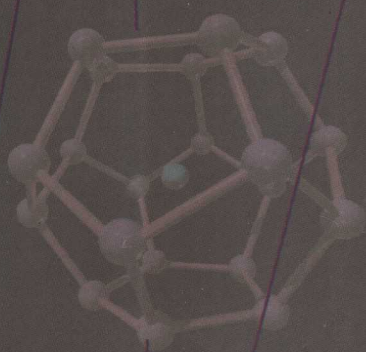
高等量子力学

GAODENG LIANGZI LIXUE

李蕴才　主编



河南大学出版社

高等量子力学

李蕴才　主编

河南大学出版社

图书在版编目（CIP）数据

高等量子力学/李蕴才主编．—开封：河南大学出版社，2000．8

ISBN 7－81041－754－1

Ⅰ．高…　Ⅱ．李…　Ⅲ．量子力学　Ⅳ．O413．1

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2000）第 16877 号

责任编辑：刘书振

责任校对：宛　育

装帧设计：王四朋

出版：河南大学出版社

河南省开封市明伦街 85 号　（475001）

0378－2865100

发行：河南省新华书店

印刷：河南第一新华印刷厂

开本：850×1168　1/32

版次：2000 年 8 月第 1 版　　**印次**：2000 年 8 月第 1 次印刷

字数：287 千字　　**印张**：11．625

印数：1—1 500 册　　**定价**：20．00 元

前　言

可以说本世纪初是量子理论开创的时代，而后半个世纪量子理论就逐渐成为广大自然科学工作者都需要应用它的时代．这是因为，几乎所有的自然科学的研究工作，都逐渐深入到了物质微观结构的层次．特别是，近年来在凝聚态物理方面飞速发展起来的介观物质材料，即纳米材料的研究中，许多新现象、新效应、新型功能材料不断涌现，引起了众多物理学、化学、材料科学乃至生物学工作者极大的研究热忱．量子理论在该方面的应用反过来又有力地推动着量子理论的发展，这是因为该方面研究的对象正好处于宏观和微观的过渡性区间，只有建立起微观量子理论和宏观经典理论之间的桥梁——介观理论体系，才有可能真正从理论上解释已有的介观现象，并预言新的介观现象，这也正是当今量子理论需要进一步发展的一个重要方向．由于介观现象的研究已成为国际上多学科交叉的一个研究热点，所以，可以预见，下世纪初该方面大量的实验与理论研究必然会促成介观理论体系的开创和完善，这也是物理界长久以来试图将宏观经典物理学与微观量子物理学沟通的一个梦想．

基于上述背景，本书主要是为了适应于凝聚态物理研究生在科研中对量子理论的需求而编著的．因为凝聚态物理研究的现象中，一般相对论效应都甚微而可忽略不计，而且多数实际体系属于多体体系，所以本书在系统地论述了非相对论量子理论的基础上，又增添了部分多体理论的知识内容．

本书共分七章：第一、二章由丁菲编写；第三章及第七章第四

节由张兴堂编写;第四、五章由罗有华编写;第六章和第七章的大部分内容由李蕴才编写,在该部分有关多体理论的某些内容至今还未见于著述之中.全书的内容安排及审核调整是由李蕴才完成的.

由于作者水平有限,特别是内容安排上虽有一定创新之处,但是否妥当,仍值得进一步探究;此外,书中会有不少缺点和错误,恳请读者纠正和赐教,作者将不胜感激!

作者

1999年8月

目　录

第一章　量子力学基本原理

§1.1　引　　言

20 世纪初，物理学的研究深入到微观领域．黑体辐射、光电效应和康普顿散射的研究，揭示出光不仅具有波动性，而且具有粒子性．德布罗意(L. de Broglie)在光具有波粒二象性的启发下，大胆地提出假定：不仅光子，所有的粒子在运动中都既表现有微粒的行为，也表现有波动的行为，此即微观粒子波粒二象性假说．在这一假说中，他用关系式

$$
\begin{aligned}
E &= \hbar\,\omega, \\
\boldsymbol{p} &= \hbar\,\boldsymbol{k}
\end{aligned}
\tag{1.1.1}
$$

巧妙而有机地把表征粒子性的特征量——能量 E 和动量 $\boldsymbol{p}$ 与表征波动性的特征量——角频率 ω 和波矢 $\boldsymbol{k}$ 联系起来．其中普朗克常量起了关键性的纽带作用．原子内部结构的研究和原子光谱的研究表明原子是由原子核和电子组成的稳定体系，揭示了原子能级的不连续性，即量子化．

经典力学不适用于微观现象产生的危机和挑战，成了量子力学诞生的催生剂．在这样的基础上建立起来的量子力学与“相对论”已成为近代物理学并列的两大支柱．经过半个多世纪，量子力学理论不仅为实验所证实，而且在原子、分子、固体、原子核等领域的广泛应用中，得到了普遍承认，同时取得了相当辉煌的成就．

量子力学是研究量子现象的科学，它不单纯地适用于微观体

系.事实上,量子力学的规律同时也支配着宏观世界,在这种意义上,可以认为经典物理学是它的一种近似.只是在大量宏观现象中,绝大多数没有直接涉及到物质的微观组成问题,因此量子效应不显著而被忽略.但是,对某些宏观现象,量子现象也会直接地、明显地表现出来,如超导现象中,金属电子气运动的量子效应就不容忽略.特别是,目前作为世界科技前沿中的一个最引人注目的研究领域——纳米材料的研究中,许多与量子现象有关的问题都有待用量子力学方法进行更深入的研究.建立起沟通宏观与微观现象的理论桥梁只能属于量子力学的新发展.

相对于经典物理学,量子力学有自己特有的基本概念和基本原理,这些概念和原理对应着量子现象中特有的规律性.本章将对量子力学中的基本概念和基本原理进行较为系统的归纳和论述.

§1.2 量子体系的状态描述

一、德布罗意波的统计解释

德布罗意提出的物质波假说公式(1.1.1)与爱因斯坦的光量子假说公式相同,然而他的贡献在于其假说不仅适用于光子,也适用于质子、中子、原子、分子等,因而具有普遍性意义.但是由关系式(1.1.1)可导得 $\lambda = h/p$,即波长与动量成反比,这一点是很难被人们接受的.

这种把“波”和“粒子”混合在一起的观点是量子力学中最令人困惑不解的问题,从它产生之日起就不断地困扰着人们.因为在经典理论中“波动性”和“粒子性”完全是两个互不相容的概念.然而,大量的实验事实一致表明微观粒子同时具有波动性和粒子性.历史上,为将二者统一起来,曾有过多种说法.粒子是由波构成的“波色说”,波动是由群粒子间相互作用引起的“群体行为说”,以及所

谓的隐变量理论[1]都不能完美地解释大量的实验现象.各种尝试的失败应当归结于:(一)他们没有把二象性放在粒子运动过程中考察.(二)“非此即彼”的概念,把微观粒子的二象性与“既是经典粒子,又是经典波”的概念混同.1927年由德国物理学家玻恩(M. Bron)提出了物质波的统计解释[2]:“物质波在空间某处的强度与该处发现粒子的几率成正比.”他很好地解释了物质波的波粒二象性,量子力学就是在物质波假说及其统计解释的基础上建立起来的.该解释的核心思想是微粒的波动性是其运动属性,即粒子的运动行为服从统计规律.单个粒子的一次行为带有极大的偶然性,而且可充分体现粒子的整体性,即微粒性;而众多粒子的一次行为,或一个粒子完全重复的多次行为,其统计分布完全遵循波动规律.

到此,我们可以说,量子力学中的粒子不是“粒子”(经典的),也不是“波”(经典的);又是粒子,又是波(几率波).这句话的物理含义是:我们既无必要、也不可能按照经典物理学中的“粒子”与“波”的概念拼凑出一个微观粒子的具体模型,因此微观观念既不等同于经典粒子,也不等同于经典波;同时,微观粒子又有它本身的特性,它是粒子,因为它在任意时刻都以一种客观实在而整体地位于空间某点,所以它是粒子,正如它打在接收屏上的行为所表现的特性一样,而它的运动规律服从波动性统计规律,则表现了它的波动性,这可以说成为波动性表征了微观粒子的运动特性.总之,似可作出如下结论:粒子性是微观粒子的存在形式,波动性则是微观粒子的运动形式,即微观粒子是以波动规律运动着的客观存在的粒子.量子力学中这种观念的更新对深刻理解量子力学基本原理十分重要,无论你对这一新的观念究竟能理解到何种程度并不是关键性问题,但你必须承认,并且要始终记住:微观粒子既是粒子又是具有波动性.因为量子力学的主要任务是提供研究量子现象的理论方法,并用来寻求支配量子现象的规律,以便用它们去解释已有现象,并通过理论计算结果预言和发现新的量子现象和规

律，从而能动地认识和改造客观世界.大半个世纪以来，大量的科研实践相当充分地验证了量子理论的正确性，表明了它对科技发展的巨大推动性，并且其应用日益广泛.因此，我们重在要掌握量子力学理论，并应用它去解决实际问题，对微观粒子(如电子等)究竟是什么，倒可以暂不深究.

二、波函数的引入

众所周知，经典力学中的质点作为宏观物体的抽象，它的力学状态，无非是用它的全部物理量(如位置、动量、能量等)及其随时间的变化来表征.对体系物理量进行测量或理论计算的结果都表明，质点在完全相同的条件下，在任意时刻，标志其物理性质的全部物理量都取完全确定的值.随着时间的变化，这些值也将随之发生连续性变化(包括不变量).在经典力学中，只要用轨道函数 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}(t)$(以及初始条件)，就可以描述状态.这意味着，由它出发，可以预言出质点的全部力学量及其随时间的变化.

在量子力学中，同样要用物理量来表征体系的物理性质.采用的物理量基本上是熟知的经典物理量，当然还有经典中所没有的物理量，如自旋等.同样为了能够定量地描述量子体系的状态，应该要求用来描述状态的函数能够预言出量子体系所有力学量的取值情况及随时间的变化.然而，在量子现象中，力学量的取值情况与经典体系截然不同.第一，力学量可以取不确定值(确定值是其特例)，并且取每个值都对应一定的几率，但其平均值是确定的.第二，体系力学量取值可以是不连续的，即量子化的，当然也可以是连续的.第三，力学量随时间的变化同样可以是不连续的变化.由于体系力学量取值的不确定性，使得粒子在时空中的运动已不存在经典中的轨道，而只是对应着一种统计分布(即波动性的体现)，因而也就不能用轨道函数，而只能用可以体现力学量统计分布的波函数描述量子体系的状态.

这导致了作为量子力学基本原理的一个假定：

量子体系的任意状态，总可以用相应的波函数 ψ 加以完全地描述.

对于一个粒子的量子状态，可以用波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$加以完全地描述. 它意味着：在时刻 t，在空间 $\boldsymbol{r}$ 处发现该粒子的几率与 $|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2=\psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)$成正比.

由于在整个空间发现该粒子的几率为 1，从而可导出粒子在空间出现的几率密度为

$$W(\boldsymbol{r},t)=\frac{|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2}{\int_\infty|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2\mathrm{d}\tau}. \tag{1.2.1}$$

由上式可以得出"量子力学中的波函数相差一个常数因子时，所描述的状态是同一状态"的结论. 因为波函数差一常数时，不会改变(1.2.1)式中的几率密度. 这意味着粒子的位置几率是一种相对几率，并不代表绝对强度. 这是量子力学中波函数与经典波函数的重要区别之一. 由于 $\psi(\boldsymbol{r},t)$通常为复函数，它不是一个物理量，其意义仅在于其模方所反映的几率分布，因此又常被称为几率波.

由于上述原因，量子力学中的波函数可以进行归一化处理，波函数归一化条件为

$$\int_\infty|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2\mathrm{d}\tau=1. \tag{1.2.2}$$

对不满足归一化的波函数，如 $\psi'(\boldsymbol{r},t)$，则

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\frac{\psi'(\boldsymbol{r},t)}{\left[\int_\infty|\psi'(\boldsymbol{r},t)|^2\mathrm{d}\tau\right]^{1/2}} \tag{1.2.3}$$

是 $\psi'(\boldsymbol{r},t)$的归一化波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$，显然满足(1.2.2)式.

满足(1.2.2)式的波函数被称为归一化波函数. 对于归一化波

函数而言，其位置几率密度 $W(\boldsymbol{r},t)$可简单地表示为

$$W(\boldsymbol{r},t)=|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2. \tag{1.2.4}$$

选用归一化波函数可带来许多方便，因此量子力学中常用的波函数一般都是归一化的波函数.

三、状态叠加原理

经典波动理论中的叠加原理是解释光的干涉和衍射现象的基础.量子力学中，状态叠加原理则是解释微观粒子产生干涉和衍射现象的基础.

在电子衍射实验中，电子与晶格碰撞前，可以用动量、能量为确定值的单色平面波描述.但在碰撞后已不能用确定的单色平面波描述，而只能用许多不同的单色平面波的叠加形式来描述，这就是状态叠加原理的一种特例.

状态叠加原理可表述为：

若量子体系具有多个互异的可能状态：$\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_n,\cdots$，则它们的线性组合

$$\psi=c_1\psi_1+c_2\psi_2+\cdots+c_n\psi_n+\cdots=\sum_n c_n\psi_n \tag{1.2.5}$$

也是该体系的一个可能的状态，其中 $c_1,c_2,\cdots,c_n,\cdots$为任意复常数.

以上叠加原理中各状态间差异为无穷小时，应用积分代替求和.叠加原理表述方法有多种，但都是等价的，这里仅取其一.

量子力学中的状态叠加原理比经典波动理论中的叠加原理所包含的物理内容要深刻、丰富得多.设量子体系处于用 ψ_1 描述的状态，在该态测某一力学量 L 得确定值 l_1，若该体系处于 ψ_2 描述的态时，测 L 得确定值 l_2，则体系处于

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \tag{1.2.6}$$

描述的态,即叠加态时,测力学量 L 时,就不再得到确定值.这时既可能得到 l_1,也可能得到 l_2,但不会出现其他值,且出现 l_1 的几率和出现 l_2 的几率是相对确定的.这就是说,状态叠加导致了观测结果的不确定性.假如体系仅由一个粒子构成,它处于(1.2.6)式的叠加态时,粒子究竟是处于态 ψ_1,还是处于态 ψ_2? 肯定的回答是粒子既处在态 ψ_1,又处在态 ψ_2.

如何理解"既处在态 ψ_1,又处在态 ψ_2"的实质性含义呢? 由电子双缝衍射实验的结果理解上述说法的含义是有益的.

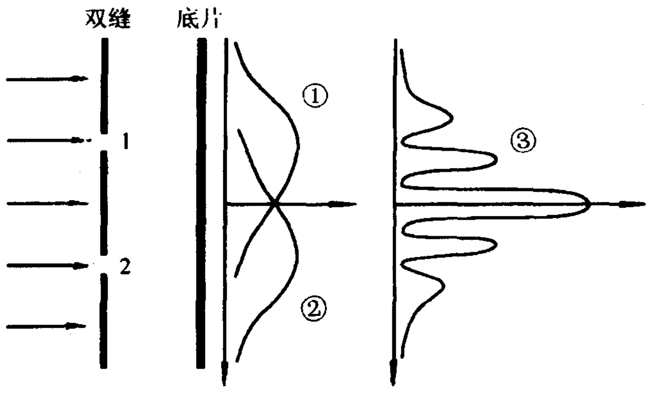


图 1-1　电子双缝衍射

如图 1-1 所示,让一束电子通过双缝产生衍射.实验分三种情况进行:(1)关闭缝 2,打开缝 1 的电子用 ψ_1 描述它的状态,在底片上得到单缝衍射条纹,电子的位置几率分布由 $|\psi_1|^2$ 决定,用标号①的几率分布曲线表示;(2)关闭缝 1,打开缝 2,这时电子状态用 ψ_2 描述,在底片上可得到另一单缝衍射条纹,当然电子位置几率分布由 $|\psi_2|$决定,用标号②的几率分布曲线表示;(3)双缝都

打开,这时电子的状态用 ψ 描述,在底片上得到双缝衍射条纹,当然电子几率分布应由 $|\psi|^2$ 决定,用标号③的曲线表示.

实验结果表明:双缝衍射中电子的位置几率分布 $|\psi|^2$ 不是两个单缝中电子的位置几率分布 $|\psi_1|^2$ 和 $|\psi_2|^2$ 的的简单相加,而是由 $|\psi_1+\psi_2|^2$ 决定的.若 $|\psi|^2=|\psi_1|^2+|\psi_2|^2$ 表明的是几率相加,但实验结果为 $|\psi|^2=|\psi_1+\psi_2|^2$,它表明的是波函数的叠加,即态的叠加.显然,二者之差为干涉项,即 $\psi_1^*\psi_2+\psi_1\psi_2^*$.在上述实验过程中即使让电子一个一个地通过,只要时间足够长,同样可得到上述实验结果.因此,我们只能说:"电子(即使是单个电子)在双缝衍射时,既处在态 ψ_1,又处在态 ψ_2."这就是量子体系状态叠加原理的实质性内容之一.

四、薛定谔方程

经典理论中,状态用轨道函数 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}(t)$ 描述,而状态随时间的变化由牛顿方程

$$m\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t^2}=\boldsymbol{F}$$

给出,这就是经典体系中的因果关系.

在量子体系中同样也存在着因果关系,即状态随时间变化应满足的运动方程.由于波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 的统计特征,因而也只能给出统计的因果关系.对单粒子体系而言,这一关系可表示为薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}=\hat{H}\psi(\boldsymbol{r},t), \tag{1.2.7}$$

其中

$$\hat{H} = \hat{T} + V,$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2,$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (1.2.8)$$

$\hat{H}$ 称为哈密顿算符，$\hat{T}$ 称作动能算符，∇^2 为拉普拉斯算符，V 是体系的位函数.

这是量子力学中的一个基本原理，即：所有量子体系的状态波函数均满足薛定谔方程.这一原理也称为薛定谔方程假定.

这一原理揭示了微观领域中物质运动的规律，提供了定量地系统地处理一系列量子现象的理论基础.

总之，量子体系的状态是用满足薛定谔方程的波函数描述的.

§1.3 力学量与算符

一、力学量取值的几率分布

任何物理体系，其物理性质总是要用物理量（即力学量）的取值表征的.

经典体系中，对一定的物理状态，所有的力学量均取确定值.但对于量子体系，由于存在测不准关系，只有一部分力学量可以同时取确定值.如对一个量子体系：若测坐标 x 得确定值，则同时测它的动量 P_x，就会得到从负无穷到正无穷的所有可能值；若测角动量 z 分量 L_z 得 $\frac{3}{2}\hbar$，则同时测它的角动量的 x 分量 L_x，就可能得到 $\pm\frac{1}{2}\hbar$，$\pm\frac{3}{2}\hbar$ 等可能值.

对于一个处于确定状态的量子体系，可以同时取确定值的力

学量的全集,称为力学量完全集,亦称为完整力学数量组.

完全集中所有力学量可以同时取确定值.而且当它们都具有确定值时,任何独立(即不是它们的函数)的其他力学量,一般不具有确定值.对这些不能取确定值的力学量,它的各种可能值的几率分布应该由状态波函数完全确定,此即波函数完备描述状态的实质.

所谓力学量取值几率的概念与通常几率概念相同.即对某一力学量(用 L 表示)进行测量,总测量次数为 N 次(N 足够大),测量结果表明:有 n_1 次的测得值为 l_1,n_2 次的测得值为 l_2,……,有 n_i 次的测得值为 l_i,……,则我们称 $l_i(i=1,2,\cdots)$为力学量 L 的可能取值.且几率 $W(l_i)=n_i/N$ 为该力学量 L 取可能值 l_i 的几率.由于 $N=n_1+n_2+\cdots n_i+\cdots=\sum\limits_i n_i$,所以必定存在

$$\sum_i W(l_i)=1. \tag{1.3.1}$$

按照测量结果不难导出,该力学量 L 的平均值可以表示为

$$\bar{L}=\frac{n_1l_1+n_2l_2+\cdots+n_il_i+\cdots}{N}=\sum_i W(l_i)l_i. \tag{1.3.2}$$

这就是由力学量取值及其几率分布求平均值的关系式.显然,力学量本身可以取不确定值,但其取值几率是确定的,其平均值也是确定的.

上面由测量过程导出的关系式,对力学量取断续值时,只要 N 足够大,原则上可以得到力学量的取值几率分布(服从统计规律).但当力学量取连续值时,无论测量次数 N 多大(实际测量中 N 不可能无穷大),都难以用分立的取值(每次测得值)得到力学量取值的几率分布,但可以用统计方法近似拟合出取值几率分布