



# 量子力学 复习

陈大正  
微电子学院

# 引言

**量子力学是将物质的波动性与粒子性统一起来的动力学理论，是20世纪初研究微观世界中粒子的运动规律建立起来的。**

**近几十年来，在不同领域相继发现了宏观量子效应（如超导现象，超流现象，乃至一些天体现象），表明宏观世界的物质运动也遵循量子力学规律，人们所熟知的经典力学规律只是量子力学规律在特定条件下的一个近似。**

# 目 录 (Content)

## □ 第一章 绪论

Ch1. The basic concepts of quantum mechanism

## □ 第二章 波函数和薛定谔方程

Ch2. The wave function and Schrödinger's equation

## □ 第三章 量子力学中的力学量

Ch3. The Dynamical variable in Quantum Mechanism

## □ 第四章 态和力学量的表象

Ch4. The representation of the states and operators

## □ 第五章 微扰理论

Ch5. Perturbation theory

## □ 第六章 散射

Ch6. The general theory of scattering

## □ 第七章 自旋与全同粒子

Ch7. Spin and identity of particles

# 第一章

## 绪论

*The birth of quantum mechanism*

# 基本内容

- 1.1 经典物理学的困难

The difficult in classical physics

- 1.2 光的波粒二象性

The duality of light between wave and particle

- 1.3 微粒的波粒二象性

The duality of small particles between wave and particle

- 小结

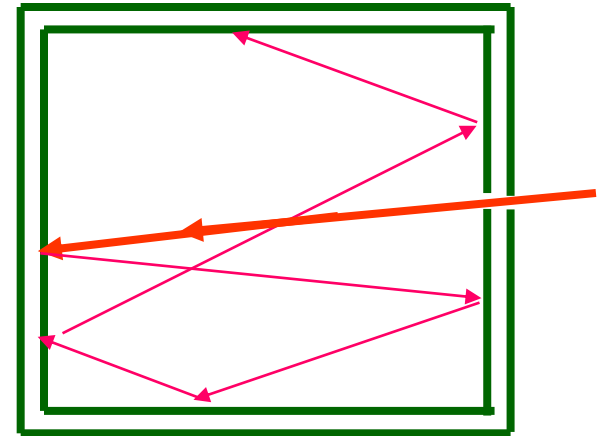
Review

1. Planck为何？又如何提出“能量子”假设的？一个“能量子”的能量是多少？

# 1. 黑体辐射

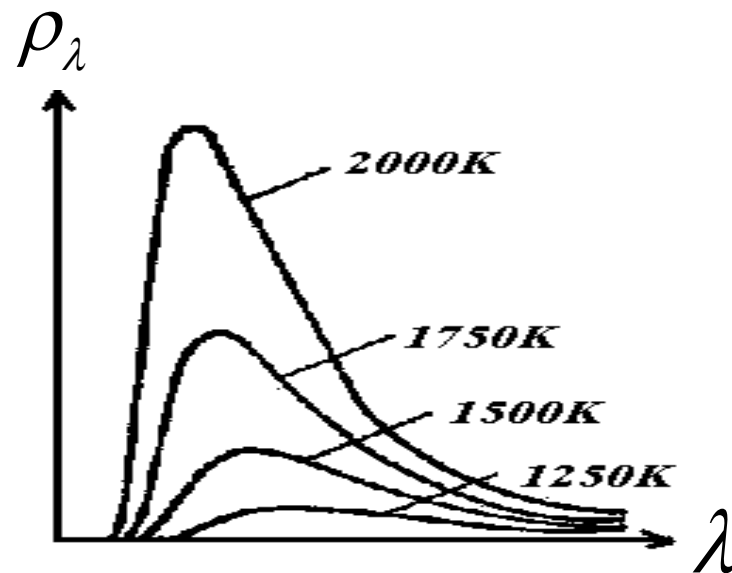
黑体辐射问题所研究的是辐射（电磁波）与周围物体处于平衡状态时能量按波长（频率）的分布。

**黑体：**物体对于外来的辐射有反射和吸收作用。如果一个物体能全部吸收投射在它上面的辐射而无反射，**这种物体称为黑体。**



一个开有小孔的封闭空腔可看作是黑体。

**辐射热平衡状态：**处于某一温度  $T$  下的腔壁，单位面积所发射出的辐射能量和它所吸收的辐射能量相等时，辐射达到**热平衡状态**。



实验曲线

**黑体辐射实验事实：**

热平衡时，空腔辐射的能量密度，与辐射的波长的分布曲线，其形状和位置只与黑体的绝对温度  $T$  有关，而与黑体的**形状**和**材料**无关。

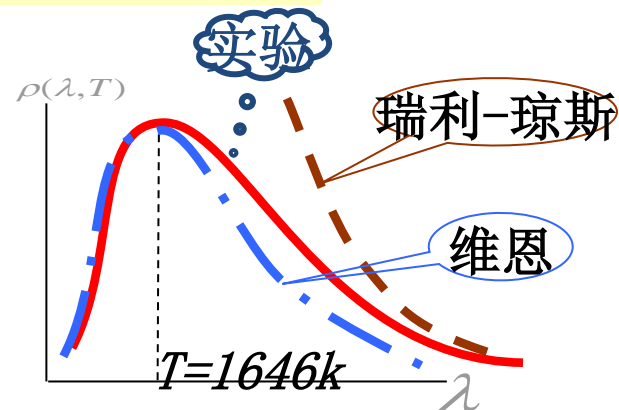


## (1) 维恩 (Wein—德国物理学家) 的解释

$$\rho(\lambda, T) = \frac{c_1 C^3}{\lambda^5} e^{\frac{-c_2 C}{\lambda T}}$$

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

**结论：**在短波（高频）部分与实验符合得很好，但长波（低频）部分与实验则明显不一致。



## (2) 瑞利—金斯 (Raileigh-Jeans英国物理学家) 的解释

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi kT}{c\lambda^4} \propto \lambda^{-4}$$

**结论：**在长波（低频）部分与实验符合，短波部分不符合。

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

此外存在“紫外光的灾难”

$$\int_0^\infty \rho(\nu) d\nu = \int_0^\infty \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 kT d\nu \rightarrow \infty$$

### (3) 普朗克（1900年）对黑体辐射的解释

Planck assumption:

黑体可看作一组连续振动的带电谐振子，这些谐振子的能量应取分立值，这些分立值都是最小能量 $\varepsilon$ 的整数倍，这些分立的能量称为谐振子的**能级**。

可见：黑体与辐射场交换能量只能以  $\varepsilon$  为单位进行，亦即黑体吸收或发射电磁辐射能量的方式是不连续的，只能**量子**地进行，每个“**能量子**”的能量为

$$\varepsilon = h\nu = \hbar\omega \quad (\hbar = \frac{h}{2\pi})$$



Planck-德国物理学家，

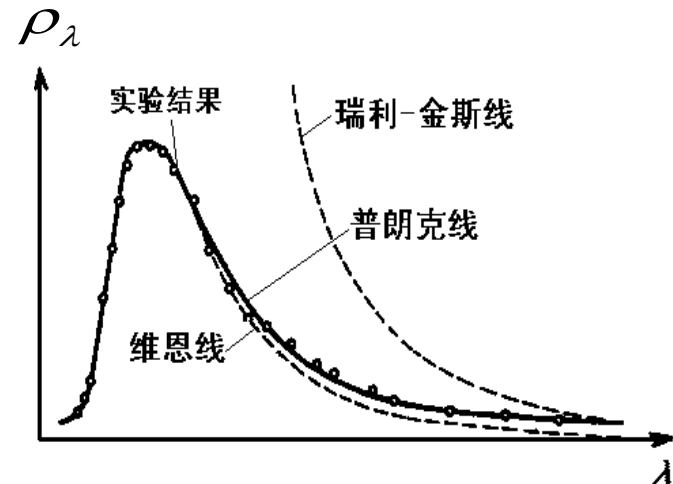
## § 1.2 光的波粒二象性 (续1)

其中  $h = 6.62559 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  (称为Planck常数)

基于能量量子假设, Planck利用统计物理推导出与实验符合得很好的**黑体辐射公式——Planck公式**:

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{C^3} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/KT} - 1} d\nu$$

$$\rho(\lambda, T) = \frac{c_1 C^3 \lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2 C}{\lambda T}} - 1}$$



## § 1.2 光的波粒二象性 (续2)

### 讨 论

$$\rho(\lambda, T) = \frac{c_1 C^3 \lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2 C}{\lambda T}} - 1}$$

Planck公式

$\lambda \rightarrow 0$   
维恩公式

$$\rho(\lambda, T) = \frac{c_1 C^3}{\lambda^5} e^{-\frac{c_2 C}{\lambda T}}$$

$\lambda \rightarrow \infty$

瑞利-琼斯公式

$$\rho(\lambda, T) = \frac{c_1 C^2 T}{c_2 \lambda^4} = \frac{8\pi kT}{C \lambda^4}$$

**注：**Planck的“**能量子**”假说与经典物理中振子的能量是连续的相抵触。可见，**Planck理论突破了经典物理学在微观领域的束缚，打开了认识光的粒子性的大门。**

2. Einstein为何？又如何提出“光量子”假设的？写出一个光子的能量与动量，即给出Planck-Einstein关系。

## 2. 光电效应

光照射到金属上，使金属中的电子逸出的现象，这种现象称为**光电效应**，逸出的电子称为“**光电子**”。

- **1. 临界频率  $\nu_0$** ：只有当光的频率大于某一定值时  $\nu_0$ ，才有光电子发射出来。若光频率小于该值时，则不论光强度多大，照射时间多长，都没有电子产生。光的这一频率  $\nu_0$  称为临界频率。
- **2. 电子的能量只是与光的频率有关，与光强无关，光强只决定电子数目的多少。**

• **光电效应的这些规律是经典理论无法解释的。**

按照光的电磁理论，光电子的能量只决定于光的强度而与频率无关。

此外，光电效应具有瞬时性，其响应速度很快  $10^{-9}$  秒。经典认为光能量分布在波面上，吸收能量需要时间。

# 爱因斯坦（1905年）对光电效应的解释

Einstein assumption:

在Planck能量量子假设的启发下，爱因斯坦提出了“**光量子**”的概念，他认为，不仅黑体与辐射场的能量交换是量子化的，而且辐射（光）是由一颗颗具有一定能量的粒子组成的粒子流，这些粒子称为**光子（光量子）**

光子的能量  $E = h\nu = \hbar\omega$

光子的动量  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$

Planck-Einstein  
公式

$$P = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \quad (\vec{k} \text{ —— 波矢量})$$

## 光电效应的解释

电子的逸出功

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - w_0 = h(\nu - \nu_0)$$

(光电效应方程)

$$\nu_0 = \frac{w_0}{h}$$

( $\nu_0$ ——临界频率)

当  $h\nu < w_0$  or  $\nu < \nu_0$

无电子逸出

当  $h\nu \geq w_0$  or  $\nu \geq \nu_0$

有电子逸出

在  $\nu \geq \nu_0$  的条件下, 当  $I$  越大, 即光强越强, 光子密度大, 产生电子数越多



**注：**利用光子的概念可解释光电效应，可见光电效应体现了光的粒子性。

1916年，密立根实验证实了光子论的正确性，并测得

$$h = 6.57 \times 10^{-34} \text{ 焦耳} \cdot \text{秒}。$$

光的波动性  $(\omega, \vec{k})$  和粒子性  $(E, \vec{p})$  是通过普朗克常数联系在一起的。

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

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}$$

Einstein因发现光电效应定律获得了1923年的诺贝尔物理学奖。

### **3. 原子结构的玻尔理论和索末菲的量子化条件？**

### 3. 原子光谱与原子结构

氢原子光谱有许多分立谱线组成，这是很早就发现了的。1885年瑞士**巴尔末(Balmer)**发现紫外光附近的一个线系，并得出氢原子谱线的经验公式，即著名的**巴尔末公式**：

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

其中 $R_H = 1.09677576 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 是氢的Rydberg常数,  $C$ 是光速。

后来又发现了一系列线系，它们可用下面公式表示：

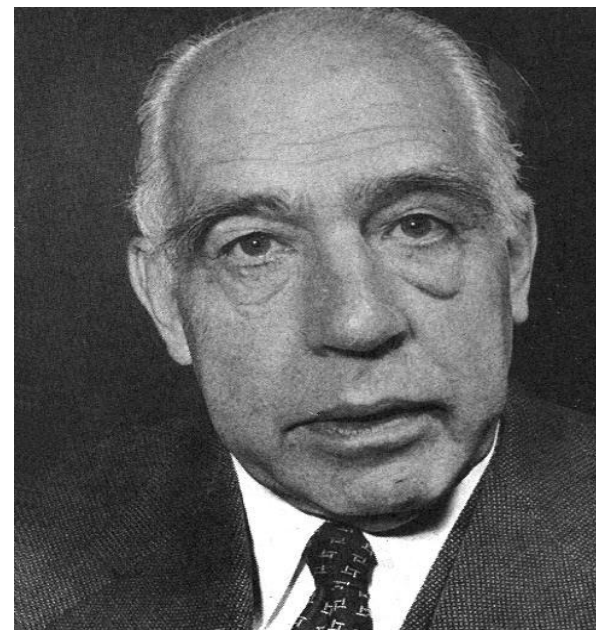
$$\nu = R_H C \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n > m$$

## 氢原子光谱

谱系	m	n	区 域
Lyman	1	2, 3, 4, .....	远紫外
Balmer	2	3, 4, 5, .....	可见
Paschen	3	4, 5, 6, .....	红外
Brackett	4	5, 6, 7, .....	远红外
Pfund	5	6, 7, 8, .....	超远红外

## 原子结构的玻尔理论

1912年，时年27岁的丹麦物理学家玻尔（Bohr）来到卢瑟福（Rutherford）实验室对原子结构的谱线进行研究，为解释氢原子的辐射光谱，1913年提出原子结构的半经典理论，其假设有两点：



获得1922年诺贝尔物理学奖

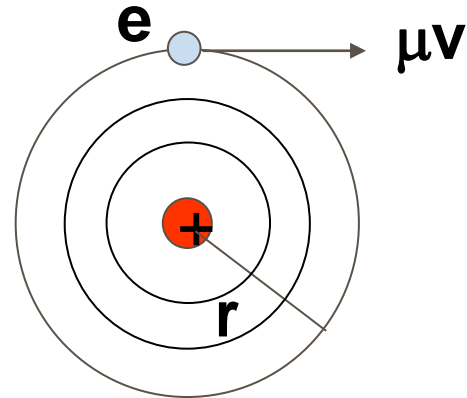
## 1. 玻尔假设

### (1) 特定的定态轨道

轨道量子化条件:

电子的角动量 $L$ 只能取 $\hbar$ 的整数倍, 即

$$L = n\hbar \quad (n = 1, 2, 3 \cdots)$$



### (2) 定态跃迁频率

原子处于定态时不辐射, 但是因某种原因, 电子可以从一个能级  $E_n$  跃迁到另一个较低 (高) 的能级  $E_m$ , 同时将发射 (吸收) 一个光子。光子的频率为:

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

## 2. 玻尔理论对氢原子光谱的解释

### 氢原子中的电子绕核作圆周运动

$$\boxed{\text{向心力}} \quad \frac{\mu v^2}{r} = \frac{e_s^2}{r^2} \quad \boxed{\text{库仑力}} \quad \left( e_s^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)$$

$$\text{角动量} \quad L = \mu v r = n\hbar \quad \longrightarrow \quad v = \frac{n\hbar}{\mu r}$$

$$\text{能量} \quad E = T + U = \frac{1}{2} \mu v^2 - \frac{e_s^2}{r} = -\frac{\mu e_s^4}{2n^2 \hbar^2} \equiv E_n$$

里德伯方程:

$$\nu = \frac{E_m - E_n}{h} = Rc \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

里德伯常数

$$R = \frac{\mu e_s^4}{4\pi\hbar^3 c} = 1.09677576 \times 10^7 m^{-1}$$

与实验完全一致

### 3. 量子化条件的推广

由理论力学知，若将角动量  $L$  选为广义动量，则  $\theta$  为广义坐标。考虑积分并利用 Bohr 提出的量子化条件，有

$$\oint L d\theta = n\hbar \oint d\theta = 2\pi n\hbar = nh$$

索末菲将 Bohr 量子化条件推广为推广后的量子化条件可用于多自由度情况，

$$\oint P_i dq_i = n_i h$$

这样索末菲量子化条件不仅能解释氢原子光谱，而且对于只有一个电子（Li, Na, K 等）的一些原子光谱也能很好的解释。

## 对玻尔理论的评价

成功地解释了原子的稳定性、大小及氢原子光谱的规律性。定态假设（定态具有稳定性和确定的能量值）依然保留在近代量子论中。为人们认识微观世界和建立量子理论打下了基础。



## 玻尔理论无法克服的困难

- (1) 只能解释氢原子及碱金属原子的光谱，而不能解释含有两个电子或两个电子以上价电子的原子的光谱。
- (2) 只能给出氢原子光谱线的频率，而不能计算谱线的强度及这种跃迁的几率，更不能指出哪些跃迁能观察到以及哪些跃迁观察不到。
- (3) 只能讨论束缚态而不能讨论散射态。

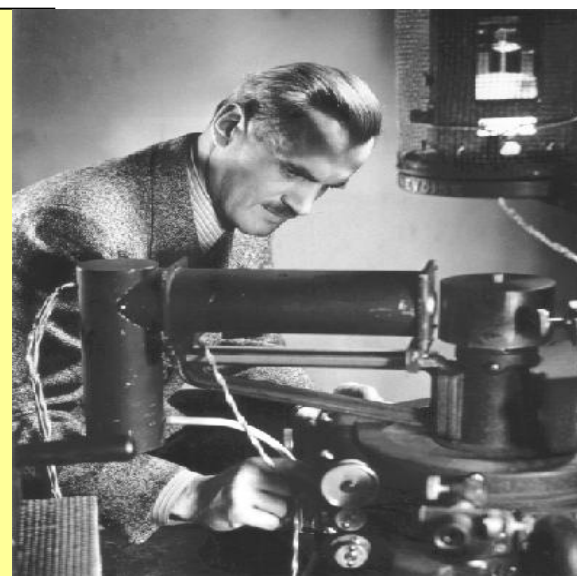
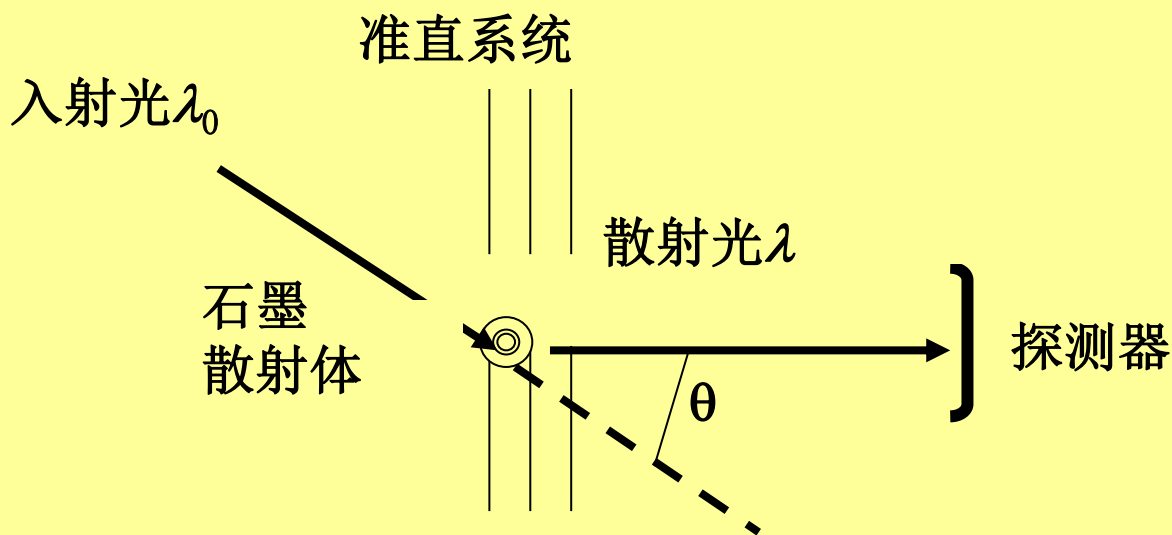
玻尔理论是经典与量子的混合物，它保留了经典的确定性轨道，另一方面又假定量子化条件来限制电子的运动。它不能解释稍微复杂的原子问题，并没有成为一个完整的量子理论体系，是半经典量子理论。正是这些困难，迎来了物理学的大革命。

4. Compton康普顿实验怎样的一个实验？其意义是什么？

## 4. 康普顿散射 (1922—1923)

Compton 散射是对光的粒子性的进一步证实。

1923年，美国物理学家Compton用X射线入射到碳、石墨等原子质量很轻的靶上，进行光散射实验。



## 散射实验结果

- 1 散射的射线中有与入射波长  $\lambda_0$  相同的射线, 也有波长  $\lambda' > \lambda_0$  的射线.
- 2 散射线中波长的改变量  $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda_0$  随散射角  $\theta$  的增大而增大, 即散射后的光其波长随散射角的增加而增大.

$$\Delta\lambda = 2\lambda_0 \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

$$\lambda_0 = \frac{2\pi\hbar}{m_0 C} = 2.4263 \times 10^{-10} \text{ cm} = 0.024263 \text{ \AA}$$

称为电子的康普顿波长

- 3 同一散射角下  $\Delta\lambda$  相同, 与散射物质无关; 原子量较小的物质, 康普顿散射效应强。

(1) 经典电磁理论的困难:  $\lambda_{\text{入}} = \lambda_{\text{散}}$

(2) 康普顿的解释:

$X$  射线光子与“静止”的“自由电子”弹性碰撞:

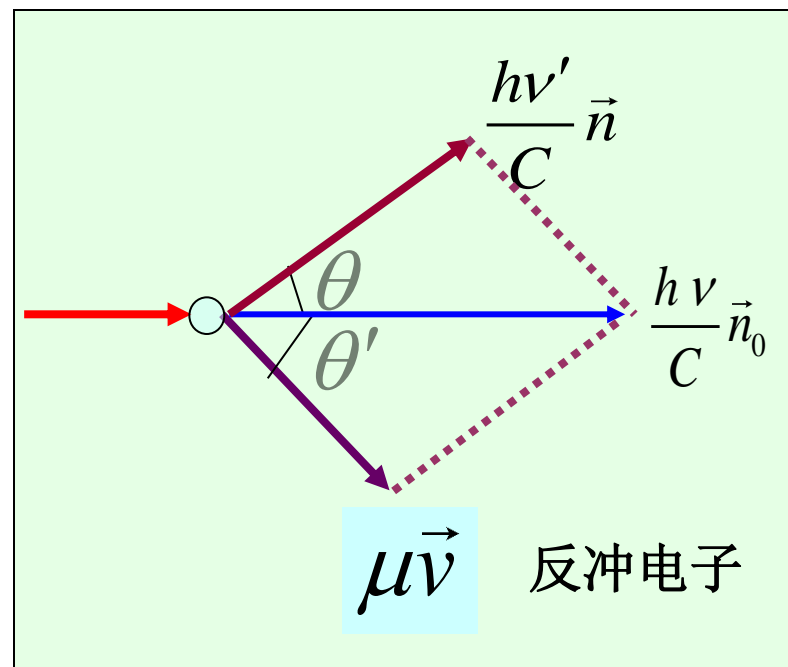
碰撞前

$X$ 射线光子的能量  $h\nu$   
( $10^4 \sim 10^5$  eV)

电子的能量  $\mu c^2$

碰撞过程中能量与动量守恒

$$\begin{cases} h\omega + \mu c^2 = h\omega' + \frac{\mu c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \\ \frac{h\omega}{c} \vec{n}_0 = \frac{h\omega'}{c} \vec{n} + \frac{\mu \vec{v}}{\sqrt{1-\beta^2}} \end{cases}$$



## § 1.2 光的波粒二象性 (续10)

**能量守恒:**  $\hbar\omega + \mu c^2 = \hbar\omega' + \frac{\mu c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$

**动量守恒:**  $\frac{\hbar\omega}{c} = \frac{\hbar\omega'}{c} \cos \theta + \frac{\mu v}{\sqrt{1-\beta^2}} \cos \theta'$

$$0 = \frac{\hbar\omega'}{c} \sin \theta + \frac{\mu v}{\sqrt{1-\beta^2}} \sin \theta'$$

消除 $v$ 与 $\theta'$



$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$$
$$\lambda' = \frac{2\pi c}{\omega'}$$

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{4\pi\hbar}{\mu c} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

散射波的波长随散射角  $\theta$  的增加而增大，与实验结果完全符合。

## 康普顿散射实验的意义：

**康普顿散射进一步证实了光子论（光的量子性），证明了光子能量、动量表示式的正确性，光确实具有波粒二象性。另外证明在光电相互作用的过程中严格遵守能量、动量守恒定律。**

1923年威尔逊云室实验观测到了反冲电子轨迹；验证了康普顿解释

**康普顿和威尔逊合得1927年诺贝尔物理学奖**

作为粒子的能量 $E$  和动量 $\vec{P}$ 与波动的频率 $\omega$ 和波矢 $\vec{k}$ 由 **Planck-Einstein** 方程联系起来。

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

$$\vec{P} = \frac{h}{\lambda} \vec{n} = \hbar \vec{k}$$

**Planck-Einstein**方程

另一方面我们也看到，在新的理论中，Planck 常数  $h$  起着关键作用，当  $h$  的作用可以略去时，经典理论是适用的，当  $h$  的作用不可忽略时，经典理论不再适用。因此，凡是  $h$  起重要作用的现象都称为**量子现象**。

**Planck常数：**  $h = 6.62559 \times 10^{-34} J \cdot S$



**5. 德布罗意为何？又如何提出微观粒子波动性的？写出德布罗意自由粒子的平面波，德布罗意关系式。**

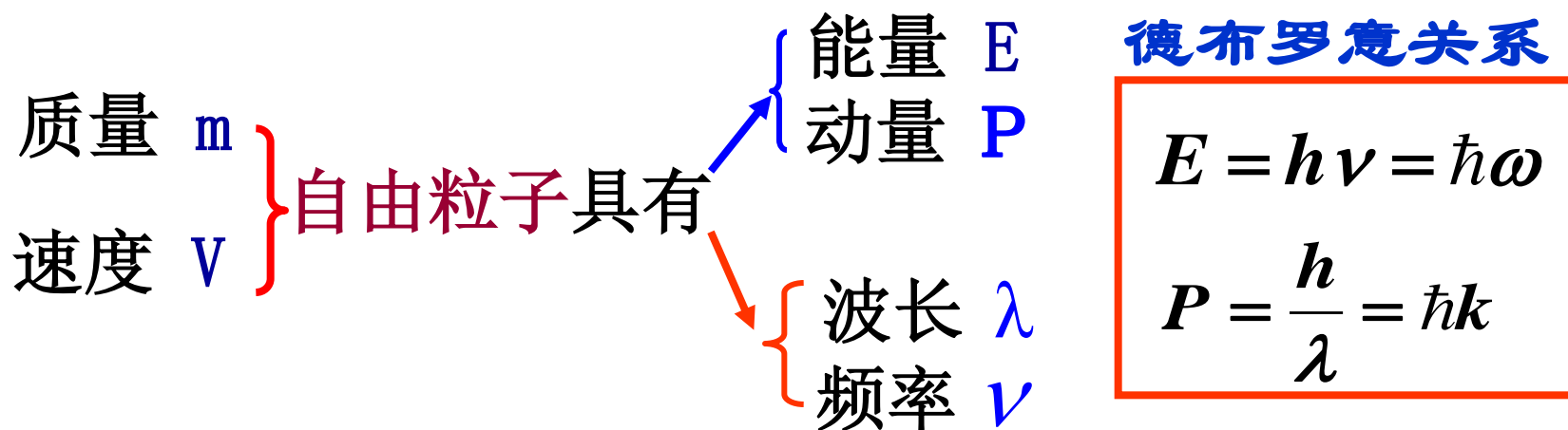
## 二. 德布罗意假设——微粒的波粒二象性

### 德布罗意假设 (de-Broglie assumption)

1924年，时为研究生的青年物理学家德布罗意在Einstein光量子理论的启发下，注意到经典理论在处理电子，原子等实物粒子方面所遇到的困难，是否会经典理论走了另一个极端，即仅注意到粒子性一方面，而忽视了其波动性一方面。



于当年向巴黎大学理学院提交的博士论文中提出：  
在光学上，比起波动的研究来，过于忽略了粒子的一面；在物质理论上，是否发生了相反的错误，是不是我们把粒子的图象想得太多，而过于忽略了波的图象。指出一切物质粒子（原子、电子、质子等）都具有粒子性和波动性，在一定条件下，表现出粒子性，在另一些条件下体现出波动性。



## 微观粒子的状态用波函数描述

**例如：**自由粒子的能量  $E$  和动量  $\vec{P}$  为常量，与它相联系的波是  $E$  和  $\vec{P}$  都不变的平面单色波：

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = Ae^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} = Ae^{i\frac{1}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}$$

**称为  
德布罗意波**

**讨论：** 能量为  $E$  的自由粒子的德布罗意波的波长

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



$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\mu E}}$$

**Ex.1** 求经电势差为V伏特的电场加速后的电子的波长。

能量  $E = eV$

$$\therefore \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\mu eV}} = \frac{12.25}{\sqrt{V}} (\text{\AA})$$

$$e = 1.60210(2) \times 10^{-19} \text{ 库仑}$$

$$m_e = 9.10908(13) \times 10^{-31} \text{ 千克}$$

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

$$\text{若 } V=150 \text{ 伏, } \lambda = 1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ 纳米}$$

$$\text{若 } V=100000 \text{ 伏, } \lambda = 4 \times 10^{-3} \text{ 纳米} \quad (1 \text{ 纳米} = 10^{-9} \text{ m})$$

电子波长比可见光的波长 ( $\lambda \sim 10^{-7} \text{ m}$ ) 小5个数量级, 比原子的半径 (0.1 - 0.2 纳米) 还小得多。

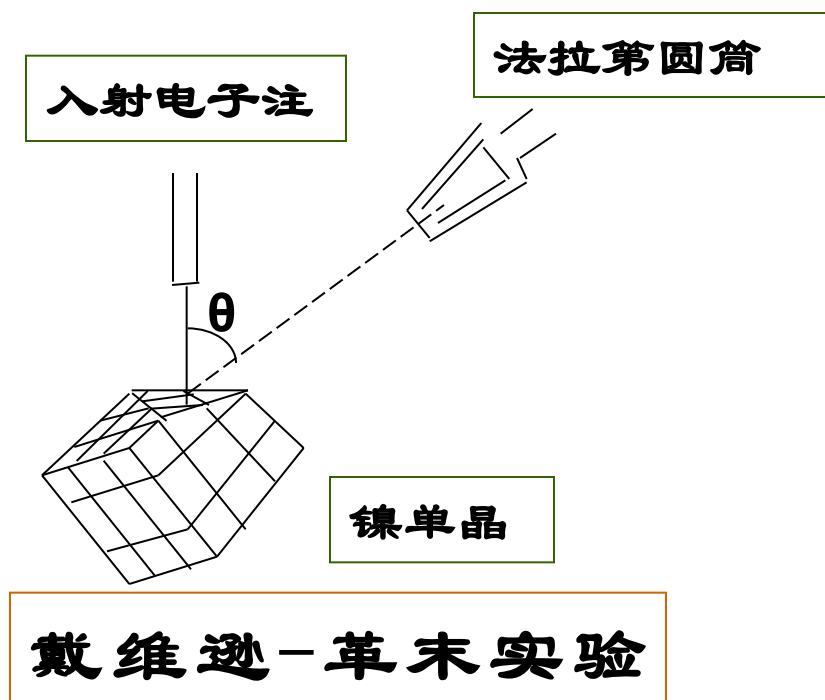
**6. 粒子的波动性的实验验证就你所知道的有哪些？**

### 三. 理论在现代科技上的应用举例

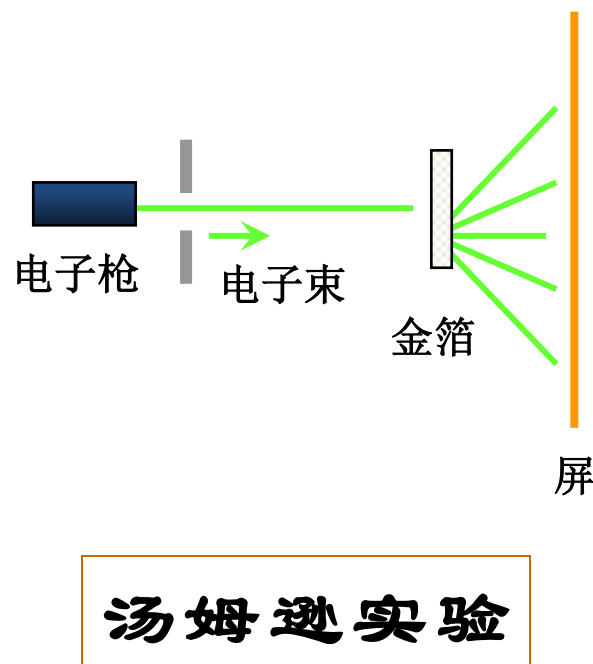
1931德国柏林大学鲁斯卡 (E.Ruska) 博士发明了世界上第一台**透射式电子显微镜**，一开始只能放大几百倍。到1933年很快提高到一万倍以上，分辨率达 $10^{-5}$  mm (人眼的分辨率0.2mm，光学分辨率为 $10^{-4}$  mm)。目前，电子显微镜放大倍数已达到百万倍以上，分辨率小于0.1纳米，通过电子显微镜，人们可看到病毒和细菌内部以及原子结构内部，使化学、生物工程，遗传工程和材料工程等得以深入发展。

## 四. 德布罗意假设的实验验证

de Broglie 波1924年提出后, 1927-1928年由戴维逊(Davisson) 和革末(Germer) 以及汤姆逊(G. P. Thomson) 的电子衍射实验所证实。



电子在晶体表面的衍射



电子穿过金属片衍射



## 实验结果

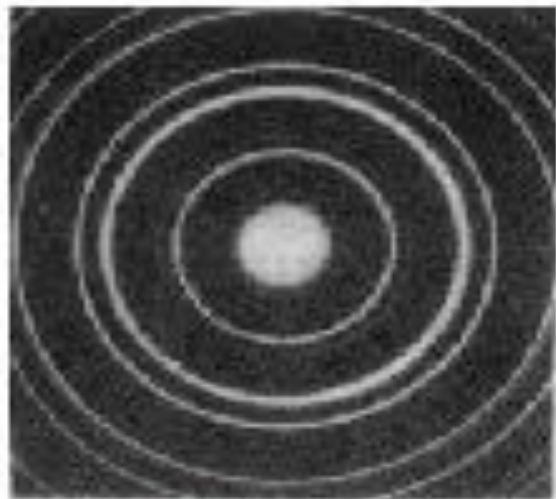
散射电子束的强度随散射角 $\theta$ 而改变，当 $\theta$ 取某些确定值时，强度有最大值。与X射线的衍射现象相同，充分说明电子有波动性。根据衍射理论，衍射最大值

$$n\lambda = d \sin \theta$$

由此算出的电子的德布罗意波长与德布罗意关系结果一致

### § 1.3 粒子的波粒二象性 (续14)

电子不仅在反射时有衍射现象，**汤姆逊实验**证明了电子在穿过金属片后也象X射线一样产生衍射现象。



(汤姆逊1927)

**衍射图象**

戴维逊和汤姆逊因验证电子的波动性分享1937年的物理学诺贝尔奖金.

# 小结

历

史

回

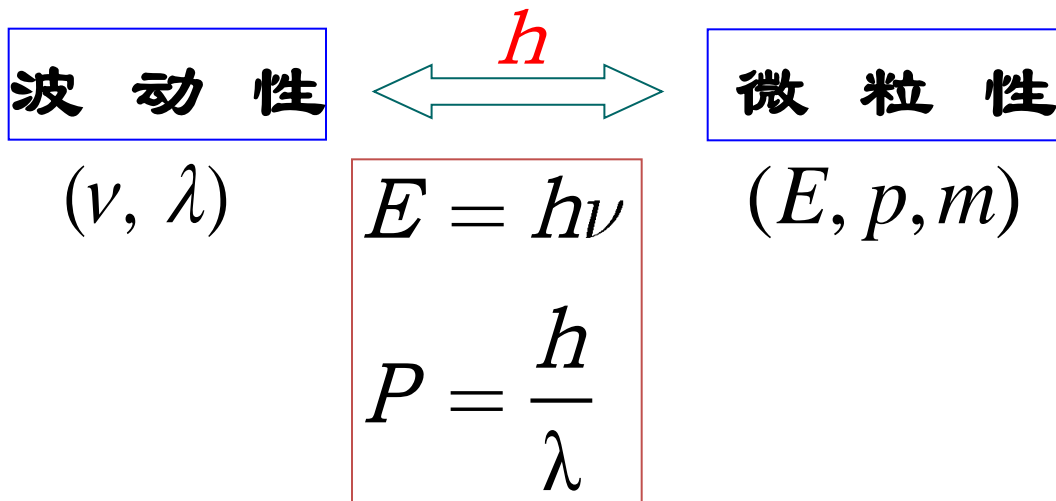
顾

早期量子论：{ 普朗克的能量子假设  
爱因斯坦的光子说、康普顿效应  
玻尔的氢原子模型、量子态

经典物理中的波和粒子，光的波粒二象性

经典物理：证实了光的波动性

早期量子论：证实光的波粒二象性



## 第一章 小结(续)

### 德布罗意关系

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

$$P = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$$

### 德布罗意波

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = Ae^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} = Ae^{i\frac{1}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}$$

1. 了解光的波粒二象性的主要实验事实；掌握德布罗意关于微观粒子的波粒二象性的假设和索末菲的量子化条件。

## 2. 掌握德布罗意公式和德布罗意波

德布罗意关系：

$$\begin{cases} E = h\nu = \hbar\omega \\ \vec{P} = \frac{h}{\lambda} \vec{n} = \hbar \vec{K} \end{cases}$$

德布罗意波：

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

# 第二章

## 波函数与薛定谔方程

The wave function and Schrödinger  
Equation

# 学习内容

## ➤ 2.1 波函数的统计解释

The Wave function and its statistic explanation

## ➤ 2.2 态叠加原理

The principle of superposition

## ➤ 2.3 薛定谔方程

The Schrödinger equation

## ➤ 2.4 粒子流密度和粒子数守恒定律

The current density of particles and conservation laws

## ➤ 2.5 定态薛定谔方程

Time independent Schrödinger equation

## ➤ 2.6 一维无限深势阱

The infinite potential well

## ➤ 2.7 线性谐振子

The linear harmonic oscillator

## ➤ 2.8 势垒贯穿

The transmission of potential barrier

**1. 量子力学中波函数描述的是什么？何为波函数及其统计解释。**



**德布罗意指出：微观粒子的运动状态可用一个复函数  $\Psi(\vec{r}, t)$  来描述，函数  $\Psi(\vec{r}, t)$  — 称为波函数。**

1926年, 玻恩 (M. Born) 首先提出了波函数的统计解释：

**波函数在空间中某一点的强度（波函数模的平方）与粒子在该点出现的概率成比例。**

## **必须注意**

**(1) “微观粒子的运动状态用波函数描述，描写粒子的波是几率波”，这是量子力学的一个基本假设（基本原理）。**

**知道了描述微观粒子状态的波函数，就可知道粒子在空间各点处出现的几率，以后的讨论进一步知道，波函数给出体系的一切性质，因此说波函数描写体系的量子状态（简称状态或态）**

**(2) 波函数一般用复函数表示。**

**(3) 波函数一般满足连续性、有限性、单值性。**

## § 2.1 波函数的统计解释

设粒子状态由波函数  $\phi(\vec{r}, t)$  描述, 波的强度是

$$|\phi(\vec{r}, t)|^2 = \phi^*(\vec{r}, t)\phi(\vec{r}, t)$$

则微观粒子在  $t$  时刻出现在  $\vec{r}$  处体积元  $d\tau$  内的几率

$$dW(\vec{r}, t) = C |\phi(\vec{r}, t)|^2 d\tau$$

这表明描写粒子的波是几率波 (概率波), 反映微观客体运动的一种统计规律性, 波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  有时也称为几率幅。

按Born提出的波函数的统计解释, 粒子在空间中某一点  $\vec{r}$  处出现的概率与粒子的波函数在该点模的平方成比例

**2. 波函数为什么可以归一化？归一化条件是什么？**

非相对论量子力学仅研究低能粒子，实物粒子不会产生与湮灭。这样，对一个粒子而言，它在全空间出现的几率等于一，所以粒子在空间各点出现的几率只取决于波函数在空间各点强度的**相对比例**，而不取决于强度的**绝对大小**，因而，将波函数乘上一个常数后，所描写的粒子状态不变，即

$$\psi(\vec{r}, t) \text{ 和 } C\psi(\vec{r}, t) \text{ 描述同一状态}$$

这与经典波截然不同。对于经典波，当波幅增大一倍（原来的 2 倍）时，则相应的波动能量将为原来的 4 倍，因而代表完全不同的波动状态。经典波无归一化问题。

为消除波函数有任一常数因子的这种不确定性，利用粒子在全空间出现的几率等于一的特性，提出波函数的归一化条件：

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

满足此条件的波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  称为归一化波函数。

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

其中 
$$C = \frac{1}{\sqrt{\int_{\infty} |\phi(\vec{r}, t)|^2 d\tau}}$$
 称为归一化常数

于是 
$$\omega(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \frac{|\phi(\vec{r}, t)|^2}{\int_{\infty} |\phi(\vec{r}, t)|^2 d\tau}$$

归一化条件消除了波函数常数因子的一种不确定性。

### 3. 会用归一化做简单计算

**Ex.1** 已知一维粒子状态波函数为

$$\psi(\vec{r}, t) = A \exp \left\{ -\frac{1}{2} a^2 x^2 - \frac{i}{2} \omega t \right\}$$

求归一化的波函数，粒子的几率分布，粒子在何处出现的几率最大。

**Solve:** (1). 求归一化的波函数

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a^2 x^2} dx = |A|^2 \sqrt{\frac{\pi}{a^2}} = 1$$

归一化常数

$$A = \left( a / \sqrt{\pi} \right)^{1/2}$$

归一化的波函数

$$\psi(\vec{r}, t) = \left( a / \sqrt{\pi} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2} a^2 x^2 - \frac{i}{2} \omega t}$$

## § 2.1 波函数的统计解释 (续14)

(2) 几率分布:  $\omega(x, t) = |\psi(x, t)|^2 = \frac{a}{\sqrt{\pi}} e^{-a^2 x^2}$

(3) 由几率密度的极值条件

$$\frac{d\omega(x, t)}{dx} = -\frac{a}{\sqrt{\pi}} 2a^2 x e^{-a^2 x^2} = 0 \quad \longrightarrow \quad x = 0$$

由于  $\left. \frac{d^2\omega(x, t)}{dx^2} \right|_{x=0} < 0$

故  $x=0$  处, 粒子出现几率最大。



## 4. 什么是态叠加原理？

# 态迭加原理

1. 若  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  是粒子的可能状态, 则粒子也可处在它们的线性迭加态

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n$$

2. 当体系处于  $\psi$  态时, 发现体系处于  $\psi_k$  态的几率是  $|c_k|^2$  ( $k=1, 2, \dots, n$ ), 并且

$$\sum_{k=1}^n |c_k|^2 = 1$$

态的迭加原理是量子力学的一个基本假设, 它的正确性也依赖于实验的证实。

## 5. Schrödinger方程 及其建立过程 ?

# 微观粒子运动方程应具有的特点

- (1) 含有波函数对时间的一阶导数  $\frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t}$
- (2) 方程必为线性的 (迭加原理的要求)
- (3) 系数不应该包含状态的参量

质量为  $\mu$  的非相对性粒子(即低速运动的粒子),  
其总能为

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + U(\vec{r}, t)$$

# 由自由粒子出发建立运动方程

自由粒子  
波函数

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

对时间  
求偏微商

$$\frac{\partial \psi_{\vec{P}}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \psi_{\vec{P}} \longrightarrow$$

$$E \psi_{\vec{P}} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{\vec{P}} \quad (1)$$

对坐标求  
二次偏微商

$$\nabla^2 \psi_{\vec{P}} = -\frac{1}{\hbar^2} \vec{P}^2 \psi_{\vec{P}} \longrightarrow$$

$$\vec{P}^2 \psi_{\vec{P}} = -\hbar^2 \nabla^2 \psi_{\vec{P}} \quad (2)$$

利用能量  
动量关系 又

$$E = \frac{\vec{P}^2}{2\mu} \longrightarrow$$

$$E \psi_{\vec{P}} = \frac{\vec{P}^2}{2\mu} \psi_{\vec{P}} \quad (3)$$

将 (1) 和 (2) 式代入 (3) 式, 得

$$i\hbar \frac{\partial \psi_P(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi_{\vec{P}}(\vec{r}, t) \quad (4)$$

## § 2.3 薛定谔方程 (续3)

推广到势场中运动粒子的Schrödinger方程

设势场  $U(\vec{r}, t)$  中运动粒子的状态波函数为  $\psi(\vec{r}, t)$

用能量关系式  $E = \frac{\vec{P}^2}{2\mu} + U(\vec{r}, t)$  乘以波函数  $\psi(\vec{r}, t)$

势场中  
粒子

$$E\psi(\vec{r}, t) = \frac{\vec{P}^2}{2\mu}\psi(\vec{r}, t) + U(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)$$

将能量  $E$  和动量  $\vec{P}$  分别用能量算符  $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$  和动量算符  $(-i\hbar\nabla)$  替代, 即得Schrödinger方程

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\vec{r}, t) \right] \psi(\vec{r}, t) \quad (6)$$

粒子的哈密顿函数  $H = \frac{\vec{P}^2}{2\mu} + U(\vec{r}, t)$

作动量算符替代

$$\bar{P} \rightarrow \hat{P} = -i\hbar\nabla$$

则

$$H \rightarrow \hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2\mu} + U(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\vec{r}, t)$$

称为哈密顿算符

利用哈密顿算符，可将Schrödinger方程写成另一形式

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

**注意** (1) Schrödinger作为一个基本假设提出来，它的正确性已为非相对论量子力学在各方面的应用而得到证实。

(2) Schrödinger方程在非相对论量子力学中的地位与牛顿方程在经典力学中的地位相仿，只要给出粒子在初始时刻的波函数，由方程即可求得粒子在以后任一时刻的波函数。

## 6. 两个公式

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

称为几率流密度

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

几率连续性方程



## 量子论发展过程中的两条迥异的道路：**矩阵** VS **波动**

**矩阵（海森堡）**：直接从观测到的原子谱线出发，引入矩阵的数学工具，用这种奇异的方块去建立起整个新力学的大厦来。它强调观测到的分立性，跳跃性，同时又坚持以数学为唯一导向，不为日常生活的直观经验所迷惑。但是，如果追究根本的话，它所强调的光谱线及其非连续性的一面，始终可以看到微粒势力那隐约的身影。

**波动（薛定谔）**：以德布罗意的理论为切入点，以薛定谔为主将的一个派别，爱因斯坦是他们背后的精神领袖。但是这个理论的政治观点也是很明确的：它强调电子作为波的连续性一面，以波动方程来描述它的行为。它热情地拥抱直观的解释，试图恢复经典力学那种形象化的优良传统，有一种强烈的复古倾向，但革命情绪不如对手那样高涨。

## 量子论发展过程中的两条迥异的道路：矩阵 VS 波动

**“本是同根生”**：都是从经典的**哈密顿函数**而来，一个理论的不同表达形式。只不过一个是从粒子的运动方程出发，一个是从波动方程出发。从矩阵出发，可以推导出波动函数的表达形式来，而反过来，从波函数也可以导出我们的矩阵。

**“矩阵”**的本意是粒子性和不连续性。而**“波动”**却始终在谈论波动性和连续性。虽然两种体系在内心深处的意识形态存在巨大的分歧，但最终还是归于统一。

## 6. 什么是定态？其性质是什么？

粒子的能量 $E$ 有确定的值的这种状态称为定态；  
描述定态的波函数称为定态波函数。

**性质：**定态之下不显含时间的力学量的取值几率和平均值不随时间改变。

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (1)$$

若  $U(\vec{r})$  与  $t$  无关，则可以分离变量，令

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) f(t) \quad (2)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (3)$$

$$i\hbar \frac{df}{dt} = E f(t) \quad f(t) = C e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad (4)$$

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(r) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad E = \hbar \omega \quad (5)$$

定态波函数

利用哈密顿算符(能量算符)

$$\hat{H} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right]$$

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = E\Psi(\vec{r}, t)$$

和

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

两式均称为哈密顿算符(能量算符)的本征方程

$\hat{H}$  的能量本征函数

能量本征值

$\Psi(\vec{r}, t)$  为本征波函数

当体系处在能量本征波函数所描写的状态(又称**本征态**)中时, 粒子的能量有确定的值。

讨论定态问题就是要求出体系可能有的定态波函数及这些态中的能量  $E$ ; 解能量算符本征方程求定态波函数的问题又归结为解定态Schrödinger方程+定解条件构成的本征值问题:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$



**定解条件**

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{本征函数系: } \psi_1(\vec{r}), \psi_2(\vec{r}), \dots, \psi_n(\vec{r}), \dots \\ \text{本征能量值谱: } E_1, E_2, \dots, E_n, \dots \end{array} \right.$$

**本征波函数**

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

**任意状态**

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n C_n \Psi_n(\vec{r}, t) = \sum_n C_n \psi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

含时薛定谔方程的一般解可由定态解叠加而成，在分离谱情况下为

$$\Psi(x,t) = \sum_n c_n \Psi_n(x,t)$$

系数  $c_n$  由初始波函数确定

$$\Psi(x,0) = \sum_n c_n \psi_n(x) \quad , \quad c_n = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \Psi(x,0) dx$$

由波函数  $\Psi(x,t)$  的归一性，可以得到系数  $c_n$  的归一性

$$\sum_n |c_n|^2 = 1$$

对  $\Psi(x,t)$  态测量能量只能得到能量本征值，得到  $E_n$  的几率是  $|c_n|^2$

## 定态的性质

### (1) 粒子在空间几率密度与时间无关

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

$$\omega_n(\vec{r}, t) = |\Psi_n(\vec{r}, t)|^2 = |\psi_n(\vec{r})|^2 \quad \text{与 } t \text{ 无关}$$

### (2) 几率流密度与时间无关

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \frac{i\hbar}{2\mu} \left[ \Psi_n(\vec{r}, t) \nabla \Psi_n^*(\vec{r}, t) - \Psi_n^*(\vec{r}, t) \nabla \Psi_n(\vec{r}, t) \right] \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu} \left[ \psi_n(\vec{r}) \nabla \psi_n^*(\vec{r}) - \psi_n^*(\vec{r}) \nabla \psi_n(\vec{r}) \right] \quad \text{与 } t \text{ 无关} \end{aligned}$$

判别定态的方法:

- (1) 能量是否为确定值
- (2) 几率与时间无关
- (3) 几率流密度与时间无关



#### 4. 求解定态问题的步骤

(1) 列出定态Schrodinger方程  $[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$

(2) 根据波函数三个标准条件求解能量  $E$  的本征值问题，得：

本征函数	$E_1,$	$E_2, \cdots,$	$E_n, \cdots$
本征能量	$\psi_1,$	$\psi_2, \cdots,$	$\psi_n, \cdots$

(3) 写出定态波函数即得到对应第  $n$  个本征值  $E_n$  的定态波函数

$$\Psi_n(\vec{r}, t) = C_n \psi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

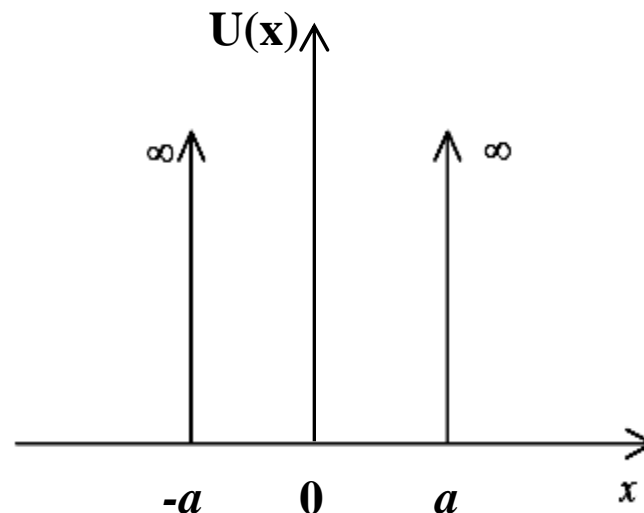
(4) 通过归一化确定归一化系数  $C_n$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |C_n \psi_n(\vec{r})|^2 d\tau = 1 \quad \longrightarrow \quad C_n = ?$$

**7. 掌握一维无限深势阱的计算。**

考虑一维粒子的运动，其势能为：

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



无限深势阱

## 1. 定态Schrödinger方程

哈密顿算符  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + U(x)$

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

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E \psi(x) & |x| < a & (1) \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \infty \psi(x) = E \psi(x) & |x| > a & (2) \end{cases}$$

## 2. 定态Schrödinger方程的解

因  $\psi(x)$  及  $E$  有限, 由 (2)  $\longrightarrow \psi(x) = 0 \quad |x| > a \quad (3)$

令

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

从物理考虑, 粒子不能透过无穷高的势壁。

$$(1) \longrightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} + \alpha^2\psi(x) = 0$$

其通解为:  $\psi(x) = A \sin \alpha x + B \cos \alpha x \quad (|x| < a) \quad (5)$

利用  $\psi(x)$  的连续性, 由 (3) 和 (5) 得

$$\left. \begin{aligned} \psi(a) &= A \sin \alpha a + B \cos \alpha a = 0 \\ \psi(-a) &= -A \sin \alpha a + B \cos \alpha a = 0 \end{aligned} \right\}$$

## § 2.6 一维无限深势阱 (续3)

当  $A \neq 0$   $B = 0$  , 有  $\sin \alpha a = 0$

$$\alpha_n = \frac{n\pi}{2a} \quad (n \text{ 为偶数}) \quad (6)$$

当  $A = 0$   $B \neq 0$  , 有  $\cos \alpha a = 0$

$$\alpha_n = \frac{n\pi}{2a} \quad (n \text{ 为奇数}) \quad (7)$$

(6) 和 (7) 两式统一写成

$$\alpha_n = \frac{n\pi}{2a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

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

(8)

本征能量:

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8\mu a^2}$$

(9)

本  
征  
函  
数

$$\psi_n(x) = \begin{cases} A \sin \frac{n\pi}{2a} x & (n \text{ 为偶数}) \quad |x| < a \\ 0 & |x| > 0 \end{cases} \quad (10)$$

$$\psi_n(x) = \begin{cases} B \cos \frac{n\pi}{2a} x & (n \text{ 为奇数}) \quad |x| < a \\ 0 & |x| > 0 \end{cases} \quad (11)$$

(10) 和 (11) 两式统一写成

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

由归一化条件求得归一化常数  $A' = 1/\sqrt{a}$

## § 2.6 一维无限深势阱 (续5)

**推导:**

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 dx &= \int_{-\infty}^{-a} |\psi_n|^2 dx + \int_{-a}^a |\psi_n|^2 dx + \int_a^{\infty} |\psi_n|^2 dx \\&= \int_{-a}^a |\psi_n|^2 dx = A'^2 \int_{-a}^a \left[ \sin \frac{n\pi}{2a} (x+a) \right]^2 dx \\&= A'^2 \int_{-a}^a \frac{1}{2} \left[ 1 - \cos \frac{n\pi}{a} (x+a) \right] dx = A'^2 a = 1\end{aligned}$$

$$\therefore A' = 1/\sqrt{a} \quad (\text{取实数})$$

归一化  
的本征  
函数

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{n\pi}{2a} (x+a) & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases} \quad (12)$$

定态波函数

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

(a) 一维无限深势阱（分立谱，束缚态）

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a \\ \infty, & \text{其它地方} \end{cases}$$

能量本征函数和能量本征值为

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad 0 < x < a; n = 1, 2, 3, \dots$$

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$



(c) 一维自由粒子 (连续谱, 散射态):

定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi, \quad -\infty < x < \infty$$

能量本征函数和本征值为

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}, \quad k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}; \quad -\infty < k < \infty$$

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

能量本征函数满足  $\delta$  函数正交归一性

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{k'}^* \psi_k dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k-k')x} dx = \delta(k-k')$$

定态波函数为

$$\Psi_k(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} e^{-iE_k t/\hbar} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i(kx - \hbar k^2 t/2m)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i(kx - \omega t)}$$

(d) 一维  $\delta$  函数势阱:

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

$\delta(x)$  函数的性质为

$$\delta(x) = \begin{cases} \infty, & x = 0 \\ 0, & x \neq 0 \end{cases}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1, \quad \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-a) dx = f(a)$$

在  $x = 0$  处由于  $\delta(x)$  函数势的存在, 波函数的导数出现跃变

$$\Delta\left(\frac{d\psi}{dx}\right) \equiv \left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{0+\varepsilon} - \left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{0-\varepsilon} = -\frac{2m\alpha}{\hbar^2} \psi(0)$$

**Ex.** 在一维无限深方势阱中一个粒子的初始波函数由前两个定态叠加而成,

$$\Psi_n(x, 0) = A \left[ \psi_1(x) + e^{i\phi} \psi_2(x) \right]$$

求归一化系数A、波函数  $\Phi(x, t)$ , 坐标x平均值。

**Solve:**

先归一化

$$\begin{aligned} (1) \quad 1 &= \int |\Psi(x, 0)|^2 dx = |A|^2 \int |\psi_1 + e^{i\phi} \psi_2|^2 dx \\ &= |A|^2 \int \left[ |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \psi_1^* \psi_2 e^{i\phi} + \psi_2^* \psi_1 e^{-i\phi} \right] dx = 2|A|^2 \end{aligned}$$

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

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \psi_1 e^{-iE_1 t / \hbar} + e^{i\phi} \psi_2 e^{-iE_2 t / \hbar} \right]$$

$$\begin{aligned}
 (2) \quad |\Psi(x,t)|^2 &= \frac{1}{2} [\psi_1 e^{-iE_1 t/\hbar} + e^{i\phi} \psi_2 e^{-iE_2 t/\hbar}]^* [\psi_1 e^{-iE_1 t/\hbar} + e^{i\phi} \psi_2 e^{-iE_2 t/\hbar}] \\
 &= \frac{1}{2} \left[ |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \psi_1^* \psi_2 e^{i\phi} e^{-i(E_2 - E_1)t/\hbar} + \psi_2^* \psi_1 e^{-i\phi} e^{i(E_2 - E_1)t/\hbar} \right] \\
 &= \frac{1}{a} \left[ \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) + \sin^2\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + 2 \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \cos(\omega t - \phi) \right]
 \end{aligned}$$

其中

$$\omega \equiv \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$$

$$\begin{aligned}
 (3) \quad x &= \frac{1}{a} \int_0^a x \left[ \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) + \sin^2\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \right. \\
 &\quad \left. + 2 \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \cos(\omega t - \phi) \right] dx \\
 &= \frac{a}{2} - \frac{16a}{9\pi^2} \cos(\omega t - \phi)
 \end{aligned}$$

8. 了解线性谐振子。

在经典力学中，当质量为  $\mu$  的粒子，受弹性力  $F = -k x$  作用，由牛顿第二定律可以写出运动方程为：

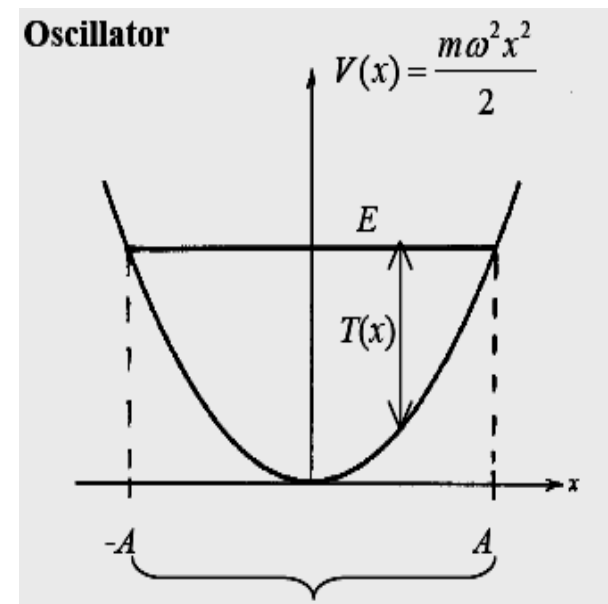
$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} = -k x \quad \rightarrow \quad x'' + \omega^2 x = 0 \quad \left( \omega = \sqrt{k/\mu} \right)$$

其解为  $x = A \sin(\omega t + \delta)$ 。这种运动称为简谐振动，作这种运动的粒子称为（线性）谐振子。

• 谐振子哈密顿量：
$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

• 谐振子能量：
$$E = \frac{1}{2} m \omega^2 A^2$$

谐振子在运动中能量守恒。  
其能量是振幅的连续函数。



经典允许的振动范围

# Schrödinger方程

**Hamilton operator**  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2$

**定态Schrödinger方程：**

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

**归一化的本征函数**

$$\psi_n(x) = \left( \frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2} \alpha^2 x^2} H_n(\alpha x)$$

**本征能量：**

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

**定态波函数**

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

其中，厄米多项式：

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

厄米多项式多项式满足递推关系

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

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2nH_{n-1}(\xi)$$



## 第二章 小结

### 1. 波函数及其统计解释

(1) 波函数又称为几率幅，它的模方给出粒子的几率。几率幅无直接可测的意义，其模方才有直接可测的意义。

(2) 坐标表象中的波函数： $\psi(\vec{r}, t)$

$|\psi(\vec{r}, t)|^2$  给出  $t$  时刻粒子处在位置  $\vec{r}$  处的几率

动量表象中的波函数： $C(\vec{P}, t)$

$|C(\vec{P}, t)|^2$  给出  $t$  时刻粒子动量为  $\vec{P}$  的几率

$\psi(\vec{r}, t) \xleftrightarrow{\text{互为Fourier变换与逆变换}} C(\vec{P}, t)$

(3) 波函数的归一化问题

### 2. 态迭加原理及其实实验基础

## 第二章 小结

### 3. Schrödinger方程及其建立的基本思路

**动量算符  $\hat{P} = -i\hbar\nabla$  的引入**

### 4. 定态Schrödinger方程及定态的特征。

★ **能量算符  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U$  的引入。**

★ **Hamilton (能量) 算符及本征值方程。**

★ **能量算符的本征值与本征波函数。**

★ **定态的判断。**

### 5. 几率流密度与守恒律。

### 6. 三个典型实例（一维无限深势阱，一维线性谐振子，一维势垒）的研究。

# Chapter. 3

## 量子力学中的力学量

# 第三章 内 容

- 3.1 表示力学量的算符  
operator for dynamical variable
- 3.2 动量算符与角动量算符  
momentum operator and angular momentum operator
- 3.3 电子在库仑场中的运动  
The motion of electrons in Coulomb field
- 3.4 氢原子  
Hydrogen atom
- 3.5 厄米算符本征函数的正交性  
Orthonormality for eigenfunction of Hermitean operators
- 3.6 力学量算符与力学量的关系  
Relationship between Operator and dynamical variable
- 3.7 算符的对易关系 两力学量同时有确定值的条件 测不准关系  
Operator commute The Heisenberg Uncertainty Principle
- 3.8 力学量随时间的变化 守恒律  
The dynamical variable with respect to time The conservation laws

# 1. 力学量算符规则——即构造力学量算符的规则:

若量子力学中的力学量 $F$  在经典力学中有相应的力学量, 则表示该力学量的算符 $\hat{F}$  由经典表示  $F(\vec{r}, \vec{P})$  中将动量  $\vec{P}$  换成动量算符  $\hat{\vec{P}}$  而得出。

$$\hat{F} = \hat{F}(\vec{r}, \hat{\vec{P}}) = \hat{F}(\vec{r}, -i\hbar\nabla)$$

**Ex.**      动能算符  $\hat{T}$        $\hat{T} = \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$

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

## 注

(1) 以上所述力学量算符规则是对力学量为坐标函数而言；

(2) 对于只在量子理论中才有，而在经典力学中没有的力学量，其算符如何构造的问题另外讨论。

力学量算符	坐标表象
坐标算符 $\hat{\vec{r}}$	$\hat{\vec{r}} = \vec{r}$
动量算符 $\hat{\vec{p}}$	$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$
力学量算符 $\hat{F}(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}})$	$\hat{F}(\vec{r}, \hat{\vec{p}}) = \hat{F}(\vec{r}, -i\hbar\nabla)$

## 2. 厄米算符及其性质

### ① 厄米算符的定义

若对于任意两函数  $\psi$  和  $\phi$ ，算符  $\hat{F}$  满足等式

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

则称  $\hat{F}$  为厄米算符

### ② 厄米算符的性质：

厄米算符的本征值必为实数

**Prove :** 设  $\hat{F}$  为厄米算符，其本征方程  $\hat{F}\psi = \lambda\psi$

$$\because \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau = \int (\hat{F} \psi)^* \psi d\tau$$

$$\lambda \int \psi^* \psi d\tau = \lambda^* \int \psi^* \psi d\tau \longrightarrow \lambda = \lambda^* (\text{实数})$$

### 3. 动量算符及其本征函数



# 1 动量算符

$$\hat{\vec{P}} = -i\hbar\nabla \quad \longrightarrow \quad \hat{P}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{P}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y} \quad \hat{P}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$$

本征方程：

$$\hat{\vec{P}}\psi_{\vec{P}}(\vec{r}) = \vec{P}\psi_{\vec{P}}(\vec{r})$$

按分离变量法，令  $\psi_{\vec{P}}(\vec{r}) = \psi_{P_x}(x)\psi_{P_y}(y)\psi_{P_z}(z)$  则有

$$\begin{aligned} -i\hbar\frac{d\psi_{P_x}}{dx} &= P_x\psi_{P_x}(x) \\ -i\hbar\frac{d\psi_{P_y}}{dy} &= P_y\psi_{P_y}(y) \\ -i\hbar\frac{d\psi_{P_z}}{dz} &= P_z\psi_{P_z}(z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{P_x}(x) &= C_1 e^{\frac{i}{\hbar}P_x \cdot x} \\ \psi_{P_y}(y) &= C_2 e^{\frac{i}{\hbar}P_y \cdot y} \\ \psi_{P_z}(z) &= C_3 e^{\frac{i}{\hbar}P_z \cdot z} \end{aligned}$$

归一化  
常数

$$\psi_{\vec{P}}(\vec{r}) = A e^{\frac{i}{\hbar}\vec{P} \cdot \vec{r}}$$

## 归一化系数的确定

若粒子处在无限空间中，则按  $\delta$  函数的归一化方法确定归一化常数  $A$ ，即

$$\begin{aligned}\int \psi_{\vec{P}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{P}'}(\vec{r}) d\tau &= A^2 \int e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{P}' - \vec{P}) \cdot \vec{r}} d\tau \\ &= (2\pi\hbar)^3 A^2 \delta(\vec{P}' - \vec{P}) \equiv \delta(\vec{P}' - \vec{P})\end{aligned}$$

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

$$\psi_{\vec{P}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{P} \cdot \vec{r}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z)}$$

本征值  $\vec{P}$  取连续值。

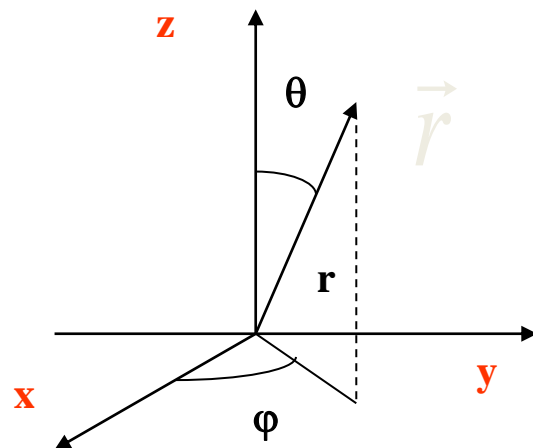
这正是自由粒子的 de Broglie 波的空间部分波函数。

### 3. 角动量算符及其本征函数

# 角动量算符

## 轨道角动量算符的定义

$$\hat{\vec{L}} = \vec{r} \times \hat{\vec{P}}$$



## 球坐标

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \\ r^2 = x^2 + y^2 + z^2 & (1) \\ \cos \theta = z / r & (2) \\ \tan \varphi = y / x & (3) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \hat{L}_x = y\hat{P}_z - z\hat{P}_y = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y = z\hat{P}_x - x\hat{P}_z = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z = x\hat{P}_y - y\hat{P}_x = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{cases}$$

## $L_z$ 的本征值问题

归一化本征函数

$$\phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

本征值:  $L_z = m\hbar$

$$(m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

$m$  称为磁量子数

## $L^2$ 的本征值问题

$\hat{L}^2$  的本征值

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

本征函数为球谐

$$Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

(1) 球谐函数系  $\{Y_{lm}(\theta, \varphi)\}$  是  $\hat{L}^2$  与  $\hat{L}_z$  有共同的本征函数系

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

(2) 简并情况

在求解  $\hat{L}^2$  本征方程的过程中, 出现角量子数  $l$  和磁量子数  $m$ 。

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

### 3.2 动量算符与角动量算符 (续15)

$\hat{L}^2$  的本征值  $l(l+1)\hbar^2$  仅由角量子数  $l$  确定, 而本征函数  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  却由  $l$  和  $m$  确定。对于一个  $l$  值,  $m$  可取  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ , 这样就有  $(2l+1)$  个  $l$  值相同而  $m$  值不同的本征函数与同一个本征值  $l(l+1)\hbar^2$  对应。

即  $\hat{L}^2$  属于本征值  $l(l+1)\hbar^2$  的线性独立本征函数  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  共有  $(2l+1)$  个。因此,  $\hat{L}^2$  的本征值  $l(l+1)\hbar^2$  是  $(2l+1)$  度简并的。

**Ex:**  $l = 0, \quad m = 0$

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$L^2 = 0(0+1)\hbar = 0$$

简并度为1

$$l = 1, \quad m = 0, \pm 1$$

$$\begin{cases} Y_{11}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \\ Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ Y_{1-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} \end{cases} \quad \begin{matrix} L^2 = 1(1+1)\hbar^2 \\ \text{简并度为3} \end{matrix}$$



## 4. 电子在库伦场中的运动及氢原子

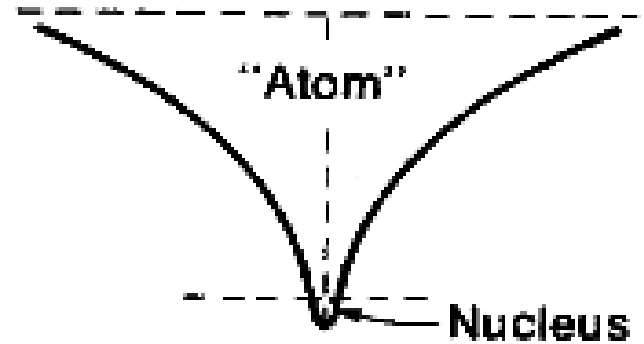
# 1. 有心力场下的 Schrodinger 方程

## 中心力场中运动粒子的势能

$$U(\vec{r}) = U(r)$$

## Hamiltonian operator

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



## $\hat{H}$ 的本征值方程 (定态Schrödinger方程)

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(r) \right] \psi = E\psi(\vec{r})$$

在球坐标系中

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi + U(r)\psi = E\psi \quad (1)$$

设

$$\psi = \psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (2)$$

式 (2) 代入方程 (1) , 分离变量得

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U(r)] - \frac{\lambda}{r^2} \right\} R = 0 \quad \text{径向方程} \quad (3)$$

$$\left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \lambda \right] Y = 0 \quad \text{球面方程} \quad (4)$$

# 电子的能量本征值与波函数

能量本征值

$$E_n = -\frac{\mu z^2 e_s^4}{2n^2 \hbar^2}$$

库仑场中运动电子处在束缚态时波函数

$$\psi_{n l m}(r, \theta, \varphi) = R_{n l}(r) Y_{l m}(\theta, \varphi)$$

主量子数

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

角量子数

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

磁量子数

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

下面列出了前几个波函数  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  表达式

$$\psi_{100}(r, \theta, \varphi) = R_{10}(r)y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{zr}{1a_0}}$$

$$\psi_{200}(r, \theta, \varphi) = R_{20}(r)y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{zr}{a_0} \right) e^{-\frac{zr}{2a_0}}$$

$$\psi_{210}(r, \theta, \varphi) = R_{21}(r)Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \left( \frac{z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{zr}{a_0\sqrt{3}} e^{-\frac{zr}{2a_0}} \cos \theta$$

$$\psi_{211}(r, \theta, \varphi) = R_{21}(r)Y_{11}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \left( \frac{z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{zr}{a_0\sqrt{3}} e^{-\frac{zr}{2a_0}} \sin \theta e^{i\varphi}$$

$$\psi_{21-1}(r, \theta, \varphi) = R_{21}(r)Y_{1-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \left( \frac{z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{zr}{a_0\sqrt{3}} e^{-\frac{zr}{2a_0}} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

## 讨 论:

(1)  $\{\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)\}$  是  $\hat{H}$ 、 $\hat{L}^2$   $\hat{L}_z$  的共同本征函数系

$$\hat{H}\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = E_n \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \quad E_n = -\frac{\mu z^2 e_s^4}{2n^2 \hbar^2}$$

$$\hat{L}^2 \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \quad (l=0, 1, 2, \dots, n-1)$$

$$\hat{L}_z \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = m\hbar \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \quad (m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l)$$

可见,  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  是电子三个算符  $\hat{H}$ 、 $\hat{L}^2$ 、 $\hat{L}_z$  的共同本征函数系, 当量子数  $(n, l, m)$  给定时, 就确定了一个状态, 力学量  $H, L^2, L_z$  可同时测定。当粒子处在任一状态时, 它可用  $\{\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)\}$  构成的函数系展开, 因此,  $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$  构成一组力学量完全集。

## (2) 电子的第 $n$ 个能级 $E_n$ 是 $n^2$ 度简并的

粒子处在束缚态，对于第 $n$ 个能级  $E_n$ ，角量子数  $l$  取  $0, 1, 2, \dots, n-1$ ，共  $n$  个值；对于一个  $l$  值，磁量子数  $m$  可取  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ，共  $(2l+1)$  个值。因此，对于第 $n$ 个能级  $E_n$ ，共有

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n-1) = n^2$$

个波函数，即  $E_n$  的简并度为  $n^2$

**Ex.**

$n = 2$  时， $E_2$  是4度简并的，对应的波函数有

$$\psi_{200}, \psi_{211}, \psi_{210}, \psi_{21-1}$$

库仑场中电子的能级  $E_n$  只与  $n$  有关，与  $(l, m)$  无关，对  $l, m$  简并，这是库仑场所特有的。

## 5. 非简并情况下厄密算符本征函数的正交性



力学量算符  $\hat{F}$  的本征值方程： $\hat{F}\psi = F\psi$

解得

本征值： $F_1, F_2, F_3 \dots\dots$  组成本征值谱

本征函数： $\psi_1, \psi_2, \psi_3 \dots\dots$  组成本征函数系

## 本征函数的正交性

属于厄米算符  $\hat{F}$  的不同本征值的本征函数相互正交。

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

厄米算符的本  
征值为实数

**Prove:**

本征值方程

$$\begin{cases} \hat{F}\psi_n = F_n\psi_n \\ \hat{F}\psi_m = F_m\psi_m \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \hat{F}^* \psi_n^* = F_n^* \psi_n^* = F_n \psi_n^* \\ \hat{F}^* \psi_m^* = F_m^* \psi_m^* = F_m \psi_m^* \end{cases}$$

### 3.5 厄密算符本征函数的正交性 (续1)

**由厄米算符的定义：**  $\int \psi_m^* \hat{F} \psi_n d\tau = \int (\hat{F} \psi_m)^* \psi_n d\tau$

$$F_m \int \psi_m^* \psi_n d\tau = F_n \int \psi_n \psi_m^* d\tau \longrightarrow (F_m - F_n) \int \psi_n \psi_m^* d\tau = 0$$

**当**  $m \neq n$  **时**  $F_m \neq F_n$  **有**  $\int \psi_n \psi_m^* d\tau = 0$

**正交性**

**当**  $m = n$  **时**  $F_m = F_n$  **有**  $\int \psi_n \psi_m^* d\tau = 1$

**归一**

**可见函数系**  $\{ \psi_n \}$  **构成一正交归一函数系。**

## 6. 简并情况下厄密算符本征函数的正交性

前面的讨论假定本征值所属的本征函数均不相等，若  $\hat{F}$  的本征值  $\lambda_n$  是  $f$  度简并的，则属于  $\lambda_n$  的本征函数有  $f$  个：

$$\phi_{n1}, \phi_{n2}, \cdots, \phi_{ni}, \cdots, \phi_{nf} \quad \text{且} \quad \int \phi_{ni}^* \phi_{nj} d\tau = C_{ij}$$

此意味着：一般情况下这  $f$  个函数不正交，但可由它们重新进行线性组合

$$\psi_{nj} = \sum_{i=1}^f A_{ji} \phi_{ni} \quad (j=1, 2, \cdots, f)$$

$\psi_{nj}$  仍是  $\hat{F}$  属于本征值  $F_n$  的本征函数

$$\hat{F} \psi_{nj} = \sum_{i=1}^f A_{ji} \hat{F} \phi_{ni} = F_n \sum_{i=1}^f A_{ji} \phi_{ni} = F_n \psi_{nj}$$

### 3.5 厄密算符本征函数的正交性 (续5)

$$\int \psi_{nj} \psi_{nj'} d\tau = \sum_{i=1}^f \sum_{i'=1}^f A_{ji} A_{j'i'} \int \phi_{ni} \phi_{ni'} d\tau \quad \longrightarrow$$

$$\int \psi_{nj} \psi_{nj'} d\tau = \sum_{i=1}^f \sum_{i'=1}^f A_{ji} C_{ii'} A_{j'i'} = \delta_{jj'} \quad \text{正交归一化条件}$$

此共有  $f + (f^2 - f)/2 = f(f+1)/2$  个确定的  $A_{ji}$  关系式，但  $A_{ji}$  的个数  $f^2 > f(f+1)/2$ ，故可以有多种方法选择  $A_{ji}$ ，使函数  $\psi_{nj}$  满足上述正交归一化条件式。

**综合上述讨论可作如下结论：**厄密算符的本征函数总可取为正交归一化的，并可构成正交归一完备函数系。

## 7. 力学量测量值与力学量算符本征值的关系

# 力学量测量值与力学量算符本征值的关系

设  $\hat{F}$  为力学量算符

本征值：  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots$  （本征值谱）

本征函数：  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n, \dots$  （正交归一完全函数系）

$$\hat{F}\phi_n = \lambda_n\phi_n$$

当体系处于  $\hat{F}$  的本征态  $\phi_n$  时，  
 $\hat{F}$  表示的力学量有确定值，该值  
就是  $\hat{F}$  在  $\phi_n$  态中的本征值  $\lambda_n$ ，  
即  $F = \lambda_n$

当体系不是处于  $\hat{F}$  的本征态，而是处于任一个态  $\psi$ ，这时与它所表示的力学量之间的关系如何？

将  $\psi$  写成

$$\psi = \sum_n C_n \phi_n \quad (1)$$

#### 基本假设

量子力学中表示力学量的算符都是厄米算符，它们的本征函数组成完全系。当体系处于波函数  $\psi$  所描写的状态时，测量力学量  $F$  所得的数值，必定是算符  $\hat{F}$  的本征值之一，测得值为其本征值  $\lambda_n$  的几率是  $|C_n|^2$



## 8. 力学量平均值

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

**证明二式相等**

**$\hat{F}$ 的本征值：**  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots$

**本征函数：**  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n, \dots$

**正交归一条件**

$$\int \phi_m^* \phi_n d\tau = \delta_{mn}$$

**设  $\psi$  为任一波函数，且  $\int \psi^* \psi d\tau = 1$**

$$\psi = \sum_n C_n \phi_n$$

$$\begin{aligned} \bar{F} &= \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau = \sum_m \sum_n C_m^* C_n \int \phi_m^* \hat{F} \phi_n d\tau \\ &= \sum_m \sum_n C_m^* C_n \lambda_n \delta_{mn} = \sum_n |C_n|^2 \lambda_n \end{aligned}$$

### 3.6 算符与力学量的关系 (续5)

$$\bar{F} = \sum_n |C_n|^2 \lambda_n + \int \lambda |C_\lambda|^2 d\lambda$$

**EX 1** 求在能量本征态  $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(\frac{n\pi x}{L})$  下, 动量和动能的平均值

**Solve**

$$\begin{aligned}\bar{P} &= \int_0^L \psi_n^*(x) \hat{P} \psi_n(x) dx = -i\hbar \int_0^L \psi_n^*(x) \frac{d}{dx} \psi_n(x) dx \\ &= -i\hbar \int_0^L \frac{2n\pi}{L^2} \sin(\frac{n\pi x}{L}) \cos(\frac{n\pi x}{L}) dx \\ &= -\frac{i\hbar n\pi}{L^2} \int_0^L \sin \frac{2n\pi x}{L} dx = 0\end{aligned}$$

### 3.6 算符与力学量的关系 (续6)

$$\begin{aligned}\overline{\frac{p^2}{2\mu}} &= \int_0^L \psi_n^*(x) \frac{\hat{P}^2}{2\mu} \psi_n(x) dx = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \int_0^L \psi_n^*(x) \frac{d^2}{dx^2} \psi_n(x) dx \\ &= \frac{\hbar^2}{\mu L} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2\mu L^2}\end{aligned}$$

**在能量本征态下测量到的动能平均值等于该态所对应的能量本征值**

8. 若算符  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  具有共同的本征函数完全系，则  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  必对易。

## 定理

若算符  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  具有共同的本征函数完全系，则  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  必对易。

**prove:** 设  $\{\phi_n\}$  是  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  的共同本征函数完全系，则

$$\hat{F}\phi_n = \lambda_n\phi_n, \quad \hat{G}\phi_n = \mu_n\phi_n$$

$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\phi_n = (\lambda_n\mu_n - \mu_n\lambda_n)\phi_n = 0$$

设  $\psi$  是任一状态波函数， $\psi = \sum_{n=1} a_n\phi_n$

$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\psi = \sum_n a_n (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\phi_n = 0$$

$$\therefore \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = [\hat{F}, \hat{G}] = 0$$

**8. 写出测不准关系，并写出推导过程**

## ● 测不准关系的严格推导

设  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  的对易关系为  $[\hat{F}, \hat{G}] = i\hat{k} \rightarrow \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = i\hat{k}$

$$\Delta\hat{F} = \hat{F} - \bar{F}, \quad \Delta\hat{G} = \hat{G} - \bar{G}$$

$$\begin{aligned} \Delta\hat{F}\Delta\hat{G} - \Delta\hat{G}\Delta\hat{F} &= (\hat{F} - \bar{F})(\hat{G} - \bar{G}) - (\hat{G} - \bar{G})(\hat{F} - \bar{F}) \\ &= (\hat{F}\hat{G} - \cancel{\hat{F}\bar{G}} - \cancel{\bar{F}\hat{G}} + \cancel{\bar{F}\bar{G}}) - (\hat{G}\hat{F} - \cancel{\hat{G}\bar{F}} - \cancel{\bar{G}\hat{F}} + \cancel{\bar{G}\bar{F}}) \\ &= \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = i\hat{k} \end{aligned}$$

考虑积分：  $I(\xi) = \int |(\xi\Delta\hat{F} - i\Delta\hat{G})\psi|^2 d\tau$

$$\begin{aligned} &= \int [(\xi\Delta\hat{F}\psi)^* + i(\Delta\hat{G}\psi)^*][\xi\Delta\hat{F}\psi - i\Delta\hat{G}\psi] d\tau \\ &= \xi^2 \int (\Delta\hat{F}\psi)^* (\Delta\hat{F}\psi) d\tau - i\xi \int [(\Delta\hat{F}\psi)^* (\Delta\hat{G}\psi) - (\Delta\hat{G}\psi)^* \Delta\hat{F}\psi] d\tau \\ &\quad + \int (\Delta\hat{G}\psi)^* (\Delta\hat{G}\psi) d\tau \quad (\text{再利用力学量算符的厄米性}) \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 &= \xi^2 \int \psi^* (\Delta \hat{F})^2 \psi d\tau - i\xi \int \psi^* [\Delta \hat{F} \Delta \hat{G} - \Delta \hat{G} \Delta \hat{F}] \psi d\tau + \int \psi^* (\Delta \hat{G})^2 \psi d\tau \\
 &= \xi^2 \overline{(\Delta \hat{F})^2} + \xi \bar{k} + \overline{(\Delta \hat{G})^2} \geq 0
 \end{aligned}$$

由代数中二次定理知，这个不等式成立的条件是系数必须满足下列关系：

$$\overline{(\Delta \hat{F})^2} \cdot \overline{(\Delta \hat{G})^2} \geq \frac{\bar{k}^2}{4} \quad (\text{称为测不准关系})$$

如果  $\bar{k}$  不等于零，则  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  的均方偏差不会同时为零，它们的乘积要大于一正数，这意味着  $F$  和  $G$  不能同时测定。

● 坐标和动量的测不准关系

$$\left[ x \hat{p}_x \right] = i\hbar \quad \text{故有} \quad \overline{(\Delta x)^2} \overline{(\Delta \hat{p}_x)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

或写成

$$\sqrt{\overline{(\Delta x)^2} \bullet \overline{(\Delta p_x)^2}} \geq \frac{\hbar}{2}$$

**Ex** 利用测不准关系证明，在  $\hat{L}_z$  本征态  $Y_{lm}$  下，

$$\overline{L_x} = 0 \quad \overline{L_y} = 0$$

**Prove:**  $\because [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x \quad \therefore (\overline{\Delta L_y})^2 \bullet (\overline{\Delta L_z})^2 \geq \frac{\hbar^2}{4} \overline{L_x}^2$

由于在  $\hat{L}_z$  本征态  $Y_{lm}$  中，测量力学量  $L_z$  有确定值，  
所以  $L_z$  均方偏差必为零，即

则测不准关系：

平均值的平方  
为非负数

$$(\overline{\Delta L_y})^2 \bullet 0 \geq \frac{\hbar^2}{4} \overline{L_x}^2 \Rightarrow 0 \geq \frac{\hbar^2}{4} \overline{L_x}^2$$

欲保证不等式成立，必有： $\overline{L_x} = 0$

**同理**

$$\overline{L_y} = 0$$

# 第三章 总结

## 一、力学量与算符

### 1. 厄米算符的定义

### 2. 力学量与厄米算符的关系

力学量用厄米算符表示，表示力学量的厄米算符有组成完全系的本征函数系（假设）

### 3. 厄米算符的性质

厄米算符的本征值是实数，属于不同本征值的本征函数正交

### 4. 力学量算符的构成（对应原则）（假设）

### 5. 力学量的平均值

**[注]** 2和4合起来作为一个假设

## 二、力学量的测量值与力学量算符关系：

假设力学量算符的本征值是力学量的可测量值。将体系的状态波函数用算符  $\hat{F}$  的本征函数系

$\{\phi_n\}$  展开

$$\psi = \sum_n c_n \phi_n + \int c_\lambda \phi_\lambda d\lambda$$

则在  $\psi$  态中测量力学量  $F$  得到结果为  $\lambda_n$  的几率是  $|C_n|^2$ ，得到结果在  $\lambda \sim \lambda + d\lambda$  范围内的几率是  $|C_\lambda|^2 d\lambda$

## 三、力学量算符之间的关系

1. 不同力学量同时可测定的条件——力学量算符彼此对易。一体系的所有可彼此对易的力学量算符构成一个完全集。

2. 测不准关系

3. 算符的对易关系

(1) 基本对易关系

(2) 角动量算符的对易关系

#### 四、力学量算符的本征值问题

1. 动量算符的本征值问题

2.  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{L}^2$ 的本征值问题

3. 中心力场问题

氢原子问题

## 例1：已知空间转子处于如下状态

$$\Psi = \frac{1}{3}Y_{11}(\vartheta, \varphi) + \frac{2}{3}Y_{21}(\vartheta, \varphi)$$

- 试问：
- (1)  $\Psi$  是否是  $L^2$  的本征态？
  - (2)  $\Psi$  是否是  $L_z$  的本征态？
  - (3) 求  $L^2$  的平均值；
  - (4) 在  $\Psi$  态中分别测量  $L^2$  和  $L_z$  时得到的可能值及其相应的几率。

解：

$$\begin{aligned} (1) \quad \hat{L}^2\Psi &= \hat{L}^2\left(\frac{1}{3}Y_{11}(\vartheta, \varphi) + \frac{2}{3}Y_{21}(\vartheta, \varphi)\right) \\ &= \frac{1}{3}\left(1(1+1)\hbar^2Y_{11}\right) + \frac{2}{3}\left(2(2+1)\hbar^2Y_{21}\right) \\ &= 2\hbar^2\left(\frac{1}{3}Y_{11} + 2Y_{21}\right) \end{aligned}$$

$\Psi$  没有确定的  $L^2$  的本征值，故  $\Psi$  不是  $L^2$  的本征态。

$$\begin{aligned}
 (2) \quad \hat{L}_z \Psi &= \hat{L}_z \left( \frac{1}{3} Y_{11}(\vartheta, \varphi) + \frac{2}{3} Y_{21}(\vartheta, \varphi) \right) \\
 &= \frac{1}{3} \hbar Y_{11} + \frac{2}{3} \hbar Y_{21} \\
 &= \hbar \left( \frac{1}{3} Y_{11} + \frac{2}{3} Y_{21} \right)
 \end{aligned}$$

$\Psi$  是  $L_z$  的本征态，本征值为  $\hbar$ 。

### (3) 求 $L^2$ 的平均值

方法 I

$$\bar{F} = \int \psi^*(x) \hat{F} \psi(x) dx \quad (\psi \text{ 已归一化})$$

验证归一化：

$$\begin{aligned}
 1 &= c^2 \int \psi^* \psi d\Omega = c^2 \int \left( \frac{1}{3} Y_{11} + \frac{2}{3} Y_{21} \right)^* \left( \frac{1}{3} Y_{11} + \frac{2}{3} Y_{21} \right) d\Omega \\
 &= c^2 \int \left( \frac{1}{9} Y_{11}^* Y_{11} + \frac{4}{9} Y_{21}^* Y_{21} + \frac{2}{9} Y_{11}^* Y_{21} + \frac{2}{9} Y_{21}^* Y_{11} \right) d\Omega \\
 &= c^2 \left( \frac{1}{9} + \frac{4}{9} \right) = \frac{5}{9} c^2 \quad \longrightarrow \quad c = \frac{3}{\sqrt{5}}
 \end{aligned}$$



## 归一化波函数

$$\Psi = c \left( \frac{1}{3} Y_{11} + \frac{2}{3} Y_{21} \right) = \frac{3}{\sqrt{5}} \left( \frac{1}{3} Y_{11} + \frac{2}{3} Y_{21} \right) = \frac{1}{\sqrt{5}} (Y_{11} + 2Y_{21})$$

$$\begin{aligned} \overline{L^2} &= \int \Psi^* \hat{L}^2 \Psi d\Omega = \int \frac{1}{\sqrt{5}} (Y_{11} + 2Y_{21})^* \hat{L}^2 \frac{1}{\sqrt{5}} (Y_{11} + 2Y_{21}) d\Omega \\ &= \frac{1}{5} \int (Y_{11} + 2Y_{21})^* (2\hbar^2 Y_{11} + 6\hbar^2 2Y_{21}) d\Omega = \frac{1}{5} \int (2\hbar^2 |Y_{11}|^2 + 24\hbar^2 |Y_{21}|^2) d\Omega \\ &= \frac{1}{5} [2\hbar^2 + 24\hbar^2] = \frac{26}{5} \hbar^2 \end{aligned}$$

方法 II

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{5}} (Y_{11} + 2Y_{21})$$

利用

$$\overline{F} = \sum_n |c_n|^2 \lambda_n$$

$$\overline{L^2} = \left| \frac{1}{\sqrt{5}} \right|^2 2\hbar^2 + \left| \frac{2}{\sqrt{5}} \right|^2 6\hbar^2 = \frac{26}{5} \hbar^2$$

(4)

$$L^2 = \begin{cases} 2\hbar^2 \\ 6\hbar^2 \end{cases} \quad \text{相应几率} \quad \begin{cases} \frac{1}{5} \\ \frac{4}{5} \end{cases}$$

$$L_z = \hbar \quad \text{相应几率} \quad 1$$

# Chapter. 4

## 态和力学量的表象

**The representation for the states and  
dynamical variable**

- **4.1 态的表象**  
The representation of the state
- **4.2 算符的矩阵表示**  
Matrix representation of operators
- **4.3 量子力学公式的矩阵表示**  
Matrix representation of formula for quantum mechanism
- **4.4 么正变换**  
Unitary transformation
- **4.5 狄喇克符号**  
Dirac symbols
- **4.6 线形谐振子与占有数表象**  
Linear oscillator and occupation number representation

# 1. 态的矩阵表示形式

力学量算符  $\hat{Q}$  的正交归一完备函数系  $\{ u_n(x) \}$  构成Hilbert空间中的一组正交归一完备基底。

$$\int u_m^*(x) u_n(x) dx = \delta_{mn}$$

任一态矢

$$\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n(t) u_n(x)$$

$$a_n(t) = \int u_n^*(x) \psi(x, t) dx$$

$$\psi(Q, t) = \begin{pmatrix} a_1(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \longleftrightarrow \psi(x, t)$$

**表象与几何空间坐标系的比较**

## 结 论

1. 选定一个特定  $Q$  表象，就相当于在Hilbert空间中选定一个特定的坐标系，力学量算符  $\hat{Q}$  的正交归一完备函数系  $\{ u_n(x) \}$  构成Hilbert空间中的一组正交归一完备基底。
2. 任意态矢量  $\psi(x)$  在  $Q$  表象中的表示是一列矩阵，矩阵元  $a_n(t)$  是态矢量  $\psi(x)$  在  $\hat{Q}$  算符的本征矢  $u_n(x)$  上的投影。
3. 选取不同力学量表象，就是选取不同完备正交基底，态矢的表述具有不同矩阵形式，这就是态的不同表象波函数。

## 2. 算符的矩阵表示形式



选定力学量  $Q$  表象,  $\hat{Q}$  算符的正交归一的本征函数完备系记为  $\{u_n(x)\}$

可见, 算符  $\hat{F}$  在  $Q$  表象中是一个矩阵  $F = (F_{mn})$ , 其矩阵元为

$$F_{nm} = \int u_n^*(x) \hat{F}(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) u_m(x) dx$$

讨论

1.  $F = (F_{mn})$  是厄米矩阵

**Prove:**

$$F_{nm} = \int u_n^*(x) \hat{F} u_m(x) dx$$

$$F_{nm}^* = \int u_n(x) [\hat{F} u_m(x)]^* dx = \int u_m^*(x) \hat{F} u_n(x) dx = F_{mn}$$



$$F = F^+$$

即  $F$  是厄米矩阵。

显而易见, 对角矩阵元为实数

$$F_{nn}^* = F_{nn}$$

## 2. 力学量算符在自身表象中的矩阵是一个对角矩阵。

$$\begin{aligned}\because Q_{nm} &= \int u_n^*(x) \hat{Q} u_m(x) dx \\ &= \int u_n^*(x) q_m u_m(x) dx = q_m \delta_{nm}\end{aligned}$$

$$Q = \begin{pmatrix} q_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & q_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & q_n & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots \end{pmatrix}$$

### 3. 量子力学公式的矩阵表示形式

## 1. 归一化条件


$$\psi(x, t) = \sum_n a_n(t) u_n(x)$$

$$\int \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx = 1 \quad \longrightarrow \quad \sum_{n=1}^{\infty} |a_n(t)|^2 = 1$$

$$\left( a_1(t) \cdots a_n(t) \cdots \right)^* \begin{pmatrix} a_1(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = 1 \quad \longrightarrow \quad \psi^+ \psi = 1$$

## 2、平均值公式

$$\begin{aligned}\bar{F} &= \int \psi^*(x, t) \hat{F}(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) \psi(x, t) dx \\ &= \int \sum_m a_m^*(t) u_m^*(x) \hat{F} \sum_n a_n(t) u_n(x) dx \\ &= \sum_{nm} a_m^*(t) \left[ \int u_m^*(x) \hat{F} u_n(x) dx \right] a_n(t) \\ &= \sum_{nm} a_m^*(t) F_{mn} a_n(t)\end{aligned}$$


$$\bar{F} = \psi^+ F \psi$$

$$\bar{F} = \left( a_1^*(t), \dots, a_m^*(t) \dots \right) \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \dots & F_{1n} & \dots \\ F_{21} & F_{12} & \dots & F_{1n} & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \dots \\ F_{m1} & \dots & \dots & F_{mn} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

其中  $F_{mn} = \int u_m^*(x) \hat{F} u_n(x) dx$  为算符  $\hat{F}$  的矩阵元

在  $\hat{F}$  表象中:  $\hat{F} u_n(x) = \lambda_n u_n(x)$

$$F_{mn} = \int u_m^*(x) \hat{F} u_n(x) dx = \int u_m^*(x) \lambda_n u_n(x) dx = \lambda_n \delta_{m n}$$

$$\bar{F} = (a_1^*(t), \dots, a_n^*(t) \dots) \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_n & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$\bar{F} = \sum_n \lambda_n |a_n(t)|^2$$

### 3、本征值方程

$$\hat{F}(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x})\psi(x, t) = \lambda\psi(x, t)$$

在Q表象中，其矩阵形式为：

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1m} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2m} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \cdots \\ F_{n1} & F_{n2} & F_{nn} & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_m(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (1)$$

移项得：



$$\begin{pmatrix} F_{11}-\lambda & F_{12} & \cdots & F_{1m} & \cdots \\ F_{21} & F_{22}-\lambda & \cdots & F_{2m} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nn}-\lambda & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_m(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = 0 \quad (2)$$

**此式即为线性齐次方程组：**

$$\sum_n (F_{mn} - \lambda \delta_{mn}) a_n(t) = 0 \quad (m = 1, 2, 3, \dots)$$

**非零解的条件是系数行列式等于0，即久期方程：**

$$\begin{vmatrix}
 F_{11} - \lambda & F_{12} & \cdots & F_{1n} & \cdots \\
 F_{21} & F_{22} - \lambda & \cdots & F_{2n} & \cdots \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
 F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nn} - \lambda & \cdots \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots
 \end{vmatrix} = 0 \quad \xrightarrow{\text{求出本征值}} \quad \lambda_i$$

(i = 1, 2, \cdots)

将每个  $\lambda_i$  值分别代入矩阵方程 (1) 或 (2)，求出  $a_{i1}(t), a_{i2}(t), \cdots$ ，即得本征函数

$$u_i = \begin{pmatrix} a_{i1} \\ a_{i2} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (i = 1, 2, \cdots)$$

这样变解微分方程为解代数方程。

#### 4、薛定格方程

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

在Q表象中，其矩阵形式为：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ H_{m1} & H_{m2} & \cdots & H_{mn} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

简写为：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H \psi$$

其中

$$H_{nm} = \int u_n^*(x) \hat{H}(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) u_m(x) dx$$

简写为：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H \psi$$

其中

$$H_{nm} = \int u_n^*(x) \hat{H}(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) u_m(x) dx$$

## 4. 会用矩阵表示形式做简单计算


**Ex.** 已知在  $\hat{L}^2$  和  $\hat{L}_z$  的共同表象中, 算符  $\hat{L}_x$  和  $\hat{L}_y$  的矩阵分别为

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

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

**Solve:** 设  $\hat{L}_x$  的本征值为  $\lambda = \frac{\hbar\sqrt{2}}{2}\alpha$ , 本征波函数为

$$\psi = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

本征方程为  $\hat{L}_x \psi = \lambda \psi$  

$$\frac{\hbar\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \frac{\hbar\sqrt{2}}{2} \alpha \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} -\alpha & 1 & 0 \\ 1 & -\alpha & 1 \\ 0 & 1 & -\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = 0 \quad (1)$$

要使本征波函数不为零，亦即要求a, b, c不全为零，其条件是 (1) 中的系数矩阵的行列式为零。

$$\begin{vmatrix} -\alpha & 1 & 0 \\ 1 & -\alpha & 1 \\ 0 & 1 & -\alpha \end{vmatrix} = 0 \quad \text{久期方程} \longrightarrow -\alpha^3 + 2\alpha = 0$$

$$\longrightarrow \begin{cases} \alpha_1 = \sqrt{2} \\ \alpha_2 = 0 \\ \alpha_3 = -\sqrt{2} \end{cases} \quad \lambda = \alpha \hbar / \sqrt{2} \quad \text{本征值}$$

$$\lambda_1 = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \alpha_1 = \hbar, \quad \lambda_2 = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \alpha_2 = 0, \quad \lambda_3 = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \alpha_3 = -\hbar$$

当  $\alpha_1 = \sqrt{2}$  时, 由 (2) 有

$$\begin{pmatrix} -\sqrt{2} & 1 & 0 \\ 1 & -\sqrt{2} & 1 \\ 0 & 1 & -\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = 0 \quad \longrightarrow \quad \begin{cases} a = \frac{b}{\sqrt{2}} \\ c = \frac{b}{\sqrt{2}} \end{cases}$$

$$\psi = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad \longrightarrow \quad \psi_1 = b \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1 \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$



由归一化条件:

$$\psi_1^+ \psi_1 = 1 \quad \longrightarrow \quad b^* \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 1 & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \cdot b \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = 1$$

$$\longrightarrow b^* b = \frac{1}{2} \quad \longrightarrow \quad b = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{归一化常数}$$

归一化的波函数

$$\psi_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}$$

当  $\alpha_2 = 0$  时, 由 (2) 有

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = 0 \quad \longrightarrow \quad \begin{cases} b = 0 \\ c = -a \end{cases}$$

归一化条件

$$\psi = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad \longrightarrow \quad \psi_2 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$\psi_2^+ \psi_2 = 2a^* a = 1$$

$$\longrightarrow \quad a = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

归一化的  
波函数:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$$

当  $\alpha_3 = -\sqrt{2}$  , 由 (2) 有:

$$\begin{pmatrix} \sqrt{2} & 1 & 0 \\ 1 & \sqrt{2} & 1 \\ 0 & 1 & \sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = 0 \quad \longrightarrow \quad \begin{cases} a = -\frac{b}{\sqrt{2}} \\ c = -\frac{b}{\sqrt{2}} \end{cases}$$

$$\psi = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad \longrightarrow \quad \psi_3 = \frac{b}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ \sqrt{2} \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$\longrightarrow \quad b = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

归一化的  
波函数:

归一化条件

$$\psi_3^+ \psi_3 = 1$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ \sqrt{2} \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$\psi_1 = b \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1 \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \psi_3 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ \sqrt{2} \\ -1 \end{pmatrix}$$

构成一个  
正交归一  
本征函数  
完备系

正交归一化条件:  $\psi_i^+ \psi_j = \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3)$

$L_x$  的对角矩阵

$$L_x = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & 0 \\ & \lambda_2 & \\ 0 & & \lambda_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hbar & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\hbar \end{pmatrix}$$

类似地，可求出  $\hat{L}_y$  的本征值、归一化的本征函数系和对角阵。

**本征值**  $\lambda_1 = \hbar, \quad \lambda_2 = 0, \quad \lambda_3 = -\hbar$

**本征波函数：**

$$\varphi_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i\sqrt{2} \\ -1 \end{pmatrix} \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \varphi_3 = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ i\sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}$$

**正交归一化条件：**  $\varphi_i^+ \varphi_j = \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3)$

$L_y$  的对角矩阵：

$$L_y = \begin{pmatrix} \hbar & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\hbar \end{pmatrix}$$

## 5. 两个表象之间的转换

## 1、基矢量变换

(A表象  $\Rightarrow$  B表象)

设算符  $\hat{A}$  的正交归一本征函数系为  $\{\psi_n(x)\}$

算符  $\hat{B}$  的正交归一本征函数系为  $\{\varphi_\alpha(x)\}$

$$F_{mn} = \int \psi_m^*(x) \hat{F} \psi_n(x) dx \quad F_{\alpha\beta} = \int \varphi_\alpha^*(x) \hat{F} \varphi_\beta(x) dx$$

$$\varphi_\beta(x) = \sum S_{n\beta} \psi_n(x) \quad (1)$$

$$\varphi_\alpha^*(x) = \sum_m^n S_{m\alpha}^* \psi_m^*(x) \quad (2)$$

其展开系数为： $S_{n\beta} = \int \psi_n^*(x) \varphi_\beta(x) dx \quad (3)$

$$S_{m\alpha}^* = \int \psi_m(x) \varphi_\alpha^*(x) dx \quad (4)$$

$$S^+ = S^{-1}$$



## 1、力学量 变换

(A表象  $\Rightarrow$  B表象)

力学量  $\hat{F}$  在表象A中的表示矩阵:

$$F_{\alpha\beta} = \int \psi_{\alpha}^*(x) \hat{F} \psi_{\beta}(x) d x$$

$$F = \begin{pmatrix} F_{\alpha\beta} \end{pmatrix}$$

在表象B中的表示矩阵:

$$F'_{m n} = \int \varphi_m^*(x) \hat{F} \varphi_n(x) d x$$

$$F' = \begin{pmatrix} F'_{m n} \end{pmatrix}$$

$$F' = S^+ F S$$

此为力学量  $\hat{F}$  从表象A变换到表象B的变换公式

### 3. 态的表象变换

任意态矢量  $u(x, t)$

在A表象中:  $\{ \psi_n \}$

在B表象中:  $\{ \varphi_\alpha \}$

$$a = \begin{pmatrix} a_1(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

?

如何变换

$$b = \begin{pmatrix} b_1(t) \\ \vdots \\ b_\alpha(t) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$a = Sb$$

从B表象变换到A表象

反之,

$$b = S^{-1}a = S^+a$$

从A表象变换到B表象

#### 4. 么正变换重要性质：不改变算符的本征值

算符  $\hat{F}$  在  $A$  表象中的矩阵为  $F$ , 本征矢为  $a$

本征方程  $Fa = \lambda a$  (1)

$\hat{F}$  在  $B$  表象中的矩阵为  $F'$ , 本征矢为  $b$

本征方程

$$F'b = \lambda' b$$

$$b = S^{-1}a$$



$$F' = S^{-1}FS$$

$$(S^{-1}FS)S^{-1}a = \lambda'S^{-1}a \longrightarrow$$

$$S^{-1}Fa = \lambda'S^{-1}a \longrightarrow Fa = \lambda'a \quad (2)$$

比较 (1)、(2) 式, 可知  $\lambda' = \lambda$  本征值不变

# Chapter 5

## 微扰理论

### Perturbation Theory

## [5.1](#) 非简并定态微扰理论

Non degenerate perturbation theory of stationery state

## [5.2](#) 简并情况下的微扰理论

Degenerate perturbation theory

## [5.3](#) 氢原子的一级斯塔克效应

First order Stark effect of hydrogen atom

## [5.4](#) 变分法

Variational Method

## [5.5](#) 氦原子基态

Ground State to Helium Atom

## [5.6](#) 与时间有关的微扰理论

Perturbation theory with time

## [5.7](#) 跃迁几率

Transition Probability

## [5.8](#) 光的发射和吸收

Light emission and absorption

## [5.9](#) 选择定则

Selection rule

# 1. 非简并情况下的微扰理论

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}'$$

微扰算符  $\hat{H}' = \lambda \hat{H}^{(1)}$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots$$

微扰理论适用的条件

$$\lambda^0: (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(0)} = 0$$

$$\lambda^1: (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = -(\hat{H}^{(1)} - E_n^{(1)})\psi_n^{(0)}$$

$$\left| \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll 1 \quad (E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)})$$

能量的一级修正值  $E_n^{(1)}$  等于  $\hat{H}'$  在  $\psi_n^{(0)}$  态中的平均值。

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau = H'_{nn}$$

能量的二  
级近似

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

波函数的  
一级近似

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_m' \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}$$

## 2. 简并情况下的微扰理论

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}'$$

代数方程组

$$\sum_i (\hat{H}'_{li} - E_n^{(1)} \delta_{li}) C_i^{(0)} = 0$$



能量的一级修正由下列代数方程组求出。

$$\begin{pmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1k} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & \cdots & H'_{2k} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ H'_{k1} & H'_{k2} & \cdots & H'_{kk} - E_n^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^{(0)} \\ c_2^{(0)} \\ \vdots \\ c_k^{(0)} \end{pmatrix} = 0 \quad (4)$$

有非零解的条件是系数行列式等于零。

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1k} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & \cdots & H'_{2k} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ H'_{k1} & H'_{k2} & \cdots & H'_{kk} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

零级近似波函数求解：

$$\sum_i (\hat{H}'_{li} - E_n^{(1)} \delta_{li}) C_i^{(0)} = 0$$

代入  $E_n^{(1)}$  解出  $C_i^{(0)}$ ，在代入  $\psi_n^{(0)} = \sum_i C_i^{(0)} \phi_i$  得出。

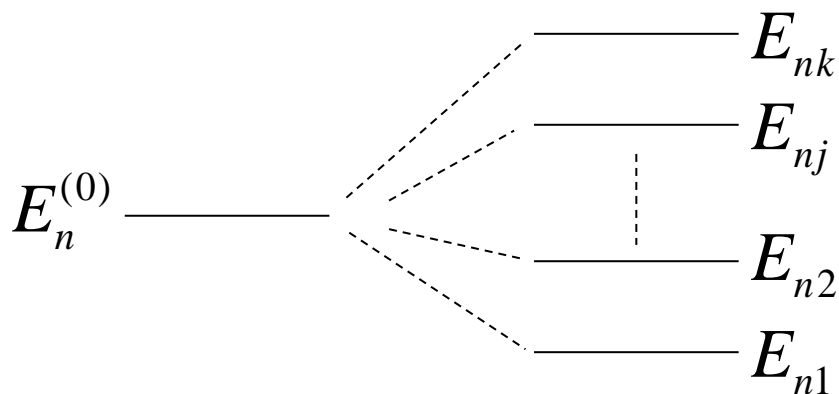
## 5.2 Degenerate perturbation theory

由(3)式分别求出  $H'_{li}$ , 代入久期方程 (5) 式, 可求得  $E_n^{(1)}$  的  $k$  根  $E_{nj}^{(1)}$  ( $j=1,2,\cdots,k$ ), 此即为能量的一级修正。

能量的一级近似: 
$$E_{nj} = E_n^{(0)} + E_{nj}^{(1)} \quad (6)$$

### 讨 论

(1). 若  $E_n^{(1)}$  的  $k$  个根  $E_{nj}^{(1)}$  都不相等, 则一级微扰将简并度完全消除; 如果要求二级修正, 再应用非简并微扰方法进行。



(2). 若  $E_n^{(1)}$  的  $k$  个根部分相等, 则简并度部分解除, 这时须再次利用简并微扰法考虑能量二级修正才有可能进一步解除简并, 依次进行下去, 直到简并度完全消除。

(3). 若  $E_n^{(1)}$  的  $k$  个根完全相等, 则一级微扰不能消除简并, 必须继续利用简并微扰法考虑高阶修正。

### 求零级近似波函数

将能量一级修正  $E_n^{(1)}$  的  $k$  个根分别代回方程 (4), 可得  $k$  组  $C_{ij}^{(0)}$  的值, 即可求得零级近似波函数

$$\psi_{nj}^{(0)} = \sum_i C_{ji}^{(0)} \phi_i \quad (7)$$

### 3. 氢原子的一级斯塔克效应

## 5.3 First order Stark effect of hydrogen atom

$$\begin{aligned}\phi_1 \equiv \psi_{200} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}, \\ \phi_2 \equiv \psi_{210} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta, \\ \phi_3 \equiv \psi_{211} &= \frac{-1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{i\varphi}, \\ \phi_4 \equiv \psi_{21-1} &= \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{-i\varphi}.\end{aligned}\tag{5.3-4}$$

将零级近似波函数  $\psi_{2lm}^{(0)}$  作展开

## 5.3 First order Stark effect of hydrogen atom

$$\psi_{2lm}^{(0)} = \sum_{i=1}^4 C_i^{(0)} \phi_i$$

由  $\hat{H}'_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau$  算得的不为零的矩阵元

$$H'_{12} = H'_{21} = \int \phi_1^* \hat{H}' \phi_2 d\tau$$

$$= \frac{1}{32\pi} \left( \frac{1}{a_0} \right)^3 \iiint \left( 2 - \frac{r}{a_0} \right) \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{a_0}} \cos \theta \cdot e \varepsilon r \cos \theta \cdot r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

$$= \frac{e \varepsilon}{32\pi a_0^4} \int_0^\infty \left( 2 - \frac{r}{a_0} \right) r^4 e^{-\frac{r}{a_0}} dr \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

## 5.3 First order Stark effect of hydrogen atom

$$\begin{aligned} &= \frac{e\varepsilon}{32\pi a_0^4} \cdot \frac{2}{3} \cdot 2\pi \int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) r^4 e^{-\frac{r}{a_0}} dr \\ &= -3 e \varepsilon a_0 \quad \left( \text{公式: } \int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \right) \end{aligned}$$

其余矩阵元均为零。

将以上矩阵元代入代数方程组

$$\sum_i (\hat{H}'_{ji} - E_2^{(1)} \delta_{ji}) C_i^{(0)} = 0$$

并写成矩阵形式：

## 5.3 First order Stark effect of hydrogen atom

$$\begin{pmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\epsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\epsilon a_0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1^{(0)} \\ C_2^{(0)} \\ C_3^{(0)} \\ C_4^{(0)} \end{pmatrix} = 0$$


$$\begin{cases} -3e\epsilon a_0 C_2^{(0)} - E_2^{(1)} C_1^{(0)} = 0 \\ -3e\epsilon a_0 C_1^{(0)} - E_2^{(1)} C_2^{(0)} = 0 \\ E_2^{(1)} C_3^{(0)} = 0 \\ E_2^{(1)} C_4^{(0)} = 0 \end{cases}$$



## 5.3 First order Stark effect of hydrogen atom

有久期方程：

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\varepsilon a_0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

  $(E_2^{(1)})^2 \left[ (E_2^{(1)})^2 - (3e\varepsilon a_0)^2 \right] = 0$

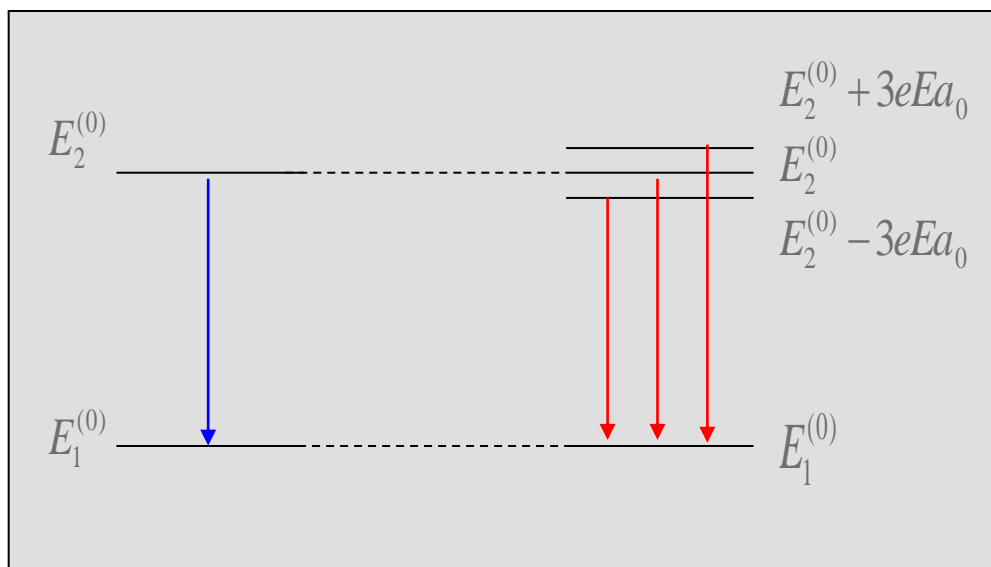
得到四个根：

$$\begin{cases} E_{2.1}^{(1)} = 3e\varepsilon a_0 \\ E_{2.2}^{(1)} = -3e\varepsilon a_0 \\ E_{2.3}^{(1)} = 0 \\ E_{2.4}^{(1)} = 0 \end{cases}$$

## 5.3 First order Stark effect of hydrogen atom

$$E_2 = E_2^{(0)} + E_2^{(1)} = \begin{cases} E_{21}^{(0)} = E_2^{(0)} + 3e\epsilon a_0 \\ E_{22}^{(0)} = E_2^{(0)} - 3e\epsilon a_0 \\ E_{23}^{(0)} = E_{24}^{(0)} = E_2^{(0)} \end{cases}$$

能级分裂导致谱线分裂



## 5.3 First order Stark effect of hydrogen atom

再将  $E_2^{(1)}$  的四个根分别代入上式：

(1) 当  $E_2^{(1)} = E_{2.1}^{(1)} = 3e\epsilon a_0$  时，有：

$$C_1^{(0)} = -C_2^{(0)} \quad C_3^{(0)} = C_4^{(0)} = 0$$

则与能级  $E_2^{(0)} + 3e\epsilon a_0$  对应的零级近似波函数为

$$\begin{aligned} \psi_{2.1}^{(0)} &= \sum_i C_i^{(0)} \phi_i = C_1^{(0)} \phi_1 + C_2^{(0)} \phi_2 \\ &= C_1^{(0)} (\psi_{200} - \psi_{210}) \end{aligned}$$

(2) 当时  $E_2^{(1)} = E_{2.2}^{(1)} = -3e\epsilon a_0$ ，有

## 5.3 First order Stark effect of hydrogen atom

$$C_1^{(0)} = C_2^{(0)} \quad C_3^{(0)} = C_4^{(0)} = 0$$

则与能级  $E_2^{(0)} - 3e\epsilon a_0$  对应的零级近似波函数为：

$$\psi_{2.2}^{(0)} = C_1^{(0)} (\psi_{200} + \psi_{210})$$

(3) 当时  $E_2^{(1)} = E_{2.3}^{(1)} = E_{2.4}^{(1)} = 0$  , 有  $C_1^{(0)} = C_2^{(0)} = 0$

而  $C_4^{(0)}$  和  $C_3^{(0)}$  不同时为零

则与能级  $E_2^{(0)}$  对应的零级近似波函数为：

$$\left. \begin{array}{l} \psi_{2.3}^{(0)} \\ \psi_{2.4}^{(0)} \end{array} \right\} = C_3^{(0)} \phi_3 + C_4^{(0)} \phi_4 = C_3^{(0)} \psi_{211} + C_4^{(0)} \psi_{2.1-1}$$

**Ex.** 考虑一个三维状态空间的问题，在取定的一组正交基下哈密顿算符由下面的矩阵给出，这里， $C$ 是远小于1的常数，用微扰理论求能量至二级的修正值，并于精确值比较。

**Solve:**

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 1 & C & 0 \\ C & 3 & 0 \\ 0 & 0 & C-2 \end{pmatrix}$$

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}'$$

$$\begin{pmatrix} 1 & C & 0 \\ C & 3 & 0 \\ 0 & 0 & C-2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & C & 0 \\ C & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C \end{pmatrix}$$

$$\hat{H}^{(0)} \text{ 本征值 } E_1^{(0)} = 1 \quad E_2^{(0)} = 3 \quad E_3^{(0)} = -2$$

$$\hat{H}^{(1)} \text{ 本征值 } E_1^{(1)} = 0 \quad E_2^{(1)} = 0 \quad E_3^{(1)} = C$$

(1)  $\hat{H}$  的本征值是方程  $\det(\hat{H} - \lambda I) = 0$  的根

$$0 = \begin{vmatrix} 1-\lambda & C & 0 \\ C & 3-\lambda & 0 \\ 0 & 0 & C-2-\lambda \end{vmatrix} = (C-2-\lambda)(\lambda^2 - 4\lambda + 3 - C^2)$$

结果:  $\lambda = C-2$ ,  $\lambda = 2 \pm \sqrt{1+C^2}$ , 这是  $\hat{H}$  的精确解。

(2) 根据题意, 体系能级的二级修正可写为:  $E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}$

由题设可知: 能量的一级修正为:  $H'_{11} = 0$ ,  $H'_{22} = 0$ ,  $H'_{33} = C$

对于二级修正, 有:  $E_1^{(2)} = \frac{H'_{12}H'_{21}}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} + \frac{H'_{13}H'_{31}}{E_1^{(0)} - E_3^{(0)}} = \frac{C^2}{1-3} + \frac{0}{1-(-2)} = -\frac{C^2}{2}$

$$E_2^{(2)} = \frac{H'_{21}H'_{12}}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} + \frac{H'_{23}H'_{32}}{E_2^{(0)} - E_3^{(0)}} = \frac{C^2}{3-1} + \frac{0}{3-(-2)} = \frac{C^2}{2}$$

$$E_3^{(2)} = \frac{H'_{31}H'_{13}}{E_3^{(0)} - E_1^{(0)}} + \frac{H'_{32}H'_{23}}{E_3^{(0)} - E_2^{(0)}} = 0 \quad \text{所以,} \quad E_1 = 1 - \frac{C^2}{2}, \quad E_2 = 3 + \frac{C^2}{2}, \quad E_3 = -2 + C$$

将  $\lambda = 2 \pm \sqrt{1+C^2}$  展开:  $\lambda = 2 \pm \sqrt{1+C^2} = 2 \pm (1 + \frac{1}{2}C^2 + \dots)$

$\Rightarrow \lambda_1 = 3 + \frac{1}{2}C^2$ ,  $\lambda_2 = 1 - \frac{1}{2}C^2$ , ( $C^2 \ll 1$ ) (3) 对比可知, 根据微扰公式求得的能量二级修正值, 与精确求解的结果是吻合的。

## 4. 变分法

## 5.4 Variational Method

可以选取含有参量 $\lambda$  的尝试函数 $\psi(\lambda)$  算出 $\hat{H}$  的平均值

$$\bar{H}(\lambda) = \int \psi^*(\lambda) \hat{H} \psi(\lambda) d\tau$$

求的  $\bar{H}(\lambda)$  极小值  $\frac{d\bar{H}(\lambda)}{d\lambda} = 0$

所得结果即是  $E_0$  的近似值  $E_0 \approx \bar{H}_{\min}$



## 4. 有k态到m态的跃迁公式

## 5.6 。 Perturbation theory with time

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n \delta_{nk} H'_{mn} e^{i\omega_{mn}t} = H'_{mk} e^{i\omega_{mk}t}$$

$$\therefore a_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mk} e^{i\omega_{mk}t'} dt'$$

故由  $\Phi_k$  跃迁到  $\Phi_m$  的几率为：

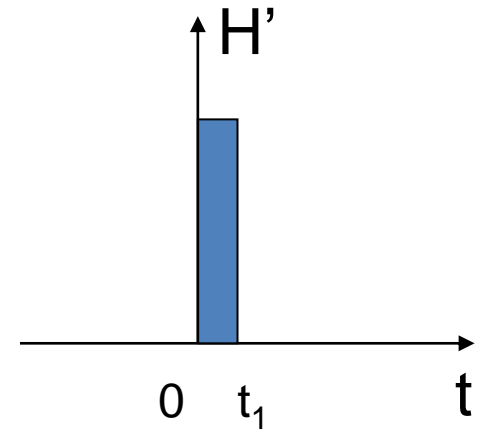
$$W_{k \rightarrow m} = |a_m(t)|^2$$

此为微扰一级近似下的跃迁几率公式。

## 5.7 跃迁几率

### Transition Probability

一、设  $\hat{H}'$  在  $0 \leq t \leq t_1$  内不为零，  
但与时间无关（常微扰）



体系在  $t=0$  时所处的定态为  $\Phi_k$ ，在  $\hat{H}'$  作用下，跃迁到连续分布的末态  $\Phi_m$ ，其能量  $\varepsilon_m$  在定态能量  $\varepsilon_k$  上下连续分布。

以  $\rho(m)d\varepsilon_m$  表示在  $\varepsilon_m \rightarrow \varepsilon_m + d\varepsilon_m$  能量范围内末态的数目， $\rho(m)$  是末态密度。

## 5.7 Transition Probability

从初态到末态的跃迁几率为：

$$W = \sum_m |a_m(t)|^2 \longrightarrow \int_{-\infty}^{\infty} |a_m(t)|^2 \rho(m) d\varepsilon_m$$
$$a_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mk} e^{i\omega_{mk}t'} dt'$$

单位时间内的跃迁几率

$$\omega = \frac{W}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \cdot \rho(m)$$

态密度  $\rho(m)$  的具体形式取决于末态的具体情况。

### 二、周期微扰

$$\hat{H}'(t) = \hat{A} \cos \omega t = \hat{F}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (5.7-9)$$

微扰矩阵元：

$$H'_{mk} = \int \varphi_m^* \hat{H}'(t) \varphi_k d\tau$$
$$= F_{mk} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (5.7-10)$$

$$F_{mk} = \int \varphi_m^* \hat{F} \varphi_k d\tau \quad (5.7-11)$$

$$a_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mk} e^{i\omega_{mk}t'} dt' \quad \longrightarrow$$

## 5.7 Transition Probability

单位时间内的跃迁几率：

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

### 讨 论

(1) 当  $\varepsilon_k = \varepsilon_m + \omega \hbar$  时, 体系由  $\phi_k \rightarrow \phi_m$  发射能量  $\omega \hbar$

$$W_{k \rightarrow m} = \frac{2\pi t}{\hbar} |F_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k + \hbar\omega)$$

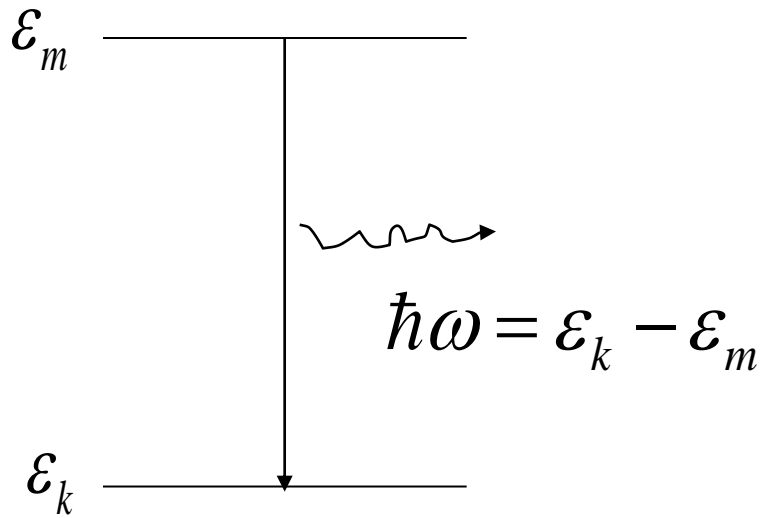
当  $\varepsilon_k = \varepsilon_m - \omega \hbar$  时, 体系由  $\phi_k \rightarrow \phi_m$  吸收能量  $\omega \hbar$ ,

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

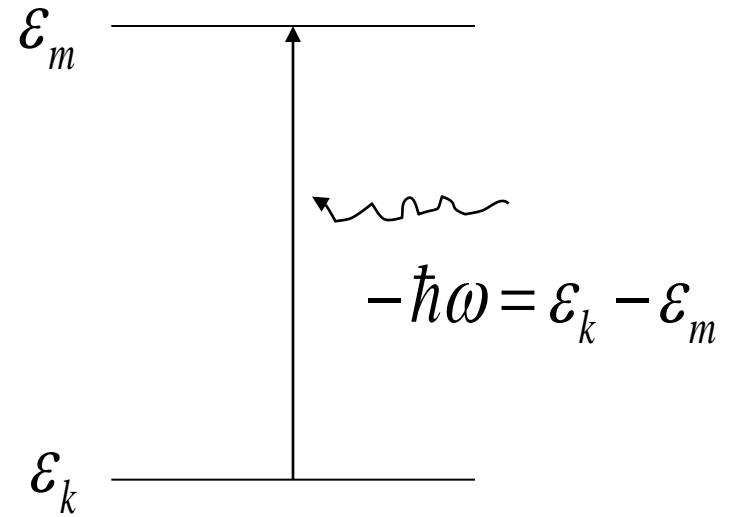
$$\therefore W_{m \rightarrow k} = W_{k \rightarrow m} \quad (5.7-20)$$

即两定态间相互跃迁的几率相等

## 5.7 Transition Probability



发射



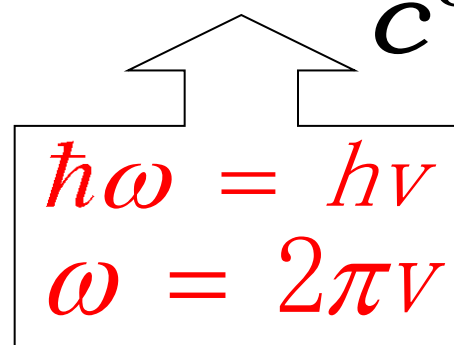
吸收



## 5. 光的发射和吸收

$$B_{mk} = B_{km}$$

$$A_{mk} = \frac{4h\nu_{mk}^3}{c^3} B_{km} = \frac{\hbar\omega_{mk}^3}{c^3 \pi^2} B_{mk}$$


$$\begin{aligned}\hbar\omega &= h\nu \\ \omega &= 2\pi\nu\end{aligned}$$

## 5.8 Light emission and absorption

$$\therefore \omega_{k \rightarrow m} = \frac{4\pi^2 e_s^2}{3\hbar^2} I(\omega_{mk}) \cdot |r_{mk}|^2 = I(\omega_{mk}) B_{km}$$

$$\therefore \left\{ \begin{array}{l} B_{km} = \frac{4\pi^2 e_s^2}{3\hbar^2} |r_{mk}|^2 \\ B_{km} = B_{mk} \\ A_{mk} = \frac{\hbar \omega_{mk}^3}{c^3 \pi^2} B_{mk} = \frac{4e_s^2 \omega_{mk}^3}{3\hbar c^3} |r_{mk}|^2 \end{array} \right.$$

辐射强度

单位时间内一个原子自发跃迁  $(\phi_m \rightarrow \phi_k)$   
发射出的能量为

$$\frac{dE}{dt} = \hbar \omega_{mk} A_{mk} = \frac{4e_s^2 \omega_{mk}^4}{3c^3} |r_{mk}|^2$$

设受激态  $\phi_m$  的原子数目为  $N_m$ ，则辐射频率为  $\omega_{mk}$  光的强度

$$J_{mk} = N_m \frac{dE}{dt} = N_m \frac{4e_s^2 \omega_{mk}^4}{3c^3} |r_{mk}|^2$$

## 5. 选择定则

## 5.9 选择定则

### Selection rule

由上节，跃迁系数  $B_{mk} \propto |r_{mk}|^2$

∴ 跃迁能发生的条件是矩阵元  $|r_{mk}|^2 \neq 0$ ，否则  
禁戒跃迁！

而  $|r_{mk}|^2 = |x_{mk}|^2 + |y_{mk}|^2 + |z_{mk}|^2$

三个分量矩阵元不能同时为0，否则跃迁将不会发生！

原子中的电子在势场中运动，波函数为：

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

## 5.9 Selection rule

考虑偶极近似后的跃迁选择定则：

$$l' = l \pm 1,$$

$$m' = m, m \pm 1$$



$$\Delta l = l' - l = \pm 1,$$

$$\Delta m = m' - m = 0, \pm 1$$

对  $n$  无选择

$$\therefore B_{mk} = B_{km}$$

$$A_{mk} = \frac{4h\nu_{mk}^3}{C^3} B_{km} = \frac{\hbar\omega_{mk}^3}{C^3\pi^2} B_{mk}$$

$\therefore$  无论是自发辐射还是受激辐射或受激跃迁，都应该满足相同的跃迁选择定则

# 第七章

## 自旋与全同粒子

Spin and undistinguished similar  
particles



# 1. 电子自旋

# 乌仑贝克. 哥德斯米脱假设 (1925)

(1) 每个电子具有自旋角动量  $\vec{S}$ ，它在空间任意方向的取值只能有两个。

$$S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$$

(2) 每个电子具有自旋磁矩  $\vec{M}_S$ ，它与自旋角动量的关系是

$$\vec{M}_S = -\frac{e}{\mu} \vec{S} \quad (\text{SI})$$

$$\vec{M}_S = -\frac{e}{\mu c} \vec{S} \quad (\text{CGS})$$

在任意方  
向上的投  
影只能取  
两个值

$$\left\{ \begin{array}{l} M_{sz} = \pm \frac{e\hbar}{2\mu} = \pm M_B \quad (\text{SI}) \\ M_{sz} = \pm \frac{e\hbar}{2\mu c} = \pm M_B \quad (\text{CGS}) \end{array} \right.$$

( $M_B$  —— 玻尔磁子)

**电子自旋磁矩和自旋角动量之比：回转磁比率为**

$$\frac{M_{sz}}{S_z} = -\frac{e}{\mu} \quad (\text{SI})$$

$$\frac{M_{sz}}{S_z} = -\frac{e}{\mu c} \quad (\text{CGS})$$

**由轨道磁矩与轨道角动量的关系：**

$$\vec{M}_l = -\frac{e}{2\mu} \vec{L} \quad (\text{SI})$$

$$\vec{M}_l = -\frac{e}{2\mu c} \vec{L} \quad (\text{CGS})$$

**可知：轨道运动的重转磁比率为**

$$\frac{M_{lz}}{L_z} = -\frac{e}{2\mu} \quad (\text{SI})$$

$$\frac{M_{lz}}{L_z} = -\frac{e}{2\mu c} \quad (\text{CGS})$$



**自磁矩是轨道磁矩的两倍**

## 2. 电子的自旋算符和自旋函数

## 泡利矩阵

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

## 自旋算符矩阵

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\vec{S}} = \frac{\hbar}{2} \hat{\vec{\sigma}}$$

在一般情况下，自旋和轨道运动之间有相互作用，因而电子的自旋状态对轨道运动有影响，这通过  $\psi$  中的  $\psi_1$  和  $\psi_2$  是  $x, y, z$  的不同函数来体现。

当电子的自旋和轨道运动相互作用小到可以忽略时， $\psi_1$  和  $\psi_2$  对空间位置的依赖关系是一样的，这时可引入自旋函数  $\chi(S_z)$

$$\Psi(x, y, z, S_z, t) = \psi(x, y, z, t) \chi(S_z)$$

$$\chi(S_z)$$



$$\begin{cases} \chi_{\frac{1}{2}} = \chi\left(\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \chi_{-\frac{1}{2}} = \chi\left(-\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{cases}$$

### **3. 全同粒子及全同性原理，全同粒子波函数的性质**

**定义：**固有性质相同的粒子称为全同粒子

**原理：**由于全同粒子的不可区分性，在全同粒子所组成的系统中，任意两个全同粒子相互交换（位置等），不会引起系统状态的改变。

**性质：**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变化。



### 3. 费米子与玻色子

**结论：**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变化。

## 费米子和玻色子：

**费米子：**自旋为  $\frac{\hbar}{2}$  奇数倍的粒子称为费米子。如电子、质子、中子等粒子，自旋均为  $\frac{\hbar}{2}$ ，它们均为费米子。

**玻色子：**自旋为  $\hbar$  的整数倍的粒子称为玻色子。如介子、光子的自旋分别为0或  $\hbar$ ，它们均为玻色子。

玻色子服从玻色—爱因斯坦统计，其波函数是对称的。

费米子系统服从费米—狄拉克统计，其波函数是反对称的。

## 4. 泡利不相容原理

**泡利不相容原理：费米系统中，两个费米子不能处于同一个状态**

## 5. 两个电子的自旋函数

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi_S^{(1)} = \chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z}) \chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z}) \\ \chi_S^{(2)} = \chi_{-\frac{1}{2}}(S_{1z}) \chi_{-\frac{1}{2}}(S_{2z}) \\ \chi_S^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z}) \chi_{-\frac{1}{2}}(S_{2z}) + \chi_{-\frac{1}{2}}(S_{1z}) \chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z}) \right] \\ \chi_A^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z}) \chi_{-\frac{1}{2}}(S_{2z}) - \chi_{-\frac{1}{2}}(S_{1z}) \chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z}) \right] \end{array} \right.$$

$$\therefore \begin{cases} \hat{S}^2 \chi_s^{(1)} = 2\hbar^2 \chi_s^{(1)} \\ \hat{S}^2 \chi_s^{(2)} = 2\hbar^2 \chi_s^{(2)} \\ \hat{S}^2 \chi_s^{(2)} = 2\hbar^2 \chi_s^{(3)} \\ \hat{S}^2 \chi_A = 0 \end{cases}$$

$\hat{S}^2$  的本征值：

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2 \quad (s=0,1)$$

$$\therefore \begin{cases} \hat{S}_z \chi_S^{(1)} = \hbar \chi_S^{(1)} \\ \hat{S}_z \chi_S^{(2)} = -\hbar \chi_S^{(2)} \\ \hat{S}_z \chi_S^{(3)} = 0 \\ \hat{S}_z \chi_A = 0 \end{cases}$$

$\hat{S}_z$  的本征值:  $S_z = m_s \hbar \quad (m_s = -1, 0, 1)$

祝大家取得好成绩！