

第一章、量子力学的诞生

量子力学的提出是为了解决 19 世纪末经典物理学所无法解释的几个实验事实。

§ 1.1 一些无法用经典物理学解释的实验事实

1.1.1 黑体辐射 (Radiation of Black Body) 实验

所谓黑体就是一个将射在其上的电磁波能量完全吸收的物体，例如一个空腔。自然，它也会以电磁波的形式辐射出自身的能量，最后达到热力学平衡。用 $E_\nu d\nu$ 表示它在单位体积内频率在 $(\nu, \nu + d\nu)$ 之间的辐射能量，则辐射能量密度 E_ν 的实验值由教科书第 3 页上的图 1.1 中的实线给出。

在 1896 年，W. Wien 从热力学的普适理论出发，并结合实验数据，提出了如下的半经验公式

$$E_\nu d\nu = C_1 \nu^3 \exp(-C_2 \nu/T) d\nu. \quad (1)$$

这里， C_1 和 C_2 为两个经验参数。从曲线中可以看到，这一公式与实验数据符合很好。Wien 由于这一工作获得 1911 年的诺贝尔奖。

但进一步的实验表明，Wien 公式在长波极限（即 $\lambda \cong 1/\nu \cong \infty$ ）下，与实验符合得并不好。为此，J. W. Rayleigh 和 J. H. Jeans 提出了如下的公式

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi}{c^3} kT \nu^2 d\nu \cong T \nu^2 d\nu. \quad (2)$$

这一公式的大致推导如下。

在一个有限的立方体内，电磁波为驻波，其一般形式为

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \sin \frac{n_1 \pi x}{L} \sin \frac{n_2 \pi y}{L} \sin \frac{n_3 \pi z}{L}. \quad (3)$$

这里， $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 。因此，每个模式所占据的相空间体积为

$$\Delta \mathbf{k} = \left(\frac{\pi}{L} \right)^3. \quad (4)$$

另一方面，对于电磁波，我们有 $\omega = c|\mathbf{k}|$ 。因此，空腔内的电磁波模式密度为

$$g(\omega) d\omega = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega - c|\mathbf{k}|) d\omega = S_{k=\omega/c} d\omega \cong \omega^2 d\omega \cong \nu^2 d\nu. \quad (5)$$

又根据统计力学中的能量均分定理，每一个电磁波的允许模式的平均能量为 $kT/2$ 。因此我们得到

$$E_\nu d\nu \sim \frac{1}{2}kTg(\omega)d\omega \cong kT\nu^2 d\nu. \quad (6)$$

这就是 Rayleigh-Jeans 公式。

从书中第 3 页上的图 1-1 我们可以看到，这一公式在 $\nu \rightarrow 0$ 时，与实验曲线符合得较好。但是当 $\nu \rightarrow \infty$ ，则相去甚远。

1.1.2 光电效应

H. Hertz 于 1888 年发现了光电效应。当一束紫外光照射到金属表面时，会有电荷逸出。直到 J. J. Thomson 于 1896 年发现电子以后，人们才意识到，光线照射造成的是电子从金属中逃逸。这一现象有如下几个特点：

(1) 对于一定的金属材料做成的电极，存在一个确定的临界频率 ν_0 。当照射光的频率 $\nu < \nu_0$ 时，无论光的强度有多大，不会观察到有电子被激发出来。

(2) 每个出射电子的能量仅与照射光的频率 ν 有关。

(3) 当入射光的频率 $\nu > \nu_0$ 时，无论光多么微弱，都会产生光电效应。

这些事实是无法用经典物理加以说明的。

1.1.3 原子的线状光谱及其规律

1885 年，Balmer 发现，氢原子的可见光谱线是分立的，并且可以由下式决定

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, \dots \quad (7)$$

这里 $R = 109677.581\text{cm}^{-1}$ 称为 Rydberg 常数。

类似的规律也可对于其它碱金属原子的光谱建立。1908 年，W. Ritz 做了归纳。他提出，原子发出的光谱线的波数 $\tilde{\nu}$ 总可以写成如下的形式

$$\tilde{\nu}_{nm} = T(n) - T(m). \quad (8)$$

这里， n 和 m 为某些正整数。

人们很自然要问，为什么原子光谱不是连续分布的呢？而每一条光谱的相对强度有应该如何来确定？

1.1.4 原子的稳定性

1895 年, Röntgen 发现了 X 射线。它导致了 Bequerrel 发现了铀盐的天然放射性。1898 年, 居里夫妇发现了镭。

这些发现表明, 原子不是物质组成的最小单位。它们具有复杂的结构, 并可以相互转化。原子既然可以放出带负电的 β 粒子来, 而原子又是中性的, 那么原子是怎样由带负电的粒子和带正电的粒子构成的呢?

1904 年, Thomson 曾提出如下的模型: 正电荷均匀分布在原子中 (原子的直径大约为 10^{-8}cm), 而电子则在其中做某种有规律的排列。这一模型称为“葡萄干面包模型”。但在 1911 年, Rutherford 分析了用 α 粒子轰击原子时得到的数据后, 发现这一模型无法解释观测到的大角度散射现象。因此, 他提出, 原子中的正电荷部分集中在一个很小的区域中 ($< 10^{-12}\text{cm}$)。同时, 原子质量的主要部分也集中在这一区域, 形成原子核, 而电子则围绕着原子核转。

但 Rutherford 的原子模型也遇到了非常大的困难。根据经典电动力学, 电子在原子核外做加速运动时, 将会不断辐射电磁波, 因而丧失能量。因此, 围绕原子核运动的电子, 终究会“掉到”原子核中去。这样, 原子也就“崩溃”了。但现实世界的经验表明, 原子是稳定的。如何解决这一矛盾呢?

§ 1.2 Planck-Einstein 的光量子论

量子力学进展的第一步是由 Planck 于 1900 年迈出的。为了协调 Wien 公式与实验上观测到的黑体辐射能谱分布曲线之间的差别, 他于 1900 年 10 月 19 日发表的一篇文章中给出了如下的拟合公式

$$E_{\nu}d\nu = \frac{C_1\nu^3}{\exp(C_2\nu/T) - 1}d\nu. \quad (9)$$

有趣的是, 这一公式与实验符合得极好。

为了从理论上解释这一公式, Planck 注意到, 公式 (9) 可以被改写成

$$E_{\nu}d\nu = \frac{kC_2\nu}{\exp(kC_2\nu/kT) - 1} \frac{C_1}{kC_2} \nu^2 d\nu. \quad (10)$$

这里， k 为 Boltzmann 常数。我们前面已经看到，因子 $\nu^2 d\nu$ 是正比于空腔内电磁波允许模式的态密度函数 $g(\omega)d\omega$ 的。因此，因子

$$\mathcal{E}_\nu \equiv \frac{kC_2\nu}{\exp(kC_2\nu/kT) - 1} \quad (11)$$

应该解释成频率为 ν 的允许电磁波模式的平均能量。

另一方面，我们可以将上式改写成

$$\mathcal{E}_\nu = \frac{kC_2\nu}{\exp(kC_2\nu/kT) - 1} = \frac{d}{d\beta} \ln(1 - \exp(-\beta kC_2\nu)). \quad (12)$$

这里， $\beta = 1/kT$ 。将它与我们熟知的统计力学公式

$$\overline{E} = -\frac{d}{d\beta} \ln Z = -\frac{d}{d\beta} \ln \left(\sum_{\{\epsilon\}} \exp(-\beta\epsilon) \right) = \frac{\sum_{\{\epsilon\}} \epsilon e^{-\beta\epsilon}}{\sum_{\{\epsilon\}} e^{-\beta\epsilon}} \quad (13)$$

相比较，我们可以看到，在黑体辐射问题中，我们有

$$\ln Z = -\ln(1 - e^{-\beta kC_2\nu}) = \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta kC_2\nu}}. \quad (14)$$

因此，频率为 ν 的驻波模式的配分函数为

$$\begin{aligned} Z(\nu) &= \frac{1}{1 - e^{-\beta kC_2\nu}} \\ &= 1 + e^{-\beta kC_2\nu} + e^{-2\beta kC_2\nu} + e^{-3\beta kC_2\nu} + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta kC_2\nu}. \end{aligned} \quad (15)$$

将此公式与配分函数的定义 $Z = \sum_{\{\epsilon\}} e^{-\beta\epsilon}$ 相比较后我们得到，这一模式应该具有如下形式的分立能量

$$\epsilon_0 = 0, \epsilon_1 = kC_2\nu, \epsilon_2 = 2kC_2\nu, \epsilon_3 = 3kC_2\nu, \dots \quad (16)$$

由此 Planck 得出结论，若令 $kC_2 = h$ ，则空腔内一个频率为 ν 的容许的电磁波模式的能量是分立的并且是最小单位

$$\epsilon_\nu = h\nu \quad (17)$$

的整数倍。这一工作发表于 1900 年 12 月 4 日。

用我们今天熟悉的记号，Planck 公式可以被重新写作

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1} d\nu. \quad (18)$$

这一公式在 $\nu \rightarrow \infty$ 时，退化为 Wien 公式。而当 $\nu \rightarrow 0$ 时，我们又有

$$E_\nu d\nu \cong \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1} d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{kT}{h\nu} d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} (kT) d\nu. \quad (19)$$

此既 Rayleigh-Jeans 公式。特别是在这一公式并不包含 Planck 常数。因此，它是一个经典物理的结果。

尽管 Planck 的假设可以解释黑体辐射的实验曲线，但当时并未引起多数物理学家的注意。首先注意到电磁波能量量子假设可能被用来理解经典物理学所遇到的其它困难的是 Einstein。他在 1905 年用这一假设解释了光电效应的实验，并为此而获得诺贝尔奖。

首先，Einstein 引入了光量子 (quanta) 的概念。即认为频率为 ν 的电磁波辐射场是由宏观多个光量子组成的，而每一光量子具有最小的能量

$$E_\nu = h\nu = \frac{h}{2\pi} 2\pi\nu \equiv \hbar\omega. \quad (20)$$

又根据狭义相对论，电磁波的动量和能量满足关系

$$|\mathbf{p}| = \frac{E}{c}. \quad (21)$$

由此得到光量子的动量为

$$|\mathbf{p}| = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} = \hbar|\mathbf{k}|. \quad (22)$$

因此有 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ 。采用了光量子的概念后，我们就可以这样来理解光电效应：当光量子照射到金属表面时，一个光量子的能量可以被一个电子吸收。当光的频率足够大（即光量子的能量足够大）时，电子就可以克服金属的脱出功 A ，而从金属中逃逸出来。逸出表面后，其动能由下式决定

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - A. \quad (23)$$

这就说明了为什么当 $\nu < \nu_0 = A/h$ 时，电子无法从金属中逸出，因而不会发生光电效应。

光量子的概念及 Planck-Einstein 的关系式，在 1923 年的 Compton 散射实验中得到了直接的证实。详细情况请参考教科书书 10 至 11 页上的内容。

§ 1.3 Bohr 的量子论

N. Bohr 于 1911 年 9 月赴英国剑桥大学，在 Thomson 领导的 Cavendish 实验室做短暂停留后，赴位于 Manchester 的 Rutherford 领导的实验室工作。而 Rutherford 给他的研究题目是如何解释原子的稳定性。时为 1912 年 4 月。这一次，Bohr 仅在 Manchester 停留了四个月。但他的重要想法，著名的对应原理，就是产生在这一时期。Bohr 的理论可以大致归纳如下。

(1) 原子能够而且只能够稳定地存在于与分立的能量对应的一系列状态中。这些态称为定态。因此，体系能量的任何改变，包括吸收和发射电磁波，都必须在两个定态之间以跳迁的方式进行。

(2) 在两个定态之间跳迁时，原子吸收或发射的电磁波频率是唯一的，其值由下式给出

$$h\nu_{1,2} = E_1 - E_2. \quad (24)$$

这里， E_1 和 E_2 是相应的定态的能量。

换句话说，Bohr 理论最核心的假设有两条：一是原子具有能量不连续的定态，二是原子在两个定态之间的跳迁会导致频率由 Planck-Einstein 条件决定的电磁波的发射或吸收。然而，仅仅根据这两条假设，还不能将原子的分立能级确定下来。为此，Bohr 又引入了所谓对应原理。他认为，当某个定态的量子数 n 非常大时，这个态所对应的物理量应该接近经典物理给出的数值。

现在让我们回顾一下，Bohr 是如何从这些假设出发推导氢原子的能级的。首先，我们知道，电子在库仑势

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} = -\frac{\kappa}{r} \quad (25)$$

中的束缚态 ($E < 0$) 为一个椭圆轨道。设其长轴为 $2a$ 。由牛顿方程，我们可

以推出

$$E = -\frac{\kappa}{2a}, \quad T^2 = \frac{4\pi^2 m a^3}{\kappa}. \quad (26)$$

(此公式的详细推导可见舒幼生教授著“力学”一书第四章 133 页上的例题 14)。从这两个公式消去 a 后，我们得到

$$T^2 = \frac{4\pi^2 m}{\kappa} \left(-\frac{\kappa}{2E}\right)^3 = \frac{4\pi^2 m}{\kappa} \frac{\kappa^3}{8|E|^3} = \frac{\pi^2 m \kappa^2}{2|E|^3}. \quad (27)$$

因此，电子绕原子核转动的频率为

$$\nu = \frac{1}{T} = \frac{1}{\pi \kappa} \sqrt{\frac{2}{m}} |E|^{3/2} = \frac{1}{\pi \kappa} \sqrt{\frac{2}{m}} (-E)^{3/2}. \quad (28)$$

由于我们假定氢原子中电子的状态是分立的，故可以用一个整数 n 加以标志，称为该状态的量子数。因此，上式又可以被写作

$$\nu(n) = \frac{1}{T(n)} = \frac{1}{\pi \kappa} \sqrt{\frac{2}{m}} |E(n)|^{3/2}. \quad (29)$$

这里，整数 $n = n_0, n_0 + 1, n_0 + 2, \dots$ 被称为主量子数。Bohr 的对应原理要求，当 $n \rightarrow \infty$ 时，对应状态的行为可以由经典物理来描述。

下面，我们要求出能量 $E(n)$ 对于 n 的依赖关系。Bohr 假定，每一个量子态的能量可以写作

$$E(n) = h\nu(n)f(n). \quad (30)$$

这里， $\nu(n)$ 为对应于 $E(n)$ 的电子经典轨道频率，而 $f(n)$ 则为一个无量纲的函数。当 $n \rightarrow \infty$ 时，我们根据 Bohr 的第二条假设得到

$$h\nu_{n, (n-1)} = E(n) - E(n-1) \cong E'(n)\Delta n = E'(n). \quad (31)$$

这里， $E'(n)$ 为能量函数的导数。我们现在来计算它。为了简化计算，我们先来计算函数 $f(n)$ 的导数

$$\begin{aligned} f'(n) &= \frac{df(n)}{dn} = \frac{d}{dn} \left[\frac{E(n)}{h\nu(n)} \right] \\ &= \frac{E'(n)}{h\nu(n)} + \frac{E(n)}{h} \frac{d}{dn} \left(\frac{1}{\nu(n)} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{E'(n)}{h\nu(n)} - \frac{E(n)}{h\nu^2(n)} \frac{d\nu(n)}{dE(n)} \frac{dE(n)}{dn} \\
&= \frac{E'(n)}{h\nu(n)} \left[1 - E(n) \frac{d \ln \nu(n)}{dE(n)} \right].
\end{aligned} \tag{32}$$

由此我们解得

$$E'(n) = h\nu(n) f'(n) \left[1 - E(n) \frac{d \ln \nu(n)}{dE(n)} \right]^{-1}. \tag{33}$$

另一方面，根据对应原理，我们期待电磁波的辐射频率 $\nu_{n,n-1}$ 在量子数 n 很大时接近于加速电子辐射的经典频率，即电子绕原子核运动的轨道频率 $\nu(n)$ 。因此，我们有

$$h\nu(n) \cong h\nu_{n,n-1} \cong E'(n) = h\nu(n) f'(n) \left[1 - E(n) \frac{d \ln \nu(n)}{dE(n)} \right]^{-1}. \tag{34}$$

从方程两边消去 $h\nu(n)$ ，并利用 (28) 式，我们得到

$$f'(n) = 1 - E(n) \frac{d \ln \nu(n)}{dE(n)} = 1 - \frac{3}{2} = -\frac{1}{2}. \tag{35}$$

因此，当 n 较大时，我们有

$$f(n) = -\frac{1}{2}n + D, \tag{36}$$

这里 D 为一常数。Bohr 假设这一结果当量子数 n 较小时也成立。即我们有

$$E(n) = h\nu(n) f(n) = h\nu(n) \left(-\frac{1}{2}n + D \right). \tag{37}$$

将表达式

$$\nu(n) = \frac{1}{\pi\kappa} \sqrt{\frac{2}{m}} |E(n)|^{3/2} \tag{38}$$

代入上式后有

$$E(n) = -|E(n)| = h\nu(n) f(n) = \frac{h}{\pi\kappa} \sqrt{\frac{2}{m}} |E(n)|^{3/2} \left(-\frac{1}{2}n + D \right), \tag{39}$$

或是

$$|E(n)|^{1/2} = \frac{\pi\kappa\sqrt{m}}{\sqrt{2}h \left(-\frac{1}{2}n + D \right)}. \tag{40}$$

平方后，我们最后得到

$$E(n) = -|E(n)| = -\frac{\pi^2 \kappa^2 m}{2h^2 \left(-\frac{1}{2}n + D\right)^2}. \quad (41)$$

在求出这些结果之后，Bohr 并不知道如何加以应用。只是在友人 Hanssen 的督促下，才用来考虑氢原子的光谱问题。他很快发现，若将常数 D 取做 0，则 $E(n)$ 可以写作

$$E(n) = -\frac{2\pi^2 \kappa^2 m}{n^2 h^2} = -\frac{2\pi^2 e^4 m}{n^2 h^2}. \quad (42)$$

再利用第二条假设 $h\nu_{n,m} = E(n) - E(m)$ 计算光谱线 $h\nu_{2,n}$, $n = 3, 4, \dots$ ，即可得到 Balmer 谱系。这是人们第一次从理论上解释了这一谱系。

作为一个推论，Bohr 发现电子的轨道角动量是量子化的。论证如下。

根据能量守恒定律，我们有

$$E(n) = \frac{m}{2} \left[\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + r^2 \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 \right] - \frac{\kappa}{r} \quad (43)$$

为一个常数。为了简化问题，我们假设电子的轨道是圆形的。这样，我们可以将上式简化为

$$E(n) = \frac{m}{2} R^2 \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 - \frac{\kappa}{R} = \frac{L^2}{2R^2 m} + 2E(n). \quad (44)$$

因此，我们有

$$\begin{aligned} L^2 &= -2mR^2 E(n) = 2m \left(\frac{e^2}{2|E|} \right)^2 |E| \\ &= \frac{e^4 m}{2|E(n)|} = \frac{e^4 n^2 h^2 m}{4\pi^2 e^4 m} \\ &= \frac{n^2 h^2}{4\pi^2}. \end{aligned} \quad (45)$$

即

$$L = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar. \quad (46)$$

很自然，下一步的工作是要将上面的方法推广到更为复杂的碱金属原子的光谱。为此，学者们发现，从角动量量子化的条件出发，推导更为方便一点。例如，Sommerfeld 等人将这一条件改写为

$$J = \oint pdq = nh, n = 1, 2, 3, \dots \quad (47)$$

但不幸的是，这样得到的复杂原子的光谱与实验数据吻合得并不好。特别是在外电场和外磁场同时存在时，电子的经典轨道是一个抛物线，并不闭合。这就使得上述方法完全无法使用。除此之外，这一方法也有其它的局限性。例如，它无法说明为什么谱线的强度并不一样。正是为了解决这些困难，Heisenberg 引入了矩阵力学，既我们今天所知道的量子力学。

§ 1.4 Heisenberg 和 Dirac 的矩阵力学

如上所述，在 Bohr 的理论中，是假设电子按照一定轨道运动的。然后再根据对应原理，来决定这些定态轨道的能量。但随着研究的进一步深入，人们发现这一理论对于复杂原子根本不适用。在较长的一段时间内，研究工作陷入停顿，一直到 1925 年夏季。那年的 6 月 7 日，Heisenberg 由于枯草热，不得不停下手头的工作，前往 Helgoland，一个位于北海的小岛上休息。这使得他有时间重新考虑 Bohr 量子论的基础，并在几天内得出了非常重要的结论。这些突破的物理内涵及其意义，由 Dirac 概括如下：

“1925 年，Heisenberg 成就了一个伟大的进展。他跨出了勇敢的一步。他的想法是物理理论应该建立在与实验观测量紧密相联的物理量上。事实上，这些量与 Bohr 轨道相去甚远。因此，Heisenberg 讲，Bohr 轨道并不十分重要。所有可以观测的，或是说与可以观测的物理量紧密联系的量都是与两条 Bohr 轨道有关的，而不仅仅是与一条轨道有关。两条而不是一条轨道，这会带来什么影响呢？”

“假设我们考虑的量都是与两条轨道有关的。现在我们把它写下来。一个

自然的书写方式具有如下的形式

$$\begin{pmatrix} \times & \times & \cdots \\ \times & \times & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \quad (48)$$

它具有行和列。其中的每一行与一个态有关，而每一列则与另外一个态有关。数学上，这样一个排列称为矩阵。”

“现在，Heisenberg 假定，人们应将整个矩阵视为牛顿力学中的一个动力学变量，例如粒子的坐标，速度或是动量。根据 Heisenberg，每一个动力学变量都应由一个矩阵表示。他的基本思想是，人们所应构造的理论应是建立在可观测量上，而可观测量则是这些矩阵元。而每一个矩阵元都与两个态有关。”

让我们以氢原子为例。我们已经知道，它的每一条能级都有一个量子数 n 。因此，电子的 x - 坐标可以写作

$$\hat{x} = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1n} & \cdots \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \quad (49)$$

而相应的动量 \hat{p}_x 则为

$$\hat{p}_x = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & \cdots & p_{1n} & \cdots \\ p_{21} & p_{22} & \cdots & p_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \quad (50)$$

这里， x_{mn} 和 p_{mn} 称为力学量 \hat{x} 和 \hat{p}_x 在态 m 和 n 之间的跳迁矩阵元。由于两个任意的矩阵 \hat{A} 和 \hat{B} 并不对易，即 $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ ，我们没有理由要求对易子

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] \equiv \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} \quad (51)$$

等于零。这是 Heisenberg 想法的一个推论，与经典力学中我们熟知的规则大为不同，是一个真正的量子力学结果。那么，这个对易子应该等于什么，这一问题由 Dirac 在 1925 年的一个夏天加以解决。

Dirac 回忆起，在分析力学中，有一个量称为 Poisson 括号。它被定义为

$$\{u, v\} \equiv \sum_i \left(\frac{\partial u}{\partial q_i} \frac{\partial v}{\partial p_i} - \frac{\partial u}{\partial p_i} \frac{\partial v}{\partial q_i} \right). \quad (52)$$

这里， u 和 v 为任意两个广义坐标与动量 $(q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_N)$ 的函数。按照这一定义，我们显然有

$$\begin{aligned} (i) \{u, v\} &= -\{v, u\}; & (ii) \{u, C\} &= 0, \text{ 如果 } C \text{ 是一个常数;} \\ (iii) \{u_1 + u_2, v\} &= \{u_1, v\} + \{u_2, v\}; \\ (iv) \{u, v_1 + v_2\} &= \{u, v_1\} + \{u, v_2\}; \\ (v) \{u_1 u_2, v\} &= \{u_1, v\} u_2 + u_1 \{u_2, v\}; \\ (vi) \{u, v_1 v_2\} &= \{u, v_1\} v_2 + v_1 \{u, v_2\}; \\ (vii) \{u, \{v, w\}\} &+ \{v, \{w, u\}\} + \{w, \{u, v\}\} = 0. \end{aligned} \quad (53)$$

有意思的是，对易子 $[\hat{u}, \hat{v}] = \hat{u}\hat{v} - \hat{v}\hat{u}$ 也同样满足这些关系式。例如，我们有

$$\begin{aligned} [\hat{u}_1 \hat{u}_2, \hat{v}] &= (\hat{u}_1 \hat{u}_2) \hat{v} - \hat{v} (\hat{u}_1 \hat{u}_2) \\ &= \hat{u}_1 \hat{u}_2 \hat{v} - \hat{u}_1 \hat{v} \hat{u}_2 + \hat{u}_1 \hat{v} \hat{u}_2 - \hat{v} \hat{u}_1 \hat{u}_2 \\ &= \hat{u}_1 (\hat{u}_2 \hat{v} - \hat{v} \hat{u}_2) + (\hat{u}_1 \hat{v} - \hat{v} \hat{u}_1) \hat{u}_2 \\ &= \hat{u}_1 [\hat{u}_2, \hat{v}] + [\hat{u}_1, \hat{v}] \hat{u}_2. \end{aligned} \quad (54)$$

另一方面，根据 Heisenberg 的想法，经典力学量 u 和 v 在量子力学中应由对应的矩阵 \hat{u} 和 \hat{v} 代替。因此，Dirac 提出，量子力学的对易子 $[\hat{u}, \hat{v}]$ 应该正比于经典力学中的 Poisson 括号 $\{u, v\}$ ，即

$$[\hat{u}, \hat{v}] = D\{u, v\}. \quad (55)$$

现在，我们将 \hat{u} 取作 \hat{x} ， \hat{v} 取作 \hat{p}_x ，则可以得到

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}_x] &= \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = D\{x, p_x\} \\ &= D \left(\frac{\partial x}{\partial x} \frac{\partial p_x}{\partial p_x} + \frac{\partial x}{\partial y} \frac{\partial p_x}{\partial p_y} + \frac{\partial x}{\partial z} \frac{\partial p_x}{\partial p_z} - \frac{\partial x}{\partial p_x} \frac{\partial p_x}{\partial x} - \frac{\partial x}{\partial p_y} \frac{\partial p_x}{\partial y} - \frac{\partial x}{\partial p_z} \frac{\partial p_x}{\partial z} \right) \\ &= D \frac{\partial x}{\partial x} \frac{\partial p_x}{\partial p_x} = D \times 1 = D. \end{aligned} \quad (56)$$

同理，我们有

$$[\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = D \quad (57)$$

以及

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}_y] &= [\hat{x}, \hat{p}_z] = [\hat{y}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_z] = [\hat{z}, \hat{p}_x] = [\hat{z}, \hat{p}_y] = 0, \\ [\hat{x}, \hat{y}] &= [\hat{x}, \hat{z}] = [\hat{y}, \hat{z}] = [\hat{p}_x, \hat{p}_y] = [\hat{p}_x, \hat{p}_z] = [\hat{p}_y, \hat{p}_z] = 0. \end{aligned} \quad (58)$$

这些关系称为量子力学的基本关系式。

在做了这些准备之后，现在让我们来看一看如何用 Heisenberg 的理论来解决一个实际问题。我们重新推导氢原子的光谱。这一工作是由 Pauli 完成的。为此，先让我们验证一些对易关系。

$$\begin{aligned} (1) \quad & [\hat{\mathbf{r}}, \hat{p}^2] = 2D\hat{\mathbf{p}}, \\ (2) \quad & [\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}, \hat{p}^2] = 2D\hat{\mathbf{p}}^2, \\ (3) \quad & \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}} = 3D, \\ (4) \quad & [\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}] = [\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}] = D\hat{\mathbf{r}}, \\ (5) \quad & \left[\hat{\mathbf{p}}, \frac{1}{\hat{r}} \right] = D \frac{\hat{\mathbf{r}}}{\hat{r}^3}, \\ (6) \quad & \left[\hat{\mathbf{p}}, \frac{1}{\hat{r}^3} \right] = 3D \frac{\hat{\mathbf{r}}}{\hat{r}^5}, \\ (7) \quad & \left[\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}, \frac{1}{\hat{r}} \right] = D \frac{1}{\hat{r}}, \\ (8) \quad & \left[\hat{p}^2, \frac{1}{\hat{r}} \right] = D \left(\frac{1}{\hat{r}^3} (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \frac{1}{\hat{r}^3} \right), \\ (9) \quad & \left[(\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{p}}, \frac{1}{\hat{r}} \right] = D \left(\frac{1}{\hat{r}} \hat{\mathbf{p}} + (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \frac{\hat{\mathbf{r}}}{\hat{r}^3} \right), \\ (10) \quad & \hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}} = \hat{p}^2 \hat{\mathbf{r}} + D\hat{\mathbf{p}} - (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{p}}. \end{aligned} \quad (59)$$

这里， $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ 为粒子的角动量算符。

我们验证三个例子。首先，我们有

$$[\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}, \hat{p}^2] = [\hat{p}_x \hat{x} + \hat{p}_y \hat{y} + \hat{p}_z \hat{z}, \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2] = [\hat{p}_x \hat{x}, \hat{p}_x^2] + [\hat{p}_y \hat{y}, \hat{p}_y^2] + [\hat{p}_z \hat{z}, \hat{p}_z^2]. \quad (60)$$

我们先计算

$$\begin{aligned} [\hat{p}_x \hat{x}, \hat{p}_x^2] &= \hat{p}_x [\hat{x}, \hat{p}_x^2] + [\hat{p}_x, \hat{p}_x^2] \hat{x} = \hat{p}_x [\hat{x}, \hat{p}_x^2] \\ &= \hat{p}_x^2 [\hat{x}, \hat{p}_x] + \hat{p}_x [\hat{x}, \hat{p}_x] \hat{p}_x = D\hat{p}_x^2 + D\hat{p}_x^2 = 2D\hat{p}_x^2. \end{aligned} \quad (61)$$

同理，我们有

$$[\hat{p}_y \hat{y}, \hat{p}_y^2] = 2D\hat{p}_y^2, \quad [\hat{p}_z \hat{z}, \hat{p}_z^2] = 2D\hat{p}_z^2. \quad (62)$$

因此，我们最后得到

$$[\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}, \hat{p}^2] = 2D\hat{p}^2. \quad (63)$$

再计算 $[\hat{\mathbf{p}}, \hat{r}^{-1}]$ 。按照定义，我们有

$$\left[\hat{\mathbf{p}}, \frac{1}{\hat{r}}\right] = \left[\hat{p}_x, \frac{1}{\hat{r}}\right] \mathbf{i} + \left[\hat{p}_y, \frac{1}{\hat{r}}\right] \mathbf{j} + \left[\hat{p}_z, \frac{1}{\hat{r}}\right] \mathbf{k}. \quad (64)$$

先计算 $[\hat{p}_x, \hat{r}^{-1}]$ 。根据 Dirac 法则，我们有

$$\begin{aligned} \left[\hat{p}_x, \frac{1}{\hat{r}}\right] &= D \left\{ p_x, \frac{1}{r} \right\} \\ &= D \left(\frac{\partial p_x}{\partial x} \frac{\partial r^{-1}}{\partial p_x} + \frac{\partial p_x}{\partial y} \frac{\partial r^{-1}}{\partial p_y} + \frac{\partial p_x}{\partial z} \frac{\partial r^{-1}}{\partial p_z} - \frac{\partial p_x}{\partial p_x} \frac{\partial r^{-1}}{\partial x} - \frac{\partial p_x}{\partial p_y} \frac{\partial r^{-1}}{\partial y} - \frac{\partial p_x}{\partial p_z} \frac{\partial r^{-1}}{\partial z} \right) \\ &= -D \frac{\partial p_x}{\partial p_x} \frac{\partial r^{-1}}{\partial x} = -D \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ &= -D \left(-\frac{1}{2} \right) \frac{2x}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} = D \frac{\hat{x}}{\hat{r}^3}. \end{aligned} \quad (65)$$

按照同样的步骤，我们得到

$$\left[\hat{p}_y, \frac{1}{\hat{r}}\right] = D \frac{\hat{y}}{\hat{r}^3}, \quad \left[\hat{p}_z, \frac{1}{\hat{r}}\right] = D \frac{\hat{z}}{\hat{r}^3}. \quad (66)$$

因此，我们最后得到

$$\left[\hat{\mathbf{p}}, \frac{1}{\hat{r}}\right] = D \frac{\hat{x}\mathbf{i} + \hat{y}\mathbf{j} + \hat{z}\mathbf{k}}{\hat{r}^3} = D \frac{\hat{\mathbf{r}}}{\hat{r}^3}. \quad (67)$$

最后，让我们看一下 $\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}}$ 。在经典力学中，根据角动量的定义，我们有

$$\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{p}} \times (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}) = \hat{\mathbf{r}}\hat{p}^2 - (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{p}}. \quad (68)$$

但是，在量子力学计算中，要考虑到坐标算符与动量算符是不对易的。因此，这一表达式应该重写为

$$\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}} = \hat{p}_x \hat{\mathbf{r}} \hat{p}_x + \hat{p}_y \hat{\mathbf{r}} \hat{p}_y + \hat{p}_z \hat{\mathbf{r}} \hat{p}_z - (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{p}}. \quad (69)$$

利用基本对易关系，我们最后得到

$$\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}} = \hat{p}^2 \hat{\mathbf{r}} + D \hat{\mathbf{p}} - (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{p}}. \quad (70)$$

利用以上这些关系，我们现在可以重新求解氢原子的光谱。

首先，我们引入一个物理量

$$\hat{A} = \frac{\hat{\mathbf{r}}}{\hat{r}} - \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}). \quad (71)$$

在文献中，它被称为 Runge-Lenz 向量。在经典力学中，可以证明，对于库仑势而言，它是一个守恒量，即

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = 0. \quad (72)$$

对于我们的目的，重要的是它满足如下的对易关系

$$[\hat{L}_i, \hat{A}_j] = D\epsilon_{ijk}\hat{A}_k, \quad [\hat{A}_i, \hat{A}_j] = D\epsilon_{ijk}\frac{(-2E)}{me^4}\hat{L}_k. \quad (73)$$

这里，

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \quad (74)$$

为体系的总能量。在引入新的记号

$$\hat{u}_i = \frac{\sqrt{me^4}}{\sqrt{-2E}}\hat{A}_i \quad (75)$$

以后，我们可以将这些对易子重新写作

$$[\hat{L}_i, \hat{u}_j] = D\epsilon_{ijk}\hat{u}_k, \quad [\hat{u}_i, \hat{u}_j] = D\epsilon_{ijk}\hat{L}_k. \quad (76)$$

同时，角动量算符满足对易关系

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = D\epsilon_{ijk}\hat{L}_k. \quad (77)$$

利用这些关系，我们可以证明，新引入的矩阵

$$\hat{\mathbf{j}}_1 \equiv \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{u}}) \quad (78)$$

满足对易关系

$$[\hat{j}_{1i}, \hat{j}_{1j}] = D\epsilon_{ijk}\hat{j}_{1k}. \quad (79)$$

对于这样的算符，今后我们在学习角动量算符理论时可以证明，其 Casimir 算符

$$\hat{j}_1^2 = \hat{j}_{1x}^2 + \hat{j}_{1y}^2 + \hat{j}_{1z}^2 \quad (80)$$

的取值为

$$-j_1(j_1 + 1)D^2, \quad j_1 = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (81)$$

另外一方面，我们可以验证

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{u}} = \hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = 0 \quad (82)$$

以及

$$\hat{L}^2 + \hat{u}^2 = D^2 - \frac{me^4}{2E}. \quad (83)$$

因此，我们有

$$\begin{aligned} -j_1(j_1 + 1)D^2 &= \hat{j}_1^2 = \frac{1}{4}(\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{u}})^2 \\ &= \frac{1}{4}(\hat{L}^2 + \hat{u}^2 + \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{u}} + \hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{L}}) \\ &= \frac{1}{4} \left(D^2 - \frac{me^4}{2E} \right) = \frac{D^2}{4} - \frac{me^4}{8E}. \end{aligned} \quad (84)$$

由此方程，我们得到

$$-4j_1(j_1 + 1)D^2 = D^2 - \frac{me^4}{2E}, \quad (85)$$

或是

$$(-4j_1^2 - 4j_1 - 1)D^2 = -(2j_1 + 1)^2 D^2 = -\frac{me^4}{2E}. \quad (86)$$

解此方程得到

$$E = \frac{me^4}{2(2j_1 + 1)^2 D^2}. \quad (87)$$

现在，我们令 $2j_1 + 1 = n$ 。当 j_1 的取值为 $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$ 时， n 的取值为 $1, 2, 3, \dots$ 。因此，氢原子的能级为

$$E(n) = \frac{me^4}{2n^2 D^2}. \quad (88)$$

将此式与 Bohr 所得到的氢原子能级

$$E(n) = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} \quad (89)$$

做比较后，我们看到常数 D 应该满足 $D^2 = -\hbar^2$ ，或是

$$D = i\hbar. \quad (90)$$

因此，我们最后得到量子力学的基本方程式

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar. \quad (91)$$

从上面的推导我们可以看到，直接利用矩阵进行计算是一件很繁复的事情。幸运的是，几乎在同时，De Broglie 和 Schrödinger 发展了一套等价的，称为波动力学的量子力学形式，使得人们可以简化这些运算，并讨论更为复杂的情况。在讨论这一方法之前，我们先对于 Dirac 引入的正则量子化规则做一个简单的介绍。

Dirac 提出，对于一个给定的物理体系，其量子力学形式可以如下建立：

(1) 先找到这个体系的经典广义坐标 q_1, q_2, \dots, q_N ，并写出该体系的 Lagrangian

$$L(q_1, q_2, \dots, q_N, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_N) = T - V. \quad (92)$$

(2) 由公式

$$p_i \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad (93)$$

定出所谓广义动量。

(3) 由公式

$$H = \sum_{i=1}^N p_i \dot{q}_i - L = H(q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_N) \quad (94)$$

得到体系的哈密顿量。

(4) 将力学量 (p_1, p_2, \dots, p_N) 和 (q_1, q_2, \dots, q_N) 换成相应的矩阵 $(\hat{p}_1, \hat{p}_2, \dots, \hat{p}_N)$ 和 $(\hat{q}_1, \hat{q}_2, \dots, \hat{q}_N)$ ，并要求

$$[\hat{q}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [\hat{q}_i, \hat{q}_j] = [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0. \quad (95)$$

由此得到的哈密顿量矩阵

$$\hat{H}(\hat{q}_1, \hat{q}_2, \dots, \hat{q}_N, \hat{p}_1, \hat{p}_2, \dots, \hat{p}_N) \quad (96)$$

就决定了该体系的动力学行为。

§ 1.5 De Broglie 的物质波和 Schrödinger 的波动力学

在 1924 年的学位论文中，De Broglie 受到 Planck 和 Einstein 的光量子理论的启发，提出质量 $m \neq 0$ 的粒子也可能具有粒子和波动的二重性。他假设自由粒子的物质波也具有形式

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t), \quad (97)$$

并且其能量及动量也由 Planck 关系

$$E = h\nu = \frac{h}{2\pi} 2\pi\nu = \hbar\omega \quad (98)$$

和 Einstein 关系

$$\mathbf{p} = \frac{h}{\lambda} \mathbf{k}_0 = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{k}_0 = \hbar \mathbf{k} \quad (99)$$

与频率和波矢相联系。很自然，在很长一段时间内，他的这些想法被人们认为是异想天开。但有意思的是，这一想法似乎包含着一点真理。

例如，在氢原子中作稳定的圆轨道运动的电子做对应的应该是一种驻波波形。这就要求，波在绕原子传播一周后，光滑地衔接起来，如教科书中 17 页上图 1.7 所示。因此，圆轨道的周长应该是波长的整数倍，即

$$2\pi R = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (100)$$

利用 De Broglie 关系 $p = h/\lambda$ ，我们可以得到

$$L = Rp = R \frac{h}{\left(\frac{2\pi R}{n}\right)} = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar. \quad (101)$$

这就是 Bohr 的角动量量子化条件。

Schrödinger 则给出了 De Broglie 波所满足的微分方程 (1926 年)。注意到，对于一个自由粒子，我们有关系

$$E = \frac{p^2}{2m}. \quad (102)$$

又考虑到自由粒子的 De Broglie 波可以写作

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t). \quad (103)$$

由此得到

$$\begin{aligned} & \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \Psi(\mathbf{r}, t) \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t) + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t) \\ &= \left(\hbar\omega - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \Psi_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t) \\ &= 0. \end{aligned} \quad (104)$$

因此， $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 所满足的方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (105)$$

这一方程称为 Schrödinger 方程。与通常的热扩散方程

$$C \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = -D \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (106)$$

相比较，最大的区别在于算符 $\partial/\partial t$ 前的系数为一纯虚数 i 。

Schrödinger 方程是对于一个自由粒子的 De Broglie 波写出的。那么，在有外场的情况下，这一方程又应如何写呢？Schrödinger 认为，既然自由粒子的方程是从关系

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (107)$$

推出的，而在有外场的情况下，又有

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}). \quad (108)$$

因此，人们应将有关外场时的波动方程写作

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (109)$$

这里， $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 称为粒子在有外场存在情况下的波函数。

Schrödinger 的这一做法对不对，关键是要看它能否应用到一个我们已经熟悉的例子，并给出已被实验证明为正确的结果。现在，让我们把它应用到计算氢原子的能级。

对于氢原子，Schrödinger 方程可以写作

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) - \frac{e^2}{r} \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (110)$$

为求解此方程，我们利用分离变量法。首先令

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Phi(\mathbf{r}) e^{-i\omega t}. \quad (111)$$

代入方程后，我们得到

$$\hbar\omega \Phi(\mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{r} \Phi(\mathbf{r}). \quad (112)$$

在球坐标下，拉普拉斯算符 ∇^2 可以写作

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (113)$$

代入方程后，我们有

$$E\Phi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right] \Phi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{r} \Phi(\mathbf{r}). \quad (114)$$

让我们回忆一下球谐函数的定义

$$Y_{LM}(\theta, \varphi) = (-1)^M \sqrt{\frac{(2L+1)(L-M)!}{4\pi(L+M)!}} P_L^M(\cos \theta) e^{iM\varphi}. \quad (115)$$

这里, $L = 0, 1, 2, \dots$ 为一正整数, 而 $-L \leq M \leq L$ 。 $P_L^M(x)$ 称为连带 Legendre 多项式。关于这些函数的性质, 请参考教科书 516 页上的附录四。对于我们来说, 最重要的事实是, 我们有

$$\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) Y_{LM}(\theta, \varphi) = -L(L+1) Y_{LM}(\theta, \varphi) \quad (116)$$

成立。因此, 我们可以进一步使用分离变量法。令

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = R_L(r) Y_{LM}(\theta, \varphi). \quad (117)$$

代入 Schrödinger 方程后, 我们得到

$$E R_L(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R_L(r) + \frac{\hbar^2 L(L+1)}{2mr^2} R_L(r) - \frac{e^2}{r} R_L(r). \quad (118)$$

为了求解这一方程, 我们可进一步令

$$R_L(r) = \frac{\chi_L(r)}{r}. \quad (119)$$

因此, 我们有

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \frac{\chi_L(r)}{r} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left(\frac{\chi'_L(r)}{r} - \frac{\chi_L(r)}{r^2} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r \chi'_L(r) - \chi_L(r)) \\ &= \frac{1}{r^2} (r \chi''_L(r) + \chi'_L(r) - \chi'_L(r)) = \frac{1}{r} \chi''_L(r). \end{aligned} \quad (120)$$

现在, Schrödinger 方程可以被改写为

$$E \frac{\chi_L(r)}{r} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \chi''_L(r) + \frac{\hbar^2 L(L+1)}{2mr^2} \frac{\chi_L(r)}{r} - \frac{e^2}{r} \frac{\chi_L(r)}{r}, \quad (121)$$

或是

$$\chi''_L(r) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) - \frac{L(L+1)}{r^2} \right] \chi_L(r) = 0. \quad (122)$$

这个方程的极点显然是在 $r = 0$ 和 $r = \infty$ 。

(1) 当 $r \rightarrow \infty$ 时, 上式退化为

$$\chi''_L(r) + \frac{2m}{\hbar^2} E \chi_L(r) = 0. \quad (123)$$

这一方程有如下两个解

$$\chi_L^{(1)}(r) = \exp\left(-\sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} r\right), \quad \chi_L^{(2)}(r) = \exp\left(\sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} r\right). \quad (124)$$

我们取在无穷远点非奇异的解 $\chi_L^{(1)}(r)$ 。

(2) 当 $r \rightarrow 0$ 时, 我们有

$$\chi_L''(r) - \frac{L(L+1)}{r^2} \chi_L(r) = 0. \quad (125)$$

它有两个解

$$\chi_L^{(a)}(r) = r^{L+1}, \quad \chi_L^{(b)}(r) = r^{-L}. \quad (126)$$

我们取非奇异解 $\chi_L^{(a)}(r)$ 。

现在令

$$\chi_L(r) = \chi_L^{(1)}(r) \chi_L^{(a)}(r) u_L(r). \quad (127)$$

将其代入 Schrödinger 方程后我们得到 $u_L(r)$ 所满足的微分方程

$$\begin{aligned} & u_L''(r) r^{L+1} + \left(2(L+1)r^L - 2r^{L+1} \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} \right) u_L'(r) \\ & - \left(2(L+1)r^L \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} - \frac{2m}{\hbar^2} e^2 r^L \right) u_L(r) = 0. \end{aligned} \quad (128)$$

从方程两边除掉 r^L 后, 我们得到

$$\begin{aligned} & r \frac{d^2 u_L(r)}{dr^2} + \left(2(L+1) - 2r \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} \right) \frac{du_L(r)}{dr} \\ & - \left(2(L+1) \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} - \frac{2m}{\hbar^2} e^2 \right) u_L(r) = 0. \end{aligned} \quad (129)$$

令 $2r \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} = \xi$ 。则上面的方程化为

$$\xi \frac{d^2 u_L(\xi)}{d\xi^2} + (2(L+1) - \xi) \frac{du_L(\xi)}{d\xi} - \frac{\left(2(L+1) \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} - \frac{2m}{\hbar^2} e^2 \right)}{2 \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}}} u_L(\xi) = 0. \quad (130)$$

将此公式与标准的合流超几何微分方程

$$\xi \frac{d^2 u_L(\xi)}{d\xi^2} + (\gamma - \xi) \frac{du_L(\xi)}{d\xi} - \alpha u_L(\xi) = 0 \quad (131)$$

进行比较, 我们得到

$$\gamma = 2(L + 1), \quad \alpha = (L + 1) - \frac{me^2}{\hbar^2 \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}}}. \quad (132)$$

这一方程在 $\xi = 0$ 处有界的解为

$$F(\alpha, \gamma, \xi) = 1 + \frac{\alpha}{\gamma} \xi + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)} \frac{\xi^2}{2!} + \frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)}{\gamma(\gamma+1)(\gamma+2)} \frac{\xi^3}{3!} + \dots \quad (133)$$

而当 $\xi \rightarrow \infty$ 时, $F(\alpha, \gamma, \xi) \sim e^\xi = \exp\left(2\sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} r\right)$ 。这使得波函数 $\chi_L(r)$ 在 $r \rightarrow \infty$ 时, 渐进成为

$$\begin{aligned} \chi_L(r) &= \chi_L^{(1)}(r) \chi_L^{(a)}(r) u_L(r) \\ &\sim r^{L+1} \exp\left(-\sqrt{-\frac{2m}{\hbar^2}} E r\right) \exp\left(2\sqrt{-\frac{2m}{\hbar^2}} E r\right) \\ &= r^{L+1} \exp\left(\sqrt{-\frac{2m}{\hbar^2}} E r\right). \end{aligned} \quad (134)$$

它是发散的。(有关的背景知识可以在教科书 522 页上的附录五中查到)。为了摆脱波函数在 $\xi \sim r \rightarrow \infty$ 时的发散困难, 我们需要将合流超几何级数 $F(\alpha, \gamma, \xi)$ 加以截断。既令

$$\alpha = -n_r \quad (135)$$

对于某一个正整数 n_r 成立。从这一条件, 我们得到

$$\alpha = (L + 1) - \frac{me^2}{\hbar^2 \sqrt{-\frac{2m}{\hbar^2}} E} = -n_r. \quad (136)$$

解此方程, 我们有

$$\frac{me^2}{\hbar^2 \sqrt{-\frac{2m}{\hbar^2}} E} = L + 1 + n_r \equiv n. \quad (137)$$

或是

$$\sqrt{-2mE} = \frac{me^2}{n\hbar}. \quad (138)$$

由此，我们可以解得氢原子的能谱

$$E_n = -\frac{1}{2m} \frac{m^2 e^4}{n^2 \hbar^2} = -\frac{me^4}{2n^2 \hbar^2} = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2}. \quad (139)$$

这一结果与 Bohr 理论给出的完全一样。相应的波函数则为

$$\psi(\mathbf{r}, t) \cong \frac{1}{r} e^{-\xi/2} r^{L+1} F(-n_r, 2(L+1), \xi) Y_{LM}(\theta, \varphi) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right), \quad \xi = 2\sqrt{-\frac{2m}{\hbar^2} E} r. \quad (140)$$

这一函数我们今后还会用到。

Schrödinger 方程的解实际上给出了关于量子态的更多的信息。由于 $n = n_r + L + 1$ ，所有具有下面量子数

$$\begin{aligned} L &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ n_r &= n-1, n-2, \dots, 0 \end{aligned} \quad (141)$$

的状态都具有相同的能量 $E_n = -\frac{me^4}{2n^2 \hbar^2}$ 。这种现象成为简并。那么，氢原子每一个状态的简并度 N_n 是多少呢？考虑到，对应于一个给定的 L ， $2L+1$ 个波函数 $Y_{LM}(\theta, \varphi)$ 具有相同的角动量本征值 $L(L+1)\hbar^2$ 。因此，我们有

$$N_n = \sum_{L=0}^{n-1} (2L+1) = 2 \sum_{L=0}^{n-1} L + n = 2 \times \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2 - n + n = n^2. \quad (142)$$

§ 1.6 波函数的几率解释及两种量子力学形式的等价性

实际上，除了氢原子之外，Bohr 的对应原理还可以用来求解一维谐振子问题。因此，很自然地，在 Heisenberg 和 Schrödinger 分别提出矩阵力学与波动力学之后，他们就会重新求解这一问题。而他们得到的结果与 Bohr 的结果都是吻合的。这就进一步验证了他们各自的理论。今后，我们会在适当的时候给出他们的解。

对于 Schrödinger 来讲，一个更为迫切的任务是如何解释他的方程所给出的波函数的物理意义。他注意到，若将方程左乘 $\psi^*(\mathbf{r})$ ，得到

$$i\hbar \psi^*(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \psi^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + \psi^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}). \quad (143)$$

而将方程取复共轭后再左乘 $\psi(\mathbf{r})$ 后, 得到

$$-i\hbar\psi(\mathbf{r})\frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\psi(\mathbf{r})\nabla^2\psi^*(\mathbf{r}) + \psi(\mathbf{r})V(\mathbf{r})\psi^*(\mathbf{r}). \quad (144)$$

两式相减后, 我们有

$$\begin{aligned} i\hbar \left[\psi^*(\mathbf{r})\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}) + \psi(\mathbf{r})\frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\mathbf{r}) \right] &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} [\psi^*(\mathbf{r})\nabla^2\psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r})\nabla^2\psi^*(\mathbf{r})] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot [\psi^*(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r})\nabla\psi^*(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (145)$$

方程两边除掉 $i\hbar$ 后, 又有

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \frac{i\hbar}{2m} \nabla \cdot [\psi^*(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r})\nabla\psi^*(\mathbf{r})]. \quad (146)$$

因此, 若令

$$\rho(\mathbf{r}) = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}), \quad \mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{i\hbar}{2m} [\psi^*(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r})\nabla\psi^*(\mathbf{r})], \quad (147)$$

则上式化为流体力学中熟知的连续性方程

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (148)$$

很自然的, Schrödinger 倾向于将 $\rho(\mathbf{r}, t)$ 解释为电子的质量或电荷密度分布。但是, 物理学家很快发现, 这样的解释会带来许多困难。例如, 若将 $\rho(\mathbf{r}, t)$ 视为电子的质量分布, 而在一些具体的例子中, 在经历了一段时间以后, $\rho(\mathbf{r}, t)$ 会变得在空间中一个很大的区域内非零, 即电子会变得“越来越胖”。这显然是与实验结果不符合的。

最后, 是 Born 提出的波函数的统计解释克服了这一困难。他认为 $\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ 并不代表电子的质量或是电荷密度分布, 而是代表在时刻 t , 在以 \mathbf{r} 为中心的一个小区域 $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$ 中, 找到该电子的几率密度。电子可以出现在空间的不同区域内。但是一旦出现, 就是一个整体, 具有固定的电荷和质量等属性。

另外一方面,也可以假想,有大量的量子处于同样的状态中(用同样的波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 加以描述)。由于发现任何一个粒子处于 \mathbf{r} 处的几率正比于 $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$, 故如果粒子的数目非常大,则在体积元 $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$ 中的粒子数目就会正比于 $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \Delta x \Delta y \Delta z$ 。此时,也可以将 $N|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ 解释为时刻 t 时,在空间 \mathbf{r} 处的粒子密度,而将 $Nq|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ 解释为电荷密度。

同理,根据 Born 的统计解释,现在我们将

$$\mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t) \nabla \psi^*(\mathbf{r}, t)) \quad (149)$$

视为几率流密度。同时,我们也很自然地要求

$$\int_{\Omega} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = 1 < \infty \quad (150)$$

成立。换句话说, $\psi(\mathbf{r}, t)$ 应该是函数空间 $L^2(\Omega)$ 的一个元素。这一空间称为一个 Hilbert 空间。

又由于 $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ 是几率密度, $\psi(\mathbf{r}, t)$ 被称为几率幅。它不是一个可观测量。因此可以被写作

$$\psi(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)| e^{i\alpha(\mathbf{r}, t)}. \quad (151)$$

这里, $e^{i\alpha(\mathbf{r}, t)}$ 称为相位。而 $\alpha(\mathbf{r}, t)$ 可以是任意的实函数。因此,若两个波函数

$$\begin{aligned} \psi_1(\mathbf{r}, t) &= |\psi(\mathbf{r}, t)| e^{i\alpha_1(\mathbf{r}, t)}, \\ \psi_2(\mathbf{r}, t) &= |\psi(\mathbf{r}, t)| e^{i\alpha_2(\mathbf{r}, t)}, \end{aligned} \quad (152)$$

仅有相位之差,则它们在物理上是等价的。

最后,我们注意到, Schrödinger 方程是线性的。因此,若有两个波函数 $\psi_1(\mathbf{r}, t)$ 和 $\psi_2(\mathbf{r}, t)$ 满足相同的方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_1(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_1(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}, t) \quad (153)$$

以及

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_2(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_2(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}, t) \quad (154)$$

则它们的任何一个线性组合

$$\tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) = C_1\psi_1(\mathbf{r}, t) + C_2\psi_2(\mathbf{r}, t) \quad (155)$$

也满足这一方程。我们需要验证的是， $\tilde{\psi}(\mathbf{r}, t)$ 也是 Hilbert 空间 $L^2(\Omega)$ 的一个元素。实际上，我们有

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} |\tilde{\psi}(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} &= \int_{\Omega} |C_1\psi_1(\mathbf{r}, t) + C_2\psi_2(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} \\ &= |C_1|^2 \int_{\Omega} |\psi_1(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} + |C_2|^2 \int_{\Omega} |\psi_2(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} \\ &+ C_1^* C_2 \int_{\Omega} \psi_1^*(\mathbf{r}, t) \psi_2(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} + C_1 C_2^* \int_{\Omega} \psi_2^*(\mathbf{r}, t) \psi_1(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (156)$$

按照定义，此式前面的两项是有界的。很容易验证，上式中最后两个积分也是有界的，因此 $\tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) \in L^2(\Omega)$ 。例如，我们有

$$\begin{aligned} &\left| C_1^* C_2 \int_{\Omega} \psi_1^*(\mathbf{r}, t) \psi_2(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right| \\ &\leq |C_1^*| |C_2| \left| \int_{\Omega} \psi_1^*(\mathbf{r}, t) \psi_2(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right| \\ &\leq |C_1^*| |C_2| \left(\int_{\Omega} |\psi_1(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} \right)^{1/2} \left(\int_{\Omega} |\psi_2(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} \right)^{1/2} \\ &< \infty. \end{aligned} \quad (157)$$

综上所述， $\tilde{\psi}(\mathbf{r}, t)$ 也是 Schrödinger 方程一个有意义的解。换句话说，我们有下面的结论。

设 $\psi_1(\mathbf{r}, t)$ 和 $\psi_2(\mathbf{r}, t)$ 分别代表体系的两个可能的运动状态，则它们的任何一个线性叠加

$$\tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) = C_1\psi_1(\mathbf{r}, t) + C_2\psi_2(\mathbf{r}, t) \quad (158)$$

也是体系的一个可能的状态。这一结论称为态叠加原理。

做为态叠加原理的一个应用，让我们来考虑所谓双缝衍射实验 (详情见 A. I. M. Rae, Nature **401**, 651 (1999))。图中，有一束 C_{60} 分子射向一个双缝装置。将孔 2 堵上后，我们在屏处得到对应于波函数 $\psi_1(\mathbf{r}, t)$ 的粒子分布 $\rho_1(\mathbf{r}, t) = |\psi_1(\mathbf{r}, t)|^2$ 。同理，将孔 1 堵上后，我们得到对应于波函数 $\psi_2(\mathbf{r}, t)$ 的粒子分布

$\rho_2(\mathbf{r}, t) = |\psi_2(\mathbf{r}, t)|^2$ 。现在，我们将两个孔都打开。此时，按照经典物理理论，我们期待屏上总的分子密度分布为

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_1(\mathbf{r}, t) + \rho_2(\mathbf{r}, t) = |\psi_1(\mathbf{r}, t)|^2 + |\psi_2(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (159)$$

但是，根据 Born 对于波函数的统计解释，真正应该求和的是几率幅 $\psi_1(\mathbf{r}, t)$ 和 $\psi_2(\mathbf{r}, t)$ 。因此，实际上得到的分子分布密度函数为

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, t) &= |\psi_1(\mathbf{r}, t) + \psi_2(\mathbf{r}, t)|^2 \\ &= |\psi_1(\mathbf{r}, t)|^2 + |\psi_2(\mathbf{r}, t)|^2 + \psi_1^*(\mathbf{r}, t)\psi_2(\mathbf{r}, t) + \psi_1(\mathbf{r}, t)\psi_2^*(\mathbf{r}, t) \\ &\neq |\psi_1(\mathbf{r}, t)|^2 + |\psi_2(\mathbf{r}, t)|^2 = \rho_1(\mathbf{r}, t) + \rho_2(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (160)$$

那么到底哪一个对呢？实验证明第二个公式是对的。从而说明 Born 对于波函数的统计解释是正确的。

既然 $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ 可以解释做粒子的分布几率密度函数，我们很自然地定义

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}, t)x\psi(\mathbf{r}, t) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} x|\psi(\mathbf{r}, t)|^2, \\ \bar{y} &= \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}, t)y\psi(\mathbf{r}, t) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} y|\psi(\mathbf{r}, t)|^2, \\ \bar{z} &= \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}, t)z\psi(\mathbf{r}, t) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} z|\psi(\mathbf{r}, t)|^2, \end{aligned} \quad (161)$$

为粒子在时刻 t 的中心位置。同理，我们可以定义

$$\bar{V} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}, t)V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}, t) \quad (162)$$

为粒子的平均势能。我们可进一步将其它力学量的平均值定义为

$$\bar{O} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}, t)\hat{O}\psi(\mathbf{r}, t). \quad (163)$$

以动量为例。Schrödinger 注意到，对于 De Broglie 波，下面的方程成立

$$\begin{aligned} &\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} [\psi_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)] = (\hbar k_x) [\psi_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)] \\ &= p_x [\psi_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)], \\ &\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} [\psi_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)] = (\hbar k_y) [\psi_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= p_y [\psi_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)], \\
&\quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} [\psi_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)] = (\hbar k_z) [\psi_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)] \\
&= p_z [\psi_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)].
\end{aligned} \tag{164}$$

因此，我们可以尝试着将算符

$$\frac{\hbar}{i} \nabla = \mathbf{i} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \tag{165}$$

解释作动量算符。因此，在任何一个态 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 中，粒子动量的平均值为

$$\bar{\mathbf{p}} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{r}, t) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(\mathbf{r}, t), \tag{166}$$

而动能平均值则可写作

$$\bar{T} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 \psi(\mathbf{r}, t) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}, t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi(\mathbf{r}, t). \tag{167}$$

我们下面会经常用到这些表达式。

更为重要的是，有了动量算符的表达式后，Schrödinger 得以证明他的波动力学和 Heisenberg 的矩阵力学的等价性。实际上，Heisenberg 的矩阵力学的核心是对易关系式

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \hat{I}. \tag{168}$$

而在 Schrödinger 的波动力学中， $\hat{x} = x$, $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \nabla_x$. 现在，我们要验证，将算符

$$\hat{O} \equiv \left[x, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right] \tag{169}$$

作用在任何一个波函数上，其结果都是将这个函数乘以 $i\hbar$ ，从而得到量子力学两种形式的等价性。

任取波函数 $\phi(\mathbf{r}, t)$ 。我们有

$$\begin{aligned}
&\left[x, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right] \phi(\mathbf{r}, t) \\
&= x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \phi(\mathbf{r}, t) - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (x \phi(\mathbf{r}, t))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \phi(\mathbf{r}, t) - \frac{\hbar}{i} \phi(\mathbf{r}, t) - x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \phi(\mathbf{r}, t) \\
&= -\frac{\hbar}{i} \phi(\mathbf{r}, t) \\
&= i\hbar \phi(\mathbf{r}, t).
\end{aligned} \tag{170}$$

因此，在 Schrödinger 波动力学中，对易关系式

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \hat{I} \tag{171}$$

的确成立。

§ 1-7 Heisenberg 的测不准原理

量子力学理论的一个重要问题是，人们应该如何理解对易关系式

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \hat{I} \tag{172}$$

的物理含义。对于这一问题的回答是由 Heisenberg 在 1927 年给出的。我们下面的推导与他原来的推导不尽相同。

假设我们有两个力学量 \hat{A} 和 \hat{B} ，满足对易关系

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}. \tag{173}$$

现在，我们任取一个态 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 。定义

$$\overline{A} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{A} \psi(\mathbf{r}, t), \quad \overline{B} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{B} \psi(\mathbf{r}, t), \tag{174}$$

及

$$\overline{C} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{C} \psi(\mathbf{r}, t). \tag{175}$$

若 \hat{A} 和 \hat{B} 皆为厄密算符，则我们有

$$\overline{(\hat{A} - \overline{A})^2} \overline{(\hat{B} - \overline{B})^2} \geq \frac{1}{4} \overline{C}^2. \tag{176}$$

证：任取一个实参量 ξ 。我们考虑积分

$$\int_{\Omega} d\mathbf{r} |\xi \hat{A} \psi(\mathbf{r}, t) + i \hat{B} \psi(\mathbf{r}, t)|^2 \geq 0. \tag{177}$$

将被积函数展开后，我们有

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega} d\mathbf{r} |\xi \hat{A}\psi(\mathbf{r}, t) + i\hat{B}\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \\
&= \int_{\Omega} d\mathbf{r} \xi^2 (\hat{A}\psi(\mathbf{r}, t))^* (\hat{A}\psi(\mathbf{r}, t)) + \int_{\Omega} d\mathbf{r} (-i)(i) (\hat{B}\psi(\mathbf{r}, t))^* (\hat{B}\psi(\mathbf{r}, t)) \\
&+ \int_{\Omega} d\mathbf{r} \xi (\hat{A}\psi(\mathbf{r}, t))^* (i\hat{B}\psi(\mathbf{r}, t)) + \int_{\Omega} d\mathbf{r} \xi (i\hat{B}\psi(\mathbf{r}, t))^* (\hat{A}\psi(\mathbf{r}, t)). \quad (178)
\end{aligned}$$

今后，我们将仅仅考虑满足以下条件的算符

$$\int_{\Omega} d\mathbf{r} (\hat{S}\psi(\mathbf{r}, t))^* \phi(\mathbf{r}, t) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}, t) (\hat{S}\phi(\mathbf{r}, t)). \quad (179)$$

这里， $\psi(\mathbf{r}, t)$ 和 $\phi(\mathbf{r}, t)$ 为任意一对在区域 Ω 内平方可积的函数。这样的算符称为 Hermite 算符。首先，让我们看一下 \hat{x} 和 \hat{p}_x 是否满足这一条件。

对于 \hat{x} ，我们显然有

$$\int_{\Omega} \phi^*(\mathbf{r}, t) \hat{x} \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \int_{\Omega} (\hat{x} \phi(\mathbf{r}, t))^* \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (180)$$

因此， \hat{x} 的确是 Hermite 算符。而对于动量算符 $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ ，利用分步积分，我们可以验证

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega} \phi^*(\mathbf{r}, t) \hat{p}_x \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \int_{\Omega} \phi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \\
&= \left. \frac{\hbar}{i} \phi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) \right|_{\partial\Omega} - \frac{\hbar}{i} \int_{\Omega} \left(\frac{\partial}{\partial x} \phi(\mathbf{r}, t) \right)^* \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \\
&= \int_{\Omega} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \phi(\mathbf{r}, t) \right)^* \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (181)
\end{aligned}$$

因此，动量算符也是 Hermite 的。

假设算符 \hat{A} 和 \hat{B} 都是厄密的，则我们可以将上面的不等式进一步改写为

$$\begin{aligned}
& \xi^2 \int_{\Omega} \phi^*(\mathbf{r}, t) \hat{A}^2 \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} + \int_{\Omega} \phi^*(\mathbf{r}, t) \hat{B}^2 \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \\
&+ i\xi \int_{\Omega} \phi^*(\mathbf{r}, t) [\hat{A}, \hat{B}] \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \xi^2 \overline{\hat{A}^2} + \overline{\hat{B}^2} + i^2 \xi \overline{\hat{C}} \\
&= \xi^2 \overline{\hat{A}^2} + \overline{\hat{B}^2} - \xi \overline{\hat{C}} \equiv F(\xi). \quad (182)
\end{aligned}$$

这是一个 ξ 的二次多项式，其极值点为

$$\xi_0 = \frac{\overline{\hat{C}}}{2\overline{\hat{A}^2}}, \quad (183)$$

由于 $\overline{\hat{A}^2} \geq 0$ ，这是 $F(\xi)$ 的一个极小点。而相应的极小值则为

$$F(\xi_0) = \overline{\hat{B}^2} - \frac{\overline{\hat{C}^2}}{4\overline{\hat{A}^2}} \geq 0, \quad (184)$$

或是

$$\overline{\hat{A}^2} \overline{\hat{B}^2} \geq \frac{1}{4} \overline{\hat{C}^2}. \quad (185)$$

为了完成证明，我们现在定义新的算符

$$\Delta\hat{A} \equiv \hat{A} - \overline{\hat{A}}, \quad \Delta\hat{B} \equiv \hat{B} - \overline{\hat{B}}. \quad (186)$$

显然，我们仍然有

$$[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] = i\hat{C}. \quad (187)$$

重复上面的步骤，我们最后得到

$$\overline{(\Delta\hat{A})^2} \overline{(\Delta\hat{B})^2} = \overline{(\hat{A} - \overline{\hat{A}})^2} \overline{(\hat{B} - \overline{\hat{B}})^2} \geq \frac{1}{4} \overline{\hat{C}^2}. \quad (188)$$

而这一不等式既是我们要证明的。

若令 $\hat{A} = \hat{x}$, $\hat{B} = \hat{p}_x$ 和 $\hat{C} = \hbar$ ，我们既得到 Heisenberg 的测不准关系式

$$\overline{(\Delta\hat{x})^2} \overline{(\Delta\hat{p}_x)^2} \geq \frac{1}{4} \hbar^2. \quad (189)$$

这一关系式告诉我们， Δx 和 Δp_x 不能同时为零。实际上，若其中一个量为零，则另外一个只能取值无穷大。

根据 Landau，这一关系恰恰表明，量子力学从本质上是不同于我们过去熟知的经典力学规律的。他讲，一般的经典理论自身都是完备的，并不依赖于它们各自的极限理论。例如，相对论力学可以在自身的原则基础上建立起来。不错，牛顿力学是其在粒子运动速度远小于光速时的极限理论。但是为了构造相对论力学体系，人们原则上并不需要借助于牛顿力学。然而，人们却根本不可能在将经典力学抛在一边的情况下去构造量子力学的理论框架，尽管前者可以视作后者在 $\hbar \rightarrow 0$ 极限下的近似理论。这是由于，在量子力学理论中，一切有意义的物理量都是所谓可观测测量。这就要求，为了描述一个

粒子的运动，除了该粒子本身的存在之外，还必须存在有被称之为“仪器”的物体存在，而后者的动力学是由经典物理学加以支配的。换句话说，**量子力学理论上告诉我们的是，一个量子客体是如何与经典物体(仪器)相互作用的**。当一个量子客体与“仪器”相互作用时，两者的状态都会发生变化。而这一变化的性质与幅度都取决于该客体的状态。这就使得人们可以反过来定量地描述量子客体的动力学。这一观点是哥本哈根学派量子理论的基础。

用一句话概括之，即量子力学在物理理论中占据着一个十分特殊的地位。它不仅将经典力学作为它的极限理论，同时它也需要经典力学来构造它自身。

测量过程的一个非常重要的特性是，原则上它要改变量子客体的状态。而且越是为了取得精确的测量结果，就会对于客体的状态造成越大的扰动。以测量一个电子的坐标为例。无论怎样，测量都会对于电子的动量带来扰动。假设在一段时间间隔 T 内，我们进行了一串测量，而每次测量都改变了电子的动量。其结果是电子的轨迹不会是在一条光滑曲线上的。并且每次对于电子的坐标测得越是精确，曲线的不光滑度就越是厉害，也就越是无从定义电子的轨道。换句话说，只有减低电子坐标测量的精密度，我们才有可能减低每次测量带来的对于电子动量的扰动，也才能谈及电子的轨道。这是 Heisenberg 的测不准原理告诉我们的。它导致了电子的轨道是没有物理意义的这一结果。

另外一方面，假如我们保持坐标测量的精确度不变，而不断缩小测量的时间间隔 T 。我们会看到，由于测量对于电子动量的扰动，电子的坐标分布根本不会在一条直线上。因此，在量子力学中，如果坚持要无限精确地测量电子的坐标，人们就无法定义电子的速度或是动量。这是由测不准原理决定的。

最后，我们看一个测不准原理的具体应用。

例：利用测不准原理说明氢原子最低能量态(基态)的存在。假设电子到原子核(质子)的平均距离为 \bar{r} 。当这个量很小，即 $\bar{r} \sim 0$ 时，我们可以近似地将它取作

$$\bar{r} \cong \sqrt{(\Delta r)^2}. \quad (190)$$

同理，我们也可以将电子的平均动量写作 $\bar{p} \cong \sqrt{(\Delta p)^2}$ 。根据测不准原理，我

们可以建立二者之间如下的关系

$$\bar{p} \cong \sqrt{(\Delta p)^2} \cong \sqrt{\frac{\hbar^2}{4(\Delta r)^2}} \cong \sqrt{\frac{\hbar^2}{4\bar{r}^2}}. \quad (191)$$

由此，我们可以将氢原子的能量写作

$$E(\bar{r}) \cong \frac{\bar{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{\bar{r}} \cong \frac{1}{2m} \frac{\hbar^2}{4\bar{r}^2} - \frac{e^2}{\bar{r}}. \quad (192)$$

为了求得其极小值，我们将之对于 \bar{r} 求导，并令得到的结果为零。我们有

$$\frac{dE(\bar{r})}{d\bar{r}} = \frac{\hbar^2}{8m} (-2) \frac{1}{\bar{r}^3} + \frac{e^2}{\bar{r}^2} = 0. \quad (193)$$

由此式我们解得

$$\bar{r}_0 = \frac{\hbar^2}{4me^2}. \quad (194)$$

将它代入氢原子能量 $E(\bar{r})$ 的表达式后，我们得到这一能量的下界

$$E_0 \equiv E(\bar{r}_0) = -\frac{2me^4}{\hbar^2}. \quad (195)$$

首先，我们看到，这一下界是一个有限的数，而不是经典电动力学理论所预期的负无穷大。因此，Bohr 的氢原子具有最低能量态的假设得到证实。其次，将这一下界与 Bohr 所获得的氢原子的基态能量

$$E(n=1) = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \quad (196)$$

相比较，我们看到，它们在数量级上是一样的。这说明，量子体系的稳定性是源于 Heisenberg 的测不准原理。

练习一：

(1) 定义一个粒子的轨道角动量算符为

$$\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = (yp_z - zp_y)\mathbf{i} + (zp_x - xp_z)\mathbf{j} + (xp_y - yp_x)\mathbf{k}. \quad (197)$$

利用对易关系式

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar, \quad (198)$$

证明下面的对易关系

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y. \quad (199)$$

(2) 习题集： 4.1 , 4.4 , 4.7 , 4.10 和 4.13 题。

练习二：

(1) 教科书 57 页 2.1 和 2.2 题。

(2) 习题集： 1.1 , 1.2 , 4.29 (应将题中的记号 $|\psi\rangle$ 理解为波函数 $\psi(\mathbf{r})$) , 4.30 , 5.12 和 5.14 题。