量子力学 II

Quantum Mechanics II

主讲：史守华

安徽大学物理与材料科学学院

1 状态和波函数

2 一维运动

3 力学量和算符

4 对易关系 厄米矩阵

5 F-H 定理 Virial 定理

6 中心力场

7 带电粒子在电磁场中的运动

8 自旋与角动量

9 估算法 测不准关系

10 近似方法

11 粒子数表象

12 全同粒子

13 量子跃迁 散射

第1章　状态和波函数

State and Wave Function

【内容提要】

1． 量子力学中用波函数描写微观体系的状态。

2． $\psi^*\psi\,\mathrm{d}\tau=|\psi|^2\,\mathrm{d}\tau$ 是状态用 ψ 描写的粒子在体积元 $\mathrm{d}\tau$ 内的几率（设 ψ 是归一化的）。

3． 态叠加原理：设 $\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_n$ 是体系的可能状态，那么，这些态的线性叠加

$$\psi=\sum_{i=1}^{n}C_i\psi_i$$

也是体系的一个可能状态。

4． 波函数随时间的变化规律由 **Schrödinger** 方程(简记为 **S.eq**，下同)给出：

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

当势场 $V(\bar{r})$ 不显含 t 时，其解是定态解 $\psi(\bar{r},t)=\psi(\bar{r})e^{-iEt/\hbar}$，$\psi(\bar{r})$ 满足定态 S.eq

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

定态 S.eq 即能量算符的本征方程。

5．波函数的归一化条件：$\int_{(全)}|\psi|^2 d\tau=1$。相对几率分布：$\psi(\bar{r})\sim c\psi(\bar{r})$，波函数常数因子不定性；相位因子不定性。

6．波函数一般应满足三个基本条件：连续性，有限性，单值性。

7. 几率流密度 $\vec{j}=\frac{i\hbar}{2\mu}\left(\psi\nabla\psi^{*}-\psi^{*}\nabla\psi\right)$与几率密度 $\rho=\psi^{*}\psi$ 满足连续性方程

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot\vec{j}=0$$

【典型习题解答】

1.1 用球坐标表示，粒子波函数表为 $\psi(r,\theta,\varphi)$。

① 写出粒子在 (θ,φ) 方向的立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 中被测到的几率；

② 写出粒子在球壳 $(r, r+\mathrm{d}r)$ 中被测到的几率；

③ 写出粒子在 (θ,φ) 方向的立体角 $d\Omega$ 中且半径在 $0<r<a$ 范围内被测到的几率。

解：① $P=\mathrm{d}\Omega\int_0^\infty\left|\psi(r,\theta,\varphi)\right|^2 r^2\,\mathrm{d}r$

② $P=r^2\,\mathrm{d}r\int_0^\pi\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\left|\psi(r,\theta,\varphi)\right|^2\mathrm{d}\varphi$

③ $P=\mathrm{d}\Omega\int_0^a\left|\psi(r,\theta,\varphi)\right|^2 r^2\,\mathrm{d}r$

1.2 一粒子的波函数为 $\psi(\bar{r})=\psi(x,y,z)$，写出粒子位于 $x\sim x+\mathrm{d}x$ 间的几率。

解：$P=\mathrm{d}x\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}y\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}z\left|\psi(x,y,z)\right|^2$

1.3 何谓几率流密度？写出几率流密度 $\bar{j}(\bar{r},t)$ 的表达式。

解：单位时间内通过与粒子前进方向垂直的单位面积的几率称为几率流密度。

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

1.4 设质量为 m 的粒子在一维无限深势阱中运动，

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

试用 de Broglie 的驻波条件，求粒子能量的可能取值.

解：据驻波条件，有

$$a=n\cdot\frac{\lambda}{2},\qquad n=1,2,3,\cdots$$

所以

$$\lambda=2a/n \tag{1}$$

又据 de Bröglie 关系

$$p=h/\lambda \tag{2}$$

而能量

$$E = p^2/2m = h^2/2m\lambda^2$$

$$= \frac{h^2 n^2}{2m \cdot 4a^2} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}, \qquad n = 1, 2, 3, \cdots \qquad (3)$$

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

解：除了与箱壁碰撞外，粒子在箱内作自由运动。假设粒子与箱壁碰撞不引起内部激发，则碰撞为弹性碰撞。动量大小不改变，仅方向反向。选箱的长、宽、高三个方向为 x、y、z 轴方向，把粒子沿 x、y、z 轴三个方向的运动分开处理。利用量子化条件，对于 x 方向，有

$$\oint p_x \cdot \mathrm{d}x = n_x h, \qquad n_x = 1, 2, 3, \cdots$$

即

$$p_x \cdot 2a = n_x h \qquad （2a：一来一回为一个周期）$$

所以

$$p_x = n_x h / 2a$$

同理可得，

$$p_y = n_y h/2b, \quad p_z = n_z h/2c$$

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \cdots$$

粒子能量

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \cdots$$

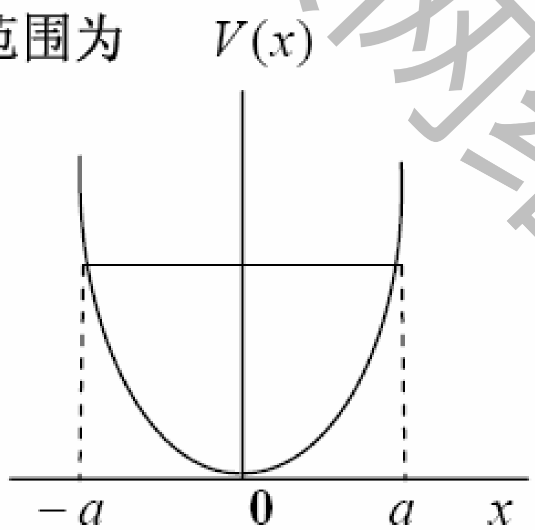
1.6 设质量为 m 的粒子在谐振子势 $V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$ 中运动，用量子化条件求粒子能量 E 的可能取值。

提示：利用 $\oint p\cdot dx = nh$，$n=1,2,\cdots$，$p=\sqrt{2m[E-V(x)]}$

积分公式：$\int\sqrt{a^2-u^2}\,du = \frac{u}{2}\sqrt{a^2-u^2}+\frac{a^2}{2}\arcsin\frac{u}{a}+c$

解：能量为 $\boldsymbol{E}$ 的粒子在谐振子势中的活动范围为

$$|x|\le a \qquad (1)$$



其中 a 由下式决定：

$$E=V(x)\big|_{x=a}=\frac{1}{2}m\omega^2a^2$$

由此得

$$a=\sqrt{2E/m\omega^2} \tag{2}$$

$x=\pm a$ 即为粒子运动的转折点。由量子化条件

$$\oint p\cdot \mathrm{d}x=2\int_{-a}^{+a}\sqrt{2m\left(E-\frac{1}{2}m\omega^2x^2\right)}\,\mathrm{d}x=2m\omega\int_{-a}^{+a}\sqrt{a^2-x^2}\,\mathrm{d}x$$

$$=2m\omega a^2\cdot\frac{\pi}{2}=m\omega\pi a^2=nh$$

得

$$a^2=\frac{nh}{m\omega\pi}=\frac{2\hbar n}{m\omega} \tag{3}$$

代入式（2），解出

$$E_n=n\hbar\omega,\qquad n=1,2,3,\cdots \tag{4}$$

1.7 设一个平面转子的转动惯量为I，求能量的可能取值。

提示：利用$\int_0^{2\pi} p_\varphi \, \mathrm{d}\varphi = nh$, $n=1,2,\cdots$, p_φ是平面转子的角动量。转子的能量$E = p_\varphi^2 / 2I$。

解：平面转子的转角（角位移）记为φ。它的角动量$p_\varphi = I\dot{\varphi}$（广义动量），$p_\varphi$是运动恒量。按量子化条件

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi \, \mathrm{d}\varphi = 2\pi p_\varphi = mh, \qquad m=1,2,3,\cdots$$

所以

$$p_\varphi = m\hbar$$

因而平面转子的能量

$$E_m = p_\varphi^2 / 2I = m^2\hbar^2 / 2I, \qquad m=1,2,3,\cdots$$

1.8 设质量为 m 的粒子在势场 $V(\bar{r})$ 中运动。

① 证明粒子的能量平均值为

$$E=\int d^3r\cdot w$$

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

② 证明能量守恒公式

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

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

证：① 粒子的能量平均值为（设 ψ 已归一化）

$$E=\int\psi^*\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right)\psi\,\mathrm{d}^3r=\overline{T}+\overline{V} \qquad (1)$$

$$\overline{V}=\int d^3 r\psi^* V\psi \qquad （势能平均值） \qquad (2)$$

$$\overline{T}=\int d^3 r\psi^*\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\psi \quad （动能平均值）$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\int d^3 r[\nabla\cdot(\psi^*\nabla\psi)-(\nabla\psi^*)\cdot(\nabla\psi)]$$

其中$\overline{T}$的第一项可化为面积分，而在无穷远处归一化的波函数必然为0。

因此 $$\overline{T}=\frac{\hbar^2}{2m}\int d^3 r\nabla\psi^*\cdot\nabla\psi \qquad (3)$$

结合式（1）、式（2）和式（3），可知能量密度

$$w=\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\psi^*\cdot\nabla\psi+\psi^* V\psi \qquad (4)$$

且能量平均值

$$E=\int d^3 r\cdot w$$

② 由式（4），得

$$\frac{\partial w}{\partial t}=\frac{\hbar^2}{2m}\left[\nabla\dot{\psi}^*\cdot\nabla\psi+\nabla\psi^*\cdot\nabla\dot{\psi}\right]+\dot{\psi}^*V\psi+\psi^*V\dot{\psi}$$

$$=\frac{\hbar^2}{2m}\left[\nabla\cdot\left(\dot{\psi}^*\nabla\psi+\dot{\psi}\nabla\psi^*\right)-\left(\dot{\psi}^*\nabla^2\psi+\dot{\psi}\nabla^2\psi^*\right)\right]+\dot{\psi}^*V\psi+\psi^*V\dot{\psi}$$

$$=-\nabla\cdot\vec{s}+\dot{\psi}^*\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right)\psi+\dot{\psi}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right)\psi^*$$

$$=-\nabla\cdot\vec{s}+E\left(\dot{\psi}^*\psi+\dot{\psi}\psi^*\right)$$

$$=-\nabla\cdot\vec{s}+E\frac{\partial}{\partial t}\rho$$ （ρ：几率密度）

$$=-\nabla\cdot\vec{s}$$ （定态波函数，几率密度ρ不随时间改变）

所以

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

1.9 考虑单粒子的 S.eq

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r},t)+[V_1(\vec{r})+iV_2(\vec{r})]\psi(\vec{r},t) \qquad (1)$$

V_1与V_2为实函数。

① 证明粒子的几率（粒子数）不守恒。

② 证明粒子在空间体积τ内的几率随时间的变化为

$$\frac{d}{dt}\iiint_\tau d^3r\psi^*\psi=-\frac{\hbar}{2im}\iint_S(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)\cdot d\vec{S}+\frac{2}{\hbar}\iiint_\tau d^3rV_2\psi^*\psi$$

证：① 式（1）取复共轭， 得

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^*=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi^*+(V_1-iV_2)\psi^* \qquad (2)$$

$\psi^*\times$（1）$-\psi\times$（2），得

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(\psi^*\psi\right)=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\psi^*\nabla^2\psi-\psi\nabla^2\psi^*\right)+2i\psi^*V_2\psi$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\cdot\left(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*\right)+2iV_2\psi^*\psi$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\psi^*\psi\right)=-\frac{\hbar}{2im}\nabla\cdot\left(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*\right)+\frac{2V_2}{\hbar}\left(\psi^*\psi\right) \qquad (3)$$

即

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot\vec{j}=\frac{2V_2}{\hbar}\rho\neq 0$$

此即几率不守恒的微分表达式。

② 式（3）对空间体积τ积分，得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\iiint_{\tau}\mathrm{d}^3 r\left(\psi^*\psi\right)=-\frac{\hbar}{2im}\iiint_{\tau}\nabla\cdot\left(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*\right)\mathrm{d}^3 r+\frac{2}{\hbar}\iiint_{\tau}\mathrm{d}^3 r V_2\left(\psi^*\psi\right)$$

$$=-\frac{\hbar}{2im}\oiint_{S}\left(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*\right)\cdot\mathrm{d}\vec{S}+\frac{2}{\hbar}\iiint_{\tau}\mathrm{d}^3 r V_2\psi^*\psi$$

上式右边第一项代表单位时间内粒子经过表面进入体积τ的几率（$=-\oiint\vec{j}\times\mathrm{d}\vec{S}$），而第二项代表体积$\tau$中“产生”的几率，这一项表征几率（或粒子数）不守恒。

1.10 设ψ_1和ψ_2是 S.eq 的两个解，证明

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

证：

$$i\hbar\frac{\partial\psi_1}{\partial t}=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right)\psi_1 \qquad (1)$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi_2}{\partial t}=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right)\psi_2 \qquad (2)$$

取式（1）之复共轭：

$$-i\hbar\frac{\partial\psi_1^*}{\partial t}=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right)\psi_1^* \qquad (3)$$

$\psi_2\times$（3）$-\psi_1^*\times$（2），得

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(\psi_1^*\psi_2\right)=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\psi_2\nabla^2\psi_1^*-\psi_1^*\nabla^2\psi_2\right)$$

对全空间积分：

$$-i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int \mathrm{d}^3 r\,\psi_1^*(\vec{r},t)\psi_2(\vec{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\int \mathrm{d}^3 r\left[\psi_2\nabla^2\psi_1^* - \psi_1^*\nabla^2\psi_2\right]$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int \mathrm{d}^3 r\left[\nabla\cdot\left(\psi_2\nabla\psi_1^* - \psi_1^*\nabla\psi_2\right) - \left(\nabla\psi_2\right)\cdot\left(\nabla\psi_1^*\right) + \left(\nabla\psi_1^*\right)\cdot\left(\nabla\psi_2\right)\right]$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int \mathrm{d}^3 r\left[\nabla\cdot\left(\psi_2\nabla\psi_1^* - \psi_1^*\nabla\psi_2\right)\right]$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int \left(\psi_2\nabla\psi_1^* - \psi_1^*\nabla\psi_2\right)\cdot \mathrm{d}\vec{S} = 0\text{，}$$

（无穷远边界面上，$\psi_1,\psi_2 \to 0$）

即

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

1.11 对于一维自由粒子，

① 设初态 $\psi(x,0)=\mathrm{e}^{ip_0x/\hbar}$， 求 $\psi(x,t)$；

② 设波函数为 $\psi(x)=\delta(x)=\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}\int \mathrm{e}^{ikx}\,\mathrm{d}x=\dfrac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int \mathrm{e}^{ipx/\hbar}\,\mathrm{d}p$，可以看成无穷多个平面波 e^{ikx} 的叠加，即无穷多个动量本征态 $\mathrm{e}^{ipx/\hbar}$ 的叠加。试问 $\psi(x)=\delta(x)$ 是否能量本征态？

③ 设粒子在 $t=0$ 时刻 $\psi(x,0)=\delta(x)$，求 $\psi(x,t)$。

提示：利用积分公式 $\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\cos\left(\xi^2\right)\mathrm{d}\xi=\int_{-\infty}^{+\infty}\sin\left(\xi^2\right)\mathrm{d}\xi=\sqrt{\pi/2}$

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

解：① $$H\psi(x,0)=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\mathrm{e}^{ip_0x/\hbar}=\frac{p_0^2}{2m}\mathrm{e}^{ip_0x/\hbar}$$

即初态 $\psi(x,0)=\mathrm{e}^{ip_0x/\hbar}$ 是一维自由粒子的能量本征态，能量本征值

$E=\dfrac{p_0^2}{2m}$。因而

$$\psi(x,t)=\mathrm{e}^{i(p_0x-Et)/\hbar},\quad E=\frac{p_0^2}{2m}$$

② 对于自由粒子，动量本征态同时也是能量本征态。由于 $\delta(x)$ 是无穷多个动量本征态 $\mathrm{e}^{ipx/\hbar}$ 的叠加，所以 $\psi(x,0)=\delta(x)$ 不是能量本征态。

③ 由于 $\psi(x,0)=\delta(x)$，作 **Fourier** 变换：

$$\psi(x,0)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(p)e^{ipx/\hbar}dp$$

$$\varphi(p)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(x,0)\mathrm{e}^{-ipx/\hbar}\,dx=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{+\infty}\delta(x)\mathrm{e}^{-ipx/\hbar}\,\mathrm{d}x=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$$

所以

$$\psi(x,t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(p)\mathrm{e}^{i(px-Et)/\hbar}\,\mathrm{d}p\qquad(E=p^2/2m)$$

$$=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\left(\frac{t}{2m}p^2-px\right)}\,\mathrm{d}p\qquad\text{（指数配方）}$$

$$=\frac{1}{2\pi\hbar}\mathrm{e}^{imx^2/2\hbar t}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left[-\frac{it}{2m\hbar}\left(p-\frac{mx}{t}\right)^2\right]\mathrm{d}p$$

令

$$\xi^2=\frac{t}{2m\hbar}\left(p-\frac{mx}{t}\right)^2$$

则

$$\psi(x,t)=\frac{1}{2\pi\hbar}\mathrm{e}^{imx^2/2\hbar t}\cdot\sqrt{\frac{2m\hbar}{t}}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-i\xi^2}\,\mathrm{d}\xi$$

$$=\frac{1}{2\pi\hbar}\cdot\sqrt{\frac{2m\hbar}{t}}\,\mathrm{e}^{imx^2/2\hbar t}\cdot\sqrt{\pi}\,\mathrm{e}^{-i\pi/4}$$

$$=\sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar t}}\exp\left[i\left(\frac{mx^2}{2\hbar t}-\frac{\pi}{4}\right)\right]$$

$$|\psi(x,t)|^2=\frac{m}{2\pi\hbar t}$$

1.12 写出动量表象中的不含时 S.eq。

解：经典能量方程

$$E=\frac{p^2}{2m}+V(\vec{r}) \qquad (1)$$

在动量表象中，算符化规则为

$$\vec{p}\to\vec{p}\,,\quad \vec{r}\to i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vec{p}} \qquad (2)$$

将此规则运用与式(1)，并将式(1)两边分别作用于动量空间波函数 $\varphi(\vec{p})$ 上，即得动量表象中的不含时 S.eq：

$$\left[\frac{p^2}{2m}+V\left(i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vec{p}}\right)\right]\varphi(\vec{p})=E\varphi(\vec{p})$$

根据方程解题

量子力学（QM）描述方式的最大特点，是微观系统的运动状态用波函数完全描写。而波函数是几率振幅，因此寻求波函数便是 QM 里最为重要的任务。解波函数满足的 **Schrödinger** 方程是获得波函数的一条最基本的途径。但这时要充分认识边界条件（包括连接条件）的重要性。

1.13 证明具有不同能量的两个束缚态，其波函数的重迭积分为零。

解：设 ψ_1 、 ψ_2 分别为对应于能量 E_1 和 E_2 的束缚态波函数，$E_1 \neq E_2$，要证明等式

$$\int d\tau \psi_1^*(\vec{r})\psi_2(\vec{r}) = 0$$

凡这种与具体位势无关的结论，第一个选择是从 S.eq 出发。ψ_1 、 ψ_2 满足的两个定态 S.eq 为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_1(\vec{r}) + V\psi_1(\vec{r}) = E_1\psi_1(\vec{r}) \quad (1)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_2(\vec{r}) + V\psi_2(\vec{r}) = E_2\psi_2(\vec{r}) \quad (2)$$

$\psi_2 \times (1)^* - \psi_1^* \times (2)$，再对空间积分：$\int d\tau$，得

$$(E_1 - E_2)\int \mathrm{d}\tau \psi_1^*(\vec{r})\psi_2(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\int \mathrm{d}\tau(\psi_2\nabla^2\psi_1^* - \psi_1^*\nabla^2\psi_2)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int \mathrm{d}\tau \nabla\cdot(\psi_2\nabla\psi_1^* - \psi_1^*\nabla\psi_2)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\oint(\psi_2\nabla\psi_1^* - \psi_1^*\nabla\psi_2)\cdot \mathrm{d}\vec{S}$$

$= 0$ （束缚态边条件：$r\to\infty$ 处，ψ_1、$\psi_2 \to 0$）。

如果 $E_1 \neq E_2$，则有

$$\int \mathrm{d}\tau \psi_1^*(\vec{r})\psi_2(\vec{r}) = 0$$

亦即 ψ_1、ψ_2 正交或有零的重迭积分。

1.14 已知描述单粒子一维束缚状态的两个本征函数分别为

$$\psi_1 = A e^{-\frac{1}{2}ax^2}$$

$$\psi_2 = B(x^2+bx+c)e^{-\frac{1}{2}ax^2}$$

试求这两个状态的能级间隔。

解：ψ_1，ψ_2都满足定态 S.eq:

$$\psi_1'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E_1 - V)\psi_1 = 0 \qquad (1)$$

$$\psi_2'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E_2 - V)\psi_2 = 0 \qquad (2)$$

$\psi_2 \times (1) - \psi_1 \times (2)$，得

$$(E_2 - E_1)\psi_1\psi_2 = \frac{\hbar^2}{2m}(\psi_2\psi_1'' - \psi_1\psi_2'') \qquad (3)$$

（3）式对任意 x 都成立，找一个波函数的非零点，例如 $x=0$，在方程（3）两边取值，可求得

$$E_2 - E_1 = \frac{1}{ABc}\cdot\frac{\hbar^2}{2m}\cdot(-2AB) = -\frac{\hbar^2}{mc}$$

1.15 质量为 m 的粒子处于能量为 E 的本征态，波函数为 $\psi(x)=Axe^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$，问粒子在什么样的位势中运动？

解：这也是直接应用 **S.eq** 解题的例子，**S.eq** 联系了 m、$\hbar$、V、E 和 $\psi(x)$，知道了其中一部分，就可以求出其它部分。本题中要求解位势。从 **S.eq**

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

看，只要把题给的能量本征函数 $\psi(x)$ 代入运算，即可得解：

$$V(x)=E+\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{\psi''(x)}{\psi(x)}=E+\frac{\hbar^2}{2m}\left(\alpha^4x^2-3\alpha^2\right)$$

利用连接条件定能级

定态问题中常见的一类问题是确定系统的允许能量，最一般的办法是解 **S.eq**，然后利用边界条件和连接条件来确定能量本征值。常用的边界条件有下面几种：

（1）束缚态中，粒子局限在有限范围内运动，因此在无限远处找到粒子的几率为零，也即波函数在无限远处消失。

（2）在位势无限高处，有限能量的粒子去不了，故那里的波函数为零。

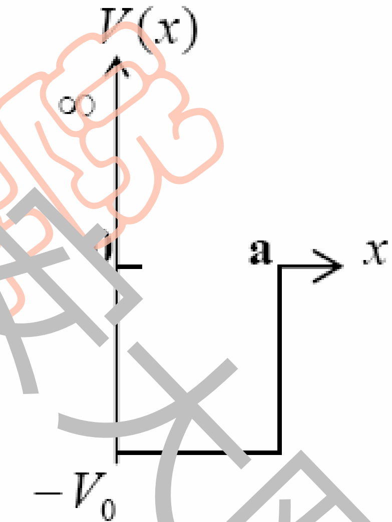
（3）在位势作有限跳跃的地方，波函数及其导数也都分别连续。

（4）对于δ型位势，波函数导数有跃变，而波函数本身仍连续：

$$\left[V(x)=\pm\gamma\,\delta(x),\quad \text{则}\ \psi'(0^+)-\psi'(0^-)=\pm\frac{2m\gamma}{\hbar^2}\psi(0) \right]$$

1.16　粒子在位势

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



中运动，求至少存在一个束缚态的条件。

解：显然，在 $x<0$ 处，$\psi=0$；在 $0<x<a$ 区域，束缚态波函数为

$$\psi_1(x)=A\sin(kx+\varphi)$$

$$k=\sqrt{2m(E+V_0)}/\hbar,\quad E<0 \qquad (1)$$

利用边条件 $\psi_1(0)=0$, 知 $\varphi=0$。

在 $x>a$ 区域，一般解为

$$\psi_2(x)=B\,\mathrm{e}^{-k'x}+B'\,\mathrm{e}^{k'x},$$

$$k'=\sqrt{-2mE}\,/\,\hbar \qquad (2)$$

由于讨论束缚态，故当 $x\to\infty$ 时，$\psi\to 0$。由此定出 $B'=0$。于是

$$\left.\begin{aligned}\psi_1(x)&=A\sin kx, & 0<x<a\\ \psi_2(x)&=B\,\mathrm{e}^{-k'x}, & a\le x\end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

在 $x=a$ 处，位势只有有限跃变，故波函数及其导数分别连续，或波函数对数导数连续：

$$\left.(\ln\psi_1(x))'\right|_{x=a}=\left.(\ln\psi_2(x))'\right|_{x=a} \qquad (4)$$

式（3）代入式（4），得

$$ka\ \cot\ ka = -k'a \qquad (5)$$

但k、k'不独立。由式（1）、式（2）可得

$$(ka)^2 + (k'a)^2 = \frac{2ma^2V_0}{\hbar^2} \qquad (6)$$

令$\xi = ka, \eta = k'a.$，则式（5）、式（6）化为

$$\eta = -\xi \cot \xi \qquad (7)$$

$$\eta^2 + \xi^2 = 2ma^2V_0 / \hbar^2 \qquad (8)$$

式（8）是以$r = \sqrt{2mV_0 / \hbar^2}\, a$为半径的圆。对于束缚态来说，$-V_0 < E < 0$

由于ξ和η都大于零，所以式（8）表达的圆$\eta^2+\xi^2=2ma^2V_0/\hbar^2$与式（7）表达的曲线$\eta=-\xi\cot\xi$在第一象限的交点可决定束缚态能级。此方程至少有一个解的条件为：圆半径$r\geq\pi/2$，即

$$\frac{2ma^2V_0}{\hbar^2}\geq\left(\frac{\pi}{2}\right)^2 \qquad \textbf{(9a)}$$

或

$$8ma^2V_0/\pi^2\hbar^2\geq 1 \qquad \textbf{(9b)}$$

这是对粒子质量m、位阱深V_0和宽a的一个限制。

节点法

用节点法解题的依据是节点定理：对于一维束缚态而言，在基本区域内（不算边界点）基态无节点（即波函数的零点），第n个激发态有n个节点。对于高维情形，经常存在对称性，因而可以化为等效的一维问题。所以这个定理的适用范围还是很广的。利用节点定理，我们可以确定波函数零点，判定量子数，排列能级顺序，判定能量本征值等。

1.17　今有两个波函数

$$\psi_1 = A\mathrm{e}^{-\alpha^2 x^2/2}$$

$$\psi_2 = B(x^2 + bx + c)\mathrm{e}^{-\alpha^2 x^2/2}$$

都对应于能量本征态，则它们对应的能级哪个高？是否相邻能级？

解：我们可以直接从 S.eq 出发求出这两个态的能量之差，但无法判定题目中提出的两个问题。利用节点定理很容易解决这个问题。

ψ_1 无零点，也即没有节点，它对应的态是基态，因而能量最低。ψ_2 中可能有两个节点，因为解 $x^2 + bx + c = 0$，得在一定条件下 ψ_2 有两个节点：

$$x = \frac{1}{2}\left(-b \pm \sqrt{b^2 - 4c}\right)$$

由于题目给定ψ_2为能量本征态，故必有两节点，于是可以判定ψ_2描写的是第二激发态，能量高于ψ_1描述的基态。并且我们知道，这里的数c必定要小于$b^2/4$，而ψ_1、ψ_2描写的态不是相邻能级的态，它们之间还有一个能量本征态，具有一个节点。

如果题目中没有给定ψ_2为能量本征态，则也可判定它所对应的能量高，因为它可能是基态、第一激发态和第二激发态的组合（依赖于b和c的大小）。因此在此态中的能量平均值也要高于ψ_1描写的状态的能量平均值。

1.18 测得氢原子的一个能量本征态中，轨道角动量为零（s 态），而有两个同心球面是波函数的零点。求此氢原子的能量。

解：三维有心力场中的系统的本征函数可以写为

$$\psi(r,\theta,\varphi)=\frac{u(r)}{r}Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

其中 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 为球谐函数，而 $u(r)$ 满足方程

$$u''(r)+\left[\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(r))-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u(r)=0$$

这是相当于在（0，∞）范围内的一维运动，其行为可用径向量子数 n_r 描写。从 ψ 函数的形式看，角度方向的零点由球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 提供，而径向的零点由 $u(r)$ 提供。于是根据节点定理，对于固定的 l，径向基态 $(n_r=0)$ 无节点，第 k 个径向激发态 $(n_r=k)$ 有 k 个节点（同心球面）。

现在再来考虑氢原子（由于它具有高简并度，所以讨论问题时要仔细些）。由于是 s 态，$l=0$；然后由径向有两个节点知径向量子数 $n_r = 2$。

故而我们得到氢原子的主量子数为

$$n = n_r + l + 1 = 2 + 0 + 1 = 3$$

于是全部量子数为（n,l,m）=(3, 0, 0)，其相应的能量值为

$$E_3 = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{3^2} = -\frac{\mu e^4}{18\hbar^2} = -1.5\,(\mathrm{eV})$$

根据几率守恒定律解题

几率守恒定律是 S.eq 的一个基本结果，它的正确性仅赖于 **Hamilton** 算符的厄米性。利用这个守恒律可以得到体系的一般性质。在应用这个定律时，须注意这个定律的多种形式、几率和几率流的一些性质。

1.19 证明：如果量子系统的态是可归一化的，则一旦归一化，它在任何时候也都是归一化的。

解：设描述此态的波函数为 $\psi(\vec{r},t)$，它可归一化，意味着积分 $\int d\tau\psi^*\psi$ 是有界的。于是分析在 $r=|\vec{r}|$ 很大处的行为可知必有 $\psi\to 0$，当 $r\to\infty$。

由几率守恒定律

$$\partial_t\rho+\nabla\cdot\vec{j}=0$$

对空间积分，得

$$\partial_t\int d\tau\psi^*\psi+\int d\tau\nabla\cdot\vec{j}=0$$

或

$$\partial_t \int d\tau\, \psi^* \psi = -\int d\tau \nabla \cdot \vec{j} = -\oint_S \vec{j} \cdot d\vec{S}$$

其中 S 为无限远处的封闭曲面，$d\vec{S}$ 为面元。由于 $\vec{j}$ 中总有 ψ 或 ψ^* 这一因子，在无限远处它变为零，故 $\oint_S \vec{j} \cdot d\vec{S} = 0$ ，从而

$$\partial_t \int d\tau\, \psi^* \psi = 0$$

亦即 $\int d\tau\, \psi^* \psi$ 不显含时间。故当某一时刻归一化了，以后在任何时刻它也不变。这也说明了总几率的守恒性质。

1.20 证明：若位势不依赖于时间，系统处于定态中，则其几率流密度不随时间变化。

解：几率流密度的一般表达式为

$$\vec{j}=-\frac{i\hbar}{2m}\left[\psi^{*}\nabla\psi-\psi\nabla\psi^{*}\right]-\frac{q}{mc}\psi^{*}\vec{A}\psi \qquad (1)$$

对于定态ψ而言，它随时间的变化关系为

$$i\hbar\partial_t\psi=E\psi$$

E为能量，是实数。于是

$$-i\hbar\partial_t\psi^{*}=E\psi^{*}$$

$$\partial_t \vec{j} = -\frac{i\hbar}{2m}\left[(\partial_t\psi^*)\nabla\psi + \psi^*\nabla(\partial_t\psi) - (\partial_t\psi)\nabla\psi^* - \psi\nabla(\partial_t\psi^*)\right]$$

$$-\frac{q}{mc}\left[\,(\partial_t\psi^*)\vec{A}\psi + \psi^*(\partial_t\vec{A})\psi + \psi^*\vec{A}(\partial_t\psi)\,\right]$$

$$= \frac{1}{2m}\left[E\psi^*\nabla\psi - \psi^*\nabla(E\psi) + E\psi\nabla\psi^* - \psi\nabla(E\psi^*)\right]$$

$$-\frac{q}{mc}\left[\frac{1}{-i\hbar}E\psi^*\vec{A}\psi + \frac{1}{i\hbar}\psi^*\vec{A}E\psi\right] = 0$$

这里已用了$\partial_t\vec{A}=0$。

从几率流密度的表达式（1）可看出，如果不存在矢量势，则对实函数而言，几率流一定为零。例如一维束缚态，三维的 s 态束缚态等。

*1.21　设一维自由粒子的初态为 $\psi(x,0)$，证明在足够长时间后，

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

式中 $\varphi(k)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\psi(x,0)e^{-ikx}\,dx$ 是 $\psi(x,0)$ 的 **Fourier** 变换。

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

证：根据平面波的时间变化规律

$$e^{ikx}\to e^{i(kx-\omega t)}\ ,\qquad \omega=E/\hbar=\hbar k^2/2m$$

任意时刻的波函数为

$$\psi(x,t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(k)\,e^{i(kx-\hbar tk^2/2m)}\,dk$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{imx^2/2\hbar t}\int_{-\infty}^{+\infty}dk\varphi(k)\cdot\exp\left[-i\frac{\hbar t}{2m}\left(k-\frac{mx}{\hbar t}\right)^2\right] \qquad (1)$$

当时间足够长后（所谓$t\to\infty$），上式被积函数中的指数函数具有δ函数的性质，取

$$\alpha=\hbar t/2m\ ,\quad u=\left(k-\frac{mx}{\hbar t}\right) \qquad (2)$$

参照本题的解题提示，即得

$$\psi(x,t)\approx\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{imx^2/2\hbar t}\cdot\sqrt{\frac{2\pi m}{\hbar t}}\,e^{-i\pi/4}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(k)\delta\left(k-\frac{mx}{\hbar t}\right)dk$$

$$=\sqrt{\frac{m}{\hbar t}}\,e^{-i\pi/4}\,e^{imx^2/2\hbar t}\,\varphi\left(\frac{mx}{\hbar t}\right) \qquad (3)$$

$$|\psi(x,t)|^2 \approx \frac{m}{\hbar t}\left|\varphi\left(\frac{mx}{\hbar t}\right)\right|^2 \qquad (4)$$

物理意义：在足够长时间后，各不同 k 值的分波已经互相分离，波群在 x 处的主要成分为 $k = mx/\hbar t$，即 $x = \hbar kt/m$，强度 $\propto |\varphi(k)|^2$，因子 $m/\hbar t$ 描述整个波包的扩散，波包强度 $|\psi|^2 \propto 1/t$。

设整个波包中最强的动量成分为 $\hbar k_0$，即 $k = k_0$ 时 $|\varphi(k)|^2$ 最大，由(4)

等效一维法

在量子体系的运动中，常常有这样一类运动，它们是在高维空间进行的。但由于受到一定的约束，其实际的运动自由度只有一个。这时常用的一种处理方法是把约束化掉，转变为等效的一维运动求解，这里的关键是为何写下等效的哈密顿算符，从而把运动完全描述出来。

***1.22** 粒子的质量为 μ，被限制在半径为 R，螺距为 d 的螺旋线轨道上运动，求允许的能量值。

解：粒子在三维空间运动，但由于只能沿螺旋线走，实际上只要有一个合适的坐标，就可能把运动完全确定下来，因而是个一维运动。

选用柱坐标 (ρ,φ,z)，$\rho=R$ 为定值，一般柱坐标 φ 取值范围是 $0—2\pi$。在这里如果 φ 从 $-\infty\to+\infty$，则坐标 z 可与角度 φ 之间建立一个对应关系：

$$z=d\frac{\varphi}{2\pi},\quad -\infty<\varphi<+\infty$$

螺旋线上的线元平方

$$(\mathrm{d}l)^2=(R\,\mathrm{d}\varphi)^2+(\mathrm{d}z)^2=\left[R^2+\left(\frac{d}{2\pi}\right)^2\right](\mathrm{d}\varphi)^2$$

这样，在螺旋线上的梯度算符为

$$\nabla = \frac{1}{\sqrt{R^2 + \frac{d^2}{4\pi^2}}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varphi} \vec{l}_0$$

其中 $\vec{l}_0$ 为螺旋线切向单位矢量。于是可得粒子在螺旋线上"自由"运动的哈密顿算符为

$$H = \frac{p^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{1}{R^2 + \frac{d^2}{4\pi^2}} \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varphi^2} = \frac{L_\varphi^2}{2I}$$

$$L_\varphi = -i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varphi}, \quad I = \mu\left(R^2 + \frac{d^2}{4\pi^2}\right)$$

可见，形式上如同一个转动惯量为 I 的转动刚体。当然，因为角坐标 φ 不只在 $[0, 2\pi]$ 内，而是在 $-\infty \to +\infty$ 范围。解定态 **S.eg**，得波函数

$$\phi(\varphi) = A e^{ik\varphi}$$

其中 $$k^2 = 2\mu\left(R^2 + \frac{d^2}{4\pi^2}\right)E/\hbar^2$$

从而解出能量

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu\left(R^2 + \frac{d^2}{4\pi^2}\right)}$$

在解 **S.eq** 的过程中，除了以上的一些方法外，通常解微分方程的常规方法，例如分离变量法、幂级数法、格林函数法等也是常用的。与数学不同的是，我们时时要考虑所求解的物理意义，要从一般解里挑出适合于所给物理条件的解来。例如在用级数法求解时，为了得到收敛的、满足边界条件的解，经常要令级数截断，这样就会导致一些力学量（如能量）的量子化。

*1.23　粒子在一半径为 R 的圆周上“自由”运动（没有其它位势），求它的能量允许值和相应的波函数。

解：运动本身是个二维平面运动，哈密顿算符的一般形式为

$$H=\frac{1}{2\mu}(p_x^2+p_y^2)+V(x,y)$$

这里
$$V(x,y)=\begin{cases}0, & x^2+y^2=R^2\\ \infty, & x^2+y^2\neq R^2\end{cases}$$

但实际上，粒子的运动自由度只有一个，因为它离中心的距离保持常数，只有角度方向可以变化。显然，此时采用极坐标系便于解题。

$$x=r\cos\varphi,\quad y=r\sin\varphi$$

$$V(x,y)=\begin{cases}0, & r=R\\ \infty, & r\neq R\end{cases}$$

与角度 φ 无关。动能算符为

$$\frac{1}{2\mu}\left(p_x^2+p_y^2\right)=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right]$$

定态 S.eg 为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right)+V(r)\right]\psi(r,\varphi)=E\psi(r,\varphi)$$

由于位势只依赖于向径 r，故可分离变量。令

$$\psi(r,\varphi)=u(r)\phi(\varphi)$$

则 $u(r)$ 与 $\phi(\varphi)$ 各自满足方程

$$r^2u''+ru'-\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}V(r)u+\left(\frac{2\mu E r^2}{\hbar^2}-\sigma\right)u=0 \qquad (1)$$

$$\phi''(\varphi)+\sigma\phi(\varphi)=0 \qquad (2)$$

由方程(1)可知，$V(r)$只在$r=R$时有限，故$u(r)=0$，$r\neq R$。而在此圆周上，位能和径向动能皆为零，故可得

$$\sigma=\frac{2\mu ER^2}{\hbar^2},\qquad u=\begin{cases}c, & r=R\\ 0, & r\neq R\end{cases}$$

代入方程（2），它可改写为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varphi^2}\phi(\varphi)=E\phi(\varphi)$$

其一般解为(只需讨论$E>0$，否则无周期解)

$$\phi=A\mathrm{e}^{im\varphi}+B\mathrm{e}^{-im\varphi} \tag{3}$$

$$m=\sqrt{2IE}/\hbar,\quad I=\mu R^2 \tag{4}$$

为确定 m 范围（即定能谱），可利用周期性。由于圆周封闭，为了使几率确定，必须令（波函数单值）

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

代入（3），得

$$A\,\mathrm{e}^{im\varphi}(\mathrm{e}^{im\cdot 2\pi} - 1) = B\,\mathrm{e}^{-im\varphi}(1 - \mathrm{e}^{-im\cdot 2\pi})$$

或

$$\mathrm{e}^{im\varphi}(A - B\,\mathrm{e}^{-i2m(\varphi+\pi)})(\mathrm{e}^{im2\pi} - 1) = 0$$

此式有非零 A、B 解的条件是

$$m = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \cdots\cdots$$

因此，波函数 ϕ 为（已归一化）

$$\phi(\varphi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}\,\mathrm{e}^{im\varphi},\quad m = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \cdots\cdots$$

而相应的能量

$$E_m = \frac{\hbar^2}{2I} m^2 = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} m^2$$

基态无简并，而激发态是二重简并的。

从 $\phi(\varphi)$ 满足的方程（2）可以看出，它实际上是 $\hat{H}$ 为

$$H(\varphi) = \frac{-\hbar^2}{2\mu R^2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varphi^2} = \frac{L^2}{2I}, \qquad L = -i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varphi}$$

的系统的定态 S.eq。因此 $H(\varphi)$ 也就是本题中的等效一维 $\hat{H}$（我们也可从二维 $H(r,\varphi)$－极坐标下的 $\hat{H}$，根据位势 $V(r)$ 的意义把它读出来）。

END