

量子力学

绪言

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院

hyang@ustc.edu.cn

September 3, 2023

目录

- 1 一般性资讯
 - 教师与助教
 - 作业与考试计划

- 2 绪言
 - 玻尔旧量子论
 - 矩阵力学的诞生

欢迎同学们来到本课堂学习

量子力学

几句说在课前的话

任课教师信息：

姓名：杨焕雄

电话：18949882795

邮箱：hyang@ustc.edu.cn

教学经历：此次教学是本人第 13 次主讲本科生的量子力学。

课程助教：

① 陈阳, 13894541869, ustccy@mail.ustc.edu.cn

② 谢子晗, 18921205018, xzh1006@mail.ustc.edu.cn

教材：

J. Sakurai, et al, *Modern quantum mechanics*, 2e, CUP, 2017.

参考书推荐

- ① 钱伯初, 量子力学, 高等教育出版社, 2006 年 1 月.
- ② 张永德, 量子力学 (第四版), 科学出版社, 2019 年 8 月.
- ③ J. Sakurai, et al, *Modern quantum mechanics*, 3e, CUP, 2021.
- ④ J. Townsend, *A modern approach to quantum mechanics*, 2e, University Science Books, 2012.
- ⑤ C.Cohen-Tannoudji et al, *Quantum mechanics*, 2e, Wiley, 2020.
- ⑥ D.Griffiths, *Introduction to quantum mechanics*, 3e, CUP, 2018.
- ⑦ P.Kok, *A first introduction to quantum physics*, Springer, 2018.
- ⑧ J. Zamastil, *Understanding the path from classical to quantum mechanics*, Springer, 2023.
- ⑨ P.Kaye, *An introduction to quantum computing*, OUP, 2007.
- ⑩ G.Auletta et al, *Quantum mechanics for thinkers*, Pan Stanford, 2014.

作业与考试的计划：

- ① 课程正式开始后，每周约布置 3 道左右习题 (有例外). 尽可能不采用 Sakurai 原著上的题目 (因为存在诱人放弃独立思考的题解).
- ② 作业将作为平时成绩的一部分评分. 建议助教把评分标准落实在是否独立完成，习题答案的正确与否不作过分强调.
- ③ 平时成绩也包括对课堂提问的参与. 平时成绩比重为 20%.
- ④ 考试分期中考试 (闭卷) 和期末考试两次 (期终开卷, 会包含教学组其他老师所命试题), 比重分别为 20% 和 60%.

提示：

考题的难易程度与作业持平、但不会考平时作业中布置过的习题原题. **考题命题的原则是：**只要考生平时学习中认真听讲、积极复习、独立完成作业，就可以取得 75 分以上的好成绩.

教学特点：

自我评价：

- ① 通俗性欠佳，做不到深入浅出.
- ② 语言能力一般，不会讲故事、不风趣.
- ③ 普通话水平低下，许多汉字的发音不准确. 声音不够洪亮 (请大家尽量集中注意力听讲).

以教学内容的取舍论，量子力学零基础、愿意进行独立思考并在课后钻研老师推荐的参考文献的学生上我的这门课比较合适.

本课程全程使用电子版课件进行教学. 教学课件的学生版会在课堂教学完成后上传到 **BB** 网上供大家参考.

课件下载网址：

<https://www.bb.ustc.edu.cn>

教学改革：

传统的量子力学课程一般是从介绍实物粒子的波动性：

- 电子衍射实验
- 德布罗意物质波假设
- 波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$
- 薛定谔方程

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

出发组织课堂教学的。这一方面在组织结构上与原子物理等入门课程有些雷同和重复，容易引起审美疲劳，另一方面也不完全符合量子力学发展的历史真实。

与此不同，本课堂将通过介绍量子力学之父 Heisenberg 的矩阵力学引导大家开始量子力学学习之旅。

量子力学之父：

Werner Heisenberg(1901-1976) 德国著名物理学家、哲学家.

- 1925 年他建立了矩阵力学, 从而成为量子力学的主要创始人, 1932 年诺贝尔物理学奖金获得者.
- 1927 年他提出的不确定度关系,

$$\Delta x \Delta p \sim h$$

使他成为量子力学哥本哈根学派的代表人物之一, 并跻身于 20 世纪著名哲学家的行列.

Werner Heisenberg, 1901-1976



玻尔旧量子力学

为了克服 Rutherford 原子的稳定性困难, 玻尔(1913 年)建立了一个改进版的氢原子有核模型:

- ① 电子在围绕原子核的稳定轨道上运动. 这些稳定轨道是量子化(离散化)的:

$$\oint p dx = \int_0^T \mu \dot{x}^2 dt = nh, \quad n \in \mathbb{N}^+$$

或者电子轨道角动量的取值只能是约化普朗克常数 $\hbar$ 的整数倍¹:

$$L = n\hbar.$$

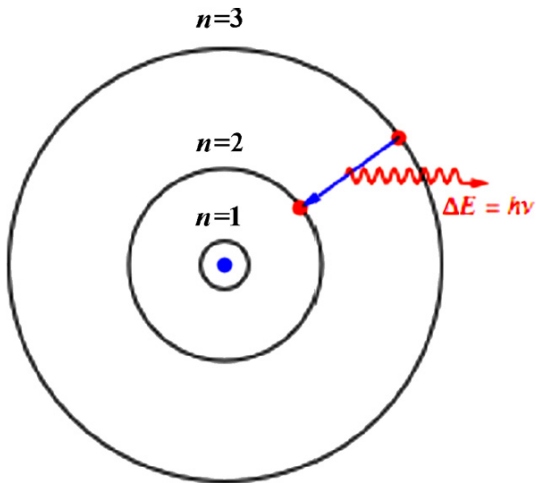
- ② 与经典电动力学的预测相背, 电子在稳定轨道上运动时不向外发射电磁辐射.
- ③ 电子的轨道半径不能连续变化, 但可以突变. 突变时伴有电磁辐射的发射或吸收:

$$\nu_{i \rightsquigarrow f} := \nu_{fi} = (E_f - E_i)/h$$

¹约化普朗克常数定义为 $\hbar = h/2\pi$, 其取值为:

$$\hbar \approx 1.05 \times 10^{-34} \text{ 焦耳} \cdot \text{秒}$$

Bohr model of hydrogen atom:



玻尔模型的成就与缺陷：

- ① 理论上预测了原子的大小：

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \approx 0.53 \times 10^{-10} \text{ 米}$$

- ② 写出了正确的氢原子能级公式，

$$E_n = -\frac{\mu}{2\hbar^2 n^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = - (13.6/n^2) \text{ eV}, \quad n \in \mathbb{N}^+$$

这个公式是后来 Heisenberg、Schrodinger 等人建立的新量子力学的试金石。

- ③ 奠定了氢原子光谱频率计算的理论基础。
- ④ 没有给出氢原子中在稳定轨道上作加速运动的电子不向外发射电磁辐射的理由。
- ⑤ 不能预测原子光谱的谱线强度。
- ⑥ 很难构造多电子原子的玻尔模型。

玻尔模型最大的成功在于正确地描写了氢原子光谱的频率分布：

$$h\nu_{m \rightsquigarrow n} = h\nu(m, n) = E_n - E_m = \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2} \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

即，

$$\nu(m, n) = Rc \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

式中

$$R = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \approx 1.097 \times 10^7 \text{ 米}^{-1}$$

称为 Rydberg 常数. 由此知氢原子的谱线频率服从所谓 Ritz 结合律：

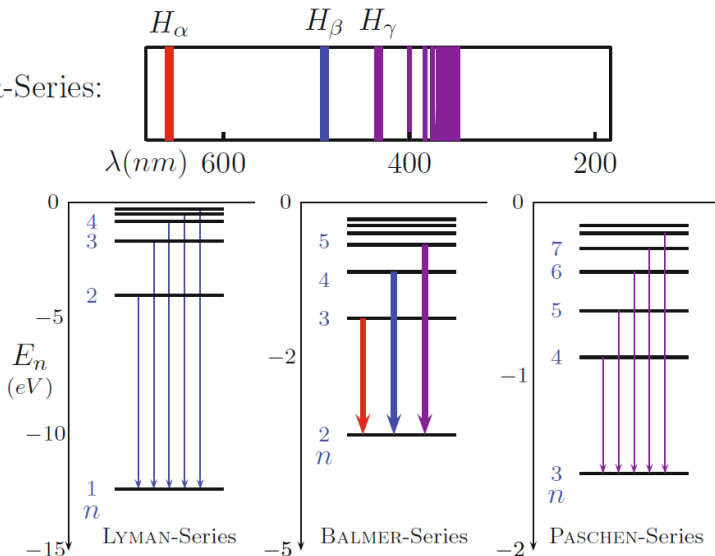
$$\begin{aligned}\nu(m_1, n_2) &= \nu(m_1, n_1) + \nu(n_1, n_2), \\ \nu(m, n) &= -\nu(n, m),\end{aligned}$$

所以，

$$\nu(n, n) = 0$$

Balmer-series of hydrogen atom:

BALMER-Series:



Heisenberg 的顿悟

1925 年, Heisenberg 重新审视了氢原子的玻尔模型.

受 Einstein 创建狭义相对论时哲学思想的启发, Heisenberg 顿悟到:

量子物理正确的理论描写中只应出现实验上可以测量的物理量.

具体地说,

- ① 因为谱线频率是一个实验上可以测量的物理量, 它们应进入到量子理论中. 并且, 新量子力学必须接受 Ritz 结合律的制约.
- ② 对于处于定态的氢原子而言, 核外电子是否沿一条确定的轨道运动实际上无法通过实验检验. 因此, 应该从新量子力学中摒弃电子的位置坐标这个虚构概念.
- ③ 谱线的强度是一个可观测量, 新量子力学应该有它的一席之地.

在氢原子的玻尔模型中, 若核外电子在第 n 个轨道上运动, 则其位置矢径可按 Fourier 变换表达为:

$$\mathbf{r}(n, t) = \sum_{\alpha=-\infty}^{+\infty} \mathbf{a}(n, \alpha) \exp[-i\omega(n)\alpha t]$$

为方便计, 以下仅考虑电子位置矢径 $\mathbf{r}(n, t)$ 的一个笛卡尔直角分量:

$$x(n, t) = \sum_{\alpha=-\infty}^{+\infty} a(n, \alpha) \exp[-i\omega(n)\alpha t]$$

式中的 Fourier 展开参数须满足条件

$$a(n, \alpha) = [a(n, -\alpha)]^*$$

以保证电子位置坐标 $x(n, t)$ 的实数性. 按照 $x(n, t)$ 的 Fourier 级数, 可把玻尔-索莫菲量子化条件

$$nh = \int_0^{2\pi/\omega(n)} \mu[\dot{x}(n, t)]^2 dt$$

重新写为：

$$nh = 2\pi\mu \sum_{\alpha=-\infty}^{+\infty} \alpha^2 \omega(n) |a(n, \alpha)|^2$$

求其对量子数 n 的导数², 我们有：

$$h = 2\pi\mu \sum_{\alpha=-\infty}^{+\infty} \alpha \frac{d}{dn} \left[\alpha \omega(n) |a(n, \alpha)|^2 \right]$$

²注意到量子数 n 的定义域为正整数, 此处的导数应按差分理解：

$$h = 2\pi\mu \sum_{\alpha=-\infty}^{+\infty} \left[\alpha \omega(n + \alpha) |a(n + \alpha, \alpha)|^2 - \alpha \omega(n) |a(n, \alpha)|^2 \right]$$

Heisenberg 重新审查了玻尔模型中的上述结果.

- 他认为, 既然实验上无法证实电子轨道这个概念, 那么电子的位置坐标 $x(n, t)$ 本身及其 Fourier 级数

$$x(n, t) = \sum_{\alpha=-\infty}^{+\infty} x_{n\alpha}, \quad x_{n\alpha} = a(n, \alpha) \exp[-i\omega(n)\alpha t]$$

实际上都是无意义的, 应该抛弃.

- 受经典电动力学电偶极辐射平均功率³

$$P = \frac{e^2}{3c^3} |\ddot{x}(n, t)|^2$$

的启发, 他认为虽然级数 $x(n, t)$ 本身无意义, 但其分量 x_{nm} 可用于描写电子在能级 E_n 与 E_m 之间发生自发跃迁, 因此是一个可观测物理量. Heisenberg 建议用

$$P(n, m) = \frac{e^2}{3c^3} |\ddot{x}_{nm}|^2$$

描写光谱线 $\nu(n, m)$ 或者 $\nu(m, n)$ 的强度.

³这里用了高斯单位制.

Heisenberg 的想法可以更准确地小结如下：

- 新的量子力学理论应摒弃实验上无法观测的电子位置坐标 $x(n, t)$ ，但保持其 Fourier 级数中的所有项

$$\left\{ a(n, \alpha) \exp[-i\omega(n)\alpha t]; \quad \alpha = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \right\}$$

并做代换

$$\begin{aligned} a(n, \alpha) &\rightsquigarrow a(n, n - \alpha), \\ \omega(n)\alpha &\rightsquigarrow \omega(n, n - \alpha) = \omega(n - \alpha) - \omega(n) \end{aligned}$$

从而在新量子力学理论中应存在一个数组：

$$\left\{ x_{nm} = a(n, m) \exp[-i\omega(n, m)t]; \quad n, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \right\}$$

它取代了 Bohr 旧量子力学理论中电子位置坐标 $x(n, t)$ 的地位。换言之，Heisenberg 假设：电子的位置在新量子力学中应由数组 $\{x_{nm}\}$ 表示。

- 谱线 $\nu(n, m)$ 的强度可用电子在能级 E_n 与 E_m 之间发生自发跃迁的辐射功率表征:

$$P(n, m) = \frac{e^2}{3c^3} [\omega(n, m)]^4 |x_{nm}|^2$$

因此, 可以把 x_{nm} 或 $a(n, m)$ 诠释为此跃迁过程发生的概率幅.

- 两条谱线 $\nu(n, m)$ 与 $\nu(m, n)$ 应具有相同的强度⁴, $|x_{nm}|^2 = |x_{mn}|^2$. 从而 $x_{mn} = x_{nm}e^{i\theta}$ 或者 $x_{mn} = x_{nm}^*e^{i\theta}$, 此处 $\theta \in \mathbb{R}$. 因为

$$x_{nm} = a(n, m) \exp[-i\omega(n, m)t],$$

而

$$\exp[-i\omega(m, n)t] = \exp[i\omega(n, m)t] = \{\exp[-i\omega(n, m)t]\}^*$$

所以 $x_{mn} = x_{nm}e^{i\theta}$ 不可能成立. 自洽条件 $|x_{nm}|^2 = |x_{mn}|^2$ 只能转化为 $x_{mn} = x_{nm}^*e^{i\theta}$, 亦即:

$$a(m, n) = [a(n, m)]^* e^{i\theta}$$

式中 $\theta \in \mathbb{R}$ 是一个待定的实参数.

⁴此论断可以看做是对氢原子光谱观测事实的归纳.

- 摒弃玻尔-索莫菲量子化条件, 代之以

$$h = 4\pi\mu \sum_{\alpha=0}^{+\infty} \left\{ |a(n, n+\alpha)|^2 \omega(n, n+\alpha) + |a(n, n-\alpha)|^2 \omega(n, n-\alpha) \right\}$$

此式后来被称为 **Heisenberg** 量子化条件.

- **Bohr** 旧量子力学中描写粒子轨道运动的力学量在新量子力学中都要用一个数组替代:

$$\mathcal{O}(n, t) \rightsquigarrow \left\{ o(n, m) \exp[-i\omega(n, m)t] \right\}$$

已经看到 $x(n, t) \rightsquigarrow \{a(n, m)e^{-i\omega(n, m)t}\}$. 那么, $[x(n, t)]^2$ 作为简谐振子势能的核心组件, 它自然也是一个有效力学量, 在新量子力学中也应替换为一个数组:

$$[x(n, t)]^2 \rightsquigarrow \left\{ b(n, m) \exp[-i\omega(n, m)t] \right\}$$

为了保证频率的 **Ritz** 结合律, **Heisenberg** 顿悟到 $b(n, m)$ 与 $a(n, m)$ 之间的关系只能是:

$$b(n, m) = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} a(n, l)a(l, m)$$

- 依据

$$b(m, n) = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} a(m, l)a(l, n)$$

性质 $a(m, n) = [a(n, m)]^* e^{i\theta}$ 意味着:

$$b(m, n) = [b(n, m)]^* e^{2i\theta}$$

考虑到不同力学量性质上的一致性, Heisenberg 认识到应该取 θ 使得 $e^{2i\theta} = e^{i\theta}$, 即取 $\theta = 0$ 或者 $\theta = 2n\pi$.⁵ 如此, 力学量数组 $b(m, n)$ 和 $a(m, n)$ 具有类似的性质:

$$b(m, n) = [b(n, m)]^*, \quad a(m, n) = [a(n, m)]^*$$

- Heisenberg 与导师 Born 交流后, Born 辨认出 Heisenberg 规定的运算实际上是矩阵乘法, Heisenberg 引入的力学量数组实际上是一些厄米矩阵. Heisenberg 建立的新量子力学因此在历史上曾一度被称为矩阵力学.

⁵这里默认 n 为一整数.

事实上, 我们以数组 $\{x_{nm}\}$ 的成员 x_{nm} 作为矩阵元可以构造一个矩阵:

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_{nm} \end{bmatrix}$$

式中

$$x_{nm} = a(n, m) \exp[-i\omega(n, m)t]$$

显然,

- 矩阵 $\mathbf{X}^2$ 的矩阵元构造为:

$$\mathbf{X}^2 = \begin{bmatrix} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} x_{nl}x_{lm} \end{bmatrix}, \quad \rightsquigarrow \quad (\mathbf{X}^2)_{nm} = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} x_{nl}x_{lm}$$

- 倘若令 $(\mathbf{X}^2)_{nm} = b(n, m) \exp[-i\omega(n, m)t]$, $\mathbf{X}^2$ 的矩阵元又可写为:

$$b(n, m) = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} a(n, l)a(l, m)$$

这正是 Heisenberg 定义的运算规则.

我们看到, 玻尔模型中电子的位置坐标 $x(n, t)$ 在 Heisenberg 矩阵力学中被替换为一个矩阵

$$\mathbf{X} = [x_{nm}], \quad x_{nm} = a(n, m) \exp[-i\omega(n, m)t]$$

- $\mathbf{X}$ 是无穷行、无穷列的方阵, 矩阵元 x_{nm} 诠释为电子在能级 E_n 与 E_m 之间自发跃迁的概率幅.
- 因为 $\omega(n, n) = 0$, 电子不能向同一能级跃迁:

$$a(n, n) = 0, \quad \rightsquigarrow \quad x_{nn} = 0$$

换言之, 矩阵 $\mathbf{X}$ 对角线上的矩阵元俱为零.

- 因为

$$[a(n, m)]^* = a(m, n), \quad \omega(n, m) = -\omega(m, n)$$

$\mathbf{X}$ 的矩阵元具有性质:

$$[x_{nm}]^* = x_{mn}$$

换言之, $\mathbf{X}$ 是厄米矩阵.

- ① 值得注意的是, 并非只有电子的位置坐标在矩阵力学中要替换为厄米矩阵. 事实上, **经典力学体系中所有的力学量在矩阵力学中均须替换为厄米矩阵.**

考虑跃迁矩阵元 x_{nm} 的时间导数,

$$\dot{x}_{nm} = -ia(n, m)\omega(n, m)\exp[-i\omega(n, m)t] = -\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)x_{nm}$$

亦即:

$$\dot{x}_{nm} = \frac{1}{i\hbar} \left[\sum_{l=-\infty}^{+\infty} x_{nl}(E_l\delta_{lm}) - \sum_{l=-\infty}^{+\infty} (E_n\delta_{nl})x_{lm} \right] = \frac{1}{i\hbar} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} [x_{nl}h_{lm} - h_{nl}x_{lm}]$$

此处约定 $h_{nm} := E_n\delta_{nm}$. 倘若引入厄米矩阵,

$$\mathbf{H} = [h_{nm}]$$

习惯上称之为体系的 Hamilton 矩阵, $\dot{x}_{nm}$ 服从的方程可以表达为矩阵形式:

$$\dot{\mathbf{X}} = \frac{1}{i\hbar} (\mathbf{XH} - \mathbf{HX})$$

这里, Heisenberg 引入了量子力学中一种极其重要的运算: **矩阵之间的对易子**

$$[A, B] = AB - BA$$

籍此可以把上述 Heisenberg 运动方程重新表达为:

$$\dot{X} = \frac{1}{i\hbar}[X, H]$$

● 完整的 Heisenberg 运动方程是:

$$\dot{X} = \frac{1}{i\hbar}[X, H], \quad \dot{P} = \frac{1}{i\hbar}[P, H]$$

此处 P 是电子的动量在矩阵力学中对应的厄米矩阵:

$$P = \mu\dot{X} = [p_{nm}],$$

对于保守力体系,

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + V(X)$$

- **Heisenberg** 假设牛顿第二定律替换为矩阵形式后在量子力学中仍成立,

$$\dot{\mathbf{P}} = -\frac{\partial V(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{X}}$$

因此, 必须有:

$$[\mathbf{P}, \mathbf{H}] = -i\hbar \frac{\partial V(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{X}}$$

换言之,

$$[\mathbf{P}, V(\mathbf{X})] = -i\hbar \frac{\partial V(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{X}}$$

试问此式的成立意味着什么? 特别地, 厄米矩阵 $\mathbf{X}$ 与 $\mathbf{P}$ 是否对易?

构造 $\mathbf{X}$ 与 $\mathbf{P}$ 的对易子,

$$\Omega := [\mathbf{X}, \mathbf{P}]$$

我们看到:

$$\dot{\Omega} = [\dot{\mathbf{X}}, \mathbf{P}] + [\mathbf{X}, \dot{\mathbf{P}}] = \left[\frac{1}{\mu} \mathbf{P}, \mathbf{P} \right] - \left[\mathbf{X}, \frac{\partial V(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{X}} \right] = 0$$

即 Ω 是一个与时间无关的常数矩阵.

事实上, 倘若注意到位置坐标矩阵与动量矩阵的矩阵元分别是 x_{nm} 和 $p_{nm} = \mu \dot{x}_{nm}$, 且

$$x_{nm} = a(n, m) \exp[-i\omega(n, m)t]$$

以及

$$\dot{x}_{nm} = -i\omega(n, m)a(n, m) \exp[-i\omega(n, m)t] = -i\omega(n, m)x_{nm}$$

我们有 $p_{nm} = -i\mu x_{nm}\omega(n, m)$, 且:

$$\begin{aligned}\Omega_{nm} &= (XP - PX)_{nm} \\ &= \sum_{l=-\infty}^{+\infty} [x_{nl}p_{lm} - p_{nl}x_{lm}] \\ &= -i\mu \sum_{l=-\infty}^{+\infty} [x_{nl}x_{lm}\omega(l, m) - x_{nl}x_{lm}\omega(n, l)] \\ &= -i\mu \sum_{l=-\infty}^{+\infty} x_{nl}x_{lm} [\omega(l, m) - \omega(n, l)]\end{aligned}$$

Ω 的对角矩阵元为：

$$\begin{aligned}\Omega_{nn} &= -i\mu \sum_{l=-\infty}^{+\infty} x_{nl}x_{ln} [\omega(l, n) - \omega(n, l)] \\&= 2i\mu \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |x_{nl}|^2 \omega(n, l) \\&= 2i\mu \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |a(n, l)|^2 \omega(n, l) \\&= 2i\mu \sum_{\alpha=-\infty}^{+\infty} |a(n, n + \alpha)|^2 \omega(n, n + \alpha) \\&= 2i\mu \sum_{\alpha=0}^{+\infty} [|a(n, n + \alpha)|^2 \omega(n, n + \alpha) + |a(n, n - \alpha)|^2 \omega(n, n - \alpha)]\end{aligned}$$

最后一步使用了 $\omega(n, n) = 0$ 的实验事实. 进一步使用 Heisenberg 量子化条件, 可知:

$$\Omega_{nn} = i\hbar$$

Ω 的非对角矩阵元均为零. 理由如下. 通过求 Ω_{nm} 的时间导数可知:

$$\begin{aligned} 0 &= \dot{\Omega}_{nm} \\ &= -i\mu \sum_{l=-\infty}^{+\infty} (\dot{x}_{nl}x_{lm} + x_{nl}\dot{x}_{lm}) [\omega(l, m) - \omega(n, l)] \\ &= -\mu \sum_{l=-\infty}^{+\infty} x_{nl}x_{lm} [\omega(n, l) + \omega(l, m)] [\omega(l, m) - \omega(n, l)] \\ &= -\mu\omega(n, m) \sum_{l=-\infty}^{+\infty} x_{nl}x_{lm} [\omega(l, m) - \omega(n, l)] \\ &= -i\omega(n, m)\Omega_{nm} \end{aligned}$$

对于非对角矩阵元 Ω_{nm} 而言, $n \neq m$, 我们有 $\omega(n, m) \neq 0$. 所以,

$$\Omega_{nm} = 0, \quad (n \neq m)$$

综合起来, 即有:

$$\Omega_{nm} = i\hbar\delta_{nm}$$

亦即：

$$[X, P] = i\hbar I$$

此式称为量子力学基本对易关系，它是 Heisenberg 测不准原理的理论基础。

- ① Heisenberg 矩阵力学建立后，Pauli 立刻将其用于氢原子并成功地求出了玻尔能级公式。物理学界开始接受矩阵力学。
- ② 好事成双。1926 年，Schrödinger 在德布罗意物质波假设的基础上建立了波动力学，

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$$

也成功地求出了氢原子的玻尔能级公式。

- ③ 人们很快认识到：矩阵力学与波动力学事实上是等价的。它们其实是量子力学理论的既不同、又等价的表达方式。
- ④ 1927 年，Born 提出了量子力学的概率诠释。至此，量子力学的理论框架基本上建立起来了。
- ⑤ 1964 年以来，随着 Bell 不等式的提出与对量子纠缠现象研究的深入，爆发了量子力学的第二次革命。

附录：海森堡量子化条件的“推导”

海森堡量子化条件来源于玻尔-索莫菲量子化条件. 后者在本讲义正文中已经表达为：

$$h = 2\pi\mu \sum_{\alpha=-\infty}^{+\infty} \alpha \frac{d}{dn} \left[\alpha \omega(n) |a(n, \alpha)|^2 \right]$$

回忆微商的定义式

$$\frac{df(x)}{dx} = \lim_{a \rightarrow 0} \left[\frac{f(x+a) - f(x)}{a} \right]$$

并注意到参数 α 离散化取值, 玻尔-索莫菲量子化条件中对量子数 n 的微商实际上应按差分理解：

$$h = 2\pi\mu \sum_{\alpha=-\infty}^{+\infty} \left[\alpha \omega(n+\alpha) |a(n+\alpha, \alpha)|^2 - \alpha \omega(n) |a(n, \alpha)|^2 \right]$$

过渡到矩阵力学需要在上式中做代换：

$$a(n, \alpha) \rightsquigarrow a(n, n - \alpha), \quad \alpha \omega(n) \rightsquigarrow \omega(n, n - \alpha) = \omega(n - \alpha) - \omega(n)$$

如此, 玻尔-索莫菲量子化条件就演变成了海森堡量子化条件:

$$h = -2\pi\mu \sum_{\alpha=-\infty}^{+\infty} \left[\omega(n + \alpha, n) |a(n + \alpha, n)|^2 - \omega(n, n - \alpha) |a(n, n - \alpha)|^2 \right]$$

再注意到 $\omega(n, n) = 0$, $\omega(m, n) = -\omega(n, m)$ 以及跃迁振幅服从的性质 $|a(m, n)| = |a(n, m)|$, 我们最终可以把海森堡量子化条件表达为:

$$h = 4\pi\mu \sum_{\alpha=0}^{+\infty} \left[\omega(n, n + \alpha) |a(n, n + \alpha)|^2 + \omega(n, n - \alpha) |a(n, n - \alpha)|^2 \right]$$

这正是期待的结论.

量子力学

Chapter1. 量子力学体系的态与力学量

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院

hyang@ustc.edu.cn

September 10, 2023

目录

1 Stern-Gerlach 实验

- 电子自旋的发现
- Stern-Gerlach 实验的启迪

2 量子态与力学量

- 量子态假设
- 态叠加原理
- Hilbert 空间中的内积
- 对偶的 Hilbert 空间
- 线性算符
- 厄米算符
- 投影算符
- 纯态及其密度算符
- 纯态下力学量系综平均值的计算

Stern-Gerlach 实验

我们现在正式开始量子力学课程的学习之旅。

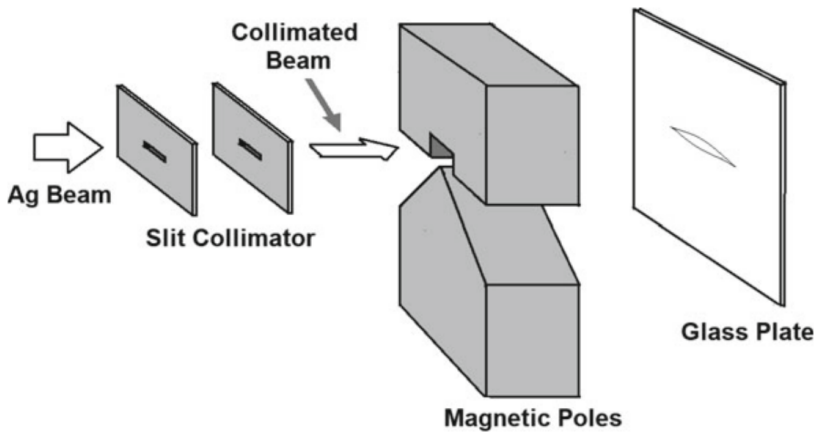
鉴于某些同学已经或多或少地开启了自学模式,且主力参考书是

- ① J. J. Sakurai *et al*, [Modern quantum mechanics](#), 3e, CUP, 2021
- ② J. S. Townsend, [A modern approach to quantum mechanics](#), 2e, USIBOOKS, 2012

从节省时间成本和活跃学习气氛两方面考虑,本次课程我们舍弃从分析电子双缝干涉现象出发的传统路线,也从分析 Stern-Gerlach 实验开始我们的学习。

Stern-Gerlach 实验是量子物理发展史上的一个重大事件:

- 1922 年.
- 电中性粒子在非均匀磁场中的运动.
- 电子携带着一种内禀的角动量,称为自旋.



Stern-Gerlach 实验：

一束中性银原子进入到非均匀磁场中运动方向发生偏折的现象.

按照经典电动力学,

- 一个电中性粒子若在外磁场中受力, 它必然携带着非零的磁偶极矩 μ :

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

- 银原子虽然是电中性粒子, 但它由带正电的原子核与 47 个带负电的核外电子构成. 因为原子核很重, 银原子的核磁矩在 SG 实验中的作用可以忽略不计. 此外, 基态情形下 46 个内层电子的总磁矩等于零. 所以, **基态银原子的磁矩来源于其价电子的磁矩.**
- 一个带电粒子具有磁矩, 意味着它具有轨道角动量:

$$\mu = \frac{IA}{c} = \frac{1}{c} \left(\frac{q}{T} \right) \pi r^2 = \frac{q}{2c} \left(\frac{2\pi r}{T} \right) r = \frac{qvr}{2c} = \frac{qL}{2Mc}$$

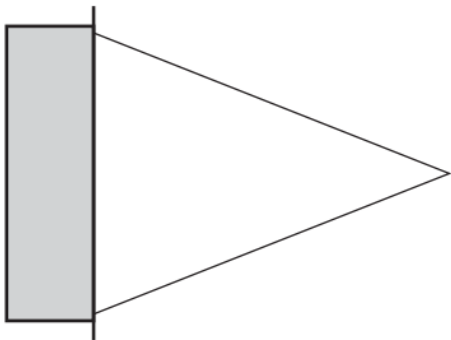
这里取了高斯单位制. 上式写成矢量形式, 并把它推广到一般带电体, 即为:

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{gq}{2Mc} \mathbf{L}$$

在 Stern-Gerlach 实验中, $\mathbf{B} = B(z)\mathbf{e}_3$,

$$\mathbf{F} = \mathbf{e}_3 \mu_3 \frac{\partial B(z)}{\partial z} = \mathbf{e}_3 \left[\frac{gq}{2Mc} \frac{\partial B(z)}{\partial z} \right] L_3$$

- 如果经典力学正确, $L_3 = |L| \cos \theta$ 的取值是连续的 ($0 \leq \theta \leq \pi$). 预期观测屏上银原子的分布是带状连续分布:

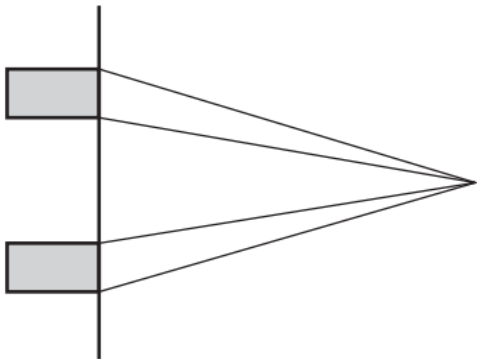


- 按照量子物理 (例如 Bohr 创立的旧量子论) 中的轨道角动量理论,

$$L_3 = 0, \pm \hbar, \pm 2\hbar, \dots$$

预期观测屏上银原子的分布是奇数条线分布.

- Stern-Gerlach 实验的实际结果是: 观测屏上银原子分布形成两条线.



Stern-Gerlach 实验使人们认识到：

- ❶ 电子除了携带着轨道角动量 L 之外，还携带着一种内禀角动量 S ，称之为电子的自旋角动量。
- ❷ 电子自旋角动量最本质的属性在于它在任一方向上的投影只有两个可能的取值，例如

$$S_3 = \pm \frac{\hbar}{2}$$

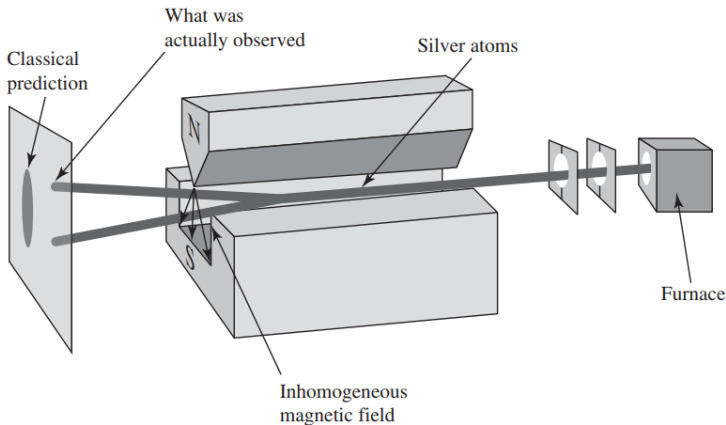
因此，**不能把自旋误解为自转**。自转角动量本质上仍然是轨道角动量，它在任一方向上的投影有奇数个可能取值。

- ❸ 电子自旋磁矩与自旋角动量的关系是：

$$\mu_S = \frac{q}{Mc} S$$

相当于 g 因子 $g = 2$ 。

- ❹ 电子的总角动量 J 是其轨道角动量 L 与自旋角动量 S 的矢量和，它的取值也是量子化的。



2:

考虑 Stern-Gerlach 实验中的一个银原子。当它最终落在观测屏上后，实验表明其价电子或者处在 $S_3 = \hbar/2$ 的自旋态，或者处在 $S_3 = -\hbar/2$ 的自旋态。那么，银原子在登陆观测屏之前其价电子处在什么自旋态？

Stern-Gerlach 实验的启迪

为了方便分析此问题, 首先做一些约定:

- ① $SG\mathbf{n}$: 非均匀磁场沿着单位矢量为

$$\mathbf{n} = \cos \theta \mathbf{e}_3 + \sin \theta \cos \phi \mathbf{e}_1 + \sin \theta \sin \phi \mathbf{e}_2$$

的轴线方向的 Stern-Gerlach 装置.

- ② $|\pm \mathbf{n}\rangle$: 银原子中价电子自旋角动量在 $\mathbf{n}$ 轴方向的分量 $S_n = \mathbf{n} \cdot \mathbf{S}$ 取值为 $\pm \hbar/2$ 的自旋态. 电子若处在 $|+\mathbf{n}\rangle$, 它必定不会处在 $|-\mathbf{n}\rangle$. 反之亦然. 换言之, 这两个自旋态是互斥的.

从 Stern-Gerlach 实验结果可知: 当通过 $SG\mathbf{z}$ 对某特定电子的自旋态测量完成之后, 即当某银原子落在了观测屏上之后, 其价电子所处的自旋态及其概率分别为

$$\text{或者 } |+\mathbf{z}\rangle (p_+ = 0.5); \quad \text{或者 } |-\mathbf{z}\rangle (p_- = 0.5)$$

这里约定观测屏上两条亮斑的强度相同.

我们现在尝试回答前面提出的问题：银原子在登陆观测屏之前其价电子处在什么自旋态？

一种朴素的观点认为：银原子通过 SG_z 前后尚未登陆观测屏时，其价电子的自旋态应当是

$$|\Psi\rangle = p_+ |+\mathbf{z}\rangle + p_- |-\mathbf{z}\rangle$$

倘若遵循这一观点，则我们不得不接受如下逻辑链：

- 电子自旋态的全体形成一个二维矢量空间 $\mathcal{H}_2$ ， $|\pm\mathbf{n}\rangle$ 形成了 $\mathcal{H}_2$ 的一组完备基矢量。
- 可以在 $\mathcal{H}_2$ 中引入任意两个自旋态 $|\psi\rangle$ 和 $|\varphi\rangle$ 的内积 $\langle\psi|\varphi\rangle$ 或者 $\langle\varphi|\psi\rangle$ ，使得 $|\pm\mathbf{n}\rangle$ 成为彼此正交的单位基矢量：

$$\langle\pm\mathbf{n}|\pm\mathbf{z}\rangle = 1, \quad \langle\pm\mathbf{n}|\mp\mathbf{n}\rangle = 0$$

$\langle\pm\mathbf{n}|\mp\mathbf{n}\rangle = 0$ 反映了电子自旋态 $|+\mathbf{n}\rangle$ 与 $|-\mathbf{n}\rangle$ 之间的互斥性。

- 求 $|\Psi\rangle$ 与基矢量 $|\pm z\rangle$ 的内积, 可以把银原子价电子自旋角动量第三分量取值为 $S_3 = \pm\hbar/2$ 的概率分别表达为:

$$p_{\pm} = \langle \pm z | \Psi \rangle$$

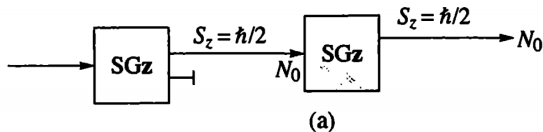
所以, 这个朴素观点实际上把自旋态态矢量 $|\Psi\rangle$ 解释成了银原子在观测屏上的概率分布.

2:

- 对态矢量 $|\Psi\rangle$ 的这一质朴诠释是否能够经受住实验的检验呢?

让我们以 Stern-Gerlach 实验为依托考察几个思想实验, 藉此窥探上面这个问题的正确答案.

考察第一个实验：

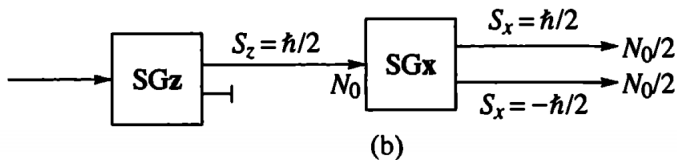


- 因为挡板的作用，通过第一个 SG_z 制备的银原子自旋态是 $|+z\rangle$.
 - 通过第二个 SG_z 对此自旋态进行测量，仍得到 $|+z\rangle$. 换言之， $|+z\rangle$ 中的确没有 $| -z\rangle$ 的成分.
- ❶ 此实验的确证实了 $\mathcal{H}_2$ 空间中基矢量 $|+z\rangle$ 与 $| -z\rangle$ 之间的互斥性：

$$\langle \pm z | \mp z \rangle = 0, \quad \rightsquigarrow \quad \langle \pm n | \mp n \rangle = 0$$

但该实验没有触及叠加态 $|\Psi\rangle = p_+ |+z\rangle + p_- |-z\rangle$ 表达式及其概率诠释是否合理的问题.

第二个实验：



- 因为挡板的作用, 通过第一个 SG_z 制备的银原子自旋态是 $|+z\rangle$.
- 通过第二个 SG_x 对此自旋态进行测量, 以 0.5 的概率分别得到 $|+x\rangle$ 和 $|-x\rangle$. 换言之, $|+z\rangle$ 中同时包含着自旋态 $|+x\rangle$ 与 $|-x\rangle$ 的成分.
- 依照前面对态矢量的质朴见解,

$$|+z\rangle = \frac{1}{2} \left[|+x\rangle + |-x\rangle \right]$$

但这里涌现出新问题: 怎么表达 $|-z\rangle$ 呢?

❶ 倘若以

$$|-z\rangle = \frac{1}{2} \left[|+x\rangle + |-x\rangle \right]$$

表达存在上挡板情形下的实验结果, 则 $|-z\rangle = |+z\rangle$. 这个推论无法与正交性条件

$$\langle +z|-z\rangle = 0$$

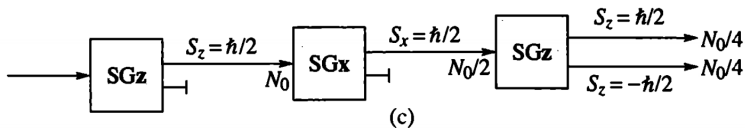
相容.

❷ 欲保证正交条件 $\langle +z|-z\rangle = 0$, 可以尝试取

$$|-z\rangle = \frac{1}{2} \left[|+x\rangle - |-x\rangle \right]$$

倘若如此, 怎么理解此分解式右端第二项 $|-x\rangle$ 前的系数 $p'_- = -1/2$ 呢? 接受 p'_- 取负数还能把 $|-z\rangle$ 诠释为银原子在检测屏上的分布概率吗?

第三个实验：



- 进入到第二个 $\text{SG}x$ 的银原子处在 $|+z\rangle$, 其中不含 $|-z\rangle$ 的成分. 但因为挡板的作用, 从 $\text{SG}x$ 出射的银原子处在自旋态 $|+x\rangle$.
- 此银原子进入第三个 $\text{SG}z$ 时处在自旋态 $|+x\rangle$. 但它从第三个 $\text{SG}z$ 出射之后, 或者以 0.5 的概率处在新的自旋态 $|+z\rangle$, 或者以 0.5 的概率处在 $|-z\rangle$. 所以,

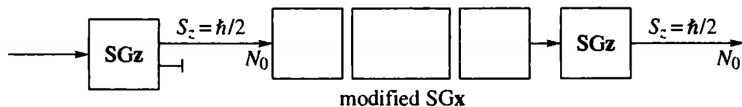
$$|+x\rangle = \frac{1}{2} [|+z\rangle + |-z\rangle]$$

- 现在的问题是设法用 $|\pm z\rangle$ 组合出 $|-x\rangle$. 计及 $\langle +x | -x \rangle = 0$, 我们猜测:

$$|-x\rangle = \frac{1}{2} [|+z\rangle - |-z\rangle]$$

但叠加态的这一表达明显与态矢量的质朴概率诠释相悖.

第四个实验：

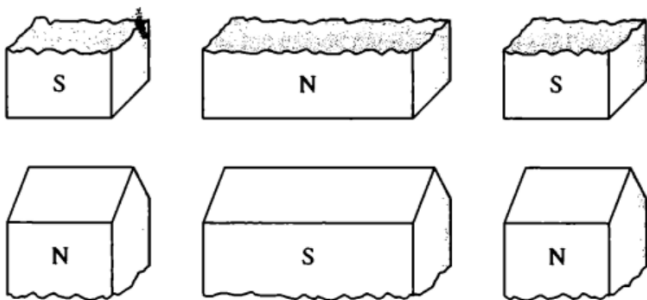


- 因为挡板的作用，通过第一个 SG_z 制备的银原子自旋态是 $|+z\rangle$.
- 处在 $|+z\rangle$ 的银原子进入到第二个修正版的 mSG_x 中¹。银原子束在修正版的 mSG_x 内部虽然也会分解成两束，但在从此 mSG_x 出射时会合二为一，使银原子仍处在进入时的自旋态，即 $|+z\rangle$ 。

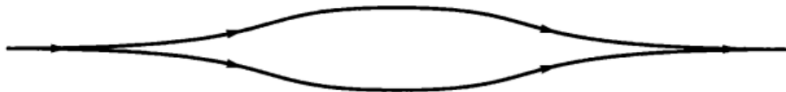


- 所以，当使用第三个 SG_z 对银原子的 S_3 进行测量时，将确定地得到测量值 $S_3 = \hbar/2$ ，即银原子处在自旋态 $|+z\rangle$ 。

¹修正版的 SG 装置是 Feynman 首先设想的，详见 The Feynman Lectures on Physics, Vol3, Chapter 5.



(a)



(b)

Figure 1.4 (a) The three magnets of a modified Stern–Gerlach device. (b) The paths that a spin-up and spin-down particle would follow in traversing the device.

- 表面上看, 前面的猜想确实可以解释这个实验结果. 用第一个 SG_z 制备的处在自旋态 $|+z\rangle$ 的银原子进入到修正版的 SG_x 装置后, 将以 0.5 的相同概率分解为 $|+x\rangle$ 和 $|-x\rangle$:

$$|+z\rangle = \frac{1}{2} [|+x\rangle + |-x\rangle]$$

- 因为 mSG_x 无挡板, 上述 $|+x\rangle$ 和 $|-x\rangle$ 均顺利通过 mSG_x , 并进入到第三个 SG_z 中. 按照之前的猜想,

$$|+x\rangle = \frac{1}{2} [|+z\rangle + |-z\rangle], \quad |-x\rangle = \frac{1}{2} [|+z\rangle - |-z\rangle]$$

- 因为第三个 SG_z 无挡板, 银原子从此装置出射后在观测屏上的概率分布预期为:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{2} [|+x\rangle + |-x\rangle] = \frac{1}{2} |+z\rangle$$

这个结果在定性上似乎符合实验, 但那个红色的前置因子 $\frac{1}{2}$ 该做何解?

顿悟 (Insight):

- ① 须知负概率是无意义的。 鉴于态矢量

$$|\Psi\rangle = c_+ |+\mathbf{n}\rangle + c_- |-\mathbf{n}\rangle$$

中叠加系数 $c_{\pm}$ 的取值不限于非负实数², 我们实际上不能逻辑自洽地把态矢量 $|\Psi\rangle$ 诠释为银原子在检测屏上的分布概率.

量子力学的解决方案:

- 电子自旋态的全体形成定义了内积的二维线性空间 $\mathcal{H}_2$ 的观念是合理的. 一般情形下电子自旋态态矢量的确可以表为 $\mathcal{H}_2$ 中基矢量的线性叠加:

$$|\Psi\rangle = c_+ |+\mathbf{n}\rangle + c_- |-\mathbf{n}\rangle, \quad c_{\pm} \in \mathbb{C}$$

但 $|\Psi\rangle$ 以及 $c_{\pm}$ 不是电子的分布概率.

² 为了保证 $\langle \pm \mathbf{n} | \mp \mathbf{n} \rangle = 0$, $c_{\pm}$ 的定义域实际上是整个复数域 $\mathbb{C}$.

- 量子力学建议把态矢量

$$|\Psi\rangle = c_+ |+\mathbf{n}\rangle + c_- |-\mathbf{n}\rangle$$

称为银原子在观测屏上的**概率幅 (amplitude)**分布. $c_{\pm} = \langle \pm \mathbf{n} | \Psi \rangle$ 称为处在量子态 $|\Psi\rangle$ 下 (价) 电子自旋角动量 S_n 取值为 $\pm \hbar/2$ 的概率幅.

- 一般情形下, 任意两个不同的态矢量 $|\psi\rangle$ 与 $|\varphi\rangle$ 之间的内积 $\langle \varphi | \psi \rangle$ 称为电子从 $|\psi\rangle$ 态跃迁到 $|\varphi\rangle$ 态的概率幅.
- 量子力学认为: 当银原子的价电子处在量子态

$$|\Psi\rangle = c_+ |+\mathbf{n}\rangle + c_- |-\mathbf{n}\rangle$$

则在观测屏上找到银原子的概率是

$$\| |\Psi\rangle \|^2 = \langle \Psi | \Psi \rangle$$

特别地, 在观测屏上找到价电子自旋角动量 S_n 取值 $\hbar/2$ 和 $-\hbar/2$ 的银原子的概率分别是 $\|c_+\|^2$ 与 $\|c_-\|^2$.

- 叠加态的存在加上态矢量的概率幅诠释, 正是量子力学对德布罗意预言并被电子衍射实验证实的实物粒子波动性的解读. 当电子处在叠加态

$$|\Psi\rangle = c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle$$

电子在观测屏上的分布概率不是态矢量 $|\Psi\rangle$ 本身, 而是其模平方:

$$\begin{aligned}\| |\Psi\rangle \|^2 &= \langle \Psi | \Psi \rangle \\ &= \left[c_1^* \langle \phi_1 | + c_2^* \langle \phi_2 | \right] \left[c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle \right] \\ &= \|c_1\|^2 \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle + \|c_2\|^2 \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle + c_1^* c_2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle + c_1 c_2^* \langle \phi_2 | \phi_1 \rangle\end{aligned}$$

概率分布最后两项是所谓“干涉”项, 它们的存在恰好能说明电子衍射实验中显示出来的明暗相间干涉条纹. 所以, **电子的波动性正是概率幅的相加性**. 请注意:

$$P_\Psi \neq \|c_1\|^2 P_{\phi_1} + \|c_2\|^2 P_{\phi_2}$$

上式中我们使用 P_ξ 表示电子处在量子态 $|\xi\rangle$ 的概率.

量子态

在牛顿力学中, 经典体系的状态由每一时刻体系的位置坐标与动量指定:

$$\{r(t), p(t)\}$$

与此不同, 量子力学假设 (Postulate 1):

① 量子力学体系的状态由 Hilbert 空间 $\mathcal{H}$ 中的矢量 $|\Psi\rangle$ 描写.

- $\mathcal{H}$ 是复数域上定义了内积运算的线性矢量空间.
- $\mathcal{H}$ 可以是有限维的, 也可以是无限维的. 无限维情形下, $\mathcal{H}$ 的基矢可以是离散化的, 也可以是连续分布的.
- $|\Psi\rangle$ 称为体系的态矢量, 它包含了关于体系所有可以知道的信息.
- 对于任一非零复数 c 而言,

$$|\Psi\rangle \sim c|\Psi\rangle$$

一言蔽之, 只有态矢量 $|\Psi\rangle$ 的“方向”而不是其大小才有意义.

量子力学进一步假设 (Postulate 2):

- ① 如果 $|\alpha\rangle$ 与 $|\beta\rangle$ 是体系的两个可能的量子态, 则二者的任意复数线性组合

$$c_\alpha |\alpha\rangle + c_\beta |\beta\rangle$$

也是体系的一个态矢量, 也描写了体系的一个可能的量子态.

- 这个假设称为量子力学的**态叠加原理**. 它是量子力学中微观粒子波动性的主要表现方式, 是量子测量、量子计算的基石.
- 态叠加原理意味着态矢量 $|\Psi\rangle$ 服从的方程必须是关于 $|\Psi\rangle$ 的线性方程, 例如:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{O} |\Psi\rangle$$

是一个与态叠加原理相容的线性方程. 但 $|\Psi\rangle$ 的非线性方程, 例如

$$\frac{\partial}{\partial t} \sqrt{|\Psi\rangle} = \hat{O} \sqrt{|\Psi\rangle}$$

明显与态叠加原理相冲突 (从而被量子力学剔除).

Hilbert 空间中矢量的内积

如前述, $\mathcal{H}$ 空间是复数域 $\mathbb{C}$ 上的定义了内积的线性矢量空间. 两个矢量 $|\psi\rangle$ 与 $|\varphi\rangle$ 之间的内积记为:

$$\langle\psi|\varphi\rangle \in \mathbb{C}$$

其满足的数学性质规定如下:

- 内积运算一般情形下不满足交换律,

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle^* \quad \rightsquigarrow \quad \langle\varphi|\psi\rangle \neq \langle\psi|\varphi\rangle$$

- 倘若 $|\psi\rangle$ 与 $|\varphi\rangle$ 的内积为零, $\langle\psi|\varphi\rangle = 0$, 则称此二矢量正交. 倘若 $|\psi\rangle$ 与 $\mathcal{H}$ 中所有的矢量正交,

$$\langle\psi|\varphi\rangle = 0, \quad \forall |\varphi\rangle \in \mathcal{H}$$

则有 $|\psi\rangle = 0$, 即 $|\psi\rangle$ 为零矢量³.

³请注意零矢量不是 $|0\rangle$, 而是 0.

- 矢量 $|\psi\rangle$ 与自身的内积取值为非负的实数,

$$\langle\psi|\psi\rangle \geq 0$$

此式中的等号仅在 $|\psi\rangle = 0$ 这一特殊情形下才成立.

- $\sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}$ 称为矢量 $|\psi\rangle$ 的模.

- ① 鉴于量子态空间中存在等价性 $|\psi\rangle \sim c|\psi\rangle$, 量子力学体系的态矢量原则上可以归一化:

$$|\Psi\rangle = \left[\frac{1}{\sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}} \right] |\psi\rangle$$

虽然 $|\Psi\rangle$ 与 $|\psi\rangle$ 等价⁴, 但其模为 $\sqrt{\langle\Psi|\Psi\rangle} = 1$.

习惯上把

$$\mathcal{N} := \frac{1}{\sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}}$$

称为态矢量 $|\psi\rangle$ 的归一化常数.

⁴所以, Hilbert 空间中的零矢量不是量子力学体系的态矢量.

对偶的 Hilbert 空间

$\tilde{\mathcal{H}}$:

对应于 $\mathcal{H}$ 中的任一矢量 $|\psi\rangle$, 存在着一个从 $\mathcal{H}$ 到复数域 $\mathbb{C}$ 的线性映射

$$\langle\psi| : |\varphi\rangle \rightsquigarrow \langle\psi|\varphi\rangle$$

这样的线性映射称为 Dirac 左矢, 其全体也在复数域上形成了一个线性矢量空间 $\tilde{\mathcal{H}}$. 我们称其为 Hilbert 空间 $\mathcal{H}$ 的对偶空间.

- $\tilde{\mathcal{H}}$ 与 $\mathcal{H}$ 是两个彼此独立的线性矢量空间.
- 虽然 $\mathcal{H}$ 是量子力学体系的态矢量空间, 但 $\tilde{\mathcal{H}}$ 不是. 换言之, $\langle\psi|$ 不是态矢量.
- $\tilde{\mathcal{H}}$ 与 $\mathcal{H}$ 之间存在着对偶对应 (Dual Correspondence),

$$\begin{array}{ccc} \langle\psi| & \xleftrightarrow{DC} & |\psi\rangle \\ c_1 \langle\psi| + c_2 \langle\phi| & \xleftrightarrow{DC} & c_1^* |\psi\rangle + c_2^* |\phi\rangle \end{array}$$

对偶对应的标准数学术语称为“厄米共轭”(Hermitian Conjugate), 记作 $\dagger$:

$$|\Psi\rangle^\dagger = \langle\Psi|, \quad \langle\Psi|^\dagger = |\Psi\rangle, \quad c^\dagger = c^*$$

一般情形下,

$$(c_1 |\Psi_1\rangle + c_2 |\Psi_2\rangle)^\dagger = c_1^* \langle\Psi_1| + c_2^* \langle\Psi_2|$$

❶ 取 $c = \langle\Psi|\Phi\rangle$, 我们可以把厄米共轭的性质 $c^\dagger = c^*$ 重新表达为:

$$\left[\langle\Psi|\Phi\rangle\right]^\dagger = c^\dagger = c^* = \langle\Psi|\Phi\rangle^* = \langle\Phi|\Psi\rangle = \left[|\Phi\rangle\right]^\dagger \left[\langle\Psi|\right]^\dagger$$

亦即,

$$(\mathcal{A}\mathcal{B})^\dagger = \mathcal{B}^\dagger \mathcal{A}^\dagger$$

式中 $\mathcal{A} = \langle\Psi|$, $\mathcal{B} = |\Phi\rangle$.

推广上式, 我们定义厄米共轭运算具有如下重要性质:

$$(\mathcal{A}_1 \mathcal{A}_2 \cdots \mathcal{A}_N)^\dagger = \mathcal{A}_N^\dagger \cdots \mathcal{A}_2^\dagger \mathcal{A}_1^\dagger$$

式中的 $\mathcal{A}_i$ ($i = 1, 2, \dots, N$) 可以是右矢, 可以是左矢, 也可以是由右矢的内积、外积⁵构造的左矢、右矢的乘积组合.

线性算符:

$\mathcal{H}$ 空间的矢量之间存在着一种映射, 称为线性算符. 换言之, 线性算符 $\hat{A}$ 是 $\mathcal{H}$ 上的一种操作, 它作用于矢量 $|\Psi\rangle \in \mathcal{H}$ 上并将其转变为 $\mathcal{H}$ 中的另一矢量 $|\Phi\rangle$,

$$\hat{A}: \quad |\Psi\rangle \rightsquigarrow \hat{A}|\Psi\rangle = |\Phi\rangle$$

且具有性质:

$$\hat{A}(c_1 |\Psi_1\rangle + c_2 |\Psi_2\rangle) = c_1 (\hat{A}|\Psi_1\rangle) + c_2 (\hat{A}|\Psi_2\rangle)$$

⁵Dirac 右矢的外积是 $\mathcal{H}$ 或者 $\tilde{\mathcal{H}}$ 上的算符, 定义见下.

我们介绍一些常见的线性算符.

- 倘若线性算符 $\hat{I}$ 对于 $\mathcal{H}$ 中的任一右矢的作用满足规则,

$$\hat{I}|\Psi\rangle = |\Psi\rangle$$

则称 $\hat{I}$ 是 $\mathcal{H}$ 中的单位算符.

- 倘若线性算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 与 $\hat{\mathcal{B}}$ 的作用规则分别是,

$$\hat{\mathcal{A}}|\Psi\rangle = |\Phi\rangle, \quad \hat{\mathcal{A}}|\Omega\rangle = |\Delta\rangle, \quad \hat{\mathcal{B}}|\Psi\rangle = |\Omega\rangle, \quad \hat{\mathcal{B}}|\Phi\rangle = |\Lambda\rangle$$

则按下式定义乘积算符 $\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}}$ 和 $\hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}$:

$$\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}}|\Psi\rangle = |\Delta\rangle, \quad \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}|\Psi\rangle = |\Lambda\rangle$$

一般情形下 $|\Delta\rangle \neq |\Lambda\rangle$. 因此, 算符的乘积一般不对易,⁶

$$\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} \neq \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}$$

⁶即算符乘积一般不满足交换律.

算符的对易子：

算符乘积的不对易性诱导出了量子力学中算符对易子 $[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}]$ 的概念，它常常形式化地定义为：

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

其确切定义是：

$$[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}]|\Psi\rangle = \hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}}|\Psi\rangle - \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}|\Psi\rangle$$

式中出现的 $|\Psi\rangle$ 要求是 $\mathcal{H}$ 中的任意一个右矢。

- 倘若算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 与 $\hat{\mathcal{B}}$ 对易且二者的乘积等于单位算符，

$$\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} = \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}} = \hat{I}$$

则称 $\hat{\mathcal{A}}$ 与 $\hat{\mathcal{B}}$ 互为逆算符，记作：

$$\hat{\mathcal{A}}^{-1} = \hat{\mathcal{B}}, \quad \hat{\mathcal{B}}^{-1} = \hat{\mathcal{A}}$$

- 量子力学中也出现了一些算符的函数. 例如在没有观测者介入的情形下, 量子态态矢量 $|\psi(t)\rangle$ 随时间的演化方式是:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-it\hat{H}/\hbar} |\psi(0)\rangle$$

此处 $\hat{H}$ 是体系的哈密顿算符,

$$e^{-it\hat{H}/\hbar}$$

是 $\hat{H}$ 的函数. 我们要求线性算符的函数也是 $\mathcal{H}$ 中的线性算符. 为了满足这一要求, 算符的函数通常通过泰勒级数定义. 若普通函数 $F(\zeta)$ 在 $\zeta = 0$ 邻域内有泰勒展开,

$$F(\zeta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{F^{(n)}(0)}{n!} \zeta^n$$

则算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 的函数算符 $\hat{F}(\hat{\mathcal{A}})$ 按下式定义:

$$\hat{F}(\hat{\mathcal{A}}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{F^{(n)}(0)}{n!} \hat{\mathcal{A}}^n,$$

$\rightsquigarrow$

$$e^{-it\hat{H}/\hbar} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it/\hbar)^n}{n!} \hat{H}^n$$

$\hat{A}$ 的厄米共轭算符 $\hat{A}^\dagger$:

倘若 $\hat{A}$ 是 $\mathcal{H}$ 上具有性质

$$\hat{A}|\Psi\rangle = |\Phi\rangle$$

的线性算符, 则其厄米共轭算符 $\hat{A}^\dagger$ 定义在对偶 Hilbert 空间 $\tilde{\mathcal{H}}$ 上且具有性质:

$$\langle\Psi|\hat{A}^\dagger = \langle\Phi|$$

即 $\hat{A}^\dagger$ (向左) 作用于左矢 $\langle\Psi|$, 将其转变成了另一左矢 $\langle\Phi|$.

- 线性算符可以通过右矢的外积 $|i\rangle\langle j|$ 或者外积的线性组合实现, 其一般形式为:

$$\hat{A} = \sum_{ij} c_{ij} |i\rangle\langle j|$$

取其厄米共轭, 有:

$$\hat{A}^\dagger = \sum_{ij} c_{ij}^* \left[|i\rangle\langle j| \right]^\dagger = \sum_{ij} c_{ij}^* (\langle j|)^\dagger (|i\rangle)^\dagger = \sum_{ij} c_{ij}^* |j\rangle\langle i|$$

显然, $\hat{A}$ 与 $\hat{A}^\dagger$ 具有完全相同的数学结构.

- ① 当把算符 $\hat{A}$ 表达为右矢外积的线性叠加,

$$\hat{A}|\Psi\rangle = \left[\sum_{ij} c_{ij} |i\rangle \langle j| \right] |\Psi\rangle = \sum_{ij} c_{ij} |i\rangle \langle j|\Psi\rangle = \sum_i \left[\sum_j c_{ij} \langle j|\Psi\rangle \right] |i\rangle$$

显然, $\hat{A}|\Psi\rangle \in \mathcal{H}$. 若令 $\hat{A}|\Psi\rangle = |\Phi\rangle$, 我们有:

$$\langle \Phi| = \sum_i |i\rangle^\dagger \left[\sum_j c_{ij} \langle j|\Psi\rangle \right]^\dagger = \sum_i \langle i| \left[\sum_j c_{ij}^* \langle \Psi|j\rangle \right] = \sum_{ij} c_{ij}^* \langle \Psi|j\rangle \langle i|$$

不难看出:

$$\langle \Psi| \hat{A}^\dagger = \langle \Psi| \left[\sum_{ij} c_{ij}^* |j\rangle \langle i| \right] = \sum_{ij} c_{ij}^* \langle \Psi|j\rangle \langle i| = \langle \Phi|$$

- ② 鉴于 $\hat{A}$ 与 $\hat{A}^\dagger$ 具有完全相同的数学结构, 我们没有必要过分强调算符从属的 Hilbert 空间. 特别地, 在矩阵元

$$\langle i|\hat{O}|j\rangle$$

的计算中, 不必刻意固守算符 $\hat{O}$ 的作用方向.

事实上,厄米共轭算符 $\hat{A}^\dagger$ 也可以等价地定义为:

$$\langle \alpha | \hat{A}^\dagger | \beta \rangle := \langle \beta | \hat{A} | \alpha \rangle^*$$

式中要求 $|\alpha\rangle$ 与 $|\beta\rangle$ 是 $\mathcal{H}$ 中的任意两个右矢. 下面检验前后两个定义的一致性. 设

$$\hat{A}|\alpha\rangle = |\psi\rangle$$

则按之前 $\hat{A}^\dagger$ 的定义, 在 $\tilde{\mathcal{H}}$ 中必然存在着左矢

$$\langle \psi | = \langle \alpha | \hat{A}^\dagger$$

如此, 内积 $\langle \beta | \psi \rangle$ 的厄米性意味着:

$$\langle \beta | \hat{A} | \alpha \rangle = \langle \beta | \psi \rangle = \langle \psi | \beta \rangle^* = \langle \alpha | \hat{A}^\dagger | \beta \rangle^*$$

此式正是 $\hat{A}^\dagger$ 的后一种定义. 证毕. 计算矩阵元 $\langle \alpha | \hat{A}^\dagger | \beta \rangle$ 时, 既可以把 $\hat{A}^\dagger$ 看作 $\tilde{\mathcal{H}}$ 中的算符向左作用于 $\langle \alpha |$, 也可以将其当作 $\mathcal{H}$ 中的算符向右作用于 $|\beta\rangle$. 当然, 矩阵元 $\langle \beta | \hat{A} | \alpha \rangle$ 的计算也是类似的.

现在举例说明右矢内积、外积的差异. 考虑某个 2 维 $\mathcal{H}$ 空间中的两个右矢 $|a\rangle$ 和 $|b\rangle$,

$$|a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}, \quad |b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

- $\tilde{\mathcal{H}}$ 中与其对偶的左矢分别为:

$$\langle a| = \frac{1}{\sqrt{2}} [1 \quad -i], \quad \langle b| = \frac{1}{\sqrt{2}} [1 \quad -1]$$

- 右矢之间的内积分别为:

$$\langle a|b\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 [1 \quad -i] \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} = \frac{1}{2}(1+i)$$

与

$$\langle b|a\rangle = \frac{1}{2}(1-i), \quad \langle a|a\rangle = \langle b|b\rangle = 1$$

不同右矢之间的内积取复数且满足厄米性 $\langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle^*$, 但同一右矢与自身的内积均为正实数.

- 右矢之间的外积均为 2×2 矩阵. 外积 $|a\rangle\langle b|$ 的具体形式计算如下:

$$|a\rangle\langle b| = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -1 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ i & -i \end{bmatrix}$$

同理有:

$$|b\rangle\langle a| = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -i \\ -1 & i \end{bmatrix}, \quad |a\rangle\langle a| = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -i \\ i & 1 \end{bmatrix},$$

$$|b\rangle\langle b| = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$$

我们看到:

$$\left[|a\rangle\langle b| \right]^\dagger = |b\rangle\langle a|, \quad \left[|a\rangle\langle a| \right]^\dagger = |a\rangle\langle a|, \quad \left[|b\rangle\langle b| \right]^\dagger = |b\rangle\langle b|.$$

$\mathcal{H}$ 空间中同一右矢与自身的外积, 形成了一类满足特殊性质的算符 $\hat{X}$, $\hat{X} = \hat{X}^\dagger$.

厄米算符：

倘若线性算符 $\hat{X}$ 具有性质，

$$\hat{X} = \hat{X}^\dagger$$

或者等价地，对于 $\mathcal{H}$ 中的任意两个右矢 $|\psi\rangle$ 和 $|\phi\rangle$ ，矩阵元等式

$$\langle\psi|\hat{X}|\phi\rangle = \langle\phi|\hat{X}|\psi\rangle^*$$

均成立，则称 $\hat{X}$ 为厄米算符。

- ① 厄米算符对应的矩阵是厄米矩阵，其对角矩阵元均为实数：

$$\langle\psi|\hat{X}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{X}|\psi\rangle^*$$

- ② 厄米算符的构造不唯一，例如：

$$\hat{X}_1 = |\alpha\rangle\langle\alpha| + |\beta\rangle\langle\beta|, \quad \hat{X}_2 = \frac{1}{2} \left[|\alpha\rangle\langle\beta| + |\beta\rangle\langle\alpha| \right],$$

$$\hat{X}_3 = \frac{1}{2i} \left[|\alpha\rangle\langle\beta| - |\beta\rangle\langle\alpha| \right].$$

算符的本征值与本征矢量：

线性算符的一般作用特点是 $\hat{A}|\Psi\rangle = |\Phi\rangle$, $|\Phi\rangle \neq C|\Psi\rangle$.

倘若 $\mathcal{H}$ 中存在着某些特殊的右矢 $|a_i\rangle$ ($i = 1, 2, \dots, N$) 使得：

$$\hat{A}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle$$

则称此式为线性算符 $\hat{A}$ 的本征值方程, 其中的复数 a_i 称为 $\hat{A}$ 的本征值, 右矢 $|a_i\rangle$ 称为 $\hat{A}$ 属于本征值 a_i 的本征矢量.

- 1 $\hat{A}$ 的本征值的全体称为 $\hat{A}$ 的本征值谱.
- 2 倘若 a_i 与所属的本征矢量 $|a_i\rangle$ 形成一一对应, 则称 a_i 非简并.
- 3 倘若属于 a_i 的本征矢量不唯一 (其数目 $f \geq 2$),

$$\hat{A}|a_{i\alpha}\rangle = a_i|a_{i\alpha}\rangle; \quad \alpha = 1, 2, \dots, f$$

则称 a_i 是简并的, 其简并度为 $D(a_i) = f$.

现在考察厄米算符的本征值与本征矢量的性质。

线性算符 $\hat{A}$ 属于本征值 a_i 和 a_j 的本征值方程分别为：

$$\hat{A}|a_{i\alpha}\rangle = a_i|a_{i\alpha}\rangle, \quad \hat{A}|a_{j\beta}\rangle = a_j|a_{j\beta}\rangle$$

前者与 $|a_{j\beta}\rangle$ 的内积给出，

$$\langle a_{j\beta}|\hat{A}|a_{i\alpha}\rangle = a_i\langle a_{j\beta}|a_{i\alpha}\rangle$$

后者与 $|a_{i\alpha}\rangle$ 的内积则给出 $\langle a_{i\alpha}|\hat{A}|a_{j\beta}\rangle = a_j\langle a_{i\alpha}|a_{j\beta}\rangle$. 求其复共轭，有：

$$\langle a_{j\beta}|\hat{A}^\dagger|a_{i\alpha}\rangle = \langle a_{i\alpha}|\hat{A}|a_{j\beta}\rangle^* = [a_j\langle a_{i\alpha}|a_{j\beta}\rangle]^* = a_j^*\langle a_{j\beta}|a_{i\alpha}\rangle$$

如果 $\hat{A}$ 是厄米算符， $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ ，上式可改写为：

$$\langle a_{j\beta}|\hat{A}|a_{i\alpha}\rangle = a_j^*\langle a_{j\beta}|a_{i\alpha}\rangle$$

比较本页的两个深蓝色方程，我们看到：

$$(a_i - a_j^*)\langle a_{j\beta}|a_{i\alpha}\rangle = 0$$

上式有一个特例：

$$(a_i - a_i^*) \langle a_{i\alpha} | a_{i\alpha} \rangle = 0$$

约定 $|a_{i\alpha}\rangle$ 是 $\mathcal{H}$ 中的任一非零矢量, $\langle a_{i\alpha} | a_{i\alpha} \rangle > 0$. 如此, 上式的成立意味着: $a_i = a_i^*$. 亦即:

- 厄米算符的本征值均为实数.

我们进而可以把前面那个公式重新表为：

$$(a_i - a_j) \langle a_{j\beta} | a_{i\alpha} \rangle = 0$$

由此知, 倘若 $a_i \neq a_j$, 则必有 $\langle a_{j\beta} | a_{i\alpha} \rangle = 0$. 换言之,

- 厄米算符属于不同本征值的本征矢量彼此正交.

$$\mathcal{Q}: \quad \langle a_{i\beta} | a_{i\alpha} \rangle = ?$$

算符本征值简并的解除：

算符 $\hat{A}$ 的本征值存在简并，

$$\hat{A}|a_{i\alpha}\rangle = a_i|a_{i\alpha}\rangle, \quad \alpha = 1, 2, \cdots, f$$

意味着至少存在一个新的、与 $\hat{A}$ 对易的线性算符 $\hat{B}$,

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

使得 $|a_{i\alpha}\rangle$ 变成 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 的共同本征右矢：

$$\hat{A}|a_{i\alpha}\rangle = a_i|a_{i\alpha}\rangle, \quad \hat{B}|a_{i\alpha}\rangle = b_\alpha|a_{i\alpha}\rangle$$

换言之，虽然本征矢量 $|a_{i\alpha}\rangle$ 与本征值 a_i 没有形成一一对应，但它与本征值集合 $\{a_i, b_\alpha\}$ 形成了一一对应。简并解除。

- 倘若 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 均为厄米算符，则必有：

$$\langle a_{i\alpha} | a_{j\beta} \rangle = c_{i\alpha} \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}$$

通常可通过本征右矢的归一化把所有的非零常数 $c_{i\alpha}$ 均取为 1.

现在, 我们介绍量子力学的第三条基本假设 (Postulate 3):

- ① 量子力学体系的力学量由态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的线性厄米算符表示. 对于有资格表示体系力学量的厄米算符而言, 其本征矢量的全体形成 $\mathcal{H}$ 的一组完备基. 在任一量子态下测量此力学量, 总是以一定的概率得到对应厄米算符的某一个本征值.
- 力学量算符本征矢量的全体形成态矢量空间的一组完备基.

$$\hat{\mathcal{A}} = \hat{\mathcal{A}}^\dagger, \quad \hat{\mathcal{A}} |a_i\rangle = a_i |a_i\rangle, \quad |\Psi\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle$$

值得注意的是, 数学上厄米算符的定义仅仅是: $\hat{\mathcal{A}} = \hat{\mathcal{A}}^\dagger$. 因此, 在量子力学中我们不能无条件地把厄米算符等同于力学量算符. 仅仅用厄米性条件

$$\hat{\mathcal{A}} = \hat{\mathcal{A}}^\dagger$$

不足以界定力学量算符, 必须把本征矢量的存在与完备性添加到力学量算符的定义中.

- 倘若在态矢量空间中找到了某个满足厄米性条件

$$\hat{\mathcal{B}} = \hat{\mathcal{B}}^\dagger$$

的线性厄米算符 $\hat{\mathcal{B}}$ ，但发现 $\hat{\mathcal{B}}$ 不存在完备的本征矢量集合，则 $\hat{\mathcal{B}}$ 不是量子力学意义下的力学量算符，它不表示任何力学量，无法对它进行任何物理测量。

- 假设量子力学体系处在归一化的叠加态：

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle, \quad \langle\Psi|\Psi\rangle = \sum_i |c_i|^2 = 1$$

对力学量 $\mathcal{A}$ 的测量将导致量子态的坍塌，态矢量 $|\Psi\rangle$ 随机地以概率 $|c_i|^2$ 跃迁到算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 的本征态 $|a_i\rangle$ 上，

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle \xrightarrow{|c_i|^2} |a_i\rangle$$

换言之，在 $|\Psi\rangle$ 态下对体系力学量 $\mathcal{A}$ 的测量一般不会有确定的测量值，而是以概率 $|c_i|^2$ 测得 $\hat{\mathcal{A}}$ 的本征值 a_i 。

约定力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 的各个本征矢量 $|a_i\rangle$ 均已经归一化, 则本征矢量之间的内积满足正交归一条件:

$$\langle a_i | a_j \rangle = \delta_{ij}$$

借助此式, 我们看到

$$\langle a_i | \Psi \rangle = \sum_j c_j \langle a_i | a_j \rangle = \sum_j c_j \delta_{ij} = c_i$$

态矢量 $|\Psi\rangle$ 按 $\hat{\mathcal{A}}$ 本征矢量集合的展开式又可等价地表为:

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle = \sum_i \langle a_i | \Psi \rangle |a_i\rangle = \sum_i |a_i\rangle \langle a_i | \Psi \rangle = \left[\sum_i |a_i\rangle \langle a_i| \right] |\Psi\rangle$$

鉴于 $|\Psi\rangle$ 的任意性, 上式意味着:

$$\sum_i |a_i\rangle \langle a_i| = \hat{I}$$

此式称为**力学量算符本征矢量系的完备性公式**, 它提供了单位算符 $\hat{I}$ 一个显示的表达式, 因而是量子力学中极有用的算符恒等式之一。

投影算符

考虑某量子力学体系, 设其力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 的本征值方程为:

$$\hat{\mathcal{A}}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle$$

体系所处的任一量子态 $|\Psi\rangle$ 均可表达为 $\hat{\mathcal{A}}$ 的本征态矢量集合的线性叠加:

$$|\Psi\rangle = \sum_i |a_i\rangle \langle a_i|\Psi\rangle$$

如前述, 在 $|\Psi\rangle$ 态下对力学量 $\mathcal{A}$ 的测量过程, 就是态矢量 $|\Psi\rangle$ 以概率 $|\langle a_i|\Psi\rangle|^2$ 坍塌到 $\hat{\mathcal{A}}$ 的本征态 $|a_i\rangle$ 的随机跃迁,

$$|\Psi\rangle \xrightarrow{|\langle a_i|\Psi\rangle|^2} |a_i\rangle$$

这一随机过程在数学上可以描写成是态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的一个投影:

$$\hat{\Lambda}_i: |\Psi\rangle \rightsquigarrow |a_i\rangle \approx \hat{\Lambda}_i|\Psi\rangle$$

$\hat{\Lambda}_i$ 称为算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 本征态 $|a_i\rangle$ 的投影算符, 其显示表达式为:

$$\hat{\Lambda}_i = |a_i\rangle\langle a_i|$$

不难验证,

$$\hat{\Lambda}_i |\Psi\rangle = |a_i\rangle\langle a_i|\Psi\rangle = c_i |a_i\rangle$$

式中出现的系数 $c_i = \langle a_i|\Psi\rangle$ 可以诠释为随机跃迁 $|\Psi\rangle \rightarrow |a_i\rangle$ 发生的概率幅。⁷ 按照 Postulate 1, $|a_i\rangle$ 与 $\hat{\Lambda}_i |\Psi\rangle$ 在物理上是完全等价的。

投影算符 $\hat{\Lambda}_i$ 具有如下性质:

- $\hat{\Lambda}_i$ 是态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的线性厄米算符,

$$\hat{\Lambda}_i = \hat{\Lambda}_i^\dagger$$

- $\hat{\Lambda}_i$ 与自身的乘积仍是 $\hat{\Lambda}_i$,

$$\hat{\Lambda}_i^2 = \hat{\Lambda}_i$$

这条性质虽然看上去有些平凡, 但它却是投影算符的特征属性 (非常重要).

⁷ 跃迁 $|\Psi\rangle \rightarrow |a_i\rangle$ 发生的概率是概率幅的模平方, 即 $|\langle a_i|\Psi\rangle|^2$.

设投影算符 $\hat{\Lambda}_i = |a_i\rangle\langle a_i|$ 的本征值方程为,

$$\hat{\Lambda}_i |\omega\rangle = \omega |\omega\rangle$$

则性质 $\hat{\Lambda}_i^2 = \hat{\Lambda}_i$ 意味着:

$$\omega |\omega\rangle = \hat{\Lambda}_i |\omega\rangle = \hat{\Lambda}_i^2 |\omega\rangle = \hat{\Lambda}_i [\hat{\Lambda}_i |\omega\rangle] = \omega^2 |\omega\rangle$$

亦即,

$$(\omega - \omega^2) |\omega\rangle = 0$$

- ❶ 投影算符 $\hat{\Lambda}_i$ 有、且仅有两个本征值, 分别为 $\omega_1 = 1$ 与 $\omega_2 = 0$.
- ❷ 本征值 $\omega_1 = 1$ 不简并, $\hat{\Lambda}_i$ 属于 ω_1 的本征矢量是:

$$|\omega_1\rangle = |a_i\rangle$$

- ❸ 本征值 $\omega_2 = 0$ 可以是简并的, $\hat{\Lambda}_i$ 属于 ω_2 的本征矢量是:

$$|\omega_2\rangle = |a_j\rangle, \quad j \neq i$$

- ❹ 计及 $\{|a_i\rangle\}$ 的完备性, 我们断言: $\hat{\Lambda}_i$ 是力学量算符.

②: 既然 $\{|a_i\rangle\}$ 是力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 与 $\hat{\Lambda}_i$ 的共同本征右矢集合, 这是否意味着此二算符对易?

为了回答这一问题, 我们首先注意到:

$$\hat{\mathcal{A}} = \hat{I} \hat{\mathcal{A}} \hat{I} = \left[\sum_i |a_i\rangle \langle a_i| \right] \hat{\mathcal{A}} \left[\sum_j |a_j\rangle \langle a_j| \right] = \sum_{ij} |a_i\rangle \left[\langle a_i | \hat{\mathcal{A}} | a_j \rangle \right] \langle a_j|$$

因为 $|a_i\rangle$ 是 $\hat{\mathcal{A}}$ 属于本征值 a_i 的本征右矢,

$$\langle a_i | \hat{\mathcal{A}} | a_j \rangle = \langle a_i | a_j | a_j \rangle = a_j \langle a_i | a_j \rangle = a_j \delta_{ij}$$

我们有:

$$\hat{\mathcal{A}} = \sum_i a_i |a_i\rangle \langle a_i|$$

由此知 $\hat{\mathcal{A}}$ 的确与 $\hat{\Lambda}_i$ 对易, $\hat{\mathcal{A}} \hat{\Lambda}_i = \hat{\Lambda}_i \hat{\mathcal{A}}$:

$$\left[\sum_j a_j |a_j\rangle \langle a_j| \right] |a_i\rangle \langle a_i| = a_i |a_i\rangle \langle a_i| = |a_i\rangle \langle a_i| \left[\sum_j a_j |a_j\rangle \langle a_j| \right]$$

回到正题, 我们继续讨论投影算符 $\hat{\Lambda}_i$ 的性质.

- $\hat{\Lambda}_i$ 在态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的迹等于 1.

迹 (trace) 定义为算符对角矩阵元之和. 所以,

$$\text{tr}(\hat{\Lambda}_i) = \sum_j \langle a_j | \hat{\Lambda}_i | a_j \rangle = \sum_j \langle a_j | \left[|a_i\rangle \langle a_i| \right] | a_j \rangle = \sum_j \delta_{ij} \delta_{ji} = \delta_{ii} = 1$$

- 力学量算符所有本征态的投影算符之和等于单位算符:

$$\sum_i \hat{\Lambda}_i = \sum_i |a_i\rangle \langle a_i| = \hat{I}$$

此式正是本征态集合 $\{|a_i\rangle\}$ 的完备性条件.

纯态及其密度算符

纯态：

- 倘若体系所处的量子态可以用一个态矢量描写, 则称此量子力学体系处在纯态.⁸

纯态的密度算符：

- 假设某量子力学体处在纯态, 其量子态可以用一个归一化的态矢量 $|\Psi\rangle$ 描写,

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$$

现在要指出的是, 此量子态也可以等价地用态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的如下线性算符描写,

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$$

$\hat{\rho}$ 称为纯态 $|\Psi\rangle$ 的密度算符.

⁸纯态是本课程主要讨论的对象.

纯态密度算符具有如下性质:

- ① $\hat{\rho}$ 是厄米算符,

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi| \quad \rightsquigarrow \quad \hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$$

- ② $\hat{\rho}$ 实际上是纯态 $|\Psi\rangle$ 的投影算符,

$$\hat{\rho}^2 = [|\Psi\rangle\langle\Psi|][|\Psi\rangle\langle\Psi|] = |\Psi\rangle[\langle\Psi|\Psi\rangle]\langle\Psi| = |\Psi\rangle\langle\Psi| = \hat{\rho}$$

此性质意味着 $\hat{\rho}$ 有两个本征值, $\rho_1 = 1$ 和 $\rho_2 = 0$.

- ③ $\hat{\rho}$ 在态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的迹为:

$$\text{tr}(\hat{\rho}) = 1$$

证明如下. 取某力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 的正交归一本征右矢集合

$$\{|a_i\rangle\}, \quad \hat{\mathcal{A}}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle, \quad \langle a_i|a_j\rangle = \delta_{ij}, \quad \sum_i |a_i\rangle\langle a_i| = \hat{I}$$

作为 $\mathcal{H}$ 的基, 我们有:

$$\text{tr}(\hat{\rho}) = \sum_i \langle a_i|\hat{\rho}|a_i\rangle = \sum_i \langle a_i|\Psi\rangle\langle\Psi|a_i\rangle = \sum_i \langle\Psi|a_i\rangle\langle a_i|\Psi\rangle$$

亦即,

$$\text{tr}(\hat{\rho}) = \langle \Psi | \left[\sum_i |a_i\rangle \langle a_i| \right] | \Psi \rangle = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1$$

证毕. 结合 $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ 与 $\text{tr}(\rho) = 1$, 纯态的密度算符具有性质:

$$\text{tr}(\hat{\rho}^2) = 1$$

将来我们可以看到, 这是纯态与混合态⁹之间的特征性差别.

②: 既然纯态可以用一个态矢量 $|\Psi\rangle$ 描写, 再引入密度算符 $\hat{\rho} = |\Psi\rangle \langle \Psi|$ 描写它是不是有些多余?

我的拙见:

- 密度算符对于纯态的描写而言的确不是必须的.
- 但使用密度算符在某些情形下可以简化纯态下力学量平均值的计算.

⁹不能用一个态矢量描写的量子态称为混合态.

力学量的平均值

考虑纯态情形下体系力学量系综平均值，即所谓“期望值”的计算。

假设体系已经被制备在归一化态矢量 $|\Psi\rangle$ 描写的量子态。现在对力学量 $\mathcal{A}$ 进行测量。

- 能测量 $\mathcal{A}$ 意味着厄米算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 具有如下性质：

$$\hat{\mathcal{A}}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle, \quad \langle a_i|a_j\rangle = \delta_{ij}, \quad \sum_i |a_i\rangle\langle a_i| = \hat{I}$$

即 $\hat{\mathcal{A}}$ 是体系的一个力学量算符。

- 测量 $\mathcal{A}$ 的过程是态矢量 $|\Psi\rangle$ 的随机坍塌过程

$$|\Psi\rangle \xrightarrow{|\langle a_i|\Psi\rangle|^2} |a_i\rangle$$

换言之，在 $|\Psi\rangle$ 态下测量力学量 $\mathcal{A}$ 一般不会有确定的测量值。我们以概率 $|\langle a_i|\Psi\rangle|^2$ 测得 $\hat{\mathcal{A}}$ 的本征值 a_i ($i = 1, 2, \dots$)。所以， $|\Psi\rangle$ 态下 $\mathcal{A}$ 的系综平均值为：

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{\Psi} = \sum_i a_i |\langle a_i|\Psi\rangle|^2$$

平均值 $\langle \mathcal{A} \rangle_\Psi$ 的计算公式可改写为：

$$\begin{aligned}\langle \mathcal{A} \rangle_\Psi &= \sum_i a_i \left| \langle a_i | \Psi \rangle \right|^2 = \sum_i a_i \langle a_i | \Psi \rangle \langle \Psi | a_i \rangle \\&= \sum_i \langle a_i | \Psi \rangle \langle \Psi | \hat{A} | a_i \rangle \\&= \sum_i \langle a_i | \Psi \rangle \langle \Psi | \hat{A} | a_i \rangle \\&= \sum_i \langle \Psi | \hat{A} | a_i \rangle \langle a_i | \Psi \rangle \\&= \langle \Psi | \hat{A} \left[\sum_i | a_i \rangle \langle a_i | \right] | \Psi \rangle \\&= \langle \Psi | \hat{A} \cdot \hat{I} | \Psi \rangle\end{aligned}$$

亦即，

$$\boxed{\langle \mathcal{A} \rangle_\Psi = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}$$

它正是我们在求力学量系统综平均值时默认的出发点。

借助于 $|\Psi\rangle$ 态的密度算符 $\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$, 也可以有另一个非常实用的力学量系综平均值计算公式:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{\Psi} = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{\mathcal{A}})$$

下面是此论断的理由:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{\Psi} = \sum_i a_i |\langle a_i | \Psi \rangle|^2 = \sum_i \langle a_i | \Psi \rangle \langle \Psi | \hat{\mathcal{A}} | a_i \rangle = \sum_i \langle a_i | \hat{\rho} \hat{\mathcal{A}} | a_i \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{\mathcal{A}})$$

若体系态矢量空间的维数有限, 则求迹运算具有性质

$$\text{tr}(\alpha\beta) = \text{tr}(\beta\alpha)$$

此情形下也可把力学量系综平均值的计算公式等价地表为:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{\Psi} = \text{tr}(\hat{\mathcal{A}} \hat{\rho})$$

量子力学

Chapter 2. 表象理论与测不准关系

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院

hyang@ustc.edu.cn

September 20, 2023

目录

1 表象理论基础

- 波函数
- 力学量矩阵
- 表象变换

2 测不准关系

- 相容力学量及其性质
- 测不准关系

波函数

在量子力学的传统教材中,常引入满足平方可积条件的波函数

$$\Psi(r), \quad \int_V |\Psi(r)|^2 d^3x < \infty$$

描写量子态, $|\Psi(r)|^2$ 被诠释为是在位置矢量为 r 的地点找到粒子的概率密度.

❶ 那么, 波函数 $\Psi(r, t)$ 与态矢量 $|\Psi\rangle$ 有什么关系呢?

假设 $|\Psi\rangle$ 所在的态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中存在着某个力学量算符 $\hat{\mathcal{F}}$,

$$\hat{\mathcal{F}} = \hat{\mathcal{F}}^\dagger, \quad \hat{\mathcal{F}} |f_i\rangle = f_i |f_i\rangle, \quad \langle f_i | f_j \rangle = \delta_{ij}, \quad \sum_i |f_i\rangle \langle f_i| = \hat{I}$$

我们可以选择 $\hat{\mathcal{F}}$ 的本征右矢系作为 $\mathcal{H}$ 的基, 称之为在量子力学理论表述中选择了 $\mathcal{F}$ 表象:

$$|\Psi\rangle = \hat{I} |\Psi\rangle = \left[\sum_i |f_i\rangle \langle f_i| \right] |\Psi\rangle = \sum_i \langle f_i | \Psi \rangle |f_i\rangle$$

类比于 3 维欧氏空间中场点位置矢量 $\boldsymbol{r} = \sum_i x_i \boldsymbol{e}_i$ 与其笛卡尔直角坐标 x_i 的关系, 展开式

$$|\Psi\rangle = \sum_i \langle f_i | \Psi \rangle |f_i\rangle$$

中的系数 $\langle f_i | \Psi \rangle$ 可以理解为态矢量 $|\Psi\rangle$ 在基 $|f_i\rangle$ 上的坐标. 因此,

- ① 无论是使用态矢量 $|\Psi\rangle$, 还是使用其在 $\mathcal{F}$ 表象中的“坐标” $\langle f_i | \Psi \rangle$, 在描写量子态方面是完全等价的.
- ② 习惯上把 $|\Psi\rangle$ 的“坐标” $\langle f_i | \Psi \rangle$ 称为 $\mathcal{F}$ 表象中的波函数. 倘若 $\hat{\mathcal{F}}$ 的本征值量子化取值, 常把波函数表达为列矩阵, 例如:

$$\Psi = \begin{bmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \vdots \end{bmatrix}, \quad \Psi_i := \langle f_i | \Psi \rangle$$

但若 $\hat{\mathcal{F}}$ 的本征值形成连续谱, 波函数就变成了数学意义下真正的函数, 例如在位置表象中,

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r} | \Psi \rangle$$

力学量矩阵

如前述, 选择表象后量子态的描写手段发生了改变. 例如在 $\mathcal{F}$ 表象中,

$$|\Psi\rangle \rightsquigarrow \Psi_i = \langle f_i | \Psi \rangle$$

力学量算符需要做什么替换?

考虑力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 及其对态矢量的作用,

$$\hat{\mathcal{A}} = \hat{\mathcal{A}}^\dagger, \quad \hat{\mathcal{A}} |\Psi\rangle = |\Phi\rangle$$

建立了 $\mathcal{F}$ 表象后,

$$\hat{\mathcal{A}} = \hat{I} \hat{\mathcal{A}} \hat{I} = \left[\sum_i |f_i\rangle \langle f_i| \right] \hat{\mathcal{A}} \left[\sum_j |f_j\rangle \langle f_j| \right] = \sum_{ij} |f_i\rangle \langle f_i| \hat{\mathcal{A}} |f_j\rangle \langle f_j|$$

亦即,

$$\hat{\mathcal{A}} = \sum_{ij} \langle f_i | \hat{\mathcal{A}} | f_j \rangle |f_i\rangle \langle f_j|$$

这个算符展开式的系数 $\langle f_i | \hat{\mathcal{A}} | f_j \rangle$ 形成了一个方阵 $\mathcal{A} = (\mathcal{A}_{ij})$ 的矩阵元:

$$\mathcal{A}_{ij} = \langle f_i | \hat{\mathcal{A}} | f_j \rangle$$

- $\hat{\mathcal{A}}$ 的厄米性条件

$$\sum_{ij} \langle f_i | \hat{\mathcal{A}} | f_j \rangle |f_i\rangle \langle f_j| = \hat{\mathcal{A}} = \hat{\mathcal{A}}^\dagger = \sum_{ij} \langle f_j | \hat{\mathcal{A}} | f_i \rangle^* |f_i\rangle \langle f_j|$$

意味着,

$$\mathcal{A}_{ij} = \langle f_i | \hat{\mathcal{A}} | f_j \rangle = \langle f_j | \hat{\mathcal{A}} | f_i \rangle^* = \mathcal{A}_{ji}^*$$

即 $\mathcal{A} = (\mathcal{A}_{ij})$ 是厄米矩阵.

- 算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 对态矢量的作用规则 $\hat{\mathcal{A}} |\Psi\rangle = |\Phi\rangle$ 意味着,

$$\langle f_i | \Phi \rangle = \langle f_i | \hat{\mathcal{A}} | \Psi \rangle = \langle f_i | \hat{\mathcal{A}} \left[\sum_j |f_j\rangle \langle f_j| \right] | \Psi \rangle = \sum_j \langle f_i | \hat{\mathcal{A}} | f_j \rangle \langle f_j | \Psi \rangle$$

即：

$$\sum_j \mathcal{A}_{ij} \psi_j = \phi_i$$

式中 $\psi_j := \langle f_j | \Psi \rangle$ 与 $\phi_i := \langle f_i | \Phi \rangle$ ，它们分别是态矢量 $|\Psi\rangle$ 和 $|\Phi\rangle$ 在 $\mathcal{F}$ 表象中的波函数列矩阵 $\Psi = (\psi_j)$ 和 $\Phi = (\phi_i)$ 的矩阵元。

厄米矩阵 $\mathcal{A} = (\mathcal{A}_{ij})$ 的作用对象是波函数列矩阵。

因此，

- ① 选择了 $\mathcal{F}$ 表象之后，

$$|\Psi\rangle \rightsquigarrow \Psi = (\psi_i)$$

$$\hat{\mathcal{A}} \rightsquigarrow \mathcal{A} = (\mathcal{A}_{ij})$$

$$\hat{\mathcal{A}} |\Psi\rangle = |\Phi\rangle \rightsquigarrow \mathcal{A} \Psi = \Phi$$

通常称厄米矩阵 $\mathcal{A} = (\mathcal{A}_{ij})$ 为力学量矩阵 $\mathcal{A}$ 。

- ② 在 $\mathcal{F}$ 表象中，力学量矩阵 $\mathcal{F} = (\mathcal{F}_{ij})$ 是实对角矩阵：

$$\mathcal{F}_{ij} = \langle f_i | \hat{\mathcal{F}} | f_j \rangle = \langle f_i | f_j | f_j \rangle = f_j \langle f_i | f_j \rangle = f_i \delta_{ij}$$

2: 选择表象后, 左矢的替代物是什么?

假设选择了 $\mathcal{F}$ 表象. 如此, 左矢 $\langle \Psi |$ 可以展开为:

$$\langle \Psi | = \langle \Psi | \left[\sum_j |f_j\rangle \langle f_j| \right] = \sum_j \langle \Psi | f_j \rangle \langle f_j |$$

即 $\langle \Psi | \rightsquigarrow \langle \Psi | f_j \rangle = \langle f_j | \Psi \rangle^* = \Psi_j^*.$

进一步地, 波函数的复共轭 $\Psi_j^* = \langle \Psi | f_j \rangle$ 构成什么样的矩阵? 列矩阵还是行矩阵?

考虑算符对左矢的作用规则 $\langle \Phi | = \langle \Psi | \hat{\mathcal{B}}$. 在 $\mathcal{F}$ 表象中,

$$\langle \Phi | f_i \rangle = \langle \Psi | \hat{\mathcal{B}} | f_i \rangle = \sum_j \langle \Psi | f_j \rangle \langle f_j | \hat{\mathcal{B}} | f_i \rangle$$

即:

$$\Phi_i^* = \sum_j \Psi_j^* \mathcal{B}_{ji}$$

表象变换

欲使上面的方程称为矩阵方程, 等号右端的求和指标 j 对于 Ψ_j^* 必须是列指标. 换言之, 波函数的复共轭 $\Psi_j^* = \langle \Psi | f_j \rangle$ 构成的矩阵是行矩阵

$$\begin{bmatrix} \Psi_1^* & \Psi_2^* & \Psi_3^* & \cdots \end{bmatrix} = (\Psi_j^*) = \Psi^\dagger$$

这里的 $\Psi = (\Psi_i)$ 是波函数列矩阵:

$$\Psi = \begin{bmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \vdots \end{bmatrix}, \quad \Psi_i := \langle f_i | \Psi \rangle$$

表象选择的多样性:

只要体系力学量算符的数目 $\# \geq 2$, 一般地说表象的选择就具有不唯一性. 这就产生了波函数、力学量矩阵等在不同表象间进行变换的需要.

假设体系既拥有力学量算符 $\hat{\mathcal{F}}$,

$$\hat{\mathcal{F}} = \hat{\mathcal{F}}^\dagger, \quad \hat{\mathcal{F}} |f_i\rangle = f_i |f_i\rangle, \quad \langle f_i | f_j \rangle = \delta_{ij}, \quad \sum_i |f_i\rangle \langle f_i| = \hat{I}$$

也拥有力学量算符 $\hat{\mathcal{G}}$:

$$\hat{\mathcal{G}} = \hat{\mathcal{G}}^\dagger, \quad \hat{\mathcal{G}} |g_i\rangle = g_i |g_i\rangle, \quad \langle g_i | g_j \rangle = \delta_{ij}, \quad \sum_i |g_i\rangle \langle g_i| = \hat{I}$$

这样, 我们既可以选择建立 $\mathcal{F}$ 表象, 也可以选择建立 $\mathcal{G}$ 表象. 当然, 也可以不建立任何表象.

❶ 建立表象意味着在态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中指定了一组完备的基矢量.

❷ 建立 $\mathcal{F}$ 表象, 就把 $\mathcal{H}$ 的基矢量组取为

$$\{|f_1\rangle, |f_2\rangle, |f_3\rangle, \dots\} = \{|f_i\rangle\}$$

❸ 改建 $\mathcal{G}$ 表象, 则是把同一线性空间 $\mathcal{H}$ 的基矢量组取为

$$\{|g_1\rangle, |g_2\rangle, |g_3\rangle, \dots\} = \{|g_i\rangle\}$$

表象变换的具体内涵就是：

$$\text{either } \{ |f_i\rangle \} \rightsquigarrow \{ |g_i\rangle \}, \quad \text{or } \{ |f_i\rangle \} \leftarrow \{ |g_i\rangle \}$$

显然，表象变换可以通过态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的一个特殊的线性算符

$$\hat{\mathcal{U}} = \sum_i |g_i\rangle \langle f_i| : \quad \hat{\mathcal{U}} |f_i\rangle = |g_i\rangle, \quad \{ |f_i\rangle \} \rightsquigarrow \{ |g_i\rangle \}$$

及其逆算符

$$\hat{\mathcal{U}}^{-1} = \sum_i |f_i\rangle \langle g_i| : \quad \hat{\mathcal{U}}^{-1} |g_i\rangle = |f_i\rangle, \quad \{ |g_i\rangle \} \rightsquigarrow \{ |f_i\rangle \}$$

实现。不难看出，

$$\hat{\mathcal{U}} \hat{\mathcal{U}}^{-1} = \sum_{ij} |g_i\rangle \langle f_i | f_j \rangle \langle g_j| = \sum_{ij} \delta_{ij} |g_i\rangle \langle g_j| = \sum_i |g_i\rangle \langle g_i| = \hat{I}$$

同理有 $\hat{\mathcal{U}}^{-1} \hat{\mathcal{U}} = \hat{I}$ 。所以， $\hat{\mathcal{U}}^{-1}$ 确为 $\hat{\mathcal{U}}$ 的逆算符。

简单的观察可知：

$$\hat{\mathcal{U}}^\dagger = \left[\sum_i |g_i\rangle \langle f_i| \right]^\dagger = \sum_i [\langle f_i|]^\dagger [|g_i\rangle]^\dagger = \sum_i |f_i\rangle \langle g_i| = \hat{\mathcal{U}}^{-1}$$

所以, $\hat{\mathcal{U}}$ 是态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的幺正算符.

- 表象变换是通过幺正算符实现的.

下面讨论波函数列矩阵、力学量方阵等的表象变换. 为达此目的, 我们先写出幺正算符 $\hat{\mathcal{U}}$ 及其逆算符在新、旧表象中的矩阵. 在 $\mathcal{F}$ 表象中,

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{U}} &\rightsquigarrow \mathcal{U}^{(\mathcal{F})} = (\mathcal{U}_{ij}^{(\mathcal{F})}), & \mathcal{U}_{ij}^{(\mathcal{F})} &= \langle f_i | \hat{\mathcal{U}} | f_j \rangle = \langle f_i | g_j \rangle \\ \hat{\mathcal{U}}^\dagger &\rightsquigarrow \mathcal{U}^{\dagger(\mathcal{F})} = (\mathcal{U}_{ij}^{\dagger(\mathcal{F})}), & \mathcal{U}_{ij}^{\dagger(\mathcal{F})} &= \langle f_i | \hat{\mathcal{U}}^\dagger | f_j \rangle = \langle g_i | f_j \rangle\end{aligned}$$

但在 $\mathcal{G}$ 表象中,

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{U}} &\rightsquigarrow \mathcal{U}^{(\mathcal{G})} = (\mathcal{U}_{ij}^{(\mathcal{G})}), & \mathcal{U}_{ij}^{(\mathcal{G})} &= \langle g_i | \hat{\mathcal{U}} | g_j \rangle = \langle f_i | g_j \rangle \\ \hat{\mathcal{U}}^\dagger &\rightsquigarrow \mathcal{U}^{\dagger(\mathcal{G})} = (\mathcal{U}_{ij}^{\dagger(\mathcal{G})}), & \mathcal{U}_{ij}^{\dagger(\mathcal{G})} &= \langle g_i | \hat{\mathcal{U}}^\dagger | g_j \rangle = \langle g_i | f_j \rangle\end{aligned}$$

所以,

$$\mathcal{U}_{ij}^{(\mathcal{F})} = \mathcal{U}_{ij}^{(\mathcal{G})} = \langle f_i | g_j \rangle = \mathcal{U}_{ij}, \quad \mathcal{U}_{ij}^{\dagger(\mathcal{F})} = \mathcal{U}_{ij}^{\dagger(\mathcal{G})} = \langle g_i | f_j \rangle = \mathcal{U}_{ij}^{\dagger}$$

- 考虑态矢量 $|\Psi\rangle$. 它在两个表象中的波函数分别为 $\psi_i^{(\mathcal{F})} = \langle f_i | \Psi \rangle$ 与 $\psi_i^{(\mathcal{G})} = \langle g_i | \Psi \rangle$. 显然, 二者可通过下式联系起来:

$$\begin{aligned} \psi_i^{(\mathcal{F})} &= \langle f_i | \Psi \rangle = \langle f_i | \left[\sum_j |g_j\rangle \langle g_j| \right] | \Psi \rangle = \sum_j \langle f_i | g_j \rangle \langle g_j | \Psi \rangle \\ &= \sum_j \mathcal{U}_{ij} \psi_j^{(\mathcal{G})} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_i^{(\mathcal{G})} &= \langle g_i | \Psi \rangle = \langle g_i | \left[\sum_j |f_j\rangle \langle f_j| \right] | \Psi \rangle = \sum_j \langle g_i | f_j \rangle \langle f_j | \Psi \rangle \\ &= \sum_j \mathcal{U}_{ij}^{\dagger} \psi_j^{(\mathcal{F})} \end{aligned}$$

写出矩阵形式, 即为

$$\boldsymbol{\psi}^{(\mathcal{F})} = \mathcal{U} \boldsymbol{\psi}^{(\mathcal{G})}, \quad \boldsymbol{\psi}^{(\mathcal{G})} = \mathcal{U}^{\dagger} \boldsymbol{\psi}^{(\mathcal{F})}$$

- 考虑力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$. 它在两个表象中均被厄米矩阵替代, 相应的矩阵元分别是 $\mathcal{A}_{ij}^{(\mathcal{F})} = \langle f_i | \hat{\mathcal{A}} | f_j \rangle$ 与 $\mathcal{A}_{ij}^{(\mathcal{G})} = \langle g_i | \hat{\mathcal{A}} | g_j \rangle$.

二者的联系是:

$$\begin{aligned}\mathcal{A}_{ij}^{(\mathcal{G})} &= \langle g_i | \hat{\mathcal{A}} | g_j \rangle = \langle g_i | \left[\sum_k |f_k\rangle \langle f_k| \right] \hat{\mathcal{A}} \left[\sum_l |f_l\rangle \langle f_l| \right] | g_j \rangle \\ &= \sum_{kl} \langle g_i | f_k \rangle \langle f_k | \hat{\mathcal{A}} | f_l \rangle \langle f_l | g_j \rangle \\ &= \sum_{kl} \mathcal{U}_{ik}^\dagger \mathcal{A}_{kl}^{(\mathcal{F})} \mathcal{U}_{lj}\end{aligned}$$

相应的矩阵形式为,

$$\mathcal{A}^{(\mathcal{G})} = \mathcal{U}^\dagger \mathcal{A}^{(\mathcal{F})} \mathcal{U}, \quad \mathcal{A}^{(\mathcal{F})} = \mathcal{U} \mathcal{A}^{(\mathcal{G})} \mathcal{U}^\dagger$$

显然, 这是用幺正矩阵 $\mathcal{U}$ 构造的相似变换.

相容力学量

设 $\hat{\mathcal{A}}$ 与 $\hat{\mathcal{B}}$ 是体系的两个力学量算符. 倘若对于体系的任一量子态 $|\Psi\rangle$, 均有

$$[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}]|\Psi\rangle = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}}|\Psi\rangle = \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}|\Psi\rangle, \quad \forall |\Psi\rangle \in \mathcal{H}$$

则称此二力学量相容 (compatible), 简记为:

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

倘若 $[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] \neq 0$, 则称此二力学量不相容.

下面我们叙述一条重要的定理:

- ❶ 若几个力学量算符相容, 则它们可以拥有完备的共同本征态系.¹

¹系: 不是特指某一个共同本征态, 而是共同本征态集合.

依照此定理, 若 $\hat{\mathcal{A}}$ 与 $\hat{\mathcal{B}}$ 是体系的两个相容的力学量算符, $[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] = 0$, 则它们拥有完备的共同本征右矢集合:

$$\left\{ |a_i, b_i\rangle \middle| i = 1, 2, 3, \dots \right\}; \quad \hat{\mathcal{A}} |a_i, b_i\rangle = a_i |a_i, b_i\rangle, \quad \hat{\mathcal{B}} |a_i, b_i\rangle = b_i |a_i, b_i\rangle$$

且,

$$\sum_i |a_i, b_i\rangle \langle a_i, b_i| = \hat{I}$$

此定理对于相容力学量的测量勾勒出了如下图像:

- 设体系被制备在量子态 $|\Psi\rangle$. 对体系的第一次测量是在 $|\Psi\rangle$ 态测量力学量 $\mathcal{A}$,

$$|\Psi\rangle \xrightarrow{|\langle a_i | \Psi \rangle|^2} |a_i\rangle$$

这里 $|a_i\rangle$ 是力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 的某个本征右矢,

$$\hat{\mathcal{A}} |a_i\rangle = a_i |a_i\rangle, \quad \langle a_i | a_j \rangle = \delta_{ij}$$

右矢 $|a_i\rangle$ 的全体自然也形成完备基, $\sum_i |a_i\rangle \langle a_i| = \hat{I}$.

- 假设第一次测量完成之后 $|\Psi\rangle \rightarrow |a_2\rangle$. 对体系的第二次测量是在 $|a_2\rangle$ 态测量相容力学量 $\mathcal{B}$,

$$|a_2\rangle \xrightarrow{|\langle a_2, b_i | a_2 \rangle|^2} |a_2, b_i\rangle$$

此处 $|a_2, b_i\rangle$ 是相容力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 与 $\hat{\mathcal{B}}$ 的共同本征右矢,

$$\hat{\mathcal{A}} |a_2, b_i\rangle = a_2 |a_2, b_i\rangle, \quad \hat{\mathcal{B}} |a_2, b_i\rangle = b_i |a_2, b_i\rangle$$

- 假设前两次测量完成之后体系态矢量所经历的坍塌是

$$|\Psi\rangle \rightarrow |a_2\rangle \rightarrow |a_2, b_2\rangle$$

坍塌的总效果是体系处在了相容力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 与 $\hat{\mathcal{B}}$ 的共同本征右矢 $|a_2, b_2\rangle$. 之后再测 $\mathcal{A}$ 必得 a_2 , 测 $\mathcal{B}$ 必得 b_2 .

若体系(系综)处在了几个相容力学量算符的某一共同本征态, 则对这几个相容力学量进行测量均可以得到确定的测量值.

证明如下. 设 $\hat{\mathcal{A}}$ 与 $\hat{\mathcal{B}}$ 是体系的两个相容力学量算符, $[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] = 0$.

- 倘若 $\hat{\mathcal{A}}$ 的本征值 a_i 不简并,

$$\hat{\mathcal{A}}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle, \quad \langle a_i|a_j\rangle = \delta_{ij}$$

则相容条件 $[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] = 0$ 意味着:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{A}}[\hat{\mathcal{B}}|a_i\rangle] &= [\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}}]|a_i\rangle = [\hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}]|a_i\rangle = \hat{\mathcal{B}}[\hat{\mathcal{A}}|a_i\rangle] \\ &= \hat{\mathcal{B}}[a_i|a_i\rangle] \\ &= a_i[\hat{\mathcal{B}}|a_i\rangle]\end{aligned}$$

即 $|a_i\rangle$ 与 $\hat{\mathcal{B}}|a_i\rangle$ 均是力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 属于本征值 a_i 的本征右矢. 但因事先已假设 a_i 不简并, 我们必然有:

$$\hat{\mathcal{B}}|a_i\rangle \approx |a_i\rangle, \quad \rightsquigarrow \hat{\mathcal{B}}|a_i\rangle = b_i|a_i\rangle, \quad b_i = \langle a_i|\hat{\mathcal{B}}|a_i\rangle$$

所以 $|a_i\rangle$ 是相容力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 与 $\hat{\mathcal{B}}$ 的共同本征态, 本征值分别是实数 a_i 和 b_i .

- 倘若 $\hat{\mathcal{A}}$ 的本征值 a_i 是简并的, 简并度为 $D(a_i) = f$:

$$\hat{\mathcal{A}}|a_{i\alpha}\rangle = a_i|a_{i\alpha}\rangle, \quad \alpha = 1, 2, \dots, f$$

此情形下, 力学量的相容条件 $[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] = 0$ 只能推论出 $\hat{\mathcal{B}}|a_{i\alpha}\rangle$ 也是算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 属于本征值 a_i 的一个本征右矢,

$$\rightsquigarrow \hat{\mathcal{A}}[\hat{\mathcal{B}}|a_{i\alpha}\rangle] = \hat{\mathcal{B}}[\hat{\mathcal{A}}|a_{i\alpha}\rangle] = a_i[\hat{\mathcal{B}}|a_{i\alpha}\rangle]$$

但并不能确保右矢 $|a_{i\alpha}\rangle$ 与右矢 $\hat{\mathcal{B}}|a_{i\alpha}\rangle$ 之间的等价性. $\hat{\mathcal{B}}|a_{i\alpha}\rangle$ 的一般表达式应为:

$$\hat{\mathcal{B}}|a_{i\alpha}\rangle = \sum_{\beta=1}^f c_{\beta\alpha}^{(i)} |a_{i\beta}\rangle$$

约定 $\langle a_{i\alpha} | a_{j\beta} \rangle = \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}$, 我们有:

$$c_{\beta\alpha}^{(i)} = \langle a_{i\beta} | \hat{\mathcal{B}} | a_{i\alpha} \rangle \xrightarrow{\text{?}} b_i \delta_{\alpha\beta}$$

即一般情形下 $|a_{i\alpha}\rangle$ 不是算符 $\hat{\mathcal{B}}$ 的本征右矢.

虽然在 a_i 有简并的情形下, 算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 属于此本征值的本征右矢 $|a_{i\alpha}\rangle$

$$\hat{\mathcal{A}}|a_{i\alpha}\rangle = a_i|a_{i\alpha}\rangle, \quad \alpha = 1, 2, \cdots, f$$

不一定是相容力学量算符集合 $\{\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\}$ 的共同本征右矢, 但此相容力学量算符集合的确存在着共同本征右矢. 态叠加原理允许我们将其表为如下线性组合:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\alpha=1}^f \psi_{i\alpha} |a_{i\alpha}\rangle$$

叠加系数 $\psi_{i\alpha} = \langle a_{i\alpha} | \psi_i \rangle$ 待定. 显然, $|\psi_i\rangle$ 是 $\hat{\mathcal{A}}$ 属于本征值 a_i 的本征右矢,

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{A}}|\psi_i\rangle &= \sum_{\alpha=1}^f \psi_{i\alpha} [\hat{\mathcal{A}}|a_{i\alpha}\rangle] = \sum_{\alpha=1}^f \psi_{i\alpha} [a_i|a_{i\alpha}\rangle] = a_i \left[\sum_{\alpha=1}^f \psi_{i\alpha} |a_{i\alpha}\rangle \right] \\ &= a_i |\psi_i\rangle \end{aligned}$$

现要求 $|\psi_i\rangle$ 也是 $\hat{\mathcal{B}}$ 属于本征值 b_i 的本征右矢

$$\hat{\mathcal{B}}|\psi_i\rangle = b_i|\psi_i\rangle$$

意味着：

$$b_i \psi_{i\alpha} = b_i \langle a_{i\alpha} | \psi_i \rangle = \langle a_{i\alpha} | \hat{\mathcal{B}} | \psi_i \rangle = \sum_{\beta=1}^f \psi_{i\beta} \langle a_{i\alpha} | \hat{\mathcal{B}} | a_{i\beta} \rangle$$

亦即，

$$\sum_{\beta=1}^f \psi_{i\beta} \left[\langle a_{i\alpha} | \hat{\mathcal{B}} | a_{i\beta} \rangle - b_i \delta_{\alpha\beta} \right] = 0$$

这是一个以 $\psi_{i\beta}$ 为未知数的 f 元线性齐次代数方程组。它有非零解的必充条件是：

$$\det \left[\langle a_{i\alpha} | \hat{\mathcal{B}} | a_{i\beta} \rangle - b_i \delta_{\alpha\beta} \right] = 0$$

解此代数方程组，我们可以同时求得 $\hat{\mathcal{B}}$ 的本征值 b_i 以及叠加系数 $\psi_{i\beta}$ ，进而确定出相容力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 与 $\hat{\mathcal{B}}$ 的共同本征右矢。

- ① 习惯上我们把相容力学量算符集合 $\{\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\}$ 的共同本征右矢常写为：

$$|a_i, b_i\rangle \quad \rightsquigarrow \quad \hat{\mathcal{A}} |a_i, b_i\rangle = a_i |a_i, b_i\rangle, \quad \hat{\mathcal{B}} |a_i, b_i\rangle = b_i |a_i, b_i\rangle$$

力学量完全集

- ❶ 设 $(\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}, \hat{\mathcal{C}}, \dots)$ 是体系的一组相容力学量算符,

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

它们的本征值方程为,

$$\hat{\mathcal{A}} |a_i, b_i, c_i, \dots\rangle = a_i |a_i, b_i, c_i, \dots\rangle$$

$$\hat{\mathcal{B}} |a_i, b_i, c_i, \dots\rangle = b_i |a_i, b_i, c_i, \dots\rangle$$

$$\hat{\mathcal{C}} |a_i, b_i, c_i, \dots\rangle = c_i |a_i, b_i, c_i, \dots\rangle$$

倘若本征值组 $(a_i, b_i, c_i, \dots)$ 与共同本征右矢 $|a_i, b_i, c_i, \dots\rangle$ 之间形成了一一对应, 即可以用相容力学量集合的一组本征值准确地标记共同本征右矢, 则称这组相容力学量算符形成了体系的一个力学量完全集 (CSCO)².

²CSCO: Complete Set of Compatible Observables.

不相容力学量点评

倘若体系的两个力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 与 $\hat{\mathcal{B}}$ 不对易,

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

则称这两个力学量算符不相容. 因为 $\hat{\mathcal{A}}$ 与 $\hat{\mathcal{B}}$ 均为厄米算符, 二者的对易子必然具有如下结构:

$$[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] = i\hat{\mathcal{C}}, \quad \hat{\mathcal{C}} = \hat{\mathcal{C}}^\dagger$$

- ❶ 若态矢量空间维数有限, 则必有 $\text{tr } \hat{\mathcal{C}} = 0$.
- ❷ 若 $\hat{\mathcal{C}} = c\hat{I}$, 则态矢量空间的维数必须是无限大.
- ❸ **不相容力学量算符没有完备的共同本征右矢系.** 但这并不排除它们拥有个别共同本征右矢的可能性. 事实上, 满足条件

$$\hat{\mathcal{A}}|\psi\rangle = \hat{\mathcal{B}}|\psi\rangle = \hat{\mathcal{C}}|\psi\rangle = 0$$

的右矢 $|\psi\rangle$ 就是不相容力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 与 $\hat{\mathcal{B}}$ 的共同本征右矢.

例一

设某量子力学体系拥有 3 维的态矢量空间, 力学量算符 $\hat{\mathcal{B}}$ 在 $\mathcal{B}$ 表象(自身表象)中表现为如下实对角矩阵:

$$\mathcal{B} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

显然,

- $\mathcal{B}$ 是厄米矩阵, 本征值谱为 $b_1 = 1$, $b_2 = 0$ 与 $b_3 = -1$.
- $\mathcal{B}$ 的本征值均是非简并的, 属于它们的归一化本征矢量分别为:

$$\psi_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \psi_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \psi_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

它们彼此是正交的.

- $\mathcal{B}$ 的本征值与本征矢量之间形成了一一对应. 因此, $\mathcal{B}$ 本身就构成了体系的一个力学量完全集(CSCO).

体系也有另一个力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$, 它在 $\mathcal{B}$ 表象中由如下厄米矩阵表示:

$$\mathcal{A} = \sqrt{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

- $\mathcal{A}$ 仅有一个本征值 $a = \sqrt{2}$, 但它是简并的. 任意的归一化列矩阵

$$\Psi = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix}, \quad |c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 = 1$$

都是 $\mathcal{A}$ 属于本征值 $a = \sqrt{2}$ 的本征矢量.³ $\mathcal{A}$ 本身不构成体系力学量完全集 (CSCO).

- 不难看出,

$$[\mathcal{A}, \mathcal{B}] = 0$$

即 $\mathcal{A}$ 与 $\mathcal{B}$ 是相容力学量矩阵, 它们可以拥有共同的本征矢量. 事实上, $(\mathcal{A}, \mathcal{B})$ 的共同本征矢量就是前页列出的 3 个列矩阵 ψ_1 , ψ_2 和 ψ_3 .

³所以, $a = \sqrt{2}$ 的简并度为 3.

- $(\mathcal{A}, \mathcal{B})$ 的本征值组 (a_i, b_i) 与共同本征矢量 ψ_i 之间形成了一一对应,

$$(\sqrt{2}, 1) \Leftrightarrow \psi_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}; \quad (\sqrt{2}, 0) \Leftrightarrow \psi_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix};$$
$$(\sqrt{2}, -1) \Leftrightarrow \psi_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}.$$

所以, 相容力学量矩阵组 $(\mathcal{A}, \mathcal{B})$ 构成了体系另一个力学量完全集 (CSCO).

此体系也存在着另外一些力学量算符. 例如 $\mathcal{M}$, 它在 $\mathcal{B}$ 表象中表现为如下实对称矩阵:

$$\mathcal{M} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \rightsquigarrow \quad \mathcal{M} = \mathcal{M}^\dagger$$

- $\mathcal{M}$ 的本征值谱为 $m_1 = 1$, $m_2 = 0$ 与 $m_3 = -1$. 对应于每一个本征值 m_i , 存在着一个、且仅有一个本征矢量:

$$m_1 = 1 \Leftrightarrow \phi_1 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{bmatrix}; \quad m_2 = 0 \Leftrightarrow \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix};$$

$$m_3 = -1 \Leftrightarrow \phi_3 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \end{bmatrix}.$$

所以, $\mathcal{M}$ 本身构成了体系的一个力学量完全集.

- 很显然,

$$[\mathcal{M}, \mathcal{A}] = 0$$

即 $\mathcal{M}$ 与 $\mathcal{A}$ 形成了体系的一组相容力学量, 它们的共同本征矢量就是上面的列矩阵 ϕ_1 , ϕ_2 和 ϕ_3 . $(\mathcal{A}, \mathcal{M})$ 的本征值组 (a_i, m_i) 与共同本征矢量 ϕ_i 之间的对应关系是:

$$(\sqrt{2}, 1) \Leftrightarrow \phi_1, \quad (\sqrt{2}, 0) \Leftrightarrow \phi_2, \quad (\sqrt{2}, -1) \Leftrightarrow \phi_3.$$

这是一一对应, 故 $(\mathcal{A}, \mathcal{M})$ 也构成了体系的一个力学量完全集.

- 值得注意的是 $[\mathcal{M}, \mathcal{B}] \neq 0$. 准确地说,

$$[\mathcal{M}, \mathcal{B}] = i\mathcal{W}, \quad \mathcal{W} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & i & 0 \\ -i & 0 & i \\ 0 & -i & 0 \end{bmatrix}$$

力学量矩阵 $\mathcal{M}$ 与 $\mathcal{B}$ 不相容, 它们没有完备的共同本征矢量系.

- 事实上, 找不到任何一个列矩阵

$$\phi = \begin{bmatrix} \zeta_1 \\ \zeta_2 \\ \zeta_3 \end{bmatrix}$$

能保证 $\mathcal{M}\phi = \mathcal{B}\phi = \mathcal{W}\phi = 0$. 所以, 也不存在个别的列矩阵能成为不相容力学量矩阵 $\mathcal{M}$ 与 $\mathcal{B}$ 的共同本征矢量.

测不准关系

两个不相容的力学量算符不拥有完备的共同本征右矢系。因此，对于制备在任一量子态 $|\Psi\rangle$ 的系综而言，不相容的力学量一般不能同时具有确定的测量值。

量子力学中有一个重要的不等式，称为测不准关系⁴，它定量地刻画了两个不相容力学量一般不能被同时测准⁵的特征。为了讨论测不准关系方便起见，我们引入两个辅助概念：

- ① $|\Psi\rangle$ 态下力学量 $\mathcal{A}$ 的误差算符：

$$\Delta\hat{\mathcal{A}} := \hat{\mathcal{A}} - \langle\mathcal{A}\rangle$$

式中 $\langle\mathcal{A}\rangle = \langle\Psi|\hat{\mathcal{A}}|\Psi\rangle$ ，它是力学量 $\mathcal{A}$ 在 $|\Psi\rangle$ 态下的系综平均值。

- ② $|\Psi\rangle$ 态下力学量 $\mathcal{A}$ 的不确定度：

$$\Delta\mathcal{A} := \sqrt{\langle(\Delta\hat{\mathcal{A}})^2\rangle} = \sqrt{\langle\mathcal{A}^2\rangle - \langle\mathcal{A}\rangle^2}$$

⁴有些教材里称之为不确定度关系。

⁵这里的测准或者测不准，都是在系综意义下说的。切记！

现在推导测不准关系.

设 $\mathcal{A}$ 与 $\mathcal{B}$ 是体系的两个任意选择的力学量,

$$[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] = i\hat{\mathcal{C}}, \quad \hat{\mathcal{C}} = \hat{\mathcal{C}}^\dagger$$

算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 与 $\hat{\mathcal{B}}$ 的厄米性, 意味着 $|\Psi\rangle$ 态下这两个力学量的误差算符也是厄米算符:

$$\Delta\hat{\mathcal{A}} = (\Delta\hat{\mathcal{A}})^\dagger, \quad \Delta\hat{\mathcal{B}} = (\Delta\hat{\mathcal{B}})^\dagger, \quad [\Delta\hat{\mathcal{A}}, \Delta\hat{\mathcal{B}}] = i\hat{\mathcal{C}}$$

因此, 对于任意指定的实数 ζ 和右矢 $|\Psi\rangle$,

$$|\eta\rangle := \left[\zeta (\Delta\hat{\mathcal{A}}) - i (\Delta\hat{\mathcal{B}}) \right] |\Psi\rangle$$

也是体系态矢量空间中的一个合格的量子态. 所以,

$$||\eta\rangle|^2 = \langle\eta|\eta\rangle \geq 0$$

注意到:

$$\begin{aligned}\langle \eta | \eta \rangle &= \langle \Psi | \left[\zeta \Delta \hat{\mathcal{A}} + i \Delta \hat{\mathcal{B}} \right] \left[\zeta \Delta \hat{\mathcal{A}} - i \Delta \hat{\mathcal{B}} \right] | \Psi \rangle \\&= \langle \Psi | \left[\zeta^2 (\Delta \hat{\mathcal{A}})^2 + (\Delta \hat{\mathcal{B}})^2 + \zeta \hat{\mathcal{C}} \right] | \Psi \rangle \\&= \zeta^2 \langle (\Delta \hat{\mathcal{A}})^2 \rangle + \langle (\Delta \hat{\mathcal{B}})^2 \rangle + \zeta \langle \mathcal{C} \rangle \\&= \zeta^2 (\Delta \mathcal{A})^2 + (\Delta \mathcal{B})^2 + \zeta \langle \mathcal{C} \rangle\end{aligned}$$

不等式 $\langle \eta | \eta \rangle \geq 0$ 可改写为:

$$\left[\zeta (\Delta \mathcal{A}) + \frac{\langle \mathcal{C} \rangle}{2(\Delta \mathcal{A})} \right]^2 + (\Delta \mathcal{B})^2 - \frac{\langle \mathcal{C} \rangle^2}{4(\Delta \mathcal{A})^2} \geq 0$$

此不等式对于任意指定的实参数 ζ 均成立. 因此,

$$(\Delta \mathcal{A})^2 (\Delta \mathcal{B})^2 \geq \frac{\langle \mathcal{C} \rangle^2}{4}, \quad \rightsquigarrow \quad \boxed{\Delta \mathcal{A} \Delta \mathcal{B} \geq \frac{1}{2} \langle \mathcal{C} \rangle}$$

这就是著名的测不准关系.

作为量子力学的一条基本原理, Heisenberg(1928) 假设:

$$\Delta x_i \Delta p_j \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{ij}$$

式中的 x_i 与 p_j 分别是笛卡尔直角坐标系下粒子的位置坐标与动量分量. 这个不等式源于 Heisenberg 对于电子衍射实验的分析, 反映了量子力学对于微观粒子波粒二象性的理解:

- 微观粒子按概率波波动的方式在位形空间中运动, 而不是沿一条确定的轨道在时空中运动.

Heisenberg 测不准原理写成算符形式, 就是:

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij} \hat{I}$$

此式通常称为量子力学的基本对易关系, 其他对易关系原则上都可以从此式出发导出.⁶

⁶自旋角动量例外.

量子力学

Chapter 3. 位置表象与动量表象

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院

hyang@ustc.edu.cn

September 26, 2023

目录

1 位置表象

- 位置算符与它的本征态
- 位置表象波函数空间中的等效算符

2 空间平移与动量算符

- 量子态的空间平移变换
- 动量算符作为态矢量空间平移变换的生成元
- 位置算符与动量算符的对易关系
- 有限位移的空间平移变换

3 动量算符在位置表象中的厄米矩阵与等效算符

- 动量算符在位置表象中的厄米矩阵
- 位置表象中动量算符的本征函数

位置算符

若粒子被限制在一条直线 (称之为 x 轴) 上运动, 则其位置算符 $\hat{x}$ 由如下本征值方程定义:

$$\hat{x}|x'\rangle = x'|x'\rangle$$

- $\hat{x}$ 是厄米算符, 其本征值 x' 是实数. 事实上, x' 代表粒子在 x 轴上可能出现的位置坐标, $-\infty < x' < +\infty$.
- $|x'\rangle$ 是位置算符 $\hat{x}$ 属于本征值 x' 的本征右矢. 因为粒子若出现在 x' 处则它必定不会同时出现在 x'' 处, 我们看到:

$$\langle x'|x''\rangle = 0, \quad \text{if } x' \neq x''.$$

- $\hat{x}$ 是力学量算符, 其本征右矢的全体 $\{|x'\rangle\}$ 形成了态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的一组完备基:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx' |x'\rangle \langle x'| = \hat{I}$$

换言之, 体系的任一态矢量 $|\psi\rangle$ 可按位置算符的本征右矢集 $\{|x\rangle\}$ 展开:

$$|\psi\rangle = \hat{I}|\psi\rangle = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx |x\rangle \langle x| \right] |\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx |x\rangle \langle x|\psi\rangle$$

- $\langle x|\psi\rangle$ 就是态矢量 $|\psi\rangle$ 在位置表象中的波函数, 通常记作:

$$\langle x|\psi\rangle = \psi(x)$$

- 若把上面的 $|\psi\rangle$ 取为 $|x'\rangle$, 我们有:

$$|x'\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx |x\rangle \langle x|x'\rangle$$

联想数学恒等式 $y(x') = \int_{-\infty}^{+\infty} dx y(x) \delta(x - x')$, 我们有:

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

即 $|x'\rangle$ 在自身表象中的波函数是 Dirac 戴尔塔函数, 物理上很合理.

- 也可以等价地将关系式

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

诠释为位置算符 $\hat{x}$ 本征右矢内积满足的正交归一性质.

显见:

- ① $|x\rangle$ 不能正常归一化¹.
- ② 位置算符 $\hat{x}$ (在自身表象中) 的本征函数 $\psi_{x'}(x) \equiv \langle x|x' \rangle = \delta(x - x')$ 不满足平方可积条件:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \|\psi_{x'}(x)\|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx [\delta(x - x')]^2 = \delta(0) \rightsquigarrow \infty$$

所以, $|x\rangle$ 本身实际上不在态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中. 既然如此, $\{|x\rangle\}$ 有资格出任态矢量空间 $\mathcal{H}$ 的一组基吗? 量子力学的答案是 Yes.

¹这是连续谱本征态的共性.

- $\{|x\rangle\}$ 之所以有资格出任态矢量空间 $\mathcal{H}$ 的一组基, 或者 (等效) 位置坐标算符 $\hat{X}$ 的本征函数系

$$\left\{ \psi_{x'}(x) = \delta(x - x'), \quad -\infty < x' < +\infty \right\}$$

之所以有资格出任波函数空间 $\mathcal{H}$ 的一组基, 是因为任意波函数 $\Psi(x)$ 可以通过 Dirac 戴尔塔函数表达为积分:

$$\Psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \delta(x - x') \Psi(x')$$

所以, 倘若位置坐标算符 $\hat{x}$ 本征值 x' 的定义域是

$$-\infty < x' < +\infty$$

则 $\hat{x}$ 或者其在波函数空间中的等效算符 $\hat{X}$ 是力学量算符.

位置概率分布

采取位置表象意味着使用波函数 $\psi(x) = \langle x | \psi \rangle$ 描写体系的量子态². 常把 $\psi(x)$ 称为位置概率幅, 其确切内涵是:

- ❶ 若粒子处在 $\psi(x)$ 态, 其在 x 轴上的位置概率密度分布为

$$\rho(x) = |\psi(x)|^2$$

- ❷ 若粒子处在 $\psi(x)$ 态, 则观测者在 x 轴上的坐标区间 $[x, x + dx]$ 中找到该粒子的概率为

$$\rho(x)dx = |\psi(x)|^2 dx$$

- ❸ 在 x 轴上发现粒子的总概率是

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi(x)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\langle x | \psi \rangle|^2 = \langle \psi | \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx |x\rangle \langle x| \right] | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = 1$$

即粒子不会无故消失, 它必定会出现某一处.

²切记: 在位置表象中, 不直接使用态矢量 $|\psi\rangle$ 描写量子态.

- 对于一维量子力学体系而言,

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

称为波函数的归一化条件, 它是波函数概率诠释成立的必要条件.

现在讨论在位置表象中计算态矢量之间的内积及力学量算符矩阵元的方法:

$$\begin{aligned}\langle \alpha | \beta \rangle &= \langle \alpha | \hat{I} | \beta \rangle = \langle \alpha | \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx |x\rangle \langle x| \right] | \beta \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \langle \alpha | x \rangle \langle x | \beta \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx [\alpha(x)]^* \beta(x)\end{aligned}$$

式中 $\alpha(x) = \langle x | \alpha \rangle$ 与 $\beta(x) = \langle x | \beta \rangle$ 分别是态矢量 $|\alpha\rangle$ 与 $|\beta\rangle$ 在位置表象中的波函数.

$$\begin{aligned}
\langle \alpha | \hat{\mathcal{A}} | \beta \rangle &= \langle \alpha | \hat{I} \hat{\mathcal{A}} \hat{I} | \beta \rangle = \langle \alpha | \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx |x\rangle \langle x| \right] \hat{\mathcal{A}} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dy |y\rangle \langle y| \right] | \beta \rangle \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy \langle \alpha | x \rangle \langle x | \hat{\mathcal{A}} | y \rangle \langle y | \beta \rangle \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy [\alpha(x)]^* \langle x | \hat{\mathcal{A}} | y \rangle \beta(y)
\end{aligned}$$

式中出现的

$$\langle x | \hat{\mathcal{A}} | y \rangle := \mathcal{A}_{xy}$$

是算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 在位置表象中的矩阵元. 注意到 $\hat{x}$ 的本征值形成连续谱, 我们实际上无法显式地写出力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 在位置表象中对应的厄米矩阵.

其实也无必要非得写出这个力学量矩阵. 例如假设

$$\hat{\mathcal{A}} := F(\hat{x}) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n!} F^{(n)}(0) \hat{x}^n \quad \rightsquigarrow \quad F(\hat{x}) |y\rangle = F(y) |y\rangle$$

我们有：

$$\langle x|F(\hat{x})|y\rangle = \langle x|F(y)|y\rangle = F(y)\langle x|y\rangle = F(y)\delta(x-y)$$

进而，

$$\langle \alpha|F(\hat{x})|\beta\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx [\alpha(x)]^* F(x) \beta(x)$$

从此式可见，态矢量空间中的力学量算符 $F(\hat{x})$ 可以完全用一个作用于位置表象波函数的等效算符 $F(x)$ 替代³。

这个例子的结论具有普遍意义。

³因此， $F(x)$ 是位置表象波函数空间中的线性厄米算符。

顿悟：

- 在位置表象中，我们放弃使用厄米矩阵 $\mathcal{A} = (\mathcal{A}_{xy})$ 实现力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 的正常思路，而改用波函数空间中的等效厄米算符 $\hat{A}$ 实现它。
- $\hat{A}$ 由下式定义：

$$\hat{A} \langle x | \Psi \rangle := \langle x | \hat{\mathcal{A}} | \Psi \rangle$$

式中的 $|\Psi\rangle$ 允许是体系的任一态矢量。倘若取 $|\Psi\rangle = |y\rangle$ ，上式就简化为 $\hat{A} \langle x | y \rangle := \mathcal{A}_{xy}$ 。亦即，

$$\hat{A} \delta(x - y) := \langle x | \hat{\mathcal{A}} | y \rangle$$

切忌忽视 $\hat{\mathcal{A}}$ 与 $\hat{A}$ 的差异。前者的作用对象是态矢量，而后者的作用对象是位置表象中的波函数。

- 矩阵元 $\langle \alpha | \hat{\mathcal{A}} | \beta \rangle$ 可以在位置表象中按下式计算：

$$\langle \alpha | \hat{\mathcal{A}} | \beta \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx [\alpha(x)]^* \hat{A} \beta(x)$$

等效算符举例：

- ① 用 $\hat{X}$ 表示位置算符 $\hat{x}$ 在位置表象波函数空间中的等效算符，

$$\begin{aligned}\hat{X}\delta(x-y) &= \langle x|\hat{x}|y\rangle \\ &= \langle x|y\rangle = y\langle x|y\rangle = y\delta(x-y) = x\delta(x-y)\end{aligned}$$

由此知：

$$\hat{X} = x \quad \rightsquigarrow \quad F(\hat{X}) = F(x)$$

- ② 用 $\hat{P}_X$ 表示动量算符 $\hat{p}_x$ 在位置表象波函数空间中的等效算符，

$$\hat{P}_X\delta(x-y) := \langle x|\hat{p}_x|y\rangle$$

式中：

$$\hat{P}_X = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad \rightsquigarrow \quad F(\hat{P}_X) = F\left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right)$$

为什么？

三维量子力学体系的位置算符

倘若体系在三维空间中运动, 其位置算符 $\hat{\mathbf{r}}$ 由如下本征值方程定义:

$$\hat{\mathbf{r}} |\mathbf{r}'\rangle = \mathbf{r}' |\mathbf{r}'\rangle$$

- 取笛卡尔直角坐标系, 我们可以把位置算符与它的本征值分别表示为

$$\hat{\mathbf{r}} = \sum_{i=1}^3 \hat{x}_i \mathbf{e}_i, \quad \mathbf{r}' = \sum_{i=1}^3 x'_i \mathbf{e}_i$$

- 量子力学假设:

$$[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = 0$$

所以, $\hat{\mathbf{r}}$ 的三个直角分量算符 $\hat{x}_1, \hat{x}_2$ 和 $\hat{x}_3$ 可以同时测准, $|\mathbf{r}'\rangle$ 就是它们的共同本征右矢,

$$|\mathbf{r}'\rangle = |x'_1, x'_2, x'_3\rangle \quad \rightsquigarrow \quad \boxed{\hat{x}_i |\mathbf{r}'\rangle = x'_i |\mathbf{r}'\rangle}$$

- $\hat{\mathbf{r}}$ 是力学量算符,

$$\hat{\mathbf{r}}^\dagger = \hat{\mathbf{r}}, \quad \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

其本征右矢系 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 形成了态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的一组完备基:

$$\int d^3x |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| = \hat{I}$$

换言之, $\mathcal{H}$ 中的任一态矢量 $|\psi\rangle$ 均可按 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 展开,

$$|\psi\rangle = \hat{I}|\psi\rangle = \left[\int d^3x |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| \right] |\psi\rangle = \int d^3x |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$$

此展开式中的叠加系数

$$\langle \mathbf{r} | \psi \rangle := \psi(\mathbf{r})$$

就是位置表象中体系的波函数, 它实际上描写的是 $|\psi\rangle$ 态下体系的位置概率幅.

位置算符本征态的空间平移

为了定义量子力学体系的动量算符, 我们讨论位置算符本征右矢 $|\mathbf{r}\rangle$ 的空间平移变换.

假设 $\hat{\mathbf{r}}$ 的本征值发生了一个无穷小平移,

$$\mathbf{r} \rightsquigarrow \mathbf{r} + d\mathbf{r}$$

平移前后 $\hat{\mathbf{r}}$ 的本征值方程分别为:

$$\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle, \quad \hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r} + d\mathbf{r}\rangle = (\mathbf{r} + d\mathbf{r})|\mathbf{r} + d\mathbf{r}\rangle$$

$|\mathbf{r}\rangle$ 与 $|\mathbf{r} + d\mathbf{r}\rangle$ 是态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的两个右矢, 显然可以期望通过某个线性算符在二者之间建立联系:

$$\hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}) : |\mathbf{r}\rangle \rightsquigarrow |\mathbf{r} + d\mathbf{r}\rangle = \hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r})|\mathbf{r}\rangle$$

这样的 $\hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r})$ 倘若存在, 它就称为量子态 $|\mathbf{r}\rangle$ 的无穷小空间平移算符.

任意量子态的空间平移变换

考虑 $\mathcal{H}$ 中的任意量子态, $|\psi\rangle$. 经历无穷小平移变换 $\hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r})$ 后, $|\psi\rangle$ 变成了新的右矢:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle_{tr} &= \hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}) |\psi\rangle = \hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}) \left[\int d^3x |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \right] \\ &= \int d^3x \left[\hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle \right] \psi(\mathbf{r}) \\ &= \int d^3x |\mathbf{r} + d\mathbf{r}\rangle \psi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

请注意 $\hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r})$ 的作用对象不是波函数 $\psi(\mathbf{r})$, 而是态矢量 $|\mathbf{r}\rangle$.

$\hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r})$ 具有如下重要性质:

- $\hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r})$ 是 $\mathcal{H}$ 中的幺正算符.

$$\left[\hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}) \right]^\dagger \hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}) = \hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}) \left[\hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}) \right]^\dagger = \hat{I}$$

这一要求,即要求空间平移变换算符为么正算符,是为了保证态矢量 $|\psi\rangle$ 在平移变换下

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}) : \quad |\psi\rangle &\rightsquigarrow |\psi\rangle_{tr} = \hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}) |\psi\rangle \\ \langle\psi| &\rightsquigarrow \langle\psi|_{tr} = \langle\psi| \left[\hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}) \right]^\dagger\end{aligned}$$

保持其模长、从而保证概率分布在平移变换下保持不变:

$$\langle\psi|\psi\rangle_{tr} = \langle\psi| \left[\hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}) \right]^\dagger \hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}) |\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle$$

- 位移分别为 $d\mathbf{r}$ 与 $d\mathbf{r}'$ 的两次相继的空间平移变换等同于一次位移为 $d\mathbf{r} + d\mathbf{r}'$ 的空间平移变换:

$$\hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}') \hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}) = \hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}) \hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}') = \hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r} + d\mathbf{r}')$$

- 位移为零的空间平移变换为单位算符:

$$\lim_{d\mathbf{r} \rightarrow 0} \hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}) = \hat{I}$$

- 位移分别为 $d\mathbf{r}$ 和 $-d\mathbf{r}$ 的空间平移变换互为逆变换:

$$\left[\hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r})\right]^{-1} = \left[\hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r})\right]^{\dagger} = \hat{\mathcal{T}}(-d\mathbf{r})$$

所以, 态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的空间平移变换的全体形成了一个阿贝尔么正群, 称为平移变换群.

遵循以上性质, 我们可以把位移量为 $d\mathbf{r}$ 的无穷小空间平移变换写为:

$$\hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}) \approx \hat{I} - \frac{i}{\hbar} d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{p}}$$

式中, $\hat{\mathbf{p}}$ 必为厄米算符:

$$\hat{\mathbf{p}} = \hat{\mathbf{p}}^{\dagger}$$

从群论视角出发, $\hat{\mathbf{p}}$ 常称为平移变换群的生成元. 但在物理上⁴, 我们把 $\hat{\mathbf{p}}$ 诠释为体系的动量算符. 倘若在笛卡尔直角坐标系中把动量算符表为 $\hat{\mathbf{p}} = \sum_i \hat{p}_i \mathbf{e}_i$, 量子力学假设:

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0$$

⁴基于反映对称性与守恒定律联系的 Noether 定理.

所以, $\hat{\mathbf{p}}$ 的三个直角分量算符 $\hat{p}_1, \hat{p}_2$ 和 $\hat{p}_3$ 可以同时测准, 它们的共同本征右矢是:

$$|\mathbf{p}'\rangle = |p'_1, p'_2, p'_3\rangle \quad \rightsquigarrow \quad \boxed{\hat{p}_i |\mathbf{p}'\rangle = p'_i |\mathbf{p}'\rangle}$$

- ① 假设 $\hat{\mathbf{p}}$ 的本征值存在且形成连续谱⁵, 则其本征右矢满足的正交归一条件是:

$$\langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle = \delta^{(3)}(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$$

- ② 上式也可解读为动量算符在自身表象中的本征函数:

$$\psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{p}) := \langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle = \delta^{(3)}(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$$

动量算符的本征值方程 $\hat{\mathbf{p}} |\mathbf{p}'\rangle = \mathbf{p}' |\mathbf{p}'\rangle$ 在动量表象中变为:

$$\langle \mathbf{p} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{p}' \rangle = \mathbf{p}' \delta^{(3)}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') = \mathbf{p}' \psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{p})$$

引入一个等效算符 $\hat{\mathbf{P}}$ 使得 $\hat{\mathbf{P}} \psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{p}' \rangle$, 称之为动量表象波函数空间中的动量算符, 我们看到: $\hat{\mathbf{P}} = \mathbf{p}$.

⁵通常情形即是如此.

倘若进一步地, $\hat{\mathbf{p}}$ 是体系的力学量算符, 则其本征右矢系 $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 必然可以形成态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的一组完备基:

$$\int d^3p |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| = \hat{I}$$

换言之, $\mathcal{H}$ 中的任一态矢量 $|\psi\rangle$ 也可按 $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 展开,

$$|\psi\rangle = \hat{I}|\psi\rangle = \left[\int d^3p |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| \right] |\psi\rangle = \int d^3p |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}|\psi\rangle$$

此展开式中的叠加系数

$$\langle \mathbf{p}|\psi\rangle := \psi(\mathbf{p})$$

就是动量表象中体系的波函数, 它实际上描写的是 $|\psi\rangle$ 态下体系的动量分布概率幅. 倘若按下式引入作用于动量表象波函数 $\psi(\mathbf{p})$ 的有效算符 $\hat{O}$,

$$\hat{O}\psi(\mathbf{p}) := \langle \mathbf{p}|\hat{O}|\psi\rangle$$

式中 $\hat{O}$ 是态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的相应算符, 我们看到

$$\hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p}|\hat{\mathbf{p}}|\psi\rangle = \int d^3p' \langle \mathbf{p}|\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{p}'\rangle \langle \mathbf{p}'|\psi\rangle = \mathbf{p}\psi(\mathbf{p})$$

2: 动量算符与位置算符是一组相容的力学量算符吗? 换言之,

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = ?$$

我们注意到 $|\mathbf{r}'\rangle$ 不是空间平移算符的本征态,

$$\hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}')|\mathbf{r}'\rangle = |\mathbf{r}' + d\mathbf{r}'\rangle, \quad \rightsquigarrow \quad \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}')|\mathbf{r}'\rangle = (\mathbf{r}' + d\mathbf{r}')|\mathbf{r}' + d\mathbf{r}'\rangle$$

另一方面,

$$\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r}'\rangle = \mathbf{r}'|\mathbf{r}'\rangle, \quad \rightsquigarrow \quad \hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}')\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r}'\rangle = \mathbf{r}'|\mathbf{r}' + d\mathbf{r}'\rangle$$

以上两个蓝色方程相减, 得:

$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}')]|\mathbf{r}'\rangle = d\mathbf{r}'|\mathbf{r}' + d\mathbf{r}'\rangle$$

精确到无穷小位移 $d\mathbf{r}'$ 的一次幂, 可把上式近似地表为

$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}')]|\mathbf{r}'\rangle \approx d\mathbf{r}'|\mathbf{r}'\rangle$$

注意到

$$\hat{\mathcal{T}}(d\mathbf{r}') \approx \hat{I} - \frac{i}{\hbar} d\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{p}}$$

上式建议应存在如下对易关系：

$$[\hat{\mathbf{r}}, d\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{p}}] = i\hbar d\mathbf{r}'$$

取笛卡尔直角坐标系, $\hat{\mathbf{r}} = \sum_i \hat{x}_i \mathbf{e}_i$, $\hat{\mathbf{p}} = \sum_i \hat{p}_i \mathbf{e}_i$, $d\mathbf{r}' = \sum_i dx'_i \mathbf{e}_i$, 可把这个对易关系重新表为

$$\left[\hat{x}_i, \sum_{j=1}^3 dx'_j \hat{p}_j \right] = i\hbar dx'_i$$

亦即,

$$\sum_{j=1}^3 dx'_j [\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \sum_{j=1}^3 dx'_j \delta_{ij}$$

进而：

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij}$$

这正是量子力学的基本对易关系.

有限位移的空间平移变换

为保持论述的完整性, 我们现在建立态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中有限位移 $\mathbf{a}$ 的平移变换算符 $\hat{\mathcal{T}}(\mathbf{a})$.

- 设想把位移 $\mathbf{a}$ 划分为 N 个相继发生的子位移, 每一个子位移均为 $\mathbf{a}/N$. 若取 $N \rightarrow \infty$ 极限, 则每一个子位移都是无穷小位移

$$\hat{\mathcal{T}}\left(\frac{\mathbf{a}}{N}\right) \approx \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \frac{\mathbf{a}}{N} \cdot \hat{\mathbf{p}}$$

- 因此,

$$\hat{\mathcal{T}}(\mathbf{a}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\hat{I} - \frac{i}{\hbar} \frac{\mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{p}}}{N} \right]^N = \exp(-i\mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{p}}/\hbar)$$

- 实际的计算过程中, 常使用如下的泰勒级数作为空间平移变换的表达式

$$\hat{\mathcal{T}}(\mathbf{a}) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-i)^n}{n!} (\mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{p}}/\hbar)^n$$

动量算符在位置表象中的厄米矩阵

按照量子力学表象理论的一般原则, 态矢量空间中的动量算符 $\hat{\mathbf{p}}$ 在位置表象中要被一个厄米矩阵取代, 其矩阵元为:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}' \rangle$$

现在我们设法来计算这个矩阵元.

考虑 $\mathcal{H}$ 中任一量子态 $|\Psi\rangle$ 的位移为 $\mathbf{a}$ 的无穷小空间平移变换, 这里约定 $\mathbf{a}$ 为无穷小位移. 我们有:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{T}}(\mathbf{a})|\Psi\rangle &= \int d^3\mathbf{r}' \left[\hat{\mathcal{T}}(\mathbf{a})|\mathbf{r}'\rangle \right] \langle \mathbf{r}' | \Psi \rangle = \int d^3\mathbf{r}' |\mathbf{r}' + \mathbf{a}\rangle \langle \mathbf{r}' | \Psi \rangle \\ &= \int d^3\mathbf{r}' |\mathbf{r}' + \mathbf{a}\rangle \Psi(\mathbf{r}') = \int d^3\mathbf{r}' |\mathbf{r}'\rangle \Psi(\mathbf{r}' - \mathbf{a}) \\ &= \int d^3\mathbf{r}' |\mathbf{r}'\rangle \left[\Psi(\mathbf{r}') - \mathbf{a} \cdot \nabla' \Psi(\mathbf{r}') + \mathcal{O}(a^2) \right]\end{aligned}$$

因此,

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r} | \hat{\mathcal{T}}(\mathbf{a}) | \Psi \rangle &= \int d^3 \mathbf{r}' \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle \left[\Psi(\mathbf{r}') - \mathbf{a} \cdot \nabla' \Psi(\mathbf{r}') + \mathcal{O}(a^2) \right] \\ &= \int d^3 \mathbf{r}' \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \left[\Psi(\mathbf{r}') - \mathbf{a} \cdot \nabla' \Psi(\mathbf{r}') + \mathcal{O}(a^2) \right] \\ &= \Psi(\mathbf{r}) - \mathbf{a} \cdot \nabla \Psi(\mathbf{r}) + \mathcal{O}(a^2)\end{aligned}$$

$\hat{\mathcal{T}}(\mathbf{a})$ 是态矢量空间中的无穷小空间平移变换, $\hat{\mathcal{T}}(\mathbf{a}) \approx \hat{1} - i\mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{p}}/\hbar$. 我们有

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathcal{T}}(\mathbf{a}) | \Psi \rangle \approx \Psi(\mathbf{r}) - \frac{i}{\hbar} \mathbf{a} \cdot \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \Psi \rangle$$

比较以上两式, 知:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \Psi \rangle = -i\hbar \nabla \Psi(\mathbf{r})$$

- 在上式中取 $|\Psi\rangle = |\mathbf{r}'\rangle$, 意味着

$$\Psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad \rightsquigarrow \quad \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}' \rangle = -i\hbar \nabla \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

这就是动量算符在位置表象中对应的厄米矩阵的矩阵元.

- 用 $\hat{\mathbf{P}}$ 表示位置表象波函数空间中等效的动量算符. 按照定义,

$$\hat{\mathbf{P}}\Psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \Psi \rangle$$

此定义式右端的矩阵元前页已经求出:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \Psi \rangle = -i\hbar \nabla \Psi(\mathbf{r})$$

通过简单的比对即知:

$$\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar \nabla$$

- 对于一维量子力学体系, 等效动量算符的表达式退化为:

$$\hat{P}_X = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

位置表象中动量算符的本征函数

本节立足位置表象, 讨论动量算符 $\hat{p}$ 或者 $\hat{P} = -i\hbar\nabla$ 的本征值问题. 为方便计, 我们首先从一维量子力学体系的动量算符 $\hat{p}_x$ 与 $\hat{P}_X = -i\hbar d/dx$ 开始.

$\hat{p}_x$ 的本征值方程是:

$$\hat{p}_x |p\rangle = p |p\rangle$$

其在位置表象中可表达为

$$\langle x|\hat{p}_x|p\rangle = \langle x|p|p\rangle = p \langle x|p\rangle$$

引入位置表象波函数空间中等效的动量算符 $\hat{P}_X = -i\hbar d/dx$ 改写上式左端

$$\langle x|\hat{p}_x|p\rangle := \hat{P}_X \langle x|p\rangle = -i\hbar \frac{d\phi_p(x)}{dx}, \quad \phi_p(x) := \langle x|p\rangle$$

我们最终在位置表象中把动量算符 $\hat{p}_x$ 的本征值方程表达为:

$$-i\hbar \frac{d\phi_p(x)}{dx} = p\phi_p(x)$$

也可称之为 $\hat{P}_X = -i\hbar d/dx$ 的本征值方程.

这是一个一阶常微分方程, 其通解是:

$$\phi_p(x) = \mathcal{N} \exp(ipx/\hbar)$$

2:

- ① $\hat{P}_X$ 的本征值 p 怎么取值? 它仅仅在实数域上取值吗?
- ② 如何选取归一化常数 $\mathcal{N}$?

让我们从分析 $\hat{p}_x$ 的厄米性打开突破口. 设 $|\psi\rangle$ 与 $|\varphi\rangle$ 是态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的两个任意的右矢, $\psi(x)$ 与 $\varphi(x)$ 是它们在位置表象中的波函数. 如此, 动量算符 $\hat{p}_x$ 在 $|\psi\rangle$ 和 $|\varphi\rangle$ 之间的矩阵元通过波函数以及 $\hat{P}_X$ 表达为:

$$\langle\varphi|\hat{p}_x|\psi\rangle = \int_a^b dx \varphi^*(x) \hat{P}_X \psi(x) = -i\hbar \int_a^b dx \varphi^*(x) \frac{d\psi(x)}{dx}$$

此处约定波函数的定义域为 $a \leq x \leq b$.

倘若 $\hat{p}_x$ 是态矢量空间的厄米算符,

$$\hat{p}_x = \hat{p}_x^\dagger \quad \longleftrightarrow \quad \langle \varphi | \hat{p}_x | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{p}_x | \varphi \rangle^*$$

此式用位置表象中的波函数与 $\hat{P}_X = -i\hbar d/dx$ 重新表达, 即为

$$\int_a^b dx \varphi^*(x) \frac{d\psi(x)}{dx} = - \int_a^b dx \psi(x) \frac{d\varphi^*(x)}{dx}$$

另一方面, $\hat{P}_X = -i\hbar d/dx$ 是作用于波函数的微商运算的事实意味着

$$\int_a^b dx \varphi^*(x) \frac{d\psi(x)}{dx} = [\varphi^*(x)\psi(x)] \Big|_a^b - \int_a^b dx \psi(x) \frac{d\varphi^*(x)}{dx}$$

比较以上二式可知, $\hat{p}_x$ 或者 $\hat{P}_X = -i\hbar d/dx$ 是否为各自 Hilbert 空间中的厄米算符取决于位置表象波函数服从的边界条件是否能保证:

$$\varphi^*(x)\psi(x) \Big|_a^b = 0$$

试问这个要求意味着什么?

情形 1:

粒子被约束在 x 轴上有限区间运动, 位置表象任意波函数 $\Psi(x)$ 满足如下边界条件

$$\Psi(x)\Big|_{x=a} = \Psi(x)\Big|_{x=b} = 0 \quad a \leq x \leq b$$

如此必有

$$\varphi^*(x)\psi(x)\Big|_a^b = 0$$

即 $\hat{p}_x$ 与 $\hat{P}_X = -i\hbar \, d/dx$ 确为厄米算符. 不过, 候选的动量本征函数

$$\phi_p(x) = \mathcal{N} \exp(ipx/\hbar)$$

无法满足这个边界条件, 意味着 $\hat{p}_x$ 与 $\hat{P}_X = -i\hbar \, d/dx$ 的本征值方程无解. 即 $\hat{P}_X = -i\hbar \, d/dx$ 不存在本征函数. 因此此情形下动量算符不是体系的力学量算符.

情形 2:

粒子被约束在 x 轴上有限区间运动, 位置表象任意波函数 $\Psi(x)$ 满足如下边界条件

$$\Psi(x) \Big|_{x=a} = e^{i\theta} \Psi(x) \Big|_{x=b}, \quad \theta \in \mathbb{R}, \quad a \leq x \leq b$$

如此也必有

$$\varphi^*(x) \psi(x) \Big|_a^b = 0$$

即 $\hat{p}_x$ 与 $\hat{P}_X = -i\hbar \, d/dx$ 确为厄米算符. 候选的动量本征函数

$$\phi_p(x) = \mathcal{N} \exp(ipx/\hbar)$$

也可以满足这个边界条件, 只要 $\hat{p}_x$ 的本征值 p 以如下方式

$$p_n = \left[\frac{2\pi n - \theta}{b-a} \right] \hbar, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

在实数域上量子化取值. 此情形下动量算符是体系的一个力学量算符. $\hat{P}_X = -i\hbar \, d/dx$ 的本征函数系形成位置表象波函数空间的一组完备基.

- ① 情形 2 下, 即当粒子的运动被限制在有限区间 $a \leq x \leq b$ 且位置表象波函数满足“周期性”边界条件

$$\Psi(x)\Big|_{x=a} = e^{i\theta}\Psi(x)\Big|_{x=b}$$

时, 动量算符是厄米算符且其本征函数系是存在的. 特别地, 动量算符的本征函数

$$\phi_n(x) = \mathcal{N} \exp \left\{ i \left[\frac{2\pi n - \theta}{b - a} \right] x \right\}, \quad n \in \mathbb{N}, \quad a \leq x \leq b$$

可以正常归一化:

$$\int_a^b \phi_m^*(x) \phi_n(x) dx = \delta_{mn}, \quad \rightsquigarrow \mathcal{N} = \sqrt{\frac{1}{b - a}}$$

- ② 但此情形下⁶, 粒子的位置坐标不是力学量. 这是因为

$$\Psi'(x) := \hat{X}\Psi(x) = x\Psi(x)$$

不满足“周期性”边界条件, 导致 $\hat{X}$ 丧失了量子态空间的线性算符的资格. Heisenberg 不确定度关系没有违反.

⁶指的是情形 2.

情形 3:

粒子被允许在整个 x 轴上运动, 位置表象任意波函数 $\Psi(x)$ 满足束缚态边界条件

$$\Psi(x) \Big|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0$$

如此必然有

$$\varphi^*(x)\psi(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0$$

即 $\hat{p}_x$ 与 $\hat{P}_X = -i\hbar d/dx$ 确为厄米算符.

2: 那么它们能否进一步被确认为体系的力学量算符呢?

- 候选的动量本征函数 $\phi_p(x) = \mathcal{N} e^{ipx/\hbar}$ 在 $x \rightarrow \pm\infty$ 下的极限为：

$$\phi_p(x) \Big|_{x \rightarrow \pm\infty} \sim \text{limit}_{L \rightarrow +\infty} e^{ipL/\hbar} \neq 0$$

所以, 动量本征函数 $\psi_p(x)$ 不在服从边界条件 $\Psi(x)|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0$ 的量子态空间 $\mathcal{H}$ 之内. 这与 $\hat{X}$ 的本征函数 $\psi'_x(x) = \delta(x - x')$ 很相像, 后者也不在 $\mathcal{H}$ 之中.

- 在情形 3 中, 虽然 $\{\phi_p(x) = \mathcal{N} e^{ipx/\hbar}\}$ 不在 $\mathcal{H}$ 之内, 但因为任意连续函数 $\Psi(x)$ 可以表达为 Fourier 积分

$$\Psi(x) = \mathcal{N} \int_{-\infty}^{\infty} dp \, C(p) e^{ipx/\hbar}$$

动量本征函数系 $\{\phi_p(x) = \mathcal{N} e^{ipx/\hbar}\}$ 仍有资格担任位置表象中波函数空间 $\mathcal{H}$ 的一组基. 所以, 情形 3 下 $\hat{p}_x$ 或者 $\hat{P}_X = -i\hbar \, d/dx$ 是力学量算符.

- 情形 3 中动量算符 $\hat{p}_x$ 或者 $\hat{P}_X = -i\hbar d/dx$ 存在本征值 p ,

$$-\infty < p < +\infty, \quad p \neq 0$$

因为 p 可取任意的非零实数值, 动量算符的本征值谱是连续谱.

- 动量算符本征函数 $\phi_p(x) = \langle x|p\rangle$ 的归一化常数 $\mathcal{N}$ 可按如下方式确定:

$$\begin{aligned}\delta(x-x') &= \langle x|x'\rangle \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp \langle x|p\rangle \langle p|x'\rangle \\ &= |\mathcal{N}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp[ip(x-x')/\hbar] = |\mathcal{N}|^2 (2\pi\hbar) \delta(x-x')\end{aligned}$$

因此,

$$\mathcal{N} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad \rightsquigarrow \quad \phi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$$

情形 4:

粒子被允许在整个 x 轴上运动, 位置表象任意波函数 $\Psi(x)$ 满足散射态边界条件

$$\Psi(x) \Big|_{x \rightarrow \pm\infty} = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx), \quad k > 0$$

类似于情形 3 的分析, 此情形下动量算符也是力学量算符, 其本征值 p 取值任意非零实数且形成连续谱. 位置表象中动量本征函数

$$\phi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp(ipx/\hbar)$$

满足正交归一条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \phi_p^*(x) \phi_{p'}(x) = \delta(p - p')$$

动量本征函数系在傅里叶积分的意义下形成波函数空间的一组完备基.

推广到三维空间中的量子力学粒子. 粒子在全空间中运动时, 无论位置空波函数服从束缚态边界条件

$$\Psi(\mathbf{r}) \Big|_{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty} = 0$$

还是散射态边界条件

$$\Psi(\mathbf{r}) \Big|_{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty} = A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + B \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

动量算符 $\hat{\mathbf{p}}$ 或者 $\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar\nabla$ 都是相应 Hilbert 空间中的力学量算符, 其本征值 $\mathbf{p}$ 形成连续谱, 位置表象中动量本征函数

$$\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) := \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar)$$

分别满足正交归一条件

$$\int d^3x \phi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}) = \delta^{(3)}(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$$

和完备性条件

$$\int d^3p \phi_p(\mathbf{r}) \phi_p^*(\mathbf{r}') = \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

对于位置表象中的任意波函数 $\Psi(\mathbf{r})$ 而言,

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{r}) &= \int d^3x' \Psi(\mathbf{r}') \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \int d^3x' \Psi(\mathbf{r}') \left[\int d^3p \phi_p(\mathbf{r}) \phi_p^*(\mathbf{r}') \right] \\ &= \int d^3p C(\mathbf{p}) \phi_p(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3p C(\mathbf{p}) \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar)\end{aligned}$$

即 $\Psi(\mathbf{r})$ 可按动量算符的本征函数系展开. 展开系数为

$$C(\mathbf{p}) = \int d^3x' \Psi(\mathbf{r}') \phi_p^*(\mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3x' \Psi(\mathbf{r}') \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}'/\hbar)$$

对于动量表象的讨论与上面位置表象的讨论完全类似, 故不再赘述.

量子力学

Chapter 4. 量子力学体系的时间演化

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院

hyang@ustc.edu.cn

October 2, 2023

目录

- ① 时间演化算符
- ② Schrödinger 方程
 - 概率守恒定律
 - 定态
 - 位置表象中的定态薛定谔方程
- ③ 力学量系综平均值的时间演化
- ④ 薛定谔绘景与海森堡绘景
 - 力学量表象基矢系的时间演化方式
- ⑤ 海森堡运动方程
 - 使用海森堡运动方程解题举例
- ⑥ 附录: 从波函数的概率诠释出发确定体系的 $\hat{H}$

时间演化算符：

我们已经知道：对于某个力学量 O 的测量，会使量子力学体系从制备好的任意一个量子态 $|\Psi\rangle$ 坍塌到待测力学量 O 对应的力学量算符 $\hat{O}$ 的某一个本征态 $|o_i\rangle$ 上

$$\text{测量 } O: \quad |\Psi\rangle \xrightarrow{|\langle o_i|\Psi\rangle|^2} |o_i\rangle$$

这个坍塌过程是随机的.

- 现在的问题是：在两次测量之间，体系的态矢量 $|\Psi(t)\rangle$ 如何随时间演化？

倘若采取薛定谔绘景 (Schrödinger's Picture), 量子力学假设：在两次测量之间，体系态矢量随时间的演化服从因果律

$$|\Psi(t_0)\rangle \rightsquigarrow |\Psi(t)\rangle = \hat{\mathcal{U}}(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle, \quad (t > t_0)$$

式中出现的算符 $\hat{\mathcal{U}}(t, t_0)$ 称为态矢量的时间演化算符.

- 与位置坐标 r 不同, 无论采取哪种表象, 在量子力学中时间 t 都不是体系的力学量算符, 它仅仅是刻画体系演化的一个参数而已.¹
- $\hat{\mathcal{U}}(t, t_0)$ 是态矢量空间中的一个幺正算符,

$$[\hat{\mathcal{U}}(t, t_0)]^\dagger \hat{\mathcal{U}}(t, t_0) = \hat{I}$$

这一要求保证了时间演化过程中态矢量的模长不变

$$\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = \langle \Psi(t_0) | [\hat{\mathcal{U}}(t, t_0)]^\dagger \hat{\mathcal{U}}(t, t_0) | \Psi(t_0) \rangle = \langle \Psi(t_0) | \Psi(t_0) \rangle$$

从而保证了概率守恒.

- $\hat{\mathcal{U}}(t, t_0)$ 满足结合律:

$$\hat{\mathcal{U}}(t_2, t_0) = \hat{\mathcal{U}}(t_2, t_1) \hat{\mathcal{U}}(t_1, t_0)$$

此处约定 $t_2 > t_1 > t_0$.

- $\lim_{t \rightarrow t_0} \hat{\mathcal{U}}(t, t_0) = \hat{I}$

¹在这一特点上, 量子力学与经典力学保持一致.

根据以上对时间演化算符所假设的性质, 我们可以写出如下形式的无穷小时间演化算符

$$\hat{\mathcal{U}}(t_0 + dt, t_0) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar} dt \hat{H}$$

式中出现的 $\hat{H}$ 应为态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的一个厄米算符,

$$\hat{H} = \hat{H}^\dagger$$

从量纲分析可知 $\hat{H}$ 具有能量的量纲. 因此, 量子力学力学假定: $\hat{H}$ 是体系的 **Hamilton 算符**. 在某些场合中²,

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r})$$

把 $\hat{\mathcal{U}}(t, t_0)$ 的无穷小形式与其满足的结合律结合起来可知,

$$\hat{\mathcal{U}}(t + dt, t_0) = \hat{\mathcal{U}}(t + dt, t) \hat{\mathcal{U}}(t, t_0) = \left[\hat{I} - \frac{i}{\hbar} dt \hat{H} \right] \hat{\mathcal{U}}(t, t_0)$$

²有例外.

亦即,

$$\hat{\mathcal{U}}(t+dt, t_0) - \hat{\mathcal{U}}(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} dt \hat{H} \hat{\mathcal{U}}(t, t_0)$$

进一步取 $dt \rightarrow 0$ 的极限, 我们有:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathcal{U}}(t, t_0) = \hat{H} \hat{\mathcal{U}}(t, t_0)$$

这就是时间演化算符服从的 Schrödinger 方程. 若把上式两端同时作用于态矢量 $|\Psi(t_0)\rangle$, 我们看到

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle$$

这是态矢量满足的 Schrödinger 方程, 它是量子力学的一条基本假设. 倘若 $\hat{H}$ 不显含时间参数 t , 则

$$\hat{\mathcal{U}}(t, t_0) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0) \right]$$

Schrödinger 方程

取位置表象，

$$|\Psi(t)\rangle = \int d^3x |r\rangle \langle r|\Psi(t)\rangle$$

我们用波函数

$$\Psi(r, t) := \langle r|\Psi(t)\rangle$$

代替态矢量 $|\Psi(t)\rangle$ 描写体系的状态. $\Psi(r, t)$ 服从的时间演化方程是：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle r|\Psi(t)\rangle = \langle r| \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle \right] = \langle r|\hat{H}|\Psi(t)\rangle$$

此处默认位置算符的本征右矢 $|r\rangle$ 与相应的左矢 $\langle r|$ 不随时间变化.³ 引入位置表象波函数空间中的 Hamilton 算符 $\hat{\mathcal{H}}$,

$$\hat{\mathcal{H}} \langle r|\Psi(t)\rangle := \langle r|\hat{H}|\Psi(t)\rangle$$

我们有：

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

³这是薛定谔绘景的特征.

此式就是著名的薛定谔方程，它描写了两次测量之间波函数 $\Psi(r, t)$ 随时间的演化。

① 倘若

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r})$$

则不难验证在位置表象波函数空间中，

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r)$$

薛定谔方程显示地表为：

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

这是原版的薛定谔方程(1926), Schrödinger 本人在此基础上提出了波函数的概念、并求出了氢原子的玻尔能级公式。

概率守恒定律

按照量子力学的统计诠释,

波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 本身没有物理意义, 但 $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3x$ 是 t 时刻在位置矢径为 $\mathbf{r}$ 的场点处体元 d^3x 中找到粒子的概率.

换言之,

$$\rho(\mathbf{r}, t) := |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 \geq 0$$

是 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 态下在时空中发现粒子的概率体密度. 那么, 波函数的这一概率诠释是否与薛定谔方程相容呢?

我们暂以原版的薛定谔方程为基础讨论此问题. 设势能 $V(\mathbf{r})$ 是 $\mathbf{r}$ 的实函数,

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

意味着

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi^*(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \Psi^*(\mathbf{r}, t)$$

结合以上两式可知：

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(r, t) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(r, t)|^2 \\ &= \Psi^*(r, t) \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) \right] + \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(r, t) \right] \Psi(r, t) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} [\Psi^*(r, t) \nabla^2 \Psi(r, t) - \Psi(r, t) \nabla^2 \Psi^*(r, t)] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla \cdot [\Psi^*(r, t) \nabla \Psi(r, t) - \Psi(r, t) \nabla \Psi^*(r, t)] \end{aligned}$$

亦即，

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(r, t) + \nabla \cdot J(r, t) = 0$$

这就是量子力学中的概率守恒定律，它与不等式 $\rho(r, t) \geq 0$ 构成了波函数概率诠释的逻辑基础。式中

$$J(r, t) := \frac{\hbar}{2i\mu} [\Psi^*(r, t) \nabla \Psi(r, t) - \Psi(r, t) \nabla \Psi^*(r, t)]$$

称为概率流密度矢量。

为了看清概率守恒定律的意义, 考虑空间中一个固定的区域 Ω , 设其边界为闭合曲面 S . 求 $\partial\rho(\mathbf{r}, t)/\partial t$ 在 Ω 上的体积分, 我们有

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \int_{\Omega} d^3x \rho(\mathbf{r}, t) &= \int_{\Omega} d^3x \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = - \int_{\Omega} d^3x \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \\ &= - \oint_S d\mathbf{s} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t)\end{aligned}$$

所以, 倘若 Ω 中找到粒子的概率随时间有增加, 必定有概率流通过边界面 S 进入到了 Ω 内. 这正是概率守恒的意义. 倘若 Ω 为全空间, 上式简化为

$$\frac{d}{dt} \int d^3x \rho(\mathbf{r}, t) = 0$$

换言之, 若体系在 $t_0 \rightarrow t$ 时间间隔中经历的是不涉及测量的自然演化, 则必有

$$1 = \int d^3x \left| \Psi(\mathbf{r}, t_0) \right|^2 = \int d^3x \left| \Psi(\mathbf{r}, t) \right|^2$$

即波函数的归一化条件不随时间改变, 量子力学描写的粒子不会凭空地产生或消失.

以下除非特别声明, 我们将仅仅考虑 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 不显含时间 t 的情形. 此情形下, 亦称 $\hat{H}$ 为体系的能量算符.

量子力学假设: $\hat{H}$ 是力学量算符. 因此, 能量本征值方程

$$\hat{H}|E\rangle = E|E\rangle$$

必定是有解的.

- $\hat{H}$ 是厄米算符, 能量本征值 E 仅取实数值, 属于不同能量本征值的能量本征右矢彼此正交.
- $\hat{H}$ 是力学量算符, 能量本征右矢的全体 $\{|E\rangle\}$ 形成态矢量空间 $\mathcal{H}$ 的一组完备基.
- 若体系处在束缚态, $\hat{H}$ 的本征值一般形成离散谱:

$$\hat{H}|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

所以, 体系处于束缚态时其能量本征右矢系满足的正交归一条件与完备性条件分别表为

$$\langle E_m|E_n\rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_n |E_n\rangle\langle E_n| = \hat{I}$$

定态 (Stationary States)

- ① 倘若体系处在某个能量本征态, 或者处在包括 $\hat{H}$ 在内的一组相容力学量算符完全集 (CSCO) 的某个共同本征态, 则称体系处在定态 (Stationary state).

一言蔽之, 定态就是体系的某一能量本征态 $|E\rangle$. 能量本征值方程:

$$\hat{H}|E\rangle = E|E\rangle$$

也可称为定态薛定谔方程.

需要特别指出的是: 虽然某一个能量本征右矢描写的量子态是定态, 但属于不同能量本征值的几个能量本征右矢的线性组合不是定态. 例如能量本征态的叠加态

$$|\psi\rangle = c_1 |E_1\rangle + c_2 |E_2\rangle$$

当 $E_1 \neq E_2$ 时就不是定态.⁴

⁴但这个 $|\psi\rangle$ 仍是体系的一个可能的量子态.

现在我们讨论定态在两次测量之间的时间演化方式. 为方便计, 我们首先用定态的投影算符 $|E_n\rangle\langle E_n|$ 把时间演化算符表达出来:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{U}}(t, t_0) &= \exp[-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar] = \exp[-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar] \hat{I} \\&= \exp[-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar] \left[\sum_n |E_n\rangle\langle E_n| \right] \\&= \sum_n \exp[-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar] |E_n\rangle\langle E_n| \\&= \sum_n \left[\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-i)^k (t-t_0)^k}{\hbar^k k!} \hat{H}^k |E_n\rangle \right] \langle E_n| \\&= \sum_n \left[\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-i)^k (t-t_0)^k}{\hbar^k k!} (E_n)^k \right] |E_n\rangle\langle E_n|\end{aligned}$$

亦即,

$$\hat{\mathcal{U}}(t, t_0) = \sum_n \exp[-iE_n(t-t_0)/\hbar] |E_n\rangle\langle E_n|$$

因此,

- 倘若体系在初始时刻 t_0 处于某定态 $|\Psi(t_0)\rangle = |E_n\rangle$, 自然演化到 t 时刻后其态矢量变为

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= \hat{\mathcal{U}}(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle = \left[\sum_m e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar} |E_m\rangle \langle E_m| \right] |E_n\rangle \\ &= \sum_m e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar} |E_m\rangle \langle E_m | E_n \rangle \\ &= \sum_m e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar} |E_m\rangle \delta_{mn} \\ &= e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |E_n\rangle \end{aligned}$$

注意到

$$\hat{H}|\Psi(t)\rangle = \hat{H} \left[e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |E_n\rangle \right] = e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} E_n |E_n\rangle = E_n |\Psi(t)\rangle$$

$|\Psi(t)\rangle$ 仍是 $\hat{H}$ 属于能量本征值 E_n 的能量本征态, (在态矢量概率诠释的意义下) 与 $|\Psi(t_0)\rangle$ 在物理上完全等价. 定态随时间的自然演化仅仅是增加了一个在物理上无关紧要的整体相因子 $e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$.

- 倘若体系在初始时刻 t_0 处在若干个定态的叠加态,

$$|\Psi(t_0)\rangle = \sum_n c_n |E_n\rangle$$

自然演化到 t 时刻后, 量子态变为:

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= \hat{\mathcal{U}}(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle = \left[\sum_m e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar} |E_m\rangle \langle E_m| \right] \sum_n c_n |E_n\rangle \\ &= \sum_n c_n \left[\sum_m e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar} |E_m\rangle \langle E_m | E_n \rangle \right] \\ &= \sum_n c_n \left[\sum_m e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar} |E_m\rangle \delta_{mn} \right] \\ &= \sum_n c_n e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |E_n\rangle \end{aligned}$$

因为求和 $\sum_n$ 的存在, $|\Psi(t)\rangle$ 表达式右端的 $e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$ 是以叠加式中各项之间相对相因子的身份出现的, 它无法保证 $|\Psi(t)\rangle$ 与初始态矢量 $|\Psi(t_0)\rangle$ 仅差一个整体性的么模相因子. $\rightsquigarrow$ $|\Psi(t)\rangle$ 与 $|\Psi(t_0)\rangle$ 在物理上不等价.

位置表象中的定态薛定谔方程

让我们回过头来再对定态做些讨论.

- 选择位置表象后, 定态薛定谔方程可重新表为:

$$\hat{H}|E\rangle = E|E\rangle \quad \rightsquigarrow \quad \langle r|\hat{H}|E\rangle = E\langle r|E\rangle$$

按下式引入位置表象波函数空间中等效的 Hamilton 算符 $\hat{\mathcal{H}}$

$$\hat{\mathcal{H}}\langle r|\Psi\rangle := \langle r|\hat{H}|\Psi\rangle, \quad \forall |\Psi\rangle \in \mathcal{H}$$

并约定 $\langle r|E\rangle := \psi_E(r)$, 我们可以在位置表象中把定态薛定谔方程等价地表为:

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_E(r) = E\psi_E(r)$$

倘若 $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r})$, 则定态薛定谔方程显示地写为:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi_E(r) + V(r)\psi_E(r) = E\psi_E(r)$$

- 定态波函数 $\psi_E(\mathbf{r})$ 随时间的自然演化仅仅是增加了一个物理上无关紧要的整体相因子,

$$\psi_E(\mathbf{r}, t) = \psi_E(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}$$

因此, 若体系处在 $\psi_E(\mathbf{r})$ 描写的定态下, 其位置分布的概率密度与概率流密度矢量均不随时间改变:

$$\rho_E(\mathbf{r}, t) = \left| \psi_E(\mathbf{r}, t) \right|^2 = \left| \psi_E(\mathbf{r}) \right|^2 = \rho_E(\mathbf{r})$$

$$\begin{aligned} J_E(\mathbf{r}, t) &= \frac{\hbar}{2i\mu} \left[\psi_E^*(\mathbf{r}, t) \nabla \psi_E(\mathbf{r}, t) - \psi_E(\mathbf{r}, t) \nabla \psi_E^*(\mathbf{r}, t) \right] \\ &= \frac{\hbar}{2i\mu} \left[\psi_E^*(\mathbf{r}) \nabla \psi_E(\mathbf{r}) - \psi_E(\mathbf{r}) \nabla \psi_E^*(\mathbf{r}) \right] \\ &= J_E(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

概率守恒定律退化为:

$$\nabla \cdot J_E(\mathbf{r}) = 0$$

力学量平均值的时间演化规律

现在讨论力学量系综平均值随时间的自然演化. 基于一般性的考虑, 我们不排除力学量 $\mathcal{O}$ 对于时间参数 t 的依赖, 所以暂设对应的力学量算符 $\hat{\mathcal{O}}$ 显含时间 t

$$\hat{\mathcal{O}} = \hat{\mathcal{O}}(t)$$

$\mathcal{O}$ 在量子态 $|\Psi(t)\rangle$ 下的系综平均值为:

$$\langle \hat{\mathcal{O}} \rangle_{\Psi} = \langle \Psi(t) | \hat{\mathcal{O}}(t) | \Psi(t) \rangle$$

由于 $|\Psi(t)\rangle$ 随时间的演化遵从含时薛定谔方程,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle, \quad \rightsquigarrow \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi(t) | = \langle \Psi(t) | \hat{H}$$

我们看到:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathcal{O}} \rangle_{\Psi} = \left\langle \frac{\partial \hat{\mathcal{O}}}{\partial t} \right\rangle_{\Psi} + \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{\mathcal{O}}, \hat{H}] \rangle_{\Psi}$$

具体考虑粒子的位置矢径 $\hat{\mathbf{r}}$ 与动量 $\hat{\mathbf{p}}$ 的系综平均值随时间的演化. 此二力学量算符都不显含时间参数 t . 因此,

$$\left\langle \frac{\partial \hat{\mathbf{r}}}{\partial t} \right\rangle_{\Psi} = \left\langle \frac{\partial \hat{\mathbf{p}}}{\partial t} \right\rangle_{\Psi} = 0$$

设

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{\mathbf{r}}), \quad V(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{m,n,l=0}^{\infty} v_{mnl} \hat{x}_1^m \hat{x}_2^n \hat{x}_3^l$$

则利用量子力学基本对易关系

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [\hat{x}_i, \hat{x}_j] = [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0$$

不难求得:

$$[\hat{x}_i, \hat{H}] = i\hbar \frac{\hat{p}_i}{\mu}, \quad [\hat{p}_i, \hat{H}] = -i\hbar \frac{\partial V(\hat{\mathbf{r}})}{\partial \hat{x}_i}, \quad (i = 1, 2, 3)$$

或者等价地,

$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{H}] = i\hbar \frac{\hat{\mathbf{p}}}{\mu}, \quad [\hat{\mathbf{p}}, \hat{H}] = -i\hbar \nabla V(\hat{\mathbf{r}})$$

所以,

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{r} \rangle_{\Psi} = \frac{\langle \hat{p} \rangle_{\Psi}}{\mu}, \quad \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle_{\Psi} = -\langle \nabla V(\hat{r}) \rangle_{\Psi}$$

这个方程组称为 Ehrenfest 定理.

- 可把 Ehrenfest 定理看做是在保守力场 $V(\mathbf{r})$ 中运动的经典质点所服从的哈密顿正则方程

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\mathbf{p}}{\mu}, \quad \frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\nabla V(\mathbf{r})$$

在量子力学中的对应.

- 从 Ehrenfest 定理可知: 倘若体系处于某个定态⁵, 则在此态下必有

$$\langle \hat{p} \rangle_{\Psi} = \langle \nabla V(\hat{r}) \rangle_{\Psi} = 0$$

⁵即 $|\Psi(t)\rangle$ 是体系的某个能量本征态.

绘景 (Picture)

不涉及力学量的测量时, 态矢量和力学量算符是否随时间演化取决于绘景 (Picture) 的选择. 通常存在三种候选绘景:

- ① 薛定谔绘景
- ② 海森堡绘景
- ③ 相互作用绘景

- 倘若采取薛定谔绘景, 则意味着假设态矢量随时间演化

$$\mathcal{U}(t, t_0): \quad |\Psi(t_0)\rangle \rightsquigarrow |\Psi(t)\rangle_S = \mathcal{U}(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle$$

但体系的力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 以及确定表象时所选择的态矢量空间的基矢系 $\{|f_i\rangle\}$ 不随时间变化, $\hat{\mathcal{A}}_S(t) = \hat{\mathcal{A}}$.

态矢量也罢、力学量算符也罢, 都不是真正的可观测量. 真正可观测的物理量是态矢量的内积和力学量算符在两个态矢量之间的矩阵元

$$\langle\psi|\phi\rangle, \quad \langle\psi|\hat{\mathcal{A}}|\phi\rangle$$

它们解释为跃迁概率幅.

所以, 当体系自然演化时, 在薛定谔绘景中

$$\begin{aligned}\langle\psi(t_0)|\phi(t_0)\rangle &\rightsquigarrow \langle\psi(t)|\phi(t)\rangle_S = \langle\psi(t_0)|\left[\hat{\mathcal{U}}(t, t_0)\right]^\dagger \hat{\mathcal{U}}(t, t_0)|\phi(t_0)\rangle \\ &= \langle\psi(t_0)|\phi(t_0)\rangle\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle\psi(t_0)|\hat{\mathcal{A}}|\phi(t_0)\rangle &\rightsquigarrow \langle\psi(t)|\hat{\mathcal{A}}_S(t)|\phi(t)\rangle_S \\ &= \langle\psi(t_0)|\left[\hat{\mathcal{U}}(t, t_0)\right]^\dagger \hat{\mathcal{A}} \hat{\mathcal{U}}(t, t_0)|\phi(t_0)\rangle\end{aligned}$$

此二式确定的矩阵元随时间的演化是物理可观测量, 不应依赖于绘景的选择. 这一论断暗示量子力学理论允许存在另一绘景, 称为[海森堡绘景](#):

- 态矢量不随时间演化

$$\hat{\mathcal{U}}(t, t_0): \quad |\Psi(t_0)\rangle \rightsquigarrow |\Psi(t)\rangle_H = |\Psi(t_0)\rangle$$

- 力学量算符随时间演化

$$\hat{\mathcal{U}}(t, t_0): \quad \hat{\mathcal{A}} \rightsquigarrow \hat{\mathcal{A}}_H(t) = \left[\hat{\mathcal{U}}(t, t_0)\right]^\dagger \hat{\mathcal{A}} \hat{\mathcal{U}}(t, t_0)$$

所以, 薛定谔绘景与海森堡绘景之间的变换关系是:

$$|\Psi(t)\rangle_H = [\hat{\mathcal{U}}(t, t_0)]^\dagger |\Psi(t)\rangle_S, \quad \hat{\mathcal{A}}_H(t) = [\hat{\mathcal{U}}(t, t_0)]^\dagger \hat{\mathcal{A}}_S(t) \hat{\mathcal{U}}(t, t_0)$$

或者,

$$|\Psi(t)\rangle_S = \hat{\mathcal{U}}(t, t_0) |\Psi(t)\rangle_H, \quad \hat{\mathcal{A}}_S(t) = \hat{\mathcal{U}}(t, t_0) \hat{\mathcal{A}}_H(t) [\hat{\mathcal{U}}(t, t_0)]^\dagger$$

式中出现的么正算符 $\hat{\mathcal{U}}(t, t_0)$ 是时间演化算符

$$\hat{\mathcal{U}}(t, t_0) = \exp[-i\hat{H}(t - t_0)/\hbar]$$

切记:

❶ $|\Psi(t)\rangle_H = |\Psi(t_0)\rangle$

❷ $\hat{\mathcal{A}}_S(t) = \hat{\mathcal{A}}$

实际上是不随时间变化的.

选定了绘景后, 还可进一步选择力学量表象. 现在的问题是, **力学量表象的基矢系怎样随时间演化?**

- 假设我们首先选择了薛定谔绘景, 在此基础上又选择了 $\mathcal{F}$ 表象:

$$\hat{\mathcal{F}}_S = \hat{\mathcal{F}}_S^\dagger, \quad \hat{\mathcal{F}}_S |f_i\rangle_S = f_i |f_i\rangle_S, \quad {}_S\langle f_i | f_j \rangle_S = \delta_{ij}, \quad \sum_i |f_i\rangle_S {}_S\langle f_i| = \hat{I}$$

除非 $\hat{\mathcal{A}}_S$ 显含时间参数 t , 我们认为 $\hat{\mathcal{A}}_S$ 以及它在 $\mathcal{F}$ 表象中的矩阵实现

$$\mathcal{A}_{ij}^{(S)} = {}_S\langle f_i | \hat{\mathcal{A}}_S | f_j \rangle_S$$

均不随时间演化.

- 在薛定谔绘景中, 任一选定的力学量表象 $\mathcal{F}$ 的基矢系 $\{|f_i\rangle_S\}$ 及其对偶 $\{{}_S\langle f_i|\}$ 均不随时间演化.
- 力学量 $\mathcal{A}$ 的矩阵元

$$\mathcal{A}_{ij}^{(S)} = {}_S\langle f_i | \hat{\mathcal{A}}_S | f_j \rangle_S$$

属于物理上的可观测量⁶, 事实上它不依赖于绘景的选择.

⁶其模方代表力学量 $\mathcal{A}$ 导致的体系从 $|f_j\rangle_S$ 到 $|f_i\rangle_S$ 的跃迁概率

- 海森堡绘景中的情形有所不同. 在海森堡绘景中, 建立 $\mathcal{F}$ 表象的力学量算符 $\hat{\mathcal{F}}_H$ 也是随时间演化的

$$\hat{\mathcal{F}}_H(t) = \left[\hat{\mathcal{U}}(t, t_0) \right]^\dagger \hat{\mathcal{F}}_S \hat{\mathcal{U}}(t, t_0)$$

设其本征值方程为,

$$\hat{\mathcal{F}}_H(t) |f_i\rangle_H = f_i |f_i\rangle_H$$

则不难看到:

$$|f_i\rangle_H = \left[\hat{\mathcal{U}}(t, t_0) \right]^\dagger |f_i\rangle_S, \quad {}_H\langle f_i| = {}_S\langle f_i| \hat{\mathcal{U}}(t, t_0).$$

事实上,

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{F}}_H(t) |f_i\rangle_H &= \left[\hat{\mathcal{U}}(t, t_0) \right]^\dagger \hat{\mathcal{F}}_S \hat{\mathcal{U}}(t, t_0) \left[\hat{\mathcal{U}}(t, t_0) \right]^\dagger |f_i\rangle_S \\ &= \left[\hat{\mathcal{U}}(t, t_0) \right]^\dagger \hat{\mathcal{F}}_S |f_i\rangle_S = f_i \left[\hat{\mathcal{U}}(t, t_0) \right]^\dagger |f_i\rangle_S \\ &= f_i |f_i\rangle_H \end{aligned}$$

所以, 在海森堡绘景中, 任一选定的力学量表象 $\mathcal{F}$ 的基矢系 $\{|f_i\rangle_H\}$ 及其对偶 $\{{}_H\langle f_i|\}$ 都是随时间演化的.

下面在海森堡绘景中计算力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}_H(t)$ 在 $\mathcal{F}$ 表象中的矩阵元:

$$\begin{aligned}\mathcal{A}_{ij}^{(H)} &= {}_H\langle f_i | \hat{\mathcal{A}}_H(t) | f_j \rangle_H \\ &= {}_S\langle f_i | \hat{\mathcal{U}}(t, t_0) \left[\hat{\mathcal{U}}(t, t_0) \right]^\dagger \hat{\mathcal{A}}_S \hat{\mathcal{U}}(t, t_0) \left[\hat{\mathcal{U}}(t, t_0) \right]^\dagger | f_j \rangle_S \\ &= {}_S\langle f_i | \hat{\mathcal{A}}_S | f_j \rangle_S \\ &= \mathcal{A}_{ij}^{(S)}\end{aligned}$$

这个计算表明,力学量算符在选定表象中的矩阵实现不依赖于绘景的选择. 此结论正是我们从可观测量视角所期待的.

既然如此,不妨在上述力学量矩阵元表达式中擦除掉绘景的痕迹:

$$\mathcal{A}_{ij}^{(H)} = \mathcal{A}_{ij}^{(S)} = \mathcal{A}_{ij}$$

进而,

$$\hat{\mathcal{A}}_H(t) = \sum_{ij} \mathcal{A}_{ij} |f_i\rangle_H {}_H\langle f_j|, \quad \hat{\mathcal{A}}_S = \sum_{ij} \mathcal{A}_{ij} |f_i\rangle_S {}_S\langle f_j|$$

很明显, 上述算符表达式与力学量算符在两种绘景之间的联系

$$\hat{\mathcal{A}}_H(t) = \left[\hat{\mathcal{U}}(t, t_0) \right]^\dagger \hat{\mathcal{A}}_S \hat{\mathcal{U}}(t, t_0)$$

是自洽的.

- 立足海森堡绘景, 我们现在考察力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}_H(t)$ 随时间演化的规律. 默认 $\hat{\mathcal{A}}_S$ 不显含时间参数 t , 我们有

$$\frac{d\hat{\mathcal{A}}_H(t)}{dt} = \left[\frac{\partial \hat{\mathcal{U}}^\dagger}{\partial t} \right] \hat{\mathcal{A}}_S \hat{\mathcal{U}} + \hat{\mathcal{U}}^\dagger \hat{\mathcal{A}}_S \left[\frac{\partial \hat{\mathcal{U}}}{\partial t} \right]$$

因为时间演化算符满足含时薛定谔方程,

$$\frac{\partial \hat{\mathcal{U}}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \hat{\mathcal{U}}, \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\partial \hat{\mathcal{U}}^\dagger}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} \hat{\mathcal{U}}^\dagger \hat{H}$$

所以,

$$\frac{d\hat{\mathcal{A}}_H(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \left[\hat{\mathcal{U}}^\dagger \hat{\mathcal{A}}_S \hat{H} \hat{\mathcal{U}} - \hat{\mathcal{U}}^\dagger \hat{H} \hat{\mathcal{A}}_S \hat{\mathcal{U}} \right]$$

海森堡运动方程

我们已经约定 $\hat{H}$ 不显含时间 t . 此约定意味着,

$$\hat{\mathcal{U}} = \exp \left[\frac{-i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar} \right], \quad \hat{\mathcal{U}}^\dagger = \exp \left[\frac{i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar} \right], \quad [\hat{H}, \hat{\mathcal{U}}] = [\hat{H}, \hat{\mathcal{U}}^\dagger] = 0$$

所以,

$$\frac{d\hat{\mathcal{A}}_H(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \left[\hat{\mathcal{U}}^\dagger \hat{\mathcal{A}}_S \hat{\mathcal{U}} \hat{H} - \hat{H} \hat{\mathcal{U}}^\dagger \hat{\mathcal{A}}_S \hat{\mathcal{U}} \right]$$

亦即:

$$\frac{d\hat{\mathcal{A}}_H(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{\mathcal{A}}_H(t), \hat{H}]$$

此式称为 **海森堡运动方程**, 它在海森堡绘景中的地位与薛定谔绘景中态矢量满足的含时薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle_S = \hat{H} |\Psi(t)\rangle_S$$

相当.

海森堡运动方程解题举例

- ① 试用海森堡运动方程研究在 x 轴上运动的一维自由粒子.

既然要使用海森堡运动方程, 我们必然采取的是海森堡绘景. 为书写方便计, 以下省略声明海森堡绘景的脚标 H . 量子力学中的一维自由粒子由如下哈密顿算符定义:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu}$$

- 粒子动量的运动方程为,

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

即粒子的动量算符不随时间演化:

$$\hat{p}(t) = \hat{p}(0)$$

式中的 $\hat{p}(0)$ 可视为 $t = 0$ 时刻的动量算符, 它实际上是自由粒子的一个守恒量算符.

- 粒子位置坐标的运动方程为,

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{x}, \hat{H}] = \frac{\hat{p}(0)}{\mu}$$

其解是:

$$\hat{x}(t) = \hat{x}(0) + \frac{\hat{p}(0)}{\mu} t$$

虽然这个结果与经典自由质点的运动方程 $x(t) = x_0 + vt$ 很相似, 但二者有一个本质的差别, 即量子力学自由粒子在不同时刻的位置坐标算符彼此不对易

$$[\hat{x}(0), \hat{x}(t)] = \frac{i\hbar t}{\mu}$$

进而有如下不确定关系,

$$\Delta x(t) \Delta x(0) \geq \frac{\hbar t}{2\mu}$$

换言之, 即使我们在自由粒子演化的初始时刻将其精确定位, 随着时间的推移, 粒子位置坐标的误差也会越来越大. 这个图像对应的正是微观粒子的波动性.

专题：

对于两个相互等价的波函数 $\psi(\vec{r}, t)$ 与 $\psi'(\vec{r}, t) = e^{i\alpha} \psi(\vec{r}, t)$ 而言, 相因子 α 是否可以是粒子空间位置坐标和时间参数的函数, $\alpha = \alpha(\vec{r}, t)$?

分析：

即使 $\alpha = \alpha(\vec{r}, t)$, 下式总是成立的：

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi'(\vec{r}, t)|^2$$

所以, 按照 Born 的概率诠释, $\psi'(\vec{r}, t)$ 确实有资格与 $\psi(\vec{r}, t)$ 描写同一个量子态. 不过, 倘若 $\psi(\vec{r}, t)$ 是 Schrödinger 方程

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

的解, 则 $\psi' = e^{i\alpha} \psi$ 在一般情形下并不是 Schrödinger 方程的解 (除非 α 为常数).

事实上, 注意到 $\psi = e^{-i\alpha} \psi'$, 我们有:

$$\partial_t \psi = e^{-i\alpha} [\partial_t \psi' - i(\partial_t \alpha) \psi']$$

$$\nabla \psi = e^{-i\alpha} [\nabla \psi' - i(\nabla \alpha) \psi']$$

$$\nabla^2 \psi = e^{-i\alpha} [\nabla^2 \psi' - 2i(\nabla \alpha) \cdot \nabla \psi' - (\nabla \alpha)^2 \psi' - i(\nabla^2 \alpha) \psi']$$

把此处一、三两个表达式代入到前页 ψ 所服从的 Schrödinger 方程中, 可知:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial t} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi' + V(\vec{r}, t) \psi' \\ & -\hbar(\partial_t \alpha) \psi' + \frac{i\hbar^2}{\mu} (\nabla \alpha) \cdot \nabla \psi' + \frac{\hbar^2}{2\mu} (\nabla \alpha)^2 \psi' \\ & + \frac{i\hbar^2}{2\mu} (\nabla^2 \alpha) \psi' \end{aligned}$$

由于相因子 α 相关项的存在, ψ' 服从的方程不再是 Schrödinger 方程. 既如此, 概率诠释所赋予的等价性 $\psi' \sim \psi$ 是否作废了?

然而事情并没有如此简单. 前面已经指出, 如下形式的薛定谔方程

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

具有明显的局限性:

- ① 它仅仅适用于保守力体系. 对于处于非保守力场中的粒子而言, 势场 $V(\vec{r}, t)$ 的物理意义不明确.
- ② 它也不适于描写具有非零内禀自旋的粒子的运动.

鉴于此, Dirac 建议: 量子力学体系波函数随时间演化的一般规律应推广为⁷,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

这里 $\hat{H}$ 是体系的 Hamilton 算符. 对于这个普遍形式的薛定谔方程, 有理由相信概率诠释所暗示的等价性 $\psi \sim \psi' = \psi e^{i\alpha}$ 可以得到保证.

⁷此式习惯上也称为薛定谔方程.

下面让我们颠倒逻辑, 尝试从波函数的等价性 $\psi \sim \psi' = \psi e^{i\alpha}$ 出发来建立一类量子力学体系合格的 Hamilton 算符.

从前面的分析可知, 原始形式薛定谔方程

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

情形下波函数等价性 $\psi \sim \psi' = \psi e^{i\alpha}$ 失效的原因在于

$$\partial_t \psi = e^{-i\alpha} \partial_t \psi' - i(\partial_t \alpha) e^{-i\alpha} \psi', \quad \nabla \psi = e^{-i\alpha} \nabla \psi' - i(\nabla \alpha) e^{-i\alpha} \psi'$$

❶ 倘若此两式可以变为:

$$\partial_t \psi = e^{-i\alpha} \partial_t \psi', \quad \nabla \psi = e^{-i\alpha} \nabla \psi'$$

则 ψ 与 $\psi' = \psi e^{i\alpha}$ 满足相同的时间演化方程, 如此即有等价性 $\psi' \sim \psi$. 但是, 这两式在 $\alpha = \alpha(\vec{r}, t)$ 的前提下显然是不可能成立的.

为了保证 $\psi \sim \psi' = \psi e^{i\alpha}$, 现尝试把作用于波函数的普通时空导数替换为相应的协变导数:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rightsquigarrow D_t = \frac{\partial}{\partial t} + i\varphi(\vec{r}, t), \quad \nabla \rightsquigarrow \vec{D} = \nabla - i\vec{A}(\vec{r}, t)$$

式中的 $\varphi(\vec{r}, t)$ 和 $\vec{A}(\vec{r}, t)$ 是描写一类相互作用的经典场⁸. 要求在 $\psi \rightarrow \psi' = \psi e^{i\alpha}$ 的同时,

$$\begin{aligned} \varphi &\rightarrow \varphi', & D_t &\rightarrow D'_t = \frac{\partial}{\partial t} + i\varphi', \\ \vec{A} &\rightarrow \vec{A}', & \vec{D} &\rightarrow \vec{D}' = \nabla - i\vec{A}' \end{aligned}$$

且:

$$D_t \psi = e^{-i\alpha} D'_t \psi', \quad \vec{D} \psi = e^{-i\alpha} \vec{D}' \psi'$$

则不难看出:

$$\varphi' = \varphi - \frac{\partial \alpha}{\partial t}, \quad \vec{A}' = \vec{A} + \nabla \alpha$$

⁸请问: $(\vec{A}, \varphi)$ 精确的物理意义是什么?

以及,

$$\begin{aligned}\vec{D}^2\psi &= \vec{D} \cdot \vec{D}\psi = \vec{D} \cdot (e^{-i\alpha} \vec{D}'\psi') \\&= (\nabla - i\vec{A}) \cdot (e^{-i\alpha} \vec{D}'\psi') \\&= e^{-i\alpha} \nabla \cdot \vec{D}'\psi' + (\nabla e^{-i\alpha} - ie^{-i\alpha} \vec{A}) \cdot \vec{D}'\psi' \\&= e^{-i\alpha} (\nabla - i\nabla\alpha - i\vec{A}) \cdot \vec{D}'\psi' \\&= e^{-i\alpha} (\nabla - i\vec{A}') \cdot \vec{D}'\psi' = e^{-i\alpha} \vec{D}' \cdot \vec{D}'\psi' = e^{-i\alpha} \vec{D}'^2\psi'\end{aligned}$$

所以,把原始的薛定谔方程

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

修正为:

$$i\hbar D_t \psi = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{D}^2 \psi, \quad \rightsquigarrow \quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\nabla - i\vec{A})^2 \psi + \hbar \varphi \psi$$

就可保证波函数 ψ 与 $\psi' = \psi e^{i\alpha}$ 的等价性.

点评:

① 变换式

$$\psi \rightsquigarrow \psi' = \psi e^{i\alpha}, \quad \vec{A} \rightsquigarrow \vec{A}' = \vec{A} + \nabla\alpha, \quad \varphi \rightsquigarrow \varphi' = \varphi - \frac{\partial\alpha}{\partial t}$$

的数学形式提示我们, $(\vec{A}, \varphi)$ 可以解释为电磁场的规范势.

② $\psi \rightsquigarrow \psi' = \psi e^{i\alpha}$ 称为波函数的规范变换⁹, 选择 $\alpha(\vec{r}, t)$ 相当于选取规范.

③ 要求量子力学理论具有局域规范变换下的对称性使得我们写出了外电磁场中带电粒子体系的 Hamilton 算符:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla - i\vec{A})^2 + \hbar\varphi$$

这一见解是杨振宁先生对于现代物理学最杰出的贡献: [规范对称性决定基本相互作用力](#).

⁹相因子 $\alpha = \alpha(\vec{r}, t)$ 时的规范变换称为局域规范变换.

- ① 在电磁场 $(\vec{A}, \varphi)$ 中, 带电粒子的物理动量为 $\vec{p} = m\vec{v}$, 而

$$\vec{p} = m\vec{v} - \hbar\vec{A}$$

是其正则动量. 正则量子化程序正是把正则动量算符化:

$$\vec{p} \rightsquigarrow \hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$$

需要强调的是, 带电粒子物理动量的本征值、分布概率与平均值均是
与规范选择无关的物理量.

- ② 倘若存在标量函数 $\alpha(\vec{r}, t)$ 使得电磁势可以表达为:

$$\vec{A} = -\nabla\alpha, \quad \varphi = \frac{\partial\alpha}{\partial t}$$

这样的电磁场称为纯规范, 实际上是不存在的. 完全可以通过规范变换

$$\psi \rightsquigarrow \psi' = \psi e^{i\alpha}, \quad \vec{A} \rightsquigarrow \vec{A}' = \vec{A} + \nabla\alpha, \quad \varphi \rightsquigarrow \varphi' = \varphi - \frac{\partial\alpha}{\partial t}$$

让纯规范从理论中消除¹⁰.

¹⁰在此规范变换定义的新规范里, $\vec{A}' = \varphi' = 0$.

顿悟：

坚持波函数的概率诠释，必然要求波函数具有局域规范变换

$$\psi(\vec{r}, t) \rightarrow \tilde{\psi}(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}, t) \exp[i\alpha(\vec{r}, t)]$$

下的物理等价性、薛定谔方程必须具有局域规范变换下的不变性。因此，

- ① 量子力学研究的微观粒子必然参与某种规范相互作用、例如电磁相互作用。换句话说，此微观粒子必然携带着某种规范场的荷¹¹。
- ② 从量子力学第一原理的视角看，出现在薛定谔方程

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

中的 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 必定包含规范场的规范势 $(\vec{A}, \varphi)$ 的贡献。

¹¹例如电荷。

Q: 怎样看待原版的薛定谔方程

$$i\hbar\partial_t\Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t)$$

在波函数局域规范变换 $\Psi(\vec{r}, t) \rightarrow \tilde{\Psi}(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}, t) \exp[i\alpha(\vec{r}, t)]$ 的非不变性?

- ① 把 $V(\vec{r}, t)$ 理解为粒子与外界之间相互作用的有效势能、从而把原版的薛定谔方程仅仅看作一个唯象方程, 不承认它量子力学理论基本方程的地位.
- ② 或者把原版的薛定谔方程看作是修正版的薛定谔方程

$$i\hbar\partial_t\Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla - i\vec{A})^2 + \hbar\varphi \right] \Psi(\vec{r}, t)$$

在某个特定规范里的有效形式. 鉴于规范已经取定, 自然可以期望:

$$\Psi(\vec{r}, t) \propto \tilde{\Psi}(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}, t) \exp[i\alpha(\vec{r}, t)]$$

量子力学

Chapter 5. 传播子与量子力学的路径积分程式

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院

hyang@ustc.edu.cn

October 15, 2023

目录

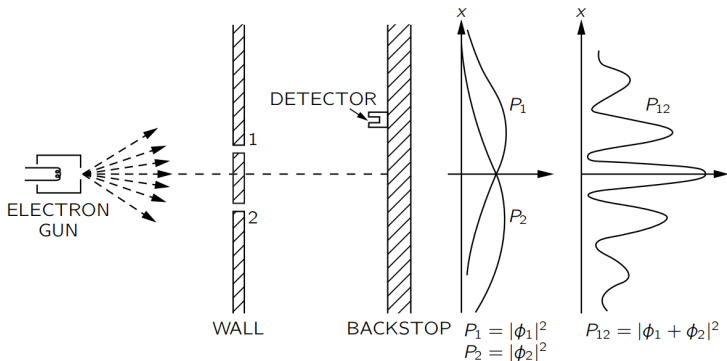
1 传播子

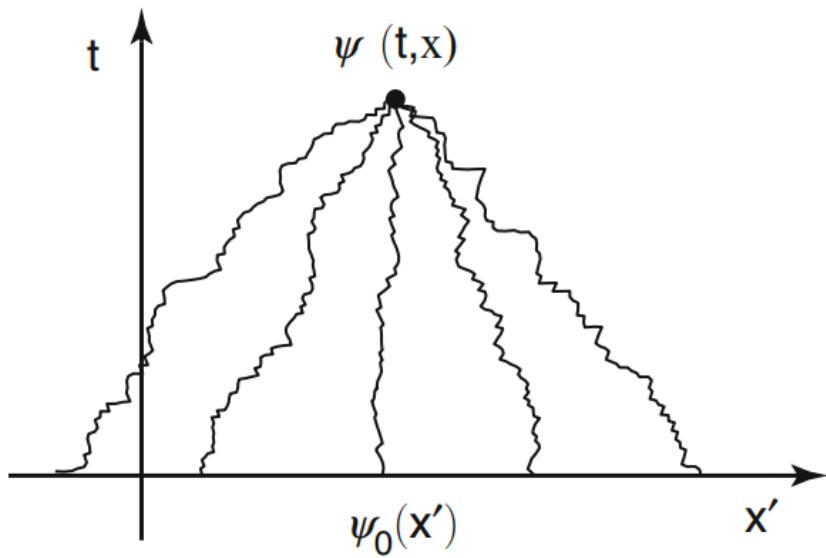
2 薛定谔表述中的传播子

传播子:

量子力学的路径积分程式 (Formalism) 是费曼发展出来的 (1949), 它对微观粒子的波粒二象性提供了一个非常深刻的理解.

- 1 新程式的出现往往伴随着新观念的诞生. 费曼通过分析电子的双缝干涉实验, 创造了一个新的概念: **传播子 (Propagator)**.





费曼假设:

- 当量子力学体系随时间自然演化时, 时刻 t 在场点 $\mathbf{r}$ 处找到粒子的概率幅, 即位置表象中的波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$, 是较早时刻 t' 在所有可能的场点 $\mathbf{r}'$ 处找到粒子概率幅 $\Psi(\mathbf{r}', t')$ 的线性叠加

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \int d^3x' G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \Psi(\mathbf{r}', t')$$

此处的叠加系数 $G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$, 或称积分核(kernel), 就是体系的传播子.

2:

- 那么, 如何确定一个量子力学体系的传播子呢?

费曼假设：

- ① 连接时空点 (r, t) 与 (r', t') 的所有路径都对传播子 $G(r, t, r', t')$ 有贡献：

$$G(r, t, r', t') = A \sum_{\text{all paths}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(i, f) \right]$$

式中 $S(i, f)$ 是沿连接始、终两个时空点的某一条可能路径计算的作用量。经典力学仅允许作用量取极值的特殊路径，

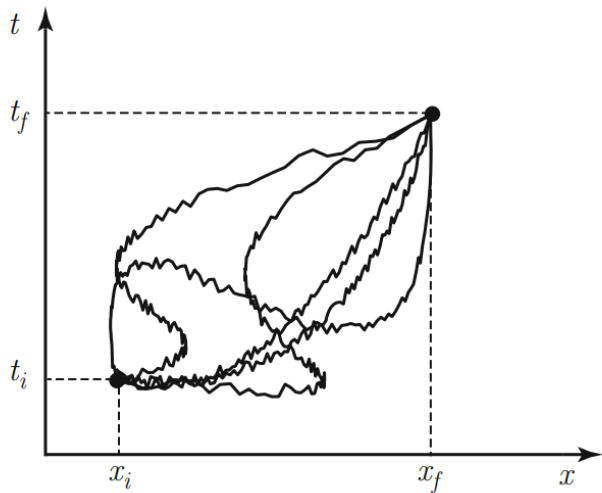
$$\delta S = 0, \quad \rightsquigarrow S_{\text{class}}(i, f) = S_{\text{extr}}(i, f)$$

但量子力学认为所有可能的路径对于传播子的贡献均具有相同的权重，差别仅限于相对位相。

- ② 倘若 $t' = t - \epsilon$, $\epsilon \sim 0^+$ 是一个正的无穷小时间间隔，则

$$G(r, t, r', t') = A \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{(r', t')}^{(r, t)} L(\dot{r}, r) d\tau \right] \approx A \exp \left[\frac{i}{\hbar} \epsilon L_{\text{ave}} \right]$$

式中 $L(\dot{r}, r)$ 是体系的经典拉氏量， L_{ave} 是其在无穷小时间间隔 ϵ 中的平均值。



$$G(x_f, t_f, x_i, t_i) = A \sum_{\text{all paths}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(i, f) \right]$$

为简洁计, 以下我们以一维量子力学体系为例, 讨论费曼假设的后果. 设体系的拉氏量为

$$L(x, \dot{x}) = \frac{m}{2} \dot{x}^2 - V(x)$$

其在无穷小时间间隔 $t - t' = \epsilon \sim 0^+$ 中的平均值是:

$$L_{\text{ave}} \approx \frac{m}{2} \left(\frac{x - x'}{t - t'} \right)^2 - V[(x + x')/2] \approx \frac{m\eta^2}{2\epsilon^2} - V(x - \eta/2)$$

式中约定 $x - x' = \eta$. 进而,

$$\begin{aligned} G(x, t, x', t') &\approx A \exp \left[\frac{im\eta^2}{2\hbar\epsilon} - \frac{i}{\hbar} \epsilon V(x - \eta/2) \right] \\ &= A \exp \left[\frac{im\eta^2}{2\hbar\epsilon} \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \epsilon V(x - \eta/2) \right] \end{aligned}$$

亦即:

$$G(x, t, x', t') \approx A \exp \left[\frac{im\eta^2}{2\hbar\epsilon} \right] \left[1 - \frac{i}{\hbar} \epsilon V(x - \eta/2) + \mathcal{O}(\epsilon^2) \right]$$

所以, 我们可以把波函数 $\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' G(x, t; x', t') \Psi(x', t')$ 进一步表达为:

$$\begin{aligned}
 \Psi(x, t) &\approx A \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \exp\left[\frac{im\eta^2}{2\hbar\epsilon}\right] \left[1 - \frac{i}{\hbar}\epsilon V(x - \eta/2)\right] \Psi(x - \eta, t - \epsilon) \\
 &\approx A \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \exp\left[\frac{im\eta^2}{2\hbar\epsilon}\right] \left[1 - \frac{i}{\hbar}\epsilon V(x - \eta/2)\right] \\
 &\quad \cdot \left[\Psi(x - \eta, t) - \epsilon \frac{\partial \Psi(x - \eta, t)}{\partial t} + \mathcal{O}(\epsilon^2)\right] \\
 &\approx A \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \exp\left[\frac{im\eta^2}{2\hbar\epsilon}\right] \left[\Psi(x - \eta, t) - \frac{i}{\hbar}\epsilon V(x - \eta/2)\Psi(x - \eta, t) \right. \\
 &\quad \left. - \epsilon \frac{\partial \Psi(x - \eta, t)}{\partial t} + \mathcal{O}(\epsilon^2)\right]
 \end{aligned}$$

现在把 $\Psi(x - \eta, t)$ 和 $V(x - \eta/2)$ 关于参数 η 作如下形式化的泰勒展开,

$$\Psi(x - \eta, t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-1)^n \eta^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} \Psi(x, t), \quad V(x - \eta/2) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-1)^n \eta^n}{2^n n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} V(x)$$

由此知:

$$\frac{\partial \Psi(x - \eta, t)}{\partial t} = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-1)^n \eta^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}$$

且

$$\begin{aligned} V(x - \eta/2) \Psi(x - \eta, t) &= \sum_{m,n=0}^{+\infty} \frac{(-1)^{m+n} \eta^{m+n}}{2^m m! n!} \frac{\partial^m V(x)}{\partial x^m} \frac{\partial^n \Psi(x, t)}{\partial x^n} \\ &= \sum_{m,k=0}^{+\infty} \frac{(-1)^k \eta^k}{2^m m! (k-m)!} \frac{\partial^m V(x)}{\partial x^m} \frac{\partial^{(k-m)} \Psi(x, t)}{\partial x^{(k-m)}} \\ &= \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-1)^n \eta^n}{n!} \left[\sum_{m=0}^n \frac{n!}{2^m m! (n-m)!} \frac{\partial^m V(x)}{\partial x^m} \frac{\partial^{(n-m)} \Psi(x, t)}{\partial x^{(n-m)}} \right] \end{aligned}$$

利用上页所列的几个深蓝色表达式, 我们有:

$$\Psi(x, t) = A \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \, \eta^n \exp \left[\frac{im\eta^2}{2\hbar\epsilon} \right] \left\{ \frac{\partial^n}{\partial x^n} \Psi(x, t) - \epsilon \frac{\partial^n}{\partial x^n} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \right. \\ \left. - \frac{i\epsilon}{\hbar} \left[\sum_{m=0}^n \frac{n!}{2^m m! (n-m)!} \frac{\partial^m V(x)}{\partial x^m} \frac{\partial^{(n-m)} \Psi(x, t)}{\partial x^{(n-m)}} \right] \right\}$$

式中出现的定积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \, \eta^n \exp \left[\frac{im\eta^2}{2\hbar\epsilon} \right]$$

在 n 取奇数时恒等于零、在 n 取偶数时是所谓菲涅尔积分 (可按高斯积分处理). 高斯积分是:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad \operatorname{Re}(a) \geq 0$$

它有一个简单的推论:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} \exp(-ax^2) dx = (-1)^n \frac{d^n}{da^n} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2) dx = \frac{(2n-1)!!}{2^n a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

式中约定 $n \in \mathbb{N}$.

在以上高斯积分公式中把参数 a 取作 $a = -im/2\hbar\epsilon$, 可知:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \exp\left[\frac{im\eta^2}{2\hbar\epsilon}\right] = \sqrt{\frac{2\pi i\hbar\epsilon}{m}}, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \eta^2 \exp\left[\frac{im\eta^2}{2\hbar\epsilon}\right] = \frac{i\hbar\epsilon}{m} \sqrt{\frac{2\pi i\hbar\epsilon}{m}}$$

一般地,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \eta^{2n} \exp\left[\frac{im\eta^2}{2\hbar\epsilon}\right] = (2n-1)!! \frac{(i\hbar\epsilon)^n}{m^n} \sqrt{\frac{2\pi i\hbar\epsilon}{m}}, \quad n \in \mathbb{N}$$

所以：

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) = A\sqrt{\frac{2\pi i\hbar\epsilon}{m}} & \left[\Psi(x, t) - \frac{i}{\hbar}\epsilon V(x)\Psi(x, t) - \epsilon \frac{\partial\Psi(x, t)}{\partial t} \right. \\ & \left. + \frac{i\hbar}{2m}\epsilon \frac{\partial^2\Psi(x, t)}{\partial x^2} + \mathcal{O}(\epsilon^2) \right]\end{aligned}$$

只要在费曼假设中把系数 A 取为 $A = \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar\epsilon}}$ ，上式就是在一维保守力场中运动的微观粒子的薛定谔方程：

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

这个推理过程表明费曼对量子力学逻辑体系的新构思确实是合理的。虽然传播子中仅仅出现了经典作用量 $S = \int L d\tau$ ，不涉及算符，但它确实包含了体系的量子力学信息。时间间隔相差无穷小的两个空间点之间的传播子为：

$$G(x, t, x', t - \epsilon) = \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar\epsilon}} \exp \left\{ \frac{i\epsilon}{\hbar} \left[\frac{m}{2} \left(\frac{x - x'}{\epsilon} \right)^2 - V(x) \right] \right\}$$

传播子的物理意义:

倘若使用狄拉克 (Dirac) 符号, 传播子的定义式

$$\Psi(x_b, t_b) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' G(x_b, t_b; x', t_a) \Psi(x', t_a)$$

在海森堡绘景中可等价地写为:

$$\langle x_b(t_b) | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' G(x_b, t_b; x', t_a) \langle x'(t_a) | \Psi \rangle$$

式中 $\langle x_b(t_b) | \Psi \rangle = \Psi(x_b, t_b)$, $\langle x'(t_a) | \Psi \rangle = \Psi(x', t_a)$ 分别是时刻 t_b 和时刻 t_a 量子态 $|\Psi\rangle$ 对应的位置表象波函数. $|x_b(t_b)\rangle$ 与 $|x'(t_a)\rangle$ 分别是时刻 t 和时刻 t' 位置坐标算符的本征右矢. 倘若取 $|\Psi\rangle = |x_a(t_a)\rangle$, 我们有

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

进而,

$$\langle x_b(t_b) | x_a(t_a) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' G(x_b, t_b; x', t_a) \delta(x' - x_a) = G(x_b, t_b; x_a, t_a)$$

此式清晰地揭示了传播子的物理意义: $G(x_b, t_b; x_a, t_a)$ 就是粒子从时刻 t_a 的位置算符本征态 $|x_a(t_a)\rangle$ 自发演化到时刻 t_b 的位置算符本征态 $|x_b(t_b)\rangle$ 的跃迁概率幅 $\langle x_b(t_b) | x_a(t_a) \rangle$.

对于有限大小的时间间隔 $(t_b - t_a)$, 我们可以将其 N 等份:

$$\frac{t_b - t_a}{N} = \epsilon, \quad t_i = t_a + i\epsilon, \quad 0 \leq i \leq N$$

并约定 $t_0 = t_a$ 和 $t_N = t_b$. $N \rightarrow \infty$ 则 $\epsilon \rightarrow 0^+$. 此情形下,

$$\langle x_i(t_i) | x_{i-1}(t_{i-1}) \rangle \approx \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar \epsilon}} \exp \left\{ \frac{i\epsilon}{\hbar} \left[\frac{m}{2} \left(\frac{x_i - x_{i-1}}{\epsilon} \right)^2 - V(x_i) \right] \right\}$$

使用各个中间时刻 t_i ($1 \leq i \leq N-1$) 位置算符本征右矢系的完备性条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx_i(t_i) |x_i(t_i)\rangle \langle x_i(t_i)| = \hat{I}$$

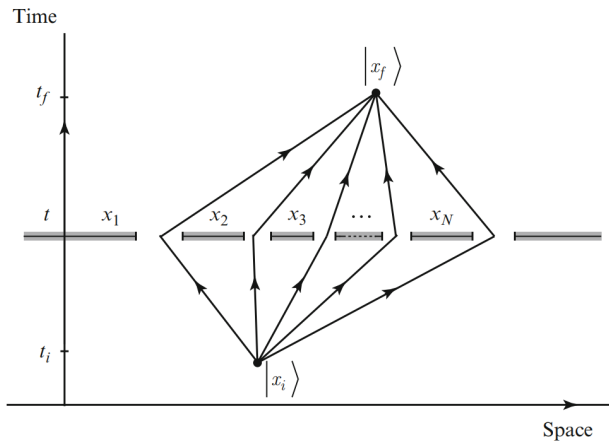
我们可以把传播子 $\langle x_b(t_b)|x_a(t_a)\rangle$ 表达为：

$$\begin{aligned}\langle x_b(t_b)|x_a(t_a)\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1(t_1) \langle x_b(t_b)|x_1(t_1)\rangle \langle x_1(t_1)|x_a(t_a)\rangle \\&= \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1(t_1) \int_{-\infty}^{+\infty} dx_2(t_2) \langle x_b(t_b)|x_2(t_2)\rangle \langle x_2(t_2)|x_1(t_1)\rangle \langle x_1(t_1)|x_a(t_a)\rangle \\&= \dots\dots\dots \\&= A^{N-1} \prod_{i=1}^{N-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dx_i(t_i) \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(a, b) \right], \quad A = \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar\epsilon}}\end{aligned}$$

即传播子表达成了路径积分：

$$G(x_b, t_b; x_a, t_a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{m}{2\pi i \hbar \epsilon} \right]^{\frac{N-1}{2}} \prod_{i=1}^{N-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dx_i(t_i) \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(a, b) \right]$$

此式形成了量子力学路径积分程式的出发点.



传统量子力学程式(例如薛定谔绘景)虽然没有过分渲染传播子,但传播子的实际上是存在的,它就是时间演化算符在位置算符本征态之间的矩阵元:

$$G(r, t; r', t') := \langle r | \hat{\mathcal{U}}(t, t') | r' \rangle$$

采取薛定谔绘景. 我们知道,量子力学体系的随时间的自然演化表现为描写体系状态的态矢量 $|\Psi(t')\rangle$ 经受如下么正变换

$$\hat{\mathcal{U}}(t, t') : \quad |\Psi(t')\rangle \rightsquigarrow |\Psi(t)\rangle = \hat{\mathcal{U}}(t, t') |\Psi(t')\rangle$$

因此,其在位置表象的波函数 $\Psi(r, t) = \langle r | \Psi(t) \rangle$ 随时间的演化方式是:

$$\langle r | \Psi(t) \rangle = \langle r | \hat{\mathcal{U}}(t, t') | \Psi(t') \rangle = \int d^3x' \langle r | \hat{\mathcal{U}}(t, t') | r' \rangle \langle r' | \Psi(t') \rangle$$

这正是传播子的定义式:

$$\Psi(r, t) = \int d^3x' G(r, t; r', t') \Psi(r', t')$$

约定 $\hat{H}$ 不显含时间参数 t , 并假设体系包括 $\hat{H}$ 在内的一组相容力学量算符完全集合 $\{\hat{\mathcal{A}}\}$ 的共同本征右矢系为 $\{|a_n\rangle\}$:

$$\hat{\mathcal{A}} = \hat{\mathcal{A}}^\dagger, \quad \hat{\mathcal{A}}|a_n\rangle = a_n|a_n\rangle, \quad \langle a_m|a_n\rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_n |a_n\rangle\langle a_n| = \hat{I}.$$

特别地, $\hat{H}|a_n\rangle = E_n|a_n\rangle$. 我们有:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{U}}(t, t') &= \hat{\mathcal{U}}(t, t') \left[\sum_n |a_n\rangle\langle a_n| \right] = \sum_n \left[\hat{\mathcal{U}}(t, t') |a_n\rangle \right] \langle a_n| \\ &= \sum_n \exp \left[-i\hat{H}(t - t')/\hbar \right] |a_n\rangle\langle a_n| \\ &= \sum_n \exp \left[-iE_n(t - t')/\hbar \right] |a_n\rangle\langle a_n|\end{aligned}$$

所以,

$$G(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \sum_n \exp \left[-iE_n(t - t')/\hbar \right] \langle \mathbf{r}|a_n\rangle \langle a_n|\mathbf{r}'\rangle$$

或者,

$$G(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \sum_n \exp[-i\hat{E}_n(t-t')/\hbar] \psi_n(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}')$$

此处的 $\psi_n(\mathbf{r}) := \langle \mathbf{r} | a_n \rangle$ 是力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 的本征态 $|a_n\rangle$ 在位置表象中的波函数.

不难检验:

- 传播子 $G(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t')$ 服从初始条件

$$\lim_{t \rightarrow t'} G(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

- 传播子 $G(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t')$ 是含时薛定谔方程的 Green 函数. 倘若

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r})$$

则传播子满足的微分方程是:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] G(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = -i\hbar \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')$$

量子力学

Chapter 6. 一维量子力学体系

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院

hyang@ustc.edu.cn

October 13, 2023

目录

- ① 一维薛定谔方程
- ② 自由粒子
 - 倘若伽利略知道量子力学
- ③ 方势阱与方势垒
 - 对称性对 S 矩阵的制约
- ④ 戴尔塔函数势场
- ⑤ 简谐振子
 - 简谐振子的薛定谔解法
 - 简谐振子的狄拉克解法
 - 费米简谐振子
- ⑥ 相干态
- ⑦ 超对称量子力学方法

一维薛定谔方程

我们已经对量子力学的基本原理与方法有了一定程度的了解. 本章我们以一维量子力学体系为例, 获取一些量子力学分析问题、解决问题的经验.

❶ 采取薛定谔绘景. 暂设

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(x)$$

则在位置表象中, 体系的状态波函数 $\Psi(x, t)$ 随时间的自然演化遵循如下一维薛定谔方程:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \Psi(x, t)$$

此方程有定态特解:

$$\Psi_E(x, t) = \psi_E(x) \exp(-iEt/\hbar)$$

这里 $\psi_E(x)$ 实际上是哈密顿算符属于能量本征值 E 的能量本征函数：

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \psi_E(x)}{dx^2} + V(x) \psi_E(x) = E \psi_E(x)$$

能量本征值方程亦称为**定态薛定谔方程**。本章的主题就是通过求解它获得各类一维体系的量子力学信息。

- 在束缚态情形中，

$$\Psi(x) \Big|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0, \quad \forall |\Psi\rangle \in \mathcal{H}$$

能量本征函数能够正常归一化：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_E(x)|^2 dx = 1 \quad \rightsquigarrow \quad E = E \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_E(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_E^*(x) [E \psi_E(x)] dx$$

所以,

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_E^*(x) \frac{d^2 \psi_E(x)}{dx^2} dx + \int_{-\infty}^{+\infty} V(x) |\psi_E(x)|^2 dx \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \psi_E^*(x) \frac{d\psi_E(x)}{dx} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{d\psi_E(x)}{dx} \right|^2 dx + \int_{-\infty}^{+\infty} V(x) |\psi_E(x)|^2 dx \\ &= \frac{\hbar^2}{2\mu} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{d\psi_E(x)}{dx} \right|^2 dx + \int_{-\infty}^{+\infty} V(x) |\psi_E(x)|^2 dx \\ &\geq \int_{-\infty}^{+\infty} V(x) |\psi_E(x)|^2 dx \geq V_{\text{Min}} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_E(x)|^2 dx \end{aligned}$$

即体系束缚态能级存在下限:

$$E \geq V_{\text{Min}}$$

自由粒子

自由粒子不参与和外界环境之间的相互作用, $V(x) = 0$. 一维自由粒子的定态薛定谔方程是:

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

亦即,

$$\psi''(x) + k^2\psi(x) = 0, \quad k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$$

此方程的一般解为:

$$\psi(x) = A(k) \exp(ikx) + A(-k) \exp(-ikx), \quad -\infty < x < +\infty$$

物理上有意义的波函数在 $x \rightarrow \pm\infty$ 处不发散, 意味着参数 k 只能取正实数值.

因此, 自由粒子的能量本征值形成连续谱:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \geq 0$$

通常把自由粒子的能量本征函数写为：

$$\psi_p(x) = A(p) \exp(ipx/\hbar)$$

这里 $p = k\hbar$ 诠释为粒子的动量，其定义域为 $-\infty < p < +\infty$. 显然，自由粒子的能量本征值可改写为

$$E = \frac{p^2}{2\mu}$$

它是二重简并的：属于 E 的能量本征函数有两个，即 $\psi_{\pm p}(x)$.

- 只需把 $\psi_p(x)$ 重新视为相容力学量完全集合 $\{\hat{\mathcal{H}}, \hat{P}\}$ 的共同本征函数，即可解除能级的简并. 此处

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad \hat{P} = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

- 因为自由粒子能量本征值形成连续谱， $\psi_p(x)$ 不能正常归一化. 习惯上在 $\psi_p(x)$ 中取归一化常数为：

$$A(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$$

如此,

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp(ipx/\hbar)$$

其服从的正交归一条件为:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{p'}^*(x) \psi_p(x) dx = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[i(p-p')x/\hbar] dx = \delta(p-p')$$

- 自由粒子含时的定态波函数是:

$$\Psi_p(x, t) = \psi_p(x) e^{-iEt/\hbar} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left[i(p/\hbar)x - i(p^2/2\mu\hbar)t\right]$$

处于定态的自由粒子具有确定的动量 p , $\Delta p = 0$, 其出现在 x 轴上各处的概率密度为

$$\rho(x, t) = |\Psi_p(x, t)|^2 = 1/2\pi\hbar \quad \rightsquigarrow \quad \Delta x = \infty$$

这个结论与海森堡测不准关系是相容的.

- 自由粒子也可以不处于某个定态, 而是处在若干个定态的叠加态:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp A(p) \exp \left[i(p/\hbar)x - i(p^2/2\mu\hbar)t \right]$$

或者等价地,

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk A(k) \exp \left[ikx - i\omega(k)t \right]$$

式中, $\omega(k) = k^2\hbar/2\mu$. 此时应称自由粒子所处的量子态为德布罗意波包, $\Delta p \neq 0$, 但海森堡测不准关系的成立不受影响. 倘若波幅 $A(k)$ 的贡献集中在 $k = k_0$ 附近, $A(k) \approx A(k_0)$, 则

$$\Psi(x, t) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} A(k_0) \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} dk \exp \left[ikx - i\omega(k)t \right]$$

在进行上述对波数 k 的积分时, 做变量代换 $k \rightarrow \zeta = k - k_0$, 并对 $\omega(k)$ 在 $\zeta = 0$ 处做泰勒展开

$$\omega(k) = \omega(k_0 + \zeta) = \omega(k_0) + \left. \frac{d\omega(k)}{dk} \right|_{k=k_0} \zeta + \mathcal{O}(\zeta^2) \approx \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 \zeta$$

所以, 自由粒子波包的波函数近似表为:

$$\Psi(x, t) \approx 2A(k_0) \frac{\sin \left\{ \left[x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 t \right] \Delta k \right\}}{\left[x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 t \right]} \exp [i(k_0 x - \omega_0 t)]$$

波包的中心位置 x_c 是代数方程

$$x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 t = 0$$

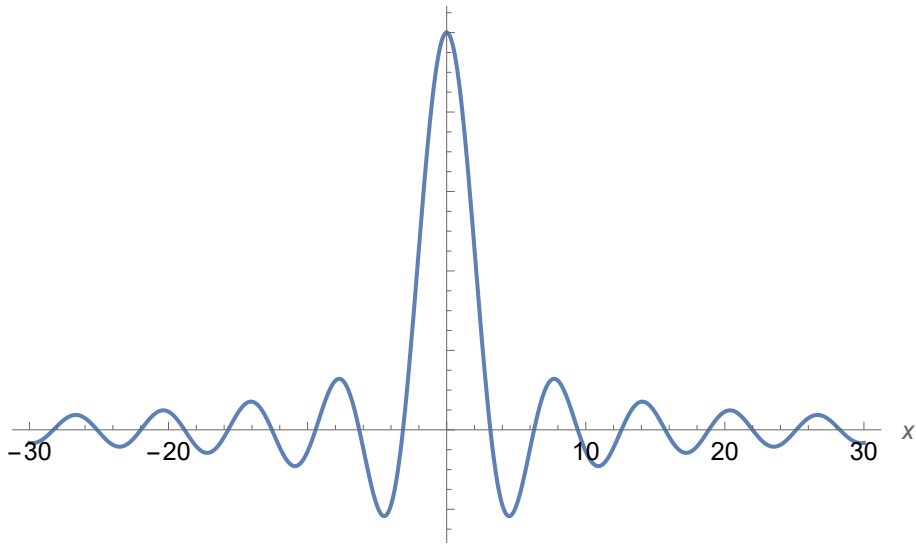
的解, 其移动速度 v_g [亦称波包的群速度],

$$v_g = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 = \frac{k_0 \hbar}{\mu}$$

恰好是自由粒子的运动速度 $v_0 = p_0/\mu$.

$\sin(x)$

x



倘若伽利略知道量子力学

运动学问题离不开参考系与参考系之间的变换. 经典力学如此, 量子力学亦如此.

- ① 假设存在两个惯性参考系 K 与 K' , 彼此间的相对速度为 $V (V \ll c)$, 则此二惯性参考系间的伽利略变换可表为:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{V}t, \quad t' = t$$

- ② 倘若时空中存在着一个静止质量为 μ 的非相对性自由质点, 其相对于惯性系 K 的动量与能量分别为 $\mathbf{p}$ 和 $E = \mathbf{p}^2/2\mu$, 则其相对于 K' 的动量与能量分别为:

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} - \mu\mathbf{V}, \quad E' = E - \mathbf{V} \cdot \mathbf{p} + \frac{1}{2}\mu V^2$$

- ③ 倘若时空中存在着一个质量为 μ 的非相对论性量子力学自由粒子, 其相对于两个惯性系的波函数分别为 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 与 $\Psi'(\mathbf{r}', t')$. 请问这两个波函数之间有何关系?

顿悟：

倘若自由粒子处于动量算符的某一本征态，粒子相对于两个惯性系 K 和 K' 的动量本征值分别为 $\mathbf{p}$ 与 $\mathbf{p}' = \mathbf{p} - \mu \mathbf{V}$ ，则在惯性系 K 的位置表象中我们有：

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - \frac{p^2 t}{2\mu} \right) \right]$$

而在惯性系 K' 系中，

$$\begin{aligned} \Psi'(\mathbf{r}', t') &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(\mathbf{p}' \cdot \mathbf{r}' - \frac{p'^2 t'}{2\mu} \right) \right] \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left[(\mathbf{p} - \mu \mathbf{V}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{V}t) - \frac{(p^2 - 2\mu \mathbf{V} \cdot \mathbf{p} + \mu^2 V^2)t}{2\mu} \right] \right\} \\ &= \exp \left[-\frac{i\mu}{\hbar} \left(\mathbf{V} \cdot \mathbf{r} - \frac{1}{2} V^2 t \right) \right] \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - \frac{p^2 t}{2\mu} \right) \right] \\ &= \exp \left[-\frac{i\mu}{\hbar} \left(\mathbf{V} \cdot \mathbf{r} - \frac{1}{2} V^2 t \right) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

上述结论显然符合人们对惯性参考系的基本期望, 因为发现粒子的概率密度不应依赖于惯性系的选择:

$$|\Psi'(r', t')|^2 = |\Psi(r, t)|^2$$

薛定谔方程在伽利略变换下的不变性:

值得注意的是, 波函数在不同惯性系中的变换

$$\Psi'(r', t') = \exp \left[-\frac{i\mu}{\hbar} \left(V \cdot r - \frac{1}{2} V^2 t \right) \right] \Psi(r, t)$$

在非相对论性量子力学中是普适的, 并不限于动量算符的本征态. 它实际上是自由粒子薛定谔方程具有伽利略变换下不变性的代价. 检验如下. 在伽利略变换下,

$$r' = r - Vt, \quad t' = t \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\partial r'}{\partial t} = -V, \quad \frac{\partial t'}{\partial t} = 1$$

由此知：

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial \mathbf{r}'}{\partial t} \cdot \nabla' + \frac{\partial t'}{\partial t} \frac{\partial}{\partial t'} = \frac{\partial}{\partial t'} - \mathbf{V} \cdot \nabla', \quad \nabla = \nabla'$$

假设波函数在伽利略变换下符合量子力学概率诠释的变换法则为：

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{i\alpha(\mathbf{r}', t')} \Psi'(\mathbf{r}', t'), \quad \forall \alpha(\mathbf{r}', t') \in \mathbb{R}$$

我们有：

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= \left(\frac{\partial}{\partial t'} - \mathbf{V} \cdot \nabla' \right) \left[e^{i\alpha(\mathbf{r}', t')} \Psi'(\mathbf{r}', t') \right] \\ &= e^{i\alpha} i \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t'} - \mathbf{V} \cdot \nabla' \alpha \right) \Psi'(\mathbf{r}', t') + e^{i\alpha} \left[\frac{\partial \Psi'(\mathbf{r}', t')}{\partial t'} - \mathbf{V} \cdot \nabla' \Psi'(\mathbf{r}', t') \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nabla \Psi(\mathbf{r}, t) &= \nabla' \left[e^{i\alpha(\mathbf{r}', t')} \Psi'(\mathbf{r}', t') \right] \\ &= e^{i\alpha} \left[i(\nabla' \alpha) \Psi'(\mathbf{r}', t') + \nabla' \Psi'(\mathbf{r}', t') \right] \end{aligned}$$

同理有：

$$\nabla^2 \Psi(r, t) = e^{i\alpha} [\nabla'^2 \Psi'(r', t') + 2i(\nabla' \alpha) \cdot \nabla' \Psi'(r', t') - (\nabla' \alpha)^2 \Psi'(r', t') + i(\nabla'^2 \alpha) \Psi'(r', t')]$$

倘若自由粒子的薛定谔方程具有伽利略变换下的不变性, 即在惯性系 K 和 K' 中分别有:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi(r, t), \quad i\hbar \frac{\partial \Psi'(r', t')}{\partial t'} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla'^2 \Psi'(r', t')$$

波函数的变换参数 $\alpha(r', t')$ 须服从约束条件:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t'} - V \cdot \nabla' \alpha \right) \Psi'(r', t') + iV \cdot \nabla' \Psi'(r', t') \\ &= \frac{\hbar}{2\mu} \left[2i(\nabla' \alpha) \cdot \nabla' \Psi'(r', t') - (\nabla' \alpha)^2 \Psi'(r', t') + i(\nabla'^2 \alpha) \Psi'(r', t') \right] \end{aligned}$$

此约束条件应对任意的波函数都成立, 所以:

$$\frac{\hbar}{\mu} \nabla' \alpha = V, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial t'} - V \cdot \nabla' \alpha = -\frac{\hbar}{2\mu} (\nabla' \alpha)^2 + \frac{i\hbar}{2\mu} \nabla'^2 \alpha$$

利用第一式可以把第二式简化为：

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t'} = \frac{\mu V^2}{2\hbar}$$

联立求解本页的两个红色微分方程, 可知：

$$\alpha(r', t') = \frac{\mu}{\hbar} \left(r' \cdot V + \frac{1}{2} V^2 t' \right) + c$$

忽略掉没有实际物理意义的实常数 c , 波函数的伽利略变换法则为：

$$\Psi(r, t) = \exp \left[\frac{i\mu}{\hbar} \left(r' \cdot V + \frac{1}{2} V^2 t' \right) \right] \Psi'(r', t')$$

证毕.

非相对论性自由粒子薛定谔方程具有伽利略变换下的不变性. 这个对称性有一重要的推论¹:

❶ 非相对论性量子力学无法描写基本粒子的产生、湮灭现象.

下面给出此推论的论证思路. 粒子的产生与湮灭

$$\mu \rightarrow \mu_1 + \mu_2$$

意味着位置表象中体系的波函数可以经历如下自然演化:

$$\Psi_{\mu}(r, t) \rightarrow \Psi_{\mu_1 \mu_2}(r_1, r_2, t)$$

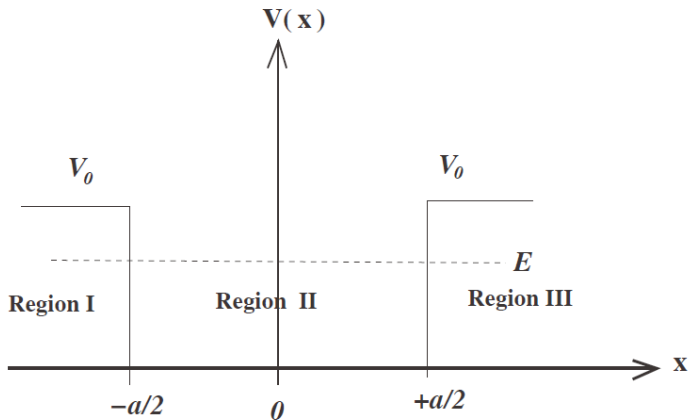
但上式无法摆脱对惯性系的依赖.

¹参见 E.M. Henley, Subatomic Physics, World Scientific Press, 2007, 3rd edition, Page7.

有限深方势阱

欲研究的体系由如下势能项定义：

$$V(x) = \begin{cases} 0, & -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2} \\ V_0, & \text{elsewhere} \end{cases}$$



方势阱情形下的束缚态

方势阱的势能分布有两个间断点, $x = \pm a/2$. 定态薛定谔方程可以分区间表为:

$$\frac{d^2\psi^{(II)}(x)}{dx^2} + k^2\psi^{(II)}(x) = 0, \quad k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}, \quad x < \left|\frac{a}{2}\right|$$

与

$$\frac{d^2\psi^{(I,III)}(x)}{dx^2} - \kappa^2\psi^{(I,III)}(x) = 0, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}(V_0 - E)}, \quad x > \left|\frac{a}{2}\right|$$

- 因为 $V_{\text{Min}} = 0$, 方势阱情形下定态薛定谔方程的束缚态若存在, 能量本征值取值下限必为 $E \geq 0$ (i.e., $0 \leq E < V_0$). 所以, $k \geq 0$, $k \in \mathbb{R}_+$.
- $\psi^{(I,III)}(x)$ 的通解是 $\psi^{(I,III)}(x) = C\exp(\kappa x) + D\exp(-\kappa x)$. 参数 κ 的定义域已约定为 $\kappa > 0$. 为满足束缚态条件 $\psi(x)|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0$, 我们只能选择取:

$$\psi^{(I)}(x) = C\exp(\kappa x), \quad \psi^{(III)}(x) = D\exp(-\kappa x)$$

- 在势能的间断点处, 波函数的概率诠释允许施加定态波函数的连续性条件:

$$\psi^{(I)}(-a/2) = \psi^{(II)}(-a/2), \quad \psi^{(II)}(a/2) = \psi^{(III)}(a/2)$$

- 借用 Heaviside 阶梯函数 $\theta(s)$, 可以把有限深方势阱的势能分布写作

$$V(x) = V_0 \left[\theta(x - a/2) + \theta(-x - a/2) \right]$$

所以, 此情形下的定态薛定谔方程可重新表为:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V_0 \left[\theta(x - a/2) + \theta(-x - a/2) \right] \psi(x) = E \psi(x)$$

求此方程在势能间断点 $x = \pm a/2$ 无穷小邻域内关于 x 的积分, 容易看到波函数一阶空间导数的连续性:

$$\left. \frac{d\psi^{(I)}(x)}{dx} \right|_{x=-a/2} = \left. \frac{d\psi^{(II)}(x)}{dx} \right|_{x=-a/2}, \quad \left. \frac{d\psi^{(II)}(x)}{dx} \right|_{x=a/2} = \left. \frac{d\psi^{(III)}(x)}{dx} \right|_{x=a/2}$$

为了更有效地优化束缚态解的求解过程, 我们再叙述一条定理:

- 一维量子力学体系的束缚态能量本征值都是不简并的.

此定理证明如下. 设 $\psi_1(x)$ 与 $\psi_2(x)$ 都是哈密顿算符

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

属于能量本征值 E 的本征函数:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \psi_i(x)}{dx^2} + V(x) \psi_i(x) = E \psi_i(x), \quad (i = 1, 2)$$

亦即,

$$\psi_1''(x) = \frac{2\mu}{\hbar^2} [V(x) - E] \psi_1(x), \quad \psi_2''(x) = \frac{2\mu}{\hbar^2} [V(x) - E] \psi_2(x)$$

所以:

$$0 = \psi_1(x) \psi_2''(x) - \psi_2(x) \psi_1''(x) = \frac{d}{dx} [\psi_1(x) \psi_2'(x) - \psi_2(x) \psi_1'(x)]$$

从而

$$\psi_1(x)\psi_2'(x) - \psi_2(x)\psi_1'(x)$$

是一个与 x 取值无关的常数，可以将其写为：

$$\psi_1(x)\psi_2'(x) - \psi_2(x)\psi_1'(x) = \left[\psi_1(x)\psi_2'(x) - \psi_2(x)\psi_1'(x) \right] \Big|_{x \rightarrow \infty}$$

但对于束缚态而言， $\psi_1(x)|_{x \rightarrow \infty} = \psi_2(x)|_{x \rightarrow \infty} = 0$ 。所以，

$$\psi_1(x)\psi_2'(x) - \psi_2(x)\psi_1'(x) = 0$$

$$\rightsquigarrow \frac{\psi_1'(x)}{\psi_1(x)} = \frac{\psi_2'(x)}{\psi_2(x)}, \quad \rightsquigarrow \frac{d}{dx} \ln \left[\frac{\psi_2(x)}{\psi_1(x)} \right] = 0$$

亦即：

$$\psi_2(x) = c \psi_1(x)$$

从波函数的概率诠释的意义上看，这两个能量本征函数是等价的，从而它们所属的能量本征值 E 不简并。

具体到目前关心的有限深方势阱问题, 我们看到定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V_0 \left[\theta(x - a/2) + \theta(-x - a/2) \right] \psi(x) = E \psi(x)$$

具有空间反射变换 $x \rightsquigarrow -x$ 下的不变性

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi(-x)}{dx^2} + V_0 \left[\theta(x - a/2) + \theta(-x - a/2) \right] \psi(-x) = E \psi(-x)$$

换言之, $\psi(x)$ 与 $\psi(-x)$ 都是体系属于能量本征值 E 的能量本征函数. 束缚态能量本征函数的非简并性意味着:

$$\psi(-x) = c \psi(x), \quad \rightsquigarrow \quad \psi(x) = c \psi(-x) = c^2 \psi(x), \quad \rightsquigarrow \quad c^2 = 1$$

所以, $c = \pm 1$.

- ① 这个分析表明所考虑的有限深方势阱能量本征函数 $\psi(x)$ 或者具有偶宇称 $\psi(-x) = \psi(x)$, 或者具有奇宇称 $\psi(-x) = -\psi(x)$.

偶宇称束缚态解:

对于所考虑的有限深方势阱束缚态问题, 能量本征函数的一般解是:

$$\begin{aligned}\psi^{(I)}(x) &= C \exp(\kappa x), & \psi^{(II)}(x) &= A \cos(kx) + B \sin(kx), \\ \psi^{(III)}(x) &= D \exp(-\kappa x).\end{aligned}$$

偶宇称条件在此情形中表为:

$$\psi^{(III)}(x) = \psi^{(I)}(-x), \quad \psi^{(II)}(x) = \psi^{(II)}(-x)$$

所以, $B = 0$, $C = D$. 偶宇称的能量本征函数写为:

$$\begin{aligned}\psi^{(I)}(x) &= C \exp(\kappa x), & \psi^{(II)}(x) &= A \cos(kx), \\ \psi^{(III)}(x) &= C \exp(-\kappa x).\end{aligned}$$

势能间断点 $x = a/2$ 处波函数及其一阶空间导数的连续性条件是:

$$A \cos(ka/2) = C \exp(-\kappa a/2), \quad Ak \sin(ka/2) = C\kappa \exp(-\kappa a/2)$$

注意到 $\kappa = \sqrt{2\mu(V_0 - E)/\hbar^2}$ 和 $k = \sqrt{2\mu E/\hbar^2}$, 我们从以上连续性条件推得:

$$A = C \sqrt{\frac{2\mu V_0}{\hbar^2 k^2}} \exp(-\kappa a/2),$$

$$\tan(ka/2) = \sqrt{\frac{2\mu V_0}{\hbar^2 k^2} - 1}$$

- 除开一个无关紧要的归一化常数 C , 偶宇称的束缚态能量本征函数是:

$$\begin{aligned}\psi^{(I)}(x) &= C \exp(\kappa x), \quad \psi^{(II)}(x) = C \sqrt{\frac{2\mu V_0}{\hbar^2 k^2}} \exp(-\kappa a/2) \cos(kx), \\ \psi^{(III)}(x) &= C \exp(-\kappa x).\end{aligned}$$

- 因为 $\tan(ka/2) = \tan(ka/2 - p\pi)$, 此处 $p \in \mathbb{N}$. 偶宇称束缚态的能量本征值谱决定于如下代数方程:

$$\tan(ka/2 - p\pi) = \sqrt{\frac{2\mu V_0}{\hbar^2 k^2} - 1}$$

进一步把 p 看作是正实数 $ka/2\pi$ 中包含的最大非负整数,

$$\left[\frac{ka}{2\pi} \right] = p$$

即:

$$p \leq \frac{ka}{2\pi} < p+1, \quad \rightsquigarrow \quad 0 \leq \left(\frac{ka}{2} - p\pi \right) < \pi$$

角度的正切函数仅在一、三象限取正值。所以, 能量本征值的存在意味着 $(ka/2 - p\pi)$ 的定义域只能是第一象限:

$$0 \leq \left(\frac{ka}{2} - p\pi \right) < \frac{\pi}{2}, \quad \rightsquigarrow \quad p\pi \leq \frac{ka}{2} < \left(p + \frac{1}{2} \right) \pi$$

进而, 能量本征值谱的定解方程可改写为:

$$\cos(ka/2 - p\pi) = \frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu V_0}} > 0$$

或者等价地,

$$\begin{aligned}\frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu V_0}} &= \cos(ka/2 - p\pi) \\ &= \sin\left[\frac{\pi}{2} - \left(\frac{ka}{2} - p\pi\right)\right] = \sin\left[\left(p + \frac{1}{2}\right)\pi - ka/2\right]\end{aligned}$$

所以, 偶宇称态的能量本征值谱表达为:

$$\frac{ka}{2} = p\pi + \arccos \frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu V_0}} = \left(p + \frac{1}{2}\right)\pi - \arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu V_0}}$$

$$p = 0, 1, 2, \dots$$

- 作为自洽性检验, 不难看出偶宇称态能量本征值谱的确满足前页写出的不等式

$$p\pi \leq \frac{ka}{2} < \left(p + \frac{1}{2}\right)\pi$$

- 倘若 $\sqrt{2\mu V_0} \gg \hbar k$, 或者极端情形 $V_0 \rightarrow +\infty$, 粒子将被有效地束缚在方势阱内部. 偶宇称能量本征值谱决定于

$$\frac{ka}{2} = \left(p + \frac{1}{2}\right) \pi, \quad \rightsquigarrow \quad k = (2p + 1) \frac{\pi}{a}, \quad p = 0, 1, 2, \dots$$

此情形下能量本征值谱可明确地表为：

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2\mu} \quad \rightsquigarrow \quad E_p^{(\text{Even Parity})} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} (2p + 1)^2, \quad p = 0, 1, 2, \dots$$

归一化的偶宇称能量本征函数系是：

$$\psi_p^{(\text{Even Parity})}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \left[(2p + 1) \frac{\pi x}{a} \right] \theta(a/2 - x) \theta(x + a/2)$$

奇宇称束缚态解:

有限深方势阱束缚态情形下, 奇宇称条件表为:

$$\psi^{(III)}(x) = -\psi^{(I)}(-x), \quad \psi^{(II)}(x) = -\psi^{(II)}(-x)$$

所以, 奇宇称的能量本征函数写为:

$$\begin{aligned} \psi^{(I)}(x) &= -C \exp(\kappa x), & \psi^{(II)}(x) &= B \sin(kx), \\ \psi^{(III)}(x) &= C \exp(-\kappa x). \end{aligned}$$

势能间断点 $x = a/2$ 处波函数及其一阶空间导数的连续性条件是:

$$B \sin(ka/2) = C \exp(-\kappa a/2), \quad Bk \cos(ka/2) = -C\kappa \exp(-\kappa a/2)$$

从此连续性方程推论出:

$$B = C \sqrt{\frac{2\mu V_0}{\hbar^2 k^2}} \exp(-\kappa a/2),$$

$$\cot(ka/2) = -\sqrt{\frac{2\mu V_0}{\hbar^2 k^2} - 1}$$

- 除开一个无关紧要的归一化常数 C , 奇宇称的束缚态能量本征函数是:

$$\begin{aligned}\psi^{(I)}(x) &= -C \exp(\kappa x), \quad \psi^{(II)}(x) = C \sqrt{\frac{2\mu V_0}{\hbar^2 k^2}} \exp(-\kappa a/2) \sin(kx), \\ \psi^{(III)}(x) &= C \exp(-\kappa x).\end{aligned}$$

- 因为 $\cot(ka/2) = \cot(ka/2 - p\pi)$, 此处 $p \in \mathbb{N}$. 奇宇称束缚态的能量本征值谱决定于如下代数方程:

$$\cot\left(\frac{ka}{2} - p\pi\right) = -\sqrt{\frac{2\mu V_0}{\hbar^2 k^2} - 1} < 0$$

进一步把 p 看作是正实数 $ka/2\pi$ 中包含的最大非负整数,

$$\left\lfloor \frac{ka}{2\pi} \right\rfloor = p$$

即:

$$p \leq \frac{ka}{2\pi} < p+1, \quad \rightsquigarrow \quad 0 \leq \left(\frac{ka}{2} - p\pi\right) < \pi$$

角度的余切函数仅在二、四象限取负值。所以，能量本征值的存在意味着 $(ka/2 - p\pi)$ 的定义域只能是第二象限：

$$\frac{\pi}{2} \leq \left(\frac{ka}{2} - p\pi \right) < \pi, \quad \rightsquigarrow \quad \left(p + \frac{1}{2} \right) \pi \leq \frac{ka}{2} < (p+1)\pi$$

进而，能量本征值谱的定解方程可改写为²：

$$\begin{aligned} \frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu V_0}} &= \sin \left(\frac{ka}{2} - p\pi \right) \\ &= \cos \left[\frac{ka}{2} - \left(p + \frac{1}{2} \right) \pi \right] = \sin \left[(p+1)\pi - \frac{ka}{2} \right] \end{aligned}$$

奇宇称态的能量本征值谱最终表达为：

$$\frac{ka}{2} = \left(p + \frac{1}{2} \right) \pi + \arccos \frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu V_0}} = (p+1)\pi - \arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu V_0}}$$

式中， $p = 0, 1, 2, \dots$.

²注意： $\sin(\theta) = \sin(\pi - \theta) = \cos(\theta - \pi/2)$.

- 倘若 $\sqrt{2\mu V_0} \gg \hbar k$, 或者极端情形 $V_0 \rightarrow +\infty$, 奇宇称能量本征值谱决定于

$$\frac{ka}{2} = (p+1)\pi, \quad \rightsquigarrow \quad k = 2(p+1)\frac{\pi}{a}, \quad p = 0, 1, 2, \dots$$

此情形下能量本征值谱可明确地表为：

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2\mu} \quad \rightsquigarrow \quad E_p^{(\text{Odd Parity})} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{\mu a^2} (p+1)^2, \quad p = 0, 1, 2, \dots$$

与偶宇称束缚态情形类似, 奇宇称束缚态下粒子也将被有效地束缚在方势阱内部. 归一化的奇宇称能量本征函数系是：

$$\psi_p^{(\text{Odd Parity})}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left[(p+1) \frac{2\pi x}{a} \right] \theta(a/2 - x) \theta(x + a/2)$$

方势阱情形下的非束缚态

倘若 $E > V_0 > 0$, 能量本征函数的一般解是:

$$\begin{aligned}\psi^{(I)}(x) &= A \exp(i\tilde{\kappa}x) + B \exp(-i\tilde{\kappa}x), & \psi^{(II)}(x) &= F \exp(ikx) + G \exp(-ikx), \\ \psi^{(III)}(x) &= C \exp(i\tilde{\kappa}x) + D \exp(-i\tilde{\kappa}x).\end{aligned}$$

式中,

$$\tilde{\kappa} = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V_0)} > 0, \quad k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}} > 0$$

是两个正的实参数. 显然, 处于如此能量本征函数描写的量子态不可能是束缚态. 物理上最常见的非束缚态是所谓散射态.

- 设粒子从左侧入射, 能量本征函数的散射态特解是:

$$\begin{aligned}\psi^{(I)}(x) &= A \exp(i\tilde{\kappa}x) + B \exp(-i\tilde{\kappa}x), & \psi^{(II)}(x) &= F \exp(ikx) + G \exp(-ikx), \\ \psi^{(III)}(x) &= C \exp(i\tilde{\kappa}x).\end{aligned}$$

- 目前考虑的散射态是定态, 此情形下的概率守恒定律为:

$$\frac{dJ(x)}{dx} = 0, \quad \rightsquigarrow \quad J^{(I)}(x) = J^{(III)}(x)$$

式中,

$$J^{(I)}(x) = \frac{i\hbar}{2\mu} \left[\frac{d\psi^{(I)*}(x)}{dx} \psi^{(I)}(x) - \psi^{(I)*}(x) \frac{d\psi^{(I)}(x)}{dx} \right]$$

$$= \frac{\hbar\tilde{\kappa}}{\mu} (|A|^2 - |B|^2),$$

$$J^{(III)}(x) = \frac{i\hbar}{2\mu} \left[\frac{d\psi^{(III)*}(x)}{dx} \psi^{(III)}(x) - \psi^{(III)*}(x) \frac{d\psi^{(III)}(x)}{dx} \right] = \frac{\hbar\tilde{\kappa}}{\mu} |C|^2.$$

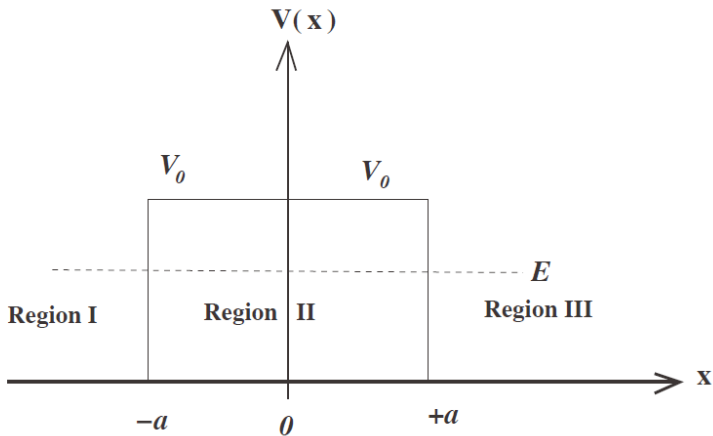
所以, 定态散射问题中的概率守恒定律可表为:

$$|B/A|^2 + |C/A|^2 = 1$$

方势垒

欲研究的体系由如下势能项定义：

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & -a < x < a \\ 0, & \text{elsewhere} \end{cases}$$



方势垒问题中我们仅考虑 $V_0 > E > 0$ 的情形. 由于在 I, III 两区间 (势垒外部) 定态薛定谔方程是:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \psi^{(I,III)}(x)}{dx^2} = E \psi^{(I,III)}(x), \quad \rightsquigarrow \quad \frac{d^2 \psi^{(I,III)}(x)}{dx^2} + k^2 \psi^{(I,III)}(x) = 0$$

式中 $k = \sqrt{2\mu E}/\hbar > 0$, 我们看到:

$$\psi^{(I)}(x) \Big|_{x \rightarrow -\infty} \sim \exp(\pm ikx), \quad \psi^{(III)}(x) \Big|_{x \rightarrow +\infty} \sim \exp(\pm ikx).$$

所以, 方势垒问题中定态薛定谔方程没有束缚态解, 只有散射解:

$$\begin{aligned} \psi^{(I)}(x) &= A \exp(ikx) + B \exp(-ikx), \\ \psi^{(III)}(x) &= C \exp(ikx) + D \exp(-ikx) \end{aligned}$$

- 定态散射过程中的概率守恒定律 $dJ(x)/dx = 0$ 要求:

$$|A|^2 - |B|^2 = |C|^2 - |D|^2, \quad \rightsquigarrow \quad |A|^2 + |D|^2 = |B|^2 + |C|^2$$

概率守恒定律意味着区间 I 中波函数的系数 (A, B) 与区间 III 中波函数的系数 (C, D) 之间存在线性变换.

为了找到这个线性变换, 我们写出区间 II 中定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \psi^{(II)}(x)}{dx^2} + V_0 \psi^{(II)}(x) = E \psi^{(II)}(x)$$

的一般解:

$$\psi^{(II)}(x) = F \exp(\kappa x) + G \exp(-\kappa x), \quad \kappa = \sqrt{\frac{2\mu(V_0 - E)}{\hbar^2}} > 0$$

如此, 波函数及其一阶导数在 $x = -a$ 处的连续性条件写为:

$$A e^{-ika} + B e^{ika} = F e^{-\kappa a} + G e^{\kappa a}, \quad A e^{-ika} - B e^{ika} = -\frac{i\kappa}{k} (F e^{-\kappa a} - G e^{\kappa a})$$

亦即,

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (1 - \frac{i\kappa}{k}) e^{-\kappa a + ika} & (1 + \frac{i\kappa}{k}) e^{\kappa a + ika} \\ (1 + \frac{i\kappa}{k}) e^{-\kappa a - ika} & (1 - \frac{i\kappa}{k}) e^{\kappa a - ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix}$$

类似地, 波函数及其一阶导数在 $x = a$ 处的连续性意味着:

$$F e^{\kappa a} + G e^{-\kappa a} = C e^{ika} + D e^{-ika}, \quad F e^{\kappa a} - G e^{-\kappa a} = \frac{ik}{\kappa} (C e^{ika} - D e^{-ika})$$

亦即,

$$\begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (1 + \frac{ik}{\kappa}) e^{-\kappa a + ika} & (1 - \frac{ik}{\kappa}) e^{-\kappa a - ika} \\ (1 - \frac{ik}{\kappa}) e^{\kappa a + ika} & (1 + \frac{ik}{\kappa}) e^{\kappa a - ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}$$

结合以上两种边界条件, 我们有:

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}$$

式中,

$$M_{11} = \left[\cosh(2\kappa a) + \frac{i\epsilon}{2} \sinh(2\kappa a) \right] \exp(2ika), \quad M_{12} = \frac{i\eta}{2} \sinh(2\kappa a), \\ M_{21} = -\frac{i\eta}{2} \sinh(2\kappa a), \quad M_{22} = \left[\cosh(2\kappa a) - \frac{i\epsilon}{2} \sinh(2\kappa a) \right] \exp(-2ika)$$

矩阵元 M_{ij} 中出现的两个实参数 ϵ 、 η 定义为:

$$\epsilon = \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}, \quad \eta = \frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}.$$

- 不难看到矩阵 M 具有性质:

$$M_{11}^* = M_{22}, \quad M_{12}^* = M_{21}, \quad \det M = 1$$

- 倘若 $D = 0$,

$$A = M_{11}C, \quad B = M_{21}C$$

方势垒问题对应的散射图像是:

$$\Psi(x) = \begin{cases} A \exp(ikx) + B \exp(-ikx), & x < -a \\ C \exp(ikx), & x > a \end{cases}$$

即粒子从左侧入射到方势垒上, 以一定的概率幅从势垒上反射、以另外的概率幅透射过势垒.

对此简单散射问题的有效描写是定义反射系数 $\mathcal{R}$ 与透射系数 $\mathcal{T}$:

$$\mathcal{R} = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{|M_{21}|^2}{|M_{11}|^2}, \quad \mathcal{T} = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{1}{|M_{11}|^2}.$$

因此,

$$\mathcal{R} = \frac{\eta^2 \sinh^2(2\kappa a)}{4 \cosh^2(2\kappa a) + \epsilon^2 \sinh^2(2\kappa a)}, \quad \mathcal{T} = \frac{4}{4 \cosh^2(2\kappa a) + \epsilon^2 \sinh^2(2\kappa a)}$$

概率守恒定律在此情形下表达为:

$$\mathcal{R} + \mathcal{T} = 1$$

- 一般情形下透射系数 $\mathcal{T} \neq 0$, 这个结果是经典力学无法理解的, 是量子力学中著名的**势垒隧穿**效应. 倘若势垒既宽又高, $\kappa a \gg 1$,

$$\cosh(2\kappa a) \approx \sinh(2\kappa a) \approx \frac{1}{2} \exp(2\kappa a)$$

所以,

$$\mathcal{T} \approx 16 \left(\frac{k\kappa}{k + \kappa} \right)^2 \exp(-4\kappa a)$$

一维定态散射问题的形式理论

在方势垒问题中, 势能项可以等价地表为:

$$V(x) = V_0 \theta(a - x) \theta(a + x)$$

定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V_0 \theta(a - x) \theta(a + x) \psi(x) = E \psi(x)$$

在 $x < -a$, $-a < x < a$ 与 $x > a$ 三个区间的一般解是:

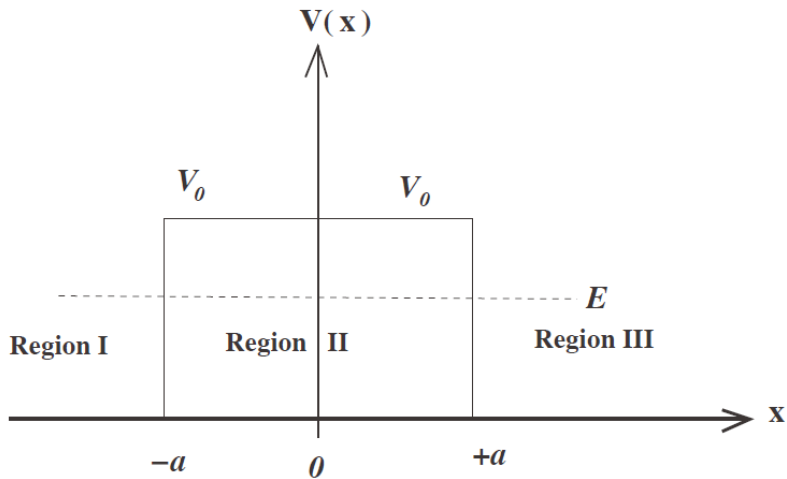
$$\psi^{(I)}(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx), \quad x < -a.$$

$$\psi^{(II)}(x) = F \exp(\kappa x) + G \exp(-\kappa x), \quad -a < x < a.$$

$$\psi^{(III)}(x) = C \exp(ikx) + D \exp(-ikx), \quad x > a.$$

式中,

$$k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}} > 0, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2\mu(V_0 - E)}{\hbar^2}} > 0$$



- 在方势垒的定态散射问题中, 我们常假设势垒一侧 (例如区间 III) 的量子态已知. 如此, 势垒另一侧的量子态系数 (A, B) 可通过线性变换与已知量子态的系数 (C, D) 联系起来:

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}, \quad M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix}$$

- 或者, 从势垒出射的波 (outgoing) 的系数 (B, C) 可通过线性变换与入射波 (incoming) 的系数 (A, D) 联系起来:

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix}$$

- 线性变换 M 或者 S 完全包含了所有的定态散射信息. 例如在 $D = 0$ 情形下,

$$\mathcal{T} = \frac{1}{|M_{11}|^2} = |S_{21}|^2$$

那么, 如何确定 M 矩阵或者 S 矩阵? 简单的散射问题中, 某些矩阵元可通过势能间断点处波函数及其一阶空间导数的连续性条件确定.

- S 矩阵称为散射矩阵. 根据概率守恒定律, 我们有:

$$\begin{pmatrix} B^* & C^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = |B|^2 + |C|^2 = |A|^2 + |D|^2 = \begin{pmatrix} A^* & D^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix}$$

另一方面, 按照 S 矩阵的定义式, 我们有:

$$\begin{pmatrix} B^* & C^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A^* & D^* \end{pmatrix} S^\dagger S \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix}$$

比较以上二式即知:

$$S^\dagger S = I$$

所以, 散射矩阵是幺正矩阵³. 2×2 的幺正矩阵包含 $2^2 = 4$ 个实参数. S 矩阵可以一般性地写作:

$$S = \begin{pmatrix} u \exp(i\alpha) & i\sqrt{1-u^2} \exp(i\beta) \\ i\sqrt{1-u^2} \exp[i(\alpha - \beta + \gamma)] & u \exp(i\gamma) \end{pmatrix}$$

其行列式为 $\det S = \exp[i(\alpha + \gamma)]$, $\rightsquigarrow |\det S| = 1$.

³通常认为矩阵 S 是有逆矩阵的.

- M 矩阵与 S 矩阵不是独立的. 按照 S 矩阵的定义, 势垒出射波的系数 B 与 C 表为:

$$B = S_{11}A + S_{12}D, \quad C = S_{21}A + S_{22}D$$

反解此方程组, 把势垒左侧波函数的系数 A 、 B 用右侧波函数的系数 C 、 D 表达出来, 即有

$$A = \frac{1}{S_{21}}C - \frac{S_{22}}{S_{21}}D, \quad B = \frac{S_{11}}{S_{21}}C - \frac{\det S}{S_{21}}D$$

由于 S 是幺正矩阵,

$$S_{11}^* = \frac{S_{22}}{\det S}, \quad S_{12}^* = -\frac{S_{21}}{\det S}, \quad S_{21}^* = -\frac{S_{12}}{\det S}, \quad S_{22}^* = \frac{S_{11}}{\det S}$$

所以, 系数 B 的表达式可改写为:

$$B = \frac{S_{11}}{S_{21}}C + \frac{1}{S_{12}^*}D$$

把本页的两个蓝色方程与 M 矩阵的定义式做比较, 即知:

$$M_{11} = \frac{1}{S_{21}}, \quad M_{12} = -\frac{S_{22}}{S_{21}}, \quad M_{21} = \frac{S_{11}}{S_{21}}, \quad M_{22} = \frac{1}{S_{12}^*}.$$

对称性对 S 矩阵的制约

- 方势垒问题中, 能量本征值 E 明显是简并的. 倘若,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V_0\theta(a-x)\theta(a+x)\psi(x) = E\psi(x)$$

则必有:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi^*(x)}{dx^2} + V_0\theta(a-x)\theta(a+x)\psi^*(x) = E\psi^*(x)$$

即 $\psi(x)$ 与 $\psi^*(x)$ 是定态薛定谔方程属于同一能量本征值 E 的本征函数.

$\psi(x)$ 在势垒外部区间的一般解是:

$$\psi^{(I)}(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx), \quad x < -a.$$

$$\psi^{(III)}(x) = C \exp(ikx) + D \exp(-ikx), \quad x > a.$$

在 $\psi(x)$ 中,

- 1 $A \exp(ikx)$ 与 $D \exp(-ikx)$ 是势垒的入射波.
- 2 $B \exp(-ikx)$ 与 $C \exp(ikx)$ 是势垒的出射波.

所以,

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix}, \quad S^\dagger = S^{-1}.$$

但是, $\psi^*(x)$ 在势垒外部区间的一般解是:

$$\begin{aligned} [\psi^{(I)}(x)]^* &= A^* \exp(-ikx) + B^* \exp(ikx), & x < -a. \\ [\psi^{(III)}(x)]^* &= C^* \exp(-ikx) + D^* \exp(ikx), & x > a. \end{aligned}$$

在 $\psi^*(x)$ 中,

- ① $B^* \exp(ikx)$ 与 $C^* \exp(-ikx)$ 是势垒的入射波.
- ② $A^* \exp(-ikx)$ 与 $D^* \exp(ikx)$ 是势垒的出射波.

所以,

$$\begin{pmatrix} A^* \\ D^* \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} B^* \\ C^* \end{pmatrix} \quad \rightsquigarrow \quad \begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = S^T \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix}$$

以上诸式中的 S 是同一个散射矩阵. 比较以上二蓝色方程, 可知 S 矩阵是对称矩阵 $S^T = S$. $\rightsquigarrow S_{12} = S_{21}$.

- 此外, 本节所考虑的方势垒问题还存在着空间反演对称性. 倘若,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V_0\theta(a-x)\theta(a+x)\psi(x) = E\psi(x)$$

则必有:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi(-x)}{dx^2} + V_0\theta(a-x)\theta(a+x)\psi(-x) = E\psi(-x)$$

即 $\psi(x)$ 与 $\psi(-x)$ 是定态薛定谔方程属于同一能量本征值 E 的本征函数.

$\psi(x)$ 在势垒外部区间的一般解是:

$$\psi^{(I)}(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx), \quad x < -a.$$

$$\psi^{(III)}(x) = C \exp(ikx) + D \exp(-ikx), \quad x > a.$$

因此, $\psi(-x)$ 在势垒外部区间的一般解是:

$$\psi^{(III)}(-x) = C \exp(-ikx) + D \exp(ikx), \quad x < -a.$$

$$\psi^{(I)}(-x) = A \exp(-ikx) + B \exp(ikx), \quad x > a.$$

在 $\psi(x)$ 中,

① $A \exp(ikx)$ 与 $D \exp(-ikx)$ 是势垒的入射波.

② $B \exp(-ikx)$ 与 $C \exp(ikx)$ 是势垒的出射波.

所以,

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix}$$

但在 $\psi(-x)$ 中,

① $D \exp(ikx)$ 与 $A \exp(-ikx)$ 是势垒的入射波.

② $C \exp(-ikx)$ 与 $B \exp(ikx)$ 是势垒的出射波.

所以,

$$\begin{pmatrix} C \\ B \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} D \\ A \end{pmatrix}, \quad \rightsquigarrow \begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{22} & S_{21} \\ S_{12} & S_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix}$$

比较本页的两个蓝色方程, 可知: $S_{11} = S_{22}$, $S_{12} = S_{21}$. 此对称性允许我们把 S 矩阵确定到仅含两个依赖于物理资料的实参数:

$$S = \begin{pmatrix} u & i\sqrt{1-u^2} \\ i\sqrt{1-u^2} & u \end{pmatrix} \exp(i\beta)$$

戴尔塔函数势阱

现在欲考虑的体系是：质量为 μ 的微观粒子在一个由狄拉克 δ -函数表征的窄势阱中运动，

$$V(x) = -g \delta(x)$$

式中约定耦合常数 $g > 0$ 。显然， $[g] = \text{能量} \times \text{长度}$ 。

- 1 回忆经典力学给出的氢原子势能公式（高斯单位制）

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \quad \rightsquigarrow \quad [e^2] = \text{能量} \times \text{长度}$$

倘若 $g = e^2$ ，则 δ -势阱表征的玩具模型可视为一维氢原子。

能量本征值方程是：

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

坐标原点 $x = 0$ 是势能 $V(x) = -g\delta(x)$ 的奇异点.

- ① 尽管如此, 波函数的概率诠释允许我们仍然假定波函数、例如能量本征函数 $\psi(x)$ 在 $x = 0$ 点连续

$$\psi(0) = \psi(0^+) = \psi(0^-)$$

并取有限值.

- ② 但我们没有理由假定波函数的一阶空间导数 $\psi'(x)$ 也在 $x = 0$ 点连续. 事实上, 求定态薛定谔方程在 $x = 0$ 邻域中对坐标 x 的定积分并注意

$$\int_{-\epsilon}^{\epsilon} E\psi(x)dx \approx 2\epsilon E\psi(0) \approx 0$$

我们有:

$$\left[\frac{d\psi(x)}{dx} \right]_{x=\epsilon} - \left[\frac{d\psi(x)}{dx} \right]_{x=-\epsilon} + \frac{2\mu g}{\hbar^2} \psi(0) = 0$$

戴尔塔势阱束缚态

在离开坐标原点的地点, $x \neq 0$, 定态薛定谔方程退化为:

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

存在束缚态使得 $\psi(x)|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0$ 的必要条件是 $E < 0$. 此情形下定态薛定谔方程可改写为

$$\psi''(x) - \kappa^2 \psi(x) = 0, \quad \kappa := \sqrt{-\frac{2\mu E}{\hbar^2}} > 0$$

其满足束缚态边界条件的一般解是:

$$\psi(x) = A \theta(x) \exp(-\kappa x) + B \theta(-x) \exp(\kappa x)$$

施加 $x = 0$ 点波函数的连续性和波函数一阶导数的跃变条件,

$$A = B, \quad -\kappa(A + B) + \frac{2\mu g}{\hbar^2} A = 0$$

所以,

$$B = A, \quad \kappa = \frac{\mu g}{\hbar^2}$$

换言之, $E < 0$ 情形下 δ 势阱中的确存在着一个束缚态. 粒子的能量本征值是:⁴

$$E = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \kappa^2 = -\frac{\mu g^2}{2\hbar^2}$$

相应的能量本征函数为:

$$\psi(x) = A \theta(x) \exp(-\kappa x) + A \theta(-x) \exp(\kappa x)$$

- ① $\psi(x)$ 具有偶宇称, $\psi(x) = \psi(-x)$.
- ② 常数 A 可视为波函数的归一化常数. 因此,

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 2|A|^2 \int_0^{\infty} \exp(-2\kappa x) dx = \frac{|A|^2}{\kappa}, \quad \rightsquigarrow A = \sqrt{\kappa}$$

⁴倘若 $g = e^2$, 此能量本征值恰为玻尔氢原子能级公式中的基态能量.

戴尔塔势阱散射态

倘若 $E > 0$, 则定态薛定谔方程在离开坐标原点的地点 ($x \neq 0$) 表达为:

$$\psi''(x) + k^2 \psi(x) = 0, \quad k := \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}} > 0$$

此情形下束缚态条件 $\psi(x)|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0$ 不可能满足. 定态薛定谔方程允许存在散射态解:

$$\psi(x) = \theta(-x) \left[A \exp(ikx) + B \exp(-ikx) \right] + \theta(x) \left[C \exp(ikx) \right]$$

① 概率守恒定律意味着:

$$|A|^2 - |B|^2 = |C|^2$$

施加 $x = 0$ 点波函数的连续性和波函数一阶导数的跃变条件:

$$A + B = C, \quad ik(C - A + B) + \frac{2\mu g}{\hbar^2} C = 0$$

解之得：

$$\frac{B}{A} = i \frac{\mu g}{k \hbar^2} \left[1 - i \frac{\mu g}{k \hbar^2} \right]^{-1}, \quad \frac{C}{A} = \left[1 - i \frac{\mu g}{k \hbar^2} \right]^{-1}.$$

δ -势阱的反射系数与透射系数分别为：

$$\mathcal{R} := \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \left(\frac{\mu g}{k \hbar^2} \right)^2 \left[1 + \left(\frac{\mu g}{k \hbar^2} \right)^2 \right]^{-1} = \frac{\mu g^2}{2E \hbar^2 + \mu g^2}$$

$$\mathcal{T} := \left| \frac{C}{A} \right|^2 = \left[1 + \left(\frac{\mu g}{k \hbar^2} \right)^2 \right]^{-1} = \frac{2E \hbar^2}{2E \hbar^2 + \mu g^2}$$

显然, $\mathcal{R} + \mathcal{T} = 1$.

观察以上反射、透射系数, 我们看到：

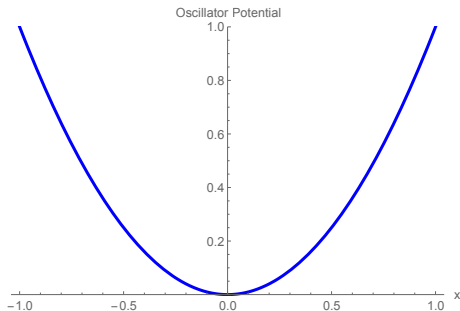
- ❶ 在 $E > 0$ 情形下, 无论 E 多么小, 粒子总有一定的概率透射过 δ -势阱.
- ❷ 只要 E 的取值不是趋于无穷大, 粒子总有一定的概率被 δ -势阱反射.

简谐振子

欲研究的量子力学体系由如下势能分布描写：

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \quad -\infty < x < +\infty$$

当简谐振子处在束缚态时，其能量本征值 E 的取值范围是 $0 \leq E < \infty$.



简谐振子量子态的定态 Schrödinger 方程是：

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

它正是振子的能量本征值方程. 为简洁起见, 我们把它重新表达为：

$$0 = -\frac{E}{\hbar\omega/2} \psi + \frac{m\omega}{\hbar} x^2 \psi - \frac{\hbar}{m\omega} \psi''$$

可以引入两个无量纲的参数 ξ 和 λ ,

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

把简谐振子的能量本征方程改写为：

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

下面的任务演变成在束缚态条件下求解此方程. $\xi = \pm\infty$ 是谐振子的能量本征值方程

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

的非正则奇点. 为了得到束缚态解, 需要分析方程在 $\xi \rightarrow \pm\infty$ 处的渐近行为. 首先注意到方程可以等价地写作:

$$\left[\frac{d}{d\xi} - \xi \right] \left[\frac{d}{d\xi} + \xi \right] \psi(\xi) + (\lambda - 1)\psi(\xi) = 0$$

当 $\xi \rightarrow \pm\infty$ 时, 此方程左端的最后一项 $(\lambda - 1)\psi$ 可以忽略. 如此, 在 $\xi \rightarrow \pm\infty$ 区域内,

$$\left[\frac{d}{d\xi} + \xi \right] \psi(\xi) \approx 0 \quad \rightsquigarrow \quad \psi(\xi) \approx e^{-\xi^2/2}$$

这一渐近解符合束缚态条件.

不妨设简谐振子能量本征值方程符合束缚态条件的严格解具有形式：

$$\psi(x) = e^{-\xi^2/2} u(\xi)$$

由此，谐振子的能量本征值方程转换为待定函数 $u(\xi)$ 服从数学物理中著名的厄米方程：

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

$\xi = 0$ 点是厄米方程的常点. 可以在其邻域内求方程的幂级数解：

$$u(\xi) = \sum_{k=0}^{+\infty} c_k \xi^k, \quad |\xi| < \infty$$

系数 c_k 满足递推关系：

$$c_{k+2} = \frac{2k - \lambda + 1}{(k+1)(k+2)} c_k, \quad k = 0, 1, 2 \dots$$

显然，所有偶次幂项的系数都可以表示为 c_0 的倍数，而所有奇次幂项的系数都可以表示为 c_1 的倍数。

令 $\lambda = 2n + 1$, 则有:

$$c_{2k} = (-2)^k \frac{n(n-2) \cdots (n-2k+4)(n-2k+2)}{(2k)!} c_0$$

$$c_{2k+1} = (-2)^k \frac{(n-1)(n-3) \cdots (n-2k+3)(n-2k+1)}{(2k+1)!} c_1$$

式中 $k = 1, 2, 3, \dots$. 把 c_0 和 c_1 作为两个任意常数, 从而求得厄米方程的两个线性无关的级数解是:

$$u_1(\xi) = \sum_{k=0}^{+\infty} c_{2k} \xi^{2k}, \quad u_2(\xi) = \sum_{k=0}^{+\infty} c_{2k+1} \xi^{2k+1}$$

现在考察所得级数解的收敛性. 解在 $\xi \rightarrow \infty$ 区域中的渐近行为取决于 $k \rightarrow +\infty$ 的项的贡献. $k \rightarrow +\infty$ 时, $c_{k+2}/c_k \sim 2/k$. 对于 $k = 2m$ (偶数) 的情形, $c_{2m+2}/c_{2m} \approx 1/m$, 所以,

$$u_1(\xi) \Big|_{\xi \rightarrow \infty} \approx \sum_{m=M}^{\infty} \frac{\xi^{2m}}{m!} \sim e^{\xi^2}$$

同理,

$$u_2(\xi) \Big|_{\xi \rightarrow \infty} \approx \xi e^{\xi^2}$$

用这样的无穷级数解构造的谐振子波函数,

$$\psi(x) = e^{-\xi^2/2} u(\xi) \sim e^{\xi^2/2}$$

显然不满足束缚态波函数在无穷远处应该满足的边界条件.

为了得到物理上可以接受的波函数, $u_1(\xi)$ 和 $u_2(\xi)$ 两个无穷级数解中至少有一个须中断为多项式. 从级数解系数的表达式可知, 此情形只有在参数 n 取非负整数时才能实现. 所以, 处于束缚态的简谐振子的能级是量子化的:

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

当 n 为偶数时, $u_1(\xi)$ 中断为多项式. 当 n 为奇数时, $u_2(\xi)$ 中断为多项式. 这些多项式称为厄米多项式, 习惯上规定多项式的最高幂次项的系数为 $c_n = 2^n$.

厄米多项式:

不难证明, 厄米多项式 $H_n(\xi)$ 有如下的母函数公式:

$$e^{-s^2+2\xi s} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n$$

按此公式,

$$\begin{aligned} H_n(\xi) &= \left. \frac{\partial^n}{\partial s^n} e^{-s^2+2\xi s} \right|_{s=0} = \left. \frac{\partial^n}{\partial s^n} e^{-(\xi-s)^2+\xi^2} \right|_{s=0} = e^{\xi^2} \left. \frac{\partial^n e^{-(\xi-s)^2}}{\partial s^n} \right|_{s=0} \\ &= (-1)^n e^{\xi^2} \left. \frac{\partial^n e^{-(\xi-s)^2}}{\partial \xi^n} \right|_{s=0} \\ &= (-1)^n e^{\xi^2} \frac{\partial^n e^{-\xi^2}}{\partial \xi^n} \end{aligned}$$

此式正是厄米多项式的统一表达式. 它的几个特例是:

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

利用母函数公式计算积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-s^2+2\xi s} e^{-t^2+2\xi t} e^{-\xi^2} d\xi = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^m t^n}{m! n!} \int_{-\infty}^{+\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi$$

可以得到厄米多项式服从的正交归一关系. 显然, 上式左端的积分不难完成:

$$\begin{aligned} \text{LHS} &= e^{-s^2-t^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi e^{-\xi^2+2(s+t)\xi} = e^{2st} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi e^{-[\xi-(s+t)]^2} \\ &= \sqrt{\pi} e^{2st} = \sqrt{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^n s^n t^n}{n!} \end{aligned}$$

比较两端知:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi} 2^n \cdot n! \delta_{mn}$$

这就是厄米多项式的正交性公式.

以此为依托可证, 简谐振子的正交归一的能量本征函数是:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n \cdot n!}} e^{-\alpha^2 x^2 / 2} H_n(\alpha x), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

其中的参数 $\alpha = \sqrt{m\omega/\hbar}$ 具有长度倒数的量纲. 波函数的正交归一条件表为:

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

点评:

- ① $\psi_n(x)$ 是哈密顿算符属于本征值 $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ 的本征函数, 不简并.
- ② 由于谐振子势能具有空间反射对称性, $\psi_n(x)$ 必有确定的宇称. 事实上,

$$\psi_n(-x) = (-1)^n \psi_n(x)$$

简谐振子的基态:

- ① 简谐振子的基态能量是:

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \neq 0$$

称为零点能 (zero-point energy). 基态能量不为零是微观简谐振子具有波动性的表现.

- ② 简谐振子的基态波函数是:

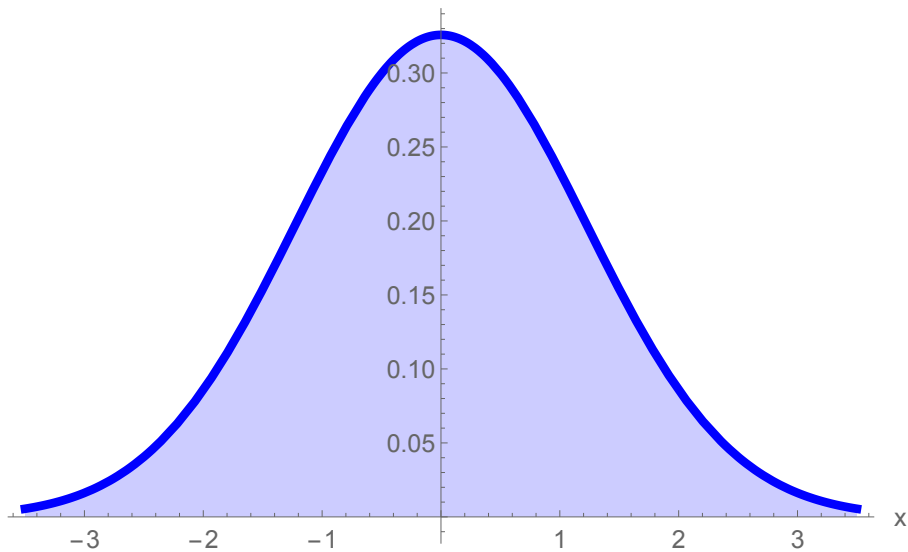
$$\psi_0(x) = \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}} e^{-\alpha^2 x^2 / 2}$$

- ③ 处于基态的谐振子在空间的概率分布为:

$$\rho_0(x) = |\psi_0(x)|^2 = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha^2 x^2}$$

这是一个高斯分布, 在坐标原点 ($x = 0$) 处找到粒子的概率最大.

$$|\psi_0(x,0)|^2 = \frac{1}{\sqrt{3\pi}} e^{-x^2/3}$$



$\alpha^{-1} = \sqrt{\hbar/m\omega}$ 是谐振子的特征长度:

- ① 当 $x = \pm\alpha^{-1}$ 时,

$$V(x) \Big|_{x=\pm 1/\alpha} = \frac{m\omega^2}{2\alpha^2} = \hbar\omega/2 = E_0$$

- ② 倘若按照 Newton 力学的观点, $|x| > \alpha^{-1}$ 是经典禁区, 基态谐振子只允许在 $|x| \leq \alpha^{-1}$ 的区间内运动.
- ③ 按照量子力学中波函数的概率诠释, 简谐振子仍有一定的概率处在经典禁区, 相应的概率为:

$$P = 2 \int_{\alpha^{-1}}^{+\infty} dx |\psi_0(x)|^2 = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_{\alpha^{-1}}^{+\infty} dx e^{-\alpha^2 x^2} \approx 0.157$$

这一结果反映的仍是微观简谐振子的波动性.

简谐振子能量本征值问题的狄拉克解法：

一维量子力学简谐振子由如下 Hamilton 算符定义，

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2, \quad [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$$

其本征值方程

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

既可以在选定表象后求解⁵，也可以不选定表象、纯粹使用算符满足的对易关系进行代数求解。

狄拉克代数解法的要点是设法将 $\hat{H}$ 做因式分解：

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2} \left[\frac{\hat{p}^2}{m\hbar\omega} + \frac{m\omega\hat{x}^2}{\hbar} \right] \hbar\omega \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} + i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x} \right] \left[\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} - i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x} \right] \hbar\omega + \frac{1}{2}\hbar\omega\end{aligned}$$

⁵前面我们选择了位置表象，把此本征值方程约化成为了一个二阶常微分方程。

引入两个新的、无量纲的线性算符：

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

显然, $\hat{a}$ 与 $\hat{a}^\dagger$ 均不是厄米算符, 但它们互为厄米共轭算符. 二者的对易关系为:

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= \frac{1}{2} \left[\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} - i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x}, \frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} + i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x} \right] \\ &= \frac{i}{\hbar} [\hat{p}, \hat{x}] \\ &= \hat{I} \end{aligned}$$

完整的对易关系集合是:

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{I}, \quad [\hat{a}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] = 0$$

利用 $\hat{a}$ 与 $\hat{a}^\dagger$, 简谐振子的哈密顿算符可重新表为:

$$\hat{H} = \left[\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega = \left[\hat{N} + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega$$

式中,

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$$

点评:

- ① $\hat{N}$ 是厄米算符, $\hat{N}^\dagger = \hat{N}$.
- ② $[\hat{N}, \hat{H}] = 0$. 因此, $\hat{N}$ 与哈密顿算符 $\hat{H}$ 具有共同的本征态矢量.
- ③ $\hat{N}$ 与 $\hat{a}$, $\hat{a}^\dagger$ 的对易关系为⁶:

$$[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}, \quad [\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger$$

- ④ 若右矢 $|n\rangle$ 为厄米算符 $\hat{N}$ 属于本征值 n 的归一化本征态矢,
 $\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$, $\langle n|n\rangle = 1$, 则不难看到:

$$n = n\langle n|n\rangle = \langle n|\hat{N}|n\rangle = \langle n|\hat{a}^\dagger \hat{a}|n\rangle = |\hat{a}|n\rangle|^2, \quad \rightsquigarrow n \geq 0$$

⁶请各位自行检验.

• 那么, 算符 $\hat{N}$ 以及 $\hat{a}$, $\hat{a}^\dagger$ 各自有什么物理意义呢?

对易关系 $[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}$ 与 $[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger$ 告诉我们: 若 $\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$, 则有:

$$\begin{aligned}\hat{N}\hat{a}|n\rangle &= [\hat{N}, \hat{a}]|n\rangle + \hat{a}\hat{N}|n\rangle \\ &= -\hat{a}|n\rangle + \hat{a}n|n\rangle \\ &= (n-1)\hat{a}|n\rangle \\ \hat{N}\hat{a}^\dagger|n\rangle &= [\hat{N}, \hat{a}^\dagger]|n\rangle + \hat{a}^\dagger\hat{N}|n\rangle \\ &= \hat{a}^\dagger|n\rangle + \hat{a}^\dagger n|n\rangle \\ &= (n+1)\hat{a}^\dagger|n\rangle\end{aligned}$$

一维量子力学体系的束缚态能级不简并. 所以, 以上两式的成立意味着:

$$\hat{a}|n\rangle = \lambda(n)|n-1\rangle, \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \nu(n)|n+1\rangle$$

换言之, $\hat{a}$ 是算符 $\hat{N}$ 本征值的降算符, 而 $\hat{a}^\dagger$ 是算符 $\hat{N}$ 本征值的升算符.

系数 $\lambda(n)$ 与 $\nu(n)$ 可用如下方法确定. 设 $\hat{N}$ 的本征态矢均满足归一化条件, 如此即有:

$$\begin{aligned} |\lambda(n)|^2 &= [\lambda(n)^* \langle n-1|] \cdot [\lambda(n) |n-1\rangle] \\ &= \langle n|\hat{a}^\dagger a|n\rangle \\ &= \langle n|\hat{N}|n\rangle \\ &= n \qquad \rightsquigarrow \lambda(n) = \sqrt{n} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |\nu(n)|^2 &= [\nu(n)^* \langle n+1|] \cdot [\nu(n) |n+1\rangle] \\ &= \langle n|a\hat{a}^\dagger|n\rangle \\ &= \langle n|(\hat{N} + \hat{I})|n\rangle \\ &= n+1 \qquad \rightsquigarrow \nu(n) = \sqrt{n+1} \end{aligned}$$

所以,

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$$

$\hat{a}$ 作为厄米算符 $\hat{N}$ 的本征值的降算符,

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$$

我们看到:

$$(\hat{a})^2|n\rangle = \sqrt{n(n-1)}|n-2\rangle, \quad (\hat{a})^3|n\rangle = \sqrt{n(n-1)(n-2)}|n-3\rangle$$

$$(\hat{a})^4|n\rangle = \sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)}|n-4\rangle$$

$$(\hat{a})^5|n\rangle = \sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)}|n-5\rangle$$

...

由于 $\hat{N}$ 的本征值非负, 上述通过降算符作用获取 $\hat{N}$ 属于较低本征值的本征态矢量的过程不可能无限制的持续下去. $\hat{N}$ 必定存在着最小的本征值 n_G , 其对应的本征态 $|n_G\rangle$ 使得降算符的作用终止:⁷

$$\hat{a}|n_G\rangle = 0$$

比较本页两个红色方程, 可知 $n_G = 0$.

⁷ $|n_G\rangle$ 即为算符 $\hat{N}$ 的基态.

所以, 厄米算符 $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ 的本征值只能取非负整数:

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

鉴于此, 常称 $\hat{N}$ 为能级的占有数算符. 不难验证⁸:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle$$

❶ 一维量子力学简谐振子能量本征值问题的解为:

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad E_n = \left[n + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega,$$

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

⁸请各位自行检验.

简谐振子的基态 $|0\rangle$:

简谐振子的基态 $|0\rangle$ 是占有数算符 $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ 属于本征值 $n = 0$ 的本征态, 满足条件:

$$\hat{a}|0\rangle = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \hat{H}|0\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega |0\rangle$$

下面我们在 $|0\rangle$ 态下检验海森堡不确定度关系是否成立. 因为,

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

我们看到:

$$\begin{aligned}\hat{x} &= i\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} [\hat{a} - \hat{a}^\dagger] \\ \hat{p} &= \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} [\hat{a} + \hat{a}^\dagger]\end{aligned}$$

位置坐标算符与动量算符在能量本征态 $|n\rangle$ 上的作用结果是：

$$\begin{aligned}\hat{x}|n\rangle &= i\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}[\sqrt{n}|n-1\rangle - \sqrt{n+1}|n+1\rangle] \\ \hat{p}|n\rangle &= \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}[\sqrt{n}|n-1\rangle + \sqrt{n+1}|n+1\rangle]\end{aligned}$$

进而，

$$\begin{aligned}\hat{x}^2|n\rangle &= -\frac{\hbar}{2m\omega}[\hat{a} - \hat{a}^\dagger][\sqrt{n}|n-1\rangle - \sqrt{n+1}|n+1\rangle] \\ &= -\frac{\hbar}{2m\omega}\left[\sqrt{n(n-1)}|n-2\rangle - (2n+1)|n\rangle \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{(n+1)(n+2)}|n+2\rangle\right] \\ \hat{p}^2|n\rangle &= \frac{\hbar m\omega}{2}[\hat{a} + \hat{a}^\dagger][\sqrt{n}|n-1\rangle + \sqrt{n+1}|n+1\rangle] \\ &= \frac{\hbar m\omega}{2}\left[\sqrt{n(n-1)}|n-2\rangle + (2n+1)|n\rangle \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{(n+1)(n+2)}|n+2\rangle\right]\end{aligned}$$

厄米算符属于不同本征值的本征矢量相互正交,

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$$

所以:

$$\begin{aligned}\langle n|\hat{x}|n\rangle &= \langle n|\hat{p}|n\rangle = 0, & \langle n|\hat{x}^2|n\rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega}(2n+1), \\ \langle n|\hat{p}^2|n\rangle &= \frac{m\hbar\omega}{2}(2n+1).\end{aligned}$$

特别地, 对于简谐振子的基态 $|0\rangle$ 而言:

$$\langle 0|\hat{x}|0\rangle = \langle 0|\hat{p}|0\rangle = 0, \quad \langle 0|\hat{x}^2|0\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}, \quad \langle 0|\hat{p}^2|0\rangle = \frac{m\hbar\omega}{2}.$$

因此, $|0\rangle$ 态下谐振子位置坐标与动量的涨落分别为:

$$(\Delta x)_0 = \sqrt{\langle 0|\hat{x}^2|0\rangle - \langle 0|\hat{x}|0\rangle^2} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$$

$$(\Delta p)_0 = \sqrt{\langle 0|\hat{p}^2|0\rangle - \langle 0|\hat{p}|0\rangle^2} = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}$$

联立以上二式可知：

$$(\Delta x)_0 (\Delta p)_0 = \frac{\hbar}{2}$$

提醒：

- ① 把上式与任意态下位置坐标和动量涨落满足的不确定度关系做比较，

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

可知简谐振子的基态是最小不确定量子态。换言之， $|0\rangle$ 是最接近经典状态的量子态，这类量子态统称为**相干态**。

位置表象中简谐振子的能量本征函数 $\psi_n(x)$:

现在考虑计算位置表象中简谐振子的能量本征函数系.

- 首先计算基态波函数 $\psi_0(x) = \langle x|0\rangle$. 依前述,

$$\hat{a}|0\rangle = 0$$

所以,

$$\begin{aligned} 0 &= \langle x|\hat{a}|0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle x| \left[\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} - i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} \right] |0\rangle \end{aligned}$$

借助于位置算符本征矢量系的完备性关系,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx |x\rangle \langle x| = 1$$

可以把基态波函数满足的方程重新表达为：

$$\begin{aligned} 0 &= \langle x | \left[\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} - i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} \right] | 0 \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dy \langle x | \left[\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} - i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} \right] | y \rangle \langle y | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \langle x | \hat{p} | y \rangle \psi_0(y) - i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \langle x | \hat{x} | y \rangle \psi_0(y) \end{aligned}$$

因为，

$$\langle x | \hat{p} | y \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \delta(x-y), \quad \langle x | \hat{x} | y \rangle = x \delta(x-y)$$

上述方程最终化为如下一阶常微分方程：

$$\psi'_0(x) + \alpha^2 x \psi_0(x) = 0, \quad \left\{ \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \right\}$$

$\psi_0(x)$ 满足的微分方程可以改写为：

$$\frac{d\psi_0(x)}{\psi_0(x)} = -\alpha^2 x dx, \quad \rightsquigarrow \quad d[\ln \psi_0(x)] = -\frac{\alpha^2}{2} dx^2$$

其解为：

$$\psi_0(x) = \mathcal{N} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$

基态波函数的归一化条件

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \|\psi_0(x)\|^2 = \|\mathcal{N}\|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha^2 x^2} = \|\mathcal{N}\|^2 \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha}$$

允许我们把归一化常数 $\mathcal{N}$ 选择为：

$$\mathcal{N} = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} \quad \rightsquigarrow \quad \psi_0(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$

它正是我们期望的结论.

- 接着计算简谐振子任一能量本征态 $|n\rangle$ 在位置表象中的波函数:

$$\psi_n(x) = \langle x|n\rangle$$

注意到:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle$$

我们有,

$$\psi_n(x) = \langle x|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle x|(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \langle x|(\hat{a}^\dagger)^n|y\rangle \psi_0(y)$$

根据

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} + i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} \right]$$

以及

$$\langle x|\hat{p}|y\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\delta(x-y), \quad \langle x|\hat{x}|y\rangle = x\delta(x-y)$$

推知：

$$\begin{aligned}\langle x|\hat{a}^\dagger|y\rangle &= -\frac{i}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\frac{\partial}{\partial x} - \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right]\delta(x-y) \\ &= -\frac{i}{\sqrt{2}}\left[\frac{1}{\alpha}\frac{\partial}{\partial x} - \alpha x\right]\delta(x-y)\end{aligned}$$

式中，

$$\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

$$\begin{aligned}
\langle x | (\hat{a}^\dagger)^2 | y \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dz \langle x | \hat{a}^\dagger | z \rangle \langle z | \hat{a}^\dagger | y \rangle \\
&= \left[-\frac{i}{\sqrt{2}} \right]^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dz \left[\frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial x} - \alpha x \right] \delta(x - z) \\
&\quad \cdot \left[\frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial z} - \alpha z \right] \delta(z - y) \\
&= \left[\frac{1}{\sqrt{2} i} \right]^2 \left[\frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial x} - \alpha x \right] \\
&\quad \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dz \delta(x - z) \left[\frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial z} - \alpha z \right] \delta(z - y) \\
&= \left[\frac{1}{\sqrt{2} i} \right]^2 \left[\frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial x} - \alpha x \right]^2 \delta(x - y)
\end{aligned}$$

以此类推, 有:

$$\langle x | (\hat{a}^\dagger)^n | y \rangle = \frac{1}{\sqrt{2^n} i^n} \left(\frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial x} - \alpha x \right)^n \delta(x - y), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

把此式代入到前面 $\psi_n(x)$ 的表达式中, 即有:

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{2^n n!} i^n} \left(\frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial x} - \alpha x \right)^n \psi_0(x) \\ &= (-i)^n \sqrt{\frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}}} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} - \xi \right)^n e^{-\xi^2/2} \\ &= i^n \mathcal{N}_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} \end{aligned}$$

式中 $\xi = \alpha x$, $n \in \mathbb{Z}^+$, 而

$$\mathcal{N}_n = \sqrt{\frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}}}$$

是 $\psi_n(x)$ 的归一化常数.

式中 $H_n(\xi)$ 是厄米多项式,

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2/2} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} - \xi \right)^n e^{-\xi^2/2}$$

容易验证, $\psi_n(x)$ 的上述表达式在波函数的概率诠释的意义下等价于前面通过求解常微分方程得到的结果.

❶ 不难验证存在着如下数学恒等式 (Optional):

$$e^{-\xi^2/2} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} - \xi \right)^n e^{-\xi^2/2} = \frac{\partial^n}{\partial \xi^n} e^{-\xi^2}$$

费米简谐振子

众所周知，自然界中的基本粒子划分为玻色子和费米子两种。简谐振子也可区分为玻色型谐振子与费米型谐振子。**玻色谐振子的哈密顿算符定义为：**

$$\hat{H}_B = \frac{1}{2} \hbar \omega \left(\hat{a}_B^\dagger \hat{a}_B + \hat{a}_B \hat{a}_B^\dagger \right)$$

$\hat{a}_B^\dagger$ 与 $\hat{a}_B$ 是占有数算符 $\hat{N}_B = \hat{a}_B^\dagger \hat{a}_B$ 本征值的升降算符，满足对易关系：

$$\left[\hat{a}_B, \hat{a}_B^\dagger \right] = \hat{I}, \quad \left[\hat{a}_B, \hat{a}_B \right] = \left[\hat{a}_B^\dagger, \hat{a}_B^\dagger \right] = 0.$$

- $\hat{H}_B$ 可通过 $\hat{N}_B$ 表达为：

$$\hat{H}_B = \hbar \omega \left(\hat{N}_B + \frac{1}{2} \right)$$

- $\hat{N}_B$ 的本征值方程及本征值谱为：

$$\hat{N}_B |n_B\rangle = n_B |n_B\rangle, \quad n_B = 0, 1, 2, 3, \dots$$

- $\hat{N}_B$ 与升降算符的对易关系是：

$$[\hat{N}_B, \hat{a}_B] = -\hat{a}_B, \quad [\hat{N}_B, \hat{a}_B^\dagger] = \hat{a}_B^\dagger$$

所以，

$$\hat{a}_B |n_B\rangle = \sqrt{n_B} |n_B - 1\rangle, \quad \hat{a}_B^\dagger |n_B\rangle = \sqrt{n_B + 1} |n_B + 1\rangle$$

- $\hat{N}_B$ 的属于其最低本征值 $n_B = 0$ 的本征态 $|0\rangle$ 称为真空态：

$$\hat{a}_B |0\rangle = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \hat{N}_B |0\rangle = 0, \quad \hat{H}_B |0\rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega |0\rangle$$

$\hat{N}_B$ 的其他本征态可通过真空态 $|0\rangle$ 表达为：

$$|n_B\rangle = \frac{1}{\sqrt{(n_B)!}} \left(\hat{a}_B^\dagger \right)^{n_B} |0\rangle, \quad \forall n_B \in \mathbb{N}_+$$

费米谐振子的哈密顿算符定义为：

$$\hat{H}_F = \frac{1}{2} \hbar \omega \left(\hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F - \hat{a}_F \hat{a}_F^\dagger \right)$$

$\hat{a}_F^\dagger$ 与 $\hat{a}_F$ 是占有数算符 $\hat{N}_F = \hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F$ 本征值的升降算符，满足反对易关系⁹：

$$\left\{ \hat{a}_F, \hat{a}_F^\dagger \right\} = \hat{I}, \quad \left\{ \hat{a}_F, \hat{a}_F \right\} = \left\{ \hat{a}_F^\dagger, \hat{a}_F^\dagger \right\} = 0.$$

- 费米占有数升降算符具有性质：

$$(\hat{a}_F)^2 = \left(\hat{a}_F^\dagger \right)^2 = 0$$

- $\hat{H}_F$ 可通过 $\hat{N}_F$ 表达为：

$$\hat{H}_F = \hbar \omega \left(\hat{N}_F - \frac{1}{2} \right)$$

⁹反对易关系定义为：

$$\left\{ \hat{a}, \hat{b} \right\} \equiv \hat{a} \hat{b} + \hat{b} \hat{a}$$

- 设 $\hat{N}_F$ 的本征值方程为：

$$\hat{N}_F |n_F\rangle = n_F |n_F\rangle$$

我们有：

$$\begin{aligned}(n_F)^2 |n_F\rangle &= n_F [\hat{N}_F |n_F\rangle] = \hat{N}_F [n_F |n_F\rangle] = \hat{N}_F \hat{N}_F |n_F\rangle \\&= \hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F \hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F |n_F\rangle = \hat{a}_F^\dagger (\hat{I} - \hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F) \hat{a}_F |n_F\rangle \\&= \hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F |n_F\rangle = \hat{N}_F |n_F\rangle = n_F |n_F\rangle\end{aligned}$$

亦即，

$$\left[(n_F)^2 - n_F \right] |n_F\rangle = 0, \quad \rightsquigarrow \quad (n_F)^2 - n_F = 0, \quad \rightsquigarrow \quad n_F = 0, 1$$

费米占有数算符的本征态空间是一个二维的 Hilbert 空间，其基矢为 $|0\rangle$ 与 $|1\rangle$ 。这里 $|0\rangle$ 是真空态：

$$\hat{a}_F |0\rangle = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \hat{H}_F |0\rangle = -\frac{1}{2} \hbar \omega |0\rangle$$

- $n_F = 0, 1$ 暗合了近代物理学历史上著名的泡利不相容原理.
- 借助数学恒等式

$$\begin{aligned} [\hat{a}\hat{b}, \hat{c}] &= \hat{a}\hat{b}\hat{c} - \hat{c}\hat{a}\hat{b} = \hat{a}\hat{b}\hat{c} + \hat{a}\hat{c}\hat{b} - \hat{a}\hat{c}\hat{b} - \hat{c}\hat{a}\hat{b} \\ &= \hat{a}(\hat{b}\hat{c} + \hat{c}\hat{b}) - (\hat{a}\hat{c} + \hat{c}\hat{a})\hat{b} = \hat{a}\{\hat{b}, \hat{c}\} - \{\hat{a}, \hat{c}\}\hat{b} \end{aligned}$$

不难证明：

$$[\hat{N}_F, \hat{a}_F] = -\hat{a}_F, \quad [\hat{N}_F, \hat{a}_F^\dagger] = \hat{a}_F^\dagger$$

进而：

$$\begin{aligned} \hat{a}_F^\dagger |0\rangle &= |1\rangle, \\ \hat{a}_F^\dagger |1\rangle &= (\hat{a}_F^\dagger)^2 |0\rangle = 0. \end{aligned}$$

这些关系保持了归一化条件 $\langle 0|0\rangle = \langle 1|1\rangle = 1$.

费米谐振子的泡利表象

在所谓泡利表象中, 费米占有数升降算符可通过如下厄米矩阵实现:

$$a_F^\dagger = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad a_F = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

因此, 费米占有数算符在泡利表象中表现为如下厄米矩阵:

$$N_F = a_F^\dagger a_F = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

① 量子力学中常引入泡利矩阵:

$$\sigma_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

三个泡利矩阵均为厄米矩阵 ($\sigma_i^\dagger = \sigma_i$) 且服从代数关系:

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} I_2 + i \epsilon_{ijk} \sigma_k$$

不难看出：

$$a_F = \frac{1}{2}(\sigma_1 - i\sigma_2), \quad a_F^\dagger = \frac{1}{2}(\sigma_1 + i\sigma_2)$$

检验如下：

$$a_F a_F^\dagger = \frac{1}{4}(\sigma_1 - i\sigma_2)(\sigma_1 + i\sigma_2) = \frac{1}{2}(I_2 - \sigma_3) = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$a_F^\dagger a_F = \frac{1}{2}(I_2 + \sigma_3) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} = N_F$$

$$\{a_F, a_F^\dagger\} = a_F a_F^\dagger + a_F^\dagger a_F = I_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

费米谐振子的哈密顿算符在泡利表象中的矩阵实现 H_F 和真空态归一化波函数 ψ_0 分别为：

$$H_F = \hbar\omega \left(N_F - \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2}\hbar\omega\sigma_3 = \frac{1}{2}\hbar\omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\psi_0 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad \rightsquigarrow \quad a_F \psi_0 = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} = 0$$

相干态：

相干态并不是唯一的. 玻色型降算符 $\hat{a}$ 的任一本征态 $|\alpha\rangle$ 均是相干态：

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle, \quad \alpha \in \mathbb{C}$$

- ① 相干态 $|\alpha\rangle$ 是最小不确定量子态：

$$(\Delta x)_\alpha (\Delta p)_\alpha = \frac{\hbar}{2}$$

- ② 归一化的相干态 $|\alpha\rangle$ 可以表达为玻色型简谐振子能量本征矢量的如下线性叠加：

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle$$

- ③ 玻色型简谐振子的基态是 $\alpha = 0$ 的特殊相干态：

$$|0\rangle = |\alpha\rangle \Big|_{\alpha=0}$$

下面逐一证明以上结论.

首先检验 $|\alpha\rangle$ 的确是最小不确定度量态. 注意到 $|\alpha\rangle$ 与 $\langle\alpha|$ 互为厄米共轭, 我们有:

$$\begin{aligned}\langle\alpha|\hat{a}|\alpha\rangle &= \alpha, & \langle\alpha|\hat{a}^\dagger|\alpha\rangle &= \langle\alpha|\hat{a}|\alpha\rangle^\dagger = \alpha^*, \\ \langle\alpha|\hat{a}^2|\alpha\rangle &= \alpha^2, \\ \langle\alpha|(\hat{a}^\dagger)^2|\alpha\rangle &= \langle\alpha|\hat{a}^2|\alpha\rangle^\dagger = (\alpha^*)^2, \\ \langle\alpha|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\alpha\rangle &= \alpha\langle\alpha|\hat{a}^\dagger|\alpha\rangle = \alpha\alpha^*, \\ \langle\alpha|\hat{a}\hat{a}^\dagger|\alpha\rangle &= \langle\alpha|(\hat{a}^\dagger\hat{a} + 1)|\alpha\rangle = \alpha^*\alpha + 1.\end{aligned}$$

借助于这些公式, 我们现在求相干态 $|\alpha\rangle$ 下谐振子的位置坐标、动量及其平方等物理量的平均值:

$$\begin{aligned}\langle x \rangle_\alpha &= \langle\alpha|\hat{x}|\alpha\rangle = i\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle\alpha|[\hat{a} - \hat{a}^\dagger]|\alpha\rangle = i\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\alpha - \alpha^*) \\ &= -\sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \operatorname{Im}(\alpha)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle p \rangle_{\alpha} &= \langle \alpha | \hat{p} | \alpha \rangle \\
&= \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} \langle \alpha | [\hat{a} + \hat{a}^{\dagger}] | \alpha \rangle \\
&= \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\alpha + \alpha^*) \\
&= \sqrt{2m\hbar\omega} \operatorname{Re}(\alpha)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle x^2 \rangle_{\alpha} &= \langle \alpha | \hat{x}^2 | \alpha \rangle \\
&= -\frac{\hbar}{2m\omega} \langle \alpha | [\hat{a} - \hat{a}^{\dagger}]^2 | \alpha \rangle \\
&= -\frac{\hbar}{2m\omega} \langle \alpha | [\hat{a}^2 + (\hat{a}^{\dagger})^2 - \hat{a}\hat{a}^{\dagger} - \hat{a}^{\dagger}\hat{a}] | \alpha \rangle \\
&= -\frac{\hbar}{2m\omega} [\alpha^2 + (\alpha^*)^2 - 2\alpha\alpha^* - 1] \\
&= \frac{\hbar}{2m\omega} \left\{ 1 + 4[\operatorname{Im}(\alpha)]^2 \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle p^2 \rangle_\alpha &= \langle \alpha | \hat{p}^2 | \alpha \rangle = \frac{m\hbar\omega}{2} \langle \alpha | [\hat{a} + \hat{a}^\dagger]^2 | \alpha \rangle \\
 &= \frac{m\hbar\omega}{2} \langle \alpha | [\hat{a}^2 + (\hat{a}^\dagger)^2 + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}] | \alpha \rangle \\
 &= \frac{m\hbar\omega}{2} [\alpha^2 + (\alpha^*)^2 + 2\alpha\alpha^* + 1] = \frac{m\hbar\omega}{2} \left\{ 1 + 4[\operatorname{Re}(\alpha)]^2 \right\}
 \end{aligned}$$

因此, 相干态 $|\alpha\rangle$ 下谐振子位置坐标与动量的涨落分别为:

$$\begin{aligned}
 (\Delta x)_\alpha &= \sqrt{\langle x^2 \rangle_\alpha - (\langle x \rangle_\alpha)^2} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \\
 (\Delta p)_\alpha &= \sqrt{\langle p^2 \rangle_\alpha - (\langle p \rangle_\alpha)^2} = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}
 \end{aligned}$$

二者的乘积是:

$$(\Delta x)_\alpha (\Delta p)_\alpha = \frac{\hbar}{2}$$

这正是海森堡不确定度关系所允许的最小值. $|\alpha\rangle$ 的确是具有最小不确定度的量子态.

接下来检验第二个命题. 占有数算符 $\hat{N}$ 是厄米算符, 其本征矢量的完备集合形成了 Hilbert 空间的一组基. 所以,

$$|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} c_n(\alpha) |n\rangle$$

现设法确定叠加系数. 因为 $|\alpha\rangle$ 是降算符的本征态, 我们有:

$$\begin{aligned} \alpha \sum_{n=0}^{+\infty} c_n(\alpha) |n\rangle &= \alpha |\alpha\rangle = \hat{a} |\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} c_n(\alpha) \hat{a} |n\rangle \\ &= \sum_{n=0}^{+\infty} c_n(\alpha) \sqrt{n} |n-1\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} c_{n+1}(\alpha) \sqrt{n+1} |n\rangle \end{aligned}$$

从而,

$$\begin{aligned} c_{n+1}(\alpha) &= \frac{\alpha}{\sqrt{n+1}} c_n = \frac{\alpha}{\sqrt{n+1}} \cdot \frac{\alpha}{\sqrt{n}} c_{n-1} \\ &= \frac{\alpha}{\sqrt{n+1}} \cdot \frac{\alpha}{\sqrt{n}} \cdot \frac{\alpha}{\sqrt{n-1}} c_{n-2} = \cdots, \quad \rightsquigarrow c_n(\alpha) = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} c_0(\alpha) \end{aligned}$$

上式表明：

$$|\alpha\rangle = c_0(\alpha) \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle$$

可以把 $c_0(\alpha)$ 视为 $|\alpha\rangle$ 的归一化常数. 按照归一化条件：

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \alpha | \alpha \rangle = \|c_0(\alpha)\|^2 \sum_{m,n=0}^{+\infty} \frac{(\alpha^*)^m \alpha^n}{\sqrt{m!n!}} \langle m | n \rangle \\ &= \|c_0(\alpha)\|^2 \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\|\alpha\|^{2n}}{n!} \\ &= \|c_0(\alpha)\|^2 e^{\|\alpha\|^2} \quad \rightsquigarrow \quad c_0(\alpha) = \exp \left[-\frac{1}{2} \|\alpha\|^2 \right] \end{aligned}$$

所以，

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}\|\alpha\|^2} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle$$

此式即为第二命题的结论.

上式的一个简单推论是：

$$|\alpha\rangle \Big|_{\alpha=0} = e^{-\frac{1}{2}\|\alpha\|^2} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \Big|_{\alpha=0} = |0\rangle$$

即简谐振子的最低能量本征态 (基态) 是一个相干态. 这就是第三命题的内容.

超对称简谐振子

一维定态薛定谔方程束缚态问题精确解的解法中, 80 年代发展起来的超对称量子力学方法值得了解和学习. **超对称**是理论物理学家臆测的存在于体系玻色自由度与费米自由度之间的一种对称性¹⁰.

为了让各位对超对称性有一个比较明确的了解, 我们考虑一个由具有相同频率 ω 的玻色谐振子和费米谐振子构成的体系:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_B + \hat{H}_F \\ &= \hbar\omega \left(\hat{a}_B^\dagger \hat{a}_B + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega \left(\hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F - \frac{1}{2} \right) \\ &= \hbar\omega \left(\hat{a}_B^\dagger \hat{a}_B + \hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F \right) \\ &= \hbar\omega \left(\hat{N}_B + \hat{N}_F \right)\end{aligned}$$

以下称由此哈密顿算符描写的量子力学体系为超对称简谐振子.

¹⁰尴尬的事情是: 迄今为止的物理实验尚未证实超对称的真实存在.

- 很明显, 超对称简谐振子的能量本征态 $|n_B, n_F\rangle$

$$\hat{H}|n_B, n_F\rangle = E_{n_B, n_F}|n_B, n_F\rangle$$

是玻色谐振子能量本征态 $|n_B\rangle$ 与费米谐振子能量本征态 $|n_F\rangle$ 的直积:

$$|n_B, n_F\rangle = |n_B\rangle \otimes |n_F\rangle$$

- 注意到 $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{N}_B + \hat{N}_F)$, 且

$$\begin{aligned}\hat{N}_B|n_B\rangle &= n_B|n_B\rangle; & n_B &= 0, 1, 2, 3, \dots \\ \hat{N}_F|n_F\rangle &= n_F|n_F\rangle; & n_F &= 0, 1.\end{aligned}$$

我们看到超对称简谐振子的能量本征值谱是:

$$E_{n_B, n_F} = (n_B + n_F)\hbar\omega; \quad n_B = 0, 1, 2, 3, \dots; \quad n_F = 0, 1.$$

显然, $E_{n_B, n_F} \geq 0$.

- 超对称简谐振子的基态 (真空态) 是 $|0, 0\rangle$, 具有性质:

$$\hat{a}_B|0, 0\rangle = \hat{a}_F|0, 0\rangle = 0$$

且 $E_{0,0} = 0$.

- 异于玻色谐振子或者费米谐振子, 超对称简谐振子的激发态能级都是二重简并的. 属于能量本征值 $(n_B + 1)\hbar\omega$ 的能量本征态有两个:

$$|n_B, 1\rangle, \quad |n_B + 1, 0\rangle$$

体系能级的这个简并恰好反映了 $n_F = 0$ 的玻色型本征态 $|n_B + 1, 0\rangle$ 与 $n_F = 1$ 的费米型本征态 $|n_B, 1\rangle$ 之间的某种对称性. 这正是所谓的超对称.

- 很明显,

$$\begin{aligned}\hat{a}_B\hat{a}_F^\dagger|n_B + 1, 0\rangle &= \sqrt{n_B + 1} |n_B, 1\rangle, \\ \hat{a}_B^\dagger\hat{a}_F|n_B, 1\rangle &= \sqrt{n_B + 1} |n_B + 1, 0\rangle\end{aligned}$$

即通过非厄米算符 $\hat{a}_B\hat{a}_F^\dagger$ 和 $\hat{a}_B^\dagger\hat{a}_F$ 可以实现超对称简谐振子玻色型能量本征态与费米型能量本征态之间的转换.

- 这两个非厄米算符形成了超对称变换的生成元¹¹:

$$\hat{Q} = \hat{a}_B^\dagger \hat{a}_F, \quad \hat{Q}^\dagger = \hat{a}_B \hat{a}_F^\dagger$$

$\hat{Q}$ 与 $\hat{Q}^\dagger$ 是费米型的算符. 不难看出:

$$\hat{Q}^2 = (\hat{Q}^\dagger)^2 = 0$$

且

$$\begin{aligned} \{\hat{Q}, \hat{Q}^\dagger\} &= \{\hat{a}_B^\dagger \hat{a}_F, \hat{a}_B \hat{a}_F^\dagger\} = \hat{a}_B^\dagger \hat{a}_F \hat{a}_B \hat{a}_F^\dagger + \hat{a}_B \hat{a}_F^\dagger \hat{a}_B^\dagger \hat{a}_F \\ &= \hat{a}_B^\dagger \hat{a}_B \hat{a}_F \hat{a}_F^\dagger + \hat{a}_B \hat{a}_B^\dagger \hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F \\ &= \hat{a}_B^\dagger \hat{a}_B (\hat{I} - \hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F) + (\hat{I} + \hat{a}_B^\dagger \hat{a}_B) \hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F \\ &= \hat{a}_B^\dagger \hat{a}_B + \hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F = \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} \end{aligned}$$

¹¹通常约定:

$$[a_B, a_F] = [a_B, a_F^\dagger] = [a_B^\dagger, a_F] = [a_B^\dagger, a_F^\dagger] = 0$$

这是因为 $a_B, a_B^\dagger$ 与 $a_F, a_F^\dagger$ 分属体系不同的自由度.

- 不难看出:

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{Q}] &= \hbar\omega [\hat{a}_B^\dagger \hat{a}_B + \hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F, \hat{a}_B^\dagger \hat{a}_F] \\ &= \hbar\omega [\hat{a}_B^\dagger \hat{a}_B, \hat{a}_B^\dagger] \hat{a}_F + \hbar\omega \hat{a}_B^\dagger [\hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F, \hat{a}_F] \\ &= \hbar\omega \hat{a}_B^\dagger [\hat{a}_B, \hat{a}_B^\dagger] \hat{a}_F - \hbar\omega \hat{a}_B^\dagger \{\hat{a}_F^\dagger, \hat{a}_F\} \hat{a}_F \\ &= \hbar\omega (\hat{a}_B^\dagger \hat{a}_F - \hat{a}_B^\dagger \hat{a}_F) \\ &= 0, \\ [\hat{H}, \hat{Q}^\dagger] &= 0. \end{aligned}$$

所以, $\hat{Q}, \hat{Q}^\dagger$ 与 $\hat{H}$ 形成了一个阶化 (Graded) 李代数:

$$\hat{Q}^2 = (\hat{Q}^\dagger)^2 = 0, \quad \{\hat{Q}, \hat{Q}^\dagger\} \sim \hat{H}, \quad [\hat{H}, \hat{Q}] = [\hat{H}, \hat{Q}^\dagger] = 0$$

通常称之为 $N=1$ 超对称代数.

超对称量子力学

在位置表象中, 超对称量子力学体系由如下超对称变换的生成元定义:

$$\hat{Q} = \frac{1}{\sqrt{2\mu}} [\hat{P} + iW(x)] \sigma_+, \quad \hat{Q}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\mu}} [\hat{P} - iW(x)] \sigma_-$$

式中,

$$\hat{P} = -i\hbar \frac{d}{dx}, \quad \sigma_\pm = \frac{1}{2} (\sigma_1 \mp i\sigma_2), \quad \sigma_- = (\sigma_+)^\dagger.$$

$W(x)$ 称为**超势** (Superpotential). 体系的哈密顿算符由超对称代数确定.
倘若设:

$$\hat{A}_\pm = \frac{1}{\sqrt{2\mu}} [\hat{P} \mp iW(x)] \quad \rightsquigarrow \quad \hat{A}_- = (\hat{A}_+)^\dagger$$

我们有:

$$\hat{H} = \{\hat{Q}, \hat{Q}^\dagger\} = \{\hat{A}_- \sigma_+, \hat{A}_+ \sigma_-\} = \hat{A}_- \hat{A}_+ \sigma_+ \sigma_- + \hat{A}_+ \hat{A}_- \sigma_- \sigma_+$$

亦即：

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} \hat{A}_- \hat{A}_+ & 0 \\ 0 & \hat{A}_+ \hat{A}_- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{H}_- & 0 \\ 0 & \hat{H}_+ \end{bmatrix}$$

式中，

$$\begin{aligned} \hat{H}_- &:= \hat{A}_- \hat{A}_+ = \frac{1}{2\mu} [\hat{P} + iW(x)] [\hat{P} - iW(x)] \\ &= \frac{1}{2\mu} \left[\hat{P}^2 + W(x)^2 - \hbar \frac{dW(x)}{dx} \right], \\ \hat{H}_+ &:= \hat{A}_+ \hat{A}_- = (\hat{H}_-)^{\dagger} = \frac{1}{2\mu} \left[\hat{P}^2 + W(x)^2 + \hbar \frac{dW(x)}{dx} \right] \end{aligned}$$

这里使用了对易关系

$$[\hat{P}, W(x)] = -i\hbar \frac{dW(x)}{dx}$$

所以，超对称量子力学把由哈密顿算符 $\hat{H}_{\pm}$ 定义的两个普通量子力学体系联系起来了：

$$\hat{H}_{\pm} = \frac{\hat{P}^2}{2\mu} + V_{\pm}(x), \quad V_{\pm}(x) := \frac{1}{2\mu} \left[W(x)^2 \pm \hbar \frac{dW(x)}{dx} \right]$$

超对称量子力学体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 具有半正定的本征值谱. 这是因为 $\hat{H}$ 在任意量子态下的系综平均值满足不等式:

$$\langle E \rangle_{\Psi} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \{ \hat{Q}, \hat{Q}^{\dagger} \} | \Psi \rangle = \| \hat{Q} | \Psi \rangle \|^2 + \| \hat{Q}^{\dagger} | \Psi \rangle \|^2 \geq 0$$

同理, $\hat{H}_{\pm}$ 也具有半正定的本征值谱.

- 以 $|0\rangle$ 表示 $\hat{H}$ 的基态. 倘若

$$\hat{Q}|0\rangle = \hat{Q}^{\dagger}|0\rangle = 0$$

则称体系具有超对称性. 此情形下超对称量子力学体系的基态能量本征值为零:

$$\hat{H}|0\rangle = 0$$

倘若

$$\hat{Q}|0\rangle \neq 0$$

则称体系的超对称性发生了自发破缺.

- 体系具有超对称性时, $\hat{H}$ 的基态 $|0\rangle$ 在位置-泡利表象中的波函数为:

$$|0\rangle \sim \begin{bmatrix} \psi_0(x) \\ 0 \end{bmatrix} = \psi_0(x) \otimes \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

式中 $\psi_0(x)$ 满足约束方程:

$$0 = \hat{A}_+ \psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2\mu}} [\hat{P} - iW(x)] \psi_0(x)$$

显然, 超势 $W(x)$ 与 $\psi_0(x)$ 存在如下联系:

$$W(x) = -\hbar \frac{d[\ln \psi_0(x)]}{dx}$$

- 也可以把 $\psi_0(x)$ 诠释为哈密顿算符 $\hat{H}_- = \hat{A}_- \hat{A}_+$ 属于最小本征值 (零) 的基态波函数:

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

- 不计 $\hat{H}_-$ 的零本征值 (基态能量), $\hat{H}_\pm$ 具有完全相同的本征值谱. 证明如下. 设 $\psi(x)$ 是 $\hat{H}_- = \hat{A}_- \hat{A}_+$ 属于非零本征值 λ 的本征函数:

$$\hat{H}_- \psi(x) = \lambda \psi(x) \quad \rightsquigarrow \quad \hat{A}_- \hat{A}_+ \psi(x) = \lambda \psi(x)$$

由此知¹²:

$$\lambda [\hat{A}_+ \psi(x)] = \hat{A}_+ [\lambda \psi(x)] = \hat{A}_+ [\hat{A}_- \hat{A}_+ \psi(x)] = \hat{A}_+ \hat{A}_- [\hat{A}_+ \psi(x)]$$

换言之, $\hat{A}_+ \psi(x)$ 是伴侣哈密顿算符 $\hat{H}_+ = \hat{A}_+ \hat{A}_-$ 属于同一本征值 λ 的本征函数:

$$\hat{H}_+ [\hat{A}_+ \psi(x)] = \lambda [\hat{A}_+ \psi(x)]$$

所以, 求解了 $\hat{H}_-$ 的本征值问题后, 其超对称伴侣 $\hat{H}_+$ 的本征值问题也就随之一并解决了.

¹²之所以要排除 $\lambda = 0$, 是因为 $\hat{A}_+ \psi(x) \neq 0$.

例：

考虑宽度为 a 的一维无限深方势阱，

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq a \\ \infty, & \text{either } x < 0 \text{ or } x > a \end{cases}$$

质量为 μ 的量子力学粒子在此势阱中运动时处于束缚态，其能量本征值谱为：

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

相应的归一化能量本征函数系为：

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(n\pi x/a) \theta(x) \theta(a-x)$$

- 受上述无限深方势阱问题的启发，假设存在一个被限制在有限区间 $0 \leq x \leq a$ 的一维量子力学体系，其基态波函数为：

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(\pi x/a), \quad 0 \leq x \leq a$$

- 使用 $\psi_1(x)$ 构造超势:

$$W(x) := -\hbar \frac{d \ln [\psi_1(x)]}{dx} = -\frac{\pi \hbar}{a} \cot (\pi x/a)$$

据此我们可以构造出由超对称性相联系的一对哈密顿算符 $\hat{H}_{\pm}$:

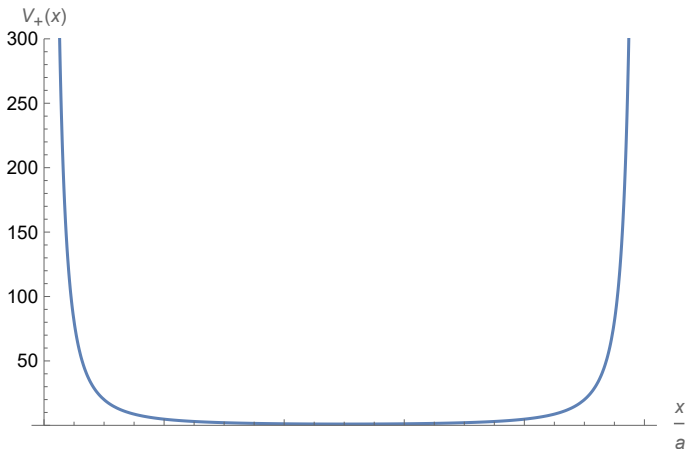
$$\hat{H}_{\pm} := -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2\mu} \left[W(x)^2 \pm \hbar \frac{dW(x)}{dx} \right]$$

- 不难求得:

$$\hat{H}_+ = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} \left\{ \frac{1 + \cos^2 (\pi x/a)}{1 - \cos^2 (\pi x/a)} \right\}$$

而,

$$\hat{H}_- = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} - \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2}$$



$$V_+(x) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} \left\{ \frac{1 + \cos^2(\pi x/a)}{1 - \cos^2(\pi x/a)} \right\}, \quad 0 \leq x \leq a$$

$V_+(x)$ 是一个无限深势阱, 但直接求解 $\hat{H}_+$ 的本征值问题明显是有难度的 (参见朗道的量子力学著作).

- 幸运的是, $\hat{H}_-$ 的本征值问题很容易求解. 其结果几乎完全等同于一维无限深方势阱情形下哈密顿算符本征值问题的束缚态解:

$$E_n^{(-)} = \frac{(n^2 - 1)\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2}, \quad \psi_n^{(-)}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(n\pi x/a), \quad 0 \leq x \leq a$$

式中量子数 n 的可能取值为 $n = 1, 2, 3, \dots$.

- 于是依据超对称量子力学方法, $\hat{H}_+$ 的束缚态本征值谱是:

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

$\hat{H}_+$ 属于本征值 $E_n^{(+)}$ 的本征函数为:

$$\psi_n^{(+)}(x) = \hat{A}_+ \psi_{n+1}^{(-)}(x)$$

式中

$$\hat{A}_+ = \frac{1}{\sqrt{2\mu}} \left[-i\hbar \frac{d}{dx} - iW(x) \right] = -\frac{i\hbar}{\sqrt{2\mu}} \left[\frac{d}{dx} - \frac{\pi}{a} \cot(\pi x/a) \right]$$

通过简单的计算不难看出¹³:

$$\begin{aligned}\psi_n^{(+)}(x) &= -\frac{i\hbar}{\sqrt{\mu a}} \frac{\pi}{a} \left\{ (n+1) \cos [(n+1)\pi x/a] \right. \\ &\quad \left. - \cot(\pi x/a) \sin [(n+1)\pi x/a] \right\} \\ &= -\frac{i\hbar}{\sqrt{\mu a}} \frac{\pi}{2a} \left\{ \frac{n \sin [(n+2)\pi x/a] - (n+2) \sin (n\pi x/a)}{\sin(\pi x/a)} \right\}\end{aligned}$$

点评:

- 注意到数学恒等式

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin(n\pi x/a)}{\sin(\pi x/a)} = n, \quad \lim_{x \rightarrow a} \frac{\sin(n\pi x/a)}{\sin(\pi x/a)} = (-1)^{n+1} n$$

上述波函数 $\psi_n^{(+)}(x)$ 的确满足束缚态条件:

$$\psi_n^{(+)}(0) = \psi_n^{(+)}(a) = 0$$

¹³值得注意的是, 波函数 $\psi_n^{(+)}(x)$ 的如此表达式尚未归一化.

形状不变的势能：

一般情形下，超对称量子力学方法只能把表观上相差甚远的两个量子力学体系 $\hat{H}_+$ 和 $\hat{H}_-$ 联系起来。进一步地，倘若 $\hat{H}_\pm$ 的势能项 $V_\pm(x)$ 具有“形状不变性”，则 $\hat{H}_\pm$ 的本征值问题可以通过超对称量子力学方法精确求解。

所谓形状不变性，指的是超对称伴侣 $\hat{H}_\pm$ 的势能项存在如下关系：

$$V_+(x, a_i) = V_-(x, a_{i+1}) + R(a_{i+1})$$

式中 a_i 和 a_{i+1} 是某些常参数 ($i = 0, 1, 2, \dots$)， $R(a_{i+1})$ 是 a_{i+1} 的已知函数。在此情形下，

$$\hat{H}_-(a_i) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V_-(x, a_i)$$

而其超对称伴侣表达为：

$$\begin{aligned}\hat{H}_+(a_i) &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V_+(x, a_i) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V_-(x, a_{i+1}) + R(a_{i+1}) \\ &= \hat{H}_-(a_{i+1}) + R(a_{i+1})\end{aligned}$$

- 约定 $\hat{H}_-(a_i)$ 的基态能量为零:

$$E_0^{(-)}(a_i) = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \hat{H}_-(a_i)\psi_0^{(-)}(x, a_i) = 0, \quad i = 0, 1, 2, \dots$$

我们看到:

$$\hat{H}_+(a_i)\psi_0^{(-)}(x, a_{i+1}) = R(a_{i+1})\psi_0^{(-)}(x, a_{i+1})$$

所以 $\hat{H}_+(a_i)$ 的基态波函数为 $\psi_0^{(-)}(x, a_{i+1})$, 基态能量为 $R(a_{i+1})$:

$$\psi_0^{(+)}(x, a_i) = \psi_0^{(-)}(x, a_{i+1}), \quad E_0^{(+)}(a_i) = R(a_{i+1})$$

- 根据超对称伴侣哈密顿算符 $\hat{H}_{\pm}(a_i)$ 本征值谱的关系, 我们推论出 $R(a_{i+1})$ 既是 $\hat{H}_+(a_i)$ 的基态能量, 也是 $\hat{H}_-(a_i)$ 第一激发态能量:

$$E_1^{(-)}(a_i) = R(a_{i+1})$$

物理逻辑的自洽性要求 $R(a_{i+1}) > 0$.

- 在形状不变势情形下, 通过调整势能项中的常参数, 我们可以基于超对称伴侣哈密顿算符 $\hat{H}_{\pm}$ 构造出一个哈密顿算符序列:

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{H}_{-}(a_0)$$

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H}_{+}(a_0) = \hat{H}_{-}(a_1) + R(a_1)$$

$$\hat{H}^{(2)} = \hat{H}_{+}(a_1) + R(a_1) = \hat{H}_{-}(a_2) + R(a_2) + R(a_1)$$

$$\begin{aligned}\hat{H}^{(3)} &= \hat{H}_{+}(a_2) + R(a_2) + R(a_1) \\ &= \hat{H}_{-}(a_3) + R(a_3) + R(a_2) + R(a_1)\end{aligned}$$

.....

其通式表达为:

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{H}_{-}(a_0), \quad \hat{H}^{(n)} = \hat{H}_{-}(a_n) + \sum_{i=1}^n R(a_i) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

以 $\hat{H}^{(0)}$ 定义的体系作为研究对象, 我们看到其基态能量本征值为零 ($E_0 = 0$), 第 n 个激发态的能量本征值为:

$$E_n = \sum_{i=1}^n R(a_i) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

例：

考虑如下一维有限深势阱¹⁴：

$$V(x) = -U_0 \operatorname{sech}^2(\alpha x), \quad U_0 > 0, \alpha > 0, \quad -\infty < x < \infty$$

质量为 μ 的量子力学粒子在此势阱中运动时处于束缚态。现使用超对称量子力学方法求其能量本征值谱。体系的哈密顿算符为：

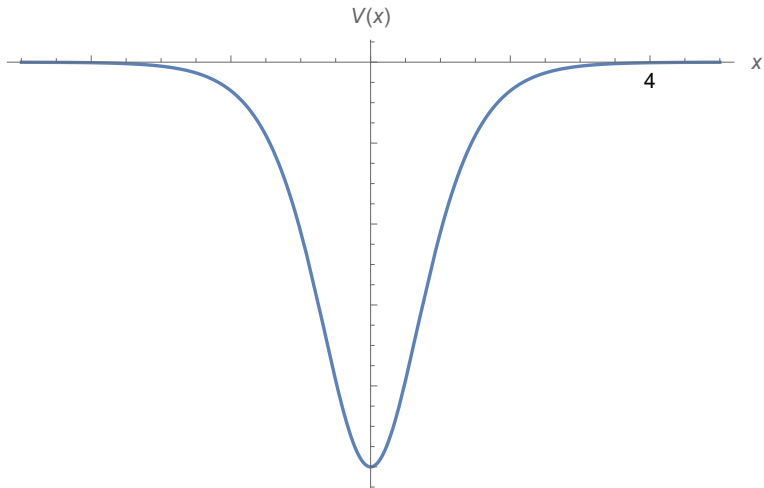
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} - U_0 \operatorname{sech}^2(\alpha x)$$

我们潜意识中暂时把此 $\hat{H}$ 认同为 $\hat{H}_-$ ，因此须按下式确定超势 $W(x)$ ：

$$[W(x)]^2 - \hbar \frac{dW(x)}{dx} = -2\mu U_0 \operatorname{sech}^2(\alpha x)$$

受数学恒等式 $\operatorname{sech}^2 \beta = 1 - \tanh^2 \beta$ 的启发，试取 $W(x) = A\hbar \tanh(\alpha x)$ 。

¹⁴朗道等著，量子力学（中译本），Page 67.



$$V(x) = -U_0 \operatorname{sech}^2(\alpha x)$$

然而上述超势方程无解, 除非我们重新定义势能项使之变为:

$$V_{-}(x) = \frac{\hbar^2 A^2}{2\mu} - U_0 \operatorname{sech}^2(\alpha x) \quad \rightsquigarrow \quad \hat{H}_{-} = \hat{H} + \frac{\hbar^2 A^2}{2\mu}$$

超势 $W(x)$ 中的常参数 A 决定于如下代数方程

$$A^2 + \alpha A = \frac{2\mu}{\hbar^2} U_0$$

其通解为:

$$A^{(\pm)} = -\frac{\alpha}{2} \left[1 \pm \sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} \right]$$

- 经尝试我们发现 $A^{(+)}$ 给不出物理上合理的形状不变势, 故以下我们按 $A^{(-)}$ 规定常参数 A 的取值:

$$A = -\frac{\alpha}{2} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} \right]$$

- $\hat{H}_-$ 的超对称伴侣是 $\hat{H}_+$, 其势能项为:

$$V_+(x) := \frac{1}{2\mu} \left\{ [W(x)]^2 + \hbar \frac{dW(x)}{dx} \right\} = \frac{\hbar^2 A^2}{2\mu} - \left[\frac{\hbar^2 A^2}{\mu} - U_0 \right] \text{sech}^2(\alpha x)$$

按照我们选择的参数 A ,

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2 A^2}{\mu} - U_0 &= \frac{\hbar^2}{\mu} \left(\frac{2\mu U_0}{\hbar} - \alpha A \right) - U_0 \\ &= U_0 - \frac{\alpha \hbar^2}{\mu} A \\ &= U_0 + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} \right] \end{aligned}$$

欲使此势能具有形状不变性, 必须保证不等式

$$\hbar^2 A^2 / \mu > U_0$$

的成立. 显然这不是无条件的, 它要求 $U_0 \gg \alpha^2 \hbar^2 / 8\mu$.

因为

$$A^2 = \frac{2\mu U_0}{\hbar^2} - \alpha A = \frac{2\mu U_0}{\hbar^2} + \frac{\alpha^2}{2} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} \right]$$

我们可以把超对称伴侶 $\hat{H}_{\pm}$ 的势能项分别表达为：

$$V_{-}(x, U_0) = U_0 + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{4\mu} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} \right] - U_0 \operatorname{sech}^2(\alpha x)$$

$$V_{+}(x, U_0) = U_0 + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{4\mu} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} \right] - \left\{ U_0 + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} \right] \right\} \operatorname{sech}^2(\alpha x)$$

令

$$U_1 = U_0 + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} \right]$$

显然有 $U_0 > U_1 > 0$ 且不难求得：

$$U_0 = U_1 + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{8\mu U_1}{\alpha^2 \hbar^2}} \right]$$

由此进一步推论出：

$$\sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} = 2 + \sqrt{1 + \frac{8\mu U_1}{\alpha^2 \hbar^2}} > 2$$

于是我们可以把 $V_+(x, U_0)$ 重新表述为：

$$\begin{aligned} V_+(x, U_0) &= U_1 + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{4\mu} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{8\mu U_1}{\alpha^2 \hbar^2}} \right] - U_1 \operatorname{sech}^2(\alpha x) \\ &= U_1 + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{4\mu} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{8\mu U_1}{\alpha^2 \hbar^2}} \right] - U_1 \operatorname{sech}^2(\alpha x) \\ &\quad + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \sqrt{1 + \frac{8\mu U_1}{\alpha^2 \hbar^2}} \end{aligned}$$

亦即：

$$V_+(x, U_0) = V_-(x, U_1) + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \sqrt{1 + \frac{8\mu U_1}{\alpha^2 \hbar^2}}$$

- 考虑到

$$\frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \sqrt{1 + \frac{8\mu U_1}{\alpha^2 \hbar^2}} > 0$$

上式给出的恰是合乎物理逻辑的形状不变势.

- 注意到

$$\hat{H} = \hat{H}_- - \frac{\hbar^2 A^2}{2\mu} = \hat{H}_- - U_0 - \frac{\alpha^2 \hbar^2}{4\mu} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} \right]$$

以及 $\hat{H}_-$ 的基态能量为零, 我们看到本例题所考虑的原始量子力学体系的基态能量本征值为:

$$E_0 = -U_0 + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{4\mu} \left[\sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} - 1 \right]$$

显然有 $-U_0 < E_0 < 0$, 这是符合物理直觉的.

- 因为

$$\begin{aligned} V_+(x, U_0) &= V_-(x, U_1) + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \sqrt{1 + \frac{8\mu U_1}{\alpha^2 \hbar^2}} \\ &= V_-(x, U_1) + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \left[\sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} - 2 \right] \end{aligned}$$

原始量子力学体系第一激发态的能量本征值为：

$$\begin{aligned} E_1 &= E_0 + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \left[\sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} - 2 \right] \\ &= -U_0 + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{4\mu} \left[3\sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} - 5 \right] \end{aligned}$$

2: 怎么确定体系高激发态的能量本征值？

很明显, 欲计算原始体系第 n ($n \geq 1$) 激发态的能量本征值 E_n , 须事先求出 $V_+(x, U_{n-1})$. 前面导出的形状不变势性质

$$V_+(x, U_0) = V_-(x, U_1) + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \sqrt{1 + \frac{8\mu U_1}{\alpha^2 \hbar^2}}$$

可以改写为:

$$V_+(x, U_i) = V_-(x, U_{i+1}) + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \sqrt{1 + \frac{8\mu U_{i+1}}{\alpha^2 \hbar^2}}$$

式中 $i = 0, 1, 2, \dots$. 常参数 U_i 和 U_{i+1} 的关系表达为:

$$U_i = U_{i+1} + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{8\mu U_{i+1}}{\alpha^2 \hbar^2}} \right]$$

故 $U_i > U_{i+1} > 0$. 上式的反变换可写为:

$$U_{i+1} = U_i + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{8\mu U_i}{\alpha^2 \hbar^2}} \right]$$

因此,

$$\sqrt{1 + \frac{8\mu U_{i+1}}{\alpha^2 \hbar^2}} = -2 + \sqrt{1 + \frac{8\mu U_i}{\alpha^2 \hbar^2}}, \quad i = 0, 1, 2, 3, \dots$$

注意到:

$$V_+(x, U_{i-1}) = V_-(x, U_i) + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \sqrt{1 + \frac{8\mu U_i}{\alpha^2 \hbar^2}}, \quad i \geq 1.$$

原始量子力学体系第 i 与第 $(i-1)$ 个的能量本征值之差为:

$$E_i - E_{i-1} = \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \sqrt{1 + \frac{8\mu U_n}{\alpha^2 \hbar^2}} = \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \left[\sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} - 2i \right]$$

其第 n 个激发态的能量本征值是:

$$E_n = E_0 + \sum_{i=1}^n (E_i - E_{i-1}) = E_0 + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \left[n \sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} - n(n+1) \right]$$

换言之,

$$E_n = -U_0 + \frac{\alpha^2 \hbar^2}{4\mu} \left[(2n+1) \sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} - (2n^2 + 2n + 1) \right]$$

或者¹⁵:

$$E_n = -\frac{\alpha^2 \hbar^2}{8\mu} \left[\sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} - (2n+1) \right]^2$$

因为 $E_n > E_{n-1}$, 我们看到本问题所考虑的体系其束缚态是有限的, 激发态的数目 n 须受制于不等式:

$$n < \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}}$$

2: 请尝试使用超对称量子力学方法求解简谐振子的能量本征值谱.

¹⁵朗道等, 量子力学(中译本), Page 68.

例：

考虑如下一维无限深势阱¹⁶：

$$V(x) = -\frac{e^2}{x}, \quad 0 \leq x < \infty$$

质量为 μ 的量子力学粒子在此势阱中运动时，其哈密顿算符与能量本征值方程分别为：

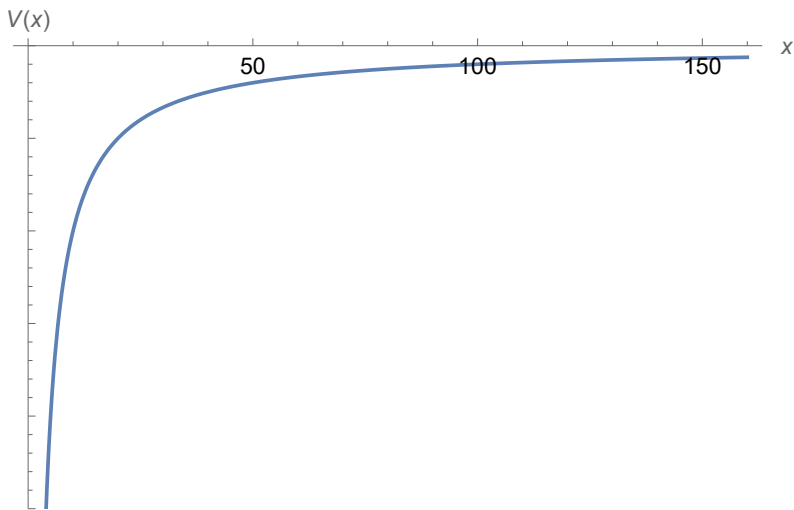
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} - \frac{e^2}{x}, \quad \hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

这是一个一维氢原子模型，它在 $E < 0$ 情形下处于束缚态。

- ① 因为势阱深度无限深，体系的束缚态数目是无限多。
- ② 真实的氢原子是一个三维的量子力学体系，其哈密顿算符在位置表象中表达为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{r}, \quad 0 \leq r < \infty$$

¹⁶曾谨言著，量子力学 II (第四版)，Page 367.



$$V(x) = -\frac{e^2}{x}, \quad 0 \leq x < \infty$$

现企图使用超对称量子力学方法确定此一维氢原子体系的能量本征值谱. 为此, 我们在潜意识中暂把一维氢原子的 $\hat{H}$ 认同为超对称哈密顿伴侣算符中的 $\hat{H}_-$, 按下式定义超势 $W(x)$:

$$[W(x)]^2 - \hbar \frac{dW(x)}{dx} = -\frac{2\mu e^2}{x}$$

上式的数学结构暗示:

$$W(x) = \alpha + \frac{\beta \hbar}{x}$$

$\rightsquigarrow$

$$\alpha = \frac{\mu e^2}{\hbar}, \quad \beta = -1, \quad \hat{H}_- = \hat{H} + \frac{\mu e^4}{2\hbar^2}$$

所以,

$$W(x) = \frac{\mu e^2}{\hbar} - \frac{\hbar}{x}$$

超对称伴侣哈密顿算符 $\hat{H}_{\pm}$ 中的势能项分别为:

$$V_-(x) = -\frac{e^2}{x} + \frac{\mu e^4}{2\hbar^2}, \quad V_+(x) = -\frac{e^2}{x} + \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} + \frac{\hbar^2}{\mu x^2}$$

顿悟:

- ① 因为 $\hat{H}_-$ 的基态能量为零, 故一维氢原子哈密顿算符的最低能量本征值为:

$$E_0 = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} + E_0^{(-)} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}$$

此结果符合氢原子的玻尔能级公式.

- ② $\hat{H}_{\pm}$ 具有相同的非零本征值谱: $E_m^{(-)} = E_{m-1}^{(+)} \quad (m \geq 1)$.
- ③ $V_{\pm}(x)$ 不构成形状不变势. 这是因为二者具有不同的函数形式.

为绕过此困难求出 $\hat{H}_{\pm}$ 的本征值谱, 我们引入含实参数 n 的修正库仑势

$$U_{-}(x, n) = -\frac{e^2}{x} + \frac{\mu e^4}{2\hbar^2(n+1)^2} + \frac{\hbar^2 n(n+1)}{2\mu x^2}, \quad n \in \mathbb{N}_{+}$$

使得:

$$V_{+}(x) = U_{-}(x, 1) + \frac{3\mu e^4}{8\hbar^2}$$

针对 $U_-(x, n)$ 按下式重新定义超势 $W(x, n)$:

$$[W(x, n)]^2 - \hbar \frac{dW(x, n)}{dx} = 2\mu U_-(x, n) = -\frac{2\mu e^2}{x} + \frac{\mu^2 e^4}{\hbar^2 (n+1)^2} + \frac{n(n+1)\hbar^2}{x^2}$$

所以,

$$W(x, n) = \frac{\mu e^2}{(n+1)\hbar} - \frac{(n+1)\hbar}{x}$$

进而:

$$\begin{aligned} U_+(x, n) &= \frac{1}{2\mu} \left\{ [W(x, n)]^2 + \hbar \frac{dW(x, n)}{dx} \right\} \\ &= -\frac{e^2}{x} + \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 (n+1)^2} + \frac{\hbar^2 (n+1)(n+2)}{2\mu x^2} \end{aligned}$$

显然, $U_{\pm}(x, n)$ 形成符合物理诠释的形状不变势:

$$U_+(x, n-1) = U_-(x, n) + \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right], \quad n \geq 2$$

小结:

- ① 因为 $U_-(x, n)$ 所描写体系的基态能量为零 ($n \geq 1$), 故一维氢原子第一激发态的能量本征值为:

$$E_1 = E_0 + \frac{3\mu e^4}{8\hbar^2} = -\frac{\mu e^4}{8\hbar^2}$$

- ② $n \geq 2$ 情形下, 一维氢原子两个相邻的激发态能级差为¹⁷:

$$E_{n+1} - E_n = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right]$$

所以:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2n^2\hbar^2}$$

综合起来, 以上结果恰为我们预期的氢原子玻尔能级公式.

¹⁷切记束缚态下氢原子能量本征值为负, $E_n < 0$.

量子力学

Chapter 7. 转动变换与角动量算符

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院

hyang@ustc.edu.cn

November 5, 2023

目录

- ① 量子力学体系的角动量
- ② 三维欧氏空间中的转动
- ③ 量子力学体系态矢量空间中的转动
- ④ 角动量算符本征值问题的解
- ⑤ J_3 表象中角动量算符的矩阵元
- ⑥ 轨道角动量
- ⑦ 自旋角动量
- ⑧ 光子的自旋
- ⑨ 角动量的加法

微观粒子的角动量

量子力学假设：

- ① 微观粒子的角动量是其态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中转动变换的生成元.
- ② 角动量是力学量算符.

三维欧氏空间中的转动

作为预热, 我们首先回顾一下三维欧氏空间 $\mathbb{E}_3$ 中的转动变换. 考虑 $\mathbb{E}_3$ 中的两个矢量 V 与 V' , 它们在笛卡尔直角坐标系中分别表为

$$V = v_1 \mathbf{e}_1 + v_2 \mathbf{e}_2 + v_3 \mathbf{e}_3 = \sum_{i=1}^3 v_i \mathbf{e}_i = v_i \mathbf{e}_i, \quad V' = v'_i \mathbf{e}_i$$

或者写出矩阵形式:

$$V = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix}, \quad V' = \begin{bmatrix} v'_1 \\ v'_2 \\ v'_3 \end{bmatrix}$$

倘若这两个矢量可以通过线性变换 R 相联系,

$$V' = RV \rightsquigarrow \begin{bmatrix} v'_1 \\ v'_2 \\ v'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix} \rightsquigarrow v'_i = R_{ij} v_j$$

且 R 保持这两个矢量的长度相等

$$(v_1)^2 + (v_2)^2 + v_3^2 = (v_1')^2 + (v_2')^2 + v_3'^2, \quad \rightsquigarrow \quad v_i v_i = v_i' v_i'$$

则称线性变换 R 为矢量 V 的转动. 换言之, 矢量 V 通过转动 R 变成了矢量 V' . 因为,

$$\delta_{jk} v_j v_k = v_i v_i = v_i' v_i' = R_{ij} R_{ik} v_j v_k$$

$\mathbb{E}_3$ 中的转动变换矩阵 R 必然是实正交矩阵¹:

$$R_{ij} R_{ik} = \delta_{jk} \quad \rightsquigarrow \quad R^T R = I, \quad \rightsquigarrow \quad \det R = \pm 1.$$

$\det R = 1$ 的转动是真转动, $\det R = -1$ 的转动是包含空间反射变换在内的赝转动.

考虑绕 3 个坐标轴转角为 ϕ 的真转动,

$$R(\phi, e_3) = \begin{bmatrix} c_\phi & -s_\phi & 0 \\ s_\phi & c_\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad R(\phi, e_1) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & c_\phi & -s_\phi \\ 0 & s_\phi & c_\phi \end{bmatrix},$$

¹ 实正交矩阵是一类特殊的么正矩阵.

$$R(\phi, e_2) = \begin{bmatrix} c\phi & 0 & s\phi \\ 0 & 1 & 0 \\ -s\phi & 0 & c\phi \end{bmatrix}.$$

对于无穷小转角 ϕ , 转动矩阵可表为:

$$R(\phi, e_a) = I - i\phi X_a, \quad (a = 1, 2, 3)$$

式中 X_a 是相应转动变换的生成元,

$$X_1 = i \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad X_2 = i \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad X_3 = i \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

或写成矩阵元形式 $(X_a)_{bc} = -i\epsilon_{abc}$. 由此不难证明:

$$[X_a, X_b] = i\epsilon_{abc}X_c$$

所以, $R(\theta, e_a)R(\phi, e_b) \neq R(\phi, e_b)R(\theta, e_a)$. 换言之, 沿不同方向的两个相继转动是不可交换次序的.

事实上,

$$\begin{aligned}[X_a, X_b]_{ij} &= (X_a)_{ik}(X_b)_{kj} - (X_b)_{ik}(X_a)_{kj} = -\epsilon_{aik}\epsilon_{bkj} + \epsilon_{bik}\epsilon_{akj} \\&= \delta_{ab}\delta_{ij} - \delta_{aj}\delta_{bi} - \delta_{ab}\delta_{ij} + \delta_{ai}\delta_{bj} \\&= \epsilon_{abc}\epsilon_{ijc} \\&= i\epsilon_{abc}(-i\epsilon_{cij}) \\&= i\epsilon_{abc}(X_c)_{ij} \quad \rightsquigarrow \quad [X_a, X_b] = i\epsilon_{abc}X_c\end{aligned}$$

进而对于绕不同转轴、转角分别为 ϕ 与 θ 的两个无穷小转动 $R(\theta, e_a)$ 与 $R(\phi, e_b)$ 而言,

$$\begin{aligned}R(\theta, e_a)R(\phi, e_b) &= (I - i\theta X_a)(I - i\phi X_b) \\&= I - i\theta X_a - i\phi X_b - \theta\phi X_a X_b \\&= I - i\theta X_a - i\phi X_b - \theta\phi X_b X_a - \theta\phi [X_a, X_b] \\&= R(\phi, e_b)R(\theta, e_a) - i\theta\phi\epsilon_{abc}X_c \\&= R(\phi, e_b)R(\theta, e_a) + \epsilon_{abc}[R(\theta\phi, e_c) - I] \neq R(\phi, e_b)R(\theta, e_a)\end{aligned}$$

换言之, 三维欧氏空间中的转动形成非阿贝尔群 $O(3)$.

态矢量空间中的转动

联系于三维位置空间中任一转动变换 R , 量子力学体系态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中存在着一个线性算符 $\hat{D}(R)$, 它把任一态矢量 $|\Psi\rangle$ 变为 $|\Psi_R\rangle$

$$\hat{D}(R): \quad |\Psi\rangle \rightsquigarrow |\Psi_R\rangle = \hat{D}(R) |\Psi\rangle$$

并保持其长度不变,

$$\langle \Psi_R | \Psi_R \rangle = \langle \Psi | \Psi \rangle .$$

线性变换 $|\Psi\rangle \rightsquigarrow |\Psi_R\rangle$ 称为态矢量 $|\Psi\rangle$ 的转动. $\hat{D}(R)$ 称为态矢量空间中的转动变换算符.

- $|\Psi_R\rangle = \hat{D}(R) |\Psi\rangle \rightsquigarrow \langle \Psi_R| = \langle \Psi| \hat{D}^\dagger(R)$. 进而,

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \Psi_R | \Psi_R \rangle = \langle \Psi | \hat{D}^\dagger(R) \hat{D}(R) | \Psi \rangle$$

所以, 转动变换 $\hat{D}(R)$ 是 $\mathcal{H}$ 中的幺正变换:

$$\hat{D}^\dagger(R) \hat{D}(R) = \hat{I}$$

- $\hat{D}(R)$ 的全体在态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中形成了 $O(3)$ 群的一个幺正表示.
- 对应于位置空间中的无穷小转动 $R(\delta\phi, \mathbf{n}) \approx I - i\delta\phi \mathbf{n} \cdot \mathbf{X}$, 此处 $\mathbf{n}$ 是转轴方向单位矢量, 存在着态矢量空间的无穷小转动变换算符:

$$\hat{D}(\delta\phi, \mathbf{n}) = \hat{I} - i\frac{\delta\phi}{\hbar} \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{J}}$$

$\hat{\mathbf{J}}$ 是态矢量空间中转动变换的生成元, 量子力学在物理上把它诠释为体系的角动量算符. $\hat{\mathbf{J}}$ 是态矢量空间中的厄米算符:

$$\hat{\mathbf{J}}^\dagger = \hat{\mathbf{J}}$$

- $\hat{\mathbf{J}}$ 的诸笛卡尔直角分量算符满足对易关系:

$$[\hat{J}_a, \hat{J}_b] = i\hbar \epsilon_{abc} \hat{J}_c$$

此对易关系亦可作为量子力学对体系角动量的定义.

角动量算符的本征值问题

现在, 我们企图从角动量算符满足的对易关系

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{J}_k, \quad (i, j, k = 1, 2, 3)$$

出发求解角动量某一直角分量算符(例如 $\hat{J}_3$) 的本征值问题:

$$\hat{J}_3|m\rangle = m\hbar|m\rangle$$

- 因为角动量算符的三个笛卡尔直角分量彼此不对易, 所以不存在 $\hat{J}_3$ 与 $\hat{J}_1, \hat{J}_2$ 的共同本征矢量系.
- 构造角动量平方算符 $\hat{J}^2$,

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_3^2 = \hat{J}_i\hat{J}_i$$

不难看出:

$$[\hat{J}_i, \hat{J}^2] = [\hat{J}_i, \hat{J}_k\hat{J}_k] = \hat{J}_k[\hat{J}_i, \hat{J}_k] + [\hat{J}_i, \hat{J}_k]\hat{J}_k = i\hbar\epsilon_{ikl}(\hat{J}_k\hat{J}_l + \hat{J}_l\hat{J}_k) = 0$$

换言之, 存在着 $\hat{J}_3$ 与 $\hat{J}^2$ 的共同本征矢量系.

- 量子力学中求解角动量算符的本征值问题通常是求解对易力学量算符的集合 $(\hat{J}^2, \hat{J}_3)$ 的本征值问题:

$$\hat{J}^2 |a, m\rangle = a\hbar^2 |a, m\rangle; \quad \hat{J}_3 |a, m\rangle = m\hbar |a, m\rangle$$

式中 $|a, m\rangle$ 是 $\hat{J}^2$ 与 $\hat{J}_3$ 的共同本征右矢. 为达此目的, 我们引进非厄米的阶梯算符 $\hat{J}_{\pm}$,

$$\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_1 \pm i\hat{J}_2, \quad (\hat{J}_{\pm})^{\dagger} = \hat{J}_{\mp}$$

把角动量算符服从的对易关系改写为:

$$[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hbar \hat{J}_3, \quad [\hat{J}_3, \hat{J}_{\pm}] = \pm\hbar \hat{J}_{\pm}, \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_{\pm}] = 0.$$

$\hat{J}^2$ 也可通过 $\hat{J}_{\pm}$ 重新表达为:

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_3^2 - \hbar \hat{J}_3$$

或者,

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_- \hat{J}_+ + \hat{J}_3^2 + \hbar \hat{J}_3$$

之所以把 $\hat{J}_{\pm}$ 称为阶梯算符, 是因为它们是 $\hat{J}_3$ 本征值的升降算符.

① 倘若 $\hat{J}_3 |a, m\rangle = m\hbar |a, m\rangle$, 我们看到:

$$\begin{aligned}\hat{J}_3 [\hat{J}_{\pm} |a, m\rangle] &= [\hat{J}_3, \hat{J}_{\pm}] |a, m\rangle + \hat{J}_{\pm} [\hat{J}_3 |a, m\rangle] \\ &= \pm \hbar \hat{J}_{\pm} |a, m\rangle + \hat{J}_{\pm} [m\hbar |a, m\rangle] \\ &= (m \pm 1)\hbar [\hat{J}_{\pm} |a, m\rangle]\end{aligned}$$

但 $\hat{J}_{\pm}$ 不改变 $\hat{J}^2$ 的本征值:

$$\hat{J}^2 [\hat{J}_{\pm} |a, m\rangle] = \hat{J}_{\pm} \hat{J}^2 |a, m\rangle = a\hbar^2 [\hat{J}_{\pm} |a, m\rangle]$$

所以,

$$\hat{J}_{\pm} |a, m\rangle = N_{\pm} |a, m \pm 1\rangle$$

右端的系数 $N_{\pm}$ 可视为归一化常数, 待定.

- 由于 $\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_3^2$, 其在任一量子态 $|\Psi\rangle$ 下的平均值具有性质

$$\begin{aligned}\langle \hat{J}^2 \rangle_{\Psi} &= \langle \hat{J}_1^2 \rangle_{\Psi} + \langle \hat{J}_2^2 \rangle_{\Psi} + \langle \hat{J}_3^2 \rangle_{\Psi} \\ &= \left\| \hat{J}_1 |\Psi\rangle \right\|^2 + \left\| \hat{J}_2 |\Psi\rangle \right\|^2 + \langle \hat{J}_3^2 \rangle_{\Psi} \geq \langle \hat{J}_3^2 \rangle_{\Psi}\end{aligned}$$

倘若取 $|\Psi\rangle = |a, m\rangle$, 我们看到:

$$a \geq m^2$$

所以, 在确定了 $\hat{J}^2$ 的本征值 $a\hbar^2$ 的前提下, $\hat{J}_3$ 的本征值 $m\hbar$ 必定同时存在上限与下限,

$$j' \leq m \leq j, \quad a \geq j^2, \quad a \geq (j')^2$$

使得:

$$\hat{J}_+ |a, j\rangle = 0, \quad \hat{J}_- |a, j'\rangle = 0.$$

- 把 $\hat{J}^2$ 分别作用于 $|a, j\rangle$ 与 $|a, j'\rangle$, 并注意到

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_- \hat{J}_+ + \hat{J}_3^2 + \hbar \hat{J}_3 = \hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_3^2 - \hbar \hat{J}_3$$

我们有:

$$a = j(j+1), \quad j(j+1) = j'(j'-1)$$

代数方程 $j(j+1) = j'(j'-1)$ 满足约束条件 $j' \leq j$ 的解是惟一的, $j' = -j$. 角动量算符 $(\hat{J}^2, \hat{J}_3)$ 的共同本征态可重新标记为

$$|a, m\rangle = |j(j+1), m\rangle \rightsquigarrow |j, m\rangle$$

它们的本征值方程可重新表为:

$$\hat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle, \quad \hat{J}_3 |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle, \quad -j \leq m \leq j$$

我们可以通过逐次作用 $\hat{J}_-$ 于 $|j, j\rangle$ 最终获得 $|j, -j\rangle$:

$$\hat{J}_- : |j, j\rangle \rightsquigarrow |j, j-1\rangle \rightsquigarrow |j, j-2\rangle \rightsquigarrow \cdots \rightsquigarrow |j, -j\rangle$$

因此, $j = -j + n, n \in \mathbb{N}$. 换言之,

$$j = \frac{n}{2} = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

J_3 表象中角动量算符的矩阵元

$(\hat{J}^2, \hat{J}_3)$ 构成了一组对易力学量算符的完全集合,

$$\left\{ j(j+1)\hbar^2, m\hbar \right\} \longleftrightarrow |j, m\rangle$$

因此, $|j, m\rangle$ 的全体有资格作为态矢量空间 $\mathcal{H}$ 的一组基.

- 倘若选择 $|j, m\rangle$ 的全体作为 $\mathcal{H}$ 的基, 就称建立了 J_3 表象.
- 在 J_3 表象中, $\hat{J}^2$ 与 $\hat{J}_3$ 均表现为实对角矩阵, 它们的矩阵元分别为:

$$\begin{aligned}\langle j', m' | \hat{J}^2 | j, m \rangle &= j(j+1)\hbar^2 \delta_{jj'} \delta_{mm'}, \\ \langle j', m' | \hat{J}_3 | j, m \rangle &= m\hbar \delta_{jj'} \delta_{mm'}\end{aligned}$$

现在的问题是:

$$\langle j', m' | \hat{J}_1 | j, m \rangle = ? \quad \langle j', m' | \hat{J}_2 | j, m \rangle = ?$$

首先确定

$$\hat{J}_{\pm} |j, m\rangle = N_{\pm} |j, m \pm 1\rangle$$

中的归一化常数 $N_{\pm}$. 此式的厄米共轭给出:

$$\langle j, m | \hat{J}_{\mp} = N_{\pm}^* \langle j, m \pm 1 |$$

所以,

$$\begin{aligned} |N_{\pm}|^2 &= N_{\pm} N_{\pm}^* = N_{\pm} N_{\pm}^* \langle j, m \pm 1 | j, m \pm 1 \rangle \\ &= \left[N_{\pm}^* \langle j, m \pm 1 | \right] \left[N_{\pm} |j, m \pm 1\rangle \right] \\ &= \langle j, m | \hat{J}_{\mp} \hat{J}_{\pm} |j, m\rangle \\ &= \langle j, m | \left[\hat{J}^2 - \hat{J}_3^2 \mp \hbar \hat{J}_3 \right] |j, m\rangle = \hbar^2 \left[j(j+1) - m(m \pm 1) \right] \end{aligned}$$

精确到一个无关紧要的整体相因子, 我们有:

$$N_{\pm} = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}$$

换言之,

$$\hat{J}_{\pm} |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle$$

$\hat{J}_{\pm}$ 在 J_3 表象中的矩阵元为:

$$\langle j', m' | \hat{J}_{\pm} |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \delta_{j'j} \delta_{m', m \pm 1}$$

注意到 $\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_1 \pm i\hat{J}_2$, 或者等价地

$$\hat{J}_1 = \frac{1}{2} [\hat{J}_+ + \hat{J}_-], \quad \hat{J}_2 = \frac{1}{2i} [\hat{J}_+ - \hat{J}_-]$$

我们有:

$$\begin{aligned} \langle j', m' | \hat{J}_1 |j, m\rangle &= \frac{\hbar}{2} \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \delta_{j'j} \delta_{m', m+1} \\ &\quad + \frac{\hbar}{2} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \delta_{j'j} \delta_{m', m-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle j', m' | \hat{J}_2 | j, m \rangle &= -i\frac{\hbar}{2}\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \delta_{j'j} \delta_{m', m+1} \\ &\quad + i\frac{\hbar}{2}\sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \delta_{j'j} \delta_{m', m-1}\end{aligned}$$

显然, 在 J_3 表象中, $\hat{J}_1$ 和 $\hat{J}_2$ 均不能通过实对角矩阵实现. 前者是非对角的实对称矩阵, 后者是纯虚的反对称矩阵.

- 若 $j = 1/2$, $J = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma} = \frac{\hbar}{2}\sigma_a\mathbf{e}_a$, 式中 σ_a ($a = 1, 2, 3$) 称为泡利矩阵:

$$\sigma_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}.$$

泡利矩阵服从的代数关系是:

$$\sigma_a \sigma_b = \delta_{ab} + i\epsilon_{abc} \sigma_c$$

所以,

$$[\sigma_a, \sigma_b] = 2i\epsilon_{abc}\sigma_c, \quad \{\sigma_a, \sigma_b\} = 2\delta_{ab}.$$

轨道角动量算符

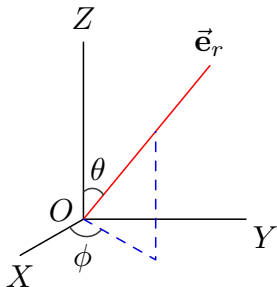
类似于经典力学中质点角动量的定义式, $L = r \times p$, 量子力学体系的轨道角动量算符定义为:

$$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$$

在位置表象波函数空间,

$$\hat{L} = -i\hbar r \times \nabla$$

求解 $\hat{L}$ 的本征值问题时, 为方便起见常使用球坐标 (r, θ, ϕ) 表达轨道角动量算符的诸笛卡尔直角分量算符.



在球坐标系中, $\mathbf{r} = r\mathbf{e}_r$,

$$\mathbf{e}_r = \mathbf{e}_3 \cos\theta + \mathbf{e}_1 \sin\theta \cos\phi + \mathbf{e}_2 \sin\theta \sin\phi,$$

由此知:

$$\begin{aligned}\mathbf{e}_\theta &= \partial_\theta \mathbf{e}_r \\ &= -\mathbf{e}_3 \sin\theta + \mathbf{e}_1 \cos\theta \cos\phi + \mathbf{e}_2 \cos\theta \sin\phi,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{e}_\phi &= \frac{1}{\sin\theta} \partial_\phi \mathbf{e}_r \\ &= -\mathbf{e}_1 \sin\phi + \mathbf{e}_2 \cos\phi.\end{aligned}$$

再计及梯度算符 ∇ 在球坐标系中表达式,

$$\nabla = \mathbf{e}_r \partial_r + \frac{1}{r} \mathbf{e}_\theta \partial_\theta + \frac{1}{r \sin\theta} \mathbf{e}_\phi \partial_\phi$$

我们看到:

$$\hat{L} = -i\hbar(r\mathbf{e}_r) \times \nabla = -i\hbar \left[\mathbf{e}_\phi \partial_\theta - \mathbf{e}_\theta \frac{1}{\sin\theta} \partial_\phi \right]$$

或者,

$$\hat{L} = -i\hbar \left[(-e_1 s_\phi + e_2 c_\phi) \partial_\theta - (-e_3 s_\theta + e_1 c_\theta c_\phi + e_2 c_\theta s_\phi) \frac{1}{s_\theta} \partial_\phi \right]$$

所以, 轨道角动量算符 $\hat{L}$ 的各个笛卡尔直角分量算符可通过球坐标表达为:

$$\begin{aligned}\hat{L}_1 &= i\hbar (s_\phi \partial_\theta + \cot \theta c_\phi \partial_\phi), & \hat{L}_2 &= -i\hbar (c_\phi \partial_\theta - \cot \theta s_\phi \partial_\phi), \\ \hat{L}_3 &= -i\hbar \partial_\phi.\end{aligned}$$

显然, 轨道角动量的诸直角分量算符仅依赖于球坐标 (θ, ϕ) , 但与 r 无关.

轨道角动量平方算符 $\hat{L}^2$:

注意到

$$e_\phi \cdot e_\phi = e_\theta \cdot e_\theta = 1, \quad e_\phi \cdot e_\theta = 0.$$

前两个球坐标系基矢的正交性关系关于 θ 与 ϕ 的微商给出:

$$e_\phi \cdot \partial_\theta e_\phi = e_\phi \cdot \partial_\phi e_\phi = 0, \quad e_\theta \cdot \partial_\theta e_\theta = e_\theta \cdot \partial_\phi e_\theta = 0.$$

进而,

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 &= \hat{L} \cdot \hat{L} \\&= -\hbar^2 \left[\mathbf{e}_\phi \partial_\theta - \mathbf{e}_\theta \frac{1}{s_\theta} \partial_\phi \right] \cdot \left[\mathbf{e}_\phi \partial_\theta - \mathbf{e}_\theta \frac{1}{s_\theta} \partial_\phi \right] \\&= -\hbar^2 \partial_\theta^2 + \hbar^2 (\mathbf{e}_\phi \cdot \partial_\theta \mathbf{e}_\theta) \frac{1}{s_\theta} \partial_\phi + \hbar^2 (\mathbf{e}_\theta \cdot \partial_\phi \mathbf{e}_\phi) \frac{1}{s_\theta} \partial_\theta - \hbar^2 \frac{1}{s_\theta^2} \partial_\phi^2\end{aligned}$$

回忆笛卡尔直角坐标系与球坐标系基矢之间的变换关系,

$$\mathbf{e}_r = \mathbf{e}_3 c_\theta + \mathbf{e}_1 s_\theta c_\phi + \mathbf{e}_2 s_\theta s_\phi$$

$$\mathbf{e}_\theta = -\mathbf{e}_3 s_\theta + \mathbf{e}_1 c_\theta c_\phi + \mathbf{e}_2 c_\theta s_\phi$$

$$\mathbf{e}_\phi = -\mathbf{e}_1 s_\phi + \mathbf{e}_2 c_\phi$$

我们看到: $\mathbf{e}_r s_\theta + \mathbf{e}_\theta c_\theta = \mathbf{e}_1 c_\phi + \mathbf{e}_2 s_\phi$. 所以,

$$\partial_\theta \mathbf{e}_\theta = -\mathbf{e}_3 c_\theta - \mathbf{e}_1 s_\theta c_\phi - \mathbf{e}_2 s_\theta s_\phi = -\mathbf{e}_r$$

$$\partial_\phi \mathbf{e}_\phi = -\mathbf{e}_1 c_\phi - \mathbf{e}_2 s_\phi = -\mathbf{e}_r s_\theta - \mathbf{e}_\theta c_\theta$$

由此知：

$$(\mathbf{e}_\phi \cdot \partial_\theta \mathbf{e}_\theta) = 0, \quad (\mathbf{e}_\theta \cdot \partial_\phi \mathbf{e}_\phi) = -c_\theta.$$

轨道角动量平方算符最终表达为：

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\partial_\theta^2 + \cot \theta \partial_\theta + \frac{1}{s_\theta^2} \partial_\phi^2 \right]$$

或者等价地，

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

- 在群论中常称厄米算符 $\hat{L}^2$ 为 $SO(3)$ 群的卡西米尔算符. 它最显著的性质是，

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_a] = 0, \quad a = 1, 2, 3.$$

因此, $\hat{L}^2$ 与 $\hat{L}_3$ 可以有共同本征函数系.

- 轨道角动量算符的本征值方程

$$\hat{L}_3 Y_{lm} = m\hbar Y_{lm}, \quad \hat{L}^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}$$

变成了如下以球坐标 (θ, ϕ) 为自变量的偏微分方程：

$$\begin{cases} \partial_\phi Y = imY, \\ s_\theta \partial_\theta (s_\theta \partial_\theta) Y + \left[s_\theta^2 l(l+1) - m^2 \right] Y = 0. \end{cases}$$

- $\hat{L}^2$ 与 $\hat{L}_3$ 的共同本征函数 $Y(\theta, \phi)$ 可以因子化为：

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) e^{im\phi}$$

顿悟：

倘若 $Y(\theta, \phi)$ 是转动变换下的单值函数， $Y(\theta, \phi + 2\pi) = Y(\theta, \phi)$ ，磁量子数 m 就只能取某些整数， $m \in \mathbb{N}$ 。

2:

那么,有什么理由可以假定 $Y(\theta, \phi)$ 是单值函数呢?

反方观点:

- 在量子力学中,波函数 $Y(\theta, \phi)$ 本身并不是可观测量. 具有可观测意义的是波函数的双线性函数, 例如 $|Y(\theta, \phi)|^2$.
- 即使磁量子数 m 取值半整数, 波函数 $Y(\theta, \phi)$ 转动一周后改变了符号,

$$Y(\theta, \phi + 2\pi) = -Y(\theta, \phi)$$

波函数的双线性函数仍能保持不变: $|Y(\theta, \phi + 2\pi)|^2 = |Y(\theta, \phi)|^2$.

例如考虑 $l = m = 1/2$. $\hat{L}^2$ 与 $\hat{L}_3$ 的共同本征函数是: $Y = \Theta(\theta)e^{\frac{i}{2}\phi}$, 其中因子波函数 Θ 服从微分方程,

$$s_\theta \partial_\theta (s_\theta \partial_\theta) \Theta + \frac{1}{4} [3s_\theta^2 - 1] \Theta = 0$$

此方程有如下特解:

$$\Theta(\theta) = \sqrt{s_\theta}$$

检验:

倘若 $\Theta(\theta) = \sqrt{s_\theta}$, 我们看到

$$(s_\theta \partial_\theta) \Theta = \frac{1}{2} \sqrt{s_\theta} c_\theta$$

$$\begin{aligned} s_\theta \partial_\theta (s_\theta \partial_\theta) \Theta &= \frac{1}{2} s_\theta \partial_\theta (\sqrt{s_\theta} c_\theta) = \frac{1}{4} \sqrt{s_\theta} (c_\theta^2 - 2s_\theta^2) \\ &= \frac{1}{4} \sqrt{s_\theta} (1 - 3s_\theta^2) \\ &= -\frac{1}{4} (3s_\theta^2 - 1) \Theta \end{aligned}$$

$Y(\theta, \phi) = \sqrt{s_\theta} e^{i\phi/2}$ 看起来是一个量子力学能接受的波函数, 因为其模平方 $|Y|^2 = |s_\theta|$ 在单位球表面上是单值的,

$$0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi.$$

2:

上面的推理为什么错了？

回到轨道角动量算符的原始定义²：

$$\hat{\mathbf{L}} = -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla$$

在笛卡尔直角坐标系中， $\hat{L}_a = -i\hbar \epsilon_{abc} x_b \partial_{x_c}$ ，($a = 1, 2, 3$). 特别地， $\hat{L}_3$ 由 x_1 , x_2 , ∂_{x_1} 和 ∂_{x_2} 等四个算符构成：

$$\hat{L}_3 = -i\hbar (x_1 \partial_{x_2} - x_2 \partial_{x_1})$$

为了揭示厄米算符 $\hat{L}_3$ 有趣的内在数学结构，我们引入另外四个新的线性算符：

$$\hat{q}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - i\hbar \partial_{x_2}), \quad \hat{q}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + i\hbar \partial_{x_2}), \quad \hat{p}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} (x_2 + i\hbar \partial_{x_1}),$$
$$\hat{p}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_2 - i\hbar \partial_{x_1}).$$

²此定义仅仅适合于量子力学体系的轨道角动量。

因为

$$[\partial_{x_a}, x_b] = \delta_{ab}$$

这些算符之间的对易关系是：

$$[\hat{q}_a, \hat{q}_b] = [\hat{p}_a, \hat{p}_b] = 0, \quad [\hat{q}_a, \hat{p}_b] = i\hbar\delta_{ab}.$$

按照这些新算符，

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{q}_1 + \hat{q}_2), \quad x_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{p}_1 - \hat{p}_2), \quad \partial_{x_1} = \frac{i}{\sqrt{2}\hbar} (\hat{p}_1 + \hat{p}_2), \\ \partial_{x_2} = \frac{i}{\sqrt{2}\hbar} (\hat{q}_1 - \hat{q}_2).$$

轨道角动量第三分量 $\hat{L}_3$ 重新表达为：

$$\begin{aligned} \hat{L}_3 &= -i\hbar (x_1 \partial_{x_2} - x_2 \partial_{x_1}) \\ &= \frac{1}{2} [(\hat{q}_1 + \hat{q}_2)(\hat{q}_1 - \hat{q}_2) + (\hat{p}_1 - \hat{p}_2)(\hat{p}_1 + \hat{p}_2)] \\ &= \frac{1}{2} [(\hat{q}_1^2 + \hat{p}_1^2) - (\hat{q}_2^2 + \hat{p}_2^2)] \end{aligned}$$

亦即,

$$\hat{L}_3 = \hat{H}_1 - \hat{H}_2$$

式中

$$\hat{H}_a = \frac{1}{2} (\hat{q}_a^2 + \hat{p}_a^2), \quad (a = 1, 2)$$

可以诠释为两个相互独立的简谐振子的哈密顿算符, 所涉及的谐振子质量均为 $M = 1$, 角频率均为 $\omega = 1$.

顿悟:

- 轨道角动量第三分量算符 $\hat{L}_3$ 的本征值应该是两个全同的一维简谐振子 ($M = \omega = 1$) 的能量本征值之差.

一维简谐振子 $\hat{H}_a = \frac{1}{2} (\hat{q}_a^2 + \hat{p}_a^2)$ 的能量本征值是:

$$E_{n_a} = \left[n_a + \frac{1}{2} \right] \hbar$$

式中 n_a 取值非负整数.

所以, 轨道角动量算符 $\hat{L}_3$ 的无量纲本征值是:

$$m = \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) - \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) = n_1 - n_2 \in \mathbb{N}$$

换言之, 轨道角动量磁量子数 m 只能取整数值. m 取半整数的可能性被禁戒.

小结:

轨道角动量算符

$$\hat{L}_3 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad \hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\partial_\theta^2 + \cot \theta \partial_\theta + \frac{1}{\sin^2 \theta} \partial_\phi^2 \right]$$

的本征值分别为:

$$m\hbar; \quad l(l+1)\hbar^2; \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l; \quad l \in \mathbb{Z}.$$

二者属于上述本征值的共同本征函数是球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$:

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

式中出现的是 $P_l^m(\cos \theta)$ 是所谓缔合勒让德多项式, 它服从如下二阶常微分方程:

$$\frac{1}{s_\theta} \partial_\theta (s_\theta \partial_\theta) P_l^m + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{s_\theta^2} \right] P_l^m = 0$$

球谐函数满足的正交归一关系表为:

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

前几个的球谐函数的显示表达式为:

$$Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{10}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}.$$

因为 $Y_{00}(\theta, \phi)$ 取常数值, 它显然是非对易的轨道角动量分量算符

$$\hat{L}_1 = i\hbar (s_\phi \partial_\theta + \cot \theta c_\phi \partial_\phi), \quad \hat{L}_2 = -i\hbar (c_\phi \partial_\theta - \cot \theta s_\phi \partial_\phi), \quad \hat{L}_3 = -i\hbar \partial_\phi$$

的共同本征函数, 所属本征值均为零.

电子的自旋角动量

历史上,为了调和玻尔旧量子理论与碱金属原子双线结构实验事实之间的冲突,Uhlenbeck 与 Goudsmit (1925) 提出了电子具有自旋角动量的假设:

- ① 与太阳系中地球的运动相似,原子中电子一方面绕原子核公转(对应于电子的轨道角动量 L),一方面又有自转(对应于电子的自旋角动量 S).
- ② 电子自旋角动量在空间任何方向上的投影只有两个可能取值:

$$S_i = \pm \frac{\hbar}{2}$$

电子有与自旋相联系的自旋磁矩, $\mu_S = e\hbar/2mc$ (Bohr 磁子).

Uhlenbeck-Goudsmit 假设的第一部分把电子自旋看成机械的自转、具有明显的轨道运动的色彩,实际上是错误的.

2:

为何不能把电子自旋看成是电子绕自身轴线的自转 ?

- 设想电子是电荷均匀分布的金属球壳, 其半径为 r_e . 则按经典电磁学知其总的静电能为:

$$W = \int d^3x \frac{\epsilon_0}{2} E^2 = 2\pi\epsilon_0 \int_{r_e}^{\infty} dr r^2 \left(\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right)^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_e}$$

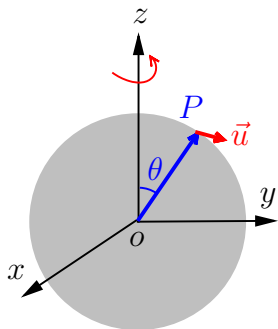
假设这个能量全部转化为了电子的静止质量, 则有:

$$mc^2 = W, \quad \rightsquigarrow \quad m = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_e c^2}$$

倘若这个质量均匀地分布在电子球面上, 质量面密度为:

$$\sigma = \frac{m}{4\pi r_e^2} = \frac{e^2}{32\pi^2\epsilon_0 r_e^3 c^2}$$

则电子球面上面元 ds 的质量为 $dm = \sigma ds = \sigma r_e^2 \sin\theta d\theta d\phi$.



设电子球的自转轴为 z 轴, 自转角速度为 $\omega = \omega \mathbf{k}$. 以 $\mathbf{u}$ 表示电子球表面上某点 P 处质元的自转线速度,

$$\mathbf{u} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_e = r_e \omega \sin \theta \mathbf{e}_\phi$$

则其相对于球心的角动量是:

$$d\mathbf{S} = d m r_e \times \mathbf{u} = -\sigma r_e^2 \omega \sin \theta \, ds \mathbf{e}_\theta$$

电子球因为自转而具有的相对于球心的总角动量为:

$$\begin{aligned} \mathbf{S} &= \oint_S d\mathbf{S} = -\sigma r_e^2 \omega \oint_S \sin \theta \, ds \mathbf{e}_\theta \\ &= -\sigma r_e^4 \omega \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin^2 \theta (-\sin \theta \mathbf{k} + \cos \theta \cos \phi \mathbf{i} + \cos \theta \sin \phi \mathbf{j}) \\ &= k 2\pi \sigma r_e^4 \omega \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta = k \frac{r_e \omega e^2}{12\pi \epsilon_0 c^2} \end{aligned}$$

若按照 Uhlenbeck-Goudsmit 假设取：

$$S = \frac{\hbar}{2} k$$

则有³：

$$r_e \omega = \frac{6\pi\epsilon_0 \hbar c^2}{e^2} = \frac{3}{2} \left(\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar c}{e^2} \right) c \approx \frac{3}{2} \cdot 137c \approx 205c$$

亦即电子球面上质元的线速率 u 满足不等式：

$$u = r_e \omega \sin \theta \leq r_e \omega \approx 205c$$

这个结果明显违背了狭义相对论对物理速度的限制, $u < c$, 因此把电子自旋看作是金属球壳自转的经典物理图像是不可接受的。

³回忆精细结构常数的表达式及量值：

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

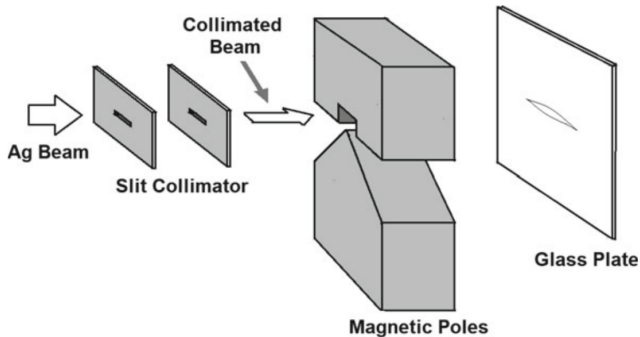
提醒：

量子力学承认电子自旋的存在, 但对电子自旋概念做了全新的理解: 电子的自旋角动量与自旋磁矩的存在, 标志着电子还有一个新的内禀的自由度. 更恰当地, 它们应被称为是电子的内禀角动量和内禀磁矩.

点评：

电子自旋的概念也为理解著名的 Stern-Gerlach 实验的结果提供了关键性的理论依据.

- ① Stern-Gerlach 使用两块磁铁制备了一个沿 z 轴方向非均匀的静磁场.
- ② 让一束处于基态的银原子 (轨道角动量 $l = 0$) 沿 y 轴方向射入磁场.
- ③ 实验结果是原子束分裂为两束, 最后在观测屏上出现了两条亮线.



按照经典电动力学, 如果入射粒子具有内禀磁矩 μ (与粒子的位置坐标 r 无关), 则当其处于非均匀磁场时将受到沿 z 轴方向的静磁力:

$$F = -\nabla U = -\nabla [-\mu \cdot \mathbf{B}] = e_3 \partial_z [\mu_z B_z] = e_3 \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

经典物理学中, μ_z 连续变化, 因此预期在屏上将看到银原子沿 z 方向的连续分布. 但实验结果是银原子束一分为二, 表明电子的内禀磁矩沿 z 方向的分量是量子化的, 只有两个可能的取值.

引用前面有关角动量算符的普遍性分析, 设与电子自旋角动量相关的角量子数为 s , 即假设自旋角动量在 z 轴方向投影的可能取值为:

$$S_3 = m_s \hbar, \quad m_s = -s, -s+1, \cdots, s-1, s$$

Stern-Gerlach 实验的结果是: $(2s+1) = 2$, 故:

$$s = \frac{1}{2}$$

俗称电子的自旋为 $1/2$.

❶ 电子自旋角动量在 z 轴方向投影的可能取值是:

$$S_3 = m_s \hbar, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

相应地, 电子自旋角动量平方为:

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$$

小结:

- ① 实验表明,同静质量、电荷等物理量一样,自旋与内禀磁矩也是表征各种基本粒子(电子,质子,中子等)内禀属性的物理量.
- ② 粒子的自旋量子数 s 只能取值半奇数或整数(包括零),决定了相应的多粒子系统遵从 Fermi-Dirac 统计或 Bose-Einstein 统计.

电子自旋态波函数:

既然电子不是一个只具有位置坐标空间的三个自由度的标量粒子,它还具有一个内禀自由度:自旋. 要对它的状态作出完全性的描写,描写电子状态的波函数中就必须包含自旋角动量投影这个变量:

- 计入了自旋后电子的波函数应该是 $\psi(\mathbf{r}, S_3)$.
- 与位置矢径 $\mathbf{r}$ 不同, S_3 只能取 $\pm\hbar/2$ 两个离散值.

因此, 应该使用二分量矩阵波函数描写电子的状态:

$$\psi(r, S_3) = \begin{bmatrix} \psi(r, +\hbar/2) \\ \psi(r, -\hbar/2) \end{bmatrix}$$

此式所示的波函数称为旋量波函数.

物理诠释:

- ① $|\psi(r, +\hbar/2)|^2$ 是电子自旋向上 ($S_3 = +\hbar/2$), 位置在 r 处的概率密度. 而

$$\int d^3x |\psi(r, +\hbar/2)|^2$$

表示电子自旋向上的概率.

- ② $|\psi(r, -\hbar/2)|^2$ 是电子自旋向下 ($S_3 = -\hbar/2$), 位置在 r 处的概率密度. 而

$$\int d^3x |\psi(r, -\hbar/2)|^2$$

表示电子自旋向下的概率.

计入自旋这个内禀自由度后, 电子 (或其他自旋 $s = 1/2$ 的量子力学体系) 的完全波函数服从如下归一化条件:

$$\begin{aligned}
 & \sum_{S_z = \pm \hbar/2} \int d^3x \left| \psi(\mathbf{r}, S_z) \right|^2 \\
 &= \int d^3x \left[\left| \psi(\mathbf{r}, +\hbar/2) \right|^2 + \left| \psi(\mathbf{r}, -\hbar/2) \right|^2 \right] \\
 &= \int d^3x \left[\psi^*(\mathbf{r}, +\hbar/2), \psi^*(\mathbf{r}, -\hbar/2) \right] \\
 & \quad \cdot \begin{bmatrix} \psi(\mathbf{r}, +\hbar/2) \\ \psi(\mathbf{r}, -\hbar/2) \end{bmatrix} \\
 &= \int d^3x \psi^\dagger \psi \\
 &= 1
 \end{aligned}$$

在某些特殊情况下 (例如, 哈密顿算符不含自旋变量, 或者哈密顿算符可以表示为空间坐标部分与自旋变量部分之和), 波函数可以分离变量:

$$\psi(r, S_3, t) = \varphi(r, t) \chi(S_3)$$

讨论:

- ① $\chi(S_3)$ 是描写自旋态的波函数, 其一般形式为:

$$\chi(S_3) = \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$$

式中 $|a|^2$ 和 $|b|^2$ 分别表示电子 $S_3 = \pm\hbar/2$ 的概率.

- ② $\chi(S_3)$ 服从的归一化条件是:

$$|a|^2 + |b|^2 = \chi^\dagger \chi = 1$$

电子的自旋角动量算符：

用 $\hat{S}$ 表示电子的自旋角动量算符.

- ① 作为力学量算符, $\hat{S}$ 必须是态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的线性算符、且满足厄米条件:

$$\hat{S}^\dagger = \hat{S}$$

- ② 作为角动量算符, $\hat{S}$ 还必须满足一般角动量算符都必须服从的对易关系:

$$\hat{S} \times \hat{S} = i\hbar \hat{S}$$

此式用笛卡尔直角坐标系中的分量算符表出, 即为:

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{S}_k$$

式中下指标的取值范围是 $i, j, k = 1, 2, 3$.

引进泡利算符 $\hat{\sigma}$,

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}$$

则 $\hat{\sigma}^\dagger = \hat{\sigma}$, 且自旋角动量算符 $\hat{S}$ 满足的对易关系可重新表达为:

$$[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k$$

此外, 由于 $\hat{S}_i$ 的本征值只能取 $\pm\hbar/2$, $\hat{\sigma}_i$ 的本征值也就只能取值 ± 1 . 

$$\hat{\sigma}_i^2 = I, \quad (i = 1, 2, 3.)$$

以上两条性质结合起来, 可知泡利算符 $\hat{\sigma}$ 的三个笛卡尔分量算符彼此反对易:

$$\{\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j\} = 2\delta_{ij}$$

❶ 两个算符的反对易关系定义为:

$$\{\hat{a}, \hat{b}\} = \hat{a}\hat{b} + \hat{b}\hat{a}$$

检验：

现在举例验证泡利算符满足的反对易关系。分别取下指标 $i = 1$ 和 $j = 2$ ，则对易关系 $[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k$ 可写为：

$$\hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_2 - \hat{\sigma}_2\hat{\sigma}_1 = 2i\hat{\sigma}_3$$

注意到 $\hat{\sigma}_1^2 = I$ ，用 $\hat{\sigma}_1$ 分别左乘、右乘上式，得到：

$$\hat{\sigma}_2 - \hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_2\hat{\sigma}_1 = 2i\hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_3$$

$$\hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_2\hat{\sigma}_1 - \hat{\sigma}_2 = 2i\hat{\sigma}_3\hat{\sigma}_1$$

此二式相加，即得：

$$0 = \hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_3 + \hat{\sigma}_3\hat{\sigma}_1 = \left\{ \hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_3 \right\}$$

点评：

泡利算符的全部性质归纳如下：

$$\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j = \delta_{ij} + i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k, \quad \hat{\sigma}_i^\dagger = \hat{\sigma}_i$$

泡利表象

所谓泡利表象,指的是泡利算符的一种矩阵实现,其中 $\hat{\sigma}_3$ 表示为如下的 2×2 对角矩阵:

$$\sigma_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

显然, σ_3 是一个厄米矩阵,其本征值只取 ± 1 且 $\sigma_3^2 = I$. 这几条性质都是泡利分量算符必须具备的.

现在在泡利表象中求 $\hat{\sigma}_1$ 的矩阵实现 σ_1 . 设,

$$\sigma_1 = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}$$

- 考虑到 $\sigma_3\sigma_1 = -\sigma_1\sigma_3$, 我们有:

$$\begin{bmatrix} a & b \\ -c & -d \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} a & -b \\ c & -d \end{bmatrix}$$

所以, $a = d = 0$.

- 再考虑到厄米性要求, $\sigma_1^\dagger = \sigma_1$, 可得: $c = b^*$.
- 最后, 注意到 $\sigma_1^2 = 1$ 求得:

$$|b|^2 = 1 \quad \rightsquigarrow \quad b = e^{i\alpha}$$

这里的 α 为一实参数. 习惯上取 $\alpha = 0$, 故 $b = 1$. 从而在泡利表象中,

$$\sigma_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

有了 σ_3 和 σ_1 后, σ_2 在泡利表象中的矩阵实现就由代数关系唯一地确定:

$$\sigma_2 = -i\sigma_3\sigma_1 = -i \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

即:

$$\sigma_2 = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$

为完整计, 现在求泡利表象中泡利矩阵本征态的矩阵实现.

设 σ_I ($I = 1, 2, 3$) 的本征值方程为:

$$\sigma_I \chi_\lambda = \lambda \chi_\lambda$$

注意到 $\sigma_I^2 = I$, 我们有:

$$\chi_\lambda = \sigma_I^2 \chi_\lambda = \sigma_I [\lambda \chi_\lambda] = \lambda^2 \chi_\lambda \quad \rightsquigarrow \lambda = \pm 1$$

即各泡利矩阵的本征值均为 ± 1 .

以列矩阵 $\alpha = \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$ 和 $\beta = \begin{bmatrix} c \\ d \end{bmatrix}$ 分别表示 σ_3 属于本征值 $+1$ 和 -1 的本征态, 则有:

$$|a|^2 + |b|^2 = 1, \quad |c|^2 + |d|^2 = 1, \quad a^*c + b^*d = 0$$

且:

$$\begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \alpha = \sigma_3 \alpha = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \\ -b \end{bmatrix}$$

$$-\begin{bmatrix} c \\ d \end{bmatrix} = -\beta = \sigma_3 \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c \\ d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c \\ -d \end{bmatrix}$$

→ $b = c = 0$. 因此, σ_3 属于本征值 +1 和 -1 的归一化本征态矩阵可以分别取为:

$$\alpha = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \beta = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

小结:

- α 和 β 分别是 σ_3 属于本征值 +1 和 -1 的本征态:

$$\sigma_3 \alpha = \alpha, \quad \sigma_3 \beta = -\beta$$

- σ_3 属于同一本征值的本征态矩阵是归一的、属于不同本征值的本征态矩阵相互正交:

$$\alpha^\dagger \alpha = \beta^\dagger \beta = I, \quad \alpha^\dagger \beta = \beta^\dagger \alpha = 0.$$

- α 和 β 不是 $\sigma_{1,2}$ 的本征态:

$$\sigma_1 \alpha = \beta, \quad \sigma_1 \beta = \alpha, \quad \sigma_2 \alpha = i\beta, \quad \sigma_2 \beta = -i\alpha.$$

现在求泡利表象中 σ_1 与 σ_2 的本征态矩阵. 以 $\psi = \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$ 表示 σ_I 的某个本征态, 即:

$$\psi = a \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + b \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = a\alpha + b\beta$$

- 若 ψ 是 σ_1 属于本征值 +1 的本征态, 则有:

$$a\alpha + b\beta = \psi = \sigma_1 \psi = \sigma_1(a\alpha + b\beta) = a\beta + b\alpha$$

再计入归一化条件, 即得:

$$a = b = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \rightsquigarrow \quad \psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

- 若 ψ 是 σ_1 属于本征值 -1 的本征态, 则有:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

- 若 ψ 是 σ_2 属于本征值 $+1$ 的本征态, 则有:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}$$

- 若 ψ 是 σ_2 属于本征值 -1 的本征态, 则有:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}$$

光子的自旋

- ① 与电子不同,光子的自旋不是 $s = 1/2$, 而是 $s = 1$.

为了确信这一结论,我们现在设法写出一个自由运动的光子的薛定谔方程.

首先需要注意的是,我们已经非常熟悉的薛定谔方程

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

对光子不适用. 几条明显的理由是:

- 上述薛定谔方程仅适用于静止质量 $\mu \neq 0$ 的非相对论粒子,但光子 $\mu = 0$ 且始终以光速运动.
- 上述薛定谔方程中时间参数与位置坐标的地位不对等,不可能具有洛伦兹变换下的不变性.
- 光子的波动性就是电磁波的波动性,不是概率波.

为了建立自由光子的量子力学基本方程, 我们直接考察真空中的 Maxwell 方程组. 在没有电荷、电流存在的区域, Maxwell 方程组中的独立方程仅有两个:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$

分别取此二式的散度, 回忆旋度场无散的数学定理, 自然就得到 Maxwell 方程组中的另两个方程 $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ 与 $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$.

引入复场强:

$$\Psi = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}} \mathbf{E} + i \frac{\mathbf{B}}{\sqrt{2\mu_0}}$$

或者等价地,

$$\Psi = \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \end{bmatrix}, \quad \psi_a = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}} E_a + i \frac{B_a}{\sqrt{2\mu_0}}, \quad (a = 1, 2, 3)$$

其模平方代表电磁场的能量体密度,

$$|\Psi|^2 = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2$$

不难看出:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{i}{\sqrt{2\mu_0}} \frac{\partial B}{\partial t} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}} \frac{1}{\mu_0 \epsilon_0} \nabla \times B - \frac{i}{\sqrt{2\mu_0}} \nabla \times E \\ &= -\frac{i}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} \nabla \times \left(\sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}} E + i \frac{B}{\sqrt{2\mu_0}} \right) \\ &= -ic \nabla \times \Psi \\ \nabla \cdot \Psi &= \sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}} \nabla \cdot E + \frac{i}{\sqrt{2\mu_0}} \nabla \cdot B = 0\end{aligned}$$

这里 $c = 1/\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$ 为真空中的光速. 显然, Maxwell 方程组可以等价地表达为:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hbar c \nabla \times \Psi, \quad \nabla \cdot \Psi = 0$$

为了看出第一式的物理意义, 我们在 3 维位置矢量空间中取笛卡尔直角坐标系使得 $\Psi = \psi_a \mathbf{e}_a$. 如此, 上式又可写为:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_a}{\partial t} = -\hbar c \epsilon_{jab} \partial_j \psi_b$$

引入厄米矩阵 S_i ($i = 1, 2, 3$):

$$(S_i)_{ab} = -i\epsilon_{iab}$$

其显示的矩阵形式是:

$$S_1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}, \quad S_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad S_3 = \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

可以把 ψ_a 满足的方程改写为:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_a}{\partial t} = -i\hbar c (S_i)_{ab} \partial_i \psi_b = -i\hbar c (\mathbf{S} \cdot \nabla)_{ab} \psi_b$$

最后一式中约定, $\mathbf{S} = S_i \mathbf{e}_i$.

所以,自由运动光子的波函数应采取如下列矩阵形式:

$$\Psi = \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \end{bmatrix}$$

其随时间自由演化的方程是:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i\hbar c (\mathbf{S} \cdot \nabla) \Psi, \quad \partial_a \psi_a = 0.$$

点评:

- 光子波函数的时间演化方程采取的是薛定谔方程的形式,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

但它与 Maxwell 方程组等价,也符合相对论理论中时空平权原则.

- 自由光子的哈密顿算符是:

$$\hat{H} = -i\hbar c \mathbf{S} \cdot \nabla = c \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{p}}$$

它恰好是零质量粒子能量、动量关系式 $E = pc$ 的算符对应.

- 光子波函数模平方的计算如下：

$$\Psi^\dagger \Psi = \sum_{a=1}^3 |\psi_a|^2 = |\Psi(r, t)|^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2$$

所以, $|\Psi(r, t)|^2$ 唯一合理的诠释是电磁场的能量体密度、而不是发现光子的概率密度⁴. 换言之, **光子的波动性是电磁波的波动性、并不是概率波.**

- 鉴于矩阵波函数 Ψ 失去了概率幅的物理意义, 它是不能归一化的. 事实上, 体积分

$$\int d^3x |\Psi(r, t)|^2$$

描写的是电磁场的能量 (在单光子量子力学中, 它也就是一个光子的能量).

- 与电子的波函数不同, 光子的波函数 Ψ 本身是有物理意义的(电磁场的场强). 所以, **Ψ 与 $e^{i\alpha} \Psi$ 描写不同的光子态.**

⁴虽然 $|\psi(r, t)|^2$ 与发现光子的概率密度成正比, 但因其具有能量密度的量纲, 它并不能直接诠释为概率密度.

- t 时刻在位置矢量为 $\mathbf{r}$ 的场点处发现光子的概率密度是:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2}{\int d^3x' |\Psi(\mathbf{r}', t)|^2}$$

显然, $\rho \geq 0$. 在电磁场能量密度取非零值的任意场点处, 光子均有一定的概率出现. 换言之, 在单光子量子力学中, 位置矢径算符没有本征态⁵.

- $S\hbar$ 称为光子的自旋角动量算符⁶. 容易验证:

$$[S_i, S_j] = i\epsilon_{ijk}S_k, \quad S^2 = 2.$$

↪ 光子的自旋为 $s = 1$.

⁵请注意: $\mathbf{r}$ 没有资格作为位置表象中光子的位置矢径算符.

⁶这里的 $\mathbf{S}$ 类似于电子自旋描写中的泡利矩阵.

附录 1 :

因为 $(S_i)_{ab} = -i\epsilon_{iab}$, 我们有:

$$\begin{aligned}[S_i, S_j]_{ab} &= (S_i)_{ac}(S_j)_{cb} - (S_j)_{ac}(S_i)_{cb} = -\epsilon_{iac}\epsilon_{jcb} + \epsilon_{jac}\epsilon_{icb} \\&= \epsilon_{iac}\epsilon_{jbc} - \epsilon_{ibc}\epsilon_{jac} \\&= -\delta_{ib}\delta_{ja} + \delta_{ia}\delta_{jb} \\&= \epsilon_{ijk}\epsilon_{abk} = i\epsilon_{ijk}(-i\epsilon_{kab}) = i\epsilon_{ijk}(S_k)_{ab}\end{aligned}$$

亦即,

$$[S_i, S_j] = i\epsilon_{ijk}S_k$$

另一方面,

$$(S^2)_{ab} = (S_i)_{ac}(S_i)_{cb} = -\epsilon_{iac}\epsilon_{icb} = \epsilon_{ica}\epsilon_{icb} = 2\delta_{ab}$$

所以, $S^2 = 2$.

厄米矩阵 S_3

$$S_3 = \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

的本征值分别为 $m_s = 1, -1$ 与 $m_s = 0$. S_3 属于本征值 $m_s = \pm 1$ 的本征态矢量分别是：

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \psi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{bmatrix}$$

它们分别对应于左极化光与右极化光. S_3 属于本征值 $m_s = 0$ 的本征态矢量是：

$$\psi_0 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

这是一个违反高斯约束条件 $\nabla \cdot \Psi = 0$ 的纵向极化光, 物理上不可实现.

附录 2 :

位置矢径 $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$ 之所以不能被看作是位置表象中光子的位置矢径算符, 其理由在于光子的波函数本质上是电磁场的场强:

$$\Psi = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}} E + i \frac{B}{\sqrt{2\mu_0}}$$

因此它必定满足高斯定律:

$$\nabla \cdot \Psi = 0$$

但若以 $\mathbf{r}$ 的分量 (例如 x) 与 Ψ 相乘, 得到新的矢量函数 $\Psi' = x\Psi$, 我们看到:

$$\nabla \cdot \Psi' = \nabla x \cdot \Psi = \mathbf{i} \cdot \Psi \neq 0$$

即 Ψ' 不满足高斯定律, 因此不是光子波函数. 既然 $\mathbf{r}$ 的作用不是光子波函数之间的映射, 它自然没有资格作为光子量子态空间中的算符.

顿悟：

自由光子的哈密顿算符表达为：

$$\hat{H} = c \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{p}}$$

由此我们可以猜想：

- 一个零质量的相对论性标量自由粒子，其哈密顿算符为：

$$\hat{H} = c |\hat{\mathbf{p}}|$$

- 一个质量为 μ 的非相对论性标量自由粒子，其哈密顿算符为：

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu}$$

- 一个质量为 μ 的非相对论性自由电子，其哈密顿算符为：

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2$$

2:

最后这个猜想正确吗？ 无论是否计及电子是自旋为 $s = 1/2$ 的旋量粒子，习惯上我们都把非相对论性自由电子的哈密顿算符表达为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu}$$

这与最后那个猜想有冲突吗？

两个角动量算符的加法

量子力学体系可以有轨道角动量,也可以有自旋角动量.通常把二者的矢量和定义为体系的总角动量:

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}, \quad [\hat{L}_i, \hat{S}_j] = 0.$$

- 一般情形下,倘若体系同时拥有两个彼此独立的角动量算符 $\hat{J}_1$ 与 $\hat{J}_2$, $[\hat{J}_{1i}, \hat{J}_{2j}] = 0$, 则可以定义二者的矢量和为体系的总角动量:

$$\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$$

- 总角动量算符各笛卡尔直角分量算符服从的对易关系为:

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{J}_k, \quad \rightsquigarrow [\hat{J}_i, \hat{J}^2] = 0$$

$\hat{J}_3$ 与 $\hat{J}^2$ 可以拥有共同本征右矢系,

$$\hat{J}_3 |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle, \quad \hat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle$$

角量子数 j 确定后,磁量子数 $m = -j, -j+1, \dots, j$.

我们假定组分 (component) 角动量算符 $(\hat{J}_{13}, \hat{J}_1^2)$ 与 $(\hat{J}_{23}, \hat{J}_2^2)$ 的本征值问题已经解决,

$$\hat{J}_{a3} |j_a, m_a\rangle = m_a \hbar |j_a, m_a\rangle, \quad \hat{J}_a^2 |j_a, m_a\rangle = j_a(j_a + 1) \hbar^2 |j_a, m_a\rangle, \quad (a = 1, 2)$$

2:

在给定组分角动量角量子数 j_1 与 j_2 的前提下, 如何确定总角动量角量子数 j 的可能取值?

- 给定 j_1 与 j_2 , 则子希尔伯特空间 $\mathcal{H}_{j_1 j_2}$ 是 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ 维的. 可把 $\mathcal{H}_{j_1 j_2}$ 的基矢量选择为对易力学量完全集合 $(\hat{J}_{13}, \hat{J}_1^2, \hat{J}_{23}, \hat{J}_2^2)$ 的共同本征矢量:

$$|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle := |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle = |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle$$

- 对易力学量完全集合可以重新选择为 $(\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}, \hat{J}_3)$. 约定其共同本征矢量为:

$$|j_1, j_2; j, m\rangle$$

亦即：

$$\hat{J}_1^2 |j_1, j_2; j, m\rangle = j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2; j, m\rangle$$

$$\hat{J}_2^2 |j_1, j_2; j, m\rangle = j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2; j, m\rangle$$

$$\hat{J}^2 |j_1, j_2; j, m\rangle = j(j + 1)\hbar^2 |j_1, j_2; j, m\rangle$$

$$\hat{J}_3 |j_1, j_2; j, m\rangle = m\hbar |j_1, j_2; j, m\rangle$$

根据态叠加原理，

$$\begin{aligned} |j_1, j_2; j, m\rangle &= \hat{I} |j_1, j_2; j, m\rangle \\ &= \left[\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2; m_1, m_2| \right] |j_1, j_2; j, m\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m\rangle \end{aligned}$$

式中的 $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m\rangle$ 称为 Clebsch-Gordan 系数，俗称 C-G 系数。

现在讨论 C-G 系数的性质.

- 因为

$$\hat{J}_3 = \hat{J}_{13} + \hat{J}_{23} = \hat{J}_{13} \otimes \hat{I}_2 + \hat{I}_1 \otimes \hat{J}_{23}$$

我们看到:

$$\begin{aligned}\hat{J}_3 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle &= [\hat{J}_{13} \otimes \hat{I}_2 + \hat{I}_1 \otimes \hat{J}_{23}] |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle \\&= [\hat{J}_{13} |j_1, m_1\rangle] \otimes |j_2, m_2\rangle + |j_1, m_1\rangle \otimes [\hat{J}_{23} |j_2, m_2\rangle] \\&= [m_1 \hbar |j_1, m_1\rangle] \otimes |j_2, m_2\rangle + |j_1, m_1\rangle \otimes [m_2 \hbar |j_2, m_2\rangle] \\&= (m_1 + m_2) \hbar |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle \\&= (m_1 + m_2) \hbar |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle\end{aligned}$$

即 $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ 是 $\hat{J}_3$ 属于本征值 $(m_1 + m_2)\hbar$ 的本征右矢. 另一方面, $\hat{J}_3 |j_1, j_2; j, m\rangle = m\hbar |j_1, j_2; j, m\rangle$. 厄米算符属于不同本征值的本征右矢彼此正交. 所以, C-G 系数 $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m \rangle$ 取非零值的必要条件是 $m = m_1 + m_2$.

事实上, $\hat{J}_3$ 的本征值方程

$$\hat{J}_3 |j_1, j_2; j, m\rangle = m\hbar |j_1, j_2; j, m\rangle$$

$$\hat{J}_3 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = (m_1 + m_2)\hbar |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$$

允许我们从展开式

$$|j_1, j_2; j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m\rangle$$

推论出:

$$\begin{aligned} & m\hbar \sum_{m_1, m_2} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m\rangle \\ &= m\hbar |j_1, j_2; j, m\rangle \\ &= \hat{J}_3 |j_1, j_2; j, m\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2} \left[\hat{J}_3 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \right] \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2} \left[(m_1 + m_2)\hbar |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \right] \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m\rangle \end{aligned}$$

亦即：

$$\hbar \sum_{m_1, m_2} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \left[(-m + m_1 + m_2) \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m \rangle \right] = 0$$

换言之，

$$(m - m_1 - m_2) \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m \rangle = 0$$

它表明：

$$\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m \rangle \propto \delta_{m, m_1 + m_2}$$

因此， $|j_1, j_2; j, m\rangle$ 的展开式可重新表达为：

$$|j_1, j_2; j, m\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} |j_1, j_2; m_1, m - m_1\rangle \langle j_1, j_2; m_1, m - m_1 | j_1, j_2; j, m \rangle$$

特别地，

$$|j_1, j_2; j, j\rangle = |j_1, j_2; j_1, j_2\rangle = |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle$$

换言之，总角动量角量子数 j 的最大取值为 $j_{\text{Max}} = j_1 + j_2$ 。第一个 C-G 系数的取值为：

$$\langle j_1, j_2; j_1, j_2 | j_1, j_2; j, j \rangle = \delta_{j, j_1 + j_2}$$

● 本征值方程

$$\hat{J}_3 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = (m_1 + m_2)\hbar |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$$

不仅表明 $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ 是总角动量第 3 分量算符 $\hat{J}_3$ 的本征右矢, 它也表明 $\hat{J}_3$ 是子希尔伯特空间 $\mathcal{H}_{j_1 j_2}$ 中的线性厄米算符.

事实上, $\hat{J}^2$ 也是子希尔伯特空间 $\mathcal{H}_{j_1 j_2}$ 中的线性厄米算符. 引入组分角动量阶梯算符

$$\hat{J}_{a\pm} = \hat{J}_{a1} \pm i\hat{J}_{a2}, \quad (a = 1, 2)$$

可以把 $\hat{J}^2$ 写成:

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_{13}\hat{J}_{23} + \hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-} + \hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+}$$

因此,

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle &= \left[j_1(j_1 + 1) + j_2(j_2 + 1) + 2m_1 m_2 \right] \hbar^2 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \\ &+ \hbar^2 \sqrt{\mathcal{A}} |j_1, j_2; m_1 + 1, m_2 - 1\rangle \\ &+ \hbar^2 \sqrt{\mathcal{B}} |j_1, j_2; m_1 - 1, m_2 + 1\rangle \end{aligned}$$

式中,

$$\begin{aligned}\mathcal{A} &= \left[j_2(j_2 + 1) - m_2(m_2 - 1) \right] \left[j_1(j_1 + 1) - m_1(m_1 + 1) \right] \\ \mathcal{B} &= \left[j_2(j_2 + 1) - m_2(m_2 + 1) \right] \left[j_1(j_1 + 1) - m_1(m_1 - 1) \right]\end{aligned}$$

虽然 $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ 不是 $\hat{J}^2$ 的本征态, 但

$$\hat{J}^2 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \in \mathcal{H}_{j_1 j_2}$$

所以, 把对易力学量算符集合 $(\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3)$ 的共同本征右矢 $|j_1, j_2; j, m\rangle$ 按 $\mathcal{H}_{j_1 j_2}$ 的基矢系展开

$$|j_1, j_2; j, m\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} |j_1, j_2; m_1, m - m_1\rangle \langle j_1, j_2; m_1, m - m_1 | j_1, j_2; j, m\rangle$$

无疑是合理的.

- 总角动量角量子数 j 所有可能的取值是：

$$j = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \cdots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2.$$

亦即 $j_{\min} = |j_1 - j_2|$. 这可通过计算子空间 $\mathcal{H}_{j_1 j_2}$ 的维数证明. 基矢量 $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ 的总数显然是 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. 所以,

$$\begin{aligned}(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) &= \sum_{j=j_{\min}}^{j_1+j_2} (2j + 1) \\&= 2 \sum_{j=j_{\min}}^{j_1+j_2} j + \sum_{j=j_{\min}}^{j_1+j_2} 1 \\&= [(j_1 + j_2) + j_{\min}] [(j_1 + j_2) - j_{\min} + 1] + [(j_1 + j_2) - j_{\min} + 1] \\&= [(j_1 + j_2 + 1) + j_{\min}] [(j_1 + j_2 + 1) - j_{\min}] \\&= (j_1 + j_2 + 1)^2 - (j_{\min})^2\end{aligned}$$

化简得 $(j_{\min})^2 = (j_1 - j_2)^2$. 亦即：

$$j_{\min} = |j_1 - j_2|$$

- 在角动量合成问题中常需要计算 C-G 系数. 一般原则是使用阶梯算符

$$\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_{1\pm} + \hat{J}_{2\pm}$$

于 $\hat{J}_3$ 的最高本征值态 $|j_1, j_2; j, j\rangle$, 逐次计算出各个 C-G 系数.

例如, 由

$$|j_1, j_2; j, j\rangle = \delta_{j, j_1+j_2} |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle = \delta_{j, j_1+j_2} |j_1, j_2; j_1, j_2\rangle$$

知 $\langle j_1, j_2; j_1, j_2 | j_1, j_2; j, j \rangle = \delta_{j, j_1+j_2}$. 使用降算符作用于上式, 我们有:

$$|j_1, j_2; j, j-1\rangle = \delta_{j, j_1+j_2} \left[\sqrt{\frac{j_1}{j}} |j_1, j_2; j_1-1, j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_2}{j}} |j_1, j_2; j_1, j_2-1\rangle \right]$$

结合 $|j_1, j_2; j, j-1\rangle$ 与 $|j_1, j_2; j-1, j-1\rangle$ 的正交性, 我们又有:

$$|j_1, j_2; j-1, j-1\rangle = \delta_{j, j_1+j_2} \left[\sqrt{\frac{j_2}{j}} |j_1, j_2; j_1-1, j_2\rangle - \sqrt{\frac{j_1}{j}} |j_1, j_2; j_1, j_2-1\rangle \right]$$

如此就又确定出了四个 C-G 系数.

电子轨道角动量与自旋角动量的加法

倘若同时计及电子的轨道角动量 $\mathbf{L}$ 与自旋角动量 $\mathbf{S}$, 则需要引入电子的总角动量算符 $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$. 对易力学量完全集合有两种不同的选择:

- ① CSCO 可选择为 $(\hat{L}^2, \hat{L}_3, \hat{S}_3)$.
- ② CSCO 也可以重新选择为 $(\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3)$.

因为

$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \hat{L}^2 + \hbar \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} + \frac{3}{4}\hbar^2$$

我们看到虽然 $[\hat{J}^2, \hat{L}_3] \neq 0$, $[\hat{J}^2, \hat{\sigma}_3] \neq 0$, 但确有:

$$[\hat{J}^2, \hat{L}^2] = [\hat{J}^2, \hat{J}_3] = 0$$

所以, 存在着算符集合 $(\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3)$ 的共同本征态. 在 (L_3, S_3) 表象中, 此共同本征态可以表示为列矩阵:

$$\Psi(\theta, \phi, S_3) = \begin{bmatrix} \psi_1(\theta, \phi) \\ \psi_2(\theta, \phi) \end{bmatrix}$$

- ① Ψ 是 $\hat{L}^2$ 的本征态:

$$\hat{L}^2\Psi = l(l+1)\hbar^2\Psi$$

意味着:

$$\hat{L}^2\psi_1 = l(l+1)\hbar^2\psi_1, \quad \hat{L}^2\psi_2 = l(l+1)\hbar^2\psi_2.$$

即矩阵元 ψ_1 和 ψ_2 都应是 $\hat{L}^2$ 的属于同一本征值的本征态.

- ② 要求 Ψ 为 $\hat{J}_3$ 的本征态

$$\hat{J}_3\Psi = m_j\hbar\Psi$$

意味着:

$$\hat{L}_3 \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} + \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} = m_j\hbar \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix}$$

所以,

$$\hat{L}_3\psi_1 = (m_j - 1/2)\hbar\psi_1, \quad \hat{L}_3\psi_2 = (m_j + 1/2)\hbar\psi_2$$

即 ψ_1 和 ψ_2 都应是 $\hat{L}_3$ 的本征态, 但相应的本征值相差 $\hbar$.

所以, Ψ 应该更准确地写为:

$$\Psi(\theta, \phi, S_3) = \begin{bmatrix} aY_{lm}(\theta, \phi) \\ bY_{l,m+1}(\theta, \phi) \end{bmatrix}$$

显然, Ψ 已经是 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{J}_3$ 的共同本征态:

$$\hat{L}^2\Psi = l(l+1)\hbar^2\Psi, \quad \hat{J}_3\Psi = (m+1/2)\hbar\Psi$$

式中 $m = m_j - 1/2$.

- 最后, 要求 $\Psi(\theta, \phi, S_3)$ 也是 $\hat{J}^2$ 的本征态. 在 (L_3, S_3) 表象中,

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 &= \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar\sigma_a\hat{L}_a \\ &= \begin{bmatrix} \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar\hat{L}_3 & \hbar\hat{L}_- \\ \hbar\hat{L}_+ & \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 - \hbar\hat{L}_3 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

式中 $\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_1 \pm i\hat{L}_2$.

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_1 \pm i\hat{L}_2$$

是用轨道角动量算符构造出来的阶梯算符。不难验证:

$$[\hat{L}_3, \hat{L}_{\pm}] = \pm \hat{L}_{\pm}$$

从而

$$\begin{aligned}\hat{L}_3 \hat{L}_{\pm} Y_{lm} &= [\hat{L}_3, \hat{L}_{\pm}] Y_{lm} + \hat{L}_{\pm} \hat{L}_3 Y_{lm} \\ &= \pm \hat{L}_{\pm} Y_{lm} + m \hat{L}_{\pm} Y_{lm} \\ &= (m \pm 1) \hat{L}_{\pm} Y_{lm}\end{aligned}$$

即

$$\hat{L}_{\pm} Y_{lm} \sim Y_{l, m \pm 1}$$

事实上, 此关系式可以表达成如下重要等式:

$$\hat{L}_{\pm} Y_{lm} = \hbar \sqrt{(l \pm m + 1)(l \mp m)} Y_{l, m \pm 1}$$

证明如下. $\hat{L}^2$ 算符可表达为:

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 &= \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + \hat{L}_3^2 \\ &= (\hat{L}_1 + i\hat{L}_2)(\hat{L}_1 - i\hat{L}_2) + i[\hat{L}_1, \hat{L}_2] + \hat{L}_3^2 \\ &= \hat{L}_+ \hat{L}_- - \hbar \hat{L}_3 + \hat{L}_3^2\end{aligned}$$

设

$$\hat{L}_{\pm} Y_{lm} = a_{lm}^{(\pm)} \hbar Y_{l, m \pm 1}$$

我们有:

$$l(l+1)Y_{lm} = a_{lm}^{(-)} a_{l, m-1}^{(+)} Y_{lm} - m Y_{lm} + m^2 Y_{lm}$$

从而,

$$a_{lm}^{(-)} a_{l, m-1}^{(+)} = l(l+1) - m(m-1)$$

注意到 $\hat{L}_+^\dagger = \hat{L}_-$ 且 $Y_{lm}^* = Y_{l, -m}$, 若约定系数 $a_{lm}^{(\pm)}$ 取实数, 则有:

$$\hat{L}_+^\dagger Y_{lm}^* = a_{lm}^{(+)} \hbar Y_{l, m+1}^*, \quad \rightsquigarrow \hat{L}_- Y_{l, -m} = a_{lm}^{(+)} \hbar Y_{l, -m-1}$$

把上面的第二式与 $\hat{L}_- Y_{lm} = a_{lm}^{(-)} \hbar Y_{l,m-1}$ 做比较, 可知:

$$a_{lm}^{(-)} = a_{l,-m}^{(+)}$$

因此决定系数 $a_{lm}^{(\pm)}$ 的方程又可以写为:

$$a_{l,-m}^{(+)} a_{l,m-1}^{(+)} = l(l+1) - m(m-1)$$

- ① 简单的观察可知: $m(m-1)$ 具有 $m \rightsquigarrow (1-m)$ 变换下的不变性. 这个不变性暗示我们 $a_{l,-m}^{(+)} = a_{l,m-1}^{(+)}$, 故可以把上式改写为:

$$\left[a_{l,m-1}^{(+)} \right]^2 = l(l+1) - m(m-1)$$

$$\rightsquigarrow a_{lm}^{(-)} = a_{l,-m}^{(+)} = a_{l,m-1}^{(+)} = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}$$

所以,

$$a_{lm}^{(\pm)} = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} = \sqrt{(l \pm m + 1)(l \mp m)}$$

使用 $\hat{L}_{\pm}$ 的作用规则, 我们得到:

$$\begin{aligned} j(j+1)\hbar^2 \begin{bmatrix} aY_{lm} \\ bY_{l,m+1} \end{bmatrix} &= j(j+1)\hbar^2 \Psi = \hat{J}^2 \Psi \\ &= \begin{bmatrix} \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar\hat{L}_3 & \hbar\hat{L}_- \\ \hbar\hat{L}_+ & \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 - \hbar\hat{L}_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} aY_{lm} \\ bY_{l,m+1} \end{bmatrix} \\ &= \hbar^2 \begin{bmatrix} \left\{ a[l(l+1) + 3/4 + m] + b\sqrt{(l-m)(l+m+1)} \right\} Y_{lm} \\ \left\{ a\sqrt{(l+m+1)(l-m)} + b[l(l+1) - 1/4 - m] \right\} Y_{l,m+1} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

所以:

$$\begin{aligned} \left[l(l+1) + \frac{3}{4} + m - j(j+1) \right] a + \sqrt{(l-m)(l+m+1)} b &= 0 \\ \sqrt{(l-m)(l+m+1)} a + \left[l(l+1) - \frac{1}{4} - m - j(j+1) \right] b &= 0 \end{aligned}$$

此乃未知数 a, b 的线性齐次方程组, 它们有非平凡解得条件是:

$$\left| \begin{array}{cc} l(l+1) + 3/4 + m - j(j+1) & \sqrt{(l-m)(l+m+1)} \\ \sqrt{(l-m)(l+m+1)} & l(l+1) - 1/4 - m - j(j+1) \end{array} \right| = 0$$

于是, 总角动量量子数的可能取值只能是:

$$j = l \pm 1/2$$

求 Ψ :

- 考虑 $j = l + 1/2$. 此时,

$$\frac{a}{b} = \sqrt{\frac{l+m+1}{l-m}}$$

力学量集合 $\{\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\}$ 的 (归一化了的) 共同本征函数为:

$$\Psi(\theta, \phi, S_3) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{bmatrix} \sqrt{l+m+1} Y_{lm} \\ \sqrt{l-m} Y_{l,m+1} \end{bmatrix}$$

或者等价地,

$$\Psi_{ljm_j} = \frac{1}{\sqrt{2j}} \begin{bmatrix} \sqrt{j+m_j} Y_{j-1/2, m_j-1/2} \\ \sqrt{j-m_j} Y_{j-1/2, m_j+1/2} \end{bmatrix}$$

- 考虑 $j = l - 1/2$. 此情形下,

$$\frac{a}{b} = -\sqrt{\frac{l-m}{l+m+1}}$$

力学量集合 $\{\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\}$ 的 (归一化了的) 共同本征函数为:

$$\Psi(\theta, \phi, S_3) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{bmatrix} -\sqrt{l-m} Y_{lm} \\ \sqrt{l+m+1} Y_{l, m+1} \end{bmatrix}$$

或者等价地,

$$\Psi_{ljm_j} = \frac{1}{\sqrt{2j+2}} \begin{bmatrix} -\sqrt{j-m_j+1} Y_{j-1/2, m_j-1/2} \\ \sqrt{j+m_j+1} Y_{j-1/2, m_j+1/2} \end{bmatrix}$$

- 在 $l=0$ 的特殊情况下, 根本不存在自旋、轨道耦合, 此时总角动量就是粒子的自旋.

量子力学

Chapter 9. 三维空间中的量子力学

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院

hyang@ustc.edu.cn

November 18, 2023

目录

- ① 有心力场量子力学体系
- ② 氢原子
- ③ 带电粒子在电磁场中的运动
 - 电子的内禀磁矩
 - 正常塞曼效应
 - 朗道能级
 - 碱金属原子光谱的双线结构
 - 反常 Zeeman 效应
 - Aharonov-Bohm 效应
- ④ 氢原子能级的代数解法
- ⑤ 全同粒子体系

有心力场

物理学中广泛遭遇处理质点或粒子在中心力场中运动的问题. 例如:

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

中心力场的特点是:

$$V(\mathbf{r}) = V(r)$$

经典力学中, 在中心力场 $V(r)$ 中运动的质点的轨道角动量 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 是守恒量:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{L}}{dt} &= \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{p} + \mathbf{r} \times \frac{d\mathbf{p}}{dt} \\ &= m\mathbf{v} \times \mathbf{v} - \mathbf{r} \times \nabla V(r) \\ &= -r(\mathbf{e}_r \times \mathbf{e}_r) \frac{dV(r)}{dr} \\ &= 0 \end{aligned}$$

考虑到 $\mathbf{L} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{p} = 0$, 而 $\mathbf{L}$ 又是守恒量, 质点在中心力场中的运动必为平面运动. 平面的法线方向就是其轨道角动量 $\mathbf{L}$ 的方向.

那么, 在量子力学中情形如何呢?

角动量算符与径向薛定谔方程:

设质量为 μ 的粒子在中心力场 $V(r)$ 中运动, 体系的哈密顿算符表为:

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

现在证明在中心力场中运动的量子力学粒子的轨道角动量算符是守恒量算符. 采用笛卡尔直角坐标系, $\hat{L}_i = \epsilon_{imn} \hat{x}_m \hat{p}_n$, 利用量子力学基本对易关系知:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_i, \hat{\mathbf{p}}^2] &= [\hat{L}_i, \hat{p}_j \hat{p}_j] \\ &= \epsilon_{imn} [x_m, \hat{p}_j \hat{p}_j] \hat{p}_n \\ &= 2i\hbar \epsilon_{imn} \delta_{mj} \hat{p}_j \hat{p}_n \\ &= 2i\hbar \epsilon_{ijn} \hat{p}_j \hat{p}_n = 0 \end{aligned}$$

且：

$$\begin{aligned} [\hat{L}, V(r)] &= \mathbf{e}_i \epsilon_{ijk} x_j [\hat{p}_k, V(r)] = -i\hbar \mathbf{e}_i \epsilon_{ijk} x_j \partial_k V(r) = -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla V(r) \\ &= -i\hbar (\mathbf{r} \times \mathbf{e}_r) \frac{dV(r)}{dr} = 0 \end{aligned}$$

所以, 对于在中心力场中运动的量子力学体系而言, 其轨道角动量算符是守恒量算符:

$$[\hat{L}, \hat{H}] = 0$$

- 回忆力学量系综平均值随时间演化遵从的规律:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathcal{O}} \rangle_\Psi = \left\langle \frac{\partial \hat{\mathcal{O}}}{\partial t} \right\rangle_\Psi + \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{\mathcal{O}}, \hat{H}] \rangle_\Psi$$

点评:

- 由于 $\hat{\mathbf{L}}$ 的各个分量算符都是守恒量算符, 而各分量算符彼此不对易, 在中心力场中运动的粒子的能级一般有简并.

那么, 怎样解除体系能级的简并呢?

考虑到中心力场中 $\hat{L}^2$ 也是守恒量, 而且与 $\hat{L}$ 的各个分量算符都对易, 因此体系的力学量完全集合可以选取为

$$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_3\}$$

即能量本征态同时也取为 $\hat{L}^2$ 与 $\hat{L}_3$ 的共同本征函数.

为了实现这一设想, 现将中心力场情形下粒子的哈密顿算符用球坐标表出. 注意到对任一波函数 Ψ , 我们有:

$$\begin{aligned}\hat{p}^2\Psi &= -\hbar^2\nabla^2\Psi = -\hbar^2\nabla\cdot\left(\mathbf{e}_r\partial_r\Psi + \frac{1}{r}\mathbf{e}_\theta\partial_\theta\Psi + \frac{1}{r\sin\theta}\mathbf{e}_\phi\partial_\phi\Psi\right) \\&= -\hbar^2\left[\frac{\mathbf{e}_r}{r^2\sin\theta}\cdot\nabla(r^2\sin\theta\partial_r\Psi) + \frac{\mathbf{e}_\theta}{r\sin\theta}\cdot\nabla(\sin\theta\partial_\theta\Psi) \right. \\&\quad \left. + \frac{\mathbf{e}_\phi}{r}\cdot\nabla\left(\frac{\partial_\phi\Psi}{\sin\theta}\right)\right] \\&= -\hbar^2\left[\frac{1}{r^2}\partial_r(r^2\partial_r\Psi) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\partial_\theta(\sin\theta\partial_\theta\Psi) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\partial_\phi^2\Psi\right]\end{aligned}$$

回忆在球坐标系里,

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

上式等价地写为:

$$\hat{p}^2 = -\frac{\hbar^2}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r) + \frac{\hat{L}^2}{r^2} = -\hbar^2 \left(\partial_r^2 + \frac{2}{r} \partial_r \right) + \frac{\hat{L}^2}{r^2} = -\frac{\hbar^2}{r} \partial_r^2 r + \frac{\hat{L}^2}{r^2}$$

因此, 中心力场中粒子的能量本征值方程可表为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \partial_r^2 r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \psi_E(r, \theta, \phi) = E \psi_E(r, \theta, \phi)$$

方程左端第二项称为离心势能 (centrifugal potential), 第一项可称为径向动能算符.

在中心力场情形下既然可以将能量本征函数取为 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_3\}$ 的共同本征函数, 则应有:

$$\psi_E(r, \theta, \phi) = \mathcal{R}_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

式中 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 是球谐函数, 它是 $\{\hat{L}^2, \hat{L}_3\}$ 的共同本征函数. 量子数 $l = 0, 1, 2, \dots, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

于是, 径向波函数 $\mathcal{R}_l(r)$ 须满足的方程是:

$$\left[\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \mathcal{R}_l(r) = 0$$

倘若进行如下波函数替换,

$$\mathcal{R}_l(r) = \frac{\chi_l(r)}{r}$$

则新的径向波函数 $\chi_l(r)$ 须满足方程:

$$\chi_l''(r) + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_l(r) = 0$$

讨论:

- ① 不同中心力场中粒子的定态波函数的差别仅在于径向波函数 $\mathcal{R}_l(r)$ 或 $\chi_l(r)$, 它们取决于势场 $V(r)$ 的具体形式. 因此, 中心力场的核心问题就是在适当的边界条件下求解径向薛定谔方程.
- ② 径向薛定谔方程与磁量子数 m 无关. 所以, 中心力场中粒子能级的简并度一般为 $(2l+1)$.
- ③ 两个典型的有心力场量子力学体系是:

$$V(r) = \frac{\alpha}{r}, \quad V(r) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2$$

径向波函数在 $r \rightarrow 0$ 邻域的渐近行为:

假定:

$$\lim_{r \rightarrow 0} r^2 V(r) = 0$$

在此条件下, 径向薛定谔方程在 $r \rightarrow 0$ 的邻域可以近似写为:

$$\mathcal{R}_l''(r) + \frac{2}{r}\mathcal{R}_l'(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\mathcal{R}_l(r) = 0$$

$r = 0$ 是此方程的正则奇点. 在其邻域内, 可设

$$\mathcal{R}_l(r) \sim r^s$$

代入到前述方程得到:

$$s(s+1) - l(l+1) = 0 \quad \rightsquigarrow \quad s = l, \quad -(l+1).$$

因此, 当 $r \sim 0$, 或者有:

$$\mathcal{R}_l(r) \sim r^l$$

或者有:

$$\mathcal{R}_l(r) \sim \frac{1}{r^{l+1}}$$

警示:

需要强调指出的是: $r \sim 0$ 处只有 $\mathcal{R}_l(r) \sim r^l$ 的解才是物理上可以接受的径向波函数.

理由：

按照波函数的概率诠释, 在任何体积元中找到粒子的概率

$$|\psi_E(r)|^2 d^3x \sim \mathcal{R}_l^2(r)r^2$$

都应为有限值.

- ❶ 当 $l \geq 1$ 时, $\mathcal{R}_l(r) \sim r^{-(l+1)}$ 的解必须抛弃.
- ❷ 至于 $l = 0$ 情形下的“解” $\mathcal{R}_0(r) \sim r^{-1}$, 由于

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi\delta(r)$$

它实际上并不是 Schrödinger 方程的解.

氢原子

量子力学最引人瞩目的成就之一是对氢原子光谱和元素周期律给予了相当圆满的理论说明.

氢原子的原子核是一个质子, 核外只有一个电子. 按照经典电动力学, 电子与质子之间的静电势能为 (取高斯单位制),

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

这是一种中心力场. 所以, 氢原子中电子的能量本征函数是:

$$\psi_E(r, \theta, \phi) = \frac{\chi_l(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

其中, 径向波函数 $\chi_l(r)$ 服从方程

$$\chi_l''(r) + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_l(r) = 0$$

原子单位制

为求解氢原子薛定谔方程方便计, 定义原子单位制:

$$\hbar = e = \mu = 1$$

注意到普通单位制 (例如 SI 与高斯制) 中出现的基本力学量只有质量 M 、长度 L 与时间 T ,

① 采用了原子单位制后, 所有力学量都无量纲化了。

问题: 怎样从原子单位制重新返回到普通单位制 ?

在普通单位制里,

$$[\hbar] = ML^2T^{-1}, \quad [\mu] = M, \quad [e] = M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{3}{2}}T^{-1}$$

按照此三个物理量幂次的乘积构造一个新的物理量 $\Omega = \hbar^x \mu^y e^z$, 则其量纲显然为:

$$[\Omega] = M^{x+y+z/2} L^{2x+3z/2} T^{-x-z}$$

- ① 若要求 $\Omega = a$ 具有长度的量纲, 则

$$x + y + z/2 = 0, \quad 2x + 3z/2 = 1, \quad -x - z = 0$$

其解为 $x = 2, y = -1, z = -2$. 因此,

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \approx 0.53 \times 10^{-10} \text{ 米}$$

原子单位制中的无量纲长度欲返回到普通单位制, 须乘上此 a (玻尔半径).

- ② 若要求 $\Omega = \mathcal{E}$ 具有能量的量纲, 则

$$x + y + z/2 = 1, \quad 2x + 3z/2 = 2, \quad -x - z = -2$$

其解为 $x = -2, y = 1, z = 4$. 因此,

$$\mathcal{E} = \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \approx 27.21 \text{ 电子伏特}$$

原子单位制中无量纲能量欲返回到普通单位制, 须乘以 $\mathcal{E}$.

在高斯单位制基础上进一步采取原子单位制, 可把氢原子的径向薛定谔方程简化为:

$$\chi_l''(r) + \left[2E + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_l(r) = 0$$

显然, $r = 0$ 和 $r = \infty$ 是此方程的两个奇点.

❶ 如前分析, 径向方程在奇点 $r = 0$ 邻域的渐近行为是:

$$\chi_l(r) \sim r^{l+1}$$

❷ 若 $r \rightarrow \infty$, 径向薛定谔方程简化为:

$$\chi_l''(r) + 2E \chi_l(r) = 0$$

以下仅限于讨论束缚态情形, 即要求波函数 $\chi_l(r)$ 在 $r \rightarrow \infty$ 处有界. 如此必有 $E < 0$. 上述方程满足束缚态边界条件的解是:

$$\chi_l(r) \sim e^{-\beta r}, \quad \beta = \sqrt{-2E} > 0$$

洞悉了径向波函数在两奇点附近的渐近行为之后, 我们可以将径向薛定谔方程的精确解设为:

$$\chi_l(r) = r^{l+1} e^{-\beta r} u(r)$$

待定函数 $u(r)$ 须满足渐近条件 $u(r)|_{r \sim 0} \rightarrow \text{有限值}$. 代入径向方程, 可得:

$$ru'' + [2(l+1) - 2\beta r]u' - 2[(l+1)\beta - 1]u = 0$$

进一步引入无量纲坐标 $\xi = 2\beta r$, 将此方程改写为:

$$\xi \frac{d^2 u}{d\xi^2} + [2(l+1) - \xi] \frac{du}{d\xi} - \left[(l+1) - \frac{1}{\beta} \right] u = 0$$

这是一个特殊的合流超几何方程. 将其与标准形式比较,

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

我们看到: $\gamma = 2(l+1) \geq 2$ (正整数), $\alpha = l+1 - \frac{1}{\beta}$.

现在尝试求合流超几何方程

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

在 $\xi = 0$ 邻域内的级数解. $\xi = 0$ 是方程的正则奇点, 我们把方程试探解的形式取为

$$u(\xi) = \sum_{j=0}^{+\infty} c_j \xi^{j+s}, \quad c_0 \neq 0$$

实参数 s 称为解的指数, 待定. 从而有:

$$\frac{du}{d\xi} = \sum_{j=0}^{+\infty} (j+s) c_j \xi^{j+s-1} = s c_0 \xi^{s-1} + \sum_{j=0}^{+\infty} (j+s+1) c_{j+1} \xi^{j+s},$$

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} = s(s-1) c_0 \xi^{s-2} + \sum_{j=0}^{+\infty} (j+s+1)(j+s) c_{j+1} \xi^{j+s-1}$$

把这几式代回到合流超几何方程中, 可知:

$$0 = s(\gamma + s - 1)c_0\xi^{s-1} + \sum_{j=0}^{+\infty} \xi^{j+s} [(\gamma + j + s)(j + s + 1)c_{j+1} - (\alpha + j + s)c_j]$$

所以, 确定指数 s 及系数递推关系的方程分别是:

$$s(\gamma + s - 1) = 0$$

和

$$c_{j+1} = \frac{(\alpha + j + s)}{(j + s + 1)(\gamma + j + s)} c_j, \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

指数 s 的取值有两个, $s = 0$ 或者 $s = 1 - \gamma$. $\gamma = 1$ 情形下 s 的两个取值相同, 均为 $s = 0$. $\gamma \neq 1$ 情形下 $s = 1 - \gamma$ 对应的解 $u(\xi)$ 会修改径向波函数 $\chi_l(r)$ 在 $r \sim 0$ 处的渐近行为, 应舍去. 故取 $s = 0$, 仅考虑合流超几何方程如下形式的级数解:

$$u(\xi) = \sum_{j=0}^{+\infty} c_j \xi^j$$

级数解中, 系数间的递推关系为:

$$c_{j+1} = \frac{\alpha + j}{(j+1)(\gamma + j)} c_j, \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

所以,

$$c_1 = \frac{\alpha}{\gamma} c_0$$

$$c_2 = \frac{\alpha + 1}{2(\gamma + 1)} c_1 = \frac{\alpha(\alpha + 1)}{2\gamma(\gamma + 1)} c_0$$

$$c_3 = \frac{\alpha + 2}{3(\gamma + 2)} c_2 = \frac{\alpha(\alpha + 1)(\alpha + 2)}{3!\gamma(\gamma + 1)(\gamma + 2)} c_0$$

$$c_4 = \frac{\alpha + 3}{4(\gamma + 3)} c_3 = \frac{\alpha(\alpha + 1)(\alpha + 2)(\alpha + 3)}{4!\gamma(\gamma + 1)(\gamma + 2)(\gamma + 3)} c_0$$

.....

因此, 合流超几何方程在 $\xi = 0$ (即 $r \sim 0$) 邻域内有界的严格解为合流超几何函数 $F(\alpha, \gamma, \xi)$:

$$\begin{aligned} u(\xi) &= F(\alpha, \gamma, \xi) \\ &= 1 + \frac{\alpha}{\gamma} \xi + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)} \frac{\xi^2}{2!} + \frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)}{\gamma(\gamma+1)(\gamma+2)} \frac{\xi^3}{3!} + \cdots \\ &= \sum_{k=0}^{+\infty} c_k \frac{\xi^k}{k!}, \quad c_k = \frac{\alpha + k - 1}{\gamma + k - 1} c_{k-1}, \quad c_0 = 1. \end{aligned}$$

不难看出:

- 此级数解只有当 $\gamma \neq 0$ 或不等于负整数时才有意义.
- $\xi \rightarrow \infty$ 时此级数解的行为取决于 $k \sim \infty$ 的项. 注意到 $k \sim \infty$ 时有 $c_k \approx c_{k-1}$, 即:

$$F(\alpha, \gamma, \xi) \Big|_{\xi \rightarrow \infty} \sim \sum_{k=K}^{+\infty} \frac{\xi^k}{k!} \sim e^\xi$$

于是, 此级数解给出的 $u(\xi)$ 不能保证径向波函数 $\chi_l(r)$ 满足 $r \rightarrow \infty$ 处的束缚态边界条件.

- 对于束缚态, 必须要求解 $F(\alpha, \gamma, \xi)$ 中断为一个多项式. 显然, 只有当 α 取零或负整数时才能满足此要求:

$$\alpha = l + 1 - \frac{1}{\beta} = -n_r, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

利用 n_r 可以重新定义一个正整数 n , 称为[主量子数](#):

$$n = n_r + l + 1, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

如此则 $\beta = 1/n$, 即氢原子中电子的能量本征值是量子化的:

$$E = -\frac{1}{2}\beta^2 = -\frac{1}{2n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

添上能量的原子单位 ($\mu e^4/\hbar^2$), 即得:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{e^2}{2a} \frac{1}{n^2}$$

式中 $a := \hbar^2/\mu e^2$ 称为 Bohr 半径. 此式是著名的 Bohr 氢原子能级公式.

讨论:

- ① **能级的简并度.** 对于给定的能级 E_n (即给定主量子数 n), 角量子数 l 只能有如下 n 可能的取值:

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

联想到对于每一角量子数 l , 磁量子数 m 有 $(2l+1)$ 个可能值. 因此, 氢原子中电子 (计及其自旋) 属于能级 E_n 的本征量子态 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 总数为:

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

这就是氢原子能级 E_n 的简并度.

- ② 氢原子的束缚态能量本征函数的完整表达式是:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \mathcal{R}_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

其中径向波函数 $\mathcal{R}_{nl}(r) = \chi_{nl}(r)/r$ 表为,

$$R_{nl}(r) = \mathcal{N}_{nl} \xi^l e^{-\xi/2} F(-n+l+1, 2l+2, \xi)$$

几点解释:

- 波函数表达式里出现的 ξ 是电子无量纲的径向位置坐标. 在国际单位制中, $\xi = 2r/n$. 回归普通单位制后,

$$\xi = \frac{2r}{na}$$

- $\mathcal{N}_{nl}$ 是波函数的归一化常数,

$$\mathcal{N}_{nl} = \frac{2}{a^{3/2} n^2 (2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}}$$

它可以保证:

$$\int_0^\infty [\mathcal{R}_{nl}(r)]^2 r^2 dr = 1$$

或者等价地,

$$\int_0^\infty [\chi_{nl}(r)]^2 dr = 1$$

- 合流超几何多项式 $F(-n + l + 1, 2l + 2, \xi)$ 本质上就是著名的缔合拉盖尔 (Laguerre) 多项式:

$$F(-n + l + 1, 2l + 2, \xi) \sim \mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1}(\xi)$$

二者的区别仅仅在于相差一个整体的比例系数 (从而导致波函数的归一化常数不同). 缔合拉盖尔多项式可表为:

$$\mathcal{L}_{q-p}^p(\xi) = (-1)^p \frac{d^q}{d\xi^q} \mathcal{L}_q(\xi)$$

此处 $\mathcal{L}_q(\xi)$ 是所谓 q 阶的拉盖尔多项式:

$$\mathcal{L}_q(\xi) := e^\xi \frac{d^q}{d\xi^q} (\xi^q e^{-\xi})$$

点评:

- 不计电子自旋时, 氢原子哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征值

$$E_n = -\mu e^4 / 2\hbar^2 n^2$$

的简并度是 n^2 . 换言之, 存在着 n^2 个相互正交的能量本征函数

$$\psi_{nlm} = \mathcal{R}_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

与 E_n 对应. 但是, 包括 $\hat{H}$ 在内的对易力学量算符集合 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_3\}$ 的任意一组本征值

$$E_n = -\mu e^4 / 2\hbar^2 n^2, \quad l(l+1)\hbar^2, \quad m\hbar$$

与三者的共同本征函数 $\psi_{nlm} = \mathcal{R}_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ 之间却有着一一对应的关系. 因此,

$$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_3\}$$

形成了描写氢原子 (不计电子自旋时) 束缚态的一组相容力学量算符完全集合.

- 氢原子中最低的几条能级的径向波函数如下. 基态 ($n = 1$):

$$\mathcal{R}_{10}(r) = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-r/a}$$

第一激发态 ($n = 2$):

$$\mathcal{R}_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a}$$

$$\mathcal{R}_{21}(r) = \frac{r}{2\sqrt{6}a^{5/2}} e^{-r/2a}$$

- **径向位置概率分布:** 按照波函数的概率诠释, 若氢原子处于定态 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$, 则在 $(r, r + dr)$ 球壳中找到电子的概率为:

$$r^2 dr \int d\Omega \left| \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \right|^2 = [\mathcal{R}_{nl}(r)]^2 r^2 dr = [\chi_{nl}(r)]^2 dr$$

其中 $l = n - 1$ 的态, 波函数无节点, 称为“圆轨道”. 此情形下,

$$\alpha = l + 1 - \frac{1}{\beta} = (n - 1) + 1 - n = 0, \quad \rightsquigarrow u(\xi) = 1$$

所以,

$$\chi_{n,n-1}(r) \sim r^n e^{-r/na}$$

概率的径向分布曲线 $|\chi_{n,n-1}(r)|^2$ 的极大值所在的径向位置为:

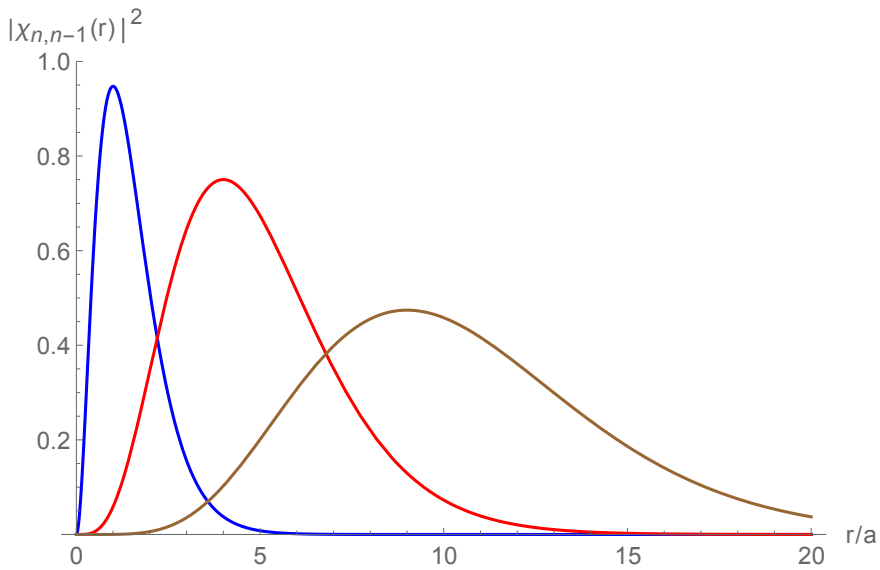
$$r_n = n^2 a, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

证明如下:

$$\begin{aligned} 0 &= \left. \frac{d}{dr} |\chi_{n,n-1}(r)|^2 \right|_{r=r_n} = \left. \frac{d}{dr} (r^{2n} e^{-2r/na}) \right|_{r=r_n} \\ &= 2r_n^{2n} e^{-2r_n/na} \left(\frac{n}{r_n} - \frac{1}{na} \right) \quad \rightsquigarrow \quad r_n = n^2 a \end{aligned}$$

点评:

$r_n = n^2 a$ 称为氢原子中电子的最可几半径. 尽管在量子力学中电子并无严格的轨道, 理论上只能给出电子位置的分布概率, 但最可几半径与 Bohr 旧量子论给出的电子轨道半径完全相同.



- 概率密度分布随角度的变化:

若氢原子处于定态 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$, 在 (θ, ϕ) 方向的立体角中找到电子的概率为:

$$|Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 d\Omega \sim |P_l^m(\cos \theta)|^2 d\Omega$$

它与方位角 ϕ 无关. 因此, 概率密度分布关于绕 z 轴的旋转是对称的.

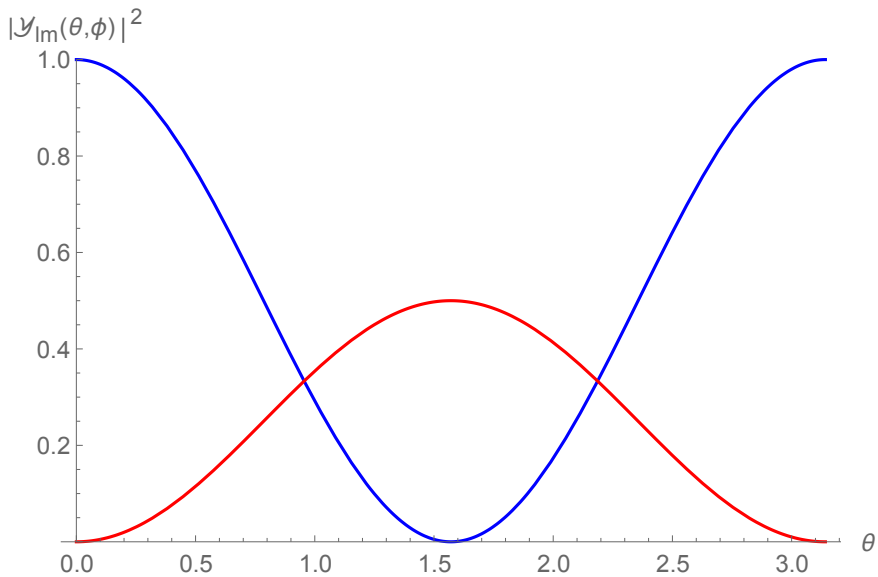
回忆缔合勒让德多项式 $P_l^m(\cos \theta)$ 的表达式:

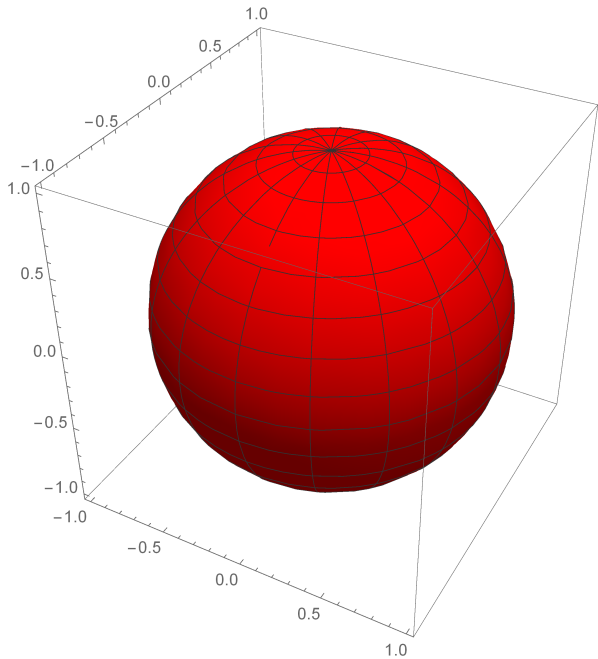
$$P_0^0(\cos \theta) = 1$$

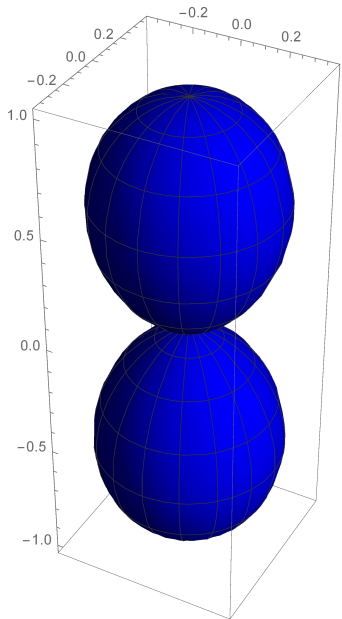
$$P_1^0(\cos \theta) = \cos \theta$$

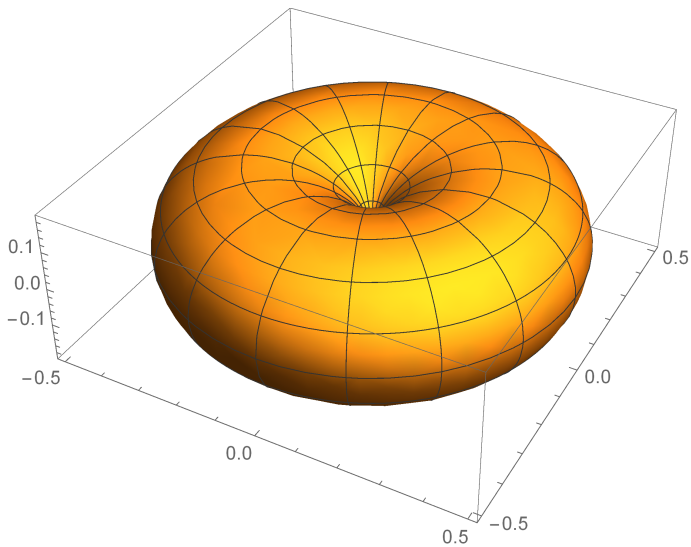
$$P_1^{\pm 1}(\cos \theta) = \sin \theta / \sqrt{2}$$

我们看到: s 轨道 ($l = 0$) 的角分布是球对称的, 而 p 轨道 ($l = 1$) 的角分布呈哑铃状.









- 电流密度矢量与磁矩:

当氢原子处于定态 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$, 电子的电流密度矢量由下式给出:

$$\mathbf{j} = \frac{ie\hbar}{2\mu} \left[\psi_{nlm}^* \nabla \psi_{nlm} - \psi_{nlm} \nabla \psi_{nlm}^* \right]$$

现在计算 $\mathbf{j}$ 的各分量. 采用球坐标系, 如此

$$\nabla = \mathbf{e}_r \partial_r + \frac{1}{r} \mathbf{e}_\theta \partial_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \mathbf{e}_\phi \partial_\phi$$

注意到 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 的径向因子 $\mathcal{R}_{nl}(r)$ 与 θ -因子 $P_l^m(\cos \theta)$ 都是实函数, 所以:

$$j_r = j_\theta = 0$$

但电子绕 z 轴的环电流密度 j_ϕ 不为零:

$$\begin{aligned} j_\phi &= \frac{ie\hbar}{2\mu r \sin \theta} \left[\psi_{nlm}^* \partial_\phi \psi_{nlm} - \psi_{nlm} \partial_\phi \psi_{nlm}^* \right] \\ &= \frac{ie\hbar}{2\mu r \sin \theta} 2im |\psi_{nlm}|^2 \end{aligned}$$

现在求电子轨道磁矩. 按照经典电动力学,

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= \frac{1}{2c} \int d^3x \mathbf{r} \times \mathbf{j}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{2c} \int d^3x r j_\phi (\mathbf{e}_r \times \mathbf{e}_\phi) = \frac{e\hbar m}{2\mu c} \int d^3x \frac{e_\theta}{\sin \theta} |\psi_{nlm}|^2 \end{aligned}$$

式中的积分是在全空间进行的. 注意到

$$\mathbf{e}_\theta = \partial_\theta \mathbf{e}_r = -\sin \theta \mathbf{k} + \cos \theta \cos \phi \mathbf{i} + \cos \theta \sin \phi \mathbf{j}$$

以及 $|\psi_{nlm}|^2$ 本质上与方位角 ϕ 无关, 我们看到磁矩在 x, y 轴方向无投影:

$$\mathbf{M} = -\frac{e\hbar m}{2\mu c} \mathbf{k} \int d^3x |\psi_{nlm}|^2 = -\frac{e\hbar m}{2\mu c} \mathbf{k}$$

最后一步使用了波函数的归一化条件. 所以,

$$M_3 = -\frac{e\hbar m}{2\mu c} = -\mu_B m$$

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2\mu c}$ 称为 Bohr 磁子. 显然, 磁矩与量子数 m 有关. 对于 s 态, $l = m = 0$, 磁矩为零 (实际上电流密度矢量亦为零).

点评:

- 1 可以定义电子的轨道磁矩算符

$$\hat{\mu}_l = -\frac{e}{2\mu c} \hat{L}$$

把上面计算出的电子轨道磁矩 M 解读为 $\hat{\mu}_l$ 在量子态 ψ_{nlm} 下的系综平均值.

- 2 倘若计及电子自旋, 也可以定义电子的自旋磁矩算符

$$\hat{\mu}_s = -\frac{e}{\mu c} \hat{S}$$

请注意它与轨道磁矩的差别 (理由见下一节).

- 3 原子物理学中常常把磁矩 μ_J 与相应角动量 J 的比值称为 **回转磁比率**, 并引入 **g 因子** 加以描述:

$$\hat{\mu}_J = \frac{ge}{2\mu c} \hat{J}$$

对于氢原子中电子而言, $g_l = 1$, $g_s = 2$.

讨论：

- 本章的结果对于类氢离子：

$$He^+, Li^{++}, Be^{+++}$$

等也都适用，只需将氢原子之原子核电荷量 e 替换为类氢离子之原子核电荷量 Ze 即可。类氢离子的玻尔能级公式是：

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

- 量子电动力学中常引入如下无量纲常数

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137.036} \approx 0.0073$$

刻画电磁相互作用的强度。据此，可以把类氢离子的玻尔能级公式改写为如下容易记忆的表达式：

$$E_n = -\frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2} \mu c^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

数学补遗: Frobenius-Fuchs Theorem

Consider

$$\frac{d^2 y(x)}{dx^2} + p(x) \frac{dy(x)}{dx} + q(x)y(x) = 0$$

- ❶ If $p(x)$ and $q(x)$ are regular at $x = a$, the equation possesses two distinct solutions of the form:

$$y(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} c_n (x-a)^n, \quad c_0 \neq 0$$

- ❷ If $p(x)$ and $q(x)$ are singular at $x = a$, but $xp(x)$ and $x^2q(x)$ are regular at $x = a$, then there will always be at least one solution of the equation of the form:

$$y(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} c_n (x-a)^{n+s}, \quad c_0 \neq 0$$

The outstanding parameter s is called an index of the solution.

专题：电磁学物理量在普通单位制之间的转换

电磁学中经常使用的普通单位制有两种：国际单位制和高斯单位制。电磁学的基本规律是麦克斯韦方程组、洛伦兹力公式与电荷守恒定律。麦克斯韦方程组在两种单位制下分别表示为：

① 国际单位制：

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \boldsymbol{E} &= \rho/\epsilon_0, & \nabla \times \boldsymbol{E} &= -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}, \\ \nabla \cdot \boldsymbol{B} &= 0, & \nabla \times \boldsymbol{B} &= \mu_0 \boldsymbol{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t}\end{aligned}$$

② 高斯单位制：

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \boldsymbol{E}_g &= 4\pi\rho_g, & \nabla \times \boldsymbol{E}_g &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \boldsymbol{B}_g}{\partial t}, \\ \nabla \cdot \boldsymbol{B}_g &= 0, & \nabla \times \boldsymbol{B}_g &= \frac{4\pi}{c} \boldsymbol{j}_g + \frac{1}{c} \frac{\partial \boldsymbol{E}_g}{\partial t}\end{aligned}$$

式中 $c = 1/\sqrt{\mu_0\epsilon_0}$ 是真空中光速。

比较以上两组方程, 不难看到所涉及的电磁场量在两种单位制间的转换关系为:

$$E = \frac{E_g}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}}, \quad B = \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi}} B_g, \quad \rho = \sqrt{4\pi\epsilon_0} \rho_g, \quad j = \sqrt{4\pi\epsilon_0} j_g$$

作为上式的一个推论, 带电粒子的电荷量在两种单位制间的联系是:

$$q = \sqrt{4\pi\epsilon_0} q_g$$

- 电磁场是规范场, 可以引入规范势描写. 在两种单位制中, 规范势 (A, ϕ) 和 (A_g, ϕ_g) 的定义式分别是:

$$B = \nabla \times A, \quad E = -\nabla\phi - \frac{\partial A}{\partial t}$$

与

$$B_g = \nabla \times A_g, \quad E_g = -\nabla\phi_g - \frac{1}{c} \frac{\partial A_g}{\partial t}$$

显然：

$$A = \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi}} A_g, \quad \phi = \frac{\phi_g}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}}$$

下面考虑这些转换关系的一些应用.

- 带电粒子机械动量 $\mathbf{p}$ 与正则动量 $\mathbf{P}$ 之间的关系. 在国际单位制中, 倘若电荷量为 q 的带电粒子在规范势为 (A, ϕ) 的外电磁场中运动, 则有:

$$\mathbf{p} = \mathbf{P} - q\mathbf{A}$$

过渡到高斯单位制,

$$\mathbf{p} = \mathbf{P} - \sqrt{4\pi\epsilon_0} q_g \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi}} A_g = \mathbf{P} - \sqrt{\mu_0\epsilon_0} q_g A_g$$

亦即:

$$\mathbf{p} = \mathbf{P} - \frac{q_g}{c} A_g$$

- **电荷守恒定律.** 电荷守恒定律在国际单位制中表达为:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$$

过渡到高斯制, 我们有:

$$0 = \frac{\partial}{\partial t} \left(\sqrt{4\pi\epsilon_0} \rho_g \right) + \nabla \cdot \left(\sqrt{4\pi\epsilon_0} \mathbf{j}_g \right)$$

亦即,

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_g = 0$$

- **洛伦兹力公式.** 外电磁场施加给电荷电流体系的洛伦兹力密度矢量在国际单位制中表达为:

$$\mathbf{f} = \rho \mathbf{E} + \mathbf{j} \times \mathbf{B}$$

过渡到高斯制, 我们有:

$$\mathbf{f} = \rho_g \mathbf{E}_g + \frac{1}{c} \mathbf{j}_g \times \mathbf{B}_g$$

- 带电粒子在静电场中的有效势能. 静电场是保守力场. 带电粒子与静电场之间的相互作用可以用静电势能 V 描写. 在国际单位制中,

$$V = q\phi$$

过渡到高斯制:

$$V = \sqrt{4\pi\epsilon_0} q_g \frac{\phi_g}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} = q_g \phi_g$$

特别地, 对于氢原子中的电子 ($q = -e$) 而言,

$$\phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r}, \quad e = \sqrt{4\pi\epsilon_0} e_g, \quad e_g = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}},$$

$$\phi_g = \sqrt{4\pi\epsilon_0} \phi = \frac{1}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \frac{e}{r} = \frac{e_g}{r}$$

此处 ϕ 与 ϕ_g 是氢原子的原子核提供的静电势在两种单位制中的表达式. 电子与原子核之间的静电势能为:

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

- **介质的磁化强度.** 介质磁化时, 其体内会出现磁化电流分布, 且在整体上形成非零的分子磁偶极矩矢量和. 单位体积内分子磁偶极矩的矢量和称为介质的磁化强度. 介质的磁化强度与其体内磁化电流密度之间的关系在国际单位制和高斯制中分别表为:

$$j_M = \nabla \times M, \quad j_M^{(g)} = c \nabla \times M_g$$

所以,

$$\nabla \times M = j_M = \sqrt{4\pi\epsilon_0} j_M^{(g)} = \sqrt{4\pi\epsilon_0} c \nabla \times M_g$$

这意味着磁化强度 (亦即磁偶极矩) 在两种单位制之间的转换关系是:

$$M = \sqrt{\frac{4\pi}{\mu_0}} M_g$$

- 高斯制中磁偶极矩的表达式. 电流分布激发的磁偶极矩在国际单位制中表达为:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2} \int d^3x \mathbf{r} \times \mathbf{j}$$

转换到高斯制, 我们有:

$$\mathbf{M}_g = \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi}} \mathbf{M} = \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi}} \frac{1}{2} \int d^3x \mathbf{r} \times \mathbf{j} = \frac{1}{2} \sqrt{\mu_0 \epsilon_0} \int d^3x \mathbf{r} \times \mathbf{j}_g$$

亦即,

$$\mathbf{M}_g = \frac{1}{2c} \int d^3x \mathbf{r} \times \mathbf{j}_g$$

电磁场中带电粒子的经典 Hamilton 量:

考虑质量为 μ , 电荷量为 q 的粒子在电磁场中的运动.

2:

电磁场不是保守力场. 研究处于外电磁场中运动的带电粒子的量子力学时, 如何构造体系的 Hamilton 算符呢?

设电磁场的规范势为 $(\phi, \mathbf{A})$, 则此带电粒子的动力学由如下哈密顿量描写:

$$H = \frac{1}{2\mu} \left(\mathbf{P} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 + q\phi$$

式中 $\mathbf{P}$ 称为粒子的正则动量, 其显示表式由 Hamilton 正则方程 $\dot{\mathbf{r}} = \nabla_{\mathbf{P}} H$ 决定,

$$v_i = \dot{x}_i = \partial_{P_i} H = \frac{1}{\mu} \left(P_i - \frac{q}{c} A_i \right) \quad \rightsquigarrow \quad \mathbf{P} = \mu \mathbf{v} + \frac{q}{c} \mathbf{A}$$

所以, 在存在磁场的情况下, 带电粒子的正则动量 $\mathbf{P}$ 不等于其机械动量 $\mu\mathbf{v}$.

粒子的经典动力学方程由另一 Hamilton 方程 $\dot{\mathbf{P}} = -\nabla_{\mathbf{r}}H$ 给出:

$$\dot{P}_i = \frac{q}{\mu c} \left(P_j - \frac{q}{c} A_j \right) \partial_i A_j - q \partial_i \phi = \frac{q}{c} v_j \partial_i A_j - q \partial_i \phi$$

注意到正则动量的定义式意味着,

$$\dot{P}_i = \mu \dot{v}_i + \frac{q}{c} \dot{A}_i = \mu \dot{v}_i + \frac{q}{c} (\partial_t A_i + v_j \partial_j A_i)$$

所以:

$$\begin{aligned} \mu \dot{v}_i &= -\frac{q}{c} (\partial_t A_i + v_j \partial_j A_i) + \frac{q}{c} v_j \partial_i A_j - q \partial_i \phi \\ &= q \left(-\partial_i \phi - \frac{1}{c} \partial_t A_i \right) + \frac{q}{c} v_j (\partial_i A_j - \partial_j A_i) \\ &= q \left(E_i + \frac{1}{c} \epsilon_{ijk} v_j B_k \right) \end{aligned}$$

即,

$$\mu \ddot{\mathbf{x}} = q\mathbf{E} + \frac{q}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

正是宏观世界中得到了无数实验事实支持的、正确地描写了带电粒子在电磁场中运动的 Lorentz 力公式 (高斯单位制). 式中

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c}\partial_t\mathbf{A}, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

分别是外电磁场的电场强度与磁感应强度.

正则量子化：

按照从经典力学向量子力学过渡的正则量子化程序，在经典哈密顿量中将粒子的正则动量 P 替换为如下 Hilbert 空间中的线性厄米算符

$$P \rightsquigarrow \hat{P} = -i\hbar\nabla$$

就得到了位置表象中描写带电粒子在电磁场中运动的哈密顿算符：

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \left(-i\hbar\nabla - \frac{q}{c}A \right)^2 + q\phi$$

相应的薛定谔方程表为：

$$i\hbar\partial_t\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c}A \right)^2 + q\phi \right] \psi$$

库仑规范中的薛定谔方程

点评:

- ① 一般情况下, $\hat{\mathbf{P}}$ 与 $\mathbf{A}$ 不对易,

$$\hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{P}} = \hat{P}_i A_i - A_i \hat{P}_i = [\hat{P}_i, A_i] = -i\hbar \partial_i A_i = -i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}$$

但若利用电磁波的横波条件 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, 则可令上式右端为零.

- ② 于是, 可以将薛定谔方程在库仑规范中等价地表为:

$$i\hbar \partial_t \psi = \left[\frac{1}{2\mu} \hat{\mathbf{P}}^2 - \frac{q}{\mu c} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{P}} + \frac{q^2}{2\mu c^2} A^2 + q\phi \right] \psi$$

讨论:

- **概率守恒定律.** 现在计算 $|\psi|^2$ 的时间变化率. 注意到库仑规范里薛定谔方程及其复共轭方程分别为:

$$i\hbar\partial_t\psi = \left[\frac{1}{2\mu}\hat{P}^2 - \frac{q}{\mu c}A \cdot \hat{P} + \frac{q^2}{2\mu c^2}A^2 + q\phi \right] \psi$$

与

$$-i\hbar\partial_t\psi^* = \left[\frac{1}{2\mu}\hat{P}^2 + \frac{q}{\mu c}A \cdot \hat{P} + \frac{q^2}{2\mu c^2}A^2 + q\phi \right] \psi^*$$

且 $\nabla \cdot A = 0$, 我们有:

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t|\psi|^2 &= \frac{1}{2\mu} (\psi^* \hat{P}^2 \psi - \psi \hat{P}^2 \psi^*) - \frac{q}{\mu c} (\psi^* A \cdot \hat{P} \psi + \psi A \cdot \hat{P} \psi^*) \\ &= -\frac{i\hbar}{2\mu} \nabla \cdot \left(\psi^* \hat{P} \psi - \psi \hat{P} \psi^* - \frac{2q}{c} \psi^* A \psi \right) \\ &= -\frac{i\hbar}{2\mu} \nabla \cdot \left[\psi^* \left(\hat{P} - \frac{q}{c} A \right) \psi + \psi \left(\hat{P} - \frac{q}{c} A \right)^* \psi^* \right] \end{aligned}$$

即

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$$

此乃期望中的概率守恒定律, 式中

$$\rho = \psi^* \psi$$

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2\mu} \left[\psi^* \left(\hat{P} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right) \psi + \psi \left(\hat{P} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^* \psi^* \right]$$

注意到电磁场中带电粒子的速度算符是

$$\hat{v} = \frac{1}{\mu} \left(\hat{P} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)$$

概率流密度矢量又可以写为:

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2} (\psi^* \hat{v} \psi + \psi \hat{v}^* \psi^*) = \text{Re}(\psi^* \hat{v} \psi)$$

- 规范对称性.

电磁场是一种规范场, 当电磁势作下列定域规范变换时,

$$\begin{aligned} A &\rightsquigarrow A' = A + \nabla \chi(r, t) \\ \phi &\rightsquigarrow \phi' = \phi - \frac{1}{c} \partial_t \chi(r, t) \end{aligned}$$

电场强度 $\mathbf{E}$ 与磁感应强度 $\mathbf{B}$ 都不改变. 在经典电动力学中, 带电粒子的动力学方程中只出现 $(\mathbf{E}, \mathbf{B})$, 不出现 (A, ϕ) . 所以, 其规范不变性是显然的.

那么, 量子力学的情况如何呢?

我们的结论是: 尽管薛定谔方程中出现了依赖于规范选择的电磁势 (A, ϕ) , 但它仍具有前式所示的规范变换下的不变性. 代价是波函数需作下列规范变换:

$$\psi \rightsquigarrow \psi' = \exp \left[\frac{iq}{\hbar c} \chi(r, t) \right] \psi$$

验证：

考虑规范变换前的薛定谔方程：

$$i\hbar\partial_t\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A \right)^2 + q\phi \right] \psi$$

现把 ψ 用新规范中的波函数 ψ' 表出，

$$\psi = \psi' \exp \left[-\frac{iq}{\hbar c} \chi(r, t) \right]$$

求其时间导数，有：

$$i\hbar\partial_t\psi = \left[i\hbar\partial_t\psi' + \frac{q}{c}\partial_t\chi(r, t) \psi' \right] \exp \left[-\frac{iq}{\hbar c} \chi(r, t) \right]$$

换言之，

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t\psi' &= -\frac{q}{c}\partial_t\chi(r, t) \psi' + e^{\left[\frac{iq}{\hbar c} \chi(r, t)\right]} i\hbar\partial_t\psi \\ &= -\frac{q}{c}\partial_t\chi(r, t) \psi' + e^{\left[\frac{iq}{\hbar c} \chi(r, t)\right]} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A \right)^2 + q\phi \right] \psi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= q \left[\phi - \frac{1}{c} \partial_t \chi(r, t) \right] \psi' - \frac{\hbar^2}{2\mu} e^{\left[\frac{iq}{\hbar c} \chi(r, t) \right]} \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A \right)^2 \psi \\
&= q \phi' \psi' - \frac{\hbar^2}{2\mu} e^{\left[\frac{iq}{\hbar c} \chi(r, t) \right]} \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A \right)^2 e^{-\left[\frac{iq}{\hbar c} \chi(r, t) \right]} \psi' \\
&= q \phi' \psi' - \frac{\hbar^2}{2\mu} \hat{\mathcal{M}} \psi'
\end{aligned}$$

式中,

$$\hat{\mathcal{M}} = e^{\hat{\mathcal{A}}} \hat{\mathcal{B}} e^{-\hat{\mathcal{A}}}$$

且:

$$\hat{\mathcal{A}} = \frac{iq}{\hbar c} \chi(r, t), \quad \hat{\mathcal{B}} = \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A \right)^2$$

算符 $\hat{\mathcal{M}}$ 的计算公式是:

$$\begin{aligned}
e^{\hat{\mathcal{A}}} \hat{\mathcal{B}} e^{-\hat{\mathcal{A}}} &= \hat{\mathcal{B}} + [\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] + \frac{1}{2!} [\hat{\mathcal{A}}, [\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}]] \\
&\quad + \frac{1}{3!} [\hat{\mathcal{A}}, [\hat{\mathcal{A}}, [\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}]]] + \cdots
\end{aligned}$$

通过简单而直接的计算可知：

$$[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] = -2\frac{iq}{\hbar c} (\nabla\chi) \cdot \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A \right) - \frac{iq}{\hbar c} \nabla^2 \chi$$

$$[\hat{\mathcal{A}}, [\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}]] = -2\frac{q^2}{\hbar^2 c^2} (\nabla\chi)^2$$

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

所以，

$$\hat{\mathcal{M}} = \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A \right)^2 - 2\frac{iq}{\hbar c} (\nabla\chi) \cdot \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A \right) - \frac{iq}{\hbar c} \nabla^2 \chi - \frac{q^2}{\hbar^2 c^2} (\nabla\chi)^2$$

把此式中电磁场的矢势用新规范中的旧矢势 $A' = A + \nabla\chi$ 表出，则有：

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{M}} &= \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A' + \frac{iq}{\hbar c} \nabla\chi \right)^2 - 2\frac{iq}{\hbar c} (\nabla\chi) \cdot \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A' \right) \\ &\quad - \frac{iq}{\hbar c} \nabla^2 \chi + \frac{q^2}{\hbar^2 c^2} (\nabla\chi)^2 \end{aligned}$$

借助于算符恒等式,

$$(\hat{a} + \hat{b})^2 = \hat{a}^2 + \hat{b}^2 + 2\hat{b}\hat{a} + [\hat{a}, \hat{b}]$$

可以把上式右端第一项进一步简化为:

$$\begin{aligned} & \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A' + \frac{iq}{\hbar c} \nabla \chi \right)^2 \\ &= \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A' \right)^2 - \frac{q^2}{\hbar^2 c^2} (\nabla \chi)^2 + 2 \frac{iq}{\hbar c} (\nabla \chi) \cdot \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A' \right) \\ & \quad + \frac{iq}{\hbar c} [\nabla, \nabla \chi] \\ &= \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A' \right)^2 - \frac{q^2}{\hbar^2 c^2} (\nabla \chi)^2 + 2 \frac{iq}{\hbar c} (\nabla \chi) \cdot \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A' \right) \\ & \quad + \frac{iq}{\hbar c} \nabla^2 \chi \end{aligned}$$

所以,

$$\hat{\mathcal{M}} = \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A' \right)^2$$

因此, ψ' 服从与 ψ 形式完全相同的方程:

$$i\hbar\partial_t\psi' = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A' \right)^2 + q\phi' \right] \psi'$$

亦即电磁场中的 Schrödinger 方程具有规范变换下的不变性.

点评:

与此处逻辑不同, 现代物理学认为波函数的概率诠释所允许的局域规范不变性导致了电磁相互作用的存在. 这一见解称为规范原理.

电子的内禀磁矩：

一个无内部结构的 (非相对论性的) 自由粒子的哈密顿算符通常取为：

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2\mu}$$

考虑到电子具有内禀自旋, 泡利建议, 自由电子的哈密顿算符应该修改为：

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{P}})^2$$

- ① 在无外电磁场情形下, 由于数学恒等式

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{P}})^2 = \sigma_i \hat{P}_i \sigma_j \hat{P}_j = \sigma_i \sigma_j \hat{P}_i \hat{P}_j = (\delta_{ij} + i\epsilon_{ijk}\sigma_k) \hat{P}_i \hat{P}_j = \hat{P}_i \hat{P}_i = \hat{P}^2$$

的存在, 以上两式表示的哈密顿算符是等价的。

- ② 但若存在外磁场 $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, $\hat{\mathbf{P}} \rightsquigarrow \hat{\mathbf{P}} - \frac{q}{c}\mathbf{A}$, 则自由电子的哈密顿算符应修改为：

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \left[\boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\hat{\mathbf{P}} + \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \right]^2$$

使用数学恒等式

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{B}) = \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{B} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\boldsymbol{A} \times \boldsymbol{B})$$

可以把前述哈密顿算符展开为：

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \left[\boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\hat{\boldsymbol{P}} + \frac{e}{c} \boldsymbol{A} \right) \right]^2 \\ &= \frac{1}{2\mu} \left(\hat{\boldsymbol{P}} + \frac{e}{c} \boldsymbol{A} \right)^2 + \frac{i}{2\mu} \boldsymbol{\sigma} \cdot \left[\left(\hat{\boldsymbol{P}} + \frac{e}{c} \boldsymbol{A} \right) \times \left(\hat{\boldsymbol{P}} + \frac{e}{c} \boldsymbol{A} \right) \right]\end{aligned}$$

上式右端第一项包含有电子的动能算符以及电子轨道磁矩与外磁场的相互作用，第二项可以化简为：

$$\begin{aligned}\hat{H}' &= \frac{ie}{2\mu c} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{\boldsymbol{P}} \times \boldsymbol{A} + \boldsymbol{A} \times \hat{\boldsymbol{P}}) = \frac{ie}{2\mu c} \epsilon_{ijk} \sigma_i (\hat{p}_j A_k + A_j \hat{P}_k) \\ &= \frac{ie}{2\mu c} \epsilon_{ijk} \sigma_i [\hat{P}_j, A_k] \\ &= \frac{ie}{2\mu c} \epsilon_{ijk} \sigma_i (-i\hbar) \frac{\partial A_k}{\partial x_j} \\ &= \frac{e\hbar}{2\mu c} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \times \boldsymbol{A}) = \frac{e\hbar}{2\mu c} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{B} := -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \boldsymbol{B}\end{aligned}$$

式中,

$$\mu_s = -\frac{e\hbar}{2\mu c}\sigma = -\frac{e}{\mu c}\hat{S}$$

可以理解为电子与其自旋角动量 $\hat{S}$ 相应的磁矩, 故称之为自旋磁矩.

❶ 把上式与电子轨道磁矩的相应表式

$$\mu_l = -\frac{e}{2\mu c}\hat{L}$$

作一比较, 可见自旋磁矩的 g 因子比轨道磁矩大一倍, 即 $g_l = -1$, $g_s = -2$.

正常 Zeeman 效应

原子中的电子可近似地看成在一个中心平均力场中运动, 故其能级一般是简并的.

若将原子置于强磁场中, 实验发现原子所发出的每条光谱线都将分裂为 3 条. 这一现象称为正常 Zeeman 效应.

❶ 2: 能否在薛定谔方程

$$i\hbar\partial_t\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A \right)^2 + q\phi \right] \psi$$

的基础上理解正常 Zeeman 效应?

物理机制：

- ① 光谱线的分裂意味着原子的简并能级在外磁场中发生了分裂，能级简并被原子与外磁场之间的相互作用哈密顿量解除或部分解除。
- ② 在原子尺度上，实验室中常用的外磁场都可视为均匀磁场，磁感应强度记为 $\mathbf{B}$ ，其大小、方向均不依赖于原子中电子的空间坐标。根据量纲分析，不妨取相应的矢势为：

$$\mathbf{A} = \alpha \mathbf{r} \times \mathbf{B}$$

式中的常系数 α 由下式决定：

$$\begin{aligned}\mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A} = \alpha \nabla \times (\mathbf{r} \times \mathbf{B}) = \alpha e_i \epsilon_{ijk} \epsilon_{mnk} \partial_j (x_m B_n) \\ &= -\alpha e_i \epsilon_{ijk} \epsilon_{nj k} B_n = -2\alpha e_i \delta_{in} B_n \\ &= -2\alpha \mathbf{B}\end{aligned}$$

故 $\alpha = -1/2$ 。均匀外磁场的矢势表为：

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{B}$$

取磁感应强度矢量的方向为 z 轴正方向, 则矢势在 Cartesian 直角坐标系中的各个分量是:

$$A_x = -\frac{1}{2}yB, \quad A_y = \frac{1}{2}xB, \quad A_z = 0.$$

下面举例讨论正常 Zeeman 效应. 为简单计, 考虑碱金属原子. 碱金属原子只有一个价电子, 它在原子核与内层满壳电子所产生的屏蔽 Coulomb 场 $e\phi = V(r)$ 中运动. 在均匀外磁场中, 价电子的哈密顿算符表为:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \left[\left(\hat{P}_x - \frac{eB}{2c}y \right)^2 + \left(\hat{P}_y + \frac{eB}{2c}x \right)^2 + \hat{P}_z^2 \right] + V(r) \\ &= \frac{1}{2\mu} \left[\hat{P}^2 + \frac{eB}{c}(x\hat{P}_y - y\hat{P}_x) + \frac{e^2B^2}{4c^2}(x^2 + y^2) \right] + V(r) \\ &= \frac{1}{2\mu} \left[\hat{P}^2 + \frac{eB}{c}\hat{L}_3 + \frac{e^2B^2}{4c^2}(x^2 + y^2) \right] + V(r)\end{aligned}$$

式中

$$\hat{L}_3 = x\hat{P}_y - y\hat{P}_x = -i\hbar(x\partial_y - y\partial_x) = -i\hbar\partial_\varphi$$

是电子轨道角动量算符的 z 分量. 在原子中,

$$(x^2 + y^2) \sim a^2 \sim (10^{-8}\text{cm})^2$$

对于实验室中磁场的磁感应强度, $B \sim 10^5\text{Gs}$, 我们估算出哈密顿算符中 B^2 项的量值远小于 B 的线性项:

$$\left| \frac{B^2\text{-terms}}{B\text{-terms}} \right| \sim \frac{\frac{e^2 B^2 a^2}{4c^2}}{\frac{eB\hbar}{c}} = \frac{eBa^2}{4\hbar c} < 10^{-4}$$

因此可以在哈密顿算符表达式中略去 B^2 项,

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \hat{P}^2 + V(r) + \frac{eB}{2\mu c} \hat{L}_3$$

此式右端最后一项可写为 $-\hat{\mu} \cdot \mathbf{B}$ (这里 $\hat{\mu} = -\frac{e}{2\mu c} \hat{\mathbf{L}}$), 它描写的是电子的轨道磁矩与外磁场之间的相互耦合.

当把碱金属原子置于均匀外磁场之后, 价电子 Hamilton 算符原有的球对称性被破坏, 轨道角动量矢量 $\mathbf{L}$ 不再是守恒量,

$$[\hat{L}_x, \hat{H}] \neq 0, \quad [\hat{L}_y, \hat{H}] \neq 0.$$

不过, L^2 与 L_3 仍为守恒量. 因此, 能量本征函数可以选择成守恒量完全集 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_3\}$ 的共同本征函数:

$$\psi_{n_r l m}(r, \theta, \varphi) = \mathcal{R}_{n_r l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

这里 $n_r, l = 0, 1, 2, \dots$, 而磁量子数的取值为:

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

相应的能量本征值为:

$$E_{n_r l m} = E_{n_r l} + m \frac{eB\hbar}{2\mu c}$$

其中 $E_{n_r l}$ 是中心力场 $V(r)$ 中粒子 Hamilton 算符

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r)$$

的本征值.

点评:

- ① 屏蔽库仑场与纯库仑场不同, 它只具有空间转动这种几何对称性. 于是, $\hat{H}_0$ 的本征值与径向量子数 n_r 、角量子数 l 都有关系,

$$E = E_{n_r l}$$

简并度为 $(2l+1)$.

- ② 计入电子的轨道磁矩与外磁场之间的耦合后, 哈密顿算符的球对称性被破坏, 能级简并被完全解除, $\hat{H}$ 的本征值与 n_r , l , m 三个量子数都有关. 无磁场时的能级 $E_{n_r l}$ 在加入磁场后分裂成 $(2l+1)$ 个子能级. 相邻子能级的间距为 $\hbar\omega_L$,

$$\omega_L = \frac{eB}{2\mu c} \sim B$$

ω_L 称为 Larmor 频率.

由于能级分裂, 相应的光谱线也发生分裂.

按照量子跃迁的选择定则¹:

- ① 无磁场时一条频率为 ω 的谱线当存在外磁场时将分裂为角频率为 $\omega, \omega \pm \omega_L$ 的三条谱线.
- ② 外磁场愈强, 谱线分裂愈大.

¹原子发光的物理机制是原子中的电子与电磁波之间的电偶极相互作用:

$$H'(r, t) \approx -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} \approx e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\omega t)$$

此作用引起的电子跃迁服从选择定则:

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta m = 0, \pm 1.$$

朗道能级

现在考虑一自由电子(质量为 M , 电荷量为 $-e$) 处于均匀外磁场 $\mathbf{B}$ 中. 设磁感应强度沿 z 轴正方向. 若将矢势取为 $\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B}$, 则:

$$A_x = -\frac{1}{2}By, \quad A_y = \frac{1}{2}Bx, \quad A_z = 0.$$

电子的 Hamilton 算符为:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2M} \left[\left(\hat{P}_x - \frac{eB}{2c}y \right)^2 + \left(\hat{P}_y + \frac{eB}{2c}x \right)^2 + \hat{P}_z^2 \right] \\ &= \frac{1}{2M}(\hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2) + \frac{e^2 B^2}{8Mc^2}(x^2 + y^2) + \frac{eB}{2Mc}(x\hat{P}_y - y\hat{P}_x) + \frac{1}{2M}\hat{P}_z^2\end{aligned}$$

显然, 电子在 z 轴方向不受磁场的作用, 其运动是自由运动:

$$\hat{H}_1 = \frac{\hat{P}_z^2}{2M}, \quad \psi(z) \sim e^{ip_z z/\hbar}$$

不再赘言.

现专心研究电子在 xy 平面上的运动. 相关的哈密顿算符可写为两部分之和:

$$\hat{H}_2 = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

式中,

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2M}(\hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2) + \frac{e^2 B^2}{8Mc^2}(x^2 + y^2), \quad \hat{H}' = \omega_L \hat{L}_z$$

$\omega_L = \frac{eB}{2Mc}$ 是 Lamor 频率.

点评:

- ❶ 在研究原子中的 Zeeman 效应时, 由于电子局限于原子内部运动, 在通常实验室所用的磁场强度下, B^2 项很小, 常忽略不计.
- ❷ 但对于自由电子而言, 忽略 B^2 项就没有道理了.
- ❸ 计入 B^2 项的贡献后, $\hat{H}_0$ 在数学形式上等同于一个二维各向同性简谐振子的 Hamilton 算符:

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2M}(\hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2) + \frac{e^2 B^2}{8Mc^2}(x^2 + y^2)$$

在 xy 平面上采用极坐标系：

$$x = \rho \cos \varphi, \quad y = \rho \sin \varphi$$

注意到 $\nabla_2^2 \psi := (\partial_x^2 + \partial_y^2) \psi$ 可以用极坐标表达为：

$$\begin{aligned} \nabla_2^2 \psi &= \nabla_2 \cdot (e_\rho \partial_\rho \psi + \frac{1}{\rho} e_\varphi \partial_\varphi \psi) \\ &= \frac{e_\rho}{\rho} \cdot \nabla_2 (\rho \partial_\rho \psi) + e_\varphi \cdot \nabla_2 (\frac{1}{\rho} \partial_\varphi \psi) \\ &= \frac{1}{\rho} \partial_\rho (\rho \partial_\rho \psi) + \frac{1}{\rho^2} \partial_\varphi^2 \psi \end{aligned}$$

$\hat{H}_0$ 与 $\hat{H}'$ 可以重新表达为：

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2M} \left[\frac{1}{\rho} \partial_\rho (\rho \partial_\rho) + \frac{1}{\rho^2} \partial_\varphi^2 \right] + \frac{1}{2} M \omega_L^2 \rho^2, \quad \hat{H}' = -i \hbar \omega_L \partial_\varphi.$$

显然, $[\hat{H}_0, \hat{H}'] = 0$. 故 $\hat{H}_2$ 的本征函数可以选择为 $\hat{H}_0$ 与 $\hat{H}'$ 的共同本征函数.

因为 $\hat{H}'$ 本质上等同于 $\hat{L}_z = -i\hbar\partial_\varphi$, 其本征函数为:

$$e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

鉴于此, 我们把 $\hat{H}_2$ 的本征函数设为:

$$\psi(\rho, \varphi) = \mathcal{R}(\rho) e^{im\varphi}$$

代入到能量本征方程 $\hat{H}_2\psi = E\psi$, 得:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \left[\frac{1}{\rho} \partial_\rho (\rho \partial_\rho) - \frac{m^2}{\rho^2} \right] \mathcal{R}(\rho) + \frac{1}{2} M \omega_L^2 \rho^2 \mathcal{R}(\rho) = (E - m\hbar\omega_L) \mathcal{R}(\rho)$$

按下式引入无量纲径向坐标 ξ ,

$$\rho = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega_L}} \xi$$

可以把本征值方程 $\hat{H}_2\psi = E\psi$ 重新写为:

$$\left[\partial_\xi^2 + \frac{1}{\xi} \partial_\xi - \frac{m^2}{\xi^2} - \xi^2 \right] \mathcal{R}(\xi) + 2 \left[\frac{E}{\hbar\omega_L} - m \right] \mathcal{R}(\xi) = 0$$

为了简化此方程的求解,我们先研究一下它在 ξ 趋于零和趋于无穷大两种极限情形下的渐近行为. 当 $\xi \sim 0$, 方程近似为:

$$0 \approx \left[\partial_\xi^2 + \frac{1}{\xi} \partial_\xi - \frac{m^2}{\xi^2} \right] \mathcal{R}(\xi)$$

亦即,

$$0 = \left[\partial_\xi + \frac{(|m|+1)}{\xi} \right] \left[\partial_\xi - \frac{|m|}{\xi} \right] \mathcal{R}(\xi)$$

故径向波函数 $\mathcal{R}(\xi)$ 在 $\xi \sim 0$ 时的渐近行为取决于方程

$$\left(\partial_{\xi} - \frac{|m|}{\xi} \right) \mathcal{R}(\xi) \approx 0$$

从而，

$$\mathcal{R}(\xi) \Big|_{\xi \sim 0} \sim \xi^{|m|}$$

当 $\xi \rightarrow \infty$, 径向薛定谔方程近似为：

$$0 \approx (\partial_{\xi}^2 - \xi^2) \mathcal{R}(\xi) \approx (\partial_{\xi} - \xi)(\partial_{\xi} + \xi) \mathcal{R}(\xi)$$

故径向波函数 $\mathcal{R}(\xi)$ 在 $\xi \rightarrow \infty$ 时的渐近行为取决于方程

$$(\partial_{\xi} + \xi) \mathcal{R}(\xi) \approx 0$$

从而，

$$\mathcal{R}(\xi) \Big|_{\xi \rightarrow \infty} \sim e^{-\xi^2/2}$$

现在把 $\mathcal{R}(\rho)$ 的精确解设为：

$$\mathcal{R}(\xi) = \xi^{|m|} e^{-\xi^2/2} u(\xi)$$

不难求出 $u(\xi)$ 须满足的方程为：

$$u''(\xi) + \frac{[2|m| - 2\xi^2 + 1]}{\xi} u'(\xi) + \left[\frac{2E}{\hbar\omega_L} - 2m - 2|m| - 2 \right] u(\xi) = 0$$

遗憾地是，这个方程不属于数学家建立起来的变系数二阶常微分方程的标准形式。

我们现在考察一下它可否通过自变量的更换化为标准的合流超几何方程。令

$$\xi = \sqrt{\zeta}$$

则有：

$$u(\xi) = u(\zeta), \quad u'(\xi) = 2\sqrt{\zeta} u'(\zeta), \quad u''(\xi) = 4\zeta u''(\zeta) + 2u'(\zeta).$$

$u(\zeta)$ 满足的方程是:

$$\zeta u''(\zeta) + [|m| + 1 - \zeta] u'(\zeta) + \left[\frac{E}{2\hbar\omega_L} - \frac{(m + |m| + 1)}{2} \right] u(\zeta) = 0$$

这是合流超几何方程.

- 与合流超几何方程的标准形式

$$\zeta u''(\zeta) + (\gamma - \zeta) u'(\zeta) - \alpha u(\zeta) = 0$$

相比较, 我们看到:

$$\alpha = \frac{[m + |m| + 1]}{2} - \frac{E}{2\hbar\omega_L}, \quad \gamma = |m| + 1$$

所以, $u(\zeta)$ 在 $\zeta = 0$ 处解析的一般解是合流超几何级数:

$$F(\alpha, \gamma, \zeta) = F\left(\frac{m + |m| + 1}{2} - \frac{E}{2\hbar\omega_L}, |m| + 1, \zeta\right)$$

由于

$$\lim_{\zeta \rightarrow \infty} F(\alpha, \gamma, \zeta) = e^{\zeta} \sim e^{\xi^2}$$

上述解对应的径向波函数 $\mathcal{R}(\xi)$ 在 $\xi \rightarrow \infty$ 处发散, 不满足束缚态条件.

- ① 存在束缚态的前提是 $F(\alpha, \gamma, \zeta)$ 中断为多项式. 这就要求 α 只能为零或取值为某个负整数:

$$\alpha = \frac{m + |m| + 1}{2} - \frac{E}{2\hbar\omega_L} = -n_\rho, \quad n_\rho = 0, 1, 2, 3, \dots$$

所以, 均匀磁场中的自由电子可以处于束缚态, 其径向能量本征函数由两个量子数 n_ρ 和 $|m|$ 刻画:

$$\mathcal{R}_{n_\rho, |m|}(\xi) \sim \xi^{|m|} e^{-\xi^2/2} F(-n_\rho, |m| + 1, \xi^2)$$

相应的能量本征值称为 Landau 能级:

$$E_{n_\rho, m} = (2n_\rho + m + |m| + 1)\hbar\omega_L$$

朗道能级的特点：

- ① 所有 $m \leq 0$ 的本征态所对应的能量本征值都相同，其值为

$$E = (2n_\rho + 1)\hbar\omega_L$$

换言之，能量为 $E = (2n_\rho + 1)\hbar\omega_L$ 的能级都是简并的，且简并度为无穷大。

- ② 朗道能级 E 所示的电子能量可以理解为电子与外磁场之间的相互作用能：

$$-\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B} = -\mu_z B = (2n_\rho + m + |m| + 1)\hbar\omega_L$$

等效磁矩为：

$$\mu_z = -(2n_\rho + m + |m| + 1)\frac{e\hbar}{2Mc} < 0$$

所以，自由电子在受到外磁场作用时将具有抗磁性。

新实验带来的挑战:

二十世纪初,随着量子物理学的发展,人们对于原子发光的规律的认识逐渐深化,特别是认识到了光谱的精细结构和反常 Zeeman 效应:

① 碱金属原子光谱的双线结构.

例如,钠原子光谱中的黄线 ($\lambda \sim 589.3nm$), 如用分辨本领稍高的光谱仪进行观测, 就会发现它由两条谱线组成, $D_1(\lambda = 589.6nm)$ 和 $D_2(\lambda = 589.0nm)$.

② 反常 Zeeman 效应.

在弱磁场中原子光谱线的复杂分裂现象, 特别是无磁场时的一条谱线在弱磁场中分裂为偶数条谱线. 例如, 钠光谱线 $D_1 \rightarrow 4$ 条, $D_2 \rightarrow 6$ 条.

警示:

理解上述光谱观测事实需要我们计及电子的自旋角动量.

自旋轨道耦合哈密顿算符

如果把狭义相对论与量子力学结合起来研究中心力场 $V(r)$ 中电子的运动, 则可以发现: 在非相对论极限下, 哈密顿算符中将出现自旋、轨道耦合项,

$$\hat{H}' = \xi(r) \hat{S} \cdot \hat{L}$$

式中

$$\xi(r) = \frac{1}{2\mu^2 c^2 r} \frac{dV(r)}{dr}$$

μ 为电子质量, c 为真空中的光速.

- ① 在处理正常 Zeeman 效应时, 由于外磁场很强, 自旋轨道之间的耦合可以忽略.
- ② 当外磁场很弱或根本不存在外磁场, 原子中电子所受到的自旋轨道耦合作用对于能级与光谱的影响就不应忽略. 事实上, 碱金属原子光谱的双线结构与弱磁场中的反常 Zeeman 效应都与上式所示的自旋轨道耦合哈密顿量有关.

考虑在中心力场 $V(r)$ 中运动的电子.

计及自旋轨道耦合哈密顿量之后, 由于

$$[\hat{L}, \hat{S} \cdot \hat{L}] \neq 0, \quad [\hat{S}, \hat{S} \cdot \hat{L}] \neq 0$$

电子的轨道角动量与自旋角动量各自都不是守恒量. 但是, 总角动量 $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ 是守恒量:

$$[\hat{J}, \hat{S} \cdot \hat{L}] = 0$$

检验:

① 注意到 $\hat{L}$ 与 $\hat{S}$ 分属不同的自由度, 彼此对易: $[\hat{L}_i, \hat{S}_j] = 0$, 有:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_i, \hat{S} \cdot \hat{L}] &= [\hat{L}_i, \hat{S}_j \hat{L}_j] + [\hat{S}_i, \hat{S}_j \hat{L}_j] \\ &= \hat{S}_j [\hat{L}_i, \hat{L}_j] + [\hat{S}_i, \hat{S}_j] \hat{L}_j \\ &= i\hbar \epsilon_{ijk} (\hat{S}_j \hat{L}_k + \hat{S}_k \hat{L}_j) = 0 \quad \rightsquigarrow [\hat{J}_i, \hat{H}] = 0 \end{aligned}$$

不难验证, $\hat{\mathbf{J}}$ 的确是角动量算符:

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{J}_k, \quad [\hat{J}_i, \hat{J}^2] = 0$$

提醒:

- ① 在计及自旋、轨道耦合的情形下, 虽然 $\hat{\mathbf{L}}$ 不再是守恒量算符, 但 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 仍是守恒量. 因为:

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}] = 0, \quad \rightsquigarrow [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{H}] = 0$$

- ② 中心力场中电子的能量本征态可以选择为对易守恒量完全集合

$$\{\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\}$$

的共同本征态.

前面我们讨论角动量加法问题时, 已经求出了对易力学量集合

$$\{\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\}$$

的共同本征态. 总角动量量子数的可能取值只能是: $j = l \pm 1/2$.

- 倘若 $j = l + 1/2$, 力学量集合 $\{\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\}$ 的归一化共同本征函数为:

$$\Psi(\theta, \varphi, s_3) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{bmatrix} \sqrt{l+m+1} Y_{lm} \\ \sqrt{l-m} Y_{l,m+1} \end{bmatrix}$$

或者等价地,

$$\Psi_{ljm_j} = \frac{1}{\sqrt{2j}} \begin{bmatrix} \sqrt{j+m_j} Y_{j-1/2, m_j-1/2} \\ \sqrt{j-m_j} Y_{j-1/2, m_j+1/2} \end{bmatrix}$$

- 倘若 $j = l - 1/2$, $\{\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\}$ 的归一化共同本征函数为:

$$\Psi(\theta, \varphi, s_z) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{bmatrix} -\sqrt{l-m} Y_{lm} \\ \sqrt{l+m+1} Y_{l,m+1} \end{bmatrix}$$

或者等价地,

$$\Psi_{ljm_j} = \frac{1}{\sqrt{2j+2}} \begin{bmatrix} -\sqrt{j-m_j+1} Y_{j-1/2,m_j-1/2} \\ \sqrt{j+m_j+1} Y_{j-1/2,m_j+1/2} \end{bmatrix}$$

- 在 $l=0$ 的特殊情况下, 根本不存在自旋、轨道耦合, 此时总角动量就是粒子的自旋.

现在我们证明 Ψ_{ljm_j} 同时也是自旋轨道耦合哈密顿算符

$$\hat{H}' = \hat{S} \cdot \hat{L}$$

的本征函数. 按照定义, $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$. 所以,

$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{S} \cdot \hat{L} = \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + 2\hat{S} \cdot \hat{L}$$

亦即：

$$\hat{S} \cdot \hat{L} = \frac{1}{2} \left[\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \frac{3}{4} \hbar^2 \right]$$

于是, 当 $l \neq 0$, 我们有:

$$\hat{S} \cdot \hat{L} \Psi_{ljm_j} = \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \Psi_{ljm_j}$$

或者等价地,

$$2 \hat{S} \cdot \hat{L} \Psi_{ljm_j} = \begin{cases} \hbar^2 l \Psi_{ljm_j}, & j = l + 1/2 \\ -\hbar^2 (l+1) \Psi_{ljm_j}, & j = l - 1/2 \end{cases}$$

证毕.

碱金属原子光谱的双线结构

碱金属原子的特点是核外只有一个价电子.

原子核与内层满壳电子对于价电子的作用可以近似地表为一屏蔽 Coulomb 场 $V(r)$. 碱金属原子的低激发能级就来自于价电子在此屏蔽 Coulomb 场中的激发. 价电子的 Hamilton 量为:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r) + \zeta(r)\hat{S} \cdot \hat{L}$$

式中自旋、轨道相互作用的耦合强度由

$$\zeta(r) = \frac{1}{2\mu^2 c^2 r} \frac{dV(r)}{dr}$$

来度量, 系数 $\zeta(r)$ 的这一表达式来自于相对论性量子力学的非相对论性极限.

$\hat{H}$ 的本征态可选为守恒量完全集

$$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\}$$

的共同本征态：

$$\psi(r, \theta, \varphi, s_z) = \mathcal{R}(r) \Psi_{ljm_j}(\theta, \varphi, s_z)$$

此处的 Ψ_{ljm_j} 就是前面求出的 $\{\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{S} \cdot \hat{L}\}$ 的共同本征态。代入到定态薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right) + V(r) + \zeta(r) \hat{S} \cdot \hat{L} \right] \psi = E \psi$$

不难求出径向波函数 $\mathcal{R}(r)$ 服从的方程。

- 对于 $j = l + 1/2$ 的情形，径向薛定谔方程是：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + \frac{l\hbar^2}{2} \zeta(r) \right] \mathcal{R}(r) = E \mathcal{R}(r)$$

- 对于 $j = l - 1/2$ ($l \neq 0$) 的情形,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{(l+1)\hbar^2}{2} \zeta(r) \right] \mathcal{R}(r) = E \mathcal{R}(r)$$

点评:

- ① 对于给定的屏蔽 Coulomb 势 $V(r)$, $\zeta(r)$ 随之而定, 分别解出径向薛定谔方程. 进一步计入束缚态边界条件就可以确定能量本征值.
- ② 由于 $V(r)$ 并非纯库仑场, 能级将与量子数 (n, l, j) 都有关, 故记之为 E_{nlj} . 这样的能级是 $(2j+1)$ 重简并的.
- ③ 在原子中, $V(r)$ 本质上是吸引力且 $V(\infty) = 0$, 故 $V(r) < 0$. 由此, $V'(r) > 0$, $\zeta(r) > 0$, $j = l + 1/2$ 的能级略高于 $j = l - 1/2$ 的能级:

$$E_{nlj=l+1/2} > E_{nlj=l-1/2}$$

由于自旋轨道耦合很小, 这两条能级非常靠近. 这就是造成碱金属原子光谱双线结构的原因.

碱金属原子能级分析:

计算表明, 能级分裂 $\Delta E = E_{nlj=l+1/2} - E_{nlj=l-1/2}$ 随原子序数 Z 的增大而增大. 对于锂原子 ($Z=3$), 此分裂很小, 不易分辨. 从钠原子 ($Z=11$) 开始, 分裂变得比较明显.

- ① 钠原子有 11 个电子, 基态的电子组态是:

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$$

其中有 10 个电子填满了主量子数为 $n=1, 2$ 的两个大壳, 构成满壳组态 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$. 价电子处于 $(3s)$ 能级.

- ② 钠原子的最低激发态是价电子从 $3s$ 态激发到 $3p$ 态所致. 考虑到电子的自旋轨道耦合, $3p$ 能级分裂为两条: $3p_{3/2}$ 和 $3p_{1/2}$, 其中

$$E_{3p_{3/2}} > E_{3p_{1/2}}$$

当电子从 $3p_{3/2}$ 和 $3p_{1/2}$ 跃迁回基态 $3s_{1/2}$ 时, 发射出两条光谱线. 这两条光谱线均处于可见光波段, 波长分别为 $\lambda_1 = 589nm$ 和 $\lambda_2 = 589.6nm$, 即钠黄线 D_1 和 D_2 .

反常 Zeeman 效应:

在强磁场中, 原子光谱发生分裂(一般为 3 条)的现象称为正常 Zeeman 效应. 对于正常 Zeeman 效应, 不必考虑电子的自旋轨道相互作用.

但当外磁场 B 很弱时, 自旋轨道耦合作用并不比外磁场作用小, 应该将它们一并加以考虑, 这就造成反常的 Zeeman 效应: 无外磁场时的一条谱线在弱磁场中分裂成偶数条新的光谱线. 此时, 碱金属原子中价电子的哈密顿算符应表为:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r) + \zeta(r)\hat{S} \cdot \hat{L} + \frac{e}{2\mu c} \mathbf{B} \cdot (\hat{L} + 2\hat{S})$$

按惯例, 令 $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_3$, 则:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r) + \zeta(r)\hat{S} \cdot \hat{L} + \frac{eB}{2\mu c} \hat{J}_3 + \frac{eB}{2\mu c} \hat{S}_3$$

点评：

- ① 在无外磁场 ($B = 0$) 的情形中, 倘若只计及自旋轨道耦合, 则

$$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\}$$

形成守恒力学量算符完全集合. 此时, 能量本征态可以取为此力学量算符完全集合的共同本征态.

- ② 在有外磁场 ($B \neq 0$) 的情形中, 由于 $\hat{H}$ 表达式中最后一项的存在,

$$\hat{H}' = \frac{eB}{2\mu c} \hat{S}_3$$

$\hat{J}^2$ 不再是守恒量算符. 此时, 该如何选择体系的力学量完全集合?

鉴于外磁场很弱, 我们假设在哈密顿算符中可以忽略

$$\hat{H}' = \frac{eB}{2\mu c} \hat{S}_3$$

使得,

$$\hat{H} \approx \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r) + \zeta(r) \hat{S} \cdot \hat{L} + \frac{eB}{2\mu c} \hat{J}_3$$

在此近似下,

$$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\}$$

仍为体系的守恒力学量算符完全集合, $\hat{H}$ 的本征态仍可表为

$$\psi_{nljm_j}(r, \theta, \varphi, s_z) = \mathcal{R}_{nlj}(r) \Psi_{ljm_j}(\theta, \varphi, s_z)$$

相应的能量本征值近似为:

$$E_{nljm_j} = E_{nlj} + m_j \frac{e\hbar B}{2\mu c}, \quad m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j.$$

点评:

当无外磁场时, 能级 E_{nlj} 是 $(2j + 1)$ 重简并的. 加上外磁场后, 能级从 E_{nlj} 分裂成了 $(2j + 1)$ 个新能级 E_{nljm_j} , 它依赖于磁量子数 m_j , 从而简并解除. 注意 $(2j + 1)$ 是偶数, 这就足以解释反常 Zeeman 效应了.

Aharonov-Bohm 效应

带电粒子在外电磁场中的运动遵从薛定谔方程：

$$i\hbar\partial_t\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A \right)^2 + q\phi \right] \psi$$

- 尽管上述薛定谔方程具有局域规范变换

$$A \rightsquigarrow A' = A + \nabla\chi(r, t), \quad \phi \rightsquigarrow \phi' = \phi - \frac{1}{c}\partial_t\chi(r, t),$$

$$\psi \rightsquigarrow \psi' = \exp\left[\frac{iq}{\hbar c}\chi(r, t)\right]\psi$$

下的不变性，但与经典电动力学中的带电粒子的动力学方程

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = q\left[\mathbf{E} + \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{B}\right]$$

不同，外电磁场在薛定谔方程中是以规范相关的势的面貌出现的。

- 1959 年, Aharonov 与 Bohm 在理论上预言: 即使带电粒子被限制在磁感应强度为零的区域中运动, 非零的矢量势也可能会影响带电粒子的量子力学行为. 这个预言随后被实验证实.
- 磁场矢量势对带电粒子行为的影响就称为 Aharonov-Bohm 效应.

欲了解 Aharonov-Bohm 效应, 我们考虑电磁学中的载流螺线管. 设载流螺线管在 z 轴方向无限延伸, 其横截面为半径为 $r \leq a$ 的圆盘面. 如此, 螺线管外部无磁感应强度分布, 但其内部存在着一个均匀磁场:

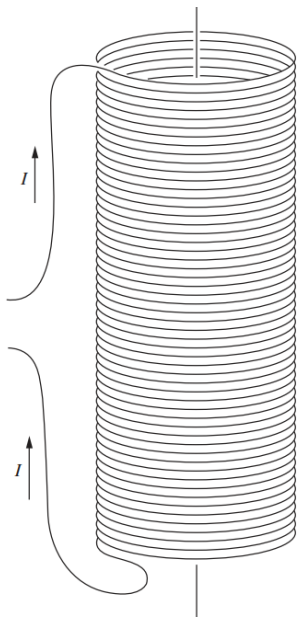
$$\mathbf{B}(r) = B\mathbf{e}_3\theta(a-r)$$

此处取了圆柱坐标系. 试设空间中磁场的矢量势分布为 $\mathbf{A} = A(r)\mathbf{e}_\phi$. 注意到数学恒等式

$$\nabla \times \frac{\mathbf{e}_\phi}{r} = 0$$

不难看出:

$$\mathbf{A} = \frac{Be_\phi}{2r} \left[r^2 \theta(a-r) + a^2 \theta(r-a) \right]$$



检验如下. 求上式的旋度有:

$$\begin{aligned}\nabla \times A &= \frac{B}{2} \nabla \left[r^2 \theta(a-r) + a^2 \theta(r-a) \right] \times \frac{\mathbf{e}_\phi}{r} \\&= \frac{B}{2r} (\mathbf{e}_r \times \mathbf{e}_\phi) \frac{d}{dr} \left[r^2 \theta(a-r) + a^2 \theta(r-a) \right] \\&= \frac{B \mathbf{e}_3}{2r} \left[2r \theta(a-r) - r^2 \delta(a-r) + a^2 \delta(r-a) \right] \\&= B \mathbf{e}_3 \theta(a-r) \\&= B\end{aligned}$$

恰如预期, 证毕. 此外, 我们看到这是库仑规范中的矢量势:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot A &= \frac{B}{2r} \nabla \left[r^2 \theta(a-r) + a^2 \theta(r-a) \right] \cdot \mathbf{e}_\phi \\&= \frac{B}{2r} (\mathbf{e}_r \cdot \mathbf{e}_\phi) \frac{d}{dr} \left[r^2 \theta(a-r) + a^2 \theta(r-a) \right] \\&= 0\end{aligned}$$

这里使用了数学恒等式 $\nabla \cdot \mathbf{e}_\phi = 0$.

- ① 上述讨论的要点在于指出了事实：虽然载流螺线管外部空间中没有非零的磁感应强度分布，但却有非零的矢量势分布²

$$\mathbf{A} = \frac{Ba^2}{2r} \mathbf{e}_\phi = \frac{\Phi}{2\pi r} \mathbf{e}_\phi, \quad a < r < \infty$$

倘若有一个带电粒子在此螺线管外部空间中运动，量子力学能对其运动做出什么判断呢？

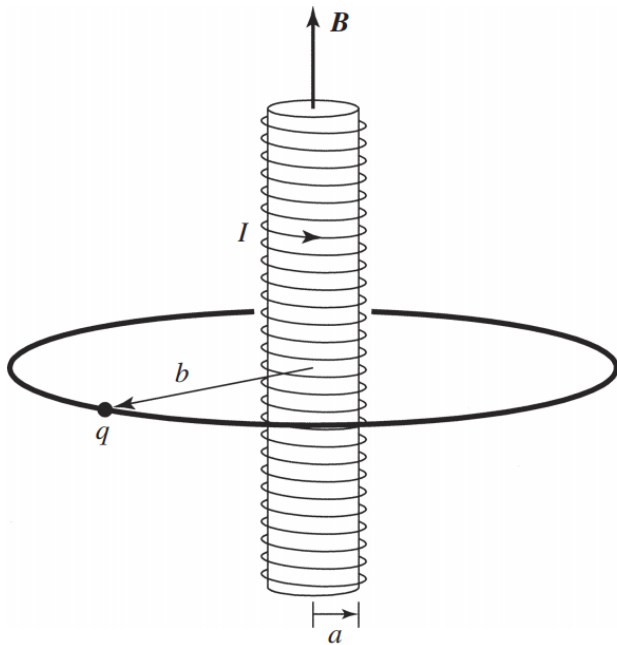
假设有一个质量为 μ 、电荷量为 q 的带电粒子在螺线管外部空间一个半径为 $r = b$ 的圆环上运动。采取库仑规范，此粒子服从的定态薛定谔方程是：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{i\hbar q}{\mu c} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{q^2}{2\mu c^2} A^2 \right] \Psi = E \Psi$$

为简单计，假设波函数 Ψ 仅仅依赖于极角 ϕ ， $\Psi = \Psi(\phi)$ 。这样，

$$\nabla = \frac{\mathbf{e}_\phi}{b} \frac{d}{d\phi}$$

² $\Phi = \pi a^2 B$ 是外磁场穿过螺线管横截面的磁通量。



定态薛定谔方程在柱坐标系中表达为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu b^2} \frac{d^2}{d\phi^2} + \frac{i\hbar q\Phi}{2\pi b^2 \mu c} \frac{d}{d\phi} + \frac{q^2 \Phi^2}{8\pi^2 b^2 \mu c^2} \right] \Psi = E \Psi$$

这是一个常系数二阶常微分方程，

$$\frac{d^2 \Psi}{d\phi^2} - 2i\beta \frac{d\Psi}{d\phi} + \epsilon \Psi = 0$$

式中

$$\beta = \frac{q\Phi}{2\pi\hbar c}, \quad \epsilon = \frac{2\mu b^2 E}{\hbar^2} - \beta^2$$

其通解为：

$$\Psi(\phi) = A \exp \left[i \left(\beta \pm \frac{b}{\hbar} \sqrt{2\mu E} \right) \phi \right]$$

波函数满足的自然边界条件 $\Psi(\phi) = \Psi(\phi + 2\pi)$ 意味着

$$\beta \pm \frac{b}{\hbar} \sqrt{2\mu E} = n \in \mathbb{N}$$

亦即,

$$E = E_n = \frac{\hbar^2}{2\mu b^2} \left(n - \frac{q\Phi}{2\pi\hbar c} \right)^2, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

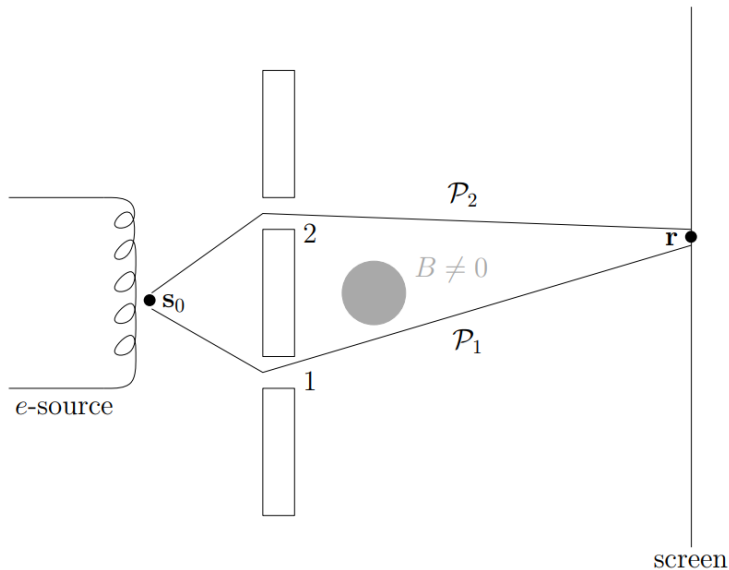
由此可见:

- $n \neq 0$ 情形下的能级都是二重简并的.
- 尽管带电粒子在不存在磁场强度分布的区域运动, 但其能量本征值仍依赖于磁场穿过此区域的磁通量. 因为

$$\Phi = \frac{\Phi}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi = \int_0^{2\pi} \left[\frac{\Phi}{2\pi r} \mathbf{e}_\phi \right] \cdot (r d\phi \mathbf{e}_\phi) = \oint_{r=b} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}$$

矢量势产生了可观测的量子力学效应.

原版的 Aharonov-Bohm 方案是设计了一个改良版的电子双狭缝干涉实验：



我们知道:描写带电粒子在外电磁场中运动的薛定谔方程

$$i\hbar\partial_t\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A \right)^2 + q\phi \right] \Psi$$

具有局域规范变换

$$A \rightsquigarrow A' = A + \nabla\chi(r, t), \quad \phi \rightsquigarrow \phi' = \phi - \frac{1}{c}\partial_t\chi(r, t),$$

$$\Psi \rightsquigarrow \Psi' = \exp\left[\frac{iq}{\hbar c}\chi(r, t)\right]\Psi$$

下的不变性:

$$i\hbar\partial_t\Psi' = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} A' \right)^2 + q\phi' \right] \Psi'$$

在静磁场情形下, 局域规范变换与规范变换前后的薛定谔方程分别为:

$$A \rightsquigarrow A' = A + \nabla\chi(r), \quad \Psi \rightsquigarrow \Psi' = \exp\left[\frac{iq}{\hbar c}\chi(r)\right]\Psi$$

与

$$i\hbar\partial_t\Psi = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c}A\right)^2\Psi, \quad i\hbar\partial_t\Psi' = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c}A'\right)^2\Psi'$$

倘若取规范函数 $\chi(r)$ 使得 $A' = 0$, 则规范变换后的波函数满足的方程简化为

$$i\hbar\partial_t\Psi' = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi'$$

这是描写自由粒子在无矢势分布的自由空间中运动的薛定谔方程. 欲使 $A' = 0$, 必须有:

$$\nabla\chi(r) = -A$$

$$\rightsquigarrow A \cdot dr = -\nabla\chi \cdot dr = -\frac{\partial\chi}{\partial x_i}dx_i = -d\chi$$

所以,

$$\chi(r) = - \int_{\mathcal{P}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}$$

式中的 $\mathcal{P}$ 是 $\mathbf{B} = 0$ 区域中连接场点 $\mathbf{r}$ 与任意指定参考点 $\mathcal{O}$ 的曲线. 规范变换前后的波函数的联系是:

$$\Psi = \Psi' \exp \left[\frac{iq}{\hbar c} \int_{\mathcal{P}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \right]$$

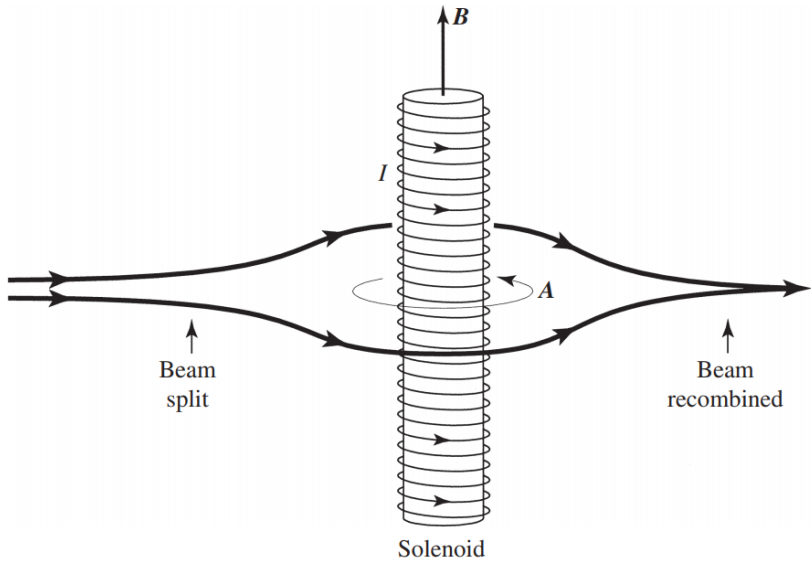
现在考虑电子的双狭缝干涉实验.

- 倘若在狭缝与观测屏之间没有插入载流螺线管, 电子出现在观测屏上的概率幅就是:

$$\Psi' = \Psi'_1 + \Psi'_2$$

- 倘若如 Aharonov-Bohm 方案在狭缝与观测屏之间插入了载流螺线管, 电子出现在观测屏上的概率幅就是:

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2 = \Psi'_1 \exp \left[\frac{iq}{\hbar c} \int_{\mathcal{P}_1} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \right] + \Psi'_2 \exp \left[\frac{iq}{\hbar c} \int_{\mathcal{P}_2} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \right]$$



此概率幅可进一步改写为：

$$\begin{aligned}\Psi &= \Psi'_1 \exp \left[\frac{iq}{\hbar c} \int_{\mathcal{P}_1} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \right] + \Psi'_2 \exp \left[\frac{iq}{\hbar c} \int_{\mathcal{P}_2} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \right] \\ &= \exp \left[\frac{iq}{\hbar c} \int_{\mathcal{P}_1} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \right] \left\{ \Psi'_1 + \Psi'_2 \exp \left[\frac{iq}{\hbar c} \oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \right] \right\}\end{aligned}$$

舍弃物理上无关紧要的整体相因子, 我们看到:

$$\Psi \approx \Psi'_1 + \Psi'_2 \exp \left[\frac{iq\Phi}{\hbar c} \right]$$

式中 $\Phi = \oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}$ 是载流螺线管中的磁场对于回路 C 的磁通量. 把此概率幅与无载流螺线管情形做比较可知: **矢势的存在改变了通过两条狭缝的分波的相对相位差, 从而会引起干涉条纹的移动.**

这就是原版的 Aharonov-Bohm 效应.

专题: 氢原子能级的代数解法

众所周知量子力学的创始人是海森堡.

但是, 历史上使用量子力学方法求得氢原子的玻尔能级公式的第一人却并不是他³.

1926 年, 泡利在矩阵力学的理论框架内, 借力于 Runge-Lenz 矢量算符:

$$\hat{A} = \frac{1}{2\mu e^2} (\hat{\mathbf{P}} \times \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{P}}) - \frac{\mathbf{r}}{r}$$

通过若干对易关系的计算就得到了正确的结果.

❶ 那么, 为什么 Runge-Lenz 矢量算符会出现在氢原子能级的计算中呢?

³也不是薛定谔.

为了回答这个问题, 让我们首先讨论一下在库仑场中带电粒子的经典力学. 我们知道, 若粒子在有心力场 $V(r)$ 中运动, 其轨道角动量 $\hat{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 是守恒量:

$$\dot{\hat{L}} = 0$$

• 若 $V(r) \sim 1/r$, 会不会出现新的守恒量呢?

以氢原子的玻尔模型中的库仑场为例,

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \quad \rightsquigarrow \quad \mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla V(r) = -\frac{e^2 \mathbf{r}}{r^3}$$

取球坐标系, $\mathbf{r} = r\mathbf{e}_r$, 玻尔模型中电子的牛顿第二定律可写为:

$$\dot{\mathbf{p}} = -\frac{e^2}{r^2} \mathbf{e}_r$$

此处 $\mathbf{p}$ 是电子的经典动量:

$$\mathbf{p} = \mu \dot{\mathbf{r}} = \mu r \dot{\mathbf{e}}_r + \dot{\mu} r \mathbf{e}_r, \quad \mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mu r^2 \mathbf{e}_r \times \dot{\mathbf{e}}_r$$

求牛顿第二定律两端与轨道角动量矢量的矢量积, 可知:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}(\mathbf{p} \times \mathbf{L}) &= \dot{\mathbf{p}} \times \mathbf{L} + \mathbf{p} \times \dot{\mathbf{L}} \\ &= -\frac{e^2}{r^2} \mathbf{e}_r \times \mu r^2 (\mathbf{e}_r \times \dot{\mathbf{e}}_r) \\ &= -\mu e^2 [\mathbf{e}_r (\mathbf{e}_r \cdot \dot{\mathbf{e}}_r) - (\mathbf{e}_r \cdot \mathbf{e}_r) \dot{\mathbf{e}}_r] \\ &= \mu e^2 \dot{\mathbf{e}}_r\end{aligned}$$

上面的最后一步使用了数学恒等式 $\mathbf{e}_r \cdot \dot{\mathbf{e}}_r = 0$. 所以:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\mu e^2} \mathbf{p} \times \mathbf{L} - \mathbf{e}_r \right) = 0$$

换言之,

$$\mathbf{A} = \frac{1}{\mu e^2} \mathbf{p} \times \mathbf{L} - \mathbf{e}_r = \frac{1}{\mu e^2} \mathbf{p} \times \mathbf{L} - \frac{\mathbf{r}}{r}$$

是经典库仑场情形下独有的守恒量, 常称为 Runge-Lenz 矢量.

过渡到量子力学后, 作为守恒量的 Runge-Lenz 矢量应该替换为作用于氢原子中电子态矢量空间的线性厄米算符. 鉴于

$$\begin{aligned}(\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}})^\dagger &= (\mathbf{e}_i \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k)^\dagger \\&= \mathbf{e}_i \epsilon_{ijk} (\hat{L}_k)^\dagger (\hat{p}_j)^\dagger = \mathbf{e}_i \epsilon_{ijk} \hat{L}_k \hat{p}_j = -\mathbf{e}_i \epsilon_{ijk} \hat{L}_j \hat{p}_k = -\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}\end{aligned}$$

泡利建议把 Runge-Lenz 算符定义为:

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{1}{2\mu e^2} (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}) - \frac{\mathbf{r}}{r}$$

如此, $\hat{\mathbf{A}}$ 具有如下重要性质:

- $\hat{\mathbf{A}}$ 是厄米算符,

$$\hat{\mathbf{A}}^\dagger = \hat{\mathbf{A}}$$

- $\hat{\mathbf{A}}$ 是氢原子中电子的守恒量算符 (请课下自行证明),

$$[\hat{\mathbf{A}}, \hat{H}] = 0$$

- $\hat{\mathbf{A}}$ 是矢量算符. 量子力学理论中, 矢量算符 $\hat{\mathbf{V}}$ 的普遍定义是其直角分量满足对易关系,

$$[\hat{V}_i, \hat{V}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{V}_k$$

式中的 $\hat{J}_i$ 表示角动量算符的直角分量. 我们曾证明过:

$$[\hat{L}_i, \hat{n}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{n}_k, \quad \hat{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{r}}{r}$$

同理:

$$[\hat{L}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{p}_k, \quad [\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{L}_k$$

下面将证明: $\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}}$ 与 $\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}$ 也是两个矢量算符. 把这些事实结合起来, 即知 Runge-Lenz 算符

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{1}{2\mu e^2} (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}) - \hat{\mathbf{n}}$$

是一个矢量算符:

$$[\hat{L}_i, \hat{A}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{A}_k$$

Theorem:

若 $\hat{\alpha}$ 与 $\hat{\beta}$ 均是矢量算符, $[\hat{L}_i, \hat{\alpha}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{\alpha}_k$, $[\hat{L}_i, \hat{\beta}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{\beta}_k$, 则 $\hat{\alpha} \times \hat{\beta}$ 也是矢量算符.

证明如下. 复合算符 $\hat{\alpha} \times \hat{\beta}$ 的 Cartesian 直角分量为,

$$(\hat{\alpha} \times \hat{\beta})_i = \epsilon_{ijk}\hat{\alpha}_j\hat{\beta}_k$$

所以,

$$\begin{aligned} [\hat{L}_i, (\hat{\alpha} \times \hat{\beta})_j] &= [\hat{L}_i, \epsilon_{jkl}\hat{\alpha}_k\hat{\beta}_l] = \epsilon_{jkl}[\hat{L}_i, \hat{\alpha}_k]\hat{\beta}_l + \epsilon_{jkl}\hat{\alpha}_k[\hat{L}_i, \hat{\beta}_l] \\ &= i\hbar\epsilon_{jkl}\epsilon_{ikm}\hat{\alpha}_m\hat{\beta}_l + i\hbar\epsilon_{jkl}\epsilon_{ilm}\hat{\alpha}_k\hat{\beta}_m \\ &= i\hbar(\delta_{ji}\delta_{lm} - \delta_{jm}\delta_{li})\hat{\alpha}_m\hat{\beta}_l + i\hbar(\delta_{jm}\delta_{ki} - \delta_{ji}\delta_{km})\hat{\alpha}_k\hat{\beta}_m \\ &= i\hbar(\hat{\alpha}_i\hat{\beta}_j - \hat{\alpha}_j\hat{\beta}_i) = i\hbar(\delta_{im}\delta_{jn} - \delta_{in}\delta_{jm})\hat{\alpha}_m\hat{\beta}_n \\ &= i\hbar\epsilon_{ijk}\epsilon_{kmn}\hat{\alpha}_m\hat{\beta}_n \end{aligned}$$

即 $\hat{\alpha} \times \hat{\beta}$ 是矢量算符:

$$[\hat{L}_i, (\hat{\alpha} \times \hat{\beta})_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}(\hat{\alpha} \times \hat{\beta})_k$$

• $\hat{A}$ 与轨道角动量正交:

$$\hat{A} \cdot \hat{L} = \hat{L} \cdot \hat{A} = 0$$

证明如下. 首先注意到:

$$\hat{L}_i \hat{A}_i = [\hat{L}_i, \hat{A}_i] + \hat{A}_i \hat{L}_i = i\hbar \epsilon_{iim} \hat{A}_m + \hat{A}_i \hat{L}_i = \hat{A}_i \hat{L}_i$$

再注意到,

$$\hat{A}_i = \frac{1}{2\mu e^2} \epsilon_{ijk} (\hat{p}_j \hat{L}_k - \hat{L}_j \hat{p}_k) - \hat{n}_i = \frac{1}{\mu e^2} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k - \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i - \hat{n}_i$$

我们看到:

$$\begin{aligned} \hat{A}_i \hat{L}_i &= \frac{1}{\mu e^2} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k \hat{L}_i - \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i \hat{L}_i - \hat{n}_i \hat{L}_i \\ &= \frac{1}{2\mu e^2} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j [\hat{L}_k, \hat{L}_i] - \frac{i\hbar}{\mu e^2} \epsilon_{imn} \hat{p}_i \hat{x}_m \hat{p}_n - \frac{1}{r} \epsilon_{imn} \hat{x}_i \hat{x}_m \hat{p}_n \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu e^2} \epsilon_{ijk} \epsilon_{kim} \hat{p}_j \hat{L}_m - \frac{i\hbar}{\mu e^2} \epsilon_{imn} \hat{p}_i \hat{p}_n \hat{x}_m \\ &= \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_m \hat{L}_m = \frac{i\hbar}{\mu e^2} \epsilon_{mij} \hat{p}_m \hat{x}_i \hat{p}_j = \frac{i\hbar}{\mu e^2} \epsilon_{mij} \hat{p}_m \hat{p}_j \hat{x}_i = 0 \end{aligned}$$

- $\hat{A}$ 的诸直角分量之间满足如下的对易关系⁴:

$$[\hat{A}_i, \hat{A}_j] = i\hbar \left(-\frac{2\hat{H}}{\mu e^4} \right) \epsilon_{ijk} \hat{L}_k, \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}$$

假设氢原子中的电子处于某个能量本征态, 此时上式中的 $\hat{H}$ 可以用电子的能量本征值 E 替代. 对于感兴趣的束缚态, $E < 0$.

此情形下, 若引入约化的 Runge-Lenz 算符:

$$\hat{M} = \sqrt{-\frac{\mu e^4}{2E}} \hat{A}$$

则不难看出:

$$[\hat{M}_i, \hat{M}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{L}_k$$

⁴证明留作本次课的作业题.

现在计算 $\hat{A}^2$. 因为,

$$\hat{A}_i = \frac{1}{2\mu e^2} \epsilon_{ijk} (\hat{p}_j \hat{L}_k - \hat{L}_j \hat{p}_k) - \hat{n}_i = \frac{1}{\mu e^2} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k - \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i - \hat{n}_i$$

我们有:

$$\begin{aligned} \hat{A}^2 &= \hat{A}_i \hat{A}_i \\ &= \left(\frac{1}{\mu e^2} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k - \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i - \hat{n}_i \right) \left(\frac{1}{\mu e^2} \epsilon_{ilm} \hat{p}_l \hat{L}_m - \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i - \hat{n}_i \right) \\ &= \sum_{a=1}^9 \hat{\Omega}_a \end{aligned}$$

式中,

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}_1 &= \frac{1}{\mu^2 e^4} \epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} \hat{p}_j \hat{L}_k \hat{p}_l \hat{L}_m = \frac{1}{\mu^2 e^4} (\hat{p}_j \hat{L}_k \hat{p}_j \hat{L}_k - \hat{p}_j \hat{L}_k \hat{p}_k \hat{L}_j) \\ &= \frac{1}{\mu^2 e^4} \hat{p}_j \hat{L}_k \hat{p}_j \hat{L}_k = \frac{1}{\mu^2 e^4} \hat{p}_j (i\hbar \epsilon_{kj l} \hat{p}_l + \hat{p}_j \hat{L}_k) \hat{L}_k \\ &= \frac{1}{\mu^2 e^4} \hat{P}^2 \hat{L}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{\Omega}_2 &= -\frac{i\hbar}{\mu^2 e^4} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k \hat{p}_i = -\frac{i\hbar}{\mu^2 e^4} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j (i\hbar \epsilon_{kim} \hat{p}_m + \hat{p}_i \hat{L}_k) \\
&= \frac{2\hbar^2}{\mu^2 e^4} \hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{i\hbar}{\mu^2 e^4} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{p}_i \hat{L}_k \\
&= \frac{2\hbar^2}{\mu^2 e^4} \hat{\mathbf{p}}^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{\Omega}_3 &= -\frac{1}{\mu e^2} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k \hat{n}_i = -\frac{1}{\mu e^2} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j (i\hbar \epsilon_{kim} \hat{n}_m + \hat{n}_i \hat{L}_k) \\
&= -\frac{2i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_j \hat{n}_j - \frac{1}{\mu e^2} \epsilon_{ijk} \hat{n}_i \hat{p}_j \hat{L}_k \\
&= -\frac{2i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i \hat{n}_i - \frac{1}{\mu e^2} \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{r}
\end{aligned}$$

$$\hat{\Omega}_4 = -\frac{i\hbar}{\mu e^2} \epsilon_{ilm} \hat{p}_i \hat{p}_l \hat{L}_m = 0$$

$$\hat{\Omega}_5 = -\frac{\hbar^2}{\mu^2 e^4} \hat{\mathbf{p}}^2$$

$$\begin{aligned}
\hat{\Omega}_6 &= \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i \hat{n}_i \\
\hat{\Omega}_7 &= \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{n}_i \hat{p}_i = \frac{i\hbar}{\mu e^2} ([\hat{n}_i, \hat{p}_i] + \hat{p}_i \hat{n}_i) \\
&= -\frac{\hbar^2}{\mu e^2} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{x_i}{r} \right) + \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i \hat{n}_i \\
&= -\frac{\hbar^2}{\mu e^2} \frac{2}{r} + \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i \hat{n}_i \\
\hat{\Omega}_8 &= -\frac{1}{\mu e^2} \epsilon_{ilm} \hat{n}_i \hat{p}_l \hat{L}_m = -\frac{1}{\mu e^2} \frac{\hat{L}^2}{r} \\
\hat{\Omega}_9 &= \hat{n}_i \hat{n}_i = I
\end{aligned}$$

以上诸式综合起来, 即有:

$$\hat{A}^2 = \frac{2}{\mu e^4} \hat{H} (\hat{L}^2 + \hbar^2) + I, \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}$$

此处的 $\hat{H}$ 显然是氢原子中电子的哈密顿算符.

仍然考虑氢原子中电子处于能量为 E 的束缚态情形, $E < 0$. 此情形下, $\hat{A}^2$ 的表达式可改写为:

$$\hat{A}^2 = \frac{2E}{\mu e^4} (\hat{L}^2 + \hbar^2) + I$$

或者等价地,

$$-\frac{\mu e^4}{2E} = -\frac{\mu e^4}{2E} \hat{A}^2 + \hat{L}^2 + \hbar^2 = \hat{M}^2 + \hat{L}^2 + \hbar^2$$

引入两个新的厄米算符:

$$\hat{J}_{\pm} = \frac{1}{2}(\hat{M} \pm \hat{L})$$

不难看出:

$$[\hat{J}_{\pm i}, \hat{J}_{\pm j}] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{J}_{\pm k}, \quad [\hat{J}_{+i}, \hat{J}_{-k}] = 0, \quad \hat{J}_+^2 = \hat{J}_-^2 = \frac{1}{4}(\hat{M}^2 + \hat{L}^2)$$

所以,

$$-\frac{\mu e^4}{2E} = 4J_+^2 + \hbar^2$$

由于 $\hat{J}_+$ 满足的是角动量服从的对易关系, $\hat{J}_+$ 的本征值应该为:

$$J_+^2 = j(j+1)\hbar^2, \quad j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

所以, 氢原子中处于束缚态的电子具有的能级为:

$$-\frac{\mu e^4}{2E(j)} = 4j(j+1)\hbar^2 + \hbar^2 = (4j^2 + 4j + 1)\hbar^2 = (2j+1)^2\hbar^2$$

即:

$$E(j) = -\frac{\mu e^4}{\hbar^2} \frac{1}{2(2j+1)^2}$$

它就是期望中的玻尔氢原子能级公式:

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

全同粒子体系与波函数的交换对称性

全同粒子系的交换对称性：

在量子力学中，我们把具有完全相同的静止质量、电荷、自旋、磁矩和寿命等**内禀属性**的同一类粒子称为“全同粒子”。

在自然界里经常会遭遇由全同粒子组成的多粒子体系，如多电子原子和金属中的电子气。

量子力学中全同粒子体系的基本特征是：**任何客观测量，特别是 Hamilton 量，对于任意两个粒子的交换是不变的。** 这一特征称为“全同粒子系的交换对称性”。

特例：

以氦原子中两个电子组成的体系为例，其 Hamilton 算符为：

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|}$$

当两个电子交换时， $\hat{H}$ 明显不变，即

$$\hat{P}_{12} \hat{H} \hat{P}_{12}^{-1} = \hat{H}$$

这里 $\hat{P}_{12}$ 是交换两个电子所有自由度的么正算符。

值得注意的是(证明见后)：

交换算符 $\hat{P}_{12}$ 既是么正算符，又是厄米算符。

因此， $\hat{P}_{12}$ 是氦原子中二电子体系的守恒量算符。

全同粒子体系的交换对称性,反映到描写其量子态的波函数上,具有极深刻的物理内涵,据此归纳出了量子力学的第五条基本原理.

考虑 N 个全同粒子组成的多粒子体系,设其量子态用波函数

$$\Psi(q_1, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots, q_N)$$

描写, $q_i (i = 1, 2, \cdots, N)$ 代表第 i 个粒子的全部坐标(例如包括空间坐标与自旋). 设 $\hat{P}_{ij}$ 表示交换第 i 个粒子与第 j 个粒子的全部坐标的线性算符:

$$\hat{P}_{ij}\Psi(q_1, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots, q_N) = \Psi(q_1, \cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots, q_N)$$

粒子的全同性意味着 Ψ 与 $\hat{P}_{ij}\Psi$ 描写的是同一个量子态,它们最多可以相差一个非零的常数因子 c ,

$$\hat{P}_{ij}\Psi = c\Psi$$

两端再作用一次 $\hat{P}_{ij}$, 得:

$$\Psi = \hat{P}_{ij}^2 \Psi = c \hat{P}_{ij} \Psi = c^2 \Psi, \quad \rightsquigarrow \quad c^2 = 1, \quad c = \pm 1$$

所以, 全同粒子体系的波函数必须满足下列关系之一: 或者关于交换任意两个粒子对称:

$$\hat{P}_{ij} \Psi = \Psi$$

或者关于交换任意两个粒子反对称:

$$\hat{P}_{ij} \Psi = -\Psi$$

迄今一切实验表明, 全同粒子体系的波函数的交换对称性与粒子的自旋角动量有密切的关系:

- ① 凡由自旋角动量的测量值为 $\hbar$ 之整数倍的粒子组成的全同多粒子体系, 称之为 **Bose** 子体系, 波函数对于两个粒子的交换总是对称的. 在统计方法上, 它们遵从 Bose-Einstein 统计.
- ② 凡由自旋角动量的测量值为 $\hbar$ 之半奇数倍的粒子组成的全同多粒子体系, 称之为 **Fermi** 子体系, 波函数对于两个粒子的交换总是反对称的. 在统计方法上, 它们遵从 Fermi-Dirac 统计.

证明: $\hat{P}_{12}$ 既是厄米算符、又是么正算符.

考虑由两个全同粒子构成的二粒子体系, 其量子态为:

$$|\psi_i, \psi_j\rangle := |\psi_i(1)\rangle \otimes |\psi_j(2)\rangle$$

两个粒子的交换算符 $\hat{P}_{12}$ 定义为:

$$\hat{P}_{12} |\psi_i, \psi_j\rangle = \hat{P}_{12} \left[|\psi_i(1)\rangle \otimes |\psi_j(2)\rangle \right] = |\psi_j(1)\rangle \otimes |\psi_i(2)\rangle = |\psi_j, \psi_i\rangle$$

上式意味着 $(\hat{P}_{12})^2 = \hat{I}$.

- 换言之,

$$\hat{P}_{12}^{-1} = \hat{P}_{12}$$

- 倘若 $|\psi_i(a)\rangle$ 的全体形成了粒子 a 态矢量空间中一组正交归一基, 我们有:

$$\langle \psi_i, \psi_j | \hat{P}_{12} | \psi_k, \psi_l \rangle = \langle \psi_i, \psi_j | \psi_l, \psi_k \rangle = \delta_{il} \delta_{jk}$$

取上式的复共轭, 有:

$$\begin{aligned}\delta_{il}\delta_{jk} &= \langle \psi_i, \psi_j | \hat{P}_{12} | \psi_k, \psi_l \rangle^* \\ &= \langle \psi_i, \psi_j | \hat{P}_{12} | \psi_k, \psi_l \rangle^\dagger \\ &= \langle \psi_k, \psi_l | \hat{P}_{12}^\dagger | \psi_i, \psi_j \rangle \quad \rightsquigarrow \quad \hat{P}_{12}^\dagger | \psi_i, \psi_j \rangle = | \psi_j, \psi_i \rangle\end{aligned}$$

把此式与 $\hat{P}_{12}$ 的定义式做比较, 不难看出 $\hat{P}_{12}$ 是厄米算符:

$$\hat{P}_{12}^\dagger = \hat{P}_{12}$$

- 联合考虑 $\hat{P}_{12}$ 的厄米性以及性质 $\hat{P}_{12}^{-1} = \hat{P}_{12}$, 我们看到:

$$\hat{P}_{12}^\dagger = \hat{P}_{12}^{-1}$$

即 $\hat{P}_{12}$ 也是多粒子体系态矢量空间中的么正算符.

下面将讨论在忽略粒子间相互作用的情况下如何构造具有完全交换对称性或反对称性的多粒子体系波函数.

两个全同粒子组成的体系：

二全同粒子体系的 Hamilton 算符写为：

$$\hat{H} = \hat{h}(q_1) + \hat{h}(q_2)$$

这里描写两粒子相互作用的 Hamilton 量被忽略了, $\hat{h}(q)$ 表示单粒子 Hamilton 算符. $\hat{h}(q_1)$ 与 $\hat{h}(q_2)$ 在形式上完全相同, 只不过 $q_{1,2}$ 互换而已. 显然,

$$[\hat{P}_{12}, \hat{H}] = 0$$

设 $\hat{h}(q)$ 的本征值方程为：

$$\hat{h}(q)\varphi_k(q) = \epsilon_k\varphi_k(q)$$

ϵ_k 为单粒子能量, $\varphi_k(q)$ 为相应的归一化单粒子波函数, k 代表一组完备的量子数.

现在的问题是:若两个粒子中有一个处在 φ_{k_1} 态,另一个处在 φ_{k_2} 态,那么体系的波函数是什么?

玻色子体系:

对于 Bose 子组成的全同粒子体系,体系的波函数对于两个粒子的交换必须是对称的.

于是,若 $k_1 = k_2 = k$, 体系的归一化波函数为:

$$\psi_{kk}^S(q_1, q_2) = \varphi_k(q_1) \otimes \varphi_k(q_2) := \varphi_k(q_1)\varphi_k(q_2)$$

若 $k_1 \neq k_2$, 体系的归一化波函数为:

$$\psi_{k_1 k_2}^S(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2) + \varphi_{k_2}(q_1)\varphi_{k_1}(q_2) \right]$$

费米子体系：

对于 Fermi 子组成的全同粒子体系，体系的波函数对于两个粒子的交换必须是反对称的。

于是，若 $k_1 \neq k_2$ ，体系的归一化波函数为：

$$\begin{aligned}\psi_{k_1 k_2}^A(q_1, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_{k_1}(q_1) \varphi_{k_2}(q_2) - \varphi_{k_1}(q_2) \varphi_{k_2}(q_1) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) \\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) \end{vmatrix}\end{aligned}$$

若 $k_1 = k_2 = k$ ，则 $\psi_{kk}^A = 0$ ，即这样的状态是不存在的。这就是著名的泡利不相容原理：

不允许有两个全同的 Fermi 子处于同一单粒子态。

泡利原理是理解原子结构与元素周期表不可缺少的理论基础。

N 个全同 Fermi 子组成的体系：

先考虑三个全同 Fermi 子组成的体系，忽略粒子之间的相互作用。

设三个粒子处于三个不同的单粒子态 φ_{k_1} , φ_{k_2} 和 φ_{k_3} ，则体系的波函数应表为：

$$\psi_{k_1 k_2 k_3}^A(q_1, q_2, q_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) & \varphi_{k_1}(q_3) \\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) & \varphi_{k_2}(q_3) \\ \varphi_{k_3}(q_1) & \varphi_{k_3}(q_2) & \varphi_{k_3}(q_3) \end{vmatrix}$$

根据行列式的性质，这样的波函数对于三个粒子中任意两个粒子的交换具有反对称性。

显然，没有两个 Fermi 子可以处于同一单粒子态。

推广到 $N(\geq 4)$ 个全同 Fermi 子组成的体系是直截了当的.

设 N 个 Fermi 子分别处于 $k_1 < k_2 < \cdots < k_N$ 的单粒子态下, 则体系的归一化波函数是:

$$\begin{aligned} \psi_{k_1 k_2 \cdots k_N}^A(q_1, q_2, \cdots, q_N) \\ = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_1}(q_N) \\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_2}(q_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_{k_N}(q_1) & \varphi_{k_N}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_N}(q_N) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

N 个全同 Bose 子组成的体系：

Bose 子体系不受泡利不相容原理的制约，可以有任意数目的 Bose 子同处于某一特定的单粒子态。

考虑粒子总数为 N 的全同 Bose 子体系，设有 n_i 个 Bose 子处在单粒子态 φ_{k_i} 上 ($i = 1, 2, \dots, N$), $\sum_{i=1}^N n_i = N$. 这些 n_i 取非负整数，它们中有些可以等于零，有些可以大于 1. 于是，体系的符合交换对称性的波函数可以写为：

$$\psi_{n_1 n_2 \dots n_N}^S \sim \sum_{\mathcal{P}} \mathcal{P} \left[\varphi_{k_1}(q_1) \cdots \varphi_{k_1}(q_{n_1}) \varphi_{k_2}(q_{n_1+1}) \cdots \varphi_{k_2}(q_{n_1+n_2}) \cdots \right]$$

这里的 $\mathcal{P}$ 是指那些只对处于不同单粒子态上的粒子进行对换而构成的置换，只有这样才能保证式中诸项彼此正交。

这样的置换总数为：

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \cdots n_N!} = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

因此, N 个全同 Bose 子所组成的体系的归一化波函数是:

$$\psi_{n_1 n_2 \dots n_N}^S(q_1, q_2, \dots, q_N) = \sqrt{\frac{\prod_i n_i!}{N!}} \sum_{\mathcal{P}} \mathcal{P} [\varphi_{k_1}(q_1) \cdots \varphi_{k_N}(q_N)]$$

纠缠态:

若多粒子体系的波函数不能表达为各单粒子波函数的直积, 则这样的波函数描写的状态称为**纠缠态**(entangled states).

- ❶ 多费米子体系的量子态 $\psi_{k_1 \dots k_N}^A(q_1, \dots, q_N)$ 必为纠缠态.
- ❷ 多玻色子体系可以处在纠缠态 $\psi_{n_1 \dots n_N}^S(q_1, \dots, q_N)$, 也可以处在非纠缠态 $\psi_N^S(q_1, \dots, q_N)$.

自旋单态与三重态:

中性氮原子有两个电子, 研究氮原子的状态涉及到构造两个电子构成体系的自旋态.

设两个电子的自旋角动量算符为 $\hat{S}_1$ 和 $\hat{S}_2$, 则二电子构成的全同粒子体系的总自旋角动量算符定义为:

$$\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$$

由于 $\hat{S}_1$ 与 $\hat{S}_2$ 分属两个电子,

$$[\hat{S}_{1i}, \hat{S}_{2j}] = 0$$

式中 $i, j = 1, 2, 3$ 代表普通 Cartesian 空间的三个直角分量.

由此知, $\hat{S}$ 的三个直角分量算符服从角动量算符必须满足的对易关系:

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{S}_k$$

令：

$$\hat{S}^2 = \sum_{i=1}^3 \hat{S}_i^2$$

则显然有：

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_i] = 0, \quad (i = 1, 2, 3.)$$

两个电子构成的全同粒子体系的自旋自由度数目的是 2. 既可以选择 $(\hat{S}_{13}, \hat{S}_{23})$ 作为自旋力学量算符完全集合, 也可以选择 $(\hat{S}^2, \hat{S}_3)$ 作为自旋力学量算符完全集合.

下面我们求解自旋力学量算符完全集合的共同本征态：

- 选择 $(\hat{S}_{13}, \hat{S}_{23})$ 作为自旋力学量完全集.

$\hat{S}_{13}$ 算符在其自身表象中的矩阵表示是⁵

$$\hat{S}_{13} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

⁵这个表达式不准确, 订正见本章后几页.

显然, $\hat{S}_{13}$ 属于其本征值 $\hbar/2$ 的本征矢量是

$$\alpha(1) = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

而属于其本征值 $-\hbar/2$ 的本征矢量是

$$\beta(1) = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

同理, $\hat{S}_{23}$ 也有两个本征值 $\pm\hbar/2$. 在其自身表象中, 属于这两个本征值的本征矢量分别为 $\alpha(2)$ 和 $\beta(2)$:

$$\alpha(2) = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \beta(2) = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}.$$

❶ 朴素地讲, $(\hat{S}_{13}, \hat{S}_{23})$ 的共同本征态有四个候选者, 即:

$$\alpha(1) \otimes \alpha(2); \quad \alpha(1) \otimes \beta(2); \quad \beta(1) \otimes \alpha(2); \quad \beta(1) \otimes \beta(2).$$

但是, 两个电子构成的体系是全同粒子体系, 物理上可接受的波函数必须对于交换电子具有对称性或反对称性. 显然, 满足全同性原理的自旋态矢量是:

$$\alpha(1) \otimes \alpha(2); \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) + \beta(1) \otimes \alpha(2)]; \quad \beta(1) \otimes \beta(2).$$

和

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) - \beta(1) \otimes \alpha(2)]$$

前者关于交换两个电子对称, 后者关于交换两个电子反对称. 但其中的两个纠缠态矢量并不是 $(\hat{S}_{13}, \hat{S}_{23})$ 的本征矢量. 例如,

$$\begin{aligned} & \hat{S}_{13} \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) \pm \beta(1) \otimes \alpha(2)] \\ &= \frac{\hbar}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) \mp \beta(1) \otimes \alpha(2)] \\ &\neq \text{常数} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) \pm \beta(1) \otimes \alpha(2)] \end{aligned}$$

- 选择 $(\hat{S}^2, \hat{S}_3)$ 作为自旋力学量完全集.

下面证明, 前页所示的满足全同性原理要求的波函数是自旋力学量完全集 $(\hat{S}^2, \hat{S}_3)$ 的共同本征态. 显然,

$$\hat{S}_3 \alpha(1) \otimes \alpha(2) = \hbar \alpha(1) \otimes \alpha(2)$$

$$\hat{S}_3 \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) + \beta(1) \otimes \alpha(2)] = 0$$

$$\hat{S}_3 \beta(1) \otimes \beta(2) = -\hbar \beta(1) \otimes \beta(2)$$

以及

$$\hat{S}_3 \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) - \beta(1) \otimes \alpha(2)] = 0$$

验证这四个波函数是 $\hat{S}^2$ 的本征态略微繁琐些. 注意到:

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = \frac{3}{2}\hbar^2 + \frac{\hbar^2}{2}\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2$$

以及

$$\sigma_1 \alpha = \beta, \quad \sigma_1 \beta = \alpha, \quad \sigma_2 \alpha = i\beta, \quad \sigma_2 \beta = -i\alpha, \quad \sigma_3 \alpha = \alpha, \quad \sigma_3 \beta = -\beta.$$

我们得到：

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \alpha(1) \otimes \alpha(2) &= 2\hbar^2 \alpha(1) \otimes \alpha(2); \\ \hat{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) + \beta(1) \otimes \alpha(2)] \\ &= 2\hbar^2 \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) + \beta(1) \otimes \alpha(2)]; \\ \hat{S}^2 \beta(1) \otimes \beta(2) &= 2\hbar^2 \beta(1) \otimes \beta(2);\end{aligned}$$

和

$$\hat{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) - \beta(1) \otimes \alpha(2)] = 0.$$

所以, 对称波函数形成了两电子体系的自旋三重态 χ_{1m_s} ,

$$\begin{aligned}\chi_{11} &= \alpha(1) \otimes \alpha(2) \\ \chi_{10} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) + \beta(1) \otimes \alpha(2)] \\ \chi_{1,-1} &= \beta(1) \otimes \beta(2)\end{aligned}$$

而反对称波函数形成了自旋单态 χ_{00} :

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) - \beta(1) \otimes \alpha(2)]$$

数学补遗:

在二电子体系的自旋态空间中, 倘若取泡利表象, 我们有:

$$\hat{S}_{13} = \frac{\hbar}{2} \sigma_3 \otimes I_2 = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$
$$\hat{S}_{23} = \frac{\hbar}{2} I_2 \otimes \sigma_3 = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

从而，

$$\hat{S}_3 = \hat{S}_{13} + \hat{S}_{23} = \hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

诸自旋态波函数表为：

$$\chi_{11} = \alpha(1) \otimes \alpha(2) = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\chi_{1,-1} = \beta(1) \otimes \beta(2) = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

其中纠缠态自旋波函数是：

$$\begin{aligned}
 \chi_{10} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\alpha(1) \otimes \beta(2) + \beta(1) \otimes \alpha(2) \right] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \right\} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \chi_{00} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\alpha(1) \otimes \beta(2) - \beta(1) \otimes \alpha(2) \right] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \right\} \\
 &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

量子力学

Chapter 9. 近似方法简介

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院

hyang@ustc.edu.cn

December 4, 2023

目录

- ① 定态微扰论
 - 非简并定态微扰论
 - 简并态微扰论
- ② 定态问题变分法
- ③ WKB 半经典近似

本章概要

薛定谔方程

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

除了少数几个特例 (如简谐振子和氢原子) 外, 往往不能严格求解. 因此, 在处理实际问题的时候, 一方面需要建立适当的模型简化问题, 另一方面还需要采用适当的近似方法.

从本章起拟介绍的近似方法如下:

- ① 定态问题微扰论.
- ② 变分原理.
- ③ WKB 非微扰方法.
- ④ 含时问题微扰论.

定态微扰论的哲学

设体系的 Hamilton 算符为 $\hat{H}$ (不显含 t 参数), 能量本征值方程是:

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

求解此本征值方程一般比较困难.

倘若 $\hat{H}$ 可以写作两部分之和:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}$$

其中,

- ① λ 是一无量纲实参数, $0 < \lambda \ll 1$, 以至于 $\hat{H}' = \lambda \hat{W}$ 可视为微扰.
- ② $\hat{H}_0$ 的本征值问题已经解决.

则可以在 $\hat{H}_0$ 本征值解这个基础上把 $\hat{H}'$ 的影响按照 λ 的幂次逐级考虑进去, 从而求得 $\hat{H}$ 的本征值问题的尽可能接近于精确解的近似解.

首先考虑非简并能级如何受到微扰的影响. 设 $\hat{H}_0$ 的本征值方程

$$\hat{H}_0 |n\rangle = E_n^{(0)} |n\rangle$$

已经解出, 能级 $E_n^{(0)}$ 皆不简并.

现在按微扰论的方法求 $\hat{H}$ 本征值问题的近似解.

❶ 微扰论方法的第一步, 也是最关键的一步是假设:

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \\ |\psi_n\rangle &= |n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3) \end{aligned}$$

其中 λ 为一无量纲的实参数,

$$0 < \lambda < 1$$

从而,

$$\begin{aligned} E_n |\psi_n\rangle &= \left[E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right] \\ &\quad \cdot \left[|n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right] \\ &= E_n^{(0)} |n\rangle + \lambda \left[E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |n\rangle \right] \\ &\quad + \lambda^2 \left[E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n\rangle \right] + \dots \end{aligned}$$

同理,

$$\begin{aligned} \hat{H} |\psi_n\rangle &= \left[\hat{H}_0 + \lambda \hat{W} \right] \left[|n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right] \\ &= \hat{H}_0 |n\rangle + \lambda \left[\hat{H}_0 |\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{W} |n\rangle \right] \\ &\quad + \lambda^2 \left[\hat{H}_0 |\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{W} |\psi_n^{(1)}\rangle \right] + \dots \end{aligned}$$

把以上两式代入到体系的能量本征值方程

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

中, 比较方程两端参数 λ 的同幂次项, 可得到各级微扰近似的方程如下:

$$\lambda^0: \quad \hat{H}_0|n\rangle = E_n^{(0)}|n\rangle \quad (\text{Expected !})$$

$$\lambda^1: \quad \hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{W}|n\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|n\rangle$$

$$\lambda^2: \quad \hat{H}_0|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{W}|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|n\rangle$$

$$\lambda^3: \quad \dots$$

一级近似:

鉴于 $\hat{H}_0$ 本征矢量的正交归一性,

$$\langle n|k\rangle = \delta_{nk}$$

$E_n^{(1)}$ 所满足的方程可以改写为:

$$E_n^{(1)}\delta_{mn} = \langle m|\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle m|\hat{W}|n\rangle - E_n^{(0)}\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle$$

$\hat{H}_0$ 是力学量算符, 其本征矢量系具有完备性¹. 因此可以有:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_k |k\rangle \langle k|\psi_n^{(1)}\rangle$$

¹这个性质是量子力学态叠加原理所要求的.

从而,

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} \delta_{mn} &= \sum_k \langle m | \hat{H}_0 | k \rangle \langle k | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle m | \hat{W} | n \rangle - E_n^{(0)} \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= \sum_k E_k^{(0)} \delta_{mk} \langle k | \psi_n^{(1)} \rangle + W_{mn} - E_n^{(0)} \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= [E_m^{(0)} - E_n^{(0)}] \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle + W_{mn} \end{aligned}$$

式中:

$$W_{mn} = \langle m | \hat{W} | n \rangle$$

不难看出:

- 若 $m \neq n$,

$$\langle m | \psi_n^{(1)} \rangle = - \frac{W_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

- 若 $m = n$,

$$E_n^{(1)} = W_{nn} = \langle n | \hat{W} | n \rangle$$

- 稍后我们还将证明可以把波函数 $\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle$ 取为零.

因此, 精确到微扰论的一级近似, 体系的能量本征值与相应的本征矢量分别是:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda W_{nn}$$

与

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle - \lambda \sum'_m \frac{W_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} |m\rangle$$

式中的求和号 $\sum'_m$ 表示对 m 求和时不包含 $m = n$ 的项.

计算 $\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle$

按照微扰论, 体系哈密顿算符属于能级 E_n 的、精确的本征态矢量是:

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots$$

若要求 $|\psi_n\rangle$ 满足归一化条件, 则有:

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi_n | \psi_n \rangle \\ &= \left[\langle n | + \lambda \langle \psi_n^{(1)} | + \lambda^2 \langle \psi_n^{(2)} | + \dots \right] \\ &\quad \cdot \left[|n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right] \\ &= 1 + \lambda \left[\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | n \rangle \right] \\ &\quad + \lambda^2 \left[\langle n | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(2)} | n \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle \right] + \mathcal{O}(\lambda^3) \end{aligned}$$

所以,

$$\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | n \rangle = 0, \quad \langle n | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(2)} | n \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0, \quad \dots$$

点评:

- ❶ 第一式表明: $\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle$ 是纯虚数、其实部为零, $\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle = i\delta$.
- ❷ 如果精确到 λ 的一次幂, 哈密顿算符的本征态矢可近似地表达为:

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &\approx |n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle \\ &= |n\rangle + \lambda \sum_m |m\rangle \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= |n\rangle + \lambda \langle n | \psi_n^{(1)} \rangle |n\rangle + \lambda \sum'_m |m\rangle \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= (1 + i\lambda\delta) |n\rangle + \lambda \sum'_m |m\rangle \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &\approx e^{i\lambda\delta} |n\rangle + \lambda \sum'_m |m\rangle \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &\approx e^{i\lambda\delta} \left[|n\rangle + \lambda \sum'_m |m\rangle \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle \right] \end{aligned}$$

按照态矢量的概率诠释, 态矢量的一个整体相因子是可以任意选择的. 所以, 不妨取 $\delta = 0$, 即:

$$\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$$

二级近似:

在二级近似下, 我们常常只关心能级的修正. 求零级态矢量 $|n\rangle$ 与 λ^2 级上定态薛定谔方程

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{W} |\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n\rangle$$

的标积, 不难看到:

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= -E_n^{(1)} \langle n | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle n | \hat{W} | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= -E_n^{(1)} \langle n | \psi_n^{(1)} \rangle + \sum_m \langle n | \hat{W} | m \rangle \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= -\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle \left[E_n^{(1)} - \langle n | \hat{W} | n \rangle \right] - \sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \end{aligned}$$

波函数 $\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle = i\delta$ (δ 为一实参数, 在一级近似框架内可取作零²).

²事实上, 选择 $\delta = 0$ 在二级近似框架内也是可行的, 见下.

$$E_n^{(2)} = -i\delta \left[E_n^{(1)} - \langle n | \hat{W} | n \rangle \right] - \sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

- 回忆

$$E_n^{(1)} = W_{nn} = \langle n | \hat{W} | n \rangle$$

能级修正项 $E_n^{(2)}$ 的表达式并未破坏厄密算符 $\hat{H}$ 本征值的实数性：

$$E_n^{(2)} = - \sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

能级 E_n 的二级修正即为 $\lambda^2 E_n^{(2)}$.

二级近似下能级 E_n 最终表达为：

$$E_n \approx E_n^{(0)} + \lambda W_{nn} - \lambda^2 \sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

- ① 虽然不做要求, 哈密顿算符本征态的二级修正 $|\psi_n^{(2)}\rangle$ 也是可以计算的. 确定 $|\psi_n^{(2)}\rangle$ 的主方程是:

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{W} |\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n\rangle$$

根据态叠加原理,

$$\begin{aligned} |\psi_n^{(2)}\rangle &= \sum_m |m\rangle \langle m | \psi_n^{(2)} \rangle \\ &= \langle n | \psi_n^{(2)} \rangle |n\rangle + \sum'_m |m\rangle \langle m | \psi_n^{(2)} \rangle \end{aligned}$$

确定 $|\psi_n^{(2)}\rangle$ 的任务归结于确定波函数 $\langle n | \psi_n^{(2)} \rangle$ 和 $\langle m | \psi_n^{(2)} \rangle$ ($m \neq n$).

补遗: 计算 $|\psi_n^{(2)}\rangle$

先考虑 $m \neq n$ 情形.

求主方程与 $|m\rangle$ 的标积, 知波函数 $\langle m|\psi_n^{(2)}\rangle$ 满足方程:

$$\begin{aligned}(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle m|\psi_n^{(2)}\rangle &= -\langle m|\hat{W}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle \\&= E_n^{(1)} \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle - \sum_k W_{mk} \langle k|\psi_n^{(1)}\rangle \\&= -\frac{W_{nn}W_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} + \sum'_k \frac{W_{mk}W_{kn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} - i\delta W_{mn}\end{aligned}$$

从而,

$$\begin{aligned}\langle m|\psi_n^{(2)}\rangle \Big|_{m \neq n} &= -\frac{W_{nn}W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} + \sum'_k \frac{W_{mk}W_{kn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})} \\&\quad - i\delta \frac{W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})}\end{aligned}$$

接着确定波函数 $\langle n | \psi_n^{(2)} \rangle$. 按照态矢量 $|\psi_n\rangle$ 的归一化条件, 我们有:

$$\langle n | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(2)} | n \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$$

取波函数 $\langle n | \psi_n^{(2)} \rangle$ 的虚部为 θ (θ 本身为一待定的实参数), 则此方程的一般解是:

$$\begin{aligned}\langle n | \psi_n^{(2)} \rangle &= i\theta - \frac{1}{2} \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= i\theta - \frac{1}{2} \sum_m \langle \psi_n^{(1)} | m \rangle \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= i\theta - \frac{1}{2} \delta^2 - \frac{1}{2} \sum'_m \langle \psi_n^{(1)} | m \rangle \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle\end{aligned}$$

亦即:

$$\langle n | \psi_n^{(2)} \rangle = i\theta - \frac{1}{2} \delta^2 - \frac{1}{2} \sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{[E_m^{(0)} - E_n^{(0)}]^2}$$

所以：

$$\begin{aligned} |\psi_n^{(2)}\rangle &= \langle n | \psi_n^{(2)} \rangle |n\rangle + \sum'_m |m\rangle \langle m | \psi_n^{(2)} \rangle \\ &= \left(i\theta - \frac{1}{2}\delta^2\right) |n\rangle - \frac{1}{2} \left[\sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right] |n\rangle \\ &\quad + \sum'_m \left[-i\delta \frac{W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} - \frac{W_{nn} W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right. \\ &\quad \left. + \sum'_k \frac{W_{mk} W_{kn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})} \right] |m\rangle \end{aligned}$$

换言之, 精确到微扰论的二级近似, $\hat{H}$ 属于本征值 E_n 的本征态矢量可表为:

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &\approx |n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle \\ &= \left[1 + i\lambda\delta + i\lambda^2\theta - \frac{1}{2}\lambda^2\delta^2 \right] |n\rangle \\ &\quad - \lambda \left[\sum'_m \frac{W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \right] |m\rangle \\ &\quad - \frac{\lambda^2}{2} \left[\sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right] |n\rangle \\ &\quad + \lambda^2 \sum'_m \left[-i\delta \frac{W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} - \frac{W_{nn}W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right. \\ &\quad \left. + \sum'_k \frac{W_{mk}W_{kn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})} \right] |m\rangle \end{aligned}$$

精确到 $\mathcal{O}(\lambda^2)$,

$$1 + i\lambda\delta + i\lambda^2\theta - \frac{1}{2}\lambda^2\delta^2 \approx \left(1 + i\lambda\delta - \frac{1}{2}\lambda^2\delta^2\right) (1 + i\lambda^2\theta) \approx e^{i(\lambda\delta + \lambda^2\theta)}$$

我们可以把 $|\psi_n\rangle$ 近似地表为:

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle \approx e^{i(\lambda\delta + \lambda^2\theta)} & \left[|n\rangle - \lambda \sum'_m \frac{W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} |m\rangle \right. \\ & - \frac{\lambda^2}{2} \sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} |n\rangle \\ & + \lambda^2 \sum'_m \left(-\frac{W_{nn}W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right. \\ & \left. \left. + \sum'_k \frac{W_{mk}W_{kn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})} \right) |m\rangle \right] \end{aligned}$$

此式表明:实参数 δ 与 θ 的存在仅仅改变态矢量 $|\psi_n\rangle$ 的整体相位,故可把它们均取为零.

所以, 在二级近似下 $\hat{H}$ 属于本征值 E_n

$$E_n \approx E_n^{(0)} + \lambda W_{nn} - \lambda^2 \sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

的本征态矢量可表为:

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &\approx |n\rangle - \lambda \sum'_m \frac{W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} |m\rangle \\ &\quad - \frac{\lambda^2}{2} \sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} |n\rangle \\ &\quad + \lambda^2 \sum'_m \left[-\frac{W_{nn} W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right. \\ &\quad \left. + \sum'_k \frac{W_{mk} W_{kn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})} \right] |m\rangle \end{aligned}$$

例：电介质的极化率

考虑各向同性电介质在外电场作用下的极化现象. 当没加外电场时, 介质中的离子在其平衡位置附近作小振动, 可视为简谐振动. 若沿 x 方向加上了均匀外电场 $\mathcal{E}$, 它只对 x 方向的振动有干扰. y, z 两个方向离子的运动不受此外电场的影响, 仍是简谐振动, 这里不予考虑. 设离子的电荷量为 q , 其在 x 方向的运动由如下 Hamilton 算符描写:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

式中,

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2, \quad \hat{H}' = -\vec{p} \cdot \vec{\mathcal{E}} = -q\mathcal{E}x$$

- ① 怎样计算简谐振子的非简并能级 $E_n^{(0)} = (n + 1/2)\hbar\omega$ 在施加了外电场后的改变?

引入辅助的非 Hermite 算符 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^\dagger$:

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \frac{d}{dx} + \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} x, \quad \hat{a}^\dagger = -\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \frac{d}{dx} + \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} x,$$
$$\rightsquigarrow [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1.$$

我们可以将 Hamilton 算符重新表达为:

$$\hat{H}_0 = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right), \quad \hat{H}' = -q\mathcal{E} \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)$$

❶ 厄米算符 $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ 常常称为占有数算符:

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

❷ 非厄米算符 $\hat{a}^\dagger$ 和 $\hat{a}$ 分别是占有数 n 的升、降算符:

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$$

从而,

$$\begin{aligned}\langle m|\hat{H}'|n\rangle &= -q\mathcal{E}\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\left(\langle m|\hat{a}|n\rangle + \langle m|\hat{a}^\dagger|n\rangle\right) \\ &= -q\mathcal{E}\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\left(\sqrt{n}\delta_{m,n-1} + \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}\right)\end{aligned}$$

因此, 准确到二级微扰下的能量近似值为:

$$\begin{aligned}E_n &= E_n^{(0)} + \langle n|\hat{H}'|n\rangle - \sum'_m \frac{|\langle m|\hat{H}'|n\rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \\ &= \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \frac{1}{\hbar\omega}\left(|\langle n-1|\hat{H}'|n\rangle|^2 - |\langle n+1|\hat{H}'|n\rangle|^2\right) \\ &= \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2\mu\omega^2}\end{aligned}$$

外电场的介入使得所有能级都下移了一个常量 $q^2\mathcal{E}^2/2\mu\omega^2$, 这对于能谱形状无影响 (能级仍是等间隔均匀分布), 但体系的态矢量却要发生显著变化.

一级近似下, 体系的态矢量为:

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= |n\rangle - \sum'_m \frac{\langle m|\hat{H}'|n\rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} |m\rangle \\ &= |n\rangle + \frac{q\mathcal{E}}{\omega\sqrt{2\mu\hbar\omega}} \left(\sqrt{n+1} |n+1\rangle - \sqrt{n} |n-1\rangle \right) \end{aligned}$$

即在原来的零级态矢量 $|n\rangle$ 之外, 混进了与它紧邻的两条能级的态矢量 $|n\pm 1\rangle$, 它们的宇称恰与 $|n\rangle$ 相反. 所以, 加上了外电场之后, 态矢量从 $|n\rangle$ 变为 $|\psi_n\rangle$, 它不再具有确定的宇称: **外电场的存在破坏了波函数的空间反演对称性.**

当未加外电场时, 离子的平均位置是:

$$\langle x \rangle \Big|_{\mathcal{E}=0} = \langle n|x|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \left[\langle n|\hat{a}|n\rangle + \langle n|\hat{a}^\dagger|n\rangle \right] = 0$$

这正好符合物理直观的预期, 因为坐标系的原点默认就取在了离子的平衡位置.

当加上了外电场之后, 离子的平衡位置将发生移动. 显然,

$$\begin{aligned}\langle x \rangle \Big|_{\mathcal{E}} &= \langle \psi_n | x | \psi_n \rangle \\ &= -\frac{1}{q\mathcal{E}} \langle \psi_n | \hat{H}' | \psi_n \rangle \\ &= -\frac{2}{\omega \sqrt{2\mu\hbar\omega}} \left[\sqrt{n+1} \langle n | \hat{H}' | n+1 \rangle - \sqrt{n} \langle n | \hat{H}' | n-1 \rangle \right] \\ &= \frac{q\mathcal{E}}{\mu\omega^2}\end{aligned}$$

即正离子沿电场方向挪动距离 $q\mathcal{E}/\mu\omega^2$, 而负离子逆着电场方向挪动距离 $|q|\mathcal{E}/\mu\omega^2$. 所以, 因外电场诱导在电介质中产生的电偶极矩是:

$$\mathcal{P} = 2q \langle x \rangle \Big|_{\mathcal{E}} = \frac{2q^2\mathcal{E}}{\mu\omega^2}$$

介质的极化率为:

$$\chi = \frac{\mathcal{P}}{\mathcal{E}} = \frac{2q^2}{\mu\omega^2}$$

例：氦原子与类氦离子的基态能量

氦原子及类氦离子 (Li^+ , Be^{++} 等) 是最简单的多电子原子, 原子核荷电量为 $+Ze$, 核外有两个电子. 取原子单位制³, 则在位置表象中, 此二电子体系的哈密顿算符可写为:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

亦即, $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$, 式中:

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}\right) + \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2}\right) \\ \hat{H}' &= \frac{1}{r_{12}}\end{aligned}$$

这里 $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ 是两个电子的相对距离, $1/r_{12}$ 表示两个电子之间的库仑排斥能, 可视为微扰. $\hat{H}_0$ 描写的是两个无相互作用的电子在原子核的库仑场中的运动, 它的本征函数可以表达成两个类氢原子波函数之积.

³ $\hbar = m_e = e = 1$

对于氦原子基态, 两个电子都处在 $1s$ 轨道, 故体系的波函数可以近似地表示为:

$$\Psi(r_1, r_2, s_{13}, s_{23}) = \psi_{100}(r_1)\psi_{100}(r_2)\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

此近似波函数关于两个电子的交换具有反对称性, 从而符合全同性原理对于费米子体系波函数的限制 (泡利不相容原理). 在此 Ψ 描写的态下, $\hat{H}_0$ 的本征值是:

$$E_1^{(0)} = 2 \cdot \left(-\frac{Z^2}{2n^2} \right) \Big|_{n=1} = -Z^2$$

能级 $E_1^{(0)}$ 不简并, 故其一级修正应按下式计算:

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle = \iint d^3x_1 d^3x_2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{100}(r_1)|^2 |\psi_{100}(r_2)|^2$$

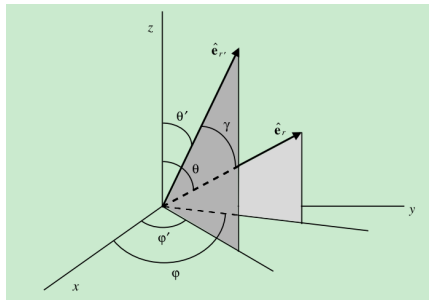
此处,

$$\psi_{100}(r) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr}$$

计算上式中的积分需要用到 $1/r_{12}$ 的 Taylor 展开：

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>^{l+1}}} P_l(\cos \gamma)$$

式中 $P_l(\cos \gamma)$ 是 l 阶 Legendre 多项式， γ 是 $\vec{r}_1$ 和 $\vec{r}_2$ 之间的夹角， $r_{<}(r_{>})$ 代表 r_1 和 r_2 中的较小者 (较大者)。



以及球谐函数服从的加法定理⁴：

$$P_l(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \mathcal{Y}_{lm}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{lm}(\theta', \varphi')$$

与正交归一条件：

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \mathcal{Y}_{lm}^*(\theta, \phi) \mathcal{Y}_{l'm'}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad \mathcal{Y}_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

⁴G.Arffken, et al, Mathematical Methods for Physicists, 7e, 2013, Elsevier Inc., Page 737.

氢原子能级一级修正中涉及的积分计算如下：

$$\begin{aligned}
 \iint d^3x_1 d^3x_2 \frac{e^{-2Z(r_1+r_2)}}{r_{12}} &= \iint r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 e^{-2Z(r_1+r_2)} \\
 &\cdot \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{(2l+1)} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \sum_{m=-l}^l \int d\Omega_1 \mathcal{Y}_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) \int d\Omega_2 \mathcal{Y}_{lm}(\theta_2, \varphi_2) \\
 &= \iint r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{(4\pi)^2}{r_{>}} \\
 &= (4\pi)^2 \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1} \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} r_2^2 e^{-2Zr_2} dr_2 + \int_{r_1}^{\infty} r_2 e^{-2Zr_2} dr_2 \right] \\
 &= (4\pi)^2 \int_0^{\infty} dr_1 r_1 e^{-4Zr_1} \frac{(e^{2Zr_1} - Zr_1 - 1)}{4Z^3} \\
 &= \frac{5\pi^2}{8Z^5}
 \end{aligned}$$

计算过程中使用了球谐函数满足的正交归一条件：

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

以及 $\mathcal{Y}_{00}(\theta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$.

所以，

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \frac{Z^6}{\pi^2} \iint d^3x_1 d^3x_2 \frac{e^{-2Z(r_1+r_2)}}{r_{12}} = \frac{5}{8}Z$$

在非简并微扰论的框架内，氦原子(类氦离子)基态能量的一级近似值为：

$$E_1 \approx -Z^2 + \frac{5}{8}Z$$

对于氦原子, $E_1 \approx -2.75$ 原子单位, 即 $-74.828eV$. 而实验上得到的测量值是 $E_1 \approx -79.010eV$, 二者非常接近. 对于其它类氦离子, 微扰论求出的基态能量近似值与实验测量值也非常接近.

简并态微扰论

体系激发态对应的能级常常是简并、或者近似简并的。此情形下，非简并态微扰论是不适合的。困难在于：

- 能级的零级近似值给定后，对应的零级态矢量不唯一。

解决这一困难是发展简并态微扰论的一个主要动机。能级的简并与体系的对称性密切相关。当加入微扰后，若体系的对称性受到某种程度的破坏，则能级可能分裂，简并将解除或部分解除。因此，在建立简并态微扰论时，充分考虑体系的对称性至关重要。

设零级哈密顿算符的本征值方程为：

$$\hat{H}_0 |n\nu\rangle = E_n^{(0)} |n\nu\rangle$$

$\{|n\nu\rangle\}$ 是包含 $\hat{H}_0$ 在内的一组力学量完全集合的正交归一的共同本征矢量完全系，

$$\sum_{n,\nu} |n\nu\rangle \langle n\nu| = \hat{I}, \quad \langle n'\nu'|n\nu\rangle = \delta_{nn'} \delta_{\nu\nu'}$$

量子数 $\nu = 1, 2, \dots$, f_n 用以标记 $E_n^{(0)}$ 能级上的各简并态, 简并度为 f_n . 加入扰动后,

$$\hat{H}_0 \rightsquigarrow \hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}$$

我们的任务是求解 $\hat{H}$ 的本征值方程:

$$\hat{H}|\psi\rangle = [\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}]|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

- 为方便计, 让我们首先在 $\hat{H}$ 的本征值方程中用 H_0 表象中的波函数 $C_{m\mu} := \langle m\mu|\psi\rangle$ 替代态矢量 $|\psi\rangle$:

$$\langle m\mu|(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W})|\psi\rangle = E\langle m\mu|\psi\rangle = E C_{m\mu}$$

- 利用零级态矢量的完备性条件, $\hat{H}$ 的本征值方程可以重新等价地改写为:

$$(E - E_m^{(0)})C_{m\mu} = \lambda \sum_{n\nu} W_{m\mu, n\nu} C_{n\nu}$$

此处, $W_{m\mu, n\nu} = \langle m\mu|\hat{W}|n\nu\rangle$.

现在用微扰论逐级近似求解上述能量本征值方程. 令:

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots$$
$$C_{m\mu} = C_{m\mu}^{(0)} + \lambda C_{m\mu}^{(1)} + \lambda^2 C_{m\mu}^{(2)} + \dots$$

代入到能量本征值方程, 比较两边 λ 的同次幂, 依次得:

$$\lambda^0: \quad (E^{(0)} - E_m^{(0)}) C_{m\mu}^{(0)} = 0$$
$$\lambda^1: \quad (E^{(0)} - E_m^{(0)}) C_{m\mu}^{(1)} + E^{(1)} C_{m\mu}^{(0)} = \sum_{n\nu} W_{m\mu, n\nu} C_{n\nu}^{(0)}$$

以下我们在简并微扰论的框架内求能级的一级修正以及与之对应的零级波函数.

- 假设我们要处理的简并能级为 $E_k^{(0)}$ (k 任意, 但须事先取定), 即 $E^{(0)} = E_k^{(0)}$.
- 由于 $E_k^{(0)}$ 能级的简并性, 属于它的零级波函数⁵并不确定.

⁵即 $C_{k\nu}^{(0)}$, 其中量子数 ν 不确定.

考察 λ^0 近似下的能量本征值方程,

$$(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})C_{m\mu}^{(0)} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad C_{m\mu}^{(0)} = a_\mu \delta_{mk}$$

式中 a_μ 待定.

所以,

- 零级波函数 $C_{k\mu}^{(0)}$ 只能限制在属于能级 $E_k^{(0)}$ 的诸简并态张开的子空间中.
- 能级 E_k 与相应能量本征函数的一级修正满足的方程

$$(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})C_{m\mu}^{(1)} + E_k^{(1)}C_{m\mu}^{(0)} = \sum_{n\nu} W_{m\mu, n\nu} C_{n\nu}^{(0)}$$

可改写为:

$$(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})C_{m\mu}^{(1)} + E_k^{(1)}a_\mu \delta_{mk} - \sum_{\nu=1}^{f_k} W_{m\mu, k\nu} a_\nu = 0$$

在此式中取 $m = k$, 可把其进一步写为:

$$E_k^{(1)}a_\mu - \sum_{\nu=1}^{f_k} W_{k\mu, k\nu} a_\nu = 0$$

即：

$$\sum_{\nu=1}^{f_k} \left[W_{k\mu, k\nu} - E_k^{(1)} \delta_{\mu\nu} \right] a_\nu = 0$$

此式恰为零级波函数 $C_{k\mu}^{(0)} = a_\mu$ 须满足的线性齐次代数方程组，它有非零解得充要条件是久期方程：

$$\det \left| W_{k\mu, k\nu} - E_k^{(1)} \delta_{\mu\nu} \right| = 0$$

显然，

- ① 上述久期方程可以等价地理解为 $f_k \times f_k$ 矩阵 $(W_{k\mu, k\nu})$ 的本征值方程， $E_k^{(1)}$ 是相应的本征值。
- ② 因为 $\hat{W}$ 是厄米算符， $(W_{k\mu, k\nu})$ 必为厄米矩阵。
- ③ 此久期方程的根必定全部都是实的，记作：

$$E_{k\alpha}^{(1)}, \quad \alpha = 1, 2, \cdots, f_k.$$

- ④ 分别把每一个根 $E_{k\alpha}^{(1)}$ 代回到本页第一式，即可求出零级波函数 $\{a_\nu\}$ 的一组解，记之为： $\{a_\nu^{(\alpha)} | \nu = 1, 2 \cdots, f_k\}$ 。

小结:

- 体系对应于 $\hat{H}_0$ 的某个简并态能级 $E_k^{(0)}$ 的能量本征态可以近似地表示为零级波函数

$$C_{m\mu}^{(0)} = a_{\mu}^{(\alpha)} \delta_{mk}, \quad (\mu = 1, 2, \dots, f_k)$$

或者态矢量

$$|\phi_{k\alpha}\rangle = \sum_{m, \mu} C_{m\mu}^{(0)} |m\mu\rangle = \sum_{\mu=1}^{f_k} a_{\mu}^{(\alpha)} |k\mu\rangle$$

- 能级 (精确到一级修正) 的近似值是:

$$E_k^{(0)} + \lambda E_{k\alpha}^{(1)}$$

若 f_k 个能级修正 $E_{k\alpha}^{(1)}$ 无重根, 则加入微扰前简并度为 f_k 的简并能级 $E_k^{(0)}$ 在微扰加入后将完全解除简并, 分裂为 f_k 条新能级. 但若 $E_{k\alpha}^{(1)}$ 有部分重根, 则能级简并未完全解除.

例：氢原子的 *Stark* 效应

把原子置于外电场中，则它发出的光谱线会发生分裂，这就是 *Stark* 效应。

现在考虑氢原子光谱的 Lyman 线系的第一条谱线的 *Stark* 分裂。在不计电子自旋时，氢原子的基态 $|100\rangle (n=1)$ 不简并，但第一激发态 ($n=2$) 是四重简并的。对应于 $\hat{H}_0$ 的能级⁶

$$E_2 = -\frac{e^2}{2a} \frac{1}{2^2}, \quad \hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}$$

存在着四个零级态矢量 $|2lm\rangle$,

$$|1\rangle := |200\rangle, \quad |2\rangle := |210\rangle, \quad |3\rangle := |211\rangle, \quad |4\rangle := |21, -1\rangle$$

⁶此式中的 a 表示电子的玻尔半径：

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \approx 0.53 \times 10^{-10} \text{ m}$$

现在沿 z 轴方向加上均匀外电场 $\mathcal{E}$, 它与电子 (荷电量为 $-e$) 的静电作用势能为:

$$\hat{H}' = -\vec{p} \cdot \vec{\mathcal{E}} = e\mathcal{E}z = e\mathcal{E}r\cos\theta$$

最后一步取了球坐标系.

显然,

$$[\hat{H}', \hat{L}_3] = 0, \quad \longleftrightarrow \quad \hat{L}_3 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

即只有在磁量子数 m 相同的态 ($\Delta m = 0$) 之间的 $\hat{H}'$ 矩阵元才可能不为零. 进一步利用球谐函数满足的数学恒等式:

$$\cos\theta \mathcal{Y}_{lm} = \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}} \mathcal{Y}_{l+1,m} + \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)}} \mathcal{Y}_{l-1,m}$$

以及球谐函数的正交归一条件, 不难看出只有在角量子数 l 相差 1 的态 ($\Delta l = \pm 1$) 之间的 $\hat{H}'$ 矩阵元才可能不为零. 所以, 对于由外静电场引起的扰动 $\hat{H}'$ 而言, 其矩阵元非零的选择定则为:

$$\Delta m = 0, \quad \Delta l = \pm 1.$$

$\hat{H}'$ 的非零矩阵元的具体结果求得为：

$$\langle 1|\hat{H}'|2\rangle = \langle 2|\hat{H}'|1\rangle = -3e\mathcal{E}a$$

计算过程如下.

在位置表象中, 氢原子第一激发态的正交归一波函数 ψ_{200} 和 ψ_{21m} 分别为:

$$\psi_{200}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a} \mathcal{Y}_{00}(\theta, \varphi)$$

$$\psi_{210}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \mathcal{Y}_{10}(\theta, \varphi)$$

$$\psi_{211}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \mathcal{Y}_{11}(\theta, \varphi)$$

$$\psi_{21,-1}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \mathcal{Y}_{1,-1}(\theta, \varphi)$$

于是,

$$\begin{aligned}\langle 1|\hat{H}'|2\rangle &= \langle 2|\hat{H}'|1\rangle \\&= \int r^2 dr d\Omega \psi_{200}^*(r, \theta, \varphi) e\mathcal{E} r \cos \theta \psi_{210}(r, \theta, \varphi) \\&= \frac{e\mathcal{E}}{4\sqrt{3}a^4} \int_0^\infty dr r^4 \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/a} \\&\quad \cdot \int d\Omega \mathcal{Y}_{00}^*(\theta, \varphi) \cos \theta \mathcal{Y}_{10}(\theta, \varphi) \\&= \frac{e\mathcal{E}a}{12} \int_0^\infty d\zeta \zeta^4 \left(1 - \frac{\zeta}{2}\right) e^{-\zeta} \\&= \frac{e\mathcal{E}a}{12} \cdot (-36) \\&= -3e\mathcal{E}a\end{aligned}$$

确定第一激发态能级修正的方程组为：

$$\begin{pmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\mathcal{E}a & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = 0$$

令其系数行列式为零, 就得到能级一级修正的全部本征值:

$$E_2^{(1)} = \pm 3e\mathcal{E}a, 0, 0$$

- 相应于 $E_2^{(1)} = 3e\mathcal{E}a$, 零级波函数的诸分量为 $a_1 = 1/\sqrt{2}$, $a_2 = -1/\sqrt{2}$, $a_3 = 0$, $a_4 = 0$. 归一化的新零级态矢量:

$$|\phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle - |210\rangle)$$

相应的能级为 (准确到微扰论一级近似):

$$E_2 \approx -\frac{e^2}{2a} \frac{1}{2^2} + 3e\mathcal{E}a$$

- 相应于 $E_2^{(1)} = -3e\mathcal{E}a$, 零级波函数的诸分量为 $a_1 = 1/\sqrt{2}$, $a_2 = 1/\sqrt{2}$, $a_3 = 0$, $a_4 = 0$. 归一化的新零级态矢量是:

$$|\phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle + |210\rangle)$$

相应的能级为 (准确到微扰论一级近似):

$$E_2 \approx -\frac{e^2}{2a} \frac{1}{2^2} - 3e\mathcal{E}a$$

- 相应于二重根修正 $E_2^{(1)} = 0$, 零级波函数的诸分量为 $a_1 = 0$, $a_2 = 0$, 但 a_3 和 a_4 不能唯一确定. 归一化的零级态矢量不妨仍取作加入外电场之前的态矢量, 即:

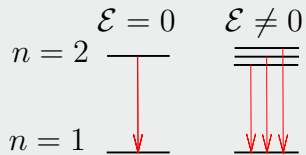
$$|\phi_3\rangle = |211\rangle, \quad |\phi_4\rangle = |21, -1\rangle$$

二者对应的能量都是

$$E_2 \approx -\frac{e^2}{2a} \frac{1}{2^2}$$

所以, 加入外电场后, 氢原子第一激发态的能级分裂为三条新能级、简并部分解除.

氢原子的斯塔克效应:



定态问题的变分法:

首先给出并证明力学量平均值的一个简单而重要的推论:

哈密顿算符在任一量子态下的系综平均值都不会小于体系基态能量的精确值.

设体系的包含 $\hat{H}$ 在内的一组力学量完全集合的共同本征矢量完备集是 $\{|n\rangle\}$, 相应的能量本征值集合为 $\{E_n\}$. 按照态叠加原理, 体系的任一状态可以表示为:

$$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\psi\rangle$$

$|\psi\rangle$ 态的归一化条件可等价地写作

$$1 = \langle\psi|\psi\rangle = \sum_n \langle\psi|n\rangle \langle n|\psi\rangle = \sum_n |\langle n|\psi\rangle|^2$$

当 $|\psi\rangle$ 态的归一化完成后, 此态下体系的能量平均值计算如下:

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle \\ &= \sum_{m,n} \langle\psi|m\rangle \langle m|\hat{H}|n\rangle \langle n|\psi\rangle\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{m,n} \langle \psi | m \rangle E_n \delta_{mn} \langle n | \psi \rangle \\
&= \sum_n E_n |\langle n | \psi \rangle|^2 \geq E_0 \sum_n |\langle n | \psi \rangle|^2 = E_0
\end{aligned}$$

所以,任一量子态 $|\psi\rangle$ 下体系的能量平均值均可看作体系基态能量的一个上限, $\langle E \rangle \geq E_0$.

变分原理:

量子力学体系的能量本征值与本征态矢量

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$$

可以在任意选择的态矢量 $|\psi\rangle$ 的归一化条件 $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ 下通过让能量平均值

$$\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

取极值得到.

证明如下.

设 $|\psi\rangle$ 是体系某一候选的量子态矢量. 让 $\langle E \rangle_\psi$ 在态矢量 $|\psi\rangle$ 满足归一化条件 $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ 的前提下取极值,

$$\delta \left[\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle - \lambda(\langle\psi|\psi\rangle - 1) \right] = 0$$

式中 λ 是 Lagrangian 乘子, 待定. 利用 $\hat{H}$ 的 Hermite 性, 我们有:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{H}|\delta\psi\rangle - \lambda\langle\delta\psi|\psi\rangle - \lambda\langle\psi|\delta\psi\rangle \\ &= \langle\delta\psi|(\hat{H} - \lambda)|\psi\rangle + \langle\psi|(\hat{H} - \lambda)|\delta\psi\rangle \end{aligned}$$

因为 $\langle\delta\psi|$ 和 $|\delta\psi\rangle$ 的任意性及相互独立性, 上式的成立意味着:

$$(\hat{H} - \lambda)|\psi\rangle = 0, \quad \langle\psi|(\hat{H} - \lambda) = 0.$$

这正是定态薛定谔方程及其厄米共轭方程, 拉氏乘子 λ 正是体系的能量本征值. 证毕.

Ritz 变分法:

设通过某种途径得出了试探波函数 ψ 的具体形式,

$$\psi = \psi(c_1, c_2, \dots, \vec{r})$$

式中 $c_1, c_2, \dots$ 等是待定参数. 此情形下,

$$\langle E \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

依赖于这组参数, $\langle E \rangle_\psi = \mathcal{E}(c_1, c_2, \dots)$. 按照变分原理, 欲求体系基态能量的近似值, 须调整参数 $\{c_i\}$ 使 $\langle E \rangle_\psi$ 取极值:

$$0 = \delta \langle E \rangle_\psi = \sum_i \delta c_i \frac{\partial \langle E \rangle_\psi}{\partial c_i} = \sum_i \delta c_i \frac{\partial}{\partial c_i} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

鉴于 δc_i 的任意性,

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

解之, 得 c_i . 把这组优化的参数 c_i 代回到试探波函数与能量平均值中, 即得体系基态的近似波函数和基态能量的近似值.

例：氦原子与类氦离子的基态能量

在原子单位制下，类氦离子的哈密顿算符可以写为：

$$\hat{H} = \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} \right) + \frac{1}{r_{12}}$$

设类氦离子基态波函数的空间因子可以粗略地取做两个类氢离子基态波函数之积：

$$\frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)}$$

此处取了原子单位制⁷，且波函数已经归一化。考虑到两个电子同处于 $1s$ 态，除了感受原子核的库仑引力之外，每个电子还要受到另一个电子的库仑斥力，它可以抵消部分来自于核的引力。计入这一屏蔽效应，我们尝试把类氦离子基态波函数的空间因子修正为：

$$\psi_g(r_1, r_2, \sigma) = \frac{\sigma^3}{\pi} e^{-\sigma(r_1+r_2)}$$

这里 σ 是一描写屏蔽效应大小的参数，待定。

⁷即取： $\hbar = \mu_e = e = 1$.

显然,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{\sigma}{r_i}\right) \psi_g(r_1, r_2, \sigma) = -\frac{\sigma^2}{2} \psi_g(r_1, r_2, \sigma) \quad (i = 1, 2.)$$

哈密顿算符 $\hat{H}$ 在此态下的平均值计算如下:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_\psi &= \iint d\tau_1 d\tau_2 \psi_g^* \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_g \\ &= -\sigma^2 - 2(Z - \sigma) \frac{\sigma^6}{\pi^2} \iint d\tau_1 d\tau_2 \frac{e^{-2\sigma(r_1+r_2)}}{r_1} \\ &\quad + \frac{\sigma^6}{\pi^2} \iint d\tau_1 d\tau_2 \frac{e^{-2\sigma(r_1+r_2)}}{r_{12}} \\ &= -\sigma^2 - 2(Z - \sigma)\sigma + \frac{5}{8}\sigma \end{aligned}$$

上式中的积分计算如下：

$$\begin{aligned}\iint d\tau_1 d\tau_2 \frac{e^{-2\sigma(r_1+r_2)}}{r_1} &= (4\pi)^2 \left(\int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2\sigma r_1} \right) \left(\int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2\sigma r_2} \right) \\ &= (4\pi)^2 \cdot \frac{1}{4\sigma^2} \cdot \frac{1}{4\sigma^3} \\ &= \frac{\pi^2}{\sigma^5}\end{aligned}$$

$$\iint d\tau_1 d\tau_2 \frac{e^{-2\sigma(r_1+r_2)}}{r_{12}} = \frac{5\pi^2}{8\sigma^5}$$

能量平均值的极值条件是，

$$0 = \partial_\sigma \langle E \rangle_\psi = 2\sigma - 2Z + \frac{5}{8}$$

由此得到屏蔽参数的最佳值：

$$\sigma = Z - \frac{5}{16}$$

按照变分原理, 氦原子和类氦离子基态能量的近似值估算为:

$$E_0 \approx \langle E \rangle_\psi = -Z^2 + \frac{5Z}{8} - \frac{25}{256}$$

点评:

- 与微扰论的结果比较, 变分法的结果多了最后一项:

$$\frac{25}{256} \approx 0.098 \text{ 原子单位}$$

- 变分法比微扰论更接近实验结果. 例如对于氦原子 ($Z=2$), 其基态能量的实验测量值为 -79.010eV , 而用微扰论和变分法求得的计算值分别为 -74.828eV 和 -77.485eV .

Ritz 变分法要点:

Ritz 变分法最关键的一步是构造含有变分参数的试探波函数

$$\psi_c(r) = \psi(c_1, c_2, \dots, r)$$

作为候选的能量本征函数. 这是使用变分法的重中之重. 虽然 $\psi_c(r)$ 的构建原则上并不受任何条条框框的制约, 但仍应遵从如下两条潜规则:

- ① $\psi_c(r)$ 必须是束缚态波函数, 它能够正常归一化且必须归一化:

$$\int d^3x \|\psi_c(r)\|^2 = 1$$

- ② $\psi_c(r)$ 的数学表达式应足够简单. 以致于求此态下能量平均值时所涉及定积分

$$\langle E \rangle_{\psi_c} = \int d^3x \psi_c^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi_c(r)$$

比较容易计算.

例：一维无限深势阱 $V(x) = \frac{\mu^2 \omega^3}{2\hbar} x^4$ 中粒子的基态能量

体系的哈密顿算符为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad V(x) = \frac{\mu^2 \omega^3}{2\hbar} x^4$$

其中的势能项描写的是一个无限深势阱. 所以, 体系的量子态必然是束缚态. 考虑到粒子位置坐标的定义域为整个 x 轴, 形式上足够简单的束缚态波函数可以取为 $\Psi(x) \sim \exp(-\alpha^2 x^2)$ 或者

$$\Psi(x) \sim \theta(x) \exp(-\beta x) + \theta(-x) \exp(\beta x), \quad \beta > 0$$

计及 $V(x) = V(-x)$, 束缚态能量本征函数具有确定的宇称. 根据我们的经验, 基态波函数具有偶宇称. 所以以下我们试取体系的基态波函数为:

$$\psi_g(x, \alpha) = \mathcal{N}(\alpha) \exp(-\alpha^2 x^2)$$

或者:

$$\phi_g(x, \beta) = \tilde{\mathcal{N}}(\beta) [\theta(x) \exp(-\beta x) + \theta(-x) \exp(\beta x)]$$

完成归一化后，

$$\psi_g(x, \alpha) = \left(\frac{2\alpha^2}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \exp(-\alpha^2 x^2)$$

$$\phi_g(x, \beta) = \sqrt{\beta} \left[\theta(x) \exp(-\beta x) + \theta(-x) \exp(\beta x) \right]$$

- 倘若以 $\psi_g(x, \alpha)$ 作为体系基态的试探波函数，

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_{\psi_g} &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} 2\alpha \int_0^\infty dx e^{-\alpha^2 x^2} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\mu^2 \omega^3}{2\hbar} x^4 \right] e^{-\alpha^2 x^2} \\ &= \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} + \frac{3\mu^2 \omega^3}{32\hbar \alpha^4} \end{aligned}$$

使此能量平均值取极值，

$$\frac{\partial \langle E \rangle_{\psi_g}}{\partial \alpha} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \alpha = 3^{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{\mu \omega}{2\hbar}}$$

变分法给出的体系基态能量本征值的近似值是：

$$E_0^{(\psi_g)} \approx \frac{3}{8} \sqrt[3]{3} \hbar \omega \approx 0.54 \hbar \omega$$

- 倘若以 $\phi_g(x, \beta)$ 作为体系基态的试探波函数,

$$\begin{aligned}\langle E \rangle_{\phi_g} &= 2\beta \int_0^\infty dx e^{-\beta x} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\mu^2 \omega^3}{2\hbar} x^4 \right] e^{-\beta x} \\ &= \frac{\hbar^2 \beta^2}{2\mu} + \frac{3\mu^2 \omega^3}{4\hbar \beta^4}\end{aligned}$$

使此能量平均值取极值,

$$\frac{\partial \langle E \rangle_{\phi_g}}{\partial \beta} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \beta = 3^{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{\mu \omega}{\hbar}}$$

变分法给出的体系基态能量本征值的近似值是:

$$E_0^{(\phi_g)} \approx \frac{3}{4} \sqrt[3]{3} \hbar \omega \approx 1.08 \hbar \omega$$

由于 $E_0^{(\psi_g)} < E_0^{(\phi_g)}$, $E_0^{(\psi_g)}$ 作为体系基态能量本征值的精度更高.

WKB 近似的基本特点

WKB(Wentzel-Kramers-Brillouin) 近似是求解定态薛定谔方程的另一种非微扰近似方法, 常称为准经典近似或半经典近似.

- 与定态微扰论不同, WKB 近似不要求体系的哈密顿算符划分成主要项 $\hat{H}_0$ 与微扰项 $\hat{H}' = \lambda \hat{W}$ 两部分. 因此, WKB 方法原则上可以用于研究存在强耦合的量子力学体系.
- WKB 方法特别适合于计算缓慢变化势场情形下量子力学体系的能级、能量本征函数及体系的跃迁概率等物理量. 所谓缓慢变化势场, 指的是势场 $V(\vec{r})$ 在几个德布罗意波长的尺度内几乎保持不变:

$$V(\vec{r} + \vec{\delta}) \approx V(\vec{r}), \quad |\vec{\delta}| \sim \frac{\hbar}{\sqrt{2m[E - V(\vec{r})]}}$$

这正是把 WKB 方法称为半经典近似的理由⁸.

⁸对于经典力学体系而言, $\hbar \sim 0$, 德布罗意波长趋于零, WKB 方法对于势场缓慢变化的要求先天性满足.

WKB 方法的一般程式

假设量子力学粒子在不含时的势场 $V(\vec{r})$ 中运动, 体系的定态波函数 $\psi_E(\vec{r})$ 满足薛定谔方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_E(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi_E(\vec{r}) = E\psi_E(\vec{r})$$

或者,

$$\nabla^2\psi_E(\vec{r}) + \frac{p^2(\vec{r})}{\hbar^2}\psi_E(\vec{r}) = 0$$

从经典力学的角度看, 上式中出现的参量 $p(\vec{r})$ 可以定性地诠释为粒子的动量:

$$p(\vec{r}) = \sqrt{2m[E - V(\vec{r})]}$$

显然, $E > V(\vec{r})$ 的区间是经典力学允许的区域, 而 $E < V(\vec{r})$ 的区间是经典禁区.

- 倘若势场是严格的常数势场, $V(\vec{r}) = V_0$, 则在经典力学允许的区域, 定态薛定谔方程的通解是行波解:

$$\psi_E(\vec{r}) = A \exp(\pm i\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar), \quad p = \sqrt{2m(E - V_0)} > 0.$$

现在遇到的麻烦在于我们感兴趣的体系中势场不是常数. 此时, 如何确定薛定谔方程的通解形式?

受常数势场情形下薛定谔方程通解形式的启发, WKB 建议非常数势场情形下定态薛定谔方程的通解具有如下试探解形式:

$$\psi_E(\vec{r}) = A(\vec{r}) \exp[iS(\vec{r})/\hbar]$$

式中的待定函数 $A(\vec{r})$ 与 $S(\vec{r})$ 分别是波函数的波幅与位相, 我们约定它们在经典允许区均为位置坐标的实函数. 把上式代回到薛定谔方程中, 有:

$$A \left[\frac{\hbar^2}{A} \nabla^2 A - (\nabla S)^2 + p^2(\vec{r}) \right] + i\hbar [2(\nabla A) \cdot (\nabla S) + A \nabla^2 S] = 0.$$

此方程的实部与虚部应分别为零：

$$\begin{aligned}\frac{\hbar^2}{A} \nabla^2 A - (\nabla S)^2 + p^2(\vec{r}) &= 0, \\ 2(\nabla A) \cdot (\nabla S) + A \nabla^2 S &= 0.\end{aligned}$$

推演至此实际上是严格的. WKB 方法的要点是忽略上述方程组中第一个方程左端的第一项⁹,

$$\frac{\hbar^2}{A} \nabla^2 A$$

使其近似为：

$$(\nabla S)^2 = 2m[E - V(\vec{r})], \quad 2(\nabla A) \cdot (\nabla S) + A \nabla^2 S = 0.$$

- 对于一维量子力学体系, 上式简化为：

$$\left(\frac{dS}{dx}\right)^2 = 2m[E - V(x)], \quad 2\frac{dA}{dx}\frac{dS}{dx} + A\frac{d^2S}{dx^2} = 0.$$

⁹WKB 的理由是此项正比于 $\hbar^2$. 对于经典力学体系而言, $\hbar \sim 0$.

定义:

$$p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]}$$

上式又可以表为:

$$\frac{dS}{dx} = \pm p(x), \quad 2 \left(\frac{d}{dx} \ln A \right) p(x) + \frac{d}{dx} p(x) = 0.$$

即:

$$\frac{dS}{dx} = \pm p(x), \quad \frac{d}{dx} [2 \ln A(x) + \ln p(x)] = 0.$$

容易求出此方程组的一次积分, 结果是:

$$S_{\pm}(x) = \pm \int p(x) dx, \quad A_{\pm}(x) = \frac{C_{\pm}}{\sqrt{|p(x)|}}.$$

所以, **WKB** 近似下一维定态波函数的试探解表为:

$$\psi_{\pm}(x) = A_{\pm}(x) e^{iS_{\pm}(x)/\hbar} = \frac{C_{\pm}}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[\pm \frac{i}{\hbar} \int p(x) dx \right]$$

拙评：

- ① WKB 波函数的波幅正比于 $1/\sqrt{|p(x)|}$. 因此, 发现粒子处于区间 x 到 $x + dx$ 的概率反比于粒子的动量 $|p(x)|$. 这个结论在定性上与经典力学相符¹⁰.
- ② 如果势场是常数势场 $V(x) = V_0$, 则位相与波幅的试探解退化为:

$$S_{\pm}(x) = \pm px, \quad A_{\pm}(x) = \frac{C_{\pm}}{\sqrt{|p|}}, \quad p = \sqrt{2m(E - V_0)}$$

WKB 波函数也退化为常数势场情形下定态薛定谔方程的严格解:

$$\psi_{\pm}(x) = \frac{C_{\pm}}{\sqrt{|p|}} e^{\pm ipx/\hbar}$$

恰如预期.

¹⁰按照牛顿力学观点, 质点的速度越大, 它在运动过程中逗留在区间 x 至 $x + dx$ 的时间就越短.

一维 WKB 波函数

按照以上分析,

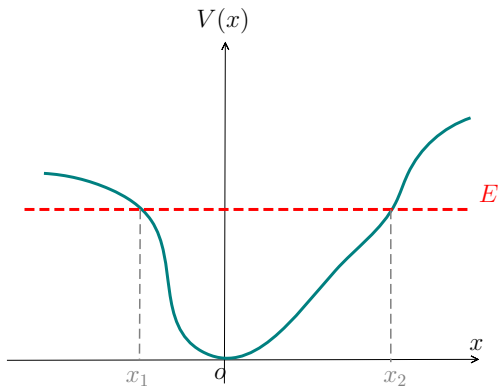
- ① 在经典允许区间, $E > V(x)$, $\rightsquigarrow p(x) > 0$. WKB 波函数的一般形式为:

$$\psi(x) = \frac{C_+}{\sqrt{p(x)}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int p(x) dx \right] + \frac{C_-}{\sqrt{p(x)}} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int p(x) dx \right]$$

- ② 在经典禁区, $E < V(x)$, $\rightsquigarrow p(x) = i|p(x)|$. WKB 波函数的一般形式为:

$$\psi(x) = \frac{D_+}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int |p(x)| dx \right] + \frac{D_-}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[\frac{1}{\hbar} \int |p(x)| dx \right]$$

②: 在过渡区间 $E \simeq V(x)$ 的 WKB 波函数采取什么形式?



在过渡区间, $E \simeq V(x)$, 我们有:

$$p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]} \simeq 0$$

显然, 无论是经典允许区的 WKB 波函数还是经典禁区的 WKB 波函数都无法直接延拓到过渡区. 过渡区满足条件 $E = V(x_i)$ 的场点 x_i 称为经典拐点 (classical turning points).

WKB 近似成立的条件

把试探波函数 $\psi_E(\vec{r}) = A(\vec{r}) \exp[iS(\vec{r})/\hbar]$ 代入定态薛定谔方程中得到的结果是：

$$A \left[\frac{\hbar^2}{A} \nabla^2 A - (\nabla S)^2 + p^2(\vec{r}) \right] + i\hbar [2(\nabla A) \cdot (\nabla S) + A \nabla^2 S] = 0.$$

注意到 $S(\vec{r})$ 在过渡区未必是位置坐标的实函数，一般情形下不能把此方程合理地分解为两个方程。不过，WKB 方法的要点在于取准经典极限，即假设涉及 $\hbar$ 正幂次的项远远小于与 $\hbar$ 无关的项。特别地，

$$-A(\nabla S)^2 \gg i\hbar A \nabla^2 S, \quad \rightsquigarrow \quad |\hbar \nabla^2 S| \ll (\nabla S)^2$$

在一维情形下，此条件可以表为：

$$\hbar \left| \frac{S''}{(S')^2} \right| \ll 1 \quad \rightsquigarrow \quad \left| \frac{d}{dx} \left(\frac{\hbar}{S'} \right) \right| \ll 1$$

按照 WKB 近似, $S'(x) = \pm p(x)$. 所以,

$$\frac{\hbar}{S'} = \pm \frac{\hbar}{p(x)} = \pm \frac{\hbar}{\sqrt{2m[E - V(x)]}} = \bar{\lambda}(x)$$

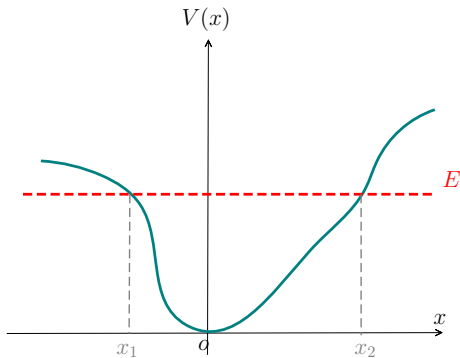
此处 $\bar{\lambda}(x)$ 是约化的德布罗意波长. WKB 近似成立的条件可重新表达为:

$$\left| \frac{d}{dx} \bar{\lambda}(x) \right| = \left| \frac{d}{dx} [\hbar/p(x)] \right| \ll 1$$

即德布罗意波长随空间坐标的变化率非常非常小.

- ① 在经典允许区与经典禁区, $|p(x)| \gg 1$, WKB 近似成立的条件可以满足.
- ② 在过渡区、特别地在经典拐点附近, $p(x) \simeq 0$, WKB 近似成立的条件完全破坏. 确定这个区域的定态波函数需要另觅它法: 在拐点附近严格求解薛定谔方程.

一维无刚性墙势阱情形下束缚态的 WKB 近似



- $-\infty < x < x_1$ 是经典禁区, WKB 近似成立. 此区间的定态波函数可以近似表达为:

$$\psi_1(x) = \frac{c_1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_1} |p(\xi)| d\xi \right]$$

- $x_1 < x < x_2$ 区间是经典允许区, WKB 近似也成立. 此区间中定态波函数可近似表达为:

$$\psi_2(x) = \frac{c_2}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(x) dx + \alpha \right]$$

- $x_2 < x < +\infty$ 区间也是经典禁区, WKB 近似成立. 此区间中定态波函数可近似表达为:

$$\psi_3(x) = \frac{c_3}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x |p(\xi)| d\xi \right]$$

在经典拐点 $x = x_1$ 与 $x = x_2$ 邻域, WKB 近似失效. 此情形下确定定态波函数的方案是把势场在拐点附近做泰勒展开, 然后严格求解薛定谔方程. 在 $x \simeq x_2$ 附近,

$$\begin{aligned} V(x) &= V(x_2) + (x - x_2) \left. \frac{dV(x)}{dx} \right|_{x=x_2} + \mathcal{O}((x - x_2)^2) \\ &\simeq E + (x - x_2) F_0, \quad F_0 = \left. \frac{dV(x)}{dx} \right|_{x=x_2} \end{aligned}$$

连接 $\psi_2(x)$ 与 $\psi_3(x)$

若 $x \simeq x_2$, 一维定态薛定谔方程可近似表为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + [E + (x - x_2)F_0]\psi(x) = E\psi(x)$$

即,

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} - \frac{2mF_0}{\hbar^2}(x - x_2)\psi(x) = 0$$

引入新的自变量:

$$y = \sqrt[3]{\frac{2mF_0}{\hbar^2}}(x - x_2)$$

上述薛定谔方程可重新写为:

$$\frac{d^2 \psi(y)}{dy^2} - y\psi(y) = 0$$

这是数学物理中非常著名的 Airy 方程, 其解为 Airy 函数:

$$\psi(y) = a\text{Ai}(y) = \frac{a}{\pi} \int_0^\infty \cos(y\xi + \xi^3/3) d\xi$$

不难验证¹¹, Airy 函数对于非常大的自变量有如下渐近行为:

$$\text{Ai}(y) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi}|y|^{1/4}} \sin \left[\frac{2}{3}(-y)^{3/2} + \frac{\pi}{4} \right], & y \ll 0; \\ \frac{1}{2\sqrt{\pi}y^{1/4}} \exp \left(-\frac{2}{3}y^{3/2} \right), & y \gg 0. \end{cases}$$

所以, 拐点附近的波函数若向远处延拓, 则有:

$$\psi(y) = \begin{cases} \frac{a}{\sqrt{\pi}|y|^{1/4}} \sin \left[\frac{2}{3}(-y)^{3/2} + \frac{\pi}{4} \right], & y \ll 0; \\ \frac{a}{2\sqrt{\pi}y^{1/4}} \exp \left(-\frac{2}{3}y^{3/2} \right), & y \gg 0. \end{cases}$$

计及拐点处势阱的变化趋势,

$$F_0 = \left. \frac{dV(x)}{dx} \right|_{x=x_2} > 0, \quad y = \sqrt[3]{\frac{2mF_0}{\hbar^2}}(x - x_2).$$

$y \ll 0$ 相应于 $x \ll x_2$ (经典允许区), 而 $y \gg 0$ 相应于 $x \gg x_2$ (经典禁区). 换言之, $y \ll 0$ 情形下的 $\psi(y)$ 应等价于 WKB 波函数 $\psi_2(x)$, 而 $y \gg 0$ 情形下的 $\psi(y)$ 应等价于 WKB 波函数 $\psi_3(x)$.

¹¹详见本章附录.

为了定量地看清拐点处波函数的渐近行为, 注意在 $x = x_2$ 邻域:

$$V(x) = E + (x - x_2)F_0, \quad x - x_2 = \sqrt[3]{\frac{\hbar^2}{2mF_0}}y$$

我们有:

$$p^2(x) = 2m[E - V(x)] = -2m(x - x_2)F_0 = -(2m\hbar F_0)^{2/3}y$$

因此,

- 在 $y < 0$ 情形下:

$$|y|^{1/4} = (-y)^{1/4} = (2m\hbar F_0)^{-1/6} \sqrt{p(x)}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(x) dx &= \frac{(2m\hbar F_0)^{1/3}}{\hbar} \sqrt[3]{\frac{\hbar^2}{2mF_0}} \int_y^0 \sqrt{-y} dy \\ &= \int_y^0 \sqrt{-y} dy \\ &= \frac{2}{3}(-y)^{3/2} \end{aligned}$$

- 在 $y > 0$ 情形下:

$$\begin{aligned} y^{1/4} &= (2m\hbar F_0)^{-1/6} \sqrt{|p(x)|} \\ \frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x |p(x)| dx &= \frac{(2m\hbar F_0)^{1/3}}{\hbar} \sqrt[3]{\frac{\hbar^2}{2mF_0}} \int_0^y \sqrt{y} dy \\ &= \int_y^0 \sqrt{y} dy \\ &= \frac{2}{3} y^{3/2} \end{aligned}$$

所以, 拐点 $x = x_2$ 附近定态波函数在 $x \gg x_2$ 与 $x \ll x_2$ 区域中的渐近行为可表为:

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(x) dx + \frac{\pi}{4} \right], & x \ll x_2; \\ \frac{A}{2\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x |p(x)| dx \right], & x \gg x_2. \end{cases}$$

式中 $A = (2m\hbar F_0)^{1/6} a / \sqrt{\pi}$.

把上式分别与拐点 $x = x_2$ 左右经典允许区的 WKB 波函数 $\psi_2(x)$ 、经典禁区的 WKB 波函数 $\psi_3(x)$ 比较知：

$$c_2 = A, \quad c_3 = \frac{A}{2}, \quad \alpha = \frac{\pi}{4}.$$

换言之，这两个区间中的 WKB 波函数可表为：

- ① 在经典允许区间 $x_1 < x < x_2$ ，

$$\psi_2(x) = \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(x) dx + \frac{\pi}{4} \right]$$

- ② 在经典禁区 $x_2 < x < +\infty$ ，

$$\psi_3(x) = \frac{A}{2\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x |p(x)| dx \right]$$

连接 $\psi_1(x)$ 与 $\psi_2(x)$

在经典拐点 $x \simeq x_1$ 附近, 势阱的势场与一维定态薛定谔方程可分别近似表为:

$$\begin{aligned} V(x) &= V(x_1) + (x - x_1) \left. \frac{dV(x)}{dx} \right|_{x=x_1} + \mathcal{O}((x - x_1)^2) \\ &\simeq E - (x - x_1)G_0, \quad G_0 = - \left. \frac{dV(x)}{dx} \right|_{x=x_1} > 0 \end{aligned}$$

与,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + [E - (x - x_1)G_0]\psi(x) = E\psi(x)$$

此方程可做适度简化, 结果为:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mG_0}{\hbar^2}(x - x_1)\psi(x) = 0$$

引入新的自变量:

$$y = \sqrt[3]{\frac{2mG_0}{\hbar^2}}(x - x_1)$$

定态薛定谔方程可重新写为：

$$\frac{d^2 \psi(y)}{dy^2} + y \psi(y) = 0$$

此方程仍称为 Airy 方程，其解为负宗量的 Airy 函数：

$$\psi(y) = b \text{Ai}(-y) = \frac{b}{\pi} \int_0^{\infty} \cos(-y\xi + \xi^3/3) d\xi$$

拐点附近的波函数若向远处延拓，则有：

$$\psi(y) = \begin{cases} \frac{b}{2\sqrt{\pi}|y|^{1/4}} \exp\left[-\frac{2}{3}(-y)^{3/2}\right], & y \ll 0; \\ \frac{b}{\sqrt{\pi}y^{1/4}} \sin\left(\frac{2}{3}y^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right), & y \gg 0. \end{cases}$$

$y \ll 0$ 与 $y \gg 0$ 分别对应于经典禁区 $x \ll x_1$ 和经典允许区 $x \gg x_1$ 。所以， $y \ll 0$ 情形下的 $\psi(y)$ 应等价于 WKB 波函数 $\psi_1(x)$ ，而 $y \gg 0$ 情形下的 $\psi(y)$ 应等价于 WKB 波函数 $\psi_2(x)$ 。

在 $x = x_1$ 邻域,

$$V(x) \simeq E - (x - x_2)G_0, \quad x - x_1 = \sqrt[3]{\frac{\hbar^2}{2mG_0}}y$$

我们有:

$$p^2(x) = 2m[E - V(x)] = 2m(x - x_2)G_0 = (2m\hbar G_0)^{2/3}y$$

因此,

- 在 $y < 0$ 情形下:

$$\begin{aligned} |y|^{1/4} &= (2m\hbar G_0)^{-1/6} \sqrt{|p(x)|} \\ \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_1} |p(x)| dx &= \frac{(2m\hbar G_0)^{1/3}}{\hbar} \sqrt[3]{\frac{\hbar^2}{2mG_0}} \int_y^0 \sqrt{-y} dy \\ &= \int_y^0 \sqrt{-y} dy \\ &= \frac{2}{3}(-y)^{3/2} \end{aligned}$$

- 在 $y > 0$ 情形下:

$$\begin{aligned} y^{1/4} &= (2m\hbar G_0)^{-1/6} \sqrt{p(x)} \\ \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p(x) dx &= \frac{(2m\hbar G_0)^{1/3}}{\hbar} \sqrt[3]{\frac{\hbar^2}{2mG_0}} \int_0^y \sqrt{y} dy \\ &= \int_0^y \sqrt{y} dy \\ &= \frac{2}{3} y^{3/2} \end{aligned}$$

所以, 拐点 $x = x_1$ 附近定态波函数在 $x \gg x_2$ 与 $x \ll x_2$ 区域中的渐近行为可表为:

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{B}{2\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_1} |p(x)| dx \right], & x \ll x_1; \\ \frac{B}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p(x) dx + \frac{\pi}{4} \right], & x \gg x_1. \end{cases}$$

式中 $B = (2m\hbar G_0)^{1/6} b / \sqrt{\pi}$.

把上式分别与拐点 $x = x_1$ 左侧经典禁区的 WKB 波函数 $\psi_1(x)$ 比较知：

$$c_1 = \frac{B}{2}.$$

因此，在经典禁区 $-\infty < x < x_1$ 中的 WKB 波函数可表为：

$$\psi_1(x) = \frac{B}{2\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_1} |p(x)| dx \right]$$

有趣的是，在经典允许区间 $x_1 < x < x_2$ ，WKB 波函数 $\psi_2(x)$ 可以有两种表观上不同的表达式：

①

$$\psi_2(x) = \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(x) dx + \frac{\pi}{4} \right]$$

②

$$\psi_2(x) = \frac{B}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p(x) dx + \frac{\pi}{4} \right]$$

束缚定态的 WKB 量子化条件

经典允许区间中束缚定态的 WKB 波函数应该是等价的：

$$\frac{A}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(x) dx + \frac{\pi}{4} \right] = \frac{B}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p(x) dx + \frac{\pi}{4} \right]$$

这个等价性可重新表为：

$$A \sin \theta_1 = B \sin \theta_2$$

式中，

$$\theta_1 = \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(x) dx + \frac{\pi}{4} > 0,$$
$$\theta_2 = \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p(x) dx + \frac{\pi}{4} > 0.$$

此方程的通解是：

$$\theta_1 + \theta_2 = (n+1)\pi, \quad B = (-1)^n A, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

即：

$$\int_{x_1}^{x_2} p(x) dx = \left(n + \frac{1}{2} \right) \pi \hbar, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

回忆，

$$\hbar = h/2\pi, \quad p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]}$$

以及在经典力学意义下有 $\oint p(x) dx = 2 \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx$ ，我们看到经典允许区间中 WKB 波函数两种表达式的等价性意味着体系能量的量子化：

$$\oint \sqrt{2m[E_n - V(x)]} dx = \left(n + \frac{1}{2} \right) h, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

- ① 此量子化条件是针对无刚性墙势阱情形下处于束缚态的一维量子力学体系而言的。
- ② 若 $n \gg 1$ ，此条件将退化为旧量子论中著名的索末菲能量量子化公式： $\oint p(x, E_n) dx = nh$ 。

中心力场中三维束缚态能级的 WKB 计算

设粒子被束缚在中心力场 $V(r)$ 中运动. 其能量可表达为¹²:

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

从经典力学的角度看, 粒子在径向的运动被约束在下述条件成立的区间中:

$$E = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

若此经典允许区是 $r_1 \leq r \leq r_2$, 即存在两个径向坐标 $r = r_1$ 与 $r = r_2$ 使得上式成立, 则粒子处在束缚态的能级由如下量子化条件确定:

$$\int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m \left[E_n - V(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right]} dr = \left(n + \frac{1}{2} \right) \pi \hbar, \quad n = 0, 1, \dots$$

¹²参见本章附录二.

例：请使用 WKB 方法估算一维简谐振子的能量。
解：

一维简谐振子能量的经典表达式是：

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x), \quad V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

经典拐点决定于方程 $E = V(\xi)$, 其解显然为 $\xi = \pm a$,
 $a = \sqrt{2E/m\omega^2}$. 在经典允许区,

$$\begin{aligned}\oint p dx &= 2 \int_{-a}^a \sqrt{2m[E - V(x)]} dx \\ &= 2 \int_{-a}^a \sqrt{2mE - m^2\omega^2 x^2} dx \\ &= 4m\omega \int_0^a \sqrt{a^2 - x^2} dx \\ &= m\omega \pi a^2 \\ &= 2\pi E/\omega\end{aligned}$$

束缚态的 WKB 能级量子化条件

$$\oint p_n dx = (n + 1/2) h$$

意味着：

$$\frac{2\pi E_n}{\omega} = (n + 1/2) h, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

即：

$$E_n = (n + 1/2) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

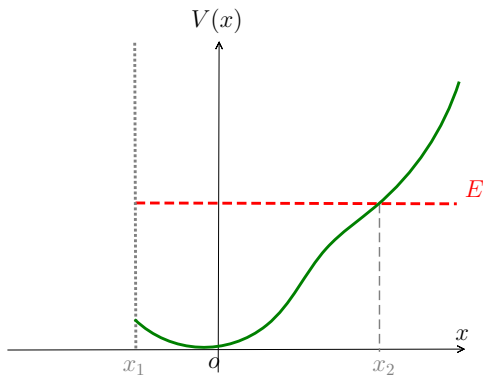
这与严格解的结果完全一致.

一侧有刚性墙势阱中束缚态的 WKB 近似

此情形中, 势阱的特点是:

$$V(x) = \begin{cases} +\infty, & x < x_1; \\ U(x), & x > x_1 \end{cases}$$

式中 $U(x)$ 是位置坐标的连续函数.



设粒子的能量满足 $E = U(x_2)$, 则经典允许区是:

$$x_1 < x < x_2.$$

经典禁区是 $x < x_1$ 与 $x > x_2$, 拐点分别是 $x = x_1$ 和 $x = x_2$.

在经典允许区, 定态薛定谔方程的 WKB 近似解是:

$$\psi(x) \sim \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int p(x) dx + \alpha \right], \quad x_1 < x < x_2$$

式中 $p(x) = \sqrt{2m[E - U(x)]}$.

把 WKB 解向经典拐点 $x = x_1$ 邻域延拓, 计及边界条件 $\psi(x)|_{x=x_1} = 0$, 我们有:

$$\psi(x) \simeq \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p(\xi) d\xi \right], \quad x_1 < x < x_2$$

但若把它向拐点 $x = x_2$ 的邻域延拓, 则又有:

$$\psi(x) \simeq \frac{B}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(\xi) d\xi + \frac{\pi}{4} \right], \quad x_1 < x < x_2$$

以上两个 WKB 波函数描写的是同一个区间 $x_1 < x < x_2$ (经典允许区) 中粒子的量子态, 理应相等. 所以, $A = (-1)^n B$, 且:

$$\left[\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p(\xi) d\xi \right] + \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(\xi) d\xi + \frac{\pi}{4} \right] = (n+1)\pi,$$
$$n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

小结:

- ① 一侧有刚性墙势阱情形下束缚态能级的量子化条件为:

$$\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m[E_n - U(x)]} dx = \left(n + \frac{3}{4} \right) \pi \hbar, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

附录一: Airy 积分及其渐近形式

Airy 方程

$$\psi''(x) - x\psi(x) = 0$$

是少数几个可以通过傅里叶变换求解的变系数二阶常微分方程之一. 对 $\psi(x)$ 进行傅里叶变换,

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(k) e^{ikx} dk$$

可把 Airy 方程改写为:

$$\begin{aligned} 0 &= -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[k^2 \varphi(k) e^{ikx} - \varphi(k) i \frac{d}{dk} e^{ikx} \right] dk \\ &= -i \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[-ik^2 \varphi(k) + \frac{d\varphi(k)}{dk} \right] e^{ikx} dk \end{aligned}$$

即：

$$\frac{d\varphi(k)}{dk} - ik^2\varphi(k) = 0, \quad \rightsquigarrow \varphi(k) = \mathcal{Q} \exp(ik^3/3).$$

所以, Airy 方程的解可表为：

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \frac{\mathcal{Q}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(ikx + ik^3/3) dk \\ &= \frac{2\mathcal{Q}}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} \cos(kx + k^3/3) dk \\ &= \sqrt{2\pi} \mathcal{Q} \text{Ai}(x)\end{aligned}$$

$\text{Ai}(x)$ 称为 Airy 积分,

$$\text{Ai}(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} \cos(kx + k^3/3) dk$$

$x \ll 0$ 情形下 $\text{Ai}(x)$ 的渐近展开式:

$\text{Ai}(x)$ 可等价地写为:

$$\text{Ai}(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(ikx + ik^3/3) dk$$

设 $S(k) = kx + k^3/3$, 则 $\text{Ai}(x)$ 积分表达式中的被积函数是 e^{iS} . 直观上讲, 高频振荡的被积函数 e^{iS} 不会对 Airy 积分 $\text{Ai}(x)$ 有多大贡献. $\text{Ai}(x)$ 积分的主要贡献来自于稳相点 k_0 的邻域:

$$0 = \left. \frac{dS}{dk} \right|_{k=k_0} = x + k_0^2$$

显然, 稳相点条件在 $x > 0$ 情形下无解. 若 $x < 0$, 则存在着两个稳相点:
 $k_0 = \pm \sqrt{-x}$.

在稳相点 $k = k_0$ 附近,

$$S(k) \simeq S(k_0) + \frac{1}{2}(k - k_0)^2 \left. \frac{d^2 S}{dk^2} \right|_{k=k_0}$$

不难看出:

$$S(\pm\sqrt{-x}) = \mp \frac{2}{3}(-x)^{3/2}, \quad S''(\pm\sqrt{-x}) = \pm 2\sqrt{-x}.$$

所以, $S(k)$ 在两个稳相点处的泰勒展开式分别是:

$$S(k) \Big|_{k \approx \sqrt{-x}} \simeq -\frac{2}{3}(-x)^{3/2} + \sqrt{-x}(k - \sqrt{-x})^2$$

与

$$S(k) \Big|_{k \approx -\sqrt{-x}} \simeq \frac{2}{3}(-x)^{3/2} - \sqrt{-x}(k + \sqrt{-x})^2$$

所以,

$$\begin{aligned} 2\pi \text{Ai}(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[iS(k)] dk \\ &\approx \exp\left[-i\frac{2}{3}(-x)^{3/2}\right] \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[i\sqrt{-x}(k - \sqrt{-x})^2\right] dk \\ &\quad + \exp\left[i\frac{2}{3}(-x)^{3/2}\right] \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-i\sqrt{-x}(k + \sqrt{-x})^2\right] dk \\ &= \exp\left[-i\frac{2}{3}(-x)^{3/2}\right] \sqrt{\frac{\pi}{i\sqrt{-x}}} + \exp\left[i\frac{2}{3}(-x)^{3/2}\right] \sqrt{\frac{\pi}{-i\sqrt{-x}}} \\ &= \frac{2\sqrt{\pi}}{(-x)^{1/4}} \cos\left[\frac{2}{3}(-x)^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right] \end{aligned}$$

即当 $x \ll 0$ 时,

$$\text{Ai}(x) \approx \frac{1}{\sqrt{\pi}(-x)^{1/4}} \sin \left[\frac{2}{3}(-x)^{3/2} + \frac{\pi}{4} \right]$$

$x \gg 0$ 情形下 $\text{Ai}(x)$ 的渐近展开式:

$x > 0$ 情形下 $S'(k) = 0$ 不可能成立. 我们把 Airy 方程暂写为:

$$\psi''(x) - \omega x \psi(x) = 0$$

这里约定 ω 是一个无量纲参数且 $0 < \omega \ll 1$ ¹³. 设此方程的解在 $x \gg 0$ 情形下具有渐近形式:

$$\psi(x) = A(x) \exp[-B(x)/\omega]$$

¹³当然, 在计算结束后我们仍须取 $\omega = 1$ 以得到 Airy 方程.

不难看出：

$$\psi'' = e^{-B/\omega} \left[A'' - \frac{1}{\omega} (2A'B' + AB'') + \frac{1}{\omega^2} A(B')^2 \right]$$

代入上述方程, 知：

$$0 = [(B')^2 - x]A - \omega(AB'' + 2A'B') + \omega^2 A''$$

- ① 精确到 ω^0 次幂, 上述方程的成立意味着 $B' = \pm\sqrt{x}$. 计及 $x \rightsquigarrow +\infty$ 处解的收敛性, 我们有：

$$B(x) = \frac{2}{3}x^{3/2}$$

- ② 精确到 ω^1 次幂, 我们有：

$$AB'' + 2A'B' = 0, \quad \rightsquigarrow \quad \frac{A'}{A} = -\frac{1}{2} \frac{B''}{B'} = -\frac{1}{4x}$$

所以,

$$\ln A(x) = -\frac{1}{4} \ln x,$$

即:

$$A(x) = x^{-1/4}$$

综合起来, Airy 方程在 $x \gg 0$ 极限下的渐近解形式为:

$$\psi(x) \simeq \frac{1}{x^{1/4}} \exp\left(-\frac{2}{3}x^{3/2}\right)$$

此式应正比于 Airy 积分 $\text{Ai}(x)$ 在 $x \gg 0$ 极限下的渐近形式. 通过严格的数学分析 (超出了本附录的范围) 可知:

$$\text{Ai}(x) \approx \frac{1}{2\sqrt{\pi}x^{1/4}} \exp\left(-\frac{2}{3}x^{3/2}\right), \quad (x \gg 0)$$

附录二: 中心力场中经典质点的哈密顿量

考虑在中心力场 $V(r)$ 中运动的质点, 其拉氏量可写为:

$$L = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 - V(r)$$

采取球坐标系, 质点的位置矢径表为 $\vec{r} = r\vec{e}_r$. 因此,

$$\vec{v} = \dot{\vec{r}} = \dot{r}\vec{e}_r + r\dot{\theta}\vec{e}_\theta + r\sin\theta\dot{\phi}\vec{e}_\phi$$

式中 $\vec{e}_r$ 与

$$\vec{e}_\theta = \frac{\partial \vec{e}_r}{\partial \theta}, \quad \vec{e}_\phi = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial \vec{e}_r}{\partial \phi}$$

是球坐标系正交归一的基矢. 拉氏量在球坐标系中表达为:

$$L = \frac{1}{2}m \left[\dot{r}^2 + (r\dot{\theta})^2 + (r\sin\theta\dot{\phi})^2 \right] - V(r)$$

由此可分别求出体系的正则动量与哈密顿量. 结果为:

$$p_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = m\dot{r}, \quad p_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = mr^2\dot{\theta}, \quad p_\phi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = mr^2\sin^2\theta\dot{\phi}.$$

与,

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\phi^2}{r^2 \sin^2 \theta} \right) + V(r)$$

联想到质点的轨道角动量在球坐标系中有如下表达式:

$$\begin{aligned} L &= \vec{r} \times \vec{p} \\ &= mr\vec{e}_r \times \left(r\dot{\theta}\vec{e}_\theta + r\sin\theta\dot{\phi}\vec{e}_\phi \right) \\ &= mr^2\dot{\theta}\vec{e}_\phi - mr^2\sin\theta\dot{\phi}\vec{e}_\theta \\ &= p_\theta\vec{e}_\phi - \frac{p_\phi}{\sin\theta}\vec{e}_\theta \end{aligned}$$

从而,

$$L^2 = p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta}$$

我们最终可以把中心力场中质点的哈密顿量在球坐标系中表为:

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r)$$

过渡到量子力学, H 应被作用于波函数 $\psi(r) = R_l(r)\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \phi)$ 上的线性厄米算符

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)$$

替代, 此处 $\hat{p}_r$ 称为径向动量¹⁴:

$$\hat{p}_r = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)$$

径向波函数 $R_l(r)$ 满足的归一化条件是:

$$\int_0^\infty [R_l(r)]^2 r^2 dr = 1$$

鉴于此, 我们认为当把三维中心力场中的能量本征值问题等效为一维能量本征值问题时, $R_l(r)$ 并不是等效的一维能量本征函数. 倘若设:

$$R_l(r) = \frac{u_l(r)}{r}$$

¹⁴请自行检验其厄米性, $\hat{p}_r^\dagger = \hat{p}_r$.

归一化条件可改写为：

$$\int_0^\infty [u_l(r)]^2 dr = 1$$

所以, $u_l(r)$ 才是等效的一维能量本征函数. 注意到：

$$\begin{aligned}\hat{p}_r R_l(r) &= -i\hbar \left[\partial_r + \frac{1}{r} \right] \frac{u_l}{r} = -i\hbar \left[\frac{u'_l}{r} - \frac{u_l}{r^2} + \frac{u_l}{r^2} \right] = -i\hbar \frac{u'_l}{r} \\ \hat{p}_r^2 R_l(r) &= -\hbar^2 \left[\partial_r + \frac{1}{r} \right] \frac{u'_l}{r} = -\hbar^2 \left[\frac{u''_l}{r} - \frac{u'_l}{r^2} + \frac{u'_l}{r^2} \right] = -\hbar^2 \frac{u''_l}{r}\end{aligned}$$

我们可以把三维中心力场中 $\hat{H}$ 的本征值方程 $\hat{H}R_l = ER_l$ 利用等效的一维能量本征函数 u_l 改写为：

$$\hat{H}_{\text{eff}} u_l(r) = E u_l(r)$$

式中，

$$\hat{H}_{\text{eff}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r), \quad V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

量子力学

Chapter 10. 含时问题

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院

hyang@ustc.edu.cn

December 20, 2023

目录

① 含时微扰论

- 相互作用绘景
- 简谐微扰

② 原子发光的量子理论

- 一般性概述
- 原子与辐射电磁场的相互作用
- 辐射电磁场的经典处理
- 电磁场的量子化

本章概要

薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

在 $\hat{H} = \hat{H}(t)$ 情形下,基本上不能严格求解. 事实上,

- ① $\hat{H}$ 随时间改变意味着体系的能量不再是运动积分、即体系的能量不守恒. 所以在含时问题中,不存在定态、因而也谈不上能级的修正.

本章起拟介绍的含时问题近似方法是:

- ① 含时问题微扰论.
- ② 原子发光的全量子理论.

相互作用绘景

首先定义相互作用绘景. 假设在薛定谔绘景中, 含时微扰体系的总哈密顿算符为,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t)$$

式中 λ 为一无量纲参数, $0 < \lambda \ll 1$.

相互作用绘景又称为 I 绘景, 或者狄拉克绘景. 态矢量及力学量算符在相互作用绘景与薛定谔绘景之间的联系定义为:

$$|\Psi(t)\rangle_I = \exp(it\hat{H}_0/\hbar) |\Psi(t)\rangle$$

和

$$\hat{\mathcal{A}}_I(t) = \exp(it\hat{H}_0/\hbar) \hat{\mathcal{A}} \exp(-it\hat{H}_0/\hbar)$$

特别地,

$$\hat{H}_I(t) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}_I(t), \quad \hat{V}_I(t) = \exp(it\hat{H}_0/\hbar) \hat{V}(t) \exp(-it\hat{H}_0/\hbar)$$

现在考虑相互作用绘景中态矢量的时间演化方程:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d|\Psi(t)\rangle_I}{dt} &= i\hbar \frac{d}{dt} \left[\exp(it\hat{H}_0/\hbar) |\Psi(t)\rangle \right] \\ &= -\hat{H}_0 |\Psi(t)\rangle_I + \exp(it\hat{H}_0/\hbar) \left[i\hbar \frac{d|\Psi(t)\rangle}{dt} \right] \\ &= \lambda \exp(it\hat{H}_0/\hbar) \hat{V}(t) |\Psi(t)\rangle \\ &= \lambda \left[\exp(it\hat{H}_0/\hbar) \hat{V}(t) \exp(-it\hat{H}_0/\hbar) \right] \left[\exp(it\hat{H}_0/\hbar) |\Psi(t)\rangle \right] \end{aligned}$$

亦即,

$$i\hbar \frac{d|\Psi(t)\rangle_I}{dt} = \lambda \hat{V}_I(t) |\Psi(t)\rangle_I$$

此式称为相互作用绘景中的薛定谔方程. 显然, $|\Psi(t)\rangle$ 随时间的演化完全取决于相互作用哈密顿算符 $\hat{V}_I(t)$.

- 相互作用绘景中的力学量算符也是随时间演化的:

$$i\hbar \frac{d\hat{\mathcal{A}}_I(t)}{dt} = \left[\hat{\mathcal{A}}_I(t), \hat{H}_0 \right]$$

相互作用绘景中态矢量随时间的自然演化可表为：

$$|\Psi(t)\rangle_I = \hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle_I$$

$\hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0)$ 称为相互作用绘景中的时间演化算符，它是具有如下重要性质的么正算符：

$$\hat{\mathcal{U}}_I^\dagger(t, t) = \hat{I}$$

$$\hat{\mathcal{U}}_I^\dagger(t, t_0) \hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0) = \hat{I}$$

$$\hat{\mathcal{U}}_I(t, t_1) \hat{\mathcal{U}}_I(t_1, t_0) = \hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0)$$

$$i\hbar \frac{d\hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0)}{dt} = \lambda \hat{V}_I(t) \hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0)$$

最后一式等价于薛定谔方程。结合一、四两条性质，可知态矢量 $|\Psi(t)\rangle_I$ 的时间演化算符服从积分方程：

$$\hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0) = \hat{I} - \frac{i\lambda}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(\tau) \hat{\mathcal{U}}_I(\tau, t_0) d\tau$$

由此知：

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0) &= \hat{I} - \frac{i\lambda}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t_1) dt_1 + \left(-\frac{i\lambda}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t_1) dt_1 \int_{t_0}^{t_1} \hat{V}_I(t_2) dt_2 \\ &\quad + \left(-\frac{i\lambda}{\hbar}\right)^3 \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t_1) dt_1 \int_{t_0}^{t_1} \hat{V}_I(t_2) dt_2 \int_{t_0}^{t_2} \hat{V}_I(t_3) dt_3 \\ &\quad + \mathcal{O}\left[(\lambda/\hbar)^4\right] \end{aligned}$$

这是时间演化算符的精确表达式，称为戴森 (Dyson) 级数。含时微扰论的思想就是设法把此级数中断为参数 λ 的多项式。倘若 $0 < \lambda \ll 1$ ，我们可以取线性近似把 $\hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0)$ 表达为：

$$\hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0) \approx \hat{I} - \frac{i\lambda}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t_1) dt_1$$

- 含时微扰 $\lambda \hat{V}_I(t)$ 可以导致体系在 $\hat{H}_0$ 的两个本征态之间的跃迁. 设 $t \leq 0$ 时间段未加扰动, 体系处在 $\hat{H}_0$ 的本征态 $|i\rangle$ 上,

$$|\Psi(0)\rangle_I = |i\rangle$$

$t > 0$ 后加入微扰. 在扰动的作用下体系的状态演化为 $|\Psi(t)\rangle_I$:

$$|\Psi(t)\rangle_I = \hat{\mathcal{U}}(t, 0) |\Psi(0)\rangle_I \approx |i\rangle - \frac{i\lambda}{\hbar} \int_0^t d\tau \hat{V}_I(\tau) |i\rangle$$

扰动引起的体系从初态 $|i\rangle$ 跃迁到 $\hat{H}_0$ 的另一本征态 $|f\rangle$ ($f \neq i$) 的跃迁概率幅为:

$$\langle f | \Psi(t) \rangle_I = -\frac{i\lambda}{\hbar} \int_0^t d\tau \langle f | \hat{V}_I(\tau) | i \rangle$$

或者等价地,

$$a_f^{(1)}(t) := \langle f | \Psi(t) \rangle_I = -\frac{i\lambda}{\hbar} \int_0^t d\tau \langle f | \hat{V}(\tau) | i \rangle e^{i\omega_{fi}\tau}$$

此处约定 $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$. 跃迁概率为:

$$\mathcal{P}_{fi}(t) = |\langle f | \Psi(t) \rangle_I|^2 = \lambda^2 \left| \frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau \hat{V}_{fi}(\tau) e^{i\omega_{fi}\tau} \right|^2$$

简谐微扰

物理上一类相当重要的含时微扰问题, 是微扰哈密顿算符简谐地依赖于时间参数:

$$\hat{V}(t) = \hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{F}^\dagger e^{i\omega t}, \quad (t > 0)$$

其中算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{F}^\dagger$ 互为厄米共轭、且均不显含时间 t .

电偶极相互作用:

作为简谐微扰的一个物理实例, 现在确定原子中的电子与经典外电磁场发生电磁相互作用时的 $\hat{V}(t)$. 设电子质量为 μ , 电荷量为 $-e$, 在原子的静电场 $V(\mathbf{r})$ 中运动. 经典外电磁场的规范势为 $(\mathbf{A}, \phi)$. 电子的哈密顿算符可写为:

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \left(\hat{\mathbf{P}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - e\phi + V(\mathbf{r}) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$$

其中,

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2\mu} \hat{\mathbf{P}}^2 + V(r)$$

是自由原子中电子的哈密顿算符,

$$\hat{V}(t) = \frac{e}{2\mu c} (\hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{P}}) + \frac{e^2}{2\mu c^2} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} - e\phi$$

则描写了经典电磁场与原子中电子的相互作用.

为了简化 $\hat{V}(t)$ 的表达式, 注意到:

- 在原子尺度上外电磁场场强的空间变化可以忽略.
- 在库仑规范中 (证明见后), 外电磁场的规范势可以选择为 $\mathbf{A} \approx 0$, $\phi \approx -\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(0, t)$.

所以,

$$\hat{V}(t) \approx -e\phi \approx e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(0, t) = -\boldsymbol{\wp} \cdot \mathbf{E}(0, t)$$

式中 $\boldsymbol{\wp} = -e\mathbf{r}$, 它是经典物理意义下电子相对于核的电偶极矩.

倘若原子处于单频交变电磁场中¹,

$$E(0, t) = \mathcal{E} \cos(\omega t)$$

则原子中的电子与此外电磁场的电偶极相互作用的哈密顿算符可表为:

$$\hat{V}(t) = e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(0, t) = e\mathbf{r} \cdot \mathcal{E} \cos(\omega t)$$

亦即,

$$\hat{V}(t) = \hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{F}^\dagger e^{i\omega t}$$

式中:

$$\hat{F} = \hat{F}^\dagger = \frac{1}{2} e(\mathbf{r} \cdot \mathcal{E})$$

所以, 含时的电偶极相互作用属于简谐扰动.

下面研究简谐微扰导致的体系在 $\hat{H}_0$ 的不同本征态间的跃迁概率. 设体系的初态是 $\hat{H}_0$ 的本征态 $|i\rangle$, 一级近似下体系从 $|i\rangle$ 跃迁到 $\hat{H}_0$ 的另一本征态 $|f\rangle$ 的概率幅为:

¹单频交变电磁场的一个特例是平面电磁波.

$$\begin{aligned}
a_f^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau \langle f | \hat{V}(\tau) | i \rangle e^{i\omega_{fi}\tau} \\
&= \frac{1}{i\hbar} \langle f | \hat{F} | i \rangle \int_0^t d\tau e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} + \frac{1}{i\hbar} \langle f | \hat{F}^\dagger | i \rangle \int_0^t d\tau e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} \\
&= \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{fi}-\omega)} \right] \langle f | \hat{F} | i \rangle + \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\hbar(\omega_{fi}+\omega)} \right] \langle f | \hat{F}^\dagger | i \rangle
\end{aligned}$$

点评：

- 在末态能级 $|f\rangle$ 非简并的情形下，

$$\mathcal{P}_{fi}(t) = |a_f^{(1)}(t)|^2$$

即为简谐微扰导致的体系从初态能级 E_i 跃迁到末态能级 E_f 的概率。

- 简谐微扰引起的跃迁概率幅有两个极点：

$$\omega = \pm\omega_{fi} = \pm(E_f - E_i)/\hbar$$

- $\omega = \pm\omega_{fi}$ 称为共振条件, 此情形下 $a_f^{(1)}(t)$ 表达时中某一项的贡献远远大于另一项.
- 不妨设 $\omega > 0$. 如此, $\omega = \omega_{fi}$ 时的跃迁称为共振吸收², 即体系通过简谐微扰从外界获取能量

$$\hbar\omega = E_f - E_i$$

后从初态能级 E_i 跃迁至能量较高的终态能级 E_f . 共振吸收的概率幅可写为:

$$a_f^{(1)}(t) \approx \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\hbar(\omega_{fi} - \omega)} \right] \langle f | \hat{F} | i \rangle$$

相应的跃迁概率为:

$$\mathcal{P}_{fi}(t) = |a_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{|\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2}{\hbar^2} \left\{ \frac{\sin[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)/2} \right\}^2$$

跃迁概率不仅依赖于简谐微扰哈密顿算符 $\hat{H}'(t)$ 在初、终二态间的矩阵元 $\langle f | \hat{F} | i \rangle$, 它也与终态能级 E_f 有关.

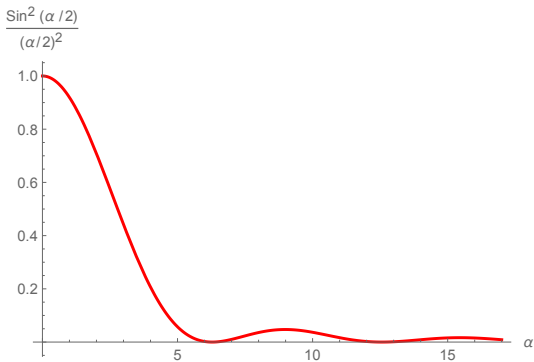
² $\omega = -\omega_{fi}$ 时的跃迁称为共振发射.

$\mathcal{P}_{fi}(t)$ 对于 E_f 的依赖集中体现在含时因子里:

$$\frac{\sin^2(\alpha t/2)}{(\alpha/2)^2}$$

此处,

$$\begin{aligned}\alpha &= \omega_{fi} - \omega \\ &= \frac{E_f - E_i}{\hbar} - \omega \geq 0\end{aligned}$$



- ❶ 含时因子的最大值出现在 $\alpha = 0$ 处, 即共振吸收:

$$\left. \frac{\sin^2(\alpha t/2)}{(\alpha/2)^2} \right|_{\alpha=0} = t^2$$

- ❷ 含时因子第一级主极大的宽度为:

$$\Delta\alpha \sim \frac{2\pi}{t}$$

能量时间的不确定关系：

如前述, 含时微扰从 $t = 0$ 时刻开始起作用.

- 设扰动作用于体系的时间间隔为：

$$\Delta t \sim t$$

- 鉴于含时扰动引起的能级跃迁, 体系在时间间隔 Δt 内并无确定的能量. 扰动引起的体系能量改变估算如下：

$$\Delta E = \hbar \Delta \alpha \sim 2\pi \hbar / t = \frac{h}{t}$$

所以,

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim h$$

若扰动影响的时间较短, 则其引起的体系能级的弥散 (不确定度) 较大. 反之, 若扰动持续的时间很长, 则终态能级的不确定度就很小.

下面研究 $t \rightarrow \infty$ 的极限:

- 此极限相当于含时扰动 $\hat{H}'$ 从 $t = 0$ 时间施加于体系后便不再撤离.
- 借助于数学恒等式,

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{\sin^2(xt)}{\pi t x^2} = \delta(x)$$

我们看到 $t \rightarrow +\infty$ 极限下的跃迁概率与扰动持续的时间间隔成正比:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{fi}(t) \Big|_{t \rightarrow +\infty} &= \frac{|\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\alpha t/2)}{(\alpha/2)^2} \Big|_{t \rightarrow +\infty} \\ &= \frac{|\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2}{\hbar^2} \cdot \pi t \delta(\alpha/2) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \cdot t \end{aligned}$$

此处出现的 $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ 表示跃迁过程必须遵从能量守恒定律.

- 物理上感兴趣的是单位时间内的跃迁概率, 称为**跃迁速率**:

$$w_{fi} = \left. \frac{d}{dt} \mathcal{P}_{fi}(t) \right|_{t \rightarrow +\infty} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

- 欲使 $w_{fi} \neq 0$, 必须有 $E_f = E_i + \hbar\omega$. 倘若体系是金属中的电子, $|f\rangle$ 是自由粒子态

$$E_f = \frac{1}{2}mv^2$$

则此式恰为解释光电效应的方程:

$$\frac{1}{2}mv^2 = \phi + \hbar\omega$$

式中 $\phi = E_i$ 为脱出功. 所以, 光电效应也可以归因于电子的**波动性**³. 这与爱因斯坦把光电效应归因于电磁波的粒子性的见解是不同的.

³W. Lamb and M. Scully, The photoelectric effect without photons, 1968.

终态能级连续分布的情形：

若跃迁过程的终态 $|f\rangle$ 不是离散化的能级, 其能量为连续分布, 则扰动引起的 $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ 跃迁概率为:

$$\mathcal{P}_{fi}(t) = \int |a_f^{(1)}(t)|^2 df$$

式中 df 为体系能量在区间 $(E_f, E_f + dE_f)$ 的终态数目,

$$df = \frac{df}{dE_f} dE_f = \rho(E_f) dE_f, \quad \rho(E_f) := \frac{df}{dE_f}$$

$\rho(E_f)$ 称为终态能级 E_f 的态密度.

对于物理上感兴趣的 $t \rightarrow +\infty$ 极限,

$$|a_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|\hat{F}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \cdot t$$

所以,

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{fi}(t) &= \int |a_f^{(1)}(t)|^2 df \\ &= \frac{2\pi t}{\hbar} \int |\langle f|\hat{F}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \rho(E_f) dE_f \\ &= \frac{2\pi t}{\hbar} |\langle f|\hat{F}|i\rangle|^2 \rho(E_i + \hbar\omega)\end{aligned}$$

跃迁速率为:

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|\hat{F}|i\rangle|^2 \rho(E_i + \hbar\omega)$$

历史上, w_{fi} 的上述表式称为费米黄金规则.

例：氢原子在交变外电场作用下的电离

假设在初始时刻 ($t = 0$) 氢原子处于其基态. 当 $t > 0$, 氢原子持续受到一单频交变电场

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E} \cos(\omega t)$$

的作用. 我们现在使用含时微扰论的一级近似计算氢原子的电离速率. 微扰哈密顿算符为:

$$\hat{V}(t) = e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{F}^\dagger e^{i\omega t}$$

式中,

$$\hat{F} = \hat{F}^\dagger = \frac{1}{2}e(\mathbf{r} \cdot \mathcal{E}) = \frac{1}{2}e\mathcal{E}r\cos\theta$$

最后一步取了球坐标系、并假设外电场沿 z 轴方向极化. 系统初态是基态氢原子中的电子, 其在位置表象中的波函数为:

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

终态是氢原子电离后的自由电子态. 设其动量为 $\mathbf{p}$ 、能量为 $E_f = \mathbf{p}^2/2\mu$, 则其波函数为⁴:

$$\psi_f = \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}\right)$$

精确到含时微扰论的一级修正, 氢原子中的电子从基态到电离态的跃迁概率幅为:

$$\begin{aligned} a_f^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau \langle f | \hat{F} e^{-i\omega\tau} | i \rangle e^{i\omega_f\tau} \\ &= \frac{e\mathcal{E}}{2i\hbar} \langle f | r \cos\theta | i \rangle \int_0^t d\tau e^{i(\omega_f - \omega)\tau} \\ &= -\frac{e\mathcal{E}}{2\hbar} \langle f | r \cos\theta | i \rangle \left[\frac{e^{i(\omega_f - \omega)t} - 1}{(\omega_f - \omega)} \right] \\ &= \frac{e\mathcal{E}}{i\hbar} \langle f | r \cos\theta | i \rangle \left\{ \frac{\sin[(\omega_f - \omega)t/2]}{(\omega_f - \omega)} \right\} e^{i(\omega_f - \omega)t/2} \end{aligned}$$

⁴此处采取了箱归一化条件.

其中的跃迁矩阵元计算如下. 设电离态电子的动量 $\mathbf{p}$ 与 $\mathbf{r}$ 的夹角为 ζ , 则有:

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} = e^{-\frac{i}{\hbar}pr\cos\zeta} = \sum_{n=0}^{+\infty} (2n+1)(-1)^n e^{in\pi/2} j_n(pr/\hbar) P_n(\cos\zeta)$$

此处 $j_n(x)$ 是 n 阶球贝塞尔函数, 它具有性质:

$$j_n(-x) = (-1)^n j_n(x)$$

而 $P_n(x)$ 是 n 阶勒让德多项式. 若以 (θ', ϕ') 和 (θ, ϕ) 分别表示 $\mathbf{p}$ 与 $\mathbf{r}$ 的极角、方位角, 则按球谐函数的加法公式:

$$P_n(\cos\zeta) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^{+n} (-1)^m \mathcal{Y}_{nm}(\theta, \phi) \mathcal{Y}_{nm}^*(\theta', \phi')$$

所以:

$$\begin{aligned} \langle f | r \cos \theta | i \rangle &= \int d^3x \psi_f^* r \cos \theta \psi_i \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi a^3 \Omega}} \int d^3x e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} r \cos \theta e^{-r/a} \end{aligned}$$

$$= \frac{4\pi}{\sqrt{\pi a^3 \Omega}} \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=-n}^{+n} (-1)^{n+m} e^{in\pi/2} \mathcal{Y}_{nm}^*(\theta', \phi') \int d\Omega \cos \theta \mathcal{Y}_{nm}(\theta, \phi) \\ \cdot \int_0^\infty dr r^3 j_n(pr/\hbar) e^{-r/a}$$

因为,

$$\cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \mathcal{Y}_{10}(\theta, \phi), \quad \int d\Omega \mathcal{Y}_{nm}^*(\theta, \phi) \mathcal{Y}_{n',m'}(\theta, \phi) = \delta_{nn'} \delta_{mm'}$$

我们有:

$$\int d\Omega \cos \theta \mathcal{Y}_{nm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \delta_{n1} \delta_{m0}$$

所以,

$$\langle f | r \cos \theta | i \rangle = -i \frac{4\pi}{\sqrt{\pi a^3 \Omega}} \cos \theta' \int_0^\infty dr r^3 j_1(pr/\hbar) e^{-r/a}$$

涉及球贝塞尔函数的积分可以通过 Mathematica 进行：

$$\int_0^{\infty} r^3 j_1(br) e^{-r/a} dr = \frac{8a^5 b}{[(ab)^2 + 1]^3}, \quad (a > 0, b > 0)$$

所以，

$$\langle f | r \cos \theta | i \rangle = -i \frac{32\pi}{\sqrt{\pi a^3 \Omega}} \cos \theta' \frac{a^5 (p/\hbar)}{[(ap/\hbar)^2 + 1]^3}$$

鉴于 θ' 的任意性，电离过程中电子的终态是简并的。

在含时微扰论的一级近似下，氢原子中的电子受交变电场作用从基态跃迁到电离态的概率为：

$$|a_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{e^2 \mathcal{E}^2}{\hbar^2} |\langle f | r \cos \theta | i \rangle|^2 \frac{\sin^2[(\omega_f - \omega)t/2]}{(\omega_f - \omega)^2}$$

所以，

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} |a_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{\pi e^2 \mathcal{E}^2 t}{2\hbar} |\langle f | r \cos \theta | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

电子终态的简并性表明上式并不直接是实验上测得的跃迁概率。

实验上测得的跃迁概率是上述 $|a_f^{(1)}(t)|^2$ 对所有电子终态求和后的结果. 为此须求出电离态的态密度 $\rho(E_f)$.

电子电离态的 $\rho(E)$:

量子力学体系的状态用波函数 ψ 描写, 而经典力学体系的状态用相空间 (x_i, p_j) 中的一个几何点描写. 由于不确定关系的存在,

$$\Delta x_i \Delta p_j \sim h$$

当把量子力学与经典力学相比较时, ψ 所描写的量子态并不能对应于相空间中的一个几何点, 它只能对应于相空间中体积为 h^3 的一个微体积元. 所以, 相空间中某个位置空间体积为 Ω 、动量空间体积为 d^3p 的子空间所对应的量子态数目可以估算为:

$$df = \frac{\mathcal{V} d^3p}{h^3} = \frac{\Omega}{(2\pi\hbar)^3} d^3p = \frac{\Omega}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp d\Omega'$$

最后一步在动量空间采取了球坐标系.

对于处于电离态的自由电子而言,

$$E = \frac{p^2}{2\mu}, \quad \rightsquigarrow p = \sqrt{2\mu E}, \quad dp = \frac{\mu}{\sqrt{2\mu E}} dE$$

所以,

$$\rho(E)dE := df = \frac{\Omega}{(2\pi\hbar)^3} \mu \sqrt{2\mu E} dE d\Omega'$$

即:

$$\rho(E) = \frac{\Omega}{(2\pi\hbar)^3} \mu \sqrt{2\mu E} d\Omega'$$

基态氢原子中电子电离速率实验值的正确理论预言应为:

$$\begin{aligned} w_{fi} &= \frac{\pi e^2 \mathcal{E}^2}{2\hbar} \int |\langle f | r \cos \theta | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \rho(E_f) dE_f \\ &= \frac{\pi^2 e^2 \mathcal{E}^2}{\hbar} \int_0^\infty \frac{(32\pi)^2}{\pi a^3 \Omega} \frac{a^{10} (2\mu E_f)/\hbar^2}{[(2\mu E_f a^2/\hbar^2) + 1]^6} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \\ &\quad \cdot \frac{\Omega}{(2\pi\hbar)^3} \mu \sqrt{2\mu E_f} dE_f \int_0^\pi \cos^2 \theta' \sin \theta' d\theta' \end{aligned}$$

化简得：

$$w_{fi} = \frac{2^8 \mu e^2 \mathcal{E}^2 a^4}{3 \hbar^2} \frac{(2 \mu E_f a^2 / \hbar^2)^{\frac{3}{2}}}{[(2 \mu E_f a^2 / \hbar^2) + 1]^6}$$

此式中, $E_f = E_i + \hbar\omega$, 而

$$E_i = -\frac{e^2}{2a}$$

为基态氢原子中电子的能量.

原子发光物理概述

本节简略地讨论一下原子发光的物理机制 (细节见后). 首先研究平面电磁波与原子中电子的相互作用.

- ① 平面电磁波由横向振荡的电场与磁场组成:

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{B}, \quad \mathbf{E} \cdot \mathbf{B} = 0$$

- ② 若把原子置于外电磁场中, 实验表明原子中的电子主要参与和外电磁场之间的电偶极相互作用:

$$\hat{V}(t) \approx -\boldsymbol{\wp} \cdot \mathbf{E}(0, t) = e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(0, t), \quad \mathbf{E}(0, t) = \mathcal{E} \cos(\omega t)$$

- ③ 在外电磁场作用下, 原子中的电子从初态 $|i\rangle$ 到终态 $|f\rangle$ 的跃迁概率幅具有特点:

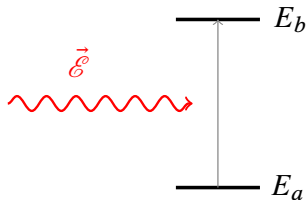
$$a_f^{(1)}(t) \sim \langle f | \hat{V}(t) | i \rangle \sim \langle f | \mathbf{r} \cdot \mathcal{E} | i \rangle = \langle f | x_k | i \rangle \mathcal{E}_k$$

因此, $\langle f | x_k | i \rangle$ ($k = 1, 2, 3$) 常称作原子发光问题的跃迁矩阵元.

三种物理过程

原子的吸收:

设原子中的电子在初始时刻处在低能态 E_a . 受到外电磁波照射后, 电子跃迁到了较高的能态 E_b . 此过程称为原子的吸收.

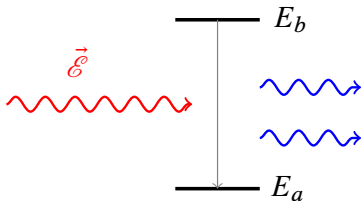


频率为 ω 的单色光 $\mathbf{E}(0, t) = \mathcal{E} \cos(\omega t)$ 引起的原子吸收光子过程发生的跃迁速率为:

$$w_{ba} = \frac{\pi e^2}{2\hbar} |\langle b | x_i | a \rangle \mathcal{E}_i|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega)$$

原子的受激发射：

设原子中的电子在初始时刻处在高能态 E_b . 受到外电磁波照射后, 电子跃迁到了较低的能态 E_a . 此过程称为原子的受激发射.



频率为 ω 的单色光 $\mathbf{E}(0, t) = \mathcal{E} \cos(\omega t)$ 引起的原子受激发射过程发生的跃迁速率为：

$$w_{ab} = \frac{\pi e^2}{2\hbar} |\langle b | x_i | a \rangle \mathcal{E}_i|^2 \delta(E_a - E_b + \hbar\omega) = w_{ba}$$

上式第二个等号解释如下：

$$\begin{aligned} |\langle a|x_i|b\rangle \mathcal{E}_i|^2 &= [\langle a|x_i|b\rangle \mathcal{E}_i] [\langle a|x_j|b\rangle \mathcal{E}_j]^* \\ &= [\langle a|x_i|b\rangle \mathcal{E}_i] \left[\langle b|x_j^\dagger|a\rangle \mathcal{E}_j^* \right] = [\langle a|x_i|b\rangle \mathcal{E}_i] [\langle b|x_j|a\rangle \mathcal{E}_j] \end{aligned}$$

此结果关于 $|a\rangle$ 与 $|b\rangle$ 的互换具有对称性, 所以：

$$|\langle a|x_i|b\rangle \mathcal{E}_i|^2 = |\langle b|x_i|a\rangle \mathcal{E}_i|^2$$

点评：

- 原子的受激发射是一个纯粹的量子力学过程, 超越了经典物理学的直觉想象.
- 受激发射是激光技术的物理基础之一. 设想介质中数目巨大的原子均处在高能级. 若用一个光子在此介质中诱发原子的受激发射, 就会产生连锁反应 (获得数目巨大的同频光子), 这就是激光.

- 但由统计力学知: 介质处于温度为 T 的热平衡状态时, 介质中的处在能量为 E_m 的能量本征态 $|m\rangle$ 上的原子数目 N_m 与玻尔兹曼因子成正比,

$$N_m \sim \exp(-E_m/k_B T)$$

激光的产生并不是一件平庸的事情.

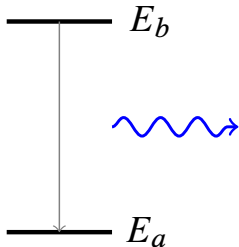
- 原子吸收与受激发射的跃迁概率完全相同:

$$w_{ab} = w_{ba}$$

- 提出原子受激发射概念的第一人是爱因斯坦. 历史上, 爱因斯坦为了从热力学理论出发推导出黑体辐射的普朗克公式, 被迫“发明”了受激发射.
- 除了吸收与受激发射外, 爱因斯坦还提出了原子会自发发射光子的新概念.

原子的自发发射:

处于高能态上的原子会向低能态自动跃迁, 并发射一个光子. 这种过程称为原子的自发发射.



- ① 原子的自发发射无须外电磁波的激励.
- ② 只有在量子化电磁场理论的基础上才可以理解自发发射的物理机制.
原子的自发发射是由量子化电磁场的真空能催生的.
- ③ 原子自发发射的跃迁速率为:

$$\mathcal{A}_{ab} \sim \frac{4\omega_{ba}^3}{3\hbar c^3} \langle a|x_i|b\rangle \langle b|x_i|a\rangle, \quad \omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$$

此式可从爱因斯坦的原子发光旧量子论推出.

原子辐射问题的选择定则

原子发光问题中跃迁速率的计算, 常常归结为计算跃迁矩阵元:

$$\langle a|x_i|b\rangle, \quad (i = 1, 2, 3)$$

- ① 鉴于跃迁过程中原子与光子构成的体系须服从若干守恒定律, 并不是任意两个能量本征态 $|a\rangle$ 与 $|b\rangle$ 之间均可以发生跃迁. 换言之, 跃迁矩阵元 $\langle a|x_i|b\rangle$ 只对某些特殊的 $|a\rangle$ 与 $|b\rangle$ 才取非零值.
- ② 以氢原子或者类氢离子为例, 现在考察 $\langle a|r|b\rangle$ 的非零条件. 此情形中⁵, $|a\rangle = |n'l'm'\rangle$, $|b\rangle = |nlm\rangle$. 跃迁矩阵元

$$\langle n'l'm'|x_i|nlm\rangle$$

的非零条件常称为原子发光问题的选择定则.

⁵暂时忽略电子的自旋.

有关 m 与 m' 的选择定则:

注意到 $\mathbf{r} = x_i \mathbf{e}_i$ 是矢量算符,

$$[L_i, x_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} x_k$$

以及跃迁发生前后原子中电子所处的量子态 $|nlm\rangle$ 与 $|n'\ell m'\rangle$ 均是 L_3 的本征态, 我们有:

$$\begin{aligned} i\hbar \epsilon_{3jk} \langle n'\ell m' | x_k | nlm \rangle &= \langle n'\ell m' | [L_3, x_j] | nlm \rangle \\ &= \langle n'\ell m' | L_3 x_j | nlm \rangle - \langle n'\ell m' | x_j L_3 | nlm \rangle \\ &= [\langle nlm | x_j L_3 | n'\ell m' \rangle]^* - \langle n'\ell m' | x_j L_3 | nlm \rangle \\ &= (m' - m) \hbar \langle n'\ell m' | x_j | nlm \rangle \end{aligned}$$

在此式中分别取裸指标 $j = 1, 2, 3$, 可得:

$$\begin{aligned} (m' - m) \langle n'\ell m' | x_3 | nlm \rangle &= 0 \\ (m' - m + 1)(m' - m - 1) \langle n'\ell m' | x_j | nlm \rangle &= 0, \quad (j = 1, 2) \end{aligned}$$

所以,

除非 $\Delta m = \pm 1$ 或0, 否则没有跃迁发生.

此选择定则背后的物理是体系的总角动量第三分量守恒定律: 跃迁过程中原子中电子失去或者获得的角动量等于光子获得或者失去的角动量.

有关 l 与 l' 的选择定则:

首先推导如下对易关系:

$$[L^2, [L^2, x_i]] = 2\hbar^2(x_i L^2 + L^2 x_i)$$

注意到,

$$\begin{aligned}[L^2, x_i] &= [L_j L_j, x_i] = i\hbar \epsilon_{jik}(L_j x_k + x_k L_j) \\ &= i\hbar \epsilon_{jik}[L_j, x_k] + 2i\hbar \epsilon_{jik} x_k L_j \\ &= \hbar^2 \epsilon_{ijk} \epsilon_{mjk} x_m + 2i\hbar \epsilon_{ijk} x_j L_k \\ &= 2\hbar^2 x_i + 2i\hbar \epsilon_{ijk} x_j L_k\end{aligned}$$

我们有：

$$\begin{aligned}[L^2, [L^2, x_i]] &= [L^2, 2\hbar^2 x_i + 2i\hbar\epsilon_{ijk}x_j L_k] \\&= 2\hbar^2 [L^2, x_i] + 2i\hbar\epsilon_{ijk} [L^2, x_j] L_k \\&= 2\hbar^2 [L^2, x_i] + 2i\hbar\epsilon_{ijk} \left(2\hbar^2 x_j + 2i\hbar\epsilon_{jmn}x_m L_n \right) L_k \\&= 2\hbar^2 [L^2, x_i] + 2\hbar^2 \left(2\hbar^2 x_i + 2i\hbar\epsilon_{ijk}x_j L_k \right) - 4\hbar^4 x_i \\&\quad + 4\hbar^2 \epsilon_{jik}\epsilon_{jmn}x_m L_n L_k \\&= 4\hbar^2 [L^2, x_i] - 4\hbar^4 x_i + 4\hbar^2 \left(\delta_{im}\delta_{kn} - \delta_{in}\delta_{km} \right) x_m L_n L_k \\&= 4\hbar^2 \left(L^2 x_i - x_i L^2 \right) - 4\hbar^4 x_i + 4\hbar^2 x_i L^2 - 4\hbar^2 x_j L_i L_j \\&= 4\hbar^2 L^2 x_i - 4\hbar^4 x_i - 4\hbar^2 x_j [L_i, L_j] - 4\hbar^2 x_j L_j L_i \\&= 4\hbar^2 L^2 x_i - 2\hbar^2 \left(2\hbar^2 x_i + 2i\hbar\epsilon_{ijk}x_j L_k \right) \\&= 4\hbar^2 L^2 x_i - 2\hbar^2 [L^2, x_i] = 2\hbar^2 \left(L^2 x_i + x_i L^2 \right)\end{aligned}$$

倒数第三步使用了恒等式 $x_j L_j = 0$. 证毕.

现在求上述对易关系在氢原子的两个定态 $|nlm\rangle$ 与 $|n'l'm'\rangle$ 间的矩阵元. 此二定态均为 L^2 算符的本征态, 所以:

$$\langle n'l'm'|2\hbar^2(L^2x_i + x_iL^2)|nlm\rangle = 2\hbar^4[l'(l'+1) + l(l+1)]\langle n'l'm'|x_i|nlm\rangle$$

另一方面,

$$\begin{aligned}\langle n'l'm'|[L^2, [L^2, x_i]]|nlm\rangle &= \langle n'l'm'|\{L^2[L^2, x_i] - [L^2, x_i]L^2\}|nlm\rangle \\ &= \hbar^2[l'(l'+1) - l(l+1)]\langle n'l'm'|[L^2, x_i]|nlm\rangle \\ &= \hbar^4[l'(l'+1) - l(l+1)]^2\langle n'l'm'|x_i|nlm\rangle\end{aligned}$$

对易关系

$$[L^2, [L^2, x_i]] = 2\hbar^2(x_iL^2 + L^2x_i)$$

的成立意味着:

$$\begin{aligned}0 &= \left\{ [l'(l'+1) - l(l+1)]^2 - 2[l'(l'+1) + l(l+1)] \right\} \langle n'l'm'|x_i|nlm\rangle \\ &= (l' - l - 1)(l' - l + 1)(l' + l)(l' + l + 2) \langle n'l'm'|x_i|nlm\rangle\end{aligned}$$

所以, 跃迁矩阵元 $\langle n' l' m' | x_i | n l m \rangle$ 取非零值对角量子数提出的限制条件是,

- 或者:

$$\Delta l = l' - l = \pm 1$$

- 或者:

$$l' = l = 0$$

但 $l' = l = 0$ 情形下的跃迁不可能发生. $l' = l = 0$ 意味着原子在跃迁前后所处的状态分别是 $|n00\rangle$ 和 $|n'00\rangle$. 如此态矢量在位置表象中对应的波函数分别是:

$$\psi_{n00} = \Psi_{n0}(r) \mathcal{Y}_{00}(\theta, \phi), \quad \mathcal{Y}_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}.$$

所以,

$$\langle n'00 | r | n00 \rangle \sim \alpha k \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta + \beta i \int_0^{2\pi} \cos \phi d\phi + \gamma j \int_0^{2\pi} \sin \phi d\phi = 0$$

所以,角量子数 l 的选择定则是:

除非 $\Delta l = \pm 1$, 否则没有跃迁发生.

原子与辐射电磁场的相互作用

含时微扰论的一个重要应用是研究原子中的电子与辐射电磁场之间的相互作用, 从而建立原子的发光理论. 我们首先构造体系的哈密顿算符.

- 为简单起见, 仅考虑碱金属原子. 设只有一个电子参与了与辐射电磁场的相互作用. 如此, 辐射电磁场未介入时, 体系的哈密顿算符为:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \hat{V}_0(r)$$

- 施加了辐射电磁场之后, 体系的哈密顿算符改变为:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \left[\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(r, t) \right]^2 - e\phi(r, t) + \hat{V}_0(r) \\ &= \hat{H}_0 - e\phi(r, t) + \frac{e}{2\mu c} [2\mathbf{A}(r, t) \cdot \hat{\mathbf{p}} - i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}(r, t)] + \frac{e^2}{2\mu c^2} [\mathbf{A}(r, t)]^2\end{aligned}$$

式中 $\mathbf{A}(r, t)$ 与 $\phi(r, t)$ 是辐射电磁场的规范势.

取库仑规范,

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0$$

以及 $\phi(\mathbf{r}, t) = 0$ 、并忽略 $\hat{H}$ 中与电磁相互作用无关的 $[\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2$ 项⁶, 我们有:

$$\hat{H} \approx \hat{H}_0 + \frac{e}{\mu c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{\mathbf{P}}$$

亦即:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$$

此式右端第二项

$$\hat{V}(t) = \frac{e}{\mu c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{\mathbf{P}}$$

描写了辐射电磁场与碱金属原子中价电子之间的电磁相互作用. 我们将在含时微扰论的框架内讨论它所能造成的原子在不同能级之间的跃迁.

- ① 接下来的处理方案有两种: 或者把 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ 看做经典的矢量场, 或者将其视为量子力学意义下的力学量算符.

⁶此项仅仅反映辐射电磁场本身的性质.

辐射电磁场的经典处理

遵循经典电动力学, 库仑规范 ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$) 中电磁势服从微分方程组:

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c} \mathbf{J}_T, \quad \nabla^2 \phi = -4\pi\rho$$

辐射电磁场存在于远离源电荷电流分布的区域. 因此,

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0, \quad \nabla^2 \phi = 0$$

如果把辐射电磁场看做是极化矢量为 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 、波矢为 $\mathbf{k} = kn$ 的一系列平面电磁波 ($k = \omega/c$), 则有:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_0 \boldsymbol{\varepsilon} \left[e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right], \quad \phi(\mathbf{r}, t) = 0$$

A_0 是矢势的波幅, 待定. 因为 $\nabla e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \pm i\mathbf{k} e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, 库仑规范条件意味着:

$$\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = 0$$

辐射电磁场的电场强度与磁感应强度分布是:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \frac{i\omega}{c} A_0 \boldsymbol{\varepsilon} \left[e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right] \\ \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A} = i(\mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}) A_0 \left[e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right] \end{aligned}$$

所以, 当我们把辐射电磁场看做平面电磁波后, 它是 *TEM*, 其电场强度与磁感应强度具有相同的波幅:

$$\mathbf{B} = \mathbf{n} \times \mathbf{E}, \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{E} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{B} = 0, \quad |\mathbf{E}| = |\mathbf{B}|$$

能量体密度的瞬时值为:

$$u = \frac{|\mathbf{E}|^2 + |\mathbf{B}|^2}{8\pi} = \frac{\omega^2}{\pi c^2} |A_0|^2 \sin^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

求其在一个周期内的平均值, 有:

$$\langle u \rangle = \frac{\omega^2}{2\pi c^2} |A_0|^2$$

倘若此辐射电磁场可以看做量子物理意义下的一个光子, 则其能量为 $\hbar\omega$. 进而:

$$\langle u \rangle = \frac{\hbar\omega}{\Omega}$$

此处 Ω 是辐射电磁场占据空间的体积. 所以,

$$\frac{\hbar\omega}{\Omega} = \frac{\omega^2}{2\pi c^2} |A_0|^2 \quad \rightsquigarrow \quad |A_0| = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega\Omega}}$$

我们最终把辐射电磁场的矢势分布表达为:

$$A(r, t) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega\Omega}} \epsilon \left[e^{i(k \cdot r - \omega t)} + e^{-i(k \cdot r - \omega t)} \right]$$

因此, 此辐射电磁场与原子中的电子发生电磁相互作用的哈密度算符属于简谐扰动:

$$\hat{V}(t) = \frac{e}{\mu c} A(r, t) \cdot \hat{P} = \frac{e}{\mu c} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega\Omega}} \left[e^{i(k \cdot r - \omega t)} + e^{-i(k \cdot r - \omega t)} \right] \epsilon \cdot \hat{P}$$

注意相互作用哈密顿算符 $\hat{V}(t)$ 中的因子 $\exp[\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}]$:

- ① 在原子尺度上 ($a \sim 10^{-10}$ 米), 对于波长在可见光或者紫外光范围内的电磁辐射场而言, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ 是一个无量纲小量

$$|\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}| \leq kr \sim \frac{2\pi a}{\lambda} \sim \frac{10^{-10}}{10^{-6}} \sim 10^{-3}$$

此时所谓的电偶极近似有效, 即可取 $\exp[\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] \approx 1$. 从而,

$$A(\mathbf{r}, t) \approx A(t) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega\Omega}} \boldsymbol{\varepsilon} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})$$

简谐扰动哈密顿算符可简化为:

$$\hat{V}(t) = \hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{F}^\dagger e^{i\omega t}$$

式中,

$$\hat{F} = \hat{F}^\dagger = \frac{e}{\mu c} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega\Omega}} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{P}}$$

$\hat{F}$ 与 $\hat{F}^\dagger$ 在 $\hat{H}_0$ 的两个本征态 $|\psi_i\rangle$ 与 $|\psi_f\rangle$ 之间的矩阵元是:

$$\langle\psi_f|\hat{F}|\psi_i\rangle = \langle\psi_f|\hat{F}^\dagger|\psi_i\rangle = \frac{e}{\mu c} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega\Omega}} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \langle\psi_f|\hat{\mathbf{P}}|\psi_i\rangle$$

● 注意到

$$[\hat{x}_i, \hat{H}_0] = \left[\hat{x}_i, \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \hat{V}_0(r) \right] = \frac{i\hbar}{\mu} \hat{p}_i$$

亦即:

$$\hat{\mathbf{P}} = -\frac{i\mu}{\hbar} [\hat{\mathbf{r}}, \hat{H}_0]$$

再结合 $\hat{H}_0$ 的本征值方程 $\hat{H}_0 |\psi_a\rangle = E_a |\psi_a\rangle$, 我们看到原子发光问题的跃迁矩阵元出现了:

$$\langle\psi_f|\hat{\mathbf{P}}|\psi_i\rangle = i\mu\omega_{fi} \langle\psi_f|\hat{\mathbf{r}}|\psi_i\rangle$$

式中,

$$\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$$

所以,

$$\langle \psi_f | \hat{F} | \psi_i \rangle = \langle \psi_f | \hat{F}^\dagger | \psi_i \rangle = ie \omega_{fi} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega\Omega}} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \langle \psi_f | \hat{\mathbf{r}} | \psi_i \rangle$$

设 $\hat{H}_0$ 具有两个能级 E_a 与 E_b , 且 $E_b > E_a$. 则频率为 ω 、极化矢量为 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 的辐射电磁场引起的

- ① 原子吸收一个光子进而从低能级 E_a 跃迁到高能级 E_b 的 **吸收过程** 发生的跃迁速率为:

$$w_{ba} = \frac{4\pi^2 e^2 \omega_{ba}^2}{\omega\Omega} |\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \langle \psi_b | \hat{\mathbf{r}} | \psi_a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega)$$

- ② 原子从高能级 E_b 跃迁到低能级 E_a 并放出一个光子的 **受激发射过程** 发生的跃迁速率为:

$$w_{ab} = \frac{4\pi^2 e^2 \omega_{ab}^2}{\omega\Omega} |\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \langle \psi_a | \hat{\mathbf{r}} | \psi_b \rangle|^2 \delta(E_a - E_b + \hbar\omega)$$

- ③ 显然有:

$$w_{ab} = w_{ba}$$

2:

为什么称 $e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1$ 为电偶极近似?

我们知道, 含时薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla + \frac{ie}{\hbar c} \mathbf{A} \right)^2 \psi - e\phi \psi + V_0(\mathbf{r})\psi$$

具有局域规范变换

$$\psi' = \psi \exp \left[-\frac{ie}{\hbar c} \chi(\mathbf{r}, t) \right], \quad \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \chi(\mathbf{r}, t), \quad \phi' = \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \chi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

下的不变性. 在库仑规范中, 辐射电磁场的规范势可取为

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega\Omega}} \boldsymbol{\epsilon} \left[e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \right], \quad \phi(\mathbf{r}, t) = 0$$

倘若 $e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1$, 此矢势近似地仅依赖于时间参数:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \approx \mathbf{A}(t) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega\Omega}} \boldsymbol{\epsilon} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})$$

因此, 我们可以把规范函数 $\chi(r, t)$ 选择为

$$\chi(r, t) = -\mathbf{r} \cdot \mathbf{A}(t)$$

通过规范变换重新定义辐射电磁场的规范势:

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\chi = 0$$

$$\phi' = \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \chi}{\partial t} = \frac{\mathbf{r}}{c} \cdot \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t)$$

规范变换后的哈密顿算符是:

$$\begin{aligned}\hat{H}' &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla + \frac{ie}{\hbar c} \mathbf{A}' \right)^2 - e\phi' + V_0(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t) + V_0(\mathbf{r}) \\ &= \hat{H}_0 + \hat{V}'(t)\end{aligned}$$

式中 $\hat{V}'(t)$ 可解释为电偶极子 $\wp = -e\mathbf{r}$ 与外电场之间的相互作用势能:

$$\hat{V}'(t) = e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t) = -\wp \cdot \mathbf{E}(t)$$

电磁场的量子化

为了实现自由电磁场场的量子化,我们首先在远离场源的区域中把经典的自由电磁场表达为一系列电磁振子的集合. 采取库仑规范,则自由电磁场的场强皆取决于矢势分布:

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

而矢势分布满足波动方程与库仑规范条件:

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0$$

- 波动方程允许存在平面波特解.
- 场强与矢势的关系要求矢势必须为时空坐标的实函数.
- 库仑规范条件的成立意味着矢势 $\mathbf{A}$ 仅有两个独立的方向.

所以,在库仑规范中自由电磁场的矢势可以一般性地表为:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \epsilon_{\lambda}(\mathbf{k}) \left[a_{\lambda}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} + a_{\lambda}^*(\mathbf{k}) e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right]$$

如此,

$$\begin{aligned} E(\mathbf{r}, t) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial A(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \\ &= \frac{i}{c\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda}(\mathbf{k}) \omega_{\mathbf{k}} \left[a_{\lambda}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} - a_{\lambda}^*(\mathbf{k}) e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right] \\ B(\mathbf{r}, t) &= \nabla \times A \\ &= \frac{i}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 [\mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda}(\mathbf{k})] \left[a_{\lambda}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} - a_{\lambda}^*(\mathbf{k}) e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right] \end{aligned}$$

区域 Ω 内电磁场的总能量为:

$$H_{\text{EM}} = \frac{1}{8\pi} \int d^3x [E^2(\mathbf{r}, t) + B^2(\mathbf{r}, t)] = \frac{\Omega \hbar^2}{8\pi c^4} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \omega_{\mathbf{k}}^2 a_{\lambda}^*(\mathbf{k}) a_{\lambda}(\mathbf{k})$$

在推导上式最后的表达式时, 我们使用了恒等式 $\omega_{\mathbf{k}} = ck$ 和极化矢量满足的代数关系

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\sigma}(\mathbf{k}) = \delta_{\lambda\sigma}, \quad \boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{k} = 0$$

现在以矢势中的叠加系数 $a_{\lambda}(\mathbf{k})$ 和 $a_{\lambda}^*(\mathbf{k})$ 为动力学变量把自由电磁场看做一个动力学体系. 倘若把此动力学体系的动力学变量实数化:

$$Q_{\lambda}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar}{4c^2} \sqrt{\frac{\Omega}{\pi}} [a_{\lambda}(\mathbf{k}) + a_{\lambda}^*(\mathbf{k})], \quad P_{\lambda}(\mathbf{k}) = -\frac{i\hbar}{4c^2} \sqrt{\frac{\Omega}{\pi}} \omega_k [a_{\lambda}(\mathbf{k}) - a_{\lambda}^*(\mathbf{k})]$$

亦即,

$$a_{\lambda}(\mathbf{k}) = \frac{2c^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\Omega}} \left[Q_{\lambda}(\mathbf{k}) + i \frac{P_{\lambda}(\mathbf{k})}{\omega_k} \right], \quad a_{\lambda}^*(\mathbf{k}) = \frac{2c^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\Omega}} \left[Q_{\lambda}(\mathbf{k}) - i \frac{P_{\lambda}(\mathbf{k})}{\omega_k} \right]$$

则可把自由电磁场的总能量表达为一系列正则坐标为 $Q_{\lambda}(\mathbf{k})$ 、正则动量为 $P_{\lambda}(\mathbf{k})$ 且彼此独立的电磁振子的能量之和:

$$H_{\text{EM}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \left[\frac{1}{2} P_{\lambda}^2(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \omega_k^2 Q_{\lambda}^2(\mathbf{k}) \right]$$

为了建立电磁场的量子理论, 我们在 H_{EM} 中用量子化电磁场态矢量空间的厄米算符 $\hat{Q}_{\lambda}(\mathbf{k})$ 、 $\hat{P}_{\lambda}(\mathbf{k})$ 替代 $Q_{\lambda}(\mathbf{k})$ 与 $P_{\lambda}(\mathbf{k})$:

$$\hat{H}_{\text{EM}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \left[\frac{1}{2} \hat{P}_{\lambda}^2(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{k}}^2 \hat{Q}_{\lambda}^2(\mathbf{k}) \right]$$

并称之为电磁场的哈密顿算符。电磁场的粒子性要求厄米算符 $\hat{Q}_{\lambda}(\mathbf{k})$ 、 $\hat{P}_{\lambda}(\mathbf{k})$ 服从对易关系：

$$\left[\hat{Q}_{\lambda}(\mathbf{k}), \hat{P}_{\sigma}(\mathbf{q}) \right] = i\hbar \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \delta_{\lambda\sigma}$$

等价地，

$$\hat{H}_{\text{EM}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \left[\hat{N}_{\lambda}(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_{\mathbf{k}}$$

式中

$$\hat{N}_{\lambda}(\mathbf{k}) = \hat{a}_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}) \hat{a}_{\lambda}(\mathbf{k})$$

是厄米算符，而

$$\hat{a}_{\lambda}(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\hbar}} \hat{Q}_{\lambda}(\mathbf{k}) + i \frac{\hat{P}_{\lambda}(\mathbf{k})}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}}, \quad \hat{a}_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\hbar}} \hat{Q}_{\lambda}(\mathbf{k}) - i \frac{\hat{P}_{\lambda}(\mathbf{k})}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}}$$

服从对易关系：

$$[\hat{a}_\lambda(\mathbf{k}), \hat{a}_\sigma^\dagger(\mathbf{q})] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}}\delta_{\lambda\sigma}, \quad [\hat{a}_\lambda(\mathbf{k}), \hat{a}_\sigma(\mathbf{q})] = [\hat{a}_\lambda^\dagger(\mathbf{k}), \hat{a}_\sigma^\dagger(\mathbf{q})] = 0$$

由此不难证明：

$$\hat{N}_\lambda(\mathbf{k}) |n_\lambda(\mathbf{k})\rangle = n_\lambda(\mathbf{k}) |n_\lambda(\mathbf{k})\rangle, \quad n_\lambda(\mathbf{k}) = 0, 1, 2, \dots$$

且，

$$\begin{aligned}\hat{a}_\lambda(\mathbf{k}) |n_\lambda(\mathbf{k})\rangle &= \sqrt{n_\lambda(\mathbf{k})} |n_\lambda(\mathbf{k}) - 1\rangle \\ \hat{a}_\lambda^\dagger(\mathbf{k}) |n_\lambda(\mathbf{k})\rangle &= \sqrt{n_\lambda(\mathbf{k}) + 1} |n_\lambda(\mathbf{k}) + 1\rangle\end{aligned}$$

因此，厄米算符 $\hat{N}_\lambda(\mathbf{k})$ 诠释为波矢为 $\mathbf{k}$ 、极化为 $\boldsymbol{\epsilon}_\lambda(\mathbf{k})$ 的光子的粒子数算符，而非厄米算符 $\hat{a}_\lambda(\mathbf{k})$ 与 $\hat{a}_\lambda^\dagger(\mathbf{k})$ 分别诠释为光子的消灭与产生算符。

- $\hat{N}_\lambda(\mathbf{k})$ 属于零本征值的本征态 $|0\rangle$ 称为真空态，属于非零本征值 $n_\lambda(\mathbf{k})$ 的本征态 $|n_\lambda(\mathbf{k})\rangle$ 称为 $n_\lambda(\mathbf{k})$ 光子态。二者的关系是：

$$|n_\lambda(\mathbf{k})\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_\lambda(\mathbf{k})!}} \left[\hat{a}_\lambda^\dagger(\mathbf{k}) \right]^{n_\lambda(\mathbf{k})} |0\rangle$$

- 电磁场的总能量

$$E_{\text{EM}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \left[n_{\lambda}(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_{\mathbf{k}}$$

诠释为各种不同波矢、不同极化的光子能量之和, 再加上 (无穷大) 的真空能:

$$E_0 = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}}$$

- 电磁场量子化后, 库仑规范中的矢势变成了量子化电磁场态矢量空间中的厄米算符:

$$\hat{A}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \frac{\varepsilon_{\lambda}(\mathbf{k})}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}}} \left[\hat{a}_{\lambda}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} + \hat{a}_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}) e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right]$$

原子中的电子与量子化电磁场之间的相互作用哈密顿算符

$$\hat{V}(t) = \frac{e}{\mu c} \hat{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{\mathbf{P}}$$

仍属于简谐扰动.

取电偶极近似, $\exp(\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \approx 1$, 则有:

$$\hat{V}(t) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \left[\hat{v}_{\lambda}(\mathbf{k}) e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} + \hat{v}_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}) e^{i\omega_{\mathbf{k}} t} \right]$$

式中,

$$\hat{v}_{\lambda}(\mathbf{k}) = \frac{e}{\mu} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\Omega\omega_{\mathbf{k}}}} \hat{a}_{\lambda}(\mathbf{k}) \boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{P}}, \quad \hat{v}_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}) = \frac{e}{\mu} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\Omega\omega_{\mathbf{k}}}} \hat{a}_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}) \boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{P}}$$

分别描写原子吸收一个光子和发射一个光子的过程. 对于原子吸收一个光子的过程, 体系的初末态分别为

$$|\Psi_i\rangle = |\psi_i\rangle |n_{\lambda}(\mathbf{k})\rangle, \quad |\Psi_f\rangle = |\psi_f\rangle |n_{\lambda}(\mathbf{k}) - 1\rangle$$

相互作用哈密顿算符在初末态之间的矩阵元是:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f | \hat{V}(t) | \Psi_i \rangle &= \langle \Psi_f | \hat{v}_{\lambda}(\mathbf{k}) | \Psi_i \rangle \\ &= \frac{e}{\mu} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\Omega\omega_{\mathbf{k}}}} \langle n_{\lambda}(\mathbf{k}) - 1 | \hat{a}_{\lambda}(\mathbf{k}) | n_{\lambda}(\mathbf{k}) \rangle \langle \psi_f | \boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{P}} | \psi_i \rangle \end{aligned}$$

亦即：

$$\langle \Psi_f | \hat{V}(t) | \Psi_i \rangle = \frac{e}{\mu} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\Omega\omega_k}} \sqrt{n_\lambda(k)} \langle \psi_f | \epsilon_\lambda(k) \cdot \hat{P} | \psi_i \rangle$$

显然，如果初态无光子（即无外电磁场）， $n_\lambda(k) = 0$ ，则原子吸收过程不会发生。

对于原子发射一个光子的过程，体系的初末态分别为

$$|\Psi_i\rangle = |\psi_i\rangle |n_\lambda(k)\rangle, \quad |\Psi_f\rangle = |\psi_f\rangle |n_\lambda(k) + 1\rangle$$

相互作用哈密顿算符在初末态之间的矩阵元是：

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f | \hat{V}(t) | \Psi_i \rangle &= \langle \Psi_f | \hat{v}_\lambda^\dagger(k) | \Psi_i \rangle \\ &= \frac{e}{\mu} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\Omega\omega_k}} \langle n_\lambda(k) + 1 | \hat{a}_\lambda^\dagger(k) | n_\lambda(k) \rangle \langle \psi_f | \epsilon_\lambda(k) \cdot \hat{P} | \psi_i \rangle \\ &= \frac{e}{\mu} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\Omega\omega_k}} \sqrt{n_\lambda(k) + 1} \langle \psi_f | \epsilon_\lambda(k) \cdot \hat{P} | \psi_i \rangle \end{aligned}$$

与原子吸收过程不同,即使初态无光子(即无外电磁场), $n_{\lambda}(\mathbf{k}) = 0$, 原子仍有一定的概率向外发射光子:

$$\langle \Psi_f | \hat{V}(t) | \Psi_i \rangle_{\text{自发发射}} = \frac{e}{\mu} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\Omega\omega_k}} \langle \psi_f | \boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{P}} | \psi_i \rangle$$

这就是原子的自发发射过程.

量子力学

Chapter 11. 弹性散射

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院

hyang@ustc.edu.cn

December 25, 2023

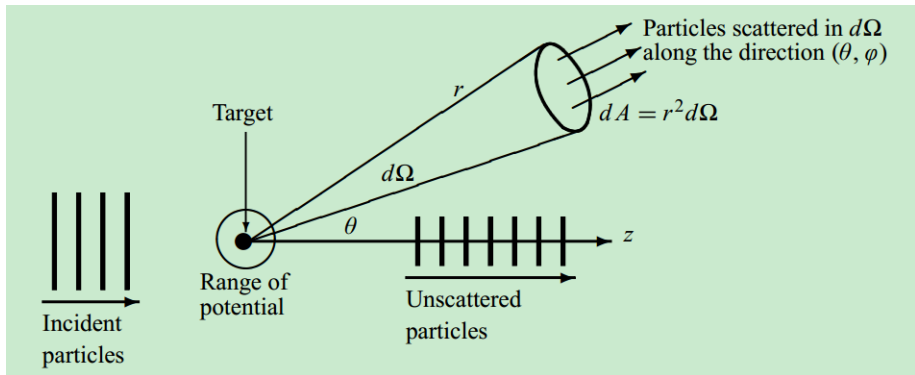
目录

- ① 弹性散射的一般性描述
 - 微分散射截面
- ② 分波法
 - 分波相移的近似计算公式
- ③ 李普曼-许温格方程
 - 弹性散射的格林函数
 - 玻恩近似
 - 库仑散射与卢瑟福微分散射截面
- ④ 相对论性量子力学简介
 - 正则量子化
 - Klein-Gordon 方程
 - Dirac 方程

一般性描述:

散射又称作量子碰撞。它是研究微观粒子运动规律、相互作用以及它们的内部结构的基础,在亚原子物理学的发展中占有举足轻重的地位。

在散射实验中,具有确定动量的粒子沿确定的方向射向靶粒子、受到靶粒子的作用后发生偏转。这就是散射的基本物理图像。



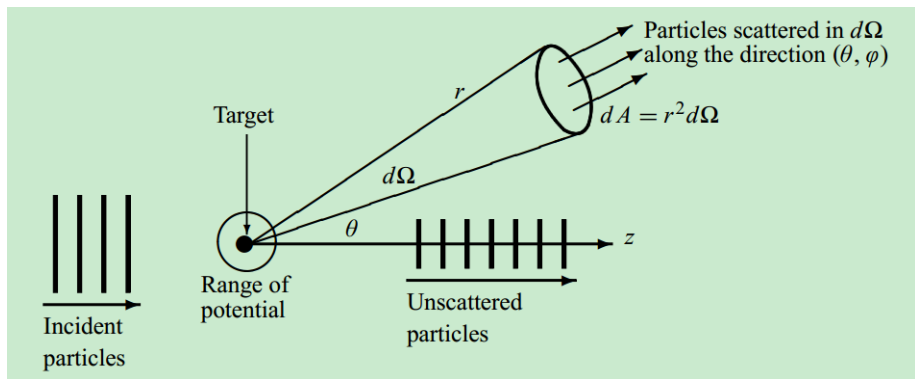
提醒：

- ❶ 入射粒子与靶粒子的相互作用只在空间一个小区域中才比较显著. 因此, 入射粒子与出射粒子均处于自由粒子态¹.
- ❷ 如果在散射过程中, 入射粒子和靶粒子之间没有发生能量的传递、因而二者的相对运动能量没有发生变化, 则称这种散射为弹性散射. 否则即为非弹性散射.

本课程仅考虑弹性散射.

¹散射过程实际上是由于空间小区域中的相互作用导致的粒子从一个自由粒子态向另一个自由粒子态的跃迁.

散射的实验资料:



取入射粒子的入射方向为 z 轴, 入射粒子的概率流密度矢量为:

$$\mathbf{J}_i = J_i \hat{k}$$

因为靶粒子的作用, 粒子将会沿各个方向被散射. 它在单位时间内沿 (θ, ϕ) 方向的立体角 $d\Omega$ 出射的概率

$$dP \sim J_i d\Omega$$

把上式写为等式, 即有:

$$dP = \sigma(\theta, \phi) J_i d\Omega$$

比例系数 $\sigma(\theta, \phi)$ 具有面积的量纲, 故散射理论中常称其为微分散射截面.

- ① $\sigma(\theta, \phi)$ 是散射实验的可观测物理量之一, 它就是散射问题中的实验资料.

设入射粒子的动能为 E , 其初态波函数为动量的本征函数:

$$\psi_i = e^{ikz}$$

此处 $k = \sqrt{2\mu E}/\hbar$.

进入到靶粒子势场 $V(r)$ 的有效力程之后, 出射粒子的行为由如下薛定谔方程决定 (弹性散射):

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + V(r) \psi = E \psi$$

- ① 散射理论的重要任务之一就是要设法把散射截面等观测量与反映相互作用 $V(r)$ 及粒子内部结构的薛定谔方程的解 ψ 联系起来.

下面开始研究这种联系的具体形式.

- ① 实验上观测微分散射截面都是在远离靶粒子的地点进行的. 因此, $\sigma(\theta, \phi)$ 应由薛定谔方程在 $r = |\mathbf{r}| \rightsquigarrow \infty$ 极限下的渐近行为所决定.

设靶粒子提供的相互作用有效势能具有球对称性, $V(\mathbf{r}) = V(r)$, 且 $V(r)|_{r \rightarrow \infty} = 0$. 如此, 定态薛定谔方程的解可在球坐标系里表达为:

$$\psi = \mathcal{R}(r) \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \phi)$$

其中径向波函数 $\mathcal{R}(r)$ 在 $r \rightsquigarrow \infty$ 情形下近似地满足

$$E\mathcal{R} \approx -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mathcal{R}}{dr} \right)$$

令 $\mathcal{R}(r) = u(r)/r$, 不难看到:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + k^2 u \approx 0, \quad \rightsquigarrow u(r) = Ae^{ikr} + Be^{-ikr}$$

计及散射问题的物理图像, 应取积分常数 $B = 0$.

因此, 薛定谔方程的散射解在 $r \rightsquigarrow \infty$ 处的渐近行为可表达为:

$$\psi(r, \theta, \phi) \Big|_{r \rightarrow \infty} \sim e^{ikz} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}$$

理由:

- 若没有靶粒子的作用, 入射粒子将仍处在 $\psi_i = e^{ikz}$ 描写的动量本征态.
- 在有靶粒子存在的情形下, 靶粒子的作用将使得粒子在出射时改变方向, 从而出现散射概率波. 在远离靶粒子的地点, 散射波是球面波:

$$f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}$$

其中 $f(\theta, \phi)$ 是沿 (θ, ϕ) 方向传播出去的散射波振幅, 称为 **散射振幅**.

评论:

首先思考两个问题:

- $\mathcal{Q}$: 怎样确定 $f(\theta, \phi)$ 的确切形式?
- $\mathcal{Q}$: 微分散射截面 $\sigma(\theta, \phi)$ 与散射振幅 $f(\theta, \phi)$ 有何联系?

显然, 只有通过求解薛定谔方程:

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

并求出它在 $r \rightsquigarrow \infty$ 处的渐近解, 才能最终确定散射振幅 $f(\theta, \phi)$ 的具体形式.

$r \rightsquigarrow \infty$ 处散射波波函数的渐近行为是:

$$\psi_s \Big|_{r \rightarrow +\infty} \sim f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}$$

因此, $r \rightsquigarrow \infty$ 处的概率流密度矢量沿 (θ, ϕ) 方向的投影为:

$$\begin{aligned} J_s &= \frac{i\hbar}{2\mu} (\psi_s \partial_r \psi_s^* - \psi_s^* \partial_r \psi_s) \Big|_{r \rightarrow +\infty} \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu} |f(\theta, \phi)|^2 \left(-\frac{ik}{r^2} - \frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} + \frac{1}{r^3} \right) = \frac{\hbar k}{\mu} \frac{|f(\theta, \phi)|^2}{r^2} \end{aligned}$$

注意到 J_s 的物理意义: 粒子在单位时间内沿 (θ, ϕ) 方向单位截面出射的概率, 因此, 出射粒子在单位时间内进入到 (θ, ϕ) 方向的立体角 $d\Omega$ 中的概率为:

$$dP = J_s ds = J_s r^2 d\Omega = \frac{\hbar k}{\mu} |f(\theta, \phi)|^2 d\Omega$$

此概率又可等价地写为:

$$dP = \sigma(\theta, \phi) J_i d\Omega$$

再注意到入射粒子的概率流密度矢量的大小是:

$$J_i = \frac{i\hbar}{2\mu} (\psi_i \partial_z \psi_i^* - c.c.) = \frac{\hbar k}{\mu}$$

把这几个公式相结合, 可得:

$$\sigma(\theta, \phi) = |f(\theta, \phi)|^2$$

- 有了 $\sigma(\theta, \phi)$ 之后, 还可以进一步计算总的散射截面:

$$\begin{aligned}\sigma_T &= \int d\Omega \sigma(\theta, \phi) \\ &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi |f(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta\end{aligned}$$

- 真实的散射实验常设计的使出射粒子波函数服从轴对称的边界条件:

$$\psi(r, \theta, \phi) \Big|_{r \rightarrow \infty} \sim e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r}$$

如此, 微分散射截面与总截面的计算公式简化为:

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2, \quad \sigma_T = 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \sin \theta d\theta$$

小结:

- ① 如果入射粒子与靶粒子之间的相互作用有效势能 $V(r)$ 已知, 则弹性散射问题中微分散射截面的计算最终归结为在边界条件

$$\psi(r, \theta, \phi) \Big|_{r \rightarrow \infty} \sim e^{ikz} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}$$

成立的前提下通过求解薛定谔方程

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

确定散射振幅 $f(\theta, \phi)$. 这一程序俗称量子力学的正散射问题.

- ② 在中心力场情形下, $V(r) = V(r)$, 处理量子力学正散射问题的方法通常有两种:
 - 分波法.
 - 玻恩近似.

分波法

Q: 什么是分波法?

- ① 分波法, 简单地说, 就是在处理中心力场散射问题时采取了角动量表象.

粒子在中心力场 $V(r)$ 中运动时其哈密顿算符常具有形式:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r)$$

不难看出:

$$[\hat{H}, \hat{L}] = [\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{L}^2, \hat{L}] = 0$$

粒子的轨道角动量是守恒量且 $(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_3)$ 形成了一组相容力学量算符的完全集合. 因此, 在试图通过求解薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + V(r) \psi = E \psi$$

确定散射振幅 $f(\theta)$ 时, 选择相容力学量算符 $(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_3)$ 的共同函数系:

$$\psi_{lm}(r, \theta, \phi) = \mathcal{R}_l(kr) \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \phi)$$

作为态矢量空间的基是方便的. 式中,

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

常称此选择为采取了角动量表象. 这就是分波法的基础.

- 每一个确定 l 值的径向波函数 $\mathcal{R}_l(kr)$ 称为一个分波. 例如 $\mathcal{R}_0(kr)$ 称为 s 波 ($l=0$), $\mathcal{R}_1(kr)$ 称为 p 波 ($l=1$), $\mathcal{R}_2(kr)$ 称为 d 波 ($l=2$). 分波 $\mathcal{R}_l(kr)$ 服从径向薛定谔方程:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mathcal{R}_l}{dr} \right) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] \mathcal{R}_l = 0$$

式中,

$$k^2 = 2\mu E/\hbar^2, \quad U(r) = 2\mu V(r)/\hbar^2.$$

分波 $\mathcal{R}_l(kr)$ 的具体形式依赖于相互作用势能 $V(r)$.

- $\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \phi)$ 是球谐函数, 它们是 $\hat{L}^2$ 与 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数:

$$\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!} \frac{2l+1}{4\pi}} \mathcal{P}_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}$$

而 $\mathcal{P}_l^m(\cos \theta)$ 是所谓缔合勒让德多项式,

$$\mathcal{P}_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{1}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l$$

$m=0$ 时的缔合勒让德多项式就是通常的勒让德多项式:

$$\mathcal{P}_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l$$

显然,

$$\mathcal{Y}_{l0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \mathcal{P}_l(\cos \theta)$$

- 平面波 e^{ikz} 在角动量表象中可展开为：

$$e^{ikz} = \exp(ikr \cos \theta) = \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) \mathcal{P}_l(\cos \theta)$$

此处 $j_l(kr)$ 是 l 阶的球 Bessel 函数,

$$j_l(x) = (-x)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\sin x}{x}$$

特别地,

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x}, \quad j_1(x) = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x}.$$

$j_l(x)$ 在 $x \rightarrow 0$ 与 $x \rightarrow \infty$ 情形下的渐近行为分别是：

$$j_l(x) \Big|_{x \rightarrow 0} \approx \frac{x^l}{(2l+1)!!}$$

以及,

$$j_l(x) \Big|_{x \rightarrow \infty} \approx \frac{1}{x} \sin \left(x - \frac{l}{2} \pi \right)$$

以 $(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_3)$ 的共同本征函数系

$$\psi_{lm}(r, \theta, \phi) = \mathcal{R}_l(kr) \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \phi)$$

作为态矢量空间的基, 任一波函数均可以在此基底上展开. 特别地, 薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + V(r) \psi = E \psi$$

的任一解均可以表示为此基底的线性组合:

$$\psi(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} a_{lm} \mathcal{R}_l(kr) \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \phi)$$

这就是分波法.

在散射问题中, 出射粒子波函数满足的边界条件常设定为具有轴对称性:

$$\psi(r, \theta, \phi) \Big|_{r \rightarrow \infty} \sim e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r}$$

如此, 分波法的出发点还可以简化为:

$$\psi(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{+\infty} \mathcal{R}_l(kr) \mathcal{Y}_{l0}(\theta, \phi) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \mathcal{R}_l(kr) \mathcal{P}_l(\cos \theta)$$

这里把叠加系数 a_{l0} 吸收到了分波 $\mathcal{R}_l(kr)$ 的表达式中. 分波法处理弹性散射问题的关键就在于求解 $\mathcal{R}_l(kr)$ 满足的径向薛定谔方程.

分波相移:

分波法中, 散射振幅 $f(\theta)$ 可以由出射粒子波函数的分波相移 δ_l 取代. 这一特点将极大地简化我们使用分波法研究散射问题的计算过程.

现在我们证明这一结论. 注意到:

$$e^{ikz} = e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{+\infty} A_l j_l(kr) \mathcal{Y}_{l0}(\theta, \phi), \quad A_l := \sqrt{4\pi(2l+1)} i^l$$

以及,

$$j_l(kr) \Big|_{r \rightarrow \infty} \approx \frac{1}{kr} \sin(kr - l\pi/2) = \frac{1}{2ikr} \left[e^{i(kr - l\pi/2)} - e^{-i(kr - l\pi/2)} \right]$$

出射粒子波函数的边界条件可以等价地表为:

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta, \phi) \Big|_{r \rightarrow \infty} &\approx e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \\ &\approx \frac{1}{2ikr} \sum_{l=0}^{+\infty} A_l \left[e^{i(kr - l\pi/2)} - e^{-i(kr - l\pi/2)} \right] \mathcal{Y}_{l0}(\theta, \phi) + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \\ &\approx \frac{1}{2ik} \left[2ikf(\theta) + \sum_{l=0}^{+\infty} A_l e^{-il\pi/2} \mathcal{Y}_{l0}(\theta, \phi) \right] \frac{e^{ikr}}{r} \\ &\quad - \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{+\infty} A_l e^{il\pi/2} \mathcal{Y}_{l0}(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr}}{r} \end{aligned}$$

进一步把 $f(\theta)$ 在角动量表象中也按球谐函数展开:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{+\infty} c_l A_l e^{-il\pi/2} \mathcal{Y}_{l0}(\theta, \phi)$$

其中 c_l 是展开系数，我们看到：

$$\psi(r, \theta, \phi) \Big|_{r \rightarrow \infty} \approx \frac{1}{2ikr} \sum_{l=0}^{+\infty} A_l \left[(1 + c_l) e^{i(kr - l\pi/2)} - e^{-i(kr - l\pi/2)} \right] \mathcal{Y}_{l0}(\theta, \phi)$$

注意到散射过程中粒子的角动量是守恒量，粒子处在 $(\hat{L}^2, \hat{L}_z)$ 的任一共同本征态 $\mathcal{Y}_{l0}(\theta, \phi)$ 上的概率应在散射前后保持不变。把出射粒子波函数的上述边界条件与 $r \rightsquigarrow \infty$ 处入射粒子波函数的渐近表式

$$\begin{aligned} \psi_i = e^{ikz} \Big|_{r \rightarrow \infty} &\approx \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{+\infty} A_l \sin(kr - l\pi/2) \mathcal{Y}_{l0}(\theta, \phi) \\ &= \frac{1}{2ikr} \sum_{l=0}^{+\infty} A_l \left[e^{i(kr - l\pi/2)} - e^{-i(kr - l\pi/2)} \right] \mathcal{Y}_{l0}(\theta, \phi) \end{aligned}$$

相比较, 可知

$$|1 + c_l| = 1$$

亦即:

$$c_l = e^{2i\delta_l} - 1, \quad \delta_l \text{ 为某个实参数.}$$

所以, 散射后出射粒子波函数在 $r \rightsquigarrow \infty$ 处的渐近行为可表为:

$$\psi(r, \theta, \phi) \Big|_{r \rightarrow +\infty} \approx \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{+\infty} A_l e^{i\delta_l} \sin(kr - l\pi/2 + \delta_l) \mathcal{Y}_{l0}(\theta, \phi)$$

式中 $A_l = \sqrt{4\pi(2l+1)} i^l$. 与入射粒子波函数在 $r \rightsquigarrow +\infty$ 处的渐近行为

$$\psi_i \Big|_{r \rightarrow \infty} \approx \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{+\infty} A_l \sin(kr - l\pi/2) \mathcal{Y}_{l0}(\theta, \phi)$$

相比较, 散射只不过使得径向波函数 $\mathcal{R}_l(kr)$ 、即 l 分波发生了一个相移 δ_l . 证毕.

注意到 $c_l = e^{2i\delta_l} - 1$, $A_l = \sqrt{4\pi(2l+1)} i^l$ 以及 $e^{-il\pi/2} = i^{-l}$, 分波相移 δ_l 与散射振幅 $f(\theta)$ 有如下关系:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{+\infty} A_l i^{-l} (e^{2i\delta_l} - 1) \mathcal{Y}_{l0}(\theta, \phi) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l \mathcal{P}_l(\cos \theta)$$

- ① 用分波法研究弹性散射问题时, 计算散射截面可以归结为直接计算各个分波的相移 δ_l , 不必预先计算散射振幅 $f(\theta)$:

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2} \left\| \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l \mathcal{P}_l(\cos \theta) \right\|^2$$

勒让德多项式满足正交性公式,

$$\int_0^\pi \mathcal{P}_m(\cos \theta) \mathcal{P}_n(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2}{2n+1} \delta_{mn}$$

由此知:

$$\sigma_T = 2\pi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \sigma(\theta) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l$$

分波相移的计算

① 一般性原理：

从原则上讲, 分波相移 δ_l 必须通过求出径向薛定谔方程

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mathcal{R}_l}{dr} \right) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] \mathcal{R}_l = 0$$

满足弹性散射边界条件

$$\mathcal{R}_l(kr) \Big|_{r \rightarrow +\infty} \approx \frac{1}{kr} \sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)$$

的特解才能确定.

分波 $\mathcal{R}_l(kr)$ 满足的边界条件是散射后出射粒子波函数渐近行为

$$\psi(r, \theta, \phi) \Big|_{r \rightarrow \infty} \approx \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{+\infty} A_l e^{i\delta_l} \sin(kr - l\pi/2 + \delta_l) \mathcal{Y}_{l0}(\theta, \phi)$$

的逻辑推论, 它可以重新写为:

$$\begin{aligned}\mathcal{R}_l(kr) \Big|_{r \rightarrow \infty} &\approx \frac{1}{kr} [\sin(kr - l\pi/2) \cos \delta_l + \cos(kr - l\pi/2) \sin \delta_l] \\ &\approx j_l(kr) \cos \delta_l - n_l(kr) \sin \delta_l\end{aligned}$$

这里的 $j_l(kr)$ 与 $n_l(kr)$ 分别是 l 阶的球贝塞尔函数和 l 阶的球诺伊曼函数. 在写出最后一个等式时, 我们使用了渐近展开:

$$j_l(kr) \Big|_{r \rightarrow \infty} \approx \frac{1}{kr} \sin(kr - l\pi/2), \quad n_l(kr) \Big|_{r \rightarrow \infty} \approx -\frac{1}{kr} \cos(kr - l\pi/2)$$

由于:

$$j_l(x) \Big|_{x \rightarrow 0} \approx \frac{2^l l!}{(2l+1)!} x^l, \quad n_l(x) \Big|_{x \rightarrow 0} \approx -\frac{(2l-1)!}{2^{l-1} (l-1)!} x^{-l-1}$$

$n_l(kr)$ 在 $r \sim 0$ 区域内是发散的. 因此, 分波 $\mathcal{R}_l(kr)$ 在 r 取有限值的区域内不能写为 $j_l(kr)$ 与 $n_l(kr)$ 的线性组合.

δ_l 与 $\mathcal{R}_l(kr)$ 的关系:

现在设法把分波相移 δ_l 与分波波函数 $\mathcal{R}_l(kr)$ 直接联系起来.

分波 $\mathcal{R}_l(kr)$ 服从径向薛定谔方程:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mathcal{R}_l}{dr} \right) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] \mathcal{R}_l = 0$$

此方程在 $U(r) = 0$ 情形下退化为球贝塞尔方程, 其在 r 的定义域 $0 \leq r < +\infty$ 内处处非奇异的解为 $j_l(kr)$:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dj_l}{dr} \right) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] j_l = 0$$

不难验证, 以上二方程可以等价地表为:

$$\frac{d^2 u_l}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] u_l = 0, \quad u_l(r) := r \mathcal{R}_l(kr)$$

$$\frac{d^2}{dr^2} [r j_l(kr)] + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] [r j_l(kr)] = 0$$

结合以上二方程, 并利用数学恒等式²:

$$\alpha\beta'' - \alpha''\beta = (\alpha\beta' - \alpha'\beta)'$$

我们有:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dr} \left[u_l \frac{d}{dr}(rj_l) - (rj_l) \frac{d}{dr} u_l \right] &= u_l \frac{d^2(rj_l)}{dr^2} - (rj_l) \frac{d^2 u_l}{dr^2} \\ &= -u_l \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] (rj_l) + (rj_l) \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] u_l \\ &= -U(r) u_l (rj_l)\end{aligned}$$

把上式在 $0 \leq r < \infty$ 区间上对 r 积分, 可得:

$$\begin{aligned}-\frac{2\mu}{\hbar^2} \int_0^{+\infty} rj_l(kr) u_l(r) V(r) dr &= \int_0^{\infty} dr \frac{d}{dr} \left[u_l \frac{d}{dr}(rj_l) - (rj_l) \frac{d}{dr} u_l \right] \\ &= \left[u_l \frac{d}{dr}(rj_l) - (rj_l) \frac{d}{dr} u_l \right] \Big|_{r \rightarrow \infty} - \left[u_l \frac{d}{dr}(rj_l) - (rj_l) \frac{d}{dr} u_l \right] \Big|_{r \rightarrow 0}\end{aligned}$$

²此处的思路类似于静电学中使用第二格林公式建立的格林函数方法, 杨注.

按照分波 $\mathcal{R}_l(kr)$ 与 $j_l(kr)$ 在 $r \rightarrow \infty$ 处的渐近行为,

$$j_l(kr) \Big|_{r \rightarrow \infty} \approx \frac{1}{kr} \sin(kr - l\pi/2), \quad u_l(r) \Big|_{r \rightarrow \infty} \approx \frac{1}{k} \sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)$$

我们有:

$$\begin{aligned} & \left[u_l \frac{d}{dr}(rj_l) - (rj_l) \frac{d}{dr}u_l \right] \Big|_{r \rightarrow \infty} \\ & \approx \frac{1}{k} \left[\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l) \cos(kr - l\pi/2) \right. \\ & \quad \left. - \sin(kr - l\pi/2) \cos(kr - l\pi/2 + \delta_l) \right] \\ & = \frac{1}{k} \sin[(kr - l\pi/2 + \delta_l) - (kr - l\pi/2)] = \frac{1}{k} \sin \delta_l \end{aligned}$$

另外, 根据 $u_l(0) = 0^3$ 与 $j_l(kr)$ 的近似表达式

$$krj_l(kr) \Big|_{r \rightarrow 0} \approx \frac{(kr)^{l+1}}{(2l+1)!!}, \quad (l = 0, 1, 2, \dots)$$

³这是必须的. 按照波函数的概率诠释, 径向波函数 $\mathcal{R}_l(kr) = u_l(r)/r$ 必须在 $r = 0$ 点处取有限值.

不难看出：

$$\left[u_l \frac{d}{dr}(rj_l) - (rj_l) \frac{d}{dr}u_l \right] \Big|_{r \rightarrow 0} = 0$$

所以，

$$\sin \delta_l = -\frac{2\mu k}{\hbar^2} \int_0^{\infty} rj_l(kr)u_l(r)V(r)dr$$

或者等价地：

$$\sin \delta_l = -\frac{2\mu k}{\hbar^2} \int_0^{\infty} V(r)\mathcal{R}_l(kr)j_l(kr)r^2dr$$

这是一个精确的关系式。欲按照此式计算 l 分波的相移 δ_l ，须事先求出径向薛定谔方程在 $0 \leq r < \infty$ 整个区间上有意义的分波解 $\mathcal{R}_l(kr)$ 。

然而，对于大多数散射问题中出现的 $V(r)$ 而言，精确求解径向薛定谔方程基本上是一个不可能完成的任务。

相移 δ_l 的近似计算公式:

径向薛定谔方程

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mathcal{R}_l}{dr} \right) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] \mathcal{R}_l = 0$$

在一般情形下很难精确求解. 量子物理的先驱们在实践上发展了微扰论可以求其近似解. 按照微扰论的精神, 我们把径向薛定谔方程重新写为:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mathcal{R}_l}{dr} \right) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \lambda U(r) \right] \mathcal{R}_l = 0, \quad (0 < \lambda \ll 1)$$

式中引入了微扰参数 λ (无量纲). 上式意味着我们把相互作用有效势能 $U(r) = 2\mu V(r)/\hbar^2$ 看成了微扰论意义下的一阶小量.

上述方程的微扰级数解可表为:

$$\mathcal{R}_l(kr) = \sum_{n=0}^{+\infty} \lambda^n \mathcal{R}_l^{(n)}(kr)$$

显然, l 分波的零级近似 $\mathcal{R}_l^{(0)}(kr)$ 满足的方程是标准的 l 阶球贝塞尔方程:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mathcal{R}_l^{(0)}}{dr} \right) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \mathcal{R}_l^{(0)} = 0$$

它在 $0 \leq r < \infty$ 整个区间上收敛的解为 $j_l(kr)$, 即:

$$\mathcal{R}_l^{(0)}(kr) = j_l(kr)$$

所以, 在取分波波函数 $\mathcal{R}_l(kr)$ 的零级近似的情形下, l 分波的相移 δ_l 可以有如下近似计算公式:

$$\sin \delta_l \approx -\frac{2\mu k}{\hbar^2} \int_0^{+\infty} V(r) [j_l(kr)]^2 r^2 dr$$

如果 $V(r) > 0$ (斥力), $\delta_l < 0$. 如果 $V(r) < 0$ (引力), $\delta_l > 0$.

- ① 如果 $V(r)$ 只在 $0 \leq r \leq a$ 的有限范围内不显著为零, 并且入射粒子的能量很低, $ka \ll 1$, 则 $j_l(kr)$ 可近似写作:

$$j_l(kr) \approx \frac{(kr)^l}{(2l+1)!!}$$

相移的计算公式因此进一步简化为:

$$\sin \delta_l \approx -\frac{2\mu k^{2l+1}}{[(2l+1)!!]^2 \hbar^2} \int_0^a V(r) r^{2(l+1)} dr$$

显然,

$$\sin \delta_l \sim (2\mu a^2 / \hbar^2) (ka)^{2l+1}$$

随着 l 的增加, δ_l 下降的很快. 故通常只需计算 l 值较小的 s 分波 ($l=0$) 和 p 分波 ($l=1$) 的相移即可.

李普曼-许温格方程

势场 $V(\mathbf{r})$ 对于动量为 $\hbar\vec{k}$ 、能量为 $E = \hbar^2\vec{k}^2/2\mu$ 的自由粒子的散射, 归结为求定态薛定谔方程

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\mathbf{r}) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$$

满足边界条件

$$\psi(\mathbf{r}) \Big|_{r \rightarrow \infty} \approx e^{i\vec{k} \cdot \mathbf{r}} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}$$

的能量本征函数 $\psi(\mathbf{r})$. 通过格林函数法, 我们可以把边界条件与定态薛定谔方程结合在一起变成一个积分方程, 它就是著名的李普曼-许温格方程 (Lippman-Schwinger Equation).

格林函数:

弹性散射问题的格林函数 $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 按下式定义,

$$(\nabla^2 + k^2)G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

根据散射问题的物理图像, 应在三维无界空间中构造格林函数. 注意到狄拉克 δ 函数在三维无界空间中可表为:

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q \exp[i\vec{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')]]$$

再作 $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 的傅里叶展开:

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q G(\mathbf{q}) \exp[i\vec{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')]]$$

代回到格林函数的定义方程中, 即知:

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q \exp[i\vec{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')]] &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ &= (\nabla^2 + k^2) G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q G(\mathbf{q}) (\nabla^2 + k^2) \exp[i\vec{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')]] \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q G(\mathbf{q}) (-q^2 + k^2) \exp[i\vec{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')]] \end{aligned}$$

式中 $q^2 := \mathbf{q}^2$.

所以：

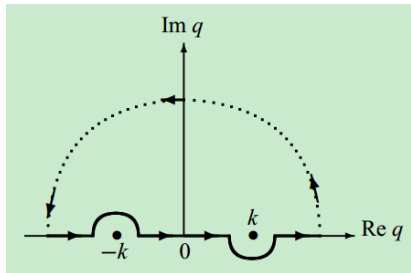
$$G(\mathbf{q}) = -\frac{1}{q^2 - k^2}, \quad \rightsquigarrow \quad G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 q \frac{e^{i\vec{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{q^2 - k^2}$$

令 $s = r - r'$, 在 q -空间以 s 为极轴建立球坐标系. 如此,

$$\begin{aligned} G(s) &= -\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 q \frac{e^{i\vec{q} \cdot s}}{q^2 - k^2} \\ &= -\frac{1}{4\pi^2} \int_0^{+\infty} \frac{q^2}{q^2 - k^2} dq \int_0^\pi e^{iqs \cos \theta} \sin \theta d\theta \\ &= \frac{i}{4\pi^2 s} \int_0^{+\infty} \frac{q}{q^2 - k^2} (e^{iqs} - e^{-iqs}) dq = \frac{i}{4\pi^2 s} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{q e^{iqs}}{q^2 - k^2} dq \end{aligned}$$

$q = \pm k$ 是被积函数的两个一阶极点. 可以用复变函数论中的留数定理计算此积分, 为此, 须把 q 延拓到复平面上使得上述沿实轴的积分转化为复 q 平面上的围道积分. 上式的积分值与围道的选取有关, 它相当于选取波函数不同的边界条件.

散射问题中有物理意义的是从靶心向外传播的散射波. 它要求我们在复 q -空间里按左边的示意图选择积分围道 C , 使 C 仅包含 $q = k$ 这一个极点. 如此,



$$\begin{aligned}
 G(s) &= \frac{i}{4\pi^2 s} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{q e^{iqs}}{q^2 - k^2} dq \\
 &= \frac{i}{4\pi^2 s} \oint_C \frac{q e^{iqs}}{q^2 - k^2} dq \\
 &= \frac{i}{4\pi^2 s} \cdot 2\pi i \cdot \frac{1}{2} e^{iks} \\
 &= -\frac{e^{iks}}{4\pi s}
 \end{aligned}$$

所以:

$$G(r - r') = -\frac{\exp(ik|r - r'|)}{4\pi|r - r'|}$$

李普曼-许温格方程:

根据微分方程的数学理论, 定态薛定谔方程

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(r)\psi(r)$$

的通解可以形式化地求解如下. 设 $\psi^{(0)}(r)$ 为齐次亥姆霍兹方程

$$(\nabla^2 + k^2)\psi^{(0)}(r) = 0$$

的任一解. 以 $(\nabla^2 + k^2)^{-1}$ 表示亥姆霍兹算符 $(\nabla^2 + k^2)$ 的逆算符, 则显见:

$$\begin{aligned}\psi(r) &= (\nabla^2 + k^2)^{-1}(\nabla^2 + k^2)\psi(r) \\ &= (\nabla^2 + k^2)^{-1}\left[(\nabla^2 + k^2)\psi(r) + (\nabla^2 + k^2)\psi^{(0)}(r)\right] \\ &= \psi^{(0)}(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2}(\nabla^2 + k^2)^{-1}V(r)\psi(r) \\ &= \psi^{(0)}(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2}(\nabla^2 + k^2)^{-1}\int d^3x' \delta^{(3)}(r-r') V(r')\psi(r')\end{aligned}$$

亦即：

$$\psi(r) = \psi^{(0)}(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \int d^3x' (\nabla^2 + k^2)^{-1} \delta^{(3)}(r - r') V(r') \psi(r')$$

- ① 在散射问题中，按照散射的物理图像应把 $\psi^{(0)}(r)$ 取为入射粒子的波函数：

$$\psi^{(0)}(r) = e^{i\vec{k}\cdot r}$$

- ② 考虑到 $(\nabla^2 + k^2)G(r - r') = \delta^{(3)}(r - r')$ ，它是散射态格林函数必须服从的微分方程，我们有：

$$(\nabla^2 + k^2)^{-1} \delta^{(3)}(r - r') = G(r - r') = -\frac{\exp(ik|r - r'|)}{4\pi|r - r'|}$$

所以：

$$\psi(r) = e^{i\vec{k}\cdot r} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3x' \frac{\exp(ik|r - r'|)}{|r - r'|} V(r') \psi(r')$$

这是势散射问题薛定谔方程的形式解，称为李普曼-许温格方程。

由于上式右端第二项的被积函数涉及 $\psi(r')$, 李普曼-许温格方程严格说来并不是散射问题中定态薛定谔方程的解. 它实际上是一个积分方程.

- 李普曼-许温格方程显然具有如下叠代级数解:

$$\begin{aligned}\psi(r) &= e^{i\vec{k}\cdot r} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3x' \frac{e^{ik|r-r'|}}{|r-r'|} V(r') \psi(r') \\ &= e^{i\vec{k}\cdot r} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3x' \frac{e^{ik|r-r'|}}{|r-r'|} V(r') e^{i\vec{k}\cdot r'} \\ &\quad + \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \iint d^3x' d^3x'' \frac{e^{ik|r-r'|}}{|r-r'|} V(r') \frac{e^{ik|r'-r''|}}{|r'-r''|} V(r'') e^{i\vec{k}\cdot r''} \\ &\quad + \dots\end{aligned}$$

这个叠代级数是严格的, 但其收敛性以及收敛的快慢未知.

如果入射粒子与靶粒子之间的相互作用势能 $V(r)$ 可以看作微扰, 则李普曼-许温格方程可以具有如下一级近似解:

$$\psi(r) \approx e^{i\vec{k}\cdot r} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3x' \frac{e^{ik|r-r'|}}{|r-r'|} V(r') e^{i\vec{k}\cdot r'}$$

通常称此式为势散射问题中定态薛定谔方程的**玻恩近似解**。

- 若想在玻恩近似基础上计算靶粒子对于入射粒子的散射振幅 $f(\theta, \phi)$ ，需要事先分析玻恩近似中粒子波函数 $\psi(r)$ 在 $r \rightarrow \infty$ 时的渐近行为。假设 $V(r')$ 具有有限力程，则有：

$$\frac{1}{|r-r'|} \approx \frac{1}{r}, \quad e^{ik|r-r'|} \approx \exp[ikr(1 - r \cdot r'/r^2)] \approx e^{ikr} e^{-i\vec{k}_f \cdot r'}$$

式中 $\vec{k}_f = k\vec{r}/r$ 为散射粒子的波矢量。

利用以上诸式，可把一级玻恩近似意义下出射粒子的波函数在 $r \rightarrow \infty$ 区域内进一步近似为：

$$\psi(r) \Big|_{r \rightarrow \infty} \approx e^{i\vec{k}\cdot r} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3x' V(r') e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}) \cdot \vec{r}'}$$

把上式与散射后出射粒子波函数的渐近行为

$$\psi(r, \theta, \phi) \Big|_{r \rightarrow \infty} \approx e^{ikz} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}$$

做比较, 即得散射振幅 $f(\theta, \phi)$ 的玻恩一级近似解:

$$f(\theta, \phi) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3x' V(\mathbf{r}') e^{-i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}'}$$

或者:

$$f(\theta, \phi) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3x' V(\mathbf{r}') e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}'}$$

这里 $\mathbf{q} := \mathbf{k}_f - \mathbf{k}$, $\hbar\vec{q}$ 描写了散射前后粒子的动量转移. 对于弹性散射, $|\mathbf{k}_f| = |\mathbf{k}| = k$. 因为 $\mathbf{k}_f$ 与 $\mathbf{k}$ 之间的夹角恰为散射角 θ ,

$$q^2 = |\mathbf{q}|^2 = (\mathbf{k}_f - \mathbf{k})^2 = 2k^2 - 2\vec{k} \cdot \mathbf{k}_f = 2k^2(1 - \cos\theta) = 4k^2 \sin^2(\theta/2)$$

所以:

$$q = 2k \sin(\theta/2)$$

- 除了一个常系数 $-(\mu/2\pi\hbar^2)$ 外, 散射振幅 $f(\theta, \phi)$ 正是相互作用有效势能 $V(r)$ 的傅里叶变换. 因此, 若能通过某种途径获知散射振幅 $f(\theta, \phi)$ 的信息, 则入射粒子与靶粒子之间的相互作用有效势能可用如下公式估算:

$$V(r) = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2\mu} \int d^3q f(\theta, \phi) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

此式在弦理论唯象学研究中有着直接的应用.

对于中心力场 $V(r)$ 中的弹性散射, 在计算 $f(\theta, \phi)$ 中涉及的积分 $\int d^3x'$ 时, 可以选择 $\mathbf{q}$ 方向作为 x'_3 轴建立一个辅助的球坐标系 (ρ, α, β) :

$$\begin{aligned} f(\theta, \phi) &= -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int_0^{+\infty} \rho^2 d\rho \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^\pi V(\rho) e^{-iq\rho \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha \\ &= -\frac{\mu}{\hbar^2} \int_0^{+\infty} V(\rho) \rho^2 d\rho \int_{-1}^1 e^{-iq\rho s} ds = -\frac{2\mu}{\hbar^2 q} \int_0^{+\infty} V(\rho) \sin(q\rho) \rho d\rho \end{aligned}$$

式中 $q = 2k \sin(\theta/2)$. 中心力场情形下, $f(\theta, \phi) = f(\theta)$, 微分散射截面的计算公式求得为:

$$\sigma(\theta) = \frac{4\mu^2}{\hbar^4 q^2} \left\| \int_0^{+\infty} V(\rho) \sin(q\rho) \rho d\rho \right\|^2$$

库仑散射:

库仑散射指的是入射粒子与靶粒子之间的相互作用势能可以表达为:

$$V(r) = \frac{\alpha}{r}$$

参数 $\alpha > 0$ 表示斥力, $\alpha < 0$ 表示引力. 精确到玻恩一级近似,

$$f(\theta) = -\frac{2\mu}{\hbar^2 q} \int_0^{+\infty} V(\rho) \sin(q\rho) \rho d\rho = -\frac{2\mu\alpha}{\hbar^2 q} \int_0^{\infty} \sin(q\rho) d\rho$$

从而：

$$f(\theta) = -\frac{2\mu\alpha}{\hbar^2 q^2} \int_0^\infty \sin x \, dx, \quad (x := q\rho)$$

按照高等数学，

$$\int_0^\infty \sin x \, dx = -\cos x \Big|_0^\infty = 1 - \cos(\infty)$$

这似乎暗示上述散射振幅不存在。不过从物理上讲，我们可以认为严格意义上的库仑场是不存在的。计入屏蔽效应后，库仑场或许可以从物理上理解为：

$$V(r) = \frac{\alpha}{r} \exp(-\beta qr) \Big|_{\beta \rightarrow 0^+}$$

如此，库仑散射情形下的散射振幅可以重新计算如下：

$$f(\theta) = -\frac{2\mu}{\hbar^2 q} \int_0^\infty V(\rho) \sin(q\rho) \rho d\rho = -\frac{2\mu\alpha}{\hbar^2 q} \int_0^\infty \sin(q\rho) e^{-\beta q\rho} d\rho$$

亦即：

$$\begin{aligned} f(\theta) &= -\frac{2\mu\alpha}{\hbar^2 q^2} \int_0^\infty \sin x e^{-\beta x} dx = -\frac{2\mu\alpha}{\hbar^2 q^2} \operatorname{Im} \int_0^\infty e^{-(\beta-i)x} dx \\ &= -\frac{2\mu\alpha}{\hbar^2 q^2} \operatorname{Im} \left(\frac{1}{\beta-i} \right) = -\frac{2\mu\alpha}{\hbar^2 q^2} \operatorname{Im} \left(\frac{\beta+i}{\beta^2+1} \right) = -\frac{2\mu\alpha}{\hbar^2 q^2} \frac{1}{\beta^2+1} \end{aligned}$$

最后令 $\beta \rightarrow 0^+$, 我们得：

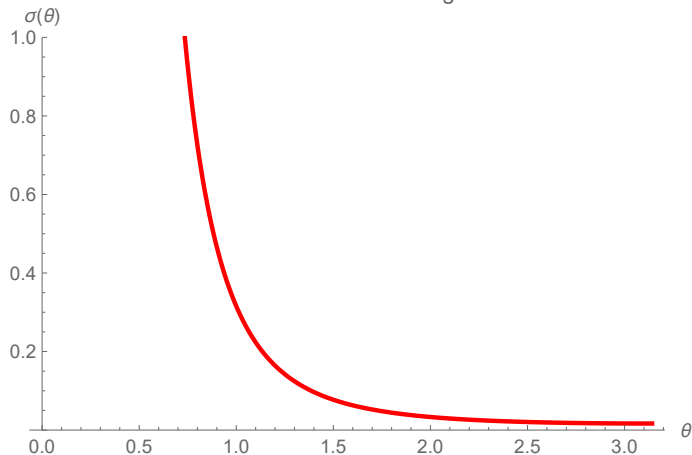
$$f(\theta) = -\frac{2\mu\alpha}{\hbar^2 q^2} = -\frac{\mu\alpha}{2\hbar^2 k^2 \sin^2(\theta/2)}$$

库仑散射的微分散射截面为：

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 = \frac{\mu^2 \alpha^2}{4\hbar^4 k^4 \sin^4(\theta/2)} = \frac{\alpha^2}{4\mu^2 v^4 \sin^4(\theta/2)}$$

此处 $v = \hbar k / \mu$ 表示入射粒子的速度。上式恰为量子物理发展史上著名的**卢瑟福散射公式**，它标志着原子有核模型的诞生。

Rutherford Scattering



在卢瑟福散射中, 大角度散射 ($\theta \sim \pi$) 的截面虽然小、但并不为零. 卢瑟福据此猜测出原子结构的有核模型.

正则量子化

课程至此我们已经学习了非相对论性量子力学的基本内容。通常所说的量子力学，指的正是非相对论性量子力学。

- ① 量子力学的基本方程是自由粒子概率幅 $\psi(r, t)$ 满足的薛定谔方程：

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi$$

- ② 尽管薛定谔方程的建立过程颇为曲折且富有戏剧性，但作为后来者，我们看到经典力学向量子力学的过渡至少在形式上可以通过如下正则量子化步骤完成：

- 把经典力学体系纳入到哈密顿正则表述，使得

$$H = H(p, r)$$

- 默认 $E = H$ ，并在其中进行算符替代：

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}; \quad p \rightarrow -i\hbar \nabla \quad \rightsquigarrow \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = \hat{H}(-i\hbar \nabla, r)$$

- 将此算符等式作用于波函数 $\psi(r, t)$ 上, 就得到了位置表象中的薛定谔方程:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = \hat{H}(-i\hbar \nabla, r) \psi(r, t)$$

对于自由粒子,

$$H = \frac{p^2}{2\mu}, \quad \rightsquigarrow \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2, \quad \rightsquigarrow \quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi$$

薛定谔方程的特点:

- ① 关于波函数 $\psi(r, t)$ 的线性方程.
- ② $\psi(r, t)$ 能够诠释为概率幅.
- ③ 非相对论情形下, 自由粒子的薛定谔方程必须具有伽利略变换的不变性.

非相对论量子力学建立起来之后(1925),人们一方面研究它的意义和应用,另一方面也开始探索建立相对论性量子力学的可能性. 众所周知,自由粒子的非相对论性哈密顿量

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu}$$

在狭义相对论力学中应修改为:

$$H = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + \mu^2 c^4}$$

依照正则量子化步骤, 我们具有算符等式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = \sqrt{-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + \mu^2 c^4} \quad \rightsquigarrow \quad \hat{H} = \sqrt{-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + \mu^2 c^4}$$

自由粒子的相对论性量子力学方程似乎就是:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \sqrt{-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + \mu^2 c^4} \psi$$

2: 此方程靠谱吗?

1 倘若按

$$\sqrt{-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + \mu^2 c^4} \psi = \sqrt{-\hbar^2 c^2 \nabla^2 \psi + \mu^2 c^4} \psi$$

理解候选哈密顿算符 $\hat{H} = \sqrt{-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + \mu^2 c^4}$ 对于波函数的作用, 则 $\hat{H}$ 是一个非线性算符. 换言之, 波函数的线性叠加不保证仍是波函数⁴, 这样的波函数是不能诠释为概率幅的.

2 倘若按

$$\hat{H} = \mu c^2 \sqrt{1 - \frac{\hbar^2}{\mu^2 c^2} \nabla^2} \approx \mu c^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{\hbar^4}{8\mu^3 c^2} (\nabla^2)^2 + \mathcal{O}(\hbar^6)$$

理解 $\hat{H}$, 则 $\hat{H}$ 是线性算符. 波函数诠释为概率幅的资格籍此可以保留. 不过, 候选的相对论性量子力学方程中明显地区别对待了时间参数和空间坐标, 很难相信它具有洛伦兹变换下的不变性.

⁴这里所说的波函数, 指的是它们都服从候选的相对论性量子力学方程.

Klein-Gordon 方程

1926 年, O. Klein 与 W. Gordon 走出了脱困的第一步, 他们建议: 对于一个静止质量为 μ 的相对论性自由粒子而言, 其量子力学方程式是

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi(r, t)}{\partial t^2} = -\hbar^2 c^2 \nabla^2 \psi(r, t) + \mu^2 c^4 \psi(r, t)$$

或者等价地,

$$\left(\square - \frac{\mu^2 c^2}{\hbar^2} \right) \psi = 0 \quad \Leftarrow \square \equiv -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \nabla^2$$

- 上述方程称为 Klein-Gordon 方程 (KG), 它是关于波函数 ψ 的线性方程. ψ 满足线性叠加原理, 暂时保留着其概率幅诠释的资格.
- $\square = \eta^{\mu\nu} \partial_\mu \partial_\nu$ 既是典型的波动算符、又是闵氏空间中著名的 4-标量算符. 所以, 只要波函数 ψ 本身构成 4-张量, KG 方程就具有洛伦兹变换下的不变性.

我们可以对 KG 方程的建立过程作如下猜测. 之前沿用正则量子化步骤写出的候选相对论性量子力学方程可重新表为:

$$\hat{\mathcal{A}}\psi = \hat{\mathcal{B}}\psi$$

式中,

$$\hat{\mathcal{A}} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \quad \hat{\mathcal{B}} = \sqrt{-\hbar^2c^2\nabla^2 + \mu^2c^4}$$

因为时间参数 t 在量子力学中不是力学量, $\hat{\mathcal{A}}$ 不是态矢量空间中的算符. 但 $\hat{\mathcal{B}}$ 是态矢量空间的算符. 因此,

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

进而 $\hat{\mathcal{A}}\psi = \hat{\mathcal{B}}\psi$ 有推论:

$$\hat{\mathcal{A}}^2\psi = \hat{\mathcal{A}}[\hat{\mathcal{A}}\psi] = \hat{\mathcal{A}}[\hat{\mathcal{B}}\psi] = \hat{\mathcal{B}}[\hat{\mathcal{A}}\psi] = \hat{\mathcal{B}}[\hat{\mathcal{B}}\psi] = \hat{\mathcal{B}}^2\psi$$

即 $\hat{\mathcal{A}}^2\psi = \hat{\mathcal{B}}^2\psi$. 这正是 KG 方程.

2: Klein-Gordon 方程是合格的量子力学方程吗?

结论是: 非也.

- 负能困难.

引入具有频率量纲的正参数 ω ,

$$\omega = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + \mu^2 c^4} > 0$$

不难看出 KG 方程存在如下平面波解:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A \cos(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar - \omega t) = \frac{A}{2} \left[e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar - i\omega t} + e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar + i\omega t} \right]$$

亦即:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{A}{2} \left[e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar - iE_+ t / \hbar} + e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar - iE_- t / \hbar} \right] \quad \leftarrow E_{\pm} = \pm \hbar \omega$$

$E_- = -\hbar \omega < 0$ 解的存在意味着 KG 粒子没有稳定的量子态.

● 负概率困难.

KG 方程乘以 ψ^* 给出:

$$\psi^* \left(\square - \frac{\mu^2 c^2}{\hbar^2} \right) \psi = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \psi \left(\square - \frac{\mu^2 c^2}{\hbar^2} \right) \psi^* = 0$$

此二方程相减, 得:

$$\psi^* \square \psi - \psi \square \psi^* = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^* = \frac{1}{c^2} \left(\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial t^2} \right)$$

或者等价地,

$$\nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) = \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{c^2} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) \right]$$

此式具有概率守恒定律的数学形式:

$$\nabla \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

$$\rightsquigarrow \mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2\mu} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$$

但是,

$$\rho = \frac{i\hbar}{2\mu c^2} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right)$$

- ❶ 因为 $\rho \neq |\psi|^2$, KG 粒子的波函数丧失了概率幅的物理诠释.
- ❷ 概率密度 ρ 的上述定义仅能保证其实数性, $\rho = \rho^*$, 无法保证其取值的非负性. 事实上, 因为 ρ 同时依赖于波函数及其一阶时间导数, ρ 即可大于等于零, 也可小于零.
- ❸ 考虑 KG 方程的负能平面波解,

$$\psi(r, t) = Ae^{-ip \cdot r / \hbar + i\omega t} \rightsquigarrow \rho = -A^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{\mu^2 c^2}} < 0$$

- ❹ 因为负概率困难的存在, 在 KG 理论中实际上难于把流守恒方程 $\nabla \cdot \mathbf{j} = -\partial_t \rho$ 诠释为概率守恒定律. KG 方程缺少概率诠释, 意味着它不是称职的量子力学方程.

Dirac 方程

KG 方程问世 (1926) 以后, 因为其存在负概率困难, Dirac 率先拒绝承认它是薛定谔方程的相对论性对应物. Dirac 坚持认为: 与非相对论性自由粒子的薛定谔方程类似, 相对论性自由粒子合法的量子力学方程式也只应包含波函数关于时间参数的一阶导数

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \psi$$

- ① 波函数仍是概率幅, $\rho = |\psi|^2 \geq 0$.
- ② $\hat{\mathcal{H}}$ 是相对论性自由粒子的哈密顿算符. 作为自由粒子的一个力学量, $\hat{\mathcal{H}}$ 必须是量子态空间中的线性厄米算符.
- ③ 按照狭义相对论中时空平等的特点与量纲分析, 可以把 $\hat{\mathcal{H}}$ 一般性地表为:

$$\hat{\mathcal{H}} = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \beta\mu c^2$$

待定系数 $\boldsymbol{\alpha}$ 和 β 无量纲且必须独立于时空坐标变量.

为了确定 α 和 β , Dirac 进一步假设 $\hat{\mathcal{H}}$ 可看作朴素的非线性候选哈密顿算符

$$\hat{H} = \sqrt{c^2 \hat{p}^2 + \mu^2 c^4}$$

的一种可能的线性化实现, 即 $\hat{\mathcal{H}}^2 = \hat{H}^2$. 换言之,

$$\begin{aligned} c^2 \hat{p}^2 + \mu^2 c^4 &= \hat{H}^2 = \hat{\mathcal{H}}^2 \\ &= (c\alpha_i \hat{p}_i + \beta \mu c^2) (c\alpha_j \hat{p}_j + \beta \mu c^2) \\ &= \frac{1}{2} c^2 \{\alpha_i, \alpha_j\} \hat{p}_i \hat{p}_j + \beta^2 \mu^2 c^4 + \{\alpha_i, \beta\} \mu c^3 \end{aligned}$$

比较两端, 知:

$$\boxed{\{\alpha_i, \alpha_j\} = 2\delta_{ij}, \quad \{\alpha_i, \beta\} = 0, \quad \beta^2 = 1}$$

- 这些反对易括号是非平庸的, 它们不可能被普通的复数系数 α 和 β 所满足. 但确实可以找到 4 个彼此反对易的矩阵 α 和 β 满足这些对易关系, 这意味着 Dirac 方程中的 ψ 必须是矩阵波函数 $\rightsquigarrow$ 自旋是一种相对论效应.

系数 α 和 β 可通过如下 4×4 厄米矩阵实现:

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$$

Dirac 波函数是 4-分量的列矩阵, 称为双旋量. Dirac 方程在位置表象中可表为:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = -i\hbar c \alpha \cdot \nabla \psi(r, t) + \beta \mu c^2 \psi(r, t)$$

或者:

$$\left(i\gamma^\mu \partial_\mu - \frac{\mu c}{\hbar} \right) \psi(r, t) = 0$$

这里已经采取了狭义相对论的时空观, 把时空看成了 4 维闵氏空间, $x^\mu = (x^0 = ct, \mathbf{r})$. γ^μ 称为 Dirac 矩阵,

$$\gamma^0 = \beta, \quad \gamma^i = \beta \alpha_i, \quad (i = 1, 2, 3)$$

不难验证其具有如下性质:

$$\{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} = -2\eta^{\mu\nu}, \quad (\gamma^\mu)^\dagger = \gamma^0 \gamma^\mu \gamma^0$$

2: Dirac 方程有无负概率困难?

在位置表象中分别写出自由粒子的 Dirac 方程与其厄米共轭方程, 我们有:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\hbar c \alpha_i \frac{\partial \psi}{\partial x^i} + \beta \mu c^2 \psi, \quad -i\hbar \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial t} = i\hbar c \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial x^i} \alpha_i + \beta \mu c^2 \psi^\dagger$$

前者左乘 $\psi^\dagger$ 减去后者右乘 ψ , 得:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\psi^\dagger \psi) = -i\hbar c \left[\psi^\dagger \alpha_i \frac{\partial \psi}{\partial x^i} + \left(\frac{\partial \psi^\dagger}{\partial x^i} \right) \alpha_i \psi \right] = -i\hbar c \partial_i (\psi^\dagger \alpha_i \psi)$$

这正是期望中的概率守恒定律,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$$

式中 $\rho = \psi^\dagger \psi (\geq 0)$, $\mathbf{j} = c \psi^\dagger \boldsymbol{\alpha} \psi$. 所以, Dirac 方程没有负概率困难, 其中的波函数仍可诠释为概率幅.

Dirac 粒子的自旋：

采取海森堡图像，研究 Dirac 粒子轨道角动量算符的时间演化⁵：

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{L}, \hat{H}] = \frac{1}{i\hbar} [\hat{L}, c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}}] = \frac{c}{i\hbar} \epsilon_{ij} \alpha_j [\hat{L}_i, \hat{p}_j] = c\epsilon_{ijk} \epsilon_{ij} \alpha_j \hat{p}_k = c\boldsymbol{\alpha} \times \hat{\mathbf{p}}$$

此式表明自由 Dirac 粒子的轨道角动量不是守恒量。假设 Dirac 粒子携带非零的自旋角动量

$$\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\Sigma}$$

我们有：

$$\frac{d\hat{\mathbf{S}}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{\mathbf{S}}, \hat{H}] = \frac{1}{i\hbar} [\hat{\mathbf{S}}, c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}}] = \frac{c}{2i} \epsilon_{ij} \hat{p}_j [\hat{\Sigma}_i, \alpha_j]$$

倘若 Dirac 粒子的总角动量 $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \mathbf{S}$ 是守恒量，则必有：

$$[\hat{\Sigma}_i, \alpha_j] = 2i\epsilon_{ijk} \alpha_k$$

⁵倘若取薛定谔图像，则研究对象转换为 Dirac 粒子轨道角动量的系综平均值。

这个对易关系的解是存在的,其显示形式为:

$$\Sigma_i = \begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & \sigma_i \end{pmatrix}$$

容易看出 $\Sigma^2 = 3$, 故 Dirac 粒子的自旋角动量角量子数为 $s = 1/2$.

Dirac 理论的负能困难:

考虑自由粒子 Dirac 方程的平面波解:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = Nu(\mathbf{p}) \exp[i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar]$$

4-分量列矩阵 $u(\mathbf{p})$ 是粒子的自旋态波函数, 称为双旋量. 它服从如下方程:

$$(c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta\mu c^2)u(\mathbf{p}) = Eu(\mathbf{p})$$

设

$$u(\mathbf{p}) = \begin{bmatrix} \varphi(\mathbf{p}) \\ \chi(\mathbf{p}) \end{bmatrix}$$

我们有：

$$(E - \mu c^2) \varphi = c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \chi, \quad (E + \mu c^2) \chi = c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \varphi$$

联立求解此二方程，

$$\begin{aligned} (E + \mu c^2) \left[(E - \mu c^2) \varphi \right] &= (E + \mu c^2) \left[c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \chi \right] \\ &= c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \left[(E + \mu c^2) \chi \right] \\ &= c^2 (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2 \varphi \\ &= c^2 \mathbf{p}^2 \varphi \end{aligned}$$

亦即：

$$\left(E^2 - \mu^2 c^4 - c^2 \mathbf{p}^2 \right) \varphi(\mathbf{p}) = 0$$

故自由 Dirac 粒子能量本征值有两个取值：

$$E_{\pm} = \pm \sqrt{c^2 \mathbf{p}^2 + \mu^2 c^4}, \quad E_- = -E_+$$

- Dirac 理论同时允许正能解与负能解的存在. 自由粒子正负能量本征值之间的能隙为 $2\mu c^2$:

$$E_+ = \sqrt{c^2 p^2 + \mu^2 c^4} \geq \mu c^2, \quad E_- = -\sqrt{c^2 p^2 + \mu^2 c^4} \leq -\mu c^2$$

- 因为电子可以从高能级跃迁到低能级且对外发射光子, 故 Dirac 理论中的负能解不能简单地扔掉. 为了解决负能困难, Dirac 假设几乎所有的负能态都已被电子填满, 形成所谓费米子海⁶. 受泡利不相容原理的制约, 处于正能态上的电子不能向这些已被占据的负能态跃迁.
- 倘若费米子海里的某个负能电子因受激吸收跃迁到了正能级, 则费米子海中会出现一个空穴. 按照能量守恒与电荷守恒定律判断, 这样一个空穴表现为一个带正电的正能量粒子. 历史上, Dirac 就这样从理论上预言了正电子的存在.
- 1932 年安德森 (Anderson) 和赵忠尧等人在实验上发现了正电子.

⁶费米子海是 Dirac 理论中真空态, 其总能量为零.

小结:

尽管 Dirac 理论取得了极大的科学成就,但人们试图建立起一个以单粒子为研究对象的相对论性量子力学的努力却并没有获得成功.

1930 年代以来,人们逐渐认识到实现狭义相对论与量子物理相结合的最好的平台是量子场论 (QFT).

- ① QFT 的研究对象是量子化的场.
- ② 量子场本身是具有波粒二象性的. 量子场的粒子性表现为它的能量、动量和角动量等可观测量均为其量子的能量、动量和角动量之和.
- ③ 量子场的波动性则表现为若干单粒子态的叠加态.
- ④ 在 QFT 中,粒子之间的相互作用表现为相应量子场之间的耦合.