

# 量子力学教案

主讲 周宙安

## 《量子力学》课程主要教材及参考书

### 1、教材:

周世勋,《量子力学教程》,高教出版社,1979

### 2、主要参考书:

- [1] 钱伯初,《量子力学》,电子工业出版社,1993
- [2] 曾谨言,《量子力学》卷 I,第三版,科学出版社,2000
- [3] 曾谨言,《量子力学导论》,科学出版社,2003
- [4] 钱伯初,《量子力学基本原理及计算方法》,甘肃人民出版社,1984
- [5] 咯兴林,《高等量子力学》,高教出版社,1999
- [6] L. I. 希夫,《量子力学》,人民教育出版社
- [7] 钱伯初、曾谨言,《量子力学习题精选与剖析》,上、下册,第二版,科学出版社,1999
- [8] 曾谨言、钱伯初,《量子力学专题分析(上)》,高教出版社,1990
- [9] 曾谨言,《量子力学专题分析(下)》,高教出版社,1999
- [10] P.A.M.Dirac,The Principles of Quantum Mechanics (4th edition), Oxford University Press (Clarendon),Oxford,England,1958 ;(《量子力学原理》,科学出版社中译本,1979)
- [11] L.D.Landau and E.M.Lifshitz, Quantum Mechanics (Nonrelativistic Theory) (2nd edition),Addison-Wesley,Reading,Mass,1965 ;(《非相对论量子力学》,人民教育出版社中译本,1980)

# 第一章 绪论

量子力学的研究对象：

量子力学是研究微观粒子运动规律的一种基本理论。它是上个世纪二十年代在总结大量实验事实和旧量子论的基础上建立起来的。它不仅在进到物理学中占有及其重要的位置，而且还被广泛地应用到化学、电子学、计算机、天体物理等其他资料。

## § 1.1 经典物理学的困难

### 一、经典物理学是“最终理论”吗？

十九世纪末期，物理学理论在当时看来已经发展到相当完善的阶段。那时，一般物理现象都可以从相应的理论中得到说明：

机械运动 ( $v \ll c$  时)  $\leftarrow$  牛顿力学

电磁现象  $\leftarrow$  麦克斯韦方程  $\rightarrow$  光现象 (光的波动)

热现象  $\leftarrow$  热力学、统计物理学 (玻耳兹曼、吉布斯等建立)

有人认为：物理现象的基本规律已经被揭穿，剩下工作只是应用和具体的计算。

这显然是错误的，因为“绝对的总的宇宙发展过程中，各个具体过程的发展都是相对的，因而在绝对真理的长河中，人们在各个一定发展阶段上的具体认识只具有相对的真理性”。

## **二、经典物理学的困难**

由于生产力的巨大发展，对科学实验不断提出新的要求，促使科学实验从一个发展阶段进入到另一个发展阶段。就在物理学的经典理论取得上述重大成就的同时，人们发现了一些新的物理现象无法用经典理论解释。

1. 黑体辐射问题
2. 光电效应问题
3. 原子的线状光谱和原子结构问题
4. 固体在低温下的比热问题

## **三、量子力学的两个发展阶段**

1. 旧量子论（1900-1924）

以普朗克、爱因斯坦、玻尔为代表

2. 量子论（1924 年建立）

以德布罗意、薛定谔、玻恩、海森堡、狄拉克为代表

## **四、学习上应注意的几点：**

1. 牢记实验是检验真理的标准
2. 冲破经典理论的束缚
3. 建立创造性思维方法
4. 正确认识微观现象的基本特征

## § 1.2 光的波粒二象性

### 1.光的波动性

最典型的实验是 1802 年的杨氏干涉实验和后来的单缝、双缝衍射实验。

相干条件： $\delta = k\lambda$  ( $k=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ )加强

$$\delta = (2k+1)\frac{\lambda}{2} \quad \text{相消}$$

$$\text{或位相差} = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = 2k\pi \quad \text{加强}$$

$$= (2k+1)\pi \quad \text{减弱}$$

### 2.黑体辐射

热辐射同光辐射本质一样，都是电磁波对外来的辐射物体有反射和吸收的作用，如果一个物体能全部吸收投射到它上面的辐射而无反射，这种物体为绝对黑体（简称黑体），它是一种理想化模型。例如：一个用不透明材料制成的开小口的空腔，可以看作是黑体，其开口可以看成是黑体的表面，因为入射到小孔上的外来辐射，在腔内经多次反射后几乎被完全吸收，当腔壁单位面积在任意时间内所发射的辐射能量与它所吸收的辐射能相等时，空腔与辐射达到平衡，研究平衡时空腔内辐射能流密度按波长的分布（或频率的分布）是 19 世纪末人们注意的基本问题。

1) 实验表明：当腔壁与空腔内部的辐射在某一绝对温度  $T$  下达到平衡时，单位面积上发出的辐射能与吸收的辐射能相等，频率  $\nu$  到  $d\nu$  之间的辐射能量密度  $\rho(\nu)d\nu$  只与  $\nu$  和  $T$  有关，与空腔的形状及本身的性质无关。即

$$\rho(\nu)d\nu = F(\nu, T)d\nu$$

其中  $F(\nu, T)d\nu$  表示对任何黑体都适用的某一普通函数。当时不能写出它的

具体解析表达式，只能画出它的实验曲线。见  $P_5$  图 2

## 2) 维恩 (Wien) 公式

维恩在做了一些特殊的假设之后，曾用热力学的方法，导出了下面的公式：

$$\rho(\nu)d\nu = c_1 \nu^3 e^{-\frac{c_2\nu}{T}} d\nu$$

其中  $c_1, c_2$  为常数，将维恩公式与实验结果比较，发现两者在高频（短波）区域虽然符合，但在低频区域都相差很大。

## 3) 瑞利-琼斯 (Rglaiigh-Jeans) 公式

瑞利-琼斯根据电动力学和统计物理也推出了黑体辐射公式：

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k T d\nu$$

其中  $k$  是玻耳兹曼常数 ( $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ )，这个公式恰恰与维恩公式相反，在低频区与实验符合，在高频区不符，且发散。

因为：

$$\mu = \int_0^\infty \rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi k T}{c^3} \int_0^\infty \nu^2 d\nu \rightarrow \infty$$

当时称这种情况为“紫外光灾难”。

由于经典理论在解释黑体辐射问题上的失败，便开始动摇了人们对经典物理学的迷信。

## 4) 普朗克 (Planck, 1900) 公式

1900 年，普朗克在前人的基础上，进一步分析实验数据，得到了一个很好的经验公式：

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu$$

式中  $h$  称为普朗克常数， $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

在推导时,普朗克作了如下假定:黑体是由带电的谐振子组成,对于频率为 $\nu$ 的谐振子,其能量只能是 $h\nu$ 的整数倍,即:

$$E_n = nh\nu$$

当振子的状态变化时,只能以 $h\nu$ 为单位发射或吸收能量。能量 $\varepsilon = h\nu$ 成为能量子,这就是普朗克能量子假设,它突破了经典物理关于能量连续性概念,开创了量子物理的新纪元。

### 3. 光电效应

在光的作用下,电子从金属表面逸出现象,称为光电效应。自1887年Hertz起,到1904年Milikan为止,光电效应的实验规律被逐步揭露出来。其中,无法为经典物理学所解释的有:

- (1) 对一定的金属,照射光存在一个临界频率 $\nu_0$ ,低于此频率时,不发生光电效应。(不论光照多么强,被照射的金属都不发射电子)
- (2) 光电子的动能与照射光的频率成正比( $E_k \propto \nu$ ),而与光的强度无关。
- (3) 光电效应是瞬时效应( $\approx 10^{-9} s$ )

爱因斯坦的光量子假设:

光就是光子流,在频率为 $\nu$ 的光子流中,每一光子的能量都是 $h\nu$ 。(这样就可解释光电效应),由此得到爱因斯坦方程:

$$\frac{1}{2} \mu v_m^2 = h\nu - w_0$$

光子的动量:

$$\therefore E = \frac{\mu_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{对于光子 } v = c, \therefore \mu_0 = 0$$

又因为:  $E^2 = \mu_0^2 c^2 + c^2 p^2$  (相对论中能量与动量的关系)

所以：  $E = cp$

而  $E = h\nu = \hbar\omega$

所以：  $p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$

或  $\vec{p} = \frac{h\nu}{c} \vec{n} = \frac{h}{\lambda} \vec{n} = \hbar \vec{k}$

其中  $\vec{n}$  表示该光子运动方向的单位矢量，  $\omega = 2\pi\nu$ ，  $\vec{k} = \frac{2\pi\nu}{c} \vec{n} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}$  成为波矢。

上式把光的两重性质——波动性和粒子性有机地联系了起来。

#### 4.康普顿效应（略）

本节结论：光具有波粒两象性。

课外作业：（1）推导普朗克黑体辐射公式

（2）设计光电效应实验原理图

## § 1.3 原子结构的玻尔理论

经典理论在原子结构问题上也遇到不可克服的困难。

玻尔理论的两个基本假设：

（1）量子条件：  $p_{\varphi} = mvr = n \frac{h}{2\pi}$  （且存在定态）

（2）频率条件：  $\nu = \frac{E_n - E_m}{h}$ ，有（1）、（2）可得  $\tilde{\nu} = RZ^2 \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

量子化通则：  $\oint p dq = nh$   $n=1, 2, 3, \dots$

玻尔理论不能解释多电子原子和谱线的强度。玻尔理论是半经典半量子的理论。

## § 1.4 微粒的波粒二象性

### 一、德布罗意假设

德布罗意仔细分析了光的波动说及粒子说发展的历史,并注意到了十九世纪哈密顿曾经阐述的几何光学与经典粒子力学的相似性[集合光学的三条基本原理,可以概括为费米原理——亦即最小光程原理,  $\delta \int_A^B n dl = 0$ ,  $n$  为折射系数,经典粒子的莫培督 (Maupertius) 原理,亦即最小作用原理:  $\delta \int_A^B p dl = \delta \int_A^B \sqrt{2m(E-V)} dl = 0$ ,  $p$  为粒子的动量],通过用类比的方法分析,使他认识到了过去光学理论的缺陷是只考虑光的波动性,忽视了光的粒子性。现在在关于实物粒子的理论上是否犯了相反的错误,即人们只重视了粒子,而忽视了它的波动性了呢?运用这一观点,德布罗意于 1924 年提出了一个具有深远意义的假设:微观粒子也具有波粒二象性。

具有确定动量和确定能量的自由粒子,相当于频率为  $\nu$  或波长为  $\lambda$  的平面波,二者之间的关系如同光子与光波一样,即:

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1)$$

$$\vec{p} = \frac{h}{\lambda} \vec{n} = \hbar \vec{k} \quad (2)$$

这就是著名的德布罗意关系式,这种表示自由粒子的平面波称为德布罗意波或“物质波”。

设自由粒子的动能为  $E$ ,当它的速度远小于光速时,其动能  $E = \frac{P^2}{2\mu}$ ,由(2)式可知,德布罗意波长为:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2\mu E}} \quad (3)$$

如果电子被  $V$  伏电势差加速,则  $E = eV$  电子伏特,则:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\mu eV}} \cong \frac{12.25}{\sqrt{V}} \text{ \AA} \quad (\mu \text{ 为电子质量})$$



当  $V=150$  伏特时,  $\lambda = 1\overset{0}{\text{\AA}}$ , 当  $V=10000$  伏时,  $\lambda = 0.122\overset{0}{\text{\AA}}$ , 所以, 德布罗意波长在数量级上相当于晶体中的原子间距, 它宏观线度要短得多, 这说明为什么电子的波动性长期未被发现, 若把电子改成其他实物粒子, 情况是怎样的?

## 二、平面波方程

频率为  $\nu$ , 波长为  $\lambda$ , 沿  $x$  方向传播的平面波可用下面的式子来表示:

$$\Psi = A \cos[2\pi(\frac{x}{\lambda} - \nu t)]$$

如果波沿单位矢量  $\vec{n}$  的方向传播, 则:

$$\Psi = A \cos[2\pi(\frac{\vec{r} \cdot \vec{n}}{\lambda} - \nu t)] = A \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$$

写成复数的形式:

$$\Psi = A \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$$

$$\text{或 } \Psi = A \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (\vec{p} \cdot \vec{r} - Et) \right] \quad (\text{量子力学中必须用复数形式})$$

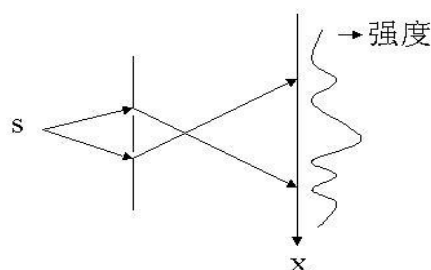
这种波 (自由粒子的平面波) 称为德布罗意波。

## 三、德布罗意波实验验证

德布罗意波究竟是一种什么程度的波呢? 德布罗意坚信, 物质波产生于任何物体的运动, 这里所说的任何物体, 包括大到行星、石头, 小到灰尘或电子。这些物质和物质波一样, 能在真空中传播, 因此它不是机械波; 另一方面, 它们都产生于所有物体——包括不带电的物体, 所以它们不同于电磁波。这是一种新型的尚未被人们认识的波, 就是这种波构成了量子力学的基础。

### 1. 电子的衍射实验

1927 年美国科学家戴维孙 (Davisson) 和革末 (Germer) 用实验证实了德布罗意波的正确性。(注: 介绍其发现过程、光



强等), 后来, 汤姆逊又用电子通过金箔得到了电子的衍射图样。

## 2. 电子的干涉实验

它是由缪江希太特和杜开尔在 1954 年作出。后来又由法盖特和费尔特在 1956 年做出。

## 3. 其他实验表面：一切微观粒子都具有波粒二象性

## 4. 物质波的应用

电子显微镜 ( $\because d = \frac{0.61\lambda}{\sin \alpha}$  分辨率的普遍表达式)

作业： $p_{16}$ , 1.2, 1.3, 1.5

# 第二章波函数的薛定谔方程

## § 2.1 波函数的统计解释

### 一、经典力学对质点的描述 (坐标和动量)

规律： $m \frac{d^2 \vec{r}(t)}{dt^2} = \vec{F}(\vec{r}, \vec{r}, t)$

### 二、自由粒子的波函数 (德布罗意假设)

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

$$\vec{p} = \frac{h}{\lambda} \vec{n} = \hbar \vec{k}$$

$$\Psi = A \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (\vec{p} \bullet \vec{r} - Et) \right]$$

问： $\Psi$  的物理意义？

错误的解释：(1) 波是由它所描写的粒子组成，即它是一种疏密波。

(2) 粒子是由波组成，一个粒子就是一个经典的波动。

### 三、波函数的统计解释

Born 首先提出了波函数意义的统计解释：

波函数在空间某点的强度(振幅绝对值的平方)和在这点找到粒子的几率成比例，即描写粒子的波可以认为是几率波。

分析：电子的衍射实验，见书 18 页

量子力学的一个基本原理：微观粒子的运动状态可用一个波函数  $\Psi(\vec{r}, t)$  来描写。

#### 四、波函数的性质

1.  $dw(x, y, z, t) = c|\phi(x, y, z, t)|^2 d\tau$

表示：在  $t$  时刻，在  $r$  点，在  $d\tau = dx dy dz$  体积内，找到由波函数  $\Psi(r, t)$  描写的粒子的几率

2. 几率密度： $\omega(x, y, z, t) = dw(x, y, z, t) / d\tau = c|\phi|^2$

3. 粒子在全空间出现的几率(归一化)：

$$c \int_{-\infty}^{+\infty} |\phi|^2 d\tau = 1 \quad \text{则：} \quad c = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} |\phi|^2 d\tau}$$

4.  $\Psi \Leftrightarrow c\Psi$ ，描写的是同一态

5. 归一化波函数

令： $\Psi = \sqrt{c}\phi$

$$dw = |\Psi|^2 d\tau$$

$$\omega = |\Psi|^2$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 d\tau = 1 \quad \text{为归一化条件}$$

满足上式的波函数称为归一化波函数，使  $\phi$  变为  $\varphi$  的常数称为  $\sqrt{c}$  称为归一化常数。

注意：

1) .波函数在归一化后也还不是完全确定的, 还存在一个相因子  $e^{i\zeta}$  的不确定。因为:  $|e^{i\zeta}|^2 = 1$

2) .不是所有的波函数都可按上述归一化条件求一化, 即要求  $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 d\tau$  为有限 (平方可积的), 如果是发散的, 则无意义。

例如: 自由粒子的波函数  $\Psi_p(\vec{r}, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)}$ ,

$$\int |\Psi_p|^2 d\tau = A^2 \int d\tau = A^2 \cdot \infty = 1 \quad A \rightarrow 0$$

注意: 波函数是时间位置的函数, 即  $\Psi(x, y, z, t) = u(x, y, z, t) + iv(x, y, z, t)$

例题: 曾书第 13 页

## § 2.2 态迭加原理

回顾: (1) 在量子力学中用波函数描写微观粒子的量子状态

(2) 波函数的统计解释: 当  $\Psi$  确定时, 粒子的力学量取各种可能值的几率确定。

### 一、经典波的态迭加原理

两个可能的波动过程  $\phi_1, \phi_2$  的线形迭加的结果  $a\phi_1 + b\phi_2$  也是一个可能的波动过程。

### 二、态迭加原理

以粒子的双狭缝实验为例, 见书第 14 页, 图 6

如果  $\psi_1, \psi_2$  是体系的可能状态, 那么, 它们的线形迭加  $\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  也是这个体系的可能状态

### 三、两种迭加原理的区别

1. 在状态  $\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  中, 对某力学量  $Q$  进行测量, 测到  $Q$  值可能是  $\lambda_1$ , 也可能是  $\lambda_2$ , 但绝对不会是其他的值 (和抛硬币的情形差不多)。

2.若  $\psi_1 = \psi_2$  , 则  $\Psi = (c_1 + c_2)\psi_1$  , 这时  $\Psi$  与  $\psi_1$  是同一态 , 这与经典波的迭加不同

3.当粒子处于态  $\psi_1$  和态  $\psi_2$  的线形迭加态时 , 粒子是既处于态  $\psi_1$  , 又处于态  $\psi_2$  , 例如抛正六面体的塞子。

#### 四、态迭加原理的一般表达式

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n, c_1, c_2, \dots \text{为复数}$$

物理意义：书第 23 页，学生回答。

**五、态迭加原理的一个实例**（电子在晶体表面衍射实验中的情形） $P_{23-25}$ 。同学们自学，并看一看数理方法中的傅立叶变换。下次课解答疑问。

以一个确定的动量  $\vec{p}$  运动的电子状态的波函数

$$\psi_p(\vec{r}, t) = A e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p} \cdot \vec{r})} \quad (1)$$

由态迭加原理，在晶体表面上反射后，粒子的状态  $\Psi$  可以表示为  $\vec{p}$  取多种可能值的平面波的线性迭加：

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_p c(\vec{p}) \psi_p(\vec{r}, t) \quad (2)$$

由于  $\vec{p}$  可以连续变化，求和改为积分：

$$\Psi(\vec{r}, t) = \iiint_{-\infty}^{\infty} c(\vec{p}, t) \psi_p(\vec{r}, t) d p_x d p_y d p_z \quad (3)$$

式中

$$\psi_p(\vec{r}) \equiv \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \quad (4)$$

$$c(\vec{p}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \iiint_{-\infty}^{\infty} \Psi(\vec{r}, t) e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} d p_x d p_y d p_z \quad (5)$$

把 (4) 式代入 (3) 式得：

$$\Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \iiint_{-\infty}^{\infty} c(\vec{p}, t) e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} d p_x d p_y d p_z \quad (6)$$

显然 (5) (6) 两式互为傅立叶变换式, 且  $c(\vec{p}, t)$  与  $\psi(\vec{p}, t)$  描写的是一个状态。是同一个状态的两种不同的描写方式。  $\psi(\vec{r}, t)$  是以坐标为自变量的波函数。  $c(\vec{p}, t)$  则是以动量为自变量的波函数。

## §2.3 薛定谔方程

简述经典力学中质点的状态及运动方程

类似地, 详见曾书  $P_{18}$ , 微观粒子状态的变化规律也应该遵循某一方程。

### 一、薛定谔方程应该满足的条件

1、方程应当是  $\psi(\vec{r}, t)$  对时间的一阶微分方程

这是由波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  完全描写的基本假设所决定。

2、方程是线性的 (只包含一次项)

即如果  $\psi_1$  和  $\psi_2$  是方程的解, 那么它们的线性迭加  $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  也是方程的解, 这是态迭加原理的要求。

3、这个方程的系数不应该包含状态的参量。如动量、能量等。但可含有  $U(\vec{r})$ , 因为  $U(\vec{r})$  由外场决定, 不是粒子的状态参量。

### 二、自由粒子波函数所满足的微分方程

$$\therefore \psi_p(\vec{r}, t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)} \quad (1)$$

将上式两边对时间  $t$  求一次偏导, 得:

$$\frac{\partial \psi_p}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} EAe^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)} = -\frac{i}{\hbar} E\psi_p$$

$$\text{或} \quad i\hbar \frac{\partial \psi_p}{\partial t} = E\psi_p \quad (2)$$

$\therefore$  上式还包含状态参量——能量  $E$ , 故不是我们所要求的方程。

将 (1) 式两边对  $x$  求二次偏导，得到：

$$\begin{aligned}\frac{\partial \psi_p}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[ A e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)} \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left[ A e^{\frac{i}{\hbar}(xp_x + yp_y + zp_z - Et)} \right] \\ &= \frac{i}{\hbar} p_x A e^{\frac{i}{\hbar}(xp_x + yp_y + zp_z - Et)} \\ &= \frac{i}{\hbar} p_x \psi_p\end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 \psi_p}{\partial x^2} = \left( \frac{i}{\hbar} p_x \right)^2 \psi_p = -\frac{p_x^2}{\hbar^2} \psi_p$$

同理：

$$\frac{\partial^2 \psi_p}{\partial y^2} = -\frac{p_y^2}{\hbar^2} \psi_p$$

$$\frac{\partial^2 \psi_p}{\partial z^2} = -\frac{p_z^2}{\hbar^2} \psi_p$$

上三式相加得：

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_p = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi_p \quad (3)$$

令  $\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  —— Laplace 算符

则 (3) 式简化为：

$$\nabla^2 \psi_p = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi_p$$

(4)

对自由粒子：

$$E = E_K = \frac{p^2}{2\mu} \quad \Rightarrow \quad p^2 = 2\mu E \quad (5)$$

将 (5) 代入 (4) 得：

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi_p = E \psi_p \quad (6)$$

比较 (2) (6) 两式得：

$$i\hbar \frac{\partial \psi_p}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi_p \quad (7)$$

显然它满足前面所述条件。

### 三、薛定谔方程

#### 1、能量算符和动量算符

由(2)式  $i\hbar \frac{\partial \psi_p}{\partial t} = E \psi_p$  可看出  $E$  与  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  对波函数的作用相当：

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (\text{能量算符}) \quad (8)$$

将(4)式改写成：

$$(\vec{p} \cdot \vec{p})\psi = (-i\hbar \nabla)(-i\hbar \nabla)\psi$$

$$\text{由此知} \quad \vec{p} \rightarrow -i\hbar \nabla \quad (\text{动量算符}) \quad (9)$$

$$\nabla \equiv \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad (\text{劈行算符})$$

$$\text{问：} p_x = ? \quad (p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x})$$

#### 2、薛定谔方程

现在利用关系式(8)、(9)来建立在立场中粒子波函数所满足的微分方程。

设粒子在力场中的势能为  $U(r)$ ，则：

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + U(r) \quad (10)$$

上式两边乘以波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  得：

$$E\psi = \frac{p^2}{2\mu} \psi + U(r)\psi$$

将(8)、(9)式代入得：

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + U(\vec{r})\psi$$



( 11 )

这个方程为薛定谔方程。(  $U = U(\vec{r}, t)$  )

注：上面我们只是建立了薛定谔方程，而不是推导，建立的方式有多种。薛定谔方程的正确与否靠实验检验。

3、关于薛定谔方程（详见曾书  $P_{19-21}$ ）

#### 四、多粒子体系的薛定谔方程

$$\because E = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2\mu_i} + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

上式两边乘以波函数  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$  并做代换

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad \vec{p}_i \rightarrow -i\hbar \nabla_i \quad ;$$

其中 
$$\nabla_i = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x_i} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y_i} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z_i}$$

则有：
$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2\mu_i} \nabla_i^2 \psi + U \psi$$

上式就是多粒子体系的薛定谔方程。

## §2.4 粒子流密度和粒子数守恒定律

### 一、几率随时间的变化

几 率 : 
$$\omega(\vec{r}, t) = \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2$$

( 1

)

则：
$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi$$
 ( 2 )

Sch-eq：
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \Psi$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 \psi + \frac{1}{i\hbar} U(\vec{r}) \psi \quad (3)$$

及 
$$\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 \Psi^* - \frac{1}{i\hbar} U(\vec{r}) \Psi^* \quad (4)$$

(3) (4) 代入 (2) 式有：

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega}{\partial t} &= \frac{i\hbar}{2\mu} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu} \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \end{aligned} \quad (5)$$

令 
$$\vec{J} = \frac{i\hbar}{2\mu} [\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi]$$

(6)

则 (5) 式可写成：

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0 \quad (7)$$

这方程具有连续性方程的形式

为了说明 (7) 式和矢量  $\vec{J}$  的意义，下面考察 (7) 式对空间任意的一个体积  $V$  的积分：

$$\int_V \frac{\partial \omega}{\partial t} d\tau = \frac{\partial}{\partial t} \int_V \omega d\tau = - \int_V \nabla \cdot \vec{J} d\tau$$

由高斯定理： $\int_V \nabla \cdot \vec{A} d\tau = \oint_S \vec{A} \cdot d\vec{s}$  可得到：

$$\int_V \frac{\partial \omega}{\partial t} d\tau = - \oint_S \vec{J} \cdot d\vec{s} = - \oint_S J_n ds \quad (8)$$

面积分是对包围体积  $V$  的封闭面  $S$  进行的，(8) 式左边表示单位时间内体积  $V$  中几率的增加，右边是矢量  $\vec{J}$  在体积  $V$  的边界  $S$  上法向分量的面积分，因而很自然的可以把  $\vec{J}$  解释为几率流密度矢量。 $\vec{J}_n$  表示单位时间内流过  $S$  面上单位体积的几率。(8) 式也说明单位时间内体积  $V$  中增加的几率，等于从体积  $V$  的边界  $S$  上而流进  $V$  内的几率。

若  $\psi|_{\infty} = 0$  , 则 :

$$\frac{d}{dt} \int_{\infty} \omega d\tau = \frac{d}{dt} \int_{\infty} \psi^* \psi d\tau = 0 \quad (9)$$

若波函数  $\psi$  是归一的, 即  $\int_{\infty} \psi^* \psi d\tau = 1$  , 也有  $\frac{\partial \omega}{\partial t} = 0$  , 即  $\psi$  将保持归一的性质, 而不随时间改变。

## 二、质量密度和质量流密度 (守恒定律)

1.质量密度:  $\omega_{\mu} \equiv \mu\omega = \mu |\Psi(\vec{r}, t)|^2$

2.质量流密度:  $\vec{J}_{\mu} \equiv \mu\vec{J} = \frac{i\hbar}{2} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi)$

3.质量守恒定律: 以  $\mu$  乘以方程 (5) 得:

$$\frac{\partial \omega_{\mu}}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_{\mu} = 0 \quad (10)$$

4.电荷守恒定律:

$$\frac{\partial \omega_e}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_e = 0$$

其中:  $\omega_e \equiv e\omega \quad \vec{J}_e \equiv e\vec{J}$

## 三、波函数的标准条件

单值, 有限, 连续 ( $\because \omega$  和  $J$  满足连续性方程)

## §2.5 定态薛定谔方程

一、定态 sch-eq:

如果  $U(\vec{r})$  不显含时间, 则薛定谔方程的解可用分离变量法求之。

$$\text{Sch-eq:} \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (1)$$

$$\text{设:} \quad \Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) f(t) \quad (2)$$

将 (2) 代入 (1) 式中:

$$i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} \psi(\vec{r}) = [-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(r)] f(t) \psi(\vec{r})$$

上述方程两边除以  $\psi(\vec{r}) f(t)$  得：

$$i\hbar \psi(\vec{r}) \frac{d}{dt} f(t) = f(t) [-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(r)] \psi(\vec{r}) \quad (3)$$

(3) 式恒成立的条件是左边和右边都等于同一个函数，设这个常数为  $E$ ，则有：

$$i\hbar \frac{df(t)}{dt} = E f(t) \quad (4)$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(r)] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (5)$$

方程 (4) 解为：

$$f(t) = C e^{-iEt/\hbar} \quad (6)$$

$C$  为任意常数，将 (6) 代入 (2) 式得：

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \quad (7)$$

这个波函数与时间的关系是正弦式的，它的角频率  $\omega = \frac{E}{\hbar}$ ，(7) 式所示的波函数称为定态波函数。

定态的特点：

1) 粒子的几率密度和几率流密度与时间无关

$$\because |\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \left| \psi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \right|^2 = |\psi(\vec{r})|^2$$

$$\text{显然, } \frac{\partial \omega}{\partial t} = 0$$

2) 能量具有确定的值 (可由自由粒子的波函数进行验证)

3) 各力学量的平均值不随时间变化

二、哈密顿算符的本征方程

以  $\psi(\vec{r})$  乘方程 (4) 两边， $e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$  乘方程 (5) 两边，可以看出定态波函数

$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})f(t)$  满足下列两方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E\psi \quad (8)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\vec{r})\right]\psi = E\psi \quad (9)$$

从上面方程可看出： $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  与  $[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\vec{r})]$  相当，它们都称为能量算符，

又由于算符  $[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\vec{r})]$  是由  $\vec{p} \rightarrow -i\hbar \nabla$  代换而来， $E = \frac{p^2}{2\mu} + U(r)$  在经典力学

中称为哈密顿函数，所以这种算符又称为哈密顿算符，通常以  $\hat{H}$  表示，这样 (9)

式可写为：

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

(10)

这种类型的方程称为本征值方程， $E$  被称为算符  $\hat{H}$  的本征值， $\psi$  称为算符的本征方程。

讨论定态问题，就是要求出  $\psi(\vec{r}, t)$  (或  $\psi(r)$ ) 和  $E$ ，含时间的薛定谔方程的一般解，可以写成这些定态波函数的线性迭加：

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n C_n \psi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad C_n \text{ 为常数。}$$

作业：第 52 页，2.1，2.2

补充作业：试判定下列波函数是否为定态波函数

$$(1) \psi(x, t) = u(x) \cos \omega t - u(x) i \sin \omega t$$

$$(2) \psi(x, t) = u(x) \cos \omega t + u(x) \sin \omega t$$

## §2.6 一维无限深势阱

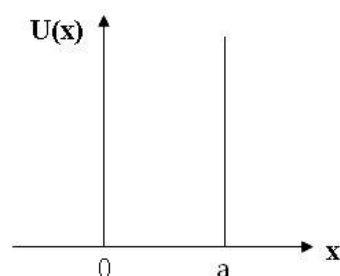
从这一节起,我们将用薛定谔方程处理几个简单的定态问题,研究这些问题,不仅因为它们简单,容易得到严密的结果,而更重要的是因为这些问题具有典型性,处理方法带有一般性,是研究各种复杂问题的基础。此外,微观体系的许多特性,可以在这些问题中明显地表露出来,通过学习,可以进一步加深我们对微观现象所具有的特性的认识。

## 一、粒子的势能

在许多情况中,如金属中的电子、原子中的电子、原子核中的质子和中子等粒子的运动有一个共同点,即粒子的运动都被限制在有限的空间范围内,或者说,粒子处于束缚态。为了分析束缚态粒子的共同特点,我们可以将上述情况简单化、理想化,建立无限深势阱模型。粒子的势能为:

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

如下图所示:



## 二、粒子的能级和波函数

在势阱外:  $\psi(x) = 0 \quad [x \leq 0 \quad x \geq a]$  (1)

在势阱内: 因为  $U(x) = 0$ , 所以其定态薛定谔方程为:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad 0 < x < a \quad (2)$$

令  $k = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$  (3)

则方程 ( 2 ) 可化为标准形式：

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0 \quad 0 < x < a \quad (4)$$

$$\text{其通解为：} \quad \psi(x) = A \sin k(x + \delta) \quad (5)$$

式中  $A$  ,  $\delta$  为两个待定常数, 单从数学上看,  $E$  为任何值方程 ( 2 ) 都有解, 然而, 根据波函数连续性要求, 在势阱边界上, 有

$$\psi(0) = 0 \quad (6)$$

$$\psi(a) = 0 \quad (7)$$

$$\text{由 ( 5 ) 式和 ( 6 ) 式得：} \quad A \sin \delta = 0$$

令波函数不能恒为零, 而  $A$  不能为零, 所以必须  $\delta = 0$  , 于是

$$\psi(x) = A \sin kx \quad (8)$$

再根据 ( 7 ) 式得

$$\psi(a) = A \sin ka = 0$$

所以  $ka$  必须满足：

$$ka = n\pi \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$n$  取负数给不出新的波函数。这告诉我们  $k$  只能取下列值

$$k = \frac{n\pi}{a} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (9)$$

由 (3) 式可知, 粒子的能量只能取下列值：

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (10)$$

这就是说, 并非任何  $E$  值对应的波函数都满足问题所要求的边值条件 ( 6 )、( 7 ), 而只有当能量值取 ( 10 ) 式所给出那些  $E_n$  值时对应的波函数才有满足边值条件, 这样我们就能很自然地得到, 被束缚在阱中的粒子的能量只能取一系列

离散的数值，即能量是量子化的。

将 (9) 式代入到 (8) 式中，并把势阱外的波函数也包括在内，我们就得到能量为  $E_n$  的波函数。

$$\psi_n(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 0, x \geq a \\ A \sin \frac{n\pi}{a} x & 0 < x < a \end{cases} \quad (11)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$n \neq 0, n = 0, \psi \equiv 0, \text{波函数无意义}$$

(11) 式中 A 可由归一化条件确定

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = \int_0^a |\psi(x)|^2 dx = A^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx = 1$$

$$\text{知: } A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

最后得到能量为  $E_n$  的归一化波函数为：

$$\psi(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 0, x \geq a \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x & 0 < x < a \end{cases}$$

三、讨论（留给同学们自己做）

提示：1) 关于能级

2) 关于波函数

3) 与经典力学比较

4) 物理实质

## §2.7 线性谐振子

一、粒子的势能



$$U(x) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \quad (1)$$

显然，当  $x \rightarrow \pm\infty$  时，势能  $U \rightarrow \infty$ ，可见谐振子的势能曲线亦为无限深势阱，只不过不是方势阱而已，所以粒子只能作有限的运动，即处于束缚态。

## 二、能力和波函数

$$\text{定态薛定谔方程：} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \psi = E\psi \quad (2)$$

既然粒子处于束缚态，则要求波函数满足条件

$$\psi \xrightarrow{x \rightarrow \pm\infty} 0 \quad (3)$$

下面我们就来求 (2) 式的满足边值条件 (3) 的解：

先将方程 (2) 简化，引进无量纲的参数

$$\xi = \alpha x \quad \alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} \quad (4)$$

$$\text{和} \quad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (5)$$

则方程 (2) 变成：

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + [\lambda - \xi^2]\psi = 0 \quad (6)$$

首先粗略分析一下  $\xi \rightarrow \pm\infty$  时解的渐进行为，当  $\xi$  很大时， $\lambda$  与  $\xi$  相比可以忽略，方程 (6) 可以近似表示为：

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \xi^2\psi = 0 \quad (7)$$

不难证明，当  $\xi \rightarrow \pm\infty$  时，方程 (7) 的渐近解为： $\psi = e^{\pm\xi^2/2}$

其中  $\psi = e^{\xi^2/2}$  不满足边值条件，故只能取： $\psi = e^{-\xi^2/2}$

在渐近解形式的启发下，我们令方程 (6) 的精解为

$$\psi = e^{-\xi^2/2} H(\xi) \quad (8)$$

的形式，将它代入方程（6）得：

$$\frac{d^2 H}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH}{d\xi} + [\lambda - 1]H = 0$$

（9）

这就是厄密方程，解为  $H(\xi)$ ，从而得  $\psi$ ，但是，不是方程（9）所有形式的解都能使  $\psi$  满足边值条件（3），从附录Ⅱ中我们知道，只有当

$$\lambda - 1 = 2n \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

（10）

时，方程（9）才能满足要求，此时，方程的解为厄密多项式，通常认为：

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

（11）

它是  $\xi$  的  $n$  次多项式，如：

$$H_0 = 1$$

$$H_1 = 2\xi$$

$$H_2 = 4\xi^2 - 2$$

$$H_3 = 8\xi^2 - 12\xi$$

由（1）式可以得出  $H_n(\xi)$  满足下列递推关系： $\frac{dH_n}{d\xi} = 2nH_{n-1}(\xi)$

由（5）式和（10）可得一维谐振子的能量可能取值为：

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

与之相应的波函数为： $\psi_n(x) = N_n e^{-x^2\alpha^2/2} H_n(\alpha x)$

归一化因子（见附录Ⅱ）为： $N_n = \sqrt{\frac{\alpha}{n!2^n\sqrt{\pi}}}$

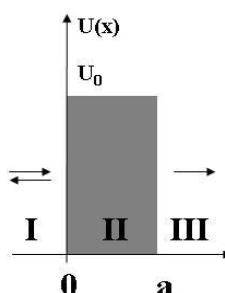
四、讨论（留给学生思考）

## 2.8 势垒贯穿

在 2.6，2.7 节中所讨论的问题，体系的势能在无限远处都是无穷大，即粒子处于束缚态，波函数在无穷远处为零，这个条件是得体系的能级是分立的，量子化的。这一节我们将论非束缚态的问题，非束缚态最简单最典型的例子是方势垒贯穿，它也明显地表露出量子效应。（注意：这类问题中，粒子的能量是预先确定的）

### 一、一维方势垒问题

$$\text{势能：} U_x = \begin{cases} U_0, 0 < x < a \\ 0, x > a, x < 0 \end{cases}$$



如右图所示：

设具有一定能量  $E$  的粒子沿  $x$  正方向射向方势垒，若  $E < U_0$ ，则按经典力学理论，它必将全部在  $x=0$  处返回，不能进入势垒，现在来看量子力学会给出什么结果。

### 二、粒子的定态波函数（先讨论 $E > U_0$ ）的情形

$$\text{I :} \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \psi_1}{dx^2} = E \psi_1 \quad x < 0 \quad (1)$$

$$\text{II:} \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \psi_2}{dx^2} + U_0 \psi_2 = E \psi_2 \quad 0 < x < a \quad (2)$$

$$\text{III:} \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \psi_3}{dx^2} = E \psi_3 \quad x > a \quad (3)$$

$$\text{令：} \quad k_1^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad k_2^2 = \frac{2\mu(E - U_0)}{\hbar^2} \quad (4)$$

则 (1), (2), (3) 式可化为 :

$$\psi_1'' + k_1^2 \psi_1 = 0 \quad x < 0 \quad I \quad \text{区} \quad x < 0 \quad (5)$$

$$\psi_2'' + k_2^2 \psi_2 = 0 \quad 0 < x < a \quad II \quad \text{区} \quad 0 < x < a \quad (6)$$

$$\psi_3'' + k_1^2 \psi_3 = 0 \quad x > a \quad III \quad \text{区} \quad x > a \quad (7)$$

方程 (5), (6), (7) 的通解为 :

$$\psi_1 = Ae^{ik_1x} + A'e^{-ik_1x} \quad x < 0 \quad (8)$$

$$\psi_2 = Be^{ik_2x} + B'e^{-ik_2x} \quad 0 < x < a \quad (9)$$

$$\psi_3 = Ce^{ik_1x} + C'e^{-ik_1x} \quad x > a \quad (10)$$

当我们用时间因子乘以上面三个式子，立即可以得出  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$  中的第一项表示向右传播的平面波，第二项为向左传播的平面波，在  $x > a$  的区域，当粒子以左向右透过方势垒，不会再反射，因而 III 中应当没有向左传播的波，也就是说  $C' = 0$ 。

下面利用波函数及其一阶微商在  $x=0$  和  $x=a$  处连续的条件来确定波函数中的其他系数。

$$\text{由：} \psi_1(0) = \psi_2(0) : A + A' = B + B'$$

$$\psi_1'(0) = \psi_2'(0) : k_1 A - ik_1 A' = ik_2 B - ik_2 B'$$

$$\psi_2(a) = \psi_3(a) : Be^{ik_2a} + B'e^{-ik_2a} = Ce^{ik_1a}$$

$$\psi_2'(a) = \psi_3'(a) : ik_2 Be^{ik_2a} - ik_2 B'e^{-ik_2a} = ik_1 Ce^{ik_1a}$$

可见，五个任意常数  $A, A', B, B', C$  满足四个独立方程，由这一组方程我们可以解得：

$$A' = \frac{2i(k_1^2 - k_2^2) \sin k_2 a}{(k_1 + k_2)^2 e^{-ik_2a} - (k_1 - k_2)^2 e^{ik_2a}} A \quad (11)$$

$$C = \frac{4k_1 k_2 e^{-ik_1 a}}{(k_1 + k_2)^2 e^{-ik_2 a} - (k_1 - k_2)^2 e^{ik_2 a}} A \quad (12)$$

(11), (12) 两式给出透射波振幅和反射波振幅与入射波振幅之间的关系。

### 三、几率流密度、透射系数、反射系数

#### 1、几率流密度

$$\text{入射波: } \vec{J} = \frac{i\hbar}{2\mu} [\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi] \quad Ae^{ik_1 x}$$

(注: 几率流密度还可写成几率密度与粒子速度的乘积, 对于动量和能量确定的

$$\text{粒子, 即 } \vec{J} = \frac{p}{2\mu} |\psi|^2 = \frac{\hbar k}{\mu} |\psi|^2)$$

$$\text{①入射波几率流密度: } (\psi_{\text{入}} = Ae^{ik_1 x})$$

$$\vec{J} = \frac{\hbar k_1}{\mu} |A|^2$$

$$\text{②透射波几率流密度: } (\psi_{\text{透}} = Ce^{ik_1 x})$$

$$\vec{J}_D = \frac{\hbar k_1}{\mu} |C|^2$$

$$\text{③反射波几率流密度: } (\psi_{\text{反}} = A'e^{-ik_1 x})$$

$$\vec{J}_R = -\frac{\hbar k_1}{\mu} |A'|^2$$

#### 2、透射系数

$$D = \frac{\vec{J}_D}{\vec{J}} = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{4k_1^2 k_2^2}{(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2 a + 4k_1^2 k_2^2} \quad (13)$$

#### 3、反射系数

$$R = \left| \frac{J_R}{J} \right| = \frac{|A'|^2}{|A|^2} = \frac{(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2 a}{(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2 a + 4k_1^2 k_2^2} = 1 - D$$

由上两式可见,  $D$  和  $R$  都小于 1,  $D$  与  $R$  之和等于 1。这说明入射粒子一部分贯穿到  $x > a$  的区域, 另一部分被势垒反射回去。下面讨论  $E < U_0$  的情形。这时  $k_2$  是虚数。

令:  $k_2 = ik_3$ , 则  $k_3$  是实数

$$k_3 = \left[ \frac{2\mu(U_0 - E)}{\hbar^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

把  $k_2$  换成为  $ik_3$ , 前面的计算仍然成立。经过简单计算后, (11) 式可改写成:

$$C = \frac{2ik_1k_3e^{-ik_1a}}{(k_1^2 - k_3^2)^2 shk_3a + 2ik_1k_3chk_3a} A$$

其中  $sh$  和  $ch$  依次是双曲正弦函数和双曲余弦函数, 其值为

$$shx = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad chx = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

透射系数 的公式 (13) 式可改写为:

$$D = \frac{4k_1^2k_3^2}{(k_1^2 + k_3^2)^2 shk_3a + 4k_1^2k_3^2}$$

如果粒子能量比势垒高度小很多, 即  $E \ll U_0$ , 同时势垒高度  $a$  不太小, 以至于

$k_3a \gg 1$ , 则  $e^{k_3a} \gg e^{-k_3a}$ , 此时  $shk_3a \approx \frac{e^{k_3a}}{2}$ , 于是

$$D = \frac{4}{\frac{1}{4} \left( \frac{k_1}{k_3} + \frac{k_3}{k_1} \right)^2 e^{2k_3a} + 4}$$

因为  $k_1$  和  $k_3$  同数量级,  $k_3a \gg 1$  时,  $e^{2k_3a} \gg 4$  [或  $(\frac{k_1}{k_3} + \frac{k_3}{k_1})$  为恒大于 1 的数值],

所以当  $k_3a$  足够大时

$$D \approx D_0 e^{-2k_3a} = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2\mu(U_0 - E)}a}$$

其中  $D_0 = \frac{16k_1^2k_3^2}{(k_1^2 + k_3^2)^2}$ , 上式给出了  $E \ll U_0$  时, 粒子透过方势垒的几率。对于任

意形状的势垒, 我们可以把上式加以推广, 写成:

$$D = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2\mu(U_0 - E)} dx}$$

即我们可以认为是透过许多方势垒的几率的乘积。(见书 50 页图 17)

#### 四、微观粒子和宏观粒子经势垒散射的讨论

1、若  $E > U_0$  , 宏观粒子完全穿透势垒, 无反射, 而微观粒子既有穿透的可能, 又有反射的可能。

2、若  $E < U_0$  , 宏观粒子完全被反射, 不能穿透势垒, 而微观粒子既有反射的可能, 又有透射的可能。这种粒子在能量 小于势垒高度时, 仍能贯穿势垒的现象称为隧道效应。

按经典理论, 隧道效应是无法理解的, 因为当粒子进入到势垒内部时,  $E < U_0$  , 而一个经典粒子的总能量  $E$  又等于动能与势能的和, 因此粒子的动能将小于零。动量 ( $p = \sqrt{2\mu(E - U_0)}$ ) 将是虚数, 这自然是不允许的。但按照量子力学的概念, 这一现象是不可理解的, 这是由于微观粒子具有被动性的表现。这可用光波在介质表面的反射与折射做类比。

注: 隧道效应是一种微观效应。参见书第 49 页的表

作业: 书 53 页 2.7

小结 书 50-52

## 第三章 量子力学中的力学量

正如前面所说的, 由微观粒子的波粒二象性, 我们必须采用新的方式来表示微观粒子的力学量——算符

### §3.1 表示力学量的算符

## 一.算符

1.定义：算符是指作用在一个函数上得出另一个函数的运算符号

通俗地说，算符就是一种运算符号。我们通常用上方加“^”的字母来表示算符，例如： $\hat{F}, \hat{P}, \frac{d}{dx}, \sqrt{\quad}, x, 3, i\hbar$  它们都称为算符。

2.算符的作用

算符作用在一个函数  $u$  上，使之变成另一个新的函数  $v$ ，例如： $\hat{F}u = v, \frac{du}{dx} = v$   
 $\frac{d}{dx}$  是微商算符。

又如  $x$  也是一个算符，它对函数  $u$  的作用是与  $u$  相乘，即  $xu = xu = v$ ，还有  $\sqrt{\quad}$  也是一个算符，把它作用在函数  $u$  上则有： $\sqrt{u} = v$  即  $\sqrt{\quad}$  是一个开平方的运算符号，可见，算符并不神秘， $x, 3, -1$  等都可以看作是算符。

## 二.算符的运算规则

1.算符相等：如果  $\hat{P}u = \hat{Q}u$ ，则  $\hat{P} = \hat{Q}$

其中  $u$  为任意函数，注意：这里  $u$  必须是任意的函数，如果上面前一式中只对某一个特定的函数，我们就不能说算符  $\hat{P}$  和  $\hat{Q}$  相等。

例如： $\frac{d}{dx}(x^2) = 2x$ ，而  $\frac{2}{x}(x^2) = 2x$   
但： $\frac{d}{dx} \neq \frac{2}{x}$

2.算符相加：若  $\hat{F}u = \hat{P}u + \hat{Q}u$ ，则  $\hat{F} = \hat{P} + \hat{Q}$

即如果把算符  $\hat{F}$  作用在任意函数  $u$  上，所得到的结果和算符  $\hat{P}$ 、 $\hat{Q}$  分别作用在  $u$  上而得到的两个新函数  $Pu$ 、 $Qu$  之和相等，则我们说算符  $\hat{F}$  等于算符  $\hat{P}$  与  $\hat{Q}$  之和。

且  $\hat{A} + \hat{B} = \hat{B} + \hat{A}$  （满足加法交换律）



$$\hat{A} + (\hat{B} + \hat{C}) = (\hat{A} + \hat{B}) + \hat{C} \quad (\text{满足加法结合律})$$

3.算符相乘：

$$\text{若 } \hat{P}\hat{Q}u = \hat{F}u, \text{ 则 } \hat{P}\hat{Q} = \hat{F}$$

$$\text{例如：} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial y}, \text{ 又如 } \hat{P} = x, \hat{Q} = \frac{d}{dx}, \hat{P}\hat{Q} = x \frac{d}{dx}$$

$$\text{如果同一算符 } \hat{P} \text{ 连续作用 } n \text{ 次，则写作 } \hat{P}^n, \text{ 例如：} \hat{P}^3 u = \hat{P}[\hat{P}(\hat{P}u)]$$

4.算符的对易关系

$$\text{如果 } \hat{P}\hat{Q} - \hat{Q}\hat{P} \begin{cases} = 0 & \text{--- } \hat{P} \text{ 与 } \hat{Q} \text{ 对易} \\ \neq 0 & \text{--- } \hat{P} \text{ 与 } \hat{Q} \text{ 不对易} \end{cases},$$

注意：一般来说，算符之积并不一定满足对易律，即一般地  $\hat{P}\hat{Q} \neq \hat{Q}\hat{P}$

$$\text{例如：} x \text{ 与 } \frac{d}{dx} \text{ 就不对易，即 } x \frac{d}{dx} \neq \frac{d}{dx} x, \because x \frac{d}{dx} u \neq \frac{d}{dx} (xu) \setminus$$

但是，在某些情况下，算符之积满足对易律，例如： $x$  和  $\frac{\partial}{\partial y}$  是对易的，

$$\setminus x \frac{\partial}{\partial y} u = \frac{\partial}{\partial y} xu = x \frac{\partial u}{\partial y} \setminus$$

另外，如果算符  $\hat{A}$  和  $\hat{B}$  对易， $\hat{B}$  和  $\hat{C}$  对易，则  $\hat{A}$  和  $\hat{C}$  不一定对易，例如： $x$

和  $\frac{d}{dy}$  对易的， $\frac{d}{dy}$  和  $\frac{d}{dx}$  对易，但  $x$  和  $\frac{d}{dx}$  都不对易。

有了这些规定，我们就可以象普通代数中那样对算符进行加、减和乘积运算了，但是必须记住有一点是与代数运算不同的，即我们不能随便改变各因子的次序（因为两个算符不一定对易），例如：

$$(\hat{A} - \hat{B})(\hat{A} + \hat{B}) = \hat{A}^2 - \hat{B}\hat{A} + \hat{A}\hat{B} - \hat{B}^2$$

除非我们已经知道  $A$  与  $B$  对易，否则不能轻易地把上式写成等于  $\hat{A}^2 - \hat{B}^2$ 。

### 三.线性算符

若  $\hat{Q}(c_1 u_1 + c_2 u_2) = c_1 \hat{Q} u_1 + c_2 \hat{Q} u_2$

则称  $\hat{Q}$  为线性算符，其中  $u_1, u_2$  为两个任意函数， $c_1, c_2$  是常数（复数）。

显然， $x, \nabla^2$ ，积分运算  $\int dx$  都是线性，但平方根算符 " $\sqrt{\quad}$ " 则不是线性算符。

因为： $\sqrt{c_1 u_1 + c_2 u_2} \neq c_1 \sqrt{u_1} + c_2 \sqrt{u_2}$

另外，取复共轭也不是线性算符，以后我们可以看到，在量子力学中刻划力学量的算符都是线性算符。

#### 四.厄密算符

如果对于任意两个函数  $\psi$  和  $\phi$ ，算符  $\hat{F}$  满足下列等式：

$$\int d\tau \psi^* \hat{F}^+ \phi = \int d\tau (\hat{F} \psi)^* \phi$$

则称  $\hat{F}$  为厄密算符，式中  $x$  代表所有变量，积分范围是所有变量变化的整个区域，且  $\psi$  和  $\phi$  是平方可积的，即当变量  $x \rightarrow \pm\infty$  时，它们要足够快地趋向于 0。

补充 1：两个厄密算符之和仍为厄密算符，但两个厄密算符之积却不一定是厄密算符，除非两者可以对易。

例：1. 坐标算符和动量算符都是厄密算符

2.  $\frac{d}{dx}$  不是厄密算符

另：厄密算符的本征值是实数

补充 2：波函数的标积，定义： $(\psi, \phi) = \int \psi^* \phi d\tau$

#### 五.算符的本征值和本征函数

如果算符  $\hat{F}$  作用在一个函数  $\psi$ ，结果等于  $\psi$  乘上一个常数  $\lambda$ ：

$$\hat{F} \psi = \lambda \psi$$

则称  $\lambda$  为  $\hat{F}$  的本征值， $\psi$  为属于  $\lambda$  的本征函数，上面方程叫本征方程。本征方

程的物理意义：如果算符  $\hat{F}$  表示力学量，那么当体系处于  $\hat{F}$  的本征态  $\psi$  时，力

学量有确定值，这个值就是  $\hat{F}$  在  $\psi$  态中的本征值。

## 六.力学量的算符表示

1.几个例子：(  $\psi$  表示为坐标的函数时， $\psi = \psi(x, y, z, t)$  )

动量  $\hat{p}$ ： $\hat{p} = i\hbar\nabla$

能量  $\hat{H}$ ： $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\vec{r})$

坐标  $\vec{r}$ ： $x \rightarrow \hat{x}, y \rightarrow \hat{y}, z \rightarrow \hat{z}$ , (可写成等式)

2.基本力学量算符：动量和坐标算符

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$
$$\hat{\vec{r}} = \vec{r}, \hat{x} = x, \hat{y} = y, \hat{z} = z$$

3.其他力学量算符 (如果该力学量在经典力学中有相应的力学量)，由基本力学量相对应的算符所构成，即：

如果量子力学中的力学量  $\hat{F}$  在经典力学中有相应的力学量，则表示这个力学量的算符  $\hat{F}$  由经典表示式  $F = F(\vec{r}, \vec{p})$  中将  $\vec{p}$  换为算符  $\hat{\vec{p}}$  而得出，即：

$$\hat{F} = \hat{F}(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}}) = \hat{F}(\hat{\vec{r}}, -i\hbar\nabla)$$

例如： $E = \frac{p^2}{2\mu} + U(\vec{r})$ ，则  $\hat{E} = \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\vec{r})$

又如： $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$

则： $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = \vec{r} \times (-i\hbar\nabla) = -i\hbar\vec{r} \times \nabla$

注：量子力学中表示力学量的算符都是厄密算符，为什么？

因为：所有力学量的数值都是实数，既然表示力学量的算符的本征值是这个力学量的可能值，因而表示力学量的算符，它的本征值必须是实数，而厄密算符就具有这个性质。

**求证：**厄密算符的本征值是实数

证明：设  $\hat{F}$  为厄密算符， $\lambda$  为  $\hat{F}$  的本征值， $\psi$  表示所属的本征函数，即：

$$\hat{F}\psi = \lambda\psi$$

因为：

$$\int d\tau \psi^* \hat{F}\phi = \int d\tau (\hat{F}\psi)^* \phi \quad (F \text{ 为厄密算符})$$

取  $\phi = \psi$ ，则有：

$$\begin{aligned}\int d\tau \psi^* \hat{F}\psi &= \int d\tau (\hat{F}\psi)^* \psi \\ \lambda \int d\tau \psi^* \psi &= \lambda^* \int d\tau \psi^* \psi \\ \lambda &= \lambda^*\end{aligned}$$

即  $\lambda$  是实数。

## § 3.2 动量算符和角动量算符

### 一.动量算符

动量算符的本征值方程是：

$$-i\hbar \nabla \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \vec{p} \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) \quad (1)$$

式中  $\vec{p}$  是动量算符的本征值， $\psi_{\vec{p}}(\vec{r})$  为相应的本征函数，(1) 式的三个分量方程是：

$$\begin{aligned}-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) &= p_x \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) &= p_y \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) &= p_z \psi_{\vec{p}}(\vec{r})\end{aligned} \quad (2)$$

它们的解是：

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = ce^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \quad (3)$$

式中 C 是归一化常数，为了确定 C 的数值，计算积分：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\vec{p}'}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) d\tau = c^2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \frac{i}{\hbar} [(p_x - p'_x)x + (p_y - p'_y)y + (p_z - p'_z)z] dx dy dz$$

因为：  $\int_{-\infty}^{\infty} \exp[\frac{i}{\hbar}(p_x - p'_x)x] dx = 2\pi\hbar \delta(p_x - p'_x)$

式中  $\delta(p_x - p'_x)$  是以  $p_x - p'_x$  为变量的  $\delta$  函数，所以有：

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\vec{p}'}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) d\tau &= |c|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}-\vec{p}')\cdot\vec{r}} d\tau \\ &= |c|^2 (2\pi\hbar)^3 \delta(\vec{p}-\vec{p}') \end{aligned}$$

因此，如果取  $c^2 = (2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}$ ，则  $\psi_{\vec{p}}(\vec{r})$  归一化为  $\delta$  函数：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\vec{p}'}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) d\tau = |c|^2 (2\pi\hbar)^3 \delta(\vec{p}-\vec{p}') \quad (4)$$

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = c e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} \quad (5)$$

$\psi_{\vec{p}}(\vec{r})$  不是象  $\int \psi^* \psi d\tau = 1$  所要求的归一化为 1，而是归一化为  $\delta$  函数，这是由于  $\psi_{\vec{p}}(\vec{r})$  所属的本征值组成连续谱的缘故。

## 二.箱归一化

问题：我们能否把动量的连续本征值变为分立本征值进行计算？

答案是肯定的，可通过下面的方法来实现：

设粒子被限制在一个正方形箱中，箱子的边长为  $L$ ，取箱的中心作为坐标原点，

(如图 1 8) 显然，波函数在两个相对的箱壁上对应的点具有相同的值。波函数所满足的这种边界条件称为周期性边界条件，加上这个条件后，动量的本征值就由连续谱变为分立谱。因为根据这一条件 (参见图 1 8)，在点 A ( $\frac{1}{2}L, y, z$ )

和点 A' ( $-\frac{1}{2}L, y, z$ )， $\psi_{\vec{p}}$  的值应相同，即：

$$c e^{\frac{i}{\hbar}[p_x \frac{L}{2} + p_y y + p_z z]} = c e^{\frac{i}{\hbar}[p_x \frac{-L}{2} + p_y y + p_z z]}$$

或  $e^{\frac{i}{\hbar}[p_x L]} = 1$

这个方程的解是：

$$\frac{1}{\hbar} p_x L = 2\pi m_x n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (6)$$

$$\text{这样有：} p_x = \frac{2\pi\hbar n_x}{L} \quad (7)$$

$$\text{同理：} p_y = \frac{2\pi\hbar n_y}{L} \quad (8)$$

$$p_z = \frac{2\pi\hbar n_z}{L} \quad (9)$$

$$n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

从上三式显然可以看出两个相邻本征值的间隔与  $L$  成反比，当  $L \rightarrow \infty$  时，本征值谱由分立谱变为连续谱。

在加上周期性边界条件后，动量本征函数可以归一化为 1，归一化常数是  $C = L^{-\frac{3}{2}}$ ，

$$\text{因而：} \psi_p = \left(\frac{1}{L}\right)^{3/2} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \quad (10)$$

$$\text{这是因为：} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \psi_{\vec{p}}^* \psi_{\vec{p}} d\tau = c^2 \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} d\tau = c^2 L^3 = 1$$

像这样地粒子限制在三维箱中，再加上周期性边界条件的归一化方法，称为箱归一化。

$\psi_p(\vec{r})$  乘上时间因子  $e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$  就是自由粒子的波函数，在它所描写的态中，粒子的动量有确定值  $\vec{p}$ ，这个确定值就是动量算符  $\hat{p}$  在这个态中的本征值。

三.角动量算符

角动量  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$  , 由力学量的算符表示得 :

$$\begin{aligned}\hat{\vec{L}} &= \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = \vec{r} \times (-i\hbar \nabla) = \vec{r} \times \hat{\vec{p}} \\ \begin{cases} L_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}) \\ L_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -i\hbar(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}) \\ L_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}) \end{cases} \end{aligned} \quad (1)$$

角动量平方算符是 :  $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$

$$= -\hbar^2[(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y})^2 + (z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z})^2 + (x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x})^2] \quad (2)$$

直角坐标与球坐标之间的变换关系是 :

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad \begin{cases} r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \\ \cos \theta = z/r \\ \tan \phi = y/x \end{cases} \quad \begin{matrix} (3) \\ (4) \\ (5) \end{matrix}$$

对于任意函数  $f(r, \theta, \phi)$

( 其中  $r, \theta, \phi$  , 都是  $x, y, z$  的函数 ) 有 :

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x_i} + \frac{\partial f}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} + \frac{\partial f}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x_i}$$

其中 :  $x_1, x_2, x_3 = x, y, z$

$$\text{或 : } \begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial z} \end{cases} \quad (6)$$

将 ( 3 ) 式两边分别对  $x, y, z$  求偏导得 :

$$\begin{cases} \frac{\partial r}{\partial x} = \sin \theta \cos \phi \\ \frac{\partial r}{\partial y} = \sin \theta \sin \phi \\ \frac{\partial r}{\partial z} = \cos \theta \end{cases} \quad (7)$$

将 (4) 式两边分别对 x,y,z 求偏导得：

$$\begin{cases} \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \\ \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \\ \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{1}{r} \sin \theta \end{cases} \quad (8)$$

将 (5) 式两边分别对 y,z 求偏导得：

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{1}{r \sin \theta} \sin \phi \\ \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{1}{r \sin \theta} \cos \phi \\ \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \end{cases} \quad (9)$$

将上面结果代回 (6) 式得：

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} = \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r \sin \theta} \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial y} = \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + 0 \end{cases} \quad (10)$$

则角动量算符在球坐标中的表达式为：

$$\begin{cases} \hat{L}_x = i\hbar [\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi}] \\ \hat{L}_y = -i\hbar [\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi}] \\ \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \end{cases} \quad (11)$$



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

( 12 )

$$\hat{L}^2 \text{ 本征方程：} \quad \hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi)$$

$$\text{或：} -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \varphi) = \lambda \hbar^2 Y(\theta, \varphi) \quad (13)$$

$Y(\theta, \varphi)$  是  $\hat{L}^2$  算符的本征函数，属于本征值  $\lambda \hbar^2$  的。

以下参见书第 6 2 - 6 3 页.....

由以上的结果知  $\hat{L}^2$  的本征值是  $l(l+1)\hbar^2$ ，所属本征函数是  $Y(\theta, \varphi)$ ：

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

因为： $l$  表征角动量的大小，所以称为角量子数， $m$  则称为磁量子数，且对于一

个  $l$  值， $m$  可取  $(2l+1)$  个值，因此  $\hat{L}^2$  算符的本征值是  $(2l+1)$  度简并的。

$$L_z \text{ 的本征方程：} \hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = L_z Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

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

$$\hat{L}_z = m\hbar \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\text{补充：} L_z \Phi(\varphi) = L_z \phi(\varphi)$$

$$\text{或：} -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi(\varphi) = L_z \phi(\varphi)$$

$$\text{解之得：} \Phi(\varphi) = c e^{\frac{iL_z \varphi}{\hbar}}$$

其中  $C$  为归一化常数。

1 ) .波函数有限条件：要求  $L_z$  为实数

2 ) .波函数单值条件，要求当  $\varphi$  转过  $2\pi$  角回到原位时波函数相等。即：

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi) \Rightarrow c e^{\frac{iL_z \varphi}{\hbar}} = c e^{\frac{iL_z (\varphi + 2\pi)}{\hbar}}$$

$$e^{\frac{iL_z 2\pi}{\hbar}} = \cos\left[\frac{2\pi L_z}{\hbar}\right] + i \sin\left[\frac{2\pi L_z}{\hbar}\right] = 1$$

于是： $\frac{2\pi L_z}{\hbar} = 2\pi m \dots \dots \dots m = 0, \pm 1, \dots$

由归一化条件得： $c = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

所以： $\phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$

最后书上列出了几个球谐函数

### § 3.3 电子在库仑场中的运动

以类氢离子例，取核为坐标原点，则电子的势能为：

$$U(r) = -\frac{Ze_s^2}{r}$$

其中  $e_s = e(4\pi\epsilon)^{\frac{1}{2}}$ ，在 CGS 单位制中： $e_s = e$ ， $r$  是电子到核的距离。

#### 一. 哈密顿算符的本征方程

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi = E\psi \quad (2)$$

这个方程在球坐标中的形式为：

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi + U(r)\psi = E\psi \quad (3)$$

$$\text{令：} \psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \bar{Y}(\theta, \varphi) \quad (4)$$

将 (4) 式代入方程 (3) 中，并以  $-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} R(r) Y(\theta, \varphi)$  除方程两边，移项后得：

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - U(r)] = -\frac{1}{r} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] = \lambda \quad (5)$$

则方程 (5) 分离为两个方程：

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{dR}{dr}) + \{ \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - U(r)] - \frac{\lambda}{r^2} \} R = 0 \quad (6)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial^2 \varphi} = -\lambda Y \quad (7)$$

方程 (7) 即为电子角动量平方的本征方程：

$$-\hbar^2 [\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial^2 \varphi}] = \lambda \hbar^2 Y$$

$$\text{或：} \hat{L}^2 Y = \lambda \hbar^2 = l(l+1)\hbar^2, \dots, l = 0, 1, 2, \dots$$

其： $Y = Y_{lm}(\theta, \varphi)$  为球谐函数。  $\lambda = l(l+1)$

将  $\lambda = l(l+1)$  代入径向方程 (6) 中，得：

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

当  $E > 0$  时，对于  $E$  的任何值，方程 (8) 都有满足波函数条件的解，体系的能量具有连续谱，这时电子可以离开何而运动到无限远处。

当  $E < 0$  时，计算过程表明：要使方程 (8) 有满足波函数的条件的解，方程中的参数  $E$  不能随便取值，而只能取：

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} \quad (9)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots, l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

式 (9) 即束缚态 ( $E < 0$ ) 类氢离子的能量量子化公式。

方程 (8) 的解  $R(r)$  叫做拉盖多项式：

$$R_{nl} = N_{nl} e^{-\frac{\rho}{n}} \rho^l L_{n-l}^{2l+1}(\xi) \quad (10)$$

其中  $\xi = \frac{2}{n} \rho, \rho = \frac{Zr}{a_0}, L_{n-l}^{2l+1}(\xi)$  叫做缔合拉盖多项式。

$$L_{n+l}^{2l+1}(\xi) = \frac{d^{2l+1}}{d^{2l+1}\xi} L_{n+l}(\xi)$$

而  $L_{n+l}(\xi)$  叫拉盖尔多项式：

$$L_{n+l}(\xi) = e^{\rho} \frac{d^{2l+1}}{d^{2l+1}\xi} (e^{-\rho} \xi^{n+l})$$

式 (10) 告诉我们，只要给出了  $n$  和  $l$  的一对具体数值，我们就可得到一个满足标准条件的径向波函数  $R_{nl}$ ，书第 70 页列出了前面几个径向波函数  $R_{nl}$ ，以共今后查用，这些  $R_{nl}$  已归一化，径向波函数的归一化条件为：

$$\int_0^{+\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

且  $R_{nl}(r)$  均为实数，式中  $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e_s^2} = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{\mu e^2} = 0.529 \times 10^{-10}$  米，是氢原子的第一轨道半径。

由 (4) 可知，库仑场中运动的电子能量小于零时的定态波函数为：

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

归一化条件是：

$$\int \psi_{nlm}^* \psi_{nlm} d\tau = \int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^2 dr \int Y_{lm}^* Y_{lm} \sin\theta d\theta d\varphi = \int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^2 dr = 1$$

且  $R_{nl}(r)$  和  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  可分别归一化

## 二. 一些结论及讨论

1. 主量子数  $n$ ：决定能量量子化

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{2n^2 m e^4 z^2}{(4\pi\epsilon)^2 n^2 \hbar^2} \dots\dots\dots n=1,2,3,\dots\dots$$

2.  $n, l, m$  之间的关系：

$$n=1,2,3,\dots\dots\dots$$

$$l=0,1,2,3,\dots\dots n-1$$

$$m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

且： $n \geq l+1$  或  $l \leq n-1$ , 即  $l \geq |m|$

即当  $n$  一定,  $l$  取  $n$  个不同的值,  $l$  定,  $m$  取  $2l+1$  个不同的值

因为： $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$

这样, 对有着  $n, l, m$  的一组确定的数值, 我们就可以写出  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  一个具体表达式, 也就是说, 在量子力学中, 氢原子 (或类氢原子) 中电子的状态是由量子数  $n, l, m$  来表征的。

### 3. 能量的简并度

首先, 类氢离子的状态总由波函数  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  来完全描述, 在  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  中只要有一个脚标不同, 就代表不同的状态, 而  $E_n$  只与  $n$  有关, 所以能级  $E_n$  是简并的, 简并度为:

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

简并原因见书 71 页第二段。

## §3.4 氢原子

### 一. 两体问题 (详见理论力学书)

可以归结为一个粒子在场中的运动 (引入折合质量)

$$\psi = \psi(x, y, z)\phi(x, y, z)x(t)$$

波函数： $\psi = \psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; t)$

$$x = x_1 - x_2, y = y_1 - y_2, z = z_1 - z_2$$

$x, y, z$  表示体系的质心坐标

### 二. 氢原子的状态 (电子相对于核的运动状态)

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

(质心按能量为  $E_{\text{总}} - E$  的自由粒子的方式运动，我们并不关心，我们所感兴趣的是原子的内部状态。)

### 三氢原子中电子的几率分布

1. 当氢原子处于  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  态时，电子的几率密度为：

$$W_{nlm}(r, \theta, \varphi) = |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 = |R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$$

由于在  $(r, \theta, \varphi)$  点周围的体积元  $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$  内的几率是：

$$W_{nlm}(r, \theta, \varphi)d\tau = |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

2. 电子的径向分布几率

此种分布表明电子在空间出现的几率随  $r$  的变化，而不管从哪个方向上出现，在半径  $r$  到  $r+dr$  球壳内找到电子的几率是：

$$\begin{aligned} W_{nlm}(r)dr &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi |R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta \\ &= R_{nl}^2(r)r^2 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta = R_{nl}^2(r)r^2 dr \end{aligned}$$

书 76 页图 20 表示  $\omega_{nl}$  在不同  $n, m, l$  值时和  $\frac{r}{a_0}$  的函数关系，曲线上的数字表示  $n, l$

的值。

例如：10 表示  $n=1, l=0$ ，即 1s 态

$$R_{10} = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$$

$$\text{所以：} W_{10}(r) = R_{10}^2(r)r^2 = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0}$$

由上式可知，除  $r=0$  和  $r \rightarrow \infty$  外，其余各处的  $\omega_{10}$  都不为零，即除  $r=0$ ， $r=\infty$

以外的点，都有找到电子的几率，问：在 1s 态电子出现的最大几率为何处？

$$\text{令: } \frac{dW_{10}(r)}{dr} = \frac{4}{a_0^3} \left( 2r - \frac{2}{a_0} r^2 \right) e^{-2r/a_0} = \frac{8r}{a_0^4} (a_0 - r) e^{-2r/a_0} = 0$$

$\rightarrow r = a_0, 0, \infty$  有极值

### 3. 电子的角分布几率

这种分布表明电子的几率随空间角度的变化，而不管其径向位置分布如何，在

$\theta + d\theta, \varphi + d\varphi$  的立体角  $d\Omega$  内找到电子的几率  $\omega_{lm}(\theta)d\Omega$  为：

$$\begin{aligned} W_{lm}(\theta, \varphi)d\Omega &= |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \\ &= N_{lm}^2 |P_l^m(\cos \theta)|^2 d\Omega \end{aligned}$$

书 77 页图 21 表示在各种  $l, m$  的态中  $\omega_{lm}(\theta)$  对  $\theta$  的函数关系，由于  $\omega_{lm}(\theta)$  与  $\varphi$  无关，所以这些图形是绕  $Z$  轴旋转对称的立体图形，例如，在  $l=0, m=0$  时，几率是：

$\omega_{0,0} = \frac{1}{4\pi}$ ，它与  $\varphi$  无关，所以在图中是一个球面，又如  $l=1, m=\pm 1$  时，几率为：  
 $\omega_{1\pm 1}(\theta) = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$ ，在  $\theta = \frac{\pi}{2}$  有最值，在极轴方向（ $\theta = 0$ ）的值为零，而在  
 $l=1, m=0$  时，情况恰恰相反 [ $\omega_{1,0}(\theta) = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$ ]。

## §3.5 厄密算符本征函数的正交性

### 一. 函数正交性的意义

如果两函数  $\psi_1$  和  $\psi_2$  满足关系式：

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0$$

则称  $\psi_1$  和  $\psi_2$  相互正交。

### 二. 定理

厄密算符的属于不同本征值的两个本征函数相互正交。

证明：设  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$  是  $\hat{F}$  的本征函数，对应的本征值为  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  都不相等。

$$\text{因为：} \hat{F} \phi_k = \lambda_k \phi_k \quad (1)$$

$$\hat{F} \phi_l = \lambda_l \phi_l$$

(2)

$$\text{且当 } k \neq l \text{ 时, } \lambda_k \neq \lambda_l \quad (3)$$

又因为  $\hat{F}$  厄密，所以它的本征函数是实数，即：

$$\lambda_k^* = \lambda_k$$

(4)

$$\text{这样有：} \left( \hat{F} \phi_k \right)^* = \lambda_k^* \phi_k^* \quad (5)$$

以  $\phi_l$  右乘上式两边，并对全空间积分，得：

$$\int \left( \hat{F} \phi_k \right)^* \phi_l d\tau = \lambda_k^* \int \phi_k^* \phi_l d\tau \quad (6)$$

以  $\phi_k^*$  左乘 (2) 两边，并积分得：

$$\int \phi_k^* \hat{F} \phi_l d\tau = \lambda_l \int \phi_k^* \phi_l d\tau \quad (7)$$

由厄密算符的定义，有：  $\int \phi_k^* \hat{F} \phi_l d\tau = \int \left( \hat{F} \phi_k \right)^* \phi_l d\tau$

即 (6), (7) 两式的左边相等，因而其右边也相等，即：

$$\lambda_k \int \phi_k^* \phi_l d\tau = \lambda_l \int \phi_k^* \phi_l d\tau$$

$$\text{或：} (\lambda_k - \lambda_l) \int \phi_k^* \phi_l d\tau = 0 \quad (8)$$

由于  $\lambda_k - \lambda_l \neq 0$

$$\text{所以：} \int \phi_k^* \phi_l d\tau = 0 \quad \text{证毕！}$$

这个定理  $\hat{F}$  的本征值组成分立谱或连续谱都成立。

若  $\phi_k$  已经归一化，即



$$\int \phi_k^* \phi_k d\tau = 1 \quad (\text{对分立谱}) \quad (9)$$

则 (8), (9) 两式合并可写成：

$$\int \phi_k^* \phi_l d\tau = \delta_{kl} \quad (10)$$

$$\text{式中：} \quad \int \phi_k^* \phi_l d\tau = \delta_{kl} = \begin{cases} 1 & \text{当 } k=l \\ 0 & \text{当 } k \neq l \end{cases} \quad \text{叫做克罗尼克尔符号}$$

$$\text{对连续谱有：} \quad \int \phi_\lambda^* \phi_{\lambda'} d\tau = \delta(\lambda - \lambda') \quad (11)$$

满足 (10), (11) 式的函数  $\phi_k$  或  $\phi_l$ ，称为正交归一系。

在上面证明厄密算符的本征函数的正交性，是无简并的情况，简并情况在下面讨论。

正交归一条件：

$$\text{分立谱：} \quad \int \phi_k^* \phi_l d\tau = \delta_{kl}$$

$$\text{连续谱：} \quad \int \phi_\lambda^* \phi_{\lambda'} d\tau = \delta(\lambda - \lambda')$$

满足上述条件的函数系  $\phi_k$  或  $\phi_l$ ，被称为正交归一系。

## 2. 简并情况

如果  $\hat{F}$  的一个本征函数  $\lambda_n$  是  $f$  度简并的，属于它的本征函数不止一个，而是  $f$  个： $\lambda_{n1}, \lambda_{n2}, \dots, \lambda_{nf}$

$$\hat{F} \phi_{ni} = \lambda_n \phi_{ni} \quad i=1, 2, \dots, f \quad (1)$$

则前面的证明对这些函数不能适用，这些函数并不一定相互正交。

但是，可以证明我们总可以用  $f^2$  个常数  $A_{ji}$  把这  $f$  个函数线性组合成  $f$  个新函数

$\psi_{nj}$ ：

$$\psi_{nj} = \sum_{i=1}^f A_{ji} \phi_{ni} \quad j=1, 2, \dots, f$$

(2)

使得这些新函数  $\psi_{nj}$  是相互正交的，即：

$$\int \psi_{nj}^* \psi_{nj'} d\tau = \sum_{i=1}^f \sum_{i'=1}^f A_{ji} A_{j'i'} \int \phi_{ni}^* \phi_{ni'} d\tau = \delta_{jj'} \quad j, j' = 1, 2, \dots, f$$

证明分如下两步进行：

(1)  $\psi_{nj}$  是本征值  $\lambda_n$  的本征函数

(2) 满足正交归一条件的  $f$  个函数  $\psi_{nj}$  可以组成。

证明 (1)：

$$\begin{aligned} \hat{F} \psi_{nj} &= \hat{F} \sum_{i=1}^f A_{ji} \phi_{ni} = \sum_{i=1}^f A_{ji} \hat{F} \phi_{ni} \\ &= \lambda_n \sum_{i=1}^f A_{ji} \phi_{ni} = \lambda_n \psi_{nj} \end{aligned} \quad \text{证毕！}$$

证明 (2)：

$$\text{因为：} \psi_{nj} = \sum_{i=1}^f A_{ji} \phi_{ni} \quad j = 1, 2, \dots, f$$

为此只要证明线性迭加系数  $A_{ji}$  的个数  $f^2$  大于或等于正交归一条件方程的个数即可。

$$\int \psi_{nj}^* \psi_{nj'} d\tau = \sum_{i=1}^f \sum_{i'=1}^f A_{ji} A_{j'i'} \int \phi_{ni}^* \phi_{ni'} d\tau = \delta_{jj'} \quad (3)$$

方程的归一化条件有  $f$  个，正交条件有  $\frac{f(f-1)}{2}$  个，所以共有独立方程个数为两者之和  $\frac{f(f+1)}{2}$ ；

$$\text{因为：} f^2 - \frac{f(f+1)}{2} = \frac{f(f-1)}{2} > 0$$

所以，方程的个数少于待定系数的个数，因而，我们有多种可能来确定这  $f^2$  个系数是 (3) 式成立，故  $f$  个新函数  $\psi_{nj}$  的确是算符  $\hat{F}$  的对应于本征值  $\lambda_n$  的正交归一化的本征函数。

结论：既然厄密算符的本征函数总可以取为正交归一化的，所以以后凡是提到厄

密算符的本征函数时，都是正交归一化的，即组成正交归一系。

### 三. 正交归一函数系实例

1. 动量本征函数组成正交归一系
2. 线性谐振子能量本征函数组成正交归一系
3. 角动量本征函数组成正交归一系
4. 氢原子波函数组成正交归一系

## §3.6 算符与力学量的关系

### 一. 力学量的可能值

1. 力学量算符的本征值函数组成完全系，即：

$$\psi(x) = \sum_n C_n \phi_n(x) \quad (1)$$

$\psi(x)$  为任意函数， $\phi_n$  为力学量算符的本征函数， $C_n$  为展开系数，它可由  $\psi(x)$  和

$\phi_n(x)$  求得：

以  $\phi_m^*(x)$  乘 (1) 两边，并积分得：

$$\int \phi_m^*(x) \psi(x) dx = \sum_n C_n \int \phi_m^*(x) \phi_n(x) dx = \sum_n C_n \delta_{mn} = C_m$$

$$\text{即： } C_n = \int \phi_n^* \psi(x) dx \quad (2)$$

2. 力学量的可能值和相应的几率

以  $\psi(x)$  表示体系的状态波函数（它不一定是本征态），且  $\psi(x)$  已归一化，则：

$$\begin{aligned} \int \psi^*(x) \psi(x) dx &= \sum_{m,n} C_m^* C_n \int \phi_m^*(x) \phi_n(x) dx \\ &= \sum_{m,n} C_m^* C_n \delta_{mn} = \sum_{m,n} C_n^* C_n = \sum_n |C_n|^2 = 1 \end{aligned} \quad (3)$$

即  $C_n$  的绝对平方之和等于 1

问：上式中  $|C_n|^2$  的物理意义？

如果  $\psi(x)$  是算符  $\hat{F}$  的某一个本征函数，例  $\phi_i(x)$ ，则 (1) 式中的系数除  $C_i = 1$  外

其余都等于零，即  $\hat{F}\psi(x) = \hat{F}\phi_i(x) = \lambda_i\phi_i(x)$ ，在这种情况下测量力学量  $F$ ，必定得到  $F = \lambda_i$  的结果，因此， $|C_n|^2$  具有几率的意义，它表示在  $\psi(x)$  态中测量力学量  $F$  得到的结果是  $\hat{F}$  的本征值  $\lambda_n$  的几率。（ $C_n$  常叫做几率振幅），（3）式说明总的几率等于 1。

重要：力学量算符与算符的关系的一个基本假定，见书第 84 页第一段

### 3. 力学量有确定值的条件

根据上述假定，力学量在一般状态中没有确定值，而有一系列的可能值，这些可能值就是表示这个力学量算符的本征值，每个可能值都以确定的几率出现。

力学量有确定值的条件是：

当体系处于  $\psi(x)$  态时，测量力学量有确定值的充要条件是  $\psi(x)$  必须是算符  $\hat{F}$  的一个本征态。

## 二. 力学量的平均值

$$\begin{aligned}
 \text{因为：} \quad \bar{F} &= \frac{n_1\lambda_1 + n_2\lambda_2 + \cdots + n_n\lambda_n}{N} & (N \text{ 为总的测量次数}) \\
 &= w_1\lambda_1 + w_2\lambda_2 + \cdots + w_n\lambda_n \\
 &= |C_1|^2\lambda_1 + |C_2|^2\lambda_2 + \cdots + |C_n|^2\lambda_n \\
 &= \sum_n |C_n|^2\lambda_n & (4)
 \end{aligned}$$

因此，从原则上讲，只要求出了  $C_1, C_2 \cdots C_n$ ，就可以由上式求出  $\bar{F}$ ，但是，事实上计算的这个无穷级数是十分麻烦的，所以我们有必要寻求更为简便的方法，来计算  $\bar{F}$ 。

$$\begin{aligned}
 \text{因为：} \quad \int \psi^*(x) \hat{F} \psi(x) dx &= \sum_{m,n} c_m^* c_n \int \phi_m^*(x) \hat{F} \phi_n(x) dx \\
 &= \sum_{m,n} c_m^* c_n \lambda_n \int \phi_m^*(x) \phi_n(x) dx \\
 &= \sum_{m,n} c_m^* c_n \lambda_n \delta_{mn}
 \end{aligned}$$

$$= \sum_n |c_n|^2 \lambda_n \quad (5)$$

比较 (4), (5) 得:  $\bar{F} = \int \psi^*(x) \hat{F} \psi(x) dx$

上式中  $\psi(x)$  已经归一化, 若没有归一化, (5) 改写为:

$$\bar{F} = \frac{\int \psi^*(x) \hat{F} \psi(x) dx}{\int \psi^*(x) \psi(x) dx}$$

上面只讨论了  $\hat{F}$  的平均值组成分立谱的情况, 其他情形参见书第 85 页。

例题, 自学

作业: 书第 100-101, 3.1, 3.2, 3.5

### §3.7 算符的对易关系 两力学量同时有确定值的条件 测不准关系

#### 一、泊松括号 “[ ”

1. 定义:  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$

2. 性质:  $[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$

$$[\hat{A}, \lambda \hat{B}] = [\lambda \hat{A}, \hat{B}] = \lambda [\hat{A}, \hat{B}] \quad \lambda \text{ 为常数}$$

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \quad (1)$$

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

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

$$[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$$

计算力学量算符对易式的基本方法有二: 一是将对易式作用在任意函数上, 进行运算, 以求之。

#### 二、量子力学的基本对易式

下面我们用第一种方法求出坐标、动量算符之间的对易式。

对于任意函数 $\psi$ ，有

$$\begin{aligned}\left(x\hat{P}_x - \hat{P}_x x\right)\psi &= -i\hbar x \frac{\partial}{\partial x} \psi + i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (x\psi) \\ &= -i\hbar x \frac{\partial}{\partial x} \psi + i\hbar x \frac{\partial}{\partial x} \psi + i\hbar \psi \\ &= i\hbar \psi\end{aligned}$$

由 $\psi$ 的任意性，设

$$[\hat{x}, \hat{P}_x] = i\hbar \quad (2)$$

同理： $[\hat{y}, \hat{P}_y] = i\hbar$

$$\begin{aligned}[\hat{z}, \hat{P}_z] &= i\hbar \\ [\hat{x}, \hat{P}_y] &= 0 \\ [\hat{y}, \hat{P}_x] &= 0 \\ \dots \\ [\hat{P}_x, \hat{P}_y] &= 0\end{aligned}$$

将以上式子写成通式有： $[\hat{x}_\alpha, \hat{P}_\beta] = i\hbar \delta_{\alpha\beta}$  (3)

$$[\hat{P}_\alpha, \hat{P}_\beta] = 0 \quad (4)$$

其中  $\alpha, \beta = x, y, z$   $\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \alpha = \beta \\ 0 & \alpha \neq \beta \end{cases}$

由上可知：动量分量和它所对应的坐标是反对易的，而和它不对应的坐标是对易的；动量各分量之间也是对易的。

力学量都是坐标和动量的函数，知道了坐标和动量之间的对易关系后，就可以得出其他力学量之间的对易关系。

### 三、角动量算符的对易式

$$\begin{aligned}
[\hat{l}_x, \hat{l}_y] &= [y\hat{P}_z - z\hat{P}_y, z\hat{P}_x - x\hat{P}_z] \\
&= [y\hat{P}_z, z\hat{P}_y] - [y\hat{P}_z, x\hat{P}_z] - [z\hat{P}_y, z\hat{P}_x] + [z\hat{P}_y, x\hat{P}_z] \\
&= y[\hat{P}_z, z\hat{P}_x] + [y, z\hat{P}_x]\hat{P}_z + 0 - 0 + z[\hat{P}_y, x\hat{P}_z] + [z, x\hat{P}_z]\hat{P}_y \\
&= y\left\{z[\hat{P}_z, \hat{P}_x] + [\hat{P}_z, z]\hat{P}_x\right\} + 0 + \left\{x[z, \hat{P}_z] + [z, x]\hat{P}_z\right\}\hat{P}_y \\
&= -i\hbar y\hat{P}_x + i\hbar x\hat{P}_y \\
&= i\hbar(x\hat{P}_y - y\hat{P}_x) \\
&= i\hbar\hat{l}_z
\end{aligned} \tag{5}$$

$$\text{同理：} \quad [\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar\hat{l}_x \tag{6}$$

$$[\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar\hat{l}_y \tag{7}$$

(5)、(6) 和 (7) 三式可以合写为一个矢量公式

$$\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{L}} = i\hbar\hat{\vec{L}} \tag{8}$$

上式可看作是角动量算符的定义。(它具有普遍性)

(5)、(6)、(7) 写成通式为： $[\hat{l}_\alpha, \hat{l}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar\hat{l}_\gamma$  可见  $\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z$  是不对易的

其中,  $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = \varepsilon_{\gamma\alpha\beta} = \varepsilon_{\beta\gamma\alpha} = 1$$

$$\text{而} \quad \varepsilon_{\beta\alpha\gamma} = \varepsilon_{\alpha\gamma\beta} = \varepsilon_{\gamma\beta\alpha} = -1$$

即在  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$  中任意掉换两脚标的位置要使之变号, 且在  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$  中任意两角标相同时为

零。即  $\varepsilon_{\beta\alpha\alpha} = \varepsilon_{\beta\beta\gamma} = \varepsilon_{\gamma\gamma\alpha} = \dots = 0$

下面我们计算  $\hat{l}^2$  与  $\hat{l}_\alpha$  之间的对易关系。

$$\begin{aligned}
[\hat{l}^2, \hat{l}_y] &= [\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2, \hat{l}_y] \\
&= \hat{l}_x[\hat{l}_x, \hat{l}_y] + [\hat{l}_x, \hat{l}_y]\hat{l}_x + 0 + \hat{l}_z[\hat{l}_z, \hat{l}_y] + [\hat{l}_z, \hat{l}_y]\hat{l}_z \quad \text{同理：} \\
&= +i\hbar\hat{l}_x\hat{l}_z + i\hbar\hat{l}_z\hat{l}_x - i\hbar\hat{l}_z\hat{l}_x - i\hbar\hat{l}_x\hat{l}_z \\
&= 0
\end{aligned}$$

同理： $[\hat{l}^2, \hat{l}_x] = 0$

$$[\hat{l}^2, \hat{l}_z] = 0$$

写成通式： $[\hat{l}^2, \hat{l}_\alpha] = 0 \quad \alpha = x, y, z$

可见， $\hat{l}^2$  分别和  $\hat{l}_x, \hat{l}_z, \hat{l}_y$  中的每一个都对易。

例：求 (1)  $[\hat{l}_x, \hat{P}_x] = ?$

$$(2) [\hat{l}_x, \hat{P}_y] = ?$$

解：(1)  $[\hat{l}_x, \hat{P}_x] = [y\hat{P}_z - z\hat{P}_y, \hat{P}_x] = 0$

$$(2) [\hat{l}_x, \hat{P}_y] = [z\hat{P}_y - y\hat{P}_z, \hat{P}_y] = i\hbar\hat{P}_z = \varepsilon_{\alpha\beta\lambda} i\hbar\hat{P}_\lambda$$

$$[\hat{l}_\alpha, \hat{P}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\lambda} i\hbar\hat{P}_\lambda$$

#### 四、不同力学量算符有共同本征函数系的充要条件

1. 定理：如果算符  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  有共同的完全的本征函数系，则算符  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  对易。

证明：见书 89 页，设  $\hat{F}\phi_n = \lambda_n\phi_n, \hat{G}\phi_n = u_n\phi_n$

2. 逆定理：如果两算符对易，则这两个算符有共同的完全的本征函数系。

证明：为简单起见，这里仅讨论  $\lambda_n$  无简并的状况。

设  $\psi_n$  是  $\hat{F}$  的对应本征值为  $\lambda_n$  的本征函数， $n = 1, 2, \dots$

今  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  对易，故

$$\hat{F}\hat{G}\psi_n = \hat{G}\hat{F}\psi_n = \lambda_n\hat{G}\psi_n$$

可见  $\hat{G}\psi_n$  亦为  $\hat{F}$  的本征函数，且所对应的本征值为  $\lambda_n$ ，因为已假定  $\lambda_n$  无简并，

因而  $\hat{G}\psi_n$  和  $\psi_n$  描述的是同一态，二者只差一个常数因子，以  $u_n$  表示该因子，则

有

$$\hat{G}\psi_n = u_n\psi_n$$

说明  $\psi_n$  也是  $\hat{G}$  的本征函数，即  $\psi_n$  是共同本征函数，因为  $\hat{F}$  的本征函数组成完



全系故  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  有共同的完全的本征函数系。证毕！

3. 推论：一组算符有完全的共同本征函数系的充要条件是：这组算符中的任意两个算符都可对易。

### 五、不同力学量同时确定值的必要条件

1. 体系处于  $\hat{F}$  的本征态时，测量  $F$  才有确定值；

2. 两力学量同时有确定值的条件是：

两力学量算符具有共同的本征函数（或处于共同的本征态）或两力学量算符  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  对易，即： $\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}=0$

3. 一组力学量同时有确定值的条件是：

这组力学量算符两两对易。（它们有共同的完全的本征函数系）

作业：书第 101-102，3.6，3.7，3.8，3.9

### 六.测不准关系的严格证明

1. 测不准关系的普遍表达式

$$\text{若 } \hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}=i\hbar \quad \text{则} \quad \overline{\Delta F^2} \cdot \overline{\Delta G^2} \geq \frac{(\hbar)^2}{4} \quad (1)$$

$$\text{或} \quad \sqrt{(\overline{\Delta F})^2 \cdot (\overline{\Delta G})^2} \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2)$$

$$\text{其中} \quad \Delta F = F - \bar{F}, \Delta G = G - \bar{G}$$

2. 证明：

设  $\bar{F}$ ， $\bar{G}$ ， $\hbar$  分别代表在态  $\psi$  中的平均值

$$\text{令 } \Delta F = \hat{F} - \bar{F}, \Delta G = \hat{G} - \bar{G}$$

$$\text{考虑积分：} I(\xi) = \int \left| \left( \xi \Delta F - i \Delta G \right) \psi \right|^2 d\tau \geq 0$$

$$\begin{aligned}
I(\xi) &= \int \left( \xi \Delta \hat{F} \psi - i \Delta G \psi \right) \left[ \xi \left( \Delta \hat{F} \psi \right)^* + i (\Delta G \psi)^* \right] d\tau \\
&= \xi^2 \int \left( \Delta \hat{F} \psi \right) \left( \Delta \hat{F} \psi \right)^* d\tau - i \xi \int \left[ (\Delta G \psi) (\Delta G \psi)^* - \left( \Delta \hat{F} \psi \right) (\Delta G \psi)^* \right] d\tau + \int (\Delta G \psi) (\Delta G \psi)^* d\tau
\end{aligned}$$

注意到  $\Delta \hat{F}$  和  $\Delta \hat{G}$  都是厄密算符： $\int \psi^* \hat{F} \phi d\tau = \int \left( \hat{F} \psi \right)^* \phi d\tau$

$$\begin{aligned}
\text{所以：} I(\xi) &= \xi^2 \int \psi^* \left( \Delta \hat{F} \right)^2 \psi d\tau - i \xi \int \psi^* \left( \Delta \hat{F} \Delta \hat{G} - \Delta \hat{G} \Delta \hat{F} \right) \psi d\tau \\
&\quad + \int \psi^* \left( \Delta \hat{G} \right)^2 \psi d\tau
\end{aligned}$$

又因为：

$$\begin{aligned}
\Delta \hat{F} \Delta \hat{G} - \Delta \hat{G} \Delta \hat{F} &= (\hat{F} - \bar{F})(\hat{G} - \bar{G}) - (\hat{G} - \bar{G})(\hat{F} - \bar{F}) \\
&= \hat{F} \hat{G} - \hat{G} \hat{F} = i \hbar
\end{aligned}$$

所以：

$$\begin{aligned}
I(\xi) &= \xi^2 \overline{\left( \Delta \hat{F} \right)^2} + \xi \bar{k} + \overline{\left( \Delta \hat{G} \right)^2} \geq 0 \\
&= \overline{\left( \Delta \hat{F} \right)^2} \left( \xi^2 - \xi \frac{\bar{k}}{\overline{\left( \Delta \hat{F} \right)^2}} + \frac{\overline{\left( \Delta \hat{G} \right)^2}}{\overline{\left( \Delta \hat{F} \right)^2}} \right) \\
&= \overline{\left( \Delta \hat{F} \right)^2} \left[ \xi - \frac{\bar{k}}{2 \overline{\left( \Delta \hat{F} \right)^2}} \right]^2 + \frac{4 \overline{\left( \Delta \hat{F} \right)^2} \cdot \overline{\left( \Delta \hat{G} \right)^2} - \bar{k}^2}{4 \overline{\left( \Delta \hat{F} \right)^2}} \geq 0
\end{aligned}$$

要使上式恒成立，必有： $4 \overline{\left( \Delta \hat{F} \right)^2} \cdot \overline{\left( \Delta \hat{G} \right)^2} - \bar{k}^2 \geq 0$

故： $\overline{\left( \Delta \hat{F} \right)^2} \cdot \overline{\left( \Delta \hat{G} \right)^2} \geq \frac{\bar{k}^2}{4}$  或  $\sqrt{\overline{\left( \Delta \hat{F} \right)^2} \cdot \overline{\left( \Delta \hat{G} \right)^2}} \geq \frac{|\bar{k}|}{2}$

例如： $[\hat{x}, \hat{P}_x] = \hat{x} \hat{P}_x - \hat{P}_x \hat{x} = i\hbar$  这时： $\hat{k} = \hat{\hbar} = \hbar, \bar{k} = \hbar$

$$\text{所以：} \overline{(\Delta x)^2} \cdot \overline{(\Delta p_x)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

$$\text{或 } \Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

这就是坐标和动量的测不准关系

$$\text{注：} \Delta x = \sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}, \Delta p_x = \sqrt{\overline{(\Delta p_x)^2}}$$

$$\text{同理有：} \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta z \cdot \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\text{又如：角动量各分量之间也有：} \Delta l_x \cdot \Delta l_y \geq \frac{\hbar}{2} |l_z|$$

$$\text{在 } \hat{l}_z \text{ 的本征态 } Y_{lm} \text{ 下，} l_z = m\hbar, \text{ 因而 } l_x \text{ 和 } l_y \text{ 的测不准关系为：} \Delta l_x \cdot \Delta l_y \geq \frac{|m|\hbar^2}{2}$$

显然只有  $m=0$  的态，才可能有  $\Delta l_x = \Delta l_y = 0$ ，其他各态都不为零，可见  $m=0$  的态是例外。

### 3.讨论及应用

#### (1) 势垒内部粒子动能为负值问题

因为：坐标与动量算符不对易，所以，势能与动能算符不对易，即势能与动能不能同时确定，所以说在某一点或某一区域内粒子的能量等于动能与势能之和是没有意义的。 $E = \frac{p^2}{2\mu} + V(x)$  只说明在一个态中平均总能量等于平均动能与平均势能之和，而对一个态求平均时，要对变量的整个区域求积分。当粒子在势垒范围内被激发时，根据测不准关系，粒子的动能就在某一范围内不确定，这个不确定度可计算如下：

因为： $\Delta x \leq a$

$$\text{由：} \overline{(\Delta x)^2} \cdot \overline{(\Delta p)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

$$\text{设：} \overline{(\Delta p)^2} \geq \frac{\hbar^2}{2a^2}$$

$$\text{所以: } \Delta T = \frac{(\Delta p_x)^2}{2\mu} \geq \frac{\hbar^2}{8\mu a^2}$$

(2) 一维谐振子的零点能:

书第 93 页  $\psi_n(x) = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x)$

### §3.8 力学量平均值随时间的变化 守恒定律

在经典力学中,运动体系在每一时刻多个力学量都有确定的值,因为所研究的是力学量的值随时间的变化(根据哈密顿理论:  $\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \{F, H\}$ , 式中  $\{F, H\}$  为泊松括号,  $\{F, H\} = \frac{1}{i\hbar}[F, H]$ ,  $H$  为哈密顿量, 如果  $F$  不显含时间, 且  $\{F, H\} = 0$ , 则  $F = C$  是一个守恒量。找出一个守恒量, 往往使研究物体的运动大大简化)

然而, 在量子力学中, 对任何体系, 在每一时刻, 不是所有力学量都具有确定的值, 一般说来, 只有确定的平均值以及几率分布。因此, 研究力学量的值随时间的变化没有意义, 仅讨论力学量的平均值及几率分布随时间的变化。

#### 一、力学量平均值随时间的变化

在波函数  $\psi(x, t)$  所描写的态中, 力学量  $\hat{F}$  的平均值为:

$$\bar{F} = \int d\tau \psi(x, t)^* \hat{F} \psi(x, t) \quad (1)$$

因为  $\psi(x, t)$  是时间的函数,  $\hat{F}$  也可能显含时间, 所以  $\bar{F}$  通常是时间  $t$  的函数。

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = \int \psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \psi dx + \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{F} \psi dx + \int \psi^* \hat{F} \frac{\partial \psi}{\partial t} dx \quad (2)$$

由 sch-eg:  $\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi$

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} (\hat{H} \psi)^*$$

代入 (2) 式得

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = \int \psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \psi dx + \frac{1}{i\hbar} \int \psi^* \hat{F} \hat{H} \psi dx - \frac{1}{i\hbar} \int (\hat{H} \psi)^* \hat{F} \psi dx \quad (3)$$

$\therefore \hat{H}$  是厄密算符。

$$\therefore \int (\hat{H}\psi)^* \hat{F}\psi dx = \int \psi^* \hat{H} \hat{F}\psi dx$$

代入 (3) 式得：

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = \int \psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \psi dx + \frac{1}{i\hbar} \int \psi^* (\hat{F} \hat{H} - \hat{H} \hat{F}) \psi dx$$

$$\text{即：} \frac{d\bar{F}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}] \quad (4)$$

如果  $\hat{F}$  既不显含时间，则  $\frac{\partial \bar{F}}{\partial t} = 0$  则 (4) 可简化为：

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}] \quad (5)$$

如果  $\hat{F}$  既不显含时间，又与  $\hat{H}$  对易，那么就有

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = 0 \quad (6)$$

即  $\hat{F}$  的平均值不随时间变化。我们称满足条件 (6) 的力学量  $\hat{F}$  为运动恒量，或者说  $\hat{F}$  在运动中守恒。还可以证明，在这种条件下，力学量  $\hat{F}$  测量值的几率分布也不随时间改变。

证明：( 详见曾书 77 页或曾谨言书 168 页 )

## 二、守恒量

凡不显含时间，且其算符与体系的哈密顿算符对易的力学量，称为该体系的守恒量。按上面的分析，守恒量有两个特点：

- 1、在体系任意状态下，平均值不随时间变化
- 2、在体系的任意状态下，几率分布不随时间改变

由此可以判断：若在初始时刻，守恒量  $\hat{F}$  具有确定值，则以后任何时刻它都

具有确定值，即体系将保持在  $\hat{F}$  的同一个本征态。由于守恒量具有此特点，所以它的量子数称为好量子数。通常总是尽可能选取具有好量子数的力学量来确定体系的状态，但是，力学量守恒，并不意味着它一定具有确定值，如果初始时刻， $\hat{F}$  并不具有确定值，即  $\psi(\vec{r},0)$  并非  $\hat{F}$  的本征函数，则以后也不会具有确定值，但平均值和几率分布仍不随时间改变。体系的守恒量是否具有确定值，要看初始时刻体系状态的性质而定，这与经典力学中的守恒量有显著之别。

守恒量是量子力学中一个极其主要和应用极为广泛的概念，初学者往往把它与定态概念混淆起来。应当指出，定态是体系的一种特殊状态，而守恒量则是体系的一种特殊的力学量，它与体系的哈密顿量对易。在定态之下，一切力学量（不显含时间，但不管是否守恒量）的平均值及概率分布不随时间改变；而力学量只要是体系的守恒量，则在体系的一切状态下（不管是否定态），它的平均值和几率分布都不随时间改变。由此可知，只有当体系不处于定态，而力学量又非体系的守恒量，力学量的平均值和几率分布才随时间改变。

### 三、几个重要的守恒量

#### 1、能量守恒

若体系的哈密顿算符不显含时间： $\frac{\partial \overline{H}}{\partial t} = 0$

又由于  $[\hat{H}, \hat{H}] = 0$

故  $\frac{d\overline{H}}{dt} = 0$

$\hat{H}$  是守恒量，即能量守恒

#### 2、动量守恒

对于自由粒子,  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu}$ , 因而:

$$\frac{d\overline{\hat{p}}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \overline{[\hat{p}, \hat{H}]} = 0$$

$p$  是守恒量, 即动量守恒。

### 3、角动量守恒

粒子的势函数为  $U(r)$  的有心力场中运动时, 哈密顿算符的球坐标表示式为 ( 62 页 3.2-15, 65 页 3.3-3 )

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{1}{r^2} \right) \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + U(r)$$

由于  $\hat{L}^2, L_x, L_y, L_z$  都只与  $\theta, \varphi$  有关, 与  $r$  无关, 因而这些算符都与势函数  $U(r)$  对易。

所以, 它们也与  $\hat{H}$  对易, 于是:

$$\frac{d\overline{\hat{L}^2}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \overline{[\hat{L}^2, \hat{H}]} = 0$$

$$\frac{d\overline{\hat{L}_x}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \overline{[\hat{L}_x, \hat{H}]} = 0$$

可见, 粒子在有心立场中运动时, 角动量平方和角动量分量都是守恒量。这就是量子力学中的角动量守恒定律。

### 4、宇称守恒

把一个函数的所有坐标变量改变符号 (  $x \rightarrow -x$  ) 的运算称为空间反馈。以算符  $p$  表示这种算符:

$$\hat{p} \psi(x, t) = \psi(-x, t) \quad (1)$$

我们称  $\hat{p}$  为宇称算符。

$$\hat{p}^2 \psi(x, t) = \hat{p} \psi(-x, t) = \psi(x, t)$$

即  $\hat{p}^2$  的本征值是 1，因而  $\hat{p}$  的本征值是  $\pm 1$ ，

由此有： $\hat{p}\psi_1 = \psi_1$ （偶宇称） 或  $\hat{p}\psi_2 = -\psi_2$ （奇宇称）

设体系的  $\hat{H}$  在空间反馈后保持不变，即：

$$\hat{H}(x) = \hat{H}(-x)$$

则  $\hat{H}$  与宇称算符对易，这是因为对于任意波函数  $\psi$ ，我们有

$$\hat{p}\hat{H}(x)\psi(x,t) = \hat{H}(-x)\hat{p}\psi(-x,t) = \hat{H}(x)\hat{p}\psi(x,t)$$

所以： $\hat{H}\hat{p} = \hat{p}\hat{H}$

这表示宇称是守恒量，这就是量子力学中的宇称守恒定律。

上面的讨论很容易推广到多维情况。

作业：102 页 3.10，3.11，3.13

## 补充：数学预备知识——约定求和法

### 一、笛卡儿直角坐标系：

由坐标原点与三条不共面的标架直线构成的坐标系称直线坐标系，在直线坐标系中，如果多框架上单位尺度取的不同，称为仿射坐标系；如果单位尺度相同，则称为笛卡儿坐标系。如果标架直线互相垂直，称为笛卡儿直角坐标系，否则称为笛卡儿斜角坐标系。

通常以  $x_i, i = 1, 2, 3$  表示笛卡儿直角坐标系的坐标，以  $\vec{i}_1, \vec{i}_2, \vec{i}_3$  分别表示三个坐标的单位矢量。

### 二、约定求和法

如果在同一项中，某个指标重复出现两次，就表示要对这个指标从 1 到 3 求和，例如在  $A_i B_i$  中，指标  $i$  重复出现两次，其含义是：



$$A_i B_i = A_1 B_1 + A_2 B_2 + A_3 B_3$$

$i$  称为约定求和指标，约定求和指标在展开式中不再出现，因此也称为“哑指标”，显然哑指标的字母可以更换，因为  $A_i B_i$  与  $A_j B_j$  的含义是相同的。

例 1：
$$\frac{\partial A_i}{\partial x_i} = \frac{\partial A_1}{\partial x_1} + \frac{\partial A_2}{\partial x_2} + \frac{\partial A_3}{\partial x_3}$$

例 2：写出  $A_{ij} B_{ij}$  的展开式

在上式中  $i$  和  $j$  都是哑指标，展开式如下：

$$\begin{aligned} A_{ij} B_{ij} = & A_{11} B_{11} + A_{12} B_{12} + A_{13} B_{13} + A_{21} B_{21} + A_{22} B_{22} \\ & + A_{23} B_{23} + A_{31} B_{31} + A_{32} B_{32} + A_{33} B_{33} \end{aligned}$$

例 3：写出  $A_{ij} B_j$  的展开式

在上式中  $j$  是哑指标， $i$  不参加约定求和， $i$  称为自由指标，上式的展开式如下：

$$A_{ij} B_j = A_{i1} B_1 + A_{i2} B_2 + A_{i3} B_3 \quad i = 1, 2, 3$$

全部写出来：

$$A_{1j} B_j = A_{11} B_1 + A_{12} B_2 + A_{13} B_3$$

$$A_{2j} B_j = A_{21} B_1 + A_{22} B_2 + A_{23} B_3$$

$$A_{3j} B_j = A_{31} B_1 + A_{32} B_2 + A_{33} B_3$$

### 三、克罗尼克尔符号

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

$$\delta_{ij} = \delta_{ji}$$

例 1：在笛卡儿直角坐标系中

$$\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j = \delta_{ij}$$

例 2：单位矩阵可表示为：

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} & \delta_{13} \\ \delta_{21} & \delta_{22} & \delta_{23} \\ \delta_{31} & \delta_{32} & \delta_{33} \end{pmatrix} = (\delta_{ij})$$

采用约定求和法和克罗尼克尔符号将给我们以后的书写和运算带来很大的方便。

## 2、几个常用的性质和运算

$$1) \delta_{ii} = \delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}$$

$$2) \delta_{im} A_m = A_i$$

$$3) \delta_{im} B_{mj} = B_{ij}$$

$$4) \delta_{im} \delta_{mj} = \delta_{ij}$$

## 四、置换符号 (Levi-Civita 符号) $\varepsilon_{ijk}$ ,

### 1、定义：

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 0, & \text{当 } i, j, k \text{ 中有两个相同者} \\ 1, & \text{当 } i, j, k \text{ 为 } 1, 2, 3 \text{ 的偶排列} \\ -1, & \text{当 } i, j, k \text{ 为 } 1, 2, 3 \text{ 的奇排列} \end{cases} \quad i, j, k = 1, 2, 3$$

其中：  $\varepsilon_{123} = \varepsilon_{231} = \varepsilon_{312} = 1$

$$\varepsilon_{132} = \varepsilon_{321} = \varepsilon_{213} = -1$$

其余 21 个全部为零。

### 2、几个例子：(采用 Levi-Civita 符号可使书写和运算简化)

例 1：用置换符号表示三阶行列式的值

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{32}a_{21} - a_{13}a_{22}a_{31} - a_{11}a_{23}a_{32} - a_{33}a_{12}a_{21}$$

$$= \varepsilon_{ijk} a_{1i} a_{2j} a_{3k} = \varepsilon_{ijk} a_{i1} a_{j2} a_{k3} \quad i, j, k = 1, 2, 3$$

例 2：用置换符号表示  $\vec{A} \times \vec{B}$

借用例 1 的结果:

$$\vec{A} \times \vec{B} = \begin{vmatrix} \vec{i}_1 & \vec{i}_2 & \vec{i}_3 \\ A_1 & A_2 & A_3 \\ B_1 & B_2 & B_3 \end{vmatrix}$$

$$\text{则: } (\vec{A} \times \vec{B})_i = \varepsilon_{ijk} A_j B_k$$

$$\text{如: } (\vec{r} \times \vec{p})_i = \varepsilon_{ijk} \vec{r}_j \vec{p}_k = y p_z - z p_y = r_2 p_3 - r_3 p_2$$

$$\text{又如: } \nabla \times \vec{u} = \begin{vmatrix} \vec{i}_1 & \vec{i}_2 & \vec{i}_3 \\ \frac{\partial}{\partial x_1} & \frac{\partial}{\partial x_2} & \frac{\partial}{\partial x_3} \\ u_1 & u_2 & u_3 \end{vmatrix} = \varepsilon_{ijk} \left( \frac{\partial u_k}{\partial x_j} \right) \vec{i}_i$$

$$(\nabla \times \vec{u})_i = \varepsilon_{ijk} \left( \frac{\partial u_k}{\partial x_j} \right)$$

3.  $\delta_{ij}$  和  $\varepsilon_{ijk}$  的关系

$$1) \quad \varepsilon_{ijk} = \begin{vmatrix} \delta_{1i} & \delta_{1j} & \delta_{1k} \\ \delta_{2i} & \delta_{2j} & \delta_{2k} \\ \delta_{3i} & \delta_{3j} & \delta_{3k} \end{vmatrix}$$

$$2) \quad \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{pqr} = \begin{vmatrix} \delta_{ip} & \delta_{iq} & \delta_{ir} \\ \delta_{jp} & \delta_{jq} & \delta_{jr} \\ \delta_{kp} & \delta_{kq} & \delta_{kr} \end{vmatrix}$$

a) 若  $i = p$ , 则有

$$\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{pqr} = \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{iqr} = \delta_{jq}\delta_{kr} - \delta_{jr}\delta_{kq}$$

b)若  $i = p$  ,  $j = q$  ,则有 :

$$\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ijr} = \delta_{jj}\delta_{kr} - \delta_{jr}\delta_{kj} = 3\delta_{kr} - \delta_{kr} = 2\delta_{kr}$$

c)若  $i = p$  ,  $j = q$  ,  $k = r$  ,则有 :

$$\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ijk} = 2\delta_{kk} = 6$$

例 1 : 求  $\vec{A} \cdot (\vec{B} \times \vec{C})$

$$\text{解 : } \vec{A} \cdot (\vec{B} \times \vec{C}) = A_i (\vec{B} \times \vec{C})_i = A_i (\varepsilon_{ijk} B_j C_k) = \varepsilon_{ijk} A_i B_j C_k$$

例 2 : 证明:

$$\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = (\vec{A} \cdot \vec{C})\vec{B} - (\vec{A} \cdot \vec{B})\vec{C}$$

证明 :

$$\begin{aligned} [\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C})]_i &= \varepsilon_{ijk} A_j (\vec{B} \times \vec{C})_k = \varepsilon_{ijk} A_j \varepsilon_{kmn} B_m C_n = \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{kmn} A_j B_m C_n \\ &\because \varepsilon_{kij} \varepsilon_{kmn} A_j B_m C_n = (\delta_{im} \delta_{jn} - \delta_{in} \delta_{jm}) A_j B_m C_n = A_n B_i C_n - A_m B_m C_i \\ &= (\vec{A} \cdot \vec{C}) B_i - (\vec{A} \cdot \vec{B}) C_i = [(\vec{A} \cdot \vec{C})\vec{B}]_i - [(\vec{A} \cdot \vec{B})\vec{C}]_i \end{aligned}$$

$$\text{所以: } \vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = (\vec{A} \cdot \vec{C})\vec{B} - (\vec{A} \cdot \vec{B})\vec{C}$$

例 3 : 求证 :  $\vec{A} \cdot (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B} \cdot (\vec{C} \times \vec{A}) = \vec{C} \cdot (\vec{A} \times \vec{B})$

$$\text{证明 : } \vec{A} \cdot (\vec{B} \times \vec{C}) = A_i \cdot (\vec{B} \times \vec{C})_i = A_i \varepsilon_{ijk} B_j C_k$$

(  $j$  不动 , 先对  $ki$  取和 ) :

$$\begin{aligned} &= B_j \varepsilon_{ijk} A_i C_k = B_j (-\varepsilon_{ijk} A_i C_k) \\ &= -B_j (\vec{A} \times \vec{C})_j = -\vec{B} \cdot (\vec{A} \times \vec{C}) = \vec{B} \cdot (\vec{C} \times \vec{A}) \end{aligned}$$

( 若  $k$  不动 , 先对  $i, j$  取和 ) 则有 :

$$\begin{aligned} \vec{A} \cdot (\vec{B} \times \vec{C}) &= A_i \cdot (\vec{B} \times \vec{C})_i = A_i \varepsilon_{ijk} B_j C_k \\ &= C_k \varepsilon_{ijk} A_i B_j = C_k \varepsilon_{kij} A_i B_j = C_k (\vec{A} \times \vec{B})_k = \vec{C} \cdot (\vec{A} \times \vec{B}) \end{aligned}$$

例 4 : 求证 :  $(\nabla \times \vec{v})_i = 2\vec{\omega}_i$  , 式中  $\vec{v} = \vec{\omega} \times \vec{r}$  , 且

证明 :

$$\begin{aligned}
(\nabla \times \vec{v})_i &= \varepsilon_{ijk} \frac{\partial}{\partial x_j} v_k = \varepsilon_{ijk} \frac{\partial}{\partial x_j} (\vec{\omega} \times \vec{r})_k \\
&= \varepsilon_{ijk} \frac{\partial}{\partial x_j} \varepsilon_{klm} \omega_l x_m = \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{klm} \frac{\partial}{\partial x_j} \omega_l x_m \\
&= [\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}] \omega_l \frac{\partial}{\partial x_j} x_m \\
&= \omega_i \frac{\partial}{\partial x_j} x_j - \omega_j \frac{\partial}{\partial x_j} x_i \\
&= 3\omega_i - \omega_j \delta_{ij} = 3\omega_i - \omega_i = 2\omega_i
\end{aligned}$$

所以:  $(\nabla \times \vec{v})_i = 2\omega_i$

证明完毕！

补充作业：

1、求证： $\nabla \times (\varphi \vec{f}) = \varphi \nabla \times \vec{f} + \nabla \varphi \times \vec{f}$

2、求证： $\nabla \times \nabla \times \vec{A} = \nabla(\nabla \cdot \vec{A}) - \nabla^2 \vec{A}$

## 第四章 态和力学量的表象

表象：量子力学中态和力学量的具体表示方式成为表象

### §4.1 态的表象

多媒体课件课（详见课件）

### §4.2 算符的矩阵表示

多媒体课件课（详见课件）

### §4.3 量子力学公式的矩阵表示

#### 一、平均值公式

先将波函数 按 Q 的本征函数展开

$$\begin{aligned}\Psi(x,t) &= \sum_n a_n(t)u_n(x) \\ \Psi^*(x,t) &= \sum_n a_n^*(t)u_n^*(x)\end{aligned}\quad (1)$$

代入平均值公式： $\bar{F} = \int \Psi^*(x,t)\hat{F}\Psi(x,t)dx$

$$\begin{aligned}\bar{F} &= \int \sum_m a_m^*(t)u_m^*(x)\hat{F}\sum_n a_n(t)u_n(x)dx \\ &= \sum_m \sum_n a_m^*(t) \left[ \int u_m^*(x)\hat{F}u_n(x)dx \right] a_n(t) \\ &= \sum_m \sum_n a_m^*(t) F_{mn} a_n(t)\end{aligned}\quad (2)$$

(2) 式写成矩阵相乘形式为：

$$\bar{F} = (a_1^*(t), a_2^*(t), \dots, a_m^*(t), \dots) \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \dots & F_{1n} & \dots \\ F_{21} & F_{22} & \dots & F_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{m1} & F_{m2} & \dots & F_{mn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

或者简写为： $\bar{F} = \Psi^* F \Psi$  (3)

## 二、本征方程

$$\hat{F}\psi(x) = \lambda\psi(x) \quad (4)$$

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \dots & F_{1n} & \dots \\ F_{21} & F_{22} & \dots & F_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{n1} & F_{n2} & \dots & F_{nn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix}$$

将等式右边部分移至左边，得：

$$\begin{pmatrix} F_{11} - \lambda & F_{12} & \dots & F_{1n} & \dots \\ F_{21} & F_{22} - \lambda & \dots & F_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{n1} & F_{n2} & \dots & F_{nn} - \lambda & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix} = 0 \quad (5)$$

方程(5)是一个线性齐次方程组：

$$\sum_n (F_{mn} - \lambda \delta_{mn}) a_n = 0 \quad m=1,2,\dots \quad (6)$$

方程组 (6) 有非零解的条件是系数行列式等于零, 即:

$$\begin{vmatrix} F_{11}-\lambda & F_{12} & \cdots & F_{1n} & \cdots \\ F_{21} & F_{22}-\lambda & \cdots & F_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nn}-\lambda & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0 \quad (7)$$

方程 (7) 称为久期方程, 它是  $\lambda$  的多次方程, 解之, 可得到一组  $\lambda$  值:  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots$  就是  $F$  的本征值。把求得的  $\lambda$  值分别代入 (6) 式, 就可以求得与每个  $\lambda_i$  相对应的本征矢 (函数)  $a_1, a_2, \dots, a_n, \dots$ , 这样就把求解微分方程的问题就化成了求解代数方程 (7) 根的问题。

### 三、薛定谔方程

将前面 (1) 代入薛定谔方程:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \hat{H} \Psi(x, t)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n a_n(t) u_n(x) = \hat{H} \sum_n a_n(t) u_n(x)$$

以  $u_m^*(x)$  左乘上式两边, 并对  $x$  变化的整个空间积分得:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n a_n(t) \int u_m^*(x) u_n(x) dx = \sum_n a_n(t) \int u_m^*(x) \hat{H} u_n(x) dx$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n a_n(t) \delta_{mn} = \sum_n a_n(t) H_{mn}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} a_m(t) = \sum_n H_{mn} a_n(t) \quad m, n = 1, 2, \dots \quad (8)$$

式中:  $H_{mn} = \int u_m^*(x) \hat{H} u_n(x) dx$

是哈密顿算符  $\hat{H}$  在  $Q$  表象中的矩阵元, (8) 式的矩阵形式为:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{m1} & H_{m2} & \cdots & H_{mn} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$\text{或简称为: } i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi \quad (9)$$

式中 $\Psi, H$ 都是矩阵。

**例题 1.**求一维无限深势阱中粒子的基态函数分别在坐标表象、动量表象和能量表象中的表示。

解:(1) 坐标表象

$$\psi(x) = \begin{cases} 0, \dots, x \leq 0, x \geq a \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a}, \dots, 0 \leq x \leq a \end{cases}$$

(2) 动量表象

$$\text{因为: } \psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar}$$

$$\Psi(x, t) = \int C(p, t) \psi_p(x) dp$$

$$C(p, t) = \int \psi_p^*(x) \Psi(x, t) dx$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2\pi\hbar}} \int e^{\frac{-ipx}{\hbar}} \psi dx = 2\sqrt{(\pi a \hbar^3)} \frac{e^{\frac{-ipa}{2\hbar}} \cos \frac{pa}{2\hbar}}{\pi^2 \hbar^2 - p^2 a^2}$$

$P$  在 $(-\infty, +\infty)$  范围内变化

(3) 能量表象

$$c_n = \int \psi_n^* \psi dx = \delta_{n1}, \dots, n = 1, 2, \dots$$



用矩阵表示为：
$$\psi = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix}$$

可见，同一状态的波函数在不同的表象中的具体表象不一样，正如同同一矢量在不同的坐标表象中的集体表示不同一样。

**例题 2.**求一维谐振子的坐标、动量算符及哈密顿算符在能量表象中的矩阵表示。

解：(1) 坐标算符  $\hat{x}$

利用公式：
$$x\psi_n = \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1} + \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}$$

得：
$$x_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* x \psi_n dx = \frac{1}{\alpha} \left[ \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{m,n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{m,n-1} \right]$$

所以在能量表象中  $x$  算符矩阵表示为：

$$x = \frac{1}{\alpha} \begin{pmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots \\ 1/\sqrt{2} & 0 & \sqrt{2}/\sqrt{2} & 0 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & \sqrt{2}/\sqrt{2} & 0 & \sqrt{3}/\sqrt{2} & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

注意： $m, n=0, 1, 2, \dots$

(2) 动量算符  $\hat{p}$

利用公式：
$$\frac{d\psi_n}{dx} = \alpha \left[ \sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1} \right]$$

求得：
$$\begin{aligned} p_{mn} &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi_n dx \\ &= i\hbar\alpha \left( \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{m,n+1} - \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{m,n-1} \right) \end{aligned}$$

$$\text{所以: } p = i\hbar\alpha \begin{pmatrix} 0 & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots \\ 1/\sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2}/2 & 0 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & \sqrt{2}/2 & 0 & -\sqrt{3}/2 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

(3) 能量表象

$$\text{因为: } H_{mn} = \int \psi_m^* \hat{H} \psi_n dx = E_n \delta_{mn} = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \delta_{mn}$$

$$\text{所以: } H = \hbar\omega \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & \frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \frac{5}{2} & 0 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \frac{7}{2} & 0 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

是一个对角矩阵。

## §4.4 么正矩阵

在量子力学中,表象选择适当,可以使问题简化,这样,在处理实际问题中,常常需要从一个表象变换到另一个表象。前面所讨论的是从坐标表象到 Q 表象的变换,现在就更一般的情况进行讨论(即讨论波函数和力学量从一个表象到另一个表象的一般情况)

### 一.表象基矢的变换

类似解析几何中的坐标变换,我们先讨论不同表象基矢的关系。

设算符  $\hat{A}$  的正交归一本征函数  $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots$  算符  $\hat{B}$  的正交归一本征函数系为  $\varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots$  则算符  $\hat{F}$  在 A 表象和 B 表象中的矩阵元分别为:

$$A \text{ 表象: } F_{mn} = \int \psi_m^* \hat{F} \psi_n(x) dx, m, n = 1, 2, \dots \quad (1)$$

$$\text{B 表象: } F_{\alpha\beta} = \int \psi_{\alpha}^* \hat{F} \psi_{\beta}(x) dx, \alpha, \beta = 1, 2, \dots \quad (2)$$

为了给出在  $\hat{F}$  两个表象中矩阵元的联系，我们将  $\varphi(x)$  按完全系  $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots$  展开：

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{\beta}(x) &= \sum_n S_{n\beta} \psi_n(x) \\ \varphi_{\alpha}(x) &= \sum_m \psi_m^*(x) S_{m\alpha}^* \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中展开系数  $S_{n\beta}$  及  $S_{m\alpha}^*$  由下式给出：

$$\left. \begin{aligned} S_{n\beta} &= \int \psi_n^*(x) \varphi_{\beta}(x) dx \\ S_{m\alpha}^* &= \int \psi_m(x) \varphi_{\alpha}^*(x) dx \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

以  $S_{n\beta}$  为矩阵元的矩阵  $S$  称为变换矩阵，通过 (3) 这个矩阵把 A 表象的基矢  $\psi_n$  变为 B 表象的基矢  $\varphi_{\beta}$ 。

下面讨论变换矩阵  $S$  的一个基本性质：

$$\begin{aligned} \text{因为: } (S^+ S)_{\alpha\beta} &= \sum_k (S^+)_{\alpha k} S_{k\beta} = \sum_k (\tilde{S}^*)_{\alpha k} S_{k\beta} = \sum_k S_{k\alpha}^* S_{k\beta} \\ &= \sum_k \langle \psi_k | \phi_{\alpha} \rangle^* \langle \psi_k | \phi_{\beta} \rangle \\ &= \sum_k \langle \phi_{\alpha} | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \phi_{\beta} \rangle \\ &= \langle \phi_{\alpha} | \phi_{\beta} \rangle \\ &= \delta_{\alpha\beta} \end{aligned}$$

$$\text{所以: } S^+ S = I \quad (5)$$

式中是  $S^+$  矩阵  $S$  的共轭矩阵， $I$  是单位矩阵，

由 (4) 式可得：

$$\begin{aligned}\sum_n S_{n\alpha} S_{m\alpha}^* &= \sum_n S_{n\alpha} (S)^{+}_{\alpha m} \\ &= \sum_n \int \psi_n^*(x) \varphi_\alpha(x) dx \int \psi_m(x') \varphi_\alpha^*(x') dx'\end{aligned}$$

(6)

为简化上式右边，注意各上式右边积分  $\int \psi_m(x') \varphi_\alpha^*(x') dx'$  为展开式

$\psi_m(x') = \sum_\alpha c_\alpha \varphi_\alpha(x')$  中的系数，即：

$$c_\alpha = \int \psi_n^*(x') \varphi_\alpha(x') dx'$$

代入(6)式得：

$$\begin{aligned}\sum_n S_{n\alpha} S_{m\alpha}^+ &= \sum_\alpha \int \psi_n^*(x) c_\alpha \varphi_\alpha(x) dx \\ &= \int \psi_n^* \sum_\alpha \int c_\alpha \varphi_\alpha(x) dx \\ &= \int \psi_n^*(x) \varphi_m(x) dx \\ &= \delta_{mn}\end{aligned}$$

即

$$SS^+ = I$$

(7)

由S的性质(4)及(7)式，再根据逆矩阵的定义得：

$$S^+ = S^{-1} \quad (8)$$

满足(8)式的矩阵称为么正矩阵，由么正矩阵所表示的变换称为么正变换，因此，由一个表象到另一个表象的变换(基矢之间的变换)是么正变换。

由于么正矩阵的条件(性质)  $S^+ = S^{-1}$  与厄密矩阵的条件  $A^+ = A$  不相同，所以么正矩阵不是厄密矩阵。

## 二.力学量算符的表象变换

现在我们讨论如何用变换矩阵S将力学量A表象中的表示变换为B表象中的

表示，为此将 (3) 式代入 (2) 式，得：

$$\begin{aligned}
 F'_{\alpha\beta} &= \sum_{mn} \psi_m^*(x) S_{m\alpha}^* \hat{F} S_{n\beta} \psi_n(x) dx \\
 &= \sum_{mn} S_{m\alpha}^* \int \psi_m^* \hat{F} \psi_n dx S_{n\beta} = \sum_{mn} S_{m\alpha}^* F_{mn} S_{n\beta} \\
 &= \sum_{mn} S_{\alpha m}^* F_{mn} S_{n\beta}
 \end{aligned} \tag{9}$$

以  $F'$  表示算符  $\hat{F}$  在 B 表象中的矩阵， $F$  表示  $\hat{F}$  在 A 表象中的矩阵，那么 (9) 式可以写成：

$$F' = S^+ F S$$

$$\text{由 (8) 又可写成: } F' = S^- F S \tag{10}$$

这就是力学量  $\hat{F}$  由 A 表象变换到 B 表象的变换公式。

### 三、态矢量的表象变换

下面讨论一个态矢量  $\mu(x, t)$  从 A 矢量到 B 矢量的变换。

$$\text{设 } u(x, t) = \sum_n a_n(t) \psi_n(x) \quad \text{A 表象} \tag{11}$$

$$\mu(x, t) = \sum_\alpha b_\alpha(t) \varphi_{\alpha n}(x) \quad \text{B 表象} \tag{12}$$

那么状态  $\mu(x, t)$  在 A 表象和 B 表象中分别用：

$$a = \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{及} \quad b = \begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \\ \vdots \\ b_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{描写}$$

以  $\varphi_\alpha^*(x)$  左乘 (12) 式两边，并对全空间积分，再利用 (3) 和 (11) 式，得：

$$\begin{aligned}
b_n(t) &= \int \varphi_a^*(x) u(x, t) dx \\
&= \sum_m \int \varphi_m^*(x) S_{m\alpha}^* u(x, t) dx \\
&= \sum_m S_{m\alpha}^* a_n(t) \int \varphi_m^*(x) \varphi_n(x, t) dx \\
&= \sum_m S_{m\alpha}^* a_n(t) \delta_{mn} \\
&= \sum_m S_{m\alpha}^* a_m(t) \\
&= \sum_m (S^+)_{\alpha m} a_m(t)
\end{aligned}$$

即：  $b = S^+ a$

或：  $b = S^- a$

这就是态矢量从 A 表象到 B 表象的变换式

#### 四、么正变换的主要性质

##### 1. 么正算符不改变算符的本征值

设 F 在 A 表象中的本征方程为：  $Fa = \lambda a$ ，则在 B 表象中：

$$\begin{aligned}
F'b &= S^{-1} F S S^{-1} a \\
&= S^{-1} F a \\
&= S^{-1} \lambda a \quad (\text{因为 } F' = S^{-1} F S, b = S^{-1} a) \\
&= \lambda S^{-1} a \\
&= \lambda b
\end{aligned}$$

可见，不同的表象中，力学量算符 F 对应同一状态 ( a 和 b 描写同一状态 ) 的本征值不变，基于这一性质，解 F 的本征值问题就好是把该力学量从某一表象变到自身表象，使 F 矩阵对角化。

##### 2. 么正变换不改变矩阵的迹

设经过么正变换后，矩阵  $F$  变为  $F'$ ，则：

$$F' = S^{-1}FS$$

$$S_p F' = S_p (S^{-1}FS)$$

因为：

$$= S_p (S S^{-1}F)$$

$$= S_p F$$

即： $F'$  的迹等于  $F$  的迹

### 3. 矩阵方程式经过么正变换保持不变

若矩阵方程 表象 A： $F\psi = \phi \dots (F\psi = \lambda\psi)$

则 表象 B： $F'\psi' = \phi' \dots (F'\psi' = \lambda\psi')$

证明： $F'\psi' = S^{-1}FS S^{-1}\phi' = S^{-1}F\psi = S^{-1}\phi = \phi'$

例题：设在 A 表象中对易关系： $x \hat{p}_x - \hat{p}_x x = i\hbar$  求在 B 表象中的关系：

$$x' \hat{p}_x' - \hat{p}_x' x' = ?$$

解：

$$\begin{aligned} x' \hat{p}_x' - \hat{p}_x' x' &= S^{-1}xSS^{-1} \hat{p}_x S - S^{-1} \hat{p}_x SS^{-1}xS \\ &= S^{-1}x \hat{p}_x S - S^{-1} \hat{p}_x xS = S^{-1}(x \hat{p}_x - \hat{p}_x x)S \\ &= i\hbar SS^{-1} = i\hbar \end{aligned}$$

对易关系在么正变换下不变。

### 4. 么正变换不改变厄密矩阵的厄密性

证明：设在 A 表象中， $\hat{F}^+ = \hat{F}$ ，则在 B 表象中： $F' = S^{-1}FS$

所以： $F'^+ = (S^{-1}FS)^+ = S^+ F^+ (S^{-1})^+ = S^{-1}FS = F'$

证明完毕！

## §4.5 狄喇克符号

量子力学的理论表述，常采用狄喇克符号，它有两个优点：一是运算简捷，二是无须用具体表象讨论问题。类似于经典力学或几何学用矢量处理问题而不指明具体的坐标系一样，这一节将介绍狄喇克符号的有关规定。

### 一. 左矢和右矢

如前面提到的，量子力学表示体系的一切可能状态的态矢量构成希尔伯特空间，这空间的每一个矢量是可用一个叫做右矢的符号 $|\rangle$ 表示，若要标志某特殊态，则于其内标上某种记号，如 $|p\rangle$ 表示动量算符的本征态，本征值为 $p_0$ ， $E_n$ 或 $|n\rangle$ 表示能量的本征态，本征值为 $E_n$ ，与右矢 $|\rangle$ 相对应地，用左矢 $\langle|$ 表示 $|\rangle$ 的共轭矢量，二者的性质不同，不能相加，它们在同一表象中互为共轭函数。例如：

如果 $|A\rangle$ 在 $Q$ 表象中的分量为 $\{a_1, a_2, \dots, a_n, \dots\}$ ，那么 $\langle A|$ 在 $Q$ 表象中的分量为 $\{a_1^*, a_2^*, \dots, a_n^*, \dots\}$ 。

### 二. 标积

矢量 $|A\rangle$ 和 $\langle B|$ 在同一表象中相应分量的乘积之和称为 $|A\rangle$ 和 $\langle B|$ 的标积，用符号 $\langle B|A\rangle$ 表示，以 $\{b_1^*, b_2^*, \dots, b_n^*, \dots\}$ 表示 $\langle B|$ 在 $Q$ 表象中的分量，那么：

$$\langle B|A\rangle = a_1 b_1^* + a_2 b_2^* + \dots + a_n b_n^* + \dots = \sum_n a_n b_n^* \quad (1)$$

$$\text{且} \quad \langle B|A\rangle = \langle A|B\rangle^* \quad (2)$$

若 $\langle B|A\rangle = 0$ ，则称矢量 $|A\rangle$ 和 $\langle B|$ 正交，若 $|A\rangle$ 归一化的，则 $\langle A|A\rangle = 1$ ，因此力学量 $F$ 的本征态的 $|F_i\rangle$ 的正交归一条件可以表示为：

$$\text{对分立谱：} \langle F_n | F_m \rangle = \delta_{nm} \quad (3)$$

$$\text{对连续谱：} \langle F_\lambda | F_{\lambda'} \rangle = \delta(\lambda - \lambda') \quad (4)$$



例如坐标  $x$  的本征矢正交归一化条件是：

$$\langle x' | x'' \rangle = \delta(x' - x'')$$

动量  $p$  的本征矢正交归一化条件是：

$$\langle p' | p'' \rangle = \delta(p' - p'')$$

### 三. 态矢量在具体表象中的表示

上面我们没有涉及到具体的表象，下面我们在具体表象中讨论，例如在以  $|n\rangle$  为基矢的  $Q$  表象中，任何一个态矢量  $|\psi\rangle$  可用  $|n\rangle$  展开。

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad (5)$$

利用基矢的正交归一性，可得：

$$c_n = \langle n | \psi \rangle \quad (6)$$

它表示矢量  $|\psi\rangle$  上的“投影”， $\{c_1, c_2, \dots, c_n, \dots\}$ ，即表示矢量  $|\psi\rangle$  在  $Q$  表象中的表示。

把 (6) 代入 (5) 式，得：

$$|\psi\rangle = \sum_n \langle n | \psi \rangle |n\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | \psi \rangle \quad (7)$$

其中  $|n\rangle \langle n|$  称为投影算符，记为：

$$\hat{p}_n \equiv |n\rangle \langle n| \quad (8)$$

它对任何矢量作用后，把该矢量变成它在基矢  $|n\rangle$  方向上的分量，例如：

$$\hat{p}_n |\psi\rangle = |n\rangle \langle n | \psi \rangle = |n\rangle c_n = c_n |n\rangle \quad (9)$$

它是矢量  $|\psi\rangle$  在基矢量  $|n\rangle$  方向上的分量，由于 (7) 式中的  $|\psi\rangle$  是任意的，

因此：

$$\sum_n |n\rangle \langle n| \equiv I \quad (\text{单位算符}) \quad (10)$$

(10) 式对于任何一个完全的基矢  $|n\rangle$  都是成立的，这一关系式对表象变换

极为有用。例如：

$$\int dx' |x' \rangle \langle x'| = I \quad (11)$$

$$\int dp' |p' \rangle \langle p'| = I \quad (12)$$

在具体表象中，两矢量的标积可表示如下：例如在 Q 表象中，

$$|\psi\rangle = \sum c_n |n\rangle \dots c_n = \langle n | \psi \rangle$$

$$|\varphi\rangle = \sum b_m |m\rangle \dots b_m = \langle m | \varphi \rangle$$

则其标积表示成：

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \sum_{mn} b_m^* \langle m | n \rangle = \sum_{m,n} b_m^* \delta_{mn} c_n = \sum_n b_m^* c_n \quad (\text{与 (1) 式相同})$$

在 x 表象中：

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int dx \langle \varphi | x \rangle \langle x | \psi \rangle$$

$$\text{令：} \quad \langle \varphi | \psi \rangle = \varphi^*(x), \langle x | \psi \rangle = \psi(x)$$

故

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int dx \varphi^*(x) \psi(x)$$

(13)

#### 四. 算符在具体表象中的表示

由于算符 F 的作用，使态矢  $|\psi\rangle$  变成态矢  $|\varphi\rangle$ ，即：

$$|\varphi\rangle = \hat{F} |\psi\rangle \quad (14)$$

在 Q 表象中， $|\psi\rangle$  和  $|\varphi\rangle$  的展开式分别如前所述：

$$|\psi\rangle = \sum c_n |n\rangle \dots c_n = \langle n | \psi \rangle$$

$$|\varphi\rangle = \sum b_m |m\rangle \dots b_m = \langle m | \varphi \rangle$$

用基矢  $|m\rangle$  左乘 (14) 式，得： $\langle m | \varphi \rangle = \langle m | \hat{F} | \psi \rangle$

利用 (10) 式及  $b_m = \langle m | \varphi \rangle$  得： $b_m = \sum_n \langle m | \hat{F} | n \rangle \langle n | \psi \rangle = \sum_n F_{mn} c_n$

其中  $F_{mn} = \langle m | \hat{F} | n \rangle$  为算符 F 在在 Q 表象中的矩阵元。

表象变换的变换矩阵元： $S_{mn} = \langle n | \alpha \rangle$

式中  $|\alpha\rangle$  是 G 表象的基矢， $|n\rangle$  是 Q 表象中的基矢。

下面我们来求 (14) 的共轭式。

因为：

$$\begin{aligned} \langle \phi | m \rangle &= \langle m | \phi \rangle^* = \langle m | F | \psi \rangle^* = \sum_N \langle m | F | n \rangle^* \langle n | \Psi \rangle^* \\ &= \sum_n \langle \psi | n \rangle \langle n | F^+ | m \rangle \end{aligned}$$

上式中  $F^+$  是 F 的共轭矩阵，因为  $|m\rangle$  是任意的基矢，所以有：

$$\langle \phi | = \sum_n \langle \psi | n \rangle \langle n | F^+ = \langle \psi | F^+$$

## 五. 量子力学公式用狄喇克符号表示：

平均值公式： $\bar{F} = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle$

本征方程： $\hat{F} | \psi \rangle = \lambda | \psi \rangle$

薛定谔方程： $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \Psi \rangle = H | \Psi \rangle$

利用波函数、算符在具体表象中的表示和  $\sum_n |n\rangle \langle n| \equiv I$ ，很容易求得他们

在具体表象中的表示。

**例 1.**力学量 F 的本征方程  $\hat{F} | \psi \rangle = \lambda | \psi \rangle$  在 O 表象中可表示成：

$$\langle n | F | \psi \rangle = \sum_m \langle n | \hat{F} | m \rangle \langle m | \psi \rangle = \lambda \langle n | \psi \rangle$$

即：

$$\sum_m (F_{mn} - \lambda \delta_{mn}) c_m = 0$$

**例 2.**求证变换矩阵 S 是么正矩阵，即证  $SS^+ = I$

证明：取 Q 表象，

$$\begin{aligned} \text{因为：} (S^+ S)_{\alpha\beta} &= \sum_k (S^+)_{\alpha k} S_{k\beta} = \sum_k (\tilde{S}^*)_{\alpha k} S_{k\beta} = \sum_k S_{k\alpha}^* S_{k\beta} \\ &= \sum_k \langle \psi_k | \phi_\alpha \rangle^* \langle \psi_k | \phi_\beta \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_k \langle \phi_\alpha | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \phi_\beta \rangle \\
&= \langle \phi_\alpha | \phi_\beta \rangle \\
&= \delta_{\alpha\beta}
\end{aligned}$$

所以：  $S^+ S = I$

同理可证：  $SS^+ = I$

由逆矩阵的定义可知：  $S^+ = S^{-1}$

所以：S 为么正矩阵

## §4.6 线性谐振子与占有数表象

### 一、算符 $a, a^+, N$

#### 1. 坐标表象下的线性谐振子

$$\begin{cases} \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \\ \psi_n = N_n e^{-\alpha^2 x^2 / 2} H_n(\alpha x) \\ E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega \end{cases} \quad \begin{aligned} \alpha &= \sqrt{\frac{\mu \omega}{\hbar}} \\ n &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

本节我们从新的角度讨论这一问题

#### 2. 定义新算符 $a, a^+, N$

令 (定义式)：

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{\mu \omega}{2\hbar}} \left[ \hat{x} + \frac{i}{\mu \omega} \hat{p} \right] = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \left[ \hat{x} - \frac{1}{i\hbar \alpha^2} \hat{p} \right]$$

$$\hat{a}^+ = \sqrt{\frac{\mu \omega}{2\hbar}} \left[ \hat{x} - \frac{i}{\mu \omega} \hat{p} \right] = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \left[ \hat{x} + \frac{1}{i\hbar \alpha^2} \hat{p} \right]$$

求证： $[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1$

$$\begin{aligned}
 \text{证明：} [\hat{a}, \hat{a}^+] &= \left[ \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \left( \hat{x} - \frac{1}{i\hbar\alpha^2} \hat{p} \right), \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \left( \hat{x} + \frac{1}{i\hbar\alpha^2} \hat{p} \right) \right] \\
 &= \frac{\alpha^2}{2} \left[ \hat{x} - \frac{1}{i\hbar\alpha^2} \hat{p}, \hat{x} + \frac{1}{i\hbar\alpha^2} \hat{p} \right] \\
 &= \frac{\alpha^2}{2} \{ [\hat{x}, \hat{x}] + [\hat{x}, \frac{1}{i\hbar\alpha^2} \hat{p}] - [\frac{1}{i\hbar\alpha^2} \hat{p}, \hat{x}] - [\frac{1}{i\hbar\alpha^2} \hat{p}, \frac{1}{i\hbar\alpha^2} \hat{p}] \} \\
 &= \frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{i\hbar\alpha^2} \{ [\hat{x}, \hat{p}] - [\hat{p}, \hat{x}] \} \\
 &= \frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{i\hbar\alpha^2} \{ 2i\hbar \} \\
 &= 1
 \end{aligned}$$

3. 用算符  $a, a^+$  表示谐振子的 Hamilton 量

由  $a, a^+$  定义式将算符  $x, p$  用新算符  $a, a^+$  表示出来

$$\hat{a} = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \left[ \hat{x} - \frac{1}{i\hbar\alpha^2} \hat{p} \right] \quad (1)$$

$$\hat{a}^+ = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \left[ \hat{x} + \frac{1}{i\hbar\alpha^2} \hat{p} \right] \quad (2)$$

$$(2) + (1) \text{ 式：} x = \frac{1}{\sqrt{2}\alpha} [(2) + (1)] = \frac{1}{\alpha\sqrt{2}} [a^+ + a] \quad (3)$$

$$(2) - (1) \text{ 式：} \hat{p} = i\hbar \frac{\alpha}{\sqrt{2}} [(2) - (1)] = i\hbar \frac{\alpha}{\sqrt{2}} [a^+ - a] \quad (4)$$

将 (3) (4) 代入振子 Hamilton 量：

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 = \frac{1}{2\mu} i\hbar \frac{\alpha}{\sqrt{2}} [\hat{a}^+ - \hat{a}] i\hbar \frac{\alpha}{\sqrt{2}} [\hat{a}^+ - \hat{a}] + \frac{1}{2} \mu \omega^2 \frac{1}{\alpha\sqrt{2}} [\hat{a}^+ + \hat{a}] \frac{1}{\alpha\sqrt{2}} [\hat{a}^+ + \hat{a}] \\
 &= -\frac{\alpha^2 \hbar^2}{4\mu} [\hat{a}^+ \hat{a}^+ + \hat{a} \hat{a} - \hat{a}^+ \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^+] + \frac{1}{4\alpha^2} \mu \omega^2 [\hat{a}^+ \hat{a}^+ + \hat{a} \hat{a} + \hat{a}^+ \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^+]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{\hbar\omega}{4}[\hat{a}^+\hat{a}^+ + \hat{a}\hat{a} - \hat{a}^+\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^+] + \frac{1}{4}\hbar\omega[\hat{a}^+\hat{a}^+ + \hat{a}\hat{a} + \hat{a}^+\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^+] \\
&= \frac{1}{2}\hbar\omega[\hat{a}^+\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^+] \\
&= \frac{1}{2}\hbar\omega[\hat{a}^+\hat{a} + \hat{a}^+\hat{a} + 1] = \hbar\omega[\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}] \\
&= \hbar\omega[\hat{N} + \frac{1}{2}]
\end{aligned} \tag{5}$$

其中  $\hat{N} = \hat{a}^+\hat{a}$  称为粒子数算符

#### 4. $a, a^+, N$ 的物理意义

(1)  $a, a^+$  的物理意义

$$\hat{a} = \frac{\alpha}{\sqrt{2}}[\hat{x} - \frac{1}{i\hbar\alpha^2}\hat{p}] = \frac{\alpha}{\sqrt{2}}[\hat{x} + \frac{1}{\alpha^2}\frac{\partial}{\partial x}] = \frac{\alpha}{\sqrt{2}}x + \frac{1}{\alpha\sqrt{2}}\frac{\partial}{\partial x}$$

(6)

$$\hat{a}^+ = \frac{\alpha}{\sqrt{2}}[\hat{x} + \frac{1}{i\hbar\alpha^2}\hat{p}] = \frac{\alpha}{\sqrt{2}}x - \frac{1}{\alpha\sqrt{2}}\frac{\partial}{\partial x} \tag{7}$$

将  $a$  作用在能量本征态  $\psi_n(\alpha x)$  上：

$$\hat{a}\psi_n = [\frac{\alpha}{\sqrt{2}}x + \frac{1}{\alpha\sqrt{2}}\frac{\partial}{\partial x}]\psi_n = \frac{\alpha}{\sqrt{2}}x\psi_n + \frac{1}{\alpha\sqrt{2}}\frac{\partial}{\partial x}\psi_n \tag{8}$$

$$\text{由递推公式：} x\psi_n = \frac{1}{\alpha}\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} + \frac{1}{\alpha}\sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1} \tag{9}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\psi_n = \alpha\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} - \alpha\sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1} \tag{10}$$

(9)、(10) 代入 (8) 式得：

$$\begin{aligned}
\hat{a}\psi_n &= \frac{\alpha}{\sqrt{2}}[\frac{1}{\alpha}\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} + \frac{1}{\alpha}\sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}] + \frac{1}{\alpha\sqrt{2}}[\alpha\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} - \alpha\sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}] \\
&= \sqrt{n}\psi_{n-1}
\end{aligned} \tag{11}$$

$$\text{用 Dirac 符号表示为：} \hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \tag{12}$$

$$\text{同理有：} \hat{a}^+\psi_n = \sqrt{n+1}\psi_{n+1} \tag{13}$$

$$\hat{a}^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \tag{14}$$

其中  $|n\rangle, |n-1\rangle, |n+1\rangle$  等都是  $H$  的本征基矢,  $E_n, E_{n-1}, E_{n+1}$  是相应本征值

因为 振子能量只能以  $\hbar\omega$  为单位变化, 所以  $\hbar\omega$  能量单位可以看成是一个粒子,

称为“声子”，状态  $|n\rangle$  表示体系在此态中有  $n$  个粒子（声子）称为  $n$  个声子态。

显然有  $n|0\rangle=0, |0\rangle$  为振子基态的基矢

由 (12) 可看出算符  $a$  为粒子湮灭算符，由 (14) 可看出  $a^+$  为粒子产生算符。

下面进一步考察  $a^+$  的物理意义。

因为： $\hat{a}^+|0\rangle=\sqrt{0+1}|0+1\rangle\rightarrow|1\rangle=\frac{1}{\sqrt{1}}\hat{a}^+|0\rangle$

$$\hat{a}^+|1\rangle=\sqrt{1+1}|1+1\rangle$$

$$\rightarrow|2\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\hat{a}^+|1\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{1}}\hat{a}^+\hat{a}^+|0\rangle=\frac{1}{\sqrt{2!}}(\hat{a}^+)^2|0\rangle$$

同理：..... $|n\rangle=\frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^+)^n|0\rangle$

即用  $a^+$  作用  $|0\rangle$ （真空态） $n$  次，将产生  $n$  个声子

(2)  $N$  的物理意义

$$\hat{N}|n\rangle=\hat{a}^+\hat{a}|n\rangle=\hat{a}^+\sqrt{n}|n-1\rangle=\sqrt{n}\sqrt{(n-1)+1}|n\rangle=n|n\rangle$$

上式表明， $n$  是  $N$  算符的本征值，描写粒子的数目，故  $N$  称为粒子数算符。

## 二.占有数表象

以  $|n\rangle$  为基矢的表象称为占有数表象

### 1. 湮灭算符 $a$ 的矩阵元

$$\langle n'|\hat{a}|n\rangle=\sqrt{n}\langle n'|n-1\rangle=\sqrt{n}\delta_{n'n-1}$$

写成矩阵形式：

$$a=\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$

### 2. 产生算符 $a^+$ 的矩阵元

$$\langle n' | \hat{a}^+ | n \rangle = \sqrt{n+1} \langle n' | n+1 \rangle = \sqrt{n+1} \delta_{n'n+1}$$

$$\text{即：} a^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

3. 粒子数 N 的矩阵元

$$\langle n' | \hat{N} | n \rangle = \langle n' | \hat{a}^+ \hat{a} | n \rangle = \sqrt{n} \langle n' | \hat{a}^+ | n-1 \rangle = \sqrt{n} \sqrt{n} \langle n' | n \rangle = n \delta_{n'n}$$

所以 N 的矩阵元为：

$$N = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 3 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

注意：0, 1, 2, 3.....矩阵的行列式按此顺序编号

作业：书第 130 页，4.6

## 第五章 微扰理论

前几章介绍了量子力学的基本理论，使用这些理论解决了一些简单的问题。

如：

- (1) 一维无限深势阱问题
- (2) 线性谐振子问题
- (3) 势垒贯穿问题
- (4) 氢原子问题

这些问题都给出了问题的精确解析解。

然而，对于大量的实际问题，薛定谔方程能有精确解的情况很少。因此，量



子力学求问题近似解的方法就显得特别重要。

近似解问题分为两类

- (1) 体系的哈密顿量不是时间的显函数——定态问题
- (2) 体系的哈密顿两显含时间——状态之间的跃迁问题

我们重点是介绍第一类方法：a、定态微扰；b、变分法

## §5.1 非简并定态微扰理论

### 一、微扰体系方程

可精确求解的体系叫做未微扰体系，待求解的体系叫做微扰体系。假设体系的哈密顿量不显含时间，而且可以分为两部分：

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' \quad (1)$$

其中  $\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$  (2)

即由  $\hat{H}^{(0)}$  所描写的体系是可以精确求解的。(已知)

另一部分  $\hat{H}'$  是很小的，可以看作加于  $\hat{H}^{(0)}$  上的微小扰动。新在的问题是如何求解微扰后哈密顿量  $H$  的本征值和本征函数，即如何求解整个体系的薛定谔方程：

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (3)$$

当  $H' = 0$  时， $\psi_n = \psi_n^{(0)}, E_n = E_n^{(0)}$

当  $H' \neq 0$  时，引入微扰，使体系的能级发生移动。

既然是微扰，显然， $\psi_n^{(0)}$ 、 $E_n^{(0)}$  则应是波数和能量的主要部分。设：

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots$$

(4)

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \dots \quad (5)$$

其中  $E_n^{(0)}$ ， $\psi_n^{(0)}$  是零级近似， $E_n^{(1)}$ ， $E_n^{(2)} \dots$  和  $\psi_n^{(1)}$ ， $\psi_n^{(2)} \dots$  分别是体系能量和波函

数的一级修正和二级修正。它们具有不同的数量级。

## 二、关联方程

下面我们建立零级近似，各级修正之间的互相联系的方程，将 (4)(5) 代入 (3) 式得 (并把同数量级的写在一起)

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

这个等式的两边同级修正的项应相等，由此可得到下面一系列的关联奉承。

$$\text{零级} \quad \hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (6)$$

$$\text{— 级} \quad \hat{H}^{(0)}\psi_n^{(1)} + \hat{H}'\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} \quad (7)$$

$$\text{二级} \quad \hat{H}^{(0)}\psi_n^{(2)} + \hat{H}'\psi_n^{(1)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(2)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} \quad (8)$$

## 三、能量和波函数的一级修正

下面讨论  $E_n^{(0)}$  无简并的情况

上面的 (6) 式就是  $\hat{H}^{(0)}$  的本征方程，可精确求解 (已知)，(7) 式是一级修正所满足的方程。

将 (7) 式移项可化为：

$$[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}]\psi_n^{(1)} = -[\hat{H}' - E_n^{(1)}]\psi_n^{(0)} \quad (9)$$

将波函数的一级修正  $\psi_n^{(1)}$  按  $\hat{H}^{(0)}$  的本征函数系展开，即

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m c_m^{(1)} \psi_m^{(0)} \quad (10)$$

将 (10) 式代入 (9)，则得

$$\sum_m c_m^{(1)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_m^{(0)} = -(\hat{H}' - E_n^{(1)}) \psi_n^{(0)} \quad (11)$$

以  $\psi_k^{(0)*}$  左乘上式两边，并对全空间积分，利用  $\psi_n^{(0)}$  的正交归一性，可得

$$\sum_m C_m^{(1)} [E_m^{(0)} - E_n^{(0)}] \delta_{km} = E_n^{(1)} \delta_{kn} - \int \psi_k^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau$$

$$\text{或} \quad \sum_m C_m^{(1)} [E_m^{(0)} - E_n^{(0)}] \delta_{km} = E_n^{(1)} \delta_{kn} - H'_{kn} \quad (12)$$

$$C_k^{(1)} (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(1)} \delta_{kn} - H'_{kn} \quad (12)^*$$

$$\text{式中} \quad H'_{kn} = \int \psi_k^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (13)$$

称为微扰矩阵元。

### 1) 能量的一级修正

由 (12) 知，当  $k = n$  时， $\delta_{kn} = 1$ ，得

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau = H'_{nn} \quad (14)$$

即能量的一级修正  $E_n^{(1)}$  等于  $\hat{H}'$  在  $\psi_n^{(0)}$  态中的平均值。

### 2) 波函数的一级修正

当  $k \neq n$  时，由 (12)\* 式可得 (此  $k = m$  的项存在)

$$C_k^{(1)} = \frac{H'_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad k \neq n \quad (15)$$

将  $C_k^{(1)}$  代入 (10) 式 ( $\psi_n^{(1)} = \sum_m C_m^{(1)} \psi_m^{(0)}$ ) 得

$$\psi_n^{(1)} = \sum_k' \frac{H'_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_k^{(0)} \quad (k \neq n)$$

(16)

式中求和号  $\sum_k'$  右上角加一撇，以表示在对  $k$  求和时，要除开  $k = n$  的一项。

这样，能量和波函数的一级近似为：

$$\text{能量的一级近似：} \quad E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + H'_{nn} \quad (17)$$

$$\text{波函数的一级近似：} \quad \psi_n^{(1)} = \psi_n^{(0)} + \sum_k' \frac{H'_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_k^{(0)} \quad (18)$$

#### 四、能量的二级修正

$$\text{设 } \psi_n^{(2)} = \sum_m \psi_m^{(0)} C_m^{(2)} \quad (19)$$

代入 (8) 式，并利用零级和一级近似得：

$$\begin{aligned} \sum_m C_m^{(2)} E_m^{(0)} \psi_m^{(0)} + \hat{H}' \sum_m C_m^{(1)} \psi_m^{(0)} &= E_n^{(0)} \sum_m C_m^{(2)} \psi_m^{(0)} \\ &+ H'_{nn} \sum_m C_m^{(2)} \psi_m^{(0)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} \end{aligned} \quad (20)$$

用  $\psi_k^{(0)*}$  左乘上式并积分，得

$$C_k^{(2)} E_k^{(0)} + \sum_m C_m^{(1)} H'_{km} = E_n^{(0)} C_k^{(2)} + H'_{nn} C_k^{(1)} + E_n^{(2)} \delta_{kn}$$

当  $k = n$  时，注意到  $C_m^{(1)} = 0$ ，则由此式得能量的二级修正。

$$E_n^{(2)} = \sum_m C_m^{(1)} H'_{nm} = \sum_m \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} H'_{nm} = \sum_m \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (21)$$

在这里，我们用到了算符  $\hat{H}'$  的厄密性： $H'_{mn} = H'_{nm}^*$

∴能量的二级近似为：

$$E_n^{(2)} = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_m \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

(22)

波函数的二级修正 (略)

#### 五、讨论 (略)

1、微扰理论适用的条件：书第 135 页

$$\left| \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll 1 \quad (E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)}) \quad (23)$$

当 (23) 式满足时，计算一级修正一般就可得到相当精确的结果。但如果一级

修正为零，则必须计算二级修正。

从 (23) 式可以看出, 微扰理论的方法能否适用不仅取决于矩阵元  $H'_{mn}$  的大小, 同时还取决于能级间的间距  $|E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$ , 例如, 库仑场中体系的能级与量子数  $n$  的平方成反比, 当  $n$  增大时, 能级间的距离很小, 这时微扰理论就不适用了, 因此微扰理论只适用于计算低能级 ( $n\alpha$ ) 的修正。

**例：**书第 136 页

解：带电粒子在电场中的电势能为： $-e\xi x$  (电场力所做的功)

则体系的哈密顿算符是：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 - e\xi x$$

在静电场下, 最后一项很小, 因此令

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2$$

$$\hat{H}' = -e\xi x$$

详见书第 136-138

$$\text{注： } x\psi_n(x) = \frac{1}{\alpha} \left[ \sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}(x) + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}(x) \right]$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}$$

## §5.4 变分法

### 一、泛函的定义和例子

函数以数为自变元来定义, 泛函则以函数为自变元来定义。

对于函数  $f(x)$  [例如,  $f(x) = x^2$ ], 当函数  $x$  在区间  $[a, b]$  上一点的值给定时, 即得  $f(x)$  的对应值, 或者说函数  $f(x)$  是点函数; 当  $x$  在  $[a, b]$  上变动时,  $f(x)$  的

值相应地变动。

但是对于泛函  $f[x(t)]$  [例如  $f[x(t)] = \int_0^1 \{x(t)\}^2 dt$ ] , 只有当函数  $x(t)$  在数  $t$  的变化区间 ( 上例中为  $[0,1]$  ) 上各点的值全给定时, 才能得到泛函  $f[x(t)]$  的对应值, 或者说, 泛函  $f[x(t)]$  是线函数; 而只有当  $x(t)$  的函数形式变动时, 泛函  $f[x(t)]$  的值才会有所变动; 故称为  $t$  是函数  $x(t)$  的泛函, ( 即泛函是变函数的函数 )。

要指出的是泛函与复合函数之间的区别:

例如: 复合函数  $f[x(t)] = \{x(t)\}^2$ , 之所以表示的是  $x$  是  $t$  的函数,  $f$  又是  $x$  的函数, 即复合函数  $f[x(t)]$  是函数  $x(t)$  的函数, 然后,  $f[x(t)]|_{t=t_0} = f[x(t_0)] \Leftrightarrow f(t_0)$ , 即  $f[x(t)]$  仍是点函数。并非泛函那样的线函数。

泛函的例子:

$$1) f[x(t)] = \int_0^1 \{x(t)\}^2 dt$$

它与  $f = \sum_{i=1}^n x_i^2$  相象

$$2) g(x) = \int_a^b k(x, y)h(y)dy$$

这里则将  $g(x)$  看作  $h(y)$  的泛函及  $x$  的函数, 可记作  $g[h(y)](x)$

泛函的一般形式:

$$f[x(t)] = \int_a^b F(x(t), \dot{x}(t), \dots) dt$$

$$f[x(t)] = \int_a^b \dots \int_a^b F(x(t'), \dots x(t^n); \dots \dot{x}(t'), \dots \dot{x}(t^{(n)}); \dots) dt' \dots dt^{(n)}$$

函数  $F$  中后面的可包含  $x$  的高阶导数等。

## 二、变分法

### (一) 能量平均值

设体系哈密顿算符  $\hat{H}$  的本征值由小到大的顺序排列为:

$$E_0, E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$$

(1)

与这些本征值对应的本征函数是：

$$\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n \quad (2)$$

$E_0$  和  $\psi_0$  是基态能量和基态波函数。(设  $E_n$  是分立的，本征函数  $\psi_n$  组成正交归一系) 于是有：

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n \quad (3)$$

又设  $\psi$  是任意一个归一化的波函数，将  $\psi$  按  $\psi_n$  展开：

$$\psi = \sum_n a_n \psi_n \quad (4)$$

在  $\psi$  所描写的状态中，体系能量的平均值是

$$\bar{H} = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \quad (5)$$

将 (4) 代入 (5) 得：

$$\bar{H} = \sum_{m,n} a_m^* a_n \int \psi_m^* \hat{H} \psi_n d\tau$$

应用 (3) 式有

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \sum_{m,n} a_m^* a_n E_n \int \psi_m^* \psi_n d\tau \\ &= \sum_{m,n} a_m^* a_n E_n \delta_{mn} \\ &= \sum_n |a_n|^2 E_n \end{aligned} \quad (6)$$

由于  $E_0$  是基态能，所以有  $E_n > E_0 (n=1,2,\dots)$ ，在上式中用  $E_0$  代替  $E_n$ ，则：

$$\bar{H} \geq E_0 \sum_n |a_n|^2 = E_0$$

(6) 和 (7) 式给出：

$$E_0 \leq \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \quad (8)$$

这个不等式说明，用任意波函数  $\psi$  算出  $\hat{H}$  的平均值总是大于体系基态能量，而只有当  $\psi$  恰好是体系的基态波函数  $\psi_0$  时， $\hat{H}$  的平均值才等于基态能量  $E_0$ 。

上面讨论中曾假定  $\psi$  是归一化的，如果  $\psi$  不归一，则 (5) 式可写为：

$$\bar{H} = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (9)$$

(8) 式则应写为：

$$E_0 \leq \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (10)$$

根据上述基本原理，我们可以选取很多波函数：

$$\psi \rightarrow \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k;$$

称为试探波函数，来计算

$$\bar{H} \rightarrow \bar{H}_1, \bar{H}_2, \dots, \bar{H}_k$$

这些平均值中，最小的一个就最接近基态能量  $E_0$ ，即

$$\text{Min}[\bar{H}_1, \bar{H}_2, \dots, \bar{H}_k] \approx E_0$$

如果选取的试探函数越接近基态波函数，则  $H$  的平均值就越接近基态能量  $E_0$ ，

这就为我们提供了一个计算基态能量本征值的近似值的方法。

使用此方法求基态能量近似值还需要解决以下两个问题：

(1) 试探波函数  $\psi$  与  $\psi_0$  之间的偏差和平均值  $\bar{H}$  与  $E_0$  之间偏差的关系。

(2) 如何寻找试探波函数。

(二)  $\bar{H}$  与  $E_0$  的偏差和试探波函数的关系

由上面的分析可以看出，试探波函数越接近基态本征函数， $\bar{H}$  就越接近基态能量  $E_0$ 。

下面考察  $(\psi - \psi_0)$  会引起  $(\bar{H} - E_0)$  多大的偏差。

$$\text{设 } (\psi = \psi_0 + \alpha\varphi), \int \psi^* \psi d\tau = 1$$

其中  $\alpha$  是一常数， $\psi$  是归一波函数，但满足  $\psi_0$  所满足的同样的边界条件。



显然  $\varphi$  有多种多样的选取方式，通过引入  $\alpha\varphi$  就可构造出在  $\psi_0$  附近的任意变化的试探波函数，能量偏差：

$$\begin{aligned}\bar{H} - E_0 &= \int \psi^* (\hat{H} - E_0) \psi d\tau \\ &= \int (\psi_0 + \alpha\varphi)^* (\hat{H} - E_0) (\psi_0 + \alpha\varphi) d\tau \\ &= \int \psi_0^* (\hat{H} - E_0) \psi_0 d\tau + \alpha \int \psi_0^* (\hat{H} - E_0) \varphi d\tau + \alpha^* \int \psi_0^* (\hat{H} - E_0) \psi_0 d\tau \\ &\quad + |\alpha|^2 \int \varphi^* (\hat{H} - E_0) \varphi d\tau = |\alpha|^2 \int \varphi^* (\hat{H} - E_0) \varphi d\tau\end{aligned}$$

可见，若  $\alpha$  是一小量，而波函数偏差  $(\psi - \psi_0) = \alpha\varphi$  是一阶小量。那么

$$\bar{H} - E_0 = |\alpha|^2 \int \varphi^* (\hat{H} - E_0) \varphi d\tau \quad \text{为二阶小量。}$$

也就是说， $\alpha$  是小量， $\psi$  与  $\psi_0$  很接近，则  $\bar{H}$  与  $E_0$  更接近。

### (三) 如何选取试探波函数

通常是根据物理上的直觉去猜测。

(1) 根据体系的哈密顿的形式和对称性推测合理的试探函数。

(2) 试探波函数要满足问题的边界条件。

(3) 为了有选择的灵活性，试探波函数应包含一个或多个待调整的参数，这些参数称为变分函数。

(4) 当  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ ，而  $\hat{H}_0$  的本征函数有解析解，则该解析解可作为试探波函数。

### (四) 变分法

有了试探波函数，我们就可以计算  $\bar{H}$ 。

$$\bar{H} = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \bar{H}(\lambda)$$

而能量平均值是变分参数  $\lambda$  的函数，欲使  $\bar{H}(\lambda)$  取极值，则要求：

$$\frac{d\bar{H}(\lambda)}{d\lambda} \equiv \frac{d \langle H(\lambda) \rangle}{d\lambda} = 0$$

上式就可以定出试探波函数中的变分参数是  $\lambda$  取何值时  $\bar{H}(\lambda)$  有最小值。所得结果就是  $E_0$  的近似值。

例：

1、选取试探波函数： $\varphi(x) = Ae^{-\gamma x^2}$

其中 A 为归一化常数， $\gamma$  是变分参量，这个试探波函数的合理性有：

(1)  $\varphi(x)$  是光滑连续的函数

(2) 关于  $x=0$  对称，满足边界条件

$$\text{即当 } |x| \rightarrow \infty, \psi \rightarrow 0$$

(3)  $\varphi(x)$  是高斯函数，高斯函数有很好的性质，可作解析积分，且有积分表可查。

2、对试探波函数归一化

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x) * \varphi(x) dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\gamma x^2} dx = |A|^2 \sqrt{\frac{\pi}{2\gamma}}$$

$$|A|^2 = \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi}}$$

3、求能量平均值

$$\begin{aligned} \bar{H}(\gamma) &= \int_{-\infty}^{\infty} \varphi * \hat{H} \varphi dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma x^2} \hat{H} e^{-\gamma x^2} dx \\ &= |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma x^2} \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \right] e^{-\gamma x^2} dx \\ &= |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hbar^2}{\mu} \gamma e^{-2\gamma x^2} dx + |A|^2 \left[ \frac{1}{2} \mu \omega^2 - \frac{2\hbar^2}{\mu} \gamma^2 \right] \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2\gamma x^2} dx \\ &= |A|^2 \frac{\hbar^2}{\mu} \sqrt{\frac{\pi}{2\gamma}} + |A|^2 \left[ \frac{1}{2} \mu \omega^2 - \frac{2\hbar^2}{\mu} \gamma^2 \right] \frac{1}{4\gamma} \sqrt{\frac{\pi}{2\gamma}} \\ &= \frac{\hbar^2}{2\mu} \gamma + \frac{1}{8} \mu \omega^2 \gamma^{-1} \end{aligned}$$

4、变分求极值

$$\frac{d\bar{H}(\gamma)}{d\gamma} = \frac{\hbar^2}{2\mu} - \frac{1}{8}\mu\omega^2\gamma^{-2} = 0$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{\mu\omega}{\hbar} \quad \gamma^{-1} = \frac{2\hbar}{\mu\omega}$$

代入上式得基态能量近似值为：

$$\bar{H} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{2} \frac{\mu\omega}{\hbar} + \frac{1}{8} \mu\omega^2 \frac{2\hbar}{\mu\omega} = \frac{1}{2} \hbar\omega$$

这正是精确的一维谐振子的基态能量。

代入试探波函数，得：

$$\phi(x) = Ae^{-\gamma x^2} = \left[ \frac{\mu\omega}{\pi\hbar} \right]^{1/4} e^{-\mu\omega x^2 / 2\hbar} = \psi_0(x)$$

正是一维谐振子基态波函数。