产生沿 z 向的不均匀磁场，大小逐渐增强。
- ☐ 一束从加热炉飞出的中性顺磁银原子沿 y 方向进入磁场。
- ☐ 实验发现入射原子束在 z 方向发生偏转，在观测屏上出现彼此明显对称分开的两条亮线。

¹没有外场时，电子的自旋轨道相互作用使得能级分裂，参阅第 8 章定态微扰论。

²弱磁场下，电子的自旋轨道相互作用以及电子自旋与磁场相互作用使得能级分裂，参阅第 8 章定态微扰论。若是强磁场，则电子的自旋轨道相互作用可以忽略，此时在垂直于磁场方向可以观察到 3 条谱线，称为有正常 Zeeman 效应，参阅第 6 章带电粒子在电磁场中的运动。

二、解释 Stern-Gerlach 实验遇到困难

中性的银原子束不受电场力的作用，但是在通过磁场时受非均匀磁场 \mathbf{B} 的作用。而顺磁银原子具有一个永久的磁矩 \mathbf{M} ，来自原子内价电子的运动（当时认为是椭圆运动），该磁矩在磁场中的势能为

$$V = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$$

所以磁矩在磁场中受力

$$\mathbf{F} = -\nabla V = \nabla(\mathbf{M} \cdot \mathbf{B})$$

所受力的 z 方向分量为

$$F_z = \frac{\partial}{\partial z}(M_x B_x + M_y B_y + M_z B_z) = M_z \frac{\partial}{\partial z} B_z$$

式中 $M_z = M \cos \theta$ 是磁矩的 z 分量， θ 为磁矩与外磁场方向之间的夹角。

- 按经典物理学，银原子在高温下蒸发出来成束时，其磁矩方向是随机的，即各向同性的。所以在通过非均匀磁场时，磁矩和磁场方向夹角 θ 也是随机的，于是 M_z 应该连续取值，从而银原子束在通过磁场后，应当在接受屏上相对于平衡位置散开成一连续分布的粗条纹。
- 按量子物理学，考虑轨道角动量的量子化 $L_z = m\hbar$ ， $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ，磁矩的 z 分量也是量子化的，即 $M_z = -g_L \frac{e}{2\mu} L_z$ 有 $(2l+1)$ 个取值，所以应当在接受屏上观测到奇数个条纹。从加热炉飞出的银原子处于基态，轨道角动量 $l = 0$ ，应该观测到 1 个条纹³。
- 实验结果为两条亮线，说明总磁矩除了轨道角动量导致的轨道磁矩外，还存在其他角动量导致的磁矩，并且这个新的角动量的 z 分量有两个取值。根据亮线分裂情况的实测结果为 $\pm M_B$ ，即数值为 Bohr 磁子。

三、电子自旋的假设

针对以上实验现象，1925 年 Uhlenbeck 和 Goudsmit 提出了电子自旋的概念。

1. 电子在旋转着，因而表现出称之为自旋（spin）的内禀角动量 \mathbf{S} ，它在空间任意方向的投影只能取两个数值 $\pm \frac{\hbar}{2}$

$$S_x = S_y = S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$$

2. 为了使这个假设与实验一致，假定电子的内禀磁矩 \mathbf{M}_S 与其自旋角动量 \mathbf{S} 之间的关系为

$$\mathbf{M}_S = -\frac{e}{\mu} \mathbf{S} = -g_s \frac{e}{2\mu} \mathbf{S}$$

式中 $g_s = 2$ ，电子自旋运动的回转磁比值是轨道运动回转磁比值的两倍。

在根据实验事实外在地引入电子自旋这一内禀自由度之后，不仅原子的磁性质，而且原子光谱本身的一些精细结构以及在外场下的多重分裂也都得到了很好的解释。

四、电子自旋的物理图像

Uhlenbeck 和 Goudsmit 最初把电子自旋理解为电子的自转，这一经典图象面临很多困难。

1. Lorentz 指出，假设电子是有限大小的球体，其表面旋转速度将远大于光速。设电子质量为 m_e ，半径为 r_e ，于是作为定性的估算可以合理地假定

$$L \sim r_e p \sim \hbar, \quad r_e = \frac{e_s^2}{m_e c^2}$$

所以

$$v = \frac{p}{m_e} \sim \frac{\hbar}{m_e r_e} = \frac{\hbar c}{e_s^2} = 137c$$

这就是说，为了要在半径 r_e 下旋转得出 \hbar 的角动量，电子必须以 137 倍的光速转动才行。显然这是一个不能接受的图象。这说明，电子的自旋角动量有着另外的更深刻的内在原因。

³如果按旧量子论，则量子数 $n_\phi = 1$ ，所以应该观测到 3 个条纹。

2. 按照量子力学，如果同样假设电子自旋来自电子的转动，则 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I_e}$$

若电子转动是定点的，则本征函数为 $Y_l^m(\theta, \phi)$ ，若转动是定轴的，则本征函数为 $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}$ ， l, m 都是整数。无论转动是定点的还是定轴的，均无法解释电子自旋为 $\frac{\hbar}{2}$ 的实验事实。

3. 质子、中子的自旋也是 $\frac{\hbar}{2}$ ，目前自然界中发现的基本粒子自旋都是 \hbar 的整数或半奇数倍，而不存在自旋为 $\frac{\hbar}{3}, \frac{2\hbar}{3}, \frac{\hbar}{4}, \dots$ 这样的粒子。

事实上，电子自旋是电子本身的内禀属性。在相对论性量子力学方程（Dirac 方程）可自动导出自旋相关的物理量，表明自旋是一种相对论量子力学效应。在非相对论量子力学中，则根据实验解释的需要而引入电子自旋。

5.2 电子自旋的量子力学描述

一、电子自旋算符

由于电子自旋 \mathbf{S} 无经典对应物，因此无法直接把电子自旋算符 $\hat{\mathbf{S}}$ 表示为 $(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}})$ 的函数。为了求出电子自旋算符的正确表示，首先总结电子自旋的性质。

1. 自旋既然是个物理量，在量子力学中它应该用线性厄米算符表示。既然是算符，它的性质就由算符所满足的对易关系决定。由于自旋具有角动量的特征，而角动量算符 $\hat{\mathbf{J}}$ 的定义是通过对其对易关系给出的，即

$$\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} \equiv i\hbar\hat{\mathbf{J}} \quad (5.2.1)$$

在量子力学中，凡是满足对易关系 (5.2.1) 式的算符称为角动量⁴算符。自旋既然是角动量，也应满足角动量算符的对易关系

$$\hat{\mathbf{S}} \times \hat{\mathbf{S}} \equiv i\hbar\hat{\mathbf{S}}$$

或者写为

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{S}_k$$

2. $\hat{\mathbf{S}}$ 在空间任意方向的投影只能取两个数值 $\pm\frac{\hbar}{2}$ ，即 $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ 的本征值都是 $\pm\frac{\hbar}{2}$

$$S_x = S_y = S_z = m_s\hbar = \pm\frac{\hbar}{2}, \quad m_s = \pm\frac{1}{2}$$

它们的平方就是 $\frac{\hbar^2}{4}$ ，所以自旋角动量算符的平方算符 $\hat{S}^2 = \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ 的本征值为 $\frac{3}{4}\hbar^2$

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = s(s+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2, \quad s = \frac{1}{2}$$

3. 显然 \hat{S}^2 和 $\hat{\mathbf{S}}$ 对易，即满足

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_i] = 0, \quad i = 1, 2, 3$$

只要满足上述性质，就是电子自旋算符的正确表示。

二、Pauli 算符 $\hat{\sigma}$

电子自旋算符有很多种具体表示方法，这里介绍 $s = \frac{1}{2}$ 算符的泡利矩阵表示。为方便起见，首先引入 Pauli 算符 $\hat{\sigma}$ 。定义如下：

$$\hat{\mathbf{S}} \equiv \frac{\hbar}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}$$

⁴不要误解角动量就是 $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 。 $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 只是轨道角动量，是角动量的一种，也满足 (5.2.1) 式。

于是有如下关系式

$$\hat{\sigma} \times \hat{\sigma} = 2i\hat{\sigma}$$

写成分量形式

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x &= 2i\hat{\sigma}_z \\ \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y &= 2i\hat{\sigma}_x \\ \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z &= 2i\hat{\sigma}_y\end{aligned}$$

或者写成

$$[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k$$

可以证明

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_x^2 &= \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = 1 \\ \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x &= 0 \\ \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z + \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y &= 0 \\ \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x + \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z &= 0\end{aligned}$$

上面四式可记为

$$\{\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j\} = 2\delta_{ij}$$

式中符号 $\{ \}$ 表示的是量子力学中的反对易关系，即

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

Pauli 算符的几个分量之间还有如下关系：

$$\hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j = i\hat{\sigma}_k$$

三、 \hat{S}_z 表象和 Pauli 矩阵

有了上述 Pauli 算符的概念，现在求电子自旋算符的具体形式，为此选择一个具体表象。由于电子的内禀运动只有一个自由度，因此在电子的内禀运动矢量张成的 Hilbert 空间（通常称为自旋空间），只需要一个力学量就可以构成一个力学量完全集，用该力学量的正交归一完备的本征函数系作为基矢即可建立表象。

自旋空间的基矢，自然不能选用表征电子轨道运动的力学量 (\mathbf{r}, \mathbf{p}) 的本征函数系，但是可以用电子自旋的 z 分量 \hat{S}_z 的本征函数系。以此为基矢所建立的表象就是 \hat{S}_z 表象《 \hat{S}_z 》。由于算符 \hat{S}_z 与 $\hat{\sigma}_z$ 只差一个常数，因此 \hat{S}_z 可以等效地用 $\hat{\sigma}_z$ 代替，即《 \hat{S}_z 》也就是《 $\hat{\sigma}_z$ 》。

算符 \hat{S}_z 在《 \hat{S}_z 》即自身表象中的表示是对角矩阵，矩阵元为本征值

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

算符 \hat{S}_x 和 \hat{S}_y 在《 \hat{S}_z 》中的矩阵表示是非对角的，但是它们也必须是 2×2 的矩阵。 \hat{S}_i 要共同满足对易关系 $\hat{\mathbf{S}} \times \hat{\mathbf{S}} = i\hbar\hat{\mathbf{S}}$ ，这样才能保证 \hat{S}_x 和 \hat{S}_y 矩阵的本征值谱分别都是 $\pm\frac{\hbar}{2}$ 。但是单由对易关系并不能唯一地确定 \hat{S}_x 和 \hat{S}_y 在《 \hat{S}_z 》中的矩阵表示。Pauli 将它们取为（参考柯善哲书中关于 $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y$ 矩阵表示的确定方法⁵）：

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

即 \hat{S}_x 为实矩阵， \hat{S}_y 为纯虚矩阵。于是 Pauli 算符 $\hat{\sigma}_i$ 在《 \hat{S}_z 》中的矩阵表示为

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.2.2)$$

它们称为 Pauli 矩阵， \hat{S}_z 表象又称为 Pauli 表象。

⁵ 下一节利用升降算符也可以很容易地得到 $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y$ 的矩阵表示。

最后, 考虑到 \hat{S}^2 和 \hat{S}_z 对易 $[\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0$, 它们有共同的本征函数系, 故上面得到的三个 Pauli 矩阵的具体形式在 $\langle \hat{S}^2, \hat{S}_z \rangle$ 中仍成立。而 \hat{S}^2 在 $\langle \hat{S}^2, \hat{S}_z \rangle$ 即自身表象中为对角矩阵, 矩阵元为本征值

$$\hat{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Pauli 矩阵在处理自旋问题以及相对论性的 Dirac 方程中特别有用。可以证明 $I, \hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$ 构成 2×2 矩阵完全集。

证法一 任意矩阵

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & b \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ c & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & d \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{a}{2}(I + \hat{\sigma}_z), \quad \begin{pmatrix} 0 & b \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{b}{2}(\hat{\sigma}_x + i\hat{\sigma}_y)$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ c & 0 \end{pmatrix} = \frac{c}{2}(\hat{\sigma}_x - i\hat{\sigma}_y), \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & d \end{pmatrix} = \frac{d}{2}(I - \hat{\sigma}_z)$$

证法二 因为线性独立的 2×2 矩阵最多只有 4 个, 所以只要证明 $I, \hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$ 是线性独立的即可。为此用反证法, 即假设 $I, \hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$ 不独立, 而是满足约束条件

$$C_0 I + C_1 \hat{\sigma}_x + C_2 \hat{\sigma}_y + C_3 \hat{\sigma}_z = 0 \quad (5.2.3)$$

上式取迹, 注意到 $\text{Tr}(I) = 2$, $\text{Tr}(\hat{\sigma}_i) = 0$, 所以 $C_0 = 0$ 。

式 (5.2.3) 左乘 $\hat{\sigma}_x$, 有 $C_1 I + C_2 \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + C_3 \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z = 0$, 取迹可得 $C_1 = 0$ 。

类似地, 由式 (5.2.3) 左乘 $\hat{\sigma}_y$ 取迹可得 $C_2 = 0$ 。由式 (5.2.3) 左乘 $\hat{\sigma}_z$ 取迹可得 $C_3 = 0$ 。

任何 2×2 的厄米矩阵都可以表示成为单位矩阵和三个 Pauli 矩阵的线性组合。用它们作展开和进行矩阵运算是最方便的。矩阵完全集 $I, \hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$ 类似于通常矢量展开中选用的那组正交归一的基矢。

例1 讨论下列矩阵算符是否存在, 若存在, 将其表示成 $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z, I$ 的叠加形式。

(a) $\sqrt{1 + \hat{\sigma}_x}$, (b) $\sqrt{1 + \hat{\sigma}_x + i\hat{\sigma}_y}$, (c) $(1 + \hat{\sigma}_x)^{-1}$

解

(a) 因为 $I, \hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$ 构成完全集, 所以可以作如下展开:

$$\sqrt{1 + \hat{\sigma}_x} = C_0 I + C_1 \hat{\sigma}_x$$

两边取平方, 得

$$1 + \hat{\sigma}_x = C_0^2 + C_1^2 + 2C_0 C_1 \hat{\sigma}_x$$

等式两边相等

$$\begin{aligned} C_0^2 + C_1^2 &= 1 \\ 2C_0 C_1 &= 1 \end{aligned}$$

也就是

$$\begin{aligned} (C_0 + C_1)^2 &= 2 \\ (C_0 - C_1)^2 &= 0 \end{aligned}$$

于是

$$C_0 = C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

所以矩阵算符 $\sqrt{1 + \hat{\sigma}_x}$ 存在, 且可以表示成为

$$\sqrt{1 + \hat{\sigma}_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \hat{\sigma}_x)$$

(b) 令 $\sqrt{1 + \hat{\sigma}_x + i\hat{\sigma}_y} = C_0I + C_1\hat{\sigma}_x + C_2\hat{\sigma}_y$, 结果可表示为 $\sqrt{1 + \hat{\sigma}_x + i\hat{\sigma}_y} = 1 + \frac{1}{2}(\hat{\sigma}_x + i\hat{\sigma}_y)$

(c) 将矩阵算符 $(1 + \hat{\sigma}_x)^{-1}$ 作如下展开:

$$(1 + \hat{\sigma}_x)^{-1} = C_0 + C_1\hat{\sigma}_x + C_2\hat{\sigma}_y + C_3\hat{\sigma}_z \quad (5.2.4)$$

以 $1 + \hat{\sigma}_x$ 左乘 (5.2.4) 式, 得

$$1 = (1 + \hat{\sigma}_x)(C_0 + C_1\hat{\sigma}_x + C_2\hat{\sigma}_y + C_3\hat{\sigma}_z)$$

即

$$1 = C_0 + C_1 + (C_0 + C_1)\hat{\sigma}_x + (C_2 - iC_3)\hat{\sigma}_y + (C_3 + iC_2)\hat{\sigma}_z$$

以 $1 + \hat{\sigma}_x$ 右乘 (5.2.4) 式, 得

$$1 = C_0 + C_1 + (C_0 + C_1)\hat{\sigma}_x + (C_2 + iC_3)\hat{\sigma}_y + (C_3 - iC_2)\hat{\sigma}_z$$

上面两式相加

$$1 = C_0 + C_1 + (C_0 + C_1)\hat{\sigma}_x + C_2\hat{\sigma}_y + C_3\hat{\sigma}_z$$

等式两边相等, 所以有

$$C_0 + C_1 = 1$$

$$C_0 + C_1 = 0$$

$$C_2 = C_3 = 0$$

前面两式矛盾, 故该算符矩阵不存在。

例2 设 \hat{A} 、 \hat{B} 是与 $\hat{\sigma}$ 对易的任意矢量算符, 证明: $(\hat{\sigma} \cdot \hat{A})(\hat{\sigma} \cdot \hat{B}) = \hat{A} \cdot \hat{B} + i\hat{\sigma} \cdot (\hat{A} \times \hat{B})$

证明

利用 $\hat{\sigma}$ 的对易和反对易关系式, 可以得到

$$\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j = i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k + \delta_{ij}$$

于是

$$(\hat{\sigma} \cdot \hat{A})(\hat{\sigma} \cdot \hat{B}) = \hat{\sigma}_i\hat{A}_i\hat{\sigma}_j\hat{B}_j = \hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j\hat{A}_i\hat{B}_j = \delta_{ij}\hat{A}_i\hat{B}_j + i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k\hat{A}_i\hat{B}_j = \hat{A} \cdot \hat{B} + i\hat{\sigma} \cdot (\hat{A} \times \hat{B})$$

如果 $\hat{A} = \hat{B} = \mathbf{n}$ 是个任意方向的单位矢量, 则有

$$(\hat{\sigma} \cdot \mathbf{n})^2 = 1$$

四、电子自旋算符的本征函数

因为 $[\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0$, 且 \hat{S}_z 有两个本征值 $m_s\hbar$, $m_s = \pm\frac{1}{2}$, 所以 \hat{S}^2, \hat{S}_z 有共同的本征函数系 $\{\chi_{m_s}\} = \{\chi_{\frac{1}{2}}, \chi_{-\frac{1}{2}}\}$

$$\begin{aligned} \hat{S}^2\chi_{m_s} &= s(s+1)\hbar^2\chi_{m_s} \\ \hat{S}_z\chi_{m_s} &= m_s\hbar\chi_{m_s} \\ s &= \frac{1}{2}, \quad m_s = \pm\frac{1}{2} \end{aligned}$$

在 $\langle \hat{S}^2, \hat{S}_z \rangle$ 中, 本征矢 $\chi_{\frac{1}{2}}$ 和 $\chi_{-\frac{1}{2}}$ 分别代表电子自旋指向 z 轴正方向和负方向的状态, 常称为自旋朝上和朝下的态

$$\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$\{\chi_{m_s}\}$ 是正交归一的

$$\langle \chi_{m'_s} | \chi_{m_s} \rangle = \delta_{m'_s m_s}$$

而本征矢的封闭性则为

$$\sum_{m_s} |\chi_{m_s}\rangle \langle \chi_{m_s}| = 1$$

任何自旋态 χ 可以按 $\{\chi_{m_s}\}$ 展开

$$\chi = a\chi_{\frac{1}{2}} + b\chi_{-\frac{1}{2}} = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

自旋态函数 χ 的归一化表示为

$$\chi^\dagger \chi = (a^*, b^*) \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = |a|^2 + |b|^2 = 1$$

文献中, 本征矢 $\chi_{\frac{1}{2}}$ 和 $\chi_{-\frac{1}{2}}$ 有多种写法, 例如:

$$\begin{array}{ccccccc} \chi_{\frac{1}{2}} & \chi_+ & \chi_\uparrow & |\frac{1}{2}\rangle & |+\rangle & |\uparrow\rangle & \alpha \\ \chi_{-\frac{1}{2}} & \chi_- & \chi_\downarrow & |-\frac{1}{2}\rangle & |-\rangle & |\downarrow\rangle & \beta \end{array}$$

例1 设 \mathbf{n} 是任意方向的单位矢量

$$\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$$

$\hat{\sigma}$ 在 \mathbf{n} 方向的投影为

$$\hat{\sigma}_n = \hat{\sigma} \cdot \mathbf{n}$$

在 $\langle \hat{\sigma}_z \rangle$ 中求厄米算符 $\hat{\sigma}_n$ 的本征值和本征函数。

解

利用 $\langle \hat{\sigma}_z \rangle$ 中 Pauli 算符的矩阵表示, 有

$$\hat{\sigma}_n = \hat{\sigma} \cdot \mathbf{n} = \hat{\sigma}_x n_x + \hat{\sigma}_y n_y + \hat{\sigma}_z n_z = \begin{pmatrix} n_z & n_x - in_y \\ n_x + in_y & -n_z \end{pmatrix}$$

解久期方程, 可得厄米矩阵 $\hat{\sigma}_n$ 的本征值为 ± 1 . 或者按上题结果 $(\hat{\sigma}_n)^2 = (\hat{\sigma} \cdot \mathbf{n})^2 = 1$, 同样可得 $\hat{\sigma}_n$ 的本征值为 ± 1 .

$\hat{\sigma}_n$ 的本征值方程为

$$\begin{pmatrix} n_z & n_x - in_y \\ n_x + in_y & -n_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \pm \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

对应本征值 $\sigma_n = 1$ 的本征函数为

$$\alpha_n = \frac{1}{\sqrt{2(1+n_z)}} \begin{pmatrix} 1+n_z \\ n_x + in_y \end{pmatrix}$$

或者

$$\alpha_n = \frac{1}{\sqrt{2(1-n_z)}} \begin{pmatrix} n_x - in_y \\ 1 - n_z \end{pmatrix}$$

若 $\mathbf{n} \neq (0, 0, \pm 1)$, 则上述两种表示等价, 若 $\mathbf{n} = (0, 0, 1)$, 则应取前者, 若 $\mathbf{n} = (0, 0, -1)$, 则应取后者。

对应本征值 $\sigma_n = -1$ 的本征函数为

$$\beta_n = \frac{1}{\sqrt{2(1-n_z)}} \begin{pmatrix} n_x - in_y \\ -1 - n_z \end{pmatrix}$$

或者

$$\beta_n = \frac{1}{\sqrt{2(1+n_z)}} \begin{pmatrix} -1 + n_z \\ n_x + in_y \end{pmatrix}$$

若 $\mathbf{n} \neq (0, 0, \pm 1)$, 则上述两种表示等价, 若 $\mathbf{n} = (0, 0, 1)$, 则应取前者, 若 $\mathbf{n} = (0, 0, -1)$, 则应取后者。

注意: α_n 和 β_n 相互正交的, 构成 \hat{S}_n (也就是 $\hat{\sigma}_n$) 的正交归一完备的本征函数系。

例2 上例中, 任意方向的单位矢量 \mathbf{n} 的球坐标表示为

$$\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$$

同样在 $\langle \hat{\sigma}_z \rangle$ 中, 求球坐标表示的厄米算符 $\hat{\sigma}_n = \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{n}$ 的本征函数。

解

在 $\langle \hat{\sigma}_z \rangle$ 中, 用球坐标表示的厄米算符 $\hat{\sigma}_n$ 的矩阵形式为

$$\hat{\sigma}_n = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\phi} \\ \sin \theta e^{i\phi} & -\cos \theta \end{pmatrix}$$

它的本征值方程为

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\phi} \\ \sin \theta e^{i\phi} & -\cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \pm \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

解之得

$$\text{对应本征值 } \sigma_n = 1 \text{ 的本征函数 } \alpha_n = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-\frac{i\phi}{2}} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{\frac{i\phi}{2}} \end{pmatrix}$$

$$\text{对应本征值 } \sigma_n = -1 \text{ 的本征函数 } \beta_n = \begin{pmatrix} \sin \frac{\theta}{2} e^{-\frac{i\phi}{2}} \\ -\cos \frac{\theta}{2} e^{\frac{i\phi}{2}} \end{pmatrix}$$

考察以下几个特殊情形:

$$1. \text{ 当 } \mathbf{n} \text{ 沿着 } z \text{ 轴, 则 } \theta = 0, \phi \text{ 任意, } \hat{\sigma}_n = \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \text{ 显然本征值为 } \pm 1$$

$$\text{对应本征值 } \sigma_z = 1 \text{ 的本征函数 } \alpha_n = \alpha_z = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \alpha$$

$$\text{对应本征值 } \sigma_z = -1 \text{ 的本征函数 } \beta_n = \beta_z = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \beta$$

$$2. \text{ 当 } \mathbf{n} \text{ 沿着 } x \text{ 轴, 则 } \theta = \frac{\pi}{2}, \phi = 0, \hat{\sigma}_n = \hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \text{ 解之得本征值 } \pm 1$$

$$\text{对应本征值 } \sigma_x = 1 \text{ 的本征函数 } \alpha_n = \alpha_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha + \beta)$$

$$\text{对应本征值 } \sigma_x = -1 \text{ 的本征函数 } \beta_n = \beta_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha - \beta)$$

$$3. \text{ 当 } \mathbf{n} \text{ 沿着 } y \text{ 轴, 则 } \theta = \frac{\pi}{2}, \phi = \frac{\pi}{2}, \hat{\sigma}_n = \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \text{ 解之得本征值 } \pm 1$$

$$\text{对应本征值 } \sigma_y = 1 \text{ 的本征函数 } \alpha_n = \alpha_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha + i\beta)$$

$$\text{对应本征值 } \sigma_y = -1 \text{ 的本征函数 } \beta_n = \beta_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(i\alpha - \beta)$$

直接求解 Pauli 算符的本征值方程, 得到相同的结果。

例3 在自旋态 α 中, 求厄米算符 $\hat{\sigma}_n$ 的可能测值和相应概率。

解

利用上面两题结果可知, $\hat{\sigma}_n$ 的可能测值为 $\sigma_n = \pm 1$, 相应的概率为

$$\begin{aligned}\text{测得 } \sigma_n = 1 \text{ 的概率为: } |\langle \alpha_n | \alpha \rangle|^2 &= \frac{1}{2}(1 + n_z) = \cos^2 \frac{\theta}{2} \\ \text{测得 } \sigma_n = -1 \text{ 的概率为: } |\langle \beta_n | \alpha \rangle|^2 &= \frac{1}{2}(1 - n_z) = \sin^2 \frac{\theta}{2}\end{aligned}$$

例4 在自旋态 α_n 中, 求 Pauli 算符 $\hat{\sigma}$ 各分量的可能测值和相应概率, 以及 $\hat{\sigma}$ 的平均值。

解

利用例 1 结果可知:

$\hat{\sigma}_z$ 的可能测值为 $\sigma_z = \pm 1$, 相应的概率为

$$\begin{aligned}\text{测得 } \sigma_z = 1 \text{ 的概率为: } |\langle \alpha | \alpha_n \rangle|^2 &= \frac{1}{2}(1 + n_z) \\ \text{测得 } \sigma_z = -1 \text{ 的概率为: } |\langle \beta | \alpha_n \rangle|^2 &= \frac{1}{2}(1 - n_z)\end{aligned}$$

所以 $\hat{\sigma}_z$ 的平均值为: $\langle \hat{\sigma}_z \rangle = \frac{1}{2}(1 + n_z) - \frac{1}{2}(1 - n_z) = n_z$

注意到 $\hat{\sigma}_n = \hat{\sigma}_x n_x + \hat{\sigma}_y n_y + \hat{\sigma}_z n_z$ 中 $\hat{\sigma}$ 各分量以及 \mathbf{n} 各分量地位对称, 作 x, y, z 轮换可得:

$\hat{\sigma}_x$ 的可能测值为 $\sigma_x = \pm 1$, 相应的概率为

$$\begin{aligned}\text{测得 } \sigma_x = 1 \text{ 的概率为: } |\langle \alpha_x | \alpha_n \rangle|^2 &= \frac{1}{2}(1 + n_x) \\ \text{测得 } \sigma_x = -1 \text{ 的概率为: } |\langle \beta_x | \alpha_n \rangle|^2 &= \frac{1}{2}(1 - n_x)\end{aligned}$$

所以 $\hat{\sigma}_x$ 的平均值为: $\langle \hat{\sigma}_x \rangle = \frac{1}{2}(1 + n_x) - \frac{1}{2}(1 - n_x) = n_x$

$\hat{\sigma}_y$ 的可能测值为 $\sigma_y = \pm 1$, 相应的概率为

$$\begin{aligned}\text{测得 } \sigma_y = 1 \text{ 的概率为: } |\langle \alpha_y | \alpha_n \rangle|^2 &= \frac{1}{2}(1 + n_y) \\ \text{测得 } \sigma_y = -1 \text{ 的概率为: } |\langle \beta_y | \alpha_n \rangle|^2 &= \frac{1}{2}(1 - n_y)\end{aligned}$$

所以 $\hat{\sigma}_y$ 的平均值为: $\langle \hat{\sigma}_y \rangle = \frac{1}{2}(1 + n_y) - \frac{1}{2}(1 - n_y) = n_y$

于是, 在自旋态 α_n 中测 $\hat{\sigma}$ 的平均值为

$$\langle \hat{\sigma} \rangle = \mathbf{n}$$

说明: 类似地, 在自旋态 β_n 中测 $\hat{\sigma}$ 的平均值为

$$\langle \hat{\sigma} \rangle = -\mathbf{n}$$

5.3 旋量波函数和 Pauli 方程

一、旋量波函数

引入了电子自旋这个新的自由度后, 电子完整的波函数包含“轨道”运动和自旋运动两部分, 即电子运动状态的态矢量在电子轨道运动态矢量所在的 Hilbert 空间 \mathcal{H}_L 与自旋态矢量所在的 Hilbert 空间 \mathcal{H}_S 的直积 $\mathcal{H}_L \otimes \mathcal{H}_S$ 中。在以下的讨论中, 描述电子轨道运动采用坐标表象 $\langle \mathbf{r} \rangle$, 描述自旋运动采用自旋表象 $\langle \hat{S}_z \rangle$ 。所以在直积空间中采用电子的坐标 \mathbf{r} 和自旋 \hat{S}_z 的共同表象 $\langle \mathbf{r}, \hat{S}_z \rangle$ 。

在 $\langle \mathbf{r}, \hat{S}_z \rangle$ 即 $\langle \mathbf{r}, \hat{\sigma}_z \rangle$ 中, 电子自旋自由度只能取两个值, 对应 $m_s = \pm \frac{1}{2}$, 电子的状态波函数应为二分量列矢量, 称为旋量 (spinor) 波函数

$$\psi(\mathbf{r}, S_z, t) = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \psi_2(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} = \psi_1(\mathbf{r}, t)\alpha + \psi_2(\mathbf{r}, t)\beta \quad (5.3.1)$$

其中

$$\psi_1(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}, \frac{\hbar}{2}, t), \quad \psi_2(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}, -\frac{\hbar}{2}, t)$$

其物理意义如下

$$\begin{aligned} |\psi_1(\mathbf{r}, t)|^2 &\propto t \text{ 时刻自旋朝上的电子在 } \mathbf{r} \text{ 周围单位体积内出现的概率密度} \\ |\psi_2(\mathbf{r}, t)|^2 &\propto t \text{ 时刻自旋朝下的电子在 } \mathbf{r} \text{ 周围单位体积内出现的概率密度} \\ |\psi_1(\mathbf{r}, t)|^2 d^3x &\propto t \text{ 时刻自旋朝上的电子在 } \mathbf{r} \text{ 周围单位体积内出现的概率} \\ |\psi_2(\mathbf{r}, t)|^2 d^3x &\propto t \text{ 时刻自旋朝下的电子在 } \mathbf{r} \text{ 周围单位体积内出现的概率} \end{aligned}$$

电子波函数的归一化须同时对坐标空间部分求积分和对自旋空间部分求和

$$\begin{aligned} \int \psi^\dagger(\mathbf{r}, S_z, t) \psi(\mathbf{r}, S_z, t) d^3x &= \int (\psi_1^*(\mathbf{r}, t), \psi_2^*(\mathbf{r}, t)) \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \psi_2(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} d^3x \\ &= \int (|\psi_1(\mathbf{r}, t)|^2 + |\psi_2(\mathbf{r}, t)|^2) d^3x = 1 \end{aligned}$$

二、力学量算符及平均值

考虑了电子的自旋自由度之后, 力学量算符一般是算符 \mathbf{r} 和 \hat{S}_z 的函数。在 $\langle \mathbf{r}, \hat{S}_z \rangle$ 中, 力学量算符 $\hat{A}(\mathbf{r}, S_z)$ 有如下形式

$$\hat{A}(\mathbf{r}, S_z) = \begin{pmatrix} \hat{A}_{11}(\mathbf{r}) & \hat{A}_{12}(\mathbf{r}) \\ \hat{A}_{21}(\mathbf{r}) & \hat{A}_{22}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$$

其中自旋空间中力学量算符 \hat{A} 的每一个矩阵元 \hat{A}_{ij} 都是坐标空间中 (原则上可以) 各不相同的算符。例如上一节介绍的 Pauli 算符 $\hat{\sigma}$ 在任意方向 \mathbf{n} 的投影

$$\hat{\sigma}_n = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\phi} \\ \sin \theta e^{i\phi} & -\cos \theta \end{pmatrix}$$

当电子处于 (5.3.1) 式描述的状态 $\psi(\mathbf{r}, S_z, t)$ 时, \hat{A} 的平均值为

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, S_z, t) \hat{A} \psi(\mathbf{r}, S_z, t) d^3x = \sum_{i,j=1}^2 \int \psi_i^*(\mathbf{r}, t) \hat{A}_{ij} \psi_j(\mathbf{r}, t) d^3x$$

三、Pauli 方程

考虑电子自旋角动量之后, Schrödinger 方程便由单分量的方程扩充为二分量的方程。在 $\langle \mathbf{r}, \hat{S}_z \rangle$ 中, 二分量 Schrödinger 方程的矩阵形式为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \psi_2(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{11}(\mathbf{r}) & \hat{H}_{12}(\mathbf{r}) \\ \hat{H}_{21}(\mathbf{r}) & \hat{H}_{22}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \psi_2(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \quad (5.3.2)$$

其中 Hamiltonian 为两行两列矩阵, 一般包含以下三类算符:

- 轨道态空间中的算符 \hat{H}_L ，它不对自旋态起作用，在 $\langle \mathbf{r}, \hat{S}_z \rangle$ 中是对角的。例如轨道磁矩在均匀磁场中的能量 $-\mathbf{B} \cdot \mathbf{M}_B$ 。
- 自旋态空间中的算符 \hat{H}_S ，它在 $\langle \mathbf{r}, \hat{S}_z \rangle$ 中的表示就是三个自旋算符矩阵。例如自旋磁矩在均匀磁场中的能量 $-\mathbf{B} \cdot \mathbf{M}_S$ 。
- 轨道态空间与自旋态空间的直积空间中的算符 \hat{H}_{LS} ，它既包括 \hat{H}_L 算符，又包括 \hat{H}_S 算符。

例如原子中的电子绕原子核作空间运动时将产生磁场，这个磁场与电子固有磁矩发生作用，使原有能级劈裂并产生附加能移。这个附加的相互作用能称为自旋轨道耦合，即自旋角动量 $\hat{\mathbf{S}}$ 和轨道角动量 $\hat{\mathbf{L}}$ 的耦合。从经典图象算符化或者直接从相对论性量子力学的 Dirac 方程，都可以推出自旋轨道耦合。它的最简单的形式为

$$\hat{H}_{LS} = \xi(r) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

式中 $\xi(r)$ 的函数形式为

$$\xi(r) = \frac{1}{2\mu^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V(r)$$

$\xi(r)$ 为仅依赖于变量 r 的一个标量函数因子。自旋轨道相互作用在原子光谱中起着非常重要的作用。

考虑电子自由度后的二分量 Schrödinger 方程也称为 **Pauli 方程**。如果电子的轨道运动与自旋运动不能分量，必须求解一般形式的 Pauli 方程 (5.3.2)。但是，若系统哈密顿 \hat{H} 不含自旋角动量，或者可以表示成 $\hat{H} = \hat{H}_L + \hat{H}_S$ ，则 \hat{H} 的本征函数可以分离变量

$$\psi(\mathbf{r}, S_z, t) = \psi(\mathbf{r}, t) \chi(S_z, t), \quad \chi(S_z, t) = \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} = a(t)\alpha + b(t)\beta$$

两个态函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 和 $\chi(S_z, t)$ 分别满足

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) &= \hat{H}_L \psi(\mathbf{r}, t) \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(S_z, t) &= \hat{H}_S \chi(S_z, t) \end{aligned}$$

例如有心力场中的电子，若忽略自旋轨道耦合，则可选 $(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z)$ 为守恒量完全集，其共同本征态记为 ψ_{nlmm_s} 。在 $\langle \mathbf{r}, S_z \rangle$ 中可写为

$$\psi_{nlmm_s}(\mathbf{r}, S_z) = \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \chi_{m_s}(S_z) = R_n^l(r) Y_l^m(\theta, \phi) \chi_{m_s}(S_z)$$

四、电子的自旋轨道耦合项

对于氢原子或类氢离子，电子的自旋运动和轨道运动之间的耦合作用，即电子的自旋磁矩与电子轨道运动所产生的磁场之间的耦合可写为

$$\hat{H}_{LS} = -\mathbf{B}_L \cdot \hat{\mathbf{M}}_S \quad (5.3.3)$$

式中 $\hat{\mathbf{M}}_S = -\frac{e}{\mu} \hat{\mathbf{S}} = -g_S \frac{e}{2\mu} \hat{\mathbf{S}}$ 为电子的自旋磁矩， \mathbf{B}_L 为电子轨道运动所产生的在电子位置处的磁场，可以按如下方法得到：首先根据经典力学，电子运动是相对于静止不动的原子核而言，如果认定电子静止不动，取为坐标原点，则原子核将相对于电子运动，如图 5.2 所示。位于 \mathbf{r} 点以速度 \mathbf{v} 运动的核电荷 Ze 在坐标原点处产生的磁场为

$$\mathbf{B}_L = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Ze\mathbf{v} \times (-\mathbf{r})}{r^3} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Ze}{\mu r^3} \mathbf{L}$$

式中 $\mathbf{L} = (-\mathbf{r}) \times \mu(-\mathbf{v})$ 是电子的轨道角动量。注意到上式是原子核作相对运动而电子静止时所感受到的磁感应强度，当转换到原子核静止的坐标系时，必须作相对论时间差修正。这个修正因子为 $\frac{1}{2}$ ，由 L. H. Thomas 于 1926 年给出。利用 $c^2 = \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0}$ ，上式可写为

$$\mathbf{B}_L = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{2\mu c^2 r^3} \mathbf{L}$$

算符化后即过渡到量子力学。

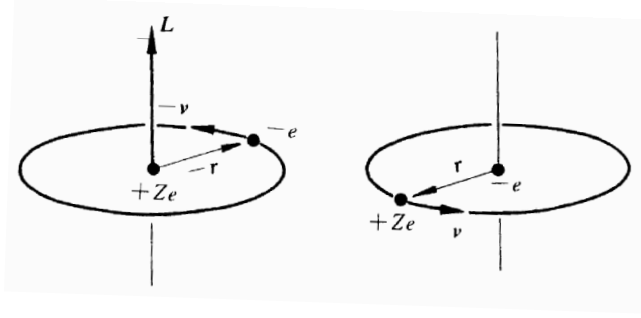


图 5.2: 原子核静止坐标系 (左) 和电子静止坐标系 (右)

将上式代入式 (5.3.3), 立即得到自旋轨道耦合作用

$$\hat{H}_{LS} = \frac{Ze_s^2}{2\mu^2 c^2 r^3} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (5.3.4)$$

通常称之为 Thomas 项。

电子自旋实际上是一种相对论性效应, Dirac 于 1928 年提出电子运动的相对论性量子力学方程后, 由这个方程给出的电子在恒定电磁场中的 Thomas 项表达式为

$$\hat{H}_{LS} = \frac{1}{2\mu^2 c^2} [\nabla(q\phi) \times \hat{\mathbf{p}}] \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

式中 $q = -e$ 为电子电荷, $\hat{\mathbf{p}}$ 为电子动量。若电势 ϕ 是有心势, 则有

$$\nabla\phi \times \hat{\mathbf{p}} = \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} \hat{\mathbf{L}}$$

于是得

$$\hat{H}_{LS} = \frac{q}{2\mu^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

对于类氢原子, 电势为

$$\phi(r) = -\frac{Ze_s^2}{r}$$

代入即得 (5.3.4) 式。

5.4 角动量理论

前面已分别讨论了粒子具有轨道角动量 \mathbf{L} 和自旋角动量 \mathbf{S} 的情况, 还需讨论粒子既有轨道角动量又有自旋角动量的情况, 换句话说, 还需讨论轨道角动量和自旋角动量的耦合。为此, 先讨论量子力学中角动量的性质。

一、角动量定义

量子力学中角动量由如下对易关系定义:

$$\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} \equiv i\hbar \hat{\mathbf{J}}$$

也常写成量子括号形式

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z, \quad x, y, z \text{ 轮换}$$

角动量算符的平方为

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$$

它与角动量各个分量均对易

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_i] = 0, \quad i = x, y, z$$

以上这些关系式也称为角动量算符的代数性质。

- 轨道角动量 \mathbf{L} 和自旋角动量 \mathbf{S} 都满足上述代数关系。
- 角动量 \mathbf{L} 和 \mathbf{S} 属于不同空间, 代表两种不同的运动自由度, 故 $[\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}}] = 0$.
- 由角动量合成的仍是角动量⁶, 如 $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ 、 $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{L}}_1 + \hat{\mathbf{L}}_2$ 、 $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2$ 等仍满足上述代数关系。

二、 \hat{J}^2, \hat{J}_z 的共同本征矢和本征值

因为 $[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$, 所以 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 有共同的本征函数系 $|\lambda m\rangle$, 即

$$\begin{aligned}\hat{J}^2|\lambda m\rangle &= \lambda\hbar^2|\lambda m\rangle \\ \hat{J}_z|\lambda m\rangle &= m\hbar|\lambda m\rangle\end{aligned}$$

$|\lambda m\rangle$ 是归一化的, 且对一组本征值 λm 不简并。所谓角动量的代数解问题, 就是利用角动量算符的代数性质, 决定本征值 λm 的取值。

首先定义升降算符 (ladder operators)

$$\hat{J}_{\pm} \equiv \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y \quad (5.4.1)$$

升降算符有如下性质:

1. \hat{J}_+ 和 \hat{J}_- 互为厄米共轭

$$(\hat{J}_{\pm})^{\dagger} = \hat{J}_{\mp}$$

2. 由 $[\hat{J}^2, \hat{J}_i] = 0, i = x, y, z$ 马上看出升降算符与 \hat{J}^2 对易

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_{\pm}] = 0 \quad (5.4.2)$$

3. $[\hat{J}_{\pm}, \hat{J}_z] = [\hat{J}_x \pm i\hat{J}_y, \hat{J}_z] = -i\hbar\hat{J}_y \pm i(\hbar\hat{J}_x) = -i\hbar\hat{J}_y \mp \hbar\hat{J}_x = \mp\hbar(\hat{J}_x \pm i\hat{J}_y)$, 即

$$[\hat{J}_{\pm}, \hat{J}_z] = \mp\hbar\hat{J}_{\pm} \quad (5.4.3)$$

4. $\hat{J}_+\hat{J}_- = (\hat{J}_x + i\hat{J}_y)(\hat{J}_x - i\hat{J}_y) = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + i(\hat{J}_y\hat{J}_x - \hat{J}_x\hat{J}_y) = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar\hat{J}_z$, 即

$$\hat{J}_+\hat{J}_- = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar\hat{J}_z$$

类似地可计算 $\hat{J}_-\hat{J}_+$

$$\hat{J}_-\hat{J}_+ = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z$$

从而得到 $[\hat{J}_+, \hat{J}_-]$ 的对易关系

$$[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hbar\hat{J}_z$$

利用式 (5.4.2) 得

$$\hat{J}^2\hat{J}_{\pm}|\lambda m\rangle = \hat{J}_{\pm}\hat{J}^2|\lambda m\rangle = \lambda\hbar^2\hat{J}_{\pm}|\lambda m\rangle$$

利用式 (5.4.3) 得

$$\hat{J}_z\hat{J}_{\pm}|\lambda m\rangle = (\hat{J}_{\pm}\hat{J}_z \pm \hbar\hat{J}_{\pm})|\lambda m\rangle = (m \pm 1)\hbar\hat{J}_{\pm}|\lambda m\rangle$$

可见 $\hat{J}_{\pm}|\lambda m\rangle$ 仍然是 (\hat{J}^2, \hat{J}_z) 的本征态, 本征值分别为 $\lambda\hbar^2, (m \pm 1)\hbar$, 即 \hat{J}_{\pm} 作用在 $|\lambda m\rangle$ 态上, 使得 \hat{J}_z 的本征值升降 \hbar , 这正是 \hat{J}_+ 和 \hat{J}_- 分别称为上升算符和下降算符的原因⁷。

⁶两个角动量 $\hat{\mathbf{J}}_1$ 和 $\hat{\mathbf{J}}_2$ 之和 $\hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2$ 仍然是角动量的要求是 $\hat{\mathbf{J}}_1, \hat{\mathbf{J}}_2$ 独立。

⁷至此, 角动量算符 $\hat{\mathbf{J}}$ 的三个分量都派上了用场, \hat{J}_z (以及由这三个分量算符构成的 \hat{J}^2) 已经用来建立完备的本征函数系, 而 \hat{J}_x, \hat{J}_y 则用来组成升降算符 \hat{J}_{\pm} 。

由于 $\hat{J}_{\pm}|\lambda m\rangle$ 与 (\hat{J}^2, \hat{J}_z) 的共同本征矢 $|\lambda, m \pm 1\rangle$ 对应着 \hat{J}_z 的同一个本征值 $m \pm 1$, 因此它们之间只能相差一个常数因子

$$\hat{J}_{\pm}|\lambda m\rangle = C_{\lambda m}^{\pm}|\lambda, m \pm 1\rangle \quad (5.4.4)$$

从 $|\lambda m\rangle$ 出发, 通过上式可以得到 $|\lambda, m \pm 1\rangle$, 反复利用升降算符 \hat{J}_{\pm} 作用在本征态, 可依次得出 m 值增减 1 的本征态

$$\begin{aligned} (\hat{J}_{\pm})^2|\lambda m\rangle &= \hat{J}_{\pm}(\hat{J}_{\pm}|\lambda m\rangle) = C_{\lambda m}^{\pm}\hat{J}_{\pm}|\lambda, m \pm 1\rangle = C_{\lambda m}^{\pm}C_{\lambda, m \pm 1}^{\pm}|\lambda, m \pm 2\rangle \\ (\hat{J}_{\pm})^3|\lambda m\rangle &= \cdots = C_{\lambda m}^{\pm}C_{\lambda, m \pm 1}^{\pm}C_{\lambda, m \pm 2}^{\pm}|\lambda, m \pm 3\rangle \\ &\dots \end{aligned}$$

现在利用升降算符决定本征值 λ 和 m 的取值。

1. 作 $\langle \lambda m | \hat{J}_-^{\dagger} \hat{J}_- | \lambda m \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \lambda m | \hat{J}_-^{\dagger} \hat{J}_- | \lambda m \rangle &= \langle \lambda m | \hat{J}_+ \hat{J}_- | \lambda m \rangle = \langle \lambda m | \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z | \lambda m \rangle = \lambda \hbar^2 - m^2 \hbar^2 + m \hbar^2 \\ \langle \lambda m | \hat{J}_-^{\dagger} \hat{J}_- | \lambda m \rangle &= |C_{\lambda m}^{-}|^2 \langle \lambda, m-1 | \lambda, m-1 \rangle = |C_{\lambda m}^{-}|^2 \end{aligned}$$

上面两式相等, 于是

$$\lambda \hbar^2 - m^2 \hbar^2 + m \hbar^2 = |C_{\lambda m}^{-}|^2 \geq 0 \quad (5.4.5)$$

也就是

$$-\left(m - \frac{1}{2}\right)^2 + \lambda + \frac{1}{4} \geq 0$$

令

$$\sqrt{\lambda + \frac{1}{4}} \equiv j + \frac{1}{2}$$

则

$$j + \frac{1}{2} \geq \left|m - \frac{1}{2}\right|$$

$$\text{若 } m > \frac{1}{2}, \text{ 则 } j + \frac{1}{2} \geq m - \frac{1}{2}, \quad m \leq j + 1$$

$$\text{若 } m < \frac{1}{2}, \text{ 则 } -j + \frac{1}{2} \leq m - \frac{1}{2}, \quad m \geq -j$$

即

$$-j \leq m \leq j + 1 \quad (5.4.6)$$

2. 类似地, 作 $\langle \lambda m | \hat{J}_+^{\dagger} \hat{J}_+ | \lambda m \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \lambda m | \hat{J}_+^{\dagger} \hat{J}_+ | \lambda m \rangle &= \langle \lambda m | \hat{J}_- \hat{J}_+ | \lambda m \rangle = \langle \lambda m | \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z | \lambda m \rangle = \lambda \hbar^2 - m^2 \hbar^2 - m \hbar^2 \\ \langle \lambda m | \hat{J}_+^{\dagger} \hat{J}_+ | \lambda m \rangle &= |C_{\lambda m}^{+}|^2 \langle \lambda, m+1 | \lambda, m+1 \rangle = |C_{\lambda m}^{+}|^2 \end{aligned}$$

上面两式相等, 于是

$$\lambda \hbar^2 - m^2 \hbar^2 - m \hbar^2 = |C_{\lambda m}^{+}|^2 \geq 0 \quad (5.4.7)$$

也就是

$$\lambda + \frac{1}{4} - \left(m + \frac{1}{2}\right)^2 \geq 0$$

令

$$\sqrt{\lambda + \frac{1}{4}} \equiv j + \frac{1}{2}$$

则

$$j + \frac{1}{2} \geq \left|m + \frac{1}{2}\right|$$

即

$$-(j+1) \leq m \leq j \quad (5.4.8)$$

3. 综合 (5.4.6) 式和 (5.4.8) 式, 得

$$-j \leq m \leq j$$

即 m 有 $2j+1$ 个取值 $m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$. 因为 m 对称取值, 间隔又是 1, 所以

$$2j = \begin{cases} 2n+1 \\ 2n \end{cases}$$

上式表明 $j = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$, 即角动量取值只能是整数或半整数。

4. 由 $\lambda + \frac{1}{4} = (j + \frac{1}{2})^2$, 得

$$\lambda = j(j+1)$$

于是本征值方程

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |jm\rangle &= j(j+1)\hbar^2 |jm\rangle \\ \hat{J}_z |jm\rangle &= m\hbar |jm\rangle \end{aligned}$$

5. 把 $\lambda = j(j+1)$ 代入 (5.4.5) 式和 (5.4.7) 式, 得系数

$$C_{jm}^{\pm} = \hbar \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \quad (5.4.9)$$

三、 \hat{J}_i 在 $\langle \hat{J}^2, \hat{J}_z \rangle$ 中的矩阵表示

根据式 (5.4.4) 和 (5.4.9) 可得升降算符 \hat{J}_{\pm} 在 $\langle \hat{J}^2, \hat{J}_z \rangle$ 中的矩阵表示

$$\begin{aligned} \hat{J}_+ |jm\rangle &= \sqrt{(j-m)(j+m+1)} |j, m+1\rangle \\ \hat{J}_- |jm\rangle &= \sqrt{(j+m)(j-m+1)} |j, m-1\rangle \end{aligned}$$

即对于 \hat{J}_+ 矩阵, 除了主对角线的斜上侧的矩阵元不为零, 其余矩阵元皆为零。而对于 \hat{J}_- 矩阵, 除了主对角线的斜下侧的矩阵元不为零, 其余矩阵元皆为零。事实上, 若求得 \hat{J}_+ 则可以由 \hat{J}_+ 、 \hat{J}_- 互为共轭得到 \hat{J}_- , 反之亦然。

有了 \hat{J}_{\pm} 的矩阵表示, 可进而由 (5.4.1) 式求得 \hat{J}_x, \hat{J}_y 在 $\langle \hat{J}^2, \hat{J}_z \rangle$ 中的矩阵表示

$$\begin{aligned} \hat{J}_x &= \frac{1}{2} (\hat{J}_+ + \hat{J}_-) \\ \hat{J}_y &= -\frac{1}{2} i (\hat{J}_+ - \hat{J}_-) \end{aligned}$$

至于 \hat{J}_z 在自身表象中的矩阵表示应该是对角矩阵, 矩阵元是它的本征值。

例1 求电子自旋算符 \hat{S}_i 在 $\langle \hat{S}^2, \hat{S}_z \rangle$ 中的矩阵表示。

解

此时 $j = s = \frac{1}{2}$, 本征矢为 $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ 和 $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$. 自旋上升算符的矩阵表示为

$$\hat{S}_+ = \begin{pmatrix} \hat{S}_{11} & \hat{S}_{12} \\ \hat{S}_{21} & \hat{S}_{22} \end{pmatrix}$$

只有矩阵元 \hat{S}_{12} 不为零:

$$\hat{S}_{12} = \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \hat{S}_+ | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle = C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = \hbar$$

所以

$$\hat{S}_+ = \begin{pmatrix} 0 & \hbar \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \hbar & 0 \end{pmatrix}$$

注意 \hat{S}_z 在自身表象中为对角矩阵, 于是有

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

于是得到 Pauli 矩阵

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

例2 求角量子数 $l=1$ 的轨道角动量算符 \hat{L}_i 在 $\langle \hat{L}^2, \hat{L}_z \rangle$ 中的矩阵表示。

解

此时 $j=l=1$, 本征矢为 $|1,1\rangle$ 、 $|1,0\rangle$ 和 $|1,-1\rangle$ 。轨道角动量上升算符的矩阵表示为

$$\hat{L}_+ = \begin{pmatrix} \hat{L}_{11} & \hat{L}_{12} & \hat{L}_{13} \\ \hat{L}_{21} & \hat{L}_{22} & \hat{L}_{23} \\ \hat{L}_{31} & \hat{L}_{32} & \hat{L}_{33} \end{pmatrix}$$

只有矩阵元 \hat{L}_{12} 、 \hat{L}_{23} 不为零:

$$\hat{L}_{12} = \langle 1, 1 | \hat{L}_+ | 1, 0 \rangle = C_{1,0} = \sqrt{2}\hbar$$

$$\hat{L}_{23} = \langle 1, 0 | \hat{L}_+ | 1, -1 \rangle = C_{1,-1} = \sqrt{2}\hbar$$

所以

$$\hat{L}_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2}\hbar & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2}\hbar \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{L}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2}\hbar & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}\hbar & 0 \end{pmatrix}$$

注意 \hat{L}_z 在自身表象中为对角矩阵, 于是有

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{L}_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{L}_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

5.5 两个角动量相加

现在普遍地讨论两个角动量 $\hat{\mathbf{J}}_1$ 和 $\hat{\mathbf{J}}_2$ 的耦合, 记作 $\hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2$. 这两个角动量可以是一个粒子的轨道角动量和自旋角动量 ($\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$), 也可以是两个粒子的轨道角动量 ($\hat{\mathbf{L}}_1 + \hat{\mathbf{L}}_2$) 或两个粒子的自旋角动量 ($\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2$) 等等。

所谓两个角动量 $\hat{\mathbf{J}}_1$ 和 $\hat{\mathbf{J}}_2$ 的耦合问题, 是指由 $\hat{\mathbf{J}}_1$ 和 $\hat{\mathbf{J}}_2$ 的本征值和本征函数求 $\hat{\mathbf{J}}$ 的本征值和本征函数的问题。两个角动量的合成, 可逐步推广到多个角动量的合成。原子物理中 $\mathbf{L}-\mathbf{S}$ 耦合和 $\mathbf{J}-\mathbf{J}$ 耦合都离不开角动量的合成。

一、角动量对易关系

以 $\hat{\mathbf{J}}_1, \hat{\mathbf{J}}_2$ 表示两个角动量算符, 它们满足一般的对易关系

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{J}}_1 \times \hat{\mathbf{J}}_1 &= i\hbar \hat{\mathbf{J}}_1 \\ \hat{\mathbf{J}}_2 \times \hat{\mathbf{J}}_2 &= i\hbar \hat{\mathbf{J}}_2 \\ [\hat{\mathbf{J}}_1, \hat{\mathbf{J}}_2] &= 0\end{aligned}$$

以 $\hat{\mathbf{J}}$ 表示 $\hat{\mathbf{J}}_1$ 和 $\hat{\mathbf{J}}_2$ 之和

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2$$

$\hat{\mathbf{J}}$ 称为系统的总角动量, 也满足一般的对易关系

$$\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} = i\hbar \hat{\mathbf{J}}$$

此外还可以证明总角动量的平方

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$$

与 $\hat{\mathbf{J}}$ 的三个分量都对易

$$[\hat{J}^2, \hat{\mathbf{J}}] = 0$$

另一方面, 由于 $\hat{\mathbf{J}}_1$ 和 $\hat{\mathbf{J}}_2$ 对易, \hat{J}^2 又可以写为

$$\hat{J}^2 = (\hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2)^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2$$

利用这个形式, 以及 \hat{J}_1^2 与 $\hat{\mathbf{J}}_1$ 对易, \hat{J}_2^2 与 $\hat{\mathbf{J}}_2$ 对易, 立即得到 \hat{J}^2 与 \hat{J}_1^2 和 \hat{J}_2^2 都对易

$$\begin{aligned}[\hat{J}^2, \hat{J}_1^2] &= 0 \\ [\hat{J}^2, \hat{J}_2^2] &= 0\end{aligned}$$

但是 \hat{J}^2 与 $\hat{\mathbf{J}}_1$ 或 $\hat{\mathbf{J}}_2$ 都不对易

$$\begin{aligned}[\hat{J}^2, \hat{\mathbf{J}}_1] &\neq 0 \\ [\hat{J}^2, \hat{\mathbf{J}}_2] &\neq 0\end{aligned}$$

很容易证明 \hat{J}_z 与 \hat{J}_1^2 和 \hat{J}_2^2 都对易

$$\begin{aligned}[\hat{J}_z, \hat{J}_1^2] &= 0 \\ [\hat{J}_z, \hat{J}_2^2] &= 0\end{aligned}$$

二、耦合表象和无耦合表象

以 $|j_1, m_1\rangle_1$ 表示 $\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}$ 的共同本征矢

$$\begin{aligned}\hat{J}_1^2 |j_1, m_1\rangle_1 &= j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j_1, m_1\rangle_1 \\ \hat{J}_{1z} |j_1, m_1\rangle_1 &= m_1\hbar |j_1, m_1\rangle_1\end{aligned}$$

以 $|j_2, m_2\rangle_2$ 表示 $\hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}$ 的共同本征矢

$$\begin{aligned}\hat{J}_2^2 |j_2, m_2\rangle_2 &= j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j_2, m_2\rangle_2 \\ \hat{J}_{2z} |j_2, m_2\rangle_2 &= m_2\hbar |j_2, m_2\rangle_2\end{aligned}$$

因为 $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_{2z}$ 相互对易, 所以它们的共同的本征矢 $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ 组成正交归一的完备系, 以这些本征矢为基矢的表象称为**无耦合表象**⁸。在这个表象中 $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_{2z}$ 都是对角矩阵, 它们的本征值方程可以统一写成

$$\begin{aligned}\hat{J}_1^2 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle &= j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \\ \hat{J}_2^2 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle &= j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \\ \hat{J}_{1z} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle &= m_1\hbar |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \\ \hat{J}_{2z} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle &= m_2\hbar |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle\end{aligned}$$

其中 $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ 的定义为

$$|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \equiv |j_1, m_1\rangle_1 |j_2, m_2\rangle_2 \quad (5.5.1)$$

在不产生混乱的情况下可以简记为 $|m_1\rangle_1 |m_2\rangle_2$ 。

另一方面, $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ 也相互对易, 所以它们有共同的本征矢 $|j_1, j_2; j, m\rangle$ 。与 $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ 对应的本征值依次为 $j_1(j_1 + 1)\hbar^2, j_2(j_2 + 1)\hbar^2, j(j + 1)\hbar^2, m\hbar$, 它们的本征值方程为

$$\begin{aligned}\hat{J}_1^2 |j_1, j_2; j, m\rangle &= j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2; j, m\rangle \\ \hat{J}_2^2 |j_1, j_2; j, m\rangle &= j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2; j, m\rangle \\ \hat{J}^2 |j_1, j_2; j, m\rangle &= j(j + 1)\hbar^2 |j_1, j_2; j, m\rangle \\ \hat{J}_z |j_1, j_2; j, m\rangle &= m\hbar |j_1, j_2; j, m\rangle\end{aligned}$$

显然 $|j_1, j_2; j, m\rangle$ 也组成正交归一的完备系, 以这些本征矢为基矢的表象称为**耦合表象**⁹。在这个表象中 $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ 都是对角矩阵。在不致于产生混乱时, 耦合表象的基矢也可写为 $|j, m\rangle$ 。

三、Clebsch-Gordon 系数

利用本征矢 $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ 的封闭性, 将耦合表象基矢 $|j_1, j_2; j, m\rangle$ 按无耦合表象基矢 $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ 展开

$$|j_1, j_2; j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m\rangle \quad (5.5.2)$$

展开系数 $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m\rangle$ 称为角动量耦合系数或 **Clebsch-Gordon 系数**, 可以在相关文献中, 例如转动群的有关文献或 Particle Data Group 编的 Review of Particle Physics 等查到。

由 $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$ 可知 m 的可能值是

$$m = m_1 + m_2$$

所以 (5.5.2) 式中的求和实际上只需对 m_2 进行, 而 m_1 则以 $m - m_2$ 代入

$$|j_1, j_2; j, m\rangle = \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1, j_2; m - m_2, m_2\rangle \langle j_1, j_2; m - m_2, m_2 | j_1, j_2; j, m\rangle \quad (5.5.3)$$

现在求量子数 j 和 j_1, j_2 的关系。因为 m, m_1, m_2 的最大值依次为 j, j_1, j_2 而且 $m = m_1 + m_2$, 所以 j 的最大值为

$$j_{\max} = j_1 + j_2 \quad (5.5.4)$$

⁸ 也称为直乘表象。所展开的空间 \mathcal{H} 的维数是 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$, 即在角动量量子数 j_1, j_2 确定了的情况下, 两个磁量子数 m_1, m_2 的所有可能取值的数目。这个空间是由 $(2j_1 + 1)$ 维的 $|j_1, m_1\rangle$ 所展开的空间 \mathcal{H}_1 和 $(2j_2 + 1)$ 维的 $|j_2, m_2\rangle$ 所展开的空间 \mathcal{H}_2 直乘而来, 记作 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ 。

⁹ 如果 Hamiltonian \hat{H} 中含有 $\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2$ 的项, 例如 $\hat{\mathbf{J}}_1 = \hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{J}}_2 = \hat{\mathbf{S}}$, 则 $\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2 = \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ 为自旋轨道耦合项, 在耦合表象中仍能将对角化。而在无耦合表象中则不能, 因为这时 \hat{L}_z, \hat{S}_z 已不守恒。

至于 j 的最小值, 由于拿出 n 个简并的无耦合基作线性组合可以得到 n 个耦合基, 耦合基的总数等于无耦合基的总数。当 j 确定时 m 可取 $2j+1$ 个值, 故

$$\sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1) \quad (5.5.5)$$

这个等式左边的求和可以用等差级数求和公式算出

$$\sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}} (2j+1) = j_{\max}(2+j_{\max}) - (j_{\min}^2 - 1)$$

将上式和 (5.5.4) 式代入 (5.5.5) 式, 得到 $j_{\min} = |j_1 - j_2|$. 所以 j 的可能取值为

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| \quad (5.5.6)$$

这个关系式称为三角形 $\Delta(j_1 j_2 j)$ 规则。

下面通过图示给出无耦合表象中的量子数 m_1, m_2 和耦合表象中的量子数 m 取值范围。不失普遍性, 可设 $j_1 \geq j_2$. 将无耦合表象中所有 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 个不同的本征矢 $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ 排成一个矩阵, 如图 5.3 所示。这个矩阵有 $2j_1+1$ 个列, 从右到左的各列分别对应着量子数

$$m_1 = j_1, j_1 - 1, j_1 - 2, \dots, -j_1$$

它又有 $2j_2+1$ 个行, 从上到下的各行分别对应着量子数

$$m_2 = j_2, j_2 - 1, j_2 - 2, \dots, -j_2$$

那么处于同一条右斜 45° 的直线上的各点, 都对应着同一个总角动量的分量量子数 $m = m_1 + m_2$. 并且这样的斜线共有 $2(j_1 + j_2) + 1$ 条。依照从右上到左下的次序分别对应着

$$m = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, -j_1 - j_2$$

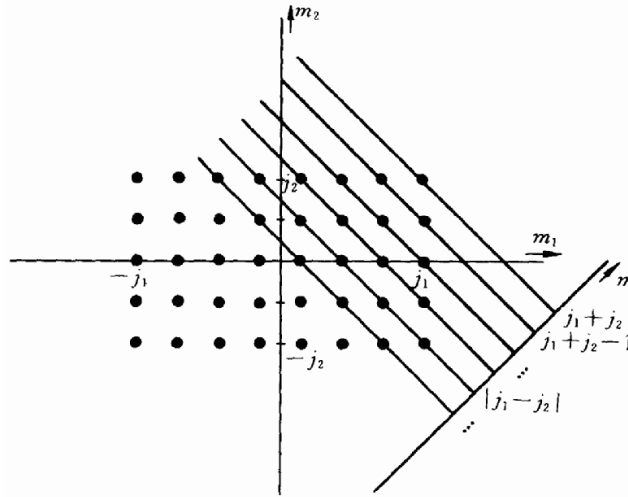


图 5.3: 无耦合表象中的 m_1, m_2 和耦合表象中的 m 取值范围。

由此得到一个求解 C-G 系数的方法: 考虑图 5.3 所示的矩阵右上角的那一点, 该点的总角动量的分量量子数为 $m = j_1 + j_2$, 是唯一的 m 值最大的点。一方面, $j_1 + j_2$ 已经是最大的分量量子数, 不可能出现比 $j_1 + j_2$ 更大的 j 值, 另一方面, 比 $j_1 + j_2$ 小的 j 值又不可能有这么大的分量量子数, 所以相应的归一化本征矢满足 $j = j_1 + j_2$ 和 $m = j_1 + j_2$. 将该点在耦合表象中的基矢以相应的无耦合表象中的基矢展开

$$\underbrace{|j_1, j_2; j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle}_{\text{耦合表象}} = \underbrace{|j_1, j_2; j_1, j_2\rangle}_{\text{无耦合表象}} \quad (5.5.7)$$

利用下降算符同时作用在展开式 (5.5.7) 的左边 (作用在耦合基矢上) 和右边 (作用在无耦合基矢上), 再利用数学归纳法, 可得到 C-G 系数。

例1 两个自旋 $\frac{\hbar}{2}$ 角动量耦合, 求总角动量的本征函数。

解

可以直接查 C-G 系数表。这里我们直接求解。

已知 $j_1 = s_1 = \frac{1}{2}$ 、 $j_2 = s_2 = \frac{1}{2}$, 则 $m_1 = m_{s_1}$ 、 $m_2 = m_{s_2}$ 可取为

$$\begin{cases} s_1 = \frac{1}{2}, & m_{s_1} = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \\ s_2 = \frac{1}{2}, & m_{s_2} = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \end{cases}$$

于是无耦合基 $|m_{s_1}\rangle_1 |m_{s_2}\rangle_2$ 为

$$\left|\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|\frac{1}{2}\right\rangle_2, \quad \left|\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|-\frac{1}{2}\right\rangle_2, \quad \left|-\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|\frac{1}{2}\right\rangle_2, \quad \left|-\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|-\frac{1}{2}\right\rangle_2$$

再看总自旋角动量本征值可能取值为 $j = s = s_1 + s_2, \dots, |s_1 - s_2| = 1, 0$, 则 $m = m_s$ 可取为

$$\begin{cases} s = 1, & m_s = 1, 0, -1 \\ s = 0, & m_s = 0 \end{cases}$$

于是耦合基 $|s, m_s\rangle$, 即总角动量的本征矢为

$$|1, 1\rangle, \quad |1, 0\rangle, \quad |1, -1\rangle, \quad |0, 0\rangle$$

问题是如何将耦合基以无耦合基表示?

□ 对于 $|1, 1\rangle$, 考虑 $m_s = m_{s_1} + m_{s_2} = 1$, 故只能取 $m_{s_1} = m_{s_2} = \frac{1}{2}$, 于是

$$|1, 1\rangle = \left|\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|\frac{1}{2}\right\rangle_2$$

□ 对于 $|1, 0\rangle$, 可以利用自旋下降算符作用在上式两边得到。作用在左边耦合基上

$$\hat{S}_- |1, 1\rangle = C_{1,1}^- |1, 0\rangle = \sqrt{2}\hbar |1, 0\rangle$$

作用在右边无耦合基上

$$\begin{aligned} (\hat{S}_{1-} + \hat{S}_{2-}) \left|\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|\frac{1}{2}\right\rangle_2 &= \left(\hat{S}_{1-} \left|\frac{1}{2}\right\rangle_1\right) \left|\frac{1}{2}\right\rangle_2 + \left|\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left(\hat{S}_{2-} \left|\frac{1}{2}\right\rangle_2\right) \\ &= C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^- \left|-\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|\frac{1}{2}\right\rangle_2 + C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^- \left|\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|-\frac{1}{2}\right\rangle_2 \\ &= \hbar \left|-\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|\frac{1}{2}\right\rangle_2 + \hbar \left|\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|-\frac{1}{2}\right\rangle_2 \end{aligned}$$

上面两式应相等, 则得

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left|\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|-\frac{1}{2}\right\rangle_2 + \left|-\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|\frac{1}{2}\right\rangle_2 \right)$$

□ 对于 $|1, -1\rangle$, 类似于 $|1, 1\rangle$, 可得

$$|1, -1\rangle = \left|-\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|-\frac{1}{2}\right\rangle_2$$

□ 对于 $|0, 0\rangle$, 利用正交关系 $\langle 1, 0 | 0, 0 \rangle = 0$ 得到

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left|\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|-\frac{1}{2}\right\rangle_2 - \left|-\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|\frac{1}{2}\right\rangle_2 \right)$$

$s = 0$ 的态称为**自旋单态**, $s = 1$ 的态称为**自旋三重态**。对于粒子 1 和 2 的交换, 自旋单态是反对称的, 即波函数改变符号, 而自旋三重态是对称的。

例2 任意角动量 j_1 和自旋角动量 $j_2 = \frac{1}{2}$ 耦合, 求 C-G 系数。

解

1. 由三角形规则所表示的耦合规则 (5.5.6) 式可知, 在这种情况下总角动量量子数 j 的可能取值为 $j_1 + \frac{1}{2}$ 和 $j_1 - \frac{1}{2}$ 两种可能。
2. 总角动量量子数 $j = j_1 + j_2$ 最大, 相应的分量量子数 $m = j_1 + j_2$ 也最大的本征态可根据 (5.5.7) 式直接写出

$$\left| j_1 + \frac{1}{2}, j_1 + \frac{1}{2} \right\rangle = \left| j_1, \frac{1}{2}; j_1, \frac{1}{2} \right\rangle = |j_1, j_1\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_2$$

3. 将 $\hat{J}_- = \hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}$ 作用在上式两边

$$\hat{J}_- \left| j_1 + \frac{1}{2}, j_1 + \frac{1}{2} \right\rangle = (\hat{J}_{1-} |j_1, j_1\rangle_1) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_2 + |j_1, j_1\rangle_1 (\hat{J}_{2-} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_2)$$

利用下降算符性质

$$\hat{J}_- |jm\rangle = \hbar \sqrt{(j+m)(j-m+1)}$$

得到

$$\hbar \sqrt{2j_1+1} \left| j_1 + \frac{1}{2}, j_1 - \frac{1}{2} \right\rangle = \hbar \sqrt{2j_1} |j_1, j_1 - 1\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_2 + \hbar |j_1, j_1\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_2$$

或者写作

$$\left| j_1 + \frac{1}{2}, j_1 - \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2j_1}{2j_1+1}} |j_1, j_1 - 1\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_2 + \sqrt{\frac{1}{2j_1+1}} |j_1, j_1\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_2$$

4. 进一步把下降算符作用在上式, 可以得到

$$\left| j_1 + \frac{1}{2}, j_1 - \frac{3}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2j_1-1}{2j_1+1}} |j_1, j_1 - 2\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_2 + \sqrt{\frac{2}{2j_1+1}} |j_1, j_1 - 1\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_2$$

5. 在上式两式的基础上, 用数学归纳法不难证明

$$\left| j_1 + \frac{1}{2}, m \right\rangle = \sqrt{\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}} \left| j_1, m - \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_2 + \sqrt{\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}} \left| j_1, m + \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_2$$

6. 利用正交关系, 马上可以写出耦合表象的另一套本征矢的展开式

$$\left| j_1 - \frac{1}{2}, m \right\rangle = -\sqrt{\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}} \left| j_1, m - \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_2 + \sqrt{\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}} \left| j_1, m + \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_2$$

7. 将上面两式与 (5.5.3) 比较不难得到 $j_2 = \frac{1}{2}$ 时的 C-G 系数, 如表 5.1 所示。

表 5.1: $j_2 = \frac{1}{2}$ 时的 Clebsch-Gordon 系数 $\langle j_1, \frac{1}{2}; m - m_2, m_2 | j, m \rangle$

j	m_2	
	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$j_1 + \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}}$	$\sqrt{\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}}$
$j_1 - \frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}}$	$\sqrt{\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}}$

表 5.2: $j_2 = 1$ 时的 Clebsch-Gordon 系数 $\langle j_1, 1; m - m_2, m_2 | j, m \rangle$

j	m_2		
	1	0	-1
$j_1 + 1$	$\sqrt{\frac{(j_1+m)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m+1)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}}$
j_1	$-\sqrt{\frac{(j_1+m)(j_1-m+1)}{2j_1(j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{m}{j_1(j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1+m+1)}{2j_1(j_1+1)}}$
$j_1 - 1$	$\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{2j_1(2j_1+1)}}$	$-\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1+m)}{j_1(2j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1+m)(j_1+m+1)}{2j_1(2j_1+1)}}$

例3 任意角动量 j_1 和自旋角动量 $j_2 = 1$ 耦合, 求 C-G 系数。

解

类似上例解法, 可以得到 $j_2 = 1$ 时的 C-G 系数, 如表 5.2 所示。

例4 考虑两个自旋为 $\frac{\hbar}{2}$ 的可分辨粒子组成的系统, 不考虑轨道运动, 相互作用能为

$$\hat{H} = A \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

1. 求本征值、本征函数, 讨论简并度。
2. 若 $t = 0$ 时粒子 1 的自旋朝上, 粒子 2 的自旋朝下, 求 $t > 0$ 时刻
 - (a) 粒子 1 的自旋朝上的概率;
 - (b) 粒子 1 和 2 自旋均朝上的概率;
 - (c) 总自旋量子数 s 为 1 和 0 时的概率;
 - (d) \hat{S}_1 和 \hat{S}_2 的平均值。

解

1. 因为

$$\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = \frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

所以相互作用能为

$$\hat{H} = A \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = \frac{A}{2} \left(\hat{S}^2 - \frac{3}{2}\hbar^2 \right) = \frac{A}{2} \hbar^2 \left[s(s+1) - \frac{3}{2} \right]$$

对于两个电子组成的系统, s 可取 1 或者 0, 于是 \hat{H} 的本征值为

$$\begin{aligned} s = 1, \quad E_1 &= \frac{A}{4}\hbar^2 \\ s = 0, \quad E_0 &= -\frac{3A}{4}\hbar^2 \end{aligned}$$

相应的本征函数 (见例1) 为

$$\begin{aligned} s = 1, \quad \chi_{1,1} &= \alpha(1)\beta(1) \\ \chi_{1,0} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \chi_{1,-1} &= \beta(1)\beta(2) \\ s = 0, \quad \chi_{0,0} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \end{aligned}$$

可见, E_1 能级有三个波函数, 简并度为 3。

2. $t = 0$ 时系统的自旋波函数为

$$\chi(0) = \alpha(1)\beta(2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{10} + \chi_{00}) \quad (5.5.8)$$

所以在 $t > 0$ 时刻系统波函数为

$$\begin{aligned} \chi(t) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{10}e^{-iE_1t} + \chi_{00}e^{-iE_0t}) \\ &= \frac{1}{2}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]e^{-i\frac{A}{4}\hbar^2t} + \frac{1}{2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]e^{i\frac{3A}{4}\hbar^2t} \\ &= \left[\alpha(1)\beta(2)\cos\frac{A\hbar^2t}{2} - i\beta(1)\alpha(2)\sin\frac{A\hbar^2t}{2}\right]e^{i\frac{A}{4}\hbar^2t} \end{aligned} \quad (5.5.9)$$

(a) 由式 (5.5.9) 知, t 时刻粒子 1 自旋朝上的概率为 $\cos^2\frac{A\hbar^2t}{2}$.

(b) 由式 (5.5.9) 知, t 时刻粒子 1 和 粒子 2 自旋均朝上的概率为 0.

(c) 由式 (5.5.8) 知, 总自旋量子数 s 为 1 和 0 时概率相同, 均为 $\frac{1}{2}$.

(d) 利用式 (5.5.9) 可求得 $t > 0$ 时 \hat{S}_1 和 \hat{S}_2 的平均值

$$\begin{aligned} \langle S_{1x}(t) \rangle &= \langle S_{1y}(t) \rangle = 0 \\ \langle S_{2x}(t) \rangle &= \langle S_{2y}(t) \rangle = 0 \\ \langle S_{1z}(t) \rangle &= \frac{1}{2}\left(\cos^2\frac{A\hbar^2t}{2} - \sin^2\frac{A\hbar^2t}{2}\right) = \frac{1}{2}\cos A\hbar^2t \\ \langle S_{2z}(t) \rangle &= -\langle S_{1z}(t) \rangle = -\frac{1}{2}\cos A\hbar^2t \end{aligned}$$

5.6 自旋关联和 Bell 不等式 空间的非定域性

本节内容请参阅 Sakurai 第 3.9 节和张永德第十二章。

一、自旋关联

第 5.5 节中例 1 给出的是两个自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子, 例如电子的角动量的相加。其中自旋单态, 即自旋为零的系统的波函数可以写为

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\rangle_1|\beta\rangle_2 - |\beta\rangle_1|\alpha\rangle_2) \quad (5.6.1)$$

假设测量其中一个电子的自旋 z 分量 \hat{S}_z , 由于系统可能处在 $|\alpha\rangle_1|\beta\rangle_2$ 态, 也可能处在 $|\beta\rangle_1|\alpha\rangle_2$ 态, 且概率各为 50%, 因此测得自旋朝上和朝下的概率各为 50%。但是无论系统处在 $|\alpha\rangle_1|\beta\rangle_2$ 态, 还是处在 $|\beta\rangle_1|\alpha\rangle_2$ 态, 如果测得其中一个电子的 \hat{S}_z 朝上, 则另外一个电子的 \hat{S}_z 必然朝下, 反之亦然。

例如, 如果测量电子 1 的 \hat{S}_z , 得到结果为 $|\alpha\rangle_1$, 这意味着测量仪器选择的是 (5.6.1) 式中的第一项 $|\alpha\rangle_1|\beta\rangle_2$, 那么继续测量电子 2 的 \hat{S}_z , 得到结果必然是 $|\beta\rangle_2$, 即证明系统所处状态为 $|\alpha\rangle_1|\beta\rangle_2$ 。

所以组成自旋单态系统的两个电子是**自旋关联**的, 即使它们反向飞行, 已经使得彼此之间的空间距离拉开得足够远, 这种自旋关联仍然保持。

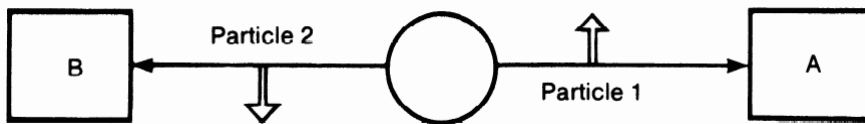


图 5.4: 处在自旋单态系统的两个电子的自旋关联。

图 5.4 形象地表明了这种关联。假设观测者 A 专门测量粒子 1 的 \hat{S}_z ，观测者 B 则专门测量粒子 2 的 \hat{S}_z 。如果 A 测得粒子 1 的自旋 \hat{S}_z 朝上，那么在 B 进行任何测量之前，A 就可以预言粒子 2 的 \hat{S}_z 朝下。另一方面，如果 A 不作测量，则 B 测得粒子 2 的 \hat{S}_z 朝上或朝下的概率各为 50%。

也许有人会说：“这好比从一只装有一个白球和一个黑球的罐子中摸出一个球，这个球可能是白的，也可能是黑的，概率各为 50%。如果摸出的第一个球是白球，那么可以肯定第二球必然是黑的。”然而如果深入思考这个问题，就会发现这种类比过于简单化了，因为量子力学中观测者完全可以测量自旋的其他分量，例如 \hat{S}_x 。

在进行具体测量前，考虑到自旋单态在空间取向任意，因此完全可以取 x 轴为自旋的量子化轴，把自旋单态表示成

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\beta_x\rangle_1|\alpha_x\rangle_2 - |\alpha_x\rangle_1|\beta_x\rangle_2) \quad (5.6.2)$$

该表达式由 (5.6.1) 类比得到，出现的负号只是一种传统，不影响下面要讨论的测量。

现在假设图 5.4 中观测者 A 可以通过改变自旋分析仪器的方向选择测量粒子 1 的 \hat{S}_z 或 \hat{S}_x ，而测量者 B 总是测量粒子 2 的 \hat{S}_x 。注意式 (5.6.1) 和式 (5.6.2)，我们有以下几种测量方式和相应的结果：

1. 若 A 测量粒子 1 的 \hat{S}_z ，B 测量粒子 2 的 \hat{S}_x 。则这两个测量之间完全随机。
2. 若 A 测量粒子 1 的 \hat{S}_x ，B 测量粒子 2 的 \hat{S}_x 。则这两个测量之间 100% 相关。
3. 若 A 不作任何测量，B 测量粒子 2 的 \hat{S}_x 。则 B 测得 \hat{S}_x 为正和为负的概率各为 50%。

上述结果表明，B 的测量结果依赖于 A 的测量方式：A 测量 \hat{S}_z 、测量 \hat{S}_x 或者不进行测量。注意 A 和 B 可以离开很远，而且 A 可以在粒子飞离很远后才决定进行何种操作。粒子 2 总是“知道”粒子 1 的哪一种自旋分量被 A 所测量了。

正统的量子力学对这种现象的解释为：测量是一种选择过程。例如，当测量粒子 1 的 \hat{S}_z 得到结果为正，则自旋分析仪选择的是自旋单态的 $|\alpha\rangle_1|\beta\rangle_2$ 。接下来的对粒子 2 的 \hat{S}_z 的测量仅仅是确认了系统仍然处在 $|\alpha\rangle_1|\beta\rangle_2$ 态。在量子力学中，对看来是系统的一部分的测量，必须看作是对整个系统的测量。

以 A. Einstein 为代表的许多物理学家不同意上述关于自旋关联的正统量子力学解释。他们认为：以类空间隔分开的两个系统具有彼此相互独立的物理实在性，这两个系统所有可观测的物理量的测量值应当是彼此无关的。这个问题的首次论述见于 1936 年 A. Einstein、B. Podolsky 和 N. Rosen 发表的一篇文章，通常称他们的论证为 EPR 佯谬 (EPR paradox)¹⁰。上述 Einstein 的评论则称为 Einstein 的定域原理 (Einstein's locality principle)。

Einstein 认为这个佯谬表明：

1. 或者量子力学中波函数的概率描述方法是不完备的
2. 或者两个处于类空间隔的子系统的状态是不独立的

Einstein 对于第二条持绝对的否定态度，于是他认为量子力学的波函数描述方法是不完备的。这导致了后来许多人猜测量子力学之外有隐变数 (hidden variable) 的存在。

以 N. Bohr 为代表的正统量子力学派则认为：量子力学的波函数的概率描述方法是完备的，所谓的隐变数是不存在的，Einstein 等人的错误在于他们不相信：

☐ 量子力学中自旋态的构造（以及塌缩）是非定域的，这种非定域性将两个子系统联结成为一个不可分割的统一系统。事实上，测量之前的两个子系统的自旋都依赖于对方，成为一种不确定的状态——纠缠态 (entangled state)。

☐ 如果对同一个态进行不同的测量，将造成不同的塌缩，得到不确定的结果。

¹⁰历史上，1936 年 Einstein、Podolsky 和 Rosen 发表的文章讨论的是关于 x 和 p 的测量。用两个自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子组成的零自旋系统来实现 EPR 方案始于 D. Bohm (1951 年)。

二、Bell 不等式

1964 年, J. S. Bell 指出: 基于 Einstein 的定域原理和隐变数存在给出的隐变数理论, 在自旋关联方面可导出一个实验可测试的不等式, 而量子力学的预言会破坏这个不等式。这个不等式称为 **Bell 不等式** (Bell's Inequality)。

这样就很容易用实验来检验谁是谁非了。迄今为止所做的十多个实验全部不反对量子力学, 但是全都明显破坏 Bell 不等式, 也就是反对基于 Einstein 的定域原理的隐变数理论。这意味着迄今为止实验认为隐变数是不存在的, 量子力学的理论描述是完备的。

假设有一个隐变数理论, 在该理论中测量结果是决定论的, 只是由于某些隐藏的自由度而表现为随机的。具体到自旋态的描述, 一个自旋 \hat{S}_z 为正的纯态 $|\alpha\rangle$ 在隐变数理论理论中用 $|\alpha, \lambda\rangle$ 描述, 这里的 λ 是一个不能为现有实验技术所控制的隐变数。不失一般性, 可以假设 $0 \leq \lambda \leq 1$ 并且按照目前尚未知道的某种概率分布 $\rho(\lambda)$ 在 $[0, 1]$ 中取值。

考虑式 (5.6.1) 表示的自旋纠缠态。观测者 A 沿着 \mathbf{a} 方向测量粒子 1 的自旋, 而观测者 B 在类空间隔上沿着 \mathbf{b} 方向测量粒子 2 的自旋。设测量结果分别为 $A(\mathbf{a}, \lambda)$ 和 $B(\mathbf{b}, \lambda)$, 它们的取值均可以是 +1 或者 -1。将测量结果相乘, 由于该自旋单态中 A、B 自旋反向关联, 当 $\mathbf{a} = \mathbf{b}$ 时, 有

$$A(\mathbf{b}, \lambda)B(\mathbf{b}, \lambda) = -1 \quad (5.6.3)$$

假设对多个样本进行多次测量, 所得平均结果是对随机变化的隐变量 λ 的积分

$$P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \int d\lambda \rho(\lambda) A(\mathbf{a}, \lambda) B(\mathbf{b}, \lambda)$$

同样地, 可以沿着 \mathbf{a} 、 \mathbf{c} 两个方向进行第二组实验得到的 $P(\mathbf{a}, \mathbf{c})$, 沿着 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 两个方向进行第三组实验得到的 $P(\mathbf{b}, \mathbf{c})$, 于是

$$\begin{aligned} |P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - P(\mathbf{a}, \mathbf{c})| &= \left| \int d\lambda \rho(\lambda) [A(\mathbf{a}, \lambda)B(\mathbf{b}, \lambda) - A(\mathbf{a}, \lambda)B(\mathbf{c}, \lambda)] \right| \\ &\leq \int d\lambda \rho(\lambda) |A(\mathbf{a}, \lambda)B(\mathbf{b}, \lambda) - A(\mathbf{a}, \lambda)B(\mathbf{c}, \lambda)| \end{aligned}$$

在 (5.6.3) 式两边同乘以 $A(\mathbf{b}, \lambda)$, 利用 $A(\mathbf{b}, \lambda)A(\mathbf{b}, \lambda) = 1$, 可得 $B(\mathbf{b}, \lambda) = -A(\mathbf{b}, \lambda)$, 代入上式右边, 得

$$\begin{aligned} |P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - P(\mathbf{a}, \mathbf{c})| &\leq \int d\lambda \rho(\lambda) |A(\mathbf{a}, \lambda)A(\mathbf{b}, \lambda) [-1 - A(\mathbf{b}, \lambda)B(\mathbf{c}, \lambda)]| \\ &= \int d\lambda \rho(\lambda) |A(\mathbf{a}, \lambda)A(\mathbf{b}, \lambda)| \cdot |1 + A(\mathbf{b}, \lambda)B(\mathbf{c}, \lambda)| \end{aligned}$$

由于 $|A(\mathbf{a}, \lambda)A(\mathbf{b}, \lambda)| = 1$, 代入上式, 有

$$|P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - P(\mathbf{a}, \mathbf{c})| \leq \int d\lambda \rho(\lambda) |1 + A(\mathbf{b}, \lambda)B(\mathbf{c}, \lambda)|$$

考虑到 $|A(\mathbf{b}, \lambda)B(\mathbf{c}, \lambda)| \leq 1$, 上式可省去绝对值, 于是

$$|P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - P(\mathbf{a}, \mathbf{c})| \leq \int d\lambda \rho(\lambda) (1 + A(\mathbf{b}, \lambda)B(\mathbf{c}, \lambda))$$

最后得到 Bell 不等式

$$\boxed{|P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - P(\mathbf{a}, \mathbf{c})| \leq 1 + P(\mathbf{b}, \mathbf{c})} \quad (5.6.4)$$

也就是说, 基于 Einstein 的定域原理的隐变量理论, 在三组自旋测量 (\mathbf{a}, \mathbf{b}) 、 (\mathbf{a}, \mathbf{c}) 和 (\mathbf{b}, \mathbf{c}) 之间的统计平均值 $P(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ 、 $P(\mathbf{a}, \mathbf{c})$ 和 $P(\mathbf{b}, \mathbf{c})$ 应当满足上面不等式。

但是按照正统量子力学, 粒子 1 和 粒子 2 组成一个统一的纠缠态 $|0, 0\rangle$, 对粒子 1 沿着 \mathbf{a} 方向和粒子 2 沿着 \mathbf{b} 方向的自旋测量所得的平均值为

$$P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \langle 0, 0 | (\hat{\sigma}_1 \cdot \mathbf{a})(\hat{\sigma}_2 \cdot \mathbf{b}) | 0, 0 \rangle = -\cos(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b})$$

类似地, 有

$$P(\mathbf{a}, \mathbf{c}) = -\cos(\mathbf{a} \wedge \mathbf{c})$$

$$P(\mathbf{b}, \mathbf{c}) = -\cos(\mathbf{b} \wedge \mathbf{c})$$

将这些量子力学结果代入 (5.6.4)，Bell 不等式成为

$$|\cos(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) - \cos(\mathbf{a} \wedge \mathbf{c})| \leq 1 - \cos(\mathbf{b} \wedge \mathbf{c})$$

这很容易被破坏。例如取三矢量共面，且夹角

$$\angle(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) = \frac{\pi}{3}, \quad \angle(\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}) = \frac{\pi}{3}, \quad \angle(\mathbf{a} \wedge \mathbf{c}) = \frac{2\pi}{3}$$

于是按照量子力学计算，不等式成为

$$1 < \frac{1}{2}$$

可见量子力学的预言明显与基于 Einstein 定域原理和隐变数存在的 Bell 不等式不一致。许多精密的实验结果表明 Bell 不等式是破坏的，即实验否定隐变数理论。

三、空间的非定域性

采用时空变数 \mathbf{r}, t 对微观粒子的状态和运动进行的描述，称为**定域描述**。如果一个相互作用仅依赖于当时当地（包括无穷小邻域）的时空变数，就称为**定域相互作用**，相应的物理过程就是定域物理过程。物理学中，包括量子理论中，几乎所有的物理过程的描述都是定域的。

那么是否存在非定域的描述呢？答案是肯定的。量子力学中最常见的非定域描述是粒子的自旋。粒子的自旋不直接依赖于时空变数，而是表现为旋量的特性。这是一种非定域的性质，或者简单地说是一种超空间地性质。

处于自旋单态的两个自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子在反向飞离足够长时间后，它们的空间波包已不再交叠，但是它们的自旋态依然彼此关联。这种关联不依赖于时空变数，是一种非定域的、超空间的关联。一旦对其中任意一个粒子进行自旋取向的测量，使其产生塌缩，比如自旋塌缩朝上，则另一个粒子虽处于遥远的未知的地方，也将同时产生自旋态朝下的塌缩。这种塌缩是瞬时的、非定域的、超空间的，不存在空间传播的问题。也就是说自旋态是不能用定域方式加以描写的。

不仅自旋态及其塌缩是空间非定域的，空间波函数的塌缩也是如此。例如当人们对一个粒子的空间波函数进行某种测量时，塌缩将导致波函数的突变。这种突变涉及整个空间分布的改变，它也是瞬时的、非定域的、超空间，同样也不存在塌缩的空间传播问题。

近几年已有实验对上述量子问题进行检验，例如量子 Zeno 效应。更多内容可参阅相关文献，特别是与量子测量和超空间传送有关的文献。

第 6 章 粒子在电磁场中的运动

电磁作用和弱作用是迄今了解得最为清楚的基本作用力。特别是电磁作用，在经典力学中对其基本规律早已有很好的研究和阐述。因此，量子力学对于电磁作用下的单体、两体等可解问题的解答成为检验并显示量子力学正确性的试金石和支撑点。量子力学在这类问题上再次给出了微观粒子电磁现象的正确的统一的理论描述。

6.1 有电磁场的 Schrödinger 方程

考虑质量为 μ ，带电为 q 的粒子在外加电磁场中运动。经典电磁场用电场强度 \mathbf{E} 和磁感应强度 \mathbf{B} 描述，满足 Maxwell 方程组

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} & \nabla \cdot \mathbf{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu_0 \mathbf{J} & \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0\end{aligned}$$

根据矢量分析中恒等式

$$\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) \equiv 0, \quad \nabla \times (\nabla \phi) \equiv 0$$

分别引入电磁场矢势和 \mathbf{A} 和标势 ϕ ，使得

$$\mathbf{B} \equiv \nabla \times \mathbf{A}, \quad \mathbf{E} \equiv -\nabla \phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$

粒子受的 Lorentz 力为

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) = q\left(-\nabla \phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \mathbf{v} \times \nabla \times \mathbf{A}\right)$$

其 x 分量为

$$F_x = q\left[-\frac{\partial \phi}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial t} + v_y\left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}\right) - v_z\left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}\right)\right]$$

利用

$$\frac{dA_x}{dt} = \frac{\partial A_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial A_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial A_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial A_x}{\partial z}$$

得

$$F_x = q\left(-\frac{\partial \phi}{\partial x} - \frac{dA_x}{dt} + v_x \frac{\partial A_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial A_y}{\partial x} + v_z \frac{\partial A_z}{\partial x}\right)$$

因为 \mathbf{A} 和 ϕ 都不是 \mathbf{v} 的函数，上式中的 $\frac{dA_x}{dt}$ 可写为

$$\frac{dA_x}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial v_x} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial v_x} (-\phi + \mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) \right)$$

于是

$$F_x = q\left(-\frac{\partial}{\partial x} (\phi - \mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial v_x} (\phi - \mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) \right)\right)$$

根据广义力的定义

$$Q_\alpha = -\frac{\partial U}{\partial q_\alpha} + \frac{d}{dt} \frac{\partial U}{\partial \dot{q}_\alpha}$$

可知粒子在电磁场中的广义势能为

$$U = q\phi - q\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}$$

于是粒子在电磁场中的 Lagrangian 为

$$L = T - U = \frac{1}{2}\mu v^2 - q\phi + qvA$$

Hamilton 函数则为

$$H = \sum_{\alpha} q_{\alpha} \dot{q}_{\alpha} - L = (\mu v + qA)v - \frac{1}{2}\mu v^2 + q\phi - qvA = \frac{1}{2}\mu v^2 + q\phi$$

于是正则动量 p 可以写为

$$p = \frac{\partial L}{\partial v}$$

写成矢量形式

$$\mathbf{p} = \mu \mathbf{v} + q\mathbf{A} \quad (6.1.1)$$

可见粒子在电磁场中的正则动量 \mathbf{p} 不等于机械动量 $\mu \mathbf{v}$ 。根据上面正则动量表达式 (6.1.1)，矢量表示的 Hamilton 函数为

$$H = \frac{1}{2\mu}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\phi$$

在量子力学中力学量换成算符，于是粒子和电磁场所组成的系统的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}(\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A})^2 + q\phi \quad (6.1.2)$$

即

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{q}{2\mu}(\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{q^2 A^2}{2\mu} + q\phi \quad (6.1.3)$$

由于

$$\nabla \cdot \mathbf{A}\psi = \psi(\nabla \cdot \mathbf{A}) + \mathbf{A} \cdot (\nabla \psi)$$

也就是

$$\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A} = -i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}$$

所以，若取 Coulomb 规范 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ ，则有

$$\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}$$

代入 (6.1.3) 式，得到

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + q\phi - \frac{q}{\mu}(\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{q^2 A^2}{2\mu} \quad (6.1.4)$$

式中的第一项为粒子的动能，第二项是粒子的静电势能，第三项表示粒子与磁场或变化的电场之间的相互作用¹，第四项恒为正，称为逆磁项。注意式 (6.1.4) 中的 \mathbf{A} 和 ϕ 都不是算符，即在非相对论性的量子力学中，电磁场本身还没有量子化。

于是，有电磁场存在时 Schrödinger 方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left[\frac{\hat{p}^2}{2\mu} + q\phi - \frac{q}{\mu}(\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{q^2 A^2}{2\mu} \right] \psi$$

很容易导出连续性方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0$$

式中 $\rho = |\psi|^2$ 是概率密度， \mathbf{J} 是概率流密度矢量

$$\mathbf{J} = \text{Re} \left(\psi^* \frac{\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}}{\mu} \psi \right)$$

¹例如原子在均匀磁场中的运动，这项表示电子的轨道运动与外磁场的耦合作用能。

6.2 电磁场的规范不变性

\mathcal{E}, \mathcal{B} 和 \mathbf{A}, ϕ 是描写电磁场的两种等价方式，它们之间的关系是

$$\begin{aligned}\mathcal{B} &= \nabla \times \mathbf{A} \\ \mathcal{E} &= -\nabla\phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}\end{aligned}$$

\mathcal{E}, \mathcal{B} 和 \mathbf{A}, ϕ 并非一一对应关系，很多组的 \mathbf{A}, ϕ 都可以对应相同的 \mathcal{E}, \mathcal{B} ，因此电磁场有附加的自由度，称为规范自由度。设 $f = f(\mathbf{r}, t)$ 是任意的标量函数，若作变换

$$\begin{cases} \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla f \\ \phi \rightarrow \phi' = \phi - \frac{\partial f}{\partial t} \end{cases} \quad (6.2.1)$$

则 (\mathbf{A}', ϕ') 和 (\mathbf{A}, ϕ) 描述的是同一电磁场 \mathcal{E}, \mathcal{B} 。上述变换式称为势的规范变换，每一组 (\mathbf{A}, ϕ) 称为一个规范。物理可观测量一定是规范不变的，不同规范变换对应着相同的物理规律。物理量和物理定律在规范变换时保持不变，这种不变性称为规范不变性（gauge invariance）。

当 $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}', \phi \rightarrow \phi'$ ，即在式 (6.2.1) 所表示的规范变换下，若波函数 ψ 作相应的变换

$$\psi \rightarrow \psi' = \psi e^{i\hbar^{-1}qf(\mathbf{r}, t)}$$

可以证明 ψ' 也满足 Schrödinger 方程，形式与 ψ 所满足的 Schrödinger 方程相同（证明见曾谨言书）。这就是电磁场下 Schrödinger 方程的规范变换不变性。

于是，在电磁场中，由于电磁势不是唯一的，可以相差任一规范变换，因而粒子的波函数也不是唯一的，可以相差一个定域的（即随空间点改变而变化的）相位 $e^{i\hbar^{-1}qf(\mathbf{r}, t)}$ 。换言之，在量子力学中，为了保证 Maxwell 方程组的规范不变性，必须在波函数中引入一个相位因子 $e^{i\hbar^{-1}qf(\mathbf{r}, t)}$ 。由于函数 $f(\mathbf{r}, t)$ 在空间不同点有不同取值，这类规范变换称为定域规范变换。与之相应的概念是全局规范变换，即空间各点的相位相同 $e^{i\alpha}$ 。

讨论

1. 相位因子 $e^{i\hbar^{-1}qf(\mathbf{r})}$ 称为 Dirac 因子。相位在空间某点的绝对值是没有意义的，有意义的是相位两点之间的差。Diac 曾就不可对易性与波函数哪一个是量子力学的主要特征进行了讨论，特别就波函数的相位作了如下论述：“量子力学的主要特征并不是不可对易代数，而是概率幅的存在，后者是全部原子过程的基础。概率幅是与实验相联系的，... 概率幅的模方是我们能观测的某种量，即实验者所测量到的概率。除此以外还有相位，它是模为 1 的数，它的变化不影响模方。但这个相位是极其重要的，因为它是干涉现象的根源，而其物理含义是极其隐晦难解的。..... 相位这个物理量很巧妙地隐藏在大自然中，正是由于它隐藏得如此巧妙，人们才未能更早建立起量子力学。”
2. 对于自由粒子，电磁场下的 Schrödinger 方程在全局规范变换下是不变的，但是 Schrödinger 方程在定域规范变换下不具备这种不变性。经定域规范变换后，Schrödinger 方程将不再描述自由粒子，而将引入新的力场。

下面通过对自由粒子的 Schrödinger 方程进行定域规范变换，导出电磁相互作用。自由粒子的 Schrödinger 方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} \psi \quad (6.2.2)$$

考虑如下定域规范变换

$$\nabla f(\mathbf{r}) = \mathbf{A}(\mathbf{r})$$

为了保证 Schrödinger 方程形式不变，波函数中须引入 Dirac 因子

$$\psi = \psi' e^{-i\hbar^{-1}qf(\mathbf{r}, t)}$$

将上面两式代入 (6.2.2) 式, 有

$$\begin{aligned}
 \text{左边} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi' e^{-\frac{i}{\hbar} q f(\mathbf{r})} = e^{-\frac{i}{\hbar} q f(\mathbf{r})} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi' + e^{-\frac{i}{\hbar} q f(\mathbf{r})} \left(\frac{q}{i\hbar} \right) i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}) = e^{-\frac{i}{\hbar} q f(\mathbf{r})} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi' \\
 \text{右边} &= \frac{\hat{p}^2}{2\mu} \psi' e^{-\frac{i}{\hbar} q f(\mathbf{r})} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 (\psi' e^{-\frac{i}{\hbar} q f(\mathbf{r})}) \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla \cdot \left(e^{-\frac{i}{\hbar} q f(\mathbf{r})} \nabla \psi' + e^{-\frac{i}{\hbar} q f(\mathbf{r})} \psi' \frac{q}{i\hbar} \nabla f(\mathbf{r}) \right) \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla \cdot \left(e^{-\frac{i}{\hbar} q f(\mathbf{r})} \nabla \psi' + \frac{q}{i\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} q f(\mathbf{r})} \psi' \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right) \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(e^{-\frac{i}{\hbar} q f(\mathbf{r})} \nabla^2 \psi' + e^{-\frac{i}{\hbar} q f(\mathbf{r})} \frac{2q}{i\hbar} \mathbf{A} \cdot \nabla \psi' + \frac{q}{i\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} q f(\mathbf{r})} \psi' \nabla \cdot \mathbf{A} - \frac{q^2}{\hbar^2} e^{-\frac{i}{\hbar} q f(\mathbf{r})} \psi' A^2 \right) \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} e^{-\frac{i}{\hbar} q f(\mathbf{r})} \left(\nabla^2 \psi' + \frac{2q}{i\hbar} \mathbf{A} \cdot \nabla \psi' + \frac{q}{i\hbar} \psi' \nabla \cdot \mathbf{A} - \frac{q^2}{\hbar^2} \psi' A^2 \right) \\
 &= \frac{1}{2\mu} e^{-\frac{i}{\hbar} q f(\mathbf{r})} \left(\hat{p}^2 \psi' - 2q \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} \psi' - q \psi' \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A} + q^2 A^2 \psi' \right) \\
 &= \frac{1}{2\mu} e^{-\frac{i}{\hbar} q f(\mathbf{r})} (\hat{\mathbf{p}} - q \mathbf{A})^2 \psi'
 \end{aligned}$$

所以规范变换后的 Schrödinger 方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi' = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - q \mathbf{A})^2}{2\mu} \psi'$$

于是 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - q \mathbf{A})^2}{2\mu}$$

与粒子在电磁场中的 Hamiltonian 比较可知, 自由粒子的 Hamiltonian 在规范变换后引入常磁场, 即磁场 $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ 不随时间变化, $\phi = 0$, 电场恒为 0。可见适当的规范变换可以引入电磁相互作用, 因此电磁场也称为规范场。

3. 从上面的讨论知道电磁场有规范自由度, 很多组的 \mathbf{A}, ϕ 对应着相同的 \mathbf{E}, \mathbf{B} 。若外磁场均匀, 一种常用的规范是取矢势为

$$\boxed{\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}} \quad (6.2.3)$$

因为这样的矢势满足

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B}$$

证明如下:

$$(a) \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = \nabla \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) = (\nabla \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{r} - \mathbf{B} \cdot (\nabla \times \mathbf{r}).$$

对于均匀磁场有 $\nabla \times \mathbf{B} = 0$, 又因为 $\nabla \times \mathbf{r} = 0$, 所以 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ 得证。

$$(b) \quad \nabla \times \mathbf{A} = \frac{1}{2} \nabla \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) = \frac{1}{2} [(\mathbf{r} \cdot \nabla) \mathbf{B} + (\nabla \cdot \mathbf{r}) \mathbf{B} - (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{r} - (\nabla \cdot \mathbf{B}) \mathbf{r}]$$

$$\text{第一项 } (\mathbf{r} \cdot \nabla) \mathbf{B} = x \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial x} + y \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial y} + z \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial z} = 0,$$

$$\text{第二项 } (\nabla \cdot \mathbf{r}) \mathbf{B} = 3\mathbf{B},$$

$$\text{第三项 } (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{r} = B_x \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial x} + B_y \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial y} + B_z \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial z} = \mathbf{B},$$

$$\text{第四项 } \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \text{ (无源场)}.$$

所以 $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B}$ 得证。

式 (6.2.3) 表示的规范称为**对称规范**，是量子力学中用得最多的。通常对于规范的选取要求做到物理图象清晰，同时简化问题。在外磁场均匀的情况下，量子力学中常见的几种规范是：

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= (0, \mathcal{B}x, 0) \\ \mathbf{A} &= (-\mathcal{B}y, 0, 0) \quad \text{Landau 规范} \\ \mathbf{A} &= \left(-\frac{1}{2}\mathcal{B}y, \frac{1}{2}\mathcal{B}x, 0\right) \quad \text{对称规范} \end{aligned}$$

6.3 均匀电磁场中的带电粒子

一、均匀磁场中的带电粒子

带电粒子在均匀磁场中运动。设磁场方向沿着 z 轴 $\mathcal{B} = (0, 0, \mathcal{B})$ ，若取对称规范 $\mathbf{A} = (-\frac{1}{2}\mathcal{B}y, \frac{1}{2}\mathcal{B}x, 0)$ 。则由 (6.1.2) 式知系统的 Hamiltonian 为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2\mu}(\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A})^2 + q\phi \\ &= \frac{1}{2\mu}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) - \frac{q\mathcal{B}}{2\mu}\hat{L}_z + \frac{q^2\mathcal{B}^2}{8\mu}(x^2 + y^2) \\ &= \hat{H}_0 - \frac{q\mathcal{B}}{2\mu}\hat{L}_z + \frac{\hat{p}_z^2}{2\mu} \\ \hat{H}_0 &= \frac{1}{2\mu}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2) + \frac{q^2\mathcal{B}^2}{8\mu}(x^2 + y^2) \end{aligned}$$

式中 \hat{H}_0 描述的是 x - y 平面内的二维各项同性谐振子，其角频率为

$$\omega = \frac{|q|\mathcal{B}}{2\mu}$$

若采用直角坐标系，可算出 \hat{H}_0 的能量本征值为

$$E_{n_x n_y} = (n_x + n_y + 1)\hbar\omega, \quad n_x, n_y = 0, 1, 2, \dots$$

若采用平面极坐标系，则能量本征值为

$$E_{n_\rho m} = (2n_\rho + |m| + 1)\hbar\omega, \quad n_\rho = 0, 1, 2, \dots, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

现在求 \hat{H} 的本征值和本征函数。由于 \hat{H} 中不含 z ，故

$$[\hat{p}_z, \hat{H}] = 0$$

利用

$$[\hat{L}_j, \hat{p}^2] = 0, \quad [\hat{L}_j, \hat{r}^2] = 0, \quad j = x, y, z$$

得

$$[\hat{L}_z, \hat{H}] = 0$$

所以 \hat{p}_z 和 \hat{L}_z 为守恒量， \hat{H} 中可以直接用本征值代替。取 $\{\hat{H}, \hat{L}_z, \hat{p}_z\}$ 为力学量完全集，采用柱坐标系，选取 \hat{H} 的本征函数系为这个力学量完全集的共同本征函数

$$\psi_{n_\rho m p_z}(\rho, \phi, z) = N R_{n_\rho}^{(m)}(\rho) e^{im\phi} e^{\frac{i}{\hbar} p_z z}$$

其中 $R_{n_\rho}^{(m)}(\rho)$ 为二维各向同性谐振子的径向波函数， $e^{im\phi}$ 描述粒子绕磁场方向转动的角向波函数。

\hat{H} 的能量本征值为

$$\begin{aligned} E_{n_\rho m p_z} &= (2n_\rho + |m| + 1)\hbar\omega - \frac{q\mathcal{B}}{2\mu}m\hbar + \frac{p_z^2}{2\mu} = \left(2n_\rho + |m| + 1 - \frac{|q|}{q}m\right)\hbar\omega + \frac{p_z^2}{2\mu} \\ n_\rho &= 0, 1, 2, \dots, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad -\infty < p_z < \infty \end{aligned}$$

如果记

$$2n+1 = 2n_\rho + 1 + |m| - \frac{|q|}{q} m, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

则 $\psi_{n_\rho m p_z}(\rho, \phi, z)$ 可以写为 $\psi_{nmp_z}(\rho, \phi, z)$, 式中

$$\begin{aligned} n &= 0, 1, 2, \dots \\ m &= \begin{cases} -n, \dots, 0, 1, \dots, \infty, & q > 0 \\ -\infty, \dots, -1, 0, \dots, n, & q < 0 \end{cases} \\ -\infty &< p_z < \infty \end{aligned}$$

而 $E_{n_\rho m p_z}$ 可改写为

$$\begin{aligned} E_{n p_z} &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 + \frac{p_z^2}{2\mu} \\ \omega_0 &= \frac{|q|\mathcal{B}}{\mu}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, -\infty < p_z < \infty \end{aligned} \quad (6.3.1)$$

容易看出, 当粒子电荷 $q < 0$ 时, 所有 $m \leq 0$ 的态对应的能量都相同, 因此能级简并度为 ∞ . 若 $q > 0$, 也有相同的结论. 由式 (6.3.1) 可知, 在垂直于磁场方向的平面上, 粒子运动的能量是分立的, 它称为 **Landau 能级**

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0$$

这一部分能量可以视为粒子由外磁场感应产生的磁矩 $M_z = -\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{|q|\hbar}{\mu}$ 与磁场的耦合作用能. 负号表明原来为自由的粒子在磁场的作用下具有逆磁性.

值得指出的是 Landau 于 1930 年所作的推算中选取不对称的 Landau 规范, 即取矢势 $\mathbf{A} = (-\mathcal{B}y, 0, 0)$, 也满足 $\nabla \times \mathbf{A} = \mathcal{B}$ 及 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. 系统的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2\mu} + \left[\frac{\hat{p}_y^2}{2\mu} + \frac{q^2 \mathcal{B}^2}{2\mu} (y - y_0)^2 - \frac{q^2 \mathcal{B}^2}{2\mu} y_0^2 \right] + \frac{\hat{p}_z^2}{2\mu}$$

其中

$$y_0 = -\frac{\hat{p}_x}{q\mathcal{B}}$$

计算系统的能量得到与 (6.3.1) 式完全相同的结果, 但是相应的波函数有完全不同的表示式

$$\psi_{n p_x p_z} = N e^{-\frac{|q|\mathcal{B}}{2\hbar}(y-y_0)^2} H_n \left(\sqrt{\frac{|q|\mathcal{B}}{\hbar}} (y - y_0) \right) e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_z z)}, \quad y_0 = -\frac{p_x}{q\mathcal{B}}$$

它表明粒子在 y 轴上作简谐运动 (平衡点在 y_0), 而在 x 轴和 z 轴方向是自由运动.

Landau 选取的矢势和我们选取的矢势通过规范变换 (6.2.1) 相联系. 这表明粒子在均匀磁场中运动, 由于电磁场有规范不变性, 通过选取不同的矢势 \mathbf{A} , 使得粒子在垂直磁场方向的平面上的运动有不止一套完备的本征函数系.

二、相互垂直的均匀磁场和均匀电场中的带电粒子

带电粒子在相互垂直的均匀磁场和均匀电场中运动. 设磁场方向沿 z 轴 $\mathcal{B} = (0, 0, \mathcal{B})$, 电场方向沿 y 轴 $\mathcal{E} = (0, \mathcal{E}, 0)$. 取 Landau 规范 $\mathbf{A} = (-\mathcal{B}y, 0, 0)$, 规定坐标原点处 $\phi = 0$. 由 (6.1.2) 式知系统的 Hamiltonian 为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2\mu} [(\hat{p}_x + q\mathcal{B}y)^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2] - q\mathcal{E}y \\ &= \frac{\hat{p}_x^2}{2\mu} + \left[\frac{\hat{p}_y^2}{2\mu} + \frac{q^2 \mathcal{B}^2}{2\mu} (y - y_0)^2 - \frac{q^2 \mathcal{B}^2}{2\mu} y_0^2 \right] + \frac{\hat{p}_z^2}{2\mu} \end{aligned}$$

其中

$$y_0 = -\frac{\hat{p}_x}{q\mathcal{B}} + \frac{\mu\mathcal{E}}{q\mathcal{B}^2}$$

因为 \hat{H} 中不含有 x 和 z , 故显然有

$$\begin{aligned} [\hat{p}_x, \hat{H}] &= 0 \\ [\hat{p}_z, \hat{H}] &= 0 \end{aligned}$$

所以 \hat{p}_x 和 \hat{p}_z 为守恒量, \hat{H} 中可以直接用本征值代替。取 $\{\hat{H}, \hat{p}_x, \hat{p}_z\}$ 为系统的力学量完全集, 采用直角坐标系, 选取 \hat{H} 的本征函数为这个力学量完全集的共同本征函数

$$\psi_{np_x p_z}(x, y, z) = N \phi_n(y) e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_z z)}$$

代入算符 \hat{H} 的本征值方程, 记算符 \hat{y}_0 的本征值为

$$y_0 = -\frac{p_x}{qB} + \frac{\mu \mathcal{E}}{qB^2}$$

波函数 $\phi_n(y)$ 满足的本征值方程为

$$\left[\frac{\hat{p}_y^2}{2\mu} + \frac{q^2 B^2}{2\mu} (y - y_0)^2 \right] \phi_n(y) = \left[E - \frac{p_x^2}{2\mu} - \frac{p_z^2}{2\mu} + \frac{q^2 B^2}{2\mu} y_0^2 \right] \phi_n(y)$$

这是一维谐振子 **Hamiltonian** 的本征值方程, 角频率为

$$\omega_0 = \frac{|q|B}{\mu}$$

所以

$$\phi_n(y) = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2(y-y_0)^2} H_n(\alpha(y-y_0)), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

式中

$$\alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega_0}{\hbar}} = \sqrt{\frac{|q|B}{\hbar}}$$

而系统的能量本征值为

$$\begin{aligned} E_{np_x} &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 - \frac{q^2 B^2}{2\mu} \left(-\frac{p_x}{qB} + \frac{\mu \mathcal{E}}{qB^2}\right)^2 + \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{p_z^2}{2\mu} \\ &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 - \frac{\mu \mathcal{E}^2}{2B^2} + \frac{\mathcal{E}}{B} p_x + \frac{p_z^2}{2\mu} \\ n &= 0, 1, 2, \dots, \quad -\infty < p_x, p_z < \infty \end{aligned}$$

相应的波函数为

$$\psi_{np_x p_z}(x, y, z) = N_n e^{-\frac{|q|B}{2\hbar}(y-y_0)^2} H_n\left(\sqrt{\frac{|q|B}{\hbar}}(y-y_0)\right) e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_z z)}$$

这表明粒子沿电场方向 (y 方向) 的运动是简谐振动, 振动能量是量子化的。而在与电场垂直的方向 (x 和 z 方向) 上是自由运动, 处于平面波状态, 形成连续稳定的概率密度流。即不论电磁场的强弱和粒子的质量能量大小, 电流一律偏转得与电场垂直。有人把这个结果用于二维电子系统, 解释了量子 **Hall 效应**²。

如果令电场强度为零, 则因计算中矢势取的是不对称 Landau 规范, 最后计算结果成为上面 Landau 的推算结果。

²低温下二维电子气在强磁场中出现的 Hall 电阻的量子化现象。

6.4 均匀磁场中的原子

原子在磁场中运动³，定态下能量对磁量子数的简并消除，引起能级分裂，因而光谱线也分裂。能级及光谱线分裂的情况视磁场很强或很弱而有所不同。这一节讨论均匀磁场中原子运动。

一、系统的 Hamiltonian

式 (6.1.4) 给出了粒子在电磁场中运动的 Hamiltonian，具体形式为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + q\phi - \frac{q}{\mu}(\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{q^2 A^2}{2\mu} \quad (6.4.1)$$

对于均匀磁场，若取对称规范 $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$ ，上式可写为

$$-\frac{q}{\mu}\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} = -\frac{q}{2\mu}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{p}} = -\frac{q}{2\mu}\mathbf{B} \cdot (\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}) = -\frac{q}{2\mu}\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}} = -\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{M}}_L$$

式中 $\hat{\mathbf{L}}$ 是粒子的轨道角动量， $\hat{\mathbf{M}}_L$ 为粒子的轨道磁矩 $\hat{\mathbf{M}}_L = \frac{q}{2\mu}\hat{\mathbf{L}}$ 。可见 (6.4.1) 中的第三项在均匀磁场中确实是粒子轨道磁矩与外磁场的耦合作用能。所以在均匀磁场下粒子的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + q\phi - \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{M}}_L + \frac{q^2 A^2}{2\mu}$$

如果粒子有自旋 $\hat{\mathbf{S}}$ ，则 Hamiltonian 需加入自旋磁矩与磁场的相互作用势

$$-\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{M}}_S$$

式中 $\hat{\mathbf{M}}_S = \frac{q}{\mu}\hat{\mathbf{S}}$ 是粒子的自旋磁矩。若再考虑自旋运动与轨道运动的相互作用，则还需加上自旋轨道耦合项

$$\hat{H}_{LS} = \frac{1}{2\mu^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

最终系统的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + q\phi - \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{M}}_L - \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{M}}_S + \frac{q^2 A^2}{2\mu} + \frac{1}{2\mu^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (6.4.2)$$

□ 式 (6.4.2) 中的 μ 为电子的折合质量， q 取为电子的电量 $-e$ 。

□ 对于氢原子（类氢离子）或碱金属原子，式中第二项 $q\phi$ 一般包括原子核或原子实对电子的作用势能 $V(r)$ ，以及外电场 \mathcal{E} 对电子的作用势能 $e\mathcal{E} \cdot \mathbf{r}$ 。其中 $V(r)$ 是有心势场

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze_s^2}{r}, & \text{氢原子和类氢离子的 Coulomb 势} \\ -\frac{e_s^2}{r} \left(1 + \frac{\lambda a_0}{r}\right), & \text{碱金属原子的屏蔽 Coulomb 场} \end{cases}$$

对于氢原子和类氢离子，且设外电场 $\mathcal{E} = 0$ ，则

$$q\phi = V(r) = -\frac{Ze_s^2}{r}$$

□ 式 (6.4.2) 中的自旋轨道耦合项为 $\hat{H}_{LS} = \frac{Ze_s^2}{2\mu^2 c^2 r^3} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ （参阅第5章）。

□ 设磁场方向沿 z 轴，即 $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ ，这样 $\mathbf{A} = (-\frac{1}{2}By, \frac{1}{2}Bx, 0)$ 。于是氢原子和类氢离子系统的 Hamiltonian 可写为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze_s^2}{r} + \frac{eB}{2\mu}\hat{L}_z + \frac{eB}{\mu}\hat{S}_z + \frac{e^2 B^2}{8\mu}(x^2 + y^2) + \frac{Ze_s^2}{2\mu^2 c^2 r^3} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (6.4.3)$$

³实际研究的对象是原子核外的电子。

二、数量级估计

1. (6.4.3) 式中的第三、四项的数量级为

$$\frac{e\mathcal{B}}{2\mu}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \sim \frac{e\mathcal{B}}{2\mu}(m + 2m_s)\hbar$$

而磁量子数表征的能级裂距大小为

$$\frac{e\hbar}{2\mu}\mathcal{B} \simeq M_B\mathcal{B} = 5.8 \times 10^{-5}\mathcal{B} \text{ (eV)}$$

式中 \mathcal{B} 以 Tesla 为单位。实验室通常所用的磁场大小为几个 Tesla 就可以认为足够强。

2. 第五项逆磁项 $\frac{e^2\mathcal{B}^2}{8\mu}(x^2 + y^2)$ 的数量级为

$$\frac{e^2\mathcal{B}^2}{8\mu}(x^2 + y^2) \sim \frac{e^2\mathcal{B}^2}{8\mu}a_0^2$$

若磁场大小为 10 Tesla，则它与第三、四项之比的数量级为

$$\frac{e^2\mathcal{B}^2}{8\mu}a_0^2 \left/ \frac{e\hbar}{2\mu}\mathcal{B} \right. \simeq 10^{-6}\mathcal{B} \text{ (eV)}$$

故很小可以忽略。

3. 自旋轨道耦合项属于原子精细结构的能量范围。氢原子 $n = 2$ 能级的精细结构裂距 $\Delta E_2 \sim 4.53 \times 10^{-5} \text{ eV}$ 。对于 $n \gg 1$ 的能级， ΔE_n 与 n^3 成反比。可见在强磁场情况下，自旋轨道耦合项与第三、四项相比可以略去。但是在弱磁场下，相对来说自旋轨道耦合项是主要的。

6.4.1 正常 Zeeman 效应

考虑氢原子 (类氢离子) 或碱金属原子在均匀强磁场中的情况。因为磁场很强，价电子的自旋与轨道之间的相互作用能可以忽略不计。从垂直于磁场方向观测，原子发出的光谱分裂为三条，此即**正常 Zeeman 效应**，也称为简单 Zeeman 效应。

取磁场方向为 z 轴，价电子的 Hamiltonian 可近似写作

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e\mathcal{B}}{2\mu}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)$$

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r)$$

在 $\langle \hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z \rangle$ 中，写成矩阵形式

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{H}_0 & 0 \\ 0 & \hat{H}_0 \end{pmatrix} + \frac{e\mathcal{B}}{2\mu} \left[\begin{pmatrix} \hat{L}_z & 0 \\ 0 & \hat{L}_z \end{pmatrix} + 2\hbar \begin{pmatrix} m_s & 0 \\ 0 & -m_s \end{pmatrix} \right]$$

代入 $\hat{H}\psi = E\psi$ ，其中 ψ 是二分量波函数 $\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$ ，于是系统的 Pauli 方程为

$$\left\{ \begin{pmatrix} \hat{H}_0 & 0 \\ 0 & \hat{H}_0 \end{pmatrix} + \frac{e\mathcal{B}}{2\mu} \left[\begin{pmatrix} \hat{L}_z & 0 \\ 0 & \hat{L}_z \end{pmatrix} + 2\hbar \begin{pmatrix} m_s & 0 \\ 0 & -m_s \end{pmatrix} \right] \right\} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad (6.4.4)$$

分别写出 ψ_1 和 ψ_2 满足的方程

$$\left[\hat{H}_0 + \frac{e\mathcal{B}}{2\mu}(\hat{L}_z + 2m_s\hbar) \right] \psi_1 = E\psi_1 \quad (6.4.5)$$

$$\left[\hat{H}_0 + \frac{e\mathcal{B}}{2\mu}(\hat{L}_z - 2m_s\hbar) \right] \psi_2 = E\psi_2 \quad (6.4.6)$$

没有外磁场时, 上述方程的解也就是 \hat{H}_0 的本征函数

$$\psi_1 = \psi_2 = \psi_{nlm} = R_n^l(r)Y_l^m(\theta, \phi) \quad (6.4.7)$$

对于氢原子 $V(r)$ 是 **Columb** 势, ψ_{nlm} 所属的能级 E_n 仅与主量子数 n 有关。对于碱金属原子 $V(r)$ 是屏蔽 **Columb** 势, ψ_{nlm} 所属的能级 E_{nl} 不仅与主量子数 n 有关, 而且与角量子数 l 也有关。

当有外磁场时, 由于 ψ_{nlm} 是 \hat{L}_z 的本征函数

$$\hat{L}_z \psi_{nlm} = m\hbar \psi_{nlm}$$

所以 ψ_{nlm} 仍然是方程 (6.4.5) 和 (6.4.6) 的解。将 (6.4.7) 代入 (6.4.5) 和 (6.4.6), 得到

$$\text{当 } m_s = +\frac{1}{2}, \quad E_{nlm} = E_{nl} + \frac{e\mathcal{B}}{2\mu} \hbar(m + 2m_s) \quad (6.4.8)$$

$$\text{当 } m_s = -\frac{1}{2}, \quad E_{nlm} = E_{nl} + \frac{e\mathcal{B}}{2\mu} \hbar(m - 2m_s) \quad (6.4.9)$$

可见原子放在磁场中, 原子的球对称被破坏, 能量与 n, l, m 都有关, 原来 m 不同而能量相同的能级的简并现象被外磁场消除, 如图 6.1 所示。当原子处于 s 态, $l = m = 0$, 能级 E_{nl} 分裂为两个, 正如在 **Stern-Gerlach** 实验中所观测到的。而 p 态能级则分裂为 6 个, 其中 $m = -1, m_s = \frac{1}{2}$ 的能级同 $m = 1, m_s = -\frac{1}{2}$ 的能级重合。

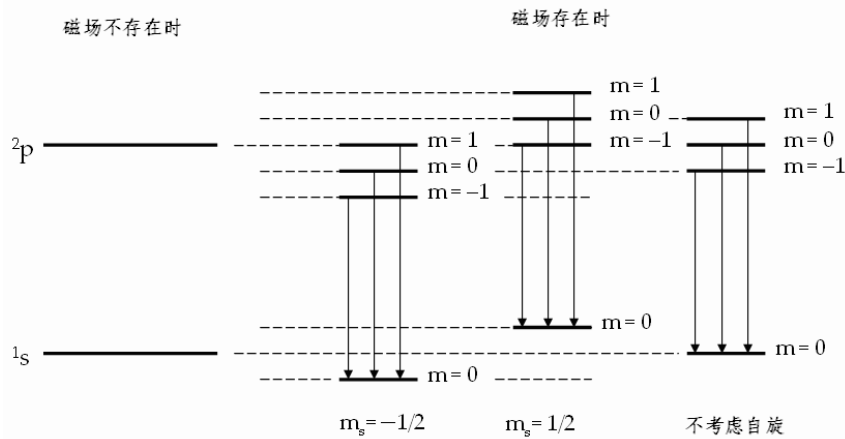


图 6.1: 氢原子 $1s$ 和 $2p$ 态的光谱, 从左到右分别为: 没有强磁场、有强磁场且自旋朝下、有强磁场且自旋朝上, 以及有强磁场但不考虑自旋。

考虑到光辐射跃迁的选择定则⁴

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \quad \Delta m_s = 0$$

原先一条 $\omega_0 = \frac{E_{nl} - E_{n'l'}}{\hbar}$ 的谱线分裂为 3 条, 对应的频率分别为 $\omega_0 + \frac{e\mathcal{B}}{2\mu}$ 、 ω_0 和 $\omega_0 - \frac{e\mathcal{B}}{2\mu}$ 。

注意 $\Delta m_s = 0$ 表明跃迁只能在 $m_s = \frac{1}{2}$ 和 $m_s = -\frac{1}{2}$ 两组能级内部各自进行。因此从宏观上看有 3 条谱线, 不计自旋也有该结果。事实上, 此时 (6.4.4) 变为 **Schrödinger** 方程

$$\left(\hat{H}_0 + \frac{e\mathcal{B}}{2\mu} \hat{L}_z\right) \psi = E \psi$$

其解仍为 (6.4.7) 式, 能级则为 $E_{nlm} = E_{nl} + \frac{e\mathcal{B}}{2\mu} m\hbar$ 。

⁴选择定则的证明将在含时微扰论中给出。

6.5 磁共振

自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子置于沿着 z 方向的恒定均匀外磁场中

$$\mathcal{B}_0 = (0, 0, \mathcal{B}_0)$$

初始时粒子自旋朝上。如果从 $t = 0$ 时刻开始，在横向 (x - y 方向) 加上一个较弱的交变磁场

$$\mathcal{B}_1(t) = (\mathcal{B}_1 \cos \nu t, -\mathcal{B}_1 \sin \nu t, 0)$$

角频率 ν 是可调的。当 ν 接近于某个数值时，粒子的状态会发生强烈的扰动，并且其自旋的方向在 z 和 $-z$ 之间周期性地往复振荡，引起横场与原有系统之间的可观察到的能量交换，发生量子跃迁，这就是**磁共振**现象。

这里自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子可以是电子、中子或质子等，它们的自旋磁矩统一记为

$$\hat{M}_S = M_0 \hat{\sigma}$$

式中 $\hat{\sigma}$ 为 Pauli 矩阵。对于电子、中子和质子， M_0 分别为 $-M_B$ 、 $-1.9 M_B$ 和 $2 M_B$ ， M_B 是 Bohr 磁子。于是，若不考虑轨道有关的运动，系统的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = -(\mathcal{B}_0 + \mathcal{B}_1(t)) \cdot \hat{M}_S = -M_0(\mathcal{B}_0 + \mathcal{B}_1(t)) \cdot \hat{\sigma} = -M_0(\mathcal{B}_0 \hat{\sigma}_z + \mathcal{B}_{1x} \hat{\sigma}_x + \mathcal{B}_{1y} \hat{\sigma}_y)$$

写成矩阵形式

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -M_0 \left[\begin{pmatrix} \mathcal{B}_0 & 0 \\ 0 & -\mathcal{B}_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \mathcal{B}_{1x} \\ \mathcal{B}_{1x} & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -i\mathcal{B}_{1y} \\ i\mathcal{B}_{1y} & 0 \end{pmatrix} \right] \\ &= -M_0 \left[\begin{pmatrix} \mathcal{B}_0 & 0 \\ 0 & -\mathcal{B}_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \mathcal{B}_1(\cos \nu t + i \sin \nu t) \\ \mathcal{B}_1(\cos \nu t - i \sin \nu t) & 0 \end{pmatrix} \right] \\ &= -M_0 \begin{pmatrix} \mathcal{B}_0 & \mathcal{B}_1 e^{i\nu t} \\ \mathcal{B}_1 e^{-i\nu t} & -\mathcal{B}_0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

于是系统的 Pauli 方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} = \hat{H} \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} = -M_0 \begin{pmatrix} \mathcal{B}_0 & \mathcal{B}_1 e^{i\nu t} \\ \mathcal{B}_1 e^{-i\nu t} & -\mathcal{B}_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix}$$

即

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{da}{dt} &= -M_0 \mathcal{B}_0 a(t) - M_0 \mathcal{B}_1 b(t) e^{i\nu t} \\ i\hbar \frac{db}{dt} &= -M_0 \mathcal{B}_1 e^{-i\nu t} a(t) + M_0 \mathcal{B}_0 b(t) \end{aligned}$$

令

$$\omega = \frac{M_0 \mathcal{B}_0}{\hbar}, \quad \gamma = \frac{\mathcal{B}_1}{\mathcal{B}_0}$$

则方程组可写为

$$\begin{aligned} \dot{a} &= i\omega a + i\gamma \omega e^{i\nu t} b \\ \dot{b} &= -i\omega b + i\gamma \omega e^{-i\nu t} a \end{aligned}$$

解此方程组⁵得

$$\begin{aligned} a(t) &= \left(\cos \Omega t + i \frac{\omega - \frac{\nu}{2}}{\Omega} \sin \Omega t \right) e^{i\nu t/2} \\ b(t) &= i \frac{\gamma \omega}{\Omega} \sin \Omega t e^{-i\nu t/2} \end{aligned}$$

⁵解法见柯善哲书第338-340页

式中

$$\Omega = \sqrt{\gamma^2 \omega^2 + \left(\omega - \frac{\nu}{2}\right)^2}$$

讨论

- 初始时粒子自旋朝上，在 t 时刻自旋朝下的概率为 $|b(t)|^2 = \left(\frac{\gamma\omega}{\Omega}\right)^2 \sin^2 \Omega t > 0$. 这是由交变场引起的量子跃迁所造成的。这个概率是个时间的周期函数，最大值为 $\left(\frac{\gamma\omega}{\Omega}\right)^2$.
- 当 $\omega = \frac{\nu}{2}$ 时 $|b(t)|^2$ 有可能等于 1. 此时 $\Omega = \gamma\omega$. 由 $\sin \Omega t = \sin \gamma\omega t = 1$, 得 $t = \frac{\pi}{2\gamma\omega}$, 称**翻转时间**, 此时粒子自旋取向基本上翻转。 $\omega = \frac{\nu}{2}$ 称为**共振条件**。
- 不难验证 $|a(t)|^2 + |b(t)|^2 = 1$, 即总概率守恒。

第 7 章 含时问题的近似方法

本章讨论量子力学中的时间相关现象，包括时间相关问题的一般讨论、含时微扰论和量子跃迁（也即辐射的发射和吸收问题）。

当一个系统和外界存在着能量、动量、角动量、电荷甚至粒子的交换时，便导致针对这个系统的含时 Schrödinger 方程问题。如果问题允许有精确的解，即系统的波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 能够被表述为解析的形式或是一个积分，就称系统为可积系统。在量子力学中，时间相关的可积系统比定态可积系统更少。绝大多数含时问题需要通过简化模型或近似方法求得近似结果。

7.1 含时问题的一般讨论

一、量子力学中的含时问题

量子力学中，含时问题一般包括状态随时间演化的含时 Schrödinger 方程及态函数须满足的边界条件

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) &= \hat{H} \psi(t) \\ \psi(t)|_{t=0} &= \psi(0) \end{aligned} \quad (7.1.1)$$

由于含时 Schrödinger 方程是时间 t 的一阶导数方程，当系统初态 $\psi(0)$ 给定，原则上可以解出以后任何时刻 t 的状态 $\psi(t)$ 。

根据系统 Hamiltonian 是否显含时间，时间相关问题可以分为两类

1. 系统的 Hamiltonian 不含时。以前已经遇到过的这类问题，如波包的弥散问题、中微子振荡问题（由于 Hamiltonian 中的某种相互作用导致系统演化）、阱壁位置随时间振荡的势阱问题等。此时求解含时 Schrödinger 方程比较容易，在能量表象中初态 $\psi(0)$ 可表示成

$$\psi(0) = \sum_n c_n \psi_n$$

式中的 ψ_n 是对应于 \hat{H} 能量本征值 E_n 的本征态。方程 (7.1.1) 的通解可以表示成

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

式中 c_n 为复常数，由系统初始条件决定。

2. 系统的 Hamiltonian 含时，如频率调制的谐振子问题、时间相关受迫谐振子问题等。这类问题通常很难求出精确解¹，只能以各种近似方法求解。逐步近似的微扰理论是应用最广的一种。

二、突发性微扰和绝热近似

含时微扰论中有两种极端情形

1. 突发性微扰

假设施加于系统的一个微扰 Hamiltonian 项 \hat{H}' 只是在一个突发性的极端时间内完成

$$\hat{H}'(t) = \begin{cases} \hat{H}', & |t| < \epsilon/2 \\ 0, & |t| > \epsilon/2 \end{cases}$$

其中 $\epsilon \rightarrow 0^+$ 。则对含时 Schrödinger 方程积分，可知微扰导致的系统波函数的变化为

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[\psi\left(\frac{\epsilon}{2}\right) - \psi\left(-\frac{\epsilon}{2}\right) \right] = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{i\hbar} \int_{-\frac{\epsilon}{2}}^{\frac{\epsilon}{2}} dt \hat{H}'(t) \psi(t) = 0$$

这说明突发性微扰不改变系统的状态。上式表明微扰作用于系统的时间远小于系统的特征时间。

¹例如第 6 章中的磁共振问题可以精确求解。

2. 绝热近似

假定外界施加于系统的微扰作用的时间足够长，变化足够慢，称外界的这种缓慢变化为绝热近似。Born 等经过严格证明以定理的形式指出：

如果系统最初处于由一组量子数表征的某种本征态，即使外界发生缓慢的或者说绝热的变化，它仍然保持在由同一组量子数所表征的本征态。

绝热近似使我们能够从无相互作用系统的本征态产生有相互作用系统的准确本征态。注意绝热变化的概念只要求外界缓慢变化，而不是要求它变化不大。初始环境和最终环境下系统相应本征态的真实形式可以有很大不同。

7.2 含时微扰论

一、《 \hat{H}_0 》中的 Schrödinger 方程

设系统的 Hamiltonian 是不显含时间的 \hat{H}_0 和显含时间的 $\hat{H}'(t)$ 之和

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t)$$

式中 $\hat{H}'(t) \ll \hat{H}_0$ 称为微扰算符， \hat{H}_0 则是未受微扰作用时系统的 Hamiltonian。问题是如何由 \hat{H}_0 的定态波函数近似地计算出有微扰时的波函数。

无微扰时系统的含时 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_n^{(0)}(\mathbf{r}, t) = \hat{H}_0 \phi_n^{(0)}(\mathbf{r}, t) \quad (7.2.1)$$

由于 \hat{H}_0 不显含时间，是个定态问题，其本征值方程为

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) \quad (7.2.2)$$

假设方程 (7.2.2) 已严格求解，相应的本征函数 $\{\psi_n^{(0)}(\mathbf{r})\}$ 组成正交归一的完备系

$$\int d\tau \psi_m^{(0)*}(\mathbf{r}) \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) = \delta_{mn} \quad (7.2.3)$$

则方程 (7.2.1) 的通解，即定态波函数为

$$\phi_n^{(0)}(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \quad (7.2.4)$$

式中 c_n 是一些由系统初始条件决定的、不随时间变化的常数。

考虑微扰后系统的含时 Schrödinger 方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = (\hat{H}_0 + \hat{H}'(t)) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (7.2.5)$$

我们将其通解在《 \hat{H}_0 》中写出来，即套用 (7.2.4) 式的形式将系统的波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 表示成²

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n a_n(t) \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \quad (7.2.6)$$

上式中的叠加系数 $a_n(t)$ 一般不再是常数，而是时间 t 的函数。将 (7.2.6) 式代入 (7.2.5) 式，得

$$\begin{aligned} & i\hbar \sum_n \dot{a}_n(t) \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} + \sum_n a_n(t) E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \\ &= \sum_n a_n(t) \hat{H}_0 \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} + \sum_n a_n(t) \hat{H}'(t) \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \end{aligned}$$

²这里借用了求解微分方程的一种常用方法——变动常数法。

利用 (7.2.2) 式, 可知上式左边第二项等于右边第一项, 将它们消去后上式简化为

$$i\hbar \sum_n \dot{a}_n(t) \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} = \sum_n a_n(t) \hat{H}'(t) \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t}$$

用 $\psi_f^{(0)*}(\mathbf{r}) e^{\frac{i}{\hbar} E_f^{(0)} t}$ 内积上式, 可得

$$\begin{aligned} & i\hbar \sum_n \dot{a}_n(t) \int d\tau \psi_f^{(0)*}(\mathbf{r}) \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) e^{\frac{i}{\hbar} (E_f^{(0)} - E_n^{(0)}) t} \\ &= \sum_n a_n(t) \int d\tau \psi_f^{(0)*}(\mathbf{r}) \hat{H}'(t) \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) e^{\frac{i}{\hbar} (E_f^{(0)} - E_n^{(0)}) t} \end{aligned}$$

利用 $\psi_n^{(0)}(\mathbf{r})$ 的正交归一关系式 (7.2.3), 上式可写为

$$i\hbar \dot{a}_f(t) = \sum_n a_n(t) \int d\tau \psi_f^{(0)*}(\mathbf{r}) \hat{H}'(t) \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) e^{\frac{i}{\hbar} (E_f^{(0)} - E_n^{(0)}) t}$$

即

$$\boxed{i\hbar \dot{a}_f(t) = \sum_n a_n(t) \hat{H}'_{fn}(t) e^{i\omega_{fn} t}} \quad (7.2.7)$$

式中

$$\begin{aligned} \hat{H}'_{fn} &= \int d\tau \psi_f^{(0)*}(\mathbf{r}) \hat{H}'(t) \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) \\ \omega_{fn} &= \frac{E_f^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar} \end{aligned}$$

方程 (7.2.7) 与含时 Schrödinger 方程 (7.2.5) 等价, 它是 $\langle \hat{H}_0 \rangle$ 中的 Schrödinger 方程, 无论 $\hat{H}'(t)$ 是否为微扰, 它都成立。

二、用微扰论求 $\psi(\mathbf{r}, t)$

现在用微扰论求解方程 (7.2.7). 为此引入微扰参数 λ , 则微扰 Hamiltonian 算符可写为

$$\hat{H}'(t) = \lambda \hat{H}'(t)$$

引入微扰参数 λ 的目的是可以清楚地看出微扰级次, 求解最后令 $\lambda = 1$.

将系统波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 中的系数 $a_n(t)$ 按所含微扰 \hat{H}' 的级次展开

$$a_n(t) = a_n^{(0)}(t) + \lambda a_n^{(1)}(t) + \lambda^2 a_n^{(2)}(t) + \cdots = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m a_n^{(m)}(t)$$

相应的导数为

$$\dot{a}_n(t) = \dot{a}_n^{(0)}(t) + \lambda \dot{a}_n^{(1)}(t) + \lambda^2 \dot{a}_n^{(2)}(t) + \cdots = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m \dot{a}_n^{(m)}(t)$$

将上面三式代入方程 (7.2.7), 得到

$$i\hbar (\dot{a}_f^{(0)} + \lambda \dot{a}_f^{(1)} + \lambda^2 \dot{a}_f^{(2)} + \cdots) = \sum_n (a_n^{(0)} + \lambda a_n^{(1)} + \lambda^2 a_n^{(2)} + \cdots) \lambda \hat{H}'_{fn} e^{i\omega_{fn} t}$$

按 λ 的幂次比较系数

$$\begin{aligned} \lambda^0: & i\hbar \dot{a}_f^{(0)}(t) = 0 \\ \lambda^1: & i\hbar \dot{a}_f^{(1)}(t) = \sum_n a_n^{(0)}(t) \hat{H}'_{fn}(t) e^{i\omega_{fn} t} \\ \lambda^2: & i\hbar \dot{a}_f^{(2)}(t) = \sum_n a_n^{(1)}(t) \hat{H}'_{fn}(t) e^{i\omega_{fn} t} \\ & \dots \\ \lambda^m: & i\hbar \dot{a}_f^{(m)}(t) = \sum_n a_n^{(m-1)}(t) \hat{H}'_{fn}(t) e^{i\omega_{fn} t} \\ & \dots \end{aligned} \quad (7.2.8)$$

可见由第一个方程可解出 $a_f^{(0)}(t)$, 代入第二个方程可解出 $a_f^{(1)}(t)$, 依次类推, 逐级逼近, 最后由 $a_f^{(m-1)}(t)$ 可解出 $a_f^{(m)}(t)$.

零级近似 先看第一个方程, 显然 $a_f^{(0)}(t) = \text{常数}$, 其值由未引入微扰 $\hat{H}'(t)$ 的初始状态决定. 设 $t = 0$ 时系统处于 \hat{H}_0 的第 i 个本征态 $\psi_i^{(0)}$, 则

$$a_f^{(0)}(t) = a_f^{(0)}(0) = \delta_{fi}$$

一级近似 把零级近似结果代入 (7.2.8) 中的第二个方程

$$\dot{a}_f^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \delta_{ni} \hat{H}'_{fn}(t) e^{i\omega_{fn}t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}'_{fi}(t) e^{i\omega_{fi}t}$$

对时间积分得到

$$a_f^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{H}'_{fi}(t') e^{i\omega_{fi}t'} \quad (7.2.9)$$

二级近似 把一级近似结果代入 (7.2.8) 中的第三个方程可得到二级近似解

$$a_f^{(2)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_m \int_0^t dt' \hat{H}'_{fm}(t') e^{i\omega_{fm}t'} \int_0^{t'} dt'' \hat{H}'_{mi}(t'') e^{i\omega_{mi}t''}$$

依次类推, 可逐级求得更高阶近似解. 假设准到一级近似

$$a_f(t) = \delta_{fi} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle f | \hat{H}'(t') | i \rangle e^{i\omega_{fi}t'} \quad (7.2.10)$$

由上式可以看出, $a_f(t)$ 与下列量有关:

- 微扰 $\hat{H}'(t)$
- \hat{H}_0 的本征态 $\psi_f^{(0)}$, 特别是 $\psi_f^{(0)}(\mathbf{r})$ 与 $\psi_i^{(0)}(\mathbf{r})$ 的重叠
- \hat{H}_0 能级结构 $\omega_{fi} = \frac{1}{\hbar}(E_f^{(0)} - E_i^{(0)})$

三、跃迁概率

含时微扰论要讨论的物理问题是跃迁问题. 假设在 $t < 0$ 时, 系统的 Hamiltonian 是 \hat{H}_0 , 它处在某个稳定的初始状态 $\psi_i^{(0)}$, 相应的能级为 $E_i^{(0)}$. 在 $t = 0$ 时刻, 加上微扰 $\hat{H}'(t)$. 求 $t > 0$ 时刻, 观察到系统处于能量为 $E_f^{(0)}$ 的终态 $\psi_f^{(0)}$ 概率.

这里 $E_f^{(0)}$ 是无微扰时系统的能量, 并不代表有微扰时系统的能量. 可是, 为了方便起见, 我们所讲的能级指的常常是无微扰时系统的能量. 可以设想, 实际情况是在微扰撤除后再进行观察, 这种情况下 $E_f^{(0)}$ 也可以代表测量到的系统的能量.

根据 (7.2.6) 式, 在 t 时刻发现系统处于 $\psi_f^{(0)}$ 态的概率为 $|a_f(t)|^2$. 所以求得微扰系数后, 系统在微扰作用下由初态 $\psi_i^{(0)}$ 跃迁到末态 $\psi_f^{(0)}$ 的跃迁概率为

$$W_{i \rightarrow f} = |a_f(t)|^2 = |a_f^{(0)}(t) + a_f^{(1)}(t) + \cdots|^2$$

通常人们感兴趣的是末态不同于初态的情况 ($f \neq i$), 准到一级近似, 则跃迁概率为

$$W_{i \rightarrow f} \approx |a_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' \hat{H}'_{fi}(t') e^{i\omega_{fi}t'} \right|^2$$

为了表征跃迁快慢, 把单位时间内由初态 $\psi_i^{(0)}$ 跃迁到末态 $\psi_f^{(0)}$ 的跃迁概率定义为跃迁速率

$$w_{i \rightarrow f} \equiv \frac{d}{dt} W_{i \rightarrow f}$$

例 基态氢原子处于平行板电场中, 若电场是均匀的且随时间按指数下降, 即

$$\mathcal{E} = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ \mathcal{E}_0 e^{-t/\tau}, & t \geq 0 \end{cases}$$

式中 τ 为大于零的参数。求经过很长时间后氢原子处于 $2p$ 态的概率。

解

依题意, 氢原子的初态 $\psi_i^{(0)}$ 和末态 $\psi_f^{(0)}$ 分别为

$$\begin{aligned} \psi_i^{(0)} &= |1, 0, 0\rangle \\ \psi_f^{(0)} &= |2, 1, m\rangle, \quad m = 1, 0, -1 \end{aligned}$$

设均匀电场方向沿 z 轴, 则微扰 Hamiltonian 为

$$\hat{H}'(t) = e\mathcal{E}_0 e^{-t/\tau} z, \quad t \geq 0$$

微扰矩阵元为

$$\begin{aligned} \hat{H}'_{fi} &= e^{-t/\tau} e\mathcal{E}_0 \langle 2, 1, m | r \cos \theta | 1, 0, 0 \rangle = e^{-t/\tau} e\mathcal{E}_0 \langle 2, 1 | r | 1, 0 \rangle \langle 1, m | \cos \theta | 0, 0 \rangle \\ &= e^{-t/\tau} e\mathcal{E}_0 \langle 2, 1 | r | 1, 0 \rangle \frac{1}{\sqrt{3}} \langle 1m | 1, 0 \rangle = e^{-t/\tau} e\mathcal{E}_0 \frac{1}{\sqrt{3}} \langle 21 | r | 1, 0 \rangle \delta_{m0} \\ &= \frac{2^7 \sqrt{2}}{3^5} e\mathcal{E}_0 a_0 e^{-t/\tau} \end{aligned}$$

于是一级近似跃迁概率为

$$\begin{aligned} W_{1s \rightarrow 2p} &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' \hat{H}'_{fi}(t') e^{i\omega_{fi}t'} \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \frac{2^{15} e^2 \mathcal{E}_0^2 a_0^2}{3^{10}} \left| \int_0^t dt' e^{i(\omega_{21} + \frac{i}{\tau})t'} \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{2^{15} e^2 \mathcal{E}_0^2 a_0^2}{3^{10}} \left| \frac{e^{i(\omega_{21} + \frac{i}{\tau})t} - 1}{(i\omega_{21} - \frac{1}{\tau})} \right|^2 \xrightarrow{t \text{ 很大时}} \frac{1}{\hbar^2} \frac{2^{15} e^2 \mathcal{E}_0^2 a_0^2}{3^{10}} \left| \frac{1}{\frac{1}{\tau} - i\omega_{21}} \right|^2 \\ &= \frac{2^{15}}{3^{10}} \frac{e^2 \mathcal{E}_0^2 a_0^2}{\hbar^2 (\omega_{21}^2 + (\frac{1}{\tau})^2)} \end{aligned}$$

注意微扰矩阵元中 δ_{m0} , 故只能跃迁到 $|2, 1, 0\rangle$ 态。

7.2.1 有限时间内的常微扰

一个系统所受到的微扰, 实际上都只是在一定的时间间隔中起作用, 例如粒子的散射过程。设 \hat{H}' 在 $(0, t)$ 这段时间内不为零, 且不随时间改变, 即 \hat{H}' 是常微扰。注意 \hat{H}' 是从无到有加上去的, 所以从整体上看是一个非定态问题。

Schrödinger 方程的一级近似微扰解为

$$a_f^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}'_{fi} \int_0^t dt' e^{i\omega_{fi}t'} = -\frac{1}{\hbar} \hat{H}'_{fi} \frac{e^{i\omega_{fi}t} - 1}{\omega_{fi}} = -\frac{\hat{H}'_{fi}}{\hbar\omega_{fi}} 2i \sin\left(\frac{\omega_{fi}t}{2}\right) e^{\frac{i\omega_{fi}t}{2}} \quad (7.2.11)$$

因此从 $\psi_i^{(0)}$ 态跃迁到 $\psi_f^{(0)}$ 态的概率为

$$W_{i \rightarrow f}(t) \approx |a_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{|\hat{H}'_{fi}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \frac{\omega_{fi} t}{2}}{\left(\frac{\omega_{fi}}{2}\right)^2} \quad (7.2.12)$$

上式表明，只要微扰矩阵元 $\hat{H}'_{fi} \neq 0$ ，系统就有可能从初态 $\psi_i^{(0)}$ 跃迁到任意终态 $\psi_f^{(0)}$ ，并且这种跃迁的概率随时间作周期性振荡。对于离初始能级距离越远的末态，上式给出的跃迁概率振荡越快、振幅越小，因而越不容易观察到。换言之，在这种情况下跃迁集中在同初态紧邻的那些态上。

如果微扰作用的时间 t 足够长 ($\omega_{fi} t \gg 1$)，按微观尺度可认为时间 $t \rightarrow \infty$ ，利用

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 xt}{\pi t x^2} = \delta(x) \quad (7.2.13)$$

跃迁概率 (7.2.12) 式可写为

$$W_{i \rightarrow f}(t) = \frac{2\pi t}{\hbar^2} |\hat{H}'_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi}) = \frac{2\pi t}{\hbar} |\hat{H}'_{fi}|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}) \quad (7.2.14)$$

跃迁速率为

$$w_{i \rightarrow f}(t) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\hat{H}'_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi}) = \frac{2\pi}{\hbar} |\hat{H}'_{fi}|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}) \quad (7.2.15)$$

讨论

1. 式 (7.2.15) 表明，处于初态 $\psi_i^{(0)}$ 的系统将以恒定速率进行跃迁。也就是说，如果常微扰持续时间足够长，则跃迁速率是个与历史无关的常数。然而，得到这个结论是有条件的。一方面从微扰 \hat{H}' 加上的时刻算起时间 t 不能太短，否则就不能用 δ 函数表达式 (7.2.13) 中 $t \rightarrow \infty$ 的极限。事实上 (7.2.12) 式表明，在 t 很小时跃迁概率正比于时间的平方。这显然与 (7.2.15) 式恒定跃迁速率矛盾。另一方面，(7.2.15) 式成立的时间 t 也不能太长，假设 t 真的趋向于数学上的无穷大，则总的跃迁概率 (7.2.14) 势必有一朝一日大于 1，这显然是不合理的。
2. (7.2.14) 和 (7.2.15) 式表明只有当初态和末态能量相等的情况下 $E_i^{(0)} = E_f^{(0)}$ 才有可观的跃迁发生。式中的 $\delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)})$ 反映系统能量守恒。事实上同时存在两个确定能量的态这一假设是不合理的，除基态外所有激发态总是有一定寿命。根据不确定关系，该态的能级就有一个不确定量，称为这个能级的宽度。因而实际情况是末态为连续分布或接近连续分布。以 $\rho(E_f^{(0)})$ 表示系统 \hat{H}_0 的末态的态密度，则 $dn = \rho(E_f^{(0)}) dE_f^{(0)}$ 表示在 $E_f^{(0)} \rightarrow E_f^{(0)} + dE_f^{(0)}$ 能量范围内末态的数目，于是从初态到末态的跃迁概率为

$$W = \int_{-\infty}^{\infty} |a_f^{(1)}(t)|^2 \rho(E_f^{(0)}) dE_f^{(0)} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2\pi t}{\hbar^2} |\hat{H}'_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi}) \rho(E_f^{(0)}) dE_f^{(0)}$$

设 $\rho(E_f^{(0)})$ 和 \hat{H}'_{fi} 都随 $E_f^{(0)}$ 平滑变化，可以从积分号中拿出。注意到 $dE_f^{(0)} = \hbar d\omega_{fi}$ ，上式可写为

$$W = \frac{2\pi t}{\hbar} |\hat{H}'_{fi}|^2 \rho(E_f^{(0)}) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\omega_{fi}) d\omega_{fi} = \frac{2\pi t}{\hbar} |\hat{H}'_{fi}|^2 \rho(E_f^{(0)}) \Big|_{E_f^{(0)}=E_i^{(0)}}$$

跃迁速率为

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |\hat{H}'_{fi}|^2 \rho(E_f^{(0)}) \Big|_{E_f^{(0)}=E_i^{(0)}} \quad (7.2.16)$$

上式由 Dirac 首先得到，Fermi 称之为**黄金规则 (golden rule)**，可应用于势散射等问题中。

3. 黄金规则中的态密度的具体形式取决于系统末态的具体情况。

例 计算自由粒子的态密度

解

设末态是自由粒子动量的本征态。其箱归一化的本征函数为 $\psi_{\mathbf{p}} = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$ ，相应的动量本征值为

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L}n_x, \quad p_y = \frac{2\pi\hbar}{L}n_y, \quad p_z = \frac{2\pi\hbar}{L}n_z, \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

其中 L 为立方体箱的边长。每一组 $\{n_x, n_y, n_z\}$ 的值代表一个态。粒子动量在 $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + d\mathbf{p}$ 范围内的状态数为

$$dn = \frac{dp_x dp_y dp_z}{\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3}$$

在动量空间的球坐标系中写为

$$dn = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 p^2 dp d\Omega$$

由于

$$dE = d\left(\frac{p^2}{2\mu}\right) = \frac{p}{\mu} dp$$

所以动量大小为 p ，方向在立体角 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ 内的末态态密度为

$$\rho(E) = \frac{dn}{dE} = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 \mu p \sin\theta d\theta d\phi$$

7.2.2 周期微扰

假设周期微扰 Hamiltonian 从 $t = 0$ 开始作用于系统

$$\hat{H}'(t) = 2\hat{F} \cos \omega t$$

式中 \hat{F} 是个与时间无关的线性厄米算符。将上式写成指数形式

$$\hat{H}'(t) = \hat{F}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (7.2.17)$$

代入一级微扰表达式 (7.2.9)，得

$$\begin{aligned} a_f^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{H}'_{fi}(t') e^{i\omega_{fi}t'} = \frac{\hat{F}_{fi}}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{fi}t'} (e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}) \\ &= \frac{\hat{F}_{fi}}{\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \right) \end{aligned}$$

当 $\omega = \omega_{fi}$ 时，上式括号内第二项（含 $e^{-i\omega t}$ 项）的分子分母均为零，将分子分母同时求微商，得这一项与时间成正比，而括号内第一项不随时间增加，所以只要时间足够长，仅第二项起主要作用。

当 $\omega = -\omega_{fi}$ 时，类似可知起主要作用的是第一项（含 $e^{i\omega t}$ 的项）。

当 $\omega \neq \pm\omega_{fi}$ 时，上式括号内两项都不随时间增加，外场只是微弱地影响系统的状态，不论其作用时间多长，系统的跃迁概率幅都不会明显地增大，系统仍停留在原初状态。

由此可见，要出现明显跃迁，必须满足

$$\omega = \pm\omega_{fi} \quad \text{即} \quad E_f^{(0)} - E_i^{(0)} = \pm\hbar\omega$$

对应系统发生共振跃迁的两种情况。

□ 当 $\omega = \omega_{fi}$ 时, 第二项起主要作用。准到一级近似, 跃迁概率为

$$W_{i \rightarrow f}^a = |a_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{|\hat{F}_{fi}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \frac{\omega_{fi} - \omega}{2} t}{\left(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}\right)^2} \quad (7.2.18)$$

当时间 t 足够长, 利用 δ 函数性质

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 xt}{\pi t x^2} = \delta(x)$$

式 (7.2.18) 写为

$$W_{i \rightarrow f}^a = \frac{2\pi t}{\hbar^2} |\hat{F}_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) = \frac{2\pi t}{\hbar} |\hat{F}_{fi}|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} - \hbar\omega)$$

跃迁速率为

$$w_{i \rightarrow f}^a = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\hat{F}_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |\hat{F}_{fi}|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} - \hbar\omega) \quad (7.2.19)$$

式中 $\delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} - \hbar\omega)$ 函数意味着能量守恒 $E_f^{(0)} = E_i^{(0)} + \hbar\omega$, 即当系统的初态能量小于末态能量 $E_i^{(0)} < E_f^{(0)}$, 它必须从外界吸收一个能量量子 $\hbar\omega$, 才能跃迁到较高能级。此过程称为受激吸收 (stimulated absorption)。

□ 当 $\omega = -\omega_{fi}$ 时, 第一项起主要作用。准到一级近似, 跃迁概率为

$$W_{i \rightarrow f}^e = \frac{2\pi t}{\hbar^2} |\hat{F}_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} + \omega) = \frac{2\pi t}{\hbar} |\hat{F}_{fi}|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} + \hbar\omega)$$

跃迁速率为

$$w_{i \rightarrow f}^e = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\hat{F}_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} + \omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |\hat{F}_{fi}|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} + \hbar\omega) \quad (7.2.20)$$

此时能量守恒条件为 $E_f^{(0)} = E_i^{(0)} - \hbar\omega$, 即当系统处于初态能量大于末态能量的激发态 $E_i^{(0)} > E_f^{(0)}$, 它在外界作用下 (例如辐射场照射) 可以受激跃迁到较低能级, 同时发射出一个能量量子 $\hbar\omega$. 这个过程称为受激发射 (stimulated emission)。

讨论

1. 当末态是连续态或者准连续态, 可以得到形如 (7.2.15) 的 **Fermi 黄金规则**

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |\hat{F}_{fi}|^2 \rho(E_f^{(0)}) \Big|_{E_f^{(0)} = E_i^{(0)} \pm \hbar\omega}$$

2. 微观过程具有可逆性 $w_{i \rightarrow f}^a = w_{f \rightarrow i}^e$. 由式 (7.2.20) 知

$$w_{f \rightarrow i}^e = \frac{2\pi}{\hbar} |\hat{F}_{if}|^2 \delta(E_i^{(0)} - E_f^{(0)} + \hbar\omega)$$

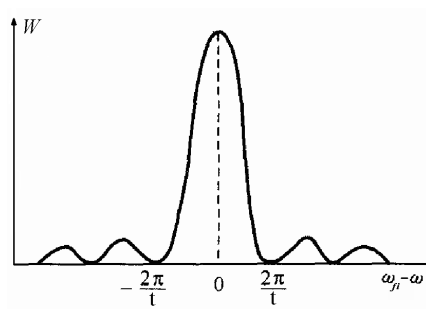
因为 \hat{F} 是线性厄米算符, 所以 $|\hat{F}_{if}|^2 = |\hat{F}_{fi}|^2$, 上式可写为

$$w_{f \rightarrow i}^e = \frac{2\pi}{\hbar} |\hat{F}_{fi}|^2 \delta(E_i^{(0)} - E_f^{(0)} + \hbar\omega)$$

又因为 δ 函数是偶函数 $\delta(-x) = \delta(x)$, 代入上式得

$$w_{f \rightarrow i}^e = \frac{2\pi}{\hbar} |\hat{F}_{fi}|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} - \hbar\omega) = w_{i \rightarrow f}^a$$

3. 当 $\omega = 0$ 时 $\hat{H}'(t)$ 相当于常微扰, 即 (7.2.19) 和 (7.2.20) 式变为 (7.2.14) 式。

图 7.1: 跃迁概率作为 $\omega_{fi} - \omega$ 的函数

4. 式 (7.2.18) 表明跃迁概率为

$$W_{i \rightarrow f} \propto \frac{\sin^2 \frac{\omega_{fi} - \omega}{2} t}{\left(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}\right)^2}$$

它作为 $\omega_{fi} - \omega$ 的函数如图 7.1 所示。可以看出跃迁概率主要在主峰范围内。

令

$$\frac{\omega_{fi} - \omega}{2} t = \pi$$

得到

$$\Delta\omega_{fi} \sim \frac{1}{t}$$

于是

$$\Delta\omega_{fi} = \Delta\left(\frac{E_f^{(0)} - E_i^{(0)}}{\hbar}\right) = \frac{\Delta E_f^{(0)}}{\hbar} \sim \frac{1}{t}$$

上式已利用 $\Delta E_i^{(0)} = 0$ ，即初态是基态，能量完全确定。于是

$$\Delta E_f^{(0)} t \sim \hbar$$

这就是时间和能量的不确定关系。式中 t 是表示系统性质变化快慢的特征时间，是时间间隔，写成 Δt ， $\Delta E_f^{(0)}$ 是测量末态能量的不确定度，写成 ΔE ，则

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar$$

例 设 $t = 0$ 时刻氢原子处在基态，以后受到单色光的照射而电离。设单色光的电场可以近似地表示为 $\mathcal{E} \sin \omega t$ ， \mathcal{E} 和 ω 均为常数。电离后电子的波函数近似地用平面波表示。求这单色光的最小频率和在 $t > 0$ 时刻跃迁到电离态的概率。

解

单色光照在氢原子上，使得电子从基态跃迁到 ∞ 处。设无穷远处势能为零，则入射单色光的最小能量（即最小电离能）为 $E_\infty - E_1 = -E_1 = 13.6 \text{ eV}$ ，最小频率则为

$$\omega_{min} = \frac{|E_1|}{\hbar}$$

依题意，初态 $\psi_i^{(0)}$ 和末态 $\psi_f^{(0)}$ 分别为

$$\begin{aligned} \psi_i^{(0)} &= \psi_{100} \\ \psi_f^{(0)} &= \psi_{\mathbf{p}} = \left(\frac{1}{L}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned}$$

系统的微扰 Hamiltonian 为

$$\hat{H}' = e\mathcal{E}(t) \cdot \mathbf{r} = \frac{e\mathcal{E} \cdot \mathbf{r}}{2i}(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) = \hat{F}(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t})$$

设入射光在 xz 平面内，电子电离后运动方向为 z 轴，如图 7.2 所示。则上式中 $\hat{F} = \frac{e\mathcal{E} \cdot \mathbf{r}}{2i}$ 的矩阵元为

$$\begin{aligned}\hat{F}_{fi} &= \langle \psi_{\mathbf{p}} | \hat{F} | \psi_{100} \rangle \\ &= \frac{e}{2i} \left(\frac{1}{L} \right)^{\frac{3}{2}} \int e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \mathcal{E} \cdot \mathbf{r} e^{-\frac{r}{a_0}} r^2 dr d\Omega \\ &= \frac{e}{2i} \left(\frac{1}{L} \right)^{\frac{3}{2}} \int e^{-\frac{i}{\hbar} p r \cos \theta} (\mathcal{E}_x x + \mathcal{E}_z z) e^{-\frac{r}{a_0}} r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi\end{aligned}$$

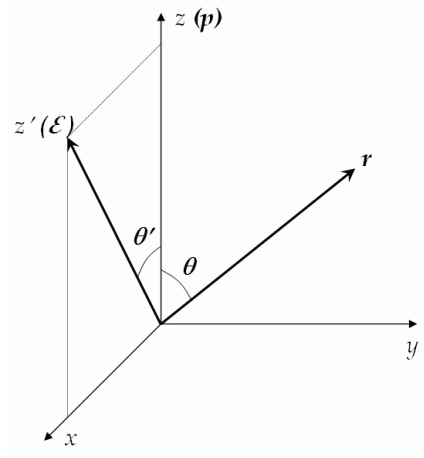


图 7.2: 氢原子核外电子坐标 \mathbf{r} 及其运动方向 \mathbf{p} (即 z 轴) 和电场 \mathcal{E} (即 z' 轴) 之间关系

式中 θ 是电子坐标 \mathbf{r} 与运动方向 \mathbf{p} (即 z 轴) 之间的夹角，所以

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad z = r \cos \theta$$

于是

$$\int_0^{2\pi} \mathcal{E}_x x d\phi = 0$$

矩阵元则可写为

$$\hat{F}_{fi} = -\left(\frac{1}{La_0} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\pi} \frac{16e\mathcal{E}_z k a_0^5}{(1 + a_0^2 k^2)^3}, \quad k = \frac{p}{\hbar}$$

末态是连续态，态密度为

$$\rho(E) = \mu p \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 d\Omega'$$

注意现在坐标系为 $x'y'z'$ ，其中 z' 轴为入射光电场强度 \mathcal{E} 方向， θ' 是电子运动方向 \mathbf{p} 与 z' 轴之间夹角，于是有

$$\mathcal{E}_z = \mathcal{E} \cos \theta'$$

将上面三式代入 Fermi 黄金规则，得到 θ, ϕ 方向立体角元内的跃迁速率为

$$\begin{aligned}dw_{i \rightarrow f} &= \frac{2\pi}{\hbar} |F_{fi}|^2 \rho(E_f^{(0)}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \mu p \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \left(\frac{1}{La_0} \right)^3 \pi \left(\frac{16e\mathcal{E} k a_0^5}{(1 + a_0^2 k^2)^3} \right)^2 \cos^2 \theta' d\Omega'\end{aligned}$$

跃迁速率为

$$w_{i \rightarrow f} = \int dw_{i \rightarrow f} = \frac{16^2 e^2 \mathcal{E}^2 a_0^7 \mu k^3}{3\hbar^2 (1 + a_0^2 k^2)^6}$$

7.3 原子对光的吸收和发射 选择定则

原子与外界光波相互作用，会发生能级之间的跃迁，并伴随着光的吸收和发射，如图 7.3 所示。如果原子吸收一个能量为 $\hbar\omega_{fi} = E_f^{(0)} - E_i^{(0)}$ 的光子由低能级 $E_i^{(0)}$ 向高能级 $E_f^{(0)}$ 跃迁，称为原子对光的受激吸收。如果原子在外界光波作用下由高能级 $E_f^{(0)}$ 向低能级 $E_i^{(0)}$ 跃迁而发射一个能量为 $\hbar\omega_{fi} = E_f^{(0)} - E_i^{(0)}$ 的光子，则称为原子对光的受激发射。不过最早也是经常观察到的是原子自发发射，即在外场的情况下，即使没有光的照射，原子也会自发地从一个激发态跃迁到基态，或者从一个能量较高的激发态跃迁到一个能量较低的激发态，同时发出辐射。

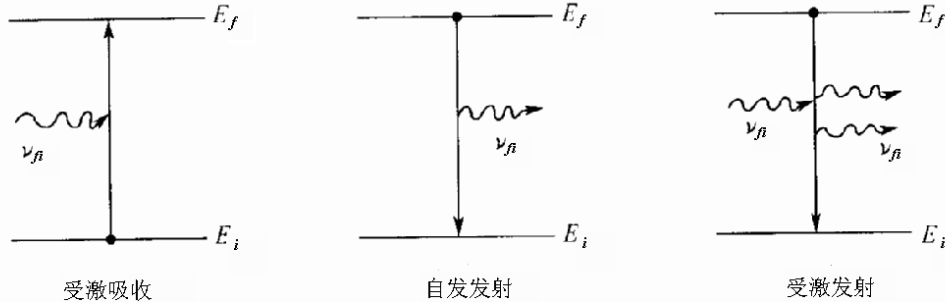


图 7.3: 光与原子相互作用的三种方式：受激吸收（左），自发发射（中）和受激发射（右）

按照非相对论性量子力学理论，当外场为零，无论是基态还是激发态，它们都是定态，是一种永远不会改变的稳定状态，如果初始时刻原子处于某定态 $\psi_i^{(0)}$ ，则原子将永远处于 $\psi_i^{(0)}$ ，不会发生量子跃迁。因此对原子的自发辐射现象，在非相对论量子力学框架内是不能处理的。这个问题需要用量子电动力学³，把电磁场量子化，才能给出圆满的说明⁴。

一、半经典的量子力学方法

在非相对论量子力学框架中，采用半经典的方法研究原子受光照射的情况，即对物质中的原子、分子、电子采用量子力学的观点，但对电磁场采用经典电磁波观点。

□ 光：连续变化的经典电磁场

□ 原子：作为一个量子力学系统来对待，用微扰论

原子与电磁场相互作用系统的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + q\phi - \frac{q}{\mu} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} + O(A^2)$$

式中电磁场的矢势 \mathbf{A} 已取 Coulomb 规范 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ ，对于氢原子和类氢离子 $q\phi = V(r)$ 是有心势场，在讨论原子问题时可以忽略高阶项。于是

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r)}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\frac{e}{\mu} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}}_{\hat{H}'(t)}$$

设微扰辐射场为沿 \mathbf{k} 方向传播的单色平面偏振电磁波，其矢势为

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

³量子电动力学用统一的量子化观点处理电磁场和物质原子。就是说，原子（及其中的电子）遵从相对论性量子力学运动方程，电磁场也被量子化成为量子电磁场。

⁴辐射场是各种模式谐振子的集合，而谐振子具有零点能。当电磁场处于真空态（零场），其能量为 $E = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}}$ ，其中求和对波矢 \mathbf{k} 和垂直于 \mathbf{k} 的两种偏振模式 σ 进行。原子与真空相互作用而发生自发辐射。

式中 $\mathbf{A}_0 = A_0 \mathbf{e}_A$ 表示电磁波的偏振方向, \mathbf{e}_A 为偏振方向的单位矢量。注意电磁波波矢 \mathbf{k} 和矢势 \mathbf{A} 满足 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{A} = 0$, 于是电磁场的电场强度和磁感应强度为

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\omega \mathbf{A}_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \\ \mathcal{B} &= \nabla \times \mathbf{A} = -\mathbf{k} \times \mathbf{A}_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\end{aligned}\quad (7.3.1)$$

微扰 Hamiltonian 则为

$$\hat{H}' = \frac{eA_0}{2\mu} (\mathbf{e}_A \cdot \hat{\mathbf{p}}) (e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)})$$

把上面的周期微扰分成两项

$$\begin{aligned}\hat{H}' &= \hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{F}^* e^{i\omega t} \\ \hat{F} &= \frac{eA_0}{2\mu} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_A \cdot \hat{\mathbf{p}}\end{aligned}$$

其中含 $e^{-i\omega t}$ 项决定光的吸收, 而 $e^{i\omega t}$ 项相应于光的发射。根据第 7.2.2 节周期微扰结果 (7.2.19) 和 (7.2.20) 式, 原子从初态 $\psi_i^{(0)}$ 到末态 $\psi_f^{(0)}$ 受激吸收和受激发射的跃迁速率为

$$\begin{aligned}w_{i \rightarrow f}^a &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \frac{eA_0}{2\mu} \langle f | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_A \cdot \hat{\mathbf{p}} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \\ w_{i \rightarrow f}^e &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \frac{eA_0}{2\mu} \langle f | e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_A \cdot \hat{\mathbf{p}} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} + \omega)\end{aligned}\quad (7.3.2)$$

假设入射微扰光波为可见光, 其波长 $\lambda \sim 5000 \times 10^{-10} \text{m}$, 而原子内部 r 的变化范围就是原子的线度 $r \sim a_0 \sim 10^{-10} \text{m}$, 注意 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, 所以 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \sim \frac{2\pi}{\lambda} a_0 \sim \frac{2\pi}{5000} \ll 1$, 于是可将 $e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ 作 Taylor 展开

$$e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1 \pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2}{2!} + \dots$$

因为微观过程的可逆性, 下面只考虑光的吸收情况。取上面展开式中的前两项, 受激吸收的跃迁速率为

$$w_{i \rightarrow f}^a = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{e^2}{4\mu^2} |A_0|^2 \left| \langle f | (1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{e}_A \cdot \hat{\mathbf{p}}) | i \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (7.3.3)$$

若取指数展开式中的第一项, 则得到电偶极跃迁近似, 若取第二项, 则对应磁偶极和电四极跃迁近似。

二、电偶极跃迁

此时 (7.3.3) 中第一项引起的跃迁速率为

$$w_{i \rightarrow f}^a = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{e^2}{4\mu^2} |A_0|^2 \left| \langle f | \mathbf{e}_A \cdot \hat{\mathbf{p}} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (7.3.4)$$

根据力学量随时间变化的公式

$$\hat{\mathbf{p}} = \mu \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\mu}{i\hbar} [\mathbf{r}, \hat{H}_0]$$

可得

$$\mathbf{e}_A \cdot \hat{\mathbf{p}} = \frac{\mu}{i\hbar} \mathbf{e}_A \cdot (\mathbf{r} \hat{H}_0 - \hat{H}_0 \mathbf{r})$$

利用 \hat{H}_0 的厄米性, 得到

$$\langle f | \mathbf{e}_A \cdot \hat{\mathbf{p}} | i \rangle = \frac{\mu}{i\hbar} (E_i^{(0)} - E_f^{(0)}) \langle f | \mathbf{e}_A \cdot \mathbf{r} | i \rangle = i\mu\omega_{fi} \langle f | \mathbf{e}_A \cdot \mathbf{r} | i \rangle$$

代入 (7.3.4) 式

$$\begin{aligned}w_{i \rightarrow f}^a &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{e^2}{4\mu^2} \mu^2 \omega_{fi}^2 |A_0|^2 \left| \langle f | \mathbf{e}_A \cdot \mathbf{r} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{e^2}{4} \omega_{fi}^2 |A_0|^2 |\mathbf{r}_{fi}|^2 \cos^2 \theta \delta(\omega_{fi} - \omega)\end{aligned}$$

式中 θ 为光波偏振方向 \mathbf{A} 与原子电偶极矩 $\mathbf{D} = -e\mathbf{r}$ 之间的夹角, $\mathbf{r}_{fi} = \langle f | \mathbf{r} | i \rangle$. 设原子处在热平衡的辐射场中, 辐射光的偏振方向各向同性, 故应对各偏振方向求平均。

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int \cos^2 \theta d\Omega}{\int d\Omega} = \frac{1}{4\pi} \int \cos^2 \theta d\Omega = \frac{1}{3}$$

于是

$$w_{i \rightarrow f}^a = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{e^2}{12} \omega_{fi}^2 |A_0|^2 |\mathbf{r}_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega)$$

将上述结果纳入更为实际的情况。自然界中不存在绝对单色光, 光的能量分布总是在一定频率范围之内, 因此需要对上式中各种频率 ω 积分。

$$w_{i \rightarrow f}^a = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{e^2}{12} \omega_{fi}^2 \int |A_0|^2 |\mathbf{r}_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) d\omega \quad (7.3.5)$$

式中 $|A_0|^2$ 可由电磁场能量密度 $I(\omega)$ 给出。平面电磁波中电场能量和磁场能量相等, 故

$$I(\omega) = \frac{1}{2} \left(\epsilon_0 \mathcal{E}^2 + \frac{1}{\mu_0} \mathcal{B}^2 \right) = \epsilon_0 \mathcal{E}^2$$

由于 $I(\omega)$ 是个随时间变化的场强的二次式, 需要对它求时间平均值, 即对时间积分一周期并用周期去除。把 (7.3.1) 代入, 得

$$\langle I(\omega) \rangle = \epsilon_0 \omega^2 |A_0|^2 \int_0^T \sin^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) dt = \frac{1}{2} \epsilon_0 \omega^2 |A_0|^2$$

所以

$$|A_0|^2 = \frac{2 \langle I(\omega) \rangle}{\epsilon_0 \omega^2}$$

代入 (7.3.5) 得

$$w_{i \rightarrow f}^a = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{e^2}{12} \frac{2 \langle I(\omega_{fi}) \rangle}{\epsilon_0} |\mathbf{r}_{fi}|^2 \quad (7.3.6)$$

记

$$e_s = \begin{cases} \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}}, & \text{SI} \\ e, & \text{CGS} \end{cases}$$

电偶极跃迁速率为

$$w_{i \rightarrow f}^a = \frac{4\pi^2 e_s^2}{3\hbar^2} |\mathbf{r}_{fi}|^2 \langle I(\omega_{fi}) \rangle \quad (7.3.7)$$

三、磁偶极和电四极跃迁

定义 \mathbf{e}_k 为 \mathbf{k} 方向的单位矢量, 则 (7.3.3) 中第二项引起的跃迁速率为

$$w_{i \rightarrow f}^m = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{e^2}{4\mu^2} \left| A_0 \frac{\omega}{c} \right|^2 \left| \langle f | (\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{r})(\mathbf{e}_A \cdot \hat{\mathbf{p}}) | i \rangle \right|^2 \quad (7.3.8)$$

可以证明上式包含电四极跃迁和磁偶极跃迁两项, 即跃迁矩阵元 $\langle f | (\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{r})(\mathbf{e}_A \cdot \hat{\mathbf{p}}) | i \rangle$ 可以分解为与电四极矩和磁偶极矩相关的项。

$$\begin{aligned} & (\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{r})(\mathbf{e}_A \cdot \hat{\mathbf{p}}) \\ &= \frac{1}{2} \left[(\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{r})(\mathbf{e}_A \cdot \hat{\mathbf{p}}) - (\mathbf{e}_A \cdot \mathbf{r})(\mathbf{e}_k \cdot \hat{\mathbf{p}}) + (\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{r})(\mathbf{e}_A \cdot \hat{\mathbf{p}}) + (\mathbf{e}_A \cdot \mathbf{r})(\mathbf{e}_k \cdot \hat{\mathbf{p}}) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[(r_k \hat{p}_A - r_A \hat{p}_k) + (r_k \hat{p}_A + r_A \hat{p}_k) \right] \end{aligned}$$

上式中前面两项是电子沿着 $\mathbf{k} \times \mathbf{A}$ 即磁场 \mathbf{B} 方向的轨道角动量

$$r_k \hat{p}_A - r_A \hat{p}_k = \hat{L}_m = \frac{2\mu}{-e} \hat{M}_m$$

\hat{M}_m 是原子的等效磁偶极矩在磁场方向的分量。后面两项，由于 \mathbf{k} 和 \mathbf{A} 方向互相垂直， r_A 和 \hat{p}_k 对易

$$r_k \hat{p}_A + r_A \hat{p}_k = r_k \hat{p}_A + \hat{p}_k r_A = \mu \frac{d}{dt} r_k r_A = \frac{\mu}{i\hbar} [r_k r_A, \hat{H}_0]$$

于是

$$\begin{aligned} \langle f | (\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{r})(\mathbf{e}_A \cdot \hat{\mathbf{p}}) | i \rangle &= \frac{\mu}{-e} \langle f | \hat{M}_m | i \rangle + \frac{\mu}{2i\hbar} \langle f | [r_k r_A, \hat{H}_0] | i \rangle \\ &= \frac{\mu}{-e} \langle f | \hat{M}_m | i \rangle + (E_i^{(0)} - E_f^{(0)}) \frac{\mu}{2i\hbar} \langle f | r_k r_A | i \rangle \\ &= \frac{\mu}{-e} \langle f | \hat{M}_m | i \rangle + (E_f^{(0)} - E_i^{(0)}) \frac{i\mu}{2\hbar} \langle f | r_k r_A | i \rangle \\ &= \frac{\mu}{-e} \langle f | \hat{M}_m | i \rangle + (E_f^{(0)} - E_i^{(0)}) \frac{i\mu}{e\hbar} \langle f | \hat{Q} | i \rangle \end{aligned}$$

其中 $\hat{Q} = \frac{-e}{2} \mathbf{r} \mathbf{r}$ 为原子的等效电四极矩。上式右边第一项与磁偶极矩有关，第二项与电四极矩有关。

四、选择定则

由式 (7.3.7) 知原子在光波作用下由 $\psi_i^{(0)}$ 态电偶极跃迁到 $\psi_f^{(0)}$ 态的概率与 $|\mathbf{r}_{fi}|^2$ 成正比

$$W_{i \rightarrow f} \propto |\mathbf{r}_{fi}|^2$$

如果 $|\mathbf{r}_{fi}|^2 = 0$ ，那么这种跃迁不能实现，称**禁戒跃迁**。而要实现电偶极跃迁，必须满足

$$|\mathbf{r}_{fi}|^2 = |x_{fi}|^2 + |y_{fi}|^2 + |z_{fi}|^2 \neq 0$$

由此可得到光谱线的选择定则。

首先把原子中有关电子运动的初态 $|i\rangle$ 和末态 $|f\rangle$ 写成

$$\begin{aligned} |i\rangle &= \psi_i^{(0)} = \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_n^l(r) Y_l^m(\theta, \phi) \propto R_n^l(r) P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \\ |f\rangle &= \psi_f^{(0)} = \psi_{n',l',m'}(r, \theta, \phi) = R_{n'}^{l'}(r) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \propto R_{n'}^{l'}(r) P_{l'}^{m'}(\cos \theta) e^{im'\phi} \end{aligned}$$

利用上述波函数，可以分别计算 \mathbf{r}_{fi} 的三个分量不为零的条件。

1. 注意到 $z = r \cos \theta$ ，于是 z_{fi} 分量不为零的条件为

$$z_{fi} = \langle n', l', m' | z | n, l, m \rangle = \langle n', l', m' | r \cos \theta | n, l, m \rangle \neq 0$$

这等价于

$$\langle Y_{l'}^{m'} | \cos \theta | Y_l^m \rangle \neq 0$$

利用

$$\cos \theta Y_l^m = \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1}^m + \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)}} Y_{l-1}^m$$

以及

$$\langle Y_{l'}^{m'} | Y_l^m \rangle = \delta_{l'l} \delta_{m'm}$$

得到 $\langle Y_{l'}^{m'} | \cos \theta | Y_l^m \rangle \neq 0$ ，即 z_{fi} 不为零的条件为

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0 \quad (7.3.9)$$

2. 注意到

$$x = r \sin \theta \cos \phi = r \sin \theta \frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2}$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi = r \sin \theta \frac{e^{i\phi} - e^{-i\phi}}{2}$$

于是 x_{fi} 和 y_{fi} 分量不为零的条件为

$$x_{fi} = \langle n', l', m' | x | n, l, m \rangle \neq 0$$

$$y_{fi} = \langle n', l', m' | y | n, l, m \rangle \neq 0$$

这等价于

$$\langle Y_{l'}^{m'} | \sin \theta e^{\pm i\phi} | Y_l^m \rangle \neq 0$$

利用

$$e^{\pm i\phi} \sin \theta Y_l^m = \pm \sqrt{\frac{(l \pm m + 1)(1 \pm m + 2)}{(2l + 1)(2l + 3)}} Y_{l+1}^{m \mp 1} \mp \sqrt{\frac{(l \mp m)(l \mp m - 1)}{(2l - 1)(2l + 1)}} Y_{l-1}^{m \mp 1}$$

以及球谐函数正交性, 得到 $\langle Y_{l'}^{m'} | \sin \theta e^{\pm i\phi} | Y_l^m \rangle \neq 0$, 即 x_{fi} 和 y_{fi} 不为零条件为

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = \pm 1 \quad (7.3.10)$$

综合 (7.3.9) 式和 (7.3.10) 式, 电偶极跃迁的选择定则为

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1$$

同理可讨论磁偶极跃迁的选择定则为

$$\Delta l = 0 \text{ (但除去 } l' = 0 \rightarrow l = 0, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \pm 2)$$

电四极跃迁的选择定则为

$$\Delta l = 0, \pm 2, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$$

7.4 Eienstein 的辐射理论

非相对论性的量子力学不能解释光的自发辐射现象。但是 Eienstein 早在 1917 年 (量子力学建立之前) 就研究了物质与辐射场的相互作用。他根据 Bohr 的旧量子理论, 借助物质和辐射场达到热平衡的热力学关系, 建立了光的吸收和发射的唯象理论, 从而可以利用受激跃迁概率计算出自发发射概率。

一、Einstein 的发射和吸收系数

讨论原子分立能谱中的两个能级。不失普遍性, 设 $E_i^{(0)} < E_f^{(0)}$, Einstein 引进三个参数:

- A_{fi} : $E_f^{(0)} \rightarrow E_i^{(0)}$ 自发发射系数, 表示原子在单位时间内由 $E_f^{(0)}$ 能级自发跃迁到 $E_i^{(0)}$ 能级的跃迁概率
- B_{fi} : $E_f^{(0)} \rightarrow E_i^{(0)}$ 受激发射系数, 若作用于原子的光波在 $\omega \rightarrow \omega + d\omega$ 频率范围内的能量密度为 $I(\omega)d\omega$, 则在单位时间内原子由 $E_f^{(0)}$ 能级受激跃迁到 $E_i^{(0)}$ 能级并发射出能量为 $\hbar\omega_{fi}$ 的光子的概率是 $B_{fi}I(\omega_{fi})$
- B_{if} : $E_i^{(0)} \rightarrow E_f^{(0)}$ 吸收系数, 单位时间内原子由 $E_i^{(0)}$ 能级跃迁到 $E_f^{(0)}$ 能级并吸收能量为 $\hbar\omega_{fi}$ 的光子的概率是 $B_{if}I(\omega_{fi})$

Einstein 利用热平衡条件从唯象角度建立了三个参数之间的关系。设处于 $E_i^{(0)}$ 和 $E_f^{(0)}$ 的原子数目分别是 N_i 和 N_f ，在光波作用下，单位时间内从 $E_f^{(0)}$ 能级跃迁到 $E_i^{(0)}$ 能级的概率是 $A_{fi} + B_{fi}I(\omega_{fi})$ ，从 $E_i^{(0)}$ 能级跃迁到 $E_f^{(0)}$ 能级的概率 $B_{if}I(\omega_{fi})$ ，当这些原子与电磁辐射在绝对温度 T 下处于平衡时，必须满足如下条件

$$N_f(A_{fi} + B_{fi}I(\omega_{fi})) = N_i B_{if}I(\omega_{fi})$$

解出 $I(\omega_{fi})$

$$I(\omega_{fi}) = \frac{A_{fi}}{\frac{N_i}{N_f} B_{if} - B_{fi}} \quad (7.4.1)$$

N_i 和 N_f 满足 Maxwell-Boltzmann 分布

$$N_i = C(T)e^{-\frac{E_i^{(0)}}{kT}}$$

$$N_f = C(T)e^{-\frac{E_f^{(0)}}{kT}}$$

式中 k 为 Boltzmann 常数， $C(T)$ 是温度 T 的某一个函数，由此得

$$\frac{N_i}{N_f} = e^{-\frac{E_i^{(0)} - E_f^{(0)}}{kT}} = e^{\frac{\hbar\omega_{fi}}{kT}}$$

将上式代入 (7.4.1) 式，得

$$I(\omega_{fi}) = \frac{A_{fi}}{e^{\frac{\hbar\omega_{fi}}{kT}} B_{if} - B_{fi}} = \frac{A_{fi}}{B_{if}} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{fi}}{kT}} - \frac{B_{fi}}{B_{if}}} \quad (7.4.2)$$

在热平衡时黑体辐射的 Planck 公式为

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu \quad (7.4.3)$$

$\rho(\nu)d\nu$ 和 $I(\omega)d\omega$ 是同一能量密度的两种写法 $\rho(\nu)d\nu = I(\omega)d\omega$ ，而 $\omega = 2\pi\nu$ ，即 $d\omega = 2\pi d\nu$ ，所以

$$\rho(\nu) = 2\pi I(\omega) \quad (7.4.4)$$

从 (7.4.2)、(7.4.3) 和 (7.4.4) 式解得

$$\frac{A_{fi}}{B_{if}} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{fi}}{kT}} - \frac{B_{fi}}{B_{if}}} = \frac{4h\nu_{fi}^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{fi}}{kT}} - 1}$$

注意 $\hbar\omega_{fi} = h\nu_{fi}$ ，比较上式两边，得

$$B_{fi} = B_{if} \quad (7.4.5)$$

$$A_{fi} = \frac{4h\nu_{fi}^3}{c^3} B_{if} = \frac{\hbar\omega_{fi}^3}{c^3\pi^2} B_{fi} \quad (7.4.6)$$

式 (7.4.5) 在统计物理中称为细致平衡条件，它与量子力学的结论 $w_{i \rightarrow f}^a = w_{f \rightarrow i}^e$ 符合。对于电偶极跃迁，式 (7.3.7) 等于 $B_{fi}I(\omega_{fi})$ ，于是

$$B_{fi} = B_{if} = \frac{4\pi^2 e_s^2}{3\hbar^2} |\mathbf{r}_{fi}|^2$$

由 (7.4.2) 和 (7.4.5) 式可知，在热平衡下自发跃迁与受激跃迁概率之比为

$$\frac{A_{fi}}{B_{fi}I(\omega_{fi})} = e^{\frac{\hbar\omega_{fi}}{kT}} - 1$$

当 $\omega_{fi} = \frac{kT}{\hbar} \ln 2$ 时，这两个概率相等。若 $T = 300\text{K}$ ，则 $\omega_{fi} = 2.9 \times 10^{13}/\text{s}$ ，对应的波长为 0.00006m 。远大于可见光的波长。因而对于可见光的辐射，原子受激发射的概率完全可以忽略不计，可见光区的原子发光光谱主要来自自发发射的贡献。

微波量子放大器和激光器都是应用受激发射现象的器件。受激辐射所发出的光称为激光。为了获得受激发射，必须具备两个条件

1. 单位时间内由 $\psi_f^{(0)}$ 态到 $\psi_i^{(0)}$ 态的受激发射应超过由 $\psi_i^{(0)}$ 态 $\psi_f^{(0)}$ 态的吸收, 为此在 高能态的粒子数要远大于低能态的粒子数 $N_f > N_i$, 这与平衡时的 $N_i > N_f$ 相反, 称为粒子数反转。
2. 自发发射应远小于受激发射。对于可见光, 前面已指出在热平衡时自发发射概率远大于受激发射概率, 为使上述条件得到满足, 在激光器中用一个谐振腔来增强辐射场, 使得辐射密度远大于热平衡时的数值, 以增加受激发射概率。

二、原子光谱强度

利用 (7.4.6) 式可以计算原子光谱强度, 即自发辐射光谱线强度或能量发射率。已知 A_{fi} 是单位时间内原子由受激态 $\psi_f^{(0)}$ 自发跃迁到较低能级态 $\psi_i^{(0)}$ 的概率

$$A_{fi} = \frac{4e_s^2 \omega_{fi}^3}{3\hbar c^3} |\mathbf{r}_{fi}|^2$$

在这跃迁中原子发射出能量为 $\hbar\omega_{fi}$ 的光子。由此可知, 单位时间内原子发射的能量为

$$\frac{dE}{dt} = A_{fi} \hbar\omega_{fi} = \frac{4e_s^2 \omega_{fi}^4}{3c^3} |\mathbf{r}_{fi}|^2$$

设处于受激态 $\psi_f^{(0)}$ 的原子数为 N_f , 则频率为 ω_{fi} 的总辐射强度

$$J_{fi} = N_f \frac{4e_s^2 \omega_{fi}^4}{3c^3} |\mathbf{r}_{fi}|^2$$

一般情况下初态和末态都是连续分布, 故需对初态求平均和对末态求和, 得到原子光谱强度。

7.5 准稳定态的描述

处于激发态的原子能自发跃迁到低能态, 原子在激发态是不稳定的, 它就不是量子力学中用定态概念描述的永远稳定的状态, 我们也称激发态为准稳定态或共振态。

一、准稳定态的平均寿命

准稳定态有一定的时间限度或寿命。显然它的寿命是与自发跃迁概率有关, 自发跃迁概率越大, 准稳定态的寿命越短。设 t 时刻, 处于准稳定态 $\psi_f^{(0)}$ 的原子数为 N_f , 在时间 dt 内自发跃迁到低能态 $\psi_i^{(0)}$ 的原子数为 dN_f , 则

$$dN_f = -A_{fi} N_f dt$$

式中负号表示原子数的减少。积分后得到 N_f 随时间变化的规律

$$N_f(t) = N_f(0) e^{-A_{fi} t} = N_f(0) e^{-\frac{t}{\tau_{fi}}} \quad (7.5.1)$$

式中 $N_f(0)$ 是 $t = 0$ 时处于准稳定态的原子数, 而

$$\tau_{fi} = 1/A_{fi}$$

是原子由 $\psi_f^{(0)}$ 态自发跃迁到 $\psi_i^{(0)}$ 态的平均寿命。考虑到所有比 $E_f^{(0)}$ 能量低的状态的自发跃迁, 可得原子处在 $\psi_f^{(0)}$ 态的总平均寿命为

$$\tau_f = \frac{1}{\sum_i A_{fi}} \quad (7.5.2)$$

式中 \sum_i 表示对所有能量比 $E_f^{(0)}$ 低的末态求和。

二、准稳定态的衰变能谱宽度

式 (7.5.1) 表明处于准稳定态的初态的粒子数呈指数衰减。为了反映这个事实，准稳定态的波函数 $\psi_n(\mathbf{r}, t)$ 的模方应当具有相应的时间依赖关系

$$|\psi_n(\mathbf{r}, t)|^2 \propto e^{-\frac{t}{\tau}}$$

但是从量子力学的基本原理出发并不能得到上述公式。为了唯象地反映这一点，可以在定态波函数上加一个实指数因子，即

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} e^{-\frac{t}{2\tau}} \quad (7.5.3)$$

或者

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_n - i\Gamma/2)t}$$

这相当于把原来的实数能量 E_n 改写成复数形式 $E_n - i\Gamma/2$ ，其虚数部分⁵中的 Γ 的定义是

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad (7.5.4)$$

它的量纲与能量相同，代表着观察到的衰变能谱宽度，一般简称宽度。

运用 (7.5.3) 表示的波函数，相当于在含时微扰计算中作如下替换

$$\omega_{fi} = \frac{E_f^{(0)} - E_i^{(0)}}{\hbar} \rightarrow \frac{E_f - E_i + i\Gamma/2}{\hbar}$$

于是在常微扰的情况下 (7.2.12) 式

$$a_f^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} H'_{fi} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} dt'$$

变为

$$a_f^{(1)}(t) = \frac{\hat{H}'_{fi}}{i\hbar} \int_0^t e^{\frac{i}{\hbar}(E_f - E_i + i\Gamma/2)t'} dt' = \hat{H}'_{fi} \frac{1 - e^{-\frac{i}{\hbar}(E_f - E_i)t} \cdot e^{-\frac{\Gamma}{2\hbar}t}}{E_f - E_i + i\Gamma/2}, \quad f \neq i \quad (7.5.5)$$

当 $\frac{\Gamma t}{2\hbar} \gg 1$ ，即时间 t 比粒子寿命 τ 大得多，或满足条件

$$t \gg \frac{2\hbar}{\Gamma} = 2\tau$$

可以忽略 (7.5.5) 式分子中的后项，便得到相应的跃迁概率

$$W_{fi} = |a_f^{(1)}|^2 \approx \frac{|\hat{H}'_{fi}|^2}{(E_f - E_i)^2 + (\Gamma/2)^2} = \frac{|\hat{H}'_{fi}|^2}{(\Gamma/2)^2} \frac{(\Gamma/2)^2}{(E_f - E_i)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad f \neq i$$

上式表明在时间足够长时，观察到能量为 E_f 的末态的概率呈现出明显的共振行为。并且在 $E_f = E_i$ 出达到最大值。从上式容易看出，在 $E_f = E_i \pm \Gamma/2$ 处 W_{fi} 下降到极大值的一半，所以从 $E_f = E_i - \Gamma/2$ 到 $E_f = E_i + \Gamma/2$ 这一段能谱集中了共振峰的主要部分，它的宽度 Γ 称为准稳定态衰变能谱的半高全宽度。图 7.4 画出了准稳定态衰变概率 W_{fi} 随末态能量 E_f 的分布，称为 **Breit-Wigner** 曲线。

以上简略推导所得结论是有普遍意义的。即使准稳定态原来的能量确定，它的衰变产物的质心总能量必定表现出以 Γ 为特征的一定宽度的分布。在现代高能物理学中，许多准稳定态的能量（以及相对论性质量）往往是由其衰变能谱的峰值来测得，所以一开始就把它叫做共振态。

图 7.5 给出了用 7 GeV 高能电子轰击质子时所得到的激发能谱。其中最高的共振峰是 $\Delta(1232)$ 粒子，其他两个明显可见的共振峰是核子的其他两个激发态，分别是 $N(1520)$ 和 $N(1680)$ 。

比较 (7.5.4) 式和 (7.5.2) 式，有

$$\Gamma = \sum_f \Gamma_f, \quad \Gamma_f = \hbar A_{fi}$$

即衰变能谱总宽度 Γ 是各分宽度 Γ_f 之和。

⁵在电动力学中有类似的描写方式，即把电磁波的波矢写成复数，实数部分描写波的传播，虚数部分则描写波的吸收。

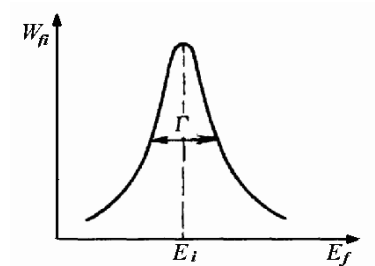


图 7.4: 共振态的 Breit-Wigner 曲线

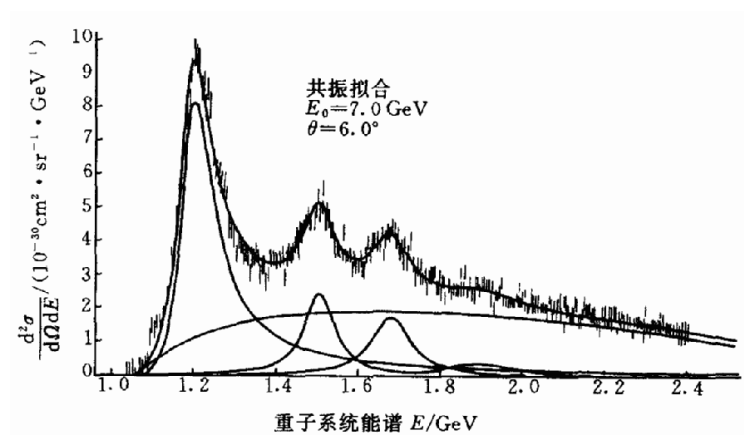


图 7.5: 高能电子轰击质子时所得到的激发能谱

7.6 绝热近似

一、绝热定理 (adiabatic theorem)

绝热定理 当系统的 Hamiltonian $\hat{H}(t)$ 随时间极缓慢地变化时, 如果初始时刻系统处在 $\hat{H}(t)$ 的第 m 个本征态, 那么在以后任意时刻, 系统将继续保持处在该状态中 (假设 $\hat{H}(t)$ 的能级不简并)。

证明

设 Hamiltonian 不含时, 那么其本征方程为

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

如果初始 $t = 0$ 时刻系统处在 \hat{H} 的第 n 个本征态 ψ_n , 那么在 $t > 0$ 时刻它仍将处在该本征态, 只是波函数有一个指数相位因子

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

当 $\hat{H}(t)$ 含时, 其本征函数 $\psi_n(t)$ 和本征值 $E_n(t)$ 均含时, 都将随着时间变化

$$\hat{H}(t)\psi_n(t) = E_n(t)\psi_n(t) \quad (7.6.1)$$

不过本征函数仍然正交归一

$$\langle \psi_m(t) | \psi_n(t) \rangle = \delta_{mn} \quad (7.6.2)$$

而且是完备的。因此系统含时 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = \hat{H}(t)\psi(t) \quad (7.6.3)$$

的解 $\psi(t)$ 仍然可以表示为一系列本征函数 $\psi_n(t)$ 的叠加

$$\psi(t) = \sum_n c_n(t) \psi_n(t) \quad (7.6.4)$$

将 (7.6.4) 式代入 (7.6.3) 式, 得到

$$i\hbar \sum_n (\dot{c}_n \psi_n + c_n \dot{\psi}_n) = \sum_n c_n E_n \psi_n$$

用 $\langle \psi_m |$ 内积上式, 并利用 (7.6.2) 式, 得到

$$i\hbar \dot{c}_m(t) = E_m(t)c_m(t) - i\hbar \sum_n c_n(t) \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle \quad (7.6.5)$$

这是一组关于 $c_m(t)$ 的复杂的耦合方程组。若 \hat{H} 与时间无关, 上式右边第二项为零。但是若 \hat{H} 随时间缓慢变化, 是否仍然可以忽略该项? 这就需要计算 $\langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle$ 的大小。为此将 (7.6.1) 式对时间求导

$$\dot{\hat{H}}\psi_n + \hat{H}\dot{\psi}_n = \dot{E}_n\psi_n + E_n\dot{\psi}_n$$

用 $\langle \psi_m |$ 内积上式, 得到

$$\langle \psi_m | \dot{\hat{H}} | \psi_n \rangle + \langle \psi_m | \hat{H} | \dot{\psi}_n \rangle = \dot{E}_n \delta_{mn} + E_n \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle$$

利用 \hat{H} 的厄米性, 有 $\langle \psi_m | \hat{H} | \dot{\psi}_n \rangle = E_m \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle$, 于是上式可写为

$$\langle \psi_m | \dot{\hat{H}} | \psi_n \rangle = \dot{E}_m \delta_{mn} + (E_n - E_m) \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle \quad (7.6.6)$$

如果 $m = n$, 则式 (7.6.6) 事实上是参数为时间时的 Feynman-Hellmann 定理

$$\langle \psi_m | \dot{\hat{H}} | \psi_n \rangle = \dot{E}_m$$

如果 $m \neq n$, 且能级不简并, 即 $E_m \neq E_n$, 则由式 (7.6.6) 得到

$$\langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle = \frac{\langle \psi_m | \dot{H} | \psi_n \rangle}{E_n - E_m} \quad (7.6.7)$$

由于 $\dot{H}(t)$ 随时间缓慢变化, 即 $\dot{H}(t) \rightarrow 0$, 因此

$$\langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle \xrightarrow{\dot{H}(t) \rightarrow 0} 0, \quad m \neq n \quad (7.6.8)$$

把 (7.6.7) 式代入 (7.6.5) 式, 并把 $m = n$ 和 $m \neq n$ 部分分开, 得到

$$i\hbar \dot{c}_m(t) = (E_m - i\hbar \langle \psi_m | \dot{\psi}_m \rangle) c_m(t) - i\hbar \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m | \dot{H} | \psi_n \rangle}{E_n - E_m} c_n(t) \quad (7.6.9)$$

利用 (7.6.8) 式, 有

$$i\hbar \dot{c}_m(t) \approx (E_m - i\hbar \langle \psi_m | \dot{\psi}_m \rangle) c_m(t)$$

其通解为

$$c_m(t) = e^{i\theta_m(t)} e^{i\gamma_m(t)} c_m(0) \quad (7.6.10)$$

式中

$$\theta_m(t) = -\frac{1}{\hbar} \int_0^t dt' E_m(t') \quad (7.6.11)$$

$$\gamma_m(t) = i \int_0^t dt' \langle \psi_m(t') | \partial_{t'} \psi_m(t') \rangle \quad (7.6.12)$$

式 (7.6.12) 中的 $\partial_{t'}$ 是 $\frac{\partial}{\partial t'}$ 的简写。 $\theta_m(t)$ 称为**动力学相位 (dynamic phase)**, $\gamma_m(t)$ 则称为**几何相位 (geometric phase)**。如果在初始 $t = 0$ 时刻, 系统处在 $\hat{H}(0)$ 的第 m 个本征态 $\psi_m(0)$, 也就是

$$\begin{aligned} c_m(0) &= 1 \\ c_n(0) &= 0, \quad n \neq m \end{aligned}$$

则任意 $t > 0$ 时刻的波函数为

$$\psi(t) = e^{i\theta_m(t)} e^{i\gamma_m(t)} \psi_m(t) \quad (7.6.13)$$

可见, 除了多出动力学相位和几何相位这两个相位因子, 系统将继续处在随时间变化的 Hamiltonian $\hat{H}(t)$ 的第 m 个本征态。

说明

1. $\gamma_m(t)$ 是实数。这是因为

$$0 = \frac{d}{dt} \langle \psi_m | \psi_m \rangle = \langle \dot{\psi}_m | \psi_m \rangle + \langle \psi_m | \dot{\psi}_m \rangle = (\langle \psi_m | \dot{\psi}_m \rangle)^* + \langle \psi_m | \dot{\psi}_m \rangle$$

可见 $\langle \psi_m | \dot{\psi}_m \rangle$ 为纯虚数, 所以 $\gamma_m(t)$ 是实数。

2. 若要使绝热定理成立, \dot{H} 必须多小? 严格地说 Hamiltonian 的变化应该是无穷缓慢。实际上, 若系统 $\hat{H}(t)$ 随时间变化的特征时间为 τ , 则由 \dot{H} 改变引起的能量不确定度为

$$\Delta E \sim \frac{\hbar}{\tau}$$

设系统两能级之间的差为

$$\Delta = E_m - E_n$$

若 ΔE 接近 Δ , 则会引起能级之间的跃迁。因此, 为了使得绝热近似条件成立, 必须有

$$\Delta E \sim \frac{\hbar}{\tau} \ll \Delta$$

也就是

$$\tau \gg \frac{\hbar}{\Delta}$$

例 质量为 μ 、带电为 $-e$ 的电子处在大小为 B ，与 z 轴夹角为 θ 且以角频率 ω_0 绕 z 轴进动的磁场中，如图 7.6 所示。设在 $t=0$ 时刻，磁场在 x - z 平面上，电子自旋沿着磁场方向极化。求 $t>0$ 时刻电子的自旋波函数 $\chi(t)$ ，讨论绝热近似成立的条件，并求出自旋逆磁场方向极化的概率。

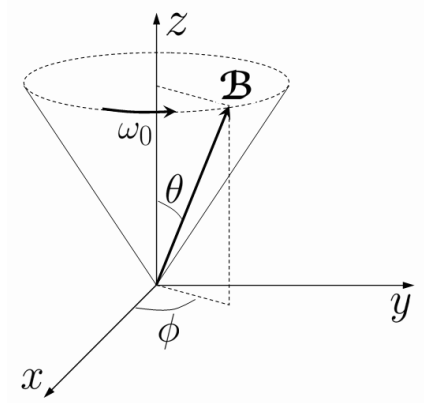


图 7.6: 电子在以角频率 ω_0 中绕 z 轴进动的磁场中运动

解

根据题意，方位角 $\phi = \omega_0 t$ ，外磁场的具体形式为

$$\mathbf{B}(t) = B(\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$$

含时 Hamiltonian 为

$$\hat{H}(t) = \frac{e}{\mu} \mathbf{B}(t) \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{e}{2\mu} \hbar \mathbf{B}(t) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{eB}{2\mu} \hbar (\sin \theta \cos \phi \hat{\sigma}_x + \sin \theta \sin \phi \hat{\sigma}_y + \cos \theta \hat{\sigma}_z)$$

令

$$\omega = \frac{eB}{\mu}$$

则

$$\hat{H}(t) = \frac{\hbar\omega}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & e^{-i\phi} \sin \theta \\ e^{i\phi} \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix}$$

解这个本征值方程，得到本征值和相应的归一化的本征函数为

$$\begin{aligned} E_+ &= +\frac{\hbar\omega}{2}, & \chi_+(t) &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \\ E_- &= -\frac{\hbar\omega}{2}, & \chi_-(t) &= \begin{pmatrix} \sin \frac{\theta}{2} \\ -e^{i\phi} \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

已知 $t=0$ 时，电子处在 $\psi(0) = \chi_+(0)$ 态。当 $\hat{H}(t)$ 缓慢变化，根据绝热定理， t 时刻电子的态函数为

$$\psi(t) = e^{i\theta_+(t)} e^{i\gamma_+(t)} \chi_+(t)$$

这里特征时间为

$$\tau \sim \frac{1}{\omega_0}$$

而能级间隔为

$$\Delta \sim \hbar\omega$$

于是为了使得绝热条件成立，必须有

$$\tau \gg \frac{\hbar}{\Delta}$$

由上面三式, 得

$$\omega_0 \ll \omega$$

自旋逆磁场方向极化的概率的准确计算结果 (习题 11) 是

$$|\langle \chi_-(t) | \psi(t) \rangle|^2 \propto \frac{\omega_0^2}{\omega^2}$$

可见当 $\omega_0 \ll \omega$ 时发现电子自旋逆着磁场方向的概率趋于零。如果反过来 $\omega_0 \gg \omega$, 则

$$|\langle \chi_-(t) | \psi(t) \rangle|^2 \approx |\langle \chi_-(t) | \psi_+(0) \rangle|^2 = \sin^2 \theta \sin^2 \frac{\phi}{2}$$

二、含时绝热二态系统

设某量子系统 A 随时间变化的 Hamiltonian 为

$$\hat{H}_0(t) = E_0 + \begin{pmatrix} vt & 0 \\ 0 & -vt \end{pmatrix} \quad (7.6.14)$$

式中 v 是个大于零的常数。则系统 A 的能量本征值为

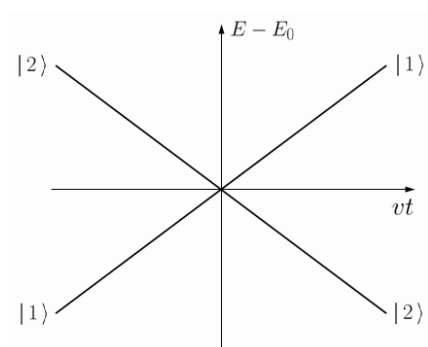
$$E_{\pm}^{(0)}(t) = E_0 \pm vt$$

相应的本征函数为

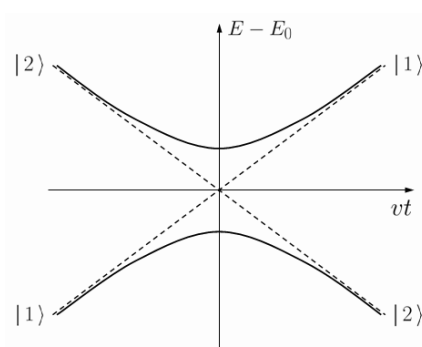
$$E_+^{(0)}(t), \quad \psi_+^{(0)}(t) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv |1\rangle$$

$$E_-^{(0)}(t), \quad \psi_-^{(0)}(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \equiv |2\rangle$$

系统 A 的能量随时间变化的关系如图 7.7(a) 所示。假设初始 $t = -\infty$ 时刻系统处在属于能量本征值为 $E_+^{(0)}(-\infty)$ 的状态, 即 $|1\rangle$ 态, 则在 $t = 0$ 的时候, 系统能量为 E_0 , 处在既是本征值 $E_+^{(0)}(0)$ 也是本征值 $E_-^{(0)}(0)$ 的状态, 于是在 $t > 0$ 时刻系统处在 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 态的概率各为一半。



(a) Hamiltonian 由 (7.6.14) 描述



(b) Hamiltonian 由 (7.6.15) 描述

图 7.7: 简单的含时绝热二态系统

现在若另一量子系统 B 的 Hamiltonian 为

$$\hat{H}(t) = E_0 + \begin{pmatrix} vt & -\Delta \\ -\Delta & -vt \end{pmatrix} \quad (7.6.15)$$

式中 v 和 Δ 是大于零的常数。该系统的能量本征值为

$$E_{\pm}(t) = E_0 \pm \sqrt{v^2 t^2 + \Delta^2}$$

该系统的能量随时间变化的曲线如图 (7.7(b)) 所示。假设初始 $t = -\infty$ 时刻, 系统 B 处在属于能量本征值 $E_+(-\infty)$ 的本征态。由于 $|vt| \gg \Delta$, 此时系统 B 的能量为

$$E_+(-\infty) \approx E_0 + |vt| = E_-^{(0)}(-\infty)$$

所以其所处状态十分接近系统 A 的能量本征值为 $E_-^{(0)}(-\infty)$ 的本征态, 即 $|2\rangle$ 态。而在 $t = +\infty$ 时, 系统 B 所处状态十分接近系统 A 的能量本征值为 $E_+^{(0)}(+\infty)$ 的本征态, 即 $|1\rangle$ 态。

可见, 当 v 很小, 也就是 $\hat{H}(t)$ 随时间很缓慢地变化时, 有

$$\begin{array}{ccc} t = -\infty & & t = \infty \\ |\psi_+(t)\rangle: |2\rangle & \longrightarrow & |1\rangle \quad 100\% \\ |\psi_-(t)\rangle: |1\rangle & \longrightarrow & |2\rangle \quad 100\% \end{array}$$

说明

1. 这里的关键是 Hamiltonian 的非对角元使得能级产生间隔, 从而在 $t = 0$ 时能级不再简并。
2. 要使绝热条件成立, 在 $t = 0$ 时的能量不确定度 ΔE 必须远小于能级间隔 Δ

$$\Delta E \ll \Delta$$

设 \hat{H} 随时间改变的特征时间为 τ , 则

$$\Delta \sim |v\tau| \quad \text{或} \quad \tau \sim \frac{\Delta}{v}$$

而能量不确定度与特征时间的关系是

$$\Delta E \sim \frac{\hbar}{\tau}$$

由上面三式, 得到

$$\Delta E \sim \frac{\hbar}{\frac{\Delta}{v}} \ll \Delta$$

所以要使绝热条件成立, 必须满足

$$\Delta^2 \gg \hbar v$$

更加严格的计算表明, 跃迁概率为 $\sim e^{-\frac{2\pi\Delta^2}{\hbar v}}$. 所以, 只有当上式成立时跃迁概率才趋于零。

3. 一般地, 如果 Hamiltonian 有如下形式

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \begin{pmatrix} f(t) & -\Delta \\ -\Delta & -f(t) \end{pmatrix}$$

式中 $f(t)$ 是时间的函数, 它在 $t = t_0$ 时有零点 $f(t)|_{t=t_0} = 0$. 那么在 $t = t_0$ 时将 $f(t)$ 作级数展开, 当 $f(t)$ 变化缓慢时, 前面的讨论仍然成立。

三、动力学相位和几何相位

1. 参数空间

假设系统的 Hamiltonian 依赖于的一组随时间变化的参数

$$\mathbf{R}(t) = (R_1, R_2, \dots, R_N)$$

若 $\mathbf{R}(t)$ 随时间缓慢变化, 则系统的 Hamiltonian 为

$$\hat{H}(t) \equiv \hat{H}(\mathbf{R}(t))$$

本征值方程为

$$\hat{H}(\mathbf{R})|\psi_n(\mathbf{R})\rangle = E_n(\mathbf{R})|\psi_n(\mathbf{R})\rangle$$

这些参数 $\mathbf{R}(t)$ 构成了参数空间 (parameter space)。如图 7.8 所示。参数空间中的每一个点对应一个不同的 Hamiltonian, 而参数空间中连续变化的一条路径则对应 $\hat{H}(\mathbf{R}(t))$ 。

例如, $\hat{H}(t) = \frac{e}{\mu} \mathbf{B}(t) \cdot \mathbf{S}$, 含时 Hamiltonian 依赖于磁场随时间的变化 $\mathbf{B}(t)$ 。

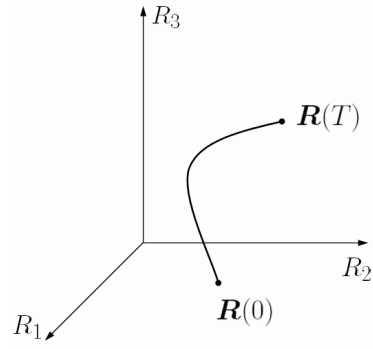


图 7.8: 参数空间

2. 动力学相位

动力学相位

$$\theta_m(T) = -\frac{1}{\hbar} \int_0^T dt E_m(t)$$

是通常与时间无关的相位因子 $e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t}$ 推广到含时的情形，即 $E_m(t)$ 是时间的函数。对于 $\hat{H}(t) = \hat{H}(\mathbf{R}(t))$ ，有

$$\theta_m(T) = -\frac{1}{\hbar} \int_0^T dt E_m(\mathbf{R}(t))$$

可见动力学相位依赖于终了时间 T 和参数空间中的路径 $\mathbf{R}(t)$ 。动力学相位记录了时间的推移。

3. 几何相位

几何相位

$$\gamma_m(T) = i \int_0^T dt \langle \psi_m(\mathbf{R}(t)) | \partial_t \psi_m(\mathbf{R}(t)) \rangle$$

注意到

$$\partial_t \psi_m(\mathbf{R}(t)) = \frac{\partial \psi_m}{\partial R_1} \frac{dR_1}{dt} + \frac{\partial \psi_m}{\partial R_2} \frac{dR_2}{dt} + \cdots + \frac{\partial \psi_m}{\partial R_N} \frac{dR_N}{dt} = \nabla_R \psi_m(\mathbf{R}(t)) \cdot \frac{d\mathbf{R}}{dt}$$

于是

$$\gamma_m(T) = i \int_0^T dt \langle \psi_m(\mathbf{R}) | \nabla_R \psi_m(\mathbf{R}) \rangle \cdot \frac{d\mathbf{R}}{dt} = i \int_{\mathbf{R}(0)}^{\mathbf{R}(T)} \langle \psi_m(\mathbf{R}) | \nabla_R \psi_m(\mathbf{R}) \rangle \cdot d\mathbf{R}$$

如果 $\hat{H}(t)$ 经过时间 T 后回到原点，相当于在参数空间中构成一个闭合回路 C ，即 $\mathbf{R}(T) = \mathbf{R}(0)$ ，则总的几何相位的改变为

$$\gamma_m(t) = i \oint_C \langle \psi_m(\mathbf{R}) | \nabla_R \psi_m(\mathbf{R}) \rangle \cdot d\mathbf{R} \quad (7.6.16)$$

可见 $\gamma_m(T)$ 既不依赖于时间 T ，也不依赖于具体路径 $\mathbf{R}(t)$ ，而仅仅依赖于路径 C 本身⁶。几何相位记录的是所经过路径的几何。式 (7.6.16) 首先由 M. Berry 于 1984 年得到，因此 $\gamma_m(T)$ 也称为 **Berry 相位 (Berry's phase)**。

4. 动力学相位和几何相位是实验可观测的

量子力学中波函数的相位是任意的，因而以前人们一直无法想象动力学相位 $\theta_m(T)$ 和几何相位 $\gamma_m(T)$ 的物理意义。1984 年 Berry 首先指出：如果 $\hat{H}(t)$ 沿着一个闭合回路回到原有形式，则整个过程在初始和终了时的相位并不是任意的，而是一个可以测量的值。

相位只有在干涉的情况下才可观测到。由于不同的 $\mathbf{R}(t)$ 对应着不同的 Hamiltonian，也就是对应着不同的实验装置，因此只有当 $\mathbf{R}(T) = \mathbf{R}(0)$ 时， $\theta_m(T)$ 和 $\gamma_m(T)$ 才有可能被观测到。这就要求 $\mathbf{R}(t)$ 构成一个参数空间的回路 C ，如图 7.9 所示。

⁶当然必须满足绝热近似条件。

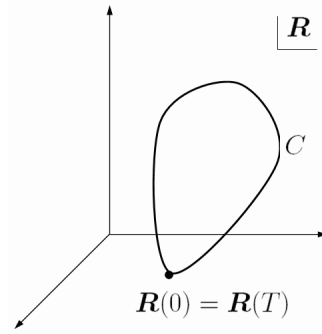


图 7.9: 参数空间中的闭合回路 C

例 图 7.10 给出了一个探测 θ_m 和 γ_m 的实验装置。整个实验装置放在外磁场 \mathcal{B}_0 中。一束中子在 A 处分成两部分，其中一部分中子通过一个沿着 z 向的磁场 \mathcal{B} ，另一部分中子则不通过磁场 \mathcal{B} 。这两部分中子束在 B 处汇合。中子质量很大，因而运动很慢，容易满足绝热近似条件（这也是实验中不用质量很轻的电子的原因）。

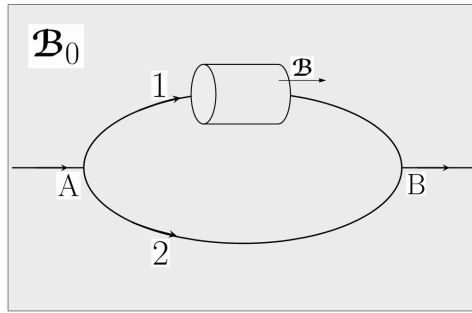


图 7.10: 测量动力学相位和几何相位的实验装置示意图

设初始 $t = 0$ 时刻中子自旋沿着 \mathcal{B}_0 方向，则在 t 时刻

$$\psi(t) = \underbrace{\psi_+ e^{-\frac{i}{\hbar} E_+ t}}_{\text{中子束 I}} + \underbrace{\psi_+ e^{i\theta_+(t)} e^{i\gamma_+(t)}}_{\text{中子束 II}}$$

由于相位不一样，将在 B 处发生可观测的干涉现象。

四、 γ_m 的规范不变性

式 (7.6.16) 是参数空间中 $\gamma_m(T)$ 的表达式

$$\gamma_m(T) = i \oint_C \langle \psi_m(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \psi_m(\mathbf{R}) \rangle \cdot d\mathbf{R}$$

定义

$$\mathbf{V}_m(\mathbf{R}) \equiv i \langle \psi_m(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \psi_m(\mathbf{R}) \rangle \quad (7.6.17)$$

则 $\gamma_m(T)$ 的表达式可写为

$$\gamma_m(T) = \oint_C \mathbf{V}_m(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{R} \quad (7.6.18)$$

可见 $\mathbf{V}_m(\mathbf{R})$ 相当于参数空间中的“矢势”。由于 $\mathbf{V}_m(\mathbf{R})$ 的相位是任意的，考虑如下变换

$$|\psi_m(\mathbf{R})\rangle \longrightarrow |\psi'_m(\mathbf{R})\rangle = e^{i\lambda(\mathbf{R})} |\psi_m(\mathbf{R})\rangle$$

于是

$$\begin{aligned}
 \mathbf{V}_m(\mathbf{R}) &\longrightarrow \mathbf{V}'_m(\mathbf{R}) = i \langle \psi'_m(\mathbf{R}) | \nabla_R \psi'_m(\mathbf{R}) \rangle \\
 &= i e^{-i\lambda(\mathbf{R})} \langle \psi_m(\mathbf{R}) | \nabla_R (e^{i\lambda(\mathbf{R})} \psi_m(\mathbf{R})) \rangle \\
 &= i \langle \psi_m(\mathbf{R}) | \nabla_R \psi_m(\mathbf{R}) \rangle - \nabla_R \lambda(\mathbf{R}) \\
 &= \mathbf{V}_m(\mathbf{R}) - \nabla_R \lambda(\mathbf{R})
 \end{aligned}$$

与电磁场矢势的规范变换 $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \lambda$ 比较, 上式表示的是参数空间中“矢势” $\mathbf{V}_m(\mathbf{R})$ 的规范变换。那么 Berry 相位在该规范变换下如何变换? 应用矢量分析中的 Stokes 定理, 式 (7.6.18) 可写为

$$\gamma_m(T) = \int_S [\nabla \times \mathbf{V}_m(\mathbf{R})] \cdot d\mathbf{a} \quad (7.6.19)$$

式中 S 是参数空间被闭合路径 C 包围的表面, $d\mathbf{a}$ 则是表面的面积元。定义参数空间的“磁场” $\mathbf{D}_m(\mathbf{R})$

$$\boxed{\mathbf{D}_m(\mathbf{R}) \equiv \nabla_R \times \mathbf{V}_m(\mathbf{R})} \quad (7.6.20)$$

则 (7.6.19) 式可写为

$$\boxed{\gamma_m(T) = \int_S \mathbf{D}_m(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{a}} \quad (7.6.21)$$

可见 $\gamma_m(T)$ 就是参数空间中的“磁通量” (magnetic flux)。实际计算 Berry 相位 $\gamma_m(T)$ 时, 利用式 (7.6.21) 往往比较方便。

由于

$$\mathbf{D}'_m(\mathbf{R}) = \nabla_R \times \mathbf{V}'_m(\mathbf{R}) = \nabla_R \times (\mathbf{V}_m(\mathbf{R}) - \nabla_R \lambda(\mathbf{R})) = \mathbf{D}_m(\mathbf{R})$$

因此 $\gamma_m(T)$ 在规范变换下不变。事实上根据 $\psi_m(\mathbf{R})$ 的相位任意, 可知在 $\mathbf{V}_m(\mathbf{R})$ 的规范变换下 $\gamma_m(T)$ 必定是不变的。

例 质量为 μ 、带电为 $-e$ 的电子在磁场 \mathbf{B} 中运动, 磁场大小保持恒定。设初始时刻电子自旋沿着磁场方向。若系统满足绝热条件, 求磁场转动一周回到初始状态后电子自旋态函数的 Berry 相位。

解

系统 Hamiltonian 为

$$\hat{H}(t) = \frac{e}{\mu} \mathbf{B}(t) \cdot \mathbf{S} = \frac{e\mathcal{B}}{2\mu} \hbar (\sin \theta \cos \phi \hat{\sigma}_x + \sin \theta \sin \phi \hat{\sigma}_y + \cos \theta \hat{\sigma}_z)$$

磁场大小不变, 即 \mathcal{B} 是常数, 而 $\theta(t)$ 和 $\phi(t)$ 随时间缓慢变化。令 $\omega = \frac{e\mathcal{B}}{\hbar}$, 解 $\hat{H}(t)$ 的本征值方程, 得能量本征值 $\pm \frac{\hbar\omega}{2}$, 相应的本征函数为

$$\begin{aligned}
 \chi_+(\theta, \phi) &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \\
 \chi_-(\theta, \phi) &= \begin{pmatrix} \sin \frac{\theta}{2} \\ -e^{i\phi} \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

由 $\hat{H}(t)$ 的形式可知参数空间由磁场 $\mathbf{B}(t)$ 构成。在球坐标系中, 大小不变的参数空间 $\mathbf{B}(t)$ 又由两个角度参数 $\theta(t)$ 和 $\phi(t)$ 描述。由于初始 $t = 0$ 时刻电子自旋沿着磁场方向, 且系统满足绝热条件, 因此任意 $t > 0$ 时刻电子自旋仍然沿着磁场方向, 其状态波函数为

$$\psi_m(\mathbf{R}(t)) = \psi_+(\mathbf{B}(t)) = \chi_+(\theta(t), \phi(t))$$

于是在 \mathbf{B} 参数空间中

$$\begin{aligned}
 \nabla_{\mathbf{B}} \psi_+(\mathbf{B}) &= \nabla_{\theta, \phi} \chi_+(\theta, \phi) = \frac{1}{\mathcal{B}} \frac{\partial \chi_+}{\partial \theta} e_\theta + \frac{1}{\mathcal{B} \sin \theta} \frac{\partial \chi_+}{\partial \phi} e_\phi \\
 &= \frac{1}{\mathcal{B}} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} \\ \frac{1}{2} e^{i\phi} \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} e_\theta + \frac{1}{\mathcal{B} \sin \theta} \begin{pmatrix} 0 \\ ie^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} e_\phi
 \end{aligned}$$

代入 (7.6.17) 式, 得

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_+(\mathbf{B}) &= i\langle \psi_+(\mathbf{B}) | \nabla_{\mathbf{B}} \psi_+(\mathbf{B}) \rangle = i\langle \chi_+(\theta, \phi) | \nabla_{\theta, \phi} \chi_+(\theta, \phi) \rangle \\ &= \frac{i}{B} \left(\cos \frac{\theta}{2}, e^{-i\phi} \sin \frac{\theta}{2} \right) \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} \\ \frac{1}{2} e^{i\phi} \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} e_\theta + \frac{i}{B \sin \theta} \left(\cos \frac{\theta}{2}, e^{-i\phi} \sin \frac{\theta}{2} \right) \begin{pmatrix} 0 \\ i e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} e_\phi \\ &= 0 e_\theta - \frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{B \sin \theta} e_\phi = \mathbf{V}_+(\phi) \end{aligned}$$

代入 (7.6.20) 式, 得

$$\mathbf{D}_+(\mathbf{B}) = \nabla_{\mathbf{B}} \times \mathbf{V}_+(\mathbf{B}) = \frac{1}{B \sin \theta} \frac{d}{d\theta} [\sin \theta \mathbf{V}_+(\phi)] e_r = -\frac{1}{2B^2} e_r$$

代入 (7.6.21) 式, 得

$$\gamma_+(T) = \int_S \mathbf{D}_+(\mathbf{B}) \cdot d\mathbf{a} = - \int_S \frac{1}{2B^2} e_r \cdot d\mathbf{a}$$

这里面积元

$$d\mathbf{a} = B^2 d\Omega e_r$$

于是磁场转动一周回到初始状态后电子波函数的 Berry 相位是

$$\gamma_+ = -\frac{1}{2}\Omega$$

式中 Ω 是闭合路径 C 对原点张开的立体角。

说明

1. 类似地, 如果初始时刻电子自旋逆磁场方向, 则磁场转动一周回到初始状态后电子波函数的 Berry 相位是 $\frac{1}{2}\Omega$.
2. 在以上计算过程中没有对 $\theta(t)$ 和 $\phi(t)$ 的具体形式作任何假设, 可见 Berry 相位 γ_\pm 不仅与时间 T 无关, 也与参数 $\mathbf{R}(t)$, 即 $\theta(t)$ 和 $\phi(t)$ 的具体形式无关, 它只与闭合回路 C 有关。
3. 可以推广到粒子自旋为 s 的一般情形。此时有

$$\gamma = -m_s \Omega, \quad m_s = -s, \dots, s$$

第 8 章 定态问题的近似方法

系统 Hamiltonian 不显含时间，是定态问题。量子力学中，除了谐振子、氢原子和 Landau 能级等少数定态问题，大部分系统的 Hamiltonian 很复杂，难以精确求解，只能运用数值解法或近似方法。本章将根据束缚定态问题的几种不同的 Hamiltonian，发展出相应的近似方法，用来解决不同的物理问题。

8.1 非简并定态微扰论

一、微扰展开

在许多物理问题中，系统的 Hamiltonian 可以表示成为以下不显含时间的两个部分之和

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \quad (8.1.1)$$

这些物理问题的特点是：

1. \hat{H}_0 是系统 Hamiltonian 的主体部分，其本征值 $E_n^{(0)}$ 和本征函数 $|\psi_n^{(0)}\rangle$ 已严格求解

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (8.1.2)$$

$|\psi_n^{(0)}\rangle$ 构成正交归一的完备函数系

$$\begin{aligned} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle &= \delta_{mn} \\ \sum_n |\psi_n^{(0)}\rangle \langle \psi_n^{(0)}| &= 1 \end{aligned} \quad (8.1.3)$$

2. \hat{H}' 的贡献比 \hat{H}_0 的贡献小得多 $\hat{H}' \ll \hat{H}_0$ ，称为微扰算符。

讨论的目的是求解 \hat{H} 的本征值方程

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (8.1.4)$$

注意现在系统的 Hamiltonian 是 \hat{H} 而不是 \hat{H}_0 ，所以确切地说后者的本征值 $E_n^{(0)}$ 并不代表系统的能量。由于我们假设了 \hat{H} 和 \hat{H}_0 之间的差别 \hat{H}' 只是一种微小的扰动，那么 \hat{H} 和 \hat{H}_0 的本征值应该保持相应的高低顺序而不会打乱，所以方程 (8.1.4) 中仍沿用了方程式 (8.1.2) 中的能级序号 n 。

既然 $\hat{H}' \ll \hat{H}_0$ ，可以用微扰论求解方程 (8.1.4)，为此引入无量纲的微扰参数 λ ，把微扰算符写为

$$\hat{H}' = \lambda \hat{H}' \quad (8.1.5)$$

引入微扰参数 λ 的目的是可以清楚地看出微扰的阶次，求解最后令 $\lambda = 1$ 。如果没有微扰，则 \hat{H} 就是 \hat{H}_0 ， \hat{H} 的能级 E_n 和波函数 $|\psi_n\rangle$ 就是 \hat{H}_0 的能级 $E_n^{(0)}$ 和波函数 $|\psi_n^{(0)}\rangle$ 。有了微扰，我们可以在 $\langle \hat{H}_0 \rangle$ 中将 E_n 和 $|\psi_n\rangle$ 按微扰参数 λ 逐级展开，近似地由 $E_n^{(0)}$ 求出 E_n ，由 $|\psi_n^{(0)}\rangle$ 求出 $|\psi_n\rangle$ 。

微扰论求解方程 (8.1.4) 的关键如下：

1. 将 E_n 和 $|\psi_n\rangle$ 展开为 λ 的幂级数

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (8.1.6)$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (8.1.7)$$

2. 为了求 k 级波函数 $|\psi_n^{(k)}\rangle$, 将它以 \hat{H}_0 的完备本征函数系 $|\psi_n^{(0)}\rangle$ 为基展开

$$|\psi_n^{(k)}\rangle = \sum_{m \neq n} c_m^{(k)} |\psi_m^{(0)}\rangle + c_n^{(k)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (8.1.8)$$

如果求得展开系数 $c_m^{(k)}$ 、 $c_n^{(k)}$, 也就得到 k 级波函数。实际求解时还可以令

$$c_n^{(k)} = 0, \quad k \geq 1$$

这是因为在 $|\psi_n\rangle$ 的微扰展开式 (8.1.7) 中已经包含了零级波函数 $|\psi_n^{(0)}\rangle$, 所以在将 $|\psi_n^{(k)}\rangle$ 按 (8.1.8) 式展开时, 与 $|\psi_n^{(0)}\rangle$ 有关的项都可以吸收到式 (8.1.7) 的零级项 $|\psi_n^{(0)}\rangle$ 中。上式的写法相当于在选取 k 级波函数 $|\psi_n^{(k)}\rangle$ 时, 使之与零级波函数 $|\psi_n^{(0)}\rangle$ 正交, 即满足条件

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(k)} \rangle = 0, \quad k \geq 1 \quad (8.1.9)$$

这一规定虽然不是必要的, 却可以给微扰论的运算带来不少方便。

下面用微扰论求解 \hat{H} 的本征方程 (8.1.4). 假设 \hat{H}_0 的能级不简并, 即对应每个能量本征值 $E_n^{(0)}$ 都只有一个本征态 $\psi_n^{(0)}$ 的情形。

将 (8.1.1)、(8.1.5)、(8.1.6)、(8.1.7) 式代入 (8.1.4) 式, \hat{H} 的本征值方程改写为

$$\begin{aligned} & (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}')(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots) \\ &= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots)(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots) \end{aligned}$$

上式展开后等式两边 λ 的同次幂的系数应该相等。其中前面几项为

$$\lambda^0: \quad \hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (8.1.10)$$

$$\lambda^1: \quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\psi_n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{H}') |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (8.1.11)$$

$$\lambda^2: \quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\psi_n^{(2)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{H}') |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (8.1.12)$$

$$\lambda^3: \quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\psi_n^{(3)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{H}') |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(3)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (8.1.13)$$

式 (8.1.10) 称为定态微扰的零级微扰方程, 也就是 \hat{H}_0 的本征值方程 (8.1.2) 式, 已知其有精确解 $E_n^{(0)}, |\psi_n^{(0)}\rangle$. 式 (8.1.11) 称为一级微扰方程, 由它可求得 $E_n^{(1)}, |\psi_n^{(1)}\rangle$. 在此基础上由二级微扰方程 (8.1.12) 式求得 $E_n^{(2)}, |\psi_n^{(2)}\rangle$, 由三级微扰方程 (8.1.13) 式求得 $E_n^{(3)}, \psi_n^{(3)}, \dots$, 依次类推, 逐级求解, 可得到任意阶次的微扰解。

二、一级近似

以 $\langle \psi_n^{(0)} |$ 内积一级微扰方程 (8.1.11)

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(1)} - \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle$$

由于 \hat{H}_0 厄米性, 上式左边为零, 于是得到定态微扰一级近似能量

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle = \hat{H}'_{nn} \quad (8.1.14)$$

可见, 一级近似能量是微扰在非微扰态下的平均值。这是量子力学中最重要的公式之一。

为了求一级近似波函数 $|\psi_n^{(1)}\rangle$, 可以按 (8.1.8) 式做法将 $|\psi_n^{(1)}\rangle$ 展开

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} c_m^{(1)} \psi_m^{(0)} \quad (8.1.15)$$

将上式代入一级微扰方程 (8.1.11) 式, 得

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \sum_{m \neq n} c_m^{(1)} |\psi_m^{(0)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{H}') |\psi_n^{(0)}\rangle$$

用 $\langle \psi_m^{(0)} |$ 内积上式, 利用 \hat{H}_0 本征函数的正交归一性, 上式可写为

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})c_m^{(1)} = -\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle, \quad m \neq n$$

得展开系数

$$c_m^{(1)} = \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad m \neq n$$

将此结果代回式 (8.1.15) 得一级近似波函数

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} = \sum_{m \neq n} \frac{\hat{H}'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (8.1.16)$$

式中

$$\hat{H}'_{mn} = \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (8.1.17)$$

三、二级近似能量

以 $\langle \psi_n^{(0)} |$ 内积二级微扰方程 (8.1.12), 得

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle = E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle - \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(2)}$$

因为 \hat{H}_0 厄米, 所以上式左边为零, 再利用 (8.1.9) 式, 知上式右边第一项为零, 所以

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (8.1.18)$$

将已求得的 $|\psi_n^{(1)}\rangle$ 代入, 上式可写为

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\hat{H}'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\hat{H}'_{mn} \hat{H}'_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

注意 \hat{H}' 厄米, 得非简并情形下定态微扰的二级近似能量

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\hat{H}'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (8.1.19)$$

可见第 n 能级的二级近似能量体现了其他所有 $m \neq n$ 能级本征态对该能级本征态的微扰作用。

四、讨论

1. 准确到二级的能量近似值为

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

2. 式 (8.1.14) 和 (8.1.18) 的结果告诉我们, 知道了 $|\psi_n^{(0)}\rangle$ 就可以求出 $E_n^{(1)}$, 知道了 $|\psi_n^{(1)}\rangle$ 就可以求出 $E_n^{(2)}$. 事实上, 只要波函数的高级近似项满足式 (8.1.9), 则可以证明如下等式

$$E_n^{(k)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(k-1)} \rangle$$

也就是说, 求第 k 级近似能量, 只需要知道第 $k-1$ 级近似波函数。或者说第 k 级近似波函数, 是为了计算第 $k+1$ 级近似能量而准备的。

3. 类似地可以得到二级近似波函数和三级近似能量公式

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{l \neq n} \frac{(\hat{H}'_{ml} - E_n^{(1)} \delta_{ml}) \hat{H}'_{ln}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})} |\psi_m^{(0)}\rangle$$

$$E_n^{(3)} = \sum_{m \neq n} \sum_{l \neq n} \frac{\hat{H}'_{nm} (\hat{H}'_{ml} - E_n^{(1)} \delta_{ml}) \hat{H}'_{ln}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})}$$

4. 按照上述步骤得到的波函数 $|\psi_n\rangle$ 是没有归一化的。不过由于

$$\frac{|\psi_n^{(0)}\rangle + |\psi_n^{(1)}\rangle + \dots}{\sqrt{1 + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \dots}} \propto |\psi_n^{(0)}\rangle + |\psi_n^{(1)}\rangle + |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots$$

波函数是否归一化不影响讨论的物理问题。

5. 二级近似能量的特点

(a) 对于基态能级 $E_1^{(0)}$ ，由于

$$E_1^{(0)} - E_m^{(0)} < 0, \quad \forall m \neq 1$$

因此，从二级近似能量公式 (8.1.19) 可知 $E_1^{(2)} < 0$ ，即定态微扰的二级近似能量总是使得基态能级往负方向移动。

(b) 对于一般的能级 $E_n^{(0)}$ ，可以把二级近似能量分成两部分

$$E_n^{(2)} = \underbrace{\sum_{E_m^{(0)} > E_n^{(0)}} \frac{|\hat{H}'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}_{<0} + \underbrace{\sum_{E_m^{(0)} < E_n^{(0)}} \frac{|\hat{H}'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}_{>0}$$

可见定态微扰的二级近似能量中，能量大于 $E_n^{(0)}$ 的态使得 $E_n^{(0)}$ 往下移，能量小于 $E_n^{(0)}$ 的态使得 $E_n^{(0)}$ 往上移动，如图 8.1 所示。最终 $E_n^{(0)}$ 往上还是往下移，取决于高低两部分能级的二级近似能量的净值。

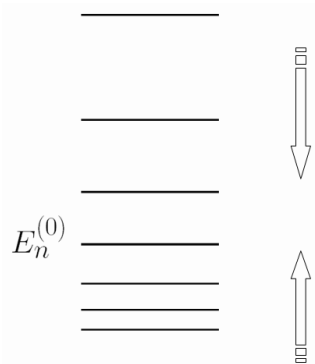


图 8.1: 定态微扰二级近似能量对零级能级 $E_n^{(0)}$ 的影响

6. 微扰理论的适用条件

(a) 定态微扰论适用于微扰后能级无交叉的情形，但是不适用于微扰后能级有交叉的情形，如图 8.2 所示。这意味着能级及波函数的级数要收敛得够快

$$|E_n^{(1)}|, |E_n^{(2)}|, \dots \ll \Delta E^{(0)}$$

式中 $\Delta E^{(0)}$ 是能级之间典型的能量差。这大致相当于

$$|\hat{H}'_{nm}| \ll \Delta E_{nm}^{(0)} = E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$$

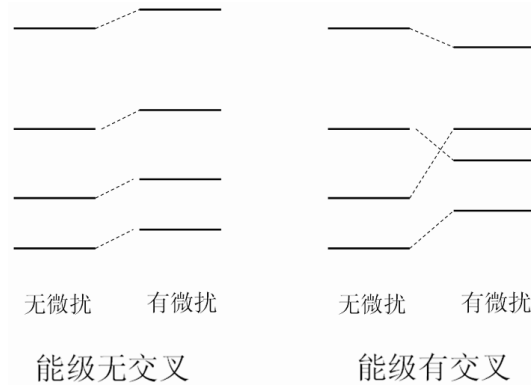


图 8.2: 定态微扰论适用于能级无交叉（左），不适用能级有交叉（右）的情形

或者

$$\left| \frac{\hat{H}'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll 1, \quad E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)}$$

可见微扰 \hat{H}' 小，能级间距大，本征态 $|\psi_n^{(0)}\rangle, |\psi_m^{(0)}\rangle$ 之间重叠区小有助于级数收敛。例如对于 Coulomb 场，其 $E_n^{(0)} \propto \frac{1}{n^2}$ ，对 n 很大的高能态，这时因 $\Delta E_{nm}^{(0)}$ 很小，微扰论并不适用，或所得结果不够精确。而对于 n 小的低能态微扰论比较适用。

- (b) 适用于分立谱的能级与波函数的修正。这是因为对于连续谱 $\Delta E_{nm}^{(0)} \rightarrow 0$ ， $E_n^{(0)}$ 附近会有无穷多能级，微扰论结果无意义。
- (c) 本节所述的定态微扰论适用于非简并情形。若能级简并，则 $\Delta E_{nm}^{(0)} = 0$ ，因此一级近似波函数、二级近似能量等表达式中的分母为零。对于简并情况要另外建立微扰处理方法。

例1 设一系统未受微扰作用时只有两个能级， E_{01} 和 E_{02} ，现在受到微扰 \hat{H}' 的作用，微扰矩阵元为 $\hat{H}'_{12} = \hat{H}'_{21} = a$ ， $\hat{H}'_{11} = \hat{H}'_{22} = b$ ， a, b 均为实数。试用定态微扰论求能量到二级近似，波函数到一级近似，并将所得能量与精确解比较。

解

直接应用定态微扰能级公式，第一个能级的微扰近似能量为

$$\begin{aligned} E_1^{(0)} &= E_{01} \\ E_1^{(1)} &= \hat{H}'_{11} = b \\ E_1^{(2)} &= \sum_{m \neq 1} \frac{|\hat{H}'_{1m}|^2}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{|\hat{H}'_{12}|^2}{E_{01} - E_{02}} = \frac{a^2}{E_{01} - E_{02}} \end{aligned}$$

同样地，第二个能级的微扰近似能量为

$$\begin{aligned} E_2^{(0)} &= E_{02} \\ E_2^{(1)} &= \hat{H}'_{22} = b \\ E_2^{(2)} &= \sum_{m \neq 2} \frac{|\hat{H}'_{2m}|^2}{E_2^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{|\hat{H}'_{21}|^2}{E_{02} - E_{01}} = \frac{a^2}{E_{02} - E_{01}} \end{aligned}$$

所以能量到二级近似为

$$\begin{aligned} E_1 &= E_{01} + b + \frac{a^2}{E_{01} - E_{02}} \\ E_2 &= E_{02} + b - \frac{a^2}{E_{01} - E_{02}} \end{aligned}$$

现在求波函数到一级近似。设与 E_{01}, E_{02} 对应的波函数分别为 $|\psi_1^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |\psi_2^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, 则

$$|\psi_1^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq 1} \frac{\hat{H}'_{m1}}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle = \frac{a}{E_{01} - E_{02}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$|\psi_2^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq 2} \frac{\hat{H}'_{m2}}{E_2^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle = \frac{a}{E_{02} - E_{01}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

所以波函数到一级修正为

$$\psi_1 = \psi_1^{(0)} + \psi_1^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{a}{E_{01} - E_{02}} \end{pmatrix}$$

$$\psi_2 = \psi_2^{(0)} + \psi_2^{(1)} = \begin{pmatrix} -\frac{a}{E_{01} - E_{02}} \\ 1 \end{pmatrix}$$

现在求解能级的精确解。在 $\langle \hat{H}_0 \rangle$ 中 \hat{H} 的表示为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \begin{pmatrix} E_{01} + b & a \\ a & E_{02} + b \end{pmatrix}$$

解久期方程

$$\begin{vmatrix} E_{01} + b - \lambda & a \\ a & E_{02} + b - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

得到

$$\lambda = b + \frac{(E_{01} + E_{02})}{2} \pm \frac{(E_{01} - E_{02})}{2} \sqrt{1 + \left(\frac{2a}{E_{01} - E_{02}} \right)^2}$$

将其中根式在 $a \ll \frac{E_{01} - E_{02}}{2}$ 条件下展开

$$\sqrt{1 + \left(\frac{2a}{E_{01} - E_{02}} \right)^2} = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{2a}{E_{01} - E_{02}} \right)^2 + \dots$$

便得到与微扰论一致的结果。

例2 设一维谐振子的 Hamiltonian 为 \hat{H}_0 , 再加一微扰 $\hat{H}' = \lambda x$, λ 为常数 (例如介质中带电为 q 的离子在弱电场中运动, 势能 $-qEx$)。用微扰法求系统的定态波函数和能级。

解

系统的 Hamiltonian 是

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\lambda x}_{\hat{H}'}$$

其中 \hat{H}_0 的本征值方程已严格求解。现在对第 n 能级计算微扰近似能量。

先计算微扰矩阵元

$$\hat{H}'_{mn} = \langle m | \hat{H}' | n \rangle = \langle m | \lambda x | n \rangle$$

利用

$$x_{mn} = \frac{1}{\alpha} \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{m,n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{m,n+1} \right)$$

得

$$\langle m | \hat{H}' | n \rangle = \lambda \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \left(\sqrt{n+1} \delta_{m,n+1} + \sqrt{n} \delta_{m,n-1} \right)$$

可见一级近似能量 $\langle n | \hat{H}' | n \rangle$ 为零, 必须考虑二级能量近似。将上式代入定态微扰的二级近似能量公式

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \sum_{m \neq n} \frac{|\hat{H}'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \lambda^2 \frac{\hbar}{2\mu\omega} \left[\frac{n+1}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}} + \frac{n}{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}} \right] \\ &= \lambda^2 \frac{\hbar}{2\mu\omega} \left[-\frac{n+1}{\hbar\omega} + \frac{n}{\hbar\omega} \right] = -\frac{\lambda^2}{2\mu\omega^2} \end{aligned}$$

上式表明所有能级都下移了一个常数, 移动与 n 无关, 即与谐振子的状态无关。

波函数的一级近似为

$$\begin{aligned} |\psi_n^{(1)}\rangle &= \sum_{m \neq n} \frac{\hat{H}'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle \\ &= -\lambda \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \left[\frac{\sqrt{n+1}}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}} |\psi_{n+1}^{(0)}\rangle + \frac{\sqrt{n}}{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}} |\psi_{n-1}^{(0)}\rangle \right] \end{aligned}$$

可见原来的零级波函数混进了相邻的两条能级的波函数 $\psi_{n\pm 1}^{(0)}$ 。上式对 $n \geq 1$ 成立。如果讨论基态, 上式括号中只有第一项而无第二项。

□ 利用一级近似波函数 $|\psi^{(1)}\rangle$ 计算 x 的平均值, 得 $\langle x \rangle = \frac{-\lambda}{\mu\omega^2}$ 。如果讨论的是介质中的离子在弱电场中的运动, 则 $\lambda = -q\mathcal{E}$, 故 $\langle x \rangle = \frac{q\mathcal{E}}{\mu\omega^2}$ 。可见正离子 $q > 0$ 将沿电场方向移动 $\frac{|q|\mathcal{E}}{\mu\omega^2}$, 负离子 $q < 0$ 将沿电场相反方向移动 $\frac{|q|\mathcal{E}}{\mu\omega^2}$ 。由于外电场而产生的电偶极距为 $D = 2|q|\frac{|q|\mathcal{E}}{\mu\omega^2} = \frac{2q^2\mathcal{E}}{\mu\omega^2}$, 于是电极化率 P 为

$$P = \frac{D}{\mathcal{E}} = \frac{2q^2}{\mu\omega^2}$$

□ 实际上这个问题的能级移动可以精确求解。系统的 Hamiltonian 可以写为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 + \lambda x = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 \left(x + \frac{\lambda}{\mu\omega^2} \right)^2 - \frac{\lambda^2}{2\mu\omega^2}$$

令 $x' = x + \frac{\lambda}{\mu\omega^2}$, 则系统仍然是个简谐振子, 每个能级都比无电场时的相应能级低 $\frac{\lambda^2}{2\mu\omega^2}$, 平衡位置向右移动 $\frac{\lambda}{\mu\omega^2}$ 。

例3 在原子结构的计算中, 通常将原子核当做电荷为 Ze 的点电荷处理。实际上原子核有一定大小, 设电荷均匀分布在半径为 R 的球内。试计算由此引起的类氢离子基态能级的一级近似。

解

由于原子核不是点电荷, 而是一个带电小球, 电荷均匀分布在半径为 R 的球内, 使得离核心不同位置处价电子的势能不同, 从而影响 Hamiltonian 的表示式。如果能分别写出类氢原子在假设原子核是一个点电荷时的 Hamiltonian 以及原子核是一个均匀带电小球时的 Hamiltonian, 两者对比即可得微扰。

在离球心 r 处, 电子的势能为

$$V(r) = \begin{cases} -e_s \left(\int_r^R \frac{Ze_s}{R^3} r' dr' + \int_R^\infty \frac{Ze_s}{r'^2} dr' \right) = \frac{-Ze_s^2}{R} \left(\frac{3}{2} - \frac{r^2}{2R^2} \right), & r < R \\ \frac{-Ze_s^2}{r}, & r \geq R \end{cases}$$

而视为点电荷时电子的势能为

$$V_0(r) = -\frac{Ze_s^2}{r}$$

二者之差可视为微扰

$$\hat{H}' = V(r) - V_0(r) = \begin{cases} Ze_s^2 \left(\frac{1}{r} - \frac{3}{2R} + \frac{r^2}{2R^3} \right), & r < R \\ 0, & r \geq R \end{cases}$$

类氢离子基态 (1s) 电子波函数为

$$|\psi_{1s}^{(0)}\rangle = |1, 0, 0\rangle = R_1^0 Y_0^0 = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-\frac{Zr}{a_0}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

基态能级的微扰论一级修正为

$$E_{1s}^{(1)} = \langle 1, 0, 0 | \hat{H}' | 1, 0, 0 \rangle = \int_0^R |R_1^0 Y_0^0|^2 \hat{H}' 4\pi r^2 dr$$

因为 $R \ll a_0$, 所以 $e^{-\frac{Zr}{a_0}} \approx 1$, 上式的近似估计为

$$E_{1s}^{(1)} \approx \frac{Z^3}{\pi a_0^3} 4\pi Z e_s^2 \int_0^R \left(\frac{1}{r} - \frac{3}{2R} + \frac{r^2}{2R^3}\right) r^2 dr = \frac{2Z^4 e_s^2}{5a_0^3} R^2 = \frac{4}{5} \left(\frac{ZR}{a_0}\right)^2 E_{1s}^{(0)}$$

五、非简并定态微扰问题作为含时微扰的特例

设想 $t = -\infty$ 时无到有、从小到大地加入微扰 $\hat{H}'(t)$, 到 $t = 0$ 时达到充分大 \hat{H}' , 即

$$\hat{H}'(t) = \begin{cases} \hat{H}' e^{\frac{t}{\tau}}, & t \leq 0 \\ \hat{H}', & t > 0 \end{cases}$$

式中 τ 是常数, 代表建立微扰所经历的时间。 τ 取得足够大, 以保证微扰是极缓慢地加上去的。设 $t = -\infty$ 时系统未受微扰作用, 处在 \hat{H}_0 的某个定态 $\psi_n^{(0)}$ 。后经上述加微扰的过程, 到 $t = \infty$ 时将演化到新的定态 $\psi_m^{(0)}$ 。证明 $\psi_m^{(0)}$ 就是对应于 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ 的本征态。

证明

含时微扰精确到一级近似的跃迁概率幅为

$$a_f(t) = \delta_{fi} + \frac{1}{i\hbar} \int dt' \langle f | \hat{H}'(t') | i \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_f^{(0)} - E_i^{(0)})t'}$$

此处初态为 $|n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle$, 末态为 $|m\rangle = |\psi_m^{(0)}\rangle$ 。若末态不等于初态, 则

$$\begin{aligned} a_{m \neq n}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \langle m | \hat{H}' | n \rangle \left(\int_{-\infty}^0 dt' e^{\frac{i}{\hbar}(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})t' + \frac{t'}{\tau}} + \int_0^t dt' e^{\frac{i}{\hbar}(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})t'} \right) \\ &= \langle m | \hat{H}' | n \rangle \left(\frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)} + \frac{i\hbar}{\tau}} + \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} e^{\frac{i}{\hbar}(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})t} - \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right) \\ &\xrightarrow{\tau \rightarrow \infty} \frac{\langle m | \hat{H}' | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} e^{\frac{i}{\hbar}(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})t} \end{aligned} \quad (8.1.20)$$

若末态等于初态, 则

$$\begin{aligned} a_n(t) &= 1 + \frac{1}{i\hbar} \langle n | \hat{H}' | n \rangle \left(\int_{-\infty}^0 dt' e^{\frac{t'}{\tau}} + \int_0^t dt' \right) \\ &= 1 - \frac{i}{\hbar} \langle n | \hat{H}' | n \rangle (t + \tau) \end{aligned}$$

又根据含时微扰论, $t > t_0$ 时刻的波函数为

$$|\psi_n(\mathbf{r}, t)\rangle = \sum_n a_n(t) |\psi_n^{(0)}(\mathbf{r})\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t}$$

于是此处 $t > 0$ 时刻系统波函数为

$$|\psi(t)\rangle = \left[1 - \frac{i}{\hbar} \langle n | \hat{H}' | n \rangle (t + \tau) \right] |\psi_n^{(0)}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | \hat{H}' | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_m^{(0)} t}$$

上式右边中括号内的表达式是指数函数 $e^{-\frac{i}{\hbar}\langle n|\hat{H}'|n\rangle(t+\tau)}$ 准确到一级的级数展开, 于是

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\langle n|\hat{H}'|n\rangle t - \frac{i}{\hbar}\langle n|\hat{H}'|n\rangle \tau} |\psi_n^{(0)}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_n^{(0)}t} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m|\hat{H}'|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_n^{(0)}t}$$

由于式中的 $e^{-\frac{i}{\hbar}\langle n|\hat{H}'|n\rangle \tau}$ 只是个常数相位, 可以略去或者吸收到 $\psi_n^{(0)}$ 中去, 因此

$$|\psi(t)\rangle = \left[|\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m|\hat{H}'|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle \right] e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n^{(0)} + \langle n|\hat{H}'|n\rangle)t}$$

显然, 这是一个定态波函数, 表示加上微扰后, 精确到一级近似, 新的定态和能级为

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \\ E_n &= E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle \end{aligned}$$

按照上述方法可以求得更高一级近似的能量本征值。

8.2 简并定态微扰论

第 8.1 节的定态微扰适用于非简并的情形。对于一个实际物理问题，更多的情况是能级有简并，例如氢原子除了基态不简并，其他能级是 n^2 度简并的。本节讨论在简并情形下如何计算微扰的各级近似。

一、一般分析

考虑一级微扰方程

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|\psi_n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{H}')|\psi_n^{(0)}\rangle$$

设 $E_k^{(0)} = E_n^{(0)}$, $k \neq n$, 以 $\langle \psi_k^{(0)} |$ 内积上式, 得

$$\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(1)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle - \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle$$

由于 \hat{H}_0 厄米, $E_k^{(0)} = E_n^{(0)}$, 因此上式左边为零。又因为 $k \neq n$, 而 \hat{H}_0 的本征函数正交归一, 所以上式右边第一项为零。于是有

$$\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle = 0, \quad k \neq n \quad (8.2.1)$$

式 (8.2.1) 表明微扰 \hat{H}' 对 $E_n^{(0)}$ 的本征态的微扰矩阵是对角的。

上述讨论从含时微扰的角度看可能更清楚。在非简并的情形, 系统各个态的能量相差一个有限的量, 若微扰足够小, 它只能使每个态的能级发生微小的变化, 而不能使系统跃迁到能量相差为一有限量的其他态上去。但是如果系统原先处在 $\psi_n^{(0)}$ 态上, 并且另外存在一个与它能量相等的态 $\psi_k^{(0)}$, 则微扰作用完全可以使系统从 $\psi_n^{(0)}$ 态跃迁到 $\psi_k^{(0)}$ 态。在 (8.1.20) 式中, 当 $m = k$, 因 $E_k^{(0)} = E_n^{(0)}$, 有

$$a_k = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \left[\int_{-\infty}^0 dt' e^{\frac{t'}{\hbar}} + \int_0^t dt' \right] = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle (t + \tau)$$

可见, 因 $\frac{1}{\hbar}(t + \tau) \gg 1$, 系统处在 $|\psi_k^{(0)}\rangle$ 态的概率很大。但是, 若矩阵元 $\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle = 0$, 则上式表明微扰不导致这种跃迁的发生, 只导致态和能量本征值的小修正。

那么属于简并能级 $E^{(0)}$ 的本征态, 即零级波函数有什么特点? 设能级 $E^{(0)}$ 为 f 度简并, 即对应能量本征值 $E^{(0)}$ 有 f 个波函数 $|\phi_\alpha^{(0)}\rangle$, $\alpha = 1, 2, \dots, f$, 这些波函数构成一个 f 维的简并子空间 F 。

□ 由于 $E^{(0)}$ 能级简并, F 子空间基矢的选取不是唯一的。如果 $|\phi_\alpha^{(0)}\rangle$, $\alpha = 1, 2, \dots, f$ 是 F 子空间的一组正交的基矢, 那么对 $|\phi_\alpha^{(0)}\rangle$ 作么正变换, 所得波函数

$$|\psi_\rho^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^f U_{\rho\alpha} |\phi_\alpha^{(0)}\rangle$$

也是 F 子空间的一组正交的基矢。 $U_{\rho\alpha}$ 是任意 $f \times f$ 么正矩阵。

□ 对于 F 子空间任意选取的一组基矢, \hat{H}' 在 F 中通常不是对角的。

但是无论是 (8.2.1) 式还是从含时微扰的角度, 都要求 \hat{H}' 在 F 子空间中对角, 这意味着在遇到简并情形时, 不能简单地从原来的各个简并态之一出发来进行逐级近似修正, 而应先通过么正变换, 或对几个简并的态 $\{\phi_\alpha^{(0)}\}$ 进行线性组合, 得到另外一些态 $\{\psi_\rho^{(0)}\}$, 后者仍然是简并的, 但是微扰项在它们之间的矩阵元为零。从这些新组合的态出发进行微扰计算, 就不会遇到困难。

1. 一般说来, 经过上述操作 \hat{H}' 在 F 子空间中不再简并, 或者说 \hat{H}' 使得简并破坏, 这时微扰论成为非简并的情形, 可以按前一节做法求解非简并定态微扰近似能级和波函数。但是如果 \hat{H}' 在 F 子空间中仍然存在部分或全部简并, 就必须利用更高级的微扰项, 对零级近似波函数作进一步约束。
2. 如果一开始 $|\phi_\alpha^{(0)}\rangle$ 选取适当, 已经使得 \hat{H}' 对角化, 那么, 除非 \hat{H}' 的对角元中有相同值即仍然有简并, 这 f 个波函数就是正确的零级近似波函数。

这就是处理简并情形的大致思路, 下面我们予以详细表述。

二、简并微扰零级近似波函数和一级近似能量

设无微扰时 \hat{H}_0 的第 n 个能级 $E_n^{(0)}$ 是 f 度简并的, 即对应于 $E_n^{(0)}$ 有 f 个本征函数 $|\phi_{n\alpha}^{(0)}\rangle$, $\alpha = 1, 2, \dots, f$, 满足的本征值方程为

$$\hat{H}_0 |\phi_{n\alpha}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_{n\alpha}^{(0)}\rangle, \quad \alpha = 1, 2, \dots, f \quad (8.2.2)$$

这 f 个本征函数 $\{\phi_{n\alpha}^{(0)}\}$ 构成 f 维简并子空间 F 的基矢, 有正交归一关系

$$\langle \phi_{n\beta}^{(0)} | \phi_{n\alpha}^{(0)} \rangle = \delta_{n\beta, n\alpha}, \quad \alpha, \beta = 1, 2, \dots, f \quad (8.2.3)$$

由于 $\{\phi_{n\alpha}^{(0)}\}$ 是随意选取的 \hat{H}_0 的简并子空间 F 的一组本征函数, 很难指望它们能使得 \hat{H}' 对角化, 因此此时的 $|\phi_{n\alpha}^{(0)}\rangle$ 并不一定是 F 子空间的零级近似波函数 $|\psi_{n\rho}^{(0)}\rangle$. 根据前面分析, 可以将 $|\psi_{n\rho}^{(0)}\rangle$ 按 $|\phi_{n\alpha}^{(0)}\rangle$ 展开

$$|\psi_{n\rho}^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^f c_{\rho\alpha}^{(0)} |\phi_{n\alpha}^{(0)}\rangle, \quad \rho = 1, 2, \dots, f \quad (8.2.4)$$

有微扰时, 系统的本征值方程为

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}') |\psi_{n\rho}\rangle = E_{n\rho} |\psi_{n\rho}\rangle, \quad \rho = 1, 2, \dots, f \quad (8.2.5)$$

式中 λ 是微扰参数, 求解结束后可令 $\lambda = 1$. 能级和波函数写成 $E_{n\rho}$ 和 $|\psi_{n\rho}\rangle$ 表示微扰使得简并破坏, 能级分裂。

把 $E_{n\rho}$ 和 $|\psi_{n\rho}\rangle$ 按微扰参数 λ 作幂级数展开

$$E_{n\rho} = E_n^{(0)} + \lambda E_{n\rho}^{(1)} + \lambda^2 E_{n\rho}^{(2)} + \dots \quad (8.2.6)$$

$$|\psi_{n\rho}\rangle = |\psi_{n\rho}^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_{n\rho}^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_{n\rho}^{(2)}\rangle + \dots \quad (8.2.7)$$

式中 $E_n^{(0)}$ 与 ρ 无关, 表示该能级是简并的。把式 (8.2.6)、(8.2.7) 代入式 (8.2.5), 相同 λ 级次的系数必须相等, 得到

$$\lambda^0: \quad \hat{H}_0 |\psi_{n\rho}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_{n\rho}^{(0)}\rangle \quad (8.2.8)$$

$$\lambda^1: \quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\psi_{n\rho}^{(1)}\rangle = (E_{n\rho}^{(1)} - \hat{H}') |\psi_{n\rho}^{(0)}\rangle \quad (8.2.9)$$

$$\lambda^2: \quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\psi_{n\rho}^{(2)}\rangle = (E_{n\rho}^{(1)} - \hat{H}') |\psi_{n\rho}^{(1)}\rangle + E_{n\rho}^{(2)} |\psi_{n\rho}^{(0)}\rangle \quad (8.2.10)$$

式 (8.2.2) 和 (8.2.8) 表明 $\{\phi_{n\alpha}^{(0)}\}$ 和它们的线性组合 $\{\psi_{n\rho}^{(0)}\}$ 都是 \hat{H}_0 的本征函数。把 (8.2.4) 代入一级微扰方程 (8.2.9) 式, 得

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\psi_{n\rho}^{(1)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^f (E_{n\rho}^{(1)} - \hat{H}') c_{\rho\alpha}^{(0)} |\phi_{n\alpha}^{(0)}\rangle$$

用 $\langle \phi_{n\beta}^{(0)} |$ 内积上式, 利用 $|\phi_{n\alpha}^{(0)}\rangle$ 的正交归一性, 得

$$\langle \phi_{n\beta}^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \psi_{n\rho}^{(1)} \rangle = \sum_{\alpha=1}^f (E_{n\rho}^{(1)} \delta_{n\beta, n\alpha} - \langle \phi_{n\beta}^{(0)} | \hat{H}' | \phi_{n\alpha}^{(0)} \rangle) c_{\rho\alpha}^{(0)}$$

由于 \hat{H}_0 的厄米性, 上式左边为零, 于是

$$\sum_{\alpha=1}^f (\hat{H}'_{n\beta, n\alpha} - E_{n\rho}^{(1)} \delta_{n\beta, n\alpha}) c_{\rho\alpha}^{(0)} = 0, \quad \beta, \rho = 1, 2, \dots, f \quad (8.2.11)$$

式中矩阵元

$$\hat{H}'_{n\beta, n\alpha} = \langle \phi_{n\beta}^{(0)} | \hat{H}' | \phi_{n\alpha}^{(0)} \rangle \quad (8.2.12)$$

式 (8.2.11) 的矩阵形式是

$$\begin{pmatrix} \hat{H}'_{n1,n1} - E_{n\rho}^{(1)} & \hat{H}'_{n1,n2} & \cdots & \hat{H}'_{n1,nf} \\ \hat{H}'_{n2,n1} & \hat{H}'_{n2,n2} - E_{n\rho}^{(1)} & \cdots & \hat{H}'_{n2,nf} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \hat{H}'_{nf,n1} & \hat{H}'_{nf,n2} & \cdots & \hat{H}'_{nf,nf} - E_{n\rho}^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\rho 1}^{(0)} \\ c_{\rho 2}^{(0)} \\ \vdots \\ c_{\rho f}^{(0)} \end{pmatrix} = 0$$

这是关于 $c_{\rho\alpha}^{(0)}$, $\alpha = 1, 2, \cdots, f$ 的线性齐次方程组, 有非零解的条件是

$$\det |\hat{H}'_{n\beta,n\alpha} - E_{n\rho}^{(1)} \delta_{n\beta,n\alpha}| = 0 \quad (8.2.13)$$

也就是

$$\begin{vmatrix} \hat{H}'_{n1,n1} - E_{n\rho}^{(1)} & \hat{H}'_{n1,n2} & \cdots & \hat{H}'_{n1,nf} \\ \hat{H}'_{n2,n1} & \hat{H}'_{n2,n2} - E_{n\rho}^{(1)} & \cdots & \hat{H}'_{n2,nf} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \hat{H}'_{nf,n1} & \hat{H}'_{nf,n2} & \cdots & \hat{H}'_{nf,nf} - E_{n\rho}^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

解此久期方程得到 f 个实根, 即 f 个一级近似能量

$$E_{n\rho}^{(1)}, \quad \rho = 1, 2, \cdots, f$$

若 f 个根不相等, 则一级微扰就可以将 f 度简并消除。若 f 个根中有重根, 说明简并只是部分消除, 需考虑能量的二级近似才能使能级完全分裂。将解久期方程得到的每个根 $E_{n\rho}^{(1)}$, $\rho = 1, 2, \cdots, f$ 依次代入 (8.2.11) 式, 对于每个给定的 ρ 均可以确定一套系数

$$c_{\rho\alpha}^{(0)}, \quad \rho, \alpha = 1, 2, \cdots, f$$

根据 (8.2.4) 式, 每套系数 $c_{\rho\alpha}^{(0)}$ 给出一个零级近似波函数

$$\psi_{n\rho}^{(0)}, \quad \rho = 1, 2, \cdots, f$$

讨论

1. 在简并的情况下, 并非每一组 \hat{H}_0 的本征函数都适用于担任微扰论中的零级近似波函数。事实上, 只靠零级微扰方程并不足以确定零级波函数, 还需要加上一级微扰方程, 才能确定它们。

简并定态微扰论的精神就是在 \hat{H}_0 的属于能级 $E_n^{(0)}$ 的简并子空间 F 中将 f 个本征函数 $\{\phi_{n\alpha}^{(0)}\}$, $\alpha = 1, 2, \cdots, f$ 线性组合成 f 个 $\{\psi_{n\rho}^{(0)}\}$, $\rho = 1, 2, \cdots, f$, 使得 \hat{H}' 矩阵在 F 简并子空间中对角化, 即从原来以 $\{\phi_{n\alpha}^{(0)}\}$ 为基的表象, 变换到以 $\{\psi_{n\rho}^{(0)}\}$ 为基的表象, \hat{H}' 在新的表象中是对角的, 而且它的各个对角元素就是各个一级近似能量 $E_{n\rho}^{(1)}$ 。

2. 零级近似波函数 $|\psi_{n\rho}^{(0)}\rangle$ 彼此正交。

证明

$$\sum_{\alpha=1}^f (\hat{H}'_{n\beta,n\alpha} - E_{n\rho}^{(1)} \delta_{n\beta,n\alpha}) c_{\rho\alpha}^{(0)} = 0 \quad (8.2.14)$$

上式取复共轭, 再进行 α, β 互换, 以及 $\rho \rightarrow \sigma$ 变换, 得

$$\sum_{\beta=1}^f (\hat{H}'_{n\alpha,n\beta}^* - E_{n\sigma}^{(1)} \delta_{n\alpha,n\beta}) c_{\sigma\beta}^{(0)*} = 0 \quad (8.2.15)$$

式 (8.2.14) 乘以 $c_{\sigma\beta}^{(0)*}$, 对 β 求和, 式 (8.2.15) 乘以 $c_{\rho\alpha}^{(0)}$, 对 α 求和, 然后两式相减, 得

$$\sum_{\alpha=1}^f \sum_{\beta=1}^f (\hat{H}'_{n\beta,n\alpha} - \hat{H}'_{n\alpha,n\beta}) c_{\sigma\beta}^{(0)*} c_{\rho\alpha}^{(0)} + \sum_{\alpha=1}^f \sum_{\beta=1}^f (E_{n\sigma}^{(1)} - E_{n\rho}^{(1)}) \delta_{n\alpha,n\beta} c_{\sigma\beta}^{(0)*} c_{\rho\alpha}^{(0)} = 0$$

由于 \hat{H}' 厄米, 所以上式第一项为零, 于是有

$$\sum_{\alpha=1}^f (E_{n\sigma}^{(1)} - E_{n\rho}^{(1)}) c_{\sigma\alpha}^{(0)*} c_{\rho\alpha}^{(0)} = 0$$

对于不同的根 $E_{n\sigma}^{(1)} \neq E_{n\rho}^{(1)}$, 必有

$$\sum_{\alpha=1}^f c_{\sigma\alpha}^{(0)*} c_{\rho\alpha}^{(0)} = 0$$

而按 (8.2.4), 上式即

$$\langle \psi_{n\sigma}^{(0)} | \psi_{n\rho}^{(0)} \rangle = 0$$

联合 $|\psi_{n\rho}^{(0)}\rangle$ 的归一性, 得

$$\langle \psi_{n\sigma}^{(0)} | \psi_{n\rho}^{(0)} \rangle = \delta_{\sigma\rho}$$

3. 在以新的零级近似波函数 $|\psi_{n\rho}^{(0)}\rangle$ 为基的 f 维简并子空间 F 中微扰矩阵 \hat{H}' 是对角的, 即

$$\langle \psi_{n\rho'}^{(0)} | \hat{H}' | \psi_{n\rho}^{(0)} \rangle = E_{n\rho}^{(1)} \delta_{\rho'\rho}$$

证明

$$\langle \psi_{n\rho'}^{(0)} | \hat{H}' | \psi_{n\rho}^{(0)} \rangle = \sum_{\beta=1}^f \sum_{\alpha=1}^f c_{\rho'\beta}^{(0)*} c_{\rho\alpha}^{(0)} \langle \phi_{n\beta}^{(0)} | \hat{H}' | \phi_{n\alpha}^{(0)} \rangle = \sum_{\beta=1}^f \sum_{\alpha=1}^f c_{\rho'\beta}^{(0)*} c_{\rho\alpha}^{(0)} \hat{H}'_{n\beta,n\alpha}$$

利用 (8.2.11) 式, 上式可写为

$$\langle \psi_{n\rho'}^{(0)} | \hat{H}' | \psi_{n\rho}^{(0)} \rangle = \sum_{\alpha=1}^f E_{n\rho}^{(1)} \delta_{n\beta,n\alpha} c_{\rho'\beta}^{(0)*} c_{\rho\alpha}^{(0)} = E_{n\rho}^{(1)} \delta_{\rho'\rho}$$

4. 零级近似波函数 $|\psi_{n\rho}^{(0)}\rangle$ 既是 \hat{H}_0 也是 \hat{H} 的本征函数, 即

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |\psi_{n\rho}^{(0)}\rangle &= E_n^{(0)} |\psi_{n\rho}^{(0)}\rangle \\ (\hat{H}_0 + \hat{H}') |\psi_{n\rho}^{(0)}\rangle &= (E_n^{(0)} + E_{n\rho}^{(1)}) |\psi_{n\rho}^{(0)}\rangle \end{aligned}$$

5. 准确到一级的能量近似值为

$$E_{n\rho} = E_n^{(0)} + E_{n\rho}^{(1)}$$

6. 在非简并微扰论中, 由一级微扰确定一级近似波函数和一级近似能量, 由二级微扰确定二级近似波函数和二级近似能量, 等等。而在简并微扰情况下却不同, 由一级微扰确定一级近似能量, 由一级微扰 (甚至二级微扰, 见下面讨论) 确定零级近似波函数。

三、简并微扰二级近似能量

如果一级微扰的结果已完全消除简并, 就可以按照非简并情形下的微扰方程继续进行下去, 得到更高级微扰的结果。如果在解久期方程时出现重根, 那么在一级微扰下能级的简并只是部分解除或全部未能解除。因此这时仍然未能完全确定合适的零级波函数, 自然无法再按上面所述方法继续进行下去。这时应当尝试运用二级微扰方程去做进一步处理。

设未受微扰时的能级 $E_n^{(0)}$ 是 f 重简并的

$$\hat{H}_0 |\phi_{n\alpha}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_{n\alpha}^{(0)}\rangle, \quad \alpha = 1, 2, \dots, f$$

其余能级有无简并关系不大¹，记作 $E_m^{(0)}$ ，相应的波函数为 $|\psi_m^{(0)}\rangle$

$$\hat{H}_0 |\psi_m^{(0)}\rangle = E_m^{(0)} |\psi_m^{(0)}\rangle, \quad m \neq n$$

将零级近似波函数按 \hat{H}_0 的本征函数系展开

$$|\psi_{n\rho}^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^f c_{\rho\alpha}^{(0)} |\phi_{n\alpha}^{(0)}\rangle \quad (8.2.16)$$

按式 (8.1.9) 做法，将一级近似波函数按 \hat{H}_0 的本征函数系展开

$$|\psi_{n\rho}^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} c_{m\rho}^{(1)} |\psi_m^{(0)}\rangle \quad (8.2.17)$$

将 (8.2.16)、(8.2.17) 式代入一级微扰方程 (8.2.9) 式，以 $\langle \psi_m^{(0)} |$ 作内积，得

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) c_{m\rho}^{(1)} = \sum_{\alpha=1}^f (E_{n\rho}^{(1)} \delta_{m,n\alpha} - \hat{H}'_{m,n\alpha}) c_{\rho\alpha}^{(0)}$$

注意 $m \neq n$ ，上式右边第一项为零，所以

$$c_{m\rho}^{(1)} = \sum_{\alpha=1}^f \frac{\hat{H}'_{m,n\alpha}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} c_{\rho\alpha}^{(0)}, \quad m \neq n \quad (8.2.18)$$

将 (8.2.16)、(8.2.17) 式代入二级微扰方程 (8.2.10) 式，以 $\langle \phi_{n\beta}^{(0)} |$ 作内积，注意 \hat{H}_0 厄米，得

$$0 = \sum_{m \neq n} E_{n\rho}^{(1)} c_{m\rho}^{(1)} \delta_{n\beta,m} - \sum_{m \neq n} \hat{H}'_{n\beta,m} c_{m\rho}^{(1)} + \sum_{\alpha=1}^f E_{n\rho}^{(2)} c_{\rho\alpha}^{(0)} \delta_{n\beta,n\alpha}$$

注意 $m \neq n$ ，上式右边第一项为零，将 (8.2.18) 式代入，得

$$\sum_{\alpha=1}^f \left(\sum_{m \neq n} \frac{\hat{H}'_{n\beta,m} \hat{H}'_{m,n\alpha}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - E_{n\rho}^{(2)} \delta_{n\beta,n\alpha} \right) c_{\rho\alpha}^{(0)} = 0 \quad (8.2.19)$$

所以简并定态微扰的二级近似能量可以通过求解久期方程得到

$$\det \left| \sum_{m \neq n} \frac{\hat{H}'_{n\beta,m} \hat{H}'_{m,n\alpha}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - E_{n\rho}^{(2)} \delta_{n\beta,n\alpha} \right| = 0 \quad (8.2.20)$$

四、微扰论与对称性

量子力学中，对称性分析扮演着很重要的作用。很容易证明，当 \hat{H}_0 具有某种对称性时，必然存在一组力学量 \hat{A} 与 \hat{H}_0 对易²

$$[\hat{A}, \hat{H}_0] = 0$$

上式表明力学量 \hat{A} 是守恒量，它和 \hat{H}_0 有共同的本征函数系。现在加入微扰 \hat{H}' ，并设微扰 \hat{H}' 也具有某种对称性，力学量 \hat{A} 也与 \hat{H}' 对易

$$[\hat{A}, \hat{H}'] = 0$$

则有

$$\hat{H}'_{ab} = \langle \psi_a^{(0)} | \hat{H}' | \psi_b^{(0)} \rangle = 0, \quad a \neq b \quad (8.2.21)$$

¹ 参阅本节开始用含时微扰讨论非简并定态微扰的情形。在属于不同能级的态之间，微扰不导致跃迁，而在属于同一能级的各个简并态之间，微扰导致的跃迁可以很大。因此在考虑 $E_n^{(0)}$ 能级时，其他能级 $E_m^{(0)} \neq E_n^{(0)}$ 可以认为是无简并。

² 参阅曾谨言书。例如氢原子 $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{E_z^2}{r}$ ，具有旋转不变性，则有 \hat{L}^2, \hat{L}_z 满足 $[\hat{L}^2, \hat{H}_0] = 0, [\hat{L}_z, \hat{H}_0] = 0$ 。表明 \hat{L}^2, \hat{L}_z 是守恒量，好量子数为 l, m 。

式中 a, b 是力学量 \hat{A} 的本征值, $|\psi_a^{(0)}\rangle, |\psi_b^{(0)}\rangle$ 是相应的本征函数

$$\hat{A}|\psi_a^{(0)}\rangle = a|\psi_a^{(0)}\rangle, \quad \hat{A}|\psi_b^{(0)}\rangle = b|\psi_b^{(0)}\rangle \quad (8.2.22)$$

注意: 由于 \hat{A} 和 \hat{H}_0 有共同的本征函数系, 因此 $|\psi_a^{(0)}\rangle, |\psi_b^{(0)}\rangle$ 也就是 \hat{H}_0 的零级近似波函数。

证明

由于

$$\langle \psi_a^{(0)} | [\hat{A}, \hat{H}'] | \psi_b^{(0)} \rangle = 0$$

即

$$\langle \psi_a^{(0)} | \hat{A}\hat{H}' - \hat{H}'\hat{A} | \psi_b^{(0)} \rangle = 0$$

利用 (8.2.22) 式, 上式可写为

$$(a - b) \langle \psi_a^{(0)} | \hat{H}' | \psi_b^{(0)} \rangle = 0$$

注意到 $a \neq b$, 于是

$$\langle \psi_a^{(0)} | \hat{H}' | \psi_b^{(0)} \rangle = \delta_{ab}$$

式 (8.2.21) 表明 \hat{H}' 是对角矩阵。如果 \hat{A} 在加入微扰前后都是守恒量, 那么在 \hat{H}_0 的简并子空间, 由 \hat{A} 和 \hat{H}_0 的共同本征函数构成该子空间的基矢, 在这组基下 \hat{H}' 自动对角化。这一简单事实在实际求解中有很多应用, 可以极大地简化计算。

例 已知能量表象中系统的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 & a \\ 0 & E_1^{(0)} & b \\ a^* & b^* & E_2^{(0)} \end{pmatrix}$$

求二级近似能量。

解

把 \hat{H} 分解为 \hat{H}_0 和 \hat{H}' 两部分

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & E_1^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & E_2^{(0)} \end{pmatrix} \quad \hat{H}' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & b \\ a^* & b^* & 0 \end{pmatrix}$$

由 \hat{H}_0 可知系统有两个能级, 能级 E_1 二度简并, 零级能量为 $E_1^{(0)}$, 相应的波函数为 $|\phi_{11}^{(0)}\rangle, |\phi_{12}^{(0)}\rangle$, 能级 E_2 不简并, 零级能量为 $E_2^{(0)}$, 相应的波函数为 $|\psi_2^{(0)}\rangle$ 。这样可以把 \hat{H}' 写为

$$\hat{H}' = \begin{pmatrix} \hat{H}'_{11,11} & \hat{H}'_{11,12} & \hat{H}'_{11,2} \\ \hat{H}'_{12,11} & \hat{H}'_{12,12} & \hat{H}'_{12,2} \\ \hat{H}'_{2,11} & \hat{H}'_{2,12} & \hat{H}'_{2,2} \end{pmatrix}$$

对于能级 E_1 , 根据 (8.2.13) 式, 能量的一级近似为零 $E_1^{(1)} = 0$, 或者由 \hat{H}' 表示可知, 它在 \hat{H}_0 的 2 维简并子空间中已经对角化, 对角元素也就是能量的一级近似为零。根据 (8.2.20) 式, 能量的二级近似通过求解久期方程得到

$$\begin{vmatrix} \frac{\hat{H}'_{11,2}\hat{H}'_{2,11}}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} - E_{1\rho}^{(2)} & \frac{\hat{H}'_{11,2}\hat{H}'_{2,12}}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \\ \frac{\hat{H}'_{12,2}\hat{H}'_{2,11}}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} & \frac{\hat{H}'_{12,2}\hat{H}'_{2,12}}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} - E_{1\rho}^{(2)} \end{vmatrix} = 0$$

解之得

$$E_{1\rho}^{(2)} = 0 \quad \text{或} \quad E_{1\rho}^{(2)} = \frac{|a|^2 + |b|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}$$

对于能级 E_2 , 无简并, 从 \hat{H}' 表示可知其能量的一级近似为零 $E_2^{(1)} = 0$, 二级近似能量可直接用非简并微扰的二级近似能量公式 (8.1.19) 得

$$E_2^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\hat{H}'_{m2}|^2}{E_2^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{|\hat{H}'_{11,2}|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} + \frac{|\hat{H}'_{12,2}|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} = \frac{|a|^2 + |b|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}}$$

8.2.1 类氢离子的 Stark 效应

当原子处在外电场中时, 电场会破坏原子核提供的球对称势, 发生能级和光谱线的分裂现象, 这就是 **Stark 效应**。

以类氢离子为例, 如果仅考虑外电场, 则价电子的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r)}_{\hat{H}_0} + \underbrace{e\mathcal{E} \cdot \mathbf{r}}_{\hat{H}'}$$

式中 \hat{H}_0 是无外电场时的 Hamiltonian, \hat{H}' 是微扰。类氢离子的 \hat{H}_0 的本征值方程已严格求解, 其能级 $E_n^{(0)}$ 和相应的本征函数 $|n, l, m\rangle$ 已知, 且 $E_n^{(0)}$ 的简并度为 n^2 。设外电场 \mathcal{E} 均匀且沿 z 轴方向, 则微扰 \hat{H}' 为

$$\hat{H}' = e\mathcal{E}r \cos \theta$$

对于能级 $E_n^{(0)}$ 的分裂, 所涉及的微扰算符矩阵元是

$$\begin{aligned} \langle n, l', m' | \hat{H}' | n, l, m \rangle &= e\mathcal{E} \langle n, l', m' | r \cos \theta | n, l, m \rangle \\ &= e\mathcal{E} \langle R_n^{l'} | r | R_n^l \rangle \langle Y_{l'}^{m'} | \cos \theta | Y_l^m \rangle \end{aligned}$$

观察上式中最后一个积分因子 $\langle Y_{l'}^{m'} | \cos \theta | Y_l^m \rangle$, 与含时微扰论中讨论选择定则时的情况类似, 利用

$$\cos \theta Y_l^m = \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1}^m + \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)}} Y_{l-1}^m$$

得到矩阵元不为零的条件

$$l' = l \pm 1, \quad m' = m \quad (8.2.23)$$

类氢离子的基态无简并。由于 $l = l' = 0$, 不可能满足条件 (8.2.23), 所以基态不可能有一级近似能量, 或基态能量的一级近似为零。

对于类氢离子的第一激发态 $n = 2$, 简并度为 $n^2 = 4$, 需要用简并定态微扰论处理。已知无微扰时的零级能级为

$$E_2^{(0)} = -\frac{e_s^2}{8a_0}$$

相应的 4 个简并态 $|\phi_{n\alpha}^{(0)}\rangle, \alpha = 1, 2, 3, 4$ 为

$$|\phi_{21}^{(0)}\rangle = |2, 0, 0\rangle, \quad |\phi_{22}^{(0)}\rangle = |2, 1, 0\rangle, \quad |\phi_{23}^{(0)}\rangle = |2, 1, 1\rangle, \quad |\phi_{24}^{(0)}\rangle = |2, 1, -1\rangle \quad (8.2.24)$$

求解简并微扰的一级近似能量, 需求矩阵元

$$\hat{H}'_{n\beta, n\alpha} = \langle \phi_{2\beta}^{(0)} | \hat{H}' | \phi_{2\alpha}^{(0)} \rangle$$

根据 (8.2.23) 式, 只有 $\langle 2, 0, 0 | \hat{H}' | 2, 1, 0 \rangle$ 和 $\langle 2, 1, 0 | \hat{H}' | 2, 0, 0 \rangle$ 这两个互为共轭的矩阵元不为零。按照 (8.2.24) 的排列次序, 即求解

$$\begin{aligned} \hat{H}'_{21, 22} &= \hat{H}'_{22, 21} = e\mathcal{E} \langle R_2^0 | r | R_2^1 \rangle \langle Y_0^0 | \cos \theta | Y_1^0 \rangle \\ &= e\mathcal{E} \int R_2^0 R_2^1 r^3 dr \int \int Y_0^0 Y_1^0 \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi \end{aligned}$$

利用

$$\left\{ \begin{array}{l} R_2^0 = \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \\ R_2^1 = \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0 \sqrt{3}} e^{-\frac{r}{2a_0}} \end{array} \right. \quad \text{以及} \quad \left\{ \begin{array}{l} Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\ Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \end{array} \right.$$

依次对 ϕ, θ, r 积分, 得

$$\hat{H}'_{21,22} = \hat{H}'_{22,21} = -3e\mathcal{E}a_0$$

于是微扰算符 \hat{H}' 的矩阵形式如下

$$\begin{pmatrix} 0 & -3e\mathcal{E}a_0 & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

左上角的 2×2 的子矩阵对应着一个由 $|2, 0, 0\rangle, |2, 1, 0\rangle$ 张开的独立的子空间, 解与之相应的久期方程, 得一级近似能量和相应的零级近似波函数

$$\begin{aligned} E_{21}^{(1)} &= -3e\mathcal{E}a_0, \quad |\psi_{21}^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2, 0, 0\rangle + |2, 1, 0\rangle) \\ E_{22}^{(1)} &= 3e\mathcal{E}a_0, \quad |\psi_{22}^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2, 0, 0\rangle - |2, 1, 0\rangle) \end{aligned}$$

余下的 2×2 子矩阵, 亦构成一个由 $|2, 1, 1\rangle, |2, 1, -1\rangle$ 张开的独立的子空间, 但一级微扰没有任何贡献, 即久期方程中解出两个重根 0.

$$E_{23}^{(1)} = E_{24}^{(1)} = 0$$

由于这两个状态的简并未解除, 所以相应的零级波函数未能确定。可见原来 4 度简并的能级在一级近似下分裂为 3 个能级, 简并被部分消除。

结果, 准确到一级的能级分裂是

$$\begin{aligned} E_{21} &\approx E_2^{(0)} - 3e\mathcal{E}a_0 \\ E_{22} &\approx E_2^{(0)} + 3e\mathcal{E}a_0 \\ E_{23} &\approx E_2^{(0)} \\ E_{24} &\approx E_2^{(0)} \end{aligned}$$

即能级呈现等距离的三重分裂, 且其中心值与原来的零级能量重合。这就解释了实验观测到的光谱线呈现三重分裂的、弱场下的 Stark 效应。

8.2.2 碱金属原子光谱的精细结构

实验发现原子光谱存在精细结构, 例如钠原子光谱中主线系的第一条光谱线 D 线实际上是由两条很靠近的谱线组成, 这是最初提出电子自旋概念的主要依据之一。本节讨论在没有外场的情况下, 电子自旋轨道相互作用对碱金属原子的能级和谱线的影响。

在没有外场时, 若考虑电子自旋与轨道之间的相互作用能, 碱金属原子的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r)}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\xi(r)\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}}_{\hat{H}'} \quad (8.2.25)$$

□ 式 (8.2.25) 中 \hat{H}_0 的本征值方程已严格求解。其本征值已在第 4 章求解有心力场中的碱金属原子问题时得到。在考虑内层满壳电子的影响后 l 简并已经消除。换言之, 碱金属原子中价电子的能级已按量子数 n 和 l 分裂, 记为 $E_{nl}^{(0)}$ 。

而相应的本征函数在考虑电子自旋后由四个量子数描述, 记作 $|\phi_{nl,\alpha\beta}^{(0)}\rangle$, 其中 α, β 是除 n, l 外的另外两个量子数。 $|\phi_{nl,\alpha\beta}^{(0)}\rangle$ 的选取有两种形式。一方面, 因为 $\hat{H}_0, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z$ 相互对易, 所以 $|\phi_{nl,\alpha\beta}^{(0)}\rangle$ 可以选 $\hat{H}_0, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z$ 的共同本征函数, 用相应的量子数标记为 $|\phi_{nl,mm_s}^{(0)}\rangle$, 这是无耦合表象中的基矢。另一方面, 电子总角动量 $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$, 因为 $\hat{H}_0, \hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ 也相互对易, 所以 $|\phi_{nl,\alpha\beta}^{(0)}\rangle$ 也可以选 $\hat{H}_0, \hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ 的共同本征函数, 用相应的量子数标记为 $|\phi_{nl,jm_j}^{(0)}\rangle$, 这是耦合表象中的基矢。

□ 式 (8.2.25) 中 \hat{H}' 相比 \hat{H}_0 是个小量, 可以视为微扰, 于是系统 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ 的本征值和本征函数可用微扰论求解, 由于 \hat{H}_0 的本征值 $E_{nl}^{(0)}$ 仅对 n, l 分裂, 对于剩下的两个量子数是简并的, 因此需用简并定态的微扰理论。其步骤: 把 \hat{H}_0 属于本征值 $E_{nl}^{(0)}$ 的本征函数线性组合起来作为零级近似波函数, 解久期方程得到 \hat{H} 本征值 E_{nl} 的第一级近似和相应本征函数的零级近似。

问题是如何选取零级近似波函数 $|\psi_{nl,\rho\sigma}^{(0)}\rangle$, 用 $|\phi_{nl,mm_s}^{(0)}\rangle$ 还是用 $|\phi_{nl,jm_j}^{(0)}\rangle$ 作线性叠加?

$$|\psi_{nl,\rho\sigma}^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha\beta} c_{\rho\sigma,\alpha\beta} |\phi_{nl,\alpha\beta}^{(0)}\rangle$$

式中 $\alpha\beta$ 可以是 mm_s 也可以是 $j m_j$ 。根据第 8.2 节微扰论和对称性中的讨论可知, 如果加入微扰前后系统均由一组守恒量 \hat{A} 描述, 即描述系统的所有量子数都是好量子数, 则 \hat{H}' 在由 \hat{A} 和 \hat{H}_0 的共同本征函数构成的基矢下自动对角, 这组共同本征函数就是正确的零级近似波函数, 省去求解久期方程的步骤。因此应该选取考虑微扰后好量子数多的作为零级近似。那么 mm_s 和 $j m_j$ 哪个是好量子数?

□ 对于无外场的碱金属原子, 由于 $[\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] \neq 0$ 及 $[\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] \neq 0$, \hat{L}_z 和 \hat{S}_z 都不再与 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ 对易, 不再是守恒量, 所以 m 和 m_s 不再是加入微扰后系统的好量子数。

□ 注意到 $\hat{J}^2 = (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, 于是

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \quad (8.2.26)$$

所以 \hat{J}^2, \hat{J}_z 与 $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ 因而与 \hat{H} 对易, 仍然是守恒量³, j 和 m_j 仍然是好量子数。

因此如果选择 $|\phi_{nl,jm_j}^{(0)}\rangle$, 它就是正确的零级近似波函数 $|\psi_{nl,jm_j}^{(0)}\rangle$, 不需要再做线性组合, 此时 \hat{H}' 已经对角化, 其对角元就是一级近似能量

$$\hat{H}'_{nlj'm'_j, nljm_j} = \langle nlj'm'_j | \hat{H}' | nljm_j \rangle = \int_0^\infty dr (R_n^l)^2 \xi(r) r^2 \langle lj'm'_j | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | lj m_j \rangle \quad (8.2.27)$$

式中 $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ 的矩阵元可由式 (8.2.26) 直接写出

$$\langle lj'm'_j | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | lj m_j \rangle = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \delta_{j'j} \delta_{m'_j m_j}$$

³事实上, 因为整个系统是球对称的, 相对原点的角动量 $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ 仍然是守恒量, 即 $[\hat{\mathbf{J}}, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] = 0$

代入 (8.2.27) 式, 得到

$$\hat{H}'_{nlj'm'_j, nljm_j} = \int_0^\infty dr (R_n^l)^2 \xi(r) r^2 \frac{\hbar^2}{2} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) \delta_{j'j} \delta_{m'_j m_j}$$

一级近似能量为

$$E_{nlj}^{(1)} = \frac{\hbar^2}{2} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) \int_0^\infty dr (R_n^l)^2 \xi(r) r^2 \quad (8.2.28)$$

将 $\xi(r) = \frac{1}{2\mu^2 c^2 r} \frac{dV(r)}{dr}$ 和碱金属原子有心势 $V(r)$ 代入 (8.2.28) 式, 可算出式中积分, 由此得到一级近似能量的具体数值。由此可见自旋轨道耦合使原来简并的能级 $E_{nl}^{(0)}$ 分裂开来, 成为

$$E_{nlj} = E_{nl}^{(0)} + E_{nlj}^{(1)}$$

由于 E_{nlj} 中不含量子数 m_j , 因此简并没有完全消除。因为 m_j 可以取 $2j+1$ 个值, 所以考虑自旋轨道耦合后的能级是 $2j+1$ 度简并的。

对于给定的 n, l 值, 如果 $l=0$, 则 $j=\frac{1}{2}$, $E_{nlj}^{(1)}=0$, 于是能级 $E_{nl}^{(0)}$ 经微扰作用后不分裂、不平移。如果 $l \neq 0$, 那么 j 可以取两个值 $j=l \pm \frac{1}{2}$, 即对应相同量子数 n, l 的一个能级分裂为二, 它们之间的差别很小, 形成原子光谱的精细结构⁴。

考虑电子自旋, 求得能级后, 由

$$\langle nlj'm'_j | \mathbf{r} | nljm_j \rangle \neq 0$$

得到电偶极跃迁的选择定则

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1$$

8.2.3 反常 Zeeman 效应

把原子置于磁场中, 如果磁场很强, 以至引起原子能级精细结构的自旋轨道相互作用可以忽略不计, 则原子在磁场中发光时, 原来一条谱线分裂成三条, 这是第6章中讨论过的正常 Zeeman 效应。如果外加磁场很弱, 则自旋轨道耦合作用并不比外磁场作用小, 必须考虑自旋轨道耦合, 此时原子在外磁场中的能级和谱线分裂现象叫反常 Zeeman 效应。

处于均匀外磁场中的原子的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r) + \frac{e}{2\mu} \mathcal{B} (L_z + 2S_z) + \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

可写为

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r) + \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\frac{e\mathcal{B}}{2\mu} J_z + \frac{e\mathcal{B}}{2\mu} S_z}_{\hat{H}'}$$

相比第8.2.2节所述的光谱的精细结构, 外场的作用只是使由于自旋轨道耦合作用的存在而引成的 E_{nlj} 能级进一步分裂。上式中前三项是形成系统精细结构能级的相互作用, 后两项可视为附加的相互作用。

$$\hat{H}' = \frac{e\mathcal{B}}{2\mu} J_z + \frac{e\mathcal{B}}{2\mu} S_z = \omega_L (\hat{J}_z + \hat{S}_z)$$

式中 $\omega_L = \frac{e\mathcal{B}}{2\mu}$ 是 Larmor 角频率。 \hat{H}' 中的后一项处理很麻烦, 这是因为 $[\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \hat{S}_z] \neq 0$, 故由式 (8.2.26) 可知 $[\hat{J}^2, \hat{S}_z] \neq 0$, 所以 $[\hat{J}^2, \hat{H}'] \neq 0$, 也就是 j 不再是好量子数。但是如果磁场如此之弱, $\omega_L \hat{S}_z$ 引起的能级分裂程度不大, 即不同 j 之间的耦合可以忽略不计, 则 \hat{H}' 可视为微扰。考虑到 $[\hat{J}_z, \hat{S}_z] = 0$, 在 E_{nlj} 的诸简并态所张开的 $(2j+1)$ 维子空间中, $\omega_L \hat{S}_z$ 是对角化的。仍然采用 $|nl, jm_j\rangle$ 耦合表象, 有

$$\langle nljm_j | \hat{J}_z | nljm_j \rangle = m_j \hbar$$

⁴事实上, 原子光谱的精细结构还有来自相对论修正的贡献, 参阅 Griffiths 书。

此外根据习题 9.1, 对于 z 方向有

$$\langle nljm_j | \hat{S}_z | nljm_j \rangle = \frac{j(j+1) - l(l+1) + \frac{3}{4}}{2j(j+1)} m_j \hbar$$

以 $l = j \mp \frac{1}{2}$ 代入上式, 得

$$\langle nljm_j | \hat{S}_z | nljm_j \rangle = \begin{cases} \frac{m_j \hbar}{2j}, & j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{m_j \hbar}{2j+2}, & j = l - \frac{1}{2} \end{cases}$$

于是, 弱磁场中电子的能量本征值可以相当好地近似表示为

$$E_{nljm_j} = E_{nlj} + \begin{cases} m_j \hbar \omega_L \left(1 + \frac{1}{2j}\right), & j = l + \frac{1}{2} \\ m_j \hbar \omega_L \left(1 - \frac{1}{2j+2}\right), & j = l - \frac{1}{2} \end{cases}$$

式中 E_{nlj} 是第 8.2.2 节中 \hat{H} 的能量本征值。当无外场时, $\omega_L = \frac{eB}{2\mu} = 0$, 能级是 $(2j+1)$ 重简并的。当有磁场时, 它分裂为 $(2j+1)$ 条, 简并完全消失。能量确定后利用跃迁选择定则 $\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$ 可以给出谱线分裂。(钠的 D_1, D_2 线在磁场中分裂的详细计算请见柯善哲书。)

8.3 变分法

这里的变分法指的是量子力学中具体求解定态问题的一种近似方法。变分法可用于求解那些不能运用微扰论的问题, 例如无法将系统的 \hat{H} 分解为 \hat{H}_0 和 \hat{H}' 两部分之和, 而 \hat{H}_0 已有精确解的情况。又如即使 \hat{H} 可以分解, 但是 \hat{H}' 并不弱以至于微扰展开不收敛的情况。所以变分法常被当作一种非微扰方法使用。虽然如此, 实际上对于微扰论可以解决的问题, 变分法也同样适用, 而且有时候会显得更加有效。

一、泛函

一个变数 J , 其值取决于函数关系 $f(x)$, 就称 J 为函数 $f(x)$ 的泛函

$$J[f(x)] = \int f(x) dx$$

例如质点沿着光滑轨道 $f = f(x)$ 从 x_0 自由下滑到 x 所需时间

$$J = \int dt = \int \frac{ds}{v} = \int \frac{ds}{\sqrt{2gf}} = \int_{x_0}^x \frac{\sqrt{1+f'^2}}{\sqrt{2gf}} dx$$

就是轨道函数的泛函, 选取不同的轨道, 所需时间 J 亦随之改变。泛函的极值问题称为变分问题

$$\delta(J[f(x)]) = 0$$

例如捷线问题, 即选取适当的轨道使质点自由下滑的时间最短, 就是个变分问题。

二、量子力学中的变分原理

量子力学中, 系统的能量平均值是波函数的泛函

$$\langle H[\psi] \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \quad (8.3.1)$$

其中波函数满足归一化条件

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (8.3.2)$$

可以证明：在归一化要求的约束下，使得 $\langle H \rangle$ 取极值的波函数 ψ 满足 Schrödinger 方程

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

且 $\langle H \rangle$ 是系统的能量本征值 E 。这称为量子力学中的变分原理。

证明

对能量平均值 (8.3.1) 求取变更

$$\delta\langle H[\psi] \rangle = \int (\delta\psi^* \hat{H}\psi + \psi^* \hat{H}\delta\psi) d\tau = 0$$

对归一化条件 (8.3.2) 求取变更

$$\int (\delta\psi^* \psi + \psi^* \delta\psi) d\tau = 0$$

上式表明 $\delta\psi^*$ 和 $\delta\psi$ 不独立，即为了保证归一化条件 (8.3.2)， ψ 的变化要受到限制。

这是有约束条件下的变分问题，运用 Lagrange 乘子法。为此引入 Lagrange 不定乘子 λ 使 $\delta\psi^*$ 和 $\delta\psi$ 独立，则约束条件下的极值问题变为

$$\delta\left\{\langle H[\psi] \rangle - \lambda \int \psi^* \psi d\tau\right\} = 0$$

即

$$\int (\delta\psi^* \hat{H}\psi + \psi^* \hat{H}\delta\psi - \lambda \delta\psi^* \psi - \lambda \psi^* \delta\psi) d\tau = 0$$

注意到 $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$ ，即

$$\int \psi^* \hat{H}\delta\psi d\tau = \int \delta\psi (\hat{H}\psi)^* d\tau$$

于是

$$\int \delta\psi^* (\hat{H} - \lambda) \psi d\tau + \int \delta\psi [(\hat{H}\psi)^* - \lambda \psi^*] d\tau = 0$$

现在 $\delta\psi^*$ 和 $\delta\psi$ 独立，于是有

$$\hat{H}\psi = \lambda\psi, \quad \hat{H}^* \psi^* = \lambda\psi^*$$

此即 Schrödinger 方程，而 Lagrange 乘子就是系统的能量本征值。命题得证。

以上说明，量子力学中的变分原理与 Schrödinger 方程等价，因此可以用变分原理求解量子力学问题。事实上，在任意态下，按照量子力学中的变分原理所求出的能量平均值，必定不小于系统的基态能量。

证明

设系统 Hamiltonian 的本征值方程为

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

能量本征值由小到大的排列顺序为

$$E_0, E_1, E_2, \dots$$

相应的本征函数是

$$|\psi_0\rangle, |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$$

E_0 和 $|\psi_0\rangle$ 就是基态能量和基态波函数。现在设系统处于任意态 $|\psi\rangle$ 上，将它按 $|\psi_n\rangle$ 展开

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle$$

在 $|\psi\rangle$ 所描述的态中，系统能量的平均值是

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_n}{\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2} \quad (8.3.3)$$

为了普遍性,也鉴于变分法中使用的波函数多属未经事先归一化,上式写出了由分母表示的归一化因子。将上式分子中各个能量本征值 E_n 换成基态能量 E_0 ,再运用不等式 $E_0 \leq E_n, n=1,2,\dots$,便得到

$$\langle H \rangle \geq \frac{\sum_n |c_n|^2 E_0}{\sum_n |c_n|^2} = E_0$$

式中的等号对应于 $|\psi\rangle = |\psi_0\rangle$,即 $|\psi\rangle$ 正好是基态波函数的情况。命题得证。

根据波函数 $|\psi\rangle$ 算出 \hat{H} 的平均值总是不小于 E_0 ,于是我们可以选取很多 $|\psi\rangle$ 并算出 \hat{H} 的平均值,这些平均值中最小的一个最接近于 E_0 。这是变分法求近似解的基本精神。运用变分原理的具体形式很多,下面介绍常用的 Ritz 变分法。

三、Ritz 变分法

首先根据具体问题,设计一个数学形式简单、物理意义合理、含变分参数 $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ 的试探基态波函数。例如系统的基态波函数试取为

$$\psi(q; \lambda_1, \lambda_2, \dots) \quad (8.3.4)$$

式中 q 是系统的全部自由度。于是系统能量平均值为

$$\langle H \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi dq}{\int \psi^* \psi dq} = \langle H(\lambda_1, \lambda_2, \dots) \rangle \quad (8.3.5)$$

它依赖于变分参数 λ_i ,按量子力学中的变分原理,波函数应使 $\langle H \rangle$ 取极值,即 $\delta \langle H \rangle = 0$,也就是

$$\sum_i \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \lambda_i} \delta \lambda_i = 0$$

由于 $\delta \lambda_i$ 是任意的,所以要求

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \lambda_i} = 0 \quad (8.3.6)$$

由上式极值条件,可得满足该条件的 λ_i ,代入 (8.3.4) 与 (8.3.5) 分别求得基态波函数和基态能量。因此变分法的结果好不好,就看试探波函数选择得如何。

例1 一维谐振子的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2$$

选取等腰三角形的试探波函数

$$\psi(x) = \begin{cases} 0, & |x| \geq \lambda \\ 1 + \frac{x}{\lambda}, & -\lambda < x < 0 \\ 1 - \frac{x}{\lambda}, & 0 < x < \lambda \end{cases}$$

用变分法求其基态能量。

解

按 (8.3.5) 式计算一维谐振子的能量平均值

$$\langle H(\lambda) \rangle = \frac{\frac{1}{2} \mu \omega^2 \int_{-\lambda}^{\lambda} x^2 \psi^2 dx - \frac{\hbar^2}{2\mu} \int_{-\lambda}^{\lambda} \psi \psi'' dx}{\int_{-\lambda}^{\lambda} \psi^2 dx}$$

上式分子中的第一个积分和分母中的积分都是关于变量 x 的简单多项式积分,不会有什么困难。而分子中第二个积分,则只在 $x=0$ 的 ψ 的一阶导数不连续点处有贡献

$$\int_{-\lambda}^{\lambda} \psi \psi'' dx = \int_{-\lambda}^{\lambda} \psi d(\psi') = \psi(0) \int_{0^-}^{0^+} d(\psi') = -\frac{2}{\lambda}$$

所以

$$\langle H(\lambda) \rangle = \frac{\frac{\mu\omega^2}{30}\lambda^3 + \frac{\hbar^2}{\mu}\frac{1}{\lambda}}{\frac{2}{3}\lambda} = \frac{\mu\omega^2}{20}\lambda^2 + \frac{3\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\lambda^2} \quad (8.3.7)$$

再计算

$$\frac{d}{d\lambda}\langle H(\lambda) \rangle \Big|_{\lambda=\lambda_0} = 0$$

解得

$$\lambda_0^2 = \sqrt{30} \frac{\hbar}{\mu\omega}$$

将此值代回 (8.3.7) 式, 便得到

$$\langle H(\lambda_0) \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{10}} \hbar\omega + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{10}} \hbar\omega = \sqrt{\frac{3}{10}} \hbar\omega \approx 0.548 \hbar\omega$$

选取如此粗糙的一个试探波函数, 求出的基态能量只比准确值 $\frac{1}{2}\hbar\omega$ 大不到 10%.

例2 设氦核中质子和中子间的作用势为

$$V(r) = -Ae^{-r/a}$$

用变分法求氦核的基态能量。

解

1. 因为 $V(r)$ 是有心势场, 基态波函数不含 θ, ϕ , 可令试探波函数为

$$\psi(r, \lambda) = Ne^{-\lambda r/2a}$$

其中 λ 为变分参数, 由归一化条件 $\int_0^\infty \psi^2 r^2 dr = 1$ 得到 $N^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda}{a}\right)^3$

2. 于是系统的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) - Ae^{-r/a}$$

根据 (8.3.5) 式计算 $\langle H \rangle$

$$\langle H \rangle = \frac{\hbar^2 \lambda^2}{8\mu a^2} - A \left(\frac{\lambda}{1+\lambda} \right)^3 \quad (8.3.8)$$

3. 由 $\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \lambda} = 0$, 得

$$\frac{\lambda}{(1+\lambda)^4} = \frac{\hbar^2}{12\mu a^2 A}$$

将 $\mu = \frac{1}{2}\mu_N = \frac{1}{2} \times 939 \text{ MeV}$, $a \simeq 2.16 \times 10^{-13} \text{ cm}$, $A \simeq 32.7 \text{ MeV}$ 代入, 得变分参数

$$\lambda = 1.324$$

代回 (8.3.8) 式

$$\langle H \rangle = \frac{\hbar^2 c^2}{8\mu a^2} \simeq -2.143 \text{ MeV}$$

实验值为 -2.237 MeV , 两者相差约 4%.

四、讨论

1. 总的来说, 微扰论有现成公式可循, 可以按部就班地逐级展开, 但是也有它解决不了的问题, 如本节一开头所述。而变分法则灵活得多, 原则上不受 \hat{H} 形式限制, 它的成功程度, 完全依赖于试探波函数的选取是否恰当, 譬如在例1中, 如果碰巧或者有意地选取 Gaussian 作为试探波函数, 自然会得到精确解, 但是如果随便选取一个试探波函数, 即使它处处光滑⁵, 也未必会得到比例1更好的结果。

⁵ 例1中若选取试探基态波函数为 $\psi(x) = \frac{1}{x^2+\lambda}$, $\lambda > 0$, 可以证明用变分法计算出的一维谐振子的基态能量为 $\frac{\sqrt{2}}{2}\hbar\omega$.

2. 在微扰论中，如果展开级数明显收敛，那么不难对准确到某级近似的误差量级进行估计。但是在变分法中，由于实际应用时处理的都是不知道精确解的问题，一般没有可供参照的基准，所以不易对结果的理论误差作出估计。
3. 试探波函数的选取，首先当然要满足关于束缚态波函数的一些一般性要求，包括波函数的连续性和平方可积的要求。其次，基态波函数是没有节点的，而第 N 激发态就有 N 个节点，所以基态试探波函数在定义区间内是不能有零点的。再次，将一维情况的 Schrödinger 方程写为

$$\psi'' = -\frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V)\psi$$

便可以看出，在 $E > V$ ，即粒子被束缚住的主要区域内，有如下对应规则

$$\begin{aligned} \psi > 0, \quad \psi'' < 0, \quad \psi \text{ 是凸函数} \\ \psi < 0, \quad \psi'' > 0, \quad \psi \text{ 是凹函数} \end{aligned}$$

这意味着在相邻的两个零点之间，如果 ψ 在上半平面，那么它的形状一定是一个凸起来的包，如果 ψ 在下半平面，那么它的形状一定是一个凹下去的坑。也就是说，在相邻的两个零点之间，波函数 ψ 不可能在上半平面（或下半平面）表现出凹凸相间的形状。最后在选择试探波函数时要充分考虑到所处理问题的对称性，例如，如果系统 Hamiltonian 是空间反演对称的，就要选取宇称算符的本征态，在一维情况下，基态要取偶函数，第一激发态要取奇函数，等等。

4. 如果运用变分法已经得到比较满意的基态能量近似值，那么是不是可以把相应的试探波函数当作近似的基态波函数，去进行一些进一步的其他计算？对此要特别小心，因为上述波函数是通过计算能量平均值得到的，而波函数本身并不是为了专门计算某一种平均值而设的。例如，用一维谐振子波函数 ψ_n 可得到

$$\langle x^4 \rangle = \langle \psi_0 | x^4 | \psi_0 \rangle = \langle x^2 \psi_0 | x^2 \psi_0 \rangle = \frac{3}{4} \frac{\hbar^2}{\mu^2 \omega^2} = 0.75 \frac{\hbar^2}{\mu^2 \omega^2}$$

而用例1得到的试探波函数作为基态波函数去计算 $\langle x^4 \rangle$ ，得到

$$\langle x^4(\lambda_0) \rangle = \frac{30}{35} \frac{\hbar^2}{\mu^2 \omega^2} \approx 0.857 \frac{\hbar^2}{\mu^2 \omega^2}$$

两者相差 $\sim 14\%$ 。结果差强人意。

5. 原则上，变分法也可以运用于激发态问题，例如，对于第一激发态，只要选择满足与基态波函数 ψ_0 正交的条件

$$c_0 = \langle \psi | \psi_0 \rangle = 0 \quad (8.3.9)$$

的试探波函数 ψ ，就可以引伸出同基态问题类似的变分方法。此时，由于 ψ 对定态波函数组的展开式的第一项系数 c_0 为零，(8.3.3) 式变为

$$\langle H \rangle = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 E_n}{\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2} \geq \frac{\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 E_1}{\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2} = E_1$$

因此，照搬求基态能量的变分方法就可以求出第一激发态能量 E_1 的上限作为它的近似值。这里的关键是要满足条件 (8.3.9) 式。

问题是，要求出第一激发态能量 E_1 的近似值，必须先知道基态波函数 ψ_0 ，而前面已经讲了，能不能拿计算基态能量 E_0 近似值所得到的试探波函数去做基态波函数 ψ_0 的近似，本来就是没有保证的，因此在一般情况下，用变分法求得的激发态能量的结果，其可靠性要比基态问题差很多。

但是也有特殊情况，例如当一维系统的 Hamiltonian 有空间反演对称性时，基态波函数必然是偶函数，而激发态波函数必然是奇函数。于是在用变分法计算第一激发态能量 E_1 时，只需把试探波函数选成奇函数，它就一定满足同 ψ_0 的正交条件 (8.3.9) 式。一般而言，当系统的 Hamiltonian 具有某种对称性时，系统的定态波函数就会按相应的对称性算符的本征态（例如以上所举的正宇称、负宇称状态）分类，而这些不同的本征态又是互相正交的。在设定变分法所使用的不同试探波函数时，要充分利用这些重要的对称性。

8.4 氦原子基态能级

一、类氢系统的描写

类氢系统包括氦原子 He 和类氢离子, 例如 Be^+ , Li^+ 等。它们由一个带 Z 个正电荷的原子核和两个带负电的核外电子组成。由于现在三体问题不能像二体问题那样分量变量并用折合质量来表示, 只好用近似方法求解。假设占了系统质量绝大部分的原子核处于固定不动的坐标原点, 系统的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{Ze_s^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze_s^2}{r_2} + \frac{e_s^2}{r_{12}} \quad (8.4.1)$$

式中 m_e 是电子质量, \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 分别表示第一和第二个电子的位置矢量, $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ 是它们之间的相对位置矢量。上式中最后一项表示两个电子之间的排斥 Coulomb 势, 正是由于这一项使得变量 \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 无法分离, 并且不可能求出精确解。

为了进行近似处理, 将式 (8.4.1) 改写为

$$\hat{H} = \hat{H}_H(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_H(\mathbf{r}_2) + \frac{e_s^2}{r_{12}}$$

其中 \hat{H}_H 是假设原子核质量无限大的情况下类氢系统的 Hamiltonian

$$\hat{H}_H(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze_s^2}{r}$$

算符 \hat{H}_H 的本征值方程是

$$\hat{H}_H\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = E_n\psi_{nlm}(\mathbf{r})$$

其本征值即能级 E_n 为

$$E_n = \frac{E_1}{n^2}, \quad E_1 = -\frac{Z^2e_s^2}{2a_0}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

式中 a_0 是 Bohr 半径。同基态能级 E_1 对应的归一化基态波函数为

$$\psi_{100}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{Z}{a_0}r} \quad (8.4.2)$$

二、单参数变分法

现在用变分法求 \hat{H} 的基态能量。第一步是选取适当的试探波函数, 我们以 ψ_{100} 设计出变分法所使用的试探波函数。考虑一个电子所受到的原子核正电荷的吸引, 会被包围着核的另一个电子的负电荷屏蔽掉一部分, 在最初的方案中, 我们考虑一种平均的屏蔽效应, 把 (8.4.2) 式中的 Z 换成变分参数 λ , 即选择单电子的归一化波函数为

$$\psi_{100}(\mathbf{r}; \lambda) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\lambda}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{\lambda}{a_0}r}$$

而描写系统的两个电子的归一化总波函数则是

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \lambda) = \psi_{100}(\mathbf{r}_1; \lambda)\psi_{100}(\mathbf{r}_2; \lambda) \quad (8.4.3)$$

如果这种考虑合理的话, 应该得出比 Z 值小一些的 λ 。

根据量子力学中的变分原理, 计算

$$\begin{aligned} \langle H(\lambda) \rangle &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \\ &= \iint \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \lambda) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 \right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \lambda) d^3x_1 d^3x_2 \quad \Leftarrow \text{记作 } A(\lambda) \\ &+ \iint \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \lambda) \left(-\frac{Ze_s^2}{r_1} - \frac{Ze_s^2}{r_2} \right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \lambda) d^3x_1 d^3x_2 \quad \Leftarrow \text{记作 } B(\lambda) \\ &+ \iint \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \lambda) \frac{e_s^2}{r_{12}} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \lambda) d^3x_1 d^3x_2 \quad \Leftarrow \text{记作 } C(\lambda) \end{aligned} \quad (8.4.4)$$

上式右边第一项和第二项积分很容易算出, 直接写出它们的结果

$$\begin{aligned} A(\lambda) &= 2 \int \psi_{100}(\mathbf{r}, \lambda) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right) \psi_{100}(\mathbf{r}, \lambda) d^3x = 2\langle T \rangle(\lambda) = \frac{\lambda^2 e_s^2}{a_0} \\ B(\lambda) &= 2 \int \psi_{100}(\mathbf{r}, \lambda) \left(-\frac{Ze_s^2}{r} \right) \psi_{100}(\mathbf{r}, \lambda) d^3x = 2\langle V \rangle(\lambda) = -\frac{2\lambda Ze_s^2}{a_0} \end{aligned}$$

注意 $B(\lambda)$ 中的一个常数因子 Z 是从 \hat{H} 中带来的, 不能写成 λ . 而式中第三项则为

$$\begin{aligned} C(\lambda) &= \frac{\lambda^3}{\pi a_0^3} \frac{\lambda^3}{\pi a_0^3} \iint \frac{e_s^2}{r_{12}} e^{-\frac{2\lambda}{a_0}(r_1+r_2)} d^3x_1 d^3x_2 \\ &= -\frac{e\lambda^3}{\pi a_0^3} \int \left[-\frac{e\lambda^3}{\pi a_0^3} \int \frac{e^{-\frac{2\lambda}{a_0}r_1}}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d^3x_1 \right] e^{-\frac{2\lambda}{a_0}r_2} d^3x_2 \end{aligned} \quad (8.4.5)$$

上式中

$$\begin{aligned} -\frac{e\lambda^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2\lambda}{a_0}r_1} &= -e|\psi_{100}(\mathbf{r}_1, \lambda)|^2, \quad \text{是第一个电子在 } \mathbf{r}_1 \text{ 处的电荷密度} \\ -\frac{e\lambda^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2\lambda}{a_0}r_2} &= -e|\psi_{100}(\mathbf{r}_2, \lambda)|^2, \quad \text{是第二个电子在 } \mathbf{r}_2 \text{ 处的电荷密度} \end{aligned}$$

这些电荷密度都是径向对称的, 即只与 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ 的大小有关而与 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ 的方向无关。式 (8.4.5) 中方括号内的量是第一个电子在 \mathbf{r}_2 处产生的势, 可以按 r_1 和 r_2 的相对大小分为两部分

$$\left[-\frac{e\lambda^3}{\pi a_0^3} \int \frac{e^{-\frac{2\lambda}{a_0}r_1}}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d^3x_1 \right] = -\frac{e\lambda^3}{\pi a_0^3 \epsilon_0} \left(\int_0^{r_2} \frac{e^{-\frac{2\lambda}{a_0}r_1}}{r_{12}} r_1^2 dr_1 + \int_{r_2}^{\infty} \frac{e^{-\frac{2\lambda}{a_0}r_1}}{r_{12}} r_1^2 dr_1 \right) = V_1 + V_2 \quad (8.4.6)$$

上式已完成了对空间立体角的积分。式中右边第一项 V_1 是以 r_2 为半径的球内第一个电子的电荷在 \mathbf{r}_2 处所产生的势, 第二项 V_2 是分布在这个球外的第一个电子的电荷在 \mathbf{r}_2 处所产生的势, 根据静电学知识, V_1 等于球内所有电荷集中在球心时在 \mathbf{r}_2 处所产生的势, 即

$$\begin{aligned} V_1 &= -\frac{e\lambda^3}{\pi a_0^3 \epsilon_0} \int_0^{r_2} \frac{e^{-\frac{2\lambda}{a_0}r_1}}{r_{12}} r_1^2 dr_1 = -\frac{e\lambda^3}{\pi a_0^3 \epsilon_0} \int_0^{r_2} \frac{e^{-\frac{2\lambda}{a_0}r_1}}{r_2} r_1^2 dr_1 \\ &= \left(\frac{e\lambda^2}{2\pi a_0^2 \epsilon_0} r_2 + \frac{e\lambda}{2\pi a_0 \epsilon_0} + \frac{e}{4\pi \epsilon_0 r_2} \right) e^{-\frac{2\lambda}{a_0}r_2} - \frac{e}{4\pi \epsilon_0 r_2} \end{aligned}$$

而按径向对称地分布在球外的电荷在 \mathbf{r}_2 处所产生的势 V_2 为

$$\begin{aligned} V_2 &= -\frac{e\lambda^3}{\pi a_0^3 \epsilon_0} \int_{r_2}^{\infty} \frac{e^{-\frac{2\lambda}{a_0}r_1}}{r_{12}} r_1^2 dr_1 = -\frac{e\lambda^3}{\pi a_0^3 \epsilon_0} \int_{r_2}^{\infty} e^{-\frac{2\lambda}{a_0}r_1} r_1 dr_1 \\ &= -\left(\frac{e\lambda^2}{2\pi a_0^2 \epsilon_0} r_2 + \frac{e\lambda}{4\pi \epsilon_0 a_0} \right) e^{-\frac{2\lambda}{a_0}r_2} \end{aligned}$$

将 V_1 和 V_2 代入 (8.4.6) 式, 得到

$$\left[-\frac{e\lambda^3}{\pi a_0^3} \int \frac{e^{-\frac{2\lambda}{a_0}r_1}}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d^3x_1 \right] = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2\lambda}{a_0} + \frac{e}{r_2} \right) e^{-\frac{2\lambda}{a_0}r_2} - \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

将此结果代入 (8.4.5) 式后再对 d^3x_2 积分, 最后得到

$$C(\lambda) = \frac{5\lambda e_s^2}{8a_0}$$

将所得 $A(\lambda)$ 、 $B(\lambda)$ 和 $C(\lambda)$ 结果代入 (8.4.4) 式, 得

$$\langle H(\lambda) \rangle = \frac{e_s^2}{a_0} \lambda^2 - \frac{2Ze_s^2}{a_0} \lambda + \frac{5e_s^2}{8a_0} \lambda \quad (8.4.7)$$

对上式求极值

$$\left. \frac{d}{d\lambda} \langle H(\lambda) \rangle \right|_{\lambda=\lambda_0} = 0$$

得到

$$\lambda_0 = Z - \frac{5}{16}$$

这表明屏蔽效应果然使得一个电子所感受到的有效核电荷比 Z 小 $\frac{5}{16}$ ，作为初步的近似，这一分数与 Z 值大小无关。将上式代入 (8.4.7) 式得到类氦离子基态能量的上限

$$E_1 = -\frac{e_s^2}{a_0} \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2$$

对于氢原子，取 $Z = 2$ ，求得基态能量近似值为

$$E_1 \approx -\left(\frac{27}{16} \right)^2 \frac{e_s^2}{a_0} = -2.848 \frac{e_s^2}{a_0}$$

实验测得氢原子基态能量为 $-2.904 \frac{e_s^2}{a_0}$ ，两者相差约 2%。

三、微扰法

现在对类氦系统用微扰论进行处理，将 (8.4.1) 中的最后一项选为微扰，即定义

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}_H(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_H(\mathbf{r}_2)}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\frac{e_s^2}{r_{12}}}_{\hat{H}'}$$

而 \hat{H}_0 的相应于基态的本征值方程显然可以写为

$$\hat{H}_0 \psi_1^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E_1^{(0)} \psi_1^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

其中

$$E_1^{(0)} = -4 \frac{e_s^2}{a_0}, \quad \psi_1^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \quad (8.4.8)$$

于是，准确到一级的能量近似公式就是

$$E_1 \approx E_1^{(0)} + E_1^{(1)} = \langle \psi_1^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_1^{(0)} \rangle + \langle \psi_1^{(0)} | \hat{H}' | \psi_1^{(0)} \rangle = \langle \psi_1^{(0)} | \hat{H} | \psi_1^{(0)} \rangle$$

比较 (8.4.8) 式和 (8.4.3) 式，可知只要将变分法中的试探波函数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \lambda)$ 中的变分参数 λ 换成核电荷数 Z 便可得到现在的零级波函数 $\psi_1^{(0)}$ 。因此，不必从头做一级微扰论的计算，而只要把 (8.4.7) 式中的 λ 换成 Z 便可得到准确到一级微扰的近似能量为

$$E_1 \approx -\frac{11}{4} \frac{e_s^2}{a_0} = -2.750 \frac{e_s^2}{a_0}$$

与实验值相差为 $\sim 5.3\%$ 。

在这个问题中用微扰法所得结果不如变分法，原因是氢原子的 Hamiltonian 中的 $\frac{e_s^2}{r_{12}}$ 与 $\frac{Ze_s^2}{r}$ 相比，在数值上不一定很小。如果按正规微扰论方法计算能量到二级近似，则氢原子的基态能量为 $2.908 \frac{e_s^2}{a_0}$ ，变分法的结果又劣于二级微扰结果。当然变分法的结果也很容易改进，比如采用一种三个参数的试探波函数，得到的结果为 $2.9024 \frac{e_s^2}{a_0}$ ，比二级微扰好很多。

至于氢原子的激发态能级的计算，必须考虑两个电子的自旋波函数的构成。这是下一章的内容。

第 9 章 多粒子系的量子力学

按照粒子物理学的研究结果，自然界中存在三种基本的相互作用：强相互作用、电弱相互作用（电磁相互作用和弱相互作用）和引力相互作用。每种相互作用又和若干种粒子相联系

相互作用	参与粒子	传播子	理论
强	夸克 $\begin{pmatrix} u \\ d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c \\ s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t \\ b \end{pmatrix}$	胶子 (g)	量子色动力学 (QCD)
电弱	夸克 轻子 $\begin{pmatrix} e \\ \nu_e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu \\ \nu_\mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau \\ \nu_\tau \end{pmatrix}$	光子 (γ) 中间玻色子 (W^\pm, Z^0)	$SU(2) \times U(1)$ 包含量子电动力学 (QED)
引力	一切	引力子	广义相对论, 引力场论

同一种类的粒子具有完全相同的内在属性（intrinsic properties），如静质量、电荷、自旋、寿命等。内禀属性相同的粒子称为**全同粒子**（**identical particles**）。

9.1 全同性原理

一、全同性原理

在经典统计物理学中，每一个粒子的状态都可以用正则坐标和正则动量来描述，这对应粒子轨迹，所以，即便考虑的是全同的粒子，我们也可以通过给每一个粒子编号以及追踪粒子轨迹的方法来区别它们。在此基础上，大量经典粒子组成的系统遵从 Boltzmann 分布，运用概率统计方法，可以求出系统处于平衡态时的宏观性质。

1924 到 1926 年，在进一步解决黑体辐射和气体性质等问题的进程中，先后提出了 Bose-Einstein 统计和 Fermi-Dirac 统计，它们和经典统计的主要区别在于引进了全同粒子的不可分辨性，即认为同一种粒子中的每一个都是完全相同而不可辨别的，包括不可以为它们编号，那么运用相应的概率统计方法，就会算出与经典统计方法不同的结果。

这一时期正是量子力学的初创阶段，在新的统计（量子统计）方法里所表现出的粒子交换的对称性，很自然地移植到量子力学的状态上来，由此引出了量子力学中作为最后一条基本假设的**粒子全同性原理**。这一原理的一种表达方式是

全同粒子组成的系统中，任意两个粒子互相交换，不改变系统的物理状态。

全同性原理深刻地反映了微观粒子的本质

- ❑ 我们不可能通过任何手段来为微观粒子编号而不改变它的身份。因为要对一个粒子作出标记，就必然会改变它的组成，它就不再是原来的粒子。
- ❑ 我们也不可能通过跟踪粒子的办法来辨认粒子。这是因为在量子力学中，由于不确定原理，轨道概念失去意义。粒子的运动状态用波函数表示，一般在空间中是一种弥散的分布，所以两个粒子的波函数有可能部分或全部地重叠，使得对粒子的追踪无法执行。

二、全同粒子系统波函数的交换对称性

考虑一由 N 个全同粒子组成的系统，考察全同粒子的不可分辨性对波函数形式的限制。全同粒子状态用波函数描述

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t)$$

其中 $q_i = (\mathbf{r}_i, \hat{S}_i)$ 表示第 i 个粒子的全部变量，包括坐标变量和自旋变量，也容许将来有可能增加的其他变量。

定义 P_{ij} 为第 i 个粒子和第 j 个粒子进行粒子交换的算符，称为**粒子交换算符**，即

$$P_{ij}\psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) \equiv \psi(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N, t)$$

由于全同粒子具有完全相同的属性， $P_{ij}\psi$ 与 ψ 描述的量子状态完全一样，最多相差一个复常数 λ ，即

$$P_{ij}\psi = \lambda\psi$$

如果两个粒子再交换一次坐标

$$P_{ij}^2\psi = \lambda^2\psi = \psi$$

所以

$$\lambda^2 = 1, \quad \lambda = \pm 1$$

由此得到全同性原理的第一个推论

系统中任意交换两个全同粒子的结果，系统的状态或者不改变，或者改变一个符号。

即全同粒子的波函数必须满足下列关系之一

$$\begin{aligned} P_{ij}\psi &= \psi, & \text{交换对称, } \psi \text{ 称为交换对称波函数} \\ P_{ij}\psi &= -\psi, & \text{交换反对称, } \psi \text{ 称为交换反对称波函数} \end{aligned}$$

不难证明，交换算符 P_{ij} 满足关系

$$P_{ij} = P_{ij}^{-1} = P_{ij}^\dagger$$

也就是说交换算符 P_{ij} 同宇称算符 P 一样既是一个厄米算符又是一个么正算符。

三、全同粒子系统能级的交换简并性

对于由 N 个全同粒子组成的系统，以 $V(q_i, t)$ 表示第 i 个粒子在外场中的能量， $U(q_i, q_j)$ 表示第 i 个粒子和第 j 个粒子之间的相互作用能量，则系统的 Hamiltonian 为

$$\hat{H}(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 + V(q_i, t) \right) + \sum_{i<j}^N U(q_i, q_j) \quad (9.1.1)$$

其中

$$U(q_i, q_j) = U(q_j, q_i) \quad (9.1.2)$$

全同性原理的第二个推论是：

系统中任意交换两个全同粒子的结果，系统的 Hamiltonian 保持不变。

证明

设系统的定态方程是

$$\hat{H}(\cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots) \psi(\cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots) = E \psi(\cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots) \quad (9.1.3)$$

根据全同性原理推论一，满足全同性原理的 $\psi(\cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots)$ 既然是上述定态方程的解，那么同它至多差一个符号的 $\psi(\cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots)$ 也是这个方程的解

$$\hat{H}(\cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots) \psi(\cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots) = E \psi(\cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots) \quad (9.1.4)$$

系统能级的这种简并性质叫做**交换简并**。现在把方程 (9.1.3) 中的 i 和 j 全部对调，相当于互换两个粒子的编号，它仍然成立

$$\hat{H}(\cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots) \psi(\cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots) = E \psi(\cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots) \quad (9.1.5)$$

比较方程 (9.1.4) 和 (9.1.5) 式便得到

$$\hat{H}(\cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots) = \hat{H}(\cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots)$$

事实上，根据 Hamiltonian 表达式 (9.1.1) 及相互作用势的对称性质 (9.1.2) 式，可以看出任意交换第 i 个粒子和第 j 个粒子，系统的 Hamiltonian 保持不变。

以上我们从粒子交换下波函数具有确定的对称性，推导出系统的 Hamiltonian 必定也具有相应的对称性，可见它们之间并非互相独立。对态的对称性的要求往往强于对算符的对称性要求。

四、全同粒子交换算符是个守恒量

因为

$$P_{ij}(\hat{H}(i, j)\psi(ij)) = \hat{H}(j, i)\psi(j, i) = \hat{H}(i, j)\psi(j, i) = \hat{H}(i, j)P_{ij}\psi(i, j)$$

所以，

$$[P_{ij}, \hat{H}] = 0$$

即 P_{ij} 是守恒量。描写全同粒子系统状态的波函数只能是对称的或反对称的，它们的对称性不随时间改变。如果系统在某一时刻处于（反）对称状态，则在以后任何时刻它将处于（反）对称状态。

五、玻色子和费米子

实验表明¹：

- 凡是自旋为零或为 \hbar 的整数倍的粒子所组成的全同系统的波函数是对称的，这类粒子服从 Bose-Einstein 统计，因而称为**玻色子 (boson)**，如 photon 和 中间玻色子。
- 凡是自旋为 $\frac{\hbar}{2}$ 的奇数倍的粒子所组成的全同系统的波函数是反对称的，这类粒子服从 Fermi-Dirac 统计，因而称为**费米子 (fermion)**，如 quarks 和 leptons。

对于系统内的粒子是复合粒子的情形，上述结论也适用。例如，如果研究 He 原子本身的能级，则两个电子（基本粒子）组成费米子系统。如果研究 N 个 He 原子组成的系统，每个 He 原子（复合粒子）是自旋为零的粒子， N 个 He 原子组成玻色子系统。

¹关于交换对称性同自旋数值的联系，理论上还没有一种普遍的证明，我们可以把它当作经验规则来对待。

9.2 无相互作用的全同粒子系统 Pauli 原理

现在讨论彼此之间无相互作用的全同粒子系统，例如有一定数目的电子同处在一个一维无限深势阱内，但不考虑彼此之间的相互作用，就属于这种情况。它相当于经典物理学中的稀薄气体模型，也可以称之为电子气体。不过在量子力学中，每一个电子的波函数都可以充满着整个势阱空间，因此这些波函数是互相重叠的。

通过对无相互作用的全同粒子系统的讨论，利用全同粒子系统波函数的交换对称性和能级的交换简并性，可以对全同粒子系统波函数的可能形式做出约束。

一、两个全同粒子组成的系统

首先讨论由两个全同粒子组成的全同系统，忽略它们之间的相互作用，则系统的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \hat{h}(q_1) + \hat{h}(q_2)$$

其中 $h(q)$ 是不含时间的单粒子 Hamiltonian， q 代表单粒子的全部变量。因为是全同粒子，所以 $h(q_1)$ 与 $h(q_2)$ 形式上完全一样。单个粒子 Hamiltonian 的本征方程为

$$\hat{h}(q)\phi_k(q) = \varepsilon_k\phi_k(q)$$

而系统的定态方程为

$$\hat{H}\psi(q_1, q_2) = E\psi(q_1, q_2) \quad (9.2.1)$$

上式明显是可以分量变量的，把它的解写成

$$\psi(q_1, q_2) = \phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2) \quad (9.2.2)$$

$$E = \varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2} \quad (9.2.3)$$

式中 k_1, k_2 是任意选择的能态指标，上式表明系统的一个由变量 q_1 描述的粒子处于 ϕ_{k_1} 态，另一个由变量 q_2 描述的粒子处于 ϕ_{k_2} 态。根据全同粒子系统能级的交换简并性质，对 (9.2.2) 式中的不同粒子变量进行任意交换所得到的新的波函数，仍然是定态方程 (9.2.1) 的属于能量 E 的解，即

$$\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2), \quad \phi_{k_1}(q_2)\phi_{k_2}(q_1)$$

或者它们的任意线性叠加，都对应能量 $E = \varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2}$ ，但是这些波函数还不一定交换对称，因而不满足全同粒子系统波函数的条件。可以由上述态的线性叠加构造出对称或反对称波函数。

1. 对于玻色子，要求波函数交换对称，记作 $\psi_S(q_1, q_2)$

$$\psi_S(q_1, q_2) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2) + \phi_{k_1}(q_2)\phi_{k_2}(q_1)], & k_1 \neq k_2 \\ \phi_k(q_1)\phi_k(q_2), & k_1 = k_2 = k \end{cases} \quad (9.2.4)$$

在 (9.2.4) 式的状态波函数中，不能再讲哪一个粒子处于状态 k_1 ，哪一个粒子处于状态 k_2 ，而只能讲一个粒子处于状态 k_1 ，另一个粒子处于状态 k_2 ，或者在 $k_1 = k_2 = k$ 的情形下，两个粒子都处在状态 k 。这样我们就解决了开始描写时必须为粒子编号，而所得表达式又要求与编号次序无关的难题。

2. 对于费米子，要求波函数交换反对称，记作 $\psi_A(q_1, q_2)$

$$\psi_A(q_1, q_2) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2) - \phi_{k_1}(q_2)\phi_{k_2}(q_1)], & k_1 \neq k_2 \\ 0, & k_1 = k_2 \end{cases} \quad (9.2.5)$$

上式也可以写为

$$\psi_A(q_1, q_2) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{k_1}(q_1) & \phi_{k_1}(q_2) \\ \phi_{k_2}(q_1) & \phi_{k_2}(q_2) \end{vmatrix}, & k_1 \neq k_2 \\ 0, & k_1 = k_2 \end{cases} \quad (9.2.6)$$

显然 (9.2.5) 式或 (9.2.6) 式也描写一个粒子处在状态 k_1 ，另一个粒子处在状态 k_2 的量子系统，不过这回描写的是费米子系统。注意到 $k_1 = k_2$ 时 $\psi_A(q_1, q_2) = 0$ ，说明在这种情况下不存在反对称波函数，亦即是说，两个费米子不可能处于同一个单粒子状态，这正是 **Pauli 不相容原理 (Pauli exclusion principle)** 的体现。

二、 N 个全同粒子组成的系统

推广到 N 个无相互作用的全同粒子组成的系统，系统的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \hat{h}(q_1) + \hat{h}(q_2) + \cdots + \hat{h}(q_N)$$

系统的定态方程为

$$\hat{H}\psi(q_1, q_2, \cdots, q_N) = E\psi(q_1, q_2, \cdots, q_N)$$

因为 N 个全同粒子之间无相互作用，所以求解多粒子系统 Schrödinger 方程的问题可以归结为解单粒子 Schrödinger 方程。若不考虑全同粒子系统波函数的交换对称性，系统的波函数等于各粒子 Hamiltonian 的本征函数的乘积，相应的本征能量等于各单粒子本征能量之和

$$\psi(q_1, q_2, \cdots, q_N) = \phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)\cdots\phi_{k_N}(q_N) \quad (9.2.7)$$

$$E = \varepsilon_{k_1}(q_1) + \varepsilon_{k_2}(q_2) + \cdots + \varepsilon_{k_N}(q_N) \quad (9.2.8)$$

其中 k_1, k_2, \cdots, k_N 是任意选取的一组能态指标。根据全同粒子系统能级的交换简并性，式 (9.2.7) 中不同粒子变量可以进行任意置换，所有波函数对应着 (9.2.8) 式表示的能量。若考虑全同粒子系统波函数的交换对称性，则可以由这些态的线性叠加构造出对称或反对称函数。

对于费米子系统，设它们处于 $k_1 < k_2 < \cdots < k_N$ 态上，则系统的反对称波函数可如下构成

$$\begin{aligned} \psi_A(q_1, q_2, \cdots, q_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{k_1}(q_1) & \cdots & \phi_{k_1}(q_N) \\ \phi_{k_2}(q_1) & \cdots & \phi_{k_2}(q_N) \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ \phi_{k_N}(q_1) & \cdots & \phi_{k_N}(q_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \delta_P P[\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)\cdots\phi_{k_N}(q_N)] \end{aligned} \quad (9.2.9)$$

式中算符 P 代表对 N 个费米子系统的某个置换， $P[\phi_{k_1}(q_1)\cdots\phi_{k_N}(q_N)]$ 代表从标准排列 $\phi_{k_1}(q_1)\cdots\phi_{k_N}(q_N)$ 出发，经过 P 作用后得到的一个新的排列。若从标准排列出发，需经过奇数次置换才能到达排列 $P[\phi_{k_1}(q_1)\cdots\phi_{k_N}(q_N)]$ ，则 $\delta_P = -1$ 。若需经过偶数次置换，则 $\delta_P = 1$ 。因为 N 个粒子在 N 个态上的不同排列数有 $N!$ 个，所以 (9.2.9) 式中共有 $N!$ 个波函数，彼此相互正交，于是有归一化因子 $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ 。

形如 (9.2.9) 式的波函数称为 **Slater 行列式**。交换任意两个粒子，相当于在行列式中两列互换，使行列式变号，所以波函数是反对称的。如果 N 个单粒子态有两个粒子态相同，则行列式中有两行相同，因而行列式为零。所以 (9.2.9) 式要有意义，它的全部能态指标必须各不相同，即两个或两个以上的费米子不能处于同一状态，此即一般情况下的 Pauli 不相容原理。

对于 N 个全同玻色子系统，不受 Pauli 不相容原理限制，允许有 0 到 N 的任意数目的玻色子处于同一单粒子状态。设 N 个玻色子中有

$$\begin{aligned} n_1 &\text{个处于 } k_1 \text{ 态} \\ n_2 &\text{个处于 } k_2 \text{ 态} \\ &\vdots \\ n_N &\text{个处于 } k_N \text{ 态} \end{aligned}$$

这时对称波函数可以表示成

$$\sum_P P \left[\underbrace{\phi_{k_1}(q_1)\cdots\phi_{k_1}(q_{n_1})}_{n_1 \text{ 个}} \underbrace{\phi_{k_2}(q_{n_1+1})\cdots\phi_{k_2}(q_{n_1+n_2})}_{n_2 \text{ 个}} \cdots \underbrace{\phi_{k_N}(q_{N-n_N+1})\cdots\phi_{k_N}(q_N)}_{n_N \text{ 个}} \right]$$

这里的 P 是指只对处于不同单粒子态的粒子进行交换而构成的置换，以保证式中求和的各项正交。这样的置换数目是

$$\frac{N!}{n_1!n_2!\cdots n_N!} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^N n_i!}$$

因此归一化的对称波函数可以表示为

$$\psi_S(q_1, q_2, \cdots, q_N) = \sqrt{\frac{\prod_{i=1}^N n_i!}{N!}} \sum_P [\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)\cdots\phi_{k_N}(q_N)] \quad (9.2.10)$$

例 设有三个全同粒子，可以有分别用指标 k, l, m 表示的三个不同的单粒子态，求适用于 Boson 的全对称波函数和适用于 Fermion 的全反对称波函数。

解

按照 (9.2.10) 式，适用于 Boson 的全对称波函数有以下几种

$$\begin{aligned}\psi_{kkk}^S(q_1, q_2, q_3) &= \phi_k(q_1)\phi_k(q_2)\phi_k(q_3) \\ \psi_{kkl}^S(q_1, q_2, q_3) &= \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} \phi_k(q_1)\phi_k(q_2)\phi_l(q_3) \\ +\phi_k(q_1)\phi_k(q_3)\phi_l(q_2) \\ +\phi_k(q_2)\phi_k(q_3)\phi_l(q_1) \end{bmatrix} \\ \psi_{klm}^S(q_1, q_2, q_3) &= \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} \phi_k(q_1)\phi_l(q_2)\phi_m(q_3) + \phi_k(q_1)\phi_l(q_3)\phi_m(q_2) \\ +\phi_k(q_2)\phi_l(q_3)\phi_m(q_1) + \phi_k(q_2)\phi_l(q_1)\phi_m(q_3) \\ +\phi_k(q_3)\phi_l(q_1)\phi_m(q_2) + \phi_k(q_3)\phi_l(q_2)\phi_m(q_1) \end{bmatrix}\end{aligned}\quad (9.2.11)$$

式中 ψ_{kkk}^S 表示三个粒子都处在相同状态 k 的全对称波函数，类似的波函数还有 ψ_{lll}^S 和 ψ_{mmm}^S ，总共有三个。 ψ_{kkl}^S 表示两个粒子处在相同状态 k ，另一个粒子处在不同状态 l 的全对称波函数，类似的波函数还有 ψ_{kkm}^S 、 ψ_{llm}^S 、 ψ_{llk}^S 、 ψ_{lml}^S 和 ψ_{mml}^S ，总共有六个。 ψ_{klm}^S 表示三个粒子分别处在各不相同状态 k, l, m 的全对称波函数，总共有一个。

同样的条件下，按照 (9.2.9) 式，适用于 Fermion 的全反对称波函数只有以下一个

$$\psi_{klm}^A(q_1, q_2, q_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} \psi_k(q_1)\psi_l(q_2)\psi_m(q_3) - \psi_k(q_1)\psi_l(q_3)\psi_m(q_2) \\ +\psi_k(q_2)\psi_l(q_3)\psi_m(q_1) - \psi_k(q_2)\psi_l(q_1)\psi_m(q_3) \\ +\psi_k(q_3)\psi_l(q_1)\psi_m(q_2) - \psi_k(q_3)\psi_l(q_2)\psi_m(q_1) \end{bmatrix}\quad (9.2.12)$$

一组 3 个粒子任意占据 3 个不同单粒子态，可构成用 (9.2.7) 式表示的状态波函数共 $3^3 = 27$ 个。现在用 (9.2.11) 式表示的全对称波函数共 $3 + 6 + 1 = 10$ 个，用 (9.2.12) 式表示的全反对称波函数共 1 个，加起来是 11 个。剩下的 16 个没有写出来的波函数就是不满足全同粒子系统对称性要求、具有其他交换对称性，因而在量子力学中不使用的波函数。

9.3 双全同粒子系统

双全同粒子系统，指的是由两个全同粒子组成的系统。第 9.2 节中已就此做过初步分析，现在深入讨论这种系统的状态描述，仍然假设两个全同粒子之间无相互作用。

一、玻色子和费米子的不同性质

对于两个全同粒子组成的系统，适用于 Boson 系统的全对称波函数共有 3 个，其中两个粒子占据同一状态的有 2 个，占据不同状态的有 1 个，比例是 2 : 1。

同样，适用于 Fermion 系统的全反对称波函数有且只有 1 个，两个粒子占据同一状态的波函数数目和占据不同状态的波函数数目之比为 0 : 1。

如果不考虑全同性原理，即像经典物理学那样认为粒子是可以分辨的，则系统的状态波函数有 4 个，其中两个粒子占据同一状态的有 2 个，占据不同状态的也有 2 个，比例是 1 : 1。

可见，Boson 倾向于占据彼此相同的单粒子状态，Fermion 则一定要占据彼此不同的单粒子态。也可以形象地说，Boson 之间有互相接近的倾向，Fermion 之间则一定要互相远离。这里的接近或远离不是由粒子之间的互相吸引或排斥的作用造成的，而是满足一定交换对称性的系统所表现出的统计性质。即这是一种统计性的关联，而非动力学的结果。

在温度极低时，一个宏观系统中的所有全同 Boson 有可能全部落到能量最低的一个状态，从而表现出例如超导电，超流动那样的效应，这种现象叫做 **Bose-Einstein 凝聚**。

二、双全同粒子系统的波函数的分解

假设自旋与轨道之间无耦合，单粒子波函数可以表示为坐标空间波函数和自旋空间波函数的乘积

$$\psi(q_i) = \psi(\mathbf{r}_i, \hat{S}_{iz}) = \phi(\mathbf{r}_i)\chi(\hat{S}_{iz}), \quad i = 1, 2$$

双粒子系统总的波函数也可写成坐标和自旋函数之积

$$\psi(q_1, q_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \hat{S}_{1z}; \mathbf{r}_2, \hat{S}_{2z}) = \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}) \quad (9.3.1)$$

考虑到全同粒子的总波函数必须满足交换对称性，则有：双全同粒子系统的全对称或者全反对称的总波函数，必定可以表示成对称的或反对称的坐标空间波函数和自旋空间波函数的乘积。

证明

坐标空间中的任意两个全同粒子的波函数 $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ，可以写成对称波函数 $\phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 和反对称波函数 $\phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 的某种叠加

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = a\phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + b\phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

同理，自旋空间中的任意两个全同粒子的波函数 $\chi(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z})$ 也可以表示成对称波函数 $\chi_S(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z})$ 和反对称波函数 $\chi_A(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z})$ 的某种叠加

$$\chi(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}) = c\chi_S(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}) + d\chi_A(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z})$$

将上面两式代入 (9.3.1) 式，得到

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}_1, \hat{S}_{1z}; \mathbf{r}_2, \hat{S}_{2z}) &= ac\phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_S(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}) + bd\phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_A(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}) \\ &\quad + ad\phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_A(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}) + bc\phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_S(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}) \end{aligned}$$

上式右边第一和第二项表示的波函数显然是对称的，而第三和第四项显然是反对称的。但是分离变量式 (9.3.1) 式要求一次只允许选取其中的一项，也就是要求常数 a, b, c, d 有适当的值，从而只保留所需要的一项。不难看出，适用于双玻色子系统的对称化总波函数只有如下两种可能的选择

$$\psi_S(\mathbf{r}_1, \hat{S}_{1z}; \mathbf{r}_2, \hat{S}_{2z}) = \begin{cases} \phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_S(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}) \\ \phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_A(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}) \end{cases} \quad (9.3.2)$$

而适用于双费米子系统的反对称化总波函数也只有如下两种可能的选择

$$\psi_A(\mathbf{r}_1, \hat{S}_{1z}; \mathbf{r}_2, \hat{S}_{2z}) = \begin{cases} \phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_A(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}) \\ \phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_S(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}) \end{cases} \quad (9.3.3)$$

三、坐标空间波函数 $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 的交换对称性

在双全同粒子系统的质心系中，用两个粒子的相对坐标 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ 描述其相对运动，即系统波函数的坐标空间部分具有如下形式

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \phi(\mathbf{r})$$

于是，交换两个粒子的坐标变量，相当于把坐标 \mathbf{r} 换成 $-\mathbf{r}$ ，即

$$P_{12}\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = \phi(-\mathbf{r})$$

这种情况下，两个粒子的交换结果等同于空间反演的结果。

若两个粒子间的相互作用可以用有心势描述，则波函数 $\phi(\mathbf{r})$ 可以写成

$$\phi(\mathbf{r}) \sim R(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

而作 $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ 变换，相当于执行

$$\begin{aligned} r &\rightarrow r \\ \theta &\rightarrow \pi - \theta \\ \phi &\rightarrow \pi + \phi \end{aligned}$$

于是双全同粒子系统的坐标空间波函数的对称性由 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 决定，并且等于乘上一个因子 $(-1)^l$ 。由此可知，当 l 为偶数时，双全同粒子系统的坐标空间波函数 $\phi(\mathbf{r})$ 是交换对称的，而当 l 为奇数时， $\phi(\mathbf{r})$ 是交换反对称的。

四、自旋空间波函数 $\chi(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z})$ 的交换对称性

双粒子系统自旋空间的波函数 $\chi(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z})$ 可以用耦合基 $|s_1 s_2; sm_s\rangle$ 表示。若将两个粒子互换，按角动量理论²有

$$|s_2 s_1; sm_s\rangle = (-1)^{s_1+s_2-s} |s_1 s_2; sm_s\rangle$$

对于两个全同 Boson 组成的系统， $s_1 = s_2 = \text{正整数}$ ，对于两个全同 Fermion 组成的系统， $s_1 = s_2 = \text{半整数}$ ，上式成为

$$\begin{aligned} \text{两个全同 Boson, } & |s_2 s_1; sm_s\rangle = (-1)^s |s_1 s_2; sm_s\rangle \\ \text{两个全同 Fermion, } & |s_2 s_1; sm_s\rangle = -(-1)^s |s_1 s_2; sm_s\rangle \end{aligned}$$

这表明：双全同粒子系统的自旋空间波函数的对称性完全由系统总自旋 s 的奇偶性来决定。

9.4 氦原子 交换能

一、问题分析

氦原子是最简单的多电子原子，由带 $Z = 2$ 的原子核及核外两个电子组成。但是氦原子是量子三体问题，是无法严格求解的，须使用近似方法如变分法、微扰论等。在第8章中，用变分法和微扰法计算过氦原子和类氦离子系统的基态能级。这里我们使用微扰论的方法求解氦原子低激发态的能级。

作如下几点近似：

1. 忽略原子核的运动（Born-Oppenheimer 近似）。
2. 忽略自旋与轨道之间、自旋与自旋之间的作用。

重新写出全同双电子系统的 Hamiltonian

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{Ze_s^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{Ze_s^2}{r_2}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\frac{e_s^2}{r_{12}}}_{\hat{H}'}$$

把 \hat{H}' 视为微扰。由于 \hat{H}' 与电子自旋无关，电子自旋波函数的作用只是对坐标空间波函数的形式作限制，它本身在求能量时不起作用。如前所述，双电子系统波函数是反对称的，由 (9.3.3) 式描述。

二、基态能级的结果

在求解氦原子的低激发态能级前，讨论其基态能级的近似结果。此时两个电子均处于能量最低的态 ψ_{100} 上，根据 Pauli 不相容原理，两个电子自旋必须相反，自旋空间波函数必为反对称，所以坐标空间波函数是对称的。因此氦原子基态的双电子系统波函数为

$$\psi_A = \phi_S \chi_A = \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \chi_A$$

基态能量的零级近似为两个电子基态能量之和

$$E^{(0)} = E_1 + E_1 = -\frac{Z^2 e_s^2}{a_0}$$

此时的能级是不简并的，可用非简并定态微扰论， ψ_A 就是零级波函数

$$\psi^{(0)} = \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \chi_A$$

微扰引起的基态一级近似能量为

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \iint \psi^{(0)*} \frac{e_s^2}{r_{12}} \psi^{(0)} d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \iint \psi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{100}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e_s^2}{r_{12}} \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{100}(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \frac{5Ze_s^2}{8a_0} \end{aligned}$$

² 参阅曾谨言《量子力学》第10.4节 C-G 系数的对称性。

所以基态能量到一级近似

$$E^{(1)} = E^{(0)} + E^{(1)} = -2.75 \frac{e_s^2}{a_0}$$

三、低激发态能量

氦原子中有一个电子处在 ψ_{100} 态, 另一个电子处在 ψ_{nlm} 态。在这种情况下, 双电子系统总波函数仍然是反对称的, 由 (9.3.3) 式表示

$$\psi_A = \begin{cases} \phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_A(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}) & \text{自旋反对称 } \uparrow\downarrow \\ \phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_S(\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}) & \text{自旋对称 } \uparrow\uparrow \end{cases}$$

其中自旋空间波函数可以是反对称的自旋单态 χ_A , 也可以是对称的自旋三重态 χ_S 。处于自旋单态的氦称为**仲氦 (Parahelium)**, 处于自旋三重态的氦称为**正氦 (Orthohelium)**。对应于自旋空间波函数的反对称或对称, 坐标空间波函数必须是对称或反对称

$$\phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) + \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)) \quad (9.4.1)$$

$$\phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) - \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)) \quad (9.4.2)$$

这两个波函数无疑是无微扰时 \hat{H}_0 的同属于一个本征值的波函数, 即

$$\hat{H}_0 \phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E^{(0)} \phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

$$\hat{H}_0 \phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E^{(0)} \phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

式中 $E^{(0)}$ 为低激发态氦原子的零级近似能量, 是两个电子能量之和

$$E^{(0)} = E_1 + E_n = -\frac{Z^2 e_s^2}{2a_0} \left(1 + \frac{1}{n^2}\right)$$

因为两个电子的自旋相加有 4 个波函数对应同一个能级, 所以氦原子能级为 $4n^2$ 度简并, 必须用简并定态微扰论。与 $E^{(0)}$ 相应的简并零级近似波函数

$$\psi_{lmsm_s}^{(0)} = \psi_A$$

考虑到加入微扰后, 总自旋角动量 $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2$ 仍是守恒量, 所以 \hat{S}^2, \hat{S}_z 仍是守恒量, 它们的好量子数 s, m_s 在微扰过程中不变。又可证明总轨道角动量 $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{L}}_1 + \hat{\mathbf{L}}_2$ 是守恒量, 所以与守恒量 \hat{L}^2, \hat{L}_z 相应的好量子数 L, M 在微扰过程中不变。按角动量合成, $L = 0 + l = l, M = 0 + m = m$, 所以 l, m 在微扰过程中不变。所以上式所示的 $\psi_{lmsm_s}^{(0)}$ 已经是正确的零级近似波函数。

于是微扰引起的激发态一级近似能量为

$$E^{(1)} = \iint \psi_{lmsm_s}^{(0)*} \hat{H}' \psi_{lmsm_s}^{(0)} d\tau_1 d\tau_2$$

坐标空间零级波函数为对称时的一级近似能量为

$$\begin{aligned} E_S^{(1)} &= \iint \phi_S^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \hat{H}' \phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \frac{1}{2} \iint (\psi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2) + \psi_{100}^*(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_1)) \frac{e_s^2}{r_{12}} \\ &\quad (\psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) + \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \frac{1}{2} \iint \frac{e_s^2}{r_{12}} \psi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \iint \frac{e_s^2}{r_{12}} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1) \psi_{100}^*(\mathbf{r}_2) \psi_{100}(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \iint \frac{e_s^2}{r_{12}} \psi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1) d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \iint \frac{e_s^2}{r_{12}} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{100}(\mathbf{r}_1) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

由于 \hat{H}' 的交换对称性, 上式前两项积分和后两项积分, 分别彼此相等, 故积分可写为

$$E_S^{(1)} = I + J$$

其中

$$I = e_s^2 \iint \frac{\psi_{100}^*(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (9.4.3)$$

$$J = e_s^2 \iint \frac{\psi_{100}^*(\mathbf{r}_1)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2)\psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (9.4.4)$$

类似地, 坐标空间零级波函数为反对称时的一级近似能量为

$$E_A^{(0)} = I - J$$

于是得到坐标空间的对称态和反对称态的、准确到一级的近似能量

$$E_S \approx E_S^{(0)} + E_S^{(1)} = E^{(0)} + I + J, \quad \text{仲氦 } \uparrow\downarrow$$

$$E_A \approx E_A^{(0)} + E_A^{(1)} = E^{(0)} + I - J, \quad \text{正氦 } \uparrow\uparrow$$

根据经典物理学观点, (9.4.3) 式表示的积分 I , 好像是位于坐标 \mathbf{r}_1 处的电荷概率密度 $-e|\psi_{100}|^2$ 与位于坐标 \mathbf{r}_2 处的电荷概率密度 $-e|\psi_{nlm}|^2$ 之间的、两个点状电子的 Coulomb 相互作用能, 因此 I 称为平均库仑能。

对于 (9.4.4) 式表示的积分 J , 则无法做出这种经典的解释。从 (9.4.1) 和 (9.4.2) 两式看出, 为了得到具有确定的交换对称性的双电子系统的波函数, 需要把无耦合表象中的不同单电子本征态的乘积适当地叠加起来, 而积分 J 就代表了这种波函数叠加而引起的干涉效应。正是由于积分 J 的存在, 使得坐标空间中交换对称和交换反对称态的能量分裂开来。由 J 表达式 (9.4.4) 可知, 同一状态的两个单电子波函数采取了交换粒子变量的形式, 因此 J 被称为交换积分或交换能。交换积分体现的不是一种新的力, 而是一种经典物理中不存在的新的统计特性。

$E^{(1)} = I \pm J$ 的物理意义:

□ 对于自旋三重态 (正氦), 坐标空间波函数由 (9.4.2) 式表示, 若两个电子靠近, 即 $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$, 则有 $\phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow 0$. 所以两个电子接近的概率比未对称化时的概率 $\psi_{100}^*(\mathbf{r}_1)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2)$ 减少, 其平均库仑能从 I 减少到 $I - J$.

□ 对于自旋单态 (仲氦), 坐标空间波函数由 (9.4.1) 式表示, 概率为

$$\begin{aligned} |\phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 &= \frac{1}{2} [|\psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)|^2 \\ &\quad + \psi_{100}^*(\mathbf{r}_1)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2)\psi_{100}(\mathbf{r}_2) + \text{C.C.}] \end{aligned}$$

两个电子靠近时 $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$, 相干项成为

$$2|\psi_{100}(\mathbf{r})|^2 |\psi_{nlm}(\mathbf{r})|^2 > 0$$

这表明两个电子接近的概率比未对称化时的概率 $\psi_{100}^*(\mathbf{r}_1)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2)$ 增加, 其平均库仑能从 I 增加到 $I + J$. 这种量子效应是分子共价键的成因。

9.5 氢分子 共价键

原子可以结合成分子。基于同性相斥、异性相吸的古老信条，人们很容易接受类似 NaCl 那样的靠静电吸引而形成的离子型结合的分子，却难以理解为什么气体中两个相同的原子可以靠所谓的“共价键”结合在一起。这个问题直到量子力学建立以后，才在 1927 年由 Heitler 和 London 提出了解决的办法，这里介绍的就是他们两人所采取的近似方法。

一、问题分析

氢分子由两个氢原子结合而成，两个氢原子核（质子）A 和 B，和两个核外电子 1 和 2 组成四体问题，如图 9.1 所示。对这个四体问题的具体求解也需要用近似方法处理。

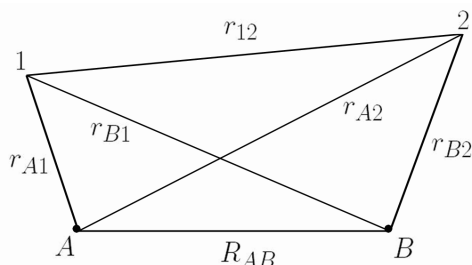


图 9.1: 氢分子由两个氢原子结合而成。A 和 B 是两个氢原子核，1 和 2 两个核外电子

在计算氢分子中电子的运动时，我们作如下简化处理：

- 设两个核静止，即忽略两个核的动能，相当于把核之间的距离 R_{AB} 看作相对稳定的参数而非动力学变量。
- 只考虑这些带电粒子之间的 Coulomb 型相互作用，忽略较弱的自旋与轨道、自旋与自旋等磁性相互作用。

用微扰论处理氢分子。系统的 Hamiltonian 可写为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{e_s^2}{r_{A1}} - \frac{e_s^2}{r_{B1}} - \frac{e_s^2}{r_{A2}} - \frac{e_s^2}{r_{B2}} + \frac{e_s^2}{r_{12}} + \frac{e_s^2}{R_{AB}}$$

上式中，除了前面两个电子的动能项之外，其余六项代表氢分子中的四个带电粒子之间所有可能的二体 Coulomb 相互作用。中间带负号的四项代表两个电子各自受到两个核的静电吸引，最后两项则代表两个电子之间和两个核之间的静电排斥。

二、Heitler-London 方法（原子轨道的微扰方法）

现在设想，当氢分子中的两个氢原子核之间的距离 R_{AB} 很大时，它应当分解为两个近乎独立的氢原子。这种情况下， \hat{H} 中含 r_{A2} , r_{B1} , r_{12} , R_{AB} 的四项 Coulomb 势能都很小，可视作微扰，于是氢分子系统的 Hamiltonian 可以作如下分解

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{Ze_s^2}{r_{A1}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{Ze_s^2}{r_{B2}}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\frac{e_s^2}{R_{AB}} + \frac{e_s^2}{r_{12}} - \frac{e_s^2}{r_{A2}} - \frac{e_s^2}{r_{B1}}}_{\hat{H}'}$$

目的是计算基态能量修正到一级近似。首先能量的零级近似为两个电子基态能量之和

$$E^{(0)} = E_1 + E_1 = -\frac{e_s^2}{a_0}$$

由于两个电子自旋相加有 4 个波函数，故基态能级是 4 度简并的，必须用简并定态微扰论。这就要求确定零级近似波函数 $\psi^{(0)}$ 。

与氢原子基态情形不同的是, 氢分子基态中两个电子的自旋空间波函数可以取对称或反对称, 相应的坐标空间波函数为反对称或对称, 以保证双电子系统的总波函数反对称

$$\psi_A = \begin{cases} \phi_S \chi_A \\ \phi_A \chi_S \end{cases} \quad (9.5.1)$$

式中双电子系统的自旋空间波函数 χ_S 、 χ_A 已知。而坐标空间波函数可以用两个氢原子的基态波函数在满足对称性要求下构造而成。先假设电子 1 束缚在核 A 附近, 同时电子 2 束缚在核 B 附近, 则系统的坐标空间波函数为

$$\phi_1 = \psi_{100}(\mathbf{r}_{A1})\psi_{100}(\mathbf{r}_{B2})$$

由于两个电子是不可分辨的, 我们也可以认为电子 2 束缚在核 A 附近, 同时电子 1 束缚在核 B 附近, 这时候系统的坐标空间波函数为

$$\phi_2 = \psi_{100}(\mathbf{r}_{A2})\psi_{100}(\mathbf{r}_{B1})$$

对上述两个波函数进行如下对称化和反对称化操作, 就可以得出具有确定交换对称性的波函数

$$\begin{aligned} \phi_S &= C_+(\phi_1 + \phi_2) = C_+(\psi_{100}(\mathbf{r}_{A1})\psi_{100}(\mathbf{r}_{B2}) + \psi_{100}(\mathbf{r}_{A2})\psi_{100}(\mathbf{r}_{B1})) \\ \phi_A &= C_-(\phi_1 - \phi_2) = C_-(\psi_{100}(\mathbf{r}_{A1})\psi_{100}(\mathbf{r}_{B2}) - \psi_{100}(\mathbf{r}_{A2})\psi_{100}(\mathbf{r}_{B1})) \end{aligned}$$

系数 C_{\pm} 由归一化给出

$$\begin{aligned} \iint |\phi_S|^2 d\tau_1 d\tau_2 &= 2(1 + \Delta^2)C_+ = 1 \Rightarrow C_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \Delta^2)}} \\ \iint |\phi_A|^2 d\tau_1 d\tau_2 &= 2(1 - \Delta^2)C_- = 1 \Rightarrow C_- = \frac{1}{\sqrt{2(1 - \Delta^2)}} \end{aligned}$$

其中

$$\Delta = \int \psi_{100}(\mathbf{r}_{A1})\psi_{100}(\mathbf{r}_{B1})d\tau_1 = \int \psi_{100}(\mathbf{r}_{A2})\psi_{100}(\mathbf{r}_{B2})d\tau_2$$

称为重叠积分。因为 ψ_{100} 是实函数, 式中省去了它们的复数共轭记号。上式表明系统坐标空间波函数 ϕ_1 和 ϕ_2 , 或者说单粒子的基态波函数 $\psi_{100}(\mathbf{r}_{A1})$ 和 $\psi_{100}(\mathbf{r}_{B1})$ 有部分的重叠。

于是得到由 (9.5.1) 式表示的双电子系统的总波函数 ψ_A 。注意到加入微扰后总自旋的平方 \hat{S}^2 和 z 分量 \hat{S}_z 仍然为运动积分, 所以 ψ_A 已经是正确的零级近似波函数

$$\psi^{(0)} = \psi_A = \begin{cases} \phi_S \chi_A = C_+(\psi_{100}(\mathbf{r}_{A1})\psi_{100}(\mathbf{r}_{B2}) + \psi_{100}(\mathbf{r}_{A2})\psi_{100}(\mathbf{r}_{B1}))\chi_A \\ \phi_A \chi_S = C_-(\psi_{100}(\mathbf{r}_{A1})\psi_{100}(\mathbf{r}_{B2}) - \psi_{100}(\mathbf{r}_{A2})\psi_{100}(\mathbf{r}_{B1}))\chi_S \end{cases}$$

基态的能量的一级近似为

$$E^{(1)} = \frac{e_s^2}{R_{AB}} + \begin{cases} \iint \phi_S^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left(\frac{e_s^2}{r_{12}} - \frac{e_s^2}{r_{A2}} - \frac{e_s^2}{r_{B1}} \right) \phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 = \frac{I+J}{1+\Delta^2} & \uparrow\downarrow \\ \iint \phi_A^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left(\frac{e_s^2}{r_{12}} - \frac{e_s^2}{r_{A2}} - \frac{e_s^2}{r_{B1}} \right) \phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 = \frac{I-J}{1-\Delta^2} & \uparrow\uparrow \end{cases}$$

其中 I 和 J 分别为

$$\begin{aligned} I &= e_s^2 \iint \psi_{100}^2(\mathbf{r}_{A1})\psi_{100}^2(\mathbf{r}_{B2}) \left(\frac{e_s^2}{r_{12}} - \frac{e_s^2}{r_{A2}} - \frac{e_s^2}{r_{B1}} \right) d\tau_1 d\tau_2 \\ J &= e_s^2 \iint \psi_{100}(\mathbf{r}_{A1})\psi_{100}(\mathbf{r}_{A2})\psi_{100}(\mathbf{r}_{B1})\psi_{100}(\mathbf{r}_{B2}) \left(\frac{e_s^2}{r_{12}} - \frac{e_s^2}{r_{A2}} - \frac{e_s^2}{r_{B1}} \right) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

积分 I 中的第一项表示两个与不同核相联系的电子之间的 **Coulomb** 排斥力, 第二和第三项表示两个电子各自受到另一个核的静电引力。积分 J 也称为**交换积分**或**交换能**, 可以把它看成是同积分 I 相对应的一些干涉项。

于是，基态能量到一级近似

$$\begin{aligned} E_+ &= E^{(0)} + \frac{e_s^2}{R_{AB}} + \frac{I+J}{1+\Delta^2} \quad \uparrow\downarrow \text{自旋单态} \\ E_- &= E^{(0)} + \frac{e_s^2}{R_{AB}} + \frac{I-J}{1-\Delta^2} \quad \uparrow\uparrow \text{自旋三重态} \end{aligned} \quad (9.5.2)$$

三、结合能

积分 I 和 J 的数值无疑都是依赖于 R_{AB} 的，并且计算表明，交换积分 J 是小于零的。对于每个 R_{AB} 算出积分 I 和 J ，代入 (9.5.2) 式便得到总自旋单态和三重态的能量 E_+ 和 E_- 随 R_{AB} 变化的曲线。具体计算相当麻烦，这里只给出其最后计算结果，如图 9.2 所示。

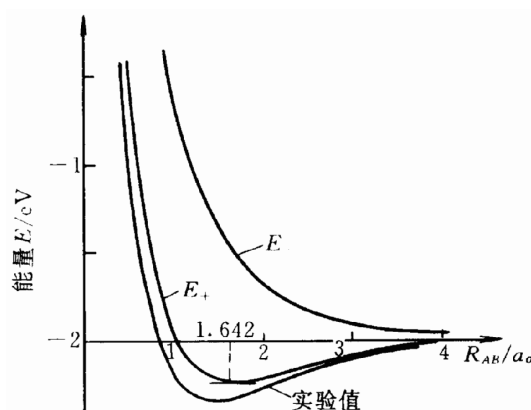


图 9.2: 氢分子能量 E_+ 和 E_- 随 R_{AB} 变化的曲线

- 由于 $J < 0$ ，所以 $E_+ < E_-$ ，亦即自旋单态的能量小于三重态的能量。
- 自旋三重态的能量 E_- 随 R_{AB} 的增加而单调减小，说明三重态中原子间相互排除，不能形成稳定的氢分子。
- 自旋单态的能量 E_+ 在 $R_{AB} = 1.642a_0$ 处有一极小值，当 R_{AB} 大于这个数值时两原子相互吸引，而当 R_{AB} 小于该值时，两原子相互排斥，这表示两原子组成的氢分子是稳定的。可见当两电子自旋反平行时，两电子的自旋相互抵消，才能使两个氢原子结合成氢分子。与 R_{AB} 这个平衡位置对应的能量，即 E_+ 极小值，比 $R_{AB} = \infty$ 时的零能量低 3.14 eV，它就是计算出来的氢分子的结合能。实验值为 $4.73 \pm 0.04 \text{ eV}$ 。

四、共价键

$E - R_{AB}$ 曲线的极小值是由交换能 J 所造成的。所以交换能，也就是全同粒子的量子效应对于解释原子结合成分子的化学键是关键性的。在自旋单态中，两个电子倾向于靠拢，即它们位于两个核之间的概率较大。电子处于两个氢原子之间，被两个原子共有，所以叫**共价键**。这样量子力学第一次从理论上导出了共价键的化学结合，从此开辟了量子化学这一门新的学科分支。

第 10 章 散射

前面讨论的束缚态理论主要研究如何求解系统的离散能量本征值和本征函数，以及在外界作用下的状态变化，如量子跃迁概率，实验手段主要有光谱线频率及强度测量、选择定则的分析。

在散射问题中¹，感兴趣的是波函数在无穷远处的行为。散射与入射粒子能量、入射粒子与靶粒子的相互作用有关，也与入射粒子与靶粒子的内部结构有关。实验上主要通过测量散射粒子的角分布以及散射过程中粒子的极化、角关联等各种性质变化来获取有关的信息。散射实验是核物理、粒子物理等微观领域研究粒子间相互作用以及它们内部结构的主要手段。

10.1 散射截面

一、散射问题

现代物理学中**散射**和**碰撞**是两个同义词，指的是具有确定动量的入射粒子受到靶粒子的碰撞或某种外场的作用后偏离原先运动方向²出射的现象。靶粒子或外场提供的势叫**散射势**，势中心称为**散射中心**。散射势的特点是势场范围有限，它有一定的力程，只有当粒子处在散射势范围内才考虑相互作用。讨论散射问题时通常取散射中心为坐标原点，粒子入射方向为 z 轴，如图 10.1 所示。

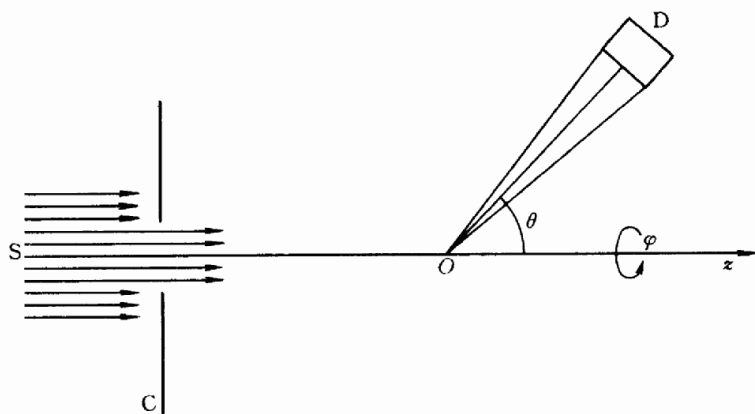


图 10.1: 散射现象。从源 S 发出的粒子束通过 C 聚焦过滤成为单色粒子束后，沿着 z 向入射，与中心位于 O 处的散射势作用，在角度 θ, ϕ 出射，最终被探测器 D 接收

如果散射过程中只有动能交换、粒子内部状态没有改变，则称这种散射为**弹性散射**。若散射过程中粒子内部状态有所改变，如粒子被激发或电离，入射粒子与靶粒子相互作用产生新粒子等，则称为**非弹性散射**。对于弹性散射过程，系统初态和末态的总动量和总动能都是守恒的。

为了简单起见，我们仅讨论三维空间中的二体弹性散射过程。**二体散射**指的是散射过程前后系统只有两个粒子的情形。要确定散射后系统的状态，只需要知道这两个粒子的动量，共有 6 个未知变量。而根据系统所必须遵守的能量守恒和动量守恒定律，只能列出 4 个方程。由此可知，仅仅依靠这种运动学³的知识，不足以完全确定系统的末态。剩下的 2 个变量可取入射粒子在散射后的出射角度 θ 和 ϕ 。特别是其中的 θ 是散射后运动方向与入射方向之间的夹角，称为**散射角**。

在实际的散射实验中，人们并不对每个入射粒子的运动进行观测，这样既无可能也无必要。人们感兴趣的是粒子经势散射后沿不同方向出射的分布。

¹第 2 章已讨论过一维散射问题，例如粒子被一维势垒散射，求解透射系数和反射系数。本章要讨论的是三维散射问题，求解散射振幅。

²经典力学中指的是入射粒子轨道的偏转，量子力学中轨道概念不适用，指的是入射粒子运动状态的改变。

³在现代物理学中，把能量守恒和动量守恒这些普遍成立的定律的要求都划入运动学的范围，而把由相互作用所决定的系统性质及演化，当做是动力学问题。

二、散射截面

设入射粒子流强度（intensity）⁴，即单位时间内通过单位截面的入射粒子数是 I ，而单位时间内被靶粒子散射到距离散射中心（原点） r 处的面积元 dS 上的粒子数是 dn 。显然 dn 应与 dS 成正比，而与 r^2 成反比，即与 dS 对原点所张的立体角元 $d\Omega$ 成正比，同时 dn 还应与 I 成正比

$$dn \propto I \frac{dS}{r^2} = Id\Omega$$

以 $\sigma(\theta, \phi)$ 表示上述比例关系中的比例系数，一般情况下它与观察的方向 (θ, ϕ) 有关，因此上式可写为

$$dn = \sigma(\theta, \phi) Id\Omega \quad (10.1.1)$$

系数 $\sigma(\theta, \phi)$ 与入射粒子、散射中心的性质以及它们之间的相互作用和相对动能都有关系，它的量纲可以由上式其余各量的量纲得出，是面积的量纲。所以 $\sigma(\theta, \phi)$ 称为微分散射截面。

将微分散射截面对全空间立体角积分，得到总散射截面

$$\sigma = \int \sigma(\theta, \phi) d\Omega$$

上式也可以写为⁵

$$\sigma(\theta, \phi) = \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

微分散射截面描写的是单位截面的入射流中被散射到 (θ, ϕ) 方向立体角元 $d\Omega$ 内的粒子数，也就是相对概率。总散射截面则表示单位截面的入射流中被散射到所有方向的粒子数，代表了散射（不管方向）的概率。因此，散射截面的量纲虽然与面积相同，但是它不是一个几何学的概念，而是一个统计学的、相对概率的概念。

以上关于微分散射截面和总截面的定义在量子力学和经典力学中同样适用，那么在量子力学中如何定散射截面？

三、散射振幅

量子力学中微观粒子状态用波函数表示。假设具有确定动量⁶的入射粒子束从无穷远处投来，可以近似地用平面波来描述，如图 10.2 所示。取粒子入射方向为 z 轴，设其动量大小为 $p = \hbar k$ ，则入射波 ψ_i 为

$$\psi_i = Ae^{ikz}$$

进入散射势场后，由于靶粒子的作用，入射粒子的动量并非守恒量。对于弹性散射过程，动量大小不变

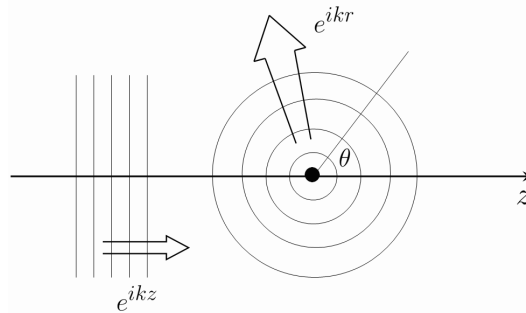


图 10.2: 入射平面波产生出射球面波

但方向可能改变，或者说有一定的概率产生散射波 ψ_s 。按照衍射理论的习惯，我们把因障碍物（散射体）的干扰而有了畸变的系统波函数 ψ 看成是两个波的叠加：一个是不受散射体的影响照原样传播的入射波 ψ_i ，另一个是从散射体发出向四周传播的散射波 ψ_s 。即在散射势范围内系统波函数 ψ 为⁷

$$\psi = \psi_i + \psi_s$$

⁴粒子物理学家称之为亮度（luminosity），通常用符号 \mathcal{L} 表示。

⁵用 $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ 表示微分散射截面可能更常见。

⁶实际上粒子束不可能有确定动量。但是在散射问题中只要波包大小比势场范围大很多，可以认为近乎单色。

⁷这里我们假设 ψ_i 和 ψ_s 不相干。事实上除了前向 $\theta = 0$ 区域，其他地方的波函数确实不相干。

系统波函数 ψ 满足 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi = E\psi \quad (10.1.2)$$

式中 $V(\mathbf{r})$ 是入射粒子与散射中心之间的相互作用势。量子力学中的波函数 ψ 归根到底是要通过求解 Schrödinger 方程 (10.1.2) 来得到。但是在解 Schrödinger 方程时，必须根据边界条件来选择恰当的解。在散射问题中系统波函数 ψ 的边界条件又如何呢？

散射势 $V(\mathbf{r})$ 为有限力程 a ，只要 $r = |\mathbf{r}| > a$ 就可以认为 $r \rightarrow \infty$ ，此时 $V(\mathbf{r}) = 0$ 。故出了散射势场后粒子能量 $E = \frac{p^2}{2\mu} > 0$ ，属于自由态，可以到达无穷远处。由于自由粒子是由散射中心发射出来的，因此散射波应该是向外的球面波

$$\psi_s = B \frac{e^{ikr}}{r}$$

振幅 B 可以是 θ, ϕ 的函数。于是系统波函数 ψ 在 $r \rightarrow \infty$ 的渐近行为是

$$\psi = \psi_i + \psi_s = A \left[e^{ikz} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \quad (10.1.3)$$

式中 $f(\theta, \phi)$ 称**散射振幅 (scattering amplitude)**。边界条件 (10.1.3) 式可以帮助我们确定 Schrödinger 方程 (10.1.2) 正确的解。

四、散射截面和散射振幅的关系

量子力学中，对应入射粒子平面波 ψ_i 的入射粒子概率流密度为

$$J_i = \frac{i\hbar}{2\mu} \left(\psi_i \frac{\partial \psi_i^*}{\partial z} - \psi_i^* \frac{\partial \psi_i}{\partial z} \right) = \frac{i\hbar}{2\mu} (-ik\psi_i\psi_i^* - ik\psi_i^*\psi_i) = |A|^2 \frac{p}{\mu}$$

根据波函数的概率解释⁸， J_i 代表着入射粒子流强度

$$I_i = J_i$$

代入 (10.1.1)，忽略干涉效应⁹，得

$$dn = \sigma(\theta, \phi) I_i d\Omega = |A|^2 \frac{p}{\mu} \sigma(\theta, \phi) d\Omega \quad (10.1.4)$$

另一方面，对应散射粒子球面波 ψ_s 的散射粒子概率流密度为

$$J_s = \frac{i\hbar}{2\mu} \left(\psi_s \frac{\partial \psi_s^*}{\partial r} - \psi_s^* \frac{\partial \psi_s}{\partial r} \right) = \frac{i\hbar}{2\mu} |A|^2 \left(-\frac{ik}{r^2} - \frac{ik}{r^2} \right) |f(\theta, \phi)|^2 = |A|^2 \frac{p}{\mu} \frac{1}{r^2} |f(\theta, \phi)|^2$$

它表示单位时间内穿过球面上单位面积 dS 的粒子数，于是单位时间内散射到 (θ, ϕ) 方向立体角元 $d\Omega$ 内的粒子数为

$$dn = J_s dS = J_s r^2 d\Omega = |A|^2 \frac{p}{\mu} |f(\theta, \phi)|^2 d\Omega \quad (10.1.5)$$

(10.1.4) 和 (10.1.5) 两式相等，得到微分散射截面的表示式

$$\boxed{\sigma(\theta, \phi) = |f(\theta, \phi)|^2} \quad (10.1.6)$$

因为 $f(\theta, \phi)$ 的模方等于微分散射截面，也就是相对概率，所以波函数 (10.1.3) 中的函数因子 $f(\theta, \phi)$ 称为**散射振幅**，实际上它起着某种概率幅的作用。

由于微分散射截面 $\sigma(\theta, \phi)$ 是实验上可以测量的，散射振幅 $f(\theta, \phi)$ 可以通过在边界条件 (10.1.3) 下求解 Schrödinger 方程 (10.1.2) 定出，因此我们可以通过式 (10.1.6) 进行理论和实验的比较。

⁸这种解释正是 Born 在首次用量子力学处理散射问题时提出来的。

⁹不仅忽略入射波和散射波之间的干涉，也忽略散射波之间的干涉。通常提供散射势的靶由许多散射中心（原子、原子核或其他粒子）组成。从微观角度看，各个散射中心之间的距离可以认为很大，因此从散射中心出来的散射波的干涉效应也可以忽略。

五、质心坐标系和实验室坐标系

微分散射截面的理论计算通常在质心系中进行，因为在质心系中两粒子的碰撞问题可归结为单体散射问题而使计算较为简单。但是实验测量是在实验室坐标系中进行的，为了便于理论计算值和实验测量值的比较，需要把计算出的散射截面变换到实验室系中去。

设质量为 m_1 的入射粒子，沿 z 轴方向以速度 v_1 撞击质量为 m_2 的静止靶粒子。则系统的质心速度为

$$v_C = \frac{m_1}{m_1 + m_2} v_1$$

质心系中入射粒子的速度是

$$v'_1 = v_1 - v_C = \frac{m_2}{m_1 + m_2} v_1 = \frac{1}{\lambda} v_C$$

式中

$$\lambda = \frac{m_1}{m_2}$$

是两个粒子的质量比参数。

入射粒子经散射后，在实验室系中以速度 u_1 沿散射角 θ_L （即 u_1 与 z 方向的夹角）出射，如图 10.3 所示。在质心系中，它的速度记为 u'_1 ，相应的散射角（即 u'_1 与 z 轴的夹角）为 θ_C ，由于动量和能量守恒，质心系中同一粒子在散射前后的速度大小相等

$$u'_1 = v'_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} v_1 = \frac{1}{\lambda} v_C \quad (10.1.7)$$

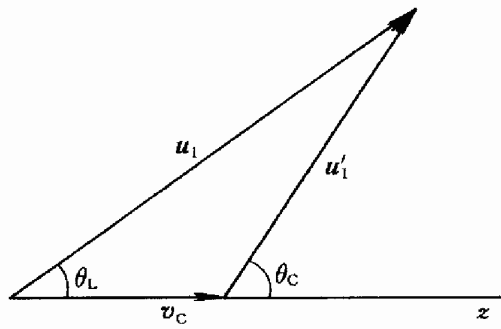


图 10.3: 质心坐标系和实验室坐标系中散射角的关系

两种坐标系之间的角度变换满足如下方程：

$$u_1 \sin \theta_L = u'_1 \sin \theta_C \quad (10.1.8)$$

$$u_1 \cos \theta_L = v_C + u'_1 \cos \theta_C \quad (10.1.9)$$

式 (10.1.8) 两边除以式 (10.1.9)，并注意 (10.1.7) 式，得到

$$\tan \theta_L = \frac{\sin \theta_C}{\lambda + \cos \theta_C}$$

这就是两坐标系中散射角之间的关系。

在坐标系变换前后，微分散射截面的变换关系由立体角元的变换关系决定，它们满足

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_L = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_C \frac{d\Omega_C}{d\Omega_L} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_C \frac{d \cos \theta_C}{d \cos \theta_L} \quad (10.1.10)$$

由式 (10.1.8) 和式 (10.1.9)，得到

$$\cos \theta_L = \frac{\lambda + \cos \theta_C}{\sqrt{1 + \lambda^2 + 2\lambda \cos \theta_C}}$$

上式微分后代入 (10.1.10) 式，可得

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_L = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_C \frac{(1 + 2\lambda \cos \theta_C + \lambda^2)^{3/2}}{|1 + \lambda \cos \theta_C|}$$

这就是两坐标系中微分散射截面之间的关系。至于总散射截面在两个坐标系中是相同的。

10.2 分波分析法

本节介绍计算散射截面的分波分析（**partial wave analysis**）方法，它适用于低能入射粒子在有形势场中的散射。分波分析法对散射势场没有特殊要求，势场可以很强，即不是微扰。

一、分波分析法的实质

如前所述，量子力学的散射问题中需要求解 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (10.2.1)$$

而 $r \rightarrow \infty$ 时波函数的渐近行为

$$\psi(\mathbf{r}) = A \left[e^{ikz} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \quad (10.2.2)$$

可以帮助我们确定正确的解，由此可以求出散射振幅 $f(\theta, \phi)$ ，进而求得微分散射截面。

□ 对于有心散射势 $V(\mathbf{r}) = V(r)$ ，若采用球坐标系，则系统波函数 $\psi(\mathbf{r}) = \psi(r, \theta, \phi)$ 。因为入射平面波和波动方程都不依赖于 ϕ ，所以系统波函数 $\psi(r, \theta, \phi)$ 和散射振幅 $f(\theta, \phi)$ 均与 ϕ 无关¹⁰，可写为

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta, \phi) &\rightarrow \psi(r, \theta) \\ f(\theta, \phi) &\rightarrow f(\theta) \end{aligned}$$

□ 由于有心力场中 $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$ 都是守恒量，因此可以将 $\psi(r, \theta)$ 按 $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$ 的共同本征态 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 展开。考虑到有心力场的散射过程中 $m = 0$ ， $Y_l^m(\theta, \phi)$ 退化为 $P_l(\cos \theta)$ 。于是

$$\psi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) R_l(r) P_l(\cos \theta) \quad (10.2.3)$$

展开式中的因子 $i^l (2l+1)$ 是习惯取法。

这样就把 Schrödinger 方程 (10.2.1) 的解 $\psi(r, \theta)$ 按照角动量量子数 l 分解为 $l = 0, 1, 2, \dots$ 的各项，分别称为 s, p, d, \dots 分波，这种方法称为分波分析法。

在具体的推导过程中，考虑到 \hat{L} 守恒，各分波将分别散射，散射波中的第 l 分波由入射波中的相应分波产生，因此需要将入射波同样按 $P_l(\cos \theta)$ 展开。

二、分波振幅

为了便于讨论，我们把散射区域分为散射区、中间区和远场区，如图 10.4 所示。在散射区 $V(r) \neq 0$ ，在中间区 $V(r) = 0$ ，但是离心势不为零，在远场区 $kr \rightarrow \infty$ ， $V(r)$ 和离心势均为零。

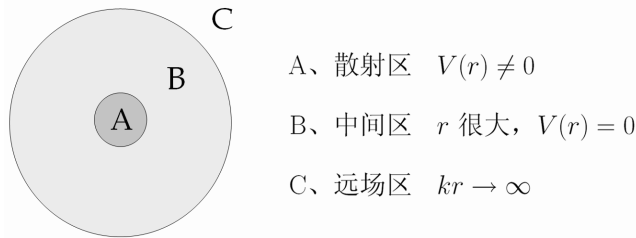


图 10.4: 有限力程的势散射：散射区、中间区和远场区

¹⁰ 入射波 $\psi_i = e^{ikz} = e^{ikr \cos \theta}$ 显然与 ϕ 无关，故有 $\hat{L}_z \psi_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \psi_i = 0$ ，即入射粒子角动量的 z 分量 $L_z = 0$ 。粒子进入有心散射势场 $V(r)$ 后，入射波有一定概率产生散射波 ψ_s 。因为相互作用为球对称势场， \hat{L}_z 是个守恒量，所以散射波 ψ_s 中不可能引入任何与 ϕ 相关的量。故散射振幅与 ϕ 无关，在 $\psi(r, \theta, \phi)$ 态下也只能测得 $m = 0$ 的值，即 $\hat{L}_z \psi(r, \theta, \phi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \psi(r, \theta, \phi) = 0$ 。可见 $\psi(r, \theta, \phi)$ 与 ϕ 无关。

□ 在散射区, $V(r) \neq 0$, 式 (10.2.3) 中的径向波函数 $R_l(r)$ 满足一般的径向方程

$$\frac{d^2 R_l}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_l}{dr} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l(r) = 0$$

引入变换

$$R_l(r) = \frac{u_l(r)}{r}$$

径向方程简化为

$$-u_l'' + \left[\frac{2\mu V(r)}{\hbar^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l = k^2 u_l(r) \quad (10.2.4)$$

式中

$$k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$$

□ 在中间区, r 很大, $V(r) \rightarrow 0$, 径向方程化为

$$u_l''(x) + u_l(x) - \frac{l(l+1)}{x^2} u_l(x) = 0 \quad (10.2.5)$$

式中

$$x = kr$$

注意虽然 r 很大, $x = kr$ 不一定很大。方程 (10.2.5) 是半整数阶的 Bessel 方程, 其通解为

$$u_l(x) = x[A_l j_l(x) + B_l n_l(x)]$$

其中 $j_l(x)$ 和 $n_l(x)$ 是球 Bessel 函数和球 Neumann 函数。由于

$$\begin{aligned} j_l(x) &\xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x} \sin\left(x - \frac{l\pi}{2}\right) + O\left(\frac{1}{x^2}\right) \\ n_l(x) &\xrightarrow{x \rightarrow \infty} -\frac{1}{x} \cos\left(x - \frac{l\pi}{2}\right) + O\left(\frac{1}{x^2}\right) \end{aligned}$$

因此这两个函数既不代表散射波, 也不代表入射波, 我们需要的是 e^{ikr} 和 e^{-ikr} 的形式或者它们的组合。这可以通过对 $j_l(x)$ 和 $n_l(x)$ 组合得到

$$h_l^{(1)} \equiv j_l(x) + in_l(x), \quad h_l^{(2)} \equiv j_l(x) - in_l(x)$$

其中 $h_l^{(1)}$ 和 $h_l^{(2)}$ 是第一类和第二类球 Hankel 函数, 在 $r \rightarrow \infty$ 时有

$$\begin{aligned} h_l^{(1)}(x) &\xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x} (-i)^{l+1} e^{ix} + O\left(\frac{1}{x^2}\right) \\ h_l^{(2)}(x) &\xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x} i^{l+1} e^{-ix} + O\left(\frac{1}{x^2}\right) \end{aligned} \quad (10.2.6)$$

于是方程 (10.2.5) 的通解为

$$u_l(x) = x[a_l h_l^{(1)}(x) + b_l h_l^{(2)}(x)] \quad (10.2.7)$$

式中第二项代表由四周向原点汇聚的波, 必须舍弃。因此只能取第一项, 代表从原点向外扩展的球面波

$$u_l = x a_l h_l^{(1)}(x)$$

于是径向波函数 $R_l(r) = \frac{u_l(r)}{r}$ 取为

$$R_l(r) = i k f_l h_l^{(1)}(kr)$$

代入 (10.2.3) 式, 得到 r 很大时中间区的散射波。于是 r 很大时 Schrödinger 方程的完整解为

$$\psi(r, \theta) = A \left[e^{ikz} + \sum_{l=0}^{\infty} i^{l+1} (2l+1) k f_l h_l^{(1)}(kr) P_l(\cos \theta) \right] \quad (10.2.8)$$

□ 为了利用 $r \rightarrow \infty$ 时波函数的渐近形式来确定 Schrödinger 方程的正确解, 需要将上述中间区的 Schrödinger 方程的解取 $kr \rightarrow \infty$ 的极限。利用 (10.2.6) 式, 远场区 Schrödinger 方程的解为

$$\psi(r, \theta) \xrightarrow{kr \rightarrow \infty} A \left\{ e^{ikz} + \left[\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) f_l P_l(\cos \theta) \right] \frac{e^{ikr}}{r} \right\}$$

与边界条件 (10.2.2) 比较, 得散射振幅为

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) f_l P_l(\cos \theta) \quad (10.2.9)$$

式中 f_l 称为分波振幅 (partial wave amplitude)。于是微分散射截面为

$$\sigma(\theta, \phi) = \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} (2l'+1)(2l+1) f_{l'}^* f_l P_{l'}(\cos \theta) P_l(\cos \theta) \quad (10.2.10)$$

总散射截面为

$$\sigma = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |f_l|^2 \quad (10.2.11)$$

可见散射问题的分波分析法归结为求解分波振幅 f_l 。

□ 还有一个问题需要解决, 那就是我们一直用球坐标表示散射波 ψ_s , 用直角坐标表示平面波 ψ_i , 有必要写成一致的表示。由于对应分波 l 的散射球面波是由入射平面波产生的, 因此可以将入射平面波按球面波展开¹¹

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta) \quad (10.2.12)$$

于是式 (10.2.8) 可写为

$$\psi(r, \theta) = A \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \underbrace{\left[j_l(kr) + ik f_l h_l^{(1)}(kr) \right]}_{R_l(r)} P_l(\cos \theta) \quad (10.2.13)$$

这样, 散射问题成为求解散射区的一维 Schrödinger 方程 (10.2.4) 式得到分波振幅 f_l , 而中间区的边界条件

$$R_l(r) = \frac{u_l(r)}{r} \rightarrow \underbrace{j_l(kr)}_{\text{入射波}} + \underbrace{ik f_l h_l^{(1)}(kr)}_{\text{散射波}} \quad (10.2.14)$$

可用来确定正确的解。

例 考虑量子力学中的刚球散射, 散射势为

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & \text{for } r \leq a \\ 0, & \text{for } r > a \end{cases}$$

边界条件是

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

于是由式 (10.2.13), 得

$$\sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \left[j_l(ka) + ik f_l h_l^{(1)}(ka) \right] P_l(\cos \theta) = 0$$

¹¹ 这个展开式称为 Rayleigh 公式, 其证明可以在有关数学书中找到。

利用 Legendre 多项式的正交性, 由上式可得

$$f_l = -i \frac{j_l(ka)}{kh_l^{(1)}(ka)}$$

代入 (10.2.11) 式, 得总散射截面为

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left| \frac{j_l(ka)}{h_l^{(1)}(ka)} \right|^2$$

这个解是精确的, 让我们考虑低能散射这一极限情况。入射波能量很低 $ka \ll 1$, 即其波长远远大于刚球半径。注意到 $x \ll 1$ 时, 有

$$j_l \rightarrow \frac{2^l l!}{(2l+1)!} x^l, \quad n_l \rightarrow -\frac{(2l)!}{2^l l!} \frac{1}{x^{l+1}}$$

可见 $n_l(x) \gg j_l(x)$, 于是

$$\frac{j_l(x)}{h_l^{(1)}(x)} = \frac{j_l(x)}{j_l(x) + in_l(x)} \approx -i \frac{j_l(x)}{n_l(x)} \approx -i \frac{2^l l! x^l / (2l+1)!}{-(2l)! x^{-l-1} / 2^l l!} = \frac{i}{2l+1} \left[\frac{2^l l!}{(2l)!} \right]^2 x^{2l+1}$$

总散射截面为

$$\sigma \approx \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{2l+1} \left[\frac{2^l l!}{(2l)!} \right]^4 (ka)^{4l+2}$$

低能 $ka \ll 1$ 情形下, l 的高阶项可以忽略, 总截面中以 $l=0$ 的项为主 (这意味着微分散射截面与散射角 θ 无关), 上式可写为

$$\sigma \approx 4\pi a^2$$

量子力学中的总散射截面等于球面面积, 且被散射的粒子是各个方向均匀分布的。这与经典情况完全不同。在经典情况下, 总散射截面就是散射中心的硬球的最大横截面积, 即 πa^2 。被散射的粒子分布在 $\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \pi$ 区域。从物理上考虑, 低能近似相当于波长很长的情况, 半径有限的刚球会使入射粒子流产生衍射, 这种效应是总散射截面大于经典值的主要原因。

三、相移

上面提到有心力场中的散射问题经分波考虑后, 转化为在散射区求解一维 Schrödinger 方程 (10.2.4) 得到分波振幅的问题。而中间区的边界条件 (10.2.14) 式则可以帮助我们确定正确的解。但是用这种方法在具体求解时会比较烦琐, 如上面例题所示。我们可以引入分波相位移动 (简称相移) 的概念, 把散射问题进一步重新表述, 成为求散射区 Schrödinger 方程得到相移的问题。

首先考虑一维散射问题, 假设散射势 $V(x)$ 落在 $x > 0$ 的半空间且力程范围为 $0 < x < a$ 。我们在 $x=0$ 处加一堵墙, 则从右边入射的波

$$\psi_i(x) = Ae^{-ikx}, \quad x > a$$

将完全被反射

$$\psi_r(x) = Be^{ikx}, \quad x > a$$

无论散射势场是否存在, 概率守恒要求这两个波的振幅相同 $|A| = |B|$ 。但是反射波和入射波的相位不必相同。若没有散射势 $V(x)$, 只有 $x=0$ 处的墙, 则为了保证波函数在原点处为零, 要求 $B = -A$

$$\psi_0(x) = A(e^{-ikx} - e^{ikx}), \quad V(x) = 0$$

若散射势 $V(x) \neq 0$, 则波函数取如下形式:

$$\psi(x) = A(e^{-ikx} - e^{i2\delta} e^{ikx}), \quad V(x) \neq 0$$

可见 B 和 A 之间, 或者说反射波相对入射波有一个相位移动 2δ , 而散射问题可以归结为在特定势场 $V(x)$ 下求相移 (phase shift)¹² δ 的问题。这样做的好处是: 物理意义明确 (概率守恒), 且数学简单 (从原先的求一个复数 f_l 成为现在的求一个实数 δ)。为了确定这个相位因子, 仍然需要在适当的边界条件下求解散射区的 Schrödinger 方程。

¹²相移前面通常有个系数 2, 这是因为入射波在进入势场时和离开势场时都会贡献一个 δ 因子, 因而总的相移是 2δ 。此外, 因为 $E = \hbar^2 k^2 / 2\mu$, 所以相移是 k 的函数。

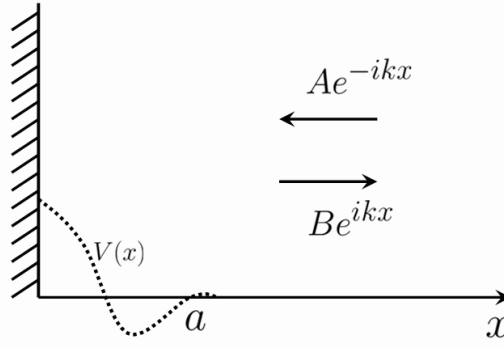


图 10.5: 有限力程的一维势场 $V(x)$ 中的散射。左边原点处是无限高的势场

现在考虑有心力场中的散射问题。把一维 Schrödinger 方程 (10.2.4) 写为

$$-u_l''(r) + V_{\text{eff}}(r)u_l(r) = k^2 u_l(r) \quad (10.2.15)$$

式中

$$V_{\text{eff}} = \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\mu V(r)}{\hbar^2}$$

可见 V_{eff} 是一个定义在 $r > 0$ 区域的一维势场。与一维势散射类似，我们也通过假设没有 $V(r)$ 和存在 $V(r)$ 引入相移。首先假设 $V(r) = 0$ ，根据 (10.2.14) 式

$$u_l(r) = r j_l(kr) = \frac{r}{2} [h_l^{(2)}(kr) + h_l^{(1)}(kr)] \xrightarrow{kr \rightarrow \infty} \frac{i^{l+1}}{2k} [e^{-ikr} - e^{-i\pi l} e^{ikr}], \quad V(r) = 0$$

现在加上势场 $V(r) \neq 0$ ，则在 r 很大时，同样根据 (10.2.14) 式，有

$$u_l(r) = r [j_l(kr) + ik f_l h_l^{(1)}(kr)] = \frac{r}{2} [h_l^{(2)}(kr) + (1 + 2ik f_l) h_l^{(1)}(kr)], \quad V(r) \neq 0$$

概率守恒要求 $1 + 2ik f_l$ 只能是一个相位因子

$$1 + 2ik f_l \equiv e^{2i\delta_l} \quad (10.2.16)$$

可见当散射势 $V(r) \neq 0$ 时，散射波和入射波之间有一个相移 δ_l 。这样 $kr \rightarrow \infty$ 时波函数的边界条件为

$$u_l(r) = \frac{i^{l+1}}{2k} [e^{-ikr} - e^{-i\pi l + 2i\delta_l} e^{ikr}] \quad (10.2.17)$$

于是散射问题转化为求解 Schrödinger 方程 (10.2.15)，从 (10.2.17) 式得到相移，代入 (10.2.16) 式，得到分波振幅 f_l

$$f_l = \frac{1}{2ik} (e^{2i\delta_l} - 1) \quad (10.2.18)$$

四、散射振幅、散射截面和总散射截面

把 (10.2.18) 式代入 (10.2.9) 得到散射振幅

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta) \quad (10.2.19)$$

于是微分散射截面为

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta) \right|^2 \quad (10.2.20)$$

利用 $\int_{-1}^1 d \cos \theta P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}$, 得到总散射截面

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l \equiv \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l \quad (10.2.21)$$

上式中 σ_l 为第 l 个分波的散射截面

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

注意 $\sin^2 \delta_l \leq 1$, 所以由上式得

$$\delta_l \leq \frac{4\pi}{k^2} (2l+1)$$

可见, 在给定势场下, 总散射截面是有界的。

五、光学定理

当 $\theta = 0$ 时为朝前散射, 散射振幅 (10.2.19) 式可写为

$$f(0) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (\sin \delta_l \cos \delta_l + i \sin^2 \delta_l)$$

其虚部

$$\text{Im} f(0) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l$$

与总截面表达式 (10.2.21) 比较, 得

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \text{Im} f(0)$$

这称为**光学定理 (optical theorem)**。光学定理的导出, 多从分波法引入, 实际上它在相当普遍的情况下成立, 即不仅不依赖于分波法, 也不限于弹性散射。

光学定理的物理意义是: 在散射中心的阴影区, 即 $\theta \simeq 0$ 的前向散射区, 入射波由于和散射波干涉而使散射振幅有所减弱, 即入射概率密度有所减弱。减弱的量等于向所有方向散射的概率流密度的总和, 保证概率守恒。

由此看出, 微分散射截面与散射振幅的关系式 $\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2$ 在 $\theta \simeq 0$ 区域是不适用的, 因为在该区域内入射波和散射波之间的干涉效应不能忽略。

六、讨论

1. 由 (10.2.19) 式可以看出, 求散射振幅 $f(\theta)$ 的问题可以归结为求 δ_l 。从上面推导过程看出, 相移 δ_l 体现了 $R_l(r)$ 所受相互作用的记忆。具体说来,

☐ 若 $V(r) = 0$, 则 $\delta_l = 0$.

☐ 若 $V(r) > 0$, 散射势为排斥力, 粒子被推向外, 即径向波函数朝外推, 这相当于 $\delta_l < 0$.

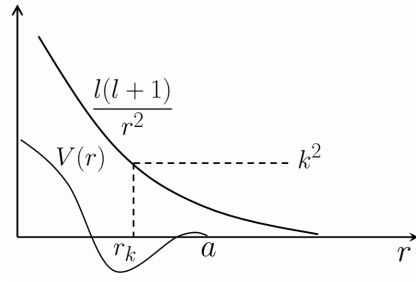
☐ 若 $V(r) < 0$, 散射势为吸引力, 粒子被吸向内, 即径向波函数朝内移, 这相当于 $\delta_l > 0$.

可以这样理解: 粒子总能量守恒, 在势场中动能会有变化。若粒子受排斥力作用, 势能为正, 则动能减少, de Broglie 波长大于初始入射的波长, 等效于分波的相位出现相移 $\delta_l < 0$ 。

2. 原则上分波法是处理散射问题的普遍方法, 但实际应用中只有随 l 增加, (10.2.21) 的级数求和 $\sigma = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l$ 收敛快的情形才有意义。具体而言, 在式 (10.2.19)、(10.2.20)、(10.2.21) 的各展开式中, 实际上需要取多少项才够?

对于 $l > 0$ 的分波, 离心势把粒子往外推, 如图 10.6 所示。在 $r = r_k$ 处

$$\frac{l(l+1)}{r_k^2} = k^2$$

图 10.6: 有限力程的中心势场 V_{eff} 中的散射

所以

$$r_k^2 = \frac{l(l+1)}{k^2}$$

可见 r_k 随着分波 l 增加和动量 $\hbar k$ 的减少而增大。当 r_k 比散射势 $V(r)$ 的力程大时 $r_k > a$, $V(r)$ 很小, 也就是相移很小, 于是

$$\frac{l(l+1)}{k^2} > a^2$$

也就是当

$$l > ka$$

时, 相移很小。于是不必考虑 $l > ka$ 的那些高角动量分波。特别是对于 ka 比较小的情况, 往往只需要计算少数的前几个 l 值就够了。如果 k 非常小, 即能量极低的所谓零能情况, 则仅仅算 $l=0$ 的 s 波就可以了。

所以, 分波法在低能散射情况下最为适用, 反之, 如果能量很大, 分波法的计算就会比较麻烦。

3. 在分波法推导过程中对势场大小没有限制, 因此势场可以很强, 即不是微扰。
4. 给定粒子相互作用势 $V(r)$ 后, 用分波法可以求出低能散射的相移和散射截面。反过来, 如果不知道势场 $V(r)$ 的具体形式, 则可以先由实验测得散射截面和相移, 然后通过分波法所给出的势场和相移的关系确定势场。这是研究粒子之间相互作用的常用办法。

10.3 Born 近似 形状因子

Born 近似实质上是计算散射问题的一种微扰方法。由于势场 $V(r)$ 力程有限, 粒子只有在进入力程内才受到相互作用, 相当于可以将势场看作特殊的含时微扰, 从而可以利用含时微扰论的一级近似来研究。

Born 的做法就是把散射过程当做跃迁问题来处理, 他提出这一办法的同时, 做出波函数的概率解释。

一、Born 近似公式推导

微扰 Hamiltonian 为

$$\hat{H}'(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ V(\mathbf{r}), & t > 0 \end{cases}$$

初态 $|i\rangle$ 为入射波, 末态 $|f\rangle$ 为散射波, 都可以用平面波描述。采用箱归一化, 波函数分别为

$$|i\rangle = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$$

$$|f\rangle = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}}$$

其中

$$|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = k$$

入射粒子流强度为

$$I_i = \frac{1}{L^3} \frac{p}{\mu}$$

代入微分散射截面定义

$$dn = \sigma(\theta, \phi) I_i d\Omega = \frac{1}{L^3} \frac{p}{\mu} \sigma(\theta, \phi) d\Omega \quad (10.3.1)$$

微扰 \hat{H}' 使粒子从动量为 $\mathbf{p}_i = \hbar \mathbf{k}_i$ 的初态跃迁到动量为 $\mathbf{p}_f = \hbar \mathbf{k}_f$ 末态。根据 Fermi 黄金规则，单位时间内散射到 (θ, ϕ) 方向的概率是

$$dn = w = \frac{2\pi}{\hbar} |\hat{H}'_{fi}|^2 \rho(E_f)$$

其中散射粒子（末态）的态密度

$$\rho(E_f) = \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \mu p d\Omega$$

所以

$$dn = \frac{L^3}{(2\pi\hbar^2)^2} \mu p |\hat{H}'_{fi}|^2 \quad (10.3.2)$$

比较 (10.3.1) 和 (10.3.2)，得

$$\sigma(\theta, \phi) = \frac{\mu^2 L^6}{(2\pi\hbar^2)^2} |\langle f | \hat{H}' | i \rangle|^2$$

其中

$$|\langle f | \hat{H}' | i \rangle|^2 = \left| \frac{1}{L^3} \int V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{r}} d^3x \right|^2 = \frac{1}{L^6} \left| \int V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{r}} d^3x \right|^2$$

所以

$$\sigma(\theta, \phi) = \frac{\mu^2}{(2\pi\hbar^2)^2} \left| - \int V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{r}} d^3x \right|^2 \quad (10.3.3)$$

式中的负号是为了和用 Green 函数方法得到的结果一致

$$f(\theta, \phi) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{r}} d^3x \quad (10.3.4)$$

定义动量转移

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$$

由于 \mathbf{k}_f 和 \mathbf{k}_i 之间的夹角就是散射角 θ ，所以 \mathbf{q} 的大小为

$$q = 2k \sin \frac{\theta}{2}$$

于是 (10.3.3) 式可写为

$$\sigma(\theta, \phi) = \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| - \int V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3x \right|^2 \quad (10.3.5)$$

可见 Born 近似方法主要就是计算一个积分。对于球对称有心势场 $V(r)$ ，很容易将 (10.3.5) 式的角度部分的积分先算出来。取 \mathbf{q} 方向为极轴方向

$$\begin{aligned} \int V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} &= \int_0^\infty V(r) r^2 dr \int_0^\pi e^{-iqr \cos \theta'} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= \frac{4\pi}{q} \int_0^\infty r V(r) \sin qr dr \end{aligned}$$

代入 (10.3.3)，得到有心势散射的 Born 近似公式

$$\sigma(\theta) = \frac{4\mu^2}{q^2\hbar^4} \left| \int_0^\infty r V(r) \sin qr dr \right|^2 \quad (10.3.6)$$

二、Born 近似成立的条件

Born 近似既然是一种微扰方法，就只有在 \hat{H}_0 的本征值比较大，即入射粒子能量比较高，而散射势 $V(\mathbf{r})$ 可以被看作微扰时才成立。或者说考虑微扰后，波函数偏离 $|i\rangle$ 不大时才近似成立。

设势场 $V(\mathbf{r})$ 可以用力程 a 和平均势 $\langle V \rangle$ 来表征。在力程以内，波函数发生变形，但仍可近似看作是平面波，具有近似确定的动量，即动量不确定度 $\Delta p \ll \frac{\hbar}{a}$ 。粒子动能改变则为 $\langle V \rangle$ 的量级

$$\langle V \rangle \sim \Delta T = \frac{p}{\mu} \Delta p, \quad \text{或} \quad \langle V \rangle \ll \frac{p}{\mu} \frac{\hbar}{a} = \frac{\hbar v}{a}$$

式中 v 是入射粒子的经典速度。于是 Born 近似有效的条件为

$$\frac{a\langle V \rangle}{\hbar v} \ll 1$$

即 Born 近似适用于粒子的高能散射。

例 考虑一个带电为 $Z'e$ 的高速运动粒子被一原子序数为 Z 的中性原子散射的情形。用 Born 近似法求微分散射截面。

解

入射粒子在离开原子核一定距离时，所感受到的带正电 Ze 的核所产生的静电场，会被带负电的核外电子屏蔽掉一部分。只有当它很靠近原子核时，才会感受到全部正电荷的 Coulomb 作用。于是可以尝试取 $V(r)$ 为短程的屏蔽 Coulomb 势¹³

$$V(r) = -\frac{ZZ'e_s^2}{r} e^{-\frac{r}{a}} \quad (10.3.7)$$

代入 (10.3.6)，利用积分公式

$$\int_0^\infty \sin bx e^{-ax} dx = \frac{b}{a^2 + b^2}$$

得

$$\sigma(\theta) = \frac{4\mu^2 Z^2 Z'^2 e_s^4}{q^2 \hbar^4} \left| \int_0^\infty \sin qre^{-\frac{r}{a}} dr \right|^2 = \frac{4\mu^2 Z^2 Z'^2 e_s^4}{\hbar^4} \frac{1}{\left(q^2 + \frac{1}{a^2}\right)^2} \quad (10.3.8)$$

如果 $qa = 2ka \sin \frac{\theta}{2} \gg 1$ ，则上式分母中的 $\frac{1}{a^2}$ 项可以略去，结果得到微分散射截面

$$\sigma(\theta, \phi) = \frac{Z^2 Z'^2 e_s^4}{4\mu^2 v^4} \csc^4 \frac{\theta}{2}$$

这就是 Rutherford 散射公式。

以上采用了先在相互作用势 (10.3.7) 中引进屏蔽效应，然后又在微分散射截面 (10.3.8) 式的结果中取消屏蔽的做法。如果一开始写出无屏蔽的 Coulomb 势，(10.3.8) 式里的积分因屏蔽参数 $a \rightarrow \infty$ 将不存在，从而得不出任何结果。这正是像 Coulomb 力那样的长程力的特定表现。如果相互作用力在远距离处的收敛行为像平方反比力一样，或者比平方反比力收敛还要慢，这种力就是长程力。

¹³ 这种势又称为汤川势 (Yukawa potential)。

三、形状因子

如果靶粒子不是点粒子，而是具有一定概率密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 的体积有限的带电粒子，如图 10.7 所示。

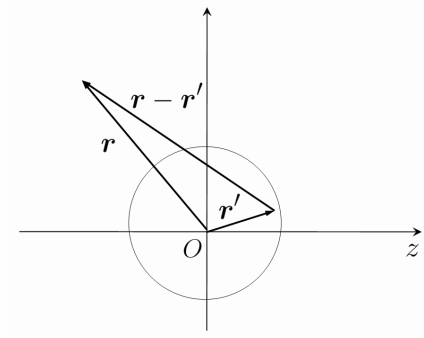


图 10.7: 入射粒子与具有一定概率密度分布的带电靶粒子的碰撞

那么入射粒子所感受到的静电势，就应当由点状靶粒子所产生的静电势 $-\frac{Ze_s}{r}$ 改成以下形式

$$\phi(\mathbf{r}) = -\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \int d^3x' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

式中的概率密度 $\rho(\mathbf{r})$ 满足归一化条件

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3x = 1$$

入射粒子的静电势能则为

$$V(\mathbf{r}) = e\phi(\mathbf{r}) = -Ze_s^2 \int d^3x' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

于是 (10.3.4) 式可以写成

$$\begin{aligned} f(\theta, \phi) &= -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3x e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\mu Ze_s^2}{2\pi\hbar^2} \int d^3x e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \int d^3x' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &= \frac{\mu Ze_s^2}{2\pi\hbar^2} \iint d^3x d^3x' \frac{e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} \rho(\mathbf{r}') \\ &= \underbrace{\frac{\mu Ze_s^2}{2\pi\hbar^2} \int d^3x \frac{e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{r}}_{f_0(\theta, \phi)} \underbrace{\int d^3x' e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} \rho(\mathbf{r}')}_{F(\mathbf{q})} \\ &= f_0(\theta, \phi) F(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (10.3.9)$$

式中 $f_0(\theta, \phi)$ 表示靶粒子为点粒子，即 $\rho(\mathbf{r})$ 为 δ 函数时的微分截面。利用 $\int d^3x \frac{e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{r} = \frac{4\pi}{q^2}$ ，得到

$$f_0(\theta, \phi) = \frac{2\mu Ze_s^2}{\hbar^2 q^2} \quad (10.3.10)$$

式 (10.3.9) 中 $F(\mathbf{q})$ 的定义是

$$F(\mathbf{q}) \equiv \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) d^3x \quad (10.3.11)$$

表明 $F(\mathbf{q})$ 是概率密度 $\rho(\mathbf{r})$ 的 Fourier 变换。当 $\rho(\mathbf{r})$ 为点状粒子的 δ 函数 $\delta(\mathbf{r})$ 时， $F(\mathbf{q}) = 1$ 。所以

$$F(\mathbf{q}) = \frac{f(\theta, \phi)}{f_0(\theta, \phi)}$$

即 $F(\mathbf{q})$ 是靶粒子具有有限体积时的散射振幅，与靶粒子是点粒子时的散射振幅之比。

从 (10.3.11) 式容易看出, 当动量传递 $q = 0$ 时, 有 $F(q) = 1$. 而且当动量传递 q 越大, 入射粒子越深入靶体内部, 起作用的靶体部分越小, $F(q)$ 就会逐渐下降。如果实验上能测量到对应着各个不同 q 值的 $F(q)$ 曲线后, 就可以按照 (10.3.10) 式的反演式

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} F(\mathbf{q}) d^3q$$

算出靶体的概率密度函数 $\rho(\mathbf{r})$. 由于 $F(q)$ 同描写靶体形状的概率密度函数 $\rho(\mathbf{r})$ 存在着对应关系, $F(q)$ 称为形状因子 (form factor)。

在以上推导中, 我们假设相互作用势 $V(\mathbf{r})$ 为静电相互作用。事实上, 也可以取磁相互作用、强相互作用等。因此形状因子 $F(q)$ 从早期用来研究原子核的电荷分布, 到后来用来研究质子、中子等强相互作用粒子的内部结构。

在现代物理学中, 常利用高能¹⁴电子或其他粒子对靶体粒子进行碰撞, 通过形状因子分析, 了解靶粒子的内部结构。通过这种方法, 我们知道质子的电荷分布是指数型的, 其平均半径为 $0.8 \times 10^{-15} \text{ cm}$, 而电子则可以认为是半径小于 10^{-18} m 的点状粒子, 也就是说现在不必考虑电子的内部结构。

10.4 全同粒子的散射

入射粒子和靶粒子属同一种粒子时, 根据全同性原理, 相同粒子是无法辨别和标记的, 因而无法判别观测到的是散射的入射粒子, 还是受到反冲的靶粒子。对于如图 10.8 所示质心系中两个全同粒子的碰撞, 我们只能说有一个粒子沿着 (θ, ϕ) 方向出射, 另一个粒子沿着 $(\pi - \theta, \pi + \phi)$ 方向出射。

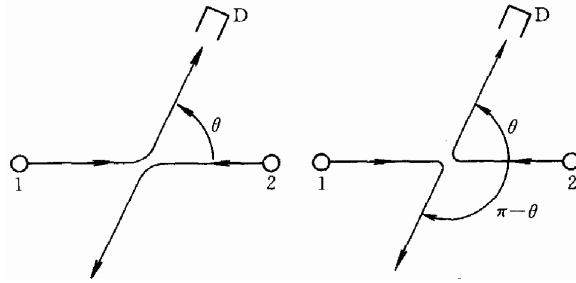


图 10.8: 全同粒子散射中的粒子不可分辨性

本节讨论全同粒子的散射问题。我们假设入射粒子与靶粒子之间的相互作用与自旋无关。即粒子自旋或者对散射过程根本没有影响, 或者由于交换效应而只是间接影响。此外由于二体问题中的散射势是有心力场, 微分散射截面与角度 ϕ 无关, 因此在以下的讨论中不再写出变量 ϕ 。

一、可分辨粒子的散射

当粒子 1 和粒子 2 可以分辨时¹⁵, 质心系中在探测器 D 处探测粒子 1 和粒子 2. 测得粒子 1 的微分散射截面为

$$\sigma_1(\theta) = |f(\theta)|^2$$

粒子 2 的运动方向相反, 测得粒子 2 的微分散射截面为

$$\sigma_2(\theta) = |f(\pi - \theta)|^2$$

因此, 在探测器 D 处测得可分辨粒子 1 或者 2 的微分散射截面是

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \quad (10.4.1)$$

当 $\theta = \frac{\pi}{2}$ 时, 对于可分辨粒子的散射有

$$\sigma(\theta) = 2 \left| f\left(\frac{\pi}{2}\right) \right|^2 \quad (10.4.2)$$

¹⁴因为入射粒子能量很高, 所以 Born 近似适用。

¹⁵不同粒子之间的散射显然是可以分辨的。不过对于同一种粒子之间的散射, 如果它们的自旋状态不一样, 也是可分辨的。

二、全同粒子的散射

现在假设粒子 1 和 2 是全同粒子（无论是 Boson 还是 Fermion）。系统未对称化时的渐近波函数为

$$\psi = e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (10.4.3)$$

式中 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ 是两个粒子之间的相对位置。在量子力学中，全同双粒子系统的坐标空间波函数，对于这两个粒子的交换或者对称或者反对称。而互换两个粒子的坐标，相当于 $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ，即

$$\begin{aligned} r &\rightarrow r \\ \theta &\rightarrow \pi - \theta \end{aligned}$$

因此波函数的渐近表示 (10.4.3) 式必须改为

$$\psi_{\pm}(\mathbf{r}) = e^{ikz} \pm e^{-ikz} + \frac{e^{ikr}}{r} [f(\theta) \pm f(\pi - \theta)]$$

式中正负号分别对应坐标空间波函数交换对称和交换反对称。于是在 θ 方向的散射振幅是

$$f_{\pm} = f(\theta) \pm f(\pi - \theta)$$

微分散射截面是

$$\begin{aligned} \sigma_{\pm}(\theta) &= |f(\theta) \pm f(\pi - \theta)|^2 \\ &= |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \pm [f^*(\theta)f(\pi - \theta) + f(\theta)f^*(\pi - \theta)] \end{aligned} \quad (10.4.4)$$

上式最后一项 $2\text{Re}[f^*(\theta)f(\pi - \theta)]$ 是干涉项，它是基于全同性原理体现出来的粒子的波动性，是纯量子力学效应。正是由于干涉项的存在，全同粒子与可分辨粒子的微分散射截面不同。例如，当 $\theta = \frac{\pi}{2}$ 时

$$\begin{aligned} \text{坐标空间波函数对称, } \sigma_{+}(\theta) &= 4 \left| f\left(\frac{\pi}{2}\right) \right|^2 \\ \text{坐标空间波函数反对称, } \sigma_{-}(\theta) &= 0 \end{aligned} \quad (10.4.5)$$

三、全同散射中坐标空间波函数的对称性

在第 9 章讨论两个全同粒子组成的系统时，已经知道双全同粒子（无论是 Boson 还是 Fermion）系统的自旋空间波函数的对称性完全由总自旋 s 的奇偶性来决定。如果是双全同 Boson 系统，那么自旋空间波函数的对称性是 $(-1)^s$ ，如果是双全同 Fermion 系统，那么自旋空间波函数的对称性是 $-(-1)^s$ 。如表 10.1 所示。

表 10.1: 全同散射中总波函数、自旋空间波函数和坐标空间波函数的对称性

	总波函数	自旋空间波函数	坐标空间波函数
s 偶数	两个全同 Boson 对称	$(-1)^s$ 对称	对称
	两个全同 Fermion 反对称	$-(-1)^s$ 反对称	对称
s 奇数	两个全同 Boson 对称	$(-1)^s$ 反对称	反对称
	两个全同 Fermion 反对称	$-(-1)^s$ 对称	反对称

由于全同 Boson (Fermion) 系统的总波函数必须是对称 (反对称) 的，于是对于系统坐标空间波函数的对称性有如下结论：

不论两个散射的全同粒子是 Boson 还是 Fermion，当系统的总自旋 s 是偶数时，系统的坐标空间波函数必定是对称的，当系统的总自旋 s 是奇数时，系统的坐标空间波函数必定是反对称的。

例1 对于相互作用与自旋无关的两个 π^+ 介子的散射, 求微分散射截面。

解

π^+ 介子是自旋为 0 的 Boson, 系统总自旋是 $s = 0$, 故应该选用坐标空间波函数交换对称的微分散射截面, 即 $\sigma_+(\theta)$ 。

例2 对于相互作用与自旋无关的两个自旋为 1 的非极化全同 Boson 的散射, 求微分散射截面。

解

此时系统总自旋可以是 $s = 0, 1, 2$, 分别有 1, 3, 5 个自旋态, 共 9 个自旋态。其中 $s = 1$ 的自旋态有 3 个, 它们的坐标空间波函数均为反对称。其余 6 个自旋态对应总自旋 0 或者 2, 坐标空间波函数均为对称的。

假设散射过程是非极化的, 即入射粒子和靶粒子的自旋取向都是无规的, 则各个自旋态出现的概率相等, 且它们之间为非相干叠加。非极化的微分散射截面等于相应的截面对这些“自旋初态求平均”, 即

$$\begin{aligned}\langle\sigma(\theta)\rangle &= \frac{3}{9}\sigma_-(\theta) + \frac{6}{9}\sigma_+(\theta) \\ &= \frac{1}{3}|f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2 + \frac{2}{3}|f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 \\ &= |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 + \frac{1}{3}[f^*(\theta)f(\pi - \theta) + f(\theta)f^*(\pi - \theta)]\end{aligned}$$

当 $\theta = \frac{\pi}{2}$ 时, 有 $\langle\sigma(\theta)\rangle = \frac{8}{3}|f(\frac{\pi}{2})|^2$ 。

例3 对于相互作用与自旋无关的两个自旋为 $\frac{1}{2}$ 的非极化全同 Fermion 的散射, 求微分散射截面。

解

对于自旋单态, 必须使用坐标空间波函数对称的微分散射截面 $\sigma_+(\theta)$ 。对于自旋三重态, 必须使用坐标空间波函数反对称的微分散射振幅 $\sigma_-(\theta)$ 。

如果入射粒子和靶粒子都不极化, 即它们的自旋取向都是各项同性的, 从统计的效果来看, 处在自旋单态的概率是 $\frac{1}{4}$, 处在自旋三重态的概率是 $\frac{3}{4}$, 对这些“自旋初态求平均”, 有

$$\begin{aligned}\langle\sigma(\theta)\rangle &= \frac{1}{4}\sigma_+(\theta) + \frac{3}{4}\sigma_-(\theta) \\ &= \frac{1}{4}|f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 + \frac{3}{4}|f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2 \\ &= |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 - \frac{1}{2}[f^*(\theta)f(\pi - \theta) + f(\theta)f^*(\pi - \theta)]\end{aligned}$$

当 $\theta = \frac{\pi}{2}$ 时, 有 $\langle\sigma(\theta)\rangle = |f(\frac{\pi}{2})|^2$ 。

事实上根据 (10.4.5) 式以及自旋态单态和三重态出现概率, 也可得到该结果。

四、任意自旋的非极化全同粒子的散射

以上几个例题都是关于非极化全同粒子的散射。由于在求非极化微分散射截面时需对自旋初态求平均, 因此涉及到自旋态数目的计算。

这里需要明确自旋态和微分散射截面之间的关系。考虑两个可分辨粒子组成的系统。设入射粒子的自旋是 s_1 , 靶粒子的自旋是 s_2 , 系统初态中两个粒子的自旋分量分别记为 m_{s1} 和 m_{s2} , 经过散射后的末态中两个粒子的自旋分量分别记为 m'_{s1} 和 m'_{s2} 。那么在一般情况下, 原则上每一种自旋分量的组合 m_{s1}, m_{s2} 和 m'_{s1}, m'_{s2} 都会对应着一种特定的微分散射截面, 这就是在初态和末态中每个粒子都有确定自旋状态的微分散射截面。

如果入射粒子和靶粒子都是完全非极化的, 且对散射粒子不做极化测量, 那么需要对微分散射截面进行“对初态自旋求平均, 对末态自旋求和”的手续, 即: 对所有四个自旋分量 m_{s1}, m_{s2} 和 m'_{s1}, m'_{s2} 的不同组合的微分散射截面求和, 再除以总的自旋态数目 N , 才是代表平均效应的微分散射截面

$$\langle\sigma(\theta)\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\substack{m_{s1}, m_{s2} \\ m'_{s1}, m'_{s2}}} \sigma(\theta; m_{s1}, m_{s2}, m'_{s1}, m'_{s2})$$

对于可分辨粒子系统，每一组自旋分量 m_{s1}, m_{s2} 和 m'_{s1}, m'_{s2} 的微分散射截面，应当都是相同的，此时上式恢复为

$$\langle \sigma(\theta) \rangle = \sigma(\theta) = |f(\theta)|^2$$

现在把以上内容推广到任意自旋的非极化全同粒子的散射。设两个全同粒子的自旋为 $s_1 = s_2 = s_0$ ，因为每个粒子的自旋态数目均为 $2s_0 + 1$ ，所以总的自旋状态数是

$$N = (2s_0 + 1)^2$$

这 N 个态中，自旋分量相同（即满足 $m_{s1} = m_{s2} = m_{s0}$ ）的有 $2s_0 + 1$ 个，它们的自旋空间波函数是对称的。其余 $N - (2s_0 + 1) = 2s_0(2s_0 + 1)$ 个态中，自旋空间波函数对称和反对称的态各占一半。于是在总数 N 个自旋态中，自旋空间波函数对称的态的数目为

$$N_S = (2s_0 + 1) + s_0(2s_0 + 1) = (s_0 + 1)(2s_0 + 1)$$

而自旋空间波函数反对称的态的数目则为

$$N_A = s_0(2s_0 + 1)$$

考虑入射粒子和散射粒子都不极化，每一个自旋态出现的概率相同，因此系统处于自旋对称态的概率是

$$\frac{N_S}{N} = \frac{(s_0 + 1)(2s_0 + 1)}{(2s_0 + 1)^2} = \frac{s_0 + 1}{2s_0 + 1}$$

处于自旋反对称态的概率是

$$\frac{N_A}{N} = \frac{s_0(2s_0 + 1)}{(2s_0 + 1)^2} = \frac{s_0}{2s_0 + 1}$$

□ 若两个全同粒子是 **Fermion**，则坐标空间波函数对称的微分散射截面 $\sigma_+(\theta)$ 的概率为 N_A/N ，坐标空间波函数反对称的微分散射截面 $\sigma_-(\theta)$ 的概率为 N_S/N ，因此，加权平均后得微分散射截面是

$$\begin{aligned} \langle \sigma(\theta) \rangle &= \frac{s_0}{2s_0 + 1} \sigma_+(\theta) + \frac{s_0 + 1}{2s_0 + 1} \sigma_-(\theta) \\ &= |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 - \frac{1}{2s_0 + 1} [f^*(\theta)f(\pi - \theta) + f(\theta)f^*(\pi - \theta)] \end{aligned} \quad (10.4.6)$$

□ 若两个全同粒子是 **Boson**，则坐标空间波函数对称的微分散射截面 $\sigma_+(\theta)$ 的概率为 N_S/N ，坐标空间波函数反对称的微分散射截面 $\sigma_-(\theta)$ 的概率为 N_A/N ，因此，加权平均后得微分散射截面是

$$\begin{aligned} \langle \sigma(\theta) \rangle &= \frac{s_0 + 1}{2s_0 + 1} \sigma_+(\theta) + \frac{s_0}{2s_0 + 1} \sigma_-(\theta) \\ &= |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 + \frac{1}{2s_0 + 1} [f^*(\theta)f(\pi - \theta) + f(\theta)f^*(\pi - \theta)] \end{aligned} \quad (10.4.7)$$

式 (10.4.6) 和 (10.4.7) 右边第一项 $|f(\theta)|^2$ 代表两粒子自旋不改变，相应于观测到的是“原来的入射粒子”的经典情况，第二项 $|f(\pi - \theta)|^2$ 代表两粒子自旋交换，相应于观测到的是“反冲的靶粒子”的经典情况。然而，由于粒子全同性，无法分辨观测到的粒子是“原来的入射粒子”还是“反冲的靶粒子”，在散射的量子理论中，应当把这两项一起算上，而这只有在两个粒子自旋分量相同时才会出现，对应着式 (10.4.6) 和 (10.4.7) 右边最后面的干涉项。在总数为 $(2s_0 + 1)^2$ 个自旋状态中，两个粒子自旋分量相同的态数目为 $2s_0 + 1$ 个，亦即式 (10.4.6) 和 (10.4.7) 右边干涉项出现的概率为 $\frac{1}{2s_0 + 1}$ 。

例4 对于相互作用与自旋无关的两个非极化全同粒子的散射，求微分散射截面。

解

若两个粒子是自旋为 0 的 **Boson**，则代入 (10.4.7) 式得前面例 1 的结果。

若两个粒子是自旋为 1 的 **Boson**，则代入 (10.4.7) 式得前面例 2 的结果。

若两个粒子是自旋为 $\frac{1}{2}$ 的 **Fermion**，则代入 (10.4.6) 式得前面例 3 的结果。

10.5 考虑粒子自旋的散射

迄今我们只考虑了粒子间相互作用势和自旋无关的散射，在这个条件下，入射粒子和靶粒子的自旋态分别保持不变。

一、考虑粒子自旋的入射波和散射波

若计及粒子的自旋，但忽略自旋轨道相互作用，则入射波和散射波分别为

$$\begin{aligned}\psi_i &= A|\chi_i\rangle e^{ikz} \\ \psi_s &= Af(\theta, \phi)|\chi_s\rangle \frac{e^{ikr}}{r}\end{aligned}$$

在 $r \rightarrow \infty$ 处系统波函数仍由式 (10.1.3) 描述

$$\psi = \psi_i + \psi_s = A\left(|\chi_i\rangle e^{ikz} + f(\theta, \phi)|\chi_s\rangle \frac{e^{ikr}}{r}\right)$$

例1 自旋朝上的中子被自旋朝下的质子散射。散射振幅与体系的自旋状态有关。对于自旋单态散射振幅为 f_0 ，对于自旋三重态散射振幅为 f_1 。求散射后中子自旋翻转的概率，用 f_0 和 f_1 表示。

解

系统初态的自旋空间波函数在无耦合表象中的表示为 $|\alpha(n)\beta(p)\rangle$ ，将它用耦合表象中的自旋三重态波函数和自旋单态波函数（即耦合基）展开

$$|\alpha(n)\beta(p)\rangle = c_{1,1}|\chi_{1,1}\rangle + c_{1,0}|\chi_{1,0}\rangle + c_{1,-1}|\chi_{1,-1}\rangle + c_{0,0}|\chi_{0,0}\rangle$$

式中耦合基为

$$\begin{aligned}|\chi_{1,1}\rangle &= \alpha(n)\alpha(p) \\ |\chi_{1,0}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(n)\beta(p) + \beta(n)\alpha(p)] \\ |\chi_{1,-1}\rangle &= \beta(n)\beta(p) \\ |\chi_{0,0}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(n)\beta(p) - \beta(n)\alpha(p)]\end{aligned}$$

于是展开系数为

$$\begin{aligned}c_{1,1} &= \langle \chi_{1,1} | \alpha(n)\beta(p) \rangle = 0 \\ c_{1,0} &= \langle \chi_{1,0} | \alpha(n)\beta(p) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ c_{1,-1} &= \langle \chi_{1,-1} | \alpha(n)\beta(p) \rangle = 0 \\ c_{0,0} &= \langle \chi_{0,0} | \alpha(n)\beta(p) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\end{aligned}$$

因此

$$|\alpha(n)\beta(p)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_{1,0}\rangle + |\chi_{0,0}\rangle)$$

所以散射波为

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1|\chi_{1,0}\rangle + f_0|\chi_{0,0}\rangle) \frac{e^{ikr}}{r}$$

把耦合基 $|\chi_{1,0}\rangle$ 和 $|\chi_{0,0}\rangle$ 用无耦合基表示。则上式可写为

$$\psi_s = \frac{1}{2}[(f_1 + f_0)\alpha(n)\beta(p) + (f_1 - f_0)\beta(n)\alpha(p)] \frac{e^{ikr}}{r}$$

式中第一项的自旋状态和入射波相同，第二项的自旋反向，故散射后中子自旋翻转的概率为

$$\frac{(f_1 - f_0)^2}{(f_1 + f_0)^2 + (f_1 - f_0)^2} = \frac{(f_1 - f_0)^2}{2(f_1^2 + f_0^2)}$$

二、散射分道

现在讨论粒子间相互作用明显依赖于自旋的散射。此时在散射前后，守恒的自旋量子数虽然保持不变，不守恒的自旋量子数将会发生变化。这可能导致入射粒子和靶粒子的自旋状态在散射前后发生改变。

第 10.4 节提及每一种自旋分量的组合都对应着一种特定的微分散射截面，我们称之为**散射分道**。如果散射前系统自旋初态为基矢 $|\chi_i\rangle$ ，则称之为**第 i 入射分道**，散射后系统自旋末态为基矢 $|\chi_f\rangle$ ，则称之为**第 f 出射分道**，而 $|\chi_i\rangle \rightarrow |\chi_f\rangle$ 的散射称为**第 $i \rightarrow f$ 散射分道**。

一般来说，两个散射粒子系统的自旋初态和末态都不止一个，所以带自旋的散射将会有多个散射分道。原则上，每个分道的散射振幅（从而微分截面）各不相同，要分别进行计算。

散射分道既可以用两个散射粒子自旋态的耦合表象基矢来标记，也可以用无耦合表象的基矢来标记，视方便而定。

三、分道散射振幅的 Born 近似计算

现在的问题是求解相互作用与自旋有关的 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{S}}_1, \hat{\mathbf{S}}_2) \right] |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

该方程在 $r \rightarrow \infty$ 时有如下渐近解

$$|\psi(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{S}}_1, \hat{\mathbf{S}}_2)\rangle \xrightarrow{r \rightarrow \infty} |\chi_i\rangle e^{ikz} + f(\theta, \phi) |\chi_f\rangle \frac{e^{ikr}}{r}$$

式中第一项为入射态，带着 $|\chi_i\rangle$ 这个自旋初态，第二项是渐近形式下的球面波散射态，带着 $|\chi_f\rangle$ 这个自旋态。 $|\chi_i\rangle$ 和 $|\chi_f\rangle$ 是耦合（或无耦合）表象的基矢。按照前面 Born 近似方法重复计算得到 $i \rightarrow f$ 散射分道的散射振幅

$$f_{i \rightarrow f}(\theta, \phi) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3x e^{-iq \cdot \mathbf{r}'} \langle \chi_f | V(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{S}}_1, \hat{\mathbf{S}}_2) | \chi_i \rangle \quad (10.5.1)$$

这个公式与无自旋散射振幅 (10.3.4) 式的差别仅在于，(10.3.4) 式中的相互作用势 $V(\mathbf{r})$ 换成了与自旋初末态相关的矩阵元 $\langle \chi_f | V(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{S}}_1, \hat{\mathbf{S}}_2) | \chi_i \rangle$ 。

四、对自旋初态求平均、末态求和

通常 (10.5.1) 式中的自旋初态 $|\chi_i\rangle$ 和末态 $|\chi_f\rangle$ 由实验安排和测量意图而定，不一定是自旋耦合（或无耦合）表象中的基矢，而是叠加态。以一般态 $|\chi_I\rangle$ 和 $|\chi_F\rangle$ 表示，则 (10.5.1) 式可写为

$$f_{I \rightarrow F}(\theta, \phi) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3x e^{-iq \cdot \mathbf{r}'} \langle \chi_F | V(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{S}}_1, \hat{\mathbf{S}}_2) | \chi_I \rangle \quad (10.5.2)$$

将叠加态 $|\chi_I\rangle$ 、 $|\chi_F\rangle$ 用耦合（或无耦合）表象的基矢展开

$$\begin{aligned} |\chi_I\rangle &= \sum_i c_{Ii} |\chi_i\rangle \\ |\chi_F\rangle &= \sum_f c_{Ff} |\chi_f\rangle \end{aligned}$$

式中 c_{Ii} 和 c_{Ff} 为展开系数。于是 $I \rightarrow F$ 散射分道的散射振幅 (10.5.2) 式分解为

$$f_{I \rightarrow F}(\theta, \phi) = \sum_{i,f} c_{Ff}^* c_{Ii} f_{i \rightarrow f}(\theta, \phi)$$

这里 $f_{i \rightarrow f}(\theta, \phi)$ 是第 $i \rightarrow f$ 散射分道的散射振幅, 这时微分散射截面可写为

$$\sigma_{I \rightarrow F}(\theta, \phi) = \left| \sum_{i,f} c_{Ff}^* c_{Ii} f_{i \rightarrow f}(\theta, \phi) \right|^2$$

显然当 $|\chi_I\rangle$ 或 $|\chi_F\rangle$ 为叠加态时, 各散射分道 $i \rightarrow f$ 之间存在干涉。

如果靶粒子是非极化的 (即不相干混合), 则混合末态 $|\chi_F\rangle$ 中各个自旋成份 c_{Ff} 之间不会相互干涉¹⁶, 且各成分出现的概率相等。这时应该取末态为自旋耦合 (或无耦合) 表象的全部基矢, 分别求出每个 f 出射分道的微分散射截面, 再进行非相干的概率叠加, 得到

$$\sigma_{I \rightarrow F}(\theta, \phi) = \sum_f \left| \sum_i c_{Ii} f_{i \rightarrow f}(\theta, \phi) \right|^2$$

上式表明末态为非极化时 $I \rightarrow F$ 散射分道的总的微分散射截面是各个出射分道 f 的微分散射截面之和, 称为对自旋末态求和。

如果入射粒子也是非极化的, 则混合初态 $|\chi_I\rangle$ 中各成份 c_{Ii} 之间也不会相互干涉。此时相应某个 f 出射道的微分散射截面可表示为各个 i 入射分道的微分散射截面 $\sigma_{i \rightarrow f}(\theta, \phi)$ 按展开系数模方 $|c_{Ii}|^2$ 的加权叠加, 即上式中的模的平方部分是

$$\sum_i |c_{Ii}|^2 \sigma_{i \rightarrow f}(\theta, \phi)$$

上式表明初态为非极化时, 对任意 f 出射道的微分散射截面的计算结果表现为对初态各个自旋成份求平均, 称为对自旋初态求平均。

总之, 在非极化粒子入射到非极化靶的情况下, $I \rightarrow F$ 散射分道的总的微分散射截面的计算表现为 “对自旋初态求平均、末态求和”。根据上面两式, 有

$$\sigma_{I \rightarrow F}(\theta, \phi) = \sum_f \sum_i |c_{Ii}|^2 \sigma_{i \rightarrow f}(\theta, \phi)$$

例2 自旋处在 $|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ 的中子被自旋处在 $|\alpha_n\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \end{pmatrix}$ 的质子散射。散射振幅与体系的自旋状态有关。对于自旋单态散射振幅为 f_0 , 对于自旋三重态散射振幅为 f_1 。

1. 求总微分散射截面。讨论两个粒子同方向极化和反方向极化这两种情形下的总微分散射截面。
2. 如果是两束自旋为 $\frac{1}{2}$ 的质子发生散射, 结果如何? 为什么?

解

系统初态的自旋空间波函数在无耦合表象中的表示为

$$|\alpha(n)\alpha_n(p)\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_n \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \end{pmatrix}_p$$

用 \hat{S}_z 的本征矢 $|\alpha\rangle$ 和 $|\beta\rangle$ 表示 $|\alpha_n\rangle$

$$|\alpha(n)\alpha_n(p)\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_n \left[\cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_p + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_p \right] = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \alpha(n)\alpha(p) + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \alpha(n)\beta(p)$$

与例1 同样做法, 将它用耦合表象中的自旋单态波函数和自旋三重态波函数展开

$$|\alpha(n)\alpha_n(p)\rangle = c_{0,0}|\chi_{0,0}\rangle + c_{1,1}|\chi_{1,1}\rangle + c_{1,0}|\chi_{1,0}\rangle + c_{1,-1}|\chi_{1,-1}\rangle$$

¹⁶ 由于测量导致的波包塌缩, 使得相干性被破坏, 即在不同塌缩之间不存在干涉。换言之, 对出射分道散射截面的测量破坏了各出射分道之间的相互干涉。

展开系数为

$$\begin{aligned} c_{0,0} &= \langle \chi_{0,0} | \alpha(n)\beta(p) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \\ c_{1,1} &= \langle \chi_{1,1} | \alpha(n)\beta(p) \rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \\ c_{1,0} &= \langle \chi_{1,0} | \alpha(n)\beta(p) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \\ c_{1,-1} &= \langle \chi_{1,-1} | \alpha(n)\beta(p) \rangle = 0 \end{aligned}$$

因此

$$|\alpha(n)\alpha_n(p)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\chi_{00}\rangle + \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |\chi_{11}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\chi_{10}\rangle$$

1. 由于散射过程中总自旋及其 z 分量守恒, 因此散射分道只能是以下 3 个:

$$(0,0) \rightarrow (0,0), \quad (1,1) \rightarrow (1,1), \quad (1,0) \rightarrow (1,0)$$

相应的散射振幅是

$$c_{0,0}f_0, \quad c_{1,1}f_1, \quad c_{1,0}f_1,$$

于是总的微分散射截面是

$$\begin{aligned} \sigma(\theta) &= |c_{0,0}|^2 |f_0|^2 + |c_{1,1}|^2 |f_1|^2 + |c_{1,0}|^2 |f_1|^2 \\ &= \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\theta}{2} |f_0|^2 + \cos^2 \frac{\theta}{2} |f_1|^2 + \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\theta}{2} |f_1|^2 \\ &= \frac{1}{4} (1 - \cos \theta) |f_0|^2 + \frac{1}{4} (3 + \cos \theta) |f_1|^2 \end{aligned}$$

当 $\theta = 0$ 时, 两个粒子同方向极化

$$\sigma(\theta) = |f_1|^2$$

当 $\theta = \pi$ 时, 两个粒子反方向极化

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{2} (|f_0|^2 + |f_1|^2)$$

2. 对于两束质子发生的弹性散射, 1 中给出的结果仍然成立。这是因为当 $\theta \neq 0$ 时, 极化质子可以由它们的极化方向得以分辨, 回到 1 中情形。当 $\theta = 0$ 时, 系统自旋空间波函数对称, 即只有自旋三重态的有贡献, 这仍然是 1 中结果。

例3 考虑两束质量为 μ 、自旋为 $\frac{1}{2}$ 的 Fermion 的弹性散射, 散射势为 $V = \xi \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 \delta(\mathbf{r})$, ξ 是常数。

1. 如果两束 Fermion 是可分辨的, 求自旋单态和自旋三重态的微分散射截面。若两束粒子又是非极化的, 求总的微分散射截面。
2. 如果两束 Fermion 是全同的, 且处在自旋三重态, 则微分散射截面为零。请给予物理解释。

解

1. 根据相互作用与自旋有关的 Born 近似散射振幅公式 (10.5.2), 将 $V(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{S}}_1, \hat{\mathbf{S}}_2)$ 的具体形式代入

$$f_{I \rightarrow F}(\theta, \phi) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3x e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \langle \chi_F | \xi \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 \delta(\mathbf{r}) | \chi_I \rangle$$

坐标和自旋可以分离

$$f_{I \rightarrow F}(\theta, \phi) = -\frac{\mu\xi}{2\pi\hbar^2} \langle \chi_F | \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 | \chi_I \rangle \int d^3x e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \delta(\mathbf{r}) = -\frac{\mu\xi}{2\pi\hbar^2} \langle \chi_F | \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 | \chi_I \rangle$$

对于两个自旋为 $\frac{1}{2}$ 的 Fermion 组成的系统，自旋态数目为 $N = 4$ ，所以有 $4 \times 4 = 16$ 个可能的散射分道。但是由于

$$\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = \frac{1}{2}(\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2) = \frac{1}{2}s(s+1)\hbar^2 - \frac{3}{4}\hbar^2 = \begin{cases} -\frac{3}{4}\hbar^2, & \text{自旋单态 } s = 0 \\ \frac{1}{4}\hbar^2, & \text{自旋三重态 } s = 1 \end{cases}$$

式中 $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$ 为系统总自旋，因此总自旋量子数 s 和它第三分量 m_s 都是好量子数，于是初末态中 s 或 m_s 不同的矩阵元为零，故对末态自旋求和消失。从耦合表象 $\langle s, m_s \rangle$ 看，仅有以下 4 个散射分道存在

$$\begin{aligned} (0, 0) &\rightarrow (0, 0) \\ (1, 1) &\rightarrow (1, 1), \quad (1, 0) \rightarrow (1, 0), \quad (1, -1) \rightarrow (1, -1) \end{aligned}$$

其中前面 1 个分道对应自旋单态，后面 3 个分道对应自旋三重态，相应的散射振幅分别是

$$\begin{aligned} f_0(\theta, \phi) &= \frac{3\mu\xi}{8\pi}, \quad \text{自旋单态 } s = 0 \\ f_1(\theta, \phi) &= -\frac{\mu\xi}{8\pi}, \quad \text{自旋三重态 } s = 1 \end{aligned}$$

于是，微分散射截面为

$$\begin{aligned} \sigma_0(\theta, \phi) &= |f_0(\theta, \phi)|^2 = \frac{9\mu^2\xi^2}{64\pi^2}, \quad \text{自旋单态 } s = 0 \\ \sigma_1(\theta, \phi) &= |f_1(\theta, \phi)|^2 = \frac{\mu^2\xi^2}{64\pi^2}, \quad \text{自旋三重态 } s = 1 \end{aligned}$$

因为以上表达式不依赖于角度，所以散射是各向同性的。

对于非极化的自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子，总的微分散射截面需要对自旋初态求平均。而在非极化情况下，四个耦合基矢出现的概率相等，于是

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{4}\sigma_0 + \frac{3}{4}\sigma_1 = \frac{3\mu^2\xi^2}{64\pi^2}$$

2. 自旋 $\frac{1}{2}$ 的全同 Fermion 系统的波函数是交换反对称的。对于自旋三重态 $s = 1$ ，自旋空间波函数对称性为 $-(-1)^s = \text{偶}$ ，所以对称，故坐标空间波函数必为反对称，于是散射振幅是

$$f_-(\theta) = f(\theta) - f(\pi - \theta)$$

从 1 知，散射振幅 $f_-(\theta)$ 明显与 θ 无关，故上式为零，相应的微分散射截面为零。

也可以这样解释：一方面，因为两个 Fermion 的相互作用势中含有 δ 函数，所以它们只有在坐标空间完全重叠，即具有相同位置才可能发生散射，此时坐标空间波函数是交换对称的。另一方面，因为双 Fermion 系统处在自旋三重态，故自旋空间波函数也是交换对称的。于是系统总波函数是对称的。这与费米子系统波函数必须交换反对称矛盾，故这类散射不能发生。

附 录

A 概率基础

由波函数的统计解释可知，概率（probability）在量子力学中扮演着极其重要的角色。这里介绍一些量子力学中常遇到的概率论中的符号、术语等。

A.1 概率函数、概率密度函数

物理学中的变量可分为两类

- 离散（discrete）型：取值仅限于若干个孤立离散的数值。
- 连续（continuous）型：取值可连续遍布某个区间。

对于物理变量，人们除了要知道它的全部可取值，还要知道它取任一特定值的概率，也就是它的概率分布特性。对离散型变量 x ，它的可取值是分立的实数 x_i ，取值 x_i 的概率为

$$x \text{ 取值为 } x_i \text{ 的概率} \equiv f_i = P(x_i) \geq 0 \quad (\text{A.1.1})$$

式中的 f_i 称为**概率函数**（probability function）。根据概率的定义， f_i 是归一化的

$$\sum_i f_i = 1$$

对连续型变量 x ，它取某个特定值的概率为零，需要研究 x 取值落在某个区间内的概率

$$x \text{ 取值落在区间 } [x, x + dx] \text{ 内的概率} \equiv f(x)dx \geq 0 \quad (\text{A.1.2})$$

式中 $f(x)$ 称为**概率密度函数**（probability density function, p.d.f.）。同样地， $f(x)$ 满足归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) = 1$$

变量的p.d.f.和数据的**直方图**（histogram）表示是紧密联系的。设实验数据由某个变量 x 的 n 个观测值 x_1, \dots, x_n 组成，用直方图表示实验数据的具体做法是：把变量的值域分成 m 个间隔（bin），bin的宽度为 Δx_i ， $i = 1, \dots, m$ ， Δx_i 一般取作相同，当然也不可不同。落在同一个bin中的数据有相同的值。将直方图归一化，即每个bin的事例数除以总事例数，就得到离散型变量的概率函数。如果直方图bin的区间宽度趋向于零，则得到连续型变量的概率密度函数。图 A.1 表示随着数据量增大和bin宽度减小，归一化的直方图趋向于p.d.f.

A.2 变量的特征数字

在许多实际问题中，可能很难确定变量的概率分布的具体形式，或者不需要确切了解其概率分布，而只是希望知道分布的某些特征。这里介绍变量的期望值和方差等特征描述。

1. 期望值

变量 x 的**期望值**（expectation value）也称为**平均值**（mean）。用 $E[x]$ 或 $\langle x \rangle$ 表示。对于离散型变量有

$$\langle x \rangle \equiv \sum_i x_i f_i \quad (\text{A.2.1})$$

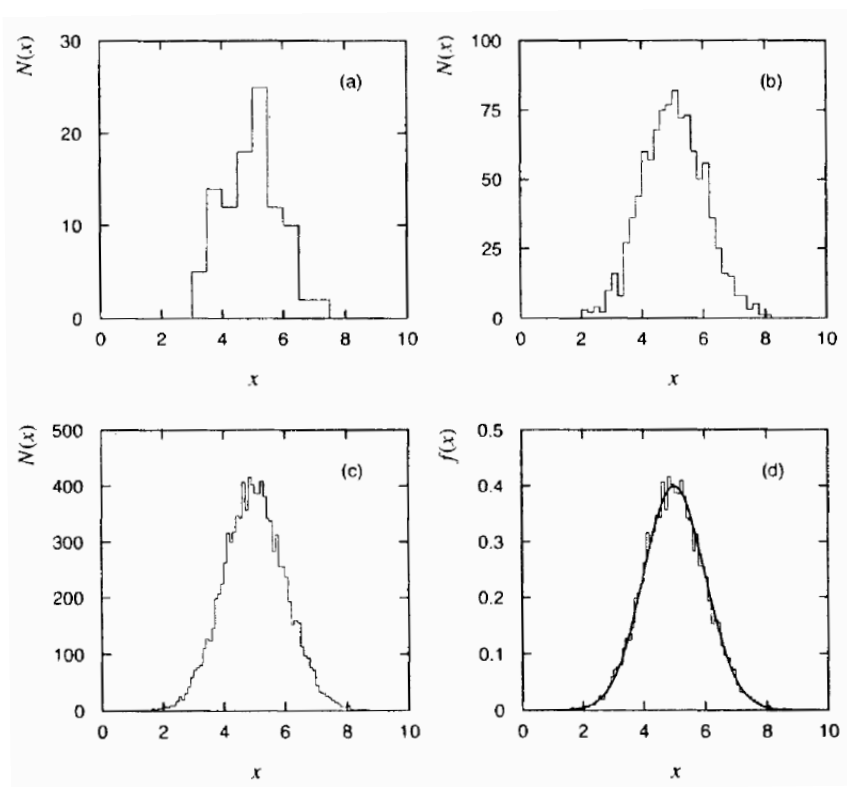


图 A.1: 随着数据量 n 的增大和bin宽度 Δx 的减小, 归一化的直方图越来越趋近于p.d.f. (a) $n = 100$, $\Delta x = 0.5$, (b) $n = 1000$, $\Delta x = 0.2$, (c) $n = 10000$, $\Delta x = 0.1$, (d) 与(c)中相同的直方图, 但是作了归一化处理, 图中曲线为p.d.f.

式中 x_i 和 f_i 分别是 x 的各个可能取值和相应的概率。如果各个可能取值有相同的概率，则上式即为算术平均值。对于连续型变量，期望值可表示为

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx x f(x) \quad (\text{A.2.2})$$

若 $a(x)$ 是某个变量 x 的函数，设 $g(a)$ 和 $f(x)$ 分别是 a 和 x 的 p.d.f.，则该函数的期望值为

$$\langle a \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} da a g(a) = \int_{-\infty}^{\infty} dx a(x) f(x) \quad (\text{A.2.3})$$

期望值是度量 p.d.f. 集中度的特征量，另外两个类似的特征量为**最可几值**（mode）和**中间值**（median）。前者指的是 p.d.f. 为极大值处的变量的测量值，后者表示落在该值之下和之上的测量值各占一半。对于小统计量，用最可几值描述 p.d.f. 存在涨落的问题。期望值、最可几值和中位值的关系如图 A.2 所示。

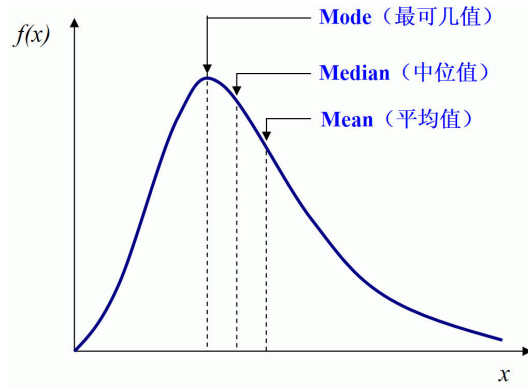


图 A.2: 期望值（平均值）、最可几值和中位值的关系

如果 p.d.f. 呈对称分布，那么它们有相同的值。如果分布偏斜不是很大，则有个简单的近似关系

$$\text{mean} - \text{mode} = 3(\text{mean} - \text{median})$$

2. 方差

已知变量 x 的期望值 $\langle x \rangle$ ，为了描写该变量取值偏离期望值的程度，很自然地会想到构造如下几个特征量

$$(a) \quad \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i - \langle x \rangle, \quad (b) \quad \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \langle x \rangle|$$

显然表达式(a)不是一个好的特征量，因为它恒为零。而表达式(b)在数学上处理起来不容易。为此我们定义**方差**（variance），并用 $V[x]$ 表示。对于离散型变量有

$$V[x] \equiv \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2 \quad (\text{A.2.4})$$

上式已假设每个 x_i 出现的概率相同，若概率各不相同，则需写为概率加权形式

$$V[x] = \sum_i (x_i - \langle x \rangle)^2 f_i \quad (\text{A.2.5})$$

对于连续型变量则有

$$V[x] = \int_{-\infty}^{\infty} dx (x - \langle x \rangle)^2 f(x) \quad (\text{A.2.6})$$

若 $a(x)$ 是某个变量 x 的函数，则该函数的方差为

$$V[a] \equiv \langle (a - \langle a \rangle)^2 \rangle \quad (\text{A.2.7})$$

变量 x 的方差的平方根称为**标准偏差**（standard deviation），用 σ 或 Δx 表示

$$\sigma \equiv \sqrt{V[x]} \quad (\text{A.2.8})$$

标准偏差和期望值有相同量纲，因此经常用到。对于Gaussian分布，大部分（68%）的测量值落在期望值周围 1σ 范围之内。

从计算的角度看，按照定义式 (A.2.4) 计算方差需要对数据循环两次，第一次循环时求出期望值，第二次循环时求出方差。事实上只要做一次数据循环即可求出期望值和方差。这是因为可以把方差写成如下形式

$$V[x] = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (\text{A.2.9})$$

式 (A.2.4) 定义的方差也称为r.m.s，即计算均方偏差后开根号。如果p.d.f.有一个很长的尾巴，那么 σ 或者r.m.s.不能很好地描述p.d.f.的离散特性。类比用mode描述集中度，这时可以用**半高宽**（Full Width at Half Maximum,FWHM）描述p.d.f.的离散度。对于Gaussian分布有

$$\text{FWHM} = 2.35\sigma$$

A.3 Gaussian分布

Gaussian分布又叫**正态分布**（normal distribution），是数理统计中最常遇到的一种分布。它是连续型变量 $-\infty < x < \infty$ 的p.d.f.，由下式定义

$$f(x; \mu, \sigma^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{A.3.1})$$

其期望值和方差为

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx x \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} = \mu \quad (\text{A.3.2})$$

$$V[x] = \int_{-\infty}^{\infty} dx (x - \mu)^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} = \sigma^2 \quad (\text{A.3.3})$$

Gaussian分布完全由两个参数 μ 和 σ^2 决定，它们也正是任何概率分布的期望值和方差。Gaussian分布是对称的，中心值就是期望值 μ ，说明分布的位置，方差 σ^2 说明分布的宽窄。Gaussian分布常记作 $N(\mu, \sigma^2)$ 。对一般的Gaussian分布 $N(\mu, \sigma^2)$ 作变量置换

$$\frac{x - \mu}{\sigma} \rightarrow x$$

就可得到**标准Gaussian分布**（standard Gaussian），它的期望值为0，方差为1。

B Fourier 变换和 δ 函数

B.1 复数形式的 Fourier 积分变换

□ 假如 $\{e^{ikx}\}$ 组成完备系，则 Fourier 积分变换¹为

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \phi(k, t) e^{ikx}$$

其展开系数由下式给出 (Fourier 积分变换的逆变换)

$$\phi(k, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x, t) e^{-ikx}$$

□ 注意到 $p_x = \hbar k_x$ ，它们很容易改写成

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \phi(p_x, t) e^{\frac{i}{\hbar} p_x x} \\ \phi(p_x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x, t) e^{-\frac{i}{\hbar} p_x x} \end{aligned}$$

□ 推广到三维，它们成为

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} d^3p \phi(\mathbf{p}, t) e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \\ \phi(\mathbf{p}, t) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} d^3x \psi(\mathbf{r}, t) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (\text{B.1.1})$$

□ 在自由空间，所有具有确定动量 \mathbf{p} (连续变化) 的平面波组成完全系，即

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

都是允许的态。根据态叠加原理，它们的线性叠加

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d^3p \phi(\mathbf{p}) \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d^3p \phi(\mathbf{p}, t) \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$$

也是自由空间允许的波函数。上式事实上就是以 $\{e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}\}$ 为完备系的 Fourier 积分变换。其中

$$\phi(\mathbf{p}, t) = \phi(\mathbf{p}) e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$$

B.2 δ 函数

□ δ 函数的定义

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} \infty, & x = x_0 \\ 0, & x \neq x_0 \end{cases}$$

并满足

$$\int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} dx \delta(x - x_0) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - x_0) = 1$$

式中 ϵ 是任意非零无限小量。 δ 函数不是通常意义的函数，它是某种分布按参数取极限的过程。 δ 函数是质点、点电荷、单位脉冲等点模型的数学表示。

¹参阅：例如梁昆淼《数学物理方法》

□ δ 函数的表示

δ 函数的构造不是唯一的, 只要满足 δ 函数的定义, 就是 δ 函数。常用 δ 函数的表示有

$$\checkmark \quad \delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\sin \alpha x}{\pi x}$$

$$\checkmark \quad \delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \alpha x}{\pi \alpha x^2}$$

$$\checkmark \quad \delta(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2\epsilon} e^{-\frac{|x|}{\epsilon}}$$

$$\checkmark \quad \delta(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\epsilon}{x^2 + \epsilon^2}$$

$$\checkmark \quad \delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx}$$

$$\checkmark \quad \delta(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1 - \cos \alpha x}{\alpha x^2}$$

□ δ 函数的性质

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

$$\checkmark \quad \delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$$

$$\checkmark \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \delta(x) = f(0)$$

$$\checkmark \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \delta(x-a) = f(a)$$

$$\checkmark \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x-a) \delta(x-b) = \delta(a-b)$$

$$\checkmark \quad x \delta(x) = 0$$

✓ 如果 $\phi(x) = 0$ 的实根 $x_k (k = 1, 2, \dots)$ 全是单根, 即 $\phi(x_k) = 0, \phi'(x_k) \neq 0$, 则

$$\delta[\phi(x)] = \sum_k \frac{\delta(x-x_k)}{|\phi'(x_k)|} = \sum_k \frac{\delta(x-x_k)}{|\phi'(x)|}$$

$$\checkmark \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \frac{d^n}{dx^n} \delta(x) = (-1)^n \left[\frac{d^n}{dx^n} f(x) \right]_{x=0}$$

$$\delta'(-x) = -\delta'(x), \quad \delta^{(n)}(-x) = (-1)^n \delta^{(n)}(x)$$

C Dirac 符号

经典力学中常以矢量形式讨论问题而不指明坐标系。量子力学中态和力学量的描写也可以不用具体表象。这种描写方式是 Dirac 首先引进的，所用的这套符号就叫 Dirac 符号¹。

C.1 Dirac 符号介绍

1. 右矢 (ket) 和左矢 (bra)

Hilbert (\mathcal{H}) 空间的矢量用一个右矢 $|\rangle$ 表示。

若要标志某特殊态，则在右矢内标上记号。如 $|\psi\rangle$ 表示波函数 ψ 描述的状态。对于本征态，常以相应的本征值或量子数标记。如 $|E_n\rangle$ 或 $|\psi_n\rangle$ 或 $|n\rangle$ 表示本征值为 E_n 的能量本征态， $|lm\rangle$ 表示 (\hat{L}^2, \hat{L}_z) 的本征值分别为 $l(l+1)\hbar$ 和 $m\hbar$ 的共同本征态。

与 $|\rangle$ 相应，左矢 $\langle|$ 代表共轭空间的一个矢量。例如 $\langle\psi|$ 是 $|\psi\rangle$ 的共轭态矢。

2. 标量积 (内积)

态矢 $\langle\psi|$ 与 $|\phi\rangle$ 的标量积用 $\langle\psi|\phi\rangle$ 表示，通常记为 $\langle\psi|\phi\rangle$ 。显然

$$\langle\psi|\phi\rangle^* = \langle\phi|\psi\rangle$$

若 $\langle\psi|\phi\rangle = 0$ ，则态矢 $|\psi\rangle$ 和 $|\phi\rangle$ 正交。若 $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ ，则 $|\psi\rangle$ 是归一化的态矢。

3. 力学量完全集 A 的本征态记为 $|n\rangle$ 。其基矢的正交归一性表示为

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn} \quad (\text{C.1.1})$$

连续谱表象的基矢的正交归一性表示为 δ 函数。如坐标表象基矢可表示为

$$\langle \mathbf{r}'|\mathbf{r}''\rangle = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \quad (\text{C.1.2})$$

动量表象基矢可表示为

$$\langle \mathbf{p}'|\mathbf{p}''\rangle = \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}'') \quad (\text{C.1.3})$$

4. 态矢 $|\psi\rangle$ 在 $\langle\hat{A}\rangle$ 中的表示

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad (\text{C.1.4})$$

利用基矢的正交归一性，易知

$$c_n = \langle n|\psi\rangle \quad (\text{C.1.5})$$

也就是态矢 $|\psi\rangle$ 在 $\langle\hat{A}\rangle$ 基矢 $|n\rangle$ 上的投影。把 (C.1.5) 代入 (C.1.4)，得

$$|\psi\rangle = \sum_n \langle n|\psi\rangle |n\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\psi\rangle$$

上式中的 $|n\rangle \langle n|$ 是一个算符，定义为投影算符 (projection operator)

$$P_n \equiv |n\rangle \langle n| \quad (\text{C.1.6})$$

¹本节内容见曾谨言书。

投影算符作用在任何矢量上，结果是把该矢量变成它在基矢 n 上的分量，例如

$$P_n|\psi\rangle = |n\rangle\langle n|\psi\rangle = |n\rangle c_n = c_n|n\rangle$$

由于式 (C.1.5) 中 $|\psi\rangle$ 是任意的，所以

$$\boxed{\sum_n |n\rangle\langle n| = I \text{ (单位算符)}} \quad (\text{C.1.7})$$

上式称为本征矢的完全性 (**completeness relation**) 或封闭性 (**closure**)。

5. 算符 \hat{F} 在 $\langle \hat{A} \rangle$ 中的表示

根据算符定义

$$|\phi\rangle = \hat{F}|\psi\rangle$$

用基矢 $\langle m|$ 内积上式，利用本征矢的封闭性，得

$$\langle m|\phi\rangle = \langle m|\hat{F}|\psi\rangle = \sum_n \langle m|\hat{F}|n\rangle\langle n|\psi\rangle$$

此即

$$d_m = \sum_n F_{mn} c_n$$

其中

$$\boxed{F_{mn} = \langle m|\hat{F}|n\rangle} \quad (\text{C.1.8})$$

就是算符 \hat{F} 在 $\langle \hat{A} \rangle$ 中的表示。

C.2 连续谱表象中的 Dirac 符号

以上讨论的表象是分立谱的情形，在实际问题中还会遇到连续谱表象，特别是坐标表象和动量表象。本节讨论连续谱表象中的 Dirac 符号。

1. 坐标表象 $\langle \hat{r} \rangle$

正交归一关系

$$\langle \mathbf{r}'|\mathbf{r}\rangle = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (\text{C.2.1})$$

本征值方程

$$\hat{r}|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle$$

$\langle \hat{r} \rangle$ 中基矢 $|\mathbf{r}\rangle$ 组成完备系，所以任一量子态 $|\psi\rangle$ 可以按 $|\mathbf{r}\rangle$ 展开

$$|\psi\rangle = \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}, t) |\mathbf{r}\rangle \quad (\text{C.2.2})$$

其中 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 是展开系数。以 $\langle \mathbf{r}'|$ 左乘上式，利用正交归一关系式 (C.2.1)，得

$$\boxed{\psi(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r}|\psi\rangle} \quad (\text{C.2.3})$$

把 (C.2.3) 代入 (C.2.2) 式，得到

$$|\psi\rangle = \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{r}|\psi\rangle |\mathbf{r}\rangle = \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|\psi\rangle$$

所以有

$$\boxed{\int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| = I} \quad (\text{C.2.4})$$

上式就是坐标本征矢的封闭性。

式 (C.2.3) 说明 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 以 \mathbf{r} 为自变量，所以 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 就是任一量子态 $|\psi\rangle$ 在 $\langle \mathbf{r} \rangle$ 中的表示。现在对 $|\psi\rangle$ 的两个特殊情形做一简单讨论：

□ 若 $|\psi\rangle$ 就是 $|\mathbf{r}'\rangle$, 即对应坐标本征值 \mathbf{r}' 的坐标本征态, 则

$$\psi_{\mathbf{r}'}(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

□ 若 $|\psi\rangle$ 是 $|\mathbf{p}'\rangle$, 即对应动量本征值 \mathbf{p}' 的动量本征态, 则

$$\psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{p}' \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}' \cdot \mathbf{r}}$$

2. 动量表象 $\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle$

正交归一关系

$$\langle \mathbf{p}' | \mathbf{p} \rangle = \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \quad (\text{C.2.5})$$

本征值方程

$$\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{p}\rangle = \mathbf{p}|\mathbf{p}\rangle$$

《 $\hat{\mathbf{p}}$ 》中基矢 $|\mathbf{p}\rangle$ 组成完备系, 所以任一量子态 $|\psi\rangle$ 可以按 $|\mathbf{p}\rangle$ 展开

$$|\psi\rangle = \int d\mathbf{p} \phi(\mathbf{p}, t) |\mathbf{p}\rangle \quad (\text{C.2.6})$$

其中 $\phi(\mathbf{p}, t)$ 是展开系数。以 $\langle \mathbf{p}' |$ 左乘上式, 利用正交归一关系式 (C.2.5), 得

$$\phi(\mathbf{p}, t) = \langle \mathbf{p} | \psi \rangle \quad (\text{C.2.7})$$

把 (C.2.7) 代入 (C.2.6) 式, 得到

$$|\psi\rangle = \int d\mathbf{p} \langle \mathbf{p} | \psi \rangle |\mathbf{p}\rangle = \int d\mathbf{p} |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p} | \psi \rangle$$

所以有

$$\int d\mathbf{p} |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| = I \quad (\text{C.2.8})$$

上式就是动量本征矢的封闭性。

式 (C.2.7) 说明 $\phi(\mathbf{p}, t)$ 以 \mathbf{p} 为自变量, 所以 $\phi(\mathbf{p}, t)$ 就是任一量子态 $|\psi\rangle$ 在《 \mathbf{p} 》中的表示。现在对 $|\psi\rangle$ 的两个特殊情形做一简单讨论:

□ 若 $|\psi\rangle$ 就是 $|\mathbf{p}'\rangle$, 即对应动量本征值 \mathbf{p}' 的动量本征态, 则

$$\phi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{p}, t) = \langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$$

□ 若 $|\psi\rangle$ 是 $|\mathbf{r}'\rangle$, 即对应坐标本征值 \mathbf{r}' 的坐标本征态, 则

$$\phi_{\mathbf{r}'}(\mathbf{p}, t) = \langle \mathbf{p} | \mathbf{r}' \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}'}$$

3. 力学量的矩阵表示

因为

$$\langle \mathbf{r}' | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{r}'' \rangle = \mathbf{r}'' \langle \mathbf{r}' | \mathbf{r}'' \rangle = \mathbf{r}'' \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')$$

所以坐标在《 $\hat{\mathbf{r}}$ 》中的矩阵表示为

$$\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{r}', \mathbf{r}''} = \langle \mathbf{r}' | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{r}'' \rangle = \mathbf{r}'' \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \quad (\text{C.2.9})$$

类似地，动量在《 $\hat{\mathbf{p}}$ 》中的矩阵表示为

$$\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{p}', \mathbf{p}''} = \langle \mathbf{p}' | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{p}'' \rangle = \mathbf{p}'' \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}'') \quad (\text{C.2.10})$$

利用封闭性 (C.2.8)，动量在《 $\hat{\mathbf{r}}$ 》中的矩阵表示为

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}' | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}'' \rangle &= \iint d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'' \langle \mathbf{r}' | \mathbf{p}' \rangle \langle \mathbf{p}' | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{p}'' \rangle \langle \mathbf{p}'' | \mathbf{r}'' \rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iint d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'' e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}' \cdot \mathbf{r}'} \mathbf{p}'' \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}'') e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}'' \cdot \mathbf{r}''} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p}' \mathbf{p}' e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}' (\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} (-i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'}) \int d\mathbf{p}' e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}' (\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')} \\ &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \end{aligned}$$

即

$$\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{r}', \mathbf{r}''} = \langle \mathbf{r}' | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}'' \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') = \nabla_{\mathbf{r}'} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}''), \quad \nabla_{\mathbf{r}'} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \quad (\text{C.2.11})$$

类似地，坐标在《 $\hat{\mathbf{p}}$ 》中的矩阵表示为

$$\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{p}', \mathbf{p}''} = \langle \mathbf{p}' | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{p}'' \rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}'} \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}'') = \nabla_{\mathbf{p}'} \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}''), \quad \nabla_{\mathbf{p}'} = i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}'} \quad (\text{C.2.12})$$