量子力学专题分析

上册

理论物理学专题丛书

量子力学专题分析

上 册

曾谨言 钱伯初

高等教育出版社

内 容 简 介

本书内容是作者多年从事量子力学教学研究的一部分。作者针对当前量子力学教学的实际情况，对某些专题进行了深入的分析和讨论。上册包括十二个专题，大致可分为两类。第一类所涉及的是量子力学中一般都会遇到的一些基本概念和原理，而在不少教材中对它们讲的不够确切，甚至有错误。第二类所涉及的是一般量子力学教材中很少讨论而在有关科研前沿领域中有广泛应用的问题。这两类专题都是当前量子力学教学中迫切需要解决的问题。

本书可作为高校量子力学教学的一本很有用的参考书。它对于广大教师提高教学水平，对于大学生、研究生和青年物理学工作者正确理解和运用量子力学，都是极有裨益的。

本书是理论物理学专题丛书中的一种。这套丛书将由高等教育出版社陆续出版。

理论物理学专题丛书

量子力学专题分析

上 册

曾谨言　钱伯初

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

国防工业出版社印刷厂印刷

*

开本850×1168 1/32　印张 8.25　字数 200 000

1990年6月第1版　1990年6月第1次印刷

印数0001—1 530

ISBN 7-04-000596-4/O·226

定价2.60元

（平装本）

序　言

高等教育出版社曾经约请我们写一本量子力学教学用书。考虑到不同程度的量子力学教科书或参考书在国内已有不少了，我们认为，与其写一本没有什么特色的教材，还不如针对目前国内多数高等院校的量子力学教学实际情况，对某些专题进行较深入的分析和讨论。当然，这些专题要求密切联系教学实际以及量子力学在有关科学前沿领域中的应用，这样才对进一步提高国内量子力学教学水平有所裨益。1986年暑期，在庐山召开了一次量子力学专题讨论会，我们就一些问题做了初步分析。与会的绝大多数同行对这些内容很感兴趣，认为是教学中迫切需要解决的问题。这就给了我们勇气去完成这项工作。

本书上册共有十二个专题。这些专题大致可分为两类。第一类专题所涉及的是量子力学教学中必定要碰到的一些基本问题和概念，而在一般教材中对它们讲述得不够确切或不够妥当，甚至有错误。例如关于坐标表象中波函数$\psi(\boldsymbol{r})$及其各阶微商的连续性问题，有的书根据流的连续性去论证ψ'的连续性，这是完全错误的。这些问题的正确回答应从Schrödinger方程出发，根据位势的特点来给出。关于根据波函数的统计诠释究竟应该对$\psi(\boldsymbol{r})$提出哪些要求等问题，都是第一专题的内容。量子力学中经常碰到粒子在中心力场中运动，这必然涉及Schrödinger方程的解在$r=0$邻域的行为，根据它来决定解的取舍。正如吴大猷先生指出，多数教材都在此问题上因循错误，“辗转抄袭”，“人云亦云”。但此问题在吴先生的书中似未彻底解决。本书第二类专题将进一步深入讨论此问题。

关于能级简并度与对称性的关系这个重要问题，不少书中对

此没有给出恰当回答。能级简并度与体系的对称性有密切的联系，但体系的对称性并不一定导致能级简并。在有些书上把一些简并不恰当地称为“偶然简并”，在第十章中将以各种情况下的二维和三维谐振子为例来分析此问题。有一些所谓的“偶然简并”，事实上是体系有更高的对称性的反映。众所周知，n 维各向同性谐振子具有SU_n动力学对称性（第九章），三维氢原子具有O_4动力学对称性（Pauli）。可以证明二维氢原子具有O_3动力学对称性（第八章），更一般论来，n 维氢原子具有O_{n+1}动力学对称性。本书还详细讨论了一维氢原子能级特点和简并度（§6.4）。

另外一类专题所涉及的是过去一般教材中很少讨论而近些年来在有关的科研前沿领域中有广泛应用的问题。例如本征值问题的代数解法。过去教材的讲法使学生形成一个不全面的概念，即本征值问题总是在一定边条件下去求解微分方程。事实上不少本征值问题可以用代数方法简单而又漂亮地解决。Dirac 对角动量本征值问题的代数解法就是一个极好的例子。Schwinger 曾经给出它的另一个漂亮的解法（Schwinger 表象）。这是基于SO_3群与SU_2群是局域同构的概念。Hellmann-Feynman定理早在三十年代就已提出，但在一般教科书中几乎都未提到。这个定理讨论的是能量本征值与哈密顿量中各参数的关系，看起来很平常，但其用途之广泛，远远超过维里（virial）定理。在第六章中将对该定理进行详细讨论。二能级体系问题，一方面由于它可以用代数方法简单求解，另一方面由于它在很多问题（例如各种磁共振问题）中有广泛应用，所以在第十二章对此进行专门讨论。

过去教材中对于束缚态和非束缚态（游离态，散射态），往往分开讨论。事实上它们之间存在很密切的关系，特别是束缚能级和散射振幅的极点之间的关系。与此类似，共振态与束缚定态之间也有密切的联系。这些都是粒子物理和核物理中很感兴趣的问题，将在第三章到第五章中讨论。守恒量在解决量子力学各种问

题中的重要性，虽然在多数教材中提到了，但往往讨论比较零散。在第十一章中将对守恒量概念在量子力学中和在经典力学中的异同，守恒量在能量本征值和本征态问题以及散射问题中的应用，进行集中讨论。

此外，在第七章中专门讨论了自然单位问题。它不仅是简化运算的一个技巧问题，它还有其它很多优点。例如可以使读者清楚地了解不同体系的各种特征量（特征长度，特征能量，特征频率等），还比较容易找出不同体系的数学处理之间的联系，例如氢原子和各向同性谐振子的数学解法之间的关系。

还有一些重要的专题，将留在下册中讨论。希望本书能对提高量子力学教学水平有所贡献。当然，本书所做的分析不一定完全正确。不当之处，希读者告诉我们，以便再版时改正。

曾谨言　钱伯初

1987年10月

目 录

第一章 坐标表象中的边条件问题

量子力学体系的状态用希尔伯特(Hilbert)空间中一个矢量$|\psi\rangle$来描述。若采用坐标表象，即以粒子位置的本征态$|\boldsymbol{r}\rangle$为基矢的表象，则粒子的量子态用

$$\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle=\psi(\boldsymbol{r}) \tag{1}$$

即以$\boldsymbol{r}$为宗量的波函数$\psi(\boldsymbol{r})$来表述。坐标表象之所以被广泛应用，除几何上的直观性之外，还有多方面的原因。历史上，Schrödinger提出的波动方程就是以坐标表象中的微分方程形式给出的，而人们对于二阶微分方程的求解比较熟悉，不少问题的求解可以在经典波动方程的解法中找到借鉴。在处理一些常见问题时，在坐标表象中表述其哈密顿量就比较简单。例如库仑势，谐振子势，线性势（均匀场），方势阱，周期场等，在坐标表象中可表成简单的定域势$V(\boldsymbol{r})$。此时，不含时间的Schrödinger方程可简单地表为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right)\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2}$$

此外，在许多问题中，在坐标表象中表述其边条件也比较直观，物理图象清楚。例如势垒穿透和散射问题中的边条件。又例如粒子在势阱$V(\boldsymbol{r})$中的束缚态的能量量子化问题，边条件可表为：当$|\boldsymbol{r}|\to\infty$时，要求$\psi(\boldsymbol{r})$足够快地趋于0，使之平方可积，即

$$\int_{(\text{全空间})}|\psi(\boldsymbol{r})|^2\mathrm{d}^3x=\text{有限值} \tag{3}$$

由于位置的本征值$\boldsymbol{r}$可以连续变化，量子态在$\boldsymbol{r}$表象中的表

达式，即波函数$\psi(r)$的连续性及微商存在与否的问题才提了出来。有些教材中对此有不恰当的提法，甚至把它作为基本原理中的一部分来对待。但实际上，如果不采用r表象，而采用具有分立谱的力学量完全集的共同本征态$|n\rangle$作为基矢的表象，则量子态将用一系列分立数，即波幅$\{a_n\}=\{\langle n|\psi\rangle\}$来表述。此时，就根本谈不上它的连续性问题。

有一些教材中有如下提法，即根据波函数的统计诠释，要求$\psi(r)$及其微商连续（有些书中称，之为标准条件）。特别是布洛欣采夫的《量子力学原理》一书的附录Ⅶ中[1]，根据粒子（几率）流密度

$$j=-\frac{i\hbar}{2\mu}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*) \tag{4}$$

的连续性要求，来论证波函数及其微商必须连续。但此论证是不妥当的。只需用下面一个例子就足以说明这一点。

δ势垒的穿透

如图1-1，粒子（能量$E>0$）从左入射，碰到δ势垒

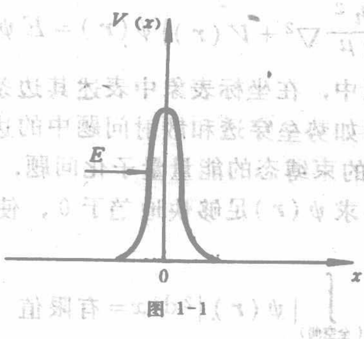

图 1-1

1) Д. И Блохинцев, Основы Квантовой Механики, 1949。（中译本：[苏]Д. И. 布洛欣采夫著，吴伯泽译，《量子力学原理》，高等教育出版社，1965。）

$$V(x)=\gamma\,\delta(x),\quad \gamma>0 \tag{5}$$

Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}\psi=[E-\gamma\,\delta(x)]\psi \tag{6}$$

积分 $\lim\limits_{\varepsilon\to 0}\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}dx$，得出

$$\psi'(0^+)-\psi'(0^-)=\frac{2\mu\gamma}{\hbar^2}\psi(0), \tag{7}$$

波函数微商在 $x=0$ 点一般是不连续的(除非 $\psi(0)=0$)。在 $x\neq 0$ 点，方程(6)化为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+k^2\psi=0,\quad k=\sqrt{2\mu E}/\hbar \tag{8}$$

考虑到入射波条件，上式的解表为

$$\psi(x)=\begin{cases} e^{ikx}+Re^{-ikx}, & x<0,\\ Se^{ikx}, & x>0\end{cases} \tag{9}$$

根据 $x=0$ 处 ψ 连续条件及 ψ' 不连续条件(7)，可得

$$1+R=S,$$

$$1-R=S-\frac{2\mu\gamma}{\hbar^2}\frac{S}{ik}$$

消去 R，可得 $$S=\frac{1}{1+i\mu\gamma/\hbar^2 k}, \tag{10}$$

所以穿透系数为

$$|S|^2=\frac{1}{1+\mu^2\gamma^2/\hbar^4k^2}=\frac{1}{1+\mu\gamma^2/2\hbar^2E} \tag{11}$$

根据(9)式可看出

$$\psi(0^+)=S,\quad \psi'(0^+)=ikS, \tag{12}$$

$$j_x(0^+)=\frac{\hbar k}{\mu}|S|^2, \tag{13}$$

而

$$\psi(0^-)=1+R=S,$$

$$\psi'(0^-)=\mathrm{i}k(1-R)=\mathrm{i}kS-\frac{2\mu\gamma}{\hbar^2}S, \tag{14}$$

$$\begin{aligned} j_x(0^-)&=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}\left[S^*\left(\mathrm{i}kS-\frac{2\mu\gamma}{\hbar^2}S\right)-\mathrm{c.c.}\right] \\ &=\frac{\hbar k}{\mu}|S|^2 \end{aligned} \tag{15}$$

可见，在 $x=0$ 点，流密度 j_x 是连续的，但 ψ' 却不连续。更确切说，是 ψ' 的实部不连续。由于流密度公式(4)中含有互为复共轭的两项，虽然 ψ' 实部不连续，但两项相减就相消了。因此，从流密度 j 的连续性并不能得出 ψ' 的连续性。

正如M．Baranger强调过的那样[1]，波函数 $\psi(r)$ 及其各阶微商的连续性问题，应该从 Schrödinger 方程出发，根据 $V(r)$ 的性质来决定。显然，如果 $V(r)$ 是 r 的连续函数，按照Schrödinger方程(2)，$\nabla^2\psi(r)$ 必定也是连续的，因而 $\psi(r)$ 及其一阶微商必定也是 r 的连续函数。但如果 $V(r)$ 不连续变化，或有某种奇异性，则对 $\psi(r)$ 及其微商的连续性要做具体分析。对于不连续变化的一维方势，M．Baranger 曾仔细地证明了下列定理[1]：对于阶梯形方势（图1-2），粒子的波函数 $\psi(x)$ 及其微商 $\psi'(x)$ 是连续的。但当 $|V_2-V_1|\to\infty$ 时，此定理不成立。下面给出一个简单的证明（更严格的证明见Baranger[1]）。

按照一维定态Schrödinger 方程

1) M．Baranger, *Quantum Mechanics*, part, I, *Elementary Wave Mechanics*, (1980, MIT Press)。

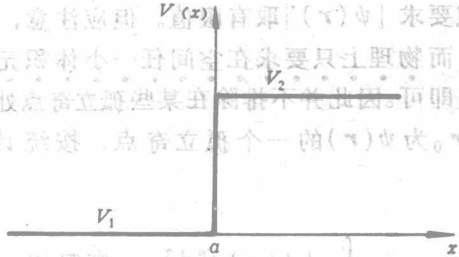

图 1-2

$$V(x)=\begin{cases}V_1, & x<a\\ V_2, & x>a, \quad (V_2-V_1)\text{有限。}\end{cases} \tag{16}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}[E-V(x)]\psi=0, \tag{17}$$

在$V(x)$有限而且连续的区域，$\psi(x)$显然是有限的。因此，虽然$V(x)$发生阶梯形跃变，但$V\psi$仍是有限的。把方程(17)在$x\sim a$附近积分，即得

$$\psi'(a+0)-\psi'(a-0)=\frac{-2\mu}{\hbar^2}\lim_{\varepsilon\to 0}\int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon}[E-V(x)]\psi dx$$

因为被积函数$(E-V)\psi$是有界的，当$\varepsilon\to 0$时，积分也趋于0。因此得出$\psi'(a+0)=\psi'(a-0)$，亦即在$x=a$处，$\psi'(x)$是连续的。当然，这也就意味着$\psi(x)$在$x=a$处是连续的。

从证明过程可以看出，如$|V_2-V_1|\to\infty$，(或更一般说，$V(x)\xrightarrow{x\to a}\infty$，)则在$x=a$处$\psi'(x)$就不一定是连续的了。例如人们熟知的无限深势阱中运动的粒子，在势阱边上，$\psi=0$，$\psi(x)$是连续的，但ψ'却是不连续的。

人们自然会问：根据量子力学的基本原理之一，即波函数的统计诠释，$\psi(r)$应满足哪些要求？或者说，什么样的波函数才

是物理上可接受的？

(1) 首先，根据统计诠释，要求$|\psi(r)|^2$取有限值似乎是必要的，因此似要求$|\psi(r)|$取有限值。但应注意，$|\psi(r)|^2$只表示几率密度，而物理上只要求在空间任一小体积元中找到粒子的几率为有限值即可。因此并不排除在某些孤立奇点处$|\psi(r)|\to\infty$。例如，设$r=r_0$为$\psi(r)$的一个孤立奇点，按统计诠释，只要$\psi(r)$满足

$$\int_{\tau_0}|\psi(r)|^2\mathrm{d}^3x=\text{有限值}, \tag{18}$$

(τ_0是包围r_0点的任何小体积）就是物理上可以接受的。如取$r_0=0$，采用球坐标，则（18）式相当于要求[1]

$$\text{当 } r\to 0 \text{ 时}, \ r^3|\psi(r)|^2\to 0。$$

若设$r\to 0$时，$\psi\sim\frac{1}{r^s}$，则要求*

$$s<3/2 \tag{19}$$

(2) 按照波函数的统计诠释，一个真实的波函数要求满足归一化条件

$$\int_{(\text{全空间})}|\psi(r)|^2\mathrm{d}\tau=1, \tag{20}$$

即平方可积。但几率描述中实质的问题是相对几率。因此，在量子力学的理论中并不排除使用某些不能归一化的理想的波函数。例如平面波（动量本征态）$\psi(r)\sim e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$，或δ波包（位置本征态）

1) L. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics, non-relativistic theory*, (1977, Pergamon)。

* 对于二维情况，要求$s<1$；对于一维情况，要求$s<1/2$。

$\psi(r)\sim\delta(r)$,它们都不能归一化*。事实上，对应于连续本征谱的任何力学量的本征态都是不能归一化的。实际的波函数当然不会是一个理想的平面波，但如果粒子态可以用一个很大的波包来描述，波包的广延比所涉及问题的特征长度大得多，而所描述的粒子在问题所涉及的空间范围中各点的几率密度相同，则不妨用平面波做为一个良好的近似来描述其状态。例如，在通常的散射理论中，入射粒子态常用平面波来描述。可以证明[1]，在满足上述条件下，用平面波得出的结果（截面等）与用波包来处理所得出的结果是一样的。

总之，几率描述的要害问题是相对几率。波函数归一化与否，对于几率描述本身是无关紧要的。

(3) 按照波函数的统计诠释，要求 $|\psi(r)|=|\langle r|\psi\rangle|$ 单值[2]。但由此是否可得出 $\psi(r)$ 必须单值的要求？否。

有人提出，在很多教材中，在分析粒子轨道角动量的某一个分量，例如，$\hat{l}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$ 的本征值时，根据本征方程

* 相应于连续谱的本征函数是不能归一化的（即不平方可积），严格说来，它们都在Hilbert空间之外，但量子力学中仍然广泛使用这些连续谱的本征态来作为基矢。从波函数的统计诠释来看，我们可以把条件放松一些，即不一定要求本征态平方可积，而只要求任何平方可积的波函数 ψ 与它们的标积是有限值即可，这不会对统计诠释造成困难，例如一维粒子的动量本征态，即平面波 $u_p(x)=e^{ipx/\hbar}/\sqrt{2\pi\hbar}$，是不能归一化的，但按Fourier积分理论，任何平方可积函数 $\psi(x)$ 均可展开成

$$\psi(x)=\int dp\varphi(p)\frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}=\int dp\varphi(p)u_p(x)$$

即 $u_p(x)=(x|p)$ 可以构成一组完备基矢。

1) E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, (2nd edition, 1970)。

2) E. Wigner正是根据波函数的统计诠释，要求任何两个态矢的标积的模 $|(\varphi|\psi)|$ （而不是 $(\varphi|\psi)$），在任何对称性变换下应保持不变，从而得出对称性变换必为幺正变换或反幺正变换，而对于连续变换则必为幺正变换。参阅 E. P. Wigner, *Group Theory and Its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, (Academic Press, 1959)。

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi(\varphi)=l'_z\psi(\varphi), \tag{21}$$

解出

$$\psi(\varphi)\propto e^{il'_z\varphi/\hbar}, \tag{22}$$

然后根据波函数的统计诠释，要求波函数单值，

$$\psi(\varphi+2\pi)=\psi(\varphi), \tag{23}$$

因而得出轨道角动量的 z 分量本征值为

$$l'_z=m\hbar,\quad m=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{24}$$

这个结论与实验观测一致，无疑是正确的，但其论证是不妥当的。

正确的论证应该如下：对于绕 z 轴的旋转，φ 从 0 到 2π，覆盖了全部坐标空间。按 l_z 的本征方程(21)，要求其本征函数 $\psi(\varphi)$ 在坐标空间各点可微，因此要求本征函数 $\psi(\varphi)$ 在坐标空间各点连续，而 $\varphi=0$ 和 $\varphi=2\pi$ 代表坐标空间中同一个点，所以 $\psi(\varphi)$ 在该点必须连续。如果在该点 $\psi(\varphi)$ 不连续变化，则其微商必然出现 $\delta(\varphi)$ 类型的函数，这不满足本征方程(21)，应予以抛弃。这样，我们从本征方程本身就得出了本征函数 $\psi(\varphi)$ 的单值条件。

还可以做如下论证：考虑到 l_z 为可观测量，要求相应的算符为厄密算符，而

$$(\phi,\ \hat{l}_z\psi)=(\phi,\ \hat{l}_z^{+}\psi)=(\hat{l}_z\phi,\ \psi), \tag{25}$$

这里 ϕ 和 ψ 是粒子的任意两个态矢。在坐标表象中，

$$(\phi,\ \hat{l}_z\psi)=\int_0^{2\pi}d\varphi\ \phi^*(\varphi)\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi(\varphi)$$

$$=\frac{\hbar}{i}\phi^*(\varphi)\psi(\varphi)\Big|_0^{2\pi}-\int_0^{2\pi}d\varphi\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\phi^*}{\partial\varphi}\psi$$

$$=\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\phi^{*}(\varphi)\,\psi(\varphi)\Big|_{0}^{2\pi}+(\hat{l}_z\phi,\ \psi),\tag{26}$$

联合厄密性要求（25）式，给出

$$\phi^{*}(2\pi)\,\psi(2\pi)=\phi^{*}(0)\,\psi(0),$$

即

$$\frac{\psi(2\pi)}{\psi(0)}=\frac{\phi^{*}(0)}{\phi^{*}(2\pi)}=\text{常数},\tag{27}$$

此常数对于所有态矢（ψ，ϕ，…）都一样，一经取定，就不能再随不同态而变动。但由(22)式可以看出，$l'_z=0$ 肯定是 l_z 的一个本征值，对应的本征态 $\psi(\varphi)=$ 常数。由此可以判断(27)式中的常数 $=1$。因此对于任何一个态矢 $\psi(\varphi)$，

$$\psi(2\pi)=\psi(0),\tag{28}$$

此即波函数的单值条件(23)式，亦称周期性条件。这样我们从算符 $\hat{l}_z=-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial\varphi}$ 的厄密性要求，得出了波函数 $\psi(\varphi)$ 的单值条件。

例1 分析图1-3阶梯势中粒子的能量本征态，设 $E<V$。粒子能量本征态的表示式为

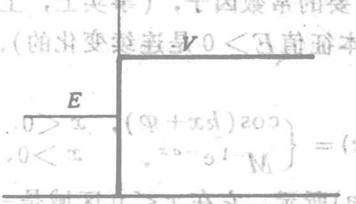

图 1-3

$$\psi(x)=\begin{cases}A_1e^{ikx}+B_1e^{-ikx}, & x<0,\\ A_2e^{\alpha x}+B_2e^{-\alpha x}, & x>0,\end{cases} \tag{29}$$

其中

$$k=\sqrt{2\mu E}/\hbar,\quad \alpha=\sqrt{2\mu(V-E)}/\hbar \tag{30}$$

考虑到 $x\to+\infty$ 时，$\psi(x)$ 值有限的要求，必须 $A_2=0$。再利用 $x=0$ 处 $\psi(x)$ 和 $\psi'(x)$ 连续的条件，得

$$A_1+B_1=B_2,$$

$$A_1-B_1=\frac{i\alpha}{k}B_2,$$

可求出

$$A_1=\frac{1}{2}(1+i\alpha/k)B_2=\frac{1}{2}Me^{i\varphi}B_2,$$
$$B_1=\frac{1}{2}(1-i\alpha/k)B_2=\frac{1}{2}Me^{-i\varphi}B_2, \tag{31}$$

其中

$$\varphi=\tan^{-1}(\alpha/k), \tag{32}$$

$$M=\frac{1}{\cos\varphi}=\sqrt{1+\alpha^2/k^2}$$

因此，

$$\psi(x)=\begin{cases}B_2M\cos(kx+\varphi), & x<0,\\ B_2e^{-\alpha x}, & x>0,\end{cases} \tag{33}$$

B_2是一个无关紧要的常数因子，(事实上，上述波函数不能归一化，相应的能量本征值$E>0$是连续变化的)，为方便，取 $B_2=M^{-1}$，于是

$$\psi(x)=\begin{cases}\cos(kx+\varphi), & x<0,\\ M^{-1}e^{-\alpha x}, & x>0,\end{cases} \tag{34}$$

其行为如图1-4(a)所示。它在 $x<0$ 区域是一个驻波解，即左行波与右行波的波幅相等，反射系数为 1。但与经典粒子不同，粒