量子力学

王文阁

2013 年 1 月 6 日

目录

0.1 序言

如何讲述于量子力学？仁者见仁，智者见智。首先，就智力或精神活动的规则而言，一个简单的事实是，一个人很难凭空去理解一个对其而言为全新的理论。从正的方面说，要理解一个新的理论，必须了解该理论与已知理论的关系。就了解量子力学而言，我认为这一点尤其重要，因为那里有太多与我们从日常经验所获得的直觉不同的东西。对于一个初学者而言，一个无法回避的问题是，为什么要用量子力学的方法，而非（与我们的经验直观更接近的）经典力学方法来描述微观世界？从根本上来说，是实验事实迫使我们如此。那么，是如何迫使的？不同的作者会有不同的写法，我的目标之一是，尽量将这一“迫不得已”写得清楚一些。为什么说“清楚一些”，而不是“写清楚”？其原因是这里尚有一些现代物理学还没完全解决的问题。

其次，近几十年来实验与理论的进展，使得我们对量子力学基础中的一些问题有了更为深入的理解，尤其是对测量的理解。这其实是与上面第一点相关的。

本讲义现仅为雏形，尚未完成。但是，为了修习本课程学生复习方便，草草勉强编成一书之形式。内容可能有所脱漏，讲解或有不到之处，以及打印错误等在所难免，敬请原谅，有待将来改进。与课堂讲授内容若有参

差，以课堂讲授为准。本讲义的很多公式，由王骞与王骄子两位助教为我输入为tex格式，一并感谢!

第一章　经典力学面临微观世界

历史回顾（是否要加入一些更为现代一些的内容？）：

1. 光：(1) 光的模型：为光构思一个模型，

某物A的模型：若存在某物B，使得（i）A的某些性质与B的某些性质之间有一定的对应关系（理想情况为一一对应），（ii）B的性质已知、或较容易研究，则，称B为A提供一个模型。

将光想象为某人们更熟悉之物，从而，由该更熟悉之物之性质来推演光的性质。

注：模型的适用性暗示，我们的世界是统一的，即，其某部分（如光）的某些性质一另一部分（如小球或波）的性质有很好的对应关系。（爱因斯坦：这个世界最大的奥秘是它是可理解（描述？）的。）

（2）波动性：(i) 惠更斯等人的观点。杨氏双缝实验。(ii) 麦克斯韦的发现—电磁波的性质与光的性质一致，提出光是一种电磁波，赫兹的实验。在此，波为某种介质的振动的运动。至爱因斯坦的相对论，电磁波不是某种介质的振动，是电磁场自身的振动。(iii) 黑体辐射实验—电磁学、热力学、统计力学的交汇，可检验这些理论是否协调、或有冲突。

维恩（1894还是1986）：由热力学得$\lambda_m T = b$；由热力学与经典统计物理的其半经验公式。高频符合

Rayleigh（1990）-Jeans（1905）律：由电动力学+统计物理的，低频符合。

普朗克（1858 - 1947）（1900）—光的发射与吸收以一份份的能量形式进行，大小为$h\nu$，因此，腔内的电磁场的能量也以一份一份的形式存在。

（3）粒子性：牛顿的观点：光类似于球。其根据：遮挡阴影等。爱因斯坦（1879 - 1955）的光子说（1905），为解释光电效应等实验。

康普顿实验（1923）。$E = h\nu, p = h/\lambda$.

（4）两种观点的统一：爱因斯坦的观点：光以光子的形式存在，波动方程（场方程）的预言要给予统计解释。

2. 电子与原子：（1）J.J.汤姆逊实验（1897）—电子的存在。之前人们认为原子为物质的最小组成部分，但是，电子比氢原子轻了近1000倍，且

在气体中穿行的距离远长于原子尺度的粒子。(2)卢瑟福实验(1909)—(由Hans Geiger and Ernest Marsden实际操作)原子的卢瑟福模型:原子有原子核,原子内十分空旷,原子核很小。汤姆逊模型:电子嵌在正电子背景之中(葡萄干模型)。

3. 经典力学描述原子所面临的困难— 电子要不断辐射电磁波,与观察到的不一致:1)牛顿力学+麦氏电磁学的预言:各种频率都可辐射。如果原子核与电子都为点状(当时对原子核的大小有估计,是多少?,对电子的大小有估计吗?),则辐射会不断进行下去,原子会塌缩到很小,无法解释对原子大小的估计(当时对原子大小的估计如何?)

2)观测到的事实:原子辐射分立的光谱,且并非一直在辐射。对理论解释提出了严峻的挑战。氢原子光谱,巴尔末线系

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \tag{1.1}$$

其中,R是Rydberg常数。其他线系

$$\lambda = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right). \tag{1.2}$$

利兹组合原理

$$\frac{1}{\lambda} = T(m) - T(n) \tag{1.3}$$

$$T(n) = \frac{R}{n^2} \tag{1.4}$$

第二章　微观粒子物理态的基本描述

上章谈到利用经典力学来理解原子的性质时所遇到的严重困难，

本章，我们讨论人们是如何逐步发现解决这一难题的方法，找到对微观粒子状态的基本描述。我们大体遵循历史进程的路线，但并不严格遵照历史原貌。用今天的语言，参以从现今的逻辑对历史的解读，从而给出一个更易于理解的量子力学“历史”进程。

2.1　玻尔的旧量子论

玻尔（1885 - 1962）在哥本哈根读本科到博士，其博士论文，改进洛伦兹的金属理论。后去J.J.汤姆逊处，遇到卢瑟福，又到卢瑟福处。了解了卢瑟福的原子模型，从他人处得知巴尔末线系。后回到哥本哈根，发表其关于原子的“三部曲”，建立研究所，使之成为国际上的原子研究中心（圣地），形成哥本哈根学派。

为解释氢原子光谱，玻尔引入三个假设（1913)：

1. 原子只能处于分立的定态。（分立：有确定的、分立能量值）
2. 原子可以在两个定态之间跃迁，同时吸收或发射辐射，条件为$E_n - E_m = h\nu$.
3. 定态满足条件：$L = n\hbar$。

注：定态中的原子不需遵循经典力学规律而辐射。

氢光谱的推导。

索默菲将定态条件推广到多体

$$\oint p_k dq_k = n_k h. \tag{2.1}$$

以及相对论情况。

玻尔旧量子论的局限性：无法给出跃迁几率，能谱误差，谱线宽度，非束缚态。

玻尔的（量子-经典）对应原理：在足够大的（主）量子数、或足够高的能量下，或相应经典描述的作用量远大于最小作用量子（普朗克常数）时，量子理论与经典理论（对可观测量）的预言趋于一致。

此为玻尔对其多年工作经验的总结，是20世纪20年代早期量子论进展的主要指南。它指出，对经典概念进行适当的诠释的话，可以用来讨论量子现象。但是，其应用需要研究者有很好的经验与直觉。

对应原理暗示，利用适当的数学语言，量子与经典理论在形式上可能有很好的一致性。

现在，量子-经典对应的具体内容仍然是当前物理界的重要课题之一。

2.2 海森堡的矩阵力学，狄拉克的量子力学表述。（1学时）

（先讲海森堡力学，是因为他与玻尔的思想的关系。）

海森堡（1901 - 1976）的思想（1925），基本思路：使用可观测量来表述理论。因此，抛弃轨道概念（连续的轨道是无法观测的），位置也不仅仅是一个数字。

（1）可观测量：能级，跃迁几率，辐射强度

（2）根据对应原理，可以使用重新解释了得经典概念，如位置，动量。

（3）一个简单经典情况：单模场中的电子，$x(t)$的傅里叶分解频率给出辐射频率，傅里叶系数与辐射强度有关。

（4）量子推测：位置的演化性质也给出辐射频率与强度的信息。

（5）一个可能的构造方法：考虑能级n与m之间的跃迁，该信息存在于位置性质之中，记X_{nm}，为与实验符合，其震荡频率应为$|E_n - E_m|/\hbar$，于是，$X_{nm}(t) = e^{i(E_n - E_m)t/\hbar} X_{nm}(0)$. 且$X_{nm}(t) = X^*_{mn}(t)$. 于是，力学量$A$由$A_{nm}$描述，其数值大小有可观测效应。

（6）乘积，AB应该是与A与B同一类的量，合适的定义为$(AB)_{nm} = \sum_k A_{nk} B_{km}$. 于是，$A$与$B$不可互易，$AB - BA \neq 0$。

（7）运动方程，可参照哈密顿方程。

（8）在简单模型（谐振子）中，得到以前根据对应原理猜测的结果。

玻恩的贡献：意识到海森堡的力学量是矩阵。利用数学家已有的关于矩阵的理论，与约当、海森堡建立了量子力学矩阵力学的数学体系。发现基本关系$[x, p] = xp - px = i\hbar$.

泡利用了一个月的时间解了氢原子问题，得到与玻尔一致的结果。

狄拉克（1902 - 1984）的表述（1926)。（简介，后面会更详细一些地讨论）听了海森堡的演讲之后，意识到，可以将互易子与泊松括号相联系$[x,p]_q = i\hbar[x,p]_c$，作为量子化条件。给出了量子力学的狄拉克表述。

$$[u,v]_c = \frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial p} - \frac{\partial u}{\partial p}\frac{\partial v}{\partial x}. \tag{2.2}$$

2.3　德布罗意的波动说（1923）（1学时）

Louis de Broglie （1892 - 1987）出身旧贵族。其兄Maurice，也为物理学家，有一定声望，研究X射线散射与光谱学。其最初的兴趣在历史等人文学科，也对物理、数学感兴趣，并帮助其兄做一些物理研究。据说，其兄参加的一次Solvay会议对其有一定刺激，立志在物理方面做出出色工作。

所受启发：（1）爱因斯坦，光的波粒二象性。（2）哈密顿，力学运动方程（哈密顿原理），与几何光学方程（费马原理）有相似的数学结构。

哈密顿原理：$\delta S = 0$, $S = \int_A^B L dt$，其中，L为拉格朗日量。

费马原理：$\delta D = 0$, $D = \int_A^B n dl$称为光程，其中，n为介质折射率，l指路径，dl为路径长度。

（作业：从哈密顿原理，推导拉格朗日方程。从费马原理推导光线在两个不同、但均匀的介质之间的折射定律。）

几何光学对应光的粒子性，哈密顿原理给出经典粒子的运动方程。

推测：光子与电子在最基本的性质上是类似的，于是，电子等物质粒子也有波动性。

氢原子定态的驻波解释。

郎之万告知爱因斯坦，受到了爱因斯坦的重视，提醒玻恩注意，促使薛定谔注意。

实验：Clinton Davisson and Lester Germer 于1927年在贝尔实验室测量了电子在镍表面的反射，发现反射电子强度对角度的依赖与X光的布拉格衍射类似。消息传到英国后，G.P.汤姆逊用金属薄做了透射实验。

（作业：在二维情况下，解释光的、由晶格长度为a的晶体所产生的布拉格衍射，求各级衍射角与入射波的波长的关系。）

2.4　薛定谔方程及波函数的物理意义

薛定谔（1887 - 1961）

2.4.1 薛定谔对其方程的“推导”（1926）

爱因斯坦在其文章中提请人们重视德布罗意的工作，引起薛定谔的注意。薛定谔很熟悉各种经典波动理论。在一次介绍德布罗意工作的报告之后，德拜问薛定谔，既然粒子是一种波，那么波动方程式什么样的呢？此后，薛定谔进行了数月工作，得到了薛定谔方程。

（1）以ψ记波的振幅，波动方程的一般形式总可写为

$$\hat{F}\psi \equiv \left(\hat{F}_t - \hat{F}_x\right)\psi = 0 \tag{2.3}$$

粒子稳定解的波函数应为驻波（stationary wave）$\hat{F}_t\psi = f\psi$.

（2）$\hat{F}$ 的形式应该有某种经典对应，比如其经典类比可为零。（受玻尔的对应原理的影响，或德布罗意关于波粒二象性的分析？例如，光的二象性：波动性由麦克斯韦方程描述，而作为粒子的运动由费马原理描述；而从麦克斯韦方程，在一定的近似下可得几何光学。

（3）考虑最简单的自由粒子情况。相对论情况，$F = E^2 - (p^2c^2 + m^2c^4) = 0$。问题为，$E$与$p$在波动方程中应该对应什么？由经典波动方程类比，应该对应微分算符一类的东西。

（4）由德布罗意的波粒二象性，自由粒子应该对应最简单的波，为平面波，其数学表示为$\psi = e^{\mathrm{i}(kx-\omega t)}$。根据德布罗意，自由粒子能、动量与其波动性质的关系为$E = h\nu = \hbar\omega$与动量$p = h/\lambda = k\hbar$。于是$\psi = e^{\mathrm{i}(px-Et)/\hbar}$。

推测：

$$p \to -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \quad E \to \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}. \tag{2.4}$$

更一般地，

$$\mathbf{p} \to -\mathrm{i}\hbar\nabla. \tag{2.5}$$

(5) 代如得方程（克莱因-戈登，Klein-Gordon）方程，

$$\left(\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial t^2} - c^2\hbar^2\nabla^2 + m^2c^4\right)\psi = 0. \tag{2.6}$$

平面波为其解。

（6）推广到互作用情况，利用

$$F = (H - q\phi)^2 - c^2(\mathbf{p} - q\mathbf{A}/c)^2 - m^2c^4 = 0. \tag{2.7}$$

其定态解虽可解释玻尔给出的氢原子能谱，但是对精细结构的解释，不如索默菲公式的结果。

（7）非相对论情况，薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t) = \hat{H}\psi(\mathbf{r},t), \tag{2.8}$$

其中，$\hat{H}$为哈密顿算子。对势场$V(\mathbf{r})$中的单粒子，

$$\hat{H}=\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}+V(\mathbf{r})=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\mathbf{r}) \tag{2.9}$$

对氢原子，由此可得到玻尔的结果（将在后面详细讨论）。

薛定谔证明其波动力学与海森堡的矩阵力学在数学上是等价的（有一一对应关系）。

2.4.2 波函数的物理意义

薛定谔发现微观粒子可以由波函数来描述，接下来的问题是如何解释波函数的物理意义。薛定谔最初给出的解释为：ψ直接描述电子等微观粒子的实际形状之类的性质。然而，该解释遇到了难以克服的困难，其中，最著名的困难为无法解释波包弥散现象。（玻尔与薛定谔进行了约两周的讨论，但是并没有完全说服后者。后来，薛定谔为解决此困难，后来仔细研究了高斯波包的性质，为相干态研究的先河。）

事实上，不仅波函数的直接物理意义需要探究，微观粒子的所有物理性质都需要从新的、即波函数的角度来重新诠释。如何做呢？在此，由于波函数与我们的直观经验有一定差距，唯一的途径是研究波函数的性质，然后，为其找到就解释实验而言、最简便、有用的解释。我们强调我们在此的处境，形象一些来说，我们手头有宏观经验（或经典力学理论）、微观实验结果与薛定谔方程这一理论“法宝”，我们的问题是，如何借助实验结果与经典经验、从薛定谔方程出发推演出一套可以解释微观世界的理论。

玻恩的几率诠释（1926）（研究散射问题时提出）：$|\psi(\mathbf{r})|^2d\mathbf{r}$为在$\mathbf{r}$处发现粒子的几率。因此，波函数也常称几率波。由于总几率为1，在讨论中，取归一化的波函数常常更为方便。因此，以后，如果没有明确说明，波函数总是归一的，即

$$\int|\psi(\mathbf{r})|^2d\mathbf{r}=1. \tag{2.10}$$

为解释弱强度下的干涉实验，波函数一般被认为描述单体的性质，而非完全是系综性的。但是，这方面的知识尚未达成完全共识，学术界还在进行研究。

量子力学（包括量子场论）是迄今人类发现的最为准确的理论，尚未发现任何与量子力学的预言有明确冲突的实验结果。

2.4.3 几率流密度，几率守恒

在方程（2.9）中的哈密顿量主导下，薛定谔方程的演化有一个有趣的性质，配以玻恩对波函数的几率诠释，可以自然地给出几率流概念。让我

们记几率密度为$\rho(\vec{r},t)$，

$$\rho(\vec{r},t)=|\psi(\vec{r},t)|^2=\psi^*\psi. \tag{2.11}$$

这给出

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi+\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}. \tag{2.12}$$

由薛定谔方程，我们得到

$$\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{1}{i\hbar}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})\right]\psi \tag{2.13}$$

$$\frac{\partial\psi^*}{\partial t}=-\frac{1}{i\hbar}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})\right]\psi^* \tag{2.14}$$

代人方程（2.12)），可得

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=\frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla^2\psi-\psi\nabla^2\psi^*) \tag{2.15}$$

现在，我们利用矢量分析中的一个恒等式，即，对于任意的标量函数φ与矢量函数$\vec{f}$，下式成立，

$$\nabla\cdot(\varphi\vec{f})=\nabla\varphi\cdot\vec{f}+\varphi\nabla\cdot\vec{f}. \tag{2.16}$$

于是，我们有$\nabla(\psi^*\nabla\psi)=\nabla\psi^*\cdot\nabla\psi+\psi^*\nabla^2\psi$，利用此关系式，从方程（2.15）可以得到

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=\frac{i\hbar}{2m}\nabla\cdot(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*). \tag{2.17}$$

方程（2.17）为典型的守恒流形式，

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot\vec{j}=0, \tag{2.18}$$

其中，

$$\vec{j}(\vec{r},t)\quad=\quad-\frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*). \tag{2.19}$$

对方程(2.18)两边求积分，可得其积分形式，

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_V\rho d\mathbf{r}=-\oint\vec{j}\cdot d\vec{S}. \tag{2.20}$$

方程（2.20）的左边给出体积V中的总量随时间的变化，而右边的面积分可以解释为从体积V的边界$\vec{S}$流出去的量（负号的含义是，等式右边为流入的量）。

由于ρ是几率密度，很自然，可以将$\mathbf{j}$解释为几率流密度。不过，这里有些需要特别注意的事情。（1）$\rho(\mathbf{r})$与通常经典概率理论中所讨论的几率

密度不完全相同。此处几率所给的是，如果进行位置测量的话、在$\mathbf{r}$处发现粒子的几率密度。如果不进行位置测量，则谈论粒子处于某处的几率并没有明确的物理意义。也就是说，不能先验地称粒子一定处于某处。（具体原因，我们以后分析。）

注：经典概率论：系统在每一时刻都有确定的位置，只是我们关于位置的知识不完全，因此，利用几率来描述。

解释：位置并非先验地存在，而是粒子与参照系之间的、由互作用导致的关系，这种关系具有一定的几率意义，因此，几率流密度也是这种关系的一部分。

如果电子不断与一些其位置有明确意义的物体互作用，如晶体、或金属中的电子不断与带电背景（如晶格）互作用，或云室中的运动粒子，这些互作用相当于发生一些（非精确的）关于位置的测量，则谈论几率流有更明确一些的物理意义。

当描述粒子间互作用可忽略的粒子流时，一般可视几率流正比于粒子流密度，或电荷流密度。

为进一步了解$\mathbf{j}$的物理含义，我们注意到

$$\mathbf{j}=\frac{1}{2m}(\psi^*\hat{\vec{p}}\psi-\psi\hat{\vec{p}}\psi^*)=\mathrm{Re}(\psi^*\frac{\hat{\vec{p}}}{m}\psi). \tag{2.21}$$

注意到经典关系$v=p/m$与该表示式的关系，是很有趣的。也要注意，$\vec{j}$与能量与动量的区别，后两者为算子，而前者不是。

作业：将波函数写成$\psi=Re^{\mathrm{i}S/\hbar}$的形式，其中，$R$与$S$为实函数。如果$\psi$满足薛定谔方程，试推导$R$与$S$所满足的方程，并讨论所得到的结果。

2.4.4 位形空间中的波函数

推广到多粒子情况，波函数应该是位形空间中的波。对于N个粒子，在没有额外束缚的情况下，位形空间中的坐标为$(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N)$，于是，波函数记为$\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N)$。

薛定谔方程仍取方程(2.8)的形式。对于n个质量分别为$m_i(i=1,\ldots,N)$的粒子，哈密顿量为

$$\hat{H}=\sum_{i=1}^{N}\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i}+V(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)=-\sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2+V(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N), \tag{2.22}$$

其中，$V(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)$是势能函数。

在位形空间中，更难直接将波函数与电子等粒子的实体直接相联系。波函数的玻恩诠释更为自然，并且已经得到所有已有实验的支持。我们仍

然一般取归一的波函数，

$$\int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N)|^2 d\tau = 1. \tag{2.23}$$

这里，$d\tau$代表相空间中的体积元，$d\tau = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N$.

作业：将上一节对单粒子的几率流的讨论，推广到一般的位形空间。

2.4.5 定态薛定谔方程

对于不显含时间的哈密顿量，哈密顿量的本征解称为定态，记ψ_n，

$$\hat{H}\psi_n = E_n \psi_n. \tag{2.24}$$

当经典哈密顿量为能量时，我们称哈密顿量算子的本征解为能量本征函数。这里，n取整数，如$n = 0, 1, 2, \ldots$，用来标记能级。按照惯例，E_n一般按能量大小排序，$E_n \geq E_{n-1}$。将ψ_n称为定态，是因为当初态为$\Psi(\vec{r}, 0) = \psi_n(\vec{r})$时，薛定谔方程有解

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(\vec{r}). \tag{2.25}$$

如何解释ψ_n的物理意义呢？最自然的解释是它对应一个能量为E_n的物理状态，以后我们会发现这也是最恰当的解释。

能量本征函数具有特殊的地位，其原因如下：

（1）它决定波函数随时间演化的特征。对于可以由能量本征态来展开的初态，即

$$\Psi(t = 0) = \sum c_n \psi_n, \tag{2.26}$$

容易验证，薛定谔方程有如下解，

$$\Psi(t) = \sum c_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n. \tag{2.27}$$

(薛定谔方程的解有唯一性。）

(2)在环境的弱扰动下，它们常常具有比其叠加态更为稳定的特性，因此，在自然界，常常会观察到如氢原子的定态，而非定态的叠加态。

注：氢原子的光谱是定态之间跃迁造成的，而非非定态之间跃迁造成的。

（3）根据实验，能量是精确守恒的。而非定态不具有确定的能量。

例子：$\psi = c_1 e^{-\mathrm{i}E_1 t/\hbar}\psi_1 + c_2 e^{-\mathrm{i}E_2 t/\hbar}\psi_2$。讨论其几率密度的变化，以及与麦克斯韦方程结合方式，对辐射频率的解释，但是不能解释跃迁。

（以后我们会证明，一个系统的整体相位对其自身而言没有物理意义，即不可观测，只有相对相位才可观测。）

2.5 波函数的一般数学性质

2.5.1 状态空间

微观粒子物理状态的一个特征为满足叠加原理（由各种干涉实验所证实，如双缝、中子干涉等。）。波函数满足叠加原理，即当$\psi_1, \ldots, \psi_n$描述可能的物理态时,$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i\psi_i$也描述可能的物理态，其中$c_i$为复数。波函数的可叠加性要求它所满足的方程是线性的，也意味着波函数构成线性空间。

波函数的统计诠释要求其平方可积，从而能够归一化。

平方可积函数构成一个线性空间，称希尔伯特空间，此空间中可定义内积，为

$$(\phi, \psi) = \int \phi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \tag{2.28}$$

有如下性质：

$$(\phi, \psi) = (\psi, \phi)^*. \tag{2.29}$$

正交归一基矢：$\{\phi_i\}$满足关系：

$$(\phi_i, \phi_j) = \delta_{ij}, \tag{2.30}$$

其中，δ_{ij}是克罗尼克符号。如果$i = j$，则$\delta_{ij} = 1$；如果$i \neq j$，则$\delta_{ij} = 0$。归一化的能量本征函数可以构成正交归一基矢，这里，我们并不讨论其证明。

数学中的希尔伯特空间为无穷维的。然而，无穷维线性空间中的一些性质不容易讨论清楚。同时，在物理问题中，人们经常只关心整个希尔伯特空间中的很小一部分，这时，为了避免无限维空间带来的复杂性，可将讨论限制于有限维的态空间，也简称希尔伯特空间。例如，如果实验中仅仅涉及到氢原子的低激发态，就没有必要讨论高激发态的性质，从而可以将希尔伯特空间截断，如，仅仅考虑$n < n_c$的那些能量本征态ψ_n所张成的子空间。(以后，我们也会谈到，对于某些物理系统，相应的态空间的确是有限的。)

2.5.2 纠缠

特殊情况下，波函数是可分离的。举两粒子为例，如下形式的波函数是分离的,

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2). \tag{2.31}$$

对于由这种波函数所描述的两个粒子，可以无歧义地认为，粒子1处于一个由ψ_1所描述的、独立于粒子2 的状态，类似地，粒子2处于由ψ_2所描述的独立态。

更一般的情况下，波函数是不可分离的，即不能写成为方程(2.31)的形式。此时，我们称两个粒子的状态是纠缠(entangled)的。处于纠缠态的两个粒子，不能无歧义地赋予其中一个粒子以独立于另一个粒子的状态，这也是为什么我们称这种态为纠缠的。换句话说，两个粒子中的任何一个，没有独立的状态。（以后，我们会说明，在特定的意义下，即在仅仅讨论针对某个特定粒子的测量结果时，可以谈论单粒子的状态。）

纠缠概念最早是薛定谔提出讨论的，但是，该现象得到大家广泛关注，主要是从爱因斯坦（EPR, Einstein, Podolsky, Rosen）等人的一篇文章开始的。

第三章　可观测量

我们研究物理学的目的，是更深入地了解、或理解我们所见到、接触到的世界。物理学为我们提供了精致的图像与描述，并且用实验对此给予一定的检验。经典物理在其适用范围已经得到很好的实验验证，其所使用的物理概念与物理图像在处理宏观物体时的适用性与有效性也是毋庸置疑的。

经典力学像一辆游览车那样载着我们，观赏我们在生活中体验到的世界。这辆车由牛顿方程所驱动，上面有许多设备，帮助我们看到美丽的景致。这些设备，例如有关经典粒子性质的各种概念，比如位置、动量、能量等物理性质，利用这些设备所看到的世界与我们在生活中得到的经验基本一致，但是远为更为精致、准确。但是，这辆车无法进入微观世界。

为了观赏微观世界的景致，我们需要换乘量子力学游览车，由薛定谔方程所驱动。现在，我们刚刚乘上这辆车，车上还没有多少设备，因此，虽然薛定谔方程领着我们走了一些路程，但是对所看到的东西还不是很理解，没看到多少风景。本章，我们的目的是，借助我们在经典力学以及生活中得到的经验，针对薛定谔方程领我们看到的景象，建造一些适合于量子游览车的设备，看看我们能看到什么美丽的风景。

上一章，我们讲到，对微观粒子的基本描述由波函数给出。然而，波函数至此还是一个为解释能谱、跃迁几率等观测量而引入的抽象量。它与我们所熟知的许多物理量的关系仍然不清楚，为达到上述目的，也为进一步了解波函数的物理意义，我们需要进一步研究它所提供之描述与我们从宏观世界得到的经验与知识之间的关系。尤其是，(1) 哪些经典概念与图像在微观情况会失效，其原因、以及失效的程度如何？(2) 当我们从微观过渡到宏观时，经典力学的基本描述是如何出现的？这涉及物理学中很深的其他问题，我们将在本章以及以后的一些章节予以探讨。

为了回答上述问题，我们注意到，我们的所有物理知识都源于实验观测，因此，我们有必要从此根源、即测量的角度，来分析那些概念与图像。

本章，从测量角度（什么是可观测的、以及如何观测到的），对微观粒子的性质给予进一步分析。我们将分析测量的基本过程，并讨论位置、动

量、角动量、能量等物理量的基本意义。（最好能够对其算子表示有个大体分析。）

3.1 经典力学中物理量特性回顾

测量无影响假设：测量过程对被测对象的物理态的影响可以忽略。

测量无影响假设成立的前提：利用某些手段来测量经典粒子的位置与速度时，其产生的影响小到可以忽略。例如，可以用很弱、波长很短的光波来测粒子的位置。

推论：以对经典粒子产生任意小影响（为代价）的情况下，可以以任意精度测量到它的位置与速度。

由此推测：位置与速度可以被视为粒子的“固有”性质，即，在不被测量的情况下仍然具有的性质。（当然，其具体数值与所取参照系有关。）

由位置与速度，原则上可以确定其他物理量，能量、动量、角动量等等。

能量：最早，为研究方便，引入量mv^2；后，发现在研究保守系统（落体运动，简谐振子等）时，引入$mv^2/2$更为方便，有机械能守恒。再后，发现能量守恒定律。

动量、角动量：类似。

能量等量的最重要的特性为其守恒性。该守恒性意味这些量具有超脱于其具体形式（如与位置与速度的关系）的意义，或者说，可以将它们想象为物理的某种固有性质、或其体现。研究量子力学的任务之一，即研究这些量在微观情况下的性质。

3.2 微观粒子的位置

3.2.1 位置的测量

为简化起见，我们只讨论对一些常见物理量进行测量的简单方法。

利用宏观世界中的经验、以及对位置、动量、能量的理解，外推到微观粒子，进行类似测量。根据哥本哈根诠释，测量仪器属经典范围，由经典语言描述。（注：利用量子语言描述测量仪器、以及测量过程，即所谓测量问题，是当代物理学的最大难题之一，尚未真正解决。）

测量位置的方法：光照，然后用透镜给出其成像。其精度受波长的限制，波长趋于零时，可精确测量。现代的测量，其原理仍然类似，例如粒子与电磁场形成的驻波互作用，利用粒子在驻波节点附近的特殊行为，来测量粒子的位置。

注：透镜成像理论是经典理论，这里借用来测量微观粒子的性质，测到的是经典位置概念的量子类比。

对于微观粒子，测量无影响假设不再成立。限制的根源：光的波粒二象性，有限的普朗克常数、或存在最小作用量（玻尔）。

因此，对于微观粒子，我们需要重新审视、考察各经典物理量的含义。我们不再称之为力学量，因为，力学量有暗示同时拥有位置与速度的可能。根据历史与国际惯例，我们称之为可观测量，或简单地为物理量。

本节的目的是弄清楚，在何种程度、与意义上我们可以谈论微观粒子的位置，即如果将位置这一概念延伸到微观世界，其意义如何。

我们的出发点、或依据：微观粒子的最基本描述、即波函数的性质，薛定谔方程，玻恩的统计诠释。

凭借的手段：对测量过程的分析。

可借助之知识：玻尔的对应原理，我们在宏观经典世界中得到的经验、即经典力学的描述在宏观范围内的正确性。

3.2.2 坐标参量作为参照系的性质

我们首先讨论波函数$\psi(\mathbf{r})$中的$\mathbf{r}$的含义。在经典力学中，$\mathbf{r}$可指一个点粒子的位置。对于微观粒子情况，根据玻恩对波函数$\psi(\mathbf{r})$的诠释，一般的单粒子波函数并不预言该粒子拥有确定的位置。让人觉得多少有些疑惑的是，如果不能指示粒子的位置，这里的$\mathbf{r}$是什么呢？

这里的$\mathbf{r}$是坐标参量，它并不指示粒子的性质，而是由参照系提供的、用来描述粒子的性质的工具。就理解$\mathbf{r}$未必直接描述粒子的物理性质这一点而言，可参考广义相对论中情况；在那里，坐标(x_1, x_2, x_3)仅仅是粒子位置的标记，并不直接与长度有关，只是与度规结合之后，由量$\sum_{i=1}^{3} g^{ii} x_i x_i$给出长度的平方。

根据爱因斯坦的观点，空间概念的产生，可以想象相互垂直的三个刚性杆子的无穷延伸，构成坐标轴。每个坐标轴上的刻度向内拓延，可以给出连续的坐标x, y, z（爱因斯坦：《相对论的意义》）。爱因斯坦他晚期认为，直接用参照物的想象外延，也可定义空间概念。这样，空间也可想象为晶体等物体的外延。例如，一个晶体中，晶格粒子之间的相对位置基本固定，在理性化情况（或考虑时间平均效果），晶格粒子在质心系中有固定的相对位置。然后，向内、外外推，得（理想的、想象中的）连续的空间概念。类似地，时间可以由参照系中的钟表指针的运动而延拓得到。

量子力学的一个基本假设是，上述从宏观世界得到的经典力学中的空间概念、尤其是参照系概念仍然适用。有趣、但令人疑惑的是，这一看起来粗糙的假设竟然工作得十分好。

电子，是点状的，还是如水中的波包、或泥团那样，是具有内部结构的某团物质作为整体的表现？现有实验（尤其是深度非弹性散射），都可以用无结构粒子来介绍，因此，现在认为电子无内部结构，并在此意义上认为它是“点状的”。既然如此，对于一个点状粒子，从其自己的参照系看，岂不是应该有确定的位置吗？遗憾的是，我们现在对此问题尚无无歧义的答案。其原因是我们不可能跑到电子自身的参照系里去，也无法确认这样的参照系在何种程度上可合理引进。我们有时所讨论的粒子自身的参照系，其实仅是将我们熟悉的实验室参照系概念，进行外推，推测电子有个类似的参照系，其性质基本与实验室参照系类似；其实，我们并没有真的引入电子参照系，而是仍在讨论相互运动的实验室参照系。因此，至少在本书中，作为保险些的做法，我们还是在实验室参照系中讨论问题。

3.2.3 关于位置性质的描述

考虑从电子枪中出射的电子，打到一个靶上（理想情况下，可想象为一个带电、质量很大、位置固定于一个固体上的粒子），被散射，然后到达屏上。每个电子在屏上打出个黑点，相当于一次（不精确的）位置测量。

分析发现，人们没有办法调整初态，使得在初态与测到的位置之间有好的一一对应关系。相反，不论如何确定初态（即按固定方案、参数调整仪器），其末态位置都有很大不确定性。同时发现，对应任意确定初态，多粒子的散射给出类似的斑图。结论：**我们一般只能给统计描述**。实验证实，玻恩的统计诠释是正确的。

为简化起见，我们讨论在x方向运动的一维粒子（三维情况的讨论完全类似）。设一个粒子处于由波函数$\psi_0(x)$所描述的初态。由薛定谔方程，可以解出其随时间的演化$\psi(x)$。根据玻恩诠释，在位置x附近测到粒子的几率，或者说粒子被发现的几率正比于$|\psi(x)|^2$。

注：在谈论几率时，人们时常并不特别强调测量，比如仅仅称粒子处于某处附近的几率。但是，从现有量子力学的逻辑角度而言，不谈测量，则无从谈起粒子的位置。

由此，我们可以计算测量粒子位置得到的平均值，简称粒子的平均位置，记$\overline{x}$。具体而言，

$$\overline{x} = \int x|\psi(x)|^2 dx. \tag{3.1}$$

我们时常希望能够对被测得的位置的数值的范围有个大体估计，在统计学上，这可由所谓方差给出，记Δx，由下式给出（$\Delta x \geq 0$），

$$(\Delta x)^2 = \overline{(x-\overline{x})^2} = \int (x-\overline{x})^2|\psi(x)|^2 dx. \tag{3.2}$$

在理想情况下，假设可以精确测量到粒子的位置，比如在x_0处。此时的波函数仅仅在$x = x_0$处有非零的值。狄拉克引入δ函数来记此中情况下的波函数，$\psi(x) = \delta(x - x_0)$，其中，$\delta$函数的定义如下：

$$\delta(x) = \begin{cases} 0, & x \neq 0, \\ \infty, & x = 0, \end{cases} \qquad 且 \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)dx = 1. \tag{3.3}$$

容易验证，δ函数有以下重要性质，

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-a)dx = f(a). \tag{3.4}$$

由波函数$\psi(x) = \delta(x - x_0)$所描述的粒子，在$x$方向上拥有确定的位置，即$x_0$。$\delta$不是普通的函数，为广义函数。在狄拉克引入它之时，它甚至不在当时的函数定义之列，后来的泛函理论将其纳入函数之列。

上述δ函数未归一化。事实上，由公式（3.4）可得

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a)\delta(x-b)dx = \delta(a-b). \tag{3.5}$$

这一性质也很有用，因此，干脆将关系式（3.5）称为δ函数的“归一化”方法。

为了说明上述δ函数归一化方法的有效性，也为了进一步理解希尔伯特空间的线性性，我们讨论δ函数所构成的希尔伯特空间的基矢上，对任意波函数$\psi(x)$的展开。为此，我们首先注意到从δ函数的定义容易证明下述对称性，

$$\delta(x-a) = \delta(a-x). \tag{3.6}$$

于是，从式（3.4），我们有

$$\psi(x) = \int \psi(a)\delta(x-a)da. \tag{3.7}$$

该式可以看作是函数$\psi(x)$在基矢$\delta(x-a)$上的展开。可见，波函数$\psi(x)$与其在基矢$\delta(x-a)$上的展开系数有相同的函数形式。

作为一项自洽验证，我们也可以先写出在基矢上展开的一般表示式，即

$$\psi(x) = \int c(a)\delta(x-a)da, \tag{3.8}$$

其中，$c(a)$是待定系数。在等式（3.8）两边同乘基矢$\delta(x-b)$，并对x积分，得

$$\psi(b) = \int c(a)\delta(x-a)\delta(x-b)dxda, \tag{3.9}$$

然后，利用归一化条件（3.5），我们有

$$\psi(b) = \int c(a)\delta(b-a)da = c(b). \tag{3.10}$$

可见，归一化条件（3.5）在积分展开中是方便的。

三维空间中的δ函数定义为

$$\delta(\mathbf{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z). \tag{3.11}$$

3.3 一般可观测量及其数学表示

3.3.1 微观粒子的动量、能量、角动量的测量

测量动量的方法：原子辐射光子，测量光子的频率，跟静止原子所发射的频率相比较，利用多普勒效应推测原子的速度。其精度受辐射反冲的限制。当光子动量趋于零时（波长趋于无穷），可精确测量。

测量结果：可以确定粒子（原子）处于具有某确定动量的状态。

注：该方法的实质是测速度，是利用经典力学中测量速度的方法来测量微观粒子的性质，因此，测得的是经典速度的量子类比。

能量的测量：从辐射光的频率测能级差，或利用能量守恒。

角动量，（1）角动量的物理含义。经典情况，$\vec{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$。由于位置与动量不能同时测得，从测量角度，该定义在量子力学情况没有意义。（然而，从算子的角度，仍然有意义；此与对应原理一致。）

（2）从原子跃迁的规律（定则）、守恒量的角度、以及对应原理，发现角动量仍然为有用概念。

（3）实验上可以利用原子跃迁、或与磁场的互作用来测量之。

角动量$\mathbf{L}$通过磁矩μ与外磁场有互作用能

$$H_I = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \tag{3.12}$$

其中，

$$\vec{\mu} = \mu \frac{\vec{L}}{L}. \tag{3.13}$$

注：经典磁偶极子在外磁场$\vec{B}$中的势函数为

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \tag{3.14}$$

其中，磁矩（下标e代表电荷，下标m代表质量）

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2c}\int \mathbf{r} \times \vec{J}_e(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \frac{1}{2c}\int \rho_e \mathbf{r} \times \vec{v}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{3.15}$$

$$= \frac{1}{2c}\int (e/m)\rho_m \mathbf{r} \times \vec{v}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \frac{1}{2c}\int (e/m)\mathbf{r} \times \vec{J}_m(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \frac{e\vec{L}}{2mc}. \tag{3.16}$$

斯特恩-格拉赫实验（1922），证明角动量的量子化。利用非均匀外磁场，银原子的总角动量由核自旋、电子轨道及自旋角动量给出，总量为$\hbar/2$。

3.3.2 一般的投影测量，可观测量的算子描述

可观测量的定义：由一定的测量过程所能测量的物理量。

一般而言，测量分为三步（1）制备初态，（2）测量仪器与被测物体互作用，（3）测量仪器的读数给出被测物体在测量之后的状态的性质。

注：（1）初态的制备，即确定实验条件，以此条件得到的被测粒子的所有可能情况都可考虑，称为初态。初态往往是前一次测量的结果，但也未必尽然。主要的目的是确定其性质，以保证各次实验的共同点为确定初态的那些条件。其目的，为了理论解释。

初态未必对应最可能精细的描述。即使在经典情况，初态也可以是粒子的某种分布。

（2）测量仪器：以经典描述为主。（哥本哈根诠释，测量仪器属经典力学范围。一些其他诠释，可考虑量子描述。但是，将测量仪器纳入量子描述范围的努力，尚未完全成功，此为测量问题。）

（3）被测物理量：由经典分析给出。（更全面而言，对测量过程的很多部分（尚未达到全部），可以给出量子分析。）

例子：对散射过程的测量。

为简化讨论，我们讨论如下一类测量— 投影测量：测量后，粒子进入具有某确定测量值a_i的状态，如果立即对该粒子进行同样的测量，可得到同样的测量值。(测量值，是测量仪器的记录。这里假设可观测到的值是分立的，以i标记，连续情况可做推广。) 该类测量称为投影测量。（名称原因以后讨论）与测量结果a_i相应的可观测量记为A。

我们讨论简单的非简并情况，其定义是测量后的粒子处于一个确定的态，可记其波函数为ϕ_i。

关于ϕ_i之间正交性的物理（非数学）论证，即$(\phi_i, \phi_j) = \delta_{ij}$。既然$a_i$之间有确定且明确的区别，如果$\psi_i$之间不正交，则说明我们的状态空间（线性空间）可能没取好，尚不能反映a_i之间的这种确定且明确的区别，也可能是测量方案没设计好。正是由于这种正交性，我们称这类测量为投影测量。

例子：极限或理想情况下的位置、动量测量，更明确些的是利用斯特恩-格拉赫实验对角动量的测量。

实验发现：对于确定的测量方案、以及大多数初态，在固定初态情况下，测量后，测量仪器并不给出固定结果，而是以一定几率给出一定结果（a_i）。即：对微观粒子的测量，其结果呈现一定的随机特征。因此，测量后，被测物体以一定的几率处于一定的状态。因此，我们只能如玻恩那样给予统计诠释。

- **玻恩诠释的推广**：对处于状态ψ的粒子，测量可观测量A，得到值a_i的几率与$|(\phi_i,\psi)|^2$成正比。

可见，为了描述对粒子进行可观测量A的测量的结果（注意，是结果；其过程很复杂，尚无公认的理论。），我们需要考虑的量为粒子在测量前的状态ϕ，数值a_i以及相应的波函数ϕ_i。注意到线性代数中的算子概念，这一描述还可以简化。

算子就是线性空间中的变换，它将线性空间中的矢量变为该空间中的矢量。

波函数ϕ_i必然构成粒子的希尔伯特空间的一组正交基矢。物理论证：否则，粒子会有某些不能被测量到的状态，若是这样，则可认为测量方案没设计好。

我们注意到，集合$\{a_i,\phi_i\}$确定一个算子，以a_i和ϕ_i为本征值与本征函数，记为$\hat{A}$。

$$\hat{A}\phi_i = a_i\phi_i, \tag{3.17}$$

其中，i可取值如$i=1,2,\ldots$。可见，对粒子进行有关某物理量（如动量、角动量等）的测量，其结果由粒子的波函数与算子$\hat{A}$给出。也就是说，**算子$\hat{A}$描述了对可观测量A进行测量所可能得到的结果的集合**。

注：此处，我们从本征值与本征函数来确定算子。而线性代数中，是反过来。

因此，在量子力学中，一般而言，可观测量并非仅仅是粒子的性质，而是*粒子的性质与测量过程相结合而得到的结果*。它既反映粒子的性质，也反映测量过程的性质。量子粒子的固有性质，远少于经典粒子所能拥有的（？）。

在测量之后所得到的粒子的状态，是测量迫使粒子进入的状态，而未必与粒子在测量之前的状态有很多关系。其测量之前的状态，仅仅提供测量后出现的状态的可能性（即其几率不为零）。

$\hat{A}$的本征值为实数，因为a_i为实际记录的数、或与直接记录的数有一一对应关系，因此，通常取为实数。

注：a_i并非一定不能是复数。但是，取其为复数会在很多地方带来不便，而几乎没有什么地方带来方便，这是取其为实数的根本原因。

可简并情况，每个测量值（本征值）a_i未必对应唯一一个波函数。该情况更复杂，但是，基本结论不变，即仍然可以引入算子$\hat{A}$来描述可观测量。

3.3.3 一般可观测量的线性性及其平均值

可观测量算子是线性的。其定义为

$$\hat{A}(c\psi + c'\psi') = c\hat{A}\psi + c'\hat{A}\psi'.$$

人们发现，利用线性算子来描述可观测量最为方便也有效。

可观测量的平均值。根据推广的玻恩诠释，对处于状态ψ的粒子的可观测量A进行测量得到的平均值为

$$\overline{A} = \sum_i a_i |(\phi_i, \psi)|^2. \tag{3.18}$$

由于ϕ_i构成正交归一基矢，

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i, \tag{3.19}$$

其中，c_i是展开系数。上式两边对ϕ_j求内积，利用ϕ_i的正交归一性，得

$$c_i = (\phi_i, \psi). \tag{3.20}$$

利用展开式（3.19）与（3.20），以及内积的性质，我们有

$$(\psi, \hat{A}\psi) = \sum_i (\psi, \hat{A}c_i\phi_i) = \sum_i a_i c_i (\psi, \phi_i) = \sum_i a_i |(\phi_i, \psi)|^2. \tag{3.21}$$

因此，可观测量的平均值有如下表示式，

$$\overline{A} = (\psi, \hat{A}\psi) \tag{3.22}$$

利用位形空间中的波函数，有

$$\overline{A} = \int \psi^*(\mathbf{r})\hat{A}\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \tag{3.23}$$

容易看出，由于a_i为实数，$\overline{A}$也为实数。

类似地，也可引入可观测量A的方差，物理上常常称为不确定度，记ΔA，

$$\Delta A = \overline{\hat{A} - \overline{A}}. \tag{3.24}$$

3.4 位置、动量、哈密顿量的算子表示

我们先讨论位置算子。为简便起见，我们讨论一维情况，得到的结果可以容易地推广到三维情况。假设我们进行了理想的位置测量，发现粒子处于a处，由前面的讨论可知，此时的波函数由δ函数$\delta(x-a)$给出。这

样，利用上一节所讨论的引入算子的方法，我们引入位置算子，记为$\hat{x}$，它以$\delta(x-a)$本征函数, 本征值为a,

$$\hat{x}\delta(x-a) = a\delta(x-a). \tag{3.25}$$

有趣的是，我们会注意到δ函数的以下性质，

$$(x-a)\delta(x-a) = 0, \tag{3.26}$$

其中x仍然是参数。上述方程给出

$$x\delta(x-a) = a\delta(x-a). \tag{3.27}$$

因此，位置算子$\hat{x}$对位置空间中的δ函数的作用与参数x的作用是一样的。

对于一般的波函数$\psi(x)$，考虑其展开式（3.7），利用算子的线性性，可得

$$\hat{x}\psi(x) = \hat{x}\int\psi(a)\delta(x-a)da = \int\psi(a)\hat{x}\delta(x-a)da = x\int\psi(a)\delta(x-a)da = x\psi(x) \tag{3.28}$$

因此，位置算子$\hat{x}$对位置空间中的一般波函数的作用与参数x的作用也是一样的。注意，等式（3.7）并不意味任意波函数是位置算子的本征函数。

推广到三维，描述粒子位置的算子就是$\mathbf{r}$，或记为$\hat{\mathbf{r}}$。

下面考察动量算子。仍然先考虑一维情况。我们已经讲过薛定谔引了进动量算子$\hat{p} = -\mathrm{i}\hbar\partial/\partial x$（见公式（2.5）. 为了进一步看清楚其物理含义，我们来考虑一个有动量p的自由粒子，以前讲过，从德布罗意波动说的角度，对该粒子的描述应为平面波$\phi = e^{\mathrm{i}px/\hbar}$。我们接受这一描述方式，因为从此推导的许多结果都与实验一致，但是，直接验证这一点十分困难。

对拥有确定动量值的自由粒子进行动量测量，自然应该得到该动量值，否则动量测量就是没有意义的，因此，上述平面波必然是动量本征态。如果要引入满足关系式（3.17）的动量算子$\hat{p}$，即

$$\hat{p}e^{\mathrm{i}px/\hbar} = pe^{\mathrm{i}px/\hbar}, \tag{3.29}$$

自然的选择为$\hat{p} = -\mathrm{i}\hbar\partial/\partial x$。

容易看出，$\hat{p}$对波函数$\psi(x)$的作用，与（3.28）中$\hat{x}$对它的作用不同，尤其是，一般而言，$\hat{p}\psi(x)$并不正比于$\psi(x)$。

在更一般的三维情况，动量本征态记为

$$\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = e^{\mathrm{i}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}. \tag{3.30}$$

要注意的是，这里，$\mathbf{p}$是动量标记，而$\mathbf{r}$是自变量—坐标参量。

与位置本征函数（即δ函数）类似，动量本征函数$\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x})$仍然是为归一化的，即其模方的积分为无穷大。其详细性质与处理方式，同样在下一章讲。

几率：动量测量的几率由（推广的）玻恩诠释给出，即，测到动量值在$\mathbf{p}$到$\mathbf{p}+d\mathbf{p}$之间的几率，记$P(\mathbf{p})d\mathbf{p}$，有以下正比关系

$$P(\mathbf{p}) \propto |(\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \psi(\vec{r}))|^2 = \left| \int e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \psi(\vec{r}) d\mathbf{r} \right|^2. \tag{3.31}$$

由于波函数$\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x})$的性质我们还没有仔细讨论，对该几率的进一步表示式也要在下一章讲。

最后，哈密顿量的算子表示容易得到，以单粒子情况为例，

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}|\hat{\mathbf{p}}|^2 + V(\hat{x}). \tag{3.32}$$

作用与波函数$\psi(\mathbf{r})$之上，它有更具体的表示，

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x). \tag{3.33}$$

第四章　位置与动量表象中的波函数表示

我们讲过，波函数构成一线性希尔伯特空间。根据线性空间理论，空间中的任意矢量可以在一组基上展开。实际应用中常常用到的是在一组正交归一基上展开。一套基矢系用来展开表示波函数，我们称为一个*表象*，如动量表象，位置表象。 尤其是，从希尔伯特空间的角度看，$\psi(\mathbf{x})$做为一个矢量，未必一定与参量x有关，也就是说，当我们抽象地谈论该矢量时，不需使用参量x。

这样，我们关于粒子的理解、或描述有了一个质的变化。即，我们可以假设粒子有一个独立于我们（的意识或存在）的状态，该状态对应于希尔伯特空间中的一个矢量。为此，希尔伯特空间中的一个矢量，我们称*态矢量*，可简记为ψ。而态矢量在某表象中的表示，即展开系数，我们称为*波函数*，如在位置表象中的$\psi(\mathbf{x})$为波函数。

4.1　分立谱与连续谱表象的区别

可观测量的谱，即其本征值的集合，有分立与连续两种情况。分立的，如氢原子的定态；连续的，如位置或动量本征函数。

物理理论的预言要与实验比较，才能确定其正确性。假设我们用某种方法制备出来了态ψ（比如通过前一次测量），要研究它的性质，需要对该态进行测量。设我们对某可观测量A进行了测量。以分立谱为例，前面讲过，测量结果为A的本征值a_i、以及与各本征值对应的几率。该几率与$|(\psi,\phi_i)|^2$成正比，其中ϕ_i为与a_i对应的可观测量A的本征函数。这里，为方便讨论，**我们假设A的谱是非简并的**，即ϕ_i与a_i有一一对应关系。当ψ与ϕ_i都归一化时，该几率就是$|(\psi,\phi_i)|^2$，因此，取归一化的波函数会带来方便。我们还注意到，$c_i=(\phi_i,\psi)$是ψ在ϕ_i基上的展开系数。

可见，对ϕ_i的模，**即对(ϕ_i,ϕ_i)给予一定的规定，可带来两方面的好处。**其一，当我们关心粒子处于ϕ_i所描述的状态时，对其归一化，为讨论对它

的测量结果带来方便；其二，以其作为基矢，描述其他波函数，为讨论对后者的测量结果带来方便。

对于分立谱情况，上述两种好处可以统一起来，也就是说，只要要求ϕ_i的归一化即可。具体而言，设$(\phi_i,\phi_j)=\delta_{ij}$。

$$\psi=\sum_i c_i\phi_i,\quad c_i=(\phi_i,\psi). \tag{4.1}$$

$$(\psi,\psi)=\sum_{i,j}c_i^*c_j(\phi_i,\phi_j)=\sum_i|c_i|^2=1. \tag{4.2}$$

ψ是归一化的，而$|c_i|^2$给出测到本征值a_i与本征函数ϕ_i的几率。注意，这里我们用到以下内积的性质，即对于参数c,

$$(c\psi,\phi)=c^*(\psi,\phi), \tag{4.3}$$

$$(\psi,c\phi)=c(\psi,\phi). \tag{4.4}$$

注：ϕ_i的正交性。从数学些的角度而言，以后我们会讨论，可观测量对应厄米算子，而厄米算子不同本征值的本征函数之间是正交的。从物理一些的角度而言，不同本征值，意味相应的态有质的区别，要在希尔伯特空间中体现这种区别，最简单的方法是所对应状态的正交性。

对于连续谱，情况要复杂些，需要特别讨论。我们前面讨论过，不论位置本征函数—δ函数，还是动量本征函数，都遇到归一化问题。不过此问题并不严重。以位置本征函数为例，既然可以引入δ函数这样的广义函数，也可以以类似的方式引入广义函数，使其有归一化性质。（下面会举例说明，这的确可以做到。）为什么人们通常不这么做呢？主要原因是上述两方面的方便之处无法同时得到，即，**其自身的归一化与作为基矢使用方便两者之间有冲突。**

记$\{\phi_a\}$为一有连续谱$\{a\}$的可观测量A的本征矢量。这里，尽管a的取值范围是连续的，在ϕ_a中的a只取单一值，是该矢量所描述的状态的性质（如粒子的位置或动量），而不是波函数中的自变参量，因此写在下标中。它们有正交性，即

$$(\phi_a,\phi_b)=\begin{cases}0, & a\neq b,\\ k_a, & a=b,\end{cases} \tag{4.5}$$

以此为基矢，一般而言，波函数ψ有如下形式的展开式，

$$\psi=\int c_a\phi_a da. \tag{4.6}$$

ψ的归一化性质要求

$$(\psi,\psi)=\int c_a^*c_{a'}(\phi_a,\phi_{a'})dada'=1. \tag{4.7}$$

注意到式（4.5），并假设$c(a)$为连续函数，上式给出

$$(\psi,\psi)=\int f(a)|c_a|^2da=1, \tag{4.8}$$

这里，

$$f(a)=\int_{a-\epsilon}^{a+\epsilon}(\phi_a,\phi_{a'})da', \tag{4.9}$$

其中，ϵ为可以为任意小的量。

如果我们希望与归一化的$\psi(x)$的情况类似，$|c(a)|^2da$给出测量结果处于$[a,a+da]$区间的几率，则需要展开系数有如下的归一性质，

$$\int|c_a|^2da=1, \tag{4.10}$$

且$f(a)=1$。然而，对于任何有限的(ϕ_a,ϕ_a)，$f(a)$只能为0。因此，**态矢量ϕ_a的归一化，与在其基矢上得到的、其他态矢量的展开系数c_a的归一化之间有矛盾。**

我们注意到，以位置本征函数为例，它在实验中无法精确制备。实验中能够制备的态在空间中总有有限宽度的分布。既然，实验上无法制备这些本征态，其归一化与否也就不那么重要。而另一方面，我们常常需要它们作为基矢来展开其他波函数，因此，**其作为基矢的身份就更为重要。** 侧重其基矢身份，自然要求展开系数、即波函数c_a的归一化（4.10），这样，就要求

$$(\phi_a,\phi_{a'})=\delta(a-a'). \tag{4.11}$$

也就是说，公式（4.11）不仅对δ函数成立，对其他连续谱本征函数也要成立，例如对动量本征函数也成立，具体见下一节。注意，**公式（4.11）保证了，如果ψ在任意表象（如位置表象）中是归一化的，则它在可观测量A的表象中的波函数c_a也是归一化的。**

注：如果一定要将位置本征函数归一化，可以考虑函数$\delta_r(x-a)$，

$$\delta_r(x-a)=\begin{cases}0, & x\neq a,\\ \infty, & x=a,\end{cases}\qquad 且\quad \int_{-\infty}^{\infty}\left(\delta_r(x-a)\right)^2dx=1. \tag{4.12}$$

如上所述，用$\delta_r(x)$作基矢的话，式（4.10）不成立，不如利用δ函数来得方便。

4.2 位置表象

前面讲过，$\psi(x)=\int\psi(a)\delta(x-a)da$，因此，$\psi(x)$作为整体，与它在$\delta$函数基矢上的展开系数作为整体是等价的。也就是说，作为函数而言，$\psi(x)$即可以视为描述某状态的波函数，也可视为该状态在δ基矢上的展开系

数。这里有些饶人，是该数学表述方式带来的后果；将来要讲到的狄拉克符号表述方式，可以克服这一弱点，但是比较抽象，要放到后面讲。

可见，在位置表象中，对于由$\psi(\mathbf{x})$描述的状态，我们看到的就是$\psi(\mathbf{x})$. 其性质我们前面大部分多讲过了。一个主要为确定的，是动量本征函数的归一化问题。

上一章讲过，未归一化的动量本征函数在位置表象中的表示为$\phi_{\mathbf{p}} = e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}$。由上一节的讨论我们知道，该本征函数并非直接归一化，而由公式（4.11）确定其“归一化”系数。为确定该系数，要用到以下$e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}$与$\delta$函数之间的重要关系，该关系也保证公式（4.11）的成立，

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\vec{p}\cdot(\vec{r}-\mathbf{r}')/\hbar} d^3p = \delta(\vec{r}-\vec{r}\,'). \tag{4.13}$$

证明：利用$p = k\hbar$，以及公式

$$\int_0^\infty \frac{\sin x}{x} = \frac{\pi}{2}, \tag{4.14}$$

可推导如下。

$$\begin{aligned} I &\equiv \int_{-p_0}^{p_0} e^{ipx/\hbar} dp = \hbar\int_{-k_0}^{k_0} e^{ikx} dk = \hbar\int_{-k_0}^{k_0} (\cos kx + i\sin kx) dk \\ &= \hbar\left[\frac{1}{x}\sin kx\right]_{-k_0}^{k_0} \\ &= \hbar\cdot 2\frac{1}{x}\sin k_0 x = \begin{cases} 2\hbar k_0 & x = 0 \\ \text{快速震荡} & |x| \gg 1/k_0 \end{cases} \end{aligned}$$

$k_0 \to \infty$，上式有一定的$\delta(x)$的特征，即在任意不包含零点的小区间中，$|b-a| \ll |a|$, 积分

$$\int_a^b dx f(x)(\sin k_0 x)/x \approx f(a)/a \int_a^b \sin k_0 x dx \approx \frac{f(a)}{ak_0}(\cos k_0 a - \cos k_0 b), \tag{4.15}$$

正比于$1/k_0$，从而在$k_0 \to \infty$极限下趋于零。注意，以前给的δ函数的定义用到无穷大，因而是个直观的，其严格定义由积分给出。再有

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-p_0}^{p_0} e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar} d^3p = 2\hbar\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin k_0 x}{x} dx = 2\hbar\cdot 2\cdot\frac{\pi}{2} = 2\pi\hbar. \tag{4.16}$$

于是有

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ipx/\hbar} dp = 2\pi\hbar\delta(x). \tag{4.17}$$

这样，我们最终确定了归一化的动量本征函数

$$\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar}. \tag{4.18}$$

它满足（4.11），即

$$(\phi_{\mathbf{p}\,'}, \phi_{\mathbf{p}}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\vec{r}\cdot(\vec{p}-\mathbf{p}\,')/\hbar} d^3p = \delta(\vec{p}-\vec{p}\,'). \tag{4.19}$$

注意，$\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x})$仍是位置表象中的波函数，其下标$\mathbf{p}$代表该波函数所描述的状态的动量。

4.3 动量表象

对于某粒子的一个状态，从位置表象中看，它由波函数$\psi(\mathbf{x})$所描述。在动量表象中，我们看到的是什么呢？首先，我们注意到，所谓动量表象中的描述，就是该状态所对应的态矢量在动量本征基矢上的展开系数。当我们同时知道该矢量、以及动量本征基矢在某表象（如位置表象）中的表示式，那么，这些量之间的关系就可以直接写出了。具体而言，记该态矢量在位置表象中的表示为$\varphi(\mathbf{p})$，它们之间的关系为

$$\psi(\mathbf{x}) = \int \varphi(\mathbf{p})\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x})d\mathbf{p} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \varphi(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar} d\mathbf{p}. \tag{4.20}$$

做逆变换，我们有

$$\varphi(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} d\mathbf{r} = (\phi_{\mathbf{p}}, \psi). \tag{4.21}$$

可见，态矢量在动量表象中的表示$\varphi(\mathbf{p})$，就是其在位置表象中的波函数的傅里叶变换，也可称作该态矢量在动量表象中的波函数。数学上，显然$\psi(\vec{r})$与$\psi(\vec{p})$等价，即同一个状态在不同表象中的表示是等价的。

我们来看一下动量本征函数在动量表象中的表示。直观而言，从动量的角度，其动量只能取一个值，这意味着其描述会是一个有关动量的δ函数。的确，由公式（4.21），对应具有动量$\mathbf{p_1}$的粒子，其动量表象中的波函数为，

$$\varphi(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int e^{i\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{r}/\hbar} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} d\mathbf{r} = \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}), \tag{4.22}$$

其中用到了公式（4.13）。

$\varphi(\vec{p})$既然已经归一化，$|\varphi(\vec{p})|^2$就是测到动量$\vec{p}$的几率密度。而动量的平均值，也称期待值（expectation value），根据定义为

$$\overline{\mathbf{p}} = \int \mathbf{p}|\varphi(\mathbf{p})|^2 d\mathbf{p}. \tag{4.23}$$

前面讲过，可观测量的平均值可以表示为内积形式，在此为，

$$\overline{\mathbf{p}} = (\psi, \hat{\mathbf{p}}\psi) = \int \psi^*(\mathbf{r})\hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \tag{4.24}$$

注意，$\psi(\mathbf{r})$与$\varphi(\mathbf{p})$在此为同一个态矢量在不同表象中的表示，我们用分别用ψ 与φ表示之，是为了显示其对$\mathbf{r}$与$\mathbf{p}$的函数依赖关系可能不同。与位置情况类似，动量也有不确定度，或称方差，Δp_i，$i = x, y, z$。

我们前面对平均值的内积表示的证明是针对分立谱给出的，因此，对于动量连续谱情况，还是应该给出单独的证明，而且这也同时会说明动量算子$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$的取法是自洽的。

证明:

$$\begin{aligned}
\overline{\mathbf{p}} &= \int \mathbf{p}|(\phi_p, \psi)|^2 d^3\mathbf{p} \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3\mathbf{p}d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'\mathbf{p}e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}\psi(\mathbf{r})e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'/\hbar}\psi(\mathbf{r}') \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d\tau\psi^*(\mathbf{r}')e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'/\hbar}\psi(\mathbf{r})(i\hbar\nabla_{\mathbf{r}})e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \\
&= \int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'\psi^*(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r})(i\hbar\nabla_{\mathbf{r}})\int d^3\mathbf{p}e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r})/\hbar}\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \\
&= \int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'\psi^*(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r})(i\hbar\nabla_{\mathbf{r}})\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}) \\
&= \int d^3\mathbf{r}'d^3\mathbf{r}\psi^*(\mathbf{r}')(-i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r}))\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}) \\
&= \int d^3\mathbf{r}\psi^*(\mathbf{r})\hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}) = (\psi, \hat{\mathbf{p}}\psi)
\end{aligned}$$

作为一个练习（作业）、也是一个自洽性验证，我们证明，如果$\psi(\mathbf{r})$是归一的，则$\varphi(\mathbf{p})$也是归一的。

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\varphi(\vec{p})|^2 d\mathbf{p} = \int_{-\infty}^{\infty}d\mathbf{p}\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_{-\infty}^{\infty}d\mathbf{r}\psi^*(\vec{r})e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}d\mathbf{r}'\psi(\vec{r'})e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r'}}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}d\mathbf{p}d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\cdot\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r'})e^{i\vec{p}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')/\hbar}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}')\delta(\vec{r}-\vec{r}')$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}|\psi(\vec{x})|^2 d\mathbf{r} = 1.$$

4.4 海森堡测不准原理

4.4.1 单次测量意义上的

海森堡在发现量子力学的矩阵力学时，曾提议电子没有轨道可言。然

而，实验中，如在云室中的确看到了粒子的轨迹。为解释这类现象，海森堡发现位置与动量的测量在原理方面有所冲突，但是并非绝对冲突，并提出海森堡测不准原理，也称不确定性原理，其形式如

$$\delta x \delta p_x \sim h, \tag{4.25}$$

其中，δx为在某一测量方案中、进行单次测量时、位置测量的精度下限，δp_x为相应的动量测量精度下限。

例子：设速度已知，利用光照测位置，其位置精度下限为$\delta x \sim \lambda$，其中，λ为所使用的光的波长。由光子性，光子的动量为$p = h/\lambda$，于是测量对粒子的动量带来新的不确定度，$\delta p \sim h/\lambda$，于是有$\delta x \delta p \sim h$。

关于轨道：在t_1, t_2两个时刻分别测得位置，则可推测电子在期间的轨迹（假设期间电子不与外界相互作用）。哥本哈根学派的解释：该知识不能用于对电子在t_2时刻之后行为的预言。我们的观点：即使允许推测电子在上述两时刻间的轨迹，由于在现实中无法保证电子与外界无任何作用，也无法保证推测无误。如果某人一定认为可以假设无互作用，也未尝不可，只是这样则无法建立有关电子的统一描述。

注意：这里所讨论的是单次测量精度，是测量仪器在测量能力方面的限制。

4.4.2 统计意义上的

量子力学，尤其是波动力学与玻恩的统计诠释确立以后，人们可以严格讨论对粒子的位置进行测量所得到的结果以及与相应动量测量结果的关系。这里，给定一个波函数，要讨论的量自然位置与动量的方差，也称不确定度，即前面已经定义了得Δx与Δp_x。该不确定度不是对单次测量精度的限制，而是对该波函数，针对该可观测量进行多次测量，假设每次测量都得到精确值，然后对所有测量结果进行统计处理所得到的方差。对另一个可观测量也做类似处理。

普遍的不确定关系为：

$$\Delta A \Delta B \geqslant \frac{1}{2}|\overline{[A,B]}| \tag{4.26}$$

$[A,B] = AB - BA$. 对于x,p

$$\Delta x \Delta p \geqslant \frac{1}{2}\hbar, \qquad [x,p] = i\hbar \tag{4.27}$$

4.4.3 粒子固有性质意义上的

有关时间与能量，如对粒子寿命的估计，不必涉及测量。

$$\Delta t \Delta E \sim h. \tag{4.28}$$

由于时间不是可观测量，而仅仅为参量，在标准的量子力学范围内，我们无法普遍地证明该关系，然而，对于具体问题，如真空涨落引起的自发辐射可导致能级寿命有限。也可用于对如介子寿命的估计。

4.4.4 波粒二象性与并协原理

波粒二象性：波动性与粒子性是微观粒子的两个方面，两个理论都是正确的，可以用来描述粒子的两个方面，但是不能同时使用。玻尔将其总结、提升为并协原理。

并协原理（Complementarity principle）的核心含义：（1）所有描述本质上是利用经典性质来进行的，因为我们的语言有此性质，（2）要描述微观粒子的行为，整体而言需要两种相反的理论，如粒子论与波动论，每一次描述只能用一个理论，且只能给出微观粒子的一个侧面的描述。

对与波粒二象性的现代理解：可置于同一框架之下，其中粒子性反映为微观客体的整体性，而波动性反映为对其状态的波函数描述。即：$\psi(x)$本身为波动性，但是它描述的是具有整体性的粒子。

第五章　一维自由粒子运动、及透射与反射

5.1　自由粒子的运动

基本目标：自由粒子状态演化的基本图像，以及与经典图像的关系。

基本思路：（0）问题的提出，实验室中制备的初态为波包，考察其各种运动行为特征，相速度，群速度，波包弥散。（1）回顾从能量本征解的角度看波函数的演化，（2）从动量表象看自由粒子的运动，（从位置表象看的演化，动量与能量的共同本征态）（3）高斯波包的运动，薛定谔考察它的原因，其特征：相速度，群速度，波包弥散速度。与经典情况的比较。

5.1.1　自由粒子运动的一般解

实验室中制备的初态为波包(如通过狭缝后)，记$f(x,t)$。自由波情况下，人们讨论其相速度，群速度，波包弥散。

前面已讲，对于不含时的哈密顿量，一般波函数随时间的演化有形式解，分立谱情况为式（2.27）。连续谱情况类似，以下为例。

自由粒子的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}, \tag{5.1}$$

动量算子的本征函数是它的本征解，

$$\phi_p(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{ipx/\hbar} \tag{5.2}$$

有本征值$E = p^2/2m$，为连续谱。可见，$\phi_p(x)$与$\phi_{-p}(x)$同为$\hat{H}$的本征函数，此现象称为简并，即每个能级E为二重简并。因此，仅用哈密顿量的本征值并不能完全确定微观粒子的量子态。$\exp\{ipx/\hbar\}$称为$\hat{p}$与$\hat{H}$的共同本征函数。

设初态为

$$\Psi(0) = \phi_p(x) \tag{5.3}$$

则

$$\Psi(t) = \phi_p(x)e^{-iEt/\hbar} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}e^{(ipx-iEt)/\hbar} \tag{5.4}$$

相速度：$px - Et = 0$，有$v_p = x/t = E/p = p/2m$。然而，我们知道，波的能量运动主要由群速度、而非相速度决定。相对论情况，$E = mc^2, p = mv$，有$v_p = E/p = c^2/v > c$。

粒子的运动方向由p的符号决定。这一点也可由流的方向看出。考虑$\psi = e^{ikx}$，$p = k\hbar$，

$$j = \frac{1}{m}Re[\psi_1^*(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\psi] = \frac{1}{m}Re(-i\hbar \cdot ik) = \frac{\hbar k}{m} = v \tag{5.5}$$

对于$\psi = e^{-ikx}$，有$j = -v$。

对于更一般的初态，我们考虑动量表象中的表示式（4.20），即

$$\Psi(x,0) = \int \varphi(p)\phi_p(x)dp. \tag{5.6}$$

利用$\phi_p(x)$在公式（5.4）中的表示式，可得

$$\Psi(x,t) = \int \exp\left(-\frac{ip^2t}{2m\hbar}\right)\varphi(p)\phi_p(x)dp. \tag{5.7}$$

5.1.2 高斯波包

1. 波函数

$$\psi(x) = Ae^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2} \tag{5.8}$$

归一化

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1 \implies A^2 = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}$$

其动量表象中的表示

$$\begin{aligned}
\varphi(p) &= (\frac{1}{2\pi\hbar})^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(x)e^{-ipx/\hbar}dx \\
&= (\frac{1}{2\pi\hbar})^{1/2} \cdot A\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}(\cos\frac{px}{\hbar})dx \\
&= Be^{-\frac{1}{2}\frac{p^2}{\alpha^2\hbar^2}}
\end{aligned}$$

其中

$$B^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}\alpha\hbar} \quad (\text{类 } A^2)$$

注: 积分公式

$$\int_0^\infty e^{-a^2x^2}dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} \tag{5.9}$$

$$\int_0^\infty e^{-a^2x^2}\cos bx dx = \frac{e^{-b^2/4a^2}}{2a}\sqrt{\pi} \tag{5.10}$$

2. 不确定量

$$\bar{x} = 0$$

$$\bar{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} A^2 e^{-\alpha^2} x^2 dx = \frac{1}{2\alpha^2}$$

$$\Delta x = \sqrt{(\bar{x^2} - \bar{x}^2)} \tag{5.11}$$

所以

$$\Delta x = \frac{1}{\alpha\sqrt{2}} \tag{5.12}$$

而

$$\bar{p} = 0,\ \bar{p^2} = (\frac{\alpha\hbar}{\sqrt{2}})^2$$

$$\Delta p = \frac{\alpha\hbar}{\sqrt{2}} \tag{5.13}$$

所以:

$$\Delta x \Delta p = \hbar/2 \tag{5.14}$$

3. 随时间的变化, 设

$$\Psi(x,0) = \psi(x) = Ae^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2} = Ae^{-\frac{x^2}{4(\Delta x)^2}}$$

即

$$\begin{aligned}\Psi(x,t) &= (\frac{1}{2\pi\hbar})^{1/2}\int e^{-i\frac{p^2}{2m}t/\hbar}\varphi(p)e^{ipx/\hbar}dp \\ &= (2\pi)^{-1/4}(\Delta x + \frac{i\hbar t}{2m\Delta x})^{-1/2}\exp\{-\frac{x^2}{4(\Delta x)^2 + 2i\hbar t/m}\}\end{aligned}$$

所以:

$$|\Psi(x,t)|^2 = \left\{2\pi\left[(\Delta x)^2 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2(\Delta x)^2}\right]\right\}^{-1/2} \exp\{-\frac{x^2}{2[(\Delta x)^2 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2(\Delta x)^2}]}\}$$

因为

$$\Delta p^2 = \frac{\hbar^2}{4(\Delta x)^2} \tag{5.15}$$

所以，波包的特点:

1. $\bar{x} = 0$ 不变
2. 宽度大体为 $[(\Delta x)^2 + (\Delta p)^2 t^2/m^2]^{1/2}$ ，类似为由 $(\Delta x)^2$ 出发，以速度$(\Delta p)t/m$ 运动的经典粒子所达到的区域。
3. Δx 越小，Δp 越大，波包扩散越快

作业：证明： $|\varphi(p)|^2$、$\overline{p}, \Delta p, \overline{E}$，以及 ΔE 不随时间 t 变化。
波包的动量中心在p_0时的情况：

$$\Psi(x,0) = Ae^{ip_0x/\hbar}e^{-\frac{x^2}{4(\Delta x)^2}} \tag{5.16}$$

$$\varphi(p,0) = B\exp\{-\frac{1}{2}\frac{(p-p_0)^2}{\alpha^2\hbar^2}\} \tag{5.17}$$

$$\Psi(x,t) = (2\pi)^{-1/4}(\Delta x + \frac{i\hbar t}{2m\Delta x})^{-1/2}\exp\left[\frac{ip_0}{\hbar}\left(x - \frac{p_0 t}{m}\right)\right] \exp\{-\frac{(x-p_0t/m)^2}{4(\Delta x)^2 + 2i\hbar t/m}\}. \tag{5.18}$$

波包中心以初速度p_0/m运动。

4. 实验.

电子通过狭缝后，有 $\Delta x \approx p/m$ 的波，近似为高斯波。

5. 流

$$j = -\frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\frac{d\psi}{dx} - \psi\frac{d\psi^*}{dx}) \tag{5.19}$$

设

$$\psi = (a+ib)\exp\{-x^2/[c+id]\}$$

则

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = -\frac{2x}{c+id}\psi$$

所以

$$
\begin{aligned}
j &= -\frac{i\hbar}{2m}\left(-\frac{2x}{c+id}+\frac{2x}{c-id}\right)|\psi|^2 \\
&= \frac{\hbar}{2m}\frac{2d}{c^2+d^2}x|\psi|^2
\end{aligned}
$$

原因: 波包扩散。

5.2 方势垒穿透$E < U_0$，隧道效应(tunneling effect)

基本目的：粒子遇到障碍时的反应，透射，反射，隧道效应，对公式的物理解释。

基本思路：（1）粒子遇到障碍时的反应，经典角度的预测，从波的角度的预测。（2）从远处波包出发，研究其透射等问题，其主要特征由能量本征函数的性质给出（长时间后，相位有一定的相消效应)。（3）方势垒高时的能量本征函数求解。物理解释：反射、透射系数。隧道效应，粒子角度的解释–量子涨落，经典势是一种平均行为。（4）方势垒低时的解，解释：反射可为零（全透射)，物理图像解释–共振。方势阱。

授课关键点：（1）物理初态的构成，（2）问题的答案主要决定于定态的性质，（3）定态的理解（平衡态特征)，（4）外势奇点处波函数的连接，（5）隧道效应的物理解释，（6）物理问题中、边条件的重要性，（7）共振透射的物理解释。

5.2.1 物理初态的讨论

物理问题：初始时，远离势垒左处有一波包向势垒运动，求过足够长时间后，在势垒两方测到粒子的几率，即透射几率与反射几率。

势垒:

$$
U(x) = \begin{cases} U_0 & 0 \le x \le a \\ 0 & x < 0, x > a \end{cases}
$$

平面波(自由粒子，能量 E)由左侧入，到势垒，分反、透射。

经典图像，当 $E > U_0$ 全透射，当 $E < U_0$ 全反射

此时，动量本征函数不再是哈密顿量的本征函数。后面可以看到，定态解(波包可分解为定态解)仍然可以由p标记

$$\hat{H}\psi_p(x) = E_p\psi_p(x) \tag{5.20}$$

初态

$$\Psi(x,0) = \int c_p\psi_p(x)dp. \tag{5.21}$$

容易验证，下式是含时薛定谔方程的解，

$$\Psi(x,t) = \int e^{-iE_pt/\hbar}c_p\psi_p(x)dp. \tag{5.22}$$

$$|\Psi(x,t)|^2 = \int e^{-i(E_p-E_{p'})t/\hbar}c^*_{p'}c_p\psi^*_{p'}(x)\psi_p(x)dpdp'. \tag{5.23}$$

时间足够长后，$e^{-i(E_p-E_{p'})t/\hbar}$随$(E_p - E_{p'})$的变化而快速振荡，主要贡献来自$p \simeq p'$部分，

$$|\Psi(x,t)|^2 \propto \int |c_p|^2|\psi_p(x)|^2dp. \tag{5.24}$$

因此，反射与透射的性质可由$|\psi_p(x)|^2$得到。

5.2.2 定态解

1. 势垒外:自由运动粒子

$$\psi'' + k^2\psi = 0 \quad (k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \frac{p}{\hbar}) \tag{5.25}$$

$\psi_1 \sim e^{ikx}$ 或 $\psi_2 \sim e^{-ikx}$

$$\tag{5.26}$$

由于粒子向x轴的正向运动，所以，设

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx} \\ Te^{ikx} \end{cases} \tag{5.27}$$

势垒内，

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - E)\psi = 0 \tag{5.28}$$

$$\psi(x) = Ae^{\beta x} + Be^{-\beta x} \quad (\beta = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_0 - E)}) \tag{5.29}$$

连续条件:由于 ψ'' 存在，ψ, ψ' 连续于 $x = 0, a$

$$x = 0: \begin{cases} 1 + R = A + B & (5.30) \\ ik - ikR = \beta(A - B) & (5.31) \end{cases}$$

$$x = a: \begin{cases} Te^{ika} = Ae^{\beta a} + Be^{-\beta a} & (5.32) \\ ikTe^{ika} = \beta(Ae^{\beta a} - Be^{-\beta a}) & (5.33) \end{cases}$$

由(5.31)得

$$\frac{ik}{\beta}(1 - R) = A - B \tag{5.34}$$

由(5.33)得

$$\frac{ik}{\beta}Te^{ika} = Ae^{\beta a} - Be^{-\beta a} \tag{5.35}$$

由(5.30)与(5.34)相加有

$$A = \frac{1}{2}[1 + R + \frac{ik}{\beta}(1 - R)] \tag{5.36}$$

$$B = \frac{1}{2}[1 + R - \frac{ik}{\beta}(1 - R)] \tag{5.37}$$

所以

$$\begin{aligned} R &= \frac{(k^2+\beta^2)(1-e^{2\beta a})}{(k+\beta/i)^2 - (k-\beta/i)^2 e^{2\beta a}} \\ &= \frac{(k^2+\beta^2)(1-e^{2\beta a})}{(k-i\beta)^2 - (k+i\beta)^2 e^{2\beta a}} \\ &= \frac{(\beta^2+k^2)\sinh(\beta a)}{(k^2-\beta^2)\sinh(\beta a) + 2ik\beta\cosh(\beta a)} \qquad (5.38) \\ T &= \frac{4k(\beta/i)e^{i(\frac{\beta}{i}-k)a}}{(k+\beta/i)^2 - (k-\beta/i)^2 e^{2\beta a}} \\ &= \frac{-4ik\beta e^{(\beta-ik)a}}{(k-i\beta)^2 - (k+i\beta)^2 e^{2\beta a}} \qquad (5.39) \\ &= \frac{2ik\beta\cosh(\beta a)e^{-ika}}{(k^2-\beta^2)\sinh(\beta a) + 2ik\beta\cosh(\beta a)} \qquad (5.40) \end{aligned}$$

$$|R|^2 = \frac{(k^2+\beta^2)^2\sinh^2\beta a}{(k^2+\beta^2)^2\sinh^2\beta a + 4k^2\beta^2} \tag{5.41}$$

$$|T|^2 = \frac{4k^2\beta^2}{(k^2+\beta^2)^2\sinh^2\beta a + 4k^2\beta^2} \tag{5.42}$$

即

$$|R|^2 + |T|^2 = 1 \tag{5.43}$$

2. 量子定态解的解释:

在发现入射粒子 (p) 的几率为 dx 时，发现反、透射粒子的几率为 $|R|^2dx$，$|T|^2dx$

$j_{in} = V,\ j_r = |R|^2 V,\ j_t = |T|^2 V$
反射系数 $= j_r/j_{in} = |R|^2$
透射系数 $= j_t/j_{in} = |T|^2$
$|R|^2 + |T|^2 = 1$

$x < 0:$

$$\begin{aligned}
j_{total} &= \frac{1}{m} Re[(e^{-ikx} + R^* e^{ikx})(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})(e^{ikx} + Re^{-ikx})] \\
&= \frac{1}{m} Re[-i\hbar(e^{-ikx} + R^* e^{ikx})(ike^{ikx} - ikRe^{-ikx})] \\
&= \frac{1}{m} Re[-i\hbar ik(e^{-ikx} + R^* e^{ikx})(e^{ikx} - Re^{-ikx})] \\
&= \frac{1}{m} Re\{k\hbar[1 - |R|^2 + (R^* e^{2ikx} - Re^{-2ikx})]\} \\
&= \frac{k\hbar}{m}[1 - |R|^2] \qquad (5.44)
\end{aligned}$$

$x > a:$

$$j = \frac{k\hbar}{m}|T|^2 \qquad (5.45)$$

由几率守恒，$0 \le x \le a$ 亦然。

5.2.3 隧道效应

$E < U_0$的情况，$|T| > 0$，称为隧道效应。当$\beta a \gg 1$时，有$|T|^2 \propto e^{-2\beta a}$。

1.

$$\frac{A}{B} = \frac{\cosh(\beta a) - \sinh(\beta a)}{\cosh(\beta a) + \sinh \beta a} \frac{i\beta - k}{i\beta + k} \qquad (5.46)$$

所以

$$|\frac{A}{B}| = \frac{e^{-\beta a}}{e^{\beta a}} = e^{-2\beta a} \qquad (5.47)$$

所以，$0 \le x \le a:\ |Ae^{\beta x} + Be^{-\beta x}|$ 近似为指数衰减.
即，$x = 0$ 时为 $A + B \approx B$
$x = a$ 时为 $Ae^{\beta a} + Be^{-\beta a} \approx Be^{-\beta a}$
此粒子通过 $U_0 > E$ 的势垒，且 $|\psi|^2$ 近指数衰减行为称隧道效应.
物理意义

2. 核裂变: 放出 α 粒子，势，本征态

3. 扫描隧道显微镜 (STM)
   隧道效应 $\Longrightarrow$ 电流

$$I \propto U_0 e^{-A'\sqrt{\phi}S}$$

   ϕ : 表面平均势垒高度

4. 光子扫描隧道显微镜 ($PSTM$)
   全反射: 半波长透过又返回为隐失波。
   可探测

5.2.4 简并情况

设ψ_k为哈密顿量本征函数，对应本征能量为$E_k = k^2\hbar^2/2m$。由于$\hat{p}$与$V(x)$在复共轭下不变，ψ_k^*也为哈密顿量的本征函数，拥有同样的本征值，

$$\hat{H}\psi_k^* = E_k\psi_k^*, \tag{5.48}$$

$$\psi_k^*(x) = \begin{cases} e^{-ikx} + R^* e^{ikx} & x < 0 \\ T^* e^{-ikx} & x > a \\ A^* e^{\beta x} + B^* e^{-\beta x} & 0 \le x \le a \end{cases} \tag{5.49}$$

显然，该本征解并不能如上述解ψ_k那样给予物理解释。事实上，其直接物理解释，仅在特殊边条件下，才有意义，即左右入射波的相位完全匹配。

同时，ψ'_{-k}也为哈密顿量的本征函数，拥有同样的本征值，

$$\hat{H}\psi'_{-k} = E_k\psi'_{-k}, \tag{5.50}$$

$$\psi_{-k}(x) = \begin{cases} e^{ikx} + R' e^{-ikx} & x < 0 \\ T' e^{ikx} & x > a \\ A' e^{-\beta x} + B' e^{\beta x} & 0 \le x \le a \end{cases} \tag{5.51}$$

该本征函数有与ψ_k类似的物理解释。

作业：（1）讨论ψ_k与ψ_k^*的时间演化之间的关系，尤其是，利用什么方案可由前者得到后者（提示：复共轭与时间反演）。（2）将原点平移至$x = a/2$处，使得势垒对于原点对称，给出在新的坐标系下ψ_k的表示式，然后，利用哈密顿量在变换$x \to x$下不变的性质，从ψ_k得到一个新的哈密顿量本征函数，此即为ψ'_{-k}。

5.3 低方势垒、以及方势阱的透射与反射

5.3.1 低势垒, $E > U_0$

$$\psi = Ae^{ik'x} + Be^{-ik'x} \qquad (k' = \frac{\sqrt{2m(E-U_0)}}{\hbar}) \tag{5.52}$$

将上节中的结果做替换$\beta \to ik'$，并注意到$\sinh\beta a \to i\sin k'a$，$\cosh\beta a \to \cos k'a$，即可得

$$\begin{aligned} |R|^2 &= \frac{(k^2-k'^2)\sin^2 k'a}{(k^2+k'^2)^2\sin^2 ak' + 4k^2k'^2\cos^2 ak'} \\ &= \left[1+\frac{4E(E-U_0)}{U_0^2\sin^2 ak'}\right]^{-1} \end{aligned} \tag{5.53}$$

$$|T|^2 = \left[1+\frac{U_0^2\sin^2 ak'}{4E(E-U_0)}\right]^{-1} \tag{5.54}$$

都不为0，且满足

$$|T|^2 + |R|^2 = 1$$

当下述条件

$$k'a = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \cdots \tag{5.55}$$

被满足时，$|T|^2 = 1, |R|^2 = 0$。此时，发生*共振透射*，为纯量子效应。发生共振的能量为

$$E = E_n = U_0 + \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}. \tag{5.56}$$

5.3.2 方势阱的透射、反射与共振

利用第5.3.1节中的结果，只需做替换$U_0 \to -U_0$，得到阱深为U_0的势阱对粒子的透射与反射系数。

$$k' = \frac{\sqrt{2m(E+U_0)}}{\hbar} \tag{5.57}$$

$$\begin{aligned} |R|^2 &= \frac{(k^2-k'^2)\sin^2 k'a}{(k^2+k'^2)^2\sin^2 ak' + 4k^2k'^2\cos^2 ak'} \\ &= \left[1+\frac{4E(E+U_0)}{U_0^2\sin^2 ak'}\right]^{-1} \end{aligned} \tag{5.58}$$

$$|T|^2 = \left[1+\frac{U_0^2\sin^2 ak'}{4E(E+U_0)}\right]^{-1} \tag{5.59}$$

当$U_0 \neq 0$时，$|R|^2 > 0$，即粒子有一定几率被势阱弹回，为纯量子效应，经典系统无对应性质。

当条件(5.55)被满足时，仍然会发生共振透射。

第六章　简单势阱中的束缚态

目的：了解束缚态问题中，分立能级出现的机制。由边条件所致。

6.1　无限深方势阱

授课重点：（1）边条件导致能级分立。（2）每个本征态、动量可测到的值不止两个。

此模型为一般束缚态问题的最粗略近似。

$$U(x) = \begin{cases} 0 & (0 < x < a) \\ \infty & (x \leq 0, x \geq a). \end{cases}$$

6.1.1　本征解

阱内

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0 \qquad (-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi) \tag{6.1}$$

令$k = \sqrt{2mE}/\hbar$

$$\psi'' + k^2\psi = 0 \tag{6.2}$$

其解为

$$\psi(x) = A\sin(kx+\delta) \quad (\text{或}\cos{(kx+\delta)}) \tag{6.3}$$

边界条件

$$\psi(0) = \psi(a) = 0 \tag{6.4}$$

推出

$$\begin{aligned} &\delta = 0,\ ka = n\pi\ (n = 1, 2, \cdots) \\ &E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2ma^2} \equiv E_n \end{aligned} \tag{6.5}$$

n:量子数

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} & (0 < x < a) \\ 0 & (x \le 0, x \ge a) \end{cases} \tag{6.6}$$

作业：将阱内的通解写成e^{-ikx}形式，求解该本征问题。

注：上述本征方程作为微分方程，从$x = 0$出发，$\psi(x)$固定为0，还有$\psi'(x=0)$的自由度。然而，$\psi'(x=0) = Ak$，因此，该自由度改变的是系数A，而该系数事实上基本由归一化确定下来。于是，该自由度就失去了。从另一个角度讲，该自由度仅在$A = 0$时使得$\psi(a) = 0$。或者，在$A \ne 0$时，调整该自由度，并不能调到$\psi(a) = 0$。

6.1.2 本征解的性质

1. 最低能 $E_1 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \ne 0$ ，称零点能

2. 节点: $\psi_n(x) = 0$ 处，个数为 $n+1$，可由驻波理解。

3. 正交性

$$\int \psi_m^* \psi_n dx = \int_0^a \sin\frac{m\pi x}{a} \sin\frac{n\pi x}{a} dx = \delta_{mn}$$

4. 流密度

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= -\frac{i\hbar}{2m}(\psi_n^* \frac{\partial}{\partial x}\psi_n - \psi_n \frac{\partial}{\partial x}\psi_n^*) \\ &= \frac{1}{m} Re(\psi_n^* \hat{\mathbf{p}} \psi_n) \\ &= 0 \end{aligned}$$

5. 随 t 变化

$$\begin{aligned} \Psi(x,0) &= c_1\psi_n(x) + c_2\psi_m(x) \\ \Psi(x,t) &= c_1\psi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar} + c_2\psi_m(x)e^{-iE_mt/\hbar} \\ &= e^{-iE_nt/\hbar}[c_1\psi_n + c_2\psi_m e^{-i(E_m-E_n)t/\hbar}] \end{aligned}$$

   (a) 几率密度

$$\begin{aligned} &\rho = |\Psi(x,t)|^2 \\ &\quad = |c_1|^2\psi_n^2 + |c_2|^2\psi_m^2 + 2Re(c_1^* c_2 \psi_n \psi_m e^{-i(E_m-E_n)t/\hbar}) \end{aligned}$$

   随 t 按 $(E_m - E_n)/\hbar$ 振荡，可发射光子。

(b) 流

$$
\begin{aligned}
j &= \frac{1}{m}Re(\Psi^*(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\Psi) \\
&= \frac{1}{m}Re\{[c_1^*\psi_n + c_2^*\psi_m e^{i\Delta Et/\hbar}](-i\hbar)[c_1\psi_n' + c_2\psi_m' e^{-i\Delta Et/\hbar}]\} \\
&= \frac{1}{m}Re\{(-i\hbar)[|c_1|^2\psi_n\psi_n' + |c_2|^2\psi_m\psi_m' \\
&\quad +c_1^*c_2\psi_n\psi_m' e^{-i\Delta Et/\hbar} + c_2^*c_1\psi_m\psi_n' e^{i\Delta Et/\hbar}]\} \\
&= \frac{\hbar}{m}\{Im[c_1^*c_2\psi_n\psi_m' e^{-i\Delta Et/\hbar} + c_2^*c_1\psi_m\psi_n' e^{i\Delta Et/\hbar}]\}
\end{aligned}
$$

$$
\xrightarrow{c_1=c_2=real} m\sin\frac{n\pi x}{a}\cos\frac{m\pi x}{a}\sin\frac{\Delta Et}{\hbar} - n\sin\frac{m\pi x}{a}\cos\frac{n\pi x}{a}\sin\frac{\Delta Et}{\hbar}
$$

动量测量：

$$
\varphi_n(p) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int \psi_n(x)e^{-ipx/\hbar}dx
$$

并非仅为左右两方向的 $p = n\pi\hbar/a$

作业：求 Δx 与 Δp，并讨论当$n \gg 1$时、$\Delta x\Delta p$的近似表示式。

解：

$$
\bar{x} = \int \psi^* x\psi dx = \frac{2}{a}\int_0^2 x\sin^2\frac{n\pi x}{a}dx = \frac{a}{2}
$$

$$
\bar{x^2} = \int \psi^* x^2\psi dx = \frac{2}{a}\int_0^a x^2\sin^2\frac{n\pi x}{a}dx = \frac{a^2}{3} - \frac{a^2}{2(n\pi)^2}
$$

所以

$$
\Delta x = (\bar{x^2} - \bar{x}^2)^{1/2} = a(\frac{1}{12} - \frac{1}{2(n\pi)^2})^{1/2} \tag{6.7}
$$

$$
\bar{p} = \int \psi_n^*(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\psi_n dx = 0
$$

$$
\bar{p^2} = \int \psi_n^*(-\hbar^2)\frac{\partial^2\psi_n}{\partial x^2}dx = (\frac{n\pi\hbar}{a})^2
$$

所以

$$
\Delta p = \frac{n\pi\hbar}{a} \tag{6.8}
$$

$$
\Delta x\Delta p = \frac{\hbar}{2}(\frac{n^2\pi^2}{3} - 2)^{1/2} \tag{6.9}
$$

当 $n=1$, $\frac{n^2\pi^2}{3}-2>\ \pi-2>1$

推出

$$\Delta x\Delta p>\hbar/2 \tag{6.10}$$

当 $n\gg 1$

$$\Delta x\Delta p\approx n\pi\hbar/(2\sqrt{3}) \tag{6.11}$$

6.1.3 平面波的箱归一化

周期边条件，$e^{ipL/\hbar}=e^{-p\cdot 0/\hbar}=1$。有

$$p=p_n=\frac{2\pi n\hbar}{L},\quad n=0,\pm1,\pm2,\cdots. \tag{6.12}$$

$$\phi_n=\frac{1}{\sqrt{L}}\exp(ip_nx/\hbar). \tag{6.13}$$

6.2 简谐振子

授课重点：（1）该模型之重要性。（2）无穷远边条件如何导致能级分立。

6.2.1 模型

1. 经典:如弹簧

$$U(x)=\frac{1}{2}kx^2,\quad F=-\frac{\partial U}{\partial x}=-kx$$

$$x=A\cos(\omega t+\varphi_0),\quad \omega=\sqrt{\frac{k}{m}}$$

2. 量子: 能量分立(一份一份)
意义: 许多实际系统在平衡点附近(小扰动)的近似，如，分子、固体晶格、Planck黑体辐射。
原因: 设， $U(x)$ 可展开

$$U(x)=U_0+U_1x+U_2(x)^2+\cdots$$

当 x 很小时，$U_1=0$ ，否则，不是平衡点。所以，

$$U(x)\approx U_0+U_2x^2\qquad (\text{平衡}:F=0\Longrightarrow\frac{\partial U}{\partial x}=0)$$

6.2.2 本征解

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi=E\psi \tag{6.14}$$

边条件: $|x|\to\infty$时，$\psi(x)\to 0$。

1. 简化为无量纲形式。

   令 $\xi=\alpha x,\ \alpha=\sqrt{m\omega/\hbar},\ \lambda=2E/(\hbar\omega)$

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

   有

   $$\frac{d^2\psi}{d\xi^2}+(\lambda-\xi^2)\psi=0 \tag{6.15}$$

2. 渐进行为， $\xi\longrightarrow\infty$ (为推测精确解)

   $$\frac{d^2\psi}{d\xi^2}-\xi^2\psi=0 \tag{6.16}$$

   解为，以$e^{\pm\xi^2/2}$ 为主导:

   $$(e^{\pm\frac{1}{2}\xi^2})''=\xi^2e^{\pm\frac{1}{2}\xi^2}\pm e^{\pm\frac{1}{2}\xi^2}$$

   当 $\xi\longrightarrow\infty$ 时，第一项为主。但 $e^{\xi^2/2}$ 不合物理边条件，舍去。(边条件: $\psi(|x|\longrightarrow\infty)=0$)

3. 完整解

   (a) 设 $\psi(\xi)=e^{-\xi^2/2}u(\xi)$ 则

   $$\begin{aligned}\psi'&=-\xi e^{-\xi^2/2}u+e^{-\xi^2/2}u'\\ \psi''&=-e^{-\xi^2/2}u+\xi^2e^{-\xi^2/2}u-\xi e^{-\xi^2/2}u'-\xi e^{-\xi^2/2}u'+e^{-\xi^2/2}u''\\ &=e^{-\xi^2/2}(u''-2\xi u'+\xi^2u-u)\end{aligned}$$

   所以

   $$\psi''+(\lambda-\xi^2)\psi=0 \tag{6.17}$$

   化为

   $$\frac{d^2u}{d\xi^2}-2\xi\frac{du}{d\xi}+(\lambda-1)u=0 \tag{6.18}$$

   为厄米微分方程，线性方程

(b) 令 $u(\xi)=\xi^s(a_0+a_1\xi+a_2\xi^2+\cdots)\quad a_0\neq 0$

$\xi\approx 0$ 时，$\int\psi^2dx$ 有限

而 $e^{-\xi^2/2}\approx 1-\xi^2/2+\cdots\approx 1$ ，$u\approx a_0\xi^s$

所以

$$\int_0^{\epsilon}\xi^{2s}dx=\frac{1}{2s+1}\xi^{2s+1}\Big|_0^{\epsilon}$$

$\implies\ 2s+1>0,\ s>-1/2$

(c) 代入厄米方程，令 ξ^m 系数为零

则

$s(s-1)a_0=0\quad\implies\ s=0\ or\ 1$

$(s+1)sa_1=0\quad\implies$ (i)$s=0$, (ii)$s=1$ 时, $a_1=0$

其余为 $f(a_{m+2},a_m)=0$ 形式，其中f为含有ξ^{s+m} 的项的系数

u'' 的ξ^{s+m} 项: $(s+m+2)(s+m+1)a_{m+2}$

$u'\xi$ 的ξ^{s+m} 项: $(s+m)a_m$

u 的ξ^{s+m} 项: a_m

所以

$$(s+m+2)(s+m+1)a_{m+2}-(2s+2m+1-\lambda)a_m=0$$

即，迭代关系为 $\Delta m=2$，因此，从a_0与a_1得到的两个序列无关。

$\implies\ u(\xi)$ 取 $\xi+\xi^3+\xi^5+\cdots$ ，或 $a_0+\xi^2+\xi^4+\cdots$

$m\longrightarrow\infty$ 时，

$$\frac{a_{m+2}}{a_m}\sim\frac{2}{m}$$

为看清级数的性质，考察 $m=2k$ （k为整数）的级数序列，则有

$$\frac{a_{2(k+1)}}{a_{2k}}\sim\frac{1}{k}\sim\frac{1}{k+1}$$

于是，该级数后面的项近似为

$$\sum_k\frac{1}{k!}(\xi^2)^k$$

$\implies\ u\sim e^{\xi^2}$

$\implies\ ue^{-\xi^2/2}\approx e^{\xi^2/2}\xrightarrow{\xi\longrightarrow\infty}\infty$ 不行

(d) 只有某 $a_m=0$ ，截断才行，即，$2s+2m+1=\lambda$ ，令 $n=s+m$,则 $\lambda=2n+1,\ n=0,1,2,\cdots$

$u(\xi)=H_n(\xi)$ ，为厄米多项式

$H_0 = 1, \quad H_1 = 2\xi$
$H_2 = 4\xi^2 - 2, \quad H_3 = 8\xi^3 - 12\xi, \cdots$

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{\partial^n}{\partial \xi^n}(e^{-\xi^2}) \tag{6.19}$$

(e) 解:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \tag{6.20}$$

$$\psi_n(x) = A_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x) \tag{6.21}$$

其中

$$A_n = \sqrt{\frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}}} \quad \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

6.2.3 本征解的性质

1. 基态 $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ ，零点能。$T \longrightarrow 0$ 时，仍有零点振动。

$$\bar{x} = 0, \quad \bar{p} = 0 \qquad \Delta x \Delta p = (n + \frac{1}{2})\hbar$$

$$\psi_0(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} \quad \text{高斯波包}$$

2. 能级等间距。

3. 宇称: $x \longrightarrow -x$ 变换。n的奇、偶对应奇、偶宇称态，$\psi_{2k+1}(-x) = -\psi_{2k+1}(x)$, $\psi_{2k}(-x) = \psi_{2k}(x)$

4. $|\psi_n(x)|^2$特征与经典预言。经典允许区：$E_k = E_n - V(x) \geq 0$。在经典允许区之外，粒子被发现的几率大于零，但$|\psi_n(x)|^2$主要以高斯形式衰减。n越大，$|\psi_n(x)|^2$与经典谐振子的位置概率分布越接近（图示），与玻尔的对应原理一致。

5. 几率流:

$$j = \frac{1}{m} Re(\psi_n^* p \psi_n) = 0 \tag{6.22}$$

6. 正交归一：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \psi_m dx = \delta_{nm} \tag{6.23}$$

7. 完全性: 在 $\psi(\infty) = 0$ 的边条件下，ϕ_n是完全的，即所有满足该边条件的平方可积函数都可表示为ϕ_n的线性叠加。

8. 力学量平均值

$$
\begin{aligned}
\bar{V} &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \frac{1}{2} k x^2 \psi_n(x) dx \\
&= \frac{1}{2} k \frac{2n+1}{2\alpha^2} = \frac{(2n+1)}{4} \omega^2 m \frac{\hbar}{m\omega} \qquad (k = m\omega^2) \\
&= \frac{1}{2}(n + \frac{1}{2}) \hbar\omega \\
&= \frac{1}{2} E_n \qquad (6.24)
\end{aligned}
$$

第七章　可观测量算子的数学性质

7.1　线性算子的数学性质

根据定义，算子$\hat{A}$为从希尔伯特空间到其自身的映射。因此，算子$\hat{A}$的性质由下述关系决定，即$\psi' = \hat{A}\psi$（对所有ψ）。前面已述，我们感兴趣于线性算子，即$\hat{A}(c\phi + c'\phi') = c\hat{A}\phi + c'\hat{A}\phi'$。一个时常会用到的算子为单位算子，$I$：$I\psi = \psi$。

7.1.1　算子的运算规则

1) 算子相等：$\hat{A}\psi = \hat{B}\psi$($\psi$任意)$\Leftrightarrow \hat{A} = \hat{B}$

2) 和：$(\hat{A} + \hat{B})\psi = \hat{A}\psi + \hat{B}\psi$

3) 积：$(\hat{A}\hat{B})\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi)$

4) 算子的函数: 由函数$F(x)$的幂级数展开，可以定义算子函数$F(\hat{A})$。

5) 逆算子: 若由 $\hat{A}\psi = \phi$ 可唯一地确定 ψ ,则$\hat{A}$有逆算子，记 $\hat{A}^{-1}$，使得$\hat{A}^{-1}\phi = \psi$。逆算子有性质

$$\hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{A}\hat{A}^{-1} = I \tag{7.1}$$

$$(\hat{A}\hat{B})^{-1} = \hat{B}^{-1}\hat{A}^{-1} \tag{7.2}$$

7.1.2　算子的矩阵形式及表象变换

目的：算子的更为形象些图像，以及表象之间的变换如何进行。

以分立谱为例，一套正交归一基ϕ_i，

$$\psi = \sum_i c_i\phi_i, \quad c_i = (\phi_i, \psi). \tag{7.3}$$

可见，态矢量ψ在该基矢上的表示为一个单列矩阵

$$[c_i] = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{7.4}$$

算子也有矩阵表示。考虑算子$\hat{A}$。

$$\eta = \hat{A}\phi = \hat{A}\sum_i c_i\phi_i = \sum_i c_i\hat{A}\phi_i \tag{7.5}$$

记

$$\eta = \sum_i d_i\phi_i, \quad d_i = (\phi_i, \eta). \tag{7.6}$$

则有

$$d_i = (\phi_i, \sum_j c_j\hat{A}\phi_j) = \sum_j A_{ij}c_j, \tag{7.7}$$

其中

$$A_{ij} = (\phi_i, \hat{A}\phi_j) \tag{7.8}$$

是算子$\hat{A}$在该基矢上的矩阵表示。等式$\eta = \hat{A}\phi$有其如下等价的矩阵表示

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{7.9}$$

利用矩阵$\{A_{ij}\}$可以很方便地表示$\hat{A}\phi_i$。记$\hat{A}\phi_i = \sum_j c_j\phi_j$，取等式两边与$\phi_{i'}$的内积，则有$c_j = (\phi_j, \hat{A}\phi_i)$，因此，

$$\hat{A}\phi_i = \sum_j A_{ji}\phi_j. \tag{7.10}$$

设另有一套正交归一基ϕ'_a，

$$\psi = \sum_a c'_a\phi'_a, \quad c'_a = (\phi'_a, \psi). \tag{7.11}$$

两套基矢系之间可以相互表示，可有不同记法，为利用矩阵运算规则进行计算方便，记

$$\phi'_a = \sum_i S_{ia}\phi_i, \tag{7.12}$$

其中，

$$S_{ia} = (\phi_i, \phi'_a). \tag{7.13}$$

（注意，方程（7.12）右侧的写法似乎不符合矩阵的运算规则，但是，这并不重要，因为我们的重点不在基矢的运算，而在下面的态矢与算子的矩阵表示的运算上。如果取记号$S_{ai}=(\phi_i,\phi'_a)$则为后者的运算带来不便。）于是，

$$c'_a=(\phi'_a,\psi)=(\sum_i S_{ia}\phi_i,\psi)=\sum_i S^*_{ia}(\phi_i,\psi). \tag{7.14}$$

利用$S^*_{ia}=S_{ai}$，有

$$c'_a=\sum_i S_{ai}c_i. \tag{7.15}$$

此为表象变换下波函数的变换公式。

类似地，算子也有变换。

$$A_{ab}=(\phi'_a,\hat{A}\phi'_b)=(\sum_i S_{ia}\phi_i,\hat{A}\sum_j S_{jb}\phi_j)=\sum_{i,j} S^*_{ia}(\phi_i,\hat{A}\phi_j)S_{jb}, \tag{7.16}$$

因此，

$$A_{ab}=\sum_{i,j} S_{ai}A_{ij}S_{jb}. \tag{7.17}$$

由于$S_{jb}=S^*_{bj}$，其矩阵形式为

$$A=SAS^+. \tag{7.18}$$

这里S^+的定义为$S^+_{\alpha\beta}=S^*_{\beta\alpha}$。

7.2 厄米算子

目的：明确可观测量算子的数学性质。

重点：在分立谱的基上，从矩阵的角度理解。

7.2.1 厄米算子的引入

最简单的方法为取定一组基矢，再讨论。否则，需要定义矢量的复共轭，比较复杂。在给定基矢$\{\phi_i\}$上，算子$\hat{A}$由矩阵A_{ij}表示。

1. 复共轭。矩阵A^*_{ij}所给出的算子，称为$\hat{A}$在该基矢上的复共轭算子，简记$\hat{A}^*$。

2. 转置算子$\widetilde{\hat{A}}$。

$$\widetilde{A}_{ij}=A_{ji}. \tag{7.19}$$

矩阵$\widetilde{A}_{ij}$所给出的算子，称为$\hat{A}$在该基矢上的转置算子，记为$\widetilde{\hat{A}}$。基本性质为

$$\widetilde{\widetilde{\hat{A}}}=\hat{A}. \tag{7.20}$$

注：（1）由关系式（7.17）可以看出复共轭算子与转置算子都是表象依赖的。如，在位置表象中，

$$\int d\mathbf{x}\psi^*(\mathbf{x})\hat{A}\phi(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{x}\phi(\mathbf{x})\widetilde{\hat{A}}\psi^*(\mathbf{x}). \tag{7.21}$$

（2）内积是表象无关的，但是表示式$(\phi,\psi) = \int d\mathbf{x}\phi^*(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x})$是在位置表象中写的。

3. 厄米共轭算子（伴随算子），记$\hat{A}^\dagger$。定义：$\hat{A}^\dagger$为矩阵$\{A^\dagger_{ij}\}$ 在相应基矢上所对应的算子，其中

$$A^\dagger_{ij} = A^*_{ji}, \quad 即\hat{A}^\dagger = \widetilde{\hat{A}^*}. \tag{7.22}$$

可见，矩阵$A^\dagger_{ij}$为矩阵A_{ij}的转置并取复共轭。厄米共轭算子是表象无关的，即对于一个给定的算子$\hat{A}$，在两个表象中的得到的厄米共轭算子满足关系式（7.17）。证明：

$$A^\dagger_{ab} = A^*_{ba} = \sum_{i,j} S^*_{bi}A^*_{ij}S^*_{ja} = \sum_{i,j} S_{aj}A^*_{ij}S_{ib} = \sum_{i,j} S_{aj}A^\dagger_{ji}S_{ib} = \sum_{i,j} S_{ai}A^\dagger_{ij}S_{jb}.$$

厄米共轭算子有性质：

$$(\psi, \hat{A}\phi) = (\hat{A}^\dagger\psi, \phi). \tag{7.23}$$

证明：利用等式（7.10），我们有

$$\begin{aligned}(\hat{A}^\dagger\phi_i, \phi_j) = \sum_{i'}(A^\dagger_{i'i}\phi_{i'}, \phi_j) = \sum_{i'}(A^*_{ii'}\phi_{i'}, \phi_j) = \sum_{i'} A_{ii'}(\phi_{i'}, \phi_j) \\ = A_{ij} = (\phi_i, \hat{A}\phi_j).\end{aligned}$$

另一个重要性质为

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger \tag{7.24}$$

$$\begin{aligned}&证：((AB)^\dagger\psi, \phi) = (\psi, AB\phi) = (\psi, A(B\phi)) \\ &= (A^\dagger\psi, B\phi) = (B^\dagger A^\dagger\psi, \phi) \\ &\Longrightarrow \quad (AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger\end{aligned}$$

4. 厄米算子（自伴算子）。定义：

$$\hat{A}^\dagger \quad = \quad \hat{A} \tag{7.25}$$

性质：

$$(\psi, \hat{A}\phi) \quad = \quad (\hat{A}\psi, \phi) \tag{7.26}$$

证：

$$(\psi, \hat{A}\phi) = (\hat{A}^\dagger\psi, \phi) = (\hat{A}\psi, \phi)$$

注：坐标表象中，$x, \frac{\partial}{\partial x}$ 的矩阵表示

$$a)\psi(x) = \begin{pmatrix} \psi(x_1) \\ \psi(x_1+dx) \\ \psi(x_1+2dx) \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{7.27}$$

$$b)\hat{x}\psi(x) = x\psi(x) \tag{7.28}$$

$$\widehat{x} = \begin{pmatrix} x_1 & & 0 & \\ & x_1+dx & & \\ & & x_1+2dx & \\ & 0 & & \ddots \end{pmatrix} \tag{7.29}$$

$$c)\frac{\partial\psi(x_1)}{\partial x} = \frac{1}{dx}(\psi(x_1+dx)-\psi(x_1)) \tag{7.30}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{dx}\begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & \\ & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \\ & 0 & & -1 \end{bmatrix} \tag{7.31}$$

7.2.2 厄米算子的性质

1. $\bar{A} = (\psi, A\psi)$为实数

$$\bar{A} = (\psi, \hat{A}\psi) = (\hat{A}\psi, \psi) = (\psi, \hat{A}\psi)^* = \bar{A}^*$$

$\Longrightarrow \quad \bar{A}$ 为实数。

2. 本征值为实数

$$\begin{aligned} &\hat{A}\phi_n = A_n\phi_n \\ &\Longrightarrow \quad A_n = (\phi_n, \hat{A}\phi_n)/(\phi_n, \phi_n) = \bar{A} \\ &\Longrightarrow \quad A_n\text{为实数} \end{aligned}$$

3. 不同本征值的本征函数正交

$$\begin{cases} \hat{A}\psi_n = A_n\psi_n \\ \hat{A}\psi_m = A_m\psi_m \end{cases} \tag{7.32}$$

证：

$$\begin{aligned} &\text{考察} \quad (\hat{A}\psi_m, \psi_n) = A_m(\psi_m, \psi_n) \\ &\text{而} \quad (\psi_m, \hat{A}\psi_n) = A_n(\psi_m, \psi_n) \\ &\therefore \quad (A_m - A_n)(\psi_m, \psi_n) = 0 \Rightarrow (\psi_m, \psi_n) = 0 \end{aligned}$$

若一个算子$\hat{A}$的所有本征值 A_n 为实数，则在其本征态 ϕ_n 为基矢的表象中，矩阵A_{nm} 为实对角 $\Longrightarrow$ 为厄米矩阵。因此，**可观测量算子为厄米算子**。

例子：在位置表象中，证明动量算子$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$是厄米算子。

证明：首先，证明$\widetilde{\frac{\partial}{\partial x}} = -\frac{\partial}{\partial x}$.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \widetilde{\frac{\partial}{\partial x}} \phi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \phi \frac{\partial}{\partial x} \psi^* dx = \phi\psi^*|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \phi dx$$

对于在无穷远处趋于零的波函数，或者满足周期边条件的波函数，我们有

$$\widetilde{\frac{\partial}{\partial x}} = -\frac{\partial}{\partial x}.$$

其次，容易看出

$$(i\frac{\partial}{\partial x})^\dagger = -i\frac{\partial}{\partial x},$$

因此，$\hat{\mathbf{p}}^\dagger = \hat{\mathbf{p}}$。

作业：给出动量算子在动量表象中的表示，证明它为厄米算子。给出位置算子在动量表象中的表示。

7.3 对易关系

目的：量子力学重要数学结构。

对易式（对易子Commutator,量子泊松括号）

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \tag{7.33}$$

1) 意义

$$\begin{cases} a)\text{量子化条件} \\ b)\text{与经典量的重要区别} \\ c)\text{许多公式出现} \end{cases}$$

2) 对易:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \tag{7.34}$$

不对易:

$$[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0 \tag{7.35}$$

3) 性质：

a)当且仅当$\hat{A}, \hat{B}$对易时，$(\hat{A}\hat{B})$为厄米算子

证：

$$(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+ = \hat{B}\hat{A} = \hat{A}\hat{B} \Leftrightarrow [\hat{A}, \hat{B}] = 0$$

b)

$$[\hat{A}, \hat{B} \pm \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] \pm [\hat{A}, \hat{C}] \tag{7.36}$$

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [A, B]C + B[A, C] \tag{7.37}$$

$$[AB, C] = [A, C]B + A[B, C] \tag{7.38}$$

基本对易式—量子化条件

$$[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij} \tag{7.39}$$

例：

$$(xp_x - p_x x)\psi = -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}x)\psi = i\hbar\psi$$

普遍的不确定关系

$$\Delta A \Delta B \geqslant \frac{1}{2}|\overline{[A, B]}| \tag{7.40}$$

对于x,p

$$\delta x \delta p \geqslant \frac{1}{2}\hbar, \qquad [x, p] = i\hbar \tag{7.41}$$

7.4 本征空间的结构与共同本征函数

目的：利用可观测量的性质完全确定量子态。

问题：可观测量的本征值可能有简并，即线性独立的态矢可能为对应于同一个本征值的本征矢。

$\hat{A}\phi_{ai} = a\phi_{ai}$, $(i = 1, 2, \cdots, n)$, $(\phi_{ai}, \phi_{aj}) = \delta_{ij}$，$n$ 为简并度，称本征值 a 为 n 重简并，其中，n一般是a的函数。
对于给定的本征值a，ϕ_{ai}张成n维子空间，称为本征子空间。此时，任意 Ψ 有: $\Psi = \sum\limits_{a,i} c_{ai}\phi_{ai}$

7.4.1 共同本征函数

定义：若

$$\hat{A}\phi_{ab} = a\phi_{ab}, \quad \hat{B}\phi_{ab} = b\phi_{ab}, \tag{7.42}$$

则称算子$\hat{A}$与$\hat{B}$有共同本征函数ϕ_{ab}。
定理：一组算子具有共同本征函数的充要条件——算子两两对易

证明：必要性. 设算子$\hat{A}$与$\hat{B}$有共同本征函数，记ϕ_{abi}，构成完备基，则任意波函数有展开

$$\Psi = \sum_a \sum_b \sum_i c_{abi}\phi_{abi}$$

利用等式（7.42），容易看出

$$\hat{A}\hat{B}\Psi = \hat{B}\hat{A}\Psi \implies [\hat{A}, \hat{B}] = 0.$$

充分性. 设$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$，且$\hat{A}$有本征函数$\phi_{ai}$，则

$$A(B\phi_{ai}) = B(A\phi_{ai}) = a(B\phi_{ai})$$

即 $B\phi_{ai}$为算子$\hat{A}$的、具有本征值a的本征矢，因此，

$$B\phi_{ai} = \sum_j d_{ij}\phi_{aj},$$

将矩阵$[d_{ij}]$对角化，得态矢量$\phi_{ak} = \sum_i c_{ki}\phi_{ai}$，有性质

$$B\phi_{ak} = b(k)\phi_{ak} \implies \quad A, B \text{ 有共同本征解}$$

例子：

1) 动量算子的三分量互易，共同本征函数为

$$\begin{aligned}
\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) &= \psi_{p_x}(x)\psi_{p_y}(y)\psi_{p_z}(z) \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i(xp_x + yp_y + zp_z)/\hbar} \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}
\end{aligned}$$

本征值为 p_x, p_y, p_z

2)

$$H = \frac{1}{2m}\hat{\mathbf{p}}^2 + [u(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{r}]$$

因为:

$$[\hat{p}_i, \frac{1}{r}] \neq 0$$

所以: H 的本征态非 $\hat{\mathbf{p}}$ 的本征态
即能量本征态（定态）无确定的动量

7.4.2 力学量完全集

力学量完全集：一组力学量 $\hat{A_{组}} = (\hat{A}_1, \hat{A}_2, \cdots \hat{A_m})$ ，$\hat{A}_i$ 之间彼此独立且互易，具有共同的本征函数 ψ_α，这里，α 标记 $\hat{A}_i$ 的一组本征值（量子数）。当m大到足以使 ψ_α 无简并，则称 $\hat{A_{组}}$ 为力学量完全集。
注： α 的构成： $\hat{A}_i\psi_\alpha = a_{n_i}\psi_\alpha$ ，则 $\alpha = (n_1, n_2, \cdots, n_m)$，$n_i$ 为量子数

2、正交性

$\because$ α, α' 总有某 $\hat{A}_i$ 的量子数不同
$\therefore$ $(\psi_\alpha, \psi'_\alpha) = \delta_{\alpha\alpha'}$ 即 ψ_α 可为正交归一

3、完全性

任意 $\Phi = \sum\limits_\alpha c_\alpha\psi_\alpha$
注：否则存在简并空间，可进一步引入算子，以消除简并。

7.5 角动量算子及其性质

关键点：角动量性质的直观理解，包括：量子化，不同方向不互易。暗示：不能以纯粹点粒子来想象电子，比如，电子与电磁场的互作用或者更为复杂。

7.5.1 定义与基本性质

经典:

$$\hat{L} = \vec{x} \times \vec{p} \tag{7.43}$$

量子:

$$\hat{L} = \hat{\vec{x}} \times \hat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{x} \times \nabla \tag{7.44}$$

$$\hat{L_x} = y\hat{p_z} - z\hat{p_y} = -i\hbar(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}) \tag{7.45}$$

$$\hat{L_y} = z\hat{p_x} - x\hat{p_z} \tag{7.46}$$

$$\hat{L_z} = x\hat{p_y} - y\hat{p_x} \tag{7.47}$$

利用关系式如$\hat{y}\hat{p}_x = \hat{p}_x\hat{y}$，以及位置与动量算子的厄米性，容易验证$\hat{\mathbf{L}}$ 是厄米算子。

对易关系

1)

$$
\begin{aligned}
[L_x, y] &= [yp_z - zp_y, y] \\
&= [yp_z, y] - [zp_y, y] \\
&= y[p_z, y] + [y, y]p_z - z[p_y, y] - [z, y]p_y \\
&= -z[p_y, y] = i\hbar z
\end{aligned} \tag{7.48}
$$

类似:

$$[L_x, z] = -i\hbar y \tag{7.49}$$

$$[L_x, x] = 0 \tag{7.50}$$

则：$x \to y \to z \to x$ 循环，同指标为0，指标错位为负

2)

$$
\begin{aligned}
[L_x, p_y] &= [yp_z - zp_y, p_y] \\
&= [yp_z, p_y] - [zp_y, p_y] \\
&= y[p_z, p_y] + [y, p_y]p_z - z[p_y, p_y] - [z, p_y]p_y \\
&= i\hbar p_z
\end{aligned}
$$

所以:

$$[L_x, p_y] = ip_z\hbar \tag{7.51}$$

类似:

$$[L_x, p_z] = -i\hbar p_y \qquad [L_x, p_x] = 0 \tag{7.52}$$

规则与 x, y, z 的相同

3)

$$[L_x, L_y] = [L_x, zp_x - xp_z]$$

因为:

$$[L_x, z] = -i\hbar y, [L_x, x] = 0, [L_x, p_x] = 0, [L_x, p_z] = -i\hbar p_y$$

所以:

$$[L_x, L_y] = -i\hbar y p_x - x(-i\hbar)p_y = i\hbar(xp_y - yp_x) = i\hbar L_z \tag{7.53}$$

类似:

$$\begin{cases}[L_y, L_z] = i\hbar L_x \\ [L_z, L_x] = i\hbar L_y\end{cases} \qquad [L_i, L_i] = 0 \quad i = x, y, z \tag{7.54}$$

记

$$[\hat{L_\alpha}, \hat{L_\beta}] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar \hat{L_\gamma} \tag{7.55}$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} : (Levi - Civila)\text{勒维-契维塔符号}$$

$$\varepsilon_{123} = 1,\ \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = -\varepsilon_{\beta\alpha\gamma} = -\varepsilon_{\alpha\gamma\beta},\ \varepsilon_{\alpha\alpha\gamma} = 0$$

$$\begin{cases}[\hat{L_\alpha}, x_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar x_\gamma \\ [\hat{L_\alpha}, p_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar p_\gamma\end{cases} \tag{7.56}$$

其他性质

1) 定义:

$$\hat{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \tag{7.57}$$

则:

$$[\hat{L}^2, \hat{L_\alpha}] = 0 \tag{7.58}$$

例:

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

2) 令:

$$\hat{L_\pm} = \hat{L_x} \pm i\hat{L_y} \tag{7.59}$$

则:

$$[\hat{L_z}, \hat{L_\pm}] = \pm\hbar\hat{L_\pm} \tag{7.60}$$

3) $\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = i\hbar\hat{\mathbf{L}}$ 为量子所特有。

由于不不互易， L_x, L_y, L_z 没有共同本征态，不能同时有确定值，这与经典不同。因此，整个角动量矢量算子$\hat{\mathbf{L}}$是没有本征函数的。然而，$[L^2, L_z] = 0$ ，它们有共同本征态。

7.5.2 本征解

取极坐标。

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi \\ y = r\sin\theta\sin\phi \\ r^2 = x^2+y^2+z^2 \end{cases} \tag{7.61}$$

$$\begin{cases} \cos\theta = z/r \\ \tan\phi = y/x \end{cases} \tag{7.62}$$

对于(x,y,z)的函数f，我们记极坐标中的函数形式为$\widetilde{f}(r,\theta,\phi)$。记极坐标中的角动量算子形式为$\widetilde{\hat{L}}_z$，则$\hat{L}_z f(x,y,z) = \widetilde{\hat{L}}_z \widetilde{f}(r,\theta,\phi)$。利用上述坐标之间的关系，可以推得$\widetilde{\hat{L}}_z$的表示式。为简便，在不引起误解的情况下，我们忽略$L_z$上面的浪线。可以推得

$$\hat{L_z} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{7.63}$$

$$\hat{L^2} = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \tag{7.64}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{\hat{L_z}^2}{\sin^2\theta} \tag{7.65}$$

注意：$\hat{L}_z$与$\hat{L}^2$的表示式不涉及坐标r。

注：$d\arccos x/dx = -1/\sqrt{1-x^2}, d\arctan x/dx = 1/(1+x^2)$。

（一）. $\hat{L_z}$ 本征解， $\Phi_m(\phi)$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\psi = l_z\psi \tag{7.66}$$

$$\frac{\partial\ln\psi}{\partial\phi} = il_z/\hbar$$

$$\psi(\phi) = ce^{il_z\phi/\hbar} \tag{7.67}$$

因为:

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

所以:

$$e^{il_z(\phi+2\pi)/\hbar} = e^{il_z\phi/\hbar} \implies e^{il_z\cdot 2\pi\hbar} = 1$$

所以:

$$l_z = m\hbar \qquad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots) \tag{7.68}$$

所以:

$$\psi(\phi) = ce^{im\phi} \tag{7.69}$$

归一化

$$1 = \int_0^{2\pi} \psi^* \psi d\phi = c^2 \int_0^{2\pi} \phi = 2\pi c^2$$

所以:

$$\psi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \qquad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots) \tag{7.70}$$

记

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \tag{7.71}$$

可见，角动量的z分量是量子化的。由于空间旋转对称性，角动量的其他分量的性质是类似的，也量子化。

（二）. $\hat{L}^2$ 本征解，$\hat{L}^2 Y(\theta,\phi) = \lambda\hbar^2 Y(\theta,\phi)$

分离变量法

$$Y(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi_m(\phi) \tag{7.72}$$

有:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\Theta) + (\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta})\Theta = 0 \tag{7.73}$$

可令$\xi = \cos\theta$，来解上述方程。

为保证解的有限性，从而是物理上可接受的，需要

$$\lambda = l(l+1) \qquad l = 0, 1, 2, \cdots \tag{7.74}$$

有球谐函数

$$Y_{lm}(\theta,\phi)=(-1)^m\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi} \tag{7.75}$$

$$P_l^{|m|}(\cos\theta)(|m|\leqslant l):\text{关联（连带）勒让德函数}$$

注：$P_l^{|m|}$也可取为P_l^m，并不带来本质不同，即不改变球谐函数的归一与正交性质。

球谐函数的性质：

$$\hat{L}^2Y_{lm}(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{7.76}$$

$$L_zY_{lm}(\theta,\varphi)=m\hbar Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{7.77}$$

$$\int d\Omega Y^*_{lm}(\theta,\varphi)Y_{l'm'}(\theta,\varphi)=\delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{7.78}$$

单位球面上的任意规则函数$f(\theta,\varphi)$可按球谐函数展开，

$$f(\theta,\varphi)=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}f_{lm}Y_{lm}(\theta,\varphi). \tag{7.79}$$

其中

$$\int d\Omega=\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}d\theta\sin\theta \tag{7.80}$$

$$f_{lm}=\int d\Omega Y^*_{lm}(\theta,\varphi)f(\theta,\varphi). \tag{7.81}$$

$l=0,1,2,\cdots$称为角动量量子数，$m=-l,-l+1,\cdots,0,1,\cdots,l$ 为磁量子数。注：l 不能完全确定量子态，有 $(2l+1)$ 重简并

实验告诉我们，角动量是十分有用的物理量。最早与直接的角动量量子化的实验证据，来自斯特恩-格拉赫实验。从而，

1. 电子的纯粹点模型可能有缺陷。

2. 从物理图像而言，部分地，角动量不同分量没有共同本征函数，这一点可以从电子的位置及动量的不确定性来理解。

3. 理论一经建立，有其超越直观之能力。

4. 由等式（7.79），角动量任意方向分量的本征函数，可以在它的其他任意方向分量本征函数上展开。例子：$l=1$，x与z方向角动量本征函数的关系。

5. 角动量的本征值，总是量子化的。这一点已有实验证实，但是，其动力学解释尚不明确。

第八章 氢原子

8.1 氢原子的本征解

8.1.1 运动自由度的分离

1. 定态薛定谔方程

$$U(r) = -\frac{e^2}{r}, r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \tag{8.1}$$

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E_t\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \tag{8.2}$$

E_t为总能量

2. 质心坐标

质心坐标: $\mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$

相对坐标: $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$

有公式

$$\frac{1}{m_1}\nabla_1^2 + \frac{1}{m_2}\nabla_2^2 = \frac{1}{M}\nabla_{\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2 \tag{8.3}$$

$$M = m_1 + m_2, \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

M为总质量, μ为约化质量,所以

$$[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + U(r)]\Psi = E_t\Psi \tag{8.4}$$

方程左边，变量$\mathbf{R}$与$\mathbf{r}$是分开的，因此，可用分离变量法解此方程，记$E_t = E + E_c$。

$$\Psi = \phi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) \tag{8.5}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M}(\nabla_R^2\phi)\psi - \frac{\hbar^2}{2\mu}\phi\nabla_r^2\psi + U(r)\phi\psi = (E_c + E)\phi\psi \tag{8.6}$$

除$\phi\psi$

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{\phi}\nabla_R^2\phi-\frac{\hbar_2}{2\mu}\frac{1}{\psi}\nabla_r^2\psi+U(r)=E_c+E \tag{8.7}$$

$$\Longrightarrow\begin{cases}-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\phi(\mathbf{R})=E_c\phi(\mathbf{R})\\ [-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2+U(r)]\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r})\end{cases} \tag{8.8}$$

3. 质心系的运动——自由粒子

$$\phi(\mathbf{R})=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar-iE_ct/\hbar},E_c=\frac{1}{2M}\mathbf{P}^2$$

4. 相对运动

$$\frac{m_e}{m_p}\approx\frac{1}{1836}\Longrightarrow\mu\approx m_e$$
$$E=E_t-Ec$$

8.1.2 相对运动的分解

1. 取球坐标系

$$\nabla^2=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \tag{8.9}$$

2. 利用角动量$(l_z,\mathbf{L}^2)$的表示式，有

$$\hat{\mathbf{p}}=-\hbar^2\nabla^2=-\frac{\hbar^2}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{r^2} \tag{8.10}$$

利用

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\psi'=\frac{1}{r^2}(2r\psi'+r^2\psi'')=\frac{2}{r}\psi'+\psi''$$
$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\psi)=\frac{1}{r}(\psi+r\psi')'=\frac{1}{r}(2\psi'+r\psi'')$$

$\Longrightarrow$定态薛定谔方程

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2}+U(r)]\psi=E\psi \tag{8.11}$$

3. 共同本征态解

$$\hat{H}_r=\frac{1}{2\mu}(-\frac{\hbar^2}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{r^2})+U(r) \tag{8.12}$$

所以

$$[\hat{H}_r, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0 \tag{8.13}$$

又

$$[\hat{l_z}, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0 \tag{8.14}$$

$$[\hat{l_z}, \hat{H}_r] = 0 \tag{8.15}$$

$\therefore \quad \hat{H}_r, \hat{l_z}, \hat{L}$有共同本征态

4. $\hat{l_z}$本征解.(见前)

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots) \tag{8.16}$$

5. $\hat{L}^2$本征解,

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

6. 分离变量与径向方程

$$\psi = R(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{8.17}$$

$\Longrightarrow$ 径向方程

$$\{\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2} r + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - U(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2}\} R(r) = 0 \tag{8.18}$$

令$\chi(r) = rR(r)$

$$\chi'' + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - U(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2}\chi = 0 \tag{8.19}$$

8.1.3 径向方程的解

$$U = -\frac{e^2}{r}$$

$$\chi'' + [\frac{2\mu}{\hbar^2}(E + \frac{e^2}{r}) - \frac{l(l+1)}{r^2}]\chi = 0 \tag{8.20}$$

1. 简化——无量纲量的引入
   $\rho = r/a, a = \hbar^2/\mu e^2 = 0.529 \times 10^{-10} m$为玻尔半径
   $\varepsilon = E/2I, I = \mu e^4/2\hbar^2 = e^2/2a = 13.6 eV$为氢原子电离能

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2} + [2\varepsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}]\chi = 0$$

注：

$$\frac{d^2\chi}{dr^2}\cdot a^2+[\frac{2\mu E}{\hbar^2}a^2+\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{e_s^2}{r}a^2-\frac{a^2}{r^2}l(l+1)]\chi=0$$

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2}+[2E\frac{1}{ae^2}a^2+2\frac{1}{a}\frac{1}{r}a^2-\frac{l(l+1)}{\rho^2}]\chi=0 \tag{8.21}$$

2. 渐进行为

i. $\rho\longrightarrow\infty$

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2}+2\varepsilon\chi=0 \tag{8.22}$$

当$E>0$,即$\varepsilon>0$

$$\chi\sim c_1\sin(\sqrt{2\varepsilon}\rho)+c_2\cos(\sqrt{2\varepsilon}\rho) \tag{8.23}$$

有连续谱解。

当 $E,\varepsilon<0$

$$\chi\sim e^{-\sqrt{-2\varepsilon}\rho},\text{或}e^{\sqrt{-2\varepsilon}\rho}(\text{舍去})$$

ii. $\rho\longrightarrow 0$

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\chi=0 \tag{8.24}$$

令$\chi=\rho^s$

$$s(s-1)\rho^{s-2}-l(l+1)\rho^{s-2}=0 \tag{8.25}$$

$$\Longrightarrow\qquad s(s-1)=l(l+1) \tag{8.26}$$

$$\Longrightarrow\qquad s=l+1.or.-l$$

但

$$\int_{\text{小球}}d\Omega drR^2r^2\propto\int dr\chi=\int dr\rho^s(\text{有限})$$

$\therefore\ \rho^{-l}$一般不满足要求(除$l=0$)

$$\Longrightarrow\qquad \chi\sim\rho^{l+1} \tag{8.27}$$

3. 解

令$\chi(\rho) = \rho^{l+1}e^{-\beta\rho}u(\rho), \beta = \sqrt{-2\varepsilon}$

$$\rho u'' + [2(l+1) - 2\beta\rho]u' - 2[(l+1)\beta - 1]u = 0 \tag{8.28}$$

令$\xi = 2\beta\rho, \gamma = 2(l+1), \alpha = l + 1 - \frac{1}{\beta}$,合流超几何方程:

$$\xi\frac{d^2u}{d\xi^2} + (\gamma - \xi)\frac{du}{d\xi} - \alpha u = 0 \tag{8.29}$$

$$u(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n\xi^n \tag{8.30}$$

一般$u(\xi) \sim \exp(\xi) \Longrightarrow \exp(-\beta\rho)\exp(\xi) = e^{-\beta\rho}e^{2\beta\rho} = e^{\beta\rho} \overset{\rho\longrightarrow\infty}{\Longrightarrow} \infty$
除非:$\alpha = l + 1 - 1/\beta = -n_r, (n_r = 0, 1, 2, \cdots)$
即$\beta = 1/n, n = n_r + l + 1 = 1, 2, 3, \cdots$
因为 $\beta = \sqrt{-2\varepsilon}, \quad \varepsilon = (\hbar^2/\mu e^4)E$

$$E \quad = \quad (\mu e^4/\hbar^2)\varepsilon = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\beta^2 = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

其中：n ——主量子数因为$l = n - n_r - 1$，所以$l = 0, 1, 2, \cdots, (n-1)$。

$$R_{nl} = N_{nl}e^{-\xi/2}\xi^l F(-n + l + 1, 2l + 2, \xi) \tag{8.31}$$

其中$F(\alpha, \gamma, \xi)$ 为合流超几何函数

$$N_{nl} = \frac{2}{a^{3/2}n^2(2l+1)!}\sqrt{\frac{(n+1)!}{(n-l-1)!}} \quad \xi = \frac{2r}{na}$$

$$\int_0^\infty R_{nl}^2 r^2 dr = 1 \tag{8.32}$$

总之:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{8.33}$$

注:$l = 0, 1, 2, 3, \cdots$,记为$s, p, d, \cdots$轨道,如,$2p : n = 2, l = 1$
$l = 0, 1, \cdots, n - 1$
$m = -l, -l + 1, \cdots, l$ (可理解之)
空间反演法:$\theta \longrightarrow \pi - \theta, \varphi \longrightarrow \varphi + \pi$.
可证:$Y_l^m \longrightarrow (-1)^l Y_l^m$

8.2 (类)氢原子的结构与性质

8.2.1 能级特点及简并度

1. 能级特点

$$E_n = -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{n^2} \tag{8.34}$$

   (a) $E_n \propto -1/n^2 \Longrightarrow n\uparrow, E_n\uparrow; n \longrightarrow \infty, E_n \longrightarrow 0 \Longrightarrow n$大处$\Delta E$小,密集

   (b) 电离能:$I = E_1 = -13.6eV$

   (c) 能级跃迁时:$\Delta E = \hbar\nu$
   与玻尔理论一样可解释各光谱系,但 m_e 为 μ 取代.

2. 简并度

$$f_n = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 2\cdot\frac{1}{2}(n-1)n + n = n^2$$

一般有心势 $U \neq 1/r$ 中, E 为 E_{nl},库伦势 $1/r$ 有更高对称性.

8.2.2 氢原子（平均）电流分布与磁矩

1.

$$\mathbf{j} = \frac{e}{m}Re(\psi_{nlm}^{*}\hat{\mathbf{p}}\psi_{nlm}) \tag{8.35}$$

$$\nabla = \mathbf{e}_r\frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \mathbf{e}_\varphi\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{8.36}$$

$\because \quad R_{nl}, P_l^{|m|}$为实

所以

$$j_r = 0 \qquad j_\theta = 0 \tag{8.37}$$

$$j_\varphi = -\frac{e\hbar m}{\mu}\frac{1}{r\sin\theta}|\psi_{nlm}|^2 \tag{8.38}$$

2. 轨道磁矩(图)

$$\begin{aligned}\mu_{l_z} &= \frac{1}{c}\int SdI = \frac{1}{c}\int \pi(r\sin\theta)^2\cdot j_\varphi d\sigma = -\frac{e\hbar m}{2\mu c}\int 2\pi r\sin\theta|\psi_{nlm}|^2 d\sigma \\ &= -\frac{e\hbar m}{2\mu c}\int |\psi_{nlm}|^2 d\tau = -\frac{e\hbar m}{2\mu c} = -\mu m \approx -\mu_B m\end{aligned} \tag{8.39}$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} \qquad \text{为玻尔磁子}$$

旋磁比:

$$\gamma = \frac{\mu_{l_z}}{l_z} = -\frac{e}{2\mu c} \approx -\frac{e}{2m_e c}$$
$$\gamma \approx g_l(\frac{e}{2m_e c}) \tag{8.40}$$

$g_l = -1, g$因子(朗德因子)

8.2.3 H-atom 波函数

1. 径向几率分布

   (a) $r \longrightarrow r + dr$ 球壳内找到电子的几率

$$\begin{aligned} w_{nl}(r)dr &= \int_{\varphi=0}^{2\pi}\int_{\theta=0}^{\pi} |R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \\ &= R_{nl}^2(r) r^2 dr \\ &= \chi_{nl}^2(r) \end{aligned} \tag{8.41}$$

   (b) 节点数($w = 0$)为

$$n_r = n - l - 1$$

   圆轨道:$n_r = 0$, 即$l = n - 1$, 如, $1s, 2p, 3d, \cdots$
   圆轨道的最概然半径:χ_{nl}^2 最大值处,$r_n = n^2 a$——重要位置处
   圆轨道:仅有一峰

   (c) $w_{nl}(r)$特点:
   在$r < -\frac{e^2}{E_n}$处较大(多项式振荡)
   $r < -\frac{e^2}{E_n}$后逐渐以指数衰减为主,$e^{-\xi/2} = e^{-r/na}$
   有$(n-l)$个峰，定n，l越小，峰数越多。主峰最靠外，离核较远。
   n越大, $\bar{r}$离核越远.

2. 几率密度随角度的变化

$$\begin{aligned} w_{lm}(\theta,\varphi)d\Omega &= \int_{r=0}^{\infty} |R_{nl}Y_l^m|^2 r^2 dr d\Omega \\ &= N_{lm}[P_l^{|m|}(\cos\theta)]^2 d\Omega \\ &= |Y_l^m(\theta,\varphi)|^2 d\Omega. \qquad (\text{与}\varphi\text{无关}) \end{aligned}$$

例：

$$|Y_{00}|^2 = \frac{1}{4\pi},\ |Y_{10}|^2 = \frac{3}{4\pi}\cos^2\theta,\ |Y_{1\pm1}|^2 = \frac{3}{8\pi}\sin^2\theta$$

注:$|m|$大,离z轴远.

$n=2, l=1$态: 图

3. 具体的。(1) $n=1$，仅$1s$态，各向均匀。

（2）$n=2$，$l=0,1$，有态$2s, 2p(m=0,\pm 1)$。$2s$各向均匀，$2p$的三个态合起来，近似各向均匀。

4. 简并波函数的线性组合

$\because$ 没有理由认为空间取向为z(E可与l有关,但与m无关)

$\therefore$ 可取相同l,不同m波的叠加

$$P_x = \frac{1}{\sqrt{2}}[Y_1^{-1} - Y_1^1] \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(P_{-1} - P_1)$$
$$P_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_{-1} + P_1), \qquad P_z = P_0 = Y_1^0$$

为沿x, y, z的哑铃状.

8.2.4 类氢离子:$+e \longrightarrow +ze$

8.3 带电粒子在电磁场中的运动

8.3.1 薛定谔方程

从经典到量子的量子化方案:（1）取经典哈密顿量,（2）利用经典力学中的基本泊松括号，推出相应量在量子情况中的关系，即其互易子,（3）将经典哈密顿量中的力学量替换为相应的算子，从而完成从经典量到算子的过渡。

带电粒子，设其质量为m，电荷为q。其哈密顿量为

$$H = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 + q\varphi. \tag{8.42}$$

泊松括号$\{x, P_x\} = 1$中的P_x为正则动量，满足$\mathbf{P} = m\mathbf{v} + (q/c)\mathbf{A}$。过渡到量子情况，$[x, \hat{P}_x] = i\hbar$ 等等。注意，为简便，$\mathbf{x}$（及其函数）虽然是算子，其上常常不加小帽子符号。与以前类似，正则动量在位置表象中有表示式$\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar\nabla$。于是，哈密顿量算子为

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{P}} - (q/c)\mathbf{A})^2 + q\varphi. \tag{8.43}$$

薛定谔方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = [\frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{P}} - (q/c)\mathbf{A})^2 + q\varphi]\psi \tag{8.44}$$

规范不变性

$$\mathbf{A} \longrightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\chi(\mathbf{x}, t)$$
$$\varphi \longrightarrow \varphi' = \varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\chi(\mathbf{x}, t)$$
$$\psi \longrightarrow \psi' = e^{iq\chi(\mathbf{x},t)/\hbar c}\psi \tag{8.45}$$

在此变换下，电磁场强度量

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \qquad \mathbf{E} = -\nabla\varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \tag{8.46}$$

不变，且薛定谔方程仍然成立，

$$i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t} = [\frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{P}} - q\mathbf{A}')^2 + q\varphi']\psi'. \tag{8.47}$$

几率密度与几率流为

$$\rho = \phi^*\phi, \quad \mathbf{j} = \mathrm{Re}(\psi^*\hat{\mathbf{v}}\phi) \tag{8.48}$$
$$\hat{\mathbf{v}} = \frac{1}{m}\left(-i\hbar\nabla - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right). \tag{8.49}$$

8.3.2 一些物理效应

1.A—-B效应

$$\int \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \int\int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} \qquad (\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}) \tag{8.50}$$

相因子差:

$$\delta = \delta_0 + \frac{q}{\hbar}\int \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \delta_0 + \frac{q}{\hbar}\int\int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} \tag{8.51}$$

$\Longrightarrow$ 虽然电子路径上$\mathbf{B} = 0$, 但$\mathbf{A} \neq 0$, 可造成干涉效应.

$\Longrightarrow$ $\mathbf{A}$更基本(与经典不同)

2.均匀外磁场中的氢原子，正常塞曼效应

均匀磁场$\mathbf{B} = (0, 0, B)$,取 $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{x} = (-\frac{1}{2}By, \frac{1}{2}Bx, 0)$.

$$\Longrightarrow \quad \nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{i}(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z}) + \mathbf{j}(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}) + \mathbf{k}(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y})$$
$$= (0, 0, B)$$

此时，$\partial/\partial x_i$与A_i互易。在该外磁场之下，原子核与电子都与外磁场耦合，形式可按上述方法给出，有

$$\hat{H} = \sum_i \frac{1}{2m_i}(\hat{\mathbf{P}}_i - (q_i/c)\mathbf{A}(\mathbf{x}_i))^2 + q_i\varphi(\mathbf{x}_i). \tag{8.52}$$

考虑到氢原子很小，且其原子核的运动远小于其电子的运动幅度，可以证明，氢原子的质心与相对自由度可以近似分离。其相对运动哈密顿量有公式（8.52）的形式，只需将m换为μ。于是，

$$H = \frac{1}{2\mu}[\mathbf{P}^2 + \frac{eB}{c}l_z + \frac{B^2e^2}{4c^2}(x^2+y^2)] + U(r) \tag{8.53}$$

原子内部，x^2+y^2项很小，可以忽略，

$$\approx \frac{1}{2\mu}\mathbf{P}^2 + U(r) + \frac{eB}{2\mu c}l_z(= -\mu_z B) \tag{8.54}$$

H 仍与 $\hat{L}^2, l_z$ 对易， ψ_{nlm} 为共同本征态。对于一般的势$U(r)$，
$H_0 = \frac{1}{2\mu}\mathbf{P}^2 + U(r)$的本征能量也与$l$有关，记$E_{nl}$，

$$E_{nlm} = E_{nl} + \frac{eB}{2\mu c}m\hbar \tag{8.55}$$

$\Longrightarrow$ $(2l+1)$ 条简并能级分裂

$$\Delta E = \frac{eB}{2\mu c}\hbar = \hbar\omega_L \tag{8.56}$$

拉莫尔频率:

$$\omega_L = \frac{eB}{2\mu c} \tag{8.57}$$

第九章　微扰论

9.1　定态微扰论

为简便，我们考虑分立谱的非简并情况。

$$H\psi = E\psi \tag{9.1}$$

$$H = H_0 + \epsilon V \tag{9.2}$$

$$H_0\varphi_n = e_n\varphi_n, \quad (\varphi_m, \varphi_n) = \delta_{nm}. \tag{9.3}$$

微扰论方法的核心，为按扰动强度、对本征解进行泰勒展开。将本征函数ψ与本征值E按ϵ的幂次展开，

$$\psi = \sum_{i=0}^{\infty} \epsilon^i \psi_i, \quad E = \sum_{i=0}^{\infty} \epsilon^i E_i. \tag{9.4}$$

代入定态薛定谔方程，有

$$\sum_{i=0}^{\infty} \epsilon^i H_0\psi_i + \epsilon^{i+1} V\psi_i = \sum_{i',j=0}^{\infty} \epsilon^{i'+j} E_{i'}\psi_j \tag{9.5}$$

按照ϵ的幂次项写出

$$(H_0\psi_0 - E_0\psi_0) + \sum_{i=1}^{\infty} \left(H_0\psi_i + V\psi_{i-1} - \sum_{j=0}^{i} E_{i-j}\psi_j \right) \epsilon^i = 0. \tag{9.6}$$

ϵ的各幂次的系数必须都为零，因此，

$$H_0\psi_0 = E_0\psi_0 \tag{9.7}$$

$$\begin{aligned}(H_0 - E_0)\psi_i &= \sum_{j=0}^{i-1} E_{i-j}\psi_j - V\psi_{i-1} \\ &= E_i\psi_0 + E_{i-1}\psi_1 + \cdots + (E_1 - V)\psi_{i-1}.\end{aligned} \tag{9.8}$$

可见ψ_0是H_0的本征函数，可取$\psi_0 = \varphi_k$。

等式（9.8）显示，一旦知道所有$j < i$的(E_j, ψ_j)以及E_i，就可以求得ψ_i。为得到E_i的表示式，我们将该等式写为

$$E_i \varphi_k = (H_0 - E_0)\psi_i - [E_{i-1}\psi_1 + \cdots + (E_1 - V)\psi_{i-1}]. \tag{9.9}$$

需要注意到的是，在取ψ的展开式时，我们还有一定的自由度，且适当利用这一自由度可以带来便利。具体而言，我们可以要求$i > 0$的分量ψ_i与第一分量$\psi_0 = \varphi_n$正交，即

$$(\psi_0, \psi_i) = 0, \quad i = 1, 2, 3, \ldots. \tag{9.10}$$

注：当我们写出微扰展开（9.4）时，我们的背后思想是，其第一分量可能是主要分量。
这样，如果对等式（9.9）左乘ψ_0^*并积分，即求内积，我们得到

$$E_i = (\psi_0, V\psi_{i-1}), \tag{9.11}$$

因此，E_i可以由ψ_{i-1}求得。这样，我们发现，本征解的微扰展开（9.4）的各项系数，可以利用关系式（9.11）与（9.8）逐级递推求得，这就是微扰论的内容。

零阶近似，前面已给出，即

$$E_0 = e_k, \quad \psi_0 = \varphi_k. \tag{9.12}$$

一阶近似为

$$E_1 = (\varphi_k, V\varphi_k) \tag{9.13}$$

$$\psi_1 = \sum_n{}' \frac{V_{nk}}{e_k - e_n}\varphi_n, \tag{9.14}$$

其中，$V_{nk} = (\varphi_n, V\varphi_k)$，$\sum_n{}'$中的撇代表求和不包括$n = k$的项。本征能量的二阶修正为

$$E_2 = \sum_n{}' \frac{|V_{nk}|^2}{e_k - e_n}. \tag{9.15}$$

9.2 含时微扰论，跃迁几率

9.2.1 形式解

$$H = H_0 + H'(t) \tag{9.16}$$

$$H_0\psi_n = E_n\psi_n \tag{9.17}$$

设

$$\Psi(0) = \psi_k$$

因为

$$H' \neq E_n' \psi_n$$

所以

$$\Psi(t) = \sum_n c_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n \tag{9.18}$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \sum_n [c_n'(t) e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n + c_n(\frac{-iE_n}{\hbar}) e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n] \tag{9.19}$$

从而

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (H_0 + H'(t))\Psi \tag{9.20}$$

给出

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n}{dt} e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} H' \psi_n \tag{9.21}$$

乘 ψ_m^* 积分 $\Longrightarrow$

$$i\hbar \frac{dc_m}{dt} = \sum_n e^{i\omega_{mn} t} H'_{mn} c_n \quad (\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}) \tag{9.22}$$

9.2.2 微扰展开

1. 零级近似
   令

$$H' = 0 \quad \Psi(0) = \psi_k$$

   所以

$$dc_m/dt = 0 \tag{9.23}$$

$$c_m = \delta_{mk} \tag{9.24}$$

   即不含时情况。

2. 一级近似

以 $c_m = \delta_{mk}$ 代入

$$i\hbar\frac{dc_m}{dt} = e^{i\omega_{mk}t}H'_{mk} \tag{9.25}$$

$$c_m(t) = \delta_{mk} + \frac{1}{i\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{mk}t}H'_{mk}dt + \cdots \tag{9.26}$$

9.2.3 量子跃迁

$$\psi(t) = \sum_m c_m(t)e^{-iE_m t/\hbar}\psi_m \tag{9.27}$$

测到系统在 ψ_m 态的几率

$$P_m(t) = |c_m(t)|^2 \tag{9.28}$$

$m \neq k$ 时，一级近似下

$$P_m^{(1)} = \frac{1}{\hbar^2}|\int_0^t H'_{mk}(t)e^{i\omega_{mk}t}dt|^2 \tag{9.29}$$

当 $H'_{mk} = 0$ 时， $P_m^{(1)} = 0$, $k \longleftrightarrow m$ 为禁戒跃迁，有选择定则。

例:光的吸收与辐射

设入射光为单色平面偏振

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0\cos(\omega t - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \quad \text{(磁场作用可忽略)}$$

$$H' = -e\phi = (-\mathbf{p}\cdot\mathbf{E}_0\cos\omega t =)W\cos\omega t \quad W = e\mathbf{r}\cdot\mathbf{E}_0$$

吸收光时 $\Longrightarrow$

$$P_m(t) = \frac{4|W_{mk}|^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2\frac{\omega_{mk}-\omega}{2}}{[\frac{\omega_{mk}-\omega}{2}]^2}t \tag{9.30}$$

因为

$$\lim_{t\to\infty}\frac{\sin^2\epsilon t}{\epsilon^2} = \pi t\delta(\epsilon) \tag{9.31}$$

所以，当 $\omega_{mk} = \omega$ 时， P_m 有峰 $(t \longrightarrow \infty)$ 。即，$E_m - E_k = \omega\hbar$ 时。

从而

$$P_m(t) = \frac{2\pi t}{\hbar^2}|W_{mk}|^2\delta(\omega_{mk} - \omega) \tag{9.32}$$

类似有受激辐射。

9.2.4 自发辐射

第十章　量子力学一般框架

10.1　量子力学的形式体系

冯·诺依曼根据物理学家的研究结果，为量子力学建立了形式体系，称为标准形式体系（stardard formalism of quantum mechanics）。它主要有四个公理。不是十分讲究的话，可表述如下。

公理1. 孤立系统的状态可与希尔伯特空间中的一个矢量相关联。

公理2. 系统的态矢量的演化，满足薛定谔方程。

公理3. 系统的可观测量对应于厄米算子。处于由态矢量Ψ所描述的状态的系统，对其进行可观测量$\hat{A}$的测量（$\hat{A}$有本征值a，正交归一的本征函数ϕ_{a,i_a}），将以几率p_a得到本征值a，其中，$p_a=\sum_{i_a}|(\phi_{a,i_a},\Psi)|^2$。

公理4（测量公理）. 若对可观测量$\hat{A}$进行测量得到本征值a，则测量使系统的状态由Ψ变为

$$\Psi_a=\frac{1}{\sqrt{\sum_{i_a}|(\phi_{a,i_a},\Psi)|^2}}\sum_{i_a}(\phi_{a,i_a},\Psi)\phi_{a,i_a}. \tag{10.1}$$

此过程称为波包塌缩（wave packet reduction, or collapse of state vector）。

讨论：将测量公理与玻恩诠释分开，原因是后者已得到实验证实，而前者没有。事实上，波函数的不连续变化，无法直接观测，其中必然有解释的成分，而它与薛定谔方程的关系也未知。

例子：$\hat{A}$有非简并谱的情况。

推论：孤立系统的整体相位不可观测。注：其不同分量之间的相对相位可观测。

10.2　时间演化，守恒量

哈密顿量不显含时间情况，一般的态演化有形式解，

$$\psi(t)=U(t,t_0)\psi(t_0),\quad U(t,0)=\exp\{-iH(t-t_0)/\hbar\}. \tag{10.2}$$

一、力学量平均值随时间的变化

$$\bar{A} = \int d\tau \psi^* \hat{A} \psi \tag{10.3}$$

$$\frac{d\bar{A}}{dt} = \int d\tau \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi + \int d\tau \psi^* \hat{A} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \int d\tau \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{A} \psi \tag{10.4}$$

因为

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \psi}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} H\psi \\
\frac{\partial \psi^*}{\partial t} &= -\frac{1}{i\hbar} (H\psi)^* \\
\int d\tau (H\psi)^* A\psi &= \int d\tau \psi^* H A \psi
\end{aligned}$$

所以:

$$\begin{aligned}
\frac{d\bar{A}}{dt} &= \overline{\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}} + \int d\tau [\psi^* \hat{A} \cdot \frac{1}{i\hbar} H\psi - \frac{1}{i\hbar} (H\psi)^* \hat{A} \psi] \\
&= \overline{\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}} + \int d\tau \frac{1}{i\hbar} \psi^* (AH - HA) \psi
\end{aligned} \tag{10.5}$$

于是，

$$\frac{d\bar{A}}{dt} = \overline{\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}} + \frac{1}{i\hbar} \overline{[\hat{A}, \hat{H}]}. \tag{10.6}$$

当 $\hat{A}$ 不显含 t 时，有

$$\frac{d\bar{A}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \overline{[A, H]} \tag{10.7}$$

二、守恒量

$\hat{A}$：不显含 t ，且与 $\hat{H}$ 互易。

$$\frac{d\bar{A}}{dt} = 0 \tag{10.8}$$

1、例

1) 保守系统, H 不显含 t ， $[H, H] = 0 \Rightarrow$ 能量守恒

2) 自由粒子

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\hat{\mathbf{p}}^2$$
$$[\hat{\mathbf{p}},\hat{H}]=0 \qquad [\hat{\mathbf{L}},\hat{H}]=0$$

3) 中心势场

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\hat{\mathbf{p}}^2+U(r)$$
$$[\hat{\mathbf{L}},\hat{H}]=0 \qquad [\hat{\mathbf{p}},\hat{H}]\neq 0$$

2、可以证明：守恒量$\hat{A}$的几率分布不变

守恒量$\hat{A}$与$\hat{H}$有共同本征解

对状态 $\psi(t)$，将其在$\hat{A}$的表象中展开，

$$\psi(t)=\sum_{a,i}c_{ai}(t)\phi_{ai},\quad c_{ai}=(\phi_{ai},\psi). \tag{10.9}$$

利用公理2、以及$\hat{A}$与$\hat{H}$有共同本征函数，可以证明，$p_a=\sum_i|c_{ai}|^2$不随 t 变化，完全由初态决定。这意味着该可观测量的方差ΔA不随时间变化。

讨论：

3、好量子数

1) 量子数：$\hat{A}\phi_a=a\phi_a$ 设 a 的值分立可排序，记为 $a_1,a_2,\cdots,a_n,\cdots$
   $\hat{A}\phi_n=a_n\phi_n,\quad \phi_n\equiv\phi_{a_n}\quad n$ 成为量子数

2) 好量子数：$\hat{A}$ 守恒 $\Rightarrow$ 初态是 $\hat{A}$ 的本征态，以后也在这个本征态上

三、守恒量与对称性

守恒量与哈密顿量的对称性（在某变化下哈密顿量不变）有关,例

E—t 平移

$\mathbf{p}$—空间平移

$\mathbf{L}$—空间旋转

10.3 薛定谔绘景与海森堡绘景

薛定谔绘景（图像）（picture），态随时间的演化由薛定谔方程给出，可观测量一般不随时间变化。

海森堡绘景，可观测量随时间演化，满足海森堡方程：

$$\frac{d}{dt}A_H = \frac{1}{i\hbar}[A_H, H]. \tag{10.10}$$

两个绘景的关系：所有可观测量的平均值在两个绘景之中相等。

$$A_H = U^\dagger(t,0)AU(t,0), \quad U(t,0) = e^{-iHt/\hbar}. \tag{10.11}$$

$\psi_H = \psi(0)$. 于是，

$$(\psi_H, A_H\psi_H) = (\psi(t), A\psi(t)). \tag{10.12}$$

第十一章　一些论题的讨论

11.1　Dirac符号

1、Hilbert空间与其对偶（共轭）空间（为内积而引入）

Hilbert空间 $\rightarrow$ 右矢 $|ket\rangle$,对偶空间 $\rightarrow$ 左矢 $\langle bra|$
如： ψ 记为 $|\psi\rangle$

2、内积

$$(\psi,\phi) = \langle\psi|\phi\rangle \tag{11.1}$$

$$\langle\psi|\phi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle^* \tag{11.2}$$

归一:

$$\langle k|k'\rangle = \delta_{kk'} \tag{11.3}$$

3、展开

$$|\psi\rangle = \sum_k c_k|k\rangle \tag{11.4}$$

$$c_k = \langle k|\psi\rangle \tag{11.5}$$

4、完备性:

$$\sum_k |k\rangle\langle k| = 1 \tag{11.6}$$

例:

$$|\psi\rangle = 1\cdot|\psi\rangle = (\sum_k |k\rangle\langle k|)|\psi\rangle = \sum_k c_k|\psi\rangle$$

$$P_k \equiv |k\rangle\langle k| \text{ 为投影算子:} P_k|\psi\rangle = c_k|k\rangle \tag{11.7}$$

5、算子的矩阵表示

$$\begin{aligned}\langle\psi|\hat{A}|\phi\rangle &= \langle\psi|(\sum_k |k\rangle\langle k|)\hat{A}(\sum_j |j\rangle\langle j|)|\phi\rangle \\ &= \sum_{kj}(\langle k|\psi\rangle^*)(\langle k|\hat{A}|\rangle)(\langle j|\phi\rangle) \\ &\equiv \sum_{kj} c_k^* A_{kj} d_j \end{aligned} \tag{11.8}$$

6、优点：简化形式推导

11.2 简谐振子的占有数表示

令$m = 1, \hbar = 1, k = 1, \omega = 1$

$$H = \frac{1}{2}\hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{1}{2}\hat{\mathbf{x}}^2 \tag{11.9}$$

1. 引进:

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mathbf{x}} + i\hat{\mathbf{p}}) \tag{11.10}$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mathbf{x}} - i\hat{\mathbf{p}}) \tag{11.11}$$

则:

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1 \tag{11.12}$$

$$\hat{a}^\dagger\hat{a} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{p}}^2 + \hat{\mathbf{x}}^2) - \frac{1}{2} \tag{11.13}$$

所以

$$H = \hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2} \tag{11.14}$$

2. 令 $\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$ ，及态 $|0\rangle$ ： $\hat{a}|0\rangle = 0$
$\hat{a}$: 湮灭算子, $\hat{a}^\dagger$: 产生算子
则:

$$\begin{aligned}\hat{N}(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle &= \hat{a}^\dagger\hat{a}(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle \\ &= \hat{a}^\dagger(\hat{a}^\dagger\hat{a} + 1)(\hat{a}^\dagger)^{n-1}|0\rangle \\ &= (\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle + (\hat{a}^\dagger)^2\hat{a}(\hat{a}^\dagger)^{n-1}|0\rangle \\ &= \cdots \\ &= n(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle + (\hat{a}^\dagger)^{n+1}\hat{a}|0\rangle \\ &= n(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle \end{aligned}$$

即， $|n\rangle = (\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle$ 为 $\hat{N}$, H 的本征态
$E_n = n + \frac{1}{2}$，给量纲后，$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$

11.3 电子自旋，

或许是泡利最早考虑了电子存在自旋的可能性。1925年，先是Ralph Kronig打算公开提此建议，但是私下听到了泡利的反对意见。稍后，George Uhlenbeck和Samuel Goudsmit发表文章，提出该可能性。1927年，泡利为电子自旋建立了二分量旋量理论。1928，年狄拉克提出的相对论性量子力学，自然给出自旋的描述。

11.3.1 自旋的提出

1. 对氢原子等光谱的分析显示，如果在 n, l, m 外，引入第四个、仅可取两个值的量子数，则可以更好地将光谱分类。

2. Unlenbeck和Goudsmit (1925)提出，电子有自旋角动量 $\mathbf{S}$

$$s_z = \pm\frac{1}{2}\hbar \tag{11.15}$$

$$\vec{\mu_s} = -\frac{e}{m_e}\mathbf{S} \tag{11.16}$$

旋磁比

$$\frac{\mu_{s_z}}{s_z} = -\frac{e}{m_e} = g_s\frac{e}{2m_e}, \tag{11.17}$$

其中，g因子$g_s = -2$。

3. $\mathbf{S}$ 不是真正的旋转,因为它要求电子表面速度大于光速 c.

4. 实验证实: 利用Stern——Gerlach 实验，发现处于基态的氢原子，$1s(l = 0)$ ，它们在磁场中分为两束。说明电子自身有磁矩。(核磁矩的贡献远小于电子的，因为 $m_e/m_p \ll 1$。)

5. 理论:

    (a) Pauli 矩阵

    (b) Dirac 相对论量子力学给出 $\mathbf{S}$ 且 $g_s = -2$
    QED给出

    $$g_s = -2(1 + \frac{\alpha}{2\pi} + \cdots) \qquad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c}(= \frac{\mu_0 c e^2}{4\pi\hbar}) \simeq 1/137 \text{ 为精细结构常数}$$

11.3.2 自旋态的描述

1. 态: 旋量

$$\psi(\mathbf{r}, s_z) = \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{r}, \hbar/2) \\ \psi(\mathbf{r}, -\hbar/2) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \psi_\uparrow(\mathbf{r}) \\ \psi_\downarrow(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \tag{11.18}$$

其中: $\psi_\uparrow(\mathbf{r})$ 表示自旋向上的态 $S_z = \hbar/2$

$\psi_\downarrow(\mathbf{r})$ 表示自旋向下的态 $S_z = -\hbar/2$

几率解释: $|\psi_\uparrow|^2$ $|\psi_\downarrow|^2$

$$\int d^3\mathbf{r}[|\psi_\uparrow(\mathbf{r})|^2 + |\psi_\downarrow(\mathbf{r})|^2] = 1 \ = \int d^3\mathbf{r}\psi^\dagger\psi \tag{11.19}$$

$$\psi^\dagger \ = \ (\psi_\uparrow^*, \psi_\downarrow^*) \tag{11.20}$$

2. S_z 本征态

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{11.21}$$

$$S_z\alpha = \frac{\hbar}{2}\alpha, \qquad S_z\beta = -\frac{\hbar}{2}\beta. \tag{11.22}$$

α, β统一记为 χ_{m_s}，$\chi_{\frac{1}{2}} = \alpha, \chi_{-\frac{1}{2}} = \beta$。

11.3.3 自旋算符——Pauli Matrix

1. $\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$, $\vec{\sigma}$ 为泡利算符.

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \ \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \ \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{11.23}$$

$\Longrightarrow$ α, β 为 S_z 的本征态.

2. $\vec{\sigma}$ 的性质

$$[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k, \quad \text{即 } [\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z, \ldots \tag{11.24}$$

$$\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = 1 \tag{11.25}$$

$$\hat{\sigma}^\dagger = \hat{\sigma} \ (\text{厄米}) \tag{11.26}$$

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} \equiv \sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = 0, \quad i \neq j. \tag{11.27}$$

由上述性质可以推出

$$\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z \tag{11.28}$$

$$\sigma_y\sigma_z = -\sigma_z\sigma_y = i\sigma_x \tag{11.29}$$

$$\sigma_z\sigma_x = -\sigma_x\sigma_z = i\sigma_y. \tag{11.30}$$

3. **S** 的性质

$$[S_i, S_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}S_k \quad (\text{与 } L_i \text{ 一致}) \tag{11.31}$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2\begin{pmatrix}\beta\\ \alpha\end{pmatrix} = S(S+1)\hbar^2\begin{pmatrix}\beta\\ \alpha\end{pmatrix} = \frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix}\beta\\ \alpha\end{pmatrix} \tag{11.32}$$

$$\hat{S}_z\begin{pmatrix}\alpha\\ \beta\end{pmatrix} = \pm\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}\alpha\\ \beta\end{pmatrix}, \quad \hat{S}_z\chi_{\pm\frac{1}{2}} = \pm\frac{\hbar}{2}\chi_{\pm\frac{1}{2}} \tag{11.33}$$

11.3.4 自旋轨道耦合

1. Dirac 理论: 氢原子 H 中多出一项，

$$\xi(r)\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}(= \frac{1}{2\mu^2c^2}\frac{1}{r}\frac{du}{dr}\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}) \tag{11.34}$$

2. 当 **L**, **S** 耦合可忽略,如外 **B** 中, B 大

$$\psi_{\text{本}} \approx \psi_{nlm}\chi_{m_s} \tag{11.35}$$

3. 不可忽略时

$$[\mathbf{L}, \mathbf{S}\cdot\mathbf{L}] \neq 0,\ [\mathbf{S}, \mathbf{S}\cdot\mathbf{L}] \neq 0.$$

$\Longrightarrow$ **S**, **L** 非守恒量.
但总角动量 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$.

$$[\mathbf{J}, \mathbf{S}\cdot\mathbf{L}] = 0 \tag{11.36}$$

$\therefore$ 取 $(H, \mathbf{L}^2, \mathbf{J}^2, J_z)$ 的共同本征态,其中 $(\mathbf{L}^2, \mathbf{J}^2, J_z)$ 的为 ϕ_{ljm_j}

11.3.5 正、反常塞曼效应

1. 正常, 强磁场, 略去 **L**,**S** 耦合

$$\psi_{nlmm_s} = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\varphi)\chi_{m_s}(s_z) \tag{11.37}$$

$$E_{nlmm_s} = E_{nl} + \frac{eB}{2\mu}(m + 2m_s)\hbar \quad (m_s = \pm\frac{1}{2}) \tag{11.38}$$

2. 反常,弱磁场, 考虑 **L**,**S** 耦合

$$\psi_{nljm_j}(r,\theta,\varphi,s_z) = R_{nlj}(r)\phi_{ljm_j}(\theta,\varphi,s_z) \tag{11.39}$$

$$E_{nljm_j} = E_{nlj} - m_j g\hbar\omega_L \tag{11.40}$$

$g : g$因子, $\omega_L = \frac{eB}{2\mu}$ 拉莫频率

11.4 全同粒子，分子，变分法，HF平均场

11.5 全同粒子

全同粒子:实验上无法辨别的粒子,具有相同的静质量、电荷、自旋等内禀性质.

11.5.1 交换对称性

1. H 例如双电子系

$$H = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} + \frac{e_s^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \tag{11.41}$$

对指标 1、2 交换不变.

定义: P_{ij} 为指标交换算符.

$$[P_{12}, H] = 0 \tag{11.42}$$

11.5.2 波函数的对称性

对于 N 个全同粒子 $\Psi(q_1, \cdots q_i, \cdots q_j, \cdots q_N)$, q_i 为第 i 个粒子的全部坐标.

$$P_{ij}\Psi(q_1, \cdots q_i, \cdots q_j, \cdots q_N) = \Psi(q_1, \cdots q_j, \cdots q_i, \cdots q_N) \tag{11.43}$$

例: $\psi = \cos x_1 \sin x_2$ $\quad P_{12}\psi = \cos x_2 \sin x_1$

公理 5 (来自实验):全同粒子间的交换,不改变系统自身的状态.

即:

$$P_{ij}\psi = c\psi \tag{11.44}$$

$$P_{ij}^2\psi = c^2\psi \tag{11.45}$$

但

$$P_{ij}^2 = 1 \tag{11.46}$$

所以

$$c^2 = 1 \Longrightarrow c = \pm 1$$

$P_{ij}\psi=\psi$：对称波函数

$P_{ij}\psi=-\psi$：反对称波函数.

费米子: 自旋为 $s=(1/2,3/2,\cdots)\hbar$, 即 $\hbar$ 的半整数倍. 波函数为反对称,如,电子、质子、中子.

玻色子: $s=\hbar$ 整数倍,如 π、光子. 波函数为对称.

11.5.3 对称、反对称波函数的单粒子态构造

1. 对称波函数

   设单粒子态为 ϕ_k

   (a) 有两粒子在 ϕ_1 、ϕ_2 上, 则

   $$\psi=\sum_{P_{ij}}\phi_1(q_i)\phi_2(q_j)=\phi_1(q_1)\phi_2(q_2)+\phi_1(q_2)\phi_2(q_1) \tag{11.47}$$

   (b) N 粒子

   $$\psi=\sum_{P_{ij}}\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)\cdots\phi_{k_N}(q_N) \tag{11.48}$$

   可以此为基矢.

2. 反对称波函数.

   (a) 双粒子

   $$\begin{aligned}\psi &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)-\phi_{k_1}(q_2)\phi_{k_2}(q_1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\phi_{k_1}(q_1) & \phi_{k_1}(q_2)\\ \phi_{k_2}(q_1) & \phi_{k_2}(q_2)\end{vmatrix}\end{aligned} \tag{11.49}$$

   (b) 多粒子

   $$\psi=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\phi_{k_1}(q_1) & \phi_{k_1}(q_2) & \dots & \phi_{k_1}(q_N)\\ \phi_{k_2}(q_1) & \phi_{k_2}(q_2) & \dots & \phi_{k_2}(q_N)\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ \phi_{k_N}(q_1) & \phi_{k_N}(q_2) & \dots & \phi_{k_N}(q_N)\end{vmatrix} \tag{11.50}$$

   可以此为基矢。

   Pauli 不相容原理:全同费米子不能处于相同的状态。

11.5.4 氢分子与交换互作用

氢分子——两中性原子，为何构成分子？

1. 能量:结合后能量降低
2. 原因:共价键——交换互作用
   $\because$ 核重 $\therefore$ 忽略其运动
   $\psi = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2)$ ——对称化之前

$$H = H_1^0 + H_2^0 + V \tag{11.51}$$

$$H_i^0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^{\,2}}{2m_e} - \frac{e_s^2}{|r_i|} \quad \text{(即单个氢原子的哈密顿量)} \tag{11.52}$$

$$H_i^0\psi_i = E_i^0\psi_i \tag{11.53}$$

对称化后

$$\psi_{sym} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) - \psi_1(q_2)\psi_2(q_1)] \tag{11.54}$$

$$\bar{E} = \int \psi_{sym}^* H\psi_{sym} d\tau \neq \int \psi^* H\psi d\tau$$

因为含 q_1 、 q_2 交换后的项。
计算表明:这些项可使能量降低。$\Longrightarrow$ 共价键来自量子效应。