

量子力学补充材料及习题解答

天津大学理学院物理系

教师：戴伍圣

帮助整理打印的同学：

陈翰笙、宫俊录、孙飞、杨建权、尹灵康、朱清晓

（注：这份量子力学课程材料由各年级许多同学帮助整理打印，这里暂列出 2010 级帮助打印的同学：）

（1.11 版）

2013.3.22

量子力学材料目录

第一部分 课程提纲

第二部分 数学补充

第三部分 阅读材料

第四部分 推导细节

第五部分 习题及解答

第一部分 量子力学提綱

第一部分量子力学提纲

第一章 量子力学的建立

1-1 经典物理学遇到的困难

- △ 黑体辐射
- △ 线状光谱
- △ 光电效应
- △ 原子稳定性
- △ 固体比热

1-2 Planck 的黑体辐射理论——量子论的诞生

- △ Rayleigh-Jeans 公式
- △ Planck 公式

1-3 Einstein 的光量子 光电效应 光的波粒二象性

1-4 Bohr 的原子理论

- △ 原子中能量量子化的直接验证——Franck-Hertz 实验

1-5 Bohr-Sommerfeld 量子化条件

- △ 角动量量子化
- △ 氢原子——简并情况
- △ Bohr-Sommerfeld 量子化条件的修正
- △ 谐振子能级
- △ 匀强磁场中运动的带电粒子的可能轨道

附录：力学准备 Maupertuis 作用量（缩短了的（abbreviated）作用量）

1-6 de Broglie 的物质波理论

- △ 氢原子
- △ 无限深势阱
- △ de Broglie 波与 Bohr-Sommerfeld 量子化条件
- △ 物质波实验验证——电子衍射实验
- △ 探测原子核结构需要多高能量的电子——数量级估计

1-7 量子力学的诞生——量子力学的三种等价描述

- △ Heisenberg 的矩阵力学
- △ Schrödinger 的波动力学
- △ Feynman 的路径积分表述

1-8 测不准原理与互补原理

- △ 粒子位置和动量的测量

- △ 任意正则共轭变量对的测不准关系
- △ 互补原理
- △ 由测不准关系引发的哲学思考

第二章 Schrödinger 方程

2-1 波函数

- △ 粒子不是由波组成的
- △ 波不是由粒子组成的
- △ Born 的几率波
- △ 波函数
- △ 几率幅和几率
- △ 波函数的归一化和相因子

2-2 态的线性迭加原理

2-3 波动方程

- △ 力学量和算符
- △ 非相对论波动方程
- △ 多粒子体系的波动方程
- △ 相对论波动方程
- △ 必须是复数的波函数

2-4 几率的定域守恒与几率流密度

- △ 几率守恒与连续性方程
- △ 定域守恒与流
- △ 粒子数守恒的量子力学

2-5 量子力学的经典极限

- △ 测不准原理的经典极限
- △ 正则量子化条件的经典极限
- △ Schrödinger 方程的经典极限

2-6 定态方程

- △ 分离变量
- △ 定态
- △ 非定态随时间的演化

第三章 一维问题

3-1 一维定态问题的一般讨论

- △ 一维定态方程
- △ 简并
- △ 宇称
- △ 一维束缚态本征函数的节点

3-2 一维无限深方势阱

宇称 边条件 连续的波函数与不连续的波函数一阶导数 能级 波函数 几率密度

3-3 一维对称有限深方势阱

宇称 自然边条件 简化了的连续性条件 能级方程 图象法解能级方程 总有一个束缚态

更一般的连续性条件 波函数

3-4 δ 势阱

宇称 不连续的波函数一阶导数 跃变条件 唯一的束缚态 归一化 特征长度

3-5 一维线性谐振子

能级 波函数 宇称 节点 不对称的谐振子 几率密度 与经典谐振子的比较

△ 数学补充: Hermite 多项式

☆ Hermite 方程的解—Hermite 多项式

☆ Hermite 方程的解析表达式

☆ Hermite 多项式的加权正交关系

☆ 作为本征函数的 Hermite 多项式

3-6 外场中的谐振子——精确解与微扰处理

△ 精确解

能级 波函数

△ 定态微扰论简引

能级的一级修正和二级修正 波函数的一级修正

△ 外场中的谐振子的微扰处理

能级 波函数

3-7 非束缚态问题

束缚态与非束缚态 分立谱与连续谱 势垒与势阱

△ 势垒对粒子的散射 隧道效应

透射系数与反射系数

△ 粒子在方势阱上的散射

$E > V_0$ 情况 $E < V_0$ 情况 任意形状的势垒 Gamow 穿透因子

△ 折射率

光的情况 物质波的情况

△ 周期势场 能带 (简引)

第四章 态 力学量 表象

4-1 态 态空间

△ 态 态矢量 态空间

△ Hilbert 空间 Dirac 符号 右矢

平方可积函数 Hilbert 空间 复线性矢量空间 Dirac 符号 右矢

△ 对偶空间 左矢 内积

对偶空间 左矢 共轭矢量 (不属于 Hilbert 空间的态矢) 内积 模 Schwarz

不等式

△ 无穷维的矢量空间

* 紧致性 完备性

△ 正交性

两矢量正交 正交集 正交完备集 一个恒等式 投影算符

△ 作为矢量空间基矢的正交归一完备集

- △ 连续谱的情况
- △ 态矢的模——几率
紧致性 完备性

4-2 力学量 算符

- △ 力学量在态中的取值
经典情况 量子情况 平均值
- △ 用算符表示的力学量
对用来表示力学量的算符的要求 算符 算符作用在右矢上 线性算符 期待值
期待值为正的算符: Hermite 算符 算符作用在左矢上 算符的 Hermite 伴

Hermite 共轭

- Hermite 共轭的各种性质
- △ 算符的运算
相等 单位算符 加法 乘法 对易子 (对易关系)
- △ 算符的函数
- △ 逆算符
- △ 力学量的函数——经典与量子对应中的不确定性
Weyl 编序 曲线坐标中的量子化问题

4-3 力学量的本征态

- △ 本征值 本征矢 本征方程
偏差 方均偏差 方均偏差为零的态 本征方程 本征态 本征值
- △ 分立谱 连续谱
- △ Hermite 算符的本征值
- △ Hermite 算符本征函数的正交性
- △ 简并本征函数的正交化 Gram-Schmidt 正交化手续
简并 简并度 正交化 Gram-Schmidt 正交化手续
- △ Hermite 算符 (自伴算符) 本征函数集的完备性
- △ Feynman-Hellmann 定理

4-4 测不准关系 力学量可同时测准的条件

- △ 测不准关系
- △ 最小测不准态 应用测不准关系做量级的估算
不同尺度系统的特征能量 无限深势阱 谐振子
- △ 力学量可同时测准的条件

4-5 共同本征函数 力学量完全集

- △ 力学量的共同本征函数
- △ 力学量完全集
- △ 自由度
- △ 共同的与不是共同的本征函数

4-6 力学量随时间的演化 守恒律

- △ 力学量随时间的变化 Heisenberg 方程
力学量期待值随时间的变化 力学量算符随时间的变化—Heisenberg 方程
经典 Poisson 括号与量子 Poisson 括号 (对易括号)
- △ 守恒量 运动积分

- △ 包含 Hamilton 量的力学量完全集 好量子数
- △ 经典与量子中的守恒
- △ Ehrenfest 定理
- △ virial(均功 位力 维里)定理
 - virial 定理 相互作用势是 Euler 齐次函数的情况 谐振子 Coulomb 势 δ 势

4-7 表象

- △ 表象
- △ 表象的选取 Q 表象 态矢在表象中的表示
- △ 态的矩阵表示 内积 归一化
- △ 力学量算符在表象中的表示
- △ Hermite 算符的矩阵表示——Hermite 矩阵
- △ 算符在自身表象中的表示
- △ 期待值 (平均值)
- △ Q 表象下的本征方程
- △ Schrödinger 方程

4-8 表象变换 (幺正变换)

- △ 保长度的变换
- △ 幺正变换下的内积
- △ 幺正变换下的算符
- △ 幺正变换下的 Hermite 算符
 - 保 Hermite 性 保本征值 保迹 保代数关系
- △ 表象变换
 - 波函数的变换 力学量矩阵的变换
- △ 经典力学中的正则变换与量子力学中的幺正变换

4-9 力学量算符及其本征值举例

4-9-1 坐标算符

- △ 一维情况
 - 坐标算符的本征方程 本征矢 本征值 坐标算符在坐标表象中的本征函数
- △ 力学量完全集

4-9-2 动量算符

- △ 动量表象中的动量算符
 - 动量算符的本征方程 本征矢 本征值 动量算符在动量表象中的本征函数
- △ 坐标表象中的动量算符及本征函数
 - 动量算符在坐标表象中的表示 本征方程 动量算符在坐标表象中的本征函数

数

- △ δ - 函数归一化
- △ 箱归一化 周期性边条件
- △ 力学量完全集

4-9-3 轨道角动量算符

- △ 直角坐标下的角动量算符
- △ 对易关系
- △ 角动量的普遍定义
- △ 球坐标下的角动量算符

- △ $\{L^2, L_z\}$ 的共同本征函数 角量子数与磁量子数 简并度
- 本征方程 分离变量 缔合 Legendre 方程 球谐函数 归一化 量子数 简并度
- △ 空间取向量子化
- △ 力学量完全集

4-10 表象变换举例

4-10-1 坐标表象与动量表象间的表象变换

坐标表象下的波函数 动量表象下的波函数 表象变换
 (从坐标表象到动量表象的表象变换 Fourier 变换 平面波展开)

4-10-2 坐标表象与能量表象间的表象变换

坐标表象下的波函数 能量表象下的波函数 表象变换

4-11 时间演化算符

- △ 时间演化算符
- 么正性 时间演化算符满足的方程 形式解
- △ 态矢随时间的演化
- △ 量子力学中的时间

第五章 有心力场

5-1 角动量守恒 力学量完全集

- △ 经典与量子理论中的角动量守恒
- △ 力学量完全集

5-2 角向方程与径向方程

- △ 角向方程及其解
- △ 径向方程
- $R(r)$ 的方程与 $u(r)$ 的方程 径向方程解的定性分析

5-3 径向方程解的渐近行为

- △ 长程力与短程力
- △ $V(r) = -\alpha/rs$ 型势存在束缚态的条件
- △ $r \rightarrow 0$ 时的渐近行为
- △ $r \rightarrow \infty$ 时的渐近行为
- $E < 0$ 情况 (束缚态) $E > 0$ 情况 (非束缚态)

5-4 两体问题

- 经典力学中对两体问题的处理
- △ 两粒子系统的 Schrödinger 方程
- 质心系 坐标变换 折合质量 分离变量

5-5 氢原子 (类氢原子)

- Coulomb 势 径向方程的无量纲化 径向方程的渐近解 级数求解 氢原子能级
- △ 本征值

径向方程的渐近解 级数求解 氢原子能级

△ 本征函数

缔合 Laguerre 多项式 归一化 径向函数

△ 几率分布

径向几率分布 角向几率分布

△ 简并度

△ 宇称

△ 原子中的电流分布

△ 原子磁矩（轨道磁矩）

△ 关于氢原子的进一步理论（简介）

5-6 无限深球方势阱

径向方程 径向函数 归一化 能级

△ 数学补充：球 Bessel 方程的解法

△ 补充：球方势阱中 s 波 ($l=0$) 的解

第六章 自旋

6-1 自旋的引入 电子自旋

△ Stern-Gerlach 实验

磁矩与角动量 内禀角动量

6-2 自旋态 自旋态空间

△ 自旋态 自旋态空间

△ 波函数

6-3 自旋算符及其矩阵表示 自旋波函数

△ 自旋算符

△ Pauli 算符

△ 本征态

△ 力学量完全集

△ 自旋算符的矩阵表示 Pauli 矩阵

△ 自旋在任意方向上的投影

△ 自旋波函数

自旋在任意方向上的投影的本征函数

6-4 自旋 $1/2$ 的粒子

△ 力学量完全集

△ 波函数

△ 与自旋有关的力学量

6-5 角动量耦合

△ 问题的提出

磁矩间的作用 自旋轨道耦合 Coulomb 场中存在自旋轨道耦合情况下的守恒

量

总角动量

- △ 两个角动量耦合 (算符关系)
- △ 力学量完全集
- △ 耦合表象和无耦合表象
- △ 表象变换 Clebsch-Gordon 系数
- △ 自旋-轨道耦合

在无耦合表象中处理 在耦合表象中处理 能级分裂

第七章 定态微扰论

7-1 本征方程的微扰展开

7-2 非简并情况下的定态微扰论

- △ 零级近似
- △ 一级修正
- △ 二级修正
- △ 微扰处理适用条件

7-3 简并情况下的定态微扰论

零级近似波函数 能量的一级修正 简并的解除——完全解除和部分解除

7-4 氢原子的一级 Stark 效应

7-5 变分法

7-5-1 变分原理

7-5-2 参数变分法

7-5-3 氦的基态 (单参数试探波函数举例)

- △ 数学补充: Legendre 多项式的母函数 (生成函数)

第八章 跃迁与跃迁的微扰处理

8-1 态的演化与跃迁几率

- △ 态矢的演化
- △ 跃迁几率
- △ 匀强磁场中的电子

8-2 含时问题的微扰处理

- △ 态矢随时间的演化方程—— H_0 表象下的 Schrödinger 方程
- △ 演化方程的微扰展开
- △ 零级近似
- △ 一级近似

△ 跃迁几率

8-3 末态为（准）连续谱的跃迁

△ 连续谱的末态

△ 跃迁几率 末态状态数 态密度

△ 自由粒子的末态相空间体积元与态密度

8-4 定常微扰下的跃迁 Fermi 黄金法则

8-5 周期性微扰下的跃迁

△ 两个态之间的跃迁几率

△ 共振发射与共振吸收

△ 末态为连续谱的跃迁 能量和时间的测不准关系

8-6 光的发射和吸收的半经典理论

8-6-1 光与原子的相互作用

受激辐射 吸收 自发辐射（真空涨落）

8-6-2 Einstein 的唯象理论

Einstein 系数

8-6-3 Einstein 系数 电偶极跃迁

△ 电偶极近似

△ 单色波情况

△ 非单色波情况

△ Einstein 系数

△ 自发辐射与受激辐射

△ 自发辐射强度

△ 激发态寿命

△ 激光（简介）

8-6-4 电偶极跃迁选择定则

第九章 全同粒子

9-1 全同粒子

△ 全同性（不可分辨）

△ 经典力学中的情况

△ 量子理论中的情况 交换作用

9-2 交换对称性

△ 全同性原理

△ 置换算符

△ 交换两个全同粒子——对称与反对称的态矢

△ 自旋与统计

△ 不随时间变化的交换对称性

9-3 对称化与反对称化

构造对称化与反对称化态矢的原因 构造对称和反对称态矢： 两个粒子情况 N 个粒子的情况

9-4 Pauli 原理

- △ Pauli 原理
- △ 原子结构
- △ 原子核中中子的寿命

9-5 两个电子的自旋函数

- △ 两电子体系的波函数
- △ 对称与反对称自旋波函数的构造
- △ 自旋在对称及反对称态中的取值

9-6 氦原子

- △ H-氏量
- △ 波函数
- △ 基态能量的一级修正
- △ 激发态能量的一级修正(简并情况)
- △ 正氦与仲氦

第十章 散射

10-1 散射截面

- △ 散射截面
- △ 散射振幅(定态散射理论)
- △ 量子理论中的情况 交换作用

10-2 分波法(有心力势场中的散射)

10-2-1 力学量完全集

力学量完全集 平面波用 L^2 的本征函数集展开

10-2-2 相移

10-2-3 光学定理

10-3 分波法作为近似方法

10-4 Lippman-Schwinger 方程

- △ Green 函数方法
- △ 散射的积分方程——Lippman-Schwinger 方程

10-5 Born 近似

10-5-1 Born-Dyson 展开

10-5-2 Born 近似

- △ 一级近似

- △ 散射截面
- △ 适用范围

10—6 Born 近似举例

第二部分 数学补充

第二部分 数学补充

一 勒让德函数及正交多项式

1. 勒让德函数的正交归一性质

所谓正交就是内积为零，也就是一种广义的函数空间中“垂直”的概念。显然，如果某类函数具有正交性，那么处理起来当然会方便些。尤其是在这组函数构成完备集的时候。我们可以用它方便地展开任何一个函数。（注意完备并不一定需要正交归一，但正交归一的完备集会方便）

判断两个函数是否正交就要算它们的内积（函数就相当于函数空间中的矢量，内积就相当于函数空间中的标积）。如何定义一个函数的内积呢？我们知道两个矢量的标积应是一个数，那么两个变量 x 的函数的内积当然就不应再是 x 的函数了。如何使两个 x 的函数变成不是 x 的函数呢？一个自然的做法就是做定积分。那么如何选取定积分的区间呢？最直接的取法当然是自变量 x 的定义域了。这样我们便定义函数的内积为：

$$\int_a^b f(x)g(x)dx \quad [a,b] \text{ 为 } x \text{ 的定义域}$$

$$\left(\text{更普遍的应加权} \int_a^b f(x)g(x)\rho(x)dx, \quad \rho(x) \text{ 为权重} \right)$$

下面我们来计算一下两个 Legendre 函数 $P_k(x)$ 和 $P_l(x)$ 的内积。我们分两种情况讨论，

$k=l$ 和 $k \neq l$ ：

先确定积分限：

Legendre 函数的变量 $x = \cos \theta$ 。可见 $x \in [-1, 1]$ 。

现在便可计算内积。

△正交性（ $k \neq l$ ）

我们要计算的是

$$\int_{-1}^1 P_k(x)P_l(x)dx \quad k \neq l$$

Legendre 多项式是 Legendre 方程的解。

$$\text{Legendre 方程为 } \frac{d}{dx}[(1-x^2)\frac{d\Theta}{dx}] + \mu\Theta = 0$$

则 Legendre 多项式满足方程

$$\frac{d}{dx}[(1-x^2)\frac{dP_k(x)}{dx}] + \mu_k P_k(x) = 0 \quad \mu_k = k(k+1) \quad (1)$$

$$\frac{d}{dx}[(1-x^2)\frac{dP_l(x)}{dx}] + \mu_l P_l(x) = 0 \quad \mu_l = l(l+1) \quad (2)$$

计算 $\int_{-1}^1 dx(P_l \times (1) - P_k \times (2))$

$$\Rightarrow \int_{-1}^1 dx P_l \frac{d}{dx} [(1-x^2) \frac{dP_k}{dx}] - P_k \frac{d}{dx} [(1-x^2) \frac{dP_l}{dx}] + \int_{-1}^1 dx (\mu_k - \mu_l) P_k P_l = 0$$

$$\int_{-1}^1 dx \frac{d}{dx} [(1-x^2) (P_k \frac{dP_l}{dx} - P_l \frac{dP_k}{dx})] + (\mu_k - \mu_l) \int_{-1}^1 dx P_k P_l = 0$$

$$(1-x^2) (P_k \frac{dP_l}{dx} - P_l \frac{dP_k}{dx}) \Big|_{-1}^1 + (\mu_k - \mu_l) \int_{-1}^1 dx P_k P_l = 0$$

$$\because \text{在 } x = \pm 1 \text{ 时 } (1-x^2) = 0$$

$$\therefore (\mu_k - \mu_l) \int_{-1}^1 dx P_k P_l = 0$$

$$\therefore \int_{-1}^1 dx P_k(x) P_l(x) = 0$$

即 Legendre 多项式正交（内积为零）。

△归一化（ $k=l$ ）

我们要计算的是：

$$\int_{-1}^1 dx P_l(x) P_l(x) = \int_{-1}^1 dx [P_l(x)]^2$$

可以用归纳法，归纳出结果为：

$$\int_{-1}^1 dx [P_l(x)]^2 = \frac{2}{2l+1}$$

这个结论可用数学归纳法严格证明：

$l=1$ 时：

$$\text{由 Rodrigues 公式： } P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l$$

$$\therefore P_1(x) = x$$

$$\therefore \int_{-1}^1 dx [P_1(x)]^2 = \int_{-1}^1 dx \cdot x^2 = \frac{2}{3} = \frac{2}{2 \cdot 1 + 1}$$

$$\text{设 } l=k \text{ 时成立，即 } \int_{-1}^1 dx P_k^2(x) = \frac{2}{2k+1}$$

考虑 $l=k+1$ 时的情况：

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^1 P_{k+1}^2 dx && \text{（思路：利用已证明的正交关系）} \\ &= \int_{-1}^1 dx P_{k+1} P_{k+1} \end{aligned}$$

由递推关系： $(2k+1)xP_k(x) - kP_{k-1}(x) = (k+1)P_{k+1}(x)$ （注：证明见后面几节）

$$\therefore P_{k+1}(x) = \frac{1}{k+1} [(2k+1)xP_k(x) - kP_{k-1}(x)] \quad \text{代入}$$

$$\begin{aligned}
& \therefore \int_{-1}^1 dx P_{k+1} P_{k+1} \\
&= \frac{1}{k+1} \int_{-1}^1 dx [(2k+1)x P_k P_{k+1} - k P_{k-1} P_{k+1}] \\
&= \frac{2k+1}{k+1} \int_{-1}^1 dx [x P_k P_{k+1}] - \frac{k}{k+1} \int_{-1}^1 dx P_{k-1} P_{k+1} \quad \text{由正交关系: } \int_{-1}^1 dx P_{k-1} P_{k+1} = 0 \\
&= \frac{2k+1}{k+1} \int_{-1}^1 dx [x P_{k+1} P_k]
\end{aligned}$$

再由递推关系: $(2k+3)xP_{k+1} - (k+1)P_k = (k+2)P_{k+2}$ (想办法尽量去掉不易对付的 x ,

将上一个递推关系中 $k \rightarrow k+1$)

$$\begin{aligned}
& \therefore xP_{k+1}(x) = \frac{k+1}{2k+3} P_k(x) + \frac{k+2}{2k+3} P_{k+2}(x) \quad \text{代入} \\
& \frac{2k+1}{k+1} \int_{-1}^1 dx [x P_{k+1} P_k] \\
&= \frac{2k+1}{k+1} \int_{-1}^1 dx \left[\frac{k+1}{2k+3} P_k P_k + \frac{k+2}{2k+3} P_k P_{k+2} \right] \\
&= \frac{2k+1}{k+1} \frac{k+1}{2k+3} \int_{-1}^1 dx P_k^2 + \frac{2k+1}{k+1} \frac{k+2}{2k+3} \int_{-1}^1 dx P_k P_{k+2} \quad \left(\text{由正交关系: } \int_{-1}^1 dx P_k P_{k+2} = 0 \right) \\
&= \frac{2k+1}{2k+3} \int_{-1}^1 dx P_k^2 \quad \left(\text{由假设: } \int_{-1}^1 dx P_k^2(x) = \frac{2}{2k+1} \text{ 代入} \right) \\
&= \frac{2k+1}{2k+3} \cdot \frac{2}{2k+1} \\
&= \frac{2}{2k+3} \\
&= \frac{2}{2(k+1)+1}
\end{aligned}$$

即 $l = k+1$ 时也成立

\therefore 原命题得证

至此我们已经知道 *Legendre* 多项式的平方在其变量 x 定义域上的积分结果是一个常数。

很多情况下, 我们希望将这一常数选为 “1” (尤其是将 $P_l(x)$ 看作基矢的时候)。这一过程就是所谓的归一化。这很容易做到。

$$\int_{-1}^1 dx P_k^2(x) = \frac{2}{2k+1} \Rightarrow \int_{-1}^1 dx \frac{P_k(x)}{\sqrt{\frac{2}{2l+1}}} \cdot \frac{P_k(x)}{\sqrt{\frac{2}{2l+1}}} = 1$$

$$\text{定义: } N_l \equiv \sqrt{\frac{2}{2l+1}}. \quad \text{则有 } \int_{-1}^1 dx \left[\frac{P_l(x)}{N_l} \right]^2 = 1$$

N_l 在这里便是 *Legendre* 多项式中的归一化常数, 也称模。

将前面的结论总结起来, 我们有:

$$\int_{-1}^1 dx P_k(x) P_l(x) = \frac{2}{2k+1} \delta_{kl} \quad \text{或} \quad \int_{-1}^1 dx \frac{P_k(x)}{N_k} \cdot \frac{P_l(x)}{N_l} = \delta_{kl}$$

可见集合 $\{\frac{P_k(x)}{N_k}\}$ 构成一个正交归一的函数集，以 $\frac{P_k(x)}{N_k}$ 为基，我们便得到一个性质很不错的函数空间。

2. 勒让德多项式的完备性

在三维空间中，我们可以通过引入一套完备的基矢的办法将任一矢量在这个空间中展开。这套完备集的选法就是取三个互不同向的矢量即可。完备性保证了由该套基矢出发可展开任何矢量，但却不一定方便。往往（但不是“总是”）我们希望选择一套正交且归一的完备基矢来做这件事。前面已经证明了 *Legendre* 多项式是正交归一的，下面来看看它是否完备。（注意：完备是首要的，正交归一带来的只是方便。）

这里我们要用到一个数学上的定理，这里只用它而不去证明它。

Weierstrass 定理：在区间 $[a, b]$ 上的连续函数可用多项式在此区间上一致逼近。

即，任意连续函数 $f(x)$ ， $x \in [a, b]$ 。对任意的 $\varepsilon > 0$ ，存在与 x 无关的

$$N(\varepsilon), \text{ 使 } |f(x) - f_n(x)| < \varepsilon. \quad n > N$$

这里 $\{f_n(x)\}$ 是一个多项式序列。

这就是说，对一个多项式序列。（如 $f_n = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \cdots + a_nx^n + \cdots$ ）总可以通过将 n

取得足够大的方式使该序列与 $f(x)$ 的取值足够接近（想想 e^x 的 *Taylor* 展开的例子）。

我们知道 *Legendre* 多项式 $P_l(x)$ 是区间 $[-1, 1]$ 内的多项式：

$$P_0(x) = 1$$

$$P_1(x) = x$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$$

$$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$$

$$P_5(x) = \frac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x)$$

$$P_6(x) = \frac{1}{16}(231x^6 - 315x^4 + 105x^2 - 5)$$

$$P_7(x) = \frac{1}{16}(429x^7 - 693x^5 + 315x^3 - 35x)$$

⋮

因此, *Legendre*多项式必是完备的。

前面已经证明 *Legendre*多项式 $P_l(x)$ 是正交的。因此 *Legendre*函数是一个正交的完备集!

(这一点理解起来并不困难。 $\{1, x, x^2, \dots\}$ 是完备集 (*Weierstrass* 定理), 且 $P_l(x)$ 显然已经包含 x^l 项, 自然也是完备集。) 而显然, $\left\{\frac{P_l(x)}{N_l}\right\}$ 是一正交归一的完备集。(N_l : 归一化常数, 模。)

既然有了完备集, 那么自然也就可以用它来展开各种函数了。

我们有:

对照:

$$\begin{cases} f(x) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l P_l(x) = f_0 P_0(x) + f_1 P_1(x) + \dots \\ \text{展开系数} \quad f_l = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^1 dx f(x) P_l(x) \end{cases} \quad \begin{cases} \vec{r} = \sum a_i \hat{e}_i \\ a_i = \hat{e}_i \cdot \vec{r} \end{cases} \quad (\hat{e}_i \cdot \vec{r} \text{ 为内积})$$

我们知道这里的 $x = \cos \theta$, 所以上面展开式可以表示为:

$$\begin{cases} f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l P_l(\cos \theta) \\ \text{展开系数: } f_l = \frac{2l+1}{2} \int_0^{\pi} f(\theta) P_l(\cos \theta) \sin \theta d\theta \end{cases}$$

注意: 当变量是 θ 而不是 $x = \cos \theta$ 时, *Legendre*函数是加权正交的。因此这里有权重因子 $\sin \theta$ 。

3. 正交化、 $\{1, x, x^2, \dots\}$ 的正交化归一——得到勒让德多项式的另一途径

如果我们有一组函数的完备集 $\{f_l(x)\}$, 但它并不正交, 这有时会带来许多不便。那么能不能将这个完备集构造成一个正交完备集呢? 其实方法是很直接的。我们可以由 $\{f_l(x)\}$ 出发, 由 $f_l(x)$ 得各种线性组合构造一个新的函数集 $\{g_k(x)\}$

$$\text{其中: } \begin{cases} g_1(x) = \sum_l a_{1l} f_l(x) = a_{11} f_1 + a_{12} f_2 + \dots \\ g_2(x) = \sum_l a_{2l} f_l(x) = a_{21} f_1 + a_{22} f_2 + \dots \\ \vdots \\ g_k(x) = \sum_l a_{kl} f_l(x) = a_{k1} f_1 + a_{k2} f_2 + \dots \end{cases}$$

然后, 我们要求 $\{g_k(x)\}$ 满足正交条件

$$\int dx g_k(x) g_l(x) = 0 \quad (k \neq l) \quad (\text{普遍地也可加权})$$

由此定出各系数： a_{kl} ，则得到一个正交完备集 $\{g_k(x)\}$ 。当然还可以再进行归一化。

下面我们讨论完备集 $\{1, x, x^2, \dots\}$ 的正交化。

由 *Weierstrass* 定理可以知道，集 $\{1, x, x^2, \dots\}$ 在区间 $[-1, 1]$ 上肯定是完备的。但是它显然不是正交的（这一点可直接验证）。下面我们来进行正交归一化。

$$\text{首先：} 1 \text{ 与 } x \text{ 正交} \quad (\because \int_{-1}^1 dx \cdot 1 \cdot x = 0)$$

$$x^2 \text{ 与 } 1 \text{ 不正交} \quad (\because \int_{-1}^1 dx \cdot 1 \cdot x^2 \neq 0)$$

我们希望 $\{g_k\}$ 中的第 k 个函数 g_k 是 k 次多项式，且与所有小于序数 k 的函数正交。（这个要求使我们可以由 g_1 开始一点儿点儿递推，而不必去解那个大方程组）

$$\because 1 \text{ 和 } x \text{ 正交，我们选 } g_0 = 1, \quad g_1 = x.$$

设 $g_2(x) = x^2 + a_1 x + a_2 \cdot 1$ 尽管取 x^2 得系数为 1 就是了。

我们要求：

$$\text{与 } g_0 \text{ 正交 } \int_{-1}^1 dx g_2(x) \cdot g_0(x) = 0 \Rightarrow \int_{-1}^1 dx (x^2 + a_1 x + a_2 \cdot 1) \cdot 1 = 0 \quad \textcircled{1}$$

$$\text{与 } g_1 \text{ 正交 } \int_{-1}^1 dx g_2(x) \cdot g_1(x) = 0 \Rightarrow \int_{-1}^1 dx (x^2 + a_1 x + a_2 \cdot 1) \cdot x = 0 \quad \textcircled{2}$$

$$\textcircled{1} \Rightarrow \left. \frac{1}{3} x^3 + \frac{1}{2} x^2 a_1 + x a_2 \right|_{-1}^1 = 0 \Rightarrow \frac{2}{3} + 2a_2 = 0 \Rightarrow a_2 = -\frac{1}{3}$$

$$\textcircled{2} \Rightarrow \left. \frac{1}{4} x^4 + \frac{1}{3} a_1 x^3 + \frac{1}{2} a_2 x^2 \right|_{-1}^1 = 0 \Rightarrow \frac{2}{3} a_1 = 0 \Rightarrow a_1 = 0$$

$$\therefore g_2(x) = x^2 - \frac{1}{3}$$

现在得到的 g_0 、 g_1 、 g_2 虽正交但不归一。还可将之归一化，由归一化条件：

$$\int_{-1}^1 \left(\frac{g_0}{N_0}\right)^2 dx = 1 \Rightarrow \int_{-1}^1 dx \cdot 1 = N_0^2 \Rightarrow N_0 = \sqrt{2} \Rightarrow \frac{g_0}{N_0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 1$$

$$\int_{-1}^1 \left(\frac{g_1}{N_1}\right)^2 dx = 1 \Rightarrow \int_{-1}^1 dx \cdot x^2 = N_1^2 \Rightarrow N_1 = \sqrt{\frac{2}{3}} \Rightarrow \frac{g_1}{N_1} = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot x$$

$$\int_{-1}^1 \left(\frac{g_2}{N_2}\right)^2 dx = 1 \Rightarrow \int_{-1}^1 dx \left(x^2 - \frac{1}{3}\right)^2 = N_2^2 \Rightarrow N_2 = \sqrt{\frac{8}{45}} \Rightarrow \frac{g_2}{N_2} = \sqrt{\frac{45}{8}} \cdot \left(x^2 - \frac{1}{3}\right)$$

\vdots

一直做下去，可以得到所有的正交归一的函数 $\frac{g_l}{N_l}$ 。从而得到一个正交归一的函数集

$$\{\frac{g_l}{N_l}\}。$$

分析所的结果，我们可以发现：

$$\frac{g_0}{N_0} = \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot 1 = \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot p_0 \equiv \sqrt{\frac{1}{2}} P_0 \quad P_0 \equiv p_0$$

$$\frac{g_1}{N_1} = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot x = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot p_1 \equiv \sqrt{\frac{3}{2}} P_1 \quad P_1 \equiv p_1$$

$$\frac{g_2}{N_2} = \sqrt{\frac{5}{2}} \cdot \frac{3}{2} (x^2 - \frac{1}{3}) = \sqrt{\frac{5}{2}} \cdot (\frac{3}{2} p_2) \equiv \sqrt{\frac{5}{2}} P_2 \quad P_2 \equiv \frac{3}{2} p_2$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

这里的新函数集 $\{P_l\}$ 可由公式 $P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \cdot \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$

给出。这正是 *Rodrigues* 公式。 $P_l(x)$ 就是 *Legendre* 多项式！前面得到的正交归一

集 $\{\frac{g_l(x)}{N_l}\}$ 就是：

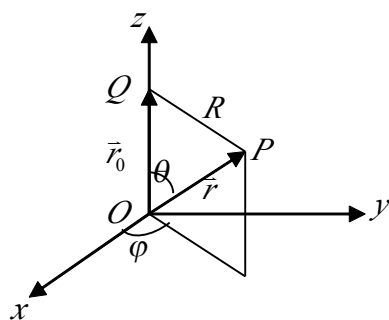
$$\{\sqrt{\frac{2l+1}{2}} P_l(x)\}$$

这正是将 *Legendre* 多项式归一化后的结果。

4. 勒让德多项式的母函数(生成函数、产生函数)——又一种得到勒让德多项式的另一方式

Legendre 多项式是 *Laplace* 方程的一种解。下面我们就从 *Laplace* 方程解的角度讨论这一问题。

Legendre 多项式是 *Legendre* 在势场中引入的。我们来考虑静电势或引力势，即 $\frac{1}{R}$ 势。这个势是满足 *Laplace* 方程的（平方反比场当然满足扩散方程这类方程）。



选择坐标系使场源处在 z 轴上 Q 点，这样空间一点 P 与 Q 的距离 R 为：

$$R = |\vec{r}_0 - \vec{r}| = \sqrt{r_0^2 + r^2 - 2r_0 r \cos \theta}$$

余弦定理

$$= r_0 \sqrt{1 + \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 - 2 \frac{r}{r_0} \cos \theta}$$

取 $r_0 = 1$ （不取也可，分析略

复杂）

$$\stackrel{r_0=1}{=} \sqrt{1 - 2r \cos \theta + r^2}$$

我们知道电势满足 *Poisson* 方程：

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}$$

这是因为： $\nabla \cdot \vec{E} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}$ 而 $\vec{E} = -\nabla \phi$

而当场源是点电荷时电势为： $\phi = \frac{1}{R} = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_0|}$ ， R 为电荷到某空间点的距离。

这便是 *Gauss* 定理的内容。 *Gauss* 定理对所有平方反比型场成立。因此这个结论其实也就是库仑定律或牛顿万有引力定律。（由于是点源，这也就是 *Green* 函数（点源的响应，基本解））这就是说 $\phi = \frac{1}{R}$ 是 *Poisson* 方程的解。

我们还知道，点源场具有球对称性。在球坐标中将 *Poisson*（*Laplace*）方程分离变量后可得到的径向和角向的解：

$$\phi = R(r)Y(\theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

而在我们的问题中，显然解是关于 z 轴对称的，也就是说是轴对称的。这样解便与角度 φ 无关。

所得到的径向方程为：

$$\frac{d}{dr}(r^2 \frac{dR}{dr}) - l(l+1)R = 0$$

这是个 *Euler* 型的常微分方程，其解为：

$$R(r) = A_l r^l + B_l \frac{1}{r^{l+1}}$$

角向解 $\Theta(\theta)$ 满足缔合（连带）*Legendre* 方程：

$$\frac{d}{dx}[(1-x^2) \frac{d\Theta}{dx}] + [l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}]\Theta = 0$$

其中 m 是 $\Phi(\varphi)$ 所满足的方程： $\frac{d^2}{d\varphi^2} \Phi + \lambda \Phi = 0$ 的本征值 $\lambda = m^2$ （ $m = 0, 1, 2, \dots$ ）

由于在我们的问题中解与 φ 无关，所以 $m = 0$ 即 Θ 满足 *Legendre* 方程：

$$\frac{d}{dx}[(1-x^2) \frac{d\Theta}{dx}] + l(l+1)\Theta = 0$$

这个方程的解就是 *Legendre* 多项式： $P_l(\cos \theta)$ 。

因此轴对称的球坐标下的 *Laplace* 方程的解为：

$$\Phi = \frac{1}{R} = \underbrace{\sum_{l=0}^{\infty} (A_l r^l + B_l \frac{1}{r^{l+1}})}_{\text{同为Laplace方程的解 (点源的Poisson方程, 除去O点)}} P_l(\cos \theta)$$

即各种特解的线性迭加。

我们有一个自然边条件就是： $R \rightarrow 0$ 时， Φ 有限。这个条件显然要求 $B_l = 0$ ，否则解发散，这样有：

$$\frac{1}{R} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta)$$

这实质上就是将方程的解 $\frac{1}{R}$ 用完备集展开。展开系数 A_l 可由前面讲过的标准方法计算。不过这里有个简单的方法。反正 A_l 要对所用情况成立。我们不妨

选取一种简单的特殊的情况 $\theta = 0$ 。此时有： $\frac{1}{R} = \frac{1}{1-r}$ 和 $\sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(1) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l$

$$P_l(1) = 1$$

$$\text{即: } \frac{1}{1-r} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l$$

可将 $\frac{1}{1-r}$ 做 *Taylor* 展开

$$\frac{1}{1-r} = \sum_{l=0}^{\infty} r^l = 1 + r + r^2 + \cdots + r^l + \cdots$$

$$\therefore \sum_{l=0}^{\infty} r^l = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l$$

这个等式对任意 r 值成立，所以有： $A_l = 1$

$$\text{所有: } \frac{1}{R} = \frac{1}{\sqrt{1-2r\cos\theta+r^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} r^l P_l(\cos\theta)$$

可见 *Legendre* 多项式 $P(x)$ 实际上是函数 $\frac{1}{\sqrt{1-2rx+r^2}}$ 的展开系数：

$$\frac{1}{\sqrt{1-2rx+r^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) r^l$$

这就是说知道了函数 $\frac{1}{\sqrt{1-2rx+r^2}}$ ，也就知道了 *Legendre* 多项式。（这种展

开是直接的) 因此称 $\frac{1}{\sqrt{1-2rx+r^2}}$ 为 *Legendre* 函数的母函数 (生成函数、产生函数)。这种引入母函数的思想是非常重要和本质的。它相当于将一些复杂的多项式 (*Legendre* 多项式就是如此) 放入一个袋子中。由母函数出发可以很容易地得到许多重要结果。下面就来看看如何从母函数得到 *Legendre* 多项式的递推关系。

5. 勒让德多项式的几个递推关系

由母函数的思想出发:

$$\frac{1}{\sqrt{1-2xr+r^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x)r^l \quad (\Delta)$$

I. 两边对 r 求导:

$$\frac{x-r}{(1-2xr+r^2)^{3/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} lr^{l-1} P_l(x)$$

两边同乘 $(1-2xr+r^2)$, 得:

$$(x-r) \underbrace{\frac{1}{\sqrt{1-2xr+r^2}}}_{\text{由}(\Delta)\text{式可得}} = (1-2xr+r^2) \sum_{l=0}^{\infty} lr^{l-1} P_l(x)$$

$$(x-r) \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x)r^l = (1-2xr+r^2) \sum_{l=0}^{\infty} lr^{l-1} P_l(x)$$

$$\therefore \sum_{l=0}^{\infty} (xP_l(x)r^l - P_l(x)r^{l+1}) = \sum_{l=0}^{\infty} (lr^{l-1} P_l(x) - 2lr^l xP_l(x) + lr^{l+1} P_l(x))$$

$$\sum_{l=0}^{\infty} xP_l r^l - \sum_{l=0}^{\infty} P_l r^{l+1} = \sum_{l=0}^{\infty} lr^{l-1} P_l - \sum_{l=0}^{\infty} 2lr^l xP_l + \sum_{l=0}^{\infty} lr^{l+1} P_l$$

即

$$\begin{aligned} (\cdots + xP_l r^l + \cdots) - (\cdots + P_{l-1} r^l + P_l r^{l+1} + \cdots) &= (\cdots + lr^{l-1} P_l + (l+1)r^l P_{l+1} + \cdots) - (\cdots + 2lr^l xP_l + \cdots) \\ &\quad + (\cdots + (l-1)r^l P_{l-1} + lr^{l+1} P_l + \cdots) \end{aligned}$$

比较 r^l 的系数有:

$$xP_l - P_{l-1} = (l+1)P_{l+1} - 2xP_l + (l-1)P_{l-1}$$

整理得:

$$(l+1)P_{l+1}(x) - (2l+1)xP_l(x) + lP_{l-1}(x) = 0$$

(I)

II. (Δ) 式两边对 x 求导

$$\frac{r}{(1-2rx+r^2)^{3/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{dP_l(x)}{dx} r^l$$

两边同乘 $(1-2rx+r^2)$, 得:

$$r \frac{1}{\sqrt{1-2rx+r^2}} = (1-2rx+r^2) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{dP_l(x)}{dx} r^l$$

由 (Δ) 式可得:

$$r \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) r^l = (1-2rx+r^2) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{dP_l(x)}{dx} r^l$$

比较两边 r^{l+1} 的系数有:

$$P_l = P'_{l+1} - 2xP'_l + P'_{l-1} \quad \left(\frac{dP_l}{dx} \equiv P'_l, \quad l \geq 1 \right)$$

(*)

对 (I) 两边求导, 再用 (*) 式消去 P'_{l-1} 得:

$$P'_{l+1}(x) = xP'_l(x) + (l+1)P_l(x)$$

(II)

III. 在 (*) (II) 式中消去 $P'_{l+1}(x)$ 得:

$$xP'_l(x) - P'_{l-1}(x) = lP_l(x)$$

(III)

IV. 在 (II) (III) 中消去 $P'_l(x)$ 得:

$$P'_{l+1}(x) - P'_{l-1}(x) = (2l+1)P_l(x)$$

(IV)

V. 将 (II) 中 l 换成 $l-1$, 利用 (III) 式消去 $P'_{l-1}(x)$ 得

$$(x^2-1)P'_l(x) = lxP'_l(x) - lP_{l-1}(x)$$

(V)

以上的递推关系都是从母函数出发得到, 可见母函数的重要性。

这些递推关系用的时候可去查表, 做积分时可用它们将积分改成能利用

Legendre 多项式正交归一关系的形式

6. 连带（缔合）勒让德多项式

在球坐标系 (r, θ, φ) 下将 *Laplace* 方程分离变量得到的 θ 分量的方程为：

$$\frac{d}{dx}[(1-x^2)\frac{d\Theta(x)}{dx}] + (\mu - \frac{m^2}{1-x^2})\Theta(x) = 0 \quad (\phi = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi), \quad x = \cos \theta)$$

这个方程的解 $\Theta(x) = \Theta(\cos \theta)$ 其实是与 φ 分量的解 $\Phi(\varphi)$ 有关的。因为这个方程中包含了 $\Phi(\varphi)$ 方程的本征值 m 。即此时得到的解 $\Theta(\cos \theta)$ 将与 φ 有关。但在轴（极轴）对称的情况下（仍在球坐标下）解 $\phi(r, \theta, \varphi)$ 将会与 φ 无关，即 $\phi(r, \theta, \varphi) = \phi(r, \theta)$ 。这样 $\Theta(\cos \theta)$ 自然也与 m 无关了。即轴对称下 $m = 0$ 。 $m = 0$ 时，我们得到的 $\Theta(\cos \theta)$ 的方程便是 *Legendre* 方程。而 $m \neq 0$ 时的方程便称为连带（缔合）*Legendre* 多项式，而 $m \neq 0$ 时的方程便称为连带（缔合）*Legendre* 方程。这里我们只讨论 $\mu = l(l+1)$ 的情况。此时可将方程写为：

$$\frac{d}{dx}[(1-x^2)\frac{d\Theta(x)}{dx}] + [l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}]\Theta(x) = 0 \quad (\Delta)$$

的形式。（显见 $[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}]$ 其实就是算子 $\frac{d}{dx}[(1-x^2)\frac{d}{dx}]$ 的本征值，而 $\Theta(x)$ 是该算子的本征函数。）这个方程原则上当然仍可用级数解求解，但我们有更方便的办法。

做代换：

$$\Theta = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} y(x)$$

(☆)

代回方程 (Δ) 中：

$$\frac{d\Theta}{dx} = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{dy}{dx} - mx(1-x^2)^{\frac{m}{2}-1} y$$

$$\frac{d^2\Theta}{dx^2} = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^2y}{dx^2} - 2mx(1-x^2)^{\frac{m}{2}-1} \frac{dy}{dx} + (1-x^2)^{\frac{m}{2}-1} [\frac{m(m-2)x^2}{1-x^2} - m] y$$

代回方程

$$(1-x^2) \frac{d^2\Theta}{dx^2} - 2x \frac{d\Theta}{dx} + [l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}]\Theta = 0$$

便将 $\Theta(x)$ 的方程变成了 $y(x)$ 的方程

$$(1-x^2)\frac{d^2y}{dx^2} - 2(m+1)x\frac{dy}{dx} + [\ell(\ell+1) - m(m+1)]y = 0 \quad (*)$$

问题转化成了了解这个方程。这个方程可用级数法解，但可以看出这个方程实际上就是对 *Legendre* 方程求 m 阶导数所得到的方程。

$$\text{Legendre 方程: } (1-x^2)P_\ell^{(2)} - 2xP_\ell^{(1)} + \ell(\ell+1)P_\ell = 0 \quad \left(\frac{d^m P_\ell}{dx^m} \equiv P_\ell^{(m)} \right)$$

对 x 求导得：

$$-2xP_\ell^{(2)} + (1-x^2)P_\ell^{(3)} - 2P_\ell^{(1)} - 2xP_\ell^{(2)} + \ell(\ell+1)P_\ell^{(1)} = 0$$

$$\therefore (1-x^2)P_\ell^{(3)} - 4xP_\ell^{(2)} + [\ell(\ell+1) - 2]P_\ell^{(1)} = 0$$

再求导：

$$(1-x^2)P_\ell^{(4)} - 2xP_\ell^{(3)} - 4P_\ell^{(2)} - 4xP_\ell^{(3)} + [\ell(\ell+1) - 2]P_\ell^{(2)} = 0$$

$$\therefore (1-x^2)P_\ell^{(4)} - 6xP_\ell^{(3)} + [\ell(\ell+1) - 6]P_\ell^{(2)} = 0$$

\vdots

一直求到 m 阶导数：

$$(1-x^2)P_\ell^{(m+2)} - 2(m+1)xP_\ell^{(m+1)} + [\ell(\ell+1) - m(m+1)]P_\ell^{(m)} = 0$$

与 y 所满足的 $(*)$ 式相比较可知：

$$y(x) = P_\ell^{(m)}(x) = \frac{d^m}{dx^m} P_\ell(x)$$

这样由 (\star) 式便可知连带 *Legendre* 方程的解为：

$$\Theta = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} y(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} P_\ell^{(m)}(x)$$

$$\text{定义: } P_\ell^{(m)}(x) \equiv \Theta = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} P_\ell^{(m)}(x)$$

因为 $P_\ell(x)$ 是 ℓ 阶行列式，所以只能求导到 ℓ 阶，即 $m > \ell$ 时， $P_\ell^{(m)}(x) = 0$

又 $\because m = 0$ 时， $P_\ell^{(0)}(x) = P_\ell(x)$

$$\therefore m = 0, 1, 2, \dots, \ell$$

Δ *Rodrigues* 公式

我们关于连带 *Legendre* 方程的解是由其与 *Legendre* 多项式的关系给出的。

因此很容易由 *Legendre* 多项式的微分表达式给出连带 *Legendre* 多项式的微分表达式。

$$\begin{aligned}\because P_l(x) &= \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \\ \therefore P_l^{(m)}(x) &= (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} P_l^{(m)}(x) \\ &= (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \\ &= (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{1}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l\end{aligned}$$

这样就得到了连带 *Legendre* 多项式的 *Rodrigues* 公式：

$$P_l^{(m)}(x) = \frac{(1 - x^2)^{\frac{m}{2}}}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l$$

7. 正交、归一、完备的连带勒让得多项式

Legendre 多项式是正交、归一、完备的。显然连带 *Legendre* 多项式也会这样（注意：这里的归一是指可归到一个常数，不一定就是 1。）

Δ 正交性

连带 *Legendre* 多项式的正交性是不必再次证明的。它是 *Sturm-Liouville* 问题的特例。在讨论 *Sturm-Liouville* 问题时我们已经证明 *Sturm-Liouville* 型方程的本征值是正交的。所以连带 *Legendre* 多项式肯定是正交的。

$$\begin{aligned}\int_{-1}^1 dx P_k^m(x) P_l^m(x) &= 0 & (k \neq l) & \quad m \text{ 相同} \\ \int_0^\pi P_k^m(\cos \theta) P_l^m(\cos \theta) \sin \theta d\theta &= 0 & (k \neq l)\end{aligned}$$

Δ 归一化

不同的函数其归一化常数也不同。我们来计算连带 *Legendre* 多项式的归一化常数（模）。

$$\int_{-1}^1 dx P_l^m(x) P_l^m(x) \quad \text{由 Rodrigues 公式}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2^{2l}(\lambda)^2} \int_{-1}^1 dx (1-x^2)^m \left[\frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} (x^2-1)' \right]^2 \\
&= \frac{1}{2^{2l}(\lambda)^2} \int_{-1}^1 dx [(1-x^2)^m \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} (x^2-1)'] \left[\frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} (x^2-1)' \right] \quad \text{凑出一个分部积分} \\
&= \frac{1}{2^{2l}(\lambda)^2} \left\{ \left[\frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} (x^2-1)' [(1-x^2)^m \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} (x^2-1)'] \right] \right\}_{-1}^1 - \frac{1}{2^{2l}(\lambda)^2} \int_{-1}^1 \left[\frac{d^{m+l-1}}{dx^{m+l-1}} (x^2-1)' \right] \frac{d}{dx} f(x) dx
\end{aligned}$$

其中：

$$\left\{ \left[\frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} (x^2-1)' [(1-x^2)^m \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} (x^2-1)'] \right] \right\}_{-1}^1 = 0$$

$$f(x) = (1-x^2)^m \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} (x^2-1)'$$

$$\therefore \int_{-1}^1 dx P_l^m(x) P_l^m(x)$$

$$= -\frac{1}{2^{2l}(\lambda)^2} \int_{-1}^1 dx \left[\frac{d^{m+l-1}}{dx^{m+l-1}} (x^2-1)' \right] \frac{d}{dx} f(x) \quad \text{这里 } \left. \frac{d^k}{dx^k} (x^2-1)' \right|_{-1}^1 = 0 \quad (k < l)$$

∴ 分部积分 $m+l$ 次

$$= -\frac{(-1)^{m+l}}{2^{2l}(\lambda)^2} \int_{-1}^1 dx [(x^2-1)'] \frac{d^{m+l}}{dx} f(x) \quad \text{其 中 :}$$

$$\frac{d^{m+l}}{dx} f(x) = \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} [(1-x^2)^m \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} (x^2-1)']$$

在计算这个结果之前先分析一下。

$f(x)$ 的最高方次项是 $(-1)^m x^{2m} \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} x^{2l} \sim x^{m+l}$ ，也就是说 $\frac{d^{m+l}}{dx} f(x)$ 的结果

中只有这最高次项能够保留下来，其他项都将是零。

$$\begin{aligned}
\therefore \frac{d^{m+l}}{dx} f(x) &= \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} [(-1)^m x^{2m} \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} x^{2l}] \\
&= \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} [(-1)^m x^{2m} 2l \cdot (2l-1) \cdots (2l-(l-m)+1) x^{l-m}] \\
&= \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} [(-1)^m 2l \cdot (2l-1) \cdots (2l-(l-m)+1) x^{l+m}] \\
&= (-1)^m \frac{(2l)!}{(l-m)!} \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} x^{m+l}
\end{aligned}$$

$$= (-1)^m \frac{(2l)!(l+m)!}{(l-m)!}$$

$$\therefore \int_{-1}^1 dx P_l^m(x) P_l^m(x) = \frac{(-1)^{m+l}}{2^{2l} (l!)^2} (-1)^m \frac{(2l)!(l+m)!}{(l-m)!} \int_{-1}^1 dx (x^2-1)^l$$

其中 :

$$\int_{-1}^1 dx (x^2-1)^l = (-1)^l \frac{2^{2l+1} (l!)^2}{(2l)!(2l+1)}$$

$$\text{这样便有 } \int_{-1}^1 dx [P_l^m(x)]^2 = \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{2}{2l+1}, \text{ 归一化因子: } N_l^m = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{2}{2l+1}}$$

$$\therefore \int_{-1}^1 dx \left[\frac{P_l^m(x)}{N_l^m} \right]^2 = 1$$

$$\text{将正交归一化关系总结在一起有: } \int_{-1}^1 dx P_l^m(x) P_k^m(x) = \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{2}{2l+1} \delta_{lk}$$

△ 完备性

由 *Weierstrass* 定理可以知道连带 *Legendre* 多项式是完备的。因为连带 *Legendre* 多项式是多项式，自然可以用它展开任意函数。

$$f(x) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l P_l^m(x) \quad f_l = \frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \int_{-1}^1 f(x) P_l^m(x) dx$$

$$\text{或 } f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l P_l^m(\cos \theta) \quad f_l = \frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \int_0^\pi f(\theta) P_l^m(\cos \theta) \sin \theta d\theta$$

8. 连带勒让得多项式的递推关系

由连带 *Legendre* 多项式与 *Legendre* 多项式间的关系，以及 *Legendre* 多项式的母函数出发可以得到连带 *Legendre* 多项式的各种递推关系。

$$(2l+1)xP_l^m = (l+m)P_{l-1}^m + (l-m+1)P_{l+1}^m$$

$$(2l+1)(1-x^2)^{\frac{1}{2}} P_l^m = P_{l+1}^{m+1} - P_{l-1}^{m+1}$$

$$(2l+1)(1-x^2)^{\frac{1}{2}} P_l^m = (l+m)(l+m-1)P_{l-1}^{m-1} - (l-m+2)(l-m+1)P_{l+1}^{m-1}$$

$$(2l+1)(1-x^2) \frac{dP_l^m}{dx} = (l+1)(l+m)P_{l-1}^m - l(l-m+1)P_{l+1}^m$$

(推导参考梁昆淼 P_{351})

9. 球谐函数

在 *Laplace* 方程的球 *Dirichlet* 问题中 (即第一边值问题 $u|_{\Sigma} = f$, 第二边值问题 $\frac{\partial u}{\partial n}|_{\Sigma} = g$, 第三边值问题 $(\alpha \frac{\partial u}{\partial n} + \beta u)|_{\Sigma} = h$), 通过分离变量可得到径向和角向两个方程:

$$\begin{cases} \nabla^2 u = 0 \\ u|_{\text{球面}} = f(x, y, z) \end{cases}$$

在球坐标下分离变量:

$$\begin{aligned} u(r, \theta, \varphi) &= R(r)Y(\theta, \varphi) \\ &= R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \end{aligned}$$

其中 $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ 称为球谐函数。

$$Y(\theta, \varphi) \text{ 满足的方程为: } \frac{\partial^2 Y}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial Y}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \lambda Y = 0$$

进一步分离变量知 $\Theta(\theta)$ 满足连带 *Legendre* 方程, 其解为连带 *Legendre* 多项式:

$$\Theta(\theta) = P_l^m(x)$$

$$\Phi(\varphi) \text{ 满足的方程为: } \frac{d^2}{d\varphi^2} \Phi + \lambda \Phi = 0$$

$$\text{其解为: } \Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \quad (\lambda = m^2)$$

这里我们选了一个复数 $e^{im\varphi}$ 来表示这个方程的解, 其虚部和实部也分别是这个方程的解 (这一点是很自然的, 因为一个复函数的虚部和实部是彼此独立的。一个复函数满足方程, 则其虚部实部就必须分别满足这个方程。)

$$e^{im\varphi} = \cos m\varphi + i \sin m\varphi$$

这样球谐函数可表示为:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (l = 0, 1, 2, \dots, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l)$$

可见对给定的 l 值共有 $2l+1$ 个独立的球谐函数。

△ 正交性

我们有

$$\begin{aligned}
\int_{-1}^1 dx P_l^m(x) P_k^n(x) &= \int_0^\pi P_l^m(\cos\theta) P_k^n(\cos\theta) \sin\theta d\theta = 0 \\
\int_0^{2\pi} d\varphi (e^{im\varphi}) * e^{in\varphi} \\
&= \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-im\varphi} e^{in\varphi} \\
&= \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(n-m)\varphi} \\
&= \int_0^{2\pi} d\varphi [\cos(n-m)\varphi + i\sin(n-m)\varphi] \quad (n \neq m \text{ 时}) \\
&= 0
\end{aligned}$$

(这个结果也可由 $\sin n\theta$, $\cos m\theta$ 的正交性知道)

这样自然有:

$$\begin{aligned}
&\iint [Y_l^m(\theta, \varphi)] * Y_k^n(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi \\
&= \int_0^\pi P_l^m(\cos\theta) P_k^n(\cos\theta) \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi (e^{im\varphi}) * e^{in\varphi} \\
&= 0
\end{aligned}$$

可见球谐函数是正交的。

△ 归一化

计算球谐函数的归一化可直接利用前面已得到的各种结果。

$$\begin{aligned}
&\iint [Y_l^m(\theta, \varphi)] * [Y_l^m(\theta, \varphi)] \sin\theta d\theta d\varphi \\
&= \int_{-1}^1 P_l^m(x) P_l^m(x) dx \int_0^{2\pi} d\varphi (e^{im\varphi}) * e^{im\varphi} \\
&= \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{2}{2l+1} \cdot 2\pi \\
&= \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}
\end{aligned}$$

可见其归一化系数 (模) 为: $N_l^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}}$

$$\text{这样有: } \iint_{\Omega} \left| \frac{Y_l^m(\theta, \varphi)}{N_l^m} \right|^2 d\Omega = 1$$

$$\text{正交归一关系可总结为: } \iint \left[\frac{Y_l^m(\theta, \varphi)}{N_l^m} \right] * \frac{Y_k^n(\theta, \varphi)}{N_k^n} d\Omega = \delta_{lk} \delta_{mn}$$

△ 完备性

连带 Legendre 多项式和 $e^{im\varphi}$ 都是完备的。自然球谐函数 $Y_l^m(\theta, \varphi)$ 也是完备

的。任意函数可用球谐函数展开。

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-l}^{+l} f_l^m P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

$$\text{系数: } f_l^m = \underbrace{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}_{\text{归一化函数}} \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \iint f(\theta, \varphi) \left[\frac{Y_l^m(\theta, \varphi)}{N_l^m} \right]^* \sin \theta d\theta d\varphi$$

二 Hermite 多项式

求解方程：

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

这个方程没有奇点，可以在 $\xi = 0$ 的邻域将 $H(\xi)$ 展开求 Taylor 级数解：

$$H(\xi) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} \xi^{\nu}$$

将这个级数代入方程，其中各项为：

$$\frac{d^2 H}{d\xi^2} = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} \nu(\nu-1) \xi^{\nu-2} \quad \text{令 } \nu' = \nu - 2 \quad \therefore \nu = \nu' + 2$$

$$= \sum_{\nu'=-2}^{\infty} a_{\nu'+2} (\nu'+2)(\nu'+1) \xi^{\nu'} \quad \nu' = -2, \nu' = -1 \text{ 的这两项为 } 0$$

$$= \sum_{\nu'=0}^{\infty} a_{\nu'+2} (\nu'+2)(\nu'+1) \xi^{\nu'}$$

$$= \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu+2} (\nu+2)(\nu+1) \xi^{\nu}$$

$$\frac{dH}{d\xi} = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} \nu \xi^{\nu-1}$$

代入原方程：

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu+2} (\nu+2)(\nu+1) \xi^{\nu} - \sum_{\nu=0}^{\infty} 2a_{\nu} \nu \xi^{\nu} + (\lambda - 1) \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} \xi^{\nu} = 0$$

$$\therefore \sum_{\nu=0}^{\infty} [a_{\nu+2} (\nu+2)(\nu+1) - a_{\nu} (2\nu - \lambda + 1)] \xi^{\nu} = 0$$

这里要求 ξ 取任何值时求和都为 0。因此只能是

$$a_{\nu+2} (\nu+2)(\nu+1) - a_{\nu} (2\nu - \lambda + 1) = 0$$

$$\text{得} \quad a_{\nu+2} = \frac{2\nu - \lambda + 1}{(\nu+2)(\nu+1)} a_{\nu}$$

有了这个递推关系在知道 a_0 和 a_1 后便可得到全部系数了， a_0 和 a_1 由波函数的标

准条件确定

敛散性：

当 $\nu \rightarrow \infty$ 时

$$\frac{a_{\nu+2}}{a_\nu} = \frac{2\nu - \lambda + 1}{(\nu+2)(\nu+1)} \xrightarrow{\nu \rightarrow \infty} \frac{2}{\nu}$$

考察该级数的敛散性，将它与 e^{ξ^2} 函数的级数相比较， e^{ξ^2} 的级数展开为

$$e^{\xi^2} = \sum_{\nu=0}^{\infty} b_\nu \xi^\nu = 1 + \xi^2 + \cdots + \frac{\xi^\nu}{(\frac{\nu}{2})!} + \frac{\xi^{\nu+2}}{(\frac{\nu}{2}+1)!} + \cdots$$

这个级数的高次项系数的比值为：

$$\frac{b_{\nu+2}}{b_\nu} = \frac{1/(\frac{\nu}{2}+1)!}{1/(\frac{\nu}{2})!} = \frac{(\frac{\nu}{2})!}{(\frac{\nu}{2}+1)!} = \frac{1}{\frac{\nu}{2}+1} \xrightarrow{\nu \rightarrow \infty} \frac{2}{\nu}$$

我们可以看到 $\frac{a_{\nu+2}}{a_\nu}$ 与 $\frac{b_{\nu+2}}{b_\nu}$ 在高次项上的行为是一样的，这意味着 $H(\xi)$ 与 e^{ξ^2} 的发

散速度是一样快的，而肯定比波函数 $\Psi \sim H(\xi)e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ 中的 $e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ 的发散速度快，因此不能将 $H(\xi)$ 取成无穷级数而必须在某个 ν 值上截断。我们取这个截断的 ν 值为

$\nu = n$ ，这样截断后有 $a_{\nu > n} = 0$

$$\therefore a_{n+2} = \frac{2n - \lambda + 1}{(\nu+2)(\nu+1)} a_n \stackrel{\text{截断}}{=} 0$$

$$\therefore 2n - \lambda + 1 = 0$$

$$\therefore \lambda = 2n + 1 \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

（需要注意的是，由于递推关系是 a_ν 和 $a_{\nu+2}$ 之间的，所以有两个待定常数 a_0 ，

a_1 。 a_0 和 a_1 引领一个级数系列。 a_0 引领偶数项； a_1 引领奇数项）

这样得到的多项式 $H_n(\xi)$ 即为 Hermite 多项式

$$H_n(\xi) \text{ 满足方程: } \frac{d^2 H_n}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH_n}{d\xi} + 2nH_n = 0$$

前面我们得到了 Hermite 多项式的级数形式。为了方便我们给出 Hermite 多项式的各种表示形式。

Hermite 多项式的解析多表达式

这里给出 Hermite 多项式的一个位分表达式：

取函数：

$$u = e^{-\xi^2}$$

这个函数的 n 阶导数 $\frac{d^n u}{d\xi^n}$ 一定是个复杂得多项式，我们把它泛泛的表示成：

$$\frac{d^n u}{d\xi^n} \equiv (-1)^n \ln(\xi) e^{-\xi^2} \quad (*)$$

取这种形式是因为每次求导肯定要出一个 (-1) 因子，而指数 $e^{-\xi^2}$ 在找任意阶导数后总会保留下来。

为了凑 Hermite 方程的形式我们对 $\frac{d^n u}{d\xi^n}$ 求二阶导数：

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{d^n u}{d\xi^{n+2}} \right) &= \frac{d^{n+2} u}{d\xi^{n+2}} = -\frac{d^{n+1}}{d\xi^{n+2}} (2\xi u) \\ &= -2 \frac{d^n}{d\xi} \left[\frac{d}{d\xi} (\xi u) \right] = -2 \frac{d^n}{d\xi^n} \left(u + \xi \frac{du}{d\xi} \right) \\ &= -2 \frac{d^{n-1}}{d\xi^{n-1}} \frac{d}{d\xi} \left[u + \xi \frac{du}{d\xi} \right] \end{aligned}$$

∴ 逐次求导

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

整理得：

$$\frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{d^n u}{d\xi^n} \right) + 2 \frac{d}{d\xi} \left(\frac{d^n u}{d\xi^n} \right) + 2(n+1) \left(\frac{d^n u}{d\xi^n} \right) = 0 \quad (\star)$$

将 $(*)$ 是代入得：

$$\frac{d^2 f_n}{d\xi^2} - 2\xi \frac{df_n}{d\xi} + 2nf_n = 0$$

这正是 Hermite 方程。可见

$$f_n(\xi) = h_n(\xi)$$

这样就有：

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

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

这就是 Hermite 多项式的一个微分表达式。

递推关系

利用前面结果。

函数 $u = e^{-\xi^2}$

由 (☆) 知满足关系:

$$\frac{d^{n+2}u}{d\xi^{n+2}} + 2\xi \frac{d^{n+1}u}{d\xi^{n+1}} + 2(n+1) \frac{d^nu}{d\xi^n} = 0$$

两边同乘 $(-1)^n e^{\xi^2}$

$$(-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^{n+2}u}{d\xi^{n+2}} + 2\xi (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^{n+1}u}{d\xi^{n+1}} + 2(n+1) (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^nu}{d\xi^n} = 0$$

$$\left[(-1)^{n+2} e^{\xi^2} \frac{d^{n+2}u}{d\xi^{n+2}} \right] - 2\xi \left[(-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^{n+1}u}{d\xi^{n+1}} \right] + 2(n+1) \left[(-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^nu}{d\xi^n} \right] = 0$$

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

$$\therefore H_{n+2}(\xi) - 2\xi H_{n+1}(\xi) + 2(n+1)H_n(\xi) = 0$$

$$H_{n+1}(\xi) - 2\xi H_n(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi) = 0$$

这是一个 Hermite 多项式的递推关系

也可利用 Hermite 多项式的母函数得到的递推关系(前面的微分表达式也可由母函数得出)

Hermite 多项式的母函数为:

$$G(\xi, S) = e^{-S^2 + 2S\xi} \left(= e^{\xi^2 - (S-\xi)^2} \right) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} S^n$$

对 ξ 求导:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = 2Se^{-S^2 + 2S\xi} = 2SG(\xi, S) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} 2S^{n+1}$$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{S^n}{n!} \frac{dH_n(\xi)}{d\xi} \quad H_{n(\xi)} \text{ 中只有 } \xi, \text{ 偏导数写成全导数, 两数中 } S^n \text{ 的系数应}$$

该相等有:

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2nH_{n-1}(\xi)$$

前面的那个递推关系也可利用母函数求出, 对 S 求导:

$$\frac{\partial G}{\partial S} = (-2S + 2\xi)e^{-S^2+2S\xi} = (-2S + 2\xi)G(\xi, S) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(S+2\xi)}{n!} H_n(\xi) S^n$$

$$\frac{\partial G}{\partial S} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} n S^{n-1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} n S^{n-1} \quad (n=0 \text{ 项为 } 0)$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{(n-1)!} S^{n-1} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_{n+1}(\xi)}{n!} S^n$$

比较两边 S^n 项的系数有：

$$H_{n+1}(\xi) - 2\xi H_n(\xi) + 2n H_{n-1}(\xi) = 0$$

这就是前面的那个递推关系。

Hermite 多项式不是直接正交而是加权正交。正交关系就是考虑 $H_m(\xi)H_n(\xi)$ 的内积情况：

$$G(\xi, S) = e^{-S^2+2S\xi} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} S^n$$

$$G(\xi, t) = e^{-t^2+2t\xi} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{H_m(\xi)}{m!} t^m$$

$$G(\xi, s) \cdot G(\xi, t) = e^{-(s^2+t^2)+2\xi(s+t)} = e^{2ts+\xi^2} \cdot e^{-(t+s-\xi)^2}$$

$$G(\xi, s) \cdot G(\xi, t) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{H_m(\xi)}{m!} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} t^m S^n$$

$$\therefore e^{2ts+\xi^2} \cdot e^{-(t+s-\xi)^2} = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_m(\xi)H_n(\xi)}{m!n!} t^m S^n$$

两边同乘 $e^{-\xi^2}$ 并积分 $\int_{-\infty}^{\infty} d\xi$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{2ts} e^{-(t+s-\xi)^2} d\xi = e^{2ts} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$$

$$= e^{2ts} \sqrt{\pi} \quad \text{泰勒展开}$$

$$= \sqrt{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2ts)^n}{n!}$$

$$\therefore \sqrt{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} 2^n \frac{t^n S^n}{n!} = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^m S^n}{m!n!} \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi)H_n(\xi)e^{-\xi^2} d\xi$$

$$\sqrt{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} 2^n n! \frac{t^m S^n}{n! m!} \delta_{mn} = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^m S^n}{n! m!} \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi$$

对比得：

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{mn}$$

这就是 Hermite 多项式的加权正交关系。

作为本征函数的 Hermite 多项式

Hermite 多项式满足的方程为：

$$\frac{d^2}{d\xi^2} H_n - 2\xi \frac{d}{d\xi} H_n + 2n H_n = 0$$

可见 H_n 是算符

$$\hat{A} = \frac{d^2}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d}{d\xi}$$

的本征函数： $\hat{A} H_n = -2n H_n$

本征值是 $-2n$

第三部分 阅读材料

这部分内容由于课时原因我们在课上略讲或不讲，但我很希望大家看看。

第三部分 阅读材料

一 Gram-Schmidt 正交化手续

正交化的方式不止一种。这里我们来介绍一种 Gram-Schmidt 正交化手续这个手续将给出一组正交归一矢量。

取 $\{|l_i\rangle\}$, $i=1,2,\dots,N$ 为一组线性无关但不正交的态矢。我们将它正交化, 设正交化后的矢量组为 $\{|\alpha_j\rangle\}$ $j=1,2,\dots,N$ 。

这个正交化手续是一种递推式的:

$$\text{取 } |\alpha_1\rangle = \frac{|l_1\rangle}{\sqrt{\langle l_1 | l_1 \rangle}} \quad \text{这里的因子 } \frac{1}{\sqrt{\langle l_1 | l_1 \rangle}} \text{ 是为了归一化, 然后取一个矢量}$$

让它正交于 $|\alpha_1\rangle$

$$|\beta_2\rangle = |l_2\rangle + C_{21}|\alpha_1\rangle$$

要求 $|\beta_2\rangle$ 与 $|\alpha_1\rangle$ 正交解出系数 C_{21} , 即 $\langle \alpha_1 | \beta_2 \rangle = 0$

$$\langle \alpha_1 | \beta_2 \rangle = \langle \alpha_1 | l_2 \rangle + C_{21} \langle \alpha_1 | \alpha_1 \rangle \quad (\text{其中 } \langle \alpha_1 | \beta_2 \rangle = 0 \text{ 符合正交要求})$$

$$= \langle \alpha_1 | l_2 \rangle + C_{21}$$

$$\therefore C_{21} = -\langle \alpha_1 | l_2 \rangle$$

这时的 $|\beta_2\rangle$ 不一定归一, 将它归一化

$$|\alpha_2\rangle = \frac{|\beta_2\rangle}{\sqrt{\langle \beta_2 | \beta_2 \rangle}} = \frac{|l_2\rangle + C_{21}|\alpha_1\rangle}{\sqrt{\langle \beta_2 | \beta_2 \rangle}} = \frac{|l_2\rangle - \langle \alpha_1 | l_2 \rangle |\alpha_1\rangle}{\sqrt{\langle \beta_2 | \beta_2 \rangle}} \quad (\text{全都已知}).$$

同样的方法构成后面的正交态矢。

$$|\beta_j\rangle = |l_j\rangle + C_{j1}|\alpha_1\rangle + C_{j2}|\alpha_2\rangle + C_{j3}|\alpha_3\rangle + \dots + C_{j,j-1}|\alpha_{j-1}\rangle$$

$$= |l_j\rangle + \sum_{k=1}^{j-1} C_{jk}|\alpha_k\rangle$$

要求 $|\beta_i\rangle$ 与 $|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, \dots, |\alpha_{j-1}\rangle$ 这些态正交, 即 $\langle \alpha_i | \beta_i \rangle = 0 \quad (0 \leq i \leq j-1)$ 。

$$0 = \langle \alpha_i | \beta_j \rangle = \left\langle \alpha_i \left| |l_j\rangle + \sum_{k=1}^{j-1} C_{jk}|\alpha_k\rangle \right. \right\rangle$$

$$= \langle \alpha_i | l_j \rangle + \sum_{k=1}^{j-1} C_{jk} \langle \alpha_i | \alpha_k \rangle \quad (\langle \alpha_i | \alpha_k \rangle = \delta_{ik})$$

$$= \langle \alpha_i | l_j \rangle + C_{ji}$$

$$\therefore C_{ji} = -\langle \alpha_i | l_j \rangle$$

将 $|\beta_j\rangle$ 在归一化有：

$$|\alpha_j\rangle = \frac{|l_j\rangle + \sum_{k=1}^{j-1} C_{jk} |\alpha_k\rangle}{\sqrt{\langle \beta_j | \beta_j \rangle}} = \frac{|l_j\rangle - \sum_{k=1}^{j-1} \langle \alpha_k | l_j \rangle |\alpha_k\rangle}{\sqrt{\langle \beta_j | \beta_j \rangle}}。$$

二 用 Bohr-Sommerfeld 条件处理氢原子——简并情况

前面我们已应用 Bohr 的量子化条件求出了氢原子的能级。(注意: Bohr 的量子化条件只是 Bohr-Sommerfeld 量子化条件的一个特例)但那只是针对圆周运动处理的。其实我们知道在这种平方反比例作用下的运动完全可以有椭圆轨道。Sommerfeld 考虑了这种情况。

对椭圆轨道的情况来说, 电子的径矢不再像圆周运动中那样是常数, 我们选择径矢 r 和径向动量 p_r 这组正则共轭变量对。这样我们可以算一下相应的作用量 (径向作用量)

$$J_r = \oint p_r dr$$

先求 p_r

利用有心力场中角动量守恒的条件可以将系统总能量表示为:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze_s^2}{r} & Z: \text{原子序数} \\ &= \frac{p_r^2}{2m} + \underbrace{\frac{L^2}{2mr^2}}_{\text{离心势能}} - \frac{Ze_s^2}{r} \end{aligned}$$

这里 E 、 L 均为常数, 由此可解出 p_r

$$\begin{aligned} p_r &= \sqrt{2m\left(E + \frac{Ze_s^2}{r} - \frac{L^2}{2mr^2}\right)} \\ &= \sqrt{2m\left(E + \frac{Ze_s^2}{r}\right) - \frac{L^2}{r^2}} \end{aligned}$$

由此可以计算作用量:

$$\begin{aligned} J_r &= \oint p_r dr \\ &= \oint \sqrt{2m\left(E + \frac{Ze_s^2}{r}\right) - \frac{L^2}{r^2}} dr \\ &= 2 \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \sqrt{2m\left(E + \frac{Ze_s^2}{r}\right) - \frac{L^2}{r^2}} dr \end{aligned}$$

这里的 r_{\max} 和 r_{\min} 由条件

$$p_r (= m\dot{r}) = 0 \text{ 确定}$$

$$\text{由 } \sqrt{2m\left(E + \frac{Ze_s^2}{r}\right) - \frac{L^2}{r^2}} = 0$$

解得：

$$r_{\max} = -\frac{1}{2E}(Ze_s^2 + \sqrt{2E\frac{L^2}{m} + Z^2e_s^4})$$

$$r_{\min} = -\frac{1}{2E}(Ze_s^2 - \sqrt{2E\frac{L^2}{m} + Z^2e_s^4})$$

(注意： $E < 0$ 为束缚态。)

这个积分求出得：

$$J_r = -2\pi L + 2\pi Ze^2 \sqrt{\frac{m}{-2E}}$$

由此可以解出 E

$$E = -\frac{m}{2} \cdot \frac{Z^2 e_s^4}{\left(\frac{J_r}{2\pi} + L\right)^2}$$

我们由量子化条件知：

$$J_r = s\hbar \quad s: \text{整数} \quad \text{径向量子数}$$

由 Bohr 量子化条件知：

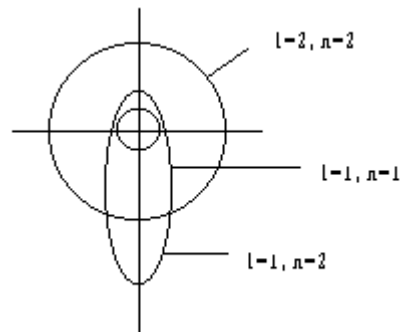
$$L = l\hbar$$

$$\therefore E = -\frac{m}{2} \cdot \frac{Z^2 e_s^4}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{(l+s)^2}$$

一般我们取 $n = l + s$ ，称为主量子数。

由这个结果可以看到： n 确定，则能量 E 也确定。但在能量 E 确定的前提下仍有许多不同的态，分别对应 l 、 s 的各种取值。同一能级对应不同的态我们称之为简并。在半经典的物理图像上就是这些能量相同的轨道对应偏心率不同的几个椭圆轨道。(图略)

通过 Bohr-Sommerfeld 量子化条件我们考虑了简并的情况。



三 折射率

在光学中我们知道，光入射到介质表面会发生两种过程：一种过程光没有通过介质表面，发生反射；另一种过程光穿过介质表面进入介质。这种投射由于光在不垂直于介质表面入射时其路径会发生偏折而称为折射。事实上所有波入射介质的过程都可用反射和折射来描述。粒子穿势垒的过程本质上就是物质波入射介质的过程。同样的我们也可像描述折射那样描写这一过程。

下面我们给出介质中波方程与 Schrödinger 方程的对比介质中的波所满足的方程为

$$\nabla^2 \phi(x, t) - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \phi(x, t) = 0$$

其中 v 是波速
分离变量分出时间因子

$$\phi(\vec{x}, t) = \phi(\vec{x}) e^{-i\omega t}$$

得到空间部分满足的方程：

$$\nabla^2 \phi(\vec{x}) + \frac{\omega^2}{v^2} \phi(\vec{x}) = 0$$

定义波矢 $k \equiv \frac{\omega}{v} = \frac{2\pi}{\lambda}$ 有

$$\nabla^2 \phi + k^2 \phi = 0$$

波在不同介质中的速率是不同的。我们定义折射率为：

$$n(\vec{x}) = \frac{c}{v} = \frac{\frac{\omega}{k_0}}{\frac{\omega}{k}} = \frac{k}{k_0}$$

c 为真空中波速， v 是介质中的波速， k_0 为真空中波矢， k 为介质中波矢。

这样有：

$$k = n(\vec{x}) k_0$$

于是方程为：

$$\nabla^2 \phi(x) + n^2(x) k_0^2 \phi = 0$$

我们再来看看 Schrödinger 方程：

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

分离变量：

$$\psi(\vec{x}, t) = \psi(\vec{x}) e^{-\frac{E}{\hbar} t} \quad \left(= \psi(\vec{x}) e^{-i\omega t} \right)$$

空间部分的方程为：

$$\nabla^2 \psi(\bar{x}) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(\bar{x})] \psi(\bar{x}) = 0$$

为了模仿光学中的处理，我们应先定义一种相当于“真空”的情况。这样想，如果一个粒子处在真空中那么它一定不受力，因此不妨将势能 $U = \text{const}$ 的情况当作真空中的情况，势能随便取。这样我们定义

$$k(\bar{x}) \equiv \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [E - U(\bar{x})]}$$

$$k_0 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [E - \text{const}]} \stackrel{\text{选作}}{=} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$$

这样也可定义折射率：

$$n(\bar{x}) = \frac{k(\bar{x})}{k_0} = \frac{\sqrt{E - U(\bar{x})}}{\sqrt{E}}$$

这样定态方程为：

$$\nabla^2 \psi(\bar{x}) + n^2(\bar{x}) k_0^2 \psi(\bar{x}) = 0$$

当我们描述物质波通过介质时便不妨采用这种形式的 Schrödinger 方程
隧道效应就是物质波穿过势垒（介质）的过程。所以我们也用折射率来描述这一过程。

在穿势垒的问题中，我们还是分别讨论 $E > V_0$ 和 $E < V_0$ 的情况。

$E > V_0$ 情况：

$$\beta = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}} \equiv n(x) k, \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

这里 $n(x)$ 是实的。

$E < V_0$ 的情况则有

$$\beta = i \sqrt{\frac{2m|E - V_0|}{\hbar^2}} \equiv n(x) k$$

这里折射率 $n(x) = i \sqrt{\frac{2m|E - V_0|}{\hbar^2}}$ 是一个纯虚数。

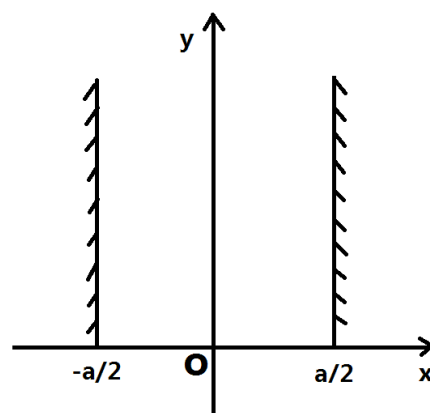
这里得到的复折射率的结果与光学中是一样的。当然，你也可以用折射率表示投射和反射系数。在量子力学中我们经常用折射率来描述粒子进入介质的情况（如核物理中的散射）。

第四部分 推导细节

第四部分推导细节

无限深阱假设粒子不能离开势阱，也就是有一个势为无穷大的壁。势可以写成：

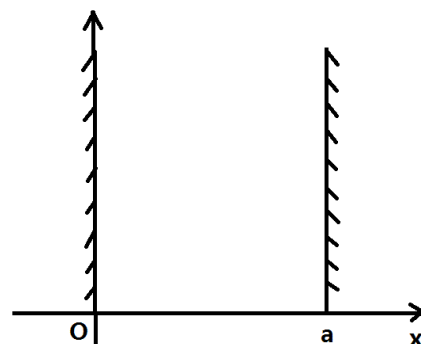
$$V(x) = \begin{cases} \infty & -\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2} \\ 0 & |x| > \frac{a}{2} \end{cases}$$



（注：也可以选用坐标形如第二个图，这样的解简单，且容易推广到三维，但是对称性不如上述形式明显。）

注意，这个势是有奇异性的，我们分别有势阱内和势阱外的方程：

$$\begin{cases} \frac{d^2}{dx^2} \psi + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0 & |x| \leq \frac{a}{2} \\ \psi = 0 & |x| > \frac{a}{2} \end{cases} \quad (\text{阱外, } \psi = 0)$$



考虑势阱内，定义：

$$k \equiv \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

定态方程为：

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi + k^2 \psi = 0$$

此方程的通解为：

$$\psi = A \sin kx + B \cos kx$$

或：

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

连续性条件：

$$\psi|_{x=\pm\frac{a}{2}} = 0$$

（单值、有限自动满足）

于是：

$$\begin{cases} A \sin k \left(\frac{a}{2} \right) + B \cos k \left(\frac{a}{2} \right) = 0 \\ A \sin k \left(-\frac{a}{2} \right) + B \cos k \left(-\frac{a}{2} \right) = 0 \end{cases}$$

（注意：由于势在边界上有奇异性（ ∞ 深）， ψ' 不连续，有跃变。）

这是关于 A、B 的齐次方程，有非零解的条件是系数行列式为零，即：

$$\begin{vmatrix} \sin k \frac{a}{2} & \cos k \frac{a}{2} \\ -\sin k \frac{a}{2} & \cos k \frac{a}{2} \end{vmatrix} = 0$$

因此，

$$2 \sin k \frac{a}{2} \cos k \frac{a}{2} = 0$$

即：

$$\sin ka = 0$$

故：

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

（注意：n 不能取 0，否则就出现了不振动的“波”。）

$$k = k_n = \frac{n\pi}{a}$$

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

可见势阱中能级是分立的，（与用德布罗意驻波直接计算一样）。

需要注意的是， $\Delta E \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{ma^2} n$ ，即能级越高越稀疏，但大量子数情况下

$\frac{\Delta E_n}{E_n} \sim \frac{2}{n} \rightarrow 0$ ，即 $\Delta E_n \ll E_n$ ，所以在经典情况下（大量子数）感受不到能级的间隔，便认为能量是连续的，与对应原理相符。

下面求波函数，我们有：

n 为奇数（偶宇称）：

$$A \sin k_n \frac{a}{2} = 0 \Rightarrow A = 0$$

$$\therefore \psi_n = \begin{cases} B \cos k_n x & |x| \leq \frac{a}{2} \\ 0 & |x| > \frac{a}{2} \end{cases}$$

n 为偶数（奇宇称）：

$$B \cos k_n \frac{a}{2} = 0 \Rightarrow B = 0$$

$$\therefore \psi_n = \begin{cases} A \sin k_n x & |x| \leq \frac{a}{2} \\ 0 & |x| > \frac{a}{2} \end{cases}$$

其实上述结果可以直接看出来，因为态应该取确定的宇称，因此只能是 \sin 或者 \cos ，不可能是它们的组合。当然，我们也可以将这个结果写成紧凑的形式：

$$\psi_n = \begin{cases} C \sin \frac{n\pi}{a} (x + \frac{a}{2}) & |x| \leq \frac{a}{2} \\ 0 & |x| > \frac{a}{2} \end{cases}$$

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

这里的 C 不能由方程确定（方程是齐次方程），它将由附加的归一化条件定。归一化：

$$\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} |\psi|^2 dx = C^2 \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \sin^2 \frac{n\pi}{a} \left(x + \frac{a}{2}\right) dx = C^2 \frac{a}{2} = 1$$

$$\therefore C = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$\therefore \psi_n = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} \left(x + \frac{a}{2}\right) & |x| \leq \frac{a}{2} \\ 0 & |x| > \frac{a}{2} \end{cases}$$

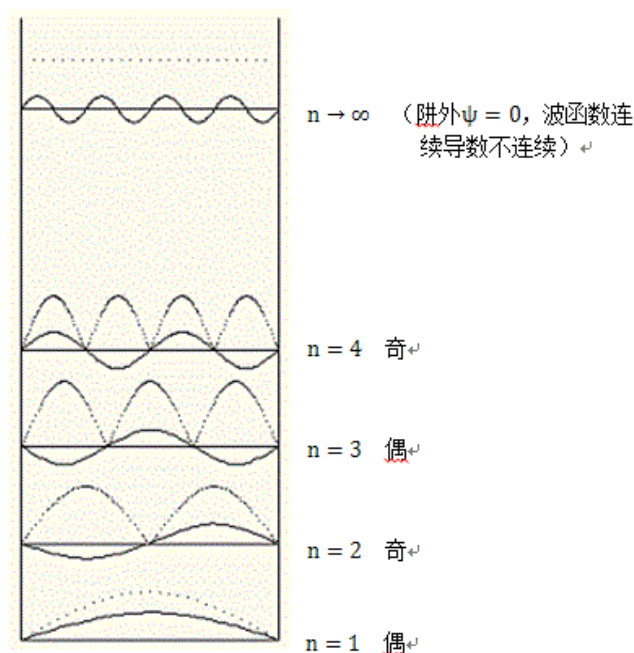
这里的解与经典情况一个显著的不同是它的基态不是零，换句话说，阱内粒子不能静止下来。这是纯粹的量子效应，可以从多种角度给予解释。

- (1) 可以认为是测不准关系造成的。阱内位置是在有限的范围内，因此能量动量将有一个测不准度，故而值不能为零。
- (2) 也可以认为是波动的结果，因为不能有静止的波，其实这个结果就是所谓的零点能。能级 $E \propto n^2$ ，这说明能级随着量子数增加越来越密。能级间隔与能级 E_n 的比值越来越小，越来越接近连续，也就是越来越接近经典的情况。这与波尔的对应原理是一致的。

几率密度：

$$\rho = \begin{cases} \frac{a}{2} \sin^2 \frac{n\pi}{a} \left(x + \frac{a}{2}\right) & |x| \leq \frac{a}{2} \\ 0 & |x| > \frac{a}{2} \end{cases}$$

如右图所示，粒子在势阱中的几率分布并不均匀。这是由于节点的存在（节点数目就是第几激发态数，见前面的定理）。当 $n \rightarrow \infty$ 时，节点很密，几率趋向于均匀分布，这与经典的结果便一致了。



1.定理：一维势场中，两简并的能量

（实线为波函数，虚线为几率）

本征函数满足下式：

$$\psi_1 \psi_2' - \psi_2 \psi_1' = \text{const} \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (1)}$$

(其中： $\psi' \equiv \frac{d\psi}{dx}$ ，注意这个结论适用于非束缚态)

证明： 设两简并能量本征函数的本征值为 E ，则有：

$$\psi_1'' + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi_1 = 0 \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (2)}$$

$$\psi_2'' + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi_2 = 0 \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (3)}$$

代入下式：

$$\psi_1 \times (3) - \psi_2 \times (2) \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (4)}$$

可得：

$$\psi_1 \psi_2'' - \psi_2 \psi_1'' = 0 \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (5)}$$

$$(\psi_1 \psi_2' - \psi_2 \psi_1')' = 0 \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (6)}$$

两边积分：

$$\psi_1 \psi_2' - \psi_2 \psi_1' = \text{const} \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (7)}$$

2.定理：一维非奇异势中束缚态无简并。

证明： 如果两本征函数简并，则应满足：

$$\psi_1 \psi_2' - \psi_2 \psi_1' = \text{const} \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (1)}$$

下面由束缚态边界条件确定常数 const。

束缚态应满足：

$$\psi \Big|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (2)}$$

因此有：

$$\text{const} = 0 \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (3)}$$

所以：

$$\psi_1 \psi_2' - \psi_2 \psi_1' = 0 \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (4)}$$

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1} = \frac{\psi_2'}{\psi_2} \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (5)}$$

$$(\ln \psi_1)' = (\ln \psi_2)' \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (6)}$$

$$(\ln \psi_1 - \ln \psi_2)' = 0 \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (7)}$$

$$\left[\ln \left(\frac{\psi_1}{\psi_2} \right) \right]' = 0 \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (8)}$$

所以：

$$\ln \left(\frac{\psi_1}{\psi_2} \right) = \text{const} \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (9)}$$

$$\psi_1 = a\psi_2 \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (10)}$$

它们只差一个常数因子，表征同一个态，因此一维束缚态无简并。

3.定理：非简并的一维定态波函数（能量本征函数）总可以取成实数。

证明：要证这个命题就要分析 ψ 与 ψ^* 的关系。如果它们可以表示同一个态，则命题得证。

ψ 满足：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \right) \psi = E\psi \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (1)}$$

要注意：

$$V^* = V \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (2)}$$

取这个方程的复共轭，

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \right) \psi^* = E\psi^* \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (3)}$$

可见，本征函数 ψ 与 ψ^* 对应同一个本征值 E 。因此，它们不是简并就是同一个态的波函数。命题中已要求不简并。因此，它们必是同一态的波函数。

所以，

$$\psi^* = C\psi \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (4)}$$

取复共轭：

$$\psi = C^* \psi^* \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (5)}$$

代入（4）式有：

$$\psi^* = |C|^2 \psi^* \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (6)}$$

所以，

$$C = e^{i\theta} \quad \backslash * \text{MERGEFORMAT (7)}$$

即：

$$\psi^* = e^{i\theta} \psi \quad \backslash * \text{ MERGEFORMAT (8)}$$

(其中 θ 可任意取，不影响几率)

取 $\theta=0$ ，则 $\psi^* = \psi$ ，即波函数可取为实数。

4.定理：如果势是空间反射不变的（即 $V(-x) = V(x)$ ），则 $\psi(x)$ 和 $\psi(-x)$ 都是同一本征值的本征函数。（注意：这里既可能是简并情况，又可能 $\psi(x) = C\psi(-x)$ 索性就是一个态。）

证明：一维定态方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x)$$

$\backslash * \text{ MERGEFORMAT (1)}$

做空间反射变换， $x \rightarrow -x$ ，即：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{d(-x)} \frac{d}{d(-x)} \psi(-x) + V(-x) \psi(-x) = E \psi(-x)$$

$\backslash * \text{ MERGEFORMAT (2)}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(-x) + V(x) \psi(-x) = E \psi(-x)$$

$\backslash * \text{ MERGEFORMAT (3)}$

所以， $\psi(-x)$ 也是本征值 E 的本征函数。

5.定理：如果势是空间反射不变的（即 $V(-x) = V(x)$ ），则对每一个本征值都可找到一组完备的，具有确定宇称的本征函数（或者说，同一本征值的不具有确定宇称的本征函数（简并情况）总可以表示成也属于该本征值的一组具有确定宇称的本征函数的线性组合（完备））（或者说，某本征值的不具有确定宇称的本征函数总可以线性组合成具有确定宇称的同一本征值的本征函数。）

证明：设 $\psi(x)$ 是定态方程的一个解（不一定具有确定宇称）则 $\psi(-x)$ 也是属于同一本征值的一个解。用 $\psi(x)$ 和 $\psi(-x)$ 可以直接构造出具有确定宇称的函数：

$$\begin{cases} u(x) \equiv \psi(x) + \psi(-x) \\ v(x) \equiv \psi(x) - \psi(-x) \end{cases} \quad \backslash * \text{ MERGEFORMAT (4)}$$

u, v 是 $\psi(x)$ 和 $\psi(-x)$ 的线性组合，因此也是同一本征值的本征函数，因

为:

$$\widehat{H}u = \widehat{H}(\psi(x) + \psi(-x)) = E(\psi(x) + \psi(-x)) = Eu$$

* MERGEFORMAT (5)

显然有:

$$\begin{cases} u(-x) = u(x) \\ v(-x) = -v(x) \end{cases} \quad \backslash * \text{ MERGEFORMAT (6)}$$

即: 不具有确定宇称的本征函数可线性组合成具有确定宇称的本征函数 (表述 3)。

所以解 $\psi(x)$ 和 $\psi(-x)$ 得:

$$\begin{cases} \psi(x) = \frac{1}{2}[u(x) + v(x)] \\ \psi(-x) = \frac{1}{2}[u(x) - v(x)] \end{cases} \quad \backslash * \text{ MERGEFORMAT (7)}$$

即: 任意本征函数都可用具有确定宇称的本征函数的线性组合表示 (表述 2)。

由于 $\psi(x)$ 是任意的, 所以找到的这组具有确定宇称的本征函数是完备的 (表述 1)。

推论: 如果势是空间反射不变的 (即 $V(-x) = V(x)$), 如本征函数无简并, 则该本征函数具有确定的宇称, 这种情况下只有一个本征函数。由定理知, 应可由它构造具有确定宇称的本征函数。因此, 它只能是有确定宇称的函数。

$$\textcircled{1} \quad (F^\dagger)^\dagger = F$$

证: 由定义直接得:

$$\langle a | (F^\dagger)^\dagger | b \rangle = \langle b | F^\dagger | a \rangle^* = \langle a | F | b \rangle$$

$$\text{对比得: } (F^\dagger)^\dagger = F$$

$$\textcircled{2} \quad (\lambda F)^\dagger = \lambda^* F^\dagger \quad (\lambda \text{ 是数})$$

$$\begin{aligned} \text{证: } \langle a | (\lambda F)^\dagger | b \rangle &= \langle b | \lambda F | a \rangle^* = (\lambda \langle b | F | a \rangle)^* \\ &= \lambda^* \langle b | F | a \rangle^* = \lambda^* \langle a | F^\dagger | b \rangle = \langle a | \lambda^* F^\dagger | b \rangle \end{aligned}$$

$$\text{内积性质: } \langle a | \lambda | b \rangle = \lambda \langle a | b \rangle$$

对比: $(\lambda F)^\dagger = \lambda^* F^\dagger$

③ $(F + G)^\dagger = F^\dagger + G^\dagger$

证: $\begin{aligned} \langle a | (F + G)^\dagger | b \rangle &= \langle b | F + G | a \rangle^* = \langle b | F | a \rangle^* + \langle b | G | a \rangle^* \\ &= \langle a | F^\dagger | b \rangle + \langle a | G^\dagger | b \rangle \\ &= \langle a | F^\dagger + G^\dagger | b \rangle \end{aligned}$

对比: $(F + G)^\dagger = F^\dagger + G^\dagger$

④ $(FG)^\dagger = G^\dagger F^\dagger$

证: $\begin{aligned} \langle a | (FG)^\dagger | b \rangle &= \langle b | FG | a \rangle^* = \langle d | c \rangle^* \\ &= \langle c | d \rangle = \langle a | G^\dagger F^\dagger | b \rangle \end{aligned}$

$|c\rangle \equiv G |a\rangle \quad \langle d| \equiv \langle b| F$

由定义知: $\langle c | = \langle a | G^\dagger \quad |d\rangle = F^\dagger |b\rangle$

对比: $(FG)^\dagger = G^\dagger F^\dagger$

⑤ $\lambda^\dagger = \lambda^* \quad \lambda: \text{数}$

证: $\begin{aligned} \langle a | \lambda^\dagger | b \rangle &= \langle b | \lambda | a \rangle^* = (\lambda \langle b | a \rangle)^* = \lambda^* \langle b | a \rangle^* \\ &= \lambda^* \langle a | b \rangle = \langle a | \lambda^* | b \rangle \end{aligned}$

对比得: $\lambda^\dagger = \lambda^*$

⑥ $|a\rangle^\dagger = \langle a|$ 态矢的 Hermite 共轭

Hermite 共轭运算就是将 $F |c\rangle$ 变成 $\langle c | F^\dagger$

令 $|a\rangle \equiv F |c\rangle \quad \therefore \langle a| = \langle c | F^\dagger$

则 Hermite 共轭运算符 $|a\rangle$ 变成 $\langle a|$

⑦ $\langle a | b \rangle^\dagger = \langle b | a \rangle$

证: $\langle a | b \rangle^\dagger = \langle a | b \rangle^* = \langle b | a \rangle$

$$\because \langle a | b \rangle \text{ 是数} \quad \lambda^\dagger = \lambda^*$$

$$\textcircled{8} \quad (|a\rangle\langle b|)^\dagger = |b\rangle\langle a|$$

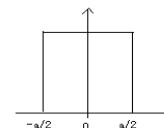
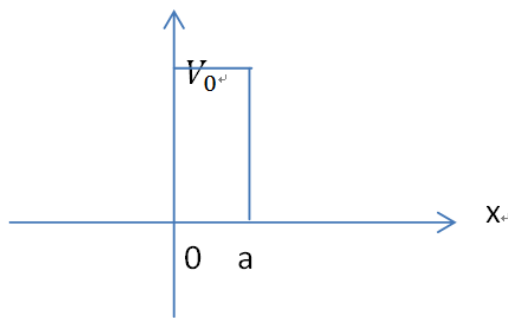
$$\begin{aligned} \text{证: } \langle \psi | (|a\rangle\langle b|)^\dagger | \phi \rangle &= \langle \phi | (|a\rangle\langle b|) | \psi \rangle^* = (\langle \phi | a \rangle \langle b | \psi \rangle)^* \\ &= \langle \psi | b \rangle \langle a | \phi \rangle = \langle \psi | (|b\rangle\langle a|) | \phi \rangle \end{aligned}$$

$$\text{对比: } (|a\rangle\langle b|)^\dagger = |b\rangle\langle a|$$

粒子在方势垒上的散射

考虑粒子在方势垒

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



(说明: 如果我们将坐标系建立在更对称的位置上, 如图。则势便是空间反射不变的。这样我们可以利用与宇称有关的性质使问题简化。我们没有这样做的原因是, 一来非束缚态的宇称与束缚态的宇称不同, 其情况不像束缚态那样方便。更重要的是我们最终目的是处理任意形状的势)

在势垒的情况下没有束缚态, 但仍有 $E > V_0$ 和 $E < V_0$ 之分。我们分别考虑这两种情况:

1 $E > V_0$ 情况

$$\begin{cases} \frac{d^2}{dx^2}\psi + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0 & x < 0 \\ \frac{d^2}{dx^2}\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)\psi = 0 & 0 < x < a \\ \frac{d^2}{dx^2}\psi + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0 & x > a \end{cases}$$

$$k \equiv \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad \beta \equiv \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}}$$

($x < 0$ 和 $x > a$ 区域能量应相同, 能量守恒)

$$\begin{cases} \frac{d^2}{dx^2}\Psi + k^2\Psi = 0 & x < 0 \\ \frac{d^2}{dx^2}\Psi + \beta^2\Psi = 0 & 0 < x < a \\ \frac{d^2}{dx^2}\Psi + k^2\Psi = 0 & x > a \end{cases}$$

方程解为:

$$\Psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + A'e^{-ikx} & x < 0 \\ Be^{i\beta x} + B'e^{-i\beta x} & 0 < x < a \\ Ce^{ikx} + C'e^{-ikx} & x > a \end{cases}$$

这里我们写出的方程的通解。下面我们分析一下这些解的物理含义。

这些解全是平面波。这一点不奇怪。此时 $E > V_0$ 。其行为与自由粒子是很相似的（在 $x < 0$ 和 $x > a$ 处就是自由粒子），每个解都是两个平面波的迭加。这两个平面波的波矢，一个是 $+k$ ，一个是 $-k$ ，代表着波的两个传播方向。其中 e^{ikx} 是向 x 轴正向传播的平面波。

($\hat{p} \cdot e^{\pm ikx} = -i\hbar \nabla e^{\pm ikx} = \pm \hbar k e^{\pm ikx} = \pm p e^{\pm ikx}$)。 e^{-ikx} 是向 x 轴负向传播的平面波。前面给出的通解为每个区域都写下了两个方向传播的平面波。但实际情况却是在 $x > 0$ 区域有入射波（正向）和反射波（反向）。但在 $x > a$ 区域却只有正向传播的透射波而没有反向传播的波了。这样一来便有 $C' = 0$ 。即：

$$\Psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + A'e^{-ikx} & x < 0 \\ Be^{i\beta x} + B'e^{-i\beta x} & 0 < x < a \\ Ce^{ikx} & x > a \end{cases}$$

我们由连续性条件（在 $x = 0, x = a$ 处 Ψ 和 Ψ' 连续）可确定其中 4 个参数。

最后一个由归一化定。（其实透射、反射系数是由比值确定的。因此只需确定 4 个参数。这时，如果愿意的话，可任意地令入射波 $A = 1$ ）

连续性条件：

$$x = 0 \quad A + A' = B + B' \quad \psi \text{连续}$$

$$kA - kA' = \beta B - \beta B' \quad \psi' \text{连续}$$

$$x = a \quad Be^{i\beta a} + B'e^{-i\beta a} = Ce^{ika} \quad \psi \text{连续}$$

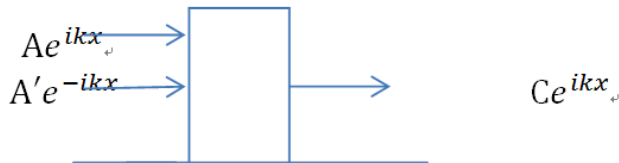
$$\beta Be^{i\beta a} - \beta B'e^{-i\beta a} = kCe^{ika} \quad \psi' \text{连续}$$

这是个四元线性齐次方程。由此可解出 A, A', B, B', C 间的关系。对于散射问题我们只关心入射和出射的情况，前面分析过：

Ae^{ikx} 入射波

$A'e^{-ikx}$ 反射波

Ce^{ikx} 出射波



这样我们关心的便只是 A', C 与 A 的关系。由方程组可解出：

$$C = \frac{4k\beta e^{-ika}}{(k + \beta)^2 e^{-i\beta a} - (k - \beta)^2 e^{i\beta a}} A$$

$$A' = \frac{2i(k^2 - \beta^2) \sin \beta a}{(k - \beta)^2 e^{i\beta a} - (k + \beta)^2 e^{-i\beta a}} A$$

由此我们可以分别计算各个波的流。

入射波： $\Psi_I = Ae^{ikx}$

反射波： $\Psi_R = A'e^{-ikx}$

透射波: $\Psi_T = Ce^{ikx}$

流:

$$i_I = \frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi_I \frac{d}{dx} \Psi_I^* - \Psi_I^* \frac{d}{dx} \Psi_I \right)$$

$$= \frac{i\hbar}{2m} \left(Ae^{ikx} \frac{d}{dx} (A^* e^{-ikx}) - A^* e^{-ikx} \frac{d}{dx} (Ae^{ikx}) \right)$$

$$= \frac{\hbar}{m} k |A|^2$$

$$i_R = \frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi_R \frac{d}{dx} \Psi_R^* - \Psi_R^* \frac{d}{dx} \Psi_R \right)$$

$$= -\frac{\hbar}{m} k |A'|^2$$

$$i_T = \frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi_T \frac{d}{dx} \Psi_T^* - \Psi_T^* \frac{d}{dx} \Psi_T \right)$$

$$= \frac{\hbar}{m} k |C|^2$$

由此便可直接计算透射系数和反射系数:

透射系数:

$$T = \frac{i_T}{i_I} = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{4k^2\beta^2}{(k^2 - \beta^2)^2 \sin^2 \beta a + 4k^2\beta^2}$$

$$= \frac{4E(E - V_0)}{4E(E - V_0) + V_0^2 \sin^2 \left(\sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}} a \right)}$$

反射系数:

$$R = \frac{i_R}{i_I} = \frac{|A'|^2}{|A|^2} = \frac{(k^2 - \beta^2) \cos^2(\beta a)}{(k^2 - \beta^2)^2 \cos^2(\beta a) + 4k^2\beta^2} = (1 - T)$$

以上讨论的是 $E > V_0$ 的情况。在经典情况下, $E > V_0$ 粒子应完全穿过势垒(其速度会受影响)。没有反射的成分。但在量子情况下粒子将有一定的几率被反射回去。

2 $E < V_0$ 情况:

如果 $E < V_0$ 在数学结果的影响就是使 $E - V_0 < 0$ 。于是:

$$\beta = \sqrt{\frac{-2m|E - V_0|}{\hbar^2}} = i \sqrt{\frac{2m|E - V_0|}{\hbar^2}} = i\alpha, \quad \alpha \equiv \sqrt{\frac{2m|E - V_0|}{\hbar^2}}$$

除此以外其他情况相同。这样我们可将 $\beta = i\alpha$ 代入前面结果中。这时与 β 有关的波函数 ($0 < x < a$) 变为:

$$\Psi_{0 < x < a} = B e^{\alpha x} + B' e^{-\alpha x}$$

(注意。这时的 $e^{\alpha x}$ 部分也要保留。因为此时 x 的范围是 $0 \sim a$, 没有到 ∞ , 不发散)

同样的代换 ($\beta = i\alpha$) 也可得到透射和反射系数。

注意到:

$$\sin(i\theta) = i \sin(h\theta)$$

$$\cos(i\theta) = \cos(h\theta)$$

这样有:

$$C = \frac{2ika e^{-ika}}{(k^2 - \alpha^2) \sin(haa) + 2ikac \cos(haa)} A$$

这样透射系数为

$$T = \frac{4k^2 \alpha^2}{(k^2 + \alpha^2)^2 \sin(h^2 \alpha a) + 4k^2 d^2}$$

反射系数

$$R = 1 - T$$

就是说即使粒子能量低于势垒也仍然有穿过势垒的几率。这是一种纯粹的量子效应。被称为隧道效应。隧道效应可以解释像原子核衰变这样的经典物理无法解释的现象。

任意形状的势垒。Gamow 穿透因子。

我们可以看到粒子穿过势垒的几率与两个因素有关。一个是粒子能量 (能量越高几率越大) 另一个是势垒的宽度与高度。当能量 E 很低时, 我们可以做些近似 (注意, 这是穿过势垒的几率子接近经典情况)

$$E \text{ 小, 则 } \alpha = \sqrt{\frac{2m|E - V_0|}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \text{ 大, 于是 } \alpha a \gg 1$$

$$\text{这时 } e^{\alpha a} \gg e^{-\alpha a}$$

$$\sinh^2 * \alpha a = \left(\frac{e^{\alpha a} - e^{-\alpha a}}{2} \right)^2 \sim \frac{1}{4} e^{2\alpha a}$$

这样:

$$T = \frac{4}{\frac{1}{4} \left(\frac{k}{\alpha} + \frac{\alpha}{k} \right)^2 e^{2\alpha a} + 4}$$

$$\sim (2\alpha \gg 1) \frac{4}{\frac{1}{4} \left(\frac{k}{\alpha} + \frac{\alpha}{k} \right)^2} e^{-2\alpha a}$$

$$\equiv T_0 e^{-2\alpha a}$$

$$= T_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} a}$$

$$(T_0 = \frac{4}{\frac{1}{4} \left(\frac{k}{\alpha} + \frac{\alpha}{k} \right)^2} = \text{常数 量级} \sim 1)$$

对任意形状的势垒我们有:

$$T = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \prod_i T_i(\Delta x)$$

$$= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \prod_i T_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V(x_i) - E)} \Delta x_i}$$

$$= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} T_0 e^{\sum_i \left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V(x_i) - E)} \Delta x \right)}$$

$$= T_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(V(x_i) - E)} dx}$$

这就是 Gamow 穿透因子。

第五部分 习题及解答

第五部分 习题及解答

第一章习题

1.4 (1) 用 Bohr-Sommeifeld 条件计算谐振子的能级
二次势适用的 Bohr-Sommeifeld 条件为:

$$\oint p dq = (n + \frac{1}{2})h, \quad n=0, 1, 2, \dots$$

$$\text{谐振子能量为: } E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

$$\therefore p = \sqrt{2m(E - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2)}$$

$$\oint \sqrt{2m(E - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2)} dx = (n + \frac{1}{2})h$$

$$2 \int_{-x_{\max}}^{x_{\max}} \sqrt{2m(E - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2)} dx = (n + \frac{1}{2})h$$

振幅 x_{\max} 由 $p=0$ 确定

$$p=0 \Rightarrow \sqrt{2m(E - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2)} = 0 \Rightarrow x_{\max} = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$$

$$\int \sqrt{a^2 - x^2} dx = \frac{x}{2} \sqrt{a^2 - x^2} + \frac{a^2}{2} \arcsin \frac{x}{a}$$

$$\int_{-x_{\max}}^{x_{\max}} \sqrt{2mE - m^2\omega^2 x^2} dx$$

$$= \frac{x}{2} (m\omega \sqrt{\frac{2mE}{m^2\omega^2} - x^2}) \Big|_{-x_{\max}}^{x_{\max}} + m\omega \frac{1}{2} \frac{2mE}{m^2\omega^2} \arcsin \frac{x}{\sqrt{\frac{2mE}{m^2\omega^2}}} \Big|_{-x_{\max}}^{x_{\max}}$$

$$= \frac{E}{\omega} \pi$$

$$\therefore 2 \frac{E}{\omega} \pi = (n + \frac{1}{2})h$$

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

谐振子的能级是等距的

1.4 (2) 用 Bohr-Sommerfeld 条件计算在匀强磁场中运动的带电粒子的可能轨道

匀强磁场中粒子作圆周运动满足 Bohr-Sommerfeld 条件:

$$\oint L d\theta = nh$$

$$L \int_0^{2\pi} d\theta = nh$$

$$L = n\hbar$$

匀强磁场中有： $qvB = m \frac{v^2}{r}$

$$mv = qBr$$

匀速圆周运动角动量：

$$L = rp = rmv = qBr^2$$

$$qBr^2 = n\hbar$$

$$\therefore r = r_n = \sqrt{\frac{n\hbar}{qB}}$$

匀强磁场中带电粒子轨道半径是量子化的，与氢原子情况不同的是带电粒子在磁场中受到的来的不是来自于有势场，磁场是有旋场。

第二章 习题

2.1 证明在定态中，几率流密度与时间无关。

证明：流密度

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

对定态，波函数为：

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

代入 \vec{j} 中：

$$\vec{j} = -\frac{i\hbar}{2m} \left[\psi_E^*(\vec{x}) e^{iEt/\hbar} \nabla (\psi_E(\vec{x}) e^{-iEt/\hbar}) - \psi_E(\vec{x}) e^{-iEt/\hbar} \nabla (\psi_E^*(\vec{x}) e^{iEt/\hbar}) \right]$$

∇ 算符对 $e^{\pm iEt/\hbar}$ 没有作用

$$\vec{j} = -\frac{i\hbar}{2m} [\psi_E^*(\vec{x}) \nabla \psi_E(\vec{x}) - \psi_E(\vec{x}) \nabla \psi_E^*(\vec{x})] = \vec{j}(\vec{x})$$

与时间无关

2.2 由下列两定态波函数计算几率流密度，

$$(a) \psi_1 = \frac{1}{r} e^{ikr} \quad (b) \psi_2 = \frac{1}{r} e^{-ikr}$$

1. 计算上述两种情况下单位时间通过半径为 r 的球面的粒子数。

2. 说明 ψ_1 和 ψ_2 所代表的过程。

解：1. 我们有 $\psi = \frac{1}{r} e^{\pm ikr} = \frac{1}{r} e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}}$

$$\psi^* = \frac{1}{r} e^{\mp ikr} = \frac{1}{r} e^{\mp i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \vec{k} = k \frac{\vec{r}}{r}$$

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

$$\text{其中：} \nabla \Psi = \nabla \left(\frac{1}{r} e^{\pm ikr} \right) = \nabla \left(\frac{1}{r} e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right) \quad \nabla \equiv \frac{\partial}{\partial \vec{r}}$$

$$= \nabla \left(\frac{1}{r} \right) e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \frac{1}{r} \nabla e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$$= -\frac{\hat{r}}{r^2} e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \frac{1}{r} (\pm i\vec{k}) e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{径向单位矢量 } \hat{r} \equiv \frac{\vec{r}}{r})$$

$$= \left(-\frac{\hat{r}}{r} \pm i\vec{k} \right) \frac{1}{r} e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

取复共轭

$$\nabla \psi^* = \left(-\frac{\hat{r}}{r} \mp i\vec{k} \right) \frac{1}{r} e^{\mp i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$$\begin{aligned} \therefore \vec{j} &= -\frac{i\hbar}{2m} \left(\frac{1}{r} \left(-\frac{\hat{r}}{r} \pm i\vec{k} \right) \frac{1}{r} - \frac{1}{r} \left(-\frac{\hat{r}}{r} \mp i\vec{k} \right) \frac{1}{r} \right) \\ &= -\frac{i\hbar}{2m} \frac{1}{r^2} 2(\pm i\vec{k}) = \pm \left(\frac{\hbar\vec{k}}{m} \right) \frac{1}{r^2} \quad (\vec{p} = \hbar\vec{k}) \\ &= \pm \left(\frac{\vec{p}}{m} \right) \frac{1}{r^2} \quad \left(\text{速度 } \vec{v} = \frac{\vec{p}}{m} \right) \\ &= \pm \frac{\vec{v}}{r^2} \end{aligned}$$

2. 单位时间流过单位面积的粒子数:

$$n = \vec{j} \cdot \hat{r} = \vec{j} \cdot \frac{\vec{r}}{r} = \pm \frac{\vec{v}}{r^2} \cdot \frac{\vec{r}}{r} = \pm \frac{v}{r^2}$$

径向速度 $v = \vec{v} \cdot \hat{r}$ (波函数不含 ϕ 、 ω , 这里只有径向速度)

单位时间流过半径为 r 的球面的粒子数:

$$N_r = n \cdot S_r = n \cdot 4\pi r^2 = \pm \frac{v}{r^2} \cdot 4\pi r^2 = \pm 4\pi v \quad S_r: \text{球面积}$$

3. 正负号分别表示流出和流入, 所以 ψ_1 是向外传播球面波 ψ_2 是向内传播球面波。

2.3 一粒子在一维势场 $U(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ 0 & 0 \leq x \leq a \\ \infty & x > a \end{cases}$ 中运动, 求粒子能级和对应的波函数。

$$\text{解: } U(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ 0 & 0 \leq x \leq a \\ \infty & x > a \end{cases} \quad (\text{图略})$$

由一维定态 *Schrödinger* 方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + U(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

$$\begin{cases} \psi'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E-U) = 0 & 0 \leq x \leq a \\ \psi = 0 & x < 0 \quad x > a \end{cases}$$

$$\because U(x) = 0 \quad 0 \leq x \leq a$$

$$\therefore \begin{cases} \psi'' + k^2\psi = 0 & 0 \leq x \leq a \\ \psi = 0 & x < 0, x > a \end{cases} \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (1)$$

$$(2)$$

$$(1) \text{ 的通解: } \psi(x) = A\cos kx + B\sin kx \quad 0 \leq x \leq a$$

$$\text{连续性条件: } \psi|_{x=0} = 0 \quad \psi|_{x=a} = 0 \quad (\text{即 } \psi \text{ 连续, } \psi' \text{ 不连续})$$

$$\therefore \psi|_{x=0} = 0 \Rightarrow A = 0 \Rightarrow \psi(x) = B\sin kx$$

$$\psi|_{x=a} = 0 \Rightarrow B\sin ka = 0$$

$$\because B \neq 0 \quad \therefore \sin ka = 0 \quad \therefore ka = n\pi \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\therefore k_n = \frac{n\pi}{a} \Rightarrow E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

归一化确定 B

$$\int_0^a |\psi|^2 dx = B^2 \int_0^a \sin^2 kx dx = 1 \quad \therefore B = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$\psi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) & 0 \leq x \leq a \\ 0 & x < 0 \quad x > a \end{cases}$$

2.4 证明 (2.6-14) 式中的归一化常数是 $A' = \frac{1}{\sqrt{a}}$

$$\text{其中 (2.6-14): } \psi_n = \begin{cases} A' \sin \frac{n\pi}{2a}(x+a) & |x| < a \\ 0 & |x| \geq a \end{cases} \quad n = 1, 2, \dots$$

证: 归一化 $\int_{-a}^a |\psi_n|^2 dx = 1$

$$\int_{-a}^a |A'|^2 \sin^2 \frac{n\pi}{2a}(x+a) dx = 1$$

$$\int_{-a}^a |A'|^2 \frac{1}{2} [1 - \cos \frac{n\pi}{a}(x+a)] dx = 1$$

$$|A'|^2 = \frac{1}{a} \quad \text{取 } A' = \frac{1}{\sqrt{a}}$$

2.5 求一维谐振子处在第一激发态时几率最大的位置

解：一维谐振子能量本征函数：

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

$$\text{处在第一激发态 } \psi_1(x) = N_1 e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \cdot 2\alpha x$$

$$\text{几率密度 } \rho(x) = |\psi_1(x)|^2 = N_1^2 e^{-\alpha^2 x^2} \cdot 4\alpha^2 x^2 = C e^{-\alpha^2 x^2} x^2 \quad (C \equiv 4\alpha^2 N_1^2)$$

$$\frac{d\rho(x)}{dx} = C[-2\alpha^2 e^{-\alpha^2 x^2} x^3 + 2e^{-\alpha^2 x^2} x]$$

$$= 2C e^{-\alpha^2 x^2} x(-\alpha^2 x^2 + 1) = 0$$

$$x_1 = 0 \quad x_2 = \frac{1}{\alpha} \quad x_3 = -\frac{1}{\alpha}$$

$$\frac{d^2 \rho(x)}{dx^2} = 2C e^{-\alpha^2 x^2} (2\alpha^4 x^4 - 5\alpha^2 x^2 + 1) < 0$$

$$\therefore \frac{5 - \sqrt{17}}{4\alpha^2} < x^2 < \frac{5 + \sqrt{17}}{4\alpha^2}$$

$$\therefore x = \pm \frac{1}{\alpha}$$

$$\text{即 } x = \pm \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

2.6 在一维势场中运动的粒子，势能对原点对称： $U(-x) = U(x)$ 。 证明：粒子的定态波函数具有确定的宇称。

$$\text{证：定态方程：} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + U(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad \textcircled{1}$$

$$x \rightarrow -x$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(-x) + U(-x)\psi(-x) = E\psi(-x) \quad \textcircled{2}$$

$$\because U(x) = U(-x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(-x) + U(x)\psi(-x) = E\psi(-x) \quad \textcircled{3}$$

比较①和③

∴ 一维非奇异势束缚态无简并

∴ $\psi(x) = C\psi(-x)$ 即 $\psi(x)$ 、 $\psi(-x)$ 对应同一个态

取 $C = \pm 1$ $\psi(x) = \pm\psi(-x)$

∴ 定态波函数具有确定的宇称

2.7 一粒子在一维势阱 $U(x) \begin{cases} U_0 > 0 & |x| > a \\ 0 & |x| \leq a \end{cases}$ 中运动, 求束缚态 ($0 < E < U_0$) 的能级所满足的方程。

解: 本征方程 $\hat{H}\psi = E\psi$

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + U_0 \psi(x) = E\psi(x) & |x| > a \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) & |x| \leq a \end{cases} \quad (\text{图略})$$

$$\begin{cases} \psi'' - k^2 \psi = 0 & |x| > a & k = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}} \\ \psi'' + \beta^2 \psi = 0 & |x| \leq a & \beta = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \end{cases}$$

$$\text{通解: } \begin{cases} \psi(x) = Ae^{kx} + Be^{-kx} & |x| > a \\ \psi(x) = Ce^{i\beta x} + De^{-i\beta x} = C\cos\beta x + D\sin\beta x & |x| \leq a \end{cases}$$

∴ $U(x) = U(-x)$ ∴ $\psi(x)$ 有确定宇称

且粒子为束缚态 ∴ $\psi(x)|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0$

$$\psi(x)|_{x \rightarrow +\infty} = 0 \Rightarrow \psi(x) = Be^{-kx} \quad x > a$$

$$\psi(x)|_{x \rightarrow -\infty} = 0 \Rightarrow \psi(x) = Ae^{kx} \quad x < -a$$

$$\text{① 奇宇称: } \psi(x) = \begin{cases} Be^{-kx} & x > a \\ D\sin\beta x & |x| \leq a \\ Ae^{kx} & x < -a \end{cases}$$

$$\therefore \psi(-x) = -\psi(x) \quad \therefore B = -A$$

$$\therefore \psi(x) = \begin{cases} -Ae^{-kx} & x > a \\ D\sin\beta x & |x| \leq a \\ Ae^{kx} & x < -a \end{cases}$$

连续性条件 $(\ln \psi)'|_{x=\pm a}$ 连续

$$x = a \quad \frac{(-A) \cdot (-k) \cdot e^{-ka}}{(-A)e^{-ka}} = \frac{D\beta \cos \beta a}{D \sin \beta a}$$

$$\therefore -k = \beta \cot \beta a \quad \text{超越方程} \quad (3)$$

$$\textcircled{2} \text{偶宇称: } \psi(x) = \begin{cases} Be^{-kx} & x > a \\ D \cos \beta x & |x| \leq a \\ Ae^{kx} & x < -a \end{cases}$$

$$\psi(-x) = \psi(x) \quad \Rightarrow \quad B = A$$

连续性条件 $(\ln \psi)'|_{x=\pm a}$ 连续

$$x = a \quad \frac{B \cdot (-k) \cdot e^{-ka}}{Be^{-ka}} = \frac{-\beta D \sin \beta a}{D \cos \beta a}$$

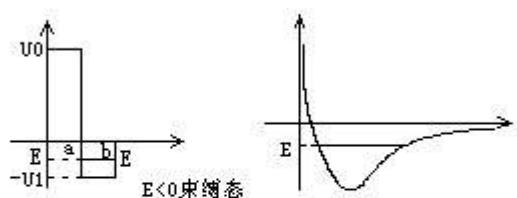
$$\therefore k = \beta \tan \beta a \quad \text{超越方程} \quad (4)$$

③④即为能级所满足的方程

2.8 分子间势可近似表示为:

$$V(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ U_0 & 0 \leq x < a \\ -U_1 & a \leq x \leq b \\ 0 & b < x \end{cases}$$

求束缚态能级所满足的方程



这是分子间 Van der Waals 势的一个简化
分别写出图中四个区域中 ψ 所满足的方程

$$\Psi = 0 \quad x < 0$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - U_0]\Psi = 0 \quad 0 \leq x < a$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - (-U_1)]\Psi = 0 \quad a \leq x \leq b$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - 0]\Psi = 0 \quad b < x$$

即

$$\Psi = 0 \quad x < 0$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2}[|E| + U_0]\Psi = 0 \quad 0 \leq x < a$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[U_1 - |E|]\Psi = 0 \quad a \leq x \leq b$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2}|E|\Psi = 0 \quad b < x$$

束缚态 $E = -|E| < 0$

$$\text{令 } k \equiv \sqrt{\frac{2m(U_1 - |E|)}{\hbar^2}} \quad \beta_1 \equiv \sqrt{\frac{2m(|E| + U_0)}{\hbar^2}} \quad \beta_2 \equiv \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}$$

则方程化为

$$\Psi = 0 \quad x < 0$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} - \beta_1^2\Psi = 0 \quad 0 \leq x < a$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + k^2\Psi = 0 \quad a \leq x \leq b$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} - \beta_2^2\Psi = 0 \quad b < x$$

解为

$$\Psi = 0 \quad x < 0$$

$$\Psi = A_1 e^{\beta_1 x} + A_2 e^{-\beta_1 x} \quad 0 \leq x \leq a$$

$$\Psi = B_1 \sin kx + B_2 \cos kx \quad a \leq x \leq b$$

$$\Psi = C e^{-\beta_2 x} \quad (\Psi_{x \rightarrow \infty} \rightarrow 0 \text{ 去掉了 } e^{\beta_2 x} \text{ 解}) \quad b < x$$

连续性条件要求 Ψ 及 Ψ' 在 $x=0, a, b$ 处连续

$$x=0 \quad A_1 + A_2 = 0$$

$$x=a \quad A_1 e^{\beta_1 a} + A_2 e^{-\beta_1 a} = B_1 \sin ka + B_2 \cos ka \quad \Psi \text{ 连续}$$

$$A_1 \beta_1 e^{\beta_1 a} - A_2 \beta_1 e^{-\beta_1 a} = B_1 k \cos ka - B_2 k \sin ka \quad \Psi' \text{ 连续}$$

$$x=b \quad B_1 \sin kb + B_2 \cos kb = C e^{-\beta_2 b} \quad \Psi \text{ 连续}$$

$$B_1 k \cos kb - B_2 k \sin kb = -C \beta_2 e^{-\beta_2 b} \quad \Psi' \text{ 连续}$$

这是一个关于 A_1, A_2, B_1, B_2, C 的五元线性齐次方程组有非零解的条件是系数行列式等于零

$$\begin{vmatrix} A_1 & A_2 & B_1 & B_2 & C \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ e^{\beta_1 a} & e^{-\beta_1 a} & -\sin ka & -\cos ka & 0 \\ \beta_1 e^{\beta_1 a} & -\beta_1 e^{-\beta_1 a} & -k \cos ka & k \sin ka & 0 \\ 0 & 0 & \sin kb & \cos kb & -e^{-\beta_2 b} \\ 0 & 0 & k \cos kb & -k \sin kb & \beta_2 e^{-\beta_2 b} \end{vmatrix} = 0$$

展开这个行列式

$$\operatorname{tg} k(b-a) = \frac{k(\beta_1 - \beta_2)e^{\beta_1 a} + k(\beta_1 + \beta_2)e^{-\beta_1 a}}{(k^2 - \beta_1 \beta_2)e^{\beta_1 a} - (k^2 + \beta_1 \beta_2)e^{-\beta_1 a}}$$

这就是能级所满足的方程。

补充：外电场中的谐振子（精确解）

在 x 方向受到一匀强电场 ε 作用的谐振子系统的 H—氏量为：

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 - e \varepsilon x$$

H—氏量此时仍是二次型的，我们总可以将它配方程完全平方的形式：

$$\frac{1}{2} m \omega^2 x^2 - e \varepsilon x = \frac{1}{2} m \omega^2 \left(x^2 - 2 \frac{e \varepsilon}{m \omega^2} x \right)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} m \omega^2 \left(x^2 - 2 \frac{e \mathcal{E}}{m \omega^2} x + \left(\frac{e \mathcal{E}}{m \omega^2} \right)^2 - \left(\frac{e \mathcal{E}}{m \omega^2} \right)^2 \right) \\
&= \frac{1}{2} m \omega^2 [(x - x_0)^2 - x_0^2] \quad x_0 \equiv \frac{e \mathcal{E}}{m \omega^2} \\
&= \frac{1}{2} m \omega^2 (x - x_0)^2 - \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2
\end{aligned}$$

这样 H—氏量为

$$H = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{d(x-x_0)^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 - x_0)^2 - \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2$$

$$H = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx'^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x'^2 - \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2 \quad x' = x - x_0$$

定态方程为：

$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx'^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x'^2 - \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2 \right) \Psi(x') = E \Psi(x')$$

$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx'^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x'^2 \right) \Psi(x') = \left(E + \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2 \right) \Psi(x')$$

这就是谐振子方程，可以直接得到它的解

本征值： $E_n + \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2 = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$

本征函数： $\Psi(x') = N_n H_n(\alpha x') e^{-\frac{\alpha^2 x'^2}{2}}$

第三章 习题

3. 1一维谐振子处在基态 $\psi(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2} - \frac{i}{2} \omega t}$

求:(1)势能的平均值 $\langle U \rangle = \frac{1}{2} \mu \omega^2 \langle x^2 \rangle$

(2)动能的平均值 $\langle T \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2\mu}$

(3)动量的几率分布函数

$$\begin{aligned}\text{解: (1)} \langle x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) x^2 \psi(x) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} \right)^2 e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} x^2 e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} = \frac{1}{2\alpha^2}\end{aligned}$$

$$\text{其中用到了积分: } \int_0^{\infty} dx e^{-\alpha^2 x^2} x^2 = \frac{\sqrt{\pi}}{4\alpha^3}$$

$$\therefore \langle U \rangle = \frac{1}{2} \mu \omega^2 \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} \mu \omega^2 \frac{1}{2\alpha^2} = \frac{\mu \omega^2}{4\alpha^2}$$

$$\hat{p}^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\begin{aligned}\langle p^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \hat{p}^2 \psi(x) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} \right)^2 e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} (-\hbar^2) \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} = \frac{\alpha^2}{2} \hbar^2\end{aligned}$$

$$\text{其中用到了积分: } \int_0^{\infty} dx e^{-\alpha^2 x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha}$$

$$\therefore \langle T \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2\mu} = \frac{1}{2\mu} \frac{\alpha^2}{2} \hbar^2 = \frac{\alpha^2}{4\mu} \hbar^2$$

$$\text{补充: 由前面结果可得 } \langle \Delta x^2 \rangle \langle \Delta p^2 \rangle = \frac{1}{2\alpha^2} \frac{\alpha^2}{2} \hbar^2 = \frac{1}{4} \hbar^2$$

这正是最小测不准态

(3) 题目中给出了坐标表象的波函数, 由此求出动量表象的波函数:

$$\begin{aligned}\varphi(p) &= \langle p | \psi \rangle \\ &= \int dx \langle p | x \rangle \langle x | \psi \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar} px} \psi(x) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar} px} \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2} - \frac{i}{2} \omega t} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\alpha\hbar\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{p^2}{2\alpha^2\hbar^2} - \frac{i}{2} \omega t}\end{aligned}$$

$$\text{几率密度: } \rho(p) = |\psi(p)|^2 = \frac{1}{\alpha\hbar\sqrt{\pi}} e^{-\frac{p^2}{\alpha^2\hbar^2}}$$

3.3 证明氢原子中电子运动所产生的电流密度在球极坐标中的分量是

$$\begin{aligned}j_{er} &= j_{e\theta} = 0, \\ j_{e\varphi} &= -\frac{m\hbar e}{\mu r \sin \theta} |\Psi_{nlm}|^2.\end{aligned}$$

证明：电子在原子中的运动自然会形成电流。电流密度就是电子几率流密度乘

上电子电量： $\vec{j}_e = -e\vec{j}$ \vec{j} ：几率流密度（取负号是因为电子电荷为负）

$$\text{几率流密度： } \vec{j} = -\frac{i\hbar}{2\mu} \left(\Psi_{nlm}^* \nabla \Psi_{nlm} - \Psi_{nlm} \nabla \Psi_{nlm}^* \right)$$

显然应该在球坐标下考虑这个问题。电流 \vec{j}_e 在球坐标下的三个分量为：

$$\vec{j}_e = j_{er} \hat{e}_r + j_{e\theta} \hat{e}_\theta + j_{e\varphi} \hat{e}_\varphi \quad \text{球坐标下的梯度算符为：}$$

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

这样有：

$$\begin{aligned} j_{er} &= e \frac{i\hbar}{2\mu} \left(\Psi_{nlm}^* \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{nlm} - \Psi_{nlm} \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{nlm}^* \right) \\ &= e \frac{i\hbar}{2\mu} (R_{nl}(r) N_{lm} P_l^{(m)}(\cos \theta) e^{-im\varphi} \frac{\partial}{\partial r} (R_{nl}(r) N_{lm} P_l^{(m)}(\cos \theta) e^{im\varphi}) \\ &\quad - R_{nl}(r) N_{lm} P_l^{(m)}(\cos \theta) e^{im\varphi} \frac{\partial}{\partial r} (R_{nl}(r) N_{lm} P_l^{(m)}(\cos \theta) e^{-im\varphi})) \\ &= 0 \end{aligned}$$

（其中 $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) N_{lm} P_l^{(m)}(\cos \theta) e^{im\varphi}$ ， $R_{nl}(r)$ 和 $P_l^{(m)}(\cos \theta)$ 均为实数）

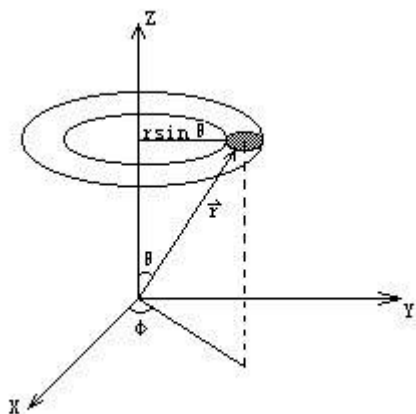
$$\text{同理： } j_{e\theta} = e \frac{i\hbar}{2\mu} \left(\Psi_{nlm}^* \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \Psi_{nlm} - \Psi_{nlm} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \Psi_{nlm}^* \right) = 0$$

与 φ 有关的部分是个复数，因此这项不为零：

$$\begin{aligned} j_{e\varphi} &= e \frac{i\hbar}{2\mu} \left[\Psi_{nlm}^* \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi_{nlm} - \Psi_{nlm} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi_{nlm}^* \right] \\ &= \frac{i\hbar e}{2\mu r \sin \theta} \left[(im) \Psi_{nlm}^* \Psi_{nlm} - (-im) \Psi_{nlm}^* \Psi_{nlm} \right] \\ &= -\frac{m\hbar e}{\mu r \sin \theta} |\Psi_{nlm}|^2 \end{aligned}$$

$$\text{这样，不同的态的电流为： } \vec{j}_e = j_{e\varphi} \hat{e}_\varphi = -\frac{m\hbar e}{\mu r \sin \theta} |\Psi_{nlm}|^2 \hat{e}_\varphi$$

可见电流只有 φ 分量。如图：



在经典的情况下，有心力作用下的粒子运动被限制在一个平面内，也是一种绕 z 轴旋转的运动。

3.4 氢原子中的电流可以看作是由许多圆周电流组成的

- (1) 求一圆周电流的磁矩。
- (2) 证明氢原子的磁矩为

$$\mu = \mu_z = -\frac{meh}{2\mu} \quad (\text{SI})$$

原子磁矩与角动量之比为

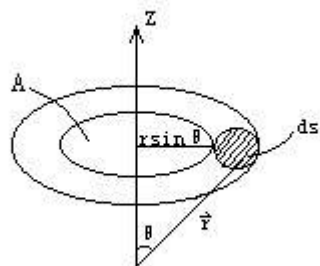
$$\frac{\mu_z}{L_z} = -\frac{e}{2\mu} \quad (\text{SI})$$

这个比值，称为回转磁比率。

解：3.3 题的结果告诉我们，原子中的电子运动将形成一个闭合电流。由电磁学的知识我们知道这将给出一个磁矩或者说形成一个小磁畴。事实上这是对物质磁性的一个初步解释。下面来计算这个磁矩。

由电磁学知识我们知道一个闭合电流产生的磁矩为： $d\mu_z = AdI$ (SI) (

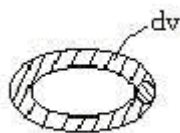
$d\mu_z = \frac{A}{c}dI$ Gauss 单位制) μ_z 是磁矩， dI 为通过面积 dS 的电流。 A 为环路所包围的面积 (如图)



$$dI = j_{e\varphi} dS \quad A = \pi r^2 \sin^2 \theta$$

$$\begin{aligned} \therefore d\mu_z &= \pi r^2 \sin^2 \theta j_{e\varphi} dS \\ &= \pi r^2 \sin^2 \theta \left(-\frac{m\hbar e}{\mu r \sin \theta} |\Psi_{nlm}|^2 \right) dS \\ &= -\frac{m\hbar e}{2\mu} |\Psi_{nlm}|^2 2\pi r \sin \theta dS \\ &= -\frac{m\hbar e}{2\mu} |\Psi_{nlm}|^2 dV \end{aligned}$$

这里 $dV = 2\pi r \sin \theta dS$ 是环状区域的体积元



求总磁矩要对全空间积分

$$\mu_z = \int d\mu_z = \int -\frac{m\hbar e}{2\mu} |\Psi_{nlm}|^2 dV = -\frac{m\hbar e}{2\mu} \int |\Psi_{nlm}|^2 dV = -\frac{e}{2\mu} m\hbar$$

这便是氢原子的总磁矩。

我们知道，角动量 z 分量 $L_z = m\hbar$ 因此 $\mu_z = -\frac{e}{2\mu} L_z$ 所以 m 称磁量子数。

可见磁矩与角动量间的关系是非常直接的。

我们定义： $g_L \equiv \frac{\mu_z}{L_z} = -\frac{e}{2\mu}$ 为回转磁比率。

自旋角动量和磁矩间也存在类似关系。事实上自旋就是这样发现的。

3.5 一刚性转子转动惯量为 I ，它的能量的经典表达式是 $H = \frac{L^2}{2I}$ ， L 为角动量，

求与此对应的量子体系在下列情况下的定态能量及波函数：

(1) 转子绕一固定轴转动

(2) 转子绕一固定点转动

解：(1) 定轴转动：（在球坐标中）

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_z^2}{2I} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

本征方程： $\hat{H}\psi = E\psi$

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

$$\therefore \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \psi = -\frac{2IE}{\hbar^2} \psi$$

其解为： $\psi(\varphi) = ce^{im\varphi}$

代入方程得：

$$(im)^2 ce^{im\varphi} = -\frac{2IE}{\hbar^2} ce^{im\varphi}$$

$$\therefore -m^2 = -\frac{2IE}{\hbar^2}$$

$$\therefore E = m^2 \frac{\hbar^2}{2I}$$

确定 m ：

波函数 $\psi(\varphi)$ 应该是单值的，即 $\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi)$

$$\therefore \text{要求 } e^{im\varphi + im2\pi} = e^{im\varphi}$$

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

$$\therefore \text{能量取分立值： } E_m = m^2 \frac{\hbar^2}{2I} \quad m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

显然， $m \neq 0$ 时能量是二度简并的

(2) 定点转动：

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$$

本征方程: $\hat{H}\psi = E\psi$

$$\frac{\hat{L}^2}{2I}\psi = E\psi$$

在球坐标中 \hat{L}^2 中只有 θ 、 φ ，且有：

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y(\theta, \varphi) \quad Y(\theta, \varphi) \text{ 为球谐函数}$$

$$\therefore \frac{\hat{L}^2}{2I} Y(\theta, \varphi) = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} Y(\theta, \varphi)$$

$$\therefore \hat{H}Y(\theta, \varphi) = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} Y(\theta, \varphi)$$

本征值: $E_l = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad l=0, 1, 2, \dots$

本征函数: $\psi(\theta, \varphi) = Y(\theta, \varphi)$

3.6 设 $t=0$ 时的粒子状态为

$$\psi(x) = A[\sin^2 kx + \frac{1}{2}\cos kx]$$

求此时粒子的平均动能和平均动量。

解：这是一个振荡函数，在区域 $(-\infty, +\infty)$ 上积分会出现问题，这里所遇到的问题与处理平面波时遇到的问题相同。平面波的问题我们已经系统的处理过了，为了利用平面波的一些结果，这里将函数写成指数的形式（对于三角函数我们可以直接的处理）

$$\text{利用: } \sin\theta = \frac{e^{j\theta} - e^{-j\theta}}{2j}, \cos\theta = \frac{e^{j\theta} + e^{-j\theta}}{2}$$

$$\therefore \sin^2 kx = \frac{1}{2}(1 - \cos 2kx) = \frac{1}{2}[1 - \frac{1}{2}(e^{j2kx} + e^{-j2kx})] = \frac{1}{2} - \frac{1}{4}e^{j2kx} - \frac{1}{4}e^{-j2kx}$$

$$\cos kx = \frac{1}{2}(e^{jkx} + e^{-jkx})$$

$$\begin{aligned} \therefore \psi(x) &= A[\frac{1}{2} - \frac{1}{4}e^{j2kx} - \frac{1}{4}e^{-j2kx} + \frac{1}{4}e^{jkx} + \frac{1}{4}e^{-jkx}] \\ &= A[\frac{1}{2}e^{j0kx} - \frac{1}{4}e^{j2kx} - \frac{1}{4}e^{-j2kx} + \frac{1}{4}e^{jkx} + \frac{1}{4}e^{-jkx}] \end{aligned}$$

求平均值之前先要做归一化，在动量表象中做归一化比较方便。

变换到动量表象：

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

$$\text{插入恒等式 } 1 = \int dx |x\rangle \langle x|$$

$$\begin{aligned} \varphi(p) &= \int dx \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar} px} \psi(x) \\ &= \frac{A}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx \left[\frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar} px} e^{\frac{i}{\hbar} 0 \hbar k x} - \frac{1}{4} e^{-\frac{i}{\hbar} px} e^{\frac{i}{\hbar} 2 \hbar k x} - \frac{1}{4} e^{-\frac{i}{\hbar} px} e^{\frac{i}{\hbar} (-2 \hbar k x)} + \frac{1}{4} e^{-\frac{i}{\hbar} px} e^{\frac{i}{\hbar} \hbar k x} + \frac{1}{4} e^{-\frac{i}{\hbar} px} e^{\frac{i}{\hbar} (-\hbar k x)} \right] \end{aligned}$$

由平面波的 δ 函数归一化，我们知

$$\int \psi_{p'}^* \psi_p(x) dx = \delta(p' - p)$$

$$\text{其中 } \psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} px}$$

$$\therefore \int e^{-\frac{i}{\hbar} p' x} e^{\frac{i}{\hbar} p x} dx = 2\pi\hbar \delta(p' - p)$$

$$\begin{aligned} \therefore \varphi(p) &= \frac{A}{\sqrt{2\pi\hbar}} (2\pi\hbar) \left[\frac{1}{2} \delta(p-0) - \frac{1}{4} \delta(p-2\hbar k) - \frac{1}{4} \delta(p-(-2\hbar k)) + \frac{1}{4} \delta(p-\hbar k) + \frac{1}{4} \delta(p-(-\hbar k)) \right] \\ &= A\sqrt{2\pi\hbar} \left[\frac{1}{2} \delta(p-0) - \frac{1}{4} \delta(p-2\hbar k) - \frac{1}{4} \delta(p+2\hbar k) + \frac{1}{4} \delta(p-\hbar k) + \frac{1}{4} \delta(p+\hbar k) \right] \end{aligned}$$

将 $\varphi(p)$ 归一化

归一化条件：

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(p)|^2 dp = \delta(0) \quad (\text{严格讲这仍不能归一而只能归成}\delta\text{-函数}\delta(0))$$

由 δ -函数定义我们有

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp \delta(p-p_1) \delta(p-p_2) = 0, \quad p_1 \neq p_2$$

$$\text{于是有: } A^2 2\pi\hbar \left[\frac{1}{4} + \frac{1}{16} + \frac{1}{16} + \frac{1}{16} + \frac{1}{16} \right] = 1$$

$$\therefore A = \frac{1}{\sqrt{\pi\hbar}}$$

归一化的动量空间波函数为：

$$\varphi(p) = \left[\frac{\sqrt{2}}{2} \delta(p-0) - \frac{\sqrt{2}}{4} \delta(p-2\hbar k) - \frac{\sqrt{2}}{4} \delta(p+2\hbar k) + \frac{\sqrt{2}}{4} \delta(p-\hbar k) + \frac{\sqrt{2}}{4} \delta(p+\hbar k) \right]$$

此时的波函数已表示成动量算符本征函数的迭加，动量本征函数 $\delta(p-p')$ 对应的本征值为 p'

由这个归一化的波函数我们可以直接求平均值

动量平均值：

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 \cdot 0 + \left(-\frac{\sqrt{2}}{4} \right)^2 \cdot (2\hbar k) + \left(-\frac{\sqrt{2}}{4} \right)^2 \cdot (-2\hbar k) + \left(\frac{\sqrt{2}}{4} \right)^2 (\hbar k) + \left(\frac{\sqrt{2}}{4} \right)^2 (-\hbar k) \\ &= 0 \end{aligned}$$

动能平均值:

$$\begin{aligned}\langle T \rangle &= \frac{\langle P^2 \rangle}{2m} \\ &= \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 \cdot 0^2 + \left(-\frac{\sqrt{2}}{4} \right)^2 \cdot (-2\hbar k)^2 + \left(-\frac{\sqrt{2}}{4} \right)^2 \cdot (2\hbar k)^2 + \left(\frac{\sqrt{2}}{4} \right)^2 (\hbar k)^2 + \left(\frac{\sqrt{2}}{4} \right)^2 (-\hbar k)^2 \right] \\ &= \frac{5\hbar^2 k^2}{8m}\end{aligned}$$

3.8 在一维无限深势阱中运动的粒子，势阱宽度为 a ，如果粒子状态由波函数 $\psi(x) = Ax(a-x)$ 描写， A 为归一化常数，求粒子能量的几率分布和能量平均值。

解：首先将波函数归一化：

$$\begin{aligned}\int_0^a |\psi(x)|^2 dx &= \int_0^a A^2 x^2 (a-x)^2 dx \\ &= A^2 \int_0^a x^2 (a^2 - 2ax + x^2) dx \\ &= A^2 \int_0^a (a^2 x^2 - 2ax^3 + x^4) dx \\ &= A^2 \left(a^2 \frac{1}{3} a^3 - 2a \frac{1}{4} a^4 + \frac{1}{5} a^5 \right) \\ &= A^2 \frac{a^5}{30}\end{aligned}$$

$$\therefore A^2 \frac{a^5}{30} = 1 \Rightarrow \text{归一化常数 } A = \sqrt{\frac{30}{a^5}}$$

$$\therefore \psi(x) = \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(a-x)$$

能量几率分布：

先求能量表象下的波函数

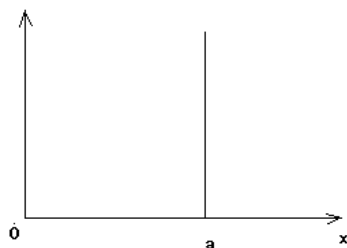
能量本征方程：

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \quad E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2, \quad n=1, 2, 3, \dots$$

能量本征函数在坐标表象中形式为：

$$u_n(x) = \langle x|n\rangle = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (\text{这里用 } u_n(x) \text{ 以区别 } \psi(x))$$

这里的坐标选取为：



在这种坐标选取下没有明确的宇称。

已知的坐标表象中的波函数为：

$$\psi(x) = \langle x | \psi \rangle = \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(a-x)$$

所要求的是能量表象中的波函数

$$\varphi_E(n) = \langle n | \psi \rangle$$

插入恒等式： $1 = \int dx |x\rangle \langle x|$

$$\begin{aligned} \therefore \varphi_E(n) &= \int_0^a dx \langle n | x \rangle \langle x | \psi \rangle \\ &= \int_0^a dx \quad u_n^*(x) \psi(x) \\ &= \int_0^a dx \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \cdot \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(a-x) \\ &= \frac{2\sqrt{15}}{n^3 \pi^3} (2 - 2 \cos n\pi - n\pi \sin n\pi) \\ \cos n\pi &= (-1)^n \\ \sin n\pi &= 0 \\ &= \frac{4\sqrt{15}}{n^3 \pi^3} [1 - (-1)^n] \end{aligned}$$

这便是能量表象的波函数，由于 $u_n(x)$ 和 $\psi(x)$ 都归一，所以 $\varphi_E(n)$ 也归一。

所以能量的几率分布为：

$$P_n = |\varphi_E(n)|^2 = \frac{240}{n^6 \pi^6} [1 - (-1)^n]^2$$

可见只有 n 为奇数 ($n=1, 3, 5, \dots$) 时几率才不为零。

求平均能量有两种方式，一种是在坐标表象中，一种是在能量表象中。

坐标表象中：

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle &= \int_0^a dx \psi^*(x) \hat{H} \psi(x) & \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \\
&= \int_0^a dx \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(x-a) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right] \left[\sqrt{\frac{30}{a^5}} x(x-a) \right] \\
&= \int_0^a dx \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{30}{a^5} \right) x(x-a)(-2) \\
&= \frac{5\hbar^2}{ma^2}
\end{aligned}$$

能量表象中：

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle &= \sum_{n=1}^{\infty} E_n P_n & E_n &= \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2} \\
&= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2} \frac{240}{n^6 \pi^6} [1 - (-1)^n]^2 \\
&= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \frac{240}{\pi^6} \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{n^4} [1+1]^2 \\
&= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \frac{240}{\pi^6} 4 \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{n^4} & \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{n^4} &= \frac{\pi^4}{96} \\
&= \frac{5\hbar^2}{ma^2}
\end{aligned}$$

补充：

①验证 $\varphi_E(n)$ 是归一化了的，这就相当于验证总几率为 1

$$\begin{aligned}
\sum_{n=1}^{\infty} P_n &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{240}{n^6 \pi^6} [1 - (-1)^n]^2 \\
&= \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{240}{n^6 \pi^6} 2^2 \\
&= \frac{240}{\pi^6} 4 \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{n^6}
\end{aligned}$$

为了计算 $\sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{n^{2S}}$ ，我们利用公式 $\sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^{2S}} = \frac{(2^{2S}-1)\pi^{2S}}{2(2S)!} |B_{2S}|$ B_{2S}

Bernoulli 数

显然我们有：

$$\sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{n^{2S}} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^{2S}}$$

利用这个结果：（此时 $2S=6$ ）

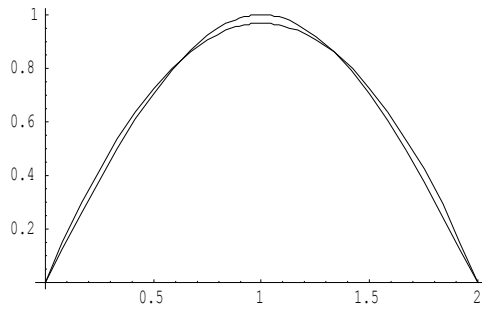
$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} P_n &= \frac{240}{\pi^6} 4 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^6} \\ &= \frac{240}{\pi^6} \cdot 4 \cdot \frac{(2^6-1)\pi^6}{2 \cdot 6!} |B_6| & B_6 = \frac{1}{42} \\ &= 1 \end{aligned}$$

所以前面得到的波函数确实是归一的。

②该态的性质

将波函数 $\psi = \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(a-x)$ 与无限深势阱基态波函数 $\psi_1 = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{1 \cdot \pi}{a} x$ 画在同一

图中可以看出它们是非常接近的(如图)：



由前面的结果还可以直接算出被 ψ 描述粒子处在无限深势阱基态的几率是：

$$P_1 = \frac{240}{\pi^6} [1 - (-1)^1]^2 = 99.86\%$$

可见这个态非常接近无限深势阱的基态。

3. 9 设氢原子处于状态 $\psi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2} R_{21}(r) Y_{10}(\theta, \varphi) - \frac{\sqrt{3}}{2} R_{21}(r) Y_{1-1}(\theta, \varphi)$ ，求氢原子能量、角动量平方及角动量 z 分量的可能值，这些可能值出现的几率和这些力学量的平均值。

解：能量的可能值：

$$\because \text{主量子数 } n=2, \quad E_n = -\frac{\mu Z^2 e_s^2}{2\hbar^2 n^2}, \quad Z=1$$

$$\therefore E = -\frac{\mu Z^2 e_s^2}{2\hbar^2 2^2} = -\frac{\mu e_s^2}{8\hbar^2}, \text{ 几率为 } 1, \langle E \rangle = E = -\frac{\mu e_s^2}{8\hbar^2}$$

角动量平方的可能值:

$$\because \text{角量子数 } l=1$$

$$\therefore L^2 = l(l+1)\hbar^2 = 2\hbar^2, \text{ 几率为 } 1, \langle L^2 \rangle = L^2 = 2\hbar^2$$

角动量 z 分量的可能值:

$$\because \text{磁量子数 } m=0, -1$$

$$\therefore L_z = m\hbar, \text{ 可能值为 } 0 \text{ 和 } -\hbar$$

$$L_z = 0 \text{ 的几率为 } \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}$$

$$L_z = -\hbar \text{ 的几率为 } \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 = \frac{3}{4}$$

$$\text{平均值: } \langle L_z \rangle = \frac{1}{4} \cdot 0 + \frac{3}{4}(-\hbar) = -\frac{3}{4}\hbar$$

3.10 无限深球方势阱

所谓方势阱是指势的变化都是突变的情况，球方势阱是指这个势是球对称的，突变只在径向发生。

方势阱是描述束缚态的最简单模型。球方势阱就相当于将粒子放入一个球形的盒子中。我们经常采用这种模型来描述各种粒子物理和核物理中的束缚态，如 quark 禁闭。

无限深球方势阱的势可表示为:

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r \geq a \\ 0 & r < a \end{cases}$$

这是个三维问题，但我们已经分析过这种球对称的问题在采用球坐标后其角向部分的解都是一样的，就是球谐函数。相互作用势只出现在径向方程中（因为 $V(r)$ 中不含角度 θ 、 φ ），系统的能级由径向方程决定，不同系统间的差异（这里由于势的不同而引起的）也只反映在径向方程中，因此我们只需解径向方程。

径向方程为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r)$$

或:

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0$$

或:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0$$

考虑势的情况有:

$$\begin{cases} R(r) = 0 & r \geq a \\ \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0 & r < a \end{cases}$$

下面讨论 $r < a$ 的情况

无量纲化:

$$\text{令 } k^2 \equiv \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$\rho = kr$$

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} + 1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R(r) = 0$$

这就是球 Bessel 方程。

补充: 球 Bessel 方程的解法:

$$\text{作代换: } R(r) \equiv \frac{u(\rho)}{\sqrt{\rho}}$$

代入方程中:

$$\text{其中: } \frac{d}{d\rho} \frac{u}{\sqrt{\rho}} = -\frac{1}{2} \rho^{-\frac{3}{2}} u + \rho^{-\frac{1}{2}} \frac{du}{d\rho}$$

$$\frac{d^2}{d\rho^2} \frac{u}{\sqrt{\rho}} = \frac{3}{4} \rho^{-\frac{5}{2}} u + \rho^{-\frac{3}{2}} \frac{du}{d\rho} + \rho^{-\frac{1}{2}} \frac{d^2 u}{d\rho^2}$$

方程化为:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} + 1 - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{\rho^2} \right] u(\rho) = 0 \quad l=0, 1, 2, \dots$$

这正是 $\left(l + \frac{1}{2}\right)$ 阶 Bessel 方程，其解为 Bessel 函数

$$J_{\pm\left(l+\frac{1}{2}\right)}(\rho)$$

这样球 Bessel 方程的解便是：

$$R(r) = C \frac{1}{\sqrt{\rho}} J_{\pm\left(l+\frac{1}{2}\right)}(\rho)$$

球 Bessel 方程的两个线性无关解一般表达成：

$$\begin{cases} j_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{l+\frac{1}{2}}(\rho) & \text{球 Bessel 函数} \\ n_l(\rho) = (-1)^{l+1} \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{-\left(l+\frac{1}{2}\right)}(\rho) & \text{球 Neumann 函数} \end{cases}$$

有时也用球 Hankel 函数表示：

$$\begin{cases} h_l(\rho) = j_l(\rho) + in_l(\rho) \\ h_l^*(\rho) = j_l(\rho) - in_l(\rho) \end{cases}$$

这样径向方程的通解为：

$$R(r) = C j_l(\rho) + D n_l(\rho)$$

下面由物理上的要求确定系数：

考察这个解在 $\rho \rightarrow 0$ 时渐近行为：

球 Bessel 函数和球 Neumann 函数在 $\rho \rightarrow 0$ 时渐近形式是：

$$\begin{cases} j_l(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} \frac{\rho^l}{(2l+1)!!} \\ n_l(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} (2l-1)!! \rho^{-(l+1)} \end{cases}$$

而我们已经对有心力场径向函数在 $r \rightarrow 0$ 时的渐近行为作过普遍研究，要求径向

函数必须是 r' 的形式，因此只能取球 Bessel 函数，即 $D=0$

$$\therefore R(r) = C j_l(\rho)$$

这里的常数 C 由归一化确定。

径向函数的归一化条件是：

$$\int_0^a |R(r)|^2 r^2 dr = 1$$

$$\therefore \int_0^a C^2 j_l^2(\rho) \frac{1}{k^3} \rho^2 d\rho = 1$$

由球 Bessel 函数的积分公式

$$\int j_l^2(\rho) \rho^2 d\rho = \frac{1}{2} \rho^3 [j_l^2(\rho) - j_{l-1}(\rho) j_{l+1}(\rho)]$$

$$\therefore C^2 \frac{1}{k^3} \int_0^a j_l^2(\rho) \rho^2 d\rho = \frac{C^2}{k^3} \frac{1}{2} k^3 a^3 [j_l^2(ka) - j_{l-1}(ka) j_{l+1}(ka)], \quad j_0 = 0$$

$$\therefore \text{归一化常数 } C = \left\{ \frac{a^3}{2} [j_l^2(ka) - j_{l-1}(ka) j_{l+1}(ka)] \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

在 $r=a$ 处我们有连续性条件：

$$R(a) = 0$$

$$\therefore j_l(ka) = 0$$

$$\text{因此归一化常数为： } C = \left\{ -\frac{a^3}{2} j_{l-1}(ka) j_{l+1}(ka) \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

这样我们就确定了本征函数，下面我们来确定本征值。

连续性条件要求：

$$R(a) = C j_l(ka) = 0$$

这就是说本征值对应的是球 Bessel 函数的零点，由 k 的定义可知能量本征值为：

$$E_{n_r, l} = \frac{\hbar^2}{2m} k_{n_r, l}^2 \quad n_r = 0, 1, 2, \dots \text{为径量子数}$$

$k_{n_r, l}$ 对应球 Bessel 函数的零点，由 $j_l(k_{n_r, l}) = 0$ 确定。

补充：球方势阱中 S 波 ($l=0$) 的解。

此时的径向方程为：

$$\left\{ \begin{array}{ll} R(r) = 0 & r \geq a \\ \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{2mE}{\hbar^2} \right] R(r) = 0 & r < a \end{array} \right.$$

在这种特殊情况下用处理 Coulomb 场的方式就可以了。

作代换: $R(r) = \frac{u(r)}{r}$

得 $u(r)$ 的方程:

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} u(r) = 0$$

令 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$, 得: $\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + k^2 u(r) = 0$

这与无限深势阱的方程形式相同, 其通解为:

$$u(r) = A \sin kr + B \cos kr$$

我们要求 $R(r) = \frac{u(r)}{r} \xrightarrow{r \rightarrow 0} \rightarrow$ 有限, 所以要求: $u(0) = 0$

这要求 $B=0$

$$\therefore u(r) = A \sin kr$$

在 $r=a$ 处我们有连续性条件

$$R(a) = \frac{u(a)}{a} = 0$$

$$\therefore u(a) = 0$$

$$\text{即: } \sin ka = 0$$

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

$$\text{因此能级为: } E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 \quad n=1, 2, \dots$$

归一化:

$$R(r) = A \frac{\sin kr}{r}$$

归一化条件:

$$\int_0^a |R(r)|^2 r^2 dr = A^2 \int_0^a \frac{\sin^2 kr}{r^2} r^2 dr = A^2 \int_0^a \sin^2 kr dr$$

$$\text{可得: } A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$\therefore R(r) = \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{\sin \frac{\pi r}{a}}{r}$$

3-14 由 Hensenberg 测不准关系估计氢原子基态

我们将最小测不准态作为基态的近似:

$$\text{对最小测不准态: } \Delta p_x \Delta x = \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta p_y \Delta y = \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta p_z \Delta z = \frac{\hbar}{2}$$

$$\text{氢原子哈氏量为: } H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e_s^2}{r}$$

最小测不准态能量为:

$$E_0 = \frac{(\Delta p)^2}{2m} - \frac{e_s^2}{\Delta r} = \frac{(\Delta p_x)^2 + (\Delta p_y)^2 + (\Delta p_z)^2}{2m} - \frac{e_s^2}{((\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 + (\Delta z)^2)^{1/2}}$$

我们考虑的问题是球对称的, 因此:

$$(\Delta p_x)^2 = (\Delta p_y)^2 = (\Delta p_z)^2$$

$$(\Delta x)^2 = (\Delta y)^2 = (\Delta z)^2$$

$$\therefore E_0 = \frac{3(\Delta p_x)^2}{2m} - \frac{e_s^2}{(3(\Delta x)^2)^{1/2}}$$

$$\therefore \Delta p_x \Delta x = \frac{\hbar}{2}$$

$$\therefore E_0 = \frac{3\hbar^2}{8m(\Delta x)^2} - \frac{e_s^2}{\sqrt{3}(\Delta x)}$$

对不同的 Δx 的取值 E_0 也不同, 显然最小测不准态应该是使 E_0 取最小值的情

况, 使 E_0 取最小值的 Δx 由一阶导数为零确定:

$$\frac{d}{d(\Delta x)} \left(\frac{3\hbar^2}{8m(\Delta x)^2} - \frac{e_s^2}{\sqrt{3}(\Delta x)} \right) = -\frac{6\hbar^2}{8m(\Delta x)^3} + \frac{e_s^2}{\sqrt{3}(\Delta x)^2} = 0$$

$$\Delta x = \frac{3^{3/2} \hbar^2}{4me_s^2} \quad \text{代回 } E_0 \text{ 的表达式中}$$

$$E_0 = -\frac{2me_s^4}{9\hbar^2}$$

这就是最小测不准态的能量。我们知氢原子基态能量为： $E_{ground} = -\frac{me_s^4}{2\hbar^2}$ ，与

估计的结果差 2 倍，数量级符合。

Δ 证明微分算符 $\hat{D} = \frac{d}{dx}$ 满足 $(\hat{D}+x)(\hat{D}-x) = \hat{D}^2 - x^2 - 1$

证明：

$$\begin{aligned} & (\hat{D}+x)(\hat{D}-x)f(x) \\ &= \left(\frac{d}{dx}+x\right)\left(\frac{d}{dx}-x\right)f(x) \\ &= \left(\frac{d}{dx}+x\right)\left(\frac{df(x)}{dx}-xf(x)\right) \\ &= \frac{d^2f(x)}{dx^2}-f(x)-x\frac{df(x)}{dx}+x\frac{df(x)}{dx}-x^2f(x) \\ &= \left(\frac{d^2}{dx^2}-x^2-1\right)f(x) \\ &= (\hat{D}^2-x^2-1)f(x) \end{aligned}$$

Δ 已知： $\alpha\beta - \beta\alpha = 1$

证明： 1) $\alpha\beta^2 - \beta^2\alpha = 2\beta$

$$2) \alpha\beta^3 - \beta^3\alpha = 3\beta^2$$

$$3) \alpha\beta^n - \beta^n\alpha = n\beta^{n-1}$$

证明： 1)

$$\begin{aligned} & \alpha\beta^2 - \beta^2\alpha \\ &= \alpha\beta^2 - \beta\alpha\beta + \beta\alpha\beta - \beta^2\alpha \\ &= (\alpha\beta - \beta\alpha)\beta + \beta(\alpha\beta - \beta\alpha) \\ &= \beta + \beta \\ &= 2\beta \end{aligned}$$

2)

$$\begin{aligned}
& \alpha\beta^3 - \beta^3\alpha \\
&= \alpha\beta^3 - \beta^2\alpha\beta + \beta^2\alpha\beta - \beta^3\alpha \\
&= (\alpha\beta^2 - \beta^2\alpha)\beta + \beta^2(\alpha\beta - \beta\alpha) \\
&= 2\beta\beta + \beta^2 \\
&= 3\beta^2
\end{aligned}$$

3) 数学归纳法:

$$n=1 \text{ 时 } \alpha\beta - \beta\alpha = 1 \text{ 成立}$$

$$\text{设 } n=k \text{ 时成立, 即 } \alpha\beta^k - \beta^k\alpha = k\beta^{k-1}$$

则 $n=k+1$ 时:

$$\begin{aligned}
& \alpha\beta^{k+1} - \beta^{k+1}\alpha \\
&= \alpha\beta^{k+1} - \beta^k\alpha\beta + \beta^k\alpha\beta - \beta^{k+1}\alpha \\
&= (\alpha\beta^k - \beta^k\alpha)\beta + \beta^k(\alpha\beta - \beta\alpha) \\
&= k\beta^{k-1}\beta + \beta^k \\
&= k\beta^k + \beta^k \\
&= (k+1)\beta^k \\
&= (k+1)\beta^{(k+1)-1}
\end{aligned}$$

即 $n=k+1$ 时也成立

证毕

$$\Delta \text{ 证明 } 1) [x, \hat{p}] = i\hbar$$

$$2) [f(\vec{r}), \hat{p}] = f(\vec{r})\hat{p} - \hat{p}f(\vec{r}) = i\hbar\nabla f(\vec{r}) \quad \text{其中 } \hat{p} = -i\hbar\nabla$$

证明: ①

$$\begin{aligned}
& \left[x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right] \psi \\
&= x \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) x\psi \\
&= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial x} \psi - \frac{\partial}{\partial x} (x\psi) \right) \\
&= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial x} \psi - \psi - x \frac{\partial}{\partial x} \psi \right) \\
&= i\hbar \psi \\
&\because \psi \text{ 任意} \\
&\therefore [x, \hat{p}] = \left[x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right] = i\hbar
\end{aligned}$$

②

$$\begin{aligned}
 & [f(\vec{r}), \hat{p}] \psi \\
 &= [f(\vec{r}), -i\hbar \nabla] \psi \\
 &= -i\hbar (f(\vec{r}) \nabla \psi - \nabla (f(\vec{r}) \psi)) \\
 &= -i\hbar (f(\vec{r}) \nabla \psi - (\nabla f(\vec{r})) \psi - f(\vec{r}) \nabla \psi) \\
 &= i\hbar (\nabla f(\vec{r})) \psi \\
 &\because \psi \text{ 任意} \\
 &\therefore [f(\vec{r}), \hat{p}] = [f(\vec{r}), -i\hbar \nabla] = i\hbar \nabla f(\vec{r})
 \end{aligned}$$

证毕

▲ Ehrenfest 定理

Newton 第二定律是 $\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = m \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2}$ 。在量子力学中，在平均值意义上，我们也

可以找到相应的结果。这便是 Ehrenfest 定理，证明如下：
在势场中运动的粒子 H-氏量为：

$$H = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} + V(\vec{x})$$

$$\because [\hat{p}, f(\hat{p})] = 0 \quad \hat{p} = -i\hbar \nabla \quad [-i\hbar \nabla, f(\vec{x})] = -i\hbar \nabla f(\vec{x})$$

$$\therefore \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{p}, V(\vec{x})] \rangle = \langle -\nabla V(\vec{x}) \rangle = \langle \vec{F} \rangle$$

$$\text{力} \quad \langle \vec{F} \rangle = \langle -\nabla V(\vec{x}) \rangle$$

这就是 Newton 第二定律。

进一步也可得类似 $F = ma$ 的形式

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{x} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\vec{r}, \hat{H}] \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\vec{r}, \frac{\vec{p}^2}{2m}] \rangle$$

$$\because [x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij} \quad \therefore \frac{d}{dt} \langle \vec{x} \rangle = \frac{\langle \vec{p} \rangle}{m}$$

$$\therefore \langle \vec{F} \rangle = m \frac{d^2}{dt^2} \langle \vec{x} \rangle$$

由此可看出，经典力学结果在量子力学中只在平均值意义下成立。

▲ Feynman—Hellmann 定理

这是一个描述本征值及 Hermite 算符随参数如何变化的定理。

定理：含某个实参数 λ 的 Hermite 算符 $\hat{H}(\lambda)$ 。满足：

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle \psi(\lambda) | \frac{d\hat{H}}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle = \langle \frac{d\hat{H}}{d\lambda} \rangle$$

这里 $E(\lambda)$ 和 $|\psi(\lambda)\rangle$ 为 $\hat{H}(\lambda)$ 的本征值和归一化本征矢。

证明：（定理的证明是直接的）

本征方程： $\hat{H}(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle$

$$\therefore \langle \psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = E(\lambda) \quad \langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = 1$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} &= \frac{d}{d\lambda} \langle \psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle \\ &= \left(\frac{d}{d\lambda} \langle \psi(\lambda) | \right) \hat{H}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle + \langle \psi(\lambda) | \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle \\ &\quad + \langle \psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) \left(\frac{d}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle \right) \end{aligned}$$

$$\hat{H}(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle \quad \langle \psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) = \langle \psi(\lambda) | E(\lambda) \quad E^*(\lambda) = E(\lambda)$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} &= E(\lambda) \left(\frac{d}{d\lambda} \langle \psi(\lambda) | \right) | \psi(\lambda) \rangle + \langle \psi(\lambda) | \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle \\ &\quad + E(\lambda) \langle \psi(\lambda) | \left(\frac{d}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle \right) \end{aligned}$$

$$= \langle \psi(\lambda) | \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle + E(\lambda) \frac{d}{d\lambda} (\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle)$$

$$= \langle \psi(\lambda) | \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle + E(\lambda) \frac{d}{d\lambda} \mathbf{1}$$

$$= \langle \psi(\lambda) | \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle$$

\therefore 证毕

▲ Virial （均功、位力、维里）定理

在经典力学中，我们证明过这一定理。在量子力学中这一定理也成立，只不过是在平均值意义上成立。经典情况中的 Virial 定理是针对周期运动的。经典中的周期运动在量子力学中对应的就是定态情况。

考虑一个有势场中的定态问题：

$$H = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} + V(\vec{x})$$

与力学中的处理相同，计算

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{x} \cdot \vec{p} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\vec{x} \cdot \vec{p}, \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}}{2m} + V(\vec{x})] \rangle \quad [-i\hbar \nabla, f(\vec{x})] = -i\hbar \nabla f(\vec{x})$$

$$[x, p_x] = i\hbar$$

$$\text{其中: } [\vec{x} \cdot \vec{p}, H] = [\vec{x} \cdot \vec{p}, \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}}{2m} + V(\vec{x})]$$

$$= [\vec{x} \cdot \vec{p}, \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}}{2m}] + [\vec{x} \cdot \vec{p}, V(\vec{x})]$$

$$= i\hbar \left(\frac{|\vec{p}|^2}{2m} - \vec{x} \cdot \nabla V(\vec{x}) \right)$$

$$= i\hbar (2T - \vec{x} \cdot \nabla V(\vec{x})) \quad T = \frac{|\vec{p}|^2}{2m}$$

$$\therefore \frac{d}{dt} \langle \vec{x} \cdot \vec{p} \rangle = 0 \quad \text{定态中, 任意力学量均不随时间变化}$$

$$\therefore 2 \langle T \rangle = \langle \vec{x} \cdot \nabla V(\vec{x}) \rangle$$

这就是 Virial (均功、位力、维里) 定理

如果 $V(\vec{x}) = V(x, y, z)$ 是 x, y, z 的 n 次齐次函数, 则

$$\therefore 2 \langle T \rangle = n \langle V(\vec{x}) \rangle$$

$$V(cx, cy, cz) = c^n V(x, y, z)$$

例: 谐振子: $n = 2 \quad \langle V \rangle = \langle T \rangle$

Coulomb 势 $n = -1 \quad \langle V \rangle = -2 \langle T \rangle$

δ 势 $n = -1 \quad \langle V \rangle = -2 \langle T \rangle$

如 $V(\vec{x}) = V(x, y, z)$ 是 x, y, z 的 n 次齐次函数, 即

$$V(cx, cy, cz) = c^n V(x, y, z)$$

齐次函数满足欧拉恒等式

$$x \frac{\partial V}{\partial x} + y \frac{\partial V}{\partial y} + z \frac{\partial V}{\partial z} = nV(x, y, z)$$

将这个关系代入 Virial 定理

$$2 \langle T \rangle = \langle \vec{x} \cdot \nabla V \rangle$$

$$= \langle x \frac{\partial V}{\partial x} + y \frac{\partial V}{\partial y} + z \frac{\partial V}{\partial z} \rangle$$

$$= \langle nV \rangle$$

$$= n \langle V \rangle$$

$$\therefore 2 \langle T \rangle = n \langle V \rangle$$

例：①谐振子 $V = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$ $n = 2$ $\langle V \rangle = \langle T \rangle$

②Coulomb $V = -\frac{\alpha}{r}$ $n = -1$ $\langle V \rangle = -2 \langle T \rangle$

③ δ 势 $V = V_0 \delta(r)$

$$\delta(f(x)) = \frac{\delta(x-x_0)}{\left| \frac{d}{dx} f(x) \right|_{x=x_0}} \quad f(x_0) = 0$$

$$\therefore \delta(cr) = \frac{\delta(r)}{|c|} \quad , \quad r_0 = 0$$

$$\therefore n = -1$$

$$\therefore \langle V \rangle = -2 \langle T \rangle$$

第四章 习题

4.1求在动量表象中角动量 L_x 的矩阵元和 L_x^2 的矩阵元

解：算符 \hat{F} 在 p 表象中的矩阵元为：

$$F_{\vec{p}', \vec{p}} = \langle \vec{p}' | \hat{F} | \vec{p} \rangle$$

插入恒等式 $1 = \int dx |x\rangle \langle x|$

$$F_{\vec{p}', \vec{p}} = \int d^3x \int d^3x' \langle \vec{p}' | \vec{x}' \rangle \langle \vec{x}' | \hat{F} | \vec{x} \rangle \langle \vec{x} | \vec{p} \rangle$$

$$\text{其中 } \langle \vec{x} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}} \equiv \psi_{\vec{p}}(\vec{x})$$

即坐标表象的动量算符的本征函数

$$\therefore \langle \vec{p}' | \vec{x}' \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p}' \cdot \vec{x}'} = \psi_{\vec{p}'}^*(\vec{x}')$$

这里的 $\langle \vec{x}' | \hat{F} | \vec{x} \rangle$ 为算符 \hat{F} 在 x 表象下的矩阵元

$$\langle \vec{x}' | \hat{F} | \vec{x} \rangle = F(\vec{x}, \frac{\partial}{\partial \vec{x}}) \delta(\vec{x} - \vec{x}')$$

此时 F 是 \vec{x} 和 $\frac{\partial}{\partial \vec{x}}$ 的函数

$$\begin{aligned} \therefore F_{\vec{p}', \vec{p}} &= \int d^3x \int d^3x' \psi_{\vec{p}'}^*(\vec{x}') F(\vec{x}, \frac{\partial}{\partial \vec{x}}) \delta(\vec{x} - \vec{x}') \psi_{\vec{p}}(\vec{x}) \\ &= \int d^3x \psi_{\vec{p}'}^*(\vec{x}) F(\vec{x}, \frac{\partial}{\partial \vec{x}}) \psi_{\vec{p}}(\vec{x}) \end{aligned}$$

L_x 的矩阵元

$$\begin{aligned}
 (L_x)_{\vec{p}', \vec{p}} &= \int d^3x \psi_{\vec{p}'}^*(\vec{x}) L_x \psi_{\vec{p}}(\vec{x}), & L_x &= -i\hbar(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}) \\
 &= \int d^3x \psi_{\vec{p}'}^*(\vec{x}) [-i\hbar(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y})] \psi_{\vec{p}}(\vec{x}) \\
 &= \int d^3x \frac{\hbar}{i} \psi_{\vec{p}'}^*(\vec{x}) (y \frac{\partial}{\partial z}) \psi_{\vec{p}}(\vec{x}) - \int d^3x \frac{\hbar}{i} \psi_{\vec{p}'}^*(\vec{x}) (z \frac{\partial}{\partial y}) \psi_{\vec{p}}(\vec{x})
 \end{aligned}$$

其中 $\int d^3x \frac{\hbar}{i} \psi_{\vec{p}'}^*(\vec{x}) (y \frac{\partial}{\partial z}) \psi_{\vec{p}}(\vec{x})$

$$\begin{aligned}
 &= \int d^3x \frac{\hbar}{i} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p}' \cdot \vec{x}} (y \frac{\partial}{\partial z}) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}} \\
 &\quad \text{注: } \left(\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}} &= \frac{\partial}{\partial z} e^{\frac{i}{\hbar} (\rho_x x + \rho_y y + \rho_z z)} \\ &= \frac{i}{\hbar} \rho_z e^{\frac{i}{\hbar} (\rho_x x + \rho_y y + \rho_z z)} \\ &= \frac{i}{\hbar} \rho_z e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}} \end{aligned} \right)
 \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3x \frac{\hbar}{i} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p}' \cdot \vec{x}} y \frac{i}{\hbar} \rho_z e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}}$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3x y \rho_z e^{\frac{i}{\hbar} (\vec{p} - \vec{p}') \cdot \vec{x}}$$

$$\begin{aligned}
 &\quad \text{注: } \left(\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p_y} e^{\frac{i}{\hbar} (\vec{p} - \vec{p}') \cdot \vec{x}} &= \frac{\partial}{\partial p_y} e^{\frac{i}{\hbar} ((\rho_x - \rho'_x)x + (\rho_y - \rho'_y)y + (\rho_z - \rho'_z)z)} \\ &= \frac{i}{\hbar} y e^{\frac{i}{\hbar} ((\rho_x - \rho'_x)x + (\rho_y - \rho'_y)y + (\rho_z - \rho'_z)z)} \\ &= \frac{i}{\hbar} y e^{\frac{i}{\hbar} (\vec{p} - \vec{p}') \cdot \vec{x}} \end{aligned} \right)
 \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3x \rho_z (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial p_y} e^{\frac{i}{\hbar} (\vec{p} - \vec{p}') \cdot \vec{x}}$$

$$= (-i\hbar) \rho_z \frac{\partial}{\partial p_y} \left(\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3x e^{\frac{i}{\hbar} (\vec{p} - \vec{p}') \cdot \vec{x}} \right)$$

$$\quad \text{注: } \left(\int d^3x e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} = (2\pi)^3 \delta(\vec{k}) \right)$$

$$= -i\hbar \rho_z \frac{\partial}{\partial p_y} \delta(\vec{p} - \vec{p}')$$

$$\text{同理} \int d^3x \frac{\hbar}{i} \psi_{\vec{p}'}^*(\vec{x}) \left(z \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi_{\vec{p}}(\vec{x}) = -i\hbar p_y \frac{\partial}{\partial p_z} \delta(\vec{p} - \vec{p}')$$

$$\therefore (L_x)_{\vec{p}', \vec{p}} = -i\hbar \left(p_z \frac{\partial}{\partial p_y} - p_y \frac{\partial}{\partial p_z} \right) \delta(\vec{p} - \vec{p}')$$

L_x^2 的矩阵元

$$\begin{aligned} (L_x^2)_{\vec{p}', \vec{p}} &= \langle \vec{p}' | \hat{L}_x^2 | \vec{p} \rangle \\ &= \langle \vec{p}' | \hat{L}_x \cdot \hat{L}_x | \vec{p} \rangle \quad \text{插入恒等式 } 1 = \int d^3k |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| \\ &= \int d^3k \langle \vec{p}' | \hat{L}_x | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \hat{L}_x | \vec{p} \rangle \\ &= \int d^3k (L_x)_{\vec{p}', \vec{k}} (L_x)_{\vec{k}, \vec{p}} \\ &= \int d^3k (-i\hbar) \left(p_z \frac{\partial}{\partial p_y} - p_y \frac{\partial}{\partial p_z} \right) \delta(\vec{p}' - \vec{k}) (-i\hbar) \left(p_z \frac{\partial}{\partial p_y} - p_y \frac{\partial}{\partial p_z} \right) \delta(\vec{k} - \vec{p}) \\ &= -\hbar^2 \left(p_z \frac{\partial}{\partial p_y} - p_y \frac{\partial}{\partial p_z} \right)^2 \delta(\vec{p} - \vec{p}') \end{aligned}$$

4.2求一维无限深势阱中的粒子的坐标和动量在能量表象中的矩阵元

解：在能量表象中基矢为 H -氏量的本征态 $H|n\rangle = E_n|n\rangle$

构成了本征函数完全集 $\{|n\rangle\}$

算符 \hat{F} 在能量表象下矩阵元为：

$$F_{mn} = \langle m | \hat{F} | n \rangle \text{插入恒等式 } 1 = \int dx |x\rangle \langle x|$$

$$F_{mn} = \langle m | \hat{F} | n \rangle = \int dx' \int dx \langle m | x' \rangle \langle x' | \hat{F} | x \rangle \langle x | n \rangle$$

其中 $\langle x' | \hat{F} | x \rangle = F(x, \frac{\partial}{\partial x}) \delta(x' - x)$ 是在坐标表示下的矩阵元

$$F_{mn} = \langle m | \hat{F} | n \rangle = \int dx' \int dx \langle m | x' \rangle F(x, \frac{\partial}{\partial x}) \delta(x' - x) \langle x | n \rangle$$

$$= \int dx \langle m | x \rangle F(x, \frac{\partial}{\partial x}) \langle x | n \rangle$$

其中 $u_n(x) = \langle n | x \rangle$ 是能量函数在坐标表象中的形式

$$\therefore F_{mn} = \int dx u_n^*(x) F(x, \frac{\partial}{\partial x}) u_n(x) \quad \text{其中 } u_m^*(x) = \langle m | x \rangle$$

在无限深势阱问题中我们考虑如图形式的阱，坐标表象的能量本征

$$\text{函数为: } u_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$$

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

据此可直接计算矩阵元：坐标算符的矩阵元 $x_{mn} = \int_0^a dx u_m^*(x) x u_n(x)$

$$x_{mn} = \int_0^a dx \left(\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{m\pi}{a} x \right) x \left(\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \right)$$

$$\begin{aligned} \text{积分后得 } x_{mn} &= \frac{4amn(\cos(m\pi)\cos(n\pi)-1)}{(m-n)^2(m+n)^2\pi^2} \\ &= \frac{4amn((-1)^m(-1)^n-1)}{(m^2-n^2)^2\pi^2} = \frac{4amn((-1)^{m+n}-1)}{(m^2-n^2)^2\pi^2} \end{aligned}$$

动量算符的矩阵元

$$\begin{aligned} p_{mn} &= \int_0^a dx u_m^*(x) (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) u_n(x) \\ &= (-i\hbar) \int_0^a dx \left(\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{m\pi}{a} x \right) \frac{\partial}{\partial x} \left(\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \right) \\ &= (i\hbar) \frac{2mn(\cos(m\pi)\cos(n\pi)-1)}{a(m-n)(m+n)} \\ &= (i\hbar) \frac{2mn((-1)^{m+n}-1)}{a(m^2-n^2)} \end{aligned}$$

4.5 设已知在 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的共同表象中，算符 \hat{L}_x 和 \hat{L}_y 的矩阵分别为

$$L_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, L_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}$$

求它们的本征值和归一化的本征函数，最后将 L_x 和 L_y 对角化。

解：本征方程为： $L_x \psi = \lambda \psi$

在 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 表象中本征方程为：

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

$$\text{设 } \lambda' \equiv \frac{\sqrt{2}}{\hbar} \lambda$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \lambda' \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} -\lambda' & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda' & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = 0$$

$$\text{线性齐次方程有非零解条件: } \begin{vmatrix} -\lambda' & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda' & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda' \end{vmatrix} = 0$$

$$\therefore -\lambda'^3 + 2\lambda' = 0$$

$$\therefore \lambda'(\lambda'^2 - 2) = 0$$

$$\therefore \lambda' = \sqrt{2}, 0, -\sqrt{2}$$

$$\therefore \lambda = \hbar, 0, -\hbar$$

求本征函数：

$$\begin{cases} -\lambda' a + b = 0 \\ a - \lambda' b + c = 0 \\ b - \lambda' c = 0 \end{cases}$$

当 $\lambda = 0$ ($\lambda' = 0$) 时：

$$\begin{cases} b = 0 \\ a + c = 0 \\ b = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} b = 0 \\ c = -a \end{cases}$$

$$\therefore \psi_0(L_x) = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ -a \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$$

其中常数由归一化来定：

$$\psi_0^\dagger(L_x)\psi_0(L_x) = a^*(1 \ 0 \ -1) \cdot a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = |a|^2 \cdot 2 \stackrel{\text{要求}}{=} 1$$

$$\therefore |a|^2 = \frac{1}{2}$$

这里的 a 并不能唯一的确定，可差任意相位因子 $e^{i\theta}$ ，选择 $a = \frac{1}{\sqrt{2}}$

$$\therefore \psi_0(L_x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$$

同样的办法可得：

$$\lambda = \hbar \text{ 时 } (\lambda' = \sqrt{2})$$

$$\psi_1(L_x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

$$\lambda = -\hbar \text{ 时 } (\lambda' = -\sqrt{2})$$

$$\psi_{-1}(L_x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

$$\text{同理可得 } L_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \text{ 的本征值为 } \lambda = \hbar, 0, -\hbar$$

这个结果可以直接解本征方程得到，也可直接看出

$l=1$ 的角动量在任一方向上的投影都应是 $(\hbar, 0, -\hbar)$ ，与坐标系的选择无关

同样的办法可得到归一化本征矢

$$\lambda = \hbar \ (\lambda' = \sqrt{2}) \text{ 时}$$

$$\psi_1(L_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ i \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

$\lambda = 0$ ($\lambda' = 0$) 时

$$\psi_0(L_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$\lambda = -\hbar$ ($\lambda' = -\sqrt{2}$) 时

$$\psi_{-1}(L_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -i \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

$$\textcircled{9} \quad (F^\dagger)^\dagger = F$$

证：由定义直接得：

$$\langle a | (F^\dagger)^\dagger | b \rangle = \langle b | F^\dagger | a \rangle^* = \langle a | F | b \rangle$$

$$\text{对比得：} \quad (F^\dagger)^\dagger = F$$

$$\textcircled{10} \quad (\lambda F)^\dagger = \lambda^* F^\dagger \quad (\lambda \text{ 是数})$$

$$\begin{aligned} \text{证：} \quad \langle a | (\lambda F)^\dagger | b \rangle &= \langle b | \lambda F | a \rangle^* = (\lambda \langle b | F | a \rangle)^* \\ &= \lambda^* \langle b | F | a \rangle^* = \lambda^* \langle a | F^\dagger | b \rangle = \langle a | \lambda^* F^\dagger | b \rangle \end{aligned}$$

$$\text{内积性质：} \quad \langle a | \lambda | b \rangle = \lambda \langle a | b \rangle$$

$$\text{对比：} \quad (\lambda F)^\dagger = \lambda^* F^\dagger$$

$$\textcircled{11} \quad (F + G)^\dagger = F^\dagger + G^\dagger$$

$$\begin{aligned} \text{证：} \quad \langle a | (F + G)^\dagger | b \rangle &= \langle b | F + G | a \rangle^* = \langle b | F | a \rangle^* + \langle b | G | a \rangle^* \\ &= \langle a | F^\dagger | b \rangle + \langle a | G^\dagger | b \rangle \\ &= \langle a | F^\dagger + G^\dagger | b \rangle \end{aligned}$$

对比: $(F + G)^\dagger = F^\dagger + G^\dagger$

⑫ $(FG)^\dagger = G^\dagger F^\dagger$

证: $\langle a | (FG)^\dagger | b \rangle = \langle b | FG | a \rangle^* = \langle d | c \rangle^*$
 $= \langle c | d \rangle = \langle a | G^\dagger F^\dagger | b \rangle$

$|c\rangle \equiv G |a\rangle \quad \langle d| \equiv \langle b| F$

由定义知: $\langle c | = \langle a | G^\dagger \quad |d\rangle = F^\dagger |b\rangle$

对比: $(FG)^\dagger = G^\dagger F^\dagger$

⑬ $\lambda^\dagger = \lambda^* \quad \lambda: \text{数}$

证: $\langle a | \lambda^\dagger | b \rangle = \langle b | \lambda | a \rangle^* = (\lambda \langle b | a \rangle)^* = \lambda^* \langle b | a \rangle^*$
 $= \lambda^* \langle a | b \rangle = \langle a | \lambda^* | b \rangle$

对比得: $\lambda^\dagger = \lambda^*$

⑭ $|a\rangle^\dagger = \langle a|$ 态矢的 Hermite 共轭

Hermite 共轭运算就是将 $F |c\rangle$ 变成 $\langle c | F^\dagger$

令 $|a\rangle \equiv F |c\rangle \quad \therefore \langle a| = \langle c | F^\dagger$

则 Hermite 共轭运算符 $|a\rangle$ 变成 $\langle a|$

⑮ $\langle a | b \rangle^\dagger = \langle b | a \rangle$

证: $\langle a | b \rangle^\dagger = \langle a | b \rangle^* = \langle b | a \rangle$

$\because \langle a | b \rangle$ 是数 $\lambda^\dagger = \lambda^*$

⑯ $(|a\rangle \langle b|)^\dagger = |b\rangle \langle a|$

证: $\langle \psi | (|a\rangle \langle b|)^\dagger | \phi \rangle = \langle \phi | (|a\rangle \langle b|) | \psi \rangle^* = (\langle \phi | a \rangle \langle b | \psi \rangle)^*$
 $= \langle \psi | b \rangle \langle a | \phi \rangle = \langle \psi | (|b\rangle \langle a|) | \phi \rangle$

对比: $(|a\rangle \langle b|)^\dagger = |b\rangle \langle a|$

第五章 习题

5-1 如果类氢原子的核不是点电荷, 而是半径为 r_0 , 电荷均匀分布的小球, 计算这种效应对类氢原子基态能量的一级修正.

解: 先求原子核产生的电场.

$$\text{当 } r > r_0 \text{ 时为点电荷的场 } E(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

当 $r < r_0$ 时由高斯定理

$$\oint_s \vec{E} \cdot d\vec{s} = \frac{1}{\epsilon_0} Q$$

$$E \cdot 4\pi r^2 = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{Ze}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$E(r) = \frac{Zer}{4\pi\epsilon_0 r_0^3}$$

$$\therefore \text{电势 } U(r) = \int_r^\infty E(r) dr$$

$$\text{当 } r > r_0 \text{ 时} \quad U(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\begin{aligned} \text{当 } r < r_0 \text{ 时} \quad U(r) &= \int_r^\infty E(r) dr = \int_{r_0}^\infty \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr + \int_r^{r_0} \frac{Zer}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} dr \\ &= \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r_0} + \frac{Ze}{8\pi\epsilon_0 r_0^3} (r_0^2 - r^2) \\ &= \frac{Ze}{8\pi\epsilon_0 r_0} \left(3 - \frac{r^2}{r_0^2} \right) \end{aligned}$$

电子在场中具有的电势能

$$V(r) = -eU(r) = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ze_s^2}{r} \\ -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r_0} \left(3 - \frac{r^2}{r_0^2} \right) = -\frac{Ze_s^2}{2r_0} \left(3 - \frac{r^2}{r_0^2} \right) \end{cases}$$

$$\text{其中 } e_s = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}}$$

\therefore 哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r)$$

设将核看作点电荷时的哈密顿量为 \hat{H}_0 .

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze_s^2}{r}$$

$$\text{再取 } \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

$$\text{则 } \hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0 = \begin{cases} 0 & (r > r_0) \\ \frac{Ze_s^2}{r} - \frac{Ze_s^2}{2r_0} \left(3 - \frac{r^2}{r_0^2} \right) & (r < r_0) \end{cases}$$

基态能量的一级修正为

$$E^{(1)} = \int \psi_{100}^* \hat{H}' \psi_{100} dV$$

$$\because \psi_{100} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}, \text{ 球对称}$$

$$\begin{aligned} \therefore E^{(1)} &= \int_0^\infty \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \hat{H}' \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} 4\pi r^2 dr \\ &= \frac{4\pi}{\pi a_0^3} \int_0^{r_0} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} Ze_s^2 \left(\frac{1}{r} - \frac{3}{2r_0} + \frac{r^2}{2r_0^3} \right) dr \\ &= \frac{4Ze_s^2}{a_0^3} \int_0^{r_0} e^{-\frac{2r}{a_0}} \left(r - \frac{3r^2}{2r_0} + \frac{r^4}{2r_0^3} \right) dr \end{aligned}$$

其中 $a_0 \sim 10^{-10} m$, $r < r_0 \sim 10^{-14} m$.

$$\therefore e^{-\frac{2r}{a_0}} \sim e^0 = 1$$

$$\begin{aligned} \text{即 } E^{(1)} &\approx \frac{4Ze_s^2}{a_0^3} \int_0^{r_0} \left(r - \frac{3r^2}{2r_0} + \frac{r^4}{2r_0^3} \right) dr \\ &= \frac{4Ze_s^2}{a_0^3} \left(\frac{1}{2} r_0^2 - \frac{3}{2r_0} \frac{1}{3} r_0^3 + \frac{1}{2r_0^3} \frac{1}{5} r_0^5 \right) \\ &= \frac{4Ze_s^2}{a_0^3} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{10} \right) r_0^2 \\ &= \frac{2Ze_s^2 r_0^2}{5a_0^3} \end{aligned}$$

5-2 转动惯量为 I , 电偶极矩为 \bar{D} 的空间转子处在均匀电场 $\bar{\varepsilon}$ 中, 如果电场较小, 用微扰法求子基态能量的二级修正.

解: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$

$$= \frac{\hat{L}^2}{2I} + (-\bar{D} \cdot \bar{\varepsilon})$$

其中微扰项. $\hat{H}' = -\bar{D} \cdot \bar{\varepsilon} = -D\varepsilon \cos \theta$

$$\hat{H}_0 \text{ 满足 } \hat{H}_0 Y_{lm} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} Y_{lm}$$

其基态 Y_{00} 能量本征值 $E_0^{(0)} = 0$, 不简并.

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \int Y_{00}^* \hat{H}' Y_{00} d\Omega \\ &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot (-D\varepsilon \cos \theta) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ &= 0 \end{aligned}$$

二级微扰与下式有关

$$H'_{00,lm} = \int Y_{00}^* \hat{H}' Y_{lm} d\Omega$$

$$\because \hat{H}' = -D\varepsilon \cos \theta = -D\varepsilon \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10} \quad \left(Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \right)$$

$$\therefore H'_{00,lm} = \int \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(-\sqrt{\frac{4\pi}{3}} D\varepsilon Y_{10} \right) Y_{lm} d\Omega$$

$$= -\int \frac{1}{\sqrt{3}} D\varepsilon Y_{10} Y_{lm} d\Omega$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{3}} D\varepsilon \int Y_{10}^* Y_{lm} d\Omega \quad (Y_{10}^* = Y_{10})$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{3}} D\varepsilon \delta_{1l} \delta_{m0}$$

$$E_0^{(2)} = \sum_{l,m} \frac{|H'_{00,lm}|^2}{E_{00}^{(0)} - E_{lm}^{(0)}} = \frac{|H'_{00,10}|^2}{E_{00}^{(0)} - E_{10}^{(0)}} = \frac{\frac{1}{3}D^2\varepsilon^2}{0 - \frac{2\hbar^2}{2I}} = -\frac{ID^2\varepsilon^2}{3\hbar^2}.$$

5-3 设一体系未受微扰作用时只有两个能级: E_{01} 及 E_{02} , 现在受到微扰 \hat{H}' 的作用, 微扰矩阵元

为 $H'_{12} = H'_{21} = a$, $H'_{11} = H'_{22} = b$, a, b 都是实数. 用微扰公式求能量至二级修正值.

解: 能量一级修正

$$E_1^{(1)} = H'_{11} = b \quad E_2^{(1)} = H'_{22} = b$$

能量二级修正:

$$E_1^{(2)} = \sum_m \frac{|H'_{1m}|^2}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{|H'_{12}|^2}{E_{01} - E_{02}} = \frac{a^2}{E_{01} - E_{02}}$$

$$E_2^{(2)} = \sum_m \frac{|H'_{2m}|^2}{E_2^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{|H'_{21}|^2}{E_{02} - E_{01}} = \frac{a^2}{E_{02} - E_{01}}$$

$$\therefore E_1 = E_{01} + b + \frac{a^2}{E_{01} - E_{02}}$$

$$E_2 = E_{02} + b + \frac{a^2}{E_{02} - E_{01}}$$

[注] 本题也可直接求出能谱的精确解.

在能量表象下

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \begin{pmatrix} E_{01} + b & a \\ a & E_{02} + b \end{pmatrix}$$

设其本征态为 $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$ 则本征值方程为:

$$\begin{pmatrix} E_{01} + b & a \\ a & E_{02} + b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

其久期方程为

$$\begin{vmatrix} E_{01} + b - E & a \\ a & E_{02} + b - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{即 } (E_{01} + b - E)(E_{02} + b - E) - a^2 = 0$$

$$E^2 - (E_{01} + E_{02} + 2b)E + [(E_{01} + b)(E_{02} + b) - a^2] = 0$$

$$\begin{aligned}
\therefore E &= \frac{1}{2} \left[(E_{01} + E_{02} + 2b) \pm \sqrt{(E_{01} + E_{02} + 2b)^2 - 4[(E_{01} + b)(E_{02} + b) - a^2]} \right] \\
&= \frac{1}{2} \left[(E_{01} + E_{02} + 2b) \pm \sqrt{[(E_{01} + b) + (E_{02} + b)]^2 - 4(E_{01} + b)(E_{02} + b) + 4a^2} \right] \\
&= \frac{1}{2} \left[(E_{01} + E_{02} + 2b) \pm \sqrt{(E_{01} - E_{02})^2 + 4a^2} \right] \\
&= \frac{1}{2} \left[(E_{01} + E_{02} + 2b) \pm (E_{01} - E_{02}) \sqrt{1 + \frac{4a^2}{(E_{01} - E_{02})^2}} \right] \\
&\quad \text{利用}(1+\Delta)^n \approx 1+n\Delta \text{展开} \\
\text{上式} &\approx \frac{1}{2} \left[(E_{01} + E_{02} + 2b) \pm (E_{01} - E_{02}) \left(1 + \frac{1}{2} \frac{4a^2}{(E_{01} - E_{02})^2} \right) \right] \\
&= \frac{1}{2} \left[(E_{01} + E_{02} + 2b) \pm \left(E_{01} - E_{02} + \frac{2a^2}{(E_{01} - E_{02})} \right) \right] \\
\therefore E_1 &\approx \frac{1}{2} \left[(E_{01} + E_{02} + 2b) + \left(E_{01} - E_{02} + \frac{2a^2}{E_{01} - E_{02}} \right) \right] \\
&= E_{01} + b + \frac{a^2}{E_{01} - E_{02}} \\
E_2 &\approx \frac{1}{2} \left[(E_{01} + E_{02} + 2b) - \left(E_{01} - E_{02} + \frac{2a^2}{E_{01} - E_{02}} \right) \right] \\
&= E_{02} + b - \frac{a^2}{E_{01} - E_{02}}
\end{aligned}$$

5-5 基态氢原子处于平行板电场中, 若电场是均匀的且随时间按指数下降.

即 $\varepsilon = \begin{cases} 0 & \text{当 } t \leq 0 \\ \varepsilon_0 e^{-\frac{t}{\tau}} & \text{当 } t \geq 0 (\tau \text{ 为大于零的参数}) \end{cases}$ 求经过长时间后氢原子处在 2p 态

的几率.

解: 取电场 $\vec{\varepsilon}$ 沿 z 轴, 则选择定则为:

$$\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0$$

当初态是 ψ_{100} 时, 末态只能是 ψ_{210} .

$$\therefore \hat{H}' = ze\varepsilon = e\varepsilon_0 r \cos\theta e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (t \geq 0)$$

$$\psi_{100} = R_{10} Y_0 = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$\psi_{210} = R_{21} Y_{10} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi} a_0^{\frac{5}{2}}} r e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos\theta$$

$$\begin{aligned} \therefore H'_{mk} &= H'_{210,100} = \int \psi_{210}^* \hat{H} \psi_{100} d\nu \\ &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi} a_0^{\frac{5}{2}}} e\epsilon_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} \int r e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos\theta \cdot r \cos\theta e^{-\frac{r}{a_0}} d\nu \\ &= \frac{e\epsilon_0 e^{-\frac{t}{\tau}}}{4\sqrt{2\pi} a_0^4} \int_0^\infty dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \cdot r^2 \sin\theta \cdot r^2 \cos^2\theta e^{-\frac{3r}{2a_0}} \\ &= \frac{e\epsilon_0 e^{-\frac{t}{\tau}}}{2\sqrt{2} a_0^4} \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{3r}{2a_0}} dr \\ &= \frac{e\epsilon_0 e^{-\frac{t}{\tau}}}{2\sqrt{2} a_0^4} \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{3r}{2a_0}} dr \\ &= \frac{e\epsilon_0 e^{-\frac{t}{\tau}}}{2\sqrt{2} a_0^4} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{256 a_0^5}{81} \\ &= \frac{128\sqrt{2}}{243} e\epsilon_0 a_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore a_m^{(1)} &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mk}(t') e^{i\omega_{mk}t'} dt' \\ &= \frac{1}{i\hbar} \frac{128\sqrt{2}}{243} e\epsilon_0 a_0 \int_0^t e^{-\frac{t'}{\tau}} e^{i\omega_{mk}t'} dt' \\ &= \frac{1}{i\hbar} \frac{128\sqrt{2}}{243} e\epsilon_0 a_0 \cdot \tau \frac{1 - e^{\left(-\frac{1}{\tau} + i\omega_{mk}\right)t}}{1 - i\tau\omega_{mk}} \end{aligned}$$

在 $t \rightarrow \infty$ 时

$$a_m^{(1)}(t \rightarrow \infty) = \frac{1}{i\hbar} \frac{128\sqrt{2}}{243} e\epsilon_0 a_0 \cdot \tau \frac{1}{1 - i\tau\omega_{mk}}$$

由此可直接得到几率

$$P_{mk}(t \rightarrow \infty) = \left| a_m^{(1)}(t \rightarrow \infty) \right|^2 = \left(\frac{128}{243} \right)^2 \cdot 2 \cdot \left(\frac{e\epsilon_0 a_0}{\hbar} \right)^2 \frac{\tau^2}{1 + \tau^2 \omega_{mk}^2}$$

第六章 习题

6.1 粒子受到势能为 $U(r) = \frac{a}{r^2}$ 的场的散射，求 s 分波的微分散射截面。

解：运动方程为

$$\nabla^2 \Psi + [k^2 - V(r)]\Psi = 0$$

$$\text{其中 } k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad V(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} U(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{a}{r^2}$$

Ψ 与 φ 无关，设

$$\Psi(r, \theta) = \sum_l R_l(r) P_l(\cos \theta)$$

$$\text{再令 } R_l(r) = \frac{u_l(r)}{r}$$

则 $u_l(r)$ 满足 (6.2-5)

$$\frac{d^2 u_l}{dr^2} + [k^2 - V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}]u_l = 0$$

\therefore 只取 s 分波，即 $l=0$

$$\therefore \frac{d^2 u_0}{dr^2} + [k^2 - V(r)]u_0 = 0$$

引入 l' 令

$$V(r) = \frac{l'(l'+1)}{r^2}$$

$$\text{即 } \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{a}{r^2} = \frac{l'(l'+1)}{r^2} \quad \Rightarrow \quad l' = \sqrt{\frac{2\mu a}{\hbar^2} + \frac{1}{4}} - \frac{1}{2}$$

方程变为

$$\frac{d^2 u_0}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{l'(l'+1)}{r^2} \right] u_0 = 0$$

其渐进近似解为

$$u_0 \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{A}{k} \sin\left(kr - \frac{l'\pi}{2}\right)$$

\therefore 未受势场影响的解为

$$u_0 \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{k} \sin(kr)$$

$$\therefore \quad \text{相移} \quad \delta_0 = -\frac{l}{2}\pi$$

由 (6.2-14) :

$$\begin{aligned} f(\theta) &= \frac{1}{k} e^{i\delta_0} \sin \delta_0 \quad (\text{只取 } s \text{ 分波, } l=0) \\ q(\theta) &= |f(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2} \sin^2 \delta_0 \\ &= \frac{1}{k^2} \left[\sin^2 \left(-\frac{l\pi}{2} \right) \right]^2 \\ &= \frac{1}{k^2} \left\{ \sin \left[-\frac{\pi}{2} \left(\sqrt{\frac{2\mu a}{\hbar^2} + \frac{1}{4}} - \frac{1}{2} \right) \right] \right\}^2 \\ &= \frac{1}{k^2} \sin^2 \left[\frac{\pi}{2} \left(\sqrt{\frac{2\mu a}{\hbar^2} + \frac{1}{4}} - \frac{1}{2} \right) \right] \end{aligned}$$

6.2 慢速粒子受到势能为 $U(r) = \begin{cases} U_0 & r \leq a \\ 0 & r > a \end{cases}$ 的场的散射, 若

$E < U_0$ $U_0 > 0$. 求散射截面。

解: 对慢速粒子, 只需要考虑 s 波 ($l=0$) 即可, 此时运动方程为:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + [k^2 - U(r)]u = 0$$

在两区域内分别为

$$\frac{d^2 u}{dr^2} - k'^2 u = 0 \quad (r < a)$$

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + k^2 u = 0 \quad (r > a)$$

$$\text{其中} \quad k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad k'^2 = \frac{2\mu U}{\hbar^2} - k^2 = \frac{2\mu(U_0 - E)}{\hbar^2}$$

其解分别为:

$$u = Ae^{-k'r} + Be^{k'r} \quad (r < a)$$

$$u = C \sin(kr + \delta_0) \quad (r > a)$$

满足:

①有限性, 即 $\Psi = \frac{u}{r}$ 在 $r=0$ 处有限

$$\therefore u|_{r=0} = A+B=0 \quad \text{即} \quad B=-A$$

$$u = A(e^{-k'r} - e^{k'r})$$

②连续性, 在 $r=a$ 处 Ψ 及 U 连续, $\frac{d\Psi}{dr}$, $\frac{du}{dr}$ 连续

$$A(e^{-k'a} - e^{k'a}) = C \sin(ka + \delta_0)$$

$$-k' A(e^{-k'a} + e^{k'a}) = kC \cos(ka + \delta_0)$$

两式相除:

$$-\frac{1}{k'} \frac{e^{-k'a} - e^{k'a}}{e^{-k'a} + e^{k'a}} = \frac{1}{k} \tan(ka + \delta_0)$$

$$\tan(ka + \delta_0) = +\frac{k}{k'} \text{th}(k'a)$$

$$\therefore \delta_0 = \arctg\left[\frac{k}{k'} \text{th}(k'a)\right] - ka$$

当 $k \rightarrow 0$ 时

$$\delta_0 \rightarrow \frac{k}{k'} \text{th}(k'a) - ka = ka \left[\frac{1}{k'a} \text{th}(k'a) - 1 \right] \ll 1$$

$$k' \rightarrow \sqrt{\frac{2\mu U_0}{\hbar^2}}$$

散射截面

$$\begin{aligned} Q_0 &= \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0 \\ &\approx \frac{4\pi}{k^2} \delta_0^2 = 4\pi a^2 \left[\frac{1}{k'a} \text{th}(k'a) - 1 \right]^2 \end{aligned}$$

当 $U_0 \rightarrow \infty$ 时 $\text{th}(k'a) \rightarrow 1$ 则

$$Q_0 \rightarrow 4\pi a^2$$

6.4 用玻恩近似法求粒子在势能 $U(r) = U_0 e^{-a^2 r^2}$ 场中散射的散射截面

解: 微分散射截面

$$q(\theta) = \frac{4\mu^2}{K^2 \hbar^4} \left| \int_0^\infty r U(r) \sin(Kr) dr \right|^2$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{4\mu^2}{K^2 \hbar^4} \left| \int_0^\infty r U_0 e^{-a^2 r^2} \sin(Kr) dr \right|^2 \\
&= \frac{4\mu^2 U_0}{K^2 \hbar^4} \left| \frac{\sqrt{\pi} K}{4a^3} e^{-\frac{K^2}{4a^2}} \right|^2 \\
&= \frac{\pi \mu^2 U_0^2}{4 \hbar^4 a^6} e^{-\frac{K^2}{4a^2}}
\end{aligned}$$

其中利用了

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty r e^{-a^2 r^2} \sin(Kr) dr &= \frac{\sqrt{\pi} K}{4a^3} e^{-\frac{K^2}{4a^2}} \\
\because K &= 2k \sin \frac{\theta}{2} \\
K^2 &= 4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} = 4 \cdot \frac{2\mu E}{\hbar^2} \cdot \frac{1 - \cos \theta}{2} \\
&= \frac{4\mu E}{\hbar^2} (1 - \cos \theta)
\end{aligned}$$

\therefore 总截面

$$\begin{aligned}
Q &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi q(\theta) \sin \theta d\theta d\varphi \\
&= 2\pi \int_0^{2\pi} \frac{\pi \mu^2 U_0^2}{4 \hbar^4 a^6} e^{-\frac{2\mu E}{\hbar^2} (1 - \cos \theta)} \sin \theta d\theta \\
&= \frac{\pi^2 \mu^2 U_0^2}{2 \hbar^4 a^6} e^{-\frac{2\mu E}{\hbar^2 a^2}} \int_0^\pi e^{\frac{2\mu E}{\hbar^2 a^2} \cos \theta} d(-\cos \theta) \\
&= \frac{\pi^2 \mu^2 U_0^2}{2 \hbar^4 a^6} e^{-\frac{2\mu E}{\hbar^2 a^2}} \left(-\frac{\hbar^2 a^2}{2\mu E} e^{\frac{2\mu E}{\hbar^2 a^2} \cos \theta} \right) \bigg|_0^\pi \\
&= -\frac{\pi^2 \mu U_0^2}{4 \hbar^2 a^4 E} (e^{-\frac{4\mu E}{\hbar^2 a^2}} - 1) \\
&= \frac{\pi^2 \mu U_0^2}{4 \hbar^2 a^4 E} (1 - e^{-\frac{4\mu E}{\hbar^2 a^2}})
\end{aligned}$$

6.5. 用波恩近似法求粒子在势能 $U(r) = \begin{cases} \frac{ze^2}{r} - \frac{r}{b} & \text{当 } r < a \\ 0 & \text{当 } r > a \end{cases}$ 场中散射的微分

散射截面，式中 $b = \frac{a^2}{ze_s^2}$ ，

$$\begin{aligned}
\text{解: } q(\theta) &= \frac{4\mu^2}{k^2\hbar^4} \left| \int_0^\infty rU(r)\sin(kr)dr \right|^2 \\
&= \frac{4\mu^2}{k^2\hbar^4} \left| \int_0^a r\left(\frac{ze_s^2}{r} - \frac{r}{b}\right)\sin(kr)dr \right|^2 \\
&= \frac{4\mu^2}{k^2\hbar^4} \left| \int_0^a \left(ze_s^2 - \frac{r^2}{b}\right)\sin(kr)dr \right|^2 \\
&= \frac{4\mu^2}{k^2\hbar^4} \left| -\frac{ze_s^2}{k}\cos ka + \frac{ze_s^2}{k} + \frac{a^2}{bk}\cos ka - \frac{2a}{bk^2}\sin ka - \frac{2}{bk^3}\cos ka + \frac{2}{bk^3} \right|^2 \\
&= \frac{4\mu^2}{k^2\hbar^4} \left| -\frac{ze_s^2}{k}\cos ka + \frac{ze_s^2}{k} + \frac{ze_s^2}{k}\cos ka - \frac{2ze_s^2}{ak^2}\sin ka - \frac{2ze_s^2}{a^2k^3}\cos ka + \frac{2ze_s^2}{a^2k^3} \right|^2 \\
&= \frac{4\mu^2 z^2 e_s^4}{\hbar^4 a^4 k^8} (a^2 k^2 - 2ak\sin ka - 2\cos ka + 2)^2 \\
&= \frac{16\mu^2 z^2 e_s^4}{\hbar^4 a^4 k^8} \left(1 + \frac{a^2 k^2}{2} - ak\sin ka - \cos ka\right)^2
\end{aligned}$$

6.6. 用波恩近似法求在势能 $U(r) = -U_0 e^{-\frac{r}{a}}$ ($a > 0$) 场中散射时的微分散射截面, 并讨论在什么条件下, 可以应用波恩近似法。

$$\begin{aligned}
\text{解: } q(\theta) &= \frac{4\mu^2}{\hbar^4 k^2} \left| \int_0^\infty r(-U_0 e^{-\frac{r}{a}})\sin krdr \right|^2 \\
&= \frac{4\mu^2 U_0^2}{\hbar^4 k^2} \left| \int_0^\infty r e^{-\frac{r}{a}} \sin krdr \right|^2 \\
&= \frac{16\mu^2 U_0^2 a^2}{\hbar^2 (1 + a^2 k^2)^4}
\end{aligned}$$

适用条件, 可以近似为:

$$U(r) \approx \begin{cases} -U_0 & (r < a) \\ 0 & (r > a) \end{cases}$$

即看作方势阱或方势垒。

1, 由 (6.4-7), 当 $U_0 < 0$ 时, 即势垒情况, 只要 $\left| \frac{aU_0}{\hbar v} \right| \ll 1$, 即可应用波恩近似。

2, 当 $U_0 > 0$ 即势阱情况下, 由 (6.4-8). 只要 $\frac{\sqrt{2\mu U_0}}{\hbar} a$ 不是很接近 $\frac{\pi}{2}$, 则可应用波恩近似。

第七章 习题

7. 1 证明 $\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z = i$

证明: $\because [\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = 2i\hat{\sigma}_z$

$$\text{即 } \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x = 2i\hat{\sigma}_z$$

$$\text{又 } \because \{\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y\} = \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x = 0$$

$$\therefore \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y = 2i\hat{\sigma}_z$$

$$\therefore \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y = i\hat{\sigma}_z$$

两边同右乘 $\hat{\sigma}_z$,

$$\because \hat{\sigma}_z^2 = 1$$

$$\therefore \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z = i$$

证毕

7. 2 求在自旋态 $\chi_{\frac{1}{2}}(S_z)$ 中, \hat{S}_x 和 \hat{S}_y 的测不准关系

$$\langle \Delta S_x^2 \rangle \langle \Delta S_y^2 \rangle = ?$$

解: 任意力学量的方均偏差 $\langle \Delta F^2 \rangle = \langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2$

$$\text{在自旋态 } \chi_{\frac{1}{2}}(S_z) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

\hat{S}_x 、 \hat{S}_y 在 \hat{S}_z 表象中的矩阵表示为:

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$\langle S_x^2 \rangle = \chi_{\frac{1}{2}}^+ S_x^2 \chi_{\frac{1}{2}} = (1 \ 0) \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4}$$

$$\langle S_x \rangle = \chi_{\frac{1}{2}}^+ S_x \chi_{\frac{1}{2}} = (1 \ 0) \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

$$\langle S_y^2 \rangle = \chi_{\frac{1}{2}}^+ S_y^2 \chi_{\frac{1}{2}} = (1 \ 0) \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4}$$

$$\langle S_y \rangle = \chi_{\frac{1}{2}}^+ S_y \chi_{\frac{1}{2}} = (1 \ 0) \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

$$\therefore \langle \Delta S_x^2 \rangle = \langle S_x^2 \rangle - \langle S_x \rangle^2 = \frac{\hbar^2}{4}$$

$$\langle \Delta S_y^2 \rangle = \langle S_y^2 \rangle - \langle S_y \rangle^2 = \frac{\hbar^2}{4}$$

$$\therefore \langle \Delta S_x^2 \rangle \langle \Delta S_y^2 \rangle = \left(\frac{\hbar^2}{4} \right)^2$$

7. 3 求 $S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ 及 $S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ 的本征值和所属的本征函数。

解：本征方程：

$$S_x \chi_\lambda(S_x) = \lambda \chi_\lambda(S_x)$$

$$\text{设 } \chi_\lambda(S_x) = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad \text{取 } \lambda' \equiv \frac{2}{\hbar} \lambda$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \lambda' \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} -\lambda' & 1 \\ 1 & -\lambda' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$$

线性齐次方程有非零解的条件为：

$$\begin{vmatrix} -\lambda' & 1 \\ 1 & -\lambda' \end{vmatrix} = 0$$

$$\therefore \lambda'^2 - 1 = 0$$

$$\lambda' = \pm 1$$

$$\therefore \lambda = \pm \frac{\hbar}{2} \quad \text{此即本征值}$$

求本征函数：

$$\begin{cases} -\lambda'a + b = 0 \\ a - \lambda'b = 0 \end{cases}$$

$$\lambda = \frac{\hbar}{2} \quad \text{即 } \lambda' = 1 \text{ 时}$$

$$\begin{cases} -a + b = 0 \\ a - b = 0 \end{cases} \Rightarrow a = b$$

$$\therefore \chi_{\frac{1}{2}}(S_x) = a \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

常数 a 由归一化确定：

$$\chi_{\frac{1}{2}}^+(S_x) \chi_{\frac{1}{2}}(S_x) = a^* (1 \ 1) a \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = |a|^2 \cdot 2 = 1$$

$$\therefore |a|^2 = \frac{1}{2}$$

我们取（ a 的取值范围可相差任意相因子 $e^{i\theta}$ ） $a = \frac{1}{\sqrt{2}}$

$$\therefore \chi_{\frac{1}{2}}(S_x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

同理：

$$\chi_{-\frac{1}{2}}(S_x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

同样的办法可求 S_y 的本征值和它在 S_z 表象下的本征函数：

本征值为 $\pm \frac{\hbar}{2}$ （自旋在任意方向投影的本征值均相同）

本征函数：

$$\chi_{\frac{1}{2}}(S_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -i \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\chi_{-\frac{1}{2}}(S_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i \\ 1 \end{pmatrix}$$

7 . 4 求自旋角动量在 $(\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma)$ 方向的投影

$\hat{S}_n = \hat{S}_x \cos \alpha + \hat{S}_y \cos \beta + \hat{S}_z \cos \gamma$ 的本征值和所属本征函数。在这些本征态中，

测量 \hat{S}_z 有哪些可能值？这些可能值各以多大几率出现？ \hat{S}_z 的平均值是多少？

$$\begin{aligned}\text{解：① } S_n &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cos \alpha + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \cos \beta + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \cos \gamma \\ &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \gamma & \cos \alpha - i \cos \beta \\ \cos \alpha + i \cos \beta & -\cos \gamma \end{pmatrix}\end{aligned}$$

本征方程：

$$S_n \chi_\lambda(S_n) = \lambda \chi_\lambda(S_n) \quad \text{设 } \chi_\lambda(S_n) = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \gamma & \cos \alpha - i \cos \beta \\ \cos \alpha + i \cos \beta & -\cos \gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad \text{取 } \lambda' \equiv \frac{2}{\hbar} \lambda$$

$$\begin{pmatrix} \cos \gamma - \lambda' & \cos \alpha - i \cos \beta \\ \cos \alpha + i \cos \beta & -\cos \gamma - \lambda' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$$

本征值方程：

$$\begin{vmatrix} \cos \gamma - \lambda' & \cos \alpha - i \cos \beta \\ \cos \alpha + i \cos \beta & -\cos \gamma - \lambda' \end{vmatrix} = 0$$

$$\therefore -(\cos \gamma - \lambda')(\cos \gamma + \lambda') - (\cos \alpha - i \cos \beta)(\cos \alpha + i \cos \beta) = 0$$

$$-\cos^2 \gamma + \lambda'^2 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta = 0$$

$$\therefore \lambda'^2 = \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

$$\therefore \lambda' = \pm 1$$

$$\therefore \lambda = \pm \frac{\hbar}{2}$$

这是个预料之中的结果，自旋在任意方向上投影都是 $\pm \frac{\hbar}{2}$

求本征函数：

$$\begin{cases} (\cos \gamma - \lambda')a + (\cos \alpha - i \cos \beta)b = 0 \\ (\cos \alpha + i \cos \beta)a - (\cos \gamma + \lambda')b = 0 \end{cases}$$

由这个齐次线性方程组可得：

$$a = -\frac{\cos \alpha - i \cos \beta}{\cos \gamma - \lambda'} b$$

$$\lambda = \frac{\hbar}{2} \quad \text{即 } \lambda' = 1 \text{ 时}$$

$$\chi_{\frac{1}{2}}(S_n) = \begin{pmatrix} -\frac{\cos \alpha - i \cos \beta}{\cos \gamma - 1} b \\ b \end{pmatrix} = b \begin{pmatrix} \frac{\cos \alpha - i \cos \beta}{1 - \cos \gamma} \\ 1 \end{pmatrix}$$

其中 b 由归一化确定:

$$\chi_{\frac{1}{2}}^+(S_n) \chi_{\frac{1}{2}}(S_n) = 1$$

$$\Rightarrow |b|^2 \begin{pmatrix} -\frac{\cos \alpha + i \cos \beta}{\cos \gamma - 1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{\cos \alpha - i \cos \beta}{1 - \cos \gamma} \\ 1 \end{pmatrix} = 1$$

$$\therefore |b|^2 \csc^2 \frac{\gamma}{2} = 1$$

选 (可相差一因子 $e^{i\theta}$)

$$b = \sqrt{\frac{1}{\csc^2 \frac{\gamma}{2}}} = \sin \frac{\gamma}{2} = \sqrt{\frac{1 - \cos \gamma}{2}}$$

$$\therefore \chi_{\frac{1}{2}}(S_n) = \sqrt{\frac{1 - \cos \gamma}{2}} \begin{pmatrix} \frac{\cos \alpha - i \cos \beta}{1 - \cos \gamma} \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \frac{\cos \alpha - i \cos \beta}{\sqrt{1 - \cos \gamma}} \\ \sqrt{1 - \cos \gamma} \end{pmatrix}$$

$$\lambda = -\frac{\hbar}{2} \quad \text{即 } \lambda' = -1 \text{ 时}$$

$$\chi_{-\frac{1}{2}}(S_n) = \begin{pmatrix} -\frac{\cos \alpha - i \cos \beta}{\cos \gamma + 1} b \\ b \end{pmatrix} = b \begin{pmatrix} -\frac{\cos \alpha - i \cos \beta}{1 + \cos \gamma} \\ 1 \end{pmatrix}$$

由归一化条件确定 b :

$$\chi_{-\frac{1}{2}}^+(S_n) \chi_{-\frac{1}{2}}(S_n) = 1$$

$$\Rightarrow |b|^2 \begin{pmatrix} -\frac{\cos \alpha + i \cos \beta}{\cos \gamma + 1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{\cos \alpha - i \cos \beta}{1 + \cos \gamma} \\ 1 \end{pmatrix} = 1$$

$$|b|^2 \sec^2 \frac{\gamma}{2} = 1$$

$$\text{选 } b = \sqrt{\frac{1}{\sec^2 \frac{\gamma}{2}}} = \cos \frac{\gamma}{2} = \sqrt{\frac{1 + \cos \gamma}{2}}$$

$$\therefore \chi_{-\frac{1}{2}}(S_n) = \sqrt{\frac{1+\cos\gamma}{2}} \begin{pmatrix} -\frac{\cos\alpha - i\cos\beta}{1+\cos\gamma} \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} -\frac{\cos\alpha - i\cos\beta}{\sqrt{1+\cos\gamma}} \\ \sqrt{1+\cos\gamma} \end{pmatrix}$$

② 在这些本征态中， \hat{S}_z 的可能值是 $\pm \frac{\hbar}{2}$ ，（也就是 \hat{S}_z 的本征值）。

③ a. 在本征态 $\chi_{\frac{1}{2}}(S_n)$ 中 \hat{S}_z 本征值 $\frac{\hbar}{2}$ 出现的几率：

$$\begin{aligned} \chi_{\frac{1}{2}}(S_n) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \frac{\cos\alpha - i\cos\beta}{\sqrt{1-\cos\gamma}} \\ \sqrt{1-\cos\gamma} \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\cos\alpha - i\cos\beta}{\sqrt{1-\cos\gamma}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{1-\cos\gamma} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\cos\alpha - i\cos\beta}{\sqrt{1-\cos\gamma}} \chi_{\frac{1}{2}}(S_z) + \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{1-\cos\gamma} \chi_{-\frac{1}{2}}(S_z) \end{aligned}$$

可见在 $\chi_{\frac{1}{2}}(S_n)$ 态中处于 $\chi_{\frac{1}{2}}(S_z)$ 态（即 S_z 的测量值为 $\frac{\hbar}{2}$ ）的几率为：

$$P\left(S_z = \frac{\hbar}{2}\right) = \left| \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\cos\alpha - i\cos\beta}{\sqrt{1-\cos\gamma}} \right|^2 = \cos^2 \frac{\gamma}{2}$$

在 $\chi_{\frac{1}{2}}(S_n)$ 态中处于 $\chi_{-\frac{1}{2}}(S_z)$ 态（即 S_z 的测量值为 $-\frac{\hbar}{2}$ ）的几率为：

$$P\left(S_z = -\frac{\hbar}{2}\right) = \left| \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{1-\cos\gamma} \right|^2 = \sin^2 \frac{\gamma}{2}$$

b. 在本征态 $\chi_{-\frac{1}{2}}(S_n)$ 中 \hat{S}_z 本征值 $-\frac{\hbar}{2}$ 出现的几率：

$$\begin{aligned} \chi_{-\frac{1}{2}}(S_n) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} -\frac{\cos\alpha - i\cos\beta}{\sqrt{1+\cos\gamma}} \\ \sqrt{1+\cos\gamma} \end{pmatrix} = -\frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\cos\alpha - i\cos\beta}{\sqrt{1+\cos\gamma}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{1+\cos\gamma} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= -\frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\cos\alpha - i\cos\beta}{\sqrt{1+\cos\gamma}} \chi_{\frac{1}{2}}(S_z) + \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{1+\cos\gamma} \chi_{-\frac{1}{2}}(S_z) \end{aligned}$$

\therefore 在 $\chi_{-\frac{1}{2}}(S_n)$ 态中处于 $\chi_{\frac{1}{2}}(S_z)$ 态（即 S_z 的测量值为 $\frac{\hbar}{2}$ ）的几率为：

$$P\left(S_z = \frac{\hbar}{2}\right) = \left| -\frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\cos\alpha - i\cos\beta}{\sqrt{1+\cos\gamma}} \right|^2 = \sin^2 \frac{\gamma}{2}$$

在 $\chi_{-\frac{1}{2}}(S_n)$ 态中处于 $\chi_{-\frac{1}{2}}(S_z)$ 态（即 S_z 的测量值为 $-\frac{\hbar}{2}$ ）的几率为：

$$P_{-\frac{1}{2}}\left(S_z = -\frac{\hbar}{2}\right) = \left|\frac{\sqrt{2}}{2}\sqrt{1+\cos\gamma}\right|^2 = \cos^2\frac{\gamma}{2}$$

④ S_z 的平均值:

在 $\chi_{\frac{1}{2}}(S_n)$ 态中:

$$\langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2} P_{\frac{1}{2}}\left(S_z = \frac{\hbar}{2}\right) + \left(-\frac{\hbar}{2}\right) P_{-\frac{1}{2}}\left(S_z = -\frac{\hbar}{2}\right) = \frac{\hbar}{2} \left(\cos^2\frac{\gamma}{2} - \sin^2\frac{\gamma}{2}\right) = \frac{\hbar}{2} \cos\gamma$$

在 $\chi_{-\frac{1}{2}}(S_n)$ 态中:

$$\langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2} P_{-\frac{1}{2}}\left(S_z = \frac{\hbar}{2}\right) + \left(-\frac{\hbar}{2}\right) P_{\frac{1}{2}}\left(S_z = -\frac{\hbar}{2}\right) = \frac{\hbar}{2} \left(\sin^2\frac{\gamma}{2} - \cos^2\frac{\gamma}{2}\right) = -\frac{\hbar}{2} \cos\gamma$$

当然这个结果也可通过

$$\langle S_z \rangle = \chi_{\pm\frac{1}{2}}^+(S_n) S_z \chi_{\pm\frac{1}{2}}(S_n)$$

得到

7. 5 设氢原子的状态是: $\psi = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} R_{21}(r) Y_{11}(\theta, \varphi) \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} R_{21}(r) Y_{10}(\theta, \varphi) \end{pmatrix}$

① 求轨道角动量 z 分量 \hat{L}_z 和自旋角动量 z 分量 \hat{S}_z 的平均值

② 求总磁矩 $\hat{\mathbf{M}} = -\frac{e}{2\mu} \hat{\mathbf{L}} - \frac{e}{\mu} \hat{\mathbf{S}}$ (SI) 的 z 分量的平均值 (用玻尔磁子表示)

解: $\psi = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} R_{21}(r) Y_{11}(\theta, \varphi) \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} R_{21}(r) Y_{10}(\theta, \varphi) \end{pmatrix} = \frac{1}{2} R_{21}(r) Y_{11}(\theta, \varphi) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} - \frac{\sqrt{3}}{2} R_{21}(r) Y_{10}(\theta, \varphi) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

$$= \frac{1}{2} R_{21}(r) Y_{11}(\theta, \varphi) \chi_{\frac{1}{2}}(S_z) - \frac{\sqrt{3}}{2} R_{21}(r) Y_{10}(\theta, \varphi) \chi_{-\frac{1}{2}}(S_z)$$

① $\langle L_z \rangle = \left(\frac{1}{2}\right)^2 \cdot (1\hbar) + \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 \cdot (0\hbar) = \frac{\hbar}{4}$

$$\langle S_z \rangle = \left(\frac{1}{2}\right)^2 \cdot \left(\frac{\hbar}{2}\right) + \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 \cdot \left(-\frac{\hbar}{2}\right) = -\frac{\hbar}{4}$$

$$\begin{aligned}
② \quad \langle M_z \rangle &= -\frac{e}{2\mu} \langle L_z \rangle - \frac{e}{\mu} \langle S_z \rangle \\
&= -\frac{e}{2\mu} \frac{\hbar}{4} - \frac{e}{\mu} \left(-\frac{\hbar}{4} \right) \\
&= \frac{1}{8} \frac{e\hbar}{\mu} && \text{玻尔磁子 } M_B = \frac{e\hbar}{2\mu} \\
&= \frac{1}{4} M_B
\end{aligned}$$

补充：自旋 \hat{s} 在 \vec{n} 方向上的投影 s_n 的本征函数：

空间任意方向的单位矢 \vec{n} 为：

$$\vec{n} = (n_x, n_y, n_z) = (\sin\theta \cos\varphi, \sin\theta \sin\varphi, \cos\theta) \quad (\text{即令 } r=1)$$

· 自旋 \hat{s} 在 \vec{n} 方向上的投影为：

$$s_n = \hat{s} \cdot \vec{n} = \hat{s}_x n_x + \hat{s}_y n_y + \hat{s}_z n_z$$

我们只需将 $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ 在 s_z 表象下的矩阵表示代入到这个关系式中就可得到 \hat{s}_n 的矩阵表示。

$$\begin{aligned}
s_n &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} n_x + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} n_y + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} n_z \\
&= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \cos\varphi - i\sin\theta \sin\varphi \\ \sin\theta \cos\varphi + i\sin\theta \sin\varphi & -\cos\theta \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

这便是自旋在 \vec{n} 方向上的投影在 s_z 表象下的矩阵表示。

Δ 自旋波函数

前面我们选择了一个表象—— s_z 表象。在这个具体表象下给出了自旋算符的矩阵表示。同样在这个表象下也可求出自旋算符的本征函数——自旋波函数。（只有在某个具体表象中才能谈波函数）。

现在我们已经有了自旋算符在表象 s_z 中的矩阵表示。求 s_z 表象下的本征波函数就是求表示矩阵的本征函数。

在具体求自旋的本征函数之前先分析一下本征值

首先，毫无疑问地，无论在哪个方向上自旋分量的本征值都将是 $\pm \frac{\hbar}{2}$ ，这是一个物理事实与坐标系的选取无关。既然 s_z 的本征值是 $\pm \frac{\hbar}{2}$ 。而 z 轴又可

以任意选取。自然每个方向上的投影都是 $\pm \frac{\hbar}{2}$ 。

自旋算符在 \vec{n} 方向上的投影 \hat{s}_n 在 s_z 表象下的矩阵表示为:

$$s_n = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \sin \theta e^{i\varphi} & -\cos \theta \end{pmatrix}$$

据此可求出 s_n 在 s_z 表象下的本征函数 $\chi_\lambda(s_n)$

这里下标 λ 是 s_n 的本征值。由物理上的分析我们已经知道 $\lambda = \pm \frac{\hbar}{2}$ 。这里我们有本征方程也可求出这个结果。

$$\text{设 } \chi_\lambda(s_n) = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

这样本征方程为:

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \sin \theta e^{i\varphi} & -\cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$$\text{令 } \Sigma \equiv \frac{\lambda}{(\frac{\hbar}{2})}$$

本征方程为:

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \sin \theta e^{i\varphi} & -\cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$$

这是个 a, b 的齐次方程组. 有非零解的条件为:

$$\begin{vmatrix} \cos \theta - \Sigma & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \sin \theta e^{i\varphi} & -\cos \theta - \Sigma \end{vmatrix} = 0$$

$$\therefore -(\cos \theta - \Sigma)(\cos \theta + \Sigma) - \sin^2 \theta = 0$$

$$\therefore \Sigma^2 = 1$$

$$\therefore \Sigma^2 = \pm 1$$

$$\text{因此 } \lambda = \pm \frac{\hbar}{2}$$

与前面分析的结果一致

下面求本征函数. a, b 满足的方程为:

$$\begin{cases} (\cos \theta - \Sigma)a + \sin \theta e^{-i\varphi} b = 0 \\ \sin \theta e^{i\varphi} a - (\cos \theta + \Sigma)b = 0 \end{cases}$$

(这两个齐次方程肯定是同解方程)

我们有

$$a = e^{-i\varphi} \frac{\cos \theta + \Sigma}{\sin \theta} \cdot b$$

下面针对两个本征值 $\Sigma = \pm 1$, 确定本征矢:

$$\Sigma = \pm 1 \text{ 的本征矢: } a = e^{-i\varphi} \frac{\cos \theta + \Sigma}{\sin \theta} \cdot b$$

因此本征函数为:

$$\chi_{+\frac{1}{2}}(s_n) = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi} \frac{\cos \theta + 1}{\sin \theta} b \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi} \frac{2 \cos^2 \frac{\theta}{2} - 1 + 1}{2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}} b \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi} \frac{\cos \frac{\theta}{2}}{\sin \frac{\theta}{2}} b \\ b \end{pmatrix}$$

这里的 b 为归一化条件

$$\chi_{+\frac{1}{2}}^\dagger(s_n) \chi_{+\frac{1}{2}}(s_n) = 1$$

确定:

$$\left(e^{i\varphi} \frac{\cos \frac{\theta}{2}}{\sin \frac{\theta}{2}} b^* \quad b^* \right) \begin{pmatrix} e^{-i\varphi} \frac{\cos \frac{\theta}{2}}{\sin \frac{\theta}{2}} b \\ b \end{pmatrix} = 1$$

$$\therefore |b|^2 \left(\frac{\cos^2 \frac{\theta}{2}}{\sin^2 \frac{\theta}{2}} + 1 \right) = 1$$

$$\therefore |b|^2 = \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

由这个方程我们并不能唯一地确定 b (b 是一个复数, 有虚部和实部, 但这里只有一个方程)。因此在满足这个条件的前提下 b 可以任意选。

选择一:

$$\text{取 } b = \sin \frac{\theta}{2}$$

$$\text{这样 } \chi_{+\frac{1}{2}}(s_n) = \begin{pmatrix} e^{i\varphi} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}$$

选择二:

$$\text{取 } b = \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}}$$

$$\text{则 } \chi_{+\frac{1}{2}}(s_n) = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \cos \frac{\theta}{2} \\ e^{i\frac{\varphi}{2}} \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}$$

实际应用中选择那一个都行。

$$\Sigma = -1 \text{ 的本征矢: } a = e^{-i\varphi} \frac{\cos \theta - 1}{\sin \theta} \cdot b$$

这样的本征函数为:

$$\chi_{-\frac{1}{2}}(s_n) = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi} \frac{\cos \theta - 1}{\sin \theta} b \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi} \frac{1 - 2 \cos^2 \frac{\theta}{2} - 1}{2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}} b \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -e^{-i\varphi} \frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\cos \frac{\theta}{2}} b \\ b \end{pmatrix}$$

由归一化条件:

$$\chi_{-\frac{1}{2}}^\dagger(s_n) \chi_{-\frac{1}{2}}(s_n) = 1$$

确定 b:

$$\left(-e^{i\varphi} \frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\cos \frac{\theta}{2}} b^* \quad b^* \right) \begin{pmatrix} e^{-i\varphi} \frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\cos \frac{\theta}{2}} b \\ b \end{pmatrix} = 1$$

$$\therefore |b|^2 \left(\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{\cos^2 \frac{\theta}{2}} + 1 \right) = 1$$

$$\therefore |b|^2 = \cos^2 \frac{\theta}{2}$$

同样 b 的选择也有很大的任意性:

选择一:

$$\text{取 } b = \cos \frac{\theta}{2}$$

$$\text{则 } \chi_{-\frac{1}{2}}(s_n) = \begin{pmatrix} -e^{i\varphi} \sin \frac{\theta}{2} \\ \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}$$

选择二:

$$\text{取 } b = e^{i\frac{\varphi}{2}} \cos \frac{\theta}{2}$$

$$\text{则 } \chi_{-\frac{1}{2}}(s_z) = \begin{pmatrix} -e^{-i\frac{\varphi}{2}} \sin \frac{\theta}{2} \\ e^{i\frac{\varphi}{2}} \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}$$

几个有意义的特例：

Δs_z 的本征矢 ($\theta=0$, 不妨也取 $\varphi=0$)

$$\chi_{+\frac{1}{2}}(s_z) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\chi_{-\frac{1}{2}}(s_z) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

与前面我们的分析结果相同

Δs_x 的本征矢: ($\theta = \frac{\pi}{2}, \varphi = 0$)

$$\chi_{+\frac{1}{2}}(s_x) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\pi}{4} \\ \sin \frac{\pi}{4} \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\chi_{-\frac{1}{2}}(s_x) = \begin{pmatrix} -\sin \frac{\pi}{4} \\ \cos \frac{\pi}{4} \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Δs_y 的本征矢: ($\theta = \frac{\pi}{2}, \varphi = \frac{\pi}{2}$)

$$\chi_{+\frac{1}{2}}(s_y) = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi} \cos \frac{\pi}{4} \\ \sin \frac{\pi}{4} \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} -i \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\chi_{-\frac{1}{2}}(s_y) = \begin{pmatrix} -e^{-i\varphi} \sin \frac{\pi}{4} \\ \cos \frac{\pi}{4} \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} i \\ 1 \end{pmatrix}$$

注意，这里的波函数都是 s_z 表象下的。这几个波函数是经常会遇到的。

Δ匀强磁场中的电子

这是一个态矢演化的非常简单的例子

假设电子处在一个匀强磁场 \vec{B} 中, 不失一般性将磁场方向取在 x 方向, 即 $\vec{B} = (B, 0, 0)$

此时电子由于具有磁矩将受到磁场的作用, H-氏量为:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{e}{\mu} \vec{s} \cdot \vec{B} = \frac{e}{\mu} s_x B = \frac{e}{\mu} B \frac{\hbar}{2} \sigma_x = \hbar \omega \hat{\sigma}_x$$

这里 $\omega \equiv \frac{eB}{2\mu}$, 为Larmor频率

假设 $t=0$ 时刻电子自旋沿 z 方向向上, 即处于 $|\psi(0)\rangle = \left| +\frac{1}{2} \right\rangle_{\sigma_z}$ 态

我们考虑态矢的演化 $|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\psi(0)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \left| +\frac{1}{2} \right\rangle_{\sigma_z}$

在 H 表象中考虑, 由于 $\hat{H} = \hbar \omega \hat{\sigma}_x$, 所以H的本征态就是 $\hat{\sigma}_x$ 的本征态在自旋一章已经知道在 σ_z 表象下 σ_x 的本征波函数为:

$$\begin{cases} \chi_{+\frac{1}{2}}(\sigma_x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} \end{cases}$$

初态态矢为 $|\psi(0)\rangle = \left| +\frac{1}{2} \right\rangle_{\sigma_z}$

在 σ_z 表象中的波函数为:

$$\psi(0) = \begin{pmatrix} \left\langle +\frac{1}{2} \right| \psi(0) \right\rangle_{\sigma_z} \\ \left\langle -\frac{1}{2} \right| \psi(0) \right\rangle_{\sigma_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left\langle +\frac{1}{2} \right| +\frac{1}{2} \right\rangle_{\sigma_z} \\ \left\langle -\frac{1}{2} \right| +\frac{1}{2} \right\rangle_{\sigma_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

将 $\psi(0)$ 在用 \hat{H} 的本征函数 (也就是 σ_x 的本征函数) 展开

$$\psi(0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{+\frac{1}{2}}(\sigma_x) - \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_x) \right)$$

$\therefore t$ 时刻的波函数为

$$\psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \psi(0) \quad \because \begin{cases} \sigma_x \chi_{+\frac{1}{2}}(\sigma_x) = \chi_{+\frac{1}{2}}(\sigma_x) \\ \sigma_x \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_x) = -\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_x) \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
\therefore \psi(t) &= e^{-i\omega\sigma_x t} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{+\frac{1}{2}}(\sigma_x) - \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_x) \right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{-i\omega t} \chi_{+\frac{1}{2}}(\sigma_x) - e^{i\omega t} \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_x)) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\omega t} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\omega t} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \frac{e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}}{2} \\ \frac{e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}}{2} \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \cos \omega t \\ -i \sin \omega t \end{pmatrix} \\
&= \cos \omega t \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} - i \sin \omega t \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\
&= \cos \omega t \chi_{+\frac{1}{2}}(\sigma_z) - i \sin \omega t \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_z)
\end{aligned}$$

这是 σ_z 表象下的波函数，写回态矢的形式为：

$$|\psi(t)\rangle = \cos \omega t \left| +\frac{1}{2} \right\rangle_{\sigma_z} - i \sin \omega t \left| -\frac{1}{2} \right\rangle_{\sigma_z}$$

这便是 t 时刻态矢。

跃迁几率：

考虑两个特殊的跃迁几率

t 时刻自旋沿 z 轴向上的几率（即处在 $\left| +\frac{1}{2} \right\rangle_{\sigma_z}$ 的几率为）：

$$P_{+\frac{1}{2}} = \left| \left\langle +\frac{1}{2} \right| \psi(t) \right\rangle \right|^2 = \cos^2 \omega t$$

t 时刻自旋沿 z 轴向下的几率（即处在 $\left| -\frac{1}{2} \right\rangle_{\sigma_z}$ 的几率为）：

$$P_{-\frac{1}{2}} = \left| \left\langle -\frac{1}{2} \right| \psi(t) \right\rangle \right|^2 = \sin^2 \omega t$$

时刻平均值:

$$\langle s_x \rangle = \langle \psi(t) | s_x | \psi(t) \rangle = (\cos \omega t \quad i \sin \omega t) \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \omega t \\ -i \sin \omega t \end{pmatrix} = 0$$

$$\langle s_y \rangle = \langle \psi(t) | s_y | \psi(t) \rangle = (\cos \omega t \quad i \sin \omega t) \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \omega t \\ -i \sin \omega t \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2} \sin 2\omega t$$

$$\langle s_z \rangle = \langle \psi(t) | s_z | \psi(t) \rangle = (\cos \omega t \quad i \sin \omega t) \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \omega t \\ -i \sin \omega t \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \cos 2\omega t$$

7-6

解: $|3,0\rangle, |2,1\rangle, |1,2\rangle, |0,3\rangle$ 共 4 个态.

$$|3,0\rangle = \psi_1(1)\psi_1(2)\psi_1(3)$$

$$|2,1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!2!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \psi_1(3) \\ \psi_1(1) & \psi_1(2) & \psi_1(3) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \psi_2(3) \end{vmatrix}_+$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6 \cdot 2}} [\psi_1(1)\psi_1(2)\psi_2(3) + \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_1(3) + \psi_2(1)\psi_1(2)\psi_1(3)$$

$$+ \psi_2(1)\psi_1(2)\psi_1(3) + \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_1(3) + \psi_1(1)\psi_1(2)\psi_2(3)]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3}} [\psi_1(1)\psi_1(2)\psi_2(3) + \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_1(3) + \psi_2(1)\psi_1(2)\psi_1(3)]$$

$$|1,2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!2!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \psi_1(3) \\ \psi_1(1) & \psi_1(2) & \psi_1(3) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \psi_2(3) \end{vmatrix}_+$$

$$= \frac{1}{\sqrt{12}} [\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_2(3) + \psi_2(1)\psi_2(2)\psi_1(3) + \psi_2(1)\psi_1(2)\psi_2(3)$$

$$+ \psi_2(1)\psi_2(2)\psi_1(3) + \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_2(3) + \psi_2(1)\psi_1(2)\psi_2(3)]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3}} [\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_2(3) + \psi_2(1)\psi_2(2)\psi_1(3) + \psi_2(1)\psi_1(2)\psi_2(3)]$$

$$|0,3\rangle = \psi_2(1)\psi_2(2)\psi_2(3)$$

7-7 $\chi_s^{(1)} = \chi_{\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}(2)$

$$\chi_s^{(2)} = \chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(2)$$

$$\chi_s^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(2) + \chi_{\frac{1}{2}}(2) \chi_{-\frac{1}{2}}(1) \right]$$

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(2) - \chi_{\frac{1}{2}}(2) \chi_{-\frac{1}{2}}(1) \right]$$

归一：

$$\chi_s^{(1)+} \chi_s^{(1)} = \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}(2) = (1,0)^{(1)} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(1)} \cdot (1,0)^{(2)} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(2)} = 1$$

$$\chi_s^{(2)+} \chi_s^{(2)} = \chi_{-\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{-\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(2) = (0,1)^{(1)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(1)} \cdot (0,1)^{(2)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(2)} = 1$$

$$\chi_s^{(3)+} \chi_s^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{-\frac{1}{2}}^+(2) + \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{-\frac{1}{2}}^+(1) \right] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(2) + \chi_{\frac{1}{2}}(2) \chi_{-\frac{1}{2}}(1) \right]$$

$$= \frac{1}{2} \left[\chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{-\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{-\frac{1}{2}}(2) + \chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(1) \chi_{-\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{1}{2}}(2) \right.$$

$$\left. + \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{-\frac{1}{2}}(2) \chi_{-\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}(1) + \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{1}{2}}(2) \chi_{-\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(1) \right]$$

$$= \frac{1}{2} \left[(1,0) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} (0,1) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + (1,0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} (0,1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + (1,0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} (0,1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + (1,0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} (0,1) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right]$$

=1

$$\chi_A^+ \chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{-\frac{1}{2}}^+(2) - \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{-\frac{1}{2}}^+(1) \right] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(2) - \chi_{\frac{1}{2}}(2) \chi_{-\frac{1}{2}}(1) \right]$$

$$= \frac{1}{2} \left[\chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{-\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{-\frac{1}{2}}(2) - \chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(1) \chi_{-\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{1}{2}}(2) \right.$$

$$\left. - \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{-\frac{1}{2}}(2) \chi_{-\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}(1) + \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{1}{2}}(2) \chi_{-\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(1) \right]$$

$$= \frac{1}{2} \left[(1,0) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} (0,1) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} - (1,0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} (0,1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} - (1,0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} (0,1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + (1,0) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} (0,1) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right]$$

=1

正交：

$$\chi_s^{(1)+} \chi_s^{(2)} = \chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{-\frac{1}{2}}(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(2)$$

$$\begin{aligned}
&= \chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{1}{2}}(2) \\
&= 0 \\
\chi_s^{(1)+} \chi_s^{(1)} &= \chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}(2) + \chi_{\frac{1}{2}}(2) \chi_{\frac{1}{2}}(1) \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{1}{2}}(2) + \chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{1}{2}}(2) \right] \\
&= 0 \\
\chi_s^{(1)+} \chi_{\mathcal{A}} &= \chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}(2) - \chi_{\frac{1}{2}}(2) \chi_{\frac{1}{2}}(1) \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{1}{2}}(2) - \chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{1}{2}}(2) \right] \\
&= 0 \\
\chi_s^{(1)+} \chi_s^{(1)} &= \left[\chi_s^{(1)+} \chi_s^{(2)} \right]^+ = 0 \\
\chi_s^{(1)+} \chi_s^{(3)} &= \chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}(2) + \chi_{\frac{1}{2}}(2) \chi_{\frac{1}{2}}(1) \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{1}{2}}(2) + \chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{1}{2}}(2) \right] \\
&= 0 \\
\chi_s^{(2)+} \chi_{\mathcal{A}} &= \chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}(2) - \chi_{\frac{1}{2}}(2) \chi_{\frac{1}{2}}(1) \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{1}{2}}(2) \chi_{\frac{1}{2}}(2) + \chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{1}{2}}(2) \right] \\
&= 0 \\
\chi_s^{(2)+} \chi_{\mathcal{A}} &= \chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}(2) - \chi_{\frac{1}{2}}(2) \chi_{\frac{1}{2}}(1) \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{1}{2}}(2) - \chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{1}{2}}(2) \right] \\
&= 0 \\
\chi_s^{(3)+} \chi_s^{(1)} &= \left[\chi_s^{(1)+} \chi_s^{(1)} \right]^+ = 0 \\
\chi_s^{(3)+} \chi_s^{(2)} &= \left[\chi_s^{(2)+} \chi_s^{(3)} \right]^+ = 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_s^{(3)+} \chi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{-1}{2}}^+(2) + \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{-1}{2}}^+(1) \right] \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{-1}{2}}^+(2) - \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{-1}{2}}^+(1) \right] \\
&= \frac{1}{2} \left[\chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}^+(1) + \chi_{\frac{-1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{-1}{2}}^+(2) - \chi_{\frac{1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{-1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{-1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \right. \\
&\quad \left. + \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{-1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{-1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{1}{2}}^+(1) - \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{1}{2}}^+(2) \chi_{\frac{-1}{2}}^+(1) \chi_{\frac{-1}{2}}^+(1) \right] \\
&= \frac{1}{2} [1 - 0 + 0 - 1] \\
&= 0 \\
\chi_A^+ \chi_s^{(3)} &= \left[\chi_s^{(3)+} \chi_A \right]^+ = 0
\end{aligned}$$

7.8 设两电子在弹性势场中运动，每个电子的势能是 $U(r) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2$ 。如果电子之间的库仑能和 $U(r)$ 相比可以忽略，求当一个电子处在基态，另一电子处于沿 x 方向运动的第一激发态时，两电子组成体系的波函数。

$$\text{解: } \because U(r) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2 = \frac{1}{2} \mu \omega^2 (x^2 + y^2 + z^2)$$

在 x, y, z 三个方向上均为一维谐振子波函数之积

$$\psi = \psi_m(x) \psi_n(y) \psi_p(z)$$

其中 ψ_m 为一维谐振子本征函数

其基态波函数为

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= \psi_0(x) \psi_0(y) \psi_0(z) \\
&= \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha^2 y^2}{2}} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha^2 z^2}{2}} \\
&= \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\alpha^2 r^2}{2}}
\end{aligned}$$

沿 x 方向的第一激发态

$$\begin{aligned}
\psi_2 &= \psi_1(x)\psi_0(y)\psi_0(z) \\
&= \left(\frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} 2\alpha x \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha^2 y^2}{2}} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha^2 z^2}{2}} \\
&= \frac{\sqrt{2}\alpha^{5/2}}{\pi^{3/4}} x e^{-\frac{\alpha^2}{2}(x^2+y^2+z^2)}
\end{aligned}$$

∴ 两电子空间部分波函数可能为：

$$\begin{aligned}
\psi_s &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) + \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)] = \frac{\alpha^4}{\pi^{3/2}} (x_1 + x_2) e^{-\frac{\alpha^2(r_1^2+r_2^2)}{2}} \\
\psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)] = \frac{\alpha^4}{\pi^{3/2}} (x_2 - x_1) e^{-\frac{\alpha^2(r_1^2+r_2^2)}{2}}
\end{aligned}$$

自旋部分波函数可能为

$$\begin{aligned}
\chi_s^{(1)} &= \chi_{\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}(2) \\
\chi_s^{(2)} &= \chi_{\frac{1}{2}}(1)\chi_{-\frac{1}{2}}(2) \\
\chi_s^{(3)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}(1)\chi_{-\frac{1}{2}}(2) + \chi_{-\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}(2) \right] \\
\chi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\frac{1}{2}}(1)\chi_{-\frac{1}{2}}(2) - \chi_{-\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}(2) \right]
\end{aligned}$$

∴ 系统总波函数为：

$$\Psi_1 = \psi_s \chi_A$$

$$\Psi_2 = \psi_A \chi_s^{(1)}$$

$$\Psi_3 = \psi_A \chi_s^{(2)}$$

$$\Psi_4 = \psi_A \chi_s^{(3)}$$