

量子力学

Quantum Mechanics

傅林

2024 年秋

目录

1 波函数	4
1.1 薛定谔方程	4
1.2 测量与坍缩	4
1.3 波函数的特性	5
1.4 位置算符和动量算符	6
1.5 不确定原理	7
2 定态薛定谔方程	8
2.1 定态与分离变量法	8
2.2 一维无限深方势阱	10
2.2.1 求解	10
2.2.2 ψ_n 的性质	11
2.2.3 定态解	12
2.3 谐振子	13
2.3.1 问题引入	13
2.3.2 代数法——升降阶算符	13
2.3.3 解析法——幂级数解	16
2.4 厄米多项式	18
2.5 自由粒子	18
2.6 δ 函数势	21
2.6.1 束缚态和散射态	21
2.6.2 δ 函数	22
2.6.3 δ 函数势	22
2.7 有限深方势阱	25
3 形式理论	30
3.1 希尔伯特空间	30
3.2 可观测量	31
3.2.1 厄米算符	31
3.2.2 确定值态	31
3.3 厄米算符的本征函数	32
3.3.1 分立谱	32
3.3.2 连续谱	32
3.4 广义统计诠释	34

3.5 不确定原理	35
3.5.1 一般证明	35
3.5.2 最小不确定波包	36
3.5.3 能量-时间不确定原理	37
3.6 矢量和算符	38
3.6.1 希尔伯特空间中的基底	38
3.6.2 狄拉克符号	40
4 三维空间中的量子力学	42
4.1 向三维的推广	42
4.2 球坐标系中的薛定谔方程	42
4.2.1 分离变量法	42
4.2.2 角动量方程	43
4.2.3 径向方程	45
4.3 氢原子	47
4.3.1 径向波函数	47
4.3.2 幂级数解	49
4.3.3 空间波函数	50
4.3.4 氢原子光谱	52
4.4 角动量	53
4.4.1 正则对易关系	53
4.4.2 角动量基本对易关系	53
4.4.3 本征值	54
4.4.4 本征函数	57
4.5 自旋	58
4.5.1 引入	58
4.5.2 自旋 $1/2$	59
4.5.3 磁场中的电子	60
5 不含时微扰理论	63
5.1 非简并微扰理论	63
5.1.1 一般理论	63
5.1.2 一级修正	64
5.1.3 二级修正	65
5.2 简并微扰理论	65
6 含时问题的近似方法	67
6.1 引言	67
6.2 含时微扰理论	68
6.3 常微扰	69
6.3.1 跃迁概率	69

1 波函数

1.1薛定谔方程

假设一个质量为 m 的粒子被限制在 x 轴运动，所受的力为 $F(x, t)$. 经典力学的目的是求出这个粒子的坐标随时间的演变 $x(t)$ ，并由此求出其他运动量，如速度 $v = dx/dt$ ，动量 $p = mv$ 等. 最重要的物理定律，当属牛顿第二定律： $F = ma$.

但在量子力学中，我们要寻找的是粒子的波函数 $\Psi(x, t)$ ，它由薛定谔方程确定：

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V\Psi \quad (1.1)$$

薛定谔方程的作用和地位就像牛顿第二定律：给定适当的初始条件，它就能确定之后所有时刻的波函数 $\Psi(x, t)$.

波函数描述的是粒子位置在空间的概率分布，也就是说即使我们知道了粒子的波函数，我们仍不能在测量其位置的实验中确切地预言结果——量子力学所能提供的仅是一些可能结果的统计信息。 $|\Psi(x, t)|^2$ 给出了 t 时刻位于 x 处发现这个粒子的概率，或更精确地说：

$$\int_a^b |\Psi(x, t)|^2 dx = \{ \text{在 } t \text{ 时刻发现粒子处于 } a \text{ 和 } b \text{ 之间的概率} \} \quad (1.2)$$

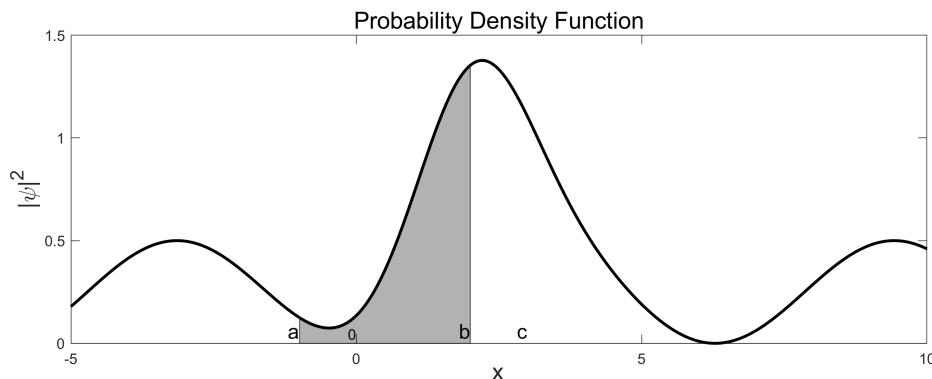


图 1.1: 一个典型的波函数

1.2 测量与坍缩

图1.1给出了一个典型波函数的图像. 假设我们对这个粒子进行一次测量，发现它正好位于 C 点. 下面我们要思考一个问题：在我们进行测量之前，这个粒子在哪里？

关于这个问题，有三种不同的回答，它们代表了三种主要学派对不确定性的看法：

1. 现实主义学派: 粒子还是在 C 点.
2. 正统学派: 粒子哪也不在.
3. 不可知论学派: 拒绝回答.

直至今日, 这三种观点都还有自己的支持者. 但是在今日, 实验已经决定性地证实了正统观点: 一个粒子在测量前没有一个确定的位置.

如果紧接着第一次测量进行第二次测量, 结果又如何? 答案是粒子依然在 C 点. 这是因为第一次测量完全改变了波函数, 使波函数发生了坍缩, 在 C 点形成了一个尖锐的波形. 但是由于波函数遵从薛定谔方程, 这个波将很快弥散开来, 因此第二次测量要立即进行.

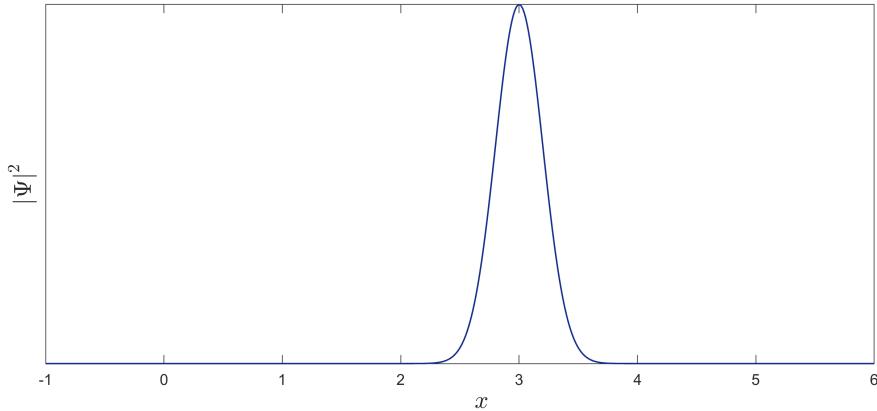


图 1.2: 波函数的坍缩

1.3 波函数的特性

首先, 由于 $|\Psi|^2$ 实质上是一个概率密度函数, 因此它必须满足归一化:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1 \quad (1.3)$$

我们要说明一点: 观察薛定谔方程 (1.1) 可知, 如果 $\Psi(x, t)$ 是方程的解, 那么将其乘上一个因子 A 后, $A\Psi(x, t)$ 仍然是方程的解. 也就是说我们必须通过合适地选择 A 来使波函数归一化, 只需要将 $A\Psi$ 代入式 (1.3) 即可解出 A .

新的问题来了, 假设我们在 $t = 0$ 时刻归一化了波函数, 那之后波函数是否能保持归一化呢? 我们给出一个结论: 薛定谔方程具有奇妙的性质, 它会自动保持波函数的归一化!

要证明这个结论, 我们只需要证明式 (1.3) 的积分是不随时间改变的常数即可, 也就是证明:

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 0 \quad (1.4)$$

我们可以交换积分和求导的次序:

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(x, t)|^2 dx \quad (1.5)$$

上式右边的被积函数, 可以利用求导的性质改写成:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 = \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^* \Psi) = \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi \quad (1.6)$$

薛定谔方程又可以写成：

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} V \Psi \quad (1.7)$$

取其复共轭得

$$\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} + \frac{i}{\hbar} V \Psi^* \quad (1.8)$$

将式 (1.7) 和 (1.8) 代入式 (1.6)，得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 &= \frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \Psi \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) \right] \end{aligned} \quad (1.9)$$

这样一来，式 (1.5) 的积分可写成

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = \frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0 \quad (1.10)$$

上式之所以等于 0，是因为当 x 趋于无穷时， $\Psi(x, t)$ 必须趋于 0，否则波函数就不可能归一化。至此，结论得到证明。

1.4 位置算符和动量算符

我们已经知道， $|\Psi|^2$ 是 x 的概率密度函数，因此 x 的数学期望（均值）应该是

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\Psi(x, t)|^2 dx \quad (1.11)$$

当体系随时间 t 演化时， $\langle x \rangle$ 也将改变，我们现在想研究它随时间变化的快慢，因此可以将其对 t 求导：

$$\frac{d \langle x \rangle}{dt} = \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 dx = \frac{i\hbar}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial}{\partial x} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) dx \quad (1.12)$$

利用分部积分，上式可写成：

$$\frac{d \langle x \rangle}{dt} = -\frac{i\hbar}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) dx \quad (1.13)$$

对上式的第二项再进行一次分部积分，便得

$$\frac{d \langle x \rangle}{dt} = -\frac{i\hbar}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx \quad (1.14)$$

注意，式 (1.14) 表示的是 x 的期望的“速度”，它和粒子的速度不是一回事。但就我们当前的目的而言，可以假设速度的期望就等于 $\langle x \rangle$ 对时间的导数，即

$$\langle v \rangle = \frac{d \langle x \rangle}{dt} \quad (1.15)$$

然后我们还可以根据 $p = mv$ ，写出动量：

$$\langle p \rangle = m \frac{d \langle x \rangle}{dt} = -i\hbar \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx \quad (1.16)$$

现在式 (1.11) 和 (1.16) 告诉了我们 $\langle x \rangle$ 和 $\langle p \rangle$ ，我们可以把它们写成更加有意思的形式：

$$\langle x \rangle = \int \Psi^* \textcolor{red}{x} \Psi dx \quad (1.17)$$

$$\langle p \rangle = \int \Psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi dx \quad (1.18)$$

式中 x 称为位置算符, $(\hbar/i)(\partial/\partial x)$ 称为动量算符. 当我们要求期望时, 只需要在 Ψ^* 和 Ψ 中间放入合适的算符, 然后积分即可.

这两个算符的作用比我们想象的要大得多, 因为所有经典力学量都可以表示成坐标和动量的函数. 要计算物理量 $Q(x, p)$ 的期望, 我们只需要将所有的 p 都换成 $(\hbar/i)(\partial/\partial x)$, 再将得到的算符放在 Ψ^* 和 Ψ 之间, 然后积分即可.

$$\langle Q(x, p) \rangle = \int \Psi^* Q \left(x, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx \quad (1.19)$$

例如, 动能可以写成

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (1.20)$$

按照上面的方法, 我们可以很快写出它的期望:

$$\langle T \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} dx \quad (1.21)$$

1.5 不确定原理

我们可以通过一个直观的例子来引入本节的内容. 假设你手握着一根绳子的一端, 有节奏地上下摆动而形成一个波, 如图1.3a所示. 如果有人问你: 这个波在哪里? 你可能会觉得有些不好回答, 因为这个波在空间中一个范围内都有分布. 但如果他问波长是多少, 这就非常好回答了, 因为波形是相当规律的.

现在你突然抖动一下绳子, 在绳子上得到一个孤立传播的波峰, 如图1.3b所示. 这样一来第一个问题就有意义了: 你可以很轻易地描述这个波峰的位置. 但第二个问题就有些麻烦了, 它没有一个明确的周期, 你无法赋予它一个准确的波长.

也就是说, 在这个例子中, 存在一种“鱼和熊掌不可兼得”的制约: 波的位置越精确, 波长就越不精确, 反之亦然.

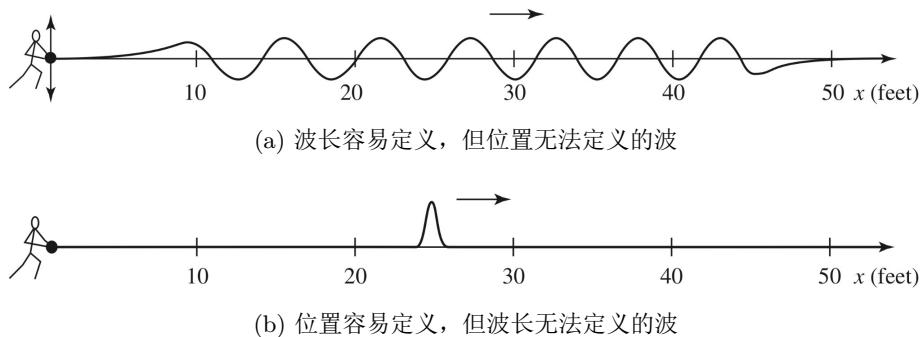


图 1.3: 一个非常直观的例子

对于量子力学中的波函数 Ψ , 同样也存在一个制约关系. 粒子的动量 p 同波长 λ 的联系由德布罗意公式给出:

$$p = \frac{\hbar}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} \quad (1.22)$$

位置 x 的标准差 σ_x 与动量 p 的标准差 σ_p 满足海森堡不确定原理:

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.23)$$

式 (1.23) 告诉我们: 永远无法同时精确得到粒子的位置与动量. 位置信息越精确, 动量就越不确定, 反之亦然.

2 定态薛定谔方程

2.1 定态与分离变量法

在上一章，我们开门见山引入了一个非常重要的方程——薛定谔方程 (1.1). 下面我们将着眼于它的求解.

我们先锁定一个很重要的假设：方程中 V 是不依赖时间的. 这样一来，薛定谔方程可以用分离变量法进行求解. 我们假定解 $\Psi(x, t)$ 具有如下形式：

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \cdot \varphi(t) \quad (2.1)$$

然后可以写出：

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \psi \frac{d\varphi}{dt}, \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{d^2 \psi}{dx^2} \varphi \quad (2.2)$$

代入薛定谔方程 (1.1)，得

$$i\hbar \psi \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} \varphi + V \psi \varphi \quad (2.3)$$

两边同时除以 $\psi \varphi$ ，得

$$i\hbar \frac{1}{\varphi} \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V \quad (2.4)$$

让我们观察式 (2.4)：左边仅是 t 的函数，右边仅是 x 的函数. 如果它们想要相等，只有一种可能：两边都是常数. 我们把这个常数记为 E ，即

$$i\hbar \frac{1}{\varphi} \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V = E \quad (2.5)$$

这样一来，我们实质上可以得到两个微分方程：

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{iE}{\hbar} \varphi \quad (2.6)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V \psi = E \psi \quad (2.7)$$

方程 (2.6) 是非常好求解的，其解应该是一个指数函数：

$$\varphi(t) = e^{-\frac{iE}{\hbar} t} \quad (2.8)$$

方程 (2.7) 称为定态薛定谔方程，如果不给定 $V(x)$ 的具体形式，我们将无法求解.

下面做几点说明：

1. 尽管波函数本身

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-\frac{iE}{\hbar} t} \quad (2.9)$$

和时间有关，但概率密度

$$|\Psi(x, t)|^2 = \Psi^* \Psi = \psi^* e^{\frac{iE}{\hbar}t} \psi e^{-\frac{iE}{\hbar}t} = |\psi(x)|^2 \quad (2.10)$$

却不依赖时间.

2. 任何力学量的期望值也是不依赖于时间的，因此我们完全可以将式 (1.19) 改写为：

$$\langle Q(x, p) \rangle = \int \psi^* Q \left(x, \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \psi dx \quad (2.11)$$

3. 在经典力学中，总能量 (动能加势能) 称为哈密顿量：

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (2.12)$$

通过上一章介绍的替换规则，我们可以写出哈密顿算符的表达式：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (2.13)$$

这样一来定态薛定谔方程可以写为：

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.14)$$

总能量的期望值为

$$\langle H \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi dx = E \int |\psi|^2 dx = E \quad (2.15)$$

4. 我们还可以写出：

$$\hat{H}^2 \psi = \hat{H}(\hat{H}\psi) = \hat{H}(E\psi) = E(\hat{H}\psi) = E^2 \psi \quad (2.16)$$

因此

$$\langle H^2 \rangle = \int \psi^* \hat{H}^2 \psi dx = E^2 \int |\psi|^2 dx = E^2 \quad (2.17)$$

因此 H 的方差为：

$$\sigma_H^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = 0 \quad (2.18)$$

也就是说，总能量的每次测量结果都是确定的 E ，它的分布没有弥散.

我们将讨论到，定态薛定谔方程将给出一个无限的解集 $(\psi_1(x), \psi_2(x), \psi_3(x), \dots)$ ，每一个解有相应的分离变量常数 (E_1, E_2, E_3, \dots) ，对应每个能量值有不同的波函数：

$$\Psi_1(x, t) = \psi_1(x) e^{-\frac{iE_1}{\hbar}t}, \Psi_2(x, t) = \psi_2(x) e^{-\frac{iE_2}{\hbar}t}, \dots \quad (2.19)$$

而一般解是分离变量解的线性组合：

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) e^{-\frac{iE_n}{\hbar}t} \quad (2.20)$$

写出该形式的一般解后，余下的事情便是寻找符合定解条件的 $\{c_i\}$.

2.2 一维无限深势阱

2.2.1 求解

我们在前面已经提到，若要求解定态薛定谔方程，我们必须知道 $V(x)$ 的具体形式。本节我们将考虑一种非常特殊的 $V(x)$ 分布，其表达式如下：

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq a \\ \infty, & \text{else} \end{cases} \quad (2.21)$$

这便是经典的一维无限深势阱。

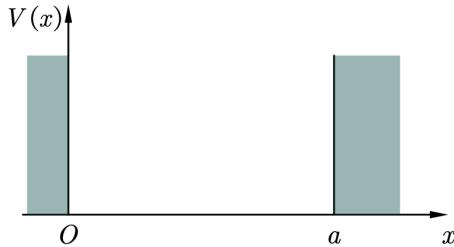


图 2.1: 一维无限深势阱

显然在势阱外 $\psi(x) = 0$ ，因为粒子出现在那里的概率为零；在势阱内 $V = 0$ ，定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0 \quad (2.22)$$

式 (2.22) 是我们再熟悉不过的谐振动微分方程，其解为：

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx, \quad k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (2.23)$$

解中的 A 和 B 需要由边界条件来确定，本问题中的边界条件为：

$$\psi(0) = \psi(a) = 0 \quad (2.24)$$

代入 $\psi(0) = 0$ ，得到 $B = 0$ ，因此

$$\psi(x) = A \sin kx \quad (2.25)$$

然后再代入 $\psi(a) = 0$ ，得到

$$A \sin ka = 0 \rightarrow ka = \pm n\pi \quad (2.26)$$

$k = 0$ 时解没有意义，而且负的 k 值不会给出新解，所以真正可区分的有意义的解为：

$$k_n = \frac{n\pi}{a}, \quad E_n = \frac{k_n^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.27)$$

我们发现：一维无限深势阱中粒子的能量不能是任意的，它只能取一些离散的值。

为了求出 A ，我们可以对 ψ 进行归一化：

$$\int_0^a |\psi|^2 dx = \int_0^a A^2 \sin^2(kx) dx = A^2 \frac{a}{2} = 1 \rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (2.28)$$

这样，势阱内的解为：

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad (2.29)$$

2.2.2 ψ_n 的性质

我们看到，解定态薛定谔方程的确得到了一个无限的解集，我们把前几个函数画在图2.2中。其中 ψ_1 具有最低的能量，称为基态；其他态的能量正比于 n^2 增加，称为激发态。

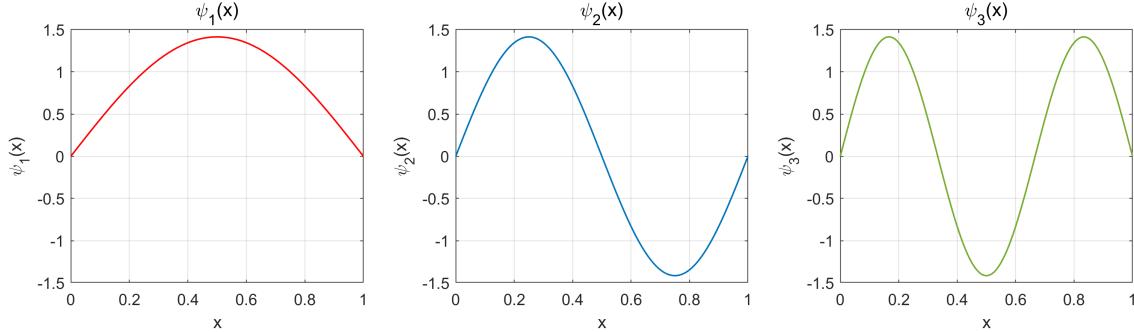


图 2.2: 前三个定态的图像

我们可以总结出 $\psi_n(x)$ 的一些重要而有趣的性质。

1. 它们相对于势阱的中心是奇偶交替的。 ψ_1 是偶函数， ψ_2 是奇函数， ψ_3 是偶函数，依此类推。
2. 随着能量增加，态的节点（与 x 轴的交点）逐渐增加。端点不算，则 ψ_1 没有， ψ_2 有 1 个， ψ_3 有 2 个，依此类推。
3. 它们具有正交性。即当 $m \neq n$ 时，

$$\int \psi_m(x)^* \psi_n(x) dx = 0 \quad (2.30)$$

4. 它们是完备的。也就是说任意一个函数 $f(x)$ ，都可以用它们的线性组合来表示：

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad (2.31)$$

关于正交性，我们可以简单证明一下。当 $m \neq n$ 时，

$$\begin{aligned} \int \psi_m(x)^* \psi_n(x) dx &= \frac{2}{a} \int_0^a \sin\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx \\ &= \frac{1}{a} \int_0^a \left[\cos\left(\frac{m-n}{a}\pi x\right) - \cos\left(\frac{m+n}{a}\pi x\right) \right] dx \\ &= \left\{ \frac{1}{(m-n)\pi} \sin\left(\frac{m-n}{a}\pi x\right) - \frac{1}{(m+n)\pi} \sin\left(\frac{m+n}{a}\pi x\right) \right\} \Big|_0^a \\ &= 0 \end{aligned}$$

当 $m = n$ 时，由概率密度的归一性，易得

$$\int \psi_m(x)^* \psi_n(x) dx = 1$$

利用 Kronecker 符号，我们可以把上面两个结果写成一个式子：

$$\int \psi_m(x)^* \psi_n(x) dx = \delta_{mn} \quad (2.32)$$

至于完备性，不难看出式 (2.31) 其实就是 $f(x)$ 的傅里叶展开式。如果要求式中的系数 c_n ，我们可以在式 (2.31) 两边乘上 $\psi_m(x)^*$ ，然后积分：

$$\int \psi_m(x)^* f(x) dx = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \int \psi_m(x)^* \psi_n(x) dx \xlongequal{\text{正交性}} c_m \quad (2.33)$$

因此

$$c_n = \int \psi_n(x)^* f(x) dx \quad (2.34)$$

2.2.3 定态解

将式 (2.29) 代入式 (2.20)，得到含时薛定谔方程的一般解为：

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \exp\left(-\frac{i n^2 \pi^2 \hbar}{2ma^2} t\right) \quad (2.35)$$

如果知道了初始波函数 $\Psi(x, 0)$ ，那么

$$\Psi(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) \quad (2.36)$$

然后利用正交性，可以求得系数：

$$c_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \int_0^a \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \Psi(x, 0) dx \quad (2.37)$$

我们在后面将会看到， $|c_n|^2$ 告诉我们的是对能量的一个测量得到结果是 E_n 的概率。因此，所有可能事件的概率之和为 1：

$$\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 = 1 \quad (2.38)$$

从 Ψ 的归一性可以导出上式。我们只考虑 $t = 0$ 的情况（当然可以推广到任意 t 的情况），则

$$\begin{aligned} 1 &= \int |\Psi(x, 0)|^2 dx \\ &= \int \left(\sum_{m=1}^{\infty} c_m \psi_m(x) \right)^* \left(\sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) \right) dx \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} c_m^* c_n \int \psi_m(x)^* \psi_n(x) dx \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} c_m^* c_n \delta_{mn} = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 \end{aligned}$$

此外，能量的期望值为：

$$\langle H \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 E_n \quad (2.39)$$

由于得到某个特定能量的概率是不依赖时间的，因此 H 的期望值也是不依赖时间的，这便是能量守恒在量子力学中的体现。

2.3 谐振子

2.3.1 问题引入

经典物理的弹簧振子模型我们已经非常熟悉了，弹簧弹性势能的表达式为：

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.40)$$

而在量子力学中，可以将定态薛定谔方程 (2.7) 中的势能 V 也仿照上面的形式去定义：

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad (2.41)$$

则定态薛定谔方程变为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi = E\psi \quad (2.42)$$

想要求解 (2.42) 这个微分方程，有两种方法：一是幂级数法，二是代数方法。我们下面将首先介绍代数方法，因为它比较快而且简单。

2.3.2 代数法——升降阶算符

算符引入与计算

首先让我们把式 (2.42) 写成如下形式：

$$\frac{1}{2m}\left[\hat{p}^2 + (m\omega x)^2\right]\psi = E\psi \quad (2.43)$$

式中 $\hat{p} \equiv -(\hbar i)\frac{d}{dx}$ 是动量算符。求解的基本思想是分解哈密顿算符

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left[\hat{p}^2 + (m\omega x)^2\right] \quad (2.44)$$

为此，我们定义新的算符：

$$\hat{a}_\pm \equiv \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(\mp i\hat{p} + m\omega x) \quad (2.45)$$

可能现在会觉得突然引入这么一个奇怪的算符有些摸不着头脑，但先别急，这个算符的作用马上就会体现出来。

我们可以试着将两个算符做乘积：

$$\begin{aligned} \hat{a}_-\hat{a}_+ &= \frac{1}{2\hbar m\omega}(i\hat{p} + m\omega x)(-i\hat{p} + m\omega x) \\ &= \frac{1}{2\hbar m\omega}\left[\hat{p}^2 + (m\omega x)^2 - im\omega(x\hat{p} - \hat{p}x)\right] \end{aligned} \quad (2.46)$$

我们发现，和 \hat{H} 的表达式比起来，上式多出了一个额外项，关于 $(x\hat{p} - \hat{p}x)$ ，我们将其称为 x 与 \hat{p} 的对易式，这是衡量它们能否交换的量度。一般有，算符 \hat{A} 与 \hat{B} 的对易式为：

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (2.47)$$

引入这个符号后，式 (2.46) 可写成：

$$\hat{a}_-\hat{a}_+ = \frac{1}{2\hbar m\omega}\left[\hat{p}^2 + (m\omega x)^2\right] - \frac{i}{2\hbar}[x, \hat{p}] \quad (2.48)$$

我们要求出 x 与 \hat{p} 的对易式 $[x, \hat{p}]$. 在进行这种抽象的算符运算时，我们最好将其作用在一个测试函数 $f(x)$ 上，最后再将其消去. 于是，

$$[x, \hat{p}] f = x \frac{\hbar}{i} \frac{df}{dx} - \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} (xf) = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{df}{dx} - f - x \frac{df}{dx} \right) = i\hbar f \quad (2.49)$$

因此

$$[x, \hat{p}] = i\hbar \quad (2.50)$$

这个结果称为**正则对易关系**. 在更深的意义上，量子力学的所有神奇都可以追溯到坐标和动量的不对易这个事实，甚至有人将其作为量子理论的公理.

有了正则对易关系，式 (2.48) 又可以进一步写成：

$$\hat{a}_- \hat{a}_+ = \frac{1}{\hbar\omega} \hat{H} + \frac{1}{2} \quad (2.51)$$

或者

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}_- \hat{a}_+ - \frac{1}{2} \right) \quad (2.52)$$

显然哈密顿算符的分解还不够完美，因为右边依然有一个额外的 $-1/2$. 如果我们交换 \hat{a}_+ 和 \hat{a}_- 的次序，则有

$$\hat{a}_+ \hat{a}_- = \frac{1}{\hbar\omega} \hat{H} - \frac{1}{2} \quad (2.53)$$

因此哈密顿算符还可以等价地写成

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}_+ \hat{a}_- + \frac{1}{2} \right) \quad (2.54)$$

利用 \hat{a}_\pm ，谐振子的定态薛定谔方程可以写成：

$$\hbar\omega \left(\hat{a}_\pm \hat{a}_\mp \pm \frac{1}{2} \right) \psi = E\psi \quad (2.55)$$

同时我们可以得到 \hat{a}_- 和 \hat{a}_+ 的对易式

$$[\hat{a}_-, \hat{a}_+] = 1 \quad (2.56)$$

下面我们将学习一个结论，它会告诉我们引入算符 \hat{a}_\pm 的意义.

重要结论 如果 ψ 能够满足能量为 E 的薛定谔方程 $\hat{H}\psi = E\psi$ ，则 $\hat{a}_+\psi$ 满足能量为 $E + \hbar\omega$ 的薛定谔方程 $\hat{H}(\hat{a}_+\psi) = (E + \hbar\omega)(\hat{a}_+\psi)$ ；同理， $\hat{a}_-\psi$ 满足能量为 $E - \hbar\omega$ 的薛定谔方程 $\hat{H}(\hat{a}_-\psi) = (E - \hbar\omega)(\hat{a}_-\psi)$.

我们可以对这个结论进行简要的证明：

$$\begin{aligned} \hat{H}(\hat{a}_+\psi) &= \hbar\omega \left(\hat{a}_+ \hat{a}_- + \frac{1}{2} \right) (\hat{a}_+\psi) \\ &= \hbar\omega \left(\hat{a}_+ \hat{a}_- \hat{a}_+ + \frac{1}{2} \hat{a}_+ \right) \psi \\ &= \hbar\omega \hat{a}_+ \left(\hat{a}_- \hat{a}_+ + \frac{1}{2} \right) \psi \\ &= \hat{a}_+ \left[\hbar\omega \left(\hat{a}_+ \hat{a}_- + 1 + \frac{1}{2} \right) \psi \right] \\ &= \hat{a}_+ (\hat{H} + \hbar\omega) \psi \\ &= \hat{a}_+ (E + \hbar\omega) \psi \\ &= (E + \hbar\omega) (\hat{a}_+\psi) \end{aligned}$$

用同样的方法，可证 $\hat{H}(\hat{a}_-\psi) = (E - \hbar\omega)(\hat{a}_-\psi)$.

现在我们感受到： \hat{a}_\pm 可以对状态的能量进行升降。如果得到了一个解，通过升降能量就可以得到其他的解。 \hat{a}_+ 称为升阶算符， \hat{a}_- 称为降阶算符。

但我们又要思考一个问题：如果我们反复使用降阶算符降低能量，最终会得到一个小于零的能量值，这是不可能存在的！原因是 $\hat{a}_-\psi$ 虽然是薛定谔方程的解，但它可能并不是归一化的——它有可能是零或它的平方积分是无穷大。事实上原因是前者：有一个最低的能量 ψ_0 使得

$$\hat{a}_-\psi_0 = 0 \quad (2.57)$$

下面让我们来求解 ψ_0 的表达式。将算符 \hat{a}_- 的表达式代入上式有

$$\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \left(\hbar \frac{d}{dx} + m\omega x \right) \psi_0 = 0 \quad (2.58)$$

整理得

$$\frac{d\psi_0}{dx} = -\frac{m\omega}{\hbar} x \psi_0 \quad (2.59)$$

这个微分方程很容易求解：

$$\int \frac{d\psi_0}{\psi_0} = -\frac{m\omega}{\hbar} \int x dx \longrightarrow \ln \psi_0 = -\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 + C \quad (2.60)$$

故

$$\psi_0(x) = A \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) \quad (2.61)$$

要求出待定系数 A ，我们可以利用归一化条件：

$$\int |\psi_0|^2 dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{m\omega}{\hbar} x^2\right) dx = |A|^2 \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}} = 1 \quad (2.62)$$

求得 $A = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}$ ，因此

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) \quad (2.63)$$

我们将 $\psi_0(x)$ 代入薛定谔方程 $\hbar\omega\left(\hat{a}_+ \hat{a}_- + \frac{1}{2}\right)\psi_0 = E_0\psi_0$ ，再结合式 (2.57)，得到

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \quad (2.64)$$

现在我们成功求解了量子谐振子的基态，从而我们可以放心地反复使用升阶算符生成激发态，每升一步增加能量 $\hbar\omega$ ：

$$\psi_n(x) = A_n (\hat{a}_+)^n \psi_0(x), \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (2.65)$$

归一化常数 A_n 的计算

由式 (2.65)，我们知道 $\hat{a}_\pm \psi_n$ 正比于 $\psi_{n\pm1}$ ：

$$\hat{a}_+ \psi_n = c_n \psi_{n+1}, \quad \hat{a}_- \psi_n = d_n \psi_{n-1} \quad (2.66)$$

为了得到 c_n 和 d_n ，我们必须补充一个引理：对任意函数 $f(x)$ 和 $g(x)$ ，有

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^*(\hat{a}_\pm g) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{a}_\mp f)^* g dx \quad (2.67)$$

这个引理的证明略. 由此我们可以写出:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{a}_\pm \psi_n)^* (\hat{a}_\pm \psi_n) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{a}_\mp \hat{a}_\pm \psi_n)^* \psi_n dx \quad (2.68)$$

结合式 (2.55) 和式 (2.65), 可得

$$\hat{a}_+ \hat{a}_- \psi_n = n \psi_n, \quad \hat{a}_- \hat{a}_+ \psi_n = (n + 1) \psi_n \quad (2.69)$$

将式 (2.69) 代入式 (2.68), 便得到

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{a}_+ \psi_n)^* (\hat{a}_+ \psi_n) dx = |c_n|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_{n+1}|^2 dx = (n + 1) \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_n|^2 dx \quad (2.70)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{a}_- \psi_n)^* (\hat{a}_- \psi_n) dx = |d_n|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_{n-1}|^2 dx = n \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_n|^2 dx \quad (2.71)$$

由于上式中的 ψ 均是归一化的, 可知 $|c_n|^2 = n + 1$, $|d_n|^2 = n$, 故

$$\hat{a}_+ \psi_n = \sqrt{n + 1} \psi_{n+1}, \quad \hat{a}_- \psi_n = \sqrt{n} \psi_{n-1} \quad (2.72)$$

我们可以先尝试着写出前几项:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \hat{a}_+ \psi_0, \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{a}_+ \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}_+)^2 \psi_0, \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{a}_+ \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3 \times 2}} (\hat{a}_+)^3 \psi_0, \\ \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{4}} \hat{a}_+ \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4 \times 3 \times 2}} (\hat{a}_+)^4 \psi_0 \end{aligned}$$

观察规律, 可得

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}_+)^n \psi_0 \quad (2.73)$$

同无限深方势阱一样, 谐振子的定态也是相互正交的:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \psi_n dx = \delta_{mn} \quad (2.74)$$

这意味着, 当我们将 $\Psi(x, 0)$ 按定态展开时, 我们同样可以用式 (2.34) 的思路求展开系数, 且 $|c_n|^2$ 同样是测量能量得到 E_n 的概率.

2.3.3 解析法——幂级数解

让我们重新回到谐振子的薛定谔方程 (2.42). 我们引入一个无量纲的宗量:

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad (2.75)$$

然后将式 (2.42) 中的 x 全部换成 ξ :

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = (\xi^2 - K) \psi, \quad K \equiv \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (2.76)$$

对于式 (2.76) 的微分方程, 我们很难说能够一下子想到其解的形式. 不过当 ξ 非常大时, 方程右边的 K 可以扔掉:

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = \xi^2 \psi \quad (2.77)$$

其近似解为:

$$\psi(\xi) \simeq A e^{-\frac{\xi^2}{2}} + B e^{\frac{\xi^2}{2}} \quad (2.78)$$

含 B 的项是不能归一化的, 因为当 $x \rightarrow \infty$ 时, 它将趋于无穷大, 因此 $B = 0$. 于是我们猜测, 方程 (2.76) 的解应具有如下形式:

$$\psi(\xi) = h(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (2.79)$$

对猜测解求导有:

$$\begin{aligned} \frac{d\psi}{d\xi} &= \left(\frac{dh}{d\xi} - \xi h \right) e^{-\xi^2/2} \\ \frac{d^2\psi}{d\xi^2} &= \left[\frac{d^2h}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dh}{d\xi} + (\xi^2 - 1) h \right] e^{-\xi^2/2} \end{aligned}$$

代入 (2.76), 整理得

$$\frac{d^2h}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dh}{d\xi} + (K - 1) h = 0 \quad (2.80)$$

我们来寻求式 (2.80) 的幂级数解:

$$h(\xi) = a_0 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + \cdots = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \xi^j \quad (2.81)$$

对其逐项求导有

$$\begin{aligned} \frac{dh}{d\xi} &= a_1 + 2a_2 \xi + 3a_3 \xi^2 + \cdots = \sum_{j=0}^{\infty} j a_j \xi^{j-1} \\ \frac{d^2h}{d\xi^2} &= 2a_2 + 2 \times 3a_3 \xi + 3 \times 4a_4 \xi^2 + \cdots = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)(j+2) a_{j+2} \xi^j \end{aligned}$$

代入式 (2.80), 得到

$$\sum_{j=0}^{\infty} [(j+1)(j+2) a_{j+2} - 2ja_j + (K-1) a_j] \xi^j = 0 \quad (2.82)$$

由 ξ^j 前面的系数为零, 得

$$(j+1)(j+2) a_{j+2} - 2ja_j + (K-1) a_j = 0 \quad (2.83)$$

即

$$a_{j+2} = \frac{(2j+1-K)}{(j+1)(j+2)} a_j \quad (2.84)$$

这个递推公式完全等价于薛定谔方程. 如果知道 a_0 , 它就能给出所有的偶系数; 如果知道 a_1 , 它就能给出所有的奇系数. 这样一来, 我们可以把完整的解拆分成奇偶两部分:

$$h(\xi) = h_{\text{even}}(\xi) + h_{\text{odd}}(\xi) \quad (2.85)$$

其中

$$\begin{aligned} h_{\text{even}}(\xi) &\equiv a_0 + a_2 \xi^2 + a_4 \xi^4 + \cdots \\ h_{\text{odd}}(\xi) &\equiv a_1 \xi + a_3 \xi^3 + a_5 \xi^5 + \cdots \end{aligned}$$

但是这样得到的解并非都是可以归一化的. 分析过程略 (可参考格里菲斯), 如果想让解可归一化, 级数必须在某处中断, 也就是存在一个最高的 j , 记为 n , 使得 $a_{n+2} = 0$. 这样可以切断

h_{even} 或 h_{odd} 的级数; 对于没有切断的另一半, 必须从零开始. 所以对于物理上可接受的解, 式 (2.84) 要求:

$$K = 2n + 1 \quad (2.86)$$

再由 $K \equiv \frac{2E}{\hbar\omega}$, 得到能量

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.87)$$

2.4 厄米多项式

让我们重新看看式 (2.80) 这个微分方程:

$$\frac{d^2h}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dh}{d\xi} + (K - 1)h = 0$$

这个方程称为厄米方程, 其级数解称为厄米多项式.

$$H_n(\xi) = \sum_{m=0}^M (-1)^m \frac{n!}{m!(n-2m)!} (2\xi)^{n-2m} \quad (2.88)$$

式中求和上限 M 的表达式为

$$M = \begin{cases} \frac{n}{2} & (n = 0, 2, 4, \dots) \\ \frac{n-1}{2} & (n = 1, 3, 5, \dots) \end{cases} \quad (2.89)$$

最终, 谐振子薛定谔方程的归一化的定态解为:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (2.90)$$

此处省略了厄米多项式以及 ψ_n 归一化常数的推导, 感兴趣的读者可参阅顾樵的《数学物理方法》.

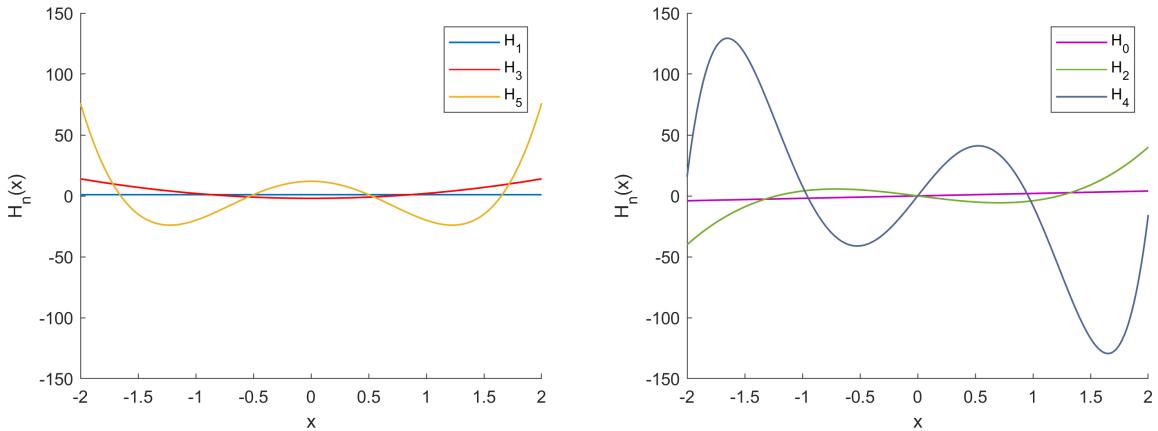


图 2.3: 前几阶 Hermite 多项式

2.5 自由粒子

对于自由粒子, 处处势能为零: $V(x) \equiv 0$. 此时定态薛定谔方程为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (2.91)$$

将形式改写一下:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi, \quad k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (2.92)$$

这也是一个简单的谐振动微分方程. 我们将其解用指数形式表示:

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (2.93)$$

再加上时间因子 $\exp(-iEt/\hbar)$, 则波函数为

$$\Psi(x, t) = A \exp\left[ik\left(x - \frac{\hbar k}{2m}t\right)\right] + B \exp\left[-ik\left(x + \frac{\hbar k}{2m}t\right)\right] \quad (2.94)$$

我们知道, 任何函数以特定的组合 $(x \pm vt)$ 依赖变量 x 和 t , 都代表一个具有固定波形沿 $\pm x$ 方向以速度 v 传播的波. 式 (2.94) 右边的第一项代表一个向右传播的波, 第二项代表一个向左传播的波, 二者能量相同. 这两个波的表达式的区别仅在于 k 的正负号, 故我们可以写成

$$\Psi_k(x, t) = A \exp\left[i\left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t\right)\right] \quad (2.95)$$

$$k \equiv \pm \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \begin{cases} k > 0 \Rightarrow \text{向右传播} \\ k < 0 \Rightarrow \text{向左传播} \end{cases} \quad (2.96)$$

显然, 自由粒子的定态是传播着的波, 它们的波长是 $\lambda = 2\pi/|k|$, 波速是

$$v_{\text{quantum}} = \frac{\hbar |k|}{2m} = \sqrt{\frac{E}{2m}} \quad (2.97)$$

另一方面, 具有能量 $E = (1/2)mv^2$ 的经典自由粒子的速度是

$$v_{\text{classical}} = \sqrt{\frac{2E}{m}} = 2v_{\text{quantum}} \quad (2.98)$$

我们发现了一个问题: 量子状态波函数的传播速度只有它所代表的粒子经典速度的一半. 不仅如此, 我们还有一个更严重的问题需要面对: 这个波函数不可归一化. 因为

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_k^* \Psi_k dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx = |A|^2(\infty) \quad (2.99)$$

对自由粒子而言, 分离变量解并不代表物理上可实现的态. 一个自由粒子不能存在于一个定态; 换句话说, 不存在一个自由粒子具有确定能量这样的事情.

但分离变量解依然具有重要的意义, 因为含时薛定谔方程的一般解仍是分离变量解的线性组合:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) \exp\left[i\left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t\right)\right] dk \quad (2.100)$$

对于适当的 $\phi(k)$, 式 (2.100) 这个波函数是可以归一化的. 但是必须限制在 k 值的一个范围, 因此能量和速度也有一个范围, 我们称这样的波为波包.

$t = 0$ 时, 初始波函数为

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) e^{ikx} dk \quad (2.101)$$

如果要求出 $\phi(k)$, 我们需要运用傅里叶分析中的 Plancherel 定理:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(k) e^{ikx} dk \Leftrightarrow F(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-ikx} dx \quad (2.102)$$

由此可得

$$\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x, 0) e^{-ikx} dx \quad (2.103)$$

下面让我们来探究一下波函数 (2.100) 所包含的关于速度的信息。一个波包是正弦函数的叠加，其振幅由 $\phi(k)$ 来调制，在一个“包络线”内含有“波纹”。波纹的速度便是所谓相速度，而包络线的速度便是所谓的群速度。

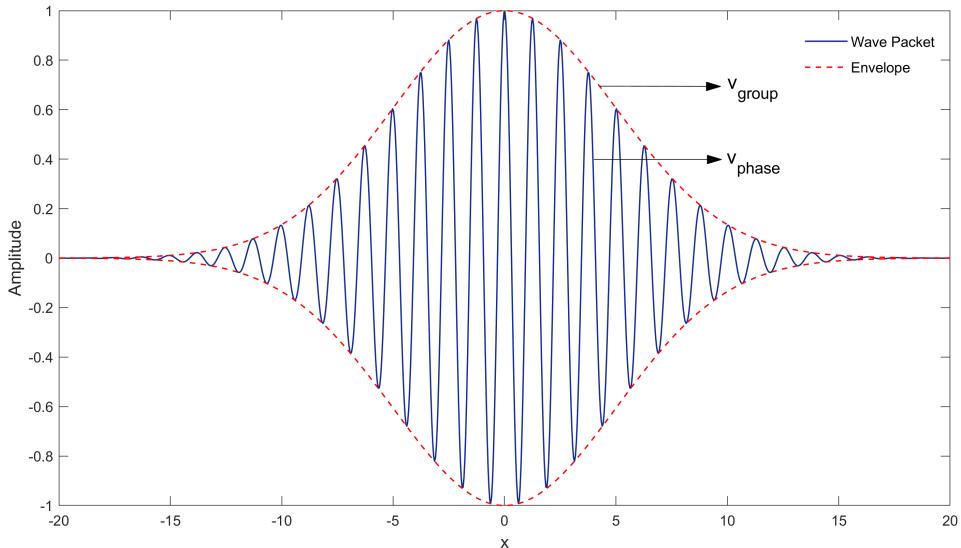


图 2.4: 一个波包

对应粒子速度的并不是相速度，而是群速度。接下来证明：在量子力学中自由粒子波函数的群速度是相速度的两倍。

首先我们可以考虑一个具有更一般形式的波包：

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) \exp[i(kx - \omega t)] dk \quad (2.104)$$

假定 $\phi(k)$ 是某个 k_0 处的一个狭窄分布，那我们便可以在这一点对 $\omega(k)$ 作泰勒展开，并保留到一次项：

$$\omega(k) \simeq \omega_0 + \omega'_0(k - k_0) \quad (2.105)$$

式中 ω'_0 是 ω 对 k 的导数在 k_0 的取值。然后作变量替换 $s \equiv k - k_0$ (这样能使积分区间的中心在 k_0)，则式 (2.104) 变为：

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k_0 + s) \exp\{i[(k_0 + s)x - (\omega_0 + \omega'_0 s)t]\} ds \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp[i(k_0 x - \omega_0 t)] \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k_0 + s) \exp[is(x - \omega'_0 t)] ds \end{aligned} \quad (2.106)$$

上式前半部分 (红色) 具有正弦波的形式，也就是我们说的“波纹”，它的速度为 ω_0/k_0 (相速度)。此外，它被后半部分 (蓝色) 所调制，后半部分是一个关于 $x - \omega'_0 t$ 的函数，它以速度 ω'_0 传播 (群速度)。因此：

$$v_{\text{phase}} = \frac{\omega}{k}, \quad v_{\text{group}} = \frac{d\omega}{dk} \quad (2.107)$$

在我们研究的问题中， $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$ ，代入上式有：

$$v_{\text{quantum}} = v_{\text{phase}} = \frac{\hbar k}{2m}, \quad v_{\text{classical}} = v_{\text{group}} = \frac{\hbar k}{m} \quad (2.108)$$

因此，我们得到

$$v_{\text{classical}} = 2v_{\text{quantum}} \quad (2.109)$$

2.6 δ 函数势

2.6.1 束缚态和散射态

目前为止，我们已经学习了定态薛定谔方程的两类非常不同的解：

- 无限深方势阱和谐振子：解可以归一化，一般解是求和的形式
- 自由粒子：解不能归一化，一般解是积分的形式

为了搞清楚这种区别的物理意义，我们要学习一个新的知识。对于一个一维不含时势场，如果 $V(x)$ 的两边都比粒子的总能量 E 高（如图2.5a），则粒子被限制在势阱内，它在两个拐点之间运动，但它不能逃逸，我们称这种情况为**束缚态**。如果 E 在一边或者两边超过 $V(x)$ （如图2.5b），则它不能被囚禁在势场中，我们称这种情况为**散射态**。

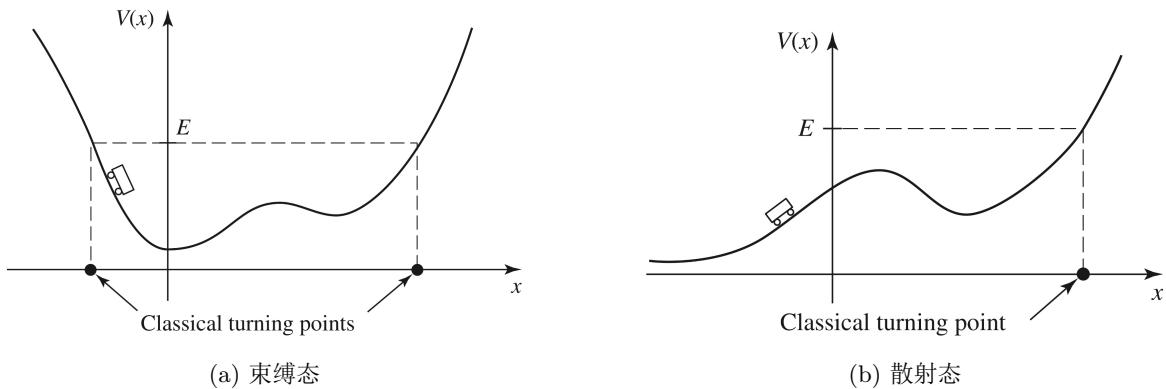


图 2.5: 两种不同的势场

薛定谔方程的两类解恰好对应束缚态和散射态。在量子的范畴中，由于隧穿现象的存在，粒子可以穿过任何有限的势垒，所以最关键的是无穷远处的势能：

$$\begin{cases} E < V(-\infty) \& V(+\infty) \rightarrow \text{束缚态} \\ E > V(-\infty) \& V(+\infty) \rightarrow \text{散射态} \end{cases} \quad (2.110)$$

而在现实世界中，大多数势场在无穷远处趋于零，所以上面的判据可以变得更加简洁：

$$\begin{cases} E < 0 \rightarrow \text{束缚态} \\ E > 0 \rightarrow \text{散射态} \end{cases} \quad (2.111)$$

对于无限深方势阱和谐振子，它们仅允许束缚态；而自由粒子的势处处为零，因此它仅允许散射态。之后我们将学习能允许两种态的势场。

2.6.2 δ 函数

由量子力学大师狄拉克 (Dirac) 创建的 δ 函数是一个非常奇妙的函数，其定义如下：

$$\delta(x) = \begin{cases} 0, & x \neq 0 \\ \infty, & x = 0 \end{cases} \quad (2.112)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1 \quad (2.113)$$

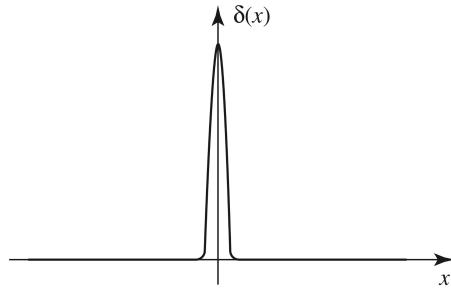


图 2.6: δ 函数的图像

准确来说，它压根算不上一个函数，数学上将其称为广义函数。 δ 函数有一个很重要的性质，被称为“挑选性”：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x-a) dx = f(a) \quad (2.114)$$

2.6.3 δ 函数势

考察下面形式的势场：

$$V(x) = -\alpha \delta(x) \quad (2.115)$$

式中 α 为一个正常数。将其代入定态薛定谔方程得：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} - \alpha \delta(x) \psi = E\psi \quad (2.116)$$

由它可以得到束缚态和散射态。

束缚态

首先来看束缚态 ($E < 0$)，在 $x < 0$ 区域 $V(x) = 0$ ，因此

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi = \kappa^2 \psi, \quad \kappa = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} \quad (2.117)$$

式 (2.117) 的一般解为：

$$\psi(x) = A e^{-\kappa x} + B e^{\kappa x} \quad (2.118)$$

由于 $x \rightarrow -\infty$ 时第一项趋于无限大，因此必须有 $A = 0$ ，故

$$\psi(x) = B e^{\kappa x} \quad (2.119)$$

同理在 $x > 0$ 区域也有 $V(x) = 0$, 一般解的形式为 $\psi(x) = F e^{-\kappa x} + G e^{\kappa x}$. 当 $x \rightarrow +\infty$ 时第二项趋于无限大, 因此 $G = 0$, 有

$$\psi(x) = F e^{-\kappa x} (x > 0) \quad (2.120)$$

下面我们需要利用在 $x = 0$ 时的适当边界条件将两个函数结合在一起. 波函数 ψ 应满足:

- 1. ψ 总是连续的;
- 2. $d\psi/dx$ 在除了势是无穷大的点外是连续的.

由第一个边界条件, 可得 $B = F$, 因此

$$\psi(x) = \begin{cases} B e^{\kappa x} & (x \leq 0) \\ B e^{-\kappa x} & (x \geq 0) \end{cases} \quad (2.121)$$

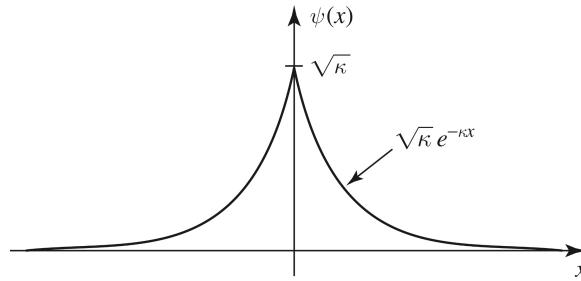


图 2.7: δ 函数势的束缚态波函数, 后面会解释 $B = \sqrt{\kappa}$

而第二个边界条件不能告诉我们任何事情, ψ 在 $x = 0$ 处的导函数不连续完全是由于 δ 函数决定的. 为了搞清楚 δ 函数的作用, 我们进行更深入的分析. 对定态薛定谔方程从 $-\varepsilon$ 到 $+\varepsilon$ 积分, 然后取当 $\varepsilon \rightarrow 0$ 时的极限:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \frac{d^2\psi}{dx^2} dx + \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} V(x) \psi(x) dx = E \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \psi(x) dx \\ & \rightarrow \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d\psi}{dx} \Big|_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \right) + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} V(x) \psi(x) dx = 0 \\ & \rightarrow \Delta \left(\frac{d\psi}{dx} \right) \equiv \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\frac{d\psi}{dx} \Big|_{+\varepsilon} - \frac{d\psi}{dx} \Big|_{-\varepsilon} \right) = \frac{2m}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} V(x) \psi(x) dx \end{aligned} \quad (2.122)$$

一般情况下上式右边为零, 因此在通常情况下 $d\psi/dx$ 是连续的. 而当 $V(x) = -\alpha\delta(x)$ 时, 式 (2.122) 给出:

$$\Delta \left(\frac{d\psi}{dx} \right) = -\frac{2m\alpha}{\hbar^2} \psi(0) \quad (2.123)$$

对我们此时的波函数 (2.121), 有

$$\frac{d\psi}{dx} = \begin{cases} B\kappa e^{\kappa x} & (x < 0) \\ -B\kappa e^{-\kappa x} & (x > 0) \end{cases} \quad (2.124)$$

故

$$\frac{d\psi}{dx} \Big|_+ = -B\kappa, \quad \frac{d\psi}{dx} \Big|_- = B\kappa, \quad \Delta \left(\frac{d\psi}{dx} \right) = -2B\kappa \quad (2.125)$$

且 $\psi(0) = B$, 将其与式 (2.125) 代入式 (2.123), 得到

$$\kappa = \frac{m\alpha}{\hbar^2} \quad (2.126)$$

由式 (2.117) 可得所允许的能量值为:

$$E = -\frac{\kappa^2 \hbar^2}{2m} = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} \quad (2.127)$$

最后我们归一化波函数:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dx = 2|B|^2 \int_0^{+\infty} e^{-2\kappa x} dx = \frac{|B|^2}{\kappa} = 1 \longrightarrow B = \sqrt{\kappa} = \frac{\sqrt{m\alpha}}{\hbar} \quad (2.128)$$

显然对于 δ 函数势阱, 无论它的强度 α 如何, 仅有一个束缚态:

$$\psi(x) = \frac{\sqrt{m\alpha}}{\hbar} \exp\left(-\frac{m\alpha}{\hbar^2} |x|\right), E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} \quad (2.129)$$

散射态

下面我们分析散射态 ($E > 0$). 当 $x < 0$ 时, 薛定谔方程为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi = -k^2\psi, k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (2.130)$$

一般解为

$$\psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (2.131)$$

此时两项都不能丢掉, 因为它们都不趋于无穷大. 同理, 对 $x > 0$, 有

$$\psi(x) = F e^{ikx} + G e^{-ikx} \quad (2.132)$$

由第一个边界条件, $\psi(x)$ 在 $x = 0$ 连续, 因此

$$A + B = F + G \quad (2.133)$$

然后再看导函数在 $x = 0$ 处的左右极限:

$$x < 0 : \frac{d\psi}{dx} = ik(A e^{ikx} - B e^{-ikx}), \frac{d\psi}{dx} \Big|_- = ik(A - B) \quad (2.134)$$

$$x > 0 : \frac{d\psi}{dx} = ik(F e^{ikx} - G e^{-ikx}), \frac{d\psi}{dx} \Big|_+ = ik(F - G) \quad (2.135)$$

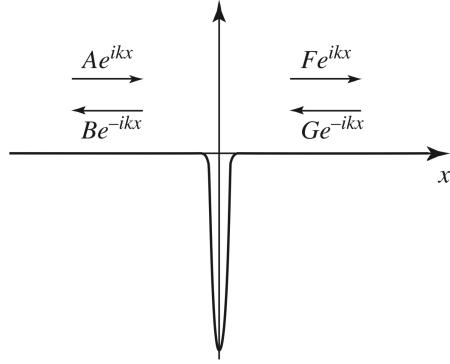
代入式 (2.123), 便得

$$\Delta \left(\frac{d\psi}{dx} \right) = ik(F - G - A + B) = -\frac{2m\alpha}{\hbar^2} (A + B) \quad (2.136)$$

或者写成

$$F - G = A(1 + 2i\beta) - B(1 - 2i\beta), \beta \equiv \frac{m\alpha}{\hbar^2 k} \quad (2.137)$$

我们最好在此处停一下, 因为我们现在有四个未知数 A, B, F, G , 但是却只有两个方程, 所以我们有必要思考一下这些数的物理意义. 我们知道 $\exp(ikx)$ 是向右传播的波, $\exp(-ikx)$ 是向左传播的波. 因此由式 (2.131) 可知, A 是从左边过来的波的振幅, B 是返回左边的波的振幅; 由式 (2.132) 可知, F 是向右离开的波的振幅, G 是从右边过来的波的振幅.

图 2.8: 关于 A, B, F, G 的解释

在通常的散射实验中，粒子是由一个方向入射的——假设从左边入射，那么从右边入射的波的振幅将为零：

$$G \equiv 0 \quad (2.138)$$

A 是入射波的振幅， B 是反射波的振幅， F 是透射波的振幅。然后联立式 (2.133) 和 (2.137)，我们便得

$$B = \frac{i\beta}{1 - i\beta} A, \quad F = \frac{1}{1 - i\beta} A \quad (2.139)$$

我们又知道在一个特定区域发现粒子的概率是 $|\psi|^2$ ，所以入射粒子被反射回来的相对概率是

$$R \equiv \frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{\beta^2}{1 + \beta^2} \quad (2.140)$$

R 被称为反射系数，如果入射一束粒子，它表示的是被反射回来的粒子的比例。同理，透射系数定义为

$$T \equiv \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{1}{1 + \beta^2} \quad (2.141)$$

当然这两个系数加起来应该为 1：

$$R + T = 1 \quad (2.142)$$

我们又注意到， R, T 是 β 的函数，因此也是能量 E 的函数：

$$R = \frac{1}{1 + (2\hbar^2 E / m\alpha^2)}, \quad T = \frac{1}{1 + (m\alpha^2 / 2\hbar^2 E)} \quad (2.143)$$

可以看出，能量越高，透射概率越大。

2.7 有限深方势阱

考虑下面形式的势场：

$$V(x) = \begin{cases} -V_0, & -a \leq x \leq a \\ 0, & |x| > a \end{cases} \quad (2.144)$$

式中 V_0 为正常数。和 δ 函数势阱一样，有限深方势阱允许有束缚态和散射态。下面我们先讨论束缚态 ($E < 0$)。

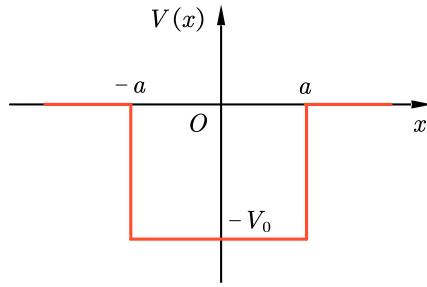


图 2.9: 有限深方势阱

- 当 $x < -a$ 时, $V \equiv 0$, 定态薛定谔方程为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (2.145)$$

可以把上式写成:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi, \quad \kappa \equiv \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} \quad (2.146)$$

其一般解为 $\psi(x) = A \exp(-\kappa x) + B \exp(\kappa x)$. 但由于 $x \rightarrow -\infty$ 时第一项会发散, 因此必须有 $A = 0$, 故

$$\psi(x) = B \exp(\kappa x), \quad x < -a \quad (2.147)$$

- 当 $-a < x < a$ 时, $V(x) = -V_0$, 薛定谔方程为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} - V_0\psi = E\psi \quad (2.148)$$

或写成

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -l^2\psi, \quad l \equiv \frac{\sqrt{2m(E + V_0)}}{\hbar} \quad (2.149)$$

虽然 E 是负数, 但事实上它必定大于 $-V_0$ ¹, 因此 l 是一个正实数. 一般解为:

$$\psi(x) = C \sin(lx) + D \cos(lx), \quad -a < x < a \quad (2.150)$$

- 当 $x > a$ 时, 势依然恒为零, 很容易写出解的形式为 $\psi(x) = F \exp(-\kappa x) + G \exp(\kappa x)$. 但是当 $x \rightarrow \infty$ 时第二项会发散, 因此

$$\psi(x) = F \exp(-\kappa x), \quad x > a \quad (2.151)$$

下面我们就需要考虑边界条件了: ψ 和 $d\psi/dx$ 应在 $-a$ 和 a 处连续. 由于势函数 $V(x)$ 是偶函数, 所以我们假设 $\psi(x)$ 具有奇偶性来简化问题. 此处我们讨论偶函数解, 即

$$\psi(x) = \begin{cases} F \exp(-\kappa x), & x > a \\ D \cos(lx), & 0 < x < a \\ \psi(-x), & x < 0 \end{cases} \quad (2.152)$$

由 ψ 在 $x = a$ 连续, 可得

$$F \exp(-\kappa a) = D \cos(la) \quad (2.153)$$

¹这是一个定理: 对于定态薛定谔方程的每个归一化的解, E 必定要大于 $V(x)$ 的最小值. 读者不妨先将它记住.

由 $d\psi/dx$ 在 $x = a$ 连续, 可得

$$-\kappa F \exp(-\kappa a) = -Dl \sin(la) \quad (2.154)$$

将式 (2.154) 除以 (2.153) 便得

$$\kappa = l \tan(la) \quad (2.155)$$

我们仔细观察上式, 由于 κ 和 l 都是关于 E 的函数, 因此上式事实上是一个 E 的方程, 它告诉我们允许的能量值有哪些. 为了求解, 我们引入一些记号:

$$z \equiv la, z_0 \equiv \frac{a}{\hbar} \sqrt{2mV_0} \quad (2.156)$$

结合 κ 和 l 的定义, 稍加计算可得 (建议读者自己去推一次):

$$\tan z = \sqrt{\left(\frac{z_0}{z}\right)^2 - 1} \quad (2.157)$$

式 (2.157) 显然是个超越方程, 只有通过数值法或者图像法去分析. 我们可以在同一坐标系中画出 $\tan z$ 和 $\sqrt{(z_0/z)^2 - 1}$ 的图像, 然后寻找它们的交点.

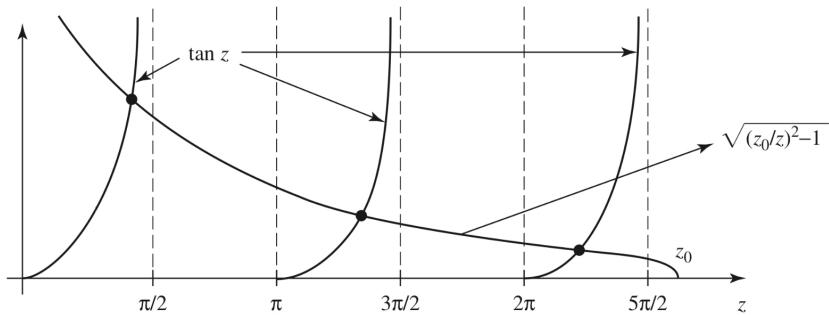


图 2.10: 式 (2.157) 的图解, 取 $z_0 = 8$

1. 深宽势阱: 当 z_0 非常大时, 意味着 a 和 V_0 会很大, 此时的势阱很宽很深, 曲线 $\sqrt{(z_0/z)^2 - 1}$ 的图像会减小得比较缓慢. 并且两曲线的交点会非常靠近 $n\pi/2$ (n 为奇数), 因此有

$$z_n = \frac{\sqrt{2m(E_n + V_0)}}{\hbar} a \simeq \frac{n\pi}{2} \rightarrow E_n + V_0 \simeq \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2m(2a)^2} \quad (2.158)$$

我们发现, 上式最右边的部分, 正好就是势阱宽度为 $2a$ 的一维无限深势阱的能级 (见式 2.27). 但是此处 n 只能取奇数, 这是因为我们认定解为偶函数. 所以如果你让解为奇函数, 或许就会出现另一半了. 当 $V_0 \rightarrow \infty$ 时, 有限深方势阱转化为无限深方势阱; 但对于有限的 V_0 , 仅允许有限个束缚态, 因为曲线 $\sqrt{(z_0/z)^2 - 1}$ 最终一定会与水平轴相交.

2. 浅窄势阱: 当 z_0 减小时, 两曲线交点个数减少, 但无论如何一定至少有一个交点!

束缚态的分析就到此为止, 下面我们分析散射态 ($E > 0$). 具体的薛定谔方程就不列了, 相信读者已非常熟练, 这里直接给出结果.

- 当 $x < -a$ 时, 解为

$$\psi(x) = A \exp(i k x) + B \exp(-i k x), k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (2.159)$$

- 当 $-a < x < a$ 时, 解为

$$\psi(x) = C \sin(lx) + D \cos(lx), \quad l \equiv \frac{\sqrt{2m(E + V_0)}}{\hbar} \quad (2.160)$$

- 当 $x > a$ 时, 假设没有入射波, 则解为

$$\psi(x) = F \exp(ikx) \quad (2.161)$$

这里 A 为入射波振幅, B 为反射波振幅, F 为透射波振幅.

然后由边界条件, 我们可以列出一些方程:

1. 由 ψ 在 $-a$ 连续, 可得:

$$A \exp(-ika) + B \exp(ika) = -C \sin(la) + D \cos(la) \quad (2.162)$$

2. 由 $d\psi/dx$ 在 $-a$ 连续, 可得:

$$ik[A \exp(-ika) - B \exp(ika)] = l[C \cos(la) + D \sin(la)] \quad (2.163)$$

3. 由 ψ 在 a 连续, 可得:

$$C \sin(la) + D \cos(la) = F \exp(ika) \quad (2.164)$$

4. 由 $d\psi/dx$ 在 a 连续, 可得:

$$l[C \cos(la) - D \sin(la)] = ikF \exp(ika) \quad (2.165)$$

我们一口气得到了四个方程, 但我们要清楚一点: 我们并不需要 C 和 D , 所以要想办法消去. 复杂的数学计算下面就不做了, 但是读者一定要自己去算一遍哦, 可以极大锻炼耐心. 最终结果为:

$$B = i \frac{\sin(2la)}{2kl} (l^2 - k^2) F \quad (2.166)$$

$$F = \frac{\exp(-2ika) A}{\cos(2la) - i \frac{(k^2 + l^2)}{2kl} \sin(2la)} \quad (2.167)$$

透射系数 $T = |F|^2 / |A|^2$, 用最初的变量表示为:

$$T^{-1} = 1 + \frac{V_0^2}{4E(E + V_0)} \sin^2 \left(\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(E + V_0)} \right) \quad (2.168)$$

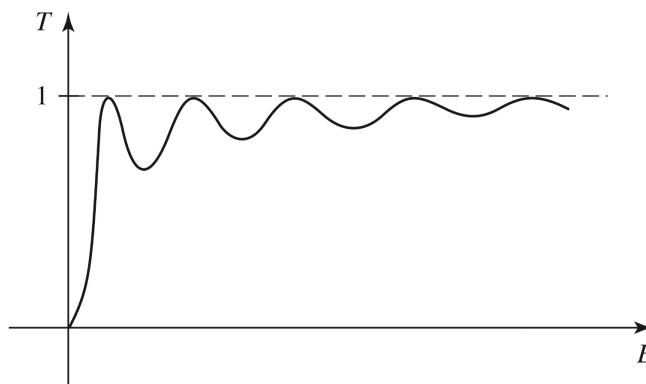


图 2.11: T 与 E 的函数关系

观察式 (2.168), 当正弦部分为零, 即

$$\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(E_n + V_0)} = n\pi \longrightarrow E_n + V_0 = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2m(2a)^2} \quad (2.169)$$

这恰好是一维无限深方势阱所允许的能量, 此时 $T = 1$, 势阱完全成为“透明”的.

3 形式理论

3.1 希尔伯特空间

波函数和算符是量子理论的两块基石。体系的状态用波函数表示，可观测量用算符表示。从数学上看，我们可以把波函数看成矢量，算符相当于线性变换作用于矢量之上，因此量子力学最重要的数学语言是线性代数。

我们先简单回顾一些基本知识。在 N 维空间中，可以用对应一套正交归一基矢的分量 $\{a_n\}$ 的一个列(行)矩阵表示一个矢量 $|\alpha\rangle$ ：

$$|\alpha\rangle \rightarrow \mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

两个矢量的内积 $\langle\alpha|\beta\rangle$ 是一个复数：

$$\langle\alpha|\beta\rangle = a_1^* b_1 + a_2^* b_2 + \cdots + a_N^* b_N \quad (3.2)$$

线性变换 T 用矩阵来表示，通过普通的矩阵乘法作用于矢量之上，从而得到新的矢量：

$$|\beta\rangle = T|\alpha\rangle \rightarrow \mathbf{b} = T\mathbf{a} = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} & \cdots & t_{1N} \\ t_{21} & t_{22} & \cdots & t_{2N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ t_{N1} & t_{N2} & \cdots & t_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

但在量子力学中，我们遇到的“矢量”是函数，它们存在于无穷维空间中。所有关于 x 的函数的集合构成了一个矢量空间，但是我们只需要它的一个子空间。因为并不是所有的函数都可以充当波函数，它至少得是可归一化的。为此，引入一个特殊的矢量空间：所有在特定区域（通常是在 $-\infty$ 和 $+\infty$ 之间）的平方可积函数的集合

$$\left\{ f(x) \left| \int_a^b |f(x)|^2 dx < \infty \right. \right\} \quad (3.4)$$

称为希尔伯特空间。因此，波函数存在于希尔伯特空间之中。

我们可以定义两个函数 $f(x)$ 和 $g(x)$ 的内积：

$$\langle f|g\rangle \equiv \int_a^b f(x)^* g(x) dx \quad (3.5)$$

如果 f 和 g 都是平方可积的，那么它们的内积必然存在。这一点可从施瓦茨 (Schwarz) 不等式得出：

$$\left| \int_a^b f(x)^* g(x) dx \right| \leq \sqrt{\int_a^b |f(x)|^2 dx \cdot \int_a^b |g(x)|^2 dx} \quad (3.6)$$

关于内积有下面两条重要的性质：

1. 交换内积的顺序，结果需要取复共轭

$$\langle g|f \rangle = \langle f|g \rangle^* \quad (3.7)$$

2. $f(x)$ 与自身的内积

$$\langle f|f \rangle = \int_a^b |f(x)|^2 dx \quad (3.8)$$

是一个非负实数，仅当 $f(x) = 0$ 时取零。

最后再补充一些概念。如果一个函数与自身的内积为 1，我们称之为归一化的；如果两个函数的内积为 0，那么这两个函数是正交的；如果一组函数即是归一化的也是相互正交的，则称它们为正交归一的。

3.2 可观测量

3.2.1 厄米算符

在前面章节已经提到，一个可观测量 $Q(x, p)$ 的期望值可由下式计算：

$$\langle Q \rangle = \int \Psi^* \hat{Q} \Psi dx = \langle \Psi | \hat{Q} \Psi \rangle \quad (3.9)$$

由于现实世界的观测值应该都是实数，因此有

$$\langle Q \rangle = \langle Q \rangle^* \rightarrow \langle \Psi | \hat{Q} \Psi \rangle = \langle \hat{Q} \Psi | \Psi \rangle \quad (3.10)$$

上式对任意波函数 Ψ 都成立，因此算符 \hat{Q} 具有非常奇妙的性质。我们定义：如果对于任意函数 f ，都有

$$\langle f | \hat{Q} f \rangle = \langle \hat{Q} f | f \rangle \quad (3.11)$$

则称算符 \hat{Q} 为厄米算符。式 (3.11) 实质上告诉我们：厄米算符既可以作用于内积的左侧，也可以作用于右侧，结果都一样。

可观测量由厄米算符表示。

3.2.2 确定值态

我们在前面已经提到，总能量的每次测量结果都是确定的 E ，这是否与量子力学的不确定性相违背呢？事实上，对于一个可观测量 Q ，我们可以找到一个态，使得每一次观测 Q 都得到同样的值，况且将这种态称为 Q 的确定值态。

我们设每次测量的结果都是 q ，那么显然有 $\langle Q \rangle = q$ ，且 Q 的方差为零：

$$\sigma^2 = \langle (\hat{Q} - \langle Q \rangle)^2 \rangle = \langle \Psi | (\hat{Q} - \langle Q \rangle)^2 \Psi \rangle = \langle (\hat{Q} - q) \Psi | (\hat{Q} - q) \Psi \rangle = 0 \quad (3.12)$$

再由前面学习的内积的性质, 得到

$$(\hat{Q} - q) \Psi = 0 \longrightarrow \hat{Q}\Psi = q\Psi \quad (3.13)$$

式 (3.13) 称为算符 \hat{Q} 的本征方程; Ψ 是 \hat{Q} 的一个本征函数, q 是相对应的本征值, 因此

确定值态是 \hat{Q} 的本征函数.

一个算符的所有本征值的集合称为这个算符的谱. 有时候两个或多个线性独立的本征函数具有相同的本征值, 这种情况称为谱的简并.

3.3 厄米算符的本征函数

接下来我们将把分析重点放在厄米算符上. 在第二章我们介绍了两种不同的情况: 如果谱是分立的, 则本征函数处于希尔伯特空间中并且构成物理上可实现的态; 如果谱是连续的, 则本征函数不可归一化, 且不能代表可能的波函数. 某些算符仅有分立谱 (如谐振子的哈密顿), 某些仅有连续谱 (如自由粒子的哈密顿); 还有一些既有分立谱又有连续谱 (如有限深方势阱的哈密顿). 我们将先处理分立谱, 再考虑连续谱.

3.3.1 分立谱

数学上, 厄米算符可归一化的本征函数具有下述重要性质:

- 定理 1 它们的本征值是实数.
- 定理 2 属于不同本征值的本征函数是正交的.
- 公理 厄米矩阵的本征矢可构成一个向量空间.

上述性质的证明略.

3.3.2 连续谱

当厄米算符的谱连续时, 某种意义上三个基本的性质 (实数性、正交性、完备性) 依然成立. 我们将通过一些具体的例子来学习它们.

例 1 求动量算符的本征值与本征函数.

解 设 $f_p(x)$ 是本征函数, p 是对应的本征值, 代入式 (3.13) 得到:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} f_p(x) = p f_p(x) \quad (3.14)$$

其一般解是:

$$f_p(x) = A \exp\left(\frac{ip}{\hbar}x\right) \quad (3.15)$$

对于任意的 p 值, 它都不是平方可积的. 但如果限定实数本征值, 我们可以构造一个人为的正交归一性:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_{p'}^*(x) f_p(x) dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[\frac{i(p-p')}{\hbar}x\right] dx \quad (3.16)$$

计算上式需要利用数学物理方法中傅里叶变换的相关技巧. 我们知道对于复数指数函数的傅里叶变换, 有:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(ikx) dx = 2\pi\delta(k) \quad (3.17)$$

于是令 $m = \frac{p - p'}{\hbar}$, 则式 (3.16) 变为:

$$|A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(imx) dx = |A|^2 2\pi\delta(m) = |A|^2 2\pi\delta\left(\frac{p - p'}{\hbar}\right) \quad (3.18)$$

再利用 δ 函数的缩放性: $\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$, 最终积分结果为

$$|A|^2 2\pi\hbar\delta(p - p') \quad (3.19)$$

取 $A = 1/\sqrt{2\pi\hbar}$, 则本征函数为:

$$f_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{ip}{\hbar}x\right) \quad (3.20)$$

且有

$$\langle f_{p'}(x) | f_p(x) \rangle = \delta(p - p') \quad (3.21)$$

上式看起来很像真正的正交归一性, 但是此时指标 p 是连续的变量, 且 Kronecker 符号变成了狄拉克 δ 符号. 鉴于此, 我们将式 (3.21) 称为狄拉克正交归一性.

最重要的是, 本征函数依然是完备的. 只不过要将求和改为积分:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(p) f_p(x) dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} c(p) \exp\left(\frac{ip}{\hbar}x\right) dp \quad (3.22)$$

然后可以利用正交性求得系数 (此时是一个函数 $c(p)$):

$$\langle f_{p'} | f \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} c(p) \langle f_{p'} | f_p \rangle dp = \int_{-\infty}^{+\infty} c(p) \delta(p - p') dp = c(p') \quad (3.23)$$

式 (3.20) 说明, 动量算符的本征函数是正弦曲线, 它的波长是:

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} \quad (3.24)$$

这正是前面提到的德布罗意公式. 我们要提一句: 虽然动量算符 \hat{p} 没有本征函数存在于希尔伯特空间内, 但是其中的一部分仍具有正交归一的良好性质, 因此它们依然很有用的.

最后我们再来看一个例子, 巩固我们所学的知识.

例 2 求位置算符的本征值与本征函数.

解 设本征函数为 $g_y(x)$, 对应的本征值为 y , 则

$$xg_y(x) = yg_y(x) \quad (3.25)$$

其中, y 是一个常数, 而 x 是一个连续的变量. 显然, 上式如果要成立, $g_y(x)$ 只能在 $x = y$ 时的取值不为零, 在其他地方都为零. 无疑, δ 函数是最好的“人选”:

$$g_y(x) = A\delta(x - y) \quad (3.26)$$

它依然具有正交归一性:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g_{y'}^*(x) g_y(x) dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - y') \delta(x - y) dx = |A|^2 \delta(y - y') \quad (3.27)$$

如果我们取 $A = 1$, 就有

$$g_y(x) = \delta(x - y), \langle g_{y'} | g_y \rangle = \delta(y - y') \quad (3.28)$$

同时, 这些本征函数也是完备的:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(y) g_y(x) dy = \int_{-\infty}^{+\infty} c(y) \delta(x - y) dy \quad (3.29)$$

易知:

$$c(y) = f(y) \quad (3.30)$$

3.4 广义统计诠释

话不多说, 我们首先看看广义统计诠释的内容:

广义统计诠释 如果测量一个处于 $\Psi(x, t)$ 态的粒子的可观测量 $Q(x, p)$, 那么其结果一定是厄米算符 $\hat{Q}(x, -i\hbar d/dx)$ 的一个本征值.

- 如果 \hat{Q} 的谱是分立的, 得到与正交归一本征函数 $f_n(x)$ 相应的本征值 q_n 的概率是

$$|c_n|^2, \text{ 其中 } c_n = \langle f_n | \Psi \rangle$$

- 如果 \hat{Q} 的谱是连续的, 且具有实数本征值 $q(z)$ 以及狄拉克正交归一的本征函数 $f_z(x)$, 则得到结果在范围 dz 的概率是

$$|c(z)|^2 dz, \text{ 其中 } c(z) = \langle f_z | \Psi \rangle$$

我们发现, 广义统计诠释涵盖了我们前面讲的几乎所有内容. 事实上, 它和薛定谔方程一起, 构成了量子力学的基础.

统计诠释可以帮助我们更好地理解: 一个力学量的本征函数是完备的, 波函数可以写成它们的线性组合

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n f_n(x) \quad (3.31)$$

用通俗的话来说, c_n 告诉我们 Ψ 中包含有多少 f_n . 由于概率是由波函数的模方决定的, 因此得到本征值 q_n 的概率实际上应是 $|c_n|^2$. 既然是概率, 由概率论相关知识我们可以很自然写出下面的一些结论:

1. 总的概率必须为 1.

$$\sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (3.32)$$

2. Q 的期望值应该是任何可能的本征值与相应概率乘积的求和.

$$\langle Q \rangle = \sum_n q_n |c_n|^2 \quad (3.33)$$

下面我们用本节所学的知识，对原先的位置测量和动量测量的统计诠释进行论述。首先来看位置，测量一个处于 Ψ 态的粒子的坐标 x ，其结果一定是坐标算符的一个本征值。我们已经知道本征函数 $g_y(x) = \delta(x - y)$ ，因此

$$c(y) = \langle g_y | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - y) \Psi(x, t) dx = \Psi(y, t) \quad (3.34)$$

所以，得到结果处于某一范围 dy 内的概率为 $|\Psi(y, t)|^2 dy$ ，这符合前面章节的解释。

再来看看动量，我们知道动量算符的本征函数为 $f_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{ip}{\hbar}x\right)$ ，因此

$$c(p) = \langle f_p | \Psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{ip}{\hbar}x\right) \Psi(x, t) dx \quad (3.35)$$

我们将上式称为动量空间波函数，记为 $\Phi(p, t)$ 。易知 $\Phi(p, t)$ 与 $\Psi(x, t)$ 互为傅里叶变换与逆变换：

$$\Phi(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{ip}{\hbar}x\right) \Psi(x, t) dx \quad (3.36)$$

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{ip}{\hbar}x\right) \Phi(p, t) dp \quad (3.37)$$

根据广义统计诠释，对动量的测量得到结果在 dp 范围内的概率是

$$|\Phi(p, t)|^2 dp \quad (3.38)$$

3.5 不确定原理

3.5.1 一般证明

对于任何一个可观测量 A ，由式 (3.12) 可知其方差为：

$$\sigma_A^2 = \langle (\hat{A} - \langle A \rangle) \Psi | (\hat{A} - \langle A \rangle) \Psi \rangle = \langle f | f \rangle \quad (3.39)$$

其中

$$f \equiv (\hat{A} - \langle A \rangle) \Psi \quad (3.40)$$

同理，对另外的可观测量 B ，有

$$\sigma_B^2 = \langle g | g \rangle, \quad g \equiv (\hat{B} - \langle B \rangle) \Psi \quad (3.41)$$

利用 Schwarz 不等式 (3.6)，可写出

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 = \langle f | f \rangle \langle g | g \rangle \geq |\langle f | g \rangle|^2 \quad (3.42)$$

在数学物理方法中，我们曾学过：对一个复数 z ，有

$$|z|^2 = [\operatorname{Re}(z)]^2 + [\operatorname{Im}(z)]^2 \geq [\operatorname{Im}(z)]^2 = \left[\frac{1}{2i} (z - z^*) \right]^2 \quad (3.43)$$

将上式中的 z 换成 $\langle f | g \rangle$ ，便得到

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq |\langle f | g \rangle|^2 \geq \left(\frac{1}{2i} [\langle f | g \rangle - \langle g | f \rangle] \right)^2 \quad (3.44)$$

对于 $\langle f|g \rangle$, 请允许我再做一次复杂的运算:

$$\begin{aligned}
\langle f|g \rangle &= \left\langle \left(\hat{A} - \langle A \rangle \right) \Psi \middle| \left(\hat{B} - \langle B \rangle \right) \Psi \right\rangle \\
&= \left\langle \Psi \middle| \left(\hat{A} - \langle A \rangle \right) \left(\hat{B} - \langle B \rangle \right) \Psi \right\rangle \\
&= \left\langle \Psi \middle| \left(\hat{A}\hat{B} - \hat{A}\langle B \rangle - \hat{B}\langle A \rangle + \langle A \rangle \langle B \rangle \right) \Psi \right\rangle \\
&= \left\langle \Psi \middle| \hat{A}\hat{B} \Psi \right\rangle - \langle B \rangle \left\langle \Psi \middle| \hat{A} \Psi \right\rangle - \langle A \rangle \left\langle \Psi \middle| \hat{B} \Psi \right\rangle + \langle A \rangle \langle B \rangle \langle \Psi | \Psi \rangle \\
&= \left\langle \hat{A}\hat{B} \right\rangle - \langle B \rangle \langle A \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle + \langle A \rangle \langle B \rangle \\
&= \left\langle \hat{A}\hat{B} \right\rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle
\end{aligned} \tag{3.45}$$

同理, 有

$$\langle g|f \rangle = \left\langle \hat{B}\hat{A} \right\rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle \tag{3.46}$$

因此

$$\langle f|g \rangle - \langle g|f \rangle = \left\langle \hat{A}\hat{B} \right\rangle - \left\langle \hat{B}\hat{A} \right\rangle = \left\langle \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \right\rangle = \left\langle [\hat{A}, \hat{B}] \right\rangle \tag{3.47}$$

最后, 将式 (3.47) 代入式 (3.44), 便得到

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \left(\frac{1}{2i} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right)^2 \tag{3.48}$$

这就是更加普遍的不确定原理.

利用它, 我们可以证明第一章提到的海森堡不确定原理 (1.23). 令第一个可观测量为坐标 ($\hat{A} = x$), 第二个可观测量为动量 ($\hat{B} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$), 我们已经学习了正则对易关系

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \tag{3.49}$$

因此

$$\sigma_x^2 \sigma_p^2 \geq \left(\frac{1}{2i} i\hbar \right)^2 = \left(\frac{\hbar}{2} \right)^2 \rightarrow \sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2} \tag{3.50}$$

下面我们再做一些补充说明. 事实上, 对于每一对其算符不对易的可观测量都存在一个“不确定原理”. 不确定原理并不是量子力学中的一个额外假设, 而是统计诠释的结果. 我们可以谈谈它具体是怎么起作用的. 以粒子的坐标和动量为例, 当我们测量了粒子的坐标, 波函数会发生坍缩, 其傅里叶变换 (动量) 的分布会变得非常宽. 如果我们再去测量动量, 此时粒子的位置已不在第一次测量的位置. 所以, 我们不能同时精确知道粒子的位置和动量.

3.5.2 最小不确定波包

对于什么样的波函数, 不确定原理中的不等式可以取到等号, 也就是说该波函数某种意义上具有最小的不确定性呢? 我们可以回过头看看推导过程, 一共有两处出现了不等式, 分别是 (3.42) 和 (3.43). 下面我们想办法让它们变成等式:

- 若函数 $g(x)$ 是 $f(x)$ 的倍数, 即 $g(x) = cf(x)$, 注意 c 是一个复数, 则 Schwarz 不等式变成等式.
- 当 z 为纯虚数, 即 $\text{Re}(z) = 0$, 则式 (3.43) 变为等式. 也就是说, 我们要求

$$\text{Re} \langle f|g \rangle = \text{Re} (c \langle f|f \rangle) = 0 \tag{3.51}$$

由于 $\langle f|f \rangle$ 是实数, 这就要求 c 必然是纯虚数, 我们可以将它表示为 ia .

结合上面两点，最小不确定成立的条件就变为了

$$g(x) = ia f(x), a \in \mathbb{R} \quad (3.52)$$

代入坐标和动量算符有

$$\left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} - \langle p \rangle \right) \Psi = ia(x - \langle x \rangle) \Psi \quad (3.53)$$

这个方程的一般解为：

$$\Psi = A \exp \left[\frac{-a(x - \langle x \rangle)^2}{2\hbar} \right] \exp \left[\frac{i\langle p \rangle x}{\hbar} \right] \quad (3.54)$$

这是一个高斯波包.

3.5.3 能量-时间不确定原理

坐标-动量不确定原理常写成下面的形式：

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.55)$$

式中 Δ 表示不确定度. 但同时，上式又常常与下面的能量-时间不确定原理伴随出现：

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.56)$$

接下来我们将简要推导能量-时间不确定原理，读者要始终清楚，虽然它的形式看上去与坐标-动量不确定原理差不多，但它实际上是另一个完全不同的概念.

首先，如果要衡量一个体系随时间变化有多快，我们可以考察某个可观测量的期望值对时间的导数：

$$\frac{d}{dt} \langle Q \rangle = \frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{Q} \Psi \rangle = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} \middle| \hat{Q} \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \hat{Q} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\rangle \quad (3.57)$$

再由薛定谔方程：

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (3.58)$$

于是

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle Q \rangle &= \left\langle \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \Psi \middle| \hat{Q} \Psi \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \hat{Q} \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \Psi \right\rangle \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \left\langle \hat{H} \Psi \middle| \hat{Q} \Psi \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \left\langle \Psi \middle| \hat{Q} \hat{H} \Psi \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} \right\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \left[\left\langle \Psi \middle| \hat{H} \hat{Q} \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \middle| \hat{Q} \hat{H} \Psi \right\rangle \right] + \left\langle \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} \right\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \left[\left\langle \hat{H} \hat{Q} \right\rangle - \left\langle \hat{Q} \hat{H} \right\rangle \right] + \left\langle \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} \right\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \left\langle [\hat{H}, \hat{Q}] \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.59)$$

式 (3.59) 是一个十分有趣的结果，它告诉我们算符期望值的变化率决定于此算符与哈密顿的对易式.

然后我们令广义不确定原理 (3.48) 中 $A = H, B = Q$, 并假设 Q 不显含时间，则

$$\sigma_H^2 \sigma_Q^2 \geq \left(\frac{1}{2i} \left\langle [\hat{H}, \hat{Q}] \right\rangle \right)^2 = \left(\frac{1}{2i} \frac{\hbar}{i} \frac{d \langle Q \rangle}{dt} \right)^2 = \left(\frac{\hbar}{2} \right)^2 \left(\frac{d \langle Q \rangle}{dt} \right)^2 \quad (3.60)$$

或

$$\sigma_H \sigma_Q \geq \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d \langle Q \rangle}{dt} \right| \quad (3.61)$$

我们定义

$$\Delta E \equiv \sigma_H, \Delta t \equiv \frac{\sigma_Q}{|d \langle Q \rangle / dt|} \quad (3.62)$$

则有

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.63)$$

由 Δt 的定义能看出: Δt 表示 Q 的期待值变化一个标准差所需时间的多少. 同时, 如果 ΔE 很小的话, 则可观测量的变化速率一定是非常缓慢的; 换言之, 假如一可观测量变化很快的话, 能量的不确定性就越大.

3.6 矢量和算符

3.6.1 希尔伯特空间中的基底

假设二维空间中有一个矢量 A , 当我们选择不同的基底时, 它具有不同的分量. 但无论选择哪一组基底, 矢量都是同一个矢量, 不依赖于人为选择的基底.

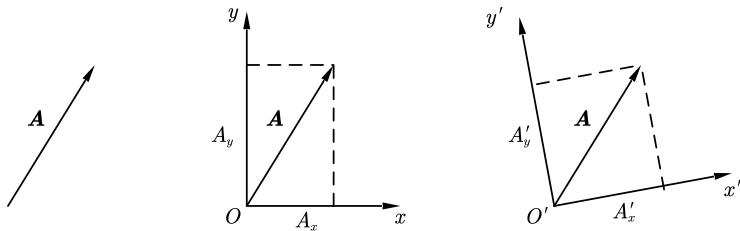


图 3.1: 同一矢量在不同基底下的分量

在量子力学中, 体系的状态由希尔伯特空间中的矢量 $|\mathcal{S}(t)\rangle$ 描述. 我们在前面已经知道, 位置算符和动量算符的本征函数都是完备的, 所以我们可以将 $|\mathcal{S}(t)\rangle$ 用这些完备的函数族来表示.

- 当用位置算符的本征函数展开时, 波函数 $\Psi(x, t)$ 便是展开系数

$$\Psi(x, t) = \langle x | \mathcal{S}(t) \rangle \quad (3.64)$$

式中 $|x\rangle$ 表示位置算符 \hat{x} 对应于本征值 x 的本征函数.

- 当用动量算符的本征函数展开时, 动量空间波函数 $\Phi(p, t)$ 便是展开系数

$$\Phi(p, t) = \langle p | \mathcal{S}(t) \rangle \quad (3.65)$$

式中 $|p\rangle$ 表示动量算符 \hat{p} 对应于本征值 p 的本征函数.

- 除此之外, 还可以用能量的本征函数展开:

$$c_n(t) = \langle n | \mathcal{S}(t) \rangle \quad (3.66)$$

式中 $|n\rangle$ 表示能量算符 \hat{H} 的第 n 个本征函数.

上面的三种表示方法，表示的是同一个对象：

$$\begin{aligned} |\mathcal{S}(t)\rangle &\rightarrow \int \Psi(y, t) \delta(x - y) dy = \int \Phi(p, t) \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{ip}{\hbar}x\right) dp \\ &= \sum c_n \exp\left(-\frac{iE_n}{\hbar}t\right) \psi_n(x) \end{aligned} \quad (3.67)$$

可观测量用算符表示，算符是希尔伯特空间中的线性变换，它能将一个矢量变换为另一个矢量：

$$|\beta\rangle = \hat{Q}|\alpha\rangle \quad (3.68)$$

那我们怎么去表示一个算符呢？我们知道矢量可由其在一组基底下的分量表示：

$$|\alpha\rangle = \sum_n a_n |e_n\rangle, \quad |\beta\rangle = \sum_n b_n |e_n\rangle, \quad a_n = \langle e_n | \alpha \rangle, \quad b_n = \langle e_n | \beta \rangle \quad (3.69)$$

那么算符可以用矩阵来表示，矩阵元为

$$\langle e_m | \hat{Q} | e_n \rangle \equiv Q_{mn} \quad (3.70)$$

我们可以将式 (3.69) 代入式 (3.68)，得到

$$\sum_n b_n |e_n\rangle = \sum_n a_n \hat{Q} |e_n\rangle \quad (3.71)$$

左右两边同时与 $|e_m\rangle$ 做内积，得

$$\sum_n b_n \langle e_m | e_n \rangle = \sum_n a_n \langle e_m | \hat{Q} | e_n \rangle \longrightarrow \sum_n b_n \delta_{mn} = \sum_n a_n Q_{mn} \quad (3.72)$$

即

$$b_m = \sum_n Q_{mn} a_n \quad (3.73)$$

因此， \hat{Q} 的矩阵元告诉我们如何对矢量的分量进行变换。

下面我们讨论一个较为简单的例子，此时系统允许存在的线性独立的态是有限的，设为 N 个，那么 $|\mathcal{S}(t)\rangle$ 处于 N 维矢量空间中，它可以写成一个 N 维列矩阵，且算符可写成 N 阶方阵。

中微子振荡 设想系统只有两个线性独立的态：

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

最一般的态是它们归一化的线性组合：

$$|S\rangle = a|1\rangle + b|2\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}, \quad |a|^2 + |b|^2 = 1$$

系统的哈密顿可以表示为一个厄米矩阵，假定它具有下面的形式：

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} h & g \\ g & h \end{pmatrix}$$

其中 g 和 h 都是实常数。设系统的初始态为 $|1\rangle$ ，那么它在 t 时刻的态是什么？

解 无论如何，我们先写出薛定谔方程：

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\mathcal{S}(t)\rangle = \hat{H} |\mathcal{S}(t)\rangle \quad (3.74)$$

一般地，我们总是先解定态薛定谔方程：

$$\hat{H} |\mathcal{S}\rangle = E |\mathcal{S}\rangle \quad (3.75)$$

利用线性代数的知识，我们知道 $|\mathcal{S}\rangle$ 和 E 为矩阵 \mathbf{H} 的本征矢与本征值：

$$\det \begin{pmatrix} h - E & g \\ g & h - E \end{pmatrix} = (h - E)^2 - g^2 = 0 \rightarrow E_{\pm} = h \pm g \quad (3.76)$$

也就是说，允许的能量值为 $(h + g)$ 和 $(h - g)$. 为了求出本征矢，我们写出

$$\begin{pmatrix} h & g \\ g & h \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = (h \pm g) \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \rightarrow \beta = \pm \alpha \quad (3.77)$$

因此，归一化的本征矢为

$$|\mathcal{S}_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix} \quad (3.78)$$

下面我们把系统的初态展开为本征矢的线性组合：

$$|\mathcal{S}(0)\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\mathcal{S}_+\rangle + |\mathcal{S}_-\rangle) \quad (3.79)$$

最后，加入标准含时因子 $\exp\left(-\frac{iE_n}{\hbar}t\right)$:

$$\begin{aligned} |\mathcal{S}(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\exp\left(-\frac{i(h+g)}{\hbar}t\right) |\mathcal{S}_+\rangle + \exp\left(-\frac{i(h-g)}{\hbar}t\right) |\mathcal{S}_-\rangle \right] \\ &= \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{iht}{\hbar}\right) \left[\exp\left(-\frac{igt}{\hbar}\right) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \exp\left(\frac{igt}{\hbar}\right) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right] \\ &= \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{iht}{\hbar}\right) \begin{pmatrix} \exp\left(-\frac{igt}{\hbar}\right) + \exp\left(\frac{igt}{\hbar}\right) \\ \exp\left(-\frac{igt}{\hbar}\right) - \exp\left(\frac{igt}{\hbar}\right) \end{pmatrix} \\ &= \exp\left(-\frac{iht}{\hbar}\right) \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{gt}{\hbar}\right) \\ -i \sin\left(\frac{gt}{\hbar}\right) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.80)$$

3.6.2 狄拉克符号

狄拉克提议将内积符号 $\langle \alpha | \beta \rangle$ 分成左右两个部分，左边的 $\langle \alpha |$ 称为左矢 (bra)，右边的 $| \beta \rangle$ 称为右矢 (ket)¹. 我们知道后者是一个矢量，那前者是什么呢？当左矢从右边与一个矢量结合时，它会生成一个数，也就是内积. 所以在这个意义上，它是矢量的一个线性泛函.

在函数空间中，左矢可以认为是一个积分的指令：

$$\langle f | = \int f^* [\cdots] dx \quad (3.81)$$

¹ 左右矢的英文来自于单词“bracket”，意思是括号，但没人知道中间的 c 去哪里了.

上式中的省略号 $[\cdots]$ 将被替换成与左矢结合的右矢所代表的函数。在有限维矢量空间中，当右矢被表成列矩阵：

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (3.82)$$

相应的左矢可以被表成行矩阵：

$$\langle\alpha| = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* & \cdots & a_n^* \end{pmatrix} \quad (3.83)$$

这样一来，内积便可以视为简单的矩阵乘法。所有左矢的集合构成了另一个矢量空间——即所谓的对偶空间。

将左右矢分开的做法为我们提供一个强大有力的分析工具。比方说，假设 $|\alpha\rangle$ 是一个归一化的矢量，则我们可以定义投影算符：

$$\hat{P} \equiv |\alpha\rangle\langle\alpha| \quad (3.84)$$

当投影算符作用于另一矢量时，将会从其中挑出沿 $|\alpha\rangle$ 方向的部分：

$$\hat{P}|\beta\rangle = \langle\alpha|\beta\rangle|\alpha\rangle \quad (3.85)$$

如果 $\{|e_n\rangle\}$ 是一组分立的正交归一的基，那么

$$\sum_n |e_n\rangle\langle e_n| = 1 \quad (3.86)$$

它被称为恒等算符。将其作用于任何一个矢量 $|\alpha\rangle$ 上，将得到 $|\alpha\rangle$ 用基 $\{|e_n\rangle\}$ 的展开式：

$$\sum_n |e_n\rangle\langle e_n|\alpha\rangle = |\alpha\rangle \quad (3.87)$$

类似的，如果 $\{|e_z\rangle\}$ 是一组狄拉克正交归一的连续基矢：

$$\langle e_z|e_{z'}\rangle = \delta(z - z') \quad (3.88)$$

则有

$$\int |e_z\rangle\langle e_z| dz = 1 \quad (3.89)$$

4 三维空间中的量子力学

4.1 向三维的推广

我们已经知道，一维情况下的薛定谔方程为：

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V\Psi \quad (4.1)$$

在三维空间中，由于多出了两个维度 (y 和 z)，所以我们要将方程中对 x 的二阶偏导改成拉普拉斯算符：

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (4.2)$$

这样一来，薛定谔方程为：

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi \quad (4.3)$$

波函数 Ψ 与势能 V 现在是 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ 和 t 的函数。在一个极小的体元 $d^3\mathbf{r} = dx dy dz$ 内发现粒子的概率为 $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r}$ ，归一化条件是：

$$\int |\Psi|^2 d^3\mathbf{r} = 1 \quad (4.4)$$

上式是对全空间的积分。如果势函数不含时，同样可以进行分离变量。定态薛定谔方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi \quad (4.5)$$

我们可以得到一组完备的定态解

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right) \quad (4.6)$$

一般解可写成它们的线性组合：

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum c_n \psi_n(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right) \quad (4.7)$$

4.2 球坐标系中的薛定谔方程

4.2.1 分离变量法

一般情况下，势能仅与到原点的距离有关，所以用球坐标系无疑是方便的。在球坐标系中，一个点可以用三个参数来标定：(r, θ, ϕ)。拉普拉斯算符在球坐标中的形式为¹：

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (4.8)$$

¹它的推导可不是一件容易的事，请移步专业的数学物理方法的书籍。

在球坐标系下，定态薛定谔方程可写成

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) \right] + V\psi = E\psi \quad (4.9)$$

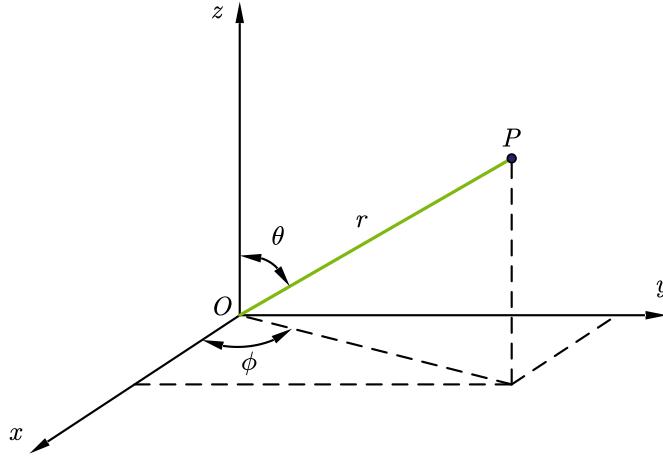


图 4.1: 球坐标系

下面将时间交给分离变量。我们假设定态解 $\psi(\mathbf{r})$ 可写成下面的形式：

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi) \quad (4.10)$$

代入式 (4.9)，可得

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{Y}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{R}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{R}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] + VRY = ERY \quad (4.11)$$

左右两边同时除以 RY 并乘上 $-2mr^2/\hbar^2$ ，得到

$$\left\{ \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [V(r) - E] \right\} + \frac{1}{Y} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right\} = 0 \quad (4.12)$$

观察上式会发现，第一个花括号只与 r 有关，第二个花括号只与 θ, ϕ 有关，因此每项必须等于一个常数，我们将这个常数写成 $l(l+1)$ 。这样一来，我们可得到两个方程：

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [V(r) - E] = l(l+1) \quad (4.13)$$

$$\frac{1}{Y} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right\} = -l(l+1) \quad (4.14)$$

4.2.2 角动量方程

首先来看方程 (4.14)，两边同时乘以 $Y \sin^2 \theta$ 可得：

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} = -l(l+1) Y \sin^2 \theta \quad (4.15)$$

进一步进行分离变量

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) \quad (4.16)$$

将其代入式 (4.15), 然后再同时除以 $\Theta\Phi$, 可得到:

$$\left\{ \frac{1}{\Theta} \left[\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + l(l+1) \sin^2 \theta \right\} + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = 0 \quad (4.17)$$

上式第一项是 θ 的函数, 第二项是 ϕ 的函数, 它们必须等于同一个常数, 记为 m^2 , 因此可得到两个方程:

$$\frac{1}{\Theta} \left[\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + l(l+1) \sin^2 \theta = m^2 \quad (4.18)$$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2 \quad (4.19)$$

方程 (4.19) 是很好求解的:

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2 \Phi \longrightarrow \Phi(\phi) = \exp(im\phi) \quad (4.20)$$

在球坐标系中, 当 ϕ 变化 2π 时, 会回到空间同一点, 所以实际上会存在一个周期性条件:

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi) \quad (4.21)$$

即

$$\exp(im(\phi + 2\pi)) = \exp(im\phi) \cdot \exp(2\pi im) = \exp(im\phi) \quad (4.22)$$

因此必然有 $\exp(2\pi im) = 1$, 这要求 m 必然为整数:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.23)$$

而对于方程 (4.18), 数学物理方法中应该学习过它的求解², 其解为:

$$\Theta(\theta) = AP_l^m(\cos \theta) \quad (4.24)$$

式中 P_l^m 是连带 Legendre 函数, 其定义为:

$$P_l^m(x) \equiv (-1)^m (1-x^2)^{m/2} \left(\frac{d}{dx} \right)^m P_l(x) \quad (4.25)$$

其中 $P_l(x)$ 为 Legendre 多项式, 可由 Rodrigues 公式定义:

$$P_l(x) \equiv \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{dx} \right)^l (x^2 - 1)^l \quad (4.26)$$

数学上的事情我不想在此过多讨论, 因为它们真的很繁琐. 读者只需记住, 为了使 Rodrigues 公式有意义, l 必须是一个非负整数; 且对于任意一个 l , m 应有 $2l+1$ 个不同可能取值:

$$l = 0, 1, 2, \dots ; m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l \quad (4.27)$$

球坐标系中, 体积元为

$$d^3r = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (4.28)$$

所以归一化条件变为:

$$\int |\psi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = \int |R|^2 r^2 dr \int |Y|^2 \sin \theta d\theta d\phi = 1 \quad (4.29)$$

² 可参阅梁昆淼《数学物理方法 (第四版)》的 9.1 节.

其中我们可以对 R 和 Y 分别归一化:

$$\int_0^{+\infty} |R|^2 r^2 dr = 1 \text{ 和 } \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y|^2 \sin \theta d\theta d\phi = 1 \quad (4.30)$$

归一化的角波函数称为球谐函数:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\phi} P_l^m(\cos \theta) \quad (4.31)$$

这个归一化常数的计算我们将在后面进行。我们也还将提到：它们是自动正交的

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} [Y_l^m(\theta, \phi)]^* [Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi)] \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (4.32)$$

表 4.1: 前几个球谐函数, $Y_l^m(\theta, \phi)$

$Y_0^0 = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$Y_2^{\pm 2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
$Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$	$Y_3^0 = \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
$Y_1^{\pm 1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$	$Y_3^{\pm 1} = \mp \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$
$Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$Y_3^{\pm 2} = \left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$
$Y_2^{\pm 1} = \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$	$Y_3^{\pm 3} = \mp \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$

这里要提一句，由于历史原因，将 l 称为角量子数，将 m 称为磁量子数。

4.2.3 径向方程

下面我们来求解方程 (4.13)，它可以写成：

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [V(r) - E] R = l(l+1) R \quad (4.33)$$

我们令

$$u(r) \equiv rR(r) \quad (4.34)$$

则有

$$R = \frac{u}{r}, \frac{dR}{dr} = \frac{1}{r^2} \left(r \frac{du}{dr} - u \right), \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) = r \frac{d^2u}{dr^2} \quad (4.35)$$

将上式代入 (4.33)，得到

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2u}{dr^2} + \left[V + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = Eu \quad (4.36)$$

式 (4.36) 称为径向方程。我们发现它和一维定态薛定谔方程在形式上一样，只不过其有效势

$$V_{\text{eff}} = V + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (4.37)$$

含有一个额外的项，称为离心项。此外，归一化条件变为：

$$\int_0^{+\infty} |u|^2 dr = 1 \quad (4.38)$$

如果不指定势 V 的具体形式，我们无法进行更深的分析。下面我们考虑一种比较简单的形式。

无限深球势阱 考虑下面形式的势

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < a \\ \infty, & r > a \end{cases} \quad (4.39)$$

求其波函数和允许的能量值。

解 在势阱外面，波函数为零；在势阱内有 $V \equiv 0$ ，因此径向方程 (4.36) 变为：

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right] u, \quad k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (4.40)$$

且此时问题具有边界条件： $u(a) = 0$ 。要求解方程，我们可以先令 $l = 0$ ，因为这样会非常容易求解：

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = -k^2 u \longrightarrow u(r) = A \sin(kr) + B \cos(kr) \quad (4.41)$$

我们要注意，实际的径向波函数为 $R(r) = u(r)/r$ ，当 $r \rightarrow 0$ 时， $\cos(kr)/r$ 会发散，因此必须有 $B = 0$ 。而边界条件又要求：

$$u(a) = A \sin(ka) = 0 \longrightarrow k = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.42)$$

因此允许的能量值为：

$$E_{n0} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (4.43)$$

然后再归一化 $u(r)$ ：

$$\int_0^a |u|^2 dr = \int_0^a A^2 \sin^2(kr) dr = 1 \longrightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (4.44)$$

而且由于 $Y_0^0(\theta, \phi) = 1/\sqrt{4\pi}$ ，因此

$$\psi_{n00} = \frac{1}{\sqrt{2a\pi}} \frac{\sin(n\pi r/a)}{r} \quad (4.45)$$

定态 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 是由三个量子数来标记的： n, l 和 m ，而能量 E_{nl} 仅与 n, l 有关。

而当 $l \neq 0$ 时，方程 (4.40) 的解就有些复杂了：

$$u(r) = Arj_l(kr) + Brn_l(kr) \quad (4.46)$$

式中 $j_l(x)$ 是 l 阶球贝塞尔函数， $n_l(x)$ 是 l 阶球诺伊曼函数。它们的定义如下：

$$j_l(x) \equiv (-x)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\sin x}{x}, \quad n_l(x) \equiv -(-x)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\cos x}{x} \quad (4.47)$$

注意到在原点处球诺伊曼函数是发散的，因此 $B = 0$ ，

$$R(r) = Aj_l(kr) \quad (4.48)$$

此外，球贝塞尔函数的零点不是特殊点，必须通过数值计算得到，不过我们可以先记其第 n 个零点为 β_{nl} ，则边界条件要求：

$$k = \frac{1}{a} \beta_{nl} \quad (4.49)$$

能量允许值和波函数为：

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \beta_{nl}^2 \quad (4.50)$$

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = A_{nl} j_l \left(\frac{\beta_{nl}}{a} r \right) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (4.51)$$

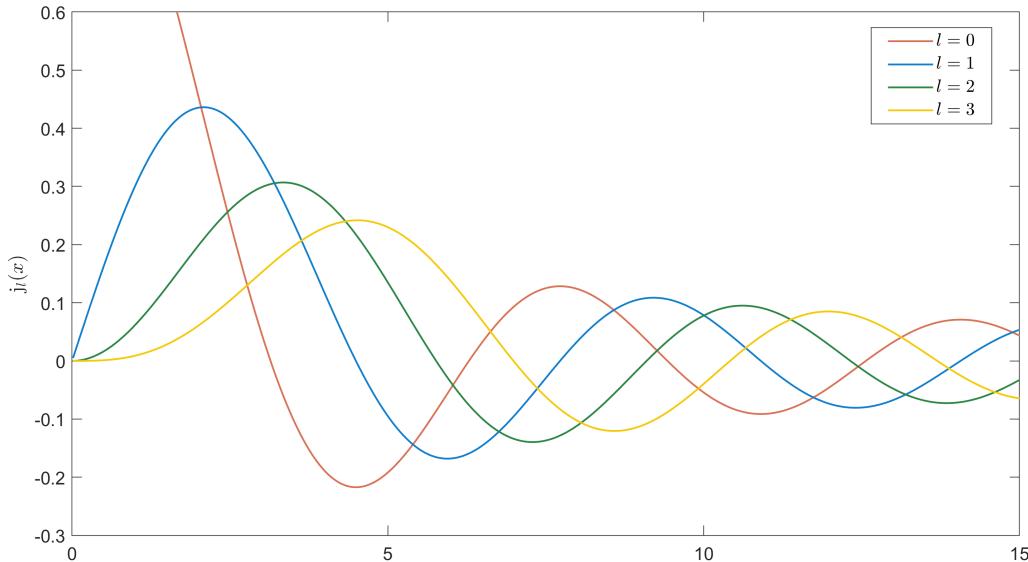


图 4.2: 前 4 个球贝塞尔函数图像

4.3 氢原子

4.3.1 径向波函数

下面我们来分析氢原子。如图4.3，它含有一个质量较大、相对静止的带正电荷 e 的质子，并通过正负电荷的吸引作用，在它的周围束缚着一个质量很小的带负电荷 $-e$ 的电子。

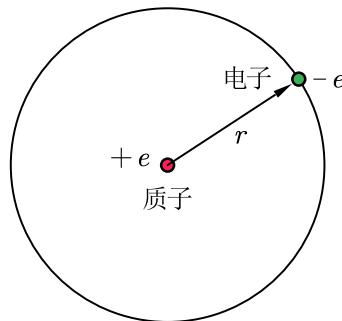


图 4.3: 氢原子模型图

由电磁学理论, 库仑势为:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (4.52)$$

代入径向方程 (4.36), 得到:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2u}{dr^2} + \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = Eu \quad (4.53)$$

先考虑束缚态 ($E < 0$), 令

$$\kappa \equiv \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} \quad (4.54)$$

则式 (4.53) 可化简为:

$$\frac{1}{\kappa^2} \frac{d^2u}{dr^2} = \left[1 - \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2\kappa} \frac{1}{(\kappa r)} + \frac{l(l+1)}{(\kappa r)^2} \right] u \quad (4.55)$$

引入

$$\rho \equiv \kappa r, \rho_0 \equiv \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2\kappa} \quad (4.56)$$

则有

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u \quad (4.57)$$

方程 (4.57) 貌似不太好求解, 但我们可以通过一些技巧得到其解的大致形式. 当 $\rho \rightarrow \infty$ 时, 可近似为

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = u \quad (4.58)$$

它的一般解为

$$u(\rho) = Ae^{-\rho} + Be^{\rho} \quad (4.59)$$

由于 $\rho \rightarrow \infty$ 时 e^ρ 项会发散, 因此必然有 $B = 0$, 则

$$u(\rho) \sim Ae^{-\rho} \quad (4.60)$$

同理, 当 $\rho \rightarrow 0$ 时, 可近似为

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = \frac{l(l+1)}{\rho^2} u \quad (4.61)$$

它的一般解为³

$$u(\rho) = C\rho^{l+1} + D\rho^{-l} \quad (4.62)$$

由于 $\rho \rightarrow 0$ 时 ρ^{-l} 项会发散, 因此 $D = 0$, 则

$$u(\rho) \sim C\rho^{l+1} \quad (4.63)$$

现在, 我们得到了两种极限情况下解的大致形式, 即 (4.60) 和 (4.63). 我们得想办法将它们两结合起来, 最好的方式就是引入一个函数 $v(\rho)$, 使得

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho) \quad (4.64)$$

对它求一阶导和二阶导, 有:

$$\frac{du}{d\rho} = \rho^l e^{-\rho} \left[(l+1-\rho)v + \rho \frac{dv}{d\rho} \right] \quad (4.65)$$

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = \rho^l e^{-\rho} \left\{ \left[-2l-2+\rho + \frac{l(l+1)}{\rho} \right] v + 2(l+1-\rho) \frac{dv}{d\rho} + \rho \frac{d^2v}{d\rho^2} \right\} \quad (4.66)$$

³读者最好去亲自验证一下, 这个貌似当结论来用了.

将它们代入方程 (4.57), 得到

$$\rho \frac{d^2v}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dv}{d\rho} + [\rho_0 - 2(l+1)] v = 0 \quad (4.67)$$

4.3.2 幂级数解

费了很大力气, 我们得到了一个关于 v 的微分方程 (4.67). 抱歉的是, 这个方程还是非常不好求解, 下面我们利用幂级数解法来求解这个方程. 首先设 $v(\rho)$ 具有如下形式:

$$v(\rho) = \sum_{j=0}^{+\infty} c_j \rho^j \quad (4.68)$$

对其求导得到

$$\frac{dv}{d\rho} = \sum_{j=0}^{+\infty} j c_j \rho^{j-1} = \sum_{j=0}^{+\infty} (j+1) c_{j+1} \rho^j \quad (4.69)$$

$$\frac{d^2v}{d\rho^2} = \sum_{j=0}^{+\infty} j(j+1) c_{j+1} \rho^{j-1} \quad (4.70)$$

将它们代入方程 (4.67), 得

$$\sum_{j=0}^{+\infty} j(j+1) c_{j+1} \rho^j + 2(l+1) \sum_{j=0}^{+\infty} (j+1) c_{j+1} \rho^j - 2 \sum_{j=0}^{+\infty} j c_j \rho^j + [\rho_0 - 2(l+1)] \sum_{j=0}^{+\infty} c_j \rho^j = 0 \quad (4.71)$$

让同幂次项的系数都为零, 得到

$$j(j+1) c_{j+1} + 2(l+1)(j+1) c_{j+1} - 2 j c_j + [\rho_0 - 2(l+1)] c_j = 0 \quad (4.72)$$

即

$$c_{j+1} = \frac{2(j+l+1) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} c_j \quad (4.73)$$

我们得到了式 (4.73) 这个递推公式. 一旦确定了 c_0 , 那么所有的系数就被确定了. 当 j 非常大时, 它还可以简化成

$$c_{j+1} \simeq \frac{2j}{(j+1)j} c_j = \frac{2}{j+1} c_j \quad (4.74)$$

因此

$$c_j = \frac{2^j}{j!} c_0 \quad (4.75)$$

从而

$$v(\rho) = c_0 \sum_{j=0}^{+\infty} \frac{2^j}{j!} \rho^j = c_0 e^{2\rho}, \quad u(\rho) = c_0 \rho^{l+1} e^\rho \quad (4.76)$$

我们发现, 式 (4.76) 所表示的解中含有指数项 e^ρ , 这是我们不希望出现的, 因为它将在 ρ 趋于无穷时发散. 要解决这个问题, 我们可以让级数在某处中断. 设对于某个最大的整数 j_{\max} , 有

$$c_{(j_{\max}+1)} = 0 \quad (4.77)$$

结合递推公式 (4.73), 有

$$2(j_{\max} + l + 1) - \rho_0 = 0 \quad (4.78)$$

定义主量子数为

$$n \equiv j_{\max} + l + 1 \quad (4.79)$$

则

$$\rho_0 = 2n \quad (4.80)$$

再结合式 (4.54) 和 (4.56), 我们可以得到能量

$$E = -\frac{\kappa^2 \hbar^2}{2m} = -\frac{me^4}{8\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 \rho_0^2} \quad (4.81)$$

整理一下可得

$$E = -\left[\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \right] \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.82)$$

这便是著名的玻尔公式⁴——在任何程度上都是量子力学中最重要的结果.

同时, 还可以得到

$$\kappa = \left(\frac{me^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2} \right) \frac{1}{n} = \frac{1}{an} \quad (4.83)$$

其中

$$a = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (4.84)$$

是所谓的玻尔半径. 这样一来, 有

$$\rho = \kappa r = \frac{r}{an} \quad (4.85)$$

4.3.3 空间波函数

氢原子的空间波函数用三个量子数 (n, l, m) 来标记:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (4.86)$$

参考式 (4.34) 和 (4.64), 有

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r} \rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho) \quad (4.87)$$

其中 $v(\rho)$ 是一个关于 ρ 的最高幂次为 $n-l-1$ 的多项式, 其中的系数满足下面的递推公式:

$$c_{j+1} = \frac{2(j+l+1-n)}{(j+1)(j+2l+2)} c_j \quad (4.88)$$

氢原子的基态是 $n=1$ 的态, 由式 (4.82), 有

$$E_1 = -\left[\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \right] = -13.6 \text{ eV} \quad (4.89)$$

这一能量被称为氢原子的结合能. 由式 (4.79) 可知当 $n=1$ 时, $l=m=0$, 因此基态波函数为

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = R_{10}(r) Y_0^0(\theta, \phi) \quad (4.90)$$

由递推公式, $v(\rho)$ 的系数除了 c_0 外全部为零, 故

$$R_{10}(r) = \frac{c_0}{a} e^{-\frac{r}{a}} \quad (4.91)$$

⁴玻尔在 1913 年通过偶然地把一种不成熟的量子理论和无法应用到原子的经典力学结合起来得到了这个结果, 挺奇妙的.

利用式 (4.30) 对其归一化⁵:

$$\int_0^\infty |R_{10}|^2 r^2 dr = \frac{|c_0|^2}{a^2} \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{a}} r^2 dr = \frac{1}{4} a |c_0|^2 = 1 \quad (4.92)$$

因此 $c_0 = 2/\sqrt{a}$. 又由于 $Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$, 因此氢原子基态为:

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a} \quad (4.93)$$

当 $n = 2$ 时称为第一激发态, 能量为

$$E_2 = -\frac{13.6 \text{ eV}}{4} = -3.4 \text{ eV} \quad (4.94)$$

由式 (4.79), 此时 l 的取值有 0 和 1 两种可能.

- 当 $l = 0$ 时, 递推公式给出

$$c_1 = -c_0, c_2 = 0 \quad (4.95)$$

因此

$$v(\rho) = c_0(1 - \rho), R_{20}(r) = \frac{c_0}{2a} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a} \quad (4.96)$$

- 当 $l = 1$ 时, 递推公式给出除了 c_0 外系数均为零, 因此

$$R_{21}(r) = \frac{c_0 r}{4a^2} e^{-r/2a} \quad (4.97)$$

对于任意的 n , 由式 (4.79) 可知 l 的可能取值有

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (4.98)$$

而对于每个 l , 由式 (4.27) 可知 m 有 $2l+1$ 个可能取值, 因此能级 E_n 的简并度为

$$d(n) = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (4.99)$$

由式 (4.88) 定义的多项式 $v(\rho)$, 它可以写成

$$v(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho) \quad (4.100)$$

而

$$L_{q-p}^p(x) \equiv (-1)^p \left(\frac{d}{dx} \right)^q L_q(x) \quad (4.101)$$

是关联拉盖尔多项式, 且

$$L_q(x) \equiv e^x \left(\frac{d}{dx} \right)^q (e^{-x} x^q) \quad (4.102)$$

是 q 阶拉盖尔多项式. 归一化氢原子波函数是⁶:

$$\psi_{nlm} = \sqrt{\left(\frac{2}{na} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-r/na} \left(\frac{2r}{na} \right)^l [L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/na)] Y_l^m(\theta, \phi) \quad (4.103)$$

⁵高数中应该用分部积分算过这个公式: $\int_0^\infty x^2 e^{-x/a} dx = 2a^3$

⁶千万不要抱怨它很复杂, 实际上它是能够严格解出的少数几个实际系统之一.

并且，波函数是相互正交的：

$$\int \psi_{nlm}^* \psi_{n'l'm'} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (4.104)$$

想象氢原子波函数的形状不容易，化学家常用“密度图”去描述它们。在这种方法中，电子云的亮度与 $|\psi|^2$ 成比例（图4.4）。

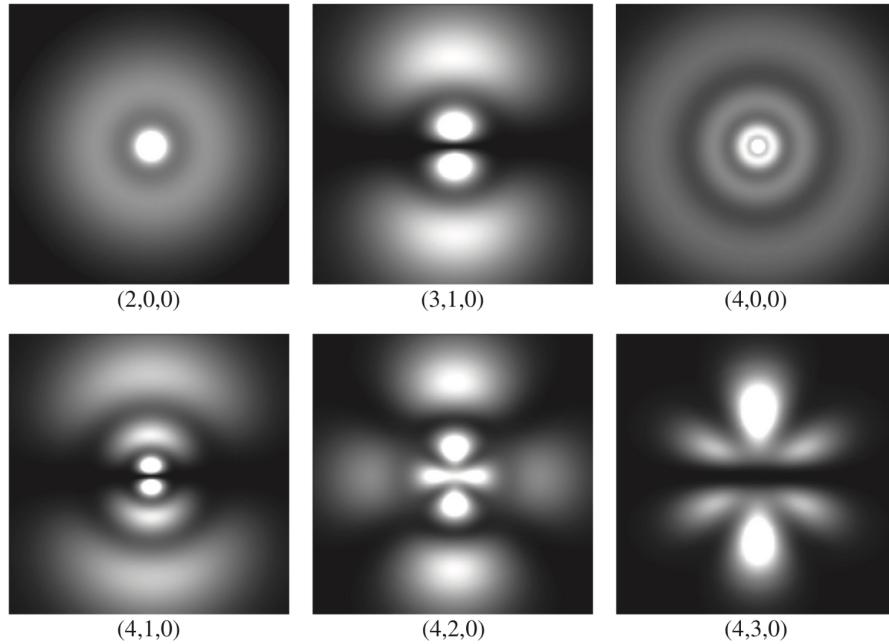


图 4.4: 几个密度图

4.3.4 氢原子光谱

原则上，如果把氢原子放到某个定态 Ψ_{nlm} ，那么它将永远处在这个态。然而，如果给它轻微的扰动，电子就有可能跃迁到其他的定态。跃迁的过程会发出光子，光子的能量对应着初态和末态的能量差：

$$E_\gamma = E_i - E_f = -13.6 \text{ eV} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (4.105)$$

结合

$$E_\gamma = h\nu, \lambda = \frac{c}{\nu} \quad (4.106)$$

得到

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), R \equiv \frac{m}{4\pi\hbar^3 c} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \quad (4.107)$$

式中 R 称为里德伯常数，式 (4.107) 是氢原子光谱的里德伯公式。跃迁到基态 ($n_f = 1$) 的谱线叫莱曼系，跃迁到第一激发态 ($n_f = 2$) 的谱线叫巴耳末系，跃迁到 $n_f = 3$ 的谱线叫帕邢系。

4.4 角动量

4.4.1 正则对易关系

算符 \hat{r} 与 \hat{p} 的各分量之间存在如下的正则对易关系:

$$[r_i, p_j] = -[p_i, r_j] = i\hbar\delta_{ij}, [r_i, r_j] = [p_i, p_j] = 0 \quad (4.108)$$

下面进行简要的推导. 对于 $[r_i, p_j]$, 有:

$$\begin{aligned} [r_i, p_j] \psi &= (r_i p_j - p_j r_i) \psi \\ &= r_i \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial r_j} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r_j} (r_i \psi) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left[r_i \frac{\partial \psi}{\partial r_j} - \psi \frac{\partial r_i}{\partial r_j} - r_i \frac{\partial \psi}{\partial r_j} \right] \\ &= i\hbar \psi \frac{\partial r_i}{\partial r_j} = i\hbar\delta_{ij}\psi. \end{aligned}$$

同理

$$\begin{aligned} [p_i, p_j] \psi &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r_i} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r_j} \psi \right) - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r_j} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r_i} \psi \right) \\ &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_j} \psi - \frac{\partial^2}{\partial r_j \partial r_i} \psi \right) = 0 \\ [r_i, r_j] \psi &= (r_i r_j - r_j r_i) \psi = 0 \end{aligned}$$

证明完毕.

4.4.2 角动量基本对易关系

一个经典粒子的角动量的定义为:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (4.109)$$

角动量的三个分量为:

$$L_x = yp_z - zp_y, L_y = zp_x - xp_z, L_z = xp_y - yp_x \quad (4.110)$$

它们对应的量子算符可由第一章介绍的替换关系得到. 事实上, 角动量的任意两个分量不对易:

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z, [L_y, L_z] = i\hbar L_x, [L_z, L_x] = i\hbar L_y \quad (4.111)$$

对其进行证明, 利用对易式的计算性质⁷, 可将 $[L_x, L_y]$ 展开为:

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z] \\ &= [yp_z, zp_x] - [yp_z, xp_z] - [zp_y, zp_x] + [zp_y, xp_z] \end{aligned} \quad (4.112)$$

由正则对易关系可知, 上式的中间两项必然会等于零, 因为无论如何也无法将 r_i 和 p_i 配对到一起. 因此中间两项可以直接丢掉:

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= [yp_z, zp_x] + [zp_y, xp_z] = yp_x [p_z, z] + xp_y [z, p_z] \\ &= i\hbar (xp_y - yp_x) = i\hbar L_z \end{aligned} \quad (4.113)$$

⁷不明白的话, 可以去翻一翻分析力学中的泊松括号.

其他两个式子可以通过指标的轮换得到，这就证明了角动量的基本对易关系。

要注意的是， L_x ， L_y 和 L_z 是不对易的可观测量，由推广的不确定原理计算可得：

$$\sigma_{L_x}^2 \sigma_{L_y}^2 \geq \left(\frac{1}{2i} \langle [L_x, L_y] \rangle \right)^2 = \left(\frac{1}{2i} \langle i\hbar L_z \rangle \right)^2 = \frac{\hbar^2}{4} \langle L_z \rangle^2 \quad (4.114)$$

因此求解 L_x 和 L_y 共同的本征函数是没有意义的。但总角动量的平方

$$L^2 \equiv L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (4.115)$$

却与 L_x 对易：

$$\begin{aligned} [L^2, L_x] &= [L_x^2, L_x] + [L_y^2, L_x] + [L_z^2, L_x] \\ &= L_y [L_y, L_x] + [L_y, L_x] L_y + L_z [L_z, L_x] + [L_z, L_x] L_z \\ &= L_y (-i\hbar L_z) + (-i\hbar L_z) L_y + L_z (i\hbar L_y) + (i\hbar L_y) L_z \\ &= 0 \end{aligned}$$

同样可得

$$[L^2, L_y] = 0, [L^2, L_z] = 0$$

写得更紧凑些：

$$[L^2, \mathbf{L}] = 0 \quad (4.116)$$

也就是说， L^2 与 \mathbf{L} 的各分量是对易的，因此我们希望找到 L^2 与 \mathbf{L} 的某一分量的共同本征态。以 L_z 为例，设这个共同本征态为 f ，则：

$$L^2 f = \lambda f, L_z f = \mu f \quad (4.117)$$

4.4.3 本征值

接下来我们将采用和第二章谐振子部分相似的升降阶算符法。定义

$$L_{\pm} \equiv L_x \pm iL_y \quad (4.118)$$

则 L_{\pm} 与 L_z 的对易关系为：

$$[L_z, L_{\pm}] = [L_z, L_x] \pm i[L_z, L_y] = i\hbar L_y \pm i(-i\hbar L_x) = \pm \hbar (L_x \pm iL_y) \quad (4.119)$$

即

$$[L_z, L_{\pm}] = \pm \hbar L_{\pm} \quad (4.120)$$

同样可得到

$$[L^2, L_{\pm}] = [L^2, L_x] \pm i[L^2, L_y] = 0 \quad (4.121)$$

可以证明：如果 f 是 L^2 和 L_x 的本征函数，那么 $L_{\pm}f$ 也是 L^2 和 L_x 的本征函数。

$$L^2 (L_{\pm}f) = L_{\pm} (L^2 f) = L_{\pm} (\lambda f) = \lambda (L_{\pm} f) \quad (4.122)$$

$$\begin{aligned} L_z (L_{\pm} f) &= (L_z L_{\pm} - L_{\pm} L_z) f + L_{\pm} L_z f \\ &= \pm \hbar L_{\pm} f + L_{\pm} (\mu f) \\ &= (\mu \pm \hbar) (L_{\pm} f) \end{aligned} \quad (4.123)$$

可以看到，对于 L_z ，其本征值变成了 $\mu \pm \hbar$. 我们称 L_+ 为升阶算符，因为它使 L_z 的本征值增加一个 \hbar ；称 L_- 为降阶算符，因为它使 L_z 的本征值减少一个 \hbar .

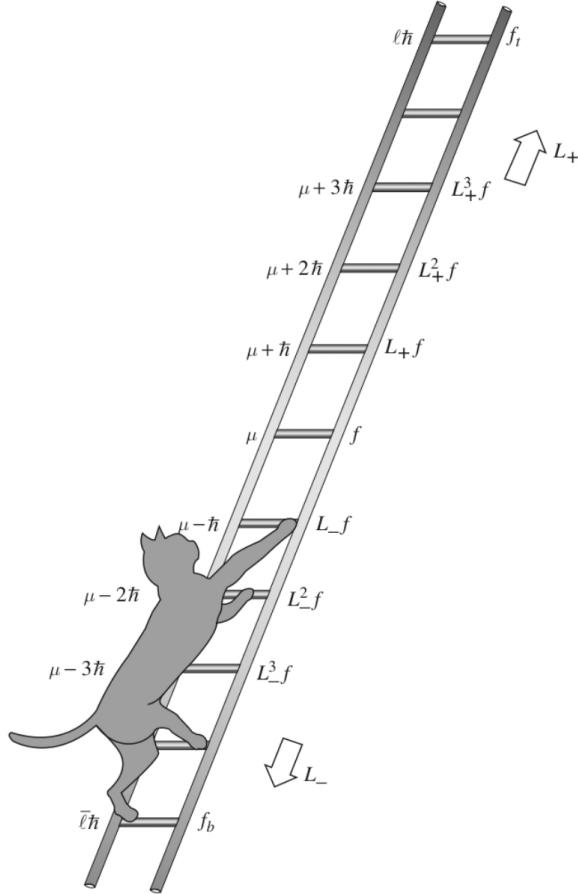


图 4.5: 角动量的阶梯态

对于一个给定的 λ ，我们可以得到角动量态的一个阶梯，相邻阶梯之间 L_z 的本征值相差一个 \hbar . 升阶算符可以上升一个梯子，降阶算符可以降低一个梯子. 但由于某些理由，我们既不能无限向上爬，也不能无限向下爬⁸. 因此必然存在一个最高的阶梯 f_t ，使得

$$L_+ f_t = 0 \quad (4.124)$$

设 $\hbar l$ 是 f_t 态对应的本征值，即：

$$L_z f_t = \hbar l f_t, \quad L^2 f_t = \lambda f_t \quad (4.125)$$

且

$$\begin{aligned} L_{\pm} L_{\mp} &= (L_x \pm iL_y)(L_x \mp iL_y) = L_x^2 + L_y^2 \mp i(L_x L_y - L_y L_x) \\ &= L^2 - L_z^2 \pm \hbar L_z \end{aligned} \quad (4.126)$$

上式还可以写成

$$L^2 = L_{\pm} L_{\mp} + L_z^2 \mp \hbar L_z \quad (4.127)$$

⁸ 爬得太高会使得角动量的 z 分量超过总量，这是不可能的.

因此有

$$L^2 f_t = (L_- L_+ + L_z^2 + \hbar L_z) f_t = L_z^2 f_t + \hbar L_z f_t = \hbar^2 l(l+1) f_t \quad (4.128)$$

故得

$$\lambda = \hbar^2 l(l+1) \quad (4.129)$$

按照同样的操作，设最低阶梯为 f_b :

$$L_- f_b = 0 \quad (4.130)$$

设此时 L_z 的本征值为 $\hbar \bar{l}$, 则:

$$L_z f_b = \hbar \bar{l} f_b, \quad L^2 f_b = \lambda f_b \quad (4.131)$$

利用式 (4.127), 我们有:

$$L^2 f_b = (L_+ L_- + L_z^2 - \hbar L_z) f_b = \hbar^2 \bar{l}(\bar{l}-1) f_b \quad (4.132)$$

因此

$$\lambda = \hbar^2 \bar{l}(\bar{l}-1) \quad (4.133)$$

结合式 (4.129) 和 (4.133), 可以得到

$$\bar{l} = l + 1 \text{ 或 } \bar{l} = -l \quad (4.134)$$

前一种情况显然是不正确的, 因为这样会使得最低阶梯比最高阶梯还高. 因此只能有 $\bar{l} = -l$. 且由目前的分析可知, L_z 的本征值应具有 $m\hbar$ 的形式, m 每次增加 1, 增加 N 次后从 $-l$ 增加到 l , 即 $l = -l + N$, 因此 $l = N/2$. 这样一来, l 必然为整数或半整数. L^2 和 L_z 共同的本征函数将由 l 和 m 共同表征:

$$L^2 f_l^m = \hbar^2 l(l+1) f_l^m, \quad L_z f_l^m = \hbar m f_l^m \quad (4.135)$$

其中

$$l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots; \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \quad (4.136)$$

也就是说, 对于一个给定的 l , m 有 $2l+1$ 个不同的取值.

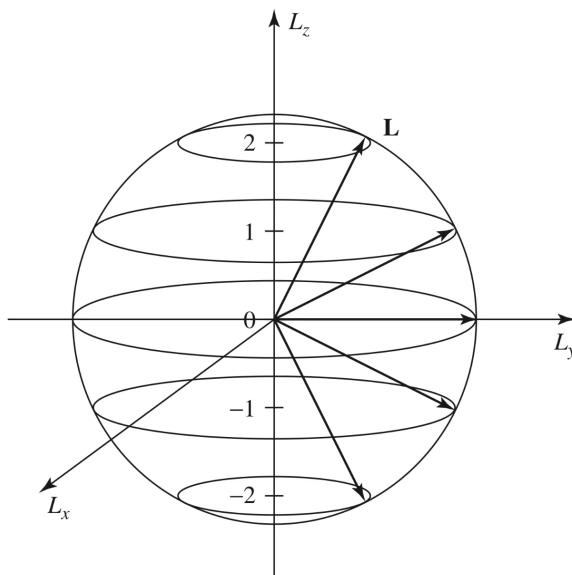


图 4.6: $l = 2$ 时的角动量态

当 $l = 2$ 时, 可以用图4.6来表示角动量的可能状态. 图中的箭头长度 (也就是球的半径) 为 $\sqrt{l(l+1)}$, 单位是 \hbar , 箭头在 z 轴上的投影表示 m 的可能取值. 我们会发现, 角动量不可能完全沿 z 轴方向. 因为如果角动量只有 z 分量, 那么 x 和 y 分量必然是 0, 也就是我们同时知道了角动量的三个分量, 而不确定原理 (4.114) 告诉我们这是不可能的. 也就是说, 如果 L_z 有确定的值, 那么 L_x 和 L_y 就没有确定的值. 所以图4.6其实容易令人误解, 至少我们应该将纬度方向涂抹浑浊以表示 L_x 和 L_y 是不确定的.

4.4.4 本征函数

本节的任务, 是给出式 (4.135) 中 f_l^m 的具体形式. 根据所分析的问题, 我们选择在球坐标中进行计算. 球坐标中

$$\mathbf{r} = r\hat{r}, \hat{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla, \nabla = \hat{r}\frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \hat{\phi}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \quad (4.137)$$

因此

$$\begin{aligned} \mathbf{L} &= \mathbf{r} \times \mathbf{p} = r\hat{r} \times \frac{\hbar}{i} \left(\hat{r}\frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \hat{\phi}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left[r(\hat{r} \times \hat{r})\frac{\partial}{\partial r} + (\hat{r} \times \hat{\theta})\frac{\partial}{\partial\theta} + (\hat{r} \times \hat{\phi})\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \right] \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(\hat{\phi}\frac{\partial}{\partial\theta} - \hat{\theta}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \right) \end{aligned} \quad (4.138)$$

且单位矢量 $\hat{\theta}$ 和 $\hat{\phi}$ 在直角坐标中可表示为:

$$\hat{\theta} = (\cos\theta \cos\phi)\hat{i} + (\cos\theta \sin\phi)\hat{j} - \sin\theta\hat{k} \quad (4.139)$$

$$\hat{\phi} = -\sin\phi\hat{i} + \cos\phi\hat{j} \quad (4.140)$$

因此

$$\mathbf{L} = \frac{\hbar}{i} \left[\left(-\sin\phi\hat{i} + \cos\phi\hat{j} \right) \frac{\partial}{\partial\theta} - \left(\cos\theta \cos\phi\hat{i} + \cos\theta \sin\phi\hat{j} - \sin\theta\hat{k} \right) \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \right] \quad (4.141)$$

这样一来, \mathbf{L} 的三个分量为:

$$L_x = \frac{\hbar}{i} \left(-\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cos\phi \cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi} \right) \quad (4.142)$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i} \left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\phi \cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi} \right) \quad (4.143)$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi} \quad (4.144)$$

依然可以定义升阶与降阶算符为:

$$\begin{aligned} L_{\pm} &= L_x \pm iL_y = \frac{\hbar}{i} \left[(-\sin\phi \pm i\cos\phi)\frac{\partial}{\partial\theta} - (\cos\phi \pm i\sin\phi)\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi} \right] \\ &= \pm\hbar e^{\pm i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} \pm i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi} \right) \end{aligned} \quad (4.145)$$

可以证明:

$$L_+L_- = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot^2\theta\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + i\frac{\partial}{\partial\phi} \right) \quad (4.146)$$

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \quad (4.147)$$

这样一来, L^2 和 L_z 的本征方程 (4.135) 可以写成

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] f_l^m = \hbar^2 l(l+1) f_l^m \quad (4.148)$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} f_l^m = \hbar m f_l^m \quad (4.149)$$

熟悉吗? 仔细观察会发现, 式 (4.148) 和前面的式 (4.14) 一模一样! 我们已经对其进行过求解, 其解为球谐函数 $Y_l^m(\theta, \phi)$. 也就是说,

球谐函数是 L^2 和 L_z 共同的本征函数.

顺便提及, 利用式 (4.147), 我们可以把薛定谔方程 (4.9) 写成更为紧凑的形式:

$$\frac{1}{2mr^2} \left[-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + L^2 \right] \psi + V\psi = E\psi \quad (4.150)$$

对于这一节, 还有一个问题没有解决. 在前面的分离变量法中, 我们规定 l 必须为非负整数, 而在角动量的代数理论中, 我们却允许 l 为半整数, 这是否自相矛盾呢? 这个问题将在下一节进行回答.

4.5 自旋

4.5.1 引入

在刚体力学中, 一个刚体具有两种角动量: 轨道角动量, $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$; 自旋角动量, $\mathbf{S} = I\omega$. 但在量子力学中, 粒子的自旋角动量却和空间的运动没有任何关系, 因此不能由坐标变量 r, θ, ϕ 来描述. 我们也可以将其称为内禀角动量.

自旋的代数理论和轨道角动量极其相似, 基本对易关系为:

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, [S_y, S_z] = i\hbar S_x, [S_z, S_x] = i\hbar S_y \quad (4.151)$$

此时我们依然希望找到 S^2 和 S_z 的共同本征态, 由于自旋的本征态不是函数, 因此用右矢对其进行标记:

$$S^2 |sm\rangle = \hbar^2 s(s+1) |sm\rangle, S_z |sm\rangle = \hbar m |sm\rangle \quad (4.152)$$

上式中, s 称为粒子的自旋. s 和 m 的取值为:

$$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots; m = -s, -s+1, \dots, s-1, s \quad (4.153)$$

也可以定义升降阶算符 $S_{\pm} \equiv S_x \pm iS_y$, 有

$$S_{\pm} |sm\rangle = \hbar \sqrt{s(s+1) - m(m \pm 1)} |s(m \pm 1)\rangle \quad (4.154)$$

每一种基本粒子都有一个特定的永远不变的 s , π 介子的自旋为 0, 电子的自旋是 $1/2$, 光子的自旋为 1, Δ 粒子的自旋为 $3/2$, 引力子的自旋为 2, 等等.

4.5.2 自旋 1/2

目前为止, $s = 1/2$ 是最重要的情况, 因为它是构成普通物质的粒子(质子、中子和电子)以及所有夸克和所有轻子的自旋。对 $s = 1/2$, S^2 和 S_z 仅有两个本征态:

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle (\uparrow) \quad \text{和} \quad \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle (\downarrow)$$

利用这两个基矢量, 一个自旋 1/2 粒子的一般态可以表示成一个两个元素的列矩阵:

$$\chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a\chi_+ + b\chi_- \quad (4.155)$$

其中

$$\text{上自旋} \chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{下自旋} \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.156)$$

自旋算符可写成 2×2 的矩阵, 由式 (4.152) 有:

$$S^2\chi_+ = \frac{3}{4}\hbar^2\chi_+, \quad S^2\chi_- = \frac{3}{4}\hbar^2\chi_- \quad (4.157)$$

设

$$S^2 = \begin{pmatrix} c & d \\ e & f \end{pmatrix} \quad (4.158)$$

则

$$S^2\chi_+ = \begin{pmatrix} c & d \\ e & f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c \\ e \end{pmatrix} = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.159)$$

$$S^2\chi_- = \begin{pmatrix} c & d \\ e & f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d \\ f \end{pmatrix} = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.160)$$

由此解得 $c = f = \frac{3}{4}\hbar^2$, $d = e = 0$, 因此

$$S^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.161)$$

类似地, 由

$$S_z\chi_+ = \frac{1}{2}\hbar\chi_+, \quad S_z\chi_- = -\frac{1}{2}\hbar\chi_- \quad (4.162)$$

可解得

$$S_z = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.163)$$

另外, 由式 (4.154) 可得

$$S_+\chi_- = \hbar\chi_+, \quad S_-\chi_+ = \hbar\chi_-, \quad S_+\chi_+ = S_-\chi_- = 0 \quad (4.164)$$

可求得

$$S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.165)$$

再看向升降阶算符的定义 $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$, 因此 $S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-)$, $S_y = \frac{1}{2i}(S_+ - S_-)$, 即

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (4.166)$$

由于 S_x , S_y 和 S_z 中都含有因子 $\hbar/2$, 因此 \mathbf{S} 可进一步写为 $\mathbf{S} = (\hbar/2)\boldsymbol{\sigma}$, 其中

$$\sigma_x \equiv \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y \equiv \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.167)$$

这便是著名的泡利自旋矩阵. 注意到 S_x, S_y, S_z, S^2 都是厄米矩阵, 它们都表示可观测量; 而 S_+ 和 S_- 不是厄米的, 它们显然不是可观测量.

由式 (4.162), 可知 S_z 的本征旋量⁹为:

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ 本征值为 } +\frac{\hbar}{2}; \quad \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ 本征值为 } -\frac{\hbar}{2} \quad (4.168)$$

如果对一个粒子的一般态 χ 测量其 S_z , 设得到 $+\hbar/2$ 的概率为 $|a|^2$, 得到 $-\hbar/2$ 的概率为 $|b|^2$, 由于这两个概率是仅有的概率, 因此必然有

$$|a|^2 + |b|^2 = 1 \quad (4.169)$$

下面我们来分析一下 S_x , 根据其矩阵表示, 可写出其特征方程为:

$$\begin{vmatrix} -\lambda & \hbar/2 \\ \hbar/2 & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \longrightarrow \lambda = \pm \frac{\hbar}{2} \quad (4.170)$$

我们发现, S_x 的本征值和 S_z 是一样的. 本征旋量可由下式计算:

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \pm \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \beta \\ \alpha \end{pmatrix} = \pm \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (4.171)$$

因此 $\beta = \pm\alpha$, 归一化的本征旋量为

$$\chi_+^{(x)} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \text{ 本征值为 } +\frac{\hbar}{2}; \quad \chi_-^{(x)} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \text{ 本征值为 } -\frac{\hbar}{2} \quad (4.172)$$

这样一来, 一个一般的旋量 χ 可用它们表示为:

$$\chi = \frac{a+b}{\sqrt{2}}\chi_+^{(x)} + \frac{a-b}{\sqrt{2}}\chi_-^{(x)} \quad (4.173)$$

如果测量 S_x , 得到 $+\hbar/2$ 的概率为 $(1/2)|a+b|^2$, 得到 $-\hbar/2$ 的概率为 $(1/2)|a-b|^2$.

4.5.3 磁场中的电子

一个带电的自旋粒子形成一个磁偶极子, 它的磁偶极矩 μ 正比于它的自旋角动量 \mathbf{S} :

$$\mu = \gamma \mathbf{S} \quad (4.174)$$

式中 γ 称为旋磁比. 当磁偶极子放入磁场 \mathbf{B} 时, 它受到一个力矩 $\mu \times \mathbf{B}$, 使磁偶极子趋于与磁场平行的方向. 和这个力矩相应的能量为:

$$H = -\mu \cdot \mathbf{B} \quad (4.175)$$

因此, 一个静止在磁场中的带电的自旋粒子的哈密顿为:

$$H = -\gamma \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} \quad (4.176)$$

⁹ 自旋算符的本征矢也称为本征旋量.

Larmor 进动

假设磁场沿 z 方向均匀:

$$\mathbf{B} = B_0 \hat{z} \quad (4.177)$$

则哈密顿的矩阵形式为:

$$\mathbf{H} = -\gamma B_0 S_z = -\frac{\gamma B_0 \hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.178)$$

可以看出, \mathbf{H} 与 S_z 有相同的本征矢:

$$\begin{cases} \chi_+, \text{ 能量 } E_+ = -(\gamma B_0 \hbar)/2 \\ \chi_-, \text{ 能量 } E_- = +(\gamma B_0 \hbar)/2 \end{cases} \quad (4.179)$$

显然, 当偶极矩平行于磁场时能量最低, 这和经典情况是一样的.

含时薛定谔方程为:

$$i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = \mathbf{H} \chi \quad (4.180)$$

其一般解可以表示为定态解的组合:

$$\chi(t) = a\chi_+ \exp\left(-\frac{iE_+ t}{\hbar}\right) + b\chi_- \exp\left(-\frac{iE_- t}{\hbar}\right) = \begin{pmatrix} a \exp\left(\frac{i\gamma B_0 t}{2}\right) \\ b \exp\left(-\frac{i\gamma B_0 t}{2}\right) \end{pmatrix} \quad (4.181)$$

常数 a, b 由初始条件决定:

$$\chi(0) = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad (4.182)$$

事实上, a, b 还需要满足归一性 $|a|^2 + |b|^2 = 1$. 为了不失一般性, 我们令 $a = \cos(\alpha/2), b = \sin(\alpha/2)$, 其中 α 为固定角度, 则

$$\chi(t) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\alpha}{2} \exp\left(\frac{i\gamma B_0 t}{2}\right) \\ \sin \frac{\alpha}{2} \exp\left(-\frac{i\gamma B_0 t}{2}\right) \end{pmatrix} \quad (4.183)$$

我们计算 \mathbf{S} 的期待值对时间的依赖关系:

$$\begin{aligned} \langle S_x \rangle &= \chi(t)^\dagger S_x \chi(t) \\ &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\alpha}{2} \exp\left(-\frac{i\gamma B_0 t}{2}\right) & \sin \frac{\alpha}{2} \exp\left(\frac{i\gamma B_0 t}{2}\right) \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\alpha}{2} \exp\left(\frac{i\gamma B_0 t}{2}\right) \\ \sin \frac{\alpha}{2} \exp\left(-\frac{i\gamma B_0 t}{2}\right) \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} \sin \alpha \cos(\gamma B_0 t) \end{aligned} \quad (4.184)$$

类似有

$$\langle S_y \rangle = \chi(t)^\dagger S_y \chi(t) = -\frac{\hbar}{2} \sin \alpha \sin(\gamma B_0 t) \quad (4.185)$$

$$\langle S_z \rangle = \chi(t)^\dagger S_z \chi(t) = \frac{\hbar}{2} \cos \alpha \quad (4.186)$$

可以看见, $\langle \mathbf{S} \rangle$ 与 z 轴的夹角为固定不变的倾角 α , 并且绕 z 轴以拉莫尔频率进动:

$$\omega = \gamma B_0 \quad (4.187)$$

Stern-Gerlach 实验

在非均匀磁场中，除了力矩以外，还有另外一个力作用在磁偶极子上：

$$\mathbf{F} = \nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) \quad (4.188)$$

这个力可以用来分离具有特定自旋取向的粒子。设磁场分布为：

$$\mathbf{B}(x, y, z) = -\alpha x \hat{x} + (B_0 + \alpha z) \hat{z} \quad (4.189)$$

这样一来，作用在原子上的力为

$$\mathbf{F} = \gamma \alpha (-S_x \hat{x} + S_z \hat{z}) \quad (4.190)$$

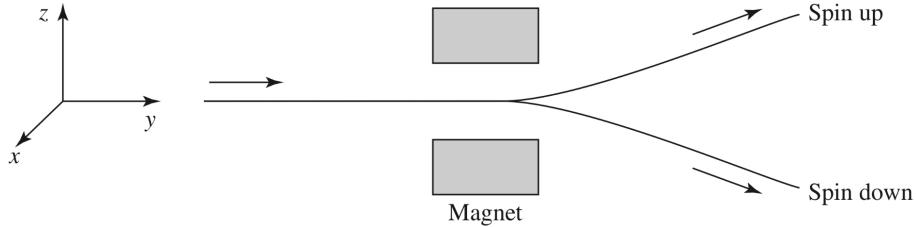


图 4.7: Stern-Gerlach 实验装置示意图

由于绕 B_0 的 Larmor 进动， S_x 将快速振荡，且平均值为零；因此净力沿 z 轴方向：

$$F_z = \gamma \alpha S_z \quad (4.191)$$

与自旋角动量的 z 分量成正比，原子束向上或向下偏转。如果 S_z 没有量子化，而是具有连续的取值范围，则观测结果将是一个模糊的带。但事实上，原子束分成了 $2s + 1$ 个分离的束。这完美地展示了角动量的量子化。

5 不含时微扰理论

5.1 非简并微扰理论

5.1.1 一般理论

在本讲义的第二章中，我们对一些势场（如一维无限深方势阱）中的定态薛定谔方程进行了求解：

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (5.1)$$

得到了一系列完备的正交本征函数 $\{\psi_n^{(0)}\}$ ：

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle = \delta_{nm} \quad (5.2)$$

现在对问题的势加入一个轻微的扰动，我们希望能够找到新的本征函数和本征值。但在大多数情况下，想要精确求解是不可能的。而微扰理论是一套近似理论，它可以用无微扰时的精确解来求出有微扰时的近似解。

将加入微扰后新的哈密顿量记作 $\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$ ，其中 \hat{H}' 是微扰项，这样新的薛定谔方程为：

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}') \psi_n = E_n \psi_n \quad (5.3)$$

将 ψ_n 和 E_n 展开为 λ 的幂级数：

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \\ E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (5.4)$$

式中 $\psi_n^{(k)}$ 称为第 n 个本征函数的 k 级修正， $E_n^{(k)}$ 称为第 n 个本征值的 k 级修正。将式 (5.4) 代入方程 (5.3)，得到：

$$\begin{aligned} &(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}') [\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots] \\ &= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) [\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots] \end{aligned} \quad (5.5)$$

将 λ 幂次相同的项合并，得到：

$$\begin{aligned} &\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} + \lambda (\hat{H}_0 \psi_n^{(1)} + \hat{H}' \psi_n^{(0)}) + \lambda^2 (\hat{H}_0 \psi_n^{(2)} + \hat{H}' \psi_n^{(1)}) + \dots \\ &= E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} + \lambda (E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)}) + \lambda^2 (E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)}) + \dots \end{aligned} \quad (5.6)$$

对于 $\lambda^0, \lambda^1, \lambda^2$ 级项，分别有：

$$\lambda^0 : \hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (5.7)$$

$$\lambda^1 : \hat{H}_0 \psi_n^{(1)} + \hat{H}' \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \quad (5.8)$$

$$\lambda^2 : \hat{H}_0 \psi_n^{(2)} + \hat{H}' \psi_n^{(1)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} \quad (5.9)$$

可以看到， λ 的零次幂对应着无微扰时的精确解。

5.1.2 一级修正

λ^1 级项对应的方程已经求出:

$$\hat{H}_0\psi_n^{(1)} + \hat{H}'\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} \quad (5.10)$$

左右同时与 $\psi_n^{(0)}$ 作内积, 得到:

$$\left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{H}_0 \right| \psi_n^{(1)} \right\rangle + \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \psi_n^{(1)} \right. \right\rangle + E_n^{(1)} \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \psi_n^{(0)} \right. \right\rangle \quad (5.11)$$

由于 \hat{H}_0 是 Hermite 算符, 因此

$$\left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{H}_0 \right| \psi_n^{(1)} \right\rangle = \left\langle \hat{H}_0 \psi_n^{(0)} \left| \psi_n^{(1)} \right. \right\rangle = E_n^{(0)} \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \psi_n^{(1)} \right. \right\rangle \quad (5.12)$$

也就是左边第一项正好与右边第一项抵消. 又 $\left\langle \psi_n^{(0)} \left| \psi_n^{(0)} \right. \right\rangle = 1$, 因此

$$E_n^{(1)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle \quad (5.13)$$

为了找到本征函数的一级修正, 我们可以将 $\psi_n^{(1)}$ 用 $\left\{ \psi_k^{(0)} \right\}$ 展开:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} c_k^{(1)} \psi_k^{(0)} \quad (5.14)$$

然后将一级修正方程 (5.10) 改写成如下:

$$\left(\hat{H}_0 - E_n^{(0)} \right) \psi_n^{(1)} = - \left(\hat{H}' - E_n^{(1)} \right) \psi_n^{(0)} \quad (5.15)$$

将式 (5.14) 代入方程 (5.15), 得到:

$$\sum_{k \neq n} \left(\hat{H}_0 - E_n^{(0)} \right) c_k^{(1)} \psi_k^{(0)} = \sum_{k \neq n} \left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)} \right) c_k^{(1)} \psi_k^{(0)} = - \left(\hat{H}' - E_n^{(1)} \right) \psi_n^{(0)} \quad (5.16)$$

将上式左右两边同时与 $\psi_l^{(0)}$ 作内积, 得到:

$$\sum_{k \neq n} \left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)} \right) c_k^{(1)} \left\langle \psi_l^{(0)} \left| \psi_k^{(0)} \right. \right\rangle = - \left\langle \psi_l^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle + E_n^{(1)} \left\langle \psi_l^{(0)} \left| \psi_n^{(0)} \right. \right\rangle \quad (5.17)$$

当 $l \neq n$ 时, 得到:

$$\left(E_l^{(0)} - E_n^{(0)} \right) c_l^{(1)} = - \left\langle \psi_l^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle \rightarrow c_m^{(1)} = \frac{\left\langle \psi_m^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (5.18)$$

定义微扰矩阵元为:

$$H'_{mn} \equiv \left\langle \psi_m^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle = \int (\psi_m^{(0)})^* \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (5.19)$$

整理得到:

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} = \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle, \quad c_m^{(1)} = \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (m \neq n) \quad (5.20)$$

因此本征函数的一级修正为:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (5.21)$$

5.1.3 二级修正

将二级修正方程 (5.9) 的左右两边与 $\psi_n^{(0)}$ 作内积, 得到:

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(2)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (5.22)$$

依然由 \hat{H}_0 是 Hermite 算符, 因此左边第一项和右边第一项可以抵消; 且

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq n} c_m^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle = 0 \quad (5.23)$$

因此

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq n} c_m^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn} H'_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \\ &= \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned} \quad (5.24)$$

综上:

$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \dots \quad (5.25)$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} + \dots \quad (5.26)$$

5.2 简并微扰理论

如果无微扰态是简并的, 也就是有两个 (或更多) 不同的态有着相同的能量, 那么前面推导的微扰理论将不再适用, 因为式 (5.25) 和 (5.26) 中的分母有可能变为 0. 为了简便分析, 我们引入记号: 无微扰时的波函数记为 φ_n , 对应的能量记为 ε_n . 当存在简并时, 设 \hat{H}_0 的本征方程为:

$$\hat{H}_0 \varphi_{n,i} = \varepsilon_n \varphi_{n,i} \quad (i = 1, 2, \dots, g_n) \quad (5.27)$$

零级波函数可以写成 $\{\varphi_{n,i}\}$ 的线性组合:

$$\psi_{n,i}^{(0)} = \sum_{i'=1}^{g_n} c_{ii'} \varphi_{n,i'} \quad (i = 1, 2, \dots, g_n) \quad (5.28)$$

将其代入 λ^1 对应的方程 (5.10), 得到:

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \psi_{n,i}^{(1)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}') \sum_{i'=1}^{g_n} c_{ii'} \varphi_{n,i'} \quad (5.29)$$

将上式左右两边同时与 $\varphi_{n,s}$ 作内积, 得到:

$$\int \varphi_{n,s}^* (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \psi_{n,i}^{(1)} d\tau = \sum_{i'=1}^{g_n} c_{ii'} \int \varphi_{n,s}^* (E_n^{(1)} - \hat{H}') \varphi_{n,i'} d\tau \quad (5.30)$$

即

$$(\varepsilon_n - \varepsilon_n) \int \varphi_{n,s}^* \psi_{n,i}^{(1)} d\tau = \sum_{i'=1}^{g_n} \left(E_n^{(1)} \delta_{si'} - \int \varphi_{n,s}^* \hat{H}' \varphi_{n,i'} d\tau \right) c_{ii'} = 0 \quad (5.31)$$

令

$$H'_{ij}^{(n)} \equiv \int \varphi_{n,i}^* \hat{H}' \varphi_{n,j} d\tau \quad (5.32)$$

则式 (5.31) 成为了关于 $c_{ii'}$ 的线性方程组:

$$\sum_{i'=1}^{g_n} \left(H'_{si'}^{(n)} - E_n^{(1)} \delta_{si'} \right) c_{ii'} = 0 \quad (5.33)$$

该方程组有非零解的充要条件是系数行列式等于零:

$$\begin{vmatrix} H'_{11}^{(n)} - E_n^{(1)} & H'_{12}^{(n)} & \cdots & H'_{1g_n}^{(n)} \\ H'_{21}^{(n)} & H'_{22}^{(n)} - E_n^{(1)} & \cdots & H'_{2g_n}^{(n)} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ H'_{g_n 1}^{(n)} & H'_{g_n 2}^{(n)} & \cdots & H'_{g_n g_n}^{(n)} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (5.34)$$

方程 (5.34) 被称为久期方程. 由久期方程可解得能量的一级修正 $E_n^{(1)}$; 求出 $E_n^{(1)}$ 后, 求解 $c_{ii'}$ 的线性方程组, 便可得零级波函数.

6 含时问题的近似方法

6.1 引言

到目前为止，我们处理的所有实际问题可以归结为**量子静力学**，即势能函数中不显含时间： $V(\mathbf{r}, t) = V(\mathbf{r})$. 然而实验上遇到的绝大多数物理量都是随时间而变化的，因此要准确预计实验结果，就必须详细了解体系是如何随时间变化的. 因此态随时间的演变才是主要问题，而静力学则处于次要地位.

量子力学出现这种反常现象是有原因的.

1. 其一是因为许多量子现象与稳定态之间发生的突变有关，这使得我们很少去考虑波函数随时间变化的问题.
2. 其二是因为含时问题的求解一般十分困难，能得到精确解析解的问题非常少，绝大多数问题都需要依靠各种近似方法.

按照 Hamilton 算符的情况，可将含时问题的近似方法分为三类 (图6.1):

1. **含时微扰理论：**与定态微扰类似，将 Hamilton 算符拆分成两部分 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t)$. 其中 \hat{H}_0 可精确求解， $\hat{H}'(t)$ 为含时微扰项，与前一项相比较小.
2. **绝热近似：**Hamilton 算符包含有随时间变化非常缓慢的参数，这样粒子的状态可以用瞬时的 Hamilton 算符的定态本征函数来描述.
3. **突然近似：**Hamilton 算符只在非常短的时间内发生突变，由原来的常数变为另一个常数.

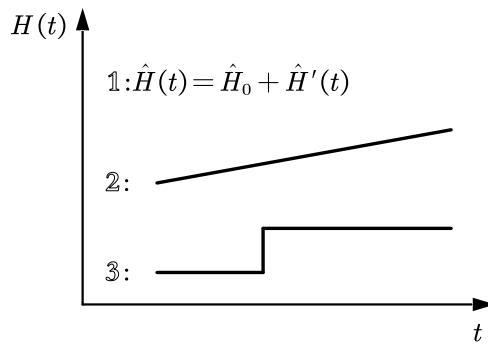


图 6.1: 三种近似：微扰理论、绝热近似和突然近似

6.2 含时微扰理论

此时 Hamilton 量为:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t), t > t_0 \quad (6.1)$$

其中 \hat{H}_0 可精确求解: $\hat{H}_0\varphi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n\varphi_n(\mathbf{r})$. 第二项 $\hat{H}'(t)$ 是微扰项, 与时间有关的部分都集中在该项中. 含时 Schrödinger 方程为:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = [\hat{H}_0 + \hat{H}'(t)] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (6.2)$$

由于 \hat{H}_0 的本征函数集 $\{\varphi_n\}$ 是完备的, 因此可将 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 进行展开:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n(t) \exp\left(-\frac{i\varepsilon_n t}{\hbar}\right) \varphi_n \quad (6.3)$$

注意此时的展开系数 $c_n(t)$ 是含时的. 将上式代入方程 (6.2), 得到:

$$\sum_n \left\{ i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} + \varepsilon_n c_n(t) \right\} \exp\left(-\frac{i\varepsilon_n t}{\hbar}\right) \varphi_n = \sum_n \left\{ \varepsilon_n c_n(t) + \hat{H}'(t) c_n(t) \right\} \exp\left(-\frac{i\varepsilon_n t}{\hbar}\right) \varphi_n \quad (6.4)$$

上式第二项与第三项相互抵消. 然后用 $\varphi_b^* \exp\left(\frac{i\varepsilon_b t}{\hbar}\right)$ 与两边作点乘, 得到:

$$i\hbar \frac{dc_b(t)}{dt} = \sum_n c_n(t) \exp\left(\frac{i(\varepsilon_b - \varepsilon_n)t}{\hbar}\right) H'_{bn}(t) \quad (6.5)$$

式中

$$H'_{bn}(t) \equiv \int \varphi_b^* \hat{H}'(t) \varphi_n d\tau \quad (6.6)$$

称为微扰矩阵元.

式 (6.5) 实际上是一组耦合的一阶微分方程, 可写成矩阵的形式:

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \\ \dot{c}_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H'_{11} & H'_{12} e^{i\omega_{12}t} & H'_{13} e^{i\omega_{13}t} & \dots \\ H'_{21} e^{i\omega_{21}t} & H'_{22} & H'_{23} e^{i\omega_{23}t} & \dots \\ H'_{31} e^{i\omega_{31}t} & H'_{32} e^{i\omega_{32}t} & H'_{33} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

其中 $\omega_{bn} = (\varepsilon_b - \varepsilon_n)/\hbar$. 事实上矩阵元并不全是独立的, 观察可知非对角元满足: $H'_{ij} = H'^*_{ji}$, $\omega_{ij} = -\omega_{ji}$. 引入微扰计算, 将系数展开成微扰的形式:

$$c_n = c_n^{(0)} + c_n^{(1)} + c_n^{(2)} + \dots \quad (6.8)$$

代入式 (6.5), 并使同一级近似的系数相等, 得到:

$$i\hbar \frac{dc_b^{(0)}}{dt} = 0 \quad (6.9)$$

$$i\hbar \frac{dc_b^{(1)}}{dt} = \sum_n H'_{bn} e^{i(\varepsilon_b - \varepsilon_n)t/\hbar} c_n^{(0)} \quad (6.10)$$

$$i\hbar \frac{dc_b^{(2)}}{dt} = \sum_n H'_{bn} e^{i(\varepsilon_b - \varepsilon_n)t/\hbar} c_n^{(1)} \quad (6.11)$$

上面第一个方程表明: $c_b^{(0)}$ 是一个常数, 与时间无关. 我们的重点将放在一级近似的求解的, 其他级的近似不予以考虑.

为了求得一级近似解, 考虑如下的物理问题: 假设体系在初始时刻 ($t \leq t_0$) 处于 \hat{H}_0 的一个能量为 ε_a 的本征态 φ_a 中, 在 $t > t_0$ 的时刻, 我们希望知道体系跃迁到 φ_b 的概率. 根据这一情况有:

$$c_n(t_0) = \delta_{na} \quad (6.12)$$

而系数 $c_b^{(0)}$ 与时间无关, 因此在加入微扰后, 就有

$$c_n^{(0)}(t) = \delta_{na} \quad (6.13)$$

将上式代入式 (6.10), 便得

$$\frac{dc_b^{(1)}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} H'_{ba}(t) e^{i(\varepsilon_b - \varepsilon_a)t/\hbar} \quad (6.14)$$

对上式直接积分, 便得

$$c_b^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t H'_{ba}(t') e^{i(\varepsilon_b - \varepsilon_a)t'/\hbar} dt' \quad (6.15)$$

这就是一级近似情况下含时微扰理论的基本方程. 由于不考虑高阶近似, 可以将 $c_b^{(1)}(t)$ 简记为 $c_b(t)$. 将其代入式 (6.3), 则粒子随时间演化的波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 就可以确定. 再根据量子力学的基本原理, 粒子处在 φ_b 态的概率为:

$$\mathcal{P}_{a \rightarrow b}(t) = |c_b(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t H'_{ba}(t') e^{i(\varepsilon_b - \varepsilon_a)t'/\hbar} dt' \right|^2 \quad (6.16)$$

我们称这一概率为 a 态到 b 态的跃迁概率.

6.3 常微扰

6.3.1 跃迁概率

此时微扰形式是

$$\hat{H}'(t) = \hat{\mathcal{H}}' \quad (6.17)$$

代入方程 (6.15), 得到:

$$c_b(t) = \frac{1}{i\hbar} \mathcal{H}'_{ba} \int_0^t e^{i(\varepsilon_b - \varepsilon_a)t'/\hbar} dt' \quad (6.18)$$

由于 ε/\hbar 为频率的量纲, 引入 Bohr 角频率:

$$\omega_{ba} = \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_a}{\hbar} \quad (6.19)$$

对原式积分, 得到:

$$c_b(t) = \mathcal{H}'_{ba} \frac{1}{\hbar \omega_{ba}} (1 - e^{i\omega_{ba}t}) \quad (6.20)$$

因此, 体系在 t 时刻跃迁到末态 φ_b 的概率为:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{a \rightarrow b}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} |\mathcal{H}'_{ba}|^2 \frac{|1 - e^{i\omega_{ba}t}|^2}{\omega_{ba}^2} = \frac{|\mathcal{H}'_{ba}|^2}{\hbar^2} \frac{2[1 - \cos(\omega_{ba}t)]}{\omega_{ba}^2} \\ &= \frac{|\mathcal{H}'_{ba}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\omega_{ba}t/2)}{(\omega_{ba}/2)^2} \end{aligned} \quad (6.21)$$