第零章、一些数学准备

$ 0.1 球坐标下拉普拉斯算符的表示

球坐标与直角坐标之间有如下的变换关系

$$x = r\sin\theta\cos\varphi, \quad y = r\sin\theta\sin\varphi, \quad z = r\cos\theta, \tag{1}$$

或

$$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}, \quad \theta = \mathrm{arctg}\frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z}, \quad \varphi = \mathrm{arctg}\frac{y}{x}. \tag{2}$$

先计算

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial x} \\
&= \frac{x}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\frac{x}{z\sqrt{x^2+y^2}}}{1+\frac{x^2+y^2}{z^2}}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{1+\frac{y^2}{x^2}}\left(-\frac{y}{x^2}\right)\frac{\partial}{\partial \varphi} \\
&= \sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\cdot\frac{r\sin\theta\cos\varphi}{r\sin\theta}\cdot r\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{r\sin\theta\sin\varphi}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi} \\
&= \sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{r}\frac{\sin\varphi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}. \qquad (3)
\end{aligned}$$

因此，我们有

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial^2}{\partial x^2} \\
=& \left(\sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{r}\frac{\sin\varphi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\
\times& \left(\sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{r}\frac{\sin\varphi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\
=& \sin^2\theta\cos^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\cos\theta\cos^2\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\
+& \sin\theta\cos\theta\cos^2\varphi\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \sin\theta\cos\varphi\frac{\sin\varphi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\
+& \frac{1}{r}\cos\theta\cos^2\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{1}{r^2}\cos\theta\cos\varphi\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\
-& \frac{1}{r}\frac{\sin\varphi}{\sin\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{1}{r^2}\frac{\sin\varphi}{\sin\theta}\cos\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}\right)
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \sin^2\theta\cos^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial r^2}-\frac{1}{r^2}\cos^2\varphi\cos\theta\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r^2}\cos^2\varphi\cos^2\theta\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\\
&+ \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\sin^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\\
&- \frac{1}{r^2}\sin\theta\cos\theta\cos^2\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r}\sin\theta\cos\theta\cos^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial r\partial\theta}\\
&+ \frac{1}{r^2}\cos\varphi\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}-\frac{1}{r}\cos\varphi\sin\varphi\frac{\partial^2}{\partial r\partial\varphi}\\
&+ \frac{1}{r}\cos^2\theta\cos^2\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\sin\theta\cos\theta\cos^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial r\partial\theta}\\
&+ \frac{1}{r^2}\cos\theta\cos\varphi\sin\varphi\frac{\cos\theta}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}-\frac{1}{r^2}\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\cos\varphi\sin\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi}\\
&+ \frac{1}{r}\sin^2\varphi\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r}\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial^2}{\partial r\partial\varphi}\\
&+ \frac{1}{r^2}\frac{\sin^2\varphi\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{1}{r^2}\frac{\sin\varphi\cos\varphi}{\sin\theta}\cos\theta\frac{\partial^2}{\partial\varphi\partial\theta}. \qquad (4)
\end{aligned}
$$

再计算 $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$。同理，我们有

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial y} &= \frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial\theta}\frac{\partial\theta}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial y}\\
&= \frac{y}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\frac{y}{z\sqrt{x^2+y^2}}}{1+\frac{x^2+y^2}{z^2}}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{1+\frac{y^2}{x^2}}\frac{1}{x}\frac{\partial}{\partial\varphi}\\
&= \sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\cdot\frac{r\sin\theta\sin\varphi}{r\sin\theta}\cdot r\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{r\sin\theta\cos\varphi}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\\
&= \sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\cos\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r}\frac{\cos\varphi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi} \qquad (5)
\end{aligned}
$$

以及

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial^2}{\partial y^2}\\
&= \left(\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\cos\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r}\frac{\cos\varphi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\
&\times \left(\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\cos\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r}\frac{\cos\varphi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\
&= \sin^2\theta\sin^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r^2}\cos\theta\sin^2\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\
&+ \sin\theta\sin^2\varphi\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\sin\theta\sin\varphi\frac{\cos\varphi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&+ \quad \frac{1}{r}\cos\theta\sin^2\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\cos\theta\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\
&+ \quad \frac{1}{r}\frac{\cos\varphi}{\sin\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\cos\varphi}{\sin\theta}\cos\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\\
&= \quad \sin^2\theta\sin^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial r^2}-\frac{1}{r^2}\cos\theta\sin^2\varphi\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r^2}\cos^2\theta\sin^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\\
&- \quad \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\cos\varphi\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\cos^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\\
&- \quad \frac{1}{r^2}\sin\theta\sin^2\varphi\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r}\sin\theta\sin^2\varphi\cos\theta\frac{\partial^2}{\partial r\partial\theta}\\
&- \quad \frac{1}{r^2}\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}+\frac{1}{r}\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial^2}{\partial r\partial\varphi}\\
&+ \quad \frac{1}{r}\cos^2\theta\sin^2\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\cos\theta\sin\theta\sin^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial r\partial\theta}\\
&- \quad \frac{1}{r^2}\cos\theta\sin\varphi\cos\varphi\frac{\cos\theta}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}+\frac{1}{r^2}\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi}\\
&+ \quad \frac{1}{r}\cos^2\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\cos\varphi\sin\varphi\frac{\partial^2}{\partial r\partial\varphi}\\
&+ \quad \frac{1}{r^2}\frac{\cos^2\varphi\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r^2}\frac{\cos\varphi\sin\varphi}{\sin\theta}\cos\theta\frac{\partial^2}{\partial\varphi\partial\theta}. \qquad (6)
\end{aligned}
$$

因此，我们有

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\\
= \quad &\sin^2\theta\frac{\partial^2}{\partial r^2}-\frac{2}{r^2}\sin\theta\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r^2}\cos^2\theta\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\\
+ \quad &\frac{2}{r}\sin\theta\cos\theta\frac{\partial^2}{\partial r\partial\theta}+\frac{1}{r}\cos^2\theta\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}. \qquad (7)
\end{aligned}
$$

最后，我们计算 $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 。先计算 $\frac{\partial}{\partial z}$ 。

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial z} \quad &= \quad \frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial z}+\frac{\partial}{\partial\theta}\frac{\partial\theta}{\partial z}+\frac{\partial}{\partial\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial z}=\frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z^2}}{1+\frac{x^2+y^2}{z^2}}\frac{\partial}{\partial\theta}+0\\
&= \quad \cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{r\sin\theta}{r^2}\frac{\partial}{\partial\theta}=\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}. \qquad (8)
\end{aligned}
$$

由此，我们得到

$$
\frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad = \quad \left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)
$$

$$
\begin{aligned}
&= \cos^2\theta\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \cos\theta\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) \\
&- \frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) \\
&= \cos^2\theta\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\cos\theta\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{r}\cos\theta\sin\theta\frac{\partial^2}{\partial r\partial\theta} \\
&+ \frac{1}{r}\sin^2\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\cos\theta\sin\theta\frac{\partial^2}{\partial r\partial\theta} + \frac{1}{r^2}\sin\theta\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2}\sin^2\theta\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} \\
&= \cos^2\theta\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r^2}\cos\theta\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{2}{r}\cos\theta\sin\theta\frac{\partial^2}{\partial r\partial\theta} \\
&+ \frac{1}{r}\sin^2\theta\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\sin^2\theta\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}.
\end{aligned} \tag{9}
$$

将这一结果与 (7) 式相加后，我们得到

$$
\begin{aligned}
\nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\
&= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \\
&= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}.
\end{aligned} \tag{10}
$$

$ 0.2 **柱坐标下拉普拉斯算符的表示**

首先，柱坐标与直角坐标之间有如下的变换关系

$$
x = \rho\cos\varphi, \quad y = \rho\sin\varphi, \quad z = z, \tag{11}
$$

或

$$
x^2 + y^2 = \rho^2, \quad \frac{y}{x} = \tan\varphi, \quad z = z. \tag{12}
$$

因此，我们有

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial\rho}\frac{\partial\rho}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial x} = \frac{x}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho} - \frac{y}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\varphi}, \\
\frac{\partial}{\partial y} &= \frac{\partial}{\partial\rho}\frac{\partial\rho}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial y} = \frac{y}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{x}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\varphi}.
\end{aligned} \tag{13}
$$

故我们得到

$$
\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}
$$

$$
\begin{aligned}
&= \left(\frac{x}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}-\frac{y}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\left(\frac{x}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}-\frac{y}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)+\left(\frac{y}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{x}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\left(\frac{y}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{x}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\
&= \frac{x}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{x}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\right)-\frac{y}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\frac{x}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\right)-\frac{x}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{y}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)+\frac{y}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\frac{y}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\
&+ \frac{y}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{y}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\right)+\frac{x}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\frac{y}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\right)+\frac{y}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{x}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)+\frac{x}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\frac{x}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right). \qquad (14)
\end{aligned}
$$

注意到 $\frac{x}{\rho}=\cos\varphi$ 和 $\frac{y}{\rho}=\sin\varphi$，上式又可被改写为

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\\
&= \cos\varphi\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\rho}\right)-\frac{\sin\varphi}{\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\rho}\right)-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{\sin\varphi}{\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\
&+ \frac{\sin\varphi}{\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\frac{\sin\varphi}{\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)+\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\rho}\right)+\frac{\cos\varphi}{\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\rho}\right)\\
&+ \sin\varphi\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{\cos\varphi}{\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)+\frac{\cos\varphi}{\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\frac{\cos\varphi}{\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\
&= \cos^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{\sin^2\varphi}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}-\frac{\sin\varphi\cos\varphi}{\rho}\frac{\partial^2}{\partial\varphi\partial\rho}+\frac{\cos\varphi\sin\varphi}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\varphi}\\
&- \frac{\cos\varphi\sin\varphi}{\rho}\frac{\partial^2}{\partial\rho\partial\varphi}+\frac{1}{\rho^2}\left(\cos\varphi\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}+\sin^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\\
&+ \sin^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{\cos^2\varphi}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{\sin\varphi\cos\varphi}{\rho}\frac{\partial^2}{\partial\varphi\partial\rho}-\frac{\cos\varphi\sin\varphi}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\varphi}\\
&+ \frac{\cos\varphi\sin\varphi}{\rho}\frac{\partial^2}{\partial\rho\partial\varphi}+\frac{1}{\rho^2}\left(-\cos\varphi\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}+\cos^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\\
&= \frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \qquad (15)
\end{aligned}
$$

由此表达式，我们最后得到柱坐标下拉普拉斯算符的表示

$$
\begin{aligned}
\nabla^2 &\equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}=\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\\
&= \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}. \qquad (16)
\end{aligned}
$$

$ 0.3 **有关 δ- 函数的一些知识**

$ 0.3.1 δ- **函数的各种表达形式**

Dirac 引入的 δ- 函数的定义由下式给出

$$\delta(x)=\begin{cases}\infty, & x=0;\\ 0, & x\neq 0.\end{cases} \tag{17}$$

除此之外，更为重要的条件是

$$\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x)\,dx=1. \tag{18}$$

在数学上，δ- 函数可以通过所谓分布 (Distribution) 理论严格化。它实际上是一个泛函。

在实际计算中，为了方便起见，δ- 函数常常用某些函数的极限形式来表达。在这里，我们给出其最常用的几种表达方式。

(1) 首先，我们有

$$\lim_{\sigma\to 0}\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}\exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma}\right)=\delta(x). \tag{19}$$

实际上，当 $\sigma\to 0$ 时，δ- 函数的定义式显然是满足的。又由于

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}\exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma}\right)dx &= \int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}\exp\left[-\left(\frac{x}{\sqrt{2\sigma}}\right)^2\right]dx\\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-\tilde{x}^2)\,d\tilde{x}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\pi}=1.\end{aligned} \tag{20}$$

(2) 其次，我们有

$$\lim_{\alpha\to\infty}\frac{\sin\alpha x}{\pi x}=\delta(x). \tag{21}$$

为了证明这一表达式，我们注意到，当 $\alpha\to\infty$ 时，这一极限形式地满足 δ-函数的定义。但是，为了证明它的积分等于 1，我们需要做一些准备工作。

首先，我们注意到积分公式

$$I=\int_0^{\infty}e^{-\gamma x}\cos\beta x\,dx=\frac{\gamma}{\beta^2+\gamma^2},\quad \gamma>0 \tag{22}$$

成立。这是由于连续利用分步积分公式，我们有

$$I = \int_0^{\infty}e^{-\gamma x}\cos\beta x\,dx=e^{-\gamma x}\frac{\sin\beta x}{\beta}\bigg|_0^{\infty}+\frac{\gamma}{\beta}\int_0^{\infty}e^{-\gamma x}\sin\beta x\,dx$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{\gamma}{\beta}\int_0^\infty e^{-\gamma x}\sin\beta x\,dx = -\frac{\gamma}{\beta^2}e^{-\gamma x}\cos\beta x\Big|_0^\infty - \frac{\gamma^2}{\beta^2}\int_0^\infty e^{-\gamma x}\cos\beta x\,dx \\
&= \frac{\gamma}{\beta^2} - \frac{\gamma^2}{\beta^2}\,I.
\end{aligned} \tag{23}
$$

移项后，我们有

$$
\left(1+\frac{\gamma^2}{\beta^2}\right)I = \frac{\gamma}{\beta^2}. \tag{24}
$$

将此式的两边同除以 $\left(1+\frac{\gamma^2}{\beta^2}\right)$ 后，我们即可得到公式 (22) 。

现在，我们将公式 (22) 两边的变量 β 从 0 积分到 α 。我们得到

$$
\begin{aligned}
&\int_0^\alpha d\beta\left(\int_0^\infty e^{-\gamma x}\cos\beta x\,dx\right) = \int_0^\infty dx\,e^{-\gamma x}\left(\int_0^\alpha d\beta\cos\beta x\right) \\
&= \int_0^\infty dx\,e^{-\gamma x}\,\frac{\sin\alpha x}{x} = \int_0^\alpha d\beta\frac{\gamma}{\beta^2+\gamma^2} = \arctan\frac{\alpha}{\gamma}.
\end{aligned} \tag{25}
$$

因此，我们有

$$
\lim_{\gamma\to 0}\int_0^\infty dx\,e^{-\gamma x}\frac{\sin\alpha x}{x} = \int_0^\infty dx\,\frac{\sin\alpha x}{x} = \lim_{\gamma\to 0}\arctan\frac{\alpha}{\gamma} = \arctan\infty = \frac{\pi}{2}. \tag{26}
$$

现在，我们可以完成我们的证明了。我们有

$$
\int_{-\infty}^\infty \frac{\sin\alpha x}{\pi x}\,dx = 2\int_0^\infty \frac{\sin\alpha x}{\pi x}\,dx = \frac{2}{\pi}\cdot\frac{\pi}{2} = 1. \tag{27}
$$

因此，命题得证。

(3) 接下来，我们有

$$
\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^\infty e^{ikx}\,dk = \delta(x). \tag{28}
$$

事实上，直接的计算给出

$$
\begin{aligned}
&\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^\infty e^{ikx}\,dk = \lim_{\alpha\to\infty}\frac{1}{2\pi}\int_{-\alpha}^\alpha e^{ikx}\,dk = \lim_{\alpha\to\infty}\frac{1}{2\pi}\,\frac{e^{ikx}}{ix}\Big|_{-\alpha}^\alpha \\
&= \lim_{\alpha\to\infty}\frac{1}{\pi}\frac{e^{i\alpha x}-e^{-i\alpha x}}{2ix} = \lim_{\alpha\to\infty}\frac{1}{\pi}\frac{\sin\alpha x}{x} = \delta(x).
\end{aligned} \tag{29}
$$

(4) 最后，我们有

$$
\lim_{\epsilon\to 0^+}\frac{1}{\pi}\frac{\epsilon}{x^2+\epsilon^2} = \delta(x). \tag{30}
$$

首先，当 $x \neq 0$ 时，上式趋向于零。而当 $x = 0$ 时，上式为 ∞ 。其次，我们有

$$\lim_{\epsilon \to 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{x^2 + \epsilon^2}\, dx = \lim_{\epsilon \to 0^+} \frac{1}{\pi} \arctan \frac{x}{\epsilon} \Big|_{-\infty}^{\infty} = \frac{1}{\pi} [\arctan \infty - \arctan(-\infty)] = 1. \quad (31)$$

因此，上式成立。

$ 0.3.2 δ- **函数的一些性质**

(1) δ- 函数是偶函数。即我们有

$$\delta(-x) = \delta(x). \quad (32)$$

(2) 对于任何连续函数 $f(x)$ ，下面的等式

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x)\, dx = f(0) \quad (33)$$

成立。

(3) 对于任何连续函数 $f(x)$ ，下面的等式

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-a)\, dx = f(a) \quad (34)$$

成立。

(4) $\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$ 。

这是由于，对于任何连续函数 $f(x)$ ，利用 δ- 函数是偶函数这一事实，我们有

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(ax)\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(|a|x)\, dx. \quad (35)$$

现在令 $|a|x = x'$ ，我们有

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(ax)dx = \frac{1}{|a|}\int_{-\infty}^{\infty} f\left(\frac{x'}{|a|}\right)\delta(x')dx' = \frac{1}{|a|}f(0) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\left(\frac{1}{|a|}\delta(x)\right) dx. \quad (36)$$

因此，上式成立。

(5) 考虑一个二次以上可导的函数 $\varphi(x)$ 。设 $\{x_i\}$ 为其单零点的集合。即在任一点 x_i 处，我们有

$$\varphi(x_i) = 0, \quad \varphi'(x_i) \neq 0. \quad (37)$$

那么，我们有
$$\delta(\varphi(x))=\sum_{i}^{N}\frac{\delta(x-x_i)}{|\varphi'(x_i)|}. \tag{38}$$
按照定义，δ- 函数仅在 $\varphi(x)=0$ 处不为零，因此，对于任何连续函数 $f(x)$，我们有
$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(\varphi(x))\,dx=\sum_{i}^{N}\int_{x_i-\epsilon_i}^{x_i+\epsilon_i} f(x)\delta(\varphi(x))\,dx\equiv\sum_{i}^{N}F_i. \tag{39}$$
下面，我们取某一个积分值 F_i 为例。

由于 $\varphi'(x_i)\neq 0$，我们总可以将 ϵ_i 取得到如此之小，使得 $\varphi(x)$ 在区间 $(x_i-\epsilon_i, x_i+\epsilon_i)$ 上是单调的。因此，我们可以引入新的变量 $u=\varphi(x)$，使得
$$u_1=\varphi(x_i-\epsilon_i),\quad u_2=\varphi(x_i)=0,\quad u_3=\varphi(x_i+\epsilon_i). \tag{40}$$
特别是当 $\varphi'(x_i)>0$ 时，我们有
$$u_{\max}=u_3,\quad u_{\min}=u_1. \tag{41}$$
而当 $\varphi'(x_i)<0$ 时，我们又有
$$u_{\max}=u_1,\quad u_{\min}=u_3. \tag{42}$$
利用这些记号，我们可以将 F_i 改写成
$$\begin{aligned} F_i &= \int_{x_i-\epsilon_i}^{x_i+\epsilon_i} f(x)\delta(\varphi(x))\,dx=\int_{u_{\min}}^{u_{\max}} f(\varphi^{-1}(u))\delta(u)\,\frac{du}{|\varphi'(\varphi^{-1}(u))|} \\ &= \frac{f(\varphi^{-1}(u_2))}{|\varphi'(\varphi^{-1}(u_2))|}=\frac{f(x_i)}{|\varphi'(x_i)|}. \end{aligned} \tag{43}$$
因此，积分 (39) 可以被写作
$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(\varphi(x))\,dx=\sum_{i}^{N}\int_{x_i-\epsilon_i}^{x_i+\epsilon_i} f(x)\delta(\varphi(x))\,dx=\sum_{i}^{N}\frac{f(x_i)}{|\varphi'(x_i)|} \\ = &\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\delta(x-x_i)}{|\varphi'(x_i)|}\right)\,dx. \end{aligned} \tag{44}$$
这样，我们就证明了我们上述公式的正确性。

\$ 0.4 有关矢量分析的一些知识

(1) 验证恒等式

$$\nabla(\mathbf{A}\cdot\mathbf{v})=(\mathbf{A}\cdot\nabla)\mathbf{v}+(\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{A}+\mathbf{A}\times(\nabla\times\mathbf{v})+\mathbf{v}\times(\nabla\times\mathbf{A}). \tag{45}$$

首先，按照定义，我们有

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}\times(\nabla\times\mathbf{v}) &= \mathbf{A}\times\begin{vmatrix}\mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k}\\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z}\\ v_x & v_y & v_z\end{vmatrix}\\
&= \mathbf{A}\times\left[\left(\frac{\partial v_z}{\partial y}-\frac{\partial v_y}{\partial z}\right)\mathbf{i}+\left(\frac{\partial v_x}{\partial z}-\frac{\partial v_z}{\partial x}\right)\mathbf{j}+\left(\frac{\partial v_y}{\partial x}-\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)\mathbf{k}\right]\\
&= \begin{vmatrix}\mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k}\\ A_x & A_y & A_z\\ \left(\frac{\partial v_z}{\partial y}-\frac{\partial v_y}{\partial z}\right) & \left(\frac{\partial v_x}{\partial z}-\frac{\partial v_z}{\partial x}\right) & \left(\frac{\partial v_y}{\partial x}-\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)\end{vmatrix}\\
&= \left[A_y\left(\frac{\partial v_y}{\partial x}-\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)-A_z\left(\frac{\partial v_x}{\partial z}-\frac{\partial v_z}{\partial x}\right)\right]\mathbf{i}\\
&+ \left[A_z\left(\frac{\partial v_z}{\partial y}-\frac{\partial v_y}{\partial z}\right)-A_x\left(\frac{\partial v_y}{\partial x}-\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)\right]\mathbf{j}\\
&+ \left[A_x\left(\frac{\partial v_x}{\partial z}-\frac{\partial v_z}{\partial x}\right)-A_y\left(\frac{\partial v_z}{\partial y}-\frac{\partial v_y}{\partial y}\right)\right]\mathbf{k}.
\end{aligned} \tag{46}$$

我们再计算 $(\mathbf{A}\cdot\nabla)\mathbf{v}$ 。

$$\begin{aligned}
(\mathbf{A}\cdot\nabla)\mathbf{v} &= \left(A_x\frac{\partial}{\partial x}+A_y\frac{\partial}{\partial y}+A_z\frac{\partial}{\partial z}\right)(v_x\mathbf{i}+v_y\mathbf{j}+v_z\mathbf{j})\\
&= \left(A_x\frac{\partial v_x}{\partial x}+A_y\frac{\partial v_x}{\partial y}+A_z\frac{\partial v_x}{\partial z}\right)\mathbf{i}+\left(A_x\frac{\partial v_y}{\partial x}+A_y\frac{\partial v_y}{\partial y}+A_z\frac{\partial v_y}{\partial z}\right)\mathbf{j}\\
&+ \left(A_x\frac{\partial v_z}{\partial x}+A_y\frac{\partial v_z}{\partial y}+A_z\frac{\partial v_z}{\partial z}\right)\mathbf{k}.
\end{aligned} \tag{47}$$

因此，我们有

$$\begin{aligned}
&(\mathbf{A}\cdot\nabla)\mathbf{v}+\mathbf{A}\times(\nabla\times\mathbf{v})\\
=\ &\left(A_x\frac{\partial v_x}{\partial x}+A_y\frac{\partial v_x}{\partial y}+A_z\frac{\partial v_x}{\partial z}\right)\mathbf{i}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&+ \left(A_x\frac{\partial v_y}{\partial x} + A_y\frac{\partial v_y}{\partial y} + A_z\frac{\partial v_y}{\partial z}\right)\mathbf{j} \\
&+ \left(A_x\frac{\partial v_z}{\partial x} + A_y\frac{\partial v_z}{\partial y} + A_z\frac{\partial v_z}{\partial z}\right)\mathbf{k} \\
&+ \left[A_y\left(\frac{\partial v_y}{\partial x} - \frac{\partial v_x}{\partial y}\right) - A_z\left(\frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x}\right)\right]\mathbf{i} \\
&+ \left[A_z\left(\frac{\partial v_z}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial z}\right) - A_x\left(\frac{\partial v_y}{\partial x} - \frac{\partial v_x}{\partial y}\right)\right]\mathbf{j} \\
&+ \left[A_x\left(\frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x}\right) - A_y\left(\frac{\partial v_z}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial y}\right)\right]\mathbf{k} \\
&= \left(A_y\frac{\partial v_y}{\partial x} + A_z\frac{\partial v_z}{\partial x} + A_x\frac{\partial v_x}{\partial x}\right)\mathbf{i} + \left(A_x\frac{\partial v_x}{\partial y} + A_z\frac{\partial v_z}{\partial y} + A_y\frac{\partial v_y}{\partial y}\right)\mathbf{j} \\
&+ \left(A_x\frac{\partial v_x}{\partial z} + A_y\frac{\partial v_y}{\partial z} + A_z\frac{\partial v_z}{\partial z}\right)\mathbf{k}. \qquad (48)
\end{aligned}
$$

将上式中的 $\mathbf{A}$ 与 $\mathbf{v}$ 对换，我们即可得到

$$
\begin{aligned}
&(\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{A} + \mathbf{v}\times(\nabla\times\mathbf{A}) \\
&= \left(v_y\frac{\partial A_y}{\partial x} + v_z\frac{\partial A_z}{\partial x} + v_x\frac{\partial A_x}{\partial x}\right)\mathbf{i} + \left(v_x\frac{\partial A_x}{\partial y} + v_z\frac{\partial A_z}{\partial y} + v_y\frac{\partial A_y}{\partial y}\right)\mathbf{j} \\
&+ \left(v_x\frac{\partial A_x}{\partial z} + v_y\frac{\partial A_y}{\partial z} + v_z\frac{\partial A_z}{\partial z}\right)\mathbf{k}. \qquad (49)
\end{aligned}
$$

两式相加后，我们得到

$$
\begin{aligned}
&(\mathbf{A}\cdot\nabla)\mathbf{v} + \mathbf{A}\times(\nabla\times\mathbf{v}) + (\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{A} + \mathbf{v}\times(\nabla\times\mathbf{A}) \\
&= \left(A_x\frac{\partial v_x}{\partial x} + A_y\frac{\partial v_y}{\partial x} + A_z\frac{\partial v_z}{\partial x} + v_x\frac{\partial A_x}{\partial x} + v_y\frac{\partial A_y}{\partial x} + v_z\frac{\partial A_z}{\partial x}\right)\mathbf{i} \\
&+ \left(A_x\frac{\partial v_x}{\partial y} + A_y\frac{\partial v_y}{\partial y} + A_z\frac{\partial v_z}{\partial y} + v_x\frac{\partial A_x}{\partial y} + v_y\frac{\partial A_y}{\partial y} + v_z\frac{\partial A_z}{\partial y}\right)\mathbf{j} \\
&+ \left(A_x\frac{\partial v_x}{\partial z} + A_y\frac{\partial v_y}{\partial z} + A_z\frac{\partial v_z}{\partial z} + v_x\frac{\partial A_x}{\partial z} + v_y\frac{\partial A_y}{\partial z} + v_z\frac{\partial A_z}{\partial z}\right)\mathbf{k} \\
&= \left(\mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x}(\mathbf{A}\cdot\mathbf{v}) + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y}(\mathbf{A}\cdot\mathbf{v}) + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z}(\mathbf{A}\cdot\mathbf{v})\right) \\
&= \nabla(\mathbf{A}\cdot\mathbf{v}). \qquad (50)
\end{aligned}
$$

恒等式得证。

第一章、量子力学的诞生

量子力学的提出是为了解决 19 世纪末经典物理学所无法解释的几个实验事实。

$ 1.1 一些无法用经典物理学解释的实验事实

1.1.1 黑体辐射 (Radiation of Black Body) 实验

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

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

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

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

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

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

这一公式的大致推导如下。

在一个有限的立方体内，电磁波为驻波，其一般形式为

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

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

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

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

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

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

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

这就是 Rayleigh-Jeans 公式。

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

1.1.2 光电效应

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

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

(2) 每个出射电子的能量仅与照射光的频率 ν 有关。

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

这些事实是无法用经典物理加以说明的。

1.1.3 原子的线状光谱及其规律

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

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

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

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

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

这里， n 和 m 为某些正整数。

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

1.1.4 原子的稳定性

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

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

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

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

$ 1.2 Planck-Einstein 的光量子论

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

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

有趣的是，这一公式与实验符合得极好。

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

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

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

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

应该解释成频率为 ν 的允许电磁波模式的平均能量。

另一方面，我们可以将上式改写成

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

这里， $\beta = 1/kT$ 。将它与我们熟知的统计力学公式

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

相比较，我们可以看到，在黑体辐射问题中，我们有

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

因此，频率为 ν 的驻波模式的配分函数为

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

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

$$\epsilon_0 = 0,\ \epsilon_1 = kC_2\nu,\ \epsilon_2 = 2kC_2\nu,\ \epsilon_3 = 3kC_2\nu,\cdots \tag{16}$$

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

$$\epsilon_\nu = h\nu \tag{17}$$

的整数倍。这一工作发表于 1900 年 12 月 4 日。

用我们今天熟悉的记号， Planck 公式可以被重新写作

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

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

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

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

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

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

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

又根据狭义相对论，电磁波的动量和能量满足关系

$$|\mathbf{p}| = \frac{E}{c}. \tag{21}$$

由此得到光量子的动量为

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

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

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

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

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

$ 1.3 Bohr **的量子论**

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

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

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

$$h\nu_{1,2} = E_1 - E_2. \tag{24}$$

这里， E_1 和 E_2 是相应的定态的能量。

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

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

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

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

以推出

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

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

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

因此，电子绕原子核转动的频率为

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

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

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

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

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

$$E(n)=h\nu(n)f(n). \tag{30}$$

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

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

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

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

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

由此我们解得

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

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

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

从方程两边消去 $h\nu(n)$ ，并利用 (28) 式，我们得到

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

因此，当 n 较大时，我们有

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

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

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

将表达式

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

代入上式后有

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

或是

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

平方后，我们最后得到

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

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

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

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

作为一个推论， Bohr 发现电子的轨道角动量是量子化的。论证如下。

根据能量守恒定律，我们有

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

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

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

因此，我们有

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

即

$$L = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar. \tag{46}$$

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

$$J = \oint pdq = nh,\ n = 1,\ 2,\ 3, \cdots. \tag{47}$$

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

$ 1.4 Heisenberg **和** Dirac **的矩阵力学**

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

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

“假设我们考虑的量都是与两条轨道有关的。现在我们把它写下来。一个

自然的书写方式具有如下的形式

$$\begin{pmatrix} \times & \times & \cdots \\ \times & \times & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \tag{48}$$

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

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

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

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

而相应的动量 $\hat{p}_x$ 则为

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

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

$$[\hat{x},\, \hat{p}_x] \equiv \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} \tag{51}$$

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

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

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

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

$$\begin{aligned}
&(i)\,\{u,\,v\}=-\{v,\,u\};\quad (ii)\,\{u,\,C\}=0,\,\text{如果}C\text{是一个常数};\\
&(iii)\,\{u_1+u_2,\,v\}=\{u_1,\,v\}+\{u_2,\,v\};\\
&(iv)\,\{u,\,v_1+v_2\}=\{u,\,v_1\}+\{u,\,v_2\};\\
&(v)\,\{u_1u_2,\,v\}=\{u_1,\,v\}u_2+u_1\{u_2,\,v\};\\
&(vi)\,\{u,\,v_1v_2\}=\{u,\,v_1\}v_2+v_1\{u,\,v_2\};\\
&(vii)\,\{u,\,\{v,\,w\}\}+\{v,\,\{w,\,u\}\}+\{w,\,\{u,\,v\}\}=0.
\end{aligned} \tag{53}$$

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

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

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

$$[\hat{u},\,\hat{v}]=D\{u,\,v\}. \tag{55}$$

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

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

同理，我们有

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

以及

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

这些关系称为量子力学的基本关系式。

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

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

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

我们验证三个例子。首先，我们有

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

我们先计算

$$\begin{aligned}&\left[\hat{p}_x\hat{x},\,\hat{p}_x^2\right]=\hat{p}_x\left[\hat{x},\,\hat{p}_x^2\right]+\left[\hat{p}_x,\,\hat{p}_z^2\right]\hat{x}=\hat{p}_x\left[\hat{x},\,\hat{p}_x^2\right]\\=\;&\hat{p}_x^2\left[\hat{x},\,\hat{p}_x\right]+\hat{p}_x\left[\hat{x},\,\hat{p}_x\right]\hat{p}_x=D\hat{p}_x^2+D\hat{p}_x^2=2D\hat{p}_x^2.\end{aligned}\tag{61}$$

同理，我们有

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

因此，我们最后得到

$$\left[\hat{\mathbf{p}}\cdot\hat{\mathbf{r}},\,\hat{p}^2\right]=2D\hat{p}^2.\tag{63}$$

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

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

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

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

按照同样的步骤，我们得到

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

因此，我们最后得到

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

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

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

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

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

利用基本对易关系，我们最后得到

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

利用以上这些关系，我们现在可以重新求解氢原子的光谱。

首先，我们引入一个物理量

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

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

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = 0. \tag{72}$$

对于我们的目的，重要的是它满足如下的对易关系

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

这里，

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \tag{74}$$

为体系的总能量。在引入新的记号

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

以后，我们可以将这些对易子重新写作

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

同时，角动量算符满足对易关系

$$\left[\hat{L}_i,\, \hat{L}_j\right] = D\epsilon_{ijk} \hat{L}_k. \tag{77}$$

利用这些关系，我们可以证明，新引入的矩阵

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

满足对易关系

$$\left[\hat{j}_{1i},\, \hat{j}_{1j}\right] = D\epsilon_{ijk}\hat{j}_{1k}. \tag{79}$$

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

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

的取值为

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

另外一方面，我们可以验证

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{u}} = \hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = 0 \tag{82}$$

以及

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

因此，我们有

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

由此方程，我们得到

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

或是

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

解此方程得到

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

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

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

将此式与 Bohr 所得到的氢原子能级

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

做比较后，我们看到常数 D 应该满足 $D^2=-\hbar^2$ ，或是

$$D=i\hbar. \tag{90}$$

因此，我们最后得到量子力学的基本方程式

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

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

Dirac 提出，对于一个给定的物理体系，其量子力学形式可以如下建立：

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

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

(2) 由公式

$$p_i\equiv\frac{\partial L}{\partial\dot{q}_i} \tag{93}$$

定出所谓广义动量。

(3) 由公式

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

得到体系的哈密顿量。

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

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

由此得到的哈密顿量矩阵

$$\hat{H}(\hat{q}_1,\, \hat{q}_2, \ldots, \hat{q}_N,\, \hat{p}_1,\, \hat{p}_2, \ldots, \hat{p}_N) \tag{96}$$

就决定了该体系的动力学行为。

\$ 1.5 De Broglie **的物质波和** Schrödinger **的波动力学**

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

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

并且其能量及动量也由 Planck 关系

$$E = h\nu = \frac{h}{2\pi} 2\pi\nu = \hbar\omega \tag{98}$$

和 Einstein 关系

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

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

例如，在氢原子中作稳定的圆轨道运动的电子做对应的应该是是一种驻波波形。这就要求，波在绕原子传播一周后，光滑地衔接起来，如教科书中 17(18) 页上图 1.7 所示。因此，圆轨道的周长应该是波长的整数倍，即

$$2\pi R = n\lambda, \quad n = 1,\, 2,\, 3, \cdots \tag{100}$$

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

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

这就是 Bohr 的角动量量子化条件。

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

$$E = \frac{p^2}{2m}. \tag{102}$$

又考虑到自由粒子的 De Broglie 波可以写作

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

由此得到

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

因此， $\Psi(\mathbf{r},\, t)$ 所满足的方程为

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

这一方程称为 Schrödinger 方程。与通常的热扩散方程

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

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

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

$$E = \frac{p^2}{2m} \tag{107}$$

推出的，而在有外场的情况下，又有

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

因此，人们应将有外场时的波动方程写作

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

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

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

对于氢原子， Schrödinger 方程可以写作

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

为求解此方程，我们利用分离变量法。首先令

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

代入方程后，我们得到

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

在球坐标下，拉普拉斯算符 ∇^2 可以写作

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

代入方程后，我们有

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

让我们回忆一下球谐函数的定义

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

这里， $L=0,1,2,\ldots$ 为一正整数，而 $-L\leq M\leq L$ 。 $P_L^M(x)$ 称为连带 Legendre 多项式。关于这些函数的性质，请参考教科书 516(522) 页上的附录四。对于我们来说，最重要的事实是，我们有

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

成立。因此，我们可以进一步使用分离变量法。令

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

代入 Schrödinger 方程后，我们得到

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

为了求解这一方程，我们可进一步令

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

因此，我们有

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

现在， Schrödinger 方程可以被改写为

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

或是

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

这个方程的极点显然是在 $r=0$ 和 $r=\infty$.

(1) 当 $r\to\infty$ 时，上式退化为

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

这一方程有如下两个解

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

我们取在无穷远点非奇异的解 $\chi_L^{(1)}(r)$ 。

(2) 当 $r \to 0$ 时，我们有

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

它有两个解

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

我们取非奇异解 $\chi_L^{(a)}(r)$ 。

现在令

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

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

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

从方程两边除掉 r^L 后，我们得到

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

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

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

将此公式与标准的合流超几何微分方程

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

进行比较，我们得到

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

这一方程在 $\xi=0$ 处有界的解为

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

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

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

它是发散的。(有关的背景知识可以在教科书 522(528) 页上的附录五中查到) 。为了摆脱波函数在 $\xi\sim r\to\infty$ 时的发散困难，我们需要将合流超几何级数 $F(\alpha,\,\gamma,\,\xi)$ 加以截断。既令

$$\alpha=-n_r \tag{135}$$

对于某一个正整数 n_r 成立。从这一条件，我们得到

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

解此方程，我们有

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

或是

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

由此，我们可以解得氢原子的能谱

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

这一结果与 Bohr 理论给出的完全一样。相应的波函数则为

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

这一函数我们今后还会用到。

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

$$\begin{aligned} &L = 0,\ 1,\ 2, \cdots,\ n-1 \\ &n_r = n-1,\ n-2,\ \cdots, 0 \end{aligned} \tag{141}$$

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

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

\$ 1.6 波函数的几率解释及两种量子力学形式的等价性

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

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

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

而将方程取复共轭后再左乘 $\psi(\mathbf{r})$ 后，得到

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

两式相减后，我们有

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

方程两边除掉 $i\hbar$ 后，又有

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

因此，若令

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

则上式化为流体力学中熟知的连续性方程

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

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

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

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

同理，根据 Born 的统计解释，现在我们应将

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

视为几率流密度。同时，我们也很自然地要求

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

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

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

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

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

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

仅有相位之差，则它们在物理上是等价的。

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

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

以及

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

则它们的任何一个线性组合

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

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

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

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

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

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

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

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

也是体系的一个可能的状态。这一结论称为态叠加原理。

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

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

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

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

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

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

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

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

为粒子在时刻 t 的中心位置。同理，我们可以定义

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

为粒子的平均势能。我们可进一步将其它力学量的平均值定义为

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

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

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

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

因此，我们可以尝试着将算符

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

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

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

而动能平均值则可写作

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

我们下面会经常用到这些表达式。

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

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

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

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

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

任取波函数 $\phi(\mathbf{r},\, t)$ 。我们有

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

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

因此，在 Schrödinger 波动力学中，对易关系式

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

的确成立。

$ 1-7 Heisenberg **的测不准原理**

量子力学理论的一个重要问题是，人们应该如何理解对易关系式

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

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

假设我们有两个力学量 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ ，满足对易关系

$$\left[\hat{A},\,\hat{B}\right] = i\hat{C}. \qquad (173)$$

现在，我们任取一个态 $\psi(\mathbf{r},\,t)$ 。定义

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

及

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

若 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 皆为厄密算符，则我们有

$$\overline{\left(\hat{A}-\overline{A}\right)^2}\;\overline{\left(\hat{B}-\overline{B}\right)^2} \;\geq\; \frac{1}{4}\,\overline{C}^2. \qquad (176)$$

证：任取一个实参量 ξ 。我们考虑积分

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

将被积函数展开后，我们有

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

今后，我们将仅仅考虑满足以下条件的算符

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

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

对于 $\hat{x}$，我们显然有

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

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

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

因此，动量算符也是 Hermite 的。

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

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

这是一个 ξ 的二次多项式，其极值点为

$$\xi_0=\frac{\overline{\hat{C}}}{2\overline{\hat{A}^2}},\tag{183}$$

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

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

或是

$$\overline{\hat{A}^2}\,\overline{\hat{B}^2} \geq \frac{1}{4}\,\overline{\hat{C}}^2. \tag{185}$$

为了完成证明，我们现在定义新的算符

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

显然，我们仍然有

$$\left[\Delta\hat{A},\, \Delta\hat{B}\right] = i\hat{C}. \tag{187}$$

重复上面的步骤，我们最后得到

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

而这一不等式既是我们要证明的。

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

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

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

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

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

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

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

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

最后，我们看一个测不准原理的具体应用。

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

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

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

们可以建立二者之间如下的关系

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

由此，我们可以将氢原子的能量写作

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

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

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

由此式我们解得

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

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

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

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

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

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

练习一：

(1) 定义一个粒子的轨道角动量算符为

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

利用对易关系式

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

证明下面的对易关系

$$\left[\hat{L}_x,\,\hat{L}_y\right]=i\hbar\hat{L}_z,\quad \left[\hat{L}_y,\,\hat{L}_z\right]=i\hbar\hat{L}_x,\quad \left[\hat{L}_z,\,\hat{L}_x\right]=i\hbar\hat{L}_y. \tag{199}$$

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

练习二：

(1) 教科书 57(60) 页 2.1 和 2.2 题。

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

第二章、一维势场中的粒子运动

$ 2.1 **一维谐振子**

除了氢原子之外， Bohr 的量子理论还可以解决一维谐振子运动。同一问题，后来被 Heisenberg 和 Schrödinger 分别用矩阵力学及波动力学重新求解。两种解法各自都有十分重要的应用，我们将逐一加以介绍。

在这一章中，我们先介绍 Schrödinger 的解法。首先，一维谐振子的势函数可以写作

$$V(x) = \frac{1}{2}Kx^2 = \frac{1}{2}m\frac{K}{m}x^2 = \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2. \tag{1}$$

因此，相应的 Schrödinger 方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,\,t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x,\,t) + \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2\psi(x,\,t). \tag{2}$$

注意到 $V(x)$ 与时间无关。此时，我们可以取

$$\psi(x,\,t) = \varphi(x)e^{-i\omega t}. \tag{3}$$

将其代入方程后，我们得到

$$\hbar\omega\varphi(x) = E\varphi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) + \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2\varphi(x). \tag{4}$$

这里， $E = \hbar\omega$ 称为这一微分方程的本征值。相应的量子力学问题称为定态问题。

由于当 $|x| \to \infty$ 时，$V(x) \to \infty$，所有可能的粒子态必皆为束缚态。因此，我们要求

$$\lim_{|x|\to\infty}\varphi(x) = 0. \tag{5}$$

我们现在考虑 $\varphi(x)$ 的奇异点。当 $|x| \to \infty$ 时，方程退化为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) + \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2\varphi(x) \cong 0. \tag{6}$$

此方程的近似解为

$$\tilde{\varphi}(x) = \exp\left(\pm\frac{1}{2}\frac{m\omega_0}{\hbar}x^2\right). \tag{7}$$

实际上，我们有

$$\tilde{\varphi}'(x) = \pm\frac{2}{2}\frac{m\omega_0}{\hbar}x\exp\left(\pm\frac{1}{2}\frac{m\omega_0}{\hbar}x^2\right). \tag{8}$$

再求导一次后得到

$$\begin{aligned}\tilde{\varphi}''(x) &= \left(\frac{m\omega_0}{\hbar}\right)^2\exp\left(\pm\frac{1}{2}\frac{m\omega_0}{\hbar}x^2\right)x^2 \pm \frac{m\omega_0}{\hbar}\exp\left(\pm\frac{1}{2}\frac{m\omega_0}{\hbar}x^2\right)\\ &\cong \left(\frac{m\omega_0}{\hbar}\right)^2\exp\left(\pm\frac{1}{2}\frac{m\omega_0}{\hbar}x^2\right)x^2. \end{aligned} \tag{9}$$

代入方程后,我们看到两边近似相等。又由于我们需要的是满足条件 $\lim_{|x|\to\infty}\varphi(x) = 0$ 的解，我们取

$$\tilde{\varphi}(x) = \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{m\omega_0}{\hbar}x^2\right). \tag{10}$$

现在，我们令

$$\varphi(x) = \tilde{\varphi}(x)\chi(x) = \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{m\omega_0}{\hbar}x^2\right)\chi(x). \tag{11}$$

求一阶导数后，我们有

$$\varphi'(x) = -\frac{m\omega_0}{\hbar}x\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{m\omega_0}{\hbar}x^2\right)\chi(x) + \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{m\omega_0}{\hbar}x^2\right)\chi'(x). \tag{12}$$

而二阶求导则给出

$$\begin{aligned}\varphi''(x) &= \left[\left(\frac{m\omega_0}{\hbar}\right)^2x^2 - \frac{m\omega_0}{\hbar}\right]\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{m\omega_0}{\hbar}x^2\right)\chi(x)\\ &- 2\frac{m\omega_0}{\hbar}x\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{m\omega_0}{\hbar}x^2\right)\chi'(x) + \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{m\omega_0}{\hbar}x^2\right)\chi''(x). \end{aligned} \tag{13}$$

将之代入方程后，我们得到

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{m\omega_0}{\hbar}\chi(x) - \frac{\hbar^2}{2m}\chi''(x) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{2m\omega_0}{\hbar}x\chi'(x) = E\chi(x). \tag{14}$$

整理后有

$$\frac{\hbar^2}{2m}\chi''(x) - \hbar\omega_0 x\chi'(x) + \left(E - \frac{\hbar\omega_0}{2}\right)\chi(x) = 0. \tag{15}$$

现在，我们要求此方程形为

$$\chi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n x^n \tag{16}$$

的级数解。把它代入方程后，我们得到各系数之间的递推关系。例如，这个级数的前几个系数满足关系式

$$\frac{\hbar^2}{2m}2C_2+\left(E-\frac{\hbar\omega_0}{2}\right)C_0=0, \tag{17}$$

以及

$$\frac{\hbar^2}{2m}6C_3-\hbar\omega_0C_1+\left(E-\frac{\hbar\omega_0}{2}\right)C_1=0. \tag{18}$$

显然，若我们给定 C_0 和 C_1 确定的值，比如说 $C_0=1$ 和 $C_1=0$ ，我们就可由这些递推关系求出其它的系数，进而求得函数 $\chi(x)$ 。但是，不难证明，这样得到的函数，在 $|x|\to\infty$ 时，其渐进形式为

$$\chi(x)\sim e^{\frac{m\omega_0}{\hbar}x^2}. \tag{19}$$

因此，当 $|x|\to\infty$ 时，

$$\varphi(x)=\widetilde{\varphi}(x)\chi(x)\sim e^{\frac{m\omega_0}{2\hbar}x^2}\to\infty. \tag{20}$$

按照 Born 对于波函数的几率解释，这是不允许的。因此，我们必须将 $\chi(x)$ 截断成多项式。例如，为了让 C_2 为零，我们可以取

$$E_0=\frac{\hbar\omega_0}{2}. \tag{21}$$

并且，由此我们得到

$$C_4=C_6=\cdots=0. \tag{22}$$

同时，由给定条件 $C_1=0$ ，我们得到

$$C_3=C_5=\cdots=0. \tag{23}$$

这样，我们就得到了一维谐振子的基态能量和未归一的波函数。同理，若我们取的系数初始值为 $C_0=0$ 和 $C_1=1$ ，并且令

$$E=E_1=\left(1+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0, \tag{24}$$

则可以使得

$$C_3 = C_5 = \cdots = 0, \quad C_4 = C_6 = \cdots = 0 \tag{25}$$

同时成立。不难证明，当 E 取值为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0 \tag{26}$$

时，$\chi(x)$ 的级数解会在某一阶截断，成为多项式。这样，我们就得到了一维谐振子的全部本征值。而相应的本征函数 (已归一) 则为

$$\varphi_n(x) = A_n \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{m\omega_0}{\hbar}x^2\right) H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}}x\right), \tag{27}$$

这里，归一化系数为

$$A_n = \left(\frac{\sqrt{m\omega_0/\hbar}}{\sqrt{\pi}2^n n!}\right)^{1/2}. \tag{28}$$

这些本征函数满足下面的正交归一条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m^*(x)\varphi_n(x)\, dx = \delta_{mn}. \tag{29}$$

(公式中出现的 $H_n(y)$ 称为厄密多项式。有关厄密多项式的详细介绍，可以在教科书 513(519) 页上的附录三中找到) 。

令 $\alpha = \sqrt{m\omega_0/\hbar}$，则一维谐振子的前三个本征函数为

$$\begin{aligned} \varphi_0(x) &= \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}}e^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}}, \quad \varphi_1(x) = \frac{\sqrt{2\alpha}}{\pi^{1/4}}\alpha x e^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}}, \\ \varphi_2(x) &= \frac{\sqrt{\alpha/2}}{\pi^{1/4}}\left(2\alpha^2x^2 - 1\right)e^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}}. \end{aligned} \tag{30}$$

这些函数的图形可以在教科书 84(87) 页上看到。

这里，有两个重要的物理现象需要强调一下。首先，当 $n = 0$ 时，谐振子处于基态。但是，其能量 $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 \neq 0$ 。这与经典力学的结论是完全相反的。我们知道，在经典力学中，谐振子的能量最低状态为静止态，即具有坐标 $x = 0$ 和 $p_x = 0$ 的态。但在量子力学中，由于测不准关系

$$\overline{(\Delta x)^2} \cdot \overline{(\Delta p_x)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4} \tag{31}$$

的缘故，x 和 p_x 不可能同时为零，尽管它们的值都很接近于零。因此，我们可以认为

$$\overline{(\Delta x)^2} \sim x^2, \quad \overline{(\Delta p_x)^2} \sim p_x^2, \tag{32}$$

并且

$$x^2 \cdot p_x^2 \sim \overline{(\Delta x)^2} \cdot \overline{(\Delta p_x)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4}. \tag{33}$$

由此解得

$$x^2 \sim \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{p_x^2}. \tag{34}$$

将这一结果代入能量表达式，我们得到

$$E = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} m\omega_0^2 x^2 \cong \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} m\omega_0^2 \frac{\hbar^2}{4p_x^2}. \tag{35}$$

我们要求此式的极小值 (基态能量) 。首先，将 E 对于 p_x^2 求导并令之为零后，我们有

$$\frac{dE}{dp_x^2} = \frac{1}{2m} - \frac{1}{2} m\omega_0^2 \frac{\hbar^2}{4p_x^4} = 0. \tag{36}$$

由此解得

$$\widetilde{p}_x^2 = \frac{m\hbar\omega_0}{2}. \tag{37}$$

将其代入能量的表达式后，我们得到谐振子量子力学基态能量的近似值为

$$E_0 = \frac{1}{4}\hbar\omega_0 + \frac{1}{4}\hbar\omega_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0. \tag{38}$$

因此，不为零的基态能量 E_0 是由于测不准原理所引起的量子涨落导致的，称为一维谐振子的零点能。一般而言，它并不会引起任何可观测的效应。但在某些特殊情况下，它也会带来一些间接的效应，例如 Casimir 效应。

另外一点需要指出的是，不难看到

$$\alpha^{-1} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}} \tag{39}$$

是一个具有长度的量纲，称为谐振子的特征长度。为了看清它所蕴涵的物理意义，我们将它重新写作

$$\alpha^{-1} = \sqrt{\frac{\frac{1}{2}\hbar\omega_0}{\frac{1}{2}m\omega_0^2}} = \sqrt{\frac{E_0}{\frac{1}{2}m\omega_0^2}}. \tag{40}$$

它代表能量为 E_0 的谐振子可以运动的经典区域的长度 (的一半) 。按照经典力学，粒子是不能进入 $|x| > \alpha^{-1}$ 的区域的。但从教科书 84(87) 页上的图 3.21 中可以看到，粒子进入经典禁区的几率并不为零。这一现象称为量子隧道穿透效应，是由于测不准原理引起的。今后我们会看到，这一效应会带来许多有趣的物理结果。

$ 2.2 **一维定态体系的一些基本性质**

现在，我们可以讨论一维定态体系本征波函数的一些基本性质。

定理 1: 设势能函数 $V(x)$ 为一实函数。若 $\psi(x)$ 是本征方程

$$E\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + V(x)\psi(x) \tag{41}$$

的一个解，则 $\psi^*(x)$ 也是一个解，对应的本征值也是 E 。

证明: 将上面的方程取复共轭后，我们得到

$$E\psi^*(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi^*(x) + V(x)\psi^*(x). \tag{42}$$

显然，定理是成立的。

这个定理的一个直接推论是,若方程的本征值 E 是非简并的,则相应的本征函数可以取做实函数。以一维谐振子为例。它的每一个本征值 $E_n = (n+1/2)\hbar\omega_0$ 都是非简并的，而相应的本征函数 $\varphi_n(x)$ 也都是实函数。

定理 2: 设势能函数 $V(x)$ 为一实函数。则对应于任何方程的本征值 E ，总可以找到方程的一组实函数解。凡是属于本征值 E 的任何一个解，都可以表示成这组实函数解的线性叠加。

证明: 若 $\psi(x)$ 是方程的一个实解，则可将它归入到实解的集合中去。若它是复解，则按定理 1 ， $\psi^*(x)$ 也是一个解。现在我们定义

$$\varphi(x) = \psi(x) + \psi^*(x), \quad \chi(x) = -i(\psi(x) - \psi^*(x)), \tag{43}$$

则根据线性叠加原理，它们也是方程对应于本征值 E 的线性无关解，并且是实解。

定理 3: 设势能函数 $V(x)$ 具有空间反射对称性, 即满足条件 $V(-x)=V(x)$ 。若 $\psi(x)$ 是方程的一个解，则 $\psi(-x)$ 亦是该方程的一个解。

证明: 令 $x'=-x$ ，则我们有

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(-x)+V(x)\psi(-x)=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx'^2}\psi(x')+V(-x')\psi(x') \\ = & -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx'^2}\psi(x')+V(x')\psi(x')=E\psi(x')=E\psi(-x). \end{aligned} \tag{44}$$

因此，定理得证。

特别是当 E 为非简并时，我们有

$$\hat{P}\psi(x)=\psi(-x)=C\psi(x). \tag{45}$$

两次反射后，我们得到

$$\hat{P}^2\psi(x)=\hat{P}(C\psi(x))=C^2\psi(x). \tag{46}$$

因此，我们有

$$C^2=1, \tag{47}$$

或是 $C=\pm1$ 。

在量子力学中， $\hat{P}$ 称为宇称算符。若 $\hat{P}\psi(x)=\psi(-x)$ ，则称 $\psi(x)$ 具有偶宇称。同理，若 $\hat{P}\psi(x)=-\psi(x)$ 成立，则称 $\psi(x)$ 具有奇宇称。还是以一维谐振子为例。由于它的每一条能级都是非简并的，因此相应的本征函数都具有确定的宇称。事实上，我们有

$$\hat{P}\varphi_n(x)=\varphi(-x)=(-1)^n\varphi_n(x). \tag{48}$$

从教科书 84 页的图 3.20 中，我们可以看到，波函数 $\varphi_0(x)$ 和 $\varphi_2(x)$ 具有偶宇称，而 $\varphi_1(x)$ 具有奇宇称。

定理 4: 设势能函数 $V(x)$ 具有空间反射对称性。则对应于任何一个本征值 E , 我们总可以找到方程的一组解, 它们的每一个都具有确定的宇称。而且, 任何对应于本征值 E 的解 $\psi(x)$ 都可以按照它们来展开。

证明：这一定理的证明方法同定理 2 的证明相类似。若 $\psi(x)$ 和 $\psi(-x)$ 是线性无关的，则我们可以定义新的解

$$\phi(x) \equiv \psi(x) + \psi(-x), \quad \chi(x) \equiv \psi(x) - \psi(-x). \tag{49}$$

显然，它们也是线性无关的。并且，$\phi(x)$ 具有偶宇称，而 $\chi(x)$ 具有奇宇称。

定理 5: 对于一维空间的定态 Schrödinger 方程，若 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 是对应于同一本征值 E 的两个解，则我们有

$$\psi_1(x)\psi_2'(x) - \psi_1'(x)\psi_2(x) = 常数. \tag{50}$$

证明：我们从方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi_1(x) + V(x)\psi_1(x) = E\psi_1(x) \tag{51}$$

和

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi_2(x) + V(x)\psi_2(x) = E\psi_2(x) \tag{52}$$

出发。将方程 (51) 乘以 $\psi_2(x)$，再减去方程 (52) 乘以 $\psi_1(x)$，我们得到

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\psi_2(x)\frac{d^2}{dx^2}\psi_1(x) - \psi_1(x)\frac{d^2}{dx^2}\psi_1(x)\right) = 0. \tag{53}$$

从此方程我们得到

$$\frac{d}{dx}\left(\psi_1(x)\psi_2'(x) - \psi_2(x)\psi_1'(x)\right) = 0. \tag{54}$$

因此，我们有

$$\psi_1(x)\psi_2'(x) - \psi_1'(x)\psi_2(x) = 常数. \tag{55}$$

定理得证。

定理 6: 假设粒子在一个一维空间中规则 (regular，既没有奇异点) 的势函数 $V(x)$ 中运动。则其束缚态必为非简并的。

证明：我们要求势函数 $V(x)$ 为规则的，是要保证 Schrödinger 方程的任何一个解 $\psi(x)$ 及其一阶导数 $\psi'(x)$ 在空间的每一点都连续。现在，假设 E_n 是粒子

的一个束缚态的本征值，并且简并。则我们可以找到至少两个本征函数 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 与它对应。另一方面，根据定理 5 ，我们有

$$\psi_1(x)\psi_2'(x) - \psi_1'(x)\psi_2(x) = \text{常数}. \tag{56}$$

但是，对于束缚态而言，我们有渐近关系

$$\lim_{|x|\to\infty} \psi_1(x) = \lim_{|x|\to\infty} \psi_2(x) = 0. \tag{57}$$

因此，公式 (56) 中的常数实际上为零。这就使得我们可以将上式改写成

$$\frac{\psi_1'(x)}{\psi_1(x)} = \frac{\psi_2'(x)}{\psi_2(x)}. \tag{58}$$

它在不包含波函数零点的区间上成立。积分后，我们有

$$\ln \psi_1(x) = \ln \psi_2(x) + C, \tag{59}$$

或是

$$\psi_1(x) = e^C \psi_2(x) = A\psi_2(x), \tag{60}$$

即 $\psi_1(x)$ 与 $\psi_2(x)$ 是线性相关的。这与我们上面的假设相违，因此定理得证。

以一维谐振子为例。它的每一个本征态都是束缚态。因此，根据定理 6 ，都应该是非简并的。需要强调一点的是，这一结论在高维空间是不成立的。例如，我们将会看到，三维谐振子的束缚态除了基态之外，都是简并的。

$ 2.3 **一维方势阱**

一般而言，一个给定的量子力学的势能函数可能比较复杂。但在实际工作中，人们发现往往可以利用一个方势阱来代替它。由此得到的结果在定性上与真实的情况出入并不大。

$ 2.3.1 **无穷深一维方势阱**

我们先考虑一个理想情况。此时，体系的势能函数为

$$V(x) = \begin{cases} +\infty, & x \le 0; \\ 0, & 0 \le x \le a; \\ +\infty, & x \ge a. \end{cases} \tag{61}$$

此时，我们有定态的 Schrödinger 方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x) \tag{62}$$

在区间 $0\le x\le a$ 内成立。解此方程，我们得到

$$\psi_1(x)=\exp\left(i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,x\right),\quad \psi_2(x)=\exp\left(-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,x\right). \tag{63}$$

同时，我们还需要将边条件

$$\psi(x)|_{x=0}=\psi(x)|_{x=a}=0 \tag{64}$$

考虑进来。为此，我们取 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 的一个线性组合

$$\psi(x)=C_1\psi_1(x)+C_2\psi_2(x). \tag{65}$$

由条件 $\psi(0)=0$ ，我们得到

$$C_1+C_2=0, \tag{66}$$

或是 $C_1=-C_2$ 。因此，我们有

$$\psi(x)=C_1(\psi_1(x)-\psi_2(x))=2iC_1\sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,x\right)=D\sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,x\right). \tag{67}$$

又从条件 $\psi(a)=0$ 出发，我们得到

$$\psi(a)=D\sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}a\right)=0. \tag{68}$$

这就要求

$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}a=n\pi,\quad n=1,\ 2,\ 3,\cdots \tag{69}$$

成立。解此方程，我们得到

$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \tag{70}$$

而相应的波函数为

$$\psi_n(x)=D_n\sin\frac{n\pi}{a}x. \tag{71}$$

归一化常数 D_n 由方程

$$1=\int_0^a dx\psi_n^2(x)=D_n^2\int_0^a dx\sin^2\frac{n\pi}{a}x=\frac{1}{2}D_n^2 a \tag{72}$$

定出。因此，我们最后有

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x. \tag{73}$$

可以很容易地验证，上述定理的结论对于这一波函数都是成立的。

\$ 2.3.2 有限深对称方势阱

现在，我们再考虑如下的方势阱。

$$V(x)=\begin{cases}0, & -\frac{a}{2}\le x\le\frac{a}{2};\\ V_0, & |x|\ge\frac{a}{2}.\end{cases} \tag{74}$$

这样的势阱称为有限深对称方势阱。此时，体系的 Schrödinger 方程可以写作

$$\begin{aligned}&-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x),\ \text{当}\ -\frac{a}{2}\le x\le\frac{a}{2}\ \text{时};\\ &-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)+V_0\psi(x)=E\psi(x),\ \text{当}\ |x|\ge\frac{a}{2}\ \text{时}.\end{aligned} \tag{75}$$

从第一个方程，我们得到，在区域 $-\frac{a}{2}\le x\le\frac{a}{2}$ 中，

$$\psi(x)=C_1e^{ikx}+C_2e^{-ikx}, \tag{76}$$

这里 $k=\sqrt{2mE/\hbar^2}$ 。而在区域 $|x|\ge\frac{a}{2}$ 内，我们有

$$\psi(x)=\begin{cases}Ae^{-\beta x}, & x\ge\frac{a}{2};\\ Be^{\beta x}, & x\le-\frac{a}{2}.\end{cases} \tag{77}$$

这里， $\beta=\sqrt{2m(V_0-E)/\hbar^2}$ 。

我们现在要利用波函数 $\psi(x)$ 及其导数 $\psi'(x)$ 在 $x=\frac{a}{2}$ 和 $x=-\frac{a}{2}$ 处连续的条件来决定系数 A, B, C_1 和 C_2 。首先，我们有

$$Ae^{-\beta\frac{a}{2}}=C_1e^{ik\frac{a}{2}}+C_2e^{-ik\frac{a}{2}}, \tag{78}$$

以及

$$-\beta A e^{-\beta\frac{a}{2}} = ikC_1 e^{ik\frac{a}{2}} - ikC_2 e^{-ik\frac{a}{2}}. \tag{79}$$

两式相除后我们得到

$$-\beta = ik\frac{C_1 e^{ik\frac{a}{2}} - C_2 e^{-ik\frac{a}{2}}}{C_1 e^{ik\frac{a}{2}} + C_2 e^{-ik\frac{a}{2}}}. \tag{80}$$

同理，在 $x = -\frac{a}{2}$ 处，我们有

$$\beta = ik\frac{C_1 e^{-ik\frac{a}{2}} - C_2 e^{ik\frac{a}{2}}}{C_1 e^{-ik\frac{a}{2}} + C_2 e^{ik\frac{a}{2}}}. \tag{81}$$

比较两式后，我们得到

$$C_1 = \pm C_2. \tag{82}$$

当 $C_1 = C_2$ 时，我们有

$$\beta = -ik\frac{e^{ik\frac{a}{2}} - e^{-ik\frac{a}{2}}}{e^{ik\frac{a}{2}} + e^{-ik\frac{a}{2}}} = k\tan\frac{ka}{2}. \tag{83}$$

令 $\frac{ka}{2} = \xi$ 和 $\frac{\beta a}{2} = \eta$，则上式可被写作

$$\eta = \xi\,\tan\xi. \tag{84}$$

将此方程与方程

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{a^2}{4}\left(k^2 + \beta^2\right) = \frac{a^2}{4}\left(\frac{2mE}{\hbar^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\right) = \frac{mV_0 a^2}{2\hbar^2} \tag{85}$$

联立后，我们可用数值求解的办法来求出 ξ 和 η 的值，从而解得本征值 E 。(详情见教科书 70(73) 页上的图 3.5) 。此时，在区域 $-\frac{a}{2} \le x \le \frac{a}{2}$ 中，波函数为

$$\psi(x) = 2C_1\cos kx = D\cos kx. \tag{86}$$

这是一个具有偶宇称的波函数。因此，我们很自然地要求 $A = B$ ，以使得波函数在全部一维空间上是一个偶函数。最后，利用归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\,|\psi(x)|^2 = 1 \tag{87}$$

和边条件

$$D\cos\frac{ka}{2}=Ae^{-\beta\frac{a}{2}}, \tag{88}$$

我们可以唯一地定出系数 A 和 D 来。

同理，当 $C_1=-C_2$ 时，我们可以由方程

$$-k\,\mathrm{ctg}\frac{ka}{2}=\beta, \tag{89}$$

或是

$$-\xi\,\mathrm{ctg}\xi=\eta \tag{90}$$

以及方程

$$\xi^2+\eta^2=\frac{mV_0a^2}{2\hbar^2} \tag{91}$$

来定出相应的本征值和本征函数。此时我们有

$$\psi(x)=D\sin kx \tag{92}$$

在区间 $-\frac{a}{2}\le x\le\frac{a}{2}$ 内成立。这是一个奇宇称的本征函数。因此，我们要求 $A=-B$ 。

对于一个方势阱，一个非常重要的结论是，无论 V_0 的数值多么小，都会存在一个束缚态，其宇称是偶的。这一结论在二维或三维空间中并不成立。

另外值得强调一下的是，对于处于束缚态的粒子而言，区域 $|x|\ge\frac{a}{2}$ 在物理上是经典禁绝区，即在经典力学中，粒子是不可能出现在这一区域中的。但在量子力学中，我们发现在这一区域中，波函数为

$$\psi(x)\sim e^{\pm\beta x},\quad \beta=\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}. \tag{93}$$

因此，粒子在这一区域中某一处 x_0 出现的几率

$$\rho(x_0)dx=|\psi(x_0)|^2\,dx\sim e^{\pm2\beta x_0}\,dx \tag{94}$$

并不为零，尽管它随 $|x|$ 的增大而呈指数衰减。这一现象称为隧道穿透，会带来许多有趣的物理结果。

$ 2.4 方势垒的反射与穿透

现在，我们考虑另外一类一维问题。设有一个如教科书上 74(77) 页上图 3.11 所示的外势。若有一个粒子从左向右入射。显然，它可能被反射回去，也可能透射到区域的右边。我们想要计算一下这两种物理过程发生的几率。

在区域的的左边 $(x<0)$，粒子的运动满足定态 Schrödinger 方程

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x)=0. \tag{95}$$

显然，这一方程在区域 $x>a$ 中也成立。它的一般解为

$$\begin{aligned}\psi(x) &= C_1\exp(ikx)+C_2\exp(-ikx)\\ &= C_1\exp\left(i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,x\right)+C_2\exp\left(-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,x\right).\end{aligned} \tag{96}$$

若我们规定 e^{ikx} 为从左向右传播的行波，则 e^{-ikx} 意味着从右向左传播的行波。根据现在的具体问题，我们假设

$$\psi(x)=\begin{cases} e^{ikx}+Re^{-ikx} & x<0,\\ Se^{ikx} & x>a\end{cases} \tag{97}$$

上面，仅仅是为了方便，我们将入射波的振幅取作 1 。按照几率流密度的定义，入射流密度应为

$$j_{\rm in}=\frac{\hbar}{2mi}\left(e^{-ikx}\frac{d}{dx}e^{ikx}-e^{ikx}\frac{d}{dx}e^{-ikx}\right)=\frac{\hbar}{2mi}2ik=\frac{\hbar k}{m}=\frac{p}{m}=v_{\rm in}. \tag{98}$$

相应地，反射流和透射流密度分别为

$$j_{\rm r}=|R|^2v_{\rm in},\quad j_{\rm t}=|S|^2v_{\rm in}. \tag{99}$$

由此，我们分别定义反射系数 $\mathcal{R}$ 和透射系数 $\mathcal{T}$ 为

$$\mathcal{R}=j_{\rm r}/j_{\rm in}=|R|^2,\quad \mathcal{T}=j_{\rm t}/j_{\rm in}=|S|^2. \tag{100}$$

下面，我们来计算这些系数。

在势垒内部，粒子的运动满足 Schrödinger 方程

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) - \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\psi(x) = 0, \quad 0 < x < a. \tag{101}$$

这里，有两种情况需要分别考虑。

(1) $0 < E < V_0$ 。此时，上面方程的通解为

$$\psi(x) = Ae^{\beta x} + Be^{-\beta x}, \quad \beta = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}. \tag{102}$$

我们需要通过波函数 $\psi(x)$ 及其导数 $\psi'(x)$ 在 $x = 0$ 处和 $x = a$ 处的连续性来定出这些系数。先看在 $x = 0$ 处。我们有

$$\begin{aligned} &e^{ik0} + Re^{-ik0} = 1 + R = Ae^{\beta 0} + Be^{-\beta 0} = A + B, \\ &ik\left(e^{ik0} - Re^{-ik0}\right) = ik(1 - R) = \beta\left(Ae^{\beta 0} - Be^{-\beta 0}\right) = \beta(A - B). \end{aligned} \tag{103}$$

由此，我们解出

$$A = \frac{1}{2}\left[\left(1 + \frac{ik}{\beta}\right) + R\left(1 - \frac{ik}{\beta}\right)\right], \quad B = \frac{1}{2}\left[\left(1 - \frac{ik}{\beta}\right) + R\left(1 + \frac{ik}{\beta}\right)\right]. \tag{104}$$

类似地，在 $x = a$ 处，我们有

$$Ae^{\beta a} + Be^{-\beta a} = Se^{ika}, \quad \beta\left(Ae^{\beta a} - Be^{-\beta a}\right) = ikSe^{ika}. \tag{105}$$

由此，我们解出

$$A = \frac{S}{2}\left[1 + \frac{ik}{\beta}\right]e^{ika - \beta a}, \quad B = \frac{S}{2}\left[1 - \frac{ik}{\beta}\right]e^{ika + \beta a}. \tag{106}$$

消去系数 A 和 B 后，我们得到 R 和 S 所满足的方程

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{ik}{\beta}\right) + R\left(1 - \frac{ik}{\beta}\right) &= S\left(1 + \frac{ik}{\beta}\right)e^{ika - \beta a}, \\ \left(1 - \frac{ik}{\beta}\right) + R\left(1 + \frac{ik}{\beta}\right) &= S\left(1 - \frac{ik}{\beta}\right)e^{ika + \beta a}. \end{aligned} \tag{107}$$

消去 R 后，我们进一步得到

$$\left(1 + \frac{ik}{\beta}\right)^2 - \left(1 - \frac{ik}{\beta}\right)^2 = Se^{ika}\left[\left(1 + \frac{ik}{\beta}\right)^2 e^{-\beta a} - \left(1 - \frac{ik}{\beta}\right)^2 e^{\beta a}\right]. \tag{108}$$

由此我们解出

$$\begin{aligned} Se^{ika} &= \frac{4ik/\beta}{\left[-2+2(k/\beta)^2\right]\mathrm{sh}\beta a + 4i(k/\beta)\mathrm{ch}\beta a} \\ &= \frac{-2ik/\beta}{\left[1-(k/\beta)^2\right]\mathrm{sh}\beta a - 2i(k/\beta)\mathrm{ch}\beta a}. \end{aligned} \tag{109}$$

因此，透射系数为

$$\begin{aligned} \mathcal{T} &= |S|^2 = \frac{4k^2\beta^2}{\left(\beta^2-k^2\right)^2\mathrm{sh}^2\beta a + 4k^2\beta^2\mathrm{ch}^2\beta a} \\ &= \frac{4k^2\beta^2}{\left(\beta^2-k^2\right)^2\mathrm{sh}^2\beta a + 4k^2\beta^2 + 4k^2\beta^2\mathrm{sh}^2\beta a} \\ &= \frac{4k^2\beta^2}{\left(\beta^2+k^2\right)^2\mathrm{sh}^2\beta a + 4k^2\beta^2} = \frac{1}{1+\frac{\left(\beta^2+k^2\right)^2}{4k^2\beta^2}\mathrm{sh}^2\beta a}. \end{aligned} \tag{110}$$

按照定义，我们有

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad \beta^2 = \frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}. \tag{111}$$

因此，我们进一步有

$$\frac{\left(k^2+\beta^2\right)^2}{4k^2\beta^2} = \frac{4m^2V_0^2/\hbar^4}{16m^2E(V_0-E)/\hbar^4} = \frac{V_0^2}{4E(V_0-E)} = \frac{1}{4\frac{E}{V_0}\left(1-\frac{E}{V_0}\right)}. \tag{112}$$

代入透射系数的表达式后，我们最后得到

$$\mathcal{T} = |S|^2 = \left[1+\frac{\mathrm{sh}^2\beta a}{4\frac{E}{V_0}\left(1-\frac{E}{V_0}\right)}\right]^{-1}. \tag{113}$$

同理，我们可以得到反射系数的表达式为

$$\mathcal{R} = |R|^2 = \frac{\left(k^2+\beta^2\right)^2\mathrm{sh}^2\beta a}{\left(k^2+\beta^2\right)^2\mathrm{sh}^2\beta a + 4k^2\beta^2}. \tag{114}$$

不难验证，关系式

$$\mathcal{R} + \mathcal{T} = |R|^2 + |S|^2 = 1 \tag{115}$$

成立。换句话说，粒子的几率流是守恒的。除此之外，我们也看到，在量子力学中，即使粒子的能量 $E < V_0$，透射系数 $\mathcal{T}$ 也不为零。这是由于隧道穿透效应引起的。

当 $\beta a \gg 1$，也就是说 $\sqrt{2m(V_0-E)a^2/\hbar^2} \gg 1$ 时，我们近似地有

$$\mathrm{sh}\beta a = \frac{e^{\beta a}-e^{-\beta a}}{2} \cong \frac{1}{2}e^{\beta a}. \tag{116}$$

代入 $\mathcal{T}$ 的表达式后，我们有

$$\begin{aligned}\mathcal{T} &\cong \left[1+\frac{1}{4\frac{E}{V_0}\left(1-\frac{E}{V_0}\right)}\frac{1}{4}e^{2\beta a}\right]^{-1} \\ &= \left[\frac{1}{4\frac{E}{V_0}\left(1-\frac{E}{V_0}\right)}\frac{1}{4}e^{2\beta a}\right]^{-1} \\ &= \frac{16E(V_0-E)}{V_0^2}e^{-2\beta a} \\ &= \frac{16E(V_0-E)}{V_0^2}\exp\left[-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}\right].\end{aligned} \tag{117}$$

可以看到，透射系数 $\mathcal{T}$ 对于粒子的质量 m, 势垒宽度 a 和 V_0-E 的数值非常敏感。这一公式在原子核物理和介观物理中有较大的应用。

(2) 现在，我们考虑 $E > V_0$ 的情况。此时，我们仅需将前面运算中的 β 改写作 $i\beta'$ 即可。这里

$$\beta' = \sqrt{\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}}. \tag{118}$$

将恒等式

$$\mathrm{sh}(i\beta' a) = i\sin\beta' a \tag{119}$$

以及 $\beta = i\beta'$ 代入公式 (110) 后，我们立刻可得透射系数

$$\begin{aligned}\mathcal{T} &= \frac{4k^2\beta'^2}{(k^2-\beta'^2)^2\sin^2\beta' a+4k^2\beta'^2} \\ &= \left[1+\frac{1}{4}\left(\frac{k}{\beta'}-\frac{\beta'}{k}\right)^2\sin^2\beta' a\right]^{-1}.\end{aligned} \tag{120}$$

$ 2.5 **方势阱的反射，透射与共振**

我们经常遇到的另外一种反射问题是所谓方势阱的反射。此时，势函数 V_0 被 $-V_0$ 所代替。因此，我们有

$$\beta' = \sqrt{\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}} \geq k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \tag{121}$$

代入透射系数的表达式 (120) 后，我们有

$$\begin{aligned}\mathcal{T} &= \left[1+\frac{1}{4}\left(\frac{k}{\beta'}-\frac{\beta'}{k}\right)^2\sin^2\beta' a\right]^{-1} \\ &= \left[1+\frac{\sin^2\beta' a}{4\frac{E}{V_0}\left(1+\frac{E}{V_0}\right)}\right]^{-1}. \end{aligned} \tag{122}$$

当 $V_0\to 0$ 时，我们有 $\mathcal{T}\to 1$ 。但当 $V_0\neq 0$ 时， $\mathcal{T}<1$ 。这是一种量子力学波函数的干涉效应，不是经典力学能够解释的。

一般而言，在 $E\ll V_0$ 时，透射系数 $\mathcal{T}$ 是很小的。然而，当

$$\beta' a = n\pi,\ \ n=1,\ 2,\ 3,\cdots \tag{123}$$

时，我们有 $\sin\beta' a=0$ 。因此， $\mathcal{T}=1$ 。这种现象称为共振隧穿。其物理意义是，入射粒子在进入势阱后，碰到两侧阱壁时将发生反射与透射。若能量合适，使它在阱内的波长 λ' 满足关系

$$n\lambda' = 2a, \tag{124}$$

则经过各次反射后透射出去的波的相位都相同，彼此相干叠加，从而使得透射波的波幅大增，形成共振透射。

按照定义，我们可以求出发生共振透射时，粒子的能量为

$$E=E_n=-V_0+\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2},\ \ n=1,\ 2,\ 3,\cdots. \tag{125}$$

可以看出，除了常数项 $-V_0$ 之外，上式与在无限深方势阱中运动的粒子的能级表达式相吻合的。这些能级称为共振能级。

练习：

(1) 阅读教科书书 86(89) 至 90(93) 页上有关 δ 势的讨论。

(2) 习题集： 1.6 ， 1.7 ， 2.1 ， 2.2 ， 2.3 ， 3.5 。

第三章、力学量的算符表示与表象变换

$ 3.1 力学量的定义及其算符表示

在第一章中，我们看到， Heisenberg 要求一个力学量必须是实验上可以观测的量，从而导致了力学量的矩阵表示的概念。特别是对于动量，Schrödinger 发现可以将之表示为 $\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla$ 。同时，我们也提到，量子力学能够告诉我们的实际上是一个被观测的体系如何同按照经典规律运行的“仪器”相互作用的。为了将这些概念有机地结合起来，Landau 和 Lifschitz 在他们合著的“Quantum Mechanics”一书的第一章中做了如下的讨论。

首先，当一个经典仪器作用到被观测的量子客体上时，我们称为进行了一次操作 (Operation) ，其目的是要得到标志该客体的状态的一些物理量的数值。这里有两种情况。一种是在做了第一次测量之后，仪器给出确定的读数。但是再用同样的仪器对同一客体做第二次测量，第三次测量，仪器可能给出确定的然而是不同的读数。这种测量我们称为第一类测量。绝大多数的测量过程属于这一类型。第二类测量则与之相反：在做了第一次测量之后，仪器给出确定的读数。再用同样的仪器对同一客体做第二次测量，第三次测量时，仪器仍以百分之百的几率给出同一确定的读数。第二种测量被称为可预测的 (Predictable) ，在量子力学中起着极为重要的作用。这种测量过程给出的读数即为标志一个量子客体所处状态的一个力学量。换句话说，第二种测量才是力学量的测量。如果对于一个态的某一种力学量的测量连续两次给出同一确定数值，我们就称这个态为该力学量的本征态，而对应的读数则称为它的一个本征值。在今后的课程中，我们将以上述的意义理解“力学量”一词的含义。

只有对于力学量的测量，我们可以引入如下的数学表达方式。令 ψ_n 为一个力学量，例如能量的本征态，并且它所对应的本征值为 E_n 。我们现在引入一个算符 (Operator) $\hat{H}$ 来表示对于能量本征态 ψ_n 进行关于“能量”这一力学量测量的操作 (Operation) 。根据上述有关力学量测量的定义，我们有

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n. \tag{1}$$

显然，这一表达是有确定意义的。同理，我们可以定义坐标，动量或是角动量等力学量所对应的算符及其所对应的本征值和本征态。但是，我们必须指出的是，坐标是一个极其特殊的力学量。对它的两次连续测量可能给出不同的读数。这是关于上述力学量测量定义的唯一的一个例外。

需要强调一点的是，到目前为止，我们仅仅对力学量测量的本征态定义了算符的操作。为了能更为有效的利用这一数学表达，我们需要将其定义加以扩充。首先，我们注意到，对于某一量子客体的一个力学量 $\hat{Q}$ 测量所得到读数的全体 $\{q_n\}$ 应该是穷尽了所有的可能值。换句话说，其相应的本征态族 $\{\phi_n\}$ 在该量子客体的所有可能的状态构成的线性空间中应该是完备的。也就是说，任何一个该量子客体的可能状态 Φ 都可以写成 $\{\phi_n\}$ 的一个线性组合。即我们有

$$\Phi = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \phi_n. \tag{2}$$

对于这样一个态，我们定义

$$\hat{Q}\Phi = \hat{Q}\sum_{n=1}^{\infty} C_n \phi_n = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \hat{Q}\phi_n = \sum_{n=1}^{\infty} C_n q_n \phi_n. \tag{3}$$

值得强调一点的是，这一定义与对于态 Φ 进行测量时发生的“波函数塌缩”过程无关 (该过程是无法用数学表达式描述的) 。在引入这一定义的过程中，指导原则是量子力学态应该满足的态叠加原理。而其物理内涵则是与力学量在状态 Φ 下的平均值有关的。换句话说，当许多个量子客体在相同的初始条件下被制备出来之后，人们对它们逐一地进行同一力学量 $\hat{Q}$ 的测量，原则上会得到不同的读数。但是，这些读数的平均值却由公式 (3) 决定下来。关于这一点，我们会在下面给出更为详细的解释。

公式 (3) 的重要性在于，它将力学量算符 $\hat{Q}$ 的定义从其本征态集合 $\{\phi_n\}$ 推广到了量子客体的所有可能的状态构成的线性空间中的一个线性变换。这样一来，我们就有可能利用数学家们已经发展起来的有关无穷维线性空间以及建立在这些空间中的线性算符的全部理论。这是我们在这一章中要讲述的内容。

$ 3.2 线性空间及线性变换

在定义线性算符之前，我们需要引入线性空间的概念。它是一个集合。在它的元素之间可以定义加法“+”。同时，也可以定义它的一个元素和一个复数的数乘。这些操作之间满足所谓的分配律。一个线性空间中的元素，习惯上称为向量。

例 3.1: 取空间中的一个区域 Ω(例如，在一维空间中，我们可以取 $\Omega = (0, a)$ 或是 $\Omega = (-\infty, \infty)$) 。我们定义 $L^2(\Omega)$ 为所有区域 Ω 上的平方可积函数的集合，即若 $f \in L^2(\Omega)$ ，则

$$\int_\Omega |f(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \ < \ \infty \tag{4}$$

成立。则我们可以验证， $L^2(\Omega)$ 是一个线性空间。

证明: 任意取两个 $L^2(\Omega)$ 中的函数 $f(\mathbf{r})$ 和 $g(\mathbf{r})$ 。按照定义，它们满足条件

$$\int_\Omega |f(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} < \infty, \quad \int_\Omega |g(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} < \infty. \tag{5}$$

现在，我们要证明，它们的任何一个线性组合

$$G(\mathbf{r}) = af(\mathbf{r}) + bg(\mathbf{r}) \tag{6}$$

也是平方可积的，因此也是 $L^2(\Omega)$ 中的一个向量。实际上，我们有

$$\begin{aligned} & \int_\Omega |G(\mathbf{r})|^2 \, d\mathbf{r} = \int_\Omega |af(\mathbf{r}) + bg(\mathbf{r})|^2 \, d\mathbf{r} \\ = \ & |a|^2 \int_\Omega |f(\mathbf{r})|^2 \, d\mathbf{r} + |b|^2 \int_\Omega |g(\mathbf{r})|^2 \, d\mathbf{r} + \bar{a}b \int_\Omega \overline{f(\mathbf{r})} g(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + a\bar{b} \int_\Omega f(\mathbf{r}) \overline{g(\mathbf{r})} \, d\mathbf{r} \\ \leq \ & |a|^2 \int_\Omega |f(\mathbf{r})|^2 \, d\mathbf{r} + |b|^2 \int_\Omega |g(\mathbf{r})|^2 \, d\mathbf{r} + 2|ab| \sqrt{\int_\Omega |f(\mathbf{r})|^2 \, d\mathbf{r}} \sqrt{\int_\Omega |g(\mathbf{r})|^2 \, d\mathbf{r}} \\ \leq \ & \infty. \end{aligned} \tag{7}$$

这里，我们用到了 Cauchy-Schwartz 不等式

$$\left| \int_\Omega \overline{f(\mathbf{r})} g(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \right| \leq \sqrt{\int_\Omega |f(\mathbf{r})|^2 \, d\mathbf{r}} \sqrt{\int_\Omega |g(\mathbf{r})|^2 \, d\mathbf{r}}. \tag{8}$$

命题得证。

在一个线性空间 V 上，若一个变换 $\hat{A}: V \to V$ 满足关系

$$\hat{A} \left(c_1 \mathbf{v}_1 + c_2 \mathbf{v}_2 \right) = C_1 \hat{A} \mathbf{v}_1 + c_2 \hat{A} \mathbf{v}_2, \tag{9}$$

这里 $\mathbf{v}_1$ 和 $\mathbf{v}_2$ 是 V 的任意两个向量，而 c_1 和 c_2 是两个任意的复常数，则它被称为线性算符。例如， $\hat{p}_x = -i\hbar\partial/\partial x$ 即是线性空间 $L^2(-\infty, \infty)$ 上的一个线性算符。

线性算符具有如下的性质。

(i) $\hat{A} = \hat{B}$ 成立，意味着对于任何 V 中的向量 ψ ，我们都有 $\hat{A}\psi = \hat{B}\psi$ 。

(ii) 算符 $\hat{I}$ 称为单位元，若 $\hat{I}\psi = \psi$ 对于 V 中所有的向量 ψ 成立。

(iii) 算符之和定义作 $\left(\hat{A} + \hat{B}\right)\psi = \hat{A}\psi + \hat{B}\psi$ 。

(iv) 线性算符之积定义作 $\left(\hat{A}\hat{B}\right)\psi = \hat{A}\left(\hat{B}\psi\right)$ 。一般而言， $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ 。

在一个有限维线性空间中，我们总可以找到一组线性无关的向量组，从而将一个线性算符写成一个矩阵。但是在一个无限维的线性空间，例如 $L^2(\Omega)$ 中，我们不一定能做到这一点。特别是，算符 $\hat{x}$ 和 $\hat{p}_x$ 不可能写成矩阵的形式。假定这一结论不成立。让我们对于等式

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar\hat{I} \tag{10}$$

的两边分别求迹。我们有

$$\mathrm{Tr}\left(\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}\right) = \mathrm{Tr}\left(\hat{x}\hat{p}_x\right) - \mathrm{Tr}\left(\hat{p}_x\hat{x}\right) = 0. \tag{11}$$

但是，对于上式右边的求迹显然不为零。唯一的解释是这两个算符无法写成矩阵的形式。因此求迹没有意义。我们下面会看到，尽管 $\hat{x}$ 和 $\hat{p}_x$ 不能写成矩阵的形式，由它们组合而成的算符 $\hat{L}_x, \hat{L}_y$ 和 $\hat{L}_z$ 却可以写成矩阵。

一个算符的 n 次幂定义做

$$\hat{A}^n = \hat{A}\cdot\hat{A}\cdots\hat{A}. \tag{12}$$

当一个算符是一对一的时，我们可以定义它的逆 $\hat{A}^{-1}$ ，并且有

$$\hat{A}\cdot\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\cdot\hat{A} = \hat{I}. \tag{13}$$

利用 Taylor 展开的表达式

$$F(x) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\,\frac{d^n}{dx^n}F(x)\bigg|_{x=0}x^n, \tag{14}$$

我们可以如下定义一个算符的函数

$$\hat{F}(\hat{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n}{dx^n} F(x) \right|_{x=0} \hat{A}^n. \tag{15}$$

这些定义我们下面都会用到。

现在，我们引入所谓“内积”的定义。我们将与两个向量 $\mathbf{u}$ 和 $\mathbf{v}$ 有关的双线性函数 $(\mathbf{u},\, \mathbf{v})$ 称为建立在线性空间 V 上的一个内积，若它满足以下条件。

(i) 对于任何向量 $\mathbf{u} \in V$, 都有 $(\mathbf{u},\, \mathbf{u}) \geq 0$ 。

(ii) $(\mathbf{u},\, \mathbf{v}) = \overline{(\mathbf{v},\, \mathbf{u})}$ 。

(iii) $(\mathbf{u},\, C_1\mathbf{v}_1 + C_2\mathbf{v}_2) = C_1(\mathbf{u},\, \mathbf{v}_1) + C_2(\mathbf{u},\, \mathbf{v}_2)$ 。

(iv) $(C_1\mathbf{u}_1 + C_2\mathbf{u}_2,\, \mathbf{v}) = \overline{C_1}(\mathbf{u}_1,\, \mathbf{v}) + \overline{C_2}(\mathbf{u}_2,\, \mathbf{v})$ 。

我们还要求， $(\mathbf{u},\, \mathbf{u}) = 0$ ，当且仅当 $\mathbf{u} = 0$ 时成立。

作为一个例子，我们可以取一个有限维线性空间 V 。我们任取它的一组线性无关基 $\{\mathbf{e}_i\}$ 。则 V 中的任何一个向量 $\mathbf{v}$ 都可以这组基作展开。现在我们可以定义两个向量 $\mathbf{u}$ 和 $\mathbf{v}$ 的内积为

$$(\mathbf{u},\, \mathbf{v}) = \sum_{n=1}^{N} \overline{u}_n v_n. \tag{16}$$

而对于平方可积函数空间 $L^2(\Omega)$ ，我们可以定义其中的内积为

$$(\varphi,\, \psi) = \int_\Omega d\mathbf{r} \overline{\varphi(\mathbf{r})} \psi(\mathbf{r}). \tag{17}$$

有了内积的定义，我们现在可以定义一个给定线性算符 $\hat{A}$ 的共轭算符 $\hat{A}^\dagger$ 。若对于线性空间 V 的任意两个向量 $\mathbf{u}$ 和 $\mathbf{v}$ ，我们都有

$$\left(\mathbf{u},\, \hat{A}\mathbf{v}\right) = \left(\hat{B}\mathbf{u},\, \mathbf{v}\right), \tag{18}$$

则我们称算符 $\hat{B}$ 为算符 $\hat{A}$ 的共轭算符，并将它记作 $\hat{A}^\dagger$ 。特别是当 $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ 时，我们将 $\hat{A}$ 称为厄密算符。

例 3.2: 以一个有限维线性空间 V 为例。此时，我们可以取它的一组正交归一基底。若 $\hat{A}$ 是厄密算符，我们可以定义它的矩阵元为

$$A_{ij} = (\varphi_i,\, \hat{A}\varphi_j). \tag{19}$$

利用内积的性质，我们得到

$$A_{ij} = (\varphi_i,\, \hat{A}\varphi_j) = (\hat{A}^\dagger\varphi_i,\, \varphi_j) = \overline{(\varphi_j,\, \hat{A}^\dagger\varphi_i)} = \overline{\left(\hat{A}^\dagger\right)}_{ji}. \tag{20}$$

或是

$$A^\dagger_{ij} = A^*_{ji}. \tag{21}$$

若 $\hat{A}$ 为厄密算符，则我们进一步有

$$A^\dagger_{ij} = A^*_{ji} = A_{ij}. \tag{22}$$

但需要强调一点的是，在无穷维空间中，上面的矩阵关系一般而言是没有意义的。此时，我们必须从公式

$$\left(\varphi,\, \hat{A}\psi\right) = \left(\hat{A}\varphi,\, \psi\right) \tag{23}$$

出发来定义自共轭 (厄密) 算符。

例 3.3: 令 $\hat{p}_x = -i\hbar\partial/\partial x$ 。在空间 $L^2(-\infty,\, \infty)$ 中，它是厄密的。

按照定义，我们有

$$\begin{aligned}
(\varphi,\, \hat{p}_x\psi) &= \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\varphi(x)} \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi(x)\right) dx \\
&= (-i\hbar)\overline{\varphi(x)}\psi(x)\Big|_{-\infty}^{\infty} + i\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{\partial}{\partial x}\overline{\varphi(x)}\right)\psi(x)\, dx \\
&= i\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{\partial}{\partial x}\overline{\varphi(x)}\right)\psi(x)\, dx = \int_{-\infty}^{\infty}\overline{\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\varphi(x)\right)}\psi(x)\, dx \\
&= (\hat{p}_x\varphi,\, \psi)\,.
\end{aligned} \tag{24}$$

与定义

$$(\varphi,\, \hat{p}_x\psi) = \left(\hat{p}_x^\dagger\varphi,\, \psi\right) \tag{25}$$

相比较，我们得到 $\hat{p}_x^\dagger = \hat{p}_x$ 。因此，在空间 $L^2(-\infty,\, \infty)$ 中， $\hat{p}_x$ 是一个厄密算符。

按照厄密算符的定义，不难验证

(1) 若 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 是厄密算符，则 $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$ 亦是厄密算符。

(2) 若 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 是厄密算符，并且 $\hat{A}\hat{B}=\hat{B}\hat{A}$，则 $\hat{D}=\hat{A}\hat{B}$ 亦是厄密算符。

我们之所以要将厄密算符单独挑出来研究，是由于有如下的事实。

定理 3.1: 一个算符 $\hat{A}$ 是厄密的，当且仅当对于任何一个波函数 ψ，平均值 $\left(\psi,\,\hat{A}\psi\right)$ 都是实值的。

证明: 首先，按照厄密算符的定义，我们有

$$\left(\psi,\,\hat{A}\psi\right)=\left(\hat{A}^{\dagger}\psi,\,\psi\right)=\left(\hat{A}\psi,\,\psi\right)=\overline{\left(\psi,\,\hat{A}\psi\right)}. \tag{26}$$

因此，$\left(\psi,\,\hat{A}\psi\right)$ 为一实数。

反之，若对于任何一个函数 ψ，我们都有

$$\left(\psi,\,\hat{A}\psi\right)=\overline{\left(\psi,\,\hat{A}\psi\right)}=\left(\hat{A}\psi,\,\psi\right), \tag{27}$$

则我们可以任取两个函数 ψ_1 和 ψ_2，并且定义

$$\varphi_1=\psi_1+\psi_2,\;\;\varphi_2=\psi_1+i\psi_2. \tag{28}$$

我们有

$$\begin{aligned}\left(\varphi_1,\,\hat{A}\varphi_1\right)&=\left(\psi_1+\psi_2,\,\hat{A}(\psi_1+\psi_2)\right)=\overline{\left(\varphi_1,\,\hat{A}\varphi_1\right)}=\left(\hat{A}(\psi_1+\psi_2),\,\psi_1+\psi_2\right),\\ \left(\varphi_2,\,\hat{A}\varphi_2\right)&=\left(\psi_1+i\psi_2,\,\hat{A}(\psi_1+i\psi_2)\right)=\overline{\left(\varphi_2,\,\hat{A}\varphi_2\right)}=\left(\hat{A}(\psi_1+i\psi_2),\,\psi_1+i\psi_2\right)\end{aligned} \tag{29}$$

将它们展开后，我们有

$$\begin{aligned}\left(\psi_2,\,\hat{A}\psi_1\right)+\left(\psi_1,\,\hat{A}\psi_2\right)&=\left(\hat{A}\psi_2,\,\psi_1\right)+\left(\hat{A}\psi_1,\,\psi_2\right),\\ -i\left(\psi_2,\,\hat{A}\psi_1\right)+i\left(\psi_1,\,\hat{A}\psi_2\right)&=-i\left(\hat{A}\psi_2,\,\psi_1\right)+i\left(\hat{A}\psi_1,\,\psi_2\right).\end{aligned} \tag{30}$$

将第一个公式乘以 i，与第二个公式相加后，我们得到

$$2i\left(\psi_1,\,\hat{A}\psi_2\right)=2i\left(\hat{A}\psi_1,\,\psi_2\right), \tag{31}$$

或是

$$\left(\psi_1,\,\hat{A}\psi_2\right)=\left(\hat{A}\psi_1,\,\psi_2\right). \tag{32}$$

由于波函数 ψ_1 和 ψ_2 的任意性，我们得到结论，算符 $\hat{A}$ 是厄密的。

从线性代数我们知道，对于任何一个复矩阵，我们总可以找到一个向量 $\mathbf{v}$ ，使得

$$\hat{A}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v} \tag{33}$$

成立。这里， λ 是一个复数，称为 $\hat{A}$ 的本征值，而 $\mathbf{v}$ 则称为相应的本征向量。可以证明，这一结论也可以推广到作用于无穷维线性空间中的算符。

利用上面所证明的定理和厄密算符的定义，我们可以很容易地证明

定理 3.2: 一个厄密算符的本征值必为实数。

证明: 按照厄密算符的定义，平均值 $\left(\psi, \hat{O}\psi\right)$ 必为一实数。取 ψ 为算符 $\hat{O}$ 的一个本征函数 ψ_n 。则我们又有

$$\left(\psi_n, \hat{O}\psi_n\right) = (\psi_n, \lambda_n\psi_n) = \lambda_n (\psi_n, \psi_n). \tag{34}$$

因此，

$$\lambda_n = \frac{\left(\psi_n, \hat{O}\psi_n\right)}{(\psi_n, \psi_n)} \tag{35}$$

为一实数。

由于实验上可以观测的量都是实数， Dirac 要求，所有对应于力学量的算符都应该是厄密算符。

我们还有

定理 3.3: 一个厄密算符的属于不同本征值的本征函数彼此是正交的。

证明: 任取 $\hat{O}$ 的两个不同的本征值 $\lambda_m \neq \lambda_n$ 以及相应的本征函数 ψ_m 和 ψ_n 。一方面我们有

$$\left(\psi_m, \hat{O}\psi_n\right) = (\psi_m, \lambda_n\psi_n) = \lambda_n (\psi_m, \psi_n). \tag{36}$$

另一方面，我们又有

$$\begin{aligned} \left(\psi_m, \hat{O}\psi_n\right) &= \left(\hat{O}^\dagger\psi_m, \psi_n\right) = \left(\hat{O}\psi_m, \psi_n\right) \\ &= (\lambda_m\psi_m, \psi_n) = \bar{\lambda}_m (\psi_m, \psi_n) = \lambda_m (\psi_m, \psi_n). \end{aligned} \tag{37}$$

两式相减后，我们得到

$$(\lambda_m - \lambda_n)(\psi_m, \psi_n) = 0. \tag{38}$$

由于 $\lambda_m \neq \lambda_n$ ，我们最后得到

$$(\psi_m, \psi_n) = 0. \tag{39}$$

定理得证。

对于算符 $\hat{O}$ 的一个本征值 λ_n ，可能只有一个本征态 ψ_n 与之对应。此时，λ_n 称为非简并的。另外一种情况是，有多个 (k 个) 线性无关的本征函数与之对应。此时， λ_n 称为 k 重简并的。而对于这些线性无关的本征函数，我们总可以利用 Schmidt 正交化程序将之正交化。因此，我们可以认为，厄密算符 $\hat{O}$ 所有本征函数构成了一组正交归一函数族。并且可以证明，它们是完备的。也就是说， Hilbert 空间 $L^2(\Omega)$ 中任何一个函数都可以用它们来展开。

量子力学的一个基本假定是，测量某一个力学量 $\hat{O}$ 时，所有可能用经典仪器读出的值，都是相应的厄密算符 $\hat{O}$ 的本征值。更精确一点讲，在进行一个确定的测量之前，该体系的波函数 Ψ 是算符 $\hat{O}$ 的所有的本征函数 $\{\psi_n\}$ 的一个线性组合，即

$$\Psi = \sum_n C_n \psi_n, \tag{40}$$

并且有 $\hat{O}\psi_n = \lambda_n \psi_n$ 。在做测量时，人们总是读出力学量 $\hat{O}$ 的一个确定的本征值 λ_m 。在此测量之后，其它测量之前，体系的波函数变到并且保持为 ψ_m 。形象地讲，测量力学量 $\hat{O}$ 使得体系的波函数 Ψ"塌缩" 到某一个确定的本征函数 ψ_m 去了。而相应的展开系数 C_m 的绝对值的平方 $|C_m|^2$ 被解释作 ψ_m 出现在 Ψ 的几率。值得强调的是，根据上述理论，在波函数塌缩发生以后，再次对于体系重复力学量 $\hat{O}$ 的测量，将只会得到读数 λ_m 了。

如果我们要对两个力学量同时进行测量，情况会如何？这里有两种情况需要分别考虑。

在第一种情况中，我们有

$$\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = \hat{C} \neq 0. \tag{41}$$

那么，根据 Heisenberg 的测不准原理，力学量 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 不可能同时被精确测量。也就是说，不存在力学量 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的共同本征函数族。

在第二种情况中，我们有 $\left[\hat{A},\,\hat{B}\right]=0$ 。从物理上讲，它意味着对于力学量 $\hat{B}$ 的测量不会干扰对于力学量 $\hat{A}$ 的测量结果。这就要求函数 ψ_A 也是算符 $\hat{B}$ 的一个本征函数。因此，在这情况中，我们可以找到一组函数，它们是力学量 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的共同本征函数。实际上，我们可以证明

定理 3.4: 当 $\left[\hat{A},\,\hat{B}\right]=0$ 时，总可以找到二者的一组共同本征函数族 $\{\psi_{nm}\}$，使得 $\hat{A}\psi_{nm}=\lambda_n\psi_{nm}$ 和 $\hat{B}\psi_{nm}=q_m\psi_{nm}$ 同时成立。

有关这一定理的详细证明，可以见教科书 140(145) 页的 4.3.3 节的内容。

下面，让我们看一个具体的例子。

例 3.4: 按照轨道角动量的定义

$$\hat{\mathbf{L}}=\hat{\mathbf{r}}\times\hat{\mathbf{p}}=\hat{\mathbf{r}}\times\left(\frac{\hbar}{i}\nabla\right), \tag{42}$$

我们有

$$\left[\hat{L}_x,\,\hat{L}_y\right]=i\hbar\hat{L}_z,\quad \left[\hat{L}_y,\,\hat{L}_z\right]=i\hbar\hat{L}_x,\quad \left[\hat{L}_z,\,\hat{L}_x\right]=i\hbar\hat{L}_y, \tag{43}$$

以及

$$\left[\hat{L}^2,\,\hat{L}_z\right]=\left[\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2,\,\hat{L}_z\right]=0. \tag{44}$$

因此，算符 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 应该有一组共同的本征函数族。现在让我们看一看如何来确定它们。

先看 $\hat{L}_z$ 的表达式

$$\hat{L}_z=\hat{x}\hat{p}_y-\hat{y}\hat{p}_x=\frac{\hbar}{i}\left(\hat{x}\frac{\partial}{\partial y}-\hat{y}\frac{\partial}{\partial x}\right). \tag{45}$$

利用直角坐标与球坐标之间的关系

$$x=r\sin\theta\cos\varphi,\quad y=r\sin\theta\sin\varphi,\quad z=r\cos\theta, \tag{46}$$

或是

$$r=\sqrt{x^2+y^2+z^2},\quad \mathrm{ctg}\theta=\frac{z}{\sqrt{x^2+y^2}},\quad \mathrm{tg}\varphi=\frac{y}{x}, \tag{47}$$

我们有

$$\frac{\partial}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial\theta}\frac{\partial\theta}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial x} \tag{48}$$

及

$$\frac{\partial}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial y}. \tag{49}$$

将它们代入 $\hat{L}_z$ 的表达式后，我们得到

$$\begin{aligned}
\hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i}x\left(\frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)-\frac{\hbar}{i}y\left(\frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) \\
&= \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)=\frac{\hbar}{i}\left(x\frac{1}{1+\left(\frac{y}{x}\right)^2}\frac{1}{x}\frac{\partial}{\partial \varphi}-y\frac{1}{1+\left(\frac{y}{x}\right)^2}\frac{-y}{x^2}\frac{\partial}{\partial \varphi}\right) \\
&= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \varphi}=-i\hbar\frac{\partial}{\partial \varphi}.
\end{aligned} \tag{50}$$

同理，我们可以得到

$$\begin{aligned}
\hat{L}_x &= i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial \theta}+\mathrm{ctg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial \varphi}\right), \\
\hat{L}_y &= i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial \theta}+\mathrm{ctg}\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial \varphi}\right).
\end{aligned} \tag{51}$$

由此，我们有

$$\begin{aligned}
&\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2 \\
=\;& -\hbar^2\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial \theta}+\mathrm{ctg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial \varphi}\right)\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial \theta}+\mathrm{ctg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial \varphi}\right) \\
-\;& \hbar^2\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial \theta}+\mathrm{ctg}\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial \varphi}\right)\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial \theta}+\mathrm{ctg}\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial \varphi}\right) \\
=\;& -\hbar^2\left(\sin^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}-\mathrm{cosec}^2\theta\cos\varphi\sin\varphi\frac{\partial}{\partial \varphi}+\mathrm{ctg}\theta\cos^2\varphi\frac{\partial}{\partial \theta}\right. \\
+\;& 2\mathrm{ctg}\theta\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial^2}{\partial \theta\partial \varphi}+\mathrm{ctg}^2\theta\cos\varphi(-\sin\varphi)\frac{\partial}{\partial \varphi}+\mathrm{ctg}^2\theta\cos^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \\
-\;& 2\mathrm{ctg}\theta\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial^2}{\partial \theta\partial \varphi}+\cos^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}+\mathrm{cosec}^2\theta\cos\varphi\sin\varphi\frac{\partial}{\partial \varphi} \\
+\;& \left.\mathrm{ctg}\theta\sin^2\varphi\frac{\partial}{\partial \theta}+\mathrm{ctg}^2\theta\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial}{\partial \varphi}+\mathrm{ctg}^2\theta\sin^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right) \\
=\;& -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}+\mathrm{ctg}\theta\frac{\partial}{\partial \theta}+\mathrm{ctg}^2\theta\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right)
\end{aligned} \tag{52}$$

而

$$\hat{L}_z^2=-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \tag{53}$$

因此，我们有

$$
\begin{aligned}
\hat{L}^2 &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \\
&= -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\mathrm{ctg}^2\theta + 1 \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \\
&= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right].
\end{aligned} \tag{54}
$$

$\hat{L}^2$ 称为总轨道角动量算符。其本征值和本征函数由下式决定

$$
-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi(\theta,\, \varphi) = E\psi(\theta,\, \varphi). \tag{55}
$$

实际上，这一方程的有限解 (多项式解) 仅当 $E = l(l+1)\hbar^2$ 成立时存在。它们由下式给出

$$
Y_{lm}(\theta,\, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}, \quad -l \le m \le m. \tag{56}
$$

这里， $l = 0,\, 1,\, 2, \cdots$ 称为总角动量量子数，而函数 $P_l^m(x)$ 则由下式给出。

$$
\begin{aligned}
&P_l^m(x) = \frac{1}{2^l l!} \left(1 - x^2 \right)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} \left(x^2 - 1 \right)^l, \quad m \ge 0, \\
&P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x).
\end{aligned} \tag{57}
$$

同时，我们亦可验证， $Y_{lm}(\theta,\, \varphi)$ 也是 $\hat{L}_z$ 的本征函数。实际上，我们有

$$
\hat{L}_z Y_{lm}(\theta,\, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta,\, \varphi). \tag{58}
$$

本征值 m 被称为磁量子数。

利用连带 Legendre 函数 $P_l^m(\cos\theta)$ 所满足的积分关系式

$$
\int_0^\pi P_l^m(\cos\theta) P_{l'}^m(\cos\theta) \sin\theta d\theta = \frac{2}{2l+1} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \delta_{ll'}, \tag{59}
$$

我们不难验证， $\{Y_{lm}(\theta,\, \varphi)\}$ 也是一组正交归一函数族。即我们有

$$
\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l'm'}^*(\cos\theta) Y_{lm}(\cos\theta) \sin\theta d\theta\, d\varphi = \delta_{l'l} \delta_{m'm}. \tag{60}
$$

有关这些函数的详细介绍，可以见教科书 516(522) 页上附录四的内容。

$ 3.3 **同一 Hilbert 空间中的基底变换**

我们已经知道，按照 Dirac 的想法，一个给定的量子力学体系的状态应由与之相对应的 Hilbert 空间 $L^2(\Omega)$ 中函数给出。而任何一个力学量则由定义在这一空间上的一个厄密算符表示。同时，我们也知道，在选取一组确定的基底后，总可以写出该算符的一个矩阵。现在的问题是，用不同的基底构造出来的矩阵表示是如何联系在一起的。

首先，让我们回顾一下，向量空间中一个矢量的展开系数在基底变换下是如何改变的。为了简单起见，我们以一个熟知的变换，二维平面变换为例。在这一空间中，每一个点是它的一个元素，记作 $\mathbf{r}$ 。我们可以取这一空间的一组正交基底为 $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$ 。它们是完备的。即平面中任何一个元素 (向量) 都可以写作

$$\mathbf{r} = x\mathbf{e}_1 + y\mathbf{e}_2. \tag{61}$$

而展开系数 x 和 y 由内积

$$x = (\mathbf{e}_1, \mathbf{r}), \quad y = (\mathbf{e}_2, \mathbf{r}) \tag{62}$$

给出。

相应地，在 $L^2(\Omega)$ 中，每一个元素既是一个平方可积的函数。我们也可以取一组正交归一基底

$$\psi_1(\mathbf{r}),\, \psi_2(\mathbf{r}), \cdots, \psi_n(\mathbf{r}),\, \cdots. \tag{63}$$

它们满足关系

$$\int_\Omega \overline{\psi_m(\mathbf{r})}\psi_n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{mn}. \tag{64}$$

显然，这些函数的个数为无穷。我们也要求这组基底是完备的。即任何一个属于 $L^2(\Omega)$ 的函数 $\psi(\mathbf{r})$ 都可以写作

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n\psi_n(\mathbf{r}), \tag{65}$$

并且展开系数 a_n 由下式

$$a_n = \int_\Omega \overline{\psi_n(\mathbf{r})}\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \equiv (\psi_n,\, \psi) \tag{66}$$

给出。

从线性代数中我们知道，基底 $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$ 的选择不是唯一的。也就是说，我们可以选取另外一组正交归一基底 $(\mathbf{e}_1', \mathbf{e}_2')$ 。这两组基底之间是可以通过一个正交矩阵 U 联系在一起的。既我们有

$$\begin{pmatrix} \mathbf{e}_1' \\ \mathbf{e}_2' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \end{pmatrix}. \tag{67}$$

并且，矩阵 U 满足关系 $U^\dagger U = UU^\dagger = I$ 。利用同一向量 $\mathbf{r}$ 在两组不同基底下的表达式

$$\mathbf{r} = x\mathbf{e}_1 + y\mathbf{e}_2 = x'\mathbf{e}_1' + y'\mathbf{e}_1' = x'\left(U_{11}\mathbf{e}_1 + U_{12}\mathbf{e}_2\right) + y'\left(U_{21}\mathbf{e}_1 + U_{22}\mathbf{e}_2\right), \tag{68}$$

我们得到

$$x = U_{11}x' + U_{21}y', \quad y = U_{12}x' + U_{22}y', \tag{69}$$

或是

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{21} \\ U_{12} & U_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix}. \tag{70}$$

利用变换矩阵的酉正性，我们可以将上式进一步改写为

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{21} \\ U_{12} & U_{22} \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{U}_{11} & \overline{U}_{12} \\ \overline{U}_{21} & \overline{U}_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}. \tag{71}$$

同理，在 Hilbert 空间 $L^2(\Omega)$ 中，我们也可以找到另外一组正交归一并且完备的函数族 $\{\psi_m'\}$ ，它们满足

$$(\psi_m',\, \psi_n') = \delta_{mn}. \tag{72}$$

将 $\Psi(\mathbf{r})$ 分别用 $\{\psi_n\}$ 和 $\{\psi_m'\}$ 展开，我们得到

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum a_n\psi_n(\mathbf{r}) = \sum a_m'\psi_m'(\mathbf{r}). \tag{73}$$

假设这两组基底是如下联系的

$$\begin{pmatrix} \psi_1' \\ \psi_2' \\ \vdots \\ \psi_n' \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & \cdots \\ U_{21} & U_{22} & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ U_{n1} & U_{n2} & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \\ \vdots \end{pmatrix}, \tag{74}$$

这里

$$U = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & \cdots \\ U_{21} & U_{22} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\psi_1,\, \psi_1') & (\psi_2,\, \psi_1') & \cdots & \cdots \\ (\psi_1,\, \psi_2') & (\psi_2,\, \psi_2') & \cdots & \cdots \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}. \tag{75}$$

则与上面举的二维空间中基底变换的情况相类似，我们有

$$a_m' = \sum_n \overline{U}_{mn} a_n. \tag{76}$$

$ 3.4 **力学量的矩阵表示**

在选定 $L^2(\Omega)$ 中的一组完备基底 $\{\psi_n\}$ 后，我们可以按照下面的方法构造任一算符 $\hat{O}$ 的矩阵表示。首先，取 ψ_1 。将 $\hat{O}$ 作用在它上面后，我们得到一个新的态 $\widetilde{\psi}_1 = \hat{O}\psi_1$ 。它也属于 $L^2(\Omega)$ ，故可以按照 $\{\psi_n\}$ 做展开。即我们有

$$\widetilde{\psi}_1 = \hat{O}\psi_1 = O_{11}\psi_1 + O_{21}\psi_2 + \cdots. \tag{77}$$

同理，我们亦有

$$\widetilde{\psi}_2 = \hat{O}\psi_2 = O_{12}\psi_1 + O_{22}\psi_2 + \cdots. \tag{78}$$

将这些系数收集在一起后，我们得到

$$\underline{O} = \begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} & \cdots & \cdots \\ O_{21} & O_{22} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}, \quad O_{ij} = \left(\psi_i,\, \widetilde{\psi}_j\right) = \left(\psi_i,\, \hat{O}\psi_j\right). \tag{79}$$

这就是力学量 $\hat{O}$ 在基底 $\{\psi_n\}$ 下的矩阵。

例 3.5: 以一维谐振子为例，求力学量 $\hat{x}$ 的矩阵。

我们知道，在 $L^2(R)$ 中的一组完备正交基底是 Schrödinger 方程

$$E\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2\psi(x) \tag{80}$$

的解

$$\psi_n(x) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!}\right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}H_n(\alpha x), \quad \alpha = \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}}. \tag{81}$$

根据上述程序，我们任取一个函数 $\psi_n(x)$ 并将 $\hat{x}$ 作用其上后，得到一个新的波函数 $\widetilde{\psi}_n(x)$ 。再按照下面的公式

$$\begin{aligned} \widetilde{\psi}_n(x) &= \hat{x}\psi_n(x) = x\psi_n(x) = x_{1n}\psi_1(x) + x_{2n}\psi_2(x) + \cdots\cdots \\ &= \frac{1}{\alpha}\left(\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}\right) \end{aligned} \tag{82}$$

做展开 (见教科书 85(88) 页上的公式 (3.4.23)) 。比较系数后，我们得到

$$x_{n-1,n} = \frac{1}{\alpha}\sqrt{\frac{n}{2}}, \quad x_{n+1,n} = \frac{1}{\alpha}\sqrt{\frac{n+1}{2}}. \tag{83}$$

而第 n 列的其它元素都是零。因此，在这组基底下，我们有

$$\underline{x} = \frac{1}{\alpha}\begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \cdots \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}. \tag{84}$$

不难验证这是一个厄密矩阵。

有了力学量的矩阵表示之后，我们就可以将 Schrödinger 方程写成一个矩阵形式了，从而直接建立波动力学和矩阵力学的联系。从 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},\, t) = \hat{H}\psi(\mathbf{r},\, t) \tag{85}$$

出发，将 $\hat{H}$ 视作 Hilbert 空间 $L^2(\Omega)$ 中的一个线性算符。我们取 $L^2(\Omega)$ 的一组完备基底 $\{\phi_n\}$ (不一定是 $\hat{H}$ 的本征函数) 。则 $\psi(\mathbf{r},\, t)$ 可以写作

$$\psi(\mathbf{r},\, t) = \sum_m a_m(t)\phi_m(\mathbf{r}). \tag{86}$$

将其代入 Schrödinger 方程后，我们得到

$$i\hbar\sum_m \frac{da_m(t)}{dt}\phi_m(\mathbf{r}) = \sum_m a_m(t)\hat{H}\phi_m(\mathbf{r}). \tag{87}$$

此式两边左乘 $\phi_k^*(\mathbf{r})$ 并对坐标 $\mathbf{r}$ 积分后，我们有

$$\begin{aligned} & i\hbar\sum_m \frac{da_m(t)}{dt}\int_\Omega \phi_k^*(\mathbf{r})\phi_m(\mathbf{r})d\mathbf{r} = i\hbar\sum_m \frac{da_m(t)}{dt}\delta_{km} \\ = \; & i\hbar\frac{da_k(t)}{dt} = \sum_m a_m(t)\left(\phi_k,\, \hat{H}\phi_m\right) = \sum_m H_{km}a_m(t). \end{aligned} \tag{88}$$

因此，我们得到如下的矩阵方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix}. \tag{89}$$

取形如

$$a_n(t) = a_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \tag{90}$$

的解。代入上面的方程后，我们得到

$$E\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}. \tag{91}$$

这是一个解矩阵本征值的问题。原则上，能量 E 可以由下式

$$\mathrm{Det}\begin{pmatrix} H_{11}-E & H_{12} & H_{13} & \cdots \\ H_{21} & H_{22}-E & H_{23} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} = 0 \tag{92}$$

决定。在解得本征值 E_n 后，我们可以求出相应的向量

$$\left(a_1^{(n)},\, a_2^{(n)},\, \cdots\cdots\right), \quad |a_1^{(n)}|^2 + |a_2^{(n)}|^2 + \cdots + \cdots = 1. \tag{93}$$

而对应的本征函数则为

$$\psi_n(\mathbf{r},\,t) = \left(a_1^{(n)}\phi_1(\mathbf{r}) + a_2^{(n)}\phi_2(\mathbf{r}) + \cdots + a_m^{(n)}\phi_m(\mathbf{r}) + \cdots\right)\exp\left(-\frac{iE_n}{\hbar}t\right). \tag{94}$$

如上所述， Hilbert 空间 $L^2(\Omega)$ 中的基底的选取不是唯一的。因此，一个力学量 $\hat{O}$ 在两个基底下的矩阵形式也是不同的。但由于这两个矩阵是表示同一个力学量的，它们应该是酉正等价的。具体一点讲，若我们取两组基底 $\{\psi_n\}$ 和 $\{\psi'_n\}$ 。则依赖于它们，我们可以将 $\hat{O}$ 分别写成如下的矩阵形式

$$\underline{O} = \begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} & \cdots \\ O_{21} & O_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}, \tag{95}$$

和

$$\underline{O'} = \begin{pmatrix} O'_{11} & O'_{12} & \cdots \\ O'_{21} & O'_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}. \tag{96}$$

假设两组基底是通过下面的变换

$$\begin{pmatrix} \psi'_1 \\ \psi'_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots \\ U_{21} & U_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{97}$$

联系在一起的，则我们有

$$\begin{aligned} \underline{O'} &= \begin{pmatrix} O'_{11} & O'_{12} & \cdots \\ O'_{21} & O'_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\psi'_1,\,\hat{O}\psi'_1\right) & \left(\psi'_1,\,\hat{O}\psi'_2\right) & \cdots \\ \left(\psi'_2,\,\hat{O}\psi'_1\right) & \left(\psi'_2,\,\hat{O}\psi'_2\right) & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \left(\left(\sum_m U_{1m}\psi_m\right),\,\hat{O}\left(\sum_k U_{1k}\psi_k\right)\right) & \left(\left(\sum_m U_{1m}\psi_m\right),\,\hat{O}\left(\sum_k U_{2k}\psi_k\right)\right) & \cdots \\ \left(\left(\sum_k U_{2k}\psi_k\right),\,\hat{O}\left(\sum_m U_{1m}\psi_m\right)\right) & \left(\left(\sum_m U_{2m}\psi_m\right),\,\hat{O}\left(\sum_k U_{2k}\psi_k\right)\right) & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \begin{pmatrix} \sum_m\sum_k \overline{U}_{1m}\left(\psi_m,\, \hat{O}\psi_k\right)U_{1k} & \sum_m\sum_k \overline{U}_{1m}\left(\psi_m,\, \hat{O}\psi_k\right)U_{2k} & \cdots \\ \sum_m\sum_k \overline{U}_{2k}\left(\psi_k,\, \hat{O}\psi_m\right)U_{1m} & \sum_m\sum_k \overline{U}_{2k}\left(\psi_k,\, \hat{O}\psi_m\right)U_{2m} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \overline{U}_{11} & \overline{U}_{12} & \cdots \\ \overline{U}_{21} & \overline{U}_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} & \cdots \\ O_{21} & O_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots \\ U_{21} & U_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}^T \\
&= \overline{U}\underline{O}U^T = \overline{(U^T)^T}\underline{O}U^T = \widetilde{U}^\dagger\underline{O}\widetilde{U}.
\end{aligned} \tag{98}
$$

这里， $\widetilde{U}$ 是一个酉正矩阵 (由于 U 是一个酉正矩阵) 。由此而得到的一个直接结论是，矩阵 $\underline{O}'$ 和 $\underline{O}$ 有相同的本征谱。

$ 3.5 表象变换

上面，我们详细研究了在同一个 Hilbert 空间中不同基底之间的变换关系。另外一种重要的变换是两个不同的 Hilbert 空间之间的表象变换。假设我们有两个空间 $L^2(\Omega)$ 和 $L^2(\Omega')$ 。则它们之间的一个线性变换 $\hat{S}: L^2(\Omega) \to L^2(\Omega')$ 称为酉正的，若关系

$$
(\phi_i,\, \phi_j)_{\Omega'} = \left(\hat{S}\psi_i,\, \hat{S}\psi_j\right)_{\Omega'} = (\psi_i,\, \psi_j)_\Omega \tag{99}
$$

对于 $L^2(\Omega)$ 内的任何一对态 ψ_1 和 ψ_2 都成立。特别是，我们有

$$
(\phi_i,\, \phi_j)_{\Omega'} = (\psi_i,\, \psi_j)_\Omega = \delta_{ij}. \tag{100}
$$

在量子力学中，这样一个变换称为一个表象变换。例如当 Ω 为实空间，而 Ω' 为动量空间时， $\hat{S}$ 既为从坐标空间到动量空间的表象变换。实际上，也就是我们大家熟知的 Fourier 变换

$$
\Phi(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{d/2}}\int d\mathbf{r}\, \Phi(\mathbf{r})e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}. \tag{101}
$$

不难验证，我们有

$$
(\Psi_1,\, \Psi_2) = \int d\mathbf{p}\, \overline{\Psi_1(\mathbf{p})}\Psi_2(\mathbf{p})
$$

$$
\begin{aligned}
&= \int d\mathbf{k}\overline{\left(\frac{1}{(2\pi)^{d/2}}\int d\mathbf{r}_1\,\Phi_1(\mathbf{r}_1)e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1}\right)}\left(\frac{1}{(2\pi)^{d/2}}\int d\mathbf{r}_2\,\Phi_2(\mathbf{r}_2)e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2}\right) \\
&= \int\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\,\overline{\Phi_1(\mathbf{r}_1)}\Phi(\mathbf{r}_2)\left[\frac{1}{(2\pi)^d}\int d\mathbf{k}e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)}\right] \\
&= \int\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\,\overline{\Phi_1(\mathbf{r}_1)}\Phi(\mathbf{r}_2)\delta^d(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2) = \int d\mathbf{r}_1\,\overline{\Phi_1(\mathbf{r}_1)}\Phi_2(\mathbf{r}_1) \\
&= (\Phi_1,\,\Phi_2)\,. \qquad (102)
\end{aligned}
$$

因此， Fourier 变换是一个酉正变换。

这样，我们可以在不同的表象中研究同一个量子力学体系。这就使得我们有可能引入一套不依赖于具体表象的抽象符号，以突出该量子力学体系的内涵。为此，Dirac 引入了下面的称之为左矢 (bra) 和右矢 (ket) 的记号。他用 $|\psi\rangle$ 表示给定的量子力学体系 Hilbert 空间中的一个态，而用 $\langle\psi|$ 表示其复共扼。这样，两个态 $|\phi\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 的内积就可记作

$$
(\phi,\,\psi) = \langle\phi|\psi\rangle. \qquad (103)
$$

因此，我们有

$$
\overline{\langle\phi|\psi\rangle} = \langle\psi|\phi\rangle. \qquad (104)
$$

显然,用这套记号来表示 Hilbert 空间中的态,可以不依赖于具体的表象 $L^2(\Omega)$。

作为特例，我们用 $|\mathbf{r}\rangle$ 表示一个粒子具有特定坐标 $\mathbf{r}$ 的态，而 $|\mathbf{p}\rangle$ 作为该粒子具有给定动量的态。我们要求

$$
\langle\mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'),\ \ \langle\mathbf{p}|\mathbf{p}'\rangle = \delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}'). \qquad (105)
$$

在引入了这些记号之后，我们可以讨论量子力学态的坐标和动量表象了。Dirac 规定

$$
\langle\mathbf{r}|\Psi\rangle = \Psi(\mathbf{r}) \qquad (106)
$$

为 $|\Psi\rangle$ 在坐标表象中的波函数，而

$$
\langle\mathbf{p}|\Psi\rangle = \Psi(\mathbf{p}) \qquad (107)
$$

为其在坐标表象中的波函数。

例子 3.6: 写出记号 $\langle x|p\rangle$ 的具体表达式。

按照定义，$|p\rangle$ 代表一个一维空间中动量为 p 的单粒子态。而 $\langle x|p\rangle$ 则应解释作这个态在坐标表象中的波函数。因此，我们有

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right). \tag{108}$$

这是由于，将动量算符作用上去后，我们有

$$\hat{p}_x \exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right) = p \exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right). \tag{109}$$

而在三维的情况下，我们有

$$\langle \mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}\right). \tag{110}$$

利用左矢和右矢的记号，我们可以证明如下的重要关系式

$$\hat{I} = \sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|. \tag{111}$$

这里，$\{\psi_n\}$ 是量子力学态空间的一组正交归一并且完备的基底。为了证明这一恒等式，我们任取该体系的一个态 Ψ，并将它按照 $\{\psi_n\}$ 做展开

$$|\Psi\rangle = \sum_m a_m|\psi_m\rangle. \tag{112}$$

将 $\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|$ 从左边与之做内积，我们得到

$$\begin{aligned}\left(\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|\right)|\Psi\rangle &= \sum_m a_m \left(\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|\right)|\psi_m\rangle \\ &= \sum_m a_m \left(\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|\psi_m\rangle\right) = \sum_m a_m \left(\sum_n |\psi_n\rangle\delta_{nm}\right) = \sum_m a_m|\psi_m\rangle = |\Psi\rangle.\end{aligned} \tag{113}$$

因此，按照单位元的定义，公式 (111) 成立。

从公式 (111) 出发，我们又可以推导出如下的重要公式

$$\begin{aligned}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') &= \langle\mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle = \langle\mathbf{r}|\hat{I}|\mathbf{r}'\rangle = \left\langle \mathbf{r}\left|\left(\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|\right)\right|\mathbf{r}'\right\rangle \\ &= \sum_n \langle\mathbf{r}|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\mathbf{r}'\rangle = \sum_n \psi_n(\mathbf{r})\overline{\psi_n(\mathbf{r}')}.\end{aligned} \tag{114}$$

这一公式在今后的计算中非常有用。

利用左矢和右矢的定义，我们现在可以将一个力学量 $\hat{O}$ 的矩阵元写作

$$\langle\alpha|\hat{O}|\beta\rangle = \langle\psi_\alpha|\hat{O}|\psi_\beta\rangle. \tag{115}$$

但是，为了计算这一矩阵元，我们需要取一个具体的表象。例如，我们可以取坐标表象。此时，我们有

$$\begin{aligned}\langle\alpha|\hat{O}|\beta\rangle &= \int\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\,\langle\psi_\alpha|\mathbf{r}'\rangle\langle\mathbf{r}'|\hat{O}|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\psi_\beta\rangle \\ &= \int\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\,\overline{\psi_\alpha(\mathbf{r}')}O_{\mathbf{r}',\mathbf{r}}\psi_\beta(\mathbf{r}).\end{aligned} \tag{116}$$

我们也可以取动量表象。这时，矩阵元又可以写作

$$\begin{aligned}\langle\alpha|\hat{O}|\beta\rangle &= \int\int d\mathbf{p}d\mathbf{p}'\,\langle\psi_\alpha|\mathbf{p}'\rangle\langle\mathbf{p}'|\hat{O}|\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|\psi_\beta\rangle \\ &= \int\int d\mathbf{p}d\mathbf{p}'\,\overline{\psi_\alpha(\mathbf{p}')}O_{\mathbf{p}',\mathbf{p}}\psi_\beta(\mathbf{p}).\end{aligned} \tag{117}$$

自然，当算符 $\hat{O}$ 仅与空间位置有关，例如 $\hat{O} = \frac{1}{2}m\omega_0^2\hat{\mathbf{r}}^2$ 或 $\hat{O} = -\frac{e^2}{r}$ 时，以采用坐标表象为宜。此时，我们有

$$O_{\mathbf{r}',\mathbf{r}} = \langle\mathbf{r}'|\hat{O}|\mathbf{r}\rangle = O_{\mathbf{r}}\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}). \tag{118}$$

同理，当算符 $\hat{O}$ 仅与体系动量有关，例如 $\hat{O} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ 时，以采用动量表象为宜。此时，

$$O_{\mathbf{p}',\mathbf{p}} = O_{\mathbf{p}}\delta(\mathbf{p}'-\mathbf{p}). \tag{119}$$

但有的时候，我们也需要计算形如 $x_{p',p}$ 或 $p_{x',x}$ 这样的量。以 $x_{p',p}$ 为例。我们有

$$\begin{aligned}x_{p',p} &= \langle p'|\hat{x}|p\rangle = \int\int dx'dx\,\langle p'|x'\rangle\langle x'|\hat{x}|x\rangle\langle x|\,p\rangle \\ &= \int\int dx'dx\,\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-\frac{i}{\hbar}p'x'}\right)\,x\delta(x'-x)\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{i}{\hbar}px}\right) \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dx\,xe^{\frac{i}{\hbar}(p-p')x} = \frac{1}{2\pi\hbar}\int dx\,\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p}e^{\frac{i}{\hbar}(p-p')x} \\ &= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{1}{2\pi\hbar}\int dx\,e^{\frac{i}{\hbar}(p-p')x}\right) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p}\delta(p-p').\end{aligned} \tag{120}$$

在上面的推导中，我们用到了 δ 函数的表达式

$$\frac{1}{2\pi\hbar}\int dx\, e^{\frac{i}{\hbar}(p-p')x} = \delta(p-p'). \tag{121}$$

有关的详细介绍可参考教科书 508(514) 页上的练习 4 。

同理，我们可以证明

$$p_{x',x} = \langle x'|\hat{p}|x\rangle = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\delta(x-x'). \tag{122}$$

最后，我们看一看，在一个表象变换

$$\hat{S}:\ L^2(\Omega) \rightarrow\ L^2(\Omega') \tag{123}$$

下，同一个力学量 $\hat{O}$ 在不同表象中的矩阵元是如何联系的。

首先，我们可以证明，在变换 $\hat{S}$ 下， $L^2(\Omega)$ 中的任何一个线性算符 $\hat{O}_\Omega$ 变换到了 $L^2(\Omega')$ 中的线性算符 $\hat{O}'_{\Omega'} = \hat{S}\hat{O}_\Omega\hat{S}^\dagger$ 。实际上，任取 $\Psi \in L^2(\Omega)$ ，我们有 $\widetilde{\Psi} = \hat{S}\Psi \in L^2(\Omega')$ 与之对应。现在将 $\hat{O}_{\Omega'}$ 作用在 $\widetilde{\Psi}$ 上。我们得到 $\widetilde{\Phi} = \hat{O}_{\Omega'}\widetilde{\Psi}$ 。另一方面，我们又可以在 $L^2(\Omega)$ 中找到 Φ ，使得

$$\hat{S}\Phi = \widetilde{\Phi} \tag{124}$$

成立。因此，我们有

$$\Phi = \hat{S}^{-1}\widetilde{\Phi} = \hat{S}^\dagger\widetilde{\Phi} = \hat{S}^\dagger\hat{O}_{\Omega'}\widetilde{\Psi} = \hat{S}^\dagger\hat{O}_{\Omega'}\hat{S}\Psi \equiv \hat{O}_\Omega\Psi. \tag{125}$$

由此我们得到

$$\hat{O}_\Omega = \hat{S}^\dagger\hat{O}_{\Omega'}\hat{S}, \tag{126}$$

或是

$$\hat{O}_{\Omega'} = \hat{S}\hat{O}_\Omega\hat{S}^\dagger. \tag{127}$$

其次，我们选取 $L^2(\Omega)$ 中的一组基底 $\{\psi_m\}$ 和 $L^2(\Omega')$ 中的一组基底 $\{\phi_n\}$ 。先取 $|\psi_1\rangle$ 。在 $\hat{S}$ 的映射下，我们得到 $L^2(\Omega')$ 中的一个态 $|\phi\rangle = \hat{S}|\psi_1\rangle$ 。而这个态可以按照基底 $\{\phi_m\}$ 做展开。即我们有

$$\hat{S}|\psi_1\rangle = |\phi\rangle = S_{11}|\phi_1\rangle + S_{21}|\phi_2\rangle + \cdots\cdots. \tag{128}$$

这里， $S_{i1}=\langle\phi_i|\hat{S}|\psi_1\rangle$ 。同理，我们有

$$\hat{S}|\psi_2\rangle=|\widetilde{\phi}\rangle=S_{12}|\phi_1\rangle+S_{22}|\phi_2\rangle+\cdots\cdots. \tag{129}$$

由此，我们可以构造如下的矩阵

$$S=\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & \cdots \\ S_{21} & S_{22} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}. \tag{130}$$

这里， $S_{ij}=\langle\phi_i|\hat{S}|\psi_j\rangle$ 。由于 $\hat{S}$ 是将一组正交基底映射到另外一组正交基底的变换，它所对应的矩阵 S 应该是酉正的。

在做了这些准备之后，让我们推导 $O_{\Omega'}$ 和 O_Ω 之间的联系。按照定义，我们有

$$\begin{aligned}(O_{\Omega'})_{\alpha\beta} &\equiv \langle\alpha|\hat{O}_{\Omega'}|\beta\rangle=\langle\phi_\alpha|\left(\hat{S}\hat{S}^\dagger\right)\hat{O}_{\Omega'}\left(\hat{S}\hat{S}^\dagger\right)|\phi_\beta\rangle \\ &= \sum_m\sum_n\langle\phi_\alpha|\hat{S}|\psi_m\rangle\langle\psi_m|\hat{S}^\dagger\hat{O}_{\Omega'}\hat{S}|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\hat{S}^\dagger|\phi_\beta\rangle. \end{aligned} \tag{131}$$

又由于

$$\langle\phi_\alpha|\hat{S}|\psi_m\rangle=S_{\alpha m},\quad \langle\psi_n|\hat{S}^\dagger|\phi_\beta\rangle=\left(S^\dagger\right)_{n\beta}=\overline{S_{\beta n}}, \tag{132}$$

我们可以将上式改写为

$$\langle\alpha|\hat{O}_{\Omega'}|\beta\rangle=\sum_m\sum_n S_{\alpha m}\left(\mathcal{O}_\Omega\right)_{mn}\left(S^\dagger\right)_{n\beta}. \tag{133}$$

在引入矩阵

$$\begin{aligned} O_{\Omega'} &= \begin{pmatrix} \langle\phi_1|\hat{O}_{\Omega'}|\phi_1\rangle & \langle\phi_1|\hat{O}_{\Omega'}|\phi_2\rangle & \cdots & \cdots \\ \langle\phi_2|\hat{O}_{\Omega'}|\phi_1\rangle & \langle\phi_2|\hat{O}_{\Omega'}|\phi_2\rangle & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}, \\ O_\Omega &= \begin{pmatrix} \langle\psi_1|\hat{O}_\Omega|\psi_1\rangle & \langle\psi_1|\hat{O}_\Omega|\psi_2\rangle & \cdots & \cdots \\ \langle\psi_2|\hat{O}_\Omega|\psi_1\rangle & \langle\psi_2|\hat{O}_\Omega|\psi_2\rangle & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{134}$$

后，我们可将这一关系写作

$$O_{\Omega'} = SO_{\Omega}S^{\dagger}. \tag{135}$$

例 3.7: 利用 Dirac 记号，推导坐标表象中的 Schrödinger 方程。

在一个量子力学体系的态空间 L^2 中，依赖 Dirac 的右矢记号， Schrödinger 方程可以被写作

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = \hat{H}|\Psi(t)\rangle. \tag{136}$$

根据 Dirac 的规定，它在坐标表象中的形式应由下式

$$\left\langle \mathbf{r}\left|i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right|\Psi(t)\right\rangle = \langle\mathbf{r}|\hat{H}|\Psi(t)\rangle \tag{137}$$

来决定。此式的左边可以直接写作

$$\left\langle \mathbf{r}\left|i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right|\Psi(t)\right\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\mathbf{r}|\Psi(t)\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\,t). \tag{138}$$

而其右边的改写则需要分几步来完成。

首先，我们有

$$\langle\mathbf{r}|\hat{H}|\Psi(t)\rangle = \left\langle \mathbf{r}\left|\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(\hat{\mathbf{r}})\right|\Psi(t)\right\rangle = \left\langle \mathbf{r}\left|\frac{\hat{p}^2}{2m}\right|\Psi(t)\right\rangle + \langle\mathbf{r}|V(\hat{\mathbf{r}})|\Psi(t)\rangle. \tag{139}$$

根据算符 $\hat{\mathbf{r}}$ 的定义，此式的最后一项可以直接写作 $V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r},\,t)$ 。而为了改写第一项，我们则需要引入两个单位分解式。具体计算如下。

$$\begin{aligned}
&\left\langle \mathbf{r}\left|\frac{\hat{p}^2}{2m}\right|\Psi(t)\right\rangle = \left\langle \mathbf{r}\left|\frac{\hat{p}^2}{2m}\hat{I}\right|\Psi(t)\right\rangle = \int d\mathbf{p}'\left\langle \mathbf{r}\left|\frac{\hat{p}^2}{2m}\right|\mathbf{p}'\right\rangle\langle\mathbf{p}'|\Psi(t)\rangle \\
= &\int d\mathbf{p}'\,\frac{p'^2}{2m}\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}'\rangle\langle\mathbf{p}'|\Psi(t)\rangle = \int d\mathbf{p}'\,\frac{p'^2}{2m}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{d/2}}e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}}\langle\mathbf{p}'|\hat{I}\Psi(t)\rangle \\
= &\int d\mathbf{p}'\int d\mathbf{r}'\,\frac{p'^2}{2m}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{d/2}}e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}}\langle\mathbf{p}'|\mathbf{r}'\rangle\langle\mathbf{r}'|\Psi(t)\rangle \\
= &\int\int d\mathbf{p}'d\mathbf{r}'\,\frac{p'^2}{2m}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{d/2}}e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}}\cdot\frac{1}{(2\pi\hbar)^{d/2}}e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}'}\Psi(\mathbf{r}',\,t) \\
= &\frac{1}{(2\pi\hbar)^d}\int\int d\mathbf{p}'d\mathbf{r}'\,\frac{p'^2}{2m}e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}'\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\Psi(\mathbf{r}',\,t) \\
= &\frac{1}{2m}\cdot\frac{1}{(2\pi\hbar)^d}\int\int d\mathbf{p}'d\mathbf{r}'\,\left[\left(\frac{\hbar}{i}\nabla_{\mathbf{r}}\right)^2 e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}'\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\right]\Psi(\mathbf{r}',\,t)
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}}^2 \int d\mathbf{r}' \left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^d}\int d\mathbf{p}' e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}'\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\right]\Psi(\mathbf{r}',\, t) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}}^2 \int d\mathbf{r}'\, \delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}',\, t) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}}^2 \Psi(\mathbf{r},\, t). \qquad (140)
\end{aligned}
$$

将这些表达式代入方程 (137) 后，我们得到

$$
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}}^2\Psi(\mathbf{r},\, t) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r},\, t). \qquad (141)
$$

此既我们熟悉的 Schrödinger 方程。上面的推导过程与结果说明， Dirac 记号与规定是合理的和自洽的。

至于 Schrödinger 方程在动量表象中表达式的推导, 可以参考教科书 278(283) 到 279(284) 页上的讲解。

练习: (1) 阅读教科书 4.4 节 “连续谱本征函数的归一化” 。

(2) 教科书 129(133) 页上练习 13 的式 (4.1.52) 。

(3) 教科书 130(134) 页上练习 15 。

(4) 教科书 152(157) 页上例题 4.25 。

(5) 教科书 153(158) 页上例题 4.37 。

(6) 习题集 6.2， 6.4 和 6.6 题。

第四章、力学量随时间的演化与对称性

$ 4.1 守恒量

在经典力学中，若一个物理量对时间的导数恒为零，则我们称它为一个守恒量。例如，保守系统的能量及中心力场中质点的角动量。对于量子力学，根据 Born 的统计解释，我们说一个力学量 $\hat{A}$ 在一个量子力学体系中是守恒量，是指对于该体系的任何一个允许态，我们皆有

$$\frac{d}{dt}\langle\Psi(t)|\hat{A}|\Psi(t)\rangle \equiv 0. \tag{1}$$

现在让我们看一下这一要求会对 $\hat{A}$ 加上什么限制。

由于

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle\Psi(t)|\hat{A}|\Psi(t)\rangle &= \langle\dot{\Psi}(t)|\hat{A}|\Psi(t)\rangle + \left\langle\Psi(t)\left|\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right|\Psi(t)\right\rangle + \langle\Psi(t)|\hat{A}|\dot{\Psi}(t)\rangle \\
&= \left\langle\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\Psi\left|\hat{A}\right|\Psi\right\rangle + \left\langle\Psi\left|\hat{A}\right|\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\Psi\right\rangle + \left\langle\Psi\left|\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right|\Psi\right\rangle \\
&= -\frac{1}{i\hbar}\langle\Psi|\hat{H}^\dagger\hat{A}|\Psi\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle\Psi|\hat{A}\hat{H}|\Psi\rangle + \left\langle\Psi\left|\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right|\Psi\right\rangle \\
&= \frac{1}{i\hbar}\left\langle\Psi\left|\left[\hat{A},\,\hat{H}\right]\right|\Psi\right\rangle + \left\langle\Psi\left|\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right|\Psi\right\rangle.
\end{aligned} \tag{2}$$

因此，为了让这一导数恒为零，我们要求

$$\frac{\partial\hat{A}}{\partial t} = 0 \quad 以及 \quad \left[\hat{A},\,\hat{H}\right] = 0 \tag{3}$$

成立。第一个关系要求 $\hat{A}$ 不显含时间，而第二个关系则要求能量和力学量 $\hat{A}$ 是同时可测的。换句话说，我们应可找到 $\hat{A}$ 与 $\hat{H}$ 的一组共同本征函数族 $\{\psi_{nk}\}$ 。即我们有

$$\hat{H}\psi_{nk} = E_n\psi_{nk}, \quad \hat{A}\psi_{nk} = A_k\psi_{nk}. \tag{4}$$

现在，我们可以将体系的任何一个状态 $\Psi(t)$ 按照 $\{\psi_{nk}\}$ 做展开

$$\Psi(t) = \sum_{n,k} a_{nk}(t)\psi_{nk}. \tag{5}$$

我们要证明 $|a_{nk}(t)|^2$ 并不随时间改变。即体系处于 ψ_{nk} 态的几率是一个守恒量。实际上，我们有

$$\frac{d}{dt}|a_{nk}(t)|^2 = \frac{d\bar{a}_{nk}(t)}{dt}a_{nk} + \bar{a}_{nk}(t)\frac{da_{nk}(t)}{dt}. \tag{6}$$

又由于

$$a_{nk}(t) = \langle\psi_{nk}|\Psi(t)\rangle, \tag{7}$$

我们有

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}|a_{nk}(t)|^2 &= \langle\dot{\Psi}(t)|\psi_{nk}\rangle\langle\psi_{nk}|\Psi(t)\rangle + \langle\Psi(t)|\psi_{nk}\rangle\langle\psi_{nk}|\dot{\Psi}(t)\rangle \\
&= \left\langle \frac{1}{i\hbar}\hat{H}\Psi(t)\middle|\,\psi_{nk}\right\rangle\langle\psi_{nk}|\Psi(t)\rangle + \langle\Psi(t)|\psi_{nk}\rangle\left\langle\psi_{nk}\middle|\frac{1}{i\hbar}\,\hat{H}\Psi(t)\right\rangle \\
&= -\frac{1}{i\hbar}\langle\Psi(t)|\hat{H}\psi_{nk}\rangle\langle\psi_{nk}|\Psi(t)\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle\Psi(t)|\psi_{nk}\rangle\langle\psi_{nk}|\hat{H}\Psi(t)\rangle \\
&= -\frac{1}{i\hbar}E_n\langle\Psi(t)|\psi_{nk}\rangle\langle\psi_{nk}|\Psi(t)\rangle + \frac{1}{i\hbar}E_n\langle\Psi(t)|\psi_{nk}\rangle\langle\psi_{nk}|\Psi(t)\rangle \\
&= 0.
\end{aligned} \tag{8}$$

这是一个很重要的结论。

例 4.1: 在氢原子中，电子的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}. \tag{9}$$

考虑角动量算符 $\hat{\mathbf{L}} = \hat{L}_x\mathbf{i} + \hat{L}_y\mathbf{j} + \hat{L}_z\mathbf{k}$ 。我们有

$$\left[\hat{\mathbf{L}},\, \hat{p}^2\right] = \left[\hat{\mathbf{L}},\, \frac{1}{r}\right] = 0. \tag{10}$$

例如，很容易验证

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_x,\, \hat{p}^2] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y,\, \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2] = [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y,\, \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2] \\
&= [\hat{y}\hat{p}_z,\, \hat{p}_y^2] - [\hat{z}\hat{p}_y,\, \hat{p}_z^2] = [\hat{y},\, \hat{p}_y^2]\hat{p}_z - [\hat{z},\, \hat{p}_z^2]\hat{p}_y \\
&= [\hat{y},\, \hat{p}_y]\hat{p}_y\hat{p}_z + \hat{p}_y[\hat{y},\, \hat{p}_y]\hat{p}_z - [\hat{z},\, \hat{p}_z]\hat{p}_z\hat{p}_y - \hat{p}_z[\hat{z},\, \hat{p}_z]\hat{p}_y \\
&= 2i\hbar\hat{p}_y\hat{p}_z - 2i\hbar\hat{p}_z\hat{p}_y = 2i\hbar[\hat{p}_y,\, \hat{p}_z] = 0.
\end{aligned} \tag{11}$$

又有

$$\left[\hat{L}_x,\, \frac{1}{r}\right] = \left[\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y,\, \frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\right]. \tag{12}$$

考虑到 $\frac{1}{r}$ 中， y 和 z 是对称的，可以很容易地看到上式为零。因此，角动量在中心力场中是一个守恒量。另一方面，我们又可以验证

$$\left[\hat{\mathbf{p}}, \frac{1}{r}\right] = \frac{\hbar}{i}\nabla\frac{1}{r} \neq 0. \tag{13}$$

因此，动量不是一个守恒量。

当 $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$ 时， $\hat{A}$ 被习惯性地称为一个好的力学量。而其本征值则被称为好的量子数。

§4.2 **守恒量与对称性的关系**

在经典力学中，我们有一个称之为 Noether 定理的重要结果。它告诉我们，一个给定的力学体系的守恒量是由该体系的对称性决定的。例如，当体系具有空间平移不变性时，其总动量是守恒的。若其具有转动对称性 (各向同性)，则其角动量是守恒的。我们要问的问题是，这一关系在量子力学的形式下是如何体现出来的。

首先，我们知道，一个量子体系的动力学性质完全是由它的哈密顿量决定的。而它的波函数由 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = \hat{H}|\Psi\rangle \tag{14}$$

给出。如果我们对体系的位置做一个平移或是一个转动 $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \mathbf{r}'$，一般而言，体系的哈密顿量 $\hat{H}$ 及其波函数都会发生改变。即我们有

$$\hat{H} \to \hat{H}', \quad |\Psi\rangle \to |\Psi'\rangle. \tag{15}$$

又由于 $|\Psi'\rangle$ 仍是 $|\Psi\rangle$ 所属的同一 Hilbert 空间中的一个元素。我们将之记作

$$|\Psi'\rangle \equiv \hat{Q}|\Psi\rangle. \tag{16}$$

又由于量子力学叠加原理的要求，我们看到 $\hat{Q}$ 应该是一个线性算符。另外一方面，由于波函数的几率解释的要求，我们当有

$$1 = (\Psi,\, \Psi) = (\Psi',\, \Psi') = (\hat{Q}\Psi,\, \hat{Q}\Psi) = (\hat{Q}^\dagger\hat{Q}\Psi,\, \Psi), \tag{17}$$

或是 $\hat{Q}^\dagger\hat{Q}=\hat{I}$ 。即 $\hat{Q}$ 是一个酉正算符。

当 $\hat{H}'=\hat{H}$ 时，我们称操作 $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ 为体系的一个对称变换。此时我们有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi'\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{Q}|\Psi\rangle = \hat{H}'|\Psi'\rangle = \hat{H}|\Psi'\rangle = \hat{H}\hat{Q}|\Psi\rangle. \tag{18}$$

现在将公式的两边同乘 $\hat{Q}^{-1}$ 。我们得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = \hat{Q}^{-1}\hat{H}\hat{Q}|\Psi\rangle. \tag{19}$$

将此方程与 $|\Psi\rangle$ 所应满足的 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = \hat{H}|\Psi\rangle \tag{20}$$

进行比较后，我们得到

$$\hat{Q}^{-1}\hat{H}\hat{Q} = \hat{H}, \tag{21}$$

或是

$$\left[\hat{Q},\,\hat{H}\right] = 0. \tag{22}$$

这就是 Noether 定理的量子力学表达形式。

接下来我们要做的是推导出公式 (22) 所隐含的守恒量。为此我们注意到，当 $\hat{H}'=\hat{H}$ 成立时，变换前和变换后的量子体系在物理上并无差别。因此，对于实验室中同一点 P ，我们应该有

$$\langle\mathbf{r}'|\Psi'\rangle = \Psi'(\mathbf{r}') = \Psi(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r}|\Psi\rangle. \tag{23}$$

这里，$\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{r}'$ 是 P 点在变换前后相对于同一固定坐标系原点的位置向量。由此出发，通过研究下面两个具体的例子，我们可以看到变换 $\hat{Q}$ 的无穷小生成元即为所要找的守恒力学量。

例 4.2: 平移不变性与动量守恒

考虑体系沿 x 方向作一个无穷小平移

$$\hat{\rho}(x) = x' = x + \epsilon. \tag{24}$$

在没有外场的情况下，体系的哈密顿量为

$$\hat{H}=\sum_{i=1}^{N}\frac{\hat{p}_i^2}{2m_i}+\sum_{i\neq j}V(\hat{\mathbf{r}}_i-\hat{\mathbf{r}}_j). \tag{25}$$

显然我们有 $\hat{H}'=\hat{H}$ 。而波函数则按规律

$$\Psi'(x')=(\hat{Q}\Psi)(x+\epsilon)=\Psi(x) \tag{26}$$

变换。因此，我们有

$$\left(\hat{Q}\Psi\right)(x)=\Psi(x-\epsilon)=\Psi(x)-\frac{\partial\Psi}{\partial x}\epsilon+O(\epsilon^2)\cong\left(\hat{I}-\epsilon\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi(x). \tag{27}$$

准确到 ϵ 的一次方，我们得到

$$\hat{Q}=\left(\hat{I}-\epsilon\frac{\partial}{\partial x}\right). \tag{28}$$

当体系具有平移不变性时，我们有

$$0=\left[\hat{Q},\,\hat{H}\right]=\left[\hat{I}-\epsilon\frac{\partial}{\partial x},\,\hat{H}\right], \tag{29}$$

由此，我们进一步得到

$$-\epsilon\left[\frac{\partial}{\partial x},\,\hat{H}\right]\cong 0. \tag{30}$$

两边除掉 $-\epsilon$ 后，再令 $\epsilon\longrightarrow 0$ ，我们得到

$$\left[\frac{\partial}{\partial x},\,\hat{H}\right]=0, \tag{31}$$

或是

$$\left[\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x},\,\hat{H}\right]=\left[\hat{p}_x,\,\hat{H}\right]=0. \tag{32}$$

因此， $\hat{p}_x$ 是一个守恒量。同理，可证 $\hat{p}_y$ 和 $\hat{p}_z$ 亦是守恒量。

例 4.3: 若存在外场，则体系不再具有平移不变性。因此，动量不再是守恒量。但当外场是一个向心力场 $V(r)$ 时，则在绕原点的转动 $\hat{\rho}(\mathbf{r})=\mathbf{r}'$ 下，我们有 $\hat{H}'=\hat{H}$ 。即体系具有转动不变性。此时，我们有

$$\Psi'(\mathbf{r}')=(\hat{Q}\Psi)(\mathbf{r}')=\Psi(\mathbf{r}), \tag{33}$$

或是

$$\Psi'(\mathbf{r}) = \Psi(\hat{\rho}^{-1}(\mathbf{r})). \tag{34}$$

若仅绕方向 $\mathbf{n}$ 转一个无穷小角度 $\delta\varphi$，则 $\mathbf{r}' = \hat{\rho}(\mathbf{r})$ 可近似写作

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \mathbf{r}' = \mathbf{r} + \delta\mathbf{r} \approx \mathbf{r} + \delta\varphi\mathbf{n} \times \mathbf{r}, \tag{35}$$

或是

$$\hat{\rho}^{-1}(\mathbf{r}) = \mathbf{r} - \delta\varphi\mathbf{n} \times \mathbf{r}. \tag{36}$$

将之代入 (34) 式后，我们得到

$$\hat{Q}\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r} - \delta\varphi\mathbf{n} \times \mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}) - (\delta\varphi\mathbf{n} \times \mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}}\Psi(\mathbf{r}) + O(\delta\varphi^2). \tag{37}$$

因此，准确到 $\delta\varphi$ 的一次项，我们有

$$\hat{Q} \cong \hat{I} - (\delta\varphi\mathbf{n} \times \mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}}. \tag{38}$$

又由转动不变条件

$$\left[\hat{Q},\, \hat{H}\right] = 0, \tag{39}$$

我们得到

$$-\delta\varphi\left[(\mathbf{n} \times \mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}},\, \hat{H}\right] \cong 0. \tag{40}$$

两边同除 $-\delta\varphi$ 后，并令 $\delta\varphi$ 趋向于零，我们有

$$\left[(\mathbf{n} \times \mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}},\, \hat{H}\right] = \left[\mathbf{n} \cdot (\mathbf{r} \times \nabla_{\mathbf{r}}),\, \hat{H}\right] = 0, \tag{41}$$

或是

$$\left[\mathbf{n} \cdot \left(\mathbf{r} \times \frac{\hbar}{i}\nabla_{\mathbf{r}}\right),\, \hat{H}\right] = \left[\mathbf{n} \cdot \mathbf{L},\, \hat{H}\right] = 0. \tag{42}$$

分别令 $\mathbf{n} = \mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$ 和 $\mathbf{e}_z$，我们即得

$$\left[\hat{L}_x,\, \hat{H}\right] = \left[\hat{L}_y,\, \hat{H}\right] = \left[\hat{L}_z,\, \hat{H}\right] = 0. \tag{43}$$

即体系的角动量是守恒的。

最后，我们要提及的一点是，在无穷小转动的情况下， $\hat{Q}(\delta\varphi)$ 可以被写作

$$\hat{Q}(\delta\varphi) \cong (\hat{I} - \delta\varphi(\mathbf{n}\times\mathbf{r})\cdot\nabla_{\mathbf{r}}) \cong \exp(-\delta\varphi\mathbf{n}\cdot(\mathbf{r}\times\nabla_{\mathbf{r}})) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\delta\varphi\mathbf{n}\cdot\mathbf{L}\right). \tag{44}$$

实际上，我们可以证明，对于任何角度 φ ，上式是一个恒等式。即我们有

$$\hat{Q}(\vec{\varphi}) \equiv \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\varphi\mathbf{n}\cdot\mathbf{L}\right). \tag{45}$$

这一公式在学习角动量理论时会被用到。

$ 4.3 **全同粒子体系与波函数的交换对称性**

一个多体量子体系，除了上面的经典对称性之外，还可能具有其它一些非经典对称性。在这里，我们仅介绍交换对称性。而另外一些所谓内部自由度对称性，则在学习高等量子力学课程时加以介绍。

先考虑具有两个粒子的体系。它的哈密顿量可以写作

$$\hat{H} = \hat{h}(q_1) + \hat{h}(q_2) + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \tag{46}$$

这里 $q_1 = (\mathbf{r}_1,\, s_1)$ 及 $q_2 = (\mathbf{r}_2,\, s_2)$ 分别为第一个粒子和第二个粒子的自由度。若我们交换 q_1 和 q_2 ， $\hat{H}$ 并不改变，。即 $\hat{H}' = \hat{H}$ 。因此，交换操作是这个体系的一个对称操作。故体系的物理性质不改变。因此，我们有

$$\Psi(q_2,\, q_1) = \hat{Q}\Psi(q_1,\, q_2) = e^{i\alpha}\Psi(q_1,\, q_2). \tag{47}$$

这里 $e^{i\alpha}$ 为一个相因子。它保证了 $\mid\Psi(q_2,\, q_1)\mid^2=\mid\Psi(q_1,\, q_2)\mid^2$ 。

可以证明，在一维和三维空间中， α 只可取值 0 或 π 。因此，我们有两种可能

$$\Psi(q_2,\, q_1) = \Psi(q_1,\, q_2), \tag{48}$$

或是

$$\Psi(q_2,\, q_1) = -\Psi(q_1,\, q_2). \tag{49}$$

满足第一个关系的粒子称为玻色子；满足第二个关系的粒子称为费米子。特别是对于费米子而言，当两个粒子具有相同的自由度时，我们有

$$\Psi(q_1,\, q_1) = -\Psi(q_1, q_1). \tag{50}$$

因此， $\Psi(q_1,\, q_1) = 0$ 。也就是说，两个粒子具有相同的自由度的几率为零。这一规则称为 Pauli 不相容原理。它告诉我们，两个全同费米子不可能处于同一个量子态上。

当相互作用 $V = 0$ 时， $\hat{H}$ 退化为

$$\hat{H} = \hat{h}(q_1) + \hat{h}(q_2). \tag{51}$$

此时，我们可以将 $\Psi(q_1,\, q_2)$ 严格地写出来。取 $\hat{h}(q)$ 的一组完备本征函数族 $\{\Psi_k(q)\}$ 。我们有

(1) 若 $k_1 \neq k_2$ ，

$$\Psi^S_{k_1,k_2}(q_1,\, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2) + \phi_{k_1}(q_2)\phi_{k_2}(q_1)\right), \tag{52}$$

以及

$$\begin{aligned} \Psi^A_{k_1,k_2}(q_1,\, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2) - \phi_{k_1}(q_2)\phi_{k_2}(q_1)\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix} \phi_{k_1}(q_1) & \phi_{k_1}(q_2) \\ \phi_{k_2}(q_1) & \phi_{k_2}(q_2) \end{vmatrix}. \end{aligned} \tag{53}$$

(2) 当 $k_1 = k_2$ 时，

$$\Psi^S_{k_1,k_1}(q_1,\, q_2) = \phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_1}(q_2). \tag{54}$$

而 $\Psi^A_{k_1,k_1}(q_1, q_2) \equiv 0$ 。

特别要强调一点的是，当 $V \neq 0$ 时，上面的结论并不成立。但在微扰的意义下，我们仍可近似地将波函数写成上面的形式。

我们以后会看到，凡是自旋为整数的粒子，都是玻色子；而自旋为半整数的粒子，则为费米子。

上面的讨论可以很容易地推广到体系内有 N 个粒子的情况。详细讨论可阅读教科书 183(188) 至 186(191) 页上的内容。

练习：(1) 教科书 186(191) 页上的第 5.3 题。

(2) 教科书 187(192) 页上第 5.7 题 (量子力学部分) 和 5.14 题。

(3) 教科书 188(193) 页上第 5.16 和 5.18 题。

(4) 教科书 189(194) 页上第 5.19 题。

第五章、中心力场

§5.1 中心力场中粒子运动的一般性质

自然界中，我们遇到的许多外场都是中心力场。在这一势场中，角动量 $\mathbf{L}$ 是守恒的。一个在这种势场中运动的粒子的 Schrödinger 方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\,t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},\,t)+V(r)\Psi(\mathbf{r},\,t). \tag{1}$$

由于 $V(r)$ 仅与 r 有关，我们可以采用球坐标系。在这一坐标系中，算符 ∇^2 可以写作

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

代入方程后，我们有

$$\begin{aligned}
& i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\,t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}\Psi(\mathbf{r},\,t)\\
- & \frac{\hbar^2}{2mr^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\Psi(\mathbf{r},\,t)+V(r)\Psi(\mathbf{r},\,t)\\
= & -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}\Psi(\mathbf{r},\,t)+\frac{\hat{L}^2}{2mr^2}\Psi(\mathbf{r},\,t)+V(r)\Psi(\mathbf{r},\,t).
\end{aligned} \tag{3}$$

由于 $V(r)$ 不含时间，这是一个定态问题。我们可以取

$$\Psi(\mathbf{r},\,t)=\Psi(r,\,\theta,\,\varphi)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}. \tag{4}$$

由此，我们得到定态的 Schrödinger 方程为

$$E\,\Psi(r,\,\theta,\,\varphi)=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}\Psi(r,\,\theta,\,\varphi)+\frac{\hat{L}^2}{2mr^2}\Psi(r,\,\theta,\,\varphi)+V(r)\Psi(r,\,\theta,\,\varphi). \tag{5}$$

又由于 $Y_{LM}(\theta,\,\varphi)$ 为 $\hat{L}^2$ 的本征函数，我们可取

$$\Psi(r,\,\theta,\,\varphi)=R_L(r)Y_{LM}(\theta,\,\varphi). \tag{6}$$

代入方程后，我们有

$$E\,R_L(r)=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}R_L(r)+\frac{L(L+1)\hbar^2}{2mr^2}R_L(r)+V(r)R_L(r). \tag{7}$$

作为一个有用的变换，我们令

$$R_L(r) = \frac{\chi_L(r)}{r}. \tag{8}$$

代入方程后，我们进一步得到

$$\chi_L''(r) + \left(\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r)) - \frac{L(L+1)}{r^2}\right)\chi_L(r) = 0. \tag{9}$$

这是一个向心力场中粒子运动的一般本征方程。它具有如下的特点

(1) 量子数 M 并不出现在这一方程中。因此， E 是 $2L+1$ 重简并的。

(2) 假设

$$\lim_{r\to 0} r^2 V(r) = 0. \tag{10}$$

则当 $r \to 0$ 时，上式可退化为

$$\chi_L''(r) - \frac{L(L+1)\hbar^2}{r^2}\chi_L(r) = 0. \tag{11}$$

令 $\chi_L(r) = r^s$ 。我们得到

$$s(s-1) - L(L+1) = 0. \tag{12}$$

它有两个解 $s_1 = L+1$ 和 $s_2 = -L$ 。因此，当 $r \to 0$ 时，我们有

$$R_L^{(1)}(r) \sim r^L, \tag{13}$$

或是

$$R_L^{(2)}(r) \sim r^{-L-1}. \tag{14}$$

为了决定取哪一个解，我们注意到，在一个以 $r=0$ 为中心，半径为 δ 的小圆球中，粒子出现的几率应该正比于

$$P_\delta \equiv \int_0^\delta R_L^2(r) r^2 dr. \tag{15}$$

我们要求它是一个有限的数。现在若将 $R_L^{(2)}$ 代入，则我们有

$$P_\delta \equiv \int_0^\delta \frac{1}{r^{2(L+1)}} r^2 dr. \tag{16}$$

当 $L \geq 1$ 时，这一积分是发散的。因此，我们必须舍去 $R_L^2(r)$ 。即使当 $L=0$ 时， $R_0^{(2)}(r) \sim r^{-1}$ 也是不可接受的。原因见教科书 193(198) 页。因此， s 只能取值为 $L+1$ 。即我们有

$$\chi_l(r) \sim r^{L+1}, \tag{17}$$

当 $r \to 0$ 时成立。

在我们开始求解一些具体问题之前，需要指出一点的是，在实际中遇到的中心力场问题，常常是两体问题。例如，两个质量分别为 m_1 和 m_2 的粒子之间的相互作用为 $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ 。这个体系的 Schrödinger 方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_2^2 + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\right)\Psi(\mathbf{r}_1,\, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1,\, \mathbf{r}_2). \tag{18}$$

实际上，此问题是可以化为一个单粒子向心力场问题的。为此，我们引入质心坐标

$$\mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \tag{19}$$

和相对坐标

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2. \tag{20}$$

依赖于这两个坐标，我们有

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x_1} &= \frac{\partial}{\partial X}\frac{\partial X}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial x_1} = \frac{m_1}{m_1+m_2}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \\
\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} &= \left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 \\
&= \frac{m_1^2}{(m_1+m_2)^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{2m_1}{m_1+m_2}\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2},
\end{aligned} \tag{21}$$

以及

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x_2} &= \frac{m_2}{m_1+m_2}\frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x} \\
\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} &= \left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 \\
&= \frac{m_2^2}{(m_1+m_2)^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{2m_2}{m_1+m_2}\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}
\end{aligned} \tag{22}$$

代入 Schrödinger 方程后，我们有

$$\begin{aligned} & -\hbar^2\left(\frac{m_1}{2(m_1+m_2)^2}\nabla^2_{\mathbf{R}}+\frac{1}{2m_1}\nabla^2_{\mathbf{r}}+\frac{1}{m_1+m_2}\frac{\partial^2}{\partial\mathbf{R}\partial\mathbf{r}}+\frac{m_2}{2(m_1+m_2)^2}\nabla^2_{\mathbf{R}}\right. \\ + & \left.\frac{1}{2m_2}\nabla^2_{\mathbf{r}}-\frac{1}{m_1+m_2}\frac{\partial^2}{\partial\mathbf{R}\partial\mathbf{r}}\right)\Psi(\mathbf{R},\,\mathbf{r})+V(r)\Psi(\mathbf{R},\,\mathbf{r}) \\ = & E\Psi(\mathbf{R},\,\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{23}$$

化简后，我们有

$$\begin{aligned} & -\hbar^2\left(\frac{1}{2(m_1+m_2)}\nabla^2_{\mathbf{R}}+\frac{m_1+m_2}{2m_1m_2}\nabla^2_{\mathbf{r}}\right)\Psi(\mathbf{R},\,\mathbf{r})+V(r)\Psi(\mathbf{R},\,\mathbf{r}) \\ = & \left(-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2_{\mathbf{R}}-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{\mathbf{r}}+V(r)\right)\Psi(\mathbf{R},\,\mathbf{r}) \\ = & E\Psi(\mathbf{R},\,\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{24}$$

这里， $\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$ 称为折合质量。若我们令

$$\Psi(\mathbf{R},\,\mathbf{r})=e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}\Phi(\mathbf{r}), \tag{25}$$

则上式可以化为

$$\frac{\hbar^2K^2}{2M}\Phi(\mathbf{r})-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{\mathbf{r}}\Phi(\mathbf{r})+V(r)\Phi(\mathbf{r})=E\Phi(\mathbf{r}), \tag{26}$$

或是

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{\mathbf{r}}\Phi(\mathbf{r})+V(r)\Phi(\mathbf{r})=(E-E_R)\Phi(\mathbf{r}). \tag{27}$$

这是向心力场中一个质量为 μ 的粒子运动所满足的 Schrödinger 方程。

§5.2 无穷深球方势阱

我们要研究的第一个例子是下面形式的势阱

$$U(r)=\begin{cases}0, & r\le R;\\ \infty, & r>R.\end{cases} \tag{28}$$

将它代入 $\chi''_L(r)$ 所满足的方程后，我们有

$$\chi''_L(r)+\left(\frac{2m}{\hbar^2}E-\frac{L(L+1)}{r^2}\right)\chi_L(r)=0, \tag{29}$$

当 $r < R$ 时成立。

先考虑 $L=0$ 的情况。此时，我们有

$$\chi_0''(r) + \frac{2m}{\hbar^2}E\chi_0(r) = 0. \tag{30}$$

其解为

$$\chi_0(r) = Ae^{ikr} + Be^{-ikr}. \tag{31}$$

这里， $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}$ 。我们要求满足边条件 $\chi_0(0) = \chi_0(R) = 0$ 的解。这是由于，当 $r > R$ 时，粒子进入该区域的几率为零。而另一方面，在球心 $r=0$ 附近，粒子是处于近乎自由的状态。此时，若 $\chi(0) \neq 0$ ，则波函数就会在球心处有一个奇点。这显然是不合理的。利用这些边条件，我们可得

$$\chi_0(r) = C\sin(kr). \tag{32}$$

并且，关系式 $kR = n_r\pi,\ n_r = 1, 2, \cdots$ 成立。从此，我们解出

$$E_{n_r,0} = \frac{n_r^2\pi^2\hbar^2}{2mR^2}. \tag{33}$$

从波函数的归一化条件，我们又得到

$$C^2\int_0^R \frac{1}{r^2}\sin^2(k_{n_r}r)\, r^2 dr = 1. \tag{34}$$

解此方程后，我们得到

$$C = \sqrt{\frac{2}{R}}. \tag{35}$$

当 $L \neq 0$ 时，我们有方程

$$\frac{d^2R_L(r)}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR_L(r)}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2}ER_L(r) - \frac{L(L+1)}{r^2}R_L(r) = 0. \tag{36}$$

解此方程，我们可得

$$R_L(r) = Cj_L(kr). \tag{37}$$

这里 $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}$ 。而 $j_L(kr)$ 则为 L 阶球 Bessel 函数。本征值 E 由条件

$$j_L(kR) = 0 \tag{38}$$

来决定。其中的一些能级在教科书 198(203) 页上给出。

在教科书 200(205) 至 201(206) 页上，还讨论了有限深方势阱的解。其中一个重要的结论是，只有当势阱足够深的时候，才可能存在粒子的束缚态。

§5.3 三维各向同性谐振子

另外一个可以严格求解的例子是三维各向同性谐振子势

$$V(r)=\frac{1}{2}m\omega_0^2r^2. \tag{39}$$

此时的 Schrödinger 方程为

$$R_L''(r)+\frac{2}{r}R_L'(r)+\left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(E-\frac{1}{2}m\omega_0^2r^2\right)-\frac{L(L+1)}{r^2}\right]R_L(r)=0. \tag{40}$$

这一微分方程有两个奇异点。一个是 $r=0$ ，另一个为 $r=\infty$ 。

当 $r\to\infty$ 时，我们有

$$R_L''(r)-\frac{m^2\omega_0^2}{\hbar^2}r^2R_L(r)\cong 0. \tag{41}$$

若取 $R_L(r)=e^{\alpha r^2}$ ，我们有

$$R_L'(r)=2\alpha re^{\alpha r^2},\quad R_L''(r)=2\alpha e^{\alpha r^2}+4\alpha^2r^2e^{\alpha r^2}. \tag{42}$$

从而有

$$\begin{aligned}R_L''(r)-\frac{m^2\omega_0^2}{\hbar^2}r^2R_L(r) &= 2\alpha e^{\alpha r^2}+\left(4\alpha^2-\frac{m^2\omega_0^2}{\hbar^2}\right)r^2e^{\alpha r^2}\\ &\cong \left(4\alpha^2-\frac{m^2\omega_0^2}{\hbar^2}\right)r^2e^{\alpha r^2},\end{aligned} \tag{43}$$

若取 $\alpha^2=\frac{m^2\omega_0^2}{4\hbar^2}$ ，则上式的右边为零。因此，当 $r\to\infty$ 时，我们得到渐进解

$$R_L(r)\cong\exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar}r^2\right). \tag{44}$$

而当 $r\to 0$ 时，我们有

$$R_L''(r)+\frac{2}{r}R_L'(r)-\frac{L(L+1)}{r^2}R_L(r)\cong 0. \tag{45}$$

如前所述，在 $r=0$ 领域有意义的解为

$$R_L(r) = r^L. \tag{46}$$

现在，我们令

$$R_L(r) = r^L \exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar}r^2\right) u_L(r). \tag{47}$$

由此，我们得到

$$\begin{aligned}
R'_L(r) &= Lr^{L-1}\exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar}r^2\right)u_L(r) + r^L\left(-\frac{m\omega_0}{\hbar}r\right)\exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar}r^2\right)u_L(r) \\
&+ r^L\exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar}r^2\right)u'_L(r) \\
R''_L(r) &= L(L-1)r^{L-2}\exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar}r^2\right)u_L(r) + 2Lr^{L-1}\left(-\frac{m\omega_0}{\hbar}r\right)\exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar}r^2\right)u_L(r) \\
&+ 2Lr^{L-1}\exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar}r^2\right)u'_L(r) + r^L\left(-\frac{m\omega_0}{\hbar}\right)\exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar}r^2\right)u_L(r) \\
&+ r^L\left(-\frac{m\omega_0}{\hbar}r\right)^2\exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar}r^2\right)u_L(r) + 2r^L\left(-\frac{m\omega_0}{\hbar}r\right)\exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar}r^2\right)u'_L(r) \\
&+ r^L\exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar}r^2\right)u''_L(r).
\end{aligned} \tag{48}$$

代入方程 (40) 后，我们有

$$\begin{aligned}
& r^L u''_L(r) - \frac{2m\omega_0}{\hbar}r^{L+1}u'_L(r) + \frac{m^2\omega_0^2}{\hbar^2}r^{L+2}u_L(r) + \left(-\frac{m\omega_0}{\hbar}\right)r^L u_L(r) \\
+ \;& 2Lr^{L-1}u'_L(r) - \frac{2Lm\omega_0}{\hbar}r^L u_L(r) + L(L-1)r^{L-2}u_L(r) \\
+ \;& 2Lr^{L-2}u_L(r) - \frac{2m\omega_0}{\hbar}r^L u_L(r) + 2r^{L-1}u'_L(r) \\
+ \;& \frac{2mE}{\hbar^2}r^L u_L(r) - \frac{m^2\omega_0^2}{\hbar^2}r^{L+2}u_L(r) - L(L+1)r^{L-2}u_L(r) = 0,
\end{aligned} \tag{49}$$

或是

$$\begin{aligned}
& r^L u''_L(r) + \left(2Lr^{L-1} - \frac{2m\omega_0}{\hbar}r^{L+1} + 2r^{L-1}\right)u'_L(r) \\
+ \;& \left(\frac{2mE}{\hbar^2}r^L - \frac{3m\omega_0}{\hbar}r^L - \frac{2Lm\omega_0}{\hbar}r^L\right)u_L(r) = 0.
\end{aligned} \tag{50}$$

两边同除于 r^L 后，我们有

$$u''_L(r) + \frac{2}{r}\left(L+1-\frac{m\omega_0}{\hbar}r^2\right)u'_L(r) + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{3m\omega_0}{\hbar} - \frac{2Lm\omega_0}{\hbar}\right)u_L(r) = 0. \tag{51}$$

若令 $\xi = \frac{m\omega_0}{\hbar} r^2$，则我们有

$$u_L'(r) = \frac{du_L}{dr} = \frac{d\xi}{dr}\frac{du_L}{d\xi} = \frac{2m\omega_0}{\hbar} r \frac{du_L}{d\xi}, \tag{52}$$

及

$$\begin{aligned} u_L''(r) &= \frac{d}{dr}\left(\frac{du_L}{d\xi}\frac{d\xi}{dr}\right) = \frac{d}{dr}\left(\frac{2m\omega_0}{\hbar} r \frac{du_L}{d\xi}\right) = \frac{2m\omega_0}{\hbar}\frac{du_L}{d\xi} + \frac{2m\omega_0}{\hbar} r \frac{d}{dr}\frac{du_L}{d\xi} \\ &= \frac{2m\omega_0}{\hbar}\frac{du_L}{d\xi} + \left(\frac{2m\omega_0}{\hbar}\right)^2 r^2 \frac{d^2u_L}{d\xi^2} = \frac{2m\omega_0}{\hbar}\frac{du_L}{d\xi} + \frac{4m\omega_0}{\hbar}\xi\frac{d^2u_L}{d\xi^2}. \end{aligned} \tag{53}$$

代入方程 (51) 后，我们有

$$\frac{2m\omega_0}{\hbar}\frac{du_L}{d\xi} + \frac{4m\omega_0}{\hbar}\xi\frac{d^2u_L}{d\xi^2} + \frac{4m\omega_0}{\hbar}\frac{du_L}{d\xi}(L+1-\xi) + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{3m\omega_0}{\hbar} - \frac{2Lm\omega_0}{\hbar}\right) u_L(\xi) = 0. \tag{54}$$

两边同除 $\frac{4m\omega_0}{\hbar}$ 后，我们得到

$$\xi\frac{d^2u_L}{d\xi^2} + \left(L + \frac{3}{2} - \xi\right)\frac{du_L}{d\xi} - \frac{1}{2}\left(L + \frac{3}{2} - \frac{E}{\hbar\omega_0}\right) u_L(\xi) = 0. \tag{55}$$

和标准的合流超几何方程

$$\xi\frac{d^2u(\xi)}{d\xi^2} + (\gamma - \xi)\frac{du(\xi)}{d\xi} - \alpha u(\xi) = 0 \tag{56}$$

相比较，我们得到

$$\gamma = L + \frac{3}{2}, \quad \alpha = \frac{1}{2}\left(L + \frac{3}{2} - \frac{E}{\hbar\omega_0}\right). \tag{57}$$

这一方程的解为合流超几何级数

$$F(\alpha,\, \gamma,\, \xi) = 1 + \frac{\alpha}{\gamma}\xi + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{\xi^2}{2!} + \cdots\cdots. \tag{58}$$

当

$$\xi = \frac{m\omega_0}{\hbar} r^2 \to \infty \tag{59}$$

时，

$$F(\alpha,\, \gamma,\, \xi) \to e^{\xi} = \exp\left(\frac{m\omega_0}{\hbar} r^2\right). \tag{60}$$

这样一来，当 $r\to\infty$ 时，我们有

$$\begin{aligned} R_L(r) &= r^L \exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar}r^2\right) u_L(r) \sim r^L \exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar}r^2\right) \exp\left(\frac{m\omega_0}{\hbar}r^2\right) \\ &= r^L \exp\left(\frac{m\omega_0}{2\hbar}r^2\right) \to \infty. \end{aligned} \tag{61}$$

这并不是我们所要找的解。为此，我们必须要求 $F(\alpha,\gamma,\xi)$ 在某一级截断，退化成一个多项式。即我们要求

$$\alpha + n_r = \frac{1}{2}\left(L+\frac{3}{2}-\frac{E}{\hbar\omega_0}\right)+n_r = 0 \tag{62}$$

对于某一个正整数 $n_r = 0,\, 1,\, 2\cdots$ 成立。由此，我们解出来本征值

$$\left(L+2n_r+\frac{3}{2}\right)\hbar\omega_0 = E_{n_r,L}. \tag{63}$$

令 $L+2n_r=N$ 。我们可以进一步将其写作

$$E_{n_r,L} = N\hbar\omega_0 + \frac{3}{2}\hbar\omega_0, \quad N = 0,\, 1,\, 2\cdots\cdots. \tag{64}$$

显然， $E_0 = \frac{3}{2}\hbar\omega_0$ 是谐振子的零点能。而相应的本征函数为

$$R_{n_r,L}(r) \sim r^L \exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar}r^2\right) F\left(-n_r,\, L+\frac{3}{2},\, \frac{m\omega_0}{\hbar}r^2\right). \tag{65}$$

有关的细节可以见教科书 204(209) 页的内容。

最后，我们看一下每条能级的简并度。按照定义， $N=2n_r+L$ 。因此，当 N 为偶数时，我们有

$$\begin{aligned} f_N &= \sum_{L=0,\,2,\cdots N}\ \sum_{m=-L}^{L} 1 = \sum_{L=0,\,2,\cdots N}(2L+1) \\ &= 2\sum_{L=0,\,2,\cdots N} L + \sum_{L=0,\,2,\cdots N} 1 \\ &= 2\times 2\sum_{k=1}^{\frac{N}{2}} k + \left(\frac{N}{2}+1\right) = 4\times\frac{\frac{N}{2}\left(\frac{N}{2}+1\right)}{2} + \left(\frac{N}{2}+1\right) \\ &= \frac{N(N+2)}{2} + \frac{N+2}{2} = \frac{1}{2}(N+1)(N+2). \end{aligned} \tag{66}$$

当 N 为奇数时，我们有

$$\begin{aligned}
f_N &= \sum_{L=1,\,3,\cdots N}(2L+1) = 2\sum_{L=1,3,\cdots N} L + \sum_{L=1,\,3,\cdots N} 1 \\
&= 2\sum_{L=1,\,3,\cdots N}(L-1) + 2\sum_{L=1,3,\cdots N} 1 + \sum_{L=1,3,\cdots N} 1 \\
&= 2\sum_{L=1,\,3,\cdots N}(L-1) + 3\sum_{L=1,3,\cdots N} 1 \\
&= 2\sum_{\widetilde{L}=0,\,2,\cdots N-1} \widetilde{L} + 3\,\frac{N+1}{2} \\
&= 2\times 2\;\frac{\frac{N-1}{2}\left(\frac{N-1}{2}+1\right)}{2} + \frac{3(N+1)}{2} = \frac{(N-1)(N-1+2)}{2} + 3\,\frac{N+1}{2} \\
&= \frac{(N-1)(N+1)}{2} + 3\,\frac{N+1}{2} = \frac{(N+1)(N+2)}{2}.
\end{aligned} \tag{67}$$

因此，对于这两种情况，我们都得到

$$f_N = \frac{1}{2}(N+1)(N+2). \tag{68}$$

§5.4 **氢原子**

有关氢原子的本征值问题，我们已经在前面求解。氢原子的能级由下式给出

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{e^2}{2a_B}\frac{1}{n^2}. \tag{69}$$

这里 $a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}$ 称为玻尔半径。相应的波函数则可以写作

$$\begin{aligned}
&\Psi_{nLM}(r,\,\theta,\,\varphi) = R_{nL}(r)Y_{LM}(\theta,\varphi) \\
= &\frac{2}{a_B^{\frac{3}{2}}n^2(2L+1)!}\sqrt{\frac{(n+L)!}{(n-L-1)!}}e^{-\beta r}(2\beta r)^L F(-n+L+1,\,2L+2,\,2\beta r)Y_{LM}(\theta,\varphi)
\end{aligned} \tag{70}$$

这里

$$\beta = \sqrt{-\frac{2m}{\hbar^2}E_n}. \tag{71}$$

例如，当 $n=2$ 时，我们有

$$\begin{aligned}
R_{20}(r) &= \frac{1}{\sqrt{2}a_B^{\frac{3}{2}}}(1-\frac{r}{2a_B})e^{-\frac{r}{2a_B}} \\
R_{21}(r) &= \frac{1}{2\sqrt{6}a_B^{\frac{3}{2}}}\frac{r}{a_B}e^{-\frac{r}{2a_B}}.
\end{aligned} \tag{72}$$

对于一条给定能级 E_n，按照定义 $n = n_r + L + 1$，我们有

$$L = n - n_r - 1. \tag{73}$$

因此，L 可以从 0 取值到 $n-1$。而对于一个给定的 L，函数 $Y_{LM}(\theta,\varphi)$ 是 $2L+1$ 重简并的。因此，E_N 的简并度为

$$f_N = \sum_{L=0}^{N-1}(2L+1) = N^2. \tag{74}$$

当 $L \neq 0$ 时，因子 $Y_{LM}(\theta,\varphi)$ 是非常各向异性的。其中一些几率分布如教科书 216(221) 页上图 6.8 所示。

练习：习题集 5.1， 5.7， 5.21， 5.24 题。
阅读教科书 218(223) 到 225(230) 页上关于 Feynman-Hellman 定理的应用。

第六章、磁场中带电粒子的运动

$ 6.1 带电粒子在电磁场中的 Schrödinger 方程

假定外磁场是恒定的，即 $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_B$，且均匀。则一个带电粒子在其中运动的 Schrödinger 方程是可解的。

首先，让我们用正则量子化规则来推导这一方程。从经典电动力学我们知道，一个带电粒子在电磁场中满足牛顿方程

$$m\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \frac{q}{c}\mathbf{v}\times\mathbf{B} + q\mathbf{E}. \tag{1}$$

我们现在要找到相应的拉格朗日量 L，使得方程 (1) 可以从 Lagrange 方程

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}}\right) - \frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}} = 0 \tag{2}$$

推出。为此，我们引入矢势和标势

$$\mathbf{B} = \nabla\times\mathbf{A}, \quad \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla\varphi. \tag{3}$$

依赖于 $\mathbf{A}$ 和 φ，我们有

$$L = \frac{mv^2}{2} + \frac{q}{c}\mathbf{A}\cdot\mathbf{v} - q\varphi. \tag{4}$$

事实上，对于 $\mathbf{v}$ 求导后，我们有

$$\frac{\partial L}{\partial \mathbf{v}} = m\mathbf{v} + \frac{q}{c}\mathbf{A}. \tag{5}$$

而将 L 对于 $\mathbf{r}$ 求导给出

$$\frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}} = \nabla L = \frac{q}{c}\nabla(\mathbf{A}\cdot\mathbf{v}) - q\nabla\varphi. \tag{6}$$

利用矢量公式

$$\nabla(\mathbf{A}\cdot\mathbf{v}) = (\mathbf{A}\cdot\nabla)\mathbf{v} + (\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{A} + \mathbf{A}\times(\nabla\times\mathbf{v}) + \mathbf{v}\times(\nabla\times\mathbf{A}) \tag{7}$$

及

$$(\mathbf{A}\cdot\nabla)\mathbf{v} = 0, \quad \nabla\times\mathbf{v} = 0, \tag{8}$$

我们得到
$$\nabla(\mathbf{A}\cdot\mathbf{v}) = (\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{A} + \mathbf{v}\times\mathbf{B}. \tag{9}$$
代入 Langrange 方程后，我们有
$$\frac{d}{dt}(m\mathbf{v} + \frac{q}{c}\mathbf{A}) = m\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} + \frac{q}{c}\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \frac{q}{c}(\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{A} + \frac{q}{c}\mathbf{v}\times\mathbf{B} - q\nabla\varphi. \tag{10}$$
另一方面，粒子所感受到的 $\mathbf{A}$ 随时间的变化又可写为
$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} + \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial y}\frac{dy}{dt} + \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial z}\frac{dz}{dt} = \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} + (\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{A}. \tag{11}$$
代入方程 (10) 的左边后，我们有
$$m\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} + \frac{q}{c}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} + \frac{q}{c}(\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{A} = \frac{q}{c}\mathbf{v}\times\mathbf{B} - q\nabla\varphi + \frac{q}{c}(\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{A}, \tag{12}$$
或是
$$m\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \frac{q}{c}\mathbf{v}\times\mathbf{B} + q\left(-\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} - \nabla\varphi\right) = \frac{q}{c}\mathbf{v}\times\mathbf{B} + q\mathbf{E}. \tag{13}$$
由此，我们得出结论， L 即是所要求的拉氏量。

下面，我们要求正则动量。它由下式给出。
$$\mathbf{P} \equiv \frac{\partial L}{\partial\mathbf{v}} = \frac{\partial L}{\partial\dot{\mathbf{r}}} = m\mathbf{v} + \frac{q}{c}\mathbf{A}. \tag{14}$$
将之代入哈密顿量的表达式后，我们得到
$$\begin{aligned} H &= \mathbf{P}\cdot\mathbf{v} - L = \left(m\mathbf{v} + \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)\cdot\mathbf{v} - \left(\frac{mv^2}{2} + \frac{q}{c}\mathbf{A}\cdot\mathbf{v} - q\varphi\right) \\ &= \frac{mv^2}{2} + q\varphi = \frac{1}{2m}(m\mathbf{v})^2 + q\varphi = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{P} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)^2 + q\varphi. \end{aligned} \tag{15}$$
最后一步是量子化。我们要求
$$\left[\hat{x},\ \hat{P}_x\right] = \left[\hat{y},\ \hat{P}_y\right] = \left[\hat{z},\ \hat{P}_z\right] = i\hbar. \tag{16}$$
这等价于要求
$$\hat{\mathbf{P}} = \frac{\hbar}{i}\nabla. \tag{17}$$

因此，我们最后得到 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\,t)=\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla-\frac{q}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)\right)^2\Psi(\mathbf{r},\,t)+q\varphi(\mathbf{r},\,t)\Psi(\mathbf{r},\,t). \tag{18}$$

与这一方程相联系的一些概念，如电流密度和规范不变性等问题，请阅读教科书 245(250) 至 248(253) 页。

§6.2 **正常** Zeeman **效应**

我们考虑的第一个例子，是氢原子光谱在强磁场下的分裂现象。此时，我们有

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)=\frac{1}{2}\,\mathbf{B}\times\mathbf{r},\quad q\varphi(\mathbf{r})=V(r). \tag{19}$$

代入定态的 Schrödinger 方程后，我们有

$$\begin{aligned}E\Psi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2m}\left(\hat{P}_x-\frac{eB}{2c}y\right)^2\Psi(\mathbf{r})+\frac{1}{2m}\left(\hat{P}_y+\frac{eB}{2c}x\right)^2\Psi(\mathbf{r})\\ &+ \frac{1}{2m}\hat{P}_z^2\Psi(\mathbf{r})+V(r)\Psi(\mathbf{r}).\end{aligned} \tag{20}$$

这里，我们用到了 $q=-e$ 这一事实。将两个平方项展开后，我们有

$$E\Psi(\mathbf{r})=\frac{1}{2m}\hat{P}^2\Psi(\mathbf{r})+V(r)\Psi(\mathbf{r})+\frac{1}{2m}\frac{eB}{c}\hat{L}_z\Psi(\mathbf{r})+\frac{1}{2m}\frac{e^2B^2}{4c^2}\left(x^2+y^2\right)\Psi(\mathbf{r}). \tag{21}$$

不难看出，波函数 (在略去 x^2+y^2 项后)

$$\Psi_{n_rLM}(r,\,\theta,\,\varphi)=R_{n_rL}(r)Y_{LM}(\theta,\,\varphi). \tag{22}$$

仍是这一方程的本征函数。代入后，我们得到

$$E\Psi_{n_rLM}(r,\,\theta,\,\varphi)=\left(E_{n_rL}+\frac{eB\hbar}{2mc}M\right)\Psi_{n_rLM}(r,\,\theta,\,\varphi). \tag{23}$$

因此，原来简并的能级 E_{n_rL} 现在分裂成 $2L+1$ 条 $(-L\le M\le L)$ 。分裂后的相邻能级间距为 $\hbar\omega_L=\frac{eB\hbar}{2mc}$ 。而 $\omega_L=\frac{eB}{2mc}$ 称为 Larmor 频率。显然， $\omega_L\propto B$ 。由于能级分裂，相应的光谱线也发生分裂，如教科书 253(258) 页上的图 7.2 所示。钠黄线 $(\lambda\sim 5893\mathring{A})$ 在磁场中分裂成三条， $\omega,\omega+\omega_L$ 和 $\omega-\omega_L$ 。并且外场越强，分裂就越大。

§6.3 Landau **能级**

现在，我们考虑另外一个例子。即外磁场中的自由电子运动。在此情况下，我们有

$$\varphi(\mathbf{r}) = 0, \quad \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\,\mathbf{B}\times\mathbf{r}. \tag{24}$$

代入 Schödinger 方程后，我们有

$$\begin{aligned} E\Psi(\mathbf{r}) &= \left[\frac{1}{2m}\left(\hat{P}_x - \frac{eB}{2c}y\right)^2 + \frac{1}{2m}\left(\hat{P}_y + \frac{eB}{2c}x\right)^2 + \frac{1}{2m}\hat{P}_z^2\right]\Psi(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{2m}\hat{P}^2\Psi(\mathbf{r}) + \frac{e^2B^2}{8mc^2}\left(x^2+y^2\right)\Psi(\mathbf{r}) + \frac{eB}{2mc}\hat{L}_z\Psi(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{25}$$

有趣的是，这一方程可以精确求解。为此，我们引入柱坐标 $(\rho,\,\varphi,\,z)$ 。在此坐标下，我们有

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}, \quad \hat{P}^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho\frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right). \tag{26}$$

代入后，我们有

$$E\Psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho\frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi(\mathbf{r}) + \frac{eB\hbar}{2mci}\frac{\partial}{\partial\varphi}\Psi(\mathbf{r}) + \frac{e^2B^2}{8mc^2}\rho^2\Psi(\mathbf{r}). \tag{27}$$

令

$$\Psi(\mathbf{r}) = R(\rho)e^{in\varphi}e^{ikz}, \quad n = 0,\, \pm1,\, \pm2, \cdots\cdots, \tag{28}$$

则我们有

$$ER(\rho) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho\frac{\partial}{\partial\rho} - \frac{n^2}{\rho^2} - k^2\right)R(\rho) + \frac{eB\hbar}{2mc}nR(\rho) + \frac{e^2B^2}{8mc^2}\rho^2R(\rho), \tag{29}$$

或是

$$\begin{aligned} &\left(E - \frac{\hbar^2k^2}{2m} - \frac{eB\hbar}{2mc}n\right)R(\rho) \equiv \tilde{E}R(\rho) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2R(\rho)}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{dR(\rho)}{d\rho}\right) + \frac{n^2\hbar^2}{2m}\frac{1}{\rho^2}R(\rho) + \frac{e^2B^2}{8mc^2}\rho^2R(\rho). \end{aligned} \tag{30}$$

这个方程有两个极点 $\rho = 0$ 和 $\rho = \infty$ 。我们需要分别加以考虑。

(1) 当 $\rho \to \infty$ 时，我们有

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2R(\rho)}{d\rho^2}+\frac{e^2B^2}{8mc^2}\rho^2 R(\rho)\cong 0, \tag{31}$$

或是

$$\frac{d^2R(\rho)}{d\rho^2}-\frac{e^2B^2}{4\hbar^2c^2}\rho^2 R(\rho)\cong 0. \tag{32}$$

其近似解为

$$R^{(1)}(\rho)=\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{eB}{2\hbar c}\rho^2\right)\equiv\exp\left(-\frac{m\omega_L}{2\hbar}\rho^2\right). \tag{33}$$

这里，$\omega_L=\frac{eB}{2mc}$。

(2) 当 $\rho\to 0$ 时，我们近似有

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2R(\rho)}{d\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{dR(\rho)}{d\rho}\right)+\frac{n^2\hbar^2}{2m}\frac{1}{\rho^2}R(\rho)\cong 0. \tag{34}$$

令 $R(\rho)=\rho^s$。代入后，有

$$-[s(s-1)+s]+n^2=0. \tag{35}$$

即 $s=\pm n$。我们取 $R^{(a)}(\rho)=\rho^{|n|}$。令

$$R(\rho)=\rho^{|n|}\exp\left(-\frac{m\omega_L}{2\hbar}\rho^2\right)\chi(\rho). \tag{36}$$

则我们有

$$\begin{aligned}
R'(\rho) &= |n|\rho^{|n|-1}\exp\left(-\frac{m\omega_L}{2\hbar}\rho^2\right)\chi(\rho)+\rho^{|n|}\exp\left(-\frac{m\omega_L}{2\hbar}\rho^2\right)\chi'(\rho)\\
&+ \rho^{|n|+1}\left(-\frac{m\omega_L}{\hbar}\right)\exp\left(-\frac{m\omega_L}{2\hbar}\rho^2\right)\chi(\rho)\\
R''(\rho) &= |n|(|n|-1)\rho^{|n|-2}\exp\left(-\frac{m\omega_L}{2\hbar}\rho^2\right)\chi(\rho)+2|n|\rho^{|n|-1}\exp\left(-\frac{m\omega_L}{2\hbar}\rho^2\right)\chi'(\rho)\\
&+ |n|\rho^{|n|}\left(-\frac{m\omega_L}{\hbar}\right)\exp\left(-\frac{m\omega_L}{2\hbar}\rho^2\right)\chi(\rho)+\rho^{|n|}\exp\left(-\frac{m\omega_L}{2\hbar}\rho^2\right)\chi''(\rho)\\
&+ 2\rho^{|n|+1}\left(-\frac{m\omega_L}{\hbar}\right)\exp\left(-\frac{m\omega_L}{2\hbar}\rho^2\right)\chi'(\rho)\\
&+ (|n|+1)\rho^{|n|}\left(-\frac{m\omega_L}{\hbar}\right)\exp\left(-\frac{m\omega_L}{2\hbar}\rho^2\right)\chi(\rho)\\
&+ \rho^{|n|+2}\frac{m^2\omega_L^2}{\hbar^2}\exp\left(-\frac{m\omega_L}{2\hbar}\rho^2\right)\chi(\rho).
\end{aligned} \tag{37}$$

代入方程后，我们有

$$\begin{aligned}
-\frac{2m}{\hbar^2}\tilde{E}\rho^{|n|}\chi(\rho) &= |n|(|n|-1)\rho^{|n|-2}\chi(\rho)+2|n|\rho^{|n|-1}\chi'(\rho)\\
&- (2|n|+1)\rho^{|n|}\frac{m\omega_L}{\hbar}\chi(\rho)+\rho^{|n|}\chi''(\rho)-\frac{2m\omega_L}{\hbar}\rho^{|n|+1}\chi'(\rho)\\
&+ \rho^{|n|+2}\frac{m^2\omega_L^2}{\hbar^2}\chi(\rho)+|n|\rho^{|n-2|}\chi(\rho)+\rho^{|n-1|}\chi'(\rho)\\
&- \frac{m\omega_L}{\hbar}\rho^{|n|}\chi(\rho)-\frac{n^2}{\rho^2}\rho^{|n|}\chi(\rho)-\frac{m^2\omega_L^2}{\hbar^2}\rho^{|n|+2}\chi(\rho)\\
&= \rho^{|n|}\chi''(\rho)+(2|n|\rho^{|n|-1}-\frac{2m\omega_L}{\hbar}\rho^{|n|+1}+\rho^{|n|-1})\chi'(\rho)\\
&- (2|n|+2)\rho^{|n|}\frac{m\omega_L}{\hbar}\chi(\rho), \qquad (38)
\end{aligned}$$

或是

$$\begin{aligned}
&\rho^{|n|}\chi''(\rho)+\left[(2|n|+1)\rho^{|n|-1}-\frac{2m\omega_L}{\hbar}\rho^{|n|+1}\right]\chi'(\rho)\\
-&\left[(2|n|+2)\frac{m\omega_L}{\hbar}\rho^{|n|}-\frac{2m}{\hbar^2}\tilde{E}\rho^{|n|}\right]\chi(\rho)=0. \qquad (39)
\end{aligned}$$

方程两边同除 $\rho^{|n|}$ 后，我们有

$$0=\chi''(\rho)+\frac{1}{\rho}\left[(2|n|+1)-\frac{2m\omega_L}{\hbar}\rho^2\right]\chi'(\rho)-\left[(2|n|+2)\frac{m\omega_L}{\hbar}-\frac{2m}{\hbar^2}\tilde{E}\right]\chi(\rho). \qquad (40)$$

若令 $\frac{m\omega_L}{\hbar}\rho^2=\xi$，则我们有

$$\begin{aligned}
\frac{d\chi}{d\rho} &= \frac{d\xi}{d\rho}\frac{d\chi}{d\xi}=\frac{2m\omega_L}{\hbar}\rho\frac{d\chi}{d\xi}\\
\frac{d^2\chi}{d\rho^2} &= \frac{d}{d\rho}(\frac{2m\omega_L}{\hbar}\rho\frac{d\chi}{d\xi})=\frac{2m\omega_L}{\hbar}\frac{d\chi}{d\xi}+\frac{4m^2\omega_L^2}{\hbar^2}\rho^2\frac{d^2\chi}{d\xi^2}\\
&= \frac{2m\omega_L}{\hbar}\frac{d\chi}{d\xi}+\frac{4m\omega_L}{\hbar}\xi\frac{d^2\chi}{d\xi^2}. \qquad (41)
\end{aligned}$$

代入方程后，我们有

$$\begin{aligned}
&\frac{4m\omega_L}{\hbar}\xi\frac{d^2\chi}{d\xi^2}+\frac{2m\omega_L}{\hbar}\frac{d\chi}{d\xi}+\frac{2m\omega_L}{\hbar}\left[(2|n|+1)-2\xi\right]\frac{d\chi}{d\xi}-\left[(2|n|+2)\frac{m\omega_L}{\hbar}-\frac{2m}{\hbar^2}\tilde{E}\right]\chi\\
=\ &\frac{4m\omega_L}{\hbar}\xi\frac{d^2\chi}{d\xi^2}+\frac{2m\omega_L}{\hbar}\left[(2|n|+2)-2\xi\right]\frac{d\chi}{d\xi}-\left[(2|n|+2)\frac{m\omega_L}{\hbar}-\frac{2m}{\hbar^2}\tilde{E}\right]\chi\\
=\ &0. \qquad (42)
\end{aligned}$$

两边同除 $\frac{4m\omega_L}{\hbar}$ 后，我们有

$$\xi\frac{d^2\chi}{d\xi^2}+\left[(|n|+1)-\xi\right]\frac{d\chi}{d\xi}-\left[\frac{|n|+1}{2}-\frac{\tilde{E}}{2\hbar\omega_L}\right]\chi=0. \tag{43}$$

将此方程与合流超几何方程

$$\xi\frac{d^2\chi}{d\xi^2}+(\gamma-\xi)\frac{d\chi}{d\xi}-\alpha\chi=0 \tag{44}$$

相比较后，我们有

$$\alpha=\frac{|n|+1}{2}-\frac{\tilde{E}}{2\hbar\omega_L},\quad \gamma=|n|+1. \tag{45}$$

当 $\xi\sim\rho^2\to\infty$ 时，有限的解由截断

$$\frac{|n|+1}{2}-\frac{\tilde{E}}{2\hbar\omega_L}=\alpha=-n_\rho,\quad n_\rho=0,\ 1,\ 2,\cdots\cdots \tag{46}$$

给出。由此我们得到

$$\tilde{E}=E-\frac{\hbar^2k^2}{2m}-\frac{eB\hbar}{2mc}n=E-\frac{\hbar^2k^2}{2m}-n\hbar\omega_L=(2n_\rho+|n|+1)\,\hbar\omega_L. \tag{47}$$

因此，我们最后得到

$$E=(2n_\rho+|n|+n+1)\,\hbar\omega_L+\frac{\hbar^2k^2}{2m}. \tag{48}$$

这就是我们要求的本征值，而相应的本征函数则为

$$\psi_{n_\rho,\,n}(\rho,\ \varphi,\ z)\cong\rho^{|n|}F(-n_\rho,\ |n|+1,\ \frac{m\omega_L}{\hbar}\rho^2)e^{-\frac{m\omega_L}{2\hbar}\rho^2}e^{in\varphi}e^{ikz}. \tag{49}$$

这些能级称为 Landau 能级。由于 n 可以取负值，因此每一条 Landau 能级

$$\begin{aligned} E_N &= (N+1)\hbar\omega_L+\frac{\hbar^2k^2}{2m} \\ &= (2n_\rho+|n|+n+1)\,\hbar\omega_L+\frac{\hbar^2k^2}{2m} \end{aligned} \tag{50}$$

都是无穷维简并的。这一点非常重要。

另一方面，由于磁场强度 $\mathbf{B}=B\mathbf{k}$ 也可以由矢势 $\mathbf{A}=-By\mathbf{i}$ 给出，带电粒子的定态 Schrödinger 方程具有另外一个规范等价的形式

$$E\Psi(\mathbf{r})=\left[\frac{1}{2m}\left(\hat{P}_x-\frac{eB}{c}y\right)^2+\frac{1}{2m}\hat{P}_y^2+\frac{1}{2m}\hat{P}_z^2\right]\Psi(\mathbf{r}). \tag{51}$$

我们取

$$\Psi(x,\, y,\, z) = e^{ik_z z} e^{ik_x x} \phi(y). \tag{52}$$

代入后，我们有

$$E\phi(y) = \left[\frac{1}{2m}\left(\hbar k_x - \frac{eB}{c} y\right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dy^2} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}\right]\phi(y). \tag{53}$$

经过整理后，我们得到

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\phi(y)}{dy^2} + \frac{1}{2}m\omega_c^2 (y-y_0)^2\phi(y) = \left(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}\right)\phi(y). \tag{54}$$

这里

$$\omega_c = \frac{eB}{mc} = 2\omega_L, \quad y_0 = \frac{c\hbar k_x}{eB}. \tag{55}$$

这是一个一维谐振子方程。它的解可以写作

$$\phi_{y_0 n}(y) \sim e^{-\frac{m\omega_c}{2\hbar}(y-y_0)^2} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega_c}{\hbar}}(y-y_0)\right). \tag{56}$$

而其能量则为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} = (2n+1)\hbar\omega_L + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}, \quad n = 0,\, 1,\, 2, \cdots\cdots \tag{57}$$

从表面上看，这一能级是非简并的。但由于 $y_0 = \frac{c\hbar k_x}{eB}$ 随 k_x 的变化可以取任意值，因此这一能级也是无穷维简并的。

练习：(1) 教科书 262(267) 页上第 7.3 题。

(2) 习题集 7.1， 7.2， 7.4， 7.5 。

第七章、自旋

\$ 7.1 自旋自由度的引入

一个粒子除了具有能量，动量和轨道角动量之外，还可能具有一些非经典的自由度。其中之一，是在 1925 年由 G. E. Uhlenbeck 和 S. A. Goudsmit 通过分析已知的实验事实提出的电子的自旋自由度。

当时已知，钠原子光谱中波长为 $5893\mathring{A}$ 的黄线实际上是由两条波长分别为 $\lambda = 5896\mathring{A}$(称为 D_1 线) 和 $\lambda = 5890\mathring{A}$(称为 D_2 线) 的光谱线组成。这一现象称为光谱线的精细结构。其次，在弱磁场中，D_1 又分裂成 4 条谱线。类似地，D_2 也分裂成 6 条谱线。这种现象称为反常 Zeeman 效应。 Uhlenbeck 和 Goudsmit 发现，若要求电子是高速旋转的粒子，从而具有一个数值为 $S = \frac{\hbar}{2}$ 的附加角动量，称为自旋角动量，则可以在 Bohr 的量子论框架下解释实验上看到的现象。

当时，这一理论遭到了 Lorentz 和 Pauli 等人的反对。特别是 Lorentz 指出，若要直径小于 10^{-13} 厘米的电子具有一个 $\frac{\hbar}{2}$ 的角动量，其表面的旋转速度必须远大于光速。而这是不可能的。直到 Thomas 利用从 Dirac 方程推导出的自旋 - 轨道耦合相互作用正确地计算出碱金属原子光谱的精细结构以后，这些批评才被停止。现在，人们已经放弃了电子自旋的机械起源说法，而把它视作一个内部力学量 (或称内部自由度) 。按照 Heisenberg 的量子力学理论，真正有意义的问题是这个力学量如何将体系内的两个状态联系起来的，而不是它有无经典对应。由于学术界尽量不引入新的术语的约定，这一内部力学量仍被称为自旋。

事实上，早在 1922 年，电子的自旋已经被 Stern 和 Gerlach 在实验上观测到。他们在一个热炉中蒸发银，而得到银原子蒸汽。然后，他们让一些银原子通过一列小孔逸出而得到一束银原子流。最后，在垂直于这束流的 z 方向，他们加上一个非均匀的磁场 $\mathbf{B} = B(z)\mathbf{e}_z$ 。根据经典电磁学，当银原子具有磁矩 μ 时，它会得到一个由于外磁场存在而引起的附加能量 $U(z) = -\mu \cdot \mathbf{B}$ 。因

此，银原子受到的磁场力为

$$\begin{aligned}\mathbf{F} &= -\nabla U(z) = \nabla(\mu\cdot\mathbf{B}) \\ &= [(\mu\cdot\nabla)\mathbf{B} + (\mathbf{B}\cdot\nabla)\mu + \mu\times(\nabla\times\mathbf{B}) + \mathbf{B}\times(\nabla\times\mu)] \\ &= [(\mu\cdot\nabla)\mathbf{B} + \mu\times(\nabla\times\mathbf{B})]. \end{aligned} \tag{1}$$

利用 Maxwell 方程 $\nabla\times\mathbf{B}=0$ ，我们最后得到

$$\mathbf{F} = (\mu\cdot\nabla)\mathbf{B} = \mu_z\frac{\partial B(z)}{\partial z}\mathbf{e}_z = \mu\cos\theta\frac{\partial B(z)}{\partial z}\mathbf{e}_z. \tag{2}$$

由于银原子的磁矩 μ 与 z 轴夹角 θ 的分布在经典力学中是随机的，人们将期待在拦住银原子束的屏上凝聚的银原子的分布会是连续的。但是 Stern 与 Gerlach 看到的是在垂直方向上分开的两团分布。这说明银原子的磁矩 μ 在 z 方向上的投影是量子化的。当时，Stern 和 Gerlach 将这一现象解释成，银原子的轨道角动量为 $L=\hbar$，它在 z 轴方向有两个分立的投影 $\hbar$ 和 $-\hbar$ 。而 $L_z=0$ 的分量在 Bohr 的老的量子论中是没有任何物理后果的。现在我们知道，这些银原子所具有的轨道角动量实际是零。而导致 Stern 和 Gerlach 所看到的实验结果的完全是由电子的自旋自由度引起的。

\$ 7.2 电子的自旋态和自旋算符

为了将电子的自旋自由度考虑进来， Pauli 引入了如下的记号

$$\Psi(\mathbf{r},\, s_z) = \begin{pmatrix} \psi\left(\mathbf{r},\, \frac{\hbar}{2}\right) \\ \psi\left(\mathbf{r},\, -\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix}. \tag{3}$$

这里， $\left|\psi\left(\mathbf{r},\, \frac{\hbar}{2}\right)\right|^2$ 和 $\left|\psi\left(\mathbf{r},\, -\frac{\hbar}{2}\right)\right|^2$ 分别是在空间 $\mathbf{r}$ 处发现在 z 方向上具有自旋投影值 $s_z=\frac{\hbar}{2}$ 或是 $s_z=-\frac{\hbar}{2}$ 的电子的几率密度。而归一化条件则可以被写作

$$\int d\mathbf{r}\,\left(\psi^*\left(\mathbf{r},\,\frac{\hbar}{2}\right),\,\psi^*\left(\mathbf{r},\,-\frac{\hbar}{2}\right)\right)\begin{pmatrix} \psi\left(\mathbf{r},\, \frac{\hbar}{2}\right) \\ \psi\left(\mathbf{r},\, -\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix} = \sum_{s_z=\pm\frac{\hbar}{2}}\int d\mathbf{r}\,|\psi(\mathbf{r},\, s_z)|^2 = 1. \tag{4}$$

在有些情况下，例如哈密顿量不显含自旋变量时，波函数可以被写成如下的形式

$$\Psi(\mathbf{r},\, s_z) = \varphi(\mathbf{r})\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \varphi(\mathbf{r})\chi(s_z). \tag{5}$$

这里， a 和 b 为两个复常数。当 $\varphi(\mathbf{r})$ 已经归一化时， a 和 b 应当满足条件

$$\chi^\dagger(s_z)\chi(s_z) = (a^*,\, b^*)\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = |a|^2 + |b|^2 = 1. \tag{6}$$

特别是当 $a = 1, b = 0$ 时，我们有

$$\chi_\uparrow = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{7}$$

它代表电子自旋在 z 方向上投影为 $\frac{\hbar}{2}$ 的态。同理，

$$\chi_\downarrow = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{8}$$

代表电子自旋在 z 方向上投影为 $-\frac{\hbar}{2}$ 的态。而

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = a\chi_\uparrow + b\chi_\downarrow \tag{9}$$

则可以解释成这两个态的一个线性叠加态。

既然自旋是角动量，我们很自然要求它的算符满足角动量算符所满足的对易关系，即

$$\hat{S}_x\hat{S}_y - \hat{S}_y\hat{S}_x = i\hbar\hat{S}_z,\quad \hat{S}_y\hat{S}_z - \hat{S}_z\hat{S}_y = i\hbar\hat{S}_x,\quad \hat{S}_z\hat{S}_x - \hat{S}_x\hat{S}_z = i\hbar\hat{S}_y. \tag{10}$$

为了决定这些算符的具体形式，我们取 $\chi_\uparrow$ 和 $\chi_\downarrow$ 为 $\hat{S}_z$ 的本征态，即

$$\hat{S}_z\chi_\uparrow = \hat{S}_z\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\chi_\uparrow, \tag{11}$$

以及

$$\hat{S}_z\chi_\downarrow = \hat{S}_z\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2}\chi_\downarrow. \tag{12}$$

显然，这里只有一种选择，即

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{13}$$

然后，我们再来决定

$$\hat{S}_x = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix}. \tag{14}$$

由于 $\hat{S}_z\hat{S}_x - \hat{S}_x\hat{S}_z = i\hbar\hat{S}_y$ ，我们有

$$\begin{aligned}
& \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} - \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\
= & \ \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} a-a & b+b \\ -c-c & -d+d \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\times 2\begin{pmatrix} 0 & b \\ -c & 0 \end{pmatrix} \\
= & \ i\hbar\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{15}$$

由此，我们得到

$$\alpha = \delta = 0, \quad b = i\beta, \quad c = -i\gamma. \tag{16}$$

又利用对易关系式 $\hat{S}_y\hat{S}_z - \hat{S}_z\hat{S}_y = i\hbar\hat{S}_x$ ，我们有

$$\begin{aligned}
& \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} - \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix} \\
= & \ \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \alpha-\alpha & -\beta-\beta \\ \gamma+\gamma & -\delta+\delta \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\times 2\begin{pmatrix} 0 & -\beta \\ \gamma & 0 \end{pmatrix} \\
= & \ i\hbar\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{17}$$

由此，我们得到

$$a = d = 0, \quad \beta = -ib, \quad \gamma = ic, \tag{18}$$

将 $\hat{S}_x$ 和 $\hat{S}_y$ 写作

$$\hat{S}_x = \begin{pmatrix} 0 & b \\ c & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \begin{pmatrix} 0 & -ib \\ ic & 0 \end{pmatrix} \tag{19}$$

后，再利用对易式 $\hat{S}_x\hat{S}_y - \hat{S}_y\hat{S}_x = i\hbar\hat{S}_z$ ，我们有

$$\begin{aligned} \hat{S}_x\hat{S}_y - \hat{S}_y\hat{S}_x &= \begin{pmatrix} 0 & b \\ c & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & -ib \\ ic & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & -ib \\ ic & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & b \\ c & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} ibc & 0 \\ 0 & -ibc \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} -ibc & 0 \\ 0 & ibc \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2ibc & 0 \\ 0 & -2ibc \end{pmatrix} \\ &= i\hbar\hat{S}_z = i\frac{\hbar^2}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{20}$$

比较方程两边后，我们有

$$bc = \frac{\hbar^2}{4}. \tag{21}$$

当然，从这一方程，我们并不能够将 b 和 c 唯一地定下来。为了使得自旋算符 $\hat{S}_x$ 和 $\hat{S}_y$ 是厄密的， Pauli 做了如下的选择

$$b = c = \frac{\hbar}{2}. \tag{22}$$

由此，我们得到自旋算符的 Pauli 表示

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{23}$$

特别是，矩阵

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{24}$$

在文献中被称为 Pauli 矩阵。可以很容易地验证，这些矩阵满足下面的对易关系式

$$\begin{aligned} &\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 2i\hat{\sigma}_z, \quad \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y = 2i\hat{\sigma}_x, \quad \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z = 2i\hat{\sigma}_y, \\ &\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = \hat{I}, \quad \hat{\sigma}_x^\dagger = \hat{\sigma}_x, \quad \hat{\sigma}_y^\dagger = \hat{\sigma}_y, \quad \hat{\sigma}_z^\dagger = \hat{\sigma}_z, \end{aligned} \tag{25}$$

以及

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y+\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x=0,\quad \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z+\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y=0,\quad \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x+\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z=0. \tag{26}$$

这些恒等式今后经常会被用到。

$ 7.2 **总角动量的本征态**

作为角动量，自旋 $\hat{\mathbf{S}}$ 可以与轨道角动量 $\hat{\mathbf{L}}$ 相加，从而得到

$$\hat{\mathbf{J}}=\hat{\mathbf{S}}+\hat{\mathbf{L}}. \tag{27}$$

$\hat{\mathbf{J}}$ 被称之为电子的总角动量算符。由于 $\hat{\mathbf{S}}$ 和 $\hat{\mathbf{L}}$ 是电子的不同的自由度，我们可以要求对易关系式

$$\left[\hat{L}_\alpha,\,\hat{S}_\beta\right]=0 \tag{28}$$

对于任何的指标 α 和 β 都成立。由此，我们可以看到，总角动量算符 $\hat{\mathbf{J}}$ 也满足角动量算符所满足的对易关系

$$\left[\hat{J}_\alpha,\,\hat{J}_\beta\right]=i\hbar\sum_\gamma\epsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{J}_\gamma. \tag{29}$$

同理，总角动量算符的平方 $\hat{J}^2=\hat{J}_x^2+\hat{J}_y^2+\hat{J}_z^2$ 与总角动量算符的各个分量也都是彼此对易的。

另外一件重要的事实是，关系式

$$\left[\hat{L}^2,\,\hat{J}^2\right]=0 \tag{30}$$

成立。因此，我们可以取 $\left(\hat{J}^2,\,\hat{J}_z,\,\hat{L}^2,\,\hat{S}^2\right)$ 作为一组电子态的完备力学量集合。而相应的本征态则可以写作

$$\phi(\theta,\,\varphi,\,s_z)=\begin{pmatrix}\phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right)\\ \phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right)\end{pmatrix}. \tag{31}$$

下面，我们来看如何决定 $\phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right)$ 和 $\phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right)$ 的具体形式。

首先，我们要求 $\phi(\theta,\,\varphi,\,s_z)$ 是算符 $\hat{J}_z$ 的本征态。即我们有

$$
\begin{aligned}
\hat{J}_z \begin{pmatrix} \phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right) \\ \phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix} &= q\hbar \begin{pmatrix} \phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right) \\ \phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix} \\
&= \hat{L}_z \begin{pmatrix} \phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right) \\ \phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix} + \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right) \\ \phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix} \\
&= \hat{L}_z \begin{pmatrix} \phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right) \\ \phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix} + \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right) \\ -\phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix}. \qquad (32)
\end{aligned}
$$

由此，我们得到

$$
\hat{L}_z \begin{pmatrix} \phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right) \\ \phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(q-\frac{1}{2}\right)\hbar\phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right) \\ \left(q+\frac{1}{2}\right)\hbar\phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix}, \qquad (33)
$$

或是

$$
\begin{aligned}
\hat{L}_z\phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right) &= \left(q-\frac{1}{2}\right)\hbar\phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right), \\
\hat{L}_z\phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right) &= \left(q+\frac{1}{2}\right)\hbar\phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right). \qquad (34)
\end{aligned}
$$

换句话说， $\phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right)$ 和 $\phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right)$ 都是 $\hat{L}_z$ 的本征态。因此，我们可以取

$$
\phi(\theta,\,\varphi,\,s_z) = \begin{pmatrix} aY_{lm}\left(\theta,\,\varphi\right) \\ bY_{l(m+1)}\left(\theta,\,\varphi\right) \end{pmatrix}, \qquad (35)
$$

并由此得到

$$
\hat{J}_z\phi(\theta,\,\varphi,\,s_z) = \left(m+\frac{1}{2}\right)\hbar\,\phi(\theta,\,\varphi,\,s_z), \quad \hat{L}^2\phi(\theta,\,\varphi,\,s_z) = l(l+1)\hbar^2\phi(\theta,\,\varphi,\,s_z). \qquad (36)
$$

最后，我们要选定常数 a 和 b，使得 $\phi(\theta,\,\varphi,\,s_z)$ 也是 $\hat{J}^2$ 的本征态。为此，我们利用等式

$$
\begin{aligned}
\hat{J}^2 &= \left(\hat{\mathbf{L}}+\hat{\mathbf{S}}\right)^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}} \\
&= \begin{pmatrix} \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar\hat{L}_z & \hbar\hat{L}_- \\ \hbar\hat{L}_+ & \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 - \hbar\hat{L}_z \end{pmatrix} \qquad (37)
\end{aligned}
$$

这里，算符 $\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y$ 和 $\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y = \hat{L}_+^\dagger$ 分别称为轨道角动量的升和降算符。这是由于我们有下面的关系式

$$\begin{aligned}\hat{L}_+ Y_{lm}(\theta,\,\varphi) &= \sqrt{l(l+1)-m(m+1)}\,\hbar\,Y_{l(m+1)}(\theta,\,\varphi)\,,\\ \hat{L}_- Y_{lm}(\theta,\,\varphi) &= \sqrt{l(l+1)-m(m-1)}\,\hbar\,Y_{l(m-1)}(\theta,\,\varphi)\,.\end{aligned} \tag{38}$$

在这里，我们仅证明第一式。第二式的证明类似。

按照定义，我们有

$$\hat{L}_z|lm\rangle = m\hbar|lm\rangle. \tag{39}$$

让我们考虑如下定义的态

$$|\widetilde{\Psi}\rangle \equiv \hat{L}_+|lm\rangle. \tag{40}$$

对于我们的计算，一个十分有用的恒等式为

$$\hat{A}\hat{B} = \left[\hat{A},\,\hat{B}\right] + \hat{B}\hat{A}. \tag{41}$$

首先，我们将 $\hat{L}^2$ 作用到 $|\widetilde{\Psi}\rangle$ 上。利用恒等式 (41) ，我们有

$$\hat{L}^2|\widetilde{\Psi}\rangle = \hat{L}^2\hat{L}_+|lm\rangle = \left[\hat{L}^2,\,\hat{L}_+\right]|lm\rangle + \hat{L}_+\hat{L}^2|lm\rangle. \tag{42}$$

由于

$$\left[\hat{L}^2,\,\hat{L}_+\right] = \left[\hat{L}^2,\,\hat{L}_x + i\hat{L}_y\right] = \left[\hat{L}^2,\,\hat{L}_x\right] + i\left[\hat{L}^2,\,\hat{L}_y\right] = 0, \tag{43}$$

上式又可被写作

$$\hat{L}^2|\widetilde{\Psi}\rangle = \hat{L}_+\hat{L}^2|lm\rangle = l(l+1)\hbar^2\hat{L}_+|lm\rangle = l(l+1)\hbar^2|\widetilde{\Psi}\rangle. \tag{44}$$

换句话说， $|\widetilde{\Psi}\rangle$ 也是 $\hat{L}^2$ 的本征态，且本征值亦为 $l(l+1)\hbar^2$ 。

其次，恒等式

$$\begin{aligned}&\hat{L}_z|\widetilde{\Psi}\rangle = \hat{L}_z\hat{L}_+|lm\rangle = \left(\left[\hat{L}_z,\,\hat{L}_+\right] + \hat{L}_+\hat{L}_z\right)|lm\rangle\\ =\;&\left[\hat{L}_z,\,\hat{L}_+\right]|lm\rangle + \hat{L}_+\hat{L}_z|lm\rangle = \hbar\hat{L}_+|lm\rangle + m\hbar\hat{L}_+|lm\rangle\\ =\;&(m\hbar+\hbar)\hat{L}_+|lm\rangle = (m+1)\hbar|\widetilde{\Psi}\rangle\end{aligned} \tag{45}$$

成立。这意味着，$|\widetilde{\Psi}\rangle$ 也是 $\hat{L}_z$ 的本征态，且本征值为 $(m+1)\hbar$ 。

综上所述，我们有

$$|\widetilde{\Psi}\rangle = \hat{L}_+|lm\rangle = k|l(m+1)\rangle. \tag{46}$$

为了决定系数 k ，我们考虑 $|\widetilde{\Psi}\rangle$ 与自身的内积。

$$\begin{aligned}
&\langle\widetilde{\Psi}|\widetilde{\Psi}\rangle = |k|^2\langle l(m+1)|l(m+1)\rangle = |k|^2 \\
= \;& = \langle lm|\hat{L}_+^\dagger\hat{L}_+|lm\rangle = \langle lm|\hat{L}_-\hat{L}_+|lm\rangle \\
= \;& \langle lm|\left(\hat{L}_x - i\hat{L}_y\right)\left(\hat{L}_x + i\hat{L}_y\right)|lm\rangle = \langle lm|\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - i\hat{L}_y\hat{L}_x + i\hat{L}_x\hat{L}_y|lm\rangle \\
= \;& \langle lm|\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + i\left[\hat{L}_x,\, \hat{L}_y\right]|lm\rangle = \langle lm|\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z|lm\rangle \\
= \;& \left(l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2\right)\langle lm|lm\rangle = \left(l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2\right).
\end{aligned} \tag{47}$$

因此，我们有

$$k = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}\,\hbar. \tag{48}$$

公式 (38) 得证。

应用公式 (38) ，我们得到

$$\begin{aligned}
&\hat{J}^2\phi(\theta,\,\varphi,\,s_z) = \hat{J}^2\begin{pmatrix} aY_{lm}(\theta,\,\varphi) \\ bY_{l(m+1)}(\theta,\,\varphi)\end{pmatrix} = j(j+1)\hbar^2\begin{pmatrix} aY_{lm}(\theta,\,\varphi) \\ bY_{l(m+1)}(\theta,\,\varphi)\end{pmatrix} \\
= \;& \begin{pmatrix} \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar\hat{L}_z & \hbar\hat{L}_- \\ \hbar\hat{L}_+ & \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 - \hbar\hat{L}_z \end{pmatrix}\begin{pmatrix} aY_{lm}(\theta,\,\varphi) \\ bY_{l(m+1)}(\theta,\,\varphi)\end{pmatrix} \\
= \;& \begin{pmatrix} a\left[l(l+1) + \frac{3}{4} + m\right]\hbar^2\,Y_{lm}(\theta,\,\varphi) + b\sqrt{l(l+1) - m(m+1)}\hbar^2\,Y_{lm}(\theta,\,\varphi) \\ a\sqrt{l(l+1) - m(m+1)}\hbar^2\,Y_{l(m+1)}(\theta,\,\varphi) + b\left[l(l+1) + \frac{3}{4} - (m+1)\right]\hbar^2\,Y_{lm+1}(\theta,\,\varphi) \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

比较上式两边的系数后，我们得到联立方程组

$$\begin{aligned}
j(j+1)a = \lambda a &= a\left(l(l+1) + \frac{3}{4} + m\right) + b\sqrt{l(l+1) - m(m+1)}, \\
j(j+1)b = \lambda b &= a\sqrt{l(l+1) - m(m+1)} + b\left(l(l+1) + \frac{3}{4} - (m+1)\right).
\end{aligned} \tag{49}$$

移项后，我们进一步得到齐次方程组

$$\left(l(l+1) + \frac{3}{4} + m - \lambda\right)a + \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}\,b = 0,$$

$$\sqrt{l(l+1)-m(m+1)}\,a+\left(l(l+1)+\frac{3}{4}-(m+1)-\lambda\right)b=0. \tag{50}$$

解此方程组，我们得到下面两个解

$$\lambda_1=\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{3}{2}\right),\quad \lambda_2=\left(l-\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{1}{2}\right). \tag{51}$$

由于按定义，λ 对应于 $\hat{J}^2$ 的本征值 $j(j+1)$，我们看到，第一个解给出 $j=l+\frac{1}{2}$，而第二个解对应的是 $j=l-\frac{1}{2}$。

将 λ_1 代入方程组 (50) 后，我们得到

$$\left[l(l+1)+\frac{3}{4}+m-\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{3}{2}\right)\right]a+\sqrt{l(l+1)-m(m+1)}\,b=0, \tag{52}$$

或是

$$(-l+m)\,a+\sqrt{l(l+1)-m(m+1)}\,b=0. \tag{53}$$

由此，我们解得

$$a=\sqrt{\frac{l+m+1}{l-m}}\,b. \tag{54}$$

若我们取

$$b=\sqrt{l-m}, \tag{55}$$

则可以将算符 $\hat{J}^2$ 对应于本征值 $j=l+\frac{1}{2}$ 的本征态写作

$$\phi_{j=l+\frac{1}{2}}(\theta,\,\varphi,\,s_z)=C\begin{pmatrix}\sqrt{l+m+1}\,Y_{lm}(\theta,\,\varphi)\\ \sqrt{l-m}\,Y_{l(m+1)}(\theta,\,\varphi)\end{pmatrix}. \tag{56}$$

这里，归一化因子 C 由下面的方程

$$\begin{aligned}1 &= \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta d\varphi\ \phi^\dagger_{l+\frac{1}{2}}(\theta,\,\varphi,\,s_z)\phi_{l+\frac{1}{2}}(\theta,\,\varphi,\,s_z)\\ &= C^2\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta d\varphi\,(l+m+1)Y^*_{lm}(\theta,\,\varphi)Y_{lm}(\theta,\,\varphi)\\ &+ C^2\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta d\varphi\,(l-m)\,Y^*_{l(m+1)}(\theta,\,\varphi)Y_{l(m+1)}(\theta,\,\varphi)\\ &= C^2(l+m+1)+C^2(l-m)=(2l+1)C^2\end{aligned} \tag{57}$$

决定。即

$$C = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}. \tag{58}$$

因此，对应于本征值 $j = l + \frac{1}{2}$ ，我们最后得到

$$\phi_{j=l+\frac{1}{2}}(\theta,\, \varphi,\, s_z) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{pmatrix} \sqrt{l+m+1}\, Y_{lm}\,(\theta,\, \varphi) \\ \sqrt{l-m}\, Y_{l(m+1)}\,(\theta,\, \varphi) \end{pmatrix}. \tag{59}$$

同理，当 $l \neq 0$ 时，我们有如下的对应于总角动量本征值 $j = l - \frac{1}{2}$ 的本征函数

$$\phi_{j=l-\frac{1}{2}}(\theta,\, \varphi,\, s_z) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{pmatrix} -\sqrt{l-m}\, Y_{lm}\,(\theta,\, \varphi) \\ \sqrt{l+m+1}\, Y_{l(m+1)}\,(\theta,\, \varphi) \end{pmatrix}. \tag{60}$$

需要强调一点的是，当 $j = l + \frac{1}{2}$ 时， m 可以取值的范围是

$$m = l,\, l-1,\, \cdots\cdots, -(l+1). \tag{61}$$

这是由于，从 $Y_{lm}(\theta,\, \varphi)$ 的脚标来看， $m_{\max} = l$ 。而从 $Y_{l(m+1)}(\theta,\, \varphi)$ 的脚标来看， $m_{\min} = -(l+1)$ 。自然，这里有一个问题。既当 $m = m_{\min}$ 时，本征波函数 $\phi_{j=l+\frac{1}{2}}(\theta,\, \varphi,\, s_z)$ 的第一个分量为 $Y_{l(-(l+1))}(\theta,\, \varphi)$ 。而它没有意义。幸好，此时它前面的因子为

$$\sqrt{l + m_{\min} + 1} = \sqrt{l - (l+1) + 1} = 0. \tag{62}$$

因此，我们可以将第一个分量取为零。在这种情况下，相应的磁量子数 m_j 的取值为

$$m_j = l + \frac{1}{2},\, l - \frac{1}{2}, \cdots\cdots - \left(l + \frac{1}{2}\right). \tag{63}$$

故本征波函数 $\phi_{j=l+\frac{1}{2}}(\theta,\, \varphi,\, s_z)$ 有 $2j + 1 = 2\left(l + \frac{1}{2}\right) + 1 = 2l + 2$ 个分量。

同理，当 $j = l - \frac{1}{2}$ ， $l \neq 0$ 时， $m_{\max} = l - 1$ 。这是由 $\phi_{j=l-\frac{1}{2}}(\theta,\, \varphi,\, s_z)$ 的第二个分量 $Y_{l(m+1)}(\theta,\, \varphi)$ 决定的。又由于 $m_{\min} = -l$ ，故我们有

$$m = l-1,\, l-2,\, \cdots\cdots, -l, \tag{64}$$

或是

$$m_j = m_{\max} + \frac{1}{2} = l - \frac{1}{2},\, l - \frac{3}{2},\, \cdots\cdots, m_{\min} + \frac{1}{2} = -\left(l - \frac{1}{2}\right). \tag{65}$$

共有 $2j+1=2(l-1/2)+1=2l$ 个分量。

$ 7.3 碱金属原子光谱的双线结构与反常 Zeeman 效应

电子的自旋会对于类氢原子的光谱带来一些可以观测到的结果。首先，当不考虑电子的自旋时，氢原子中电子的哈密顿量为

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}-\frac{e^2}{r}. \tag{66}$$

当考虑自旋的影响时，我们应加进下面的自旋 - 轨道耦合相互作用项

$$\hat{H}'=\frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(-\frac{e^2}{r}\right)\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}\equiv\xi(r)\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}. \tag{67}$$

它是由相对论效应引起的，可以从 Dirac 方程中推导出来。我们要在这里强调一下的是，对于任何有限值 r，$\xi(r)>0$ 都成立。考虑到这一项的影响后，我们有 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{\hbar^2r^2}\hat{L}^2\right)+V(r)+\xi(r)\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}\right]\Psi(\mathbf{r})=E\Psi(\mathbf{r}). \tag{68}$$

注意到 $\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}$ 可以写成

$$\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}=\frac{1}{2}\left[\left(\hat{\mathbf{L}}+\hat{\mathbf{S}}\right)^2-\hat{L}^2-\hat{S}^2\right]=\frac{1}{2}\left[\hat{J}^2-\hat{L}^2-\frac{3}{4}\hbar^2\right]. \tag{69}$$

因此，上面的公式又可以改写作

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{\hbar^2r^2}\hat{L}^2\right)+V(r)+\frac{1}{2}\xi(r)\left(\hat{J}^2-\hat{L}^2-\frac{3}{4}\hbar^2\right)\right]\Psi(\mathbf{r})=E\Psi(\mathbf{r}). \tag{70}$$

若取

$$\Psi(\mathbf{r})=R(r)\psi_{ljm_j}(\theta,\,\varphi,\,s_z), \tag{71}$$

则我们有

$$\begin{aligned}ER(r)&=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}+V(r)R(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}R(r)\\&+\frac{1}{2}\xi(r)\left[j(j+1)\hbar^2-l(l+1)\hbar^2-\frac{3}{4}\hbar^2\right]R(r).\end{aligned} \tag{72}$$

这里有两种情况。

(i) 当 $j=l+\frac{1}{2}$ 时，我们有

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial R}{\partial r}+V(r)R(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}R(r)+\frac{l\hbar^2}{2}\xi(r)R(r)=ER(r). \tag{73}$$

(ii) 而当 $j=l-\frac{1}{2}$ 时，我们有

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial R}{\partial r}+V(r)R(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}R(r)-\frac{(l+1)\hbar^2}{2}\xi(r)R(r)=ER(r). \tag{74}$$

因此，不考虑电子自旋时的哈密顿量 $\hat{H}$ 对应于 l 的简并能级 E_{nl} 现在分裂成两条

$$E_{nlj=l+\frac{1}{2}}>E_{nlj=l-\frac{1}{2}}. \tag{75}$$

其后果是使得碱金属原子的光谱线产生了双线结构。

我们前面已经提到，将氢原子置于外磁场中时，其光谱线会发生分裂。这是由于附加的 Zeeman 相互作用

$$\widetilde{H}=\frac{eB}{2mc}\hat{L}_z \tag{76}$$

导致的。同理，由于电子所具有的自旋角动量 $\hat{\mathbf{S}}$ 也会贡献一个附加相互作用，使得 Zeeman 相互作用项变为

$$\widetilde{H}=\frac{eB}{2mc}\left(\hat{L}_z+2\hat{S}_z\right). \tag{77}$$

注意，$\hat{S}_z$ 前的系数是 2，不是 1。它的严格推导有赖于对于描述电子运动的相对论 Dirac 方程做非相对论近似。这在‘‘高等量子力学’’课程中会提到的。

因此，在存在外磁场的情况下，氢原子中电子运动所满足的 Schrödinger 方程为

$$\left(\frac{\hat{P}^2}{2m}-\frac{e^2}{r}\right)\psi(\mathbf{r})+\xi(r)\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}\psi(\mathbf{r})+\frac{eB}{2mc}\left(\hat{L}_z+2\hat{S}_z\right)\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r}). \tag{78}$$

要精确求解这一方程有一定的困难。这是由于

$$\psi(\mathbf{r})=R_{nl}(r)\phi_{ljm_j}(\theta,\,\varphi,\,s_z) \tag{79}$$

是完备算符组 $(\hat{J}^2,\, \hat{L}^2,\, \hat{J}_z)$ 的共同本征函数，但它不是 $\hat{S}_z$ 的本征函数。正是由于 Zeeman 相互作用项中算符 $\hat{S}_z$ 的存在，使得无法精确求解上面的 Schrödinger 方程。若我们满足于定性地理解反常 Zeeman 效应，可以暂时将该项中的一半略去，而将上面的方程写作

$$\left(\frac{\hat{P}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}\right)\psi(\mathbf{r}) + \xi(r)\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}\psi(\mathbf{r}) + \frac{eB}{2mc}\hat{J}_z\psi(\mathbf{r}) \cong E\psi(\mathbf{r}). \tag{80}$$

这一方程的本征函数仍为

$$\psi(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)\phi_{ljm_j}(\theta,\, \varphi,\, s_z), \tag{81}$$

而其本征值则为

$$E_{nlm_j} = E_{nlj} + m_j\hbar\omega_L. \tag{82}$$

因此，原来的每一条能级，现在分裂成 $2j+1$ 条。又由于 j 为半整数，我们看到 E_{nlj} 总是分裂成偶数条能级。

$ 7.4 **自旋单重态与三重态**

上面，我们仅仅讨论了单个电子的自旋。当有多个电子存在于体系之内十，它们的总自旋为

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2 + \cdots + \hat{\mathbf{S}}_N. \tag{83}$$

不难证明，若我们要求

$$\left[\hat{S}_{i\alpha},\, \hat{S}_{j\beta}\right] = 0 \tag{84}$$

当 $i \neq j$ 时成立的话，则这样定义的自旋算符的三个分量 $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ 仍然满足对易关系

$$\left[\hat{S}_x,\, \hat{S}_y\right] = i\hbar\hat{S}_z,\quad \left[\hat{S}_y,\, \hat{S}_z\right] = i\hbar\hat{S}_x,\quad \left[\hat{S}_z,\, \hat{S}_x\right] = i\hbar\hat{S}_y. \tag{85}$$

同理，我们可以定义

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2, \tag{86}$$

并且证明

$$\left[\hat{S}^2,\, \hat{S}_x\right] = \left[\hat{S}^2,\, \hat{S}_y\right] = \left[\hat{S}^2,\, \hat{S}_z\right] = 0. \tag{87}$$

关于多个角动量算符耦合的一般理论，我们将在学习角动量算符理论时讨论。下面，我们将仅考虑两个电子自旋互相耦合的情况。

在这种情况下，我们有

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 &= \left(\hat{\mathbf{S}}_1+\hat{\mathbf{S}}_2\right)^2=\hat{S}_1^2+\hat{S}_2^2+2\hat{\mathbf{S}}_1\cdot\hat{\mathbf{S}}_2 \\ &= \frac{3}{4}\hbar^2\hat{I}_1\otimes\hat{I}_2+\frac{3}{4}\hbar^2\hat{I}_1\otimes\hat{I}_2+2\times\frac{1}{4}\hbar^2\left(\hat{\sigma}_{1x}\otimes\hat{\sigma}_{2x}+\hat{\sigma}_{1y}\otimes\hat{\sigma}_{2y}+\hat{\sigma}_{1z}\otimes\hat{\sigma}_{2z}\right) \\ &= \frac{3}{2}\hbar^2\hat{I}_1\otimes\hat{I}_2+\frac{1}{2}\hbar^2\left(\hat{\sigma}_{1x}\otimes\hat{\sigma}_{2x}+\hat{\sigma}_{1y}\otimes\hat{\sigma}_{2y}+\hat{\sigma}_{1z}\otimes\hat{\sigma}_{2z}\right).\end{aligned}\tag{88}$$

分别用

$$\alpha(1)=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1,\quad \beta(1)=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1,\quad \alpha(2)=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2,\quad \beta(2)=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2\tag{89}$$

表示自旋算符 $\hat{S}_{1z}$ 和 $\hat{S}_{2z}$ 的本征态。因此，自旋算符 $\hat{\mathbf{S}}=\hat{\mathbf{S}}_1+\hat{\mathbf{S}}_2$ 作用其上的是一个四维空间。它的一组基底是

$$\alpha(1)\otimes\alpha(2),\quad \alpha(1)\otimes\beta(2),\quad \beta(1)\otimes\alpha(2),\quad \beta(1)\otimes\beta(2).\tag{90}$$

在这组基底下， $\hat{S}^2$ 可以写作一个矩阵。为此，我们需要计算 $\hat{S}^2$ 在各个基底态上的作用 (为了节省篇幅，下面的计算中将略去直乘号) 。我们有

$$\begin{aligned}&\hat{S}^2\alpha(1)\alpha(2)=\frac{3}{2}\hbar^2\alpha(1)\alpha(2)+\frac{1}{2}\hbar^2\left(\hat{\sigma}_{1x}\hat{\sigma}_{2x}+\hat{\sigma}_{1y}\hat{\sigma}_{2y}+\hat{\sigma}_{1z}\hat{\sigma}_{2z}\right)\alpha(1)\alpha(2) \\ =\;& \frac{3}{2}\hbar^2\alpha(1)\alpha(2)+\frac{1}{2}\hbar^2\beta(1)\beta(2)+\frac{1}{2}\hbar^2(i)^2\beta(1)\beta(2)+\frac{1}{2}\hbar^2\alpha(1)\alpha(2) \\ =\;& 2\hbar^2\alpha(1)\alpha(2),\end{aligned}\tag{91}$$

$$\begin{aligned}&\hat{S}^2\alpha(1)\beta(2)=\frac{3}{2}\hbar^2\alpha(1)\beta(2)+\frac{1}{2}\hbar^2\left(\hat{\sigma}_{1x}\hat{\sigma}_{2x}+\hat{\sigma}_{1y}\hat{\sigma}_{2y}+\hat{\sigma}_{1z}\hat{\sigma}_{2z}\right)\alpha(1)\beta(2) \\ =\;& \frac{3}{2}\hbar^2\alpha(1)\beta(2)+\frac{1}{2}\hbar^2\beta(1)\alpha(2)+\frac{1}{2}\hbar^2\beta(1)\alpha(2)-\frac{1}{2}\hbar^2\alpha(1)\beta(2) \\ =\;& \hbar^2\alpha(1)\beta(2)+\hbar^2\beta(1)\alpha(2),\end{aligned}\tag{92}$$

$$\begin{aligned}&\hat{S}^2\beta(1)\alpha(2)=\frac{3}{2}\hbar^2\beta(1)\alpha(2)+\frac{1}{2}\hbar^2\left(\hat{\sigma}_{1x}\hat{\sigma}_{2x}+\hat{\sigma}_{1y}\hat{\sigma}_{2y}+\hat{\sigma}_{1z}\hat{\sigma}_{2z}\right)\beta(1)\alpha(2) \\ =\;& \frac{3}{2}\hbar^2\beta(1)\alpha(2)+\frac{1}{2}\hbar^2\alpha(1)\beta(2)+\frac{1}{2}\hbar^2\alpha(1)\beta(2)-\frac{1}{2}\hbar^2\beta(1)\alpha(2) \\ =\;& \hbar^2\alpha(1)\beta(2)+\hbar^2\beta(1)\alpha(2),\end{aligned}\tag{93}$$

$$
\begin{aligned}
\hat{S}^2\beta(1)\beta(2) = \frac{3}{2}\hbar^2\beta(1)\beta(2) + \frac{1}{2}\hbar^2\left(\hat{\sigma}_{1x}\hat{\sigma}_{2x} + \hat{\sigma}_{1y}\hat{\sigma}_{2y} + \hat{\sigma}_{1z}\hat{\sigma}_{2z}\right)\beta(1)\beta(2) \\
= \frac{3}{2}\hbar^2\beta(1)\beta(2) + \frac{1}{2}\hbar^2\alpha(1)\alpha(2) + \frac{1}{2}\hbar^2(-i)^2\alpha(1)\alpha(2) + \frac{1}{2}\hbar^2\beta(1)\beta(2) \\
= 2\hbar^2\beta(1)\beta(2). \qquad (94)
\end{aligned}
$$

由此，我们得到 $\hat{S}^2$ 的矩阵为

$$
\hat{S}^2 = \begin{pmatrix} 2\hbar^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hbar^2 & \hbar^2 & 0 \\ 0 & \hbar^2 & \hbar^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\hbar^2 \end{pmatrix}. \qquad (95)
$$

它的本征值由下面的方程

$$
\begin{aligned}
\mathrm{Det}\left|\hat{S}^2 - \lambda\hat{I}\right| &= \begin{vmatrix} 2\hbar^2-\lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hbar^2-\lambda & \hbar^2 & 0 \\ 0 & \hbar^2 & \hbar^2-\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\hbar^2-\lambda \end{vmatrix} \\
&= \left(2\hbar^2-\lambda\right)^2\left[\left(\hbar^2-\lambda\right)^2 - \hbar^4\right] = 0 \qquad (96)
\end{aligned}
$$

来决定。由此，我们可以得到 $\hat{S}^2$ 的前两个本征值为

$$
\lambda_1 = 2\hbar^2, \quad \lambda_2 = 2\hbar^2. \qquad (97)
$$

而后两个本征值则由方程

$$
\left(\hbar^2-\lambda\right)^2 - \hbar^4 = 0 \qquad (98)
$$

给出。由此，我们得到 $\lambda_3 = 2\hbar^2$ 和 $\lambda_4 = 0$ 。

对应于三个简并的本征值 $\lambda_{1,2,3} = 2\hbar^2$ 本征态分别为

$$
\psi_1 = \alpha(1)\alpha(2) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2, \qquad (99)
$$

$$
\psi_2 = \beta(1)\beta(2) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2, \qquad (100)
$$

$$
\begin{aligned}
\psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)\right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2+\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2\right]
\end{aligned} \tag{101}
$$

同理，我们可以解得 $\hat{S}^2$ 相应于本征值 $\lambda_4=0$ 的本征态为

$$
\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2-\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2\right]. \tag{102}
$$

现在，让我们考虑一下这些态的物理意义。由于 $\hat{S}^2$ 是总角动量算符，我们期待它的本征值为 $S(S+1)\hbar^2$ 。因此， ψ_1, ψ_2 和 ψ_3 是自旋值为 1 的态，而 ψ_4 则是自旋为零的态。同时，不难验证，若用算符 $\hat{S}_z=\hat{S}_{1z}+\hat{S}_{2z}$ 作用在这些态上，我们得到

$$
\hat{S}_z\psi_1=\hbar\psi_1,\quad \hat{S}_z\psi_2=-\hbar\psi_2,\quad \hat{S}_z\psi_3=0\,\psi_3,\quad \hat{S}_z\psi_4=0\,\psi_4. \tag{103}
$$

因此，它们也是 $\hat{S}_z$ 的本征态。其中， (ψ_1, ψ_2, ψ_3) 称为三重态，而 ψ_4 则称为单重态。这些态在凝聚态物理和原子分子物理的研究中有很大的用处。

练习：习题集 6.12， 6.14， 6.19， 6.22， 6.27， 6.46 。

阅读教科书 308(312) 至 316(321) 页的 9.5 节。

第八章、定态微扰论

在前面的几章中，我们介绍了一些可以精确求解的例子。但在实际工作中，我们所遇到的问题多数都是无法精确求解的。这就需要我们引入一些近似方法。最常用的两个近似方法是微扰论和变分方法。在这一章中，我们介绍微扰论方法。

$ 8.1 **非简并态微扰论**

在许多情况下，我们可以将一个给定的哈密顿量 $\hat{H}$ 分为两部份

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \hat{H}_0 + \lambda\hat{W}. \tag{1}$$

这里， $\hat{H}_0$ 是一个可以精确求解的哈密顿量。即我们可以精确地求得它的全部本征值和本征函数

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}. \tag{2}$$

而 λ 则为一个小参量。

假设 $\hat{H}_0$ 的某一个本征值 $E_k^{(0)}$ 是非简并的，即只有一个本征态 $\psi_k^{(0)}$ 与它相对应。当 λ 不太大时，我们可以将哈密顿量 $\hat{H}$ 的某一个本征值 E_k 和本征函数 ψ_k 按照 λ 做展开，即

$$\begin{aligned} E_k &= E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \cdots, \\ \psi_k &= \psi_k^{(0)} + \lambda\psi_k^{(1)} + \lambda^2\psi_k^{(2)} + \cdots. \end{aligned} \tag{3}$$

我们现在的任务就是要求出这些待定的数值 $\{E_k^{(1)}, E_k^{(2)}, \cdots\}$ 和函数 $\{\psi_k^{(1)}, \psi_k^{(2)}, \cdots\}$。为此，我们将 E_k 和 ψ_k 代入 Schrödinger 方程

$$\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k. \tag{4}$$

由此，我们得到

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_k &= \left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{W}\right)\left(\psi_k^{(0)} + \lambda\psi_k^{(1)} + \lambda^2\psi_k^{(2)} + \cdots\right) \\ &= E_k\psi_k = \left(E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \cdots\right)\left(\psi_k^{(0)} + \lambda\psi_k^{(1)} + \lambda^2\psi_k^{(2)} + \cdots\right). \end{aligned} \tag{5}$$

将上式的两边展开后，我们比较 λ 幂次的系数。首先比较公式两边零次幂的系数。我们得到

$$\hat{H}_0\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}. \tag{6}$$

这是我们已经知道的事实。

其次，比较 λ 的一次幂的系数后，我们得到

$$\hat{H}_0\psi_k^{(1)} + \hat{W}\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(1)} + E_k^{(1)}\psi_k^{(0)}, \tag{7}$$

或是

$$\left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right)\psi_k^{(1)} = \left(E_k^{(1)} - \hat{W}\right)\psi_k^{(0)}. \tag{8}$$

同理，比较等式两边 λ^2 项的系数后，我们有

$$\hat{H}_0\psi_k^{(2)} + \hat{W}\psi_k^{(1)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(2)} + E_k^{(1)}\psi_k^{(1)} + E_k^{(2)}\psi_k^{(0)}, \tag{9}$$

或是

$$\left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right)\psi_k^{(2)} = \left(E_k^{(1)} - \hat{W}\right)\psi_k^{(1)} + E_k^{(2)}\psi_k^{(0)}. \tag{10}$$

由于 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 的全体构成了一组完备函数族，我们可以将公式 (8) 中的 $\psi_k^{(1)}$ 写作

$$\psi_k^{(1)} = \sum_n a_n\psi_n^{(0)}. \tag{11}$$

代入公式 (8) 后，我们得到

$$\left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right)\sum_n a_n\psi_n^{(0)} = \sum_n a_n\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right)\psi_n^{(0)} = \left(E_k^{(1)} - \hat{W}\right)\psi_k^{(0)}. \tag{12}$$

取此式两边与 $\psi_m^{(0)}$ 的内积后，我们有

$$\begin{aligned} & \sum_n a_n\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right)\left(\psi_m^{(0)},\, \psi_n^{(0)}\right) = \sum_n a_n\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right)\delta_{mn} \\ = \ & a_m\left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}\right) = E_k^{(1)}\delta_{mk} - \left(\psi_m^{(0)}, \hat{W}\psi_k^{(0)}\right). \end{aligned} \tag{13}$$

特别是，若我们取 $m = k$，则得到

$$0 = E_k^{(1)} - W_{kk}, \tag{14}$$

或是

$$E_k^{(1)} = W_{kk}. \tag{15}$$

也就是说，能量的一级修正为

$$\lambda E_k^{(1)} = \lambda W_{kk} = \lambda \langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} | \psi_k^{(0)} \rangle. \tag{16}$$

而当 $m \neq k$ 时，我们有

$$a_m \left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)} \right) = -W_{mk}. \tag{17}$$

解此方程，我们得到

$$a_m = -\frac{W_{mk}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} = \frac{W_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}}. \tag{18}$$

而 a_k 则由归一化条件

$$\begin{aligned} 1 &= \left(\psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)},\, \psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} \right) \\ &\cong 1 + \lambda \left(\psi_k^{(1)},\, \psi_k^{(0)} \right) + \lambda \left(\psi_k^{(0)},\, \psi_k^{(1)} \right) \end{aligned} \tag{19}$$

来决定。将

$$\psi_k^{(1)} = \sum_n a_n \psi_n^{(0)} \tag{20}$$

代入后，我们有

$$\overline{a}_k + a_k = 0. \tag{21}$$

因此， a_k 可以写作一个纯虚数，记作 $a_k = i\gamma$ 。这样，准确到 λ 的一次幂，ψ_k 现在可以写作

$$\begin{aligned} \psi_k &\cong \psi_k^{(0)} + i\lambda\gamma\psi_k^{(0)} + \lambda \sum_{m\neq k} a_m \psi_m^{(0)} \cong e^{i\lambda\gamma}\psi_k^{(0)} + \lambda \sum_{m\neq k} a_m \psi_m^{(0)} \\ &= e^{i\lambda\gamma} \left(\psi_k^{(0)} + \lambda \sum_{m\neq k} a_m e^{-i\lambda\gamma} \psi_m^{(0)} \right) \cong e^{i\lambda\gamma} \left(\psi_k^{(0)} + \lambda \sum_{m\neq k} a_m \psi_m^{(0)} \right). \end{aligned} \tag{22}$$

因此，考虑了展开系数 a_k 的修正后，只是使得整个波函数获得了一个相因子 $e^{i\lambda\gamma}$ 。这是无关紧要的，可以略去不计。这样，准确到 λ 的一次幂，我们可以将 ψ_k 写作

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \lambda \sum_{m\neq k} \frac{W_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} = \psi_k^{(0)} + \sum_{m\neq k} \frac{H'_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}. \tag{23}$$

同理，利用公式 (10) ，我们可以将波函数和能量的修正进一步计算到 λ^2 项。为此，我们做 $\psi_k^{(2)}$ 的展开

$$\psi_k^{(2)} = \sum_n b_n \psi_n^{(0)}. \tag{24}$$

代入公式 (10) 后，我们有

$$\begin{aligned}\left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right) \sum_n b_n \psi_n^{(0)} &= \sum_n b_n \left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right) \psi_n^{(0)} \\ &= \sum_{n\neq k} a_n \left(E_k^{(1)} - \hat{W}\right) \psi_n^{(0)} + E_k^{(2)} \psi_k^{(0)}.\end{aligned} \tag{25}$$

做此式与 $\psi_m^{(0)}$ 的内积后，我们有

$$\sum_n b_n \left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right) \delta_{nm} = \sum_{n\neq k} a_n E_k^{(1)} \delta_{nm} - \sum_{n\neq k} a_n W_{mn} + E_k^{(2)} \delta_{mk}, \tag{26}$$

或是

$$b_m \left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}\right) = \sum_{n\neq k} a_n E_k^{(1)} \delta_{nm} - \sum_{n\neq k} a_n W_{mn} + E_k^{(2)} \delta_{mk}. \tag{27}$$

当 $m = k$ 时，我们有

$$0 = -\sum_{n\neq k} a_n W_{kn} + E_k^{(2)}. \tag{28}$$

由此，我们解得

$$\begin{aligned}E_k^{(2)} &= \sum_{n\neq k} a_n W_{kn} = \sum_{n\neq k} \frac{W_{nk} W_{kn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \\ &= \sum_{n\neq k} \frac{|W_{nk}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} = -\sum_{n\neq k} \frac{|W_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}.\end{aligned} \tag{29}$$

因此，准确到 λ 的二次幂，我们得到的体系的能量为

$$E_k(\lambda) = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(0)} + \lambda^2 E_k^{(2)} = E_k^{(0)} + \lambda W_{kk} - \lambda^2 \sum_{n\neq k} \frac{|W_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{30}$$

令 $\lambda = 1$，我们最后得到

$$E_k = E_k^{(0)} + W_{kk} - \sum_{n\neq k} \frac{|W_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{31}$$

而波函数则可以写作

$$\begin{aligned} \psi_k &= \psi_k^{(0)} + \sum_{n\neq k} \frac{W_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_n^{(0)} + \sum_{m\neq k} \left(\sum_{n\neq k} \frac{W_{mn} W_{nk}}{\left(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}\right)\left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right)} \right. \\ &- \left. \frac{W_{mk} W_{kk}}{\left(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}\right)^2} \right) \psi_m^{(0)} - \frac{1}{2} \left(\sum_{n\neq k} \frac{|W_{nk}|^2}{\left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right)^2} \right) \psi_k^{(0)}. \end{aligned} \tag{32}$$

在推导这一公式时，需要考虑到波函数归一化条件带来的修正。具体计算可以在教科书 (第三版)499 页上的脚注中找到。

从上面的推导，我们可以看到，微扰展开的适用范围是由下式

$$\left| \frac{W_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \right| \ll 1 \tag{33}$$

决定的。当这一条件成立时，波函数和能量随参数 λ 展开的幂级数可以很快地收敛。因此，我们可以只取展开式的前几项。

例 8.1: 一个平面转子的哈密顿量可以写作

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2I} \hat{L}_\varphi^2 = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\varphi^2}. \tag{34}$$

这里， I 为其转动惯量。解 Schrödinger 方程

$$\hat{H}_0 \psi = E\psi = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\varphi^2} \psi \tag{35}$$

后，我们得到

$$E_m = \frac{\hbar^2 m^2}{2I}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{36}$$

相应的本征波函数为

$$\psi_m^{(0)}(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}. \tag{37}$$

显然，当 $m=0$ 时 $\psi_0^{(0)}(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ 是非简并的。但其它本征态都是二重简并的。

现在，我们在 x 方向引入一个均匀电场 $\mathbf{E}=E\mathbf{e}_x$ 。则转子与电场的相互作用哈密顿量可以写作

$$\hat{H}'=-\mathbf{E}\cdot\mathbf{P}=-qEl\cos\varphi. \tag{38}$$

这里，$\mathbf{P}$ 是转子的电偶极矩。将 $\hat{H}'$ 视作微扰，我们来计算基态能量 E_0 和基态波函数 $\psi_0^{(0)}$ 的改变。

按照非简并态微扰论，基态能量的修正可以写作

$$E_0\cong E_0^{(0)}+\langle\psi_0^{(0)}|\hat{H}'|\psi_0^{(0)}\rangle-\sum_{m\neq 0}\frac{\left|\langle\psi_0^{(0)}|\hat{H}'|\psi_m^{(0)}\rangle\right|^2}{E_m^{(0)}-E_0^{(0)}}. \tag{39}$$

按照定义，我们有

$$\langle\psi_0^{(0)}|\hat{H}'|\psi_0^{(0)}\rangle=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}(-qEl)\cos\varphi\,d\varphi=0. \tag{40}$$

而

$$\begin{aligned}\langle\psi_0^{(0)}|\hat{H}'|\psi_m^{(0)}\rangle &= \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}(-qEl)\,e^{im\varphi}\ \cos\varphi\,d\varphi\\ &= -\frac{qEl}{2\pi}\int_0^{2\pi}e^{im\varphi}\,\frac{e^{i\varphi}+e^{-i\varphi}}{2}\,d\varphi\\ &= -\frac{EP}{4\pi}\left(2\pi\delta_{m,-1}+2\pi\delta_{m,1}\right)=-\frac{EP}{2}\left(\delta_{m,-1}+\delta_{m,1}\right).\end{aligned} \tag{41}$$

代入公式 (39) 后，我们得到

$$\begin{aligned}E_0 &\cong E_0^{(0)}-\sum_{m\neq 0}\frac{\left(-\frac{EP}{2}\right)^2}{E_m^{(0)}-E_0^{(0)}}\delta_{m,1}-\sum_{m\neq 0}\frac{\left(-\frac{EP}{2}\right)^2}{E_m^{(0)}-E_0^{(0)}}\delta_{m,-1}\\ &= E_0^{(0)}-2\frac{E^2P^2}{4}\frac{1}{\frac{\hbar^2}{2I}}=E_0^{(0)}-\frac{E^2P^2I}{\hbar^2}.\end{aligned} \tag{42}$$

而相应的波函数则为

$$\psi_0\ \cong\ \psi_0^{(0)}-\sum_{m\neq 0}\frac{\langle m|\hat{H}'|0\rangle}{E_m^{(0)}-E_0^{(0)}}\psi_m^{(0)}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} - \frac{\left(-\frac{EP}{2}\right)}{\frac{\hbar^2}{2I}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi} - \frac{\left(-\frac{EP}{2}\right)}{\frac{\hbar^2}{2I}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\varphi} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(1 + \frac{EPI}{\hbar^2}\left(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}\right)\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(1 + \frac{2EPI}{\hbar^2}\cos\varphi\right). \qquad (43)
\end{aligned}
$$

因此，转子的轴线与外加电场方向 $\mathbf{e}_x$ 的夹角为 φ 的几率密度为

$$
|\psi_0(\varphi)|^2 = \frac{1}{2\pi}\left(1 + \frac{2EPI}{\hbar^2}\cos\varphi\right)^2. \qquad (44)
$$

也就是说，转子的极化与外电场方向平行的几率较大，而反平行的几率则较小。

为了微扰论方法适用，我们要求

$$
\left|\frac{PE\cos\varphi}{E_m^{(0)} - E_0^{(0)}}\right| \cong \left|\frac{PE}{\frac{\hbar^2}{2I}}\right| \ll 1, \qquad (45)
$$

或是

$$
E \ll \frac{\hbar^2}{2IP} \qquad (46)
$$

成立。否则的话，微扰论的结果就会变得不可靠。

例 8.2: 一个粒子在一维势场 $V(x)$ 中运动。设其能量本征值为 $E_n^{(0)}$, $n = 1, 2, \cdots$ 。在微扰哈密顿量

$$
\hat{H}' = \frac{\lambda}{m}\hat{p}_x \qquad (47)
$$

的作用下，求能级的二级修正。

解：在没有微扰存在的情况下，体系的哈密顿量为

$$
\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x). \qquad (48)
$$

假设其完备的本征函数族为 $\{\psi_n^{(0)}\}$ ，相应的本征值为 $\{E_n^{(0)}\}$ 。我们首先计算

$$
E_0^{(1)} = \langle\psi_0^{(0)}|\hat{H}'|\psi_0^{(0)}\rangle = \left\langle \psi_0^{(0)} \left| \frac{\lambda}{m}\hat{p}_x \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle. \qquad (49)
$$

利用对易关系

$$
\left[\hat{x},\, \hat{H}_0\right] = \left[\hat{x},\, \frac{\hat{p}_x^2}{2m}\right] = \frac{i\hbar}{m}\hat{p}_x, \qquad (50)
$$

我们有

$$\begin{aligned}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \left[\hat{x},\, \hat{H}_0\right] \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle &= \left(E_0^{(0)} - E_0^{(0)}\right) \langle \psi_0^{(0)} | \hat{x} | \psi_0^{(0)} \rangle = 0 \\ = \;& i\hbar \left\langle \psi_0^{(0)} \left| \frac{\hat{p}_x}{m} \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle = i\frac{\hbar}{\lambda} \left\langle \psi_0^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle.\end{aligned} \tag{51}$$

因此，我们得到的一级能量修正为

$$E_0^{(1)} = \left\langle \psi_0^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle = 0. \tag{52}$$

下面，我们再来计算二级能量修正

$$E_0^{(2)} = -\sum_{n\neq 0} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \left| \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_0^{(0)} \rangle \right|^2. \tag{53}$$

实际上，从上面的对易关系，我们得到

$$\begin{aligned}\left\langle \psi_n^{(0)} \left| \left[\hat{x},\, \hat{H}_0\right] \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle &= \left(E_0^{(0)} - E_n^{(0)}\right) \langle \psi_n^{(0)} | \hat{x} | \psi_0^{(0)} \rangle \\ = \;& i\frac{\hbar}{\lambda} \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle.\end{aligned} \tag{54}$$

因此，我们有

$$\frac{\lambda}{i\hbar} \left(E_0^{(0)} - E_n^{(0)}\right) \langle \psi_n^{(0)} | \hat{x} | \psi_0^{(0)} \rangle = \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle. \tag{55}$$

代入公式 (53) 后，我们有

$$\begin{aligned}E_0^{(2)} &= -\sum_{n\neq 0} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \frac{\lambda^2}{\hbar^2} \left(E_n^{(0)} - E_0^{(0)}\right)^2 \left| \langle \psi_n^{(0)} | \hat{x} | \psi_0^{(0)} \rangle \right|^2 \\ &= -\frac{\lambda^2}{\hbar^2} \sum_{n\neq 0} \left(E_n^{(0)} - E_0^{(0)}\right) \left| \langle \psi_n^{(0)} | \hat{x} | \psi_0^{(0)} \rangle \right|^2.\end{aligned} \tag{56}$$

为了完成计算，我们需要用到下面的求和法则

$$\sum_n \left(E_0^{(0)} - E_n^{(0)}\right) \left| \langle \psi_n^{(0)} | \hat{x} | \psi_0^{(0)} \rangle \right|^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}. \tag{57}$$

将其代入后，我们最后得到

$$E_0^{(2)} = -\frac{\lambda^2}{2m}. \tag{58}$$

为了证明这一求和法则，我们从对易关系

$$\left[\hat{x},\,\left[\hat{x},\,\hat{H}_0\right]\right]=\left[\hat{x},\,\frac{i\hbar}{m}\hat{p}_x\right]=\frac{i\hbar}{m}i\hbar=-\frac{\hbar^2}{m} \tag{59}$$

出发。取上式两边在 $\psi_0^{(0)}$ 下的平均值，我们得到

$$\begin{aligned}
&-\left\langle\psi_0^{(0)}\left|\frac{\hbar^2}{m}\right|\psi_0^{(0)}\right\rangle=-\frac{\hbar^2}{m}\\
=&\ \left\langle\psi_0^{(0)}\left|\left[\hat{x},\,\left[\hat{x},\,\hat{H}_0\right]\right]\right|\psi_0^{(0)}\right\rangle=\left\langle\psi_0^{(0)}\left|\,\hat{x}\left[\hat{x},\,\hat{H}_0\right]\right|\psi_0^{(0)}\right\rangle-\left\langle\psi_0^{(0)}\left|\left[\hat{x},\,\hat{H}_0\right]\hat{x}\,\right|\psi_0^{(0)}\right\rangle\\
=&\ \langle\psi_0^{(0)}|\hat{x}\hat{x}\hat{H}_0|\psi_0^{(0)}\rangle-\langle\psi_0^{(0)}|\hat{x}\hat{H}_0\hat{x}|\psi_0^{(0)}\rangle-\langle\psi_0^{(0)}|\hat{x}\hat{H}_0\hat{x}|\psi_0^{(0)}\rangle+\langle\psi_0^{(0)}|\hat{H}_0\hat{x}\hat{x}|\psi_0^{(0)}\rangle\\
=&\ 2E_0^{(0)}\langle\psi_0^{(0)}|\hat{x}^2|\psi_0^{(0)}\rangle-2\langle\psi_0^{(0)}|\hat{x}\hat{H}_0\hat{x}|\psi_0^{(0)}\rangle.
\end{aligned} \tag{60}$$

再将单位分解

$$\hat{I}=\sum_n|\psi_n^{(0)}\rangle\langle\psi_n^{(0)}| \tag{61}$$

插入到上式的右边后，我们得到

$$\begin{aligned}
&2E_0^{(0)}\sum_n\langle\psi_0^{(0)}|\hat{x}|\psi_n^{(0)}\rangle\langle\psi_n^{(0)}|\hat{x}|\psi_0^{(0)}\rangle-\sum_n 2E_n^{(0)}\langle\psi_0^{(0)}|\hat{x}|\psi_n^{(0)}\rangle\langle\psi_n^{(0)}|\hat{x}|\psi_0^{(0)}\rangle\\
=&\ 2\sum_n\left(E_0^{(0)}-E_n^{(0)}\right)\left|\langle\psi_0^{(0)}|\hat{x}|\psi_n^{(0)}\rangle\right|^2.
\end{aligned} \tag{62}$$

将此式两边同乘 $\frac{1}{2}$ 后，即可得到我们所要求的求和法则。

\$ 8.2 简并态微扰论

在实际工作中，特别是在处理多体体系时，常常遇到基态是简并或近乎简并的情况。在这种情况下，上面所述的微扰论方法不再适用。为此，我们需要重新回到微扰展开公式。

为了确定起见，我们假设能级 $E_n^{(0)}$ 是 f_n 重简并的。即我们有

$$\hat{H}_0|n\nu\rangle=E_n^{(0)}|n\nu\rangle,\quad \nu=1,\,2,\cdots,\,f_n, \tag{63}$$

以及

$$\langle m\mu|n\nu\rangle=\delta_{mn}\delta_{\mu\nu}. \tag{64}$$

现在，我们考虑本征方程

$$\hat{H}|\psi\rangle = \left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'\right)|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \tag{65}$$

做与 $\langle m\mu|$ 的内积后，我们得到

$$\left\langle m\mu\left|\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'\right)\right|\psi\right\rangle = E_m^{(0)}\langle m\mu|\psi\rangle + \lambda\langle m\mu|\hat{H}'|\psi\rangle = E\langle m\mu|\psi\rangle, \tag{66}$$

或是

$$E_m^{(0)}C_{m\mu} + \lambda\sum_n\sum_{\nu=1}^{f_n}\langle m\mu|\hat{H}'|n\nu\rangle\langle n\nu|\psi\rangle = E_m^{(0)}C_{m\mu} + \lambda\sum_n\sum_{\nu=1}^{f_n}H'_{m\mu,n\nu}C_{n\nu} = EC_{m\mu}. \tag{67}$$

这里， $C_{m\mu}$ 为 ψ 按照完备族 $\{|n\nu\rangle\}$ 做展开，其中 $|m\mu\rangle$ 一项的展开系数。

原则上讲，我们现在可以将这一方程改写成如下的齐次方程组

$$\left(E_m^{(0)} - E\right)C_{m\mu} + \lambda\sum_n\sum_{\nu=1}^{f_n}H'_{m\mu,n\nu}C_{n\nu} = 0. \tag{68}$$

然后，通过求解这一方程，我们即可得到本征 E 和展开系数 $\{C_{n\nu}\}$ 。但是实际上，这是一个非常大的方程组，无法严格求解。为此，我们引入展开式

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \cdots \tag{69}$$

以及

$$C_{n\nu} = C_{n\nu}^{(0)} + \lambda C_{n\nu}^{(1)} + \lambda^2 C_{n\nu}^{(2)} + \cdots. \tag{70}$$

将它们代入上面的方程后，再比较参数 λ 各次幂的系数，我们得到

$$\left(E^{(0)} - E_m^{(0)}\right)C_{m\mu}^{(0)} = 0, \tag{71}$$

$$\left(E^{(0)} - E_m^{(0)}\right)C_{m\mu}^{(1)} + E^{(1)}C_{m\mu}^{(0)} - \sum_n\sum_{\nu=1}^{f_n}H'_{m\mu,n\nu}C_{n\nu}^{(0)} = 0. \tag{72}$$

从第一个方程我们得到：

(1) 当 $E^{(0)} = E_m^{(0)}$ 时， $C_{m\mu}^{(0)}$ 可能非零；

(2) 当 $E^{(0)} \neq E_m^{(0)}$ 时， $C_{m\mu}^{(0)} \equiv 0$ 。

因此，当 $E^{(0)}$ 等于某一个确定的非微扰能量 $E_k^{(0)}$ 时，我们有

$$C_{m\mu}^{(0)} = a_\mu(m)\delta_{mk}. \tag{73}$$

将其代入第二个方程后，我们有

$$\begin{aligned} 0 &= \left(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}\right) C_{m\mu}^{(1)} + E_k^{(1)} a_\mu(m)\delta_{mk} - \sum_n \sum_{\nu=1}^{f_n} H'_{m\mu,n\nu} a_\nu(n)\delta_{nk} \\ &= \left(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}\right) C_{m\mu}^{(1)} + E_k^{(1)} a_\mu(m)\delta_{mk} - \sum_{\nu=1}^{f_n} H'_{m\mu,k\nu} a_\nu(k). \end{aligned} \tag{74}$$

若取 $k=m$，则我们进一步得到

$$0 = E_m^{(1)} a_\mu(m) - \sum_{\nu=1}^{f_n} H'_{m\mu,m\nu} a_\nu(m). \tag{75}$$

这是一个系数 $\{a_\nu(m)\}$ 的齐次方程。它有解的条件为

$$0 = \det \begin{pmatrix} H'_{m1,m1} - E_m^{(1)} & H'_{m1,m2} & \cdots\cdots & H'_{m1,mf_m} \\ H'_{m2,m1} & H'_{m2,m2} - E_m^{(1)} & \cdots\cdots & H'_{m2,mf_m} \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ H'_{mf_m,m1} & H'_{mf_m,m2} & \cdots\cdots & H'_{mf_m,mf_m} - E_m^{(1)} \end{pmatrix} \tag{76}$$

这个方程有 f_m 个解。因此，原来简并的能级 $E_m^{(0)}$，现在被分裂成 f_m 条新的能级

$$E_{m\alpha} = E_m^{(0)} + \lambda E_{m\alpha}^{(1)}\Big|_{\lambda=1} = E_m^{(0)} + E_{m\alpha}^{(1)}, \quad \alpha = 1,\ 2,\ \cdots,\ f_m. \tag{77}$$

在解出展开系数 $a_\mu(m)$ 后，我们得到相应的本征态为

$$|\psi_{m\alpha}\rangle = \sum_\nu a_\nu(\alpha)|m\nu\rangle. \tag{78}$$

例 8.3 **氢原子的** Stark **效应**

当氢原子置于外电场中时，它的光谱会发生分裂。这一现象称之为 Stark 效应。

在不考虑电子的自旋的情况下，氢原子的基态是非简并的。而其第一激发态则是四重简并的，相应的波函数为

$$\psi_{200},\ \psi_{211},\ \psi_{210},\ \psi_{21(-1)}. \tag{79}$$

其中第一个态的轨道角动量为零，称为 $2s$ 态。后面三个态的角动量为 $l=1$，称为 $2p$ 态。它们所对应的能量本征值都是

$$E_2^{(0)} = -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{2^2}. \tag{80}$$

而外电场的引入则增添了一项微扰哈密顿量

$$\hat{H}' = -q\mathbf{E}\cdot\mathbf{r} = eEz = \frac{e^2}{a}\frac{z}{a}\frac{eEa}{e^2/a} = \gamma\frac{e^2 r}{a^2}\cos\theta. \tag{81}$$

这里， $\gamma = \frac{eEa}{e^2/a} \ll 1$ 是一个小量。

现在，我们要写出微扰矩阵 H'。为此，我们利用下面的恒等式 (见教科书 520(526) 页上的递推公式 (A4.37))

$$\cos\theta Y_{lm}(\theta,\,\varphi) = \sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+1)(2l+3)}}Y_{l+1,m}(\theta,\,\varphi) + \sqrt{\frac{l^2-m^2}{(2l-1)(2l+1)}}Y_{l-1,m}(\theta,\,\varphi). \tag{82}$$

因此，若我们令 $\psi_1=\psi_{200},\, \psi_2=\psi_{210},\, \psi_3=\psi_{211},\, \psi_4=\psi_{21(-1)}$，则有

$$\langle\psi_1|\hat{H}'|\psi_1\rangle = \langle\psi_2|\hat{H}'|\psi_2\rangle = \langle\psi_3|\hat{H}'|\psi_3\rangle = \langle\psi_4|\hat{H}'|\psi_4\rangle = 0, \tag{83}$$

以及

$$\langle\psi_1|\hat{H}'|\psi_3\rangle = \langle\psi_1|\hat{H}'|\psi_4\rangle = \langle\psi_2|\hat{H}'|\psi_3\rangle = \langle\psi_2|\hat{H}'|\psi_4\rangle = \langle\psi_3|\hat{H}'|\psi_4\rangle = 0. \tag{84}$$

非零的矩阵元则为

$$\langle\psi_1|\hat{H}'|\psi_2\rangle = \langle\psi_2|\hat{H}'|\psi_1\rangle = -3\frac{e^2}{a}\gamma. \tag{85}$$

因此，矩阵 H' 可以被写作

$$W = \begin{pmatrix} 0 & -3\frac{e^2}{a}\gamma & 0 & 0 \\ -3\frac{e^2}{a}\gamma & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{86}$$

这一矩阵的本征值为

$$E_{2,1}^{(1)} = 3\frac{e^2}{a}\gamma, \quad E_{2,2}^{(1)} = -3\frac{e^2}{a}\gamma, \quad E_{2,3}^{(1)} = 0, \quad E_{2,4}^{(1)} = 0. \tag{87}$$

因此，原来简并的能级现在被劈裂成三条。一条为

$$E_2^{(0)} + E_{2,1}^{(1)} = -\frac{1}{2^2}\frac{e^2}{a} + 3\frac{e^2}{a}\gamma = -\frac{1}{4}\frac{e^2}{a} + 3eEa. \tag{88}$$

而相应的波函数则为

$$\psi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_{200} - \psi_{210}\right). \tag{89}$$

同理，另外一条能级的波函数为

$$\psi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_{200} + \psi_{210}\right), \tag{90}$$

而其能量则为

$$E_2^{(0)} + E_{2,2}^{(1)} = -\frac{1}{4}\frac{e^2}{a} - 3eEa. \tag{91}$$

最后两条能级仍然是简并的。它们的数值为

$$E_2^{(0)} = -\frac{1}{4}\frac{e^2}{a}. \tag{92}$$

相应的波函数仍可取作 ψ_{211} 和 $\psi_{21(-1)}$ 。

在某些情况下，有一些非简并的能级特别靠近。即我们有

$$|E_n^{(0)} - E_m^{(0)}| \ll |\hat{H}'_{nm}|. \tag{93}$$

在此情况下，我们往往将与这些能量相对应的态包括简并态一起，一视同仁，进行编号。然后再用简并态微扰论的方法统一处理。

例 8.4: **耦合谐振子**

假设我们有两个一维谐振子。它们的哈密顿量分别为

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2m}\hat{p}_1^2 + \frac{1}{2}m\omega_1^2 x_1^2, \quad \hat{H}_2 = \frac{1}{2m}\hat{p}_2^2 + \frac{1}{2}m\omega_2^2 x_2^2. \tag{94}$$

若它们之间有一个形式为

$$\hat{H}' = -\lambda x_1 x_2 \tag{95}$$

的耦合相互作用，则总的哈密顿量可以被写作

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}' = \frac{1}{2m}\hat{p}_1^2 + \frac{1}{2}m\omega_1^2 x_1^2 + \frac{1}{2m}\hat{p}_2^2 + \frac{1}{2}m\omega_2^2 x_2^2 - \lambda x_1 x_2. \tag{96}$$

当 $\omega_1 \cong \omega_2$ 时，我们有

$$\hbar\omega_1 \cong \hbar\omega_2 \cong \hbar\omega_0. \tag{97}$$

因此，满足条件 $N = n_1 + n_2$ 的 $N+1$ 条能级

$$E^{(0)}_{n_1,n_2} = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_1 + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_2 \cong (N+1)\,\hbar\omega_0 \tag{98}$$

是近似简并的。为了求得对于它们的微扰修正，我们可以采取简并态微扰论方法。

以 $N = 1$ 的情况为例。此时，我们有

$$E^{(0)}_{1,0} = \hbar\omega_1 + \frac{1}{2}\hbar\left(\omega_1 + \omega_2\right), \quad E^{(0)}_{0,1} = \frac{1}{2}\hbar\left(\omega_1 + \omega_2\right) + \hbar\omega_2. \tag{99}$$

而相应的零级波函数则为

$$\begin{aligned}
\psi^{(0)}_1(x_1,\, x_2) &= \psi_1(x_1)\psi_0(x_2) = \left(\frac{\sqrt{2\alpha_1}}{\pi^{1/4}}\alpha_1 x_1 e^{-\frac{1}{2}\alpha_1^2 x_1^2}\right)\left(\frac{\sqrt{\alpha_2}}{\pi^{1/4}}e^{-\frac{1}{2}\alpha_2^2 x_2^2}\right), \\
\psi^{(0)}_2(x_1,\, x_2) &= \psi_0(x_1)\psi_1(x_2) = \left(\frac{\sqrt{\alpha_1}}{\pi^{1/4}}e^{-\frac{1}{2}\alpha_1^2 x_1^2}\right)\left(\frac{\sqrt{2\alpha_2}}{\pi^{1/4}}\alpha_2 x_2 e^{-\frac{1}{2}\alpha_2^2 x_2^2}\right).
\end{aligned} \tag{100}$$

因此，我们有

$$\begin{aligned}
& \langle\psi^{(0)}_1| - \lambda x_1 x_2 |\psi^{(0)}_1\rangle \\
= & \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2\, \frac{2\alpha_1\alpha_2}{\pi}\alpha_1^2 x_1^2 e^{-\alpha_1^2 x_1^2 - \alpha_2^2 x_2^2}\left(-\lambda x_1 x_2\right) = 0.
\end{aligned} \tag{101}$$

同理，我们也有

$$\langle\psi^{(0)}_2| - \lambda x_1 x_2 |\psi^{(0)}_2\rangle = 0. \tag{102}$$

下面，我们计算非对角元。首先，我们有

$$\begin{aligned}
& \langle\psi^{(0)}_1| - \lambda x_1 x_2 |\psi^{(0)}_2\rangle \\
= & \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2\, \frac{2\alpha_1\alpha_2}{\pi}(\alpha_1 x_1)(\alpha_2 x_2) e^{-\alpha_1^2 x_1^2 - \alpha_2^2 x_2^2}\left(-\lambda x_1 x_2\right) \\
= & -\frac{2\alpha_1^2\alpha_2^2\lambda}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2\, x_1^2 x_2^2 e^{-\alpha_1^2 x_1^2 - \alpha_2^2 x_2^2}.
\end{aligned} \tag{103}$$

我们需要计算积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-\alpha^2 x^2} = -\frac{\partial}{\partial \alpha^2} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha^2 x^2}. \tag{104}$$

由于

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2 x^2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2 y^2} dy, \tag{105}$$

我们有

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2 x^2} dx &= \left[\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2 (x^2+y^2)} dx\, dy\right]^{1/2} \\ &= \left[\int_{0}^{\infty}\int_{0}^{2\pi} e^{-\alpha^2 r^2}\, r dr\, d\theta\right]^{1/2} = \left[2\pi \int_{0}^{\infty} e^{-\alpha^2 r^2}\, r dr\right]^{1/2} \\ &= \left[\frac{\pi}{-\alpha^2}\int_{0}^{\infty} d e^{-\alpha^2 r^2}\right]^{1/2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}}.\end{aligned} \tag{106}$$

因此，我们有

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{\partial}{\partial \alpha^2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}} = \frac{1}{2}\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^3}. \tag{107}$$

代入矩阵元的表达式后，我们得到

$$\begin{aligned}\langle \psi_1^{(0)} | -\lambda x_1 x_2 | \psi_2^{(0)} \rangle &= -\frac{2\alpha_1^2\alpha_2^2}{\pi}\lambda \left(\frac{1}{2}\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha_1^3}\right)\left(\frac{1}{2}\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha_2^3}\right) \\ &= -\frac{1}{2}\frac{\lambda}{\alpha_1\alpha_2} = -\frac{\lambda}{2}\frac{1}{\sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}}\sqrt{\frac{m\omega_2}{\hbar}}} = -\frac{\lambda\hbar}{2m}\frac{1}{\sqrt{\omega_1\omega_2}}.\end{aligned} \tag{108}$$

同理，我们也有

$$\langle \psi_2^{(0)} | -\lambda x_1 x_2 | \psi_1^{(0)} \rangle = -\frac{\lambda\hbar}{2m}\frac{1}{\sqrt{\omega_1\omega_2}}. \tag{109}$$

这样，在这个由 $\psi_1^{(0)}$ 和 $\psi_2^{(0)}$ 张成的二维子空间中，我们得到如下形式的哈密顿量矩阵

$$H = \begin{pmatrix} \hbar\omega_1 + \frac{1}{2}\hbar(\omega_1+\omega_2) & -\frac{\lambda\hbar}{2m}\frac{1}{\sqrt{\omega_1\omega_2}} \\ -\frac{\lambda\hbar}{2m}\frac{1}{\sqrt{\omega_1\omega_2}} & \hbar\omega_2 + \frac{1}{2}\hbar(\omega_1+\omega_2) \end{pmatrix} \tag{110}$$

而相应的本征值方程则为

$$\left(\hbar\omega_1 + \frac{1}{2}\hbar(\omega_1+\omega_2) - E\right)\left(\hbar\omega_2 + \frac{1}{2}\hbar(\omega_1+\omega_2) - E\right) - \frac{\lambda^2\hbar^2}{4m^2}\frac{1}{\omega_1\omega_2} = 0. \tag{111}$$

解此方程后，我们得到

$$E_{\pm} = \hbar(\omega_1+\omega_2) \pm \sqrt{\hbar^2(\omega_1+\omega_2)^2 - \left[\hbar\omega_1 + \frac{1}{2}\hbar(\omega_1+\omega_2)\right]\left[\hbar\omega_2 + \frac{1}{2}\hbar(\omega_1+\omega_2)\right] + \frac{\lambda^2\hbar^2}{4m^2\omega_1\omega_2}}. \tag{112}$$

若取 $\omega_1 \cong \omega_2 \cong \omega_0$，则上式可以被简化作

$$E_{\pm} \cong 2\hbar\omega_0 \pm \sqrt{4\hbar^2\omega_0^2 - 4\hbar^2\omega_0^2 + \frac{\lambda^2\hbar^2}{4m^2\omega_0^2}} = 2\hbar\omega_0 \pm \frac{\lambda\hbar}{2m\omega_0}. \tag{113}$$

练习：习题集 11.5， 11.6， 11.12， 11.13， 11.23 。

第九章、量子跳迁和散射理论初步

$ 9.1 含时微扰论

量子体系在某种外相互作用下，可以在两个定态之间发生跳迁。此时，人们需要计算其跳迁几率。

设在无相互作用时，体系的哈密顿量为 $\hat{H}_0$ 。我们将包括 $\hat{H}_0$ 在内的一组力学量完全集 F 的共同本征态集合记作 $\{\psi_n\}$ 。当外界相互作用 $\hat{H}'(t)$ 加上之后，体系总的哈密顿量为

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'(t). \tag{1}$$

这里， λ 是一个引进的小参数。在计算过程的最后一步，我们令 $\lambda = 1$ 。而 Schrödinger 方程的解则可写作

$$\psi(\mathbf{r},\, t) = \sum_n C_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \psi_n(\mathbf{r}). \tag{2}$$

注意，此时系数 $C_n(t)$ 一般不是常数。同时，我们假定体系在 $t = 0$ 时处于一个定态

$$\psi(t = 0) = \psi_k. \tag{3}$$

将 $\psi(\mathbf{r},\, t)$ 代入 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \hat{H}(t) \psi(t) \tag{4}$$

后，我们得到

$$\begin{aligned} & i\hbar \sum_n \dot{C}_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \psi_n(\mathbf{r}) + \sum_n C_n(t) E_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \psi_n(\mathbf{r}) \\ = & \sum_n C_n(t) E_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \psi_n(\mathbf{r}) + \lambda \sum_n C_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \hat{H}'(t) \psi_n(\mathbf{r}), \end{aligned} \tag{5}$$

或是

$$i\hbar \sum_n \dot{C}_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \psi_n(\mathbf{r}) = \lambda \sum_n C_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \hat{H}'(t) \psi_n(\mathbf{r}). \tag{6}$$

将这一方程与 $\psi_{k'}$ 做内积后，我们得到

$$i\hbar\dot{C}_{k'}(t)=\lambda\sum_n C_n(t)e^{\frac{i}{\hbar}(E_{k'}-E_n)t}\langle\psi_{k'}|\hat{H}'(t)|\psi_n\rangle. \tag{7}$$

按照微扰论的思路，我们令

$$C_n(t)=\delta_{nk}+\lambda c_n(t). \tag{8}$$

将之代入方程 (7) 并仅保留 λ 的一次幂项后，我们得到

$$i\hbar\dot{c}_{k'}(t)\approx\sum_n e^{\frac{i}{\hbar}(E_{k'}-E_n)t}\delta_{nk}\langle\psi_{k'}|\hat{H}'(t)|\psi_n\rangle=e^{\frac{i}{\hbar}(E_{k'}-E_k)t}\langle\psi_{k'}|\hat{H}'(t)|\psi_k\rangle. \tag{9}$$

解此方程，当 $k'\neq k$ 时，我们得到

$$C_{k'}(t)=c_{k'}(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t dt'\,e^{\frac{i}{\hbar}(E_{k'}-E_k)t'}\langle\psi_{k'}|\hat{H}'(t')|\psi_k\rangle. \tag{10}$$

而按照波函数的几率解释，其模平方

$$P_{k'k}(t)\equiv|C_{k'}(t)|^2=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t dt'\,e^{\frac{i}{\hbar}(E_{k'}-E_k)t'}\langle\psi_{k'}|\hat{H}'(t')|\psi_k\rangle\right|^2 \tag{11}$$

则被视作在时刻 t 时，体系从初始态 ψ_k 跳迁到末态 $\psi_{k'}$ 的几率。同理，我们定义

$$w_{k'k}=\frac{d}{dt}P_{k'k}(t) \tag{12}$$

为体系在单位时间内，从初始态 ψ_k 跳迁到末态 $\psi_{k'}$ 的跳迁速率。需要强调一点的是，由于上面的推导是基于微扰理论的，故仅当 $w_{k'k}\ll 1$ 成立时才有意义。

例 9.1: 考虑一个一维谐振子。假设它具有电荷 q，并在 $t=-\infty$ 时处于基态。之后，引入一个均匀但场强随时间改变的电场 $\mathbf{E}=\mathcal{E}\exp(-t^2/\tau^2)\mathbf{e}_x$。由此导致的微扰哈密顿量可以写作

$$\hat{H}'(t)=-q\mathcal{E}xe^{-\frac{t^2}{\tau^2}}. \tag{13}$$

求当 $t\to\infty$ 时，体系跳迁到第一激发态去的几率。

解: 我们需要计算的量是

$$P_{10} = |c_1(-\infty,\ \infty)|^2. \tag{14}$$

为此，我们先计算

$$\langle\psi_1|\hat{H}'(t)|\psi_0\rangle = -q\mathcal{E}\langle\psi_1|x|\psi_0\rangle e^{-\frac{t^2}{\tau^2}}. \tag{15}$$

利用厄密多项式的定义，我们有

$$\langle\psi_1|x|\psi_0\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx\ \psi_1^*(x)x\psi_0(x) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}. \tag{16}$$

因此，我们得到

$$\begin{aligned} c_1(-\infty,\ \infty) &= \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dt'\ e^{\frac{i}{\hbar}(E_1-E_0)t'}\langle\psi_1|\hat{H}'(t')|\psi_0\rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dt'\ e^{\frac{i}{\hbar}(E_1-E_0)t'}\left(-q\mathcal{E}e^{-\frac{t'^2}{\tau^2}}\right)\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}\frac{(-q\mathcal{E})}{i\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dt'\ e^{\frac{i}{\hbar}(E_1-E_0)t'-\frac{t'^2}{\tau^2}} \\ &= \frac{iq\mathcal{E}}{\sqrt{2\hbar m\omega_0}}\sqrt{\pi}\tau e^{-\frac{\omega_0^2\tau^2}{4}}. \end{aligned} \tag{17}$$

因此，我们所要求的跳迁几率为

$$P_{10} = |c_1(-\infty,\ \infty)|^2 = \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2\hbar m\omega_0}\pi\tau^2 e^{-\frac{\omega_0^2\tau^2}{2}}. \tag{18}$$

特别是当 $\tau\to\infty$ ，即微扰相互作用是十分缓慢地加进来时， $P_{10}\to 0$ 。也就是说，体系仍然保持在基态。

例 9.2: 假设微扰哈密顿量具有形式

$$\hat{H}'(t) = \hat{V}(\hat{\mathbf{r}})\left[\theta\left(t+\frac{T}{2}\right)-\theta\left(t-\frac{T}{2}\right)\right]. \tag{19}$$

这里， $\hat{V}(\hat{\mathbf{r}})$ 是一个不依赖于时间的算符，而

$$\theta(t) = \begin{cases} 0, & t<0; \\ 1, & t>0, \end{cases} \tag{20}$$

是所谓阶梯函数。利用含时微扰论计算体系的跳迁几率速率。

按照含时微扰公式，我们有

$$\begin{aligned} c_{k'}(t) &= \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_{k'}-E_k)t'} H'_{k'k}(t') \\ &= -\frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_{k'}-E_k)t}}{E_{k'}-E_k} H'_{k'k}(t) + \int_{-\infty}^{t} dt'\, \frac{\partial H'_{k'k}(t')}{\partial t'} \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_{k'}-E_k)t'}}{E_{k'}-E_k}. \end{aligned} \tag{21}$$

当 $t > \frac{T}{2}$ 时，上式的第一项为零。因此，我们有

$$\begin{aligned} c_{k'}(t) &= \int_{-\infty}^{t} dt'\, V_{k'k}\left[\delta\left(t'+\frac{T}{2}\right) - \delta\left(t'-\frac{T}{2}\right)\right] \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_{k'}-E_k)t'}}{E_{k'}-E_k} \\ &= \frac{V_{k'k}}{E_{k'}-E_k}\left[e^{-\frac{i}{2\hbar}(E_{k'}-E_k)T} - e^{\frac{i}{2\hbar}(E_{k'}-E_k)T}\right], \end{aligned} \tag{22}$$

或是

$$P_{k'k}(t) = \frac{|V_{k'k}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2\left(\frac{E_{k'}-E_k}{2\hbar}T\right)}{\left(\frac{E_{k'}-E_k}{2\hbar}\right)^2}. \tag{23}$$

下面，让我们来分别考虑两种极限情况。

(1) 首先，我们令 $T \to \infty$ 。利用 δ 函数的表达式 (当 $\alpha \to \infty$ 时成立)

$$\frac{\sin^2 \alpha x}{x^2} \to \pi\alpha\delta(x), \tag{24}$$

我们得到

$$\frac{\sin^2\left(\frac{E_{k'}-E_k}{2\hbar}T\right)}{\left(\frac{E_{k'}-E_k}{2\hbar}\right)^2} \to \pi T \delta\left(\frac{E_{k'}-E_k}{2\hbar}\right) = 2\pi\hbar T \delta(E_{k'}-E_k). \tag{25}$$

将之代入 $P_{k'k}(t)$ 的表达式后，我们得到

$$P_{k'k}(t) = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{k'k}|^2 \delta(E_{k'}-E_k) T. \tag{26}$$

由此，我们得到所要求的跳迁速率为

$$w_{k'k} = \frac{P_{k'k}(t)}{T} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{k'k}|^2 \delta(E_{k'}-E_k). \tag{27}$$

上式表明，若常相互作用只在一段时间 T 内起作用，且 T 足够大时，则跳迁速率与时间无关。同时，由于函数 $\delta(E_{k'}-E_k)$ 的存在，这一公式描述的是弹性跳迁过程。

考虑到末态的能量可能是连续的，这一公式又可以进一步写作

$$w_{fi} \equiv \int dE_{k'}\, \rho(E_{k'}) w_{k'k} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{k'k}|^2 \rho(E_k). \tag{28}$$

这里， $\rho(E_k)$ 为能量 E_k 处的态密度函数。此公式被称为 Fermi 的黄金规则。

(2) 接下来，我们再考虑 $T \sim 0$ 的情况。此时，含时微扰 $\hat{H}'(t)$ 既可以解释作一个经典仪器对于一个量子客体在时间间隔 T 内的测量，也可以解释作两个量子客体之间在时间间隔 T 内发生相互作用的哈密顿量。无论是哪种过程，从跳迁几率

$$P_{k'k}(t) = \frac{|V_{k'k}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2\left(\frac{E_{k'}-E_k}{2\hbar}T\right)}{\left(\frac{E_{k'}-E_k}{2\hbar}\right)^2} = \frac{|V_{k'k}|^2}{\hbar^2} T^2 \frac{\sin^2\left(\frac{E_{k'}-E_k}{2\hbar}T\right)}{\left(\frac{E_{k'}-E_k}{2\hbar}T\right)^2} \tag{29}$$

的图形 (见教科书 393(398) 页上图 12.3 。需要注意的是，图形中的水平轴应为无量纲数 $(E_{k'} - E_k)T/2\hbar$) ，我们可以看到，只有在体系末态的能量 $E_{k'}$ 与初态能量 E_k 之差满足条件

$$\frac{|E_{k'} - E_k|}{2\hbar} T \leq \frac{1}{2} \tag{30}$$

时，过程发生的几率才会明显有别于零。这一事实导致了如下的结果。

假想在引入相互作用势 $\hat{V}(\mathbf{r})$ 之前，我们测量了一次体系的能量，得到读数 $E_k^{(0)}$ ，并使得体系处于一个确定的能量本征态 ψ_k 。而在关闭相互作用 $\hat{V}(\mathbf{r})$ 之后，我们又一次测量体系的能量 (自然，此次测量使得体系的波函数塌缩到一个能量本征态，即末态 $\psi_{k'}$) 。那么，上述事实告诉我们，最有可能得到的能量读数是位于区间 $\left(E_k^{(0)} - \frac{\hbar}{T}, E_k^{(0)} + \frac{\hbar}{T}\right)$ 内的值。这是由于体系跳迁到具有如此能量的末态 $\psi_{k'}$ 几率较大的缘故。换句话说，两次测量所得到的能量之差满足关系式 $\Delta E \cdot \Delta t = \Delta E \cdot T \leq \hbar$ 的几率较大。在文献中，这一结论常用下式

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar \tag{31}$$

表达，并被称为能量测不准关系。正是由于它的存在，使得量子力学特有的所谓虚过程得以发生。有关这一现象的更为详细的讨论，可阅读 Landau 和 Lifschitz 著 “Quantum Mechanics” 一书的第 44 节。

$ 9.2 **散射理论初步**

在三维空间中，一个沿某一方向入射的粒子，在受到一个“靶子”所施与的相互作用后，会沿着另外一个方向出射，这就是所谓散射过程。在经典力学中，一旦知道了入射粒子的初始条件，则其出射轨迹也是一定的。但在量子力学中，即使入射粒子的动量是确定的，由于测不准原理，其人们也仅能确定其沿一个给定方向出射的概率分布。具体一点讲，假设入射的粒子具有一个确定的动量 $\mathbf{p}$ 。那么其出射动量为 $\mathbf{p}'$(这里， $|\mathbf{p}'|=|\mathbf{p}|$) 的散射过程的几率分布是由与散射势 $V(\mathbf{r})$ 对应的 Schrödinger 方程的解来决定的。换句话说，这是一个在常相互作用下，初态为 $|\psi_{\mathbf{p}}\rangle$ ，而末态为 $|\psi_{\mathbf{p}'}\rangle$ 的量子跳迁过程。

$ 9.2.1 Born **近似公式**

为了更清晰地解释散射过程中各个物理量的意义，我们先考虑 $V(\mathbf{r})$ 很弱，因此可以视作微扰的情况。此时，我们可以利用 Fermi 的黄金规则公式。

首先，我们有

$$\begin{aligned} H_{\mathbf{p}'\mathbf{p}} &= \langle\psi_{\mathbf{p}'}|\hat{V}|\psi_{\mathbf{p}}\rangle = \int_\Omega \left(\frac{1}{\sqrt{V_\Omega}}e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}}\right)V(\mathbf{r})\left(\frac{1}{\sqrt{V_\Omega}}e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}\right)d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{V_\Omega}\int_\Omega V(\mathbf{r})e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{r} \equiv \frac{1}{V_\Omega}V(\mathbf{p}-\mathbf{p}'). \end{aligned} \tag{32}$$

这里，我们使用了箱归一化。在此归一化下，具有动量 $\mathbf{p}'$ 的粒子的态密度函数由下式

$$\rho(E_{\mathbf{p}'})dE_{\mathbf{p}'} = \frac{V_\Omega}{(2\pi\hbar)^3}d\mathbf{p}' = \frac{V_\Omega}{(2\pi\hbar)^3}p'^2dp'd\Omega \tag{33}$$

来决定。对于自由粒子，我们有 $dE_{\mathbf{p}'}=v'dp'$ 。故粒子的态密度函数为

$$\rho(E_{\mathbf{p}'}) = \frac{V_\Omega p'^2}{v'(2\pi\hbar)^3}d\Omega. \tag{34}$$

代入 Fermi 的黄金规则公式，我们得到

$$w_{\mathbf{p}'\mathbf{p}} = \frac{2\pi}{\hbar}|H_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}|^2\rho(E_{\mathbf{p}'}) = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}|^2\frac{p'^2}{v'V_\Omega(2\pi\hbar)^3}d\Omega. \tag{35}$$

在散射理论中，粒子的散射截面被定义作

$$w_{\mathbf{p}'\mathbf{p}} \equiv j_{\rm in}\sigma(\theta)d\Omega. \tag{36}$$

这里，

$$j_{\text{in}} = \left| -\frac{i\hbar}{2mV_\Omega} \left(\psi_{\mathbf{p}}^* \nabla \psi_{\mathbf{p}} - \psi_{\mathbf{p}} \nabla \psi_{\mathbf{p}}^* \right) \right| = \left| -\frac{i\hbar}{2mV_\Omega} \left(2\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \right) \right| = \frac{p}{mV_\Omega} = \frac{v}{V_\Omega}, \tag{37}$$

是入射粒子的流密度。比较公式 (35) 和 (36) 后，我们得到散射截面的表达式

$$\sigma(\theta) = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} |V(\mathbf{p}-\mathbf{p}')|^2 = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2. \tag{38}$$

这一公式在文献中被称为计算散射截面的 Born 近似公式。它仅在散射相互作用势可以被作为微扰处理的情况下是成立的。

例 9.3: Yukawa 势的 Born 散射截面。 Yukawa 势可以写作

$$V(r) = \frac{Ze^2}{r} \exp(-\alpha r). \tag{39}$$

其 Fourier 变换为

$$V(\mathbf{p}-\mathbf{p}') = \int_\Omega \exp\left(\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}-\mathbf{p}') \cdot \mathbf{r} \right) \frac{Ze^2}{r} \exp(-\alpha r)\, d\mathbf{r}. \tag{40}$$

令 $\mathbf{p}-\mathbf{p}' = \hbar\mathbf{q}$ 并取 $\mathbf{q}$ 的方向为 z 轴的方向，则我们得到

$$\begin{aligned}
V(\mathbf{q}) &= \int_0^\infty r^2\, dr \int_0^\pi \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi\, \frac{Ze^2}{r} e^{iqr\cos\theta} e^{-\alpha r} \\
&= 2\pi \int_0^\infty dr\, r^2 \cdot \frac{Ze^2}{r} \cdot e^{-\alpha r} \left(-\frac{e^{iqr\cos\theta}}{iqr} \right) \Bigg|_0^\pi \\
&= \frac{2\pi Ze^2}{iq} \int_0^\infty dr \left(e^{-\alpha r + iqr} - e^{-\alpha r - iqr} \right) \\
&= \frac{2\pi Ze^2}{iq} \left(\frac{e^{-\alpha r + iqr}}{-\alpha + iq} \Bigg|_0^\infty - \frac{e^{-\alpha r - iqr}}{-\alpha - iq} \Bigg|_0^\infty \right) \\
&= \frac{2\pi Ze^2}{iq} \left(\frac{(-1)}{-\alpha + iq} - \frac{(-1)}{-\alpha - iq} \right) \\
&= -\frac{2\pi Ze^2}{iq} \cdot \frac{(-2iq)}{\alpha^2 + q^2} = \frac{4\pi Ze^2}{\alpha^2 + q^2}.
\end{aligned} \tag{41}$$

因此， Yukawa 势的 Born 散射截面为

$$\sigma(\theta) = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} |V(\mathbf{q})|^2 = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \cdot \frac{16\pi^2 Z^2 e^4}{(\alpha^2+q^2)^2} = \frac{4m^2 Z^2 e^4}{\hbar^4} \cdot \frac{1}{(\alpha^2+q^2)^2}. \tag{42}$$

特别是当 $\alpha \to 0$ 时，我们得到著名的 Rutherford 散射公式

$$\begin{aligned}\sigma(\theta) &= \frac{4m^2Z^2e^4}{\hbar^4}\cdot\frac{1}{q^4} = \frac{4m^2Z^2e^4}{\hbar^4}\cdot\frac{1}{\left(\frac{p^2+p'^2}{\hbar^2}-\frac{2\mathbf{p}\cdot\mathbf{p}'}{\hbar^2}\right)^2} \\ &= \frac{4m^2Z^2e^4}{p^4}\cdot\frac{1}{16\sin^4\frac{\theta}{2}} = \frac{Z^2e^4}{16E^2}\cdot\frac{1}{\sin^4\frac{\theta}{2}}.\end{aligned} \tag{43}$$

$ 9.2.2 **分波法**

当散射势很强，不能再当作微扰处理时，我们必须回到 Schrödinger 方程的解，从第一性原理出发，计算散射截面。

为此，我们将空间分为三个区，即粒子入射区 (I 区)，相互作用区 (II 区) 以及粒子出射区 (III 区)。我们假设在 I 区和 III 区，入射粒子与靶粒子之间的相互作用可以略去不计。特别是在 I 区，为了确定起见，我们可以取入射粒子的动量方向为坐标的 z 轴方向。因此，入射粒子的波函数可以写作

$$\psi_{\rm in} = \psi_{\mathbf{p}} = \frac{1}{\sqrt{V_\Omega}}e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{V_\Omega}}e^{ikz}. \tag{44}$$

从特殊函数理论我们得知，这一函数可以按照球谐函数展开并有如下的渐近行为

$$\begin{aligned}\psi_{\rm in} &= \frac{1}{\sqrt{V_\Omega}}e^{ikz} = \frac{1}{\sqrt{V_\Omega}}e^{ikr\cos\theta} = \frac{1}{\sqrt{V_\Omega}}\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}\,i^l j_l(kr)Y_{l0}(\cos\theta) \\ &\xrightarrow{r\to\infty} \frac{1}{\sqrt{V_\Omega}}\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}\,i^l\frac{1}{2ikr}\left[e^{i(kr-l\pi/2)}-e^{-i(kr-l\pi/2)}\right]Y_{l0}(\cos\theta).\end{aligned} \tag{45}$$

(有关函数 $j_l(kr)$ 的渐近展开表达式的讨论，可见教科书 528(534) 页上的式 (A6.27))。其中，与 $\frac{1}{r}\exp[i(kr-l\pi/2)]$ 成正比的部分称为外向传播球面波，记作 $\psi_l^{\rm ex}$ (这里，上标 “ex” 为 “explosion” 的缩写)。类似地，与 $\frac{1}{r}\exp[-i(kr-l\pi/2)]$ 成正比的部分称为内向转播球面波，记作 $\psi_l^{\rm im}$ (这里，上标 “im” 为 “implosion” 的缩写)。我们看到，实际上粒子的入射波函数是两者的等权重线性叠加。

在 III 区，经过势场散射以后的出射波函数则可以写作

$$\psi_{\rm out} = \psi_{\rm in} + \psi_{\rm sc} = \frac{1}{\sqrt{V_\Omega}}e^{ikz} + \psi_{\rm sc}. \tag{46}$$

其中， $\psi_{\rm sc}$ 代表散射波函数。对于这一波函数，我们期待它在 $r\to\infty$ 时，具有如下的渐近形式

$$\psi_{\rm sc}\approx\sum_{l=0}^{\infty}C_l\frac{1}{r}e^{i(kr-l\pi/2)}Y_{l0}(\cos\theta), \tag{47}$$

即它完全由外向传播球面波叠加而成。其中， C_l 为叠加系数。为了与入射波 $\psi_{\rm in}$ 相比较，我们可以将其写作

$$C_l=\frac{1}{\sqrt{V_\Omega}}\sqrt{4\pi(2l+1)}\,i^l\,\frac{1}{2ik}\,a_l. \tag{48}$$

其中， a_l 为新定义的展开系数。将之代入 $\psi_{\rm out}$ 的表达式 (46) 后，我们得到

$$\begin{aligned}
&\psi_{\rm out}=\psi_{\rm in}+\psi_{\rm sc}\\
\xrightarrow{r\to\infty}\;&\frac{1}{\sqrt{V_\Omega}}\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}\,i^l\,\frac{1}{2ikr}\left[e^{i(kr-l\pi/2)}-e^{-i(kr-l\pi/2)}\right]Y_{l0}(\cos\theta)\\
+\;&\frac{1}{\sqrt{V_\Omega}}\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}\,i^l\,a_l\,\frac{1}{2ikr}e^{i(kr-l\pi/2)}Y_{l0}(\cos\theta)\\
=\;&\frac{1}{\sqrt{V_\Omega}}\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}\,i^l\,\frac{1}{2ikr}\left[(1+a_l)e^{i(kr-l\pi/2)}-e^{-i(kr-l\pi/2)}\right]Y_{l0}(\cos\theta).
\end{aligned} \tag{49}$$

因此，为了保证几率流守恒，下面的等式

$$|1+a_l|=1 \tag{50}$$

对于任何轨道角动量量子数 l 都应该成立 (这是由于在中心势场中，粒子的轨道角动量是一个守恒量。不同角动量的状态在散射过程中不会混合在一起) 。也就是说， $1+a_l$ 应该是一个模为 1 的复数。我们将之记作 $e^{2i\delta_l}$ ，或是

$$a_l=e^{2i\delta_l}-1=2ie^{i\delta_l}\sin\delta_l. \tag{51}$$

这样，我们有

$$\psi_{\rm sc}(r,\,\theta)\xrightarrow{r\to\infty}\frac{1}{\sqrt{V_\Omega}}\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}\,i^l\frac{1}{2ikr}2ie^{i\delta_l}\sin\delta_l e^{i(kr-l\pi/2)}Y_{l0}(\cos\theta). \tag{52}$$

对于这一波函数，其沿矢径方向的几率流密度函数为

$$\begin{aligned}
j^r_{\rm sc}(\theta)\;&=\;-\frac{i\hbar}{2m}\left[\psi^*_{\rm sc}\frac{\partial}{\partial r}\psi_{\rm sc}-\psi_{\rm sc}\frac{\partial}{\partial r}\psi^*_{\rm sc}\right]\\
&\xrightarrow{r\to\infty}\;\frac{\hbar}{mV_\Omega}\left|\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{(2l+1)}e^{i\delta_l}\sin\delta_l Y_{l0}(\cos\theta)\right|^2\frac{4\pi}{kr^2}.
\end{aligned} \tag{53}$$

现在，我们可以来计算散射截面了。为此，让我们将公式 (36) 改写作

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{j_{\rm in}} \frac{w_{\mathbf{p}',\mathbf{p}}}{d\Omega}. \tag{54}$$

另一方面，又根据几率流的定义，我们可以将 $w_{\mathbf{p}',\mathbf{p}}$ 写作

$$w_{\mathbf{p}',\mathbf{p}} = j^r_{\rm sc} r^2 d\Omega = \frac{\hbar}{mV_\Omega} \left| \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{2l+1}\, e^{i\delta_l} \sin\delta_l Y_{l0}(\cos\theta) \right|^2 \frac{4\pi}{k} d\Omega. \tag{55}$$

将它与公式 (54) 联立，并将 $j_{\rm in} = \frac{v_{\rm in}}{V_\Omega} = \frac{\hbar k}{mV_\Omega}$ 代入后，我们得到

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{j_{\rm in}} \frac{w_{\mathbf{p}',\mathbf{p}}}{d\Omega} = \frac{4\pi}{k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{2l+1} e^{i\delta_l} \sin\delta_l Y_{l0}(\cos\theta) \right|^2. \tag{56}$$

由于散射截面被写成了对于来自不同角动量 l 的贡献的求和，它被称为散射截面的分波求和公式。公式中的 δ_l 称为 l 分量的相移。这样，求一个粒子的微分散射截面的问题现在被转化成了求相移 δ_l 的问题了。

为了求得 δ_l，我们需要考虑粒子在 II 区运动所满足的 Schrödinger 方程

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr} r^2 \frac{dR_l}{dr} + k^2 R_l - \frac{l(l+1)}{r^2} R_l - \frac{2mV(r)}{\hbar^2} R_l = 0 \tag{57}$$

的解。当 $r \to \infty$ 时，这一方程退化为

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr} r^2 \frac{dR_l}{dr} + k^2 R_l - \frac{l(l+1)}{r^2} R_l \approx 0. \tag{58}$$

它应该有两个线性无关的解。而任何一个通解都是这两个线性无关解的叠加，也就是说，它含有两个待定常数。这两个常数是由波函数在 $r \to \infty$ 的渐近行为来决定的。对于散射问题，通过上面的讨论我们知道，在 III 区，其渐近形式应该为

$$\begin{aligned} R_l(kr) &\stackrel{r\to\infty}{\longrightarrow} D_l \frac{1}{2ikr} \left[(1+a_l) e^{i(kr - l\pi/2)} - e^{-i(kr - l\pi/2)} \right] \\ &= D_l \frac{1}{2ikr} \left[e^{2i\delta_l} e^{i(kr - l\pi/2)} - e^{-i(kr - l\pi/2)} \right], \end{aligned} \tag{59}$$

或是

$$R_l(kr) \stackrel{r\to\infty}{\longrightarrow} \widetilde{D}_l \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right). \tag{60}$$

其中，$\widetilde{D}_l$ 和 δ_l 为两个常数。不难看出，这里的 δ_l 既是我们要求的相移。

最后，在通过具体举例来讲解如何求解相移之前，让我们利用球谐函数所满足的正交关系

$$\int Y^*_{l'0}(\theta,\,\phi) Y_{l0}(\theta,\,\phi)\, d\Omega = \delta_{l'l}, \tag{61}$$

给出粒子散射总截面的表达式

$$\sigma_{\rm tot} = \int \sigma(\theta)\, d\Omega = \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l. \tag{62}$$

这一公式在文献中经常会被提到。

例 9.4: 刚性球的散射截面。假设散射势具有如下的形式

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r < a; \\ 0, & r > a. \end{cases} \tag{63}$$

则它被称为刚球势。我们现在利用分波法来求它的散射截面。

在球对称势中，单粒子的径向波函数 $R_l(r)$ 所满足的 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}R_l(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}R_l(r) + V(r)R_l(r) = ER_l(r). \tag{64}$$

当 $r > a$ 时，上式退化为

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}R_l(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}R_l(r) + \frac{2mE}{\hbar^2}R_l(r) = 0, \tag{65}$$

或是

$$\frac{d^2R_l(r)}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR_l(r)}{dr} + \frac{2mE}{\hbar^2}R_l(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}R_l(r) = 0. \tag{66}$$

令 $\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}r = kr = x$ ，我们进一步得到

$$\frac{d^2R_l(x)}{dx^2} + \frac{2}{x}\frac{dR_l(x)}{dx} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{x^2}\right)R_l(x) = 0. \tag{67}$$

这一方程的解为所谓的球 Bessel 函数 (见教科书 524(530) 页上的附录六) 。可以被写作

$$j_l(x) = (-1)^l x^l \left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^l \frac{\sin x}{x}, \quad n_l(x) = (-1)^{l+1} x^l \left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^l \frac{\cos x}{x}. \tag{68}$$

而方程的通解则为它们的一个线性组合

$$R_l(x) = R_l(kr) = C_1 j_l(kr) + C_2 n_l(kr). \tag{69}$$

利用边条件

$$R_l(ka) = 0 = C_1 j_l(ka) + C_2 n_l(ka), \tag{70}$$

我们可得

$$\begin{aligned} & R_l(kr) = C\left[n_l(ka) j_l(kr) - j_l(ka) n_l(kr)\right] \\ = \; & C\sqrt{n_l^2(ka) + j_l^2(ka)}\left(\frac{n_l(ka)}{\sqrt{n_l^2(ka) + j_l^2(ka)}} j_l(kr) - \frac{j_l(ka)}{\sqrt{n_l^2(ka) + j_l^2(ka)}} n_l(kr)\right) \\ = \; & D_l\left[\cos\theta_l j_l(kr) - \sin\theta_l n_l(kr)\right]. \end{aligned} \tag{71}$$

另一方面，当 $r \to \infty$ 时，我们有如下的渐近表达式

$$j_l(kr) \approx \frac{1}{kr}\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right), \quad n_l(kr) \approx -\frac{1}{kr}\cos\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right). \tag{72}$$

代入方程通解的表达式后，我们可得其渐近形式为

$$R_l(kr) \approx \frac{D_l}{kr}\left[\cos\theta_l \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) + \sin\theta_l \cos\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)\right] = D_l \frac{\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \theta_l\right)}{kr}. \tag{73}$$

与方程 (60) 进行比较后，我们得到 $\delta_l = \theta_l$ 。因此，我们有

$$\tan\delta_l = \frac{\sin\delta_l}{\cos\delta_l} = \frac{j_l(ka)}{n_l(ka)}, \tag{74}$$

或是

$$\sin^2\delta_l = \frac{j_l^2(ka)}{j_l^2(ka) + n_l^2(ka)}. \tag{75}$$

将其代入方程 (62) 后，我们得到刚球散射的总截面为

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\frac{j_l^2(ka)}{j_l^2(ka) + n_l^2(ka)}. \tag{76}$$

例 9.5: 有限深方势阱的势可以写作

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r < r_0; \\ 0, & r > r_0. \end{cases} \tag{77}$$

利用分波法来求一个慢粒子的散射截面。

解：对于慢粒子，我们仅需考虑其 s 波散射截面。当粒子的角动量 $l=0$ 时，其在 $r<r_0$ 区域内的 Schrödinger 方程可以写作

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{dR_0(r)}{dr}-V_0R_0(r)=ER_0(r). \tag{78}$$

并要求其在 $r=0$ 处的值，即 $R_0(0)$ 为一有限数值。

令 $R_0(r)=\frac{\chi(r)}{r}$，则上式可以被改写作

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\chi''(r)-V_0\chi(r)=E\chi(r), \tag{79}$$

或是

$$\chi''(r)+\frac{2m}{\hbar^2}(E+V_0)\chi(r)=0. \tag{80}$$

这一方程的解为

$$\chi(r)=C_1e^{iKr}+C_2e^{-iKr}, \quad K^2=\frac{2m}{\hbar^2}(E+V_0). \tag{81}$$

显然，为了使得 $R_0(0)$ 为一有限数值，$\chi(0)=0$ 必须成立。因此，在势阱内，我们有

$$R_0(r)=\frac{1}{r}\chi(r)=C\frac{\sin Kr}{r}. \tag{82}$$

另一方面,势阱外 $(r>r_0)$ 区域中解的形式应该为 $\widetilde{R}_0(r)=D_1\frac{e^{ikr}}{r}+D_2\frac{e^{-ikr}}{r}, k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$。又由于在这一区域内相互作用为零，我们可以将它视作区域 III，即粒子的散射区。因此，根据渐近表达式 (60)，$\widetilde{R}_0(r)$ 应该可以被写作

$$\widetilde{R}_0(r)=G\frac{\sin(kr+\delta_0)}{kr}=\widetilde{G}\frac{\sin(kr+\delta_0)}{r}. \tag{83}$$

为此，我们只需要取 $D_1=\widetilde{G}e^{i\delta_0}/2i, D_2=-\widetilde{G}e^{-i\delta_0}/2i$ 即可。而相移 δ_0 则需要通过波函数在势阱边界处的连接条件

$$R_0(r_0)=\widetilde{R}_0(r_0), \quad R_0'(r_0)=\widetilde{R}_0'(r_0) \tag{84}$$

来定出。利用 $R_0(r)$ 和 $\widetilde{R}_0(r)$ 的具体形式，我们得到

$$C\sin Kr_0=\widetilde{G}\sin(kr_0+\delta_0), \quad CK\cos Kr_0=\widetilde{G}k\cos(kr_0+\delta_0), \tag{85}$$

或是

$$K\text{ctg}Kr_0 = k\,\text{ctg}(kr_0 + \delta_0). \tag{86}$$

令 $D = K\text{ctg}Kr_0$ ，则上式可以写作

$$\frac{k}{D} = \tan(kr_0 + \delta_0) = \frac{\tan kr_0 + \tan\delta_0}{1 - \tan kr_0 \tan\delta_0}. \tag{87}$$

从此方程，我们得到

$$\frac{k}{D} - \frac{k}{D}\tan kr_0 \tan\delta_0 = \tan kr_0 + \tan\delta_0, \tag{88}$$

或是

$$\frac{k}{D} - \tan kr_0 = \left(1 + \frac{k}{D}\tan kr_0\right)\tan\delta_0. \tag{89}$$

由此，我们解得

$$\tan\delta_0 = \frac{\frac{k}{D} - \tan kr_0}{1 + \frac{k}{D}\tan kr_0}, \tag{90}$$

或是

$$\delta_0 = \arctan\frac{\frac{k}{D} - \tan kr_0}{1 + \frac{k}{D}\tan kr_0}. \tag{91}$$

因此，有限深势阱的 s 波散射截面为

$$\sigma_s = \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\delta_0 = \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\left(\arctan\frac{\frac{k}{D} - \tan kr_0}{1 + \frac{k}{D}\tan kr_0}\right). \tag{92}$$

当 $kr_0 \ll 1$ 时，上式可进一步化为

$$\sigma_s \approx \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\left(\frac{k}{D} - \tan kr_0\right) \approx \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\left[kr_0\left(\frac{\tan Kr_0}{Kr_0} - 1\right)\right]. \tag{93}$$

从 S- 波微分散射截面的表达式 (92) ，我们立刻可得的一个结论是，当

$$\frac{k}{D} - \tan kr_0 = 0 \tag{94}$$

或是

$$k\,\text{ctg}kr_0 = K\text{ctg}Kr_0 \tag{95}$$

成立时，$\sigma_s = 0$ 。即当入射粒子的能量使得这一条件满足时，势阱对它的散射消失了。这一现象称为 Ramsauer 效应，由 Ramsauer 在 1921 年观察到。他用能量为 0.7 电子伏的慢电子轰击 Ar, Kr, Xe 等惰性气体时，发现散射非常微弱。这是由于这些惰性气体的原子核的库仑势被满壳层分布的电子云所屏蔽，衰减很快，可以有效地用一个短程方势阱加以描述的缘故。显然， Ramsauer 效应是无法用经典物理学加以解释的。

当取极慢速极限 $k \to 0$ 后，我们得到

$$\lim_{k\to 0} \sigma_s = 4\pi \lim_{k\to 0} \frac{\sin^2 \delta_0}{k^2} = 4\pi \left(\frac{\tan K_0 r_0}{K_0} - r_0 \right)^2 . \tag{96}$$

这里， $K_0 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} V_0}$ 。显然，括号中的量

$$a = r_0 - \frac{\tan K_0 r_0}{K_0} = \lim_{k\to 0} \left(-\frac{\delta_0}{k} \right) \tag{97}$$

具有长度的量纲，称为散射长度 (见 Landau 和 Lifschitz 著 “Quantum Mechanics” 一书 544 页上的 (132.9) 式) 。当吸引势 $V_0 \neq 0$ 时，这一长度是负数。同时，我们也看到， σ_s 是经典截面 $\sigma_0 \approx \pi a^2$ 的 4 倍。这是由于粒子分布几率幅的叠加干涉引起的。

练习：习题集 13.1 ， 13.2 ， 13.6 ， 14.2 。

第十章、力学量本征值的代数解法

在第一章中，我们曾经提到，矩阵力学方法是先于波动力学方法引入的。然而，后者很快取代了前者成为最常用的解量子力学问题的常规方法。但是，矩阵 (或曰代数) 解法仍然不失为一种有用的方法。特别是在量子场论中，这一方法占有举足轻重的地位。在这一章中，我们将简单介绍如何用此方法求解简谐振子的本征谱以及角动量算符的本征谱。

$ 10.1 **一维简谐振子的本征谱的代数求解法**

在第二章中，利用求解 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x)=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega_0^2x^2\psi(x) \tag{1}$$

的方法，我们已经求得了一维简谐振子的本征谱

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0,\quad n=0,\ 1,\ 2,\cdots\cdots \tag{2}$$

和相应的本征函数族

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{\alpha}{2^n\ n!\ \sqrt{\pi}}}\exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2x^2\right)H_n(\alpha x). \tag{3}$$

这里 $\alpha=\sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}}$，而 $H_n(\xi)$ 则为 n 阶 Hermite 多项式。

现在，让我们来看如何利用代数解法重新求解这一问题。首先，我们有

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega_0^2\hat{x}^2=\hbar\omega_0\left(\frac{\hat{p}^2}{2m\hbar\omega_0}+\frac{m\omega_0}{2\hbar}\hat{x}^2\right)\\ &= \hbar\omega_0\left[\left(\frac{\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega_0}}+i\sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}}\hat{x}\right)\left(\frac{\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega_0}}-i\sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}}\hat{x}\right)+\frac{1}{2}\right].\end{aligned} \tag{4}$$

若我们令

$$\hat{a}^\dagger\equiv\frac{\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega_0}}+i\sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}}\hat{x},\quad \hat{a}\equiv\frac{\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega_0}}-i\sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}}\hat{x}, \tag{5}$$

则此一哈密顿量可以被改写作

$$\hat{H}=\hbar\omega_0\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}+\frac{1}{2}\right). \tag{6}$$

同时，这样定义的算符满足对易关系

$$\left[\hat{a},\, \hat{a}^{\dagger}\right] = 1. \tag{7}$$

显然，为了求得一维简谐振子的本征谱，我们只需求得 $\hat{a}^{\dagger}\hat{a}$ 的本征值和本征态即可。

令 $|n\rangle$ 为 $\hat{a}^{\dagger}\hat{a}$ 的一个本征态。则我们有

$$\hat{a}^{\dagger}\hat{a}\,|n\rangle = f(n)|n\rangle. \tag{8}$$

现在，我们将算符 $\hat{a}$ 作用在这一态矢上，从而得到一个新的态

$$|\widetilde{\psi}\rangle \equiv \hat{a}|n\rangle. \tag{9}$$

显然，我们有

$$\hat{a}^{\dagger}\hat{a}\,|\widetilde{\psi}\rangle = \left(\hat{a}^{\dagger}\hat{a}\right)\hat{a}\,|n\rangle = \hat{a}\left(\hat{a}^{\dagger}\hat{a}\right)|n\rangle + \left[\hat{a}^{\dagger}\hat{a},\, \hat{a}\right]|n\rangle = f(n)\hat{a}|n\rangle + \left[\hat{a}^{\dagger}\hat{a},\, \hat{a}\right]|n\rangle. \tag{10}$$

另一方面，上式中的对易子可以写作

$$\left[\hat{a}^{\dagger}\hat{a},\, \hat{a}\right] = \left[\hat{a}^{\dagger},\, \hat{a}\right]\hat{a} + \hat{a}^{\dagger}\left[\hat{a},\, \hat{a}\right] = -\hat{a}. \tag{11}$$

因此，我们有

$$\hat{a}^{\dagger}\hat{a}\,|\widetilde{\psi}\rangle = (f(n)-1)\,\hat{a}\,|n\rangle = (f(n)-1)\,|\widetilde{\psi}\rangle. \tag{12}$$

这也就是说，新的态 $|\widetilde{\psi}\rangle$ 也是 $\hat{a}^{\dagger}\hat{a}$ 的一个本征态，对应的本征值为 $f(n)-1$ 。实际上，重复上面的过程，我们可以很容易地证明，如下定义的态

$$|\widetilde{\psi}(m)\rangle \equiv (\hat{a})^{m}\,|n\rangle = \overbrace{\hat{a}\cdot\hat{a}\cdot\cdots\cdots\hat{a}}^{m}\;|n\rangle \tag{13}$$

也是 $\hat{a}^{\dagger}\hat{a}$ 的本征态，对应的本征值为 $f(n)-m \equiv g(n,m)$ 。

同时，我们可以证明，算符 $\hat{a}^{\dagger}\hat{a}$ 是半正定的。实际上，对于任何一个态 ψ ，我们都有

$$\langle\psi|\hat{a}^{\dagger}\hat{a}|\psi\rangle = \left(\psi,\, \hat{a}^{\dagger}\hat{a}\psi\right) = (\hat{a}\psi,\, \hat{a}\psi) \geq 0. \tag{14}$$

因此， $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ 的任何一个本征值 $f(n)-m\equiv g(n,m)$ 都必须是大于或者等于零的。它隐含着，存在着一个正整数 m_0，使得 $f(n)-m_0=0$ 成立。也就是说，算符 $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ 有一个满足条件

$$\hat{a}^\dagger\hat{a}|\psi_0\rangle=0 \tag{15}$$

的本征态 ψ_0。将此式两边乘以 $\langle\psi_0|$，我们进一步得到

$$\langle\psi_0|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\psi_0\rangle=\left(\psi_0,\,\hat{a}^\dagger\hat{a}\psi_0\right)=(\hat{a}\psi_0,\,\hat{a}\psi_0)=0. \tag{16}$$

因此， $|\psi_0\rangle$ 应该满足条件

$$\hat{a}|\psi_0\rangle=0. \tag{17}$$

在定义了 $|\psi_0\rangle$ 态之后，我们可以将上面的过程倒过来进行，以推导算符 $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ 所有的本征态。令

$$|\widetilde{\psi}_m\rangle=\left(\hat{a}^\dagger\right)^m|\psi_0\rangle. \tag{18}$$

则我们有

$$\begin{aligned}
&\hat{a}^\dagger\hat{a}|\widetilde{\psi}_m\rangle=\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)\left(\hat{a}^\dagger\right)^m|\psi_0\rangle\\
=\;&\left(\hat{a}^\dagger\right)^m\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)|\psi_0\rangle+\left[\hat{a}^\dagger\hat{a},\,\left(\hat{a}^\dagger\right)^m\right]|\psi_0\rangle\\
=\;&\left[\hat{a}^\dagger\hat{a},\,\left(\hat{a}^\dagger\right)^m\right]|\psi_0\rangle=\hat{a}^\dagger\left[\hat{a},\,\left(\hat{a}^\dagger\right)^m\right]|\psi_0\rangle\\
=\;&\hat{a}^\dagger\left[\hat{a},\,\hat{a}^\dagger\right]\left(\hat{a}^\dagger\right)^{m-1}|\psi_0\rangle+\left(\hat{a}^\dagger\right)^2\left[\hat{a},\,\hat{a}^\dagger\right]\left(\hat{a}^\dagger\right)^{m-2}|\psi_0\rangle+\cdots\cdots\\
+\;&\left(\hat{a}^\dagger\right)^k\left[\hat{a},\,\hat{a}^\dagger\right]\left(\hat{a}^\dagger\right)^{m-k}|\psi_0\rangle+\cdots\cdots\left(\hat{a}^\dagger\right)^m\left[\hat{a},\,\hat{a}^\dagger\right]|\psi_0\rangle\\
=\;&m\left(\hat{a}^\dagger\right)^m|\psi_0\rangle=m|\widetilde{\psi}_m\rangle.
\end{aligned} \tag{19}$$

因此， $\widetilde{\psi}_m$ 是算符 $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ 对应于本征值 m 的本征态，尽管它不是归一化的。为了将之归一化，需要计算其内积。我们有

$$\begin{aligned}
&\langle\widetilde{\psi}_m|\widetilde{\psi}_m\rangle=\left\langle\psi_0\left|(\hat{a})^m\left(\hat{a}^\dagger\right)^m\right|\psi_0\right\rangle\\
=\;&\left\langle\psi_0\left|(\hat{a})^{m-1}\,\hat{a}\hat{a}^\dagger\left(\hat{a}^\dagger\right)^{m-1}\right|\psi_0\right\rangle=\langle\widetilde{\psi}_{m-1}|\hat{a}\hat{a}^\dagger|\widetilde{\psi}_{m-1}\rangle\\
=\;&\langle\widetilde{\psi}_{m-1}|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\widetilde{\psi}_{m-1}\rangle+\langle\widetilde{\psi}_{m-1}|\left[\hat{a},\,\hat{a}^\dagger\right]|\widetilde{\psi}_{m-1}\rangle\\
=\;&(m-1)\langle\widetilde{\psi}_{m-1}|\widetilde{\psi}_{m-1}\rangle+\langle\widetilde{\psi}_{m-1}|\widetilde{\psi}_{m-1}\rangle
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= m\langle\widetilde{\psi}_{m-1}|\widetilde{\psi}_{m-1}\rangle = m(m-1)\langle\widetilde{\psi}_{m-2}|\widetilde{\psi}_{m-2}\rangle \\
&= m(m-1)\cdot\cdots\cdot 2\cdot 1\langle\psi_0|\psi_0\rangle = m!\langle\psi_0|\psi_0\rangle. \qquad (20)
\end{aligned}
$$

令 $\langle\psi_0|\psi_0\rangle = 1$ ，我们最后得到

$$
\langle\widetilde{\psi}_m|\widetilde{\psi}_m\rangle = m!. \qquad (21)
$$

令

$$
|m\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{m!}}|\widetilde{\psi}_m\rangle = \frac{1}{\sqrt{m!}}\left(\hat{a}^\dagger\right)^m|\psi_0\rangle, \qquad (22)
$$

则不难验证 $|m\rangle$ 是归一的。同时，当 $n \neq m$ 时， $|n\rangle$ 和 $|m\rangle$ 是正交的。因此，我们有

$$
\langle n|m\rangle = \delta_{nm}. \qquad (23)
$$

在做了这些准备之后，我们现在可解得一维谐振子的本征值和本征函数。实际上，将哈密顿量 $\hat{H}$ 作用在 (22) 式中定义的态 $|m\rangle$ 上，我们有

$$
\hat{H}|m\rangle = \left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0|m\rangle = \left(m + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0|m\rangle. \qquad (24)
$$

也就是说，一维简谐振子的能量本征值为 $E_m = (m+1/2)\hbar\omega_0$ ，而相应的本征态则为 $|m\rangle$ 。

从上面的推导过程中，人们不难看到，为什么 $\hat{a}^\dagger$ 被称为升算符，而 $\hat{a}$ 被称为降算符。事实上，我们有

$$
\begin{aligned}
\hat{a}^\dagger|n\rangle = \hat{a}^\dagger\left(\frac{1}{\sqrt{n!}}\left(\hat{a}^\dagger\right)^n|\psi_0\rangle\right) &= \frac{1}{\sqrt{n!}}\left(\hat{a}^\dagger\right)^{n+1}|\psi_0\rangle \\
&= \frac{\sqrt{n+1}}{\sqrt{(n+1)!}}\left(\hat{a}^\dagger\right)^{n+1}|\psi_0\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle \qquad (25)
\end{aligned}
$$

以及

$$
\begin{aligned}
\hat{a}|n\rangle = \hat{a}\left(\frac{1}{\sqrt{n!}}\left(\hat{a}^\dagger\right)^n|\psi_0\rangle\right) &= \frac{1}{\sqrt{n!}}\hat{a}\left(\hat{a}^\dagger\right)^n|\psi_0\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{n!}}\left(\hat{a}^\dagger\right)^n\hat{a}\,|\psi_0\rangle + \frac{1}{\sqrt{n!}}\left[\hat{a},\,\left(\hat{a}^\dagger\right)^n\right]|\psi_0\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{n!}}n\left(\hat{a}^\dagger\right)^{n-1}|\psi_0\rangle = \frac{\sqrt{n}}{\sqrt{(n-1)!}}\left(\hat{a}^\dagger\right)^{n-1}|\psi_0\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle. \qquad (26)
\end{aligned}
$$

最后，我们再来看一下一维简谐振子的本征矢 $|n\rangle$ 在坐标表象中的形式。根据 Dirac 的表象理论，我们有

$$\psi_n(x) = \langle x|n\rangle = \left\langle x \left| \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\hat{a}^\dagger\right)^n \right| \psi_0 \right\rangle = \int dx' \, \left\langle x \left| \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\hat{a}^\dagger\right)^n \right| x' \right\rangle \langle x'|\psi_0\rangle \tag{27}$$

先考察 $\langle x'|\psi_0\rangle$ 。按照定义， ψ_0 满足方程

$$\hat{a}|\psi_0\rangle = 0. \tag{28}$$

因此，我们有

$$\begin{aligned}
0 &= \langle x'|\hat{a}|\psi_0\rangle = \int d\widetilde{x} \, \langle x'|\hat{a}|\widetilde{x}\rangle\langle\widetilde{x}|\psi_0\rangle \\
&= \int d\widetilde{x} \, \left\langle x' \left| \frac{\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega_0}} - i\sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}}\hat{x} \right| \widetilde{x} \right\rangle \psi_0(\widetilde{x}) \\
&= \int d\widetilde{x} \, \left\langle x' \left| \frac{\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega_0}} \right| \widetilde{x} \right\rangle \psi_0(\widetilde{x}) - i\sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}} \int d\widetilde{x} \, \widetilde{x}\delta(x'-\widetilde{x})\psi_0(\widetilde{x}) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega_0}} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x'} \int d\widetilde{x} \, \delta(x'-\widetilde{x})\psi_0(\widetilde{x}) - i\sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}} x'\psi_0(x') \\
&= \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega_0}} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x'} \psi_0(x') - i\sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}} x'\psi_0(x').
\end{aligned} \tag{29}$$

化简后，我们得到

$$\frac{\partial}{\partial x'}\psi_0(x') + \frac{m\omega_0}{\hbar} \, x'\psi_0(x') = 0. \tag{30}$$

这一方程在 $x' = 0$ 点为有限值的解为

$$\langle x'|\psi_0\rangle = \psi_0(x') = \exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar} \, x'^2\right). \tag{31}$$

将这一结果代入方程 (27) 后，我们有

$$\begin{aligned}
\psi_n(x) &= \int dx' \, \left\langle x \left| \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\hat{a}^\dagger\right)^n \right| x' \right\rangle \langle x'|\psi_0\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{n!}} \int dx' \, \left\langle x \left| \left(\frac{\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega_0}} + i\sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}}\hat{x} \right)^n \right| x' \right\rangle \psi_0(x') \\
&= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{\hbar}{i\sqrt{2m\hbar\omega_0}} \frac{\partial}{\partial x} + i\sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}} \, x \right)^n \int dx' \, \delta(x-x')\psi_0(x') \\
&= \frac{(-i)^n}{\sqrt{n!}} \left(\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \frac{\partial}{\partial x} - \sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}} \, x \right)^n \exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar} \, x^2\right).
\end{aligned} \tag{32}$$

这一结果是与我们在讲义第二章中所得到的一维谐振子的本征函数 $\psi_n(x)$ 是一致的。自然，我们最后还应该将其归一化。

$ 10.2 **角动量算符的本征谱**

作为量子力学代数解法的第二个例子，让我们考虑如何求解角动量算符 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的本征态和本征值问题。

角动量算符满足如下的对易关系

$$\left[\hat{J}_x,\ \hat{J}_y\right] = i\hbar\hat{J}_z, \quad \left[\hat{J}_y,\ \hat{J}_z\right] = i\hbar\hat{J}_x, \quad \left[\hat{J}_z,\ \hat{J}_x\right] = i\hbar\hat{J}_y. \tag{33}$$

对于这样的算符，我们定义其 Casimir 算符

$$\hat{J}^2 \equiv \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2. \tag{34}$$

称为总角动量算符。同时，我们还定义升和降算符为

$$\hat{J}_+ \equiv \hat{J}_x + i\hat{J}_y, \quad \hat{J}_- \equiv \hat{J}_x - i\hat{J}_y. \tag{35}$$

不难验证，它们满足如下的对易关系

$$\left[\hat{J}^2,\ \hat{J}_x\right] = \left[\hat{J}^2,\ \hat{J}_y\right] = \left[\hat{J}^2,\ \hat{J}_z\right] = 0, \tag{36}$$

以及

$$\left[\hat{J}_z,\ \hat{J}_\pm\right] = \pm\hbar\hat{J}_\pm. \tag{37}$$

例如，我们有

$$\begin{aligned} \left[\hat{J}_z,\ \hat{J}_+\right] &= \left[\hat{J}_z,\ \hat{J}_x + i\hat{J}_y\right] = \left[\hat{J}_z,\ \hat{J}_x\right] + i\left[\hat{J}_z,\ \hat{J}_y\right] \\ &= i\hbar\hat{J}_y + i(-i\hbar\hat{J}_x) = i\hbar\hat{J}_y + \hbar\hat{J}_x = \hbar\hat{J}_+. \end{aligned} \tag{38}$$

在建立了对易关系 (37) 之后，也就很容易验证对易关系 (36) 了。事实上，对于 $\hat{J}_z$ ，我们有

$$\left[\hat{J}^2,\ \hat{J}_z\right] = \left[\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2,\ \hat{J}_z\right] = \left[\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2,\ \hat{J}_z\right]$$

$$
\begin{aligned}
&= \left[\frac{1}{2}(\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+),\ \hat{J}_z\right] = \frac{1}{2}\left[\hat{J}_+\hat{J}_-,\ \hat{J}_z\right] + \frac{1}{2}\left[\hat{J}_-\hat{J}_+,\ \hat{J}_z\right] \\
&= \frac{1}{2}\left[\hat{J}_+,\ \hat{J}_z\right]\hat{J}_- + \frac{1}{2}\hat{J}_+\left[\hat{J}_-,\ \hat{J}_z\right] + \frac{1}{2}\left[\hat{J}_-,\ \hat{J}_z\right]\hat{J}_+ + \frac{1}{2}\hat{J}_-\left[\hat{J}_+,\ \hat{J}_z\right] \\
&= -\frac{1}{2}\hbar\hat{J}_+\hat{J}_- + \frac{1}{2}\hbar\hat{J}_+\hat{J}_- + \frac{1}{2}\hbar\hat{J}_-\hat{J}_+ - \frac{1}{2}\hbar\hat{J}_-\hat{J}_+ \\
&= 0.
\end{aligned}
\tag{39}
$$

又由于在总角动量算符 $\hat{J}^2$ 中， $\hat{J}_z$ 与 $\hat{J}_x$ 和 $\hat{J}_y$ 是对称的，故

$$
\left[\hat{J}^2,\ \hat{J}_x\right] = \left[\hat{J}^2,\ \hat{J}_y\right] = 0 \tag{40}
$$

也必成立。

由于 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 是对易的，它们具有共同的本征态和本征值。即我们可以找到 $\{|\lambda, m\rangle\}$ ，使得

$$
\hat{J}^2|\lambda, m\rangle = \lambda\hbar^2|\lambda, m\rangle, \quad \hat{J}_z|\lambda, m\rangle = m\hbar|\lambda, m\rangle \tag{41}
$$

同时成立。

为了得到本征值 λ 和 m 的可能取值范围，我们首先考虑恒等式 $\left[\hat{J}^2,\ \hat{J}_+\right] = 0$ 的矩阵元

$$
\left\langle \lambda', m' \middle| \left[\hat{J}^2,\ \hat{J}_+\right] \middle| \lambda, m \right\rangle = \langle \lambda', m'|\hat{J}^2\hat{J}_+ - \hat{J}_+\hat{J}^2|\lambda, m\rangle = 0. \tag{42}
$$

按照定义，我们有

$$
\langle \lambda', m'|\hat{J}^2\hat{J}_+ - \hat{J}_+\hat{J}^2|\lambda, m\rangle = (\lambda' - \lambda)\hbar^2\langle \lambda', m'|\hat{J}_+|\lambda, m\rangle. \tag{43}
$$

因此，当 $\lambda' \neq \lambda$ 时，我们有

$$
\langle \lambda', m'|\hat{J}_+|\lambda, m\rangle = 0. \tag{44}
$$

也就是说

$$
\langle \lambda', m'|\hat{J}_+|\lambda, m\rangle = \delta_{\lambda',\lambda}\langle \lambda, m'|\hat{J}_+|\lambda, m\rangle \tag{45}
$$

成立。

又由于

$$\begin{aligned}&\langle\lambda,m'|\hbar\hat{J}_+|\lambda,m\rangle=\left\langle\lambda,m'\left|\left[\hat{J}_z,\ \hat{J}_+\right]\right|\lambda,m\right\rangle\\=\ &\langle\lambda,m'|\hat{J}_z\hat{J}_+-\hat{J}_+\hat{J}_z|\lambda,m\rangle=(m'-m)\hbar\langle\lambda,m'|\hat{J}_+|\lambda,m\rangle,\end{aligned}\tag{46}$$

我们得到

$$(m'-m-1)\langle\lambda,m'|\hat{J}_+|\lambda,m\rangle=0.\tag{47}$$

因此，当 $m'\neq m+1$ 时，等式

$$\langle\lambda,m'|\hat{J}_+|\lambda,m\rangle=0\tag{48}$$

成立。故我们有

$$\langle\lambda,m'|\hat{J}_+|\lambda m\rangle=\delta_{m',m+1}\langle\lambda,m+1|\hat{J}_+|\lambda,m\rangle.\tag{49}$$

同理，利用对易关系 $\left[\hat{J}_z,\ \hat{J}_-\right]=-\hbar\hat{J}_-$ ，我们可得

$$\langle\lambda,m'|\hat{J}_-|\lambda m\rangle=\delta_{m',m-1}\langle\lambda,m-1|\hat{J}_-|\lambda,m\rangle.\tag{50}$$

为了求得 $\langle\lambda,m+1|\hat{J}_+|\lambda,m\rangle$ 和 $\langle\lambda,m-1|\hat{J}_-|\lambda,m\rangle$ 的非零值，我们可以利用恒等式

$$\frac{1}{2}(\hat{J}_+\hat{J}_-+\hat{J}_-\hat{J}_+)=\hat{J}_x^2+\hat{J}_y^2=\hat{J}^2-\hat{J}_z^2.\tag{51}$$

由此，我们得到

$$\begin{aligned}&\frac{1}{2}\langle\lambda,m|\hat{J}_+\hat{J}_-+\hat{J}_-\hat{J}_+|\lambda,m\rangle\\=\ &\frac{1}{2}\sum_{\lambda'}\sum_{m'}\langle\lambda,m|\hat{J}_+|\lambda',m'\rangle\langle\lambda',m'|\hat{J}_-|\lambda,m\rangle\\+\ &\frac{1}{2}\sum_{\lambda'}\sum_{m'}\langle\lambda,m|\hat{J}_-|\lambda',m'\rangle\langle\lambda,m'|\hat{J}_+|\lambda',m\rangle\\=\ &\frac{1}{2}\langle\lambda,m|\hat{J}_+|\lambda,m-1\rangle\langle\lambda,m-1|\hat{J}_-|\lambda,m\rangle\\+\ &\frac{1}{2}\langle\lambda,m|\hat{J}_-|\lambda,m+1\rangle\langle\lambda,m+1|\hat{J}_+|\lambda,m\rangle\\=\ &\lambda\hbar^2-m^2\hbar^2=(\lambda-m^2)\hbar^2.\end{aligned}\tag{52}$$

注意到 $\hat{J}_+ = \left(\hat{J}_-\right)^\dagger$，故我们有

$$\langle\lambda, m-1|\hat{J}_-|\lambda, m\rangle = \overline{\langle\lambda, m|\hat{J}_+|\lambda, m-1\rangle} \tag{53}$$

以及

$$\langle\lambda, m|\hat{J}_-|\lambda, m+1\rangle = \overline{\langle\lambda, m+1|\hat{J}_+|\lambda, m\rangle}. \tag{54}$$

代入上式后，我们得到

$$\frac{1}{2}\left|\langle\lambda, m|\hat{J}_+|\lambda, m-1\rangle\right|^2 + \frac{1}{2}\left|\langle\lambda, m+1|\hat{J}_+|\lambda, m\rangle\right|^2 = (\lambda - m^2)\hbar^2. \tag{55}$$

另一方面，我们又有恒等式

$$\frac{1}{2}(\hat{J}_+\hat{J}_- - \hat{J}_-\hat{J}_+) = \hbar\hat{J}_z. \tag{56}$$

重复上面的步骤，我们可得另一方程

$$\frac{1}{2}\left|\langle\lambda, m|\hat{J}_+|\lambda, m-1\rangle\right|^2 - \frac{1}{2}\left|\langle\lambda, m+1|\hat{J}_+|\lambda, m\rangle\right|^2 = m\hbar^2. \tag{57}$$

将方程 (55) 与方程 (57) 相加后，我们得到

$$\left|\langle\lambda, m|\hat{J}_+|\lambda, m-1\rangle\right|^2 = (\lambda - m^2 + m)\hbar^2. \tag{58}$$

由于此式的左边恒大于零，故我们有

$$\lambda \geq m^2 - m = m(m-1). \tag{59}$$

这意味着，量子数 m 的取值受到限制，它应有一个上界 $\overline{m}$ 和下界 $\underline{m}$ 。这就要求

$$\left|\langle\lambda, \overline{m}+1|\hat{J}_+|\lambda, \overline{m}\rangle\right|^2 = 0 \tag{60}$$

成立。因此，我们必有

$$\lambda - (\overline{m}+1)^2 + (\overline{m}+1) = \lambda - \overline{m}(\overline{m}+1) = 0. \tag{61}$$

解此方程，我们得到

$$\lambda = \overline{m}(\overline{m}+1). \tag{62}$$

类似地，我们也要求

$$\begin{aligned}
&\left|\langle\lambda,\underline{m}-1|\hat{J}_-|\lambda,\underline{m}\rangle\right|^2 = \left|\langle\lambda,\underline{m}|\hat{J}_+|\lambda,\underline{m}-1\rangle\right|^2 \\
= \ &(\lambda-\underline{m}^2+\underline{m})\hbar^2 = (\overline{m}(\overline{m}+1)-\underline{m}^2+\underline{m})\hbar^2 = 0.
\end{aligned} \tag{63}$$

解此方程，我们得到

$$\underline{m} = -\overline{m}, \quad \text{或是} \quad \underline{m} = \overline{m}+1. \tag{64}$$

按照 $\overline{m}$ 和 $\underline{m}$ 的定义，第二解不合理，故略去。

由于量子数 m 每次改变值为 1，故我们必有

$$\overline{m} - \underline{m} = \text{非负整数}. \tag{65}$$

代入上面得到的解 $\underline{m} = -\overline{m}$ 之后，我们得到

$$\overline{m} - \underline{m} = 2\overline{m} = \text{非负整数}. \tag{66}$$

令 $j = \overline{m}$，则 j 的可能取值为

$$j = 0,\ \frac{1}{2},\ 1,\ \frac{3}{2},\ 2, \cdots\cdots \tag{67}$$

由此，我们立刻可得

$$\hat{J}^2|\lambda,m\rangle = \lambda\hbar^2|\lambda,m\rangle = \overline{m}(\overline{m}+1)\hbar^2|\lambda,m\rangle = j(j+1)\hbar^2|\lambda,m\rangle. \tag{68}$$

并且，量子数 m 的取值满足条件

$$-j = -\overline{m} = \underline{m} \le m \le \overline{m} = j. \tag{69}$$

今后，我们将用记号 $|j,m\rangle$ 来代替 $|\lambda,m\rangle$。

同时，从方程 (58)，我们还可得到

$$\left|\langle j,m|\hat{J}_+|j,m-1\rangle\right|^2 = [j(j+1)-m(m-1)]\hbar^2. \tag{70}$$

因此，我们有

$$\langle j,m|\hat{J}_+|j,m-1\rangle = e^{i\varphi}\sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\,\hbar, \tag{71}$$

或是

$$\langle j,m+1|\hat{J}_+|j,m\rangle = e^{i\varphi}\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\,\hbar. \tag{72}$$

在适当地选取 $|j,m\rangle$ 和 $|j,m+1\rangle$ 之间的相因子差后，我们可以令 $e^{i\varphi}=1$ 。这样，我们最后有

$$\langle j,m+1|\hat{J}_+|j,m\rangle = \sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\,\hbar. \tag{73}$$

类似地，我们可以证明

$$\langle j,m|\hat{J}_-|j,m+1\rangle = \sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\,\hbar. \tag{74}$$

\$ 10.3 **两个角动量的耦合及** Clebsch-Gordan **系数的定义**

在第七章中，我们曾经讨论过两个电子自旋角动量之间的耦合问题。现在，我们将这一讨论加以推广，研究任意两个角动量算符之间的耦合。

假设我们有两套独立的角动量算符 $\hat{\mathbf{J}}_1=(\hat{J}_{1x},\hat{J}_{1y},\hat{J}_{1z})$ 及 $\hat{\mathbf{J}}_2=(\hat{J}_{2x},\hat{J}_{2y},\hat{J}_{2z})$ 。它们彼此之间是对易的，即我们有

$$\left[\hat{J}_{1\alpha},\ \hat{J}_{2\beta}\right]\equiv 0. \tag{75}$$

现在，我们定义两个角动量之和为

$$\hat{\mathbf{J}}=\hat{\mathbf{J}}_1+\hat{\mathbf{J}}_2. \tag{76}$$

首先，不难验证

$$\left[\hat{J}^2,\ \hat{J}_1^2\right]=\left[\hat{J}^2,\ \hat{J}_2^2\right]=0. \tag{77}$$

例如，我们有

$$\begin{aligned}
&\left[\hat{J}^2,\ \hat{J}_1^2\right]=\left[(\hat{\mathbf{J}}_1+\hat{\mathbf{J}}_2)^2,\ \hat{J}_1^2\right]\\
=&\ \left[\hat{J}_1^2+\hat{J}_2^2+2\hat{\mathbf{J}}_1\cdot\hat{\mathbf{J}}_2,\ \hat{J}_1^2\right]=2\left[\hat{\mathbf{J}}_1\cdot\hat{\mathbf{J}}_2,\ \hat{J}_1^2\right]\\
=&\ 2\left[\hat{J}_{1x}\hat{J}_{2x}+\hat{J}_{1y}\hat{J}_{2y}+\hat{J}_{1z}\hat{J}_{2z},\ \hat{J}_1^2\right]\\
=&\ 2\left[\hat{J}_{1x},\ \hat{J}_1^2\right]\hat{J}_{2x}+2\left[\hat{J}_{1y},\ \hat{J}_1^2\right]\hat{J}_{2y}+2\left[\hat{J}_{1z},\ \hat{J}_1^2\right]\hat{J}_{2z}=0.
\end{aligned} \tag{78}$$

又由于

$$\left[\hat{J}_x,\ \hat{J}^2\right]=\left[\hat{J}_y,\ \hat{J}^2\right]=\left[\hat{J}_z,\ \hat{J}^2\right]=0,\tag{79}$$

我们可以找到算符组 $\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{J}_1^2$ 和 $\hat{J}_2^2$ 的一族共同本征态。将它们记作 $\{|j_1, j_2, j, m\rangle\}$ 。则我们有如下的联立本征方程

$$\begin{aligned}
\hat{J}_1^2\,|j_1,j_2,j,m\rangle &= j_1(j_1+1)\hbar^2\,|j_1,j_2,j,m\rangle,\\
\hat{J}_2^2\,|j_1,j_2,j,m\rangle &= j_2(j_2+1)\hbar^2\,|j_1,j_2,j,m\rangle,\\
\hat{J}^2\,|j_1,j_2,j,m\rangle &= j(j+1)\hbar^2\,|j_1,j_2,j,m\rangle,\\
\hat{J}_z\,|j_1,j_2,j,m\rangle &= m\hbar\,|j_1,j_2,j,m\rangle.
\end{aligned}\tag{80}$$

下面，我们要以独立角动量算符 $\hat{\mathbf{J}}_1$ 和 $\hat{\mathbf{J}}_2$ 的本征态矢的直积

$$|j_1,m_1\rangle\otimes|j_2,\ m_2\rangle\tag{81}$$

为基底来构造这一共同本征态族。首先，由于 j_1 和 j_2 是固定的常数，我们可以将 $|j_1,j_2,j,m\rangle$ 简记为 $|j,m\rangle$ ，并将它写作

$$|j,m\rangle=\sum_{m_1=-j_1}^{j_1}\sum_{m_2=-j_2}^{j_2}C^{jm}_{j_1m_1,j_2m_2}\,|j_1,m_1\rangle\otimes|j_2,\ m_2\rangle.\tag{82}$$

其中的展开系数 $C^{jm}_{j_1m_1,j_2m_2}$ 被称为 Clebsch-Gordan 系数。文献中常用符号

$$C^{jm}_{j_1m_1,j_2m_2}=\langle j_1,m_1;j_2,m_2|j,m\rangle\tag{83}$$

记之。它们中的多数都是零。下面，我们要决定哪些系数可能非零。

首先，我们注意到

$$\begin{aligned}
&\hat{J}_z|j,m\rangle = m\hbar\,|j,m\rangle\\
=&\sum_{m_1=-j_1}^{j_1}\sum_{m_2=-j_2}^{j_2}m\hbar\,\langle j_1,m_1;j_2,m_2|j,m\rangle\,|j_1,m_1\rangle\otimes|j_2,\ m_2\rangle\\
=&\left(\hat{J}_{1z}+\hat{J}_{2z}\right)|j,m\rangle\\
=&\sum_{m_1=-j_1}^{j_1}\sum_{m_2=-j_2}^{j_2}(m_1+m_2)\hbar\,\langle j_1,m_1;j_2,m_2|j,m\rangle\,|j_1,m_1\rangle\otimes|j_2,\ m_2\rangle.
\end{aligned}\tag{84}$$

比较方程两边系数后，我们得到

$$(m - m_1 - m_2)\langle j_1, m_1; j_2, m_2|j, m\rangle\ = 0. \tag{85}$$

也就是说，我们有

$$\langle j_1, m_1; j_2, m_2|j, m\rangle = \delta_{m_1+m_2,m}\langle j_1, m_1; j_2, m - m_1|j, m\rangle. \tag{86}$$

代入 $|j, m\rangle$ 的展开式后，我们得到

$$|j, m\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \langle j_1, m_1; j_2, m - m_1|j, m\rangle\ |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2,\ m - m_1\rangle. \tag{87}$$

最后，我们讨论一下量子数 j 的可能取值范围。为此，让我们比较一下两组基底 $\{|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2,\ m_2\rangle\}$ 和 $\{|j, m\rangle\}$ 各自的维数。

对于前者，我们立刻可得

$$N_1 = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1). \tag{88}$$

而为了计算后者，我们注意到，$|j, m\rangle$ 的展开系数应该满足条件 $m = m_1 + m_2$ 。因此，磁量子数 m 可能取得最大值为

$$m_{\max} = m_{1,\max} + m_{2,\max} = j_1 + j_2. \tag{89}$$

而根据 10.2 节中关于角动量本征值的一般结论， $m_{\max}$ 也是量子数 j^2 的最大可能值 $j_{\max}$ 。又由于这样的最大值是唯一的，故只有 $2j_{\max} + 1$ 个态

$$|j_{\max}, j_{\max}\rangle,\ |j_{\max}, (j_{\max} - 1)\rangle, \cdots\cdots |j_{\max}, -(j_{\max} - 1)\rangle,\ |j_{\max}, -j_{\max}\rangle \tag{90}$$

具有此最大角动量值。

接下来，我们考虑具有量子数 $m = m_{\max} - 1$ 的态。显然，满足这一条件的态有两个 $|j_1, j_1 - 1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle$ 以及 $|j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2 - 1\rangle$ 。利用表达式 (87) 连同 10.2 节中的结论，不难看出它们的线性组合给出两个线性无关的态 $|j_{\max}, j_{\max} - 1\rangle$ 和 $|j = j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$ 。其中第一个已经包括在上式中给出的 $2j_{\max} + 1$

个态中。而第二个态则具有总角动量量子数 $j=j_1+j_2-1$ 。将算符 $\hat{J}_-$ 连续作用到这个态上，我们得到如下 $2(j_1+j_2-1)+1=2j_1+2j_2-1$ 个态

$$\begin{aligned}&|j_1+j_2-1,j_1+j_2-1\rangle,\ |j_1+j_2-1,j_1+j_2-2\rangle,\cdots\cdots\\&|j_1+j_2-1,-(j_1+j_2-2)\rangle,\ |j_1+j_2-1,-(j_1+j_2-1)\rangle.\end{aligned} \tag{91}$$

它们都具有相同的总角动量量子数 $j=j_1+j_2-1$ 。

以此类推，我们可知在耦合角动量的表象中，具有总角动量值 $j=j_1+j_2-k$ 的态共有 $2(j_1+j_2-k)+1$ 个。这样的过程可以继续下去，直到 j 的取值减小到某一最小值 $j_{\min}$ 为止。换句话说，对于介于总角动量最大值 $j=j_1+j_2$ 和最小值 $j_{\min}$ 之间的任何一个正整数 j ，我们都可找到 $2j+1$ 个态，而它们具有相同的总角动量值 j 。

现在，我们计算基底 $\{|j,m\rangle\}$ 的维数。根据上面的推论，这一数值应由下式

$$N_2=\sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}}(2j+1) \tag{92}$$

决定。将 $j_{\max}=j_1+j_2$ 代入此式后，我们得到

$$\begin{aligned}N_2&=\sum_{j=j_{\min}}^{j_1+j_2}(2j+1)\\&=2\left(\sum_{j=j_{\min}}^{j_1+j_2}j\right)+(j_1+j_2-j_{\min}+1)\\&=2(j_1+j_2-j_{\min}+1)\frac{j_1+j_2+j_{\min}}{2}+(j_1+j_2-j_{\min}+1)\\&=(j_1+j_2-j_{\min}+1)(j_1+j_2+j_{\min}+1).\end{aligned} \tag{93}$$

由于两组基底 $\{|j_1,m_1\rangle\otimes|j_2,m_2\rangle\}$ 和 $\{|j,m\rangle\}$ 的维数应该相等，即 $N_1=N_2$ ，我们得到方程

$$(j_1+j_2+1)^2-j_{\min}^2=(2j_1+1)(2j_2+1). \tag{94}$$

解此方程，我们有

$$j_{\min}^2=(j_1+j_2+1)^2-(2j_1+1)(2j_2+1)=j_1^2+j_2^2-2j_1j_2=(j_1-j_2)^2, \tag{95}$$

或是

$$j_{\min} = |j_1 - j_2|. \tag{96}$$

这样，我们就最后得到了合成角动量 j 的取值范围

$$j = |j_1 - j_2|,\ |j_1 - j_2| + 1, \cdots\cdots,\ j_1 + j_2. \tag{97}$$