

第一章 量子力学基础

19世纪末，以牛顿 (Newton) 力学、热力学及统计物理学、电动力学为代表的经典物理学已经发展到了相当完善的程度，当时人们能感知到的机械运动及电、磁、光、声、热等现象都能用经典物理学理论说明。1897年，汤姆逊 (Thomson J J)发现了电子，科学研究深入到微观领域，此后人们观察到了诸如黑体辐射、光电效应等一些新的实验现象，这些实验事实用经典理论无法解释，经典物理学出现了空前的危机。到了20世纪20年代，能够克服经典物理学危机的崭新的现代物理学大厦建立起来，它的两大支柱就是相对论和量子力学。人们普遍认为，现代的核能技术、光电技术和微电子技术等高科技都是现代物理学的衍生物。尤其是量子力学的建立对化学学科的发展有重要意义，它在化学从经验科学走向理论科学的发展过程中起着关键作用。

§ 1.1 量子力学产生的背景

1.1.1 量子论

由于冶金工业的高度发展，在19世纪末黑体辐射的理论研究成为物理学的重要课题之一。所谓黑体，就是能全部吸收投射到它上面的辐射的物体。自然界中没有绝对黑体，在科学研究中通常用不透明材料制成内表面粗糙的空腔来模拟黑体。黑体辐射所研究的问题是黑体腔内热辐射能量密度 E 随波长 λ (或频率 ν) 的变化规律，这对于冶金高炉内温度的测量技术有重要意义。实验上已经得到了黑体辐射的经验规律，由此可绘制出在一定温度下

能量密度 E 随辐射波长 λ 分布的曲线。用经典的电磁理论和统计物理学可得到黑体辐射的理论公式，尽管理论推导是严格无误的，但理论结果和实验曲线符合得不好。

1900 年 12 月 14 日 普朗克 (Planck M) 公布了他对黑体辐射的研究成果。他提出了一个假设：黑体腔内辐射能的吸收或释放不能连续进行，只能以某一个最小单位 ϵ 做跳跃式改变，而且 ϵ 的大小与辐射波频率 ν 有关：

$$\epsilon = h\nu \quad (1-1)$$

比例常数 $h = 6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 称为普朗克常量。于是黑体辐射能为：

$$E_n = n\epsilon \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1-2)$$

这一假设与经典物理学中辐射能是连续的核心观念完全相反。以此为基础，结合经典物理理论推导出来的黑体辐射公式与实验结果符合很好，普朗克取得了巨大成功。现在我们知道，像这种某物理量的变化是不连续的，而以某一最小单位做跳跃式的增减，就称这物理量的变化是“量子化”的，这一最小单位就叫做这个物理量的“量子”。因此，后人称普朗克的假设为量子说。

1913 年 玻尔 (Bohr N) 把量子概念运用到原子结构和氢原子光谱问题上。当时比较流行的原子结构模型是卢瑟福 (Rutherford E) 的原子有核模型 (又称原子的天体模型) 即原子核带正电，位于原子的中心，电子带负电，在核外圆形轨道上绕核运行。而由于天文学的发展，人们对氢原子光谱有了较深入的了解：氢原子光谱是由一些不连续的线状光谱组成，如图 1.1。

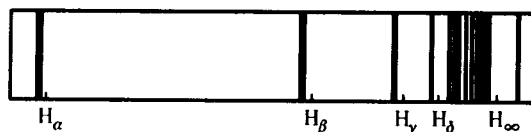


图 1.1 氢原子在可见和近紫外区域的发射光谱

1885年，瑞士的一个中学物理教师巴尔麦（Balmer J）经实验测定，给出了一个光谱经验公式，后经里德堡 Rydberg 改进写成如下形式：

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (n_1 = 1, 2, 3 \cdots) (n_2 \geq n_1 + 1) \quad (1-3)$$

式中 $R_H = 1.0973732 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ，称为里德伯常量； $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ 是波长的倒数，称为波数。

按照经典电磁理论，带电粒子绕一中心做周期性运动将连续地向外辐射能量，电子由于能量损失，其轨道半径不断减小而最终落到原子核上，说明卢瑟福的原子模型极不稳定。另外，电子能量的连续辐射应该得到连续的原子光谱而不是线状光谱，这表明卢瑟福的原子结构不合理且不能解释原子光谱。

为克服上述困难，玻尔在卢瑟福模型基础上提出了他的原子结构理论，核心是两条基本假定：

(1) 定态假设 原子有一些具有分立能值的稳定状态，称为定态。定态的条件是当电子在核外圆形轨道上运动时，其轨道角动量 M_n 量子化。

$$M_n = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar \quad (n = 1, 2, 3 \cdots) \quad (1-4)$$

(2) 量子跃迁假设 原子处于定态时不发生电磁辐射，当电子由一个定态 E_1 跃迁到另一个定态 E_2 时以光的形式吸收或放出能量 光的频率是

$$\nu = \frac{|E_2 - E_1|}{h} \quad (1-5)$$

根据玻尔的假设，处于定态的原子是稳定的，且可计算出 $n =$

1、2、3...时氢原子轨道半径和相应的电子能量^①。如 $n=1$ 时 轨道半径为：

$$r_1 = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m} = 0.529 \text{ \AA} = a_0$$

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, a_0 称为玻尔半径。氢原子的基态能量 $E_1 = -13.6 \text{ eV}$ 。电子伏特 (eV) 是能量单位，它表示一个电子经 1 V 电位差后具有的能量， $1 \text{ eV} = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。

(1-4)式中的 n 称作“量子数”。由玻尔理论可推导出巴尔麦公式和 R_H 的理论值为 $1.097373 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 这与实验值十分接近。用玻尔理论对当时已经发现的氢原子光谱巴尔麦 (Balmer) 系列、帕邢 (Paschen) 系列和布喇开 (Brackett) 系列给予了解释，还预测在紫外区有另一个系列存在，这个系列于 1915 年被拉曼 (Lyman) 发现 称拉曼线系。图 1.2 直观地描绘了玻尔理论氢原子能级分布的图像。当电子从 $n_1=1$ 的状态吸收能量被激发到 n_2 状态再回落到能量较低的状态时，便以光的形式释放出多余的能量。由 $n_2 \geq 2, 3, \dots$ 的各态回落到 $n_1=1$ 的状态时形成的光谱为拉曼系列 回落到 $n_1=2$ 的状态时形成的光谱为巴尔麦系列等等，于是很好地说明了氢光谱各系列谱线形成的原因，这是玻尔理论的成功之处。

普朗克和玻尔的量子论虽然获得了一定的成功，却有很大局限性。它们都是在经典理论中人为地加进了量子化条件，是经典理论与量子假设的混合产物，并非全新的理论体系。玻尔理论虽然能解释氢原子光谱，但对复杂的多电子原子光谱却无能为力，作为科学发展的一个历史阶段，他们的功绩是不可磨灭的。普朗克揭开了从经典物理进入量子物理的序幕，而玻尔则为现代原子结构理论的创始者。

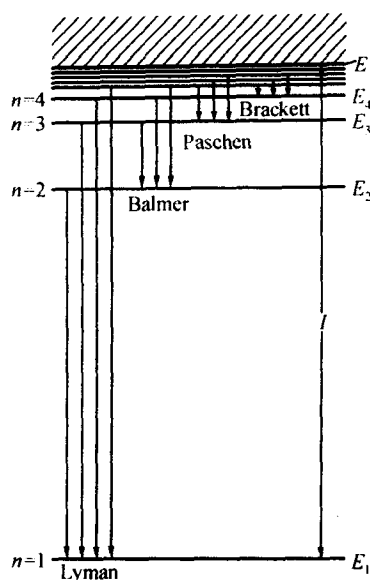


图 1.2 玻尔氢原子能级分布与光谱跃迁示意图

1.1.2 光的粒子性

光电效应是 19 世纪末人们发现的新的物理现象：当光照射到纯净金属表面时有电子（称光电子）逸出。光电效应在现代技术中有许多应用，如光电池、光敏器件等。经典物理学证明光是一种电磁波，不过波长要比一般的无线电波短得多。基于这种光的电磁波理论，光电子的动能 E_k 与光的强度有关，与入射光的频率 ν 无关。而光电效应的实验结果是：光电子的动能 E_k 与光的强度无关，与入射光的频率 ν 成正比。这显然使经典物理学难堪。

1905 年，爱因斯坦用普朗克的量子概念解释光电效应。他认为光的辐射场是由光量子（简称光子）组成，每个光子的能量是：

$$\epsilon = h\nu \quad (1-6)$$

根据狭义相对论，光子的动量为：

$$p = \frac{\epsilon}{c} \quad (1-7)$$

或

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-8)$$

$c = 2.99792 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，是光的速度， λ 是光的波长。(1-8)式称作爱因斯坦关系式，其中动量 p 是表示物质粒子性质的物理量，波长 λ 是表示物质波动性的物理量^①。这说明光除了是电磁波外，还有粒子性，即光具有波粒二象性。后来，人们把爱因斯坦这种理论叫做光子说。

根据光子学说，爱因斯坦提出了解释光电效应的方程式：

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + W_0 \quad (1-9)$$

当光照射到金属表面后，一个光子被一个电子吸收，光子的能量 $h\nu$ 一部分用来克服金属对表面电子的束缚能 W_0 (又称逸出功)，另一部分转化为光电子动能，在(1-9)式中，光电子动能 $E_k = \frac{1}{2}mv^2$ 与入射光频率 ν 的正比关系是不言而喻的。光电方程(1-9)式在1916年被密里根 (Millikan R A) 精确实验证实具有普适性。爱因斯坦关系式(1-8)于1923年被康普顿 (Compton A H) 的 X 射线与电子碰撞的散射实验证实。

[问题] 光电效应表明，对一定的金属，当入射光频率 ν 大于一定值 ν_0 时才有光电子逸出，如果 ν 小于 ν_0 ，则没有光电子产生。请用爱因斯坦的光电方程解释临阈频率 ν_0 的存在。

所谓粒子性，一般是指一个客体具有质量、电荷等性质。所谓波动性，一般指某种实际的物理量空间分布呈周期性变化，并有干涉和衍射现象。

1.1.3 粒子的波动性

理论和实验都说明光具有波与粒子两方面的性质，如果反向思维推论，实物粒子（电子，质子，原子等）是否也会表现出粒子与波动的二象性呢？这正是法国年轻的物理学家德布罗意（Louis de Broglie）深入思考的问题。1924年，德布罗意在一篇文章中提出了实物粒子也具有波动性的假设。他假定具有能量 E 和动量 p 的粒子与一个波相当，这个波的波长为：

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1-10)$$

(1-10) 式就是著名的德布罗意关系式。对实物粒子来说，动量 p 是质量 m 与速度 v 的乘积 因此波长 λ 容易计算出来。这种波称为德布罗意波，如果它的存在被证实，说明实物粒子也具有二象性。

德布罗意关系式与爱因斯坦关系式看似相似，但有本质上的不同。爱因斯坦关系式描述的对象是光，德布罗意关系式描述的是实物粒子。光具有恒定速度 c 和零静止质量，而实物粒子的速度一般要远小于光速且静止质量不为零。光的运动状态需用相对论来处理，实物粒子一般用非相对论处理。

例 1 以 $10.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度抛出质量为 0.1 kg 的石头和以 $10^{10} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 速度运动的原子中电子的物质波波长各是多少？

解 由公式 (1-10)，

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

对于速度 $10.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的石头，相应的物质波波长为：

$$\lambda_1 = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{0.1 \text{ kg} \times 10.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 6.6 \times 10^{-34} \text{ m}$$

这样小的长度是目前任何仪器都无法检测的，这说明宏观粒

子的波动性可以忽略，粒子性占主导地位，所以它服从经典力学规律。

再看原子中以 $10^{10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 速度运动的电子相应的物质波的波长：

$$\lambda_2 = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 10^{10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 7.3 \times 10^{-8} \text{ m}$$

原子大小约为 10^{-10} m ，在微观领域粒子的波动性很突出，不能忽略，所以微观粒子运动不服从经典物理学规律。

电子的物质波波长在可测范围内。1927 年，根据德布罗意的假设，戴维逊和革末 (Davisson C, Germer L H) 进行了物质波的实验证明。他们用高能电子轰击镍的单晶，结果发现了电子衍射现象，且波长与德布罗意关系式的计算结果相当吻合。证实电子具有波动性的另一出色工作是汤姆逊 (Thomson G P) 的电子衍射实验。他用电子束穿过金属薄片，这种实验方法与 X 射线晶体衍射类似，得到了与 X 射线衍射类似的环纹 (图 1.3)。

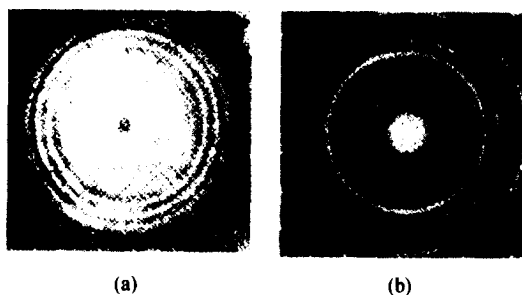


图 1.3 X 射线衍射与电子衍射比较
(a) 氧化镍晶体作 X 射线衍射, (b) 金晶体作电子衍射

后来的实验发现质子、中子、原子、 α 射线和分子在一定条件下都有衍射现象发生，且符合德布罗意关系式。今天，基于物质波

理论和电子、中子的波性，已经衍生出电子光学这样的科学领域和电子显微镜、中子衍射仪等广泛用于科研和生产的高科技产品。

经典波是指客体的物理量在空间的分布随时间作周期性变化（如声波、水波、电磁波等），物质波和经典波有本质的区别。电子衍射实验可以证明，照片上衍射环纹的深浅和电子射线强度有关，且呈正比。我们不妨把衍射环纹的深浅看成电子的衍射强度。对大量电子同时发射而言，衍射强度大的地方到达的电子多，衍射强度小的地方到达的电子少。实验还证实，电子一个跟着一个来到底片上，也能产生衍射环纹^①。实验表明，一个电子在相同条件下进行 10^4 次衍射和 10^4 个电子在相同条件下进行一次衍射应该获得完全相同的衍射环纹，这说明物质波具有统计性质。就单个电子而言，衍射强度大的地方，电子到达的机会多，衍射强度小的地方，电子到达的机会少。单个事件在整体事件中发生的机会在数学上称作概率。也就是说，物质波在某区域的衍射强度对应着粒子在该区域出现概率的大小。因此，物质波也叫概率波。这一思想是玻恩（Born, M）在 1926 年提出来的，是目前最被人们接受的对物质波的解释。这一解释把分立分布的粒子和连续分布的波统一起来了。

1.1.4 不确定关系

经典粒子具有一定的质量和电荷，体现它存在的是在某一时刻在空间都有固定的位置和速度，有一条确切的、可以预测的轨迹或路线，如天体的运行轨迹、枪弹的弹道等。经典粒子的运动服从牛顿力学规律，而微观粒子具有波动性，我们只能说在某一时刻某个地方它是否具有出现的概率或机会，至于是否真的在那个地方出现却不得而知，因而它没有确定的运动轨道，即在某一时刻微观粒子的坐标和动量不能同时确定。

1927年,海森堡(Heisenberg, W)经过对德布罗意关系式和一些实验的分析探讨,提出了如下不确定关系式:

$$\begin{aligned}\Delta x \cdot \Delta p_x &\geq h \\ \Delta y \cdot \Delta p_y &\geq h \\ \Delta z \cdot \Delta p_z &\geq h\end{aligned}\quad (1-11)$$

其中 Δx 、 Δy 和 Δz 是坐标(位置)的不确定量, Δp_x 、 Δp_y 和 Δp_z 是动量的不确定量。不确定关系表明:对于微观粒子的坐标描述得越准确(即坐标不确定量越小)其动量的描述就越不准确(即动量的不确定量越大)。反之,动量的确定越准确,坐标就越不确定。

例 2 试估算速度为 $300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 测量误差在 0.01% 的电子与枪弹(质量 $m = 50 \text{ g}$), 其位置与动量在同一实验中同时测量时, 它们的位置测量精度如何?

解 对于枪弹 $\Delta p_x = m \Delta v = 5 \times 10^{-2} \text{ kg} \times 300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \times 0.01\% = 1.5 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

由 1-11 式,

$$\Delta x = \frac{h}{\Delta p_x} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{1.5 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}} = 4.4 \times 10^{-31} \text{ m}$$

对于电子 $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $\Delta p = m \Delta v = 2.7 \times 10^{-32} \text{ kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。由 1-11 式 $\Delta x \geq 2.1 \times 10^{-3} \text{ m}$

由此例可见,对枪弹这样的宏观物体,其不确定量是完全可以略去的,位置和动量可以同时测定。对于像电子那样的微观粒子,不确定量就必须考虑,经典物理学规律就不适用了。

不确定关系的直接来源是物质的二象性,它给出了经典物理与量子物理的标界:当 h 可以忽略时,经典物理是适用的。不确定关系式还有另外的形式,如对于能量 E 与时间 t 的同时测定,有

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h \quad (1-12)$$

1.1.5 量子力学的建立

微观体系区别于宏观体系的两个显著特点是物理量的量子化和波粒二象性，这使得经典物理学不适用了。那么，什么样的物理学理论能描述微观运动规律呢？经科学家们的探索，几乎同时提出了两个描述微观运动规律的力学理论，一个是薛定谔（Schrödinger E）的波动力学，另一个是海森堡的矩阵力学。后来人们证明这两者是完全等价的，是同一种力学规律的两种不同描述。20世纪30年代，狄拉克（Dirac P A M）把它们用更普遍的形式表述出来，称为量子力学。矩阵力学所用的数学工具是线性代数，波动力学所用的数学工具是微分方程，我们主要沿着波动力学这条线来介绍量子力学。在给出量子力学基本原理之前，先介绍几个有关的概念和知识。

§ 1.2 态、波函数和力学量算符

1.2.1 态和波函数

在经典物理学中，波可以用一个函数来描述。与之相类似，在量子力学中也用一个函数 $\Psi(q, t)$ 来描述物质波，其中 q 代表坐标， t 是时间， $\Psi(q, t)$ 称为波函数，它隐含着微观体系的运动状态（简称态）又称状态函数。可以说，一个具体的波函数就代表微观体系的一个态。按照玻恩物质波的统计解释，对于单个粒子， $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$ 代表粒子的概率密度。在时刻 t 空间 q 点附近体积元 $d\tau$ 内粒子的概率应为 $|\Psi|^2 d\tau$ ；在整个空间找到一个粒子的概率应为：

Ψ^* 是 Ψ 的共轭复函数。实部相同，虚部只差一个符号的共轭复函数 $x + iy$ 和 $x - iy$ 互为共轭复数。

$$\int |\Psi|^2 d\tau = 1 \quad (1-13)$$

(1-13) 式表示波函数具有归一性。如果波函数 $\Psi(q, t)$ 不是归一的，为了满足概率波解释，可想办法使它归一化。选取 $\Psi' = c\Psi$, c 为常数，令

$$1 = \int |\Psi'|^2 d\tau = \int |c\Psi|^2 d\tau = c^2 \int |\Psi|^2 d\tau$$

所以

$$c = \frac{1}{\sqrt{\int |\Psi|^2 d\tau}} \quad (1-14)$$

由 1-14 式求出 c ， $\Psi' = c\Psi$ 就成为归一化波函数了。

例 3 波函数 $e^{-x} (0 \leq x \leq \infty)$ 是否归一化了？如未归一化，求归一化常数。

$$\begin{aligned} \text{解} \quad \int |\Psi|^2 d\tau &= \int_0^\infty e^{-2x} dx = \frac{1}{2} e^{-2x} \Big|_0^\infty = -\frac{1}{2} [e^{-\infty} - e^0] \\ &= \frac{1}{2} \end{aligned}$$

所以 e^{-x} 未归一化，其归一化常数为：

$$c = \frac{1}{\sqrt{\int_0^\infty e^{-2x} dx}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}}} = \sqrt{2}$$

$\sqrt{2}e^{-x}$ 才是归一化波函数。

为了使波函数符合玻恩的统计解释而有明确的物理意义，且满足量子力学的基本方程薛定谔方程（见本章第三节），波函数 Ψ 必须具备三个条件：(1) 可微（薛定谔方程是二阶线性微分方程，需对 Ψ 求二阶导数，如 Ψ 的一阶导数不连续，二阶导数就不存在）；(2) 必须是单值函数（在确定的时间和空间，找到粒子的概率

必须有确定的值); (3) 平方可积条件: $\int |\Psi|^2 d\tau = a$, a 为常数 (如果 a 不是常数, Ψ 就无法归一化)。满足上述三条的函数又称为合格波函数。

[问题] 波函数的单值条件有一例外情况, 就是绝对值相等的多值函数 (如 $\Psi = -1, +1$) 满足上述 (1) 和 (3) 条, 也可作为波函数。为什么?

1.2.2 态的叠加

对于一个量子力学体系, 在 Ψ_1 描述的状态下测得物理量 G 有一个确定的值 g_1 , 又在 Ψ_2 描述的状态下测得 G 的另一确定值 g_2 则该体系在 $\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2$ (c_1, c_2 为常数) 描述的状态下测量物理量 G 的值是不确定的。测量结果可能是 g_1 也可能是 g_2 , 但不会有其他值, 而且测量得到 g_1 和 g_2 的相对概率也是完全确定的。 Ψ 所描述的状态称为 Ψ_1 态和 Ψ_2 态的叠加态。推而广之若波函数 Ψ_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) 分别描述体系的 n 个可能的运动状态, 那么它们线性叠加后得到的波函数仍然代表体系的一个可能的运动状态, 这在量子力学中被称为态叠加原理。

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \Psi_i \quad (1-15)$$

经典波也具有叠加性, 如果一个波 Ψ 可以由 n 个子波 Ψ_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) 叠加而成, 表明这个合成的波含有各种成分 (例如不同波长) 的子波。量子力学中态的叠加在数学形式上虽然与经典波的叠加相同, 但物理本质上有根本区别。前者是指 n 个波系互相干涉合成一个波系; 后者是指一个体系的 n 个不同态之间的相互干涉。态叠加原理是与测量密切联系在一起的一个量子力学基本原理。态叠加的结果导致在叠加态下观测结果的不确定性, 其根本原因在于微观粒子的波粒二象性。

1.2.3 算符

在量子力学中常用算符作为符号语言, 它可十分简明地表达

量子力学规律和关系式。

一个运算符号 G 作用到一函数 Ψ 上，如果得到一新函数 ϕ ，即 $G \Psi = \phi$ ，那么 G 就称之为算符。例如，算符 $\hat{D} = \frac{d}{dx}$ 作用到 $\Psi = e^{-2x^2}$ 上，有

$$\hat{D} \Psi = \frac{d}{dx} e^{-2x^2} = -4xe^{-2x^2}$$

这里， $\hat{D} = \frac{d}{dx}$ 就是微分算符。上述定义中的“作用”因算符不同而赋予具体意义。不言而喻，微分算符作用于函数的意义就是对函数求一阶微商。

算符之间可进行运算。现定义算符的加法，若

$$\hat{C} \Psi = \hat{A} \Psi + \hat{B} \Psi \quad (1-16)$$

则
$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$$

定义算符的乘法如下，若

$$\hat{C} \Psi = \hat{A} [\hat{B} \Psi] \quad (1-17)$$

则
$$\hat{C} = \hat{A} \hat{B}$$

具有下列性质的算符 I 称为单位算符：

$$\hat{I} \hat{A} = \hat{A} \hat{I} = \hat{A} \quad (1-18)$$

一般情况下， $\hat{A} \hat{B} \neq \hat{B} \hat{A}$ 。如果 $\hat{A} \hat{B} = \hat{B} \hat{A}$ 就说明算符 A 和 B 可以对易。

量子力学中的算符都是线性厄米算符。线性算符 A 的定义如下：

$$\hat{A} (c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2) = c_1 \hat{A} \Psi_1 + c_2 \hat{A} \Psi_2 \quad (1-19)$$

c_1, c_2 是常数。而满足下面条件的算符 G 是厄米算符：

$$\int \Psi_i^* \hat{G} \Psi_j d\tau = \int \Psi_j \hat{G}^* \Psi_i^* d\tau \quad (1-20)$$

若一算符 G 作用于函数 Ψ 后得到原函数 Ψ 乘以一个常数 g 即

$$G \Psi = g \Psi \quad (1-21)$$

则称 Ψ 是算符 G 的、具有本征值 g 的本征函数, (1-21) 式称为本征方程。一个算符的本征函数和本征值可以不止一个, 它的本征函数的集合构成了本征函数集, 本征值的全体构成了本征值谱。

例 4 $\cos x$ 、 e^{-2x} 和 $2e^{ax}$ (a 为常数) 中哪个是算符 $\frac{d}{dx}$ 的本征函数? 如是本征函数, 本征值是多少?

解 $\frac{d}{dx} \cos x = -\sin x$, 不符合 (1-21) 式 所以 $\cos x$ 不是 $\frac{d}{dx}$ 的本征函数; $\frac{d}{dx} e^{-2x} = -2e^{-2x}$, 符合 (1-21) 式, e^{-2x} 是 $\frac{d}{dx}$ 的本征函数 本征值是 -2 ; $\frac{d}{dx} (2e^{ax}) = a(2e^{ax})$, 符合 (1-21) 式, $2e^{ax}$ 是 $\frac{d}{dx}$ 的本征函数 本征值是 a 。

1.2.4 力学量算符

经典力学中, 每一个力学量 F , 如坐标、能量、动量和角动量等, 在量子力学中都有相应的算符与之对应。

时间和坐标算符是其自身, 即

$$\hat{t} = t, \quad \hat{x} = x, \quad \hat{y} = y, \quad \hat{z} = z \quad (1-22)$$

动量算符定义为:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (1-23)$$

其他力学量 F 的表达式可写成坐标、动量和时间的显函数 $F(q, p, t)$, 只要把其中的动量换成动量算符, 即得力学量 F 的算

符 $\hat{F}(q, \hat{p}, t)$ 。

例 5 写出动能 T 的算符 $\hat{T}$ 的具体形式。

解 质量为 m 、速度为 v 的物体功能：

$$T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

由于 $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$, 所以动量平方算符：

$$\begin{aligned}\hat{p}^2 &= \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z}\right)^2 \\ &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\end{aligned}$$

动能算符为：

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

令

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1-24)$$

∇^2 叫做拉普拉斯算符 因此 动能算符 $\hat{T}$ 可以写成更简单的表达式，

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (1-25)$$

对于绝大多数力学体系，势能 V 仅是坐标的函数 $V(q)$ 。由于坐标算符是其自身，所以势能算符也是势能本身：

$$\hat{V}(q) = V(q) \quad (1-26)$$

体系总能量 E 是动能 T 和势能 V 之和 总能量算符也是动能算符 $\hat{T}$ 和势能算符 $\hat{V}$ 之和，总能量算符常用符号 $\hat{H}$ 表示，称为哈密顿算符，形式如下：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V} \quad (1-27)$$

角动量 $\mathbf{M}$ 也是一个非常重要的力学量。它的经典定义是：绕某中心运动的物体的角动量 $\mathbf{M}$ 等于从中心到物体的矢径 $\mathbf{r}$ 与物体运动线性动量 $\mathbf{p}$ 的向量积：

$$\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (1-28)$$

$\mathbf{M}$ 的三个分量 M_x 、 M_y 、 M_z 和角动量平方 M^2 分别为：

$$M_x = yp_z - zp_y$$

$$M_y = zp_x - xp_z \quad (1-29)$$

$$M_z = xp_y - yp_x$$

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \quad (1-30)$$

由 (1-22) 式和 (1-23) 式，可得到相应的算符：

$$\hat{M}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{M}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (1-31)$$

$$\hat{M}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 \quad (1-32)$$

§ 1.3 量子力学基本原理

量子力学理论体系是以一些基本假设为基础的。这些基本假设如同几何学中的公理，从它们出发可以把量子力学定律逐个引伸出来。它们的正确与否可从这些定律引出的结论被实验结果验证来决定，这种方法称作公理方法。公理是不能被证明的，它是从众多的实践或实验中抽象出来的基本假设，又被实践或实验证明