



量子力学笔记

Notes on Quantum Mechanics

主编：冷轩 (宁波大学物理与技术学院，讲师)

个人主页：xuanleng.me

科研工作：<https://scholar.google.com/citations?user=cuyJHnIAAAAJ&hl=en>

联动文档：二维电子光谱——理论、实验及应用，<http://xuanleng.me/2des>

联动文档：量子力学入学试题解答，<https://xuanleng.me/qm-exams>

技术支持：科研中的技能技巧，<https://xuanleng.me/sisr>

时间：September 15, 2021

勤修内功，千锤百炼

这页是背面

献给父亲、母亲、妹妹、妻子

这页又是背面

目录

写在前面的话	1
说明	1
学习心得	1
致谢	3
旧版说明	3
更新日志	3
本书的阅读脉络	7
0 数学基础	9
0.1 行列式	9
0.2 矩阵	9
0.2.1 特殊矩阵	9
0.2.2 方阵的迹	11
0.2.3 方阵的特征值与特征向量	12
0.2.4 矩阵的函数	14
0.2.5 直和	16
0.2.6 直乘	17
0.3 概率	17
0.4 三角函数关系式	18
0.5 积分	19
0.5.1 定积分	19
0.5.2 与三角函数相关的积分公式	19
0.5.3 与指数相关的积分公式	22
0.5.4 多重积分	24
0.6 级数	25
0.6.1 泰勒展开	25
0.6.2 麦克劳林级数	25
0.6.3 常用函数的泰勒展开	25
0.6.4 欧拉公式	26
0.7 傅里叶解析	26
0.7.1 傅里叶级数	26
0.7.2 傅里叶级数的复数形式	27
0.7.3 一维傅里叶变换及逆变换	28
0.7.4 二维傅里叶变换及逆变换	28
0.7.5 Parseval 定理和 Plancherel 定理	29

0.8	矢量代数	29
0.8.1	数量积	29
0.8.2	矢量积	30
0.8.3	混合积	30
0.8.4	矢量算符相乘	30
0.9	坐标系	31
0.9.1	极坐标系	31
0.9.2	柱坐标系	31
0.9.3	球坐标系	32
0.9.4	球坐标系与直角坐标系的变换	33
0.10	哈密顿算子 ∇ 与拉普拉斯算子 Δ	35
0.10.1	直角坐标系下	35
0.10.2	球坐标系下	36
0.10.3	球坐标下 Δ 第一项的几种等效表示	37
0.10.4	∇ 运算的基本公式	38
0.10.5	与 ∇ 相关的运算	38
0.10.6	与 Δ 相关的运算	40
0.11	微分方程	41
0.11.1	一阶线性微分方程	41
0.11.2	二阶常系数齐次线性方程	42
0.12	δ 函数	43
0.12.1	定义	43
0.12.2	δ 函数的性质	43
0.12.3	各种表达式及其傅里叶变换	43
1	量子力学的背景	47
1.1	黑体辐射	47
1.1.1	瑞利—金斯定律	47
1.1.2	普朗克辐射定律	49
1.2	基本实验	49
1.2.1	康普顿散射实验	49
1.2.2	卢瑟福 α 粒子散射实验	50
1.2.3	Davisson-Germer 电子衍射实验	51
1.2.4	斯特恩—革拉赫实验	51
1.3	光量子论及物质波	51
1.3.1	普朗克的假设	51
1.3.2	爱因斯坦的推广——光量子	51
1.3.3	德布罗意的进一步推广——物质波	52
1.4	玻尔原子模型	52
1.4.1	玻尔的假设	52

1.4.2	玻尔的氢原子	52
1.5	玻尔—索末菲量子化条件	53
2	波动力学	55
2.1	薛定鄂方程	55
2.1.1	自由粒子的波函数	55
2.1.2	薛定鄂方程的构建	55
2.1.3	薛定鄂方程的讨论	56
2.2	波函数	57
2.2.1	波函数的统计诠释	57
2.2.2	概率流守恒定律	57
2.2.3	波函数的归一化	58
2.2.4	波函数的归一化不随时间改变	58
2.2.5	波函数的性质	60
2.3	定态薛定鄂方程	61
2.3.1	本征解的性质	62
2.3.2	定态	63
2.4	薛定鄂方程的一般解	64
2.4.1	束缚态的一般解	64
2.4.2	散射态的一般解	67
2.5	力学量的平均值	67
2.5.1	位置的平均值	67
2.5.2	动量的平均值	68
2.5.3	力的平均值	68
2.5.4	力学量在任意态中的平均值	69
2.5.5	埃伦费斯特定理	72
2.5.6	位力定理	74
2.5.7	赫尔曼—费曼定理	76
2.6	力学量的算符表示	78
2.6.1	算符的概念	78
2.6.2	算符的本征方程	79
2.6.3	算符的函数	79
2.6.4	力学量的算符	79
2.6.5	表示力学量的厄米算符	80
2.6.6	厄米算符本征函数的性质	81
2.6.7	算符的函数	84
2.6.8	平移算符与指数型算符	85
2.7	力学量算符的本征值和本征函数	87
2.7.1	能量本征函数和本征值的性质	87
2.7.2	位置的本征方程	89

2.7.3	动量的本征方程	89
2.7.4	一维自由粒子的能量本征方程	90
2.8	算符的对易关系	91
2.8.1	常用对易恒等式	91
2.8.2	对易恒等式 1	92
2.8.3	对易恒等式 2: Hadamard 公式	93
2.8.4	对易恒等式 3: Baker-Campbell-Hausdorff 公式	94
2.8.5	基本对易式	96
2.8.6	与位置和动量算符有关的对易关系	97
2.8.7	算符对易的物理意义	103
2.9	不确定性原理	104
2.9.1	多种推导	104
2.9.2	测不准原理的应用	108
2.9.3	能量—时间测不准关系	108
2.10	守恒量	110
2.10.1	守恒量的性质	110
2.10.2	能级简并与守恒量的关系	111
2.10.3	一些体系的守恒量	112
2.10.4	定态与守恒量的比较	113
2.11	量子力学的基本假定	113
3	矩阵力学	115
3.1	基本思想	115
3.1.1	表象的概念	115
3.1.2	希尔伯特空间	115
3.2	矩阵形式的量子力学	116
3.2.1	态的矢量形式	116
3.2.2	算符的矩阵形式	117
3.2.3	本征值与本征矢	119
3.2.4	薛定鄂方程	120
3.3	表象变换	121
3.3.1	态矢的幺正变换	121
3.3.2	幺正算符	123
3.3.3	幺正算符的性质	123
3.3.4	基矢的幺正变换	125
3.3.5	算符的幺正变换	126
3.3.6	幺正变换的物理意义	128
3.4	数态表象与相干态	128
3.4.1	数态表象	128
3.4.2	任意态在数态表象的波函数	129

3.4.3	算符在数态表象中的矩阵表示	130
3.4.4	相干态的定义	131
3.4.5	相干态的基本性质	133
3.4.6	相干态在数态表象的波函数	133
3.5	密度矩阵	133
3.5.1	纯态与混态	133
3.5.2	纯态的密度算符	135
3.5.3	混态的密度算符	136
3.5.4	密度矩阵的物理意义	137
3.5.5	复合密度矩阵	138
3.5.6	密度矩阵的性质	140
3.5.7	约化密度矩阵	142
3.5.8	热平衡密度矩阵	144
3.6	刘维尔—冯诺依曼方程：密度矩阵的演化	144
3.6.1	推导方式一	144
3.6.2	推导方式二	145
3.6.3	相互作用绘景下的形式	145
3.7	绘景	146
3.7.1	薛定谔绘景	147
3.7.2	海森堡绘景	147
3.7.3	相互作用绘景	148
3.8	时间演化算符	149
3.8.1	时间演化算符的性质	150
3.8.2	哈密顿量不含时情形	150
3.8.3	哈密顿量含时情形	151
3.8.4	相互作用绘景下的时间演化算符	152
3.8.5	密度矩阵的时间演化算符形式	153
3.9	绝热定理	154
4	路径积分	157
4.1	量子力学的三种表述形式	157
4.2	经典作用量	157
4.2.1	路径端点处的动量	159
4.2.2	路径端点处的能量	159
4.3	传播子	161
4.3.1	传播子概述	161
4.3.2	传播子的定义	162
4.3.3	短时传播子	163
4.3.4	传播子的路径积分形式	165
4.3.5	传播子的波动力学形式	166

4.3.6	路径积分与薛定鄂方程的等价性	167
4.4	二次型拉氏量体系的路径积分	169
4.4.1	二次型拉氏量传播子的一般形式	170
4.4.2	系数 $F(T)$ 的傅里叶级数解法	171
4.5	一维系统的路径积分形式	171
4.5.1	一维自由粒子路径积分形式	171
4.5.2	一维无限深方势阱路径积分形式	175
4.5.3	一维谐振子路径积分形式	177
4.5.4	一维受迫谐振子路径积分形式	183
4.6	密度矩阵的路径积分形式	185
4.6.1	密度矩阵的引入	185
4.6.2	思路一	186
4.6.3	思路二	186
4.7	影响泛函	187
4.7.1	算符形式的影响泛函	188
4.7.2	一维阻尼谐振子的路径积分形式	188
4.7.3	系统耦合单个谐振子的影响泛函	191
4.7.4	线性响应与涨落耗散定理	193
4.7.5	线性耦合的阻尼谐振子	195
5	狄拉克符号	197
5.1	基本形式	197
5.2	本征矢的完备性关系式	198
5.3	狄拉克符号简述	199
5.4	狄拉克符号下波函数的表象变换	200
5.5	狄拉克符号下算符的矩阵表示	200
5.6	利用狄拉克符号求薛定鄂方程不同表象下的表示	204
6	势阱与势垒	207
6.1	无限深方势阱	207
6.1.1	一维对称无限深方势阱	207
6.1.2	非对称一维无限深方势阱	212
6.1.3	二维无限深方势阱	213
6.1.4	三维无限深方势阱——金属自由电子气模型	215
6.2	有限深一维对称方势阱	218
6.3	势阱问题举例与模型应用	218
6.3.1	势阱突然变宽了	218
6.3.2	有机物着色问题	219
6.4	势垒贯穿	219

7 一维谐振子	223
7.1 谐振子的重要性	223
7.2 经典谐振子	223
7.3 代数解法	225
7.3.1 升降算符的引入	225
7.3.2 升降算符性质	226
7.3.3 本征方程与本征值	227
7.3.4 本征函数与归一化系数	229
7.3.5 基态本征函数	231
7.3.6 激发态本征函数：坐标表象	233
7.4 解析的方法	234
7.4.1 厄米方程	234
7.4.2 厄米方程的幂级数解	235
7.4.3 厄米多项式的性质	238
7.4.4 量子化条件与本征值	242
7.4.5 本征函数	242
7.5 一维谐振子在基态	243
7.5.1 势能的平均值	243
7.5.2 动能的平均值	243
7.5.3 动量的概率分布	243
7.5.4 在第一激发态时概率最大位置	243
7.5.5 动量表象中角动量 l_x 的矩阵元	243
7.5.6 动量表象中角动量 l_x^2 的矩阵元	243
7.5.7 谐振子哈密顿量在动量表象中的矩阵元	243
7.6 基本讨论	243
7.6.1 概率密度	244
7.6.2 不确定关系	244
7.6.3 能量表象中的矩阵形式	245
7.6.4 谐振子中算符的含时形式	247
7.6.5 谐振子的热平均值	248
7.6.6 谐振子位置算符的热平衡关联函数	249
7.6.7 谐振子算符的指数衡等式	250
7.7 谐振子模型的应用	250
8 角动量	251
8.1 角动量算符	251
8.1.1 直角坐标下的表示	251
8.1.2 球坐标下的表示	251
8.2 角动量算符对易关系	253
8.3 与角动量算符相关的对易式	257

8.4	角动量 z 分量算符 $\hat{L}_z$ 的本征方程	258
8.5	角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 的本征方程	259
8.5.1	勒让德多项式	260
8.5.2	勒让德多项式的基本性质	263
8.5.3	连带勒让德函数	264
8.5.4	连带勒让德函数的性质	267
8.5.5	球谐函数	267
8.5.6	球谐函数的性质	268
8.6	固定转轴的转子的能量本征方程	268
8.6.1	经典力学回顾	268
8.6.2	量子力学求解	269
9	中心力场与氢原子	271
9.1	中心力场问题	271
9.1.1	径向方程	271
9.1.2	无限深球势阱	273
9.2	电子在库仑场中的运动	274
9.2.1	本征方程的改写	274
9.2.2	级数求解与本征值	275
9.2.3	驻波条件估算量子化能量	278
9.2.4	径向本征函数求解——广义拉盖尔多项式	278
9.2.5	径向本征函数	279
9.2.6	径向方程的另一种解法——合流超几何函数	280
9.2.7	本征函数、概率密度和一般解	282
9.3	氢原子	283
9.4	氢原子光谱	283
9.5	氢原子在基态	284
9.5.1	动量表象下的基态波函数	284
9.5.2	径向概率密度	284
9.5.3	力学量的平均值	285
9.5.4	基态的 $\Delta x, \Delta p_x$ 并验证不确定关系	285
9.5.5	电子在有限空间出现的概率	285
9.5.6	基态下电子处于经典力学禁区 $T < 0$ 的概率	286
9.6	氢原子的一级斯塔克效应	286
10	自旋与泡利矩阵	287
10.1	自旋	287
10.1.1	电子自旋的提出	287
10.1.2	自旋算符	287
10.1.3	自旋算符的本征值	288

10.1.4	含时自旋波函数的表示	288
10.1.5	自旋算符的矩阵形式	289
10.2	泡利矩阵	289
10.2.1	泡利算符	289
10.2.2	泡利算符的本征值	290
10.2.3	σ_z 表象的泡利矩阵	290
10.2.4	泡利矩阵的完备性	291
10.2.5	泡利算符的本征方程	292
10.3	泡利矩阵中的表象变换	295
10.4	总角动量	296
11	全同粒子与固体理论	299
11.1	全同性原理	299
11.2	两粒子系统	299
11.3	无相互作用的两粒子系统	300
11.3.1	哈密顿量	300
11.3.2	本征函数	300
11.3.3	双全同粒子体系的波函数	301
11.3.4	费米子和玻色子	302
11.3.5	应用举例	303
11.4	二自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子体系的自旋态 (自旋部分)	304
11.5	二自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子体系的自旋算符	304
11.5.1	角动量非耦合表象	304
11.5.2	角动量耦合表象	305
11.6	固体的量子理论	306
11.6.1	金属自由电子气模型	306
11.6.2	克勒尼希-彭尼模型——一维方形周期性势场	306
11.6.3	能带理论	307
11.6.4	绝缘体、导体、半导体	311
12	两能级系统	313
12.1	无耦合的两能级系统	313
12.1.1	密度矩阵随时间的演化: 无微扰情况	313
12.1.2	退相位现象	313
12.1.3	退相干和退相位	314
12.1.4	纯态与混态的区别	315
12.2	不含时耦合的两能级系统	315
12.2.1	本征值与本征矢的精确求解	316
12.2.2	本征表象的变换矩阵	320
12.2.3	波函数随时间演化	320

13 定态微扰论	321
13.1 变分法求基态能量	321
13.2 定态微扰运用的条件	322
13.3 定态微扰论：思路一	323
13.3.1 微扰论方程	323
13.4 定态微扰论：思路二	324
13.4.1 能量的各级修正	324
13.4.2 能量和波函数的一级近似	326
13.4.3 能量和波函数的二级近似	327
13.5 定态微扰论应用示例	329
13.5.1 电介质的极化率	329
13.5.2 基态氢原子的极化率	330
13.5.3 外电场中的平面转子	330
13.5.4 氦原子基态能量	330
13.5.5 范德瓦尔斯力	330
13.6 简并定态微扰论	330
13.6.1 简并能级一级修正	332
13.6.2 简并零级波函数	332
13.7 简并定态微扰论应用示例	333
13.7.1 氢原子的一级斯塔克效应	333
14 含时微扰论	337
14.1 含时微扰方程	337
14.2 量子跃迁	339
14.3 含时微扰论与定态微扰论的关系	339
14.4 含时微扰论应用示例	340
14.4.1 一维基态谐振子受到电场作用	340
14.4.2 基态氢原子受到脉冲电场作用	340
14.5 常微扰	340
14.5.1 含时微扰论的视角	340
14.5.2 一阶时间演化算符的视角	341
14.5.3 讨论与分析	342
14.6 费米黄金定则	344
14.7 周期性微扰	345
15 散射理论	349
15.1 束缚态理论与散射理论的比较	349
15.2 粒子被另一粒子或力场散射的描述	349
15.3 由解薛定谔方程来定散射截面	350
15.4 散射截面	351

15.5 中心力场中的弹性散射	351
15.5.1 分波法 (低能)	351
15.5.2 Born 近似法 (高能)	352
15.5.3 Born 近似法计算各种散射的微分截面	353
A 数值求解任意一维、二维、三维局域势场定态薛定鄂方程	357
A.1 程序编译与使用	357
A.1.1 注意事项	357
A.2 势场预览程序	357
A.2.1 一维势场函数绘制程序	357
A.3 输出文件格式说明	357
A.4 一维实例	359
A.4.1 一维无限深势阱	359
A.4.2 一维谐振子	361
A.5 二维实例	365
A.5.1 二维谐振子	365
B 量子耗散动力学之 Redfield 理论	371

挖坑不少，保持警惕
欢迎提醒指正——冷轩

写在前面的话

说明

文档定位 不再推荐任何量子力学教材和专著，让读者自己随缘选择，但建议多去推导不同大师的作品。因为本文档定位是量子力学辅助，所以期望读者在推导量子力学著作不顺畅时，能在本文档帮助下得到解答。——2020.7.15

编写出一份关于量子力学强有力的学习工具书，为大家特别是初学者具体运用量子力学提供坚强后盾。定位是量子力学辅助文档，不是教材，内容无需按学习的顺序。详细推导，力求一眼过去无需动笔；降低数学难度，让初学者的精力放在量子力学物理理解上，而不是繁琐的推导上，繁琐的推导由本文档提供。——2019.10.3

随着学习和科研的深入，深感知识的浩如烟海。所以这不是一本包罗万象的书，而是一本以自己科研为中心为自己科研提供服务的书（科研工具书）。在为自己科研提供坚实的基础知识后盾时，兼顾初学者的入门。更重要的是为后来者从基础知识到自己的前沿科研提供畅通的知识通道，能让大家快速的到前沿科研中来。——2016.12.13

紧密联系实际，即紧密联系实验。模型以实际模型为主，例子尽量有助于解决实际问题或者用来解释实验。——早前

内容要求

- 细节尽可能到位，每步推导要说明清楚。量子力学里面的数学是太多太乱了，所以每步推导不要有太多跳跃；
- 尽量用平常的语言，少用数学符号阐述物理意义。思想性的东西，大多是一句话，数学充当的是具体实施者的角色；
- 对相关知识的统一汇总；
- 多写出自己学习量子力学的感受，交流分享。虽然内容或许不重要，但我觉得表达出这些是很重要的。表达出自己学习中最直接的真实的感受，是区别千篇一律，是展示自我，这是真正自己的东西。

学习心得

学习方法——素描法 这种方法是从网络视频，普通物理-台湾国立交通大学-李威仪，那学来的。其理论依据应该可以用马克思关于真理和认识事物的相应理论。认识事物是不断反复的过程。素描的过程就是先画事物的轮廓，然后再不断丰富细节。

学习也是如此，在第一遍的时候，必然遇到很多不懂的细节，不用担心，跳过，把握整体轮廓，或许到后来就豁然开朗。跳过不是放弃问题，而是挂起。这种学习反复的过程，我在学习量子力学的过程体会的尤深。普通物理的数学、理解都比较简单，一两遍后，看起了就轻松。而看曾谨言的《量子力学》（卷一）却不一样，里面需要补充的细节太多了，内容也很宽广。所以要反复多次。

我写电子版笔记也可以说是个素描的过程。首先是内容，灵感不是在脑子里排好顺序来的，在写的过程中，可能是这点，可能是那点。所以要及时跳到相应内容下，记下来。及时记下灵感也是很重要的。否则学习的东西也是空壳。其次是 $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ 排版，边学边用的，这也不是一下子就是现在的样子。最初是写的是一个一个单独的 article 类别文档，后来多了，再改用 book 类。排版也是不断修改的。

素描法的奥义在于——积累。画几下就换张纸重画是永远画不出画的。我们必须积累下来现有的理解，在现有的理解上不断的深入思考体会，才会不断的趋进于真理。学习就是这样一个过程，像铁不断锤打的过程，这样才会由铁变成钢。

在科研工作中感受就更深了，不断的朝前走，不要纠结，又不断的回顾，这样才能深刻把握问题。不禁想起孔夫子的话：“温故而知新”，真的是这样，简单而又博大精深。在前沿领域，不清楚的太多了，温故往往能带来深入的理解。

思维纠正——正确做题 做题是很重要的。自然界是没有答案给你的。平时做一道题无疑是一次小小的探索。把自己有的想法完全写出来，这就是思维的过程，这个很重要。平时做题就是解决问题，解决问题可以动用身边的一切资源。做题就是，大胆的查找资料（不是找直接的答案）。平时做题和考试做题不同，平时做题是知识的运用和方法的训练过程，考试做题是知识的运用和方法掌握的检测过程，本质是不一样的。

量变引起质变——积累的重要性 积累是必要的，需要积累一定量的素材。量变引起质变嘛。那些看似偶然的发现都不是偶然，如果不是他长期从事相关的工作，才轮不到他发现。所以做什么都要踏踏实实。

量子力学难点

- 数学。多，基本上步步都有推导；烦，看看贝塞尔方程，勒近德方程，球谐函数就知道了；杂，大学学的数学，微积分、微分方程、矢量代数、矩阵、球坐标系下的微分方程等，基本都用上了。
- 物理理解！不确定原理，波粒二象性，相干叠加态，自旋，……这些概念都是不好理解的！

学习体会

- Schrodinger 方程是作为量子力学的基本假设提出来的。它的正确性是根据从它所推出的结论和客观实验实在相一致而得到验证的。回想下，经典力学的基础牛顿三定律也是根据伽利略等前人做实验得出来的。也不是推出来的。理论基础都源自“实验”，这不得不深思！
- 量子力学学习过程中，有些问题的解决有好几种方法或角度，不同的方法或角度可能需要一些背景理论。这时候我们可以将这些方法先放一放，了解有这么个思路，专注好当前解法。等学习了相关背景理论时，再来思考这些方法。层次的是由浅入深的，一个问题的讨论要区分层次。尽量不要将多个层次混在一起。
- 看多了量子力学书籍，不难发现。有些人喜欢从数学的视角出发，动不动就搬出数学概念。有些人则是从物理的视角出发。量子力学是物理学，我也更喜欢从物理的视角出发，把数学只是当成一种工具来看。

致谢

- 感谢 Clerk Ma 在 $\text{\LaTeX}$ 的使用上提供帮助与支持。
- 感谢 wy0305 发来勘误表。
- 感谢娄志恒发来问题解答。
- 感谢 Ethan Deng & Liam Huang 制作的精美的 $\text{\LaTeX}$ 模板。

旧版说明

由于本文档经常更新，网上流传了不少旧的版本，特别是未使用实名的版本。为了避免误解，经网友提醒，在此就旧版本说明一下。以作者为 phileas 或通讯邮箱为 phileaslean@gmail.com 的量子力学笔记版本均为本人的早期版本，请以最新时间版本为主。

更新日志

- 2017.9.1 突破 300 页，并正式确定每月 1 号定期更新。这段时间主要是参考顾樵《量子力学 I》和他的《数学物理方法》求解了角动量平方算符的本征方程。框架基本搭好，但仍留了一部分空缺，待以后补充完善。
- 2017.10.4 增加了 11 页。主要集中在路径积分部分。
- 2017.11.6 增加了 6 页，311 ~ 317。继续更新路径积分部分。
- 2017.12.4 增加了 10 页，317 ~ 327。继续更新路径积分部分。
- 2018.1.3 增加了 8 页，327 ~ 335。继续更新路径积分部分。
- 2018.2.5 增加了 6 页，336 ~ 341。内容越来越难了，杂事又很多，推进很慢。希望赶紧熬过去~
- 2018.2.9 我写这么详细旨在方便初学者，却没想到还遭到人的责备。他们说，“你写的这么详细，扼杀了初学者推导练习的空间”。对此想法的人，那我只能说抱歉了，不看就行。但是我想说的是，大家以此为基础去探索未知吧。首先，一本书的内容总是不能方方面面的，这里更多的是集中在那些基础的不能再基础而且很重要、在科研中很有用的东西上。不是让初学者寻找答案的书，而是初学者去解决自己遇到未知问题的后盾。所以我想写的尽可能详细、集合各种技术方法和总结归纳最基本的知识，来方便初学者利用这些去解决未知问题。这是编写本书的目的所在。
- 2018.3.1 最近毕业，事情太多。停更！
- 2018.4.2 事情太多，没有更新新的内容，准备简单修整一遍。
- 2018.11.1 阔别 8 个月，终于生活又基本稳定下来了。正式开始正常更新。年纪大了？干完一天活后，怎么感觉晚上大脑就不想动了呢？这段时间晚上还基本都有英语课，还要处理些杂事。更新会比较慢吧。或多或少每天还是要坚持，形成习惯。新地方晚上特别安静，适合思考！
- 2018.12.1 最近在看顾樵老师的《量子力学》。参考补充了固体理论相关的内容，修改了 6.1 节势阱势垒内容，将 11 章独立，并参考增加了 11.6 节固体的量子理论。增加了与自己科

研相关的入门方法 14 章 Redfield (人名, 还健在) 理论, 简单却很实用。让读者了解些基本理论运用和发展的东西。今后会做好参考文献部分, 详细说明内容出处。

- 2019

- 现在随着内容增多, 不只是加入新的内容, 还有很多时间用来优化旧的内容。优化了谐振子章节部分内容, 因为谐振子太重要了。
- 量子力学知识繁杂, 又存在多种关联。尽可能写详细点, 不然很容易绕晕。
- 优化密度矩阵部分的内容。增加了些说明。

- 2019.1

- 1) 优化了平移算符的内容。
- 2) 增加了量子耗散的内容。
- 3) 将微扰论拆分成定态微扰论和含时微扰论两章节, 进一步强调含时微扰论的重要性。含时微扰论是很实用的一个章节, 是现代光谱技术的理论基础。猛然一惊, 微扰论这部分内容居然还是好多年前写的, 甚至出现了突然中断的情况。看来得好好翻修下了。
- 4) 最近一直在补定态微扰论的坑, 觉得自己当时被入门教材坑惨了。
- 5) 最近科研任务比较重, 加上放假, 要暂停一个月更新了。

- 2019.2

- 1) 为了便携办公, 买了个 surface pro 6, 但是我主要是用 Ubuntu 操作系统, 很少用 win10, 这两者还有些相互冲突的地方。真是好不容易才配置的两台电脑相互兼容编辑相同文档, 还是很开心的。
- 2) 感谢娄志恒 发来问题解答。在编写笔记的时候, 有些疑问就直接留下了, 甚至还有被卡住的情况 (如, 路经积分中的积分合并), 欢迎来信告知我。
- 3) 这个月没什么更新。

- 2019.3

- 1) 修改了常微扰这小节, 之前的表述容易把人绕晕。
- 2) 确定了利用 TiKZ 包和 Python 来绘图。
- 3) 这个月没什么更新。最近几个月科研任务实在太重, 希望 4 月份能有所更新!

- 2019.4

- 1) 这个月科研任务依然很重, 但是逐渐有时间腾出手来写笔记了。但是接下更新的基本上都是我科研背景相关的内容。
- 2) 更新了常微扰小节的绘图。
- 3) 更新了量子耗散的内容, 居然可以在时域下描述常微扰和周期性微扰跃迁速率, 非常有趣。
- 4) 增加了 2 页, 突破了 380 页。

- 2019.5-8

- 1) 四个月的更新停滞了。虽然有短时间的风雨阻扰, 但希望以后自己能用长远的眼光去看待一些事情。可以更新慢, 但是不要停。

- 2019.9-10

- 0) 牛顿说的很对, 我是站在巨人肩膀上的。如果没有好平台和导师, 不要轻易做理论

工作，更不要轻易做基础理论。

- 1) 重写了谐振子升降算符引入的小节。
- 2) 增加了数学基础-矩阵中直乘和直和的运算。
- 2019-11
 - 1) 调整了“波动力学”中部分小节的顺序
- 2020-01
 - 推导了谐振子在热力学平衡态下的平均值，在求热库关联函数要用到。
 - 开始逐步增加参考文献。
 - 一直在改文章，改不动了，科研压力很大，总是想着发一区文章，不然没有好的职位，生存堪忧。一直在背离科研初衷了。
- 2020-06
 - 考虑到多平台编辑和美观，更新使用了朋友的 $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ 模板，<https://github.com/ElegantLaTeX/ElegantBook>。
 - 引入 Git 进行版本控制，为将来开源本文档做准备。（设的开源第一个条件是，SiSR 开源文档的日活 100，理由很简单。）
 - 更新了谐振子升降算符的热平均值。
 - 更新了时间演化算符的内容。
 - 更新了“与位置和动量算符有关的对易关系”小节。
 - 更新了部分目录结构。
 - 更新了“相互作用绘景”章节。任重道远，感觉以前写的很多地方都不太满意。
 - 很想更新各种示意图，怎奈画的太差而且图片占用很大容量。
- 2020-07
 - 受到网友反馈，发现前言中的内容有些过时了。做了如下修改：1、不再推荐量子力学教材和著作，读者可以随缘选择，期望在本文档的协助下能顺畅读完每一本著作。2、将习题集等资源推荐转移到联动文档“试题解答”中。3、将一些前言内容改为段落。
- 2020-08
 - 400 页了，这 100 页的增加花了 3 年的时间。一方面要修改整合就的内容，另一方面是增加新的内容，挺花时间的。这三年比较忙碌，如果不是需要相关知识，应该不会专门去写。凭自己感觉，要在一线科研流畅的运用量子力学，可能要有 500 到 600 页的知识储备，还需要再接再厉。
 - 调整了一些章节顺序。
 - 更新了时间演化算符章节。
- 2020-12
 - 更新了谐振子中算符的含时形式。
- 2021-2
 - 最近要用到一阶微分方程求解，这里在数学基础部分补充了相关内容。
 - 两能级系统是科研中经常见到的基本物理模型，这里单独拿出来，成为独立一章，进行相关内容的强化。
- 2021-9

- 移除了量子耗散动力学的内容，仅保留 Redfield 理论，整体融入到新写的量子耗散动力学方法中。
- 阅读的人比较多了，实感挖坑不少，加入水印提醒。
- 调整了路径积分的内容。

挖坑不少，保持警惕
欢迎提醒指正——冷轩

本书的阅读脉络

为了整体的编排统一，文档并没有按照学习的先后顺序编排。可以在这里整理自己学习的脉络。

挖坑不少，保持警惕
欢迎提醒指正——冷轩

挖坑不少，保持警惕
欢迎提醒指正——冷轩

第 零 章 数学基础

0.1 行列式

二阶行列式

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} \quad (1)$$

称其为二阶行列式, a_{ij} ($i, j = 1, 2$) 称为它的元素。记法: 向右下的对角积减向左下的对角积。

三阶行列式

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{11}a_{23}a_{32} - a_{12}a_{21}a_{33} - a_{13}a_{22}a_{31} \quad (2)$$

称其为三阶行列式, a_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) 称为它的元素。记法: 也是利用对角线展开。

0.2 矩阵

0.2.1 特殊矩阵

1. **方阵** 行数列数相等的矩阵 ($n = m$), 称为方阵或方阵。 n 称为方阵的阶。在量子力学中遇到的基本都是方阵, 所以不特别说明, 本书提到的矩阵均默认为方阵。
2. **单位矩阵** 对角线上各元素为 1, 其余均为零的方阵称为单位矩阵 I_n , 如:

$$I_1 = \begin{bmatrix} 1 \end{bmatrix}, \quad I_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad I_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \dots, \quad I_n = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

3. **转置矩阵** 矩阵 A 的转置矩阵 $\tilde{A}$ (或 A^T): 把矩阵 A 的行和列互相调换。

$$A_{nm} = \tilde{A}_{mn} \quad (4)$$

运算规律

$$(1) (A^T)^T = A \quad (2) (A+B)^T = A^T + B^T \quad (3) (\lambda A)^T = \lambda A^T \quad (4) (AB)^T = B^T A^T$$

4. **共轭转置矩阵** 矩阵 A 的共轭转置矩阵 $A^\dagger$: 将矩阵 A 的转置矩阵 $\tilde{A}$ 中的每个矩阵元素用它的共轭复数代替。¹

$$A_{nm}^* = \tilde{A}_{mn}^* = A_{mn}^\dagger \quad (5)$$

- 性质: $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$

证明:

$$(AB)_{ij}^\dagger = (AB)_{ji}^* = \sum_k (A_{jk} B_{ki})^* = \sum_k A_{jk}^* B_{ki}^* = A_{kj}^\dagger B_{ik}^\dagger = (B^\dagger A^\dagger)_{ij} \quad (6)$$

¹这些上标都可以看成一种运算

5. **厄米矩阵** 和自身的共轭转置矩阵 $A^\dagger$ 相等的矩阵。

$$A = A^\dagger \quad (7)$$

- 性质：当厄米矩阵元素都是实数（实厄米矩阵），则矩阵是对称的，也称为对称矩阵。

6. **可逆矩阵** 如果存在方阵 B 使得方阵 A ，有

$$AB = BA = I_n \quad (8)$$

其中 I_n 为单位矩阵，则称 A 为可逆矩阵。其逆矩阵表示为 A^{-1} ，即 $B = A^{-1}$ 。

- 性质： $(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$

证明：按可逆矩阵的定义，有

$$(AB)^{-1}(AB) = I_n \quad (9)$$

而由结合律

$$\begin{aligned} B^{-1}A^{-1}(AB) &= B^{-1}(A^{-1}A)B = B^{-1}I_nB \\ &= I_nB^{-1}B = I_nI_n = I_n \end{aligned} \quad (10)$$

以上两式相等，有

$$(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1} \quad (11)$$

7. **么正矩阵** 自身的逆矩阵等于自身的转置共轭矩阵的矩阵。

$$U^{-1} = U^\dagger \quad \text{或} \quad U^\dagger U = I \quad (12)$$

- 性质：么正矩阵的逆也是么正矩阵。

证明：

$$(U^{-1})^\dagger = (U^\dagger)^\dagger = U = (U^{-1})^{-1} \quad (13)$$

- 性质：两个同阶么正矩阵 U 和 Y 的乘积也是一个同阶的么正矩阵。

证明：

$$(UY)^\dagger = Y^\dagger U^\dagger = Y^{-1}U^{-1} = (UY)^{-1} \quad (14)$$

- 定理： n 阶么正矩阵的各行或各列形成一组（ n 个）正交归一的矢量。
- 定理：以上逆定理也成立。由一组（ n 个） n 维的正交归一矢量组成的方阵是么正矩阵。

8. **相似矩阵** 若存在一可逆矩阵 P 使得 $B = P^{-1}AP$ ，则 A 与 B 两方阵称为相似矩阵。

- 定理：相似矩阵具有相同的特征值。

证明： A 与 B 为相似矩阵，有

$$B = P^{-1}AP \quad (15)$$

$$\begin{aligned} |\lambda I - B| &= |\lambda I - P^{-1}AP| = |P^{-1}\lambda IP - P^{-1}AP| = |P^{-1}(\lambda I - A)P| = |P^{-1}||\lambda I - A||P| \\ &= |P^{-1}||P||\lambda I - A| = |P^{-1}P||\lambda I - A| = |\lambda I - A| \end{aligned} \quad (16)$$

即 A 与 B 具有相同的特征值。

9. **可对角化矩阵** 对于一方阵 A ，若存在一可逆矩阵 P 使得 $P^{-1}AP$ 为对角矩阵，则称方阵 A 为可对角化矩阵。（ P 对角化 A ）

- 可对角化的条件: $n \times n$ 的矩阵 A 可对角化, 有且只有它有 n 个线性独立的特征向量。
- 可对角化的充分条件: 若 $n \times n$ 矩阵 A 有 n 个不同的特征值, 则对应的特征向量为线性独立且 A 可对角化矩阵。

0.2.2 方阵的迹

方阵的迹: 方阵对角元的和。

0.2.2.1 取迹的性质

1. 对多个方阵之积取迹有轮换不变性。

$$\text{Tr}(ABC) = \text{Tr}(CAB) = \text{Tr}(BCA) \quad (17)$$

证明: 由

$$\text{Tr}(ABC) = \sum_i^n (ABC)_{ii} = \sum_i \sum_j \sum_k a_{ij} b_{jk} c_{ki} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \text{Tr}(BCA) &= \sum_j^n (BCA)_{jj} = \sum_j \sum_k \sum_i b_{jk} c_{ki} a_{ij} \\ &= \sum_j \sum_k \sum_i a_{ij} b_{jk} c_{ki} \end{aligned} \quad (19)$$

有

$$\text{Tr}(ABC) = \text{Tr}(BCA) \quad (20)$$

同理

$$\text{Tr}(ABC) = \text{Tr}(CAB) \quad (21)$$

2. 对易式的迹为 0。

$$\text{Tr}[A, B] = 0 \quad (22)$$

证明:

$$\text{Tr}[A, B] = \text{Tr}(AB - BA) = \text{Tr}(AB) - \text{Tr}(BA) = \text{Tr}(AB) - \text{Tr}(AB) = 0 \quad (23)$$

3. 么正变换不改变迹。

$$\text{Tr}(S^\dagger AS) = \text{Tr}A \quad (S \text{ 是么正算符, } S^\dagger = S^{-1}) \quad (24)$$

证明:

$$\text{Tr}(S^\dagger AS) = \sum_{n,m,j} S_{nm}^\dagger A_{mj} S_{jn} = \sum_{j,m} \left(\sum_n S_{jn} S_{nm}^\dagger \right) A_{mj} = \sum_{j,m} \delta_{jm} A_{mj} = \text{Tr}A \quad (25)$$

或直接用算符取迹的轮换不变性

$$\text{Tr}(S^\dagger AS) = \text{Tr}(ASS^\dagger) = \text{Tr}A \quad (26)$$

4. $\text{Tr}\{(ABCD)^\dagger\} = \text{Tr}\{DCBA\}$

证明:

$$\text{Tr}\{(ABCD)^\dagger\} = \text{Tr}\{D^\dagger C^\dagger B^\dagger A^\dagger\} = \text{Tr}\{DCBA\} \quad (27)$$

注意：这里的顺序改变只是简单的倒序。

$$5. \operatorname{Tr}\{A^\dagger\} = \operatorname{Tr}\{A\}^*$$

证明：

$$\operatorname{Tr}\{A^\dagger\} = \operatorname{Tr}\{\tilde{A}^*\} = \operatorname{Tr}\{A^*\} = \operatorname{Tr}\{A\}^* \quad (28)$$

取迹是对角元求和，转置不会改变对角元；共轭和等与和的共轭。 A 为任意矩阵。

$$6. \operatorname{Tr}(A \times B) = \operatorname{Tr}(A)\operatorname{Tr}(B)$$

0.2.3 方阵的特征值与特征向量

0.2.3.1 特征值、特征向量

设 A 为一 $n \times n$ 矩阵（方阵）²，若存在数 λ 及非零向量 x ，使得

$$Ax = \lambda x \quad x \neq 0 \quad (29)$$

则称 λ 是方阵 A 的特征值， x 为是特征值 λ 对应的特征向量，这种对应在求特征向量的过程中能很好体会。在矩阵形式的量子力学（通称：矩阵力学）中， A 为矩阵形式的算符， λ 是本征值， x 是本征值 λ 对应的本征矢量。 $Ax = \lambda x$ 表达的是方阵 A 作用向量 x 后 Ax 与原向量 x 存在倍数 λ 关系。

0.2.3.2 特征方程、特征多项式

矩阵 A 为一 $n \times n$ 的方阵

$$Ax = \lambda x \implies (A - \lambda I)x = 0 \quad (30)$$

其中 I 为单位矩阵。这是 n 个未知数 n 个方程的齐次线性方程组，它有非零解的充分必要条件是系数行列式

$$|A - \lambda I| = 0 \quad (31)$$

即

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda & \cdots & a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (32)$$

这个等于 0 的行列式构成一个以 λ 为未知数的一元 n 次方程，称为方阵 A 的特征方程。求解特征方程就可以得到特征值。其左端 $|A - \lambda I|$ 是 λ 的 n 次多项式，称为方阵 A 的特征多项式，即

$$\det(\lambda I - A) = |(\lambda I - A)| = \lambda^n + c_{n-1}\lambda^{n-1} + \cdots + c_1\lambda + c_0 \quad (33)$$

0.2.3.3 特征值、特征向量的几个性质

性质 1 n 阶方阵 $A = (a_{ij})$ 的所有特征值为 $\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n$ (包括重根)，则

$$(i) \quad \lambda_1 + \lambda_2 + \cdots + \lambda_n = a_{11} + a_{22} + \cdots + a_{nn} = \sum_{i=1}^n a_{ii} = \operatorname{Tr} A; \quad (34)$$

²数学上表述成 $A \in M_{n \times n}$

$$(ii) \quad \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_n = |A|. \quad (35)$$

用口头语言表述就是：

(i) 方阵 A 的所有特征值之和等于方阵 A 的对角矩阵元之和，即等于方阵 A 的迹；

(ii) 方阵 A 的所有特征值之积等于方阵 A 的行列式。这个特点在将方阵 A 对角化后一眼就能看出来，详见对角化。

性质 2 若 λ 是可逆阵 A 的特征值， x 为对应的特征向量，则 λ^{-1} 是 A^{-1} 的特征值， x 仍为对应的特征向量。

证明：对 $Ax = \lambda x$ 两边左乘 A^{-1} ，有

$$x = A^{-1}\lambda x = \lambda A^{-1}x \quad (36)$$

再对两边左乘 $\frac{1}{\lambda}$ ，有

$$\frac{1}{\lambda}x = A^{-1}x \implies A^{-1}x = \lambda^{-1}x \quad (37)$$

可见 λ^{-1} 是 A^{-1} 的特征值， x 仍为对应的特征向量。其中 $\lambda \neq 0$ ，这是因为 0 不会为可逆矩阵的特征值，不然，若 $\lambda = 0$ ， $|A| = \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_n = 0$ ， A 奇异，与 A 可逆矛盾。

性质 3 若 λ 是方阵 A 的特征值， x 为对应的特征向量，则 λ^n 是 A^n 的特征值， x 仍为对应的特征向量。

证明：

(1) 对 $Ax = \lambda x$ ，二边左乘 A ，得：

$$A^2x = A\lambda x = \lambda Ax = \lambda \lambda x = \lambda^2 x \quad (38)$$

可见 λ^2 是 A^2 的特征值；

(2) 若 λ^n 是 A^n 的特征值， $A^n x = \lambda^n x$ ，两边左乘 A ，得：

$$A^{n+1}x = AA^n x = A\lambda^n x = \lambda^n Ax = \lambda^n \lambda x = \lambda^{n+1}x \quad (39)$$

可见 λ^{n+1} 是 A^{n+1} 的特征值；

至此用归纳法证明了 λ^n 是 A^n 的特征值， x 仍为对应的特征向量。

性质 4 设 $\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n$ 是方阵 A 的互不相同的特征值。 x_i 是属于 λ_i 的特征向量 ($i = 1, 2, \dots, n$)，则 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ 线性无关，即不相同特征值的特征向量线性无关。

0.2.3.4 三角矩阵的特征值

若 A 为一个 $n \times n$ 的三角矩阵，则其特征值为其主对角线上的元素，这是行列式的性质决定的，如：求 $A = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 5 & 3 & -3 \end{bmatrix}$ 的特征值。

$$\begin{vmatrix} 2-\lambda & 0 & 0 \\ -1 & 1-\lambda & 0 \\ 5 & 3 & -3-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{aligned}
&= (2 - \lambda)(1 - \lambda)(-3 - \lambda) + 0 \times 0 \times 5 + 0 \times 3 \times (-1) - 5 \times (1 - \lambda) \times 0 - (2 - \lambda) \times 3 \times 0 \\
&\quad - 0 \times (-1) \times (-3 - \lambda) \\
&= (\lambda - 2)(\lambda - 1)(\lambda + 3) = 0
\end{aligned} \tag{40}$$

特征值为 $\lambda_1 = 2$ 、 $\lambda_2 = 1$ 、 $\lambda_3 = -3$ 。

0.2.3.5 对角矩阵的特征值

除对角线上各元素外，其余都是零的方阵称为对角矩阵。比起三角矩阵，对角矩阵的特征值，按特征方程定义更是直接写出，如

$$\begin{bmatrix} -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3 \end{bmatrix} \tag{41}$$

其特征值为 $\lambda_1 = -2$ 、 $\lambda_2 = 2$ 、 $\lambda_3 = 0$ 、 $\lambda_4 = -4$ 、 $\lambda_5 = 3$ 。

对角矩阵的这种特性，为求矩阵的特征值提供了一个思路。即对矩阵对角化，其对角元就是特征值。

0.2.4 矩阵的函数

对于给定的厄米矩阵 A ，定义其函数 $f(A)$ ，与定义一个普通的变量 x 的函数 $f(x)$ 类似。例如，定义一个矩阵 A 的开方，表示为 $A^{1/2}$ ，就是满足

$$A^{1/2} A^{1/2} = A \tag{42}$$

矩阵 A 的正弦或者指数则是通过泰勒级数来定义，如

$$\exp(A) = 1 + A + \frac{1}{2}A^2 + \frac{1}{3}A^3 + \dots \tag{43}$$

更一般的表示为

$$f(A) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k A^k \tag{44}$$

然而在计算 $A^{1/2}$ 或 $\exp(A)$ 时还是会遇到问题。

(1) 矩阵 A 是对角矩阵

$$(A)_{ij} = a_i \delta_{ij} \tag{45}$$

由

$$A^k = \begin{pmatrix} a_1^k & & \\ & a_2^k & 0 \\ & 0 & \ddots \\ & & & a_i^k \end{pmatrix} \tag{46}$$

有

$$f(A) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k A^k = \begin{pmatrix} \sum_k c_k a_1^k & & \\ & \sum_k c_k a_2^k & 0 \\ & 0 & \ddots \\ & & & \sum_k c_k a_i^k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f(a_1) & & \\ & f(a_2) & 0 \\ & 0 & \ddots \\ & & & f(a_i) \end{pmatrix} \quad (47)$$

同理，对角矩阵的开方是

$$A^{1/2} = \begin{pmatrix} a_1^{1/2} & & \\ & a_2^{1/2} & 0 \\ & 0 & \ddots \\ & & & a_i^{1/2} \end{pmatrix} \quad (48)$$

(2) 矩阵 A 是厄米矩阵，对于厄米矩阵，我们总可以找到一个么正变换来对角化它

$$U^\dagger A U = a \quad (49)$$

逆变换则是

$$A = U a U^\dagger \quad (50)$$

于是

$$A^2 = U a U^\dagger U a U^\dagger = U a^2 U^\dagger \quad (51)$$

更一般的

$$A^k = U a^k U^\dagger \quad (52)$$

于是

$$\begin{aligned} f(A) &= \sum_{k=0}^{\infty} c_k A^k = U \left(\sum_k c_k a^k \right) U^\dagger = U f(a) U^\dagger \\ &= U \begin{pmatrix} f(a_1) & & \\ & f(a_2) & 0 \\ & 0 & \ddots \\ & & & f(a_i) \end{pmatrix} U^\dagger \end{aligned} \quad (53)$$

因此要计算一个厄米矩阵 A 的函数：

1. 将 A 对角化为 a ，即求得厄米矩阵 A 的本征值和本征矢 U ；
2. 计算 $f(a)$ ，这很简单，因为 a 是对角化的；
3. 用 A 的本征矢 U 变换回来 $f(A)$ 。

例如，厄米矩阵 A 的开方为

$$A^{1/2} = U a^{1/2} U^\dagger \quad (54)$$

证明：

$$A^{1/2} A^{1/2} = U a^{1/2} U^\dagger U a^{1/2} U^\dagger = U a^{1/2} a^{1/2} U^\dagger = U a U^\dagger = A \quad (55)$$

0.2.4.1 一个例子

求哈密顿量 H 的 e^H ，其中

$$H = \begin{bmatrix} 0 & \Delta \\ \Delta & 0 \end{bmatrix} \quad (56)$$

这里 $\Delta = -ixt$ 。 H 是矩阵，矩阵的 e^H 与数的函数是不同的，求法如下：

(1) 求 H 的本征值

$$\begin{vmatrix} -\lambda & \Delta \\ \Delta & -\lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - \Delta^2 = 0 \implies \lambda = \pm\Delta \quad (57)$$

(2) 求对 H 对角化的可逆矩阵

$$V = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \quad V^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (58)$$

(3) 求 H 的对角化矩阵 $\tilde{H}$

$$\tilde{H} = \begin{bmatrix} \Delta & 0 \\ 0 & -\Delta \end{bmatrix} \quad (59)$$

其中 $H = V^{-1}\tilde{H}V$ 。

(4)

$$\begin{aligned} e^H &= V^{-1}e^{\tilde{H}}V = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^\Delta & 0 \\ 0 & e^{-\Delta} \end{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} e^\Delta & -e^{-\Delta} \\ e^\Delta & e^{-\Delta} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} e^\Delta + e^{-\Delta} & e^\Delta - e^{-\Delta} \\ e^\Delta - e^{-\Delta} & e^\Delta + e^{-\Delta} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (60)$$

其中 $e^{\tilde{H}}$ 是对矩阵 $\tilde{H}$ 中各元素，即 $e^{\tilde{H}} = \begin{bmatrix} e^\Delta & 0 \\ 0 & e^{-\Delta} \end{bmatrix}$ 。

0.2.5 直和

对于 n 个矩阵，它们的直和定义如下³

$$\bigoplus_{i=1}^n \mathbf{A}_i = \text{diag}(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{A}_3, \dots, \mathbf{A}_n) = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_1 & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{A}_2 & \cdots & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{A}_n \end{bmatrix} \quad (61)$$

³https://en.wikipedia.org/wiki/Matrix_addition

如

$$\mathbf{A} \oplus \mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{B} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & \cdots & a_{mn} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & b_{11} & \cdots & b_{1q} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & b_{p1} & \cdots & b_{pq} \end{bmatrix} \quad (62)$$

或

$$\begin{bmatrix} 1 & 3 & 2 \\ 2 & 3 & 1 \end{bmatrix} \oplus \begin{bmatrix} 1 & 6 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 3 & 2 & 0 & 0 \\ 2 & 3 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 6 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (63)$$

0.2.6 直乘

直乘，也叫张量积 (Tensor product)、外积，用符号“ $\otimes$ ”表示⁴，应用在量子力学的复合密度矩阵中。张量积的运算是，第一个矩阵的每个元素被替代为这个元素与第二矩阵的积，即

$$U \otimes V = \begin{bmatrix} u_{11}V & u_{12}V & \cdots \\ u_{21}V & u_{22}V & \cdots \\ \vdots & & \ddots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_{11}v_{11} & u_{11}v_{12} & \cdots & u_{12}v_{11} & u_{12}v_{12} & \cdots \\ u_{11}v_{21} & u_{11}v_{22} & & u_{12}v_{21} & u_{12}v_{22} & \\ \vdots & & \ddots & & & \\ u_{21}v_{11} & u_{21}v_{12} & & & & \\ u_{21}v_{21} & u_{21}v_{22} & & & & \\ \vdots & & & & & \end{bmatrix} \quad (64)$$

或

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} \times \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} & a_{12} \times \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} \\ a_{21} \times \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} & a_{22} \times \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & a_{12}b_{21} & a_{12}b_{22} \\ a_{21}b_{11} & a_{21}b_{12} & a_{22}b_{11} & a_{22}b_{12} \\ a_{21}b_{21} & a_{21}b_{22} & a_{22}b_{21} & a_{22}b_{22} \end{bmatrix} \quad (65)$$

0.3 概率

$$\Delta j = j - \langle j \rangle \quad (66)$$

方差 (Variance)

$$\sigma^2 = \langle (\Delta j)^2 \rangle = \sum (\Delta j)^2 P(j) = \sum (j - \langle j \rangle)^2 P(j) = \sum (j^2 - 2j\langle j \rangle + \langle j \rangle^2) P(j)$$

⁴https://en.wikipedia.org/wiki/Tensor_product

$$\begin{aligned}
&= j^2 P(j) - 2\langle j \rangle \sum j P(j) + \langle j \rangle^2 \sum P(j) = \langle j^2 \rangle - 2\langle j \rangle \langle j \rangle + \langle j \rangle^2 \\
&= \langle j^2 \rangle - \langle j \rangle^2
\end{aligned} \tag{67}$$

标准差 (Standard Deviation) 也称均方差 (Mean Square Error)

$$\sigma = \sqrt{\langle j^2 \rangle - \langle j \rangle^2} \tag{68}$$

因为 $\sigma^2 \geq 0$, 所以通常, $\langle j^2 \rangle \geq \langle j \rangle^2$. 当 $\sigma = 0$ 时, $\langle j^2 \rangle = \langle j \rangle^2$ 说明分布没有偏差, 各个值都相等。

对于连续的情形, 设 $\rho(x)$ 为概率密度, x 处于 a 到 b 的概率为:

$$P_{ab} = \int_a^b \rho(x) dx, \quad 1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) dx, \quad \langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x \rho(x) dx, \quad \langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \rho(x) dx \tag{69}$$

0.4 三角函数关系式

(1) 两角和公式

$$\sin(\alpha \pm \beta) = \sin \alpha \cos \beta \pm \cos \alpha \sin \beta \quad \cos(\alpha \pm \beta) = \cos \alpha \cos \beta \mp \sin \alpha \sin \beta \tag{70}$$

$$\tan(\alpha \pm \beta) = \frac{\tan \alpha \pm \tan \beta}{1 \mp \tan \alpha \tan \beta} \quad \cot(\alpha \pm \beta) = \frac{\cot \alpha \cot \beta \mp 1}{\cot \beta \pm \cot \alpha} \tag{71}$$

(2) 倍角公式

$$\sin 2\alpha = 2 \sin \alpha \cos \alpha = \frac{2 \tan \alpha}{1 + \tan^2 \alpha} \tag{72}$$

$$\cos 2\alpha = \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha = 2 \cos^2 \alpha - 1 = 1 - 2 \sin^2 \alpha = \frac{1 - \tan^2 \alpha}{1 + \tan^2 \alpha} \tag{73}$$

$$\tan 2\alpha = \frac{2 \tan \alpha}{1 - \tan^2 \alpha} \quad \cot 2\alpha = \frac{\cot^2 \alpha - 1}{2 \cot \alpha} \tag{74}$$

$$\sin 3\alpha = 3 \sin \alpha - 4 \sin^3 \alpha \quad \cos 3\alpha = 4 \cos^3 \alpha - 3 \cos \alpha \tag{75}$$

(3) 半角公式

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \pm \sqrt{\frac{1 - \cos \alpha}{2}} \quad \cos \frac{\alpha}{2} = \pm \sqrt{\frac{1 + \cos \alpha}{2}} \tag{76}$$

$$\tan \frac{\alpha}{2} = \pm \sqrt{\frac{1 - \cos \alpha}{1 + \cos \alpha}} = \frac{1 - \cos \alpha}{\sin \alpha} = \frac{\sin \alpha}{1 + \cos \alpha} \tag{77}$$

$$\cot \frac{\alpha}{2} = \pm \sqrt{\frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha}} = \frac{1 + \cos \alpha}{\sin \alpha} = \frac{\sin \alpha}{1 - \cos \alpha} \tag{78}$$

(4) 和差化积公式

$$\sin \alpha + \sin \beta = 2 \sin \frac{\alpha + \beta}{2} \cos \frac{\alpha - \beta}{2} \quad \sin \alpha - \sin \beta = 2 \cos \frac{\alpha + \beta}{2} \sin \frac{\alpha - \beta}{2} \tag{79}$$

$$\cos \alpha + \cos \beta = 2 \cos \frac{\alpha + \beta}{2} \cos \frac{\alpha - \beta}{2} \quad \cos \alpha - \cos \beta = -2 \sin \frac{\alpha + \beta}{2} \sin \frac{\alpha - \beta}{2} \tag{80}$$

$$\tan \alpha \pm \tan \beta = \frac{\sin(\alpha \pm \beta)}{\sin \alpha \sin \beta} \quad \cot \alpha \pm \cot \beta = \pm \frac{\sin(\alpha \pm \beta)}{\sin \alpha \sin \beta} \tag{81}$$

$$\tan \alpha \pm \cot \beta = \pm \frac{\cos(\alpha \mp \beta)}{\cos \alpha \sin \beta} \tag{82}$$

(5) 积化和差公式

$$\sin \alpha \sin \beta = -\frac{1}{2}(\cos(\alpha + \beta) - \cos(\alpha - \beta)) \quad \cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2}(\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)) \tag{83}$$

$$\sin \alpha \cos \beta = \frac{1}{2}(\sin(\alpha + \beta) + \sin(\alpha - \beta)) \quad (84)$$

0.5 积分

0.5.1 定积分

0.5.1.1 分部积分

设函数 $\mu(x), \nu(x)$ 在区间 $[a, b]$ 上具有连续导数 $\mu'(x), \nu'(x)$, 则有

$$(\mu\nu)' = \mu\nu' + \nu\mu' \quad (85)$$

等式两边各取由 a 到 b 的定积分

$$\mu\nu \Big|_a^b = \int_a^b \mu\nu' dx + \int_a^b \nu\mu' dx \quad (86)$$

即

$$\int_a^b \mu d\nu = \mu\nu \Big|_a^b - \int_a^b \nu d\mu \quad \int_a^b \mu\nu' dx = \mu\nu \Big|_a^b - \int_a^b \nu\mu' dx \quad (87)$$

注意, 我们习惯了 $\int_a^b \mu d\nu$ 、 $\int_a^b \nu d\mu$ 这种形式, 而忽略了 $\int_a^b \mu\nu' dx$ 、 $\int_a^b \nu\mu' dx$ 这种形式。

0.5.1.2 定积分的性质

如果 $f(x)$ 是偶函数, 则

$$\int_{-a}^a f(x) dx = 2 \int_0^a f(x) dx \quad (88)$$

如果 $f(x)$ 是奇函数, 则

$$\int_{-a}^a f(x) dx = 0 \quad (89)$$

$$\int_a^b f(x) dx = - \int_b^a f(x) dx \quad (90)$$

对于上下限是对称的积分, 尤其要注意积分的奇偶性。

0.5.2 与三角函数相关的积分公式

$$\int \sin^2 ax dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a} \sin 2ax \quad (91)$$

$$\int \sin^3 ax dx = -\frac{1}{a} \cos ax + \frac{1}{3a} \cos^3 ax \quad (92)$$

$$\int x \sin ax dx = \frac{1}{a^2} \sin ax - \frac{1}{a} x \cos ax \quad (93)$$

$$\int x \cos ax dx = \frac{1}{a^2} \cos ax + \frac{x}{a} \sin ax \quad (94)$$

$$\int x^2 \sin ax dx = \frac{2x}{a^2} \sin ax + \left(\frac{2}{a^3} - \frac{x^2}{a} \right) \cos ax \quad (95)$$

$$\int x^2 \cos ax dx = \frac{2x}{a^2} \cos ax + \left(\frac{x^2}{a} - \frac{2}{a^3} \right) \sin ax \quad (96)$$

$$\int x \sin^2 ax dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x}{4a} \sin 2ax - \frac{1}{8a^2} \cos 2ax \quad (97)$$

$$\int x \cos^2 ax dx = \frac{x^2}{4} + \frac{x}{4a} \sin 2ax + \frac{1}{8a^2} \cos 2ax \quad (98)$$

$$\int \sin ax \sin 2ax dx = \frac{2}{3a} \sin^3 ax \quad (99)$$

$$\int \sin ax \cos 2ax dx = \frac{1}{a} \cos ax - \frac{2}{3a} \cos^3 ax \quad (100)$$

$$\int \cos ax \cos 2ax dx = \frac{1}{a} \sin ax - \frac{2}{3a} \sin^3 ax \quad (101)$$

$$\int x \sin ax \sin 2ax dx = \frac{1}{2} \left[\frac{x}{a} \sin ax + \frac{1}{a^2} \cos ax - \frac{x}{3a} \sin 3ax - \frac{1}{9a^2} \cos 3ax \right] \quad (102)$$

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^n x dx = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^n x dx = \begin{cases} \frac{(n-1)!!}{n!!} & n \text{ 为奇数} \\ \frac{(n-1)!!}{n!!} \frac{\pi}{2} & n \text{ 为偶数} \end{cases} \quad (103)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\sin ax}{x} dx = \begin{cases} \frac{\pi}{2} & (a > 0) \\ -\frac{\pi}{2} & (a < 0) \end{cases} \quad (104)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\sin^2 ax}{x^2} dx = \frac{\pi a}{2} \quad (105)$$

0.5.2.1 详细推导

$$(91) \quad \int \sin^2 ax dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a} \sin 2ax$$

推导：降次

$$\cos 2y = \cos^2 y - \sin^2 y = 1 - 2\sin^2 y \quad \sin^2 y = \frac{1 - \cos 2y}{2}$$

$$\int \sin^2 ax dx = \int \frac{1 - \cos 2ax}{2} dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{2} \int \cos 2ax dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a} \int \cos 2ax d2ax = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a} \sin 2ax$$

$$(92) \quad \int \sin^3 ax dx = -\frac{1}{a} \cos ax + \frac{1}{3a} \cos^3 ax$$

推导：降次

$$\int \sin^3 ax dx = -\frac{1}{a} \int (1 - \cos^2 ax) d \cos ax = -\frac{1}{a} \cos ax + \frac{1}{3a} \cos^3 ax$$

$$(94) \quad \int x \cos ax dx = \frac{x}{a} \sin ax + \frac{1}{a^2} \cos ax$$

推导：分部积分

$$\int x \cos ax dx = \frac{1}{a} \int x d \sin ax = \frac{1}{a} x \sin ax - \frac{1}{a} \int \sin ax dx = \frac{x}{a} \sin ax + \frac{1}{a^2} \cos ax$$

$$(97) \quad \int x \sin^2 ax dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x}{4a} \sin 2ax - \frac{1}{8a^2} \cos 2ax$$

推导：降次、分部积分

$$\begin{aligned} \int x \sin^2 ax dx &= \int x \frac{1 - \cos 2ax}{2} dx = \int \left(\frac{x}{2} - \frac{1}{2} x \cos 2ax \right) dx = \int \frac{x}{2} dx - \frac{1}{2} \int x \cos 2ax dx \\ &= \frac{x^2}{4} - \frac{x}{4a} \sin 2ax - \frac{1}{8a^2} \cos 2ax \end{aligned}$$

$$(98) \quad \int x \cos^2 ax dx = \frac{x^2}{4} + \frac{x}{4a} \sin 2ax + \frac{1}{8a^2} \cos 2ax$$

推导：降次、分部积分

$$\begin{aligned} \int x \cos^2 ax dx &= \frac{1}{2} \int x dx + \frac{1}{2} \int x \cos 2ax dx = \frac{x^2}{4} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2a} \int x d \sin 2ax \right) \\ &= \frac{x^2}{4} + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2a} \left(x \sin 2ax - \int \sin 2ax dx \right) \right] \\ &= \frac{x^2}{4} + \frac{x}{4a} \sin 2ax + \frac{1}{8a^2} \cos 2ax \end{aligned}$$

$$(99) \quad \int \sin ax \sin 2ax dx = \frac{2}{3a} \sin^3 ax$$

推导：降元

$$\int \sin ax \sin 2ax dx = 2 \int \sin^2 ax \cos ax dx = \frac{2}{a} \int \sin^2 ax d \sin ax = \frac{2}{3a} \sin^3 ax$$

$$(100) \quad \int \sin ax \cos 2ax dx = \frac{1}{a} \cos ax - \frac{2}{3a} \cos^3 ax$$

推导：降元

$$\begin{aligned} \int \sin ax \cos 2ax dx &= \int \sin ax (1 - 2 \sin^2 ax) dx = \int (\sin ax - 2 \sin^3 ax) dx = \int \sin ax dx - 2 \int \sin^3 ax dx \\ &= \frac{1}{a} \cos ax - \frac{2}{3a} \cos^3 ax \end{aligned}$$

$$(101) \quad \int \cos ax \cos 2ax dx = \frac{1}{a} \sin ax - \frac{2}{3a} \sin^3 ax$$

推导：降元

$$\begin{aligned} \int \cos ax \cos 2ax dx &= \int \cos ax (\cos^2 ax - \sin^2 ax) dx = \int \cos ax (1 - 2 \sin^2 ax) dx \\ &= \int \cos ax dx - 2 \int \cos ax \sin^2 ax dx \\ &= \frac{1}{a} \sin ax - \frac{2}{a} \int \sin^2 ax d \sin ax \\ &= \frac{1}{a} \sin ax - \frac{2}{3a} \sin^3 ax \end{aligned}$$

$$(102) \quad \int x \sin ax \sin 2ax dx = \frac{1}{2} \left[\frac{x}{a} \sin ax + \frac{1}{a^2} \cos ax - \frac{x}{3a} \sin 3ax - \frac{1}{9a^2} \cos 3ax \right]$$

推导：积化和差公式

$$\sin \alpha \sin \beta = -\frac{1}{2}(\cos(\alpha + \beta) - \cos(\alpha - \beta)) \quad \sin ax \sin 2ax = -\frac{1}{2}(\cos 3ax - \cos ax)$$

$$\begin{aligned} \int x \sin ax \sin 2ax dx &= \frac{1}{2} \int x(\cos ax - \cos 3ax) dx = \frac{1}{2} \left(\int x \cos ax dx - \int x \cos 3ax dx \right) \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{x}{a} \sin ax + \frac{1}{a^2} \cos ax - \frac{x}{3a} \sin 3ax - \frac{1}{9a^2} \cos 3ax \right] \end{aligned}$$

0.5.3 与指数相关的积分公式

$$\int_0^\infty e^{-ax} dx = \frac{1}{a} \quad (106)$$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad \int_0^\infty e^{-(ax^2+bx+c)} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp \left[\frac{b^2}{4a} - c \right] \quad (107)$$

$$\int_0^\infty x^2 e^{-ax} dx = \frac{2}{a^3}, \quad \int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (n = \text{正整数}, a > 0) \quad (108)$$

$$\int_0^\infty x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}, \quad \int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \quad (109)$$

$$\int_0^\infty x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}, \quad \int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}} \quad (110)$$

$$\int x^n e^{ax} dx = \frac{1}{a} x^n e^{ax} - \frac{n}{a} \int x^{n-1} e^{ax} dx \quad (n > 0) \quad (111)$$

$$\int e^{ax} \sin bxdx = \frac{e^{ax}}{a^2 + b^2} (a \sin bx - b \cos bx) \quad (112)$$

$$\int e^{ax} \cos bxdx = \frac{e^{ax}}{a^2 + b^2} (a \cos bx + b \sin bx) \quad (113)$$

$$\int_0^\infty e^{-\gamma x} \cos \beta x dx = \frac{\gamma}{\beta^2 + \gamma^2}, \quad \gamma > 0 \quad (114)$$

$$\int_0^\infty x e^{-ax} \sin bxdx = \frac{2ab}{(a^2 + b^2)^2} \quad (a > 0) \quad (115)$$

$$\int_0^\infty x e^{-ax} \cos bxdx = \frac{a^2 - b^2}{(a^2 + b^2)^2} \quad (a > 0) \quad (116)$$

$$\int_0^\infty e^{-q^2 x^2} \cos[p(x+r)] dx = \frac{\sqrt{\pi}}{q} e^{-\frac{p^2}{4q^2}} \cos pr \quad (117)$$

$$\int \sqrt{ax^2 + c} dx = \begin{cases} \frac{x}{2} \sqrt{ax^2 + c} + \frac{c}{2\sqrt{a}} \ln(\sqrt{ax^2 + c} + \sqrt{a}x) & (a > 0) \\ \frac{x}{2} \sqrt{ax^2 + c} + \frac{c}{2\sqrt{-a}} \arcsin(\sqrt{\frac{-a}{c}}x) & (a < 0) \end{cases} \quad (118)$$

注意 $n!!$ 为二阶乘，隔一个乘一次。对于非定积分，忽略了常数 C 。

0.5.3.1 详细推导

$$(106) \quad \int_0^{\infty} e^{-ax} dx = \frac{1}{a}$$

推导:

$$\int_0^{\infty} e^{-ax} dx = -\frac{1}{a} \int_0^{\infty} de^{-ax} = -\frac{1}{a} e^{-ax} \Big|_0^{\infty} = \frac{1}{a}$$

$$(108) \quad \int_0^{\infty} e^{-ax} x^n dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (n = \text{正整数}, a > 0)$$

推导: 看一个特例

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-ax} x^2 dx &= -\frac{1}{a} \int_0^{\infty} x^2 de^{-ax} = -\frac{1}{a} (x^2 e^{-ax} \Big|_0^{\infty} - 2 \int_0^{\infty} e^{-ax} x dx) \\ &= \frac{2}{a} \int_0^{\infty} e^{-ax} x dx = \frac{2}{a} \cdot \left(-\frac{1}{a}\right) \int_0^{\infty} x de^{-ax} \\ &= -\frac{2}{a^2} (x \cdot e^{-ax} \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} e^{-ax} dx) = \frac{2}{a^2} \int_0^{\infty} e^{-ax} dx \\ &= -\frac{2}{a^3} \int_0^{\infty} de^{-ax} = -\frac{2}{a^3} e^{-ax} \Big|_0^{\infty} = \frac{2}{a^3} \end{aligned}$$

$$(107) \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

推导:

$$\begin{aligned} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right]^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr d\theta \\ &= -\frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-r^2} (-2r dr) d\theta = [\sqrt{\pi}]^2 \end{aligned}$$

两边开方, 有

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx &= \sqrt{\pi} \\ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}} \quad (y = \sqrt{a}x) \end{aligned}$$

$$(110) \quad \int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$

推导: (方法一) 分部积分

(方法二) 将 x 视为常数, a 视为变量。左右两边关于 a 对

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

求导, 因为 a 与 x 无关, 故求导可放入积分中, 有

$$\begin{aligned} \frac{d}{da} \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx &= \int_0^{\infty} \frac{\partial}{\partial a} (e^{-ax^2}) dx = - \int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx \\ \frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \right) &= \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \left(-\frac{1}{2} a^{-\frac{3}{2}} \right) = -\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \end{aligned}$$

即

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$

$$(114) \quad \int_0^{\infty} e^{-\gamma x} \cos \beta x dx = \frac{\gamma}{\beta^2 + \gamma^2}, \quad \gamma > 0$$

推导：进行分步积分，有

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

移项后，有

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

即

$$I = \frac{\gamma}{\beta^2 + \gamma^2}$$

0.5.4 多重积分

被积函数可以理解为积分区域各点的权重，积分区域是“体”，则是三重积分；积分区域是“面”，则是二重积分；积分区域是“线”，则是第一类型曲线积分。当这个权重为常数 1 时，三重积分得到的就是积分区域“体”的体积；二重积分得到的是积分区域“面”的面积；第一类曲线积分得到的是曲线的长度。

0.5.4.1 三重积分的理解

积分的理解以求和加微元来理解是方便的。三重积分，想象三维空间中（无论什么坐标系），存在一个封闭的实体，该实体就是那些积分上下限围成的积分区域。被积函数 $f(x, y, z)$ 为该实体中各点 (x, y, z) 的值。于是三重积分就变成了实体中各点 (x, y, z) 值的求和，近似体积微元处各点值相等，数学就表示成， $I = \sum f(x, y, z) dV$ 。

将 $f(x, y, z)$ 视为实体中各点 (x, y, z) 的密度，则三重积分的结果就是质量了。当 $f(x, y, z)$ 为常数 1 时，由 $m = \rho V = V, \rho = 1$ ，三重积分的结果就是该围成区域实体的体积了。如，球的体积公式推导。设球的半径为 a ，选球坐标系，坐标原点为球心，有

$$V = \int_0^{2\pi} d\theta \int_{\pi}^0 d\cos \varphi \int_0^a F(r, \varphi, \theta) r^2 dr = 4\pi \int_0^a r^2 dr = \frac{4\pi}{3} a^3 \quad \text{其中 } F(r, \varphi, \theta) = 1 \quad (119)$$

0.5.4.2 球坐标下的三重积分

$$\iiint_{\Omega} f(x, y, z) dV = \iiint_{\Omega'} f(r \sin \theta \cos \varphi, r \sin \theta \sin \varphi, r \cos \theta) r^2 \sin \theta dr d\varphi d\theta \quad (120)$$

记 $F(r, \varphi, \theta) = f(r \sin \theta \cos \varphi, r \sin \theta \sin \varphi, r \cos \theta)$ ，若坐标原点 O 位于封闭曲面 S 所围区域 Ω 内，

S 的球坐标方程为 $r = r(\varphi, \theta)$, 则:

$$\iiint_{\Omega} f(x, y, z) dV = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\pi} \sin \varphi d\varphi \int_0^{r(\theta, \varphi)} F(r, \varphi, \theta) r^2 dr \quad (121)$$

注意有时也用如下表示

$$\int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\pi} (-1) d\cos \varphi \int_0^{r(\theta, \varphi)} F(r, \varphi, \theta) r^2 dr = \int_0^{2\pi} d\theta \int_{\pi}^0 d\cos \varphi \int_0^{r(\theta, \varphi)} F(r, \varphi, \theta) r^2 dr \quad (122)$$

0.5.4.3 二重积分的理解

二重积分的理解方式与三重有些不一样, 其实也可以同样去理解, 只是不够直观, 但在求质心之类的东西会用到。还是采用虽不一样但直观的去理解吧。将被积函数 $f(x, y)$ 的值扩充为第三坐标 z 的值, 而积分区域是一个面。于是二重积分的微元以面微元 ds 为底, 被积函数值 $z = f(x, y)$ 为高的柱形体积。

0.6 级数

0.6.1 泰勒展开

若函数 $f(x)$ 在含有点 x_0 的某开区间 (a, b) 内有直到 $n+1$ 阶导数, 则当 x 在 (a, b) 内时

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x - x_0)^2 + \cdots + \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!}(x - x_0)^n + R_n(x) \quad (123)$$

其中

$$R_n(x) = \frac{f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!}(x - x_0)^{n+1} \quad (124)$$

这里 ξ 是 x_0 与 x 之间的某个值。

有时遇到的另一种形式是, 函数 $y(x+h)$ (h 是常数) 在 x 处展开, 即:

$$\begin{aligned} y(x+h) &= y(x) + y'(x)(x+h-x) + \frac{y''(x)}{2!}(x+h-x)^2 + \cdots + \frac{y^{(n)}(x)}{n!}(x+h-x)^n + R_n(x) \\ &= y(x) + hy'(x) + \frac{h^2}{2}y''(x) + \cdots + \frac{h^n}{n!}y^{(n)}(x) + R_n(x) \end{aligned} \quad (125)$$

其中

$$R_n(x) = \frac{y^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!}(x+h-x)^{n+1} = \frac{h^{n+1}}{(n+1)!}y^{(n+1)}(\xi) \quad \xi \in (x, x+h) \quad (126)$$

0.6.2 麦克劳林级数

麦克劳林级数是泰勒展开的一种特殊情形, 即 $x_0 = 0$ 在 0 处展开

$$f(x) = f(0) + \frac{f'(0)}{1!}x + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \cdots + \frac{f^{(n)}(0)}{n!}x^n + \cdots \quad (127)$$

0.6.3 常用函数的泰勒展开

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{2 \cdot 4}x^2 + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4 \cdot 6}x^3 - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8}x^4 + \cdots + (-1)^{n-1} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-3)}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdots 2n}x^n + \cdots \quad (128)$$

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots + \frac{x^n}{n!} + \cdots \quad (129)$$

$$\cos x = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!} = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \cdots + (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!} + \cdots \quad (\text{偶}) \quad (130)$$

$$\sin x = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{(2n+1)}}{(2n+1)!} = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \cdots + (-1)^n \frac{x^{(2n+1)}}{(2n+1)!} + \cdots \quad (\text{奇}) \quad (131)$$

以上 $n = 0, 1, 2, \dots$

0.6.4 欧拉公式

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x \quad (132)$$

证明:

$$\begin{aligned} e^{ix} &= 1 + ix + \frac{(ix)^2}{2!} + \frac{(ix)^3}{3!} + \frac{(ix)^4}{4!} + \frac{(ix)^5}{5!} + \frac{(ix)^6}{6!} + \cdots \\ &= 1 + ix - \frac{x^2}{2!} - \frac{ix^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{ix^5}{5!} - \frac{x^6}{6!} + \cdots \\ &= \left(1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \cdots\right) + i \left(x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \cdots\right) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!} + i \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{(2n+1)}}{(2n+1)!} \\ &= \cos x + i \sin x \end{aligned} \quad (133)$$

其中正弦、余弦可以表示为

$$\sin x = \frac{1}{2i}(e^{ix} - e^{-ix}) \quad \cos x = \frac{1}{2}(e^{ix} + e^{-ix}) \quad (134)$$

0.7 傅里叶解析

正交的概念很重要。

0.7.1 傅里叶级数

$$\begin{aligned} f(t) &= A + a_1 \cos t + a_2 \cos 2t + a_3 \cos 3t + \cdots + a_n \cos nt + \cdots \\ &\quad + b_1 \sin t + b_2 \sin 2t + b_3 \sin 3t + \cdots + b_n \sin nt + \cdots \\ &= \frac{1}{2}a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos nt + b_n \sin nt) \end{aligned} \quad (135)$$

其中

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(t) \cos ntdt \quad (136)$$

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(t) \sin nt dt \quad (137)$$

$$A = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(t) dt = \frac{1}{2} a_0 \quad (138)$$

系数 a_n 、 b_n 是利用函数的正交性及

$$\int_0^{2\pi} \sin nx \sin nx dx = \int_0^{2\pi} \frac{1}{2} (1 - \cos 2nx) dx = \frac{1}{2} \left[x - \frac{1}{2n} \sin 2nx \right]_0^{2\pi} = \pi \quad (139)$$

得到的。

0.7.2 傅里叶级数的复数形式

利用欧拉公式

$$\cos x = \frac{1}{2}(e^{ix} + e^{-ix}) \quad \sin x = \frac{1}{2i}(e^{ix} - e^{-ix}) \quad (140)$$

可得

$$\cos n\omega t = \frac{1}{2}(e^{in\omega t} + e^{-in\omega t}) \quad (141)$$

$$\sin n\omega t = \frac{1}{2i}(e^{in\omega t} - e^{-in\omega t}) = -\frac{i}{2}(e^{in\omega t} - e^{-in\omega t}) \quad (142)$$

于是

$$\begin{aligned} f(t) &= \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos n\omega t + b_n \sin n\omega t) \\ &= \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{a_n}{2}(e^{in\omega t} + e^{-in\omega t}) - \frac{ib_n}{2}(e^{in\omega t} - e^{-in\omega t}) \right] \\ &= \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a_n - ib_n}{2} e^{in\omega t} + \frac{a_n + ib_n}{2} e^{-in\omega t} \right) \end{aligned} \quad (143)$$

令

$$a_0 = c_0 \quad a_n - ib_n = c_n \quad a_n + ib_n = c_{-n} \quad n = 1, 2, \dots \quad (144)$$

则

$$\begin{aligned} f(t) &= \frac{1}{2} c_0 + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{in\omega t} + \frac{1}{2} \sum_{n=-1}^{-\infty} c_n e^{in\omega t} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{in\omega t} \end{aligned} \quad (145)$$

这就是傅里叶级数的复数形式。 c_n 称为复振幅， c_n 与 c_{-n} 是一对共轭复数。

对于系数 c_n 也是由欧拉公式变换得到，

$$\begin{aligned} c_n &= a_n - ib_n \\ &= \frac{\omega}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{\omega}}^{\frac{\pi}{\omega}} f(t) \cos n\omega t dt - i \frac{\omega}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{\omega}}^{\frac{\pi}{\omega}} f(t) \sin n\omega t dt \\ &= \frac{\omega}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{\omega}}^{\frac{\pi}{\omega}} f(t) (\cos n\omega t - i \sin n\omega t) dt \\ &= \frac{\omega}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{\omega}}^{\frac{\pi}{\omega}} f(t) e^{-in\omega t} dt \quad n = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (146)$$

同理 $c_{-n} = a_n + ib_n$ 或直接利用 $c_{-n} = c_n^*$, 得

$$c_{-n} = \frac{\omega}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{\omega}}^{\frac{\pi}{\omega}} f(t) e^{in\omega t} dt \quad n = 1, 2, \dots \quad (147)$$

又

$$c_0 = a_0 = \frac{\omega}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{\omega}}^{\frac{\pi}{\omega}} f(t) dt \quad (148)$$

于是归纳成一个公式, 有

$$c_n = \frac{\omega}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{\omega}}^{\frac{\pi}{\omega}} f(t) e^{-in\omega t} dt \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (149)$$

傅里叶级数的两种形式, 本质是一样的, 但在某些实际问题中, 复数形式比较方便, 系数 c_n 的计算公式只有一个, 而且 c_n 和 c_{-n} 的模直接反映了 n 次谐波的振幅的大小, 这是因为 n 次谐波

$$a_n \cos n\omega t + b_n \sin n\omega t = A_n \sin(n\omega t + \varphi_n) \quad (150)$$

的振幅是

$$A_n = \sqrt{a_n^2 + b_n^2} \quad (151)$$

且有 $|c_n| = |c_{-n}| = A_n$ 。

0.7.3 一维傅里叶变换及逆变换

一维变量的傅里叶变换和逆变换的定义为

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (152)$$

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (153)$$

它们的离散傅里叶变换和逆变换的形式是

$$X(n) = \Delta t \sum_{m=0}^{N-1} x(m) e^{-2\pi i n m / N}, \quad n = 0, 1, \dots, N-1 \quad (154)$$

$$x(m) = \frac{1}{N\Delta t} \sum_{n=0}^{N-1} X(n) e^{2\pi i m n / N}, \quad m = 0, 1, \dots, N-1 \quad (155)$$

其中, N 是离散时间的格点数 (取为 2 的整数次幂), Δt 是时间间隔。离散傅里叶变换与连续傅里叶变换的对应关系是

$$t = m\Delta t, \quad \nu = \frac{2\pi}{N\Delta t} n \quad (156)$$

0.7.4 二维傅里叶变换及逆变换

二维变量的傅里叶变换和逆变换的形式为

$$f(\vec{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (157)$$

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{k} \quad (158)$$

在格点数为 $N \times N$ 、间距是 Δx 的二维网格内，离散傅里叶变换和逆变换的形式为

$$\eta_{\mu,\nu} = \Delta x^2 \sum_{m,n=0}^{N-1} \eta_{m,n} e^{-i\frac{2\pi}{N}(m\mu+n\nu)}, \quad \mu, \nu = 0, 1, \dots, N-1 \quad (159)$$

$$\eta_{m,n} = \frac{1}{(N\Delta x)^2} \sum_{\mu,\nu=0}^{N-1} \eta_{\mu,\nu} e^{i\frac{2\pi}{N}(m\mu+n\nu)}, \quad m, n = 0, 1, \dots, N-1 \quad (160)$$

为了方便编程， $\eta_{\mu,\nu}$ 展开为

$$\eta_{\mu,\nu} = \Delta x^2 \eta_{0,0} e^{-i\frac{2\pi}{N}(0*\mu+0*\nu)} + \Delta x^2 \eta_{0,1} e^{-i\frac{2\pi}{N}(0*\mu+1*\nu)} \quad (161)$$

0.7.5 Parseval 定理和 Plancherel 定理

设函数 $f(x)$ 和 $g(x)$ 均存在傅里叶变换：

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(-i\omega x) dx, \quad G(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} g(x) \exp(-i\omega x) dx \quad (162)$$

它们的反变换为

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) \exp(i\omega x) d\omega, \quad g(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega) \exp(i\omega x) d\omega \quad (163)$$

则 Parseval 定理表示为

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) g^*(x) dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) G^*(\omega) d\omega \quad (164)$$

而 Plancherel 定理表示为

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |F(\omega)|^2 d\omega \quad (165)$$

证明：

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) g^*(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega) \exp(i\omega x) dx \right]^* dx \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) [G^*(\omega) \exp(-i\omega x) d\omega] dx \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G^*(\omega) \left[\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(-i\omega x) dx \right] d\omega \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) G^*(\omega) d\omega \end{aligned} \quad (166)$$

Parseval 定理得证。令 $g = f$ ，则 Plancherel 定理得证。

0.8 矢量代数

0.8.1 数量积

数量积：两矢量 $\vec{A}$ 与 $\vec{B}$ 的模和它们间的夹角的余弦的乘积，也叫点积、内积。

基本性质：

- $\vec{A} \cdot \vec{B} = 0 \iff \vec{A} = 0$, 或 $\vec{B} = 0$ 或 $\vec{A} \perp \vec{B}$
- 交换律： $\vec{A} \cdot \vec{B} = \vec{B} \cdot \vec{A}$
- 分配律： $(\vec{A} + \vec{B}) \cdot \vec{C} = \vec{A} \cdot \vec{C} + \vec{B} \cdot \vec{C}$
- $(\vec{A} \cdot \vec{B})\lambda = \vec{A} \cdot (\vec{B}\lambda) = (\lambda\vec{A}) \cdot \vec{B}$

0.8.2 矢量积

矢量积 (叉积、外积): $\vec{C} = \vec{A} \times \vec{B}$

- $|\vec{C}| = |\vec{A}| \cdot |\vec{B}| \sin(\widehat{\vec{A}, \vec{B}})$, $\widehat{\vec{A}, \vec{B}}$ 表示 $\vec{A}$ 与 $\vec{B}$ 的夹角
- $\vec{C}$ 垂直于 $\vec{A}, \vec{B}$
- $\vec{C}$ 的方向按 “右手法则” 确定
- $|\vec{A} \times \vec{B}|$ 的几何意义: 以 $\vec{A}, \vec{B}$ 为邻边的平行四边形的面积

基本性质:

- $\vec{A} \times \vec{A} = 0$
- $\vec{A} \times \vec{B} = -(\vec{B} \times \vec{A})$
- $(\lambda \vec{A}) \times \vec{B} = \lambda(\vec{A} \times \vec{B}) = \vec{A} \times (\lambda \vec{B})$
- $(\vec{A} + \vec{B}) \times \vec{C} = \vec{A} \times \vec{C} + \vec{B} \times \vec{C}$

0.8.3 混合积

$$\begin{aligned} (\vec{A} \times \vec{B}) \cdot \vec{C} &= (\vec{B} \times \vec{C}) \cdot \vec{A} = (\vec{C} \times \vec{A}) \cdot \vec{B} \\ &= -(\vec{B} \times \vec{A}) \cdot \vec{C} = -(\vec{C} \times \vec{B}) \cdot \vec{A} = -(\vec{A} \times \vec{C}) \cdot \vec{B} \end{aligned} \quad (167)$$

$$(\vec{A} \times \vec{B}) \cdot \vec{C} = \vec{A} \cdot (\vec{B} \times \vec{C}) \quad (168)$$

$$\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B}) \quad (169)$$

0.8.4 矢量算符相乘

量子力学中矢量算符定义成

$$\begin{aligned} \vec{A} &= A_x \vec{e}_x + A_y \vec{e}_y + A_z \vec{e}_z = A_\alpha \vec{e}_\alpha && \text{写法一} \\ &= A_x \vec{i} + A_y \vec{j} + A_z \vec{k} && \text{写法二} \\ &= A_x \hat{x} + A_y \hat{y} + A_z \hat{z} && \text{写法三} \end{aligned} \quad (170)$$

其中 $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$, $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ 和 $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ 都是 x, y, z 轴方向单位矢量的一种表示形式; A_x 等为算符或常量; α 代表 x, y, z 分量之一, 表示该项遍及 x, y, z 求和。

设 $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ 为矢量算符, 有

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = A_\alpha B_\alpha = A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z \quad (171)$$

$$\begin{aligned} \vec{A} \times \vec{B} &= \sum \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} A_\alpha B_\beta \vec{e}_\gamma = \sum \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \vec{e}_\alpha A_\alpha B_\beta \\ &= A_x B_y \vec{e}_z + A_y B_z \vec{e}_x + A_z B_x \vec{e}_y - A_x B_z \vec{e}_y - A_y B_x \vec{e}_z - A_z B_y \vec{e}_x \\ &= A_x B_y \vec{k} + A_y B_z \vec{i} + A_z B_x \vec{j} - A_x B_z \vec{j} - A_y B_x \vec{k} - A_z B_y \vec{i} \end{aligned} \quad (172)$$

其中 $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ 是 Levi-Civita 符号，是一个三阶反对称张量，定义如下：

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = -\varepsilon_{\beta\alpha\gamma} = -\varepsilon_{\alpha\gamma\beta} \quad (173)$$

$$\varepsilon_{123} = 1 \quad (174)$$

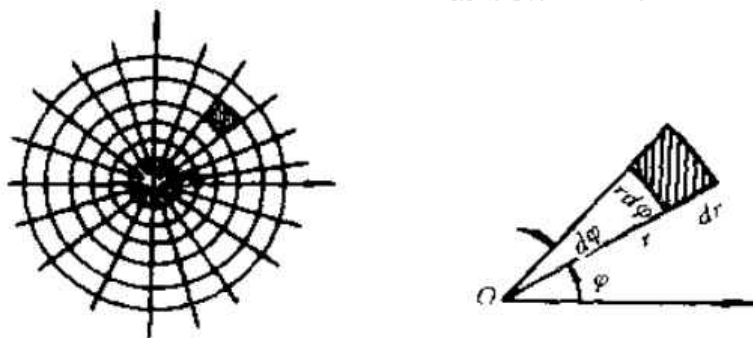
式中 $\alpha, \beta, \gamma = (1, 2, 3)$ ， $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ 对于任何两个指标对换，要改变正负号。因此，若有两个指标相同，则为 0，例如， $\varepsilon_{112} = \varepsilon_{121} = 0$ 。

0.9 坐标系

0.9.1 极坐标系

详细参见：<http://mathworld.wolfram.com/PolarCoordinates.html>

直角坐标系中表示 P 点 (x, y) ，则在极坐标系中表示 (r, θ) ，如图：



直角坐标系变换到极坐标系为

$$\begin{cases} x = r \cos \theta \\ y = r \sin \theta \end{cases} \quad (175)$$

于是直角坐标系变换到极坐标系只需将上式代入直角坐标系的表达式中化简就可以了。如，将

$$x^2 + y^2 = x, \quad \left[\left(x - \frac{1}{2}\right)^2 + y^2 = \frac{1}{4} \right] \quad (176)$$

变换到极坐标下，有

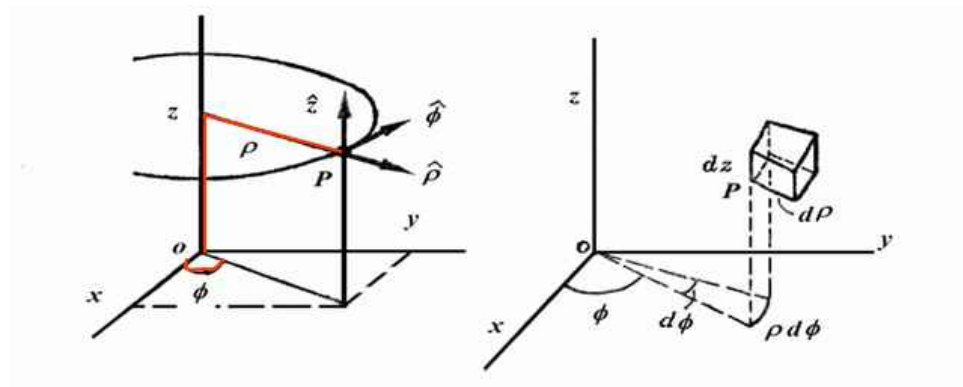
$$r^2 \cos^2 \theta + r^2 \sin^2 \theta = r \cos \theta \quad \Rightarrow \quad r = \cos \theta \quad (177)$$

极坐标系变换到直接坐标系为

$$\begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2} \\ \theta = \arctan \frac{y}{x} \quad x \neq 0 \end{cases} \quad (178)$$

0.9.2 柱坐标系

详细参见：<http://mathworld.wolfram.com/CylindricalCoordinates.html>



很好理解。在极坐标的基础上往 z 方向上扩充一个 dz 就行了。

$$x = \rho \cos \theta, \quad y = \rho \sin \theta, \quad z = z, \quad r = \sqrt{\rho^2 + z^2} \quad (179)$$

$$\int_{\Omega} f(x, y, z) dV = \int_{\Omega'} f(\rho \cos \theta, \rho \sin \theta, z) \rho d\rho d\theta dz \quad (180)$$

$$\nabla^2 u = \frac{\partial^2 u}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial u}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 u}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (181)$$

0.9.3 球坐标系

详细参见：<http://mathworld.wolfram.com/SphericalCoordinates.html>

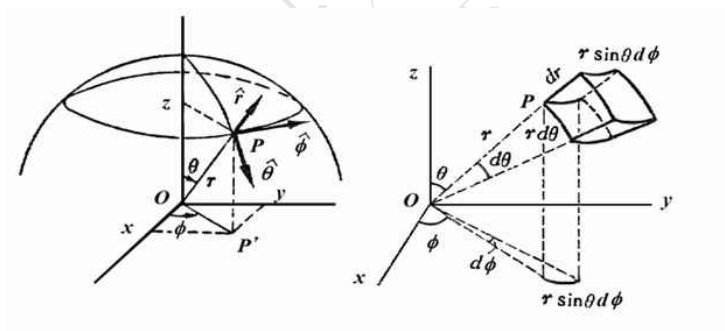


图 1: 由于没有时间作图，先拿这几幅图网上找到的图将就下吧

点 P 在球坐标系下表示为 (r, θ, ϕ) ，其中各分量的定义为⁵：

- r ： P 点离坐标原点 O 的距离，变化范围： $0 \leq r \leq \infty$ ；
- θ ： O 与 P 的连线与 z 轴（极轴）正方向的夹角，称为极角，变化范围： $0 \leq \theta \leq \pi$ （注意起始位置）；
- ϕ ： O 与 P' 的连线对 x 轴正方向的夹角，其中 P' 是 P 点在 xy 平面的投影， ϕ 也称为 P 点的方位角，变化范围： $0 \leq \phi \leq 2\pi$ （也注意起始位置）；

0.9.3.1 单位矢量

球坐标系的单位矢量为

$$\vec{e}_r \quad \vec{e}_\theta \quad \vec{e}_\phi \quad (182)$$

⁵在不同的书中，各分量的表示符号可能不同，所以用时一定要明确定义。

它们的叉乘关系为

$$\vec{e}_r \times \vec{e}_r = 0 \quad \vec{e}_r \times \vec{e}_\theta = \vec{e}_\phi \quad \vec{e}_\phi \times \vec{e}_r = \vec{e}_\theta \quad (183)$$

0.9.3.2 体积元

如图将体积元近似为立方体，然后分别求各边长。

- 矢量在 θ 方向的微小偏移 $d\theta$ 对应的是一段半径为 r ，角度为 $d\theta$ 的圆弧，即： $r \cdot d\theta$ ；
- 矢量在 ϕ 方向的微小偏移 $d\phi$ 对应的是投影在 xy 平面，半径为 $r \sin \theta$ ，角度为 $d\phi$ 的圆弧，即： $r \sin \theta \cdot d\phi$ ；
- 矢量在 $\hat{r}$ 方向的微小偏移 dr 仍为 dr 。

于是有

$$dV = r^2 \sin \theta dr d\phi d\theta = r^2 \sin \theta dr d\phi d\theta \quad (184)$$

0.9.3.3 立体角

立体角的定义：球坐标面积元与距离平方的反比， $d\Omega = \frac{dS}{r^2}$ 。

球面积元： $dS = (r d\theta) \cdot (r \sin \theta \cdot d\phi) = r^2 d\theta \sin \theta d\phi$

于是有

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \sin \theta d\theta d\phi \quad (185)$$

0.9.4 球坐标系与直角坐标系的变换

0.9.4.1 变换关系

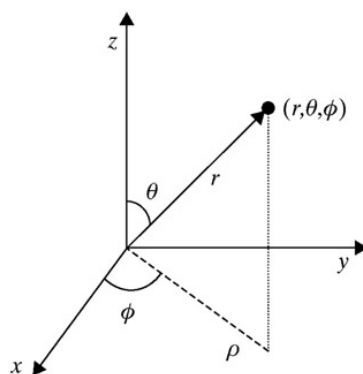


图 2: 球坐标系与直角坐标系

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta \quad (186)$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad \cos \theta = \frac{z}{r}, \quad \tan \phi = \frac{y}{x} \quad (187)$$

0.9.4.2 微元变换

将 r 、 θ 、 ϕ 视为变量，对变换关系 (186) 式求导有

$$dx = dr \cdot \sin \theta \cos \phi + r \cdot \cos \theta d\theta \cdot \cos \phi + r \sin \theta \cdot (-\sin \phi) d\phi \quad (188)$$

$$dy = dr \cdot \sin \theta \sin \phi + r \cdot \cos \theta d\theta \cdot \sin \phi + r \sin \theta \cdot \cos \phi d\phi \quad (189)$$

$$dz = dr \cdot \cos \theta + r \cdot (-\sin \theta) d\theta \quad (190)$$

即

$$dx = \sin \theta \cos \phi dr + r \cos \theta \cos \phi d\theta - r \sin \theta \sin \phi d\phi \quad (191)$$

$$dy = \sin \theta \sin \phi dr + r \cos \theta \sin \phi d\theta + r \sin \theta \cos \phi d\phi \quad (192)$$

$$dz = \cos \theta dr - r \sin \theta d\theta \quad (193)$$

将 dr 、 $d\theta$ 、 $d\phi$ 视为变量，对上面方程组求解，得

$$dr = \sin \theta \cos \phi dx + \sin \theta \sin \phi dy + \cos \theta dz \quad (194)$$

$$d\theta = \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi dx + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi dy - \frac{1}{r} \sin \theta dz \quad (195)$$

$$d\phi = -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} dx + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} dy \quad (196)$$

0.9.4.3 偏导变换

(1) 利用 $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ 计算 r 对 x 的偏导数，

$$2r \frac{\partial r}{\partial x} = 2x \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} \quad (197)$$

再利用直角坐标系与球坐标系的关系，有

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} = \frac{x}{\rho r} = \cos \phi \sin \theta \quad (198)$$

同理，有

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} = \sin \phi \sin \theta \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r} = \cos \theta \quad (199)$$

(2) 对 $\cos \theta = \frac{z}{r}$ 两边计算 θ 对 x 的偏导数，有

$$-\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial x} = -\frac{z}{r^2} \frac{\partial r}{\partial x} \quad (200)$$

利用 (198)、(199) 式，有

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{z}{r^2} \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{z}{r^2} \cos \phi \sin \theta = \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \quad (201)$$

同理，有

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \quad \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{1}{r} \sin \theta \quad (202)$$

(3) 再对 $\tan \phi = \frac{y}{x}$ 两边计算 ϕ 对 x 的偏导数，得

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{y}{x^2} \cos^2 \phi = -\frac{1}{r} \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \quad (203)$$

同理，有

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{1}{r} \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \quad \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \quad (204)$$

(4) 利用上面这些关系可以求得

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} = \cos \phi \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r} \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (205)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} = \sin \phi \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (206)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (207)$$

0.9.4.4 单位矢量变换

$$\vec{e}_r = \sin \theta \cos \varphi \vec{i} + \sin \theta \sin \varphi \vec{j} + \cos \theta \vec{k} \quad (208)$$

$$\vec{e}_\theta = \cos \theta \cos \varphi \vec{i} + \cos \theta \sin \varphi \vec{j} - \sin \theta \vec{k} \quad (209)$$

$$\vec{e}_\varphi = -\sin \varphi \vec{i} + \cos \varphi \vec{j} \quad (210)$$

$$\frac{\partial \vec{e}_r}{\partial \theta} = \vec{e}_\theta, \quad \frac{\partial \vec{e}_\theta}{\partial \theta} = -\vec{e}_r, \quad \frac{\partial \vec{e}_\varphi}{\partial \theta} = 0 \quad (211)$$

$$\frac{\partial \vec{e}_r}{\partial r} = \frac{\partial \vec{e}_\theta}{\partial r} = \frac{\partial \vec{e}_z}{\partial r} = 0 \quad (212)$$

$$\frac{\partial \vec{e}_r}{\partial \varphi} = \sin \theta \vec{e}_\varphi, \quad \frac{\partial \vec{e}_\theta}{\partial \varphi} = \cos \theta \vec{e}_\varphi, \quad \frac{\partial \vec{e}_\varphi}{\partial \varphi} = -\sin \theta \vec{e}_r - \cos \theta \vec{e}_\theta \quad (213)$$

0.10 哈密顿算子 ∇ 与拉普拉斯算子 Δ

这部分内容属于矢量分析与场论的知识，可以参考谢树艺的《矢量分析与场论》。

哈密顿算子是矢量微分算子，标量和矢量与它作用是不同的。

0.10.1 直角坐标系下

(1) 哈密顿算子

$$\nabla = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad (214)$$

对于标量 u ，有

$$\nabla u = \left(\vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) u = \frac{\partial u}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial u}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial u}{\partial z} \vec{k} \quad (215)$$

对于矢量 $\vec{A}$

$$\vec{A} = A_x \vec{i} + A_y \vec{j} + A_z \vec{k} \quad (216)$$

点乘，有

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{A} &= \left(\vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) \cdot (A_x \vec{i} + A_y \vec{j} + A_z \vec{k}) \\ &= \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \end{aligned} \quad (217)$$

得到一个标量！叉乘，有

$$\nabla \times \vec{A} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ A_x & A_y & A_z \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) \vec{i} + \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \vec{j} + \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) \vec{k} \quad (218)$$

仍是一个矢量！其中 $\nabla u = \text{gradu}$ ，梯度； $\nabla \cdot \vec{A} = \text{div} \vec{A}$ ，散度； $\nabla \times \vec{A} = \text{rot} \vec{A}$ ，旋度。

(2) 拉普拉斯算子

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (219)$$

0.10.2 球坐标系下

(1) 哈密顿算子

$$\nabla = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (220)$$

u 为标量，则

$$\nabla u = \vec{e}_r \frac{\partial u}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial u}{\partial \varphi} \quad (221)$$

$\vec{A}$ 为矢量，则

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{A} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 A_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta A_\theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi} \\ \nabla \times \vec{A} &= \frac{1}{r^2 \sin \theta} \begin{vmatrix} \vec{e}_r & r\vec{e}_\theta & r\sin \theta \vec{e}_\varphi \\ \frac{\partial}{\partial r} & \frac{\partial}{\partial \theta} & \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ A_r & rA_\theta & r\sin \theta A_\varphi \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (222)$$

(2) 拉普拉斯算子

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (223)$$

证明：(a) 由球坐标下哈密顿算子得到。

(b) 由直角坐标下哈密顿算子得到。由 (205) 式，有

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

$$\begin{aligned}
&= \sin^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r^2} \cos^2 \phi \cos \theta \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \cos^2 \phi \cos^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \\
&\quad + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \sin \phi \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \\
&\quad - \frac{1}{r^2} \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \\
&\quad + \frac{1}{r^2} \cos \phi \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{1}{r} \cos \phi \sin \phi \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} \\
&\quad + \frac{1}{r} \cos^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \\
&\quad + \frac{1}{r^2} \cos \theta \cos \phi \sin \phi \frac{\cos \theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{1}{r^2} \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \cos \phi \sin \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \\
&\quad + \frac{1}{r} \sin^2 \phi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \phi \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} \\
&\quad + \frac{1}{r^2} \frac{\sin^2 \phi \cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r^2} \frac{\sin \phi \cos \phi}{\sin \theta} \cos \theta \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \theta}
\end{aligned} \tag{224}$$

同理，由 (206) 式，有

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial y^2} &= \left(\sin \phi \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
&\quad \times \left(\sin \phi \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
&= \sin^2 \theta \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \cos \theta \sin^2 \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
&\quad + \sin \theta \sin^2 \phi \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \sin \theta \sin \phi \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
&\quad + \frac{1}{r} \cos \theta \sin^2 \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \cos \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
&\quad + \frac{1}{r} \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right)
\end{aligned} \tag{225}$$

0.10.3 球坐标下 Δ 第一项的几种等效表示

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \tag{226}$$

证明：(形式一)

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)^2 \psi &= \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \psi = \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\psi}{r} \right) \\
&= \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\psi}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\psi}{r^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{\psi}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\psi}{r^2} \\
&= \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi
\end{aligned} \tag{227}$$

(形式二) 只与 ψ 一阶导有关，与 ψ 无关。

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{1}{r^2} \left(2r \frac{\partial}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \tag{228}$$

(形式三)

$$\begin{aligned}\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi) &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\psi + r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial \psi}{\partial r} + r \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \psi \\ &= \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi\end{aligned}\quad (229)$$

得证。

0.10.4 ∇ 运算的基本公式

(1) 梯度运算的基本公式

$$\nabla C = 0 \quad (C \text{ 为常数}) \quad (230)$$

$$\nabla(\alpha u + \beta v) = \alpha \nabla u + \beta \nabla v \quad (\alpha, \beta \text{ 是常数}) \quad (231)$$

$$\nabla(uv) = u \nabla v + v \nabla u \quad (232)$$

$$\nabla \left(\frac{u}{v} \right) = \frac{1}{v^2} (v \nabla u - u \nabla v) \quad (233)$$

$$\nabla f(u) = f'(u) \nabla u \quad (234)$$

跟微分的运算一样，但注意 u, v 为标量。

(2) 散度运算的基本公式

$$\nabla \cdot (\alpha \vec{a} + \beta \vec{b}) = \alpha \nabla \cdot \vec{a} + \beta \nabla \cdot \vec{b} \quad (235)$$

$$\nabla \cdot (u \vec{a}) = \nabla u \cdot \vec{a} + u \nabla \cdot \vec{a} \quad (u \text{ 是数值函数, 是标量。}) \quad (236)$$

(3) 其他

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{a}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{a}) - \nabla^2 \vec{a} \quad (237)$$

$$\nabla \cdot (\mu \vec{a}) = \vec{a} \cdot \nabla \mu + \mu \nabla \cdot \vec{a} \quad (238)$$

$$\nabla \cdot (\nabla \times \vec{a}) = 0 \quad (239)$$

$$\nabla \times (\nabla \mu) = 0 \quad (240)$$

0.10.5 与 ∇ 相关的运算

首先认清 $\vec{r}$ 、 r ，一个是矢量，一个是标量，在直角坐标下和球坐标下，分别是：

$$\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k} \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \vec{r} = r\vec{e}_r \quad r$$

 ∇ 又个矢量，故 ∇ 对它们的运算是不同的。

$$(1) \quad \nabla r = \frac{\vec{r}}{r} \quad (241)$$

证明：注意： ∇ 是矢量，矢量与标量相乘还是矢量！

(a) 直角坐标下

$$\nabla r = \frac{\partial \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{\partial z} \vec{k}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{x}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\vec{i} + \frac{y}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\vec{j} + \frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\vec{k} \\
&= \frac{x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} = \frac{\vec{r}}{r}
\end{aligned} \tag{242}$$

(b) 球坐标下

$$\nabla r = \vec{e}_r \frac{\partial r}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial r}{\partial \varphi} = \vec{e}_r = \frac{\vec{r}}{r} \tag{243}$$

得证。

$$(2) \quad \nabla \frac{1}{r} = -\frac{\vec{r}}{r^3} \tag{244}$$

证明：(b) 球坐标下

$$\begin{aligned}
\nabla r &= \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{1}{r} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{1}{r} \\
&= \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} = -\vec{e}_r \frac{1}{r^2} = -\frac{\vec{r}}{r^3}
\end{aligned} \tag{245}$$

得证。

$$(3) \quad \nabla r^2 = 2\vec{r} \tag{246}$$

证明：注意： ∇ 是矢量，矢量与标量相乘还是矢量！

(a) 直角坐标下

$$\begin{aligned}
\nabla r^2 &= \frac{\partial(x^2+y^2+z^2)}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial(x^2+y^2+z^2)}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial(x^2+y^2+z^2)}{\partial z}\vec{k} \\
&= 2x\vec{i} + 2y\vec{j} + 2z\vec{k} = 2\vec{r}
\end{aligned} \tag{247}$$

(b) 球坐标下

$$\nabla r^2 = \vec{e}_r \frac{\partial r^2}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial r^2}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial r^2}{\partial \varphi} = \vec{e}_r \frac{\partial r^2}{\partial r} = 2r\vec{e}_r = 2\vec{r} \tag{248}$$

得证。

$$(3) \quad \nabla \cdot \vec{r} = 3 \tag{249}$$

证明：(a) 直角坐标下

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot \vec{r} &= \left(\vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) \cdot (x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}) \\
&= \frac{\partial x}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial z} = 3
\end{aligned} \tag{250}$$

(b) 球坐标下

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot \vec{r} &= \left(\vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \cdot (r\vec{e}_r) \\
&= \vec{e}_r \cdot \vec{e}_r \frac{\partial r}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{\partial \vec{e}_r}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \vec{e}_r}{\partial \varphi} \\
&= 1 + \vec{e}_\theta \cdot \vec{e}_\theta + \vec{e}_\varphi \frac{1}{\sin \theta} \cdot \sin \theta \vec{e}_\varphi \\
&= 3
\end{aligned} \tag{251}$$

得证。参考单位矢量变换。

0.10.6 与 Δ 相关的运算

$$(1) \quad \nabla^2 \frac{1}{r} = 0 \quad (252)$$

证明：(a) 直角坐标下

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{1}{r} \right) \quad (253)$$

令 $u = u(r) = \frac{1}{r}$, $r = r(x, y, z) = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, r 是 x, y, z 的多元函数, 而 u 是以 r 为变量的复合函数, 就变量 r 来看, $u(r)$ 是 r 的一元函数。在推导过程中经常将变量省写掉, 所以一定要认清函数和函数的变量。于是, 与一元复合函数求导过程一样

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} \quad (254)$$

这里的 $\frac{\partial u}{\partial r}$ 、 $\frac{\partial r}{\partial x}$ 是整体标记, 不是上下之商, 不要推着推着相互略掉。对 $\frac{\partial u}{\partial r}$ 来说 $u = u(r)$ 的变量就是 r , 是一个一元函数求导

$$\frac{\partial u}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \right) = -\frac{1}{r^2} \quad (255)$$

而对 $\frac{\partial r}{\partial x}$ 来说 r 是 x, y, z 的多元函数, 即 $r = r(x, y, z) = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, 是将 y, z 变量视为常数的偏导

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-\frac{1}{2}} \cdot 2x = \frac{x}{r} \quad (256)$$

于是, 有

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} = -\frac{1}{r^2} \cdot \frac{x}{r} = -\frac{x}{r^3} \quad (257)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{x}{r^3} \right) = -\frac{r^3 - x \frac{\partial}{\partial x} r^3}{r^6} = -\frac{r^3 - x \cdot 3r^2 \frac{\partial r}{\partial x}}{r^6} = -\frac{1}{r^3} + \frac{3x^2}{r^5} \quad (258)$$

由函数对于自变量的对称性, 得

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = -\frac{1}{r^3} + \frac{3y^2}{r^5} \quad \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = -\frac{1}{r^3} + \frac{3z^2}{r^5} \quad (259)$$

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{1}{r} \right) = -\frac{3}{r^3} + \frac{3(x^2 + y^2 + z^2)}{r^5} = 0 \quad (260)$$

(b) 球坐标下

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \frac{1}{r} \quad (261)$$

$\frac{1}{r}$ 只是 r 的函数, $\nabla^2 \frac{1}{r}$ 的 θ, φ 分量均为 0, 即

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \frac{1}{r} \quad (262)$$

由于

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \quad (263)$$

有这么多种等效方式，选

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \quad (264)$$

是方便的，有

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \cdot \frac{1}{r} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} 1 = 0 \quad (265)$$

对常数偏导为 0。对于其他等效方式，代入运算，最终也是为 0。得证。

$$(2) \quad \nabla^2 r = \frac{2}{r} \quad (266)$$

证明：(a) 直角坐标下

(b) 球坐标下。由于 r 只是 r ； θ, φ 分量为 0，有

$$\nabla^2 r = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \cdot r = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} 2r = \frac{1}{r} \cdot 2 = \frac{2}{r} \quad (267)$$

得证。

0.11 微分方程

0.11.1 一阶线性微分方程

形如

$$y' + p(t)y = q(t) \quad (268)$$

的方程，称为一阶线性微分方程， $q(t)$ 称为自由项。一阶，指的是方程中关于 y 的导数是一阶导数。线性，指的是方程简化后的每一项关于 y, y' 的指数为 1。若 $q(t) = 0$ ，则原方程简化为

$$y' + p(t)y = 0 \quad (269)$$

称为一阶齐次线性微分方程。若 $q(t) \neq 0$ ，则原方程可进一步称为一阶非齐次线性微分方程。

1. 一阶齐次线性微分方程的通解 方程 $y' + p(t)y = 0$ 是变量可分离方程，其通解为

$$y = ce^{-\int p(t)dt} \quad (270)$$

其中 c 为任意常数。

2. 一阶非齐次线性微分方程的通解 首先写出对应的齐次方程的通解，即 (270) 式；其次将常数 c 改写为变量 t 的函数；于是，有

$$y = c(t)e^{-\int p(t)dt} \quad (271)$$

其一阶导为

$$y' = c'(t)e^{-\int p(t)dt} - c(t)e^{-\int p(t)dt} \cdot p(t)dt \quad (272)$$

将 y 和 y' 代入原方程，并整理，得

$$c'(t) = q(t)e^{-\int p(t)dt} \quad (273)$$

两边积分，得

$$c(t) = \int q(t)e^{\int p(t)dt} dt + C \quad (274)$$

于是，一阶非齐次线性微分方程的通解为

$$y = Ce^{-\int p(t)dt} + e^{-\int p(t)dt} \int q(t)e^{\int p(t)dt} dt \quad (275)$$

此公式是求非齐次线性微分方程的通解公式，它是由齐次线性方程的通解与非齐次线性方程的一个特解相加而成的。这也是线性微分方程解的一个性质。把齐次线性方程通解中的任意常数 c 变易为待定函数 $c(t)$ ，使其满足非齐次线性方程而求出的 $c(t)$ ，从而得到非齐次线性方程通解的方法称为“常数变易法”，是求解线性微分方程的一种常用的重要方法。

0.11.2 二阶常系数齐次线性方程

$$y'' + py' + qy = 0 \quad (276)$$

求解步骤：

1. 写出特征方程， $\lambda^2 + p\lambda + q = 0$ ，求出根 λ_1, λ_2 ；
2. 分析 λ_1, λ_2 ，然后按以下三种情况得出通解：
 - 当 λ_1, λ_2 为相异的实根，方程的通解为： $y = C_1 e^{\lambda_1 x} + C_2 e^{\lambda_2 x}$ ；
 - 当 $\lambda_1 = \lambda_2$ 时，方程的通解为： $y = (C_1 + C_2 x)e^{\lambda_1 x}$ ；
 - 当 $\lambda = \alpha \pm ik$ 时，方程的通解为： $y = e^{\alpha x}(C_1 \sin kx + C_2 \cos kx)$

特别的，当方程为： $y'' + k^2 y = 0$ ，即 $\lambda = \pm ik$ ，则解有三种等价形式，为

$$\begin{cases} y_1 = A \sin kx + B \cos kx \\ y_2 = C e^{ikx} + C' e^{-ikx} \\ y_3 = D \sin(kx + \delta) \end{cases} \quad \text{注意与第一种情况区别} \quad (277)$$

其中 $C_1, C_2, A, B, C, C', \delta$ 等均为常数。

证明：

(1) 将 $\sin kx = \frac{1}{2i}e^{ikx} - \frac{1}{2}e^{-ikx}$, $\cos kx = \frac{1}{2}e^{ikx} + \frac{1}{2i}e^{-ikx}$ 代入 y_1 得：

$$\begin{aligned} y_1 &= \frac{A}{2}e^{ikx} - \frac{A}{2}e^{-ikx} + \frac{B}{2i}e^{ikx} + \frac{B}{2i}e^{-ikx} \\ &= \left(\frac{A}{2} + \frac{B}{2i}\right)e^{ikx} + \left(\frac{B}{2i} - \frac{A}{2}\right)e^{-ikx} \\ &= C e^{ikx} + C' e^{-ikx} = y_2 \end{aligned} \quad (278)$$

即 y_1 与 y_2 等价。

(2)

$$\begin{aligned} y_3 &= D \sin(kx + \delta) = D \sin kx \cos \delta + D \cos kx \sin \delta \\ &= A \sin kx + B \cos kx = y_1 \end{aligned} \quad (279)$$

即 y_1 与 y_3 等价。

得证。

0.12 δ 函数

0.12.1 定义

Dirac 引入的 δ 函数的定义由下式给出

$$\delta(x) = \begin{cases} \infty, & x = 0; \\ 0, & x \neq 0. \end{cases} \quad (280)$$

除此之外, 更为重要的条件是

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1 \quad (281)$$

在数学上, δ 函数可以通过分布理论严格化, 它实际上是一个泛函。

0.12.2 δ 函数的性质

(1) δ 函数是偶函数, 有

$$\delta(-x) = \delta(x) \quad (282)$$

(2) 对于任何连续函数 $f(x)$, 有

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0) \quad (283)$$

(3) 对于任何连续函数 $f(x)$, 有

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-a) dx = f(a) \quad (284)$$

(4)

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x) \quad \longrightarrow \quad \delta(E) = \frac{1}{\hbar} \delta(\omega) \quad (285)$$

证明: 由 δ 函数是偶函数, 对于任何连续函数 $f(x)$, 有

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(ax) dx = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(|a|x) dx \quad (286)$$

令 $|a|x = x'$, 有

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(ax) dx = \frac{1}{|a|} \int_{-\infty}^{\infty} f\left(\frac{x'}{|a|}\right) \delta(x') dx' = \frac{1}{|a|} f(0) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \left(\frac{1}{|a|} \delta(x)\right) dx \quad (287)$$

即

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x) \quad (288)$$

得证。

(5) δ 函数是阶跃函数的导数

$$\delta(x) = \frac{d}{dx} \Theta(x) \quad (289)$$

0.12.3 各种表达式及其傅里叶变换

在实际计算中, 为了方便起见, δ 函数常常用某些函数的极限形式来表达。这里给出常用的几种表达式及其傅里叶变换。

$$(1) \quad \delta(x) = \begin{cases} \frac{1}{\epsilon} & \text{当 } 0 \leq x \leq \epsilon \text{ 时} \\ 0 & \text{其他} \end{cases}, \text{其中 } \epsilon \rightarrow +0 \text{ 是一个正无穷小量。} \quad (290)$$

$\delta(x)$ 的傅里叶变换为

$$\begin{aligned} F(\xi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) e^{i\xi x} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \int_0^{\epsilon} \frac{e^{i\xi x}}{\epsilon} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \frac{e^{i\xi x}}{i\xi \epsilon} \Big|_0^{\epsilon} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \frac{e^{i\xi \epsilon} - 1}{i\xi \epsilon} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \frac{(e^{i\xi \epsilon} - 1)'}{(i\xi \epsilon)'} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \frac{i\xi e^{i\xi \epsilon}}{i\xi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} e^{i\xi \epsilon} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \end{aligned} \quad (291)$$

$$(2) \quad \delta(x) = \begin{cases} \frac{1}{\epsilon} e^{-\frac{x}{\epsilon}} & \text{当 } x \geq 0 \text{ 时} \\ 0 & \text{当 } x < 0 \text{ 时} \end{cases}, \text{其中 } \epsilon \rightarrow +0 \text{ 是一个正无穷小量。} \quad (292)$$

$\delta(x)$ 的傅里叶变换为

$$\begin{aligned} F(\xi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) e^{i\xi x} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \int_0^{+\infty} \frac{e^{(-\frac{1}{\epsilon} + i\xi)x}}{\epsilon} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \frac{e^{(-\frac{1}{\epsilon} + i\xi)x}}{-1 + i\xi \epsilon} \Big|_0^{+\infty} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \frac{1}{1 - i\xi \epsilon} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \end{aligned} \quad (293)$$

$$(3) \quad \delta(x) = \frac{\epsilon}{\pi(x^2 + \epsilon^2)}, \text{其中 } \epsilon \rightarrow +0 \text{ 是一个正无穷小量。} \quad (294)$$

证明:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{\epsilon}{\pi(x^2 + \epsilon^2)} = \delta(x) \quad (295)$$

上式显然满足 δ 函数的定义。当 $x \neq 0$ 时, 上式趋向于零。而当 $x = 0$ 时, 上式为 ∞ 。且

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{x^2 + \epsilon^2} dx = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \arctan \frac{x}{\epsilon} \Big|_{-\infty}^{+\infty} = \frac{1}{\pi} [\arctan \infty - \arctan(-\infty)] = 1 \quad (296)$$

得证。

$\delta(x)$ 的傅里叶变换为

$$F(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) e^{i\xi x} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon e^{i\xi x}}{\pi(x^2 + \epsilon^2)} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} e^{-|\xi|\epsilon} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad (297)$$

$$(4) \quad \delta(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\epsilon}} e^{-\frac{x^2}{2\epsilon^2}}, \text{其中 } \epsilon \rightarrow +0 \text{ 是一个正无穷小量。} \quad (298)$$

证明:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{2\pi\epsilon}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\epsilon}\right) = \delta(x) \quad (299)$$

当 $\epsilon \rightarrow 0$ 时, 上式显然满足 δ 函数的定义, 且

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\epsilon}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\epsilon}\right) dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\epsilon}} \exp\left[-\left(\frac{x}{\sqrt{2\epsilon}}\right)^2\right] dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x'^2) dx' = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\pi} = 1 \end{aligned} \quad (300)$$

得证。

$\delta(x)$ 的傅里叶变换为

$$\begin{aligned}
 F(\xi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) e^{i\xi x} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{x^2}{2\epsilon^2} + i\xi x}}{\sqrt{2\pi\epsilon}} dx \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\epsilon}} e^{-\frac{\frac{x^2}{\epsilon^2} - 2i\xi x + (i\xi\epsilon)^2}{2} + \frac{(i\xi\epsilon)^2}{2}} dx \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} e^{-\frac{\xi^2\epsilon^2}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\frac{x}{\epsilon} - i\xi\epsilon)^2}{2}} d\left(\frac{x}{\epsilon} - i\xi\epsilon\right) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} e^{-\frac{\xi^2\epsilon^2}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}
 \end{aligned} \tag{301}$$

$$(5) \quad \delta(x) = \frac{\sin \alpha x}{\pi x}, \text{ 其中 } \alpha \rightarrow \infty. \tag{302}$$

证明:

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\sin \alpha x}{\pi x} = \delta(x) \tag{303}$$

当 $\alpha \rightarrow \infty$ 时, 上式满足 δ 函数的定义。但是为了证明它的积分等于 1, 需要做些准备工作。首先, 注意到积分公式

$$\int_0^{\infty} e^{-\gamma x} \cos \beta x dx = \frac{\gamma}{\beta^2 + \gamma^2}, \quad \gamma > 0 \tag{304}$$

将公式两边的变量 β 从 0 积分到 α , 等式左边, 有

$$\int_0^{\alpha} d\beta \left(\int_0^{\infty} e^{-\gamma x} \cos \beta x dx \right) = \int_0^{\infty} dx e^{-\gamma x} \left(\int_0^{\alpha} d\beta \cos \beta x \right) = \int_0^{\infty} dx e^{-\gamma x} \frac{\sin \alpha x}{x} \tag{305}$$

等式右边, 有

$$\int_0^{\alpha} d\beta \frac{\gamma}{\beta^2 + \gamma^2} = \arctan \frac{\alpha}{\gamma} \tag{306}$$

即

$$\int_0^{\infty} dx e^{-\gamma x} \frac{\sin \alpha x}{x} = \arctan \frac{\alpha}{\gamma} \tag{307}$$

等式两边取 $\gamma \rightarrow 0$, 有

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \int_0^{\infty} dx e^{-\gamma x} \frac{\sin \alpha x}{x} = \int_0^{\infty} dx \frac{\sin \alpha x}{x} = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \arctan \frac{\alpha}{\gamma} = \arctan \infty = \frac{\pi}{2} \tag{308}$$

于是, 有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin \alpha x}{\pi x} dx = 2 \int_0^{\infty} \frac{\sin \alpha x}{\pi x} dx = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\pi}{2} = 1 \tag{309}$$

得证。

$$(6) \quad \delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk \tag{310}$$

证明:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk &= \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-\alpha}^{\alpha} e^{ikx} dk = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \frac{e^{ikx}}{ix} \Big|_{-\alpha}^{\alpha} \\
 &= \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{e^{i\alpha x} - e^{-i\alpha x}}{2ix} = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin \alpha x}{x} = \delta(x)
 \end{aligned} \tag{311}$$

得证。

挖坑不少，保持警惕
欢迎提醒指正——冷轩

第一章 量子力学的背景

1.1 黑体辐射

记：关于黑体辐射这部分内容，顾樵的《量子力学 I》里面描述的不错。但是由于时间有限，这里就不细看了，pass，以后有时间可以参考写仔细些。

黑体：一个能全部吸收投射在它上面的辐射而无反射的物体。特点就是无反射，注意，自身也是有辐射的。黑体是一个“物理模型”，具有一些特别的电磁学和热力学特性：

- 黑体能够完全吸收外来的电磁波；
- 黑体不会反射电磁波；
- 黑体在任何高于绝对零度的情况下会辐射电磁波；
- 在相同温度下，黑体的辐射比其他任何物体都强。

简言之，黑体以最强的能力吸收和辐射电磁波，并处于吸收和辐射的热平衡。

黑体辐射的物理机制是：由于物体中含有电子、质子等带电粒子，只要物体温度高于绝对零度，这些粒子就有热振动。而带电粒子的振动则形成电偶极子¹，电偶极子会辐射电磁波（就像天线振子辐射电磁波一样）。而且带电粒子的温度越高，振动速度越快，辐射强度越高。可见黑体辐射与辐射体的温度有关，因此黑体辐射也常称为热辐射。另外，带电粒子的能量服从玻耳兹曼分布，它们所具有的能量是连续变化的。而粒子振动的幅度与取向也是连续变化的，因此黑体辐射呈现连续谱分布。

黑体辐射能量分布曲线是能量密度（单位体积的能量）与波长或频率的曲线。

1.1.1 瑞利—金斯定律

黑体辐射的平衡状态是内部发射的能量等于吸收的能量，即等效于无能量的散发。这时空腔内的电磁波均为驻波，如果不是驻波就会在金属表面振动从而带动原子振动，能量损失。于是假想黑体，如下图所示，

根据驻波特性，（1）振动的距离为半波长的整数倍；（2）有结点，两头在内壁上。波阵面在 x, y, z 上²，有

$$\frac{\lambda_x}{2} \cos \alpha = \frac{\lambda}{2} \implies \frac{\cos \alpha}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_x} \quad (1.1)$$

$$\frac{\lambda_y}{2} \cos \beta = \frac{\lambda}{2} \implies \frac{\cos \beta}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_y} \quad (1.2)$$

$$\frac{\lambda_z}{2} \cos \gamma = \frac{\lambda}{2} \implies \frac{\cos \gamma}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_z} \quad (1.3)$$

结合

$$n_x \lambda_x = 2a \quad n_y \lambda_y = 2a \quad n_z \lambda_z = 2a \quad (1.4)$$

¹电磁学告诉我们带电粒子的加速运动会辐射电磁波

²见《光学》P₉₁。注：波阵面固定，选一个观察方向。在该方向上，两波阵面间的最小距离为空间周期，其倒数即为空频。

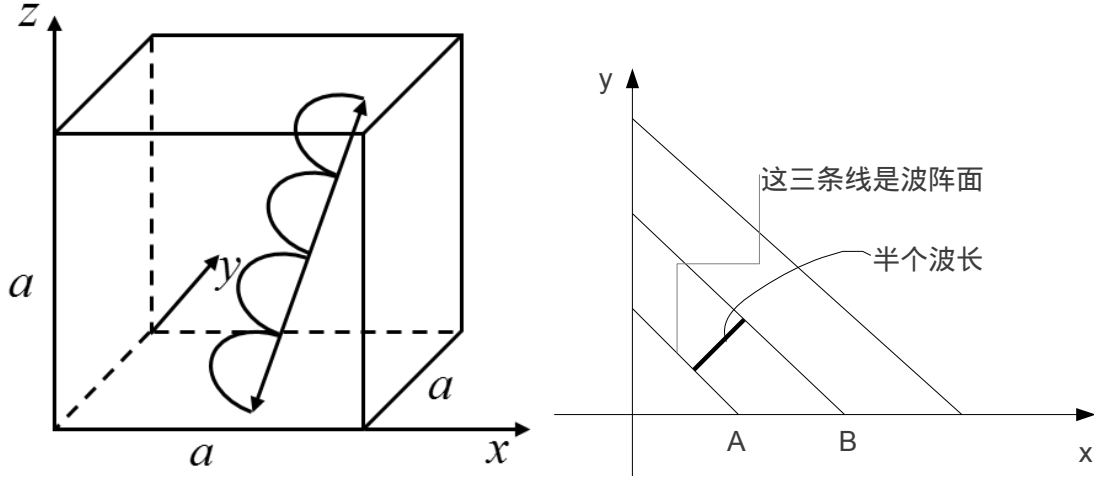


图 1.1: (左) 假想黑体为方形空腔, 内部光场为驻波; (右) 从 x 方向看 A 、 B 两点的距离是波阵面的半个周期, $AB = \frac{\lambda_x}{2}$, $\frac{\lambda_x}{2} \cos \alpha = \frac{\lambda}{2}$ 。

得

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{n_x^2}{(2a)^2} + \frac{n_y^2}{(2a)^2} + \frac{n_z^2}{(2a)^2} \quad \left(\frac{2a}{\lambda}\right)^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \quad (1.5)$$

最后得

$$\lambda = \frac{2a}{\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}} \quad (1.6)$$

其中 n_x, n_y, n_z 为正整数。

我们现在要考虑的是在 λ 到 $\lambda + d\lambda$ 内单位体积的能量是多少或者说黑体腔内能量是多少。根据能量均分定理每个波长分到 kT 的能量, 其中 k 为玻尔兹曼常数。所以现在的问题归结于在 λ 到 $\lambda + d\lambda$ 内有多少个波长或是求波长的个数。由 (1.6) 式可以看出, 一组 (n_x, n_y, n_z) 对应着一个波长。令

$$n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \quad (1.7)$$

把这个放到直角坐标系来看, 求 λ 到 $\lambda + d\lambda$ 内波长个数就是求 n 到 $n + dn$ 中有多少个点, 即: 一个半径为 n 厚度为 dn 的 $\frac{1}{8}$ 球壳内有多少点。

分析一个立方体, 有 8 个点, 每个立方体的顶点被 8 个立方体共用, 也就是说一个立方体内相当于只有一个点。这样又将求点的个数等效于求体积, 即, 波个数为

$$\frac{1}{8} \cdot 4\pi n^2 \cdot dn \quad (1.8)$$

考虑到电磁波是两个互相垂直振动, 要乘以 2。于是, 有

$$2 \cdot \frac{1}{8} \cdot 4\pi n^2 \cdot dn \quad (1.9)$$

利用光速公式

$$\frac{c}{\nu} = \lambda = \frac{2a}{n} \implies n = \frac{2a\nu}{c} \implies dn = \frac{2a}{c} d\nu \quad (1.10)$$

设 $\rho(\nu)$ 为能量密度, 则频率 $d\nu$ 内单位体积能量为

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{2 \cdot \frac{1}{8} \cdot 4\pi \left(\frac{2a\nu}{c}\right)^2 \cdot \frac{2a}{c} d\nu}{a^3} kT = \frac{8\pi k}{c^3} \nu^2 T d\nu \quad (1.11)$$

这就是瑞利—金斯定律, 它在低频区 (红外区) 与实验数据符合的很好, 但是, 在高频区 (紫外区) 与实验有着显著的差异。当 $\nu \rightarrow \infty$ 的时候, 能量密度 $\rho(\nu)$ 实际上是发散的。

1.1.2 普朗克辐射定律

为了解决瑞利—金斯定律与实验的差异，马克斯 * 普朗克在 1900 年建议，辐射场的每个模式只能以分立的能量 $qh\nu$ 来发射或吸收能量，即最小能量量子 $h\nu$ 的整数 q 倍。这些能量量子被称为光子。可以用实验来确定普朗克常数 h 。因此，带有 q 个光子的模式就包含能量 $qh\nu$ 。

在热平衡时，总能量在不同模式中的分布决定于麦克斯韦—玻尔兹曼分布，因此，一个模式中包含能量 $qh\nu$ 的几率 $p(q)$ 就是

$$p(q) = (1/Z)e^{-qh\nu/kT} \quad (1.12)$$

其中， k 是玻尔兹曼常数，而

$$Z = \sum_{q=0}^{\infty} e^{-qh\nu/kT} \quad (1.13)$$

是对所有包含 q 个光子 $h\nu$ 的模式求和得到的配分函数。 Z 是归一化因子，它使得 $\sum p(q) = 1$ 。

每个模式的平均能量为

$$\bar{W} = \sum_{q=0}^{\infty} p(q)qh\nu = \frac{1}{Z} \sum_{q=0}^{\infty} qh\nu e^{-qh\nu/kT} = \frac{\sum qh\nu e^{-qh\nu/kT}}{\sum e^{-qh\nu/kT}} \quad (1.14)$$

计算这个求和，可以得到

$$\bar{W} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (1.15)$$

在 ν 到 $\nu + d\nu$ 的频率区间内，热辐射场的能量密度 $\rho(\nu)d\nu$ 等于 $d\nu$ 区间内的模式数目 $n(\nu)d\nu$ 乘以每个模式的平均能量 $\bar{W}$ 。于是

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \quad (1.16)$$

这就是著名的普朗克辐射定律，它语言的热辐射谱能量密度与实验完全复合。

不同温度下的能量谱密度分布图 $\rho(\nu)$ ，缺图！

1.2 基本实验

1.2.1 康普顿散射实验

康普顿效应也可以称为康普顿散射。

【缺图！】

x 射线入射石蜡。

近似：1、在碰前电子速度很小，近似为静止；2、电子在原子中的束缚能相对于 x 射线中的光子能量很小，视为自由电子。

$$\begin{cases} \text{能量守恒: } h\nu + mc^2 - h\nu' = E_e \\ \text{动量守恒: } \vec{p} - \vec{p}' = \vec{p}_e \end{cases} \quad (1.17)$$

将上式代入相对论中能量动量关系

$$\frac{E_e^2}{c^2} - p_e^2 = m^2 c^2 \quad (1.18)$$

得

$$\frac{1}{c^2}(h\nu + mc^2 - h\nu')^2 - (\vec{p} - \vec{p}')^2 = \frac{E_e^2}{c^2} - p_e^2 = m^2 c^2 \quad (1.19)$$

对于光子，有 $p = \frac{h\nu}{c}$ 、 $p' = \frac{h\nu'}{c}$ ，代入上式，并展开移项，有

$$(p - p' + mc)^2 - (\vec{p} - \vec{p}')^2 = m^2 c^2 \quad (1.20)$$

$$(p - p')^2 + 2(p - p')mc + m^2 c^2 - (p^2 + p'^2 - 2pp' \cos \theta) = m^2 c^2 \quad (1.21)$$

$$(p^2 + p'^2 - 2pp') + 2(p - p')mc - (p^2 + p'^2 - 2pp' \cos \theta) = 0 \quad (1.22)$$

$$-pp' + (p - p')mc + pp' \cos \theta = 0 \quad (1.23)$$

$$(-p - mc + p \cos \theta)p' = -pmc \quad (1.24)$$

$$p' = \frac{pmc}{mc + p(1 - \cos \theta)}, \quad \frac{h}{c}\nu' = \frac{\frac{h}{c}\nu}{1 + \frac{h\nu}{mc^2}(1 - \cos \theta)} \quad (1.25)$$

得到

$$\nu' = \frac{\nu}{1 + \frac{h\nu}{mc^2}(1 - \cos \theta)} \quad (1.26)$$

利用 $\lambda = \frac{c}{\nu}$ 、 $\lambda' = \frac{c}{\nu'}$ ，有

$$\frac{1}{\nu'} = \frac{1}{\nu} \left[1 + \frac{h\nu}{mc^2}(1 - \cos \theta) \right] \quad (1.27)$$

即

$$\lambda' = \lambda + \frac{h}{mc}(1 - \cos \theta) \quad (1.28)$$

令 $\lambda_c = \frac{h}{mc} = 2.43 \times 10^{-2} \text{Å}$ (电子的康普顿波长)，则

$$\lambda' = \lambda + \lambda_c(1 - \cos \theta) \quad (1.29)$$

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \lambda_c(1 - \cos \theta) \quad (1.30)$$

现象：波长随散射角的增加而增大。结论：1、光具有粒子性；2、电子束缚能 $\ll$ 光子的能量

1.2.2 卢瑟福 α 粒子散射实验

装置：缺图

现象：大多数粒子直接通过，或只发生小角度偏转，有约 $\frac{1}{8000}$ 的 α 粒子发生 90 度，甚至 180 度的偏转。

结论：证明了卢瑟福核式结构

1.2.3 Davisson-Germer 电子衍射实验

把电子注正入射到镍单晶上，观察散射电子束的强度和散射角之间关系

装置：缺图

现象：散射电子束的强度随散射角 θ 而改变，当 θ 取某些确定值时，强度有最大值。

衍射最大值公式： $n\lambda = d \sin \theta$ ， n 衍射最大值的序数， λ 衍射射线的波长， d 晶体平面栅常数。

结论：电子具有波动性。

1.2.4 斯特恩—革拉赫实验

装置：

现象：

结论：氢原子有磁矩，原子的磁矩在磁场中只有两种取向，即：原子磁矩是空间量子化的。

1.3 光量子论及物质波

1.3.1 普朗克的假设

普朗克假设：对于一定频率 ν 的电磁辐射，物体只能以 $h\nu$ 为单位吸收或发射它， h 为一个普适量（后来人们称之为普朗克常量）；即，吸收或发射电磁辐射只能以“量子”方式进行，每个“量子”的能量为

$$\varepsilon = h\nu \quad (1.31)$$

1.3.2 爱因斯坦的推广——光量子

光量子：辐射场由光量子组成，每一个光量子的能量与辐射场的频率的关系为

$$E = h\nu \quad (1.32)$$

可以看出这个能量是总能量，具有的能量。根据狭义相对论以及光子以光速 c 运动，有

$$E = mc^2 = pc \quad \Rightarrow \quad h\nu = pc \quad \Rightarrow \quad p = \frac{h}{\frac{c}{\nu}} \quad \Rightarrow \quad p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.33)$$

$$\begin{cases} \text{速度：单位时间内走的长度} \\ \text{频率：单位时间内周期的个数} \end{cases} \Rightarrow \lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1.34)$$

1.3.3 德布罗意的进一步推广——物质波

物质波

$$\begin{cases} \nu = \frac{E}{h} \\ \lambda = \frac{h}{p} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} E = h\nu \\ p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \end{cases} \quad (k = \frac{2\pi}{\lambda}) \quad (1.35)$$

1.4 玻尔原子模型

1.4.1 玻尔的假设

- **定态假设**：电子在特定的轨道不辐射电磁波
- **频率条件**：只有当电子从 E_i 轨道跃迁到低能级 E_f 轨道才发生辐射，辐射的能量为

$$\nu = \frac{(E_i - E_f)}{h} \quad (1.36)$$

- **角动量量子化**：处于特定轨道电子的角动量为

$$L = n\hbar = mvr, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (1.37)$$

1.4.2 玻尔的氢原子

经典力学结合他的假设。角动量量子化

$$L = mvr = n\hbar \Rightarrow v = n \frac{\hbar}{mr} \quad (1.38)$$

匀速圆周运动

$$F = ma \quad (\text{库伦力} = \text{向心力}) \Rightarrow \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow \begin{cases} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m}{r} n^2 \frac{\hbar^2}{m^2 r^2} \\ \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \end{cases} \quad (1.39)$$

$$r_n = n^2 \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m} = n^2 a_0 \quad (a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m}) \quad (1.40)$$

其中 a_0 为氢原子最小半径，第一玻尔半径， $a_0 = r_1 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m} \approx 0.053 \text{ nm}$ 。转动角动量量子化同时意味了，1、电子轨道半径的量子化；2、能量的量子化（或“不连续的变化”）。

根据，总能量 = 动能 + 势能，有

$$E_{total} = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.41)$$

$$E_{total} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \Rightarrow E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} \quad (1.42)$$

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2} \quad (r_n = n^2 a_0) \\ &= -\frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m}) \end{aligned}$$

$$= -\frac{E_0}{n^2} \quad (E_0 = \frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^2}) \quad (1.43)$$

1.5 玻尔—索末菲量子化条件

玻尔角动量量子化条件仅适用于圆形轨道，索末菲把玻尔量子化条件 $L = mvr = n\hbar$ ，推广为

$$\oint p dq = nh \quad (1.44)$$

注意这里是 h 。其中 p 、 q 是一对共轭的正则坐标与正则动量，闭合回路积分代表**对周期运动积分一个周期**，但有时这样做会求出很荒谬的结果。

挖坑不少，保持警惕
欢迎提醒指正——冷轩

挖坑不少，保持警惕
欢迎提醒指正——冷轩

第二章 波动力学

2.1 薛定鄂方程

1925年在瑞士，薛定鄂的老师德拜让薛定鄂作一个关于德布罗意波的学术报告。之后，德拜提醒薛定鄂：“You speak about waves, but where is the wave equation?” 受此启发和激励，薛定鄂努力钻研，几个月后就拿出了一个波动方程。

薛定鄂方程不是推导出来的，它是物理的直觉“构造”出来的。它的正确性是由它所语言的结论和实验相符合来验证的。而构造薛定鄂方程的直接依据毫无疑问的是德布罗意的物质波理论和微观粒子的波动性实验。

2.1.1 自由粒子的波函数

自由粒子的波函数是最简单的量子体系的波函数。将光波双缝衍射实验和电子双缝衍射实验作对比，自由粒子的波应为平面波。经典的沿任意方向传播的平面波为

$$\varepsilon(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.1)$$

利用粒子的波粒二象性

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad \omega = \frac{E}{\hbar} \quad \vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar} \quad (2.2)$$

于是自由粒子的波函数可以写成

$$\psi(\vec{r}, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)} \quad (2.3)$$

2.1.2 薛定鄂方程的构建

从自由粒子的波函数出发

$$\psi(\vec{r}, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)} \quad (2.4)$$

两边对时间求偏导，有

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = A e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)} \cdot \left(-E \frac{i}{\hbar} \right) \quad (2.5)$$

即

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \psi \quad (2.6)$$

两边对坐标求二次偏导，其中

$$\vec{p} = p_x \vec{i} + p_y \vec{j} + p_z \vec{k} \quad \vec{r} = x \vec{i} + y \vec{j} + z \vec{k} \quad \vec{p} \cdot \vec{r} = p_x x + p_y y + p_z z \quad (2.7)$$

有

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = A e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z - Et)} \cdot \frac{i}{\hbar} p_x \psi \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = A e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z - Et)} \cdot \frac{i^2}{\hbar^2} p_x^2 \psi = -\frac{p_x^2}{\hbar^2} \psi \quad (2.9)$$

同理，有

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = -\frac{p_y^2}{\hbar^2} \psi \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{p_z^2}{\hbar^2} \psi \quad (2.10)$$

对 x 、 y 和 z 各分量，左右两边相加，有

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{p_x^2}{\hbar^2} \psi - \frac{p_y^2}{\hbar^2} \psi - \frac{p_z^2}{\hbar^2} \psi \quad (2.11)$$

即

$$\nabla^2 \psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi \quad (2.12)$$

利用自由粒子的能量和动量的关系

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (2.13)$$

将 (2.6) 式移项，即 $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E\psi$ ，并结合上式，有

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{p^2}{2m} \psi = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{p^2}{\hbar^2} \psi \quad (2.14)$$

将 (2.12) 代入上式右边，得

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

设粒子在力场中存在势能， $V(\vec{r})$ ，于是

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (2.16)$$

则

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\vec{r})\psi \quad (2.17)$$

这个方程就是微观粒子的波动方程，称为薛定鄂方程。它描述的是质量为 m 的粒子在势场 $V(\vec{r})$ 中的状态随空间—时间的变化。

2.1.3 薛定鄂方程的讨论

(1) 薛定鄂方程是量子力学的基本假设之一

薛定鄂方程只是利用自由粒子波函数构造出来的，并直接推广到存在势场的情况，而不是从现有的经典物理学理论推导出来的。¹薛定鄂方程反应的是微观系统的状态随时间变化的规律(运动规律)，它的正确性是由它所预言的结论与实验相符合来验证的。

薛定鄂方程适用于粒子有自旋或无自旋以及单粒子或多粒子等所有情况。当单粒子有自旋时，波矢量和哈密顿量分别是位置空间和自旋空间二者的直积空间中的矢量和算符；当系统是多粒子系统时，则是多个单粒子空间的直积空间中的矢量和算符。系统的运动方程取决于系统本身的情况和外部环境，而外部环境通常是电磁场和各种模型中的势场。当系统的空间尺度不大时，外加的宏观电磁场可以看成均匀的，但可随时间变化，哈密顿中的明显含时因素几乎全部出自外电磁场的变化。

(2) 量子力学态叠加原理的引出

薛定鄂方程是一个线性偏微分方程，因此满足叠加原理。这意味着，如果 ψ_1 和 ψ_2 是体系

¹这跟经典物理学中 $F = ma$ 也不是推导得出，是从实验得出一样。

的可能状态，则它们的线性组合

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (c_1, c_2 \text{ 是复数}) \quad (2.18)$$

也是体系的一个可能状态，这就是量子力学的态叠加原理。

2.2 波函数

2.2.1 波函数的统计诠释

波函数 $\psi(\vec{r}, t)$ 的物理意义是什么？围绕这个问题，历史上曾有两种不同的观点。薛定谔认为：“波函数”就是通常意义上的经典波。以玻尔为首的哥本哈根学派则有完全不同的解释，他们认为：“波函数”表征“概率波”。经过多年的深入探讨，概率波观点逐步被普遍接受。而最充分、最细致、最客观地论述波函数统计解释的是德国科学家玻恩，终于在概率波概率提出 28 年后 1954 年获得了诺贝尔物理学奖。玻恩 (Born) 的统计诠释是：波函数在某一时刻在空间中某一点的强度 (振幅绝对值的平方) 与在这一点中找到粒子的概率成正比。换句话说，波函数的强度 $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ 表示任意 t 时刻粒子在空间 $\vec{r}$ 处的单位体积中出现的概率。

2.2.2 概率流守恒定律

与牛顿方程不同，概率流守恒定律自动地包含在薛定谔方程之中。量子力学中，由于波函数 ψ 的统计解释， $\rho(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)$ 代表 t 时刻在 $\vec{r}$ 处的概率密度，由薛定谔方程出发，可导出概率流守恒定律。

概率密度随时间的变化率为

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \quad (2.19)$$

由薛定谔方程， $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + U(\vec{r})\psi$ ，有

$$\begin{cases} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 \psi + \frac{1}{i\hbar} U(\vec{r})\psi \\ \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 \psi^* - \frac{1}{i\hbar} U(\vec{r})\psi^* \end{cases} \quad (2.20)$$

代入 (2.19) 式，得

$$\begin{cases} \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} = \psi^* \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 \psi + \psi^* \frac{1}{i\hbar} U(\vec{r})\psi \\ \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi = -\psi \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 \psi^* - \frac{1}{i\hbar} U(\vec{r})\psi^* \psi \end{cases} \quad (2.21)$$

于是，有

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) = \frac{i\hbar}{2m} \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (2.22)$$

令

$$\vec{J} = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) = \frac{i\hbar}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) \quad (2.23)$$

称其为概率流密度。于是有

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0 \quad (2.24)$$

这就是概率流守恒定律。在量子力学中，概率流守恒是波函数统计解释和薛定谔方程的推论。概率流守恒定律表明：在非相对论量子力学中，一般说来，粒子既不能产生，也不会湮灭。体系的总粒子数守恒。粒子必然会在全空间出现。这是个必然事件，概率为 1。（很好理解！）

2.2.3 波函数的归一化

波函数的统计解释告诉我们： $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ 是 t 时刻在点 $\vec{r}$ 找到粒子的概率密度。所以 $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ 的全空间积分必须为 1，即

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = 1 \quad (2.25)$$

这很好理解，既然粒子存在于空间中，在整个空间找到它的概率当然是 100%，即等于 1，数学表述就是上式了。如果 $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = A$ ， A 是常数，我们可以令 $\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{A}} \psi(\vec{r}, t)$ ，因为 ψ 乘以一个常数仍是薛定谔方程的解，这就是归一化过程。 A 被称为归一化常数（normalization constant）。

可见这里的概率分布是相对概率分布， $\psi(\vec{r})$ 与 $C\psi(\vec{r})$ （ C 为常数）所描述的相对概率分布是完全相同的。例如，在空间点 $\vec{r}_1$ 与点 $\vec{r}_2$ 的相对概率，波函数为 $C\psi(\vec{r})$ 情况下，是

$$\frac{|C\psi(\vec{r}_1)|^2}{|C\psi(\vec{r}_2)|^2} = \frac{|\psi(\vec{r}_1)|^2}{|\psi(\vec{r}_2)|^2} \quad (2.26)$$

与波函数为 $\psi(\vec{r})$ 情况下的相对概率完全相同。即 $C\psi(\vec{r})$ 与 $\psi(\vec{r})$ 所描述的概率波是完全一样的。所以，波函数由一个常数因子的不定性，在这一点上，概率波与经典波（声波、水波、弹性波等）有本质的差别。经典波的波幅若增加一倍，则相应的波动的能量将为原来的 4 倍，因此代表了完全不同的波动状态。这一点是概率波与经典波的原则性区别。概率波有归一化的概念，而经典波则根本谈不上什么“归一化”。由于是相对概率，波函数的归一化与否，并不涉及概率分布的变化。

归一化条件表明波函数 $\psi(x, t)$ 是平方可积函数，即 $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx$ 是有限的，这就要求波函数满足

$$\text{当 } x \rightarrow \pm\infty \text{ 时, } \psi(x, t) \rightarrow 0 \quad (2.27)$$

2.2.4 波函数的归一化不随时间改变

假设在 $t = 0$ 时刻我们对波函数归一化了。那么之后随着时间的推进、波函数的演化，波函数将保持是归一化的。因为在之后的时刻波函数如果不是归一化的，我们对其再次归一化又会得到一个归一化系数，也就是说归一化系数是时间 t 的函数，这样就不是薛定谔方程的解了。波函数的归一化不随时间改变表述为数学形式就是

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = 0 \quad (2.28)$$

如何证明呢？

(1) 从物理的观点来看，波函数的归一化不随时间改变应该说是玻恩统计诠释的内在要求。波函数的统计诠释告诉我们： $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ 是 t 时刻在点 $\vec{r}$ 找到粒子的概率密度。所以 $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ 的

全空间积分必须为 1，即满足归一化条件 $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = 1$ ，这里隐藏的条件是时时刻刻必须满足归一化条件。否则波函数统计解释就无意义了，因为一旦某时刻不能归一化为 1 了，这表明这时刻有一定的概率全空间找不到这个粒子，这与这个粒子存在于这个空间中的事实不符。也就是说波函数的归一化 $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r}$ 必须与时间无关，即

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = \text{常数 (与时间无关)} \quad \text{或} \quad \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = 0 \quad (2.29)$$

$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx$ 与时间无关，也就是说如果在 $t = 0$ 时刻波函数 ψ 是归一化的，则在之后的时间里都是归一化的。

(2) 从数学的观点来看，可以直接利用薛定谔方程从数学上证明。为了简便，考虑一维情形，有

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 0 \quad (2.30)$$

证明：把对时间的微分写入到积分中

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial t} |\psi(x, t)|^2 dx \quad (2.31)$$

等号左边， $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx$ 是仅关于时间 t 的函数（变量 x 被积掉了），所以用全微分 $\frac{d}{dt}$ 。等号右边， $|\psi(x, t)|^2$ 是关于 x, t 的多元函数，所以用偏微分 $\frac{\partial}{\partial x}$ ，且有

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(x, t)|^2 = \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \quad (2.32)$$

由薛定谔方程， $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V\psi$ ，可以得到

$$\begin{cases} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{i\hbar} V\psi \\ \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} - \frac{1}{i\hbar} V\psi^* \end{cases} \quad \begin{cases} \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} = \psi^* \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \psi^* \frac{1}{i\hbar} V\psi \\ \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi = -\psi \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} - \frac{1}{i\hbar} V\psi^* \psi \end{cases} \quad (2.33)$$

代入 (2.32) 式，有

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} |\psi(x, t)|^2 &= \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \psi \right) = \frac{i\hbar}{2m} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \psi - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right) \right] \end{aligned} \quad (2.34)$$

对其积分，得

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial t} |\psi(x, t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right) \right] dx = \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right) \bigg|_{x=-\infty}^{x=+\infty} = 0 \quad (2.35)$$

ψ 是 x, t 的函数，这里将 $\psi(x, t)$ 缩写为 ψ 。像通常的定积分一样，将 $x = +\infty$ 、 $x = -\infty$ 代入，由于 $\psi^*(x = \pm\infty) = 0$ 、 $\psi(x = \pm\infty) = 0$ ，这是因为波函数在无限远处为 0，所以 $\frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right) \bigg|_{x=-\infty}^{x=+\infty} = 0$ 。这里主要是 $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ 有些别扭，但这不影响，也说明下，是指的

是函数 $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ 在 $x = +\infty$ 的值， $\frac{\partial \psi}{\partial x} \big|_{x=+\infty}$ 。
得证。

(3) 薛定谔方程为波函数归一化条件提供了必要的理论基础。更一般性的证明可以通过概率流守恒得到。

证明：利用概率流守恒定律，有

$$\int_V \frac{\partial \omega}{\partial t} d\vec{r} = \frac{d}{dt} \int_V \omega d\vec{r} = - \int_V \nabla \cdot \vec{J} d\vec{r} = - \oint_S \vec{J} \cdot d\vec{S} \quad (2.36)$$

当体积 $V \rightarrow \infty$ ，即拓广到全空间后，对于任何满足平方可积条件的波函数，当 $r \rightarrow \infty$ 时， $\psi \rightarrow 0$ 时， $\psi \rightarrow 0$ 至少应比 $r^{-\frac{3}{2}}$ 快，有：（这段没看懂）

$$\oint_S \vec{J} \cdot d\vec{S} = \frac{i\hbar}{2m} \oint_S (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) \cdot d\vec{S} = 0 \quad (2.37)$$

于是，有

$$\frac{d}{dt} \int_{\infty} \omega d\vec{r} = \frac{d}{dt} \int_{\infty} |\psi|^2 d\vec{r} = 0 \quad (2.38)$$

即 $\int_{\infty} \psi^* \psi d\vec{r}$ 是个与 t 无关的常数，从而保证了归一化条件。

得证。

(4) 特殊情形，如果 ψ_1 与 ψ_2 是薛定谔方程的两个解，则 $\int \psi_1^*(\vec{r}, t) \psi_2(\vec{r}, t) d^3x$ 与时间无关。

证明：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi_1^* \psi_2) = \psi_2 \frac{\partial \psi_1^*}{\partial t} + \psi_1^* \frac{\partial \psi_2}{\partial t} \quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi \quad (2.39)$$

$$\frac{\partial \psi_1^*}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi_1^* \quad \psi_2 \frac{\partial \psi_1^*}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \psi_2 \nabla^2 \psi_1^* - \frac{1}{i\hbar} V(r) \psi_2 \psi_1^* \quad (2.40)$$

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi_2 \quad \psi_1^* \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \psi_1^* \nabla^2 \psi_2 + \frac{1}{i\hbar} V(r) \psi_1^* \psi_2 \quad (2.41)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi_1^* \psi_2) = \frac{1}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} (\psi_2 \nabla^2 \psi_1^* - \psi_1^* \nabla^2 \psi_2) = \frac{1}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot (\psi_2 \nabla \psi_1^* - \psi_1^* \nabla \psi_2) \quad (2.42)$$

全空间积分

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int \psi_1^* \psi_2 d^3x &= \frac{1}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \int \nabla \cdot (\psi_2 \nabla \psi_1^* - \psi_1^* \nabla \psi_2) d^3x \\ &= \frac{1}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \oint d\vec{S} \cdot (\psi_2 \nabla \psi_1^* - \psi_1^* \nabla \psi_2) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.43)$$

得证。

2.2.5 波函数的性质

由于概率密度和概率流密度应当连续，所以波函数 ψ 在其变量变化的全部区域内必须是有限的和连续的。此外，由于 $\rho \equiv |\psi|^2$ 表示粒子出现的概率，它应是坐标和时间的单值函数，这样才能使粒子的概率在时空点 (x, t) 取单一确定值。综上所述，波函数在其变量变化的全部区域内必须满足三个条件：**单值性**、**有限性**和**连续性**。这三个条件称为波函数的标准条件。它们在求解具体的量子力学问题中扮演了非常重要的角色。

2.3 定态薛定鄂方程

薛定鄂方程描述的是量子系统的态随时间的演化

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \quad (2.44)$$

其中 $\hat{H}$ 是系统的哈密顿量算符，是动能和势能之和。对一个粒子，其表达式为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \quad (2.45)$$

当系统的势函数是不随时间变化的，即势函数与时间无关， $V = V(\vec{r})$ 。此时系统哈密顿量也是与时间无关的， $\hat{H} = \hat{H}(\vec{r})$ ，则这类薛定鄂方程称为不含时薛定鄂方程，可以用分离变量法来求解。波函数可以表示为

$$\psi(\vec{r}, t) = U(t) \phi(\vec{r}) \quad (2.46)$$

代入薛定鄂方程有

$$i\hbar \phi(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial t} U(t) = U(t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}) \quad (2.47)$$

移项，有

$$i\hbar \frac{1}{U(t)} \frac{\partial}{\partial t} U(t) = \frac{1}{\phi(\vec{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}) \quad (2.48)$$

注意这个等式的左边只是时间 t 的函数，右边只是位置 $\vec{r}$ 的函数，而 t 和 $\vec{r}$ 是相互独立的变量，所以只有当两边等于同一常量时，等式才能被满足。用 E 来表示这个常量，选字母 E 表示常量是有深意的，因为推导最后会发现，这刚好是能量。

等式 (2.48) 右边等于常数 E ，得到波函数的空间部分的方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}) = E \phi(\vec{r}) \quad (2.49)$$

即

$$\hat{H} \phi(\vec{r}) = E \phi(\vec{r}) \quad (2.50)$$

写成狄拉克符号形式为

$$\hat{H} |\phi\rangle = E |\phi\rangle \quad (2.51)$$

这个方程被称为定态薛定鄂方程，它是不含时薛定鄂方程的空间部分。实际上就是不含时哈密顿量算符 $\hat{H}$ 的本征方程，也叫能量本征方程， $\phi(\vec{r})$ 是本征函数或者说是本征态， E 是本征值也就是能量，因为

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \langle \phi | E | \phi \rangle = E \langle \phi | \phi \rangle = E \quad (2.52)$$

对于本征方程，将在后续内容中详细讨论。 $\psi(\vec{r})$ 也被称为定态波函数，它所描述的状态称为定态。至于为什么叫“定态”也在后续有详细讨论。

现在考虑等式 (2.48) 左边等于常数 E ，得到波函数的时间部分的方程

$$i\hbar \frac{1}{U(t)} \frac{\partial U(t)}{\partial t} = E \quad (2.53)$$

解得

$$U(t) = ce^{-\frac{i}{\hbar} Et} \quad (2.54)$$

把常数 c 合并到波函数的空间部分 $\phi(\vec{r})$ 中去, 则波函数的时间部分表示为

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (2.55)$$

于是不含时薛定鄂方程的一般解表示为

$$\psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \quad (2.56)$$

一般来说, 能量本征方程有一系列 (离散的) 甚至无穷多个 (连续的) 本征值。用 E_n 表示系统能量算符 $\hat{H}$ 的第 n 个本征值, $\phi_n(\vec{r})$ 是与 E_n 相应的本征函数, 则不含时薛定鄂方程的解进一步表示为

$$\psi_n(\vec{r}, t) = \phi_n(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right) \quad (2.57)$$

鉴于该波函数的空间部分 $\phi_n(\vec{r})$ 是哈密顿量算符 $\hat{H}$ 的本征函数, 也将上式称为不含时薛定鄂方程的本征解。则不含时薛定鄂方程的一般解 $\psi(\vec{r}, t)$ 都可以由本征解线性组合表示

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \phi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \quad (2.58)$$

式中 c_n 是常系数通常是复数, 表示波的振幅。

对于含时薛定鄂方程

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(x, t)\rangle = H(x, t) |\psi(x, t)\rangle \quad (2.59)$$

是很难解的。采用标准方法, 一般只能求解 3 到 5 个自由度。用精巧的方法也最多到 15 个自由度, 而且每个自由度的基矢很小。

2.3.1 本征解的性质

(1) 本征解的时间依赖性表现为 $\exp(-i\omega_n t) = \cos(\omega_n t) - i \sin(\omega_n t)$ ($\omega_n = E_n/\hbar$), 它呈现正弦波 $\sin(\omega_n t)$ 和余弦波 $\cos(\omega_n t)$ 的形式。可见薛定鄂方程具有波动方程的特征。

(2) 由本征解必须服从归一化条件

$$\int |\psi_n(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = \int |\psi_n(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1 \quad (2.60)$$

可以确定 E_n 是实数。将本征解中 E_n 改写为 $E_n = E_0 + iE_1$ 的形式 (E_0 、 E_1 均为实数), 有

$$\int \left| \psi_n(\vec{r}) \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_0 + iE_1)t\right] \right|^2 d\vec{r} = \exp\left(2\frac{E_1}{\hbar}t\right) \int |\psi_n(\vec{r})|^2 d\vec{r} \quad (2.61)$$

为了使上式在任何时刻 t 都满足归一化条件, 必须有 $E_1 = 0$ 。

(3) 尽管本征解明显依赖于时间 t , 但是概率密度

$$|\psi_n(\vec{r}, t)|^2 = \left| \psi_n(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right) \right|^2 = |\psi_n(\vec{r})|^2 \quad (2.62)$$

却在时间演化中保持不变。而任意力学量 Q 在本征解所描述的态中的期望值为

$$\begin{aligned} \langle Q \rangle &= \int \psi_n^*(\vec{r}) \exp\left(\frac{i}{\hbar}E_n t\right) \hat{Q} \psi_n(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right) d\vec{r} \\ &= \int \psi_n^*(\vec{r}) \hat{Q} \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.63)$$

也在时间演化中保持不变。根据这个概率密度、期望值不随时间变化的特性, 我们将不含时薛定鄂方程的空间部分称为定态薛定鄂方程, 它的解称为定态波函数, 所代表的态称为定态。

2.3.2 定态

定态 (stationary state) 是定态薛定谔方程的本征态, 或者说不含时系统的能量本征态。之所以称为定态, 是因为处于定态下的微观粒子, 能量 E 具有确定的值; 粒子的几率密度不随时间改变; 所有力学量取各种可能值的几率分布及其力学量的平均值都不随时间而变。在定态中, 能量最低的状态称为基态 (ground state), 高于基态的状态依次称为第一、第二激发态 (excited state) 等。当粒子在两个定态 (能量分别为 E_1 和 E_2) 之间跃迁时, 将吸收或放出频率为 ν 的光子, 并满足: $E_1 - E_2 = h\nu$ 。

特别的, 系统初态为 $|\phi_0\rangle$ (系统基态), 即 $c_0 = 1, c_1 = 0, c_2 = 0, \dots$,

$$|\psi(0)\rangle = |\phi_0\rangle \quad (2.64)$$

则

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_0t}|\phi_0\rangle \quad (2.65)$$

发现系统处于 $|\phi_0\rangle$ 的概率为 1, 即系统的初态为系统基态, 系统的态不发生变化。可测量 A 随时间的变化为

$$A(t) = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \left(\langle \phi_0 | e^{+\frac{i}{\hbar}E_0t} \right) A \left(e^{-\frac{i}{\hbar}E_0t} | \phi_0 \rangle \right) = \langle \phi_0 | A | \phi_0 \rangle \quad (2.66)$$

可观测量也是不随时间改变的。

例子 设一个体系的哈密顿算符的本征方程为 $\hat{H}\psi_n(\vec{r}) = E_n\psi_n(\vec{r})$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), 该体系的初始波函数 $f(\vec{r})$ 是前两个本征函数的叠加, 即 $f(\vec{r}) = c_1\psi_1(\vec{r}) + c_2\psi_2(\vec{r})$, 求:

- (1) 体系在任意 t 时刻的波函数;
- (2) 任意 t 时刻的概率密度;
- (3) 体系的能量期待值。

解: (1) 任意 t 时刻体系的波函数为

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right) \quad (2.67)$$

展开系数为

$$c_n = \int \psi_n^*(\vec{r}) [c_1\psi_1(\vec{r}) + c_2\psi_2(\vec{r})] d\vec{r} = \begin{cases} c_1 & (n = 1) \\ c_2 & (n = 2) \\ 0 & (n \neq 1, 2) \end{cases} \quad (2.68)$$

于是体系的波函数为

$$\Psi(\vec{r}, t) = c_1\psi_1(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_1 t\right) + c_2\psi_2(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_2 t\right) \quad (2.69)$$

- (2) 任意 t 时刻的概率密度为

$$\begin{aligned} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 &= \left[c_1^* \psi_1^*(\vec{r}) \exp\left(\frac{i}{\hbar}E_1 t\right) + c_2^* \psi_2^*(\vec{r}) \exp\left(\frac{i}{\hbar}E_2 t\right) \right] \\ &\quad \cdot \left[c_1 \psi_1(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_1 t\right) + c_2 \psi_2(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_2 t\right) \right] \\ &= |c_1|^2 |\psi_1(\vec{r})|^2 + |c_2|^2 |\psi_2(\vec{r})|^2 + c_1^* c_2 \psi_1^*(\vec{r}) \psi_2(\vec{r}) \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1)t\right] \end{aligned}$$

$$+ c_2^* c_1 \psi_2^*(\vec{r}) \psi_1(\vec{r}) \exp \left[\frac{i}{\hbar} (E_2 - E_1) t \right] \quad (2.70)$$

设

$$c_1^* c_2 \psi_1^*(\vec{r}) \psi_2(\vec{r}) = |c_1 c_2| |\psi_1(\vec{r}) \psi_2(\vec{r})| e^{i\delta} \quad (2.71)$$

令

$$\omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} \quad (2.72)$$

则

$$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = |c_1|^2 |\psi_1(\vec{r})|^2 + |c_2|^2 |\psi_2(\vec{r})|^2 + 2|c_1 c_2| |\psi_1(\vec{r}) \psi_2(\vec{r})| \cos(\omega t - \delta) \quad (2.73)$$

上式表明体系的概率密度以 ω 为频率作周期振荡, 这不是一个定态, 而是具有不同能量 E_1 和 E_2 的两个定态 $\psi_1(x) \exp(-\frac{i}{\hbar} E_1 t)$ 和 $\psi_2(x) \exp(-\frac{i}{\hbar} E_2 t)$ 的叠加, 叠加所引起的“干涉”是 $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ 周期性变化的根源。

(3) 体系的能量期待值为 $\langle \hat{H} \rangle = |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2$ 。

2.4 薛定鄂方程的一般解

2.4.1 束缚态的一般解

(1) 在经典力学中, 如果一个能量为 E 的粒子处于如图所示的势阱 $V(x)$ 中, $V(x)$ 的两边都比粒子的能量高, 则粒子的运动被限制在势阱内 (它在势能最高的两个拐点之间运动, 不能越过它们)。我们称这种情况为束缚态 (bound states)。在量子力学体系中, 也存在类似的情况, 但是我们将会看到, 粒子处在经典拐点之外的概率不为零。

考虑一个一般的量子力学体系, 现在我们求解体系的薛定鄂方程与任意初始条件构成的初值问题

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.74)$$

$$\Psi(\vec{r}, 0) = f(\vec{r}) \quad (2.75)$$

其中, $\hat{H}$ 是体系的哈密顿量 (假定 $\hat{H}$ 不显含时间); $f(\vec{r})$ 表示初始 $t = 0$ 时刻体系的波函数。

在量子力学体系中, 哈密顿量算符 $\hat{H}$ 的本征函数要满足归一化条件和有限性、连续性、单值性的标准条件, 这导致哈密顿量算符 $\hat{H}$ 的本征值通常是一系列分立的值, 而相应的本征函数是一系列分立的函数, 即

$$\hat{H} \psi_n(\vec{r}) = E_n \psi_n(\vec{r}) \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.76)$$

上式所描述的本征态称为量子体系的束缚态 (本征值的变化构成分立谱)。参考定态薛定鄂方程, 本征解写为

$$\Psi_n(\vec{r}, t) = \psi_n(\vec{r}) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} E_n t \right) \quad (2.77)$$

它们是含时束缚态。薛定鄂方程是线性的, 服从叠加原理。为了满足任意初始条件, 我们将本征解按 n 的变化叠加起来构成一般解

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} E_n t \right) \quad (2.78)$$

式中，展开系数 c_n 是复常数。在 $t = 0$ 时，式 (2.78) 给出初始波函数 (2.75)

$$f(\vec{r}) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) \quad (2.79)$$

(2) 下面我们计算展开系数 c_n 。用 $\psi_m^*(\vec{r})$ 乘以 (2.79) 两端，并对 $\vec{r}$ 全空间积分，有

$$\int \psi_m^*(\vec{r}) f(\vec{r}) d\vec{r} = \int \psi_m^*(\vec{r}) \left[\sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) \right] d\vec{r} = \sum_n c_n \int \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_n c_n \delta_{mn} = c_m \quad (2.80)$$

其中用到哈密顿量算符的本征函数的正交关系

$$\int \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{mn} \quad (2.81)$$

即，展开系数为

$$c_n = \int \psi_n^*(\vec{r}) f(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.82)$$

它由哈密顿量算符的本征函数 $\psi_n(\vec{r})$ 与初始波函数 $f(\vec{r})$ 确定的。一旦求出 c_n 就可以写出薛定鄂方程的一般解 (2.78)。可见，薛定鄂方程初值问题的求解归结为哈密顿量算符的本征值问题。

(3) 对于实际的问题，首先求解本征方程，得到本征值 E_n 和本征函数 $\psi_n(\vec{r})$ 。再利用 $\psi_n^*(\vec{r})$ 和初始波函数 $f(\vec{r})$ 求出展开系数 c_n ，最后将 c_n 、 E_n 和 $\psi_n(\vec{r})$ 代入一般解的表达式 (2.78)。

(4) 能量的平均值

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \int \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) d\vec{r} \\ &= \int \left[\sum_m c_m^* \psi_m^*(\vec{r}) \exp\left(\frac{i}{\hbar} E_m t\right) \right] \hat{H} \left[\sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \right] d\vec{r} \\ &= \sum_m \sum_n c_m^* c_n E_n \exp\left[\frac{i}{\hbar} (E_m - E_n) t\right] \int \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \sum_m \sum_n c_m^* c_n E_n \exp\left[\frac{i}{\hbar} (E_m - E_n) t\right] \delta_{mn} \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n \end{aligned} \quad (2.83)$$

例子 一个定域电子处于沿 x 方向的均匀磁场 B 中（不考虑电子的轨道运动），电子内禀磁矩与外磁场的作用为

$$\hat{H} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \frac{eB}{\mu c} \hat{s}_x = \frac{eB\hbar}{2\mu c} \hat{\sigma}_x = \hbar\omega_L \hat{\sigma}_x \quad (2.84)$$

$$\omega_L = \frac{eB}{2\mu c} \quad (\text{Larmor 频率}) \quad (2.85)$$

设初始时刻电子自旋态为 s_z 的本征态 $s_z = \hbar/2$ ，即（采用 s_z 表象²）

$$\chi(0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.86)$$

在 t 时刻电子自旋态 $\chi(t) = ?$

²一旦力学量算符写出具体的形式，则一定有个明确的所属表象

解法 1: 直接从薛定鄂方程出发。设 t 时刻电子自旋态为

$$\chi(t) = \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} \quad (2.87)$$

代入薛定鄂方程, 得

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} = \hbar\omega_L \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} \quad (2.88)$$

即

$$\begin{pmatrix} \frac{da(t)}{dt} \\ \frac{db(t)}{dt} \end{pmatrix} = -i\omega_L \begin{pmatrix} b(t) \\ a(t) \end{pmatrix} \quad (2.89)$$

得

$$\frac{da(t)}{dt} = -i\omega_L b(t) \quad \frac{db(t)}{dt} = -i\omega_L a(t) \quad (2.90)$$

两式相加、减, 得

$$\frac{d}{dt}(a+b) = -i\omega_L(a+b) \quad \frac{d}{dt}(a-b) = i\omega_L(a-b) \quad (2.91)$$

两边积分, 得

$$a(t) + b(t) = [a(0) + b(0)]e^{-i\omega_L t} \quad a(t) - b(t) = [a(0) - b(0)]e^{i\omega_L t} \quad (2.92)$$

两式相加、减, 并利用初始条件, $a(0) = 1$, $b(0) = 0$, 得

$$a(t) = \cos \omega_L t \quad b(t) = -i \sin \omega_L t \quad (2.93)$$

即

$$\chi(t) = \begin{pmatrix} \cos \omega_L t \\ -i \sin \omega_L t \end{pmatrix} \quad (2.94)$$

解法 2: 从定态的性质出发。该系统的能量本征态就是自旋 σ_x 的本征态, 即

$$\sigma_x = +1, \quad E = E_+ = \hbar\omega_L, \quad \phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.95)$$

$$\sigma_x = -1, \quad E = E_- = -\hbar\omega_L, \quad \phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (2.96)$$

该系统的初态为 $\chi(0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, 由定态的波函数, 该系统的 t 时刻的态可以直接写为

$$\begin{aligned} \chi(t) &= a_+ e^{-i\omega_L t} \phi_+ + a_- e^{i\omega_L t} \phi_- \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{-i\omega_L t} \phi_+ + e^{i\omega_L t} \phi_-) = \begin{pmatrix} \cos \omega_L t \\ -i \sin \omega_L t \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.97)$$

讨论: 电子自旋各分量的平均值随时间的变化为

$$\langle s_x \rangle = 0, \quad \langle s_y \rangle = -\frac{\hbar}{2} \sin 2\omega_L t, \quad \langle s_z \rangle = \frac{\hbar}{2} \cos 2\omega_L t \quad (2.98)$$

2.4.2 散射态的一般解

所谓散射态就是自由粒子的态。自由粒子在经典理论中意味着运动速度为常数的粒子，但是在量子力学中变得相当奇妙。量子力学的自由粒子由于不受束缚，可以出现在空间任意位置，因此不像束缚态粒子那样具有分立的能量。量子力学的自由粒子具有连续变化的动量值和连续变化的能量值。这种运动状态相对于“束缚态”而言，称为“散射态”。

现在我们一般性地考虑一维自由粒子的初值问题

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \quad (2.99)$$

$$\Psi(x, 0) = f(x) \quad (2.100)$$

其中 $f(x)$ 是自由粒子的初始波函数。从薛定谔方程建立过程可知，一维自由粒子薛定谔方程的解是

$$\Psi_p(x, t) = \psi_p(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \quad (2.101)$$

它具有确定的能量 E ，式中

$$\psi_p(x) = A \exp\left(\frac{i}{\hbar} p x\right) \quad (2.102)$$

是定态波函数（具有确定的动量 p ）， A 是归一化常数。而

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (2.103)$$

是自由粒子的能量—动量关系式。式 (2.101) 是方程 (2.99) 的本征解。

对于自由粒子的情况，不存在任何束缚条件对动量 p 和能量 E 加以限制，因此它们的变化是连续的。由 $|\Psi_p(x, t)|^2 = |A|^2$ （常数），表示自由粒子在空间所有位置（包括无穷远点）以相同的概率密度出现，这不满足归一化条件，以后将讨论。不影响求解初值问题。

方程是线性的，服从叠加原理。为了使初始条件得以满足，我们必须将本征解解加起来构成一般解。由于本征值 p 是连续变化的（称为连续谱），“叠加”实际上变成了积分，所以一维自由粒子薛定谔方程的一般解为

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} c(p) \Psi_p(x, t) dp \quad (2.104)$$

这个解相当于分立谱情况下的式，展开系数 $c(p)$ 与积分变量 p 有关。上式所表示的状态是将本征解 $\Psi_p(x, t)$ 按动量 p 的变化积分起来形成的自由粒子态，在量子力学中称为自由粒子波包，而 $|\Psi(x, t)|^2$ 表示波包的“强度”。

.....

例子

.....

2.5 力学量的平均值

2.5.1 位置的平均值

既然 $|\psi(x, t)|^2$ 是粒子在空间出现的概率密度，它就是一个通常所谓的“分布函数”，我们可以用它来求力学量 $F(x)$ 在空间的平均值。例如，对于最简单的情况 $F(x) = x$ ，粒子坐标的 x 的

平均值为

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\psi(x, t)|^2 dx \quad (2.105)$$

这个表达式就普通概率论中的平均值公式。

需要注意的是这里的平均值是多次对相同的系统测量得到位置的平均值，而不是对一个系统重复测量的平均值。因为一旦测量，这个事件就发生了，即概率为 1。数学上就是第一次测量之后波函数就塌缩成 δ 的函数，只要足够快，之后的测量仅仅是重复同样的值。

2.5.2 动量的平均值

波函数 $\psi(x, t)$ 随时间改变，概率密度 $\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2$ 当然随时间改变， $\rho(x, t)$ 是空间和时间的二元函数。坐标的平均值 $\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x \rho dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\psi(x, t)|^2 dx$ 对 x 积分后是时间的函数，故坐标的平均值 $\langle x \rangle$ 也会随着时间的改变。坐标的平均值 $\langle x \rangle$ 随时间改变到底有多快呢？从数学上说，我们就对这个时间函数求导；从经典物理上看，就是求速度。即

$$\begin{aligned} \frac{d\langle x \rangle}{dt} &= \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial}{\partial t} |\psi|^2 dx = \frac{i\hbar}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial}{\partial x} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right) dx \\ &= \frac{i\hbar}{2m} x \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \frac{i\hbar}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right) \frac{\partial x}{\partial x} dx \\ &= -\frac{i\hbar}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right) dx = -\frac{i\hbar}{2m} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi dx \right] \\ &= -\frac{i\hbar}{2m} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx - \left(\psi^* \psi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx \right) \right] \\ &= -\frac{i\hbar}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx \end{aligned} \quad (2.106)$$

其中利用了 (2.34) 式，并用到了分部积分和波函数在无限远处为零 $\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0$ 。

速度的平均值等于位置平均值的时间导数

$$\langle v \rangle = \frac{d\langle x \rangle}{dt} \quad (2.107)$$

动量的平均值则是

$$\langle p \rangle = m \langle v \rangle = m \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx \quad (2.108)$$

这样，如果已经求到了位置的平均值，再求动量平均值就很方便。

2.5.3 力的平均值

对于一个动量为 p ，势能为 $V(x)$ 的微观粒子，经典力学的基本方程

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle \quad (2.109)$$

依然成立。其中, $\langle p \rangle$ 是动量的期望值, 而 $\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \rangle$ 是力函数

$$F(x) = -\frac{\partial V(x)}{\partial x} \quad (2.110)$$

的平均值。

证明:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle p \rangle}{dt} &= -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial t} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx = -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \psi^* \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \right] dx \\ &= -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right) \right] dx \end{aligned} \quad (2.111)$$

其中 $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial t} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial t \partial x}$ 。由薛定谔方程, 有

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} + \frac{i}{\hbar} V \psi^* \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} V \psi \quad (2.112)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\langle p \rangle}{dt} &= -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \left[-\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} + \frac{i}{\hbar} V \psi^* \right] \frac{\partial \psi}{\partial x} + \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} V \psi \right] \right\} dx \\ &= -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{i}{\hbar} V \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{i\hbar}{2m} \psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3} - \frac{i}{\hbar} \psi^* \frac{\partial V}{\partial x} \psi - \frac{i}{\hbar} \psi^* V \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx \\ &= -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3} - \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx - i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \psi^* \frac{\partial V}{\partial x} \psi dx \\ &= 0 - i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \psi^* \frac{\partial V}{\partial x} \psi dx = -i\hbar \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 \frac{\partial V}{\partial x} dx = \langle -\frac{\partial V}{\partial x} \rangle \end{aligned} \quad (2.113)$$

其中

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3} dx &= \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} dx \\ &= \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx \end{aligned} \quad (2.114)$$

$$-i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3} - \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx = -i\hbar \frac{i\hbar}{2m} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3} - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = 0 \quad (2.115)$$

即

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle = \langle F \rangle \quad (2.116)$$

得证。

这个结果表明, 在量子体系中力学量的期望值的变化遵从经典定律, 它是埃伦费斯特定理 (Ehrenfest's theorem) 的一种特殊形式 (在力学量随时间的演化我们将推导)。这个定理意味着, 由量子行为向经典退化的一个途径是取力学量的期望值。

2.5.4 力学量在任意态中的平均值

2.5.4.1 分立谱

在厄米算符的本征函数的正交性和完备性的讨论中, 我们知道, 若 $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots, \psi_n(x), \dots$ 是厄米算符 $\hat{F}$ 的归一化本征函数, 相应的本征值为 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots$ 它们满足本征方程 $\hat{F}\psi_n(x) = \lambda_n\psi_n(x)$, 则本征函数服从正交关系式

$$\int \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = \delta_{nm} \quad (2.117)$$

一定要对完备性，要有深刻理解。而任一连续函数 $f(x)$ 可以按本征函数系 $\{\psi_n(x)\}$ 展开为

$$f(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \quad (2.118)$$

其中，展开系数

$$c_n = \int \psi_n^*(x) f(x) dx \quad (2.119)$$

是复常数。现在我们考查展开系数 c_n 的物理意义。设 $f(x)$ 已经归一化，利用 $\psi_n(x)$ 的正交关系，有

$$\begin{aligned} 1 &= \int f^*(x) f(x) dx = \int \sum_m c_m^* \psi_m^* \sum_n c_n \psi_n(x) dx \\ &= \sum_m \sum_n c_m^* c_n \int \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx \\ &= \sum_m \sum_n c_m^* c_n \delta_{mn} \\ &= \sum_n |c_n|^2 \end{aligned} \quad (2.120)$$

由这个结果可以看出， $|c_n|^2$ 具有概率的意义。先考虑一个特殊情况，如果 $f(x)$ 是算符 $\hat{F}$ 的某一个本征态，如 $f(x) = \psi_N(x)$ ，则上式右边的求和中除 $|c_N|^2 = 1$ 外，其余都等于零。在这种情况下测量力学量 F ，必定得到确定的结果 λ_N 。

一般情况下， c_n^2 表示任意态 $f(x)$ 中发现本征态 $\psi_n(x)$ 的概率（体系处于本征态 $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$, $\dots$, $\psi_n(x)$, $\dots$ 的概率之和为 1）。换言之， $|c_n|^2$ 表示在 $f(x)$ 态中测量力学量 F 得到本征值 λ_n 的概率。由此， c_n 通常被称为“概率幅”，这是量子力学中一个非常重要而有趣的概念。测量到的都是本征态。每次对量子系统测量只能测到本征态 n 的本征值 λ_n ，但是测到的概率为 $|c_n|^2$ ，而多次测量的平均值为 $\langle F \rangle = \sum_n \lambda_n |c_n|^2$ 。

基于上述讨论，我们引进有关力学量算符表示的另一个基本假设：量子力学中表示力学量的算符 $\hat{F}$ 是厄米算符，它们的本征函数构成完备集。当体系处于任意波函数 $f(x)$ 所描述的状态时，力学量 F 没有确定的数值，而是有一系列可能的值，这些值就是算符 $\hat{F}$ 的本征值 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots$ 。测量力学量 F 得到本征值 λ_n 的概率是 $|c_n|^2$ 。这样一来，力学量 F 在任意态 $f(x)$ 中的平均值便是

$$\langle F \rangle = \sum_n \lambda_n |c_n|^2 \quad (2.121)$$

它具有统计平均的形式，可以一般性的简化为

$$\langle \hat{F} \rangle = \int f^*(x) \hat{F} f(x) dx \quad (2.122)$$

证明：事实上，我们有

$$\begin{aligned} \int f^*(x) \hat{F} f(x) dx &= \int \sum_m c_m^* \psi_m^*(x) \hat{F} \sum_n c_n \psi_n(x) dx \\ &= \sum_m \sum_n c_m^* c_n \lambda_n \int \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx \\ &= \sum_m \sum_n c_m^* c_n \lambda_n \delta_{mn} \\ &= \sum_n \lambda_n |c_n|^2 \end{aligned} \quad (2.123)$$

现在我们可以看出，力学量 F 在任意态 $f(x)$ 中的统计平均值就是算符 $\hat{F}$ 在这个态中的期待值。利用上式可以直接从算符 $\hat{F}$ 和体系所处的状态 $f(x)$ 得出力学量 F 在这个状态中的平均值。

如果体系的状态 $f(x)$ 就是算符 $\hat{F}$ 的一个本征态 $\psi_n(x)$ ，则给出

$$\langle \hat{F} \rangle = \int \psi_n^*(x) \hat{F} \psi_n(x) dx = \lambda_n \quad (2.124)$$

这时力学量 F 的平均值就是确定的本征值 λ_n 。

2.5.4.2 连续谱

如果 $\hat{F}$ 的本征值组成连续谱，则相应的本征方程为

$$\hat{F} \psi_\lambda(x) = \lambda \psi_\lambda(x) \quad (2.125)$$

这时本征值 λ 取连续变化的实数。本征函数的正交关系式变为

$$\int \psi_{\lambda'}^*(x) \psi_\lambda(x) dx = \delta(\lambda - \lambda') \quad (2.126)$$

任意态 $f(x)$ 按本征函数集 $\{\psi_\lambda(x)\}$ 的展开则表示为对本征值 λ 的积分

$$f(x) = \int c(\lambda) \psi_\lambda(x) d\lambda \quad (2.127)$$

其中， $c(\lambda)$ 为连续谱情况下的概率幅。为求 $c(\lambda)$ ，对 (2.127) 式两边同乘以 $\psi_{\lambda'}^*(x)$ ，然后对 x 积分，并利用正交关系 (2.126)，得

$$\begin{aligned} \int \psi_{\lambda'}^*(x) f(x) dx &= \int \psi_{\lambda'}^*(x) \left[\int c(\lambda) \psi_\lambda(x) d\lambda \right] dx = \int c(\lambda) \left[\int \psi_{\lambda'}^*(x) \psi_\lambda(x) dx \right] d\lambda \\ &= \int c(\lambda) \delta(\lambda - \lambda') d\lambda = c(\lambda') \end{aligned} \quad (2.128)$$

即

$$c(\lambda) = \int \psi_\lambda^*(x) f(x) dx \quad (2.129)$$

它与分立谱情况下的概率幅有相同的形式。有

$$\begin{aligned} 1 &= \int f^*(x) f(x) dx \\ &= \int \left[\int c^*(\lambda') \psi_{\lambda'}^*(x) d\lambda' \right] \left[\int c(\lambda) \psi_\lambda(x) d\lambda \right] dx \\ &= \int \int c^*(\lambda') c(\lambda) \left[\int \psi_{\lambda'}^*(x) \psi_\lambda(x) dx \right] d\lambda' d\lambda \\ &= \int c(\lambda) [c^*(\lambda') \delta(\lambda' - \lambda) d\lambda'] d\lambda \\ &= \int c^*(\lambda) c(\lambda) d\lambda = \int |c(\lambda)|^2 d\lambda \end{aligned} \quad (2.130)$$

这个结果表示， $|c(\lambda)|^2$ 具有概率密度的意义。事实上， $|c(\lambda)|^2$ 是任意态 $f(x)$ 中发现本征态 $\psi_\lambda(x)$ 的概率秘密。换言之，它是在 $f(x)$ 态中测量力学量 F 得到 λ 的概率密度。

于是力学量 F 在 $f(x)$ 态中的平均值为

$$\langle F \rangle = \int \lambda |c(\lambda)|^2 d\lambda \quad (2.131)$$

在连续谱情况下，依然可以用式

$$\langle \hat{F} \rangle = \int f^*(x) \hat{F} f(x) dx \quad (2.132)$$

我们现在考虑一种重要的特殊情况，即 $\hat{F}$ 为一维动量算符： $\hat{F} = \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ ，动量本征函

数为

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right) \quad (2.133)$$

则概率幅为

$$c(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}px\right) f(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} F(\omega) \quad (2.134)$$

是 $f(x)$ 的傅里叶变换。可见在动量本征函数情况下，概率幅 $c(p)$ 本征上是波函数 $f(x)$ 的傅里叶变换。由连续谱的一般性结果可知， $|c(p)|^2$ 是动量概率密度。由此 $c(p)$ 可以称为动量空间的波函数，简称动量波函数。关于 $|c(p)|^2$ 是动量概率密度的结论，我们可以从傅里叶变换关系式 Plancherel 定理去论证。Plancherel 定理表示为

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |F(\omega)|^2 d\omega \quad (2.135)$$

设 $f(x)$ 表示归一化的量子力学波函数，则

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |F(\omega)|^2 d\omega = 1 \quad (2.136)$$

利用 (2.134)，并注意到 $\omega = p/\hbar$ ，得

$$\int_{-\infty}^{\infty} |c(p)|^2 dp = 1 \quad (2.137)$$

可见 $|c(p)|^2$ 确实是动量概率密度。

2.5.5 埃伦费斯特定理

2.5.5.1 基于薛定鄂方程的推导

埃伦费斯特定理 (Ehrenfest's theorem) 描述是力学量的平均值随时间的演化。

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle \quad (2.138)$$

证明：直接利用薛定鄂方程证明。

设一个量子体系在任意 t 时刻的状态由归一化波函数 $\psi(t)$ 来描述，则任意一个力学量 A 的平均值为

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(t) A \psi(t) d\tau \quad (2.139)$$

等式两边对时间求导，有

$$\begin{aligned} \frac{d\langle A \rangle}{dt} &= \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} A \psi d\tau + \int \psi^* \frac{\partial A}{\partial t} \psi d\tau + \int \psi^* A \frac{\partial \psi}{\partial t} d\tau \\ &= \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} A \psi d\tau + \int \psi^* A \frac{\partial \psi}{\partial t} d\tau + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.140)$$

利用薛定鄂方程： $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi$ ， $-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \psi^* H^* = \psi^* H$ （体系的哈密顿算符为厄米算符），有

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

$$= \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle \quad (2.141)$$

得证。

可以看出时间偏导的平均值 $\left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle$ 与平均值的时间偏导 $\frac{d\langle A \rangle}{dt}$ 是明显不同的。而且平均值是如此重要，因为我们在实验中测得的数据可以都是平均值。于是平均值随不随时间变化于是变得很重要。如果算符 A 与时间 t 无关（不显含时间），则 $\frac{\partial A}{\partial t} = 0$ ，于是力学量的平均值随时间演化方程 (2.138) 式简化为

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle \quad \text{或} \quad \frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle \quad (2.142)$$

这个方程称为海森堡运动方程（Heisenberg motion equation）。

2.5.5.2 基于刘维尔—冯诺依曼方程的推导

可以利用刘维尔方程来计算一个不显含时间的物理量 A 在混合态中的平均值 $\langle A \rangle$ 随时间的变化

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle A \rangle &= i\hbar \frac{d}{dt} \text{tr}(\rho(t)A) = i\hbar \text{tr} \left[\frac{d\rho(t)}{dt} A \right] \quad ① \\ &= \text{tr} \left[i\hbar \frac{d\rho(t)}{dt} A \right] = \text{tr} \{ [\hat{H}, \rho(t)] A \} \quad ② \\ &= \text{tr} \{ \rho(t) [A, \hat{H}] \} \quad ③ \\ &= \langle [A, \hat{H}] \rangle \quad ④ \end{aligned} \quad (2.143)$$

其中

①利用 $\langle A \rangle = \text{tr}(A\rho)$ 及 $\text{tr}AB = \text{tr}BA$;

②利用 $i\hbar \frac{d}{dt} \rho = [\hat{H}, \rho]$;

③利用 $\text{tr}(ABC) = \text{tr}(BCA) = \text{tr}(CAB)$

$$\begin{aligned} \text{tr} \{ [\hat{H}, \rho(t)] A \} &= \text{tr}(H\rho A - \rho H A) = \text{tr}(H\rho A) - \text{tr}(\rho H A) \\ &= \text{tr}(\rho A H) - \text{tr}(\rho H A) = \text{tr}(\rho A H - \rho H A) \\ &= \text{tr} \{ \rho [A, H] \} \end{aligned}$$

④利用 $\langle A \rangle = \text{tr}(A\rho) = \text{tr}(\rho A)$ 。

这就是开头几章讲的恩费斯特公式。

2.5.5.3 位置、动量和力的平均值关系

利用埃伦费斯特定理 $\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle$ ，位置与动量平均值、动量与力的平均值的关系可以轻松求得。

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{r} \rangle = \frac{1}{m} \langle \vec{p} \rangle, \quad \frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = \langle -\nabla V \rangle \quad (2.144)$$

证明:

$$(1) \text{ 由 } \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, x] \rangle, \text{ 有}$$

$$[H, x] = \left[\frac{p^2}{2m} + V, x \right] = \frac{1}{2m} [p_x^2 + p_y^2 + p_z^2, x] = \frac{1}{2m} [p_x^2, x]$$

$$= \frac{1}{2m} (p_x [p_x, x] + [p_x, x] p_x) = \frac{1}{2m} [(-i\hbar)p_x + (-i\hbar)p_x] = -i\frac{\hbar}{m} p_x \quad (2.145)$$

即

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \left(-i\frac{\hbar}{m} \langle p_x \rangle \right) = \frac{1}{m} \langle p_x \rangle \quad (2.146)$$

同理, y 、 z 方向也有同样结果, 于是

$$\frac{d\langle \vec{r} \rangle}{dt} = \frac{1}{m} \langle \vec{p} \rangle \quad (2.147)$$

$$(2) \text{ 由 } \frac{d\langle p_x \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, p_x] \rangle, \text{ 有}$$

$$[H, p_x] = \left[\frac{p^2}{2m} + V, p_x \right] = [V, p_x] = i\hbar \frac{\partial V}{\partial x} \quad (2.148)$$

即

$$\frac{d\langle p_x \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} (i\hbar) \left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle \quad (2.149)$$

得证。

可见量子力学中的平均值的运动方程

$$m \cdot \frac{\partial^2 \langle x \rangle}{\partial t^2} = m \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \frac{\partial x}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial}{\partial t} \langle p \rangle = -\langle \nabla \rangle \quad (2.150)$$

是符合牛顿力学方程的。

2.5.6 位力定理

位力定理 (Virial theorem) 描述的是当体系处于定态下与动能相关的平均值。

$$2\langle T \rangle = \langle \vec{r} \cdot (\nabla V) \rangle \quad \text{或} \quad \frac{1}{m} \langle p^2 \rangle = \langle \vec{r} \cdot (\nabla V) \rangle \quad (2.151)$$

证明:

(方法一) 利用埃伦费斯特定理证明。

设粒子处于势场 $V(\vec{r})$ 中, 哈密顿量 H 表示为

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$$

考虑 $\vec{r} \cdot \vec{p}$ 的平均值随时间的变化, 利用埃伦费斯特定理, $\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle$, 有

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle \vec{r} \cdot \vec{p} \rangle &= \langle [\vec{r} \cdot \vec{p}, H] \rangle = \frac{1}{2m} \langle [\vec{r} \cdot \vec{p}, p^2] \rangle + \langle [\vec{r} \cdot \vec{p}, V(\vec{r})] \rangle \\ &= \frac{1}{2m} \langle 2i\hbar p^2 \rangle + \langle -i\hbar \vec{r} \cdot (\nabla V) \rangle \\ &= i\hbar \left(\frac{1}{m} \langle p^2 \rangle - \langle \vec{r} \cdot (\nabla V) \rangle \right) \end{aligned}$$

对于定态, $\frac{d}{dt}\langle \vec{r} \cdot \vec{p} \rangle = 0$, 有

$$2\langle T \rangle = \langle \vec{r} \cdot (\nabla V) \rangle \quad \text{或} \quad \frac{1}{m}\langle p^2 \rangle = \langle \vec{r} \cdot \nabla V \rangle$$

式中 $T = \frac{p^2}{2m}$ 为粒子动能。

(方法二) 利用变分法和标度变换证明。

作标度变换, 令 $\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \lambda \vec{r}$, 则 $\vec{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{r}} = \lambda \vec{p}'$, 于是动能为

$$\langle T \rangle = \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \lambda^2 \langle T' \rangle \quad (2.152)$$

注意到归一化条件与标度变换无关, 有

$$\int \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r} = \int \psi^*(\vec{r}')\psi(\vec{r}')d\vec{r}' = 1 \quad (2.153)$$

因此

$$V(\lambda) = \int \psi^*(\vec{r}')V(\vec{r}')\psi(\vec{r}')d\vec{r}' \quad (2.154)$$

由变分原理 (参考微扰章节), 有

$$\begin{aligned} \frac{\delta \langle H \rangle}{\delta \lambda} &= 2\lambda \langle T' \rangle + \int \psi^*(\vec{r}') \frac{\partial V(\vec{r}')}{\partial \lambda} \psi(\vec{r}') d\vec{r}' \\ &= 2\lambda \langle T' \rangle + \int \psi^*(\vec{r}') \frac{\partial V}{\partial \vec{r}'} \cdot \frac{\partial \vec{r}'}{\partial \lambda} \psi(\vec{r}') d\vec{r}' \\ &= 2\lambda \langle T' \rangle + \int \psi^*(\vec{r}') \frac{\partial V}{\partial \vec{r}'} \cdot \frac{\partial \vec{r}'}{\partial \lambda} \cdot \frac{\partial \vec{r}'}{\partial \lambda} \psi(\vec{r}') d\vec{r}' \\ &= 2\lambda \langle T' \rangle + \int \psi^*(\vec{r}') \frac{\partial V}{\partial \vec{r}'} \lambda \left(-\frac{\vec{r}'}{\lambda^2} \right) \psi(\vec{r}') d\vec{r}' \\ &= 2\lambda \langle T' \rangle - \frac{1}{\lambda} \left\langle \vec{r}' \frac{\partial V}{\partial \vec{r}'} \right\rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.155)$$

其中将 λ 看成变量, $\frac{\partial \vec{r}'}{\partial \lambda} = -\frac{\vec{r}'}{\lambda^2}$ 。当 $\lambda = 1$ 时, $\vec{r} = \vec{r}'$, 得

$$2\langle T \rangle = \left\langle \vec{r} \frac{\partial V}{\partial \vec{r}} \right\rangle \quad (2.156)$$

得证。

对于位力定理, 存在很多特例。

(例一) 对于 $V(x, y, z)$ 是 x, y, z 的 n 次齐次函数的势场, 有

$$2\langle T \rangle = n\langle V \rangle \quad (2.157)$$

证明: $V(x, y, z)$ 是 x, y, z 的 n 次齐次函数, 则可表示为

$$V(x, y, z) = \sum_{ijk} C_{ijk} x^i y^j z^k$$

其中 $i + j + k = n$, C_{ijk} 是展开系数。由位力定理 $2\langle T \rangle = \langle \vec{r} \cdot (\nabla V) \rangle$, 有

$$\begin{aligned} \vec{r} \cdot \nabla V &= x \frac{\partial V}{\partial x} + y \frac{\partial V}{\partial y} + z \frac{\partial V}{\partial z} \\ &= x \sum i C_{ijk} x^{i-1} y^j z^k + y \sum j C_{ijk} x^i y^{j-1} z^k + z \sum k C_{ijk} x^i y^j z^{k-1} \\ &= (i + j + k) \sum C_{ijk} x^i y^j z^k \\ &= nV \end{aligned}$$

这个关系在数学分析中称 Euler 的齐次定理。即

$$2\langle T \rangle = n\langle V \rangle$$

得证。

(例二) 对于一些具体的势场，有

(1) 谐振子势， $n = 2$ ，有

$$\langle V \rangle = \langle T \rangle \quad (2.158)$$

(2) 库仑势， $n = -1$ ，有

$$\langle V \rangle = -2\langle T \rangle \quad (2.159)$$

(3) δ 势， $n = -1$ (与 Coulomb 势相同)，有

$$\langle V \rangle = -2\langle T \rangle \quad (2.160)$$

验证：

(1) 谐振子势³

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2}m(\omega_1 x^2 + \omega_2 y^2 + \omega_3 z^2)$$

即， $n = 2$ ，有， $\langle V \rangle = \langle T \rangle$ ；

(2) 库伦势

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad E = \frac{F}{q} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r^2}$$

$$V = \int_r^\infty E dr = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left. -r^{-1} \right|_r^\infty = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

可以看出， $n = -1$ ，有， $\langle V \rangle = -2\langle T \rangle$ 。实在看不出，可以代到 $\vec{r} \cdot \nabla V = x \frac{\partial V}{\partial x} + y \frac{\partial V}{\partial y} + z \frac{\partial V}{\partial z}$ 中计算。

(3) 略!!

2.5.7 赫尔曼—费曼定理

借助于赫尔曼—费曼定理 (Hellmann-Feynman theorem) 可以得出关于各种力学量平均值的许多信息，而不必再利用波函数去进行繁琐的计算。设体系的哈密顿量 H 中含有某参量 λ ，即， $H(\lambda)$ ， E_n 为 H 的本征值，相应的归一化本征函数为 ψ_n (n 为一组完备量子数)，则

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left\langle \psi_n \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \psi_n \right\rangle \quad (2.161)$$

证明：由能量本征方程

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (2.162)$$

对参量 λ 取导数，有

$$\frac{\partial H}{\partial \lambda} |\psi_n\rangle + H \frac{\partial |\psi_n\rangle}{\partial \lambda} = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} |\psi_n\rangle + E_n \frac{\partial |\psi_n\rangle}{\partial \lambda} \quad (2.163)$$

³注意量子力学里讲“势”是“势能”

左乘 $\langle \psi_n |$, 得

$$\langle \psi_n | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi_n \rangle + \langle \psi_n | H | \frac{\partial | \psi_n \rangle}{\partial \lambda} = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \langle \psi_n | \psi_n \rangle + E_n \langle \psi_n | \frac{\partial | \psi_n \rangle}{\partial \lambda} \quad (2.164)$$

利用 $\langle \psi_n | H = E_n \langle \psi_n |$, 有

$$\langle \psi_n | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi_n \rangle + E_n \langle \psi_n | \frac{\partial | \psi_n \rangle}{\partial \lambda} = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} + E_n \langle \psi_n | \frac{\partial | \psi_n \rangle}{\partial \lambda} \quad (2.165)$$

即

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left\langle \psi_n \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \psi_n \right\rangle = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_n \quad (2.166)$$

得证。

(例一) 证明一维谐振子有

$$\langle T \rangle_n = \langle V \rangle_n = \frac{1}{2} E_n \quad (2.167)$$

证明：已知一维谐振子

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2, \quad H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 = T + V, \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (2.168)$$

将 ω 视为参数

$$\frac{\partial H}{\partial \omega} = m \omega x^2 \quad (2.169)$$

利用赫尔曼—费曼定理

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial \omega} \right\rangle_n = \frac{\partial E_n}{\partial \omega} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \quad (2.170)$$

即

$$m \omega \langle x^2 \rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \quad (2.171)$$

$$\langle V \rangle_n = \frac{1}{2} m \omega^2 \langle x^2 \rangle_n = \frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega = \frac{1}{2} E_n \quad (2.172)$$

又 $\langle V \rangle_n + \langle T \rangle_n = E_n$, 有

$$\langle T \rangle_n = \langle V \rangle_n = \frac{1}{2} E_n \quad (2.173)$$

得证。

(例二) 设有两个一维势阱, $V_1(x) \leq V_2(x)$ (对所有 x), 在两势阱中都存在束缚能级。分别为 E_{1n} 和 E_{2n} , ($n = 1, 2, 3 \dots$)。试证明: $E_{1n} \leq E_{2n}$ 。

证明：令 $V(\lambda, x) = (1 - \lambda)V_1(x) + \lambda V_2(x)$, 有

$$V(0, x) = V_1(x), \quad V(1, x) = V_2(x) \quad (2.174)$$

$$\frac{\partial V}{\partial \lambda} = V_2(x) - V_1(x) \geq 0 \quad (2.175)$$

由赫尔曼—费曼定理, $\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_n = \left\langle \frac{\partial V}{\partial \lambda} \right\rangle_n \geq 0$, 即 $E_n(\lambda)$ 是 λ 的单调上升函数, 又 $E_n(0) = E_{1n}$ 、 $E_n(1) = E_{2n}$, 有

$$E_{1n} \leq E_{2n} \quad (2.176)$$

得证。

2.6 力学量的算符表示

量子力学的基本假定之一就是：量子力学的力学量用算符表示。详细来说就是：如果量子力学体系的某个力学量（如能量、动量、角动量）用算符 $\hat{F}$ 表示，那么当这个体系处于 $\hat{F}$ 的本征态 ψ 时，这个力学量具有确定值，它就是本征方程 $\hat{F}\psi = \lambda\psi$ 中的本征值 λ 。

2.6.1 算符的概念

(1) 算符的定义

所谓“算符”就是一种“运算符号”，如

$$\frac{d}{dx}, \quad \nabla \equiv \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}, \quad \nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.177)$$

都是微分算符，而

$$\int dx, \int dx dy, \int d\vec{r} \quad (2.178)$$

都是积分算符。就连

$$\sqrt{\quad}, \quad \ln, \quad \sin \quad (2.179)$$

也都可以理解为算符。

(2) 线性算符

算符通常用 $\hat{F}$ 表示。如果 $\hat{F}$ 满足

$$\hat{F}(af_1 + bf_2) = a\hat{F}(f_1) + b\hat{F}(f_2) \quad (2.180)$$

其中 a 和 b 是常数， f_1 和 f_2 是函数，则称 $\hat{F}$ 为线性算符。按照线性算符的定义，上述算符中只有式 (2.179) 为非线性算符，其余都是线性算符。

(3) 算符的意义

描述一个自变量 x 的变化用函数 $y = f(x)$ ，而描述一个函数 f 的变化则用算符

$$\hat{F}f = g \quad (2.181)$$

表示算符 $\hat{F}$ 作用于一个函数 f 给出另一个函数 g 。从数学的观点来看，算符就作用在一个函数上得出另一个函数的运算符号。换句话说，把函数 f 变为 g ，用符号表示为 $\hat{F}f = g$ ，而运算符号 $\hat{F}$ 则称为算符。具体来说，微分算符 $\hat{F} = \frac{d}{dx}$ 作用于函数 $f = x^2 + x + 1$ ，给出另一个函数 $g = 2x + 1$ 。又如， x 也是算符，它的作用是与函数 f 相乘，给出函数 $g = xf$ 。量子力学中的算符代表对波函数（量子态）的一种运算，而且往往是“乘”和“微分”这两种。

2.6.2 算符的本征方程

通常情况下，当算符作用于一个函数，得出的是另一个函数。例如，微分算符 $\frac{d}{dx}$ 作用于正弦函数 $\sin x$ ，得到余弦函数 $\cos x$ 。但是存在一种特殊情形，即：算符 $\hat{F}$ 作用与一个函数 ψ ，结果等于一个常数 λ 乘上这个函数本身，即

$$\hat{F}\psi = \lambda\psi \quad (2.182)$$

我们将这个方程称为算符 $\hat{F}$ 的本征方程， λ 称为 $\hat{F}$ 的本征值， ψ 是属于 λ 的本征函数，在量子力学中也被称为本征态。例如函数 e^{ax} 就是算符 $\frac{d}{dx}$ 的本征函数，因为 $\frac{d}{dx}e^{ax} = ae^{ax}$ 。但是 e^{ax^2} 并不是 $\frac{d}{dx}$ 的本征函数，因为 $\frac{d}{dx}e^{ax^2} = 2axe^{ax^2}$ ，算符作用函数后并没有得到该函数本身乘以一个常数。

2.6.3 算符的函数

一个函数 $f(x)$ 在 $x=0$ 处可以展开成泰勒级数

$$f(x) = f(0) + \frac{f'(0)}{1!}x + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \cdots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!}x^n \quad (2.183)$$

其中 $f^{(n)}(0)$ 是函数 $f(x)$ 对自变量 x 求 n 阶导数，然后在 $x=0$ 取值。类似地，算符 $\hat{F}$ 的函数 $f(\hat{F})$ 也可以展开为

$$f(\hat{F}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!}(\hat{F})^n \quad (2.184)$$

可见一个普通函数 $f(x)$ 的展开式是与相应的算符函数 $f(\hat{F})$ 的展开式的区别在于将变量 x 换成算符 $\hat{F}$ 。

例如，对于算符函数 $f(\hat{p}_x) = \exp(a\hat{p}_x)$ (a 是常数， $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ 是动量算符)，相应的普通函数为

$$\exp(ax) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!}x^n \quad (2.185)$$

将展开式中的 x 换成 $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ ，得到

$$\exp(a\hat{p}_x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!}(\hat{p}_x)^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n(-i\hbar)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} \quad (2.186)$$

如果算符 $\hat{F}$ 有本征方程 $\hat{F}\psi = \lambda\psi$ ，则

$$f(\hat{F})\psi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!}(\hat{F})^n\psi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!}\lambda^n\psi = f(\lambda)\psi \quad (2.187)$$

例如，如果有 $\hat{H}\psi = E\psi$ ，则

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)\psi \quad (2.188)$$

2.6.4 力学量的算符

我们将动量平均值

$$\langle p \rangle = m\langle v \rangle = m\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) \psi dx \quad (2.189)$$

中的 $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ 称为动量算符，用符号 $\hat{p}$ 表示

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.190)$$

动量算符的表达式是动量期望值的自然结果⁴。而坐标算符就是坐标自身。在直角坐标系中它们的三维表示为

$$\hat{\vec{r}} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k} \quad (2.191)$$

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar \nabla = \hat{p}_x\vec{i} + \hat{p}_y\vec{j} + \hat{p}_z\vec{k} \quad (2.192)$$

其中

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (2.193)$$

在经典力学中，一般力学量 F 是坐标 $\vec{r}$ 和动量 $\vec{p}$ 的函数，即 $F = F(\vec{r}, \vec{p})$ ，这样该力学量在量子力学中的算符表示为

$$\hat{F} = \hat{F}(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}}) = \hat{F}(\vec{r}, -i\hbar \nabla) \quad (2.194)$$

它在 $\psi(x, t)$ 中的期望值为

$$\langle \hat{F} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{F}(x, \hat{p}) \psi dx \quad (2.195)$$

将薛定鄂方程中的

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (2.196)$$

称为系统的哈密顿量算符，用 $\hat{H}$ 表示，它描述的是系统的总能量，与经典力学中的哈密顿量相对应。同样动能算符则为

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (2.197)$$

三维的动能算符则为

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (2.198)$$

2.6.5 表示力学量的厄米算符

2.6.5.1 厄米算符的定义

所有力学量的数值都是实数。如坐标、动量、角动量、能量的数值都是实数。当量子体系处于一个算符的本征态时，该算符的本征值就是这个力学量的取值，这样本征值必须是实数。而厄米算符就具备这个性质，它的本征值是实数。因此，量子力学中表示力学量的算符都是厄米算符。

对于两个任意函数 ψ 和 ϕ ，如果算符 $\hat{F}$ 满足下列等式

$$\int \psi^* \hat{F} \phi dx = \int (\hat{F} \psi)^* \phi dx \quad (2.199)$$

则称 $\hat{F}$ 为厄米算符。其中 x 代表所有相关的变量，积分范围是所有变化量的变化的整个区域。

⁴这里我们不去数学上严格区分平均值和期望值。均值是抽样以后计算出来的数值，而期望是总体分布的均值，理论上若抽取的样本容量足够大，均值会无限接近于期望！

(1) 证明厄米算符的本征值是实数。

证明：以 λ 表示 $\hat{F}$ 的本征值， ψ 表示所属的本征函数，有

$$\hat{F}\psi = \lambda\psi \quad (2.200)$$

由厄米算符的定义： $\int \psi^* \hat{F} \phi dx = \int (\hat{F}\psi)^* \phi dx$ ，取 $\psi = \phi$ ，有

$$\lambda \int \psi^* \psi dx = \lambda^* \int \psi^* \psi dx \quad (2.201)$$

即

$$\lambda = \lambda^* \quad (2.202)$$

这表示厄米算符的本征值是实数。

得证。

(2) 验证表示力学量的算符是厄米算符。**1) 验证坐标算符 x 是厄米算符**

由于 x 是实数，有

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* x \phi = \int_{-\infty}^{\infty} (x\psi)^* \phi dx \quad (2.203)$$

2) 验证动量算符是厄米算符

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{p}_x \phi dx &= -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{d\phi}{dx} dx = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* d\phi = -i\hbar \psi^* \cdot \phi \Big|_{-\infty}^{\infty} + i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \phi d\psi^* \\ &= -i\hbar \psi^* \cdot \phi \Big|_{-\infty}^{\infty} + i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\psi^*}{dx} \phi dx = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{p}_x \psi)^* \phi dx \end{aligned} \quad (2.204)$$

其中 ψ 和 ϕ 在 $x \rightarrow \pm\infty$ 等于零。

2.6.5.2 算符的厄米共轭

算符 $\hat{F}$ 的厄米共轭用 $\hat{F}^\dagger$ 表示，定义如下

$$\int (\hat{F}\psi)^* \phi dx = \int \psi^* \hat{F}^\dagger \phi dx \quad (2.205)$$

其中 ψ 和 ϕ 都是任意的。

将算符的厄米共轭与厄米算符的定义相比较有，

$$\hat{F} = \hat{F}^\dagger \quad (2.206)$$

即，如果一个算符与它的厄米共轭相等，则该算符是厄米算符。这也可以作为厄米算符的另一种形式的定义。

2.6.6 厄米算符本征函数的性质**2.6.6.1 正交性**

(1) 相互正交的定义。如果两函数 ψ_1 和 ψ_2 满足关系式

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0 \quad (2.207)$$

式中积分是对变量变化的全空间积分，则称 ψ_1 和 ψ_2 相互正交。

(2) 厄米算符的属于不同本征值的两个本征函数相互正交。设 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n, \dots$ 是厄米算符

$\hat{F}$ 的本征函数，它们所属的本征值 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots$ 都不相等。

证明：利用本征方程，设 $\hat{F}\phi_k = \lambda_k\phi_k$ ， $\hat{F}\phi_l = \lambda_l\phi_l$ ，且当 $k \neq l$ 时， $\lambda_k \neq \lambda_l$ 。

由于 $\hat{F}$ 是厄米算符，则本征值为实数，即 $\lambda_k = \lambda_k^*$ ，有

$$(\hat{F}\phi_k)^* = \lambda_k\phi_k^* \quad (2.208)$$

用 ϕ_l 右乘 (2.208) 式两边，并对变量的整个区域积分，得

$$\int (\hat{F}\phi_k)^* \phi_l d\tau = \lambda_k \int \phi_k^* \phi_l d\tau \quad (2.209)$$

用 ϕ_k^* 左乘 (2.208) 式两边，并对变量的整个区域积分，得

$$\int \phi_k^* (\hat{F}\phi_l) d\tau = \lambda_l \int \phi_k^* \phi_l d\tau \quad (2.210)$$

由厄米算符的定义，有

$$\int \phi_k^* (\hat{F}\phi_l) d\tau = \int (\hat{F}\phi_k)^* \phi_l d\tau \quad (2.211)$$

即

$$\lambda_k \int \phi_k^* \phi_l d\tau = \lambda_l \int \phi_k^* \phi_l d\tau \quad (2.212)$$

由于， $\lambda_k \neq \lambda_l$ ，有

$$\int \phi_k^* \phi_l d\tau = 0 \quad (2.213)$$

得证。

2.6.6.2 完备性

设厄米算符 $\hat{F}$ 的正交归一本征函数是 $\phi_n(x)$ ，对应的本征值是 λ_n ，则任一函数 $\psi(x)$ 可以按 $\phi_n(x)$ 展开为级数

$$\psi(x) = \sum_n c_n \phi_n(x) \quad (2.214)$$

其中 c_n 与 x 无关。本征函数 $\phi_n(x)$ 的这种性质称为完备性，或说 $\phi_n(x)$ 组成完全系。以 $\phi_m^*(x)$ 乘以等式两边，并对 x 的整个区域积分，有

$$\int \phi_m^*(x) \psi(x) dx = \sum_n c_n \int \phi_m^*(x) \phi_n(x) dx = \sum_n c_n \delta_{mn} = c_m \quad (2.215)$$

即

$$c_n = \int \phi_n^*(x) \psi(x) dx \quad (2.216)$$

系数 c_n 可以由 $\psi(x)$ 和 $\phi_n(x)$ 确定。

以 $\psi(x)$ 表示体系的状态波函数，则 $\psi(x)$ 可以用按算符 $\hat{F}$ 的全部本征函数展开。设 $\psi(x)$ 已归一化，有

$$1 = \int \psi^*(x) \psi(x) dx = \sum_{mn} c_m^* c_n \int \phi_m^*(x) \phi_n(x) dx = \sum_{mn} c_m^* c_n \delta_{mn} = \sum_n |c_n|^2 \quad (2.217)$$

(1) 力学量 $\hat{F}$ 在 ψ 态中的平均值表示为

$$\langle \hat{F} \rangle = \sum_n \lambda_n |c_n|^2 = \int \psi^*(x) \hat{F} \psi(x) dx \quad (2.218)$$

证明：

$$\psi^*(x) = \sum c_m^* \phi_n^*(x) \quad \psi(x) = \sum c_n \phi_n(x) \quad \hat{F} \phi_n(x) = \lambda_n \phi_n(x) \quad (2.219)$$

$$\langle \hat{F} \rangle = \sum_{mn} c_m^* c_n \int \phi_m^*(x) \hat{F} \phi_n(x) dx \quad (2.220)$$

$$= \sum_{mn} c_m^* c_n \lambda_n \int \phi_m^*(x) \phi_n(x) dx \quad (2.221)$$

$$= \sum_{mn} c_m^* c_n \lambda_n \delta_{mn} = \sum \lambda_n |c_n|^2 \quad (2.222)$$

(2) 如果两个算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 有一组共同本征函数 ϕ_n ，而且 ϕ_n 组成完全系，则算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 对易。

证明：由

$$\hat{F} \phi_n = \lambda_n \phi_n \quad \hat{G} \phi_n = \mu_n \phi_n \quad (2.223)$$

有

$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\phi_n = \lambda_n \mu_n \phi_n - \mu_n \lambda_n \phi_n = 0 \quad (2.224)$$

设 ψ 是任意波函数，由 ϕ_n 组成完全系，有

$$\psi = \sum_n a_n \phi_n \quad (2.225)$$

有

$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\psi = \sum_n a_n (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\phi_n = 0 \quad (2.226)$$

ψ 是任意波函数，所以，有

$$\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 0 \quad (2.227)$$

2.6.6.3 封闭性

将 (2.216) 代入 (2.214)，有

$$\psi(x) = \sum_n \left[\int \phi_n(x') \psi(x') dx' \right] \phi_n(x) \quad (2.228)$$

重新整理，得

$$\psi(x) = \int \psi(x') \left[\sum_n \phi_n(x') \phi_n(x) \right] dx' \quad (2.229)$$

式中 $\psi(x)$ 是一个任意连续函数，如果积分区间包含 x 点，有

$$\sum_n \phi_n(x') \phi_n(x) = \delta(x - x') \quad (2.230)$$

上式描述了正交归一函数集 $\{\phi_n(x)\}$ 的封闭性，它的成立只要求 $\phi_n(x)$ 是正交归一的。

2.6.7 算符的函数

考虑一个算符 $\hat{A}$ 和一个普通函数 $f(x)$ ，那算符的函数 $f(\hat{A})$ 是什么呢？设函数 $f(x)$ 能在 $x=0$ 处泰勒展开，有

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} x^n \quad (2.231)$$

我们可以用函数泰勒展开的观点来定义一个算符的函数，有

$$f(\hat{A}) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} \hat{A}^n \quad (2.232)$$

设 $|a_j\rangle$ 是算符 $\hat{A}$ 的本征矢，所属的本征值为 a_j ，有

$$\hat{A}|a_j\rangle = a_j|a_j\rangle \quad (2.233)$$

由算符函数的泰勒展开，有

$$f(\hat{A})|a_j\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} \hat{A}^n |a_j\rangle \equiv f(a_j)|a_j\rangle \quad (2.234)$$

利用本征矢的正交归一关系

$$f(\hat{A}) = \sum_j |a_j\rangle f(a_j) \langle a_j| \quad (2.235)$$

这就是算符的函数的严格定义。可见， $f(\hat{A})$ 在 $|a_j\rangle$ 表象中是个对角矩阵。

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & \\ 0 & a_2 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots \end{pmatrix} \Rightarrow f(\hat{A}) = \begin{pmatrix} f(a_1) & 0 & \\ 0 & f(a_2) & 0 \\ 0 & 0 & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.236)$$

我们可以通过么正变换将 $f(\hat{A})$ 从一个给定表象变换到另一个表象。新的基矢为

$$|\beta_k\rangle = \sum_j S_{kj}^* |\alpha_j\rangle \quad (2.237)$$

其中 $S_{jk} \equiv \langle \beta_k | \alpha_j \rangle$ 是新旧表象变换的么正变换矩阵元。

$$f(\hat{A}) = \sum_{kk'j} |\beta_k\rangle \langle \beta_k | \alpha_j \rangle f(a_j) \langle \alpha_j | \beta_{k'} \rangle \langle \beta_{k'} | \quad (2.238)$$

$$\equiv \sum_{kk'} |\beta_k\rangle f'_{kk'} \langle \beta_{k'} | \quad (2.239)$$

其中

$$f'_{kk'} = \sum_j S_{kj} f(a_j) S_{k'j}^* \quad (2.240)$$

只要知道算符的本征值和本质态就可以计算它的函数。

例如，对于如下哈密顿量

$$H = \sum_n \hbar \omega_n |n\rangle \langle n| \quad (2.241)$$

时间演化算符为

$$U(t, 0) = e^{-\frac{i}{\hbar} t H} = \sum_n e^{-i \omega_n t} |n\rangle \langle n| \quad (2.242)$$

如果系统初态处于第 m 个本征态, $|\psi(0)\rangle = |m\rangle$, 有

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\omega_m t}|m\rangle \quad (2.243)$$

This shows, that the energy eigenstates of a system do not evolve in time. A system initially prepared in a state $|n\rangle$ only accumulates an overall phase factor with no physical consequences. Eq. (8) is one of the motivations, why people are interested in finding the energy eigenstates of a system.

2.6.8 平移算符与指数型算符

对于本征值为 x 的本征态 $|x\rangle$, 定义平移算符, $T(a)$, 使得本征态移动到另一个本征态, 其中本征值增加 a , 有

$$T(a)|x\rangle \equiv |x+a\rangle \quad (2.244)$$

根据定义, 平移算符的共轭算符则是使本征态对应的本征值减少 a , 即

$$T^\dagger(a)|x'\rangle = |x'-a\rangle \quad (2.245)$$

证明:

$$\begin{aligned} \langle x'|T(a)|x\rangle &= \langle x'|x+a\rangle = \delta[(x+a)-x'] \\ &= \delta[x-(x'-a)] \\ &= \langle x'-a|x\rangle \end{aligned} \quad (2.246)$$

其中用到本征函数的正交性。于是, 有

$$\langle x'|T(a) = \langle x'-a| \implies T^\dagger(a)|x'\rangle = |x'-a\rangle \quad (2.247)$$

得证。

比较 (2.244) 和 (2.247) 式, 可见

$$T(a) = T^\dagger(-a) \quad (2.248)$$

如果先向前平移再向后平移同样的量, 态是不发生改变的, 这表明平移算符是么正算符⁵。即

$$T^\dagger(a)T(a)|x\rangle = |x\rangle \implies T^\dagger(a) = T^{-1}(a) \quad (2.249)$$

对于么正算符, 可以写成如下形式

$$T(a) = e^{-iK \cdot a} \quad (2.250)$$

于是

$$1 = T^\dagger(a)T(a) = e^{iK^\dagger \cdot a} e^{-iK \cdot a} = e^{i(K^\dagger - K) \cdot a} \quad (2.251)$$

即

$$K = K^\dagger \quad (2.252)$$

其中 K 是厄米算符。Where evidently, K must be hermitian. In general, when writing a unitary operator this way, the operators K are known as the generators of what ever unitary operator one is expressing, in this case: translation.

⁵参见矩阵力学中的章节, 有详细定义

可见平移算符是一种指数型算符，更一般的形式表示为

$$\hat{T} = e^{-i\hat{A}} \quad (2.253)$$

$\hat{T}$ 是算符 $\hat{A}$ 的指数型函数 $f(\hat{A})$ ，它作用于波函数通常会使得该波函数在时间或空间中移动。算符的函数由它的泰勒展开来定义，有

$$\hat{T} = e^{-i\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i\hat{A})^n}{n!} = 1 - i\hat{A} - \frac{\hat{A}\hat{A}}{2} - \dots \quad (2.254)$$

最常见的指数型算符是时间演化算符 $\hat{U}$ ，它是系统哈密顿量 $\hat{H}$ 的指数型函数，作用是使得波函数随时间演化（移动时间）。如

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} = 1 - \frac{i\hat{H}t}{\hbar} + \frac{1}{2!} \left(\frac{i\hat{H}t}{\hbar} \right)^2 - \dots \quad (2.255)$$

$$|\psi_n(t)\rangle \equiv \hat{U}(t)|\psi_n(0)\rangle = e^{-iE_n t/\hbar} |\psi_n(0)\rangle \quad (2.256)$$

关于时间演化算符，在矩阵力学中有更多的讨论。

2.6.8.1 位置平移算符

位置平移算符使得位置在空间上的移动，需要求得算符 $\vec{K}$ 的具体形式。设其本征值为 $\vec{k}$ ，有

$$\vec{K}|\vec{k}\rangle = \vec{k}|\vec{k}\rangle, \quad T(\vec{a})|\vec{k}\rangle = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}}|\vec{k}\rangle \quad (2.257)$$

将平移算符作用其本征态后投影到坐标上

$$\langle \vec{x}|T(\vec{a})|\vec{k}\rangle = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}}\langle \vec{x}|\vec{k}\rangle = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}}\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) \quad (2.258)$$

其中定义波函数为

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \langle \vec{x}|\vec{k}\rangle \quad (2.259)$$

做同样的投影，只不过将 $T(\vec{a})$ 换成 $T^\dagger(-\vec{a})$ ，于是

$$\langle \vec{x}|T(\vec{a})|\vec{k}\rangle = \langle \vec{x}|T^\dagger(-\vec{a})|\vec{k}\rangle = \langle \vec{x} - \vec{a}|\vec{k}\rangle = \psi_{\vec{k}}(\vec{x} - \vec{a}) \quad (2.260)$$

比较两式，有

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x} - \vec{a}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}}\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) \quad (2.261)$$

令 $\vec{x} = 0$ 、 $\vec{a} = -\vec{y}$ ，得到是自由粒子波函数平面波形式的解

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{y}) = \psi_{\vec{k}}(0)e^{i\vec{k}\cdot\vec{y}} \quad (2.262)$$

对比 (2.3) 式， $\vec{k}$ 为波矢，与动量的关系为

$$\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar} \quad (2.263)$$

即前面讨论的 $\vec{K}$ 算符为波矢算符。于是平移算符具体形式为

$$T(\vec{a}) = e^{-i\vec{P}\cdot\vec{a}/\hbar} \quad (2.264)$$

Aside from the constant, $\hbar$, momentum is the generator of translation.

导出动量矩阵元 为了简便只考虑一维的情况，平移算符为

$$T(a) = e^{-iPa/\hbar} \quad (2.265)$$

对上式左右两边求导，并令 $a = 0$ ，得

$$\left. \frac{\partial}{\partial a} T(a) \right|_{a=0} = \left(-\frac{i}{\hbar} P \cdot e^{-iPa/\hbar} \right) \Big|_{a=0} = -\frac{i}{\hbar} P \quad (2.266)$$

于是

$$P = i\hbar \left. \frac{\partial}{\partial a} T(a) \right|_{a=0} \quad (2.267)$$

这就用平移算符表示了动量算符。坐标表象下的动量矩阵元可以写为

$$\begin{aligned} \langle x' | P | x \rangle &= i\hbar \left. \frac{\partial}{\partial a} \right|_{a=0} \langle x' | T(a) | x \rangle = i\hbar \left. \frac{\partial}{\partial a} \right|_{a=0} \delta(x + a - x') \\ &= i\hbar \delta'(x - x') = i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \delta(x - x') = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \delta(x' - x) \end{aligned} \quad (2.268)$$

导出动量算符 利用平移算符可以直接推导出坐标表象下的动量算符。首先考虑下 δ 函数的导数的意义。将 $\delta'(x - y)$ 作用于任意函数 $f(x)$ ，并做分部积分，有

$$\int \delta'(x - y) f(x) dx = 0 - \int \delta(x - y) f'(x) dx = -f'(y) \quad (2.269)$$

其中边界项为 0，因为 $\delta(x - y)$ 在边界上是为 0 的。很明显， δ 函数的导数作用于任意函数 $f(x)$ 能得到该函数在特定点 y 的导数 $f'(y)$ 。

考虑动量算符 P 在坐标表象下作用于一个波函数，有

$$\begin{aligned} P\psi(x) &= \langle x | P | \psi \rangle = \int \langle x | P | x' \rangle \langle x' | \psi \rangle dx' \\ &= i\hbar \int \delta'(x' - x) \psi(x') dx' = -i\hbar \left. \frac{\partial}{\partial x'} \psi(x') \right|_{x'=x} \\ &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \end{aligned} \quad (2.270)$$

即坐标表象下动量算符为

$$P = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.271)$$

2.6.8.2 转动算符

类似位置平移算符，我们也可以通过角动量算符定义转动算符。例如

$$R_x(\phi) = e^{-i\phi L_x/\hbar} \quad (2.272)$$

使得本征态关于 x 轴转动 ϕ 角度。

2.7 力学量算符的本征值和本征函数

2.7.1 能量本征函数和本征值的性质

(1) 势能改变一个常量时，粒子的能量本征波函数不发生改变，能量本征值改变同样数值。

证明：对于薛定鄂方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi = E\psi \quad (2.273)$$

令 $V'(\vec{r}) = V(\vec{r}) + C, E' = E + C$, 有

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V'(\vec{r}) \right] \psi = E' \psi \quad (2.274)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi + C\psi = E\psi + C\psi \quad (2.275)$$

仍为 $\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi = E\psi$, 即: 势能 $V(\vec{r})$ 改变一个常量 C 本征波函数不变, 能量本征值相应的改变一个常量 C 。

得证。

(2) 粒子的能量是势能的平均值和动能的平均值之和。

证明: 设粒子的能量是分离的, 其本征方程为

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (2.276)$$

用 $\langle n|$ 左乘能量本征方程, 有

$$\langle n|\hat{H}|n\rangle = E_n\langle n|n\rangle = E_n \quad (2.277)$$

又有

$$\langle n|\hat{H}|n\rangle = \langle n|\hat{T} + \hat{V}|n\rangle = \langle \hat{T} \rangle_n + \langle \hat{V} \rangle_n \quad (2.278)$$

即

$$E_n = \langle \hat{T} \rangle_n + \langle \hat{V} \rangle_n \quad (2.279)$$

这是粒子处于能量本征态时的关系。对于更一般的粒子的态, 可以由能量本征态的线性叠加来表示, 即

$$|\psi\rangle = \sum_n C_n |n\rangle \quad (2.280)$$

则其相应的能量、动能和势能为⁶

$$E = \langle \psi|\hat{H}|\psi\rangle = \sum_n C_n^* C_n E_n \quad (2.281)$$

$$\langle \hat{T} \rangle = \langle \psi|\hat{T}|\psi\rangle = \sum_n C_n^* C_n \langle \hat{T} \rangle_n \quad (2.282)$$

$$\langle \hat{V} \rangle = \langle \psi|\hat{V}|\psi\rangle = \sum_n C_n^* C_n \langle \hat{V} \rangle_n \quad (2.283)$$

又由 $E_n = \langle \hat{T} \rangle_n + \langle \hat{V} \rangle_n$ 式, 有

$$E = \sum_n C_n^* C_n E_n = \sum_n C_n^* C_n \langle \hat{T} \rangle_n + \sum_n C_n^* C_n \langle \hat{V} \rangle_n \quad (2.284)$$

即

$$E = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V} \rangle \quad (2.285)$$

得证。

(3) 粒子的能量本征值的最小值要大于粒子势能的最小值。

⁶这里的推导就不用细说了, 展开逐个利用本征函数的正交关系计算就可以了

设粒子势能 $V(\vec{r})$ 的极小值表示为 V_{min} ，则在能量本征态下， $E = \bar{T} + \bar{V}$ ， $\bar{T} \geq 0$ ， $\bar{V} \geq V_{min}$ 。分析如下

- $[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})]|\psi\rangle = E|\psi\rangle \Rightarrow \langle\psi|[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})]|\psi\rangle = \langle\psi|E|\psi\rangle = E\langle\psi|\psi\rangle \Rightarrow E = \bar{T} + \bar{V}$
严格点应是： $E_n = \bar{T}_n + \bar{V}_n$ ；
- $\bar{T} \geq 0$ ，动能是永远大于等于零的；
- $\bar{V} \geq V_{min}$ ，平均值大于最小值，这也好理解。

证明：

$$E = \bar{T} + \bar{V} \quad (2.286)$$

因为， $\bar{T} \geq 0$ ， $\bar{V} \geq V_{min}$ ，所以

$$\bar{E} \geq V_{min} \quad (2.287)$$

得证。这为后来的，近似方法，变分法，提供了思路。

2.7.2 位置的本征方程

(1) 在坐标 x 表象下，变量为坐标 x ，算符和波函数都用坐标 x 表示。

坐标算符 $\hat{x}$ 在自身表象下不发生变化，本征方程为

$$x\delta(x-x') = x'\delta(x-x') \quad (2.288)$$

其中 x' 为本征值（即一实数）， $\delta(x-x')$ 为本征函数。

(2) 在动量表象下

坐标算符 $\hat{x} = i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}$ （用在动量表象下的形式）的本征方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}\phi_{x'}(p_x) = x'\phi_{x'}(p_x) \quad (2.289)$$

其中 x' 为本征值， $\phi_{x'}(p_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-ip_x x'}$ 为本征函数。

2.7.3 动量的本征方程

(1) 坐标表象下，动量的本征方程为

$$-i\hbar\nabla\psi_p(\vec{r}) = \vec{p}\psi_p(\vec{r}) \quad (2.290)$$

解，得

$$\psi_p(\vec{r}) = C \exp \frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r} \quad (2.291)$$

归一化，有

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_p^*(\vec{r})\psi_{p'}(\vec{r})d\tau &= C^2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}[(p_x-p'_x)x+(p_y-p'_y)y+(p_z-p'_z)z]} dx dy dz \\ &= C^2 (2\pi\hbar)^3 \delta(p_x-p'_x)\delta(p_y-p'_y)\delta(p_z-p'_z) \\ &= C^2 (2\pi\hbar)^3 \delta(\vec{p}-\vec{p}') \end{aligned} \quad (2.292)$$

其中

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[\frac{i}{\hbar} (p_x - p'_x)x \right] dx = 2\pi\hbar \delta(p_x - p'_x) \quad (2.293)$$

取

$$C = (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} \quad (2.294)$$

则 $\psi_p(\vec{r})$ 归一化为 δ 函数

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_p^*(\vec{r}) \psi_p(\vec{r}) d\tau = \delta(\vec{p} - \vec{p}') \quad (2.295)$$

于是

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

$\psi_p(\vec{r})$ 不是归一化为 1，而是归一化为 δ 函数，是因为 $\psi_p(\vec{r})$ 所属本征值 $\vec{p}$ 可以取任意值，动量本征值组成连续谱。

一维的动量算符在坐标表象下的形式为

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.296)$$

其本征方程为

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \phi_{p'_x}(x) = p'_x \phi_{p'_x}(x) \quad (2.297)$$

其中 p'_x 为本征值，相应的本征函数为

$$\phi_{p'_x}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{ip'_x x}{\hbar}} \quad (2.298)$$

(2) 动量表象下，动量算符 p_x 的本征方程为

$$p_x \delta(p_x - p'_x) = p'_x \delta(p_x - p'_x) \quad (2.299)$$

其中 p'_x 为本征值，相应的本征函数为 $\delta(p_x - p'_x)$ 。

2.7.4 一维自由粒子的能量本征方程

⁷ 对于一维自由粒子，势场为 0， $V(x) = 0$ ，于是哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (2.300)$$

本征方程为

$$H\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.301)$$

于是，它的本征函数和本征值分别为

$$\psi_k(x) = e^{\pm ikx} \quad (2.302)$$

$$E_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.303)$$

其中 $p \equiv \hbar k$ 。结合时间部分，一维自由粒子的本征波函数为

$$\psi_k(x, t) = e^{ikx - \frac{i}{\hbar} E_k t} = e^{i(kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t)} \quad (2.304)$$

其中 k 的取值从 $-\infty$ 到 ∞ 。

现在简单讨论下一维自由粒子的波函数。固定时间变量 t ，改变空间变量 x 。当 $k(x_2 - x_1) = n2\pi$ 时， x_2 和 x_1 有同样的值。选择 $n = 1$ 就得到了波长的定义，即 $\lambda = x_2 - x_1$ ，于是 $k\lambda = 2\pi$ 或者 $k = 2\pi/\lambda$ 。可见， k 表示单位距离内波变化了多少度，即“波数”。固定空间变量 x ，改变

⁷参考：David J. Tannor, Introduction to Quantum Mechanics—a time-dependent perspective

时间 t 。注意到任何波都有 $e^{i\omega t}$ 的形式，同样，当 $\omega(t_2 - t_1) = n2\pi$ 时， t_2 和 t_1 有同样的值。选择 $n = 1$ ，就得到了周期的定义 $T = t_2 - t_1$ 。于是， $\omega T = 2\pi$ ，表示单位时间内波变化了多少度，即“角频率”。对于一维自由粒子，角频率是波数的函数

$$\omega_k = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (2.305)$$

相速度 相速度的定义为

$$v = \frac{\omega_k}{k} = \frac{\hbar k}{2m} \quad (2.306)$$

改写本征波函数为

$$\psi_k(x, t) = e^{ik(x - \frac{\hbar k}{2m}t)} = e^{ik(x - vt)} \quad (2.307)$$

可见 $x = vt$ ，即 $x - vt = 0$ 时，波的幅度不改变。表明波幅随着时间 t 增加运动到 x 位置，称这个速度 v 为相速度。由于波包的动量为 $p = \hbar k$ ，于是相速度又可以表示为 $v = p/2m$ ，可见相速度只是经典速度的一半。

群速度 为了得到波包的经典行为，定义群速度

$$v_g = \left\langle \frac{\partial \omega}{\partial k} \right\rangle = \frac{\hbar \langle k \rangle}{m} = \frac{\langle p \rangle}{m} \quad (2.308)$$

2.8 算符的对易关系

力学量的算符表示将导致量子力学的一个重要问题，那就是算符的对易关系。在经典力学中，所有力学量都用函数表示，它们之间都是对易的。所谓对易，就是在运算过程中可以调换顺序。在量子力学中却不是这样的，例如，最基本的坐标算符和动量算符之间就是不对易的。这种算符之间的不对易性，带来许多奇妙的结果，它们反映了微观世界特有的性质。

量子力学算符对易关系定义为

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (2.309)$$

2.8.1 常用对易恒等式

(1) 对易式满足的代数恒等式，有

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}] \quad (2.310)$$

$$[\hat{A}, \hat{A}] = 0 \quad (2.311)$$

$$[\hat{A}, c] = 0 \quad (2.312)$$

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \quad (2.313)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} \quad (2.314)$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \quad (2.315)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger = [\hat{B}^\dagger, \hat{A}^\dagger] \quad (2.316)$$

$$[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0 \quad (2.317)$$

其中 c 为常数。

(2) 设 $\vec{A}$ 、 $\vec{B}$ 为矢量算符, F 为标量算符, 有

$$[F, \vec{A} \bullet \vec{B}] = F\vec{A} \bullet \vec{B} - \vec{A} \bullet \vec{B}F \quad (2.318)$$

$$[F, \vec{A} \times \vec{B}] = [F, \vec{A}] \times \vec{B} + \vec{A} \times [F, \vec{B}] \quad (2.319)$$

证明:

$$[F, \vec{A}] \bullet \vec{B} = F\vec{A} \bullet \vec{B} - \vec{A}F \bullet \vec{B} \quad (2.320)$$

$$\vec{A} \bullet [F, \vec{B}] = \vec{A} \bullet F\vec{B} - \vec{A} \bullet \vec{B}F \quad (2.321)$$

两式相加, 得 (2.318) 式; 同理可得 (2.319) 式。

得证。

特别说明及注意, 当三个算符都是矢量算符情形, 不要与以上两式混淆, 不能进行类似拆分。这将在位力定理和自旋总角动量守恒量的证明过程中有明显的体会。

例如 1:

$$[\vec{r}, p^2] = \vec{p}[\vec{r}, \vec{p}] + [\vec{r}, \vec{p}]\vec{p} \quad (2.322)$$

这个将 $[\vec{r}, \vec{p}] = 3i\hbar$ 直接代入会产生错误。

例如 2:

$$[\vec{l}, \vec{s} \cdot \vec{l}] = \vec{s}[\vec{l}, \vec{l}] + [\vec{l}, \vec{s}]\vec{l} \quad (2.323)$$

也是不对的。

(3) 设算符 A 和 B 与它们的对易式 $[A, B]$ 都对易, 有

$$[A, B^n] = nB^{n-1}[A, B] \quad (2.324)$$

$$[A^n, B] = nA^{n-1}[A, B] \quad (2.325)$$

证明: 利用对易恒等式, $[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C$, 有

$$\begin{aligned} [A, B^n] &= [A, BB^{n-1}] = B[A, B^{n-1}] + [A, B]B^{n-1} = B[A, BB^{n-2}] + [A, B]B^{n-1} \\ &= B^2[A, B^{n-2}] + B[A, B]B^{n-2} + [A, B]B^{n-1} \\ &= B^{n-1}[A, B] + B^{n-2}[A, B]B + \cdots + [A, B]B^{n-1} \quad (n \text{ 个}) \end{aligned} \quad (2.326)$$

由 B 与 $[A, B]$ 对易, 有

$$\begin{aligned} [A, B^n] &= B^{n-1}[A, B] + B^{n-1}[A, B] + \cdots + B^{n-1}[A, B] \quad (n \text{ 个}) \\ &= nB^{n-1}[A, B] \end{aligned} \quad (2.327)$$

同理可得 (2.325) 式。

得证。

2.8.2 对易恒等式 1

如果 $[A, B] \neq 0$, λ 是实数, 则有

$$e^{\lambda A} F(B) e^{-\lambda A} = F(e^{\lambda A} B e^{-\lambda A}) \quad (2.328)$$

证明：首先考虑特殊情形

$$F(B) = B^n \quad (2.329)$$

此时即证明

$$e^{\lambda A} B^n e^{-\lambda A} = \left(e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} \right)^n \quad (2.330)$$

将上式展开，有

$$e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} \dots \quad (2.331)$$

考虑到

$$e^{-\lambda A} e^{\lambda A} = 1 \quad (2.332)$$

即得证。再将 $F(B)$ 进行级数展开，有

$$F(B) = \sum_n c_n B^n \quad (2.333)$$

于是，有

$$e^{\lambda A} F(B) e^{-\lambda A} = \sum_n c_n e^{\lambda A} B^n e^{-\lambda A} \quad (2.334)$$

利用 (2.330) 式，有

$$\sum_n c_n e^{\lambda A} B^n e^{-\lambda A} = \sum_n c_n (e^{\lambda A} B e^{-\lambda A})^n = F(e^{\lambda A} B e^{-\lambda A}) \quad (2.335)$$

得证。

2.8.3 对易恒等式 2: Hadamard 公式

如果 $[A, B] \neq 0$ ，则有

$$e^A B e^{-A} = B + \frac{1}{1!} [A, B] + \frac{1}{2!} [A, [A, B]] + \frac{1}{3!} [A, [A, [A, B]]] + \dots \quad (2.336)$$

证明：采用参量微分法。引入参量 λ ，令

$$F(\lambda) = e^{A\lambda} B e^{-A\lambda} \quad (2.337)$$

对其按 λ 泰勒展开，有

$$F(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \frac{d^n F(\lambda)}{d\lambda^n} \Big|_{\lambda=0} = F(0) + \lambda \frac{dF}{d\lambda} \Big|_{\lambda=0} + \frac{\lambda^2}{2!} \frac{d^2 F}{d\lambda^2} \Big|_{\lambda=0} + \dots \quad (2.338)$$

可见

$$F(0) = B \quad (2.339)$$

一阶导为

$$\begin{aligned} \frac{dF(\lambda)}{d\lambda} &= e^{A\lambda} A B e^{-A\lambda} - e^{A\lambda} B A e^{-A\lambda} = A e^{A\lambda} B e^{-A\lambda} - e^{A\lambda} B e^{-A\lambda} A \\ &= A F(\lambda) - F(\lambda) A = [A, F(\lambda)] \end{aligned} \quad (2.340)$$

于是

$$\frac{dF}{d\lambda} \Big|_{\lambda=0} = [A, B] \quad (2.341)$$

二阶导为

$$\frac{d^2 F}{d\lambda^2} = \frac{d}{d\lambda} [A, F] = \left[A, \frac{dF}{d\lambda} \right] = [A, [A, F]] \quad (2.342)$$

于是

$$\begin{aligned} \frac{d^2 F}{d\lambda^2} \Big|_{\lambda=0} &= [A, [A, B]] \\ &\vdots \end{aligned} \quad (2.343)$$

即

$$e^A B e^{-A} = B + \frac{1}{1!} [A, B] + \frac{1}{2!} [A, [A, B]] + \frac{1}{3!} [A, [A, [A, B]]] + \dots \quad (2.344)$$

得证。

2.8.4 对易恒等式 3: Baker-Campbell-Hausdorff 公式

在处理指数形式算符的过程中，Baker-Campbell-Hausdorff (BCH) 公式是非常有用的公式。假设两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ ，有 $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{C}$ ，并且算符 $\hat{C}$ 和算符 $\hat{A}$ 、 $\hat{B}$ 对易，即 $[\hat{A}, \hat{C}] = [\hat{B}, \hat{C}] = 0$ 。或简写为

$$[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] = [\hat{B}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0 \quad (2.345)$$

则 BCH 公式为

$$\exp(\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta) = \exp(\hat{B}\beta) \exp(\hat{A}\alpha) \exp\left(\frac{\beta\alpha}{2}\hat{C}\right) \quad (2.346)$$

更一般的，有

$$\begin{aligned} e^{\hat{A}+\hat{B}} &= e^{\hat{B}} e^{\hat{A}} e^{[\hat{A}, \hat{B}]/2} = e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} e^{-[\hat{A}, \hat{B}]/2} \\ &= e^{[\hat{A}, \hat{B}]/2} e^{\hat{B}} e^{\hat{A}} = e^{-[\hat{A}, \hat{B}]/2} e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} \end{aligned} \quad (2.347)$$

其中第二个等式是通过调换算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 得到，而最后两个等式则是根据对易关系式得到。也有写成，

$$e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} = e^{\hat{A}+\hat{B}+[\hat{A}, \hat{B}]/2} = e^{[\hat{A}, \hat{B}]} e^{\hat{B}} e^{\hat{A}} \quad (2.348)$$

证明 (一)：采用参量微分法对其证明，令

$$\hat{F}(\alpha) = \exp(\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta) \quad (2.349)$$

为 α 的函数，对其泰勒展开并求导，有

$$\begin{aligned} &\frac{d}{d\alpha} \hat{F} \\ &= \frac{d}{d\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left\{ \hat{A} (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-1} + (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta) \hat{A} (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-2} + \dots + (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-1} \hat{A} \right\} \quad (a) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left\{ n (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-1} \hat{A} + (n-1) (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-2} \beta \hat{C} + (n-2) (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-2} \beta \hat{C} + \dots + (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-2} \beta \hat{C} \right\} \quad (b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-1} \hat{A} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{(n-1+1)(n-1)}{2} (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-2} \beta \hat{C} \quad (c) \\
&= \hat{F}\hat{A} + \frac{\beta}{2}\hat{F}\hat{C}
\end{aligned} \tag{2.350}$$

其中

- (a) 步算符求导，由于算符 $(\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)$ 与 $\hat{A}$ 不对易，所以求导时需要逐个展开求导如：

$$\begin{aligned}
\frac{d}{d\alpha} (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^3 &= \frac{d(\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)}{d\alpha} (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^2 + (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta) \frac{d(\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)}{d\alpha} (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta) \\
&\quad + (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^2 \frac{d(\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)}{d\alpha} \\
&= \hat{A} (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^2 + (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta) \hat{A} (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta) + (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^2 \hat{A} \\
&\neq 3 \frac{d(\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)}{d\alpha} (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^2 = 3\hat{A} (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^2
\end{aligned} \tag{2.351}$$

- (b) 步利用 (2.324) 式，有

$$[\hat{A}, (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-1}] = (n-1)(\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-2} [\hat{A}, \hat{A}\alpha + \hat{B}\beta] = (n-1)(\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-2} \beta \hat{C} \tag{2.352}$$

结合

$$[\hat{A}, (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-1}] = \hat{A}(\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-1} - (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-1} \hat{A} \tag{2.353}$$

有

$$\hat{A}(\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-1} = (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-1} \hat{A} + (n-1)(\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-2} \beta \hat{C} \tag{2.354}$$

这就是 (a) 步中第一项。同理，有

$$\hat{A}(\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-2} = (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-2} \hat{A} + (n-2)(\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-3} \beta \hat{C} \tag{2.355}$$

并左乘 $(\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)$ ，得

$$(\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta) \hat{A} (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-2} = (\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-1} \hat{A} + (n-2)(\hat{A}\alpha + \hat{B}\beta)^{n-2} \beta \hat{C} \tag{2.356}$$

- (c) 步利用了等差数列求和。

将 (2.350) 式两边对 α 从 0 到 α 定积分，有

$$\hat{F}(\alpha) = \hat{F}(0) \exp\left(\hat{A}\alpha + \frac{\beta\alpha}{2}\hat{C}\right) \tag{2.357}$$

由于 $\hat{F}(0) = \exp(\hat{B}\beta)$ ，于是得到 (2.346) 式。

证明 (二)：采用参量微分法，利用 (2.336) 能方便的得到证明。令

$$F(\lambda) = e^{\lambda\hat{A}} e^{-\lambda\hat{B}} \tag{2.358}$$

对其 λ 求导，有

$$\begin{aligned}
\frac{dF(\lambda)}{d\lambda} &= \hat{A}e^{\hat{A}\lambda} e^{\hat{B}\lambda} + e^{\hat{A}\lambda} \hat{B}e^{\hat{B}\lambda} = \hat{A}e^{\hat{A}\lambda} e^{\hat{B}\lambda} + (e^{\hat{A}\lambda} \hat{B} e^{-\hat{A}\lambda}) e^{\hat{A}\lambda} e^{\hat{B}\lambda} \\
&= [\hat{A} + (e^{\hat{A}\lambda} \hat{B} e^{-\hat{A}\lambda})] F(\lambda)
\end{aligned} \tag{2.359}$$

利用 (2.336) 式和 $[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$ ，有

$$\begin{aligned}
e^{\lambda\hat{A}} \hat{B} e^{-\lambda\hat{A}} &= \hat{B} + \frac{1}{1!} [\hat{A}, \hat{B}] \lambda + \frac{1}{2!} [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] \lambda^2 + \frac{1}{3!} [\hat{A}, [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]]] \lambda^3 + \dots \\
&= \hat{B} + [\hat{A}, \hat{B}] \lambda
\end{aligned} \tag{2.360}$$

于是

$$\frac{dF(\lambda)}{d\lambda} = (\hat{A} + \hat{B} + [\hat{A}, \hat{B}]\lambda)F(\lambda) \quad (2.361)$$

即

$$\frac{dF}{F} = (\hat{A} + \hat{B} + [\hat{A}, \hat{B}]\lambda)d\lambda \quad (2.362)$$

将等式两边对 λ 从 0 到 λ 定积分, 得

$$\ln F(\lambda) - \ln f(0) = (\hat{A} + \hat{B})\lambda + \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}]\lambda^2 \quad (2.363)$$

即

$$F(t) = F(0)e^{(\hat{A}+\hat{B})\lambda+\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]\lambda^2} = e^{(\hat{A}+\hat{B})\lambda}e^{\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]\lambda^2} \quad (2.364)$$

令 $\lambda = 1$, 有

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}}e^{\hat{B}}e^{-[\hat{A},\hat{B}]/2} \quad (2.365)$$

得证。

2.8.5 基本对易式

力学量都是坐标和动量的函数, 利用位置和动量间的对易关系可以得出其他力学量之间的对易关系。所以位置和动量的对易式被称为基本对易式。位置算符和动量算符的对易关系为

$$[\hat{x}_\alpha, \hat{p}_\beta] = x_\alpha \hat{p}_\beta - \hat{p}_\beta x_\alpha = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \quad (2.366)$$

其中 $\hat{x}_\alpha (\alpha = 1, 2, 3) \equiv (x, y, z)$, $\hat{p}_\beta (\beta = 1, 2, 3) \equiv (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$ 。

证明:

$$(1) \quad [x, p_x] = xp_x - p_x x = i\hbar \quad (2.367)$$

将对易关系作用波函数, 有

$$[x, p_x]\psi = xp_x\psi - p_x x\psi \quad (2.368)$$

考虑到动量算符 $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, 有

$$xp_x\psi = -i\hbar x \frac{\partial}{\partial x} \psi \quad (2.369)$$

$$p_x x\psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (x\psi) = -i\hbar \left(\psi + x \frac{\partial}{\partial x} \psi \right) \quad (2.370)$$

以上两式相加, 得

$$(xp_x - p_x x)\psi = i\hbar \psi \quad (2.371)$$

$$(2) \quad [x, p_y] = xp_y - p_y x = 0 \quad (2.372)$$

将对易关系作用波函数, 有

$$[x, p_y]\psi = xp_y\psi - p_y x\psi \quad (2.373)$$

考虑到动量算符 $p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$, 有

$$xp_y\psi = -i\hbar x \frac{\partial}{\partial y}\psi \quad (2.374)$$

$$p_yx\psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}(x\psi) = -i\hbar x \frac{\partial}{\partial y}\psi \quad (2.375)$$

以上两式相加, 得

$$(xp_y - p_yx)\psi = 0 \quad (2.376)$$

得证。很明显的看出, x 和 p_x 是有关系的, 所以它们不对易; x 和 p_y 、 p_z 没有关系, 所以它们是对易的, 其他类似。对易关系本质是算符间作用于波函数的一种表达, 所以对易关系的证明要借助 ψ 。没涉及的也不是没有借助 ψ , 其实蕴含其中, 用的都是 ψ 的偏导, 所以可以不用 ψ 。

2.8.6 与位置和动量算符有关的对易关系

“ ∇ ” 作用于函数, 可以当成“微分”算符一样来用。要牢记的是算符是类似于微分符号之类的东西, 是要对波函数作用才有用。证明的时候, 不要忘了后面有个波函数。这里分两个思路来证明, 一个是按对易式定义, 一个是按对对易式满足的代数恒等式。总结如下:

$$[p_x, f(x)] = -i\hbar \frac{\partial f(x)}{\partial x} \quad (2.377)$$

$$[\vec{p}, F] = -i\hbar \nabla F \quad (2.378)$$

$$[\vec{p}, V(r)] = -i\hbar \nabla V(r) \quad (2.379)$$

$$\left[\vec{p}, \frac{1}{r}\right] = i\hbar \frac{\vec{r}}{r^3} \quad (2.380)$$

$$[\vec{r}, F] = i\hbar \frac{\partial F}{\partial \vec{p}} \quad (2.381)$$

$$[\vec{r}, p^2] = 2i\hbar \vec{p} \quad (2.382)$$

$$[\vec{r} \cdot \vec{p}, V(r)] = -i\hbar \vec{r} \cdot (\nabla V(r)) \quad (2.383)$$

$$[\vec{r} \cdot \vec{p}, p^2] = 2i\hbar p^2 \quad (2.384)$$

$$[p_x^2, f(x)] = -\hbar^2 \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} - 2i\hbar \frac{\partial f(x)}{\partial x} p_x \quad (2.385)$$

$$[p^2, r^2] = -\hbar^2 \left(6 + 4r \frac{\partial}{\partial r}\right) \quad (2.386)$$

$$\left[p^2, \frac{1}{r}\right] = 2\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \quad (2.387)$$

$$\left[p^2, \frac{\vec{r}}{r}\right] = 2\hbar^2 \left(\frac{\vec{r}}{r^3} + \frac{\vec{r}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \nabla\right) \quad (2.388)$$

(1) (2.377) 式, 动量算符与位置函数的对易关系的证明。一维情形下, 动量分量算符 $\hat{p}_x$ 与位置函数 $f(x)$ 的对易关系为

$$[p_x, f(x)] = -i\hbar \frac{\partial f(x)}{\partial x}$$

证明:

$$[p_x, f(x)]\psi = p_x f(x)\psi - f(x)p_x\psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}(f(x)\psi) + i\hbar f(x) \frac{\partial}{\partial x}\psi$$

$$\begin{aligned}
&= -i\hbar \frac{\partial f(x)}{\partial x} \psi - i\hbar f(x) \frac{\partial}{\partial x} \psi + i\hbar f(x) \frac{\partial}{\partial x} \psi \\
&= -i\hbar \frac{\partial f(x)}{\partial x} \psi
\end{aligned} \tag{2.389}$$

得证。

(2) (2.378) 式, 三维情形下, 动量算符 $\hat{\vec{p}}$ 与由 $\hat{\vec{r}}$ 、 $\hat{\vec{p}}$ 构成的标量算符 $\hat{F} = F(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}})$ 的对易关系为

$$[\vec{p}, F] = -i\hbar \nabla F$$

注意: 矢量乘标量还是得到矢量。

证明: (思路一: 按对易关系的定义)

$$\begin{aligned}
[\vec{p}, F] &= \vec{p}F - F\vec{p} = (p_x \vec{i} + p_y \vec{j} + p_z \vec{k})F - F(p_x \vec{i} + p_y \vec{j} + p_z \vec{k}) \\
&= p_x F \vec{i} + p_y F \vec{j} + p_z F \vec{k} - F p_x \vec{i} - F p_y \vec{j} - F p_z \vec{k} \\
&= (p_x F - F p_x) \vec{i} + (p_y F - F p_y) \vec{j} + (p_z F - F p_z) \vec{k} \\
&= -i\hbar \left(\frac{\partial F}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial F}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial F}{\partial z} \vec{k} \right) \\
&= -i\hbar \nabla F
\end{aligned} \tag{2.390}$$

(思路二: 利用底层对易关系)

$$\begin{aligned}
[\vec{p}, F] &= [p_x \vec{i} + p_y \vec{j} + p_z \vec{k}, F] = [p_x \vec{i}, F] + [p_y \vec{j}, F] + [p_z \vec{k}, F] \\
&= [p_x, F] \vec{i} + [p_y, F] \vec{j} + [p_z, F] \vec{k} \\
&= -i\hbar \left(\frac{\partial F}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial F}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial F}{\partial z} \vec{k} \right) \\
&= -i\hbar \nabla F
\end{aligned} \tag{2.391}$$

得证。

(3) (2.379) 式, 动量算符与坐标势场的对易关系为

$$[\vec{p}, V(r)] = -i\hbar \nabla V(r)$$

注意: 矢量的函数不一定是矢量。 $V(r)$ 是个标势, 是个标量。电磁学中可以见到矢势。

证明: (思路一: 按对易关系的定义)

$$\begin{aligned}
[\vec{p}, V(r)]\psi &= \vec{p}V(r)\psi - V(r)\vec{p}\psi = -i\hbar \nabla[V(r)\psi] + i\hbar V(r)\nabla\psi \\
&= -i\hbar \psi \nabla V(r) - i\hbar V(r) \nabla\psi + i\hbar V(r) \nabla\psi \\
&= -i\hbar \psi \nabla V(r)
\end{aligned} \tag{2.392}$$

即

$$[\vec{p}, V(r)] = -i\hbar \nabla V(r) \tag{2.393}$$

(思路二: 利用底层对易关系) 由 (2.378) 式, $[\vec{p}, F] = -i\hbar \nabla F$, 有

$$[\vec{p}, V(r)] = -i\hbar \nabla V(r) \tag{2.394}$$

得证。

(4) (2.380) 式

$$\left[\vec{p}, \frac{1}{r}\right] = i\hbar \frac{\vec{r}}{r^3}$$

证明：(思路一：按对易关系的定义)

$$\left[\vec{p}, \frac{1}{r}\right] \psi = \vec{p} \frac{1}{r} \psi - \frac{1}{r} \vec{p} \psi \quad (2.395)$$

$$\vec{p} \frac{1}{r} \psi = -i\hbar \nabla \left(\frac{1}{r} \psi \right) = -i\hbar \left(-\frac{1}{r^2} \psi + \frac{1}{r} \nabla \psi \right) = i\hbar \frac{1}{r^2} \psi - i\hbar \frac{1}{r} \nabla \psi \quad (2.396)$$

$$\frac{1}{r} \vec{p} \psi = -i\hbar \frac{1}{r} \nabla \psi \quad (2.397)$$

$$\left[\vec{p}, \frac{1}{r}\right] \psi = i\hbar \frac{1}{r^2} \psi = i\hbar \frac{\vec{r}}{r^3} \psi \quad (2.398)$$

$$\left[\vec{p}, \frac{1}{r}\right] = i\hbar \frac{\vec{r}}{r^3} \quad (2.399)$$

(思路二：利用底层对易关系) 由 (2.378) 式, $[\vec{p}, F] = -i\hbar \nabla F$, 有

$$\left[\vec{p}, \frac{1}{r}\right] = -i\hbar \nabla \frac{1}{r} = i\hbar \frac{1}{r^2} \nabla r = i\hbar \frac{\vec{r}}{r^3} \quad (2.400)$$

其中用到 $\nabla \frac{1}{r} = -\frac{\vec{r}}{r^3}$ 或 $\nabla r = \frac{\vec{r}}{r}$, 相关推导见数学基础部分。

得证。

(5) (2.381) 式, 位置算符 $\hat{r}$ 与由 $\hat{r}$ 、 $\hat{p}$ 构成的标量算符 $\hat{F} = F(\hat{r}, \hat{p})$ 的对易关系

$$[\vec{r}, F] = i\hbar \frac{\partial F}{\partial \vec{p}}$$

证明：将 x 写成 p 表象的形式 $x = i\hbar \frac{\partial}{\partial p}$, 参考 (2.378) 的证明, 同理有

$$[\vec{r}, F] = i\hbar \frac{\partial F}{\partial \vec{p}} \quad (2.401)$$

(6) (2.382) 式

$$[\vec{r}, p^2] = 2i\hbar \vec{p}$$

证明：(思路一：按对易关系的定义)

$$\begin{aligned} [\vec{r}, p^2] &= [\vec{r}, p_x^2 + p_y^2 + p_z^2] = [\vec{r}, p_x^2] + [\vec{r}, p_y^2] + [\vec{r}, p_z^2] \\ &= [x, p_x^2] \vec{i} + [y, p_y^2] \vec{j} + [z, p_z^2] \vec{k} \\ &= p_x [x, p_x] \vec{i} + [x, p_x] p_x \vec{i} + p_y [y, p_y] \vec{j} + [y, p_y] p_y \vec{j} + p_z [z, p_z] \vec{k} + [z, p_z] p_z \vec{k} \\ &= 2i\hbar p_x \vec{i} + 2i\hbar p_y \vec{j} + 2i\hbar p_z \vec{k} \\ &= 2i\hbar \vec{p} \end{aligned} \quad (2.402)$$

(思路二：利用底层对易关系)

$$\begin{aligned} [\vec{r}, p^2] &= [xi + yj + zk, p^2] = [x, p^2] \vec{i} + [y, p^2] \vec{j} + [z, p^2] \vec{k} \\ &= 2i\hbar p_x \vec{i} + 2i\hbar p_y \vec{j} + 2i\hbar p_z \vec{k} \\ &= 2i\hbar \vec{p} \end{aligned} \quad (2.403)$$

得证。

(7) (2.383) 式

$$[\vec{r} \cdot \vec{p}, V(r)] = -i\hbar \vec{r} \cdot (\nabla V(r))$$

证明：（思路一：按对易关系的定义）

$$\begin{aligned}
 [\vec{r} \cdot \vec{p}, V]\psi &= \vec{r} \cdot \vec{p} V\psi - V \vec{r} \cdot \vec{p} \psi \\
 &= \vec{r} \cdot [-i\hbar \nabla(V\psi)] + i\hbar V \vec{r} \cdot \nabla \psi \\
 &= \vec{r} \cdot [-i\hbar(\nabla V)\psi - i\hbar V \nabla \psi] + i\hbar V \vec{r} \cdot \nabla \psi \\
 &= -i\hbar \vec{r} \cdot (\nabla V)\psi - i\hbar \vec{r} \cdot V \nabla \psi + i\hbar \vec{r} \cdot V \nabla \psi \\
 &= -i\hbar \vec{r} \cdot (\nabla V)\psi
 \end{aligned} \tag{2.404}$$

（思路二：利用底层对易关系）

$$[\vec{r} \cdot \vec{p}, V(r)] = \vec{r}[\vec{p}, V(r)] + [\vec{r}, V(r)]\vec{p} = \vec{r}[\vec{p}, V(r)] = -i\hbar \vec{r} \cdot (\nabla V) \tag{2.405}$$

得证。

(8) (2.384) 式

$$[\vec{r} \cdot \vec{p}, p^2] = 2i\hbar p^2$$

证明：（利用底层对易关系）

$$\begin{aligned}
 [\vec{r} \cdot \vec{p}, p^2] &= \vec{r} \cdot [\vec{p}, p^2] + [\vec{r}, p^2] \cdot \vec{p} = [\vec{r}, p^2] \cdot \vec{p} = 2i\hbar \vec{p} \cdot \vec{p} \\
 &= 2i\hbar p^2
 \end{aligned} \tag{2.406}$$

得证。

(9) (2.385) 式，动量分量的平方算符 $\hat{p}_x$ 与位置函数 $f(x)$ 的对易关系

$$[p_x^2, f(x)] = -\hbar^2 \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} - 2i\hbar \frac{\partial f(x)}{\partial x} p_x \tag{2.407}$$

证明：（思路一：按对易关系的定义）

$$\begin{aligned}
 [p_x^2, f(x)]\psi &= p_x^2 f(x)\psi - f(x) p_x^2 \psi = -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} (f\psi) + \hbar^2 f \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \\
 &= -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\psi \frac{\partial f}{\partial x} + f \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) + \hbar^2 f \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \\
 &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \psi \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} + f \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right) + \hbar^2 f \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \\
 &= -\hbar^2 \psi \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - 2\hbar^2 \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} = \left[-\hbar^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - 2i\hbar \frac{\partial f}{\partial x} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \psi \\
 &= \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - 2i\hbar \frac{\partial f}{\partial x} p_x \right) \psi
 \end{aligned} \tag{2.408}$$

（思路二：利用底层对易关系）

$$\begin{aligned}
 [p_x^2, f(x)]\psi &= [p_x p_x, f(x)]\psi = p_x [p_x, f(x)]\psi + [p_x, f(x)]\psi p_x \\
 &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \left(-i\hbar \frac{\partial f}{\partial x} \psi \right) - i\hbar \frac{\partial f}{\partial x} p_x \psi \\
 &= -\hbar^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \psi + (-i\hbar)^2 \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \psi - i\hbar \frac{\partial f}{\partial x} p_x \psi \\
 &= -\hbar^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \psi - i\hbar \frac{\partial f}{\partial x} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi - i\hbar \frac{\partial f}{\partial x} p_x \psi \\
 &= \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - 2i\hbar \frac{\partial f}{\partial x} p_x \right) \psi
 \end{aligned} \tag{2.409}$$

得证。

(10) (2.386) 式

$$[p^2, r^2] = -\hbar^2 \left(6 + 4r \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (2.410)$$

证明：(思路一：按对易关系的定义)

$$[p^2, r^2] = p^2 r^2 - r^2 p^2 \quad (2.411)$$

$$\begin{aligned} p^2 r^2 \psi &= -\hbar^2 \nabla^2 (r^2 \psi) = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} (r^2 \psi) + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \psi) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial (r^2 \psi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial (r^2 \psi)}{\partial \varphi^2} \right] \\ &= -\hbar^2 \left[\frac{\partial}{\partial r} (2r\psi + r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r}) + \frac{2}{r} (2r\psi + r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial (r^2 \psi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial (r^2 \psi)}{\partial \varphi^2} \right] \\ &= -\hbar^2 \left[2\psi + 2r \frac{\partial \psi}{\partial r} + 2r \frac{\partial \psi}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + 4\psi + 2r \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial (r^2 \psi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial (r^2 \psi)}{\partial \varphi^2} \right] \\ &= -\hbar^2 \left[6\psi + 6r \frac{\partial \psi}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial (r^2 \psi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial (r^2 \psi)}{\partial \varphi^2} \right] \end{aligned} \quad (2.412)$$

$$\begin{aligned} r^2 p^2 \psi &= -\hbar^2 r^2 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right) \\ &= -\hbar^2 \left(2r \frac{\partial \psi}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial (r^2 \psi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial (r^2 \psi)}{\partial \varphi^2} \right) \end{aligned} \quad (2.413)$$

于是

$$p^2 r^2 \psi - r^2 p^2 \psi = -\hbar^2 \left(6\psi + 4r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = -\hbar^2 \left(6 + 4r \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi \quad (2.414)$$

即

$$[p^2, r^2] = -\hbar^2 \left(6 + 4r \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (2.415)$$

(思路二：利用底层对易关系)

$$[p^2, r^2] = [\vec{p} \cdot \vec{p}, r^2] = \vec{p} \cdot [\vec{p}, r^2] + [\vec{p}, r^2] \cdot \vec{p} \quad (2.416)$$

$$[\vec{p}, r^2] = -i\hbar \nabla r^2 = -2i\hbar \vec{r} \quad (2.417)$$

其中用到 $\nabla r^2 = 2\vec{r}$, $[\vec{p}, F] = -i\hbar \nabla F$, 参见基础数学部分。于是

$$[p^2, r^2] = -2i\hbar (\vec{p} \cdot \vec{r} + \vec{r} \cdot \vec{p}) \quad (2.418)$$

又因为

$$\begin{aligned} \vec{p} \cdot \vec{r} \psi &= -i\hbar \nabla \cdot (\vec{r} \psi) = -i\hbar (\psi \nabla \cdot \vec{r} + \vec{r} \cdot \nabla \psi) \\ &= -i\hbar \left(3\psi + r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \left(-3i\hbar - i\hbar r \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi \end{aligned} \quad (2.419)$$

$$\vec{r} \cdot \vec{p} \psi = -i\hbar \vec{r} \cdot \nabla \psi = -i\hbar r \frac{\partial \psi}{\partial r} \quad (2.420)$$

其中用到 $\nabla \cdot \vec{r} = 3$, $\vec{r} \cdot \nabla = r \frac{\partial}{\partial r}$, 参考基础数学部分。于是, 有

$$[p^2, r^2] = -2i\hbar \left(-3i\hbar - 2i\hbar r \frac{\partial}{\partial r} \right) = -\hbar^2 \left(6 + 4r \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (2.421)$$

得证。

(11) (2.387) 式

$$\left[p^2, \frac{1}{r} \right] = 2\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}$$

证明：

$$[p^2, \frac{1}{r}] = \vec{p} \cdot [\vec{p}, \frac{1}{r}] + [\vec{p}, \frac{1}{r}] \cdot \vec{p} = i\hbar \vec{p} \cdot \frac{\vec{r}}{r^3} + i\hbar \frac{\vec{r}}{r^3} \cdot \vec{p} \quad (2.422)$$

$$\vec{p} \cdot \frac{\vec{r}}{r^3} \psi = -i\hbar \nabla \cdot \left(\frac{\psi}{r^3} \vec{r} \right) = -i\hbar \left(\nabla \frac{\psi}{r^3} \cdot \vec{r} + \frac{\psi}{r^3} \nabla \cdot \vec{r} \right) \quad (2.423)$$

$$\nabla \frac{\psi}{r^3} = \frac{r^3 \nabla \psi - \psi \nabla r^3}{r^6} = \frac{r^3 \nabla \psi - 3\psi r^2 \nabla r}{r^6} = \frac{r^3 \nabla \psi - 3\psi r^2 \frac{\vec{r}}{r}}{r^6} \quad (2.424)$$

$$\nabla \frac{\psi}{r^3} \cdot \vec{r} = \frac{r^4 \frac{\partial \psi}{\partial r} - 3\psi r^3}{r^6} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{3}{r^3} \psi \quad (2.425)$$

$$\vec{p} \cdot \frac{\vec{r}}{r^3} \psi = -i\hbar \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{3}{r^3} \psi + \frac{3}{r^3} \psi \right) = -i\hbar \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial r} \quad (2.426)$$

$$i\hbar \vec{p} \cdot \frac{\vec{r}}{r^3} \psi = \hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial r} \quad (2.427)$$

$$i\hbar \frac{\vec{r}}{r^3} \cdot \vec{p} \psi = \hbar^2 \frac{1}{r^3} r \frac{\partial \psi}{\partial r} = \hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial r} \quad (2.428)$$

$$[p^2, \frac{1}{r}] = 2\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \quad (2.429)$$

其中利用 (2.380) 式, $[\vec{p}, \frac{1}{r}] = i\hbar \frac{\vec{r}}{r^3}$ 。

得证。

(12) (2.388) 式

$$\left[p^2, \frac{\vec{r}}{r} \right] = 2\hbar^2 \left(\frac{\vec{r}}{r^3} + \frac{\vec{r}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \nabla \right)$$

证明：思路一：

$$\left[p^2, \frac{\vec{r}}{r} \right] = \frac{1}{r} [p^2, \vec{r}] + \left[p^2, \frac{1}{r} \right] \vec{r} \quad (2.430)$$

由 (2.382) 式, $[\vec{r}, p^2] = 2i\hbar \vec{p}$, 有

$$\frac{1}{r} [p^2, \vec{r}] \psi = -2i\hbar \frac{1}{r} \vec{p} \psi = -2\hbar^2 \frac{1}{r} \nabla \psi \quad (2.431)$$

再根据 (2.387) 式, 有

$$\left[p^2, \frac{1}{r} \right] \vec{r} \psi = 2\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (\vec{r} \psi) = 2\hbar^2 \frac{1}{r^2} \left(\vec{e}_r \psi + \vec{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = 2\hbar^2 \frac{\vec{r}}{r^3} + 2\hbar^2 \frac{\vec{r}}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial r} \quad (2.432)$$

于是, 有

$$\left[p^2, \frac{\vec{r}}{r} \right] \psi = 2\hbar^2 \left(\frac{\vec{r}}{r^3} + \frac{\vec{r}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \nabla \right) \psi \quad (2.433)$$

思路二：

$$\left[p^2, \frac{\vec{r}}{r} \right] = [p^2, \vec{r}] \frac{1}{r} + \vec{r} \left[p^2, \frac{1}{r} \right] \quad (2.434)$$

由 (2.382) 式, $[\vec{r}, p^2] = 2i\hbar \vec{p}$, 有

$$[p^2, \vec{r}] \frac{1}{r} \psi = -2\hbar^2 \nabla \left(\frac{\psi}{r} \right) = -2\hbar^2 \frac{r \nabla \psi - \psi \nabla r}{r^2} = 2\hbar^2 \left(\frac{\vec{r}}{r^3} \psi - \frac{1}{r} \nabla \psi \right) \quad (2.435)$$

再根据 (2.387) 式, 有

$$\vec{r} \left[p^2, \frac{1}{r} \right] \psi = 2\hbar^2 \frac{\vec{r}}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial r} \quad (2.436)$$

于是, 有

$$\left[p^2, \frac{\vec{r}}{r} \right] \psi = 2\hbar^2 \left(\frac{\vec{r}}{r^3} + \frac{\vec{r}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \nabla \right) \psi \quad (2.437)$$

得证。

2.8.7 算符对易的物理意义

从算符之间的对易关系可以看出，这种关系可以分成两类：一类是相互对易的，一类是不对易的。现在来分析算符对易的物理意义。

定理：如果两个算符 A 和 B 有一组共同的本征矢 $|n\rangle$ ，且它们构成完备集 $\{|n\rangle\}$ ，则算符 A 和 B 对易。

证明：设算符 A 和 B 有共同的本征矢 $|n\rangle$ ，则它们的本征方程可以写为

$$A|n\rangle = a_n|n\rangle \quad B|n\rangle = b_n|n\rangle \quad (2.438)$$

其中， a_n 和 b_n 依次是 A 和 B 的本征值。我们将任意态 $|\Psi\rangle$ 按照 $\{|n\rangle\}$ 展开，得到

$$|\Psi\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\Psi\rangle = \sum_n \langle n|\Psi\rangle |n\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad (c_n = \langle n|\Psi\rangle) \quad (2.439)$$

然后分别用算符 AB 和 BA 作用于上式，得到

$$AB|\Psi\rangle = \sum_n c_n a_n b_n |n\rangle \quad BA|\Psi\rangle = \sum_n c_n b_n a_n |n\rangle \quad (2.440)$$

上二式右边相等，于是 $AB|\Psi\rangle = BA|\Psi\rangle$ 。由于 $|\Psi\rangle$ 是任意态，所以

$$AB - BA = [A, B] = 0 \quad (2.441)$$

即算符 A 和 B 对易。

逆定理：如果两个算符 A 和 B 对易，则它们有共同的本征矢。

证明：设算符 A 的本征方程为

$$A|n\rangle = a_n|n\rangle \quad (2.442)$$

用算符 B 作用于上式两边，得到

$$BA|n\rangle = Ba_n|n\rangle = a_n B|n\rangle \quad (2.443)$$

由于 A 和 B 对易，上式可以改写为

$$AB|n\rangle = a_n B|n\rangle \quad (2.444)$$

上式表明，态 $B|n\rangle$ 是算符 A 的本征态，且本征值也为 a_n 。故 $B|n\rangle$ 和 $|n\rangle$ 描述的是同一量子态，这样它们之间只能相差一个常数，用 b_n 表示，即

$$B|n\rangle = b_n|n\rangle \quad (2.445)$$

这表示 $|n\rangle$ 也是算符 B 的本征矢。

上述定理及逆定理可以推广到两个算符以上的情况中去。即如果一组算符有共同的本征矢，而且这些本征矢构成完备集，则这组算符中的任意两个相互对易。这个定理的逆定理也成立。

现在进一步考察算符对易的物理意义。两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对易时，它们有共同的本征函数集 $\{|n\rangle\}$ ，这样在本征态 $|n\rangle$ 中，力学量 A 和 B 同时有确定值 $\langle n|\hat{A}|n\rangle = a_n$ 和 $\langle n|\hat{B}|n\rangle = b_n$ ，即力学量 A 和 B 能被同时测定。

例如，类氢离子的本征函数 ψ_{nlm} 是哈密顿算符 $\hat{H}$ 、角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 和角动量算符 $\hat{L}_z$ 共同的本征函数。这样在状态 ψ_{nlm} 中，相应的力学量同时有确定值 E_n 、 $l(l+1)\hbar^2$ 和 $m\hbar$ ，即体系的能量、角动量平方和角动量能被同时测定。

2.9 不确定性原理

现在来考查两个算符不对易的情况。在上述讨论中得知，如果算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 是不对易的，则它们不具有共同的本征函数。这样在 $\hat{A}$ 的本征态中，力学量 B 不具有确定值；同样在 $\hat{B}$ 的本征态中，力学量 A 不具有确定值。那么在同一个量子态 $|\Psi\rangle$ 中，两个不对易算符所表示的力学量有怎样的不确定行为？本节的重点就是要对这种不确定性进行公式化描述，建立一个描述力学量不确定行为的关系式，这就是所谓海森堡“测不准关系”。它在理论层面上被称为海森堡“测不准原理”——一个揭示微观世界不确定性本质的物理学原理。

2.9.1 多种推导

2.9.1.1 一般性推导

在物理学发展中，揭示自然界运动规律的关系式都是确定性的，它们都是含有“=”（等号）的方程式。例如，牛顿第二定律方程，麦克斯韦电磁场和电磁波方程，爱因斯坦引力场方程，量子力学薛定谔方程等。而对于微观世界不确定性的描述，将创造出一个与众不同的含有“ $\geq$ ”（不等号）的关系式，这就是量子力学的测不准关系。下面我们首先介绍测不准关系的一般推导方法。

设厄米算符 A 和 B 的对易关系为

$$AB - BA = iC \quad (2.446)$$

这里， C 是一个算符或常数。算符 A 和 B 在一个量子态 $|\Psi\rangle$ 中的期待值分别为

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle \quad \langle B \rangle = \langle \Psi | B | \Psi \rangle \quad (2.447)$$

定义“偏差算符”：

$$\delta A \equiv A - \langle A \rangle \quad \delta B \equiv B - \langle B \rangle \quad (2.448)$$

这两个算符的对易关系与 $[A, B]$ 相同。

证明：

$$\begin{aligned} [\delta A, \delta B] &= \delta A \delta B - \delta B \delta A \\ &= (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle) - (B - \langle B \rangle)(A - \langle A \rangle) \\ &= (AB - \langle A \rangle B - A \langle B \rangle + \langle A \rangle \langle B \rangle) - (BA - \langle B \rangle A - B \langle A \rangle + \langle B \rangle \langle A \rangle) \\ &= AB - BA = [A, B] = iC \end{aligned}$$

得证。

现在考虑积分

$$I(\beta) = \int |(\beta \delta A - i \delta B) \Psi|^2 d\tau \geq 0 \quad (2.449)$$

式中， β 是一个实参数，积分区域是变量变化的整个空间。因为被积函数是绝对值的平方，所以积分 $I(\beta)$ 为非负值。将积分中的平方项展开，我们有

$$\begin{aligned} I(\beta) &= \int |(\beta \delta A - i \delta B) \Psi|^2 d\tau \\ &= \int \Psi^* [\beta(\delta A)^\dagger + i(\delta B)^\dagger] (\beta \delta A - i \delta B) \Psi d\tau \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int \Psi^* (\beta \delta A + i \delta B) (\beta \delta A - i \delta B) \Psi d\tau \\
&= \beta^2 \int \Psi^* (\delta A)^2 \Psi d\tau - i\beta \int \Psi^* (\delta A \delta B - \delta B \delta A) \Psi d\tau + \int \Psi^* (\delta B)^2 \Psi d\tau \\
&= \beta^2 \langle \Psi | (\delta A)^2 | \Psi \rangle + \beta \langle \Psi | C | \Psi \rangle + \langle \Psi | (\delta B)^2 | \Psi \rangle \\
&= \beta^2 \langle (\delta A)^2 \rangle + \beta \langle C \rangle + \langle (\delta B)^2 \rangle
\end{aligned}$$

这是一个关于 β 的二次三项式。其中， δA 和 δB 是厄米的， $(\delta A) = (\delta A)^\dagger$ ， $(\delta B) = (\delta B)^\dagger$ ； $\delta A \delta B - \delta B \delta A = iC$ ； $\langle C \rangle = \langle \Psi | C | \Psi \rangle$ 。

于是根据 (2.449) 式，有

$$\beta^2 \langle (\delta A)^2 \rangle + \beta \langle C \rangle + \langle (\delta B)^2 \rangle \geq 0 \quad (2.450)$$

以上不等式成立的条件是系数满足关系式 $\langle C \rangle^2 - 4 \langle (\delta A)^2 \rangle \langle (\delta B)^2 \rangle \leq 0$ ，即

$$\langle (\delta A)^2 \rangle \langle (\delta B)^2 \rangle \geq \frac{\langle C \rangle^2}{4} \quad (2.451)$$

这是基于偏差算符 δA 和 δB 所得到的测不准关系，还可以进一步被简化。

考查算符 $(\delta A)^2$ 在态 $|\Psi\rangle$ 中的期待值

$$\langle (\delta A)^2 \rangle = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 - 2A\langle A \rangle + \langle A \rangle^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (2.452)$$

因为 $\langle (\delta A)^2 \rangle \geq 0$ ，我们可以引入

$$\Delta A \equiv \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}, \quad \Delta B \equiv \sqrt{\langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2} \quad (2.453)$$

则

$$(\Delta A)^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2, \quad (\Delta B)^2 = \langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2 \quad (2.454)$$

注意，虽然 $\langle (\delta A)^2 \rangle = (\Delta A)^2$ ，但是前者是算符期待值的形式而后者是一个非负数（它的平方根形式 ΔA 可直接写出）。于是，有

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{\langle C \rangle}{2} \quad (2.455)$$

这就是厄米算符 A 和 B 所满足的测不准关系，它是一种标准、简洁的形式，由德国海森堡在 1927 年创立。

测不准关系表明，由于算符 A 和 B 不对易，它们所表示的力学量在同一个量子态 $|\Psi\rangle$ 中不能同时被测定。而力学量的不确定行为表现为不确定度 ΔA 和 ΔB 的乘积不能小于正数 $\langle C \rangle/2$ 。这意味着，如果力学量 A 的不确定度 ΔA 越大，则力学量 B 的不确定度 ΔB 越小，反之亦然。不确定关系中相应于等号的量子态具有最小不确定度乘积 $\Delta A \Delta B = \langle C \rangle/2$ ，称为“最小测不准态”。在经典物理学中力学量用函数表示，任意两个力学量之间都是对易的，即 $C = 0$ 。因此 $\Delta A \Delta B = \langle C \rangle/2$ 所描述的最小测不准态是最接近经典行为 $C = 0$ 的量子态。

坐标和动量的测不准关系 将测不准关系应用于坐标和动量，即 $A = x$ ， $B = p$ ，由于 $[x, p] = i\hbar$ ，有 $C = \hbar$ ，于是

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.456)$$

这就是坐标与动量这一对共轭量所满足的测不准关系。坐标的不确定范围 Δx 越小，则相应的动量的不确定范围 Δp 越大。 Δx 与 Δp 不能同时为零，当一个为零时，另一个必须为无穷大。

角动量分量的测不准关系 由角动量分量对易关系，有

$$\Delta L_x \Delta L_y \geq \frac{\hbar}{2} \langle L_z \rangle, \quad \Delta L_y \Delta L_z \geq \frac{\hbar}{2} \langle L_x \rangle, \quad \Delta L_z \Delta L_x \geq \frac{\hbar}{2} \langle L_y \rangle \quad (2.457)$$

这意味着，如果角动量的一个分量有确定值，则另外两个分量都没有确定值。如 L_z 有确定值，则 L_x 和 L_y 都没有确定值。试想其中的一个（如 L_x ）也有确定值，那么 L_z 和 L_x 之间就是对易的，这就产生了矛盾。简单说，一个微观粒子没有一个确定的角动量，而只有一个确定的分量。因此， L_z 可以直接被称为角动量，而不必称为角动量的 z 分量。因为如果有了确定的角动量 L_z ，就谈不上确定的角动量 L_x 和 L_y 。而动量的情况与角动量不同， p_x 、 p_y 、 p_z 之间是相互对易的，因此一个微观粒子可以有一个确定的动量矢量。

2.9.1.2 矢量模型推导

本节用矢量模型推导测不准关系。为此首先证明施瓦茨不等式 (Schwarz inequality)：

若 $|\psi\rangle$ 和 $|\phi\rangle$ 是任意两个态矢量（均未归一化），则

$$|\langle\psi|\phi\rangle|^2 \leq \langle\psi|\psi\rangle\langle\phi|\phi\rangle \quad (2.458)$$

式中，等号对应于 $\psi = \phi$ 。

证明：令 $\langle\psi|\psi\rangle = a(a > 0)$ ， $\langle\phi|\phi\rangle = b(b > 0)$ ， $\langle\psi|\phi\rangle = c$ （一般为复数），并引入量子态

$$|\beta\rangle = |\phi\rangle - \frac{c}{a}|\psi\rangle$$

有 $\langle\beta|\beta\rangle \geq 0$ ，这里等号对应于 $\psi = \phi$ 。而

$$\begin{aligned} \langle\beta|\beta\rangle &= \left(\langle\phi| - \frac{c^*}{a}\langle\psi|\right) \left(|\phi\rangle - \frac{c}{a}|\psi\rangle\right) \\ &= \langle\phi|\phi\rangle - \frac{c^*}{a}\langle\psi|\phi\rangle - \frac{c}{a}\langle\phi|\psi\rangle + \frac{|c|^2}{a^2}\langle\psi|\psi\rangle \\ &= b - \frac{c^*c}{a} - \frac{cc^*}{a} + \frac{|c|^2}{a^2}a \\ &= b - \frac{|c|^2}{a} \end{aligned}$$

于是，有

$$|c|^2 \leq ab$$

即

$$|\langle\psi|\phi\rangle|^2 \leq \langle\psi|\psi\rangle\langle\phi|\phi\rangle$$

得证。

设厄米算符 A 和 B 的对易关系为 $[A, B] = iC$ ，现在利用施瓦茨不等式来推导测不准关系 $\Delta A \Delta B \geq \frac{\langle C \rangle}{2}$ 。用算符 $A + i\lambda B$ （ λ 是任意实数）作用于任意态矢量 $|\psi\rangle$ ，给出另一个态矢量 $|\phi\rangle$ ：

$$|\phi\rangle = (A + i\lambda B)|\psi\rangle \quad (2.459)$$

它向态矢量 $\langle\psi|$ 投影，得到

$$\begin{aligned} \langle\psi|\phi\rangle &= \langle\psi|(A + i\lambda B)|\psi\rangle \\ &= \langle\psi|A|\psi\rangle + i\lambda\langle\psi|B|\psi\rangle = \langle A \rangle + i\lambda\langle B \rangle \end{aligned} \quad (2.460)$$

两边取绝对值的平方，有

$$|\langle\psi|\phi\rangle|^2 = (\langle A\rangle + i\lambda\langle B\rangle)(\langle A\rangle - i\lambda\langle B\rangle) = \langle A\rangle^2 + \lambda^2\langle B\rangle^2 \quad (2.461)$$

另一方面， $|\phi\rangle$ 的复共轭为 $\langle\phi| = \langle\psi|(A^\dagger - i\lambda B^\dagger)$ ，它与 $|\phi\rangle$ 的内积为

$$\langle\phi|\phi\rangle = \langle\psi|(A^\dagger - i\lambda B^\dagger)(A + i\lambda B)|\psi\rangle \quad (2.462)$$

因为 A 和 B 均为厄米算符， $A^\dagger = A$ ， $B^\dagger = B$ ，并利用对易关系 $[A, B] = iC$ ，有

$$\begin{aligned} \langle\phi|\phi\rangle &= \langle\psi|(A - i\lambda B)(A + i\lambda B)|\psi\rangle \\ &= \langle\psi|A^2|\psi\rangle + \lambda^2\langle\psi|B^2|\psi\rangle + i\lambda\langle\psi|AB - BA|\psi\rangle \\ &= \langle A^2\rangle + \lambda^2\langle B^2\rangle - \lambda\langle C\rangle \end{aligned} \quad (2.463)$$

以上平均值都是在 ψ 态中计算的。将 $\langle\phi|\phi\rangle$ 和 $\langle\psi|\phi\rangle$ 代入施瓦茨不等式，有

$$\langle\psi|\psi\rangle(\langle A^2\rangle + \lambda^2\langle B^2\rangle - \lambda\langle C\rangle) \geq \langle A\rangle^2 + \lambda^2\langle B\rangle^2 \quad (2.464)$$

现在不失一般性地取 $|\psi\rangle$ 为归一化态矢量，即 $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ ，则有

$$\langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2 + \lambda^2(\langle B^2\rangle - \langle B\rangle^2) \geq \lambda\langle C\rangle \quad (2.465)$$

令

$$(\Delta A)^2 = \langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2 \quad (\Delta B)^2 = \langle B^2\rangle - \langle B\rangle^2 \quad (2.466)$$

有

$$(\Delta A)^2 + \lambda^2(\Delta B)^2 \geq \lambda\langle C\rangle \quad (2.467)$$

由于 λ 为任意实数，取 $\lambda = \Delta A/\Delta B$ ，得

$$\Delta A\Delta B \geq \frac{\langle C\rangle}{2} \quad (2.468)$$

这就是厄米算符 A 和 B 的测不准关系。

当测不准关系取等号时，对应于 $\psi = \phi$ ，由 (2.459)，有

$$(A + i\lambda B)|\psi\rangle = |\psi\rangle \quad (2.469)$$

现在 $|\psi\rangle$ 是一个最小测不准态，上式显示它是算符 $A + i\lambda B$ 的本征态。显然， $A + i\lambda B$ 是一个非厄米算符，这类算符的一个典型例子是湮灭算符，而湮灭算符的本征态证实一个最小的测不准态（见相关章节）。

2.9.1.3 傅里叶变换推导

本节将对于任意波函数 $f(x)$ 推导出坐标和动量的测不准关系。推导的基础是傅里叶变换理论和 Plancherel 定理以及施瓦茨不等式的积分形式。

施瓦茨不等式的积分形式为

$$\left| \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)^* g(x) dx \right|^2 \leq \left[\int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)|^2 dx \right] \left[\int_{-\infty}^{+\infty} |g(x)|^2 dx \right] \quad (2.470)$$

设 $f(x)$ 为任意波函数，对 $\int_{-\infty}^{+\infty} x f^*(x) f'(x) dx$ 作分部积分，有

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x f^*(x) f'(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x f^*(x) d[f(x)]$$

$$\begin{aligned}
&= [x|f(x)|^2]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) d[xf^*(x)] \\
&= - \int_{-\infty}^{+\infty} \left[|f(x)|^2 + xf(x) \frac{df^*(x)}{dx} \right] dx
\end{aligned}$$

其中用到波函数的有限性, 即, 当 $x \rightarrow \pm\infty$ 时, $f(x) \rightarrow 0$ 。

不失一般性地取 $f(x)$ 为归一化波函数, 则

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)|^2 dx = - \int_{-\infty}^{+\infty} \left[xf^*(x) \frac{df(x)}{dx} + xf(x) \frac{df^*(x)}{dx} \right] dx \quad (2.471)$$

式中, 右边的被积函数具有 $z + z^*$ 的形式, 这里 $z = xf^*(x)f'(x)$ 。利用 $z + z^* = 2\text{Re}(z)$, 得

$$1 = -2 \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Re} [xf^*(x)f'(x)] dx \quad (2.472)$$

对上式两边平方, 并注意到 $\text{Re}(z) \leq |z|$, 再利用施瓦茨不等式积分形式, 有

$$\begin{aligned}
1 &= 4 \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Re} [xf^*(x)f'(x)] dx \right\}^2 \leq 4 \left[\int_{-\infty}^{+\infty} |xf^*(x)f'(x)| dx \right]^2 \\
&= 4 \left[\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 |f(x)|^2 dx \right] \left[\int_{-\infty}^{+\infty} |f'(x)|^2 dx \right] \\
&= 4 \langle x^2 \rangle \left[\int_{-\infty}^{+\infty} |f'(x)|^2 dx \right]
\end{aligned} \quad (2.473)$$

利用导数 $f'(x)$ 的傅里叶变换

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f'(x) \exp(-i\omega x) dx = i\omega F(\omega) \quad (2.474)$$

其中 $F(\omega)$ 是 $f(x)$ 的傅里叶变换。这公式怎么来的?

并利用

$$c(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} px\right) f(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} F(\omega) \quad (2.475)$$

有

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |f'(x)|^2 dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 |F(\omega)|^2 d\omega = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} p^2 |c(p)|^2 dp = \frac{1}{\hbar^2} \langle p^2 \rangle \quad (2.476)$$

代入 (2.473) 式, 得

$$\langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad (2.477)$$

另外由于 $|f(x)|^2$ 和 $|c(p)|^2$ 均为偶数, 则 $\langle x \rangle = 0$, $\langle p \rangle = 0$, 于是给出测不准关系式

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.478)$$

2.9.2 测不准原理的应用

参见相关章节, 参见顾樵的《量子力学 II》。

2.9.3 能量—时间测不准关系

2.9.3.1 一个简单的推导方法

设一个自由粒子波包以速度 v 沿 x 方向传播。它通过一个空间点 A 持续的时间为

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{v} = \frac{m}{p} \Delta x \quad (2.479)$$

其中, Δx 是自由粒子波包的宽度。

另一方面, 自由粒子能量—动量关系为

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (2.480)$$

对上式两边取变化量 (即不确定度)⁸, 得到

$$\Delta E = \frac{1}{2m} \cdot 2p\Delta p = \frac{p}{m} \Delta p \quad (2.481)$$

结合 (2.479) 式和 (2.481) 式, 得

$$\Delta E \Delta t = \Delta x \Delta p \quad (2.482)$$

利用坐标—动量的测不准关系 $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$, 得

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.483)$$

即得到能量—时间的测不准关系。从上述推导过程说明, 能量—时间测不准关系是坐标—动量测不准关系的推论。

2.9.3.2 作为一般性测不准关系的推论

从坐标—动量测不准关系推导出能量—时间测不准关系毕竟是特例, 这里将直接从测不准关系的一般性表达式推导出能量—时间测不准关系。

将一般性测不准关系表达式 $\Delta A \Delta B \geq \frac{\langle C \rangle}{2}$ 改写为

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \geq \left\{ \frac{1}{2i} \langle [A, B] \rangle \right\}^2 \quad (2.484)$$

并注意到海森堡运动方程

$$\frac{d\langle \hat{F} \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{F}] \rangle \quad (2.485)$$

其中算符 $\hat{F}$ 不显含时间。将 (2.484) 式中的任意算符 A 和 B 分别取为 (2.485) 中的两个算符, 即 $A = \hat{H}$, $B = \hat{F}$, 则有

$$(\Delta \hat{H})^2 (\Delta \hat{F})^2 \geq \left\{ \frac{1}{2i} \langle [\hat{H}, \hat{F}] \rangle \right\}^2 \quad (2.486)$$

其中

$$\Delta \hat{H} = \sqrt{\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2} \quad \Delta \hat{F} = \sqrt{\langle \hat{F}^2 \rangle - \langle \hat{F} \rangle^2} \quad (2.487)$$

结合 (2.486) 式和 (2.485) 得

$$(\Delta \hat{H})^2 (\Delta \hat{F})^2 \geq \left(\frac{\hbar}{2} \right)^2 \left(\frac{d\langle \hat{F} \rangle}{dt} \right)^2 \quad (2.488)$$

这样

$$\Delta \hat{H} \Delta \hat{F} \geq \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d\langle \hat{F} \rangle}{dt} \right| \quad (2.489)$$

由于 $\Delta \hat{H}$ 表示体系能量的不确定范围, 因此可以写为 $\Delta \hat{H} = \Delta E$ 。另一方面

$$\frac{\Delta \hat{F}}{|d\langle \hat{F} \rangle/dt|} \approx \frac{\Delta \hat{F}}{|\Delta \langle \hat{F} \rangle/\Delta t|} = \frac{\Delta \hat{F}}{|\Delta \langle \hat{F} \rangle|} \Delta t \sim \Delta t \quad (2.490)$$

⁸类似两边求导

于是, 有

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.491)$$

这就是能量—时间测不准关系。从推导过程可以看出, 它是一般测不准关系的推论。

2.9.3.3 从相对论推导测不准关系

按相对论考查一个运动中的粒子, 它的能量与动量的关系为

$$E^2 = c^2 p^2 + m_0^2 c^4 \quad (2.492)$$

上式两边取变化量 (即不确定度), 由于粒子的静止质量 m_0 和光速 c 均为常数, 有

$$2E \Delta E = 2c^2 p \Delta p \quad \Rightarrow \quad \Delta E = \frac{c^2 p}{E} \Delta p \quad (2.493)$$

粒子在 Δt 时间内的坐标变化量为

$$\Delta x = v \Delta t = \frac{p}{m} \Delta t \quad (2.494)$$

即

$$\Delta t = \frac{m}{p} \Delta x \quad (2.495)$$

将 (2.493) 式和 (2.495) 式相乘, 并利用相对能量—质量关系 $E = mc^2$, 得

$$\Delta E \Delta t = \frac{c^2 p}{E} \frac{m}{p} \Delta x \Delta p = \Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.496)$$

我们再次看到, 能量—时间测不准关系是坐标—动量测不准关系的推论。

2.10 守恒量

守恒量定义: 与时间无关的力学量 A 与体系的哈密顿量 H 对易, 即

$$[A, H] = 0$$

称 A 为守恒量。守恒量, 顾名思义, 不改变, 与时间无关⁹, 至于具体什么与时间无关, 参见下面关于守恒量的讨论。

2.10.1 守恒量的性质

(1) 守恒量 A 的平均值 $\langle A \rangle$ 不随时间改变, 即, $\frac{d\langle A \rangle}{dt} = 0$ 。

证明:

由埃伦费斯特定理 $\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle$ 可以得到。

得证。

(2) 在任意态 $\psi(t)$ 下守恒量 A 的测量值的概率分布不随时间改变。

证明:

⁹任何改变都是在时间的参与下的吧

选择包括 H 和 A 在内的一组力学量完全集（守恒量完全集），其共同本征态记为 ϕ_k （ k 是一组完备的量子数的简记），即

$$H\phi_k = E_k\phi_k \quad A\phi_k = A_k\phi_k$$

体系的任何一态 $\psi(t)$ 均可用 ϕ_k 展开，有

$$\psi(t) = \sum_k a_k(t)\phi_k, \quad a_k(t) = \langle \phi_k | \psi(t) \rangle$$

在 $\psi(t)$ 态下，在 t 时刻测量 A 得 A_k 的概率为 $|a_k(t)|^2$ ，而

$$\begin{aligned} \frac{d|a_k(t)|^2}{dt} &= \left(\frac{da_k^*}{dt} \right) a_k + \text{复共轭项} = \left\langle \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} \middle| \phi_k \right\rangle \langle \phi_k | \psi(t) \rangle + \text{复共轭项} \\ &= \left\langle \frac{H}{i\hbar} \psi(t) \middle| \phi_k \right\rangle \langle \phi_k | \psi(t) \rangle + \text{复共轭项} \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | H \phi_k \rangle \langle \phi_k | \psi(t) \rangle + \text{复共轭项} \\ &= -\frac{E_k}{i\hbar} |\langle \psi(t) | \phi_k \rangle|^2 + \text{复共轭项} = 0 \end{aligned}$$

得证。

2.10.2 能级简并与守恒量的关系

参见：曾谨言卷一

守恒量的应用极为广泛，在处理能量本征值问题，量子态随时间变化，量子跃迁以及散射等问题中都很重要。守恒量在能量本征值问题中的应用，关键是涉及能级简并，其中包括：（1）能级是否简并？（2）在能级简并的情况下，如何标记各简并态。

定理：设体系有两个彼此不对易的守恒量 F 和 G ，即 $[F, H] = 0$ ， $[G, H] = 0$ ，但 $[F, G] \neq 0$ ，则体系能级一般是简并的。

证法一：由于 $[F, H] = 0$ ， F 与 H 可以有共同本征态 ψ ，设

$$H\psi = E\psi, \quad F\psi = F'\psi$$

考虑到 $[G, H] = 0$ ，有 $HG\psi = GH\psi = GE\psi = EG\psi$ ，即 $G\psi$ 也是 H 的本征态，对应于能量本征值 E 。

但 $G\psi$ 与 ψ 是否是同一个量子态？考虑到 $[F, G] \neq 0$ ，一般说来¹⁰， $FG\psi \neq GF\psi = GF'\psi = F'G\psi$ ，即 $G\psi$ 不是 F 的本征态。但 ψ 是 F 本征态，因此 $G\psi$ 与 ψ 不是同一个量子态。但它们又都是 H 的本征值为 E 的本征态，因此能级是简并的。

证法二：

设 $H\psi_n = E_n\psi_n$ ， ψ_n 是包含 H 在内的一组守恒量完全集的共同本征态。

利用 $[F, H] = 0$ ，可知 $HF\psi_n = FH\psi_n = E_nF\psi_n$ ，即 $F\psi_n$ 也是 H 的本征态，对应本征值 E_n 。同理， $G\psi_n$ 也是 H 本征态，对应本征值也是 E_n 。

如能级 E_n 不简并，则 ψ_n ， $F\psi_n$ 和 $G\psi_n$ 表示同一个量子态，因此 $F\psi_n$ 和 $G\psi_n$ 与 ψ_n 只能

¹⁰例外的是对于特殊的态 ψ ，满足 $[F, G]\psi = 0$ 。对于 $[F, G] = \text{常数} \neq 0$ 的情况，这绝不会发生。但如 $[F, G] = K(\text{算符})$ ，则有可能存在某个特殊的态 ψ ，使 $[F, G]\psi = K\psi = 0$ 。例如 $\vec{l}$ 的三个分量 l_x 、 l_y 、 l_z 不对易，而在中心力场情况下，它们又都是守恒量，所以能级一般是简并的。但对于 s 态 ($l=0$)， l_x 、 l_y 、 l_z 都是取确定值 0， $l_x\psi_s = l_y\psi_s = l_z\psi_s = 0$ ，即 $[l_x, l_z]\psi_s = [l_y, l_z]\psi_s = [l_z, l_x]\psi_s = 0$ 。

差一个常数因子, 即 $F\psi_n = F_n\psi_n$, $G\psi_n = G_n\psi_n$, F_n 和 G_n 为常数。这样

$$(FG - GF)\psi_n = (F_nG_n - G_nF_n)\psi_n = 0$$

设 ψ 为体系的任一量子态, 它总可以展开成

$$\psi = \sum_n a_n \psi_n$$

设所有 E_n 能级都不简并, 则

$$(FG - GF)\psi = \sum_n a_n (FG - GF)\psi_n = 0$$

但 ψ 是任意的, 因此 $[F, G] = 0$ 。这与定理的假设 $[F, G] \neq 0$ 矛盾。所以不可能所有能级都不简并, 即至少有一些能级是简并的。实际上可以说, 体系的能级一般是简并的, 个别能级可能不简并。

推论 1 如果体系有一个守恒量 F , 而体系的某条能级 E 不简并, 即对应于该能量本征值 E 只有一个本征态 ψ_E , 则 ψ_E 必为 F 的本征态。因为

$$HF\psi_E = FH\psi_E = FE\psi_E = EF\psi_E$$

即 $F\psi_E$ 也是 H 的本征值为 E 的本征态。但按假定, 能级 E 无简并, 所以 $F\psi_E$ 与 ψ_E 只能是同一个量子态, 因此它们最多可以相差一个常数因子, 记为 F' , 即 $F\psi_E = F'\psi_E$, 所以 ψ_E 是 F 的本征态 (F' 即本征值)。

例如一维谐振子 $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ 中的粒子的能级是不简并的, 而空间反射 P 为守恒量, $[P, H] = 0$, 所以能量本征态必为 P 的本征态, 即有确定宇称。事实上, 谐振子能量本征态 $\psi_n(x)$ 满足 $P\psi_n(x) = \psi_n(-x) = (-1)^n \psi_n(x)$, 宇称为 $(-1)^n$ 。

推论 2 在定理中, 如 $[F, G] = C$ 常数, 则体系所有能级都简并, 而且简并都为无穷大。

首先, 设能级 E_n 不简并, 证 2 中已证明 $[F, G]\psi_n = 0$, 但 $C\psi_n \neq 0$, 矛盾, 所以不可能出现不简并的能级, 即所有能级都简并。

其次, 设能级 E_n 的简并度为 $f_n (f_n > 1)$, 本征态记为 $\psi_{n\nu}, \nu = 1, 2, \dots, f_n$, 则在此 f_n 维态空间中求迹,

$$\begin{aligned} \text{tr}(FG) &= \sum_{\nu=1}^{f_n} \langle \psi_{n\nu} | FG | \psi_{n\nu} \rangle = \sum_{\nu, \mu=1}^{f_n} \langle \psi_{n\nu} | F | \psi_{n\mu} \rangle \langle \psi_{n\mu} | G | \psi_{n\nu} \rangle \\ \text{tr}(GF) &= \sum_{\nu=1}^{f_n} \langle \psi_{n\nu} | GF | \psi_{n\nu} \rangle = \sum_{\nu, \mu=1}^{f_n} \langle \psi_{n\nu} | G | \psi_{n\mu} \rangle \langle \psi_{n\mu} | F | \psi_{n\nu} \rangle \end{aligned}$$

它们都是两个矩阵乘积的求迹。如 f_n 为有限, 则求迹与两个矩阵乘积的次序无关, 即 $\text{tr}(FG) = \text{tr}(GF)$, 因而 $\text{tr}([F, G]) \equiv \text{tr}C = 0$ 。但 $\text{tr}C = \sum_{\nu=1}^{f_n} \langle \psi_{n\nu} | C | \psi_{n\nu} \rangle = C \sum_{\nu=1}^{f_n} \langle \psi_{n\nu} | \psi_{n\nu} \rangle = Cf_n \neq 0$, 矛盾。所以 f_n 不能取有限值, 即能级必为 ∞ 度简并。

2.10.3 一些体系的守恒量

(1) 设体系 H 不显含 t , 则 $[H, H] = 0$ 。所以 H 为守恒量, 即能量守恒。

(2) 自由粒子, $H = p^2/2m$ 。 $[\vec{p}, H] = 0$ 。所以 $\vec{p}$ 为守恒量。 $[\vec{l}, H] = 0$, 即角动量 $\vec{l}$ 也是守恒量。

(3) 中心力场中的粒子, $H = p^2/2m + V(r)$ 。 $[\vec{l}, p^2] = 0$, $[\vec{l}, V(r)] = 0$, 因而 $[\vec{l}, H] = 0$ 。所

以 $\vec{l}$ 为守恒量。但是 $[\vec{p}, V(r)] \neq 0$ ，动量 $\vec{p}$ 并不守恒。

2.10.4 定态与守恒量的比较

定态：

- (1) 定态是体系的一种特殊状态，即能量本征态。
- (2) 在定态下，一切力学量（与时间 t 无关，但不管是否是守恒量）的平均值和测量值的概率分布都不随时间改变（被称为定态的理由）。

守恒量：

- (1) 守恒量是体系的一种特殊的力学量，它与体系的哈密顿量对易。
- (2) 守恒量在一切状态下（不管是否是定态）的平均值和测量值的概率分布都不随时间改变（被称为守恒量的理由）。

由此断定，只当一个量子体系不处于定态，而且所讨论的力学量又不是体系的守恒量，才需要研究该力学量的平均值和概率分布如何随时间改变。

2.11 量子力学的基本假定

¹¹ 量子力学描述的是微观系统的组成、相互作用及其运动规律。这里系统的总结下量子理论赖以建立的几个基本假设（基本原理），需要注意的是这些假设不能由宏观世界的物理定律导出，它们是由和微观现象直接相关的实验来建立和检验的。¹²

(1) 量子系统的状态 量子系统的状态由一个波函数完全描述，从这个波函数可以得出系统的所有性质。波函数一般应满足连续性、有限性和单值性三个条件。

(2) 物理量和算符 量子系统的物理量用厄米算符表示。如果在经典力学中有相应的力学量，则在量子力学中表示这个力学量的算符，是由经典表示式中将动量 $\vec{p}$ 转换为算符 $-i\hbar\nabla$ 得出。表示力学量的算符有组成完全系的本征函数。

(3) 算符和测量的关系 将系统的波函数 Ψ 用算符 $\hat{F}$ 的本征函数 ϕ 展开 ($\hat{F}\phi_n = \lambda_n\phi_n$, $\hat{F}\phi_\lambda = \lambda\phi_\lambda$):

$$\Psi = \sum_n c_n \phi_n + \int c_\lambda \phi_\lambda d\lambda \quad (2.497)$$

则在 Ψ 态中测量力学量 F 得到的结果为 λ_n 的概率是 $|c_n|^2$ ，得到结果在 $\lambda \rightarrow \lambda + d\lambda$ 范围内的概率是 $|c_\lambda|^2 d\lambda$ 。

需要注意的是，波函数的统计诠释已经包含在这条假定之中。例如，坐标 $\vec{r}$ 的本征方程是

$$\vec{r}\delta(\vec{r} - \vec{r}') = \vec{r}'\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.498)$$

将 Ψ 按 $\vec{r}$ 的本征函数展开，得

$$\Psi(\vec{r}) = \int c_{\vec{r}'} \delta(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.499)$$

¹¹ 此节参考：胡诗可、吴邦惠、吕晓夫编著《高等量子力学》，四川大学出版社，1990。

¹² 统治宏观世界的基本定律，牛顿三定律也不是推出的，也是从实验中总结的。这意味着什么呢？基本定律或假设稍有不同，这个世界会怎么样呢？

这个等式成立的条件是系数 $c_{\vec{r}'}$ 的取值就是 $\Psi(\vec{r}')$ ，即

$$c_{\vec{r}'} = \Psi(\vec{r}') \quad (2.500)$$

于是

$$\Psi(\vec{r}) = \int \Psi(\vec{r}') \delta(\vec{r} - \vec{r}') d\tau' \quad (2.501)$$

可见， $|\Psi(\vec{r}')|^2$ 是概率密度，这就是波函数的统计诠释。

(4) 状态随时间的演化 量子系统的状态波函数由薛定鄂方程描述

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (2.502)$$

$\hat{H}$ 是系统的哈密顿量算符。

(5) 全同性原理 在全同粒子所组成的体系中，两全同粒子相互调换不改变体系的状态。

(6) 自旋 在非相对论量子力学中，电子的自旋也是作为假定引进的。但是，自旋作为一个假定，是由于忽略了相对论效应的缘故。在相对论量子力学中，自旋像粒子的其他性质一样包含在狄拉克方程中，不需要另作假定。

挖坑不少，保持警惕
欢迎提醒指正——冷轩

第三章 矩阵力学

3.1 基本思想

3.1.1 表象的概念

什么是表象？顾名思义，表现形式的空间。波函数描述量子力学态，而具体的数学形式总是有个变量的，这个变量是坐标 x ，则在坐标表象下，这个变量是动量 p 则是在动量表象下。说的物理点，量子力学态由谁的基矢展开，就是处于谁的表象下。有些量子力学态用位置 x 描述方便讨论问题，而有些用动量 p 方便，所以可以选择不同的表象。量子体系的波函数还可以选用坐标 x 和动量 p 以外的其他变量，从而构成更多的表象。表象只是描述量子力学态的一种形式，量子力学态是没改变的，通过表象间的变换，能方便的讨论问题。这就是表象和表象变换的意义所在。从几何学来看，一个矢量可以在不同的坐标系中加以描述。量子体系的一个状态可以表示成一个抽象的态矢量 $|\Psi(t)\rangle$ ，这个态矢量也可以“投影”在不同的“坐标系”中进行表述，这就是量子力学“表象”的概念。

3.1.2 希尔伯特空间

在量子力学中，系统的态由一组正交完备的本征函数系表示。为了数学上的方便，类似于直角坐标系，将这组正交完备的本征函数看成相互垂直的坐标轴的单位矢量，称为基矢。只不过这里的“基矢”是个函数，维度更是有多少本征函数就有多少维。类似于我们处在的三维坐标空间，将量子系统的本征函数系抽象为一个空间，称为希尔伯特空间。处于系统中的量子态也就是个希尔伯特空间的一个“矢量”了。

这里讨论的是离散谱的情况，因为这是非常直观的。直角坐标系 x 、 y 、 z 轴描述的是三维空间的话，希尔伯特空间可以看成广义的直接坐标系，有 n 个轴，描述的是 n 维空间。矩阵力学中将一组力学量完全集 F 的共同本征态，看成 F 空间（数学上是希尔伯特空间）的正交归一的完备的单位矢量，称为基矢，表示为 ϕ_n ，即本征函数为基矢。这相当于直接坐标系各轴的单位矢量 $\vec{i}$ 、 $\vec{j}$ 、 $\vec{k}$ 。体系任何一个量子态 ψ 可以展开为

$$\psi = \sum_n a_n \phi_n \quad (3.1)$$

由此可以看出波函数 ψ 相当于希尔伯特空间的一个矢量，称为态矢。态，波函数，本征函数的关系可以描述为：波函数是态在具体表象中的形式，本征函数则为波函数在希尔伯特空间的一个基矢。波函数、本征函数是波动力学中的叫法，在矩阵力学中，改称态矢（或态矢量）、基矢（或本征矢）。

3.2 矩阵形式的量子力学

3.2.1 态的矢量形式

设表示力学量 Q 的算符为 $\hat{Q}$ ，它的本征矢为 $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots, |\phi_n\rangle, \dots$ ，相应的本征值为 $q_1, q_2, \dots, q_n, \dots$ 。 $\hat{Q}$ 的本征方程为

$$\hat{Q}|\phi_n\rangle = q_n|\phi_n\rangle \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.2)$$

其中本征矢 $\{|\phi_n\rangle\}$ 满足正交性关系式

$$\langle\phi_m|\phi_n\rangle = \delta_{mn} \quad (3.3)$$

以及完备性关系式

$$\sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = 1 \quad (3.4)$$

现在将态矢量 $|\Psi(t)\rangle$ 按 $\{|\phi_n\rangle\}$ 展开

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|\Psi(t)\rangle = \sum_n \langle\phi_n|\Psi(t)\rangle |\phi_n\rangle = \sum_n a_n(t) |\phi_n\rangle \quad (3.5)$$

其中 $a_n(t)$ 是含时概率幅

$$a_n(t) = \langle\phi_n|\Psi(t)\rangle = \int \phi_n^*(x) \Psi(x, t) dx \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.6)$$

设 $|\Psi(t)\rangle$ 是归一化的，则

$$\begin{aligned} \langle\Psi(t)|\Psi(t)\rangle &= \langle\Psi(t)| \sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| \sum_m |\phi_m\rangle\langle\phi_m|\Psi(t)\rangle \\ &= \sum_n \sum_m \langle\Psi(t)|\phi_n\rangle \langle\phi_n|\phi_m\rangle \langle\phi_m|\Psi(t)\rangle \\ &= \sum_n \sum_m a_n^*(t) a_m(t) \delta_{nm} \\ &= \sum_n a_n^*(t) a_n(t) \\ &= \sum_n |a_n(t)|^2 = 1 \end{aligned} \quad (3.7)$$

可见 $|a_n(t)|^2$ 是在态 $|\Psi(t)\rangle$ 中测量力学量 Q 所得结果为 q_n 的概率。

态矢量 $|\Psi(t)\rangle$ 在分立谱的 Q 表象中是概率幅的组合

$$\langle\phi_1|\Psi(t)\rangle, \langle\phi_2|\Psi(t)\rangle, \dots, \langle\phi_n|\Psi(t)\rangle, \dots = a_1(t), a_2(t), \dots, a_n(t), \dots \quad (3.8)$$

为了便于表述，将上式写成一个列矢量的形式，记为

$$|\Psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

它就是态矢量 $|\Psi(t)\rangle$ 在 Q 表象中的形式， $|\Psi(t)\rangle$ 的复共轭是行矢量

$$|\Psi(t)\rangle^\dagger = \langle\Psi(t)| = (a_1^*(t) \ a_2^*(t), \dots, a_n^*(t), \dots) \quad (3.10)$$

于是归一化条件则表示为

$$\begin{aligned}\Psi^\dagger \Psi &= \langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = \begin{pmatrix} a_1^*(t) & a_2^*(t) & \cdots & a_n^*(t) & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \\ &= |a_1(t)|^2 + |a_2(t)|^2 + \cdots + |a_n(t)|^2 + \cdots = 1\end{aligned}\quad (3.11)$$

同一个态矢量 $|\Psi(t)\rangle$ 在不同表象中呈现不同的形式：在坐标表象中为 $\langle x | \Psi(t) \rangle$ ，在动量表象中为 $\langle p | \Psi(t) \rangle$ ，在任意离散谱力学量 Q 的表象中为组合形式 $\langle \phi_1 | \Psi(t) \rangle$ 、 $\langle \phi_2 | \Psi(t) \rangle$ 、 $\cdots$ 、 $\langle \phi_n | \Psi(t) \rangle$ 、 $\cdots$ 。这种情况类似于几何学中一个矢量可以在不同的坐标系中加以描述。例如，矢量 $\vec{A}$ 在直角坐标系中用分量 (A_x, A_y, A_z) 来描述，也可以在球坐标系中用分量 (A_r, A_θ, A_ϕ) 来描述等。

量子体系的一个状态用一个抽象的态矢量 $|\Psi(t)\rangle$ 表示。一个特定的 Q 表象就相当于一个特定的坐标系， Q 的本征态（基矢） $\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_n, \cdots$ 是这个坐标系的坐标轴，相当于直角坐标系中的单位矢量 $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ 。态矢量 $|\Psi(t)\rangle$ 是由在所有基矢上的分量组合成的。由于 Q 的本征态有无限多个，它们张成一个无穷维的空间，这就是希尔伯特空间。

3.2.2 算符的矩阵形式

设算符 $\hat{F}$ 作用于态矢量 $|\Psi(t)\rangle$ 给出另一态矢量 $|\Phi(t)\rangle$ ，记为

$$|\Phi(t)\rangle = \hat{F}|\Psi(t)\rangle \quad (3.12)$$

并将 $|\Psi(t)\rangle$ 和 $|\Phi(t)\rangle$ 按 Q 的本征态展开

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n | \Psi(t) \rangle = \sum_n \langle \phi_n | \Psi(t) \rangle |\phi_n\rangle = \sum_n a_n(t) |\phi_n\rangle \quad (3.13)$$

$$|\Phi(t)\rangle = \sum_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k | \Phi(t) \rangle = \sum_k \langle \phi_k | \Phi(t) \rangle |\phi_k\rangle = \sum_k b_k(t) |\phi_k\rangle \quad (3.14)$$

其中 $n, k = 1, 2, 3 \cdots$

$$a_n(t) = \langle \phi_n | \Psi(t) \rangle \quad (3.15)$$

$$b_k(t) = \langle \phi_k | \Phi(t) \rangle \quad (3.16)$$

于是 (3.12) 式改写为

$$\sum_k b_k(t) |\phi_k\rangle = \hat{F} \sum_n a_n(t) |\phi_n\rangle \quad (3.17)$$

等式两边左乘 $\langle \phi_m |$ ，即向本征矢 $\langle \phi_m |$ 投影，得

$$\langle \phi_m | \sum_k b_k(t) |\phi_k\rangle = \langle \phi_m | \hat{F} \sum_n a_n(t) |\phi_n\rangle \quad (3.18)$$

利用本征矢的正交归一关系，得

$$b_m(t) = \sum_n \langle \phi_m | \hat{F} | \phi_n \rangle a_n(t) = \sum_n F_{mn} a_n(t) \quad (m, n = 1, 2, 3, \cdots) \quad (3.19)$$

其中

$$F_{mn} = \langle \phi_m | \hat{F} | \phi_n \rangle \quad (m, n = 1, 2, 3 \cdots) \quad (3.20)$$

将 (3.19) 式进一步展开, 有

$$\begin{aligned}
 b_1(t) &= \sum_n F_{1n} a_n(t) = F_{11} a_1(t) + F_{12} a_2(t) + \cdots + F_{1n} a_n(t) + \cdots \\
 b_2(t) &= \sum_n F_{2n} a_n(t) = F_{21} a_1(t) + F_{22} a_2(t) + \cdots + F_{2n} a_n(t) + \cdots \\
 &\vdots \\
 b_m(t) &= \sum_n F_{mn} a_n(t) = F_{m1} a_1(t) + F_{m2} a_2(t) + \cdots + F_{mn} a_n(t) + \cdots \\
 &\vdots
 \end{aligned}$$

写成矩阵形式, 即为

$$\begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \\ \vdots \\ b_m(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1n} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ F_{m1} & F_{m2} & \cdots & F_{mn} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_m(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

可见算符 $\hat{F}$ 在 Q 表象中是一个矩阵, 它的矩阵元是 F_{mn} , 记为 $\mathbf{F}$:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1n} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ F_{m1} & F_{m2} & \cdots & F_{mn} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

其中

$$F_{mn} = \langle \phi_m | \hat{F} | \phi_n \rangle \quad (m, n = 1, 2, 3, \cdots) \quad (3.23)$$

等式 (3.21) 左右两边的列矢量分别是 $|\Phi(t)\rangle$ 和 $|\Psi(t)\rangle$ 在 Q 表象中的态矢量, 记为 Φ 和 Ψ 。于是等式 (3.21) 可以简写为

$$\Phi = \mathbf{F} \Psi \quad (3.24)$$

这就是 (3.12) 式在 Q 表象中的表达式。

3.2.2.1 算符矩阵形式的性质

(1) 任何一个算符在以本征矢为基矢的自身表象中是对角矩阵。

证明:

$$Q_{mn} = \langle \phi_m | \hat{Q} | \phi_n \rangle = \langle \phi_m | q_n | \phi_n \rangle = q_n \delta_{mn} = \begin{cases} q_n & (m = n) \\ 0 & (m \neq n) \end{cases} \quad (3.25)$$

其中利用本征方程 $\hat{Q}|\phi_n\rangle = q_n|\phi_n\rangle$ ($n = 1, 2, 3, \cdots$) 和本征态正交归一关系 $\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \delta_{mn}$ 得证。

可见算符在自身表象中是一个对角矩阵, 其矩阵元就是本征值 $q_1, q_2, \cdots, q_n, \cdots$ 。

(2) 厄米算符的矩阵形式为厄米矩阵。

证明：

$$F_{mn}^* = \langle \phi_m | \hat{F} | \phi_n \rangle^* = \langle \phi_n | \hat{F}^\dagger | \phi_m \rangle = \langle \phi_n | \hat{F} | \phi_m \rangle = F_{nm} \quad (3.26)$$

上式表明， $\mathbf{F}$ 矩阵的第 n 行、第 m 列的元素 F_{nm} 等于该矩阵的第 m 行、第 n 列元素 F_{mn} 的复共轭，即 $\mathbf{F}$ 矩阵为厄米矩阵。也就是说，厄米算符的矩阵形式是厄米矩阵。

得证。

3.2.3 本征值与本征矢

算符 $\hat{F}$ 的本征方程为

$$\hat{F}|\Psi(t)\rangle = \lambda|\Psi(t)\rangle \quad (3.27)$$

其中， λ 为本征值， $|\Psi(t)\rangle$ 为相应的本征态。本征方程在 Q 表象的矩阵形式可以由 (3.24) 式中取 $\Phi = \lambda\Psi$ ，得到

$$\mathbf{F}\Psi = \lambda\Psi \quad (3.28)$$

写成矩阵形式，即为

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1n} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ F_{m1} & F_{m2} & \cdots & F_{mn} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_m(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_m(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

为了求解上述方程，将右边移动到左边，整理得

$$\begin{pmatrix} F_{11} - \lambda & F_{12} & \cdots & F_{1n} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} - \lambda & \cdots & F_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ F_{m1} & F_{m2} & \cdots & F_{mn} - \lambda & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_m(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = 0 \quad (3.30)$$

这是线性代数中的一个典型的方程组，线性齐次代数方程组。

要求得本征值 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ 以及本征对应的本征态 $\{a_1^1, a_2^1, \dots, a_k^1, \dots\} (k=1, 2, 3, \dots)$ (λ_1 对应的本征态)， $\{a_1^2, a_2^2, \dots, a_k^2, \dots\} (k=1, 2, 3, \dots)$ (λ_2 对应的本征态) 等等。¹

(1) 首先保证方程有非零解。它有非零解的必要充分条件是系数行列式等于零，即

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \lambda & F_{12} & \cdots & F_{1n} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} - \lambda & \cdots & F_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ F_{m1} & F_{m2} & \cdots & F_{mn} - \lambda & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix} = 0 \quad (3.31)$$

这是一个关于 λ 的代数方程，称为久期方程。它的根就是算符 $\hat{F}$ 的本征值 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots$

¹每一个本征值都对应该一组 Q 的本征态系数

如果算符的矩阵形式 F_{mn} 是 N 维的, 则可以解出 N 个 λ (可能有重根, 如为 k 重, 也算为 k 个根)。这样就求到了本征值。²

(2) 接着求本征态。将每个 λ 分别代入本征方程 (3.30) 式, 例如将 λ_1 代入, 则有:

$$\begin{pmatrix} F_{11} - \lambda_1 & F_{12} & \cdots & F_{1n} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} - \lambda_1 & \cdots & F_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ F_{m1} & F_{m2} & \cdots & F_{mn} - \lambda_1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_m(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = 0 \quad (3.32)$$

即

$$\begin{cases} (F_{11} - \lambda_1)a_1 + F_{12}a_2 + F_{13}a_3 + \cdots = 0 \\ F_{21}a_1 + (F_{22} - \lambda_1)a_2 + F_{23}a_3 + \cdots = 0 \\ F_{31}a_1 + F_{32}a_2 + (F_{33} - \lambda_1)a_3 + \cdots = 0 \\ \vdots \end{cases} \quad (3.33)$$

就可以求出相应的解 $a_k^j (k = 1, 2, 3, \cdots)$, 表示成列矢为:

$$\begin{pmatrix} a_1^j \\ a_2^j \\ \vdots \end{pmatrix} \quad j = 1 \quad (3.34)$$

同理可以解出:

$$\begin{pmatrix} a_1^2 \\ a_2^2 \\ \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1^3 \\ a_2^3 \\ \vdots \end{pmatrix} \cdots \begin{pmatrix} a_1^j \\ a_2^j \\ \vdots \end{pmatrix} \cdots \quad j = 1, 2, \cdots, N \quad (3.35)$$

这就是算符 $\hat{F}$ 在 Q 表象下, 本征值 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \cdots$ 对应的的本征态。特别的, 大家可以想想算符在自身表象下的情形。

3.2.4 薛定鄂方程

哈密顿算符 $\hat{H}$ 的薛定鄂方程为

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (3.36)$$

将态矢量 $|\Psi(t)\rangle$ 展开

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n | \Psi(t) \rangle = \sum_n a_n(t) |\phi_n\rangle \quad (3.37)$$

其中 $a_n(t) = \langle \phi_n | \Psi(t) \rangle$ 。代入薛定鄂方程, 得

$$i\hbar \frac{d}{dt} \sum_n a_n(t) |\phi_n\rangle = \hat{H} \sum_n a_n(t) |\phi_n\rangle \quad (3.38)$$

²在线性代数中, 这里的本征值和本征矢就是矩阵的特征值和特征向量, 这个矩阵显然是算符的矩阵形式。

等式两边向本征矢 $\langle \phi_m |$ 投影，并利用正交关系式，有

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_m(t) = \sum_n H_{mn} a_n(t) \quad (m, n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.39)$$

其中

$$H_{mn} = \langle \phi_m | \hat{H} | \phi_n \rangle \quad (m, n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.40)$$

是哈密顿量算符 $\hat{H}$ 在 Q 表象的矩阵元。于是，有

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ H_{m1} & H_{m2} & \cdots & H_{mn} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.41)$$

这就是薛定鄂方程在 Q 表象中的矩阵形式。

3.3 表象变换

量子力学中表象的选择取决于所讨论的问题。表象选取得当可以使问题的求解大为简化，这正如几何学或经典力学中选取坐标系一样。在处理具体问题时，为了简化运算过程，常常需要从一个表象变换到另一个表象，本节将讨论表象之间的变换问题，其具体技术手段为么正变换。

3.3.1 态矢的么正变换

一个普通的二维矢量可以在直角坐标系用 $\{x, y\}$ 表示，也可以在极坐标系用 $\{r, \theta\}$ 表示。两个坐标系之间的变换关系为

$$x = r \cos \theta, \quad y = r \sin \theta \quad (3.42)$$

或

$$r^2 = x^2 + y^2, \quad \tan \theta = \frac{y}{x} \quad (3.43)$$

现在利用坐标系之间的变换来理解量子力学的表象变换。如同一个普通矢量可以在直角坐标系和极坐标系展开一样，一个态矢量 $|\Psi(t)\rangle$ 可以分别按 A 的本征态 $\{|a\rangle\}$ 和 B 的本征态 $\{|b\rangle\}$ 展开，即

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_a |a\rangle \langle a | \Psi(t) \rangle = \sum_a C_a^A(t) |a\rangle \quad (3.44)$$

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_b |b\rangle \langle b | \Psi(t) \rangle = \sum_b C_b^B(t) |b\rangle \quad (3.45)$$

其中

$$C_a^A(t) = \langle a | \Psi(t) \rangle \quad a = 1, 2, 3, \dots \quad (3.46)$$

$$C_b^B(t) = \langle b | \Psi(t) \rangle \quad b = 1, 2, 3, \dots \quad (3.47)$$

写成列向量形式为

$$\mathbf{C}^A = \begin{pmatrix} C_1^A(t) \\ C_2^A(t) \\ \vdots \\ C_a^A(t) \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad \mathbf{C}^B = \begin{pmatrix} C_1^B(t) \\ C_2^B(t) \\ \vdots \\ C_b^B(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.48)$$

分别是态矢量 $|\Psi(t)\rangle$ 在 A 、 B 表象的波函数。比较 (3.44) 式和 (3.45) 式，有

$$\sum_b C_b^B(t) |b\rangle = \sum_a C_a^A(t) |a\rangle \quad (3.49)$$

等式两边向 B 表象基矢 $\langle b'|$ 投影，得

$$\langle b'| \sum_b C_b^B(t) |b\rangle = \langle b'| \sum_a C_a^A(t) |a\rangle \quad (3.50)$$

利用正交性关系式 $\langle b'|b\rangle = \delta_{b'b}$ ，有

$$C_{b'}^B(t) = \sum_a C_a^A(t) \langle b'|a\rangle \quad (3.51)$$

将下标 b' 换成 b ，有

$$C_b^B(t) = \sum_a C_a^A(t) \langle b|a\rangle \equiv \sum_a S_{ba} C_a^A \quad (3.52)$$

其中

$$S_{ba} = \langle b|a\rangle \quad (3.53)$$

是 A 表象基矢向 B 表象基矢的投影。将 (3.52) 式展开，有

$$C_1^B(t) = \sum_a S_{1a} C_a^A(t) = S_{11} D_1(t) + S_{12} D_2(t) + \cdots + S_{1a} C_a^A(t) + \cdots \quad (3.54)$$

$$C_2^B(t) = \sum_a S_{2a} C_a^A(t) = S_{21} D_1(t) + S_{22} D_2(t) + \cdots + S_{2a} C_a^A(t) + \cdots \quad (3.55)$$

$\vdots$

$$C_b^B(t) = \sum_a S_{ba} C_a^A(t) = S_{b1} D_1(t) + S_{b2} D_2(t) + \cdots + S_{ba} C_a^A(t) + \cdots \quad (3.56)$$

$\vdots$

写成矩阵形式为

$$\begin{pmatrix} C_1^B(t) \\ C_2^B(t) \\ \vdots \\ C_b^B(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1a} & \cdots \\ S_{21} & S_{22} & \cdots & S_{2a} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ S_{b1} & S_{b2} & \cdots & S_{ba} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1^A(t) \\ C_2^A(t) \\ \vdots \\ C_a^A(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.57)$$

简写为

$$\mathbf{C}^B = \mathbf{S} \mathbf{C}^A \quad (3.58)$$

这就是态矢量 $|\Psi(t)\rangle$ 在 A 表象的形式 $\mathbf{C}^A$ 变换到 B 表象的形式 $\mathbf{C}^B$ 的变换式，而 $\mathbf{S}$ 就是变换矩阵。

3.3.2 么正算符

在上一节中，我们知道，变换矩阵 S 将 A 表象下的态矢量变换到 B 表象下，其中变换矩阵 S 的矩阵元为 $S_{ba} = \langle b|a \rangle$ 。现在来考察变换矩阵 S 的性质。

由 A 表象基矢的正交归一性，有

$$\begin{aligned}\delta_{a'a} &= \langle a'|a \rangle = \langle a'|\sum_b |b\rangle\langle b|a \rangle = \sum_b \langle a'|b\rangle\langle b|a \rangle \\ &= \sum_b S_{a'b}S_{ba} = \sum_b S_{ba'}^*S_{ba} = (S^\dagger S)_{a'a} = \begin{cases} 1 & (a' = a) \\ 0 & (a' \neq a) \end{cases}\end{aligned}\quad (3.59)$$

同理，由 B 表象基矢的正交归一性，有

$$\begin{aligned}\delta_{b'b} &= \langle b'|b \rangle = \langle b'|\sum_a |a\rangle\langle a|b \rangle = \sum_a \langle b'|a\rangle\langle a|b \rangle \\ &= \sum_a S_{b'a}S_{ab} = \sum_a S_{b'a}S_{ba}^* = (SS^\dagger)_{b'b} = \begin{cases} 1 & (b' = b) \\ 0 & (b' \neq b) \end{cases}\end{aligned}\quad (3.60)$$

于是，有

$$S^\dagger S = SS^\dagger = I \quad (3.61)$$

其中 I 为单位矩阵。

用逆矩阵 S^{-1} 右乘 $S^\dagger S = I$ 两边，并根据逆矩阵的定义 $SS^{-1} = I$ ，得

$$S^\dagger = S^{-1} \quad (3.62)$$

满足上式的矩阵 S 称为么正矩阵，写成么正矩阵的算符称为么正算符，由么正矩阵所确定的变换称为么正变换。在量子力学中，由一个表象到另一个表象的变换是么正变换。由于么正矩阵的定义 $S^\dagger = S^{-1}$ 与厄米矩阵的定义 $A^\dagger = A$ 不相同，所以么正矩阵不一定是厄米矩阵。

考虑 Q 空间（表象）中两个任意矢量 $|\psi_1\rangle$ 和 $|\psi_2\rangle$ ，在 S 的作用下它们分别变为 $|\tilde{\psi}_1\rangle$ 和 $|\tilde{\psi}_2\rangle$ ：

$$|\tilde{\psi}_1\rangle = S|\psi_1\rangle \quad (3.63)$$

$$|\tilde{\psi}_2\rangle = S|\psi_2\rangle \quad (3.64)$$

计算标量积 $\langle \tilde{\psi}_1|\tilde{\psi}_2\rangle$ ，我们得到

$$\langle \tilde{\psi}_1|\tilde{\psi}_2\rangle = \langle \psi_1|S^\dagger S|\psi_2\rangle = \langle \psi_1|\psi_2\rangle \quad (3.65)$$

这就是说，和 S 相联系的么正变换保持 Q 空间（表象）中的标积不变，因而模方也不变，从而不改变正交关系。因此一组基矢经过么正变换之后仍是这个空间的基矢。从这一点来看，在物理上有时称矢量的么正变换为矢量（在多维空间中）的转动。

3.3.3 么正算符的性质

表象变换通过么正算符联系起来。在么正变换一节中，我们引出了么正算符，这节将详细讨论么正算符及其性质。

(1) **么正算符的定义** 如果一个算符 S 的逆算符 S^{-1} 等于它的共轭转置算符 $S^\dagger$, 即

$$S^\dagger S = SS^\dagger = I \iff S^\dagger = S^{-1} \quad (3.66)$$

则称 S 为么正算符 (矩阵形式则称为么正矩阵)。其中 I 表示单位矩阵。

(2) **么正算符的性质** (i) 若 A 是厄米算符, 则 $T = e^{iA}$ 是么正算符。

证明: 由

$$T^\dagger = e^{-iA^\dagger} = e^{-iA} \quad (3.67)$$

有

$$T^\dagger T = e^{-iA} e^{iA} = I \quad (3.68)$$

$$TT^\dagger = e^{iA} e^{-iA} = I \quad (3.69)$$

这是因为, $-iA$ 与 iA 显然是对易的。

得证。

(ii) 两个么正算符的乘积也是么正算符。

证明: 若 U 和 V 都是么正算符, 则有

$$U^\dagger U = UU^\dagger = I \quad (3.70)$$

$$V^\dagger V = VV^\dagger = I \quad (3.71)$$

于是

$$(UV)^\dagger(UV) = V^\dagger U^\dagger UV = V^\dagger V = I \quad (3.72)$$

$$(UV)(UV)^\dagger = UVV^\dagger U^\dagger = UU^\dagger = I \quad (3.73)$$

即乘积 UV 作为一个算符也是么正的。

得证。

这个性质也是可以预料到的: 既然两个变换都保持标量积不变, 那么相继应用这两个变换也应保持标量积不变。

(3) **么正算符的本征值和本征矢** (i) 本征值

设 $|\psi_u\rangle$ 是么正算符 U 的归一化的本征矢, 属于本征值 u , 有

$$U|\psi_u\rangle = u|\psi_u\rangle \quad (3.74)$$

矢量 $U|\psi_u\rangle$ 的模方为:

$$\langle\psi_u|U^\dagger U|\psi_u\rangle = u^* u \langle\psi_u|\psi_u\rangle = u^* u \quad (3.75)$$

因为么正算符保持模方不变, $\langle\psi_u|U^\dagger U|\psi_u\rangle = \langle\psi_u|\psi_u\rangle$, 故必有 $u^* u = 1$, 因此, 么正算符的本征值只能是模为 1 的复数, 即

$$u = e^{i\varphi_u} \quad (3.76)$$

其中 φ_u 为实数。

(ii) 本征矢

考虑 U 的两个本征矢 $|\psi_u\rangle$ 和 $|\psi_{u'}\rangle$, 有

$$\langle\psi_u|\psi_{u'}\rangle = \langle\psi_u|U^\dagger U|\psi_{u'}\rangle = u^* u' \langle\psi_u|\psi_{u'}\rangle = e^{i(\varphi_{u'} - \varphi_u)} \langle\psi_u|\psi_{u'}\rangle \quad (3.77)$$

如果本征值 u 和 u' 不相等, 上面等式成立的条件是, 标量积 $\langle\psi_u|\psi_{u'}\rangle$ 应为零。这就是说, 么正算符的属于互异本征值的两个本征矢是正交的。

3.3.4 基矢的么正变换

么正变换也可以理解为把一个矢量空间的全部矢量都用一个么正算符作用, 对于其中每个矢量如 $|\psi\rangle$ 和 $|\varphi\rangle$, 作用后各得到一个新矢量 $|\psi'\rangle$ 和 $|\varphi'\rangle$, 这一操作就是基矢的么正变换。通过么正算符实现基矢的变换实际上就完成了表象变换, 因为这里的基矢就是不同表象的基矢。

(1) 假设 $\{|\nu_i\rangle\}$ 是态空间 Q 中的一组正交归一的基矢, 则在算符 S 作用下的矢量 $|\tilde{\nu}_i\rangle = S|\nu_i\rangle$ 的集合 $\{|\tilde{\nu}_i\rangle\}$ 也是一组基矢。

证明: 思路: 证明一组矢量是一组基矢, 就从基矢的特征出发, 一是完备, 二是正交归一。

(a) 正交归一性

$$\langle\tilde{\nu}_i|\tilde{\nu}_j\rangle = \langle S\nu_i|S\nu_j\rangle = \langle S^\dagger S\nu_i|\nu_j\rangle = \langle\nu_i|\nu_j\rangle = \delta_{ij} \quad (3.78)$$

即 $\{|\tilde{\nu}_i\rangle\}$ 满足正交归一化的要求。

(b) 完备性, 即 $\{|\tilde{\nu}_i\rangle\}$ 构成一个基

方法一: 矢量³ $|\psi\rangle$ 经 $S^\dagger$ 作用后仍得到一个矢量 $S^\dagger|\psi\rangle$, 将它按 $\{|\nu_i\rangle\}$ 展开, 有

$$S^\dagger|\psi\rangle = \sum_i c_i |\nu_i\rangle \quad (3.79)$$

将算符 S 左乘等式两边, 有

$$SS^\dagger|\psi\rangle = \sum_i c_i S|\nu_i\rangle \quad (3.80)$$

即

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\nu}_i\rangle \quad (3.81)$$

上式表明, 任意矢量 $|\psi\rangle$ 可以按全体 $\tilde{\nu}_i$ 展开, 因此这些矢量构成一个基。

方法二: 取任意两个矢量 $|\psi\rangle$ 和 $|\varphi\rangle$

$$\sum_i \langle\psi|\tilde{\nu}_i\rangle\langle\tilde{\nu}_i|\varphi\rangle = \sum_i \langle\psi|S\nu_i\rangle\langle S\nu_i|\varphi\rangle = \sum_i \langle S^\dagger\psi|\nu_i\rangle\langle\nu_i|S^\dagger\varphi\rangle = \langle S^\dagger\psi|S^\dagger\varphi\rangle = \langle SS^\dagger\psi|\varphi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle \quad (3.82)$$

这就证明了 $\{S|\nu_i\rangle\}$ 是完全的, 因此这些矢量构成一个基。

得证。

(2) 若 $\{|\nu_i\rangle\}$ 和 $\{|\mu_i\rangle\}$ 是同一空间的两组基矢, 则两者必能由一个么正算符联系起来, 即存在一个么正算符 S , 使得 $|\mu_i\rangle = S|\nu_i\rangle$ 。

证明: 两组基矢的数目必定是相同的。我们定义一个算符 A , 使 $|\mu_i\rangle = A|\nu_i\rangle$, 这样算符 A 就得到了完全的定义。我们只需证明 A 是么正的即可。

³实际就是量子态、波函数, 在希尔伯特空间是个矢量了

任取二矢量 $|\psi\rangle$ 和 $|\varphi\rangle$ ，由于 $\{|\mu_i\rangle\}$ 和 $\{|\nu_i\rangle\}$ 都是完全的，它们都满足 Parseval 等式，于是

$$\begin{aligned}\langle\psi|\varphi\rangle &= \sum_i \langle\psi|\mu_i\rangle\langle\mu_i|\varphi\rangle = \sum_i \langle\psi|A\nu_i\rangle\langle A\nu_i|\varphi\rangle \\ &= \sum_i \langle A^\dagger\psi|\nu_i\rangle\langle\nu_i|A^\dagger\varphi\rangle = \langle A^\dagger\psi|A^\dagger\varphi\rangle \\ &= \langle\psi|AA^\dagger|\varphi\rangle\end{aligned}\quad (3.83)$$

即

$$AA^\dagger = I \quad (3.84)$$

同样，利用 $|\nu_i\rangle = A^{-1}|\mu_i\rangle$ 可以得到

$$AA^\dagger = I \quad (3.85)$$

A 必定是有逆的，因为我们总可以定义一个算符 B ，使得 $|\nu_i\rangle = B|\mu_i\rangle$ ，这个 B 就是 A^{-1} 。至此就证明了 A 是一个么正算符。

得证。

3.3.5 算符的么正变换

(1) 定义

方式一：算符 A 的么正变换得到的算符 $\tilde{A}$ 是这样—个算符：它在基 $\{|\tilde{\nu}_i\rangle\}$ 中的矩阵元等于算符 A 在基 $\{|\nu_i\rangle\}$ 中的对应矩阵元，即

$$\langle\tilde{\nu}_i|\tilde{A}|\tilde{\nu}_j\rangle = \langle\nu_i|A|\nu_j\rangle \quad (3.86)$$

将 $|\tilde{\nu}_j\rangle = S|\nu_j\rangle$ 代入，得

$$\langle\nu_i|S^\dagger\tilde{A}S|\nu_j\rangle = \langle\nu_i|A|\nu_j\rangle \quad (3.87)$$

因为 i 和 j 是任意的，于是得到

$$S^\dagger\tilde{A}S = A \quad (3.88)$$

用 S 左乘，同时用 $S^\dagger$ 等式两边，有

$$\tilde{A} = SAS^\dagger \quad (3.89)$$

方式二：算符 $\hat{F}$ 在 A 表象中的矩阵元是 $F_{a'a} = \langle a'|\hat{F}|a\rangle$ ，依赖于 A 的本征态 $|a\rangle$ 。而算符 $\hat{F}$ 在 B 表象中的矩阵元是 $F_{b'b} = \langle b'|\hat{F}|b\rangle$ ，依赖于 B 的本征态 $|b\rangle$ 。我们用 $\mathbf{F}_a$ 和 $\mathbf{F}_b$ 表示算符 $\hat{F}$ 在 A 、 B 两种表象中的矩阵。

$$\begin{aligned}F_{a'a} &= \langle a'|\hat{F}|a\rangle = \langle a'|\sum_b |b\rangle\langle b|\hat{F}\sum_{b'} |b'\rangle\langle b'|a\rangle \\ &= \sum_b \sum_{b'} \langle a'|b\rangle\langle b|\hat{F}|b'\rangle\langle b'|a\rangle \\ &= \sum_b \sum_{b'} S_{a'b}F_{bb'}S_{b'a} \\ &= \sum_b \sum_{b'} S_{a'b}F_{bb'}S_{ab'}^* = (\mathbf{S}\mathbf{F}_b\mathbf{S}^\dagger)_{a'a}\end{aligned}\quad (3.90)$$

其中 $F_{bb'}$ 是矩阵 $\mathbf{F}_b$ 的元素。上式进一步写成矩阵形式为

$$\mathbf{F}_a = \mathbf{S}\mathbf{F}_b\mathbf{S}^\dagger \quad (3.91)$$

利用么正矩阵的定义 $\mathbf{S}^\dagger = \mathbf{S}^{-1}$ ，有

$$\mathbf{F}_a = \mathbf{S}\mathbf{F}_b\mathbf{S}^{-1} \quad (3.92)$$

这就是算符 $\hat{F}$ 由 B 表象变换到 A 表象的变换式。

(2) 算符么正变换后的本征矢

考虑 A 的一个本征矢 $|\varphi_a\rangle$ ，它属于本征值 a ，有

$$A|\varphi_a\rangle = a|\varphi_a\rangle \quad (3.93)$$

假设经过算符 S 的作用， $|\varphi_a\rangle$ 变换为 $|\tilde{\varphi}_a\rangle$ ，即 $|\tilde{\varphi}_a\rangle = S|\varphi_a\rangle$ ，于是，有

$$\begin{aligned} \tilde{A}|\tilde{\varphi}_a\rangle &= (SAS^\dagger)S|\varphi_a\rangle = SA(S^\dagger S)|\varphi_a\rangle \\ &= SA|\varphi_a\rangle = aS|\varphi_a\rangle \\ &= a|\tilde{\varphi}_a\rangle \end{aligned} \quad (3.94)$$

由此可见， $|\tilde{\varphi}_a\rangle$ 是 $\tilde{A}$ 的本征矢，属于本征值 a 。即么正变换不改变算符的本征值。算符 A 的么正变换得到的算符 $\tilde{A}$ 的本征矢就是 A 的本征矢 $|\varphi_a\rangle$ 么正变换得到的 $|\tilde{\varphi}_a\rangle$ ，本征值不变。

么正变换不改变算符的本征值的另一种写法是：

设算符 $\hat{F}$ 在 A 表象中的本征方程为

$$\mathbf{F}_a\mathbf{C}_a = \lambda\mathbf{C}_a \quad (3.95)$$

其中 λ 为本征值； $\mathbf{C}_a$ 是本征矢。现在通过么正变换将 $\mathbf{F}_a$ 和 $\mathbf{C}_a$ 变换到 B 表象，即

$$\mathbf{F}_b = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}_a\mathbf{S} \quad \mathbf{D}_b = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{C}_a \quad (3.96)$$

其中 $\mathbf{F}_b$ 是 B 表象的算符 $\hat{F}$ ， $\mathbf{D}_b$ 是 B 表象的本征矢。有

$$\mathbf{F}_b\mathbf{D}_b = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}_a\mathbf{S}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{C}_a = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}_a\mathbf{C}_a = \mathbf{S}^{-1}\lambda\mathbf{C}_a = \lambda\mathbf{D}_b \quad (3.97)$$

可见算符 $\hat{F}$ 在 B 表象中的本征值仍为 λ 。也就是说，算符的么正变换不改变它的本征值。

(3) 么正变换不改变算符的迹

证明：设经过么正变换后，算符 $\mathbf{F}_a$ 变为 $\mathbf{F}_b$ ，即

$$\mathbf{F}_b = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}_a\mathbf{S} \quad (3.98)$$

对上式两边取迹，并利用取迹轮换不变性和 $\mathbf{S}\mathbf{S}^{-1} = \mathbf{I}$ ，有

$$\text{Tr}\mathbf{F}_b = \text{Tr}(\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}_a\mathbf{S}) = \text{Tr}(\mathbf{S}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}_a) = \text{Tr}\mathbf{F}_a \quad (3.99)$$

即 $\mathbf{F}_a$ 的迹等于 $\mathbf{F}_b$ 的迹，也就是说，算符的么正变换不改变它的迹。

得证。

(4) 算符么正变换的性质

(a) 算符 A 经由么正算符 S 么正变换得到的算符 $\tilde{A}$ 的共轭转置算符 $(\tilde{A})^\dagger$ 就是 A 的共轭转置算符 $A^\dagger$ 经由么正变换得到的算符。即

$$(\tilde{A})^\dagger = (SAS^\dagger)^\dagger = SA^\dagger S^\dagger = \tilde{A}^\dagger \quad (3.100)$$

(b) 进一步推广，算符 A 的函数的 $F(A)$ 的么正变换 $\tilde{F}(A)$ 就是 A 么正变换得到的算符 $\tilde{A}$

的函数 $F(\tilde{A})$ 。即

$$\tilde{F}(A) = F(\tilde{A}) \quad (3.101)$$

如:

$$(\tilde{A})^2 = SAS^\dagger SAS^\dagger = SAAS^\dagger = \tilde{A}^2 \quad (3.102)$$

$$(\tilde{A})^n = \tilde{A}^n \quad (3.103)$$

3.3.6 么正变换的物理意义

我们由么正变换的矩阵元 $S_{ab} = \langle a|b \rangle$ 写出 A 、 B 两种表象之间的基矢变换

$$|b\rangle = \sum_a |a\rangle \langle a|b\rangle = \sum_a S_{ab} |a\rangle \quad (3.104)$$

进而写出它的共轭式

$$\langle b| = \sum_{a'} \langle b|a'\rangle \langle a'| = \sum_{a'} S_{a'b}^* \langle a'| \quad (3.105)$$

由基矢的归一化条件 $\langle b|b\rangle = 1$, 得

$$\sum_{a'} S_{a'b}^* \langle a'| \sum_a S_{ab} |a\rangle = \sum_{a'} \sum_a S_{ab}^* S_{ab} \langle a'|a\rangle = \sum_a S_{ab}^* S_{ab} = \sum_a |S_{ab}|^2 = 1 \quad (3.106)$$

即

$$|S_{1b}|^2 + |S_{2b}|^2 + \cdots + |S_{ab}|^2 + \cdots = 1 \quad (3.107)$$

其中 $|S_{ab}|^2$ 表示态在 $|b\rangle$ 中发现态 $|a\rangle$ 的概率。同样有

$$|S_{1a}|^2 + |S_{2a}|^2 + \cdots + |S_{ba}|^2 + \cdots = 1 \quad (3.108)$$

$|S_{ba}|^2$ 表示态 $|a\rangle$ 中发现态 $|b\rangle$ 的概率。可见, 么正变换的物理意义是概率守恒。

3.4 数态表象与相干态

3.4.1 数态表象

在求解谐振子问题的算符代数法, 我们利用谐振子的哈密顿算符

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(a_+ a_- + \frac{1}{2} \right) \quad (3.109)$$

得到了体系的本征能量

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \cdots) \quad (3.110)$$

其中算符 a_- 和 a_+ 之间的对易关系为

$$[a_-, a_+] = 1 \quad (3.111)$$

它们的基本性质可以表示为

$$a_- |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (3.112)$$

$$a_+ |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (3.113)$$

其中 $|n\rangle$ 表示谐振子的本征态。对于真空态 $|0\rangle$ ，有

$$a_-|0\rangle = 0 \quad (3.114)$$

$$a_+|0\rangle = |1\rangle \quad (3.115)$$

用 a_+ 对 (3.115) 式连续作用，并利用 (3.113) 式，有

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a_+)^n|0\rangle \quad (3.116)$$

现在进一步考查算符

$$\hat{N} \equiv a_+a_- \quad (3.117)$$

的性质。用它作用于本征态，有

$$\hat{N}|n\rangle = a_+a_-|n\rangle = a_+\sqrt{n}|n-1\rangle = \sqrt{n}a_+|n-1\rangle = n|n\rangle \quad (3.118)$$

上式可以认为定义了一个以 $|n\rangle$ 为本征态的表象。由于其中的本征值 $n = 0, 1, 2, \dots$ 是自然数，所以本征态 $|n\rangle$ 通常称为数态，而相应的表象称为数态表象。

下面分析数态 $|n\rangle$ 的物理意义。由谐振子本征能量 (3.110) 可知，当其中的自然数 n 增加 1，体系的能量增加 $\hbar\omega$ ，即体系的能量以 $\hbar\omega$ 为单位改变。而 $\hbar\omega$ 正是一个微观粒子（实物粒子、光子等）的能量。数态 $|n\rangle$ 表示体系在这个状态中有 n 个微观粒子。这样一来，算符 $\hat{N}$ 可以称为粒子数算符。

$a_-|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$ 说明算符 a_- 作用于数态 $|n\rangle$ 后，变成数态 $|n-1\rangle$ ，即体系的粒子减少一个，所以 a_- 称为粒子的湮灭算符。同理 a_+ 作用于 $|n\rangle$ 后变成 $|n+1\rangle$ ，即体系的粒子增加一个，故称为粒子的产生算符。另外数态作为谐振子的本征态满足正交关系式

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn} \quad (3.119)$$

和完备性关系式

$$\sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle\langle n| = 1 \quad (3.120)$$

3.4.2 任意态在数态表象的波函数

将任意态矢量 $|\Psi(t)\rangle$ 按数态 $|n\rangle$ 展开

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle\langle n|\Psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(t)|n\rangle \quad (3.121)$$

其中

$$a_n(t) = \langle n|\Psi(t)\rangle \quad (3.122)$$

态矢量 $|\Psi(t)\rangle$ 在数态表象中的波函数为列矢量

$$\Psi = \begin{pmatrix} a_0(t) \\ a_1(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.123)$$

而

$$P_n(t) \equiv |a_n(t)|^2 = |\langle n | \Psi(t) \rangle|^2 \quad (3.124)$$

表示在 $|\Psi(t)\rangle$ 所描述的量子体系中数态 $|n\rangle$ 出现的概率。特别是，如果 $|\Psi(t)\rangle$ 描述一个量子辐射场，则 $P_n(t)$ 表示光子数态 $|n\rangle$ 出现的概率，而 $P_0(t)$ 则是真空态 $|0\rangle$ 出现的概率。

3.4.3 算符在数态表象中的矩阵表示

(1) 算符 $\hat{N} = a_+ a_-$ 在自身数态表象中的矩阵表示

矩阵元为

$$N_{mn} = \langle m | \hat{N} | n \rangle = n \delta_{mn} = \begin{cases} n & (m = n) \\ 0 & (m \neq n) \end{cases} \quad (3.125)$$

即为对角矩阵

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & \cdots & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & n & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \quad (3.126)$$

(2) 湮灭算符 a_- 和产生算符 a_+ 在数态表象中的矩阵表示

矩阵元为

$$\langle m | a_- | n \rangle = \langle m | \sqrt{n} | n-1 \rangle = \sqrt{n} \delta_{m, n-1} = \begin{cases} \sqrt{n} & (m = n-1) \\ 0 & (m \neq n-1) \end{cases} \quad (3.127)$$

$$\langle m | a_+ | n \rangle = \langle m | \sqrt{n+1} | n+1 \rangle = \sqrt{n+1} \delta_{m, n+1} = \begin{cases} \sqrt{n+1} & (m = n+1) \\ 0 & (m \neq n+1) \end{cases} \quad (3.128)$$

相应的矩阵分别为

$$\mathbf{a}_- = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \quad (3.129)$$

$$\mathbf{a}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \quad (3.130)$$

(3) 无量纲坐标算符和无量纲动量算符在数态表象的矩阵表示

$$X = a_- + a_+ \quad P = -i(a_- - a_+) \quad (3.131)$$

显然，这两个算符矩阵形式可以由产生和湮灭算符的矩阵形式相加减得到，即

$$X = a_- + a_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.132)$$

$$P = -i(a_- - a_+) = i \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & -\sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{3} & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.133)$$

3.4.4 相干态的定义

refs:

- 顾樵《量子力学 II》
- Marlan O. Scully, M. Suhail Zubairy, Quantum Optics.

湮灭算符的本征态被定义为相干态

$$a_-|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \quad (3.134)$$

其中 α 是相应的本征值 (为任意复数)。相干态可以按照数态展开为 (?)

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (3.135)$$

其中展开系数的绝对值平方

$$P_n = |\langle n|\alpha\rangle|^2 = e^{-|\alpha|^2} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} \quad (3.136)$$

是一个泊松分布。

3.4.4.1 平移算符的形式

相干态 $|\alpha\rangle$ 可以表示为

$$|\alpha\rangle = e^{\alpha a_+ - \alpha^* a_-} |0\rangle = D(\alpha) |0\rangle \quad (3.137)$$

其中 $|0\rangle$ 是真空态,

$$D(\alpha) = e^{\alpha a_+ - \alpha^* a_-} \quad (3.138)$$

是由 a_- 和 a_+ 构成的平移算符。

证明一：考虑到产生湮灭算符的对易关系

$$[a_-, a_+] = 1 \quad (3.139)$$

有

$$[a_-, \alpha a_+ - \alpha^* a_-] = \alpha [a_-, a_+] = \alpha \quad (3.140)$$

反复利用上式，有

$$\begin{aligned} & [a_-, (\alpha a_+ - \alpha^* a_-)^n] \\ &= [a_-, (\alpha a_+ - \alpha^* a_-) \cdot (\alpha a_+ - \alpha^* a_-)^{n-1}] \\ &= [a_-, (\alpha a_+ - \alpha^* a_-)] \cdot (\alpha a_+ - \alpha^* a_-)^{n-1} + (\alpha a_+ - \alpha^* a_-) \cdot [a_-, (\alpha a_+ - \alpha^* a_-)^{n-1}] \\ &= \alpha (\alpha a_+ - \alpha^* a_-)^{n-1} + (\alpha a_+ - \alpha^* a_-) \\ & \quad \cdot \{ \alpha (\alpha a_+ - \alpha^* a_-)^{n-2} + (\alpha a_+ - \alpha^* a_-) \cdot [a_-, (\alpha a_+ - \alpha^* a_-)^{n-2}] \} \\ &= \vdots \\ &= n \alpha (\alpha a_+ - \alpha^* a_-)^{n-1} \end{aligned} \quad (3.141)$$

利用算符的定义，有

$$\begin{aligned} [a_-, e^{\alpha a_+ - \alpha^* a_-}] &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} [a_-, (\alpha a_+ - \alpha^* a_-)^n] = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha \frac{(\alpha a_+ - \alpha^* a_-)^{n-1}}{(n-1)!} \\ &= \alpha e^{\alpha a_+ - \alpha^* a_-} \end{aligned} \quad (3.142)$$

两边作用于任意态 $|\psi\rangle$ ，得

$$\alpha e^{\alpha a_+ - \alpha^* a_-} |\psi\rangle = [a_-, e^{\alpha a_+ - \alpha^* a_-}] |\psi\rangle = a_- e^{\alpha a_+ - \alpha^* a_-} |\psi\rangle - e^{\alpha a_+ - \alpha^* a_-} a_- |\psi\rangle \quad (3.143)$$

取 $|\psi\rangle = |0\rangle$ ，并考虑到 $a_-|0\rangle = 0$ ，有

$$a_- e^{\alpha a_+ - \alpha^* a_-} |0\rangle = \alpha e^{\alpha a_+ - \alpha^* a_-} |0\rangle \quad (3.144)$$

可见 $e^{\alpha a_+ - \alpha^* a_-} |0\rangle$ 是湮灭算符 a_- 的本征态，本征值为 α 。因此它也就是相干态 $|\alpha\rangle$ ，即

$$|\alpha\rangle = e^{\alpha a_+ - \alpha^* a_-} |0\rangle = D(\alpha) |0\rangle \quad (3.145)$$

其中算符 $D(\alpha)$ 的作用是将真空态 $|0\rangle$ 平移至相干态 $|\alpha\rangle$ ，故称为平移算符。因此相干态是谐振子基态被平移后的形式。

(1) 平移算符的另一种形式 根据 Baker-Campbell-Hausdorff 公式

$$e^{A+B} = e^{-[A,B]/2} e^A e^B \quad (3.146)$$

平移算符可以改写为

$$D(\alpha) = e^{-|\alpha|^2/2} e^{\alpha a_+} e^{-\alpha^* a_-} \quad (3.147)$$

(2) 平移算符是么正算符

$$D^\dagger(\alpha) = D(-\alpha) \quad (3.148)$$

(3) 平移算符的平移特性

$$\begin{aligned} D^\dagger(\alpha) a_- D(\alpha) &= a_- + \alpha \\ D^\dagger(\alpha) a_+ D(\alpha) &= a_+ + \alpha^* \end{aligned} \quad (3.149)$$

3.4.5 相干态的基本性质

3.4.5.1 非正交性

暂略，见参考文献

3.4.5.2 超完备性

暂略，见参考文献

3.4.5.3 平均光子数

暂略，见参考文献

3.4.5.4 最小不确定态

暂略，见参考文献

3.4.5.5 坐标表象下的形式

暂略，见参考文献

3.4.6 相干态在数态表象的波函数

参见顾樵《量子力学 II》

3.5 密度矩阵

这里的切入有些突兀，这是因为涉及到一些量子统计的背景，以后再补上。

3.5.1 纯态与混态

纯态：能用态矢描述的态称为纯态，即由希尔伯特空间的一个矢量描写的态。任意个态矢的线性叠加仍是一个态矢，故两个纯态 $|\psi_1\rangle$ 和 $|\psi_2\rangle$ 叠加得到另一个态 $|\psi\rangle = c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle$ 仍是纯态。类比坐标空间的两矢量相加也就很好理解了。坐标空间的两矢量相加得到的当然仍是坐标空间的一个矢量。也就是说， $|\psi_1\rangle$ 与 $|\psi_2\rangle$ 叠加得到 $|\psi\rangle$ 仍是希尔伯特空间的矢量，按定义，希尔伯特空间的矢量描写的态是纯态，故 $|\psi\rangle$ 是纯态。进一步说，虽然 $|\psi\rangle$ 的表达式为 $c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle$ ，但 $|\psi_1\rangle$ 、 $|\psi_2\rangle$ 是可以由希尔伯特空间的基矢表示的，所以本质上 $|\psi\rangle$ 还是能由希尔伯特空间“坐标轴的单位矢量”（本征函数系，即基矢）表示，这也是 $|\psi\rangle$ 是纯态的原因。

例如：设系统的希尔伯特空间基矢（本征函数系）为 $|a_1\rangle$ 、 $|a_2\rangle$ 。态矢 $|\psi_1\rangle$ 、 $|\psi_2\rangle$ 分别表示为

$$|\psi_1\rangle = g_1|a_1\rangle + g_2|a_2\rangle, \quad |\psi_2\rangle = g_3|a_1\rangle + g_4|a_2\rangle \quad (3.150)$$

如果新的态矢 $|\psi\rangle$ 由 $|\psi_1\rangle$ 、 $|\psi_2\rangle$ 叠加而成表示为

$$|\psi\rangle = c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle \quad (3.151)$$

则 $|\psi\rangle$ 在希尔伯特空间表示是

$$|\psi\rangle = c_1(g_1|a_1\rangle + g_2|a_2\rangle) + c_2(g_3|a_1\rangle + g_4|a_2\rangle) = (c_1g_1 + c_2g_3)|a_1\rangle + (c_1g_2 + c_2g_4)|a_2\rangle \quad (3.152)$$

即 $|\psi\rangle$ 仍是希尔伯特空间中的一个矢量, $|\psi\rangle$ 是纯态, 这和坐标空间中的矢量加法是一样的。

混态: Represented by a set of pure states weighted by their probabilities to be found in a given statistical mixture. 体系的状态不能用一个态矢描述, 而需要用一组态矢及其相应的概率来描述。 $|\psi'\rangle$ 只是简单的一定的概率 P_1 处于 $|\psi_1\rangle$ 中, 一定的概率 P_2 处于 $|\psi_2\rangle$ 中, 不是 $|\psi_1\rangle$ 、 $|\psi_2\rangle$ 两态的叠加, 无法用希尔伯特空间的基矢 (本征函数系) 表示, 即不能表示为上述的 $|\psi\rangle = (c_1g_1 + c_2g_3)|a_1\rangle + (c_1g_2 + c_2g_4)|a_2\rangle$ 形式。具体表示这个态为

$$\begin{cases} |\psi_1\rangle : P_1 \\ |\psi_2\rangle : P_2 \end{cases} \quad (3.153)$$

如果概率 P_1 、 P_2 的数值恰巧为 $P_1 = |c_1|^2$ 、 $P_2 = |c_2|^2$, 则混合态 $|\psi'\rangle$ 处于 $|\psi_1\rangle$ 、 $|\psi_2\rangle$ 的概率与纯态 $|\psi\rangle$ 处于 $|\psi_1\rangle$ 、 $|\psi_2\rangle$ 的概率相同。但这两个态 $|\psi\rangle$ 、 $|\psi'\rangle$ 仍是不同的, 下面以力学量 A 在这两种态中的取值概率为例来说明。

例如: 设前面的 $|a_1\rangle$ 、 $|a_2\rangle$ 是力学量 A 在系统的中的本征函数 (基矢), 相应的本征值为 a_1 、 a_2 ⁴。

(1) 对于纯态 $|\psi\rangle$, 力学量 A 取 a_1 值的概率为

$$P = |\langle a_1|\psi\rangle|^2 = |c_1\langle a_1|\psi_1\rangle + c_2\langle a_1|\psi_2\rangle|^2 = |c_1g_1 + c_2g_3|^2 = |c_1g_1|^2 + |c_2g_3|^2 + 2|c_1c_2g_1g_3| \quad (3.154)$$

其中

$$\langle a_1|\psi_1\rangle = \langle a_1|(g_1|a_1\rangle + g_2|a_2\rangle) = g_1 \quad (3.155)$$

$$\langle a_1|\psi_2\rangle = \langle a_1|(g_3|a_1\rangle + g_4|a_2\rangle) = g_3 \quad (3.156)$$

这和直接用 $|\psi\rangle = (c_1g_1 + c_2g_3)|a_1\rangle + (c_1g_2 + c_2g_4)|a_2\rangle$ 形式来算是等效的

$$P = |\langle a_1|\psi\rangle|^2 = |\langle a_1|((c_1g_1 + c_2g_3)|a_1\rangle + (c_1g_2 + c_2g_4)|a_2\rangle)|^2 = |c_1g_1 + c_2g_3|^2 \quad (3.157)$$

(2) 对于混合态 ψ' , $|\psi'\rangle$ 处于 ψ_1 的概率为 P_1 , $|\psi'\rangle$ 处于 ψ_2 的概率为 P_2 。则, 当 $|\psi'\rangle$ 处于 ψ_1 时, 测到 a_1 值的概率为

$$|\langle a_1|\psi_1\rangle|^2 = |\langle a_1|(g_1|a_1\rangle + g_2|a_2\rangle)|^2 = |g_1|^2 \quad (3.158)$$

当 $|\psi'\rangle$ 处于 ψ_2 时, 测到 a_1 值的概率为

$$|\langle a_1|\psi_2\rangle|^2 = |\langle a_1|(g_3|a_1\rangle + g_4|a_2\rangle)|^2 = |g_3|^2 \quad (3.159)$$

于是在混合态 $|\psi'\rangle$ 测到 a_1 值的概率为

$$P' = P_1|g_1|^2 + P_2|g_3|^2 \quad (3.160)$$

(3) 按前面假设 $P_1 = |c_1|^2$, $P_2 = |c_2|^2$, 则

$$P' = |c_1|^2|g_1|^2 + |c_2|^2|g_3|^2 = |c_1g_1|^2 + |c_2g_3|^2 \neq P \quad (3.161)$$

即对于这个两个态力学量 A 取 a_1 值的概率是不一样的, 纯态比混合态多出干涉项。

⁴我们对系统的测量到的结果都是“本征值”, 只不过测到该本征值是有一定概率的。每个本征函数对应一个本征值。

3.5.2 纯态的密度算符

对于纯态 ψ ，我们通常是用希尔伯特空间中一个归一化的矢量 $|\psi\rangle$ 去描述。现在，从求一个物理量 A ⁵ 的平均值开始，设法找出另一种描写纯态的量。

(1) 物理量 A 在纯态中的平均值

在量子力学中，任何一个量子力学态都可以由一组完备正交归一的本征函数系表示。^{6 7 8} 正如本章开始定义的，这样的本征函数系称为希尔伯特空间，同时本征函数系则称为基矢，表示为 $\{|n\rangle\}$ ，于是量子态 $|\psi\rangle$ 可以表示为

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad (3.162)$$

A 在纯态 ψ 中的平均值可以写成

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle \quad (3.163)$$

利用本征函数系的完备关系 $\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$ ，有

$$\langle A \rangle = \sum_n \langle \psi | n \rangle \langle n | A | \psi \rangle = \sum_n \langle n | A | \psi \rangle \langle \psi | n \rangle \quad (3.164)$$

① 为什么插入完备关系没影响？

② 插入完备关系后， $\sum_n \langle \psi | n \rangle \langle n | A | \psi \rangle$ 视为 $\sum_n \langle \psi | n \rangle \langle n | A | \psi \rangle$ ， $\langle \psi | n \rangle$ 和 $\langle n | A | \psi \rangle$ 是一个数了，可以交换。然后将 $\sum_n \langle n | A | \psi \rangle \langle \psi | n \rangle$ 视为 $\sum_n \langle n | A | \psi \rangle \langle \psi | n \rangle$ ，我就不明白为什么这些操作是等效的？

令

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| \quad (3.165)$$

则

$$\langle A \rangle = \sum_n \langle n | A \rho | n \rangle = \text{tr}(A\rho) \quad (3.166)$$

ρ 定义为**密度算符**，它由纯态 ψ 的态矢量 $|\psi\rangle$ 完全决定，而纯态 ψ 是由态矢量 $|\psi\rangle$ 描述，故也可以用密度算符 ρ 描述纯态。注意构造密度算符时必须使用归一化的态矢量。 $|\psi\rangle$ 是个列向量，其共厄 $\langle\psi|$ 是个行向量，两者相乘是直积。 $\sum_n \langle n | A \rho | n \rangle$ 表示对矩阵的对角元求和，在数学上表示为取迹。而且一个矩阵对角化后，对角元就是特征值，量子力学中，就是该算符⁹的本征值。

(2) 物理量 A 在 ψ 态中取值 a_i 的概率 W_i ，或者说 ψ 处于本征态 $|a_i\rangle$ 的概率 W_i

$$W_i = |\langle a_i | \psi \rangle|^2 = \langle a_i | \psi \rangle \langle \psi | a_i \rangle = \langle a_i | \rho | a_i \rangle \quad (3.167)$$

可以看出，物理量 A 在 ψ 态中取值 a_i 的概率 W_i ，或者说 ψ 处于本征态 $|a_i\rangle$ 的概率 W_i ，就是密

⁵量子力学中物理量用算符表示， A 是个算符，在矩阵力学中，算符是个矩阵。

⁶量子力学基本假定

⁷这样的本征函数系通常有，能量本征函数系、坐标本征函数系、动量本征函数系、角动量本征函数系、角动量和角动量平方构成的本征函数系，除了能量本征函数系因表示系统能量的哈密顿算符不同而不同，其他的本征函数系都是确定的，并且在前面章节都有具体讨论。而常见的能量本征函数系，有一维无限深势阱的、谐振子的，这些也在前面章节有具体讨论。

⁸可以说这些本征函数系构成一个表象，用这些本征函数系表示的量子态，称其处于 $\times\times$ 表象下 ($\times\times$ 由所属这些本征函数的力学量名称表示，如坐标表象。。。这说法有些问题!)

⁹量子力学中物理量用算符表示，在矩阵力学中，算符是个矩阵。

度算符在物理量 A 表象下的相应的矩阵元¹⁰，其实质是 $c_i c_i^*$ 。

3.5.3 混态的密度算符

对于混态，一般表示如下

$$\begin{cases} |\psi_1\rangle : p_1 \\ |\psi_2\rangle : p_2 \\ \vdots \\ |\psi_n\rangle : p_n \end{cases}, \quad \sum p_i = 1 \quad (3.168)$$

(1) 物理量 A 在混态中的平均值

在混合态中，每个态 $|\psi_i\rangle$ 中测得物理量 A 的平均值是一定的，而各个态 $|\psi_i\rangle$ 出现的概率 p_i 又是一定的，前者量子力学上的，后者是统计上的。故一个物理量求平均值时要通过两次平均手续：第一次是量子力学的平均，求出 A 在每一个态 ψ_i 中的平均值 $\langle\psi_i|A|\psi_i\rangle$ ；第二次是统计物理的平均，再求出各个量子平均以不同概率 p_i 出现时的平均，即

$$\langle\langle A \rangle\rangle = \sum_i p_i \langle\psi_i|A|\psi_i\rangle \quad (3.169)$$

取一组基矢 $\{|n\rangle\}$ ，利用其完备关系 $\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$ ，有

$$\langle\langle A \rangle\rangle = \sum_n \sum_i p_i \langle\psi_i|n\rangle\langle n|A|\psi_i\rangle = \sum_n \langle n|A \left[\sum_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| p_i \right] |n\rangle \quad (3.170)$$

p_i 是个常数，位置随便放，当然它还是受求和号制约的，放在中间好看些吧。位置变换跟纯态中的讨论一样。令

$$\rho = \sum_i |\psi_i\rangle p_i \langle\psi_i| \quad \text{或写成} \quad \rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad \left(\sum_i p_i = 1 \right) \quad (3.171)$$

则

$$\langle\langle A \rangle\rangle = \sum_n \langle n|A\rho|n\rangle = \text{tr}(A\rho) \quad (3.172)$$

ρ 定义为**密度算符**，它由混态完全决定，故也可以用密度算符 ρ 描述混态。至此，就可以统一纯态和混态的描述形式了。

(2) 物理量 A 在混态中取值 a_j 的概率 W_j ，或者说混态处于本征态 $|a_i\rangle$ 的概率 W_j

这个概率由两部分组成，一个是在每个态中测到 a_j 的概率，这是量子力学概率；另一个是每个态出现的概率，这是统计概率。物理量 A 在混态中取值 a_j 的概率 W_j 就是量子力学的概率与统计物理的概率的乘积之和，即

$$W_j = \sum_i |\langle a_j|\psi_i\rangle|^2 p_i = \sum_i \langle a_j|\psi_i\rangle\langle\psi_i|a_j\rangle p_i = \sum_i \langle a_j|\psi_i\rangle p_i \langle\psi_i|a_j\rangle = \langle a_j|\rho|a_j\rangle \quad (3.173)$$

可以看出，物理量 A 在混态中取值 a_j 的概率 W_j ，或者说混态处于本征态 $|a_i\rangle$ 的概率 W_j ，就是密度算符在物理量 A 表象下的相应的矩阵元。至此，也预示着物理量在纯态和混态中取值概率的统一描述。

¹⁰本征态 $|a_i\rangle$ 中的平均值

3.5.4 密度矩阵的物理意义

密度算符在一个具体表象中的矩阵称为**密度矩阵**。在薛定谔绘景中的密度矩阵是含时的，而在海森伯绘景中，密度矩阵则是不含时的。密度矩阵中的“密度”一词是历史上形成的，并不贴切，不必深究。设 K 表象的基矢为 $\{|n\rangle|m\rangle\cdots\}$ ，则 K 表象中的密度矩阵为

$$\rho_{mn} = \langle m|\rho|n\rangle = \sum_i \langle m|\psi_i\rangle p_i \langle \psi_i|n\rangle \quad (3.174)$$

如果参与构成混合态的都是物理 K 的本征态，则这个混合态在 K 表象中的密度矩阵是对角矩阵，其对角元是相应本征态的权重 p_i ¹¹。通常情况下， $|\psi_i\rangle$ 是系统的哈密顿的本征态。也就是说，密度矩阵的演化反应的是系统哈密顿各本征态权重的演化，即各本征值权重的演化。如果一个系统是两能级系统，测到基态和激发态的概率和必然为一（这个系统就这两态）。如果基态的概率随着时间的演化在减小，激发态的概率必然增大，这不就反应了系统从基态到激发态吗？这不就是能量传输吗。

纯态的密度算符（Density Operator）定义是

$$\rho \equiv |\psi\rangle\langle\psi| \quad (3.175)$$

在选定的希尔伯特空间下，将量子态 $|\psi\rangle$ 用本征函数系 $\{|n\rangle\}$ 展开，有

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad (3.176)$$

其厄米式为

$$\langle\psi| = \sum_n c_n^* \langle n| \quad (3.177)$$

代入密度算符的定义式，有

$$\rho = \sum_{n,m} c_n c_m^* |n\rangle\langle m| \quad (3.178)$$

密度算符的矩阵元是

$$\langle n|\rho|m\rangle = \langle n| \left(\sum_{n,m} c_n c_m^* |n\rangle\langle m| \right) |m\rangle = \sum_{n,m} c_n c_m^* \langle n|n\rangle \langle m|m\rangle = \sum_{n,m} c_n c_m^* \quad (3.179)$$

从 $c_n c_m^*$ ¹² 可以看出，密度算符的对角矩阵元就是物理量 A 处于各本征态的概率，也是物理量 A 的取值概率。于是我们也就知道了，密度算符、密度矩阵的物理意义，描述的 A 表象下 ψ 态处于各本征态的概率分布。这个概率分布由密度矩阵元的对角元来描述， $c_1 c_1^*$ 描述处于第一本征态（通常是基态）的概率， $c_2 c_2^*$ 描述处于第二本征态（通常是第一激发态）的概率，……写成矩阵的形式为

$$\rho = \begin{pmatrix} c_1 c_1^* & c_1 c_2^* & \cdots & c_1 c_m^* & \cdots \\ c_2 c_1^* & c_2 c_2^* & \cdots & c_2 c_m^* & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \cdots \\ c_n c_1^* & c_n c_2^* & \cdots & c_n c_m^* & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots \end{pmatrix} \quad (3.180)$$

¹¹ $|\psi_i\rangle$ 是混态下的第 i 态。

¹² c_n, c_m 是物理量 A 所处表象本征函数系前的系数

3.5.5 复合密度矩阵

复合密度矩阵来自于定义在两个不同空间（不同基矢等）的密度矩阵相乘，通俗来说研究的系统需要两个不同的事物来描述，如接下来的示例中，双粒子系统由一个电子和一个质子的自旋共同来描述，这时需要用到复合密度矩阵来表示。这里先用两个两能级密度矩阵来演示什么是直积。设这两个密度矩阵为

$$\rho_A = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad \rho_B = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.181)$$

它们的直乘为

$$\rho_{AB} = \rho_A \otimes \rho_B = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.182)$$

是以 ρ_A 的元素与 ρ_B 的整个矩阵相乘。

练习示例¹³ 设有一个双粒子系统，第一个是电子，第二个是质子。设在二粒子的自旋空间的直积空间中，4个基矢的次序及定义如下：

$$|\chi_1\rangle = |++\rangle = |\chi_+\rangle_1 \otimes |\chi_+\rangle_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.183)$$

$$|\chi_2\rangle = |+-\rangle = |\chi_+\rangle_1 \otimes |\chi_-\rangle_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.184)$$

$$|\chi_3\rangle = |-+\rangle = |\chi_-\rangle_1 \otimes |\chi_+\rangle_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.185)$$

$$|\chi_4\rangle = |--\rangle = |\chi_-\rangle_1 \otimes |\chi_-\rangle_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.186)$$

注意：上面直积的计算，不要算错了。¹⁴ 取这个双粒子系统的一个纯态

$$|\psi\rangle = \frac{1}{2} (|++\rangle\sqrt{2} + |+-\rangle + |--\rangle) \quad (3.187)$$

求其中电子自旋的平均值。

¹³ 喀兴林量子力学 P203

¹⁴ 很多问题看似简单，但不动手推一推还真发现不了问题。

解：这个系统的态矢量的矩阵形式是

$$|\psi\rangle = \frac{1}{2} (|++\rangle\sqrt{2} + |+-\rangle + |--\rangle) = \frac{1}{2} \left[\sqrt{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{2} \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.188)$$

密度矩阵是

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} \sqrt{2} \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} (\sqrt{2} \ 1 \ 0 \ 1) = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 2 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.189)$$

有两个思路得到电子自旋的平均值。

方法一：将电子自旋算符扩展到整个直积空间。即

$$S_{1x} = s_x \otimes \mathbb{1}^{(2)} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.190)$$

$$S_{1y} = s_y \otimes \mathbb{1}^{(2)} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.191)$$

$$S_{1z} = s_z \otimes \mathbb{1}^{(2)} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.192)$$

其中 $\mathbb{1}^{(2)}$ 是质子自旋空间的单位算符。利用密度矩阵中平均值定义 (3.172) 式，有

$$\langle S_{1x} \rangle = \text{Tr}(S_{1x}\rho) = \text{Tr} \left[\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 2 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{\hbar}{8} \text{Tr} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 1 & 0 & 1 \\ 2 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{4} \quad (3.193)$$

$$\langle S_{1y} \rangle = \text{Tr}(S_{1y}\rho) = \text{Tr} \left[\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 2 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{\hbar}{8} \text{Tr} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{2}i & -i & 0 & -i \\ 2i & \sqrt{2}i & 0 & \sqrt{2}i \\ \sqrt{2}i & i & 0 & i \end{pmatrix} = 0 \quad (3.194)$$

$$\langle S_{1z} \rangle = \text{Tr}(S_{1z}\rho) = \text{Tr} \left[\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 2 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{\hbar}{8} \text{Tr} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{2} & -1 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{4} \quad (3.195)$$

方法二：将密度矩阵约化到电子自旋空间。即采用约化密度矩阵来做。参考 (3.222) 式，有

$$\rho^{(1)} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.196)$$

于是，得

$$\langle S_{1x} \rangle = \text{Tr}(s_x \rho^{(1)}) = \text{Tr} \left[\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{\hbar}{8} \text{Tr} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 3 & 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{4} \quad (3.197)$$

$$\langle S_{1y} \rangle = \text{Tr}(s_y \rho^{(1)}) = \text{Tr} \left[\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{\hbar}{8} \text{Tr} \begin{pmatrix} -i & -i \\ 3i & i \end{pmatrix} = 0 \quad (3.198)$$

$$\langle S_{1z} \rangle = \text{Tr}(s_z \rho^{(1)}) = \text{Tr} \left[\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{\hbar}{8} \text{Tr} \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{4} \quad (3.199)$$

得解。

纠缠的产生：我认为纠缠的产生是由于全同粒子可以交换造成的。对于多粒子系统，例如双粒子系统，一个是电子，一个是质子，显然不是全同粒子，我们可以区分这两个粒子。而对于双电子，因为是全同粒子，我们无法分清哪个是哪个，也就无法确定各自的概率，我们就形象的称这两个电子纠缠了。

3.5.6 密度矩阵的性质

一般的混合态

$$\rho = \sum_i P_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|, \quad \sum_i P_i = 1 \quad (3.200)$$

$|\psi_i\rangle (i=1, 2, 3, \dots)$ 是参与构成混合态的那些态， P_i 是相应的权重。通常 $|\psi_i\rangle$ 是系统的哈密顿的各个本征态。因此 $\{|\psi_i\rangle\}$ 构成一组基矢，但当哈密顿有简并的本征值时， $|\psi_i\rangle$ 未必是相互正交的。所以在下面混合性质的讨论和证明中，尽可能不用 $\{|\psi_i\rangle\}$ 相互正交的条件，也不要求它们一定线性无关，只要求它们是归一化的。对于纯态 $\rho = |\psi_\alpha\rangle \langle \psi_\alpha|$ ，只要取 $P_i = \delta_{i\alpha}$ 即可。

1. 密度矩阵是厄米矩阵。

$$\rho = \rho^\dagger \quad (3.201)$$

即

$$\rho_{nm} = \rho_{mn}^* \quad (3.202)$$

证明：

$$\rho_{nm} = \langle \varphi_n | \hat{\rho} | \varphi_m \rangle = \sum_i \langle \varphi_n | \psi_i \rangle P_i \langle \psi_i | \varphi_m \rangle = \sum_i c_n^i (c_m^i)^* P_i \quad (3.203)$$

其中

$$c_n^i = \langle \varphi_n | \psi_i \rangle \quad (c_m^i)^* = \langle \psi_i | \varphi_m \rangle = \langle \varphi_m | \psi_i \rangle^* \quad (3.204)$$

同理

$$\rho_{mn} = \sum_i c_m^i (c_n^i)^* P_i \quad (3.205)$$

得证。

2. 密度矩阵对角元是非负的： $\rho_{nn} \geq 0$ 。

$$\rho_{nn} = \sum_i P_i \langle n | \psi_i \rangle \langle \psi_i | n \rangle = \sum_i P_i |\langle n | \psi_i \rangle|^2 \geq 0 \quad (3.206)$$

3. 密度矩阵的迹为 1： $\text{Tr} \rho = 1$ 。

对密度矩阵 ρ 取迹 $\text{Tr} \rho$ 就是对密度矩阵对角元求和，即

$$\text{Tr} \rho = \sum_n \langle n | \hat{\rho} | n \rangle \quad (3.207)$$

将密度算符的具体表达式 $\hat{\rho} = \sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$ 代入有

$$\begin{aligned} \text{Tr} \rho &= \sum_n \langle n | \hat{\rho} | n \rangle = \sum_n \sum_i \langle n | \psi_i \rangle P_i \langle \psi_i | n \rangle = \sum_n \sum_i \langle \psi_i | n \rangle \langle n | \psi_i \rangle P_i \\ &= \sum_i \langle \psi_i | \sum_n | n \rangle \langle n | \psi_i \rangle P_i = \sum_i P_i = 1 \end{aligned} \quad (3.208)$$

其中 $\langle n | \psi_i$ 、 $\langle \psi_i | n$ 是数，可以交换； $\sum_n | n \rangle \langle n | = 1$ 是完备性关系； $\sum_i P_i = 1$ 是各混态出现的概率之和为一。这实际是归一化条件的内在要求。

4. 纯态密度矩阵的平方迹为 1，混态密度矩阵的平方迹小于 1： $\text{Tr} \rho^2 = \begin{cases} = 1, & \text{对纯态} \\ < 1, & \text{对混合态} \end{cases}$ 。

证明：思路一：

$$\begin{aligned} \text{Tr} \rho^2 &= \sum_n \langle n | \rho^2 | n \rangle = \sum_n \sum_{ij} \langle n | \psi_i \rangle P_i \langle \psi_i | \psi_j \rangle P_j \langle \psi_j | n \rangle = \sum_n \sum_{ij} \langle \psi_j | n \rangle \langle n | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \psi_j \rangle P_i P_j \\ &= \sum_{ij} \langle \psi_j | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \psi_j \rangle P_i P_j = \sum_i P_i \left[\sum_j |\langle \psi_i | \psi_j \rangle|^2 P_j \right] \\ &= \sum_i P_i P_i = \sum_i P_i^2 \end{aligned} \quad (3.209)$$

对于纯态， $P_i = \delta_{i\alpha}$ ，

$$\sum_i P_i^2 = \sum_i \delta_{i\alpha}^2 = 1 \quad (3.210)$$

对于混态， P_i 是一些满足 $\sum_i P_i = 1$ 数值，

$$\sum_i P_i^2 < \left(\sum_i P_i \right)^2 = 1 \quad (3.211)$$

平方和小于和的平方。

思路二：因为 ρ 是厄米矩阵，所以 ρ 总可以对角化如下

$$S \rho S^\dagger = \rho' = \begin{pmatrix} P'_1 & 0 & 0 \\ 0 & P'_2 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.212)$$

利用算符取迹的性质有

$$\text{Tr}\rho = \text{Tr}\rho' = \sum_i P_i' = 1, \quad \text{Tr}\rho^2 = \text{Tr}\rho'^2 = \sum_i P_i'^2 \quad (3.213)$$

其余讨论与思路一相同。

得证。

$$\mathbf{5. Schwartz inequality:} \quad \rho_{nn}\rho_{mm} \begin{cases} = |\rho_{nm}|^2, & \text{对纯态} \\ > |\rho_{nm}|^2, & \text{对混合态} \end{cases}.$$

具体证明见 Mukamel 的书 49 页。

3.5.7 约化密度矩阵

约化密度矩阵，顾名思义，简化后的密度矩阵。简化当然是为了方便，其方便之处将在下面讨论。常常有这样的情况：有一个大系统，而希望求平均值的那个物理量只与系统的一部分有关。例如在两粒子 1、2 构成的系统中，希望求粒子 1 的某一物理量 $F(1)$ 的平均值。设粒子 1 和 2 各有一组基矢 $\{|\varphi_i\rangle\}$ 和 $\{|\chi_m\rangle\}$ ，则在 1、2 两粒子空间的直积空间中，系统的态矢的一般形式是

$$|\psi\rangle = \sum_i \sum_m c_{im} |\varphi_i\rangle |\chi_m\rangle \quad (3.214)$$

为使 $|\psi\rangle$ 归一化，系数 c_{im} 应满足

$$\sum_i \sum_m |c_{im}|^2 = 1 \quad (3.215)$$

处于纯态 $|\psi\rangle$ 时，系统的密度算符是

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| = \sum_{i'i} \sum_{m'm} c_{i'm'} c_{im}^* |\varphi_{i'}\rangle |\chi_{m'}\rangle \langle\varphi_i| \langle\chi_m| \quad (3.216)$$

密度矩阵元为

$$\rho_{i'm',im} = c_{i'm'} c_{im}^* \quad (3.217)$$

现在求粒子 1 的物理量 $F(1)$ 的平均值，根据密度算符中的 $\langle A \rangle = \text{tr} A \rho$ ，有

$$\begin{aligned} \langle F(1) \rangle &= \text{tr}[F(1)\rho] = \sum_{j'n'} \langle\varphi_{j'}| \langle\chi_{n'}| F(1)\rho |\varphi_{j'}\rangle |\chi_{n'}\rangle \\ &= \sum_{j'j} \sum_{n'n} \langle\varphi_{j'}| \langle\chi_{n'}| F(1) |\varphi_j\rangle |\chi_n\rangle \langle\varphi_j| \langle\chi_n| \rho |\varphi_{j'}\rangle |\chi_{n'}\rangle \quad \textcircled{1} \\ &= \sum_{j'j} \sum_{n'n} \langle\varphi_{j'}| F(1) |\varphi_j\rangle \langle\chi_{n'}| \chi_n\rangle \langle\varphi_j| \langle\chi_n| \rho |\chi_{n'}\rangle |\varphi_{j'}\rangle \quad \textcircled{2} \\ &= \sum_{j'j} \sum_n \langle\varphi_{j'}| F(1) |\varphi_j\rangle \langle\varphi_j| \langle\chi_n| \rho |\chi_n\rangle |\varphi_{j'}\rangle \quad \textcircled{3} \\ &= \sum_{j'j} \langle\varphi_{j'}| F(1) |\varphi_j\rangle \langle\varphi_j| \sum_n \langle\chi_n| \rho |\chi_n\rangle |\varphi_{j'}\rangle \\ &= \sum_{j'j} \langle\varphi_{j'}| F(1) |\varphi_j\rangle \langle\varphi_j| \text{tr}_2 \rho |\varphi_{j'}\rangle \quad \textcircled{4} \\ &= \text{tr}_1[F(1)\text{tr}_2 \rho] \\ &= \text{tr}_1[F(1)\rho(1)] \end{aligned} \quad (3.218)$$

- ① 插入完备关系 $\sum_{jn} |\varphi_j\rangle\langle\chi_n|\langle\varphi_j|\langle\chi_n| = 1$;
- ② 移项，量子力学中是不能随便移项的，要注意算符，还要注意对易关系，这里 $\{|\chi_m\rangle\}$ 是粒子 2 的基矢与粒子 1 无关，所以可以移开；
- ③ 因为完备性关系，对于 $\langle\chi_{n'}|\chi_n\rangle$ 要么 $n = n'$ 时为 1，要么 $n \neq n'$ 时为 0，这就决定了对 nn' 求和中只留下 $n = n'$ 项；
- ④ 观察 $\langle\varphi_{j'}|F(1)|\varphi_j\rangle$ 和 $\langle\varphi_j|\rho(1)|\varphi_{j'}\rangle$ 是矩阵元且对称的，对于所有项，它们相乘实质是矩阵相乘。 $\sum_{j'j}$ 是对相乘得到的所有矩阵元求和。这在数学上是对矩阵求迹¹⁵。

其中，令

$$\rho(1) = \text{tr}_2 \rho = \sum_n \langle\chi_n|\rho|\chi_n\rangle \quad (3.219)$$

$\text{tr}_2 \rho$ 的意思是只对粒子 2 取迹，取迹后的 $\rho(1)$ 仍是粒子 1 空间中的算符，称为描写粒子 1 的约化密度算符，它在粒子 1 的某一表象（例如以 $\{|\varphi_i\rangle\}$ 为基矢的表象）中的矩阵，称为描写粒子 1 的约化密度矩阵。其实质就是对整个系统除关心的子系统外的系统求迹，得到的就是能反映关心子系统状态的约化密度矩阵。也就是说对什么求迹，就是消除什么影响。

在开放的量子力学系统中，整个系统 T (Total) 通常分为两部分，一部是我们所关心的子系统，用 S (System) 表示；另一部是环境或称为热库，用 B (Bath) 表示。设整个系统 T 的密度矩阵为 $\rho_T(t)$ 。对于我们关系的子系统，只需将整个系统的密度矩阵对环境部分取迹，即

$$\rho_S(t) = \text{tr}_B \{\rho_T(t)\} \quad (3.220)$$

就得到能反映子系统的约化密度矩阵。实际中这样的情况有，如：被蛋白质包围的少数色素分子的动力学。如果我们想知道这个子系统 S 中的力学量 A 的平均值，则有

$$\langle A \rangle = \text{tr}_T (A \rho_T) = \text{tr}_S \{A \text{tr}_B (\rho_T)\} = \text{tr}_S (A \rho_S) \quad (3.221)$$

接下来，我们将用 (3.182) 来说明什么是约化密度矩阵。约化密度矩阵取决于对那部分量取迹，如

$$\rho_A = \text{Tr}_B (\rho_{AB}) = \text{Tr}_B \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \left(\begin{array}{c|c} 1 & 1 \\ + & + \\ \hline 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{array} \right) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.222)$$

而对 A 取迹为

$$\rho_B = \text{Tr}_A (\rho_{AB}) = \text{Tr}_A \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \left(\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \right)$$

¹⁵ 见维基求迹

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.223)$$

可见通过约化密度矩阵可以提取出我们所关注的物理量的密度矩阵。

3.5.8 热平衡密度矩阵

热平衡密度矩阵是密度矩阵的一个重要应用。处于一定外界环境下的多粒子系统，它的状态可以是哈密顿算符 H 的任何一个本征态 $|\psi_n\rangle$

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (3.224)$$

在统计物理中，系统处于热力学平衡时，正则系综是一个混合态，其参与态是全部的 $|\psi_n\rangle$ ，参与的概率为

$$p_n = e^{-\beta E_n} \quad (3.225)$$

式中 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ， k_B 为玻尔兹曼常数， T 为绝对温度， E_n 是对应能量本征态的能量本征值。于是这个混合态的密度矩阵为

$$\rho_{eq} = \sum_n p_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad (3.226)$$

因为 p_n 没有归一化，式中 Z 是一个保证 $\frac{1}{Z} \sum_n p_n = 1$ 的常数，或者说是保证 $\text{tr} \rho_{eq} = 1$ 的常数。由于 $|\psi_n\rangle$ 是 H 的本征矢量，上式中的 E_n 可以换成算符 H^{16} ，于是 ρ_{eq} 可以改写成

$$\rho_{eq} = \frac{e^{-\beta H}}{Z} \quad (3.227)$$

因为 $\text{tr} \rho_{eq} = 1$ ，有

$$\text{tr} \left(\frac{1}{Z} e^{-\beta H} \right) = 1 \implies Z = \text{tr} e^{-\beta H} \quad (3.228)$$

Z 称为系统的配分函数。于是正则系综的密度矩阵又可以写成

$$\rho_{eq} = \frac{e^{-\beta H}}{\text{tr} e^{-\beta H}} \quad (3.229)$$

ρ_{eq} 和 Z 的表达式是正则系综理论的基础。

3.6 刘维尔—冯诺依曼方程：密度矩阵的演化

3.6.1 推导方式一

在薛定谔绘景中，密度算符是一个含时算符，即 $\rho(t)$ ，这里简写为 ρ 。对于纯态 $\rho = |\psi\rangle \langle \psi|$ ，

$$\frac{d}{dt} \rho = \frac{d}{dt} (|\psi\rangle \langle \psi|) = \left(\frac{d}{dt} |\psi\rangle \right) \cdot \langle \psi| + |\psi\rangle \cdot \left(\frac{d}{dt} \langle \psi| \right) \quad (3.230)$$

由薛定谔方程 $i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle$ 有

$$\frac{d}{dt} |\psi\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\psi\rangle \quad (3.231)$$

¹⁶ $e^{-\beta H}$ 做泰勒展开就知道了

及其共轭

$$\frac{d}{dt}\langle\psi| = \frac{i}{\hbar}\langle\psi| \quad (3.232)$$

代入 (3.230) 式, 有

$$\frac{d}{dt}\rho = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}|\psi\rangle\langle\psi| + \frac{i}{\hbar}|\psi\rangle\langle\psi|\hat{H} \quad (3.233)$$

代入密度算符, 有

$$\frac{d}{dt}\rho = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}\rho + \frac{i}{\hbar}\rho\hat{H} = -\frac{i}{\hbar}(\hat{H}\rho + \rho\hat{H}) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \rho] \quad (3.234)$$

即

$$\frac{d}{dt}\rho = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \rho] \quad \text{或} \quad i\hbar\frac{d}{dt}\rho = [\hat{H}, \rho] \quad (3.235)$$

这是密度算符的运动方程¹⁷, 称为刘维尔-冯诺依曼方程, 它反映的是密度算符随时间的演化。在矩阵力学中, 密度算符变成密度矩阵, 反映的是密度矩阵随时间的演化。对于混态 $\rho = \sum_i P_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$, 刘维尔-冯诺依曼方程同样成立, 多了个概率权重, 但不会影响整体形式。

3.6.2 推导方式二

对密度矩阵的时间演化算符形式 (3.308) 的时间求导, 并结合 (3.285) 式, 可得

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}(t), \rho(t)] \quad (3.236)$$

通常还改写为

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = \mathcal{L}(t)\rho(t) \quad (3.237)$$

其中

$$\mathcal{L} \cdot \equiv -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}(t), \cdot] \quad (3.238)$$

被称为刘维尔超算符。超算符是一个四阶张量, 将一个算符投影成另一个算符。有点像, 算符将一个态矢量投影成为另一个态矢量。

3.6.3 相互作用绘景下的形式

首先薛定谔绘景下的刘维尔方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_S + \hat{H}_B + \hat{H}', \hat{\rho}(t)] = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_0 + \hat{H}', \hat{\rho}(t)] \quad (3.239)$$

用下标 I 表示相互作用绘景, 而无标识的默认是薛定谔绘景, 于是相互作用绘景下的密度算符为

$$\hat{\rho}_I(t) \equiv e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{\rho}(t) e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \quad \hat{\rho}(t) \equiv e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \quad (3.240)$$

将 $\hat{\rho}(t) \equiv e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}}$ 代入薛定谔绘景下的刘维尔方程中有

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \right) = -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_0 + \hat{H}', e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \right] \quad (3.241)$$

方程左边展开为

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \right) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} + e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I(t) \right) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} + \frac{i}{\hbar} e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{H}_0$$

¹⁷随时间变化, 当然是在动了

$$\begin{aligned}
&= -\frac{i}{\hbar} \left(\hat{H}_0 e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} - e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{H}_0 \right) + e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I(t) \right) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \\
&= -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_0, e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \right] + e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I(t) \right) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \quad (3.242)
\end{aligned}$$

方程右边展开为

$$-\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_0 + \hat{H}', e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \right] = -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_0, e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \right] - \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}', e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \right] \quad (3.243)$$

等式左右两边约去下划线的部分，有

$$e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I(t) \right) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} = -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}', e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \right] \quad (3.244)$$

等式左右两边分别左乘 $e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}}$ ，右乘 $e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}}$ ，有

$$e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \cdot e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I(t) \right) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \cdot e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} = -\frac{i}{\hbar} e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \cdot \left[\hat{H}', e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \right] \cdot e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \quad (3.245)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I(t) = -\frac{i}{\hbar} \left[e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{H}' e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}}, e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \right] = -\frac{i}{\hbar} \left[e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{H}' e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}}, \hat{\rho}_I(t) \right] \quad (3.246)$$

即

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I(t) = -\frac{i}{\hbar} \left[e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{H}' e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}}, \hat{\rho}_I(t) \right] \quad (3.247)$$

简写为

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I(t) = -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}'_I(t), \hat{\rho}_I(t) \right] \quad \hat{H}'_I(t) \equiv e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{H}' e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \quad (3.248)$$

这就是相互作用绘景下的刘维尔方程。

3.7 绘景

从数学上说，改变绘景的目的，选择适当的“含时”么正变换，使得在新的绘景中为解决某一具体问题带来一些方便。量子力学中的么正变换，有三层意思：一、么正变换都是等效的；二、不含时么正变换是表象变换；三、含时么正变换称为绘景变换。具体展开就是

- 量子力学中的各种关系式，可以直接用矢量和算符表示，也可以取不同的表象，用矩阵表示（一旦写成矩阵形式，一定是在具体表象下）。
- 不同表象中的矢量和算符，通过一个不含时间的么正矩阵 $U_{i\alpha} = \langle \varepsilon_i | \nu_\alpha \rangle$ 、 $U_{\alpha i}^\dagger = \langle \nu_\alpha | \varepsilon_i \rangle$ 联系起来。一个关系式在不同表象中的形式是完全平行和等价的。
- 取一个含时间的么正算符 $U(t)$ ，作用在所有的矢量和算符上，按 $|\psi'\rangle = U|\psi\rangle$ 、 $|\varphi'\rangle = U|\varphi\rangle$ 和 $A' = UAU^{-1}$ 的方式进行么正变换。这样也会得到另一套完全平行和等价的关系式，但其形式会发生较大的变化。这时我们说，么正变换 $U(t)$ 使我们得到量子力学关系式的另一个绘景。

从物理上说，就是如何看待观测量或力学量的平均值。绘景反映人们如何看待量子动力学过程（或量子力学中的“含时”过程），因而产生对观测量的不同看法。在早期量子力学建立过程中，存在两个阵营，波动力学和矩阵力学阵营，并最终被狄拉克统一。波动力学关注点在波函数 $\psi(t)$ 上，而矩阵力学关注点在观测量 $A(t)$ 上。

例如，对于一个观测量，有

$$\langle A(t) \rangle = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t_0) | U^\dagger(t, t_0) \cdot A \cdot U(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle \quad (3.249)$$

很明显，在处理含时关系过程中，可以有两种等效的方式。一种是波函数 $|\psi\rangle$ 含时的， $|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle$ ，称为薛定鄂绘景。另一种是物理量算符 $\hat{A}$ 含时的， $\hat{A}(t) = U^\dagger \cdot A \cdot U$ ，称为海森堡绘景。

3.7.1 薛定鄂绘景

薛定鄂绘景的特点就是态矢量是含时的，并且服从薛定鄂方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (3.250)$$

而算符一般则是不含时的（也可以是一些含时的微扰），这样就有

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} = 0 \quad (3.251)$$

在薛定鄂绘景中还可以取各种表象，每一种表象都同一组特定的基矢相联系，而基矢是不含时的。设想我们去看希尔伯特空间，我们应该看到，描写状态的态矢量都是按一定规律运动的，而每一组基矢则是静止的。态矢量的各种表象，不论写成矩阵形式或是函数形式，都是随时间变化的，因为它们是运动的态矢量在静止基矢上的分量。

力学量的平均值为

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle \quad (3.252)$$

力学量的平均值随时间演化方程（(2.138) 式）为

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{A} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle \quad (3.253)$$

3.7.2 海森堡绘景

当系统的哈密顿量 H 不含时间时，可以建立海森堡绘景：保持希尔伯特空间中的基矢框架不动，将 $|\psi(t)\rangle$ 连同所有描写物理量的算符 A ，全部进行一次含时的么正变换。含时么正变换是由系统的时间演化算符 $U(t, t_0)$ 的逆算符去进行，

$$U^\dagger(t, t_0) = U(t_0, t) = e^{\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} \quad (3.254)$$

若 H 本身含时间，则此式不成立，无法建立海森堡绘景。这样变换后的态矢量和算符为海森堡绘景中的态矢量和算符，记作 $|\psi\rangle^H$ 和 $A^H(t)$ 。由 (3.249) 式，有

$$A^H(t) = U^\dagger(t, t_0) \cdot A^S \cdot U(t, t_0) \quad (3.255)$$

需要特别注意的是，薛定鄂绘景下物理量算符 A 可能是含时的，而且经常省略绘景标识，即 $A(t)^S = A(t)$ 。但是它也可以有海森堡绘景下的含时形式，所以这种情况一定要注意区分。海森堡绘景下的波函数则为

$$|\psi\rangle^H = U^\dagger(t, t_0) |\psi(t)\rangle^S = U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle = |\psi(t_0)\rangle \quad (3.256)$$

可见么正变换(3.254)把薛定鄂绘景下的任何时刻的态矢量都变回初态的态矢量。

在海森堡绘景中波函数是不含时的，有

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle^H = 0 \quad (3.257)$$

而算符是含时，它的运动方程为

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} A^H(t) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(e^{\frac{i}{\hbar} H t} A^S e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \right) \\ &= -H e^{\frac{i}{\hbar} H t} A^S e^{-\frac{i}{\hbar} H t} + e^{\frac{i}{\hbar} H t} A^S e^{-\frac{i}{\hbar} H t} H \\ &= -H A^H(t) + A^H(t) H \\ &= -[H, A^H(t)] \end{aligned} \quad (3.258)$$

即

$$\frac{\partial}{\partial t} A^H(t) = \frac{i}{\hbar} [H, A^H(t)] \quad (3.259)$$

这就是海森堡绘景中的运动方程。它描写了算符 $A^H(t)$ 随时间变化的规律，称为海森堡方程。

3.7.3 相互作用绘景

当系统的哈密顿量 H^S 可以分成两部分

$$H^S = H_0^S + H'^S \quad (3.260)$$

其中主要部分 H_0^S 不含时间而又经过充分研究，且微扰部分 H'^S 只给较小影响时（ H'^S 可以含时），可以建立一种新的绘景，称为相互作用绘景。可见，相互作用绘景常用来处理微扰情形的。相互作用绘景仍然是一种看待观测量动力学过程的形式。为了简化，将时间零点设为 0，进一步展开 (3.249) 式，有

$$\begin{aligned} \langle A(t) \rangle &= \langle \psi(0) | U^\dagger(t) A^S U(t) | \psi(0) \rangle \\ &= \langle \psi(0) | U^\dagger(t) \cdot U_0(t) U_0^\dagger(t) \cdot A^S \cdot U_0(t) U_0^\dagger(t) \cdot U(t) | \psi(0) \rangle \\ &= \langle \psi(0) | U^\dagger(t) U_0(t) \cdot U_0^\dagger(t) A^S U_0(t) \cdot U_0^\dagger(t) U(t) | \psi(0) \rangle \\ &= \langle \psi(t) | U_0(t) \cdot U_0^\dagger(t) A^S U_0(t) \cdot U_0^\dagger(t) | \psi(t) \rangle^S \end{aligned} \quad (3.261)$$

如果将总系统的时间演化算符进一步写为 (3.294) 式， $U(t) = U_0(t) \cdot U_I(t)$ 。展开 (3.249) 式，有

$$\begin{aligned} \langle A(t) \rangle &= \langle \psi(0) | U^\dagger(t) A^S U(t) | \psi(0) \rangle \\ &= \langle \psi(0) | U^\dagger(t) \cdot U_0(t) U_0^\dagger(t) \cdot A^S \cdot U_0(t) U_0^\dagger(t) \cdot U(t) | \psi(0) \rangle \\ &= \langle \psi(0) | U^\dagger(t) U_0(t) \cdot U_0^\dagger(t) A^S U_0(t) \cdot U_0^\dagger(t) U(t) | \psi(0) \rangle \\ &= \langle \psi(0) | U_I^\dagger(t) U_0^\dagger(t) U_0(t) \cdot U_0^\dagger(t) A^S U_0(t) \cdot U_0^\dagger(t) U_0(t) U_I(t) | \psi(0) \rangle \\ &= \langle \psi(0) | U_I^\dagger(t) \cdot U_0^\dagger(t) A^S U_0(t) \cdot U_I(t) | \psi(0) \rangle \end{aligned} \quad (3.262)$$

或直接得到

$$\begin{aligned} \langle A(t) \rangle &= \langle \psi(0) | U^\dagger(t) A^S U(t) | \psi(0) \rangle \\ &= \langle \psi(0) | U_I^\dagger(t) U_0^\dagger(t) A^S U_0(t) U_I(t) | \psi(0) \rangle \\ &= \langle \psi(0) | U_I^\dagger(t) \cdot U_0^\dagger(t) A^S U_0(t) \cdot U_I(t) | \psi(0) \rangle \end{aligned} \quad (3.263)$$

可见，相互作用绘景中的波函数 $|\psi(t)\rangle^I$ 和算符 $A^I(t)$ 是用 H_0 的演化算符 $U_0(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}tH_0^S}$ 的逆算符 $U_0(t)^{-1} = U_0(t)^\dagger = e^{\frac{i}{\hbar}tH_0^S}$ 对薛定鄂绘景中的 $|\psi(t)\rangle^S$ 和 A^S 进行么正变换得到

$$|\psi(t)\rangle^I = U_0^\dagger(t)|\psi(t)\rangle^S = e^{\frac{i}{\hbar}tH_0^S}|\psi(t)\rangle^S \quad (3.264)$$

$$= U_0^\dagger(t)U(t)|\psi(0)\rangle^S = U_0^\dagger(t)U_0(t) \cdot U_I(t)|\psi(0)\rangle^S = U_I(t)|\psi(0)\rangle^S \quad (3.265)$$

$$A^I(t) = U_0^\dagger(t)A^S U_0(t) = e^{\frac{i}{\hbar}tH_0^S}A^S e^{-\frac{i}{\hbar}tH_0^S} \quad (3.266)$$

(1) 态矢量运动方程 对 (3.264) 求导，有

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle^I &= i\hbar \frac{i}{\hbar} H_0^S e^{\frac{i}{\hbar}tH_0^S} |\psi(t)\rangle^S + i\hbar e^{\frac{i}{\hbar}tH_0^S} \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle^S \\ &= e^{\frac{i}{\hbar}tH_0^S} (-H_0^S) |\psi(t)\rangle^S + e^{\frac{i}{\hbar}tH_0^S} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle^S \right) \\ &= U_0^\dagger(t) (-H_0^S) |\psi(t)\rangle^S + U_0^{-1}(t) (H^S |\psi(t)\rangle^S) \\ &= U_0^\dagger(t) (-H_0^S + H^S) |\psi(t)\rangle^S \\ &= U_0^\dagger(t) H'^S |\psi(t)\rangle^S \\ &= U_0^\dagger(t) H'^S U_0(t) U_0^{-1}(t) |\psi(t)\rangle^S \\ &= H_I'(t) |\psi(t)\rangle^I \end{aligned} \quad (3.267)$$

即

$$\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle^I = -\frac{i}{\hbar} H_I'(t) |\psi(t)\rangle^I \quad (3.268)$$

其中

$$H_I'(t) = U_0^\dagger(t) H'^S(t) U_0(t) = e^{\frac{i}{\hbar}tH_0^S} H'^S(t) e^{-\frac{i}{\hbar}tH_0^S} \quad (3.269)$$

(2) 算符的运动方程 对 (3.266) 式求导，有

$$\frac{d}{dt} A^I(t) = -\frac{i}{\hbar} [H_0^S, A^I(t)] \quad (3.270)$$

在相互作用绘景中，波函数随时间变化的规律则与薛定鄂绘景中的运动方程相同，但必须将那里的 H 换成 H_I' 。并参考 (3.265) 式，说明相互作用绘景中波函数是由微扰驱动的。而算符随时间变化的规律与海森堡绘景中的运动方程相同，但必须将那里的 H 换成 H_0 ，算符是由零阶哈密顿量驱动的。这两个特点就是相互作用绘景的优点所在。如果未加微扰的系统经过充分研究，而海森堡绘景中各算符之间的关系已经求得，则加上微扰后这些关系多数要发生改变。这时如果采用相互作用绘景，则各算符在相互作用绘景中的关系，与未加微扰系统在海森堡绘景中的算符关系一样，因此可将那里的公式直接移过来。对于波函数来说，相互作用绘景的运动方程中只有一个小的微扰算符 H_I' ，便于近似求解。相互作用绘景是介于薛定鄂绘景和海森堡绘景之间的绘景。对于微扰 H' 采用薛定鄂绘景，而对于大的系统哈密顿量 H_0 则采用海森堡绘景。

3.8 时间演化算符

薛定鄂方程是时间的一阶微分方程，因此当初态 $|\psi(t_0)\rangle$ 给定时，原则上即可解出任意时刻 t 的状态 $|\psi(t)\rangle$ 。由此可以定义一个演化算符 $\hat{U}(t, t_0)$ ，使其满足

$$|\psi(t)\rangle \equiv \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (3.271)$$

从数学的角度，这个式子反应的是 $|\psi(t)\rangle$ 、 $\hat{U}(t, t_0)$ 、 $|\psi(t_0)\rangle$ 三者的关系。在给定初态 $|\psi(t_0)\rangle$ 的情况下，具体的 $|\psi(t)\rangle$ 是薛定鄂方程解出的。而具体的薛定鄂方程取决于系统的哈密顿量，故 $|\psi(t)\rangle$ 取决于系统哈密顿量，于是 $\hat{U}(t, t_0)$ 也取决与系统哈密顿量，即演化算符 $\hat{U}(t, t_0)$ 与系统哈密顿量 $\hat{H}$ 存在一定的关系。

3.8.1 时间演化算符的性质

(1) 时间演化算符是么正算符 (unitary)

$$U^\dagger(t)U(t) = I \quad (3.272)$$

因为

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \langle\psi(0)|U^\dagger(t)U(t)|\psi(0)\rangle = 1 \quad (3.273)$$

因而

$$U^\dagger(t) = U^{-1}(t) \quad (3.274)$$

(2) 时间连续性 (time continuity)

$$U(t, t) = I \quad (3.275)$$

(3) composition property

$$U(t, t_0) = U(t, t_1)U(t_1, t_0) \quad (3.276)$$

(4) time-reversal

由 (3.275) 和 (3.276) 式，有

$$U(t_0, t)U(t, t_0) = U(t_0, t_0) = I \quad (3.277)$$

再考虑 (3.272) 式，有

$$U^\dagger(t, t_0) = U(t_0, t) \quad (3.278)$$

在系统哈密顿量确定的情况下， $U(t, t_0)$ 只取决于时间间隔 $t - t_0$ 。实际运用中，常用 $G(t - t_0)$ 表示 $U(t, t_0)$ 。

3.8.2 哈密顿量不含时情形

将 (3.271) 式代入哈密顿量不含时的薛定鄂方程 (定态薛定鄂方程) 得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle) = \hat{H} (\hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle) \quad (3.279)$$

由于 $|\psi(t_0)\rangle$ 不含时，等式两边可以略去，于是得到演化算符满足的微分方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H} \hat{U}(t, t_0) \quad (3.280)$$

在 t_0 时刻，由公式(3.271)有

$$|\psi(t_0)\rangle = \hat{U}(t_0, t_0)|\psi(t_0)\rangle \implies \hat{U}(t_0, t_0) = 1 \quad (3.281)$$

这是(3.280)的初值。当 $\hat{H}$ 不显含时间时，公式(3.280)的解为¹⁸

$$\hat{U}(t, t_0) \equiv e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t_0)} \quad (3.282)$$

¹⁸ $e^A \equiv 1 + A + \frac{A^2}{2} + \frac{A^3}{6} + \cdots = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A^n}{n!}$

取初始时刻 t_0 为 0 时刻, $t_0 = 0$, 有

$$\hat{U}(t, 0) \equiv e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \quad (3.283)$$

这就是当 $\hat{H}$ 不显含 t 时演化算符的具体形式。这是一个么正算符, 因而知道态矢量的归一化性质不随时间改变, 若 $|\psi(t_0)\rangle$ 是归一化的, 则 $|\psi(t)\rangle$ 对一切时间都是归一化的。这也验证了前面证明过的波函数归一化不随时间改变。

3.8.3 哈密顿量含时情形

将 (3.271) 式代入含时哈密顿量的薛定鄂方程得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (3.284)$$

即

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad (3.285)$$

两边进行定积分, 有

$$U(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(\tau) U(\tau, t_0) d\tau \quad (3.286)$$

采用迭代展开

$$U(\tau, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{\tau} H(\tau_1) U(\tau_1, t_0) d\tau_1 \quad (3.287)$$

$\vdots$

有

$$U(t, t_0) \equiv 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 H(\tau_n) H(\tau_{n-1}) H(\tau_{n-2}) \cdots H(\tau_1) \quad (3.288)$$

其中 $t \geq \tau_n \geq \tau_{n-1} \cdots \geq \tau_1 \geq \cdots t_0$ 。简写成

$$U(t, t_0) \equiv \exp_+ \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(\tau) d\tau \right] \quad (3.289)$$

注意 $\exp_+$ 只是个表示符号, 表示时序展开 (time-order expansion)。可见, 当哈密顿量不含时 $H(\tau) \rightarrow H$ 时,

$$U(t, t_0) \equiv \exp_+ \left[-\frac{i}{\hbar} H \int_{t_0}^t d\tau \right] = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t_0)} \quad (3.290)$$

此时 (3.289) 式简化为 (3.282) 式。虽然 (3.289) 式不是严格的指数, 但是由指数形式构成。就想到做级数展开只考虑前几项进行简化求解。但是这里是不对的, 做级数展开并截断的前提是对小量展开, 对收敛的指数展开。所以 (3.289) 式只是个形式解, 没办法直接使用。需要进入到相互作用绘景, 对微小量 (微扰) 进一步处理。

时序时间演化算符的共轭则表示为

$$U^\dagger(t, t_0) = \exp_- \left[\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(\tau) d\tau \right] \quad (3.291)$$

具体展开为

$$U^\dagger(t, t_0) \equiv 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 H(\tau_n) H(\tau_{n-1}) H(\tau_{n-2}) \cdots H(\tau_1) \quad (3.292)$$

3.8.4 相互作用绘景下的时间演化算符

对于系统哈密顿量，可以写成如下形式

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) \quad (3.293)$$

其中 $\hat{H}_0$ 是不含时的零阶哈密顿量，而且是可以完全求解的。设时间零点为 0，根据 (3.283) 式，它的时间演化算符为 $U_0(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}$ 。 $\hat{H}'(t)$ 是微扰项，可以是含时的。为了保证有效，需要 $|\hat{H}'(t)| \ll |\hat{H}_0|$ 。这样令总的时间演化算符为

$$U(t) = U_0(t) \cdot U_I(t) \quad (3.294)$$

其中零阶哈密顿量的时间演化算符满足

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_0(t) = H_0 U_0(t) \quad (3.295)$$

将 $U(t)$ 代入时间演化算符方程 (3.285) 式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t) = \hat{H} \hat{U}(t) \quad (3.296)$$

等式左边，有

$$\text{L.H.S.} = i\hbar \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} U_0 \right) U_I + U_0 \frac{\partial}{\partial t} U_I \right] = H_0 U_0 U_I + i\hbar U_0 \frac{\partial}{\partial t} U_I \quad (3.297)$$

于是整个等式为

$$H_0 U_0 U_I + i\hbar U_0 \frac{\partial}{\partial t} U_I = (H_0 + H'(t)) U_0 U_I \quad (3.298)$$

消掉相同项，有

$$i\hbar U_0 \frac{\partial}{\partial t} U_I = H'(t) U_0 U_I \quad (3.299)$$

左乘 $U_0^\dagger$ ，有

$$U_0^\dagger i\hbar U_0 \frac{\partial}{\partial t} U_I = U_0^\dagger H'(t) U_0 U_I \quad (3.300)$$

定义相互作用绘景下含时算符为

$$H'_I(t) = U_0^\dagger(t) H'(t) U_0(t) \quad (3.301)$$

有

$$\frac{\partial}{\partial t} U_I(t) = -\frac{i}{\hbar} H'_I(t) U_I(t) \quad (3.302)$$

同 (3.289) 式，将 $U_I(t)$ 写成积分形式，有

$$U_I(t, t_0) = \exp_+ \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H'_I(\tau) d\tau \right] \quad (3.303)$$

此时，系统总的时间演化算符为

$$U(t, t_0) = U_0(t, t_0) U_I(t, t_0) = U_0(t, t_0) \exp_+ \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H'_I(\tau) d\tau \right] \quad (3.304)$$

具体展开为

$$\begin{aligned} U(t, t_0) &= U_0(t, t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \\ &\quad U_0(t, t_0) H'_I(\tau_n) H'_I(\tau_{n-1}) H'_I(\tau_{n-2}) \cdots H'_I(\tau_1) \\ &= U_0(t, t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau U_0(t, t_0) U_0^\dagger(\tau_1, t_0) H'(\tau_1) U_0(\tau_1, t_0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t d\tau_2 \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 U_0(t, \tau_2) U_0^\dagger(\tau_2, \tau_1) H'(\tau_2) U_0(\tau_2, \tau_1) U_0^\dagger(\tau_1, t_0) H'(\tau_1) U_0(\tau_1, t_0) + \cdots \\
& = U_0(t, t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau_1 U_0(t, \tau_1) H'(\tau_1) U_0(\tau_1, t_0) \\
& - \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t d\tau_2 \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 U_0(t, \tau_2) H'(\tau_2) U_0(\tau_2, \tau_1) H'(\tau_1) U_0(\tau_1, t_0) + \cdots
\end{aligned} \quad (3.305)$$

即

$$\begin{aligned}
U(t, t_0) \equiv U_0(t, t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \\
U_0(t, \tau_n) H'(\tau_n) U_0(\tau_n, \tau_{n-1}) H'(\tau_{n-1}) \cdots U_0(\tau_2, \tau_1) H'(\tau_1) U_0(\tau_1, t_0)
\end{aligned} \quad (3.306)$$

由于 $H'(t)$ 是一个小量，现在可以对上式进行近似，比如截断到二阶。等式右边分别称为零阶、一阶和二阶项。时间演化算符，可以进行图形化表示如下（本质上是一种费曼图）

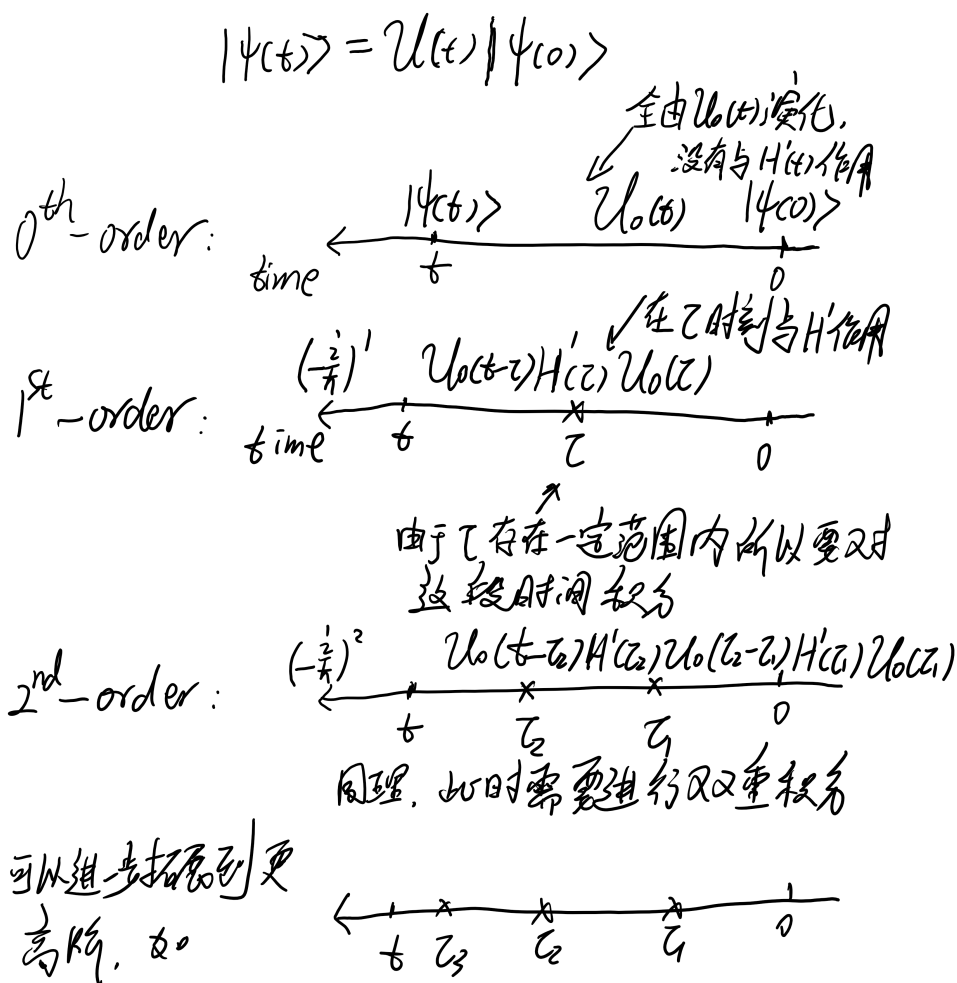


图 3.1: 时间演化算符各阶项的作用

3.8.5 密度矩阵的时间演化算符形式

对于混态的密度矩阵，其初态为

$$\rho(t_0) = \sum_n P_n |\psi_n(t_0)\rangle \langle \psi_n(t_0)| \quad (3.307)$$

t 时刻的则为

$$\begin{aligned}\rho(t) &= \sum_n P_n U(t, t_0) |\psi_n(t_0)\rangle \langle \psi_n(t_0)| U^\dagger(t, t_0) \\ &= U(t, t_0) \rho(t_0) U^\dagger(t, t_0)\end{aligned}\quad (3.308)$$

刘维尔空间的密度矩阵为

$$\rho(t) = \exp_+ \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \mathcal{L}(t') dt' \right] \rho(t_0) \quad (3.309)$$

3.9 绝热定理

考虑如下哈密顿量

$$H = H_0 + V(t) \quad (3.310)$$

在本征基矢 (eigenbasis) $\{\alpha, \beta, \dots\}$ 下为

$$H = \begin{pmatrix} E_\alpha & 0 & 0 \\ 0 & E_\beta & 0 \\ 0 & 0 & \ddots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & V_{\alpha\beta}(t) & \cdots \\ V_{\beta\alpha} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

在 site basis 或说 particle basis $\{a, b, \dots\}$ 下为

$$H = \begin{pmatrix} E_a & H_{ab} & \cdots \\ H_{ba} & E_b & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & V_{ab}(t) & \cdots \\ V_{ba}(t) & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

通常情况下, 系统内运动的时间尺度可以用本征能量差的倒数或者 site 间的耦合倒数来表示, 即

$$\tau_{sys} \approx \frac{\hbar}{E_\alpha - E_\beta} \quad \text{或者} \quad \tau_{sys} \approx \frac{\hbar}{H_{ab}} \quad (3.311)$$

理由?

同样与时间相关的哈密顿量影响系统的时间尺度为

$$\tau_{ext} \approx \frac{\hbar}{V_{\alpha\beta}} \quad \text{或者} \quad \tau_{ext} \approx \frac{\hbar}{V_{ab}} \quad (3.312)$$

在一种时间尺度远大于另一种时间尺度的情况下, 有不同的方法去计算时间的依赖性。

日常经验就可以告诉我们什么时候采用绝热图像。想象自己坐在一辆汽车中, 向空中丢一个苹果。当汽车突然刹车, 我们将看到在惯性的作用下苹果向前掉落。反之当汽车缓慢减速到最终停止, 在汽车里面的表现的是没有任何变化, 苹果还是掉落在手中。第二种情况就是采用了绝热近似, 即外界与时间相关的作用变化足够慢以至于系统在随着时间变化的哈密顿量中都不改变所处的本征态。换句话说, 在绝热近似下, 虽然系统的哈密顿量随着时间改变, 但是外界的作用比较慢, 系统所处的本征态不发生改变, 在基态的还在基态, 不会跑到第一激发态; 在第一激发态的还在第一激发态, 不会变成基态和第一激发态的叠加态。但是既然哈密顿量改变了, 所处的本征态对应的本征波函数和本征能级还是发生了改变的。典型例子就是无限深势阱突然变宽和缓慢变宽的情况。

在量子力学中, 绝热近似的本质内容可以浓缩成定理的形式。

绝热定理：假设系统的哈密顿量缓慢的从最初的 H^i 形式变化到最终的 H^f 形式，则如果系统初态处于 H^i 第 n 个本征态，那么最终仍处于 H^f 的第 n 个本征态。

绝热定理：设 $\psi_n(t_0)$ 是含时哈密顿量在 t_0 时刻的本征态，即 $H(t_0)\psi_n(t_0) = E_n(t_0)\psi_n(t_0)$ 。如果哈密顿量随时间变化很慢，那么态 ψ_n 将随着时间始终作为 $H(t)$ 的本征态演化，即

$$H(t)\psi_n(t) = E_n(t)\psi_n(t) \quad (3.313)$$

如果系统初态处于 $H(t_0)$ 的第 n 个本征态，那么在任何时候，系统还是处于第 n 个本征态。

绝热定理很好定义，听起来也很有道理，但是，不是很容易证明。

含时哈密顿量的波函数的一般表达式为

$$\Psi(t) = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt'} \psi_n(t) \quad (3.314)$$

为了简化符号，令

$$e^{-i\theta_n(t)} \equiv e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt'} \quad (3.315)$$

$$\theta_n(t) = \frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt' \quad (3.316)$$

省略时间标识 t ，并采用 Dirac 符号，有

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle e^{-i\theta_n} \quad (3.317)$$

将上式代入含时哈密顿量的薛定鄂方程 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = H(t)\Psi(t)$ ，有

$$i\hbar \left[\sum_n \dot{c}_n |n\rangle e^{-i\theta_n} + \sum_n c_n |\dot{n}\rangle e^{-i\theta_n} + \sum_n c_n |n\rangle \cdot (-i\dot{\theta}_n e^{-i\theta_n}) \right] = \sum_n c_n E_n |n\rangle e^{-i\theta_n} \quad (3.318)$$

即

$$i\hbar \sum_n \left[\dot{c}_n |n\rangle + c_n |\dot{n}\rangle - \frac{i}{\hbar} E_n c_n |n\rangle \right] e^{-i\theta_n} = \sum_n c_n E_n |n\rangle e^{-i\theta_n} \quad (3.319)$$

其中

$$|\dot{n}\rangle = \frac{\partial}{\partial t} |n\rangle = \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(t) \quad (3.320)$$

$$\dot{\theta}_n = \frac{\partial}{\partial t} \theta_n(t) = \frac{1}{\hbar} E_n(t) \quad (3.321)$$

由

$$i\hbar |\dot{n}\rangle = H|n\rangle = E_n|n\rangle \implies |\dot{n}\rangle - \frac{i}{\hbar} E_n |n\rangle = 0 \quad (3.322)$$

左边等式二、三项相消或左边第三项和右边相消，有

$$\sum_n \dot{c}_n |n\rangle e^{-i\theta_n} = - \sum_n c_n |\dot{n}\rangle e^{-i\theta_n} \quad (3.323)$$

注意： $e^{-i\theta_n}$ 是在求和符号里面的，不能提出到求和符号外消掉。

两边左乘 $\langle k|$ ，有

$$\dot{c}_k = - \sum_n c_n \langle k|\dot{n}\rangle e^{-i(\theta_n - \theta_k)} \quad (3.324)$$

对含时哈密顿量本征方程 $H(t)|n(t)\rangle = E_n(t)|n(t)\rangle$ ，两边求导，有

$$\dot{H}|n\rangle + H|\dot{n}\rangle = \dot{E}_n|n\rangle + E_n|\dot{n}\rangle \quad (3.325)$$

两边左乘 $\langle k|$, 有

$$\langle k|\dot{H}|n\rangle + \langle k|H|\dot{n}\rangle = \dot{E}_n\delta_{kn} + E_n\langle k|\dot{n}\rangle \quad (3.326)$$

利用 H 的厄米性 $\langle k|H = E_k\langle k|$, 有

$$\langle k|\dot{H}|n\rangle + E_k\langle k|\dot{n}\rangle = \dot{E}_n\delta_{kn} + E_n\langle k|\dot{n}\rangle \quad (3.327)$$

当 $k \neq n$, 有

$$\langle k|\dot{H}|n\rangle = (E_n - E_k)\langle k|\dot{n}\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle k|\dot{n}\rangle = \frac{\langle k|\dot{H}|n\rangle}{E_n - E_k} \quad (3.328)$$

代入, 有

$$\begin{aligned} \dot{c}_k &= -c_k\langle k|\dot{k}\rangle - \sum_{k \neq n} c_n\langle k|\dot{n}\rangle e^{-i(\theta_n - \theta_k)} \\ &= -c_k\langle k|\dot{k}\rangle - \sum_{k \neq n} c_n \frac{\langle k|\dot{H}|n\rangle}{E_n - E_k} e^{-i/\hbar \int_0^t [E_n(t') - E_k(t')] dt'} \end{aligned} \quad (3.329)$$

到目前为止, 推导都是严格的。现在采用绝热近似, 即假设 $\dot{H}$ 非常小, 也就意味着, 系统哈密顿量随时间变化缓慢, 可以略去第二项, 有

$$\dot{c}_k = -c_k\langle k|\dot{k}\rangle \quad (3.330)$$

移项, 积分, 有

$$c_k(t) = c_k(0) \exp \left[i \int_0^t \langle k|\dot{k}\rangle dt' \right] \quad (3.331)$$

令

$$\gamma_k(t) \equiv i \int_0^t \left\langle k(t') \left| \frac{\partial}{\partial t'} k(t') \right\rangle dt' \quad (3.332)$$

有

$$c_k(t) = c_k(0) e^{i\gamma_k(t)} \quad (3.333)$$

可见在绝热近似下, 概率密度 $|c_k(t)|^2 = |c_k(0)|^2$ 并没有发生改变, $c_k(t)$ 只是多个相位因子。

第四章 路径积分

参考资料:

- 费曼、希布斯,《量子力学与路径积分》
- 侯伯元、云国宏、杨战营,《路径积分与量子物理导引》
- 苏剑林,《< 量子力学与路径积分 > 习题解答》
- Tobias Brandes, Quantum Dissipation

4.1 量子力学的三种表述形式

从经典力学过渡到量子力学时,有三种表述形式,即波动力学、矩阵力学和路径积分,它们是等价的。

第一种表述形式是波动力学,由薛定鄂建立。波动力学的形式注重微观粒子的波粒二象性。量子体系的运动状态由波函数 $\psi(x, t)$ 来描述。动力学变量被看成是作用于波函数 $\psi(x, t)$ 上的力学量算符。例如,在坐标表象下,坐标算符 $\hat{x}$ 和动量算符 $\hat{p}$ 表示为

$$\hat{x} = x \quad (4.1)$$

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (4.2)$$

而体系哈密顿量算符 $\hat{H}$ 表示为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x, t) \quad (4.3)$$

体系的运动状态随时间的演化由薛定鄂方程决定

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, t) + V(x) \psi(x, t) \quad (4.4)$$

第二种表述形式是矩阵力学,由海森堡建立。它重视物理可观测量,在可观测量和算符间建立了对应关系。研究算符的运动方程,包含有对易关系的运算,将经典力学的泊松括号 $\{, \}$ 对应地过渡为量子对易括号 $[,]$ 来实现量子化,即

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho = [\hat{H}, \rho] \quad (4.5)$$

第三种表述形式是路径积分,由狄拉克和费曼建立。他们着眼于经典作用量和量子力学中相位之间的关系,重视“传播函数”(或称“传播子”)的作用。其基本物理思想是:“一个粒子在某一时刻的运动状态决定于它过去所有可能的历史”。

4.2 经典作用量

为简单起见,先只讨论粒子作一维运动的情况。因此,粒子在任一时刻的位置由坐标 $x(t)$ 来给定。这样路径的意义就是函数 $x(t)$ 。如果一个粒子在初始时间 t_a 从点 x_a 出发,在时刻 t_b 到达终点 x_b ,我们就说粒子从 a 到达 b ,并且函数 $x(t)$ 满足边界条件: $x(t_a) = x_a$ 和 $x(t_b) = x_b$ 。在量子力学中,得到一个从点 a 到点 b 的概率幅,通常称为传播子 (kernel),也可以写成 $K(b, a)$ 。它是端点 a, b 间所有轨道的贡献之和。这正与经典力学的情况相反,在经典力

学中, a 和 b 之间只存在一个特定的轨道, 称为经典轨道, 记作 $x_{cl}(t)$ 。在给出量子力学的规则以前, 先回顾一下经典力学中的情况。

在所有可能的路径中, 一条特定的路径 $x_{cl}(t)$ 由适当的条件决定, 最小作用量原理是表示这条件的最精彩的方法之一。也就是说, 存在某一个量 S , 称之为“作用量”, 对每条路径它都能被计算, 经典路径 $x_{cl}(t)$ 就是使 S 为最小值的那条。作用量 S 由表达式

$$S = \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}, x, t) dt \quad (4.6)$$

给出。其中 L 是体系的拉格朗日量。对于质量为 m 、在势能 $V(x, t)$ (它是坐标和时间的函数) 中运动的粒子, 拉格朗日量为

$$L = \frac{m}{2} \dot{x}^2 - V(x, t) \quad (4.7)$$

经典路径 (极值路径) $x_{cl}(t)$ 的形式由变分法决定。注意 $x_{cl}(t)$ 是 $x(t)$ 的一种特殊情形。设路径偏离 $x_{cl}(t)$ 一个量 $\delta x(t)$, 且由 $x(t)$ 的两个端点是固定的这个条件, 有

$$\delta x(t_a) = \delta x(t_b) = 0 \quad (4.8)$$

与经典路径对应的作用量 S_{cl} 则称为经典作用量。 $x_{cl}(t)$ 使作用量 S 是极值的条件为, 对于一级 $\delta x(t)$, 有

$$\delta S_{cl} = S[x_{cl} + \delta x] - S[x_{cl}] = 0 \quad (4.9)$$

利用作用量 S 定义式 (4.6) 式, 有

$$\begin{aligned} S[x + \delta x] &= \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x} + \delta \dot{x}, x + \delta x, t) dt = \int_{t_a}^{t_b} \left[L(\dot{x}, x, t) + \delta \dot{x} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} + \delta x \frac{\partial L}{\partial x} \right] dt \\ &= S[x] + \int_{t_a}^{t_b} \left(\delta \dot{x} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} + \delta x \frac{\partial L}{\partial x} \right) dt \end{aligned} \quad (4.10)$$

由 (4.9) 式, 有

$$\delta S_{cl} = \int_{t_a}^{t_b} \left(\delta \dot{x}_{cl} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} + \delta x_{cl} \frac{\partial L}{\partial x_{cl}} \right) dt = 0 \quad (4.11)$$

对第一项利用分部积分, 有

$$\int_{t_a}^{t_b} \delta \dot{x}_{cl} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} = \int_{t_a}^{t_b} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} d\delta x_{cl} = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \delta x_{cl} \Big|_{t_a}^{t_b} - \int_{t_a}^{t_b} \delta x_{cl} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \right) dt \quad (4.12)$$

于是, 得到

$$\delta S_{cl} = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \delta x_{cl} \Big|_{t_a}^{t_b} - \int_{t_a}^{t_b} \delta x_{cl} \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \right) - \frac{\partial L}{\partial x_{cl}} \right] dt = 0 \quad (4.13)$$

考虑到边界条件 (4.8) 式 $\delta x(t)$ 在端点为 0, 方程右边第一项为 0。又考虑到 δx_{cl} 可以取任意值。因此上式成立的条件为

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \right) - \frac{\partial L}{\partial x_{cl}} = 0 \quad (4.14)$$

这就是经典路径满足的欧拉—拉格朗日运动方程。而经典作用量表示为

$$S_{cl} = \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}_{cl}, x_{cl}, t) dt \quad (4.15)$$

总的来说, 经典作用量求得思路是: 将粒子的拉格朗日量 (4.7) 式, 代入经典欧拉—拉格朗日运动方程 (4.14) 式, 结合边界条件求得经典路径 $x_{cl}(t)$, 将经典路径代回欧拉—拉格朗日量 (4.7) 式, 对其积分 (4.15) 式, 即得到经典作用量 S_{cl} 。

4.2.1 路径端点处的动量

按经典力学，动量的定义为

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \quad (4.16)$$

证明终点 x_b 处的动量为

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right)_{x=x_b} = \frac{\partial S_{cl}}{\partial x_b} \quad (4.17)$$

在起点 x_a 处的动量为

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right)_{x=x_a} = -\frac{\partial S_{cl}}{\partial x_a} \quad (4.18)$$

证明：这个问题相当于把 x_b 换成随时变化的 x ，也就是说，我们考虑

$$S_{cl}(x) = \int_{t_a}^{t_b} L(x_{cl}, \dot{x}_{cl}, t) dt, \quad x(t_a) = x_a, \quad x(t_b) = x \quad (4.19)$$

对 x 求导

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} S_{cl}(x) &= \int_{t_a}^{t_b} \left(\frac{\partial L}{\partial x_{cl}} \frac{\partial x_{cl}}{\partial x} + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \frac{\partial \dot{x}_{cl}}{\partial x} \right) dt \\ &= \int_{t_a}^{t_b} \frac{\partial L}{\partial x_{cl}} \frac{\partial x_{cl}}{\partial x} dt + \int_{t_a}^{t_b} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} d \left(\frac{\partial x_{cl}}{\partial x} \right) \\ &= \int_{t_a}^{t_b} \frac{\partial L}{\partial x_{cl}} \frac{\partial x_{cl}}{\partial x} dt + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \frac{\partial x_{cl}}{\partial x} \Big|_{t_a}^{t_b} - \int_{t_a}^{t_b} \frac{\partial x_{cl}}{\partial x} \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} dt \\ &= \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \frac{\partial x_{cl}}{\partial x} \Big|_{t_a}^{t_b} + \int_{t_a}^{t_b} \left(\frac{\partial L}{\partial x_{cl}} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \right) \frac{\partial x_{cl}}{\partial x} dt \\ &= \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \frac{(\partial x_{cl})|_{t_a}^{t_b}}{\partial x} = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \frac{\partial (x - x_a)}{\partial x} = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \end{aligned} \quad (4.20)$$

倒数第二步利用了欧拉-拉格朗日方程，最后一步是因为 t_a 、 t_b 、 x_a 、 x 之间是相互独立的。于是

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right)_{x=x_b} = \frac{\partial S_{cl}}{\partial x_b} \quad (4.21)$$

同理，令 $x(t_a) = x$ ， $x(t_b) = x_b$ ，可得

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right)_{x=x_a} = -\frac{\partial S_{cl}}{\partial x_a} \quad (4.22)$$

得证。

4.2.2 路径端点处的能量

按经典力学，能量定义为

$$E = \dot{x}p - L \quad (4.23)$$

证明在终点 x_b 处的能量的表达式为

$$\left(\dot{x} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} - L \right) \Big|_{x=x_b} = -\frac{\partial S_{cl}}{\partial t_b} \quad (4.24)$$

而在起点 x_a 处的能量为 $\frac{\partial S_{cl}}{\partial t_a}$ 。

证明：考虑 t_b 为任意变化的 τ 时， $S_{cl}(\tau)$ 的导数。

$$S_{cl}(\tau) = \int_{t_a}^{\tau} L(x_{cl}, \dot{x}_{cl}, t) dt, \quad x(t_a) = x_a, \quad x(\tau) = x_b \quad (4.25)$$

对 τ 求导

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} S_{cl}(\tau) &= L(x_{cl}, \dot{x}_{cl}, t) \Big|_{t=\tau} + \int_{t_a}^{\tau} \frac{\partial L}{\partial \tau} dt \\ &= L(x_{cl}, \dot{x}_{cl}, t) \Big|_{t=\tau} + \int_{t_a}^{\tau} \left(\frac{\partial L}{\partial x_{cl}} \frac{\partial x_{cl}}{\partial \tau} + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \frac{\partial \dot{x}_{cl}}{\partial \tau} \right) dt \\ &= L(x_{cl}, \dot{x}_{cl}, t) \Big|_{t=\tau} + \int_{t_a}^{\tau} \frac{\partial L}{\partial x_{cl}} \frac{\partial x_{cl}}{\partial \tau} dt + \int_{t_a}^{\tau} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} d \left(\frac{\partial x_{cl}}{\partial \tau} \right) \\ &= L(x_{cl}, \dot{x}_{cl}, t) \Big|_{t=\tau} + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \frac{\partial x_{cl}}{\partial \tau} \Big|_{t_a}^{\tau} + \int_{t_a}^{\tau} \left(\frac{\partial L}{\partial x_{cl}} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \right) \frac{\partial x_{cl}}{\partial \tau} dt \\ &= L(x_{cl}, \dot{x}_{cl}, t) \Big|_{t=\tau} + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \frac{\partial x_{cl}}{\partial \tau} \Big|_{t_a}^{\tau} \\ &= L(x_{cl}, \dot{x}_{cl}, t) \Big|_{t=\tau} + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \frac{\partial x_{cl}}{\partial \tau} \Big|_{t=\tau} - \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \Big|_{t=t_a} \frac{\partial (x_{cl}|_{t=t_a})}{\partial \tau} \\ &= L(x_{cl}, \dot{x}_{cl}, t) \Big|_{t=\tau} + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \frac{\partial x_{cl}}{\partial \tau} \Big|_{t=\tau} - \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \Big|_{t=t_a} \frac{\partial x_a}{\partial \tau} \\ &= L(x_{cl}, \dot{x}_{cl}, t) \Big|_{t=\tau} + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \frac{\partial x_{cl}}{\partial \tau} \Big|_{t=\tau} \end{aligned} \quad (4.26)$$

其中用到欧拉—拉格朗日方程；最后几步中，因为 t_a 与 τ 无关，所以可以直接交换“取 $t = t_a$ ”

与“对 τ 求导”的顺序，但不能直接交换“取 $t = \tau$ ”与“对 τ 求导”的顺序； $\frac{\partial x_a}{\partial \tau} = 0$ 。另一方面，对于任意 $f(t, \tau)$ ，有

$$\frac{df(\tau, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial f(t, \tau)}{\partial t} \Big|_{t=\tau} + \frac{\partial f(t, \tau)}{\partial \tau} \Big|_{t=\tau} \quad (4.27)$$

于是，有

$$\frac{\partial x_{cl}}{\partial \tau} \Big|_{t=\tau} + \frac{\partial x_{cl}}{\partial t} \Big|_{t=\tau} = \frac{d}{d\tau} (x_{cl} \Big|_{t=\tau}) = \frac{d}{d\tau} x_{cl}(\tau) = \frac{d}{d\tau} (x_b) = 0 \quad (4.28)$$

于是

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} S_{cl}(\tau) &= L(x_{cl}, \dot{x}_{cl}, t) \Big|_{t=\tau} + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \frac{\partial x_{cl}}{\partial \tau} \Big|_{t=\tau} = L(x_{cl}, \dot{x}_{cl}, t) \Big|_{t=\tau} - \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \frac{\partial x_{cl}}{\partial t} \Big|_{t=\tau} \\ &= \left(L - \dot{x}_{cl} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \right) \Big|_{t=\tau} \end{aligned} \quad (4.29)$$

即

$$\left(\dot{x} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} - L \right) \Big|_{x=x_b} = - \frac{\partial S_{cl}}{\partial t_b} \quad (4.30)$$

同理可证，起点 x_a 处的能量为 $\frac{\partial S_{cl}}{\partial t_a}$ 。

得证。

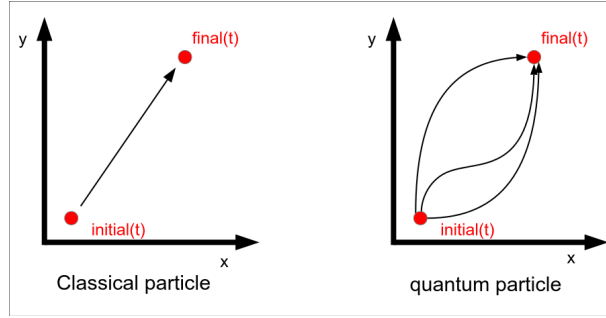


图 4.1: 微观粒子在 t_b 时刻的运动状态决定于它过去所有可能的历史，故从 (x_a, t_a) 到 (x_b, t_b) 要考虑无限多路径

4.3 传播子

4.3.1 传播子概述

设粒子在 t_a 时刻的波函数为 $\psi(x_a, t_a)$ (为了简单起见，这里采用一维空间形式)，则在后一时刻 $t_b > t_a$ 的波函数为

$$\psi(x_b, t_b) = \int K(x_b, t_b; x_a, t_a) \psi(x_a, t_a) dx_a \quad (4.31)$$

其中引进了一个传播函数或核 (Kernel) 函数 $K(x_b, t_b; x_a, t_a)$ 。式中对空间坐标 x_a 积分，而固定 x_a 点到 x_b 点的可能路径也有无限多条，每一条路径对最后几率幅 $\psi(x_b, t_b)$ 都要作出贡献。按照实验显示的相干效应，彼此线性叠加起来，费曼假定

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \sum_{\text{所有路径}} \text{const} \exp \left\{ i \frac{1}{\hbar} S[x(t)] \right\} \quad (4.32)$$

其中求和是对 $x(t)$ 所有路径求和， $S[x(t)]$ 是与路径 $x(t)$ 对应的经典作用量

$$S[x(t)] = \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}, x, t) dt \quad (4.33)$$

而

$$L(\dot{x}, x, t) = T - V = \frac{m}{2} \dot{x}^2 - V(x, t) \quad (4.34)$$

是体系的拉格朗日函数。 $S[x(t)]$ 是函数 $x(t)$ 的函数，故称为 (作用量) “泛函”。作用量具有与普朗克常数 $\hbar$ 一样的量纲，恰好使 $\frac{S}{\hbar}$ 成为无量纲的指数函数的幂。 $\hbar$ 在这个位置进入理论有深刻的含义，一方面保证了正确的经典极限，即当 $\hbar \rightarrow 0$ 时，由于指数因子的剧烈振荡，(4.32) 式中只有一项的贡献是决定性的，那就是使 S 取极值的经典轨道 $x_{cl}(t)$ 的贡献，变分条件给出

$$\delta S[x_{cl}(t)] = 0 \quad (4.35)$$

由此可导出经典力学的拉格朗日方程。另一方面，当 $\hbar \neq 0$ ，不仅经典轨道，而且一切轨道都作出贡献时，我们就从经典力学过渡到量子力学。

费曼路径积分理论认为：粒子由 (x_a, t_a) 到 (x_b, t_b) 的各种路径都是可能的，而每条路径 $[x(t)]$ 具有概率幅 $\text{const} \cdot e^{\frac{i}{\hbar} S[x(t)]}$ 。类似于量子力学中的态叠加原理，传播函数 $K(x_b, t_b; x_a, t_a)$ 是从 $x(t_a) = x_a$ 到 $x(t_b) = x_b$ 的所有路径 $[x(t)]$ 的概率幅的叠加，对所有路径的求和可表达为无穷维积分 (泛函积分)，称为费曼路径积分。费曼通过一些具体的例子，如自由粒子和谐振子等，构造了计算 (4.32) 式的办法，即泛函积分或路径积分的办法。

费曼传播函数有着深刻的物理意义。在实际物理问题的研究中，费曼传播函数常被表示成

路径积分的形式。这里先将它表示为无穷维积分。

4.3.2 传播子的定义

ref: Shu-Hao Yeh, Excitation energy transfer in photosynthetic protein-pigment complexes, 2015.

为简单起见，首先讨论一维体系，且设哈密顿量不显含时间。即质量为 m 的一个粒子处于一维的不含时的势场 $V(x)$ 中，哈密顿量写为

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) = T + V, \quad T = \frac{p^2}{2m} \quad (4.36)$$

相应的薛定谔方程的解可以表示为

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i/\hbar \hat{H}t} |\psi(0)\rangle \quad (4.37)$$

在坐标表象下的波函数则为

$$\begin{aligned} \langle x|\psi(t)\rangle &= \langle x|e^{-i/\hbar \hat{H}t}|\psi(0)\rangle = \int dx' \langle x|e^{-i/\hbar \hat{H}t}|x'\rangle \langle x'|\psi(0)\rangle \\ &= \int dx' K(x, t; x', 0) \langle x'|\psi(0)\rangle \end{aligned} \quad (4.38)$$

其中定义

$$K(x, t; x', 0) \equiv \langle x|e^{-i/\hbar \hat{H}t}|x'\rangle \quad (4.39)$$

为传播子。

考虑到 Trotter product formula

$$e^{-\lambda(T+V)} = \left(e^{-\frac{\lambda}{N}(T+V)} \right)^N = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(e^{-\frac{\lambda}{N}T} e^{-\frac{\lambda}{N}V} \right)^N \quad (4.40)$$

令 $\lambda = it/\hbar$ ，传播子可以改写为

$$\begin{aligned} K(x, t; x', 0) &= \langle x|e^{-\lambda(T+V)}|x'\rangle = \left\langle x \left| \left(e^{-\frac{\lambda}{N}(T+V)} \right)^N \right| x' \right\rangle \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left\langle x \left| \left(e^{-\frac{\lambda}{N}T} e^{-\frac{\lambda}{N}V} \right)^N \right| x' \right\rangle \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \int dx_1 \cdots dx_{N-1} \prod_{n=0}^{N-1} \langle x_{n+1} | e^{-\frac{\lambda}{N}T} e^{-\frac{\lambda}{N}V} | x_n \rangle \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \int dx_1 \cdots dx_{N-1} \prod_{n=0}^{N-1} \langle x_{n+1} | e^{-\frac{\lambda}{N}T} | x_n \rangle e^{-\frac{\lambda}{N}V(x_n)} \end{aligned} \quad (4.41)$$

其中 $x_N \equiv x$, $x_0 \equiv x'$ 。

考虑到动量基矢

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} |p\rangle \langle p| = 1 \quad (4.42)$$

和动量本征函数

$$\langle x|p\rangle = e^{ipx/\hbar} \quad (4.43)$$

$\langle x|e^{-\frac{\lambda}{N}T}|y\rangle$ 可以写为

$$\begin{aligned} \langle x|e^{-\frac{\lambda}{N}T}|y\rangle &= \langle x|e^{-\frac{\lambda}{2mN}p^2}|y\rangle = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \underbrace{\langle x|p\rangle \langle p|e^{-\frac{\lambda}{2mN}p^2}|y\rangle}_{\text{}} \\ &= \int \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{ipx/\hbar} e^{-\frac{\lambda}{2mN}p^2} e^{-ipy/\hbar} = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{-\frac{\lambda}{2mN}p^2 + \frac{i}{\hbar}(x-y)p} \end{aligned}$$

$$= \sqrt{\frac{mN}{2\pi\lambda\hbar^2}} e^{-\frac{mN(x-y)^2}{2\pi\hbar^2}} \quad (4.44)$$

其中用到高斯积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2+bx} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{b^2/4a}, \quad \text{Re}\{a\} > 0 \quad (4.45)$$

令

$$\Delta t = \frac{t}{N} = \hbar\lambda/iN \quad (4.46)$$

综合以上两个考虑，传播子可以写为

$$\begin{aligned} & K(x, t, x', 0) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \int dx_1 \cdots dx_{N-1} \left(\frac{mN}{2\pi\lambda\hbar^2} \right)^{\frac{N}{2}} \prod_{n=0}^{N-1} \exp \left[-\frac{mN(x_{n+1} - x_n)^2}{2\lambda\hbar^2} - \frac{\lambda V(x_n)}{N} \right] \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \int dx_1 \cdots dx_{N-1} \left(\frac{m}{2\pi\hbar i \Delta t} \right)^{\frac{N}{2}} \exp \left\{ \frac{i\Delta t}{\hbar} \sum_0^{N-1} \left[\frac{m(x_{n+1} - x_n)^2}{2\Delta t^2} - V(x_n) \right] \right\} \\ &\equiv \int_{x'}^x \mathcal{D}x \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \mathcal{L}(x, \dot{x}) \right] \end{aligned} \quad (4.47)$$

其中

$$\mathcal{L}(x, \dot{x}) = \frac{m}{2} \dot{x}^2 - V(x) \quad (4.48)$$

represents the Lagrangian for the path $x(t')$, $0 \leq t' \leq t$, $x(0) \equiv x'$, $x(t) \equiv x$, and the integral over the configuration space (over all possible paths of the particle starting from position x' and ending at x) is defined as:

$$\int_{x'}^x \mathcal{D}x = \lim_{N \rightarrow \infty} \int dx_1 \cdots dx_{N-1} \quad (4.49)$$

4.3.3 短时传播子

为将费曼传播函数表示为路径积分形式，将时间间隔 $T = t_b - t_a$ 等分成宽度为 Δt 的小间隔，即

$$\Delta t = \frac{t_b - t_a}{N} = t_{j+1} - t_j, \quad j = 0, 1, \dots, N-1 \quad (4.50)$$

取 $t_0 = t_a$, $t_N = t_b$ ，而中间时间 t_j 取为

$$t_j = t_a + j\Delta t \quad j = 1, 2, \dots, N-1 \quad (4.51)$$

对每一中间时刻 t_j ，取坐标基矢的完备基 $\{|x_j, t_j\rangle_H\}$ 。利用完备性关系

$$\int dx_j |x_j, t_j\rangle_H \langle x_j, t_j| = I \quad (4.52)$$

在费曼传播函数 $K(x_b, t_b; x_a, t_a)$ 中插入 $(N-1)$ 个单位算符，得

$$\begin{aligned} & K(x_b, t_b; x_a, t_a) \\ &= {}_H\langle x_b, t_b | I \cdots I | x_a, t_a \rangle_H \\ &= \int dx_1 \cdots dx_{N-1} {}_H\langle x_b, t_b | x_{N-1}, t_{N-1} \rangle_H {}_H\langle x_{N-1}, t_{N-1} | x_{N-2}, t_{N-2} \rangle_H \cdots {}_H\langle x_1, t_1 | x_a, t_a \rangle_H \\ &= \int dx_1 \cdots dx_{N-1} K(x_b, t_b; x_{N-1}, t_{N-1}) K(x_{N-1}, t_{N-1}; x_{N-2}, t_{N-2}) \cdots K(x_1, t_1; x_a, t_a) \end{aligned} \quad (4.53)$$

这里要注意时间的单向性，在计算中始终保持时间顺序， $\Delta t = t_{j+1} - t_j > 0$ 。于是，有

$$\begin{aligned} K(x_b, t_b; x_a, t_a) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \int \prod_{j=1}^{N-1} dx_j \left\{ \prod_{j=0}^{N-1} K(x_{j+1}, t_{j+1}; x_j, t_j) \right\} \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \int \prod_{j=1}^{N-1} dx_j \left\{ \prod_{j=0}^{N-1} K(x_{j+1}; x_j, \Delta t) \right\} \end{aligned} \quad (4.54)$$

为获得费曼传播函数路径积分形式，首先需要计算中间每一个无穷小时间间隔 ($\Delta t \rightarrow 0$) 的费曼传播函数，称为短时传播函数 (short time kernel)

$$K(x_{j+1}, x_j; \Delta t) = \langle x_{j+1} | \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t \hat{H} \right\} | x_j \rangle = \langle x_{j+1} | \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{i}{\hbar} \Delta t V(x) \right\} | x_j \rangle \quad (4.55)$$

在路径积分理论中，短时传播函数实际上就是费曼传播函数的微分形式。在各种物理问题的应用中，都是从短时传播函数的计算开始的，因而十分重要。另一方面，因为哈密顿量 $\hat{H}$ 为厄米算符，时间演化算符 $\exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t \hat{H} \right\}$ 为么正算符，所以量子信息传播是么正性的，因而可由短时传播函数相乘得到全程振幅。注意到 (4.55) 式指数上两因子的不可交换性，将 (4.55) 式进一步展开时要用到 Baker-Hausdorff 公式

$$\exp(\alpha \hat{A} + \beta \hat{B}) = \exp(\alpha \hat{A}) \exp(\beta \hat{B}) \exp(-\alpha \beta [\hat{A}, \hat{B}]/2) \quad (4.56)$$

于是 (4.55) 式变为

$$K(x_{j+1}, x_j; \Delta t) = \langle x_{j+1} | \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t \frac{\hat{p}^2}{2m} \right\} \cdot \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t V(x) \right\} | x_j \rangle \quad (4.57)$$

将上式插入位置和动量完备关系，有

$$K(x_{j+1}, x_j; \Delta t) = \int dx dp \langle x_{j+1} | \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t \frac{\hat{p}^2}{2m} \right\} | p \rangle \langle p | x \rangle \langle x | \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t V(x) \right\} | x_j \rangle \quad (4.58)$$

由

$$\begin{aligned} \langle x_{j+1} | \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t \frac{\hat{p}^2}{2m} \right\} | p \rangle &= \langle x_{j+1} | p \rangle \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t \frac{p^2}{2m} \right\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} p x_{j+1} \right\} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t \frac{p^2}{2m} \right\} \end{aligned} \quad (4.59)$$

$$\langle p | x \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} p x \right\} \quad (4.60)$$

$$\langle x | \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t V(x) \right\} | x_j \rangle = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t V(x_j) \right\} \delta(x - x_j) \quad (4.61)$$

则短时传播函数对 x 积分后得

$$\begin{aligned} K(x_{j+1}, x_j; \Delta t) &= \int dp \frac{1}{2\pi\hbar} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} p x_{j+1} \right\} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t \frac{p^2}{2m} \right\} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} p x_j \right\} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t V(x_j) \right\} \\ &= \int dp \frac{1}{2\pi\hbar} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t \frac{p^2}{2m} + \frac{i}{\hbar} p x_{j+1} - \frac{i}{\hbar} p x_j \right\} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t V(x_j) \right\} \\ &= \int dp \frac{1}{2\pi\hbar} \exp \left\{ -\frac{i\Delta t}{2m\hbar} \left[p^2 - 2p \cdot m \frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta t} \right] \right\} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t V(x_j) \right\} \\ &= \int dp \frac{1}{2\pi\hbar} \exp \left\{ -\frac{i\Delta t}{2m\hbar} \left[\left(p - m \frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta t} \right)^2 - m^2 \left(\frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta t} \right)^2 \right] \right\} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t V(x_j) \right\} \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m\hbar\pi}{i\Delta t}} \exp \left\{ \frac{im\Delta t}{2\hbar} \left(\frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta t} \right)^2 \right\} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t V(x_j) \right\} \quad (4.62)$$

即

$$K(x_{j+1}, x_j; \Delta t) = \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar\Delta t}} \exp \left\{ \frac{i\Delta t}{\hbar} \left[\frac{m}{2} \left(\frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta t} \right)^2 - V(x_j) \right] \right\} \quad (4.63)$$

其中利用公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-iap^2} = \sqrt{\frac{\pi}{ia}} \quad (4.64)$$

4.3.4 传播子的路径积分形式

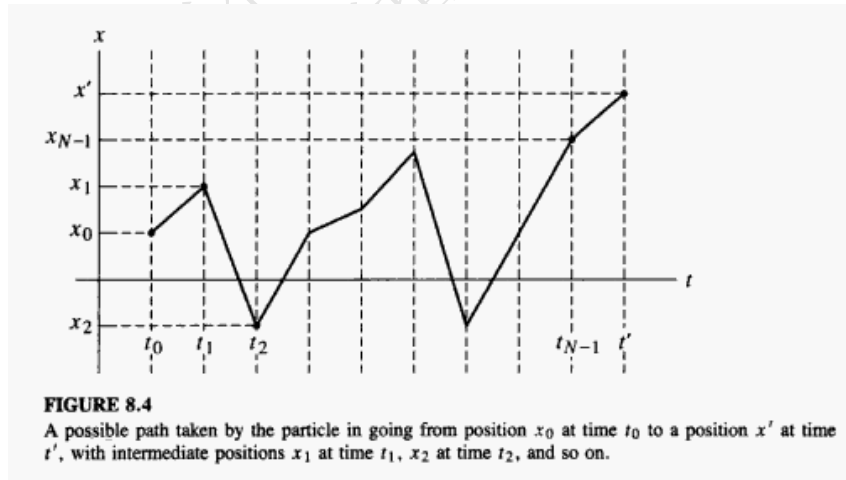
将短时传播函数 (4.63) 式代入传播函数 (4.54) 式, 得

$$\begin{aligned} K(x_b, t_b; x_a, t_a) &= \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ \Delta t \rightarrow 0}} \left(\frac{m}{2\pi i\hbar\Delta t} \right)^{\frac{N}{2}} \int \prod_{j=1}^{N-1} dx_j \exp \left\{ \frac{i\Delta t}{\hbar} \sum_{j=0}^{N-1} \left[\frac{m}{2} \left(\frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta t} \right)^2 - V(x_j) \right] \right\} \\ &= A \int_{x(t_a)=x_a}^{x(t_b)=x_b} Dx(t) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} dt \left(\frac{1}{2} m \dot{x}^2 - V(x) \right) \right\} \\ &= A \int_{x_a}^{x_b} Dx(t) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S[x(t)] \right\} \end{aligned} \quad (4.65)$$

其中 A 为归一化因子,

$$S[x(t)] = \frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} dt \left(\frac{1}{2} m \dot{x}^2 - V(x) \right) \quad (4.66)$$

为经典力学中的作用量泛函。(4.65) 式为传播函数在位置空间上的路径积分表达式。它的物理意义如下图所示。



将端点 $a = (x_a, t_a)$, $b = (x_b, t_b)$ 固定, 把时间间隔 $T = t_b - t_a$ 分成 N 个相等间隔 $\Delta t = \frac{T}{N}$, 对于中间每一时刻 t_i , 选任意点 x_i , 然后如图将各点间用直线连接, 这样就得到由 a 到 b 的一条路径。当 $N \rightarrow \infty$, 所有路径变为连续但无处可微。由于要对中间所有点 x_i 取积分 ($-\infty \sim +\infty$), 因此当 $N \rightarrow \infty$ 时, 整个积分变为无穷维积分。这样所有路径都对传播函数 K 有贡献。虽然对于每条路径是等概率的, 但是相因子 $\frac{S[x(t)]}{\hbar}$ 不同, 即

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \sum_{\substack{x_a \rightarrow x_b \\ \text{所有路径}}} \text{const} \cdot e^{\frac{i}{\hbar} S[x(t)]} \quad (4.67)$$

用无穷维积分表示并对路径系综求和的费曼传播函数 $K(x_b, t_b; x_a, t_a)$ 包含了全部动力学信息, 其突出特点是: 体系经典作用量 $S[x(t)]$ 出现在量子力学的表示中。提供了经典力学与量子力学叠加原理的联系。量子力学中, 所有路径都对演化有贡献, 但以相因子 $e^{\frac{i}{\hbar}S[x(t)]}$ 为权重, 因此主要共享来自作用量稳定的路径邻域, 特别是经典作用量值相对 $\hbar$ 很大时, 对路径积分贡献几乎完全局域在经典路径附近。因此在费曼传播函数的表达式中, 既要对所有轨道贡献求和, 用无穷维积分 (泛函积分) 形式表达量子化, 同时体现出量子涨落的结果。

4.3.5 传播子的波动力学形式

4.3.5.1 传播子的本征态形式

设相应于一组能级 E_n 的完备正交归一的本征函数为 $\phi_n(x)$, 则有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(x) \phi_m(x) dx = \delta_{nm} \quad (4.68)$$

于是任意波函数可以表示为

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \phi_n(x) \quad (4.69)$$

系数 a_n 很容易得到, 用 $\phi_m^*(x)$ 乘上方程两边再全空间积分, 即得

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_m^*(x) f(x) dx = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \int_{-\infty}^{\infty} \phi_m^*(x) \phi_n(x) dx = a_m \quad (4.70)$$

这样

$$a_n = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(x) f(x) dx \quad (4.71)$$

于是, 得到恒等式

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n(x) \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(y) f(y) dy = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \phi_n(x) \phi_n^*(y) \right] f(y) dy \quad (4.72)$$

这表明

$$\delta(x - y) = \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n(x) \phi_n^*(y) \quad (4.73)$$

现在利用本征函数 $\phi_n(x)$ 和能量本征值 E_n 表示传播子 $K(b, a)$ 。先考虑这个问题: 若已知 $f(x)$ 是时刻 t_a 的波函数, 那么时刻 t_b 的波函数是什么呢? 在任何时刻 t 都可以把它写为

$$\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-(i/\hbar)E_n t} \phi_n(x) \quad (4.74)$$

这是薛定鄂方程的解, 并且任意解都可以写成这种形式。在时刻 t_a , 有

$$f(x) = \psi(x, t_a) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-(i/\hbar)E_n t_a} \phi_n(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \phi_n(x) \quad (4.75)$$

因为我们总可以用 (4.69) 式的形式表示 $f(x)$, 所以我们得到

$$c_n = a_n e^{+(i/\hbar)E_n t_a} \quad (4.76)$$

代入 (4.74) 式, 有

$$\psi(x, t_b) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-(i/\hbar)E_n t_b} \phi_n(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-(i/\hbar)E_n (t_b - t_a)} \phi_n(x) \quad (4.77)$$

对于系数 a_n ，应用 (4.71)，得

$$\begin{aligned}\psi(x, t_b) &= \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n(x) e^{-(i/\hbar)E_n(t_b-t_a)} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(y) f(y) dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n(x) \phi_n^*(y) e^{-(i/\hbar)E_n(t_b-t_a)} f(y) dy\end{aligned}\quad (4.78)$$

这个式子表明 t_1 时刻的波函数 $f(x)$ 完全决定了 t_2 时刻的波函数。对比以下关系

$$\psi(x, t_b) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x, t_b; y, t_a) f(y) dy \quad (4.79)$$

最终得到了定义传播子 $K(b, a)$ 的表达式

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \begin{cases} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-(i/\hbar)E_n(t_b-t_a)} \phi_n(x_b) \phi_n^*(x_a) & \text{当 } t_b > t_a \\ 0 & \text{当 } t_b < t_a \end{cases} \quad (4.80)$$

4.3.5.2 传播子的时间演化算符形式

态随时间的演化

$$|\psi, t_b\rangle = \hat{U}(t_b, t_a) |\psi(t_a)\rangle \quad (4.81)$$

其中 $\hat{U}(t_b, t_a)$ 为时间演化算符

$$\hat{U}(t_b, t_a) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t_b-t_a)} \quad (4.82)$$

进入坐标表象

$$\begin{aligned}\psi(x_b, t_b) &= \langle x_b | \psi(t_b) \rangle = \langle x_b | \hat{U}(t_b, t_a) | \psi(t_a) \rangle \\ &= \int dx_a \langle x_b | \hat{U}(t_b, t_a) | x_a \rangle \langle x_a | \psi(t_a) \rangle \\ &= \int dx_a K(x_b, t_b; x_a, t_a) \psi(x_a, t_a) \quad (t_b > t_a)\end{aligned}\quad (4.83)$$

其中

$$\begin{aligned}K(x_b, t_b; x_a, t_a) &= \langle x_b | \hat{U}(t_b, t_a) | x_a \rangle \\ &= {}_H \langle x_b, t_b | x_a, t_a \rangle_H \\ &= \langle x_b | \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t_b - t_a) \right\} | x_a \rangle \quad (t_b > t_a)\end{aligned}\quad (4.84)$$

若费曼传播函数已知，便可获得体系全部的量子力学信息。

4.3.6 路径积分与薛定鄂方程的等价性

费曼传播函数 $K(x_b, t_b; x_a, t_a)$ 为波函数 $\psi(x, t)$ 满足的积分方程的核，即

$$\psi(x, t) = \int K(x, t; x_a, t_a) \psi(x_a, t_a) dx_a \quad (4.85)$$

而次积分核可用无穷维泛函积分表示，即 (4.65) 式。为了证明 (4.65) 式与通常量子力学表达式等价，可将 (4.65) 式代入上式，证明这样得到的波函数 $\psi(x, t)$ 满足薛定鄂方程， $\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right) \psi(x, t) = 0$ 。即证明路径积分与薛定鄂方程等价。

首先设法求 $\psi(x, t)$ 对时间的导数, 为此将 $\psi(x, t + \Delta t)$ 按无穷小量 Δt 展开

$$\psi(x, t + \Delta t) = \int K(x, t + \Delta t; y, t) \psi(y, t) dy \quad (4.86)$$

由短时传播函数 (4.63) 式, 有

$$\begin{aligned} \psi(x, t + \Delta t) &= \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{i \Delta t}{\hbar} \left[\frac{m}{2} \left(\frac{x-y}{\Delta t} \right)^2 - V(y) \right] \right\} \psi(y, t) dy \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{i m (x-y)^2}{2 \hbar \Delta t} \right\} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t V(y) \right\} \psi(y, t) dy \end{aligned} \quad (4.87)$$

对于第一个指数中 $(x-y)^2/\Delta t$, 如果 y 与 x 之差很大, 则第一个指数函数快速振荡, 由于其他因子的光滑性质, 导致积分中的贡献相互抵消, 最终给出一个非常小的值。当 y 接近 x 时, 才得到重要的积分贡献。因此, 令 $y = x + \eta$, 只有 η 很小时, 即 $0 \leq \frac{m \eta^2}{2 \hbar \Delta t} \leq \pi$, $0 \leq |\eta| \leq \sqrt{\frac{2 \pi \hbar \Delta t}{m}}$ 时, 才出现对积分的显著贡献。于是, 有

$$\psi(x, t + \Delta t) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{i m}{2 \hbar \Delta t} \eta^2 \right\} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta t V(x + \eta) \right\} \psi(x + \eta, t) d\eta \quad (4.88)$$

由于 Δt 和 η 都很小, 现在对它们进行泰勒展开。

思路一: 对等式左边 $\psi(x, t + \Delta t)$ 和等式右边第二指数项, 以 Δt 做泰勒展开, 保留到 Δt 量级项。有

$$\psi(x, t) + \Delta t \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{i m}{2 \hbar \Delta t} \eta^2 \right\} \left[1 - \frac{i}{\hbar} \Delta t V(x + \eta) \right] \psi(x + \eta, t) d\eta \quad (4.89)$$

由于 η 是 $\sqrt{\Delta t \hbar / m}$ 量级, 与等式左边对应, 对 η 泰勒展开到第二阶。考虑到 $\Delta t V(x + \eta) = \Delta t V(x) + \Delta t \eta V'(x) = \Delta t V(x) + O(\Delta t^{\frac{3}{2}})$, 保留到 Δt 量级项。故 $\Delta t V(x + \eta)$ 可以直接由 $\Delta t V(x)$ 代替。于是, 有

$$\begin{aligned} \psi(x, t) + \Delta t \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} &= \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{i m}{2 \hbar \Delta t} \eta^2 \right\} \left[1 - \frac{i}{\hbar} \Delta t V(x) \right] \left[\psi(x, t) + \eta \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\eta^2}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right] d\eta \\ &= \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{i m}{2 \hbar \Delta t} \eta^2 \right\} \left[\psi(x, t) + \eta \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\eta^2}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} \Delta t V(x) \psi(x, t) \right] d\eta \\ &= \psi(x, t) + \frac{i \hbar \Delta t}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} \Delta t V(x) \psi(x, t) \end{aligned} \quad (4.90)$$

其中高于 Δt 量级项都去掉, 并利用了以下公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\eta \cdot \exp \left\{ \frac{i m}{2 \hbar \Delta t} \eta^2 \right\} = \left(\frac{2\pi i \hbar \Delta t}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.91)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\eta \cdot \eta \exp \left\{ \frac{i m}{2 \hbar \Delta t} \eta^2 \right\} = 0 \quad (4.92)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\eta \cdot \eta^2 \exp \left\{ \frac{i m}{2 \hbar \Delta t} \eta^2 \right\} = \frac{i \hbar \Delta t}{m} \left(\frac{2\pi i \hbar \Delta t}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.93)$$

于是, 得到薛定鄂方程

$$i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x) \psi(x, t) \quad (4.94)$$

得证。

思路二: 对被积函数 $\psi(x + \eta, t)$ 、 $V(x + \eta)$ 泰勒展开, 保留到 Δt 阶。并同样利用以上三个

积分公式，有

$$\begin{aligned}\psi(x, t + \Delta t) &= \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{\frac{im}{2\hbar \Delta t} \eta^2\right\} \left[1 - \frac{i}{\hbar} \Delta t V(x) + O(\Delta t^2)\right] \\ &\quad \times \left[\psi(x, t) + \eta \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\eta^2}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + O(\eta^3)\right] d\eta \\ &= \psi(x, t) + \frac{i\hbar \Delta t}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} \Delta t V(x) \psi(x, t) + O(\Delta t^2)\end{aligned}\quad (4.95)$$

进而，有

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\psi(x, t + \Delta t) - \psi(x, t)}{\Delta t} = -\frac{i}{\hbar} \left(V(x) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \psi(x, t) \quad (4.96)$$

于是，得到薛定鄂方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + V(x) \psi(x, t) \quad (4.97)$$

得证。

4.4 二次型拉氏量体系的路径积分

二次型拉氏量指的是体系拉格朗日量最高到二次幂，在路径积分中为所有变量在指数上至多出现二阶的积分，是高斯积分，这种体系通常可以借助各种高斯积分技术精确求解的。这就为路径积分理论通过直接计算来获得体系精确的物理理解提供了很好的一种数学方法，同时也为研究更复杂的物理体系提供了拓展的依据。有些文献也称为平方型拉氏量体系的路径积分，费曼则直接称为高斯积分。

二次型拉氏量的一般形式为

$$L(x, \dot{x}; t) = a(t) \dot{x}^2(t) + b(t) x(t) \dot{x}(t) + c(t) x^2(t) + d(t) \dot{x}(t) + e(t) x(t) + f(t) \quad (4.98)$$

令 $x_{cl}(t)$ 表示所指定的端点之间的经典路径。这个路径是作用量 S 为极值的路径，表示为

$$S_{cl}[b, a] = S[x_{cl}(t)] \quad (4.99)$$

现在用 $\bar{x}(t)$ 和一个新的变量 $y(t)$ 来表示 $x(t)$ ，即

$$x(t) = x_{cl}(t) + y(t) \quad (4.100)$$

$$\dot{x}(t) = \dot{x}_{cl}(t) + \dot{y}(t) \quad (4.101)$$

并要求两端点的取值为

$$x(t_a) = x_{cl}(t_a) = x_a, \quad y(t_a) = 0 \quad (4.102)$$

$$x(t_b) = x_{cl}(t_b) = x_b, \quad y(t_b) = 0 \quad (4.103)$$

因为函数 $y(t)$ 是经典路径 $x_{cl}(t)$ 和某些可能的路径 $x(t)$ 之间的差。而这些路径必须到达同样的端点，所以 $y(t_a) = y(t_b) = 0$ 。在这两个端点之间， $y(t)$ 可以取任何形式。由于经典路径是完全固定的，于是，其他路径 $x(t)$ 的任何变化等价于差 $y(t)$ 的相应变化。 $x_{cl}(t)$ 在整个积分路径是常数，而新的路径变量 $y(t)$ 在两端点只限取零值。这样使得路径积分与端点位置无关。也就是说，我们现在不用在任意坐标轴的距离 $x(t)$ 来定义路径上的点，而用与经典路径的偏差 $y(t)$ 来度量这个点。或者说，将体系的积分路径 $x(t)$ 看成是经典路径 $x_{cl}(t)$ 被扰动而变形后的路径。如图所示。(暂缺!)

将体系的拉氏量 $L(x, \dot{x}; t)$ 在经典路径 $x_{cl}(t)$ 周围作泰勒展开, 即

$$L(x, \dot{x}; t) = L(x_{cl}, \dot{x}_{cl}; t) + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \Big|_{cl} \dot{y} + \frac{\partial L}{\partial x} \Big|_{cl} y + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 L}{\partial \dot{x}^2} \dot{y}^2 + 2 \frac{\partial^2 L}{\partial \dot{x} \partial x} y \dot{y} + \frac{\partial^2 L}{\partial x^2} y^2 \right) \Big|_{cl} \quad (4.104)$$

因为 L 为二次 (平方) 形式, 故展开到二阶项截止。于是, 体系的作用量可以表示为

$$\begin{aligned} S[x(t)] &= \int_{t_a}^{t_b} dt L(x, \dot{x}; t) \\ &= \int_{t_a}^{t_b} dt L(x_{cl}, \dot{x}_{cl}; t) + \int_{t_a}^{t_b} dt \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \Big|_{cl} \dot{y} + \frac{\partial L}{\partial x} \Big|_{cl} y \right) + \int_{t_a}^{t_b} dt [a(t) \dot{y}^2 + b(t) y \dot{y} + c(t) y^2] \end{aligned} \quad (4.105)$$

其中第一项为经典路径积分

$$S_{cl} = \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}_{cl}, x_{cl}, t) dt \quad (4.106)$$

第二项为 0, 可由分布积分和欧拉—拉格朗日方程得到,

$$\int_{t_a}^{t_b} dt \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \dot{y} = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} y \Big|_{t_a}^{t_b} - \int_{t_a}^{t_b} dt y \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} \quad (4.107)$$

于是

$$\int_{t_a}^{t_b} dt \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \Big|_{cl} \dot{y} + \frac{\partial L}{\partial x} \Big|_{cl} y \right) = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} y \Big|_{t_a}^{t_b} - \int_{t_a}^{t_b} dt y \left(\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{cl}} - \frac{\partial L}{\partial x_{cl}} \right) = 0 \quad (4.108)$$

其中 y 在端点处为 0, 而后者满足欧拉—拉格朗日方程。于是二次型拉氏量体系的作用量可以写为

$$S[x(t)] = S_{cl} + \int_{t_a}^{t_b} dt [a(t) \dot{y}^2 + b(t) y \dot{y} + c(t) y^2] \quad (4.109)$$

这个积分与经典路径无关, 所以传播子可以写为

$$K(b, a) = e^{(i/\hbar) S_{cl}} \int_{y(t_a)=0}^{y(t_b)=0} \left(\exp \left\{ \int_{t_a}^{t_b} [a(t) \dot{y}^2 + b(t) y \dot{y} + c(t) y^2] dt \right\} \right) Dy(t) \quad (4.110)$$

因为所有路径 $y(t)$ 都始于并终于 $y = 0$ 的点, 所以在端点, 路径积分只能是时间的函数。于是, 传播子可以进一步写为

$$K(b, a) = F(t_b, t_a) \exp \left(\frac{i}{\hbar} S_{cl} \right) \quad (4.111)$$

其中

$$F(t_b, t_a) = \int_0^1 \exp \left\{ \int_{t_a}^{t_b} [a(t) \dot{y}^2 + b(t) y \dot{y} + c(t) y^2] dt \right\} Dy(t) \quad (4.112)$$

于是 K 被确定到只差一个 t_b 和 t_a 的函数。需要注意的是 $F(t_b, t_a)$ 中被积函数仅仅包含了二次幂项, 也就是说, 拉格朗日量中的一次项并不影响 $F(t_b, t_a)$ 的值。这为一些计算提供了便利。

4.4.1 二次型拉氏量传播子的一般形式

从 (4.111) 式, 可以看到要得到二次型拉氏量传播子的关键是求得传播子中的系数 $F(t_b, t_a)$ 。而对于任意的二次型拉氏量, 是可以给出一般形式的, 即

$$K(b, a) = \left(\frac{1}{2\pi i \hbar} \right)^{D/2} \sqrt{-\det \left(\frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial x_a \partial x_b} \right)} \exp \left(\frac{i}{\hbar} S_{cl} \right) \quad (4.113)$$

其中 D 是空间的维数，而 $\det \left(\frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial x_a \partial x_b} \right)$ 被称为 van Vleck-Pauli-Morette 行列式。特别的，一维情形为

$$K(b, a) = \sqrt{\frac{1}{2\pi i \hbar} \cdot \left(-\frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial x_a \partial x_b} \right)} \exp \left(\frac{i}{\hbar} S_{cl} \right) \quad (4.114)$$

证明过程可以参考《路径积分与量子物理导引：现代高等量子力学初步》，里面还有更多求系数的技巧。

4.4.2 系数 $F(T)$ 的傅里叶级数解法

将 $y(t)$ 用傅里叶级数展开。由于 $y(t_a) = 0 = y(t_b)$ ，即端点为 0，所以展开式中仅取正弦项，有

$$y(t) = \sum_{n=1}^{N-1} a_n \sin \frac{n\pi}{T} (t - t_a) \quad (4.115)$$

傅里叶级数解法的主旨是将 $\{a_n\}$ 看成新积分变量，使原来被积的中间坐标变量

$$y_j = y(t_j) = \sum_{n=1}^{N-1} a_n \sin \frac{n\pi}{T} (t_j - t_a), \quad j = 1, \dots, N-1 \quad (4.116)$$

均换为对 a_n 的积分。由于要将积分路径分为 N 段，有 $N-1$ 个中间时间点，即在 (4.115) 式作傅里叶级数展开时仅有 $N-1$ 个独立系数 a_n ，因此这就将 $F(T)$ 中对 $N-1$ 个 y_j 的积分，转换为对 $N-1$ 个 a_n 的积分，相应的积分测度变换的雅可比行列式为

$$J_N = \det \left[\sin \frac{n\pi}{T} (t_j - t_a) \right], \quad k, j = 1, \dots, N-1 \quad (4.117)$$

式中 k, j 为矩阵元指标。此行列式的直接计算结果是繁琐的，但注意到 $\{y_j\}$ 与 $\{a_n\}$ 之间为线性变换，因此变换的雅可比行列式与 $\{a_n\}$ 无关，且不含动力学变量，仅影响归一化常数。

4.5 一维系统的路径积分形式

4.5.1 一维自由粒子路径积分形式

4.5.1.1 短时传播函数法

自由粒子是最简单的量子力学体系，其拉格朗日量为

$$L = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 \quad (4.118)$$

代入 (4.65) 式，得

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ \Delta t \rightarrow 0}} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t} \right)^{\frac{N}{2}} \int \prod_{j=1}^{N-1} dx_j \exp \left\{ \frac{i\Delta t}{\hbar} \sum_{j=0}^{N-1} \left[\frac{m}{2} \left(\frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta t} \right)^2 \right] \right\} \quad (4.119)$$

注意到高斯积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{i\alpha x^2} = \left(\frac{i\pi}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.120)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 e^{i\alpha[(x_2 - x_1)^2 + (x_1 - x_0)^2]} = \left(\frac{i\pi}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} e^{\frac{i\alpha}{2}(x_2 - x_0)^2} \quad (4.121)$$

由于高斯函数积分后仍是高斯函数，所以可以对一个个变量逐步进行积分。进而可证

$$\begin{aligned} & \int dx_1 dx_2 \cdots dx_{N-1} e^{i\alpha[(x_N - x_{N-1})^2 + \cdots + (x_2 - x_1)^2 + (x_1 - x_0)^2]} = \left(\frac{i\pi}{\alpha}\right)^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{\sqrt{N}} e^{\frac{i\alpha}{N}(x_N - x_0)^2} \\ & = \int \prod_{j=1}^{N-1} dx_j \exp \left\{ i\alpha \sum_{j=0}^{N-1} (x_{j+1} - x_j)^2 \right\} \end{aligned} \quad (4.122)$$

于是

$$\begin{aligned} & \int \prod_{j=1}^{N-1} dx_j \exp \left\{ \frac{i\Delta t}{\hbar} \sum_{j=0}^{N-1} \left[\frac{m}{2} \left(\frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta t} \right)^2 \right] \right\} = \int \prod_{j=1}^{N-1} dx_j \exp \left\{ i \frac{m}{2\hbar\Delta t} \sum_{j=0}^{N-1} [(x_{j+1} - x_j)^2] \right\} \\ & = \left(\frac{2\pi i\hbar\Delta t}{m} \right)^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{\sqrt{N}} \exp \left\{ \frac{im}{2\hbar\Delta t N} (x_b - x_a)^2 \right\} \end{aligned} \quad (4.123)$$

于是

$$\begin{aligned} K(x_b, t_b; x_a, t_a) &= \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ \Delta t \rightarrow 0}} \left(\frac{m}{2\pi i\hbar\Delta t} \right)^{\frac{N}{2}} \left(\frac{2\pi i\hbar\Delta t}{m} \right)^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{\sqrt{N}} \exp \left\{ \frac{im}{2\hbar\Delta t N} (x_b - x_a)^2 \right\} \\ &= \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ \Delta t \rightarrow 0}} \left(\frac{m}{2\pi i\hbar\Delta t N} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ \frac{im}{2\hbar\Delta t N} (x_b - x_a)^2 \right\} \\ &= \left[\frac{m}{2\pi i\hbar(t_b - t_a)} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \frac{m}{2} \frac{(x_b - x_a)^2}{t_b - t_a} \right\} \end{aligned} \quad (4.124)$$

其中 $\Delta t N = t_b - t_a$ 。可以看到需要取极限的因子 N 、 Δt 不见了。且积分结果仅依赖于边界的值。这是自由粒子传播函数的特性之一。

4.5.1.2 二次型经典作用量法

指数上因子实际上为经典作用量 $S_{cl} = S[x_{cl}(t)]$ ，即正是固定边界值 $a = (x_a, t_a)$ 、 $b = (x_b, t_b)$ 情况下，按经典轨道 $x_{cl}(t)$ 计算所得作用量，亦即哈密顿主函数 $S_{cl} = S(x_b, t_b; x_a, t_a)$ 。自由粒子即没有力的作用，经典情况下为匀速运动，运动轨迹为直线。将自由粒子拉格朗日量 L 代入拉格朗日方程，得

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) = \frac{d}{dt} m \dot{x} = m \ddot{x} = 0 \quad (4.125)$$

解为

$$x_{cl}(t) = c_1 t + c_2 \quad (4.126)$$

结合边界条件 $x(t_a) = x_a$ 、 $x(t_b) = x_b$ 或由 $a \rightarrow b$ 的直线轨迹，有

$$x_{cl}(t) = x_a + \frac{x_b - x_a}{t_b - t_a} (t - t_a) \quad (4.127)$$

于是速度为

$$\dot{x}_{cl} = \frac{x_b - x_a}{t_b - t_a} \quad (4.128)$$

所以自由粒子经典作用量

$$S[x_{cl}(t)] = \int_{t_a}^{t_b} dt \frac{1}{2} m \dot{x}_{cl}^2 = \frac{1}{2} m \left(\frac{x_b - x_a}{t_b - t_a} \right)^2 \cdot t \Big|_{t_a}^{t_b} = \frac{m}{2} \frac{(x_b - x_a)^2}{t_b - t_a} \quad (4.129)$$

于是

$$-\frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial x_a \partial x_b} = \frac{m}{t_b - t_a} \quad (4.130)$$

利用 (4.114) 式, 自由粒子费曼传播子为

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \left[\frac{m}{2\pi i \hbar (t_b - t_a)} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \frac{m}{2} \frac{(x_b - x_a)^2}{t_b - t_a} \right\} \quad (4.131)$$

4.5.1.3 时间演化算符法

对于自由粒子传播函数, 也可以用量子力学时间演化算符 $U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t}$ 的矩阵元直接得到

$$\begin{aligned} K(x_b, t_b; x_a, t_a) &= \langle x_b | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t_b - t_a)} | x_a \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle x_b | p \rangle \langle p | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t_b - t_a)} | x_a \rangle \\ &= \int dp \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp \left(\frac{i}{\hbar} p x_b \right) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} (t_b - t_a) \right] \langle p | x_a \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} (t_b - t_a) + \frac{i}{\hbar} p (x_b - x_a) \right] \end{aligned} \quad (4.132)$$

现在对 p 积分

$$\begin{aligned} K(x_b, t_b; x_a, t_a) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp \exp \left[-\frac{i}{2m\hbar} (t_b - t_a) \left(p^2 - 2mp \frac{x_b - x_a}{t_b - t_a} \right) \right] \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp \exp \left\{ -\frac{i}{2m\hbar} (t_b - t_a) \left[\left(p - m \frac{x_b - x_a}{t_b - t_a} \right)^2 - m^2 \left(\frac{x_b - x_a}{t_b - t_a} \right)^2 \right] \right\} \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \frac{m}{2} \frac{(x_b - x_a)^2}{t_b - t_a} \right\} \sqrt{\frac{2m\hbar\pi}{i(t_b - t_a)}} \\ &= \left[\frac{m}{2\pi i \hbar (t_b - t_a)} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \frac{m}{2} \frac{(x_b - x_a)^2}{t_b - t_a} \right\} \end{aligned} \quad (4.133)$$

4.5.1.4 本征态形式法

自由粒子的本征能量为

$$E_p = \frac{p^2}{2m} \quad (4.134)$$

本征态为 (自由粒子本征态就是动量算符的本征态)

$$\phi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp \left(\frac{i}{\hbar} p x \right) \quad (4.135)$$

代入 (4.80) 式 (需要注意的是, 自由粒子是连续谱, 求和变成积分), 有

$$\begin{aligned} K(x_b, t_b; x_a, t_a) &= \int dp \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} (t_b - t_a) \right] \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp \left(\frac{i}{\hbar} p x_b \right) \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp \left(-\frac{i}{\hbar} p x_a \right) \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} (t_b - t_a) + \frac{i}{\hbar} p (x_b - x_a) \right] \end{aligned} \quad (4.136)$$

与 (4.132) 式一致。

4.5.1.5 物理意义的讨论

自由粒子传播子随空间的变化 为了方便, 令 $a = (0, 0)$ 表示自由粒子在时间和空间的原点, 则到达另一点 $b = (x, t)$ 的概率幅是

$$K(x, t; 0, 0) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ \frac{i m x^2}{2 \hbar t} \right\} \quad (4.137)$$

如果选定一个时刻, 则概率幅随距离变化如图所示 (暂缺! 参见费曼原著)。只画出了 $K(x, t; 0, 0)$ 的实部, 虚部是相位差 $\pi/2$ 的类似波。因此, 波幅的绝对值的平方是常数。

我们看到, 离原点越远, 振荡变得越快。如果 x 很大, 以致发生了许多次振荡, 相邻节点之间的距离几乎是常数。也就是说, 概率幅的性质很像一个波长缓慢变化的正弦波。现在来求出这个波长 λ , x 改变一个波长 λ , 必然使概率幅相位增加 2π , 于是有

$$2\pi = \frac{m(x+\lambda)^2}{2\hbar t} - \frac{mx^2}{2\hbar t} = \frac{mx\lambda}{\hbar t} + \frac{m\lambda^2}{2\hbar t} \quad (4.138)$$

假设 t 时刻, 粒子已经跑的很远了, 即 $x \geq \lambda$, 则相对于 $x\lambda$, λ^2 可以忽略。于是得到

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{m(x/t)} \quad (4.139)$$

根据经典观点, 一个粒子在时间间隔 t 内由原点运动到 x , 其速度为 x/t , 而动量为 $p = mx/t$ 。这时, 概率幅以波长

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (4.140)$$

在空间中变化。这就是德布罗意所引起的物质波 (1.35) 式。

波长与动量的关系 (4.140) 式更一般的讨论如下。假定有某种大型仪器, 如磁分析仪, 它能把给定动量 p 的粒子引到给定点。每当仪器大到足以使经典物理提供一个好的近似时, 到达规定点的粒子概率幅便在空间迅速变化, 其波长为 h/p 。在这种情况下, 传播子近似为

$$K \sim \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S_{cl}(b, a) \right\} \quad (4.141)$$

即走的是经典路径。由于经典作用量 $S_{cl}(b, a)$ 是终点位置 x_b 的函数, 所以终点位置 x_b 的改变引起经典作用量的变化。如果此作用量 $S_{cl}(b, a)$ 比 $\hbar$ 大得多 (半经典近似), 则传播子 K 将随着 x_b 的改变而非常迅速地振荡。端点每单位位移的相位改变量是

$$k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial S_{cl}}{\partial x_b} \quad (4.142)$$

前面已经证明 $\frac{\partial S_{cl}}{\partial x_b}$ 是粒子到达点 x_b 时的经典动量。于是

$$p = \hbar k \quad (4.143)$$

其中 k 被称为波数, 表示波在单位距离相位的改变。因为波长是相位改变了 2π 的距离, 所以 $k = 2\pi/\lambda$ 。

自由粒子传播子随时间的变化 现在给出自由粒子传播子随时间的变化关系。固定距离, 传播子实部随时间变化如图所示 (缺图!), 频率和概率幅都随 t 改变。

假设 t 很大, 并且先不考虑概率幅随着 t 的变化。振动周期 T 定义为相位增加 2π 所需要的时间。于是, 有

$$2\pi = \frac{mx^2}{2\hbar t} - \frac{mx^2}{2\hbar(t+T)} = \frac{mx^2}{2\hbar t^2} \left(\frac{T}{1+T/t} \right) \quad (4.144)$$

引入角频率 $\omega = 2\pi/T$, 并假设 $t \geq T$, 则此式可写为

$$\omega \approx \frac{m}{2\hbar} \left(\frac{x}{t} \right)^2 \quad (4.145)$$

因为 $m(x/t)^2/2$ 是自由粒子的经典能量, 于是上式意味着

$$E = \hbar\omega \quad (4.146)$$

像动量与波长之间的关系一样，它也可以由更一般的论述得到。

参考 (4.141) 式，端点时间 t_b 的任何变化都会引起传播子的迅速振荡，得到的频率是（负号怎么来的？）

$$\omega = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial S_{cl}}{\partial t} \quad (4.147)$$

而量 $-\partial S_{cl}/\partial t$ 的经典解释就是能量 E （参考前面的证明）。于是

$$\omega = \frac{E}{\hbar} \quad (4.148)$$

这样，用下述规则便把动量和能量的概率推广到量子力学中了：

- 如果概率幅正比于 $\exp(ikx)$ ，则说粒子的动量为 $\hbar k$ 。
- 如果概率幅有确定的频率，随时间变化正比于 $\exp(-i\omega t)$ ，则说其能量是 $\hbar\omega$ 。

在经典极限，这个规则与能量和动量的定义一致。

4.5.2 一维无限深方势阱路径积分形式

与第六章非对称一维无限深方势阱对应。

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < L \\ \infty & x \leq 0, x \geq L \end{cases} \quad (4.149)$$

势阱中的粒子不受到势场的作用为自由粒子，因此我们可以通过一维自由粒子传播函数来构建一维无限深势阱中粒子的传播函数。唯一不同的是，粒子运动碰到阱壁，认为相当于做了一次反弹。偶数次反弹传播方向不变，奇数次反弹传播方向改变，需要添加个负号。对于阱中的粒子，由 $a = (x_a, t_a) \rightarrow b = (x_b, t_b)$ 有无穷多可能路径。路径积分的关键在于将所有可能路径找到，最基本的几种路径如图 (4.2) 所示，主要分为奇数碰撞和偶数碰撞两大类，其他路径均可依此表示出来。即

$$x'_b = x_m = \begin{cases} mL + x_b & \text{当 } m \text{ 为偶数} \\ mL + L - x_b & \text{当 } m \text{ 为奇数} \end{cases} \quad (4.150)$$

或

$$x'_b = x_n = \begin{cases} 2nL + x_b \\ 2nL - x_b \end{cases} \quad n \text{ 为任意整数} \quad (4.151)$$

于一维无限深势阱中粒子的传播函数为

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} (-1)^m K(x_m, t_b; x_a, t_a) \quad (4.152)$$

具体展开有多种思路。

思路一：直接利用自由粒子传播函数最终形式 (4.133) 式，为方便起见，令 $t_a = 0$ 、 $t_b = t$ ，则 $t_b - t_a = t$ ，有

$$\begin{aligned} & K(x_b, t; x_a, 0) \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar t}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ \frac{im(2nL + x_b - x_a)^2}{2\hbar t} \right\} - \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar t}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ \frac{im(2nL - x_b - x_a)^2}{2\hbar t} \right\} \end{aligned} \quad (4.153)$$

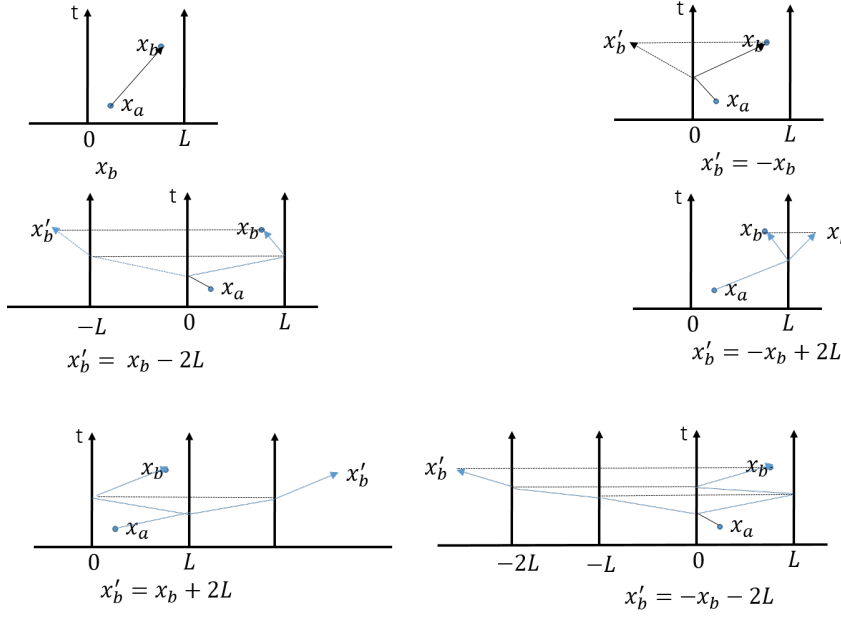


图 4.2: 势阱中粒子运动的可能路径。注意图中纵轴为时间轴。

利用雅可比 θ_3 函数，就可以完成推导。其定义为

$$\theta_3(z, T) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp \{i(\pi n^2 T + 2nz)\} \quad (4.154)$$

其中还用到了这个函数的一个重要性质

$$\theta_3(z, T) = \sqrt{\frac{i}{T}} \exp \left\{ \frac{z^2}{i\pi T} \theta_3 \left(\frac{z}{T}, -\frac{1}{T} \right) \right\} \quad (4.155)$$

整个构造过程比较复杂，这里不详述，可以参见：李文安、陈浩，一维无限深势阱中粒子运动的路径积分解法，大学物理，26 卷，1 期，2007 年。

思路二：利用自由粒子传播函数中间形式 (4.132) 式。

$$\begin{aligned} & K(x_b, t_b; x_a, t_a) \\ &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \left\{ \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} (t_b - t_a) + \frac{i}{\hbar} p(2nL + x_b - x_a) \right] - \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} (t_b - t_a) + \frac{i}{\hbar} p(2nL - x_b - x_a) \right] \right\} \\ &= \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} (t_b - t_a) \right] \exp \left(-\frac{i}{\hbar} p x_a \right) \left[\exp \left(\frac{i}{\hbar} p x_b \right) - \exp \left(-\frac{i}{\hbar} p x_b \right) \right] \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp \left(\frac{2inLp}{\hbar} \right) \end{aligned} \quad (4.156)$$

利用泊松求和公式

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp \{2\pi i n \mu\} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(\mu - n) \quad (4.157)$$

和欧拉公式

$$\sin x = \frac{1}{2i} (e^{ix} - e^{-ix}) \quad (4.158)$$

有

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = 2i \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} (t_b - t_a) \right] \exp \left(-\frac{i}{\hbar} p x_a \right) \sin \frac{p x_b}{\hbar} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta \left(\frac{Lp}{\pi\hbar} - n \right)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{2\pi i\hbar}{L} \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m}(t_b - t_a)\right] \exp\left(-\frac{i}{\hbar} px_a\right) \sin \frac{px_b}{\hbar} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta\left(p - n\frac{\pi\hbar}{L}\right) \\
&= \frac{i}{L} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}(t_b - t_a)\right] \exp\left(-i\frac{n\pi x_a}{L}\right) \sin \frac{n\pi x_b}{L}
\end{aligned} \quad (4.159)$$

由于 $n = 0$ 这一项为零，把正负项结合在一起，得

$$\begin{aligned}
K(x_b, t_b; x_a, t_a) &= \frac{i}{L} \sum_{n=1}^{+\infty} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}(t_b - t_a)\right] \left[\exp\left(-i\frac{n\pi x_a}{L}\right) - \exp\left(i\frac{n\pi x_a}{L}\right)\right] \sin \frac{n\pi x_b}{L} \\
&= \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{+\infty} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}(t_b - t_a)\right] \sin \frac{n\pi x_a}{L} \sin \frac{n\pi x_b}{L} \\
&= \sum_{n=1}^{+\infty} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}(t_b - t_a)\right] \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x_a}{L} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x_b}{L}
\end{aligned} \quad (4.160)$$

另一方面，可以把传播函数写成

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \langle x_b | \hat{U}(t_b - t_a) | x_a \rangle \quad (4.161)$$

其中 $\hat{U}(t)$ 是演化算符。设 $|n\rangle$ 是 $\hat{H}$ 的本征态，则在 K 中插入 $\hat{H}$ 本征态的完备集，有

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \sum_n \langle x_b | \hat{U}(t_b - t_a) | n \rangle \langle n | x_a \rangle = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t_b - t_a)} \psi_n(x_b) \psi_n^*(x_a) \quad (4.162)$$

对比 (4.160) 和 (4.162) 两式，能量本征值为

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} \quad (4.163)$$

本征函数为

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (4.164)$$

与薛定鄂方程结果一致。

4.5.3 一维谐振子路径积分形式

4.5.3.1 短时传播函数法

一维谐振子的拉氏量为

$$L = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (4.165)$$

利用 (4.63) 式，则体系的短时传播函数为

$$\begin{aligned}
K(x_{j+1}, x_j; \Delta t) &= \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar\Delta t}} \exp\left\{\frac{i\Delta t}{\hbar} \left[\frac{m}{2} \left(\frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta t}\right)^2 - \frac{1}{2} m \omega^2 x_j^2\right]\right\} \\
&= \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar\Delta t}} \exp\left\{\frac{i\Delta t}{\hbar} \frac{m}{2} \left[\frac{(x_{j+1} - x_j)^2}{\Delta t^2} - \omega^2 x_j^2\right]\right\} \\
&= \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar\Delta t}} \exp\left\{\frac{i\Delta t}{\hbar} \frac{m}{2} \left[\frac{(x_{j+1} - x_j)^2}{\Delta t^2} - \omega^2 \frac{1}{2} (x_{j+1}^2 + x_j^2)\right]\right\} \\
&= \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar\Delta t}} \exp\left\{\frac{i}{\hbar} [a_0(x_{j+1}^2 + x_j^2) - 2b_0 x_{j+1} x_j]\right\}
\end{aligned} \quad (4.166)$$

其中

$$a_0 = \frac{m}{2\Delta t} \left[1 - 2\left(\frac{\omega\Delta t}{2}\right)^2\right], \quad b_0 = \frac{m}{2\Delta t} \quad (4.167)$$

代入得费曼传播子

$$\begin{aligned}
 K(x_b, t_b; x_a, t_a) &= \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ \Delta t \rightarrow 0}} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t} \right)^{\frac{N}{2}} \left[\prod_{j=1}^{N-1} \int dx_j \right] \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \sum_{j=0}^{N-1} [a_0(x_{j+1}^2 + x_j^2) - 2b_0 x_{j+1} x_j] \right\} \\
 &= \lim_{N \rightarrow \infty} A_1 \left[\prod_{j=1}^{N-1} \int dx_j \right] \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \phi_1 \right\} \\
 &= \lim_{N \rightarrow \infty} A_2 \left[\prod_{j=2}^{N-1} \int dx_j \right] \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \phi_2 \right\} \\
 &= \lim_{N \rightarrow \infty} A_k \left[\prod_{j=k}^{N-1} \int dx_j \right] \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \phi_k \right\} \\
 &= \lim_{N \rightarrow \infty} A_N \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \phi_N \right\}
 \end{aligned} \tag{4.168}$$

..... 暂略!!!

4.5.3.2 二次型经典作用量法

一维谐振子的经典作用量 一维谐振子的拉氏量为

$$L = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \tag{4.169}$$

代入欧拉—拉格朗日方程，有

$$\frac{\partial L}{\partial x} = -m\omega^2 x \tag{4.170}$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) = \frac{d}{dt} (m\dot{x}) = m\ddot{x} \tag{4.171}$$

即

$$\ddot{x} + \omega^2 x = 0 \tag{4.172}$$

对于任意常数 c , $\sin(\omega t + c)$ 都是上式的解。考虑到边界条件，使用如下格式的通解

$$x_{cl}(t) = c_1 \sin \omega(t - t_a) + c_2 \sin \omega(t - t_b) \tag{4.173}$$

该通解在边界点时只有一个常数，根据边界条件 $x(t_a) = x_a$ 、 $x(t_b) = x_b$ ，可以方便的确定两个常数

$$c_1 = \frac{x_b}{\sin \omega(t_b - t_a)} \quad c_2 = \frac{x_a}{\sin \omega(t_a - t_b)} \tag{4.174}$$

于是

$$x_{cl}(t) = \frac{x_b \sin \omega(t - t_a) + x_a \sin \omega(t_b - t)}{\sin \omega(t_b - t_a)} \tag{4.175}$$

$$\dot{x}_{cl}(t) = \frac{x_b \omega \cos \omega(t - t_a) - x_a \omega \cos \omega(t_b - t)}{\sin \omega(t_b - t_a)} \tag{4.176}$$

为了简化积分，可以先使用分部积分

$$\begin{aligned}
 S_{cl} &= \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}_{cl}, x_{cl}, t) dt = \frac{m}{2} \int_{t_a}^{t_b} (\dot{x}_{cl}^2 - \omega^2 x_{cl}^2) dt \\
 &= \frac{m}{2} \int_{t_a}^{t_b} \dot{x}_{cl} dx_{cl} - \frac{m}{2} \int_{t_a}^{t_b} \omega^2 x_{cl}^2 dt
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{m}{2} \dot{x}_{cl} x_{cl} \Big|_{t_a}^{t_b} - \frac{m}{2} \int_{t_a}^{t_b} x_{cl} \ddot{x}_{cl} dt - \frac{m}{2} \int_{t_a}^{t_b} \omega^2 x_{cl}^2 dt \\
&= \frac{m}{2} \dot{x}_{cl} x_{cl} \Big|_{t_a}^{t_b} - \frac{m}{2} \int_{t_a}^{t_b} x_{cl} (\ddot{x}_{cl} + \omega^2 x_{cl}) dt
\end{aligned} \tag{4.177}$$

由 (4.172) 式, 有

$$\begin{aligned}
S_{cl} &= \frac{m}{2} \dot{x}_{cl} x_{cl} \Big|_{t_a}^{t_b} = \frac{m}{2} \dot{x}_{cl}(t_b) x_{cl}(t_b) - \frac{m}{2} \dot{x}_{cl}(t_a) x_{cl}(t_a) \\
&= \frac{m}{2} \frac{x_b \omega \cos \omega(t_b - t_a) - x_a \omega}{\sin \omega(t_b - t_a)} \cdot x_b - \frac{m}{2} \frac{x_b \omega - x_a \omega \cos \omega(t_b - t_a)}{\sin \omega(t_b - t_a)} \cdot x_a \\
&= \frac{m\omega}{2 \sin \omega(t_b - t_a)} [(x_a^2 + x_b^2) \cos \omega(t_b - t_a) - 2x_a x_b]
\end{aligned} \tag{4.178}$$

系数 $F(T)$ 的傅里叶级数求法 系数 $F(T)$ 中的 $y(t)$ 是从 $x(t)$ 中分离出来的, 也可以用本身, 故 $F(T)$ 可以直接写为

$$F(T) = \int_0^T \left\{ \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^T \frac{m}{2} (\dot{y}^2 - \omega^2 y^2) dt \right] \right\} \mathcal{D}y(t) \tag{4.179}$$

将被积的坐标变量作傅里叶级数展开

$$y(t) = \sum_{n=1}^{N-1} a_n \sin \frac{n\pi}{T} t \tag{4.180}$$

这样在任何特定时刻 t , 可以把路径由 y 的函数转变为系数 a_n 的函数。这是一个线性变换, 其变换行列式 J 是个常数, 与 ω 、 m 、 $\hbar$ 无关。可以直接求 J 的值, 但是这里避开对 J 求值, 把所有与 ω 无关的因子 (包括 J) 都归并成一个常数因子。因为 $\omega = 0$ 时, $F(T)$ 就是自由粒子的传播子系数。这个常数因子, 可以借助自由粒子传播子系数 $F(T) = \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar T}}$ 恢复。于是势能项为

$$\begin{aligned}
\frac{m\omega^2}{2} \int_0^T y^2 dt &= \frac{m\omega^2}{2} \sum_{n=1}^{N-1} \sum_{m=1}^{N-1} a_n a_m \int_0^T \sin \frac{n\pi t}{T} \sin \frac{m\pi t}{T} dt \\
&= \frac{m\omega^2}{2} \frac{T}{2} \sum_{n=1}^{N-1} a_n^2
\end{aligned} \tag{4.181}$$

动能项为

$$\begin{aligned}
\frac{m}{2} \int_0^T \dot{y}^2 dt &= \frac{m}{2} \sum_{n=1}^{N-1} \sum_{m=1}^{N-1} \frac{n\pi}{T} \frac{m\pi}{T} a_n a_m \int_0^T \cos \frac{n\pi t}{T} \cos \frac{m\pi t}{T} dt \\
&= \frac{m}{2} \frac{T}{2} \sum_{n=1}^{N-1} \left(\frac{n\pi}{T} \right)^2 a_n^2
\end{aligned} \tag{4.182}$$

其中用到积分公式

$$\frac{2}{L} \int_0^L dx \sin \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{m\pi x}{L} = \delta_{nm}, \quad n, m \in \mathbb{N} \tag{4.183}$$

$$\frac{2}{L} \int_0^L dx \cos \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{m\pi x}{L} = \delta_{nm}, \quad n, m \in \mathbb{N} \tag{4.184}$$

代入 (4.179) 式, 由对 $y(t)$ 的积分变成对 a_n 的积分, 有

$$F(T) = J \frac{1}{A} \int \frac{da_1}{A} \cdots \frac{da_{N-1}}{A} \exp \left\{ \frac{im}{2\hbar} \frac{T}{2} \sum_{n=1}^{N-1} \left(\frac{n^2 \pi^2}{T^2} - \omega^2 \right) a_n^2 \right\} \tag{4.185}$$

系数 A 暂时参见费曼《量子力学与路径积分》2-21 式。对单个系数 a_n 积分，有

$$\int \exp \left\{ \frac{im}{2\hbar} T \sum_{n=1}^{N-1} \left(\frac{n^2 \pi^2}{T^2} - \omega^2 \right) a_n^2 \right\} \frac{da_n}{A} = \left(\frac{2}{\Delta t T} \right)^{1/2} \left(\frac{n^2 \pi^2}{T^2} - \omega^2 \right)^{-1/2} \quad (4.186)$$

因此， $F(T)$ 正比于

$$\prod_{n=1}^N \left(\frac{n^2 \pi^2}{T^2} - \omega^2 \right)^{-1/2} = \prod_{n=1}^N \left(\frac{n^2 \pi^2}{T^2} \right)^{-1/2} \prod_{n=1}^N \left(1 - \frac{\omega^2 T^2}{n^2 \pi^2} \right)^{-1/2} \quad (4.187)$$

第一个乘积与 ω 无关，把它与变换系数行列式以及其他因子归并成一个常数。第二个因子当 $N \rightarrow \infty$ 时，利用无穷积分公式¹

$$\prod_{k=1}^{\infty} \left[1 - \left(\frac{z}{k\pi} \right)^2 \right] = \frac{\sin z}{z} \quad (4.188)$$

有

$$\prod_{n=1}^{\infty} \left(1 - \frac{\omega^2 T^2}{n^2 \pi^2} \right)^{-1/2} = \left(\frac{\sin \omega T}{\omega T} \right)^{-1/2} \quad (4.189)$$

于是

$$F(T) = C \left(\frac{\sin \omega T}{\omega T} \right)^{-1/2} \quad (4.190)$$

当 $\omega = 0$ 时， $F(T)$ 为自由粒子传播子系数，即

$$C = F_0(T) = \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar T}} \quad (4.191)$$

于是，一维谐振子传播子系数为

$$F(T) = \left(\frac{m\omega}{2\pi i \hbar \sin \omega T} \right)^{1/2} \quad (4.192)$$

有时需要计算积分测度变换的雅可比行列式 J ，暂略!!! 参见《路径积分与量子物理导引：现代高等量子力学初步》，同样还矩阵解法，同样参考上书。

系数 $F(T)$ 的一般形式求法 对于二次型拉氏量体系，根据传播子系数一般形式求得很方便。由一维谐振子经典作用量 (4.178) 式，有

$$-\frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial x_a \partial x_b} = \frac{m\omega}{\sin \omega(t_b - t_a)} \quad (4.193)$$

由 (4.114) 式，有

$$F(T) = \sqrt{\frac{1}{2\pi i \hbar} \cdot \left(-\frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial x_a \partial x_b} \right)} = \left(\frac{m\omega}{2\pi i \hbar \sin \omega T} \right)^{1/2} \quad (4.194)$$

最终一维谐振子传播子为

$$K(x_b, T, x_a, 0) = \left(\frac{m\omega}{2\pi i \hbar \sin \omega T} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{im\omega}{2\hbar \sin \omega T} [(x_a^2 + x_b^2) \cos \omega T - 2x_a x_b] \right\} \quad (4.195)$$

其中 $T = t_b - t_a$ 。需要注意的是，这个表达式大小是对的，但是，其相位是分岔的（即 $\sqrt{i}$ 的分支）。正确表达式，参见 N. S. Thorber & E. F. Taylor, Propagator for the simple harmonic oscillator, American Journal of Physics 66 (1988) 1022-1024

$$e^{-i\theta} \left(\frac{m\omega}{2\pi i \hbar |\sin \omega T|} \right)^{1/2} \quad (4.196)$$

¹王竹溪，郭敦仁，特殊函数概论

其中 $\theta = \frac{\pi}{4}[1 + 2\text{trunc}(\omega T/\pi)]$, $\text{trunc}(x)$ 表示小于或等于 x 的最大整数。

4.5.3.3 从传播子导出波函数

将传播子展开为时间的指数函数乘以能量本征函数的积, 即

$$K(x_b, t; x_a, 0) = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(x_b) \psi_n^*(x_a) \quad (4.197)$$

令 $\tau = e^{-i\omega t}$, 有

$$2i \sin \omega t = e^{i\omega t} (1 - e^{-2i\omega t}) = \frac{1}{\tau} (1 - \tau^2) \quad (4.198)$$

$$2 \cos \omega t = e^{i\omega t} (1 + e^{-2i\omega t}) = \frac{1}{\tau} (1 + \tau^2) \quad (4.199)$$

于是

$$\begin{aligned} K(x, t; y, 0) &= \left(\frac{m\omega}{2\pi i \hbar \sin \omega t} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ \frac{im\omega}{2\hbar \sin \omega t} [(x^2 + y^2) \cos \omega t - 2xy] \right\} \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{\frac{1}{2}} [\tau^{-1} (1 - \tau^2)]^{-\frac{1}{2}} \exp \left\{ -\frac{m\omega}{\hbar} \frac{\tau}{1 - \tau^2} \left[(x^2 + y^2) \frac{1 + \tau^2}{2\tau} - 2xy \right] \right\} \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{\frac{1}{2}} \tau^{\frac{1}{2}} (1 - \tau^2)^{-\frac{1}{2}} \exp \left\{ \frac{m\omega}{\hbar} \frac{1}{1 - \tau^2} \left[-(x^2 + y^2) \frac{1 + \tau^2}{2} + 2xy\tau \right] \right\} \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{\frac{1}{2}} \tau^{\frac{1}{2}} (1 - \tau^2)^{-\frac{1}{2}} \exp \left\{ \frac{m\omega}{\hbar} \frac{1}{1 - \tau^2} \left[-(x^2 + y^2) \left(\frac{1 - \tau^2}{2} + \tau^2 \right) + 2xy\tau \right] \right\} \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} (x^2 + y^2)} \tau^{\frac{1}{2}} (1 - \tau^2)^{-\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{m\omega}{\hbar} \frac{-(x^2 + y^2)\tau^2 + 2xy\tau}{1 - \tau^2} \right] \end{aligned} \quad (4.200)$$

将所得结果与厄米多项式双线性母函数公式 (Mehler 公式)²对比

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n! 2^n} H_n(x) H_n(y) = (1 - t^2)^{-\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{-(x^2 + y^2)t^2 + 2xyt}{1 - t^2} \right] \quad (4.201)$$

其中 $H_n(x)$ 是厄米多项式, 得到

$$K(x, t; y, 0) = \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} (x^2 + y^2)} \tau^{\frac{1}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\tau^n}{n! 2^n} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} y \right) \quad (4.202)$$

将 $\tau = e^{-i\omega t}$, 并移项, 有

$$\begin{aligned} K(x, t; y, 0) &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega t} \left(\frac{1}{n! 2^n} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right) H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \\ &\quad \times \left(\frac{1}{n! 2^n} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left(-\frac{m\omega}{2\hbar} y^2 \right) H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} y \right) \end{aligned} \quad (4.203)$$

令 $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$, 并将 (4.203) 式与 (4.197) 式比较得到, 一维谐振子波函数为

$$\psi_n(x) = \left(\frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}} \right)^{1/2} H_n(\alpha x) \exp \left(-\frac{1}{2} \alpha^2 x^2 \right) \quad (4.204)$$

相应的能量本征值为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.205)$$

这些结果与量子力学中其他方法所得结果相同。

²王竹溪, 郭敦仁, 特殊函数概论

4.5.3.4 谐振子组成系统的密度矩阵

参考 (4.249) 和 (4.250) 两式, 对谐振子传播子 (4.195) 式做如下替换

$$x_b \rightarrow x', \quad x_a \rightarrow x, \quad T = -i\beta\hbar \quad (4.206)$$

即得到由谐振子组成系统的密度矩阵的路径积分形式

$$\rho(x', x) = \left(\frac{m\omega}{2\pi i\hbar \sin(-i\beta\hbar\omega)} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{im\omega}{2\hbar \sin(-i\beta\hbar\omega)} [(x'^2 + x^2) \cos(-i\beta\hbar\omega) - 2x'x] \right\} \quad (4.207)$$

由双曲函数

$$\sinh x = -i \sin(ix), \quad \cosh x = \cos(ix) \quad (4.208)$$

有

$$\rho(x', x) = \left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar \sinh \beta\hbar\omega} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{m\omega}{2\hbar \sinh \beta\hbar\omega} [(x'^2 + x^2) \cos \beta\hbar\omega - 2x'x] \right\} \quad (4.209)$$

现在求系统的自由能, $F = -kT \ln Z$ (4.241) 式。由 (4.247) 式, 有

$$\begin{aligned} Z &= \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar \sinh \beta\hbar\omega} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{m\omega}{2\hbar \sinh \beta\hbar\omega} [2x^2 \cos \beta\hbar\omega - 2x^2] \right\} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar \sinh \beta\hbar\omega} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{m\omega(\cosh \beta\hbar\omega - 1)}{\hbar \sinh \beta\hbar\omega} x^2 \right\} dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2(\cosh \beta\hbar\omega - 1)}} \end{aligned} \quad (4.210)$$

其中用到积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (4.211)$$

利用倍角公式

$$\cosh 2x = 2 \sinh^2 x + 1 \quad (4.212)$$

有

$$Z = \frac{1}{2 \sinh(\beta\hbar\omega/2)} \quad (4.213)$$

于是系统自由能为

$$F = -kT \ln Z = kT \ln[2 \sinh(\hbar\omega/2kT)] \quad (4.214)$$

另一方面, 可以利用配分函数定义 (4.238) 式和谐振子的能量本征值 (4.205) 式直接求得。

$$\begin{aligned} Z &= \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ -\left(\frac{1}{2} + n \right) \hbar\omega\beta \right\} \\ &= \exp \left(-\frac{1}{2} \hbar\omega\beta \right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\hbar\omega\beta) \\ &= \frac{\exp(-\frac{1}{2} \hbar\omega\beta)}{1 - \exp(-\hbar\omega\beta)} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega\beta/2) - \exp(-\hbar\omega\beta/2)} \end{aligned} \quad (4.215)$$

而

$$\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad (4.216)$$

于是得到配分函数结果与前面结果一致。

4.5.4 一维受迫谐振子路径积分形式

重要性：在许多高深问题中非常重要。它在量子电动力学中有许多特殊的应用，因此电磁场可以表示为一组受迫谐振子。

设一维谐振子受到外力 $f(t)$ 的驱动，其拉格朗日量为³

$$L = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + f(t)x \quad (4.217)$$

代入欧拉—拉格朗日方程 (4.14) 式，有

$$\frac{\partial L}{\partial x} = -m\omega^2x + f(t) \quad (4.218)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) = \frac{d}{dt} (m\dot{x}) = m\ddot{x} \quad (4.219)$$

即

$$m\ddot{x} + m\omega^2x = f(t) \quad (4.220)$$

为了简化记号，令 $m = \omega = 1$ ，有

$$\ddot{x} + x = f(t) \quad (4.221)$$

这是非齐次二阶线性常微分方程。这种方程的通解是对应的齐次方程的通解加上原方程的一个特解。因此，可以表示为

$$x(t) = x_c(t) + y(t) \quad (4.222)$$

其中 $x_c(t)$ 正是对应的齐次解，已经由 (4.175) 式给出。且 $x_c(t_a) = x_a$ ， $x_c(t_b) = x_b$ ， $y(t_a) = y(t_b) = 0$ ，也就是说，边界条件由 $x_c(t)$ 来拟合。代入 L ，有

$$\begin{aligned} L &= \frac{1}{2}(\dot{x}_c + \dot{y})^2 - \frac{1}{2}(x_c + y)^2 + f(t)(x_c + y) \\ &= \left(\frac{1}{2}\dot{x}_c^2 - \frac{1}{2}x_c^2 \right) + f(t)x_c + \left(\frac{1}{2}\dot{y}^2 - \frac{1}{2}y^2 + f(t)y \right) + (\dot{x}_c\dot{y} - x_cy) \end{aligned} \quad (4.223)$$

现在求经典作用量 $S_{cl} = \int L dt$ 。先逐一分析各项。

(1) 首先第四项可以用分部积分

$$\begin{aligned} \int_{t_a}^{t_b} (\dot{x}_c\dot{y} - x_cy) dt &= \dot{x}_cy \Big|_{t_a}^{t_b} - \int_{t_a}^{t_b} (\ddot{x}_c + x_c)y dt \\ &= \dot{x}_c(t_b)y(t_b) - \dot{x}_c(t_a)y(t_a) = 0 \end{aligned} \quad (4.224)$$

其中考虑到 $\ddot{x}_c + x_c = 0$ 和 $y(t)$ 的边界条件。因此这一项为 0。

(2) 再看第一项，实际上它是自由谐振子的作用量，记为 S_c ，其表达式已经由 (4.178) 给出

$$S_c = \frac{1}{2\sin T} [(x_a^2 + x_b^2) \cos T - 2x_ax_b] \quad (4.225)$$

于是

$$S_{cl} = S_c + \int_{t_a}^{t_b} f(t)x_c dt + \int_{t_a}^{t_b} \left(\frac{1}{2}\dot{y}^2 - \frac{1}{2}y^2 + f(t)y \right) dt \quad (4.226)$$

(3) 由于 $x_c(t)$ 已经由 (4.175) 给出

$$x_c(t) = \frac{1}{\sin T} [x_b \sin(t - t_a) + x_a \sin(t_b - t)] \quad (4.227)$$

因此，第二项也是已知的，唯一未知的是第三项。

³参考：苏剑林，《<量子力学与路径积分>习题解答》

(4) 第三项还可以分部积分化简为

$$\begin{aligned}\int_{t_a}^{t_b} \left(\frac{1}{2} \dot{y}^2 - \frac{1}{2} y^2 + f(t)y \right) dt &= \frac{1}{2} y \dot{y} \Big|_{t_a}^{t_b} - \frac{1}{2} \int_{t_a}^{t_b} [\dot{y} + y - f(t)] y dt + \frac{1}{2} \int_{t_a}^{t_b} f(t) y dt \\ &= \frac{1}{2} \int_{t_a}^{t_b} f(t) y dt\end{aligned}\quad (4.228)$$

于是经典作用量进一步简化为

$$S_{cl} = S_c + \int_{t_a}^{t_b} f(t) x_c dt + \frac{1}{2} \int_{t_a}^{t_b} f(t) y dt \quad (4.229)$$

求出第三项需要知道 $\ddot{x} + x = f(t)$ 的一个特解 $y(t)$, 满足 $y(t_a) = y(t_b) = 0$ 。为了求解它, 我们利用格林函数的技巧⁴。

首先求解下述方程

$$\ddot{G}(t, s) + G(t, s) = \delta(t - s), \quad G(t_a, s) = G(t_b, s) = 0 \quad (4.230)$$

其中 $\delta(t)$ 是狄拉克 δ 函数。求出之后, 可以代入地证明

$$y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t, s) f(s) ds \quad (4.231)$$

就是所求的 $y(t)$, 并且满足所要求的边界条件。而且一般来说, 对于非齐次的线性方程, 一般会存在一个格林函数 $G(t, s)$, 使得非齐次的方程解能够表示成 $\int G(t, s) f(s) ds$ 。求出 $G(t, s)$ 后, 作用量表示为

$$S_{cl} = S_c + \int_{t_a}^{t_b} f(t) x_c dt + \frac{1}{2} \int_{t_a}^{t_b} f(t) \int_{-\infty}^{\infty} G(t, s) f(s) ds dt \quad (4.232)$$

需要注意的是, 我们研究的是粒子在时间区间 $[t_a, t_b]$ 内的运动, 换言之, $f(t)$ 在 $t > t_b$ 或 $t < t_a$ 时是怎样的, 根本不会影响到我们研究的问题。因此, 上述积分中, 虽然包含了 $\int_{-\infty}^{\infty}$, 而真正对结果会有影响的仅是 $\int_{t_a}^{t_b}$ 部分

$$S_{cl} = S_c + \int_{t_a}^{t_b} f(t) x_c dt + \frac{1}{2} \int_{t_a}^{t_b} f(t) \int_{t_a}^{t_b} G(t, s) f(s) ds dt \quad (4.233)$$

现在问题就只剩下求 $G(t, s)$, 它已经被很多数学物理教程所求出,

$$G(t, s) = \begin{cases} \frac{\sin(t - t_b) \sin(s - t_a)}{\sin T}, & t > s \\ \frac{\sin(s - t_b) \sin(t - t_a)}{\sin T}, & t < s \end{cases} \quad (4.234)$$

积分号是 $\int_{t_a}^{t_b} \int_{t_a}^{t_b}$, 也就是说积分区域是由 $t = t_a$ 、 $t = t_b$ 、 $s = t_a$ 、 $s = t_b$ 围成的方形区域, 由于 $G(t, s)$ 的分段特点, 可以把它以对角线分成两块, 分别对应于 $t > s$ 和 $t < s$, 分别积分。整理积分的结果是

$$\frac{1}{2} \int_{t_a}^{t_b} \int_{t_a}^{t_b} f(t) G(t, s) f(s) ds dt = \frac{1}{\sin T} \int_{t_a}^{t_b} \int_{t_a}^t f(t) \sin(t - t_b) \sin(s - t_a) f(s) ds dt \quad (4.235)$$

至此, 各个未知的量已经求出, 最后综合以上各个步骤, 并且恢复 m, ω , 有

$$\begin{aligned}S_{cl} &= \frac{m\omega}{2 \sin \omega T} \left[(x_b^2 + x_a^2) \cos \omega T - 2x_b x_a \right. \\ &\quad \left. + \frac{2x_b}{m\omega} \int_{t_a}^{t_b} f(t) \sin \omega(t - t_a) dt + \frac{2x_a}{m\omega} \int_{t_a}^{t_b} f(t) \sin \omega(t_b - t) dt \right]\end{aligned}$$

⁴顾樵, 数学物理方法

$$-\frac{2}{m^2\omega^2} \int_{t_a}^{t_b} \int_{t_a}^t f(t)f(s) \sin \omega(t_b - t) \sin \omega(s - t_a) ds dt \quad (4.236)$$

4.6 密度矩阵的路径积分形式

4.6.1 密度矩阵的引入

处于热力学平衡态的量子力学系统可以存在于各种不同的能级。量子统计力学的结果表明，系统处于能量为 E 的状态的概率正比于 $\exp(-E/kT)$ ，其中 kT 是以自然能量为单位度量的温度。这里既不推导也不讨论这个指数分布定律。需要强调的是，能量 E 是整个系统的能量。如果某能级是简并的，则在此特殊能级上的每一个状态有相同的概率。这意味着，系统具有此特殊能量值的总概率要增大一个因子，这个因子就是此简并能级中的状态数。

这里给出的指数定律还不是真正的概率分布，因为它尚未归一化。归一化因子可以写成 $1/Z$ ， Z 被称为**配分函数**。于是，系统处于能量 E_n 的状态（假设它不简并）的概率是

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \quad (4.237)$$

其中 $\beta = 1/kT$ 。这意味着

$$\sum_n p_n = 1 \quad \Rightarrow \quad Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (4.238)$$

另一方面，一个等价的归一化过程是定义一个能量 F ，使得

$$p_n = e^{-\beta(E_n - F)} \quad (4.239)$$

F 被称为体系的自由能。当然，其值与温度 T 有关，尽管各个能级 E_n 与 T 无关。于是，

$$Z = e^{-\beta F} \quad (4.240)$$

$$F = -kT \ln Z \quad (4.241)$$

系统处于热平衡的各种物理性质可以由配分函数推导出来。参见费曼书。

用 $\hat{A}$ 代表体系某物理性质的力学量算符，它在第 n 个状态中的平均值是

$$A_n = \int \phi_n^* \hat{A} \phi_n d\Gamma \quad (4.242)$$

其中 Γ 表示对系统全空间积分。以一维系统为例，则力学量 $\hat{A}$ 在整个系统的统计平均值（期望值）为

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n p_n A_n = \frac{1}{Z} \sum_n A_n e^{-\beta E_n} = \frac{1}{Z} \sum_n \int \phi_n^*(x) \hat{A} \phi_n(x) dx e^{-\beta E_n} \quad (4.243)$$

特别的，如果系统处于本征态 $\phi_n(x)$ 描述的单态（纯态）中，那么发现它处于 x 的概率是这个本征态的模方 $\phi_n^*(x)\phi_n(x)$ （在态 ϕ_n 中发现物理量 x 的概率）。这样，发现体系所有可能状态处于 x 的概率是

$$P(x) = \frac{1}{Z} \sum_n \phi_n^*(x) \phi_n(x) e^{-\beta E_n} \quad (4.244)$$

简单来说，系统处于各个本征态 ϕ_n 服从玻耳兹曼分布由 p_n 描述（换句话说， p_n 描述系统处于第 n 个本征态 ϕ_n 的概率），而系统在第 n 个本征态中处于（得到）力学量 x 的概率又由 $\phi_n^*(x)\phi_n(x)$ 描述。于是整个系统处于（得到）力学量 x 的概率为上式。这里有两层概率，一层是物理量处于

本征态的概率，另一层是系统处于该本征态的概率。显然，如果知道了函数

$$\rho(x', x) = \sum_n \phi_n(x') \phi_n^*(x) e^{-\beta E_n} = \langle x' | e^{-\beta \hat{H}} | x \rangle \quad (4.245)$$

则所有像 (4.243) 式那样的期望值都能得到。出现在 (4.243) 式中的函数 $\hat{A}$ 是一个算符，它只作用于表达式中的 $\phi_n(x)$ ，而不作用于 $\phi_n^*(x)$ ，所以知道 (4.245) 式中函数就足够了。使用量 $\rho(x', x)$ 时，可以设想 $\hat{A}$ 只作用于 x' 之后，在 $\hat{A}\rho(x', x)$ 中令 x' 等于 x ，最后再遍及所有 x 积分。这个过程称为找出 $\hat{A}\rho$ 的迹。由 $\rho(x', x)$ 的定义，有

$$P(x) = \frac{1}{Z} \rho(x, x) \quad (4.246)$$

又因概率 $P(x)$ 是归一化的，所以它遍及 x 的积分为 1，即

$$Z = \int \rho(x, x) dx \equiv \text{tr}\{\rho\} \quad (4.247)$$

其中 tr 是“迹 (trace)”这个词的缩写。 $\rho(x', x)$ 被称为**密度矩阵**。更确切地说是，对应于温度 T 的统计密度矩阵。这时 (4.243) 式可表示为

$$\langle A \rangle = \frac{\text{tr}\{\hat{A}\rho\}}{\text{tr}\{\rho\}} \quad (4.248)$$

“密度矩阵”这个词也广泛应用于无论是否处于热平衡的一般系统，并且通常用 $\rho(x', x)$ 的归一化形式。

4.6.2 思路一

密度矩阵表达式 (4.245) 式与传播子 (4.80) 式极其相似。如

$$\rho(x', x) = \sum_n \phi_n(x') \phi_n^*(x) e^{-\beta E_n} \quad (4.249)$$

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \sum_n \phi_n(x_b) \phi_n^*(x_a) e^{-(i/\hbar) E_n (t_b - t_a)} \quad (4.250)$$

传播子表达式成立的条件是，系统哈密顿量是不随时间变化的常量，并且 $t_b > t_a$ ，然和这个条件已经隐含在统计力学中了。因为只有哈密顿量不随时间变化，系统才能达到平衡。以上两式形式上的不同在于指数上的变量。如果传播子表达式中的时间差 $t_b - t_a$ 换成 $-i\beta\hbar$ ，那么密度矩阵的表达式在形式上与传播子的表达式一样，相应的传播子具有负虚时间间隔。

我们可以从另一观点来进一步阐述这两个表达式之间的类似性。先把密度矩阵写得看起来更像传播子一点，即把 $\rho(x_b, x_a)$ 写为 $k(x_b, u_b; x_a, u_a)$ ，即

$$k(x_b, u_b; x_a, u_a) = \sum_n \phi_n(x_b) \phi_n^*(x_a) e^{-[(u_b - u_a)/\hbar] E_n} \quad (4.251)$$

当 $x_b = x'$ ， $x_a = x$ ， $u_b = \hbar\beta$ ， $u_a = 0$ 时，上式就变得与传播子 (4.250) 式完全一致了。

..... 暂略！参看费曼书。

4.6.3 思路二

..... 侯伯元的书。

4.7 影响泛函

系统与热库的哈密顿量为

$$H \equiv H_S + H_B + H_{SB} \quad (4.252)$$

$$\chi(t) = e^{-i/\hbar H t} \chi(0) e^{i/\hbar H t} \quad (4.253)$$

设系统的自由度为 q ，热库的自由度为 x ，则 $\chi(t)$ 在坐标表象下为

$$\langle x, q | \chi(t) | q', x' \rangle = \int dq_0 dq'_0 dx_0 dx'_0 \cdot \langle x, q | e^{-i/\hbar H t} | q_0, x_0 \rangle \cdot \langle x_0, q_0 | \chi(0) | q'_0, x'_0 \rangle \cdot \langle x'_0, q'_0 | e^{i/\hbar H t} | q', x' \rangle \quad (4.254)$$

现在对热库的自由度取迹得到我们所关心的系统约化密度矩阵，即

$$\rho(t) \equiv \text{Tr}_B \chi(t) \quad (4.255)$$

于是

$$\langle q | \rho(t) | q' \rangle = \int dq_0 dq'_0 dx_0 dx'_0 \underline{dx} \cdot \langle x, q | e^{-i/\hbar H t} | q_0, x_0 \rangle \cdot \langle x_0, q_0 | \chi(0) | q'_0, x'_0 \rangle \cdot \langle x'_0, q'_0 | e^{i/\hbar H t} | q', \underline{x} \rangle \quad (4.256)$$

考虑到总的哈密顿量由三部分构成，同样对应着三部分经典作用量

$$S_{total} \equiv S_S[q] + S_B[x] + S_{SB}[xq] \quad (4.257)$$

以下为了简便，将经典作用量下标略去，由它的变量确定不同的作用量。于是约化密度矩阵元的路径积分形式为

$$\begin{aligned} \langle q | \rho(t) | q' \rangle &= \int dq_0 dq'_0 dx_0 dx'_0 \underline{dx} \int_{q_0}^q \mathcal{D}q \int_{x_0}^x \mathcal{D}x \int_{q'_0}^{q'} \mathcal{D}^* q' \int_{x'_0}^{x'} \mathcal{D}^* x' \\ &\quad \times \exp[i(S[q] + S[x] + S[xq]) - i(S[q'] + S[x'] + S[x'q'])] \times \langle x_0 q_0 | \chi(0) | q'_0, x'_0 \rangle \\ &= \int dq_0 dq'_0 \int_{q_0}^q \mathcal{D}q \int_{q'_0}^{q'} \mathcal{D}^* q' \exp[i(S[q] - S[q'])] \\ &\quad \times \int dx_0 dx'_0 \underline{dx} \int_{x_0}^x \mathcal{D}x \int_{x'_0}^{x'} \mathcal{D}^* x' \exp[i(S[x] + S[xq]) - i(S[x'] + S[x'q'])] \\ &\quad \times \langle x_0, q_0 | \chi(0) | q'_0, x'_0 \rangle \end{aligned} \quad (4.258)$$

假设 $t = 0$ 初始时刻，系统与热库是可以分离的⁵，即

$$\chi(0) = \rho(0) \otimes \rho_B \quad (4.259)$$

有

$$\langle q | \rho(t) | q' \rangle = \int dq_0 dq'_0 \langle q_0 | \rho(0) | q'_0 \rangle \int_{q_0}^q \mathcal{D}q \int_{q'_0}^{q'} \mathcal{D}^* q' \exp[i(S[q] - S[q'])] \mathcal{F}[q(t'), q'(t')] \quad (4.260)$$

其中

$$\mathcal{F}[q(t'), q'(t')] \equiv \int dx_0 dx'_0 \underline{dx} \langle x_0 | \rho_B | x'_0 \rangle \int_{x_0}^x \mathcal{D}x \int_{x'_0}^{x'} \mathcal{D}^* x' \exp[i(S[x] + S[xq]) - i(S[x'] + S[x'q'])] \quad (4.261)$$

⁵In the original Feynman-Vernon method, one assumes a factorising initial condition $\chi(t=0) = \rho(0) \otimes \rho_B$, although that can be generalised to non-factorising initial density matrices $\chi(t=0)$, cf. for example H. Grabert, P. Schramm, G. L. Ingold, Phys. Rep. 168, 115 (1988), or the book by Weiss.

被称为影响泛函 (influence functional)。可以看到, 影响泛函由热库作用量和系统与热库相互作用量构成, 其中热库自由度都被积分掉了, 只剩下系统自由度。因此, 它描述的是热库对系统密度矩阵随时间演化的影响。如果系统与热库没有相互作用, $H_{SB} = 0$, 则 $\mathcal{F}[q(t'), q'(t')] = 1$ 。可见, 热库 H_B 和系统与热库相互作用 H_{SB} 的形式不同, 影响泛函的形式也是不同的。

4.7.1 算符形式的影响泛函

假设系统与热库相互作用的哈密顿量可以写成热库算符与系统坐标函数相乘的形式, 即

$$H_{SB} = H_{SB}[q] = f(\hat{q})\hat{X} \quad (4.262)$$

则影响泛函可以写成

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[q(t'), q'(t')] &\equiv \int dx_0 dx'_0 dx \langle x_0 | \rho_B | x'_0 \rangle \int_{x_0}^x \mathcal{D}x \exp[i(S[x] + S[xq])] \int_{x'_0}^x \mathcal{D}x' \exp[-i(S[x'] + S[x'q'])] \\ &= \int dx_0 dx'_0 dx \langle x_0 | \rho_B | x'_0 \rangle \langle x | U_B[q] x_0 \rangle [\langle x | U_B[q'] x'_0 \rangle]^* \\ &= \text{Tr}_B \left(\rho_B U_B^\dagger[q'] U_B[q] \right) \end{aligned} \quad (4.263)$$

where $U_B[q]$ is the unitary time-evolution operator for the time-dependent Hamiltonian $H_B + H_{SB}[q]$ with a given $q(t')$, $0 \leq t' \leq t$. Note that $q(t')$ and $q'(t')$ are independent paths, they enter as ‘external’ parameters into the influence functional which then in the final expression for $\langle q | \rho(t) | q' \rangle$ is integrated over all paths $q(t')$ and $q'(t')$. This form is useful to recognise general properties of $\mathcal{F}[q(t'), q'(t')]$,

$$\text{当 } q(t') = q'(t'), \text{ 有 } \mathcal{F}[q(t'), q'(t')] = \text{Tr}_B \left(\rho_B U_B^\dagger[q'] U_B[q'] \right) = 1$$

这种算符形式的影响泛函特别适合讨论系统耦合自旋热库、费米热库等情形。

4.7.2 一维阻尼谐振子的路径积分形式

系统耦合单个谐振子的哈密顿量为

$$H_B + H_{SB}[q] \equiv H_B(t) \equiv \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}M\Omega^2 x^2 + g(t)x \quad (4.264)$$

其中为了不失一般性, 设 $f[q(t)] = g(t)$ 。而薛定谔方程

$$i \frac{\partial}{\partial t} U_B(t) = H_B(t) U_B(t), \quad U_B(0) = 1 \quad (4.265)$$

解的形式为

$$U_B(t) = \hat{T} e^{-i \int_0^t dt' H_B(t')} \quad (4.266)$$

其中 $\hat{T}$ 是时序算符。但是我们不能通过上式直接求得 $U_B(t)$, 因为 $H_B(t')$ 在不同的时间不是相互对易的。通过直接计算路径积分可以最终得到 $U_B(t)$, 但是很冗长。这里采用另一种方法, 引入相互作用绘景, 有

$$H_B(t) = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}M\Omega^2 x^2 + g(t)x \equiv H_0 + V(t) \quad (4.267)$$

$$U_B(t) = e^{-iH_0 t} \tilde{U}(t) \quad (4.268)$$

$$i \frac{\partial \tilde{U}(t)}{\partial t} = \tilde{V}(t) \tilde{U}(t) \quad (4.269)$$

$$\tilde{V}(t) = e^{iH_0 t} V(t) e^{-iH_0 t} = g(t) \left(\hat{x} \cos \Omega t + \frac{\hat{p}}{M\Omega} \sin \Omega t \right) \quad (4.270)$$

对于 (4.270) 式, 利用 Hadamard 公式 (2.336) 式, 有

$$\begin{aligned} & e^{iH_0 t} V(t) e^{-iH_0 t} \\ &= V(t) + \frac{1}{1!} [H_0, V(t)] \cdot it + \frac{1}{2!} [H_0, [H_0, V(t)]] \cdot (it)^2 + \frac{1}{3!} [H_0, [H_0, [H_0, V(t)]]] \cdot (it)^3 + \dots \\ &= g(t)x + g(t) \frac{p}{M} t - \frac{1}{2!} g(t)x \Omega^2 t^2 - \frac{1}{3!} g(t) \frac{p}{M} \Omega^2 t^3 + \frac{1}{4!} g(t)x \Omega^4 t^4 + \frac{1}{5!} g(t) \frac{p}{M} \Omega^4 t^5 + \dots \\ &= g(t)x \left[1 - \frac{(\Omega t)^2}{2!} + \frac{(\Omega t)^4}{4!} + \dots \right] + g(t) \frac{p}{M\Omega} \left[\Omega t - \frac{(\Omega t)^3}{3!} + \frac{(\Omega t)^5}{5!} + \dots \right] \\ &= g(t) \hat{x} \cos \Omega t + g(t) \frac{\hat{p}}{M\Omega} \sin \Omega t \end{aligned} \quad (4.271)$$

其中

$$[H_0, V(t)] = \left[\frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2} M \Omega^2 x^2, g(t)x \right] = \frac{g(t)}{2M} [p^2, x] = -ig(t) \frac{p}{M} \quad (4.272)$$

$$[H_0, [H_0, V(t)]] = \left[\frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2} M \Omega^2 x^2, -ig(t) \frac{p}{M} \right] = \Omega^2 g(t)x \quad (4.273)$$

设 $\tilde{U}(t)$ 具有如下一般形式

$$\tilde{U}(t) = e^{-iA(t)} e^{-iB(t)\hat{x}} e^{-iC(t)\hat{p}} \quad (4.274)$$

对它求导, 有

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \tilde{U}(t) &= \dot{A}(t) \tilde{U}(t) + \hat{x} \dot{B}(t) \tilde{U}(t) + \dot{C}(t) e^{-iA(t)} e^{-iB(t)\hat{x}} \hat{p} e^{-iC(t)\hat{p}} \\ &= \dot{A}(t) \tilde{U}(t) + \hat{x} \dot{B}(t) \tilde{U}(t) + \dot{C}(t) e^{-iA(t)} \left(\hat{p} e^{-iB(t)\hat{x}} + \left[e^{-iB(t)\hat{x}}, \hat{p} \right] \right) e^{-iC(t)\hat{p}} \\ &= \dot{A}(t) \tilde{U}(t) + \hat{x} \dot{B}(t) \tilde{U}(t) + \hat{p} \dot{C}(t) e^{-iA(t)} e^{-iB(t)\hat{x}} e^{-iC(t)\hat{p}} + \dot{C}(t) e^{-iA(t)} B(t) e^{-iB(t)\hat{x}} e^{-iC(t)\hat{p}} \\ &= \left(\dot{A}(t) + \hat{x} \dot{B}(t) + \hat{p} \dot{C}(t) + B(t) \dot{C}(t) \right) \tilde{U}(t) \equiv \tilde{V}(t) \tilde{U}(t) \end{aligned} \quad (4.275)$$

其中 1) 第一行虽然可以将 $\hat{p}$ 提到最右边合并出 $\tilde{U}(t)$, 但是整体无法提出 $\tilde{U}(t)$ 构造第四行形式, 所以要通过第二行来构造; 2) 第三行用到对易关系式, $[e^{-i\alpha x}, p] = i \frac{\partial}{\partial x} e^{-i\alpha x} = \alpha e^{-i\alpha x}$ 。比较 (4.270) 式, 有

$$\dot{B}(t) = g(t) \cos \Omega t \quad (4.276)$$

$$\dot{C}(t) = \frac{1}{M\Omega} g(t) \sin \Omega t \quad (4.277)$$

$$\dot{A}(t) = -B(t) \dot{C}(t) \quad (4.278)$$

于是, 得

$$B(t) = \int_0^t dt' g(t') \cos \Omega t' \quad (4.279)$$

$$C(t) = \frac{1}{M\Omega} \int_0^t dt' g(t') \sin \Omega t' \quad (4.280)$$

$$A(t) = -\frac{1}{M\Omega} \int_0^t \int_0^{t'} dt' ds g(t') g(s) \cos \Omega s \sin \Omega t' \quad (4.281)$$

因此,

$$\langle x | U_B(t) | x' \rangle = \langle x | e^{-iH_0 t} e^{-iA(t)} e^{-iB(t)\hat{x}} e^{-iC(t)\hat{p}} | x' \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= e^{-iA(t)} \langle x | e^{-iH_0 t} e^{-iB(t)\hat{x}} | x' + C(t) \rangle \\
&= e^{-iA(t)} \langle x | e^{-iH_0 t} | x' + C(t) \rangle e^{-iB(t)[x' + C(t)]}
\end{aligned} \quad (4.282)$$

其中

1)

$$e^{-iC(t)\hat{p}} | x' \rangle = e^{-iC(t) \cdot (-i\frac{\partial}{\partial x})} | x' \rangle = e^{-C(t)\frac{\partial}{\partial x}} | x' \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} [-C(t)]^n \frac{1}{n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} | x' \rangle \quad (4.283)$$

正好是态 $|x' - C(t)\rangle$ 的泰勒展开

$$|x' - C(t)\rangle = \sum_{n=0}^n [-C(t)]^n \frac{\partial^n}{\partial x^n} | x' \rangle \quad (4.284)$$

于是

$$e^{-iC(t)\hat{p}} | x' \rangle = |x' - C(t)\rangle \quad (4.285)$$

与前面符号相反，暂且不管

2) 对于 $e^{-iB(t)\hat{x}} | x' + C(t) \rangle = |x' + C(t)\rangle e^{-iB(t)[x' + C(t)]}$ 是因为态 $|x' + C(t)\rangle$ 是算符 $\hat{x}$ 的本征态。

为了得到精确的形式，我们现在需要谐振子的传播子，由 (4.84) 和 (4.195) 式，有

$$\langle x | e^{-iH_0 t} | x' \rangle = \sqrt{\frac{M\Omega}{2\pi i \sin \Omega t}} \exp \left\{ \frac{iM\Omega}{2 \sin \Omega t} [(x^2 + x'^2) \cos \Omega t - 2xx'] \right\} \quad (4.286)$$

These again can either be obtained by direct evaluation of the single path integral for the harmonic oscillator or (somewhat simpler) by using the stationary eigenstates. The matrix element for the driven harmonic oscillator, $\langle x | U_B(t) | x' \rangle$, can then after some transformations (straightforward algebra with trig functions) be written as

$$\begin{aligned}
e^{-iA(t)} &= \exp \left[-\frac{i}{M\Omega} \int_0^t \int_0^{t'} dt' ds g(t') g(s) \cos \Omega s \sin \Omega t' \right] \\
&= \exp \left\{ \frac{iM\Omega}{2 \sin \Omega t} \left[-\frac{2}{M^2 \Omega^2} \sin \Omega t \int_0^t \int_0^{t'} dt' ds g(t') g(s) \cos \Omega s \sin \Omega t' \right] \right\}
\end{aligned} \quad (4.287)$$

$$\begin{aligned}
&\langle x | e^{-iH_0 t} | x' + C(t) \rangle \\
&= \sqrt{\frac{M\Omega}{2\pi i \sin \Omega t}} \exp \left\{ \frac{iM\Omega}{2 \sin \Omega t} [(x^2 + (x' + C(t))^2) \cos \Omega t - 2x(x' + C(t))] \right\} \\
&= \sqrt{\frac{M\Omega}{2\pi i \sin \Omega t}} \exp \left\{ \frac{iM\Omega}{2 \sin \Omega t} \left[\underbrace{(x^2 + x'^2) \cos \Omega t - 2xx'}_{\dots\dots\dots} + \frac{2x'C(t) \cos \Omega t}{\dots\dots\dots} + \frac{C^2(t) \cos \Omega t - 2xC(t)}{\dots\dots\dots} \right] \right\} \\
&= \sqrt{\frac{M\Omega}{2\pi i \sin \Omega t}} \exp \left\{ \frac{iM\Omega}{2 \sin \Omega t} \left[\underbrace{(x^2 + x'^2) \cos \Omega t - 2xx'}_{\dots\dots\dots} + \frac{2x'}{M\Omega} \int_0^t dt' g(t') \cos \Omega t \sin \Omega t' \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{1}{M^2 \Omega^2} \cos \Omega t \int_0^t dt' g(t') \sin \Omega t' \cdot \int_0^t dt' g(t') \sin \Omega t' - \frac{2x}{M\Omega} \int_0^t dt' g(t') \sin \Omega t' \right] \right\}
\end{aligned} \quad (4.288)$$

利用如下关系式

$$\left[\int_0^T f(t) e^i \right] \quad (4.289)$$

$$\begin{aligned}
& e^{-iB(t)[x'+C(t)]} \\
&= \exp[-iB(t)x' - iB(t)C(t)] \\
&= \exp\left[-ix' \int_0^t dt' g(t') \cos \Omega t' - i \int_0^t dt' g(t') \cos \Omega t' \cdot \frac{1}{M\Omega} \int_0^t dt' g(t') \sin \Omega t'\right] \\
&= \exp\left\{\frac{iM\Omega}{2 \sin \Omega t} \left[-\frac{2x'}{M\Omega} \int_0^t dt' g(t') \sin \Omega t \cos \Omega t' - \frac{2}{M^2 \Omega^2} \sin \Omega t \int_0^t dt' g(t') \cos \Omega t' \cdot \int_0^t dt' g(t') \sin \Omega t' \right] \right\}
\end{aligned} \tag{4.290}$$

$$\langle x|U_B(t)|x'\rangle = \sqrt{\frac{M\Omega}{2\pi i \sin \Omega t}} \exp\{iS(x, t; x')\} \tag{4.291}$$

$$\begin{aligned}
S(x, t; x') \equiv & \frac{M\Omega}{2 \sin \Omega t} \left[\underbrace{(x^2 + x'^2) \cos \Omega t - 2xx'}_{\dots\dots\dots} \right. \\
& - \frac{2x}{M\Omega} \int_0^t dt' g(t') \sin \Omega t' - \frac{2x'}{M\Omega} \int_0^t dt' g(t') \sin \Omega(t-t') \\
& \left. - \frac{2}{M^2 \Omega^2} \int_0^t \int_0^{t'} dt' ds g(t') g(s) \sin \Omega(t-t') \sin \Omega s \right]
\end{aligned} \tag{4.292}$$

This coincides with the result given in L. S. Schulman, Techniques and Applications of Path Integration, Wiley (1981).

4.7.3 系统耦合单个谐振子的影响泛函

系统耦合单个阻尼谐振子的影响泛函，为

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}[q(t'), q'(t')] &\equiv \text{Tr}_B \left(\rho_B U_B^\dagger[q'] U_B[q] \right) && \text{利用 (4.263) 式} \\
&= \text{Tr}_B \left(\rho_B \tilde{U}^\dagger[q'] e^{iH_0 t} e^{-iH_0 t} \tilde{U}[q] \right) && \text{利用 (4.268) 式} \\
&= \text{Tr}_B \left(\rho_B e^{iC'\hat{p}} e^{iB'\hat{x}} e^{iA'} e^{-iA} e^{-iB\hat{x}} e^{-iC\hat{p}} \right) && \text{利用 (4.274) 式} \\
&= e^{i(A'-A)} \int dx \langle x | \rho_B | e^{iC'\hat{p}} e^{i(B'-B)\hat{x}} e^{-iC\hat{p}} | x \rangle \\
&= e^{i(A'-A)} \int dx \langle x | \rho_B | e^{iC'\hat{p}} e^{i(B'-B)\hat{x}} | x + C \rangle \\
&= e^{i(A'-A)} \int dx \langle x | \rho_B | e^{iC'\hat{p}} | x + C \rangle e^{i(B'-B)(x+C)} \\
&= e^{i(A'-A)} \int dx \langle x | \rho_B | x + C - C' \rangle e^{i(B'-B)(x+C)}
\end{aligned} \tag{4.293}$$

其中为了书写方便，我们对 $A(t)$ 、 $B(t)$ 等做了缩写，且令 $g(t') \equiv f(q(t'))$ 、 $g'(t') \equiv f(q'(t'))$ 。假设密度算符 ρ_B 处于热平衡状态，有

$$\rho_B = \frac{e^{-\beta H_0}}{Z}, \quad Z = \text{Tr} e^{-\beta H_0} = \frac{1}{2 \sinh \beta \Omega / 2} \tag{4.294}$$

$$\langle x | \rho_B | x' \rangle = \frac{1}{Z} \langle x | e^{-\beta H_0} | x' \rangle = \frac{1}{Z} \sqrt{\frac{M\Omega}{2\pi \sinh \Omega \beta}} \exp \left\{ \frac{-M\Omega}{2 \sinh \beta \Omega} [(x^2 + x'^2) \cosh \beta \Omega - 2xx'] \right\} \quad (4.295)$$

其中令传播子矩阵元 $\langle x | e^{-iH_0 t} | x' \rangle$ 中的 it 为 $it = \beta$ (Wick rotation of the time t)。代入影响泛函并作高斯积分, 有

$$\begin{aligned} & \mathcal{F}[q(t'), q'(t')] \\ &= e^{i(A'-A)} \int dx \langle x | \rho_B | x + C - C' \rangle e^{i(B'-B)(x+C)} \\ &= e^{i(A'-A)} \frac{1}{Z} \sqrt{\frac{M\Omega}{2\pi \sinh \Omega \beta}} \int dx e^{i(B'-B)(x+C)} \\ & \quad \times \exp \left\{ -\frac{M\Omega}{2 \sinh \beta \Omega} [(x^2 + (x + C - C')^2) \cosh \beta \Omega - 2x(x + C - C')] \right\} \\ &= \exp \left\{ i(A' - A) + \frac{i}{2} (B' - B)(C + C') \right\} \times \exp \left\{ -\frac{1}{4M\Omega} \coth \frac{\beta \omega}{2} [(B' - B)^2 + M^2 \Omega^2 (C - C')^2] \right\} \end{aligned} \quad (4.296)$$

其中

$$\tanh \frac{x}{2} = \frac{\cosh x - 1}{\sinh x}, \quad \coth x - \frac{1}{2} \tanh \frac{x}{2} = \frac{1}{2} \coth \frac{x}{2} \quad (4.297)$$

the last step now is to re-insert the definitions of A, B, C, A', B', C' . The resulting long expression

$$\begin{aligned} & \mathcal{F}[q(t'), q'(t')] \\ &= \exp \left\{ -\frac{1}{4M\Omega} \coth \frac{\beta \omega}{2} \int_0^t dt' \int_0^t ds (g'_{t'} - g_{t'}) (g'_s - g_s) \cos \Omega(t' - s) \right\} \\ & \quad \times \exp \left\{ -\frac{i}{M\Omega} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds (g'_{t'} g'_s - g_{t'} g_s) \cos \Omega s \sin \Omega t' \right\} \\ & \quad \times \exp \left\{ \frac{i}{2M\Omega} \int_0^t dt' \int_0^t ds (g'_{t'} g'_s - g_{t'} g_s) \cos \Omega t' \sin \Omega s \right\} \\ & \quad \times \exp \left\{ \frac{i}{2M\Omega} \int_0^t dt' \int_0^t ds (g'_{t'} g_s - g_{t'} g'_s) \cos \Omega t' \sin \Omega s \right\} \end{aligned} \quad (4.298)$$

can be further simplified with $\sin \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} [\sin(\alpha - \beta) + \sin(\alpha + \beta)]$ and carefully considering the limits of the integrals and the symmetry of the integrands. Re-installing furthermore $g_{t'} \equiv g(t') \equiv f[q_{t'}]$ (we write the time-arguments as an index to avoid bulky expressions with too many brackets), the result can be written in a compact form, the Feynman-Vernon Influence Functional for the coupling of a single particle to a single harmonic oscillator in thermal equilibrium,

$$H = H_S[q] + H_B[x] + H_{SB}[xq] = H_S[q] + \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2} M \Omega^2 x^2 + f[q]x \quad (4.299)$$

$$\langle q | \rho(t) | q' \rangle = \int dq_0 dq'_0 \langle q_0 | \rho(0) | q'_0 \rangle \int_{q_0}^q \mathcal{D}q \int_{q'_0}^{q'} \mathcal{D}q' \exp [i (S[q] - S[q'])] \mathcal{F}[q_{t'}, q'_{t'}] \quad (4.300)$$

$$\mathcal{F}[q_{t'}, q'_{t'}] = \exp \{ -\Phi[q_{t'}, q'_{t'}] \} \quad \text{Influence Functional} \quad (4.301)$$

$$\Phi[q_t', q_t'] = \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \{f[q_t'] - f[q_t']\} \{L(t' - s)f[q_s] - L^*(t' - s)f[q_s']\} \quad (4.302)$$

$$L(\tau) = \frac{1}{2M\Omega} \left(\coth \frac{\beta\Omega}{2} \cos \Omega\tau - i \sin \Omega\tau \right) \quad (4.303)$$

4.7.4 线性响应与涨落耗散定理

考虑如下 $L(t)$ 形式

$$L(t) = \langle x(t)x(0) \rangle \quad (4.304)$$

the (van-Hove) position correlation function of the harmonic oscillator with co-ordinate x in thermal equilibrium. 由

$$x(0) = x = \sqrt{\frac{1}{2M\Omega}}(a + a^\dagger), \quad x(t) = \sqrt{\frac{1}{2M\Omega}}(ae^{-i\Omega t} + a^\dagger e^{i\Omega t}) \quad (4.305)$$

有

$$\begin{aligned} L(t) = \langle x(t)x(0) \rangle &= \frac{1}{2M\Omega} \langle aa^\dagger e^{-i\Omega t} + a^\dagger a e^{i\Omega t} \rangle = \frac{1}{2M\Omega} \{ (1 + n_B) e^{-i\Omega t} + n_B e^{i\Omega t} \} \\ &= \frac{1}{2M\Omega} \{ (1 + 2n_B) \cos \Omega t - i \sin \Omega t \} = \frac{1}{2M\Omega} \left\{ \coth \frac{\beta\Omega}{2} \cos \Omega t - i \sin \Omega t \right\} \end{aligned} \quad (4.306)$$

其中利用了

$$1 + 2n_B = 1 + \frac{2}{e^{\beta\Omega} - 1} = \frac{e^{\beta\Omega} + 1}{e^{\beta\Omega} - 1} = \coth \frac{\beta\Omega}{2} \quad (4.307)$$

现在从另一个角度来看待这个函数。考虑如下哈密顿量

$$H_B[x] + H_{SB}[xq] \equiv H(t) = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}M\Omega^2 x^2 + f(t)x \quad (4.308)$$

where we consider the function $f[q_t] = f(t)$ for a fixed path q_t as an external classical force acting on the oscillator. The density matrix $\rho_B(t)$ of the oscillator in the interaction picture fulfills,

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_B(t) &= \rho_0 - i \int_0^t dt' f(t') [\tilde{x}(t'), \tilde{\rho}_B(t')] \\ &\approx \rho_0 - i \int_0^t dt' f(t') [\tilde{x}(t'), \rho_0] \quad \text{1st order} \end{aligned} \quad (4.309)$$

where $\rho_0 = \rho_B(t=0)$ is assumed to be the thermal equilibrium density matrix. The expectation value of the position is then

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_t &\equiv \text{Tr} \rho_B(t)x = \text{Tr} \tilde{\rho}_B(t)\tilde{x}(t) \\ &= \langle x \rangle_0 - i \int_0^t dt' f(t') \text{Tr} [\tilde{x}(t'), \rho_0] \tilde{x}(t) = \langle x \rangle_0 - i \int_0^t dt' f(t') \text{Tr} \rho_0 [\tilde{x}(t), \tilde{x}(t')] \\ &= \langle x \rangle_0 - i \int_0^t dt' f(t') \langle [\tilde{x}(t), \tilde{x}(t')] \rangle_0 \quad \text{1st order} \end{aligned} \quad (4.310)$$

We check that

$$\langle [\tilde{x}(t), \tilde{x}(t')] \rangle_0 = \langle [\tilde{x}(t-t'), \tilde{x}(0)] \rangle_0 \quad (4.311)$$

(definition of ρ_0 !) and define the linear susceptibility

$$\chi_{xx}(t-t') \equiv i\theta(t-t') \langle [\tilde{x}(t-t'), \tilde{x}(0)] \rangle_0 \quad (4.312)$$

where the theta function in $\chi_{xx}(t - t')$ guarantees causality: the response of x at time t is determined by the system at earlier times $t' \leq t$ only. so that we can write

$$\langle x \rangle_t = \langle x \rangle_0 - i \int_0^t dt' \chi_{xx}(t - t') f(t') \quad (4.313)$$

Define additional functions and their symmetric and antisymmetric (in time) linear combinations,

$$C^+(t) \equiv \langle \tilde{x}(t)x \rangle_0 \quad (4.314)$$

$$C^-(t) \equiv \langle \tilde{x}(-t)x \rangle_0 = \langle x\tilde{x}(t) \rangle_0 \quad (4.315)$$

$$C^\pm(t) \equiv S(t) \pm iA(t) \quad (4.316)$$

$$S(t) = S(-t) = \frac{1}{2} \langle \tilde{x}(t)x + x\tilde{x}(t) \rangle_0 \quad (4.317)$$

$$A(t) = -A(-t) = \frac{1}{2i} \langle \tilde{x}(t)x - x\tilde{x}(t) \rangle_0 \quad (4.318)$$

We thus have

$$\chi_{xx}(t) = -2\theta(t)A(t) \quad (4.319)$$

We define the Fourier transforms,

$$\hat{C}^\pm(\omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt C^\pm(t) e^{i\omega t} \quad (4.320)$$

$$\hat{S}(\omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt S(t) e^{i\omega t} \quad (4.321)$$

$$\hat{A}(\omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt A(t) e^{i\omega t} \quad (4.322)$$

$$\hat{\chi}(\omega) \equiv \int_0^{\infty} dt \chi(t) e^{i\omega t} \quad (4.323)$$

and use

$$\begin{aligned} \text{Tr}(e^{-\beta H_B} x \tilde{x}(t)) &= \text{Tr}(e^{-\beta H_B} x e^{\beta H_B} e^{-\beta H_B} \tilde{x}(t)) = \text{Tr}(\tilde{x}(i\beta) e^{-\beta H_B} \tilde{x}(t)) \\ &= \text{Tr}(e^{-\beta H_B} \tilde{x}(t) \tilde{x}(i\beta)) = \text{Tr}(e^{-\beta H_B} \tilde{x}(t - i\beta) x) \\ &\rightsquigarrow C^-(t) = C^+(t - i\beta) \end{aligned} \quad (4.324)$$

and therefore in the Fourier transform

$$C^-(\omega) = C^+(\omega) e^{-\beta\omega} \quad (\text{detailed balance relation}) \quad (4.325)$$

We now define real and imaginary part of the Fourier transform of the susceptibility,

$$\hat{\chi}_{xx}(\omega) \equiv \hat{\chi}'_{xx}(\omega) + i\hat{\chi}''_{xx}(\omega) \quad (4.326)$$

Then,

$$\begin{aligned} \hat{\chi}''(\omega) &= \text{Im} \int_0^{\infty} dt \chi(t) e^{i\omega t} = -2\text{Im} \int_0^{\infty} dt A(t) e^{i\omega t} = -2\frac{1}{2i} \int_0^{\infty} dt (A(t) e^{i\omega t} - A(t) e^{-i\omega t}) \\ &= i \int_0^{\infty} dt \left(A(t) e^{i\omega t} - \int_{-\infty}^0 dt A(-t) e^{i\omega t} \right) = [A(t) = -A(-t)] = i \int_{-\infty}^{\infty} dt A(t) e^{i\omega t} \\ &= i\hat{A}(\omega) = i\frac{1}{2i} (\hat{C}^+(\omega) - \hat{C}^-(\omega)) = \frac{1}{2} (1 - e^{-\beta\omega}) \hat{C}^+(\omega) \end{aligned} \quad (4.327)$$

The relation

$$\hat{\chi}''(\omega) = \frac{1}{2} (1 - e^{-\beta\omega}) \hat{C}^+(\omega) \quad (4.328)$$

is called Fluctuation-Dissipation Theorem (FDT) (Callen, Welton 1951) and can be re-written, using

$$\hat{S}(\omega) = \frac{1}{2}(\hat{C}^+(\omega) + \hat{C}^-(\omega)) = \frac{1}{2} \left(1 + e^{-\beta\omega}\right) \hat{C}^+(\omega), \quad (4.329)$$

leading to

$$\boxed{\hat{S}(\omega) = \hat{\chi}''(\omega) \coth \frac{\beta\omega}{2}}. \quad (4.330)$$

Example- harmonic oscillator: we have

$$\begin{aligned} \chi(t) &= i\theta(t)\langle [x(t), x] \rangle_0 = \frac{i\theta(t)}{2M\Omega} (e^{-i\Omega t} - e^{i\Omega t}) \\ \rightsquigarrow \hat{\chi}_{xx}(\omega) &= \text{Im} \frac{i}{2M\Omega} \int_0^\infty dt (e^{-i\Omega t} - e^{i\Omega t}) e^{i\omega t} \\ &= \frac{1}{2M\Omega} \int_0^\infty dt \{ \cos(\omega - \Omega)t - \cos(\omega + \Omega)t \} \\ &= \frac{1}{2M\Omega} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty dt \{ \cos(\omega - \Omega)t - \cos(\omega + \Omega)t \}, \end{aligned} \quad (4.331)$$

therefore

$$\hat{\chi}_{xx}(\omega) = \frac{1}{2M\Omega} \frac{2\pi}{2} \{ \delta(\omega - \Omega) - \delta(\omega + \Omega) \}. \quad (4.332)$$

On the other hand,

$$\begin{aligned} C(t) &\equiv L(t) = \langle \tilde{x}(t)x \rangle_0 = \frac{1}{2M\Omega} \left\{ \coth \frac{\beta\Omega}{2} \cos \Omega t + i \sin \Omega t \right\} \\ \rightsquigarrow S(t) &= \frac{1}{2M\Omega} \coth \frac{\beta\Omega}{2} \cos \Omega t \\ \rightsquigarrow S(\omega) &= \frac{1}{2M\Omega} \pi \{ \delta(\omega + \Omega) + \delta(\omega - \Omega) \} \coth \frac{\beta\Omega}{2} \\ &= \frac{1}{2M\Omega} \pi \{ -\delta(\omega + \Omega) + \delta(\omega - \Omega) \} \coth \frac{\beta\omega}{2} = \hat{\chi}_{xx}(\omega) \coth \frac{\beta\omega}{2}, \end{aligned} \quad (4.333)$$

which is consistent with the FDT.

4.7.5 线性耦合的阻尼谐振子

Our result for the influence phase can immediately be generalised to a single particle, coupled to a system of $N > 1$ harmonic oscillators in thermal equilibrium,

$$H = H_S[q] + H_B[x] + H_{SB}[xq] = H_S[q] + \sum_{\alpha=1}^N \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} + \frac{1}{2} M_\alpha \Omega_\alpha^2 x^2 + f_\alpha[q] x_\alpha \quad (4.334)$$

$$\mathcal{F}[q_t, q'_t] = \exp \{ -\Phi[q_t, q'_t] \} \quad \text{Influence Functional} \quad (4.335)$$

$$\Phi[q_t, q'_t] = \sum_{\alpha=1}^N \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \{ f_\alpha[q_t] - f_\alpha[q'_t] \} \{ S_\alpha(t' - s) f_\alpha[q_s] - S_\alpha^*(t' - s) f_\alpha[q'_s] \} \quad (4.336)$$

$$S_\alpha(\tau) = \frac{1}{2M_\alpha \Omega_\alpha} \left(\coth \frac{\beta\Omega_\alpha}{2} \cos \Omega_\alpha \tau - i \sin \Omega_\alpha \tau \right). \quad (4.337)$$

In many applications, one assumes (often for simplicity) a linear coupling to the bath,

$$\begin{aligned} H_B[x] + H_{SB}[xq] &= \sum_{\alpha=1}^N \left[\frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} + \frac{1}{2} M_\alpha \Omega_\alpha^2 \left(x_\alpha - \frac{c_\alpha}{M_\alpha \Omega_\alpha^2} q \right)^2 \right] \\ &= \sum_{\alpha=1}^N \left[\frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} + \frac{1}{2} M_\alpha \Omega_\alpha^2 x_\alpha^2 - c_\alpha q x_\alpha + \frac{1}{2} \frac{c_\alpha^2}{M_\alpha \Omega_\alpha^2} q^2 \right] \end{aligned} \quad (4.338)$$

$$\mathcal{F}[q_{t'}, q'_{t'}] = \exp \{ -\Phi[q_{t'}, q'_{t'}] \} \quad \text{Influence Functional} \quad (4.339)$$

$$\Phi[q_{t'}, q'_{t'}] = \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \{ q_{t'} - q'_{t'} \} \{ L(t' - s)q_s - L^*(t' - s)q'_s \} + i\frac{\mu}{2} \int_0^t dt' \{ q_{t'}^2 - (q'_{t'})^2 \} \quad (4.340)$$

Here, the kernel $L(t)$ and the spectral density $J(\omega)$ are

$$L(\tau) \equiv \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega J(\omega) \left(\coth \frac{\beta\omega}{2} \cos \omega\tau - i \sin \omega\tau \right) \quad (4.341)$$

$$J(\omega) \equiv \frac{\pi}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{c_\alpha^2}{M_\alpha \Omega_\alpha} \delta(\omega - \Omega_\alpha) \quad (4.342)$$

Note that in this form, an additional term appears in H_{SB} as a potential

$$V_{\text{counter}}(q) \equiv \frac{1}{2} \mu q^2, \quad \mu \equiv \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{c_\alpha^2}{M_\alpha \Omega_\alpha^2} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{J(\omega)}{\omega}. \quad (4.343)$$

Since the action S appears as $\exp(iS[q])$ in the path integral for q and $\exp(-iS[q])$ in the path integral for q' , we could absorb the counter term into the influence phase as

$$\exp(i\frac{\mu}{2} \int_0^t dt' \{ q_{t'}^2 - (q'_{t'})^2 \}) \quad (4.344)$$

Note that the entire information on the coupling to the bath is now contained in the spectral density $J(\omega)$, which we have defined following the notation of Weiss, ‘Quantum Dissipative Systems’.

Propagator for Damped Harmonic Oscillator One now has to face the tedious task to (exactly) evaluate the double path integral, which can be done because it is Gaussian. Reference: H. Grabert, P. Schramm, and G.-L. Ingold, Phys. Rep. 168, 115 (1988). Comparison to Master Equation Approach: R. Karrlein, H. Grabert, Phys. Rev. E 55, 153 (1997).

第五章 狄拉克符号

5.1 基本形式

在量子力学中，系统的状态（态）由波函数来描述（波动力学），也可以用态矢量来描述（矩阵力学）。而采用狄拉克符号能非常直观地表达量子力学的概念和量子系统的性质，并能用来非常简捷地处理许多运算过程。

(1) 系统的态用狄拉克符号“ $|\rangle$ ”来表示。例如，波函数 Ψ 可以表示为 $|\Psi\rangle$ ，而它的复共轭 Ψ^* 则用 $\langle\Psi|$ 表示。基于这两个基本符号可以构成各种表示。描述系统的态的狄拉克符号中的填充物只要能惟一表示这个态，可以有任意的写法。更具体的，有如

1. $|x'\rangle$ 表示坐标 x 的本征函数（本征态），本征值为 x' ；
2. $|p'\rangle$ 表示动量 p 的本征函数（本征态），本征值为 p' ；
3. $|E_n\rangle$ 或 $|n\rangle$ 表示能量的本征函数（本征态），本征值为 E_n ；
4. $|lm\rangle$ 表示 (l^2, l_z) 的共同本征函数（本征态），本征值分别为 $l(l+1)$ 和 $m\hbar$ 。

(2) 一个算符的本征态表示为 $|\psi_n\rangle$ ，而它的正交归一性表示为

$$\int \psi_m^* \psi_n dx = \langle\psi_m|\psi_n\rangle = \delta_{mn} \quad (5.1)$$

对于连续谱情况，本征态 $|\psi_\lambda\rangle$ 的正交归一性表示为

$$\int \psi_\lambda^* \psi_{\lambda'} dx = \langle\psi_\lambda|\psi_{\lambda'}\rangle = \delta(\lambda - \lambda') \quad (5.2)$$

例如，坐标算符 $\hat{x}$ 的本征态 $|x\rangle$ 的正交归一性为

$$\langle x'|x\rangle = \delta(x - x') \quad (5.3)$$

而动量算符 $\hat{p}$ 的本征态 $|p\rangle$ 的正交归一性为

$$\langle p'|p\rangle = \delta(p - p') \quad (5.4)$$

在矩阵力学中，本征态 $|\psi_n\rangle$ 称为本征矢（基矢）。而 $\langle\psi_m|\psi_n\rangle$ 可以理解为基矢 $|\psi_n\rangle$ 向基矢 $\langle\psi_m|$ 的投影，或者理解为基矢 $|\psi_n\rangle$ 中 $|\psi_m\rangle$ 的分量是多少。当 $m \neq n$ 时，二基矢正交，投影为零；当 $m = n$ 时，二基矢重合，投影为 1。

(3) 任意两个量子态之间的内积表示为

$$\int \psi^* \phi dx = \langle\psi|\phi\rangle \quad (5.5)$$

它可以理解为态矢量 $|\phi\rangle$ 向态矢量 $\langle\psi|$ 的投影。其复共轭为

$$\langle\psi|\phi\rangle^* = \langle\phi|\psi\rangle \quad (5.6)$$

(4) 一个任意态矢量 $|\psi\rangle$ 向坐标本征矢 $\langle x|$ 的投影就是这个态的以 x 为变量的波函数，即

$$\langle x|\psi\rangle = \psi(x) \quad (5.7)$$

其复共轭为

$$\langle\psi|x\rangle = \psi^*(x) \quad (5.8)$$

(5) 算符 $\hat{F}$ 的本征方程写为

$$\hat{F}|\psi_n\rangle = \lambda_n|\psi_n\rangle \quad (5.9)$$

而薛定鄂方程表示为

$$\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}|\psi(t)\rangle \quad (5.10)$$

这里 $|\psi(t)\rangle$ 不包含空间变量。

(6) 一个算符 $\hat{F}$ 作用于态矢量 $|\psi\rangle$, 给出新的态矢量 $|\phi\rangle = \hat{F}|\psi\rangle$, 它的复共轭为

$$\langle\phi| = (\hat{F}|\psi\rangle)^* = \langle\psi|\hat{F}^\dagger \quad (5.11)$$

其中 $\hat{F}^\dagger$ 是算符 $\hat{F}$ 的厄米共轭。

(7) 算符 $\hat{F}$ 在任意态 $|\psi\rangle$ 中的期待值表示为

$$\int \psi^* \hat{F} \psi dx = \langle\psi|\hat{F}|\psi\rangle \equiv \langle\hat{F}\rangle \quad (5.12)$$

(8) 利用基矢 $|\psi_n\rangle$ 可以构造一个算符

$$|\psi_n\rangle\langle\psi_n| \quad (5.13)$$

它称为投影算符。用这个算符作用于任意态矢量 $|\Psi\rangle$ 给出

$$|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\Psi\rangle = \langle\psi_n|\Psi\rangle|\psi_n\rangle \quad (5.14)$$

这意味着算符 $|\psi_n\rangle\langle\psi_n|$ 对态矢量 $|\Psi\rangle$ 的作用, 是将 $|\Psi\rangle$ 投影到基矢 $|\psi_n\rangle$ 上, 给出一个长度为 $\langle\psi_n|\Psi\rangle$ 、沿 $|\psi_n\rangle$ 方向的态矢量。投影算符的意义可以在下一节中充分体会。

- 用任意态 $|\alpha\rangle$ 也可以构成一个投影算符 $|\alpha\rangle\langle\alpha|$, 它作用于 $|\Psi\rangle$ 给出 $|\alpha\rangle\langle\alpha|\Psi\rangle$, 这是将态矢量 $|\Psi\rangle$ 投影到态矢量 $|\alpha\rangle$ 上, 给出一个长度为 $\langle\alpha|\Psi\rangle$ 、沿 $|\alpha\rangle$ 方向的态矢量。
- 投影算符一般定义为 $|\alpha\rangle\langle\beta|$, 它作用于 $|\Psi\rangle$ 给出 $|\alpha\rangle\langle\beta|\Psi\rangle$, 这是将态矢量 Ψ 投影到态矢量 $|\alpha\rangle$ 上, 给出一个长度为 $\langle\beta|\Psi\rangle$ 、沿 $|\alpha\rangle$ 方向的态矢量。

5.2 本征矢的完备性关系式

设 $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_n\rangle, \dots$ 是算符 $\hat{F}$ 的本征矢, 相应的本征值为 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots$ 本征方程为

$$\hat{F}|\psi_n\rangle = \lambda_n|\psi_n\rangle \quad (5.15)$$

它的复共轭为

$$\langle\psi_n|\hat{F}^\dagger = \langle\psi_n|\lambda_n^* \quad (5.16)$$

设任一态矢量 $|\Psi\rangle$ 可以按本征矢 $|\psi_n\rangle$ 展开为

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad (5.17)$$

将概率幅写为

$$c_n = \int \psi_n^*(x) \Psi(x) dx = \langle\psi_n|\Psi\rangle \quad (5.18)$$

它是态矢量 $|\Psi\rangle$ 向本征矢 $\langle\psi_n|$ 的投影。将 c_n (5.18) 式代入 $|\Psi\rangle$ (5.17) 式, 得

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle = \sum_n \langle\psi_n|\Psi\rangle |\psi_n\rangle \quad (5.19)$$

因为 $\langle\psi_n|\Psi\rangle$ 是一个数, 可以置于本征矢 $|\psi_n\rangle$ 之后, 于是

$$|\Psi\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle \langle\psi_n|\Psi\rangle \quad (5.20)$$

由于 $|\Psi\rangle$ 是一个任意的态矢量，为了保证等式成立，有

$$\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| = 1 \quad (5.21)$$

它是密度算符 $|\psi_n\rangle\langle\psi_n|$ 对本征态 n 的求和，结果为一个单位算符。上式所表示的性质等价于本征矢的封闭性。通常称上式为本征矢的完备性关系式，因为利用它可以非常便捷地将任意态矢量 $|\Psi\rangle$ 按本征矢 $|\psi_n\rangle$ 展开

$$|\Psi\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|\Psi\rangle = \sum_n \langle\psi_n|\Psi\rangle |\psi_n\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad (5.22)$$

而且按照

$$c_n = \langle\psi_n|\Psi\rangle \quad (5.23)$$

很容易计算展开系数。

事实上将 $\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| = 1$ 两边分别向 $\langle x'|$ 和 $|x\rangle$ 投影，得到

$$\sum_n \langle x'|\psi_n\rangle\langle\psi_n|x\rangle = \langle x'|x\rangle \quad (5.24)$$

利用 (5.7) 式 $\langle x|\Psi\rangle = \Psi(x)$ 和 (5.3) 式 $\langle x'|x\rangle = \delta(x - x')$ ，上式变为

$$\sum_n \psi_n^*(x) \psi_n(x') = \delta(x - x') \quad (5.25)$$

这就是前面所说的本征态封闭性关系式。

另外，展开式 $|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle$ 具有直观的几何学意义。事实上，如同直角坐标系中的矢量 $\vec{A}$ 可以写成

$$\vec{A} = A_x \vec{i} + A_y \vec{j} + A_z \vec{k} \quad (5.26)$$

的形式一样，态矢量 $|\Psi\rangle$ 可以写成

$$|\Psi\rangle = c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle + c_3 |\psi_3\rangle + \cdots \quad (5.27)$$

这里的基矢 $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, |\psi_3\rangle, \cdots$ 相当于直角坐标系中的单位矢量 $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ 。不同的是基矢 $|\psi_n\rangle$ 有无穷多个，它们两两正交，张成一个无穷维的空间，这就是所谓的希尔伯特空间。

5.3 狄拉克符号简述

狄拉克 (Dirac) 符号作为一种记号，一定要理解符号所代表的意义和符号间所代表的运算。狄拉克符号很方便，体现出量子力学的意义。开始很不会用 Dirac 符号，过了很长时间体会到几点。觉得能体会到这几点，这一章要讲的都可以扔掉。举一维谐振子基态来说明：

- $|0\rangle$ ：表示“态”，没有具体的波函数，“中间的”0 表示该态的特征，一般用能级的序号表示。只要能惟一区别该态，用什么都可以，当然越简单越好。所以数字是不错的选择。
- $\langle p|0\rangle$ ：左边 $\langle p|$ 表示是在动量表象下，于是 $\langle p|0\rangle$ 就表示动量表象下的 $|0\rangle$ 态，在具体表象下就有具体的函数形式了，即动量表象下的波函数或本征函数。
- $\langle x|0\rangle$ ：同理，表示坐标表象下的 $|0\rangle$ 。需要注意的是，通常情况下，我们都在坐标表象下处理，这样就容易造成先入为主。
- $\langle p|\hat{a}_-$ ：表示动量表象下的湮灭算符，实际要用时，将动量表象下 $\hat{a}_-$ 写出来，即：

$$\langle p|\hat{a}_- = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(m\omega i\hbar \frac{d}{dp_x} + ip) \quad (5.28)$$

- 表象变换

将 $\langle x|0\rangle$ 变换到 $\langle p|0\rangle$ 只需在 $\langle p|0\rangle$ 中间加入 $|x\rangle\langle x|$ 然后积分，积掉原变量 x ，即：

$$\langle p|0\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle p|x\rangle \langle x|0\rangle dx$$

其中 $\langle p|x\rangle$ 为动量表象下 x 的本征态， $\langle p|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{ipx}{\hbar}}$ ； $\langle x|0\rangle$ 为坐标表象下 $|0\rangle$ 的波函数；分别将它们代入，积分即可。

5.4 狄拉克符号下波函数的表象变换

表象变换的实质来自量子力学的基本假定，任何一个波函数可以由一组完备正交的本征函数系表示。而通常所谓的本征方程、本征函数，隐藏了一个前提，即在 A 表象下（本征值在不同表象下不变）。一般讨论的都是在坐标 x 表象下的。在 A 表象下，本征方程的算符 B 也要用该表象下的形式。在 A 表象下， A 是变量。示例参见算符本征方程章节。

用狄拉克符号来进行表象变换是极方便的。例：

(a.1) 波函数坐标表象变到动量表象

$$\begin{aligned}\psi(p) &= \langle p|\psi\rangle = \int dx \langle p|x\rangle \langle x|\psi\rangle \\ &= \int dx \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{ixp}{\hbar}} \psi(x)\end{aligned}\quad (5.29)$$

与前面的波动力学处理方式来比较看看 Dirac 符号变换的简便。

(a.2) 坐标本征函数由坐标表象下变换到动量表象

$$\begin{aligned}\phi(p) &= \langle p|x\rangle = \int dx' \langle p|x'\rangle \langle x'|x\rangle \\ &= \int dx' \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{ix'p}{\hbar}} \delta(x' - x) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{ixp}{\hbar}}\end{aligned}\quad (5.30)$$

其中区别，很明显吧！！

(b) 动量表象变换到坐标表象

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \langle x|\psi\rangle = \int dp \langle x|p\rangle \langle p|\psi\rangle \\ &= \int dp \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{ipx}{\hbar}} \psi(p)\end{aligned}\quad (5.31)$$

5.5 狄拉克符号下算符的矩阵表示

(a) 坐标表象中

对于只依赖于坐标的算符 $\hat{Q}(\hat{x})$ 的矩阵表示

$$\langle x|\hat{Q}(\hat{x})|x'\rangle = Q(x')\langle x|x'\rangle = Q(x)\delta(x - x')\quad (5.32)$$

其中 $Q(x) = Q(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 是算符 $\hat{Q}(\hat{x})$ 在坐标表象下的本征值。

算符 $\hat{Q}(\hat{x})$ 是只依赖于坐标的算符，在坐标表象下，本征值就是自身。对于只依赖于动量的算符 $\hat{P}(\hat{p})$ 怎么办呢？怎么弄出本征值？记得坐标表象下的本征方程吗？将只依赖于动量的算符

$\hat{P}(\hat{p})$ 写成坐标表象下的形式就行。¹ 值得注意的是 $\delta(x - x')$ 不就是坐标 x 在坐标表象下的本征态的正交归一关系即 $\langle x|x' \rangle = \delta(x - x')$ 吗?

(1) 坐标算符 x 的矩阵表示

$$\langle x'|\hat{x}|x'' \rangle = x' \delta(x' - x'') \quad (5.33)$$

左边是狄拉克符号的表示，右边是波动力学下的表示。这就是在自身表象下，算符的矩阵形式，很重要。这个结合前面的，Dirac 符号的关键 $\int dx'|x' \rangle \langle x'| = I$ ，完成了算符的矩阵表示。

推导：利用自己表象中的本征方程， $\hat{x}|x'' \rangle = x''|x'' \rangle$ ，有

$$\begin{aligned} \langle x'|\hat{x}|x'' \rangle &= \langle x'|x''|x'' \rangle \\ &= x'' \langle x'|x'' \rangle && \text{本征值 } x'' \text{ 是实数，可以提出积分外} \\ &= x'' \delta(x' - x'') && \text{本征态（本征函数）正交归一关系} \\ &= x' \delta(x' - x'') && \text{数学上是 } \delta \text{ 函数的性质 } x' = x'' \end{aligned} \quad (5.34)$$

物理上正交归一关系，本征态要相同，本征值也就相同。

(2) 只依赖于 x 的势能算符 $V(x)$ （将其看成算符的话）的矩阵表示

$$\langle x'|V(x)|x'' \rangle = V(x') \delta(x' - x'') \quad (5.35)$$

很好理解， $V(x)$ 在 x 表象下就是自身一系列的值，这样写，无非是想将其展开，表现得更像一个一个值。实际操作还不是将值一个一个代进去，或者直接用这个关于 x 的函数。

(3) 动量算符 p 的矩阵表示

$$\langle x'|\hat{p}|x'' \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \delta(x' - x'') \quad (5.36)$$

推导方法一：

$$\begin{aligned} \langle x'|\hat{p}|x'' \rangle &= \int \int dp' dp'' \langle x'|p' \rangle \langle p'|\hat{p}|p'' \rangle \langle p''|x'' \rangle \\ &= \int \int dp' dp'' \langle x'|p' \rangle \langle p'|\hat{p}|p'' \rangle \langle p''|x'' \rangle \\ &= \int \int dp' dp'' \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{ip'x'}{\hbar}} \bullet p' \delta(p' - p'') \bullet \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{ip''x''}{\hbar}} \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp' p' e^{\frac{ip'x'}{\hbar}} \int dp'' \delta(p' - p'') e^{-\frac{ip''x''}{\hbar}} \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp' p' e^{\frac{ip'(x'-x'')}{\hbar}} \quad \text{注意 } p' \text{ 为动量的本征值} \\ &= \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \right) \int dp' \frac{1}{2\pi\hbar} e^{\frac{ip'(x'-x'')}{\hbar}} \\ &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \delta(x' - x'') \end{aligned} \quad (5.37)$$

这里有五项要注意的：

1、 $\hat{p}|p' \rangle = p'|p' \rangle$ $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \frac{1}{2\pi\hbar} e^{\frac{ip'(x'-x'')}{\hbar}} = -i\hbar \frac{1}{2\pi\hbar} e^{\frac{ip'(x'-x'')}{\hbar}} \bullet \frac{ip'}{\hbar}$ 算符作用本征态提取本征函数，表象要一致。以此说明推导的倒数第二项；

2、积分，积谁的分；

3、谁是变量；

4、 $\langle p''|x'' \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{ip''x''}{\hbar}}$ 上标是一致的；

¹详见王正行 p43

5、积分得到 δ 函数需要的系数。

特别说明

这种方法实质上利用的是 Dirac 符号下的么正变换和正交归一关系。

么正变换，具体看书上。这里以此为例说明下 Dirac 符号下么正变换矩阵的形式是怎样的。

由 F 表象变换到 F' 表象么正变换矩阵的定义：

$$S_{\alpha k} = (\phi'_\alpha, \phi_k)$$

其中 ϕ'_α 为 F' 表象的基矢， ϕ_k 为 F 表象的基矢。

取具体两个矩阵元来看：

$$S_{12} = \int \phi_1'^* \phi_2 d\tau = \langle F'_1 | F_2 \rangle$$

$$S_{12}^\dagger = S_{21}^* = \left(\int \phi_1'^* \phi_2 d\tau \right)^* = \int \phi_1^* \phi_2' d\tau = \langle F_1 | F_2' \rangle$$

即：

$$S_{\alpha k} = \langle F'_\alpha | F_k \rangle$$

$$S_{\alpha k}^\dagger = \langle F_\alpha | F'_k \rangle$$

注意 F'_α 与 F'_k 是同组基矢（同表象）中不同的基矢， F'_α 与 F_α 是不同表象下的基矢，这四者都是不同的。

在该推导中

$$S = \langle x' | p' \rangle$$

$$S^\dagger = \langle p'' | x'' \rangle$$

由算符么正变换的定义： $L' = SLS^\dagger$ ，有：

$$\langle x' | \hat{p} | x'' \rangle = \iint dp' dp'' \langle x' | p' \rangle \langle p' | \hat{p} | p'' \rangle \langle p'' | x'' \rangle$$

说这么多，只是要你知道这回事就够了。实际操作哪要绕这么大弯！！

推导方法二：由量子力学基本对易关系 $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ ，等式右边

$$\langle x' | [\hat{x}, \hat{p}] | x'' \rangle = i\hbar \langle x' | x'' \rangle = i\hbar \delta(x' - x'') \quad (5.38)$$

等式左边

$$\begin{aligned} \langle x' | [\hat{x}, \hat{p}] | x'' \rangle &= \langle x' | \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} | x'' \rangle \\ &= \langle x' | \hat{x}\hat{p} | x'' \rangle - \langle x' | \hat{p}\hat{x} | x'' \rangle \\ &= (\hat{x}|x')^* \hat{p}|x'' \rangle - \langle x' | \hat{p} | x'' \rangle \hat{x}|x'' \rangle \\ &= (x'|x')^* \hat{p}|x'' \rangle - x'' \langle x' | \hat{p} | x'' \rangle \\ &= x' \langle x' | \hat{p} | x'' \rangle - x'' \langle x' | \hat{p} | x'' \rangle \\ &= (x' - x'') \langle x' | \hat{p} | x'' \rangle \end{aligned} \quad (5.39)$$

即

$$(x' - x'') \langle x' | \hat{p} | x'' \rangle = i\hbar \delta(x' - x'') \quad (5.40)$$

利用 $\delta(x)$ 的性质: $\delta(-x) = \delta(x)$, $x \frac{d}{dx} \delta x = -\delta(x)$, 有

$$\begin{aligned}
 \langle x' | \hat{p} | x'' \rangle &= i\hbar \frac{1}{(x' - x'')} \delta(x' - x'') \\
 &= i\hbar \frac{1}{(x' - x'')} \bullet \left[-(x' - x'') \frac{\partial}{\partial x'} \delta(x' - x'') \right] \\
 &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \delta(x' - x'') \\
 \text{或者} &= i\hbar \frac{1}{(x' - x'')} \delta(x'' - x') \quad \text{利用 } \delta(-x) = \delta(x) \\
 &= i\hbar \frac{1}{(x' - x'')} \bullet \left[-(x'' - x') \frac{\partial}{\partial x''} \delta(x'' - x') \right] \\
 &= i\hbar \frac{\partial}{\partial x''} \delta(x'' - x') \quad (5.41)
 \end{aligned}$$

即

$$\langle x' | \hat{p} | x'' \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \delta(x' - x'') \quad (5.42)$$

$$\langle x' | \hat{p} | x'' \rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial x''} \delta(x'' - x') \quad (5.43)$$

对于

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \delta(x' - x'') = i\hbar \frac{\partial}{\partial x''} \delta(x'' - x') \quad (5.44)$$

可以独立证明。

证明: 反复利用利用 $\delta(x)$ 的性质: $\delta(-x) = \delta(x)$, $x \frac{d}{dx} \delta x = -\delta(x)$, 有

$$\begin{aligned}
 -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \delta(x' - x'') &= -i\hbar \frac{1}{x' - x''} (x' - x'') \frac{\partial}{\partial x'} \delta(x' - x'') \\
 &= i\hbar \frac{1}{x' - x''} \delta(x' - x'') \\
 &= i\hbar \frac{1}{x' - x''} \delta(x'' - x') \\
 &= i\hbar \frac{1}{(x' - x'')} \bullet -(x'' - x') \frac{\partial}{\partial x''} \delta(x'' - x') \\
 &= i\hbar \frac{\partial}{\partial x''} \delta(x'' - x') \quad (5.45)
 \end{aligned}$$

(4) 动量算符坐标表象下的表示

$$\hat{p}|x\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial x} |x\rangle \quad (5.46)$$

其共轭式为

$$\langle x | \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x | \quad (5.47)$$

这就是狄拉克符号表示的坐标表象下的动量算符。

证明一:

$$\begin{aligned}
 \hat{p}|x\rangle &= \hat{p} \int_{-\infty}^{+\infty} dp |p\rangle \langle p|x\rangle \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp \hat{p} |p\rangle \langle p|x\rangle \quad \text{动量本征方程 } \hat{p}|p\rangle = p|p\rangle \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp p |p\rangle \langle p|x\rangle^* \quad \text{注意中间的 } p \text{ 为动量的本征值了}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dp |p\rangle p \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{-ipx}{\hbar}} & \langle x|p\rangle^* &= \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{ipx}{\hbar}} \right)^* \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dp |p\rangle i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{-ipx}{\hbar}} & i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{\frac{-ipx}{\hbar}} &= i\hbar \bullet e^{\frac{-ipx}{\hbar}} \bullet \frac{-ip}{\hbar} \\
&= i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} dp |p\rangle \langle p|x\rangle & \text{这就是表象变换处理的过程吧!} \\
&= i\hbar \frac{\partial}{\partial x} |x\rangle & &
\end{aligned} \tag{5.48}$$

注意不同，不要老想着将 $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ 直接代入

证明二：利用

$$\begin{aligned}
\langle x'|\hat{p}|x\rangle &= i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \delta(x' - x) = i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x'|x\rangle \\
&= i\hbar \langle x'|\frac{\partial}{\partial x}|x\rangle \quad \text{积分与求导可交换}
\end{aligned} \tag{5.49}$$

两边乘以 $\int_{-\infty}^{+\infty} dx' |x'\rangle$ ，利用 $\int_{-\infty}^{+\infty} dx |x\rangle \langle x| = 1$ ，得

$$\hat{p}|x\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial x} |x\rangle \tag{5.50}$$

(b) 动量表象中。同理，有

1、动量算符 p 的矩阵表示

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

2、只依赖于 x 的势能算符 $V(x)$ 的矩阵表示

$$\langle p'|V(x)|p''\rangle = V(i\hbar \frac{\partial}{\partial p'}) \delta(p' - p'')$$

3、坐标算符 x 的矩阵表示

$$\langle p'|\hat{x}|p''\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \delta(p' - p'')$$

5.6 利用狄拉克符号求薛定鄂方程不同表象下的表示

设粒子在势场 $V(x)$ 中运动， $H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$ ，则含时薛定鄂方程的狄拉克符号表示为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \tag{5.51}$$

这是没有具体表象的形式。还记得波函数在具体表象下的形式 $\langle F|\psi\rangle$ 吗？

(a) 在坐标表象中

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle x|\psi(t)\rangle = \langle x|H|\psi(t)\rangle \tag{5.52}$$

方程两边是狄拉克符号的形式，现在就是将它们写成波动力学下的形式。方程左边，

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle x|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) \tag{5.53}$$

方程右边

$$\begin{aligned}
\langle x|H|\psi(t)\rangle &= \int dx' \langle x|H|x'\rangle \langle x'|\psi(t)\rangle \\
&= \int dx' \langle x| \left(\frac{p^2}{2m} + V(x) \right) |x'\rangle \langle x'|\psi(t)\rangle \\
&= \int dx' \left[\frac{1}{2m} \langle x|p^2|x'\rangle + \langle x|V(x)|x'\rangle \right] \psi(x', t)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2m} \int \langle x|p^2|x'\rangle \psi(x', t) dx' + \int \langle x|V(x)|x'\rangle \psi(x', t) dx' \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int \delta(x - x') \psi(x', t) dx' + V(x) \int \delta(x - x') \psi(x', t) dx' \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + V(x) \psi(x, t)
\end{aligned} \tag{5.54}$$

即

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + V(x) \psi(x, t) \tag{5.55}$$

这就是我们常见的坐标表象下的一维薛定鄂方程。

(b) 在动量表象中

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle p|\psi(t)\rangle = \langle p|H|\psi(t)\rangle \tag{5.56}$$

方程左边为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle p|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(p, t) \tag{5.57}$$

方程右边为

$$\begin{aligned}
\langle p|H|\psi(t)\rangle &= \int dp' \langle p|H|p'\rangle \langle p'|\psi(t)\rangle \\
&= \int dp' \langle p|(\frac{p^2}{2m} + V(x))|p'\rangle \psi(p', t) \\
&= \int dp' \langle p|\frac{p^2}{2m}|p'\rangle \psi(p', t) + \int dp' \langle p|V(x)|p'\rangle \psi(p', t) \\
&= \frac{p^2}{2m} \int dp' \delta(p - p') \psi(p', t) + V(i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) \int dp' \delta(p - p') \psi(p', t) \\
&= \frac{p^2}{2m} \psi(p, t) + V(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}) \psi(p, t)
\end{aligned} \tag{5.58}$$

即

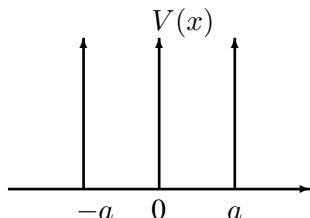
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(p, t) = \frac{p^2}{2m} \psi(p, t) + V(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}) \psi(p, t) \tag{5.59}$$

挖坑不少，保持警惕
欢迎提醒指正——冷轩

第六章 势阱与势垒

6.1 无限深方势阱

6.1.1 一维对称无限深方势阱



一维对称无限深方势阱的势表示为

$$V(x) = \begin{cases} \infty & |x| > a \\ 0 & |x| < a \end{cases} \quad (6.1)$$

现在求势阱中粒子的波函数。

(1) 在阱外 ($|x| > a$)，粒子不会跑到无限深的“井”外，即 $\psi = 0$ 。

(2) 在阱内 ($|x| < a$)， $V(x) = 0$ ，定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi = E\psi \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2}{dx^2} \psi + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (6.2)$$

令 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ ，有

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi + k^2 \psi = 0 \quad (6.3)$$

这是标准的二阶常系数齐次线性方程，其解有三种等价的形式

$$\psi = A \cos kx + B \sin kx \quad (6.4)$$

$$\psi = C e^{ikx} + C' e^{-ikx} \quad (6.5)$$

$$\psi = D \sin(kx + \delta) \quad (6.6)$$

6.1.1.1 思路一

取第一种形式的解。加入物理的思维，取这种解是比较方便的，从波的观点来看，波要在这个“井”中运动必然是驻波，而驻波就是正弦波和余弦波的叠加（想想驻波的形状），所以取第一种形式是合适的。有

$$\psi = A \cos kx + B \sin kx \quad (6.7)$$

(1) 利用边界条件 $\psi|_{x=a} = 0$ 、 $\psi|_{x=-a} = 0$ （这是处理问题的关键步骤）有

$$\begin{cases} A \sin ka + B \cos ka = 0 \\ -A \sin ka + B \cos ka = 0 \end{cases} \quad (6.8)$$

即

$$\begin{cases} A \sin ka = 0 \\ B \cos ka = 0 \end{cases} \quad (6.9)$$

A 和 B 不能同时为零, 否则 $\psi \equiv 0$, 即 ψ 处处为零, 物理上无意义, 则解为¹

$$(i) \quad A = 0, \quad \cos ka = 0 \quad \implies \quad ka = n\frac{\pi}{2}, \quad k = \frac{n\pi}{2a} (n \text{ 为奇数}) \quad (6.10)$$

$$(ii) \quad B = 0, \quad \sin ka = 0 \quad \implies \quad ka = n\frac{\pi}{2}, \quad k = \frac{n\pi}{2a} (n \text{ 为偶数}) \quad (6.11)$$

由 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ 有

$$\frac{2mE}{\hbar^2} a^2 = \frac{n^2 \pi^2}{4} \quad (6.12)$$

即体系的能级为

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad (6.13)$$

(2) 得到的波函数为

$$\psi_n = \begin{cases} B \cos \frac{n\pi}{2a} x, & n \text{ 为奇数}, \quad |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases}, \quad \psi_n = \begin{cases} A \sin \frac{n\pi}{2a} x, & n \text{ 为偶数}, \quad |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases} \quad (6.14)$$

两式合并有

$$\psi_n = \begin{cases} D \sin \frac{n\pi}{2a} (x+a) & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases} \quad (6.15)$$

可以看到这就是前面说的解的第三种形式, 将其展开就很明显

$$D \sin \frac{n\pi}{2a} (x+a) = D \cos \frac{n\pi}{2} \sin \frac{n\pi}{2a} x + D \sin \frac{n\pi}{2} \cos \frac{n\pi}{2a} x \quad (6.16)$$

当 $n = \text{奇数}$, 有

$$\psi_n = D \sin \frac{n\pi}{2a} (x+a) = D \cos \frac{n\pi}{2a} x \quad (6.17)$$

当 $n = \text{偶数}$, 有

$$\psi_n = D \sin \frac{n\pi}{2a} (x+a) = D \sin \frac{n\pi}{2a} x \quad (6.18)$$

由此也可以看出, $A = B = D$, 归一化可知, 确实如此。

(3) 波函数归一化

$$\begin{aligned} 1 &= \int \psi^* \psi d\tau = \int_{-a}^a D^2 \sin^2 \frac{n\pi}{2a} (x+a) dx = D^2 \int_{-a}^a \left[\frac{1}{2} x - \frac{1}{2} \cos \frac{n\pi}{a} (x+a) \right] dx \\ &= D^2 \left[\frac{1}{2} x \Big|_{-a}^a - \frac{1}{2} \frac{a}{n\pi} \sin \frac{n\pi}{a} (x+a) \Big|_{-a}^a \right] = D^2 a \end{aligned} \quad (6.19)$$

即

$$D = \frac{1}{\sqrt{a}} \quad (6.20)$$

¹ n 为什么不能是负值和零? n 为 0 时, 粒子能量为 0, 与物理事实不符; n 为负值与为正值等效, 参见 (6.15) 式, 不改变 ϕ_n^2 和能量。

由此看出，同类的归一化系数，有 $A^2 \cdot \frac{1}{2}x \Big|_{\text{下限}}^{\text{上限}} = 1$ 。

(4) 归一化后的波函数为

$$\psi_n = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{n\pi}{2a}(x+a) & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases} \quad (6.21)$$

6.1.1.2 思路二

取第二种形式的解。看看这种形式的解， e^{ikx} 是个向正方向运动的平面波， e^{-ikx} 是向负方向运动的平面波，这种解的形式在势垒中更为方便。但既然是解，就仍然可以用。写出指数形式的解

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (6.22)$$

(1) 同样利用边界条件 $\psi|_{x=a} = 0$ 、 $\psi|_{x=-a} = 0$ 有

$$\begin{cases} Ae^{ika} + Be^{-ika} = 0 \\ Ae^{-ika} + Be^{ika} = 0 \end{cases} \quad (6.23)$$

第二式两边乘以 e^{ika} ，有

$$A + Be^{ik2a} = 0 \implies A = -Be^{ik2a} \quad (6.24)$$

代入第一式，有

$$-Be^{ik3a} + Be^{-ika} = 0 \quad (6.25)$$

两边乘 e^{-ika} ，得

$$-e^{ik2a} + e^{-i2ka} = 0 \quad (6.26)$$

指数写成三角形式，有

$$e^{-ik2a} - e^{ik2a} = (\cos 2ka - i \sin 2ka) - (\cos 2ka + i \sin 2ka) = -2i \sin 2ka = 0 \quad (6.27)$$

当 $2ka = n\pi$ 时，成立。并由 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ ，得

$$4 \frac{2mE}{\hbar^2} a^2 = n^2 \pi^2 \quad (6.28)$$

于是体系的能级为

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad (6.29)$$

(2) 将 (6.24) 式代入波函数 (6.22) 式中，有

$$\begin{aligned} \psi &= -Be^{ik2a} e^{ikx} + Be^{-ikx} = B(e^{-ikx} - e^{ik2a} e^{ikx}) = B(e^{-i\frac{n\pi}{2a}x} - e^{in\pi} e^{i\frac{n\pi}{2a}x}) \\ &= Be^{i\frac{n\pi}{2}} (e^{-i\frac{n\pi}{2a}x} e^{-i\frac{n\pi}{2}} - e^{i\frac{n\pi}{2}} e^{i\frac{n\pi}{2a}x}) = Be^{i\frac{n\pi}{2}} (e^{-i\frac{n\pi}{2a}(x+a)} - e^{i\frac{n\pi}{2a}(x+a)}) = -\frac{B}{2i} e^{i\frac{n\pi}{2}} \sin \frac{n\pi}{2a}(x+a) \\ &= C \sin \frac{n\pi}{2a}(x+a) \end{aligned} \quad (6.30)$$

归一化后的波函数为

$$\psi_n = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{n\pi}{2a}(x+a) & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases} \quad (6.31)$$

由此看出取不同解的形式的等效性，由过程可以看出，不同的思路处理问题难易不一样。对于势阱问题，显然取第一种形式的解既直观又好解。

6.1.1.3 思路三

取第三种形式的解

$$\psi = D \sin(kx + \delta) \quad (6.32)$$

利用边界条件 $\psi(-a) = 0$ ，有

$$D \sin(-ak + \delta) = 0, \quad -ak + \delta = i\pi, \quad i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (6.33)$$

$$\delta = ak + i\pi, \quad i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (6.34)$$

利用边界条件 $\psi(a) = 0$ ，有

$$D \sin(ak + \delta) = 0, \quad ak + \delta = j\pi, \quad j = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

将 (6.34) 式代入上式，得

$$ak + ak + i\pi = j\pi, \quad k = \frac{j-i}{2a}\pi \quad i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad j = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (6.35)$$

令 $n = j - i$ 则

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (6.36)$$

又考虑到 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$, $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ ，有

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (6.37)$$

于是

$$k = \frac{n}{2a}\pi, \quad \delta = \frac{n}{2}\pi + i\pi \quad (6.38)$$

代入到波函数表达式，有

$$\begin{aligned} \psi &= D \sin\left(\frac{n}{2a}\pi x + \frac{n}{2}\pi + i\pi\right) \\ &= D \sin\left(\frac{n}{2a}\pi x + \frac{n}{2}\pi\right) \cos i\pi + D \cos\left(\frac{n}{2a}\pi x + \frac{n}{2}\pi\right) \sin i\pi \\ &= D' \sin\left(\frac{n}{2a}\pi x + \frac{n}{2}\pi\right) \end{aligned} \quad (6.39)$$

即

$$\psi = D' \sin \frac{n\pi}{2a}(x + a) \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6.40)$$

由上述过程，利用边界条件时，可以直接令 $i = 0$ 更方便一些，重新表述如下：

利用边界条件 $\psi(-a) = 0$ ，有

$$D \sin(-ak + \delta) = 0, \quad -ak + \delta = 0 \quad \delta = ak \quad (6.41)$$

则 $\psi = D \sin(kx + ak)$ ，利用边界条件 $\psi(a) = 0$ ，有

$$D \sin(ak + ak) = 0 \quad ak + ak = n\pi, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad k = \frac{n\pi}{2a} \quad (6.42)$$

因为 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$, 则 $n = 1, 2, 3 \dots$, 有

$$\psi = D \sin \frac{n\pi}{2a}(x+a) \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (6.43)$$

6.1.1.4 讨论

前面求得的只是波函数分离变量的一部分 (不含时部分, 实际上是能量本征函数), 真正的波函数还应加上当初分离的时间项 $e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$ (详见定态薛定谔方程的推导)。于是, 一维无限深势阱中粒子完整的波函数为

$$\psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad (6.44)$$

其中 E_n 为粒子的能级, $E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$ 。进一步展开, 有

$$\psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{n\pi}{2a}(x+a) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} = C_1 e^{\frac{i}{\hbar}(\frac{n\pi\hbar}{2a}x - E_n t)} + C_2 e^{-\frac{i}{\hbar}(\frac{n\pi\hbar}{2a}x + E_n t)} \quad (6.45)$$

可以看出, $\psi_n(x, t)$ 是由两个沿相反方向传播的平面波叠加而成的驻波。

1. 体系能量最低的态称为**基态**, 高一级的就是**第一激发态**。在本势阱中, $n = 1$ 为基态; $n = 2$ 为第一激发态; $n = 3$ 为第二激发态; $n = 4$ 为第三激发态; 依此类推。
2. 当 n 为偶数时, $\psi_n(-x) = -\psi_n(x)$, $\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{n\pi}{2a}x$ 是奇函数, 称波函数具有奇宇称。当 n 为奇函数是, $\psi_n(-x) = \psi_n(x)$, $\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \frac{n\pi}{2a}x$ 是偶函数, 称波函数具有偶宇称。在一维情况下, 只有在势场满足 $U(x) = U(-x)$, 是 x 的偶函数时, 波函数才具有确定的宇称。²
3. $n = 1$ 时, 基态波函数在整个 $|x| < a$ 区间中无零点。这种零点亦称为**节点**。基态波函数无节点。当 $n = 2$ 时, $\psi_2(x=0) = 0$, 第一激发态在 $|x| < a$ 的区间中有一个节点, 余类推, 即 ψ_n 有 $(n-1)$ 个节点。

(1) 基态粒子的动量分布。³ 即将坐标表象下的基态波函数变换到动量表象下。首先写出粒子基态 ($n = 1$) 的波函数

$$\psi_1(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{1}{a}} \cos \frac{\pi x}{2a}, & |x| < a \\ 0, & |x| > a \end{cases} \quad (6.46)$$

动量表象下为

$$\begin{aligned} \varphi_1(p) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle p|x \rangle \langle x|1 \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar}px} \psi_1(x) = \int_{-a}^a dx \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar}px} \sqrt{\frac{1}{a}} \cos \frac{\pi x}{2a} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2a\pi\hbar}} \int_{-a}^a dx e^{-\frac{i}{\hbar}px} \left(e^{i\frac{\pi}{2a}x} + e^{-i\frac{\pi}{2a}x} \right) = \frac{1}{2\sqrt{2a\pi\hbar}} \int_{-a}^a dx \left[e^{i(\frac{\pi}{2a} - \frac{p}{\hbar})x} + e^{-i(\frac{\pi}{2a} + \frac{p}{\hbar})x} \right] \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2a\pi\hbar}} \left[\frac{e^{i(\frac{\pi}{2a} - \frac{p}{\hbar})x}}{i(\frac{\pi}{2a} - \frac{p}{\hbar})} + \frac{e^{-i(\frac{\pi}{2a} + \frac{p}{\hbar})x}}{-i(\frac{\pi}{2a} + \frac{p}{\hbar})} \right]_{-a}^a = \frac{1}{2\sqrt{2a\pi\hbar}} \left(\frac{e^{-i\frac{pa}{\hbar}} + e^{i\frac{pa}{\hbar}}}{\frac{\pi}{2a} - \frac{p}{\hbar}} + \frac{e^{-i\frac{pa}{\hbar}} + e^{i\frac{pa}{\hbar}}}{\frac{\pi}{2a} + \frac{p}{\hbar}} \right) \\ &= \frac{\hbar}{a} \sqrt{\frac{\pi\hbar}{2a}} \frac{\cos \frac{pa}{\hbar}}{p^2 - (\pi\hbar/2a)^2} \end{aligned} \quad (6.47)$$

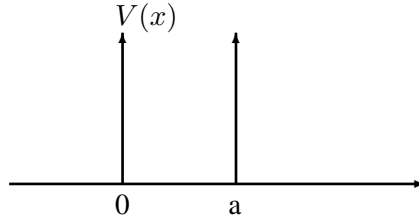
²曾谨言量子力学教程 p 28 定理 3

³参考: 见《指导》3.4

这样处于基态的粒子的动量分布为

$$|\varphi(p)|^2 = \frac{\pi \hbar^3}{2a^3} \frac{\cos^2 \frac{pa}{\hbar}}{[p^2 - (\pi \hbar/2a)^2]^2} \quad (6.48)$$

6.1.2 非对称一维无限深方势阱



$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a \\ \infty & x \leq 0, x \geq a \end{cases} \quad (6.49)$$

(1) 在势阱外 $\psi = 0$;

(2) 在势阱内 ($0 < x < a$), 薛定谔方程为

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (6.50)$$

令 $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, 则解可表示为

$$\psi(x) = A \sin(kx + \delta) \quad (6.51)$$

其中 A 、 δ 为常数。采用这种形式的解非常巧妙, 因为求解后会发现 $\delta = 0$, 很方便。由边界条件, 连续性 (波函数要: 连续, 有限, 单值), 有

$$\begin{cases} \psi(0) = 0 \implies A \sin \delta = 0 \longrightarrow \delta = 0, A \neq 0 \text{ (否则无意义)} \\ \psi(a) = 0 \implies \sin ka = 0 \longrightarrow ka = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots \end{cases} \quad (6.52)$$

于是

$$E = E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2} \quad (6.53)$$

$$\psi_n(x) = A \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (6.54)$$

其中 $n = 1, 2, 3, \dots$ 。对波函数归一化

$$1 = A^2 \frac{1}{2} x \Big|_0^a \quad (6.55)$$

有

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (6.56)$$

6.1.2.1 坐标, 动量的期望值 $\bar{x}, \bar{p}$

详见《指导》3.3

6.1.2.2 坐标, 动量的涨落 $\Delta x, \Delta y$

详见《指导》3.3

6.1.2.3 态密度

设一个粒子占据一个本征态, 在势阱中大量存在粒子的情况下。系统态密度, 即单位能量范围内的态数,

$$\rho(E) = \frac{dN}{dE} \quad (6.57)$$

其中 N 是大量粒子在势阱中占据的量子态的总数。对能量 E , 势阱宽度 L , 质量 m 的依赖关系是怎样的?

对于一维无限深方势阱, 有

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} \implies n^2 = \frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} E \quad (6.58)$$

由一个粒子占据一个本征态, 则大量粒子在一维无限深势阱中的量子态总数 N 与本征态 $\{n\}$ 的关系为

$$N = n \quad (6.59)$$

于是, 有

$$N^2 = \frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} E \implies 2N dN = \frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} dE \implies \frac{dN}{dE} = \frac{mL^2}{\hbar^2 \pi^2} \frac{1}{N} \quad (6.60)$$

将 $N = \frac{L}{\hbar \pi} \sqrt{2mE}$, 代入上式就得到态密度

$$\rho(E) = \frac{L}{2\pi \hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} \quad (6.61)$$

6.1.3 二维无限深方势阱

设粒子限制在二维无限深方势阱中运动,

$$V(x, y) = \begin{cases} 0; & 0 < x < a, 0 < y < b \\ \infty; & \text{其他地方} \end{cases}$$

求粒子能量允许值和相应的波函数。

(1) 在势外, 由于无限高位势, 粒子限制在势阱中运动, $\psi(x, y) = 0$;

(2) 在势里 $0 < x < a, 0 < y < b$ 的定态薛定谔方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi(x, y) = E \psi(x, y) \quad (6.62)$$

使用分离变量法, 令 $\psi(x, y) = \psi(x)\psi(y)$, 有

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi(x)\psi(y) = E \psi(x)\psi(y) \quad (6.63)$$

即

$$-\psi(y) \frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) - \psi(x) \frac{\hbar^2}{2m} \psi''(y) = E \psi(x)\psi(y) \quad (6.64)$$

两边除以 $\psi(x)\psi(y)$, 有

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi''(x)}{\psi(x)} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi''(y)}{\psi(y)} = E \quad (6.65)$$

$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi''(x)}{\psi(x)}$ 与 $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi''(y)}{\psi(y)}$ 无关, 只有常数差, 令 $E = E_1 + E_2$, 有

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi''(x)}{\psi(x)} = E_1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi''(y)}{\psi(y)} = E_2 \end{cases} \quad (6.66)$$

即

$$\begin{cases} \psi''(x) + \frac{2mE_1}{\hbar^2} \psi(x) = 0 \\ \psi''(y) + \frac{2mE_2}{\hbar^2} \psi(y) = 0 \end{cases} \quad (6.67)$$

令 $k_1^2 = \frac{2mE_1}{\hbar^2}$ 、 $k_2^2 = \frac{2mE_2}{\hbar^2}$, 有

$$\begin{cases} \psi''(x) + k_1^2 \psi(x) = 0 & 0 < x < a \\ \psi''(y) + k_2^2 \psi(y) = 0 & 0 < y < b \end{cases} \quad (6.68)$$

解得

$$\begin{cases} k_1 a = n_1 \pi, & k_1 = \frac{n_1 \pi}{a} & \Rightarrow & E_1 = \frac{n_1^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} & n_1 = 1, 2, 3 \dots \\ k_2 b = n_2 \pi, & k_2 = \frac{n_2 \pi}{b} & \Rightarrow & E_2 = \frac{n_2^2 \pi^2 \hbar^2}{2mb^2} & n_2 = 1, 2, 3 \dots \end{cases} \quad (6.69)$$

于是

$$\begin{cases} \psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_1 \pi x}{a} & n_1 = 1, 2, 3 \dots \\ \psi(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{n_2 \pi y}{b} & n_2 = 1, 2, 3 \dots \end{cases} \quad (6.70)$$

能量本征值为

$$E_{n_1, n_2} = E_1 + E_2 = \frac{n_1^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + \frac{n_2^2 \pi^2 \hbar^2}{2mb^2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a} + \frac{n_2^2}{b} \right) \quad (6.71)$$

定态波函数为

$$\psi_{n_1, n_2}(x, y) = \frac{2}{\sqrt{ab}} \sin \frac{n_1 \pi x}{a} \sin \frac{n_2 \pi y}{b} \quad (6.72)$$

$$0 < x < a, 0 < y < b \quad n_1 = 1, 2, 3, \dots \quad n_2 = 1, 2, 3, \dots \text{(它们彼此无关)}$$

从物理来看:

- a、 x 与 y 无关联, 彼此独立;
- b、在 x 维度上, x' 点的概率: $\psi(x') = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_1 \pi x'}{a}$;
- c、此时, 在 y 维度上, y' 的概率: $\psi(y') = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{n_2 \pi y'}{b}$;
- d、(可以想象在 xy 平面有一个十字叉叉样)于是在 (x', y') 的概率: $\psi(x', y') = \sqrt{\frac{4}{ab}} \sin \frac{n_1 \pi x'}{a} \sin \frac{n_2 \pi y'}{b}$;
- e、所以说对于二维、三维方无限深阱, 直接用对应的一维情况相乘就是了!

当 $a = b$ 时, 能级发生简并。此时, 能量本征值为

$$E_{n_1, n_2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_1^2 + n_2^2) \quad (6.73)$$

可见简并度取决于 $n_1^2 + n_2^2 = \frac{2ma^2}{\pi^2 \hbar^2} E$ 的解 (n_1, n_2) 的个数。

6.1.3.1 态密度

态密度的定义是单位能量范围内量子态的个数, 即

$$\rho(E) = \frac{dN}{dE} \quad (6.74)$$

其中 N 为系统中粒子量子态总数。

设一个粒子占据一个本在态, 则二维无限深势阱 ($a = b = L$) 中量子态由 $\{n_1, n_2\}$ ($n_1, n_2 = 1, 2, 3, \dots$) 表征。将 n_1, n_2 看成二维空间中的 x, y 坐标轴, 坐标上的每个点表示一个量子态, 如 $\{1, 1\}$ 、 $\{1, 2\}$ 、 $\{2, 1\}$ 等。总量子态数就是以 $\sqrt{n_1^2 + n_2^2}$ 为半径 $1/4$ 个圆的面积, 即

$$N = \frac{1}{4} \pi r^2 = \frac{1}{4} \pi (n_1^2 + n_2^2) \quad (6.75)$$

考虑到

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2) \implies n_1^2 + n_2^2 = \frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} E \quad (6.76)$$

有

$$\frac{4}{\pi} N = \frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} E \implies dN = \frac{L^2}{2\pi \hbar^2} m dE \implies \rho(E) = \frac{L^2}{2\pi \hbar^2} m \quad (6.77)$$

可见在二维无限深方势阱中态密度不依赖于 E 。

6.1.4 三维无限深方势阱——金属自由电子气模型

设所考虑的体系为长方形固体, 三边长分别为 L_x, L_y, L_z 。假定电子在固体中不受任何力的作用, 但它不能从固体表面逸出。这个固体即为金属。则这个模型对应的为三维无限深方势阱模型, 其势能为

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0, & 0 < x < L_x, 0 < y < L_y, 0 < z < L_z \\ \infty & \text{其余区域} \end{cases} \quad (6.78)$$

求粒子的能量本征值和本征波函数。

(1) 在长方体外 $\psi(x, y, z) = 0$

(2) 在长方体内定态薛定谔方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (6.79)$$

参考二维无限深势阱, 分离变量, 有

$$E = \frac{n_1^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL_x^2} + \frac{n_2^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL_y^2} + \frac{n_3^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL_z^2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} + \frac{n_3^2}{L_z^2} \right) \quad (6.80)$$

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin \frac{n_1 \pi x}{L_x} \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin \frac{n_2 \pi y}{L_y} \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin \frac{n_3 \pi z}{L_z}$$

$$= \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin \frac{n_1 \pi x}{L_x} \sin \frac{n_2 \pi y}{L_y} \sin \frac{n_3 \pi z}{L_z} \quad (6.81)$$

其中

$$n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3 \dots \quad (\text{它们彼此无关}) \quad (6.82)$$

当 $L_x = L_y = L_z = L$ 时, 能级简并。此时能量本征值为

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (6.83)$$

简并度取决于 $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} E$ 的整数解 (n_1, n_2, n_3) 的个数。例如:

- 基态: $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 3, E = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, (n_1 n_2 n_3) = (111)$ 无简并;
- 第一激发态: $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 6, E = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{mL^2}, (n_1 n_2 n_3) = (211), (121), (112)$ 为三重简并;
- 第二激发态: $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 9, E = \frac{9\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, (n_1 n_2 n_3) = (221), (122), (212)$ 为三重简并;

6.1.4.1 态密度

态密度的定义是单位能量范围内量子态的个数, 即

$$\rho(E) = \frac{dN}{dE} \quad (6.84)$$

其中 N 为系统中粒子量子态总数。在三维 ($a = b = c = L$) 无限深方势阱中, 在大量粒子数情况下, 分别讨论它们的态密度对能量 E , 参数 L , 质量 m 的依赖关系。

问题的关键就是找准个量子态 n 与量子态总数 N 之间的关系。将 n_1, n_2, n_3 视为 x, y, z 轴, 就可以发现 n_1, n_2, n_3 表示的各态就是这个八分之一的正空间中的一个整数点; 于是求量子态总数变成了几何问题, 变成求八分之一球中点数; 一个整数点占的体积为 1, 于是又变成, 求这个八分之一球的体积了。于是

$$N = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{1}{6} \pi (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{\frac{3}{2}} \quad (6.85)$$

考虑到

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad \Rightarrow \quad n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} E \quad (6.86)$$

于是, 有

$$\rho(E) = \frac{L^3}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \quad (6.87)$$

6.1.4.2 费米面与费米能级

⁴令三维无限深方势阱中体系能量的允许取值为

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2 \pi^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2 \pi^2}{L_y^2} + \frac{n_3^2 \pi^2}{L_z^2} \right) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (6.88)$$

⁴此节参考顾樵《量子力学 II》

其中

$$\vec{k} \equiv \{k_x, k_y, k_z\} = \left\{ \frac{n_1\pi}{L_x}, \frac{n_2\pi}{L_y}, \frac{n_3\pi}{L_z} \right\} \quad (6.89)$$

这是固体中电子波矢量的允许取值。由于 n_x 、 n_y 、 n_z 均为正数，这里的三维 k -空间对应第一象限（占整个空间的 $1/8$ ）。

费米面 在三维 k -空间中，每个电子态所占的体积为 $\frac{\pi^3}{V}$ 其中 $V = L_x L_y L_z$ 是固体的体积⁵。假设该固体包含 N 个原子，每个原子具有 q 个“自由”电子。对于宏观尺度的固体， N 具有阿伏加德罗常量的数量级，相比之下 q 却是一个很小的数（通常为 1 或 2）。由于一个电子包含自旋相反的两个状态，每个状态所占的体积为 $\frac{1}{2}(\pi^3/V)$ 。所以 Nq 个电子的所有状态在 k -空间所占的体积为

$$Nq \left(\frac{1}{2} \frac{\pi^3}{V} \right) = \frac{1}{8} \cdot \left(\frac{4}{3} \pi k_F^3 \right) \quad (6.90)$$

其中 k_F 是电子态所占据的 $1/8$ 个球体的半径。由此得到

$$k_F = (3\rho\pi^2)^{1/3} \quad \rho \equiv \frac{Nq}{V} \quad (6.91)$$

其中 ρ 是自由电子密度（单位体积内自由电子的数目）。 k -空间中电子态所占据的区域与未被占据部分的分界面被称为费米面。它是一个 $1/8$ 球面， k_F 就是这个球面的半径，称 k_F 为费米面的半径（费米半径）。

费米能级 与 k_F 对应的能级称为费米能级，用 E_F 表示。对于自由电子气，由 (6.88) 式得到费米能级为

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\rho\pi^2)^{2/3} \quad (6.92)$$

体积为 V 的固体中全部电子的总能量 可以进一步计算固体中自由电子气的总能量。将 k 看作连续变量，则 k -空间中 $1/8$ 球壳（厚度为 dk ）的体积是

$$\frac{1}{8} \cdot (4\pi k^2) dk = \frac{1}{2} \pi k^2 dk \quad (6.93)$$

球壳中的电子态数目为

$$\left(\frac{1}{2} \pi k^2 dk \right) \left(\frac{2V}{\pi^3} \right) = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk \quad (6.94)$$

其中 $2V/\pi^3$ 是态密度（态体积的倒数）。每个态的能量由 (6.88) 式给出，于是球壳内全部电子态的总能量为

$$dE = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \frac{V}{\pi^2} k^2 dk = \frac{\hbar^2 V}{2\pi^2 m} k^4 dk \quad (6.95)$$

然后对 k 在费米面内积分，得到

$$E = \frac{\hbar^2 V}{2\pi^2 m} \int_0^{k_F} k^4 dk = \frac{\hbar^2 V k_F^5}{10\pi^2 m} \quad (6.96)$$

这就是体积为 V 的固体中全部电子态的总能量，它与费米面半径的 5 次方成正比。

金属自由电子气模型的最重要的结果是 k -空间电子态所占据的费米面半径 k_F 和费米能级 E_F 。它们在固体物理学中有非常广泛的应用。

⁵参考顾樵《量子力学 II》

6.2 有限深一维对称方势阱

暂略!

6.3 势阱问题举例与模型应用

6.3.1 势阱突然变宽了

这个例子可以很好的来理解量子力学的假定，任何一个量子力学态或者说是波函数都可以用一组正交完备的本征函数系来表示。特殊情况是，这个量子力学态可能是一个系统的本征态。对这句话的理解是，一维谐振子的基态波函数可以用一维无限深势阱的本征函数展开。只不过，一维谐振子的基态波函数对一维谐振子而言是个特殊的量子力学态，是本征态；但对一维无限深势阱而言，一维谐振子的基态波函数只是个系统的态，不是本征态。真正展开时，展开系数可能得不到一个统一的解析表达式，计算起来比较麻烦。下面这个例子能比较好的说明上述问题。

设粒子处于无限深方势阱

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a, \\ \infty, & x < 0, x > a \end{cases} \quad (6.97)$$

中，粒子开始时处于基态 ($n=1$)， $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$ 。在 $t=0$ 时刻势阱宽突然从右边变为 $2a$ ，而粒子波函数来不及改变。问粒子波函数

$$\psi(x, 0) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a}, & 0 \leq x \leq a \\ 0, & x < 0, x > a \end{cases} \quad (6.98)$$

在加宽了的势阱

$$V'(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < 2a, \\ \infty, & x < 0, x > 2a \end{cases} \quad (6.99)$$

中是否还是能量本征态？测得粒子能量仍为 E_1 的概率？

势阱宽突然从右边变为 $2a$ ，则新势阱中粒子能量本征态为

$$\phi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{1}{a}} \sin \frac{n\pi x}{2a}, & 0 < x < 2a \\ 0, & x < 0, x > 2a \end{cases} \quad (6.100)$$

其中 $n=1, 2, 3, \dots$ ，相应的能量为 $\varepsilon_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$ 。

对新系统而言， $\psi(x, 0)$ 不再是本征态这一特殊量子态，而是普通的态或者是普通的波函数。可以用新系统的完备本征函数系 $\phi_n(x)$ 展开。

$$\psi(x, 0) = \sum_n c_n \phi_n(x) = \sum_n c_n \sqrt{\frac{1}{a}} \sin \frac{n\pi x}{2a} \quad (6.101)$$

由 $\phi_n(x)$ 的正交归一性得

$$c_n = \int_0^{2a} \phi_n^*(x) \psi(x, 0) dx = \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} \sqrt{\frac{1}{a}} \sin \frac{n\pi x}{2a} = \begin{cases} \frac{4\sqrt{2} \sin \frac{n\pi}{2}}{4\pi - n^2\pi}, & n = 1, 3 \dots \\ \frac{\sqrt{2}}{2}, & n = 2 \end{cases} \quad (6.102)$$

$ c_1 ^2$	$ c_2 ^2$	$ c_3 ^2$	$ c_4 ^2$	$ c_5 ^2$	$ c_6 ^2$	$ c_7 ^2$	$ c_8 ^2$	$ c_9 ^2$	$ c_{10} ^2$	SUM
0.36	0.5	0.129	0	0.007	0	0.002	0	0.001	0	0.999

特别的, 当 $n = 2$ 时, $\varepsilon_2 = E_1$, 即新系统第一激发态的能量就是原波函数的能量。系统中粒子处于第一激发态的概率为

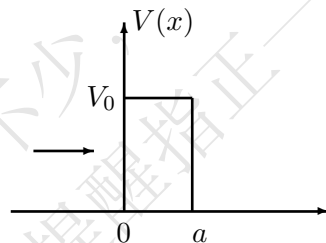
$$|c_2|^2 = \left| \int_0^{2a} \phi_2^*(x) \psi(x, 0) dx \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{2}}{2} \right|^2 = \frac{1}{2} \quad (6.103)$$

即粒子在新的系统中不再处于基态, 而是处于新系统本征态的叠加态。

6.3.2 有机物着色问题

参见顾樵《量子力学 I》

6.4 势垒贯穿



势垒贯穿是一维散射问题。设能量为 E 的粒子从无限远处沿 x 轴正方向射向势垒。势垒的势函数写为

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & 0 < x < a \\ 0 & x < 0, x > a \end{cases} \quad (6.104)$$

对于这类问题, 我们最关心的是, 一堆粒子打过去, 有多少反射了, 多少透射了。就是要求得反射系数和透射系数。反射系数就是粒子反射的个数与总入射个数的比值, 也就是反射的概率, 也就是反射流密度比上入射流密度。又根据粒子数守恒, 透射系数就是一减去反射系数。

(1) 在势垒外, 能量本征方程为

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (6.105)$$

令 $k^2 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, 有

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi + k^2 \psi = 0 \quad (6.106)$$

它的两个线性无关的解可取为

$$\psi \propto e^{\pm ikx} \quad (6.107)$$

由于势垒的存在，在 $x < 0$ 区域中，既有入射波 $\phi_{in} = Ae^{ikx}$ ，也有反射波 $\phi_{re} = Re^{-ikx}$ ；在 $x > a$ 区域中则只有透射波 $\phi_{tr} = Se^{ikx}$ 。于是波函数写为

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Re^{-ikx} & x < 0 \\ Se^{ikx} & x > a \end{cases} \quad (6.108)$$

入射粒子流密度为

$$\begin{aligned} J_{in} &= \frac{i\hbar}{2m} (\phi_{in} \nabla \phi_{in}^* - \phi_{in}^* \nabla \phi_{in}) \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \left(|A|^2 e^{ikx} \frac{d}{dx} e^{-ikx} - |A|^2 e^{-ikx} \frac{d}{dx} e^{ikx} \right) \\ &= \frac{i\hbar}{2m} |A|^2 \cdot (-2ik) \\ &= |A|^2 \frac{\hbar k}{m} \propto |A|^2 k \end{aligned} \quad (6.109)$$

入射波的波幅任意地取为 $A = 1$ ，这对于反射和透射系数无影响。并注意到，入射波、反射波和透射波均为平面波⁶，于是指数项中的 k 就是波矢。有

$$J_{in} = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = v \quad (6.110)$$

同理，相应的反射流密度 J_{re} 和透射流密度 J_{tr} 分别为

$$J_{re} = |R|^2 \frac{\hbar k}{m} \quad (6.111)$$

$$J_{tr} = |S|^2 \frac{\hbar k}{m} \quad (6.112)$$

反射系数 Re 和透射系数 Tr 为

$$Re = \frac{J_{re}}{J_{in}} = |R|^2 \quad (6.113)$$

$$Tr = \frac{J_{tr}}{J_{in}} = |S|^2 \quad (6.114)$$

要具体求得系数，则要利用边界条件及波函数的连续性。

(2) 首先讨论， $E < V_0$ 的情形。在势垒内部 ($0 < x < a$ ，经典禁区)，能量本征方程为

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi - \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \psi = 0 \quad (6.115)$$

令

$$g^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \quad (6.116)$$

有

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi - g^2 \psi = 0 \quad (6.117)$$

其通解可取为

$$\psi(x) = Ae^{gx} + Be^{-gx} \quad 0 < x < a \quad (6.118)$$

$$g = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (6.119)$$

⁶参考薛定鄂方程的建立

结合 (6.108) 和 (6.118) 两式, 由 ψ 及其一阶导 ψ' 在 $x=0$ 处连续性条件, 有

$$1 + R = A + B \quad (6.120)$$

$$\frac{ik}{g}(1 - R) = A - B \quad (6.121)$$

以上两式相加、减, 分别得

$$\begin{cases} A = \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{ik}{g} \right) + R \left(1 - \frac{ik}{g} \right) \right] \\ B = \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{ik}{g} \right) + R \left(1 + \frac{ik}{g} \right) \right] \end{cases} \quad (6.122)$$

同理, 在 $x=a$ 处 ψ 与 ψ' 的连续性条件, 有

$$Ae^{ga} + Be^{-ga} = Se^{ika} \quad (6.123)$$

$$Ae^{ga} - Be^{-ga} = \frac{ik}{g}Se^{ika} \quad (6.124)$$

以上两式相加、减, 分别得

$$\begin{cases} A = \frac{S}{2} \left[1 + \frac{ik}{g} \right] e^{ika-ga} \\ B = \frac{S}{2} \left[1 - \frac{ik}{g} \right] e^{ika+ga} \end{cases} \quad (6.125)$$

将 (6.122) 式代入 (6.125) 式, 消去 A 、 B 得

$$\begin{cases} \left(1 + \frac{ik}{g} \right) + R \left(1 - \frac{ik}{g} \right) = S \left(1 + \frac{ik}{g} \right) e^{ika-ga} \\ \left(1 - \frac{ik}{g} \right) + R \left(1 + \frac{ik}{g} \right) = S \left(1 - \frac{ik}{g} \right) e^{ika+ga} \end{cases} \quad (6.126)$$

改写, 有

$$\begin{cases} 1 + R \frac{1 - ik/g}{1 + ik/g} = Se^{ika-ga} \\ 1 + R \frac{1 + ik/g}{1 - ik/g} = Se^{ika+ga} \end{cases} \quad (6.127)$$

消去 R , 得

$$\frac{Se^{ika-ga} - 1}{Se^{ika+ga} - 1} = \left(\frac{1 - ik/g}{1 + ik/g} \right)^2 \quad (6.128)$$

解出, 得

$$Se^{ika} = \frac{-2ik/g}{[1 - (k/g)^2] \sinh ga - (2ik/g) \cosh ga} \quad (6.129)$$

因此, 透射系数为

$$T = |S|^2 = \frac{4k^2g^2}{(k^2 - g^2) \sinh^2 ga + 4k^2g^2 \cosh^2 ga} \quad (6.130)$$

$$= \frac{4k^2g^2}{(k^2 + g^2)^2 \sinh^2 ga + 4k^2g^2} = \left[1 + \frac{(k^2 + g^2)^2}{4k^2g^2} \sinh^2 ga \right]^{-1} \quad (6.131)$$

$$= \left[1 + \frac{1}{\frac{4E}{V_0}(1 - \frac{E}{V_0})} \sinh^2 ga \right]^{-1} \quad (6.132)$$

类似地，消去 S ，可得出 R ，于是反射系数为

$$|R|^2 = \frac{(k^2 + g^2)^2 \sinh^2 ga}{(k^2 + g^2)^2 \sinh^2 ga + 4k^2 g^2} \quad (6.133)$$

可以看出

$$|R|^2 + |S|^2 = 1 \quad (6.134)$$

讨论： $|R|^2$ 表示粒子被势垒反弹回去的概率， $|S|^2$ 表示粒子透过势垒的概率。上式正是概率守恒的表现。可以看出，即使 $E < V_0$ ，在一般情况下，透射系数 T 并不为零。粒子能穿透比它动能更高的势垒的现象，称为：隧穿效应。

挖坑不少，保持警惕
欢迎提醒指正——冷轩

第七章 一维谐振子

7.1 谐振子的重要性

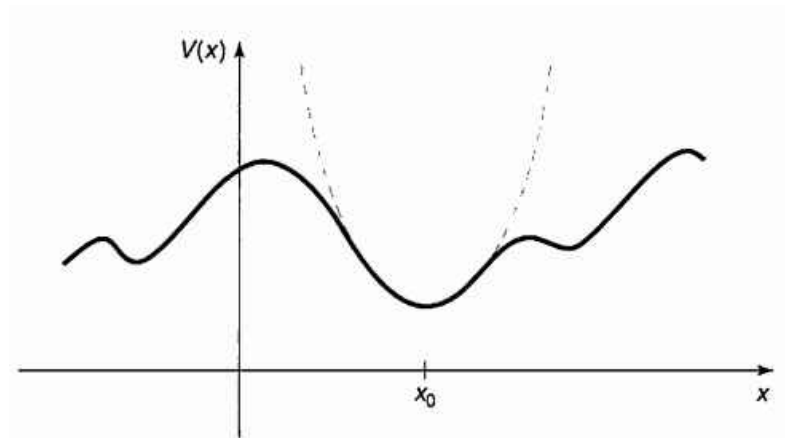


图 7.1: 任意势场

对于任意势场 $V(x)$ 在 x_0 处泰勒展开，有

$$V(x) = V(x_0) + V'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2 + \dots \quad (7.1)$$

其中 $V(x_0)$ 为常数，增加一个常数不改变波函数形式，已证。又有 $V'(x_0) = 0$ ， $V''(x_0) > 0$ ，因为在 x_0 点， $V(x_0)$ 是最小值。于是

$$V(x) \approx \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2 \quad (7.2)$$

只要振幅足够小，任何震动都可以近似为简谐振动。固体中的晶格振动，原子核的表面振动，分子与分子之间的相互作用势，核子与核子之间的核力势，这些势场在平衡点附近的展开准确到二阶后，就是谐振子势。另一方面，在物理上，任何连续振动的体系，都可以等价地看成是无穷多个谐振子的集合。辐射场可以看成是无穷多个谐振子振动发出的简谐波的叠加。所以谐振子在量子力学中是非常重要的。

7.2 经典谐振子

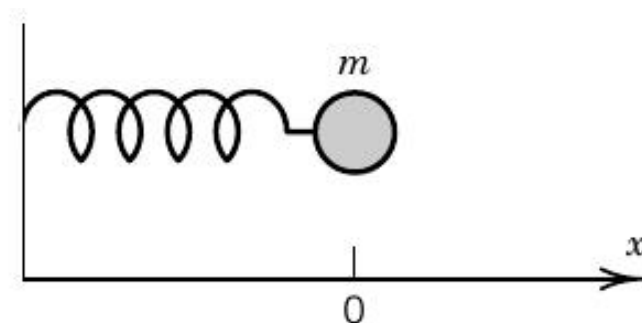


图 7.2: 经典谐振子

经典谐振子所受的力为

$$F = -kx \quad (7.3)$$

由 $F = ma$, 有

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0 \quad (7.4)$$

解得¹

$$x(t) = A \sin \omega t + B \cos \omega t \quad (7.5)$$

其中 $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ 是角频率。

设小球的初始位置为 x_0 (相对平衡点), 初速度为 0, 则

$$x(0) = B = x_0 \quad (7.6)$$

$$\begin{cases} v(t) = \frac{dx(t)}{dt} = A\omega \cos \omega t - B\omega \sin \omega t \\ v(0) = 0 \end{cases} \Rightarrow A = 0 \quad (7.7)$$

于是小球的位置和速度为

$$x(t) = x_0 \cos \omega t \quad (7.8)$$

$$v(t) = -x_0 \omega \sin \omega t \quad (7.9)$$

力与势能的关系为

$$F = -\frac{dV}{dx} \quad (7.10)$$

将 (7.3) 式代入上式, 得

$$-kx = -\frac{dV}{dx} \quad (7.11)$$

解得

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (7.12)$$

将 (7.8) 式代入上式, 于是谐振子势能为

$$V = \frac{1}{2} kx_0^2 \cos^2 \omega t \quad (7.13)$$

同理, 谐振子动能为

$$T = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} mx_0^2 \omega^2 \sin^2 \omega t = \frac{1}{2} kx_0^2 \sin^2 \omega t \quad (7.14)$$

谐振子总能量为

$$E = V + T = \frac{1}{2} kx_0^2 \cos^2 \omega t + \frac{1}{2} kx_0^2 \sin^2 \omega t = \frac{1}{2} kx_0^2 \quad (7.15)$$

可见, 谐振子总能量是守恒的。势能和动能分别在 0 和最大值 $\frac{1}{2} kx_0^2$ 间振荡。谐振子是一个保守的系统, 而且可以证明, 对于任何力可以表示为势能导数的系统都是保守的。

¹参见数学基础部分: 二阶常系数齐次线性方程

7.3 代数解法

代数解法指的是通过算符代数运算的方法求解量子谐振子的本征问题。通常，量子力学体系的本征值问题，特别是能理本征值问题，习惯采用分析的方法。所谓分析的方法，即在一定的边界条件下求解微分方程来解决问题。从历史上来看，量子体系的能量本征值问题最早是用代数方法来求解的。近年来，在物理学各前沿领域中，使用代数方法（包括群及群表示论）来处理本征值问题愈来愈普遍，特别是在近似求解中。例如，在简并态或近简并态的微扰论中，往往是在体系的一个有限的组态空间中把哈密顿量矩阵对角化，即归结为求解一个齐次的线性代数方程组。无论用代数的方法还是微分方程解法，在能级简并的情况下，体系的对称性（守恒量）的利用都特别重要。而在代数解法中，守恒量的利用表现得格外明显和必不可少。谐振子哈密顿量的因式分解法，是由薛定谔在 40 年代提出来的。在因式分解中，引进了升、降算符的概念。升降算符把相邻的能级、本征态联系起来。

7.3.1 升降算符的引入

谐振子的势能为

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (7.16)$$

谐振子的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2 \quad (7.17)$$

由因式分解公式

$$\nu^2 + \mu^2 = (\nu + i\mu)(\nu - i\mu) \quad (7.18)$$

对谐振子的哈密顿量重新构造，但是要注意到算符 x 与 p 不对易，有

$$\hat{H} = \frac{m\omega}{2\hbar} \left(\hat{x} - \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \left(\hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \hbar\omega + \frac{1}{2}\hbar\omega \quad (7.19)$$

其中用到坐标与动量算符的对易关系 $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ 。一定要注意顺序不能随便调换。于是可以定义新的算符为

$$\hat{a}_+ = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \quad \hat{a}_- = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \quad (7.20)$$

也有写成如下形式

$$\hat{a}_+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(m\omega \hat{x} - i\hat{p}) \quad \hat{a}_- = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(m\omega \hat{x} + i\hat{p}) \quad (7.21)$$

先不要在意下标哪个是 $-$ ，哪个是 $+$ ，这是由后来的讨论决定的。并且 $\hat{a}_+$ 被称为“升算符”； $\hat{a}_-$ 被称为“降算符”。于是谐振子哈密顿量由升降算符表示为

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}_+ \hat{a}_- + \frac{1}{2} \right) \quad (7.22)$$

同样，坐标和动量算符由升降算符表示为

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a}_+ + \hat{a}_-) \quad \hat{p} = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(\hat{a}_+ - \hat{a}_-) \quad (7.23)$$

可以无量纲化, 令

$$X = x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}, \quad P = \frac{p}{\sqrt{\hbar m\omega}} \quad (7.24)$$

其中 X 、 P 分别为相应的无量纲坐标和动量算符。于是无量纲形式谐振子哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} (X^2 + P^2) \quad (7.25)$$

无量纲形式的升降算符为

$$\hat{a}_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(X - iP) \quad \hat{a}_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(X + iP) \quad (7.26)$$

$$X = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_+ + \hat{a}_-) \quad P = \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{a}_+ - \hat{a}_-) \quad (7.27)$$

7.3.2 升降算符性质

(1) $\hat{a}_-$, $\hat{a}_+$ 不是厄米算符。

$$\hat{a}_-^\dagger = \hat{a}_+ \neq \hat{a}_- \quad (7.28)$$

(2) $\hat{a}_+\hat{a}_-$ 是厄米算符。

$$(\hat{a}_+\hat{a}_-)^\dagger = \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_+^\dagger = \hat{a}_+\hat{a}_- \quad (7.29)$$

用 $\hat{N}$ 表示 $\hat{a}_+\hat{a}_-$, 即令

$$\hat{N} = \hat{a}_+\hat{a}_- \quad (7.30)$$

(3) $\hat{a}_-$ 与 $\hat{a}_+$ 的对易关系为

$$[\hat{a}_-, \hat{a}_+] = 1 \quad (7.31)$$

证明:

$$\begin{aligned} [\hat{a}_-, \hat{a}_+] &= \left(\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \right)^2 [m\omega\hat{x} + i\hat{p}, m\omega\hat{x} - i\hat{p}] \\ &= \frac{1}{2\hbar m\omega} \{ [m\omega\hat{x}, m\omega\hat{x} - i\hat{p}] + [i\hat{p}, m\omega\hat{x} - i\hat{p}] \} \\ &= \frac{1}{2\hbar m\omega} \{ m^2\omega^2[\hat{x}, \hat{x}] - im\omega[\hat{x}, \hat{p}] + im\omega[\hat{p}, \hat{x}] - i^2[\hat{p}, \hat{p}] \} \\ &= \frac{1}{2\hbar m\omega} \cdot (-2im\omega) \cdot i\hbar = 1 \end{aligned} \quad (7.32)$$

得证。于是, 有

$$[\hat{a}_-, \hat{a}_+] = \hat{a}_-\hat{a}_+ - \hat{a}_+\hat{a}_- = 1 \quad \Rightarrow \quad \hat{a}_-\hat{a}_+ = \hat{a}_+\hat{a}_- + 1 \quad (7.33)$$

(4) $\hat{N}$ 与 $\hat{a}_-$, $\hat{a}_+$ 的对易关系为

$$[\hat{N}, \hat{a}_-] = -\hat{a}_- \quad (7.34)$$

$$[\hat{N}, \hat{a}_+] = \hat{a}_+ \quad (7.35)$$

证明:

$$\begin{aligned} [\hat{N}, \hat{a}_-] &= [\hat{a}_+\hat{a}_-, \hat{a}_-] = \hat{a}_+[\hat{a}_-, \hat{a}_-] + [\hat{a}_+, \hat{a}_-]\hat{a}_- = -\hat{a}_- \\ [\hat{N}, \hat{a}_+] &= [\hat{a}_+\hat{a}_-, \hat{a}_+] = \hat{a}_+[\hat{a}_-, \hat{a}_+] + [\hat{a}_+, \hat{a}_+]\hat{a}_- = \hat{a}_+ \end{aligned}$$

得证。

7.3.3 本征方程与本征值

利用升降算符 (7.30) 式, 谐振子哈密顿量可以写成

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) \quad (7.36)$$

由于 $\hat{N}$ 与 $\hat{H}$ 只差一个常数, 故 $\hat{N}$ 与 $\hat{H}$ 有共同本征态。²于是谐振子哈密顿量与升降算符的对易关系为

$$[\hat{H}, \hat{a}_-] = -\hbar\omega \hat{a}_- \quad [\hat{H}, \hat{a}_+] = \hbar\omega \hat{a}_+ \quad (7.37)$$

设算符 $\hat{N}$ 的本征方程为

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle \quad (7.38)$$

其中 n 为本征值, 相应的本征态为 $|n\rangle$ 。则 $\hat{H}$ 的本征态也为 $|n\rangle$, 有

$$\hat{H}|n\rangle = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) |n\rangle = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) |n\rangle \quad (7.39)$$

相应的本征值为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (7.40)$$

也就是说, 求出 $\hat{N}$ 的波函数 $|n\rangle$ 、本征值 n , 也就求出了 $\hat{H}$ 的波函数 $|n\rangle$ 、本征值 $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ 。值得注意的是, 现在为止, 我们还不知道本征值 n 具体数值和本征函数 (本征态) $|n\rangle$ 具体形式。现在来探求一番。

(1) 设算符 $\hat{a}_-$ 作用态 $|n\rangle$ 后得到一个新的态 $|b\rangle$, 即

$$\hat{a}_-|n\rangle = |b\rangle \quad (7.41)$$

相应的共轭形式为

$$\langle n|\hat{a}_-^\dagger = \langle b| \quad (7.42)$$

由 $\hat{a}_-^\dagger = \hat{a}_+$, 有

$$\langle n|\hat{a}_+ = \langle b| \quad (7.43)$$

结合以上两式, 有

$$\langle n|\hat{a}_+\hat{a}_-|n\rangle = \langle n|\hat{N}|n\rangle = n\langle n|n\rangle = \langle b|b\rangle \quad (7.44)$$

因为概率是大于等于零的, 所以

$$\langle n|n\rangle \geq 0 \quad \langle b|b\rangle \geq 0 \quad (7.45)$$

结合 (7.44) 式, 有

$$n \geq 0 \quad (7.46)$$

(2) 由 $[\hat{N}, \hat{a}_-] = -\hat{a}_-$, 有

$$\hat{a}_-|n\rangle = -[\hat{N}, \hat{a}_-]|n\rangle = \hat{a}_-\hat{N}|n\rangle - \hat{N}\hat{a}_-|n\rangle = n\hat{a}_-|n\rangle - \hat{N}\hat{a}_-|n\rangle \quad (7.47)$$

²势增加减少一个常数不改变波函数, 证明见 2.7.1 节

移项, 得

$$\hat{N}\hat{a}_-|n\rangle = (n-1)\hat{a}_-|n\rangle \quad (7.48)$$

可见 $\hat{a}_-|n\rangle$ 也是 $\hat{N}$ 的本征态, 相应的本征值为 $n-1$ 。同理, 由 $[\hat{N}, \hat{a}_+] = \hat{a}_+$, 有

$$\hat{a}_+|n\rangle = [\hat{N}, \hat{a}_+]|n\rangle = \hat{N}\hat{a}_+|n\rangle - \hat{a}_+\hat{N}|n\rangle = \hat{N}\hat{a}_+|n\rangle - n\hat{a}_+|n\rangle \quad (7.49)$$

移项, 得

$$\hat{N}\hat{a}_+|n\rangle = (n+1)\hat{a}_+|n\rangle \quad (7.50)$$

可见 $\hat{a}_+|n\rangle$ 也是 $\hat{N}$ 的本征态, 相应的本征值为 $n+1$ 。

还是依据这个思路, 进一步计算 $\hat{N}(\hat{a}_-)^2|n\rangle$, 即

$$\begin{aligned} \hat{N}(\hat{a}_-)^2|n\rangle &= (\hat{a}_-\hat{N} - \hat{a}_-)\hat{a}_-|n\rangle = \hat{a}_-\hat{N}\hat{a}_-|n\rangle - \hat{a}_-\hat{a}_-|n\rangle = \hat{a}_-(n-1)\hat{a}_-|n\rangle - \hat{a}_-\hat{a}_-|n\rangle \\ &= (n-2)(\hat{a}_-)^2|n\rangle \end{aligned} \quad (7.51)$$

其中用到

$$[\hat{N}, \hat{a}_-] = -\hat{a}_- \implies \hat{N}\hat{a}_- = \hat{a}_-\hat{N} - \hat{a}_- \quad (7.52)$$

同理计算 $\hat{N}(\hat{a}_+)^2|n\rangle$, 即

$$\begin{aligned} \hat{N}(\hat{a}_+)^2|n\rangle &= (\hat{a}_+\hat{N} + \hat{a}_+)\hat{a}_+|n\rangle = \hat{a}_+\hat{N}\hat{a}_+|n\rangle + \hat{a}_+\hat{a}_+|n\rangle = \hat{a}_+(n+1)\hat{a}_+|n\rangle + \hat{a}_+\hat{a}_+|n\rangle \\ &= (n+2)(\hat{a}_+)^2|n\rangle \end{aligned} \quad (7.53)$$

可见 $(\hat{a}_-)^2|n\rangle$, $(\hat{a}_+)^2|n\rangle$ 也是 $\hat{N}$ 的本征态, 相应本征值为 $n-2$, $n+2$ 。依次类推, 有

$\hat{N}$ 的本征态	$\hat{N}$ 的本征值
$\vdots$	$\vdots$
$(\hat{a}_+)^2 n\rangle$	$n+2$
$\hat{a}_+ n\rangle$	$n+1$
$ n\rangle$	n
$\hat{a}_- n\rangle$	$n-1$
$(\hat{a}_-)^2 n\rangle$	$n-2$
$\vdots$	$\vdots$

由前面 $\hat{N}$ 的本征值 $n \geq 0$ 的结论, 所以本征值 n 存在最小值, 设为 n_0 , 则

$$n = n_0, \quad n_0 + 1, \quad n_0 + 2, \quad \dots \quad (n_0 \geq 0) \quad (7.54)$$

对于最小值 n_0 , 必有

$$\hat{a}_-|n_0\rangle = 0 \quad (7.55)$$

否则由于 $\hat{N}\hat{a}_-|n_0\rangle = (n_0-1)\hat{a}_-|n_0\rangle$, 本征值为 n_0-1 , 与 n_0 为最小值的假设矛盾。于是

$$\hat{N}|n_0\rangle = n_0|n_0\rangle = \hat{a}_+\hat{a}_-|n_0\rangle = 0 \quad (7.56)$$

故本征值最小值 n_0 就是为 0, 即

$$n_0 = 0 \quad (7.57)$$

有

$$\hat{a}_-|0\rangle = 0 \quad (7.58)$$

于是 $\hat{N}$ 本征值 n 的具体数值为

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (7.59)$$

一维谐振子的能量本征值则为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (7.60)$$

(3) 比较 (7.48) 式和算符 $\hat{N}$ 的本征方程

$$\hat{N}|n-1\rangle = (n-1)|n-1\rangle \quad (7.61)$$

知 $\hat{a}_-|n\rangle$ 和 $|n-1\rangle$ 表示的是同一态。由波函数的统计诠释，波函数乘以或除以一个常数不会改变其所描述的态。所以它们之间可能存在一个常系数，即

$$\hat{a}_-|n\rangle = C|n-1\rangle \quad (7.62)$$

取共轭转置，有

$$\langle n|\hat{a}_+ = C\langle n-1| \quad (7.63)$$

于是

$$\langle n|\hat{a}_+\hat{a}_-|n\rangle = \langle n|\hat{N}|n\rangle = C^2\langle n-1|n-1\rangle \quad (7.64)$$

即

$$C^2 = n \quad (7.65)$$

取

$$C = \sqrt{n} \quad (7.66)$$

于是，有

$$\hat{a}_-|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad (7.67)$$

同理，有

$$\hat{a}_+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (7.68)$$

可以看到， $\hat{a}_-$ 作用本征态 $|n\rangle$ 后得到本征值减一的本征态 $|n-1\rangle$ ，而 $\hat{a}_+$ 作用本征态 $|n\rangle$ 后得到本征值加一的本征态 $|n+1\rangle$ 。故称 $\hat{a}_-$ 为下降算符或湮灭算符， $\hat{a}_+$ 为上升算符或产生算符。

7.3.4 本征函数与归一化系数

设基态波函数 $|0\rangle$ 已经归一化，即： $\langle 0|0\rangle = 1$ 。

(1) 本征值 $n = 0$ ，本征态为 $|0\rangle$ ；

(2) 本征值 $n = 1$ ，本征态为

$$|1\rangle = A\hat{a}_+|0\rangle \quad (7.69)$$

现在对其归一化，取其共轭，有

$$\langle 1| = (A\hat{a}_+|0\rangle)^* = A\langle 0|\hat{a}_- \quad (7.70)$$

于是

$$\langle 1|1\rangle = A^2 \langle 0|\hat{a}_- \hat{a}_+|0\rangle = 1 \quad (7.71)$$

由 $[\hat{a}_-, \hat{a}_+] = \hat{a}_- \hat{a}_+ - \hat{a}_+ \hat{a}_- = 1$, $\hat{N} = \hat{a}_+ \hat{a}_-$, 有

$$\langle 0|\hat{a}_- \hat{a}_+|0\rangle = \langle 0|\hat{a}_+ \hat{a}_- + 1|0\rangle = \langle 0|\hat{N}|0\rangle + \langle 0|0\rangle = 1 \quad (7.72)$$

其中 $\langle 0|\hat{N}|0\rangle = 0$, $\langle 0|0\rangle = 1$ 。于是

$$A = 1 \quad (7.73)$$

即

$$|1\rangle = \hat{a}_+|0\rangle \quad (7.74)$$

(3) 本征值 $n = 2$, 本征态为

$$|2\rangle = A \hat{a}_+^2|0\rangle \quad (7.75)$$

有

$$\langle 2|2\rangle = A^2 \langle 1|\hat{a}_- \hat{a}_+|1\rangle = A^2 \langle 1|\hat{N} + 1|1\rangle = 2A^2 = 1 \implies A = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (7.76)$$

于是

$$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{a}_+|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{a}_+ \frac{1}{\sqrt{1}} \hat{a}_+|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}_+)^2|0\rangle \quad (7.77)$$

(4) 本征值 $n = 3$, 本征态为

$$|3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{a}_+|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{a}_+ \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{a}_+|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1}} (\hat{a}_+)^3|0\rangle \quad (7.78)$$

(5) 本征值 $n = n$, 本征态为

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a}_+|n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}_+)^n|0\rangle \quad (7.79)$$

另一方面, 可设

$$|n\rangle = A \hat{a}_+|n-1\rangle \quad (7.80)$$

有

$$\begin{aligned} \langle n|n\rangle &= A^2 \langle n-1|\hat{a}_- \hat{a}_+|n-1\rangle = A^2 \langle n-1|\hat{N} + 1|n-1\rangle \\ &= A^2 [\langle n-1|\hat{N}|n-1\rangle + \langle n-1|n-1\rangle] \\ &= A^2 [(n-1) + 1] = A^2 n = 1 \end{aligned} \quad (7.81)$$

于是

$$A = \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (7.82)$$

可得

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a}_+|n-1\rangle \implies \hat{a}_+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (7.83)$$

这个式子非常重要。

7.3.5 基态本征函数

7.3.5.1 坐标表象

(1) 波动力学描述

对于一维谐振子的基态，有

$$\hat{a}_- \psi_0 = 0 \quad (7.84)$$

代入 $\hat{a}_- = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(m\omega x + i\hat{p})$ ，得

$$\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \left(\hbar \frac{d}{dx} + m\omega x \right) \psi_0 = 0 \quad (7.85)$$

移项，得

$$\frac{d\psi_0}{dx} + \frac{m\omega}{\hbar} x \psi_0 = 0 \quad (7.86)$$

分离变量，有

$$\frac{d\psi_0}{\psi_0} = -\frac{m\omega}{\hbar} x dx \quad (7.87)$$

两边积分，有

$$\int \frac{d\psi_0}{\psi_0} = -\frac{m\omega}{\hbar} \int x dx \implies \ln \psi_0 = -\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 + c \quad (7.88)$$

得

$$\psi_0(x) = A \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) \quad (7.89)$$

归一化，有

$$1 = |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) dx = |A|^2 \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}} \quad (7.90)$$

其中用到积分公式 $\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ ，详见数学基础部分。于是，归一化系数为

$$A = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (7.91)$$

于是一维谐振子的基态波函数在坐标表象下为

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) \quad (7.92)$$

(2) 狄拉克符号描述

对于一维谐振子的基态，有

$$\hat{a}_- |0\rangle = 0 \quad (7.93)$$

即

$$\left(\hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p}\right) |0\rangle = 0 \quad (7.94)$$

于是

$$\langle x | \hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} | 0 \rangle = 0 \quad (7.95)$$

插入，有

$$\int dx' \langle x | \hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} | x' \rangle \langle x' | 0 \rangle = 0 \quad (7.96)$$

由

$$\langle x|\hat{x}|x'\rangle = x\delta(x-x') \quad \langle x|\hat{p}|x'\rangle = -i\hbar\delta(x-x')\frac{d}{dx} \quad \langle x'|0\rangle = \psi_0(x') \quad (7.97)$$

有

$$\left(x + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx}\right) \psi_0(x) = 0 \quad (7.98)$$

其他同波动力学描述。

7.3.5.2 动量表象

对于一维谐振子的基态，有

$$\hat{a}_-|0\rangle = 0 \quad (7.99)$$

坐标表象下 $\hat{a}_-$ 算符为

$$\langle x|\hat{a}_- = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \left(m\omega x - \hbar \frac{d}{dx}\right) \langle x| \quad (7.100)$$

动量表象下 $\hat{a}_-$ 算符为

$$\langle p|\hat{a}_- = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \left(m\omega i\hbar \frac{d}{dp} + ip\right) \langle p| \quad (7.101)$$

动量表象下一维谐振子的基态，有

$$\langle p|\hat{a}_-|0\rangle = 0 \quad (7.102)$$

代入 (7.101)，得

$$\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \left(m\omega i\hbar \frac{d}{dp} + ip\right) \langle p|0\rangle = 0 \quad (7.103)$$

需要注意的是这里的 $\langle p|0\rangle$ 是一体的，表示动量表象下 $|0\rangle$ 的波函数。于是求解该方程

$$m\omega\hbar \frac{d\langle p|0\rangle}{dp} + p\langle p|0\rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d\langle p|0\rangle}{\langle p|0\rangle} = -\frac{1}{m\omega\hbar} p dp \quad (7.104)$$

得

$$\ln\langle p|0\rangle = -\frac{1}{2m\omega\hbar} p^2 + C \quad \Rightarrow \quad \langle p|0\rangle = \exp\left(-\frac{p^2}{2m\omega\hbar}\right) \exp(C) = A \exp\left(-\frac{p^2}{2m\omega\hbar}\right) \quad (7.105)$$

现在进行归一化，由 $\int_{-\infty}^{+\infty} |\langle p|0\rangle|^2 dp = 1$ ，并利用积分公式 $\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$ ，有

$$A^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{m\omega\hbar}\right) dp = A^2 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\frac{1}{m\omega\hbar}}} = A^2 \sqrt{m\omega\hbar\pi} = 1 \quad (7.106)$$

得

$$A = \frac{1}{(m\omega\hbar\pi)^{\frac{1}{4}}} \quad (7.107)$$

于是一维谐振子的基态波函数在动量表象下为

$$\langle p|0\rangle = \frac{1}{(m\omega\hbar\pi)^{\frac{1}{4}}} \exp\left(-\frac{p^2}{2m\omega\hbar}\right) \quad (7.108)$$

7.3.5.3 坐标与动量表象变换

坐标表象变换到动量表象的变换公式为

$$\langle p|0\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle p|x\rangle \langle x|0\rangle dx \quad (7.109)$$

坐标算符在动量表象下的表示为

$$\langle p|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(-\frac{ipx}{\hbar}\right) \quad (7.110)$$

坐标表象下一维谐振子基态波函数为

$$\langle x|0\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \quad (7.111)$$

将 (7.110) 式和 (7.111) 式代入 (7.109) 式, 得

$$\begin{aligned} \langle p|0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \exp\left(-\frac{ip}{\hbar}x\right) dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2 - \frac{ip}{\hbar}x\right) dx \end{aligned} \quad (7.112)$$

由广义 Gauss 积分公式

$$J_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda x^2 - \theta x} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} e^{\frac{\theta^2}{4\lambda}} \quad \lambda, \theta \in C, \operatorname{Re}\lambda > 0 \quad (7.113)$$

于是动量表象下一维谐振子基态波函数为

$$\langle p|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{m\omega}} \exp\left(-\frac{p^2}{\hbar^2} \cdot \frac{2\hbar}{4m\omega}\right) = \frac{1}{(m\omega\hbar\pi)^{\frac{1}{4}}} \exp\left(-\frac{p^2}{2m\omega\hbar}\right) \quad (7.114)$$

7.3.6 激发态本征函数：坐标表象

一维谐振子激发态本征函数的一般形式是 (7.79) 式, 坐标表象下则为

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= \langle x|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle x|(\hat{a}_+)^n|0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{n}{2}} \left\langle x \left| \left(\hat{x} - \frac{i}{m\omega}\hat{p}\right)^n \right| 0 \right\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{n}{2}} \\ &\quad \cdot \int dx_1 \cdots dx_n \langle x|\hat{x} - \frac{i}{m\omega}\hat{p}|x_1\rangle \langle x_1|\hat{x} - \frac{i}{m\omega}\hat{p}|x_2\rangle \cdots \langle x_{n-1}|\hat{x} - \frac{i}{m\omega}\hat{p}|x_n\rangle \langle x_n|0\rangle \end{aligned} \quad (7.115)$$

代入以下等式

$$\langle x'|\hat{x}|x''\rangle = x'\delta(x-x'') \quad \langle x'|\hat{p}|x''\rangle = -i\hbar\delta(x-x'')\frac{d}{dx'} \quad (7.116)$$

有

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{n}{2}} \left(x - \frac{\hbar}{m\omega}\frac{d}{dx}\right)^n \psi_0(x) \quad (7.117)$$

至此, 一维谐振子问题全部解决。

求解量子谐振子模型的算符代数法不仅简单有趣, 更重要的是其结果能够直接应用于许多量子体系, 例如, 电磁辐射场(光子), 声波场(声子), 及其他满足 $\hat{a}_- = \frac{1}{2}(X+iP)$, $\hat{a}_+ = \frac{1}{2}(X-iP)$, $[\hat{a}_-, \hat{a}_+] = 1$ 的玻色对易关系的量子体系。在这些体系中, 降算符 $\hat{a}_-$ 和升算符 $\hat{a}_+$ 习惯上被称为“湮灭算符”和“产生算符”。例如, 基于光子的湮灭算符 $\hat{a}_-$ 和光子的产生算符 $\hat{a}_+$, 单模辐射场

的哈密顿算符写为

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}_+ \hat{a}_- + \frac{1}{2} \right) \quad (7.118)$$

其中 ω 是单模场的频率, $\hat{a}_+ \hat{a}_-$ 是光子数算符。而单色平面波的电场算符则为

$$E(t) = E_0 [\hat{a}_- \exp(-i\omega t) + \hat{a}_+ \exp(i\omega t)] \quad (7.119)$$

另外, 湮灭算符 $\hat{a}_-$ 作为一个非厄米算符, 其本征态就是重所周知的“相干态”, 这是一个极其有用的辐射场态。

7.4 解析的方法

解析的方法是通过求解微分方程 (薛定鄂方程)。

7.4.1 厄米方程

(1) 方程简化

一维谐振子的哈密顿量是

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (7.120)$$

其能量本征方程, 即定态薛定鄂方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (7.121)$$

即

$$\begin{aligned} \frac{2}{\hbar\omega} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{2}{\hbar\omega} \cdot \left(E - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) \psi(x) &= 0 \\ \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \left(\frac{2E}{\hbar\omega} - \frac{m\omega}{\hbar} x^2 \right) \psi(x) &= 0 \end{aligned} \quad (7.122)$$

令

$$\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \quad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (7.123)$$

有

$$\frac{1}{\alpha^2} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + (\lambda - \alpha^2 x^2) \psi(x) = 0 \quad (7.124)$$

引入无量纲变量

$$\xi = \alpha x, \quad \xi^2 = \alpha^2 x^2 \quad (7.125)$$

则

$$d\xi = \alpha dx, \quad d\xi^2 = d(\alpha^2 x^2) = \alpha^2 dx^2 \quad (7.126)$$

于是能量本征方程改写为

$$\frac{d^2}{d\xi^2} \psi(\xi) + (\lambda - \xi^2) \psi(\xi) = 0 \quad (7.127)$$

这是一个变系数二阶常微分方程。

(2) 渐进解

为了求解该方程，先考虑一种极端情况， ψ 在 $\xi \rightarrow \pm\infty$ 时的渐进行为，求它的渐近解。当 $|\xi|$ 很大时， λ 与 ξ^2 相比可以略去，即：在 $\xi \rightarrow \pm\infty$ 时，方程改写为

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \xi^2\psi = 0 \quad (7.128)$$

它的通解为

$$\psi = Ae^{-\frac{\xi^2}{2}} + Be^{\frac{\xi^2}{2}} \quad (7.129)$$

其中 A 和 B 为任意常数。

根据波函数有限性，即波函数在无穷远处应为 0，所以必须有 $B = 0$ ，于是渐近解为

$$\psi \sim e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad (7.130)$$

(3) 厄米方程

于是方程的一般形式的解可以写成

$$\psi(\xi) = y(\xi)e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad (7.131)$$

代入原方程 (7.127) 得

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} - 2\xi\frac{dy}{d\xi} + (\lambda - 1)y = 0 \quad (7.132)$$

这个方程称为厄米方程 (Hermite equation)。

7.4.2 厄米方程的幂级数解

(1) 厄米函数

把 $y(\xi)$ 展开成 ξ 的幂级数

$$y(\xi) = C_0 + C_1\xi + C_2\xi^2 + \cdots = \sum_{j=0}^{\infty} C_j\xi^j \quad (7.133)$$

该函数一阶微分为

$$\frac{dy}{d\xi} = C_1 + 2C_2\xi + 3C_3\xi^2 + \cdots = \sum_{j=0}^{\infty} jC_j\xi^{j-1} \quad (7.134)$$

二阶微分为

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} = 2C_2 + 2 \times 3C_3\xi + 3 \times 4C_4\xi^2 + \cdots = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)(j+2)C_{j+2}\xi^j \quad (7.135)$$

将上述几式代入厄米方程 (7.132)，得

$$\sum_{j=0}^{\infty} (j+1)(j+2)C_{j+2}\xi^j - 2\xi \left(\sum_{j=0}^{\infty} jC_j\xi^{j-1} \right) + (\lambda - 1) \sum_{j=0}^{\infty} C_j\xi^j = 0 \quad (7.136)$$

即

$$\sum_{j=0}^{\infty} [(j+1)(j+2)C_{j+2} - (2j+1-\lambda)C_j]\xi^j = 0 \quad (7.137)$$

式中，参与求和的各项是相互独立的，因此求和为零的必要充分条件是任意项 ξ^j 的系数为零，有

$$(j+1)(j+2)C_{j+2} - (2j+1-\lambda)C_j = 0 \quad (7.138)$$

即

$$C_{j+2} = \frac{2j - (\lambda - 1)}{(j+2)(j+1)} C_j \quad (j = 0, 1, 2, \dots) \quad (7.139)$$

这是一个双间隔递推公式，若已知偶数项的第一项 C_0 和奇数项的第一项 C_1 就可以分别给出所有偶数和奇数项的系数。

偶次项的系数从 C_0 开始递推，为

$$\begin{aligned} j=0: \quad C_2 &= \frac{-(\lambda-1)}{2 \cdot 1} C_0 = \frac{-(\lambda-1)}{2!} C_0 \\ j=2: \quad C_4 &= \frac{4 - (\lambda-1)}{4 \cdot 3} C_2 = \frac{-(\lambda-1)[4 - (\lambda-1)]}{4!} C_0 \\ j=4: \quad C_6 &= \frac{8 - (\lambda-1)}{6 \cdot 5} C_4 = \frac{-(\lambda-1)[4 - (\lambda-1)][8 - (\lambda-1)]}{6!} C_0 \\ &\dots \end{aligned}$$

将 $C_0, C_2, C_4, C_6, \dots$ 代入式 (7.133)，得到偶次幂的集合 $C_0 y_0(x)$ ，其中

$$y_0(\xi) = 1 + \frac{-(\lambda-1)}{2!} \xi^2 + \frac{-(\lambda-1)[4 - (\lambda-1)]}{4!} \xi^4 + \frac{-(\lambda-1)[4 - (\lambda-1)][8 - (\lambda-1)]}{6!} \xi^6 + \dots \quad (7.140)$$

奇次项的系数从 C_1 开始递推，为

$$\begin{aligned} k=1: \quad C_3 &= \frac{2 - (\lambda-1)}{3 \cdot 2} C_1 = \frac{2 - (\lambda-1)}{3!} C_1 \\ k=3: \quad C_5 &= \frac{6 - (\lambda-1)}{5 \cdot 4} C_3 = \frac{[2 - (\lambda-1)][6 - (\lambda-1)]}{5!} C_1 \\ k=5: \quad C_7 &= \frac{10 - (\lambda-1)}{7 \cdot 6} C_5 = \frac{[2 - (\lambda-1)][6 - (\lambda-1)][10 - (\lambda-1)]}{7!} C_1 \\ &\dots \end{aligned}$$

将 $C_1, C_3, C_5, C_7, \dots$ 代入式 (7.133)，得到偶次幂的集合 $C_1 y_1(x)$ ，其中

$$y_1(\xi) = \xi + \frac{2 - (\lambda-1)}{3!} \xi^3 + \frac{[2 - (\lambda-1)][6 - (\lambda-1)]}{5!} \xi^5 + \frac{[2 - (\lambda-1)][6 - (\lambda-1)][10 - (\lambda-1)]}{7!} \xi^7 + \dots \quad (7.141)$$

$y_0(\xi)$ 和 $y_1(\xi)$ 是线性独立的。

于是厄米方程 (7.132) 的通解为

$$y(\xi) = C_0 y_0(\xi) + C_1 y_1(\xi) \quad (7.142)$$

其中 C_0 和 C_1 是两个任意常数。 $y_0(\xi)$ 和 $y_1(\xi)$ 被称为厄米函数。

(2) 厄米函数的收敛性

按照达朗贝尔判别法，有

$$R = \lim_{j \rightarrow \infty} \left| \frac{C_j}{C_{j+2}} \right| = \lim_{j \rightarrow \infty} \left| \frac{(j+2)(j+1)}{2j - (\lambda-1)} \right| = \lim_{j \rightarrow \infty} \left| \frac{\left(1 + \frac{2}{j}\right) \left(1 + \frac{1}{j}\right)}{\frac{2}{j} - \frac{(\lambda-1)}{j^2}} \right| = \lim_{j \rightarrow \infty} \left(\frac{j}{2} \right) \rightarrow \infty \quad (7.143)$$

可见厄米方程的幂级数解是不收敛的。

(3) 幂级数解在 $\xi \rightarrow \pm\infty$ 处的形式

首先计算级数中相邻两项系数在 $j \rightarrow \infty$ 处的比值

$$\frac{C_{j+2}}{C_j} = \frac{2j - (\lambda-1)}{(j+1)(j+2)} = \frac{\frac{2j - (\lambda-1)}{j^2}}{\left(1 + \frac{1}{j}\right) \left(1 + \frac{2}{j}\right)} \xrightarrow{j \rightarrow \infty} \frac{2}{j} \quad (7.144)$$

另外, 考查指数函数 e^{ξ^2} 的幂级数

$$e^{\xi^2} = 1 + \frac{\xi^2}{1!} + \frac{\xi^4}{2!} + \cdots + \frac{\xi^j}{\left(\frac{j}{2}\right)!} + \frac{\xi^{j+2}}{\left(\frac{j}{2} + 1\right)!} \quad (7.145)$$

其相邻两项系数的比值在 $j \rightarrow \infty$ 时也是 $\frac{2}{j}$, 即

$$\frac{C_{j+2}}{C_j} = \frac{\left(\frac{j}{2}\right)!}{\left(\frac{j}{2} + 1\right)!} = \frac{1}{\left(\frac{j}{2} + 1\right)} \xrightarrow{j \rightarrow \infty} \frac{2}{j} \quad (7.146)$$

当 $\xi \rightarrow \pm\infty$ 时, 级数 $y(\xi)$ 与 e^{ξ^2} 的性质主要取决于 j 较大的高此项。从上面讨论可知, 当 j 很大时, 二者有相同的性质, 所以函数 $y(\xi)$ 与 e^{ξ^2} 在 $\xi \rightarrow \pm\infty$ 时有相同的渐进行为, 因此式 (7.131) 可以写为

$$\psi(\xi) = y(\xi)e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \xrightarrow{\xi \rightarrow \pm\infty} = e^{\xi^2}e^{-\frac{1}{2}\xi^2} = e^{\frac{1}{2}\xi^2} \xrightarrow{\xi \rightarrow \pm\infty} \infty \quad (7.147)$$

这表示厄米函数 $y(\xi)$ 使波函数 $\psi(\xi)$ 在 $\xi \rightarrow \pm\infty$ 处发散, 这不满足波函数的标准条件。

(4) 无穷级数 $y(\xi)$ 的截断条件

考察无穷级数 $y(\xi)$ 是否能在某一项终止, 成为一个多项式, 而多项式一定是有界的。观察 $y_0(\xi)$ 和 $y_1(\xi)$ 中的系数发现, 一旦某个因子在一个系数中出现, 则这个因子会出现在后面的每一个系数中。例如, 因子 $[4 - (\lambda - 1)]$ 在 ξ^4 的系数中出现后, 在 $\xi^6, \xi^8, \dots$ 系数中都会出现。这样, 如果取 $\lambda - 1 = 4$, $y_0(\xi)$ 自然变成二次式 $y_0(\xi) = 1 - 2\xi^2$ 。显然, 如果取 $\lambda - 1 = 2n$ (n 是偶数), $y_0(\xi)$ 变成 n 次多项式:

$$y_0(\xi) = C_0 + C_2\xi^2 + C_4\xi^4 + \cdots + C_n\xi^n \quad (n \text{ 为偶数}) \quad (7.148)$$

同理, 对于 $y_1(\xi)$, 如果取 $\lambda - 1 = 2n$ (n 是奇数), $y_1(\xi)$ 变成 n 次多项式:

$$y_1(\xi) = C_1\xi + C_3\xi^3 + C_5\xi^5 + \cdots + C_n\xi^n \quad (n \text{ 为奇数}) \quad (7.149)$$

于是可以得出结论: 当厄米方程 (7.132) 中的任意实数 λ 被限于取

$$\lambda - 1 = 2n \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (7.150)$$

时, 它的解是多项式 (7.148) 或 (7.149)。

(5) 厄米多项式

现在进一步确定式 (7.148) 和 (7.149) 中的系数。如果最高次幂的系数 C_n 被确定, 按照递推公式 (7.139) 可以依次推出系数 $C_{n-2}, C_{n-4}, \dots$ 这意味着所有系数都能确定下来。原则上 C_n 是一个任意常数, 不过取

$$C_n = 2^n \quad (7.151)$$

式 (7.148) 和 (7.149) 将呈现最简洁的形式。需要注意的是, 这样取系数得到肯定是厄米方程 (7.132) 的解, 但只不过是它众多解中的一个。

由 λ 的取值关系 (7.150) 改写递推公式 (7.139), 有

$$C_k = \frac{(k+2)(k+1)}{2k-2n} C_{k+2} \quad (k = 0, 1, \dots, n-2) \quad (7.152)$$

于是, 有

$$C_n = 2^n = \frac{(-1)^0 n!}{0!(n-2 \cdot 0)!} 2^{n-2 \cdot 0}$$

$$\begin{aligned}
C_{n-2} &= -\frac{n(n-1)}{4}2^n = -\frac{n(n-1)(n-2)!}{2^2(n-2)!}2^n = \frac{(-1)^1 n!}{1!(n-2 \cdot 1)!}2^{n-2 \cdot 1} \\
C_{n-4} &= \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{8}2^n = \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)!}{2! \cdot 2^4(n-4)!}2^n = \frac{(-1)^2 n!}{2!(n-2 \cdot 2)!}2^{n-2 \cdot 2} \\
&\dots
\end{aligned}$$

一般项为

$$C_{n-2m} = \frac{(-1)^m n!}{m!(n-2m)!} 2^{n-2m} \quad \left(m = 0, 1, 2, \dots, \frac{n}{2}\right) \quad (7.153)$$

特别是常数项为

$$C_0 = \frac{(-1)^{n/2} n!}{\left(\frac{n}{2}\right)!} \quad \left(m = \frac{n}{2}\right) \quad (7.154)$$

于是式 (7.148) 和 (7.149) 最终可以合并写成

$$H_n(\xi) = \sum_{m=0}^M \frac{(-1)^m n!}{m!(n-2m)!} (2\xi)^{n-2m} \quad (7.155)$$

这是厄米方程 (7.132) 中 λ 取值为 $\lambda = 2n + 1$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) 时的一个解, 一个最简洁的解, 它被称为 n 阶厄米多项式。其中, M 是求和指标 m 的最大值 ($M = n/2$)。由于 M 必须是自然数, 所以将它写成

$$M = \begin{cases} \frac{n}{2} & (n = 0, 2, 4, \dots) \\ \frac{n-1}{2} & (n = 1, 3, 5, \dots) \end{cases} \quad (7.156)$$

这样无论 n 是偶数还是奇数, M 的取值均为 $M = 0, 1, 2, 3, \dots$ 。前几阶厄米多项式是

$$\begin{aligned}
H_0(x) &= 1 \\
H_1(x) &= 2x \\
H_2(x) &= 4x^2 - 2 \\
H_3(x) &= 8x^3 - 12x \\
H_4(x) &= 16x^4 - 48x^2 + 12 \\
H_5(x) &= 32x^5 - 160x^3 + 120x
\end{aligned}$$

7.4.3 厄米多项式的性质

(1) 注意观察厄米多项式 (7.155), 厄米多项式的奇偶性, 有如下形式

$$H_n(-\xi) = (-1)^n H_n(\xi) \quad (7.157)$$

这表示, n 是偶数时, $H_n(\xi)$ 为偶函数; n 是奇数时, $H_n(\xi)$ 为奇函数。

(2) 厄米方程的多项式解可以写成下列形式

$$H_n(x) = (2x)^n - n(n-1)(2x)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2}(2x)^{n-4} + \dots \quad (7.158)$$

证明: 从递推公式出发, 即

$$C_{k+2} = \frac{2k - (\lambda - 1)}{(k+2)(k+1)} C_k \quad (k = 0, 1, 2, \dots)$$

在上式中取 $\lambda - 1 = 2n$ ($n = k = 0, 1, 2, \dots$), 则由 $C_n \neq 0$ 给出 $C_{n+2} = 0$, 由此得到

$C_{n+4} = C_{n+6} = \cdots = 0$ 。这样幂级数解变为多项式

$$y(\xi) = C_n \xi^n + C_{n-2} \xi^{n-2} + C_{n-4} \xi^{n-4} + \cdots$$

将递推公式写成

$$C_{k-2} = \frac{k(k-1)}{2(k-2) - 2n} C_k$$

有

$$\begin{aligned} C_{n-2} &= -\frac{n(n-1)}{4} C_n \\ C_{n-4} &= -\frac{(n-2)(n-3)}{8} C_{n-2} = \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{32} C_n \\ &\vdots \end{aligned}$$

这些系数有共同的因子 C_n 。取 $C_n = 2^n$ ，将 $C_n, C_{n-2}, C_{n-4}, \cdots$ 代入 $y(\xi)$ ，得

$$\begin{aligned} y(\xi) &= 2^n \left[\xi^n - \frac{n(n-1)}{4} \xi^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{32} \xi^{n-4} - \cdots \right] \\ &= (2\xi)^n - n(n-1)(2\xi)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2} (2\xi)^{n-4} - \cdots \end{aligned}$$

这就是厄米方程的多项式解，它与 n 阶厄米多项式 $H_n(\xi)$ 是相同的。

得证。

(3) 厄米多项式 $H_n(x)$ 满足下列公式

$$\frac{dH_n}{dx} = 2nH_{n-1}(x) \quad (7.159)$$

$$\frac{d^n H_n}{dx^n} = 2^n n! \quad (7.160)$$

证明：将 (7.158) 式中的 n 用 $n-1$ 代替，有

$$H_{n-1}(x) = (2x)^{n-1} - (n-1)(n-2)(2x)^{n-3} + \frac{(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)}{2} (2x)^{n-5} - \cdots$$

对 (7.158) 式求导，并利用上式，得

$$\begin{aligned} \frac{dH_n}{dx} &= 2n(2x)^{n-1} - 2(n-2)n(n-1)(2x)^{n-3} + 2(n-4)\frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2} (2x)^{n-5} - \cdots \\ &= 2n \left[(2x)^{n-1} - (n-1)(n-2)(2x)^{n-3} + \frac{(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)}{2} (2x)^{n-5} - \cdots \right] \\ &= 2nH_{n-1}(x) \end{aligned}$$

将上式中的 n 用 $n-1$ 代替，得

$$\frac{dH_{n-1}}{dx} = 2(n-1)H_{n-2}(x)$$

并将 $\frac{dH_n}{dx}$ 再对 x 求导，得

$$\frac{d^2 H_n}{dx^2} = 2n \frac{dH_{n-1}}{dx} = 2^2 n(n-1)H_{n-2}(x)$$

以此类推，最终得到

$$\frac{d^n H_n}{dx^n} = 2^n n(n-1)(n-2) \cdots 1 \cdot H_0 = 2^n n!$$

得证。

(4) 厄米多项式的生成函数表示为

$$S(x, r) \equiv \exp(2xr - r^2) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{r^n}{n!} \quad (7.161)$$

其中 r 是实参数。这个生成函数是非常有用的。现在证明其中的 $H_n(x)$ 是 n 阶厄米多项式。

证明：将生成函数两边对 x ，有

$$\frac{\partial S}{\partial x} = 2r \exp(2xr - r^2) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{2r^{n+1}}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{n!} \frac{dH_n}{dx}$$

即

$$\sum_{n=1}^{\infty} H_{n-1}(x) \frac{2r^n}{(n-1)!} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{r^n}{n!} \frac{dH_n}{dx} \quad \left(\frac{dH_0}{dx} = 0 \right)$$

比较两边 r^n 的系数，得

$$H_{n-1}(x) \frac{2}{(n-1)!} = \frac{1}{n!} \frac{dH_n}{dx}$$

即

$$\frac{dH_n}{dx} = 2nH_{n-1}(x) \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (7.162)$$

将生成函数两边对 r 求导，有

$$\frac{\partial S}{\partial r} = (2x - 2r) \exp(2xr - r^2) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{(x-r)r^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{nr^{n-1}}{n!} H_n(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{r^{n-1}}{(n-1)!} H_n(x)$$

即

$$2 \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{xr^n}{n!} - 2 \sum_{n=0}^{\infty} H_{n-1}(x) \frac{nr^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{n!} H_{n+1}(x)$$

比较两边 r^n 的系数，得

$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x) \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (7.163)$$

结合 (7.162) 和 (7.163) 式，得

$$\frac{dH_n}{dx} = 2xH_n(x) - H_{n+1}(x) \quad (7.164)$$

将上式对 x 求导，得

$$\begin{aligned} \frac{d^2 H_n}{dx^2} &= 2H_n(x) + 2x \frac{dH_n}{dx} - \frac{dH_{n+1}}{dx} \\ &= 2x \frac{dH_n}{dx} + 2H_n(x) - 2(n+1)H_n(x) \\ &= 2x \frac{dH_n}{dx} - 2nH_n(x) \end{aligned} \quad (7.165)$$

其中第二步利用了 (7.162) 式。这正是厄米方程 (7.132) 在量子化条件下的形式。可见生成函数 (7.132) 中的 $H_n(x)$ 确实是 n 阶厄米多项式。上述的论证还推出了厄米多项式的两个递推公式 (7.162) 和 (7.163)，而前者是之前得到的 (7.159) 式。

得证。

(5) 厄米多项式的微分表示为

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{\partial^n}{\partial x^n} (e^{-x^2}) \quad (7.166)$$

证明：基于生成函数可以很简单完成证明。对生成函数

$$S(x, r) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{r^n}{n!} \quad (7.167)$$

两边关于 r 求 n 次导，这使得生成函数右边求和中小于 n 的所有项均为零，第 n 项变成 $H_n(x)$ ；而大于 n 的项由 r 的各次幂组成，它们在 $r = 0$ 时为零，有

$$\left. \frac{\partial^n S}{\partial r^n} \right|_{r=0} = H_n(x) \quad (7.168)$$

注意到对于任意函数 $f(x - r)$ ，我们有

$$\frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{\partial f}{\partial x^n}, \quad \frac{\partial^n f}{\partial x^n} = (-1)^n \frac{\partial^n f}{\partial r^n} \quad (7.169)$$

再利用生成函数

$$S(x, r) = \exp(2xr - r^2) \quad (7.170)$$

得到

$$\frac{\partial^n S}{\partial r^n} = e^{x^2} \frac{\partial^n}{\partial r^2} [e^{-(x-r)^2}] = (-1)^n e^{x^2} \frac{\partial^n}{\partial x^n} [e^{-(x-r)^2}] \quad (7.171)$$

结合 (7.168) 和 (7.171) 两式，得

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{\partial^n}{\partial x^n} (e^{-x^2}) \quad (7.172)$$

这就是 n 阶厄米多项式的微分表示。

得证。

(6) 厄米多项式的正交归一关系式为

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{mn} \quad (7.173)$$

证明：也是利用生成函数来证明。首先写出生成函数

$$\exp(2\xi t - t^2) = \sum_{m=0}^{\infty} H_m(\xi) \frac{t^m}{m!} \quad (7.174)$$

$$\exp(2\xi r - r^2) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\xi) \frac{r^n}{n!} \quad (7.175)$$

以上两式相乘，得到

$$\exp(2\xi t - t^2 + 2\xi r - r^2) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) \frac{t^m r^n}{m! n!} \quad (7.176)$$

用 $e^{-\xi^2}$ 乘上式两边，然后对 ξ 从 $-\infty$ 到 ∞ 积分，得到

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp[2tr - (\xi + t + r)^2] d\xi = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^m r^n}{m! n!} \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi \quad (7.177)$$

上式左边积分为

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[2tr - (\xi + t + r)^2] d\xi &= e^{2tr} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(\xi + t + r)^2] d\xi \quad (u = \xi + t + r) \\ &= e^{2tr} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\mu^2} d\mu = e^{2tr} \sqrt{\pi} \end{aligned} \quad (7.178)$$

将 e^{2tr} 展开成幂级数

$$e^{2tr} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2tr)^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} 2^n \frac{(tr)^n}{n!} \quad (7.179)$$

于是 (7.177) 式变为

$$\sqrt{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} 2^n \frac{(tr)^n}{n!} = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^m r^n}{m!n!} \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi \quad (7.180)$$

该等式成立要求

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{mn} \quad (7.181)$$

这就是厄米多项式的正交归一关系式。

得证。

7.4.4 量子化条件与本征值

为了确保波函数 $\psi(\xi) = y(\xi)e^{-\xi^2/2}$ 在 $\xi \rightarrow \pm\infty$ 的有限性, 我们将无穷级数 $y(\xi)$ 截断, 使之变成多项式 $H_n(\xi)$ 。而这一改变发生的条件是厄米方程中实数 λ 的取值限于 $\lambda - 1 = 2n$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$), 这就是所谓的量子化条件。我们的结论是, 波函数的标准条件引出能量的量子化 (或者说, 能量的量子化条件来自波函数的标准条件)。由 λ 的定义, $\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}$, 我们立即得到一维谐振子的能量本征值

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (7.182)$$

它给出谐振子的量子化能量, 其中 n 是量子数。可见量子化条件决定体系的量子特性。

谐振子的能级是等间隔的, 相邻能级的间隔为 $\hbar\omega$ 。谐振子的基态 ($n = 0$) 通常称为真空态, 其能量为

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega \quad (7.183)$$

它称为零点能, 这是一个量子效应。

7.4.5 本征函数

在量子化条件 $\lambda - 1 = 2n$ 下, 本征函数写为

$$\psi_n(\xi) = A_n H_n(\xi) \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (7.184)$$

其中 A_n 是归一化常数, $H_n(\xi)$ 是厄米多项式。由于 $H_n(\xi)$ 的奇偶性和 $\exp(-\frac{1}{2}\xi^2)$ 的偶函数性质, 当 $n = 0, 2, 4, \dots$ 时, ψ_n 是偶函数; 当 $n = 1, 3, 5, \dots$ 时, ψ_n 是奇函数。即

$$\psi_n(-x) = (-1)^n \psi_n(x) \quad (7.185)$$

利用正交性公式 $\int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{mn}$ 和变量替换 $\xi = \alpha x$, 有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m(x) \psi_n(x) dx = \frac{1}{\alpha} A_m A_n \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) \exp(-\xi^2) d\xi = A_m A_n \frac{2^n n! \sqrt{\pi}}{\alpha} \delta_{mn} \quad (7.186)$$

当 $m = n$ 时, 由 $A_n^2 \frac{2^n n! \sqrt{\pi}}{\alpha} = 1$, 得到归一化常数

$$A_n = \left(\frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}} \right)^{1/2} \quad (7.187)$$

于是

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m(x) \psi_n(x) dx = \delta_{mn} \quad (7.188)$$

这就是量子谐振子的本征函数的正交归一表示式，其中归一化的本征函数为

$$\psi_n(x) = \left(\frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}} \right)^{1/2} H_n(\alpha x) \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha^2 x^2\right) \quad (7.189)$$

或

$$\psi_n(\xi) = \left(\frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}} \right)^{1/2} H_n(\xi) \exp\left(-\frac{1}{2} \xi^2\right) \quad (7.190)$$

其中

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \quad \xi = \alpha x \quad \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

相应最低级的几个谐振子波函数为：

$$\psi_0(x) = \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}} \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha^2 x^2\right) \quad (7.191)$$

$$\psi_1(x) = \frac{\sqrt{2\alpha}}{\pi^{1/4}} \alpha x \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha^2 x^2\right) \quad (7.192)$$

$$\psi_2(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \sqrt{\frac{\alpha}{2}} (2\alpha^2 x^2 - 1) \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha^2 x^2\right) \quad (7.193)$$

$$\psi_3(x) = \frac{\sqrt{3\alpha}}{\pi^{1/4}} \alpha x \left(\frac{2}{3} \alpha^2 x^2 - 1 \right) \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha^2 x^2\right) \quad (7.194)$$

7.5 一维谐振子在基态

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2} \alpha^2 x^2}$$

7.5.1 势能的平均值

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} m \omega^2 \langle x^2 \rangle$$

7.5.2 动能的平均值

$$\langle T \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m}$$

7.5.3 动量的概率分布

7.5.4 在第一激发态时概率最大位置

7.5.5 动量表象中角动量 l_x 的矩阵元

7.5.6 动量表象中角动量 l_x^2 的矩阵元

7.5.7 谐振子哈密顿量在动量表象中的矩阵元

7.6 基本讨论

(1) 谐振子能量量子化， $E_{n+1} - E_n = \hbar\omega = h\nu$ ，与普朗克假设一致；

(2) 基态能不为 0, $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$, 称为零点能;

7.6.1 概率密度

参见顾樵《量子力学 I》

7.6.2 不确定关系

对于一维谐振子, 在能量表象中 x 、 p 算符的对角元为 0, 因此它们的平均值也为 0 (参见后面小节)。即

$$\langle x \rangle = 0 \quad \langle p \rangle = 0 \quad (7.195)$$

在一系列的坐标和动量的测量中, 可能得到一定范围的值, 用本征值的均方根 (root mean square value) 来表示测量值的偏差, 即

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} \quad (7.196)$$

$$\Delta p = \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2} = \sqrt{\langle p^2 \rangle} \quad (7.197)$$

7.6.2.1 由不确定原理推导一维谐振子最小能量

由坐标与动量的不确定关系 (2.456) 式, 有

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \cdot \langle (\Delta p)^2 \rangle \geq \frac{1}{4}\hbar^2 \quad (7.198)$$

再结合 (7.195—7.197) 式, 得

$$\langle x^2 \rangle \cdot \langle p^2 \rangle \geq \frac{1}{4}\hbar^2 \quad \Rightarrow \quad \langle x^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4\langle p^2 \rangle} \quad (7.199)$$

于是一维谐振子的能量平均值为

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \left\langle \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right\rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \langle x^2 \rangle \\ &\geq \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \frac{\hbar^2}{4\langle p^2 \rangle} \\ &\geq 2\sqrt{\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} \cdot \frac{1}{2}m\omega^2 \frac{\hbar^2}{4\langle p^2 \rangle}} \quad (a^2 + b^2 \geq 2ab) \\ &= 2\sqrt{\frac{\omega^2 \hbar^2}{16}} = \frac{1}{2}\hbar\omega \end{aligned} \quad (7.200)$$

即测不准原理要求一维谐振子最小能量为 $\frac{1}{2}\hbar\omega$ 。

7.6.2.2 由一维谐振子本征能量推导坐标与动量的不确定关系

由 (7.23) 式, 有

$$x^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}(\hat{a}_+ + \hat{a}_-)(\hat{a}_+ + \hat{a}_-) = \frac{\hbar}{2m\omega}(\hat{a}_+\hat{a}_+ + \hat{a}_+\hat{a}_- + \hat{a}_-\hat{a}_+ + \hat{a}_-\hat{a}_-) \quad (7.201)$$

于是, 其平均值为

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | (\hat{a}_+\hat{a}_+ + \hat{a}_+\hat{a}_- + \hat{a}_-\hat{a}_+ + \hat{a}_-\hat{a}_-) | n \rangle$$

$$= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | (\hat{a}_+ \hat{a}_- + \hat{a}_- \hat{a}_+) | n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} (2n + 1) \quad (7.202)$$

同理，有

$$\langle p^2 \rangle = \frac{m\hbar\omega}{2} (2n + 1) \quad (7.203)$$

再结合 (7.195—7.197) 式，有

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2} (2n + 1) \quad (7.204)$$

即

$$\Delta x \Delta p \geq 0 \quad (7.205)$$

7.6.3 能量表象中的矩阵形式

(1) $\hat{a}_+ \hat{a}_-$ 在能量表象中的矩阵形式。

由

$$\hat{N} = \hat{a}_+ \hat{a}_- \quad \hat{N} |n\rangle = n |n\rangle \quad (7.206)$$

有

$$\langle m | \hat{a}_+ \hat{a}_- | n \rangle = n \langle m | n \rangle = n \delta_{mn} \quad (7.207)$$

即

	g_0	e_1	e_2	e_3	$\cdots$
g_0	0	0	0	0	$\cdots$
e_1	0	1	0	0	$\cdots$
e_2	0	0	2	0	$\cdots$
e_3	0	0	0	3	$\cdots$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$

(2) $\hat{a}_-$ 在能量表象中的矩阵形式。

由

$$\hat{a}_- |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (7.208)$$

有

$$\langle m | \hat{a}_- | n \rangle = \sqrt{n} \langle m | n-1 \rangle = \sqrt{n} \delta_{m,n-1} \quad (7.209)$$

即

	g_0	e_1	e_2	e_3	$\cdots$
g_0	0	1	0	0	$\cdots$
e_1	0	0	$\sqrt{2}$	0	$\cdots$
e_2	0	0	0	$\sqrt{3}$	$\cdots$
e_3	0	0	0	0	$\ddots$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$

(3) $\hat{a}_+$ 在能量表象中的矩阵形式。

由

$$\hat{a}_+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (7.210)$$

有

$$\langle m|\hat{a}_+|n\rangle = \sqrt{n+1}\langle m|n+1\rangle = \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1} \quad (7.211)$$

即

	g_0	e_1	e_2	e_3	$\cdots$
g_0	0	0	0	0	$\cdots$
e_1	1	0	0	0	$\cdots$
e_2	0	$\sqrt{2}$	0	0	$\cdots$
e_3	0	0	$\sqrt{3}$	0	$\cdots$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$	$\ddots$

(4) 坐标 $\hat{x}$ 在能量表象中的矩阵形式。

对于一维谐振子利用 Hermite 多项式的递推关系，有

$$\hat{x}|n\rangle = \frac{1}{a} \left(\sqrt{\frac{n+1}{2}}|n+1\rangle + \sqrt{\frac{n}{2}}|n-1\rangle \right) \quad (7.212)$$

坐标 x 在能量表象中的矩阵元为

$$x_{mn} = \langle m|\hat{x}|n\rangle = \frac{1}{a} \left(\sqrt{\frac{n+1}{2}}\delta_{m,n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}}\delta_{m,n-1} \right) \quad (7.213)$$

写成矩阵形式为

$$\hat{x} = \frac{1}{a} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \quad (7.214)$$

利用矩阵乘法，可以求出一维谐振子 x^2 在能量表象中的矩阵

$$x_{mn}^2 = \frac{1}{2a^2} \left[\sqrt{n(n-1)}\delta_{m,n-2} + (2n+1)\delta_{mn} + \sqrt{(n+1)(n+2)}\delta_{m,n+2} \right] \quad (7.215)$$

(5) 动量 $\hat{p}$ 在能量表象中的矩阵形式。

由

$$\frac{d}{dx}|n\rangle = a \left(\sqrt{\frac{n}{2}}|n-1\rangle - \sqrt{\frac{n+1}{2}}|n+1\rangle \right) \quad (7.216)$$

有

$$p_{mn} = \langle m|\hat{p}|n\rangle = -i\hbar\langle m|\frac{d}{dx}|n\rangle = i\hbar a \left(\sqrt{\frac{n+1}{2}}\delta_{m,n+1} - \sqrt{\frac{n}{2}}\delta_{m,n-1} \right) \quad (7.217)$$

写成矩阵的形式为

$$\hat{p} = i\hbar a \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & -\sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & -\sqrt{\frac{3}{2}} & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \quad (7.218)$$

(6) 能量 $\hat{H}$ 在能量表象中的矩阵形式。

$$H_{mn} = \langle m | \hat{H} | n \rangle = E_n \langle m | n \rangle = E_n \delta_{mn} = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega\delta_{mn} \quad (7.219)$$

写成矩阵的形式为

$$\hat{H} = \hbar\omega \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \frac{3}{2} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \frac{5}{2} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \quad (7.220)$$

任何一个算符在自身表象中都是对角矩阵。

7.6.4 谐振子中算符的含时形式

7.6.4.1 升降算符的含时形式

(1) **基于海森堡运动方程** 由海森堡绘景中的运动方程并利用升降算符与谐振子哈密顿量的对易关系 (7.37) 式, 有

$$\frac{d\hat{a}_-(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{a}_-(t)] \quad (7.221)$$

其中

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{a}_-(t)] &= [\hat{H}, e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{a}_-e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}] = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} [\hat{H}, \hat{a}_-] e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} (-\hbar\omega\hat{a}_-) e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \\ &= -\hbar\omega\hat{a}_-(t) \end{aligned} \quad (7.222)$$

于是,

$$\frac{d\hat{a}_-(t)}{dt} = -i\omega\hat{a}_-(t) \quad (7.223)$$

同理, 有

$$\frac{d\hat{a}_+(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{a}_+(t)] = i\omega\hat{a}_+(t) \quad (7.224)$$

在 $\hat{H}$ 不含时的情况下 (参考3.8时间演化算符小节), 可以当成一个函数, 直接积分求解, 有

$$\hat{a}_-(t) = \hat{a}_-(0)e^{-i\omega t} = \hat{a}_-e^{-i\omega t} \quad \hat{a}_+(t) = \hat{a}_+(0)e^{i\omega t} = \hat{a}_+e^{i\omega t} \quad (7.225)$$

(2) **基于时间演化算符** 利用时间演化算符直接写出含时形式, 有

$$\hat{a}_-(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{a}_-e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} = \hat{a}_-e^{-i\omega t} \quad (7.226)$$

$$\hat{a}_+(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{a}_+e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} = \hat{a}_+e^{i\omega t} \quad (7.227)$$

可以利用 Hadamard 公式和升降算符与谐振子哈密顿量对易关系证明。证明：

$$\begin{aligned}
 \hat{a}_-(t) &= e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{a}_-e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \\
 &= \hat{a}_- + \frac{1}{1!} \left[\frac{i}{\hbar}\hat{H}t, \hat{a}_- \right] + \frac{1}{2!} \left[\frac{i}{\hbar}\hat{H}t, \left[\frac{i}{\hbar}\hat{H}t, \hat{a}_- \right] \right] + \frac{1}{3!} \left[\frac{i}{\hbar}\hat{H}t, \left[\frac{i}{\hbar}\hat{H}t, \left[\frac{i}{\hbar}\hat{H}t, \hat{a}_- \right] \right] \right] + \cdots \\
 &= \hat{a}_- + \frac{1}{1!} (-i\omega t) \hat{a}_- + \frac{1}{2!} (-i\omega t)^2 \hat{a}_- + \frac{1}{3!} (-i\omega t)^3 \hat{a}_- + \cdots \\
 &= \hat{a}_- \left[1 + \frac{1}{1!} (-i\omega t) + \frac{1}{2!} (-i\omega t)^2 + \frac{1}{3!} (-i\omega t)^3 + \cdots \right] \\
 &= \hat{a}_- e^{-i\omega t}
 \end{aligned} \tag{7.228}$$

其中用到 e 指数函数的泰勒展开。得证。

7.6.4.2 坐标动量算符的含时形式

于是坐标、动量含时算符可以表示为

$$\begin{aligned}
 \hat{x}(t) &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}_+(t) + \hat{a}_-(t)) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}_+ e^{i\omega t} + \hat{a}_- e^{-i\omega t}) \\
 &= \hat{x} \cos \omega t - \frac{1}{m\omega} \hat{p} \sin \omega t
 \end{aligned} \tag{7.229}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{p}(t) &= i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (\hat{a}_+(t) - \hat{a}_-(t)) = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (\hat{a}_+ e^{i\omega t} - \hat{a}_- e^{-i\omega t}) \\
 &= \hat{p} \cos \omega t + m\omega \hat{x} \sin \omega t
 \end{aligned} \tag{7.230}$$

虽然 $\hat{x}(t)$, $\hat{p}(t)$ 有振荡形式，但它们的平均值

$$\langle n | \hat{x}(t) | n \rangle = \langle n | \hat{x}(0) | n \rangle \cos \omega t - \frac{1}{m\omega} \langle n | \hat{p}(0) | n \rangle \sin \omega t = 0 \tag{7.231}$$

$$\langle n | \hat{p}(t) | n \rangle = \langle n | \hat{p}(0) | n \rangle \cos \omega t + m\omega \langle n | \hat{x}(0) | n \rangle \sin \omega t = 0 \tag{7.232}$$

不随时间振荡。

7.6.5 谐振子的热平均值

首先计算配分函数，由 (3.228) 式，有 [1]

$$\begin{aligned}
 Z &= \text{tr} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) = \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | e^{-\beta \hat{H}} | n \rangle \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/k_b T}
 \end{aligned} \tag{7.233}$$

$$\begin{aligned}
 &= e^{-\beta\hbar\omega/2} \cdot \left(1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + \cdots \right) \\
 &= \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{e^{-\hbar\omega/2k_b T}}{1 - e^{-\hbar\omega/k_b T}}
 \end{aligned} \tag{7.234}$$

其中括号中是一个等比数列， $\beta = 1/(k_b T)$ ， k_b 是玻尔兹曼常数。于是谐振子的热平均值为

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{H} \rangle_{eq} &= \text{Tr}(\hat{H} \rho_{eq}) = \frac{1}{Z} \text{Tr}(\hat{H} e^{-\beta \hat{H}}) \\
 &= \frac{1}{Z} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega e^{-(n+\frac{1}{2})\beta\hbar\omega}
 \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{Z} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/k_b T} \quad (7.235)$$

将 (7.233) 式两端对 T 求导, 有

$$\frac{dZ}{dT} = \frac{1}{kT^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/k_b T} \quad (7.236)$$

比较 (7.235) 和 (7.236) 两式左边, 有

$$\langle \hat{H} \rangle_{eq} = k_b T^2 \frac{1}{Z} \frac{dZ}{dT} \quad (7.237)$$

再利用 (7.234) 式, 有

$$\langle \hat{H} \rangle_{eq} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_b T} - 1} = \hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad (7.238)$$

参考谐振子算符 $\hat{H} = \hbar\omega (\hat{a}_+ \hat{a}_- + \frac{1}{2})$, 特别的, 有

$$\langle \hat{N} \rangle_{eq} = \langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle_{eq} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \bar{n} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}} \quad (7.239)$$

其中定义

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (7.240)$$

考虑到 $\hat{a}\hat{a}^\dagger = \hat{a}^\dagger\hat{a} + 1$, 有

$$\langle \hat{a}\hat{a}^\dagger \rangle_{eq} = \bar{n} + 1 = \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{e^{\beta\hbar\omega/2}}{e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}} \quad (7.241)$$

于是, 有

$$\langle \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger \rangle_{eq} = 2\bar{n} + 1 = \frac{e^{\beta\hbar\omega/2} + e^{-\beta\hbar\omega/2}}{e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}} = \frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \coth \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) \quad (7.242)$$

7.6.6 谐振子位置算符的热平衡关联函数

7.6.6.1 单谐振子（单模）情形

一维谐振子坐标算符的升降算符形式为 $\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}_+ + \hat{a}_-)$, 于是它的热平衡关联函数为

$$\begin{aligned} C_{xx}(t) &= \langle x(t)x(0) \rangle_{eq} = \frac{\hbar}{2m\omega} \cdot \left\langle \left[\hat{a}^\dagger(t) + \hat{a}(t) \right] \cdot (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) \right\rangle_{eq} \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \cdot \left\langle (\hat{a}^\dagger e^{i\omega t} + \hat{a} e^{-i\omega t}) \cdot (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) \right\rangle_{eq} \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \cdot \left\langle \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger e^{i\omega t} + \hat{a}^\dagger \hat{a} e^{i\omega t} + \hat{a} \hat{a}^\dagger e^{-i\omega t} + \hat{a} \hat{a} e^{-i\omega t} \right\rangle_{eq} \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \cdot [\bar{n} e^{i\omega t} + (\bar{n} + 1) e^{-i\omega t}] \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \cdot [(2\bar{n} + 1) \cos \omega t - i \sin \omega t] \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \cdot \left[\coth \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) \cos \omega t - i \sin \omega t \right] \end{aligned} \quad (7.243)$$

7.6.6.2 多谐振子集合（多模）情形

$$Q = \sum_i c_i \cdot q_i = \sum_i c_i \sqrt{\frac{\hbar}{2m_i \omega_i}} \cdot (a_i^\dagger + a_i) \quad (7.244)$$

于是

$$\begin{aligned}
 C_{QQ}(t) &= \langle Q(t)Q(0) \rangle \\
 &= \left\langle \sum_{\alpha} g_{\alpha} \omega_{\alpha} (b_{\alpha}^{\dagger}(t) + b_{\alpha}(t)) \sum_{\beta} g'_{\beta} \omega_{\beta} (b_{\beta}^{\dagger} + b_{\beta}) \right\rangle \\
 &= \sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 \omega_{\alpha}^2 \left[\coth\left(\frac{\beta \hbar \omega_{\alpha}}{2}\right) \cos(\omega_{\alpha} t) - i \sin(\omega_{\alpha} t) \right]
 \end{aligned} \tag{7.245}$$

定义谱密度

$$J(\omega) = \sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 \cdot \omega_{\alpha}^2 \cdot \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \tag{7.246}$$

态密度 (density of states)

$$\rho(\omega) = \sum_{\alpha} \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \tag{7.247}$$

有

$$\int_0^{\infty} J(\omega) \cdot f(\omega) d\omega = \int_0^{\infty} \sum_{\alpha} \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \cdot f(\omega) d\omega = \sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 \omega_{\alpha}^2 f(\omega_{\alpha}) \tag{7.248}$$

于是, 有

$$C_{qq}(t) = \int_0^{\infty} d\omega J(\omega) \left[\coth\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \cos(\omega t) - i \sin(\omega t) \right] \tag{7.249}$$

7.6.7 谐振子算符的指数衡等式

对于如下形式的算符

$$\hat{A} \propto (\hat{a} + \hat{a}^{\dagger}) \tag{7.250}$$

有

$$\langle e^{\hat{A}} \rangle = e^{\frac{1}{2} \langle \hat{A}^2 \rangle} \tag{7.251}$$

$$\left\langle e^{\alpha_1 \hat{a} + \beta_1 \hat{a}^{\dagger}} e^{\alpha_2 \hat{a} + \beta_2 \hat{a}^{\dagger}} \right\rangle = e^{(\alpha_1 + \alpha_2)(\beta_1 + \beta_2)(n + \frac{1}{2}) + \frac{1}{2}(\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2)} \tag{7.252}$$

$$e^{\lambda \hat{a}^{\dagger} + \mu \hat{a}} = e^{\lambda \hat{a}^{\dagger}} e^{\mu \hat{a}} e^{\frac{1}{2} \lambda \mu} \tag{7.253}$$

7.7 谐振子模型的应用

- 莫尔斯势：双原子分子，参见顾樵：《量子力学 I》
- 辐射场的量子化，参见顾樵：《量子力学 I》

第八章 角动量

8.1 角动量算符

在经典力学中，角动量 $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ 是坐标 $\vec{r}$ 和动量 $\vec{p}$ 的函数，而量子力学中力学量由算符表示，则角动量在量子力学中的算符表示为

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} \quad (8.1)$$

8.1.1 直角坐标下的表示

将直角坐标下的位置和动量算符

$$\hat{\vec{r}} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k} \quad (8.2)$$

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla = p_x\vec{i} + p_y\vec{j} + p_z\vec{k} = -i\hbar\left(\vec{i}\frac{\partial}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial}{\partial y} + \vec{k}\frac{\partial}{\partial z}\right) \quad (8.3)$$

代入角动量算符中，有

$$\begin{aligned} \hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} &= (x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}) \times (p_x\vec{i} + p_y\vec{j} + p_z\vec{k}) = xp_y\vec{k} - xp_z\vec{j} - yp_x\vec{k} + yp_z\vec{i} + zp_x\vec{j} - zp_y\vec{i} \\ &= (yp_z - zp_y)\vec{i} + (zp_x - xp_z)\vec{j} + (xp_y - yp_x)\vec{k} \end{aligned} \quad (8.4)$$

也可以直接利用矢量叉乘的定义

$$\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix} \quad (8.5)$$

得出角动量算符在直角坐标系中的三个分量为

$$\hat{L}_x = yp_z - zp_y = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \quad (8.6)$$

$$\hat{L}_y = zp_x - xp_z = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \quad (8.7)$$

$$\hat{L}_z = xp_y - yp_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \quad (8.8)$$

记忆方法：位置动量顺序不变， x 、 y 、 z 轮换。

8.1.2 球坐标下的表示

(1) 由直角坐标系变换得到。将 $\frac{\partial}{\partial x}$ 、 $\frac{\partial}{\partial y}$ 、 $\frac{\partial}{\partial z}$ 球坐标表示 (205)、(226)、(207) 式代入，有

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= -i\hbar\left[r\sin\theta\sin\varphi\left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - r\cos\theta\left(\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\right] \\ &= -i\hbar\left(-\sin^2\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cos^2\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cos\varphi\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \end{aligned}$$

$$= i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (8.9)$$

$$\begin{aligned} \hat{L}_y &= -i\hbar \left[r \cos \theta \left(\sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r} \frac{\sin \varphi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - r \sin \theta \cos \varphi \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \\ &= -i\hbar \left(\cos^2 \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sin^2 \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ &= -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \end{aligned} \quad (8.10)$$

$$\begin{aligned} \hat{L}_z &= -i\hbar \left[r \sin \theta \cos \varphi \left(\sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\cos \varphi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right. \\ &\quad \left. - r \sin \theta \sin \varphi \left(\sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r} \frac{\sin \varphi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] \\ &= -i\hbar \left(\cos^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sin^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned} \quad (8.11)$$

即，角动量算符三个分量在球坐标下表示为

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (8.12)$$

$$\hat{L}_y = i\hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (8.13)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (8.14)$$

(2) 直接从球坐标表示得到。首先写出矢量微分算符在球坐标系中的形式

$$\nabla = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (8.15)$$

并利用 $\vec{r} = \vec{e}_r r$ ，角动量算符 $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$ 可以表示为

$$\hat{\vec{L}} = -i\hbar \vec{e}_r r \times \left(\vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (8.16)$$

由 $\vec{e}_r \times \vec{e}_r = 0$ ， $\vec{e}_r \times \vec{e}_\theta = \vec{e}_\phi$ ， $\vec{e}_\phi \times \vec{e}_r = \vec{e}_\theta$ ，有

$$\hat{\vec{L}} = -i\hbar \left(\vec{e}_\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \vec{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (8.17)$$

它的径向分量为零，只有角向分量。球坐标系中的单位矢量 $\vec{e}_r$ 、 $\vec{e}_\theta$ 和 $\vec{e}_\phi$ 可以按直角坐标分量分解为

$$\vec{e}_r = \sin \theta \cos \phi \vec{i} + \sin \theta \sin \phi \vec{j} + \cos \theta \vec{k} \quad (8.18)$$

$$\vec{e}_\theta = \cos \theta \cos \phi \vec{i} + \cos \theta \sin \phi \vec{j} - \sin \theta \vec{k} \quad (8.19)$$

$$\vec{e}_\phi = -\sin \theta \vec{i} + \cos \theta \vec{j} \quad (8.20)$$

代入 (8.17) 式，得

$$\begin{aligned} \hat{\vec{L}} &= -i\hbar \left[(-\sin \phi \vec{i} + \cos \phi \vec{j}) \frac{\partial}{\partial \theta} - (\cos \theta \cos \phi \vec{i} + \cos \theta \sin \phi \vec{j} - \sin \theta \vec{k}) \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\ &= i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \vec{i} + i\hbar \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \vec{j} - i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \vec{k} \end{aligned} \quad (8.21)$$

于是立即得到 (8.12)、(8.13) 和 (8.14) 式。

8.2 角动量算符对易关系

角动量算符存在如下常见对易关系

$$[l_\alpha, x_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar x_\gamma \quad (8.22)$$

$$[l_\alpha, p_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar p_\gamma \quad (8.23)$$

$$[l_\alpha, l_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar l_\gamma \quad (8.24)$$

$$[l_\alpha, r^2] = 0 \quad (8.25)$$

$$[l_\alpha, p^2] = 0 \quad (8.26)$$

$$[l_\alpha, l^2] = 0 \quad (8.27)$$

$$\vec{l} \times \vec{l} = i\hbar \vec{l} \quad (8.28)$$

其中 (x, y, z) 记为 (x_1, x_2, x_3) ; (l_x, l_y, l_z) 记为 (l_1, l_2, l_3) 。分别证明如下。

(8.22) 角动量的各分量算符 l_x 、 l_y 、 l_z 与位置各分量 x 、 y 、 z 的对易关系：

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

证明：

(1) 利用对易式的定义证明，很复杂不推荐。

$$[\hat{l}_x, x] = \hat{l}_x x - x \hat{l}_x = (y\hat{p}_z x - z\hat{p}_y x) - (xy\hat{p}_z - xz\hat{p}_y) = 0$$

对易可以交换，这在证明对易关系中尤为重要！

$$[\hat{l}_x, y] = \hat{l}_x y - y \hat{l}_x = (y\hat{p}_z y - z\hat{p}_y y) - (yy\hat{p}_z - yz\hat{p}_y) = z(y\hat{p}_y - \hat{p}_y y) = i\hbar z$$

(2) 利用对易式的性质证明，更为直观简洁。

$$[l_x, x] = [yp_z - zp_y, x] = [yp_z, x] - [zp_y, x] = y[p_z, x] + [y, x]p_z - z[p_y, x] - [z, x]p_y = 0$$

$$[l_x, y] = [yp_z - zp_y, y] = [yp_z, y] - [zp_y, y] = y[p_z, y] + [y, y]p_z - z[p_y, y] - [z, y]p_y = i\hbar z$$

同理有：

$$[\hat{l}_x, x] = 0 \quad [\hat{l}_x, y] = i\hbar z \quad [\hat{l}_x, z] = -i\hbar y$$

$$[\hat{l}_y, x] = -i\hbar z \quad [\hat{l}_y, y] = 0 \quad [\hat{l}_y, z] = i\hbar x$$

$$[\hat{l}_z, x] = i\hbar y \quad [\hat{l}_z, y] = -i\hbar x \quad [\hat{l}_z, z] = 0$$

得证。

(8.23) 角动量各分量算符 l_x 、 l_y 、 l_z 与动量各分量 p_x 、 p_y 、 p_z 的对易关系：

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

证明：

$$[l_x, p_x] = [yp_z - zp_y, p_x] = [yp_z, p_x] - [zp_y, p_x] = y[p_z, p_x] + [y, p_x]p_z - z[p_y, p_x] - [z, p_x]p_y = 0$$

$$[l_x, p_y] = [yp_z - zp_y, p_y] = [yp_z, p_y] - [zp_y, p_y] = y[p_z, p_y] + [y, p_y]p_z - z[p_y, p_y] - [z, p_y]p_y = i\hbar p_z$$

其他同理。

得证。

(8.24) 角动量各分量算符 l_x 、 l_y 、 l_z 彼此的对易关系，这是角动量基本的对易式：

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

证明：

(1) 利用对易式的定义证明，很复杂不推荐。

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_x] = \hat{l}_x \hat{l}_x - \hat{l}_x \hat{l}_x = 0$$

$$\begin{aligned} [\hat{l}_x, \hat{l}_y] &= \hat{l}_x \hat{l}_y - \hat{l}_y \hat{l}_x \\ &= (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)(z\hat{p}_x - x\hat{p}_z) - (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z)(y\hat{p}_z - z\hat{p}_y) \\ &= y\hat{p}_z z\hat{p}_x - y\hat{p}_z x\hat{p}_z - z\hat{p}_y z\hat{p}_x + z\hat{p}_y x\hat{p}_z - z\hat{p}_x y\hat{p}_z + z\hat{p}_x z\hat{p}_y + x\hat{p}_z y\hat{p}_z - x\hat{p}_z z\hat{p}_y \\ &= p_z z y p_x + z p_z x p_y - z p_z y p_x - p_z z x p_y \quad \text{又是充分利用对易可以交换!!} \\ &= (z p_z - p_z z)(x p_y y p_x) \\ &= i\hbar \hat{l}_z \end{aligned}$$

(2) 利用对易式的性质证明，更为直观简洁。

$$\begin{aligned} [l_x, l_x] &= 0 \\ [l_x, l_y] &= [l_x, z p_x - x p_z] = [l_x, z p_x] - [l_x, x p_z] = z[l_x, p_x] + [l_x, z] p_x - x[l_x, p_z] - [l_x, x] p_z \\ &= -i\hbar y p_x + i\hbar x p_y = i\hbar l_z \end{aligned}$$

同理有：

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

得证。

又可以表示为：

$$\vec{l} \times \vec{l} = i\hbar \vec{l}$$

证明：

$$\begin{aligned} \vec{l} \times \vec{l} &= (l_x \vec{i} + l_y \vec{j} + l_z \vec{k}) \times (l_x \vec{i} + l_y \vec{j} + l_z \vec{k}) = l_x l_y \vec{k} - l_x l_y \vec{j} - l_y l_x \vec{k} + l_y l_z \vec{i} + l_z l_x \vec{j} - l_z l_y \vec{i} \\ &= (l_y l_z - l_z l_y) \vec{i} + (l_z l_x - l_x l_z) \vec{j} + (l_x l_y - l_y l_x) \vec{k} \\ &= [l_y, l_z] \vec{i} + [l_z, l_x] \vec{j} + [l_x, l_y] \vec{k} \\ &= i\hbar l_x \vec{i} + i\hbar l_y \vec{j} + i\hbar l_z \vec{k} \\ &= i\hbar \vec{l} \end{aligned}$$

得证。

(8.25) 角动量的各分量算符 l_x 、 l_y 、 l_z 与位置平方 r^2 的对易关系：

$$[l_\alpha, r^2] = 0$$

证明：

(1) 利用对易式的定义证明，很复杂不推荐。

$$\begin{aligned}
 [l_x, r^2] &= l_x r^2 - r^2 l_x \\
 &= l_x (x^2 + y^2 + z^2) - (x^2 + y^2 + z^2) l_x \\
 &= [l_x, x^2] + [l_x, y^2] + [l_x, z^2]
 \end{aligned}$$

(a)

$$\begin{aligned}
 [l_x, x^2] &= l_x x^2 - x^2 l_x = l_x x x - x x l_x \\
 [l_x, x] &= l_x x - x l_x = 0 \\
 [l_x, x^2] &= x l_x x - x x l_x = x (l_x x - x l_x) = 0
 \end{aligned}$$

同理

$$[l_y, y^2] = [l_z, z^2] = 0$$

(b)

$$\begin{aligned}
 [l_x, y^2] &= l_x y^2 - y^2 l_x = l_x y y - y y l_x \\
 [l_x, y] &= l_x y - y l_x = i\hbar z \quad l_x y y = y l_x y + i\hbar z y \\
 [l_x, y^2] &= y l_x y + i\hbar z y - y y l_x = y (l_x y - y l_x) + i\hbar z y = 2i\hbar z y
 \end{aligned}$$

同理

$$[l_x, z^2] = -2i\hbar z y$$

有

$$[l_x, r^2] = 0$$

同理

$$[l_y, r^2] = 0 \quad [l_z, r^2] = 0$$

即

$$[l_\alpha, r^2] = 0$$

(2) 利用对易式的性质证明，更为直观简洁。

$$\begin{aligned}
 [l_x, r^2] &= [l_x, x^2 + y^2 + z^2] = [l_x, x^2] + [l_x, y^2] + [l_x, z^2] \\
 [l_x, x^2] &= x[l_x, x] + [l_x, x]x = 0 \\
 [l_x, y^2] &= y[l_x, y] + [l_x, y]y = i\hbar z + i\hbar z y = 2i\hbar z y \\
 [l_x, z^2] &= z[l_x, z] + [l_x, z]z = -i\hbar z y - i\hbar z y = -2i\hbar z y \\
 [l_x, r^2] &= 0
 \end{aligned}$$

同理：

$$[l_y, r^2] = 0 \quad [l_z, r^2] = 0$$

得证。

(8.26) 动量的各分量算符 l_x 、 l_y 、 l_z 与角动量平方 p^2 的对易关系:

$$[l_\alpha, p^2] = 0$$

这为后来证明在中心力场中粒子的 $\vec{l}$ 为守恒量打下基础。

证明:

$$\begin{aligned} [l_x, p^2] &= [l_x, p_x^2 + p_y^2 + p_z^2] = [l_x, p_x^2] + [l_x, p_y^2] + [l_x, p_z^2] \\ [l_x, p_x^2] &= p_x[l_x, p_x] + [l_x, p_x]p_x = 0 \\ [l_x, p_y^2] &= p_y[l_x, p_y] + [l_x, p_y]p_y = i\hbar p_y p_z + i\hbar p_z p_y = 2i\hbar p_y p_z \\ [l_x, p_z^2] &= p_z[l_x, p_z] + [l_x, p_z]p_z = -i\hbar p_z p_y - i\hbar p_y p_z = -2i\hbar p_y p_z \\ [l_x, p^2] &= 0 \end{aligned}$$

同理

$$[l_y, p^2] = 0 \quad [l_z, p^2] = 0$$

发现没有, 跟 $[l_\alpha, r^2] = 0$ 证明形式上相同。

得证。

(8.27) 角动量各分量算符 l_x, l_y, l_z 与角动量平方算符 l^2 的对易关系:

$$[\hat{l}_\alpha, \hat{l}^2] = 0 \quad (\alpha = x, y, z)$$

证明:

(1) 利用对易式的定义证明, 很复杂不推荐。

$$\begin{aligned} l^2 &= l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 \\ [l_x, l^2] &= l_x(l_x^2 + l_y^2 + l_z^2) - (l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)l_x \\ &= l_x^3 + l_x l_y^2 + l_x l_z^2 - l_x^3 - l_y^2 l_x - l_z^2 l_x \\ &= l_x l_y^2 + l_x l_z^2 - l_y^2 l_x - l_z^2 l_x \\ [l_x, l_y] &= l_x l_y - l_y l_x = i\hbar l_z \quad l_x l_y = i\hbar l_z + l_y l_x \quad l_x l_y^2 = i\hbar l_z l_y + l_y l_x l_y \\ [l_x, l_z] &= l_x l_z - l_z l_x = -i\hbar l_y \quad l_x l_z = -i\hbar l_y + l_z l_x \quad l_x l_z^2 = -i\hbar l_y l_z + l_z l_x l_z \\ [l_x, l^2] &= i\hbar l_z l_y + l_y l_x l_y - i\hbar l_y l_z + l_z l_x l_z - l_y^2 l_x - l_z^2 l_x \\ &= -i\hbar(l_y l_z - l_z l_y) + l_y(l_x l_y - l_y l_x) + l_z(l_x l_z - l_z l_x) \\ &= -i\hbar i\hbar l_x + i\hbar l_y l_z - i\hbar l_z l_y \\ &= \hbar^2 l_x + i\hbar(l_y l_z - l_z l_y) \\ &= \hbar^2 l_x + i\hbar i\hbar l_x \\ &= 0 \end{aligned}$$

充分利用了轮换的性质!

同理:

$$[l_\alpha, l^2] = 0$$

(2) 利用对易式的性质证明，更为直观简洁。

$$\begin{aligned}
 [l_x, l^2] &= [l_x, l_x^2 + l_y^2 + l_z^2] = [l_x, l_x^2] + [l_x, l_y^2] + [l_x, l_z^2] \\
 [l_x, l_x^2] &= 0 \\
 [l_x, l_y^2] &= l_y[l_x, l_y] + [l_x, l_y]l_y = i\hbar l_y l_z + i\hbar l_z l_y \\
 [l_x, l_z^2] &= l_z[l_x, l_z] + [l_x, l_z]l_z = -i\hbar l_z l_y - i\hbar l_y l_z \\
 [l_x, l^2] &= 0
 \end{aligned}$$

同理：

$$[l_y, l^2] = 0 \quad [l_z, l^2] = 0$$

得证。

8.3 与角动量算符相关的对易式

(1) $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$ 为轨道角动量算符， $F = F(\vec{r}, \vec{p})$ 为由 $\vec{r}$ 、 $\vec{p}$ 构成的标量算符，有

$$[F, \vec{l}] = i\hbar \vec{r} \times \frac{\partial F}{\partial \vec{r}} - i\hbar \frac{\partial F}{\partial \vec{p}} \times \vec{p} \quad (8.29)$$

证明：

$$[F, \vec{l}] = [F, \vec{r} \times \vec{p}] = [F, \vec{r}] \times \vec{p} + \vec{r} \times [F, \vec{p}] = -i\hbar \frac{\partial F}{\partial \vec{p}} \times \vec{p} + i\hbar \vec{r} \times \frac{\partial F}{\partial \vec{r}}$$

得证。

(2) 在证明中心力场中电子的总角动量 $\vec{J}$ 为守恒量时将用到

$$[\vec{l}, V(r)] = 0 \quad (8.30)$$

其中 $V(r)$ 是径向坐标 r 的函数。

证明：由角动量平方算符球坐标形式

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

可以看出 $\vec{l}$ 中没有关于 r 的变量。 $\vec{l}$ 算符只依赖于角变量 (θ, φ) ，所以 $[\vec{l}, V(r)] = 0$ 。

得证。

(3) 为中心力场做重要铺垫，动能算符球坐标下的表示为

$$\hat{T} = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{l^2}{2mr^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l^2}{2mr^2} \quad (8.31)$$

其中

$$\hat{p}_r = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \quad (8.32)$$

证明：球坐标下展开。

$$\begin{aligned}
 \nabla^2 &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \\
 \hat{T} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \\
 &= \frac{p_r^2}{2m} + \frac{l^2}{2mr^2}
 \end{aligned}$$

$\hat{p}_r$ 其他形式参见 (226) 式。
得证。

8.4 角动量 z 分量算符 $\hat{L}_z$ 的本征方程

球坐标系下角动量 z 分量 $\hat{L}_z$ 的表达式为

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (8.33)$$

则 $\hat{L}_z$ 的本征方程为

$$\hat{L}_z \psi(\varphi) = l_z \psi(\varphi) \quad (8.34)$$

其中为了对应起来, 用 l_z 表示本征值, 是个实数¹; $\psi(\varphi)$ 为本征函数。于是, 有

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi = l_z \psi \quad \Rightarrow \quad \frac{\psi'}{\psi} = \frac{il_z}{\hbar} \quad (8.35)$$

两边对 ϕ 积分, 得

$$\ln \psi = \frac{il_z}{\hbar} \varphi \quad \Rightarrow \quad \psi(\varphi) = C \exp\left(\frac{il_z \varphi}{\hbar}\right) \quad (8.36)$$

利用周期性边界条件

$$\psi(\varphi) = \psi(\varphi + 2\pi) \quad (8.37)$$

有

$$\exp\left(\frac{il_z \varphi}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{il_z \varphi}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{i2\pi l_z}{\hbar}\right) \Rightarrow \exp\left(\frac{i2\pi l_z}{\hbar}\right) = 1 \quad (8.38)$$

于是

$$\frac{2\pi l_z}{\hbar} = m2\pi, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (8.39)$$

即, $\hat{L}_z$ 的本征值为

$$l_z = m\hbar, \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (8.40)$$

对本征函数归一化, 有

$$\int_0^{2\pi} \psi^* \psi d\varphi = C^2 2\pi = 1 \quad \Rightarrow \quad C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad (8.41)$$

于是, $\hat{L}_z$ 的本征方程为

$$\hat{L}_z \psi(\varphi) = m\hbar \psi(\varphi) \quad (8.42)$$

$\hat{L}_z$ 的本征函数为

$$\psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (8.43)$$

相应的本征值为 $m\hbar$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 。很容易证明本征函数 $\psi_m(\varphi)$ 的具有正交归一性, 即

$$\int_0^{2\pi} \psi_m^*(\varphi) \psi_n(\varphi) d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-im\varphi} e^{in\varphi} d\varphi = \delta_{mn} \quad (8.44)$$

¹力学量的本征值均为实数

8.5 角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 的本征方程

角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 球坐标表示为

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (8.45)$$

设 $\hat{L}^2$ 本征函数表示为 $Y(\theta, \varphi)$ ，并令本征方程表示为

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = \lambda \hbar^2 Y(\theta, \varphi) \quad (8.46)$$

即

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y(\theta, \varphi) = \lambda \hbar^2 Y(\theta, \varphi) \quad (8.47)$$

从上式可以看到，对 θ 、 φ 的偏导作用是分离开的，因此可以进一步设本征函数 $Y(\theta, \varphi)$ 具有分离变量形式

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (8.48)$$

代入 (8.47) 式，得

$$\frac{\Phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{\Theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \lambda \Theta \Phi = 0 \quad (8.49)$$

上式两边乘以 $\frac{\sin^2 \theta}{\Theta \Phi}$ ，得

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \lambda \sin^2 \theta = 0 \quad (8.50)$$

要使上式成立，含有不同变量的部分必须等于一个正负相反的常数，令

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -k \quad (8.51)$$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta = k \quad (8.52)$$

其中 k 是分离常数，一般为实数。移项，有

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + k\Phi = 0 \quad (8.53)$$

$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + (\lambda \sin^2 \theta - k)\Theta = 0 \quad (8.54)$$

(1) 先求解方程 (8.53) 式。当 $k < 0$ 时，方程的解为 $\pm \exp(\sqrt{-k}\varphi)$ ，它不满足周期性边界条件

$$\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi) \quad (8.55)$$

当 $k \geq 0$ 时，方程的通解为

$$\Phi(\varphi) = ce^{i\sqrt{k}\varphi} + de^{-i\sqrt{k}\varphi} \quad (8.56)$$

其中 c 和 d 为任意常数。将上式中取 $\varphi = 0$ ，并利用周期性边界条件 (8.55) 式，有

$$ce^{i2\pi\sqrt{k}} + de^{-i2\pi\sqrt{k}} = c + d \quad (8.57)$$

它成立的条件为

$$\sqrt{k} = m \quad (m = 0, 1, 2, \dots) \quad (8.58)$$

于是方程 (8.53) 式的解为

$$\Phi(\varphi) = ce^{im\varphi} + de^{-im\varphi} \quad (m = 0, 1, 2, \dots) \quad (8.59)$$

其中 c 和 d 为任意常数。上式的等价形式为

$$\Phi(\varphi) = Ae^{im\varphi} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (8.60)$$

这是独立解形式，在后面的讨论中先不考虑 m 取负值情形。

(2) 再求解 (8.54) 式。将前面确定的 $k = m^2$ 代入 (8.54) 式，并改写，有

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \Theta \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta = 0 \quad (m = 0, 1, 2, \dots) \quad (8.61)$$

令

$$x = \cos\theta, \quad \Theta(\theta) = y(x) \quad (8.62)$$

则

$$dx = -\sin\theta d\theta \quad (8.63)$$

方程 (8.61) 式变为

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dy}{dx} \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-x^2} \right) y = 0 \quad (m = 0, 1, 2, \dots) \quad (8.64)$$

这就是连带勒让德方程。先讨论 $m = 0$ 的情况。

8.5.1 勒让德多项式

(1) 勒让德方程 当 $m = 0$ 时，连带勒让德方程 (8.64) 式简化为勒让德方程

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dy}{dx} \right] + \lambda y = 0 \quad (8.65)$$

即

$$(1-x^2) \frac{d^2y}{dx^2} - 2x \frac{dy}{dx} + \lambda y = 0 \quad (8.66)$$

(2) 勒让德函数 在 $x = 0$ 邻域，把方程的解表示成泰勒级数

$$y = \sum_{k=0}^{\infty} C_k x^k = C_0 + C_1 x + C_2 x^2 + \dots \quad (8.67)$$

其中 $C_k (k = 0, 1, 2, \dots)$ 是系数。对上式求导，得

$$\frac{dy}{dx} = \sum_{k=1}^{\infty} k C_k x^{k-1} \quad (8.68)$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \sum_{k=2}^{\infty} k(k-1) C_k x^{k-2} \quad (8.69)$$

在 (8.68) 式中，因为求和的第一项 ($k = 0$) 为零，故求和实际从 $k = 1$ 开始。同理，在 (8.69) 式中，因为求和的前两项 ($k = 0, 1$) 均为零，故求和实际从 $k = 2$ 开始。将 (8.67) 式、(8.68)

式和 (8.69) 式代入勒让德方程 (8.66) 式, 得到等式左边为

$$\begin{aligned} & \sum_{k=2}^{\infty} k(k-1)C_k x^{k-2} - \sum_{k=2}^{\infty} k(k-1)C_k x^k - \sum_{k=1}^{\infty} 2kC_k x^k + \lambda \sum_{k=0}^{\infty} C_k x^k \\ &= \sum_{k=2}^{\infty} k(k-1)C_k x^{k-2} - \sum_{k=0}^{\infty} [k(k+1) - \lambda]C_k x^k \end{aligned} \quad (8.70)$$

注意到上式两项都是对 x 项指数从 0 到 ∞ 求和, 而且 k 只是个求和指标, 故上式可以变换为

$$\begin{aligned} & \sum_{k=0}^{\infty} (k+2)(k+1)C_{k+2} x^k - \sum_{k=0}^{\infty} [k(k+1) - \lambda]C_k x^k \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \{(k+2)(k+1)C_{k+2} - [k(k+1) - \lambda]C_k\} x^k = 0 \end{aligned} \quad (8.71)$$

其中 “= 0” 来自勒让德方程 (8.66) 式右边。上式中参与求和的各项是相互独立的, 因此求和为零的必要充分条件是任意项 x^k 的系数为零, 即

$$(k+2)(k+1)C_{k+2} - [k(k+1) - \lambda]C_k = 0 \quad (8.72)$$

得到 C_k 的递推关系为

$$C_{k+2} = \frac{k(k+1) - \lambda}{(k+2)(k+1)} C_k \quad (k = 0, 1, 2, \dots) \quad (8.73)$$

这是一个双间隔系数递推公式。 $C_2, C_4, C_6, \dots$ 均可用 C_0 表示, 而 $C_3, C_5, C_7, \dots$ 均可用 C_1 表示, C_0 和 C_1 是两个线性无关的常数。于是得到勒让德方程 (8.66) 式的两个线性无关的解

$$y_0(x) = C_0 + C_2 x^2 + C_4 x^4 + \dots \quad (8.74)$$

$$y_1(x) = C_1 x + C_3 x^3 + C_5 x^5 + \dots \quad (8.75)$$

它们被称为勒让德函数。

(3) 勒让德函数的收敛性 现在讨论勒让德函数的收敛性。按照达朗贝尔判别法, $y_0(x)$ 和 $y_1(x)$ 的收敛半径均为

$$R = \lim_{k \rightarrow \infty} \left| \frac{C_k}{C_{k+2}} \right| = \lim_{k \rightarrow \infty} \left| \frac{(k+2)(k+1)}{k(k+1) - \lambda} \right| = \lim_{k \rightarrow \infty} \left| \frac{(1 + \frac{2}{k})(1 + \frac{1}{k})}{1 + \frac{1}{k} - \frac{\lambda}{k^2}} \right| = 1 \quad (8.76)$$

可见勒让德函数在 $|x| < 1$ 内收敛。现在进一步讨论, 勒让德函数在 $x = \pm 1$ 附件的性质。由递推关系 (8.73) 式得出, 当 $k \rightarrow \infty$ 时,

$$\frac{C_{k+2}}{C_k} \approx \frac{k}{k+2} \approx 1 - \frac{2}{k} \quad (8.77)$$

对于 $k = 2n$ (偶数), 则

$$\frac{C_{k+2}}{C_k} \approx 1 - \frac{1}{n} \quad (8.78)$$

这与 $\ln(1+x) + \ln(1-x) = \ln(1-x^2)$ 的泰勒展开的相邻系数之比相同。因此, 当 $|x| \rightarrow 1$ 时, $y_1(x) \rightarrow \infty$ 。同样理由, $y_2(x)$ 也趋于 ∞ 。即勒让德函数在边界 $x = \pm 1$ 上是无界的。这不满足波函数有界的条件, 为此考虑将无穷级数 $y_0(x)$ (8.74) 式、 $y_1(x)$ (8.75) 式截断成多项式, 而多项式一定是有界的。

(4) 勒让德多项式 观察递推公式 (8.73) 发现, 当

$$\lambda = l(l+1) \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (8.79)$$

时, C_{l+2} 、 C_{l+4} 、 C_{l+6} 、 $\cdots$ 都为零。此时, $y_0(x)$ 和 $y_1(x)$ 中有一个级数将截断为 l 次多项式, 即

$$y_0(x) = C_0 + C_2x^2 + C_4x^4 + \cdots + C_lx^l \quad (l \text{ 为偶数, } y_1(x) \text{ 仍为无穷级数}) \quad (8.80)$$

$$y_1(x) = C_1x + C_3x^3 + C_5x^5 + \cdots + C_lx^l \quad (l \text{ 为奇数, } y_0(x) \text{ 仍为无穷级数}) \quad (8.81)$$

这时就得到多项式称为勒让德多项式。现在进一步确定 $y_0(x)$ 、 $y_1(x)$ 中的系数。如果最高次幂的系数 C_l 被确定, 按照递推公式 (8.73) 可以退出系数 C_{l-2} 、 C_{l-4} 、 $\cdots$ 这意味着所有系数都能依次确定。原则上 C_l 是一个任意常数, 不过如果取

$$C_l = \frac{(2l)!}{2^l(l!)^2} \quad (8.82)$$

勒让德多项式将呈现最简洁的形式。

(5) 勒让德多项式的一般形式 将 λ (8.79) 式代入递推关系 (8.73) 式, 有

$$C_{k+2} = \frac{k(k+1) - l(l+1)}{(k+2)(k+1)} C_k = \frac{(k-l)(k+l+1)}{(k+2)(k+1)} C_k \quad (k = 0, 1, 2, \cdots, l) \quad (8.83)$$

改写为

$$C_k = -\frac{(k+2)(k+1)}{(l-k)(k+l+1)} C_{k+2} \quad (k = 0, 1, 2, \cdots, l-2) \quad (8.84)$$

则有

$$\begin{aligned} C_{l-2} &= -\frac{l(l-1)}{2(2l-1)} C_l = -\frac{l(l-1)}{2(2l-1)} \cdot \frac{(2l)!}{2^l(l!)^2} = -\frac{l(l-1)}{2(2l-1)} \cdot \frac{2l \cdot (2l-1) \cdot (2l-2)!}{2^l \cdot l \cdot (l-1)! \cdot l(l-1) \cdot (l-2)!} \\ &= -\frac{(2l-2)!}{2^l(l-1)!(l-2)!} \end{aligned} \quad (8.85)$$

类似的

$$C_{l-4} = -\frac{(l-2)(l-3)}{4(2l-3)} C_{l-2} = \frac{(2l-4)!}{2^l 2!(l-2)!(l-4)!} \quad (8.86)$$

一般项为

$$C_{l-2n} = (-1)^n \frac{(2l-2n)!}{2^l n!(l-n)!(l-2n)!} \quad \left(n = 0, 1, 2, \cdots, \frac{l}{2} \right) \quad (8.87)$$

特别是常数项为

$$C_0 = (-1)^{\frac{l}{2}} \frac{l!}{2^l \left[\left(\frac{l}{2} \right)! \right]^2} \quad \left(n = \frac{l}{2} \right) \quad (8.88)$$

利用通项公式 (8.87) 式, 勒让德多项式 (8.80) 和 (8.81) 式可以统一写成

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l} \sum_{n=0}^N (-1)^n \frac{(2l-2n)!}{n!(l-n)!(l-2n)!} x^{l-2n} \quad (8.89)$$

它被称为 l 阶勒让德多项式, 其中 N 是求和指标 n 的最大值, 表示为

$$N = \begin{cases} \frac{l}{2} & (l = 0, 2, 4, \cdots) \\ \frac{l-1}{2} & (l = 1, 3, 5, \cdots) \end{cases} \quad (8.90)$$

求和指标 n 的最小值 $n = 0$ 相应于最高次幂 x^l , 而它的最大值 $n = N$ 相应于常数项, 由 (8.88) 式确定。

(6) 前几阶勒让德多项式

$$P_0(x) = 1$$

$$P_1(x) = x$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$$

$$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$$

$$P_5(x) = \frac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x)$$

8.5.2 勒让德多项式的基本性质

8.5.2.1 微分表示

勒让德多项式的微分表示——罗德里格斯 (Rodrigues) 公式

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (8.91)$$

证明:

方法 1 用二项式定理及直接求导数方法。用二项式定理

$$(a + b)^l = \sum_{n=0}^l \binom{l}{n} a^{l-n} b^n = \sum_{n=0}^l \frac{l!}{(l-n)!n!} a^{l-n} b^n \quad (8.92)$$

将 $(x^2 - 1)^l$ 展开, 有

$$\begin{aligned} \frac{1}{2^l l!} (x^2 - 1)^l &= \frac{1}{2^l l!} \sum_{n=0}^l \frac{(-1)^n l!}{(l-n)!n!} (x^2)^{l-n} \\ &= \sum_{n=0}^l \frac{(-1)^n}{2^l n! (l-n)!} x^{2l-2n} \end{aligned} \quad (8.93)$$

不考虑系数, 求和项为

$$x^{2l} + x^{2l-2} + \cdots + x^l + x^{l-1} + \cdots + x + 1 \quad (8.94)$$

对 (8.93) 式求 l 次导, x^{l-1} 及其后面的项将为零, 只需考虑 $2l - 2n \geq l$ 的项, 即 $n \leq l/2$ 。这样求和只需考虑到 $n = l/2$ 项, 有

$$\begin{aligned} \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l &= \frac{d^l}{dx^l} \left[\sum_{n=0}^N \frac{(-1)^n}{2^l n! (l-n)!} x^{2l-2n} \right] \\ &= \sum_{n=0}^N (-1)^n \frac{(2l-2n)(2l-2n-1) \cdots (l-2n+1)}{2^l n! (l-n)!} x^{l-2n} \\ &= \sum_{n=0}^N (-1)^n \frac{(2l-2n)(2l-2n-1) \cdots (l-2n+1)(l-2n)!}{2^l n! (l-n)! (l-2n)!} x^{l-2n} \\ &= \sum_{n=0}^N (-1)^n \frac{(2l-2n)!}{2^l n! (l-n)! (l-2n)!} x^{l-2n} = P_l(x) \end{aligned} \quad (8.95)$$

其中 N 的取值为 (8.90) 式。

8.5.2.2 生成函数

勒让德多项式的生成函数

$$\frac{1}{\sqrt{1-2rx+r^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x)r^l \quad (|x| \leq 1, |r| < 1) \quad (8.96)$$

8.5.2.3 递推公式

常见的勒让德多项式递推公式如下

$$(n+1)P_{n+1}(x) = (2n+1)xP_n(x) - nP_{n-1}(x) \quad (8.97)$$

$$P_n(x) = P'_{n+1}(x) - 2xP'_n(x) + P'_{n-1}(x) \quad (8.98)$$

$$xP'_n(x) - P'_{n-1}(x) = nP_n(x) \quad (8.99)$$

$$P'_{n+1}(x) - P'_{n-1}(x) = (2n+1)P_n(x) \quad (8.100)$$

$$nP'_{n+1}(x) + (n+1)P'_{n-1}(x) = (2n+1)xP'_n(x) \quad (8.101)$$

其中 $n = 1, 2, 3, \dots$

$$P'_{n+1}(x) = (n+1)P_n(x) + xP'_n(x) \quad (8.102)$$

其中 $n = 0, 1, 2, \dots$

8.5.2.4 勒让德多项式的正交完备性

8.5.3 连带勒让德函数

由 λ 的取值 (8.79) 式, 并参考 (8.66) 式, 连带勒让德方程 (8.64) 式变为

$$(1-x^2)\frac{d^2y}{dx^2} - 2x\frac{dy}{dx} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right]y = 0 \quad (l = 0, 1, 2, \dots) \quad (8.103)$$

现在利用勒让德多项式方程 (由 (8.66)、(8.79) 和 (8.89) 式得到)

$$(1-x^2)\frac{d^2P_l(x)}{dx^2} - 2x\frac{dP_l(x)}{dx} + l(l+1)P_l(x) = 0 \quad (l = 0, 1, 2, \dots) \quad (8.104)$$

对上式求导, 得到

$$(1-x^2)P_l^{(1+2)}(x) - 2(1+1)xP_l^{(1+1)}(x) + [l(l+1) - 1 \cdot (1+1)]P'_l(x) = 0 \quad (8.105)$$

继续对两边求导, 即对勒让德方程 (8.104) 式求二阶导, 得到

$$(1-x^2)P_l^{(2+2)}(x) - 2(2+1)xP_l^{(2+1)}(x) + [l(l+1) - 2 \cdot (2+1)]P''_l(x) = 0 \quad (8.106)$$

.....

对勒让德方程 (8.104) 式求 m 阶导, 得到

$$(1-x^2)P_l^{(m+2)}(x) - 2(m+1)xP_l^{(m+1)}(x) + [l(l+1) - m(m+1)]P_l^{(m)}(x) = 0 \quad (8.107)$$

因为勒让德方程 (8.104) 式中的 $x^2\frac{d^2P_l(x)}{dx^2}$ 、 $x\frac{dP_l(x)}{dx}$ 、 $P_l(x)$ 都是 l 阶多项式, 所以对其求导数不能超过 l 次, 否则方程变成 $0 = 0$ 。因此, m 的取值为

$$m = 0, 1, 2, \dots, l \quad (8.108)$$

方程 (8.107) 式可以写成

$$(1-x^2)\frac{d^2 P_l^{(m)}(x)}{dx^2} - 2(m+1)x\frac{dP_l^{(m)}(x)}{dx} + [l(l+1) - m(m+1)]P_l^{(m)}(x) = 0 \quad (8.109)$$

这是 l 阶勒让德多项式的 m 阶导数 $P_l^{(m)}$ 所满足的二阶常微分方程。为了解以上方程，引入变换

$$w(x) = (-1)^m (1-x^2)^{m/2} P_l^{(m)}(x) \quad (8.110)$$

代入 (8.109) 式，得

$$(1-x^2)\frac{d^2 w}{dx^2} - 2x\frac{dw}{dx} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right]w = 0 \quad (8.111)$$

这正是连带勒让德方程 (8.104) 式。这也意味着 $w(x)$ 就是连带勒让德方程的解，表示为

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{m/2} P_l^{(m)}(x) \quad (8.112)$$

$P_l^m(x)$ 被称为 m 阶连带勒让德函数而不是多项式，因为当 m 为奇数时，含有因子 $\sqrt{1-x^2}$ 。其中 $m > l$ 时， $P_l^m(x) = 0$ 。

现在考虑 (8.60) 式中 m 的取值，结合 (8.108) 式， m 的取值为

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (8.113)$$

为此要扩大连带勒让德函数中 m 的取值范围，这一扩大的依据是连带勒让德方程 (8.103) 式中出现 m^2 使得 m 换成 $-m$ 时，方程保持不变。利用罗德里格斯公式 (8.91) 将连带勒让德方程的解 (8.112) 式改写为

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l \quad (8.114)$$

将 m 换成 $-m$ ，给出

$$P_l^{-m}(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{-m/2} \frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}} (x^2-1)^l \quad (8.115)$$

$P_l^m(x)$ 与 $P_l^{-m}(x)$ 只相差一个常数，即

$$\text{常数} = \frac{P_l^m(x)}{P_l^{-m}(x)} = \frac{(1-x^2)^m \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l}{\frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}} (x^2-1)^l} \quad (8.116)$$

其中右边的分子与分母是幂次相同的多项式，它们的同幂项之比就等于左边的常数。现在计算分子与分母最高幂项之比，利用勒让德多项式微分表示中的方法，如下所示

$$\frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l = 2^l l! \cdot \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} \left[\frac{1}{2^l l!} (x^2-1)^l \right] = 2^l l! \cdot \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} \left[\sum_{n=0}^l \frac{(-1)^n}{2^l n! (l-n)!} x^{2l-2n} \right] \quad (8.117)$$

其中利用了 (8.93) 式。注意这里 n 是变量， l 、 m 都可以理解为常数。对上式求 $l+m$ 次导， x^{l+m-1} 及其后面的项将为零，只需考虑 $2l-2n \geq l+m$ 的项，即 $n \leq (l-m)/2$ 。有

$$\begin{aligned} & \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l \\ &= 2^l l! \cdot \sum_{n=0}^{\frac{l-m}{2}} (-1)^n \frac{(2l-2n)(2l-2n-1) \cdots (l-m-2n+1)}{2^l n! (l-n)!} x^{l-m-2n} \\ &= 2^l l! \cdot \sum_{n=0}^{\frac{l-m}{2}} (-1)^n \frac{(2l-2n)(2l-2n-1) \cdots (l-m-2n+1)(l-m-2n)!}{2^l n! (l-n)! (l-m-2n)!} x^{l-m-2n} \end{aligned}$$

$$= 2^l l! \cdot \sum_{n=0}^{\frac{l-m}{2}} (-1)^n \frac{(2l-2n)!}{2^l n! (l-n)! (l-m-2n)!} x^{l-m-2n} \quad (8.118)$$

当 $n=0$ 时, 上式有最高次幂项

$$2^l l! \cdot \frac{(2l)!}{2^l l! (l-m)!} x^{l-m} \quad (8.119)$$

同理 $\frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}}(x^2-1)^l$ 最高次幂项为

$$2^l l! \cdot \frac{(2l)!}{2^l l! (l+m)!} x^{l+m} \quad (8.120)$$

于是 (8.116) 式分子与分母最高幂项之比为

$$\frac{(-1)^m x^{2m} \frac{(2l)!}{2^l l! (l-m)!} x^{l-m}}{\frac{(2l)!}{2^l l! (l+m)!} x^{l+m}} = (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \quad (8.121)$$

即

$$P_l^m(x) = (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!} P_l^{-m}(x) \quad (8.122)$$

对于连带勒让德函数 $P_l^m(x)$,

- 当 $m=0$ 时, $P_l^m(x) = P_l^{-m}(x) = P_l(x)$;
- 当 $m=1, 2, 3, \dots, l$ 时, (8.112) 式给出 l 个值;
- 当 $m=-1, -2, -3, \dots, -l$ 时, (8.122) 式给出另外 l 个值。

因此, 当 $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 时, 连带勒让德函数 $P_l^m(x)$ 有 $2l+1$ 个值。

下面列出 $l=0, 1, 2$ 情况下的连带勒让德函数

$$P_0^0(x) = 1 \quad (8.123)$$

$$P_1^0(x) = x \quad (8.124)$$

$$P_1^1(x) = -\sqrt{1-x^2} \quad (8.125)$$

$$P_1^{-1}(x) = \frac{1}{2}\sqrt{1-x^2} \quad (8.126)$$

$$P_2^0(x) = \frac{1}{2}(3x^2-1) \quad (8.127)$$

$$P_2^1(x) = -3x\sqrt{1-x^2} \quad (8.128)$$

$$P_2^{-1}(x) = \frac{1}{2}x\sqrt{1-x^2} \quad (8.129)$$

$$P_2^2(x) = 3(1-x^2) \quad (8.130)$$

$$P_2^{-2}(x) = \frac{1}{8}(1-x^2) \quad (8.131)$$

8.5.4 连带勒让德函数的性质

8.5.5 球谐函数

合并 (8.48)、(8.60)、(8.62)、(8.111) 式, 得到角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 本征方程 (8.46) 式的解, 即其本征函数为

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = A_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad \begin{cases} l = 0, 1, 2, \dots \\ m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \end{cases} \quad (8.132)$$

其中 A_{lm} 是归一化系数。这就是球谐函数的表示式。比较 (8.43) 和 (8.60) 式球谐函数还是角动量 z 分量算符 $\hat{L}_z$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (8.133)$$

的本征函数, 如

$$\begin{aligned} \hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} [A_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}] = -i\hbar A_{lm} P_l^m(\cos \theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} e^{im\varphi} \\ &= m\hbar [A_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}] = m\hbar Y_{lm} \end{aligned} \quad (8.134)$$

本征值为 $m\hbar$ 。

可见球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 是角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 和角动量 z 分量算符 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (8.135)$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (8.136)$$

本征值分别为 $l(l+1)\hbar^2$ 和 $m\hbar$ 。因为 l 表征角动量的大小, 所以称为角量子数, m 因为与体系的磁矩性质有关称为磁量子数。 l 的取值为 $l = 0, 1, 2, \dots$ 而对于一个 l 值, m 的取值为 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 可以取 $(2l+1)$ 个值。因此, 对应于 $\hat{L}^2$ 的一个本征值 $l(l+1)\hbar^2$, 因 m 不同有 $(2l+1)$ 个不同的本征函数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 。我们把这种对应于一个本征值有一个以上本征函数的情况称为“简并”, 把对应于同一本征值的本征函数的数目称为“简并度”。 $\hat{L}^2$ 的本征值是 $(2l+1)$ 度简并。按照光谱学的习惯记法, $l = 0$ 的态为 s (sharp) 态, $l = 1, 2, 3, \dots$ 的态依次称为 p (principal)、 d (diffuse)、 f (fundamental)、 $\dots$ 态。处于这些态的粒子, 依次简称为 s 、 p 、 d 、 f 、 $\dots$ 粒子。

现在根据归一化条件

$$\int_0^{4\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1 \quad (8.137)$$

来确定球谐函数的归一化系数。将球谐函数的具体形式代入, 等式左边变为

$$|A_{lm}|^2 \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} [P_l^m(\cos \theta)]^2 \sin \theta d\theta d\varphi = |A_{lm}|^2 \int_{-1}^1 [P_l^m(x)]^2 dx \int_0^{2\pi} d\varphi = |A_{lm}|^2 \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \quad (8.138)$$

其中利用连带勒让德函数的模值

$$\int_{-1}^1 [P_l^m(x)]^2 dx = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \quad (m \leq l) \quad (8.139)$$

由此归一化系数为

$$A_{lm} = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} \quad (8.140)$$

于是，归一化的球谐函数为

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad \begin{cases} l = 0, 1, 2, \dots \\ m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \end{cases} \quad (8.141)$$

利用 (8.122) 式，归一化球谐函数可以具体写为

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (m > 0) \quad (8.142)$$

$$Y_{l0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta) \quad (m = 0) \quad (8.143)$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (m < 0) \quad (8.144)$$

下面列出 $l = 0, 1, 2$ 情况下的归一化球谐函数

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (8.145)$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (8.146)$$

$$Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (8.147)$$

$$Y_{20}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (8.148)$$

$$Y_{2\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (8.149)$$

$$Y_{2\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \quad (8.150)$$

8.5.6 球谐函数的性质

8.6 固定转轴的转子的能量本征方程

8.6.1 经典力学回顾

转动惯量 (Moment of Inertia) 是刚体绕轴转动时惯性（回转物体保持其匀速圆周运动或静止的特性）的量度，用字母 I 或 J 表示。转动惯量在旋转动力学中的角色相当于线性动力学中的质量，可形式地理解为一个物体对于旋转运动的惯性，用于建立角动量、角速度、力矩和角加速度等数个量之间的关系。

转动惯量的表达式为

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

角动量与转动惯量的关系为

$$\vec{L} = \sum_i m_i r_i^2 \vec{\omega} = I \vec{\omega}$$

证明：

对于角动量，有

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{P} = \sum_i m_i \vec{r}_i \times \vec{v}_i = \sum_i m_i \vec{r}_i \times (\vec{\omega} \times \vec{r}_i)$$

由

$$\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b}(\vec{a} \cdot \vec{c}) - \vec{c}(\vec{a} \cdot \vec{b})$$

有

$$\vec{r}_i \times (\vec{\omega} \times \vec{r}_i) = \vec{\omega}(\vec{r}_i \cdot \vec{r}_i) - \vec{r}_i(\vec{r}_i \cdot \vec{\omega}) = r_i^2 \vec{\omega}$$

于是，有

$$\vec{L} = \sum_i m_i r_i^2 \vec{\omega} = I \vec{\omega}$$

得证。

转动动能表达式为

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2$$

改用角动量表示为

$$E = \frac{L^2}{2I}$$

8.6.2 量子力学求解

在量子力学中，对于固定转轴的转子能量算符为

$$\hat{H}_{rot} = \frac{\hat{L}^2}{2I_0}$$

其中 I_0 是转动惯量，是个常数。

固定转轴转子的能量本征方程为

$$\hat{H}_{rot} \cdot Y_J^m = E_J \cdot Y_J^m$$

能量本征值为

$$E_r(J) = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

挖坑不少，保持警惕
欢迎提醒指正——冷轩

第九章 中心力场与氢原子

9.1 中心力场问题

- 1、在中心力场中的粒子的角动量 $\vec{l}$ 及分量 $\vec{l}_x, \vec{l}_y, \vec{l}_z$ 为守恒量。¹
- 2、 $\vec{l}_x, \vec{l}_y, \vec{l}_z$ 为守恒量，而 $\vec{l}_x, \vec{l}_y, \vec{l}_z$ 又彼此不对易，即：
 - 不能同时具有确定值，即，中心力场中粒子的运动不能简化为一个平面运动；
 - 根据 5.1.3 节定理 p157，中心力场中的粒子的能级一般简并。
- 3、中心力场中粒子自由度为 3，于是通常选 $(\hat{H}, \hat{l}^2, \hat{l}_z)$ 为守恒量完全集。

9.1.1 径向方程

在许多量子体系中，势场是球对称的，势函数只是径向变量 r 的函数（与 θ, ϕ 无关， r 为标量），这样的势场称为中心势场，可以写为 $V(r)$ 。粒子在中心势场中的哈密顿量算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \quad (9.1)$$

式中 m 通常被认为是粒子的质量。但是由于势场一般是由粒子之外的另一个体系引起的，如氢原子的库仑势是由中央质子引起。因此，整个氢原子体系是电子与质子相互作用的两体问题。在经典力学中，两体问题可以等效为一个单体的运动。在量子力学中，也是如此。于是以上哈密顿量中的质量 m 应当理解为体系的约化质量

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (9.2)$$

其中 m_1 和 m_2 是两个单体的质量。如果二者相差很大，则约化质量近似等于那个较轻单体的质量，如氢原子中，质子的质量远大于电子，约化质量则近似为电子的质量。对于诸如 O_2, H_2 的双原子分子，体系的约化质量等于单个原子的一半。

于是中心力场中粒子的能量本征方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (9.3)$$

其中 $\psi(\vec{r})$ 是本征函数， E 是相应的能量本征值。考虑中心力场中球对称性，采用球坐标系，有²：

$$\left[\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (9.4)$$

由于势场只是径向变量 r 的函数与 θ, ϕ 无关，设置方程具有变量分离的形式解

$$\psi(\vec{r}) = R_l(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (9.5)$$

其中 $R(r)$ 和 $Y(\theta, \phi)$ 分别是本征函数 $\psi(\vec{r})$ 的径向和角向部分。代入方程 (9.4)，有

$$\left[\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} + V(r) \right] R_l Y_{lm} = E R_l Y_{lm} \quad (9.6)$$

¹证明见守恒量相关章节

²动能算符的这种形式在前面对易式中有证明

移项, 得

$$Y_{lm} \frac{\hat{p}_r^2}{2m} R_l + \frac{R_l}{2mr^2} \hat{l}^2 Y_{lm} - (E - V(r)) R_l Y_{lm} = 0 \quad (9.7)$$

由 $\hat{l}^2$ 的本征方程, $\hat{l}^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}$, 有

$$Y_{lm} \frac{\hat{p}_r^2}{2m} R_l + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} R_l Y_{lm} - (E - V(r)) R_l Y_{lm} = 0 \quad (9.8)$$

略去 Y_{lm} , 得

$$\frac{\hat{p}_r^2}{2m} R_l + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} R_l - (E - V(r)) R_l = 0 \quad (9.9)$$

由, $\frac{\hat{p}_r^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r$, 参见 (8.32) 式, 有

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - (E - V(r)) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right] R_l = 0 \quad (9.10)$$

左右两边乘以 $-\frac{2m}{\hbar^2}$, 得

$$\left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l = 0 \quad (9.11)$$

引入函数代换

$$R_l(r) = \frac{\chi_l(r)}{r} \quad (9.12)$$

得

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \chi_l + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \frac{\chi_l}{r} = 0 \quad (9.13)$$

于是得到中心力场中的径向方程, 为

$$\chi_l'' + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_l = 0 \quad (9.14)$$

其中 $\chi_l = R_l \cdot r$

讨论:

- (1) 当 $E > 0$ 时, 对于 E 的任何值, 方程都有满足波函数条件的解, 即体系的能量具有连续谱, 这时电子可以离开核而运动到无限远处 (电离)。
- (2) 从径向方程看出: 不同的中心力场 $V(r)$, 决定了不同的径向波函数及能量本征值。
- (3) 径向方程中不含磁量子数 m , 因此能量本征值与 m 无关。物理理解: 由于中心力场的球对称性, 粒子的能量显然与 z 轴的取向无关。
- (4) 从径向方程看出: 中心力场中运动的粒子能量与角量子数 l 有关。在给定 l 值的情况下, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(l-1), \pm l$, 共 $(2l+1)$ 个取值。于是一般来说, 中心力场中粒子的能级是 $2l+1$ 重简并。
- (5) 在一定的边界条件下求解径向方程, 即可得出粒子能量的本征值 E 。

- 对于非束缚态, E 是连续变化的, 即体系的能量具有连续谱。这在物理上意味着粒子

不受约束而自由运动（如电子脱离原子核的束缚处于电离态）。

- 对于束缚态，则能量是量子化的，体系的能量呈现分立谱。这在后面求解氢原子有体现。对于束缚态，很好理解。即：粒子被束缚住，如无限深势阱中的粒子，一维谐振子，在数学上表现为波函数在无限远处为 0。

(6) 在束缚态边界条件下，求解径向方程时，将出现径向量子数 n_r ($n_r = 0, 1, 2, \dots$)，它代表径向波函数的节点数 ($r = 0, \infty$ 不包括在内)。 E 依赖量子数 n_r 和 l ，但与 m 无关，记为 $E_{n_r, l}$ 。在给定 l 的情况下，随 n_r 增加（径向波函数节点数增多）， $E_{n_r, l}$ 增大，所以 n_r 也可以作为能级（给定 l ）高低的编序。与此类似，给定 n_r 情况下，随 l 增大（离心势能增大）， $E_{n_r, l}$ 也增大。

(7) 光谱上习惯，把 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ 态，分别记为， $s, p, d, f, \dots$ 态。

9.1.2 无限深球势阱

三维无限深球势阱势函数为

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < a \\ \infty, & r \geq a \end{cases} \quad (9.15)$$

中心力场中的径向方程为

$$\chi_l'' + \left[\frac{2m(E - V)}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_l = 0 \quad (9.16)$$

当 $r < a$ 时， $V(r) = 0$

$$\chi_l'' + \left[\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_l = 0 \quad (9.17)$$

(1) 考虑最简单情形 $l = 0$ (s 波)

$$\chi_0'' + k^2 \chi_0 = 0 \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} > 0 \quad (9.18)$$

它的通解为

$$\chi_0(r) = A \sin(kr) + B \cos(kr) \quad (9.19)$$

其中 A 和 B 是任意常数。由于实际的径向波函数是 $R(r) = \chi(r)/r$ ，当 $r \rightarrow 0$ 时， $\cos(kr)/r \rightarrow \infty$ ，因此必须取 $B = 0$ 。于是通解约化为 $\chi_0(r) = A \sin(kr)$ 。再利用边界条件 $\chi(a) = 0$ ，即 $\sin(ka) = 0$ ，有

$$ka = n\pi \quad (9.20)$$

由此体系的能量为

$$E_{n0} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (9.21)$$

这跟一维无限深势阱的结果相同。

于是

$$\chi_0(r) = A \sin kr \quad ka = (n_r + 1)\pi, n_r = 0, 1, 2, \dots$$

$$E_{n_r} = \frac{\hbar^2 \pi^2 (n_r + 1)^2}{2ma^2} \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

归一化系数为: $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$

(b) 一般而言: $l \neq 0$ 。

由 $\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr}$, 有:

$$R_l'' + \frac{2}{r} R_l' + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l = 0 \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} > 0$$

边界条件: $R_l(r) \Big|_{r=a} = 0$

变量变换: $\rho = kr, dr = \frac{d\rho}{k}$

$$\frac{d^2 R_l}{d\rho^2} + \frac{2dR_l}{\rho d\rho} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R_l = 0 \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

是球贝塞尔方程。

9.2 电子在库仑场中的运动

9.2.1 本征方程的改写

库仑势是最常见的中心势场。考虑一个电子在一带正电的原子核所产生的电场中运动。由于电子的质量远小于原子核, 径向方程中的质量即可视为电子的质量。设电子的质量为 m , 带电荷 $-e$, 核的电荷为 $+Ze$, Z 是核内的质子数。 $Z = 1$ 时, 该体系就是氢原子; $Z > 1$ 时, 体系则为类氢离子, 例如: 氦离子 $\text{He}^+(Z = 2)$, 锂离子 $\text{Li}^+(Z = 3)$ 。取核为坐标原点, 则电子受核吸引的势能为

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ze_s^2}{r} \quad e_s = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \quad (9.22)$$

其中 r 是电子与核的距离。代入径向方程, 得

$$\chi_l'' + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze_s^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_l = 0 \quad (9.23)$$

为了方便求解方程, 引入参数

$$\alpha = \sqrt{-\frac{8mE}{\hbar^2}} \quad \beta = \frac{2mZe_s^2}{\alpha\hbar^2} = \frac{Ze_s^2}{\hbar} \sqrt{-\frac{m}{2E}} \quad (9.24)$$

和新的径向变量

$$\rho = \alpha r \quad (9.25)$$

方程可以进行如下改写

- 各项除以 α^2 。对于 $\frac{d^2\chi}{\alpha^2 dr^2}$ ，由于 α 与 r 无关，可写为 $\frac{d^2\chi}{d(\alpha r)^2} = \frac{d^2\chi}{d\rho^2}$ ；
- 对于 $\frac{2mZe_s^2}{\hbar^2 r}$ ，有 $\frac{2mZe_s^2}{\alpha\hbar^2\alpha r} = \frac{\beta}{\rho}$

于是方程变为

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2} + \left[\frac{\beta}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \chi = 0 \quad (9.26)$$

9.2.2 级数求解与本征值

(1) 首先研究这个方程的渐进行为，当 $\rho \rightarrow \infty$ 时，方程变为

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2} - \frac{1}{4}\chi = 0 \quad (9.27)$$

通解为

$$\chi(\rho) = Ae^{-\rho/2} + Be^{\rho/2} \quad (9.28)$$

其中 A 和 B 为任意常数。由于波函数的有限性，即 $\rho \rightarrow \infty$ 时 $\chi(\rho) \rightarrow 0$ ，因此必须有 $B = 0$ ，从而渐近解为 $e^{-\rho/2}$ 。进而取 $\chi(\rho)$ 的形式解为

$$\chi(\rho) = e^{-\rho/2} f(\rho) \quad (9.29)$$

其中 $f(\rho)$ 是待求的函数。代入方程，由

$$\frac{d\chi}{d\rho} = -\frac{1}{2}e^{-\rho/2}f + e^{-\rho/2}\frac{df}{d\rho} \quad (9.30)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\chi}{d\rho^2} &= -\frac{1}{2}e^{-\rho/2}\left(-\frac{1}{2}\right)f - \frac{1}{2}e^{-\rho/2}\frac{df}{d\rho} - \frac{1}{2}e^{-\rho/2}\frac{df}{d\rho} + e^{-\rho/2}\frac{d^2f}{d\rho^2} \\ &= e^{-\rho/2}\frac{d^2f}{d\rho^2} - e^{-\rho/2}\frac{df}{d\rho} + e^{-\rho/2}\frac{1}{4}f \end{aligned} \quad (9.31)$$

得到关于 $f(\rho)$ 的方程

$$\frac{d^2f}{d\rho^2} - \frac{df}{d\rho} + \left[\frac{\beta}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] f = 0 \quad (9.32)$$

(2) 对方程进行级数求解。这是一个变系数常微分方程。由于 $\rho = 0$ 是它的奇点，因此它的解不能在该点附近展开成幂级数，但可以写成广义幂级数

$$f(\rho) = \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{\nu}\rho^{s+\nu} \quad (b_0 \neq 0) \quad (9.33)$$

(a) 由此给出径向波函数为

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r} = \frac{\alpha f(\rho)e^{-\rho/2}}{\rho} = \alpha e^{-\rho/2} \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{\nu}\rho^{s+\nu-1} \quad (9.34)$$

为了确保 $R(r)$ 在 $r \rightarrow 0$ 处取有限值，式中 ρ 的指数不能为负数。这里求和指标 ν 的最小值为 0，因此必须有 $s \geq 1$ 。

(b) 将 $f(\rho)$ 代入方程，得

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} [(\nu+s)(\nu+s-1) - l(l+1)] b_{\nu}\rho^{\nu+s-2} + \sum_{\nu=0}^{\infty} [\beta - (\nu+s)] b_{\nu}\rho^{\nu+s-1} = 0 \quad (9.35)$$

将上式左边的前一个求和和第一项（即 $\nu = 0$ 项）单独写出，则变为

$$[s(s-1)-l(l+1)]b_0\rho^{s-2} + \sum_{\nu=1}^{\infty}[(\nu+s)(\nu+s-1)-l(l+1)]b_{\nu}\rho^{\nu+s-2} + \sum_{\nu=0}^{\infty}[\beta-(\nu+s)]b_{\nu}\rho^{\nu+s-1} = 0 \quad (9.36)$$

在上式左边的第一个求和中，令 $m = \nu - 1$ ，则有

$$\begin{aligned} & \sum_{\nu=1}^{\infty}[(\nu+s)(\nu+s-1)-l(l+1)]b_{\nu}\rho^{\nu+s-2} \\ &= \sum_{m=0}^{\infty}[(m+1+s)(m+s)-l(l+1)]b_{m+1}\rho^{m+s-1} \\ &= \sum_{\nu=0}^{\infty}[(\nu+1+s)(\nu+s)-l(l+1)]b_{\nu+1}\rho^{\nu+s-1} \end{aligned}$$

代入式，整理后得到

$$[s(s-1)-l(l+1)]b_0\rho^{s-2} + \sum_{\nu=0}^{\infty}[(\nu+s+1)(\nu+s)-l(l+1)]b_{\nu+1} + (\beta-\nu-s)b_{\nu}\rho^{\nu+s-1} = 0 \quad (9.37)$$

这里参与求和的各项是相互独立的，由 ρ 的各次幂的系数为零得到

$$s(s-1)-l(l+1)=0 \quad (9.38)$$

$$[(\nu+s+1)(\nu+s)-l(l+1)]b_{\nu+1} + (\beta-\nu-s)b_{\nu} = 0 \quad (9.39)$$

由 (9.38) 得到

$$s = -l, \quad s = l+1 \quad (9.40)$$

即广义幂级数中的特征参数 s 已经求出。上式是相应于二阶常微分方程的两个线性独立的解。但是 $s = -l$ 不满足 $s \geq 1$ 的条件，而 $s = l+1$ ($l = 0, 1, 2, \dots$) 满足，代入 (9.39) 式，得

$$b_{\nu+1} = \frac{\nu+l+1-\beta}{(\nu+1)(\nu+2l+2)}b_{\nu} \quad (9.41)$$

这是广义幂级数的系数递推公式。并将 $s = l+1$ 代入，得

$$f(\rho) = \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{\nu}\rho^{\nu+l+1} \quad (b_0 \neq 0) \quad (9.42)$$

(c) 现在讨论级数的收敛性。利用 (9.41) 式可以给出收敛半径

$$R = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \left| \frac{b_{\nu}}{b_{\nu+1}} \right| = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \left| \frac{(\nu+1)(\nu+2l+2)}{\nu+l+1-\beta} \right| = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \left| \frac{\left(1+\frac{1}{\nu}\right)\left(1+\frac{2l+2}{\nu}\right)}{\frac{1}{\nu} + \frac{l+1-\beta}{\nu^2}} \right| = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \nu \rightarrow \infty \quad (9.43)$$

可见广义幂级数解的收敛半径无穷大。

(d) 进一步考查该级数在 $\rho \rightarrow \infty$ 的性质，此时级数 $f(\rho)$ 的性质主要取决于指标 ν 较大的项，相邻两项系数的比值为

$$\frac{b_{\nu+1}}{b_{\nu}} \rightarrow \frac{1}{\nu} \quad (\nu \rightarrow \infty) \quad (9.44)$$

另外, 我们知道指数函数 e^ρ 的幂级数为

$$e^\rho = 1 + \frac{\rho}{1!} + \frac{\rho^2}{2!} + \cdots + \frac{\rho^\nu}{\nu!} + \cdots \quad (9.45)$$

它的相邻两项系数的比值在 $\nu \rightarrow \infty$ 时也为 $\frac{1}{\nu}$, 即

$$\frac{\frac{1}{(\nu+1)!}}{\frac{1}{\nu!}} = \frac{\nu!}{(\nu+1)!} = \frac{1}{\nu+1} \rightarrow \frac{1}{\nu} \quad (\nu \rightarrow \infty) \quad (9.46)$$

由此可以看出, 当 ν 很大时, $f(\rho)$ 与 e^ρ 有相同的渐进行为, 可以用令 $f(\rho) = e^\rho$, 有

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r} = \frac{\alpha f(\rho) e^{-\rho/2}}{\rho} \rightarrow \frac{\alpha e^\rho e^{-\rho/2}}{\rho} = \frac{\alpha e^{\rho/2}}{\rho} \rightarrow \infty \quad (\rho \rightarrow \infty) \quad (9.47)$$

可见波函数在 $\rho \rightarrow \infty$ 是发散的, 这不满足波函数的有限性。

(e) 为了保证波函数 $R(r)$ 在 $\rho \rightarrow \infty$ 的有限性, 我们考查无穷级数能否在某一项终止, 成为一个多项式

$$f(\rho) = \sum_{\nu=0}^{n_r} b_\nu \rho^{\nu+l+1} \quad (9.48)$$

其中 n_r 是求和指标 ν 的最大值。上式是一个 (n_r+l+1) 次多项式, 由于多项式发散速度小于 $R(r)$ 中 $e^{-\rho/2}$ 的收敛速度, 这样就保证了 $R(r)$ 的收敛性。数学描述为 $\lim_{\rho \rightarrow \infty} \frac{\rho^n}{e^{\rho/2}} = 0, \quad \forall n$ 。

为了使 $f(\rho)$ 求和终止于 n_r , 则需求和指标大于 n_r 的所有项均为零。现在根据这一要求来确定 n_r 。当 ν 取最大值 n_r 时, 式变为

$$b_{n_r+1} = \frac{n_r+l+1-\beta}{(n_r+1)(n_r+2l+2)} b_{n_r} \quad (9.49)$$

根据前面的要求, 意味着 $b_{n_r} \neq 0$ 而 $b_{n_r+1} = 0$, 于是得到

$$n_r+l+1-\beta=0 \quad (9.50)$$

这表明 β 是一个正整数, 设为 n , 则

$$\beta = n_r+l+1 \equiv n \quad (9.51)$$

上式扮演了一个量子化条件。由它可以确定其中各个量子数的取值范围。

(f) 量子数 n_r 是在讨论径向函数 $R(r)$ 时引入的, 称为径向量子数, 它源于求和指标 ν , 其最小值可以取零, 而最大值为 $n-1$ (相应于 $l=0$), 故 n_r 的取值为

$$n_r = 0, 1, 2, \cdots, n-1 \quad (9.52)$$

相同的分析可得角量子数的取值范围

$$l = 0, 1, 2, \cdots, n-1 \quad (9.53)$$

而 n 称为主量子数, 它的最小值为 1 (相应于 $n_r=l=0$), 而不存在上限, 故取值为

$$n = 1, 2, 3, \cdots \quad (9.54)$$

将 (9.51) 式代入 (9.24) 式, 即得到能量本征值

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad (n = 1, 2, 3, \cdots) \quad (9.55)$$

上述讨论表明, 在体系能量小于零 (束缚态) 的情况下, 波函数在 $r \rightarrow \infty$ 的有限性引出体系能

量的量子化。可见能量的量子化条件来自波函数的标准条件。

9.2.3 驻波条件估算量子化能量

在一维无限深势阱问题中，可以用驻波条件确定体系的本征能量。用这样的方法可以估算谐振子的量子化能量。试用该方法估算类氢离子的量子化能量。

在一维无限深势阱问题中，势阱中的粒子是自由粒子。在谐振子模型中，可以把抛物线势阱内的振子当作自由粒子来处理。现在将类氢离子中的电子视为库仑势中的自由电子，在前面的位力定理讨论中，得到库仑场中动能与势能的关系 (2.159) 式为 $\langle V \rangle = -2\langle T \rangle$ 。因此其总能量等于动能

$$-E = \frac{1}{2}mv^2 \quad (9.56)$$

其中 v 是自由电子的速度，它相应于德布罗意波波长

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (9.57)$$

而在类氢粒子的最大半径 r_0 处，即受原子核吸引的电子跑到最远处，认为电子的动能为 0。此时电子的总能量等于势能，即

$$E = -\frac{Ze^2}{r_0} \quad (9.58)$$

另外，德布罗意波在宽度为 r_0 的势阱内满足驻波条件

$$r_0 = \frac{\lambda}{2}n \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (9.59)$$

综合以上表达式，得

$$E_n = -\frac{2mZ^2e^4}{\pi^2n^2\hbar^2} \quad (9.60)$$

这个结果与精确解只相差一个数值因子，能够描述类氢离子的能量量化的基本特征。这再次说明德布罗意物质波理论与薛定谔方程的自恰性以及驻波条件的普适性。

如上所述，我们用驻波条件方法得到了一维无限深模型的严格解以及量子谐振子和类氢离子的近似解。需要指出，得出这类近似解的条件是势函数具有幂指数的形式。这种方法借助势阱的形象化模型，使我们毋须寻求薛定谔方程的严格解，便能导出微观体系能量量子化的重要结果。

9.2.4 径向本征函数求解——广义拉盖尔多项式

现在进一步求径向本征函数，由式 (9.48) 和式 (9.51)，得

$$f(\rho) = \sum_{\nu=0}^{n-l-1} b_{\nu}\rho^{\nu+l+1} = b_0\rho^{l+1} \sum_{\nu=0}^{n-l-1} \frac{b_{\nu}}{b_0}\rho^{\nu} \quad (9.61)$$

为了计算其中的比值 b_{ν}/b_0 ，根据 (9.41) 式和 (9.51) 式，有

$$b_{\nu+1} = \frac{\nu + l + 1 - n}{(\nu + 1)(\nu + 2l + 2)}b_{\nu} \quad (9.62)$$

于是 $\frac{b_0}{b_0} = 1$, $\frac{b_1}{b_0} = \frac{l+1-n}{(2l+2)}$, ... 将 $b_1, b_2, \dots, b_{n-l-1}$ 用 b_0 表示，代入 $f(\rho)$ ，有

$$f(\rho) = b_0\rho^{l+1} \left[1 - \frac{n-l-1}{1!(2l+2)}\rho + \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!(2l+2)(2l+3)}\rho^2 + \dots \right]$$

$$\begin{aligned}
& + (-1)^\nu \frac{(n-l-1)(n-l-2)\cdots(n-l-\nu)}{\nu!(2l+2)(2l+3)\cdots(2l+1+\nu)} \rho^\nu + \cdots \\
& + (-1)^{n-l-1} \frac{(n-l-1)(n-l-2)\cdots 1}{(n-l-1)!(2l+2)(2l+3)\cdots(n+l)} \rho^{n-l-1} \Big] \\
& = b_0 \rho^{l+1} \sum_{\nu=0}^{n-l-1} (-1)^\nu \frac{(2l+1)!(n-l-1)!}{\nu!(n-l-\nu-1)!(2l+1+\nu)!} \rho^\nu \\
& = b_0 \rho^{l+1} \frac{(2l+1)!(n-l-1)!}{(n+l)!} \sum_{\nu=0}^{n-l-1} (-1)^\nu \frac{(n+l)!}{\nu!(n-l-\nu-1)!(2l+1+\nu)!} \rho^\nu \\
& = b_0 \rho^{l+1} \frac{(2l+1)!(n-l-1)!}{(n+l)!} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \tag{9.63}
\end{aligned}$$

式中 $L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$ 是广义拉盖尔多项式 (generalized Laguerre polynomials), 它的一般定义为³

$$L_n^\alpha(x) = \Gamma(n+\alpha+1) \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k}{k!(n-k)! \Gamma(k+\alpha+1)} x^k \tag{9.64}$$

其中 n 是正整数, 而 α 可以为任意实数。广义拉盖尔多项式有微分表示

$$L_n^\alpha(x) = \frac{x^{-\alpha} e^x}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^{n+\alpha} e^{-x}) \quad (n=0, 1, 2, \cdots) \tag{9.65}$$

及正交性关系式

$$\int_0^\infty L_m^\alpha(x) L_n^\alpha(x) e^{-x} x^\alpha dx = \frac{\Gamma(n+\alpha+1)}{n!} \delta_{mn} \tag{9.66}$$

在 α 为自然数情况下, (9.64) 式 $L_n^\alpha(x)$ 简化为

$$L_n^\alpha(x) = (n+\alpha)! \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k}{k!(n-k)!(k+\alpha)!} x^k \tag{9.67}$$

几个低阶广义拉盖尔多项式如下:

$$\begin{aligned}
L_0^1(x) &= 1 & L_0^2(x) &= 1 & L_0^3(x) &= 1 \\
L_1^1(x) &= 2-x & L_1^2(x) &= 3-x & L_1^3(x) &= 4-x \\
L_2^1(x) &= \frac{1}{2}(6-6x+x^2) & L_2^2(x) &= \frac{1}{2}(12-8x+x^2) & L_2^3(x) &= \frac{1}{2}(20-10x+x^2) \\
L_3^1(x) &= \frac{1}{6}(24-36x+12x^2-x^3) & L_3^2(x) &= \frac{1}{6}(60-60x+15x^2-x^3) & L_3^3(x) &= \frac{1}{6}(120-90x+18x^2-x^3)
\end{aligned}$$

9.2.5 径向本征函数

结合 (9.12)、(9.25)、(9.29) 和 (9.63) 式即可写出径向波函数

$$R_{nl}(\rho) = N_{nl} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \tag{9.68}$$

其中 N_{nl} 中包含所有与 ρ 无关的常数因子。现在用玻尔半径

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \times 10^{-10} m = 0.529 \text{ \AA} \tag{9.69}$$

表示体系的空间单位。于是 ρ 表示为

$$\rho = \alpha r = \frac{2Z}{an} r \tag{9.70}$$

于是 $R_{nl}(r)$ 进一步表示为

$$R_{nl}(r) = N_{nl} \left(\frac{2Z}{an} r \right)^l \exp \left(-\frac{Z}{an} r \right) L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Z}{an} r \right) \tag{9.71}$$

³注意文献中有不同的定义方式, 此处是最标准的一种

最终体系的波函数为

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (9.72)$$

现在确定归一化常数 N_{nl} 。由波函数归一化条件，有

$$\begin{aligned} & \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \psi^*(r, \theta, \varphi) \psi(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \int_{r=0}^{\infty} R_{nl}^2(r) r^2 dr \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = 1 \end{aligned} \quad (9.73)$$

由于球谐函数已经归一化，于是

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^2 dr = 1 \quad (9.74)$$

这表示径向函数也是归一化的。代入 (9.70) 和 (9.71) 式，得

$$|N_{nl}|^{-2} = \left(\frac{an}{2Z}\right)^3 \int_0^{\infty} e^{-\rho} \rho^{2l+2} [L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)]^2 d\rho \quad (9.75)$$

利用积分公式

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha+1} [L_N^{\alpha}(x)]^2 dx = \frac{\Gamma(N+\alpha+1)}{N!} (2N+\alpha+1) \quad (9.76)$$

得

$$N_{nl} = \sqrt{\left(\frac{2Z}{an}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \quad (9.77)$$

于是归一化径向本征函数为

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{an}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2Z}{an}r\right)^l \exp\left(-\frac{Z}{an}r\right) L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{an}r\right) \quad (9.78)$$

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

几个低阶归一化径向本征函数 $R_{nl}(r)$ 如下：

$$R_{10}(r) = \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} 2 \exp\left(-\frac{Z}{a}r\right) \quad (9.79)$$

$$R_{20}(r) = \left(\frac{Z}{2a}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Z}{a}r\right) \exp\left(-\frac{Z}{2a}r\right) \quad (9.80)$$

$$R_{21}(r) = \left(\frac{Z}{2a}\right)^{3/2} \frac{Z}{a\sqrt{3}} r \exp\left(-\frac{Z}{2a}r\right) \quad (9.81)$$

$$R_{30}(r) = \left(\frac{Z}{3a}\right)^{3/2} \left[2 - \frac{4Z}{3a}r + \frac{4}{27}\left(\frac{Z}{a}r\right)^2\right] \exp\left(-\frac{Z}{3a}r\right) \quad (9.82)$$

$$R_{31}(r) = \left(\frac{2Z}{a}\right)^{3/2} \left(\frac{2}{27\sqrt{3}} - \frac{Z}{81\sqrt{3}a}r\right) \frac{Z}{a}r \exp\left(-\frac{Z}{3a}r\right) \quad (9.83)$$

$$R_{32}(r) = \left(\frac{2Z}{a}\right)^{3/2} \frac{Z}{81\sqrt{15}} \left(\frac{Z}{a}r\right)^2 \exp\left(-\frac{Z}{3a}r\right) \quad (9.84)$$

9.2.6 径向方程的另一种解法——合流超几何函数

这里介绍库仑场情况下的径向方程 (9.26) 式

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2} + \left[\frac{\beta}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] \chi = 0 \quad (9.85)$$

的另一种解法。

首先考查它在 $\rho \rightarrow 0$ 的渐进行为, 此时由于 $-\frac{l(l+1)}{\rho^2}$ 贡献最大, 以最简单的方式抓住最主要的点, 只保留这项。于是方程变为

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\chi = 0 \quad (9.86)$$

它的通解为

$$\chi(\rho) = A\rho^{l+1} + B\rho^{-l} \quad (9.87)$$

其中 A 和 B 为任意常数。因为 $\rho \rightarrow 0$ 时 $\rho^{-l} \rightarrow \infty$, 故必须有 $B = 0$, 从而渐进解为 ρ^{l+1} 。另外由前面的讨论, 径向方程 (9.85) 式在 $\rho \rightarrow \infty$ 的渐进解为 $e^{-\rho/2}$ 。于是径向方程 (9.85) 式的形式解可以写为

$$\chi(\rho) = \rho^{l+1}e^{-\rho/2}y(\rho) \quad (9.88)$$

将上面的形式解代入径向方程 (9.85) 式, 得到 $y(\rho)$ 所满足的微分方程

$$\rho \frac{d^2y}{d\rho^2} + (c - \rho) \frac{dy}{d\rho} - ay = 0 \quad (9.89)$$

其中

$$a = l + 1 - \beta \quad c = 2l + 2 \quad (9.90)$$

这个方程是库默尔微分方程 (Kummer's differential equation), 它的通解为

$$y(\rho) = AF_1^1(a, c; \rho) + B\rho^{1-c}F_1^1(a - c + 1, 2 - c; \rho) \quad (9.91)$$

其中 F_1^1 为合流超几何函数, 详见谐振子相关章节, 它表示为

$$F_1^1(a, c; \rho) = 1 + \frac{a}{c} \frac{\rho}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)} \frac{\rho^2}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)}{c(c+1)(c+2)} \frac{\rho^3}{3!} + \dots \quad (9.92)$$

由于 ρ 的指数 $1 - c = -2l - 1 < 0$, 为了满足 $\rho \rightarrow \infty$ 时波函数为零的边界条件, 常数 B 必须为零。于是, 有

$$\chi(\rho) = A\rho^{l+1} \exp(-\rho/2) F_1^1(a, c; \rho) \quad (9.93)$$

由于 $F_1^1(a, c; \rho)$ 是无穷级数, 为了使得 $\chi(\rho)$ 在 $\rho \rightarrow \infty$ 时收敛, $F_1^1(a, c; \rho)$ 必须截断成多项式。这样 $\chi(\rho)$ 中的 $\exp(-\rho/2)$ 收敛速度强于多项式的发散速度, 最终保证了 $\chi(\rho)$ 的收敛。取

$$a = -n_r \quad (n_r = 0, 1, 2, \dots) \quad (9.94)$$

即使得 $F_1^1(a, c; \rho)$ 截断成 n_r 次多项式, 即 $F_1^1(a, c; \rho)$ 中到 $n_r + 1$ 及以后项为 0, 参见如下

$$\frac{-n_r(-n_r+1)(-n_r+2)\cdots(-n_r+n_r)}{c(c+1)(c+2)\cdots(c+n_r)} \frac{\rho^{n_r+1}}{(n_r+1)!} = 0 \quad (9.95)$$

结合 (9.90) 式, 有

$$\beta = n_r + l + 1 \equiv n \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (9.96)$$

这得到的正是跟前面一样的量子化条件。进而可以写出径向本征函数

$$R_{nl}(r) = A_{nl} \left(\frac{2Z}{an} r \right)^l \exp \left(-\frac{Z}{an} r \right) F_1^1 \left(-n + l + 1, 2l + 2; \frac{2Z}{an} r \right) \quad (9.97)$$

其中 A_{nl} 是归一化常数。利用合流超几何函数与广义拉盖尔多项式的关系

$$L_N^\alpha(x) = \frac{\Gamma(N + \alpha + 1)}{N! \Gamma(\alpha + 1)} F_1^1(-N, \alpha + 1; x) \quad (9.98)$$

可以将 (9.97) 式化成 (9.71) 式。这表明合流超几何函数描述库仑场情况下的径向波函数与广

义拉盖尔多项式是等价的。

9.2.7 本征函数、概率密度和一般解

结合库仑场情况下的径向解和角向解，就得到描述电子在库仑场中运动的完整本征函数。

$$\begin{aligned}\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) &= R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= \sqrt{\left(\frac{2Z}{an}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2Z}{an}r\right)^l \exp\left(-\frac{Z}{an}r\right) L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{an}r\right) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (9.99)\end{aligned}$$

其中

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

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

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

由于 ψ_{nlm} 与 n, l, m 三个量子数有关，而能级 E_n 只与主量子数 n 有关，所以能级对于 l 和 m 是简并的。对于一个 n 值， l 可以取 $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ 共 n 个值，而对于一个 l 值， m 还可以取 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 共 $2l+1$ 个值。不同的 l, m 对应不同的波函数 ψ_{nlm} 。这样对于第 n 个能级 E_n ，有

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2 \quad (9.100)$$

个波函数，因此电子的第 n 个能级是 n^2 度简并的。

$|\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2$ 表示电子在库仑场中运动的概率密度，在此基础上可以引进径向概率密度和角向概率密度的概念。电子在任意点 (ρ, θ, ϕ) 周围的体积元 $r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = r^2 dr d\Omega$ 内出现的概率是

$$|\psi_{nlm}|^2 r^2 dr d\Omega = |R_{nl}|^2 |Y_{lm}|^2 r^2 dr d\Omega \quad (9.101)$$

(1) 径向概率密度。将 (9.101) 式对角向变量 Ω 变化的整个区域 ($0 \rightarrow 4\pi$) 积分，并注意 Y_{lm} 是归一化的，于是得到在半径 r 到 $r+dr$ 的球壳内（遍及整个角向）发现电子的概率为

$$\int_{\Omega=0}^{4\pi} |R_{nl}|^2 |Y_{lm}|^2 r^2 dr d\Omega = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \int_{\Omega=0}^{4\pi} |Y_{lm}|^2 d\Omega = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \quad (9.102)$$

由此得到径向概率密度（单位厚度球壳内的概率）为

$$W_{nl}(r) \equiv |R_{nl}(r)|^2 r^2 \quad (9.103)$$

(2) 角向概率密度。将 (9.101) 式对径向变量 r 变化的整个区域 ($0 \rightarrow \infty$) 积分，并注意 R_{nl} 是归一化的，于是得到在立体角元 $d\Omega$ 内（遍及整个径向）发现电子的概率为

$$\int_{r=0}^{\infty} |R_{nl}|^2 |Y_{lm}|^2 r^2 dr d\Omega = |Y_{lm}|^2 d\Omega \int_{r=0}^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = |Y_{lm}|^2 d\Omega \quad (9.104)$$

可见角向概率密度（单位立体角内的概率）就是 $|Y_{lm}|^2$ 。

本征函数 (9.99) 式是定态薛定鄂方程的解，加上含时部分，得到薛定鄂方程的最终本征波函数形式

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi, t) = \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \quad (9.105)$$

其中能量本征值 E_n 由 (9.55) 式表示，本征函数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 由 (9.99) 式表示。在初值问题中，

对于初态 $\psi(\vec{r}, 0) = f(\vec{r})$ 或写成 $\psi(r, \theta, \phi, 0) = f(r, \theta, \phi)$ (注意区分 ψ 和 Ψ_{nlm} , 前者是系统的波函数, 后者是含时本征函数), 薛定鄂方程的一般解为

$$\psi(r, \theta, \phi, t) = \sum_{n,l,m} c_{nlm} \Psi_{nlm}(r, \theta, \phi, t) = \sum_{n,l,m} c_{nlm} \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \quad (9.106)$$

其中展开系数为

$$c_{nlm} = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \psi_{nlm}^*(r, \theta, \phi) f(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (9.107)$$

其中 $f(r, \theta, \phi)$ 为初始波函数。

9.3 氢原子

当 $Z = 1$ 类氢离子的结果即约化为氢原子的结果。氢原子能级为

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{e^2}{2an^2} \quad (9.108)$$

其中 a 为玻尔半径 $a = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \times 10^{-10} m$ 。氢原子归一化径向本征函数为

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{an}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2}{an}r\right)^l \exp\left(-\frac{1}{an}r\right) L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2}{an}r\right) \quad (9.109)$$

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

9.4 氢原子光谱

氢原子基态能量 ($n = 1$) 为

$$E_1 = -\frac{me^4}{2\hbar^2} = -13.6 eV \quad (9.110)$$

这个值恰好是氢原子电离能的测量值, 可见量子理论的结果与实验相符合。利用基态能量, 氢原子能级可以改写为

$$E_n = -\frac{13.6 eV}{n^2} \quad (9.111)$$

(1) 氢原子在束缚态之间的跃迁。利用能级公式, 有

$$\nu_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h} = Rc \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (m > n) \quad (9.112)$$

其中 ν_{mn} 是能级 E_m 与 E_n 之间的频率间隔, c 是真空中光速, 而

$$R = \frac{2\pi me^4}{h^3 c} = 1.097 \times 10^7 m^{-1} \quad (9.113)$$

是里德伯常量。(9.112) 式是氢原子光谱的巴耳末公式, 它给出如果所示光谱线如下图所示。

(2) 相邻能级间隔。利用能级公式, 有

$$\Delta E_n \equiv E_{n+1} - E_n = \frac{me^4}{2\hbar^2} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right] = \frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{2n+1}{n^2(n+1)^2} \quad (9.114)$$

当 $n \rightarrow \infty$ 时, $\Delta E_n \rightarrow 0$, 能量变化成连续的, 体系趋于经典行为。当体系能量由 $E < 0$ 变成 $E > 0$ 时, 电子由束缚态变成自由态, 光谱线由分立谱变成连续谱。

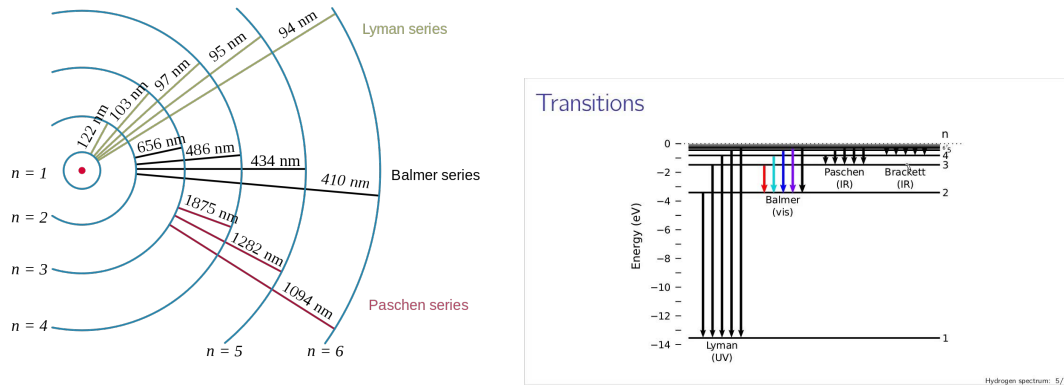


图 9.1: 氢原子光谱和相应波长

9.5 氢原子在基态

氢原子基态波函数为

$$\begin{aligned}\psi_{100} &= R_{10}(r)Y_{00}(\theta, \phi) \\ &= \frac{2}{a^{3/2}} \exp\left(-\frac{r}{a}\right) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \exp\left(-\frac{r}{a}\right)\end{aligned}\quad (9.115)$$

总的来说, 对于基态氢原子, 电子径向概率密度的最可几值 (电子出现的最大概率位置) 是玻尔半径 a , 电子云的平均半径为 $1.5a$, 电子运动的最大经典半径为 $2a$, 电子在经典禁区出现的概率高达 24%。

9.5.1 动量表象下的基态波函数

也就是动量的概率分布函数。

见笔记 1, 见笔记 2

9.5.2 径向概率密度

对于基态氢原子, 电子在任意点 r, θ, ϕ 周围的单位体积内的概率 (即概率密度) 为

$$|\psi_{100}|^2 = \frac{1}{\pi a^3} \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) \quad (9.116)$$

则电子在 $r \rightarrow r + dr$ 球壳 (体积为 $4\pi r^2 dr$) 内出现的概率为

$$\begin{aligned}|\psi_{100}|^2 \cdot 4\pi r^2 dr &= \frac{1}{\pi a^3} \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) \cdot 4\pi r^2 dr = \frac{4}{a^3} r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) dr \\ &= 4 \left(\frac{r}{a}\right)^2 \exp\left(-2\frac{r}{a}\right) d\left(\frac{r}{a}\right) \\ &= 4\rho^2 \exp(-2\rho) d\rho\end{aligned}\quad (9.117)$$

其中 $\rho = r/a$ 表示以玻尔半径 a 为单位的径向变量。于是电子的径向概率密度 (以 ρ 为变量) 为

$$W_{10}(\rho) = 4\rho^2 \exp(-2\rho) \quad (9.118)$$

其概率的归一性, 验证如下

$$\int_0^\infty W_{10}(\rho) d\rho = 4 \int_0^\infty \rho^2 \exp(-2\rho) d\rho = 1 \quad (9.119)$$

另一方面，径向概率密度也可以利用 (9.103) 式直接得到

$$W_{10}(r) = |R_{10}(r)|^2 r^2 = \frac{4}{a^3} r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) \quad (9.120)$$

由此得到基态氢原子径向概率密度 $W_{10}(\rho)$ 的分布曲线如图所示。它的最大值位置通过对概率密度求导得到

$$\frac{dW_{10}}{d\rho} = 8\rho(1-\rho)\exp(-2\rho) = 0 \quad \Rightarrow \quad \rho = 1 \quad (9.121)$$

可见基态氢原子中的电子在整个空间 ($0 < r < \infty$) 出现的概率均不为零，但在玻尔半径 $r = a$ 处出现的概率最大。这和玻尔的电子轨道图像巧妙联系起来了。

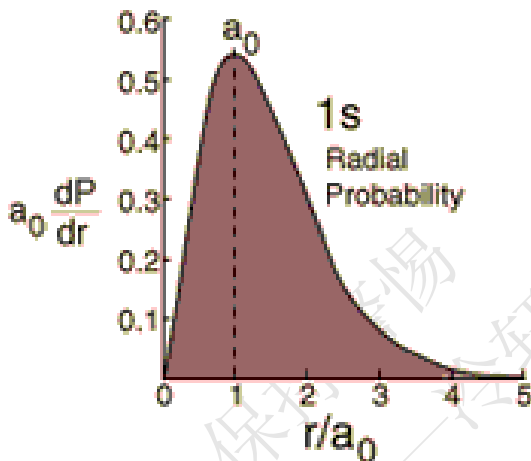


图 9.2: 基态氢原子的径向概率密度

9.5.3 力学量的平均值

利用概率密度可以计算力学量的平均。

(1) 电子运动半径 r 的平均值

$$\langle \rho \rangle = \int_0^\infty \rho W_{10}(\rho) d\rho = 4 \int_0^\infty \rho^3 \exp(-2\rho) d\rho = 4 \cdot 3! \left(\frac{1}{2}\right)^4 = 1.5 \quad (9.122)$$

可见电子运动半径的平均值是玻尔半径的 1.5 倍。

(2) 势能 $V(r) = -e^2/r$ 的平均值

$$\langle V \rangle = \int_0^\infty \left(-\frac{e^2}{r}\right) \frac{4}{a^3} r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) dr = -4 \frac{e^2}{a^3} \int_0^\infty r \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) dr = -\frac{e^2}{a} \quad (9.123)$$

可见势能的平均值刚好对应玻尔半径处的势能取值。

(3) 动量的平均值

暂略！

9.5.4 基态的 $\Delta x, \Delta p_x$ 并验证不确定关系

9.5.5 电子在有限空间出现的概率

为了研究电子在有限空间出现的概率，引入

$$P_{nl}(s) = \int_{r=0}^{sa} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} |\psi_{nlm}|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$= \int_{r=0}^{sa} |R_{nl}|^2 r^2 dr \cdot \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} |Y_{lm}|^2 \sin \theta d\theta d\phi = \int_0^{sa} |R_{nl}|^2 r^2 dr \quad (9.124)$$

它表示在任意本征态 ψ_{nlm} 中电子在 s 倍的玻尔半径内出现的概率。

对于基态情形，有

$$P_{10}(s) = \int_0^s W_{10}(\rho) d\rho = 4 \int_0^s \rho^2 \exp(-2\rho) d\rho = e^{-2s}(e^{2s} - 1 - 2s - 2s^2) \quad (9.125)$$

下图显示了（暂缺） $P_{10}(s)$ 随 s 的变换曲线。当 $s \approx 2.7$ 时，概率值达到 0.9。当 $s \rightarrow \infty$ 时， $P_{10}(\infty) = 1$ ，这正是波函数的归一化条件。

9.5.6 基态下电子处于经典力学禁区 $T < 0$ 的概率

经典禁区定义为电子的势能大于其总能量的区域，或者理解为动能为负值，这在经典力学中是不允许的。令 r_n 为势能等于总能量处的电子运动半径，则 $r > r_n$ 的区域就是经典禁区，有

$$V(r_n) = -\frac{e^2}{r_n} = E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{e^2}{2n^2 a} \quad (9.126)$$

解得

$$r_n = 2n^2 a \quad (9.127)$$

r_n 被称为电子运动的最大经典半径，它是玻尔半径的 $2n^2$ 倍。对于基态 $n = 1$ ，最大经典半径是玻尔半径的 2 倍。

类似 (9.124) 式引入

$$\begin{aligned} Q_{nl}(n) &= \int_{r=2n^2 a}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} |\psi_{nlm}|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= \int_{2n^2 a}^{\infty} |R_{nl}|^2 r^2 dr \end{aligned} \quad (9.128)$$

它表示任意本征态 ψ_{nlm} 中电子在经典禁区出现的概率。

对于基态情形，有

$$\begin{aligned} Q_{10}(1) &= 4 \int_2^{\infty} \rho^2 \exp(-2\rho) d\rho = 1 - 4 \int_0^2 \rho^2 \exp(-2\rho) d\rho \\ &= 1 - [e^{-2s}(e^{2s} - 1 - 2s - 2s^2)]_{s=2} \\ &= 1 - 0.76 = 0.24 \end{aligned} \quad (9.129)$$

可见基态电子在经典禁区出现的概率是相当高的。这是一种很强的量子效应。

9.6 氢原子的一级斯塔克效应

见简并微扰

第十章 自旋与泡利矩阵

10.1 自旋

10.1.1 电子自旋的提出

uhlenbeck 与 goudsmit 提出电子自旋假设的实验事实：

- (1) 碱金属光谱的双线结构
- (2) 反常 zeeman 效应

stern-gerlach 实验，直接证实：电子的自旋内禀磁矩

uhlenbeck 与 goudsmit 提出假设：

- (1) 每个电子具有自旋角动量 $\vec{S}$ ，它在任何方向上的投影只能取两个数值

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

注意：是电子的。

- (2) 每个电子具有自旋磁矩 $\vec{M}_s$ ，它和自旋角动量 S 的关系是：

$$\vec{M}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{S} \quad (SI) \quad \vec{M}_s = -\frac{e}{m_e c} \vec{S} \quad (CGS)$$

$\vec{M}_s$ 在空间任意方向上得投影只能取两个数值：

$$M_s = \pm \frac{\hbar e}{2m_e} = \pm M_B \quad (SI) \quad M_s = \pm \frac{\hbar e}{2m_e} = \pm M_B \quad (CGS)$$

10.1.2 自旋算符

自旋算符 $\vec{S}$ 类似于角动量算符：

$$\hat{\vec{S}} \times \hat{\vec{S}} = i\hbar \hat{\vec{S}} \quad (10.1)$$

分量形式为

$$\begin{aligned} \hat{\vec{S}} \times \hat{\vec{S}} &= (S_x \vec{i} + S_y \vec{j} + S_z \vec{k}) \times (S_x \vec{i} + S_y \vec{j} + S_z \vec{k}) \\ &= S_x S_y \vec{k} - S_x S_z \vec{j} - S_y S_x \vec{k} + S_y S_z \vec{i} + S_z S_x \vec{j} - S_z S_y \vec{i} \\ &= (S_y S_z - S_z S_y) \vec{i} + (S_z S_x - S_x S_z) \vec{j} + (S_x S_y - S_y S_x) \vec{k} \end{aligned}$$

其中

$$\vec{S} = S_x \vec{i} + S_y \vec{j} + S_z \vec{k} \quad (10.2)$$

有

$$\begin{cases} S_x S_y - S_y S_x = i\hbar S_z \\ S_y S_z - S_z S_y = i\hbar S_x \\ S_z S_x - S_x S_z = i\hbar S_y \end{cases} \quad (10.3)$$

即

$$\begin{aligned} [S_x, S_y] &= i\hbar S_z & [l_x, l_y] &= i\hbar l_z \\ [S_y, S_z] &= i\hbar S_x & [l_y, l_z] &= i\hbar l_x \\ [S_z, S_x] &= i\hbar S_y & [l_z, l_x] &= i\hbar l_y \end{aligned}$$

10.1.3 自旋算符的本征值

(1) 由于自旋 $\hat{S}$ 在空间任意方向的投影只能取两个数值 $\pm\frac{\hbar}{2}$, 所以 $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ 的本征值都为

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

(2) 自旋算符平方 $\hat{S}^2$ 的本征值

$$\frac{3}{4}\hbar^2$$

由

$$\begin{aligned} S_x^2 &= S_y^2 = S_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} \\ S^2 &= S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \end{aligned}$$

这样写不是很准确, 要在本征方程下才体现的出。

10.1.4 含时自旋波函数的表示

在 S_z 表象下电子的波函数写为:

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

由于 S_z 只能取两个数值 $\pm\frac{\hbar}{2}$, 所以上式实际可以写为两个分量:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \psi(\vec{r}, +\frac{\hbar}{2}, t) \\ \psi_2 &= \psi(\vec{r}, -\frac{\hbar}{2}, t) \end{aligned}$$

把这两个分量排成一个二行一列的矩阵

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}, t) \\ \psi_2(\vec{r}, t) \end{pmatrix}$$

并规定第一行对应于 $S_z = \frac{\hbar}{2}$, 第二行对应于 $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ 。或

$$\psi = \psi_1(\vec{r}, t)\chi_{\frac{1}{2}} + \psi_2(\vec{r}, t)\chi_{-\frac{1}{2}}$$

其中 $\chi_{\frac{1}{2}}, \chi_{-\frac{1}{2}}$ 为 S_z 的本征函数:

$$\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

如果已知电子处于 $S_z = \frac{\hbar}{2}$ 的自旋态, 则它的波函数写为

$$\psi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}, t) \\ 0 \end{pmatrix}$$

同样，如果已知电子处于 $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ 的自旋态，则它的波函数写为

$$\psi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_2(\vec{r}, t) \end{pmatrix}$$

10.1.5 自旋算符的矩阵形式

电子的自旋算符是作用在电子波函数上的。既然电子波函数写成二行一列的矩阵，因而自旋算符应该是二行二列的矩阵。这样，自旋算符作用在二行一列的矩阵上，仍得到二行一列的矩阵。

选取 z 表象，设

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

由 $S_z \psi_{\frac{1}{2}} = \frac{\hbar}{2} \psi_{\frac{1}{2}}$ ，有

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{\frac{1}{2}} \\ 0 \end{pmatrix} &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \psi_{\frac{1}{2}} \\ 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} a\psi_{\frac{1}{2}} \\ c\psi_{\frac{1}{2}} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \psi_{\frac{1}{2}} \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

得： $a = 1, c = 0$

同理，由 $S_z \psi_{-\frac{1}{2}} = -\frac{\hbar}{2} \psi_{-\frac{1}{2}}$

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} &= -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} b\psi_{-\frac{1}{2}} \\ d\psi_{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 \\ -\psi_{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

得： $b = 0, d = -1$

于是 S_z 的矩阵形式为

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

10.2 泡利矩阵

10.2.1 泡利算符

为简便起见，引进泡利算符 $\hat{\sigma}$ ，它和 $\hat{S}$ 的关系为

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \quad (10.4)$$

分量形式为

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \sigma_x \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \sigma_y \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z \quad (10.5)$$

由于泡利算符与自旋算符之间只相差 $\frac{\hbar}{2}$ ，于是有

$$\vec{\sigma} \times \vec{\sigma} = 2i\vec{\sigma} \quad (10.6)$$

泡利算符分量间的对易关系为

$$[\sigma_x, \sigma_y] = \sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x = 2i\sigma_z \quad (10.7)$$

$$[\sigma_y, \sigma_z] = \sigma_y \sigma_z - \sigma_z \sigma_y = 2i\sigma_x \quad (10.8)$$

$$[\sigma_z, \sigma_x] = \sigma_z \sigma_x - \sigma_x \sigma_z = 2i\sigma_y \quad (10.9)$$

而且 $\vec{\sigma}$ 的分量之间还满足反对易关系

$$\begin{aligned} \sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x &= \frac{1}{2i}(\sigma_y \sigma_z - \sigma_z \sigma_y)\sigma_y + \frac{1}{2i}\sigma_y(\sigma_y \sigma_z - \sigma_z \sigma_y) \\ &= \frac{1}{2i}(\sigma_y \sigma_z \sigma_y - \sigma_z \sigma_y^2 + \sigma_y^2 \sigma_z - \sigma_y \sigma_z \sigma_y) = 0 \end{aligned}$$

即

$$\sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x$$

结合 (10.7) 式，有

$$\sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x = 2\sigma_x \sigma_y = 2i\sigma_z$$

其他同理，于是有

$$\sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x = 0 \quad \sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x = i\sigma_z \quad (10.10)$$

$$\sigma_y \sigma_z + \sigma_z \sigma_y = 0 \quad \sigma_y \sigma_z = -\sigma_z \sigma_y = i\sigma_x \quad (10.11)$$

$$\sigma_z \sigma_x + \sigma_x \sigma_z = 0 \quad \sigma_z \sigma_x = -\sigma_x \sigma_z = i\sigma_y \quad (10.12)$$

10.2.2 泡利算符的本征值

由于 $\vec{S}$ 沿任何指定方向的投影（本征值）只能取 $\pm\frac{\hbar}{2}$ 值，所以 $\vec{\sigma}$ 沿任何指定方向的投影只能取 ± 1 ，有：

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1$$

10.2.3 σ_z 表象的泡利矩阵

在 S_z 表象中 $\hat{S}_z$ 的矩阵形式为

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

则泡利算符 $\hat{\sigma}_z$ 的矩阵形式为

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

现在推导 σ_x 和 σ_y 在 σ_z 表象中的矩阵形式。设

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \quad (10.13)$$

由表示力学量的算符为厄米算符可以知, a 和 d 为实数, 并且 $c = b^*$, 即

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} a & b \\ b^* & d \end{pmatrix} \quad (10.14)$$

由 $\sigma_z \sigma_x + \sigma_x \sigma_z = 0$, 有

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ b^* & d \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a & b \\ b^* & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = 0 \quad (10.15)$$

即

$$\begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & -d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & -b \\ b^* & -d \end{pmatrix} = 0 \quad (10.16)$$

于是

$$\begin{pmatrix} a^2 + bb^* & -ab - bd \\ -ab^* - db^* & bb^* + d^2 \end{pmatrix} = 0 \quad (10.17)$$

由此得到 $a = d = 0$, 于是

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & b \\ b^* & 0 \end{pmatrix} \quad (10.18)$$

利用 $\sigma_x^2 = 1$, 有 $|b|^2 = 1$ 。取 $b = 1$, 则

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (10.19)$$

进而由 $[\sigma_z, \sigma_x] = 2i\sigma_y$, 有

$$\begin{aligned} \sigma_y &= \frac{1}{2i}(\sigma_z \sigma_x - \sigma_x \sigma_z) \\ &= \frac{1}{2i} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \frac{1}{2i} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (10.20)$$

于是, 在 σ_z 表象中, 泡利算符 $\hat{\sigma}_z$, $\hat{\sigma}_x$, $\hat{\sigma}_y$ 的矩阵形式为

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (10.21)$$

泡利矩阵是一个非常重要的概念和表述, 具有非常广泛的应用。虽然泡利矩阵是由电子自旋引出的, 但不仅仅用来描述电子自旋。泡利矩阵不但为角动量理论提供了一个非常简单的模型, 而且能够用来表征二能级体系的作用算符以及描述中微子的周期振荡等。

10.2.4 泡利矩阵的完备性

泡利矩阵的完备性是泡利矩阵一个非常重要的性质, 即任意一个 2×2 矩阵

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \quad (10.22)$$

都可以按泡利矩阵 σ_x 、 σ_y 、 σ_z 、 σ^2 展开

$$\mathbf{M} = a_1 \sigma_x + a_2 \sigma_y + a_3 \sigma_z + a_4 \sigma^2 \quad (10.23)$$

其中 a_1 、 a_2 、 a_3 、 a_4 是展开系数。

证明：考查展开式成立的条件，写出展开式为

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} &= a_1 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + a_2 \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} + a_3 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + a_4 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} a_3 + a_4 & a_1 - ia_2 \\ a_1 + ia_2 & -a_3 + a_4 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (10.24)$$

两边矩阵相等的要求是对应的元素相等，即

$$\begin{cases} 0 \cdot a_1 + 0 \cdot a_2 + a_3 + a_4 = M_{11} \\ a_1 - ia_2 + 0 \cdot a_3 + 0 \cdot a_4 = M_{12} \\ a_1 + ia_2 + 0 \cdot a_3 + 0 \cdot a_4 = M_{21} \\ 0 \cdot a_1 + 0 \cdot a_2 - a_3 + a_4 = M_{22} \end{cases} \quad (10.25)$$

这是一个关于 $\{a_1, a_2, a_3, a_4\}$ 的线性非齐次方程组，其系数行列式为

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & -i & 0 & 0 \\ 1 & i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{vmatrix} = 4i \neq 0 \quad (10.26)$$

它恒不为零，因此方程组 (10.25) 必有非平庸解。这意味着，对于给定的 $\{M_{11}, M_{12}, M_{21}, M_{22}\}$ ，一定能经由方程组 (10.25) 求出 $\{a_1, a_2, a_3, a_4\}$ ，使得 (10.23) 成立。即，任意一个 2×2 矩阵都能够按 (10.23) 式展开。

得证。

10.2.5 泡利算符的本征方程

10.2.5.1 σ_z 的本征方程

σ_z 的本征方程为

$$\sigma_z \psi = \lambda \psi \quad (10.27)$$

其中 λ 是本征值， ψ 为列矢量

$$\psi = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (10.28)$$

于是，有

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (10.29)$$

移项，合并，有

$$\begin{pmatrix} 1-\lambda & 0 \\ 0 & -1-\lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (10.30)$$

这是一个关于 a_1 、 a_2 的线性齐次方程组

$$\begin{cases} (1-\lambda)a_1 + 0 \cdot a_2 = 0 \\ 0 \cdot a_1 - (1+\lambda)a_2 = 0 \end{cases} \quad (10.31)$$

它有非零解的必要充分条件是系数行列式等于零

$$\begin{vmatrix} 1-\lambda & 0 \\ 0 & -(1+\lambda) \end{vmatrix} = 0 \quad (10.32)$$

该久期方程的根为

$$\lambda_{\pm} = \pm 1 \quad (10.33)$$

将 $\lambda_+ = 1$ 代入方程组 (10.31) 式，并利用归一化条件 $|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1$ ，有

$$a_1 = 1 \quad a_2 = 0 \quad (10.34)$$

于是相应的本征矢为

$$\psi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (10.35)$$

同理，对于 $\lambda_- = -1$ ，得到相应的本征矢为

$$\psi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (10.36)$$

ψ_+ 和 ψ_- 就是 σ_z 算符的两个本征矢。接下来，对本征矢的正交性、归一性和完备性进行验证。

(1) 正交性

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \quad \text{即} \quad \langle \psi_+ | \psi_- \rangle = 0 \quad (10.37)$$

(2) 归一性

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1 \quad \text{即} \quad \langle \psi_+ | \psi_+ \rangle = 1 \quad (10.38)$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1 \quad \text{即} \quad \langle \psi_- | \psi_- \rangle = 1 \quad (10.39)$$

(3) 完备性

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} = 1 \quad \text{即} \quad |\psi_+\rangle\langle\psi_+| + |\psi_-\rangle\langle\psi_-| = 1 \quad (10.40)$$

按照完备性公式，任一态矢量

$$\Omega = \begin{pmatrix} \mu \\ \nu \end{pmatrix} \quad (10.41)$$

能够按本征矢 ψ_+ 和 ψ_- 展开

$$\begin{pmatrix} \mu \\ \nu \end{pmatrix} = \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} (1 \ 0) + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} (0 \ 1) \right] \begin{pmatrix} \mu \\ \nu \end{pmatrix} = \mu \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \nu \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (10.42)$$

即

$$|\Omega\rangle = \mu|\psi_+\rangle + \nu|\psi_-\rangle \quad (10.43)$$

本征态 ψ_+ 和 ψ_- 通常称为“自旋向上”和“自旋向下”，它们可以用来描述许多双态体系，特别是描述自旋 1/2 粒子的状态。在这种情况下 (10.43) 表示粒子的任意态，而 $|\mu|^2$ 和 $|\nu|^2$ 则是粒子处于自旋向上和自旋向下两个状态的概率。

(1) 在 σ_z 表象中，算符 $\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y$ 的本征值和本征矢 (本征态，本征函数)：

本征值	本征矢 (态)	本征值	本征矢 (态)
$\sigma_z = 1$	$\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \alpha$	$\sigma_z = -1$	$\chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \beta$
$\sigma_x = 1$	$\chi_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\sigma_x = -1$	$\chi_{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$
$\sigma_y = 1$	$\chi_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$	$\sigma_y = -1$	$\chi_{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$

(2) 在 σ_z 表象中， σ_n 的本征值和本征矢 (态，函数)：

给定 (θ, ϕ) 方向单位矢量

$$\vec{n} = (n_x, n_y, n_z) = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$$

$\sigma_n = \vec{\sigma} \cdot \vec{n}$ 为 $\vec{\sigma}$ 在 $\vec{n}$ 方向的投影。根据自旋的性质， σ_n 的本征值也只有 ± 1 。由 $\vec{n}$ 表示也可以看出，有直角坐标和球坐标两种表示方式。

本征值	本征矢 (态)	本征值	本征矢 (态)
$\sigma_n = 1$	$\phi_1(\theta, \varphi) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-\frac{i\varphi}{2}} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{\frac{i\varphi}{2}} \end{pmatrix}$	$\sigma_n = -1$	$\phi_{-1}(\theta, \varphi) = \begin{pmatrix} \sin \frac{\theta}{2} e^{-\frac{i\varphi}{2}} \\ -\cos \frac{\theta}{2} e^{\frac{i\varphi}{2}} \end{pmatrix}$
$\sigma_n = 1$	$\phi_1(\vec{n}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+n_z)}} \begin{pmatrix} 1+n_z \\ n_x + in_y \end{pmatrix}$	$\sigma_n = -1$	$\phi_{-1}(\vec{n}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+n_z)}}$
$\sigma_n = 1$	$\phi_1(\vec{n}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-n_z)}} \begin{pmatrix} n_x - in_y \\ 1-n_z \end{pmatrix}$	$\sigma_n = -1$	$\phi_{-1}(\vec{n}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-n_z)}} \begin{pmatrix} -(1-n_z) \\ n_x + in_y \end{pmatrix}$

对于直角坐标分量表示如 $n_z \neq \pm 1$ ，二者等阶 (仅有相因子的差别)。

如 $\vec{n} = (0, 0, 1)$ 即 $n_x = 0, n_y = 0, n_z = 1 \Rightarrow \sigma_n = \sigma_z$ ，取

$$\phi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \phi_{-1} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

如 $\vec{n} = (0, 0, -1)$ 即 $n_x = 0, n_y = 0, n_z = -1 \Rightarrow \sigma_n = -\sigma_z$ ，取

$$\phi_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \phi_{-1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

< 推导过程详见曾题集 6.12 >

10.3 泡利矩阵中的表象变换

本节将讨论泡利矩阵中的表象变换。作为一个典型情况，我们将考察 $\sigma_x \rightarrow \sigma_z$ 的变换。 σ_x 表象中的本征矢为

$$\phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (10.44)$$

σ_z 表象的本征矢为

$$\psi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \psi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (10.45)$$

表象 σ_x 和 σ_z 之间的变换矩阵表示为

$$S = \begin{pmatrix} S_{++} & S_{+-} \\ S_{-+} & S_{--} \end{pmatrix} \quad (10.46)$$

其中矩阵元为

$$S_{++} = \langle \psi_+ | \phi_+ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 \ 0) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (10.47)$$

$$S_{+-} = \langle \psi_+ | \phi_- \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 \ 0) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (10.48)$$

$$S_{-+} = \langle \psi_- | \phi_+ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (0 \ 1) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (10.49)$$

$$S_{--} = \langle \psi_- | \phi_- \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (0 \ 1) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad (10.50)$$

即

$$S = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (10.51)$$

它是一个满足 $S^\dagger = S^{-1}$ 的么正矩阵，还是一个满足 $S^\dagger = S$ 的厄米矩阵。下面来验证波函数的表象变换式 $C_a = S D_b$ 和算符的表象变换式 $F_a = S F_b S^\dagger$ 。

(1) 波函数的表象变换

将任意一个态

$$\begin{pmatrix} \mu \\ \nu \end{pmatrix} \quad (10.52)$$

分别按照 σ_z 和 σ_x 的本征态展开，有

$$\begin{pmatrix} \mu \\ \nu \end{pmatrix} = a_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + a_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (10.53)$$

$$\begin{pmatrix} \mu \\ \nu \end{pmatrix} = \frac{b_1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{b_2}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}b_1 + b_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}b_1 - b_2 \end{pmatrix} \quad (10.54)$$

于是任意态在 σ_z 和 σ_x 表象的波函数分别为

$$C_a \equiv \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}, \quad D_b \equiv \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} \quad (10.55)$$

其中

$$\begin{cases} a_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(b_1 + b_2) \\ a_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(b_1 - b_2) \end{cases} \quad (10.56)$$

而根据波函数表象变换式 $C_a = S D_b$, 有

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} \quad (10.57)$$

结果与 (10.56) 式一致。上式就是任意态在 σ_x 表象的波函数变换到 σ_z 表象的波函数的变换式。

(2) 算符的表象变换

$$\begin{aligned} S \sigma_x S^\dagger &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \sigma_x \end{aligned} \quad (10.58)$$

这就是由 σ_x 表象到 σ_z 表象的算符变换式。

10.4 总角动量

(曾书原话) 电子自旋是一种相对论效应。可以证明, 中心力场 $V\vec{r}$ 中运动的电子的相对论波动方程, 在过渡到非相对论极限时, Hamilton 量中将出现一项自旋—耦合项 (称为 Thomas 项)

$$\xi(r) \vec{S} \cdot \vec{L}$$

其中 $\xi(r) = \frac{1}{2m^2 c^2 r} \frac{dV}{dr}$ 。此时 Hamilton 量为:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) + \xi(r) \vec{S} \cdot \vec{L}$$

考虑自旋轨道耦合作用后, 轨道角动量 L 及自旋角动量 S 都不再是守恒量: (参考季燕江)

证明:

$$\begin{aligned} [\vec{L}, H] &\propto [\vec{L}, \vec{S} \cdot \vec{L}] \\ &= [L_x, \vec{S} \cdot \vec{L}] \vec{i} + [L_y, \vec{S} \cdot \vec{L}] \vec{j} + [L_z, \vec{S} \cdot \vec{L}] \vec{k} \end{aligned}$$

只要一个分量不为零则就不是守恒量

$$\begin{aligned} [L_z, \vec{S} \cdot \vec{L}] &= [L_z, S_x L_x] + [L_z, S_y L_y] + [L_z, S_z L_z] \\ &= S_x [L_z, L_x] + S_y [L_z, L_y] + S_z [L_z, L_z] \quad [L_z, S_x] = 0, \text{ S 与 L 对易} \\ &= i\hbar S_x L_y - i\hbar S_y L_x \neq 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{同理: } [\vec{S}, H] &\propto [\vec{S}, \vec{S} \cdot \vec{L}] \\ &= [S_x, \vec{S} \cdot \vec{L}] \vec{i} + [S_y, \vec{S} \cdot \vec{L}] \vec{j} + [S_z, \vec{S} \cdot \vec{L}] \vec{k} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[S_z, \vec{S} \cdot \vec{L}] &= [S_z, S_x L_x] + [S_z, S_y L_y] + [S_z, S_z L_z] \\
&= [S_z, S_x] L_x + [S_z, S_y] L_y + [S_z, S_z] L_z \quad [S_z, L_x] = 0, S \text{ 与 } L \text{ 对易} \\
&= i\hbar S_y L_x - i\hbar S_x L_y \neq 0
\end{aligned}$$

同时可以看出: $[L_z, \vec{S} \cdot \vec{L}] + [S_z, \vec{S} \cdot \vec{L}] = 0$

$$\text{即: } [L_z + S_z, \vec{S} \cdot \vec{L}] = 0$$

$$\text{同理有: } [L_x + S_x, \vec{S} \cdot \vec{L}] = 0 \quad [L_y + S_y, \vec{S} \cdot \vec{L}] = 0$$

$$\text{即: } [(L_x + S_x)\vec{i} + (L_y + S_y)\vec{j} + (L_z + S_z)\vec{k}, \vec{S} \cdot \vec{L}] = 0$$

$$\text{即: } [\vec{L} + \vec{S}, \vec{S} \cdot \vec{L}] = 0$$

得证。

定义总角动量算符

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

可以证明总角动量 $\vec{J}$ 为守恒量:

证明:

$$\begin{aligned}
[\vec{J}, H] &= \frac{1}{2m} [\vec{L} + \vec{S}, p^2] + [\vec{L} + \vec{S}, V(r)] + \xi(r) [\vec{L} + \vec{S}, \vec{S} \cdot \vec{L}] \\
&= \frac{1}{2m} [\vec{L}, p^2] + [\vec{L}, V(r)] + \xi(r) [\vec{L} + \vec{S}, \vec{S} \cdot \vec{L}] \\
&= 0
\end{aligned}$$

S 除了与自身有关系的, 其他都对易!

$$[\vec{L} + \vec{S}, \vec{S} \cdot \vec{L}] = 0 \text{ 见上面}$$

$$[\vec{L}, p^2] = 0 \quad [\vec{L}, V(r)] = 0 \text{ 见角动量算符对易式的那个章节}$$

得证。

挖坑不少，保持警惕
欢迎提醒指正——冷轩

第十一章 全同粒子与固体理论

11.1 全同性原理

¹在量子力学中,质量、电荷、自旋等固有性质完全相同的微观粒子称为“全同粒子”(identical particles)。例如,所有的电子(在忽略自旋的情况下或者它们处于相同的自旋态)都是全同粒子。但是同类分子不一定是全同粒子,例如 H_2O 分子,尽管它们的化学组分相同,两根化学键夹角不同。从体系能量对微观结构的依赖性来讲,二者的哈密顿算符不同,因而本征能量和本征波函数不同,它们不属于全同粒子。

在经典力学中,尽管两个物体 A 和 B 看上去完全相同(如斯诺克台面上的两个红球),我们仍然可以区分它们。因为它们在运动过程中都有自己确定的轨道,即在任一时刻,都有确定的位置和速度。这样,我们就可以判断哪个是 A,哪个是 B。在量子力学中,情况完全不是这样,粒子的状态不是用位置和速度描述,而是用波函数描述。“波”是弥漫于整个空间的,我们不能问“波在哪?”两个粒子在运动中,其波函数会在空间发生重叠。在重叠区域,我们便无法分辨哪个是 A,哪个是 B。

全同粒子的这种不可区分性是微观粒子的固有特性。由于这一特性,由全同粒子所组成的体系中,两个粒子相互交换并不会引起体系状态的改变,这就是“全同性原理”。受这个原理的支配,全同粒子体系具有一系列特殊的性质。

11.2 两粒子系统

现在通过只有两个粒子的体系来讨论全同粒子系统的特性。一个单粒子体系的状态由波函数 $\Psi(\vec{r}, t)$ 描述,它是空间坐标 $\vec{r}$ 和时间 t 的函数²,而 $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r}$ 表示在体积元 $d\vec{r}$ 内发现粒子的概率。对于两个粒子的体系的状态,则是第一个粒子的坐标 $\vec{r}_1$ 和第二粒子的坐标 $\vec{r}_2$ 以及时间 t 的函数,即

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (11.1)$$

它随时间的变化由薛定鄂方程描述

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} H \Psi \quad (11.2)$$

其中 H 是体系的哈密顿量

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + U(\vec{r}_1) + U(\vec{r}_2) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (11.3)$$

其中

- m_j ($j = 1$ 或 2) 是第 j 个粒子的质量;
- $-\frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2$ 是第 j 个粒子的动能算符;

¹此章节参考:顾樵,量子力学 II。此章节的目的在于引出量子固体理论,可参考李正中的专著《固体理论》。固体理论是固体物理学的高阶版,两者构成材料学的根基。而材料,是物质世界的根基。新材料的出现,无时无刻的改变着人们的生活。

²忽略自旋变量 s_z

- $U(\vec{r}_j)$ 表示第 j 个粒子在势场中的能量；
- $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ 表示两个粒子之间的相互作用能量。

这时波函数的统计诠释是

$$|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (11.4)$$

表示在体积元 $d\vec{r}_1$ 内发现第一个粒子并在体积元 $d\vec{r}_2$ 内发现第二个粒子的概率。 Ψ 要满足归一化条件

$$\int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = 1 \quad (11.5)$$

如果相互作用势函数 V 不显含时间 t ，则可以分离变量，得到体系的本征函数

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) \quad (11.6)$$

其中 E 是体系的总能量，空间波函数 $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ 由

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 \psi - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 \psi + U(\vec{r}_1) + U(\vec{r}_2) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi \quad (11.7)$$

两粒子体系的定态薛定鄂方程给出。

11.3 无相互作用的两粒子系统

11.3.1 哈密顿量

除了认为相互作用势函数 V 不显含时间 t ，这样只需考虑波函数的空间部分³。还进一步假设两个粒子之间没有相互作用，即不考虑粒子之间的相互作用、忽略相互作用项。这样由两个全同粒子组成的体系（称为双全同粒子体系）的哈密顿量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 \psi - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 \psi + U(\vec{r}_1) + U(\vec{r}_2) \quad (11.8)$$

从上式可以看到，调换两个粒子，体系的哈密顿量算符不改变。于是可以将上式改写为

$$H = H_0(\vec{r}_1) + H_0(\vec{r}_2) \quad (11.9)$$

其中

$$H_0(\vec{r}_j) = -\frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + U(\vec{r}_j) \quad (j = 1, 2) \quad (11.10)$$

这就是双全同粒子体系的哈密顿量算符。

11.3.2 本征函数

设 $H_0(\vec{r}_j)$ 的本征方程为

$$H_0(\vec{r}_j) \varphi_n(\vec{r}_j) = \varepsilon_n \varphi_n(\vec{r}_j) \quad (j = 1, 2) \quad (11.11)$$

其中 $\varphi_i(\vec{r}_j)$ 是第 i 个本征函数， ε_i 是相应的本征值。则体系中处于不同本征态的两个粒子，有

$$\begin{cases} H_0(\vec{r}_1) \varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_1) \\ H_0(\vec{r}_2) \varphi_k(\vec{r}_2) = \varepsilon_k \varphi_k(\vec{r}_2) \end{cases} \quad (11.12)$$

³参考定态薛定鄂方程章节

即第一个粒子处于 i 态而第二个粒子处于 k 态。这里我们实际上假设两个粒子是可以区分开来的（否在第一个粒子处于 i 态而第二个粒子处于 k 态的说法就没有意义。）则体系哈密顿量 (11.9) 的本征方程为

$$H\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (11.13)$$

其中本征函数为

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_i(\vec{r}_1)\varphi_k(\vec{r}_2) \quad (11.14)$$

相应的本征值为

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_k \quad (11.15)$$

证明：

$$\begin{aligned} H\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= [H_0(\vec{r}_1) + H_0(\vec{r}_2)] \cdot \varphi_i(\vec{r}_1)\varphi_k(\vec{r}_2) \\ &= H_0(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_1)\varphi_k(\vec{r}_2) + H_0(\vec{r}_2)\varphi_i(\vec{r}_1)\varphi_k(\vec{r}_2) \\ &= \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}_1)\varphi_k(\vec{r}_2) + \varphi_i(\vec{r}_1)\varepsilon_k\varphi_k(\vec{r}_2) \\ &= (\varepsilon_i + \varepsilon_k)\varphi_i(\vec{r}_1)\varphi_k(\vec{r}_2) \\ &= E\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{aligned} \quad (11.16)$$

得证。

可分辨的双粒子：

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)$$

11.3.3 双全同粒子体系的波函数

现在一般性地构造双全同粒子体系的波函数。全同粒子（顾名思义，完全相同，不可分辨）。将 (11.14) 式中两个粒子相互调换，有

$$\phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \varphi_k(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_2) \quad (11.17)$$

根据全同性原理，两个粒子相互调换系统状态不改变。因此，上式与 (11.14) 式描述的是同一量子态，它们之间只相差一个常数因子，用 λ 表示，有

$$\phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \lambda\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (11.18)$$

再将上式两边的 $\vec{r}_1$ 和 $\vec{r}_2$ 调换，有

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \lambda\phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (11.19)$$

代入 (11.18) 式，得

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \lambda^2\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (11.20)$$

即

$$\lambda = \pm 1 \quad (11.21)$$

这意味着，按照全同性原理对体系本征函数 $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ 中 $\vec{r}_1$ 和 $\vec{r}_2$ 互换时，得到的状态 $\phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ 有两种情况

$$\phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_i(\vec{r}_1)\varphi_k(\vec{r}_2) \quad (11.22)$$

$$\phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\varphi_i(\vec{r}_1)\varphi_k(\vec{r}_2) \quad (11.23)$$

第一式表明粒子互换后波函数不变，所以是对称波函数；而第二式表示粒子互换后波函数反号，所以是反对称波函数。

波函数 $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ 和 $\phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ 均不具有对称性，但由它们可以构造如下波函数

$$\begin{aligned} \phi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= A[\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \pm \phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] \\ &= A[\varphi_i(\vec{r}_1)\varphi_k(\vec{r}_2) \pm \varphi_k(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_2)] \end{aligned} \quad (11.24)$$

归一化，有

$$\int |\phi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2 = 1 \quad (11.25)$$

即

$$\begin{aligned} &A^2 \int [\varphi_i^*(\vec{r}_1)\varphi_k^*(\vec{r}_2) \pm \varphi_k^*(\vec{r}_1)\varphi_i^*(\vec{r}_2)] [\varphi_i(\vec{r}_1)\varphi_k(\vec{r}_2) \pm \varphi_k(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_2)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= A^2 \left[\int |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d^3r_1 \int |\varphi_k(\vec{r}_2)|^2 d^3r_2 \pm \int \varphi_i^*(\vec{r}_1)\varphi_k(\vec{r}_1) d^3r_1 \int \varphi_k^*(\vec{r}_2)\varphi_i(\vec{r}_2) d^3r_2 \right. \\ &\quad \left. \pm \int \varphi_k^*(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_1) d^3r_1 \int \varphi_i^*(\vec{r}_2)\varphi_k(\vec{r}_2) d^3r_2 + \int \varphi_k^*(\vec{r}_1)\varphi_k(\vec{r}_1) d^3r_1 \int \varphi_i^*(\vec{r}_2)\varphi_i(\vec{r}_2) d^3r_2 \right] \\ &= A^2(1 \cdot 1 \pm 0 \cdot 0 \pm 0 \cdot 0 + 1 \cdot 1) = 2A^2 \end{aligned} \quad (11.26)$$

于是归一化系数为

$$A = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (11.27)$$

令

$$\phi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] \quad (11.28)$$

$$\phi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] \quad (11.29)$$

在粒子坐标互换情况下，波函数 ϕ_S 维持不变，而波函数 ϕ_A 变为 $-\phi_A$ 。

11.3.4 费米子和玻色子

费米子，奇数个 $\frac{1}{2}$ 自旋，两粒子不能处于同一状态，有：电子等。

$$\psi_{-}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) - \phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)]$$

ϕ_a, ϕ_b 正交，归一。 $\frac{1}{\sqrt{2}}$ 为归一化系数。这样写是，当 $\phi_a = \phi_b$ 时， $\psi_{-}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$ 。表明如果两个全同费米子处于同一个状态，则得不到任何波函数，即两个全同费米子不可能占据相同的量子态。或者说，在同一个量子态中找到两个全同费米子的概率为零。这就是著名的泡利不相容原理。它并不是一个假设，而是按照全同性原理构造双全同粒子体系波函数的自然结果。需要注意的是，微观粒子还有一个自由度——自旋。自旋向上和自旋向下的费米子不属于全同粒子，它们可以处于同一个量子态上。

玻色子，整数个 $\frac{1}{2}$ 自旋，两粒子可以处于同一状态，有：光子等。

$$\psi_{+}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) + \phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)]$$

11.3.5 应用举例

设两个无相互作用的粒子处于半壁无限深势阱，讨论系统的基态与第一激发态。单个粒子时的波函数为

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad E_n = n^2 k, \quad k = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (11.30)$$

1、两粒子是可分辨的粒子

(1) 基态：两粒子都处于基态。系统基态就是将各自基态相乘。

$$\psi_1 = \psi_{11}(x_1, x_2) = \phi_1(x_1)\phi_2(x_2) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi}{a} x_1 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi}{a} x_2 = \frac{2}{a} \sin \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{\pi x_2}{a} \quad (11.31)$$

$$E_1 = E_{11} = k + k = 2k \quad (11.32)$$

(2) 第一激发态：出现了简并，粒子 A 处于基态，B 处于第一激发态；或粒子 A 处于第一激发态，B 处于基态。

$$\psi_2 = \psi_{12} = \phi_1(x_1)\phi_2(x_2) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x_1}{a} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x_2}{a} = \frac{2}{a} \sin \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{2\pi x_2}{a} \quad (11.33)$$

$$E_2 = E_{12} = k + 4k = 5k \quad (11.34)$$

$$\psi_2 = \psi_{21} = \phi_2(x_1)\phi_1(x_2) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x_1}{a} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x_2}{a} = \frac{2}{a} \sin \frac{2\pi x_1}{a} \sin \frac{\pi x_2}{a} \quad (11.35)$$

$$E_2 = E_{21} = 4k + k = 5k \quad (11.36)$$

2、两粒子是全同玻色子

(1) 基态：与上面的可辨（非全同）粒子相同，两粒子都处于基态。

$$\psi_1 = \psi_{11} = \frac{2}{a} \sin \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{\pi x_2}{a} \quad (11.37)$$

$$E_1 = k + k = 2k \quad (11.38)$$

(2) 第一激发态：与上面的可辨粒子不同，发生变化，即：仍有一个粒子处于基态，另一个处于第一激发态，但不知道哪个处于基态，哪个处于第一激发态。无简并。

$$\begin{aligned} \psi_2 = \psi_{12} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) + \phi_2(x_1)\phi_1(x_2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x_1}{a} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x_2}{a} + \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x_1}{a} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x_2}{a} \right] \\ &= \frac{\sqrt{2}}{a} \left[\sin \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{2\pi x_2}{a} + \sin \frac{2\pi x_1}{a} \sin \frac{\pi x_2}{a} \right] \end{aligned} \quad (11.39)$$

$$E_2 = k + 4k = 5k \quad (11.40)$$

3、两粒子是全同费米子

(1) 基态：与前两者基态不同，粒子无法处于同一态，它的系统基态就是一个粒子处于基态，另一个粒子处于第一激发态。系统不存在前面的 $2k$ 能量。

$$\psi_1 = \psi_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) - \phi_2(x_1)\phi_1(x_2)]$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{a} \left[\sin \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{2\pi x_2}{a} - \sin \frac{2\pi x_1}{a} \sin \frac{\pi x_2}{a} \right] \quad (11.41)$$

$$E_1 = k + 4k = 5k \quad (11.42)$$

(2) 第一激发态：考察不同能级，发现分别处于 1、3 态能量为 $10k$ 即第一激发态；处于 2、3 态能量为 $13k$ 为第二激发态；处于 1、4 态能量为 $17k$ 为第三激发态。

$$\begin{aligned} \psi_2 = \psi_{13} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(x_1)\phi_3(x_2) - \phi_3(x_1)\phi_1(x_2)] \\ &= \frac{\sqrt{2}}{a} \left[\sin \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{3\pi x_2}{a} - \sin \frac{3\pi x_1}{a} \sin \frac{\pi x_2}{a} \right] \end{aligned} \quad (11.43)$$

$$E_1 = k + 9k = 10k \quad (11.44)$$

11.4 二自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子体系的自旋态（自旋部分）

11.5 二自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子体系的自旋算符

设两个自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子各自的自旋算符分别为 $\vec{s}_1$ 和 $\vec{s}_2$ ，令：

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$$

是两个自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子自旋算符之和，表示二自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子自旋体系的自旋算符。因为 $\vec{s}_1, \vec{s}_2$ 分别属于两个自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子，是不同的自由度，分别作用在各自的自旋波函数上，所以 $[\vec{s}_1, \vec{s}_2] = 0$ 。

$\vec{S}$ 与各分量 $S_\alpha (\alpha = x, y, z)$ 间的对易关系：

$$[S_x, S_y] = [s_{1x} + s_{2x}, s_{1y} + s_{2y}] = [s_{1x}, s_{1y}] + [s_{1x}, s_{2y}] + [s_{2x}, s_{1y}] + [s_{2x}, s_{2y}] = i\hbar s_{1z} + i\hbar s_{2z} = i\hbar S_z$$

同理有： $[S_y, S_z] = i\hbar S_x, [S_z, S_x] = i\hbar S_y$ ，跟单个自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子自旋对易关系一样。

S^2 与各分量 $S_\alpha (\alpha = x, y, z)$ 间的对易关系：

$$\begin{aligned} [S^2, S_x] &= [S_x^2 + S_y^2 + S_z^2, S_x] = [S_x^2, S_x] + S_y[S_y, S_x] + [S_y, S_x]S_y + S_z[S_z, S_x] + [S_z, S_x]S_z \\ &= -i\hbar S_y S_z - i\hbar S_z S_y + i\hbar S_z S_y + i\hbar S_y S_z = 0 \end{aligned}$$

同理： $[S^2, S_y] = 0, [S^2, S_z] = 0$ ，也和单个自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子自旋对易关系相同。

两个自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子组成的体系，自旋自由度为 2，既可以选 (s_{1z}, s_{2z}) 为自旋力学量的完全集，也可以选 (S^2, S_z) 为自旋力学量的完全集。

11.5.1 角动量非耦合表象

选 (s_{1z}, s_{2z}) 为自旋力学量的完全集。设 s_{1z} 的本征态记为 α_1, β_1 ， s_{2z} 的本征态记为 α_2, β_2 ，则 (s_{1z}, s_{2z}) 共同本征态有 4 个，即：

$$\alpha_1 \alpha_2 \quad \beta_1 \beta_2 \quad \alpha_1 \beta_2 \quad \beta_1 \alpha_2$$

其中 $\alpha = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ 。以这四个本征态为基矢的表象，称为角动量非耦合表象。就是说这个双粒子系统的粒子自旋虽然都是 $\frac{1}{2}$ ，但是之间没有相互作用，是非全同粒子。

11.5.2 角动量耦合表象

S_z 的本征态及本征值:

$$S_z \alpha_1 \alpha_2 = (s_{1z} + s_{2z}) \alpha_1 \alpha_2 = s_{1z} \alpha_1 \alpha_2 + \alpha_1 s_{2z} \alpha_2 = \frac{\hbar}{2} \alpha_1 \alpha_2 + \frac{\hbar}{2} \alpha_1 \alpha_2 = \hbar \alpha_1 \alpha_2$$

同理: $S_z \beta_1 \beta_2 = -\hbar \beta_1 \beta_2, S_z \alpha_1 \alpha_2 = 0, S_z \alpha_2 \beta_1 = 0$ 即: S_z 的对应的本征值分别为: $\hbar, -\hbar, 0, 0$ 。

S^2 的本征态及本征值:

$$S^2 = (\vec{s}_1 + \vec{s}_2)^2 = s_1^2 + s_2^2 + 2\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 = \frac{3}{2}\hbar^2 + \frac{\hbar^2}{2}(\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2)$$

其中: $\vec{s}_1 = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}_1, s_1^2 = \frac{\hbar^2}{4}\sigma_1^2 = \frac{\hbar^2}{4}(\sigma_{1x}^2 + \sigma_{1y}^2 + \sigma_{1z}^2) = \frac{3\hbar^2}{4}$, 同理, $s_2^2 = \frac{3\hbar^2}{4}$ 。

利用 $\sigma_x \alpha = \beta, \sigma_x \beta = \alpha, \sigma_y \alpha = i\beta, \sigma_y \beta = -i\alpha$:

$$S^2 \alpha_1 \alpha_2 = \frac{3}{2}\hbar^2 \alpha_1 \alpha_2 + \frac{\hbar^2}{2}(\sigma_{1x}\sigma_{2x} + \sigma_{1y}\sigma_{2y} + \sigma_{1z}\sigma_{2z})\alpha_1 \alpha_2 = \frac{3}{2}\hbar^2 \alpha_1 \alpha_2 + \frac{\hbar^2}{2} \alpha_1 \alpha_2 = 2\hbar^2 \alpha_1 \alpha_2$$

其中: $\sigma_{1x}\sigma_{2x}\alpha_1\alpha_2 = \beta_1\beta_2, \sigma_{1y}\sigma_{2y}\alpha_1\alpha_2 = -\beta_1\beta_2, \sigma_{1z}\sigma_{2z}\alpha_1\alpha_2 = \alpha_1\alpha_2$, 同理, $S^2 \beta_1 \beta_2 = 2\hbar^2 \beta_1 \beta_2$, 即: $\alpha_1 \alpha_2, \beta_1 \beta_2$ 是 S^2 的本征态。

$$S^2 \alpha_1 \beta_2 = \frac{3}{2}\hbar^2 \alpha_1 \beta_2 + \frac{\hbar^2}{2}(\sigma_{1x}\sigma_{2x} + \sigma_{1y}\sigma_{2y} + \sigma_{1z}\sigma_{2z})\alpha_1 \beta_2 = \hbar^2 \alpha_1 \beta_2 + \hbar^2 \beta_1 \alpha_2$$

其中: $\sigma_{1x}\sigma_{2x}\alpha_1\beta_2 = \beta_1\beta_2, \sigma_{1y}\sigma_{2y}\alpha_1\beta_2 = i\beta_1(-i)\beta_2 = \beta_1\beta_2, \sigma_{1z}\sigma_{2z}\alpha_1\beta_2 = -\alpha_1\beta_2$, 同理, $S^2 \beta_1 \alpha_2 = \hbar^2 \alpha_1 \beta_2 + \hbar^2 \beta_1 \alpha_2$ 。 $\alpha_1 \beta_2, \beta_1 \alpha_2$ 不是 S^2 的本征态, 但可以用这两个来构成。

令 $\chi = C_1 \alpha_1 \beta_2 + C_2 \beta_1 \alpha_2$, 代入本征方程:

$$S^2 \chi = \lambda \hbar^2 \chi$$

本征值就是一实数值。这里写成 $\lambda \hbar^2$ 无非是方便计算, 而且观察 χ 的构成, 可以预见到本征值中有 $\hbar^2$ 。

由以上讨论等式左边, 有:

$$S^2 \chi = (C_1 + C_2) \hbar^2 \alpha_1 \beta_2 + (C_1 + C_2) \hbar^2 \beta_1 \alpha_2$$

等式右边:

$$\lambda \hbar^2 \chi = \lambda \hbar^2 C_1 \alpha_1 \beta_2 + \lambda \hbar^2 C_2 \beta_1 \alpha_2$$

左右两边相等:

$$\begin{cases} C_1 + C_2 = \lambda C_1 \\ C_1 + C_2 = \lambda C_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} (1 - \lambda)C_1 + C_2 = 0 \\ C_1 + (1 - \lambda)C_2 = 0 \end{cases}$$

这是一个线性方程组, 利用线性代数的知识, 此方程有非平庸解的充要条件为:

$$\begin{vmatrix} 1 - \lambda & 1 \\ 1 & 1 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (1 - \lambda)^2 - 1 = 0 \quad 1 + \lambda = \pm 1 \quad \lambda = 0, 2$$

将 $\lambda = 0$ 代入原方程组, 有: $C_1 = -C_2$; 将 $\lambda = 2$ 代入原方程组, 有: $C_1 = C_2$ 。于是这两个 S^2 的本征态和本征值分别为:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2], \quad 0; \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2], \quad 2\hbar^2$$

将 S^2 的本征值表示为: $s(s+1)\hbar^2$, 则其本征值 $2\hbar^2, 0$ 对应于 $s = 1, 0$, 这样写可以突出 S^2, S_z 之间的关系。把 (S^2, S_z) 的共同本征函数记为 χ_{sM_s} , 则: $s = 1, M_s = 0, \pm 1; s = 0, M_s = 0$ 。这种造型是不是很像角量子数和磁量子数?

$s = 1, (M_s = 0, \pm)$ 的态称为“自旋三重态 (triplet)”，它们对于两个电子（自旋为 $\frac{1}{2}$ 的全同粒子）交换是对称的。 $s = 0, (M_s = 0)$ 的态称为“自旋单态 (singlet)”，它们对于两个电子交换是反对称的。 (S^2, S_z) 共同本征函数及本征值见下表：

	(S^2, S_z) 共同本征函数 χ_{sM_s}	S	M_s	S^2	S_z
χ_{11}	$\alpha_1\alpha_2$	1	1	$2\hbar^2$	$\hbar^2$
χ_{10}	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2]$	1	0	$2\hbar^2$	0
$\chi_{1,-1}$	$\beta_1\beta_2$	1	-1	$2\hbar^2$	$-\hbar^2$
χ_{00}	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2]$	0	0	0	0

11.6 固体的量子理论

在前面章节中，利用全同性原理求出了双全同粒子体系的波函数：玻色子体系的波函数是对称的；费米子体系的波函数是反对称的。并且推导出了泡利不相容原理——费米子体系的任意一个量子态上最多只能存在两个自旋相反的粒子。在这些知识的基础上可以得出许多电子在固体中量子特性。

固体中少数价电子因为受到的束缚力较弱，将会变得更加自由，可以在晶格中晃来晃去地自由运动。对它产生作用的不再是单个“母”原子的库仑力，而是整个晶格形成的势场。有两种重要的模型来描述电子在晶体中的运动。

- 第一种是索末菲的自由电子气模型。该模型忽略了电子之间的排斥力，把电子看作一个盒子里的自由电子，整个模型可以视为三维情况下的无限深方势阱（具有限制性边界条件）。
- 第二种是克勒尼希-彭尼模型。它引入了一种周期势场来描述规则排列的原子核对电子的吸引作用。这个模型虽然同样忽略了电子之间的排斥作用，但它的解引出电子的能带结构。

这两种模型是关于固体量子理论的基本模型。它们不但展示了泡利不相容原理在固体理论中的重要地位，而且为理解绝缘体、导体、半导体的导电性质提供了极具启发性的思路。

11.6.1 金属自由电子气模型

参见6.1.4节

11.6.2 克勒尼希-彭尼模型——一维方形周期性势场

能带形成的机制 固体中规则排列的、带正电而基本固定不动的原子核将对电子产生怎样的作用？为此考查一个基态氢原子的径向概率密度分布。如果这个氢原子附件还存在另一个氢原子，则两个原子将相互影响，两个电子的波函数会发生交叠。交叠电子云作为一种微扰将作用于两个电子，使每个电子发生能级漂移。由于两个电子所感受到的微扰来自不同的方向，因此两个电子能级漂移的方向不同（一上一下），结果造成原子的固有能级变成两个分立的能级。如果 N 个原子相互靠近，由于各个电子受到的微扰不同，其能级漂移的方向和大小也不相同，这样整个体系的能量便形成由 N 个能级构成的能带。可见，能带形成是体系的原子密度较大，原子的波函数出现交叠而使固体有能级发生漂移的结果。

1931 年，克勒尼希（Kronig）和彭尼（Penney）求解了周期势场中电子的薛定谔方程，结果显示，电子的本征能量具有带状结构，即所谓“能带”。能带理论在阐明固体的导电机理，绝缘

体、导体、半导体的本质区别，合金的特殊性质，以及金属的结合能等方面取得了重大成果。能带理论是现代固体电子技术的理论基础，对于半导体物理学、微电子学及光电子学的发展起到了不可估量的作用。

现在分析晶体中周期势场形成的机制。氢原子的库仑势曲线显示了一个氢原子在空间两个相反方向形成的库仑势场。在一维晶体列阵中存在许多原子，它们形成的势场将发生交叠。（参见顾樵《量子力学 II》图 15.3.4-15.3.8）

11.6.3 能带理论

按照克勒尼希-彭尼模型，一维晶体中的周期势场表示为

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & (\text{势垒}) \\ 0 & (\text{势阱}) \end{cases} \quad (11.45)$$

其中 V_0 为常数。电子在该势场中的薛定鄂方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (11.46)$$

其中 m 是电子的质量； $\psi(x)$ 是电子的本征函数； E 是相应的本征值。

一般认为，为了得到周期势场中薛定鄂方程的解，需要利用布洛赫定理（Bloch's theorem）。该定理指出，电子在周期势场中的波函数必须写为

$$\psi(x) = \mu(x)e^{ikx} \quad (11.47)$$

其中参数 k 是一个运动常量（?）。这里采用新的方法求解，无需布洛赫定理。

11.6.3.1 高能情形

高能情形： $E > V_0$ 。考查周期势场中的任意 x 点和相邻周期中的 $(x+c)$ 点，这两点的势能相等（均为 V_0 或均为零），因此电子在这两点出现的概率相等

$$|\psi(x)|^2 = |\psi(x+c)|^2 \quad (11.48)$$

于是波函数 $\psi(x)$ 和 $\psi(x+c)$ 仅相差一个位相因子，即

$$\psi(x) = e^{i\delta}\psi(x+c) \quad (11.49)$$

再考查周期势场中的一个基本单元（见图），其中三个区域的波函数分别为 $\psi_1(x)$ 、 $\psi_2(x)$ 和 $\psi_3(x)$ ，有

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2} + \alpha^2\psi_1 = 0 \quad (-b < x < 0) \quad (11.50)$$

$$\frac{d^2\psi_2}{dx^2} + \beta^2\psi_2 = 0 \quad (0 < x < a) \quad (11.51)$$

$$\psi_3(x) = e^{i\delta}\psi_1(x+c) \quad (a < x < c) \quad (11.52)$$

其中

$$\alpha^2 = \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \quad (11.53)$$

$$\beta^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (11.54)$$

本征方程的通解为

$$\psi_1(x) = A \exp(i\alpha x) + B \exp(-i\alpha x) \quad (11.55)$$

$$\psi_2(x) = C \exp(i\beta x) + D \exp(-i\beta x) \quad (11.56)$$

其中 A 、 B 、 C 和 D 是任意常数。结合 (11.52) 和 (11.55) 式，可以写出 $\psi_3(x)$ 的表达式

$$\psi_3(x) = e^{i\epsilon} \{A \exp[i\alpha(x+c)] + B \exp[-i\alpha(x+c)]\} \quad (11.57)$$

同样 $\psi_3(x)$ 和 $\psi_1(x-c)$ 也是相差一个位相因子，即

$$\psi_3(x) = e^{i\delta} \{A \exp[i\alpha(x-c)] + B \exp[-i\alpha(x-c)]\} \quad (11.58)$$

以上两式是等价的，但是这里采用后者，因为在随后的计算中较为简单。

先考查下参数 β 的物理意义。有

$$\beta = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \frac{p^2}{2m}} = \frac{p}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (11.59)$$

其中

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad p = \frac{\hbar}{\lambda} \quad (11.60)$$

分别是自由粒子的能量和动量。可见 β 是自由电子波⁴的波数。

现在利用波函数的边界条件

$$\psi_1(0) = \psi_2(0), \quad \psi_2(a) = \psi_3(a) \quad (11.61)$$

$$\left. \frac{d\psi_1}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\psi_2}{dx} \right|_{x=0}, \quad \left. \frac{d\psi_2}{dx} \right|_{x=a} = \left. \frac{d\psi_3}{dx} \right|_{x=a} \quad (11.62)$$

来确定常数 A 、 B 、 C 和 D 。将通解 (11.55)、(11.56) 和 (11.58) 式代入以上两式，并整理得

$$A + B - C - D = 0 \quad (11.63)$$

$$A\alpha - B\alpha - C\beta + D\beta = 0 \quad (11.64)$$

$$Ae^{i(\delta-ab)} + Be^{i(\delta+ab)} - Ce^{i\beta a} - De^{-i\beta a} = 0 \quad (11.65)$$

$$A\alpha e^{i(\delta-ab)} - B\alpha e^{i(\delta+ab)} - C\beta e^{i\beta a} + D\beta e^{-i\beta a} = 0 \quad (11.66)$$

这是一个关于 A 、 B 、 C 、 D 的线性齐次方程组，它有非零解的必要充分条件是系数行列式为零

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ \alpha & -\alpha & -\beta & \beta \\ e^{i(\delta-ab)} & e^{i(\delta+ab)} & -e^{i\beta a} & -e^{-i\beta a} \\ \alpha e^{i(\delta-ab)} & -\alpha e^{i(\delta+ab)} & -\beta e^{i\beta a} & \beta e^{-i\beta a} \end{vmatrix} = 0 \quad (11.67)$$

展开并整理后得

$$4\alpha\beta(1 + e^{2i\delta}) - e^{i\delta}[8\alpha\beta \cos(\alpha b) \cos(\beta a) - 4(\alpha^2 + \beta^2) \sin(\alpha b) \sin(\beta a)] = 0 \quad (11.68)$$

两边同除以 $4\alpha\beta$ ，得

$$e^{i\delta} \left[(e^{-i\delta} + e^{i\delta}) - 2 \cos(\alpha b) \cos(\beta a) + \frac{\alpha^2 + \beta^2}{\alpha\beta} \sin(\alpha b) \sin(\beta a) \right] = 0 \quad (11.69)$$

即

$$\cos \delta = \cos(\alpha b) \cos(\beta a) - \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha\beta} \sin(\alpha b) \sin(\beta a) \quad (11.70)$$

⁴即 $V_0 = 0$ 情况下周期势场中的电子波

这是 $E > V_0$ 情况下周期势场中电子能量 E (变量) 所满足的超越方程。现在振幅因子 $\frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha\beta}$ 包含能量 E , 需要被化简。

假设势垒宽度 b 很小, 以致

$$\cos(\alpha b) \approx 1, \quad \sin(\alpha b) \approx \alpha b \quad (11.71)$$

于是 (11.70) 式可以简化为

$$\begin{aligned} \cos \delta &= \cos(\beta a) - \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha\beta} \alpha b \sin(\beta a) \\ &= \cos(\beta a) - \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2} ab \cdot \frac{\sin(\beta a)}{\beta a} \\ &= \cos(\beta a) - \frac{abm(2E - V_0)}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin(\beta a)}{\beta a} \end{aligned} \quad (11.72)$$

进一步假设 E 接近 V_0 , 以致

$$2E - V_0 \approx V_0 \quad (11.73)$$

于是 (11.70) 式可以进一步简化为

$$\cos \delta = \cos(\beta a) - \gamma \frac{\sin \beta a}{\beta a} \quad (11.74)$$

其中

$$\gamma = \frac{abmV_0}{\hbar^2} \quad (11.75)$$

是无量纲参量。这是一个超越方程, 可以通过图解法考查方程的取值范围。

将 βa 视为变量, 画出 (11.74) 式右边的函数

$$f(\beta a) \equiv \cos(\beta a) - \gamma \frac{\sin(\beta a)}{\beta a} \quad (11.76)$$

随 βa 变化的曲线, 如图所示 (暂缺!)

.....

需要注意的是, $f(\beta a)$ 对于 βa 的某些取值超出了 $[-1, 1]$ 的范围。这与方程 (11.74) 式左边取值 $\cos \delta$ 矛盾, 即此时方程 $\cos \delta = f(\beta a)$ 不可解。为了方程可解, 必须有

$$-1 \leq f(\beta a) \leq 1 \quad (11.77)$$

这意味着, 只有函数 $f(\beta a)$ 在 $[-1, 1]$ 区间内所对应的 βa 取值, 才是能量的允许值, 它们形成了一段段分立的能带。在能带之间的间隙, 能量不能取值。

11.6.3.2 低能情形

本征方程 (11.50-11.52) 式的基本形式保持不变, 但 (11.55) 式中的 α 变成了虚数

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}} = i\sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} = i\rho \quad (11.78)$$

其中 ρ 是实数。这样不必再次求解薛定谔方程, 只需将超越方程中的 α 换成 $i\rho$ 便得到

$$\cos \delta = \cos(i\rho b) \cos(\beta a) + \frac{\rho^2 - \beta^2}{2i\rho\beta} \sin(i\rho b) \sin(\beta a) \quad (11.79)$$

利用关系式

$$\cos(i\rho b) = \cosh(\rho b), \quad \sin(i\rho b) = i \sinh(\rho b) \quad (11.80)$$

于是, 有

$$\cos \delta = \cosh(\rho b) \cos(\beta a) + \frac{\rho^2 - \beta^2}{2\beta\rho} \sinh(\rho b) \sin(\beta a) \quad (11.81)$$

同高能情形一样, 对上式进行简化。假设势垒宽度 b 很小, 以致

$$\cosh(\rho b) \approx 1, \quad \sinh(\rho b) \approx \rho b \quad (11.82)$$

则 (11.81) 式可以简化为

$$\begin{aligned} \cos \delta &= \cos(\beta a) + \frac{\rho^2 - \beta^2}{2\beta\rho} \rho b \sin(\beta a) \\ &= \cos(\beta a) + \frac{\rho^2 - \beta^2}{2} ab \cdot \frac{\sin(\beta a)}{\beta a} \\ &= \cos(\beta a) + \frac{abm(V_0 - 2E)}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin(\beta a)}{\beta a} \end{aligned} \quad (11.83)$$

进一步假设 $V_0 \gg E$, 以致 $V_0 - 2E \approx V_0$, 于是, 有

$$\cos \delta = \cos(\beta a) + \gamma \frac{\sin(\beta a)}{\beta a} \quad (11.84)$$

其中 γ 仍由 (11.75) 式表示。

同高能情形一样, 将 βa 视为变量, 画出 (11.84) 式右边的函数

$$g(\beta a) \equiv \cos(\beta a) + \gamma \frac{\sin(\beta a)}{\beta a} \quad (11.85)$$

随 βa 变化的曲线, 如图所示 (暂缺!)

.....

可以看到, 对于 $E < V_0$ 的情形, 周期势场中电子的能量同样出现能带结构。

上述讨论表明:

- 在周期势场中, 电子的本征能量既不是连续的, 也不是一条条分立的, 而是随 βa 的变化形成了一段段宽度不等的能带, 电子的能量只能在能带内取值 (称为允带), 不能在能带的间隙取值 (称为禁带)。
- 对于相同的 γ 值, 在 $E > V_0$ 的情况下, 各个能带的前端点位于 $\pi, 2\pi, 3\pi, \dots$ 而 $E < V_0$ 情况下, 各个能带的后端点位于 $\pi, 2\pi, 3\pi, \dots$ 即, 二者的第 n 个能带在 $n\pi$ 处相连接。

11.6.3.3 位相 δ 的物理意义

由 (11.74) 和 (11.84) 式, 有

$$\cos \delta = \cos(\beta a) \pm \gamma \frac{\sin(\beta a)}{\beta a} \quad \begin{pmatrix} E < V_0 \\ E > V_0 \end{pmatrix} \quad (11.86)$$

对于自由电子情况, $V_0 = 0 \rightarrow \gamma = 0$, 于是上式变为 $\cos \delta = \cos(\beta a)$, 则

$$\delta = \beta a \quad (11.87)$$

其中 β 是自由电子波的波数。这样, 对于 $V_0 \neq 0$ 的周期势场, 这一位相应写为

$$\delta = ka \quad (11.88)$$

其中 k 是周期势场中电子波的波数。于是 (11.86) 式可以写为

$$\cos(ka) = \cos(\beta a) \pm \gamma \frac{\sin(\beta a)}{\beta a} \quad \begin{pmatrix} E < V_0 \\ E > V_0 \end{pmatrix} \quad (11.89)$$

由上式，我们可以在能带图上标出相应于 $\cos(ka) = \pm 1$ 的 ka 值，如图所示（暂缺！）。可以看出，

- 相应于 $0 < ka < \pi$ 的区间是能量允带；能量在 $ka = \pi$ 的间隙不能取值（禁带）。
- 接下来， $\pi < ka < 2\pi$ 区间又对应允带；而 $ka = 2\pi$ 间隙又对应禁带。
- 以此类推，允带和禁带交替出现。

由 (11.54) 式可知，电子的能量 E 与参数 β 有关，而上式显示 β 与周期势场中电子波的波数 k 有关。这样，我们可以作出 E 随 k 变化的曲线，即 $E-k$ 图，通常被称为色散曲线（dispersion curve），如图所示。（暂缺！）图中直观地显示了允带和禁带。可以看出，随着能量的增加，允带的宽度也明显增加。

上图所示的 $E-k$ 图还可以进一步被简化。注意到 (11.89) 式左边的余弦函数 $\cos(ka)$ 是以 2π 为周期的，因此将变量 ka 换成 $ka \pm 2n\pi$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) 后，其值不变 $\cos(ka) = \cos(ka \pm 2n\pi)$ 。这样可以将图中小于 $-\pi$ 的部分和大于 π 的部分以 2π 为周期平移到 $-\pi < ka < \pi$ 区域内，这样得到如图（暂缺！）所示的 $E-k$ 图。该图形是一个简约的色散曲线，通常被称为简约布里渊区。

11.6.4 绝缘体、导体、半导体

在前面的能带理论章节讨论中，周期势场中只有一个电子。对于一个实际的 1mol 固体材料，所包含的电子数为 Nq （其中 N 是原子数，即阿伏加德罗常量； q 是每个原子具有的“自由”电子数。）如果 $q = 1$ ，由于 N 个原子相互作用形成的能带包含 N 个能级，根据泡利不相容原理，两个自旋相反的电子可以占据一个能级，于是 N 个电子填充一个能带的一半。如果 $q = 2$ ，则 $2N$ 个电子完全填充一个能带，这个能带相应于基态。如果 $q = 3$ ，其余的电子还将填充第二个能带（相应于第一激发态）的一半。以此类推，体系中的所有电子将按照泡利不相容原理逐步向高能带填充。

- 绝缘体：当一个能带被完全填充时，如果要激发其中的一个电子就需要一个较大的能量，因为电子要跳过一个禁带，才能跃迁到第二个能带。电子在这种材料中很难形成漂移电流，这样的材料就是绝缘体。
- 导体：当一个能带是部分填充时，对电子的激发，它将跃迁到该能带的较高能级，因此只需要较小的能量。电子在这种材料中容易形成漂移电流，这种材料就是典型的导体。
- 半导体：如果对绝缘体进行掺杂（加入少量具有一定 q 值的“杂质”原子），这将把一些“额外”的电子推到下一个较高的能带，使这个能带底部出现少量的电子。如果此时外加一个电场，这些电子就会得到能量跃迁到较高的能态。当电子在固体中运动时，便形成微弱的漂移电流，这种材料就是半导体。可见半导体是导电性介于绝缘体和导体之间的一种材料。
- 空穴：半导体是处于电中性的，这意味着一旦一个带负电的电子离开它所在的能带，跃入能量较高的能带，就会在原来的能带中产生一个空量子态，称为空穴。
 - 空穴是带正电的。
 - 电子与空穴成对地产生。
 - 当半导体的温度升高时，就有越来越多的电子获得足够的热能而跃入高能带，在低能带中产生等量的空穴。
- 价带、导带、带隙、载流子：在半导体物理学中，电子原来所在的能带称为“价带”；而电

子所跃如的能带称为“导带”；它们之间的能量间隙称为“带隙”，通常用 E_g 表示；电子与空穴统称为“载流子”。

挖坑不少，保持警惕
欢迎提醒指正——冷轩

第十二章 两能级系统

12.1 无耦合的两能级系统

12.1.1 密度矩阵随时间的演化：无微扰情况

密度矩阵随时间演化的方程是刘维尔方程

$$\frac{d}{dt}\rho = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho] \quad (12.1)$$

对于两能级系统

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \quad (12.2)$$

密度矩阵随时间演化的具体表达式是

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} &= -\frac{i}{\hbar} \left[\begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \right] \\ &= -\frac{i}{\hbar} \begin{pmatrix} 0 & (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\rho_{12} \\ (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\rho_{21} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (12.3)$$

即

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\rho_{11} = 0 & \Rightarrow \rho_{11}(t) = \rho_{11}(0) \\ \frac{d}{dt}\rho_{22} = 0 & \Rightarrow \rho_{22}(t) = \rho_{22}(0) \\ \frac{d}{dt}\rho_{12} = -\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\rho_{12} & \Rightarrow \rho_{12}(t) = e^{-i\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\hbar}t}\rho_{12}(0) \\ \frac{d}{dt}\rho_{21} = -\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\rho_{21} & \Rightarrow \rho_{21}(t) = e^{+i\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\hbar}t}\rho_{21}(0) \end{cases} \quad (12.4)$$

可见对角元不随时间改变，一直维持初态；非对角元以频率 $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\hbar}$ 超快的振荡。

12.1.2 退相位现象

最简单的退相位（dephasing）现象就是在前面的非微扰情况下的两能级系统非对角元演化上加个阻尼，即

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\rho_{12} = -\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\rho_{12} - \Gamma\rho_{12} \\ \frac{d}{dt}\rho_{21} = -\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\rho_{21} - \Gamma\rho_{21} \end{cases} \quad (12.5)$$

解得

$$\begin{cases} \rho_{12}(t) = e^{-i\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\hbar}t} e^{-\Gamma t} \rho_{12}(0) \\ \rho_{21}(t) = e^{+i\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\hbar}t} e^{-\Gamma t} \rho_{21}(0) \end{cases} \quad (12.6)$$

显然随着时间的演化，非对角元会逐渐变为 0。这是无法用薛定鄂方程描述的。

12.1.3 退相干和退相位

考虑一个两能级的系统 S，它的波函数为

$$|\psi\rangle = c'_0|0\rangle + c'_1|1\rangle \quad (12.7)$$

其中 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 是基矢。S 和热库 R 相互作用，R 可以被一组正交基 $\{|r_n\rangle\}$ 展开。S 和 R 构成的总系统的初态是可分离的态，可以表示为两部分初态的直乘

$$|\Psi\rangle = |\psi\rangle \otimes |R\rangle \quad (12.8)$$

其中 $|R\rangle = \sum_n a_n |r_n\rangle$ 是热库的初态。相互作用后，总的系统就不是可分离的，可以表示为

$$|\Psi'\rangle = c_0|0\rangle|R_0\rangle + c_1|1\rangle|R_1\rangle \quad (12.9)$$

其中 $|R_0\rangle = \sum_j a_j^0 |r_j\rangle$ 和 $|R_1\rangle = \sum_j a_j^1 |r_j\rangle$ 是相互作用后的热库的态。

总的系统的密度矩阵为

$$\begin{aligned} \rho^{SR} &= |\Psi'\rangle\langle\Psi'| \\ &= |c_0|^2 |0\rangle\langle 0| R_0\rangle\langle R_0| + |c_1|^2 |1\rangle\langle 1| R_1\rangle\langle R_1| + c_0 c_1^* |0\rangle\langle 1| R_0\rangle\langle R_1| + c_1 c_0^* |1\rangle\langle 0| R_1\rangle\langle R_0| \\ &= |c_0|^2 |0\rangle\langle 0| \sum_{n,j} a_n^0 (a_j^0)^* |r_n\rangle\langle r_j| + |c_1|^2 |1\rangle\langle 1| \sum_{n,j} a_n^1 (a_j^1)^* |r_n\rangle\langle r_j| \\ &\quad + c_0 c_1^* |0\rangle\langle 1| \sum_{n,j} a_n^0 (a_j^1)^* |r_n\rangle\langle r_j| + c_0^* c_1 |1\rangle\langle 0| \sum_{n,j} a_n^1 (a_j^0)^* |r_n\rangle\langle r_j| \end{aligned} \quad (12.10)$$

对热库取迹，得到约化密度矩阵为

$$\begin{aligned} \rho^S &= \sum_k \langle r_k | \rho^{SR} | r_k \rangle \\ &= |c_0|^2 |0\rangle\langle 0| \sum_k |a_k^0|^2 + |c_1|^2 |1\rangle\langle 1| \sum_k |a_k^1|^2 + c_0 c_1^* |0\rangle\langle 1| \sum_k a_k^0 (a_k^1)^* + c_0^* c_1 |1\rangle\langle 0| \sum_k a_k^1 (a_k^0)^* \\ &= |c_0|^2 |0\rangle\langle 0| + |c_1|^2 |1\rangle\langle 1| + c_0 c_1^* |0\rangle\langle 1| \sum_k a_k^0 (a_k^1)^* + c_0^* c_1 |1\rangle\langle 0| \sum_k a_k^1 (a_k^0)^* \end{aligned} \quad (12.11)$$

又由

$$\langle R_1 | R_0 \rangle = \sum_{n,j} a_n^0 (a_j^1)^* \langle r_j | r_n \rangle = \sum_n a_n^0 (a_n^1)^* \quad (12.12)$$

$$\langle R_0 | R_1 \rangle = \sum_{n,j} a_n^1 (a_j^0)^* \langle r_j | r_n \rangle = \sum_n a_n^1 (a_n^0)^* \quad (12.13)$$

约化密度矩阵的矩阵形式可以写为

$$\rho^S = \begin{bmatrix} |c_0|^2 & c_0 c_1^* \langle R_1 | R_0 \rangle \\ c_0^* c_1 \langle R_0 | R_1 \rangle & |c_1|^2 \end{bmatrix} \quad (12.14)$$

We see from Eq. (14.5) that the diagonal elements are not affected by this transformation, whereas the off-diagonal elements are reduced by the factor $|\langle R_1 | R_0 \rangle| < 1$. The more the two states $|R_1\rangle$ and $|R_0\rangle$ become orthogonal, the smaller the off-diagonal elements will be. This is therefore a simple example of how decoherence may occur in an open quantum system.

Another “phenomenological” way to show the effects of the reservoir’s random fluctuations is provided by the so-called dephasing. In this case we assume that the state of the system S after interaction with R may be written as

12.1.4 纯态与混态的区别

设一个两能级系统的基矢为

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (12.15)$$

(1) 有一纯态

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle)$$

这是一个相干叠加态，其密度矩阵为

计算形式 (a)

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad \rho = |\psi\rangle\langle\psi| = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

计算形式 (b)

$$\begin{aligned} \rho &= |\psi\rangle\langle\psi| = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle) \frac{1}{\sqrt{2}}(\langle 1| + \langle 2|) = \frac{1}{2}(|1\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|) \\ &= \frac{1}{2} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes (1 \ 0) + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes (0 \ 1) + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes (1 \ 0) + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes (0 \ 1) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

(2) 有一混态

$$\begin{cases} |1\rangle : p_1 = \frac{1}{2} \\ |2\rangle : p_2 = \frac{1}{2} \end{cases}$$

按密度矩阵的定义 $\rho = \sum_i p_i |i\rangle\langle i|$ ，有

$$\rho = \frac{1}{2}|1\rangle\langle 1| + \frac{1}{2}|2\rangle\langle 2| = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes (1 \ 0) + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes (1 \ 0) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

不考虑是相干叠加态还是统计平均，这两个态对角密度矩阵元是一样的，系统处于两个态的概率都是一样的。但是，从非对角元来看，这两个态是不同的。非对角元反应的是相干性。

12.2 不含时耦合的两能级系统

参考：

- James P. Lavine, Time-dependent quantum mechanics of two-level systems
- Introductory Applied Quantum and Statistical Mechanics
- Mukumel book, page 20
- Santeri Kaupinmäki, Reaction coordinate approach to non-Markovian dynamics in the spin-boson model, 2018-08-07

任意不含时耦合的两能级系统的哈密顿量可表示如下

$$H = \begin{pmatrix} \bar{\varepsilon} - \Delta & V \\ V & \bar{\varepsilon} + \Delta \end{pmatrix} \quad (12.16)$$

将 $\bar{\varepsilon}$ 移出哈密顿量。

12.2.1 本征值与本征矢的精确求解

12.2.1.1 解一

首先求解本征值，其特征方程为

$$\text{Det}(H - \lambda \cdot \mathbb{1}) = \text{Det} \begin{pmatrix} -\Delta - \lambda & V \\ V & \Delta - \lambda \end{pmatrix} = \lambda^2 - (\Delta^2 + V^2) = 0 \quad (12.17)$$

于是本征值为

$$\lambda_{\pm} = \pm \sqrt{\Delta^2 + V^2} \quad (12.18)$$

设本征矢为

$$|\psi_{\pm}\rangle = \begin{pmatrix} c_{1\pm} \\ c_{2\pm} \end{pmatrix} \quad (12.19)$$

根据本征矢正交归一的条件，

$$\langle \psi_+ | \psi_- \rangle = 0 \quad (12.20)$$

$$\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle = 1 \quad (12.21)$$

有

$$c_{1+}c_{1-} + c_{2+}c_{2-} = 0 \quad (12.22)$$

$$(c_{1\pm})^2 + (c_{2\pm})^2 = 1 \quad (12.23)$$

首先考虑正的本征值情形，将相应的本征矢代入本征方程，得

$$\hat{H}|\psi_+\rangle = \lambda_+|\psi_+\rangle \quad (12.24)$$

$$\begin{pmatrix} -\Delta & V \\ V & \Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1+} \\ c_{2+} \end{pmatrix} = \sqrt{\Delta^2 + V^2} \begin{pmatrix} c_{1+} \\ c_{2+} \end{pmatrix} \quad (12.25)$$

$$\begin{pmatrix} -\Delta c_{1+} + V c_{2+} \\ V c_{1+} + \Delta c_{2+} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\Delta^2 + V^2} c_{1+} \\ \sqrt{\Delta^2 + V^2} c_{2+} \end{pmatrix} \quad (12.26)$$

求解第一个方程，得

$$c_{1+} = \frac{V}{\Delta + \sqrt{\Delta^2 + V^2}} c_{2+} \quad (12.27)$$

根据归一化条件，代入 (12.23) 式，有

$$c_{2+}^2 = \frac{(\Delta + \sqrt{\Delta^2 + V^2})^2}{V^2 + (\Delta + \sqrt{\Delta^2 + V^2})^2} \quad (12.28)$$

于是

$$c_{1+} = \frac{V}{\sqrt{V^2 + (\Delta + \sqrt{\Delta^2 + V^2})^2}} \quad (12.29)$$

$$c_{2+} = \frac{\Delta + \sqrt{\Delta^2 + V^2}}{\sqrt{V^2 + (\Delta + \sqrt{\Delta^2 + V^2})^2}} \quad (12.30)$$

观察 c_{1+} 和 c_{2+} 式，两式具备正弦和余弦函数的特点。特别的，当 $V \rightarrow 0$ 时， $c_{1+} \rightarrow 0$ 、 $c_{2+} \rightarrow 1$ ，令

$$c_{1+} = \sin \theta \quad (12.31)$$

$$c_{2+} = \cos \theta \quad (12.32)$$

于是，有

$$\sin 2\theta = 2 \sin \theta \cos \theta = \frac{2V(\Delta + \sqrt{\Delta^2 + V^2})}{V^2 + (\Delta + \sqrt{\Delta^2 + V^2})^2} \quad (12.33)$$

$$\cos 2\theta = \cos^2 \theta - \sin^2 \theta = \frac{2\Delta(\Delta + \sqrt{\Delta^2 + V^2})}{V^2 + (\Delta + \sqrt{\Delta^2 + V^2})^2} \quad (12.34)$$

可得，

$$\tan 2\theta = \frac{V}{\Delta} \quad (12.35)$$

同理，考虑负的本征值情形，有

$$(-\Delta + \sqrt{\Delta^2 + V^2})c_{1-} + Vc_{2-} = 0 \quad (12.36)$$

$$Vc_{1-} + (\Delta + \sqrt{\Delta^2 + V^2})c_{2-} = 0 \quad (12.37)$$

第二个方程表示为

$$c_{1-} = -\frac{\Delta + \sqrt{\Delta^2 + V^2}}{V}c_{2-} \quad (12.38)$$

考虑归一化条件，有

$$c_{2-}^2 = \frac{V^2}{V^2 + (\Delta + \sqrt{\Delta^2 + V^2})^2} \quad (12.39)$$

当 c_{2-} 取负的平方根时，满足本征矢的正交条件，于是，有

$$c_{1-} = \cos \theta \quad (12.40)$$

$$c_{2-} = -\sin \theta \quad (12.41)$$

12.2.1.2 解二

$$\hat{H}|\psi_{-}\rangle = \lambda_{-}|\psi_{-}\rangle \quad (12.42)$$

$$\begin{pmatrix} -\Delta & V \\ V & \Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1-} \\ c_{2-} \end{pmatrix} = -\sqrt{\Delta^2 + V^2} \begin{pmatrix} c_{1-} \\ c_{2-} \end{pmatrix} \quad (12.43)$$

$$\begin{pmatrix} -\Delta c_{1-} + Vc_{2-} \\ Vc_{1-} + \Delta c_{2-} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sqrt{\Delta^2 + V^2}c_{1-} \\ -\sqrt{\Delta^2 + V^2}c_{2-} \end{pmatrix} \quad (12.44)$$

求解方程组的第二个方程，得

$$= -\frac{\sqrt{\Delta^2 + V^2} - \Delta}{V}a \quad (12.45)$$

根据波函数归一化条件 $\langle \psi_- | \psi_- \rangle = 1$ ，有

$$a^2 + b^2 = 1 \quad (12.46)$$

$$a^2 + \left(-\frac{\sqrt{\Delta^2 + V^2} - \Delta}{V} \right)^2 a^2 = 1 \quad (12.47)$$

得

$$a = \frac{V}{\sqrt{V^2 + (\sqrt{\Delta^2 + V^2} - \Delta)^2}} \quad (12.48)$$

$$b = \frac{\sqrt{\Delta^2 + V^2} - \Delta}{\sqrt{V^2 + (\sqrt{\Delta^2 + V^2} - \Delta)^2}} \quad (12.49)$$

为了简便，令

$$\cos 2\theta = \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + V^2}} \quad (12.50)$$

$$\sin 2\theta = \frac{V}{\sqrt{\Delta^2 + V^2}} \quad (12.51)$$

根据波函数归一化条件 $\langle \psi_+ | \psi_+ \rangle = 1$ ，有

$$a^2 + b^2 = 1 \quad (12.52)$$

即

$$\begin{aligned} a^2 + \left(\frac{\sqrt{\Delta^2 + V^2} - \Delta}{V} \right)^2 a^2 &= a^2 + \left(\frac{1 - \cos 2\theta}{\sin 2\theta} \right)^2 a^2 \\ &= a^2 \frac{\sin^2 2\theta + 1 + \cos^2 2\theta - 2 \cos 2\theta}{\sin^2 2\theta} = a^2 \frac{2 - 2 \cos 2\theta}{\sin^2 2\theta} = 2a^2 \frac{1 - \cos 2\theta}{(1 - \cos 2\theta)(1 + \cos 2\theta)} \\ &= 2a^2 \frac{1}{1 + \cos 2\theta} = 1 \end{aligned} \quad (12.53)$$

于是

$$a^2 = \frac{1}{2}(1 + \cos 2\theta) = \cos^2 \theta \quad (12.54)$$

引入相位因子， a 可以表示为

$$a = e^{i\phi_1} \cos \theta \quad (12.55)$$

b 则可以表示为

$$b^2 = 1 - a^2 = \sin^2 \theta \quad (12.56)$$

于是，有

$$b = e^{i\phi_2} \sin \theta \quad (12.57)$$

根据 (12.45) 式，相位因子必需相同，表示为 ϕ ，于是本征矢表示为

$$|\psi_-\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = e^{i\phi} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} \quad (12.58)$$

忽略相位因子，在原表象表示为

$$|\psi_{-}\rangle = \cos \theta |\phi_1\rangle + \sin \theta |\phi_2\rangle \quad (12.59)$$

同理，有

$$|\psi_{+}\rangle = \begin{pmatrix} -\sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} = -\sin \theta |\phi_1\rangle + \cos \theta |\phi_2\rangle \quad (12.60)$$

12.2.1.3 解三

定义

$$\tan 2\theta = \frac{2|J|}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}, \quad J = |J| \cdot e^{i\varphi} \quad (12.61)$$

来求得哈密顿量的本征值和本征矢，有

$$K = \begin{pmatrix} 1 & \tan 2\theta \cdot e^{i\phi} \\ \tan 2\theta \cdot e^{-i\phi} & -1 \end{pmatrix} \quad (12.62)$$

其特征方程为

$$\text{Det}[K - \lambda \cdot \mathbb{1}] = \lambda^2 - 1 - \tan^2 2\theta = 0 \quad (12.63)$$

解为

$$\lambda_{\pm} = \pm \sqrt{1 + \tan^2 2\theta} = \pm \frac{1}{\cos 2\theta} \quad (12.64)$$

于是系统哈密顿量的本征值为

$$E_{\pm} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + 4|J|^2} \quad (12.65)$$

本征能量差为

$$\Delta = E_{+} - E_{-} = \sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + 4|J|^2} \quad (12.66)$$

本征能量差与能量关系图（缺图）

本征函数为

$$|\psi_{+}\rangle = \cos \theta \cdot e^{\frac{i\phi}{2}} |1\rangle + \sin \theta \cdot e^{-\frac{i\phi}{2}} \cdot |2\rangle \quad (12.67)$$

$$|\psi_{-}\rangle = -\sin \theta \cdot e^{\frac{i\phi}{2}} |1\rangle + \cos \theta \cdot e^{-\frac{i\phi}{2}} \cdot |2\rangle \quad (12.68)$$

在本征基矢下，时间演化算符为

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H \cdot t} = \begin{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{+} t} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{i}{\hbar} E_{-} t} \end{pmatrix} \quad (12.69)$$

对于原基矢表象，则需要找到相应的对角化矩阵，即

$$W = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (12.70)$$

$$W^{\dagger} H W = \begin{pmatrix} E_{+} & 0 \\ 0 & E_{-} \end{pmatrix} \quad (12.71)$$

$$H = W \cdot \begin{pmatrix} E_+ & 0 \\ 0 & E_- \end{pmatrix} \cdot W^\dagger \quad (12.72)$$

$$U(t) = W \cdot \begin{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar}E_+t} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{i}{\hbar}E_-t} \end{pmatrix} \cdot W^\dagger \quad (12.73)$$

12.2.2 本征表象的变换矩阵

可以利用 $c_{i\pm}$ 建立起 $|\psi_{pm}\rangle$ 和 $|\phi_i\rangle$ 的表象变换矩阵

$$M = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (12.74)$$

它的逆矩阵为

$$M^{-1} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (12.75)$$

即

$$MM^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (12.76)$$

12.2.3 波函数随时间演化

定义本征能量差为

$$\hbar\Omega = 2\sqrt{\Delta^2 + V^2} \quad (12.77)$$

在原表象波函数随时间演化为

$$\begin{aligned} \psi(t) &= c_- |\psi_- \rangle e^{-iE_-t/\hbar} + c_+ |\psi_+ \rangle e^{iE_+t/\hbar} \\ &= \left(c_- \cos \theta e^{-iE_-t/\hbar} - c_+ \sin \theta e^{-iE_+t/\hbar} \right) |\phi_1 \rangle + \left(c_- \sin \theta e^{-iE_-t/\hbar} + c_+ \cos \theta e^{-iE_+t/\hbar} \right) |\phi_2 \rangle \end{aligned} \quad (12.78)$$

其中

$$c_- = \langle \psi_- | \psi(0) \rangle \quad c_+ = \langle \psi_+ | \psi(0) \rangle \quad (12.79)$$

设系统初态为 $|\phi_1\rangle$, 有

$$c_- = (\cos \theta \langle \phi_1 | + \sin \theta \langle \phi_2 |) |\phi_1 \rangle = \cos \theta \quad (12.80)$$

$$c_+ = (-\sin \theta \langle \phi_1 | + \cos \theta \langle \phi_2 |) |\phi_1 \rangle = -\sin \theta \quad (12.81)$$

第十三章 定态微扰论

近似法的精神：

- 1、从已知的较简单问题的准确解出发，近似地求较复杂一些的问题的解；
- 2、了解这些求解方法的近似程度，估算出近似解和准确解之间的最大偏离。

微扰论的基本思想：

由于微扰算符 H' 的存在，体系的本征方程 $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ 一般情况下是不能精确求解的。而微扰论是一套系统的理论，它的基本思想是利用 H_0 的精确的本征值和本征函数来近似求出经过微扰 H' 后， H 的本征值和本征函数。

本章节主要参考：苏汝铿《量子力学》、顾樵《量子力学》

13.1 变分法求基态能量

¹ 设体系哈密顿量 $\hat{H}$ 的本征值由小到大依次排列为 $E_0, E_1, E_2, \dots$ ，相应的本征函数为 $\phi_0, \phi_1, \phi_2, \dots$ ，能量本征方程

$$H\phi_n = E_n\phi_n \quad (13.1)$$

的本征函数系 $\{\phi_n\}$ 是正交归一完备系。任一归一化波函数 ψ 都可按 $\{\phi_n\}$ 展开

$$\psi = \sum_n C_n \phi_n \quad (13.2)$$

H 在 ψ 态中的平均能量是

$$\langle H \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_{mn} C_m^* C_n \int \phi_m^* H \phi_n d\tau = \sum_{mn} C_m^* C_n E_n \delta_{mn} = \sum_m |C_m|^2 E_m \quad (13.3)$$

E_0 是体系的基态能量， $E_m > E_0$ ($m = 1, 2, \dots$)，用 E_0 代替上式中 E_m ，有

$$\langle H \rangle \geq E_0 \sum_m |C_m|^2 = E_0 \quad (13.4)$$

式中等号只有当 ψ 是体系基态波函数 ϕ_0 时才成立。这说明，利用任意波函数 ψ 算得的 H 的平均值可给出基态能量的上限。

如若选择一系列波函数，分别用它们去计算 H 的平均值，则对应于最小值的波函数最接近真正的基态波函数 ψ_0 。相应地，最小值也最接近真正的基态能量 E_0 。利用这些性质，可以提出一种变分法来近似地求出基态能量。选择一个含变分参量 λ 的尝试波函数 $\psi(\lambda)$ （预先归一化一下），用它计算 H 的平均值，即

$$\langle H(\lambda) \rangle = \langle \psi(\lambda) | H | \psi(\lambda) \rangle = \int \psi^*(\lambda) H \psi(\lambda) d\tau \quad (13.5)$$

如若 $\psi(\lambda)$ 未归一化，则为

$$\langle H(\lambda) \rangle = \frac{\int \psi(\lambda) \hat{H} \psi(\lambda) d\tau}{\int \psi^*(\lambda) \psi(\lambda) d\tau} \quad (13.6)$$

然后将 $\langle H(\lambda) \rangle$ 对 λ 变分取极小值

$$\left. \frac{\delta \langle H(\lambda) \rangle}{\delta \lambda} \right|_{\lambda=\lambda_0} = 0 \quad (13.7)$$

¹参考：苏汝铿，量子力学（第二版），P188

将上式求得的 λ_0 代回 $\langle H(\lambda) \rangle$ 表达式, 得出 $\langle H(\lambda_0) \rangle$ 就是 E_0 的近似值。

变分法求基态能量步骤总结如下:

- (1) 选择一个含变分参量 λ 的尝试波函数 $\psi(\lambda)$;
- (2) 归一化 $\psi(\lambda)$, 即求出: $\int \psi^*(\lambda)\psi(\lambda)d\tau$ ($d\tau$ 表示全空间积分);
- (3) 计算 H 的平均值

$$\langle H(\lambda) \rangle = \langle \psi(\lambda) | H | \psi(\lambda) \rangle = \frac{\int \psi(\lambda) \hat{H} \psi(\lambda) d\tau}{\int \psi^*(\lambda) \psi(\lambda) d\tau} \quad (13.8)$$

- (4) 将 $\langle H(\lambda) \rangle$ 对 λ 变分取极小值 (就是对 λ 求偏导取等于零)

$$\left. \frac{\delta \langle H(\lambda) \rangle}{\delta \lambda} \right|_{\lambda=\lambda_0} = 0 \quad (13.9)$$

- (5) 将 λ_0 代入 $\langle H(\lambda) \rangle$ 中, 则 $E_0 \approx \langle H(\lambda_0) \rangle$ 。

13.2 定态微扰运用的条件

这里的定态微扰指的是没有简并、与时间无关、微小扰动。定态微扰论将讨论体系在受到外界与时间无关的微小扰动时, 它的能级和波函数所发生的变化。

设体系的哈密顿量 H 不显含时间 t , 定态薛定谔方程 (即能量本征方程)

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (13.10)$$

满足下述条件:

- (1) H 可分解为 H_0 和 H' 两部分, H_0 厄米, 而且 H' 远小于 H_0 , 即

$$H = H_0 + H' \quad (13.11)$$

$$H' \ll H_0 \quad (13.12)$$

其中

- H 与 H_0 的差别很小, H' 视为加于 H_0 的微扰, H' 远远小于 H_0 的严格意义将在以后详细说明;
- H 不显含 t , 所以无论 H_0 或是 H' 均不显含 t 。

(2) H_0 的本征值和本征函数能够精确求解, 即在 H_0 的本征方程 $H_0\phi_n^0 = E_n^0\phi_n^0$ 中, 能级 E_n^0 及波函数 ϕ_n^0 都已知。

(3) H_0 的能级无简并。严格点说, 是要求通过微扰论来计算它的修正的那个能级无简并。例如, 要通过微扰论计算 H' 对 H_0 的第 4 个能级 E_4^0 的修正, 就要求 E_4^0 无简并, 它相应的波函数 ϕ_4^0 只有一个。其他能级既可以是简并的, 也可以是非简并的。

(4) H_0 的能级组成分立谱。严格点说, 至少必须要求通过微扰论来计算它的修正的那个能级 E_n^0 处于分立谱内, E_n^0 是束缚态。

13.3 定态微扰论：思路一

13.3.1 微扰论方程

体系的本征方程 $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ ，改写为

$$(H_0 + H')|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (13.13)$$

将 $|\psi\rangle$ 按 H_0 的本征函数 $|\phi_n^0\rangle$ 展开²

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |\phi_n^0\rangle \quad (13.14)$$

其中 a_n 是展开系数。将其代入 H 的本征方程，有

$$(H_0 + H') \sum_n a_n |\phi_n^0\rangle = E \sum_n a_n |\phi_n^0\rangle \quad (13.15)$$

移项，并利用 H_0 的本征方程，有

$$\sum_n a_n (E_n^0 - E + H') |\phi_n^0\rangle = 0 \quad (13.16)$$

左乘 $\langle\phi_m^0|$ ，并利用本征函数正交归一关系，有

$$\begin{aligned} 0 &= \langle\phi_m^0| \sum_n a_n (E_n^0 - E + H') |\phi_n^0\rangle \\ &= \sum_n a_n [(E_n^0 - E) \langle\phi_m^0|\phi_n^0\rangle] + \sum_n a_n \langle\phi_m^0|H'|\phi_n^0\rangle \\ &= a_m (E_m^0 - E) + \sum_n a_n \langle\phi_m^0|H'|\phi_n^0\rangle \end{aligned} \quad (13.17)$$

将求和中 $n = m$ 的项移出，并入前面的括号，有

$$a_m (E_m^0 - E + H'_{mm}) + \sum_{n(n \neq m)} a_n H'_{mn} = 0 \quad (13.18)$$

其中

$$H'_{mn} = \langle\phi_m^0|H'|\phi_n^0\rangle \quad (13.19)$$

称为微扰矩阵元。

由于微扰 H' 很小，我们用一个很小的实参数 λ 来表征微小程度，将微扰 H' 改写为

$$H' = \lambda W \quad (13.20)$$

其中 W 是一个有效的微扰算符。将展开系数 a_m 和能量本征值 E 按照小参数 λ 的幂级数展开，有

$$a_m = a_m^{(0)} + \lambda a_m^{(1)} + \lambda^2 a_m^{(2)} + \dots \quad (13.21)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (13.22)$$

其中小括号中的数表示近似的程度，例如， $a_m^{(2)}$ 是二级近似下的展开系数， $\lambda E^{(1)}$ 是一级近似下的能量修正。将上面两式代入 (13.18)，得

$$(E_m^0 - E^{(0)}) a_m^{(0)}$$

²量子力学基本假定：任何一个波函数都可以由一组正交归一本征函数系展开。

$$\begin{aligned}
& + \lambda \left[(W_{mm} - E^{(1)})a_m^{(0)} + (E_m^0 - E^{(0)})a_m^{(1)} + \sum_{n(n \neq m)} W_{mn}a_n^{(0)} \right] \\
& + \lambda^2 \left[(W_{mm} - E^{(1)})a_m^{(1)} + (E_m^0 - E^{(0)})a_m^{(2)} - E^{(2)}a_m^{(0)} + \sum_{n(n \neq m)} W_{mn}a_n^{(1)} \right] \\
& + \lambda^3 [\dots] \\
& + \dots \\
& = 0
\end{aligned} \tag{13.23}$$

。。。。。。 顾樵版。。。 待定。。。。

13.4 定态微扰论：思路二

13.4.1 能量的各级修正

为表征微扰的近似程度，通常引进一个小参数 λ ，将 H' 写成 $\lambda H'$ ，将 H' 的微小程度通过 λ 反映出来。本征方程 $H|\psi_n\rangle = E|\psi_n\rangle$ 改写为

$$(H_0 + \lambda H')|\psi_n\rangle = E|\psi_n\rangle \tag{13.24}$$

将能级 E_n 和波函数 ψ_n 按小参数 λ 的幂级数展开

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \tag{13.25}$$

$$\psi_n = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \tag{13.26}$$

其中 $E_n^{(1)}$, $E_n^{(2)}$, $\dots$, $|\psi_n^{(1)}\rangle$, $|\psi_n^{(2)}\rangle$, $\dots$ 分别表示能级 E_n 和波函数 ψ_n 的一级、二级……修正。代入本征方程，有

$$\begin{aligned}
& (H_0 + \lambda H')(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\psi_n^{(3)}\rangle + \dots) \\
& = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots)(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\psi_n^{(3)}\rangle + \dots)
\end{aligned} \tag{13.27}$$

比较上式两端 λ 的同次幂，得出各级方程为

$$\text{零级项 } \lambda^0: H_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$\text{一级项 } \lambda^1: \lambda H_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda H'|\psi_n^{(0)}\rangle = \lambda E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$\text{二级项 } \lambda^2: \lambda^2 H_0|\psi_n^{(2)}\rangle + \lambda^2 H'|\psi_n^{(1)}\rangle = \lambda^2 E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + \lambda^2 E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$\text{三级项 } \lambda^3: \lambda^3 H_0|\psi_n^{(3)}\rangle + \lambda^3 H'|\psi_n^{(2)}\rangle = \lambda^3 E_n^{(0)}|\psi_n^{(3)}\rangle + \lambda^3 E_n^{(1)}|\psi_n^{(2)}\rangle + \lambda^3 E_n^{(2)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^3 E_n^{(3)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

.....

移项有³

$$H_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle \tag{13.28}$$

$$(H_0 - E_n^{(0)})|\psi_n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - H')|\psi_n^{(0)}\rangle \tag{13.29}$$

³发现没有，将 H' 的上标看成 1，头顶系数和为相应 λ 次数，这样写起来就有规律，很快。

这几个式子最好记住，注意其中的规律， $E_n^{(0)}$ 由低走高， $\psi_n^{(0)}$ 由高走低；如果实在记不住那就只能推了。这几个式子是求修正项的关键（核心），有了这才能求能量修正，波函数修正。

$$(H_0 - E_n^{(0)})|\psi_n^{(2)}\rangle = (E_n^{(1)} - H')|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (13.30)$$

$$(H_0 - E_n^{(0)})|\psi_n^{(3)}\rangle = (E_n^{(1)} - H')|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(3)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (13.31)$$

.....

可以看到，零级近似就是无微扰时的定态薛定鄂方程。

约定⁴：波函数的各高级近似解与零级近似解都正交，即

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(s)} \rangle = 0 \quad s = 1, 2, 3, \dots \quad (13.32)$$

将 (13.29—13.31) 式两边左乘 $\langle \psi_n^{(0)} |$ ，并利用约定，以 (13.29) 式为例，有

$$\langle \psi_n^{(0)} | (H_0 - E_n^{(0)}) | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | (E_n^{(1)} - H') | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (13.33)$$

$$\langle \psi_n^{(0)} | H_0 | \psi_n^{(1)} \rangle - \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle - \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (13.34)$$

其中

$$\langle \psi_n^{(0)} | H_0 | \psi_n^{(1)} \rangle = (H_0 | \psi_n^{(0)} \rangle)^* | \psi_n^{(1)} \rangle = (E_0 | \psi_n^{(0)} \rangle)^* | \psi_n^{(1)} \rangle = E_0 \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0 \quad (13.35)$$

$$\langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0 \quad (13.36)$$

$$\langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(1)} \quad (13.37)$$

于是，有

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (13.38)$$

同理可以得出

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (13.39)$$

$$E_n^{(3)} = \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(2)} \rangle \quad (13.40)$$

可以证明： $E_n^{(3)}$ 可以直接用微扰一级近似波函数（而不需用二级近似波函数）来计算。

证明：对 (13.30) 式两边左乘 $\langle \psi_n^{(1)} |$ ，得

$$\begin{aligned} \langle \psi_n^{(1)} | (H_0 - E_n^{(0)}) | \psi_n^{(2)} \rangle &= \langle \psi_n^{(1)} | (E_n^{(1)} - H') | \psi_n^{(1)} \rangle - \langle \psi_n^{(1)} | E_n^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle \\ &= \langle \psi_n^{(1)} | (E_n^{(1)} - H') | \psi_n^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (13.41)$$

将 (13.29) 两边左乘 $\langle \psi_n^{(2)} |$ ，并利用 (13.40) 式，得

$$\langle \psi_n^{(2)} | (H_0 - E_n^{(0)}) | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \psi_n^{(2)} | (E_n^{(1)} - H') | \psi_n^{(0)} \rangle = 0 - E_n^{(3)} = -E_n^{(3)} \quad (13.42)$$

比较以上两式，有

$$E_n^{(3)} = \langle \psi_n^{(1)} | H' - E_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (13.43)$$

得证。

能量的二级修正为

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | H' | \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} | \psi_k^{(0)} \rangle$$

⁴注意：这是曾书中的约定，有了这个约定，计算将很轻松。但怎么看这个约定都有些牵强，很主观。不知道这个约定是如何产生，有什么物理意义，还是纯粹的数学凑数。但苏汝铿的书中推导并没有用到这个约定，更严密些。随后采用苏书推导，这里姑且用这个约定。

$$\begin{aligned}
&= \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_k^{(0)} \rangle = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} H'_{nk} \\
&= \sum_{k \neq n} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}
\end{aligned} \tag{13.44}$$

能量的三级修正为

$$\begin{aligned}
E_k^{(3)} &= \langle \psi_k^{(1)} | H' - E^{(1)} | \psi_k^{(1)} \rangle \\
&= \sum_n' \sum_m' \frac{H'_{kn} H'_{nm} H'_{mk}}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})} - H'_{kk} \sum_n' \frac{H'_{kn} H'_{nk}}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})^2}
\end{aligned} \tag{13.45}$$

13.4.2 能量和波函数的一级近似

由于 H_0 厄米, H_0 的本征函数系 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 是正交、归一、完备、封闭系, 可将一级波函数修正 $\psi_n^{(1)}$ 按 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 系展开

$$\psi_n^{(1)} = \sum_l a_l^{(1)} |\psi_l^{(0)}\rangle \tag{13.46}$$

注意上角标数字表示修正的级数; 这个求和, 包含了 H_0 所有的本征函数。将上式代入 (13.29) 式, 有

$$(H_0 - E_n^{(0)}) \sum_l a_l^{(1)} |\psi_l^{(0)}\rangle = (E_n^{(1)} - H') |\psi_n^{(0)}\rangle \tag{13.47}$$

两边左乘 $\langle \psi_k^{(0)} |$, 利用 H_0 本征态的正交归一性, 有⁵

$$\langle \psi_k^{(0)} | (H_0 - E_n^{(0)}) \sum_l a_l^{(1)} |\psi_l^{(0)}\rangle = \langle \psi_k^{(0)} | (E_n^{(1)} - H') |\psi_n^{(0)}\rangle \tag{13.48}$$

$$E_k^{(0)} \sum_l a_l^{(1)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_l^{(0)} \rangle - E_n^{(0)} \sum_l a_l^{(1)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_l^{(0)} \rangle = E_n^{(1)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle - \langle \psi_k^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle \tag{13.49}$$

$$E_k^{(0)} a_k^{(1)} - E_n^{(0)} a_k^{(1)} = E_n^{(1)} \delta_{kn} - H'_{kn} \tag{13.50}$$

其中⁶

$$H'_{kn} = \langle \psi_k^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle \tag{13.51}$$

能量一级修正 $E_n^{(1)}$, 即 $k = n$ 时,

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} = \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle \tag{13.52}$$

波函数一级修正 $\psi_n^{(1)}$ ⁷, 当 $k \neq n$ 时, 由 (13.50) 式有⁸

$$a_k^{(1)} = \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{13.53}$$

上式只在 $n \neq k$ 时成立。对于 (13.46) 式右端中的展开系数, 还有 $a_n^{(1)}$ 。为此, 利用 ψ_n 的归一

⁵这是至关重要的一步!

⁶这不就是算符 H' 在 H^0 表象下的矩阵元吗?

⁷ H_0 的本征函数系表示

⁸这是个求 H_0 本征函数系的系数的过程

化条件，在准确到 $O(\lambda)$ 数量级后，有

$$\begin{aligned} 1 = \langle \psi_n | \psi_n \rangle &= \langle (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)}) | (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)}) \rangle \\ &= \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \lambda [\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle] + O(\lambda^2) \end{aligned} \quad (13.54)$$

由波函数 $\psi_n^{(0)}$ 是归一的，有

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0 \quad (13.55)$$

将 (13.46) 式代入上式，得

$$a_n^{(1)} + a_n^{(1)*} = 0 \quad (13.56)$$

上式表明， $a_n^{(1)}$ 必须为 0 或纯虚数，即

$$a_n^{(1)} = i\gamma \quad (13.57)$$

其中 γ 为实数。准确到 λ 的一级近似，微扰后体系的波函数是

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} \\ &= \psi_n^{(0)} + \lambda i\gamma \psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} \psi_l^{(0)} \\ &= e^{i\lambda\gamma} \psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} \psi_l^{(0)} \end{aligned} \quad (13.58)$$

其中用到 e 指数的一阶级数展开。上式表明 $a_n^{(1)}$ 的贡献是使零级波函数增加了一个无关重要的位相因子，不失普遍性，可以取⁹

$$a_n^{(1)} = 0 \quad (13.59)$$

将 (13.53) 和 (13.59) 式代入 (13.46) 式，得

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} \quad (13.60)$$

注意：(1) 这个求和，除了 $k = n$ 项，即除了第 n 个 H_0 本征函数 $\psi_n^{(0)}$ ，包含了 H_0 所有的本征函数；(2) 注意下标的顺序。于是，在一级近似下，能量本征值和本征函数分别为

$$E_k = E_k^{(0)} + H'_{kk} \quad (13.61)$$

$$|\psi_k\rangle = |\psi_k^{(0)}\rangle + |\psi_k^{(1)}\rangle = |\psi_k^{(0)}\rangle + \sum_{n \neq k} \frac{H'_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (13.62)$$

13.4.3 能量和波函数的二级近似

求二级修正需要求解 (13.30) 式。与求一级修正的步骤相似，将二级波函数修正 $\psi_n^{(2)}$ 按 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 展开

$$\psi_n^{(2)} = \sum_l a_l^{(2)} \psi_l^{(0)} \quad (13.63)$$

⁹本来就是在 $\psi_n^{(0)}$ 的基础上做修正，还给它添加个系数，那就是多此一举，都可以猜到 $a_n^{(1)} = 0$ 。

将上式和 (13.46) 式代入 (13.30) 式, 有

$$(H_0 - E_n^{(0)}) \sum_l a_l^{(2)} \psi_l^{(0)} = (E_n^{(1)} - H') \sum_m a_m^{(1)} |\psi_m^{(0)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (13.64)$$

$$\sum_l a_l^{(2)} E_l^{(0)} \psi_l^{(0)} - E_n^{(0)} \sum_l a_l^{(2)} \psi_l^{(0)} = H'_{nn} \sum_m a_m^{(1)} |\psi_m^{(0)}\rangle - H' \sum_m a_m^{(1)} |\psi_m^{(0)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (13.65)$$

两边左乘 $\langle \psi_k^{(0)} |$, 利用 H_0 本征态的正交归一性和 (13.59) 式 $a_n^{(1)} = 0$, 有

$$a_k^{(2)} E_k^{(0)} - E_n^{(0)} a_k^{(2)} = H'_{nn} a_k^{(1)} - \sum_{m \neq n} a_m^{(1)} H'_{km} + E_n^{(2)} \delta_{kn} \quad (13.66)$$

当 $k = n$ 时, 并利用 (13.53) 式, 有

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \sum_{m \neq n} a_m^{(1)} H'_{nm} = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} H'_{nm} \\ &= \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned} \quad (13.67)$$

当 $n \neq k$ 时, 由 (13.66) 式, 有

$$\begin{aligned} a_k^{(2)} &= \sum_{m \neq n} \frac{a_m^{(1)} H'_{km}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} - \frac{H'_{nn} a_k^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \\ &= \sum_{m \neq n} \left[\frac{H'_{km} H'_{mn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} - \frac{H'_{kn} H'_{nn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \right] \end{aligned} \quad (13.68)$$

至于 $a_n^{(2)}$, 同样可以由波函数的归一条件给出。由

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = \langle (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)}) | (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)}) \rangle = 1 \quad (13.69)$$

得

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0 \quad (13.70)$$

即

$$a_n^{(2)} + a_n^{(2)*} + \sum_{m,n} a_m^{(1)*} a_n^{(1)} \delta_{mn} = 0 \quad (13.71)$$

其 $a_n^{(2)}$ 为实数, 有

$$a_n^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{m \neq n} |a_m^{(1)}|^2 = -\frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \quad (13.72)$$

于是, 二级近似下, 能量的本征值为

$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (13.73)$$

本征函数为

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_n^{(0)} - \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} \\ &+ \sum_{k \neq n} \left\{ \sum_{m \neq n} \left[\frac{H'_{km} H'_{mn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} - \frac{H'_{kn} H'_{nn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \right] \right\} \psi_k^{(0)} \end{aligned} \quad (13.74)$$

13.5 定态微扰论应用示例

13.5.1 电介质的极化率

考虑各向同性电介质在外电场作用下的极化现象。当没有外电场作用时，介质中的离子在其平衡位置附近作小振动，可视为简谐运动。设沿 x 方向加上一均匀外电场 ε ，对于带电 q 的离子，体系的哈密顿量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 - q\varepsilon x \quad (13.75)$$

因为外电场沿 x 方向，对于 y 、 z 方向的振动不发生影响，略去不讨论。在弱电场情况下，最后一项很小，因此令

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \quad (13.76)$$

$$\hat{H}' = -q\varepsilon x \quad (13.77)$$

$\hat{H}^0$ 是线性谐振子的哈密顿量，它的本征值和本征函数已在前面求出。它的本征值为

$$E_n^0 = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), n = 0, 1, 2, \dots \quad (13.78)$$

本征函数为

$$\psi_n^0(x) = N_n e^{-\frac{\alpha^2}{2}x^2} H_n(\alpha x) \quad (13.79)$$

其中 N_n 为归一化常数； $\alpha = \sqrt{\mu\omega/\hbar}$ 。

(1) 能级的二级微扰近似。

能量的一级修正为

$$E_n^1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^{0*}(x) \hat{H}' \psi_n^0(x) dx = -N_n^2 q\varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} x H_n^2(\alpha x) e^{-\alpha^2 x^2} dx = 0 \quad (13.80)$$

$H_n^2(\alpha x)$ 一定是 x 的偶函数，因此上式中被积函数是 x 奇函数，积分等于零。

对于能量的二级修正，首先计算微扰矩阵元

$$\begin{aligned} H'_{mn} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^{0*}(x) \hat{H}' \psi_n^0(x) dx = -N_m N_n q\varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} x H_m(\alpha x) H_n(\alpha x) e^{-\alpha^2 x^2} dx \\ &= -\frac{N_m N_n q\varepsilon}{\alpha^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi \end{aligned} \quad (13.81)$$

由厄米多项式的递推公式 $H_{n+1}(\xi) - 2\xi H_n(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi) = 0$ ，有

$$\xi H_n(\xi) = \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi) + n H_{n-1}(\xi) \quad (13.82)$$

代人 H'_{mn} ，有

$$\begin{aligned} H'_{mn} &= -\frac{N_m N_n q\varepsilon}{\alpha^2} \left[\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} H_{n+1}(\xi) H_m(\xi) e^{-\xi^2} d\xi + n \int_{-\infty}^{+\infty} H_{n-1}(\xi) H_m(\xi) e^{-\xi^2} d\xi \right] \\ &= -\frac{q\varepsilon}{\alpha} \left[\left(\frac{n+1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{n+1}^0(x) \psi_m^0(x) dx + \left(\frac{n}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{n-1}^0(x) \psi_m^0(x) dx \right] \\ &= -q\varepsilon \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \left[(n+1)^{\frac{1}{2}} \delta_{m,n+1} + n^{\frac{1}{2}} \delta_{m,n-1} \right] \end{aligned} \quad (13.83)$$

最后一步是因为 $\psi_n^0(x)$ 是 $\hat{H}^0$ 的本征函数, 它具有正交归一性。代入能量的二级修正公式, 有

$$\begin{aligned} E_n^2 &= \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^0 - E_m^0} = \frac{\hbar q^2 \varepsilon^2}{2\mu\omega} \left[\frac{n+1}{E_n^0 - E_{n+1}^0} + \frac{n}{E_n^0 - E_{n-1}^0} \right] \\ &= \frac{\hbar q^2 \varepsilon^2}{2\mu\omega} \left[-\frac{n+1}{\hbar\omega} + \frac{n}{\hbar\omega} \right] \\ &= -\frac{q^2 \varepsilon^2}{2\mu\omega^2} \end{aligned} \quad (13.84)$$

于是能级的二级微扰近似为

$$E_n = E_n^0 + E_n^1 + E_n^2 = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega - \frac{q^2 \varepsilon^2}{2\mu\omega^2} \quad (13.85)$$

即所有能级都下移了 $q^2 \varepsilon^2 / 2\mu\omega^2$, 这对于能谱形状 (均与分布) 并无影响。

(2) 波函数的一级微扰近似。

波函数的一级修正为

$$\begin{aligned} \psi_n^1 &= \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 = -q\varepsilon \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(n+1)^{\frac{1}{2}} \psi_{n+1}^0}{E_n^0 - E_{n+1}^0} + \frac{n^{\frac{1}{2}} \psi_{n-1}^0}{E_n^0 - E_{n-1}^0} \right] \\ &= q\varepsilon \left(\frac{1}{2\hbar\mu\omega^3} \right)^{\frac{1}{2}} \left[(n+1)^{\frac{1}{2}} \psi_{n+1}^0 - n^{\frac{1}{2}} \psi_{n-1}^0 \right] \end{aligned} \quad (13.86)$$

上式对 $n \geq 1$ 成立, 如果讨论基态, $n=0$, 则上式括号中只有第一项, 而无第二项。

于是波函数的一级微扰近似为

$$\psi_n(x) = \psi_n^0(x) + q\varepsilon \left(\frac{1}{2\hbar\mu\omega^3} \right)^{\frac{1}{2}} \left[(n+1)^{\frac{1}{2}} \psi_{n+1}^0 - n^{\frac{1}{2}} \psi_{n-1}^0 \right] \quad (13.87)$$

即原来零级波函数 $\psi_k^{(0)}$ 中, 混进了与它邻近的两条能级的波函数 $\psi_{n\pm 1}^0$ 。

13.5.2 基态氢原子的极化率

..... 见曾谨言的书

13.5.3 外电场中的平面转子

..... 见曾谨言的书

13.5.4 氦原子基态能量

..... 见曾谨言的书

13.5.5 范德瓦尔斯力

..... 见曾谨言的书

13.6 简并定态微扰论

注意这里与前面的讨论有所不同, 这里讨论的是有简并的第 k 能级及求该能级的一级近似项; 前面零级波函数是已知的, 而这里的有简并的零级波函数是未知的, 还要求。

假设 H_0 有 n 个本征值其第 k 个本征值 $E_k^{(0)}$ 有 f_k 重简并，即，属于 H_0 的本征值 $E_k^{(0)}$ 有 f_k 个本征函数

$$\psi_{k1}^{(0)}, \psi_{k2}^{(0)}, \dots, \psi_{k\mu}^{(0)}, \dots, (\mu = 1, 2, \dots, f_k) \quad (13.88)$$

H_0 的本征函数构成的完全系为

$$\psi_1^{(0)}; \psi_2^{(0)}; \dots; (\psi_{k1}^{(0)}, \psi_{k2}^{(0)}, \dots, \psi_{kf_k}^{(0)}); \dots; \psi_n^{(0)} \quad (13.89)$$

注意分清各角标的意义。这里讨论的是零级近似（对 H 而言）的有简并的第 k 级（对 H_0 而言）。

这时，与非简并态不同，零级波函数 $\psi_k^{(0)}$ 还不能完全确定，但其一般形式为该级（ k 级）的 f_k 个的本征函数的线性叠加

$$|\psi_k^{(0)}\rangle = \sum_{\mu=1}^{f_k} a_{\mu} |\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle = a_1 |\psi_{k1}^{(0)}\rangle + a_2 |\psi_{k2}^{(0)}\rangle + \dots + a_{\mu} |\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle + \dots + a_{f_k} |\psi_{kf_k}^{(0)}\rangle \quad (13.90)$$

这时 $|\psi_k^{(1)}\rangle$ 则表示为

$$\begin{aligned} |\psi_k^{(1)}\rangle &= \sum_{n=1, n \neq k}^{n, n \neq k} b_n |\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{\mu=1}^{f_k} c_{\mu} |\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle \\ &= b_1 |\psi_1^{(0)}\rangle + b_2 |\psi_2^{(0)}\rangle + \dots + c_1 |\psi_{k1}^{(0)}\rangle + c_2 |\psi_{k2}^{(0)}\rangle + \dots + c_{f_k} |\psi_{kf_k}^{(0)}\rangle + \dots + b_n |\psi_n^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (13.91)$$

针对有简并的那个能级，代入 (13.29) 式 $(H_0 - E_k^{(0)})|\psi_k^{(1)}\rangle = (E_k^{(1)} - H')|\psi_k^{(0)}\rangle$ ，有

$$(H_0 - E_k^{(0)})|\psi_k^{(1)}\rangle = (E_k^{(1)} - H') \sum_{\mu=1}^{f_k} a_{\mu} |\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle \quad (13.92)$$

左乘 $\langle \psi_{k\nu}^{(0)} |$ （左乘这个过程就是利用本征函数的正交性），有

$$\langle \psi_{k\nu}^{(0)} | (H_0 - E_k^{(0)}) |\psi_k^{(1)}\rangle = \langle \psi_{k\nu}^{(0)} | (E_k^{(1)} - H') \sum_{\mu=1}^{f_k} a_{\mu} |\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle \quad (13.93)$$

利用 H_0 的本征函数的正交性 $\langle \psi_{\alpha}^{(0)} | \psi_{\beta}^{(0)} \rangle = \delta_{\alpha\beta}$ ，有

$$\langle \psi_{k\nu}^{(0)} | H_0 | \psi_k^{(1)} \rangle = \langle \psi_{k\nu}^{(0)} | H_0 | \sum_{n=1, n \neq k}^{n, n \neq k} b_n |\psi_n^{(0)}\rangle + \langle \psi_{k\nu}^{(0)} | H_0 | \sum_{\mu=1}^{f_k} c_{\mu} |\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle = 0 + c_{\nu} E_k^{(0)} \quad (13.94)$$

$$\langle \psi_{k\nu}^{(0)} | E_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle = c_{\nu} E_k^{(0)} \quad (13.95)$$

可见 (13.93) 等式左边为

$$\langle \psi_{k\nu}^{(0)} | (H_0 - E_k^{(0)}) | \psi_k^{(1)} \rangle = 0 \quad (13.96)$$

即

$$\langle \psi_{k\nu}^{(0)} | (E_k^{(1)} - H') \sum_{\mu=1}^{f_k} a_{\mu} |\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle = 0 \quad (13.97)$$

对上式展开

$$\langle \psi_{k\nu}^{(0)} | E_k^{(1)} \sum_{\mu=1}^{f_k} a_{\mu} |\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle - \langle \psi_{k\nu}^{(0)} | H' \sum_{\mu=1}^{f_k} a_{\mu} |\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle = 0 \quad (13.98)$$

调换顺序，简化，得

$$\sum_{\nu=1}^{f_k} a_{\nu} H'_{\nu\mu} - \sum_{\nu=1}^{f_k} a_{\nu} E_k^{(1)} \delta_{\nu\mu} = 0 \quad (13.99)$$

即

$$\sum_{\nu=1}^{f_k} (H'_{\nu\mu} - E_k^{(1)} \delta_{\nu\mu}) a_\nu = 0 \quad (13.100)$$

其中

$$H'_{\nu\mu} = \langle \psi_{k\nu}^{(0)} | H' | \psi_{k\mu}^{(0)} \rangle \quad (13.101)$$

注意上式省略了表明第 k 能级的标识，但要清楚。可以写成矩阵的形式

$$\begin{bmatrix} H'_{11} - E_k^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1f_k} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_k^{(1)} & \cdots & H'_{2f_k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H'_{f_k 1} & H'_{f_k 2} & \cdots & H'_{f_k f_k} - E_k^{(1)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_{f_k} \end{bmatrix} = 0 \quad (13.102)$$

其中 f_k 为简并度。这是以 $|\psi_k^{(0)}\rangle = \sum_{\mu=1}^{f_k} a_\mu |\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle$ 本征系数 a_μ 为未知数的一次齐次方程组。

13.6.1 简并能级一级修正

本征系数 a_μ 有不全为零的解的条件是

$$\det |H'_{\nu\mu} - E_k^{(1)} \delta_{\nu\mu}| = 0 \quad (13.103)$$

写成行列式为

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_k^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1f_k} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_k^{(1)} & \cdots & H'_{2f_k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H'_{f_k 1} & H'_{f_k 2} & \cdots & H'_{f_k f_k} - E_k^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (13.104)$$

这个行列式方程称为久期方程。解这个方程必然得到能量一级修正 $E_k^{(1)}$ 的简并度 f_k 个根（如有重根，重根也算一个） $E_{k\alpha}^{(1)} (\alpha = 1, 2, \dots, f_k)$ 。由 $E_k = E_k^0 + E_k^{(1)}$ 知，若 $E_k^{(1)}$ 的 f_k 个根 $E_{k\alpha}^{(1)}$ 无重根，则一级微扰可以将 f_k 度简并完全消除；若 $E_k^{(1)}$ 有几重根，则说不简并只是部分的被消除，必须进一步考虑能量的二级修正，才有可能使能级完全分裂开来。

简并能级的一级修正为

$$E_k = E_k^{(0)} + \begin{cases} E_{k1}^{(1)} \\ E_{k2}^{(1)} \\ \vdots \\ E_{kf_k}^{(1)} \end{cases} \quad (13.105)$$

13.6.2 简并零级波函数

将求解出来的 f_k 个根 $E_{k\alpha}^{(1)}$ 代入方程 (13.102) 式。注意不是一起代入，而是逐次代入，一次解出一组 a_ν ，可以得出相应的 f_k 组 $a_{\alpha\nu} (\alpha = 1, 2, \dots, f_k)$ 。于是得出的各简并项对应的零级波函数为

$$|\psi_{k\alpha}^{(0)}\rangle = \sum_{\nu=1}^{f_k} a_{\alpha\nu} |\psi_{k\nu}^{(0)}\rangle \quad (13.106)$$

展开写为

$$|\psi_{k\alpha}^{(0)}\rangle = \begin{cases} \sum_{\nu=1}^{f_k} a_{1\nu} |\psi_{k\nu}^{(0)}\rangle \\ \sum_{\nu=1}^{f_k} a_{2\nu} |\psi_{k\nu}^{(0)}\rangle \\ \vdots \\ \sum_{\nu=1}^{f_k} a_{f_k\nu} |\psi_{k\nu}^{(0)}\rangle \end{cases} \quad (13.107)$$

13.7 简并定态微扰论应用示例

13.7.1 氢原子的一级斯塔克效应

¹⁰ 斯塔克效应：氢原子光谱线在外电场作用下产生分裂的现象。由于电子在氢原子中受到球对称的库仑场的作用，第 n 个能级有 n^2 度简并。当加入外电场后，势场的对称性受到破坏，能级发生分裂，使简并部分地被消除。

设外电场 ε 是均匀的，方向沿 z 轴，则电子在外电场中的势能为 $e\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}$ ，即氢原子在外电场中的哈密顿量为

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (13.108)$$

其中

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e}{r^2} \quad (13.109)$$

$$\hat{H}' = e\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r} = e\varepsilon z = e\varepsilon r \cos \theta \quad (13.110)$$

原子内部的电场约为 10^{11}V/m ，一般外电场达到 10^9V/m 已经是很强的了，因此，相对于原子内部的电场，可将外电场看成微扰。

由于氢原子第一能级（基态）无简并，这里求氢原子在外电场中第二能级（第一激发态）的分裂情况。当 $n = 2$ 时， $\hat{H}^0$ 的本征值为

$$E_2^0 = -\frac{e^2}{2a} \frac{1}{n^2} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{e^2}{8a} \quad (13.111)$$

其中 $a = \frac{\hbar^2}{me^2}$ 是第一波尔半径。当 $n = 2$ 时，简并度为 $n^2 = 4$ ，相应的波函数为

$$\phi_1 = \psi_{200} = R_{20}Y_{00} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} \quad (13.112)$$

$$\phi_2 = \psi_{210} = R_{21}Y_{10} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos \theta \quad (13.113)$$

$$\phi_3 = \psi_{211} = R_{21}Y_{11} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \theta e^{i\varphi} \quad (13.114)$$

$$\phi_4 = \psi_{21,-1} = R_{21}Y_{1,-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \theta e^{-i\varphi} \quad (13.115)$$

(1) 求第二能级的一级修正值。

先求 $\hat{H}'$ 的矩阵元，由球谐函数的奇偶性，可以看出，除矩阵元 $\hat{H}'_{12}$ 不等于零，其他矩阵元都是

¹⁰ 参考：周世勋《量子力学教程》5.3

零。

$$\begin{aligned}
 H'_{12} = H'_{21} &= \int \phi_1^* \hat{H}' \phi_2 d\tau \\
 &= \frac{1}{32\pi} \left(\frac{1}{a}\right)^3 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} e\epsilon r \cos\theta \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos\theta r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \\
 &= \frac{1}{32\pi} \left(\frac{1}{a}\right)^4 e\epsilon \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{a}} r^4 \cos^2\theta \sin\theta dr d\theta d\varphi \\
 &= \frac{1}{16} \left(\frac{1}{a}\right)^4 e\epsilon \int_0^\infty \int_0^\pi \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{a}} r^4 \cos^2\theta \sin\theta dr d\theta \\
 &= \frac{1}{24} \frac{e\epsilon}{a^4} \int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{a}} r^4 dr \\
 &= -3e\epsilon a
 \end{aligned} \tag{13.116}$$

代人久期方程有

$$\begin{vmatrix} -E_2^1 & -3e\epsilon a & 0 & 0 \\ -3e\epsilon a & -E_2^1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^1 \end{vmatrix} = 0 \tag{13.117}$$

即

$$(E_2^1)^2 [(E_2^1)^2 - (3e\epsilon a)^2] = 0 \tag{13.118}$$

解得

$$E_{21}^1 = 3e\epsilon a \tag{13.119}$$

$$E_{22}^1 = -3e\epsilon a \tag{13.120}$$

$$E_{23}^1 = E_{24}^1 = 0 \tag{13.121}$$

$$\tag{13.122}$$

讨论：最后两根是重根。由此可见，在外电场的作用下，原来是四度简并的能级，在一级修正中分裂为三个能级，简并部分的被消除。三个能级为： $E_2^0 + 3e\epsilon a$ 、 E_2^0 、 $E_2^0 - 3e\epsilon$ 。相应地，原来从 E_2^0 跃迁到 E_1^0 的一根谱线也变成了三根线。一根仍然保持原有的频率，另两根，一根频率大些，一根频率小些。【缺图】

(2) 求第二能级的零级近似波函数。

$$\begin{pmatrix} -E_2^1 & -3e\epsilon a & 0 & 0 \\ -3e\epsilon a & -E_2^1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1^0 \\ C_2^0 \\ C_3^0 \\ C_4^0 \end{pmatrix} = 0 \tag{13.123}$$

得一组线性方程

$$-3e\epsilon a C_2^0 - E_2^1 C_1^0 = 0 \tag{13.124}$$

$$-3e\epsilon a C_1^0 - E_2^1 C_2^0 = 0 \tag{13.125}$$

$$E_2^1 C_3^0 = 0 \tag{13.126}$$

$$E_2^1 C_4^0 = 0 \tag{13.127}$$

①当 $E_2^1 = E_{21} = 3e\epsilon a$ 时, 解得

$$C_1^0 = -C_2^0 \quad C_3^0 = C_4^0 = 0 \quad (13.128)$$

对应于能级 $E_2^0 + 3e\epsilon a$ 的零级近似波函数为

$$\psi_{21}^0 = C_1^0 \phi_1 - C_1^0 \phi_2 \quad (13.129)$$

归一化为

$$\psi_{21}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \quad (13.130)$$

②当 $E_2^1 = E_{22} = -3e\epsilon a$ 时, 解得

$$C_1^0 = C_2^0 \quad C_3^0 = C_4^0 = 0 \quad (13.131)$$

对应于能级 $E_2^0 - 3e\epsilon a$ 的零级近似波函数为

$$\psi_{22}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2) \quad (13.132)$$

③当 $E_2^1 = E_{23} = E_{24} = 0$ 时, 解得

$$C_1^0 = C_2^0 = 0 \quad C_3^0 \text{ 和 } C_4^0 \text{ 为不同时等于零的常数} \quad (13.133)$$

对应于能级 E_2 的零级近似波函数为

$$\psi_{23}^0, \psi_{24}^0 = C_3^0 \phi_3 + C_4^0 \phi_4 \quad (13.134)$$

挖坑不少，保持警惕
欢迎提醒指正——冷轩

第十四章 含时微扰论

量子跃迁 (quantum transition) 是 Bohr 在早期量子论中提出的一个极重要的概念, 并根据对应原理的精神探讨过跃迁概率和光谱线强度的问题。但早期量子论未能给出系统解决量子跃迁概率的方案。在实际问题中, 人们更感兴趣的往往不是泛泛地讨论量子态随时间的演化, 而是想知道在某种外界作用下系统在定态之间的跃迁概率。更通常的情况, 这里的定态不是别的态, 而是系统的本征态。因此可以说含时微扰论描述的是受微扰系统本征态间的跃迁概率。

14.1 含时微扰方程

用 H_0 表示无外界作用时系统的哈密顿量, 是不含时的。用 $H'(t)$ 表示外界微小扰动, 是含时的, 称为含时微扰。设无外界作用时系统的哈密顿量 H_0 本征态为 $\{|\phi_n\rangle\}$, 是正交完备的, 即

$$\langle\phi_m|\phi_n\rangle = \delta_{mn} \quad \sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = 1 \quad (14.1)$$

相应的本征值为 E_n , 本征方程为

$$H_0|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \quad (14.2)$$

H_0 的含时本征态为

$$\Phi_n = \phi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (14.3)$$

由公式 (14.1), 有

$$\langle\Phi_m|\Phi_n\rangle = \langle\phi_m|\phi_n\rangle e^{i\frac{E_m-E_n}{\hbar}t} = \delta_{mn} \quad \sum_n |\Phi_n\rangle\langle\Phi_n| = \sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = 1 \quad (14.4)$$

可见含时本征态 $|\Phi_n\rangle$ 也满足正交性和完备性。

当外界作用 $H'(t)$ 加上后, 系统的哈密顿量为

$$H = H_0 + H'(t) \quad (14.5)$$

其中微扰 $H'(t)$ 很小。薛定谔方程为

$$i\hbar \frac{\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t} = H|\psi(t)\rangle \quad (14.6)$$

因为是受到含时的作用, H 中的态 $|\psi(t)\rangle$ 一般是含时的, 将其按无微扰含时本征态 $|\Phi_n\rangle$ 展开, 有

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) |\Phi_n\rangle \quad (14.7)$$

这里的物理含义是量子力学的基本假定, 任何一个波函数都可以由一组正交完备的本征函数系展开。¹

将 (14.7) 式代入薛定谔方程 (14.6), 得

$$i\hbar \sum_n \frac{da_n(t)}{dt} |\Phi_n\rangle + i\hbar \sum_n a_n(t) \frac{\partial|\Phi_n\rangle}{\partial t} = \sum_n a_n(t) H_0 |\Phi_n\rangle + \sum_n a_n(t) H'(t) |\Phi_n\rangle \quad (14.8)$$

¹这是量子力学根基部分, 要深刻理解。这跟一维谐振子基态波函数可以由一维无限深势阱的本征函数系展开一样, 只不过一维谐振子的基态波函数对一维无限深势阱而言是个系统状态、是个波函数、是个态不是本征函数、不是本征态。一个具体的例子可以参考无限深势阱突然变宽了。

以 $\langle \Phi_m |$ 左乘 (14.8) 式, 有

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_n \frac{da_n(t)}{dt} \langle \Phi_m | \Phi_n \rangle + i\hbar \sum_n a_n(t) \langle \Phi_m | \frac{\partial |\Phi_n\rangle}{\partial t} \\ = \sum_n a_n(t) \langle \Phi_m | H_0 | \Phi_n \rangle + \sum_n a_n(t) \langle \Phi_m | H'(t) | \Phi_n \rangle \end{aligned} \quad (14.9)$$

利用 H_0 的薛定鄂方程

$$i\hbar \frac{\partial |\Phi_n\rangle}{\partial t} = H_0 |\Phi_n\rangle \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial |\Phi_n\rangle}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} H_0 |\Phi_n\rangle \quad (14.10)$$

有

$$i\hbar \sum_n \frac{da_n(t)}{dt} \langle \Phi_m | \Phi_n \rangle + \sum_n a_n(t) \langle \Phi_m | H_0 | \Phi_n \rangle = \sum_n a_n(t) \langle \Phi_m | H_0 | \Phi_n \rangle + \sum_n a_n(t) \langle \Phi_m | H'(t) | \Phi_n \rangle \quad (14.11)$$

消去左右两边相同项, 得

$$i\hbar \sum_n \frac{da_n(t)}{dt} \langle \Phi_m | \Phi_n \rangle = \sum_n a_n(t) \langle \Phi_m | H'(t) | \Phi_n \rangle \quad (14.12)$$

利用 H_0 含时本征函数系 $\{|\Phi_n\rangle\}$ 的正交归一性, 有²

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n a_n(t) \langle \Phi_m | H'(t) | \Phi_n \rangle \quad (14.13)$$

将 H_0 的含时本征态 $\langle \Phi_m |$ 和 $|\Phi_n\rangle$ 重新写成变量分离的形式

$$\langle \Phi_m | = \langle \phi_m | e^{\frac{i}{\hbar} E_m t} \quad |\Phi_n\rangle = |\phi_n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (14.14)$$

代入公式 (14.13), 得

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n a_n(t) \langle \phi_m | H'(t) | \phi_n \rangle e^{\frac{i}{\hbar} E_m t} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (14.15)$$

简写为

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n a_n(t) H'_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} \quad (14.16)$$

其中

$$H'_{mn}(t) = \langle \phi_m | H'(t) | \phi_n \rangle \quad \omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$$

$H'_{mn}(t)$ 被称为微扰矩阵元, ω_{mn} 是能级 E_n 和 E_m 间的跃迁频率, 称为玻尔频率。公式 (14.16) 被称为含时微扰方程, 是薛定鄂方程的另一种形式。其实是 H_0 表象中的薛定鄂方程, 左乘 $\langle \Phi_m |$ 就是表象变换的过程。

到此为止, 上述的每一步推导都是严格的, 含时微扰方程 (14.16) 的建立没有做任何近似, 对微扰 $H'(t)$ 的大小和形式也没有限制。不过对它精确求解一般比较困难。但若 $H'(t)$ 是微扰, 它可以通过逐步逼近的方法来求解。

²注意这个求和, 是对 n 求和, 按 n 展开。以 $\langle \Phi_m |$ 左乘的意义在于, 通过左乘提取出系统中的态 $|\psi(t)\rangle$ 的 $|\Phi_m\rangle$ 分量。

14.2 量子跃迁

实际情况中，通常未受微扰前系统的态不是别的就是系统 H_0 的第 k 个本征态 $|\phi_k\rangle$ 。即受微扰后系统的初态（设为 $t = 0$ 时刻）为

$$|\psi(0)\rangle = |\Phi_k\rangle = \sum_n \delta_{nk} |\Phi_n\rangle \quad (14.17)$$

根据受微扰后系统波函数的表达式

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) |\Phi_n\rangle \quad (14.18)$$

有

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n a_n(0) |\Phi_n\rangle \quad (14.19)$$

比较 (14.17)、(14.19) 两式，得

$$a_n(0) = \delta_{nk} \quad (14.20)$$

当 $H'(t)$ 很小，则

$$a_n(t) = a_n(0) + O(H'_{mn}(t)) + \dots \quad (14.21)$$

忽略高阶项，则

$$a_n(t) = a_n(0) = \delta_{nk} \quad (14.22)$$

于是含时微扰方程 (14.16) 改写为

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n a_n(0) H'_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} = \sum_n \delta_{nk} H'_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} = H'_{mk}(t) e^{i\omega_{mk}t} \quad (14.23)$$

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = H'_{mk}(t) e^{i\omega_{mk}t} \quad (14.24)$$

它的解是

$$a_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mk}(\tau) e^{i\omega_{mk}\tau} d\tau \quad (14.25)$$

$a_m(t)$ 表示体系在 t 时刻的波函数。

由于在 $t = 0$ 时，体系处在 Φ_k 态，因此 $|a_m(t)|^2$ 表示体系从 $t = 0$ 时 H_0 的 Φ_k 态到 $t(t \neq 0)$ 时跃迁到 H 的第 m 本征态的几率。通常， $a_m(t)$ 称为跃迁几率振幅， $|a_m(t)|^2$ 称为跃迁几率，记作 $P_{k \rightarrow m}$ ，

$$P_{k \rightarrow m} = |a_m(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t H'_{mk}(\tau) e^{i\omega_{mk}\tau} d\tau \right|^2 \quad (14.26)$$

14.3 含时微扰论与定态微扰论的关系

..... 见苏汝铿的书

14.4 含时微扰论应用示例

14.4.1 一维基态谐振子受到电场作用

..... 见曾谨言的书

14.4.2 基态氢原子受到脉冲电场作用

..... 见曾谨言的书

14.5 常微扰

设量子体系受到常微扰 V 的作用³，即微扰最多只持续一段时间 T ，表示为

$$V(t) = \begin{cases} V, & 0 < t < T \\ 0, & t > T \end{cases} \quad (14.27)$$

如图 (14.1) 所示。

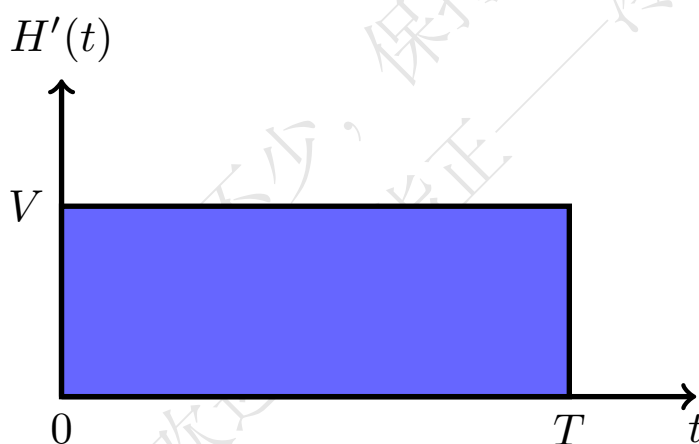


图 14.1: 常微扰 $H'(t) = V$ ($0 < t < T$)

14.5.1 含时微扰论的视角

当系统初态 $t = 0$ 时处于 $|k\rangle$ 态，演化一段时间 t ($0 < t < T$) 之后，体系处于末态 $|m\rangle$ 的概率幅，即在 t 时刻跃迁到 $|m\rangle$ 态的概率振幅为

$$\begin{aligned} a_m(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_{mk} e^{i\omega_{mk}\tau} d\tau = \frac{1}{i\hbar} V_{mk} \int_0^t e^{i\omega_{mk}\tau} d\tau = \frac{1}{i\hbar} V_{mk} \cdot \frac{1}{i\omega_{mk}} e^{i\omega_{mk}\tau} \Big|_0^t \\ &= -\frac{V_{mk}}{\hbar} \frac{e^{i\omega_{mk}t} - 1}{\omega_{mk}} \end{aligned} \quad (14.28)$$

其中

$$V_{mk} = \langle m|V|k\rangle, \quad \omega_{mk} = \frac{E_m - E_k}{\hbar} \quad (14.29)$$

³例如，恒定的电场或磁场

跃迁概率为

$$\begin{aligned}
 P_{k \rightarrow m} &= |a_m(t)|^2 = \frac{|V_{mk}|^2}{\hbar^2} \frac{(e^{i\omega_{mk}t} - 1)(e^{-i\omega_{mk}t} - 1)}{\omega_{mk}^2} = \frac{2|V_{mk}|^2}{\hbar^2} \frac{1 - \cos(\omega_{mk}t)}{\omega_{mk}^2} \\
 &= \frac{4|V_{mk}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \frac{\omega_{mk}t}{2}}{\omega_{mk}^2}
 \end{aligned} \tag{14.30}$$

这里, $\omega_{mk} > 0$ 表示从初态 $|k\rangle$ 跃迁到较高能态; $\omega_{km} < 0$ 表示从初态 $|k\rangle$ 跃迁到低能态。

14.5.2 一阶时间演化算符的视角

设 $T = t, t \rightarrow \infty$ 。无微扰时, 系统本征方程为

$$H_0|k\rangle = \epsilon_k|k\rangle \tag{14.31}$$

if at $t = 0$, the system is in state $|l\rangle$, what is the probability of finding the system at $|k\rangle$ at time t ?

$$P_k(t) = |\langle k|U(t)|l\rangle|^2 \tag{14.32}$$

即本征态 $|l\rangle$ 演化 t 时间, 演化过程由时间演化算符 $U(t)$ 描述。参考时间演化作用算符 (??) 式, 考虑到一阶, 有

$$\begin{aligned}
 U(t) &= U_0(t) \cdot U_I(t) \\
 &\approx e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t} \cdot \left[1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau V_I(\tau) \right] \\
 &= e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t} \cdot \left[1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau e^{\frac{i}{\hbar}H_0\tau} V e^{-\frac{i}{\hbar}H_0\tau} \right] \\
 &= e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t-\tau)} \cdot V \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}H_0\tau} d\tau
 \end{aligned} \tag{14.33}$$

在进一步讨论前, 先看看上式的物理意义。设系统初态为 $|l\rangle$, 经过 t 时间后, 为 $|\psi_l(t)\rangle = U(t)|l\rangle$ 。如果微扰与系统的作用是一瞬间, 即写成 $V(t) = V\delta(t')$, 则上式不需要考虑积分。则 $U_0(t')|l\rangle$ 表示系统初态 $|l\rangle$ 先自由演化到时刻 t' ; 并在此时刻受到外届微扰 V 的作用, 写为 $V \cdot [U_0(t')|l\rangle]$; 作用是一瞬间完成, 而后又开始了自由演化, 时间为 $t - t'$, 写为 $U_0(t - t') \cdot \{V \cdot [U_0(t')|l\rangle]\}$ 。由于当前是恒定的外界微扰过程, 要考虑每时每刻的作用, 所以变成了一个积分的过程。于是跃迁幅为

$$\begin{aligned}
 a_{kl} &= \langle k|U(t)|l\rangle \\
 &\approx -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle k|e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t-\tau)} \cdot V \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}H_0\tau}|l\rangle d\tau \\
 &= -\frac{i}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_k t} \cdot \int_0^t e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon_l - \epsilon_k)\tau} V_{kl} d\tau
 \end{aligned} \tag{14.34}$$

或参考 (3.305) 式, 有

$$\begin{aligned}
 a_{kl} &= \langle k|U(t)|l\rangle \\
 &= \langle k| \left[U_0(t) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau U_0(t - \tau) V(\tau) U_0(\tau) \right] |l\rangle \\
 &= \langle k|e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}|l\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \langle k|e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t-\tau)} V(\tau) e^{-\frac{i}{\hbar}H_0\tau}|l\rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_l t} \langle k|l \rangle - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_k(t-\tau)} \langle k|V(\tau)|l \rangle e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_l \tau} \\
&= -\frac{i}{\hbar} V_{kl} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_k t} \int_0^t d\tau e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon_l - \epsilon_k)\tau} \\
&= -\frac{V_{kl} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_k t}}{\epsilon_k - \epsilon_l} \left[e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_k - \epsilon_l)t} - 1 \right] \\
&= \frac{-2iV_{kl} e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_k t} e^{\frac{i\omega_{kl}t}{2}}}{\epsilon_k - \epsilon_l} \sin\left(\frac{\omega_{kl}t}{2}\right)
\end{aligned} \tag{14.35}$$

所以

$$\begin{aligned}
P_k(t) &= |a_{kl}|^2 = \frac{4|V_{kl}|^2}{|\epsilon_k - \epsilon_l|^2} \sin^2\left(\frac{\omega_{kl}t}{2}\right) = \frac{4|V_{kl}|^2}{\hbar^2|\omega_{kl}|^2} \sin^2\left(\frac{\omega_{kl}t}{2}\right) \\
&= \frac{|V_{kl}|^2 t^2}{\hbar^2} \text{sinc}^2\left(\frac{\omega_{kl}t}{2}\right)
\end{aligned} \tag{14.36}$$

其中

$$e^{i\theta} - 1 = 2ie^{i\theta/2} \sin \frac{\theta}{2} \quad \omega_{kl} = \frac{\epsilon_k - \epsilon_l}{\hbar} \quad \text{sinc} = \frac{\sin x}{x} \tag{14.37}$$

14.5.3 讨论与分析

(1) 跃迁概率随微扰时间的变化

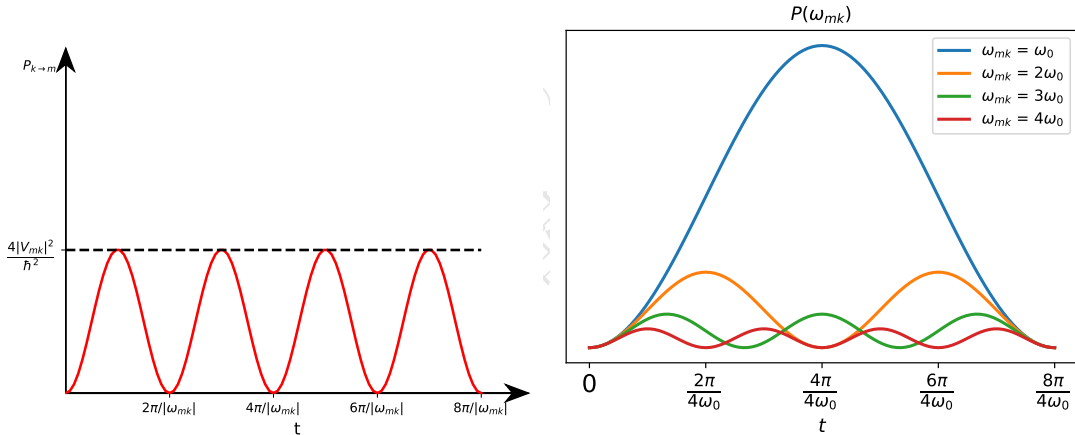


图 14.2: 在常微扰作用下, 跃迁概率呈周期性变化

(a) 由式 (14.30) 可知, 在常微扰作用下, 跃迁到态 $|m\rangle$ 概率随时间变化居然是周期性的, 振荡频率是原子跃迁频率 $|\omega_{mk}|/(2\pi)$, 体系在时刻 $T_n = 2n\pi/|\omega_{mk}|$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) 回到初态 $|k\rangle$, 如图 (14.2) 所示。需要注意的是, 跃迁概率的最大值 $4|V_{mk}|^2/(\hbar^2\omega^2)$ 必须小于 1。但是这个情况不是自动保证的, 因为我们计算跃迁概率是基于一级近似表达式。换句话说, 只有在微扰 $H'(t)$ 很小, 一级近似的精确度很高的情况下, 才能确保 $4|V_{mk}|^2/(\hbar^2\omega^2) < 1$, 否则所得结果是不可靠的。

(b) 当微扰持续时间比较长 ($T \rightarrow \infty \Rightarrow t \rightarrow \infty$) 时, 利用 δ 函数公式

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 xt}{\pi t x^2} = \delta(x) \tag{14.38}$$

有

$$P_{k \rightarrow m} = \lim_{t \rightarrow \infty} |a_m(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |H'_{mk}|^2 \pi t \delta\left(\frac{\omega_{mk}}{2}\right) = 2\pi t \delta(\omega_{mk}) \frac{|V_{mk}|^2}{\hbar^2} \tag{14.39}$$

其中利用 $\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$ ，直接用这个公式会产生很大问题的。可见， $t \rightarrow 0$ 时， $P_{kl}(t) \propto t$ ；而 $t \rightarrow t\infty$ 时， $P_{kl}(t) \propto t^2$ 。

跃迁速率 (transition rate) 为

$$\begin{aligned} R_{k \rightarrow m} &= \frac{dP_{k \rightarrow m}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |V_{mk}|^2 \delta(E_m - E_k) \end{aligned} \quad (14.40)$$

以上两式表明，对于常微扰，1) 跃迁过程中满足能量守恒（这里的能量是总能量），只在初态能量与末态能量相等时，跃迁概率才不为零；2) 经过足够长时间后，它的跃迁速率与时间无关。

(2) 跃迁概率随跃迁频率的变化

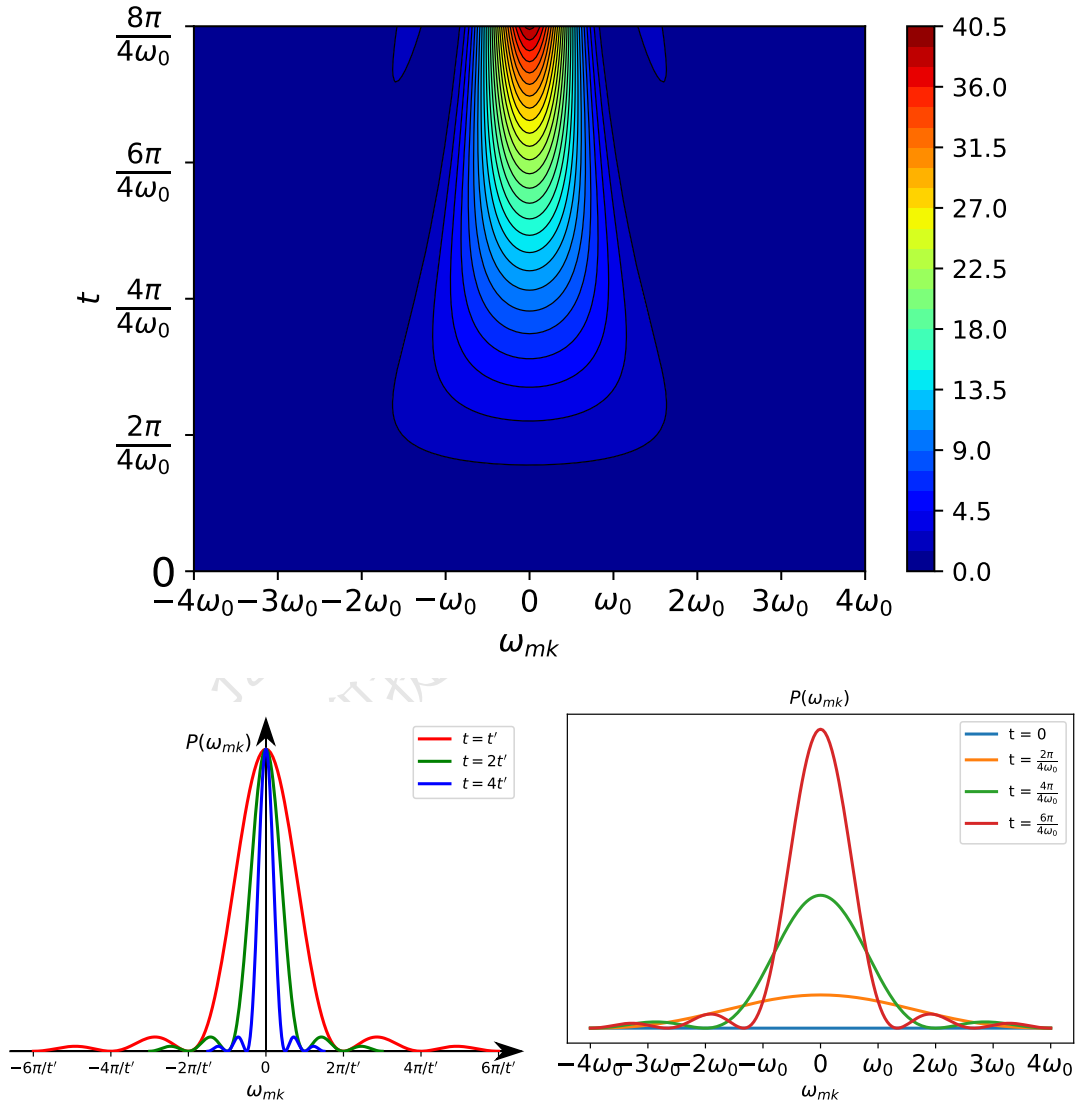


图 14.3: 量子跃迁概率 $P(\omega)$ 随跃迁频率 ω 的变化

(a) 体系虽然在微扰作用下会发生跃迁，但仍以最大概率处于初态 $|k\rangle$ ($\omega_{mk} = 0$)。能量离初态越近的量子态 ($|\omega_{mk}| \rightarrow 0$)，跃迁概率越大，如图 (14.3) 所示。

(b) 由图 (14.3) 也可以看出，在时刻 $t_n = 2n\pi/|\omega|$ ，体系处于初态 $|k\rangle$ 。

(c) 跃迁主要发生在主峰范围内 ($-\frac{2\pi}{t} < \omega_{mk} < \frac{2\pi}{t}$)，即 $t < \frac{2\pi}{\omega_{mk}}$ 时间段。当 t 较小时，主峰宽度 $\Delta\omega_{mk} = 4\pi/t$ 较大，发生跃迁的 ω_{mk} 范围较大，则跃迁 $|k\rangle \rightarrow |m\rangle$ 波及的末态 $|m\rangle$ 较

多。随着 t 的增大，主峰变窄，跃迁波及的末态减少，如图 (14.4) 所示。在主峰两侧的区域 ($|\omega_{mk}| > \frac{2\pi}{t}$)，即在时间 $t > 2\pi/|\omega_{mk}|$ 之后，跃迁概率很小。

(d) 主峰的宽度取决于跃迁频率 ω_{mk} 的不确定范围 $\Delta\omega \sim 1/t$ 。其中， t 是微扰作用的时间，即体系状态变化的特征时间 Δt 。因此跃迁过程中存在能量与时间的测不准关系 $\Delta\omega\Delta t \sim 1$ ($\Delta E\Delta t \sim \hbar$)。

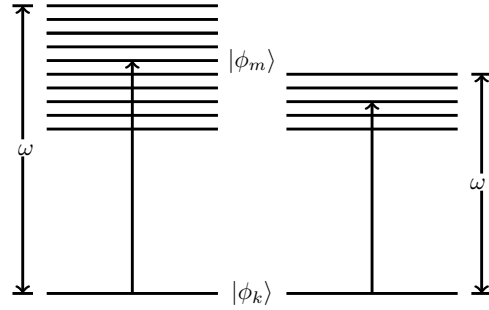


图 14.4: 系统从初态 $|\Phi_k\rangle$ 跃迁到末态 $|\Phi_m\rangle$

14.6 费米黄金定则

由图 (14.4) 可以看出，跃迁 $|k\rangle \rightarrow |m\rangle$ 波及多个末态 $|m\rangle$ (具有不同的能级 E_m)，各个跃迁有不同的概率 $|a_m(t)|^2$ ，那么从初态跃迁到这些末态的总概率为

$$P = \sum_m |a_m(t)|^2 \quad (14.41)$$

如果这些末态构成一种连续谱，则上式改写为

$$P = \int_{-\infty}^{\infty} |a_m(t)|^2 \rho(m) dE_m \quad (14.42)$$

其中 $\rho(m)$ 为末态的态密度。将 $P_{k \rightarrow m}$ 式 (14.30) 代入上式，并考虑到 $dE_m = \hbar d\omega_{mk}$ ，得

$$P = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} |V_{mk}|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_{mk}t\right)}{\left(\frac{1}{2}\omega_{mk}\right)^2} \rho(m) d\omega_{mk} \quad (14.43)$$

这就是末态为连续谱情况下的跃迁概率。现在考虑长时间后的情况，即 t 很大 (但仍然满足 $t < T$) 情形。利用 δ 函数极限表示，上式可改写为

$$P = \frac{\pi t}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} |V_{mk}|^2 \delta\left(\frac{1}{2}\omega_{mk}\right) \rho(m) d\omega_{mk} \quad (14.44)$$

假定 $|V_{mk}|$ 随跃迁频率 ω_{mk} 的变化以及 $\rho(m)$ 随能级 E_m 的变化都是平坦的，因此可以移出积分号，有

$$P = \frac{2\pi t}{\hbar} |V_{mk}|^2 \rho(m) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = \frac{2\pi t}{\hbar} |V_{mk}|^2 \rho(m) \quad (14.45)$$

可见跃迁概率与时间 t 成正比，累积的时间越长，跃迁概率越大，这是容易理解的。当末态变化是连续的时，单个末态情况下的“奇异”振动线性消失了，跃迁概率变得很简单。单位时间的跃迁概率，即跃迁速率为

$$R = \frac{dP}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{mk}|^2 \rho(m) \quad (14.46)$$

这是一个常数。这就是费米黄金定则。

14.7 周期性微扰

外界微扰随时间作周期性变化是一种更切合实际的情况，物质在激光场作用下就是这种情况，由此得出的结果可直接应用于讨论光的吸收和发射。设微扰为

$$H'(t) = \hat{A} \cos \omega t = \frac{\hat{A}}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) = \hat{F}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (14.47)$$

其中 $\hat{F} = \frac{\hat{A}}{2}$ 是与时间 t 无关的算符， ω 是周期性微扰的角频率。

若系统初态 $t' = 0$ 时处于 $|k\rangle$ 态，则在 $t' = t$ 时跃迁到 $|m\rangle$ 态的概率振幅是

$$\begin{aligned} a_m(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mk} e^{i\omega_{mk}t'} dt' = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle m | \hat{F} (e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}) | k \rangle e^{i\omega_{mk}t'} dt' \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle m | \hat{F} | k \rangle \int_0^t [e^{i(\omega_{mk}+\omega)t'} + e^{i(\omega_{mk}-\omega)t'}] dt' \\ &= -\frac{F_{mk}}{\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t} - 1}{\omega_{mk} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega} \right] \end{aligned} \quad (14.48)$$

其中

$$F_{mk} = \langle m | \hat{F} | k \rangle \quad \omega_{mk} = (E_m - E_k)/\hbar \quad (14.49)$$

由

$$\begin{aligned} e^{i(\omega_{mk}+\omega)t} - 1 &= e^{i(\omega_{mk}+\omega)\frac{t}{2}} e^{i(\omega_{mk}+\omega)\frac{t}{2}} - e^{i(\omega_{mk}+\omega)\frac{t}{2}} e^{-i(\omega_{mk}+\omega)\frac{t}{2}} \\ &= e^{i(\omega_{mk}+\omega)\frac{t}{2}} [e^{i(\omega_{mk}+\omega)\frac{t}{2}} - e^{-i(\omega_{mk}+\omega)\frac{t}{2}}] \\ &= 2ie^{i(\omega_{mk}+\omega)\frac{t}{2}} \sin \left[\frac{\omega_{mk} + \omega}{2} t \right] \end{aligned} \quad (14.50)$$

同理，可得

$$e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} - 1 = 2ie^{i(\omega_{mk}-\omega)\frac{t}{2}} \sin \left[(\omega_{mk} - \omega) \frac{t}{2} \right] \quad (14.51)$$

于是，跃迁概率为

$$P_{k \rightarrow m} = \frac{|F_{mk}|^2}{\hbar^2} |B_+ + B_-|^2 \quad (14.52)$$

其中

$$B_+ = \frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t} - 1}{\omega_{mk} + \omega} = 2ie^{i(\omega_{mk}+\omega)t/2} \frac{\sin [(\omega_{mk} + \omega)t/2]}{(\omega_{mk} + \omega)/2} \quad (14.53)$$

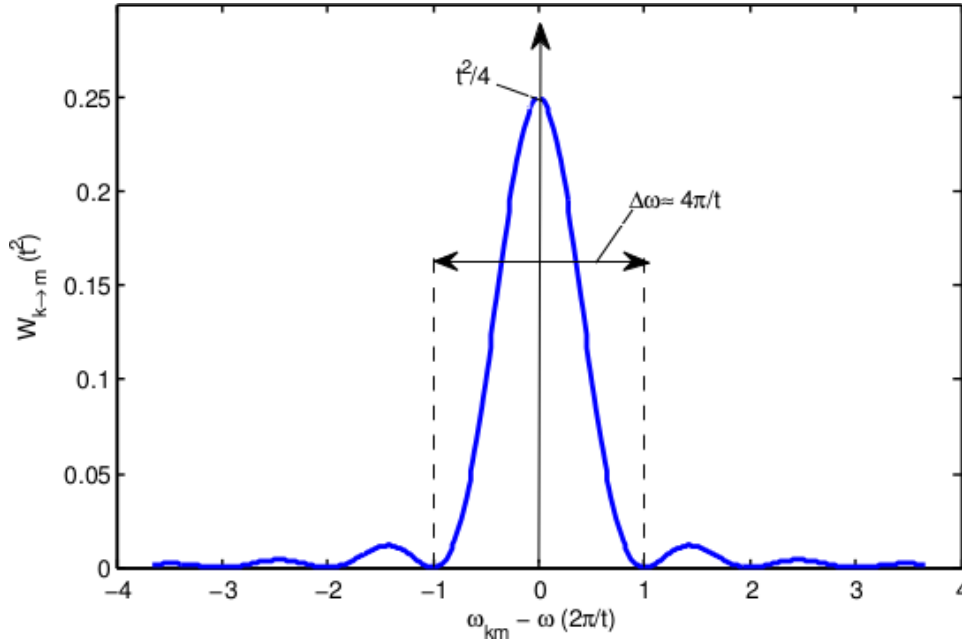
$$B_- = \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega} = 2ie^{i(\omega_{mk}-\omega)t/2} \frac{\sin [(\omega_{mk} - \omega)t/2]}{(\omega_{mk} - \omega)/2} \quad (14.54)$$

讨论与分析：

(1) 当系统能级 $E_m > E_k$ ，微扰频率 $\omega \approx (E_m - E_k)/\hbar = \omega_{mk}$ ($|\omega - \omega_{mk}| \ll |\omega_{mk}|$) 时，对于 B_+ 项，因为 $e^{ix} = \cos x + i \sin x$ 和 $\sin x$ 都不会大于 1，分母又很大，可以略去，起主要作用的是 B_- 。此时由低能态跃迁到高能态，跃迁概率为

$$P_{k \rightarrow m} = \frac{4|F_{mk}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{mk} - \omega)t \right]}{(\omega_{mk} - \omega)^2} \quad (14.55)$$

令 $4|F_{mk}|^2/\hbar^2 = 1$ ， $P_{k \rightarrow m}$ 函数分布如图 (14.5) 所示。

图 14.5: 量子跃迁概率 $P(\omega)$ 随跃迁频率 ω 的变化

反之，当系统能级 $E_m < E_k$ ，微扰频率 $\omega \approx (E_m - E_k)/\hbar = -\omega_{mk}$ ($|\omega + \omega_{mk}| \ll |\omega_{mk}|$) 时，起主要作用的是 B_+ ，可以略去 B_- 。此时由高能态跃迁到低能态，跃迁概率为

$$P_{k \rightarrow m} = \frac{4|F_{mk}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{mk} + \omega)t \right]}{(\omega_{mk} + \omega)^2} \quad (14.56)$$

合并表示为

$$P_{k \rightarrow m} = \frac{4|F_{mk}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{mk} \pm \omega)t \right]}{(\omega_{mk} \pm \omega)^2} = \frac{2|F_{mk}|^2}{\hbar^2} \frac{1 - \cos[(\omega_{mk} \pm \omega)t]}{(\omega_{mk} \pm \omega)^2} \quad (14.57)$$

上述两种情况跃迁概率相等，这个结论可以用来讨论光的吸收与受激发射。上式表明，周期性微扰情况下的跃迁概率与常微扰有相同的函数形式，唯一的区别是 $\omega_{mk} - \omega$ 代替了 ω_{mk} 。这意味着，周期性微扰体系的跃迁概率是相对于微扰频率 ω 而言的：

- 跃迁概率的振荡频率为 $|\omega_{mk} - \omega|/(2\pi)$ ；
- 跃迁概率最大值 $|F_{mk}|^2/[\hbar^2(\omega_{mk} - \omega)^2]$ 必须小于 1；
- 在时刻 $t_n = 2n\pi/|\omega_{mk} - \omega|$ ，体系回到初态 $|k\rangle$ ；
- 对于给定的初态 $|k\rangle$ ，体系以最大的概率出现在跃迁频率 ω_{mk} 等于驱动频率 ω 的状态，这是一种“共振跃迁” ($\omega_{mk} = \omega$)。

(2) 随着微扰作用时间 t 增加，归一化跃迁概率函数 $P_{k \rightarrow m}$ 函数分布如图 (14.6) 所示哦。

特别的，当 $t \rightarrow \infty$ 时，

$$\begin{aligned} W_{k \rightarrow m} &= \frac{|F_{mk}|^2}{\hbar^2} \pi t \delta \left(\frac{\omega_{mk} \pm \omega}{2} \right) \\ &= \frac{2\pi t}{\hbar^2} |F_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk} \pm \omega) \\ &= \frac{2\pi t}{\hbar^2} |F_{mk}|^2 \delta(E_m - E_k \pm \hbar\omega) \end{aligned} \quad (14.58)$$

跃迁速率为

$$R_{k \rightarrow m} = \frac{dW_{k \rightarrow m}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{mk}|^2 \delta(E_m - E_k \pm \hbar\omega) \quad (14.59)$$

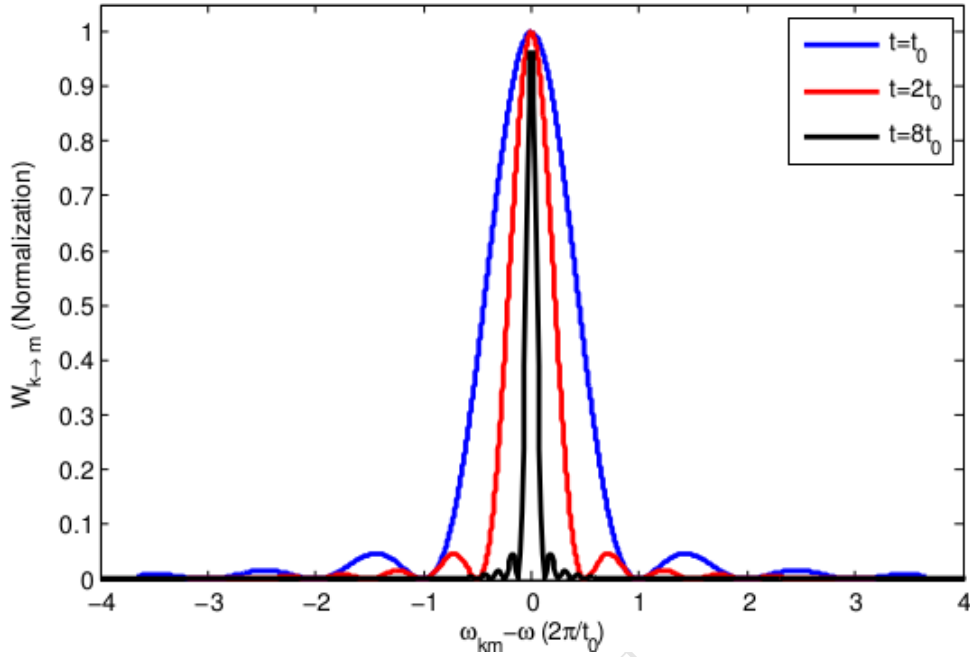


图 14.6: 不同微扰时间下的跃迁概率

可见随着微扰作用时间变长,能引起跃迁的频率越是接近 ω_{mk} 。当微扰作用的时间足够长后,跃迁速率则与时间无关。跃迁过程满足能量守恒定律,当且仅当周期性微扰的频率 ω 满足 $E_m - E_k = \pm \hbar\omega$ 时,才发生跃迁。此时可能吸收一份 $\hbar\omega$ 能量由低能态跃迁到高能态,也可能放出一份 $\hbar\omega$ 能量,从高能态跃迁到低能态。

(3) 当周期性微扰的频率 $\omega \rightarrow 0$ 时,式 (14.59) 过渡到式 (14.40),这个结果是非常自然的。因为 $\omega \rightarrow 0$ 时,周期性微扰过渡到常微扰。

(4) 共振宽度和时间能量测不准关系

共振宽度可以近似认为是 $\omega = \omega_{mk}$ 两边 $W_{k \rightarrow m}$ 的两个第一零值间的频差,如图 (14.5) 所示,即

$$\Delta\omega \approx \frac{4\pi}{t} \quad (14.60)$$

第二个极大值出现在 $\omega_{mk} - \omega = \frac{3\pi}{t}$ 的位置,其高度仅为共振时高度的 $\frac{4}{81}$ 。上式反应了时间能量测不准关系。

(5) 微扰处理跃迁问题的条件

微扰处理适用于弱光场与物质相互作用的情形。我们取一级近似,意味着要求

$$W_{k \rightarrow m} \ll 1 \quad (14.61)$$

由于 $W_{k \rightarrow m}$ 的最大值为 $t^2/4$, 则

$$\frac{H'_{mk}}{\hbar} \ll \frac{1}{t} \quad (14.62)$$

另外,为了满足共振要求,共振宽度应满足

$$\Delta\omega \ll 2|\omega_{mk}| \quad (14.63)$$

于是,有

$$t \gg \frac{2\pi}{\omega_{mk}} = \frac{1}{\nu_{mk}} = T_{mk} \quad (14.64)$$

这意味着微扰作用时间 t 内，电磁波要完成许多次振荡。如果不满足，则不能用简谐微扰的处理方法。当一级近似不满足时，我们应考虑高级近似或着严格求解。二能级系统的拉比解就属于严格求解。

挖坑不少，保持警惕
欢迎提醒指正——冷轩

第十五章 散射理论

¹在量子力学中，散射现在也称为碰撞现象。1) 弹性碰撞（弹性散射）：一粒子与另一粒子碰撞的过程中，只有动能的交换，粒子内部状态并无改变。2) 非弹性碰撞（非弹性散射）：碰撞中粒子内部状态有所改变。

15.1 束缚态理论与散射理论的比较

束缚态理论兴趣在于如何求出体系的离散的能量本征值和本征态，以及在外界作用下它们之间的量子跃迁概率。在实验上是主要通过光谱线的波长（频率）及谱线强度的观测，选择定则的分析等来获取有关的信息。

散射理论散射态是一种非束缚态，涉及体系能谱的连续区部分，人们可以自由地控制入射粒子的能量，这与处理束缚态的着眼点有所不同。在散射问题中，人们感兴趣的是散射粒子的角分布以及散射过程中粒子各种性质（例如，极化，角关联等）的变化。由于角分布等的实验观测都是在离开靶子“很远”的地方（相对而言， $r \gg \lambda$ ， λ 是入射粒子的德布罗意波长）进行，因此角分布依赖于波函数在 $r \rightarrow \infty$ 的渐近行为。所以散射理论的兴趣不在于求能量本征值，而在于研究波函数在 $r \rightarrow \infty$ 处的渐近行为，它与入射粒子能量，入射粒子与靶粒子的相互作用等有关。

15.2 粒子被另一粒子或力场散射的描述

考虑一束粒子流（例如电子流）沿着 Z 轴向粒子 A （例如原子）射来， A 称为散射中心。设 A 的质量比入射粒子的质量大得多，由碰撞而引起的 A 的运动可以略去。

散射角 θ ：粒子被散射后的运动方向与入射方向之间的夹角。

入射粒子流强度 N ：垂直于入射粒子流前进的方向取一单位面积 s_0 ，单位时间内穿过 s_0 的粒子数。

1、单位时间内散射到面积元 ds 上的粒子数 dn

(1) 与 ds 成正比，与 ds 到 A 点距离平方成反比，即与 ds 对 A 所张得立体角 $d\Omega$ 成正比

$$dn \sim d\Omega = \frac{ds}{r^2} \quad (15.1)$$

(2) 还与入射粒子流强度 N 成正比

$$dn \sim Nd\Omega \quad (15.2)$$

2、以 q 表示比例关系中的比例系数，在一般情况下，它与观察的方向 (θ, φ) （将粒子流沿 z 轴入射，能体会 θ, φ 吧，想球坐标）有关，即 $q(\theta, \varphi)$ ，有

$$dn = q(\theta, \varphi)Nd\Omega \quad (15.3)$$

3、当强度 N 固定时，单位时间内散射到 θ, φ 方向的粒子数 dn 由 $q(\theta, \varphi)$ 决定。 $q(\theta, \varphi)$ 与入射粒子、散射中心的性质以及它们之间的相互作用和相对动能有关。对 $q(\theta, \varphi)$ 进行量纲分析，

¹参考：周世勋《量子力学教程》

$q(\theta, \varphi)$ 具有面积的量纲, 称 $q(\theta, \varphi)$ 为微分散射截面。其物理意义为: 一个入射粒子经散射后, 散射到 θ, φ 方向单位立体角的概率。

4、将 $q(\theta, \varphi)d\Omega$ 对立体角, 即所有可能方向积分, 得

$$Q = \int q(\theta, \varphi)d\Omega = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} q(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi \quad (15.4)$$

(这个积分, 注意看看球坐标下体积元: $dv = r^2 \sin\theta dr d\varphi d\theta$) Q 称为总散射截面, 表示一个入射粒子被散射后, 散射到任何方向的概率。

15.3 由解薛定谔方程来定散射截面

取散射中心为坐标原点。用 $U(\vec{r})$ 表示入射粒子与散射中心之间的相互作用势能, 则体系的薛定谔方程写为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U(\vec{r})\psi = E\psi \quad (15.5)$$

令

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{p^2}{\hbar^2} \quad (15.6)$$

$$V(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2}U(\vec{r}) \quad (15.7)$$

则

$$\nabla^2\psi + [k^2 - V(\vec{r})]\psi = 0 \quad (15.8)$$

我们观察被散射粒子都是在离开散射中心很远的地方, 所以只需讨论 $r \rightarrow \infty$ 时 ψ 的行为就够了。

假设 $r \rightarrow \infty$ 时, $U(\vec{r}) \rightarrow 0$, 即在粒子远离散射中心时, 两者之间的相互作用趋于零。这样, 在 $\rightarrow \infty$ 的地方, 波函数应由两部分组成

(1) 描写入射粒子的平面波: $\psi_1 = Ae^{ikz}$;

(2) 描写散射粒子的球面散射波: $\psi_2 = f(\theta, \varphi)\frac{e^{ikr}}{r}$ 。

这个波是由散射中心向外传播的, 有

$$\psi_{r \rightarrow \infty} \rightarrow \psi_1 + \psi_2 = Ae^{ikz} + f(\theta, \varphi)\frac{e^{ikr}}{r} \quad (15.9)$$

这里考虑的是弹性散射, 所以散射波的能量没有改变, 即波矢 k 的数值不变。上式中 $f(\theta, \varphi)$ 仅是 θ 和 φ 的函数, 而与 r 无关。取 $A = 1$, 则 $|\psi_1|^2 = 1$, 这表明每个单位体积只有一个入射粒子。

(1) 入射波的几率流密度是

$$\begin{aligned} J_z &= \frac{i\hbar}{2m} \left[\psi_1 \frac{\partial \psi_1^*}{\partial z} - \psi_1^* \frac{\partial \psi_1}{\partial z} \right] \\ &= \frac{i\hbar}{2m} [-ik\psi_1\psi_1^* - ik\psi_1^*\psi_1] \\ &= \frac{\hbar k}{m} = v \end{aligned} \quad (15.10)$$

v 是粒子的速率。它在数值上等于单位时间内穿过垂直粒子前进方向即 z 轴上单位面积的粒子数, 即入射粒子流的强度 N 。

(2) 散射波的概率流密度是

$$\begin{aligned}
 J_r &= \frac{i\hbar}{2m} \left[\psi_2^* \frac{\partial \psi_2}{\partial r} - \psi_2 \frac{\partial \psi_2^*}{\partial r} \right] \\
 &= \frac{i\hbar}{2m} |f(\theta, \varphi)|^2 \left[\frac{e^{ikr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{e^{-ikr}}{r} - \frac{e^{-ikr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{e^{ikr}}{r} \right] \\
 &= \frac{i\hbar}{2m} |f(\theta, \varphi)|^2 \left(-\frac{2ik}{r^2} \right) \\
 &= \frac{\hbar k}{mr^2} |f(\theta, \varphi)|^2 \\
 &= \frac{v}{r^2} |f(\theta, \varphi)|^2
 \end{aligned} \tag{15.11}$$

J_r 表示单位时间内穿过球面上单位面积的粒子数。

单位时间穿过面积 ds 的粒子数是

$$dn = J_r ds = \frac{v}{r^2} |f(\theta, \varphi)|^2 ds = v |f(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \tag{15.12}$$

由 $dn = q(\theta, \varphi) N d\Omega$ 、 $v = N$ ，有

$$q(\theta, \varphi) = |f(\theta, \varphi)|^2 \tag{15.13}$$

$f(\theta, \varphi)$ 称为散射振幅。 $f(\theta, \varphi)$ 的具体形式通过求薛定谔方程的解并要求在 $r \rightarrow \infty$ 时解具有 (2) 的形式得出。

15.4 散射截面

dn ：单位时间内散射到面积 ds 上的粒子数。

N ：入射粒子流强度，垂直于入射粒子流前进的方向取一单位面积 s_0 ，单位时间内穿过 s_0 的粒子数。

$$dn \sim N \frac{ds}{r^2} \quad d\Omega = \frac{ds}{r^2}$$

$$dn = q(\theta, \varphi) N d\Omega$$

$q(\theta, \varphi)$ 为微分散射截面，与 θ, φ 有关。

总散射截面

$$Q = \int q(\theta, \varphi) d\Omega = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} q(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \tag{15.14}$$

15.5 中心力场中的弹性散射

15.5.1 分波法（低能）

微分散射截面

$$q(\theta, \varphi) = |f(\theta, \varphi)|^2 = \left| \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) e^{i\delta_l} \sin \delta_l \right|^2 \tag{15.15}$$

总散射截面

$$Q = \sum_{l=0}^{\infty} Q_l \tag{15.16}$$

$$Q_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l \quad (\text{第 } l \text{ 分波的散射截面}) \quad (15.17)$$

对于 s 分波

$$\frac{d^2 U_0}{dr^2} + [k^2 - V(r)] U_0 = 0 \quad (15.18)$$

其中 U_0 不用管它，一个形式； $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ 、 $V(r) = \frac{2m}{\hbar^2} U(\vec{r})$ 这几个注意下。

$$f(\theta) = \frac{1}{k} e^{i\delta_0} \sin \delta_0$$

$$Q_0 = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0$$

15.5.2 Born 近似法（高能）

粒子质量为 m ，势场是 $V(\vec{r})$ ，入射粒子波数 $\vec{k}_i$ ，散射粒子波数 $\vec{k}_f$ 。对于弹性散射，散射前后波数大小不变

$$k_i = k_f = k \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (15.19)$$

散射粒子与入射粒子波数矢量差

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{q} \quad q = q(\theta) = 2k \sin \frac{\theta}{2} \quad (15.20)$$

$q(\theta)$ 画个图就知道。于是，散射振幅为

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} V(\vec{r}) d\tau \quad (15.21)$$

微分散射截面

$$\sigma(\theta, \varphi) = |f(\theta, \varphi)|^2 \quad (15.22)$$

对于中心势 $V(r)$ ，散射振幅与 φ 无关，有

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2 q} \int_0^\infty V(r) r \sin qr dr \quad (15.23)$$

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 \quad q = 2k \sin \frac{\theta}{2} \quad (15.24)$$

对于玻恩近似用到的一些积分

$$u_0 e^{-ar} \Rightarrow \int_0^\infty r e^{-ar} \sin kr dr = \frac{2ak}{(a^2 + k^2)^2} \quad (15.25)$$

$$u_0 e^{-a^2 r^2} \Rightarrow \int_0^\infty e^{-a^2 r^2} \cos kr dr = \frac{\sqrt{\pi} e^{-\frac{k^2}{4a^2}}}{2a} \quad (15.26)$$

$$u_0 \frac{e^{-ar}}{r} \Rightarrow \int_0^\infty e^{-ar} \sin kr dr = \frac{k^2}{a^2 + k^2} \quad (15.27)$$

$$u_0 \frac{1}{r^2} \Rightarrow \int_0^\infty \frac{\sin kr}{r} dr = \frac{\pi}{2} \quad (15.28)$$

$$(15.29)$$

15.5.3 Born 近似法计算各种散射的微分截面

$$(1) \quad V(r) = \begin{cases} -V_0, & r < a \\ 0, & r > a \end{cases}$$

解:

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2 q} \int_0^a (-V_0) r \sin qr dr = \frac{2mV_0}{\hbar^2 q} \int_0^a r \sin qr dr \quad (15.30)$$

$$\begin{aligned} \int r \sin qr dr &= -\frac{1}{q} \int r d \cos qr = -\frac{1}{q} (r \cos qr - \int \cos qr dr) \\ &= -\frac{1}{q} (r \cos qr - \frac{1}{q} \sin qr) = \frac{1}{q^2} \sin qr - \frac{r}{q} \cos qr \end{aligned} \quad (15.31)$$

于是

$$\int_0^a r \sin qr dr = \frac{1}{q^2} \sin qa - \frac{a}{q} \cos qa \quad (15.32)$$

$$\sigma(\theta) = \left[\frac{2mV_0}{\hbar^2 q^3} (\sin qa - qa \cos qa) \right]^2 = \frac{4m^2 V_0^2}{\hbar^4 q^6} (\sin qa - qa \cos qa)^2 \quad (15.33)$$

$$(2) \quad V(r) = V_0 e^{-\alpha r^2} \quad (\alpha > 0)$$

解:

$$f(\theta) = -\frac{2mV_0}{\hbar^2 q} \int_0^\infty e^{-\alpha r^2} r \sin qr dr \quad (15.34)$$

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-\alpha r^2} r \sin qr dr &= \int_0^\infty \frac{1}{(-\alpha 2r)} r \sin qr d e^{-\alpha r^2} = -\frac{1}{2\alpha} \int_0^\infty \sin qr d e^{-\alpha r^2} \\ &= -\frac{1}{2\alpha} (\sin qr e^{-\alpha r^2} \Big|_0^\infty - \int_0^\infty e^{-\alpha r^2} d \sin qr) \\ &= \frac{q}{2\alpha} \int_0^\infty e^{-\alpha r^2} \cos qr dr, \quad (\sin qr e^{-\alpha r^2} \Big|_0^\infty = 0) \\ &= \frac{q}{4\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha r^2} \cos qr dr, \quad (e^{-\alpha r^2} \cos qr) \text{ 为偶函数} \\ &= \frac{q}{4\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} e^{-\alpha r^2} (e^{iqr} + e^{-iqr}) dr \\ &= \frac{q}{8\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} (e^{-\alpha r^2 + iqr} + e^{-\alpha r^2 - iqr}) dr \\ &= \frac{q}{8\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} (e^{-\frac{q^2}{4\alpha}} + e^{-\frac{q^2}{4\alpha}}), \quad \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2 + \beta x} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}} \right) \\ &= \frac{q}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{-\frac{q^2}{4\alpha}} \end{aligned} \quad (15.35)$$

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 = \frac{4m^2 V_0^2}{\hbar^4 q^2} \cdot \frac{q^2}{16\alpha^2} \frac{\pi}{\alpha} e^{-\frac{q^2}{2\alpha}} = \frac{\pi m^2 V_0^2}{4\alpha^3 \hbar^4} e^{-\frac{q^2}{2\alpha}} \quad (15.36)$$

$$(3) \quad V(r) = \chi \frac{e^{-\alpha r}}{r} \quad (\alpha > 0)$$

解:

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2 q} \int_0^\infty V(r) r \sin qr dr \quad q = 2k \sin \frac{\theta}{2} \quad (15.37)$$

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty \chi \frac{e^{-\alpha r}}{r} r \sin qr dr = -\frac{2m\chi}{\hbar^2 q} \int_0^\infty e^{-\alpha r} \sin qr dr \quad (15.38)$$

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty e^{-\alpha r} \sin qr dr = -\frac{1}{\alpha} \int_0^\infty \sin qrd e^{-\alpha r} \\ &= -\frac{1}{\alpha} (\sin qre^{-\alpha r} \Big|_0^\infty - q \int_0^\infty e^{-\alpha r} \cos qr dr) = -\frac{q}{\alpha^2} \int_0^\infty \cos qrd e^{-\alpha r} \\ &= -\frac{q}{\alpha^2} (\cos qre^{-\alpha r} \Big|_0^\infty + q \int_0^\infty e^{-\alpha r} \sin qr dr) = -\frac{q}{\alpha^2} (-1 + qI) \end{aligned} \quad (15.39)$$

即

$$I = \int_0^\infty e^{-\alpha r} \sin qr dr = \frac{q}{\alpha^2 + q^2} \quad (15.40)$$

$$f(\theta) = -\frac{2m\chi}{\hbar^2 q} \frac{q}{\alpha^2 + q^2} \quad (15.41)$$

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 = \frac{4m^2 \chi^2}{\hbar^4} \frac{1}{(\alpha^2 + q^2)^2} \quad (15.42)$$

(4) 点电荷的 Coulomb 势是一个长程势 (力程为 ∞)。严格说来, 点电荷的 Coulomb 散射不能用 Born 近似来处理。但我们不妨把点电荷的 Coulomb 势

$$V(r) = \frac{b}{r} \quad (15.43)$$

看成 Yukawa 势

$$V(r) = \frac{be^{-\alpha r}}{r} \quad (15.44)$$

的长程极限。

解: 这个问题在曾谨言《量子力学》卷 I 第四版中 13.2.3 节有讲。这可以直接利用上题结果。

$$\begin{aligned} f(\theta) &= -\frac{2m}{\hbar^2 q} \int_0^\infty V(r) r \sin qr dr = -\frac{2mb}{\hbar^2 q} \int_0^\infty e^{-\alpha r} \sin qr dr \\ &= -\frac{2mb}{\hbar^2 q} \frac{q}{\alpha^2 + q^2} \end{aligned} \quad (15.45)$$

取极限 $\alpha \rightarrow 0$, 有

$$f(\theta) = -\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{2mb}{\hbar^2 q} \frac{q}{\alpha^2 + q^2} = -\frac{2mb}{\hbar^2 w^2} = -\frac{mb}{2\hbar^2 k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}} \quad (15.46)$$

$$(5) \quad V(r) = V_0 e^{-\alpha r} \quad (\alpha > 0)$$

解:

$$\begin{aligned}
f(\theta) &= -\frac{2m}{\hbar^2 q} \int_0^\infty V(r) r \sin qr dr \quad q = 2k \sin \frac{\theta}{2} \\
&= -\frac{2mV_0}{\hbar^2 q} \int_0^\infty e^{-\alpha r} r \sin qr dr \\
&= -\frac{4mV_0\alpha}{\hbar^2(\alpha^2 + q^2)^2}
\end{aligned} \tag{15.47}$$

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 = \frac{16m^2V_0^2}{\hbar^4} \frac{\alpha^2}{(\alpha^2 + q^2)^4} \tag{15.48}$$

$$(6) \quad V(r) = \frac{\alpha}{r^2}$$

解:

$$\begin{aligned}
f(\theta) &= -\frac{2m}{\hbar^2 q} \int_0^\infty V(r) r \sin qr dr \quad (q = 2k \sin \frac{\theta}{2}) \\
&= -\frac{2m\alpha}{\hbar^2 q} \int_0^\infty \frac{\sin qr}{r} dr \\
&= -\frac{\pi\alpha}{\hbar^2 q}
\end{aligned} \tag{15.49}$$

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 = \frac{\pi^2 m^2 \alpha^2}{\hbar^4 q^2} \tag{15.50}$$

$$(7) \quad V(r) = b\delta(r-a)$$

解:

$$\begin{aligned}
f(\theta) &= -\frac{2m}{\hbar^2 q} \int_0^\infty V(r) r \sin qr dr \quad (q = 2k \sin \frac{\theta}{2}) \\
&= -\frac{2m}{\hbar^2 q} \int_0^\infty b \sin qr \delta(r-a) dr \\
&= -\frac{2mb}{\hbar^2 q} a \sin qa = -\frac{2mba^2}{\hbar^2} \frac{\sin(2ak \sin \frac{\theta}{2})}{2ak \sin \frac{\theta}{2}}
\end{aligned} \tag{15.51}$$

$$\sigma(\theta) = \frac{4m^2 a^2 b^2}{\hbar^4 q^2} \sin^2 qa \tag{15.52}$$

挖坑不少，保持警惕
欢迎提醒指正——冷轩

附录 A 数值求解任意一维、二维、三维局域势场定态薛定鄂方程

S.A. Chin、S. Janecek 和 E. Krotscheck 在文献 “[An arbitrary order diffusion algorithm for solving Schrödinger equations](#)” 中给出了数值求解任意一维、二维、三维局域势场定态薛定鄂方程程序源代码。感兴趣的话可以去下载学习使用。这篇文献就是程序原理和使用方法的说明书，需要反复阅读。这里简单介绍下并给出一些例子。

A.1 程序编译与使用

A.1.1 注意事项

- 源代码目录下有个隐藏目录 “.obs”，里面有一系列的 “.o” 文件。目的应该是为了加快编译速度。但是也会引发问题，当更换势场函数重新编译时，新的势场函数并不会得到编译。为了保险起见，每次编译时最好把 “.obs” 目录下的 “vusr.o” 文件删去再编译。
- 数值计算终归是有限的，特别是边界范围的有限性。在保证足够大的边界范围内，坐标间隔越小计算结果越准确。也就是说，当改小坐标步长时，就要相应的扩大计算范围，这样会增大计算量。所以要采取合适的参数范围。
- 对于二维情形，Mesh 大小最好不要超过 64，因为此时已经是 128×128 的元素个数为 16384 的大矩阵了，计算机打开和后续处理都不方便。

A.2 势场预览程序

对于数值求解定态薛定鄂方程。具体参数的考虑都是很有必要的。为了方便的把握相关参数，我编写了绘制势场函数的程序。在进行求解之前，绘制势场函数观察一下，能对求解结果有很好的理解。这里编写的绘制势场函数程序跟求解薛定鄂方程程序参数输入保持了高度的一致性。

A.2.1 一维势场函数绘制程序

A.3 输出文件格式说明

(1) 本征值输出文件：prefix.eval、prefix.hvar。本征值输出文件的详细说明在文献的表格 5 中。

- prefix.eval 是本征值输出文件，prefix.hvar 是本征值方差输出文件。
- prefix.eval 包含多行，每行是每个时间步长的收敛值。而最后一行是我们所关注的，即设定精度下的最终本征值。
- prefix.eval 文件也包含多列，前四列是迭代数、虚时间步长等说明，详见文献表格 5。

- prefix.eval 文件从第 5 列开始就是各个本征态的本征值了, 由 2*MORB 列构成。其中 MORB 是在输入参数定义文件 prefix.mesh 中定义的需要求解的本征态个数。对于每个本征值分别由收敛本征值和期望本征值构成。
- prefix.hvar 文件格式与 prefix.eval 文件格式一致。

(2) 本征函数输出文件

本征函数输出文件比较复杂。对于一维、二维、三维情形, 程序是分开独立的。另一方面, 程序的设计者为了加快运行速度, 设计成可以读取相似势场本征函数作为初态, 这样为了方便, 本征函数输出文件储存为二进制文件。对于一些输出文件较大情形, 甚至不输出。对于用户而言, 就没法拿到本征函数的数据了。所以我对输出代码部分做了一些修改, 原来加速功能失效。本征函数输出子程序在 read.f90 中, 请参考相关部分修改。分别就三种情形来说明。

1) 从 128 行开始, 一维输出代码修改如下,

```
IF (LEN(TRIM(FNAME)).EQ.0) RETURN
!OPEN (INEW,FILE=FNAME,FORM='UNFORMATTED',ERR=99)
OPEN(INEW,FILE=FNAME,FORM='FORMATTED',ERR=99)
NX = INT(MX, KIND=KIND(I8))
NY = INT(MY, KIND=KIND(I8))
NZ = INT(MZ, KIND=KIND(I8))
NORB = INT(MORB, KIND=KIND(I8))
WRITE (INEW,*) NX, ',', NY, ',', NZ, ',', NORB
IP = 0
DO IE = 1, MORB
  WRITE (INEW,*) 'eigenvalue:', EVAL(IE)
  write (INEW,*) 'x', ',', 'psi', ',', 'psi^2', 'y', ',', 'z'
  DO IZ = -MZ, MAX(0,MZ-1)
    DO IY = -MY, MAX(0,MY-1)
      !It seems the construct (-MX:MX-1) does not work on some of the
      !the Intel compilers for long records.
      IP = IP + 1
      do IX = -MX, MX-1
        write(INEW,100) real(IX), EVEC(IX,IP), EVEC(IX,IP)**2, real(IY), real(IZ)
      enddo
    enddo
  enddo
END DO
END DO
END DO
CLOSE(INEW)

RETURN
99 WRITE (IOUT,99999) TRIM(FNAME)
STOP
99999 FORMAT ('_Cannot_open_binary_output_data_file_',(A))
100 format(4(f20.10,','),f20.10)
END SUBROUTINE SAVED
```


A.4 一维实例

A.4.1 一维无限深势阱

A.4.1.1 势函数的表示和参数定义

一维无限深势阱的定义为

$$V(x) = \begin{cases} \infty & |x| > a \\ 0 & |x| < a \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

本征值为

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (\text{A.2})$$

本征函数为

$$\psi_n = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{n\pi}{2a}(x+a) & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

在数值情形下，程序的单位为 $\frac{\hbar^2}{2m}$ ，并令 $\frac{\hbar^2}{2m} = 1$ 、 $a = 20$ 。此时解析解的本征值为

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2}{4a^2} = \frac{\pi^2}{4 \times 20^2} n^2 = 0.00616225 n^2 \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (\text{A.4})$$

在数值情形下，不存在无穷大，我们把无穷大设为计算机能提供的最大值的 1/10。也就说，用一个超级深的有限深势阱来近似无限深势阱，其势场如下图所示

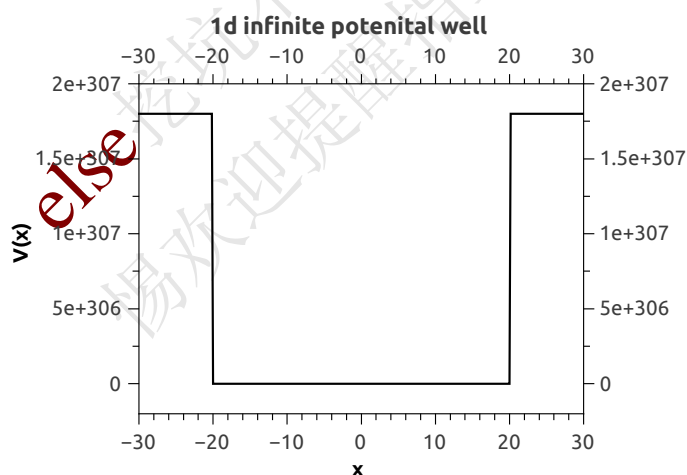


图 A.1: 一维无限深势阱数值势场。阱壁大小为 10^{307} 的数量级。

数值计算的势场函数 `vusr.f90` 定义为

```
SUBROUTINE VUSR(V,X,RPAR,IPAR,IER)
IMPLICIT NONE
REAL (KIND(0.D0)), INTENT(IN) :: X,RPAR(10)
INTEGER, INTENT(IN) :: IPAR(10)
INTEGER, INTENT(OUT) :: IER
REAL (KIND(0.D0)), INTENT(OUT) :: V
  if ( X<=20 .and. x>=-20 ) then
```

```

      V = 0.d0
else    V = huge(1.d0)/10.0
endif
IER = 0
RETURN
END SUBROUTINE VUSR

```

数值计算的 1d-inf-well.mesh 文件设置为

```

&MESH
MX  = 128  ! Mesh size is -MX:MX-1,MY:MY-1,MZ:MZ-1
HR  = 0.16  ! Coordinate space discretization
MORB = 11  ! We keep 4 orbitals
ORDER = 9  ! 9th order Laplacian
ESTP = 2.D0  ! beginning time step
ESTE = 0.001D0 ! ending time step
IMSG = 31  ! Message level
MAXIM = 99  ! Number of iterations for given time step
MANY = 5  ! Algorithm order
RMUL = 0.5  ! ramp multiplier
EPSI = 1.D-9 ! Accuracy of inner loop
EPSR = 1.D-7 ! Accuracy of calculation
/

```

数值计算的 1d-inf-well.model 文件设置为

```

&MODEL
H2M = 1.0D0
NORB = 10
rpar(1) = 1.D0
rpar(2) = 1.D0
rpar(3) = 1.D0
ipar(1) = 2
ipar(2) = 2
ipar(3) = 2
INFILE = "osc.dat"
OUTFIL = "1d-inf-well.ods"
/

```

A.4.1.2 数值计算结果和解析解对比

1) 本征值

能级	解析解	数值解	误差
1	0.00616225	0.00608061	1.32‰
2	0.02464900	0.02432246	1.32‰
3	0.05546025	0.05472552	1.32‰
4	0.09859600	0.09728982	1.32‰
5	0.15405625	0.15201531	1.32‰
6	0.22184100	0.21890207	1.32‰
7	0.30195025	0.29794997	1.32‰
8	0.39438400	0.38915928	1.32‰
9	0.49914225	0.49252956	1.32‰
10	0.61622500	0.60806285	1.32‰

2) 本征态 ψ^2

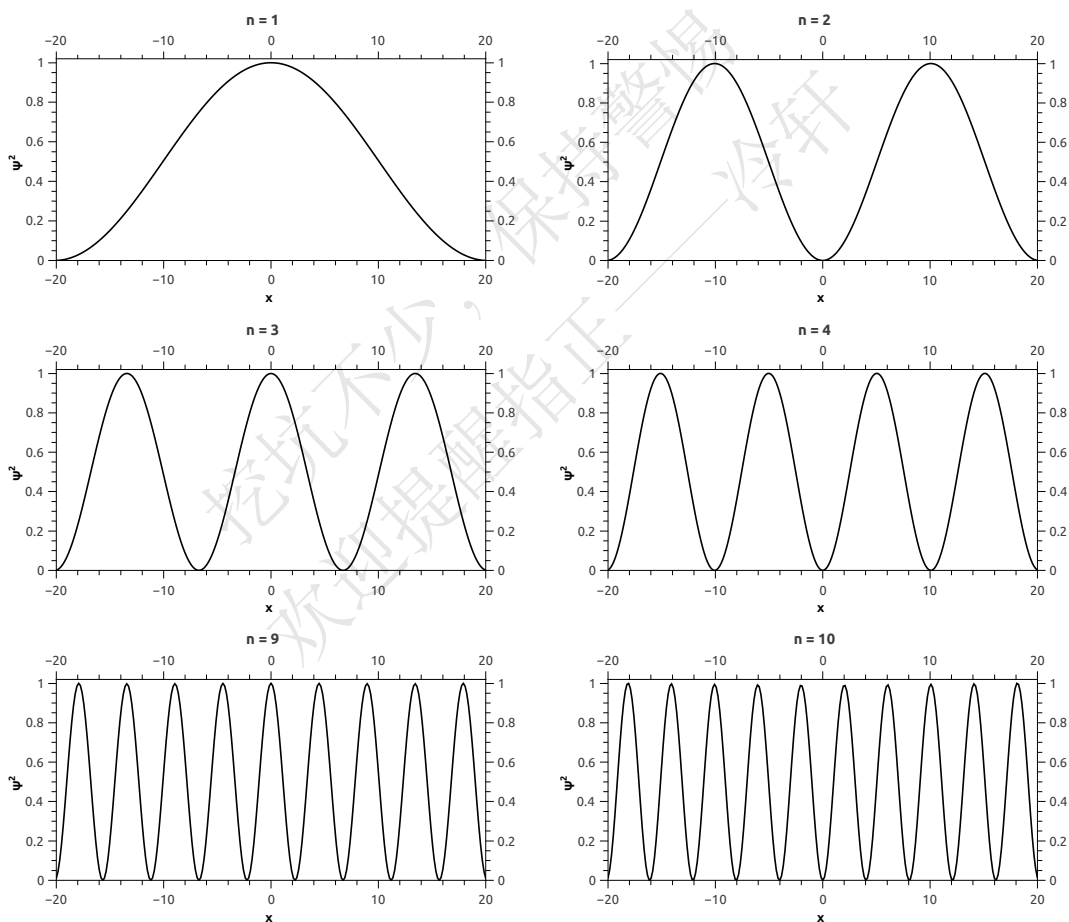


图 A.2: 不同能级的 ψ^2 。

A.4.2 一维谐振子

A.4.2.1 势函数的表示和参数定义

一维谐振子的势场为

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (\text{A.5})$$

本征值为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (\text{A.6})$$

在数值计算的情形下，为了方便，令 $\omega = \hbar^{-1}$ ，这样本征值为 $E_n = (n + \frac{1}{2})$ ，方便查看。此时，势场函数变为 $V(x) = \frac{1}{2} \frac{m}{\hbar^2} x^2$ 。考虑到程序的单位为 $\frac{\hbar^2}{2m}$ ，于是程序中的势场函数为 $V(x) = \frac{1}{2} \frac{m}{\hbar^2} x^2 \frac{2m}{\hbar^2} = \frac{m}{\hbar^2} \frac{m}{\hbar^2} x^2$ 。此时如果将 m 值设置为 $m = \hbar^2$ ($\frac{\hbar^2}{2m} = \frac{1}{2}$)，即程序参数文件中 H2M 设置为 0.5。势场中的函数可以进一步简化为 $V(x) = x^2$ 。

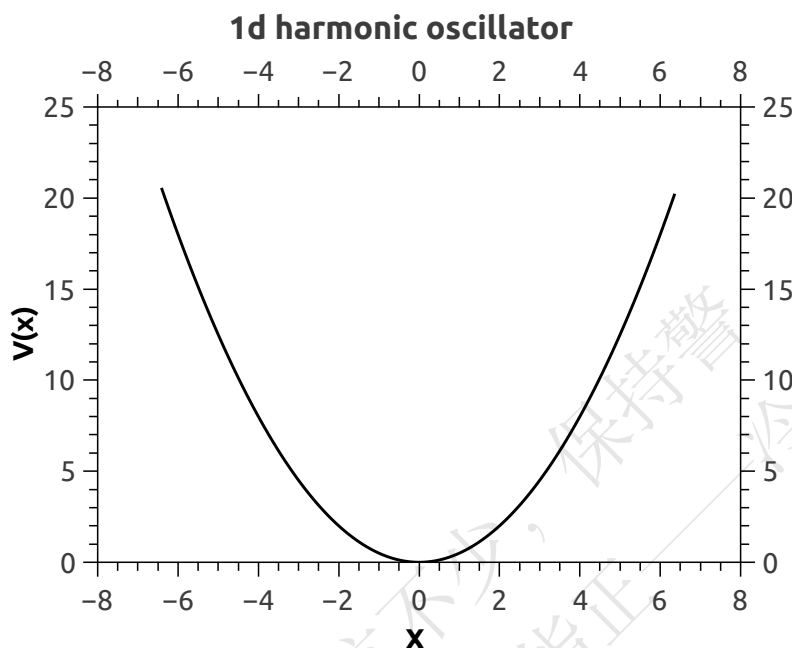


图 A.3: 一维谐振子势。

数值计算的势场函数 vusr.f90 定义为

```
SUBROUTINE VUSR(V,X,RPAR,IPAR,IER)
IMPLICIT NONE
REAL (KIND(0.D0)), INTENT(IN) :: X,RPAR(10)
INTEGER, INTENT(IN) :: IPAR(10)
INTEGER, INTENT(OUT) :: IER
REAL (KIND(0.D0)), INTENT(OUT) :: V
!
V = RPAR(1)*X**IPAR(1)
IER = 0
RETURN
END SUBROUTINE VUSR
```

数值计算的 1d-inf-well.mesh 文件设置为

```
&MESH
MX = 128 ! Mesh size is -MX:MX-1,MY:MY-1,MZ:MZ-1
HR = 0.05 ! Coordinate space discretization
MORB = 12 ! We keep 4 orbitals
ORDER = 9 ! 9th order Laplacian
```

```
ESTP = 2.D0    ! beginning time step
ESTE= 0.000D0!ending time stepIMSG = 31    ! Message level
MAXIM = 99    ! Number of iterations for given time step
MANY = 5     ! Algorithm order
RMUL = 0.5    ! ramp multiplicator
EPSI = 1.D-9 ! Accuracy of inner loop
EPSR = 1.D-7 ! Accuracy of calculation
/
```

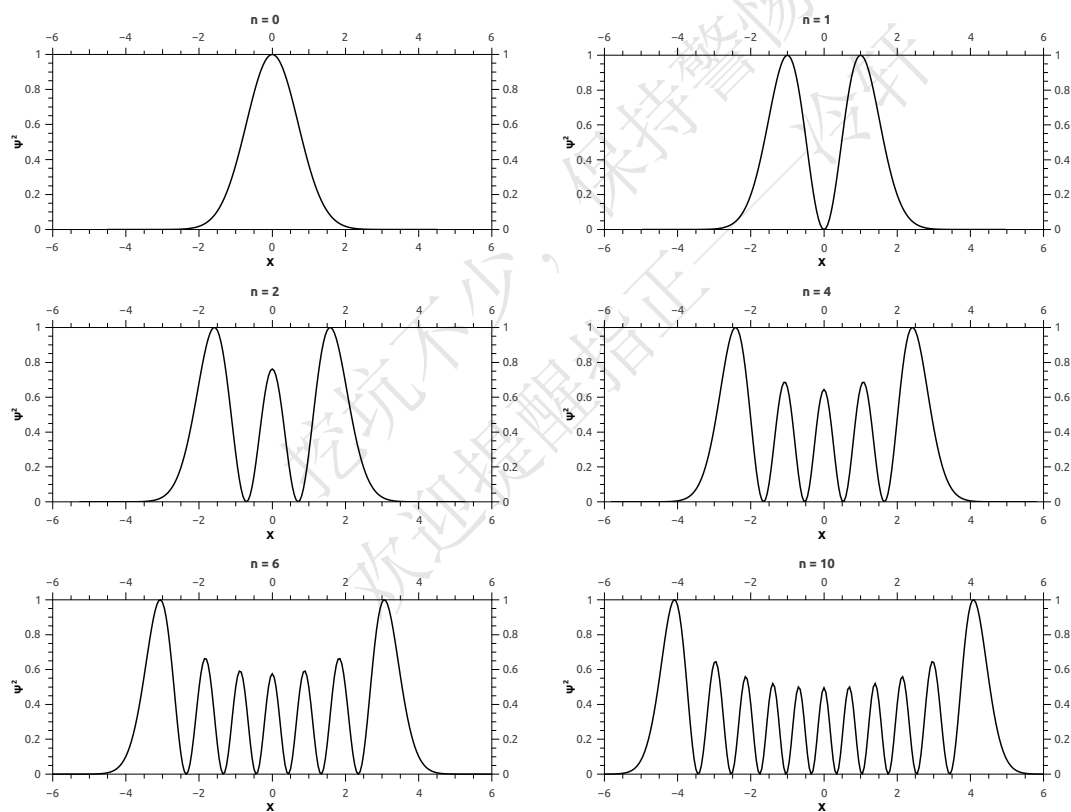
数值计算的 1d-inf-well.model 文件设置为

```
&MODEL
H2M = 0.5D0
NORB = 11
rpar(1) = 1.D0
rpar(2) = 1.D0
rpar(3) = 1.D0
ipar(1) = 2
ipar(2) = 2
ipar(3) = 2
INFILE = "osc.dat"
OUTFIL = "osc.ods"
/
```

A.4.2.2 数值计算结果

1) 本征值

能级	解析解	数值解
0	0.5	0.5
1	1.5	1.5
2	2.5	2.5
3	3.5	3.5
4	4.5	4.4999999999
5	5.5	5.4999999999
6	6.5	6.4999999965
7	7.5	7.5000000251
8	8.5	8.4999997717
9	9.5	9.5000014806
10	10.5	10.4999904197

2) 本征态 ψ^2 图 A.4: 不同能级的 ψ^2 。

A.5 二维实例

A.5.1 二维谐振子

A.5.1.1 势函数的表示和参数定义

二维谐振子的势场为¹

$$V(x, y) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 y^2 \quad (\text{A.7})$$

相应的本征值为

$$E_{n_x n_y} = \left(n_x + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega + \left(n_y + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega = (n_x + n_y + 1)\hbar\omega \quad (n_x, n_y = 0, 1, 2, \dots) \quad (\text{A.8})$$

在数值计算的情形下，和一维类似，我们设 $\omega = \hbar^{-1}$ 、 $m = \hbar^2$ 。此时本征值简化为 $E_{n_x n_y} = n_x + n_y + 1$ ，势场函数简化为 $V(x, y) = x^2 + y^2$ 。

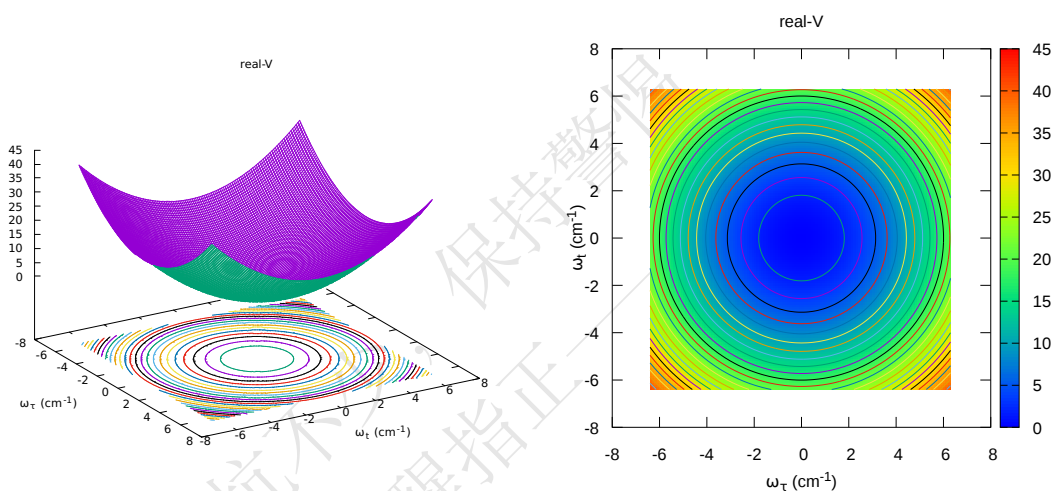


图 A.5: 二维谐振子势。

但是，这时出现了简并情形： $E_{0,0}^1 = 1$ ，无简并； $E_{0,1}^2 = E_{1,0}^2 = 2$ ，2 重简并； $E_{0,2}^3 = E_{1,1}^3 = E_{2,0}^3 = 3$ ，3 重简并； $E_{0,3}^4 = E_{1,2}^4 = E_{2,1}^4 = E_{3,0}^4 = 4$ ，4 重简并。

数值计算的势场函数 `vusr.f90` 定义为

```
SUBROUTINE VUSR(V,X,Y,RPAR,IPAR,IER)
IMPLICIT NONE
REAL (KIND(0.DO)), INTENT(IN) :: X,Y,RPAR(10)
INTEGER, INTENT(IN) :: IPAR(10)
INTEGER, INTENT(OUT) :: IER
REAL (KIND(0.DO)), INTENT(OUT) :: V

V = RPAR(1)*X**IPAR(1) + RPAR(2)*Y**IPAR(2)
IER = 0
RETURN
END SUBROUTINE VUSR
```

数值计算的 `2d-har-osc.model` 文件设置为

¹读者可以试试 m 、 ω 不同的情形

```
&MODEL
H2M = 0.5D0
NORB = 11
rpar(1) = 1.D0
rpar(2) = 1.D0
rpar(3) = 1.D0
ipar(1) = 2
ipar(2) = 2
ipar(3) = 2
INFILE = "osc.dat"
OUTFIL = "osc.ods"
/
```

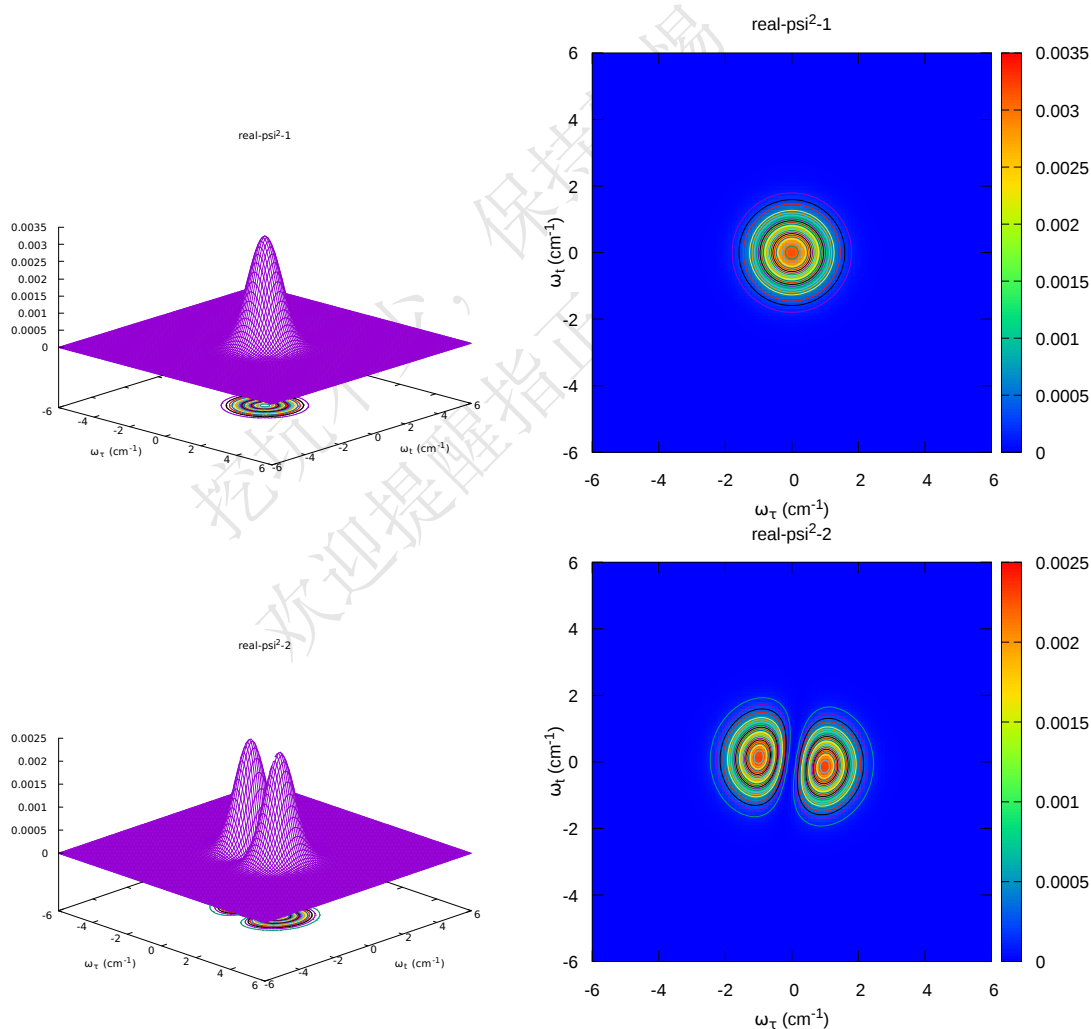
数值计算的 2d-har-osc.mesh 文件设置为

```
&MESH
MX = 64 ! Mesh size is -MX:MX-1,MY:MY-1,MZ:MZ-1
MY = 64 ! Mesh size is -MX:MX-1,MY:MY-1,MZ:MZ-1
HR = 0.1 ! Coordinate space discretization
MORB = 12 ! We keep 4 orbitals
ORDER = 9 ! 9th order Laplacian
ESTP = 2.D0 ! beginning time step
ESTE = 0.001D0 ! ending time step
IMSG = 31 ! Message level
MAXIM = 99 ! Number of iterations for given time step
MANY = 4 ! Algorithm order
RMUL = 0.5 ! ramp multiplier
EPSI = 1.D-9
EPSR = 1.D-7
/
```


A.5.1.2 数值计算结果

1) 本征值

	能级	解析解	数值解
1	1	1	0.9999999975
2	2	2	1.9999999954
3	2	2	1.9999999954
4	3	3	2.9999999921
5	3	3	2.9999999994
6	3	3	2.9999999955
7	4	4	3.9999999871
8	4	4	3.9999999871
9	4	4	3.9999999938
10	4	4	3.9999999938

bc 2) 本征态 ψ^2 图 A.6: 不同能级的 ψ^2 。画图程序原因，坐标轴没更正。

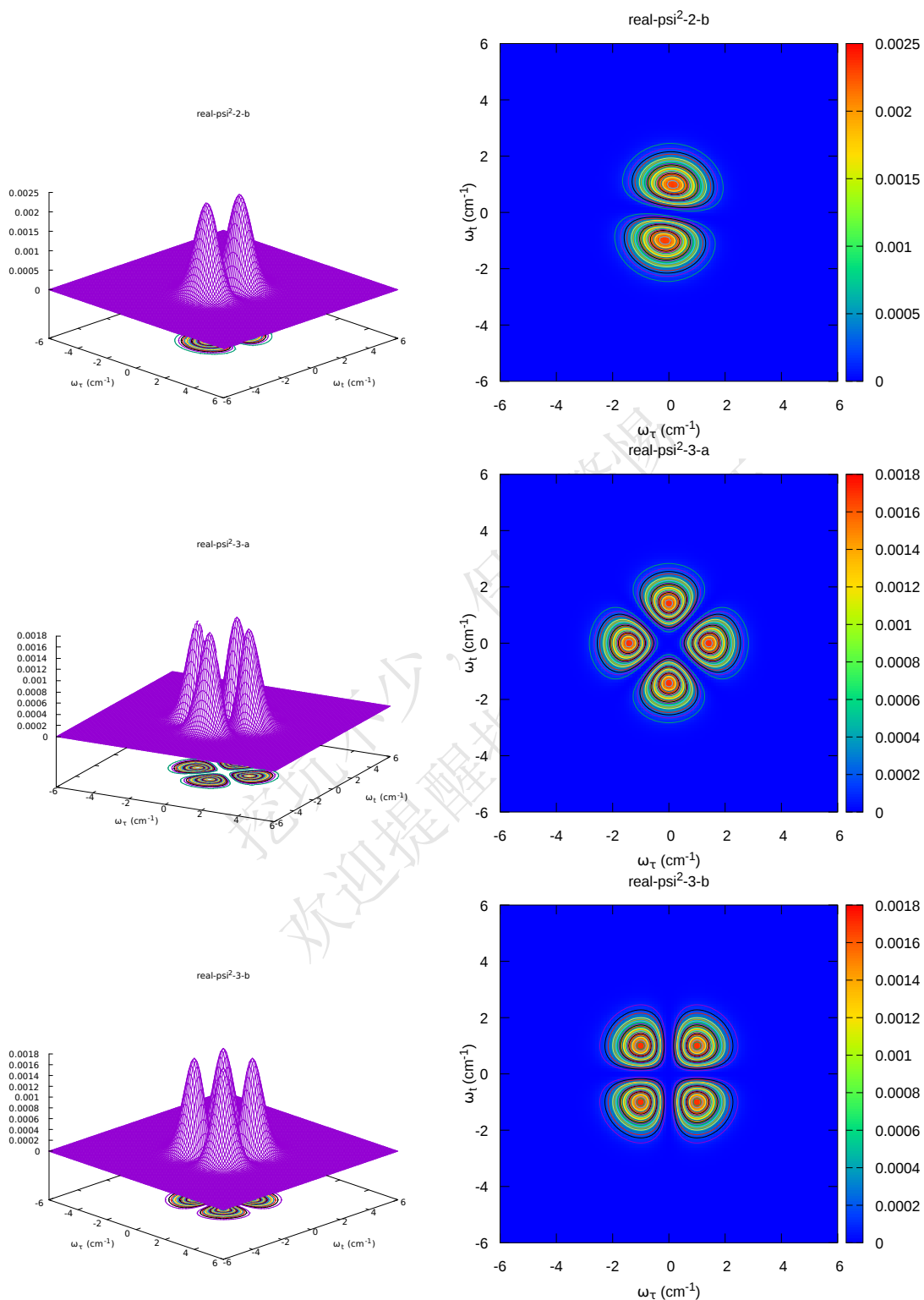


图 A.7: 不同能级的 ψ^2 。画图程序原因，坐标轴没更正。

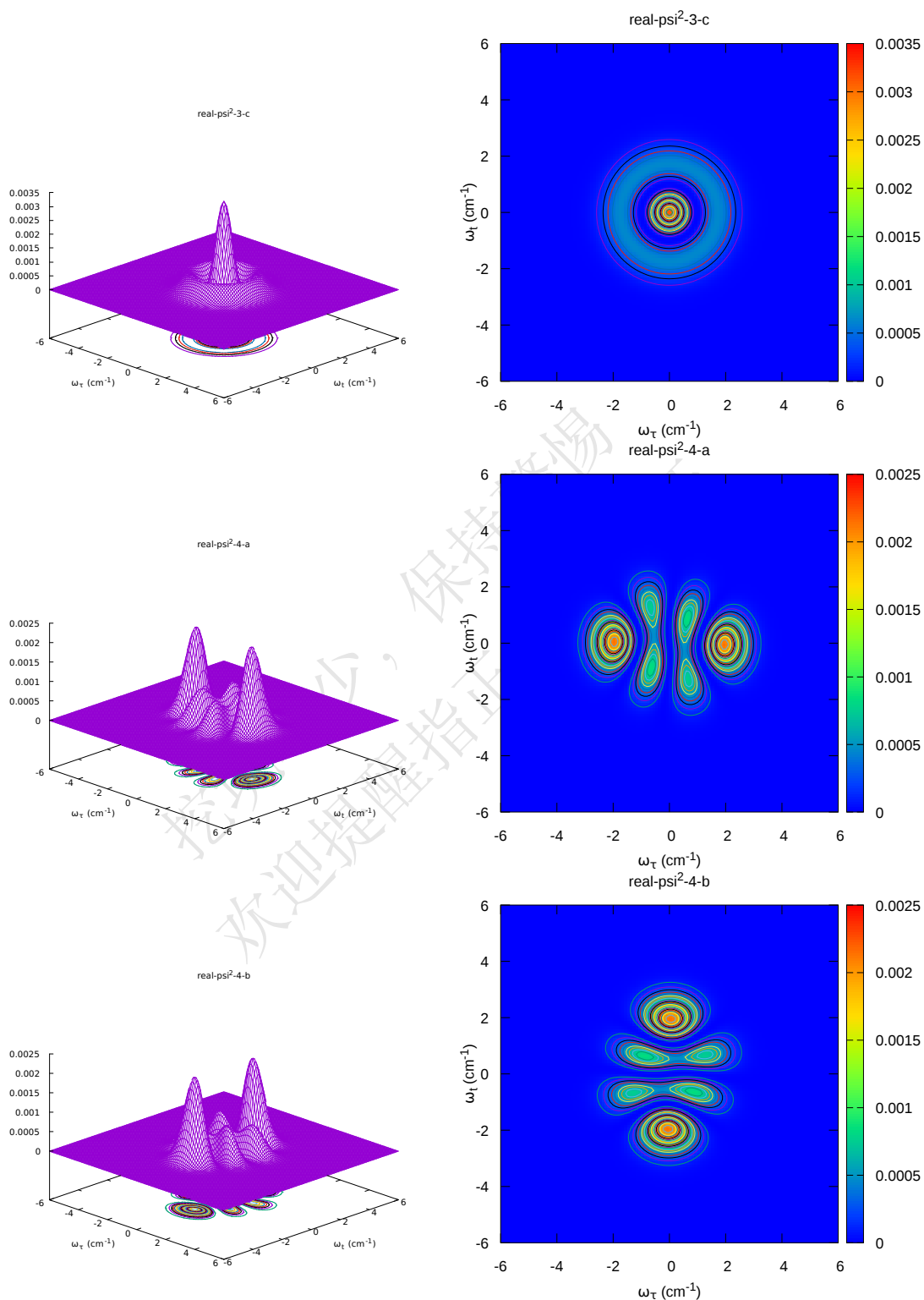


图 A.8: 不同能级的 ψ^2 。画图程序原因，坐标轴没更正。

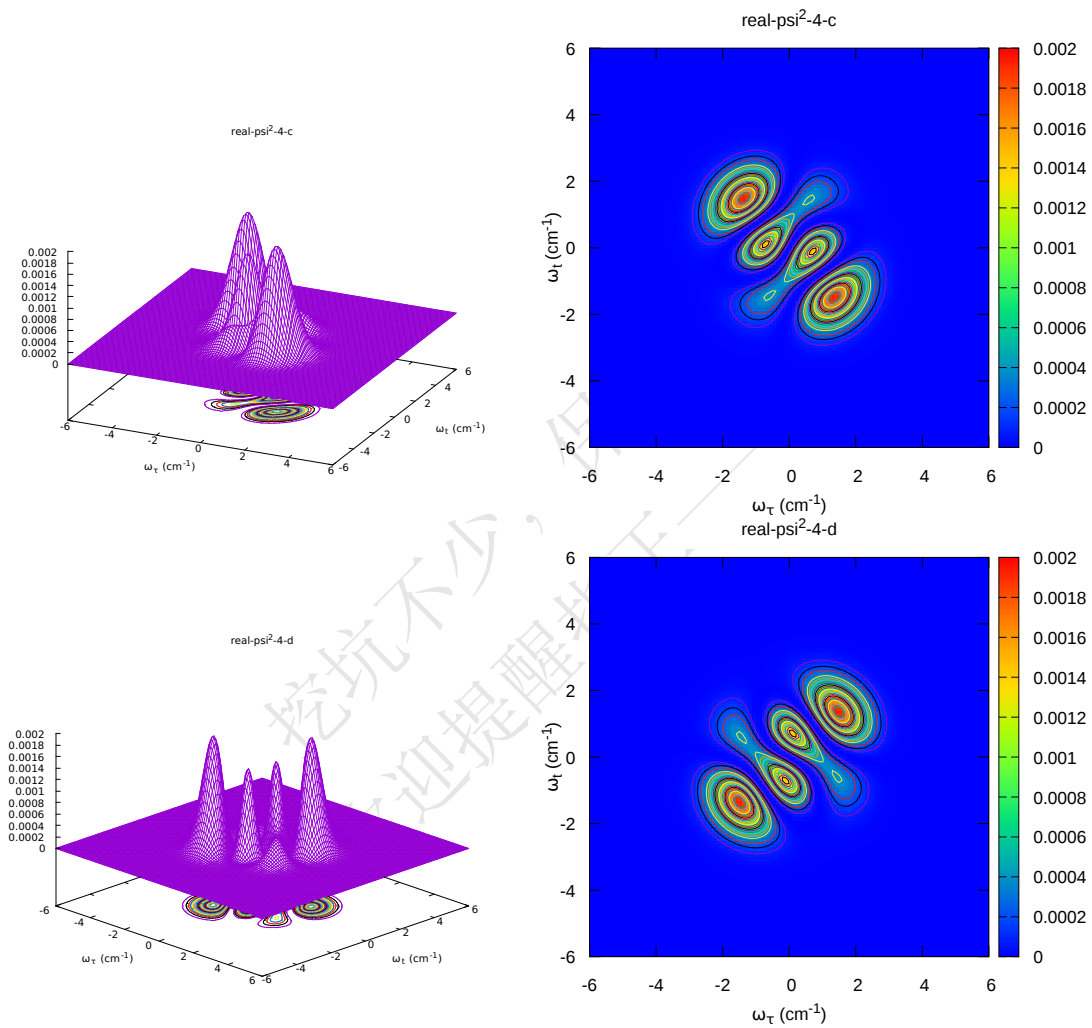


图 A.9: 不同能级的 ψ^2 。画图程序原因，坐标轴没更正。

附录 B 量子耗散动力学之 Redfield 理论

Redfield 方程描述的是与环境耦合的系统的密度矩阵随时间的演化。在马尔科夫近似下，它为系统的约化密度矩阵提供了一组耦合主方程。在这种形式下，如果诱导噪声的环境是弱的且短关联的，那么我们可以准确地描述耗散系统的动力学。

(1) 系统模型。

总系统的哈密顿量为

$$H = H_S + H_B + H_{SB} = H_0 + H_{SB} \quad (\text{B.1})$$

其中 H_S 是系统的哈密顿量¹， H_B 是环境的哈密顿量，将这两部分统一描述为 $H_0 \equiv H_S + H_B$ 。 H_{SB} 是系统与环境相互作用的哈密顿量，通常描述为系统算符 S_n 与热库算符 B_n 的线性组合

$$H_{SB} = \sum_n S_n \cdot B_n \quad (\text{B.2})$$

(2) 二阶展开。

将总系统的密度矩阵表示为 $\rho_{tot}(t)$ ，则它的随时间演化方程，即刘维尔方程为

$$\frac{d}{dt}\rho_{tot}(t) = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho_{tot}(t)] \quad (\text{B.3})$$

所有的信息都包含在这个方程中，但是这个方程是不可解的。一方面，只有极少的矩阵微分方程可解；另一方面，热库的哈密顿量趋于无限大。可以说人们发展的各种量子耗散动力学方法都是要从这个方程中求得我们想要的物理量。

切换到相互作用绘景 (“~” 表示相互作用绘景，无标识为薛定鄂绘景)，有

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{tot}(t) = -\frac{i}{\hbar}[\tilde{H}_{SB}(t), \tilde{\rho}_{tot}(t)] \quad (\text{B.4})$$

其中

$$\tilde{\rho}_{tot}(t) = U^{-1}(t)\rho_{tot}(t)U(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}\rho_{tot}(t)e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t} \quad (\text{B.5})$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{SB}(t) &= e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}H_{SB}e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t} = e^{\frac{i}{\hbar}(H_S+H_B)t}H_{SB}e^{-\frac{i}{\hbar}(H_S+H_B)t} \\ &= \sum_n e^{\frac{i}{\hbar}H_S t}S_n e^{-\frac{i}{\hbar}H_S t} e^{\frac{i}{\hbar}H_B t}B_n e^{-\frac{i}{\hbar}H_B t} \\ &= \sum_n \tilde{S}_n(t)\tilde{B}_n(t) \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

$$\tilde{S}_n(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_S t}S_n e^{-\frac{i}{\hbar}H_S t} \quad (\text{B.7})$$

$$\tilde{B}_n(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_B t}B_n e^{-\frac{i}{\hbar}H_B t} \quad (\text{B.8})$$

在 (B.4) 式两边从任意初始时刻 t_0 积分，有

$$\int_{t_0}^t d\tilde{\rho}_{tot}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau [\tilde{H}_{SB}(\tau), \tilde{\rho}_{tot}(\tau)] \quad (\text{B.9})$$

$$\tilde{\rho}_{tot}(t) = \tilde{\rho}_{tot}(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau [\tilde{H}_{SB}(\tau), \tilde{\rho}_{tot}(\tau)] \quad (\text{B.10})$$

¹这里“系统”，指的是我们关注的系统；总系统，是我们关注的系统与环境构成的整个体系。

并将上式代回到 (B.4) 式右边, 有

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{tot}(t) = -\frac{i}{\hbar} \left[\tilde{H}_{SB}(t), \tilde{\rho}_{tot}(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau [\tilde{H}_{SB}(\tau), \tilde{\rho}_{tot}(\tau)] \right] \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{tot}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\tilde{H}_{SB}(t), \tilde{\rho}_{tot}(t_0)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t d\tau [\tilde{H}_{SB}(t), [\tilde{H}_{SB}(\tau), \tilde{\rho}_{tot}(\tau)]] \quad (\text{B.12})$$

需要注意的是, 此时没有做任何近似, 上式是精确的。

(3) 对热库取迹。

对热库取迹, 首先得到的是系统约化密度矩阵 $\tilde{\rho}_S(t)$, 即

$$\begin{aligned} \text{Tr}_B[\tilde{\rho}_{tot}(t)] &= \text{Tr}_B \left[e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} \rho_{tot}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \right] = e^{\frac{i}{\hbar} H_S t} \text{Tr}_B \left[e^{\frac{i}{\hbar} H_B t} \rho_{tot}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_B t} \right] e^{-\frac{i}{\hbar} H_S t} \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} H_S t} \text{Tr}_B \left[e^{-\frac{i}{\hbar} H_B t} e^{\frac{i}{\hbar} H_B t} \rho_{tot}(t) \right] e^{-\frac{i}{\hbar} H_S t} \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} H_S t} \text{Tr}_B [\rho_{tot}(t)] e^{-\frac{i}{\hbar} H_S t} \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} H_S t} \rho_S(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_S t} \\ &= \tilde{\rho}_S(t) \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

其中用到取迹轮换不变性。于是, 有

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_S(t) = -\frac{i}{\hbar} \text{Tr}_B \left\{ [\tilde{H}_{SB}(t), \tilde{\rho}_{tot}(t_0)] \right\} - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \text{Tr}_B \left\{ [\tilde{H}_{SB}(t), [\tilde{H}_{SB}(\tau), \tilde{\rho}_{tot}(\tau)]] \right\} \quad (\text{B.14})$$

(4.1) 初态假设。

在初始时刻 $t_0 = 0$, 认为系统和环境是可分离的 (无关联的), 即

$$\rho_{tot}(0) = \rho_S(0) \otimes \rho_B(0) \quad (\text{B.15})$$

这是合理的, 因为在未被扰动前, 系统与热库各自处于平衡态。于是 (B.12) 式右边第一项为

$$\text{Tr}_B \left\{ [\tilde{H}_{SB}(t), \tilde{\rho}_{tot}(0)] \right\} = \sum_n [\tilde{S}_n(t), \tilde{\rho}_S(0)] \text{Tr}_B [\tilde{B}_n(t) \rho_B(0)] = 0 \quad (\text{B.16})$$

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_S(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \text{Tr}_B \left\{ [\tilde{H}_{SB}(t), [\tilde{H}_{SB}(\tau), \tilde{\rho}_{tot}(\tau)]] \right\} \quad (\text{B.17})$$

这个方程是无微扰的, 但是通常被各种近似来简化求解。

(4.2) 玻恩近似 (Born approximation)。

假设系统与热库耦合比较弱, 系统与热库密度矩阵总可以写成分离形式。由于热库非常大, 并假设热库一直处于平衡态 (stationary state), 即

$$\rho_{tot}(t) = \rho_S(t) \otimes \rho_B(0) \quad (\text{B.18})$$

$$\rho_B(0) = \frac{e^{-\beta H_B}}{Z} \quad (\text{B.19})$$

其中 $\beta = 1/K_B T$, 此时 $[\rho_B(0), H_B] = 0$ 。注意, 在相互作用和薛定谔绘景中 $\rho_B(0)$ 的形式是一样的。

(4.3) 马尔科夫近似 (Markov approximation)。

认为热库关联函数衰减比较快, 系统约化密度矩阵 $\tilde{\rho}_S(\tau)$ 不参与 τ 的积分中, 改写为

$$\tilde{\rho}_S(\tau) = \tilde{\rho}_S(t) \quad (\text{B.20})$$

于是 (B.17) 式改写为

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_S(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \text{Tr}_B \left\{ \left[\tilde{H}_{SB}(t), [\tilde{H}_{SB}(\tau), \tilde{\rho}_S(t) \otimes \tilde{\rho}_B(0)] \right] \right\} \quad (\text{B.21})$$

(5) 变量替换。

令 $\tau' = t - \tau$, 即 $\tau = t - \tau'$ 。由于 τ 的积分上下限是 0 到 t , 因此 τ' 的积分上下限变为 t 到 0, 于是积分变为

$$\int_0^t d\tau = \int_t^0 d(t - \tau') = - \int_t^0 d\tau' = \int_0^t d\tau' \quad (\text{B.22})$$

于是方程变为

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_S(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau' \text{Tr}_B \left\{ \left[\tilde{H}_{SB}(t), [\tilde{H}_{SB}(t - \tau'), \tilde{\rho}_S(t) \otimes \tilde{\rho}_B(0)] \right] \right\} \quad (\text{B.23})$$

变量替换的目的是为了后面方程进一步简化。再将变量 τ' 改写回 τ , 有

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_S(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \text{Tr}_B \left\{ \left[\tilde{H}_{SB}(t), [\tilde{H}_{SB}(t - \tau), \tilde{\rho}_S(t) \otimes \tilde{\rho}_B(0)] \right] \right\} \quad (\text{B.24})$$

(6) 方程展开。²

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\tilde{\rho}_S(t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \text{Tr}_B \left\{ \left[\tilde{H}_{SB}(t), [\tilde{H}_{SB}(t - \tau) \tilde{\rho}_S(t) \otimes \tilde{\rho}_B(0) - \tilde{\rho}_S(t) \otimes \tilde{\rho}_B(0) \tilde{H}_{SB}(t - \tau)] \right] \right\} \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \text{Tr}_B \left\{ \tilde{H}_{SB}(t) \tilde{H}_{SB}(t - \tau) \tilde{\rho}_S(t) \otimes \tilde{\rho}_B(0) \right. \\ &\quad - \tilde{H}_{SB}(t - \tau) \tilde{\rho}_S(t) \otimes \tilde{\rho}_B(0) \tilde{H}_{SB}(t) \\ &\quad - \tilde{H}_{SB}(t) \tilde{\rho}_S(t) \otimes \tilde{\rho}_B(0) \tilde{H}_{SB}(t - \tau) \\ &\quad \left. + \tilde{\rho}_S(t) \otimes \tilde{\rho}_B(0) \tilde{H}_{SB}(t - \tau) \tilde{H}_{SB}(t) \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

由

$$\begin{aligned} \text{Tr}_B \left[\tilde{H}_{SB}(t) \tilde{H}_{SB}(t - \tau) \tilde{\rho}_S(t) \otimes \tilde{\rho}_B(0) \right] &= \sum_{m,n} \text{Tr}_B \left[\tilde{S}_m(t) \tilde{B}_m(t) \tilde{S}_n(t - \tau) \tilde{B}_n(t - \tau) \tilde{\rho}_S(t) \tilde{\rho}_B(0) \right] \\ &= \sum_{m,n} \text{Tr}_B \left[\tilde{B}_m(t) \tilde{B}_n(t - \tau) \tilde{\rho}_B(0) \right] \tilde{S}_m(t) \tilde{S}_n(t - \tau) \tilde{\rho}_S(t) \\ &= \sum_{m,n} \left\langle \tilde{B}_m(t) \tilde{B}_n(t - \tau) \right\rangle_B \tilde{S}_m(t) \tilde{S}_n(t - \tau) \tilde{\rho}_S(t) \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

$$\begin{aligned} \text{Tr}_B \left[\tilde{H}_{SB}(t - \tau) \tilde{\rho}_S(t) \otimes \tilde{\rho}_B(0) \tilde{H}_{SB}(t) \right] &= \sum_{m,n} \text{Tr}_B \left[\tilde{S}_n(t - \tau) \tilde{B}_n(t - \tau) \tilde{\rho}_S(t) \tilde{\rho}_B(0) \tilde{S}_m(t) \tilde{B}_m(t) \right] \\ &= \sum_{m,n} \text{Tr}_B \left[\tilde{B}_n(t - \tau) \tilde{\rho}_B(0) \tilde{B}_m(t) \right] \tilde{S}_n(t - \tau) \tilde{\rho}_S(t) \tilde{S}_m(t) \\ &= \sum_{m,n} \text{Tr}_B \left[\tilde{B}_m(t) \tilde{B}_n(t - \tau) \tilde{\rho}_B(0) \right] \tilde{S}_n(t - \tau) \tilde{\rho}_S(t) \tilde{S}_m(t) \\ &= \sum_{m,n} \left\langle \tilde{B}_m(t) \tilde{B}_n(t - \tau) \right\rangle_B \tilde{S}_n(t - \tau) \tilde{\rho}_S(t) \tilde{S}_m(t) \end{aligned} \quad (\text{B.28})$$

²需要注意的是, 在很多文献中, 将热库项直接提取出来, 得到

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_S(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \sum_{n,m} \left\langle \tilde{B}_n(t) \tilde{B}_m(t - \tau) \right\rangle \left[\tilde{S}_n(t), [\tilde{S}_m(t - \tau), \tilde{\rho}_S(t)] \right] \quad (\text{B.25})$$

这样的形式比较简洁。但是这样做的前提条件是, 算符 B 与 $\rho_B(0)$ 对易。这里采用更严格的形式, 即两者不对易。

其中用到取迹轮换不变性,

$$\langle \tilde{B}_m(t) \tilde{B}_n(t-\tau) \rangle = \text{tr}_B [\tilde{B}_m(t) \tilde{B}_n(t-\tau) \rho_B(0)] \quad (\text{B.29})$$

是热库关联函数。在特征时间 τ_c 范围内会衰变为 0, τ_c 被称为热库的关联时间。改写关联函数为

$$\begin{aligned} \langle \tilde{B}_m(t) \tilde{B}_n(t-\tau) \rangle &= \text{tr}_B [\tilde{B}_m(t) \tilde{B}_n(t-\tau) \rho_B(0)] \\ &= \text{tr}_B \left[e^{\frac{i}{\hbar} H_B t} B_m(0) e^{-\frac{i}{\hbar} H_B t} e^{\frac{i}{\hbar} H_B (t-\tau)} B_n(0) e^{-\frac{i}{\hbar} H_B (t-\tau)} \cdot \rho_B(0) \right] \\ &= \text{tr}_B \left[e^{-\frac{i}{\hbar} H_B (t-\tau)} e^{\frac{i}{\hbar} H_B t} B_m(0) e^{-\frac{i}{\hbar} H_B t} e^{\frac{i}{\hbar} H_B (t-\tau)} B_n(0) \cdot \rho_B(0) \right] \\ &= \text{tr}_B \left[e^{\frac{i}{\hbar} H_B \tau} B_m(0) e^{-\frac{i}{\hbar} H_B \tau} B_n(0) \cdot \rho_B(0) \right] \\ &= \langle \tilde{B}_m(\tau) \tilde{B}_n(0) \rangle \\ &= \text{tr}_B \left[B_m(0) e^{-\frac{i}{\hbar} H_B t} e^{\frac{i}{\hbar} H_B (t-\tau)} B_n(0) e^{-\frac{i}{\hbar} H_B (t-\tau)} e^{\frac{i}{\hbar} H_B t} \cdot \rho_B(0) \right] \\ &= \langle \tilde{B}_m(0) \tilde{B}_n(-\tau) \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

其中用到取迹轮换不变性, 物理上可以认为关联函数关注的是“时间差”。还有 $\rho_B(0)$ 与 H_B 对易。其他项同理, 并考虑到热库关联函数超过关联时间 τ_c 后衰减为 0, 可以将积分范围拓展到 $+\infty$, 于是方程进一步改写为

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \tilde{\rho}_S(t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \sum_{m,n} \left\{ \langle \tilde{B}_m(\tau) \tilde{B}_n(0) \rangle_B \tilde{S}_m(t) \tilde{S}_n(t-\tau) \tilde{\rho}_S(t) \right. \\ &\quad - \langle \tilde{B}_m(\tau) \tilde{B}_n(0) \rangle_B \tilde{S}_n(t-\tau) \tilde{\rho}_S(t) \tilde{S}_m(t) \\ &\quad - \langle \tilde{B}_n(0) \tilde{B}_m(\tau) \rangle_B \tilde{S}_m(t) \tilde{\rho}_S(t) \tilde{S}_n(t-\tau) \\ &\quad \left. + \langle \tilde{B}_n(0) \tilde{B}_m(\tau) \rangle_B \tilde{\rho}_S(t) \tilde{S}_n(t-\tau) \tilde{S}_m(t) \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.31})$$

(7) 回到薛定谔绘景。

$$\tilde{\rho}_S(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_S t} \rho_S(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_S t} \implies \quad (\text{B.32})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \tilde{\rho}_S(t) &= \frac{i}{\hbar} H_S e^{\frac{i}{\hbar} H_S t} \rho_S(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_S t} + e^{\frac{i}{\hbar} H_S t} \left[\frac{d}{dt} \rho_S(t) \right] e^{-\frac{i}{\hbar} H_S t} - e^{\frac{i}{\hbar} H_S t} \rho_S(t) \frac{i}{\hbar} H_S e^{-\frac{i}{\hbar} H_S t} \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} H_S t} \left[\frac{d}{dt} \rho_S(t) \right] e^{-\frac{i}{\hbar} H_S t} - \frac{i}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar} H_S t} [\rho_S(t), H_S] e^{-\frac{i}{\hbar} H_S t} \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

将上式代入 (B.31) 式, 并移项, 有

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_S(t) - \frac{i}{\hbar} [\rho_S(t), H_S] &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \sum_{m,n} \left\{ \langle \tilde{B}_m(\tau) \tilde{B}_n(0) \rangle_B e^{-\frac{i}{\hbar} H_S t} \tilde{S}_m(t) \tilde{S}_n(t-\tau) \tilde{\rho}_S(t) e^{\frac{i}{\hbar} H_S t} \right. \\ &\quad - \langle \tilde{B}_m(\tau) \tilde{B}_n(0) \rangle_B e^{-\frac{i}{\hbar} H_S t} \tilde{S}_n(t-\tau) \tilde{\rho}_S(t) \tilde{S}_m(t) e^{\frac{i}{\hbar} H_S t} \\ &\quad - \langle \tilde{B}_n(0) \tilde{B}_m(\tau) \rangle_B e^{-\frac{i}{\hbar} H_S t} \tilde{S}_m(t) \tilde{\rho}_S(t) \tilde{S}_n(t-\tau) e^{\frac{i}{\hbar} H_S t} \\ &\quad \left. + \langle \tilde{B}_n(0) \tilde{B}_m(\tau) \rangle_B e^{-\frac{i}{\hbar} H_S t} \tilde{\rho}_S(t) \tilde{S}_n(t-\tau) \tilde{S}_m(t) e^{\frac{i}{\hbar} H_S t} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.34})$$

由

$$\begin{aligned} &e^{-\frac{i}{\hbar} H_S t} \tilde{S}_m(t) \tilde{S}_n(t-\tau) \tilde{\rho}_S(t) e^{\frac{i}{\hbar} H_S t} \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar} H_S t} e^{\frac{i}{\hbar} H_S t} S_m(0) e^{-\frac{i}{\hbar} H_S t} e^{\frac{i}{\hbar} H_S (t-\tau)} S_n(0) e^{-\frac{i}{\hbar} H_S (t-\tau)} e^{\frac{i}{\hbar} H_S t} \rho_S(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_S t} e^{\frac{i}{\hbar} H_S t} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= S_m(0) e^{\frac{i}{\hbar} H_S(-\tau)} S_n(0) e^{-\frac{i}{\hbar} H_S(-\tau)} \rho_S(t) \\
&= \tilde{S}_m(0) \tilde{S}_n(-\tau) \rho_S(t)
\end{aligned} \tag{B.35}$$

其他项同理，有

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \rho_S(t) - \frac{i}{\hbar} [\rho_S(t), H_S] &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \sum_{m,n} \left\{ \left\langle \tilde{B}_m(\tau) \tilde{B}_n(0) \right\rangle_B \tilde{S}_m(0) \tilde{S}_n(-\tau) \rho_S(t) \right. \\
&\quad - \left\langle \tilde{B}_m(\tau) \tilde{B}_n(0) \right\rangle_B \tilde{S}_n(-\tau) \rho_S(t) \tilde{S}_m(0) \\
&\quad - \left\langle \tilde{B}_n(0) \tilde{B}_m(\tau) \right\rangle_B \tilde{S}_m(0) \rho_S(t) \tilde{S}_n(-\tau) \\
&\quad \left. + \left\langle \tilde{B}_n(0) \tilde{B}_m(\tau) \right\rangle_B \rho_S(t) \tilde{S}_n(-\tau) \tilde{S}_m(0) \right\}
\end{aligned} \tag{B.36}$$

(8) 进入到 H_S 本征表象。

将 $\{|\nu\rangle\}$ 表示 H_S 的本征矢，相应的本征值为 $\{\epsilon_\nu\}$ 。这个表象通常也称为激子表象 (exciton representation)。为了进一步所处的表象，我们用上标，如 $\rho_S^{exc}(t)_{\mu\nu}$ 表示约化密度矩阵处于激子表象。在光合捕光系统中，更习惯研究各个色素的布居动力学，对应的是位点表象 (site representation)，即初始给出系统哈密顿量 H_S 所处的表象，基矢表示为 $\{|n\rangle\}$ ，系统约化密度矩阵表示为 $\rho_S^{site}(t)_{mn}$ 。

激子表象可以通过系统哈密顿量 H_S 的对角化矩阵得到。令

$$U^{-1} H_S U = \Omega \tag{B.37}$$

其中 Ω 是对角矩阵，第 ν 个对角元就是第 ν 个本征能量 ϵ_ν 。激子表象与位点表象基矢的变换关系为

$$|\nu\rangle = \sum_n (U^{-1})_{\nu n} |n\rangle = \sum_n U_{n\nu}^* |n\rangle \tag{B.38}$$

系统约化密度矩阵在两表象中的变换关系为

$$U^{-1} \rho^{site} U = \rho^{exc} \tag{B.39}$$

将方程 (B.36) 左右两边分别作用 $|\mu\rangle$ 、 $|\nu\rangle$ ，并令

$$\omega_{\mu\nu} = (\epsilon_\mu - \epsilon_\nu)/\hbar \tag{B.40}$$

有

$$\langle \mu | \rho_S(t) | \nu \rangle = \rho_S^{exc}(t)_{\mu\nu} \tag{B.41}$$

$$\begin{aligned}
-\frac{i}{\hbar} \langle \mu | [\rho_S(t), H_S] | \nu \rangle &= \frac{i}{\hbar} [\langle \mu | H_S \rho_S(t) | \nu \rangle - \langle \mu | \rho_S(t) H_S | \nu \rangle] \\
&= \frac{i}{\hbar} [\epsilon_\mu \rho_S^{exc}(t)_{\mu\nu} - \epsilon_\nu \rho_S^{exc}(t)_{\mu\nu}] \\
&= i\omega_{\mu\nu} \rho_S^{exc}(t)_{\mu\nu}
\end{aligned} \tag{B.42}$$

$$\begin{aligned}
\langle \mu | \tilde{S}_m(0) \tilde{S}_n(-\tau) \rho_S(t) | \nu \rangle &= \sum_{\kappa, \mu'} \langle \mu | S_m | \kappa \rangle \langle \kappa | e^{-\frac{i}{\hbar} H_S \tau} S_n e^{\frac{i}{\hbar} H_S \tau} | \mu' \rangle \langle \mu' | \rho_S(t) | \nu \rangle \\
&= \sum_{\kappa, \mu'} (S_m)_{\mu\kappa} (S_n)_{\kappa\mu'} e^{-i\omega_{\kappa\mu'}\tau} \rho_S^{exc}(t)_{\mu'\nu} \\
&= \sum_{\nu'} \delta_{\nu'\nu} \sum_{\kappa, \mu'} (S_m)_{\mu\kappa} (S_n)_{\kappa\mu'} e^{-i\omega_{\kappa\mu'}\tau} \rho_S^{exc}(t)_{\mu'\nu'}
\end{aligned} \tag{B.43}$$

$$\begin{aligned}
\langle \mu | \tilde{S}_n(-\tau) \rho_S(t) \tilde{S}_m(0) | \nu \rangle &= \sum_{\mu', \nu'} \langle \mu | e^{-\frac{i}{\hbar} H_S \tau} S_n e^{\frac{i}{\hbar} H_S \tau} | \mu' \rangle \langle \mu' | \rho_S(t) | \nu' \rangle \langle \nu' | S_m | \nu \rangle \\
&= \sum_{\mu', \nu'} (S_n)_{\mu\mu'} (S_m)_{\nu'\nu} e^{-i\omega_{\mu\mu'}\tau} \rho_S^{exc}(t)_{\mu'\nu'}
\end{aligned} \tag{B.44}$$

$$\begin{aligned}
\langle \mu | \tilde{S}_m(0) \rho_S(t) \tilde{S}_n(-\tau) | \nu \rangle &= \sum_{\mu', \nu'} \langle \mu | S_m | \mu' \rangle \langle \mu' | \rho_S(t) | \nu' \rangle \langle \nu' | e^{-\frac{i}{\hbar} H_S \tau} S_n e^{\frac{i}{\hbar} H_S \tau} | \nu \rangle \\
&= \sum_{\mu', \nu'} (S_m)_{\mu\mu'} (S_n)_{\nu'\nu} e^{-i\omega_{\nu'\nu}\tau} \rho_S^{exc}(t)_{\mu'\nu'}
\end{aligned} \tag{B.45}$$

$$\begin{aligned}
\langle \mu | \rho_S(t) \tilde{S}_n(-\tau) \tilde{S}_m(0) | \nu \rangle &= \sum_{\nu', \kappa} \langle \mu | \rho_S(t) | \nu' \rangle \langle \nu' | e^{-\frac{i}{\hbar} H_S \tau} S_n e^{\frac{i}{\hbar} H_S \tau} | \kappa \rangle \langle \kappa | S_m | \nu \rangle \\
&= \sum_{\nu', \kappa} (S_n)_{\nu'\kappa} (S_m)_{\kappa\nu} e^{-i\omega_{\nu'\kappa}\tau} \rho_S^{exc}(t)_{\mu\nu'} \\
&= \sum_{\mu'} \delta_{\mu'\mu} \sum_{\nu', \kappa} (S_n)_{\nu'\kappa} (S_m)_{\kappa\nu} e^{-i\omega_{\nu'\kappa}\tau} \rho_S^{exc}(t)_{\mu'\nu'}
\end{aligned} \tag{B.46}$$

为了方便，将 $\rho_S^{exc}(t)$ 下标 S 去掉，并将以上几式代入，有

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \rho_{\mu\nu}^{exc}(t) + i\omega_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}^{exc} &= - \sum_{\mu'\nu'} \left[\delta_{\nu'\nu} \sum_{\kappa} \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} \int_0^\infty d\tau \langle \tilde{B}_m(\tau) \tilde{B}_n(0) \rangle_B e^{-i\omega_{\kappa\mu'}\tau} (S_m)_{\mu\kappa} (S_n)_{\kappa\mu'} \right. \\
&\quad - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} \int_0^\infty d\tau \langle \tilde{B}_m(\tau) \tilde{B}_n(0) \rangle_B e^{-i\omega_{\mu\mu'}\tau} (S_m)_{\nu'\nu} (S_n)_{\mu\mu'} \\
&\quad - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} \int_0^\infty d\tau \langle \tilde{B}_n(0) \tilde{B}_m(\tau) \rangle_B e^{-i\omega_{\nu'\nu}\tau} (S_n)_{\nu'\nu} (S_m)_{\mu\mu'} \\
&\quad \left. + \delta_{\mu'\mu} \sum_{\kappa} \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} \int_0^\infty d\tau \langle \tilde{B}_n(0) \tilde{B}_m(\tau) \rangle_B e^{-i\omega_{\nu'\kappa}\tau} (S_n)_{\nu'\kappa} (S_m)_{\kappa\nu} \right] \rho_{\mu'\nu'}^{exc}(t)
\end{aligned} \tag{B.47}$$

(9) Redfield 方程的最终形式。

令

$$\Gamma_{\nu'\nu\mu\mu'}^{(+)} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} \int_0^\infty d\tau \langle \tilde{B}_m(\tau) \tilde{B}_n(0) \rangle_B e^{-i\omega_{\mu\mu'}\tau} (S_m)_{\nu'\nu} (S_n)_{\mu\mu'} \tag{B.48}$$

$$\Gamma_{\nu'\nu\mu\mu'}^{(-)} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} \int_0^\infty d\tau \langle \tilde{B}_n(0) \tilde{B}_m(\tau) \rangle_B e^{-i\omega_{\nu'\nu}\tau} (S_n)_{\nu'\nu} (S_m)_{\mu\mu'} \tag{B.49}$$

$$R_{\mu\nu\mu'\nu'} = \Gamma_{\nu'\nu\mu\mu'}^{(+)} + \Gamma_{\nu'\nu\mu\mu'}^{(-)} - \delta_{\nu'\nu} \sum_{\kappa} \Gamma_{\mu\kappa\kappa\mu'}^{(+)} - \delta_{\mu'\mu} \sum_{\kappa} \Gamma_{\nu'\kappa\kappa\nu}^{(-)} \tag{B.50}$$

有

$$\frac{d}{dt} \rho_{\mu\nu}^{exc}(t) = -i\omega_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}^{exc}(t) + \sum_{\mu'\nu'} R_{\mu\nu\mu'\nu'} \rho_{\mu'\nu'}^{exc}(t) \tag{B.51}$$

这就是 Redfield 方程的一般形式。

(10) 更紧凑的形式。

考虑到

$$\Gamma_{\nu'\nu\mu\mu'}^{(-)*} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} \int_0^\infty d\tau \langle \tilde{B}_n(0) \tilde{B}_m(\tau) \rangle_B^* e^{i\omega_{\nu'\nu}\tau} (S_n)_{\nu'\nu}^* (S_m)_{\mu\mu'}^*$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} \int_0^\infty d\tau \left\langle \tilde{B}_m(\tau) \tilde{B}_n(0) \right\rangle_B e^{-i\omega_{\nu\nu'}\tau} (S_m)_{\mu'\mu} (S_n)_{\nu\nu'} \\
&= \Gamma_{\mu'\mu\nu\nu'}^{(+)}
\end{aligned} \tag{B.52}$$

其中

$$\left\langle \tilde{B}_n(0) \tilde{B}_m(\tau) \right\rangle_B^* = \left\langle \tilde{B}_m(\tau) \tilde{B}_n(0) \right\rangle_B \tag{B.53}$$

即

$$\Gamma_{\nu'\nu\mu\mu'}^{(-)} = \Gamma_{\mu'\mu\nu\nu'}^{(+)*} \tag{B.54}$$

于是 redfield 方程可以进一步写为

$$\frac{d}{dt} \rho_{\mu\nu}^{exc}(t) = -i\omega_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}^{exc}(t) + \sum_{\mu'\nu'} R_{\mu\nu\mu'\nu'} \rho_{\mu'\nu'}^{exc}(t) \tag{B.55}$$

其中

$$R_{\mu\nu\mu'\nu'} = \Gamma_{\nu'\nu\mu\mu'} + \Gamma_{\mu'\mu\nu\nu'}^* - \delta_{\nu'\nu} \sum_{\kappa} \Gamma_{\mu\kappa\kappa\mu'} - \delta_{\mu'\mu} \sum_{\kappa} \Gamma_{\nu\kappa\kappa\nu'}^* \tag{B.56}$$

$$\Gamma_{\mu\nu\mu'\nu'} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} \int_0^\infty d\tau \left\langle \tilde{B}_m(\tau) \tilde{B}_n(0) \right\rangle_B e^{i\omega_{\nu'\mu'}\tau} (S_m)_{\mu\nu} (S_n)_{\mu'\nu'} \tag{B.57}$$

需要注意的是以上两方程的下标是相互独立的，是不相同的，不要搞混了，需要遵从公式中下标分布形式。为了不混淆，用以下形式或许好理解

$$\Gamma_{abcd} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} \int_0^\infty d\tau \left\langle \tilde{B}_m(\tau) \tilde{B}_n(0) \right\rangle_B e^{i\omega_{dc}\tau} (S_m)_{ab} (S_n)_{cd} \tag{B.58}$$

(11) 关联函数与谱密度。

求解 Redfield 方程的关键是求得 Redfield 张量，而 Redfield 张量求得的关键是热库的描述。一般用谱密度分布函数来描述热库关联函数，

$$C_{mn}(t) = \left\langle \tilde{B}_m(\tau) \tilde{B}_n(0) \right\rangle_B = \frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J_{mn}(\omega) [n_{BE}(\omega) + 1] e^{-i\omega t} \tag{B.59}$$

其中

$$n_{BE}(\omega) \equiv \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \tag{B.60}$$

是玻色—爱因斯坦分布函数³。并假设谱密度是反对称的，即

$$J_{mn}(-\omega) = -J_{nm}(\omega) \tag{B.64}$$

³与之相关的，存在多种构造，如

$$\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{e^{\beta\hbar\omega} - 1 + 1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + 1 \tag{B.61}$$

$$\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) = 1 + \frac{2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = 1 - \frac{2}{1 - e^{\beta\hbar\omega}} = 1 + \frac{2e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \tag{B.62}$$

Laurent expansion expression

$$\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{\beta\hbar\omega} + \frac{2}{\beta\hbar} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\omega}{\omega^2 + \nu_k^2} \tag{B.63}$$

其中 $\nu_k = \frac{2\pi k}{\beta\hbar}$ 是松原频率 (Matsubara frequency)。

谱密度与重组能的关系为

$$\lambda_n = \int_0^\infty d\omega \frac{J_{nn}(\omega)}{\pi\omega} \quad (\text{B.65})$$

关联函数 (B.59) 式有多种等效形式。如

$$\begin{aligned} C_{mn}(t) &= \langle \tilde{B}_m(\tau) \tilde{B}_n(0) \rangle_B = \frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J_{mn}(\omega) [n_{BE}(\omega) + 1] e^{-i\omega t} \\ &= \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega J_{mn}(\omega) \{ [n_{BE}(\omega) + 1] e^{-i\omega t} + n_{BE}(\omega) e^{i\omega t} \} \end{aligned} \quad (\text{B.66})$$

$$= \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega J_{mn}(\omega) \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \cos\omega t - i \sin\omega t \right] \quad (\text{B.67})$$

证明 (一)

$$\begin{aligned} C_{mn}(t) &= \frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J_{mn}(\omega) [n_{BE}(\omega) + 1] e^{-i\omega t} \\ &= \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega J_{mn}(\omega) [n_{BE}(\omega) + 1] e^{-i\omega t} + \frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^0 d\omega J_{mn}(\omega) [n_{BE}(\omega) + 1] e^{-i\omega t} \\ &= \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega J_{mn}(\omega) [n_{BE}(\omega) + 1] e^{-i\omega t} - \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega J_{mn}(\omega) [n_{BE}(\omega) + 1] e^{-i\omega t} \\ &= \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega J_{mn}(\omega) [n_{BE}(\omega) + 1] e^{-i\omega t} - \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega J_{mn}(\omega) [n_{BE}(-\omega) + 1] e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (\text{B.68})$$

考虑到

$$n_{BE}(-\omega) + 1 = \frac{1}{e^{-\beta\hbar\omega} - 1} + 1 = \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{1 - e^{\beta\hbar\omega}} + 1 = \frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1 - e^{\beta\hbar\omega}}{1 - e^{\beta\hbar\omega}} = -\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = -n_{BE}(\omega) \quad (\text{B.69})$$

有

$$\begin{aligned} C_{mn}(t) &= \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega J_{mn}(\omega) [n_{BE}(\omega) + 1] e^{-i\omega t} + \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega J_{mn}(\omega) n_{BE}(\omega) e^{i\omega t} \\ &= \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega J_{mn}(\omega) \{ [n_{BE}(\omega) + 1] e^{-i\omega t} + n_{BE}(\omega) e^{i\omega t} \} \end{aligned} \quad (\text{B.70})$$

证明 (二) 考虑到

$$n_{BE}(\omega) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + 1 = \frac{1}{2} \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + 1 \right] \quad e^{-i\omega t} = \cos\omega t - i \sin\omega t \quad (\text{B.71})$$

关联函数的实部为

$$\begin{aligned} \text{Re}C_{mn}(t) &= \frac{\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J_{mn}(\omega) \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + 1 \right] \cos\omega t \\ &= \frac{\hbar}{2\pi} \int_0^\infty d\omega J_{mn}(\omega) \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + 1 \right] \cos\omega t + \frac{\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^0 d\omega J_{mn}(\omega) \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + 1 \right] \cos\omega t \\ &= \frac{\hbar}{2\pi} \int_0^\infty d\omega J_{mn}(\omega) \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + 1 \right] \cos\omega t - \frac{\hbar}{2\pi} \int_0^\infty d\omega J_{mn}(\omega) \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + 1 \right] \cos\omega t \\ &= \frac{\hbar}{2\pi} \int_0^\infty d\omega J_{mn}(\omega) \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + 1 \right] \cos\omega t - \frac{\hbar}{2\pi} \int_0^\infty d\omega J_{mn}(\omega) \left[-\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + 1 \right] \cos\omega t \\ &= \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega J_{mn}(\omega) \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \cos\omega t \end{aligned} \quad (\text{B.72})$$

关联函数的虚部为

$$\text{Im}C_{mn}(t)$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J_{mn}(\omega) \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + 1 \right] \sin \omega t \\
&= -\frac{\hbar}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega J_{mn}(\omega) \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + 1 \right] \sin \omega t - \frac{\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^0 d\omega J_{mn}(\omega) \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + 1 \right] \sin \omega t \\
&= -\frac{\hbar}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega J_{mn}(\omega) \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + 1 \right] \sin \omega t + \frac{\hbar}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega J_{mn}(\omega) \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + 1 \right] \sin \omega t \\
&= -\frac{\hbar}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega J_{mn}(\omega) \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + 1 \right] \sin \omega t - \frac{\hbar}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega J_{mn}(\omega) \left[-\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + 1 \right] \sin \omega t \\
&= -\frac{\hbar}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega J_{mn}(\omega) \sin \omega t \tag{B.73}
\end{aligned}$$

于是

$$C_{mn}(t) = \frac{\hbar}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega J_{mn}(\omega) \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \cos \omega t - i \sin \omega t \right] \tag{B.74}$$

证明 (三) 考虑到

$$e^{-i\omega t} = \cos \omega t - i \sin \omega t \tag{B.75}$$

于是, 有

$$\begin{aligned}
&[n_{BE}(\omega) + 1]e^{-i\omega t} + n_{BE}(\omega)e^{i\omega t} \\
&= [n_{BE}(\omega) + 1](\cos \omega t - i \sin \omega t) + n_{BE}(\omega)(\cos \omega t + i \sin \omega t) \\
&= [2n_{BE}(\omega) + 1] \cos \omega t - i \sin \omega t \tag{B.76}
\end{aligned}$$

又有

$$n_{BE}(\omega) + 1 = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + 1 = \frac{1}{2} \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + 1 \right] \tag{B.77}$$

$$2n_{BE}(\omega) + 1 = \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \tag{B.78}$$

于是

$$\begin{aligned}
C_{mn}(t) &= \frac{\hbar}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega J_{mn}(\omega) \left\{ [n_{BE}(\omega) + 1]e^{-i\omega t} + n_{BE}(\omega)e^{i\omega t} \right\} \\
&= \frac{\hbar}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega J_{mn}(\omega) \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \cos \omega t - i \sin \omega t \right] \tag{B.79}
\end{aligned}$$

得证。

关联函数的傅里叶变换为

$$C_{mn}[\omega] \equiv \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} C_{mn}(t) \tag{B.80}$$

它的实部和虚部分别为

$$\text{Re}C_{mn}[\omega] = \hbar J_{mn}(\omega) [n_{BE}(\omega) + 1] \tag{B.81}$$

$$\text{Im}C_{mn}[\omega] = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\text{Re}C_{mn}[\omega']}{\omega - \omega'} \tag{B.82}$$

其中符号 “ P ” 表示主值积分⁴。

⁴参见 Kramers-Kronig 关系 ($k - k$ 关系)

于是 (B.57) 式可以进一步改写为

$$\Gamma_{abcd} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} C_{mn}[\omega_{dc}](S_m)_{ab}(S_n)_{cd} \quad (\text{B.83})$$

(12) 计算实例。

现在来研究一个光合捕光系统的激发态能量传递过程 (excitation energy transfer, EET)。采用 Frenkel 激子模型, 总的哈密顿量为

$$H_{tot} = H_{el} + H_{ph} + H_{reorg} + H_{el-ph} \quad (\text{B.84})$$

各部分具体形式为

$$H_{el} = \sum_{n=1}^N |n\rangle\langle n| \epsilon_n^0 + \sum_{m<n} J_{mn}(|m\rangle\langle n| + |n\rangle\langle m|) \quad (\text{B.85})$$

$$H_{ph} = \sum_{n=1}^N H_n^{ph}, \quad H_n^{ph} \equiv \sum_{\xi} \hbar\omega_{\xi}(p_{\xi}^2 + q_{\xi}^2)/2 \quad (\text{B.86})$$

$$H_{reorg} = \sum_{n=1}^N |n\rangle\langle n| \lambda_n, \quad \lambda_n \equiv \sum_{\xi} \hbar\omega_{\xi} d_{n\xi}^2/2 \quad (\text{B.87})$$

$$H_{el-ph} = \sum_{n=1}^N H_n^{el-ph} = \sum_{n=1}^N S_n B_n, \quad S_n = |n\rangle\langle n|, \quad B_n = -\sum_{\xi} \hbar\omega_{\xi} d_{n\xi} q_{\xi} \quad (\text{B.88})$$

其中

- $|n\rangle$ 表示只有第 n 个位点 (site, 或色素) 被激发到电子激发态 $|\varphi_{ne}\rangle$ 其他位点 (色素) 均处于电子基态 $|\varphi_{mg}\rangle$, 完整表述为

$$|n\rangle \equiv |\varphi_{ne}\rangle \prod_{n \neq m} |\varphi_{mg}\rangle \quad (\text{B.89})$$

- ϵ_n^0 是没有热库作用时的电子跃迁能。
- J_{mn} 是第 m 个和第 n 个色素间的耦合。
- H_n^{ph} 是与第 n 个色素关联的热库 (也叫声子库) 的哈密顿量, q_{ξ} 、 p_{ξ} 和 ω_{ξ} 分别是第 n 个声子模的无量纲的坐标、动量和频率。
- λ_n 是第 n 个色素的重组能, $d_{n\xi}$ 表示第 n 个色素第 ξ 个声子模在电子基态和激发态势能面的无量纲位移。
- H_n^{el-ph} 是第 n 个色素与声子库的耦合。

为了简便, 1) 假设不同色素耦合的声子模间是无关联的, 即

$$C_{mn} \equiv \delta_{mn} C_n(t), \quad J_{mn} \equiv \delta_{mn} J_n(\omega) \quad (\text{B.90})$$

2) 假设每个色素耦合的声子库都是相同的, 即

$$C_{mn} \equiv \delta_{mn} C(t), \quad J_{mn} \equiv \delta_{mn} J(\omega) \quad (\text{B.91})$$

3) 并采用 Drude-Lorentz 形式谱密度

$$J(\omega) = 2\lambda \frac{\omega\gamma}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (\text{B.92})$$

并考虑到 (B.88) 和 (B.38) 式

$$S_n = |n\rangle\langle n|$$

$$|\nu\rangle = \sum_n (U^{-1})_{\nu n} |n\rangle = \sum_n U_{n\nu}^* |n\rangle$$

有

$$(S_n)_{ab} = \langle a|n\rangle \langle n|b\rangle = \langle n|a\rangle^* \langle n|b\rangle = U_{na} U_{nb}^* \quad (\text{B.93})$$

$$(S_n)_{cd} = U_{nc} U_{nd}^* \quad (\text{B.94})$$

于是更为具体的 Redfield 方程可以写为

$$\frac{d}{dt} \rho_{ij}^{exc}(t) = -i\omega_{ij} \rho_{ij}^{exc}(t) + \sum_{kl} R_{ijkl} \rho_{kl}^{exc}(t) \quad (\text{B.95})$$

$$R_{ijkl} = \Gamma_{ljik} + \Gamma_{kijl}^* - \delta_{jl} \sum_m \Gamma_{immk} - \delta_{ik} \sum_m \Gamma_{jmml}^* \quad (\text{B.96})$$

$$\Gamma_{abcd} = \frac{1}{\hbar^2} C[\omega_{dc}] \sum_n U_{na} U_{nb}^* U_{nc} U_{nd}^* \quad (\text{B.97})$$

其中

$$C[\omega] = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} C(t) \quad (\text{B.98})$$

$$C(t) = \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega J(\omega) \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \cos \omega t - i \sin \omega t \right] \quad (\text{B.99})$$

$C[\omega]$ 的实部和虚部分别为

$$\text{Re}C[\omega] = \hbar J(\omega) [n_{BE}(\omega) + 1] \quad (\text{B.100})$$

$$\text{Im}C[\omega] = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^\infty d\omega' \frac{\text{Re}C[\omega']}{\omega - \omega'} \quad (\text{B.101})$$

由 (B.95) 式可以看到：

- 相干项 ρ_{ij} 以 ω_{ij} 的频率振荡。
- 布居项 ρ_{ii} 没有任何振荡，其动力学由速率 (transfer rate) $R_{iijj} (i \leftarrow j)$ 决定。
- R_{iikl} 引发相干和布居之间的传输。

特别的，对于激子布居传输速率 $R_{iijj} (i \neq j, i \leftarrow j)$ ，有

$$R_{iijj} = \Gamma_{jii} + \Gamma_{jii}^* = 2\text{Re}\Gamma_{jii} \quad (\text{B.102})$$

如果系统哈密顿量是固定的，则

$$\Gamma_{jii} = \frac{1}{\hbar^2} C[\omega_{ji}] \sum_n U_{nj} U_{ni} U_{ni} U_{nj}^* \quad (\text{B.103})$$

中下划线项也是固定的。于是，有

$$R_{iijj} \propto \text{Re}C[\omega_{ji}] = \hbar J(\omega_{ji}) [n_{BE}(\omega_{ji}) + 1] \quad (\text{B.104})$$

可见 $\text{Re}C[\omega_{ji}]$ 在频率轴为正部分表示能量的正向传递，为负的表明为逆向传递。正向传递与逆向传递速率的比值为

$$\text{Rate}_{\text{downhill}}^{\text{uphill}} = \frac{R_{iijj}}{R_{jiii}} = \frac{\hbar J(\omega_{ji}) [n_{BE}(\omega_{ji}) + 1]}{\hbar J(-\omega_{ji}) [n_{BE}(-\omega_{ji}) + 1]} = -\frac{\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{ji}-1}} + 1}{\frac{1}{e^{-\beta\hbar\omega_{ji}-1}} + 1}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{ji}}-1} + 1}{\frac{e^{\beta\hbar\omega_{ji}}}{1-e^{\beta\hbar\omega_{ji}}} + 1} = -\frac{\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{ji}}-1} + 1}{\frac{e^{\beta\hbar\omega_{ji}}+1-e^{\beta\hbar\omega_{ji}}}{1-e^{\beta\hbar\omega_{ji}}}} = -\frac{\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{ji}}-1} + 1}{\frac{1}{1-e^{\beta\hbar\omega_{ji}}}} \\
&= \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{ji}}-1} + 1 \right) \cdot (e^{\beta\hbar\omega_{ji}} - 1) \\
&= e^{\beta\hbar\omega_{ji}} = e^{\frac{\hbar\omega_{ji}}{K_B T}} \tag{B.105}
\end{aligned}$$

$$\text{Rate}_{\frac{\text{uphill}}{\text{downhill}}} = e^{-\beta\hbar\omega_{ji}} = e^{-\frac{\hbar\omega_{ji}}{K_B T}} \tag{B.106}$$

挖坑不少，保持警惕
欢迎提醒指正——冷轩

参考文献

- [1] C.COHEN-TANNOUDJI, B.DIU, F.LALOE. 量子力学（第一卷）刘家谟陈星奎译[M]. [出版地不详]: 高等教育出版社, 2014.

挖坑不少，保持警惕
欢迎提醒指正——冷轩