

# Notes of Griffiths Introduction to QM

郑卜凡

2022 年 5 月 9 日

# 目录

<b>第一章</b>	<b>波函数</b>	<b>1</b>
1.1	薛定谔方程	1
1.2	力学量的期望值和标准差	3
1.3	海森堡不确定性原理	4
<b>第二章</b>	<b>定态 Schrödinger 方程</b>	<b>6</b>
2.1	定态和分离变量法	6
2.2	一维无限深方势阱	8
2.3	简谐振子	12
2.3.1	代数方法	13
2.3.2	分析方法	15
2.4	自由粒子	18
2.5	$\delta$ 函数势阱	21
2.5.1	束缚态和散射态	21
2.5.2	$\delta$ 函数势阱	22
2.6	有限深势阱	29
<b>附录 A</b>	<b>Vector Calculus</b>	<b>32</b>
A.1	指标运算	32
A.2	梯度, 散度, 旋度	33
A.3	曲线坐标系	35
A.4	直角坐标里的张量	39
<b>附录 B</b>	<b>Linear Algebra</b>	<b>46</b>
<b>附录 C</b>	<b>Gaussian Integral</b>	<b>47</b>

# 第一章 波函数

## 1.1 薛定谔方程

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

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.2)$$

上面给出的公式中第一个是一维形式, 第二个是三维一般形式。对于某些公式推导上, 使用薛定谔方程时, 常常是对方程两边进行共轭操作<sup>1</sup> (以一维形式为例) 也即:

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi^*(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^*(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi^*(x, t) \quad (1.3)$$

注意到上式的导出我们假定势能函数是实变函数, 这是有道理的, 但是书后面的习题<sup>2</sup>也给出了一个例子, 那就是在不稳定的系统中, 找到粒子的概率不是守恒的, 也就是说  $P$  依赖于时间。这时如果引入含有虚部项的势能就可以很好地解释这一点。在量子力学中 **Schrödinger** 方程的地位和牛顿第二定律一样, 现在只是描述粒子位置的函数变成了波函数。

**Born** 后面给波函数一个统计上的解释, 这也就说明了在量子力学中的不确定性, 我们无法再像牛顿运动定律一样精确的预言一个例子之后的运动, 我们只能给出它之后在某处的概率是多少

<sup>1</sup>物理实质可以理解为时间反演对称性

<sup>2</sup>详见第三版 Problem1.17

## 波函数的统计诠释

以一维情形为例, Born 在统计上给出了对于波函数的解释, 他认为当一个微观粒子处于状态  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  时, 表示在  $t$  时刻在  $x$  处发现粒子的概率, 更准确的说

$$\int_a^b |\Psi(x, t)|^2 dx = \{t \text{ 时刻在 } [a, b] \text{ 内发现粒子的概率}\} \quad (1.4)$$

一个常用的代换是  $|\Psi(x, t)|^2 = \Psi^*(x, t) \Psi(x, t)$

自然的, 我们会问, 测量时我们会发现粒子处于某点 (C 点), 那么测量之前粒子在哪? 历史上有三种观点

## 测量前粒子在哪?

1. 现实主义学派: 粒子还是在 C 点, 这种观点完全否定了量子理论的不确定性, 也是爱因斯坦一直坚信的观点;
2. 正统学派: 粒子哪也不在, 这种观点认为正是我们的测量迫使粒子在 C 点, 这个观点被广泛接受, 但到底什么是测量还有待讨论;
3. 不可知论学派: 拒绝回答, 这种观点认为测量前本身就是难以定义的, 去讨论测量前粒子的位置也是没有意义的。

现代量子理论在实验上说明了正统学派的正确性<sup>1</sup>, 有一点需要注意, 测量会导致波函数的坍塌 (1.3), 坍塌成了一个类似于狄拉克 delta 函数的图像, 在波函数还没有按照薛定谔方程重新弥散开来的时候继续测量, 我们会发现测量结果不变, 也就是说测量完全改变了波函数, 导致连续的测量得到的结果是一样的。

既然波函数在统计上可以解释为概率密度分布函数, 那么一定要满足归一化条件

## 波函数归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1 \quad (1.5)$$

而且从薛定谔方程的线性性可以看出, 如果  $\Psi$  是方程的解, 那么  $A\Psi$  也一定是方程的解, 这里的  $A$  就类似于微分方程通解里面的系数, 你需要使用

<sup>1</sup>John Bell 在 1964 年派排除了不可知论

归一化条件去确定它, 求解出来的  $A$  是不需要考虑相位问题的, 不会在物理上产生任何影响, 你只需要确定它的模长就可以了, 下面一个关于归一化的定理让我们能更简单的对波函数进行归一化。

$A$  是一个与时间无关的常数

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 0 \quad (1.6)$$

由于这个定理的正确性, 我们找到波函数的一个可能解后, 只需要任意代入一个  $t$  的值, 然后将波函数乘上一个常数因子  $A$  对波函数进行全空间积分解出  $A$  的大小即得到了波函数的真正有物理意义的解, 任何无法进行归一化的解 (比如  $\Psi = 0$ ) 都要舍去。

## 1.2 力学量的期望值和标准差

数学上的定义: 平均值和标准差

$$\langle x \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{\infty} x \rho(x) dx \quad \sigma_x \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 \rho(x) dx}$$

其中  $\rho(x)$  是概率密度函数, 把上面的  $x$  换成  $f(x)$  就可以得到某个一般量的平均值和标准差

根据上面的定义我们可以得到一个更加常用的计算标准差的公式:  $\sigma(x) = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$ 。

在进一步说明力学量的平均值的时候要先明确平均值的意义, 比如说发现粒子所处位置的平均值, 你不能将其理解成连续测量一个系统很多次之后计算得到的平均值, 因为前面就说过波函数会由于测量而坍缩, 连续多次对一个系统的测量得到的结果是一致的! 这里对平均值的定义是对于系综的, 也就是你需要对大量相同状态下的系统进行测量来求平均值, 或者简单一点, 对一个系统测量很多次, 但每次测量要隔一段时间要等待波函数重新回到测量前未坍缩的样子。

位置和动量的算符

$$\hat{x} = [x] \quad \hat{p} = \left[ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right]$$

值得一提的是, 上面的动量算符是利用  $\langle p \rangle = m \frac{d\langle x \rangle}{dt}$  得出来的

这里的  $\langle x \rangle$  必须要事先写成关于  $t$  的函数, 另见 Problem 1.16(c)

### 任意一个力学量的统计量

$$\langle Q(x, p) \rangle = \int \Psi^* \left[ Q \left( x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \Psi dx \quad (1.7)$$

$$\sigma_Q = \sqrt{\langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2} \quad (1.8)$$

上面的定理说明了在量子力学中算符显得尤为重要, 你要计算一个力学量  $Q$  的平均值只要把这个力学量的算子夹在波函数中间再积分即可。确定一个力学量的算子时, 先将这个力学量由经典力学的公式表示成关于位置  $x$  和动量  $p$  的函数然后将  $x$  和  $p$  全部换成对应的算符即可。<sup>1</sup>

## 1.3 海森堡不确定性原理

这个原理在历史上曾经被称作测不准原理, 有很大的误导性, 实际上这个原理与测量误差毫无关系, 这是一个量子力学本身决定的原理。它表明了你对系统位置了解的越多, 比如说你把系统限制在某个确定的轨道狭槽内, 那么你对系统动量的了解程度一定越低, 测出来的动量分布肯定越是分散。其中动量与波函数之间的关系最早由德布罗意 (de Broglie) 给出:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}$$

### Heisenberg Uncertainty Principle

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.9)$$

<sup>1</sup>我们提倡使用算符这个新的工具去计算, 但有时候你会发现, 得到了  $\langle x \rangle(t)$  后直接使用  $\langle p \rangle = \frac{d\langle x \rangle}{dt}$  更快。有时候直接使用定义 (波函数是实质是测量到粒子在位置  $x$  的概率密度分布函数), 用  $\int x |\Psi(x, t)|^2 dx$  直接计算也能达到事半功倍的效果

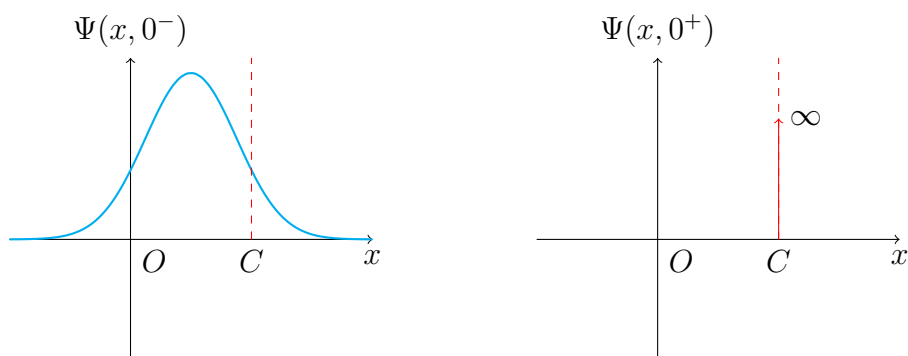


图 1.1: 在  $t = 0$  时刻测量, 波函数将在  $C$  处坍塌为狄拉克  $\delta$  函数

### 关于 schödinger 方程

薛定谔方程在现在的物理意义上来看应该认为是量子力学的一条基本假设, 因为这个公式并不是推出来的, 而是在受到德布罗意物质波的启发下猜出来的。薛定谔的博士导师试图让它根据德布罗意的观点找出一个对应的波函数描述, 最开始想从相对论来构建方程, 后来走不通, 有的人说薛定谔是受到经典力学的波动方程启发, 类比构造薛定谔方程的; 还有一种观点也比较有根据, 认为薛定谔是受到了它导师的导师玻尔兹曼的启发, 利用热力学第二定律中的玻尔兹曼熵  $S = k \ln W$ , 一步步构建出来的薛定谔方程, 具体做法就是将  $k$  换成  $\hbar$ , 然后根据能量量纲将  $S$  换为作用量  $H$ , 由于是波动方程, 所以还要在指数项上加一个虚数单位, 方程就变成了这样:

$$W = e^{\frac{iH}{\hbar}}$$

然后经典力学里面刚好在正则变换中有一个 Hamilton-Jacobi 方程 (这里的  $S$  不是熵)

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H = 0$$

然后带入后将  $W$  换成更加量子力学的  $\Psi$ , 将  $H$  写成算符  $\hat{H}$ 。对的, 整个过程就是那么的没有道理, 所以我们说这个方程是猜出来的, 后来海森堡证明了波动力学与其创立的矩阵力学是等价的。薛定谔自己其实也没搞清楚他搞出来的波函数有什么意义, 也是后来波恩给出了个统计解释, 不禁感叹新兴学科的发展总是迂回曲折!

## 第二章 定态 Schrödinger 方程

### 2.1 定态和分离变量法

列出 Schrödinger 方程后的下一步就是解出系统对应的波函数, 首先我们应该从最最初等的分离变量法来解方程, 毫无疑问我们只能通过它来猜出解空间的一小分子集, 但是这种方法得出来的解却具有非常重要的物理意义, 后面的一系列讨论都默认势能函数不随时间变化 (保守场)。

分离变量法的基本思想就是将  $\Psi$  拆分为两个函数, 一个只关于  $x$ , 一个只关于  $t$ , 即  $\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t)$ , 带入到 Schrödinger 方程 (1.1) 我们可以得到下面的式子<sup>1</sup>。

$$\phi(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (2.1)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.2)$$

式2.1你可以称之为wigggle-function, 它只和时间相关而且你如果使用 Euler 公式<sup>2</sup>, 你会发现它是按照正弦规律进行振动的, 暂且就先把它当成是波函数里面的振荡项。后面的式子 (2.2) 及其重要, 它就是我们要谈的定态薛定谔方程, 不含时间, 其中的  $E$  实际上代表着系统的能量 (哈密顿量<sup>3</sup>)。

#### 哈密顿算子

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + [V] = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V$$

使用哈密顿算子可以简化方程的书写为  $\hat{H}\psi = E\psi$ 。下面列出来这些定态解重要的性质。

<sup>1</sup> $\phi(t)$  附带的常数项我们合并到  $\psi(x)$  里面了, 反正最后是对  $\Psi$  进行归一化

<sup>2</sup> $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$

<sup>3</sup>哈密顿量就是动能加势能, 与系统的拉格朗日量对应, 后者是动能减势能



定态解  $\Psi(x, t) = \psi(x)e^{iEt/\hbar}$ 

定态薛定谔方程的每个解都对应某个能量为  $E$  的定态系统:

1. 每个定态解对应系统能量 (Hamiltonian) 无论何时测量都是  $E$ , 很容易通过证明它的方差和平均值都不随时变来证明它, 其它力学量的平均值也不随时变;
2. 定态解的时间项对概率密度没有任何贡献, i.e. 用  $\psi$  替代  $\Psi$  去计算物理量的平均值不会产生任何差异, 因此有时候也刻意不区分两者;
3. 由于定态解能量的选取是任意的<sup>a</sup>, 所以存在无穷多个定态解, 一般的解就是这些由分离变量得出来的定态解的线性组合

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} \quad (2.3)$$

其中常数  $c^b$  需要使用初始波函数去确定。

特别注意, 现在由定态解合成的一般解不一定是定态的, 而且比较遗憾的是一般你不能把它写成一个闭公式, 只能用无穷级数表示。

<sup>a</sup>实际上不完全任意

<sup>b</sup>可以是复数

由于波函数需要满足归一化条件 (eq.1.5), 所以所有不满足归一化条件的解我们都应舍去, 他们是没有物理意义的, 所以这一步可以帮我们排除很多定态解的可能性。

这里实际上定态并不是我们真正要求的解, 我们要求的解是这些解的线性组合, 但是我们还是要将他们 ( $\psi$ ) 进行归一化处理, 但没有关系, 反正归一化只是乘上一个常数, 但在这里我们进行归一化后可以使得解的物理意义更加明朗, 更重要的是它会简化我们后续的数学对解的性质上的讨论。叠加后, 定态解前面的系数也更加具有物理意义。

## 定态解可归一化必要条件

1. 能量  $E$  的虚部为零, 是一个实数;
2. 能量  $E$  要大于  $V(x)$  的最小值, 也就是说的能量不能一直小于势能<sup>a</sup>。

<sup>a</sup>这个蛮好理解的, 因为动能项始终非负

**$c_n$  的物理意义**

一般解前面对于定态解  $\Psi_n(x, t) = \psi(x)e^{-iE_nt/\hbar}$  的权重  $|c_n|^2$  表示测量到系统能量值为  $E_n$  的概率, 这也意味着, 你对一个系统进行测量, 只可能得到它所包含的定态解分量对应的能量值, 一定是一组离散的值。

自然的,  $c_n$  也要满足归一化条件 (eq.2.4)。注意, 我们上面提到是说在某次测量时发现系统能量为  $E_n$ , 而不是说系统在测量时处于能量为  $E_n$  的一个定态, 系统的态始终是没有发生改变的。而且我们也注意到系统的能量并不是一成不变的, 不同的测量显现出来的能量也不同, 但是系统的能量的平均值是随时间或者测量改变的 (eq.2.5), 这一个个性质就是在微观量子效应下的能量守恒定律。

$$\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 = 1 \quad (2.4)$$

$$\langle H \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 E_n \Rightarrow \frac{\partial H}{\partial t} = 0^1 \quad (2.5)$$

## 2.2 一维无限深方势阱

### The Infinite Square Well

粒子如果处于无限深势阱中, 那么它的势能可以写成下面的这种形式:

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

就像是在  $x = 0$  和  $x = a$  处由两堵墙, 粒子被困在两堵墙之间, 然而在两堵墙之间它可以自由移动。

首先我们来看一下边界条件, 显然, 在势阱之外  $\Psi(x, t) \equiv 0$ , 同样也应该有  $\Psi(0, t) = \Psi(a, t) = 0$ 。根据定态薛定谔方程 (eq.2.2), 我们要去求解的是一个分段函数形式给出的微分方程, 不妨分段去考虑它,  $(0, a)$  之外波函数恒

<sup>1</sup>实际上你也完全可以使用更简单的方式去计算, 即  $\langle H \rangle = \int \Psi(x, t)^* \hat{H} \Psi(x, t) dx$ , 你可以直接代入  $t = 0$  进一步简化运算, 因为这个性质保证了平均能量与时间无关。

等于 0, 对于  $(0, a)$  那一部分, 势能为 0, 定态薛定谔方程写成<sup>1</sup>:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = k^2\psi, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (2.6)$$

实际上这里的  $k$  从经典力学上看可以理解为角波数,  $k = 2\pi/\lambda \stackrel{\text{de-Broglie-eq.}}{=} p/\hbar$ , 使用经典力学的观点来看, 粒子的能量为  $E$ , 那么动量为  $\sqrt{2mE}$ 。

这就是一个自由振子的数学模型, 代入边界条件<sup>2</sup>并且归一化可以得到:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right), \quad k = \frac{n\pi}{a} \quad (2.7)$$

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \quad (2.8)$$

其中  $n$  是正整数。计算的时候你会发现, 两个边界条件实际上不能完全确定微分方程解的两个常数项, 但是它却限制了  $ka = n\pi (n = 1, 2, 3, \dots)$ , 而  $k$  的值和能量是相关的, 所以这也就说明了量子力学系统中的定态解的能量这个时候只能取一系列离散数值<sup>3</sup>, 又考虑到系统的真实解是定态解的叠加, 而且每次测量系统的能量时都会返回某个定态解的能量, 这也就体现了量子力学中能量的不连续性, 真正确定另一个常数的条件是归一化条件<sup>4</sup>。

完整写下定态的波函数应该为:

$$\Psi(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) e^{in^2\pi^2\hbar t/2ma^2} \quad (2.9)$$

$n = 1$  时我们称作基态, 其它的我们称为激发态。观察不同解在  $t = 0$  时的波函数 (fg.2.1) 我们可以发现, 这些定态本质上就是一系列驻波, 势阱的两个边界是它的两个波节。

下面要谈到的性质虽然是根据无限深势阱总结来的, 但是他们却是普遍适用的<sup>5</sup>。

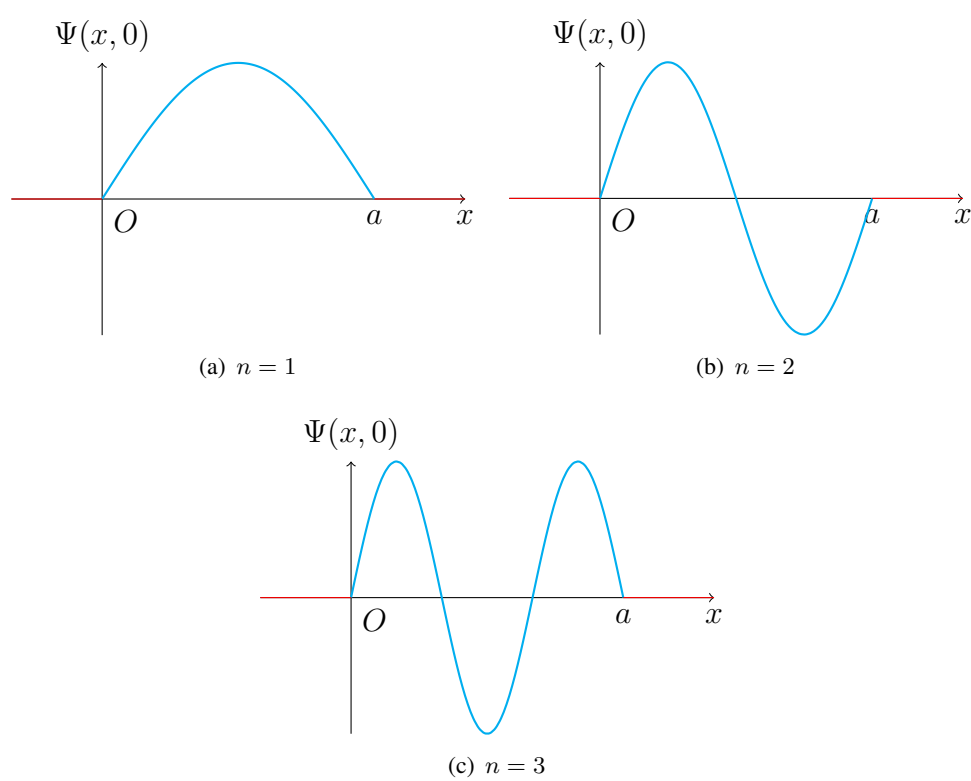
<sup>1</sup>注意到  $E \leq 0$  时的解是平凡的或者不能归一化的

<sup>2</sup> $\psi(0) = \psi(a) = 0$ , 而且这里悄然已经利用了  $\psi(x)$  的连续性, 后面会再次提到

<sup>3</sup>对于束缚态是离散的, 对散射态不是

<sup>4</sup>回想一下对  $\Psi$  归一化等价于对  $\psi$  归一化

<sup>5</sup> $\delta$  符号的相关定义见附录 A

图 2.1: 不同的  $n$  对应不同的驻波波形

## 定态解的重要性质定理

1. 不管势能本身是否具有对称性, 定态波函数总是关于势阱的中心成奇函数或偶函数 (即关于中心轴对称或中心对称), 且随着  $n$  的变化交替出现;
2. 不管势能本身形状如何, 波函数的波节 (零点) 个数总是随着能量的增大而增大, 且公差为 1;

★3. 定态解之间相互正交<sup>ab</sup>

$$\int \psi_m(x)^* \psi_n(x) dx = \delta_{mn} \quad (2.10)$$

★4. 定态解集合是完备的: 这个意思就是说你可以使用定态解的线性组合来表示任何连续函数, 对于这里的无限深势阱, 实质就是傅里叶级数。

<sup>a</sup>回忆一下我们已经对  $\psi$  进行归一化

<sup>b</sup>积分为全空间, 对于无限深势阱积分限为  $(0, a)$ 。实际上这里使用术语本征函数相互正交更好, 因为我们描述的是  $\psi$  而非  $\Psi$  之间的关系。

上面的性质第四点说明了我们始终可以找到一组合适的  $c_n$  去满足初始波函数, 而如何去求这些  $c_n$  又是基于定态解的正交性 (eq.2.10), 使用傅里叶方法我们可以很容易的得到  $c_n$ <sup>1</sup>:

$$c_n = \int \psi_n(x)^* \Psi(x, 0) dx \quad (2.11)$$

使用正交性你还可以去证明<sup>2</sup>eq.2.4和 eq.2.5。

上面的两个证明书上都有, 实际上你也可以证明按照上面的方法解出来的系统的波函数,  $\Psi$  已经自动归一化。但这是多此一举的, 因为无论是初始波函数, 还是确定  $c_n$  后的完整波函数, 波函数都是满足薛定谔方程的, 在前面的章节我们就说明了如果  $\Psi$  在某一时刻是归一化的, 那么之后任一时刻它也是归一化的 (eq.1.6)

在计算能量平均值的级数时, 经常会涉及黎曼函数, 这里不做深入展开, 仅仅列出几个常用的和式。

<sup>1</sup> $\Psi(x, 0)$  是初始波函数, 如果初始波函数不是在  $t = 0$  时刻给定的, 你可能要额外考虑一下 wiggle-function 项 (eq.2.1)(更改时间原点也是一个不错的选择, 复习一下波动力学里面的操作)

<sup>2</sup>分别基于初始波函数的归一化和定态薛定谔方程的算子表示法

黎曼  $\zeta$  函数

$$\zeta(s) \stackrel{def}{=} \frac{1}{1^s} + \frac{1}{2^s} + \frac{1}{3^s} + \frac{1}{4^s} + \cdots$$

可以很容易的发现下面的等式成立:

$$\frac{1}{1^s} + \frac{1}{3^s} + \frac{1}{5^s} + \frac{1}{7^s} + \cdots = (2^s - 1)\zeta(s) \quad (2.12)$$

$s$  为偶数时, 可以求出  $\zeta$  的精确值, 但对于奇数情况却异常复杂, 下面列出具体表达式和几个值供参考:

 $s$  为偶数时的解

$$\zeta(2n) = \eta_n \pi^{2n}$$

$$\eta_1 = \frac{1}{6}, \quad \eta_n = \sum_{k=1}^{n-1} (-1)^{n-1} \frac{\eta_{n-k}}{(2k+1)!} + (-1)^{n+1} \frac{n}{(2n+1)!}$$

$s$	2	4	6	8	10	12	14
value	$\frac{\pi^2}{6}$	$\frac{\pi^4}{90}$	$\frac{\pi^6}{945}$	$\frac{\pi^8}{9450}$	$\frac{\pi^{10}}{93555}$	$\frac{\pi^{12}}{638512875}$	$\frac{2\pi^{14}}{18243225}$

## 2.3 简谐振子

通过上一节我们已经大致知道了如何去求解特定势能下的波函数, 大致来说就是找到所有的定态解, 每一个解对应一个常量 (能量), 这些常量的选取是离散的, 然后我们再对求出来的定态解进行叠加, 使用傅里叶方法定下权重即可。现在我们要碰到的势能函数形式是一个二次式, 但方程的求解却困难许多, 但这个工作是很有意义的, 因为任何势能函数的驻点附近, 使用 Taylor 展开, 你都可以将它处理成一个简谐振子的模型。

## The Harmonic Oscillator

势能形式是关于  $x$  的二次式, 我们使用类似离心势能的形式写出:

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

定态薛定谔方程相应的写成

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

这个方程可以使用幂级数解法去解决, 我们先介绍一种比较物理的方法去求解, 即升降阶算符法。

### 2.3.1 代数方法

定态薛定谔方程的算子写法为  $\hat{H}\psi = E\psi$ , 代数方法的基本思路是去分解哈密顿算符:

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

如果是普通的复数  $u^2 + v^2$  我们可以分解为  $(u + iv)(u - iv)$ , 这也就启发了我们像下面一样去定义升降阶算符, 前面多出来的  $\frac{1}{\omega\hbar}$  因子可以让后面的形式更加美观。

产生/湮灭算子

$$\hat{a}_{\pm} \stackrel{def}{=} \frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}} (\mp i\hat{p} + m\omega x) \quad (2.13)$$

在计算算符时, 要格外小心, 算符一般情况下并不满足交换律, 你需要先将整个算符作用于一个函数上, 然后按照运算顺序逐个计算, 最后再进行化简。比如  $x$  和  $\hat{p}$  就不满足交换律<sup>1</sup>,  $x\hat{p}f(x) = -ix\hbar\frac{df}{dx}$  但是  $\hat{p}xf(x) = -i\hbar\frac{d}{dx}[xf(x)] = -i\hbar[f(x) + x\frac{df(x)}{dx}]$ 。

对易子

$$[\hat{A}, \hat{B}] \stackrel{def}{=} \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (2.14)$$

显然对易子是反对称的, 即  $[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$ , 计算可以得到下面很有用的关系式:

$$[x, \hat{p}] = i\hbar \quad [\hat{a}_-, \hat{a}_+] = 1 \quad (2.15)$$

第一个式子也常称作正则对易关系, 我们继续使用算子重写定态薛定谔方程:

$$\hat{H} = (\hat{a}_- \hat{a}_+ - \frac{1}{2})\omega\hbar = (\hat{a}_+ \hat{a}_- + \frac{1}{2})\omega\hbar \quad (2.16)$$

$$\omega\hbar(\hat{a}_+ \hat{a}_- + \frac{1}{2})\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.17)$$

### 谐振子的定态解

如果  $\psi(x)$  是谐振子在能量为  $E$  时的定态解, 那么  $A\hat{a}_+\psi(x)$  就是在能量为  $E + \frac{1}{2}\omega\hbar$  时的定态解<sup>a</sup>, 同理,  $A\hat{a}_-\psi(x)$  是在能量为  $E - \frac{1}{2}\omega\hbar$  时的定态解。

<sup>a</sup>前面乘上常数是归一化需要, 我们前面说过, 你求出来的解都需要进行归一化

直接根据湮灭和产生算子的定义可以很快地证明上述定理。现在很自然的就可以发现, 因为能量是不能一直递减的, 它至少要大于势能的最小值, 所以我们或许可以找到一个具有最低能量的定态解, 不能再使用湮灭算子产生新的解, 这个解我们称为  $\psi_0(x)$ , 是基态解。构造这个解的思路就是它的下一级是没有物理意义, 不能归一化的。也就是说有条件

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

使用这个条件就可以得到基态解 (不要忘了归一化) 以及激发态解:

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \quad (2.18)$$

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}_+)^n \psi_0(x), E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \omega\hbar \quad (2.19)$$

前面由归一化条件所决定的系数可以使用递推关系来确定, 再次强调,  $\hat{a}_+\psi_n(x) = c_n\psi_{n+1}(x)$ ,  $c$  要根据归一化去确定, 并不是说使用产生算符可以直接得到高一个能级的解, 前面还有一个归一化条件确定的待定系数。

$\hat{a}_-$  与  $\hat{a}_+$  是厄密共轭的 (相互为伴随算子)

$$\int f^*(\hat{a}_\pm g)dx = \int (\hat{a}_\mp f)^* g dx \quad (2.20)$$



直接计算  $\|\hat{a}_+\psi_n(x)\|$  和  $\|\hat{a}_-\psi_n(x)\|$ , 并利用  $\hat{a}_+\hat{a}_-\psi_n = n\psi_n$  及  $\hat{a}_-\hat{a}_+\psi_n = (n+1)\psi_n$  可以确定递推关系前面的系数 (老规矩, 归一化只能确定模长, 但是我们只取最简单的那个值)。

$$\hat{a}_+\psi_n = \sqrt{n+1}\psi_{n+1}, \quad \hat{a}_-\psi_n = \sqrt{n}\psi_{n-1} \quad (2.21)$$

使用算符去表达可以使得计算更加简便, 你可以很容易的验证这些定态解之间相互正交, 所以可以使用傅里叶方法 (你要求哪个常数, 你就在初态前面乘上对应的定态解, 然后全空间内积分,  $t \neq 0$  时要考虑一下 wiggle-function 项) 去定系数。计算力学量平均值的时候也可以使用产生湮灭算符去重新描述  $x$  和  $\hat{p}$  简化运算:

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}_+ + \hat{a}_-), \quad p = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (\hat{a}_+ - \hat{a}_-) \quad (2.22)$$

下面画出前三个能级对应波函数的能量, 不难看出图像具有的规律性和一维无限深势阱相同。

### 2.3.2 分析方法

#### 两个无量纲数

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad K = \frac{2E}{\omega\hbar}$$

重写方程为:

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = (\xi^2 - K)\psi \quad (2.23)$$

你可能对这个形式的得到有所疑问, 实际上, 这就是一个求导的链式法则的问题, 注意, 换元前的方程  $\frac{d\psi}{dx}$  表示把  $\psi$  写成  $f(x)$  后再求导, 而换元后的方程中  $\frac{d\psi}{d\xi}$  表示将  $\psi$  表示为  $\phi(\xi)$  后再进行求导。而  $\xi = \varphi(x)$ , 使用链式法则便可以理解这里的换元了。

使用幂级数方法求解的第一步就是去求其渐进解, 也就是说去观察  $\xi \rightarrow \pm\infty$  的时候方程的行为。这个方程在  $\xi \gg K$  时

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} \approx \xi^2\psi$$

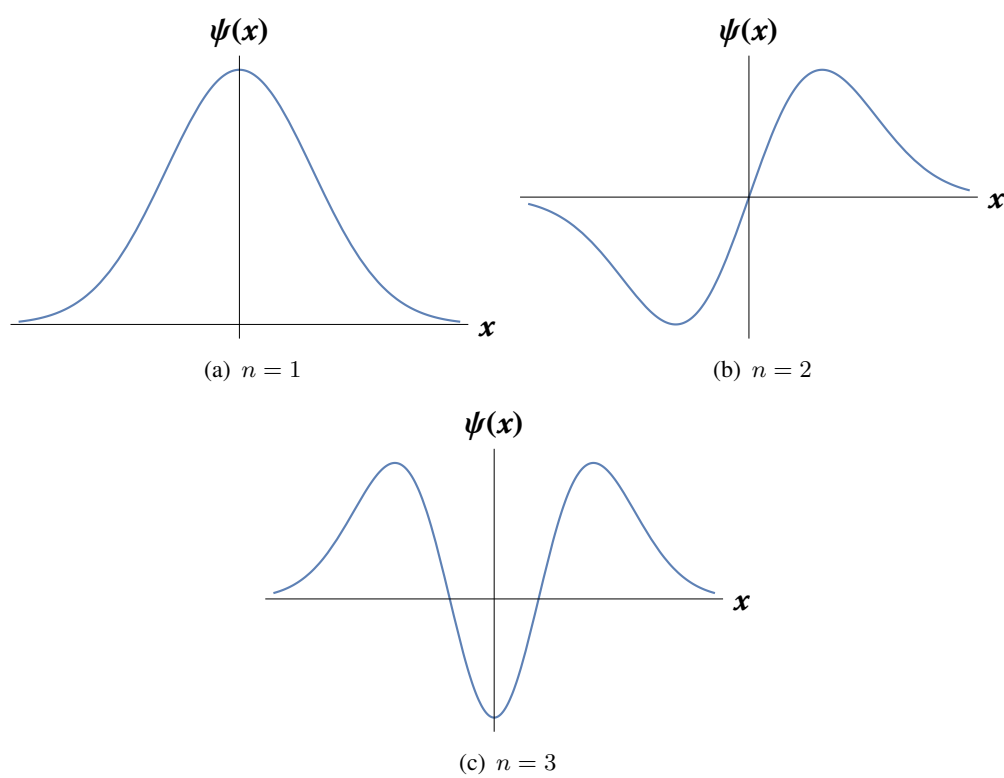


图 2.2: 可以看到, 图像之间的递推联系还是满足前面的规则的

这个方程的通解形式是

$$\psi \approx Ae^{-\xi^2/2} + Be^{\xi^2/2}$$

显然  $B \neq 0$  时波函数不能进行归一化, 所以, 方程2.23的解的形式应该是  $\psi = h(\xi)e^{-\xi^2/2}$ , 代入后有

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

这是一个二阶方程但是是变系数, 所以也很难求解, 只能考虑使用幂级数解法, 两边进行 Taylor 展开后解得

$$h(\xi) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \xi^j, \quad a_{j+2} = \frac{2j+1-K}{(j+1)(j+2)} a_j$$

我们只要确定  $a_0$  和  $a_1$  也就可以确定解, 二阶方程刚好两个待定系数, 但是我们只有波函数归一化这一个方程似乎无法去完整的确定两个待定系数。这里的原因是能量的量子化取值, 导致了最后方程只会含有一个待定系数。

我们可以证明,  $h(\xi)$  只能在某些特定的情况下在  $\xi \rightarrow \pm\infty$  时收敛, 这也就决定了  $K$  的取值是量子化的。事实上, 收敛的充要条件是, 上面的数列  $\{a_j\}$  会终止于 0。

$a_j$  会终止于 0

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

如果  $n$  是奇数, 那么  $a_{2n+1}$  会终止于 0, 但是  $a_0 = 0$  也就是说必须有  $a_{2n} \equiv 0$ ,  $n$  为偶数时类似

这样方程最终得到的解就只会会有一个待定系数了, 而且由递推公式得知是正比于  $a_0$  或  $a_1$  的, 再利用归一化条件便可以得到解

厄米多项式

把  $h(\xi)$  的  $a_0$  或者  $a_1$  因子去掉并且乘上一个数将最高次项前面的因子化为  $2^n$ , 得到的多项式为**厄米多项式**, 记作  $H_n(\xi)$

例如:  $h_2(\xi) = a_0(1 - 2\xi^2) = -\frac{1}{2}a_0(4\xi^2 - 2)$  则  $H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$

我们不加证明地列出波函数归一化后的解与厄米多项式之间的关系<sup>1</sup>:

$$\psi(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (2.24)$$

<sup>1</sup>前面因子的相位按照惯例按最简单的取

**$H_n(\xi)$  的诸多性质**

- $H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \left( \frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2}$
- $H_{n+1}(\xi) = 2\xi H_n(\xi) - 2n H_{n-1}(\xi)$
- $\frac{dH_n}{d\xi} = 2n H_{n-1}(\xi)$
- $e^{-z^2+2z\xi} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} H_n(\xi)$  (generate function)

量子效应下, 谐振子的行为和经典力学非常不同, 不再有振幅这一概念, 粒子可以在无穷远处被发现, 不违背能量守恒定律正是因为量子力学中, 我们只谈系综的力学量的平均值, 不再对于某个粒子有诸如动能这些的定义了, 我们只讲系综的平均效应, 只谈概率, 不谈确定性。

## 2.4 自由粒子

自由粒子情况下即  $V \equiv 0$ , 不难发现定态薛定谔方程和无限深势阱的形式是一样的, 即

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

解的形式为

$$Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

注意, 我们不再有边界条件去直接确定  $A$  和  $B$  的值, 这个时候定态解的能量取值并不是离散的! 可以取到任何大于 0 的值! 其实本身量子力学就是不排斥连续性的, 离散可以有很多种, 不一定就表明某个量一定是离散取值。

考虑 wiggle-function 后写成下面的形式<sup>1</sup>:

$$\Psi_k(x, t) = Ae^{i\left(kx - \frac{k^2\hbar t}{2m}\right)}, \psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ikx} \quad (2.25)$$

考虑到最后反正要对解进行线性叠加, 而两项仅仅只在  $e$  指数上面差了一个负号, 所以我们将负号纳入  $k$  后得到:

$$k \stackrel{def}{=} \pm \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

<sup>1</sup>这里  $\psi_k$  无法进行归一化, 不像前面一样我们先进行归一化后再去定系数会有很多便利。但是这里我们还是在前面添了一个  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$  你很快就可以看见他在数学处理上的妙处

观察到每一项就代表一个行波,  $k > 0$  的时候正向传播 (向右), 反之负向传播, 不再是前面势阱模型里面的驻波。

对于某个确定的振幅对应了一个  $x$ , 也就是说概率波上面的某一个确定的点, 其  $x$  和  $t$  之间满足  $x \pm vt = \text{const}$  的演化关系, 也即  $x = \mp vt + \text{const}$ 。所以可以认为概率波上的每个点都以  $v$  的速度在平移运动, 也很容易根据速度前的正负号确定是左行波还是右行波了。顺带一提, 这种形式下的行波, 模长平方 (概率密度) 与位置无关 (不同位置找到粒子概率都一样), 都等于指数项前面振幅的平方, 这也是后面  $\delta$  势阱散射态求透射系数的基础。

与经典力学中的波动方程相对应, 前面讲过  $k$  可以理解为角波数, 那么波速  $v = \frac{k\hbar}{2m} = \sqrt{\frac{E}{2m}}$ , 角频率  $\omega = \frac{k^2\hbar}{2m}$ , 过会我们会再回到波速的问题上来, 目前来看似乎有自由粒子速度  $v_p = \sqrt{\frac{2E}{m}} = 2v_{\text{wave}}$ 。

自由粒子的波函数的定态解与前面两个模型最大的不同就是它是无法归一化的。所以现在求出来的定态解完全只是数学上的一个过程<sup>1</sup>, 没有实际的物理意义不存在一个状态, 其中自由粒子属于能量始终不变的定态 (无论如何测量都是一个值)。但是没事, 虽然不存在定态, 但是我们还是可以使用定态解的线性组合来构造符合初值的解<sup>2</sup>, 这些“定态”解也是归一化和完备的。

我们仍旧对定态解进行线性叠加, 注意是对定态解叠加, 也就是对定态解的波函数进行叠加不是  $\psi$  而是  $\Psi$ , 所以不要忘记了每个  $\psi$  后面的关于时间的指数项。

$$\Psi = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(k) \psi_k e^{-\frac{ik^2\hbar}{2m}t} dk = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(k) e^{i\left(kx - \frac{k^2\hbar}{2m}t\right)} dk \quad (2.26)$$

和 2.3 对比一下就会发现,  $\phi(k)$  取代了  $c_n$ , 这一点很好理解, 因为  $\phi_k(x)$  变成了一个关于  $k$  的连续函数, 而数列我们也通常称为整标函数, 所以, 前面变成连续函数来加权, 求和也变成了积分。

初始值还是在  $t = 0$  处给定<sup>3</sup>, 那么可以得到:

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(k) e^{ikx} dk \quad (2.27)$$

<sup>1</sup>虽然不存在这样一个定态, 但是我们前面介绍的解薛定谔方程的一般手段仍旧不变, 只是这些“定态”不可归一化且是连续谱

<sup>2</sup>这些合成的解沿用波动学的观点, 称为波包, 是可归一化的

<sup>3</sup>若不是, 你对  $t$  进行一个换元平移一下计时零点即可

数学上  $\Psi$  就是对  $\phi$  的傅里叶逆变换, 下面的定理可以很方便的求出  $\phi(k)$ 。

#### Plancherel's theorem

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

其中  $F(x)$  表示  $f(x)$  的傅里叶变换, 反之即为逆变换。

$$\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, 0) e^{-ikx} dx \quad (2.28)$$

遗憾的是, 很多函数都只能写出积分后进行数值模拟, 无法用基本初等函数表示。

#### 群速度和相速度

- **群速度**: 波包的移动速度
- **相速度**: 波包里面有很多小峰, 这些小峰的移动速度便是相速度, 可以理解为一个在波上的质点跟随波的平移速度

上面的动画中, 红色表示相速度, 绿色表示群速度

关于群速度和相速度的讨论应该是波动学的内容, 这里我们不想讨论过多, 只是先说明两个速度的计算公式, 在波包很明显也就是有很好的群速度的定义的时候, 单单从自由粒子的波动方程可以推出下面这一点。

#### 群速度和相速度的计算

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \quad v_p = \frac{\omega}{k} \quad (2.29)$$

正是由于多列行波的叠加才形成了波包, 而每个分量 (行波) 中的频率又是和  $k$  相关的, 这样就会导致群速度不等于相速度, 这时我们称之为色散, 自由粒子的波函数恰好就是多列行波的叠加,  $\omega$  是关于  $k$  的二次式, 那么, 代表粒子的群速度是代表行波前进的相速度的两倍这一论断就不难看出了。

## 2.5 $\delta$ 函数势阱

### 2.5.1 束缚态和散射态

最好引入束缚态和散射态的方法是使用经典类比, 我们前面提到的谐振子和无限深势阱都是束缚态, 他们每个定态解是可归一化的, 而且是分立谱, 粒子的行为像驻波一般, 会因为某些特定的边界条件使得波函数被限制在一个局域内。但是后面讲的自由粒子是连续谱, 不存在定态, 定态解不可归一化, 它的行为更像是一种行波, 可以自由延伸到无穷远处, 但是由定态解的线性组合构成的波包是可以归一化的, 这也就意味着, 一旦我们讨论的是自由粒子这种散射态, 他一定是很多种定态能量的叠加态, 不可能是测量后只会出现一种能量的某个定态, 一定是很多很多定态的组合, 因为对于散射态定态解是没有物理意义的, 这一点我们后面会再次提到。

从经典力学来看, 由于物体的动能始终是一个定值, 所以在势能图上, 粒子永远不可能达到势能大于粒子总能量的地方 (能量守恒), 从图上来看就是粒子被限制在两个点之间来回折返 (2.5.1), 除非物体的能量大于势能的最大值, 这样粒子就会越过“山峰”, 不断前进。还是以上面的图像为例, 在经典

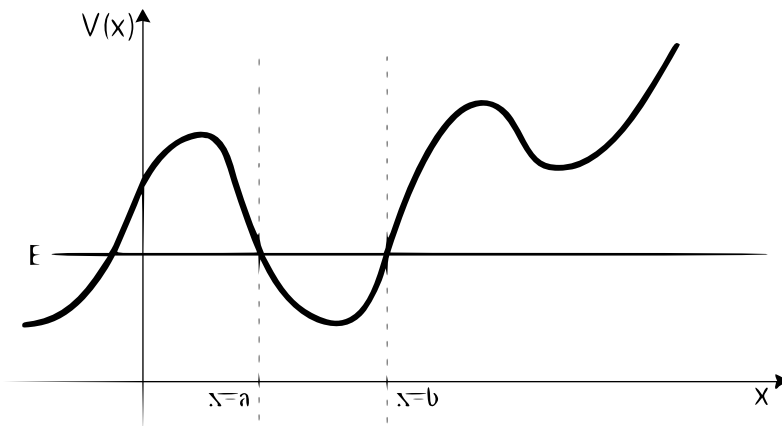


图 2.3: 经典力学中, 粒子会被“困在”  $x = a$  和  $x = b$  之间

力学看来 (如果初始位置在  $ab$  之间的话), 这个图像会产生一个束缚态, 在量子力学中, 马上你将会看到, 由于所谓的量子隧穿效应, 任何有限高的势能都不能阻挡粒子, 粒子完全可以越过最高点大于其总能量的“山峰”。所以上面的图像对于量子理论来说也是一个散射态, 只有像前面所说的无限深势阱和谐振子, 才会导致粒子的束缚态的产生。

## 束缚态和散射态的判定准则

$$\begin{cases} E > V(+\infty) \vee E > V(-\infty) \Rightarrow \text{Bound State} \\ E < V(+\infty) \wedge E < V(-\infty) \Rightarrow \text{Scattering State} \end{cases}$$

一般情况下,  $V(x)$  会在  $x \rightarrow \pm\infty$  时趋近于 0(谐振子和无限深势阱就是特例), 这个时候可以再次简化判定准则为:

$$\begin{cases} E > 0 \Rightarrow \text{Bound State} \\ E < 0 \Rightarrow \text{Scattering State} \end{cases}$$

注意, 我们前面在求解薛定谔方程时, 都说过  $E > V_{min}$ , 很遗憾, 这个条件在散射态时, 不起作用, 因为散射态我们并不严格要求定态解一定是可归一化的, 所以这个条件只能对于束缚态使用, 前面我们对谐振子和无限深势阱使用这个条件是完全正确的, 因为无论  $E$  是大于 0 还是小于 0, 这两个势阱产生的都是束缚态, 那么束缚态的定态解必须是可归一化的, 这也就间接要求了  $E$  的非负性。事实上, 你如果在  $E < 0$  的假定下求解这两种模型的解, 你会发现无论是定态还是线性组合后的解都是不可归一化的, 没有实在的物理意义。在这个时候我们就说  $E > 0$  的解已经构成了一个完备集, 初始的波函数一定是可以归一化的, 也一定是可以由对应的定态解组合而成, 然而  $E < 0$  的解都不可以归一化, 所以这两种势能模型中仅当粒子  $E > 0$  时有物理意义, 这一点实际上根据经典力学我们可以很容易类比得出。

2.5.2  $\delta$  函数势阱

注意这里我们讨论的是势阱, 主要是为了和后面的势垒区分, 你可以将势阱想象成一口井, 但势垒是一座山。

狄拉克  $\delta$  函数

这个函数的定义你可以立即为将克罗内克符号扩充为一个连续函数, 也可以理解为是以个函数序列的极限。

 $\delta$  function

$$\delta(x) \equiv \begin{cases} 0, x \neq 0 \\ +\infty, x = 0 \end{cases}, \text{ but } \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = \int_{0^-}^{0^+} \delta(x) dx = 1$$



$\delta$  函数的提取性质

- $f(x)\delta(x-a) = f(a)$
- $\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-a) = f(a)$

我们现在考虑的势阱形式是  $V(x) = -\alpha\delta(x)$ ,  $\alpha > 0$ 。显然,  $E > 0$  时是散射态,  $E < 0$  时是束缚态<sup>1</sup>。

束缚态 ( $E < 0$ )

定态薛定谔方程:

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

定义  $\kappa \equiv \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}$ , 这个解应该是一个分段函数形式, 分段求解首先考虑  $x < 0$ , 方程可以写成:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2\psi$$

方程的通解具有形式  $\psi(x) = Ae^{\kappa x} + Be^{-\kappa x}$ , 实际上对于波函数, 我们有下面的必要边界条件<sup>1</sup>:

 $\psi$  标准条件

- 连续性:  $\psi(x)$  是一个连续函数
- 一阶导数连续性: 除了  $\delta(x)$  这样的奇异函数  $\frac{d\psi}{dx}$  具有连续性
- 单值性: 显然一个点只能对应一个概率密度
- 有界性:  $x \rightarrow \pm\infty$  时,  $\psi(x)$  不能趋近于无穷大
- 归一化条件: 当然现在我们只能对束缚态这么做了, 可以用这个定出每个定态前的系数

利用有界性我们直接推出  $A = 0$ ,  $x > 0$  时, 同样分析可以得出  $\psi(x) = Fe^{\kappa x} + Ge^{-\kappa x}$ , 其中  $F = 0$ 。另外, 利用在  $x = 0$  处的连续性可以得到  $B = G$ , 但是在  $x = 0$  处一阶导并不连续, 我们对定态方程两边积分可以得到

$$\frac{\hbar^2}{2m} [\psi'_+(0) - \psi'_-(0)] + \alpha\psi(0) = 0$$

<sup>1</sup>考虑束缚态时, 除了根据判据, 你还要观察下, 在这个能量条件下, 定态解是不是平方可积的, 满足束缚态的定义, 在这里由于  $V_{min} \rightarrow -\infty$ , 所以恒有  $E > V_{min}$ , 粗略来看束缚态是可以在这个能量条件下给出的, 后面的势垒就是个反例。

<sup>1</sup>实际上是量子力学几条基本原理之一

然后再代入  $\psi'_+(0) - \psi'_-(0) = -2\kappa B$  并进行归一化后不难得到

$$\boxed{\psi(x) = \frac{\sqrt{m\alpha}}{\hbar} e^{-m\alpha|x|/\hbar^2}, \quad E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}} \quad (2.30)$$

通常的束缚态都有无穷多个定态, 但是这个问题却出奇的单调, 只有一个定态, 只有一种能量的可取值。

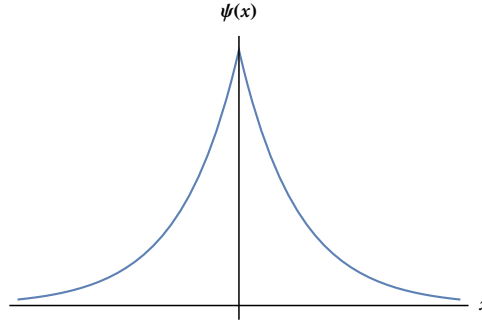


图 2.4: 这是束缚态  $\psi$  图像, 不是概率密度曲线

### 散射态 ( $E > 0$ )

散射态比较难以处理, 我们还是分段考虑我们可以得到下面的解:

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < 0 \\ Fe^{ikx} + Ge^{-ikx}, & x > 0 \end{cases}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

遗憾的是, 这次我们不能通过有界性指出哪一项前面的系数一定为 0 了, 散射态最明显的性质就是  $\psi$  在无穷远处不会趋近于 0, 也就是说不像束缚态的驻波性质一般被局限在某个范围内, 它更像是在描述一个粒子从无穷远处来, 过散射中心后到无穷远处去, 所以被称作散射态。

不过好在波函数的连续性还在, 我们还是可以通过对方程两边积分得到导数的跃变关系, 同束缚态一样, 我们得到:

$$A + B = F + G$$

$$F - G = (1 + 2i\beta)A - (1 - 2i\beta)B$$

其中  $\beta \equiv \frac{m\alpha}{\hbar^2}$ 。这是一个不定方程, 我们还缺少初始波函数条件, 虽然这样的定态是不存在的, 只有它们合成的波包才有意义, 但是不妨碍我们去考察一下这个解背后蕴含的思想, 实际上和光学上的反射和透射非常相似。

之前我们求解自由粒子的波函数的时候发现, 考虑了含时指数因子后,  $\Psi_k(x, t) = A \exp \left[ i \left( kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t \right) \right]$  在  $k > 0$  时表示向右传播的行波, 反之表示向左传播的行波。结合这个问题, 考虑的解的区间, 这个解可以看作是

- $x < 0, -\infty \rightarrow 0$  的振幅为  $A$  的波和  $0 \rightarrow -\infty$  的振幅为  $B$  的波;
- $x > 0, +\infty \rightarrow 0$  的振幅为  $G$  的波和  $0 \rightarrow +\infty$  的振幅为  $G$  的波。

我们考虑比较简单情况即  $G = 0$ , 也就是说粒子从左边入射, 然后在  $x = 0$  处就如一个介质一般, 粒子的入射波一部分被反射 ( $B$ ) 一部分透射 ( $F$ )

$$F = \frac{1}{1 - i\beta} A, \quad B = \frac{i\beta}{1 - i\beta} A \quad (2.31)$$

我们还可以同光学一样, 讨论相对于原先的入射波, 透射波和反射波损失了多少, 即透射系数 ( $T$ ) 和反射系数 ( $R$ ):

$$\begin{aligned} R &\equiv \frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{\beta^2}{1 + \beta^2} \\ T &\equiv \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{1}{1 + \beta^2} \\ R + T &= 1 \end{aligned} \quad (2.32)$$

我们再将其写成能量的关系式:

$$\boxed{R = \frac{1}{1 + (2\hbar^2 E / m\alpha^2)}, T = \frac{1}{1 + (m\alpha^2 / 2\hbar^2 E)}} \quad (2.33)$$

能量越高透射波的振幅越大, 也就是说粒子穿过势阱的可能性越高, 这显然是与常识相符的。

当然, 由于定态解合成的波包才是真正有物理意义的解, 所以我们推出来的  $R$  和  $T$  应当理解成粒子的能量在某一个很小的范围的时候的近似值<sup>1</sup>

### $\delta$ 函数势垒

形式上来看势垒的解形式上应该和上面讨论的势阱的散射态相同, 只是  $\alpha$  的符号刚好相反。但是透射系数和反射系数是不变的。

注意, 这个时候是不存在束缚态的, 你可以这么想, 如果存在束缚态, 那么束缚态的定态一定可归一化, 那么  $E > V_{min} = 0$ , 但是根据判定条件, 或者解方程可以明显的发现  $E > 0$  的时候是一个散射态, 就如谐振子和自由粒子一样,  $E > 0$  的解构成了一个完备集。

<sup>1</sup>前面提到过需要多个态叠加才有物理意义, 这也就意味着粒子测量时的能量一定是在某个连续的范围, 散射态的能量本征值是连续谱。

那么既然透射系数不一定为 0, 也就是说, 和经典情况不同, 经典力学中, 粒子不可能穿过  $\delta$  势垒, 但是量子散射效应下, 粒子完全有概率穿过势垒, 而且与其携带的能量正相关, 这种现象称之为量子隧穿效应, 在电子显微镜及其它很多领域中有广泛的应用。

### $\delta$ 函数势阱束缚态计算

我们之前讲的计算方法就是利用连续性和薛定谔方程两端积分, 这对于只有一个  $\delta$  函数的势阱很实用, 但是  $\delta$  函数数目较多时, 由于还要分段求解方程, 计算就显得比较繁琐了, 下面介绍一种利用傅里叶变换快速计算的方法<sup>2</sup>。

傅里叶变换使用如下定义方法:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}[f(t)] &= F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \\ \mathcal{F}^{-1}[F(\omega)] &= f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega)e^{i\omega t} d\omega\end{aligned}\tag{2.34}$$

#### 傅里叶变换常用性质

- 线性性<sup>a</sup>:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}[\alpha f(t) + \beta g(t)] &= \alpha F(\omega) + \beta G(\omega) \\ \mathcal{F}^{-1}[\alpha F(\omega) + \beta G(\omega)] &= \alpha f(t) + \beta g(t)\end{aligned}$$

- 位移性:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}[f(t - t_0)] &= e^{-i\omega t_0} F(\omega) \\ \mathcal{F}^{-1}[F(\omega - \omega_0)] &= e^{i\omega_0 t} f(t)\end{aligned}$$

- 放缩性:

$$\mathcal{F}[f(at)] = \frac{1}{|a|} F\left(\frac{\omega}{a}\right)$$

- 对称性:

$$\mathcal{F}[F(t)] = 2\pi f(-\omega)$$

- 微分关系:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}\left[\frac{d^n f(t)}{dt^n}\right] &= (i\omega)^n F(\omega) \\ \mathcal{F}^{-1}\left[\frac{d^n F(\omega)}{d\omega^n}\right] &= (-it)^n f(t)\end{aligned}$$

<sup>2</sup>cf. 顾樵, 量子力学, vol.1, P140-144

- 积分关系:

$$\mathcal{F}\left[\int f(t)dt\right] = \frac{1}{i\omega}F(\omega)$$

- 帕萨瓦尔定理:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(t)g^*(t)dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega)G^*(\omega)d\omega$$

- 时域卷积定理:

$$\mathcal{F}[f(t) * g(t)] = F(\omega)G(\omega)$$

- 频域卷积定理:

$$\mathcal{F}[f(t)g(t)] = \frac{1}{2\pi}F(\omega) * G(\omega)$$

- 与  $\delta$  函数关系:

$$\delta(x) = \mathcal{F}^{-1}[1](x)$$

<sup>a</sup>使用  $\mathcal{F}$  表示变换, 大写字母表示变换后相应的函数

我们下面以双  $\delta$  势阱为例来讲解这种方法。

### 双 $\delta$ 势阱

$$V(x) = -\alpha [\delta(x-a) + \delta(x+a)] \quad (2.35)$$

定态薛定谔方程写为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} - \alpha [\delta(x-a) + \delta(x+a)] \psi = E\psi \quad (2.36)$$

方程两边进行傅里叶变换 (2.34),  $k$  的定义同前, 有:

$$\begin{aligned} -\omega^2 \mathcal{P}(\omega) - k^2 \mathcal{P}(\omega) &= -\frac{2m\alpha}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} [\delta(x-a) + \delta(x+a)] \psi(x) e^{-i\omega x} dx \\ &= -\frac{2m\alpha}{\hbar^2} (e^{i\omega a} \psi(-a) + e^{-i\omega a} \psi(a)) \end{aligned} \quad (2.37)$$

其中  $\mathcal{F}[\psi(x)](\omega) \equiv \mathcal{P}(\omega)$ , 解得:

$$\mathcal{P}(\omega) = \frac{2m\alpha}{(k^2 + \omega^2) \hbar^2} (e^{i\omega a} \psi(-a) + e^{-i\omega a} \psi(a)) \quad (2.38)$$

再进行傅里叶逆变换得到:

$$\psi(x) = \frac{m\alpha}{k\hbar^2} [\psi(a)e^{-k|x-a|} + \psi(-a)e^{-k|x+a|}] \quad (2.39)$$

上式中, 我们取  $x = -a$  和  $x = a$  得到:

$$\begin{pmatrix} \frac{m\alpha}{k\hbar^2} - 1 & \frac{m\alpha}{k\hbar^2} e^{-2ka} \\ \frac{m\alpha}{k\hbar^2} e^{-2ka} & \frac{m\alpha}{k\hbar^2} - 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi(a) \\ \psi(-a) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

这个方程显然必须要有非零解, 倘若只有平凡解, 则  $\psi(x) \equiv 0$ , 显然不能归一化。对于非零解, 最终定态解的系数由归一化条件确定。

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{m\alpha}{k\hbar^2} - 1 & \frac{m\alpha}{k\hbar^2} e^{-2ka} \\ \frac{m\alpha}{k\hbar^2} e^{-2ka} & \frac{m\alpha}{k\hbar^2} - 1 \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow e^{-2ka} = \pm \left( 1 - \frac{k\hbar^2}{m\alpha} \right) \quad (2.41)$$

上式给出的是一个超越方程, 我们对它进行如下变形:

$$\left. \begin{aligned} X &\equiv 2ka = \frac{2a\sqrt{-2mE}}{\hbar} \\ \sigma &\equiv \frac{\hbar^2}{2ma\alpha} \\ y^\pm(x) &\equiv 1 - \sigma X \end{aligned} \right\} \Rightarrow Y(X) = y^\pm(x) \quad (2.42)$$

绘图后可以发现  $\sigma < 1$  时图像有两个交点,  $\sigma \geq 1$  时图像只有一个交点, 而交点的个数就代表着能量的可取值, 一个交点对应了一个束缚态。

## 2.6 有限深势阱

### 有限深势阱

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

对于束缚态, 定义  $k \equiv \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}$ , 对于散射态定义  $k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ , 无论散射态还是束缚态, 统一定义  $l = \frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar}$ 。

### 束缚态 ( $E < 0$ )

#### (i) $x < -a$

这个范围内  $V = 0$ , 利用  $\psi(-\infty) = 0$  的边界条件可以得到解为:

$$\psi(x) = Ae^{kx}$$

#### (ii) $-a \leq x \leq a$

这个范围内  $V = -V_0$ , 通解的指数形式为  $Ce^{ikx} + De^{-ikx}$ , 这种形式我们称之为**行波形式**, 主要是散射态用的多。还可以利用 Euler 公式写成三角形式为  $C \cos(kx) + D \cos(kx)$ , 这种我们一般称为**驻波形式解**。这两种表达方式是完全等价的, 其中两个任意常数在复数域中取值在这里我们采用第二种驻波形式, 后面的数学处理更加简便。我们有:

$$\psi(x) = C \cos(kx) + D \cos(kx)$$

#### (iii) $x > a$

和第一个范围形式一样, 为:

$$\psi(x) = Fe^{-kx}$$

### 边界条件

利用  $\psi(x)$  和  $\psi'(x)$  的连续性可以列出四个方程, 再利用归一化条件便可以完全定下五个参数。这里我们使用了一阶导的连续性, 实际上, 只要势能的性质并不是像  $\delta$  函数这么坏, 这个条件都是成立的, 不成立时我们可以得到两侧导数之间的关系。

其实, 我们可以使用对称性进一步简化我们的运算, 在束缚态的求解中, 下面的陈述十分有效:

## 定态波函数的对称性

如果所给势能  $V(x)$  是一个偶函数, 那么  $\psi(x)$  只可能是偶函数和奇函数, 分奇偶讨论后根据条件取舍就可以得到全部的解。

上面的定理帮我们排除了那些没有对称性的解, 下面分类求解。

首先讨论偶函数情况, 我们事先将  $\psi(x)$  在势阱内部的形式写成了驻波解形式, 这样我们就很容易根据对称性进一步得出  $D = 0$ , 事实上, 实际问题求解中到底选择行波形式还是驻波形式就是要尽可能让其中的一个待定系数为 0, 比如  $\delta$  势阱散射态中我们取行波形式, 一是为了突出问题的物理内涵, 二是可以直接去掉另一个方向入射的波。我们还得到了  $A = F$  这个关系。

利用边界条件和方程解算后可以得到:

$$k = l \tan(al)$$

我们再一次得到了能量取值应满足的条件, 这又是一个超越方程需要数值求解。我们不去具体计算能量, 我们通过这个式子将波函数进行归一化处理, 仍旧最简单的选取系数的相位, 可以得到:

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{e^{ka} \cos(la)}{\sqrt{a+1/k}} e^{kx}, & x < -a \\ \frac{1}{\sqrt{a+1/k}} \cos(lx), & -a \leq x \leq 0 \end{cases} \quad (2.43)$$

利用  $\psi(x)$  是偶函数可以得到另一边的解。

同理, 对于奇函数情况, 我们可以得到  $A = -F, C = 0$ 。解得:

$$k = -l \cot(la)$$

归一化得到:

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{e^{ka} \cos(la)}{\sqrt{a+2 \cos^2(la)/k}} e^{kx}, & x < -a \\ \frac{1}{\sqrt{a+2 \cos^2(la)/k}} \sin(lx), & -a \leq x \leq 0 \end{cases} \quad (2.44)$$

利用  $\psi(x)$  是奇函数可以得到另一边的解。

值得注意的是, 上面的解在  $V_0 \rightarrow +\infty, a \rightarrow 0$  是退化为  $\delta$  势阱模型的解; 在  $V_0 \rightarrow +\infty, a$  保持为有限值时, 退化为无限深势阱的解, 只是宽度为  $2a$  能量的取值应写为

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



### 散射态 $E > 0$

散射态的求解和前面过程差不多, 只是对应微分方程解的形式变了一下, 即:

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < -a \\ C \cos(lx) + D \sin(lx), & -a \leq x \leq a \\ Fe^{ikx} + Ge^{-ikx}, & x > a \end{cases} \quad (2.45)$$

势阱外部我们写成行波形式, 是为了突出物理意义, 势阱内部写成驻波形式主要是为了表示方便。不失一般性, 我们还是假定只有从  $-\infty$  向右入射的粒子, 也就是说  $G = 0$ , 再去求解透射系数和反射系数。

同样利用波函数的连续性和一阶导数的连续性, 最后我们解得透射系数和反射系数 (这需要花点时间):

$$\begin{aligned} B &= i \frac{\sin(2la)}{2kl} (l^2 - k^2) F \\ F &= \frac{e^{-2ika} A}{\cos(2la) - i \frac{(k^2 + l^2)}{2kl} \sin(2la)} \end{aligned} \quad (2.46)$$

令  $T = 1$ , 解得

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

方程右边正好就是无限深势阱束缚态能量的取值。这个现象在量子理论还不成熟时首先在实验上被发现, 称为 **Ramsauer-Townsend effect**。

## Appendix A

### Vector Calculus

#### A.1 指标运算

指标运算其实就是在涉及到向量, 张量求和表示时, 频繁的使用  $\Sigma$  会降低文章的可读性, 索性人为的规定去掉求和符号。

##### 爱因斯坦求和约定

只要是某一项中出现的两个相同的指标<sup>a</sup>, 那么就理解为对这个指标求和也就是说

$$c_i = \sum_{j=1}^3 a_{ij} b_j \iff c_i = a_{ij} b_j \quad (i = 1, 2, 3)$$

我们称  $j$  为哑指标,  $i$  为自由指标, 总的来说, 这就是一种方便使用的约定记号, 而且有时候去掉求和符号后能够是我们更加清晰地进行计算。

<sup>a</sup>★ 不可能在某一项中出现三个相同的指标。

指标运算这个东西实际上非常微妙, 一方面它能帮助你大幅度的简化运算, 另一方面它的一些操作总是让人头晕。关于哑指标和自由指标, 你需要记住的就是哑指标只是表示求和, 所以你可以更换字母或者对换字母, 例如:  $a_i b_i = a_j b_j$ ,  $a_{ij} b_{ji} = a_{ji} b_{ij} (i \leftrightarrow j)$ , 而自由指标更像是在表示某个向量的某一个分量, 你需要对等式两边同时去替换。

##### 符号定义

1. 克罗内克符号 (Kronecker delta)

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

2. 列维-奇维塔符号<sup>a</sup>(Levi-Civita symbol)

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1, & \tau(ijk) \text{ is even} \\ -1, & \tau(ijk) \text{ is odd} \\ 0, & \text{any of } i, j, k \text{ is equal} \end{cases}$$

<sup>a</sup> $\tau$  表示逆序数

克罗内克符号常常被用来替换指标, 下面的关系在简化运算时非常有用。

$$\boxed{\delta_{ij}a_j = a_i \quad \delta_{ij}a_{jk} = a_{ik}} \quad (\text{A.1})$$

也就是说一旦碰到相同的指标  $\delta$  会将那一项的这个指标替换为  $\delta$  的另一个指标, 比如上面的公式  $\delta$  作用为  $j \leftrightarrow i$ 。

$\epsilon$  和  $\delta$  之间有一个十分有用的关系式:

$$\boxed{\epsilon_{ijk}\epsilon_{klm} = \delta_{il}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jl}} \quad (\text{A.2})$$

几个使用求和约定表示的例子:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} &= a_i b_i & [\mathbf{a} \times \mathbf{b}]_i &= \epsilon_{ijk} a_j b_k \\ (\mathbf{AB})_{ij} &= A_{ik} B_{kj} & A_{ij}^T &= A_{ji} \\ |\mathbf{M}| &= \epsilon_{ijk} M_{1i} M_{2j} M_{3k} \iff \epsilon_{pqr} |\mathbf{M}| = \epsilon_{ijk} M_{pi} M_{qj} M_{rk} \end{aligned}$$

## A.2 梯度, 散度, 旋度

## Gradient

1. 梯度可以定义为垂直于等值面的向量, 且模长等于势随等值面垂直距离的变化率

2. 使用  $df = \nabla f \cdot d\mathbf{r}$  定义梯度 ( $\nabla f \longleftrightarrow \mathbf{grad} f$ )

$$3. \nabla f \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\delta V} \oint_{\delta S} f \mathbf{n} dS$$

## Divergence

$$\nabla \cdot \mathbf{u} \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\delta V} \oint_{\delta S} \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} dS$$

## curl

$$\nabla \times \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{n}} \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\delta S \rightarrow 0} \frac{1}{\delta S} \oint_{\delta C} \mathbf{u} \cdot d\mathbf{r}$$

$\hat{\mathbf{n}}$  是垂直于  $\delta S$  面元的单位矢量, 且与曲线积分绕行方向遵循右手螺旋定则

在直角坐标系下, 这些量的表达式只要使用  $\nabla \stackrel{\text{def}}{=} (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$ , 类比为向量运算法则即可, 使用爱因斯坦求和约定可以进一步简化表达式, 并进行清晰的推演, 下面列举出来的是比较重要的矢量分析公式, 除了极个别公式, 都可以用求和约定快速推导出来。

## 一些矢量公式

- $\nabla \cdot (\nabla f) = \nabla^2 f^a$
- $\nabla \times (\nabla f) = 0$
- $\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{u}) = 0$
- $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{u}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}) - \nabla^2 \mathbf{u}$
- $\nabla(fg) = f\nabla g + g\nabla f$
- $\nabla \cdot (f\mathbf{u}) = \nabla f \cdot \mathbf{u} + f\nabla \cdot \mathbf{u}$
- $\nabla \times (f\mathbf{u}) = \nabla f \times \mathbf{u} + f\nabla \times \mathbf{u}$
- $\nabla \cdot (\mathbf{u} \times \mathbf{v}) = (\nabla \times \mathbf{u}) \cdot \mathbf{v} - (\nabla \times \mathbf{v}) \cdot \mathbf{u}$
- $\nabla \times (\mathbf{u} \times \mathbf{v}) = \mathbf{u}(\nabla \cdot \mathbf{v}) + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{u} - (\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{v} - \mathbf{v}(\nabla \cdot \mathbf{u})^b$
- $\nabla(\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}) = \mathbf{u} \times (\nabla \times \mathbf{v}) + \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{u}) + (\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{v} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{u}$

<sup>a</sup>也可以写为  $\Delta f$  定义为拉普拉斯算子

<sup>b</sup>这里  $\mathbf{u} \cdot \nabla \stackrel{\text{def}}{=} u_i \frac{\partial}{\partial x_i}$

除了这些公式, 使用梯度、散度和旋度的相关定理可以推导出关于积分的重要公式, 在这些公式中取某些特殊情况可以得到其它实用的公式 (格林公式):

**Gauss 定理**

$$\iiint_V \nabla \cdot \mathbf{u} dV = \oiint_S \mathbf{u} \cdot d\mathbf{S}$$

**Stokes 定理**

$$\iint_S \nabla \times \mathbf{u} \cdot d\mathbf{S} = \oint_C \mathbf{u} \cdot d\mathbf{r}$$

上面两个定理给了你一个途径, 将积分式转化为微分式, 比如 Maxwell 方程组的两种形式转化, 还有电解质里面的极化电荷体密度和极化强度之间的关系。其它关于格林公式等公式的导出从略, 主要思路就是选取特殊的积分向量函数你还可以根据高斯定理结合量的守恒定律推出连续性方程:

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \rho + \rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0} \quad (\text{A.3})$$

### A.3 曲线坐标系

实际上要在空间中确定点的坐标, 我们真正意义上是使用的叫做**坐标曲线**的东西来确定的。比如  $u_1(x, y) = c_1$  你就可以看作是一个坐标曲线, 不同的方程右边不同的常数值也就对应了不同的曲线, 再取一个曲线簇  $u_2(x, y) = c_2$ , 这些曲线簇会有无限多个交点, 布满整个坐标平面, 那么我们就可以使用  $(c_1, c_2)$  来表示一个交点的坐标, 就是告诉你是哪条曲线和哪条曲线相交。比如说经纬度就是这个样子, 用经线和纬线的交点来确定位置。常见的直角坐标系可以看作是  $x = c_1, y = c_2$  的特例, 这个定义也可以自然的推广到三维去, 只是这个时候坐标曲面取代了坐标曲线, 两个坐标曲面的交点再被定义成坐标曲线。

特别的, 如果空间中每一个交点处坐标曲线的切线两两垂直, 那么我们称为**正交曲线坐标系**, 我们后面对于曲线坐标系中的梯度、旋度和散度的表达都是值正交曲线坐标系的, 常见的诸如极坐标系, 球坐标系和柱坐标系都属于正交曲线坐标系。

现在我们要去看看曲线坐标系里面的微分和直角坐标系之间的关系, 我们总是倾向于去讨论局部的特征, 而且那些梯度散度的定义也是在一个无穷小下定义的。下面的讨论中, 我们都假设坐标曲面为

$$u_1(x_1, x_2, x_3) = u_1, u_2(x_1, x_2, x_3) = u_2, u_3(x_1, x_2, x_3) = u_3$$

相应的, 每一点的坐标可以写成  $(u_1, u_2, u_3)$ 。

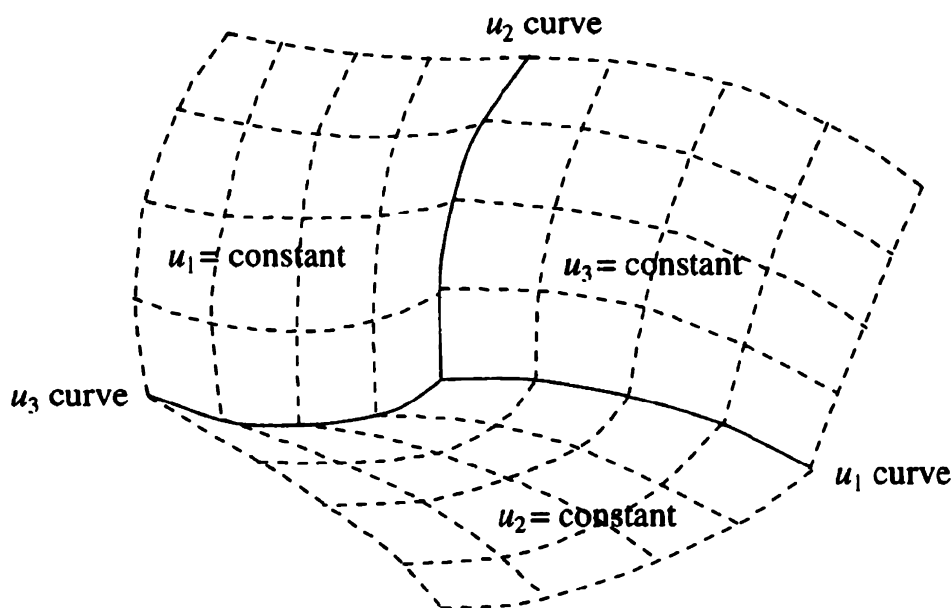


图 A.1: 曲线坐标系

现在我们假设直角坐标系中有一个微小的位移  $d\mathbf{x} = (dx_1, dx_2, dx_3)$ , 注意, 我们谈论两个坐标系, 他们之间一定是同胚的, 也就是说一定对应一个曲线坐标到直线坐标的变换

$$x_1(u_1, u_2, u_3) = 0, x_2(u_1, u_2, u_3) = 0, x_3(u_1, u_2, u_3) = 0$$

这样我们便可以把位移矢量使用曲线坐标系的坐标变换微元表示为:

$$dx_i = \frac{\partial x_i}{\partial u_j} du_j, d\mathbf{x} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial u_j} du_j$$

注意到上式我们使用了爱因斯坦求和约定。观察每个  $du_j$  前面的系数  $\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial u_j}$ , 这是一个向量, 而且是沿着关于  $u_j$  的这条坐标曲线的一个切向向量。很自然的, 模仿直角坐标系, 我们引入方向向量

#### 方向向量和拉梅系数

$$\mathbf{e}_j \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{h_j} \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial u_j}, h_j = \left| \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial u_j} \right| \quad (\text{A.4})$$

上式中的  $h_j$  称为**拉梅系数**, 它定义了坐标系在局部如何伸缩, 这里要明确,  $du_j$  只是表示坐标的变化, 虽然在通常的欧几里得空间直角坐标系中,

$dx$  的变化有明确的几何意义, 它可以直接表示位移在  $x$  轴方向上的投影, 但是,  $du$  只是一个参量的变化, 没有明确的几何意义, 拉梅系数就是一种伸缩效应, 直角坐标到曲线坐标的过程中还有伸缩, 拉梅系数就决定了这种伸缩的大小, 决定了你坐标参量变化与实际在  $u_j$  的方向产生的长度变化的比例关系。

这里还要说明一点, 拉梅系数和单位矢量的方向、大小在每一点一般都是不同的!, 这也就是曲线坐标系让人头疼的地方, 比如你要使用曲线坐标的导数表示速度, 你需要考虑单位矢量随着质点移动的变化, 你需要对单位矢量求导! (实际上方向导数不是随时间变化的, 只是每一点的方向导数不同, 而质点的坐标又随时间变化)。这恰恰也就是为何极坐标系下速度的导出式子相对麻烦。

在正交曲线坐标系中还有下面的正交关系:

$$\mathbf{e}_i \mathbf{e}_j = \delta_{ij}$$

#### 曲线坐标系下的微元

- $d\mathbf{x} = h_1 \mathbf{e}_1 du_1 + h_2 \mathbf{e}_2 du_2 + h_3 \mathbf{e}_3 du_3$
- $dS_1 = h_2 h_3 du_2 du_3$
- $dV = h_1 h_2 h_3 du_1 du_2 du_3$

上式中  $dS$  和  $dV$  就是指以坐标曲面/曲线去分割整个空间得到的面积微元和体积微元。也就是常常我们使用坐标变换求体积分或者是面积分要做的第一件事情, 求微元, 而且由于我们使用的求积分的方法, 要求的微元一定是要按照坐标曲线去分割的。这里你要是使用 **Jacobi** 行列式去求, 结果相同, 实际上  $J = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial u_1} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial u_2} \times \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial u_3}$ , **Jacobi** 行列式的实质是这三个向量的混合积。我认为使用这个方法更能体现出几何实质 (A.3)。按照坐标曲线去划分出微元然后再使用梯度、旋度和散度的定义 (梯度使用定义式  $df = \nabla f \cdot d\mathbf{s}$ ), 可以很容易地推出下面的式子:

#### 梯度、旋度和散度在曲线坐标系下的表现形式

- $\nabla f = \frac{1}{h_1} \frac{\partial f}{\partial u_1} \mathbf{e}_1 + \frac{1}{h_2} \frac{\partial f}{\partial u_2} \mathbf{e}_2 + \frac{1}{h_3} \frac{\partial f}{\partial u_3} \mathbf{e}_3$
- $\nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left( \frac{\partial}{\partial u_1} (v_1 h_2 h_3) + \frac{\partial}{\partial u_2} (v_2 h_3 h_1) + \frac{\partial}{\partial u_3} (v_3 h_1 h_2) \right)$
- $\nabla^2 f = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[ \frac{\partial}{\partial u_1} \left( \frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial f}{\partial u_1} \right) + \frac{\partial}{\partial u_2} \left( \frac{h_3 h_1}{h_2} \frac{\partial f}{\partial u_2} \right) + \frac{\partial}{\partial u_3} \left( \frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial f}{\partial u_3} \right) \right]$

$$\bullet \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \begin{vmatrix} h_1 \mathbf{e}_1 & h_1 \mathbf{e}_2 & h_1 \mathbf{e}_3 \\ \frac{\partial}{\partial u_1} & \frac{\partial}{\partial u_2} & \frac{\partial}{\partial u_3} \\ h_1 v_1 & h_2 v_2 & h_3 v_3 \end{vmatrix}$$

下面来推导一下最后一个式子:

$$\nabla \times \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{n}} \stackrel{def}{=} \lim_{\delta S \rightarrow 0} \frac{1}{\delta S} \oint_{\delta C} \mathbf{u} \cdot d\mathbf{r}$$

考虑一个在  $u_3$  坐标曲面上的小矩形 (A.3), 也即  $u_1$  和  $u_2$  变化时产生的几何微元, 利用这个矩形去求旋度在  $\mathbf{e}_3$  方向上的分量大小。

首先计算环量, 注意到  $\mathbf{v}$  的分量的方向以及积分方向的关系, 不难得到左右两边积分为

$$[v_2 h_2] \left( u_1 + \frac{du_1}{2}, u_2, u_3 \right) du_2 - [v_2 h_2] \left( u_1 - \frac{du_1}{2}, u_2, u_3 \right) du_2$$

注意, 这里  $v_2 h_2$  是随着坐标而变化的, 将  $v_2 h_2$  整体看成是一个函数, 只有  $u_1$  变了, 泰勒展开进行一阶近似得到

$$\frac{1}{h_1 h_2} \frac{\partial}{\partial u_1} (v_2 h_2)$$

类似的方法可以计算出上下边的积分为:

$$-\frac{1}{h_1 h_2} \frac{\partial}{\partial u_2} (v_1 h_1)$$

注意到我们这样计算最后得到的是垂直于积分曲线围成的曲面的法向方向旋度分量, 也即:

$$\mathbf{e}_3 \cdot \nabla \times \mathbf{v} = \frac{1}{h_1 h_2} \left( \frac{\partial}{\partial u_1} (v_2 h_2) - \frac{\partial}{\partial u_2} (v_1 h_1) \right)$$

对每一个方向都进行计算后便可以得到上面的公式

物理量比如速度表达式的推导只需要将时间  $t$  这个参数引入就行了。比如:

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{x}}{dt} = h_1 \dot{u}_1 \mathbf{e}_1 + h_2 \dot{u}_2 \mathbf{e}_2 + h_3 \dot{u}_3 \mathbf{e}_3$$

要求加速度, 将上式对时间再求一阶导数即可。在这里重新说明一下, 这个单位矢量本身不是随时间变化的, 是随空间坐标变化的, 但是质点运动时, 空



间坐标显含时间, 所以相当于是质点自身来看, 单位矢量隐含时间项。

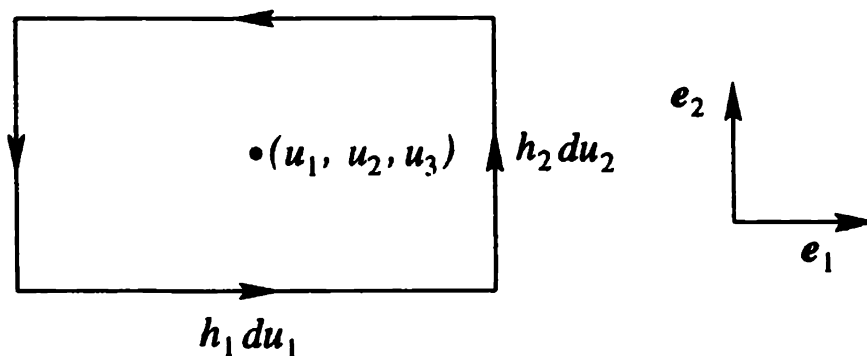


图 A.2: 计算旋度

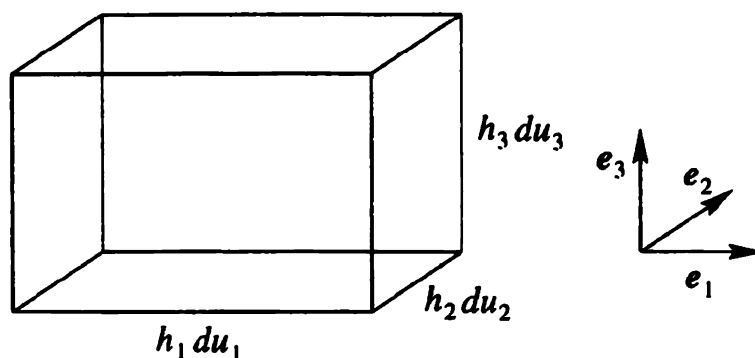


图 A.3: 曲线坐标系的局部就可以看成一个小 (不再是直角坐标里面的正方体了), 图中标出了参数微元和实际位移量的比例关系

## A.4 直角坐标里的张量

在探讨什么是张量之前, 我们需要重新定义一下什么是标量和矢量, 下面的讨论都是在直角坐标系下的。

考虑坐标系的旋转, 空间中某一点在两个坐标系中的坐标  $\mathbf{X}'$  和  $\mathbf{X}$  由一个过渡矩阵  $\mathbf{L}$  联系起来。这个矩阵就是我们所熟知的转动矩阵, 是一个正交矩阵

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \end{pmatrix} = \mathbf{L} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \quad \mathbf{L}\mathbf{L}^T = \mathbf{L}^T\mathbf{L} = \mathbf{I} \quad |\mathbf{L}| = 1$$

上面的后两个式子是正交矩阵自身的性质, 第一式使用求和约定写成

$$x'_i = L_{ij}x_j \quad x_i = L_{ji}x'_j$$

注意用到了  $\mathbf{L}^T = \mathbf{L}^{-1}$  这个条件。对于更高纬度的欧式空间, 每个基向量若还是有正交关系, 即  $\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = \delta_{ij}$ 。旋转变换是保长变换, 我们仍旧可以使用两个坐标基向量之间的确定转换矩阵为

$$L_{ij} = \mathbf{e}'_i \cdot \mathbf{e}_j \quad (\text{A.6})$$

这个矩阵还是一个正交矩阵, 但是注意,  $\mathbf{L}^T\mathbf{L} = \mathbf{I}$  不能说明  $|\mathbf{L}| = \pm 1$ , 行列式的值取 1 才表示旋转变换, 取  $-1$  表示反射变换。这个矩阵还是一个实矩阵, 是一个等距同构算子的矩阵, 线性代数中可以证明实内积空间上的等距同构<sup>1</sup>的矩阵有下面性质

#### 实内积空间上的等距同构

如果  $S$  是实内积空间上的某个等距同构, 那么它关于某个规范正交基的矩阵一定是一个分块对角阵, 而且每个块中的元素是  $\pm 1$  或者

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

显然, 我们这里的等距同构就是一个  $R^n$  上的旋转变换,  $\mathbf{L}$  就是它的矩阵表示。下面还有关于  $\mathbf{L}$  的两个等式:

$$\frac{\partial x'_i}{\partial x_j} = L_{ij} \quad \text{and} \quad \frac{\partial x_i}{\partial x'_j} = L_{ji} \quad (\text{A.7})$$

#### 标量和矢量

- $\mathbf{v}$  是一个矢量, 当且仅当在坐标系进行旋转变换时, 它在两个坐标系下的分量之间的变换与  $\mathbf{L}_{ij}$  一致, 也就是说它的变换和点的变换时一致的:

$$v'_i = L_{ij}v_j$$

<sup>1</sup>回忆一下等距同构一定是正规的

- 标量定义为在坐标系的旋转变换下, 值始终不变的量

$$s' = s$$

我们抛弃了原先矢量的定义, 一个有大小有方向的量, 取而代之的是一个更加抽象化的描述, 也更加精确, 同时也为我们将定义扩展到张量上带来了便利, 使用定义我们可以证明两个矢量的点乘是标量。

对于矢量  $\mathbf{a}$  和  $\mathbf{b}$  我们有

$$a'_i = L_{ij}a_j, b'_i = L_{ij}b_j$$

那么  $s = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = a_i b_i$ , 换到另一个参考系后, 点乘的定义还是不变有

$$s' = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})' = a'_i b'_i = L_{ij}a_j L_{ik}b_k = L_{ij}L_{ik}a_j b_k = \delta_{jk}a_j b_k = a_k b_k = s$$

这就证明了  $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$  是标量。

这也是证明一个量是否是矢量或标量的一般方法<sup>1</sup>, 考虑它的基本得到方法, 然后再两个坐标系下的表示, 最后考虑其分量随坐标变换的变换关系。

下面将定义推广到张量, 我们前面接触的矢量, 只有一个自由指标, 但是张量却有多多个自由指标。

### 张量

$T$  是一个二阶张量, iff. 坐标变换时满足

$$T'_{ij} = L_{ik}L_{jm}T_{km}$$

同理, 三阶张量就是坐标变换时满足下面关系的量

$$P'_{ijk} = L_{ip}L_{jq}L_{kr}P_{pqr}$$

我们也常常将标量称为零阶张量, 矢量称为一阶张量。

前面提到的  $\delta_{ij}, \epsilon_{ijk}$  就是张量的例子, 证明方法和证明一个量是否是矢量类似, 下面介绍一个很有用的定理去判断一个量是不是张量, 在物理定律中可以用它来迅速发现一个量的张量本质。

<sup>1</sup>注意到上面的证明利用了

$$\mathbf{L}\mathbf{L}^T = \mathbf{I} \Rightarrow L_{ij}L_{jk}^T = \delta_{ik} \xrightarrow{L_{jk}^T = L_{kj}} L_{ij}L_{kj} = \delta_{ik}$$

使用  $\mathbf{L}^T\mathbf{L} = \mathbf{I}$  可以导出我们证明需要的等式

**商法则 (Quotient Rule)**

$$a_i = T_{ij} b_j$$

如果对于坐标系的任何一个变换, 对于任何一个矢量  $\mathbf{b}$ , 使用上面式子计算出来的  $\mathbf{a}$  都是一个矢量, 那么  $T$  是一个张量。

这个定理还可以推广, 如果对于任意一个  $n$  阶张量  $B$  和任意坐标变换使用下面的式子得到的  $A$  总是个  $m$  阶张量, 那么  $T$  一定是一个  $m+n$  阶张量。

$$\underbrace{A_{ijk\dots}}_m = \underbrace{T_{ijk\dots\alpha\beta\gamma\dots}}_{m+n} \underbrace{B_{\alpha\beta\gamma\dots}}_n$$

直角坐标系里, 我们可以使用一个  $n$ -by-1 的矩阵表示一个向量, 而对于一个二阶张量我们需要一个二维的  $n$ -by- $n$  矩阵去描述, 三阶张量需要使用一个立体的矩阵去描述, 到了更高维就很难去想象这样一个“矩阵”了。注意, 张量、矢量本身是不随坐标系变换改变的, 只是分量在不同坐标系下可能不同, 所以不同坐标系下描述它的矩阵可能有点差别。

**对称张量和反对称张量**

这个的定义和对称矩阵的定义非常相似

- **对称张量:** 任意两个下标对换后得到的两个分量始终相等, 如  $T_{ij} \equiv T_{ji}$
- **反对称张量:** 任意两个下标对换后得到的两个分量始终互为相反数, 如  $T_{ij} \equiv -T_{ji}$

$\delta_{ij}$  是对称张量,  $\epsilon_{ijk}$  是反对称张量, 所以  $ijk$  中任何两个值相等时  $\epsilon = 0$ 。

虽然不同的坐标系下张量的分量不同, 但张量对称性质不随坐标系的变换而变化。

**各向同性张量**

如果一个张量的每一个分量在不同的坐标系下都相同, 那么这个张量称为各向同性张量。

各向同性张量事实上非常少可以证明各向同性张量只可能是下面的形式:

## n 阶各向同性张量

- 0-order: 都是各向同性的
- 1-order: 只有  $\mathbf{0}$  是各向同性的
- 2-order: 只有  $a_{ij} = \lambda \delta_{ij}$  是各向同性的
- 3-order: 只有  $a_{ijk} = \lambda \epsilon_{ijk}$  是各向同性的
- 4-order: 只有  $a_{ijkl} = \lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu \delta_{ik} \delta_{jl} + \nu \delta_{il} \delta_{jk}$  是各向同性的

在物理学中, 张量的出现总是伴随着两个矢量, 使用商法则, 我们就可以判断一个量是张量, 正是张量的存在才让两个矢量之间的关系变得复杂起来。

## 电导率张量

我们先回顾一下欧姆定律的微分形式

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$$

初学电磁学时会简单的认为  $\mathbf{j}$  和  $\mathbf{E}$  的方向相同, 只是在所谓的长度上有一个伸缩关系。实则不然在一般的介质中, 这两个矢量是不平行的, 我们考虑一个极端情况 这个介质是由两种不同的介质构成的, 不再和我们一般的介

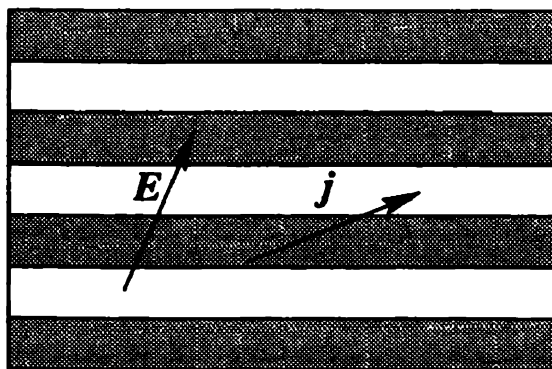


图 A.4: 电导率张量

质一样是各向同性的, 在每一层介质中, 和我们之前学的确实是一致的, 但是当你考虑界面处  $\mathbf{j}$  和  $\mathbf{E}$  的关系时, 会有很大的不同。我们假设白色的介质电导率很低, 就像是绝缘体一样, 而灰色的介质导电率很高, 是一个良导体。这个时候显然电流更容易沿着边界面流动, 而不是穿过界面<sup>1</sup>, 所以就会

<sup>1</sup>你可以想象一堵墙阻挡你, 无论别人用多大的力气推你, 你也只能沿着墙走

导致两个矢量方向不同, 这个时候如果  $\sigma$  是一个标量肯定不符合要求, 这个时候就要求  $\sigma$  是一个张量了, 而且

$$j_i = \sigma_{ik} E_k$$

在我们讨论的这个情况下, 这个张量可以使用矩阵描述为:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

其中  $x$  轴平行于分界面,  $y$  轴垂直于分界面,  $z$  轴垂直于纸面。

当我们讨论的介质各向同性, 每个地方的电导率相等时, 这个张量和我们前面定义各向同性张量是一样的, 分量不随坐标系变换而变化。那么  $\sigma_{ij} = \sigma_0 \delta_{ij}$

$$j_i = \sigma_{ik} E_k = \sigma_0 \delta_{ik} E_k = \sigma E_i \Rightarrow \mathbf{j} = \sigma_0 \mathbf{E}$$

张量退化为了我们熟知的标量。

### 惯量张量

初学力学时, 一直在强调, 刚体的角动量和角速度一般情况下方向是不同的, 我们刚体平行平面运动中所列的转动方程实际上是列的投影式  $M_z = I_{zz} \frac{d\omega_z}{dt}$  (其中转轴就是  $z$  轴, 角速度方向和  $z$  轴方向相同), 这也说明转动惯量也应该是一个张量, 只是我们在计算的都是均匀的几何体, 具有各向同性, 惯量张量退化为一个标量。惯量张量也可以表示为一个矩阵, 对角线元素是转动惯量, 非对角线元素叫做惯量积。Feynman 讲义第一卷中也讨论了这个问题, 就是因为几何体的不均匀性才导致了转动惯量是张量, 这一点在刚体做定轴转动是尤为明显。

我们下面计算一个刚体绕某个基点以  $\Omega$  角速度转动时的角动量矢量的第  $i$  个分量:

$$\begin{aligned} L_i &= \iiint_V \rho (\mathbf{r} \times \mathbf{v})_i dV \\ &= \iiint_V \rho (\mathbf{r} \times (\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r}))_i dV \\ &= \iiint_V \rho (r^2 \Omega_i - (\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\Omega}) r_i) dV && \text{(Lagrange 恒等式)} \\ &= \iiint_V \rho (r^2 \delta_{ij} \Omega_j - r_j \Omega_j r_i) dV \\ &= \iiint_V \rho (r^2 \delta_{ij} - r_j r_i) \Omega_j dV \end{aligned}$$

定义惯量张量

$$I_{ij} = \iiint_V \rho (r^2 \delta_{ij} - r_j r_i)$$

那么角动量和角速度之间的关系又下式给定:

$$L_i = I_{ij} \Omega_j$$

再从角速度和角动量的矢量性质, 由商法则可以判断  $I$  是二阶张量, 也正是由于它的张量性质才有了角动量和角速度方向的不同。

## **Appendix B**

### **Linear Algebra**



## **Appendix C**

### **Gaussian Integral**