

Chapter 2

量子力学初步

- 2.1 物质波的概念及其波函数描述
- 2.2 物理量与物理量算符
- 2.3 量子态与态叠加原理
- 2.4 可测量完全集及其共同本征函数
- 2.5 量子态和物理量随时间的演化
- 2.6 一维定态问题举例
- 2.7 定态微扰计算方法

2.1 物质波的概念及其波函数描述

2.1.1 微观粒子的物质波的概念

一、物质波概念的提出

1923年，法国青年学者德布罗意（Louis-Victor de Broglie）在其博士论文中提出微观粒子的物质波的概念。其基本内容是：实物粒子与光一样，既有波动性又有粒子性。通常，描述实物粒子性质的典型物理量是能量和动量，描述波的性质典型物理量是频率和波长，与具有一定能量 E 和动量 p 的实物粒子相联系的波（物质波）的频率 ν 和波长 λ 分别为

$$\nu = \frac{E}{h}, \quad \lambda = \frac{h}{p}. \quad (2.1)$$

这两个公式称为德布罗意关系。

二、物质波概念的实验验证

德布罗意的物质波概念表明，实物粒子像光一样，具有波粒二象性。这显然是一个极其大胆的假设，因此，在当时及其后，人们进行了很多实验对之进行检

验。

1. 戴维逊—革末实验和汤姆逊实验

显然，为检验实物粒子的波粒二象性，最直接的实验应该是与说明光的波动性的实验类似的实验，但把光换为微观粒子束流。于是，1927年，C. J. Davisson 和 L. H. Germer 进行了将电子束射向单晶表面、观测其衍射现象的实验。Davisson-Germer 实验的原理示意图如图 2.1 的左侧子图所示。

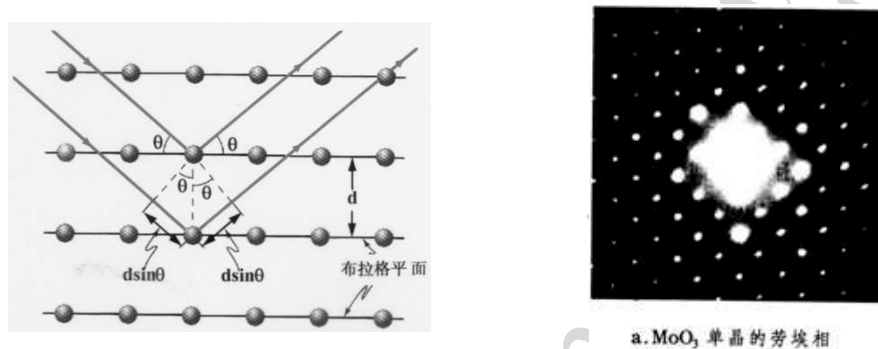


Figure 2.1: 电子束的单晶衍射实验原理图（左）及以三氧化钼为靶的实验的观测结果（右）

对于光的单晶衍射实验，由图 2.1 的左侧子图知，与晶体表面成 θ 角入射的平行光束经晶格间距为 d 的两相邻晶格反射后，其间的光程差为

$$\Delta L = 2d \sin \theta.$$

当该光程差为入射光的波长 λ 的整数倍时，上述两“光线”同相位叠加，出现亮的衍射斑纹，记亮纹级次为 k ，则有出现亮纹的条件

$$d \sin \theta = k \frac{\lambda}{2}.$$

如果德布罗意的物质波假设正确，即微观粒子具有波动性，则以其束流代替平行光应该观测到类似于光的单晶衍射的衍射斑纹。1927年 Davisson 和 Germer 以电子束流代替平行光所做实验的观测结果如图 2.1 的右侧子图所示。很显然，该观测结果与光的衍射的结果完全相同。从而为电子的波粒二象性提供了一个实验事实。

1927年, G. P. Thomson 进行了将电子束射向金箔、观测其衍射现象的实验, 也观测到与光的衍射实验得到的完全类似的衍射图样, 如图 2.2 所示。这也为电子的波粒二象性提供了一个实验事实。



Figure 2.2: 电子束经金属表面衍射的实验观测结果

基于德布罗意的物质波概念在揭示和描述物质粒子的性质和本质中的重要贡献, de Broglie 获得了 1929 年的 Nobel 物理学奖; 基于在利用实验证实德布罗意的物质波概念中的贡献, 上述两实验的主要完成人 Davisson 和 Thomson 获得了 1937 年的 Nobel 物理学奖。

2. 电子双缝衍射实验与双棱镜实验

尽管在 20 世纪 20 - 30 年代即完成了一系列证明德布罗意的物质波概念的正确性的实验, 但人们对于这一概念 (或者说, 理论) 的全面检验一直在进行。对于电子的波动性的进一步检验的典型实验是 20 世纪 60 - 70 年代进行的电子束流通过双缝的实验。

对于电子的双缝实验观测到的结果及其与经典情况的比较如图 2.3 所示。更具体的分析表明, 经双缝衍射后电子在后观测屏上不同位置的数目的分布如图 2.3 的 (c) 部分中的曲线 n_{12} 所示。很显然, 如果电子与经典的粒子具有相同的性质, 即仅有颗粒性, 则电子束流经过两缝后的数目的分布 (概率) 一定是正对着缝隙的多、偏离正对的少, 即分别如图 2.3 中的 n_1 、 n_2 所示, 整体效果一定呈如图 2.3 的 (b) 部分中 $n_{12} = n_1 + n_2$ 所示的中间分布多、偏离中间的两侧分布少的特征, 并且随偏离距离增大而单调减小。但图 2.3 的 (c) 部分所示的实验观测

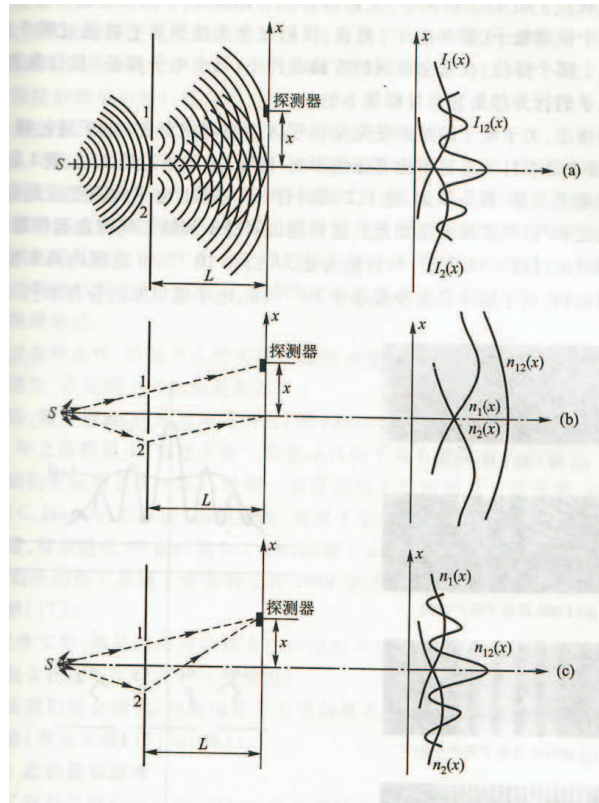


Figure 2.3: 电子束的杨氏双缝衍射实验测量结果及其与经典的子弹和经典的波经双缝后的分布的比较：对经典的波的测量结果 (a)、对经典的子弹的测量结果 (b)、对电子束经双缝后测量的结果 (c)。

事实显然与电子仅具有与子弹相同的颗粒性情况下所得的结果不一致，而是呈明显的多少相间的不均匀分布。更具体地，其分布与图 2.3 的 (a) 部分所示的经典的波经双缝后所呈的衍射图样完全相同。

由此可知，电子束流在传播过程中有与波完全相同的性质。进一步，电子束流经双缝后叠加的行为不是概率直接叠加、而是波本身叠加后才确定其强度（概率）分布。

尽管前述实验很好地说明了电子束流具有与光一样的性质，即具有波粒二象性，但尚无法说明上述实验观测到的波粒二象性是（“单个”）电子本身的波

粒二象性，因为无法排除实验结果是束流中很多电子的整体效应。为解决这一问题，意大利学者 Merli 等和日本学者 Tonomura 等分别于 1976 年、1989 年进行了电子束流的双棱镜干涉实验 (Am. J. Phys. 44, 306 (1976); Am. J. Phys. 57, 117 (1989))。显然，如果束流极其微弱，则可以认为一个时刻只有一个电子到达并经双棱镜作用后改变方向，从而测量到的结果是单个电子性质的反映。Tonomura 等的极弱束流入射（各电子相距约 150 km）之后分别在接收屏累积 10 个电子、100 个电子、3000 个电子、20000 个电子、70000 个电子情况下的测量结果分别如图 2.4 的(a)、(b)、(c)、(d)、(e) 所示（取自 Am. J. Phys. 57, 117 (1989)）。

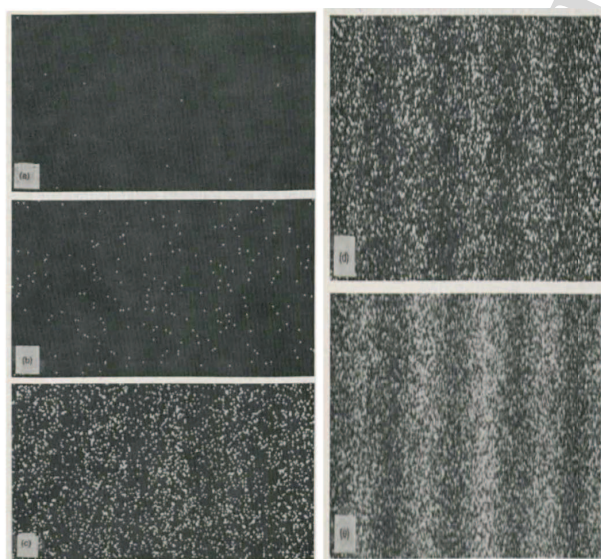


Figure 2.4: 极弱的电子束经双棱镜干涉实验的观测结果，其中由 (a) 到 (e) 分别是接收屏接收 10 个电子、100 个电子、3000 个电子、20000 个电子、70000 个电子情况下的的测量结果。

显然，在实验开始后极短时间（按电子束流品质折算，约 0.01 秒）的测量仅测到一些离散点（如图 2.4(a) 所示），说明出射电子在空间的分布不是均匀分布，但不能说明电子具有波动性。但经长时间后（约 70 秒）的测量得到的却是明显强弱相间的分布（如图 2.4(e) 所示），并且强弱相间的分布明显具有波相干涉

加形成的干涉条纹的特征。如果单个电子没有波的性质，则不同时刻到达接收屏的电子在屏上像前述的子弹一样（也像说明多粒子系统的状态具有统计规律的伽尔顿板实验中的小球一样）简单叠加，不会出现强弱相间的分布；只有不同时刻到达接收屏的电子都具有波的性质，它们才能相干叠加形成强弱相间的满足波的相干叠加规律分布。至此，我们得到结果：电子本身就是粒子与波的集合体，具有波粒二象性。

3. 中子晶体衍射实验

微观粒子种类很多，到20世纪30年代，人们认识到的就有电子、质子、中子等。

1947年，N. H. Zinn 等把 $E_k \approx k_B T \approx 0.0259 \text{ eV}$ ($\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_n E}} \approx 0.178 \text{ nm}$) 的热中子流照射到单晶体方解石上，观测到衍射图样。1948年，E.O. Wollan 和 C.G. Shull 等将中子束射到氯化钠、金刚石等晶体上，观测到类似夫朗禾费衍射的花样。

这些实验表明，中子也具有波动性。

4. 量子围栏实验

前述实验说明微观粒子具有波粒二象性，并且粒子性与波动性之间的关系如德布罗意关系所述。但尚未提供波动的具体模式的信息。

1993年，M.F. Grommie 等利用扫描隧道显微 (STM) 技术实现了对原子的操控，结果发现，蒸发到金属 Cu 表面上的 Fe 原子排列成圆环形的量子围栏 ($r = 7.13 \text{ nm}$)，如图 2.5 所示 (取自 Science 262, 218 (1993))。

观测到的 Fe 的同心圆状的驻波显然表明 Fe 原子具有波动性。

三、物质波假设的意义

物质波假设使得微观粒子与光具有完全相同的特征，其意义至少表现在下述两个方面。

(1) 关于实物粒子的理论可以与关于光的理论统一起来

既然实物粒子与光具有相同的特征，即都既具有呈单个颗粒状的粒子性又具有振动在空间传播本质的波动性，那么描述它们的性质的理论方法应该可以纳入一个框架，也就是关于实物粒子的理论应该可以与关于光的理论统一起来。

(2) 帮助人们更自然地理解微观粒子能量等的不连续性

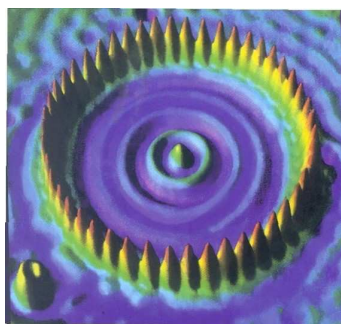


Figure 2.5: 扫描隧道显微镜观测到的蒸发到金属 Cu 表面上的 Fe 原子排成的圆环形的量子围栏。

由德布罗意物质波假设直接得知，微观粒子的动量和能量分别与振动在空间传播的波长、频率对应，那么，微观粒子的动量、能量、角动量的量子化直接与有限空间中驻波的频率和波长的不连续性相联系，如图 2.5 所示，并可形象地表述为图 2.6 所示的形式。

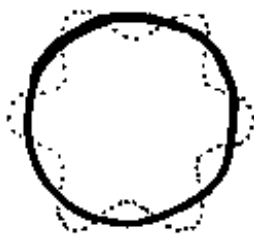


Figure 2.6: 物质波波长的不连续性（量子性）的驻波示意图。

记半径为 r 的圆周对应 n 个波长为 λ 的驻波的振动中心，显然有

$$2\pi r = n\lambda, \quad (n = 1, 2, 3, \dots),$$

于是

$$\lambda = \frac{2\pi}{n}r, \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

不能连续变化，即是量子化的。

进而，系统的角动量的值为

$$L = rp = \frac{n\lambda}{2\pi} \cdot \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar.$$

这表明，角动量子化是微观粒子的与其波动性相联系的固有特征。

四、波粒二象性及其本质

德布罗意的物质波概念说明物质粒子具有波粒二象性，即既具有粒子性又具有波动性。究其实质，物质粒子的粒子性是其基本性质的直观表征，也就是其颗粒性或原子性，具有一定的质量、电荷等内禀属性，但其运动不具有确定的轨迹，而具有波动性。物质粒子的波动性也是粒子的本质的表征，主要指粒子在传输过程中具有与波一样的可叠加性（干涉、衍射、偏振（在原子核物理学和粒子物理学中通常称之为“极化”）），但这种波不是经典波包，它不能扩散。例如，电子在双缝衍射实验中主要呈现其波动性，而电子在其康普顿散射实验（即以电子轰击由较轻元素的原子形成的物质材料、观测出射电子在空间的分布）中主要呈现其粒子性。因此，物质粒子的波粒二象性指的是微观粒子的“原子性”和波的“叠加性”的统一，即“量子粒子”和“量子波”是同一微观客体（物理实在）的不同侧面。较具体的即，粒子的量子化使其波动性得以展现，波的量子化使其具有粒子性。概括来讲即，粒子是波的量子。

2.1.2 物质波的描述 — 波函数

自从德布罗意提出物质波的概念，很多实验表明，微观客体都具有波动性。我们知道，波可以用函数表示，那么，微观客体的状态可以用函数 $\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ 表示，考虑德布罗意关系，则有

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0 e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar}. \quad (2.2)$$

该表征微观客体状态的函数称为微观客体的波函数。

2.1.3 波函数的统计诠释

电磁学研究表明，光（电磁场）的强度由其电场强度的平方决定： $I \propto |\vec{E}|^2$ 。在爱因斯坦的光量子理论下，光场的强度对应光子出现的概率密度，亦即光波的模的平方为光子出现的概率。对于描述物质粒子状态的波函数 Ψ ，定义 $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$ ，通过具体计算两个自由粒子间散射的散射截面（不同方向出射的概率密度分布），参照光波（电场强度）的模的平方对应光子出现的概率的原理，

英国物理学家马克斯·玻恩(Max Born)于 1927 年(Nature 119: 354 (1927))提出

$$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 \Delta x \Delta y \Delta z$$

表示 t 时刻粒子出现在空间 \vec{r} 处的小体元 $\Delta^{(3)}\vec{r} = \Delta x \Delta y \Delta z$ 中的概率。也就是说, $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ 为 t 时刻的概率密度。

例如, 束流极弱的电子的双棱镜干涉实验表明, 在很短时间内, 电子在通过双棱镜后随机分布; 但在相当长时间后, 双缝后的记录屏上清晰记录下与光的双缝衍射结果相同的图样; 由于电子束流极弱, 因此记录屏上记录到的图样不可能是不同电子之间相互干涉的结果, 而是每个电子都相应于一列波, 其通过双棱镜后的分布就是其波函数的模的平方表征的概率密度分布。

2.1.4 统计诠释及其它物理条件对波函数的要求

波函数的统计诠释揭示了波函数的物理本质, 从而对波函数给出了要求, 或者说自然地提供了限制条件。既然波函数是描述微观粒子状态的概率密度波, 那么它自然应该由粒子所处环境及相应的动力学规律决定。因此波函数的统计诠释和其它物理条件都对波函数给出限制, 根据这些限制我们可以得到波函数的基本特征。本小节对此予以讨论。

一、统计诠释对波函数的要求

1. 波函数是有限的、可以归一化的函数

根据波函数的统计诠释, $|\Psi(\vec{r})|^2$ 是粒子出现在位形空间中 \vec{r} 附近的概率密度, 是关于宗量 \vec{r} 的正定函数, 由于粒子出现在位形空间中任一 \vec{r} 附近的概率不可能是无穷大, 即 $|\Psi(\vec{r})|^2$ 不可能是无穷大, 因此波函数 $\Psi(\vec{r})$ 一定是有限的函数。

据此, 我们可以对波函数的行为给出定性的限制。例如, 对半径为 r 的小空腔内的粒子的波函数, 根据 $|\Psi(\vec{r})|^2 r^3$ 有限的自然条件, 我们知道, 粒子出现在球心附近很小的区间内的概率是有限的, 亦即 $\lim_{r \rightarrow 0} |\Psi(\vec{r})|^2 r^3$ 为有限值。记 $\Psi \sim \frac{1}{r^s}$, 则 $|\Psi|^2 \sim r^{-2s}$, 为保证 $\lim_{r \rightarrow 0} |\Psi(\vec{r})|^2 r^3$ 为有限值, 即 $\lim_{r \rightarrow 0} r^{3-2s}$ 为有限值, 于是, 应该有 $3 - 2s \rightarrow 0^+$, 所以 $s < \frac{3}{2}$ 。

由于在不同时刻, 物质粒子一定出现在完整的位形空间中的某一处附近, 亦即粒子出现在全空间 $\vec{r} \in (-\infty, \infty)$ 中的概率为 1, 也就是粒子在全空间中各处附近

出现的概率的总和等于 1。概括来讲，即波函数应该是归一化的。以数学形式表述，即有

$$\int |\Psi(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = 1, \quad (2.3)$$

这也就是说，波函数一定是模平方可积的。

根据波函数应该是归一化的基本要求，如果某波函数 $\Psi(\vec{r})$ 尚未归一化，即

$$\int |\Psi(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = C,$$

则可引入归一化因子 $\frac{1}{\sqrt{C}}$ 使之归一化。

需要注意的是，散射波 $\Psi_S(\vec{r}) = C e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$ （其中 C 为常量）不能直接归一化，因为 $|\Psi_S(\vec{r})|^2 = |C|^2$ ，则

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi_S(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int_{-\infty}^{\infty} |C|^2 d^3\vec{r} = |C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} 1 d^3\vec{r} = \infty,$$

从而 C 的数值无法确定，即不能直接归一化。为解决这一问题，人们通常引入扭曲，例如记扭曲因子为 $f_d(\vec{r})$ ，它在全空间平方可积，则 $f_d(\vec{r})\Psi_S(\vec{r})$ 即可归一化。另一个解决方案是采用 δ -函数归一化方案等进行归一化。

2. 波函数是单值函数

由于概率密度 $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ 在任意时刻 t 都是确定的，也就是说 $\Psi(\vec{r}, t)$ 在任意时刻 t 都是确定的，因此波函数 $\Psi(\vec{r}, t)$ 应该是时间 (t) 和空间 (\vec{r}) 的单值函数。

由此可得下述两个推论。

(1) 在量子力学中，具有重要的实在意义的是相对概率分布。

例如，对波函数 $\Psi(\vec{r})$ 和 $C\Psi(\vec{r})$ ，因为对任意两点 \vec{r}_1, \vec{r}_2 ，

$$\frac{|C\Psi(\vec{r}_1)|^2}{|C\Psi(\vec{r}_2)|^2} = \frac{|\Psi(\vec{r}_1)|^2}{|\Psi(\vec{r}_2)|^2},$$

所以 $C\Psi(\vec{r})$ 和 $\Psi(\vec{r})$ 描述的相对概率分布完全相同，亦即 $C\Psi(\vec{r})$ 与 $\Psi(\vec{r})$ 描述同一个概率波。

(2) 在通常情况下，物质粒子的波函数具有常数位相不确定性。

例如，对于常数 α ，由于

$$|e^{i\alpha}\Psi(\vec{r})|^2 = e^{-i\alpha}\Psi^*(\vec{r})e^{i\alpha}\Psi(\vec{r}) = \Psi^*(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2,$$

即 $e^{i\alpha}\Psi(\vec{r})$ 与 $\Psi(\vec{r})$ 对应的概率密度分布相同，因此 $e^{i\alpha}\Psi(\vec{r})$ 与 $\Psi(\vec{r})$ 表示同一个概率波。这表明，在通常情况下，物质粒子的波函数可以相差一个常数相位，也就是具有常数位相不确定性。

物质粒子的波函数具有常数位相不确定性，它们可以相差常数位相，并不是说量子相位不重要。相反，深入的研究表明，量子位相很重要，例如阿哈罗诺夫-玻姆 (Aharonov-Bohm, AB) 效应、贝利相位 (Berry Phase) 及其它相关拓扑相及相变、具有电极化率的中性复合粒子在磁场中的有效质量、等等都是量子相位的重要性的体现。

二、势场性质和边界条件对波函数的要求

前已述及，波函数的统计诠释对波函数的具体行为提供了自然的限制条件。事实上，既然波函数是描述微观粒子状态的概率密度波，那么它应该由粒子所处势场环境及相应的动力学规律决定。因此粒子所处的势场和边界条件等都对波函数给出限制，根据这些限制我们可以得到波函数的基本特征。这里对此予以扼要的讨论。

1. 波函数 $\Psi(\vec{r}, t)$ 及其梯度 $\nabla\Psi(\vec{r}, t)$ 应连续

1926年，奥地利物理学家 E. Schrodinger 提出在势场 $U(\vec{r})$ 中运动的物质粒子的波函数应满足运动方程（通常简称为薛定谔方程）：

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

其中 $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})$ 称为系统的哈密顿量 (Hamiltonian)，常记作 \hat{H} 。

很显然，该运动方程（动力学方程）是波函数关于时间的一阶导数和波函数关于空间的二阶导数构成的微分方程。为保证表征粒子状态的波函数确实存在，即上述方程有确定的解，至少要求在势场为 $U(\vec{r})$ 的情况下，上述方程一定成立，即波函数关于时间的一阶导数 $\frac{\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}$ 和波函数关于空间的二阶导数 $\nabla^2\Psi(\vec{r}, t)$ 都必须存在。为保证上述一阶导数和二阶导数都存在，则要求，在 $U(\vec{r})$ 是 \vec{r} 的连续函数的情况下，波函数 $\Psi(\vec{r}, t)$ 及其梯度 $\nabla\Psi(\vec{r}, t)$ 都应该是连续的函数。

2. 对于束缚态，波函数在无穷远处一定为零

顾名思义，束缚态是仅存在于限定的空间内的状态，即粒子在无穷远处的概率密度一定为 0（否则，为散射态）。也就是说， $|\Psi(\vec{r})|_{r\rightarrow\infty}^2 = 0$ ，所以 $\Psi(\vec{r})|_{r\rightarrow\infty} = 0$ ，即：对于束缚态，其波函数在无穷远处一定为零。

上述条件对波函数给出了限制，由之我们可以确定波函数中的一些参量。下面介绍一个应用实例。

例题1: 假设 $\Psi(x) = Ax(a-x)$ 为在区间 $[0, a]$ 中运动的粒子的波函数，试确定：(1) 常数 A 的数值；(2) 粒子在何位置附近出现的概率最大。

解：(1) 因为已知 $\Psi(x) = Ax(a-x)$ 为 $[0, a]$ 区间内粒子的波函数，待解问题之一是确定波函数的表达式中的归一化 A 。为解决这一问题，我们先根据波函数的统计诠释确定粒子在题设区间内的概率。直观地，

$$\begin{aligned}\int_0^a |\Psi(x)|^2 dx &= \int_0^a A^2 x^2 (a-x)^2 dx \\ &= A^2 \left[a^2 \frac{x^3}{3} - 2a \frac{x^4}{4} + \frac{x^5}{5} \right] \Big|_0^a = A^2 \frac{a^5}{30}.\end{aligned}$$

由波函数的归一化条件知

$$\int_0^a |\Psi(x)|^2 dx = A^2 \frac{a^5}{30} = 1.$$

解之得

$$A = \sqrt{30/a^5}.$$

所以，波函数中待定的常数为 $A = \sqrt{30/a^5}$ 。

(2) 确定粒子在何处附近出现的概率最大，即确定该波函数表征的粒子状态的概率密度取得最大值的位置。依题意，粒子在 x 处出现的概率为

$$|\Psi(x)|^2 = A^2 x^2 (a-x)^2 = \frac{30}{a^5} x^2 (a-x)^2.$$

显然，这是一个关于 x 的四次函数。

依题意，确定使粒子出现的概率密度取得最大值的位置即确定保证上述四次函数取得极大值的位置。由极值条件知，当

$$\begin{aligned}\frac{d}{dx} |\Psi(x)|^2 &= \frac{30}{a^5} [2x(a-x)^2 - 2x^2(a-x)] \\ &= \frac{60}{a^5} x(a-x)(a-2x) = 0\end{aligned}$$

时， $|\Psi(x)|^2$ 有极值。解上述方程知， $x = 0, \frac{a}{2}, a$ 处有极值。

又因为函数取得极大值的条件是极值处函数关于宗量的二阶导数小于 0，直接计算上述三个极值处的二阶导数知

$$\begin{aligned}\frac{d^2}{dx^2}|\Psi(x)|^2|_{x=0} &= \frac{60}{a^3} > 0, \\ \frac{d^2}{dx^2}|\Psi(x)|^2|_{x=a/2} &= -\frac{30}{a^3} < 0, \\ \frac{d^2}{dx^2}|\Psi(x)|^2|_{x=a} &= \frac{60}{a^3} > 0.\end{aligned}$$

显然，仅 $\frac{d^2}{dx^2}|\Psi(x)|^2|_{x=a/2} < 0$ ，所以，粒子在 $x = \frac{a}{2}$ 附近出现的概率最大。

2.2 物理量与物理量算符

2.2.1 物理量的值的不确定性

一、微观粒子的物理量的值的不确定性

1. 实例

我们已经熟知，经典粒子的位置 \vec{r} 和动量 \vec{p} 可以同时精确确定（被测定）。

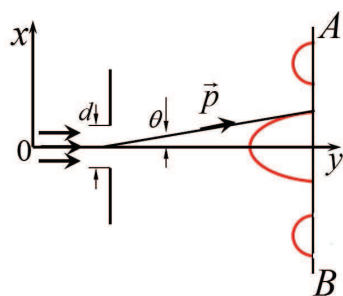


Figure 2.7: 电子单缝衍射实验及其结果示意图。

但是，对于微观粒子，由图 2.7 所示的电子的单缝衍射实验结果知，记该电子的德布罗意波长为 λ ，则当 $d \sin \theta = k\lambda$ 时，即当 $\sin \theta = k\frac{\lambda}{d}$ 时，出现 k 级亮斑，这表明，衍射狭缝宽度 d 越小，电子束所产生的衍射图样的中心极大 ($k = 1$) 区域越大。由于狭缝的宽度限定电子的位置，衍射亮斑的大小表征通过狭缝后的电子的动量的范围，那么，上述衍射实验结果表明，对粒子位置测量的精确度越高，对粒子动量测量的精确度就越低；亦即，在测量电子状态时，人们无法同时确定

其位置和相应方向上的动量，它们的不确定范围 Δx 和 Δp_x 不仅不同时为零，而且其乘积有下限。

2. 具体分析

下面考察出现上述现象的原因。我们已经知道，微观粒子具有波粒二象性，其动量 p 与其相应的波的波长满足德布罗意关系 $p = \frac{h}{\lambda}$ 。我们还知道，波长 λ 描述一个振动态在传播过程中的分布区域，因此粒子不能像经典物理中一样被近似为点。进而可知，粒子的动量与其所处位形空间的关系不是“点”与“点”之间的对应，而是“段”与“段”之间的对应，即在描述粒子状态的相空间中，微观粒子的相轨道不像经典粒子可以由一条曲线表征，而应由一个柱子表征；即使限定粒子的动量为一个确定的数值，即在动量空间中可以近似为一个“点”，其分布相应于一条线，粒子的相轨道也不是一条线、而是一条带子，带子的宽度由波长表征的“段”决定。

具体地，波的传播一定有与动量对应的速度，对周期为 τ 、频率为 ν 的波， $\tau\nu = 1$ ，测定一列波的性质的时间 $\Delta t \geq \frac{1}{\Delta\nu}$ ，即应有 $\Delta t\Delta\nu \geq 1$ 。对确定波速（记之为 v ）情况，该时间内它传播的距离为 $\Delta x = v\Delta t$ 。于是有

$$\frac{\Delta x}{v} = \Delta t \geq \frac{1}{\Delta\nu}.$$

考虑 $\nu = \frac{v}{\lambda}$ ， $\Delta\nu = -\frac{v\Delta\lambda}{\lambda^2}$ ，则得

$$\Delta x\Delta\lambda \leq \lambda^2.$$

考虑德布罗意关系

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad \Delta\lambda = -\frac{h}{p^2}\Delta p_x,$$

则得

$$\Delta x\Delta\lambda = -\Delta x\Delta p_x \frac{h}{p^2} \leq \lambda^2.$$

即有

$$\Delta x\Delta p_x \geq \frac{(\lambda p_x)}{h}.$$

再考虑德布罗意关系

$$\lambda p_x = h,$$

则得

$$\Delta x \Delta p_x \geq h.$$

同理, 考虑 $E = h\nu$, 则得

$$\Delta E \Delta t \geq h.$$

例如: 一维自由运动的粒子, 如果它具有确定的动量 p_x , 即有空间波函数 $\Psi(x) = \Psi_0 e^{ip_x x/\hbar}$ (其中 Ψ_0 为常数), 则该粒子出现在位置 x 附近的概率密度 $|\Psi(x)|^2 = |\Psi_0|^2 = \text{常量}$, 不依赖于位置 x 。这表明, 如果动量 p_x 完全确定 ($\Delta p_x = 0$), 则其在任何位置附近出现的概率都相同, 即完全不确定 ($\Delta x \rightarrow \infty$)。

二、不确定关系

1. 表述

Heisenberg 发现, 描述粒子的状态和性质的有些物理量不能同时准确测定, 它们的不确定范围存在一定的关系, 受普朗克常量 h ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$) 支配。具体地,

(1) 对位置 x 和动量 p_x , 它们的不确定度之间有关系

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (2.4)$$

近似地, 即有 $\Delta x \cdot \Delta p_x \approx \hbar$ 或 $\Delta x \cdot \Delta p_x \approx h$ 。

(2) 对时间 t 和能量 E , 它们的不确定度之间有关系

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (2.5)$$

(3) 一般地, 对于两物理量 A 和 B , 对它们测量的不确定度之间有关系

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |[\hat{A}, \hat{B}]| = \frac{1}{2} |\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}|. \quad (2.6)$$

其中 $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ 称为物理量 A 、 B 对应的算符的对易子。这表明, 并不是任意两个物理量都不能同时准确测定, 而只有 $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ 的两物理量 A 、 B 才不能够同时准确测定。

2. 验证

仍以电子单缝衍射实验结果为例，其衍射图样的中心极大张角 θ 满足

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{d}.$$

由图 2.7 知， $p_x \neq 0$ ，且有各种数值 $p_x \in [p \sin \theta, p]$ ，所以 $\Delta p_x \geq p \sin \theta = p \frac{\lambda}{d}$ 。由德布罗意关系知 $p = \frac{h}{\lambda}$ ，即 $p\lambda = h$ ，所以 $\Delta p_x \geq \frac{h}{d}$ 。因为从狭缝的任何位置通过的电子都出现在衍射中，即电子的位置有不确定度 $\Delta x = d$ ，所以 $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq d \cdot \frac{h}{d} = h$ 。

不确定关系是微观粒子波粒二象性的必然结果，反映了微观粒子的普遍性质，是量子力学的一条重要规律；不确定关系给出了微观粒子的经典描述方法的限度。

3. 应用举例

(1) 氢原子的稳定性

记氢原子的半径为 r ，即氢原子中的电子的位置的不确定度为 $\Delta x \sim r$ ，由位置的不确定度与动量的不确定度之间的关系 $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \sim \hbar$ 知，其动量的不确定度为 $\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2\Delta x} \cong \frac{\hbar}{2r}$ 。由此知，电子动量 $p \cong 2\Delta p \cong \frac{\hbar}{r}$ 。

所以电子的能量为

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cong \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}.$$

由于原子核的质量远大于电子的质量（相差 1836 倍），因此通常视之为静止，那么上式亦即氢原子的能量。

由力学原理和热力学原理知，系统处于稳定状态时，其能量取得极小值。由数学原理知，上式表述的能量取得极值的条件为

$$\frac{dE}{dr} \cong -\frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{r^3} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} - \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{r} \right] = 0.$$

解之得

$$r_{\text{ext.}} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}.$$

再计算 $r = r_{\text{ext.}}$ 情况下上述能量关于 r 的二阶导数知， $\left. \frac{d^2 E}{dr^2} \right|_{r=r_{\text{ext.}}} > 0$ ，即上述 $r = r_{\text{ext.}}$ 确实保证前述的能量 E 取得极小值。

所以

$$E_{\min} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\left(\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}\right)^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}} = \frac{me^4}{2 \cdot (4\pi\epsilon_0\hbar)^2} - \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} = -\frac{me^4}{2 \cdot (4\pi\epsilon_0\hbar)^2}.$$

定义 $a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$, 则有

$$E_{\min} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_B} < 0.$$

所以, 氢原子是稳定的。

具体计算知 $a_B = 0.0529 \text{ nm}$, $E_{\min} = -13.6 \text{ eV}$ 。这些结果与玻尔模型给出的结果完全相同。

(2) 原子核内部不存在电子

实验发现原子核会逸出电子, 此即所谓的原子核的 β 衰变。这样, 原子核内是否本来就存在电子就是一个基本问题, 因为她涉及原子核的组分结构等重要问题; 并且, 如果原子核内本来没有电子存在, 那么逸出的电子一定是在某个过程中产生的, 因此还涉及原子核的衰变的物理过程和机制的重要问题。这里我们从不确定关系出发对之予以简单讨论。

假设从原子核中逸出的电子本来存在于原子核内部, 记其最小动量为 p_{\min} , 最小动能为 E_{\min} , 由直观图象知, 原子核内的电子的位置不确定度为 $\Delta x \sim r$ 、动量不确定度为 $\Delta p \sim p$, 那么, 由位置的不确定度与动量的不确定度之间的关系 $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ 知, $r\Delta p \approx \frac{\hbar}{2}$, 于是有

$$p_{\min} \cong \Delta p \cong \frac{\hbar}{2r}.$$

将中重原子核的半径最大约 10^{-14} 米 (实验表明, 原子核的半径与其中的核子数目 A 之间有关系 $r = r_0 A^{1/3}$, 其中 $r_0 \approx (1.05 \sim 1.25) \text{ fm}$) 和普朗克常量 h 的值代入上式, 则得

$$p_{\min} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{2 \times 10^{-14}} = 3.32 \times 10^{-20} \text{ Js/m} = 0.207 \text{ eVs/m}.$$

考虑原子核半径所限定的范围内的电子的运动速率可能很大, 由狭义相对论原理给出的物质的能量动量关系知, 对于动量为 p_{\min} 、能量为 E_{\min} 、静质量能为 E_0 的电子, 我们有

$$(E_{\min} + E_0)^2 = (p_{\min}c)^2 + E_0^2.$$

考虑电子的静质量能很可能远小于其最小动能，则有

$$E_{\min} = \sqrt{(p_{\min}c)^2 + E_0^2} - E_0 \cong p_{\min}c \cong 62 \text{ MeV}.$$

与实验测量结果比较知，该最小能量远大于实验观测到的 β 衰变释放出的电子的能量（大多不超过 1 MeV，具体可参见本书 8.3 节），所以，原子核内部本来不可能存在电子， β 衰变释放出的电子是通过核反应产生的（具体的元过程是： $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$ ，其中 $\bar{\nu}_e$ 为反电子型中微子）。

(3) 量子态具有有限寿命

记任意一个量子态的能量的不确定度为 ΔE 、时间的不确定度为 Δt ，由时间与能量间的不确定关系 $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$ 知，

$$\Delta t \geq \frac{\hbar}{2\Delta E}.$$

显然，如果 $\Delta E \neq 0$ ，则 $\Delta t \neq \infty$ 。这就是说，如果量子态的能量不取精确确定的值，从而 $\Delta E \neq 0$ ，则该量子态的寿命就不可能是无限长。

事实上，所有量子态的能量都有按统计规律的分布，即所有量子态的能量都有自然宽度 $\Delta E \neq 0$ ，那么， $\Delta t \in [\frac{\hbar}{2\Delta E}, \infty)$ 为有限值，所以，一般的量子态都具有有限寿命。只有能量精确确定 ($\Delta E = 0$) 的量子态，才是完全稳定的。

顺便说明，由上述关于对波的性质的测量至少需要一个周期的时间和量子态即量子化的波的讨论知，在通常意义下，能量与时间的不确定关系中的时间的不确定度一般指测量一个量子态所需要的时间，并不说明时间完全不确定。但是，如果关于时间晶体的概念（2012年提出）被确立，即时间与空间一样，具有离散的晶体结构，则时间的不确定度的概念需要再认真推敲。

2.2.2 物理量的平均值及其计算规则

我们已经知道，量子物理中的物理量不能被准确测定（严格来讲，应该是共轭物理量不能同时被准确测定）。于是，为描述量子态和相应情况下的物理量的性质，人们采用统计规律确定物理量的平均值。对于由波函数 $\Psi(\vec{r})$ 表述的量子态， $|\Psi(\vec{r})|^2$ 为该量子态在 \vec{r} 附近的概率密度，也就是相当于统计力学中的配分函数（或称分布函数）。那么，按照统计力学中计算物理量的平均值的规则，物

理量 Q 的平均值可以表述为

$$\bar{Q} = \langle Q \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(\vec{r})|^2 Q d\vec{r}.$$

下面我们先按此规则计算一些常见的物理量的平均值。

(1) 位置 x 及其函数 $U(x)$ 的平均值

按照前述一般规则直接计算，

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 x dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \Psi(x) x dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) x \Psi(x) dx, \\ \overline{U(x)} &= \langle U(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 U(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) U(x) \Psi(x) dx. \end{aligned}$$

显然，按照积分规则，完成上式中的积分即可得到位置 x 的平均值及以位置为自变量的函数 $U(x)$ 的平均值。数学上，通常将上述积分简记为 $(\Psi(x), U(x)\Psi(x))$ ，并称之为 $\Psi(x)$ 与 $U(x)\Psi(x)$ 的内积（这里可仅看作是上述积分的一个简化标记，下小节对其性质予以简要讨论）。于是，对于以波函数 $\Psi(x)$ 表述的量子态，物理量 $U(x)$ 的平均值常简单地表述为

$$\overline{U(x)} = (\Psi(x), U(x)\Psi(x)).$$

也可以有狄拉克符号标记为

$$\overline{U(x)} = \langle \Psi(x) | U(x) | \Psi(x) \rangle.$$

(2) 动量的平均值

按经典定义，动量的平均值为

$$\bar{p} = \langle p(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 p dx.$$

形式上, 完成上式中的积分, 即可确定动量的平均值。然而, 在量子物理中, 根据不确定关系, 在确定的位置 x 处, 动量 p 完全不确定, 那么上述积分实际上无意义, 也就是当然不可积, 由之无法直接确定动量的平均值。简言之, 即

$$\bar{p} = \langle p(x) \rangle \neq \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 p dx.$$

回顾前述确定物理量的平均值的方案知, 仅从数学上来讲, 这里采用的计算动量平均值的方案并无原则错误, 上面遇到的问题是尚未把动量 p 表述为位置 x 的函数。为把动量 p 表述为 x 的函数, 我们回顾数学或统计力学层面上计算统计平均值的方法。仔细考察数学或统计力学层面上计算统计平均值的方法知, 在已知概率密度分布情况下计算物理量的平均值时, 必须将概率密度分布和物理量表述为同一个宗量空间的函数。前述的计算动量平均时遇到的问题正是出在尚未把动量表述为位置的函数, 并且由量子物理中的不确定关系知, 无法将动量 p 表述为位置 x 的通常意义上的解析函数。

换一个角度来考虑问题, 既然无法在位置空间中直接利用前述原理计算动量的平均值, 我们就将上述计算转换到动量空间中, 于是有

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(p)|^2 p dp = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^*(p) p \Phi(p) dp.$$

由 Fourier 变换知, 上述波函数 $\Psi(x)$ 在动量空间中的对应形式为

$$\Phi(p) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx.$$

将之代入上式中的 $\Phi^*(p)$, 则得

$$\begin{aligned} \bar{p} &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx \right]^* p \Phi(p) dp \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \Psi^*(x) e^{ipx/\hbar} p \Phi(p) dp dx. \end{aligned}$$

因为

$$\frac{\partial}{\partial x} e^{ipx/\hbar} = e^{ipx/\hbar} \frac{ip}{\hbar},$$

即

$$e^{ipx/\hbar} p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{ipx/\hbar},$$

则

$$\begin{aligned} \text{上式} &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \Psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{ipx/\hbar} \right) \Phi(p) dp dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{ipx/\hbar} \Phi(p) dp \right] dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi(x) dx, \end{aligned}$$

即有

$$\overline{p_x} = (\Psi, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi).$$

推广到三维情况，则有

$$\overline{\vec{p}} = (\Psi, -i\hbar \nabla \Psi).$$

由此知，波函数的梯度越大（波长越短），动量的平均值就越大（简单地，已有德布罗意关系给出 $p = \frac{h}{\lambda}$ ）。

若记

$$\hat{p} = -i\hbar \nabla,$$

则

$$\overline{\vec{p}} = \langle \vec{p} \rangle = (\Psi, \hat{p} \Psi).$$

亦可记为

$$\overline{\vec{p}} = \langle \vec{p} \rangle = \langle \Psi | \hat{p} | \Psi \rangle.$$

这与 $\overline{U(x)} = \langle U(x) \rangle = \langle \hat{U}(x) \rangle = (\Psi, \hat{U} \Psi) = \langle \psi | \hat{U} | \psi \rangle$ 的形式完全相同。

上述讨论和表达式表明， $\hat{p}\Psi = -i\hbar \nabla \Psi$ 和 $\hat{U}(\vec{r})\Psi$ 都是对波函数 $\Psi(\vec{r})$ 作用（或者说，操作）后的结果，其中一个是波函数的梯度乘以一些常量和常数，另一个是波函数直接乘以一个函数。一般地，施加在波函数上的数学运算（或操作）称为算符，每一个物理量都对应于一个算符。显然，如果将物理量 Q 由其对应的算符 \hat{Q} 表征，则物理量 Q 在量子态 Ψ 下的平均值可以一般地表述为

$$\overline{Q} = \langle \Psi | \hat{Q} | \Psi \rangle = (\Psi, \hat{Q} \Psi) = \int_V \Psi^*(\vec{q}) \hat{Q}(\vec{q}) \Psi(\vec{q}) d\vec{q}, \quad (2.7)$$

其中 \vec{q} 为量子态的宗量空间坐标， V 为其相应的范围。由此易知，算符具有关键的作用。因此，下面对算符予以具体讨论。

2.2.3 物理量的算符表达及其本征值和本征态

一、物理量的算符表达

1. 引进算符表示物理量的必要性及算符的定义

由计算动量的平均值 \hat{p} 的过程知, 必须引进算符 $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ 才可以计算得到动量在坐标空间的波函数 $\Psi(\vec{r})$ 下的平均值。推而广之, 在量子物理中, 物理量都必须用算符表达, 即任何一个物理量都必须对应一个算符。

一般地, 在量子力学中, 任何一个物理量对应的算符定义为施加在波函数上的数学运算(或作用)。

2. 量子力学中物理量用算符表达的一般规则

由前述讨论知, 每一个物理量都必须由算符表达, 物理量算符为施加在波函数上的数学运算。根据我们熟知的经典力学, 物理量 Q 都可以表示为位置 \vec{r} 和动量 \vec{p} 的函数, 即有 $Q = Q(\vec{r}, \vec{p})$, 例如, 势场 $V(\vec{r})$ 中运动的质量为 m 的粒子的能量为

$$E = E_k + E_p = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 + V(\vec{r}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}).$$

推而广之, 在量子力学中, 物理量 Q 由其相应的算符 \hat{Q} 表达, 并且, 对于经典力学中由坐标和动量的函数表达的物理量, 仍保持其作为坐标和动量的函数的函数关系不变, 但其中的坐标和动量都分别由其对应的算符表达, 即有

$$\hat{Q} = Q(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}}). \quad (2.8)$$

例如, 位置 \vec{r} 在量子力学中表述为 $\hat{\vec{r}} = \vec{r}$;

动量 \vec{p} 在量子力学中表述为 $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$;

速度 \vec{v} 在量子力学中表述为 $\hat{\vec{v}} = \frac{\hat{\vec{p}}}{m} = -i\frac{\hbar}{m}\nabla$;

势能(势函数) $U(\vec{r})$ 在量子力学中表述为 $\hat{U}(\vec{r}) = U(\vec{r})$;

动能 $T = \frac{\vec{p}^2}{2m}$ 在量子力学中表述为

$$\hat{T} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right),$$

角动量 $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ 在量子力学中表述为

$$\begin{cases} \hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \text{ctg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right), \\ \hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = -i\hbar\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \text{ctg}\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right), \\ \hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}; \end{cases}$$

其中已利用了直角坐标与球坐标之间的变换关系,

$$x = r \sin\theta \cos\varphi, \quad y = r \sin\theta \sin\varphi, \quad z = r \cos\theta.$$

转动能 $E_r = \frac{\vec{L}^2}{2I}$ (其中 I 为转动惯量) 在量子力学中表述为

$$\begin{aligned} \hat{E}_r = \hat{H}_r &= \frac{\hat{L}^2}{2I} = \frac{\hat{L} \cdot \hat{L}}{2I} \\ &= \frac{1}{2I}(\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right]. \end{aligned}$$

在量子力学中,除了前述的可以表述为位置和/或动量的函数的物理量对应的算符外,还有一些抽象算符。对于抽象算符,通常直接由其具体物理意义表达。例如,空间反演(宇称变换)算符 \hat{P} 直接表述为 $\hat{P}\Psi(\vec{r}) = \Psi(-\vec{r})$, 两粒子交换算符 \hat{P}_{ij} 直接表述为 $\hat{P}_{ij}\Psi(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \Psi(\vec{r}_j, \vec{r}_i)$, 等等。

二、物理量算符的本征值和本征函数

1、本征值方程、本征值及本征函数

我们已经知道,在量子力学中微观粒子的状态(量子态)由波函数描述,物理量由算符表达。如果物理量 Q 的算符 \hat{Q} 作用在波函数 Ψ_n (其中 n 为量子数) 上时,所得结果为同一波函数乘以一个常量,即有方程

$$\hat{Q}\Psi_n = Q_n\Psi_n, \quad (2.9)$$

则该方程称为物理量算符 \hat{Q} 的本征值方程,常量 Q_n 称为算符 \hat{Q} 的本征值,波函数 Ψ_n 称为算符 \hat{Q} 的本征函数。显然,这些概念与线性代数中相应概念完全相

同。此后将说明，所有本征值 Q_n 为物理量 Q 的可能取值，或者说，由本征值方程解出的全部本征值就是相应的物理量的可能取值。

2、简并、简并度和简并态

上面述及，物理量算符 \hat{Q} 和波函数 Ψ_n 可能有如 (2.9) 式所示的本征方程，其本征值 Q_n 为物理量 Q 的可能取值。如果属于本征值 Q_n 的本征函数 Ψ_n 不止一个，即有本征值方程

$$\hat{Q}\Psi_{n\alpha} = Q_n\Psi_{n\alpha}, \quad (\alpha = 1, 2, \dots, d_n), \quad (2.10)$$

则称本征值 Q_n 是 d_n 重简并的，并称 d_n 为 Q_n 的简并度，相应的量子态 $\{\Psi_{n\alpha} \ (\alpha = 1, 2, \dots, d_n)\}$ 称为简并态，

注意，出现简并时，物理态的选择不是唯一的。严格地，应该采用简并微扰理论解得，或引入其它物理量区分之。

3、实例

(1) 角动量的 z 分量的本征值方程及本征函数

由前述讨论知，角动量的 z 分量的算符在球坐标系中表述为 $\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$ ，记其本征函数为 $\Psi(\varphi)$ ，则有本征值方程

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\Psi(\varphi) = l_z\Psi(\varphi),$$

其中 l_z 为待定的本征值， $\Psi(\varphi)$ 为待定的本征函数。

显然，该本征方程为一个关于 φ 的一阶常微分方程，有通解

$$\Psi(\varphi) = Ce^{i\frac{l_z}{\hbar}\varphi}.$$

我们需要确定 l_z 的取值和 C 的取值。

由于当体系绕 z 轴转动一周时，体系回到空间原来的位置，即波函数具有周期为 2π 的周期性，亦即有

$$Ce^{i\frac{l_z}{\hbar}(\varphi+2\pi)} = Ce^{i\frac{l_z}{\hbar}\varphi}.$$

于是有

$$e^{i\frac{l_z}{\hbar}2\pi} = 1.$$

由此可得本征值

$$l_z = m\hbar,$$

其中 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 。显然, l_z 只能取离散值, 所以, 微观体系的角动量的 z 分量的本征值是量子化的。推而广之, 微观体系的角动量在空间任何方向的投影都是量子化的, 其状态可以表述为 $\Psi(\varphi) = Ce^{im\varphi}$ 。

再者, 由归一化条件

$$\int_0^{2\pi} |Ce^{i\frac{l_z}{\hbar}\varphi}|^2 d\varphi = |C|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 1$$

得

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}.$$

所以, 角动量的 z 分量有本征值 $l_z = m\hbar$ (其中 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) 和本征函数 $\Psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$ 。

(2) 动量的 x 方向分量的本征方程及本征函数

因为动量的 x 分量的算符为 $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$, 记其本征函数为 $\Psi(x)$ 、本征值为 p_x , 则有本征值方程

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x) = p_x\Psi(x).$$

这也是一个常系数的一阶常微分方程, 其通解为

$$\Psi_{p_x}(x) = Ce^{i\frac{p_x}{\hbar}x}.$$

显然, 如果粒子有确定的动量 $p_x = p_x^0$, 则 $|\Psi_{p_x^0}(x)|^2 = |C|^2$ 。这表明, 该本征函数不能直接归一化。

但是, 由

$$\int_{-\infty}^{\infty} (Ce^{i\frac{p_x}{\hbar}x})^* (Ce^{i\frac{p_x^0}{\hbar}x}) dx = |C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\frac{p_x^0 - p_x}{\hbar}x} dx = |C|^2 2\pi\hbar\delta(p_x - p_x^0)$$

得

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{i\alpha},$$

其中 α 为常数。为方便, 常取 $\alpha = 0$ 。所以动量的 x 方向分量的本征函数可以表述为 $\Psi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{i\frac{p_x}{\hbar}x}$ 。

2.2.4 物理量算符的性质及运算

一、算符及线性厄米算符的概念

我们已经熟知，在量子力学中，物理量需要用算符表达，算符为施加在波函数上的数学运算（或作用）。为方便以后讨论，这里先回顾线性代数中的相关内容。

1. (波)函数的线性叠加和线性算符

对于任意的(波)函数 Ψ_1 、 Ψ_2 和任意的常数 c_1 、 c_2 (通常为复数)，

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$$

称为 Ψ_1 与 Ψ_2 的线性叠加。

如果算符 \hat{O} 满足运算规则

$$\hat{O}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = c_1\hat{O}\Psi_1 + c_2\hat{O}\Psi_2,$$

则称该算符 \hat{O} 为线性算符。

2. (波)函数的内积及其性质

对(一个量子体系的)任意两个(波)函数 ψ_1 和 ψ_2 ，记其宗量(亦即自变量)集合为 $\{\tau\}$ (根据实际情况，它可能是一维的，也可能是高维的)，则它们的内积定义为 $\int \psi_1^*\psi_2 d\tau$ ，通常简记为 (ψ_1, ψ_2) 或 $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$ 。也就是说，任意两个(波)函数 ψ_1 和 ψ_2 的内积为

$$(\psi_1, \psi_2) = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int \psi_1^*\psi_2 d\tau, \quad (2.11)$$

其中 $d\tau$ 为宗量空间体积元。

如果宗量取离散值，则上述积分化为(分立)求和。如果宗量集合既包含连续宗量也包含离散宗量，则上述积分既包含对连续宗量的积分也包含对分立宗量的求和。

(波)函数的内积具有性质：

- (1) $(\psi, \psi) \geq 0$;
- (2) $(\psi, \varphi)^* = (\varphi, \psi)$;
- (3) $(\psi, c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) = c_1(\psi, \varphi_1) + c_2(\psi, \varphi_2)$;

$$(4) (c_1\psi_1 + c_2\psi_2, \varphi) = c_1^*(\psi_1, \varphi) + c_2^*(\psi_2, \varphi);$$

其中 c_1 和 c_2 为任意常数。

3. 厄米共轭算符与厄米算符

(1) 复共轭算符 (complex conjugate operator)

把算符 \hat{O} 的表达式中的所有量都换成其复共轭构成的算符称为 \hat{O} 的复共轭算符, 记为 \hat{O}^* 。

例如: 动量算符 $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ 的复共轭算符为 $\hat{p}^* = (-i\hbar\nabla)^* = i\hbar\nabla = -\hat{p}$ 。

(2) 转置算符 (transposed operator)

前已多次述及, 算符是施加在 (波) 函数上的运算 (作用)。这就是说, 在讨论算符时一定应该明确其作用对象。如果算符 \tilde{O} 满足关系

$$\int \psi^* \tilde{O}\varphi d\tau = \int \varphi \hat{O}\psi^* d\tau = \int (\hat{O}^*\psi)^* \varphi d\tau,$$

其中 τ 代表波函数的完整宗量空间, 亦即有

$$(\psi, \tilde{O}\varphi) = (\varphi^*, \hat{O}\psi^*) = (\hat{O}^*\psi, \varphi),$$

则称 \tilde{O} 为算符 \hat{O} 的转置算符。

所谓转置即交换被作用的对象, 转置算符即交换被作用的波函数的算符。

(3) 厄米共轭算符 (Hermitian conjugate operator)

对任意的 (波) 函数 ψ 和 φ , 如果算符 \hat{O}^\dagger 满足关系

$$\int \psi^* \hat{O}^\dagger \varphi d\tau = \int (\hat{O}\psi)^* \varphi d\tau,$$

即

$$(\psi, \hat{O}^\dagger \varphi) = (\hat{O}\psi, \varphi),$$

则称算符 \hat{O}^\dagger 为算符 \hat{O} 的厄米共轭算符, 又称为 \hat{O} 的伴随算符 (adjoint operator)。

因为

$$(\psi, \hat{O}^\dagger \varphi) = (\hat{O}\psi, \varphi) = (\varphi, \hat{O}\psi)^* = (\varphi^*, \hat{O}^*\psi^*) = (\psi, \tilde{O}^*\varphi),$$

所以, 厄米共轭算符就是转置共轭算符。

(4) 厄米算符 (Hermitian operator)

对任意的 (波) 函数 ψ 和 φ , 如果算符 \hat{O}^\dagger 满足关系

$$\int \psi^* \hat{O} \varphi d\tau = \int (\hat{O} \psi)^* \varphi d\tau,$$

即

$$(\psi, \hat{O} \varphi) = (\hat{O} \psi, \varphi),$$

则称算符 \hat{O} 称为厄米算符。

因为

$$(\psi, \hat{O} \varphi) = (\hat{O} \psi, \varphi) = (\psi, \hat{O}^\dagger \varphi),$$

由此知, $\hat{O}^\dagger = \hat{O}$. 这就是说, 如果一个算符的厄米共轭算符就是其本身, 则称之为厄米算符。所以厄米算符又称为自伴算符 (self-adjoint operator)。

例: 试证明 $\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x}$, $(\frac{\partial}{\partial x})^\dagger = -\frac{\partial}{\partial x}$ 。

证明: 根据转置算符的定义, 对任意波函数 ψ 和 φ , 有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \varphi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi \frac{\partial}{\partial x} \psi^* dx = \varphi \psi^* \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \varphi dx.$$

根据波函数的有限性, 通常情况 $\varphi \psi^* \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0$, 于是

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \varphi dx = - \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \varphi dx.$$

因为 ψ 和 φ 为任意波函数, 所以 $\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x}$ 。

另一方面, 根据转置共轭的定义

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^\dagger = \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^* = \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^* = -\frac{\partial}{\partial x},$$

所以 $\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^\dagger = -\frac{\partial}{\partial x}$ 。

二、量子力学关于算符的基本假设

根据前述的量子力学中的物理量都必须用算符表达的基本要求和数学上已知的一些算符的性质, 前辈物理学家们就量子力学中表征物理量的算符提出一个基本

假设。该基本假设通常表述为：描写物理系统性质的每一个物理量都对应一个线性厄米算符。

三、量子力学中算符（线性厄米算符）的基本性质

1. 性质1. 量子力学中物理量算符的平均值的基本性质

根据统计力学原理，我们知道，如果存在大量完全相同的体系，它们都处在用波函数描述的状态，则体系的这种集合称为系综。对一个系综中的某物理量进行测量，然后对所得的结果求平均，随后得到的结果称为该物理量在该系综下的平均值，或期望值。即：对波函数 Ψ 描述的系综，我们有

$$\bar{O} = \frac{(\Psi, \hat{O}\Psi)}{(\Psi, \Psi)}. \quad (2.12)$$

记量子力学中物理量 Q 对应的算符为 \hat{Q} ，对任意波函数 Ψ ，设其已归一化，即有 $(\Psi, \Psi) = 1$ ，根据量子力学关于算符的基本假设和厄米算符的定义，我们知道，该物理量的平均值可以表述为

$$\bar{Q} = (\Psi, \hat{Q}\Psi) = (\hat{Q}\Psi, \Psi) = (\Psi, \hat{Q}\Psi)^* = (\bar{Q})^*.$$

这表明，量子力学中的物理量对应的算符的平均值等于其复共轭。

一个物理量的平均值与其复共轭相等说明该平均值必为实数量。

总之，量子力学中的物理量算符（线性厄米算符）的平均值具有基本性质（定理）：在任何状态下，量子力学体系的物理量对应的算符的平均值必为实数量。

2. 性质2: 量子力学中物理量算符的本征值的基本性质

由本征值方程的定义知，对已经归一化的本征函数 Ψ_n ，厄米算符 \hat{Q} 的平均值 \bar{Q} 就是其相应的本征值 Q_n ，即有

$$\bar{Q} = (\Psi_n, \hat{Q}\Psi_n) = (\Psi_n, Q_n\Psi_n) = Q_n(\Psi_n, \Psi_n) = Q_n.$$

由性质 1 知，平均值 \bar{Q} 为实数量，所以本征值 Q_n 也必为实数量。

于是，我们有量子力学中关于物理量算符的本征值的基本性质（定理）：量子力学中的物理量算符的本征值必为实数量。

3. 量子力学中物理量算符的本征函数的基本性质

将初等几何中两矢量正交的概念推广易知, 如果两波函数 Ψ_1 和 Ψ_2 的内积为 0, 即

$$(\Psi_1, \Psi_2) = \int \Psi_1^* \Psi_2 d\tau = 0,$$

则称这两个波函数 Ψ_1 与 Ψ_2 相互正交。

记厄米算符 \hat{O} 取本征值 O_n 、 O_m 的本征函数分别为 Ψ_n 、 Ψ_m , 即有

$$\hat{O}\Psi_n = O_n\Psi_n, \quad \hat{O}\Psi_m = O_m\Psi_m,$$

由性质 2 知,

$$(\hat{O}\Psi_m, \Psi_n) = (O_m\Psi_m, \Psi_n) = O_m^*(\Psi_m, \Psi_n) = O_m(\Psi_m, \Psi_n),$$

另一方面, 根据厄米算符的定义, $\hat{O} = \hat{O}^\dagger$, 我们有

$$(\hat{O}\Psi_m, \Psi_n) = (\Psi_m, \hat{O}^\dagger\Psi_n) = (\Psi_m, \hat{O}\Psi_n) = O_n(\Psi_m, \Psi_n).$$

上述两式相减, 则得

$$(O_m - O_n)(\Psi_m, \Psi_n) = 0.$$

所以, 如果 $O_m \neq O_n$, 则必有 $(\Psi_m, \Psi_n) = 0$ 。

将此性质所述的两个本征值与相应的本征函数推广到多个, 并考虑波函数的可归一性, 则知, 厄米算符的本征函数组成正交归一函数系, 即

$$(\Psi_m, \Psi_n) = \int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = \delta_{mn}.$$

这表明, 量子力学中的物理量算符的不同本征值的本征函数相互正交, 其(完备的)本征函数的集合构成正交归一函数系。该正交归一函数系可作为任意波函数的正交归一基。

注意, 由上述讨论知, 对于相同本征值的本征函数, 无法判断它们是否一定正交。也就是说, 简并态不一定彼此正交。但人们可以适当地把它们线性叠加(例如: 采用施密特正交化方法), 即可构成彼此正交的态。

四、量子力学中的物理量算符的运算

前述讨论表明（基本假设），量子力学中的每一个物理量都对应一个线性厄米算符，其运算规则当然与厄米算符的运算规则相同。这里简述于下。

1. 厄米算符的和与积

(1) 算符的和

如果对两个算符 \hat{O}_1 、 \hat{O}_2 和任意波函数 Ψ ，都有

$$(\hat{O}_1 + \hat{O}_2)\Psi = \hat{O}_1\Psi + \hat{O}_2\Psi,$$

则称 $\hat{O}_1 + \hat{O}_2$ 为算符 \hat{O}_1 与 \hat{O}_2 的和。

容易证明（请读者自己完成），算符的和具有性质：(1) 两个线性算符的和仍为线性算符。(2) 两个厄米算符的和仍为厄米算符。

并且，（线性厄米）算符的和满足交换律和结合律，即有

$$(1) \text{ 交换律: } \hat{O}_1 + \hat{O}_2 = \hat{O}_2 + \hat{O}_1;$$

$$(2) \text{ 结合律: } \hat{O}_1 + (\hat{O}_2 + \hat{O}_3) = (\hat{O}_1 + \hat{O}_2) + \hat{O}_3.$$

(2) 算符的积

如果对于两个算符 \hat{O}_1 、 \hat{O}_2 和任意波函数 Ψ ，都有

$$(\hat{O}_1\hat{O}_2)\Psi = \hat{O}_1(\hat{O}_2\Psi),$$

则称 $\hat{O}_1\hat{O}_2$ 为算符 \hat{O}_1 与 \hat{O}_2 的积。

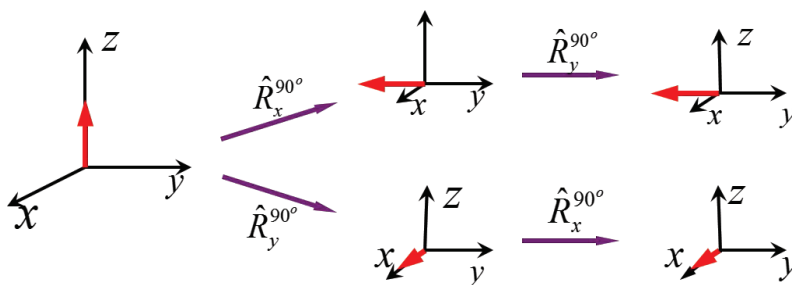
注意，由于波函数经算符作用后通常会改变，因此，一般情况下，

$$\hat{O}_1\hat{O}_2 \neq \hat{O}_2\hat{O}_1,$$

即算符的乘积的结果与相乘的顺序密切相关。例如（如图2.8所示），对于原本沿 z 方向的单位矢量（波函数），对之作先绕 \hat{x} 轴转 90° 、再绕 \hat{y} 轴转 90° 的操作后，它转变为沿 $-\hat{y}$ 方向的单位矢量；对之作先绕 \hat{y} 轴转 90° 、再绕 \hat{x} 轴转 90° 的操作后，它转变为沿 \hat{x} 方向的单位矢量。由此知，尽管有限角度转动的角度相同，但两种不同顺序操作的结果不同。

2. 算符的对易式及其恒等式

如上所述，算符的乘积的结果与相乘算符的顺序密切相关。为清楚表征不同顺序的两算符乘积的结果的差异，人们引入了对易式（或称对易子）。这里对之予以简单讨论。

Figure 2.8: 沿 z 轴的矢量经不同顺序的两有限角度转动后的状态差异示意图。

(1) 对易式 (commutator) 的定义

对两个算符 \hat{O}_1 和 \hat{O}_2 , 其对易式定义为

$$[\hat{O}_1, \hat{O}_2] = \hat{O}_1\hat{O}_2 - \hat{O}_2\hat{O}_1. \quad (2.13)$$

(2) 对易、不对易及反对易的概念

如果 $[\hat{O}_1, \hat{O}_2] = 0$, 即 $\hat{O}_1\hat{O}_2 = \hat{O}_2\hat{O}_1$, 则称算符 \hat{O}_1 与 \hat{O}_2 对易, 亦称这样的算符是阿贝尔的。

如果 $[\hat{O}_1, \hat{O}_2] \neq 0$, 则称 \hat{O}_1 与 \hat{O}_2 不对易, 亦称这样的算符是非阿贝尔的。

如果 $[\hat{O}_1, \hat{O}_2] \neq 0$, 但 $\hat{O}_1\hat{O}_2 = -\hat{O}_2\hat{O}_1$, 即 $\{\hat{O}_1, \hat{O}_2\} = \hat{O}_1\hat{O}_2 + \hat{O}_2\hat{O}_1 = 0$, 则称 \hat{O}_1 与 \hat{O}_2 反对易。

(3) 对易式的恒等式

容易证明, 对易式具有下述恒等式。

- ⟨i⟩ $[\hat{O}_1, \hat{O}_2 \pm \hat{O}_3] = [\hat{O}_1, \hat{O}_2] \pm [\hat{O}_1, \hat{O}_3]$.
- ⟨ii⟩ $[\hat{O}_1, \hat{O}_2\hat{O}_3] = \hat{O}_2[\hat{O}_1, \hat{O}_3] + [\hat{O}_1, \hat{O}_2]\hat{O}_3$.
- ⟨iii⟩ $[\hat{O}_1\hat{O}_2, \hat{O}_3] = \hat{O}_1[\hat{O}_2, \hat{O}_3] + [\hat{O}_1, \hat{O}_3]\hat{O}_2$.

3. 逆算符 (inverse operator)

对算符 \hat{O} , 如果存在算符 \hat{O}^{-1} 满足关系

$$\hat{O}\hat{O}^{-1} = \hat{O}^{-1}\hat{O} = \hat{I},$$

其中 \hat{I} 为单位算符, 则称 \hat{O}^{-1} 为 \hat{O} 的逆算符。

如果算符 \hat{O} 的逆算符 \hat{O}^{-1} 存在, 由 $\hat{O}\psi = \varphi$, 则可唯一解出 $\psi = \hat{O}^{-1}\varphi$ 。从而可以实现 (至少简化) 很多现实的复杂计算, 有助于理解很多复杂的现象。

根据算符的乘积的定义和逆算符的定义易知 (请读者自己证明), 如果两算符 \hat{O}_1 、 \hat{O}_2 分别具有逆算符 \hat{O}_1^{-1} 、 \hat{O}_2^{-1} , 则 $(\hat{O}_1\hat{O}_2)^{-1} = \hat{O}_2^{-1}\hat{O}_1^{-1}$ 。

五、量子力学中的主要对易关系

1. 量子力学的基本对易式

与经典力学中相同, 在量子力学中表征量子态的基本宗量也是 (广义) 坐标和 (广义) 动量。其不同顺序的乘积之间的关系 (对易式) 称为量子力学的基本对易式。该基本对易式为:

$$[\hat{x}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta}, \quad (2.14)$$

其中 α 和 β 为维度方向标记。

下面对之予以证明。记 ψ 为任意波函数, 根据算符的乘积的定义

$$(\hat{O}_1\hat{O}_2)\psi = \hat{O}_1(\hat{O}_2\psi),$$

知

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

以上两式相减则得

$$(x\hat{p}_x - \hat{p}_xx)\psi = [\hat{x}, \hat{p}_x]\psi = i\hbar\psi.$$

因为 ψ 是任意的波函数, 所以 $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$ 。

同理可证 $[\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar$,

$$[\hat{x}, \hat{p}_y] = [\hat{x}, \hat{p}_z] = [\hat{y}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_z] = [\hat{z}, \hat{p}_x] = [\hat{z}, \hat{p}_y] = 0.$$

综合这些对易式, 它们可以统一表述为 $[\hat{x}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta}$ 。

2. 角动量算符的对易关系

(1) 角动量的各分量算符间的对易关系

作为对对易子运算规则应用的直观展示, 我们对 $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$ 予以具体计算如下。由定义 $\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y$, $\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z$, $\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x$, 直接计算

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] = [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] - [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] \\
&= [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] - [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{x}\hat{p}_z] - [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] \\
&= \hat{y}[\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{y}, \hat{z}\hat{p}_x]\hat{p}_z - \hat{y}[\hat{p}_z, \hat{x}\hat{p}_z] - [\hat{y}, \hat{x}\hat{p}_z]\hat{p}_z \\
&\quad - \hat{z}[\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x] - [\hat{z}, \hat{z}\hat{p}_x]\hat{p}_y + \hat{z}[\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] + [\hat{z}, \hat{x}\hat{p}_z]\hat{p}_y \\
&= \hat{y}\hat{z}[\hat{p}_z, \hat{p}_x] + \hat{y}[\hat{p}_z, \hat{z}]\hat{p}_x + \hat{z}[\hat{y}, \hat{p}_x]\hat{p}_z + [\hat{y}, \hat{z}]\hat{p}_x\hat{p}_z \\
&\quad - \hat{y}\hat{x}[\hat{p}_z, \hat{p}_z] - \hat{y}[\hat{p}_z, \hat{x}]\hat{p}_z - \hat{x}[\hat{y}, \hat{p}_z]\hat{p}_z - [\hat{y}, \hat{x}]\hat{p}_z\hat{p}_z \\
&\quad - \hat{z}\hat{z}[\hat{p}_y, \hat{p}_x] - \hat{z}[\hat{p}_y, \hat{z}]\hat{p}_x - \hat{z}[\hat{z}, \hat{p}_x]\hat{p}_y - [\hat{z}, \hat{z}]\hat{p}_x\hat{p}_y \\
&\quad + \hat{z}\hat{x}[\hat{p}_y, \hat{p}_z] + \hat{z}[\hat{p}_y, \hat{x}]\hat{p}_z + \hat{x}[\hat{z}, \hat{p}_z]\hat{p}_y + [\hat{z}, \hat{x}]\hat{p}_z\hat{p}_y \\
&= \hat{y}\hat{z} \cdot 0 + \hat{y}(-i\hbar)\hat{p}_x + \hat{z} \cdot 0 \cdot \hat{p}_z + 0 \cdot \hat{p}_x\hat{p}_z - \hat{y}\hat{x} \cdot 0 - \hat{y} \cdot 0 \cdot \hat{p}_z \\
&\quad - \hat{x} \cdot 0 \cdot \hat{p}_z - 0 \cdot \hat{p}_z\hat{p}_z - \hat{z}\hat{z} \cdot 0 - \hat{z} \cdot 0 \cdot \hat{p}_x - \hat{z} \cdot 0 \cdot \hat{p}_y - 0 \cdot \hat{p}_x\hat{p}_y \\
&\quad + \hat{z}\hat{x} \cdot 0 + \hat{z} \cdot 0 \cdot \hat{p}_z + \hat{x}(i\hbar)\hat{p}_y + 0 \cdot \hat{p}_z\hat{p}_y \\
&= -i\hbar\hat{y}\hat{p}_x + i\hbar\hat{x}\hat{p}_y = i\hbar\hat{L}_z,
\end{aligned}$$

同理可证,

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_x, \hat{L}_x] &= 0, & [\hat{L}_x, \hat{L}_z] &= -i\hbar\hat{L}_y, \\
[\hat{L}_y, \hat{L}_x] &= -i\hbar\hat{L}_z, & [\hat{L}_y, \hat{L}_y] &= 0, & [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= i\hbar\hat{L}_x, \\
[\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= i\hbar\hat{L}_y, & [\hat{L}_z, \hat{L}_y] &= -i\hbar\hat{L}_x, & [\hat{L}_z, \hat{L}_z] &= 0,
\end{aligned}$$

通常将之统一表述为

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{L}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar\hat{L}_\gamma, \quad (2.15)$$

其中 $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ 为 Levi-Civita 符号 (也称为反对称张量), 具体地, 记 $\{1, 2, 3\} = \{\alpha, \beta, \gamma\}$, 则

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = \varepsilon_{\beta\gamma\alpha} = \varepsilon_{\gamma\alpha\beta} = 1, \quad \varepsilon_{\beta\alpha\gamma} = \varepsilon_{\alpha\gamma\beta} = \varepsilon_{\gamma\beta\alpha} = -\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = -1.$$

亦常 (但不严谨地) 简记为

$$\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{L}} = i\hbar\hat{\vec{L}}.$$

(2) 角动量算符与坐标及角动量与动量算符的对易关系

直接计算，知

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{x}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar \hat{x}_\gamma, \quad (2.16)$$

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{p}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar \hat{p}_\gamma. \quad (2.17)$$

(3) 角动量的升、降算符及其与角动量的z分量算符间的对易关系

定义： $\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y$ 称为升算符， $\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y$ 称为降算符。

直接计算，可得：

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar \hat{L}_z, \quad (2.18)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm\hbar \hat{L}_\pm. \quad (2.19)$$

(4) 角动量平方算符与各分量算符间的对易式

直接计算，知

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_\alpha] = 0. \quad (2.20)$$

即：角动量的平方算符与角动量的各分量算符都对易。

顺便说明，角动量算符的上述对易关系表明，角动量的三个分量构成 $so(3)$ 李代数的三个元素（ $SO(3)$ 群的生成元）， L_z 可作为其嘉当子代数， L_\pm 为与非零根相应的代数元素， L^2 正比于该李代数的二阶 Casimir 算子。

2.3 量子态与态叠加原理

2.3.1 量子态及其表象

1. 量子态

2.1.节的讨论表明，微观粒子的量子态由波函数 $\Psi(q)$ 描述。所以波函数 $\Psi(q)$ 通常亦称为量子态。

2. 表象

描述微观客体（粒子）的量子态的空间称为其表象。

回顾前述讨论知，波函数（量子态）可以由坐标空间中函数表述，也可以由动量空间中的函数表述。波函数 $\Psi(\vec{r})$ 为微观粒子的量子态在坐标表象中的表述，波函数 $\Psi(\vec{p})$ 为微观粒子的量子态在动量表象中的表述。

此后讨论将表明，描述量子态的表象除有坐标表象和动量表象外，还有能量表象、占有数表象、相干态表象、等等。

显而易见，在不同表象中，物理量的算符和表征量子态的波函数分别有不同的表述形式。这些不同形式可以通过幺正变换相联系，即表象变换为幺正变换，限于课程范畴，这里对此不予证明，有兴趣的读者可参阅专门的量子力学教材（例如，苏汝铿，《量子力学》）。

2.3.2 态叠加原理

先考察电子的双缝衍射的实验结果。记通过两缝的表征电子的量子态的波函数分别为 Ψ_1 、 Ψ_2 ，它们的线性叠加态为 $\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2$ ，实验测量得到的衍射图样满足下式决定的分布，

$$\begin{aligned} |\Psi|^2 &= (C_1^*\Psi_1^* + C_2^*\Psi_2^*)(C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2) \\ &= |C_1\Psi_1|^2 + |C_2\Psi_2|^2 + (C_1^*C_2\Psi_1^*\Psi_2 + C_1C_2^*\Psi_1\Psi_2^*). \end{aligned}$$

这说明，如果 Ψ_1 和 Ψ_2 是系统的可能的状态，则它们的线性叠加 $\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2$ 也为系统的可能的状态，并且其中的干涉项（一般不为 0）尤为重要。

于是，基于量子力学中的物理量对应的算符都是线性厄米算符的基本假设，人们提出：如果 Ψ_1 、 Ψ_2 、 \dots 、 Ψ_n 、 \dots 都是体系的可能的状态，那么，它们的线性叠加态

$$\Psi = \sum_i C_i\Psi_i = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + \dots + C_n\Psi_n + \dots$$

也是体系的一个可能的状态（其中 C_1 、 C_2 、 \dots 为复数）。

该表述称为量子态（波函数）的态叠加原理。

由态叠加原理很容易得到下述推论：

推论1. 如果 Ψ_1 、 Ψ_2 、 \dots 、 Ψ_n 、 \dots 已正交归一，而且 Ψ 也已归一，则 $|\Psi_1|^2$ 、 $|\Psi_2|^2$ 、 \dots 、 $|\Psi_n|^2$ 、 \dots 分别表示粒子处于 Ψ_1 、 Ψ_2 、 \dots 、 Ψ_n 、 \dots 态的概率。

推论2. 态的叠加是概率幅的叠加，而不是概率直接相加，即：波函数是概率幅。

推论3. 物理量的观测结果具有不确定性。

例如，对遵循本征方程 $\hat{Q}\Psi_1 = Q_1\Psi_1$ 、 $\hat{Q}\Psi_2 = Q_2\Psi_2$ 的物理量 Q (\hat{Q} 为其算符表述) 和本征函数 Ψ_1 、 Ψ_2 ，如果

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2,$$

则

$$\hat{Q}\Psi = C_1Q_1\Psi_1 + C_2Q_2\Psi_2.$$

这就是说，对物理量 Q 进行测量时，测得结果既不一定是 Q_1 ，也不一定是 Q_2 ，测得数值 Q_1 、 Q_2 的概率分别为 $|\Psi_1|^2$ 、 $|\Psi_2|^2$ ，即：对物理量的观测结果具有不确定性。

上一节关于物理量算符的本征函数的性质的讨论表明，量子力学中的物理量算符的对应于不同本征值的本征函数可构成正交归一的函数系，也就是可以作为一组正交归一基矢，量子力学系统的任意一个量子态都可以在这组基矢下表示出来。这正是波的可叠加性的直观表现。并且，如果上述本征函数系构成的基矢是完备的，则在这组基矢上的线性叠加展开表征的任意的波函数可以完全描述一个量子态。因此，态叠加原理是波函数可以完全描述一个体系的量子态与波的叠加性两个概念的概括。

例题： 如果我们知道粒子分别以概率 $\frac{1}{3}$ 、 $\frac{2}{3}$ 处于能量为 E_1 、 E_2 ($E_2 \neq E_1$) 的态 Ψ_1 、 Ψ_2 ，那么该粒子的态是否一定是 $\sqrt{\frac{1}{3}}\Psi_1 + \sqrt{\frac{2}{3}}\Psi_2$ ？

解： 因为测量到能量为 E_1 的态 Ψ_1 的概率为 $1/3$ ，

则该纯态的波函数可以表示为 $\sqrt{\frac{1}{3}}e^{i\alpha_1}\Psi_1$ 。

同理，测量到概率为 $2/3$ 的态的波函数为 $\sqrt{\frac{2}{3}}e^{i\alpha_2}\Psi_2$ 。

那么它们的叠加态为

$$\Psi = \sqrt{\frac{1}{3}}e^{i\alpha_1}\Psi_1 + \sqrt{\frac{2}{3}}e^{i\alpha_2}\Psi_2.$$

显然，如果 $\alpha_1 - \alpha_2 \neq 2n\pi$ (n 为整数)，则 Ψ 与 $\sqrt{\frac{1}{3}}\Psi_1 + \sqrt{\frac{2}{3}}\Psi_2$ 的概率分布不同。

所以该粒子的态不一定是 $\sqrt{\frac{1}{3}}\Psi_1 + \sqrt{\frac{2}{3}}\Psi_2$ 。

应用举例：量子搜索与量子计算

随着近20多年的发展，量子搜索与量子计算已经成为量子力学的重要应用领域，这里仅以一个实例说明量子力学原理的重要作用。我们熟知，在数值计算及实际应用中的一个典型问题是：从一组 N 个没有分类的数 $\{n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N\}$ 中找出一个有特殊性质的数。

传统上，人们解决这一问题的方法是利用现有计算机进行运算的方法。具体即：将这 N 个数分别与那个“具有特殊性质的数”比较，从而挑出那个“具有特殊性质的数”。显然，这一工作需要至少 N 的量级次比较操作才能完成。

在我们已掌握了一些量子力学的基本原理的当下，我们考虑利用量子态的叠加原理来解决这一问题。设纯态代表数，如

$$\Psi_1 = n_1, \quad \Psi_2 = n_2, \dots, \Psi_N = n_N,$$

叠加态代表多个数的集合

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} [e^{i\alpha_1} n_1 + e^{i\alpha_2} n_2 + \dots + e^{i\alpha_N} n_N].$$

记找出“具有特殊性质的数的操作”为 \hat{O} ，则

$$\hat{O}\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} [e^{i\alpha'_1} O_1 n_1 + e^{i\alpha'_2} O_2 n_2 + \dots + e^{i\alpha'_N} O_N n_N].$$

即，对 Ψ 的一次操作等价于对 N 个纯态（数）同时操作一次，并使得其各自的位相发生改变、并出现本征值。由此知，作用后的态 $\hat{O}\Psi$ 中各纯态 $\Psi_i = n_i (i = 1, 2, \dots, N)$ 的概率发生了变化，从而使得较容易找出那个“具有特殊性质的数”。

具体的理论计算表明，进行 $\frac{\pi}{4}\sqrt{N}$ 次操作即可（具体可参阅 Phys. Rev. Lett. 79, 325 (1997); Phys. Rev. Lett. 80, 3408 (1998); Science 280, 228 (1998); 等等文献）。并有“量子力学帮助大海捞针”（Quantum mechanics helps in searching a needle in a haystack）的观点。

对纯态的操作和对叠加态的操作的形象模拟如图2.9 所示。

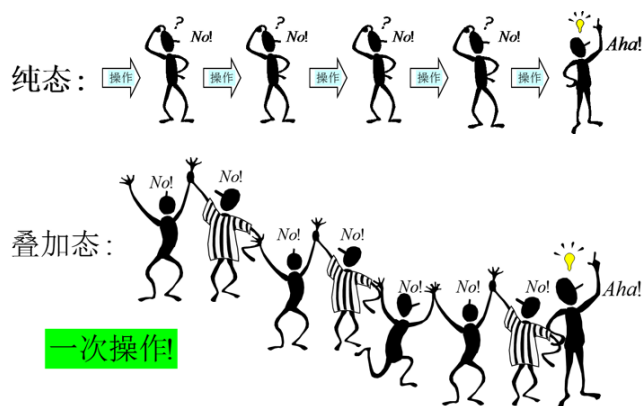


Figure 2.9: 对纯态操作（逐个依次操作）和对叠加态操作（每一次都对其中的所有纯态操作）的形象模拟示意图

2.4 可测量完全集及其共同本征函数

2.4.1 对不同物理量同时测量的不确定度

一、一个物理量有确定值的条件

对物理量 Q （相应的算符为 \hat{Q} ）和量子态 ψ ，一般情况下， $\hat{Q}\psi = \Phi$ ，物理量 Q 没有确定值。但当体系处于算符 \hat{Q} 的本征态时， $\hat{Q}\psi_n = Q_n\psi_n$ 。在此情况下，对物理量 Q 进行测量，得到确定值 Q_n 。

所以，一个物理量有确定值的条件是：体系处于该物理量的本征态。

二、对两物理量同时测量时的不确定度

2.2节已经讨论过，坐标与动量、时间与能量等相关物理量不能同时精确测定，它们的不确定度由不确定关系 $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$ 、 $\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$ 表述。这里对一般情况予以简要讨论。

1. 不确定度的定义

对物理量测量的不确定度通常由测量的方均根误差表述，按照计算平均值的基本方法，关于量子态 ψ ，测量物理量 Q 的误差的平方的平均值为

$$\overline{(\Delta Q)^2} = \overline{(\hat{Q} - \bar{Q})^2} = \int \psi^* (\hat{Q} - \bar{Q})^2 \psi d\tau,$$

不确定度则为

$$\Delta Q = \sqrt{(\Delta Q)^2}. \quad (2.21)$$

2. 一般情况下的不确定关系

记 Q_1 、 Q_2 为任意两物理量， ψ 为任意波函数，由基本原理知， $\hat{Q}_1\psi$ 和 $\hat{Q}_2\psi$ 也为波函数。

由态叠加原理知：

$$\xi\hat{Q}_1\psi + i\hat{Q}_2\psi$$

(其中 ξ 为任意实数) 也为波函数。

由波函数内积的性质知，

$$I(\xi) = \int |\xi\hat{Q}_1\psi + i\hat{Q}_2\psi|^2 d\tau \geq 0.$$

因为 $I(\xi)$ 又可以表示为

$$\begin{aligned} I(\xi) &= (\xi\hat{Q}_1\psi + i\hat{Q}_2\psi, \xi\hat{Q}_1\psi + i\hat{Q}_2\psi) \\ &= (\xi\hat{Q}_1\psi, \xi\hat{Q}_1\psi) - i\xi(\hat{Q}_2\psi, \hat{Q}_1\psi) + i\xi(\hat{Q}_1\psi, \hat{Q}_2\psi) - i^2(\hat{Q}_2\psi, \hat{Q}_2\psi). \end{aligned}$$

利用量子力学中每个物理量都对应一个线性厄米算符的基本假设和厄米算符的性质，可得，

$$\begin{aligned} \text{上式} &= \xi^2(\psi, \hat{Q}_1^2\psi) - i\xi(\psi, \hat{Q}_2\hat{Q}_1\psi) + i\xi(\psi, \hat{Q}_1\hat{Q}_2\psi) + (\psi, \hat{Q}_2^2\psi) \\ &= \xi^2(\psi, \hat{Q}_1^2\psi) + \xi(\psi, i[\hat{Q}_1, \hat{Q}_2]\psi) + (\psi, \hat{Q}_2^2\psi) \\ &= \xi^2\overline{\hat{Q}_1^2} + i\xi\overline{[\hat{Q}_1, \hat{Q}_2]} + \overline{\hat{Q}_2^2} \\ &\geq 0 \end{aligned}$$

此乃一关于实数 ξ 的二次不等式。欲使上式成立，则要求

$$(\overline{i[\hat{Q}_1, \hat{Q}_2]})^2 - 4\overline{\hat{Q}_1^2}\overline{\hat{Q}_2^2} \leq 0,$$

即有

$$4\overline{\hat{Q}_1^2}\overline{\hat{Q}_2^2} - (\overline{i[\hat{Q}_1, \hat{Q}_2]})^2 \geq 0.$$

所以

$$\sqrt{\overline{\hat{Q}_1^2} \cdot \overline{\hat{Q}_2^2}} \geq \frac{1}{2} \sqrt{(\overline{i[\hat{Q}_1, \hat{Q}_2]})^2} = \frac{1}{2} |\overline{[\hat{Q}_1, \hat{Q}_2]}|.$$

由厄米算符的性质知, $\overline{Q_1}$ 和 $\overline{Q_2}$ 都是实数, 并且 $\Delta\hat{Q}_1 = \hat{Q}_1 - \overline{Q_1}$, $\Delta\hat{Q}_2 = \hat{Q}_2 - \overline{Q_2}$ 也是厄米算符, 于是有

$$\sqrt{(\Delta\hat{Q}_1)^2 \cdot (\Delta\hat{Q}_2)^2} \geq \frac{1}{2} \left| \overline{[\Delta\hat{Q}_1, \Delta\hat{Q}_2]} \right|.$$

又因为

$$\begin{aligned} [\Delta\hat{Q}_1, \Delta\hat{Q}_2] &= [\hat{Q}_1 - \overline{Q_1}, \hat{Q}_2 - \overline{Q_2}] \\ &= [\hat{Q}_1, \hat{Q}_2] + [\hat{Q}_1, -\overline{Q_2}] + [-\overline{Q_1}, \hat{Q}_2] + [-\overline{Q_1}, -\overline{Q_2}], \\ &= [\hat{Q}_1, \hat{Q}_2] \end{aligned}$$

$$\sqrt{(\Delta\hat{Q}_1)^2 \cdot (\Delta\hat{Q}_2)^2} = \sqrt{(\Delta\hat{Q}_1)^2} \cdot \sqrt{(\Delta\hat{Q}_2)^2} = \Delta Q_1 \cdot \Delta Q_2,$$

代入上式, 则得

$$\Delta Q_1 \cdot \Delta Q_2 \geq \frac{1}{2} \left| \overline{[\hat{Q}_1, \hat{Q}_2]} \right|.$$

总之, 对任意两物理量 Q_1 和 Q_2 同时进行测量时, 它们的不确定度 ΔQ_1 、 ΔQ_2 之间满足关系

$$\Delta Q_1 \cdot \Delta Q_2 \geq \frac{1}{2} \left| \overline{[\hat{Q}_1, \hat{Q}_2]} \right|. \quad (2.22)$$

该关系称为不确定关系的一般形式。

由上式知, 如果 $[\hat{Q}_1, \hat{Q}_2] = 0$, 则 $\Delta Q_1 \Delta Q_2 = 0$, 即 Q_1 和 Q_2 有可能同时准确测定。如果 $[\hat{Q}_1, \hat{Q}_2] \neq 0$, 则 $\Delta Q_1 \Delta Q_2 \neq 0$, 即 ΔQ_1 和 ΔQ_2 都不为 0, 即 Q_1 和 Q_2 不可能同时准确测定。也就是说, 相应算符不对易的物理量不能同时精确测定, 相应算符对易的物理量有可能同时测定。

2.4.2 不同物理量同时有确定值的条件

一、不同物理量的共同本征函数

如果两物理量 Q_1 、 Q_2 关于同一个波函数同时有本征值, 即

$$\hat{Q}_1 \psi = Q_1 \psi, \quad \hat{Q}_2 \psi = Q_2 \psi,$$

也就是 $\overline{\Delta Q_1} = \overline{\Delta Q_2} = 0$, 则称物理量算符 \hat{Q}_1 与 \hat{Q}_2 有共同本征函数 ψ 。

二、不同物理量有共同本征函数的条件

由不确定关系知，只有在 $[\hat{Q}_1, \hat{Q}_2] = 0$ 情况下，才可能有 $\Delta Q_1 = \Delta Q_2 = 0$ 。所以两物理量算符 \hat{Q}_1 、 \hat{Q}_2 有共同本征函数的充要条件是：

$$[\hat{Q}_1, \hat{Q}_2] = 0,$$

亦即 算符 \hat{Q}_1 与 \hat{Q}_2 对易。

推而广之：一组物理量具有共同本征函数的充要条件是：这组物理量对应的算符中的任何两个都互相对易。

三、不同物理量同时有确定值的条件

前述讨论表明，在一组算符有共同本征函数的情况下，这组算符同时有确定值；而一组算符有共同本征函数的充要条件是这组算符中的任何两个都相互对易。所以，不同物理量同时有确定值的充要条件是：这组物理量对应的算符中的任何两个都相互对易。

2.4.3 一些物理量的共同本征函数

一、直角坐标系下三个坐标轴方向的动量的共同本征函数

直角坐标系中，动量算符 \hat{p} 的三个分量 \hat{p}_x 、 \hat{p}_y 、 \hat{p}_z 之间有对易关系

$$[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = [\hat{p}_y, \hat{p}_z] = [\hat{p}_z, \hat{p}_x] = \cdots = 0,$$

所以，它们有共同本征函数

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \psi_{p_x}(x)\psi_{p_y}(y)\psi_{p_z}(z) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i(p_x x + p_y y + p_z z)/\hbar} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar}.$$

二、角动量算符 $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 的共同本征函数

1. 可能性

因为 $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$ (2.2.节已证明)，则 \hat{L}^2 与 \hat{L}_z 有共同本征函数。

2. \hat{L}_z 的本征函数

2.2.节的讨论已表明，如果记 L_z 的本征方程为 $\hat{L}_z \phi_{m_l}(\varphi) = L_z \phi_{m_l}(\varphi)$ ，则有本征函数 $\phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l \varphi}$ ，相应的本征值为 $L_z = m_l \hbar$ 。

3. $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 的共同本征函数

记 $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 的共同本征函数为 $Y(\theta, \varphi)$ ，且 \hat{L}^2 的本征方程可以表示为

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = \lambda \hbar^2 Y(\theta, \varphi),$$

由于 \hat{L}_z 的本征方程为 $\hat{L}_z \phi_{m_l}(\varphi) = m_l \hbar \phi_{m_l}(\varphi)$ ，与 θ 无关，则 $Y(\theta, \varphi)$ 一定可以分离变量。于是，可设 $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \phi_{m_l}(\varphi)$ 。

因为

$$\hat{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{\hat{L}_z^2}{\sin^2 \theta},$$

则有本征方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{\hat{L}_z^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta(\theta) \phi_{m_l}(\varphi) = \lambda \hbar^2 \Theta(\theta) \phi_{m_l}(\varphi).$$

即有

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) \Theta(\theta) + \left(\lambda - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) = 0.$$

此乃关联的勒让德方程 (associated Legendre Eq.)。其存在有限解的条件是

$$\lambda = l(l+1), \quad (\text{其中 } l = 0, 1, 2, \dots),$$

其解为关联的勒让德函数 (associated Legendre function)

$$\Theta(\theta) = P_l^{|m_l|}(\cos \theta), \quad (\text{其中 } |m_l| \leq l).$$

根据正交归一条件，则得

$$Y(\theta, \varphi) = Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = (-1)^{m_l} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{4\pi(l+|m_l|)!}} P_l^{|m_l|}(\cos \theta) e^{im_l \varphi}.$$

该函数 $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ 称为球谐函数。

总之，角动量算符集 $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 有共同本征函数 $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ ，其本征值方程和正交归一条件可以小结为

$$\hat{L}^2 Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = l(l+1) \hbar^2 Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad (2.23)$$

$$\hat{L}_z Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = m_l \hbar Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad (2.24)$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi Y_{lm_l}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm_l'}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta = \delta_{ll'} \delta_{mm_l'}, \quad (2.25)$$

其中 $l = 0, 1, 2, \dots$, 称为轨道量子数, $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 称为角动量 l 在 z 方向的投影的量子数, 通常简称之为磁量子数。

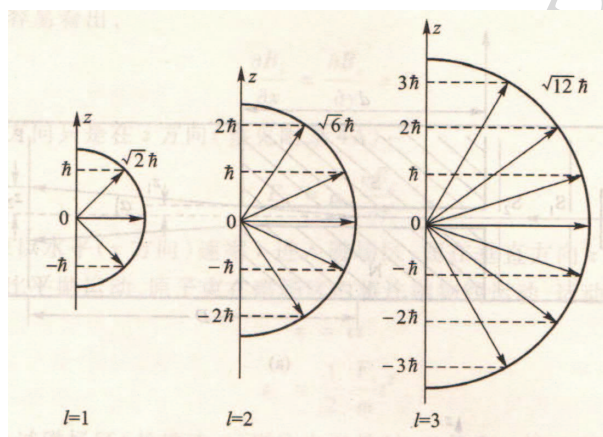


Figure 2.10: 角动量在 z 轴方向投影的量子化示意图。图中还给出了以 \hat{L}^2 的本征值的平方根标记的与经典概念对应的“角动量的值”。

由于 \hat{L}^2 的本征值仅由轨道角动量子数 l 决定, 与磁量子数 m_l 无关, 而一个 l 对应应有 $(2l+1)$ 个 m_l 值 (具体地, $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。该量子化的直观图像如图 2.10 所示), 这就是说, \hat{L}^2 的一个本征值 $l(l+1)\hbar^2$ 对应应有 $(2l+1)$ 个本征函数 $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$, 所以该本征态是 $d_l = (2l+1)$ 重简并的。

2.4.4 可测量量完全集及其共同本征函数的完备性

一、可测量量完全集

假定 $\{\hat{Q}_1, \hat{Q}_2, \dots\}$ 是一组彼此独立且相互对易的线性厄米算符, 它们的共同本征函数为 ψ_Q , 如果给定一组量子数 α 之后, 就能够完全确定体系的一个可能的状态, 则称这组算符对应的物理量的集合 $\{\hat{Q}_1, \hat{Q}_2, \dots\}$ 构成体系的一组可测量量完全集 (a complete set of dynamical variables)。

我们知道, 欲完全确定体系的一个可能的状态, 所需要确定的量子数必须与该系统的自由度数目相同。因此, 按照上述定义, 可测量量完全集中物理量的数目

应等于体系的自由度数目。

例如，一维线性谐振子仅 1 个自由度，因此确定系统状态的可测量量完全集只需一个物理量，例如哈密顿量 \hat{H} 。又如，三维空间中的定点转子，由于它具有三个自由度，因此确定其状态的可测量量完全集应该有三个物理量，例如：哈密顿量 \hat{H} 和角动量的平方 \hat{L}^2 以及角动量在 z 轴方向的投影 \hat{L}_z 。如果转子为长度确定（转动惯量确定）的转子，其自由度为 2，即转角 (θ, φ) ，因此确定其状态的可测量量完全集可仅取为 $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 。

二、共同本征函数的正交归一性

由定义知，体系的可测量量完全集的共同本征函数当然是该可测量量完全集中每个物理量的本征函数，因此这组共同本征函数一定满足正交归一性，记描述体系状态的量子数为 α, α' （它们实际是可测量量完全集中各物理量对应的量子数的各种可能的组合），则有

$$(\psi_\alpha, \psi_{\alpha'}) = \delta_{\alpha\alpha'}.$$

三、共同本征函数的完备性

若一量子体系的可测量量完全集为 $\{\hat{Q}_1, \hat{Q}_2, \dots\}$ ，其共同本征函数为 $\{\psi_\alpha\}$ ，由共同本征函数本身的完备性和正交归一性知， $\{\psi_\alpha\}$ 构成一个完备的正交归一函数系，体系的任何一个状态都可以表示为它们的线性叠加，即有

$$\Psi = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \psi_{\alpha}. \quad (2.26)$$

由共同本征函数为 $\{\psi_\alpha\}$ 的正交归一性知，

$$(\psi_\alpha, \Psi) = (\psi_\alpha, \sum_{\alpha'} c_{\alpha'} \psi_{\alpha'}) = \sum_{\alpha'} c_{\alpha'} (\psi_\alpha, \psi_{\alpha'}) = \sum_{\alpha'} c_{\alpha'} \delta_{\alpha\alpha'} = c_\alpha,$$

所以，上述展开式中的展开系数可以确定为

$$c_\alpha = (\psi_\alpha, \Psi) = \int \psi_\alpha^* \Psi d\tau,$$

其中的 $d\tau$ 表示所有各种变量的积分体积元。

如果 Ψ 已归一，则 $\sum_{\alpha} |c_\alpha|^2 = 1$ 。

由波函数的统计诠释和量子态叠加原理知, $|c_\alpha|^2$ 表示在态 Ψ 下测量物理量 Q 得到数值 Q_α 的概率。

根据上述量子态及物理量的基本性质, 人们提出量子力学中关于测量的基本假设: 量子力学系统的任一状态的波函数 Ψ 都可以用物理量算符的本征函数系, 或一组可测量量完全集的共同本征函数系, 来展开。一次测量, 得到所有本征值中的一个; 多次测量, 得到平均值 $\bar{Q} = \frac{(\Psi, \hat{Q}\Psi)}{(\Psi, \Psi)}$, 而测得 Q_n 值的概率为 $P_n = |(\psi_n, \Psi)|^2$ 。

2.5 量子态和物理量随时间的演化

2.5.1 量子态随时间的演化及其确定方法

一、薛定谔方程

我们已经熟知, 空间波函数 $\Psi(\vec{r})$ 描述某一时刻的量子态。

若不同时刻量子态不同, 即态随时间变化, 则称之为运动状态, 记为 $\Psi(\vec{r}, t)$ 。

由本章前几节的讨论知, 如果 $\Psi(\vec{r}, t)$ 确定, 则力学量的平均值、某确定值的概率、以及它们随时间变化的规律等都确定。

量子力学中, 体系的运动状态由下式所示的Schrödinger方程确定:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t). \quad (2.27)$$

Schrödinger 方程是量子力学的一个基本假设, 尚不能导出, 但可验证。

一个常用的验证方案如下。

粒子的状态由波函数描述, 假设其为单色平面波:

$$\Psi(\vec{r}, t) \sim e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)},$$

根据德布罗意关系 $\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$, $\omega = \frac{E}{\hbar}$, 则 $\Psi(\vec{r}, t) \sim e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar}$ 。

对之取时间的微商, 则有 $\frac{\partial}{\partial t} \Psi = -i \frac{E}{\hbar} \Psi$, 即有

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{E} \Psi(\vec{r}, t).$$

对之求空间梯度, 则有 $\nabla \Psi = i \frac{\vec{p}}{\hbar} \Psi$; 取上述梯度的散度, 则有 $\nabla^2 \Psi = -\frac{\vec{p}^2}{\hbar^2} \Psi$, 即有

$$\hbar^2 \nabla^2 \Psi = -\vec{p}^2 \Psi.$$

那么,

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \Psi = \left(E - \frac{\vec{p}^2}{2m} \right) \Psi.$$

非相对论情况下, 自由粒子的能量与动量之间有关系 $E = E_k = \frac{\vec{p}^2}{2m}$, 则上式即

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \Psi = 0.$$

也就是

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi.$$

因为量子力学中, 动量算符为 $\hat{p} = -i\hbar \nabla$, 则上式即

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \frac{\vec{p}^2}{2m} \Psi(\vec{r}, t).$$

当粒子在势场 $U(\vec{r})$ 中运动时,

$$E = E_k + E_p = \frac{\vec{p}^2}{2m} + U(\vec{r}),$$

即有

$$E - \frac{\vec{p}^2}{2m} = U(\vec{r}).$$

于是

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \Psi(\vec{r}, t) = U(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t),$$

亦即有

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, t).$$

与经典力学比较知, $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r})$ 为能量算符, 于是可引入哈密顿量算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + U(\vec{r}).$$

于是有一般形式的Schrödinger 方程

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

二、态叠加原理的验证

记 $\psi_1(\vec{r}, t)$ 和 $\psi_2(\vec{r}, t)$ 都是薛定谔方程的解, 即有

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_1(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi_1(\vec{r}, t), \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_2(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi_2(\vec{r}, t).$$

如果 c_1, c_2 为常 (复) 数, 则

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_1 \psi_1(\vec{r}, t) = \hat{H} c_1 \psi_1(\vec{r}, t), \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_2 \psi_2(\vec{r}, t) = \hat{H} c_2 \psi_2(\vec{r}, t).$$

两式相加, 则有

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [c_1 \psi_1(\vec{r}, t) + c_2 \psi_2(\vec{r}, t)] = \hat{H} [c_1 \psi_1(\vec{r}, t) + c_2 \psi_2(\vec{r}, t)].$$

即

$$\Psi(\vec{r}, t) = c_1 \Psi_1(\vec{r}, t) + c_2 \Psi_2(\vec{r}, t)$$

也是薛定谔方程的解。这样就验证了态叠加原理的正确性。

2.5.2 定态Schrödinger方程

一、定态Schrödinger方程与能量本征值和本征函数

如果势能 $U(\vec{r})$ 不显含时间, 则 $\psi(\vec{r}, t)$ 可以因子化分离变量, 记之为

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})f(t),$$

则有

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

方程等号两边同除以 $\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})f(t)$, 则得

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

由于该方程左边仅是时间 t 的函数, 右边仅是空间 \vec{r} 的函数, 在通常的非相对论情况下, t 和 \vec{r} 互相独立, 只有等号两边都为同一常量时, 上式才成立。

由于 $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r})$ 对应哈密顿算符 \hat{H} , 则方程右侧对应的常量可记为能量 E 。那么上述方程左侧化为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t) = E f(t),$$

其解为

$$f(t) \sim e^{-iEt/\hbar}.$$

同时, 上述方程的等号右侧化为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (2.28)$$

该方程称为不含时薛定谔方程, 或定态薛定谔方程。

满足物理条件(连续、有限、平方可积、等)的上述方程的解对应的本征值 E 称为能量本征值 (energy eigenvalue), 相应的解 $\psi_E(\vec{r})$ 称为能量本征函数。此时的定态薛定谔方程称为能量本征方程。

回溯历史, 上述定态薛定谔方程实际是在一些假设下由经典力学推导出来的¹。

二、定态

设 $\psi_E(\vec{r})$ 是能量本征函数, 若初始时刻 ($t = 0$) 粒子处于某个能量本征态, 即

$$\psi(\vec{r}, 0) = \psi_E(\vec{r}),$$

则

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{p}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi_E(\vec{r}) e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} d\vec{r}, \\ \psi(\vec{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \varphi(\vec{p}) e^{i(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)/\hbar} d\vec{p} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \psi_E(\vec{r}') e^{i(\vec{p}\cdot(\vec{r}-\vec{r}') - Et)/\hbar} d\vec{p} d\vec{r}' \\ &= \int \psi_E(\vec{r}') e^{-iEt/\hbar} \delta(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' \\ &= \psi_E(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} \end{aligned}$$

这表明,

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_E(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} \quad (2.29)$$

¹Annalen der Physik 384, 361 (1926); 等四篇论文

为任意时刻 t 能量为 E 的态的波函数。

因为

$$\bar{O} = \langle \hat{O} \rangle = \int \psi^* \hat{O} \psi d\vec{r} = \int \psi_E^*(\vec{r}) e^{iEt/\hbar} \hat{O} \psi_E(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} d\vec{r},$$

所以, 对任何不显含时间 t 的物理量 O , 都有

$$\bar{O} = \int \psi_E^*(\vec{r}) \hat{O} \psi_E(\vec{r}) d\vec{r},$$

与时间无关。

并且, 概率密度 $\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi_E(\vec{r})|^2$ 显然与时间无关。

所以 $\psi(\vec{r}, t) = \psi_E(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar}$ 描述的量子态称为能量为 E 的定态。显然, 对于定态, 系统的概率密度分布和物理量的平均值都保持常量, 不随时间变化。

三、能量本征态的叠加

如果 $\psi_E(\vec{r})$ 为能量本征态, 并有 $\psi(\vec{r}, 0) = \sum_E c_E \psi_E(\vec{r})$, 则

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_E c_E \psi_E(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar}.$$

因为叠加系数和指数因子都与能量 E 相关, 所以该波函数描述的量子态一般不是定态。

这种展开称为频谱分析 (或谱分解), 是常用的分析一般状态的性质的方法。

2.5.3 连续性方程与概率守恒

一、连续性方程

定义: 概率流密度

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -\frac{i\hbar}{2m} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] = \frac{1}{2m} [\psi^* \hat{p} \psi - \psi \hat{p} \psi^*].$$

与概率密度 $\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$ 相联系, 则有

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

该方程称为连续性方程。

并且, 对于定态

$$\begin{aligned}\vec{j}(\vec{r}, t) &= -\frac{i\hbar}{2m}[\psi^*(\vec{r}, t)\nabla\psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t)\nabla\psi^*(\vec{r}, t)] \\ &= -\frac{i\hbar}{2m}[\psi_E^*(\vec{r})\nabla\psi_E(\vec{r}) - \psi_E(\vec{r})\nabla\psi_E^*(\vec{r})]\end{aligned}$$

与时间无关。

二、定域流守恒

对连续性方程在任意体积 V 积分, 则有

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) dV + \int_V [\nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}, t)] dV = 0.$$

由散度定理知,

$$\int_V [\nabla \cdot \vec{j}] dV = \oint_S \vec{j} \cdot d\vec{S},$$

则上式即

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV = - \oint_S \vec{j} \cdot d\vec{S}.$$

这表明, 任一体积内概率随时间的变化率等于由外部流入该体积的概率流的和。

由波函数平方可积知

$$\vec{j}|_{\vec{r} \rightarrow \infty} \Rightarrow 0,$$

所以

$$\int_{\text{total}} \rho(\vec{r}, t) dV = \text{常量}.$$

2.5.4 物理量随时间的演化及守恒量

一、物理量的平均值随时间的变化

因为对于量子态 $\psi(\vec{r}, t)$, 物理量 Q 的平均值为

$$\bar{Q} = \int \psi^*(\vec{r}, t) \hat{Q} \psi(\vec{r}, t) dt,$$

则

$$\frac{d\bar{Q}}{dt} = \int \psi^* \hat{Q} \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right) dt + \int \psi^* \left(\frac{\partial \hat{Q}}{\partial t}\right) \psi dt + \int \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t}\right) \hat{Q} \psi dt.$$

由薛定谔方程知

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

那么,

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

因为 \hat{H} 是厄米算符, 即

$$\int (\hat{H} \psi)^* \hat{Q} \psi dt = \int \psi^* \tilde{H}^* \hat{Q} \psi dt = \int \psi^* \hat{H}^+ \hat{Q} \psi dt = \int \psi^* \hat{H} \hat{Q} \psi dt,$$

所以

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

即有

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

总之, 物理量 Q 的平均值随时间演化的规律可以表述为

$$\frac{d\bar{Q}}{dt} = \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} \overline{[\hat{Q}, \hat{H}]} \quad (2.30)$$

二、守恒量

直接将经典物理中守恒量的定义推广, 人们称平均值及测值概率都不随时间变化的物理量称为守恒量。并且, 守恒量对应的量子数称为好量子数。

由上述物理量的平均值随时间变化的规律知, 如果物理量 Q 对应的算符 \hat{Q} 不显含时间 t , 并且与 \hat{H} 对易, 即有

$$\frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} = 0, \quad [\hat{Q}, \hat{H}] = 0,$$

则

$$\frac{d\bar{Q}}{dt} = \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} \overline{[\hat{Q}, \hat{H}]} = 0 + 0 = 0.$$

所以, 量子力学中, 物理量为守恒量的条件是: 物理量不显含时间, 并且与哈密顿量 \hat{H} 对易。

据此，我们可以讨论常见情况的守恒量如下。

- (1) 如果体系的哈密顿量不显含时间 t ，亦即相互作用势不随时间变化，则哈密顿量是体系的一个守恒量。
- (2) 自由粒子的动量和角动量都是守恒量。
- (3) 有心力场中的粒子的角动量是守恒量，而动量不是守恒量。

三、守恒量与定态的比较

回顾前述讨论知，守恒量是物理体系的一类特殊的物理量，在一切状态（不管是否是定态）下，其平均值和测值概率都不随时间改变。而定态是物理体系的一种特殊状态，即能量本征态。在定态下，一切不含时间的物理量（不管是否是守恒量）的平均值及测值概率都不随时间改变。

四、守恒量与对称性

前述讨论已经说明，在量子力学中，平均值及测值概率都不随时间变化的物理量为守恒量，守恒量对应的量子数为好量子数。我们还知道，体系状态在某种变换（或操作）下的不变性称为体系的对称性。由此可以推断：物理体系的守恒量一定与体系的对称性相对应。严格地，我们有 Nöther 定理（德国数学家、物理学家 Emmy Nöther 1918年提出）：物理体系的每一个连续的对称性变换都有一个守恒量与之相对应。

上述介绍表明，守恒量实际是体系的某种对称性所对应的物理量。具体地有：空间平移不变（对称性）对应（决定了）动量守恒；空间转动不变（对称性）对应（决定了）角动量守恒；时间平移不变（对称性）对应（决定了）能量守恒。

并且，前述的连续变换的对称性（不变性）可以推广到分立变换的对称性，例如：空间反演不变对应宇称守恒。所谓宇称，即表征粒子或粒子组成的系统的状态在空间反演下的变换性质的物理量。直观地，记空间反演操作算符为 \hat{P} 、系统的相互作用势为 $V(\vec{r})$ 、系统的波函数为 $\psi(\vec{r})$ ，空间反演不变指 $\hat{P}V(\vec{r}) = V(\hat{P}\vec{r}) = V(-\vec{r}) = V(\vec{r})$ ，并且 $|\hat{P}\psi(\vec{r})|^2 = |\psi(-\vec{r})|^2 = |\psi(\vec{r})|^2$ ，即 $\hat{P}\psi(\vec{r})$ 与 $\psi(\vec{r})$ 仅相差一个相因子。再记 $\hat{P}\psi(\vec{r}) = P\psi(\vec{r})$ ，因为对空间反演后的状态再反演一次一定回到原来的状态，即有

$$\hat{P}^2\psi(\vec{r}) = \hat{P}(P\psi(\vec{r})) = P(\hat{P}\psi(\vec{r})) = P^2\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}),$$

由此可得 $P^2 = 1$, 亦即有 $P = \pm 1$ 。这表明, 空间反演之后, 系统的状态可以保持不变, 即 $P = 1$; 也可能改变符号, 即有 $P = -1$ 。该量子数即称为宇称, 并且 $P = 1$ 称为偶宇称, $P = -1$ 称为奇宇称。对定态薛定谔方程作空间反演知, 如果 $\hat{P}V(\vec{r}) = V(-\vec{r}) = V(\vec{r})$, 则相应于 $\psi(\vec{r})$, 有能量简并态 $\psi(-\vec{r})$, 并且宇称 P 保持偶或奇不变, 即两种宇称的态不会混合。

关于连续变换的对称性与守恒量的对应关系, 限于课程范畴, 这里不予具体讨论, 有兴趣了解具体内容并深入探讨的读者请参阅量子力学教材或有关专著。

2.5.5 绘景

前述讨论表明, 在量子力学中, 体系的量子态 (波函数) 和物理量都可能是随时间变化的, 也就是时间依赖的。表述(量子力学)的理论框架中的时间依赖行为的方案称为绘景 (picture)。

量子力学中常用的绘景有薛定谔绘景、海森堡绘景和相互作用绘景。限于课程范畴, 这里也不予具体讨论。有兴趣了解具体内容并予深入探讨的读者请参阅量子力学教材或量子场论教材。

2.6 一维定态问题举例

2.6.1 一维无限深方势阱

一、定义

如右图所示的理想化的模型称为一维无限深方势阱, 即有

$$U(x) = \begin{cases} 0, & (0 < x < a), \\ \infty, & (x \leq 0, x \geq a). \end{cases} \quad (2.31)$$

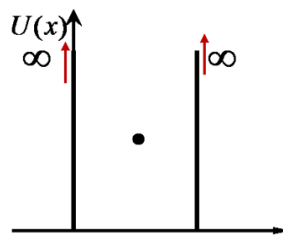


Figure 2.11: 一维无限深势阱模型示意图

二、能量本征值和本征函数

1. 势阱外 ($x \leq 0, x \geq a$)

因为粒子原本在阱内，并且阱壁和阱外都有 $U(x) = \infty$ ，由直观物理图象知，对 $x \leq 0$ 和 $x \geq a$ ，粒子的波函数

$$\psi(x) = 0.$$

2. 势阱内 ($0 < x < a$)

由定态薛定谔方程的一般形式

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

和势阱内 $U(x) = 0$ 知，无限深势阱内运动的粒子的定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = E\psi(x),$$

即

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0.$$

记 $\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2$ ，则上式亦即 $\frac{d^2 \psi}{dx^2} + k^2 \psi = 0$ 。
此乃典型的振动方程，其通解为

$$\psi(x) = A \sin(kx + \delta),$$

其中 A 和 δ 为待定常量。

由边条件和波函数的连续性知， $\psi(x=0) = 0$ ，即有 $A \sin \delta = 0$ 。由此知 $\delta = n\pi$ ($n = 1, \pm 1, \dots$)。为简单，取 $n = 0$ ，则 $\delta = 0$ 。

仍根据边条件和波函数的连续性知， $\psi(x=a) = 0$ ，即有 $A \sin ka = 0$ ，那么 $ka = n\pi$ ($n = 0, \pm 1, \dots$)，所以 $k = \frac{n\pi}{a}$ 。

又因为 $n = 0$ 时， $\psi(x) = A \sin 0 \equiv 0$ ，则 $n = 0$ 应舍去，所以

$$\psi(x)|_{0 < x < a} = A \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (n = \pm 1, \pm 2, \dots).$$

由归一化条件

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

知

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}.$$

至此，我们确定了待定常量 A 和 δ 及 k 的取值。

取 k 中的数 n 为标记状态的序号，即有 $n = 1, 2, 3, \dots$ ，那么，本征函数可以表述为

$$\psi(x)|_{0 < x < a} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}.$$

由定义 $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ 和物理条件 $k = \frac{n\pi}{a}$ 知：

$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}.$$

由于 n 应取分立值 $1, 2, 3, \dots$ ，所以有分立的本征值

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}. \quad (2.32)$$

显然， $E_1 = E_{\min}$ ，则本征函数 ψ_1 称为基态， ψ_n ($n = 2, 3, \dots$) 称为激发态。

三、一维无限深方势阱中运动的粒子的特点

总结上述计算的结果知，一维无限深方势阱中运动的粒子有下述特点。

- (1) 粒子处于束缚态。
- (2) 粒子的能谱是离散谱（分立谱），其能量与粒子的质量 m 成反比，与势阱的宽度的平方（ a^2 ）成反比，与量子态的序号 n 的平方（ n^2 ）成正比。
- (3) 粒子具有零点能 $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$ 。
- (4) 粒子的波函数为驻波，并且由 $\vec{j}_n(x) = \frac{1}{2m}(\psi^* \hat{p} \psi - \psi \hat{p} \psi^*) = 0$ 和 $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\hbar k} = \frac{2\pi}{k} = \frac{2a}{n}$ 知，第 k 激发态是具有 k 个节点的驻波。进而，我们有能谱与波函数的关系：波函数的节点越多、波长越短、频率越高，粒子的能量越高。

例题. 设粒子处在 $[0, a]$ 范围内的一维无限深方势阱中，并且波函数为 $\psi(x) = \frac{4}{\sqrt{a}} \sin \frac{\pi x}{a} \cos^2 \frac{\pi x}{a}$ ，试确定粒子能量的可能测量值及相应的概率。

分析： 我们已经知道， $[0, a]$ 范围内的一维无限深方势阱中粒子的能量本征值 E_n 与能量本征函数中的量子数 n 之间有关系 $E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2$ （其中 $n = 1, 2, 3, \dots$ ），并且能量本征函数可以表述为 $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$ 。现在的具体问题是，虽然已

知道波函数，但它不是本征函数的形式。因此，我们应该设法将之与本征函数联系，进而得到本征能量及相应的测值概率（相应波函数的模的平方）。

解法1：根据态叠加原理和本征函数的正交归一性对波函数进行展开。

记 $\psi = \sum_n c_n \psi_n$ ，则

$$\begin{aligned} c_n &= \int_0^a \psi_n^*(x) \psi(x) dx = \int_0^a \frac{4\sqrt{2}}{a} \sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{\pi x}{a} \cos^2 \frac{\pi x}{a} dx \\ &= \int_0^a \frac{2\sqrt{2}}{a} \sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{\pi x}{a} (1 + \cos \frac{2\pi x}{a}) dx \\ &= \int_0^a \frac{2\sqrt{2}}{a} \sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{\pi x}{a} dx + \int_0^a \frac{2\sqrt{2}}{a} \sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{\pi x}{a} \cos \frac{2\pi x}{a} dx \\ &= \sqrt{2} \delta_{n1} + \frac{\sqrt{2}}{a} \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{3\pi x}{a} dx - \frac{\sqrt{2}}{a} \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{\pi x}{a} dx \\ &= \sqrt{2} \delta_{n1} + \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{n3} - \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{n1} \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2} \delta_{n1} + \frac{\sqrt{2}}{2} \delta_{n3}, \end{aligned}$$

即有 $\psi(x) = \frac{\sqrt{2}}{2} \psi_1(x) + \frac{\sqrt{2}}{2} \psi_3(x)$ 。

所以对该粒子进行测量时，能量的可能值是

$$E = E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad E = E_3 = \frac{9\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}.$$

相应的测值概率都是 $\frac{1}{2}$ 。

解法2：利用三角函数的性质直接对 $\psi(x)$ 进行展开。

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{4}{\sqrt{a}} \sin \frac{\pi x}{a} \cos^2 \frac{\pi x}{a} = \frac{4}{\sqrt{a}} \sin \frac{\pi x}{a} \frac{1}{2} (1 + \cos \frac{2\pi x}{a}) \\ &= \frac{2}{\sqrt{a}} \left(\sin \frac{\pi x}{a} + \sin \frac{\pi x}{a} \cos \frac{2\pi x}{a} \right) = \frac{2}{\sqrt{a}} \left[\sin \frac{\pi x}{a} + \frac{1}{2} (\sin \frac{3\pi x}{a} - \sin \frac{\pi x}{a}) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{\pi x}{a} + \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{3\pi x}{a} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(x) + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_3(x). \end{aligned}$$

所以测量能量的可得值是 $\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$ 、 $\frac{9\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$ ，测得概率都是 $1/2$ 。

2.6.2 一维线性谐振子

一、定义

一维受限（仅有微小振动）量子系统（如：固体晶格、分子、等）都可以以谐振子势系统作为很好的近似。

二、波动力学方法（坐标表象）求解

由

$$U(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2, \quad (2.33)$$

其中 m 为粒子的质量、 $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ 为谐振的圆频率，定义的势称为一维线性谐振子势，如右图所示。

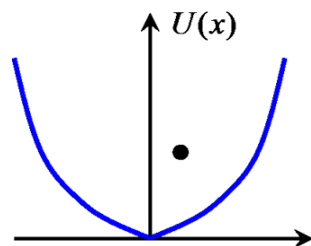


Figure 2.12: 一维线性谐振子势模型示意图

1. 定态薛定谔方程及其无量纲化

将 $U(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$ 代入一般形式的定态薛定谔方程，则有

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

即

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2}x^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} \right] \psi(x) = 0.$$

定义 $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$, $\xi = \alpha x$, $\lambda = \frac{2mE}{\hbar^2\alpha^2} = \frac{2E}{\hbar\omega}$, 则上述薛定谔方程化为无量纲形式

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

2. 波函数在无穷远处的渐近行为

由 $\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}$ 知, E 有限时, λ 也有限, 则 $\xi = \pm\infty$ 时, 相对于 ξ , λ 可忽略。于是, 上述方程化为

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

其解为 $\psi \sim e^{\pm \frac{\xi^2}{2}}$ 。

因为 $\xi \rightarrow \infty$ (即 $x \rightarrow \infty$) 时, $U \rightarrow \infty$, 相当于无限深势阱, 那么 $\psi(\xi \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ 。 $\psi \sim e^{\frac{\xi^2}{2}}$ 的解显然与之不符, 因此应舍去。所以, 一维谐振子的波函数在 $\xi = \pm\infty$ 处的渐近行为是 $\psi(\xi \rightarrow \pm\infty) \sim e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ 。

3. 满足束缚态条件的级数解与量子化条件

因为波函数有渐近行为 $\psi(\xi \rightarrow \pm\infty) \sim e^{-\xi^2/2}$, 则定态薛定谔方程的解可设为 $\psi = e^{-\xi^2/2}u(\xi)$. 并且无量纲化的定态薛定谔方程化为

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

此乃标准的厄米方程 (Hermite equation)。一般情况下, 其解为无穷级数, 且有渐近行为 $u(\xi \rightarrow \pm\infty) \sim e^{\xi^2}$, 那么

$$\psi(\xi \rightarrow \pm\infty) = e^{-\xi^2/2}u(\xi) \sim e^{\xi^2/2},$$

与 $\psi(\xi \rightarrow \pm\infty) \sim e^{-\xi^2/2}$ 不一致, 因此应舍去。

数学研究表明, 当 $\lambda - 1 = 2n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), 即 $\lambda =$ 奇数时, 该方程的解为有限项级数 (Hermite Polynomial) 解, 并可以表示为

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

其前几项可解析地表示为

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1, & H_1(\xi) &= 2\xi, \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2, & H_3(\xi) &= 8\xi^2 - 12\xi, \\ &\dots\dots \end{aligned}$$

所以, 为了保证得到有物理意义的解, 一般情况下的谐振子方程的无穷级数解应该中断为有限项级数, 于是有量子化条件 $\lambda = 2n + 1$. 由参数 λ 的定义容易得到 $E = \frac{1}{2}\hbar\omega$. 于是, 一维线性谐振子的本征能量为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega. \quad (2.34)$$

4. 一维线性谐振子的特点

(1) 能谱特点 例如 ^3He 和 ^4He 在很低温度下仍不固化即是这些原子具有相当高零点能的表现。

由能量本征值 $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ 易知，一维线性谐振子系统的能谱具有下述特点（如右图所示）。

- (a) $E_{n+1} - E_n = \hbar\omega =$ 常量，即能级均匀分布，也就是呈振动谱。
 (b) 具有零点能 $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ 。

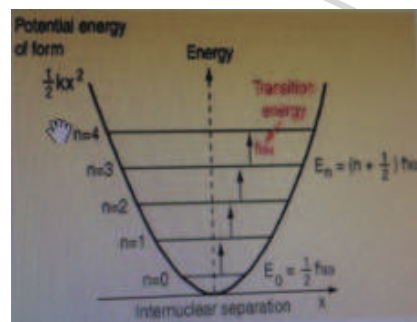


Figure 2.13: 一维线性谐振子的能谱示意图

(2) 能量本征函数及其宇称

(1) 能量本征函数的宇称和特点

由 $\psi_n(x) = A_n e^{-\alpha^2 x^2 / 2} H_n(\alpha x)$ ，
 其中 $A_n = \sqrt{\frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}}}$ ， $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$ ，
 知，

一维线性谐振子的能量本征函数有下述特点（如图2.14所示）：

- (i) $n =$ 偶数，宇称 P 为偶；
 $n =$ 奇数，宇称 P 为奇。
 (ii) 第 n 激发态的波函数的节点数等于 n ，能量正比于 n 。

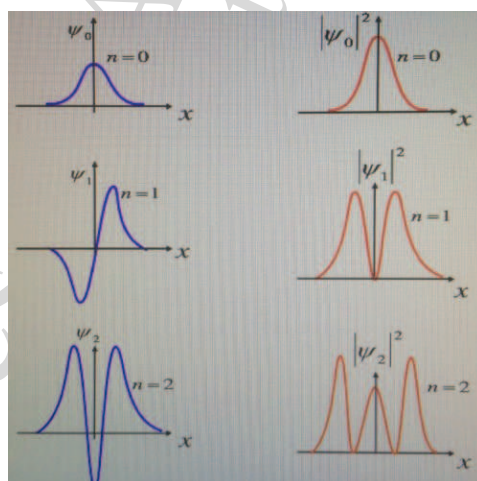


Figure 2.14: 一维线性谐振子的一些低能态的波函数及概率密度分布

2

²根据这里的（能量）本征值与本征函数（波函数）的节点数的关系及前述的一维无限深势阱的（能量）本征值与本征函数（波函数）的节点数的关系等等，结合理论上关于微分方程的本征值和本征函数的振荡定理（Sturm定理）：对于束缚态，基态波函数无节点（无穷远处的除外），第 n 激发态有 n 个节点。并进一步考虑内禀节点是由系统的对称性决定的，人们提出了少体系统性质的内禀节点分析方法，有兴趣对之深入探讨的同学可参阅 Phys. Rev. Lett.

(2) 与经典力学中的线性谐振子的比较

经典力学中，在 $x = 0$ 处，线性谐振子的速度 \dot{x} 最大，粒子出现概率最小；而在两端， $\dot{x} = 0$ ，粒子出现概率最大。

在量子力学中，粒子在 $x = 0$ 附近出现的概率与 n 有关，例如 $P(x = 0, n = 0) = P_{\max}$ ， $P(x = 0, n = \text{偶数}) \neq P_{\min}$ 。但随着 n 增大，逐渐接近经典情况。直观比较如图2.14的右侧部分和图2.15所示。

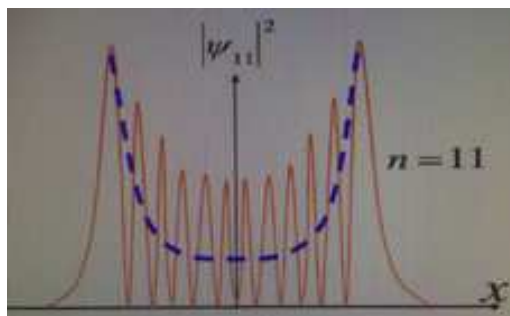


Figure 2.15: 一维线性谐振子在量子数 $n = 11$ 的较高激发态下的概率密度分布（实曲线）及其与经典情况（虚线）的比较。

三、能量占有数表象方法（二次量子化方法）求解

1. 本征能量

将哈密顿量 $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2m}(\hat{p}^2 + m^2\omega^2x^2)$ 改写为

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

利用对易关系

$$[\hat{x}, \hat{p}] = \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar$$

则得

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p} + im\omega\hat{x})(\hat{p} - im\omega\hat{x}) + \frac{1}{2}\hbar\omega.$$

82: 61 (1999); Phys. Rev. C 67: 055207 (2003); 《少体系统的量子力学对称性》（科学出版社，2006年第一版）；等等文献。

定义厄米共轭算符

$$\hat{a}^\dagger = i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}}(\hat{p} + im\omega\hat{x}), \quad \hat{a} = -i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}}(\hat{p} - im\omega\hat{x}),$$

显然有

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \frac{1}{2m\hbar\omega}[\hat{p} - im\omega\hat{x}, \hat{p} + im\omega\hat{x}] = -\frac{i}{\hbar}[\hat{x}, \hat{p}] = 1.$$

于是有

$$\hat{H} = (\hat{a}\hat{a}^\dagger + \frac{1}{2})\hbar\omega = (\hat{n} + \frac{1}{2})\hbar\omega,$$

其中 $\hat{n} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$ 称为粒子数算符。

记粒子的状态为 $\psi = |n\rangle$, 经过一些利用对易关系的计算可知, 该状态是粒子数算符 \hat{n} 的本征态, 即有本征方程

$$\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle.$$

注意, 这里所述的粒子数实际是做谐振运动的粒子的谐振动数, 人们常称之为声子数。于是, 一维谐振子的能量本征值可以表述为

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

并自然有基态能量 $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega > 0$ 。

2. 本征函数

由 \hat{a} 和 \hat{a}^\dagger 的定义知, 只需求出基态波函数 $\psi_0(x) = |0\rangle$, 然后由升算符 \hat{a}^\dagger 作用, 即可得到激发态波函数, 例如 $\psi_1(x) \propto \hat{a}^\dagger|0\rangle$ 、 $\psi_2(x) \propto (\hat{a}^\dagger)^2|0\rangle$ 、等等。

下面先考察波函数在坐标表象中的形式。记基态波函数 $\psi_0(x)$ 为 $\langle x|0\rangle$, 则基态波函数经动量算符作用后的结果在坐标表象中可以表述为

$$\langle x|\hat{p}|0\rangle = -i\hbar\frac{d}{dx}\langle x|0\rangle = -i\hbar\frac{d\psi_0(x)}{dx}.$$

因为 $\hat{a}|0\rangle = 0$, 即 $\langle x|(\hat{p} - im\omega\hat{x})|0\rangle = 0$.

于是有 $(\frac{d}{dx} + \frac{m\omega}{\hbar}x)\psi_0(x) = 0$.

解之得

$$\psi_0(x) = Ce^{-m\omega x^2/(2\hbar)}.$$

由归一化条件得

$$C = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}.$$

于是有基态波函数

$$\psi_0(x) = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} e^{-m\omega x^2/(2\hbar)}.$$

把 $(\hat{a}^\dagger)^n$ 作用于 $\psi_0(x)$ 即得激发态 $\psi_n(x)$ 。例如，

$$\psi_1(x) = \hat{a}^\dagger|0\rangle = i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}}(\hat{p} + im\omega\hat{x})|0\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(\frac{d}{dx} - \frac{m\omega}{\hbar}x\right)\psi_0(x).$$

并且有递推关系

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle.$$

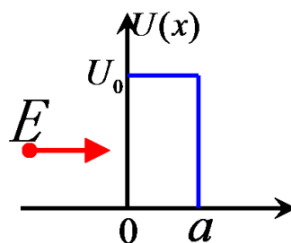
回顾上述讨论知，这里采用的方法实际是考察各能量状态的（被）占有情况，因此通常称之为（能量）占有数表象方法，亦称为二次量子化方法。具体研究表明，对于多体系统，二次量子化表象求解更有效。并且，发展建立了相干态表象，从而可以利用代数方法研究多粒子系统的集体运动（例如，分子和原子核等都具有振动、转动等模式的集体运动）的性质和规律。

2.6.3 一维方势垒及其隧穿

一、一维方势垒问题的定义

能量为 E 的粒子在势场（如图2.16所示）

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



中运动的问题称为一维方势垒问题。

Figure 2.16: 一维方势垒场示意图

显然， $U_0 > 0$ 的情况为真正的方势垒， $U_0 < 0$ 的情况实际为势阱。并且，类似地，有 δ -势垒、谐振子势垒、等等。

二、势垒外部的定态薛定谔方程及其形式解

因为势垒外（即 $x < 0$ 和 $x > a$ 区域） $U(x) = 0$ ，则 这些区域中粒子的定态薛定谔方程为

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0.$$

定义 $\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = k$ ，则其解可表示为

$$\psi_1 \sim e^{ikx}, \quad \psi_2 \sim e^{-ikx}.$$

直观地，在 $x < 0$ 区域，既有入射波（ $\sim e^{ikx}$ ），也可能有反射波（ $\sim e^{-ikx}$ ）；在 $x > 0$ 区域，只有透射波（ $\sim e^{ikx}$ ），

所以，势垒外的波函数可取为

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + R e^{-ikx}, & (x < 0), \\ T e^{ikx}, & (x > a). \end{cases}$$

即有入射流密度

$$j_{\text{in}} = -\frac{i\hbar}{2m} \left(e^{-ikx} \frac{d}{dx} e^{ikx} - \text{c.c.} \right) = \frac{\hbar k}{m} = v,$$

反射流密度

$$j_{\text{ref}} = |R|^2 v,$$

透射流密度

$$j_{\text{trans}} = |T|^2 v.$$

其中 $v = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m}$ 即入射粒子的速度。

据此可定义反射系数

$$C_{\text{ref}} = \frac{j_{\text{ref}}}{j_{\text{in}}} = |R|^2$$

透射系数

$$C_{\text{trans}} = \frac{j_{\text{trans}}}{j_{\text{in}}} = |T|^2.$$

三、势垒内部的定态薛定谔方程及其形式解

因为在 $0 \leq x \leq a$ 区域内 $U(x) = U_0$ ，则其定态薛定谔方程为

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

定义 $\sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}} = k'$ ，则有

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi - k'^2\psi = 0.$$

其通解可表示为

$$\psi(x) = Ae^{k'x} + Be^{-k'x}.$$

四、波函数具体形式的确定

由上述分析知，一维方势垒问题中各区域的波函数可表示为

$$\psi(x) = e^{ikx} + Re^{-ikx}, \quad (x < 0),$$

$$\psi(x) = Ae^{k'x} + Be^{-k'x}, \quad (0 \leq x \leq a),$$

$$\psi(x) = Te^{ikx}, \quad (x > a).$$

由 $x = 0$ 处， $\psi(x)$ 和 $\psi'(x)$ 的连续性得

$$1 + R = A + B, \quad \frac{ik}{k'}(1 - R) = A - B.$$

由 $x = a$ 处， $\psi(x)$ 和 $\psi'(x)$ 的连续性得

$$Ae^{k'a} + Be^{-k'a} = Te^{ika}, \quad Ae^{k'a} - Be^{-k'a} = \frac{ik}{k'}Te^{ika}.$$

由上述四个方程组成的方程组可解得 R 、 T 、 A 和 B ，从而完全确定系统的波函数。

并有反射系数

$$C_{\text{ref}} = |R|^2 = \frac{(k^2 + k'^2)^2 \text{sh}^2 k'a}{(k^2 + k'^2)^2 \text{sh}^2 k'a + 4k^2 k'^2},$$

透射系数

$$C_{\text{trans}} = |T|^2 = \frac{4k^2 k'^2}{(k^2 + k'^2)^2 \text{sh}^2 k'a + 4k^2 k'^2}.$$

显然有 $C_r + C_t = |R|^2 + |T|^2 = 1$. 即有流守恒 (亦即能量守恒)。

五、讨论

上面讨论薛定谔方程及其解时, E 和 U_0 都是代数量, 其间的相对大小关系有四种可能, 分别讨论如下。

1. $U_0 > 0$ 、 $E > U_0$ 情形 (方势垒散射)

由 $k' = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}}$ 知, $k' = ik''$ 为虚数, 则在 $0 \leq x \leq a$ 区域内,

$$\psi(x) = Ae^{ik''x} + Be^{-ik''x},$$

反射系数和透射系数分别为

$$C_{\text{ref}} = |R|^2 = \frac{(k^2 - k''^2)^2 \sin^2 k''a}{(k^2 - k''^2)^2 \sin^2 k''a + 4k^2 k''^2},$$

$$C_{\text{trans}} = |T|^2 = \frac{4k^2 k''^2}{(k^2 - k''^2)^2 \sin^2 k''a + 4k^2 k''^2}.$$

由上述两表达式知, 通常情况下, $|T|^2 = C_{\text{trans}} < 1$, 即粒子不能完全透射, 这显然与经典情况不同。但是, 在 $\sin k''a = 0$ 的特殊情况下, $|T|^2 = 1$ 。由此知, 在特殊情况下, 有可能与经典情况一样, 完全透射, 没有反射。

2. $U_0 > 0$ 、 $E < U_0$ 情形

由定义 $k' = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}}$ 知, 在 $U_0 > 0$ 、 $E < U_0$ 的情况下, $k' > 0$, 则在 $0 \leq x \leq a$ 区域内,

$$\psi(x) = Ae^{k'x} + Be^{-k'x},$$

并且,

$$Ae^{k'x} \propto e^{-k'(a-x)}, \quad Be^{-k'x} \propto e^{k'(a-x)}.$$

即在势垒内, 波函数呈指数衰减的行为。

而反射系数和透射系数分别为

$$C_{\text{ref}} = |R|^2 = \frac{(k^2 + k'^2)^2 \text{sh}^2 k'a}{(k^2 + k'^2)^2 \text{sh}^2 k'a + 4k^2 k'^2},$$

$$C_{\text{trans}} = |T|^2 = \frac{4k^2 k'^2}{(k^2 + k'^2)^2 \text{sh}^2 k'a + 4k^2 k'^2}.$$

由此知，尽管势垒内波函数指数衰减，但仍然有 $|T|^2 > 0$ ，即出现量子穿透。这种微观粒子穿透比其能量高的位垒的现象称为量子隧道效应。

量子隧道效应实例很多，并已有广泛应用，例如：超流现象、核衰变、核聚变、核裂变、电子扫描隧道显微镜（ESTM）、光子扫描隧道显微镜（PSTM）、原子力显微镜（AFM）、磁力显微镜（MFM）、扫描近场光学显微镜（SNOM）、等等。

3. $U_0 < 0$ 、 $E > 0$ 情形

由 $k' = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}}$ 知， $k' = ik''$ 为虚数，反射系数和透射系数分别为

$$C_{\text{ref}} = |R|^2 = \frac{(k^2 - k''^2)^2 \sin^2 k''a}{(k^2 - k''^2)^2 \sin^2 k''a + 4k^2 k''^2},$$

$$C_{\text{trans}} = |T|^2 = \frac{4k^2 k''^2}{(k^2 - k''^2)^2 \sin^2 k''a + 4k^2 k''^2}.$$

$U_0 < 0$ 表明，这里所说的“势垒”实际是势阱，并且尽管 $E > 0$ 、粒子不被束缚，但势阱内仍为波动，也就是说，势阱区域相当于光密介质。

4. $U_0 < 0$ 、 $U_0 < E < 0$ 情形

由 $k' = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}}$ 知， $k' = ik''$ 为虚数，势阱内的状态为波动。这种情况似乎与 $U_0 < 0$ 、 $E > 0$ 的情况很类似。

但是， $U_0 < 0$ 表明，这里的情况实际是势阱；并且 $E < 0$ 说明 $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ 为虚数，粒子在阱外的状态不为波。因此这种情况实际是有限深势阱中运动的粒子，应该根据边条件重新求解。解之则得，在 $k''a = n\pi$ ($n = \text{整数}$) 情况下，出现“共振透射”现象，粒子以共振态形式被限制在势阱内，相应的共振态能量为

$$E_R = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 + U_0,$$

即与同样宽度的一维无限深势阱中的粒子（束缚态）很类似，但能量低 $|U_0|$ 。

2.7 微扰计算方法

前述讨论表明，如果系统的哈密顿量不显含时间 t ，则有能量本征值方程 $\hat{H}\psi = E\psi$ 。形式上，人们可以通过求解该本征方程确定系统的波函数和能量，进而确

定系统的其它性质。但实际可以严格求解的系统极少。因此，人们需要采用近似方法进行求解，尤其是在计算机数值求解尚不发达或计算资源有限的情况下。

如果哈密顿量可分解成两个部分

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \hat{H}_0 + \lambda\hat{W},$$

其中 $\hat{H}' = \lambda\hat{W}$ 相对于 \hat{H}_0 很小 ($|\lambda| \ll 1$)，于是可称之为微扰，那么可在 \hat{H}_0 的本征函数和本征值的基础上进行逐级近似求解。这种方法称为定态微扰方法。

如果只考虑束缚态，则称之为束缚态微扰。如果其中的 \hat{H}_0 的本征函数是非简并的，则称之为非简并定态微扰。如果 \hat{H}_0 的本征函数为简并的，则称之为简并定态微扰。如果主要关心连续态，则称之为散射态微扰，由之可研究散射问题。如果 $\hat{H}' = \lambda\hat{W}$ 是时间相关的，则称之为含时微扰；如果微扰使系统由一个定态转变为另一个定态，称之为跃迁；如果状态不变，则称之为(弹性)散射。限于课程范畴，这里仅对定态微扰方法和量子跃迁予以简单介绍。

2.7.1 非简并定态微扰计算方法

一、一般讨论

记 \hat{H}_0 的本征方程为

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)},$$

本征值 $E_n^{(0)}$ 和本征函数 $\psi_n^{(0)}$ 已经解得。

记考虑了 \hat{H}' 的近似解可以表述为

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots,$$

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \dots,$$

代入原本征值方程，比较 λ 的幂次，则得逐级近似方程：

$$0\text{级近似 (仅考虑 } \lambda^0): \quad \hat{H}_0\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)}, \quad (2.35)$$

$$1\text{级近似 (考虑到 } \lambda^1): \quad \hat{H}_0\psi^{(1)} + \hat{W}\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(1)} + E^{(1)}\psi^{(0)}, \quad (2.36)$$

$$2\text{级近似 (考虑到 } \lambda^2): \quad \hat{H}_0\psi^{(2)} + \hat{W}\psi^{(1)} = E^{(0)}\psi^{(2)} + E^{(1)}\psi^{(1)} + E^{(2)}\psi^{(0)}, \quad (2.37)$$

.....

由此知, 将零级近似的解 $E^{(0)}$ 和 $\psi^{(0)}$ 代入一级近似的方程, 即可解得一级近似下的解 $E^{(1)}$ 和 $\psi^{(1)}$; 将零级近似和一级近似下的解代入二级近似的方程, 即可解得二级近似下的解 $E^{(2)}$ 和 $\psi^{(2)}$; 依次求解下去, 即可得到满足精度要求的解。

二、一级微扰近似下的能量本征值和本征函数

假设不考虑微扰时, 系统的状态确定, 即已有

$$E^{(0)} = E_k^{(0)}, \quad \psi^{(0)} = \psi_k^{(0)},$$

记 $\psi^{(1)} = \sum_n a_n^{(1)} \psi_n^{(0)}$, 则一级近似 (λ 的一次幂) 的方程化为

$$\sum_n a_n^{(1)} E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} + \hat{W} \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \sum_n a_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + E^{(1)} \psi_k^{(0)}.$$

方程两边都左乘以 $\psi_m^{(0)*}$, 并考虑本征函数的正交归一性, 进行积分, 则得

$$a_m^{(1)} E_m^{(0)} + W_{mk} = E_k^{(0)} a_m^{(1)} + E^{(1)} \delta_{mk},$$

其中

$$W_{mk} = \langle \psi_m^{(0)} | \hat{W} | \psi_k^{(0)} \rangle = \int \psi_m^{(0)*} \hat{W} \psi_k^{(0)} d\tau,$$

其中的 $d\tau$ 为标记粒子状态的所有宗量空间的积分体积元, 并且这里所说的积分既包括对连续变量的积分, 也包括对分离变量的求和。该积分常被称为在 \hat{W} 作用下由 ψ_k^0 到 ψ_m^0 态跃迁 (转变) 的矩阵元 (概率幅)。

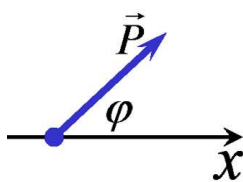
显然, 当 $m = k$ 时, $E^{(1)} = W_{kk}$, $a_k^{(1)} = 0$ 。当 $m \neq k$ 时, $a_m^{(1)} = \frac{W_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}}$ 。所以有一级微扰近似结果

$$E_k^{(1)} = E_k^{(0)} + \lambda W_{kk} = E_k^{(0)} + H'_{kk},$$

$$\psi_k^{(1)} = \psi_k^{(0)} + \sum_{n \neq k} \frac{H'_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_n^{(0)}.$$

例题: 试确定一置于较弱的均匀电场中的电偶极转子的状态。

解: 记电偶极转子的转动惯量为 I , 电偶极矩为 \vec{p} , 均匀电场的场强为 $\vec{\epsilon}$, 方向沿 x 正向, 如图2.17所示。

Figure 2.17: 置于沿 x 正方向的电场中的电偶极子 \vec{p} 示意图

依题意，记转子的转轴沿垂直于纸面的 z 方向，已知转子的转动惯量为 I ，则无外电场时，转子的哈密顿量为

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{L}_z^2}{2I} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\varphi^2}.$$

其本征方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2\psi}{d\varphi^2} = E\psi,$$

本征函数为

$$\psi_m^{(0)}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad (m = 1, \pm 1, \pm 2, \dots),$$

能量本征值为

$$E_m^{(0)} = \frac{m^2 \hbar^2}{2I}.$$

当有均匀外电场时，电偶极子与外电场之间有相互作用

$$\hat{H}' = -\vec{p} \cdot \vec{\varepsilon} = -P\varepsilon \cos \varphi.$$

依题意（电场较弱），该相互作用可以视为微扰，则

$$\begin{aligned} H'_{m'm} &= -\frac{P\varepsilon}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} \cos \varphi e^{im\varphi} d\varphi \\ &= -\frac{P\varepsilon}{4\pi} \int_0^{2\pi} [e^{i(m-m'+1)\varphi} + e^{i(m-m'-1)\varphi}] d\varphi \\ &= -\frac{P\varepsilon}{2} (\delta_{m',m+1} + \delta_{m',m-1}) \end{aligned}$$

所以一级能量修正

$$\Delta E^{(1)} = H'_{mm} = 0,$$

二级能量修正

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{m' \neq m} \frac{|H'_{m'm}|^2}{E_m^{(0)} - E_{m'}^{(0)}} = \frac{P^2 \varepsilon^2 I}{\hbar^2} \frac{1}{4m^2 - 1}.$$

一级修正后的波函数为

$$\psi_m = \psi_m^{(0)} + \sum_{m' \neq m} \frac{H'_{m'm}}{E_m^{(0)} - E_{m'}^{(0)}} \psi_{m'}^{(0)} = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \left[1 + \frac{P\varepsilon I}{\hbar^2} \left(\frac{e^{i\varphi}}{2m+1} - \frac{e^{-i\varphi}}{2m-1} \right) \right].$$

此时的概率密度分布为

$$|\psi_m(\varphi)|^2 = \frac{1}{2\pi} \left| 1 + \frac{P\varepsilon I}{\hbar^2} \frac{4mi \sin \varphi - 2 \cos \varphi}{4m^2 - 1} \right|^2.$$

显然，该概率密度分布不再各向同性，并且不同激发态下分布也不同。例如，

$$|\psi_0(\varphi)|^2 = \frac{1}{2\pi} \left[1 + \frac{P\varepsilon I}{\hbar^2} 2 \cos \varphi \right]^2,$$

$$|\psi_1(\varphi)|^2 = \frac{1}{2\pi} \left| 1 + \frac{P\varepsilon I}{\hbar^2} \frac{4i \sin \varphi - 2 \cos \varphi}{3} \right|^2.$$

2.7.2 简并定态微扰计算方法

回顾前述关于量子态和物理量的讨论，我们知道，在零级近似的状态简并时，波函数不唯一确定，前述的非简并微扰计算方法不适用，而需要针对简并态的微扰计算方法。

另一方面，简并是系统存在对称性的表现，解除简并则是破坏对称性的方法。

记 \hat{H}_0 的本征值 $E_n^{(0)}$ 是 k 重简并的，相应的本征函数为 $\phi_i^{(0)}$ ($i = 1, 2, \dots, k$)，则可设零级近似波函数为

$$\psi_n^{(0)} = \sum_{i=1}^k c_i^{(0)} \phi_i^{(0)},$$

代入前述的一级近似下 (λ 的一次幂决定) 的方程得

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \sum_{i=1}^k c_i^{(0)} \phi_i^{(0)} - \sum_{i=1}^k c_i^{(0)} \hat{W} \phi_i^{(0)}.$$

以 $\phi_j^{(0)*}$ 左乘上式两边后进行积分，考虑 \hat{H}_0 的厄密性，则得

$$[\text{LHS}] = \int \phi_j^{(0)*} (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} d\tau = \int [(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\phi_j^{(0)}]^* \psi_n^{(1)} d\tau \equiv 0.$$

$$[\text{RHS}] = \sum_{i=1}^k (E_n^{(1)} \delta_{ji} - W_{ji}) c_i^{(0)}.$$

于是有

$$\sum_{i=1}^k [H_{ji} - \lambda E_n^{(1)} \delta_{ji}] c_i^{(0)} = 0,$$

其中 $H_{ji} = \int \phi_j^{(0)*} \hat{H}' \phi_i^{(0)} d\tau$ 。显然， $\lambda E_n^{(1)}$ 确定后该关于 $c_i^{(0)}$ 的线性齐次方程组才完全确定。

由数学原理知，该关于 $c_i^{(0)}$ 的线性齐次方程组有不全为零的解的条件是其系数矩阵的行列式为 0，即有久期方程

$$\det |H_{ji} - \lambda E_n^{(1)} \delta_{ji}| = 0.$$

解此久期方程即可得到一级修正的能量 $\lambda E_n^{(1)}$ ，进而完全确定关于 $c_i^{(0)}$ 的线性齐次方程组。解此关于 $c_i^{(0)}$ 的线性齐次方程组即可确定消除简并的波函数中的展开系数 $c_i^{(0)}$ ，从而确定一级修正的波函数。

2.7.3 含时微扰与量子跃迁

我们已经熟知，量子态随时间的演化遵守薛定谔方程

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

并且如果 $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$ ，则能量守恒，薛定谔方程有解

$$\psi(\vec{r}, t) = \hat{U}(t) \psi(\vec{r}, 0) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \psi(\vec{r}, 0),$$

其中的 $\psi(\vec{r}, 0)$ 为哈密顿量 \hat{H} 的本征函数的线性叠加，即有

$$\psi(\vec{r}, 0) = \sum_n a_n \psi_n(\vec{r}),$$

其中 ψ_n 满足方程 $\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n$ ，并且展开系数 a_n 可以表述为 $a_n = (\psi_n, \psi(\vec{r}, 0))$ 。

如果初始时刻系统处于哈密顿量的本征态，即有 $\psi(\vec{r}, 0) = \psi_k$ ，则

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{-iE_k t/\hbar} \psi_k(\vec{r}),$$

这就是说，体系将一直保持在量子态 $\psi_k(\vec{r})$ 。由此知，定常相互作用不会引起定态之间跃迁。

然而，事实上，分子、原子和原子核都会发光，这表明原子（分子、原子核）的状态会以“定态”之间跃迁的方式发生改变，原子（分子、原子核等）的状态改变时，其中的相互作用场一定改变。由于定常作用不会引起定态之间跃迁，那么，对于一个状态改变过程，引起状态改变的因素一定是时间相关的作用。因此，对于具有时间依赖性的作用的效果的研究就是必须探讨的重要问题。由于一般的相互作用下的计算极其复杂，含时作用下的计算就更复杂，因此现在人们能够简便地具体处理的就仅仅是能够采用微扰方法计算的微弱的含时作用。这里对含时微扰情况下的计算概要和量子跃迁的微扰计算予以简要介绍。

一、含时微扰下的计算的概要

将前述的以薛定谔方程的解描述量子态方案推广，量子态的演化行为（在薛定谔绘景下）可以表述为

$$\psi(\vec{r}, t) = \hat{U}(t)\psi(\vec{r}, 0),$$

其中

$$\hat{U}(t) = \hat{T}e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H} dt},$$

\hat{T} 为遵守时间顺序的编时算符。

二、量子态之间的跃迁

记原子体系的哈密顿量可以表述为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t),$$

其中 \hat{H}_0 有本征方程

$$\hat{H}_0\psi_n = E_n\psi_n.$$

初始时刻，原子处于 \hat{H}_0 的某个本征态，即有 $\psi(t=0) = \psi_k$ 。

在相互作用 \hat{H}' 影响下，原子态发生跃迁。如果 \hat{H}' 很强，相应的跃迁很复杂，从而难以讨论。如果 \hat{H}' 比较微弱（相对于 \hat{H}_0 ），并且其随时间变化的频率远低于由两定态的能量决定的其间跃迁的本征频率 $(E_{k'} - E_k)/\hbar$ （即满足绝热近

似条件)，则在任意时刻 t ，原子的状态可以表述为

$$\psi(t) = \sum_n C_{nk}(t) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \psi_n.$$

其中 $C_{nk}(t)$ 为待定的展开系数。

将上述 t 时刻原子的状态 $\psi(t)$ 代入薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = (\hat{H}_0 + \hat{H}') \psi(t),$$

并考虑 \hat{H}_0 的本征方程，则得

$$i\hbar \sum_n \frac{dC_{nk}(t)}{dt} e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \psi_n = \sum_n C_{nk}(t) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \hat{H}' \psi_n.$$

上式等号两边左乘 $\psi_{k'}^*$ ，完成积分，则得

$$i\hbar \frac{dC_{nk}(t)}{dt} = \sum_n e^{i\omega_{k'n}t} (\psi_{k'}^*, \hat{H}' \psi_n) C_{nk}(t),$$

其中 $\omega_{k'n} = \frac{E_{k'} - E_n}{\hbar}$ 。

在初条件 $C_{nk}(0) = \delta_{nk}$ 下解此微分方程即可确定展开系数。

进而，根据任意波函数按本征函数展开的意义，在时刻 t 测得原子处于状态 n 的概率为

$$P_{nk}(t) = |C_{nk}(t)|^2.$$

由于初始时刻原子处于状态 ψ_k ，即原子处于 ψ_n ($n \neq k$) 态的概率为 0，因此上式即由 k 态到 n 态的跃迁概率。

在计算上述跃迁概率随时间的变化率即有跃迁速率

$$\zeta_{nk} = \frac{d}{dt} P_{nk}(t) = \frac{d}{dt} |C_{nk}(t)|^2.$$

由于 \hat{H}' 为微扰，即有 $\hat{H}' \ll \hat{H}_0$ ，从而对于 $n \neq k$ ， $|C_{nk}(t)|^2 \ll 1$ 。

在零级近似下， $\psi(t=0) = \psi_k$ ，于是

$$\frac{dC_{k'k}}{dt} = 0, \quad C_{k'k}(t) = \delta_{k'k}.$$

按照微扰计算方法，在一级近似下

$$C_{nk}(t) = C_{nk}^{(0)}(0) = \delta_{nk},$$

前述的关于 $C_{k'k}$ 的方程化为

$$i\hbar \frac{dC_{k'k}(t)}{dt} = e^{i\omega_{k'k}t} H'_{k'k},$$

其中 $H'_{k'k} = (\psi_{k'}, \hat{H}'\psi_k)$. 该方程的解可以形式地表述为

$$C_{k'k}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{k'k}t} H'_{k'k} dt.$$

总之，在一级微扰近似下，我们有

$$C_{k'k}(t) = C_{k'k}^{(0)} + C_{k'k}^{(1)}(t) = \delta_{k'k} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{k'k}t} H'_{k'k} dt.$$

对 $k' \neq k$,

$$C_{k'k}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{k'k}t} H'_{k'k} dt,$$

$$P_{k'k}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{k'k}t} H'_{k'k} dt \right|^2,$$

进而可以得到跃迁速率 $\zeta_{nk} = \frac{d}{dt} P_{nk}(t)$ 。

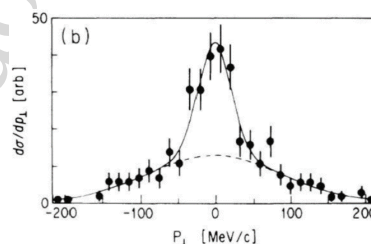
如果原子的状态有简并，即初态为一系列简并态中的某一个，末态可以为另一系列简并态中的任意一个，所以计算跃迁概率和跃迁速率时应对末态求和、对初态求平均。

总之，对于满足绝热近似的含时微扰引起的量子态之间的跃迁，我们通过计算微扰作用 \hat{H}' 在 \hat{H}_0 的本征态之间的矩阵元来实现。因此，此后我们讨论跃迁问题是主要从讨论引起跃迁的微扰作用的矩阵元来展开。

思考题和习题

- 2.1. 对能量分别为 1 eV、100 eV、1 keV、1 MeV、12 GeV 的电子，试确定其德布罗意波长和频率。对镍晶体，实验测得其晶格间距为 0.215 nm，试确定上述哪些能量的电子可在镍晶体上发生显著的衍射；对确定的 30° 衍射角呢？
- 2.2. 对波长均为 0.4 nm 的光子和电子，试确定光子的动量与电子的动量的比值以及光子的动能与电子的动能的比值。
- 2.3. 如果一电子的动能等于其静质量能，试确定该电子的速度和德布罗意波长。
- 2.4. 将核反应堆产生的热中子窄束投射到晶格间距为 0.16 nm 的晶体上，试确定能量分别为 2 eV、10 eV 的中子被强烈衍射的布喇格角。
- 2.5. 在一热中子束经晶体衍射的实验中，测得一级极大出现在与晶面成 30° 附近。如果晶体的晶格间距为 0.18 nm，试确定热中子的能量。
- 2.6. 在一电子单缝衍射实验中，如果所用电子的德布罗意波长为 10 微米，狭缝的宽度为 100 微米，试确定狭缝衍射引起的电子束的角展宽。
- 2.7. 试证明：运动速度为 v 的微观粒子的德布罗意波长与其康普顿波长的比值为 $\sqrt{\left(\frac{c}{v}\right)^2 - 1}$ ，其中 c 为真空中的光速；也可以由其总能量 E 和静质量能 E_0 表示为 $\sqrt{\left(\frac{E}{E_0}\right)^2 - 1}$ 。并请说明电子的动能为何值时，其德布罗意波长等于其康普顿波长。
- 2.8. 电子显微镜中所用的加速电压一般都很高，因此加速后的电子的速度很大，从而应该考虑相对论效应。试证明：电子的德布罗意波长与加速电压之间的关系可以表示为 $\lambda = \frac{1.226}{\sqrt{V_r}}$ ，其中 $V_r = V(1 + 0.978 \times 10^{-6})$ 为电子的相对论修正电压，加速电压 V 的单位采用了伏特，波长 λ 的单位采用了纳米。
- 2.9. 在以粒子作为探针的测量中，探测粒子必须总小于（至少要小到 1/10）被测物体，否则被测物体的位置和速度都会受到显著的影响。现拟分别采用光子束、电子束、质子束、中子束作为探针测量一直径为 10 fm 的原子核，试确定这些可作为探针的粒子的最小能量。
- 2.10. 测量一质子在 x 方向的速度精度为 10^{-7} m/s，试确定同时测量该质子在 x 方向和 y 方向位置的精度。如果将上述的质子换为电子呢？
- 2.11. 已知一设备测量电子位置的不确定度为 0.01 nm，现测量电子能量为约 1 keV，试确定该能量测量的不确定度。对于半径为约 5 fm 的原子核内的能量约为 2 MeV 的质子，测量其能量的不确定度为多大呢？

- 2.12. 一原子激发态发射波长为 600 nm 的光谱线，测量时测得波长的精度为 $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 10^{-7}$ ，试确定该原子态的寿命为多长。
- 2.13. 上一章讨论 α 粒子与金箔的散射时采用的是经典模型，即散射的角分布由质量为 m 带电量为 Z_1e 的粒子与带电量为 Z_2e 的固定靶之间按经典电磁作用散射后的轨迹决定。但事实上，这些粒子都是微观粒子，记入射粒子的速率为 v ，试确定上述经典描述方案成立的条件。
- 2.14. 试估算一维线性谐振子势场中运动的粒子的最低能量。
- 2.15. 测量一原子核的能量的不确定度为 33 keV，试确定原子核处于这一能量状态的寿命。
- 2.16. 试就我们常用的约 1 kg 重的笔记本电脑，估算其能达到的运算速度极限。
- 2.17. 位于美国新泽西州的杰弗逊国家实验室研究核子结构的CEBAF计划中，拟采用电子束在中子上的散射来研究中子内部的电荷分布，中子的半径为 0.8 fm，试确定所用电子的入射动能至少应该多少。
- 2.18. 由于微观粒子具有波粒二象性，当粒子相应的波有较大重叠时，我们称粒子间有很强的关联。但是，当粒子的线度（或占据的空间的长度）小于其位置的不确定度时，我们称这些粒子处于简并状态，使粒子处于简并状态的温度称为系统的简并温度。对于分别由质量为 m 的非相对论性粒子和由极端相对论性粒子形成的温度为 T 、数密度为 n 的理想气体系统，记这两种情况下粒子的平均能量分别为 $\frac{3}{2}k_B T$ 、 $3k_B T$ ，其中 k_B 为玻尔兹曼常量，试分别给出这两种理想气体的简并温度。
- 2.19. 利用高能粒子轰击原子核是常用的研究原子核的组分物质分布、内部结构和其它性质的方法。实验测得利用 C 原子核轰击 ^{11}Li 原子核的碎片产物的横向动量分布如题图中的带误差棒的圆点所示，实线为对实验数据拟合出的曲线；轰击 ^9Li 时得到的碎片产物的横向动量分布如题图中的虚线所示。作为一位研修物理学的同学，试从这些实验结果，分析 ^{11}Li 和 ^9Li 的性质有多大差异。



习题 2.19 图

- 2.20. 试确定高斯型波函数 $\psi(x) = Ae^{-ax^2/2}e^{ip_0x/\hbar}$ 的归一化系数 A 。
- 2.21. 试就高斯型波函数 $\psi(x) = \frac{1}{(\pi a)^{1/4}}e^{-ax^2/2}e^{ip_0x/\hbar}$ 描述的状态, 确定对位置 x 的平方进行测量的平均值。
- 2.22. 试给出对应于坐标表象中的高斯型波函数 $\psi(x) = \frac{1}{(\pi a)^{1/4}}e^{-ax^2/2}e^{ip_0x/\hbar}$ 在动量表象中的表述形式。并分别在坐标表象和动量表象具体计算对位置 x 进行测量的不确定度 $\sqrt{x^2}$ 和对动量进行测量的不确定度 $\sqrt{(\hat{p} - p_0)^2}$, 验证不确定关系。
- 2.23. 试就波函数 $\psi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}}e^{-r/a_B}$, 其中 a_B 为称为玻尔轨道半径的常量, 给出势能 $U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r}$ (其中 ϵ_0 为真空的介电常数, e 为基本电荷电量) 的平均值。
- 2.24. 试证明, 在动量 \vec{p} 表象中, 位置矢量 $\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$, 其中 \hat{i} 、 \hat{j} 、 \hat{k} 分别为 x 、 y 、 z 方向的单位矢量, 可以以算符形式表述为 $\hat{r} = i\hbar\nabla_{\vec{p}}$, 其中 $\nabla_{\vec{p}} = \hat{i}\frac{\partial}{\partial p_x} + \hat{j}\frac{\partial}{\partial p_y} + \hat{k}\frac{\partial}{\partial p_z}$ 为动量空间中的梯度。
- 2.25. 试证明: 两个线性算符的和仍为线性算符; 两个厄米算符的和仍为厄米算符; 但两个厄米算符之积一般不是厄米算符。
- 2.26. 试证明对易式有下述恒等式:
- (i) $[\hat{O}_1, \hat{O}_2 \pm \hat{O}_3] = [\hat{O}_1, \hat{O}_2] \pm [\hat{O}_1, \hat{O}_3]$.
 - (ii) $[\hat{O}_1, \hat{O}_2\hat{O}_3] = \hat{O}_2[\hat{O}_1, \hat{O}_3] + [\hat{O}_1, \hat{O}_2]\hat{O}_3$.
 - (iii) $[\hat{O}_1\hat{O}_2, \hat{O}_3] = \hat{O}_1[\hat{O}_2, \hat{O}_3] + [\hat{O}_1, \hat{O}_3]\hat{O}_2$.
- 2.27. 试证明, 如果两算符 \hat{O}_1 、 \hat{O}_2 分别具有逆算符 \hat{O}_1^{-1} 、 \hat{O}_2^{-1} , 则 $(\hat{O}_1\hat{O}_2)^{-1} = \hat{O}_2^{-1}\hat{O}_1^{-1}$.
- 2.28. 试证明, 对关于径向坐标 \vec{r} 的任意函数 $F(\vec{r})$ 和动量算符 $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$, 都有
- $$[\hat{\vec{p}}, F(\vec{r})] = -i\hbar\nabla F(\vec{r}).$$
- 2.29. 试证明, 对关于动量 \vec{p} 的任意函数 $F(\vec{p})$ 和坐标算符 $\hat{\vec{r}} = i\hbar\nabla_{\vec{p}}$, 都有
- $$[\hat{\vec{r}}, F(\vec{p})] = i\hbar\nabla_{\vec{p}}F(\vec{p}).$$
- 并请给出 $[\hat{\vec{r}}, \hat{p}^2]$ 的具体形式。

2.30. 因为坐标与动量不对易, 则量子力学中定义径向动量为

$$\hat{p}_r = \frac{1}{2} \left(\hat{\vec{p}} \cdot \frac{\vec{r}}{r} + \frac{\vec{r}}{r} \hat{\vec{p}} \right),$$

试给出球坐标系中 \hat{p}_r 的具体表达式, 并证明: $[\hat{p}_r, \hat{r}] = -i\hbar$.

2.31. 试就由位置算符 \hat{r} 和动量算符 \hat{p} 定义的角动量算符 $\hat{l} = \hat{r} \times \hat{p}$, 证明:

- (1) $[\hat{l}, \frac{1}{r}] = 0, \quad [\hat{l}, \hat{p}^2] = 0;$
- (2) $\hat{r} \cdot \hat{l} = \hat{l} \cdot \hat{r} = 0, \quad \hat{p} \cdot \hat{l} = \hat{l} \cdot \hat{p} = 0;$
- (3) $\hat{p} \times \hat{l} + \hat{l} \times \hat{p} = 2i\hbar \hat{p}.$

2.32. 试就一般情况, 证明连续性方程 $\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) + \nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0$, 一定成立。

2.33. 试证明: 对于一维束缚态, 波函数 $\psi(x)$ 的连续性和波函数的一阶导数 $\frac{d\psi(x)}{dx}$ 可以统一表述为 $\frac{\ln \psi(x)}{dx}$ 连续。

2.34. 试证明: 对于在势场 $V(\vec{r})$ 中运动的质量为 m 的束缚态粒子, 记其波函数为 $\psi(\vec{r})$, 则可定义其能量密度为

$$W = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla \psi^* \cdot \nabla \psi + \psi^* V \psi,$$

和能流密度为

$$\hat{S} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \nabla \psi + \frac{\partial \psi}{\partial t} \nabla \psi^* \right),$$

并有能量平均值 $\bar{E} = \int W d^3 \vec{r}$, 和能量守恒定律 $\frac{\partial W}{\partial t} + \nabla \cdot \hat{S} = 0$ 。

2.35. 对在不随时间变化的势场 $V(\vec{r})$ 中运动的质量为 m 的粒子, 试证明: 其动能的平均值有类似经典力学中的 König 定理的 Virial 定理:

$$2\bar{T} = \overline{\vec{r} \cdot \nabla V}.$$

2.36. 对在不随时间变化的势场 $V(\vec{r})$ 中运动的质量为 m 的粒子, 试证明: 其位置矢量的平均值随时间演化的行为有类似经典力学中的牛顿第二定律的 Ehrenfest 定理:

$$m \frac{d^2 \overline{\vec{r}}}{dt^2} = -\overline{\nabla V(\vec{r})} = \overline{\hat{F}(\vec{r})}$$

2.37. 试证明自由粒子的动量和角动量都是守恒量。

- 2.38. 试证明有心力场中运动的粒子的角动量是守恒量，但动量不是守恒量。
- 2.39. 试确定位于 $-\frac{a}{2}$ 到 $\frac{a}{2}$ 的一维无限深势阱中的粒子的本征能量和本征函数，并讨论它们的特点。
- 2.40. 试确定在位于 $-\frac{a}{2}$ 到 $\frac{a}{2}$ 的深度为 V_0 的一维有限深势阱中运动的粒子的本征能量和本征函数，并讨论它们的特点。
- 2.41. 设有质量为 m 的粒子在半壁无限深势阱中运动，所谓半壁无限深势阱即势能函数可以表述为

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

的势场。试对 $E < V_0$ 的束缚态情况，确定该粒子的本征能量的表达式，并证明在该势阱中至少存在一个束缚态的条件是势阱深度 V_0 与势阱宽度 a 满足关系 $V_0 a^2 \geq \frac{\hbar^2}{32m}$ 。

- 2.42. 试确定位于坐标原点的一维 δ -势垒的穿透系数，并讨论波函数的特点。
- 2.43. 试从量子力学层次说明电子扫描隧道显微镜、光子扫描隧道显微镜、原子力显微镜等可以测量物质表面附近原子的状态等的基本原理。
- 2.44. 由级数展开的概念知，一维（记之为 x ）无穷小平移变换算符（生成元）可以表示为 $\hat{T} = \frac{d}{dx}$ ，即正比于量子力学中 x 方向的动量算符。对于有限的平移 d ，则可视为无穷多步无穷小平移的最终结果，于是它可以由算符表述为 $\hat{T}(d) = e^{i\frac{\hat{p}d}{\hbar}}$ ，那么，对于一维谐振子的基态的波函数 $\psi_0(x)$ 作有限平移 d ，则得 $\psi_0(x) \Rightarrow \psi_0(x-d) = e^{-i\frac{pd}{\hbar}} \psi_0(x)$ 。试据此证明

$$|\alpha\rangle = e^{-\alpha^* \alpha} \sum_0^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle,$$

其中 \hat{a}^\dagger 为声子（玻色子）的产生算符， $|0\rangle$ 是真空态，表征的量子态不仅是声子的湮灭算符 \hat{a} 的本征态，还是以 α 为表征集体运动特征的宗量的集体运动态。

附注：此即光子的相干态表述形式，亦即代数方法描述多粒子体系的集体运动性质的基础。

- 2.45. 对于各向同性电介质，在没有外电场时，介质中的离子在其平衡位置附近作可以近似为简谐振动的小振动，在有外电场作用时（例如，取之沿 x 方向），介质即发生极化。试给出由外电场引起的电偶极矩和极化率（所谓的极化率可以近似为电偶极矩与引导出电偶极矩的原电场强度的比值）。

Liu's Lectures On AP at PKU
Please do not distribute outside

*Liu's Lectures On AP at PKU
Please do not distribute outside*