3.15 Ehrenfest定理

考虑d维系统. x_i是$\mathbf{x}$的一个分量, p_i是动量$\mathbf{p}$的一个分量. 容易证明

$$[x_i, F(\mathbf{p})] = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial F}{\partial p_i}, \tag{3.426}$$

$$[p_i, G(\mathbf{x})] = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial G}{\partial x_i}. \tag{3.427}$$

这里算符都是在S-pic下.

对于自由粒子, $H = p^2/2m$. H-Pic 下

$$\frac{\mathrm{d}p_i^{(H)}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[p_i^{(H)}, H] = 0 \tag{3.428}$$

$$\frac{\mathrm{d}x_i^{(H)}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[x_i^{(H)}, H] = \frac{p_i^{(S)}}{m} \tag{3.429}$$

这里用到了3.426以及$[p_i, H] = 0$. 求解上式得

$$x_i^{(H)} = x_i^{(H)}(0) + \frac{p_i^{(S)}}{m}t \tag{3.430}$$

(以下算符如果带时间变量表示H-pic.)

虽然

$$[x_i(0), x_i(0)] = 0 \tag{3.431}$$

但是

$$[x_i(t), x_i(0)] = [p_i^{(S)}, x_i(0)]\frac{t}{m} = -\frac{\mathrm{i}\hbar t}{m} \tag{3.432}$$

利用测不准关系,

$$\Delta x_i(t)\Delta x_i(0) \geq \frac{\hbar t}{2m} \tag{3.433}$$

物理上表明，波包会扩散，扩散的速度恒定。

如果粒子在势场中运动，$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x})$. 类似的，在H-pic下，（以下省略上标H）

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{p}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\mathbf{p}, H] = -\nabla V(\mathbf{x}) \tag{3.434}$$

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{x}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathbf{p}}{m} \tag{3.435}$$

即

$$m\frac{\mathrm{d}^2\mathbf{x}}{\mathrm{d}t^2} = \frac{\mathrm{d}\mathbf{p}}{\mathrm{d}t} = -\nabla V(\mathbf{x}) \tag{3.436}$$

这与牛顿方程形式上是一样的。但是，是算符方程。计算期望值

$$m\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\langle\mathbf{x}\rangle = -\langle\nabla\mathbf{V}\rangle. \tag{3.437}$$

说明期望值满足经典牛顿方程，即Erenfest 定理。以上公式也可有直接利用期望值的时间演化公式(3.318)得到。

类似的，我们容易得到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\mathbf{L}\rangle = \langle\mathbf{M}\rangle \tag{3.438}$$

其中

$$\mathbf{M} = \mathbf{r}\times(-\nabla\mathbf{V}) \tag{3.439}$$

以上类似Erenfest 定理

3.16 海尔曼(Hellmann)定理和维里(Virial)定理

3.16.1 海尔曼定理及应用

考虑一个能量本征态$|n\rangle$，满足

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle. \tag{3.440}$$

设λ是H中的一个参数(可以是质量，甚至$\hbar$). 对其求导

$$(\frac{\partial H}{\partial \lambda} - \frac{\partial E_n}{\partial \lambda})|n\rangle + (H - E_n)\frac{\partial |n\rangle}{\partial \lambda} = 0 \tag{3.441}$$

这里看到对$|n\rangle$的偏导，大家不要惊慌, 可以理解为对分量，或波函数求偏导.

计算内积

$$\langle n|(H - E_n)\frac{\partial |n\rangle}{\partial \lambda} = -\langle n|(\frac{\partial H}{\partial \lambda} - \frac{\partial E_n}{\partial \lambda})|n\rangle = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} - \langle \frac{\partial H}{\partial \lambda}\rangle_n \tag{3.442}$$

等式左边的H算符向左作用，得

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \langle \frac{\partial H}{\partial \lambda}\rangle_n \tag{3.443}$$

这就是Hellmann定理.

例一. 谐振子，对$\hbar$求偏导，得到定态动能期望值.

$$\frac{\partial H}{\partial \hbar} = -\frac{\hbar}{m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} = \frac{2}{\hbar}T \tag{3.444}$$

$$\frac{2}{\hbar}\langle T\rangle_n = \frac{\partial E_n}{\partial \hbar} = (n + \frac{1}{2})\omega = E_n/\hbar \tag{3.445}$$

即动能在能量本征态的期望值是能量的一半。（取$\hbar = m$, ω也同样可以）。

例二. 电场中的谐振子

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - q\epsilon x \tag{3.446}$$

令其能级为$E_n(\epsilon)$, 很明显$E_n(0) = (n + 1/2)\hbar\omega$.

计算对易式$[p, H] = m\omega^2 x - q\epsilon$, 定态下$\langle [p, H]\rangle = 0$, 得到$\langle x\rangle = \frac{q\epsilon}{m\omega^2}$.

$$\langle \frac{\partial H}{\partial \epsilon}\rangle = \frac{\partial E_n}{\partial \epsilon} = -q\langle x\rangle \tag{3.447}$$

对ϵ积分，我们得到

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega - \frac{q^2\epsilon^2}{2m\omega^2}. \tag{3.448}$$

物理解释：$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2(x - x_0)^2 - c$. 效果是平衡点移动，势能下降。

3.16.2 维里定理及应用

经典力学表述:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{m} - \mathbf{r}\cdot\nabla V \tag{3.449}$$

如果粒子是束缚在有限范围里（比如在封闭轨道上周期运动），$\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}$是有限的，其时间导数的长时间平均等于零（否则积分起来发散）。那么

$$\overline{\frac{\mathbf{p}^2}{m}} = \overline{\mathbf{r}\cdot(-\nabla V)}. \tag{3.450}$$

量子力学表述: 在H-pic下运动方程(3.449)是一样的。对束缚定态取期望值, 方程左边一定是零(一切物理量在定态下都不随时间变化)

$$\langle \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\rangle_n = \frac{1}{2}\langle \mathbf{r}\cdot\nabla V\rangle_n \tag{3.451}$$

对于势能函数是齐次的情况，此定理特别有用.

所谓齐次函数就是满足下式的函数:

$$V(\lambda x_1, \lambda x_2, \cdots) = \lambda^m V(x_1, x_2, \cdots) \tag{3.452}$$

对λ求导

$$\sum_i x_i \frac{\partial V}{\partial(\lambda x_i)} = m\lambda^{m-1} V \tag{3.453}$$

上式对任意λ成立，我们取$\lambda = 1$,

$$\sum_i x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} = mV \tag{3.454}$$

或者写为

$$\mathbf{r} \cdot \nabla V(\mathbf{r}) = mV(\mathbf{r}) \tag{3.455}$$

所以

$$\langle T \rangle_n = \frac{m}{2} \langle V \rangle_n \tag{3.456}$$

例一. 谐振子, 势能就是齐次势，$m = 2$: $(\lambda x)^2 = \lambda^2 x^2$. 所以

$$\langle T \rangle_n = \langle V \rangle_n = E_n/2 \tag{3.457}$$

例二. 氢原子, $V(r) = -e^2/r$. 齐次，$m = -1$.

$$\langle T \rangle_n = -\frac{1}{2} \langle V \rangle = -E_n \tag{3.458}$$

Chapter 4

中心力场

4.1 中心力场的一般规律

考虑粒子在三维空间的中心力场$V(r)$中运动, 注意是r的函数，不是$\mathbf{r}$. 各向同性。受力

$$\mathbf{F} = -\nabla V(r) = -\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\mathbf{e_r} \tag{4.1}$$

由于力矩$\mathbf{r}\times\mathbf{F} = \mathbf{0}$, 所以轨道角动量是守恒的。在量子力学里也该如此。这可以从对易关系$[L^2, H] = [L_z, H] = [L_x, H] = [L_y, H] = 0$得到.

我们在球坐标系里写系统的哈密顿量H. 由于

$$\nabla^2 = \nabla\cdot\nabla = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{r^2}(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}) \tag{4.2}$$

(注意后面跟波函数，否则不对)

$$L^2 = -\hbar^2(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}) \tag{4.3}$$

因此

$$-\hbar^2\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{L^2}{r^2} \tag{4.4}$$

两边除以2μ, (为避免与量子数m混淆，我们用μ表示粒子质量)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \tag{4.5}$$

第一项是径向动能，第二项是角动能或离心‘势能’。其中径向动量p_r为

$$p_r = -i\hbar\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r \tag{4.6}$$

. 容易看到, 因为$p_r, V(r)$都只是r的函数，而L^2, L_z中只包含对角度的微分，所以

$$[L^2, H] = 0, \qquad [\mathbf{L}, H] = 0 \tag{4.7}$$

但是注意到$[L_x, L_y] \neq 0$, 所以我们选H, L^2, L_z为力学量完全集(只需要三个，自由度是3). 虽然L_x, L_y也和H, L^2对易，但是他们与L_z并不对易。出现这种情况说明能级一般会有简并. (参见3.13.1) 他们的共同本征函数自然可以写成

$$\psi_E = R(r)Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{4.8}$$

带入能量本征方程

$$H\psi_E = E\psi_E \tag{4.9}$$

约去角度部分

$$-\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rR) + \frac{l(l+1)}{r^2}R + \frac{2\mu V(r)R}{\hbar^2} = \frac{2\mu E}{\hbar^2}R \tag{4.10}$$

定义径向波函数$\chi \equiv rR(r)$,

$$\chi'' + [\frac{2\mu(E-V)}{\hbar} - \frac{l(l+1)}{r^2}]\chi = 0 \tag{4.11}$$

定义径向能量

$$E_r = E - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}, \tag{4.12}$$

就是总能量减去离心势能(或角动能), 径向方程化为

$$\chi'' + \frac{2\mu(E_r - V(r))}{\hbar^2}\chi = 0 \tag{4.13}$$

这可以看作是个一维运动粒子的定态方程！不过要注意：中心力问题的边界条件特殊：$r \to 0$ 波函数不能发散。

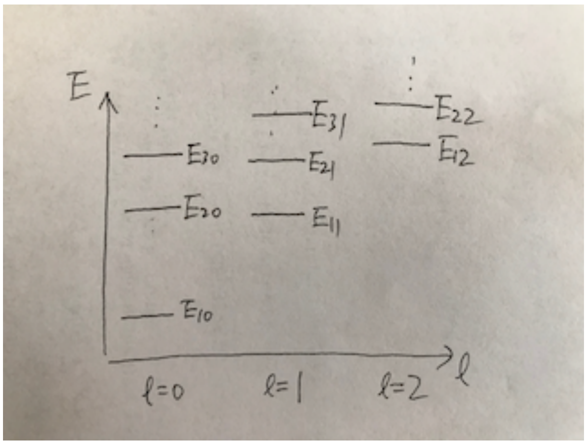

Figure 4.1: 中心力问题一般能级示意图.

一般而言，$V(r) \propto \frac{1}{r^x}$，$2 > x > 0$. (如果$x > 2$，参考朗道、栗弗希兹著《量子力学》). 在$r \to 0$时，径向方程中可以只保留离心势能。($E$是定值，势能发散速度慢).

$$\chi'' - [\frac{l(l+1)}{r^2}]\chi = 0 \tag{4.14}$$

设$\chi(r) \propto r^{s+1}$, 代入Eq.(4.14)

$$(s+1)s - l(l+1) = 0 \tag{4.15}$$

解为$s = l$, 或者,$s = -(l+1)$, 但是后者导致波函数发散。

在$r \to \infty$时，径向方程可以写为(离心能和势能都可以忽略)

$$\chi'' + \frac{2\mu E}{\hbar^2}\chi = 0 \tag{4.16}$$

定义$\beta^2 = -2\mu E/\hbar^2$,（束缚态$E < V(\infty) = 0$) 解为

$$\chi \propto e^{\beta r}; \tag{4.17}$$

或

$$\chi \propto e^{-\beta r} \tag{4.18}$$

略去前者（发散）。

那么一般情况下的解可以写为

$$\chi(r) = r^{l+1}\mathrm{e}^{-\beta r}u(r) \tag{4.19}$$

$u(r)$是待定函数，需要将上述解带入径向方程Eq.(4.11)确定。

原则上，根据束缚态边界条件，可以知道解由某个量子数n_r确定，注意到径向方程Eq.(4.11)本身携带角动量量子数l, 所以实际是由两个量子数确定, 即解可以写为$\chi_{n_r,l}$. 给定角动量l, 能量$E_{n_r,l}$由径向量子数$n_r = 0, 1, \ldots$,确定. n_r越大，能量越高。对于确定n_r, 角动量l越大, 能量越高。大致而言，$n_r + l$ 决定了能量的高低。参加图**??**.

按原子光谱习惯, $l = 0, 1, 2, 3$,对应s, p, d, f,轨道。

每个能级的简并度至少为$2l + 1$, 因为有这么多个不同的m: 角动量z分量。

但是，后面我们会看到，某些情况下会出现新的简并，比如氢原子: $n_r + l = n$的能级也是简并的，能级可以记为E_n.