第 三 章

量子力学中的力学量

The Dynamical variable in Quantum Mechanism

引 言

经典力学中物质运动的状态总用坐标、动量、角动量、自旋、动能、势能、转动能等力学量以决定论的方式描述。而量子力学的第一个惊人之举就是引入了波函数ψ这样一个基本概念，以概率的特征全面地描述了微观粒子的运动状态。但ψ并不能作为量子力学中的力学量。于是，又引入了一个重要的基本概念——算符，用它表示量子力学中的力学量。算符与波函数作为量子力学的核心概念相辅相成、贯穿始终。

这部分是量子力学的重要基础理论之一，也是我们学习中的重点。

讲授内容

- 3.1 表示力学量的算符
  operator for dynamical variable
- 3.2 动量算符与角动量算符
  momentum operator and angular momentum operator
- 3.3 电子在库仑场中的运动
  The motion of electrons in Coulomb field
- 3.4 氢原子
  Hydrogen atom
- 3.5 厄米算符本征函数的正交性
  Orthonormality for eigenfunction of Hermitean operators
- 3.6 力学量算符与力学量的关系
  Relationship between Operator and dynamical variable
- 3.7 算符的对易关系 两力学量同时有确定值的条件 测不准关系
  Operator commute The Heisenberg Uncertainty Principle
- 3.8 力学量随时间的变化 守恒律
  The dynamical variable with respect to time The conservation laws

学习内容

1. 坐标算符、动量算符的表示形式及它们间的对易关系；
2. 角动量算符的表示形式及相关的对易关系；
3. 动量算符本征函数的两种归一化：箱归一化和 δ 函数归一化；
4. 角动量算符的共同本征函数及所对应的本征值；
5. 正点电荷库仑场中电子运动的定态薛定谔方程及其求解的基本步骤；定态波函数的表达形式；束缚态的能级及其简并度；氢原子的能级、光谱线的规律；电子在核外的概率分布；电离能和里德伯常数；
6. 量子力学的力学量与厄米算符的关系；厄米算符的本征函数组成正交完备集；
7. 在什么情况下力学量具有确定值；力学量可能值、概率、平均值的计算方法，两个力学量同时具有确定值的条件；
8. 不确定关系及其应用；
9. 守恒量的判断方法。

重点掌握内容

一个基本概念：厄米算符（作用及其基本性质）；

两个假设：力学量用厄米算符表示；

状态用厄米算符本征态表示，力学量算符的本征值为力学量的可测值

三个力学量计算值：确定值、可能值、平均值；

四个力学量算符的本征态及本征值：坐标算符，动量算符，角动量算符及能量算符（哈密顿算符）及它们的本征值。

一个关系：力学量算符间的对易关系（特别是坐标算符与动量算符的对易关系，角动量算符对易关系）

三个定理：共同本征态定理（包括逆定理）

不确定关系

力学量守恒定理

1. 坐标与动量的平均值及坐标算符与动量算符的引入

由前面的讨论，我们看到，当微观粒子处在某一状态时，一般而言，其力学量（如坐标、动量和能量等）不一定具有确定的值，而以一定几率分布取一系列可能值（当然，可能在某些特殊的状态，有些力学可取确定值）。

若已知粒子在坐标表象中的状态波函数$\psi(\vec{r},t)$，按照波函统计解释，利用统计平均方法，可求得粒子坐标(x,y,z)或$\vec{r}$的平均值

若知道粒子在动量表象中的波函数$C(\vec{p},t)$，同理可求出粒子动量(P_x,P_y,P)或$\vec{P}$的平均值。

（1）坐标平均值

设粒子的状态波函数为 $\psi(\vec{r},t)$ 或 $C(\vec{P},t)$

$$\psi(\vec{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\iiint_{-\infty}^{\infty}C(\vec{P},t)e^{\frac{i}{\hbar}\vec{P}\cdot\vec{r}}d^3\vec{P}$$

$$C(\vec{P},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\iiint_{-\infty}^{\infty}\psi(\vec{r},t)e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{P}\cdot\vec{r}}d^3\vec{r}$$

粒子的位置处在：$x\sim x+dx,\ y\sim y+dy,\ z\sim z+dz$ 间的几率为

$$\omega(\vec{r},t)d^3\vec{r}=\left|\psi(\vec{r},t)\right|^2 d^3\vec{r}$$

坐标平均值

$$\boxed{<\vec{r}>=\int_{-\infty}^{\infty}\vec{r}\,\omega(\vec{r},t)d^3\vec{r}=\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(\vec{r},t)\vec{r}\,\psi(\vec{r},t)d^3\vec{r}}$$

利用$C(\vec{P},t)$计算出坐标 $\vec{r}$ 的平均值

$$<\vec{r}>=\iiint_{-\infty} C^*(\vec{P},t)\hat{\vec{r}}C(\vec{P},t)d^3\vec{P}$$

$$\hat{\vec{r}}=i\hbar\nabla_P=i\hbar\left(\vec{i}\frac{\partial}{\partial P_x}+\vec{j}\frac{\partial}{\partial P_y}+\vec{k}\frac{\partial}{\partial P_z}\right)$$

称为坐标算符

Prove: $<\vec{r}>=\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(\vec{r},t)\vec{r}\psi(\vec{r},t)d^3\vec{r}$

$$=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\psi^*(\vec{r},t)\vec{r}[\int C(\vec{P}',t)e^{\frac{i}{\hbar}\vec{P}'\cdot\vec{r}}d^3\vec{P}']d^3\vec{r}$$

$$=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\psi^*(\vec{r},t)[\boxed{\int C(\vec{P}',t)\frac{\hbar}{i}\nabla_{P'}e^{\frac{i}{\hbar}\vec{P}'\cdot\vec{r}}d^3\vec{P}'}]d^3\vec{r}$$

对此作一次分部积分

$$=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\psi^*(\vec{r},t)\cdot[\frac{\hbar}{i}C(\vec{P}',t)e^{\frac{i}{\hbar}\vec{P}'\cdot\vec{r}}\Big|_{-\infty}^{\infty}-\frac{\hbar}{i}\int\nabla_{\vec{P}'}C(\vec{P}'\cdot t)\,e^{\frac{i}{\hbar}\vec{P}'\cdot\vec{r}}d^3\vec{P}']d^3\vec{r}$$

$$=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int[\int C^*(\vec{P},t)e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{P}\cdot\vec{r}}d^3\vec{P}][\int i\hbar\nabla_{\vec{P}'}C(\vec{P}',t)\,e^{\frac{i}{\hbar}\vec{P}'\cdot\vec{r}}d^3\vec{P}']d^3\vec{r}$$

$$=\iint C^*(\vec{P},t)i\hbar\nabla_{\vec{P}'}C(\vec{P}',t)[\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{P}'-\vec{P})\cdot\vec{r}}d^3\vec{r}]d^3\vec{P}d^3\vec{P}'$$

$$=\iint C^*(\vec{P},t)i\hbar\nabla_{\vec{P}'}C(\vec{P}',t)\delta(\vec{P}'-\vec{P})d^3\vec{P}d^3\vec{P}'$$

$$=\int C^*(\vec{P},t)i\hbar\nabla_{\vec{P}}C(\vec{P},t)d^3\vec{P}$$

$$=\iiint C^*(\vec{P},t)\,\hat{\vec{r}}\,C(\vec{P},t)dP_xdP_ydP_z$$

其中 $\hat{\vec{r}} = i\hbar\nabla_{\vec{P}} = i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial p_x}\vec{i} + \frac{\partial}{\partial p_y}\vec{j} + \frac{\partial}{\partial p_z}\vec{k}\right)$ —— 坐标算符

（2）动量平均值

粒子的动量值处于 $P_x \sim P_x + dP_x$，$P_y \sim P_y + dP_y$，$P_z \sim P_z + dP_z$ 间的几率为：

$$\omega(\vec{P},t)d^3\vec{P} = \left|C(\vec{P},t)\right|^2 d^3\vec{P}$$

动量平均值 $$<\vec{P}> = \iiint_{\infty} \vec{P}\left|C(\vec{P},t)\right|^2 d^3\vec{P} = \iiint C^*(\vec{P},t)\vec{P}C(\vec{P},t)d^3\vec{P}$$

利用坐标为变量的波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 计算动量平均值

$$<\vec{P}> = \iiint_{\infty} \psi^*(\vec{r},t)\hat{\vec{P}}\psi(\vec{r},t)d^3\vec{r}$$

$$\hat{\vec{P}} = -i\hbar\nabla$$ —— 动量算符

Prove:

$$<\vec{P}>=\iiint C^*(\vec{P},t)\vec{P}C(\vec{P},t)d^3\vec{P}$$

$$=\int C^*(\vec{P},t)\vec{P}[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\psi(\vec{r},t)e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{P}\cdot\vec{r}}d^3\vec{r}]d^3\vec{P}$$

$$=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int C^*(\vec{P},t)[\int\psi(\vec{r},t)i\hbar\nabla e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{P}\cdot\vec{r}}d^3\vec{r}]d^3\vec{P}$$

$$=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int C^*(\vec{P},t)[\psi(\vec{r},t)i\hbar e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{P}\cdot\vec{r}}\Big|_{-\infty}^{\infty}-\int(i\hbar\nabla\psi(\vec{r},t))e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{P}\cdot\vec{r}}d^3\vec{r}]d^3\vec{P}$$

$$=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int\left\{[\int\psi^*(\vec{r}',t)e^{\frac{i}{\hbar}\vec{P}\cdot\vec{r}'}d^3\vec{r}'][-\int(i\hbar\nabla\psi(\vec{r},t))e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{P}\cdot\vec{r}}d^3\vec{r}]\right\}d^3\vec{P}$$

$$=\iint \psi^*(\vec{r}\,',t)\left[-i\hbar\nabla\psi(\vec{r},t)\right]\left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int e^{\frac{i}{\hbar}\vec{P}(\vec{r}\,'-\vec{r})}d^3\vec{P}\right]d^3\vec{r}\,'d\vec{r}$$

$$=\delta\left(\vec{r}\,'-\vec{r}\right)$$

$$=\iint \psi^*(\vec{r}\,',t)\left[-i\hbar\nabla\psi(\vec{r},t)\right]\delta(\vec{r}\,'-\vec{r})d^3\vec{r}d^3\vec{r}\,'$$

$$=\int \psi^*(\vec{r},t)\left[-i\hbar\nabla\psi(\vec{r},t)\right]d^3\vec{r}$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(\vec{r},t)\hat{\vec{P}}\psi(\vec{r},t)dxdydz$$

其中 $\hat{\vec{P}}=-i\hbar\nabla=-i\hbar\left(\vec{i}\frac{\partial}{\partial x}+\vec{j}\frac{\partial}{\partial y}+\vec{k}\frac{\partial}{\partial z}\right)$ —— **动量算符**

结 论

由波函数计算坐标和动量的平均值时，坐标与动量均要用相应的算符代入积分式。

利用坐标为变量的波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 计算坐标平均值时，坐标算符 $\hat{\vec{r}}=\vec{r}$，就是坐标本身；利用动量为变量的波函数 $C(\vec{P},t)$ 计算坐标平均值时，坐标算符为

$$\hat{\vec{r}} = i\hbar\nabla_{\vec{P}}$$

利用坐标为变量的波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 计算动量平均值时，动量算符 $\hat{\vec{P}}=-i\hbar\nabla$；利用动量为变量的波函数 $C(\vec{P},t)$ 计算动量平均值时，动量算符就是动量本身

$$\hat{\vec{P}} = \vec{P}$$

2．表示力学量的算符及其与力学量测量值的关系

（1）算符的定义

对一函数作用得到另一函数的运算符号

$$\hat{F}u = v$$

$\hat{F}$ 称为算符

Ex.

$\hat{F} = \frac{d}{dx}$　　$\frac{d}{dx}u = v$

$\hat{F} = \int dx$　　$\int u dx = v$

$\hat{F} = x$　　$xu = v$

（2）算符的本征方程

算符 $\hat{F}$ 作用在函数 ψ 上，等于一常数 λ 乘以 ψ

即　$\hat{F}\psi = \lambda\psi$　此称为算符 $\hat{F}$ 的本征方程

λ 称为其本征值，ψ 为其本征函数。

（3）力学量算符

表示力学量的算符必须是对波函数进行有物理意义运算的符号。

例如当波函数为 $\psi(\vec{r},t)$ 时

坐标算符 $\hat{\vec{r}}$ $$\hat{\vec{r}}\psi(\vec{r},t)=\vec{r}\,\psi(\vec{r},t)$$

动量算符 $\hat{\vec{P}}$ $$\hat{\vec{P}}\psi(\vec{r},t)=-i\hbar\nabla\,\psi(\vec{r},t)$$

哈密顿算符 $\hat{H}$ $$\hat{H}\psi(\vec{r},t)=\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\vec{r},t)\right]\psi(\vec{r},t)$$

力学量算符规则——即构造力学量算符的规则：

将第二章中构造Harmilton算符的方法加以推广，便提出一个构造一般**力学量算符的基本假设**。

若量子力学中的力学量 F 在经典力学中有相应的力学量，则表示该力学量的算符 $\hat{F}$ 由经典表示 $F(\vec{r},\vec{P})$ 中将动量 $\vec{P}$ 换成动量算符 $\hat{\vec{P}}$ 而得出。

$$\hat{F}=\hat{F}(\vec{r},\hat{\vec{P}})=\hat{F}(\vec{r},-i\hbar\nabla)$$

Ex. 动能算符 $\hat{T}$ $\qquad \hat{T}=\dfrac{\hat{\vec{P}}^2}{2\mu}=-\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$

角动量算符 $\hat{\vec{L}}$ $\qquad \hat{\vec{L}}=\vec{r}\times\hat{\vec{P}}=-i\hbar\vec{r}\times\nabla$

注

（1）以上所述力学量算符规则是对坐标表象而言；对于动量表象，表示力学量F的算符是将经典表示$F(\vec{r}\cdot\vec{P})$中的坐标变量$\vec{r}$换成坐标算符$\hat{\vec{r}}=i\hbar\nabla_{\vec{P}}$

即 $F(\vec{r},\vec{P}) \Longrightarrow \hat{F}(\hat{\vec{r}},\vec{P})=F(i\hbar\nabla_{\vec{P}},\vec{P})$

（2）对于只在量子理论中才有，而在经典力学中没有的力学量，其算符如何构造的问题另外讨论。

力学量算符	坐标表象	动量表象
坐标算符 $\hat{\vec{r}}$	$\hat{\vec{r}} = \vec{r}$	$\hat{\vec{r}} = i\hbar\nabla_{\vec{p}}$
动量算符 $\hat{\vec{P}}$	$\hat{\vec{P}} = -i\hbar\nabla$	$\hat{\vec{P}} = \vec{P}$
力学量算符 $\hat{F}\left(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{P}}\right)$	$\hat{F}\left(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{P}}\right) = \hat{F}\left(\vec{r}, -i\hbar\nabla\right)$	$\hat{F}\left(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{P}}\right) = \hat{F}\left(i\hbar\nabla_{\vec{P}}, \vec{P}\right)$

其中

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

$$\nabla_{\vec{P}} = \vec{i}\frac{\partial}{\partial P_x} + \vec{j}\frac{\partial}{\partial P_y} + \vec{k}\frac{\partial}{\partial P_z}$$

(4) 力学量算符与力学量测量值的关系

在第二章讨论哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征值问题时已看到，当体系处在 $\hat{H}$ 的本征态时，体系有确定的能量，该能量值就是 $\hat{H}$ 在此本征态中的本征值。当体系处在任一态中时，测量体系的能量无确定值，而有一系列可能值，这些可能值均为 $\hat{H}$ 的本征值。这表明 $\hat{H}$ 的本征值是体系能量的可测值，将该结论推广到一般力学量算符提出一个**基本假设.**

如果算符 $\hat{F}$ 表示力学量 F，那么当体系处于 $\hat{F}$ 的本征态中时，力学量 F 有确定值，这个值就是 $\hat{F}$ 属于该本征态的本征值。

该假设给出了表示力学量的算符与该力学量的关系

(5) 厄米算符及其性质

① 厄米算符的定义

若对于任意两函数 ψ 和 ϕ，算符 $\hat{F}$ 满足等式

$$\int \psi^* \hat{F} \phi d\tau = \int (\hat{F}\psi)^* \phi d\tau$$

则称 $\hat{F}$ 为厄米算符

② 厄米算符的性质：

厄米算符的本征值必为实数

Prove： 设 $\hat{F}$ 为厄米算符，其本征方程 $\hat{F}\psi = \lambda\psi$

$$\because \quad \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau = \int (F\psi)^* \psi d\tau$$

$$\lambda \int \psi^* \psi d\tau = \lambda^* \int \psi^* \psi d\tau \Longrightarrow \lambda = \lambda^* \text{（实数）}$$

（6）力学量算符的性质

力学量算符为线性的厄米算符

Ex. 1、 证明动量算符的一个分量 $\hat{p}_x$ 是厄密算符

Prove：
$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*\hat{p}_x\varphi dx=-i\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*\frac{\partial}{\partial x}\varphi dx$$
$$=-i\hbar\psi^*\varphi\Big|_{-\infty}^{\infty}+i\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\varphi dx=\int_{-\infty}^{\infty}(\hat{p}_x\psi)^*\varphi dx$$

Ex. 2、 证明宇称算符 $\hat{I}$ 的本征值为 $I=\pm1$

Prove： 设 I 为宇称算符 $\hat{I}$ 的本征值，则宇称算符的本征方程为：

$$\hat{I}u(x) = Iu(x)$$

$$\hat{I}\hat{I}u(x) = I^2 u(x) \equiv u(x)$$

$$I^2 = 1 \longrightarrow I = \pm 1$$

思考题：

★ **量子力学微观粒子的力学量为何要用线性的厄米算符表示**

★ **力学量 $\hat{F}$ 是线性厄米算符，由此能否得出线性厄米算符都可以表示力学量？**

1 动量算符

$$\hat{\vec{P}} = -i\hbar\nabla \rightarrow \hat{P}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{P}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y} \quad \hat{P}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$$

本征方程：

$$\hat{\vec{P}}\psi_{\vec{P}}(\vec{r}) = \vec{P}\psi_{\vec{P}}(\vec{r})$$

按分离变量法，令 $\psi_{\vec{P}}(\vec{r}) = \psi_{P_x}(x)\psi_{P_y}(y)\psi_{P_z}(z)$ 则有

$$\begin{aligned} -i\hbar\frac{d\psi_{P_x}}{dx} &= P_x\psi_{P_x}(x) \\ -i\hbar\frac{d\psi_{P_y}}{dy} &= P_y\psi_{P_z}(y) \\ -i\hbar\frac{d\psi_{P_z}}{dz} &= P_z\psi_{P_z}(z) \end{aligned} \rightarrow \begin{aligned} \psi_{P_x}(x) &= C_1 e^{\frac{i}{\hbar}P_x \cdot x} \\ \psi_{P_y}(y) &= C_2 e^{\frac{i}{\hbar}P_y \cdot y} \\ \psi_{P_z}(z) &= C_3 e^{\frac{i}{\hbar}P_z \cdot z} \end{aligned} \rightarrow \psi_{\vec{P}}(\vec{r}) = A e^{\frac{i}{\hbar}\vec{P}\cdot\vec{r}}$$

归一化常数

归一化系数的确定

1）若粒子处在无限空间中，则按 δ 函数的归一化方法确定归一化常数 A，即

$$\int \psi_{\vec{P}}^*(\vec{r})\psi_{\vec{P}}(\vec{r})d\tau = A^2\int e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{P}'-\vec{P})\cdot\vec{r}}d\tau$$

$$=(2\pi\hbar)^3 A^2\delta(\vec{P}'-\vec{P}) \equiv \delta(\vec{P}'-\vec{P})$$

$$A=(2\pi\hbar)^{-3/2}$$

$$\psi_{\vec{P}}(\vec{r}) = \boxed{\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}\vec{P}\cdot\vec{r}}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x+p_y y+p_z z)}$$

这正是自由粒子的 **de Broglie** 波的空 间部分波函数。

本征值 $\vec{P}$ 取连续值。

2）若粒子处在边长为 L 的立方体内运动，则用所谓箱归一化方法确定常数 A 。

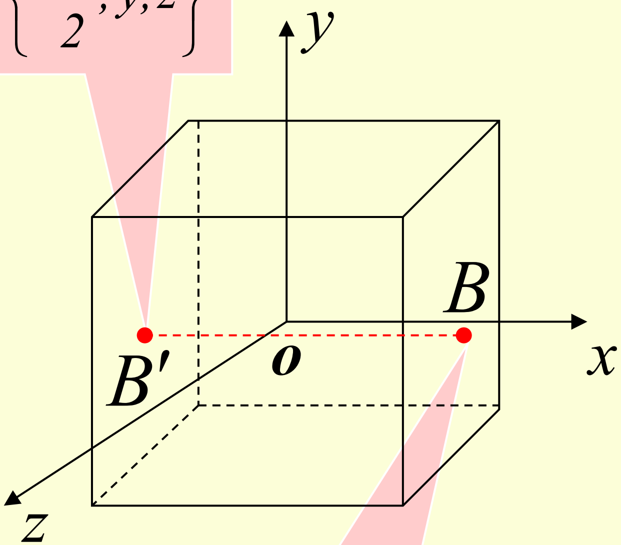
当粒子被限制在边长为 L 的立方体内时，本征函数 $\psi_{\vec{P}}(\vec{r})$ 满足周期性边界条件

$$\psi_{\vec{P}}\left(-\frac{L}{2},y,z\right)=\psi_{\vec{P}}\left(\frac{L}{2},y,z\right)$$

$$\psi_{\vec{P}}\left(x,-\frac{L}{2},z\right)=\psi_{\vec{P}}\left(x,\frac{L}{2},z\right)$$

$$\psi_{\vec{P}}\left(x,y,-\frac{L}{2}\right)=\psi_{\vec{P}}\left(x,y,\frac{L}{2}\right)$$

$\vec{r}_{B'}=\left\{-\frac{L}{2},y,z\right\}$



$\vec{r}_B\equiv\left\{\frac{L}{2},y,z\right\}$

$$Ae^{\frac{i}{\hbar}\left(\frac{1}{2}P_xL+P_yy+P_zz\right)}=Ae^{\frac{i}{\hbar}\left(-\frac{1}{2}P_xL+P_yy+P_zz\right)}$$

$$Ae^{\frac{i}{\hbar}\left(P_xx+\frac{1}{2}P_yL+P_zz\right)}=Ae^{\frac{i}{\hbar}\left(-P_xx+\frac{1}{2}P_yL+P_zz\right)}$$

$$Ae^{\frac{i}{\hbar}\left(P_xx+P_yy+\frac{1}{2}P_zL\right)}=Ae^{\frac{i}{\hbar}\left(-P_xx+P_yy+\frac{1}{2}P_zL\right)}$$

$$\Rightarrow$$

$$e^{\frac{i}{\hbar}P_xL}=1=e^{i2n_x\pi}$$

$$e^{\frac{i}{\hbar}P_yL}=1=e^{i2n_y\pi}$$

$$e^{\frac{i}{\hbar}P_zL}=1=e^{i2n_z\pi}$$

本征值 $P_x=\frac{2\pi\hbar}{L}n_x\,,\quad P_y=\frac{2\pi\hbar}{L}n_y\,,\quad P_z=\frac{2\pi\hbar}{L}n$

$$n_x=0,\pm1,\pm2,\cdots,\quad n_y=0,\pm1,\pm2,\cdots,\quad n_z=0,\pm1,\pm2,\cdots$$

$$\vec{P}_{n_xn_yn_z}=\frac{2\pi\hbar}{L}\vec{n}\qquad(\vec{n}=\vec{i}n_x+\vec{j}n_y+\vec{k}n_z)$$

这表明动量只能取分立值。换言之，加上周期性边界条件后，连续谱变成了分立谱。

由归一化条件

$$\int\int_{-L/2}^{L/2}\int |\psi_{\vec{P}}(r)|^2 d^3\vec{r} = \int\int_{-L/2}^{L/2}\int |A|^2 dxdydz$$

$$= |A|^2 L^3 = 1 \quad \longrightarrow \quad A = L^{-3/2}$$

归一化本征函数

$$\psi_{\vec{P}}(\vec{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{P}\cdot\vec{r}}$$

自由粒子波函数

$$\Psi_{\vec{P}}(\vec{r},t) = \psi_{\vec{p}}(r) e^{-\frac{i}{\hbar}E_{\vec{P}}t}$$

讨 论

（1）从这里可以看出，只有在分立谱情况下，波函数才能归一化为一；连续谱情况，归一化为 δ 函数。

（2）由 $P_x = 2n_x\pi\hbar/L,\ P_y = 2n_y\pi\hbar/L,\ P_z = 2n_z\pi\hbar/L$

可以看出，相邻两本征值的间隔 $\Delta P = 2\pi\hbar/L$ 与 L 成反比。当 L 足够大时，本征值间隔可任意小；当 $L \to \infty$ 时 $\Delta P_x \to 0$，即离散谱→连续谱

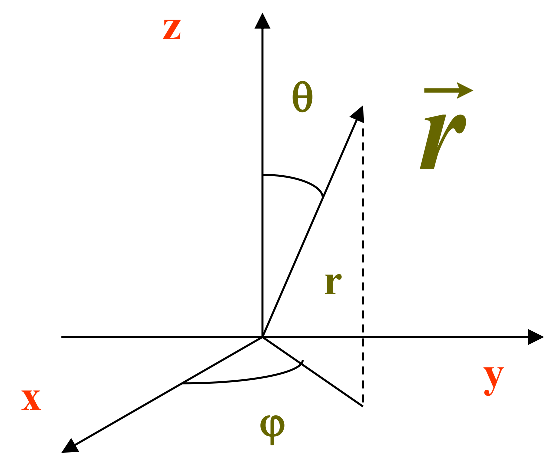
（3）在自由粒子波函数 $\Psi_{\vec{P}}(\vec{r},t)$ 所描写的状态中，粒子动量有确定值，该确定值就是动量算符在这个态中的本征值。

2 角动量算符

(1) 轨道角动量算符的定义

$$\hat{\vec{L}} = \vec{r} \times \hat{\vec{P}}$$

$$\begin{cases} \hat{L}_x = y\hat{P}_z - z\hat{P}_y = -i\hbar\left(y\dfrac{\partial}{\partial z} - z\dfrac{\partial}{\partial y}\right) \\ \hat{L}_y = z\hat{P}_x - x\hat{P}_z = -i\hbar\left(z\dfrac{\partial}{\partial x} - x\dfrac{\partial}{\partial z}\right) \\ \hat{L}_z = x\hat{P}_y - y\hat{P}_x = -i\hbar\left(x\dfrac{\partial}{\partial y} - y\dfrac{\partial}{\partial x}\right) \end{cases}$$



球 坐 标

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\varphi \\ y = r\sin\theta\sin\varphi \\ z = r\cos\theta \end{cases}$$

$$\begin{cases} r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \\ \cos\theta = z/r \\ \tan\varphi = y/x \end{cases}$$

利用直角坐标与球坐标之间的变换关系,求得偏导数

$$
\begin{cases}
\dfrac{\partial}{\partial x}=\dfrac{\partial}{\partial r}\dfrac{\partial r}{\partial x}+\dfrac{\partial}{\partial \theta}\dfrac{\partial \theta}{\partial x}+\dfrac{\partial}{\partial \varphi}\dfrac{\partial \varphi}{\partial x}\\
\dfrac{\partial}{\partial y}=\dfrac{\partial}{\partial r}\dfrac{\partial r}{\partial y}+\dfrac{\partial}{\partial \theta}\dfrac{\partial \theta}{\partial y}+\dfrac{\partial}{\partial \varphi}\dfrac{\partial \varphi}{\partial y}\\
\dfrac{\partial}{\partial z}=\dfrac{\partial}{\partial r}\dfrac{\partial r}{\partial z}+\dfrac{\partial}{\partial \theta}\dfrac{\partial \theta}{\partial z}+\dfrac{\partial}{\partial \varphi}\dfrac{\partial \varphi}{\partial z}
\end{cases}
$$

$$
\begin{cases}
\dfrac{\partial r}{\partial x}=\sin\theta\cos\varphi\\
\dfrac{\partial r}{\partial y}=\sin\theta\sin\varphi\\
\dfrac{\partial r}{\partial z}=\cos\theta
\end{cases}
\qquad
\begin{cases}
\dfrac{\partial \theta}{\partial x}=\dfrac{1}{r}\cos\theta\cos\varphi\\
\dfrac{\partial \theta}{\partial y}=\dfrac{1}{r}\cos\theta\sin\varphi\\
\dfrac{\partial \theta}{\partial z}=-\dfrac{1}{r}\sin\theta
\end{cases}
\qquad
\begin{cases}
\dfrac{\partial \varphi}{\partial x}=-\dfrac{1}{r}\dfrac{\sin\varphi}{\sin\theta}\\
\dfrac{\partial \varphi}{\partial y}=\dfrac{1}{r}\dfrac{\cos\varphi}{\sin\theta}\\
\dfrac{\partial \varphi}{\partial z}=0
\end{cases}
$$

由上面结果得

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial x} = \sin\theta\cos\varphi\dfrac{\partial}{\partial r} + \dfrac{1}{r}\cos\theta\cos\varphi\dfrac{\partial}{\partial\theta} - \dfrac{1}{r}\dfrac{\sin\phi}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\varphi} \\ \dfrac{\partial}{\partial y} = \sin\theta\sin\varphi\dfrac{\partial}{\partial r} + \dfrac{1}{r}\cos\theta\sin\varphi\dfrac{\partial}{\partial\theta} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\cos\phi}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\varphi} \\ \dfrac{\partial}{\partial z} = \cos\theta\dfrac{\partial}{\partial r} - \dfrac{1}{r}\sin\theta\dfrac{\partial}{\partial\theta} \end{cases}$$

则角动量算符 在球坐标中的表达式为：

$$\hat{L}_x = i\hbar(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + ctg\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi})$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - ctg\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi})$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

定义角动量平方算符

$$\hat{L}^2=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2=-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

(2) L_z 的本征值问题

本征方程 $\hat{L}_z\phi=L_z\phi$ $\longrightarrow$ $-i\hbar\dfrac{d\phi}{d\varphi}=L_z\phi$

在球坐标系中

$$\boxed{\phi(\varphi)=Ae^{\frac{i}{\hbar}L_z\varphi}}$$

由于$\phi(\varphi)$为 φ 的单值函数，应有周期条件：

$$\phi(\varphi+2\pi)=\phi(\varphi)$$ 即 $$Ae^{\frac{i}{\hbar}L_z(\varphi+2\pi)}=Ae^{\frac{i}{\hbar}L_z\varphi}$$

$\longrightarrow$ $\dfrac{2\pi L_z}{\hbar}=2\pi m$ $\longrightarrow$ 本征值：$L_z=m\hbar$

$$(m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots)$$

m 称为磁量子数

可见，微观系统的角动量在z方向的分量只能取分离值（零或 $\hbar$ 的整数倍）。由于z方向是任意取定的，所以角动量在空间任意方向的投影是量子化的。

本征函数 $\phi_m(\varphi) = Ae^{im\varphi}$

由归一化条件 $\int_0^{2\pi} |\phi_m(\varphi)|^2 d\varphi = A^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi A^2 = 1$

$$\Rightarrow A = 1/\sqrt{2\pi}$$

归一化本征函数 $\phi_m(\varphi) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$

正交性： $$\int_0^{2\pi}\psi_m^*(\varphi)\psi_n(\varphi)d\varphi=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}e^{-i(m-n)\varphi}d\varphi=0\quad(m\neq n)$$

将归一化条件与正交性合记之得正交归一化条件：

$$\int_0^{2\pi}\psi_m^*(\varphi)\psi_n(\varphi)d\varphi=\delta_{mn}$$

（3）L^2 的本征值问题

本征方程： $$\hat{L}^2Y=L^2Y$$

在球坐标系中

$$-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]Y(\theta,\varphi)=L^2Y(\theta,\varphi)$$

令 $$\lambda=L^2/\hbar^2\qquad(1)$$

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi^2}\right]y(\theta,\varphi)+\lambda y(\theta,\varphi)=0$$

此为球面方程（球谐函数方程）。其中 $Y(\theta,\varphi)$ 是 $\hat{L}^2$ 属于本征值 $\lambda\hbar^2$ 的本征函数。利用分离变量法及微分方程的幂级数解法，求球面方程在 $0\le\theta\le\pi,\ 0\le\varphi\le 2\pi$ 区域内的有限单值函数解（其求解方法在数学物理方法中已有详细的讲述），可得

$$\lambda = l(l+1) \qquad (l = 0,1,2,\cdots) \tag{2}$$

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \tag{3}$$

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = (-1)^m Y_{l-m}^*(\theta,\varphi)$$

磁量子数

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l$$

由（1）、（2）式得出 $\hat{L}^2$ 的本征值

角量子数

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \qquad l = 0,1,2,\cdots$$

$\hat{L}$ 的本征值： $L=\sqrt{l(l+1)}\hbar$

可见，微观系统的角动量只能取一系列离散值

$$0, \quad \sqrt{2}\hbar, \quad \sqrt{6}\hbar, \quad \sqrt{12}\hbar \quad \cdots$$

球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ **是** $\hat{L}^2$ **属于本征值** $l(l+1)\hbar^2$ **的本征函数**，$P_l^{|m|}(\cos\theta)$ **是缔合勒让德多项式，满足正交-模方条件：**

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} P_l^{|m|}(\cos\theta)^* P_l^{|m|}(\cos\theta)\sin\theta d\theta=\frac{(l+|m|)}{(l-|m|)}\frac{2}{2l+1}\delta_{l\,l'}$$

$e^{im\varphi}$ **是** $\hat{L}_z$ **属于本征值** $m\hbar$ **的本征函数，有正交-模方条件**

$$\int_0^{2\pi}(e^{im\varphi})^* e^{im'\varphi}d\varphi=2\pi\delta_{m\,m'}$$

由 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 的正交归一化条件

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y_{l\,m}^*(\theta,\varphi)Y_{l'm'}(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi=\delta_{l\,l'}\delta_{m\,m'}$$

求得归一化因子：

$$N_{lm}=(-1)^m\left[\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\frac{2l+1}{4\pi}\right]^{1/2}$$

讨 论

（1）球谐函数系 $\{Y_{lm}(\theta,\varphi)\}$ 是 $\hat{L}^2$ 与 $\hat{L}_z$ 有共同的本征函数系

$$\hat{L}^2Y_{lm}(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$\hat{L}_zY_{lm}(\theta,\varphi)=m\hbar Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

（2）简并情况

在求解 $\hat{L}^2$ 本征方程的过程中，出现角量子数 l 和磁量子数 m 。

$\boxed{l=0,1,2,\cdots}$ $\boxed{m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l}$

$\hat{L}^2$ 的本征值 $l(l+1)\hbar^2$ 仅由角量子数 l 确定，而本征函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 却由 l 和 m 确定。对于一个 l 值，m 可取 $0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$，这样就有 $(2l+1)$ 个 l 值相同而 m 值不同的本征函数与同一个本征值 $l(l+1)\hbar^2$ 对应。

即 $\hat{L}^2$ 属于本征值 $l(l+1)\hbar^2$ 的线性独立本征函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 共有 $(2l+1)$ 个。因此，$\hat{L}^2$ 的本征值 $l(l+1)\hbar^2$ 是 $(2l+1)$ 度简并的。

Ex: $l=0,\quad m=0$

$$Y_{00}(\theta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$L^2=0(0+1)\hbar=0$$

简并度为1

$l=1,\quad m=0,\pm1$

$$\begin{cases} Y_{11}(\theta,\varphi)=-\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi} \\ Y_{10}(\theta,\varphi)=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta \\ Y_{1-1}(\theta,\varphi)=\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi} \end{cases}$$

$$L^2=1(1+1)\hbar^2$$

简并度为3

$$l=2,\quad m=0,\pm1,\pm2$$

$$\begin{cases} Y_{22}(\theta,\varphi)=\sqrt{\dfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{iz\varphi} \\ Y_{21}(\theta,\varphi)=-\sqrt{\dfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{i\varphi} \\ Y_{20}(\theta,\varphi)=\sqrt{\dfrac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1) \end{cases}$$

$$\begin{cases} Y_{2-1}(\theta,\varphi)=\sqrt{\dfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{-i\varphi} \\ Y_{2-2}(\theta,\varphi)=\sqrt{\dfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{-i2\varphi} \end{cases}$$

$$L^2=2(2+1)\hbar^2$$

简并度为5

$\hat{L}^2$ 本征值：

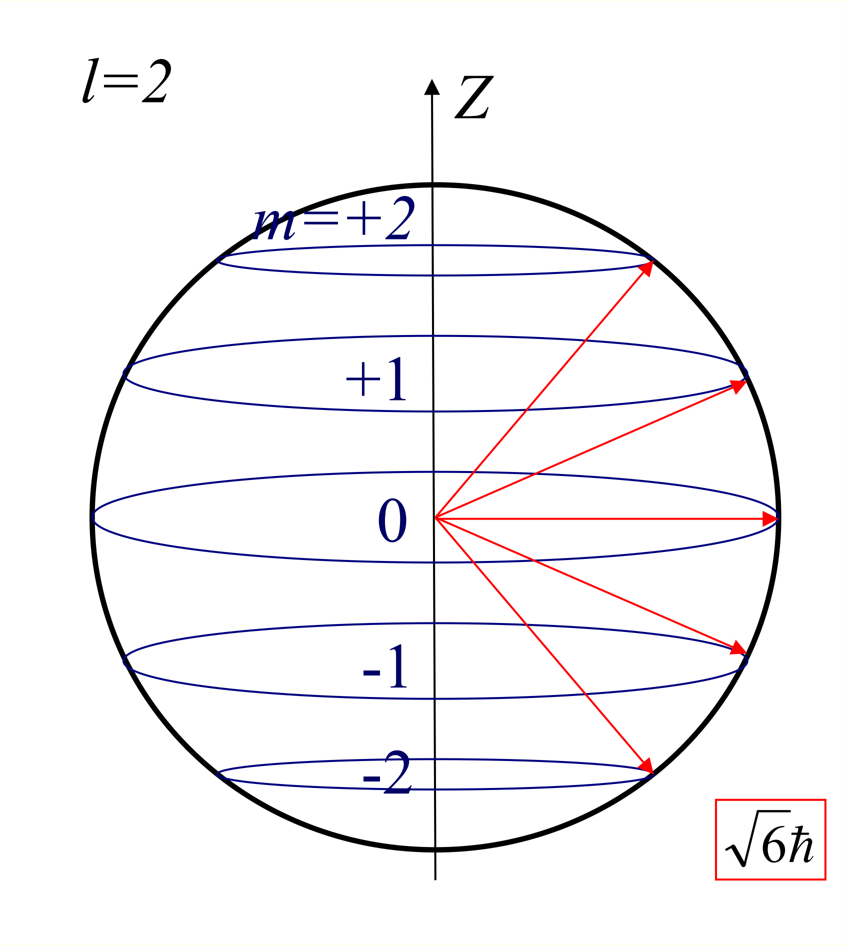
$$\boxed{l(l+1)\hbar^2, l=1,2,\ldots}$$

确定了角动量的大小

$\hat{L}_z$ 本征值：

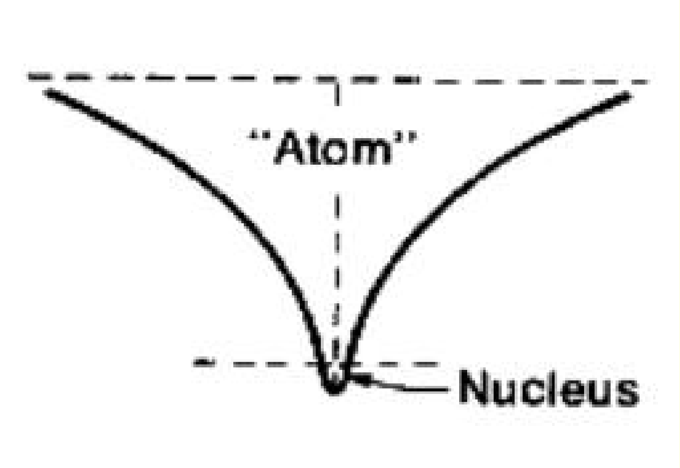
$$\boxed{L_z = m\hbar, m = 0,\pm1,\pm2,\ldots\pm l}$$

确定了角动量的方向



角动量的空间取向量子化

1. 有心力场下的 Schrodinger 方程



中心力场中运动粒子的势能

$$U(\vec{r}) = U(r)$$

Hamiltonian operator

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2\mu} + U(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(r)$$

$\hat{H}$ **的本征值方程（定态Schrödinger方程）**

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(r)\right]\psi = E\psi(\vec{r})$$

在球坐标系中

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\psi + U(r)\psi = E\psi \quad (1)$$

设 $$\psi=\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y(\theta,\varphi) \qquad (2)$$

式（2）代入方程（1），分离变量得

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left\{\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E-U(r)\right]-\frac{\lambda}{r^2}\right\}R=0$$ 径向方程（3）

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\lambda\right]Y=0$$ 球面方程（4）

球面方程（4）与中心力场的势函数无关，即不管中心力场 $U(r)$ 的形式如何，当 $\lambda=l(l+1)$，且 $l=0,1,2,\cdots$ 时，该方程在 $0\le\theta\le\pi,\ 0\le\varphi\le 2\pi$ 内的单值有限解均为球谐函数

$$Y_{lm}(\theta)=N_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi} \qquad (5)$$

$$m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$$

方程（3）是有关径向波函数 $R(r)$ 的微分方程，称为径向方程，由它求出 $R(r)$，便可知道 $\psi(r,\theta,\varphi)$，但要求径向方程的解，必须先要知道 $U(r)$ 的具体形式。

2. 库仑场中径向方程的解

电子在核的电场中运动，核带正电荷 Ze，Z 为原子序数

$$\begin{cases} Z=1 & \text{（氢原子）} \\ Z>1 & \text{（类氢原子）} \end{cases}$$

电子受核的吸引，其势为库仑势

$$U(r)=-\frac{Ze_s^2}{r}$$

中心力场的一种形式

$$e_s=\begin{cases} \dfrac{e}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0}} & (SI) \\ e & (CGS) \end{cases}$$

将库仑势 $U(r)$ 代入径向方程（3）得

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze_s^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0 \qquad (6)$$

令

$$R(r)=\frac{u(r)}{r} \qquad (7)$$

代入方程（6），则有

$$\frac{d^2u}{dr^2}+\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze_s^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u=0 \qquad (8)$$

当 $r\to\infty$，原子中的电子电离脱离原子到无穷远处，即 $E>0$，方程（8）的极限形式

$$\frac{d^2u}{dr^2}+\frac{2\mu E}{\hbar^2}u=0$$

$$u(r)=C\cos\frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}r+D\sin\frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}r$$

满足波函数的连续、单值和有限条件，因此对 E 没有什么限制，所以 $E>0$ 的一切值都允许（连续谱）

当 $E<0$，方程（8）写成

$$\frac{d^2u}{dr^2}+\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(-|E|+\frac{Ze_s^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u=0 \qquad (9)$$

电子处在束缚态，E 应具有分离谱

令 $$\rho=\alpha r \qquad (10)$$

$$\alpha=\sqrt{\frac{8\mu|E|}{\hbar^2}} \qquad (11)$$

$$\beta=\frac{Ze_s^2}{\hbar}\sqrt{\frac{\mu}{2|E|}} \qquad (12)$$

方程（9）变成
$$\frac{d^2u}{d\rho^2}+\left[-\frac{1}{4}+\frac{\beta}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u=0 \qquad (13)$$

令
$$u(\rho)=e^{-\frac{1}{2}\rho}f(\rho) \qquad (14)$$

将（14）代入（13），则有
$$\frac{d^2f}{d\rho^2}-\frac{df}{d\rho}+\left[\frac{\beta}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]f=0 \qquad (15)$$

利用幂级数求解微分方程的方法解方程（15）

设
$$f(\rho)=\sum_{k=0}^{\infty}b_k\rho^{s+k} \qquad (b_0\neq 0) \qquad (16)$$

将（16）代入（15）式，求其在 $0\le r<\infty$ 范围内的有限解，得

$$\beta = n \qquad (n = 1, 2, 3, \cdots) \qquad (17)$$

n为主量子数

联立（12）和（17）式，得到类氢原子的能量算符的本征值

$$E_n = -|E| = -\frac{\mu Z^2 e_s^4}{2n^2\hbar^2} \qquad (18)$$

可见，库仑场中的粒子处在束缚态时，其能量为分立值，即能量是量子化的

方程（15）在 $0 \le r < \infty$ 内的有限解

$$f(\rho) = -b_0 \frac{(2l+1)!(n-l-1)!}{[(l+n)!]^2} \rho^{l+1} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \qquad (19)$$

其中，b_0为一任意常数，$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ 称为缔合拉盖尔多项式

$$L_{n+1}^{2l+1}(\rho)=\sum_{v=0}^{n-l-1}(-1)^{v+1}\frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1-v)!(2l+1+v)!v!}\rho^v$$

微分形式 $$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)=\frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}}L_{n+l}(\rho)$$

$$L_{n+l}(\rho)=e^{\rho}\frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}}(e^{-\rho}\rho^{n+l})$$ 拉盖尔多项式

将 $f(\rho)$ 的表示式（19）代入（14）式，便得到 $u(\rho)$ 的表示式，然后代入（7）式，得到径向波函数

$$R_{nl}(\rho)=N_{nl}e^{-\frac{1}{2}\rho}\rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \qquad (20)$$

角量子数 $l=0,1,2,\cdots,n-1$

$$\rho=\sqrt{\frac{8\mu|E|}{\hbar^2}}r=\frac{2z}{n}\frac{\mu e_s^2}{\hbar^2}r=\frac{2z}{na_0}r$$

式中 $a_0=\hbar^2/\mu e_s^2$ 为玻尔半径 $(a_0\sim 5.29\times 10^{-11}m)$

N_{nl} 为径向波函数的归一化常数，由归一化条件

$$\int_0^\infty R_{nl}(r)R_{n'l}(r)r^2dr=\delta_{nn'} \xrightarrow{\text{求得}} N_{nl}=-\left\{\left(\frac{2z}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2}$$

下面列出了前几个径向波函数 R_{lm} 表达式：

$$R_{10}(r)=\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-\frac{Z}{a_0}r}$$

$$R_{20}(r)=\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(2-\frac{Z}{a_0}r\right)e^{-\frac{Z}{2a_0}r}$$

$$R_{21}(r)=\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{Z}{a_0\sqrt{3}}re^{-\frac{Z}{2a_0}r}$$

$$R_{30}(r)=\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \left[2-\frac{4Z}{3a_0}r+\frac{4}{27}\left(\frac{Z}{a_0}r\right)^2\right]e^{-\frac{Z}{3a_0}r}$$

$$R_{31}(r)=\left(\frac{2Z}{a_0}\right)^{3/2} \left[\frac{2}{27\sqrt{3}}-\frac{Z}{81\sqrt{3}a_0}r\right]\frac{Z}{a_0}re^{-\frac{Z}{3a_0}r}$$

$$R_{31}(r)=\left(\frac{2Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z}{81\sqrt{15}}\left(\frac{Z}{a_0}r\right)^2 e^{-\frac{Z}{3a_0}r}$$

3. 电子的能量本征值与波函数

能量本征值

$$E_n = -\frac{\mu z^2 e_s^4}{2n^2\hbar^2}$$

库仑场中运动电子处在束缚态时波函数

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

主量子数 $n = 1, 2, 3, \cdots$

角量子数 $l = 0, 1, 2, \cdots, n-1$

磁量子数 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l$

下面列出了前几个波函数 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ 表达式

$$\psi_{100}(r,\theta,\varphi)=R_{10}(r)y_{00}(\theta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-\frac{zr}{1a_0}}$$

$$\psi_{200}(r,\theta,\varphi)=R_{20}(r)y_{00}(\theta,\varphi)=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{zr}{a_0}\right)e^{-\frac{zr}{2a_0}}$$

$$\psi_{210}(r,\theta,\varphi)=R_{21}(r)Y_{10}(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\left(\frac{z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{zr}{a_0\sqrt{3}}\mathrm{e}^{-\frac{zr}{2a_0}}\cos\theta$$

$$\psi_{211}(r,\theta,\varphi)=R_{21}(r)Y_{11}(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\left(\frac{z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{zr}{a_0\sqrt{3}}\mathrm{e}^{-\frac{zr}{2a_0}}\sin\theta e^{i\varphi}$$

$$\psi_{21-1}(r,\theta,\varphi)=R_{21}(r)Y_{1-1}(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\left(\frac{z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{zr}{a_0\sqrt{3}}\mathrm{e}^{-\frac{zr}{2a_0}}\sin\theta e^{-i\varphi}$$

讨 论:

(1) $\{\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\}$ 是 $\hat{H}$、$\hat{L}^2$ $\hat{L}_z$ 的共同本征函数系

$$\hat{H}\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=E_n\psi_{nlm}(\gamma,\theta,\varphi) \qquad E_n=-\frac{\mu z^2e_s^4}{2n^2\hbar^2}$$

$$\hat{L}^2\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm}(\gamma,\theta,\varphi) \qquad (l=0,1,2,\cdots,n-1)$$

$$\hat{L}_z\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=m\hbar\psi_{nlm}(\gamma,\theta,\varphi) \qquad (m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l)$$

可见，$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ 是电子三个算符 $\hat{H}$、$\hat{L}^2$、$\hat{L}_z$ 的共同本征函数系，当量子数 (n,l,m) 给定时，就确定了一个状态，力学量 H,L^2,L_z 可同时测定。当粒子处在任一状态时，它可用 $\{\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\}$ 构成的函数系展开，因此 $\hat{H},\hat{L}^2,\hat{L}_z$ 构成一组力学量完全集。

(2) 电子的第n 个能级 E_n 是 n^2 度简并的

粒子处在束缚态，对于第n个能级E_n，角量子数l取 $0,1,2,\cdots,n-1$，共n个值；对于一个l值，磁量子数m可取 $0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$，共 $(2l+1)$个值。因此，对于第n个能级E_n，共有

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=1+3+5+\cdots+(2n-1)=n^2$$

个波函数，即E_n**的简并度为n^2**

Ex. $n = 2$ 时，E_2是4度简并的，对应的波函数有

$$\psi_{200},\ \psi_{211},\ \psi_{210},\ \psi_{21-1}$$

库仑场中电子的能级E_n只与n有关，与(l,m)无关，对l、m简并，这是库仑场所特有的。

（3）简并度与力场对称性

由上面求解过程可以知道，由于库仑场是球对称的，所以径向方程与m无关，而与l有关。因此，对一般的有心力场，解得的能量E不仅与径量子数n_r有关，而且与l有关，即$E=E_{nl}$，简并度就为$(2l+1)$度。

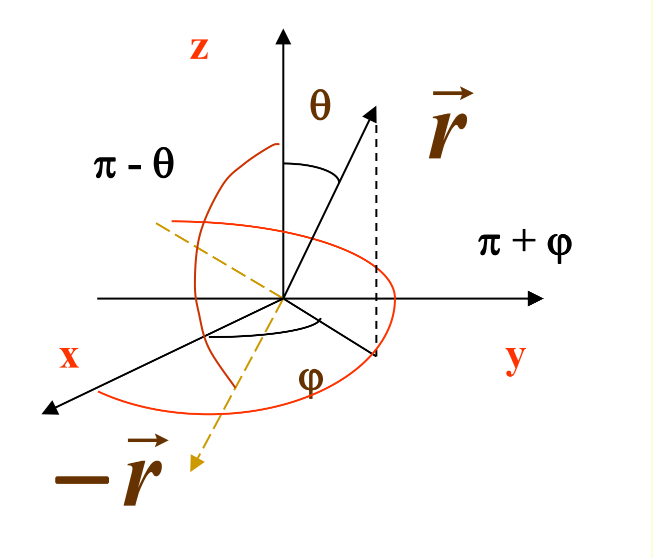
但是对于库仑场$-Ze^2/r$这种特殊情况，得到的能量只与$n=n_r+l+1$有关。所以又出现了对l的简并度，这种简并称为**附加简并**。这是由于库仑场具有比一般中心力场有更高的对称性的表现。

所以，库仑场中电子的能级E_n只与n有关，与$(l\ m)$无关，对$(l\ m)$简并，这是库仑场所特有的。

如 Li，Na，K 等碱金属原子中最外层价电子是在由核和内壳层电子所产生的有心力场中运动。这个场不再是点电荷的库仑场，因此价电子的能级 E_{nl} 仅对 m 简并。或者说，核的有效电荷发生了变化。当价电子处在 $\vec{r}_1$ 和 $\vec{r}_2$ 两点，有效电荷是不一样的，$-Ze^2/r$ 随着 r 不同有效电荷 Z 在改变，此时不再是严格的点库仑场。

因此价电子的能级与 n 和 l 有关，而与 m 无关，即能级仅对 m 简并，对 l 的简并消除了。

（4）宇称



作空间反射 $\vec{r} \to -\vec{r}$

球坐标系中，反射变换

$$\begin{cases} r \to r \\ \theta \to \pi - \theta \\ \varphi \to \pi + \varphi \end{cases}$$

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) \to \psi_{nlm}(-\vec{r})$$

$$R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \to R_{nl}(r)Y_{lm}(\pi-\theta,\pi+\varphi)$$

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = (-1)^m N_{lm} P_l^m(x) e^{im\varphi}$$

$x = \cos\theta$

$$\cos\theta \to \cos(\pi-\theta) = -\cos\theta \quad \to \quad x \to -x$$

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

即 $P_l^m(x)$ 具有 $l+m$ 宇称。

$$e^{im\varphi} \to e^{im(\pi+\varphi)} = (-1)^m e^{im\varphi}$$ （即 $e^{im\varphi}$ 具有 m 宇称）

综合以上两点讨论

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) \to Y_{lm}(\pi-\theta,\pi+\varphi)$$
$$=(-1)^{l+m}(-1)^m Y_{lm}(\theta,\varphi)$$
$$=(-1)^l Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

即 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 具有 l 宇称。

于是波函数在空间反射下作如下变换：

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) \to \psi_{nlm}(-\vec{r})$$
$$=(-1)^l \psi_{nlm}(\vec{r})$$

即 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ 具有 l 宇称。

应该指出，$\cos\theta$ 是 θ 的偶函数，但是 $\cos(\pi-\theta)=-\cos\theta$ 却具有奇宇称，这表明函数的奇偶性与波函数的奇偶宇称是完全不同的两个概念，千万不要混淆起来。

3.4 氢原子

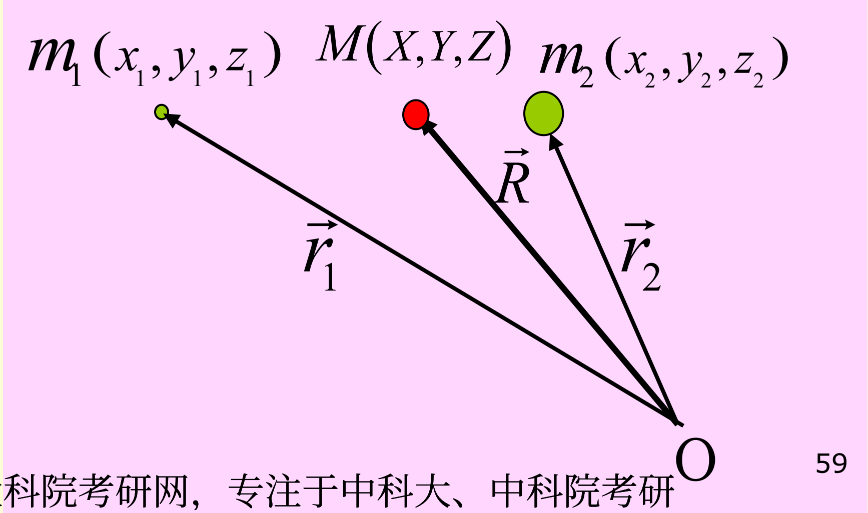
量子力学发展史上最突出的成就之一是对氢原子光谱和化学元素周期律给予了满意的解释。氢原子是最简单的原子，其Schrodinger方程可以严格求解，氢原子理论也是了解复杂原子及分子结构的基础。

(一). 二体问题的处理

氢原子与类氢离子都是由一个电子和核所组成的体系，若不考虑核的运动，则情况与前节完全一样；当考虑核的运动时，就是一个两体问题。

设电子 $m_1,\ -e,\ (x_1,y_1,z_1)$

核 $m_2,\ \ ze,\ (x_2,y_2,z_2)$



通过选用质心坐标系，一个二体问题可化成一个一体问题来研究。

电子相对核的坐标	质心坐标	折合质量
$\begin{cases} x = x_1 - x_2 \\ y = y_1 - y_2 \\ z = z_1 - z_2 \end{cases}$	$X = \dfrac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}$ $Y = \dfrac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2}$ $Z = \dfrac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2}$	$\mu = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

势能 $U(x,y,z) = -\dfrac{z e_s^2}{r} \qquad (r^2 = x^2 + y^2 + z^2)$

波函数 $\Psi(x_1,y_1,z_1;x_2,y_2,z_2,t) \longrightarrow \Psi(x,y,z;X,Y,Z,t)$

氢原子的 Schrodinger 方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2m_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right)+U\right]\Psi$$

$$\frac{\partial}{\partial x_1}=\frac{\partial}{\partial X}\frac{\partial X}{\partial x_1}+\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial x_1}=\frac{m_1}{m_1+m_2}\frac{\partial}{\partial X}+\frac{\partial}{\partial x}=\frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X}+\frac{\partial}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}=\left(\frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X}+\frac{\partial}{\partial x}\right)\left(\frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X}+\frac{\partial}{\partial x}\right)=\frac{m_1^2}{M^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{2m_1}{M}\frac{\partial^2}{\partial X\partial x}+\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

同理算出 $\dfrac{\partial^2}{\partial y_1^2},\quad \dfrac{\partial^2}{\partial z_1^2};\quad \dfrac{\partial^2}{\partial x_2^2},\quad \dfrac{\partial^2}{\partial y_2^2},\quad \dfrac{\partial^2}{\partial z_2^2}$

于是，可将上述氢原子的 Schrodinger 方程在相对坐标和质心坐标下写成形式

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+U(r)\right]\Psi \tag{1}$$

此方程由于没有交叉项，可采用分离变量法求解

（二）氢原子能级和波函数

令 $\Psi(x,y,z;\ X,Y,Z)=\psi(x,y,z)\ \phi(X,Y,Z)\ \chi(t)$ （2）

将（2）式代入(1)式，再两边除以 $\Psi=\psi\phi\chi$，可得

$$\frac{i\hbar}{\chi}\frac{d\chi}{dt}=-\frac{\hbar^2}{2M\phi}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)\phi-\frac{\hbar^2}{2\mu\psi}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi$$

$$+U(x,y,z)=W$$

$=W-E$

总能量方程 $\frac{i\hbar}{\chi}\frac{d\chi}{dt}=W\chi(t)$ → $\chi(t)=ce^{-\frac{i}{\hbar}Wt}$ （3）

质心运动方程 $$-\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial}{\partial Y^2}+\frac{\partial}{\partial Z^2}\right)\phi=(W-E)\phi$$

相当于质量为 $M=m_1+m_2$，能量为 $(W-E)$ 的自由粒子运动

电子相对核的运动方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial}{\partial y^2}+\frac{\partial}{\partial z^2}\right)\psi+U\psi=E\psi \qquad (4)$$

我们感兴趣的是描述氢原子的内部状态的方程(4)，它描述一个质量为μ的粒子在势能为$U=-e_s^2/r$的力场中的运动。这是一个电子相对于核运动的波函数$\psi(r)$所满足的方程，相对运动能量E就是电子的能级。这与上节的内容一致，按照上节的讨论

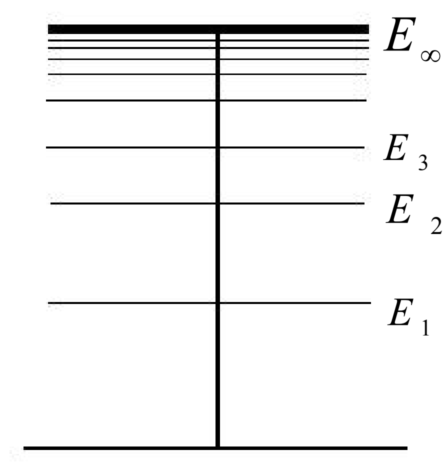
能量本征值
$$E_n=-\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2 n^2} \qquad n=1,2,3,\cdots \qquad (5)$$

本征波函数
$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

讨 论

1. 能量 $E_n = -\dfrac{\mu e_s^4}{2\hbar^2 n^2}$ 能谱组成离散谱

(1) 能级间距



两相邻能级间距

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n$$

$$= -\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2}\left[\frac{1}{(n+1)^2} - \frac{1}{n^2}\right] = \frac{(2n+1)\mu e_s^4}{2n^2(n+1)^2\hbar^2}$$

当 n 增大时，ΔE_n 减小，即随 n 的增大能级越来越密。

当 $n \to \infty$时，$\Delta E_n \to 0$，成为非束缚态。

（2）基态能

$$E_1 = -\frac{\mu e_s^4}{2\hbar_2} = -13.6 \quad \text{电子伏}$$

基态氢原子电离的能量：

$$E_\infty - E_1 = \frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2} = 13.6\ eV$$

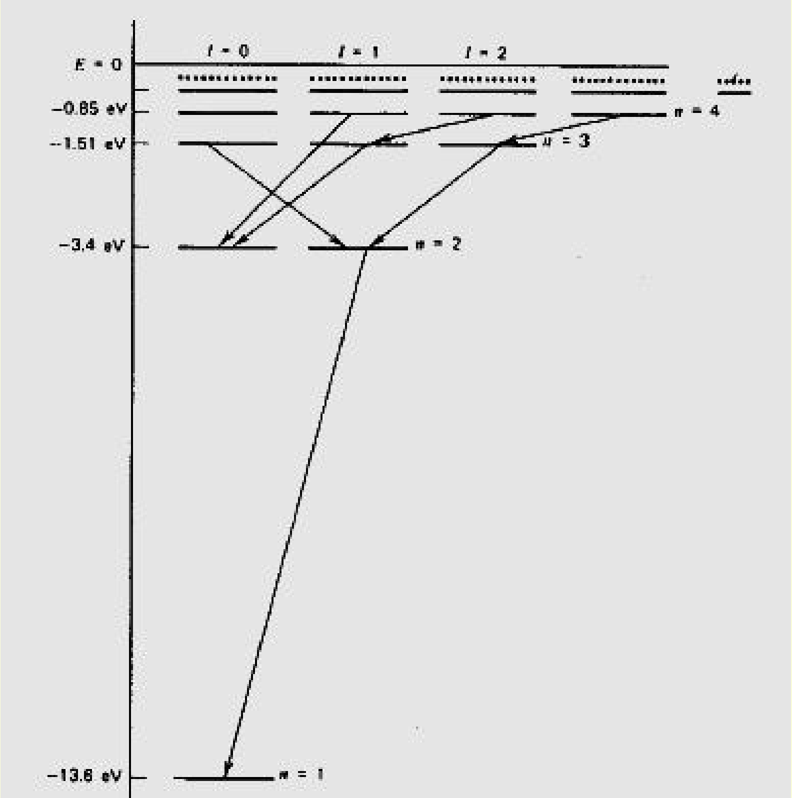
电离能

（3）氢原子谱线

系统由高能级 $E_n \to$ 低能级 $E_{n'}$ 时，辐射一个光子，其频率

$$\nu = \frac{E_n - E_{n'}}{h} = Rc\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

巴尔末公式



$R=\dfrac{\mu e_s^4 c}{4\pi\hbar^3}$ 为里德伯常数。上式正好与氢原子线光谱的经验公式一致。

量子力学对氢原子光谱线的成功解释是量子力学的重要成就之一。

2. 氢原子核外电子的概率分布

根据波函数的统计解释，利用氢原子的波函数，可求出处于 ψ_{nlm} 状态中氢原子的电子在核外各处的概率分布。

电子处在点 (r,θ,φ) 附近的体积元 $d\tau$ 中的概率

$$W_{nlm}(r,\theta,\varphi)=\left|\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\right|^2 d\tau$$

$$=R^*_{n\,l}(r)Y^*_{l\,m}(\theta,\varphi)R_{n\,l}(r)Y_{l\,m}(\theta,\varphi)r^2\sin\theta\,dr\,d\theta\,d\varphi$$

电子处于半径为 $r \sim r+dr$ 的球壳内的概率：

$$W_{nl}(r)dr = R^*_{nl}(r)R_{nl}(r)\ r^2 dr \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \left|Y_{lm}(\theta,\varphi)\right|^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

$$= \left|R_{nl}(r)\right|^2 r^2 dr$$

电子处于方向角为 (θ,φ) 的立体角 $d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ 内的概率

$$W_{lm}(\theta,\varphi)d\Omega = Y^*_{lm}(\theta,\varphi)Y_{lm}(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi \int_0^{\infty} \left|R_{nl}(r)\right|^2 r^2 dr$$

$$= \left|Y_{lm}(\theta,\varphi)\right|^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

（1）径向分布 在 $r \sim r+dr$ 的球壳内找到电子的概率

$$W_{nl}(r)dr = \left|R_{nl}(r)\right|^2 r^2 dr$$

径向概率密度：

$$W_{nl}(r) = \left|R_{nl}(r)\right|^2 r^2$$

Ex. 电子处在基态（1S态）：$n=1,\ l=0$

$$R_{10}(r)=\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\cdot 2e^{-\frac{r}{a_0}} \longrightarrow W_{10}(r)=\frac{4}{a_0^3}e^{-\frac{2r}{a_0}}r^2$$

$$\left(a_0=\frac{\hbar^2}{\mu e_s^2}\right)$$

当 $r=0$ 时，$W_{10}(0)=0$

当 $r\to\infty$ 时，$W_{10}(\infty)=0$

求最可几半径极值

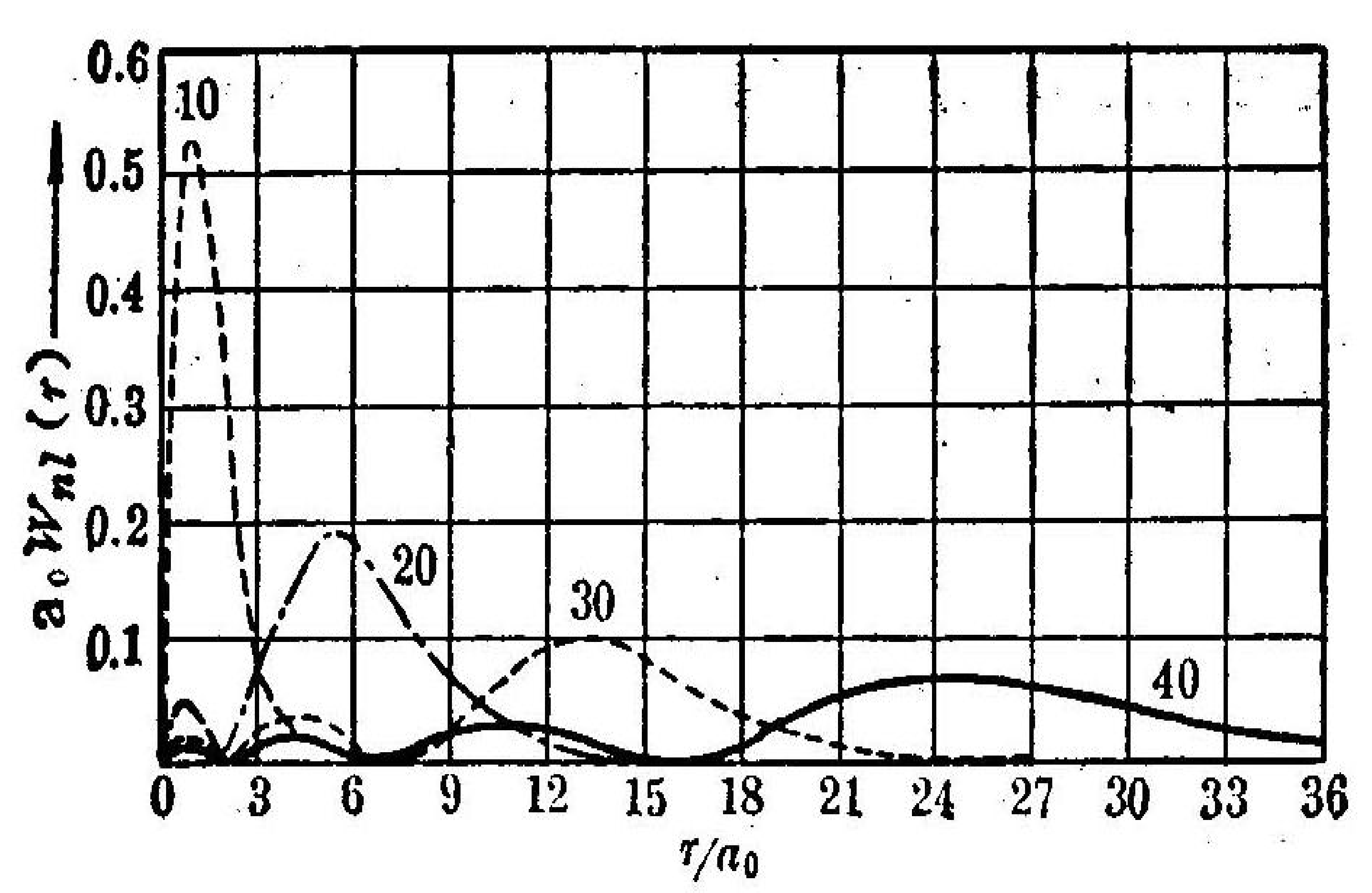
除了 $r=0$ 和 $r=\infty$ 外，其余各处的 $W_{10}(r)$ 都不为零。

$$\frac{dW_{10}(r)}{dr}=\frac{4}{a_0^3}\left(2r-\frac{2}{a_0}r^2\right)e^{-\frac{2r}{a_0}}=0 \longrightarrow r=a_0$$

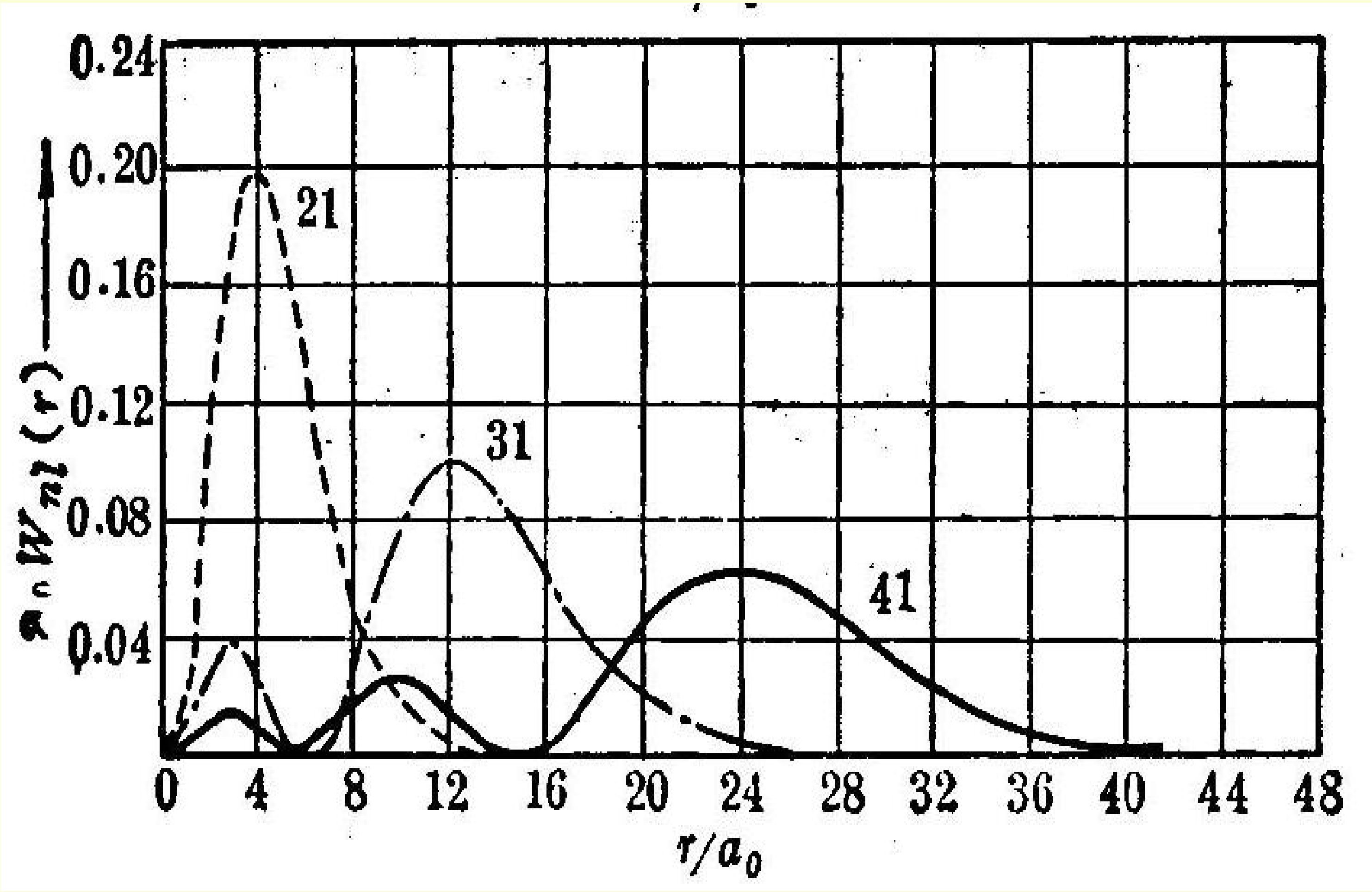
因 $$\left.\frac{d^2W_{10}(r)}{dr^2}\right|_{r=a_0}=\frac{4}{a_0}\left[\left(2-\frac{4}{a_0}r\right)-\frac{2}{a_0}\left(2r-\frac{2}{a_0}r^2\right)\right]e^{-\frac{2r}{a_0}}\Big|_{r=a_0}=-\frac{8}{a_0}<<0$$

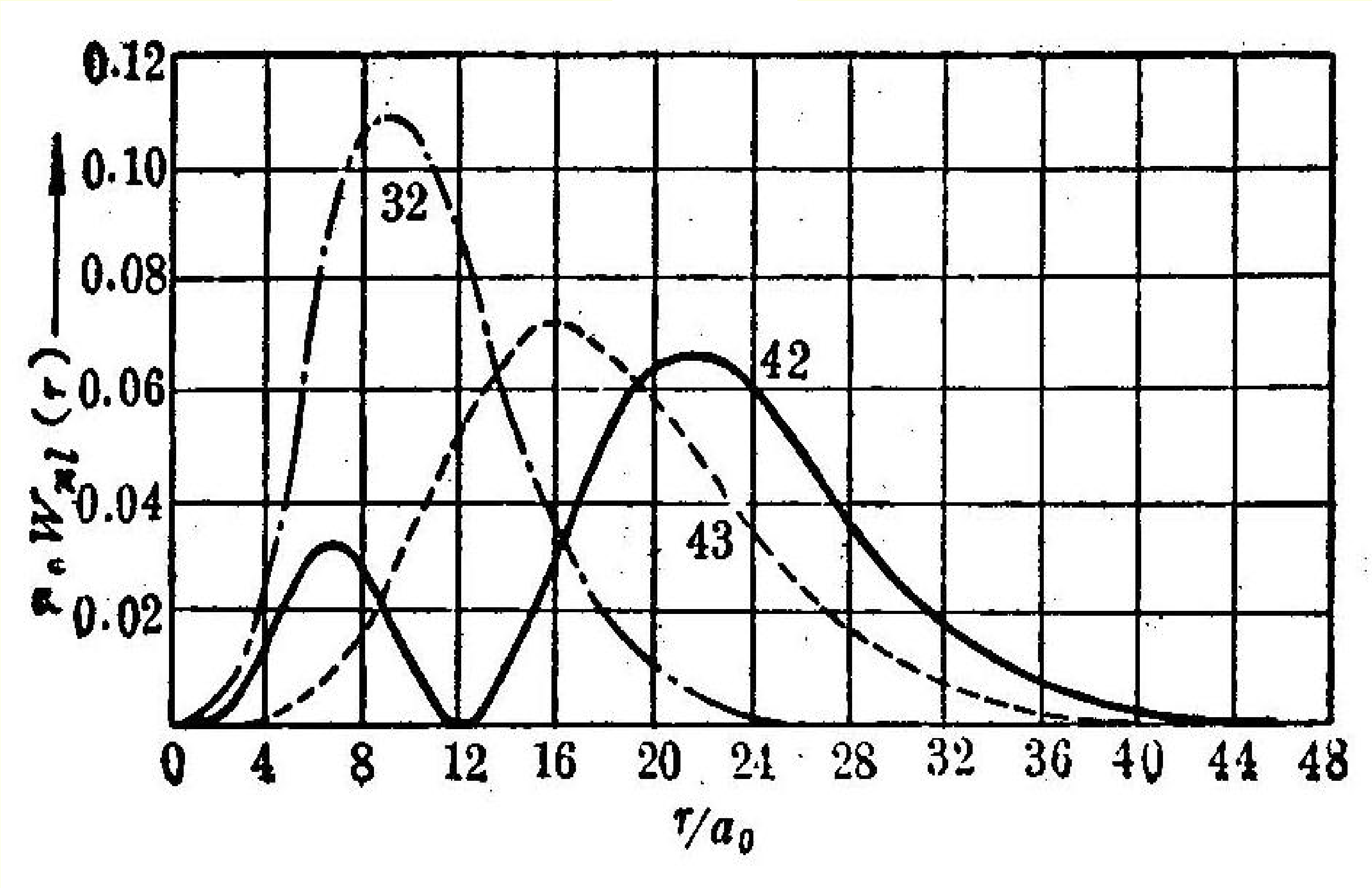
所以，$r=a_0$ 就是径向概率分布最大值的位置

$W_{nl}(r) \sim r$ 的函数关系



$W_{nl}(r)$ 的节点数 $n_r = n - \ell - 1$


0.24
0.20
0.16
0.12
0.08
0.04
$a_0 W_{nl}(r)$
21
31
41
0
4
8
12
16
20
24
28
32
36
40
44
48
r/a_0


0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
32
42
43
0
4
8
12
16
20
24
28
32
36
40
44
48
r/a0

（2）角分布

角向概率密度：$W_{lm}(\theta,\varphi)=\left|Y_{lm}(\theta,\varphi)\right|^{2}$

$$=\left|N_{lm}P_l^{(m)}(\cos\theta)e^{im\varphi}\right|^{2}=N_{lm}^2\left|P_l^{|m|}(\cos\theta)\right|^2$$

讨 论

1. 几率与 φ 角无关，即几率函数为绕z轴旋转对称。

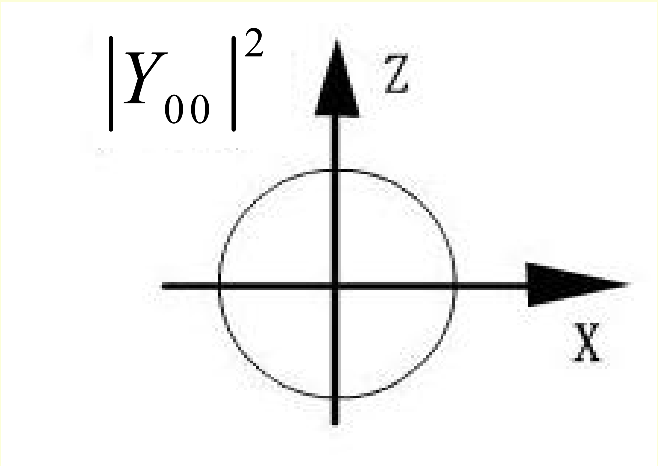
2. 几率极值位置可由 $\dfrac{dW_{lm}(\theta)}{d\theta}=0$ 确定。

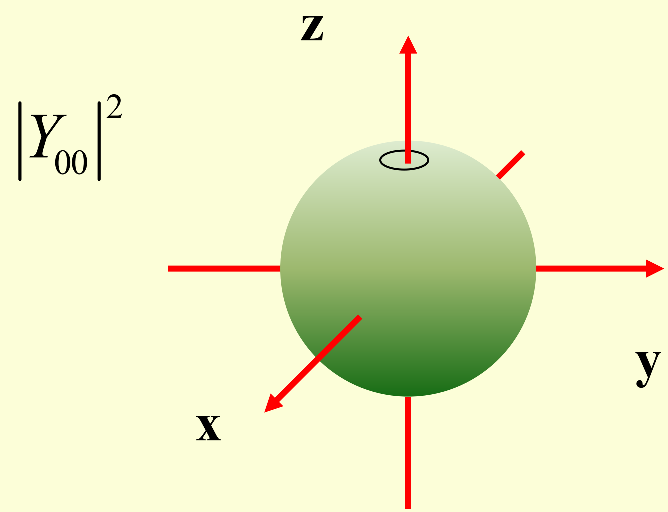
Ex: S态电子（n=1） $l=0,\quad m=0$

$$W_{00}(\theta,\varphi)=\left|Y_{00}(\theta,\varphi)\right|^2=\left|\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\right|^2=\frac{1}{4\pi}$$

概率分布与 (θ,φ) 也无关，是一个球对称分布。

S-电子





P态电子（n=2） $l=1,\quad m=0,\ \pm 1$

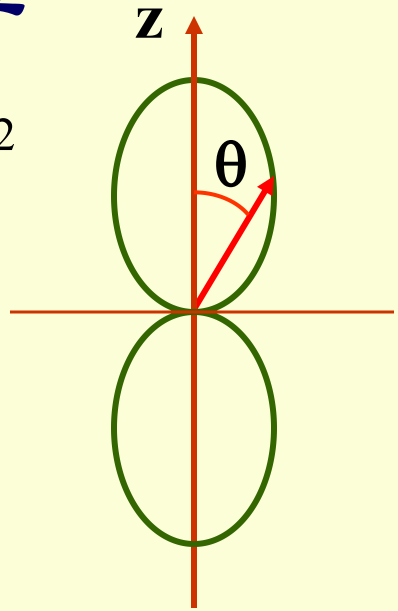
$$W_{10}(\theta,\varphi)=\left|Y_{10}(\theta,\varphi)\right|^2=\frac{3}{4\pi}\cos^2\theta$$

$$W_{1\,\pm1}(\theta,\varphi)=\left|Y_{1\,\pm1}(\theta,\varphi)\right|^2=\frac{3}{8\pi}\sin^2\theta$$

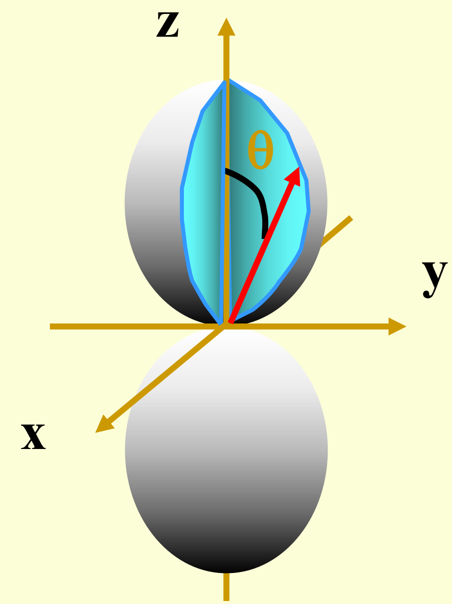
概率分布图：

P-态电子

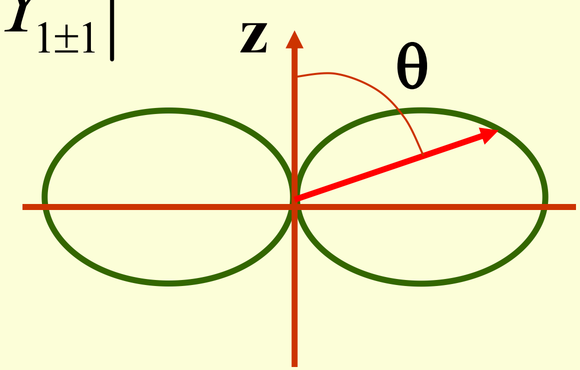
$$\left|Y_{10}\right|^2$$



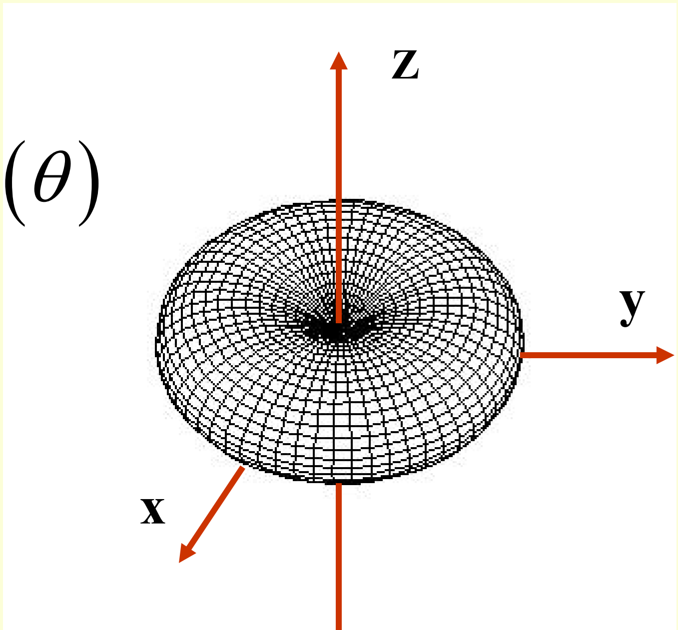
$$W_{10}\left(\theta\right)$$



$$\left|Y_{1\pm1}\right|^2$$

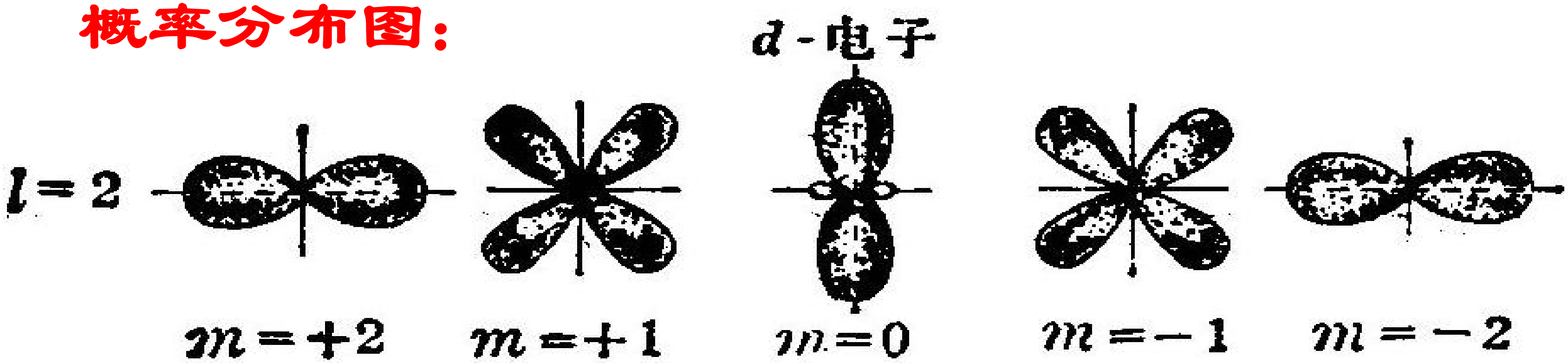


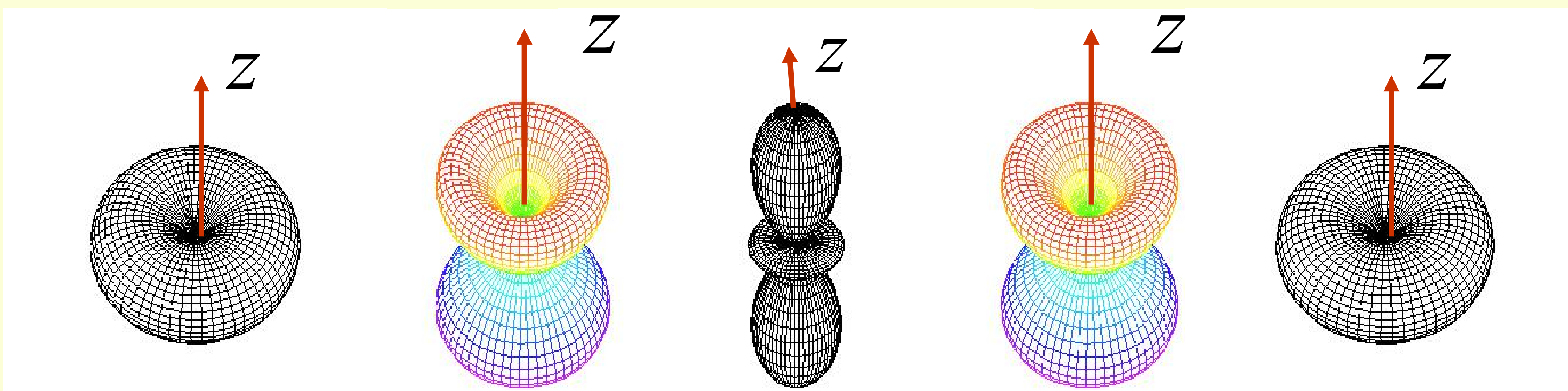
$$W_{1,\pm1}\left(\theta\right)$$

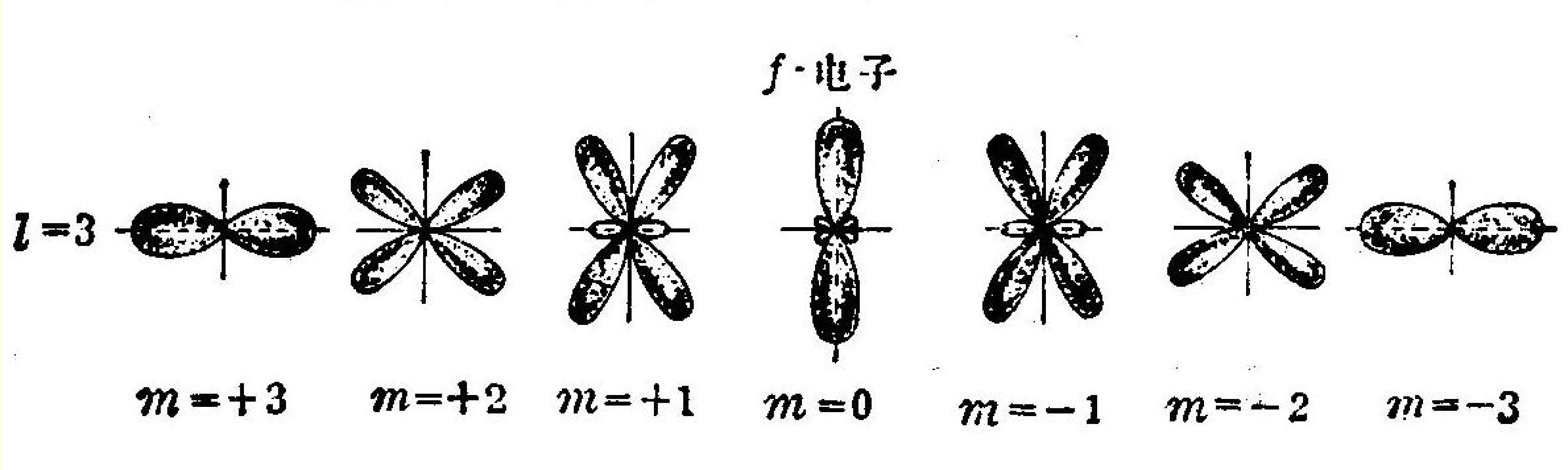


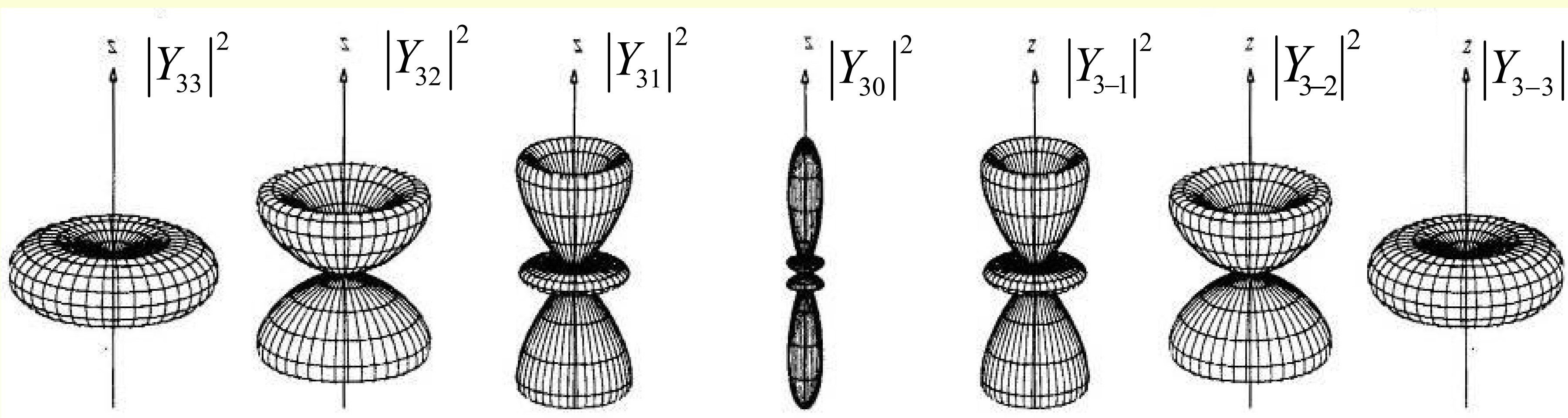
d态电子（$n=3$）：$l=2$； $m=0$， ±1， ±2

概率分布图：






f-电子
l=3
m=+3
m=+2
m=+1
m=0
m=-1
m=-2
m=-3


$|Y_{33}|^2$
$|Y_{32}|^2$
$|Y_{31}|^2$
$|Y_{30}|^2$
$|Y_{3-1}|^2$
$|Y_{3-2}|^2$
$|Y_{3-3}|^2$

结 论

将以上两方面的讨论结合起来看，按量子力学计算的结果，原子中的电子并不是沿着一定轨道运动，而是按一定的概率分布在原子核周围而被发现，人们形象地将这个概率分布叫做“概率云”。有时还将电子电荷在原子内的概率分布 $e|\psi|^2$ 称为“电子云”。因此只要给出氢原子定态 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ 波函数的具体形式，就可计算在此状态下的概率云密度等。

$$W_{nlm}(r,\theta,\varphi)=|\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)|^2$$ 概率云密度

$$eW_{nlm}(r,\theta,\varphi)=e|\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)|^2$$ 电子云密度

3. 类氢离子

以上结果对于类氢离子（He^{+}，Li^{++}，Be^{+++} 等）也都适用，只是将核电荷 $+e$ 换成 Ze ，μ 换成相应的折合质量即可。类氢离子的能级公式为：

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\frac{Z^2}{n^2} \qquad (n=1,2,3,\cdots)$$

即所谓 Pickering 线系的理论解释。

4. 原子中的电流和磁矩

（1）原子中的电流密度

$$\vec{J}_e = -e\vec{J} = -e\frac{i\hbar}{2\mu}[\psi_{nlm}\nabla\psi_{nlm}{}^* - \psi_{nlm}{}^*\nabla\psi_{nlm}]$$

球坐标系中

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

由于 $\psi_{nlm} = N_{nl}R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 的径向波函数 $R_{lm}(r)$ 和 θ 与有关的函数部分 $P_l^m(\cos\theta)$ 都是实函数，所以代入上式后必然有：

$$\frac{\partial}{\partial\varphi}e^{\pm im\varphi} = \pm ime^{\pm im\varphi}$$

$$j_r = j_\theta = 0$$

$$j_\varphi = \frac{ie\hbar}{2\mu}\frac{1}{r\sin\theta}\left[\psi_{nlm}{}^*\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi_{nlm} - \psi_{nlm}\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi_{nlm}{}^*\right]$$

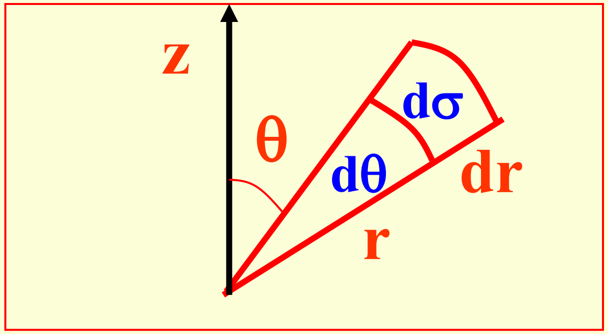
$$= \frac{ie\hbar}{2\mu}\frac{1}{r\sin\theta}2im|\psi_{nlm}|^2 = -\frac{em\hbar}{\mu}\frac{1}{r\sin\theta}|\psi_{nlm}|^2$$

$$\vec{J}_e = j_r\vec{e}_r + j_\theta\vec{e}_\theta + j_\varphi\vec{e}_\varphi = j_\varphi\vec{e}_\varphi = -\frac{em\hbar}{\mu}\frac{1}{r\sin\theta}|\psi_{nlm}|^2\,\vec{e}_\varphi$$

(2) 轨道磁矩

J_φ 是绕 z 轴的环电流密度，所以通过截面 $d\sigma$ 的电流元为：

$$dI = \vec{J}_e \cdot ds = j_\varphi ds = J_\varphi r d\theta dr$$

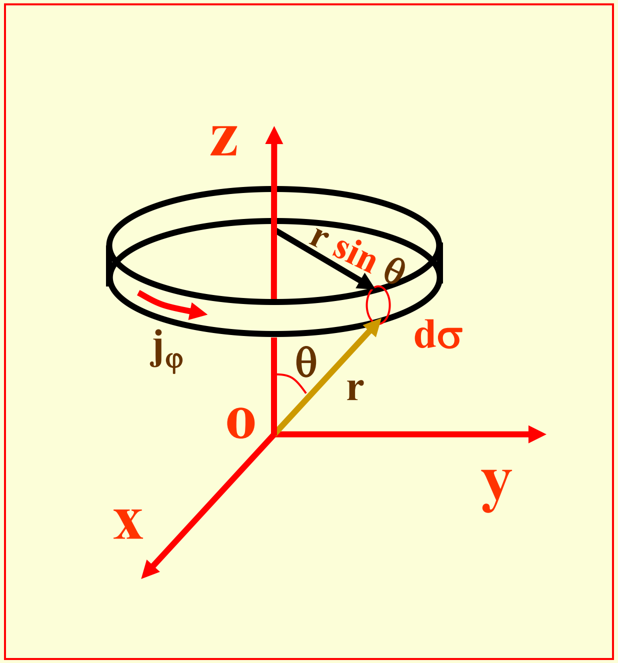


由此求得一园周电流的磁矩

$$dM_z = \pi r^2 \sin^2\theta dI = \pi r^3 J_{e\varphi} \sin^2\theta d\theta dr$$

$$= -\frac{em\pi\hbar\sin\theta}{\mu} r^2 |\psi_{nlm}|^2 d\theta dr$$

则总磁矩（沿z轴方向）是：



$$M_z = -\frac{em\pi\hbar}{\mu}\int_0^r\int_0^\pi |\psi_{nlm}|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta$$

$$= -\frac{em\hbar}{2\mu}\int_0^r\int_0^\pi\int_0^{2\pi} |\psi_{nlm}|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

$$= -\frac{em\hbar}{2\mu}$$

波函数已归一

关于磁矩几点讨论：

玻尔磁子 $\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274\times10^{-24} J/T$

$$M_z = -\frac{em\hbar}{2\mu C} = -\mu_B m$$

① 由上式可以看出，磁矩与 m 有关，这就是把 m 称为磁量子数的原由。

② 对s态，$(l=0)$，磁矩 $M_z=0$，这是由于电流为零的缘故。

③ 由上面的磁矩表达式 →

$$\frac{M_z}{m\hbar} = -\frac{e}{2\mu C} = \frac{M_z}{L_z}$$

$m\hbar$ 是轨道角动量的 z 分量。上式比值称为回转磁比值（轨道回转磁比），或称为 g 因子。取 (e/2μC) 为单位，则 g = −1。记

记 $\vec{M}_L = -\frac{e}{2\mu C}\vec{L}$ 称为轨道角动量磁矩

3.5 厄密算符本征函数的正交性

力学量算符 $\hat{F}$ 的本征值方程： $\hat{F}\psi = F\psi$

解得

本征值： $F_1, \ F_2, \ F_3$ ……组成本征值谱

本征函数： ψ_1, ψ_2, ψ_3 ……组成本函数系

本征函数的正交性

属于厄米算符 $\hat{F}$ 的不同本征值的本征函数相互正交。

$$\int \psi_n^* \psi_m d\tau = \delta_{nm} = \begin{cases} 0 & 当\ n \neq m \\ 1 & 当\ n = m \end{cases}$$

厄米算符的本征值为实数

Prove:

本征值方程

$$\begin{cases} \hat{F}\psi_n = F_n\psi_n \\ \hat{F}\psi_m = F_m\psi_m \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \hat{F}^*\psi_n^* = F_n^*\psi_n^* = F_n\psi_n^* \\ \hat{F}^*\psi_m^* = F_m^*\psi_m^* = F_m\psi_m^* \end{cases}$$

由厄米算符的定义：$\int \psi_m^* \hat{F} \psi_n d\tau = \int \left(\hat{F}\psi_m\right)^* \psi_n d\tau$

$$F_n \int \psi_m^* \psi_n d\tau = F_m \int \psi_n \psi_m^* d\tau \Rightarrow (F_m - F_n)\int \psi_n \psi_m^* d\tau = 0$$

当 $m \neq n$ 时 $F_m \neq F_n$ 有 $\int \psi_n \psi_m^* d\tau = 0$ 正交性

当 $m = n$ 时 $F_m = F_n$ 有 $\int \psi_n \psi_m^* d\tau = 1$ 归 一

可见函数系 $\{\ \psi_n\ \}$ 构成一正交归一函数系。

Ex （1）线性谐振子能量算符 $\hat{H}$ 的本征函数

$$\boxed{\psi_n = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x) \quad (n = 1, 2, 3, \cdots)}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x)\, \psi_n(x) dx = \delta_{mn}$$

构成正交归一系

(2) 角动量分量算符 $\hat{L}_z$ 的本征函数

$$\phi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi} \quad (m=0,\pm1,\pm2,\cdots)$$

构成正交归一函数系

$$\int_0^{2\pi}\phi_{m'}^*(\varphi)\phi_m(\varphi)d\varphi=\delta_{mm'}$$

(3) 角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 的本征函数

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=N_{lm}\cdot P_l^{|m|}(\cos\theta)\cdot e^{im\varphi}$$

构成正交归一函数系

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}Y_{lm}^*(\theta,\varphi)Y_{l'm}(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi=\delta_{ll'}$$

(4) 氢原子能量算符 $\hat{H}$ 的本征函数

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$ 组成正交归一函数系

$$\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2x}\psi^*_{nlm}\psi_{n'lm}r^2\sin\theta drd\theta d\varphi=\delta_{nn'}$$

综合上述三式，可合写成

$$\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\psi^*_{nlm}\psi_{n'l'm'}d\tau=\delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$ 正交归一条件

注 意

(1) 以上的讨论假定了本征值为分立谱。若本征值为连续谱，本征函数的正交归一性应写成

$$\int\phi^*_\lambda\phi_{\lambda'}d\tau=\delta(\lambda-\lambda')$$

例如动量算符的本征函数的正交归一条件为

$$\int \psi^*_{\vec{P}}(\vec{r})\psi_{\vec{P}'}(\vec{r})d\tau=\delta(\vec{P}-\vec{P}')$$

（2）前面的讨论假定本征值所属的本征函数均不相等，若 $\hat{F}$ 的本征值 λ_n 是 f 度简并的，则属于 λ_n 的本征函数有 f 个：

$$\phi_{n1},\phi_{n2},\cdots,\phi_{ni},\cdots,\phi_{nf} \quad \text{且} \quad \int \phi^*_{ni}\phi_{nj}d\tau = C_{ij}$$

此意谓着：一般情况下这 f 个函数不正交，但可由它们重新进行线性组合

$$\psi_{nj}=\sum_{i=1}^{f}A_{ji}\phi_{ni} \quad (j=1,2,\cdots,f)$$

ψ_{nj} 仍是 $\hat{F}$ 属于本征值 F_n 的本征函数

$$\hat{F}\psi_{nj}=\sum_{i=1}^{f}A_{ji}\hat{F}\phi_{ni}=F_n\sum_{i=1}^{f}A_{ji}\phi_{ni}=F_n\psi_{nj}$$

$$\int \psi_{nj}\psi_{nj'}d\tau=\sum_{i=1}^{f}\sum_{i'=1}^{f}A_{ji}A_{j'i'}\int\phi_{ni}\phi_{ni'}d\tau$$

$$\int \psi_{nj}\psi_{nj'}d\tau=\sum_{i=1}^{f}\sum_{i'=1}^{f}A_{ji}C_{ii'}A_{j'i'}=\delta_{jj'}$$

正交归一化条件

此共有 $f+\left(f^2-f\right)/2=f(f+1)/2$ 个确定的 A_{ji} 关系式，但 A_{ji} 的个数 $f^2>f(f+1)/2$，故可以有许多种方法选择 A_{ji}，使函数 ψ_{nj} 满足上述正交归一化条件式。

综合上述讨论可作如下结论：厄密算符的本征函数总可取为正交归一化的，并可构成正交归一完备函数系。

1. 力学量测量值与力学量算符本征值的关系

设 $\hat{F}$ 为力学量算符

本征值：$\lambda_1, \lambda_2, \cdots \lambda_n, \cdots$ （本征值谱）

本征函数：$\phi_1, \phi_2, \cdots \phi_n, \cdots$ （正交归一完全函数系）

$$\hat{F}\phi_n = \lambda_n \phi_n$$

当体系处于 $\hat{F}$ 的本征态 ϕ_n 时，$\hat{F}$ 表示的力学量有确定值，该值就是 $\hat{F}$ 在 ϕ_n 态中的本征值 λ_n ，即 $F = \lambda_n$

当体系不是处于 $\hat{F}$ 的本征态，而是处于任一个态 ψ，这时与它所表示的力学量之间的关系如何？

将 ψ 写成 $$\psi = \sum_n C_n \phi_n \qquad (1)$$

系数 C_n 有何意义？

$$C_n = \int \phi_n^* \psi d\tau \qquad (2)$$

为讨论该问题，将（1）代入归一化条件：

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1$$

$$\sum_m \sum_n C_m^* C_n \int \phi_m^* \phi_n d\tau = 1 \rightarrow \sum_m \sum_n C_m^* C_n \delta_{mn} = 1$$

$$\sum_n |C_n|^2 = 1 \qquad (3)$$

若 ψ 就是 $\hat{F}$ 的本征态 ϕ_i，则由（1）知 $C_i = 1$，其余系数 $C_n = 0 \quad (n \neq i)$

按（3）式知 $|C_i|^2 = 1$ 具有几率的意义，在这种情况下，测量力学量 F 必定得 $F = \lambda_i$ 的结果。

由这个特例和（3）式看到$|C_n|^2$具有几率的意义，它表示在ψ态中测量力学量F得到结果是λ_n本征值的几率，故C_n常称为几率幅，（3）式表明总几率为1。

基本假设

量子力学中表示力学量的算符都是厄米算符，它们的本征函数组成完全系。当体系处于波函数ψ所描写的状态时，测量力学量F所得的数值，必定是算符$\hat{F}$的本征值之一，测得值为其本征值λ_n的几率是$|C_n|^2$

注意

① 此假设的正确性，由该理论与实验结果符合而得到验证。

② 据此假定，在一般状态中力学量一般没有确定的数值，而是具有一系列的可能值，这些可能值就是表示这个力学量的算符的本征值，每个可能值都以确定的几率被测得。

2. 力学量平均值与力学量算符本征值间的关系

$\hat{F}$ **的本征值：** $\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n, \cdots$

本征函数： $\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_n, \cdots$

正交归一条件 $\int \phi_m^* \phi_n d\tau = \delta_{mn}$

设 ψ **为任一波函数，且** $\int \psi^* \psi d\tau = 1$

$$\psi = \sum_n C_n \phi_n$$

$$\bar{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau = \sum_m \sum_n C_m^* C_n \int \phi_m^* \hat{F} \phi_n d\tau$$

$$= \sum_m \sum_n C_m^* C_n \lambda_n \delta_{mn} = \sum_n | C_n |^2 \lambda_n$$

即 $$\bar{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau = \sum_n |C_n|^2 \lambda_n$$

注意 ① 若 ψ 不是归一化的波函数，则

$$\bar{F} = \frac{\int \psi^* \hat{F} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\sum_n |C_n|^2 \lambda_n}{\sum_n |C_n|^2}$$

② 若 $\hat{F}$ 的本征值既有分立谱，也有连续谱

$$\psi = \sum_n C_n \phi_n + \int C_\lambda \phi_\lambda(\lambda) d\lambda$$

$$\sum_n |C_n|^2 + \int |C_\lambda|^2 d\lambda = 1$$

$$\boxed{\begin{aligned} C_n &= \int \phi_n^* \psi \, d\tau \\ C_\lambda &= \int \phi_\lambda^* \psi \, d\tau \end{aligned}}$$

$$\overline{F}=\sum_n |C_n|^2\lambda_n+\int\lambda|C_\lambda|^2 d\lambda$$

EX 1 求在能量本征态 $\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{n\pi x}{L})$ 下，动量和动能的平均值

Solve

$$\overline{P}=\int_0^L\psi_n^*(x)\hat{P}\psi_n(x)dx=-i\hbar\int_0^L\psi_n^*(x)\frac{d}{dx}\psi_n(x)dx$$

$$=-i\hbar\int_0^L\frac{2n\pi}{L^2}\sin(\frac{n\pi x}{L})\cos(\frac{n\pi x}{L})dx$$

$$=-\frac{i\hbar n\pi}{L^2}\int_0^L\sin\frac{2n\pi x}{L}dx=0$$

$$\frac{\overline{p^2}}{2\mu}=\int_0^L\psi_n^*(x)\frac{\hat{P}^2}{2\mu}\psi_n(x)dx=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\int_0^L\psi_n^*(x)\frac{d^2}{dx^2}\psi_n(x)dx$$

$$=\frac{\hbar^2}{\mu L}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2\int_0^L\sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right)dx=\frac{\hbar^2\pi^2n^2}{2\mu L^2}$$

在能量本征态下测量到的动能平均值等于该态所对应的能量本征值

EX 2 　**求氢原子处于基态时电子动量的几率分布**

Solve: 　**基态波函数：** $\psi_{100}=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}e^{-\frac{r}{a_0}}$

动量算符的本征函数： $\psi_{\vec{p}}(\vec{r})=(2\pi\hbar)^{-3/2}e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}$

$$\psi_{100}(\vec{r}) = \int C_p \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) d^3\vec{p}$$

其中
$$C_p = \int \psi^*_{\vec{p}}(\vec{r}) \psi_{100}(\vec{r}) d\tau$$

$$= \frac{1}{\pi^2 (2a_0\hbar)^{3/2}} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-\frac{r}{a_0}} e^{-\frac{i}{\hbar} pr\cos\theta} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

$$= \frac{2i\hbar}{\pi p (2a_0\hbar)^{3/2}} \int_0^\infty r e^{-\frac{r}{a_0}} [e^{-\frac{i}{\hbar} pr} - e^{\frac{i}{\hbar} pr}] dr$$

$$= \frac{2}{\pi (2a_0\hbar)^{3/2}} \int_0^\infty \int_{-1}^{1} e^{-\frac{r}{a_0}} e^{-\frac{i}{\hbar} pr\cos\theta} r^2 dr d\cos\theta$$

$$= \frac{(2a_0\hbar)^{3/2}\hbar}{\pi\left[a_0^2 p^2 + \hbar^2\right]^2}$$

C_p 与动量值 P 的大小有关，与 $\vec{p}$ 的方向无关，由此得到动量 $\vec{p}$ 的几率分布

$$W(p) = \left|C_p\right|^2 = \frac{8a_0^3\hbar^5}{\pi^2\left(a_0^2 p^2 + \hbar^2\right)^4}$$

3.7 算符对易关系、两力学量同时可测的条件、测不准关系

1. 算符的对易关系

设 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 为两个算符

若 $\hat{F}\hat{G}=\hat{G}\hat{F}$ ，则称 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 对易

若 $\hat{F}\hat{G}\neq\hat{G}\hat{F}$ ，则称 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 不对易

引入对易子： $\boxed{[\hat{F},\hat{G}]=\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}}$

若 $[\hat{F},\hat{G}]=0$ ，则 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 对易

若 $[\hat{F},\hat{G}]\neq 0$ ，则 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 不对易

(1) 力学量算符的基本对易关系

$$\left.\begin{array}{l}[\hat{x},\hat{y}]=0\\ [\hat{y},\hat{z}]=0\\ [\hat{z},\hat{x}]=0\end{array}\right\} \Rightarrow [x_\alpha, x_\beta]=0 \quad \alpha,\beta=1,2,3$$

$$(x_1=x,\ x_2=y,\ x_3=z)$$

$$\left.\begin{array}{l}[\hat{p}_x,\hat{p}_y]=0\\ [\hat{p}_y,\hat{p}_z]=0\\ [\hat{p}_z,\hat{p}_x]=0\end{array}\right\} \Rightarrow [\hat{p}_\alpha, \hat{p}_\beta]=0 \quad \alpha,\beta=1,2,3$$

$$(\hat{p}_1=\hat{p}_x,\ \hat{p}_2=\hat{p}_y,\ \hat{p}_3=\hat{p}_z)$$

$$\begin{array}{ll}[x,\hat{p}_x]=i\hbar & [x,\hat{p}_y]=[x,\hat{p}_z]=0\\ [y,\hat{p}_y]=i\hbar & [y,\hat{p}_x]=[y,\hat{p}_z]=0\\ [z,\hat{p}_z]=i\hbar & [z,\hat{p}_x]=[z,\hat{p}_y]=0\end{array} \Rightarrow [x_\alpha, \hat{p}_\beta]=i\hbar\delta_{\alpha\beta}$$

$$(\alpha,\beta=1,2,3)$$

Ex 证明对易关系式 $\left[U(x),\hat{p}_x\right]=i\hbar\dfrac{\partial U(x)}{\partial x}$

Prove 设 $f(x,y,z)$ 为任一可微函数

$$\left[U(x),\hat{P}_x\right]f=\left(U\hat{P}_x-\hat{P}_xU\right)f=U\hat{P}_xf-\hat{P}_xUf$$

$$=-i\hbar U\frac{\partial f}{\partial x}+i\hbar\frac{\partial(Uf)}{\partial x}=-i\hbar U\frac{\partial f}{\partial x}+i\hbar f\frac{\partial U}{\partial x}+i\hbar U\frac{\partial f}{\partial x}$$

$$=i\hbar f\frac{\partial U}{\partial x}=\left(i\hbar\frac{\partial U}{\partial x}\right)f \longrightarrow \left[U(x),\hat{P}_x\right]=i\hbar\frac{\partial U}{\partial x}$$

特别地，当 $U(x)=x$ 代入上对易式，即证得 $\left[x,\hat{P}_x\right]=i\hbar$

同理可证： $\left[y,\hat{P}_y\right]=i\hbar$ $\left[z,\hat{P}_z\right]=i\hbar$

(2) 对易恒等式

$$[\hat{A},\ \hat{A}]=0$$

$$[\hat{A},\ \hat{B}]=-[\hat{B},\ \hat{A}]$$

$$\left.\begin{aligned}&[\hat{A},\hat{B}+\hat{C}]=[\hat{A},\hat{B}]+[\hat{A},\hat{C}]\\&[\hat{A}+\hat{B},\hat{C}]=[\hat{A},\hat{C}]+[\hat{B},\hat{C}]\end{aligned}\right\}\quad \text{双线性}$$

$$[\hat{A},\hat{B}\hat{C}]=[\hat{A},\hat{B}]\hat{C}+\hat{B}[\hat{A},\hat{C}]$$

$$[\hat{A}\hat{B},\hat{C}]=[\hat{A},\hat{C}]\hat{B}+\hat{A}[\hat{B},\hat{C}]$$

$$[\hat{A},\ [\hat{B},\hat{C}]]+[\hat{B},\ [\hat{C},\hat{A}]]+[\hat{C},\ [\hat{A},\hat{B}]]=0 \quad \text{雅可比恒等式}$$

prove:

$$\begin{aligned}[\hat{A},\ \hat{B}\hat{C}] &= \hat{A}\hat{B}\hat{C}-\hat{B}\hat{C}\hat{A}\\ &=\hat{A}\hat{B}\hat{C}-\hat{B}\hat{A}\hat{C}+\hat{B}\hat{A}\hat{C}-\hat{B}\hat{C}\hat{A}\\ &=[\hat{A},\hat{B}]\hat{C}+\hat{B}[\hat{A},\hat{C}]\end{aligned}$$

(3) 角动量算符的对易关系

$$\left.\begin{aligned}[\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= i\hbar\hat{L}_z \\ [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= i\hbar\hat{L}_x \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= i\hbar\hat{L}_y\end{aligned}\right\} \Rightarrow [\hat{L}_\alpha, \hat{L}_\beta] = i\hbar\,\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{L}_\gamma$$

$$\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{L}} = i\hbar\hat{\vec{L}}$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = \begin{cases} 1 & \alpha\beta\gamma \text{ is an odd permutation of } xyz \\ -1 & \alpha\beta\gamma \text{ is an even permutation of } xyz \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$\left.\begin{aligned}[\hat{L}_x, \hat{L}^2] &= 0 \\ [\hat{L}_y, \hat{L}^2] &= 0 \\ [\hat{L}_z, \hat{L}^2] &= 0\end{aligned}\right\} \Rightarrow [\hat{L}_\alpha, \hat{L}^2] = 0$$

$$\boxed{\alpha = x,\ y,\ z}$$

Prove: $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = [y\hat{p}_z - z\hat{p}_y, \hat{L}_y]$

$[\hat{p}_y, \hat{L}_y] = 0$

$= y[\hat{p}_z, \hat{L}_y] + [y, \hat{L}_y]\hat{p}_z - z[\hat{p}_y, \hat{L}_y] - [\hat{z}, \hat{L}_y]\hat{p}_y$

$[y, \hat{L}_y] = 0$

$= y[\hat{p}_z, z\hat{p}_x - x\hat{p}_z] - [\hat{z}, z\hat{p}_x - x\hat{p}_z]\hat{p}_y$

等于零

$= y[\hat{p}_z, z\hat{p}_x] - y[\hat{p}_z, x\hat{p}_z] - [z, z\hat{p}_x]\hat{p}_y + [z, x\hat{p}_z]\hat{p}_y$

$= y[\hat{p}_z, z]\hat{p}_x + yz[\hat{p}_z, \hat{p}_x] + [z, x]\hat{p}_z\hat{p}_y + x[z, \hat{p}_z]\hat{p}_y$

等于零

$= -i\hbar y\hat{p}_x + i\hbar x\hat{p}_y$

$= i\hbar(x\hat{p}_y - y\hat{p}_x)$

$= i\hbar\hat{L}_z$

2. 力学量同时有确定值的条件

定 理

若算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 具有共同的本征函数完全系，则 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 必对易。

prove: **设 $\{\phi_n\}$ 是 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的共同本征函数完全系，则**

$$\hat{F}\phi_n = \lambda_n\phi_n, \quad \hat{G}\phi_n = \mu_n\phi_n$$

$$\left(\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}\right)\phi_n = (\lambda_n\mu_n - \mu_n\lambda_n)\phi_n = 0$$

设 ψ 是任一状态波函数， $\psi = \sum_{n=1} a_n\phi_n$

$$\left(\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}\right)\psi = \sum_n a_n\left(\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}\right)\phi_n = 0$$

$$\therefore \quad \hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F} = \left[\hat{F},\hat{G}\right] = 0$$

逆定理　若算符 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 对易，则它们具有共同的本征函数完全系

prove:　设 $\{\phi_n\}$ 是 $\hat{F}$ 的本征函数完全系，则

$$\hat{F}\phi_n = \lambda_n\phi_n \qquad (1)$$

若算符 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 对易，则 $\hat{F}\hat{G} = \hat{G}\hat{F}$

$$\hat{F}\hat{G}\phi_n = \hat{G}\hat{F}\phi_n = \lambda_n\hat{G}\phi_n \qquad (2)$$

为简单起见，先考虑非简并情况。由（1）、（2）式知，ϕ_n 和 $\hat{G}\phi_n$ 都是 $\hat{F}$ 属于本征值 λ_n 的本征函数，它们最多相差一个常数因子 μ_n，即

$$\hat{G}\phi_n = \mu_n\phi_n$$

可见，ϕ_n 也是 $\hat{G}$ 的本征方程的解。因此，$\{\phi_n\}$ 是 $\hat{G}$ 的本征函数完全系

注

★ 为简单起见，以上定理和逆定理的证明是在非简并情况下证明的；在简并的情况下，结论仍成立（这里就不再证明了）

★ 两个算符有共同本征函数系的充要条件是这两个算符彼此对易；在两个力学量算符的共同本征函数所描写的状态中，这两个算符所表示的力学量同时有确定值。或者说两个力学量算符所表示的力学量同时有确定值的条件是这两个力学量算符相互对易。

★ 若两个力学量算符彼此不对易，则一般说来这两个算符表示的两个力学量不能同时具有确定性，或者说不能同时测定。

Ex.1 动量算符 $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ 彼此对易，它们有共同的本征函数完备系

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}$$

在 $\psi_{\vec{p}}(\vec{r})$ 描述的状态中，p_x，p_y，p_z 同时有确定值。

Ex.2 角动量算符 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 对易，即 $[\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0$

因此它们有共同的本征函数完备系 $\{ Y_{l\,m}(\theta,\varphi) \}$ 。

在 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 描述的状态中，L^2 和 L_z 可同时有确定值：

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad L_z = m\hbar$$

Ex.3 氢原子的算符 $\hat{H}$、$\hat{L}^2$、$\hat{L}_z$ 彼此对易：

$$[\hat{H},\hat{L}^2]=0 \qquad [\hat{H},\hat{L}_z]=0 \qquad [\hat{L}^2,\hat{L}_z]=0$$

它们有共同的本征函数完备系 $\{\ \psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\ \}$

在 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ 状态中，故 H, L^2, L_z 可同时有确定值：

$$E_n=-\frac{\mu e_s^4}{2n^2\hbar^2}, \qquad L^2=l(l+1)\hbar^2, \qquad L_z=m\hbar$$

Ex.4 坐标算符与动量算符不对易 $[x,P_x]=i\hbar$ ，故 x, P_x 一般不可同时具有确定值。

Ex.5 $\hat{L}_x,\hat{L}_y,\hat{L}_z$ 彼此不对易，故 L_x,L_y,L_z 一般不可能同时有确定值。

3. 力学量完全集合

（1）定义：为完全确定状态所需要的一组两两对易的力学量算符的最小（数目）集合称为力学量完全集。

Ex. 1 三维空间中自由粒子，完全确定其状态需要三个两两对易的力学量：$\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z.$

Ex. 2 氢原子，完全确定其状态也需要三个两两对易的力学量：$\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z.$

Ex. 3 一维谐振子，只需要一个力学量就可完全确定其状态：$\hat{H}$

（2）力学量完全集中力学量的数目一般与体系自由度数相同。

（3）由力学量完全集所确定的本征函数系，构成该体系态空间的一组完备的本征函数，即体系的任何状态均可用它展开。

4. 测不准关系

引 言 由前面讨论表明，两对易力学量算符则同时有确定值；不对易两力学量算符，一般来说，不存在共同本征函数，不同时具有确定值。

问 题 两个不对易算符所对应的力学量在某一状态中究竟不确定到什么程度？即不确定度是多少？

不确定度： 测量值 F_n 与平均值 $\langle F \rangle$ 的偏差的大小。

- 测不准关系的严格推导
- 坐标和动量的测不准关系
- 角动量的测不准关系

● 测不准关系的严格推导

设 $\hat{F}$ **和** $\hat{G}$ **的对易关系为** $[\hat{F},\hat{G}]=i\hat{k}$ ➡ $\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}=i\hat{k}$

$$\Delta\hat{F}=\hat{F}-\overline{F},\qquad \Delta\hat{G}=\hat{G}-\overline{G}$$

$$\Delta\hat{F}\Delta\hat{G}-\Delta\hat{G}\Delta\hat{F}=(\hat{F}-\overline{F})(\hat{G}-\overline{G})-(\hat{G}-\overline{G})(\hat{F}-\overline{F})$$

$$=(\hat{F}\hat{G}-\cancel{\hat{F}\overline{G}}-\cancel{\overline{F}\hat{G}}+\xcancel{\overline{F}\overline{G}})-(\hat{G}\hat{F}-\cancel{\hat{G}\overline{F}}-\cancel{\overline{G}\hat{F}}+\xcancel{\overline{G}\overline{F}})$$

$$=\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}=i\hat{k}$$

考虑积分： $I(\xi)=\int\left|(\xi\Delta\hat{F}-i\Delta\hat{G})\psi\right|^2 d\tau$

$$=\int[(\xi\Delta\hat{F}\psi)^*+i(\Delta\hat{G}\psi)^*][\xi\Delta\hat{F}\psi-i\Delta\hat{G}\psi]d\tau$$

$$=\xi^2\int(\Delta\hat{F}\psi)^*(\Delta\hat{F}\psi)d\tau-i\xi\int[(\Delta\hat{F}\psi)^*(\Delta\hat{G}\psi)-(\Delta G\psi)^*\Delta\hat{F}\psi]d\tau$$

$$+\int(\Delta\hat{G}\psi)^*(\Delta\hat{G}\psi)d\tau$$ **（再利用力学量算符的厄米性）**

$$=\xi^2\int\psi^*(\Delta\hat{F})^2\psi d\tau-i\xi\int\psi^*[\Delta\hat{F}\Delta\hat{G}-\Delta\hat{G}\Delta\hat{F}]\psi d\tau+\int\psi^*(\Delta\hat{G})^2\psi d\tau$$

$$=\xi^2\overline{(\Delta\hat{F})^2}+\xi\bar{k}+\overline{(\Delta\hat{G})^2}\geq 0$$

由代数中二次定理知，这个不等式成立的条件是系数必须满足下列关系：

$$\overline{(\Delta\hat{F})^2}\cdot\overline{(\Delta\hat{G})^2}\geq\frac{\bar{k}^2}{4}$$

（称为测不准关系）

如果 $\bar{k}$ 不等于零，则 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的均方偏差不会同时为零，它们的乘积要大于一正数，这意味着 F 和 G 不能同时测定。

由测不准关系 $\overline{(\Delta F)^2}\,\overline{(\Delta G)^2} \geq \bar{k}^2/4$ 看出：若两个力学量算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 不对易，则一般说来 $\overline{\Delta F}$ 与 $\overline{\Delta G}$ 不能同时为零，即 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 不能同时测定（但注意 $\overline{[F,G]}=0$ 的特殊态可能是例外），或者说它们不能有共同本征态。反之，若两个厄米算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 对易，则可以找出这样的态，使 $\overline{\Delta F}=0$ 和 $\overline{\Delta G}=0$ 同时满足，即可以找出它们的共同本征态。

● 坐标和动量的测不准关系

$$\left[x\ \hat{p}_x\right]=i\hbar$$

故有 $\overline{(\Delta x)^2}\ \overline{(\Delta \hat{p}_x)^2} \geq \dfrac{\hbar^2}{4}$

或写成 $\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}\bullet\overline{(\Delta p_x)^2}} \geq \dfrac{\hbar}{2}$

简记为

$$\overline{\Delta x}\ \overline{\Delta p_x} \geq \frac{\hbar}{2}$$

表明：$\overline{\Delta p_x}$ 和 $\overline{\Delta x}$ 不能同时为零，坐标 x 的均方差越小，则与它共轭的动量 P_x 的均方偏差越大，亦就是说，坐标愈测量准，动量就愈测不准。

- **角动量的测不准关系**

$$\because [\hat{L}_x,\ \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \qquad \therefore \overline{(\Delta L_x)^2} \bullet \overline{(\Delta L_y)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4}\overline{L_z}^2$$

当粒子处在 $\hat{L}_z$ 的本征态时

$$\overline{(\Delta L_x)^2} \bullet \overline{(\Delta L_y)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4}(m\hbar)^2 = \frac{1}{4}m^2\hbar^4$$

测不准关系的应用

Ex. 1 利用测不准关系估算线性谐振子的零点能 E_0

Solve: 谐振子的能量 $E_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \qquad \psi_n(x) = N_n e^{-\frac{\alpha^2}{2}x^2} H_n(\alpha x)$$

平均能量：
$$E = \overline{H} = \frac{1}{2\mu}\overline{p^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\overline{x^2}$$

$$\overline{P} = \int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x)\hat{P}\psi_n(x)dx = -i\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n(x)\frac{d}{dx}\psi_n(x)dx$$

$$= -i\hbar\psi_n(x)\psi_n(x)\Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty}\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\psi_n(x)\right)\psi_n(x)dx$$

$$= -\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \hat{p}\, \psi_n(x) dx = -\bar{P} \rightarrow \boxed{\bar{P} = 0}$$

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x \psi_n^2(x) dx = 0$$

$$\left.\begin{aligned} &\overline{(\Delta P)^2} = \overline{(\hat{P} - \bar{P})^2} = \overline{P^2} \\ &\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{x^2} \\ &\overline{(\Delta P)^2}\,\overline{(\Delta x)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4} \end{aligned}\right\} \rightarrow \overline{P^2}\ \overline{x^2} \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

$$\boxed{E = \bar{H} = \frac{1}{2\mu}\overline{p^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\overline{x^2} = \frac{\hbar^2}{8\mu\overline{x^2}} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\overline{x^2}}$$

$$
\left.\begin{aligned}
E &= \frac{\hbar^2}{8\mu\overline{x^2}} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\overline{x^2} \\
\frac{dE}{d\overline{x^2}} &= 0
\end{aligned}\right\} \Rightarrow \overline{x^2} = \frac{\hbar}{2\mu\omega}
$$

$$
\boxed{E_{\min} = \frac{1}{2}\omega\hbar = E_0}
$$

（零点能）

故所谓零点能即为测不准关系要求的最小能量，零点能在旧量子理论是没有的。

Ex.2 利用测不准关系证明，在 $\hat{L}_z$ 本征态 Y_{lm} 下，

$$\overline{L_x} = 0 \qquad \overline{L_y} = 0$$

Prove: $\because [\hat{L}_y, \ \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$ $\quad \therefore \overline{(\Delta L_y)^2} \bullet \overline{(\Delta L_z)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4}\overline{L_x}^2$

由于在 $\hat{L}_z$ 本征态 Y_{lm} 中，测量力学量 L_z 有确定值，所以 L_z 均方偏差必为零，即

则测不准关系：

平均值的平方为非负数

$$\overline{(\Delta L_y)^2} \bullet 0 \geq \frac{\hbar^2}{4}\overline{L_x}^2 \Rightarrow 0 \geq \frac{\hbar^2}{4}\overline{L_x}^2$$

欲保证不等式成立，必有： $\overline{L_x} = 0$

同 理 $\overline{L_y} = 0$

思考题

（1）若两个厄米算符有共同本征态，它们是否就彼此对易。

（2）若两个厄米算符不对易，是否一定就没有共同本征态。

（3）若两个厄米算符对易，是否在所有态下它们都同时具有确定值。

（4）若 $[\hat{A},\hat{B}]$ =常数，$\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 能否有共同本征态。

（5）角动量分量 $\hat{L}_x$ 和 $\hat{L}_y$ 能否有共同本征态。

（6）利用测不准关系理解势垒贯穿中在势垒内部粒子动能为负值的问题

$$E=\frac{p^2}{2\mu}+U(x)\quad (E<U,\ 0<x<a)$$

1、力学量平均值随时间的变化

$$\bar{F}=\int\psi^*(x,t)\hat{F}(x,t)\psi(x,t)dx$$

此式表明力学量平均值随时间变化有两方面的原因：

$$\begin{cases}\text{体系所处的状态 } \psi(x,t) \text{ 随时间而变化} \\ \text{力学量算符 } \hat{F} \text{ 是时间的显函数，使 } \hat{F} \text{ 随时间变化}\end{cases}$$

$$\frac{d\bar{F}}{dt}=\int\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\hat{F}\psi dx+\int\psi^*\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\psi dx+\int\psi^*\hat{F}\frac{\partial\psi}{\partial t}dx \quad (1)$$

由薛定格方程有 $\dfrac{\partial\psi}{\partial t}=\dfrac{1}{i\hbar}\hat{H}\psi$ $\qquad$ $\dfrac{\partial\psi^*}{\partial t}=\dfrac{1}{i\hbar}(\hat{H}\psi)^*$

代入（1），则有

$$\frac{d\overline{F}}{dt}=\int\psi^{*}\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\psi\,d\tau+\frac{1}{i\hbar}\int\psi^{*}\hat{F}\hat{H}\psi d\tau-\frac{1}{i\hbar}\int\left(\hat{H}\psi\right)^{*}\left(\hat{F}\psi\right)d\tau$$

因 $\hat{H}$ 是厄米算符 $\int\left(\hat{H}\psi\right)^{*}\left(\hat{F}\psi\right)d\tau=\int\psi^{*}\hat{H}\hat{F}\psi d\tau$

$$\therefore\quad \frac{d\overline{F}}{dt}=\int\psi^{*}\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\psi\,dx+\frac{1}{i\hbar}\int\psi^{*}(\hat{F}\hat{H}-\hat{H}\hat{F})\psi\,dx$$

$$\frac{d\overline{F}}{dt}=\overline{\frac{\partial F}{\partial t}}+\frac{1}{i\hbar}\overline{(\hat{F}\hat{H}-\hat{H}\hat{F})}\qquad（2）$$

利用对易子记号 $\hat{F}\hat{H}-\hat{H}\hat{F}\equiv[\hat{F},\hat{H}]$

则 $$\frac{d\overline{F}}{dt}=\overline{\frac{\partial F}{\partial t}}+\frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat{F},\hat{H}]}$$

2、运动积分——力学量守恒的条件

若力学量算符 $\hat{F}$ 不显含时间 t, 且与哈米顿算符 $\hat{H}$ 对易

即 $\dfrac{\partial \hat{F}}{\partial t} = 0$， $[\hat{F}, \hat{H}] = \hat{F}\hat{H} - \hat{H}\hat{F} = 0$

则有 $\dfrac{d\overline{F}}{dt} = 0$ → $\overline{F}$ = 常量

结论：力学量 $\hat{F}$ 的平均值 $\overline{F}$ 不随时间而变化，则称 $\overline{F}$ 为运动积分，或 $\hat{F}$ 在运动中守恒。

Ex1. 自由粒子的动量

$\because \quad \hat{P} = -i\hbar\nabla$ 不显含时间 → $\dfrac{\partial \hat{P}}{\partial t} = 0$

又 $\hat{H}=\hat{T}=\dfrac{1}{2m}\hat{P}^2$ $\quad [\hat{P},\ \hat{H}]=[\hat{P},\ \dfrac{1}{2m}\hat{P}^2]=0$

故 $\dfrac{d\overline{P}}{dt}=0$ → $\hat{P}$ 守恒

自由粒子的动量是运动积分——动量守恒

Ex2. 粒子在辏力场中运动的角动量

在球坐标系中算符 $\hat{L}_x,\hat{L}_y,\hat{L}_z,\hat{L}^2$ 等只是 $(\theta,\ \varphi)$ 的函数，与时间（$r,\ t$）无关，对时间偏微商为0。

哈米顿算符可表示为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{2mr^2}\hat{L}^2 + U(r)$$

∵ 角动量各分量算符及角动量平方算符均与哈米顿算符对易

∴ 角动量各分量算符及角动量平方算符均为守恒量。
角动量守恒定律！

Ex3. 哈米顿算符不显含时间的体系的能量

当 $\hat{H}$ 不显含 t 时，$\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$ 又 $[\hat{H}, \hat{H}] = 0$

∴ $\frac{d\overline{H}}{dt} = 0$

即：能量守恒定律！

3、哈米顿算符对空间反演时的不变宇称

空间反演： $\vec{r} \longrightarrow -\vec{r}$

$$\psi(\vec{r},t) \longrightarrow \psi(-\vec{r},t)$$

空间反演算符 $\hat{I}$ $\quad \hat{I}\psi(\vec{r},t)=\psi(-\vec{r},t)$

空间反演算符也称为宇称算符

反演算符 $\hat{I}$ **的本征值**

$$\because \quad \hat{I}[\hat{I}\psi(\vec{r},t)]=\hat{I}\psi(-\vec{r},t)=\psi(\vec{r},t)=\hat{I}^2\psi(\vec{r},t)$$

$$\therefore \quad I^2=1 \longrightarrow \text{本征值 } I=\pm 1$$

$$I=\begin{cases}1 & \hat{I}\psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r},t) \quad （偶宇称）\\ -1 & \hat{I}\psi(\vec{r},t)=-\psi(\vec{r},t) \quad （奇宇称）\end{cases}$$

具有偶宇称或奇宇称的波函数称为具有确定的宇称。宇称是运动空间对称性的描述。

宇称守恒律：

若体系的哈米顿算符具有空间反演不变性

即 $$\hat{I}\hat{H}(\hat{r},t)=\hat{H}(-\vec{r},t)=\hat{H}(\hat{r},t)$$

则 $\hat{I}$ 为运动积分，即宇称守恒

Prove: $$\hat{I}\hat{H}(\vec{r})\psi(\vec{r},t)=\hat{H}(-\vec{r})\psi(-\vec{r},t)=\hat{H}(\hat{r})\hat{I}\psi(\vec{r},t)$$

$$\therefore \quad \hat{I}\hat{H} = \hat{H}\hat{I} \Longleftrightarrow [\hat{I}, \hat{H}] = 0$$

又 $\hat{I}$ 不显含 t， $\Longrightarrow \dfrac{\partial \hat{I}}{\partial t} = 0$

故 $$\frac{d\hat{I}}{dt} = \frac{\partial \hat{I}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}\left[\hat{I}, \hat{H}\right] = 0$$

因此，$\hat{I}$ 为运动积分，亦即宇称守恒

宇称守恒表示体系的哈米顿算符和宇称算符具有共同本征函数，因而体系能量本征函数可以有确定的宇称，而且不随时间变化。β 衰变宇称不守恒！

一、力学量与算符

1．厄米算符的定义

2．力学量与厄米算符的关系

力学量用厄米算符表示，表示力学量的厄米算符有组成完全系的本征函数系（假设）

3．厄米算符的性质

厄米算符的本征值是实数，属于不同本征值的本征函数正交

4．力学量算符的构成（对应原则）（假设）

5．力学量的平均值

［注］2和4合起来作为一个假设

二、力学量的测量值与力学量算符关系：

假设力学量算符的本征值是力学量的可测量值。将体系的状态波函数用算符 $\hat{F}$ 的本征函数系 $\{\phi_n\}$ 展开

$$\psi = \sum_n c_n \phi_n + \int c_\lambda \phi_\lambda d_\lambda$$

则在 ψ 态中测量力学量 F 得到结果为 λ_n 的几率是 $|C_n|^2$，得到结果在 $\lambda \sim \lambda + d\lambda$ 范围内的几率是 $|C_\lambda|^2 d\lambda$

三、力学量算符之间的关系

1．不同力学量同时可测定的条件——力学量算符彼此对易。一体系的所有可彼此对易的力学量算符构成一个完全集。

2．测不准关系

3．算符的对易关系

(1) 基本对易关系

(2) 角动量算符的对易关系

四、力学量算符的本征值问题

1．动量算符的本征值问题

2．$\hat{L}_z$，$\hat{L}^2$ 的本征值问题

3．中心力场问题

氢原子问题

五、力学量守恒

例1：已知空间转子处于如下状态

$$\Psi = \frac{1}{3}Y_{11}(\vartheta,\varphi) + \frac{2}{3}Y_{21}(\vartheta,\varphi)$$

试问： (1) Ψ是否是 L^2 的本征态？
(2) Ψ是否是 L_z 的本征态？
(3) 求 L^2 的平均值；
(4) 在 Ψ 态中分别测量 L^2 和 L_z 时得到的可能值及其相应的几率。

解： (1)

$$\hat{L}^2\Psi = \hat{L}^2\left(\frac{1}{3}Y_{11}(\vartheta,\varphi) + \frac{2}{3}Y_{21}(\vartheta,\varphi)\right)$$

$$= \frac{1}{3}\left(1(1+1)\hbar^2 Y_{11}\right) + \frac{2}{3}\left(2(2+1)\hbar^2 Y_{21}\right)$$

$$= 2\hbar^2\left(\frac{1}{3}Y_{11} + 2Y_{21}\right)$$

Ψ没有确定的 L^2 的本征值，故Ψ不是 L^2 的本征态。

(2) $$\hat{L}_z\Psi = \hat{L}_z\left(\frac{1}{3}Y_{11}(\vartheta,\varphi)+\frac{2}{3}Y_{21}(\vartheta,\varphi)\right) = \frac{1}{3}\hbar Y_{11} + \frac{2}{3}\hbar Y_{21} = \hbar\left(\frac{1}{3}Y_{11}+\frac{2}{3}Y_{21}\right)$$

Ψ是 L_z 的本征态，本征值为 $\hbar$。

(3) 求 L^2 的平均值

方法 I $$\overline{F} = \int \psi^*(x)\hat{F}\psi(x)dx \qquad (\psi \text{ 已归一化})$$

验证归一化： $$1 = c^2\int\psi^*\psi d\Omega = c^2\int\left(\frac{1}{3}Y_{11}+\frac{2}{3}Y_{21}\right)^*\left(\frac{1}{3}Y_{11}+\frac{2}{3}Y_{21}\right)d\Omega$$

$$= c^2\int\left(\frac{1}{9}Y_{11}{}^*Y_{11}+\frac{4}{9}Y_{21}{}^*Y_{21}+\frac{2}{9}Y_{11}{}^*Y_{21}+\frac{2}{9}Y_{21}{}^*Y_{11}\right)d\Omega$$

$$= c^2\left(\frac{1}{9}+\frac{4}{9}\right) = \frac{5}{9}c^2 \quad\Rightarrow\quad c = \frac{3}{\sqrt{5}}$$

归一化波函数

$$\Psi = c\left(\frac{1}{3}Y_{11} + \frac{2}{3}Y_{21}\right) = \frac{3}{\sqrt{5}}\left(\frac{1}{3}Y_{11} + \frac{2}{3}Y_{21}\right) = \frac{1}{\sqrt{5}}(Y_{11} + 2Y_{21})$$

$$\overline{L^2} = \int \Psi^* \hat{L}^2 \Psi \, d\Omega = \int \frac{1}{\sqrt{5}}(Y_{11} + 2Y_{21})^* \hat{L}^2 \frac{1}{\sqrt{5}}(Y_{11} + 2Y_{21}) d\Omega$$

$$= \frac{1}{5}\int (Y_{11} + 2Y_{21})^* (2\hbar^2 Y_{11} + 6\hbar^2 2Y_{21}) d\Omega = \frac{1}{5}\int \left(2\hbar^2 |Y_{11}|^2 + 24\hbar^2 |Y_{21}|^2\right) d\Omega$$

$$= \frac{1}{5}[2\hbar^2 + 24\hbar^2] = \frac{26}{5}\hbar^2$$

方法 II

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{5}}(Y_{11} + 2Y_{21})$$ 利用 $$\overline{F} = \sum_n |c_n|^2 \lambda_n$$

$$\overline{L^2} = \left|\frac{1}{\sqrt{5}}\right|^2 2\hbar^2 + \left|\frac{2}{\sqrt{5}}\right|^2 6\hbar^2 = \frac{26}{5}\hbar^2$$

(4)

$$L^2 = \begin{cases} 2\hbar^2 \\ 6\hbar^2 \end{cases}$$ 相应几率 $$\begin{cases} \frac{1}{5} \\ \frac{4}{5} \end{cases}$$

$L_z = \hbar$ 相应几率 1

例2：（《周》）3.6 设t=0 时，粒子的状态为

$$\psi(x) = A\,[\,\sin^2 kx + (1/2)\cos kx\,]$$

求粒子的平均动量和平均动能。

解：

$$\psi(x) = A\{(\tfrac{1}{2i}[e^{ikx} - e^{-ikx}])^2 + \tfrac{1}{2}(e^{ikx} + e^{-ikx})\}$$

$$= \tfrac{A}{4}\{2 - e^{2ikx} - e^{-2ikx} + e^{ikx} + e^{-ikx}\}$$

可写成单色平面波的叠加

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\{c(p_1)e^{\frac{i}{\hbar}p_1 x} + c(p_2)e^{\frac{i}{\hbar}p_2 x}$$

$$+ c(p_3)e^{\frac{i}{\hbar}p_3 x} + c(p_4)e^{\frac{i}{\hbar}p_4 x} + c(p_5)e^{\frac{i}{\hbar}p_5 x}\}$$

比较二式，因单色平面波动量有确定值：

$$\frac{p_1}{\hbar} = 0 \quad \frac{p_2}{\hbar} = 2k \quad \frac{p_3}{\hbar} = -2k \quad \frac{p_4}{\hbar} = k \quad \frac{p_5}{\hbar} = -k$$

或： $p_1 = 0 \quad p_2 = 2k\hbar \quad p_3 = -2k\hbar \quad p_4 = k\hbar \quad p_5 = -k\hbar$

$$\begin{cases} c(p_1) = \dfrac{2A}{4}\sqrt{2\pi\hbar} \\ c(p_2) = c(p_3) = -\dfrac{A}{4}\sqrt{2\pi\hbar} \\ c(p_4) = c(p_5) = \dfrac{A}{4}\sqrt{2\pi\hbar} \end{cases} \qquad \begin{cases} p_1 = 0 \\ p_2 = 2k\hbar \\ p_3 = -2k\hbar \\ p_4 = k\hbar \\ p_5 = -k\hbar \end{cases}$$

$$\sum_{i=1}^{5} |c(p_i)|^2 = \frac{|A|^2}{16} 2\pi\hbar[2^2 + (-1)^2 + (-1)^2 + 1^2 + 1^2]$$

从而得：

$$= |A|^2 \pi\hbar = 1 \longrightarrow A = \frac{1}{\sqrt{\pi\hbar}}$$

$$\begin{cases} c(p_1) = \dfrac{\sqrt{2}}{2} \\ c(p_2) = c(p_3) = -\dfrac{\sqrt{2}}{4} \\ c(p_4) = c(p_5) = \dfrac{\sqrt{2}}{4} \end{cases}$$

归一化后。$|c(p_i)|^2$ 表示粒子具有动量为 p_i 的几率，于是就可以计算动量和动能的平均值了。

(1) 动量平均值

$$\begin{cases} c(p_1) = \dfrac{\sqrt{2}}{2} \\ c(p_2) = c(p_3) = -\dfrac{\sqrt{2}}{4} \\ c(p_4) = c(p_5) = \dfrac{\sqrt{2}}{4} \end{cases} \qquad \begin{cases} p_1 = 0 \\ p_2 = 2k\hbar \\ p_3 = -2k\hbar \\ p_4 = k\hbar \\ p_5 = -k\hbar \end{cases}$$

$$\bar{p} = \sum_{i=1}^{5} |c(p_i)|^2 \, p_i$$

$$= \left|\frac{\sqrt{2}}{2}\right|^2 0 + \left|-\frac{\sqrt{2}}{4}\right|^2 2k\hbar + \left|-\frac{\sqrt{2}}{4}\right|^2 (-2k\hbar) + \left|\frac{\sqrt{2}}{4}\right|^2 k\hbar + \left|\frac{\sqrt{2}}{4}\right|^2 (-k\hbar)$$

$$= 0$$

(2) 动能平均值

$$\bar{T} = \sum_{i=1}^{5} |c(p_i)|^2 \frac{p_i^{\,2}}{2\mu}$$

$$= \frac{1}{2\mu}\left\{\left|\frac{\sqrt{2}}{2}\right|^2 0 + \left|-\frac{\sqrt{2}}{4}\right|^2 (2k\hbar)^2 + \left|-\frac{\sqrt{2}}{4}\right|^2 (-2k\hbar)^2 + \left|\frac{\sqrt{2}}{4}\right|^2 (k\hbar)^2 + \left|\frac{\sqrt{2}}{4}\right|^2 (-k\hbar)^2\right\}$$

$$= \frac{1}{2\mu}\left\{0 + \frac{1}{8}(2k\hbar)^2 + \frac{1}{8}(-2k\hbar)^2 + \frac{1}{8}(k\hbar)^2 + \frac{1}{8}(-k\hbar)^2\right\} = \frac{5k^2\hbar^2}{8\mu}$$