

第一章 历史背景和基本实验事实

§ 1.1 经典物理学的成熟与危机

伴随文艺复兴和产业革命,物理学在数百年间得到持续发展。到 19 世纪末,它的各分支都已相当成熟,建立起了系统的理论,在应用中发挥越来越大的作用。如力学已从牛顿(Newton)三定律发展出一套分析力学,不仅具有完美的形式,而且更便于深刻分析和解决实际问题。关于存在海王星的预言及其被证实,使分析力学的正确性和指导能力不容置疑;至于在工程上的应用更不胜枚举。电磁学也从零星的知识中总结出了一套完备的麦克斯韦(Maxwell)方程。正是根据它,预言了电磁波的存在,奠定了电讯工程的基础。声学统一于力学,光学统一于电磁学,使人们对自然界达到更深刻的认识。热学方面也建立了热力学的系统理论。统计力学则进一步把对热现象的认识奠定在微观元过程的基础上。一切显得如此和谐美满,以致于给一些人以错觉,似乎物理学已发展到了尽头,剩下的问题只是如何应用了。

后来的实践证明,这种科学发展有尽头的观点是错误的。在 19 世纪末成熟了的只是经典物理学。并且就在这成熟的过程中孕育了“物理学的危机”,它导致 20 世纪初立即开始的“物理学的革命”。其结果是产生了以量子论和相对论为柱石的现代物理学。它是经典物理学的发展,并将后者作为极限情形包含于自身,但却不是后者的简单延续,而且应当说是在辩证意义下对后者的否定。正是“于无声处听惊雷。”

§ 1.2 光的量子性

光的量子性主要是通过对黑体辐射、光电效应和康普顿效应等的分析一步步认识的,前两方面的实验现象就发现于 19 世纪中后期。

1. 黑体辐射 实验得到的黑体辐射强度随波长的分布与由经典物理严格算得的分布不符,且在短波方面是有尖锐矛盾的(见图 1.1)。这就肯定经典物理有问

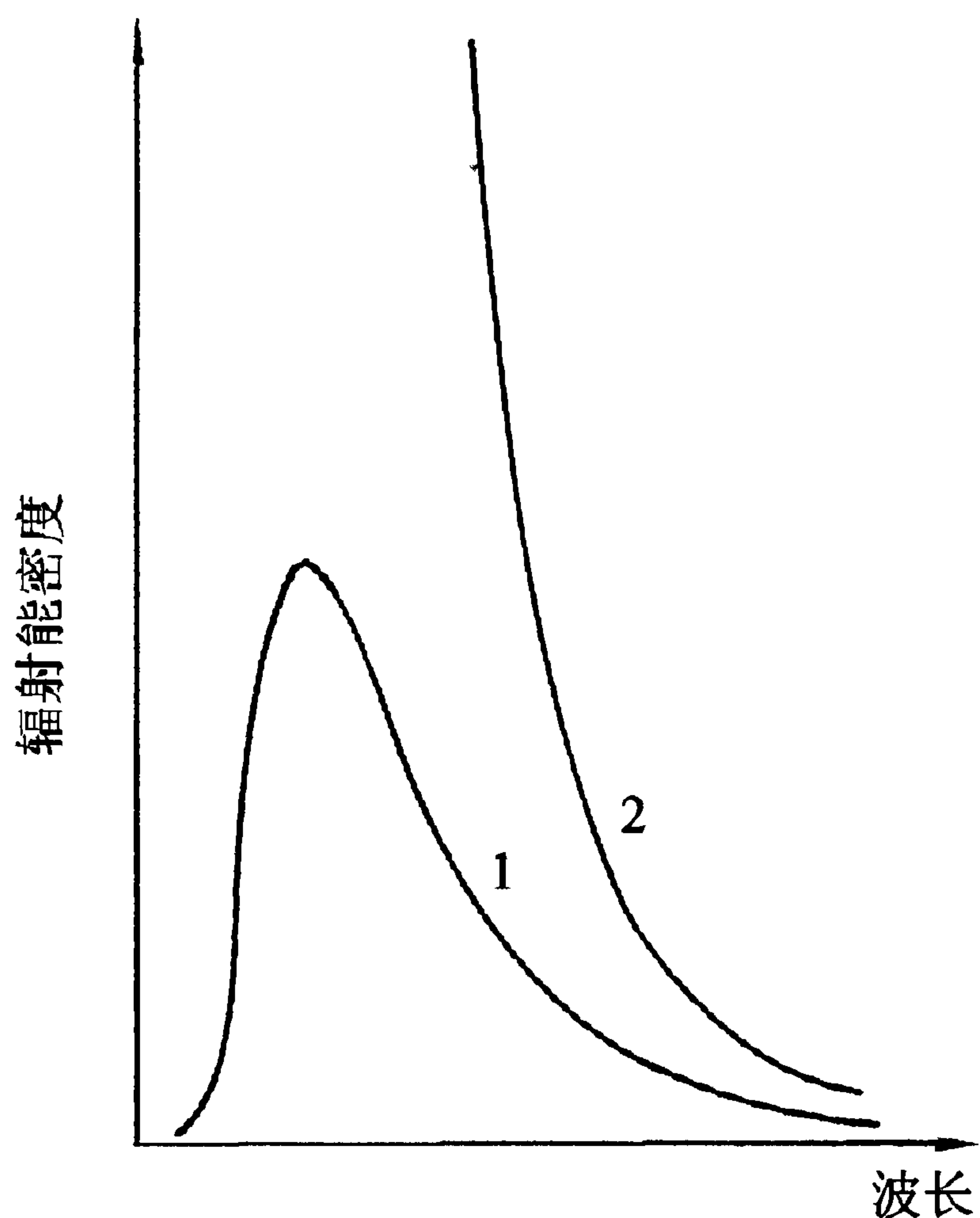


图 1.1 黑体辐射强度随波长的分布

1. 实验曲线; 2. 经典理论
(瑞利-金斯)曲线

题. 一切在经典物理范围内解释黑体辐射现象的尝试都归于失败, 终于迫使普朗克^①在 1900 年提出辐射的量子论: 频率为 ν 的光能量只能以 $h\nu$ 为单位变化, 其中 h 是一个常数, 后来叫作普朗克常数. 按这个假设, 再用统计方法计算黑体辐射的能量分布, 就能得到与实验完全一致的结果. 普朗克常数的实验值为 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} = 6.626 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}$, 它是量子论的基本常数. 有时也用 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. 光的能量单位与频率 ν 或角频率 $\omega = 2\pi\nu$ 的关系为

$$E = h\nu = \hbar\omega. \quad (1.1)$$

2. 光电效应 当时实验发现光电效应有下述规律: (1) 每一物质有一临界频率 ν_0 , 只有频率大于 ν_0 的光才能在其上引起光电效应. (2) 光的强度不影响光电子能量却影响光

电子流强, 越强的光产生的光电子越多. (3) 只要频率超过临界频率, 不论多弱的光一照到物质上立即产生光电子. 这三条规律在经典物理看来是难以理解的. 1905 年爱因斯坦指出^②, 只要假定光的能量是按 (1.1) 量子化的, 就能自然地理解它们. 实际上设将电子从物质中拉出来需作功 W (逸出功), 则按量子论, 由能量守恒知, 光电子动能为

$$T = h\nu - W. \quad (1.2)$$

动能最小为零, 故有临界频率 $\nu_0 = W/h$. 由 (1.2) 还可看出, 光电子的动能只取决于光的频率 ν 和电子的逸出功 W , 而与光强无关. 后来的实验定量地证实了 (1.2).

爱因斯坦明确提出光量子概念, 指出光是由光量子组成的. 光量子是单位光能 $h\nu$ 的负荷者, 是光的不可分割的单位, 只能整个地一下子被吸收或放出. 这在量子论的发展中是重要的一步. 按这一概念, 光越强, 所含光量子越多, 因而能打出更多光电子. 由于光量子是整个地一下子被吸收的, 因此光一到就能立刻产生光电子. 光的量子论使光电效应的三条规律简直变得直观了. 光量子后来简称光子.

3. 康普顿效应 到 1922 年, 康普顿等通过对光子与自由电子散射的实验研

① M. Planck, *Verh. Deutsch. Phys., Ges.* 2(1900) 202.

② A. Einstein, *Ann. der. Phys.*, 17(1905) 132.

究弄清楚了下述事实^①:光子不仅有能量(1.1),而且还有动量

$$p = \hbar k, \quad (1.3)$$

其中 k 为光波的波矢量,它指向光波传播的方向,大小为波数 $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ 的 2π 倍:

$$k = 2\pi\tilde{\nu} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{\omega}{c}, \quad (1.4)$$

λ 为光的波长;散射中光子与电子的总能量和总动量都守恒,就像力学中两个粒子的弹性散射一样.这里光子俨然是一种粒子,光则由它们组成.然而衍射实验早已肯定光是波动,(1.1)和(1.3)右端出现的也是表征波动的量.即我们面临一种既有粒子性又有波动性的东西.这种波粒二象性又是经典物理无法理解的.

§ 1.3 物质的量子性

量子性就是动力学变量不连续的特性.实验表明,它不局限于光,也不局限于能量,它是微观世界的普遍特性.连续不过是不连续在特殊情形中的极限.普朗克在发现光的量子性的同时,也发现了辐射和吸收光的振子的量子性:频率为 ν 的振子,能量也只能以 $h\nu$ 为单位变化.下面是物质量子性的一些其他例子.

1. 声的量子性与固体比热问题 将普朗克关系(1.1)推广到弹性振动和声波,用声的量子性和声子概念来研究固体振动是很自然的.爱因斯坦^②和德拜^③用量子概念计算了固体中振动能量随频率的分布,由此解释了固体比热在低温下趋于零的特征.声子概念在现代固体物理中得到广泛应用.

2. 原子光谱与原子能量的量子化 19世纪对原子光谱作了大量研究,把它分成了许多线系.最后,里兹(Ritz)总结出光谱项组合规则:谱线的波数

$$\tilde{\nu} = T(n) - T(n'), \quad (1.5)$$

其中 $T(n)$ 是整数变量 n 的函数,称为光谱项.这个规则是普适的,对于不同原子,只是光谱项 $T(n)$ 不同.这个规则如此简单明了而又准确,必定反映原子的某种内在本质.然而经典物理却未能对它作出解释.

1913年玻尔指出^④,如果原子能量是量子化的,那么就能理解组合规则(1.5).他假设:(1)原子能量不连续,它们对应着一组不连续的运动状态,称为定态,带电粒子在其中不辐射;(2)辐射和吸收光的机制是从一个定态到另一定态的跃迁.玻尔假设中提出了两个重要概念:定态和跃迁,它们在迄今的量子论中一直起着重要

① A. H. Compton, *Phys. Rev.*, **21**(1923)483.

② A. Einstein, *Ann. der Phys.*, **22**(1907)180, 800.

③ P. Debye, *Ann. der Phys.*, **39**(1912)789.

④ N. Bohr, *Phil. Mag.*, **26**(1913)1, 476, 875.

作用。按玻尔假设和光的量子性,由能量守恒立即得到,跃迁中发出的光子能量必为

$$h\nu = E_{n'} - E_n, \quad (1.6)$$

$E_{n'}$ 和 E_n 分别为跃迁前和跃迁后原子定态的能量。由此得原子光谱线的波数

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{hc}(E_{n'} - E_n) = T(n) - T(n'),$$

其中

$$T(n) = -\frac{E_n}{hc}, \quad (1.7)$$

就这样轻而易举地解释了组合规则(1.5)。与此同时,(1.7)还给出了原子的量子化能量 E_n 与光谱项 $T(n)$ 的简单关系,可由实验检验。1914年夫兰克与赫兹作了电子与原子非弹性碰撞的实验^①。通过观察电子与原子的能量交换,直接证实了原子能量的量子性,也证实了关系(1.7)。

3. 原子的有核模型与原子的稳定性问题 卢瑟福用 α 粒子在原子上的散射实验查明^②,原子中正电荷集中在一个很小的核上,负电荷则由电子携带绕核运动,这就是原子的有核模型。在经典物理看来,原子中电子作曲线运动,必然不断辐射出能量,最后落到核上。因此这种原子不能稳定。这显然与存在稳定原子的事实尖锐矛盾。原子能量量子化的概念是解决这一困难的钥匙。不连续能量可以有一个最小值,处在相应定态(基态)中的原子不能再降低能量,因此不会掉进原子核。认识有核原子的关键是建立量子化原子的新力学。

4. 其他力学量的量子化 通过对分子转动光谱的研究发现,轨道角动量的大小是不连续的。通过原子在磁场中性质的研究发现,磁矩和角动量在给定方向上的投影也是不连续的……。量子化是微观世界的一个普遍特性,新力学必须对此予以解释。

§ 1.4 旧量子论

作为建立新力学的第一个尝试,玻尔于1913年提出了关于原子的量子理论。这是一个对经典力学作一些修改而成的理论。它认为:原子中电子沿一定轨道运行,服从经典力学的运动方程,就像行星绕日运动一样;定态和能量的不连续性则由量子化条件来定,它从所有的轨道中选出那些被允许的轨道来。玻尔的条件很简单:角动量的大小 L 只允许为 \hbar 的整数倍:

^① J. Franck and G. Hertz, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.*, **16**(1914) 457, 517.

^② E. Rutherford, *Phil. Mag.*, **21**(1911)669.

$$L = lh, \quad l = 1, 2, 3, \dots \quad (1.8)$$

后来索末菲把它推广为作用量量子化条件^①:对一周期运动的自由度 i , 其一周作用量 J_i 是量子化的,

$$J_i \equiv \oint p_i dq_i = n_i h, \quad n_i \text{ 为整数}, \quad (1.9)$$

其中 p_i 和 q_i 为第 i 自由度的广义动量和广义坐标. 玻尔条件(1.8)是索末菲条件(1.9)中取 q_i 为角坐标 φ , 从而 p_i 为角动量 L 时的特例.

玻尔-索末菲理论用于氢原子得到惊人的成功. 不仅说明了当时已知的氢光谱, 而且预言了新谱系. 新谱系随后就被实验发现. 这一理论用于振动和转动光谱计算也获得很大成功. 这些成功是由于它包含了合理的内核: 作用量量子化. 它在从经典力学到量子力学的过渡中占有重要地位. 但把这一理论用于稍复杂的问题(如氦原子问题)就与实验不符. 而且存在原则困难: 首先它难以解释定态间的跃迁, 也无法给出计算光谱强度的恰当方法; 它对非周期运动无所建树, 因而无法考虑散射中的量子效应; 它的量子化条件是硬加进来的, 本身需要解释. 这些缺点和困难是由于它过多保留了经典概念, 其中一些概念(如电子在原子中的轨道等)是没有实验依据的. 这一理论最后被量子力学代替, 因而被称为旧量子论.

§ 1.5 物质波假设及其实验证实 量子力学的诞生

到 20 世纪 20 年代, 对光的量子性和原子的量子性都有了肯定的认识, 那么它们是否有共同的基础呢?

光的量子性即光波的量子性, 亦即光的波粒二象性, 这是对光的本质的深刻认识. 当初, 牛顿提倡光的粒子说, 惠更斯提倡光的波动说, 各执一端. 后来干涉和衍射实验宣布波动说获胜, 将对光的本质的认识推进了一步. 揭示光波的电磁本质是认识沿这一方向的进一步深化. 然而光的波粒二象性的发现使对光的本质的认识提高到新的境界. 它表明单纯的波动说和粒子说都是片面的, 光是既具有波动性又具有粒子性的前所未有的实体, 必须重新这样如实地认识它.

光的二象性使人们重新考虑一个老问题, 即力学与光学的相似. 经典力学与几何光学是相似的, 其中的轨道相当于光线. 从光的粒子性方面看, 光线就是光子运动的“轨道”. 力学粒子的轨道正是与这种“光学粒子”的“轨道”相当. 力学中粒子的性质也就类似于光的粒子性这一面. 现在光具有波粒二象性. 这自然使人想

^① A. Sommerfeld, *Verh. Deutsch Phys. Ges.*, **13** (1911) 1074; *Ann. der Phys.*, **51** (1916) 1. W. Wilson, *Phil. Mag.*, **24** (1915) 795.

起是否可把力学与光学的类似进一步推进一步,假设力学粒子同时具有波动性从而也具有波粒二象性呢?如果是这样,就可按照波动光学的式样建立起波动力学,这又会导致什么新结果呢?这种想法并不像初看上去那样不着边际,相反,它是有实际的物理理由的.首先,波动的规律与粒子运动的规律尽管很不相同,却有深刻的相似.例如波包的群速度 u 可表示为

$$u_x = \frac{\partial \omega}{\partial k_x}, \quad u_y = \frac{\partial \omega}{\partial k_y}, \quad u_z = \frac{\partial \omega}{\partial k_z}. \quad (1.10)$$

将左端表示为波包中心位置对时间的微商,右端分子分母同乘以 \hbar ,并用(1.1)和(1.3),得

$$\dot{x} = \frac{\partial E}{\partial p_x}, \quad \dot{y} = \frac{\partial E}{\partial p_y}, \quad \dot{z} = \frac{\partial E}{\partial p_z}. \quad (1.11)$$

这正好是表示粒子位置变化规律的哈密顿正则方程.因此波包的运动与粒子的运动十分相似.正是这种相似性使我们从波动光学导得几何光学.自然可以期待这种相似性会帮助我们从事粒子力学探讨波动力学.其次,满足一定边界条件的波,频率可以不连续.例如两端固定的弦上的波,其半波长 $\frac{\lambda}{2}$ 必须能整除弦长 a ,即 $\lambda = \frac{2a}{n}$, n 为整数.相应地,频率 $\nu = \frac{v}{\lambda} = \frac{n\nu}{2a}$, v 为波的相速度.由于一定的弦中波速 v 一定,弦的频率不连续.只要我们假设普朗克关系(1.1)对所有粒子(波动)都对,频率的不连续就意味着粒子能量的不连续.因此,如果物质具有普遍的波粒二象性,如果所有粒子都有自己相应的波动,就能自然地理解粒子能量的不连续性,理解原子的量子性.它们与光的量子性都是普遍的波粒二象性的表现.

正是沿着这一思路,德布罗意于1923年提出了物质波假设^①:每种粒子都有自己相应的物质波,粒子的能量、动量与波的(角)频率、波矢量间满足关系(1.1)和(1.3).普遍化了的(1.1)和(1.3)又叫做德布罗意关系.1926年薛定谔建立了物质波的波动方程^②,算出了氢原子的量子化能量,与实验完全符合.1927年电子衍射实验直接证实了物质波的存在^③.这样,真的建立起波动力学,成为微观世界的新力学——量子力学的一种形式.

与此同时,海森伯等人批判地继承了玻尔的理论.他们批判了电子轨道等机械概念,指出原子中的电子轨道是原则上不可观察的,因此没有理由一定将它保留在新理论中.他们继承了量子化、量子跃迁和对应原理(经典力学适用的条件下新力学应还原为经典力学的原理)等概念.沿着这一思路对原子和分子光谱作分析,

① L. de Broglie, *Comptes Rendus*, 177(1923) 507, 548, 630.

② E. Schrödinger, *Ann. der Phys.*, 74 (1926) 361, 489.

③ C. J. Davisson and L. H. Germer, *Phys. Rev.*, 30 (1927) 707.

G. P. Thomson and A. Reid, *Nature*, 119(1927)890.

他们在 1925 年建立了量子力学的另一形式——矩阵力学^①. 它很快被证明与波动力学等价.

§ 1.6 波函数的统计解释及其对运动状态的描述

1926 年戴维孙和革末用单晶, 1927 年汤姆孙用粉末晶体先后进行了电子衍射实验, 他们确证电子具有波动性而且符合德布罗意关系(1.1)和(1.3). 随后对各种粒子作了许多衍射实验, 证明所有微观粒子(包括质子、中子、原子、分子、……等)都具有波动性, 也都符合德布罗意关系. 因此, 波粒二象性就被承认为物质的一个基本的和普遍的性质, 德布罗意关系(1.1)和(1.3)确证为普适关系.

波是一种弥散的存在, 它常可分解为若干部分, 这些部分互相叠加造成干涉和衍射现象. 粒子则是某种不可分割的整体(如一个电子), 具有一定的属性(电荷、质量、……), 一个粒子要么整个地出现, 要么不出现, 而不能随意分割. 可见波动性和粒子性又是对立的. 在经典物理看来, 粒子绝不是波, 波也绝非粒子. 难怪光的波动说和粒子说打了几百年的官司. 那么现在这相互对立的两种性质又是怎样统一在同一客体上的呢? 这只能由实验回答. 下面分析衍射实验.

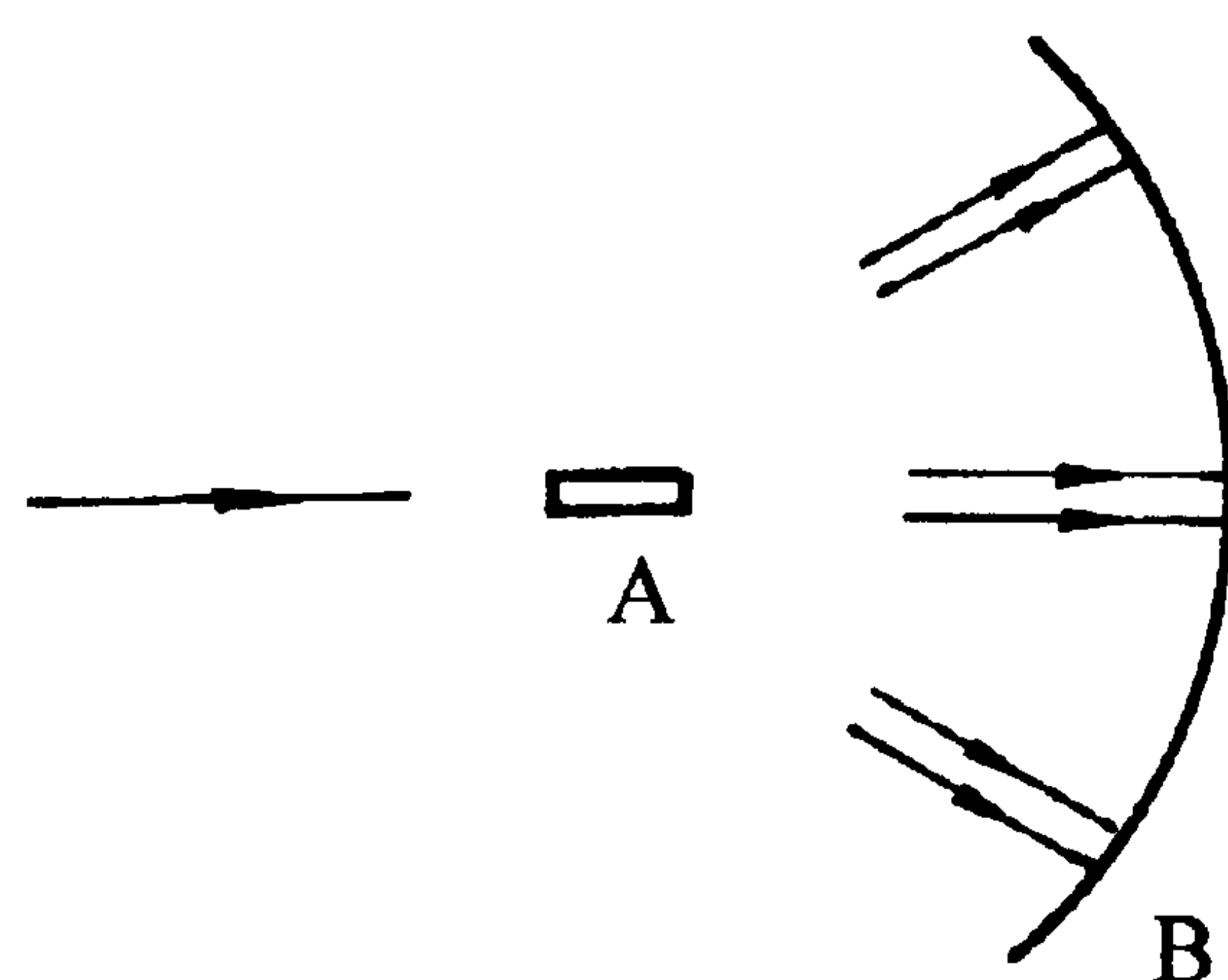


图 1.2 衍射实验示意图

如图 1.2 所示, 一束波射向晶体 A, 衍射后分成若干束到达底片 B, 在其上形成衍射花样. 用 $\psi(\mathbf{r})$ 表示衍射后的波场, 则 B 上感光深的地方波的强度 $|\psi(\mathbf{r})|^2$ 大, 感光浅的地方波的强度 $|\psi(\mathbf{r})|^2$ 小. 整个实验好像只要波动性就能解释. 然而, 如降低入射波的强度, 使整个实验装置里的能量不超过 $h\nu$, 从粒子性角度看, 这意味着粒子是一个一个地通过实验装置的, 这时会发生什么呢? 既然粒子是不可分割的, 那它就不能在 B 上形成衍射花样. 因为底片 B 作为宏观物体是可以分割的, 如果一个粒子在其上形成衍射花样, 那只要分割 B 就把粒子分割了. 因此, 一个粒子只能在 B 上某一点出现而不能形成弥散的衍射花样. 衍射花样只能是大量粒子通过实验装置落到 B 上后积累成的. 即是说, 粒子通过实验装置后应可落到 B 上任何位置, 而在 \mathbf{r} 处出现的概率应正比于该处波的强度 $|\psi(\mathbf{r})|^2$, 这就是对波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 的统计解释, 最初是玻恩将量子力学用于散射问题时提出的, 故又叫玻恩的统计解释^②. 虽然从波粒二象性的分析直接导致这种解释, 它的正确性仍应由实验检验.

早年直接探测单个衍射粒子有困难, 但可减低入射粒子流强, 观察衍射花样的

① W. Heisenberg, *Z. Physik*, 33(1925)879.

② M. Born, *Z. Physik*, 37(1926)863.

统计涨落, 检验波函数的统计解释. 实际做了这样的实验, 发现: (1) 用很弱的粒子流作衍射实验, 在实验时间很短, 底片上积累粒子很少的情况下确实不出现明显的衍射花样. 这不仅由于底片感光程度总的变弱, 主要是由于花样质量变差, 变得模糊不清. 在积累粒子数太少的情况下甚至完全失去衍射花样的轮廓, 只剩下一些杂乱的感光点. 这就是统计涨落. 它表明一个粒子确实不形成衍射花样, 而只在一个地方出现. 每个粒子究竟在何处出现带有机遇(偶然)性. (2) 尽管入射粒子流很弱, 只要实验时间足够长, 在底片上积累的粒子足够多, 就能形成完美的衍射花样. 这表明粒子在 r 处出现的概率正比于该处的波强 $|\psi(r)|^2$, 长时间实验中粒子在底片上按与波强成正比的方式积累, 终于形成衍射花样. 于是波函数的统计解释得到了实验的证明. 而且在粒子流很弱的情况下, 长时间积累仍能形成衍射花样表明, 衍射花样的形成并不依赖于大量粒子的同时存在, 每个粒子本身都具有形成衍射花样的能力(尽管它实际上没有形成衍射花样). 即是说, 每个粒子本身就具有波动性, 波函数描述了每个粒子本身的状况.

探测单个散射粒子是可能的. 对散射的实验研究表明, 单个散射粒子在哪里出现确实带有机遇性, 而在 r 处出现的概率确实正比于该处的波强度 $|\psi(r)|^2$. 这些在散射一章中将详细讨论. 波函数的统计解释与迄今为止的一切实验无矛盾, 因此可说它是正确的. 在以后有关章节里还要具体讨论这个问题.

上面的分析表明, 波粒二象性使得波动和粒子都不再是经典的波动和粒子. 对二者的经典观念都必须作限制或修改. 波函数的统计解释本身就是对波的经典概念的修改. 在关于波场量子化的章节里还要进一步讨论这类限制和修改. 现在看看, 由于存在波动性, 粒子概念要作哪些修改.

首先, 波动性使粒子位置一般变得不确定, 它可能在各处出现, 而在 r 处出现的概率正比于 $|\psi(r)|^2$. 而由(1.3)知, 具有一定动量 p 的粒子必有一定波矢量 $k = \frac{p}{\hbar}$, 从而相应的波是平面波

$$\psi_p(r) = A e^{ik \cdot r} = A e^{i \frac{p \cdot r}{\hbar}}, \quad (1.12)$$

其中 A 为常数. 由于 $|\psi_p(r)|^2 = |A|^2 = \text{常数}$, 处于动量一定的状态中的粒子在空间各点出现的概率都一样, 即它的位置是完全不定的. 而如果粒子的波函数不是一个平面波, 那它就没有一定的波矢量 k , 从而也没有一定的动量 p . 可见波动性使粒子的位置和动量一般都变得不确定. 然而在经典物理中粒子的位置和动量是用来描述它的运动状态的. 没有确定的位置和动量就失去了描述粒子的经典手段. 而且没有确定的位置和动量就没有确定的轨道, 因而也失去了经典物理中关于粒子运动的机械模型. 因此, 量子力学中的粒子概念是与经典粒子概念根本不同的. 它需要另外的描述方式, 必须抛弃轨道这一机械模型. 粒子性在这里只是指它的不可分割性, 它总是在某个地方, 或者某种状态中, 整个地一下子出现.

波函数表示粒子在各处出现的概率分布。以后还会说明,波函数还表示出对粒子测量其它力学量时将得到的概率分布。因此,波函数表示出了粒子的一切可观察性质。在这个意义下我们说波函数是粒子运动状态的描述。波函数在量子力学中代替了位置和动量在经典力学中的地位。这一点也将在以后详述。

习 题 一

1. 估计市电(50Hz)、射频(10^7 Hz)、微波(10^{10} Hz)、可见光(4000~8000Å)和 X 射线(约 1Å)等波段电磁波能量子的大小,用 J 和 eV 为单位表示。
2. 估计能量为 MeV 级的 γ 射线的频率和波长。
3. 证明非相对论性电子的波长和能量有下之关系:

$$\lambda(\text{Å}) = \frac{12.3}{\sqrt{E(\text{eV})}}.$$

4. 对非相对论性的中子和质子推导类似关系。
5. 讨论相对论性粒子的波长与能量和质量的关系。

提示 非相对论性粒子的能量动量关系为 $E = \frac{p^2}{2m}$; 相对论性粒子的能量动量关系为 $E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$ 。

6. 用什么样的光栅才能看到质量为 1g、能量为 10^{-7} J 的粒子束的衍射花样。
7. 证明在两端固定的弦上运动的声子(弹性波量子)服从索末菲作用量量子化条件(1.9)。
8. 证明在围成圆周的弦上运动的声子服从索末菲条件(1.9)。此时这条件就是玻尔的角动量量子化条件 $pr = nh$, p 为声子动量, r 为圆周半径。

第二章 定态薛定谔方程及其在一维问题中的应用

§ 2.1 定态薛定谔方程

按玻尔假设,原子或一般微观系统的问题归结为求它们的能级、定态和跃迁的问题。本章考虑能级和定态问题,跃迁问题以后考虑。求能级就是问系统的能量可取哪些值;求定态就是问能量取定一个可能值后运动状态怎样。由于物质的波粒二象性及德布罗意关系(1.1),这个问题转化为,求相应的波可能取的频率,而频率取定后波函数是什么样子。当初引进物质波假设,就是想这样解决能级和定态问题。本节认真考虑这种可能性。

要求可能的频率和给定频率的波函数需要解具有一定频率的波方程。对光波,这种方程为

$$\nabla^2 \psi + k_0^2 n^2 \psi = 0, \quad (2.1)$$

其中 $k_0 = \frac{\omega}{c}$, c 为真空中的光速; n 为折射系数,它可与角频率 ω 和位置有关。为了说明这个方程,特别是折射系数的作用,考虑由界面 S 分开的两个均匀区域 1 和 2,其中介质的折射系数分别为常数 n_1 和 n_2 (如图 2.1)。在区域 1 中,方程(2.1)有解

$$\psi_1 = A_1 e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}},$$

其中 $k_1 = k_0 n_1$, \mathbf{k}_1 与界面法向交角 θ_1 ;在区域 2 中,方程(2.1)有解

$$\psi_2 = A_2 e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}},$$

其中 $k_2 = k_0 n_2$, \mathbf{k}_2 与界面法向交角 θ_2 。要求波函数 ψ 在界面上连续。这就要求它沿界面的微商也连续。因此在界面 S 上

$$\frac{\nabla_{//} \psi_1}{\psi_1} = \frac{\nabla_{//} \psi_2}{\psi_2} = i\mathbf{k}_{//},$$

其中 $\nabla_{//}$ 表示梯度沿界面的分量, $\mathbf{k}_{//}$ 为 \mathbf{k}_1 和 \mathbf{k}_2 沿界面的分量。于是

$$\frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} = \frac{k_{//}/k_1}{k_{//}/k_2} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{n_2}{n_1}. \quad (2.2)$$

这正是折射定理。能得到(2.2),表明(2.1)是正确的。

没有理由妨碍我们将(2.1)推广于一般的物质波,问题只是,现在 k_0 和 n 是什么。经典力学与几何光学相似,其中必有相当于折射系数的量。下面寻找这个

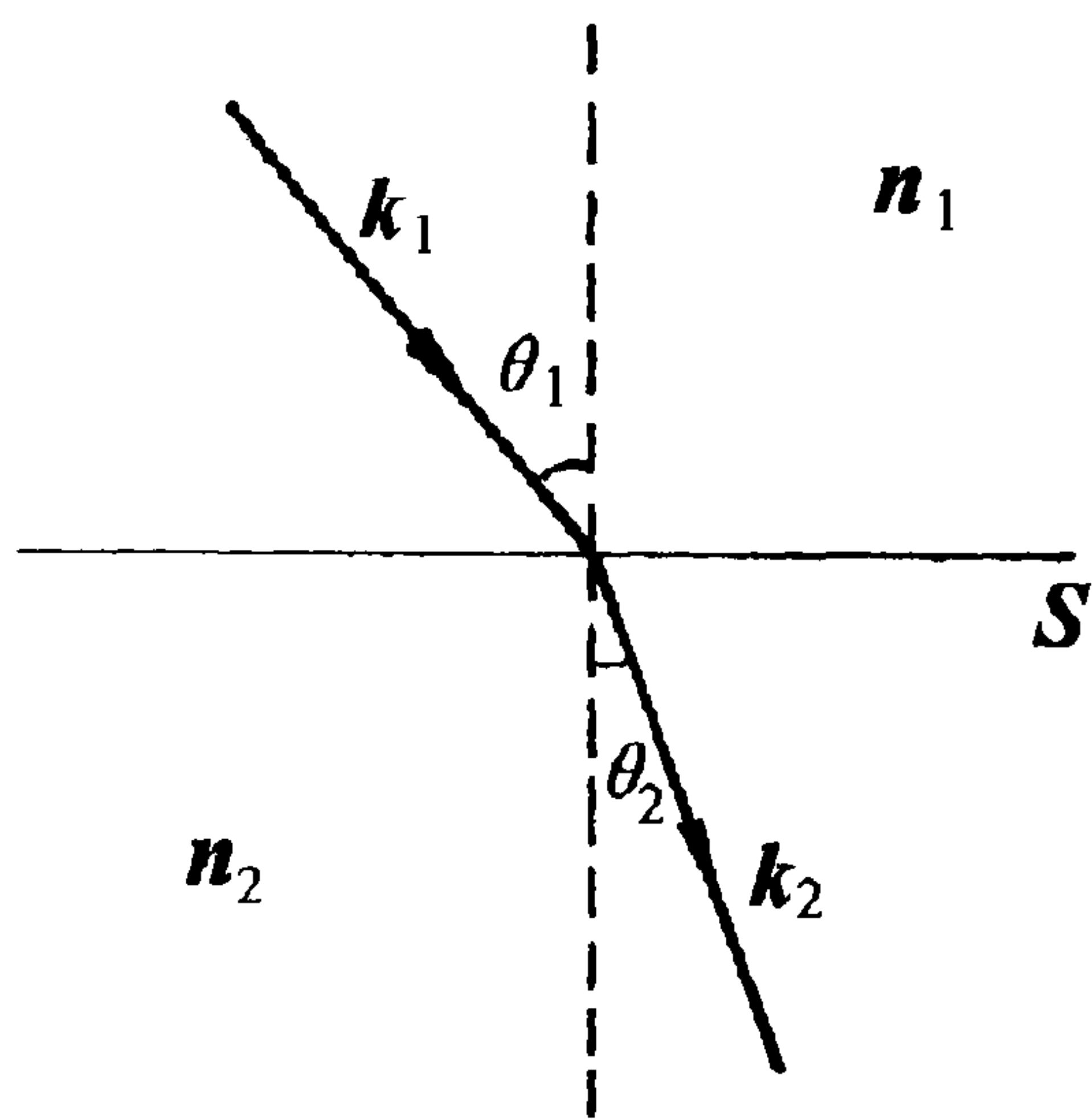


图 2.1 光的折射

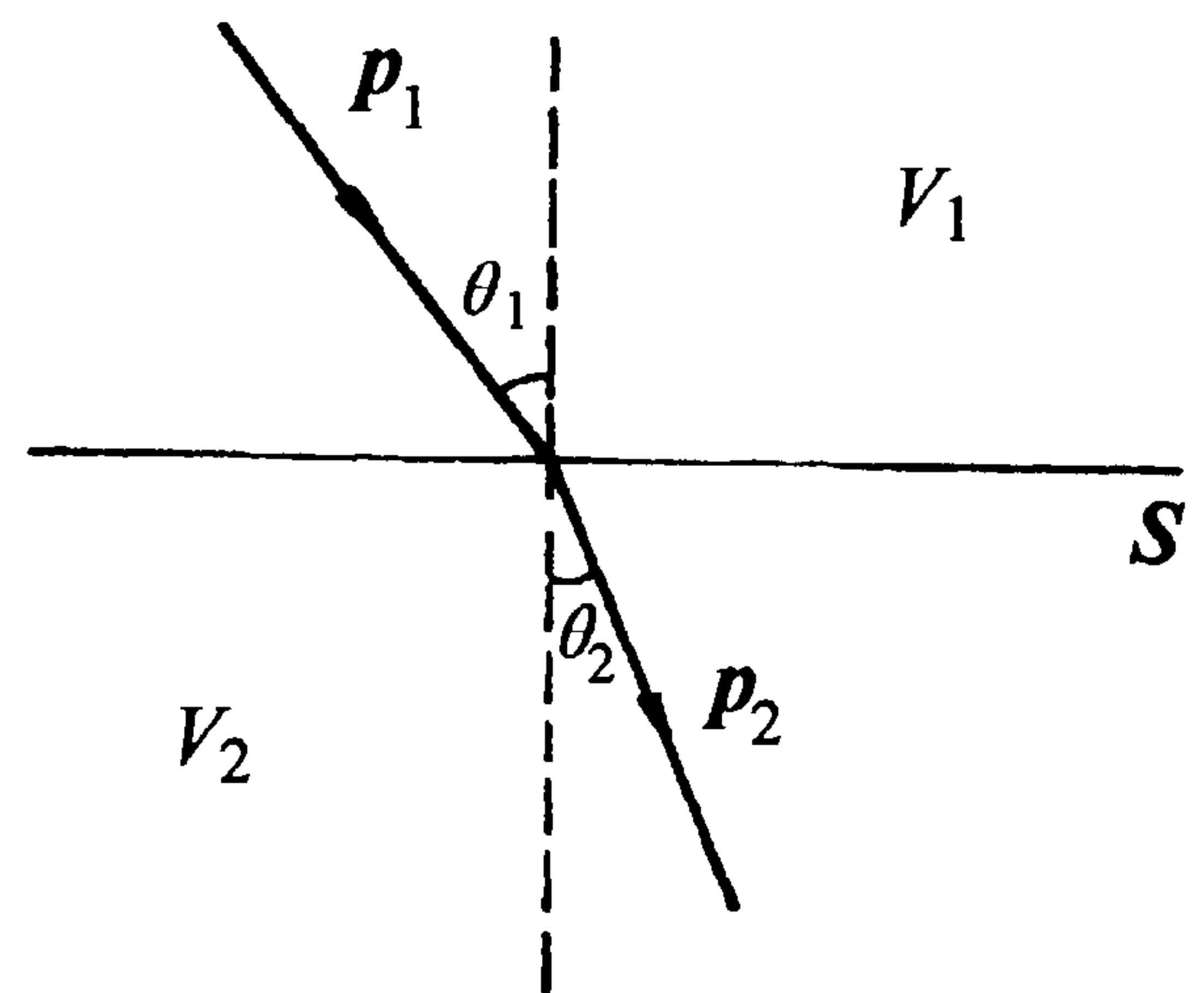


图 2.2 粒子的折射

量:也考虑由界面 S 分开的两个均匀区域 1 和 2, 其中的势能分别为常数 V_1 和 V_2 . 一个质量为 m 能量为 E 的粒子在区域 1 中动量大小为 $p_1 = \sqrt{2m(E - V_1)}$, p_1 与界面法向交角 θ_1 ; 在区域 2 中动量大小为 $p_2 = \sqrt{2m(E - V_2)}$, p_2 与界面法向交角 θ_2 . 力指向势能减少的方向, 因此与界面垂直. 这使得界面两边动量的平行于界面的分量相等, 将它记作 $p_{//}$. 于是

$$\frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} = \frac{p_{//} / p_1}{p_{//} / p_2} = \frac{p_2}{p_1} = \frac{\sqrt{2m(E - V_2)}}{\sqrt{2m(E - V_1)}}. \quad (2.3)$$

与(2.2)比较知, 力学中相当于折射系数的量正比于 $\sqrt{2m(E - V)}$. (2.1)可写作

$$\nabla^2\psi + k_0^2 2m(E - V)\psi = 0, \quad (2.4)$$

剩下常数 k_0 由特例来定.

自由粒子在运动中保持一定能量和动量. 根据德布罗意关系, 相应的波有一定频率和波矢量. 这就是平面波

$$\psi = Ae^{ik \cdot r} = Ae^{i\frac{p \cdot r}{\hbar}},$$

满足方程

$$\nabla^2\psi + \frac{p^2}{\hbar^2}\psi = 0.$$

利用关系 $E = \frac{p^2}{2m}$, 此式变为

$$\nabla^2\psi + \frac{1}{\hbar^2} 2mE\psi = 0.$$

另一方面, 由(2.4), 自由粒子(其势能为 $V = 0$)的波方程为

$$\nabla^2\psi + k_0^2 2mE\psi = 0.$$

两式比较得 $k_0^2 = \frac{1}{\hbar^2}$. 代入(2.4)得

$$\nabla^2\psi + \frac{1}{\hbar^2} 2m(E - V)\psi = 0. \quad (2.5)$$

这就是一般势场 $V(\mathbf{r})$ 中具有一定频率的物质波的波方程, 亦即表示具有一定能

量的状态(定态)的波函数要满足的方程。它最初由薛定谔提出,因此叫定态薛定谔方程。

定态薛定谔方程是量子力学的一个基本方程,不能由更基本的原理证明。它的正确性只能由实验判断。

(2.5)是一个 ψ 的方程,其中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 是一个普适常数。对于一定的粒子,质量 m 一定;在一定条件下,势能 $V(\mathbf{r})$ 也是位置 \mathbf{r} 的一定函数。因此对于一个能量 E (或一个角频率 ω) 可由它解得一个或一组 ψ 。然而并不是任何数学函数都能表示一个波,波函数须满足一定的条件。如,它应是单值、连续、光滑和有界的;特别在无穷远处它必须是有限的。对一定的势能 $V(\mathbf{r})$,并非任何能量 E 都能使(2.5)的解满足这些条件。只有某些能量 E 使(2.5)有满足这些条件的解。于是,这些条件从所有数学解中选出物理上有意义的解,从而选出一组能量。只有这些能量是允许的,这就导致能量量子化。

§ 2.2 一维谐振动

一维谐振动是在势场

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 \quad (2.6)$$

中的一维运动。在稳定平衡点附近,势能总可以表示成这种形式。如图 2.3 中, a 处势能 V 取其极小值 V_0 , 是稳定平衡点: $\left. \frac{\partial V}{\partial x} \right|_a = 0$, $\left. \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right|_a > 0$ 。在此处作泰勒展开

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right|_a (x - a)^2 + \dots \quad (2.7)$$

总可取 $V_0 = 0$, 在 x 方向平移 a , 并略去高次项, (2.7) 即变为(2.6), 且 $k = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right|_a$ 。

势能(2.6)相应于弹性力: $F = -\frac{\partial V}{\partial x} = -kx$ 。按经典力学, 在这种力作用下粒

子的轨道方程为 $x = x_0 \sin(\omega t + \delta)$, 其中 $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$, x_0 与 δ 为积分常数。这就是经典谐振动。 ω 为固有角频率; x_0 与 δ 分别为振幅和初相位, 可任意给定。在量子力学中轨道概念不适用了, 但这种势场中的运动仍叫谐振动。用 ω 代替 k , (2.6) 变为

$$V = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2. \quad (2.8)$$

将势能(2.8)代入定态薛定谔方程(2.5)。对一维运动, 拉普拉斯算符 ∇^2 变为

一个二次微商, 一维谐振动的定态薛定谔方程为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \right) \psi = 0. \quad (2.9)$$

作变换 $\xi = \alpha x$, 其中

$$\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \quad (2.10)$$

的量纲为 L^{-1} , ξ 无量纲. 方程(2.9)化简为

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\psi = 0, \quad (2.11)$$

其中

$$\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (2.12)$$

也是无量纲的. 问题变为求解无量纲方程(2.11), 这是一个纯粹的数学问题.

$\xi \rightarrow \infty$ 时, (2.11) 趋于 $\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \xi^2\psi = 0$, 因此它的解趋于 $e^{\pm \frac{1}{2}\xi^2}$. 故作代换

$$\psi(\xi) = H(\xi)e^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \quad (2.13)$$

其中取负指数是因为它在无穷远处有界. 代入(2.11)得

$$H'' - 2\xi H' + (\lambda - 1)H = 0, \quad (2.14)$$

其中 $H' = \frac{dH}{d\xi}$, $H'' = \frac{d^2H}{d\xi^2}$. 这个方程的系数在 ξ 有限的区域内是解析的, 因此它的解在任一有限区域中可表示成一个绝对一致收敛的幂级数

$$H(\xi) = \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{\nu}\xi^{\nu}. \quad (2.15)$$

将它代入(2.14)得

$$\sum_{\nu=2}^{\infty} \nu(\nu-1)b_{\nu}\xi^{\nu-2} - \sum_{\nu=0}^{\infty} 2\nu b_{\nu}\xi^{\nu} + \sum_{\nu=0}^{\infty} (\lambda-1)b_{\nu}\xi^{\nu} = 0.$$

在第一个求和号中将 $\nu-2$ 写作 ν , 并将三项合并得

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} [(\nu+2)(\nu+1)b_{\nu+2} - (2\nu+1-\lambda)b_{\nu}] \xi^{\nu} = 0.$$

此式成立必须也只须左端各次项系数全为零, 即要

$$b_{\nu+2} = \frac{2\nu+1-\lambda}{(\nu+1)(\nu+2)} b_{\nu}. \quad (2.16)$$

用此式可由 b_0 算得级数(2.15)的全部偶次项系数, 由 b_1 算得它的全部奇次项系数, 从而得到(2.14)的通解

$$H(\xi) = b_0 \left(1 + \frac{1-\lambda}{2!} \xi^2 + \frac{(1-\lambda)(5-\lambda)}{4!} \xi^4 + \dots \right)$$

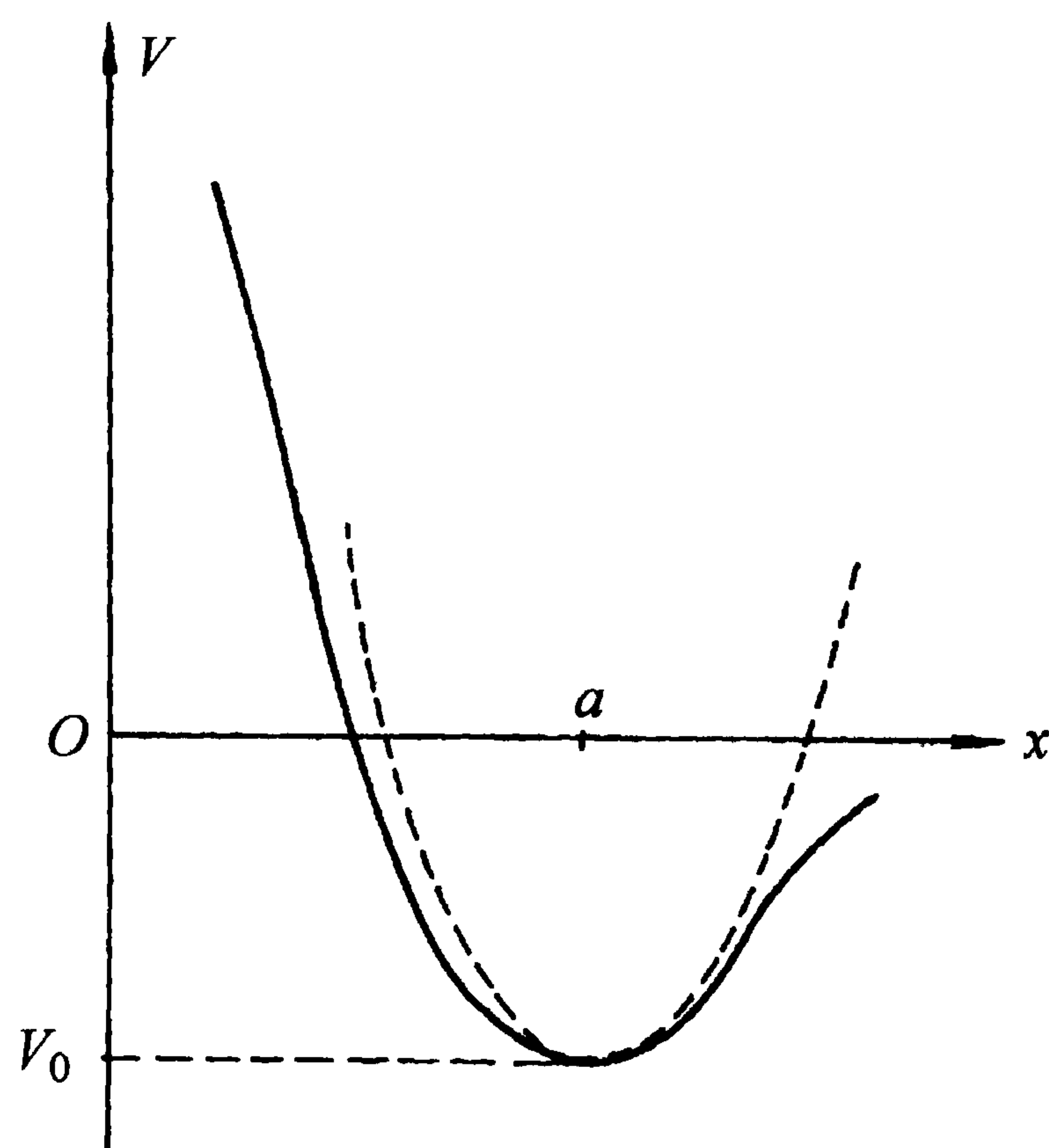


图 2.3 稳定平衡点附近的势能及其二次近似

$$+ b_1 \xi \left(1 + \frac{3-\lambda}{3!} \xi^2 + \frac{(3-\lambda)(7-\lambda)}{5!} \xi^4 + \dots \right), \quad (2.17)$$

b_0 和 b_1 是待定积分常数, 不受方程的限制.

现在的问题是, 在什么条件下解(2.17)能保证 $\psi(\xi) = e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H(\xi)$ 单值、连续、光滑、有界? 由于级数(2.15)在任何有限区域上一致收敛, $\psi(\xi)$ 在任何有限区域上总是单值、连续、光滑、有界的. 只有无穷远处的情况还要研究.

通解(2.17)的两个括号中包含的一般都是无穷级数, 且都只含 ξ 的偶次项. 第 $j+1$ 项和第 j 项的系数比分别为

$$\frac{b_{2j+2}}{b_{2j}} = \frac{4j+1-\lambda}{(2j+1)(2j+2)}$$

和

$$\frac{b_{2j+3}}{b_{2j+1}} = \frac{4j+3-\lambda}{(2j+2)(2j+3)}.$$

当 $j \rightarrow \infty$ 时它们都趋于 $\frac{1}{j}$. 这种情况与 e^{ξ^2} 的幂级数

$$e^{\xi^2} = 1 + \frac{\xi^2}{1!} + \frac{\xi^4}{2!} + \dots + \frac{\xi^{2j}}{j!} + \dots$$

相似. 它也只含偶次项, 且第 $j+1$ 项和第 j 项的系数比 $\frac{1}{j+1}$ 在 $j \rightarrow \infty$ 时趋于 $\frac{1}{j}$. 因此(2.17)两个括号中的级数在无穷远处的行为与 e^{ξ^2} 相似, 从而 $\psi(\xi)$ 的行为在无穷远处与

$$e^{-\frac{1}{2}\xi^2} (b_0 e^{\xi^2} + b_1 \xi e^{\xi^2}) = b_0 e^{\frac{1}{2}\xi^2} + b_1 \xi e^{\frac{1}{2}\xi^2}$$

相似. 显然其中两项在无穷远处均无界. 由于通解的两项具有相反的奇偶性, 不可能选择不全为零的 b_0 和 b_1 使这两项无穷大在 $\xi = \pm \infty$ 处都彼此抵销. 因此, 只要 $H(\xi)$ 是一个无穷级数, 就会使 $\psi(\xi)$ 按 $e^{\frac{1}{2}\xi^2}$ 的速度随 $\xi \rightarrow +\infty$ 或 $-\infty$ 而趋于无穷, 即 $\psi(\xi)$ 无界.

为使 $\psi(\xi)$ 有界, 必须也只须 $H(\xi)$ 退化成一个多项式, 即这个级数的系数从某项起变为零. 设它的不为零的最高次项为 n 次, 由(2.16)知, 为使第 $n+2$ 次系数为零, 必须且只须

$$2n+1-\lambda=0, \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (2.18)$$

如 n 为奇数, 这就使幂高于 n 的所有奇次项为零. 如再令 b_0 为零, 则所有偶次项也为零. $H(\xi)$ 就变成了一奇次多项式. 如 n 为偶, 则(2.18)使幂高于 n 的所有偶次项为零. 如再令 b_1 为零, 所有奇次项也为零. $H(\xi)$ 成了一偶次多项式. 总之条件(2.18)使 $\psi(\xi)$ 有界. 由(2.12)知, 条件(2.18)可改写为

$$E = (2n+1) \frac{\hbar\omega}{2} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \equiv E_n. \quad (2.19)$$

它表明,一维谐振动的能量确是量子化的.

将(2.18)代入(2.14),得到数学物理中的厄米方程

$$H'' - 2\xi H' + 2nH = 0. \quad (2.20)$$

适当选择通解(2.17)中的积分常数 b_0 和 b_1 , 得到它的多项式解

$$\begin{aligned} H(\xi) = & (2\xi)^n - \frac{n(n-1)}{1!}(2\xi)^{n-2} \\ & + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}(2\xi)^{n-4} - \dots \equiv H_n(\xi). \end{aligned} \quad (2.21)$$

这就是 n 次厄米多项式. 由它可得 $E = E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$ 时一维谐振子的定态波函数

$$\psi_n(x) = A_n e^{-\frac{1}{2}(\alpha x)^2} H_n(\alpha x) = A_n e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right). \quad (2.22)$$

由于薛定谔方程(2.9)是线性的, 常数因子 A_n 不能由它定. 不过由于 $\psi_n(x)$ 应作统计解释, 即在 x 处 dx 区间内找到谐振子的概率正比于 $|\psi_n(x)|^2 dx$, 故可取常数 A_n , 使得这个概率等于 $|\psi_n(x)|^2 dx$. 这样, 总概率为 1 的要求使

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = 1. \quad (2.23)$$

此式称波函数的归一化条件. 将(2.22)代入此条件, 利用厄米多项式的性质得

$$\begin{aligned} A_n = & \left\{ \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x^2} \left[H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) \right]^2 dx} \right\}^{1/2} = \left\{ \frac{1}{\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} [H_n(\xi)]^2 d\xi} \right\}^{1/2} \\ = & \left\{ \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \frac{1}{\sqrt{\pi 2^n n!}} \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

代入(2.22), 定态波函数 $\psi_n(x)$ 就完全定下来了.

现在讨论所得结果.

首先, (2.19)表明, 谐振动能量是量子化的, 只能以 $\hbar\omega$ 为单位变化. 这是实验早已肯定的. 旧量子论也能得到类似结果, 但它的能量值为 $E'_n = n\hbar\omega$, 与量子力学的结果(2.19)差 $\frac{1}{2}\hbar\omega$. 理论的这一差别使实验可鉴别, 究竟哪个更对.

$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ 叫零点能. 如果只有振动, 这项能量就难以观察. 因为一般实验中观察的是系统能量变化时发生的现象(如发光), 测量的是系统变化前后的能量差. 能量上附加的常数项是观察不到的. 如求(2.19)的两个能级间的能量差

$$E_{n'} - E_n = \left(n' + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega = (n' - n) \hbar\omega, \quad (2.25)$$

零点能就被减掉了. 好在振动常和别的运动混杂. 如分子中原子的相对振动就和

各原子周围的电子运动混杂。将双原子分子中的电子-振动能量写作 $E_s^e + \left(n_s + \frac{1}{2}\right) h\nu_s$, s 表电子运动的量子数; E_s^e 为电子能量; 振动频率 ν_s 和振动量子数 n_s 都是对一定的电子状态而言的, 故均附以脚标 s 。在两个电子-振动能级 $(s'n_{s'})$ 和 (sn_s) 间的跃迁中发出的电子-振动光谱线的频率为

$$\nu_{s's} = \frac{E_{s'}^e - E_s^e}{h} + (n_{s'}\nu_{s'} - n_s\nu_s) + \frac{1}{2}(\nu_{s'} - \nu_s). \quad (2.26)$$

将双原子分子中的一个原子用它的另一同位素代替, 不会影响电子能量 E_s^e 和 (2.6) 中的劲度系数 k_s , 它也与电子态 s 有关。然而振动频率 $\nu_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_s}{m}}$ 却由于分母 m 而受同位素质量的影响。因此比较不同同位素组成的双原子分子的电子-振动光谱就能消去电子能量的贡献 [(2.26) 右端第一项], 观察到振动部分 [(2.26) 右端后两项] 的同位素效应。其中就有零点能的贡献 $\frac{1}{2}(\nu_s^I - \nu_s^{II}) \left[1 - \left(\frac{m^I}{m^{II}}\right)^{1/2}\right]$, 上标 I、II 表示两种不同的同位素。这是一项完全确定的、可以事先计算好的贡献。从是否观测到它以及数值上是否正好这样大, 就可判定是否有零点能以及它是否正好是 $\frac{1}{2} h\omega$ 。实际上在创立量子力学前就从实验上观测到了这一效应, 发现了零点能 $\frac{1}{2} h\omega$ 。量子力学能从理论上算出它来, 就证明自己是正确的, 比旧量子论更胜一筹。

零点能还有实际应用。图 2.3 中的曲线可表示分子中两个原子间的势能。对不同同位素, 势能曲线是一样的。如果没有量子效应, 不同同位素组成的双原子分子的离解能都将是图 2.3 中的 V_0 , 化学上没有办法区分它们。然而, 由于有零点能, 分子能量抬高 $\frac{1}{2} h\omega$, 离解能减为 $V_0 - \frac{1}{2} h\omega$ 。对不同同位素, $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ 不同: 重同位素形成的分子中 m 大, ω 小, 分子能量低, 离解能大; 轻同位素形成的分子里 m 小, ω 大, 分子能量高, 离解能小。正是这种差别使同位素的化学分离法成为可能。用统计方法可以由 (2.19) 准确算出化学分离系数, 并与实验符合。这类计算在用化学方法分离同位素的生产实践中起着指导作用, 有实际意义。

其次, 量子力学中能量为 E_n 的谐振子的定态运动由波函数 $\psi_n(x)$ 描述, 它给出测量谐振子位置时将得到的概率分布

$$w_n(x) = |\psi_n(x)|^2. \quad (2.27)$$

而按经典力学和旧量子论, 谐振子都作轨道运动, 其轨道方程为 $x = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \sin(\omega t + \delta)$, E 和 δ 分别为谐振子的能量和初相角。这两种描述方式好象很不相同, 难以比较。不过我们可以计算在轨道上各点找到粒子的概率。设在 x 处 dx 区间内

找到粒子的概率 $w^c(x)dx$ 正比于粒子作轨道运动时在此区间逗留的时间:

$$w^c(x)dx = A dt,$$

A 为比例常数, 得谐振子位置的经典概率分布

$$w^c(x) = \frac{A}{\left| \frac{dx}{dt} \right|} = \frac{1}{\pi \sqrt{x_0^2 - x^2}}, \quad (2.28)$$

其中 $x_0 = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$ 为振幅, 常数 A 已由归一化条件

$$\int_{-x_0}^{x_0} w^c(x) dx = 1$$

定得, 并代入了(2.28). 在相同能量下比较量子的和经典的概率分布(2.27)和

(2.28). 当 $E = E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$ 时, 量子分布

$$w_0(x) = |\psi_0(x)|^2 = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi \hbar}} e^{-\frac{m\omega}{\hbar} x^2} \quad (2.29)$$

为一高斯分布, 在 $x=0$ 处取极大值 $\sqrt{\frac{m\omega}{\pi \hbar}}$, 半宽度为 $\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$, 分布一直延伸到无穷远. 同一能量下的经典分布为

$$w_0^c(x) = \frac{1}{\pi \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega} - x^2}}, \quad (2.30)$$

在 $x=0$ 处取极小值 $\pi^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{m\omega}{\pi \hbar}}$, 在 $x = \pm \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ 处趋于无穷, 在 $x > \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ 或 $x < -\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ 处为零. 可见这两个分布(2.29)和(2.30)相差甚远. 对 n 较小的几个能级, 量子分布与经典分布都相差较远. 但随着能量增高, 这两种分布逐渐接近. 到

$n=10$ 时, 两个分布已十分相似(见图 2.4), 量子分布在经典分布附近迅速涨落.

新理论在旧理论适用的范围内应与旧理论一致, 这是对任何新理论的必要要求, 也是对新理论的正确性的检验. 玻尔将新旧理论的这种对应关系称为对应原理, 用它指导探寻新理论. 当能量增高时, 谐振子概率的量子分布趋于经典分布符合对应原理的要求, 这也是量子力学正确性的一个证据.

按量子力学, 谐振子的最低能量不是零, 而是零点能量 $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$, 能量最低的状态不是静止在原点 $x=0$, 而是能量为 E_0 的定态 $\psi_0(x)$, 它表示的运动称为零点振动. 零点振动的存在表明微观粒子是不会完全静止的. 关于这一点, 在讲到测不准关系时还要详细讨论. 在观察低温下的晶体对 X 射线的散射时, 明显地看到了晶格零点振动的影响.

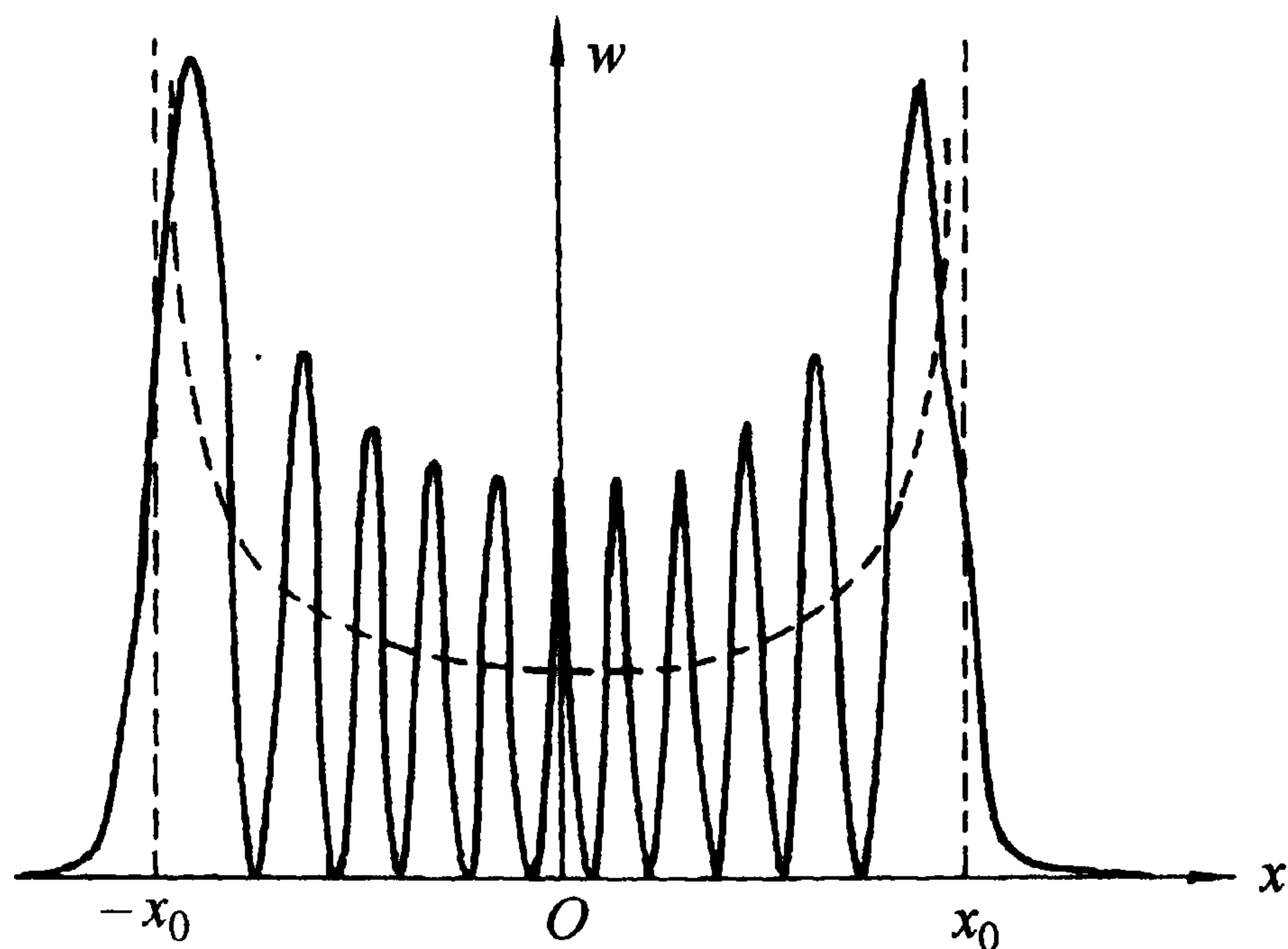


图 2.4 $E = E_{10}$ 的谐振子位置的概率分布
实线——量子分布；虚线——经典分布

§ 2.3 WKB 半经典近似^① 玻尔-索末菲量子化条件

将一维定态薛定谔方程写作

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2(x)\psi = 0, \quad k(x) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V(x))}. \quad (2.31)$$

如 V 为常数, k 也是常数. 这就是自由粒子的情形, 常数 $p = \sqrt{2m(E - V)} = \hbar k$ 就是粒子的动量, (2.31) 有平面波解 $\psi = Ae^{ikx}$, 振幅 A 也是常数. 如 V 不是常数, (2.31) 的解就不是平面波. 但如 V 变化缓慢, 它的解应与平面波相近. 本节在这种条件下近似求解(2.31), 并讨论它的一些性质.

波函数总可写为

$$\psi = Ae^{iS}, \quad (2.32)$$

其中实函数 $A(x)$ 表示振幅, $S(x)$ 表示相位, 它们都是 x 的函数. 将(2.32)代入(2.31)左边, 消去指数因子 e^{iS} , 并让剩下的实部和虚部分别为零得

$$S'^2 - k^2 - \frac{A''}{A} = 0, \quad (2.33)$$

$$2A'S' + AS'' = 0. \quad (2.34)$$

由(2.34)立刻得到 $\ln A^2 + \ln S' = \text{常数}$, 由此得

$$A = \frac{B}{\sqrt{S'}}, \quad (2.35)$$

^① G. Wentzel, *Z. Physik*, **38** (1926) 518.

H. M. Kramers, *Z. Physik*, **39** (1926) 828.

L. Brillouin, *Comptes Rendus*, **183** (1926) 24.

B 为常数 . 利用它算得(2.33)左边的第三项

$$\frac{A''}{A} = \frac{3}{4} \left(\frac{S''}{S'} \right)^2 - \frac{1}{2} \frac{S'''}{S'}. \quad (2.36)$$

它含 S 的高级微商, 因此, 如 S' 变化缓慢, 则 $\frac{A''}{A}$ 与(2.33)左边前两项比较可略去, 从而有

$$S'^2 - k^2 = 0, \quad S' = \pm k, \quad (2.37)$$

$$S = \pm \int k dx. \quad (2.38)$$

将(2.38)和(2.35)代入(2.32)得

$$\psi(x) = \frac{B}{\sqrt{k(x)}} e^{\pm i \int k dx} \quad (2.39)$$

对 $S' = -k$ 的情形, 此式中的常数 B 与(2.35)中的 B 差一因子 i .

解(2.39)有简单的物理意义 . 它成为的条件是, S' 即 k 本身变化缓慢 . 设在一不太小的区间中 k 可当作常数, 此时 $\int k dx = k \Delta x$, (2.39)成为一近似的平面波 . 另一方面, 从较大范围看, k 又在变, 从而动量 $\hbar k$ 也在变 . (2.39)表示一动量在空间各处逐渐变化的运动 . 这很像经典的轨道运动 . 且概率分布

$$w(x) = |\psi(x)|^2 \propto \frac{1}{k} \propto \frac{1}{p} \propto \frac{1}{v},$$

$v = \frac{p}{m}$ 相当于粒子的速度 . 这正是上节计算谐振子位置的经典概率分布时用到的概念 . 可见, 近似解(2.39)表示粒子的类似经典的运动 .

这就是 WKB 近似 . 整个近似就是在(2.33)中略去第三项 $\frac{A''}{A}$. 由前二项与(2.36)比较知, 这只有当 $\left| \frac{S''}{S'} \right| \ll k$ 和 $\left| \frac{S'''}{S'} \right| \ll k^2$ 时才是合理的 . 按(2.39), 这个条件就是

$$|k'\lambda| \ll k, \quad |k''\lambda^2| \ll k, \quad (2.40)$$

其中 $\lambda = \frac{1}{k} = \frac{\lambda}{2\pi}$, λ 为波长 . 当然, 由于 k 在缓慢变化, (2.39)只是近似的周期函数, 波长的概念是近似的 . (2.40)表示, WKB 近似适用的条件是, 在一个波长范围内 k 的变化比 k 本身小得多 .

原则上可将上述近似当成一无穷迭代序列的第一步 . 称由此算得的 S 和 A 为它们的一级近似 S_1 和 A_1 . 将 A 的 n 级近似 A_n 代入(2.33)的 A 中可解得 S 的 $n+1$ 级近似 S_{n+1} ; 将 S_{n+1} 代入(2.35)的 S 中可算得 A 的 $n+1$ 级近似 A_{n+1} . 这样可以从一级近似经逐次迭代得到任意高级的近似 . 可以期待这一迭代过程收敛:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S_n = S, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} A_n = A. \quad (2.41)$$

由(2.31)知, $k=0$ 处是 ψ 的拐点 . 此处, 条件(2.40)肯定不成立, 因此近似解

(2.39)失效. 设拐点 a 处 $k^2(x) = C(x-a)^\mu$. 代入(2.31), 作变换

$$\xi = \int_a^x k(x') dx' = \frac{2\sqrt{C}}{\mu+2}(x-a)^{\frac{\mu+2}{2}}, \quad (2.42)$$

$$\psi(x) = \text{常数} \cdot \frac{\xi^{1/2}}{\sqrt{k}} J(\xi) = \text{常数} \cdot \xi^{\frac{1}{\mu+2}} J(\xi), \quad (2.43)$$

得

$$\frac{d^2 J}{d\xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{dJ}{d\xi} + \left(1 - \frac{\nu^2}{\xi^2}\right) J = 0, \quad (2.44)$$

其中 $\nu = \frac{1}{\mu+2}$. (2.44)是 ν 阶贝塞尔方程, 有解 $J_{\pm\nu}(\xi)$, 它们分别是 $\pm\nu$ 阶贝塞尔函数. 贝塞尔方程(2.44)在变换 $\xi \rightarrow -\xi$ 下不变, 故可将定义(2.42)改为

$$\xi = -\int_a^x k(x') dx' = \int_x^a k(x') dx'. \quad (2.45)$$

一般总取 $k > 0$, 视 $x \geq a$ 或 $x \leq a$ 分别取定义(2.42)或(2.45), 以使 x 远离 a 时 ξ 沿正方向增大为原则.

在远离拐点 a 处 ξ 很大, 贝塞尔函数趋于它的渐近形式

$$J_{\pm\nu}(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{2}{\pi\xi}} \cos\left[\xi - \left(\pm\nu + \frac{1}{2}\right) \frac{\pi}{2}\right]. \quad (2.46)$$

将它代入(2.43), 与近似解(2.39)比较, 发现它正好可用后者线性组合而成. 即拐点处的解和远离拐点处的近似解可平滑地联成一个解. 设 μ 为奇数, 则 k^2 在拐点处变号, 因此 ξ 在拐点一侧为实数, 另一侧为虚数. 令虚数 $\xi = i\zeta$, ζ 为实数. 选择定义(2.42)或(2.45), 使 x 远离拐点时 ζ 沿正方向增大. 渐近形式变为

$$I_{\pm\nu}(\zeta) = i^{\mp\nu} J_{\pm\nu}(i\zeta) \xrightarrow{\zeta \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{1}{2\pi\zeta}} [e^\zeta + e^{-\zeta - i(\pm\nu + \frac{1}{2})\pi}]. \quad (2.47)$$

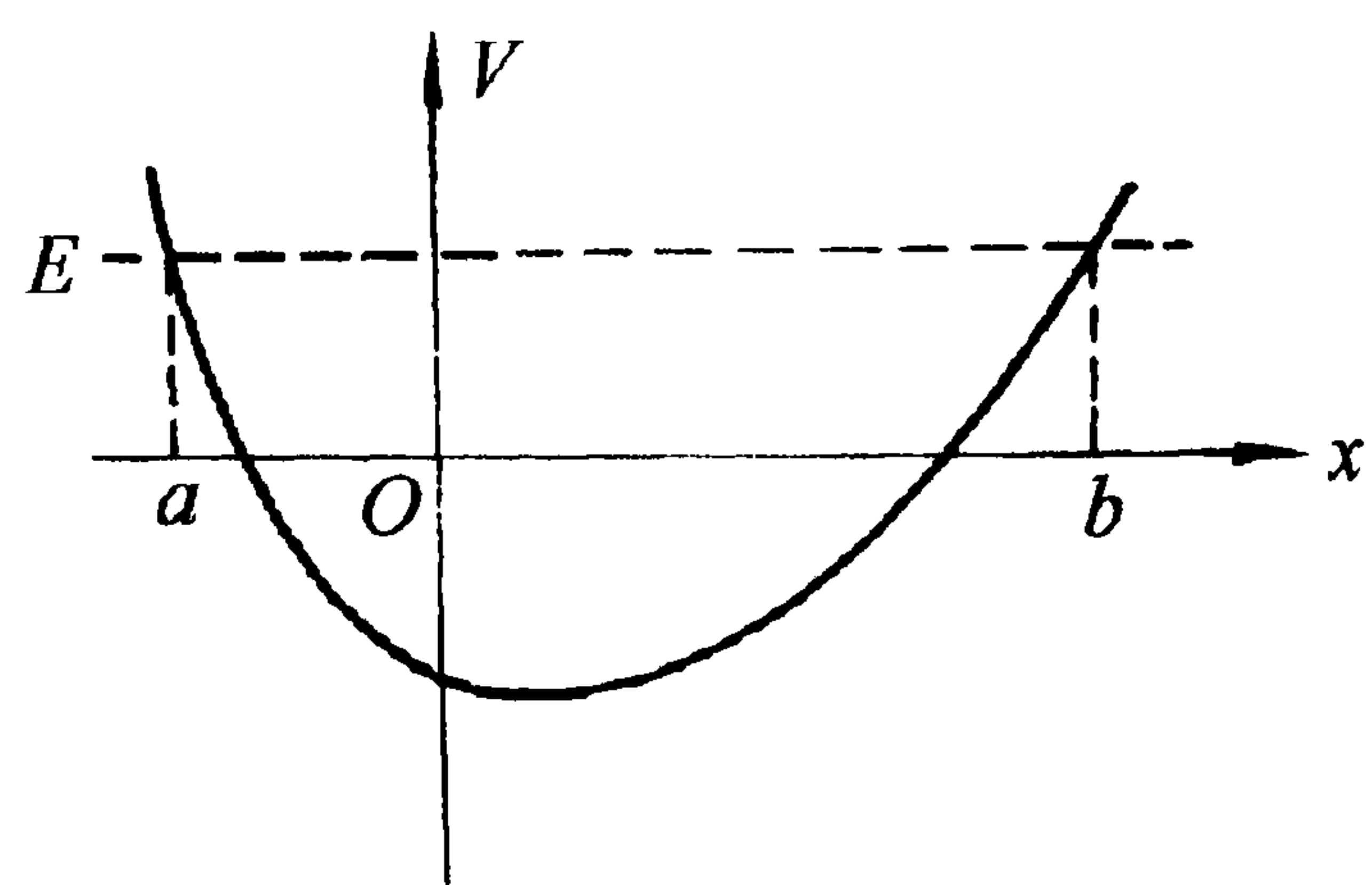


图 2.5 势阱中的运动, 拐点

考虑粒子在势阱中的运动(图 2.5). 如能量为 E , 则有拐点 a, b . 设 k^2 在这两个拐点附近是线性的: 在 a 点附近 $k^2 = C_a(x-a)$, $C_a > 0$; 在 b 点附近 $k^2 = C_b(x-b)$, $C_b < 0$; $\mu = 1$, $\nu = \frac{1}{3}$. 为使 $x \rightarrow \pm\infty$ 时波函数有界, 在 a 点左侧和 b 点右侧应取 (2.44)的解

$$I_{\frac{1}{3}}(\zeta) - I_{-\frac{1}{3}}(\zeta). \quad (2.48)$$

注意

$$J_\nu(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow 0} \frac{\xi^\nu}{2^\nu \Gamma(\nu+1)}, \quad (2.49)$$

$$I_\nu(\zeta) \xrightarrow{\zeta \rightarrow 0} \frac{\zeta^\nu}{2^\nu \Gamma(\nu+1)}, \quad (2.50)$$

知 a 、 b 两点外侧

$$\sqrt{\frac{\xi}{k}} I_{\frac{1}{3}}(\zeta) \xrightarrow{x \rightarrow \text{拐点}} \frac{\sqrt{2}(3|C|)^{1/6}}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \Delta x, \quad (2.51)$$

$$\sqrt{\frac{\xi}{k}} I_{-\frac{1}{3}}(\zeta) \xrightarrow{x \rightarrow \text{拐点}} \frac{\sqrt{2}}{(3|C|)^{1/6} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}, \quad (2.52)$$

在 a 处 $C = C_a$, $\Delta x = a - x$; 在 b 处 $C = C_b$, $\Delta x = x - b$; a 、 b 两点内侧

$$\sqrt{\frac{\xi}{k}} J_{\frac{1}{3}}(\xi) \xrightarrow{x \rightarrow \text{拐点}} -\frac{\sqrt{2}(3|C|)^{1/6}}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \Delta x, \quad (2.53)$$

$$\sqrt{\frac{\xi}{k}} J_{-\frac{1}{3}}(\xi) \xrightarrow{x \rightarrow \text{拐点}} \frac{\sqrt{2}}{(3|C|)^{1/6} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}. \quad (2.54)$$

因此, 为保证波函数 $\psi(x)$ 及其微商在 a 、 b 两点连续, 方程(2.44)在 a 、 b 两点内侧的解应选为

$$- [J_{\frac{1}{3}}(\xi) + J_{-\frac{1}{3}}(\xi)]. \quad (2.55)$$

于是 a 、 b 之间远离拐点处, 波函数的渐近形式为

$$\begin{aligned} \psi(x) &\rightarrow \text{常数} \cdot \frac{1}{\sqrt{k}} \left[\cos\left(\xi - \frac{5\pi}{12}\right) + \cos\left(\xi - \frac{\pi}{12}\right) \right] \\ &= \text{常数} \cdot \frac{1}{\sqrt{k}} (\cos\xi + \sin\xi) = \text{常数} \cdot \frac{1}{\sqrt{k}} \cos\left(\xi - \frac{\pi}{4}\right). \end{aligned} \quad (2.56)$$

从 a 点看, $\xi = \int_a^x k(x') dx'$; 从 b 点看, $\xi = \int_x^b k(x') dx'$. 为使(2.56)对 ξ 的这两种定义都成立, 必须

$$\int_a^x k(x') dx' - \frac{\pi}{4} + \int_x^b k(x') dx' - \frac{\pi}{4} = n\pi,$$

n 为整数. 由 $p = \hbar k$, 此式可改写为

$$\oint p dx = \left(n + \frac{1}{2}\right) h, \quad (2.57)$$

线积分路线为 a 、 b 间的往返回路. 与(1.9)比较知, 这就是旧量子论中的玻尔-索末菲量子化条件, 只是现在在量子数 n 上加了 $\frac{1}{2}$. 正是这一修改, 使旧量子论也能得到正确的谐振子量子化能量. 因此, (2.57)是对(1.9)的正确修改.

旧量子论提出玻尔-索末菲条件的理论根据是经典力学中作用量的绝热不变性, 它使得作用量量子化具有普遍性. 但将作用量量子化成 nh 的形式(1.9)是没有理论根据的. 原则上它可量子化成其它形式, 如(2.57). 这里, 我们看到旧量子论的这个量子化条件可从物质的波动性导得. 它的具体形式与势能, 特别是势能

在拐点处的性质有关。

§ 2.4 周期场中的运动 固体能带

固体的晶格为其中的电子提供一个随位置周期变化的势场。要了解固体的性质就必须研究电子在这个周期场中的运动。为此,本节介绍粒子在一维周期场中的运动,所得的结果可以推广到三维周期场。

设势能 V 具有周期 a :

$$V(x + a) = V(x). \quad (2.58)$$

它必可展成傅里叶级数:

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n e^{i \frac{2n\pi x}{a}}. \quad (2.59)$$

代入定态薛定谔方程,并将波函数也展成傅里叶积分

$$\psi(x) = \int C(k) e^{ikx} dk, \quad (2.60)$$

得

$$\int \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - k^2 \right) C(k) e^{ikx} dk - \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n \int C(k) e^{i \left(k + \frac{2n\pi}{a} \right) x} dk = 0.$$

将和号下的积分变量换成 $k + \frac{2n\pi}{a}$, 并将它仍写作 k , 此式变为

$$\int \left[\left(\frac{2mE}{\hbar^2} - k^2 \right) C(k) - \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n C \left(k - \frac{2n\pi}{a} \right) \right] e^{ikx} dk = 0.$$

要此式成立, 必须且只须

$$\left(\frac{2mE}{\hbar^2} - k^2 \right) C(k) - \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n C \left(k - \frac{2n\pi}{a} \right) = 0. \quad (2.61)$$

这是关于波函数的傅里叶分量 $C(k)$ 的线性齐次方程组, 它将相间 $\frac{2\pi}{a}$ 的各 k 值对应的分量 $C(k)$ 联系起来。因此, 区间 $-\frac{\pi}{a} \leq \tilde{k} < \frac{\pi}{a}$ 的每一 \tilde{k} 值对应着一个方程组 (2.61)。而要这个方程组有非零解, 必须且只须其系数行列式为零:

$$\det(E, \tilde{k}) = 0. \quad (2.62)$$

对每一 \tilde{k} 值, 此式定出一系列能量 $E_j(\tilde{k}), j = 1, 2, \dots$ 。这些能量中的每一个代入 (2.61) 就得到一组非零的傅里叶分量 $C_j \left(\tilde{k} + \frac{2n\pi}{a} \right)$ 。别的傅里叶分量对应别的 \tilde{k} 值, 它们一般不能和这个 $E_j(\tilde{k})$ 一起满足条件 (2.61)。因此对能量为 $E_j(\tilde{k})$ 的定态, 那些分量都是零。将这样得到的分量代入 (2.60), 就得到能量 $E_j(\tilde{k})$ 相应的定态波函数

$$\psi_{j\tilde{k}}(x) = \text{常数} \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_j \left(\tilde{k} + \frac{2n\pi}{a} \right) e^{i\left(\tilde{k} + \frac{2n\pi}{a}\right)x} = u_{j\tilde{k}}(x) e^{i\tilde{k}x}, \quad (2.63)$$

其中

$$u_{j\tilde{k}}(x) = \text{常数} \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_j \left(\tilde{k} + \frac{2n\pi}{a} \right) e^{i\frac{2n\pi x}{a}} \quad (2.64)$$

为 x 的周期函数, 周期与势场的周期 a 相等. 就是说, 在周期场中, 定态波函数受到调制, 调制的周期与场的周期相等. 这是很好理解的. 具有这样性质的波函数(2.63)称为布洛赫(Bloch)波函数.

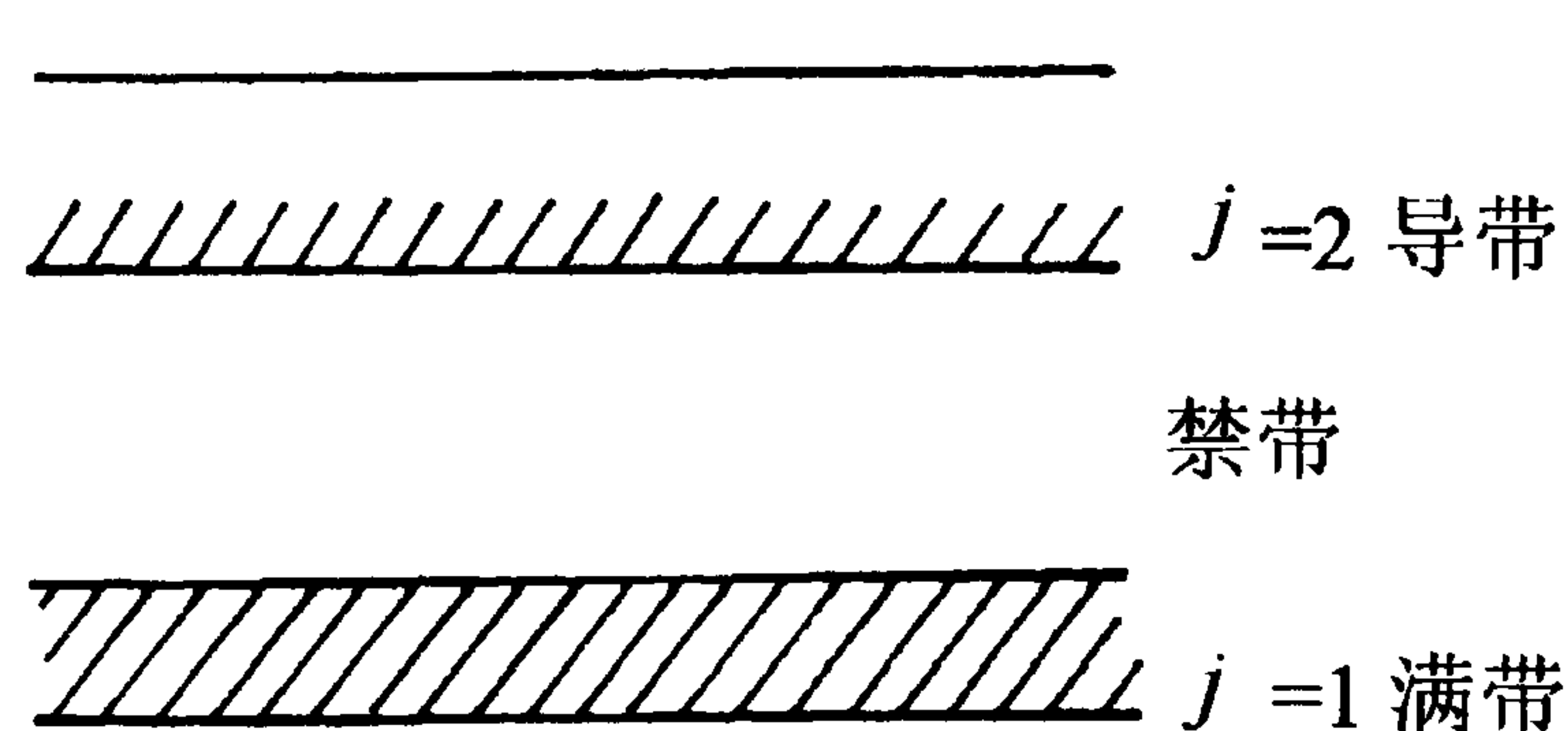


图 2.6 周期场中的能带

周期场中的能量 $E_j(\tilde{k})$ 由两个指标 j 和 \tilde{k} 决定. 不同的 j 给出彼此离散的能量值. 每一离散的能量又是连续变量 \tilde{k} 的函数, 因此, 周期场中粒子的能量分成带(如图 2.6), 粒子能量可取能带中的值, 并可在能带内连续改变, 但不能取能带外的值. 这种情形常被说成, 粒子可填入各能带. 固体中的能带可填入导电电子, 又称导带. 能带间的能区不能填入粒子, 又称禁带. 填满了电子的能带称为满带. 能带论是现代固体理论的基础.

§ 2.5 若干定性讨论

设 $V(x)$ 为 x 的连续函数, 最小值为 V_0 , $\lim_{x \rightarrow -\infty} V = V_1$, $\lim_{x \rightarrow \infty} V = V_2$. 由(2.5)可直接看出, 在势函数 $V(x)$ 和能量 E 上同加一常数, 定态薛定谔方程不变. 即

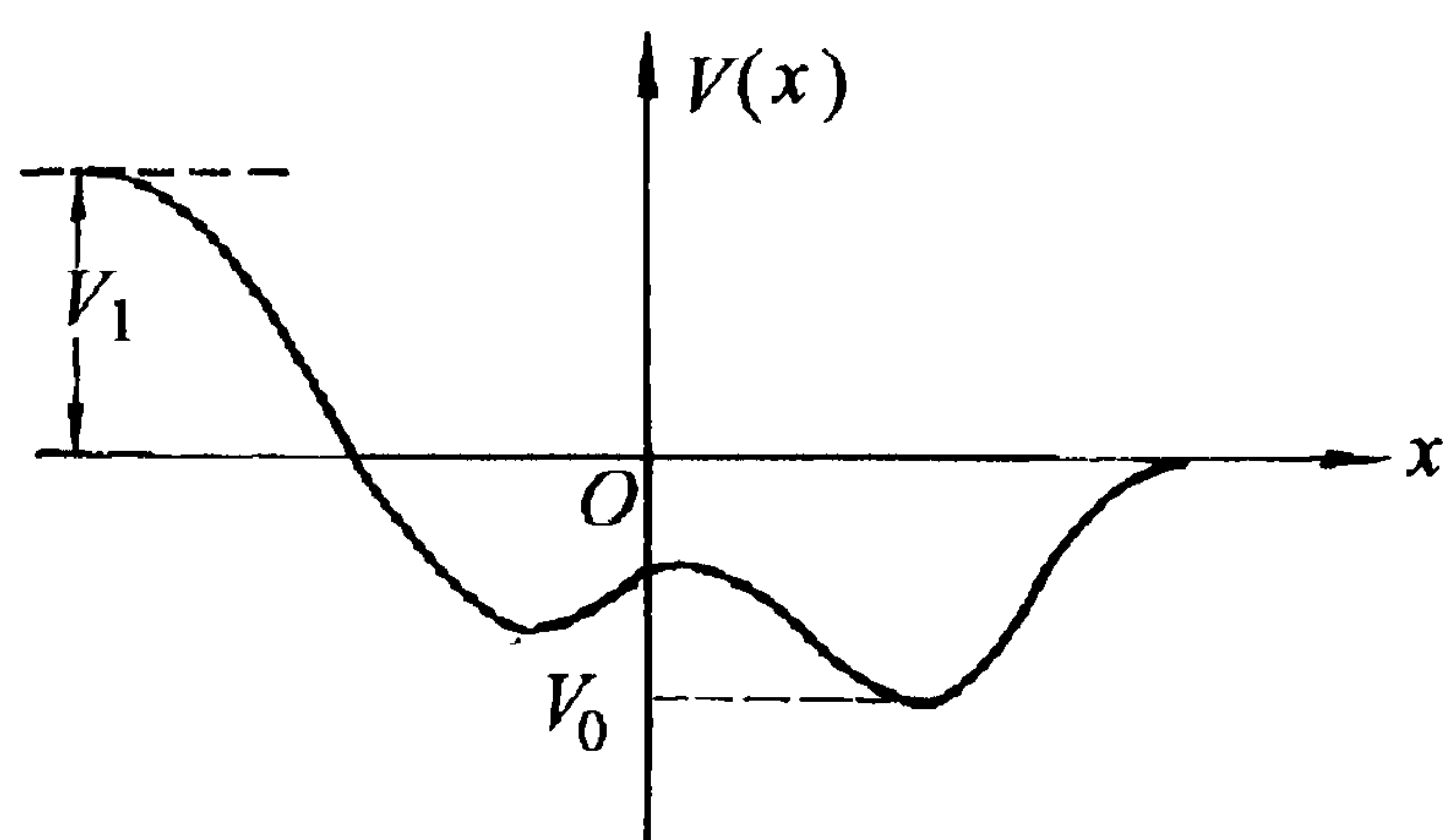


图 2.7 势函数示意图

在非相对论性量子力学中也可随意选择能量的零点. 因此, 恒可设 V_1 与 V_2 中较小的一个(例如 V_2)为零. 于是有 $V_1 \geq 0$, $V_2 = 0$ 和 $V_0 \leq 0$. 图 2.7 中示意地表示出了这样的势函数.

设 $V_2 = 0$, $E > 0$. 当 $x \rightarrow \infty$ 时, 定态薛定谔方程变为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0, \quad (2.65)$$

$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ 为实数. 它有两个线性独立的解 e^{ikx} 和 e^{-ikx} , 都是单值、连续、光滑、有界的, 都符合波函数的条件. 将它们按定态薛定谔方程

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi = 0 \quad (2.66)$$

向 x 有穷处延伸. 由 e^{ikx} 延伸过来的解称为 $\psi_{右+}$, 由 e^{-ikx} 延伸过来的解称为 $\psi_{右-}$. 它们的任意线性组合

$$\psi_{\text{右}} = A\psi_{\text{右}+} + B\psi_{\text{右}-} \quad (2.67)$$

就是(2.66)的通解. 如果 $E > V_1$, 则当 $x \rightarrow -\infty$ 时定态薛定谔方程变为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k'^2\psi = 0, \quad (2.68)$$

$k' = \sqrt{\frac{2m(E - V_1)}{\hbar^2}}$ 为实数. 它的两个线性独立的解 $e^{ik'x}$ 和 $e^{-ik'x}$ 也都符合波函数的条件. 将它们按(2.66)延伸到 x 有穷处. 由 $e^{ik'x}$ 延伸过来的解叫 $\psi_{\text{左}+}$, 由 $e^{-ik'x}$ 延伸过来的解叫 $\psi_{\text{左}-}$. 令 $\psi_{\text{左}+}$ 与 $\psi_{\text{右}}$ 在有穷远处某点 x_0 平滑相联, 得一组联立方程

$$\left. \begin{aligned} \psi_{\text{左}+}(x_0) &= A\psi_{\text{右}+}(x_0) + B\psi_{\text{右}-}(x_0), \\ \left. \frac{d\psi_{\text{左}+}}{dx} \right|_{x_0} &= A \left. \frac{d\psi_{\text{右}+}}{dx} \right|_{x_0} + B \left. \frac{d\psi_{\text{右}-}}{dx} \right|_{x_0}. \end{aligned} \right\} \quad (2.69)$$

由于朗斯基行列式

$$\begin{vmatrix} \psi_{\text{右}+}(x) & \psi_{\text{右}-}(x) \\ \frac{d\psi_{\text{右}+}}{dx} & \frac{d\psi_{\text{右}-}}{dx} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} e^{ikx} & e^{-ikx} \\ ik e^{ikx} & -ik e^{-ikx} \end{vmatrix} = -2ik \neq 0,$$

又由于 $\psi_{\text{左}+}(x_0)$ 和 $\left. \frac{d\psi_{\text{左}+}}{dx} \right|_{x_0}$ 不会同时为零(否则 $\psi_{\text{左}+} \equiv 0$, 这是不可能的), 联立方程组(2.69)有唯一的非零解 $A = A_1, B = B_1$. 即对任一给定的 $E > V_1$, 定态薛定谔方程(2.66)均有符合波函数条件的解

$$\psi_1(x) = A_1\psi_{\text{右}+}(x) + B_1\psi_{\text{右}-}(x), \quad (2.70)$$

从而在大于 V_1 的区间, 粒子具有连续能谱. 同样可令 $\psi_{\text{左}-}$ 与 $\psi_{\text{右}}$ 平滑相联. 由此得到的联立方程组也有唯一的非零解 $A = A_2, B = B_2$. 即, 对任一给定的 $E > V_1$, 定态薛定谔方程(2.66)还有另一符合波函数条件的解

$$\psi_2(x) = A_2\psi_{\text{右}+}(x) + B_2\psi_{\text{右}-}(x). \quad (2.71)$$

由于 $x \rightarrow -\infty$ 时, $\psi_1(x) \rightarrow e^{ik'x}$, $\psi_2(x) \rightarrow e^{-ik'x}$, 它们是线性独立的. 如一个能级对应 n 个线性独立的定态, 就称这能级是 n 度简并的. 可见上面讨论的一维运动中高于 V_1 的每一能级都是二度简并的.

如果 $0 < E < V_1$, 则当 $x \rightarrow \infty$ 时情形与前相同, 而当 $x \rightarrow -\infty$ 时定态薛定谔方程变为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \chi'^2\psi = 0, \quad (2.72)$$

$\chi' = \sqrt{\frac{2m(V_1 - E)}{\hbar^2}}$ 为实数. 它的两个线性独立的解 $e^{-\chi'x}$ 和 $e^{\chi'x}$ 中只有 $e^{\chi'x}$ 在 $x \rightarrow -\infty$ 时有界. 将它按(2.66)延伸到 x 有穷处得 $\psi_{\text{左}-}$. 现在只能令 $\psi_{\text{左}-}$ 与 $\psi_{\text{右}}$ 平滑相联, 得到(2.66)的一个解(2.71). 可见, 在区间 $(0, V_1)$ 中, 粒子能量仍具连

续谱,但每一能级只对应一个定态,因而是简并的.

如果 $E < 0$, 则当 $x \rightarrow \infty$ 时, 定态薛定谔方程变为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \chi^2\psi = 0, \quad (2.73)$$

$\chi = \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}$ 为实数. 它的两个线性独立的解 $e^{-\chi x}$ 和 $e^{\chi x}$ 中只有 $e^{-\chi x}$ 在 $x \rightarrow \infty$ 时有界. 将它按(2.66)延伸到 x 有穷处得 $\psi_{右+}$. 当 $x \rightarrow -\infty$ 时, (2.72) 及其以后的讨论仍成立. 现在只能考虑将 $\psi_{左-}$ 与 $A\psi_{右+}$ 平滑相联. 这导致方程组

$$\psi_{左-}(x_0) = A\psi_{右+}(x_0), \quad \left. \frac{d\psi_{左-}}{dx} \right|_{x_0} = A \left. \frac{d\psi_{右+}}{dx} \right|_{x_0}. \quad (2.74)$$

对给定的 $E < 0$, 这两个方程中只有一个未知数 A , 因而不一定有解. 只有将 E 与 A 都当作未知数, 方程组(2.74)才可能有解. 即在小于零的能区内, 只有特殊的能量值 E 才能使定态薛定谔方程有符合波函数条件的解. 这就是能量的量子化. 或者说, 在 $E < 0$ 的区间中, 粒子具有离散能谱. 而且对这些特殊能级中的每一个, 从(2.74)只能解得一个定态: 一维的离散能级都是不简并的.

如果 $E < V_0$, 则 $E - V(x) < 0$, 由(2.66)知, $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ 必与 ψ 同相位. 由于 $e^{-\chi x}$ 和 $e^{\chi x}$ 均为实函数, 同相即同号. 因 $e^{\chi x} > 0$, $\frac{de^{\chi x}}{dx} = \chi e^{\chi x} > 0$, 在 $x \rightarrow -\infty$ 处, $\psi_{左-} > 0$, $\frac{d\psi_{左-}}{dx} > 0$. 由(2.66)推得 $\frac{d^2\psi_{左-}}{dx^2} > 0$, $\frac{d\psi_{左-}}{dx}$ 沿正方向随 x 增加而增加. 这转而又使 $\psi_{左-}$ 也沿正方向随 x 的增加而增加. 在 x 的整个区间 $(-\infty, \infty)$ 内均有 $\psi_{左-} > 0$, $\frac{d\psi_{左-}}{dx} > 0$. 另一方面, 因 $e^{-\chi x} > 0$, $\frac{de^{-\chi x}}{dx} = -\chi e^{-\chi x} < 0$, 在 $x \rightarrow \infty$ 处 $\psi_{右+} > 0$, $\frac{d\psi_{右+}}{dx} < 0$. 由(2.66)推得 $\frac{d^2\psi_{右+}}{dx^2} > 0$, $\frac{d\psi_{右+}}{dx}$ 随 x 的减少变得越来越负. 这转而又使 $\psi_{右+}$ 随 x 的减少变得越来越正. 在 x 的整个区间内均有 $\psi_{右+} > 0$, $\frac{d\psi_{右+}}{dx} < 0$. 为使(2.74)第一式成立, 必须 $A > 0$. 然而这使(2.74)第二式不能成立. 即对任何 $E < V_0$, 联立方程组(2.74)恒无解, 定态薛定谔方程(2.66)也因而无解. 粒子能量不能小于势能的最小值.

上述有些结论并不依赖本节初关于势函数的那些假定. 例如, 容易看出, 粒子能量不小于势能最小值的结论并不依赖于势函数在无穷远处有极限值的假定. 下面一般地证明, 一维束缚态能级恒不简并.

束缚态指无穷远处趋于零的波函数表示的定态. 设某能级 E 有两个束缚态波函数 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$, 它们都满足定态薛定谔方程

$$\frac{d^2 \psi_1}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi_1 = 0, \quad \frac{d^2 \psi_2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi_2 = 0. \quad (2.75)$$

用 ψ_2 乘第一式减 ψ_1 乘第二式得

$$\psi_2 \frac{d^2 \psi_1}{dx^2} - \psi_1 \frac{d^2 \psi_2}{dx^2} = 0.$$

此式的第一积分为

$$\psi_2 \frac{d\psi_1}{dx} - \psi_1 \frac{d\psi_2}{dx} = \text{常数}. \quad (2.76)$$

由于无穷远处 $\psi_1 = \psi_2 = 0$, 右端积分常数为零, 从而有

$$\frac{1}{\psi_1} \frac{d\psi_1}{dx} = \frac{1}{\psi_2} \frac{d\psi_2}{dx}. \quad (2.77)$$

此式的积分为

$$\ln \psi_1 = \ln \psi_2 + \text{常数},$$

从而有

$$\psi_1 = \text{常数} \cdot \psi_2, \quad (2.78)$$

即 ψ_1 与 ψ_2 线性相关. 这就证明了, 能级 E 只对应一个定态, 没有简并.

习 题 二

1. 求粒子在相距 a 的两堵无穷高势垒间运动的能量和定态波函数, 并与两端固定的弦的振动作比较讨论.

提示波函数在无穷高势垒处为零.

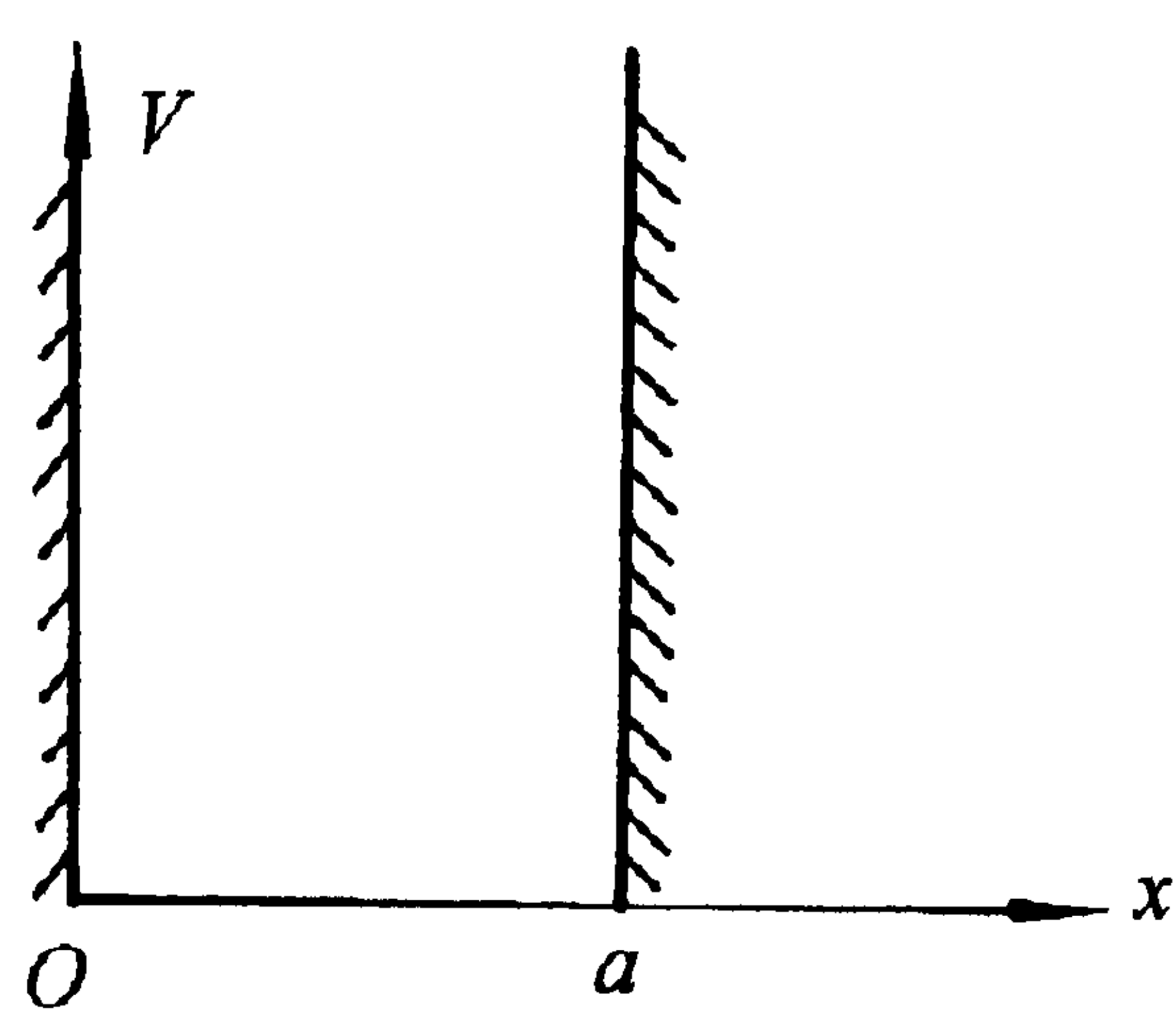


图 1 无穷高势垒

2. 求势场 $V(x) = ax + bx^2$ 中的能级和定态, 其中 $b > 0$.

3. 求势场

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & \text{如 } x \leq 0 \\ Cx, C > 0, & \text{如 } x > 0 \end{cases}$$

中的能级和定态. 设含贝塞尔函数的方程的根已由数值方法求得, 因此当作已知的. 对能量很高, 可用贝塞尔函数的渐近形式的地方求出能级的解析表达式.

4. 求势场

$$V(x) = \begin{cases} -Cx, & \text{如 } x \leq 0 \\ Cx, & \text{如 } x > 0 \end{cases} \quad C > 0$$

中的能级和定态.

5. 求势场

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{当 } x < -a \text{ 或 } x > a, \\ -V_0, & \text{当 } -a \leq x \leq a, \end{cases} \quad a, V_0 > 0$$

中的能级和定态.

6. 设图 2.5 中 a, b 两点分别有 $k^2 = C_a(x-a)^\mu, k^2 = C_b(x-b)^{\mu'}$, μ 和 μ' 为奇数, 求证, 旧量子化条件(2.57)仍真.

7. 如图 2, 设 $x \leq 0$ 处势能 $V(x) = \infty$, $x > 0$ 处它使拐点 b 附近有 $k^2 = C(x-b)^\mu$, μ 为奇数. 证明 WKB 近似下的量子化条件为

$$\oint p dx = \left(n + \frac{3}{4} \right) h,$$

其中 $p = \hbar k$ 为动量.

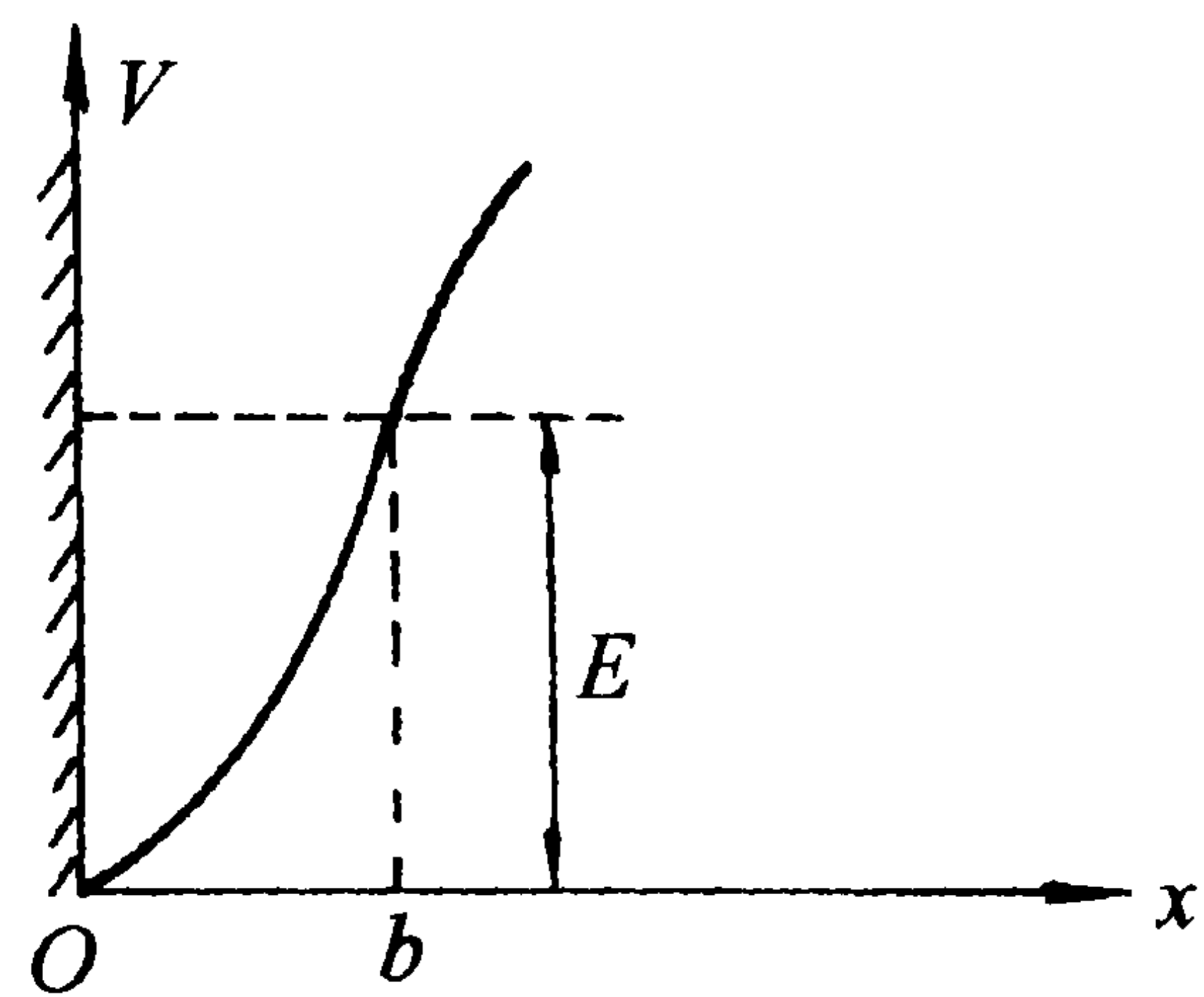


图 2

8. 设
$$V(x) = \begin{cases} \infty, & \text{如 } x \leq 0, \\ \frac{1}{2} m \omega^2 x^2, & \text{如 } x > 0. \end{cases}$$

(1) 严格解定态薛定谔方程, 求能量的可能值与定态波函数.

(2) 用上题的量子化条件计算能量的可能值, 并与(1)中的严格解比较.

9. 试证一维周期场中 $\tilde{k} \neq 0$ 且 $\tilde{k} \neq -\frac{\pi}{a}$ 的能级是二度简并的.

10. 求周期势场

$$V(x) = g \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - na) \quad (\text{狄拉克梳})$$

中运动的粒子的能谱和定态波函数.

第三章 力学量与状态

§ 3.1 算符及其本征方程

定态薛定谔方程(2.5)有一未知函数 ψ 和一未知数 E , 它们同时由方程和边界条件定得. 这种方程叫本征方程, 未知数 E 为本征值, 未知函数 ψ 叫本征函数. 可以将它整理得更简明:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (3.1)$$

其中

$$\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

为一算符, 按定义它代表运算

$$\hat{H}\psi \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(\mathbf{r})\psi. \quad (3.3)$$

写成(3.1)形式的定态薛定谔方程是算符 \hat{H} 的本征方程, 能量 E 是 \hat{H} 的本征值, 具有该能量的定态波函数是相应的本征函数. 这样就把能量和一个算符联系起来. 或者说, 算符 \hat{H} 是能量的数学表示. 还可以举出其它例子说明力学量与算符的关系. 如动量为 \mathbf{p} 的状态, 波函数为 $\psi_{\mathbf{p}} = A e^{i\frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}}$. 可以引进算符 $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$, 它与动量 \mathbf{p} 和具有一定动量的波函数 $\psi_{\mathbf{p}}$ 间也有类似(3.1)的关系

$$\hat{\mathbf{p}}\psi_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}\psi_{\mathbf{p}}. \quad (3.4)$$

因此 $\hat{\mathbf{p}}$ 是动量算符: 动量 \mathbf{p} 和具有一定动量 \mathbf{p} 的状态波函数 $\psi_{\mathbf{p}}$ 分别是它的本征值和本征函数. 再考虑位置. 为简单计, 考虑它的 x 坐标. 如 x 取一定值 x_0 , 则波函数应为 $\delta(x - x_0)$. 由于 δ 函数有性质

$$x\delta(x - x_0) = x_0\delta(x - x_0), \quad (3.5)$$

故若定义

$$\hat{x}\psi \equiv x\psi, \quad (3.6)$$

即将算符 \hat{x} 定义为乘以 x 的运算, 则 \hat{x} 可作为坐标 x 的算符. 它与 x 的值 x_0 及 x 取定 x_0 的状态波函数 $\delta(x - x_0)$ 间有类似(3.1)和(3.4)的关系

$$\hat{x}\delta(x - x_0) = x_0\delta(x - x_0). \quad (3.7)$$

看来力学量与算符间有普遍联系. 归纳起来就是, 每一力学量 L 有一算符 \hat{L} 作为

它的数学表示, 它的可取值 L' 是 \hat{L} 的本征值, 它取定 L' 的状态波函数是相应的本征函数 $\psi_{L'}$, 它们之间满足 \hat{L} 的本征方程

$$\hat{L}\psi_{L'} = L'\psi_{L'}. \quad (3.8)$$

§ 3.2 算符运算与算符的组成

算符之间也可进行如下定义运算:

1. 相等. 如对任意波函数 ψ , 算符 \hat{A} 、 \hat{B} 有

$$\hat{A}\psi = \hat{B}\psi,$$

则称 \hat{A} 与 \hat{B} 相等, 记作

$$\hat{A} = \hat{B}.$$

2. 和与差. 算符 \hat{A} 与 \hat{B} 之和 $\hat{A} + \hat{B}$ 及差 $\hat{A} - \hat{B}$ 均是算符, 它们对波函数 ψ 的运算定义为

$$(\hat{A} \pm \hat{B})\psi \equiv \hat{A}\psi \pm \hat{B}\psi. \quad (3.9)$$

3. 积. 算符 \hat{A} 与 \hat{B} 的积 $\hat{A}\hat{B}$ 仍是算符, 它对波函数 ψ 的运算定义为

$$(\hat{A}\hat{B})\psi \equiv \hat{A}(\hat{B}\psi). \quad (3.10)$$

数是算符的特例, 它对波函数的运算定义为乘以该数. 特别是数 1, 在当作算符时称为么算符, 记作 \hat{I} . 对任何波函数 ψ 有

$$\hat{I}\psi = \psi. \quad (3.11)$$

4. 逆. 对算符 \hat{A} , 如存在算符 \hat{B} , 使得

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} = \hat{I}, \quad (3.12)$$

则称 \hat{B} 为 \hat{A} 的逆, 记作 $\hat{B} = \hat{A}^{-1}$. 显然逆是相互的, 如 $\hat{B} = \hat{A}^{-1}$, 则 $\hat{A} = \hat{B}^{-1}$. 由此得

$$(\hat{A}^{-1})^{-1} = \hat{A}. \quad (3.13)$$

5. 伴随与自伴. 如算符 \hat{A} 和 \hat{B} 有关系

$$\int (\hat{B}\psi_1)^* \psi_2 d\tau = \int \psi_1^* \hat{A}\psi_2 d\tau, \quad (3.14)$$

其中 ψ_1 和 ψ_2 为任意二波函数, “*” 表复数共轭, 积分遍及全空间^①, 则称 \hat{B} 为 \hat{A} 的厄米伴随, 简称伴随, 记作 $\hat{B} = \hat{A}^\dagger$. 取(3.14)的复共轭即可看出, \hat{A} 也是 \hat{B} 的伴随: $\hat{A} = \hat{B}^\dagger$. 故伴随是相互的

$$(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}. \quad (3.15)$$

如 $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ 则称 \hat{A} 自伴或厄米.

^① 本书中不写积分限的积分均是全区域中的定积分.

数作为算符时, 伴随即复共轭, 自伴即为实数, 这可由(3.14)中一眼看出. 可见伴随是复共轭的推广, 自伴算符是实数的推广. 下面还要谈及这一点.

定义了这些运算后再看能量算符(3.2)、动量算符(3.4)和位置(坐标)算符(3.6), 发现它们可用这些运算联系起来. 首先 $\hat{p}^2 = (-i\hbar \nabla) \cdot (-i\hbar \nabla) = -\hbar^2 \nabla^2$, 于是有

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}), \quad (3.16)$$

乘算符的算符帽子“ $\hat{}$ ”一般都略去. 此式与经典力学中能量与动量和位置的关系完全一样, 只是将经典的数值关系换成了量子的算符关系. 这可看成是对应原理在算符组成中的体现, 因此带有一般性. 在经典力学中任何力学量都可表成动量与位置的函数. 将这种数值关系都译成算符关系就可用动量算符和位置算符组成任何有经典对应的力学量的算符. 实践证明, 这样组成算符能得到与实际相符的结果.

能量、动量和位置算符(3.2)、(3.4)和(3.6)还有两条重要性质: 线性与自伴. 线性算符 \hat{L} 的定义是, 对波函数 ψ_1 和 ψ_2 的任意线性组合 $a_1\psi_1 + a_2\psi_2$, 有

$$\hat{L}(a_1\psi_1 + a_2\psi_2) = a_1\hat{L}\psi_1 + a_2\hat{L}\psi_2, \quad (3.17)$$

即它的作用不改变线性叠加的关系. 微分算符与乘算符显然都是线性的. 因此能量、动量和位置算符(3.2)、(3.4)和(3.6)均线性. 任何波动过程均保持线性叠加的性质, 因此, 量子力学中用来表示力学量的算符均应是线性的.

用 $f(\mathbf{r})$ 表示位置 \mathbf{r} 的任意实函数, 它可以是坐标 x 或势能 $V(\mathbf{r})$ 等. 乘以 $f(\mathbf{r})$ 的运算显然是自伴的

$$\int (f\psi_1)^* \psi_2 d\tau = \int f\psi_1^* \psi_2 d\tau = \int \psi_1^* f\psi_2 d\tau. \quad (3.18)$$

因此位置算符 x, y, z 和势能算符 $V(\mathbf{r})$ 均自伴. 考虑动量算符. 波总可分解为平面波的叠加, 因此波函数总可作傅里叶分解:

$$\psi_1 = \frac{1}{2\pi} \int C_1(k) e^{ikx} dk, \quad \psi_2 = \frac{1}{2\pi} \int C_2(k) e^{ikx} dk.$$

两边用 $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ 作用得

$$\hat{p}_x \psi_1 = \frac{1}{2\pi} \int C_1(k) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) e^{ikx} dk = \frac{1}{2\pi} \int C_1(k) \hbar k e^{ikx} dk,$$

$$\hat{p}_x \psi_2 = \frac{1}{2\pi} \int C_2(k) \hbar k e^{ikx} dk.$$

由逆傅里叶变换求出此二式中的傅里叶系数

$$C_1(k) \hbar k = \int e^{-ikx} \hat{p}_x \psi_1 dx, \quad C_2(k) \hbar k = \int e^{-ikx} \hat{p}_x \psi_2 dx.$$

算得

$$\begin{aligned}
\int (\hat{p}_x \psi_1)^* \psi_2 dx &= \frac{1}{2\pi} \int (\hat{p}_x \psi_1)^* \left[\int C_2(k) e^{ikx} dk \right] dx \\
&= \frac{1}{2\pi} \int \left[\int e^{-ikx} \hat{p}_x \psi_1 dx \right]^* C_2(k) dk = \frac{1}{2\pi} \int C_1^*(k) \hbar k C_2(k) dk, \\
\int \psi_1^* \hat{p}_x \psi_2 dx &= \frac{1}{2\pi} \int \left[\int C_1(k) e^{ikx} dk \right]^* \hat{p}_x \psi_2 dx \\
&= \frac{1}{2\pi} \int C_1^*(k) \left[\int e^{-ikx} \hat{p}_x \psi_2 dx \right] dk = \frac{1}{2\pi} \int C_1^*(k) \hbar k C_2(k) dk.
\end{aligned}$$

可见

$$\int (\hat{p}_x \psi_1)^* \psi_2 dx = \int \psi_1^* \hat{p}_x \psi_2 dx, \quad (3.19)$$

\hat{p}_x 自伴. 同理 \hat{p}_y 和 \hat{p}_z 以及 $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$ 均自伴. 最后, 由于

$$\begin{aligned}
\int [(\hat{L}_1^\dagger + \hat{L}_2^\dagger) \psi_1]^* \psi_2 d\tau &= \int (\hat{L}_1^\dagger \psi_1)^* \psi_2 d\tau + \int (\hat{L}_2^\dagger \psi_1)^* \psi_2 d\tau \\
&= \int \psi_1^* \hat{L}_1 \psi_2 d\tau + \int \psi_1^* \hat{L}_2 \psi_2 d\tau = \int \psi_1^* (\hat{L}_1 + \hat{L}_2) \psi_2 d\tau,
\end{aligned}$$

故

$$(\hat{L}_1 + \hat{L}_2)^\dagger = \hat{L}_1^\dagger + \hat{L}_2^\dagger. \quad (3.20)$$

由于

$$\int (\hat{L}_2^\dagger \hat{L}_1^\dagger \psi_1)^* \psi_2 d\tau = \int (\hat{L}_1^\dagger \psi_1)^* \hat{L}_2 \psi_2 d\tau = \int \psi_1^* \hat{L}_1 \hat{L}_2 \psi_2 d\tau,$$

故

$$(\hat{L}_1 \hat{L}_2)^\dagger = \hat{L}_2^\dagger \hat{L}_1^\dagger. \quad (3.21)$$

因而 $\hat{p}^{2\dagger} = \hat{p}^2$, $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$, \hat{H} 自伴. 自伴算符对应实数, 力学量应取实值, 因此表示力学量的算符应是自伴的. 对此下节还要具体讨论.

算符的乘法可以是不对易的. 例如

$$\begin{aligned}
\hat{p}_x \hat{x} \psi &= -i\hbar \frac{\partial x \psi}{\partial x} = -i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} - i\hbar \psi = \hat{x} \hat{p}_x \psi - i\hbar \psi, \\
\hat{x} \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{x} &= i\hbar.
\end{aligned} \quad (3.22)$$

因此, 即使 \hat{A} 、 \hat{B} 均自伴, $\hat{A}\hat{B}$ 也不一定自伴:

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger = \hat{B}\hat{A}. \quad (3.23)$$

在将经典力学量的数量关系译成算符关系时, 乘积 AB 不能简单地译成 $\hat{A}\hat{B}$, 而应译成 $\frac{\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}}{2}$. 只要 \hat{A} 、 \hat{B} 自伴, $\frac{\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}}{2}$ 就自伴:

$$\left(\frac{\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}}{2} \right)^\dagger = \frac{\hat{B}\hat{A} + \hat{A}\hat{B}}{2} = \frac{\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}}{2}. \quad (3.23a)$$

当 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ 时, (3.23a) 就给出 $\hat{A}\hat{B}$ 的自伴性.

§ 3.3 线性自伴算符的性质

量子力学中,力学量用线性自伴算符表示.本节讨论它的一些重要性质.

1. 自伴算符的本征值为实数.

证 设 \hat{L} 自伴,它的本征方程为

$$\hat{L}\psi = L\psi. \quad (3.24)$$

两边取复共轭得

$$(\hat{L}\psi)^* = L^* \psi^*. \quad (3.25)$$

用 ψ^* 乘(3.24)两端,然后积分得

$$\int \psi^* \hat{L}\psi d\tau = L \int \psi^* \psi d\tau. \quad (3.26)$$

用 ψ 乘(3.25)两端,然后积分得

$$\int (\hat{L}\psi)^* \psi d\tau = L^* \int \psi^* \psi d\tau. \quad (3.27)$$

由于 \hat{L} 自伴,(3.26)与(3.27)的左端相等,因此右端也相等:

$$(L^* - L) \int |\psi|^2 d\tau = 0.$$

本征函数 ψ 不恒等于零,此式中的积分不为零.故要它成立,必须 $L^* = L$,即 L 为实数.命题得证.力学量取实值,因此表示力学量的算符只能有实的本征值.故用自伴算符表示力学量是恰当的.

2. 自伴算符不同本征值相应的本征函数正交.这个命题说,若自伴算符 \hat{L} 的两个本征值 L_1 和 L_2 不等,则相应的本征函数 ψ_1 和 ψ_2 满足

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0. \quad (3.28)$$

证 依所设,

$$\hat{L}\psi_1 = L_1\psi_1, \quad \hat{L}\psi_2 = L_2\psi_2.$$

用 ψ_2^* 乘第一式两端然后积分,得

$$\int \psi_2^* \hat{L}\psi_1 d\tau = L_1 \int \psi_2^* \psi_1 d\tau. \quad (3.29)$$

将第二式两端取复共轭再乘以 ψ_1 ,然后积分得

$$\int (\hat{L}\psi_2)^* \psi_1 d\tau = L_2^* \int \psi_2^* \psi_1 d\tau. \quad (3.30)$$

由于 \hat{L} 自伴,(3.29)与(3.30)左端相等,且 $L_2^* = L_2$,故

$$(L_2 - L_1) \int \psi_2^* \psi_1 d\tau = 0.$$

然而 $L_2 - L_1 \neq 0$,故 $\int \psi_2^* \psi_1 d\tau = 0$.命题得证.

3. 线性算符同一本征值对应的线性独立本征函数系可以正交归一化。

证 分两种情形:(1)如线性算符 \hat{L} 的本征值 L 只对应一个线性独立的本征函数 ψ , 则称此本征值不简并。对这种情形只须证明 ψ 可归一化。线性算符 \hat{L} 的本征方程 $\hat{L}\psi = L\psi$ 是线性的, 故在其本征函数 ψ 上乘任意常数 A 后仍是对应同一本征值 L 的本征函数:

$$\hat{L}(A\psi) = A\hat{L}\psi = L(A\psi).$$

如取

$$A = \left(\int |\psi|^2 d\tau \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (3.31)$$

则 $A\psi$ 是 \hat{L} 的归一化本征函数, A 称归一化常数。

(2) 如线性算符 \hat{L} 的本征值 L 对应 f 个线性独立本征函数 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_f: \hat{L}\phi_i = L\phi_i, i = 1, 2, \dots, f$, 则称此本征值 f 度简并。在此情况下, 可由函数系 $[\phi_i], i = 1, 2, \dots, f$, 线性组合出另 f 个线性独立的函数 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_f$, 由于算符 \hat{L} 线性, 它们也是 \hat{L} 的与本征值 L 对应的本征函数: $\hat{L}\psi_i = L\psi_i, i = 1, 2, \dots, f$. 令组合按下列方式进行:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= A_1\phi_1, \\ \psi_2 &= A_2(\phi_2 - a_{21}\phi_1), \\ \psi_3 &= A_3(\phi_3 - a_{31}\phi_1 - a_{32}\phi_2), \\ &\dots\dots\dots \\ \psi_f &= A_f(\phi_f - a_{f1}\phi_1 - a_{f2}\phi_2 - \dots - a_{ff-1}\phi_{f-1}), \end{aligned} \right\} \quad (3.32)$$

其中 A_i 为 ψ_i 中的归一化常数,

$$a_{ij} = \int \psi_j^* \phi_i d\tau, \quad (3.33)$$

则本征函数系 $[\psi_i], i = 1, 2, \dots, f$ 是正交归一化的:

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij} \equiv \begin{cases} 1, & \text{当 } i = j, \\ 0, & \text{当 } i \neq j, \end{cases} \quad i, j = 1, 2, \dots, f. \quad (3.34)$$

命题得证。

将 2、3 两条合起来就是, 线性自伴算符的全体本征函数可组成一正交归一化函数系 $[\psi_i]$

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}. \quad (3.35)$$

4. 线性自伴算符全体本征函数组成的正交归一化函数系 $[\psi_i]$ 是完备的, 任何波函数 ψ 可用它展开:

$$\psi = \sum c_i \psi_i. \quad (3.36)$$

§ 3.5 将证明这一命题, 这里先对它作些讨论。

有两类力学量,一类具有离散的本征值,如谐振子的能量等,称这一类力学量具有离散谱.正交归一化关系(3.35)和展开式(3.36)都是以离散谱力学量为例表述的.另一类力学量的本征值可连续改变,如动量和位置便是,称这一类力学量具有连续谱.对连续谱力学量,(3.35)右端的 δ 符号应换为 δ 函数,(3.36)中的求和应改为积分.设 \hat{L} 具连续谱,其本征值 L 可连续变化.则它的本征函数系的正交归一化关系应表示为

$$\int \psi_L^* \psi_{L'} d\tau = \delta(L - L'), \quad (3.37)$$

完备性应表示为,任何波函数 ψ 可作展开

$$\psi = \int c(L) \psi_L dL. \quad (3.38)$$

例如位置算符 \hat{x} 的本征函数 $\psi_{x_1} = \delta(x - x_1)$ 和 $\psi_{x_2} = \delta(x - x_2)$ 直接满足正交归一关系

$$\int \psi_{x_1}^*(x) \psi_{x_2}(x) dx = \int \delta(x - x_1) \delta(x - x_2) dx = \delta(x_1 - x_2), \quad (3.39)$$

其中第二个等式来自 δ 函数的定义

$$\int \psi(x) \delta(x - x_0) dx = \psi(x_0). \quad (3.40)$$

由此定义还有

$$\psi(x) = \int \psi(x_0) \delta(x - x_0) dx_0 = \int \psi(x_0) \psi_{x_0}(x) dx_0. \quad (3.41)$$

这就是任意波函数 $\psi(x)$ 按 \hat{x} 的本征函数系 $[\psi_{x_0}(x)]$ 的展开式,它表明这个函数系是完备的.

又如任何波函数可展成傅里叶积分

$$\psi(x) = \int A(k) e^{ikx} dk, \quad (3.42)$$

表明平面波函数 e^{ikx} 组成完备波函数系.然而这些平面波函数就是动量算符 $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ 的本征函数,本征值为 $p_x = \hbar k$.故动量本征函数 $\phi_{p_x} = e^{i\frac{p_x x}{\hbar}}$ 组成完备系,任何波函数可用它展开

$$\psi(x) = \int B(p_x) \phi_{p_x}(x) dp_x. \quad (3.43)$$

与(3.42)比较知 $B(p_x) = \frac{1}{\hbar} A\left(\frac{p_x}{\hbar}\right)$.按傅里叶积分理论

$$A(k) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-ikx} \psi(x) dx, \quad (3.44)$$

故

$$B(p_x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{-i\frac{p_x x}{\hbar}} \psi(x) dx = \frac{1}{\hbar} \int \phi_{p_x}^*(x) \psi(x) dx. \quad (3.45)$$

将(3.43)代入(3.45)得

$$B(p_x) = \frac{1}{h} \int dp'_x \left[\int \phi_{p_x}^*(x) \phi_{p'_x}(x) dx \right] B(p'_x). \quad (3.46)$$

与 δ 函数的定义(3.40)比较,得

$$\int \phi_{p_x}^*(x) \phi_{p'_x}(x) dx = h \delta(p_x - p'_x), \quad (3.47)$$

即 $\phi_{p_x}(x)$ 没有归一化. 但

$$\psi_{p_x}(x) = \frac{1}{\sqrt{h}} \phi_{p_x}(x) = \frac{1}{\sqrt{h}} e^{i \frac{p_x x}{\hbar}} \quad (3.48)$$

是归一化的:

$$\int \psi_{p_x}^*(x) \psi_{p'_x}(x) dx = \delta(p_x - p'_x). \quad (3.49)$$

一维平面波的归一化因子为 $\frac{1}{\sqrt{h}}$. 将任意波函数 $\psi(x)$ 用 \hat{p}_x 的完备正交归一化的本征函数系 $[\psi_{p_x}(x)]$ 展开

$$\psi(x) = \int c(p_x) \psi_{p_x}(x) dp_x, \quad (3.50)$$

与(3.43)和(3.45)比较得

$$c(p_x) = \int \psi_{p_x}^*(x) \psi(x) dx. \quad (3.51)$$

对三维情形, 位置算符 \hat{r} 的归一化本征函数为

$$\psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \equiv \delta(x - x_0) \delta(y - y_0) \delta(z - z_0); \quad (3.52)$$

动量算符 $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$ 的归一化本征函数为

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{h^{3/2}} e^{i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar}}. \quad (3.53)$$

它们分别满足正交归一化条件

$$\int \psi_{\mathbf{r}_1}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{r}_2}(\mathbf{r}) d\tau = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \equiv \delta(x_1 - x_2) \delta(y_1 - y_2) \delta(z_1 - z_2), \quad (3.54)$$

$$\int \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}) d\tau = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \equiv \delta(p_x - p'_x) \delta(p_y - p'_y) \delta(p_z - p'_z). \quad (3.55)$$

由正交归一化条件(3.35)和(3.37)可得展开式(3.36)和(3.38)中展开系数的表达式

$$\int \psi_i^* \psi d\tau = \sum_j c_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau = \sum_j c_j \delta_{ij} = c_i, \quad (3.56)$$

$$\int \psi_L^* \psi d\tau = \int c(L') \left(\int \psi_L^* \psi_{L'} d\tau \right) dL' = \int c(L') \delta(L - L') dL' = c(L). \quad (3.57)$$

(3.40)和(3.51)是(3.57)的特例。

5. 如一线性算符的本征值均为实数, 本征函数系又是正交完备的, 则它是自伴算符。

证 设线性算符 \hat{L} 的全体本征值 $[L_i]$ 均为实数, 相应的本征函数系 $[\psi_{L_i}]$ 为完备正交归一化的, 则任意波函数 ψ_1 和 ψ_2 可作展开

$$\psi_1 = \sum_i c_{1i} \psi_{L_i}, \quad \psi_2 = \sum_i c_{2i} \psi_{L_i}.$$

于是

$$\int (\hat{L}\psi_1)^* \psi_2 d\tau = \sum_{ij} c_{1i}^* L_i^* c_{2j} \int \psi_{L_i}^* \psi_{L_j} d\tau = \sum_{ij} c_{1i}^* L_i c_{2j} \delta_{ij} = \sum_i c_{1i}^* L_i c_{2i},$$

$$\int \psi_1^* \hat{L}\psi_2 d\tau = \sum_{ij} c_{1i}^* L_j c_{2j} \int \psi_{L_i}^* \psi_{L_j} d\tau = \sum_{ij} c_{1i}^* L_j c_{2j} \delta_{ij} = \sum_i c_{1i}^* L_i c_{2i}.$$

两式右端相等, 因此左端亦相等。按定义, 这表明 \hat{L} 自伴, 命题得证。

线性算符的自伴性与本征值的实性和本征函数的正交完备性等价。本征值实性的意义是显然的。本征函数的正交完备性也有明确意义, 将在以后讨论。

§ 3.4 本征方程与变分原理

本节证明算符的本征方程可由一变分原理导得并与它等价, 同时讨论一些有关问题。

1. 线性自伴算符 \hat{L} 的本征函数 ψ 使量

$$\bar{L} = \frac{\int \psi^* \hat{L}\psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (3.58)$$

取稳定值, 即使其一级变分为零; 使量 \bar{L} 取稳定值, 即使其一级变分为零的波函数必是 \hat{L} 的本征函数。

证 作 \bar{L} 的一级变分

$$\delta\bar{L} = \frac{1}{\int \psi^* \psi d\tau} \left(\delta \int \psi^* \hat{L}\psi d\tau - \bar{L} \delta \int \psi^* \psi d\tau \right). \quad (3.59)$$

$\delta\bar{L} = 0$ 等价于

$$\delta \int \psi^* \hat{L}\psi d\tau - \bar{L} \delta \int \psi^* \psi d\tau = 0. \quad (3.60)$$

\bar{L} 在此式中起拉氏乘子的作用。算得

$$\delta \int \psi^* \hat{L}\psi d\tau = \int \delta\psi^* \hat{L}\psi d\tau + \int \psi^* \delta(\hat{L}\psi) d\tau \stackrel{\text{线性}}{=} \int \delta\psi^* \hat{L}\psi d\tau + \int \psi^* \hat{L} \delta\psi d\tau$$

$$\stackrel{\text{自伴}}{=} \int \delta\psi^* \hat{L}\psi d\tau + \int (\hat{L}\psi)^* \delta\psi d\tau, \quad (3.61)$$

$$\delta \int \psi^* \psi d\tau = \int \delta \psi^* \psi d\tau + \int \psi^* \delta \psi d\tau. \quad (3.62)$$

代入(3.60), 注意 \hat{L} 的自伴性使 \bar{L} 为实数, 得

$$\int \{(\delta \psi)^* (\hat{L} - \bar{L}) \psi + [(\hat{L} - \bar{L}) \psi]^* \delta \psi\} d\tau = 0. \quad (3.63)$$

对 ψ 的实变分, $(\delta \psi)^* = \delta \psi$, $\delta \psi$ 的任意性导致 $\text{Re}[(\hat{L} - \bar{L}) \psi] = 0$; 对 ψ 的虚变分, $(\delta \psi)^* = -\delta \psi$, $\delta \psi$ 的任意性导致 $\text{Im}[(\hat{L} - \bar{L}) \psi] = 0$. 总之

$$(\hat{L} - \bar{L}) \psi = 0. \quad (3.64)$$

对一定的 ψ , \bar{L} 为常数, (3.64) 是 \hat{L} 的本征方程. 因此 \hat{L} 的本征函数 ψ 使 \bar{L} 取稳定值, 而要 \bar{L} 取稳定值, 则 ψ 必须是 \hat{L} 的本征函数. 命题得证.

由(3.64)还可看出, 与 \hat{L} 的本征函数 ψ 相应的本征值就是 \bar{L} 本身. 因此关于用算符表示力学量的原理可表示为变分形式: 线性自伴算符 \hat{L} 表示的力学量取一

定值时, 波函数 ψ 使 $\bar{L} = \frac{\int \psi^* \hat{L} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$ 取稳定值, 在这状态中力学量 \hat{L} 即取此稳定值.

设 \bar{L} 有下界, 其下确界为 L_1 : $\bar{L} \geq L_1$, 则 L_1 是 \bar{L} 的最小稳定值, 因而也是 \hat{L} 的最小本征值. 使 $\bar{L} = L_1$ 的波函数 ψ_1 为相应的本征函数: $\hat{L} \psi_1 = L_1 \psi_1$.

2. 设 $[\psi_i]$ 为一正交归一波函数系(不一定完备). 任何波函数 ψ 可作分解

$$\psi = \Phi_S + \Phi_{\bar{S}}, \quad (3.65)$$

其中

$$\Phi_S = \sum_i c_i \psi_i, \quad c_i = \int \psi_i^* \psi d\tau, \quad (3.66)$$

$$\Phi_{\bar{S}} = \psi - \Phi_S. \quad (3.67)$$

显然, Φ_S 为 $[\psi_i]$ 的线性组合; 而

$$\int \psi_i^* \Phi_{\bar{S}} d\tau = \int \psi_i^* \psi d\tau - c_i = 0 \quad (3.68)$$

表明 $\Phi_{\bar{S}}$ 与 $[\psi_i]$ 正交, 因而也与它们的线性组合 Φ_S 正交:

$$\int \Phi_S^* \Phi_{\bar{S}} d\tau = 0. \quad (3.69)$$

波函数的线性组合仍为波函数, 因此全体波函数的集合是一线性空间, 叫态空间. $[\psi_i]$ 的线性组合 Φ_S 的集合 S 也是一线性空间, 称为 $[\psi_i]$ 所张的空间. 与 $[\psi_i]$ 正交的波函数 $\Phi_{\bar{S}}$ 的集合 \bar{S} 也是一线性空间, 称为与 $[\psi_i]$ 正交的空间. S 和 \bar{S} 都是态空间的子空间. (3.69) 表明, S 中任一波函数与 \bar{S} 中任一波函数正交, 因此称 S 与 \bar{S} 正交. (3.65) 表明, 任一波函数可由 S 中的一个波函数与 \bar{S} 中的一个波函数叠加而成. 这种关系又可表述为: 态空间可分解为其互相正交的两个子空间 S 与

\bar{S} 的直和 .

3. 设 $[\psi_i]$ 为线性自伴算符 \hat{L} 的一个正交归一本征函数系 (不一定包含 \hat{L} 的全部本征函数). 按上面的办法组成子空间 S 和 \bar{S} . 如 \bar{S} 中的波函数 ψ 使 (3.58) 定义的 \bar{L} 对 \bar{S} 中的任意变分取稳定值, 则它也使 \bar{L} 对整个态空间的任意变分取稳定值, 从而是 \hat{L} 的本征函数.

证 将 ψ 的任意变分作分解

$$\delta\psi = \delta\Phi_S + \delta\Phi_{\bar{S}}, \quad (3.70)$$

$$\delta\Phi_S = \sum_i \delta c_i \psi_i, \quad \delta c_i = \int \psi_i^* \delta\psi d\tau, \quad (3.71)$$

$$\delta\Phi_{\bar{S}} = \delta\psi - \delta\Phi_S. \quad (3.72)$$

$\delta\Phi_S$ 与 ψ 因分属互相正交的子空间 S 与 \bar{S} 而正交, 因此

$$\delta \int \psi^* \psi d\tau = \int \delta\Phi_S^* \psi d\tau + \int \psi^* \delta\Phi_{\bar{S}} d\tau. \quad (3.73)$$

又由于

$$\begin{aligned} \int \delta\Phi_S^* \hat{L}\psi d\tau + \int \psi^* \hat{L}\delta\Phi_S d\tau &= \int (\hat{L}\delta\Phi_S)^* \psi d\tau + \int \psi^* \hat{L}\delta\Phi_S d\tau \\ &= \sum_i \left[\delta c_i^* \int (\hat{L}\psi_i)^* \psi d\tau + \delta c_i \int \psi^* \hat{L}\psi_i d\tau \right] \\ &= \sum_i L_i \left[\delta c_i^* \int \psi_i^* \psi d\tau + \delta c_i \int \psi^* \psi_i d\tau \right] = 0, \end{aligned} \quad (3.74)$$

$$\delta \int \psi^* \hat{L}\psi d\tau = \int \delta\Phi_S^* \hat{L}\psi d\tau + \int \psi^* \hat{L}\delta\Phi_{\bar{S}} d\tau. \quad (3.75)$$

于是有

$$\delta \int \psi^* \hat{L}\psi d\tau - \bar{L} \delta \int \psi^* \psi d\tau = \int \{ (\delta\Phi_{\bar{S}})^* (\hat{L} - \bar{L})\psi + [(\hat{L} - \bar{L})\psi]^* \delta\Phi_{\bar{S}} \} d\tau. \quad (3.76)$$

ψ 使 \bar{L} 对 \bar{S} 中的任意变分取稳定值使得此式右端为零. 这就保证了对态空间的任意变分 $\delta\psi$ 均有 $\delta\bar{L} = 0$, 即 ψ 使 \bar{L} 对态空间的任意变分取稳定值. 命题得证.

§ 3.5 线性自伴算符本征函数系的存在性与完备性

位置算符和动量算符的本征函数系的存在和完备性已在 § 3.3 中明显地表示了出来. 还有一些算符的本征函数系的存在和完备性是显然的. 例如一维宇称算符 $\hat{\Pi}_1$, 它的定义是

$$\hat{\Pi}_1 \psi(x) \equiv \psi(-x). \quad (3.77)$$

设 $\psi_\Pi(x)$ 为其本征函数, 本征值为 Π , 则

$$\hat{\Pi}_1 \psi_\Pi(x) = \Pi \psi_\Pi(x). \quad (3.78)$$

由(3.77)有 $\hat{\Pi}_1^2 \psi(x) = \hat{\Pi} \psi(-x) = \psi(x)$, 而由(3.78)有 $\hat{\Pi}_1^2 \psi_{\Pi}(x) = \Pi \hat{\Pi}_1 \psi_{\Pi}(x) = \Pi^2 \psi_{\Pi}(x)$. 两相比较得 $\Pi^2 = 1, \Pi = \pm 1$. 将相应的本征函数记为 $\psi_{\pm}(x)$. 于是

$$\hat{\Pi} \psi_{\pm}(x) \equiv \psi_{\pm}(-x) = \pm \psi_{\pm}(x). \quad (3.79)$$

宇称即波函数空间分布的奇偶性. $\Pi = +1$ 的态称为偶宇称态, 波函数是 x 的偶函数. $\Pi = -1$ 的态称为奇宇称态, 波函数是 x 的奇函数. 由于任何函数恒可分解成奇、偶函数的叠加:

$$\psi(x) = \psi_+(x) + \psi_-(x), \quad (3.80)$$

$$\psi_+(x) = \frac{\psi(x) + \psi(-x)}{2}, \quad (3.81)$$

$$\psi_-(x) = \frac{\psi(x) - \psi(-x)}{2}, \quad (3.82)$$

宇称的本征函数系是完备的.

下面一般地论证线性自伴算符本征函数系的存在与完备性. 记所考虑的算符为 \hat{L} , 其平方为 $\hat{M} = \hat{L}^2$, 由 \hat{L} 的自伴性知 \hat{M} 是自伴的, 且

$$\overline{M} = \frac{\int \psi^* \hat{M} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int \psi^* \hat{L}(\hat{L}\psi) d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int (\hat{L}\psi)^* (\hat{L}\psi) d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int |\hat{L}\psi|^2 d\tau}{\int |\psi|^2 d\tau} \geq 0, \quad (3.83)$$

即 \overline{M} 有下界. 将其下确界记作 M_1 , 将使 \overline{M} 达到这一下确界的波函数记作 Φ_1 . 由变分原理知, Φ_1 为 \hat{M} 的本征函数, 本征值为 M_1 :

$$\hat{M}\Phi_1 = M_1\Phi_1. \quad (3.84)$$

记 $\Phi = \hat{L}\Phi_1$. 如 $\Phi = 0$, 则 Φ_1 为 \hat{L} 的本征函数, 本征值为零. 如 $\Phi \neq 0$, 但 $\hat{L}\Phi = 0$, 则 Φ 为 \hat{L} 的本征函数, 本征值为零. 否则 $M_1 > 0$, 可令

$$\hat{L}\Phi_1 = L_1\Phi_2, \quad L_1 \equiv \sqrt{M_1}. \quad (3.85)$$

如 Φ_2 与 Φ_1 线性相关, $\Phi_2 = a\Phi_1$, a 为常数, 此式即为 \hat{L} 的本征方程, Φ_1 即为 \hat{L} 的本征函数. 如 Φ_2 与 Φ_1 线性无关, 则在(3.85)两边用 \hat{L} 作用, 利用(3.84)和(3.85)得

$$\hat{L}\Phi_2 = L_1\Phi_1. \quad (3.86)$$

构造波函数

$$\psi_{1\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 \pm \Phi_2). \quad (3.87)$$

由(3.85)和(3.86)知, 它们都是 \hat{L} 的本征函数:

$$\hat{L}\psi_{1\pm} = \pm L_1\psi_{1\pm}. \quad (3.88)$$

这就证明了线性自伴算符 \hat{L} 的本征函数是存在的.

将 \hat{L} 的全部正交归一本征函数记作 $[\psi_i]$, 它所张的线性空间记作 S , 与 S 正

交的线性空间记作 \bar{S} . \hat{L} 的本征函数系的完备性意即, S 等同于态空间, 而 \bar{S} 是空的.

证 如命题不真, 则 \bar{S} 中必有非零波函数使 \bar{M} 有下界. 将 \bar{M} 在 \bar{S} 中的下确界记作 $M_{\bar{S}}$, 将 \bar{S} 中使 \bar{M} 达到这一下确界的波函数记作 $\Phi_{\bar{S}}$. 则 $\Phi_{\bar{S}}$ 使 \bar{M} 对 \bar{S} 中的任意变分取稳定值, 从而也使 \bar{M} 对态空间中的任意变分取稳定值. $\Phi_{\bar{S}}$ 为 \hat{M} 的非零本征函数. 又由于

$$\int \psi_i^* \hat{L} \Phi_{\bar{S}} d\tau = \int (\hat{L} \psi_i)^* \Phi_{\bar{S}} d\tau = L_i \int \psi_i^* \Phi_{\bar{S}} d\tau = 0, \quad (3.89)$$

L_i 为与本征函数 ψ_i 相应的 \hat{L} 的本征值, $\hat{L} \Phi_{\bar{S}}$ 与 $\Phi_{\bar{S}}$ 同属于空间 \bar{S} . 类似(3.84)~(3.88)的论证表明, \bar{S} 中存在 \hat{L} 的非零本征函数; 由于 \bar{S} 与 $[\psi_i]$ 正交, 这个本征函数还与 $[\psi_i]$ 正交. 然而由于 $[\psi_i]$ 是 \hat{L} 的全部正交归一本征函数, 这是不可能的. 因此 \bar{S} 必为空, S 即是整个态空间. 命题得证.

在上面的论证中隐含着一个假定: 态空间中存在波函数使 \bar{M} 达到它的下确界. 这个假定的正确性依赖于对态空间的规定, 即对波函数条件的规定. 如规定波函数必须是绝对值平方可积的, 即将态空间限制为希尔伯特空间, 则对许多力学量这一假定不真, 由之推得的结果当然也不正确. 例如, 动量的本征函数为平面波, 位置的本征函数为 δ 函数, 它们都不是绝对值平方可积的, 都不属希尔伯特空间. 如将态空间限制为希尔伯特空间, 则动量算符和位置算符均无本征函数, 更谈不上本征函数系的完备性. 实际上, 态空间并非希尔伯特空间, 它比希尔伯特空间大, 是希尔伯特空间的扩张. 当态空间扩张时, 算符的定义域自然也要作相应的扩张. 量子力学中总设态空间和算符的定义域都扩张好了, 以致上述隐含假定恒成立. 扩张后的态空间中有些态的波函数不是通常意义下的函数而是广义函数, 如 δ 函数等. 函数空间的扩张是定义广义函数的一种方式.

§ 3.6 力学量能同时确定的条件 完备力学量组

微观物体的一个力学量只在一些特殊状态中有确定值. 这些状态由相应算符的本征函数描述, 称为这个力学量的本征态. 如位置的本征态为

$$\psi_{r_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0),$$

动量的本征态为

$$\psi_p(\mathbf{r}) = \frac{1}{h^{3/2}} e^{i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar}}.$$

这两类态完全不同, 表明位置确定的状态中动量不确定, 动量确定的状态中位置不确定. 总之, 位置与动量不能同时确定. 每个力学量有自己的一套本征态, 各力学量的本征态系一般不相同. 这就使微观物体的各力学量一般不能同时确定. 只有

具有一定关系的力学量才有相同的本征态系,这时就说,它们能同时确定.力学量能同时确定的条件包含在下述命题中:

力学量能同时确定的充分必要条件是它们的算符对易.

1. 必要性:如力学量 L 和 M 有共同的完备本征态系,则它们的算符 \hat{L} 和 \hat{M} 对易: $\hat{L}\hat{M} = \hat{M}\hat{L}$.

证 设 $[\psi_n]$ 为它们共同的完备本征函数系,相应的 \hat{L} 的本征值为 $[L_n]$, \hat{M} 的本征值为 $[M_n]$:

$$\hat{L}\psi_n = L_n\psi_n, \quad \hat{M}\psi_n = M_n\psi_n.$$

\hat{M} 作用第一式两端, \hat{L} 作用第二式两端,然后相减得

$$(\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})\psi_n = (L_nM_n - M_nL_n)\psi_n = 0.$$

由于 $[\psi_n]$ 的完备性,任意波函数 ψ 可用它展开

$$\psi = \sum_{n=1}^{\infty} c_n\psi_n.$$

用 $(\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})$ 作用此式两端得

$$(\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})\psi = \sum_{n=1}^{\infty} c_n(\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})\psi_n = 0.$$

故 $\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M} = 0$, $\hat{L}\hat{M} = \hat{M}\hat{L}$. 证毕.

2. 充分性:如力学量 L 和 M 的算符彼此对易: $\hat{L}\hat{M} = \hat{M}\hat{L}$,则它们有共同的完备本征态系.

证 设 $[\psi_n]$ 是 \hat{L} 的完备本征函数系,相应的本征值为 $[L_n]$:

$$\hat{L}\psi_n = L_n\psi_n.$$

用 \hat{M} 作用两端,得

$$\hat{M}\hat{L}\psi_n = L_n\hat{M}\psi_n.$$

由于 \hat{L} 与 \hat{M} 对易,此式可改为

$$\hat{L}\hat{M}\psi_n = L_n\hat{M}\psi_n. \quad (3.90)$$

它表明 $\hat{M}\psi_n$ 也是 \hat{L} 的本征函数,本征值为 L_n . 如 L_n 不简并,即它只对应一个线性独立的本征函数,则 $\hat{M}\psi_n$ 与 ψ_n 应只差一常因子.将这个因子记为 M_n ,得

$$\hat{M}\psi_n = M_n\psi_n,$$

它表明 ψ_n 同时是 \hat{M} 的本征函数.

如 L_n 有 f 度简并,即它对应 f 个线性独立的本征函数 ψ_{ni} , $i = 1, 2, \dots, f$,则由 (3.90) 只能得到

$$\hat{M}\psi_{ni} = \sum_{j=1}^f M_{ji}\psi_{nj}. \quad (3.91)$$

设 ψ_{ni} , $i = 1, 2, \dots, f$ 是正交归一的:

$$\int \psi_{ni}^* \psi_{nj} d\tau = \delta_{ij},$$

则(3.91)中的展开系数可表示为

$$M_{ji} = \int \psi_{nj}^* \hat{M} \psi_{ni} d\tau. \quad (3.92)$$

将 L_n 对应的 f 个本征函数重新组合成

$$\psi_{n\alpha} = \sum_{i=1}^f c_{i\alpha} \psi_{ni}, \quad (3.93)$$

得到的 $\psi_{n\alpha}$ 自然还是 \hat{L} 的本征函数, 且本征值还是 L_n :

$$\hat{L} \psi_{n\alpha} = \sum_{i=1}^f c_{i\alpha} \hat{L} \psi_{ni} = \sum_{i=1}^f c_{i\alpha} L_n \psi_{ni} = L_n \psi_{n\alpha}.$$

现在要求 $\psi_{n\alpha}$ 也是 \hat{M} 的本征函数, 即要求

$$\hat{M} \psi_{n\alpha} = M_{n\alpha} \psi_{n\alpha}. \quad (3.94)$$

看此方程是否有解. 将(3.93)代入此式并利用(3.91), 得

$$\sum_{i,j=1}^f M_{ji} c_{i\alpha} \psi_{nj} = M_{n\alpha} \sum_{j=1}^f c_{j\alpha} \psi_{nj}.$$

由于 $\psi_{nj}, j=1, 2, \dots, f$, 是彼此线性独立的, 得

$$\sum_{i=1}^f M_{ji} c_{i\alpha} = M_{n\alpha} c_{j\alpha}, \quad j = 1, 2, \dots, f. \quad (3.95)$$

这是 f 维矩阵 (M_{ji}) 的本征方程. 由(3.92)知, 对线性自伴算符 \hat{M} , 这个矩阵是自伴的

$$M_{ij}^* = M_{ji}. \quad (3.96)$$

因此它的本征方程必有 f 个线性独立的解

$$C_\alpha = \begin{bmatrix} c_{1\alpha} \\ c_{2\alpha} \\ \vdots \\ c_{f\alpha} \end{bmatrix}, \quad \alpha = 1, 2, \dots, f, \quad (3.97)$$

对应着 f 个本征值 $M_{n\alpha}, \alpha = 1, 2, \dots, f$, 其中若干个可能彼此相等. 将解得的系数 $c_{i\alpha}$ 代入(3.93), 就得到算符 \hat{M} 的 f 个线性独立的本征函数 $\psi_{n\alpha}, \alpha = 1, 2, \dots, f$, 对应着 f 个本征值 $M_{n\alpha}$. 将 \hat{L} 的完备本征函数系 $[\psi_n]$ 这样重新组合后, 就得到 \hat{L} 和 \hat{M} 的共同的完备本征函数系. 证毕.

可见, 量子力学中数学工具的乘法不对易性这一数学性质, 反映了微观物体力学量不能同时确定这一物理特征.

在量子力学中, 常常要用本征方程定波函数. 如一个力学量的某本征值是不简并的, 则用这一个力学量的这个本征值就能把波函数定下来, 准确到一个常数因子. 如在一维运动, \hat{x} 的本征值 x_0 是不简并的, 它把波函数定为 $\psi_{x_0} = \delta(x - x_0)$;

\hat{p}_x 的本征值 p_x 也是不简并的, 它把波函数定为 $\psi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{h}} e^{i \frac{p_x \cdot x}{h}}$; 简谐运动的能量

$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2$ 的本征值 $E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$ 也是不简并的, 它把波函数定为由 (2.22) 表示的第 n 个定态波函数 $\psi_n(x)$. 然而在一般情形下, 一个力学量的本征值常常是简并的, 即它对应着多个线性独立的本征函数, 因此单由它定不出波函数来. 在这种情况下就要同时确定几个力学量, 用联立的本征方程组定波函数.

例如对三维运动, 上述三个量的本征值都成为简并的, 因为它们都只能定波函数随 x 的变化而与 y, z 无关. 在它们的本征函数 ψ_{x_0}, ψ_{p_x} 和 $\psi_n(x)$ 上乘以 y 和 z 的任意函数 $f(y, z)$, 得到的仍分别是 \hat{x}, \hat{p}_x 和 $\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2$ 的本征函数, 且本征值仍是原来的 x_0, p_x 和 E_n , 为了确定三维运动的波函数, 要同时确定三个力学量. 例如, 由 $x = x_0, y = y_0$ 和 $z = z_0$ 定得波函数为 \hat{x}, \hat{y} 和 \hat{z} 的共同本征函数

$$\psi_{x_0, y_0, z_0}(x, y, z) = \delta(x - x_0)\delta(y - y_0)\delta(z - z_0), \quad (3.98)$$

将动量的 x, y 和 z 分量分别确定为 p_x, p_y 和 p_z , 可定得波函数为 \hat{p}_x, \hat{p}_y 和 \hat{p}_z 的共同本征函数

$$\psi_{p_x, p_y, p_z}(x, y, z) = \frac{1}{h^{3/2}} e^{i \frac{p_x x + p_y y + p_z z}{\hbar}}. \quad (3.99)$$

由 $x = x_0$ 和 $y = y_0$, 同时令动量的 z 分量为 p_z 可定得波函数为 \hat{x}, \hat{y} 和 \hat{p}_z 的共同本征函数

$$\psi_{x_0, y_0, p_z}(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{h}} \delta(x - x_0)\delta(y - y_0) e^{i \frac{p_z z}{\hbar}}. \quad (3.100)$$

如此等等.

能同时确定并完全定出本征函数的一组力学量称为完备力学量组. 例如, \hat{x}, \hat{p}_x 和 $\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2$ 分别都是一维运动的完备力学量组; $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}), (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$ 和 $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{p}_z)$ 也分别都是三维运动的完备力学量组. 可以看出, 完备力学量组中力学量的数目一般与所考虑的维数相等. 完备力学量组中各力学量要能同时确定, 因此它们的算符必须彼此对易. 容易证明(习题), 不同自由度的各坐标算符 \hat{x}, \hat{y} 和 \hat{z} 彼此对易; 不同自由度的动量分量 \hat{p}_x, \hat{p}_y 和 \hat{p}_z 彼此对易; 不同自由度的坐标和动量分量如 \hat{x} 和 \hat{y} 与 \hat{p}_z 也彼此对易. 这就构成前面列举的三维运动的三个完备力学量组. 而同一自由度的坐标和动量则不对易(3.22), 因此 $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{p}_y)$ 不能构成完备力学量组. 在量子力学中常用量子泊松括号

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \frac{\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}}{i\hbar} \quad (3.101)$$

表示两个算符 \hat{A} 和 \hat{B} 不对易的情况. 当 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ 时, \hat{A} 和 \hat{B} 才是对易的. 上述坐标和动量各分量间对易和不对易的情况可表示为

$$[\hat{x}, \hat{y}] = [\hat{y}, \hat{z}] = [\hat{z}, \hat{x}] = 0, \quad (3.102)$$

$$[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = [\hat{p}_y, \hat{p}_z] = [\hat{p}_z, \hat{p}_x] = 0, \quad (3.103)$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_y] = [\hat{y}, \hat{p}_z] = [\hat{z}, \hat{p}_x] = [\hat{p}_x, \hat{y}] = [\hat{p}_y, \hat{z}] = [\hat{p}_z, \hat{x}] = 0, \quad (3.104)$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = 1. \quad (3.105)$$

§ 3.7 任意力学量的统计分布 平均值和均方差

由于存在不能同时确定的力学量, 一个量的本征态可能不是另一量的本征态. 因此必须研究非本征态. 问题是: 如果一个态不是某量的本征态, 对它测量此量会得什么结果? 已知测量一个量只会得到它的本征值, 问题就变为, 测得各本征值的概率为多少?

关于力学量的概率分布问题, 前面已有过一次经验. 从 § 1.6 知, 测量粒子位置时得到的概率分布 $w(\mathbf{r})$ 正比于波的强度随位置的分布 $|\psi(\mathbf{r})|^2$. 如波函数 ψ 是归一的, 则有等式

$$w(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2. \quad (3.106)$$

这使人想到, 是否可将测量任一力学量的概率分布与波的强度随该量的分布联系起来? 波的强度随一力学量的分布又应怎样定义呢? 由

$$\psi(\mathbf{r}) = \int \psi(\mathbf{r}_0) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0 \quad (3.107)$$

看出, 波函数 ψ 有两重身份: 它既是波函数本身又是波函数用位置的本征函数 $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ 展开时的系数. 波强度随位置的分布 $|\psi(\mathbf{r})|^2$ 又可看作波函数用位置的本征函数展开时系数的绝对值平方 $|\psi(\mathbf{r}_0)|^2$. 这一看法可推广于任一力学量.

设力学量 L 具离散谱 $[L_n]$, 相应的完备正交归一本征函数系为 $[\psi_n]$. 将表示粒子状态的波函数 ψ 用它展开:

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n. \quad (3.108)$$

按波的一般概念, 用 $|c_n|^2$ 表示波强度随 n 的分布, 测量 L 得 L_n 的概率 w_n 就应正比于 $|c_n|^2$. 由(3.56)知

$$\sum_n |c_n|^2 = \sum_n c_n^* c_n = \sum_n c_n \int \psi^* \psi_n d\tau = \int \psi^* \psi d\tau. \quad (3.109)$$

它表明, 如波函数是归一的: $\int \psi^* \psi d\tau = 1$, 则 $\sum_n |c_n|^2 = 1$, 即波强度随 n 的分布也归一. 这符合总概率为一的要求, 因此对强度 $|c_n|^2$ 作概率解释是合理的, 对归一化波函数 ψ , 有等式

$$w_n = |c_n|^2. \quad (3.110)$$

设力学量 L 具连续谱, 完备正交归一本征函数系为 $[\psi_L]$. 将表示粒子状态的波函数 ψ 用它展开:

$$\psi = \int c(L) \psi_L dL. \quad (3.111)$$

按波的一般概念用 $|c(L)|^2$ 表示波强度随 L 的分布, 测得此量在 L 附近 dL 范围内的概率 $w(L)dL$ 就应正比于 $|c(L)|^2 dL$. 由(3.57)知

$$\int |c(L)|^2 dL = \int c^*(L)c(L)dL = \int dL c(L) \int \psi^* \psi_L d\tau = \int \psi^* \psi d\tau. \quad (3.112)$$

它表明, 如波函数是归一的 (即 $\int \psi^* \psi d\tau = 1$), 则 $\int |c(L)|^2 dL = 1$, 即波强度随 L 的分布也归一. 这符合总概率为 1 的要求, 因此对强度 $|c(L)|^2$ 作概率解释是合理的. 对归一化波函数 ψ 有等式

$$w(L) = |c(L)|^2. \quad (3.113)$$

如粒子的状态为 \hat{L} 的一个本征态 ψ_{n_0} 或 ψ_{L_0} , 则由(3.108)得 $c_n = \delta_{nn_0}$, 再由(3.110)得 $w_n = \delta_{nn_0}$, 表明测量 L 只能得本征值 L_{n_0} ; 或由(3.111)得 $c(L) = \delta(L - L_0)$, 再由 $w(L)$ 与 $|c(L)|^2$ 的正比关系知, 测 L 只能得到 L_0 , 测得 L 为任何其它值的概率均为零. 这些正是前面已说明了的本征态的性质. 即此处关于力学量概率分布的推测与前面关于本征态的原理相容.

这样, 就得到了一个关于测量任一力学量时将得到何种概率分布的原理, 并论证了它的合理性. 然而, 合理性并不等同于正确性. 这原理正确与否只能由实践检验. 量子力学的全部实践证实了这一原理, 对此将在以后有关章节具体说明.

有了概率分布就能计算一个力学量的平均值和均方差. 以离散谱为例, 力学量 L 的平均值为

$$\begin{aligned} \bar{L} &= \sum_n w_n L_n = \sum_n c_n^* L_n c_n = \sum_n \int \psi^* \psi_n d\tau L_n c_n \\ &= \sum_n c_n \int \psi^* \hat{L} \psi_n d\tau = \int \psi^* \hat{L} \sum_n c_n \psi_n d\tau = \int \psi^* \hat{L} \psi d\tau, \end{aligned} \quad (3.114)$$

均方差为

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta L)^2} &= \sum_n w_n (L_n - \bar{L})^2 = \sum_n c_n^* (L_n - \bar{L})^2 c_n = \sum_n \int \psi^* \psi_n d\tau (L_n - \bar{L})^2 c_n \\ &= \sum_n c_n \int \psi^* (\hat{L} - \bar{L})^2 \psi_n d\tau = \int \psi^* (\hat{L} - \bar{L})^2 \psi d\tau. \end{aligned}$$

定义算符 $\Delta \hat{L} = \hat{L} - \bar{L}$, 此式变为

$$\overline{(\Delta L)^2} = \int \psi^* (\Delta \hat{L})^2 \psi d\tau. \quad (3.115)$$

容易证明, (3.114)和(3.115)对连续谱力学量也成立. 这两个公式都很好记, 因如 \hat{L} 只是位置的函数, 它们就分别是平均值和均方差的定义. 由直接计算还可得

$$\overline{(\Delta L)^2} = \sum_n w_n (L_n^2 - 2L_n \bar{L} + \bar{L}^2) = \sum_n w_n L_n^2 - 2\bar{L} \sum_n w_n L_n + \bar{L}^2 = \overline{L^2} - \bar{L}^2. \quad (3.116)$$

§ 3.8 测不准关系

均方差是一个量不确定程度的定量表示。两个量不能同时确定的性质可用它们的均方差的相互制约定量地表示出来。为求这种制约关系,先证明一个数学不等式(舒伐尔兹不等式):对任二绝对值平方可积函数 f 和 g 恒有

$$\int f^* f d\tau \cdot \int g^* g d\tau \geq \frac{1}{4} \left[\int (f^* g + g^* f) d\tau \right]^2. \quad (3.117)$$

证 取 $F = \lambda f + g$, 其中 λ 为实参数。显然

$$\int F^* F d\tau = \int f^* f d\tau \lambda^2 + \int (f^* g + g^* f) d\tau \lambda + \int g^* g d\tau = A\lambda^2 + B\lambda + C \geq 0, \quad (3.118)$$

其中 $A = \int f^* f d\tau$, $B = \int (f^* g + g^* f) d\tau$ 和 $C = \int g^* g d\tau$ 都是实数。为使(3.118)成立,二次方程

$$A\lambda^2 + B\lambda + C = 0 \quad (3.119)$$

不能有两个实根,否则当 λ 经过这两个实根时,二次式 $A\lambda^2 + B\lambda + C$ 变号,而使(3.118)不成立。(3.119)至多只有一个实根的条件是

$$B^2 \leq 4AC.$$

将 A 、 B 和 C 的定义代入此式即得(3.117)。证毕。

对力学量 \hat{L} 、 \hat{M} 和归一化波函数 ψ , 定义

$$f = i\Delta\hat{L}\psi, \quad g = \Delta\hat{M}\psi. \quad (3.120)$$

利用 \hat{L} 与 \hat{M} 的自伴性得

$$\int f^* f d\tau = \int (\Delta\hat{L}\psi)^* (-i)i\Delta\hat{L}\psi d\tau = \int \psi^* (\Delta\hat{L})^2 \psi d\tau = \overline{(\Delta L)^2},$$

$$\int g^* g d\tau = \int (\Delta\hat{M}\psi)^* \Delta\hat{M}\psi d\tau = \int \psi^* (\Delta\hat{M})^2 \psi d\tau = \overline{(\Delta M)^2},$$

$$\begin{aligned} \int (f^* g + g^* f) d\tau &= -i \int \psi^* (\Delta\hat{L}\Delta\hat{M} - \Delta\hat{M}\Delta\hat{L}) \psi d\tau = -i \int \psi^* (\hat{L}\hat{M} - \hat{M}\hat{L}) \psi d\tau \\ &= \hbar \int \psi^* [\hat{L}, \hat{M}] \psi d\tau = \hbar \overline{[\hat{L}, \hat{M}]}. \end{aligned}$$

代入舒伐尔兹不等式(3.117)得

$$\overline{(\Delta L)^2} \cdot \overline{(\Delta M)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4} \overline{[\hat{L}, \hat{M}]}^2. \quad (3.121)$$

这就是力学量 L 和 M 间的测不准关系。如 \hat{L} 与 \hat{M} 不对易, $[\hat{L}, \hat{M}]$ 可不为零。对一定的 $[\hat{L}, \hat{M}]$, L 的均方差 $\overline{(\Delta L)^2}$ 越小,即 L 越确定,则 $\overline{(\Delta M)^2}$ 越大,即 M 越不确定。两个量的不确定程度不能同时无限变小,它们是相互制约的。

由于 $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$, 位置 x 与动量 p_x 间的测不准关系特别简单

$$\overline{(\Delta x)^2} \cdot \overline{(\Delta p_x)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (3.122)$$

定义 $\Delta x = \sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}$, $\Delta p_x = \sqrt{\overline{(\Delta p_x)^2}}$, 上式可写为

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} = \frac{h}{4\pi}. \quad (3.123)$$

两个力学量近似地同时确定的最大限度由(3.121)中的等号给出。(3.121)中的等号相当于(3.118)中的等号, 它成立的条件是 $F = 0$, 即

$$(\lambda i \Delta \hat{L} + \Delta \hat{M})\psi = 0. \quad (3.124)$$

对位置 x 和动量 p_x , 这个方程只涉及 x 自由度, 可写为

$$\left[i\lambda(x - \bar{x}) + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - \bar{p}_x \right) \right] \psi(x) = 0. \quad (3.125)$$

作变换 $\psi(x) = \phi(x - \bar{x}) e^{i \frac{\bar{p}_x x}{\hbar}}$, $\xi = x - \bar{x}$, 此式变为

$$\left(\lambda \xi - \hbar \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \phi(\xi) = 0.$$

由此解得 $\phi(\xi) = A e^{\frac{\lambda}{2\hbar} \xi^2}$, A 为常数。为使波函数在无穷远处有界必须 $\lambda < 0$ 。将 λ 写作 $-\alpha^2 \hbar$, $\alpha^2 > 0$ 为常数, (3.125)的解可写为

$$\psi(x) = A e^{-\frac{\alpha^2 (x - \bar{x})^2}{2}} e^{i \frac{\bar{p}_x x}{\hbar}}. \quad (3.126)$$

即, 为使位置和动量近似地同时确定到最大程度, 波函数除一与平均动量 \bar{p}_x 相应的平面波外, 应具有高斯形式。测不准关系是对同时确定力学量的限制, 也就是对用经典方式描述运动的限制。在给定 \bar{x} 和 \bar{p}_x 的条件下, 最接近经典的一维运动状态由波包(3.126)描述, 因此称它为理想波包。细心的读者会注意到, 基态谐振动就是由理想波包描述的。

用测不准关系可求得谐振动能量的最小值。谐振动平均能量为

$$\bar{H} = \frac{\overline{p_x^2}}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \bar{x}^2. \quad (3.127)$$

由(3.116)知

$$\overline{p_x^2} = \overline{(\Delta p_x)^2} + \bar{p}_x^2, \quad \bar{x}^2 = \overline{(\Delta x)^2} + \bar{x}^2,$$

因此

$$\bar{H} \geq \frac{\overline{(\Delta p_x)^2}}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \overline{(\Delta x)^2}.$$

再由测不准关系(3.122)得

$$\bar{H} \geq \frac{\hbar^2}{8m (\Delta x)^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 \overline{(\Delta x)^2}. \quad (3.128)$$

取右端对 $(\Delta x)^2$ 的微商,令它为零以求极小,得

$$-\frac{\hbar^2}{8m(\Delta x)^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 = 0.$$

由此解得

$$\overline{(\Delta x)^2} = \pm \frac{\hbar}{2m\omega},$$

由于 $\overline{(\Delta x)^2} \geq 0$,应取正号.将 $\overline{(\Delta x)^2} = \frac{\hbar}{2m\omega}$ 代入(3.128)右端得

$$\overline{H} \geq \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (3.129)$$

本征值就是本征态中的平均值,因此平均能量的最小值也就是本征能量的最小值.它就是能量的最小值.(3.129)右端表示的简谐振动能量的下限正是谐振动的零点能.

可见存在零点能是与位置和动量不能同时确定的规律(测不准关系)密切相关的.由(3.127)看到,为使势能减小必须减小 $\overline{x^2}$,而由测不准关系,这就导致 $\overline{p_x^2}$ 的增加,从而导致动能的增加.必须调整 $\overline{x^2}$,使它取一恰当值以使 \overline{H} 取极小.这就导致不为零的零点能.

测不准关系是普遍的,因此类似零点振动和零点能的效应也是普遍的.例如原子中电子不会落入原子核,原子能量不会变为负无穷大,就是一种零点运动和零点能效应.这只要看一下氢原子就清楚了.氢原子中电子受库仑势 $-\frac{A}{r}$ 的作用,A为常数,因而平均能量为

$$\overline{H} = \frac{\overline{p^2}}{2m} - \frac{\overline{A}}{r} \simeq \frac{3\overline{p_x^2}}{2m} - \frac{\overline{A}}{r} \geq \frac{3\hbar^2}{8m(\Delta x)^2} - \frac{\overline{A}}{r} \simeq \frac{3\hbar^2}{8m\overline{r^2}} - \frac{\overline{A}}{r}. \quad (3.130)$$

确实, \overline{r} 减小可降低势能; $\overline{r} \rightarrow 0$,电子落入原子核,势能可变为负无穷.然而(3.130)右端第一项表明,由于测不准关系,当 $\overline{r} \rightarrow 0$ 时动能以更快的方式趋于正无穷.好象电子运动有一种向外的压力抵抗势能对它的压缩.这就使 \overline{r} 不能趋于零而必须取某种恰当正值才能使总能量最小.电子运动不能塌缩入原子核,电子至少作零点运动,能量不能低于一有限的最低能级——零点能.因此,正是测不准关系保持了原子和整个世界的稳定.电子不落入原子核才有现在这样大小的原子,才有价电子,才有现在看到的种种化学反应,才能演化出千姿百态的生物种属,最后导致人类的社会现象和精神世界.从这个意义上讲,世界之所以是现在这个样子,是“靠”测不准关系来支撑的.

习 题 三

1. 证明 $(\hat{L}_1\hat{L}_2\cdots\hat{L}_n)^{-1} = \hat{L}_n^{-1}\cdots\hat{L}_2^{-1}\hat{L}_1^{-1}$.

2. 证明 $(\hat{L}_1 \hat{L}_2 \cdots \hat{L}_n)^\dagger = \hat{L}_n^\dagger \cdots \hat{L}_2^\dagger \hat{L}_1^\dagger$.

3. 证明, 如 \hat{A} 、 \hat{B} 自伴, 则其量子泊松括号 $[\hat{A}, \hat{B}]$ 亦自伴.

4. 证明量子泊松括号有下列性质:

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

5. 证明位置和动量算符间的对易关系(3.102)~(3.105).

6. 证明, 对 x 的任意可微函数 $F(x)$, 有

$$[\hat{F}(x), \hat{p}_x] = \frac{\partial \hat{F}(x)}{\partial x}.$$

7. 定义 $\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y$, $\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z$ 和 $\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x$,

证明 $[\hat{V}_x, \hat{L}_x] = 0$, $[\hat{V}_x, \hat{L}_y] = \hat{V}_z$, $[\hat{V}_x, \hat{L}_z] = -\hat{V}_y$,

$$[\hat{V}_y, \hat{L}_x] = -\hat{V}_z, \quad [\hat{V}_y, \hat{L}_y] = 0, \quad [\hat{V}_y, \hat{L}_z] = \hat{V}_x,$$

$$[\hat{V}_z, \hat{L}_x] = \hat{V}_y, \quad [\hat{V}_z, \hat{L}_y] = -\hat{V}_x, \quad [\hat{V}_z, \hat{L}_z] = 0.$$

其中 $(\hat{V}_x, \hat{V}_y, \hat{V}_z)$ 可为 $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$, $(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$ 或 $(\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)$.

8. 判断 $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ 和 $\hat{x}\hat{p}_x$ 是否自伴.

9. 设 L_n 与 ψ_n 为自伴算符 \hat{L} 的本征值和相应的本征函数, 求证对任意波函数 ψ 有

$$\int \psi_n^* \hat{L} \psi d\tau = L_n \int \psi_n^* \psi d\tau.$$

10. 求处于定态的一维谐振子的

(1) 动量概率分布, (2) 平均位置和平均动量, (3) 坐标与动量的均方差;

证明 (1) 其平均势能与平均动能各占总能量的一半, (2) $\overline{(\Delta x)^2} \cdot \overline{(\Delta p_x)^2} = \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar^2$.

11. 设一维谐振动的固有角频率突然由 ω 变为 ω' , 求原处基态的谐振子仍处基态的概率.

12. 用测不准关系论证, 在势场 $V(r) = -\frac{A}{r^s}$ 中, 如 $s < 2$, 则粒子不会落到力心上, 能量也有一有限的下界.

13. 1200K 时蒸发出来的银原子经准直后射出去, 飞越 1m 路程打到底片上. 用测不准关系估计它所引起的感光点至少多大.

14. 证明位力定理: 若势能为 x, y, z 的 ν 次齐次函数, 则在离散谱定态中动能 T 和势能 V 的平均值有关系

$$\overline{T} = \frac{\nu}{2} \overline{V}.$$

(提示: $\nu V(r) = \mathbf{r} \cdot \nabla V(r) = \mathbf{r} \cdot [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] = [\hat{H}, \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{p}}] + 2\hat{T}$).

第四章 中心场中的定态运动和自旋

§ 4.1 轨道角动量和宇称

下面将看到, 中心场中能量与角动量和宇称能同时确定. 为了定中心场中的定态波函数, 除确定能量外还需确定一些其它力学量, 例如角动量的大小和投影. 因此, 本节先讨论轨道角动量和宇称.

1. 轨道角动量. 在经典力学中, 粒子由于轨道运动而具有角动量 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, 称轨道角动量. 在量子力学中它由算符

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (4.1)$$

表示. 三个投影为

$$\left. \begin{aligned} \hat{L}_x &= \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ \hat{L}_y &= \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ \hat{L}_z &= \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \end{aligned} \right\} \quad (4.2)$$

它的平方为

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \quad (4.3)$$

利用量子泊松括号的恒等式(习题 3.4)和位置动量间的对易关系(3.102)~(3.105)得

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] \\ &= [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] - [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{x}\hat{p}_z] - [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] \\ &= [\hat{y}, \hat{z}]\hat{p}_x\hat{p}_z + \hat{z}[\hat{y}, \hat{p}_x]\hat{p}_z + \hat{y}\hat{z}[\hat{p}_z, \hat{p}_x] + \hat{y}[\hat{p}_z, \hat{z}]\hat{p}_x \\ &\quad - [\hat{y}, \hat{x}]\hat{p}_z\hat{p}_z - \hat{x}[\hat{y}, \hat{p}_z]\hat{p}_z - \hat{y}\hat{x}[\hat{p}_z, \hat{p}_z] - \hat{y}[\hat{p}_z, \hat{x}]\hat{p}_z \\ &\quad - [\hat{z}, \hat{z}]\hat{p}_x\hat{p}_y - \hat{z}[\hat{z}, \hat{p}_x]\hat{p}_y - \hat{z}\hat{z}[\hat{p}_y, \hat{p}_x] - \hat{z}[\hat{p}_y, \hat{z}]\hat{p}_x \\ &\quad + [\hat{z}, \hat{x}]\hat{p}_z\hat{p}_y + \hat{x}[\hat{z}, \hat{p}_z]\hat{p}_y + \hat{z}\hat{x}[\hat{p}_y, \hat{p}_z] + \hat{z}[\hat{p}_y, \hat{x}]\hat{p}_z \\ &= \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \hat{L}_z. \end{aligned} \left. \vphantom{[\hat{L}_x, \hat{L}_y]} \right\} \quad (4.4)$$

同理可得

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = \hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = \hat{L}_y.$$

这三个式子可合成一个矢量式子

$$\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = i\hbar \hat{\mathbf{L}}. \quad (4.5)$$

轨道角动量由于其各投影不对易,因而与自身的矢量积不为零.利用(4.4)可得

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}^2] &= [\hat{L}_x, \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2] = [\hat{L}_x, \hat{L}_y^2] + [\hat{L}_x, \hat{L}_z^2] \\ &= \hat{L}_y[\hat{L}_x, \hat{L}_y] + [\hat{L}_x, \hat{L}_y]\hat{L}_y + \hat{L}_z[\hat{L}_x, \hat{L}_z] + [\hat{L}_x, \hat{L}_z]\hat{L}_z \\ &= \hat{L}_y\hat{L}_z + \hat{L}_z\hat{L}_y - \hat{L}_z\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_z = 0. \end{aligned}$$

同理

$$[\hat{L}_y, \hat{L}^2] = [\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0. \quad (4.6)$$

(4.4)表明轨道角动量在不同方向上的投影不能同时确定.(4.6)则表明轨道角动量的平方与其任一投影可同时确定.因此可求 \hat{L}^2 与 $\hat{\mathbf{L}}$ 的一个投影例如 \hat{L}_z 的共同本征函数,同时把它们的可能值求出来.这就要求解本征方程组

$$\left. \begin{aligned} \hat{L}_z\psi &= L_z\psi, \\ \hat{L}^2\psi &= L^2\psi. \end{aligned} \right\} \quad (4.7)$$

角动量表示转动,因此宜用球坐标解这组方程.球坐标 r, θ, φ 与笛卡儿(Descartes)坐标 x, y, z 的关系为

$$\left. \begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \theta = \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \quad \varphi = \arctan \frac{y}{x}; \\ x &= r \sin\theta \cos\varphi, \quad y = r \sin\theta \sin\varphi, \quad z = r \cos\theta. \end{aligned} \right\} \quad (4.8)$$

利用它们可得轨道角动量算符(4.2)和(4.3)的球坐标表达式:

$$\left. \begin{aligned} \hat{L}_x &= i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right), \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right), \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}, \end{aligned} \right\} \quad (4.9)$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \nabla_{\theta, \varphi}^2, \quad (4.10)$$

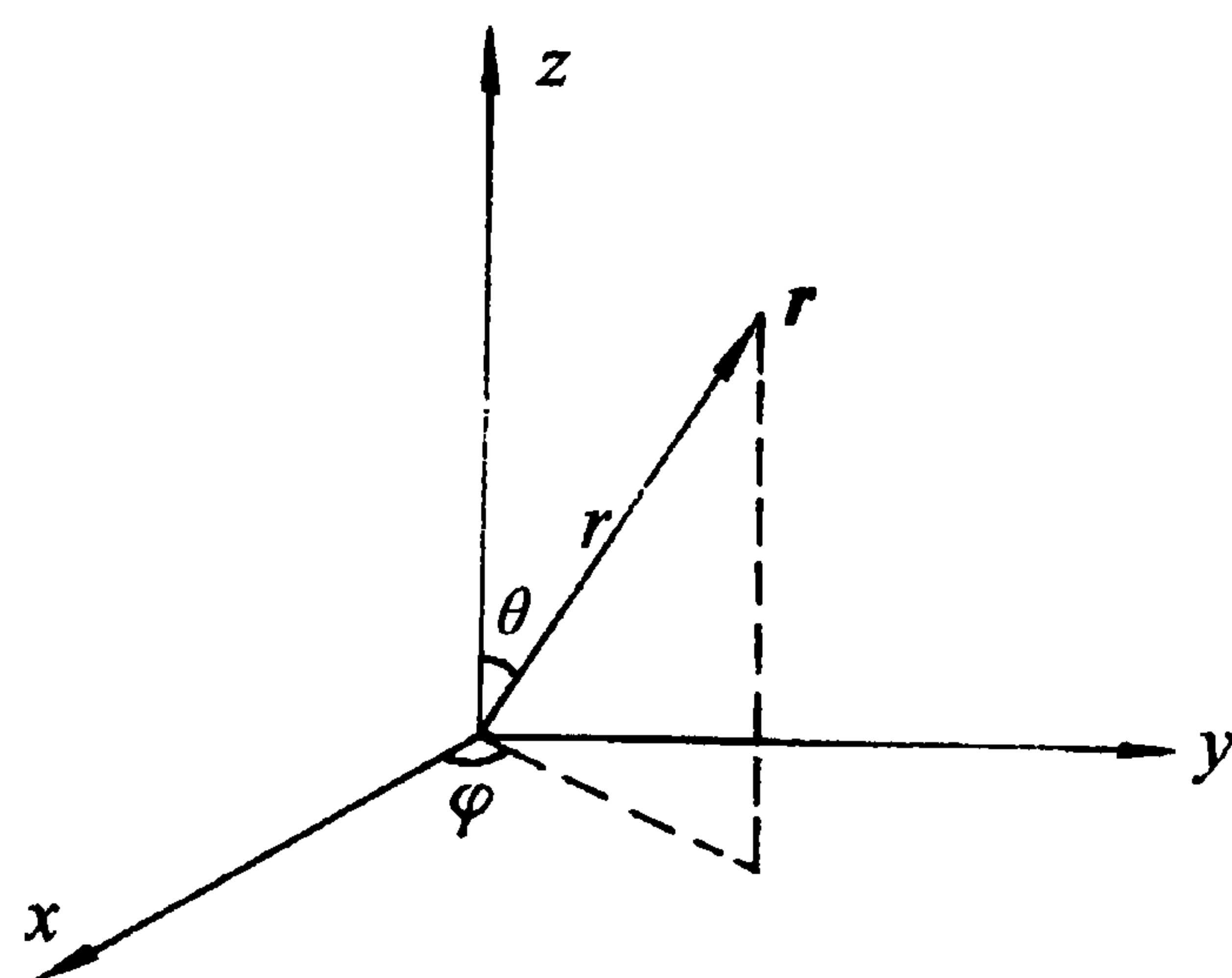


图 4.1 球坐标与笛卡儿坐标

其中

$$\nabla_{\theta, \varphi}^2 = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \quad (4.11)$$

是拉普拉斯算符的角度部分:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \nabla_{\theta, \varphi}^2. \quad (4.12)$$

(4.7)可表示为

$$-i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = L_z\psi, \quad (4.13)$$

$$-\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial\psi}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} \right) = L^2\psi. \quad (4.14)$$

(4.13)可立即积出:

$$\psi = f e^{i\frac{L_z}{\hbar}\varphi}, \quad (4.15)$$

其中 f 与 φ 无关. 由于 φ 与 $\varphi + 2\pi$ 代表同一角位置, 因此波函数的单值性要求 $\psi(\varphi) = \psi(\varphi + 2\pi)$. 亦即

$$e^{i\frac{L_z}{\hbar}\varphi} = e^{i\frac{L_z}{\hbar}(\varphi+2\pi)} = e^{i\frac{L_z}{\hbar}\varphi} e^{i\frac{L_z}{\hbar}2\pi}.$$

由此得 $\frac{L_z}{\hbar} = m$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, 为整数. 于是

$$L_z = m\hbar. \quad (4.16)$$

此式表明, 轨道角动量在一给定方向上的投影是量子化的. 这是运动的空间取向的量子化, 简称空间量子化. m 称为磁量子数.

将(4.16)代入(4.15)得 $\psi = f e^{im\varphi}$. 再将它代入(4.14), 稍加整理后得到关于 f 的方程

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial f}{\partial\theta} + \left(\lambda^2 - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) f = 0, \quad (4.17)$$

其中 $\lambda^2 = \frac{L^2}{\hbar^2}$.

作自变量变换 $\zeta = \cos\theta$ 以消去方程(4.17)中的三角函数, 可将它变为

$$\frac{d}{d\zeta} (1 - \zeta^2) \frac{df}{d\zeta} + \left(\lambda^2 - \frac{m^2}{1 - \zeta^2} \right) f = 0. \quad (4.18)$$

需在区间 $-1 \leq \zeta \leq 1$ 中解它.

显然 $\zeta = \pm 1$ 是方程(4.18)的奇点, 在这两点, 方程分别趋于 $\frac{d}{d\zeta} (1 \mp \zeta) \frac{df}{d\zeta} - \frac{m^2}{4(1 \mp \zeta)} f = 0$, 因而解趋于 $(1 \mp \zeta)^{\pm \frac{|m|}{2}}$. 为使解在 $\zeta = \pm 1$ 处有界, 只能取渐近形式 $(1 \mp \zeta)^{\frac{|m|}{2}}$. 因此宜作变换

$$f(\zeta) = (1 - \zeta)^{\frac{|m|}{2}} (1 + \zeta)^{\frac{|m|}{2}} g(\zeta) = (1 - \zeta^2)^{\frac{|m|}{2}} g(\zeta). \quad (4.19)$$

代入(4.18)得

$$(1 - \zeta^2) \frac{d^2g}{d\zeta^2} - 2(|m| + 1)\zeta \frac{dg}{d\zeta} + [\lambda^2 - |m|(|m| + 1)]g = 0. \quad (4.20)$$

$\zeta = 0$ 是它的正规点, 可在此点附近将其解展成幂级数:

$$g(\zeta) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} \zeta^{\nu}. \quad (4.21)$$

代入(4.20)得

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} \{(\nu+1)(\nu+2)a_{\nu+2} - [\nu(\nu-1) + 2(|m|+1)\nu - \lambda^2 + |m|(|m|+1)]a_{\nu}\} \zeta^{\nu} = 0,$$

从而有

$$\begin{aligned} a_{\nu+2} &= \frac{\nu(\nu+1+2|m|) + |m|(|m|+1) - \lambda^2}{(\nu+1)(\nu+2)} a_{\nu} \\ &= \frac{(\nu+|m|)(\nu+|m|+1) - \lambda^2}{(\nu+1)(\nu+2)} a_{\nu}. \end{aligned} \quad (4.22)$$

用此式可由 a_0 算得级数解(4.21)的全部偶次项系数, 由 a_1 算得全部奇次项系数. 于是

$$g(\zeta) = a_0 g_1(\zeta) + a_1 \zeta g_2(\zeta), \quad (4.23)$$

其中 $g_1(\zeta)$ 和 $g_2(\zeta)$ 都是只含偶次项的幂级数. 由(4.22)知, 这两个偶次幂级数的 $2k+2$ 次项与 $2k$ 次项的系数比当 $k \rightarrow \infty$ 时均趋于 $1 + \frac{|m|-1}{k}$. 对 $m=0$, 这类似 $\ln(1-\zeta^2)$ 的幂级数, 因此 $f(\zeta) = g(\zeta) \xrightarrow{\zeta \rightarrow \pm 1} \ln(1-\zeta^2) \xrightarrow{\zeta \rightarrow \pm 1} -\infty$; 对 $m \neq 0$, 这类似 $(1-\zeta^2)^{-|m|}$ 的幂级数, 因此 $f(\zeta) = (1-\zeta^2)^{\frac{|m|}{2}} g(\zeta) \xrightarrow{\zeta \rightarrow \pm 1} (1-\zeta^2)^{-\frac{|m|}{2}} \xrightarrow{\zeta \rightarrow \pm 1} \infty$. 由于(4.23)右端两项具有不同奇偶性, 不可能选择 a_0 和 a_1 使它们的无穷大在 $\zeta=1$ 和 $\zeta=-1$ 两处同时抵消. 故只有当 $g(\zeta)$ 蜕化为多项式时 $f(\zeta)$ 才有界. 由(4.22)知, 这必须也只须 $\lambda^2 = l(l+1)$, $l \geq |m|$ 为零或正整数. 这就导致轨道角动量平方的量子化

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0, 1, 2, \dots, l \geq |m|. \quad (4.24)$$

l 为轨道角动量量子数, 简称轨道量子数或道量子数.

将(4.24)代入(4.18)得缔合勒让德方程

$$\frac{d}{d\zeta}(1-\zeta^2) \frac{df}{d\zeta} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-\zeta^2} \right] f = 0. \quad (4.25)$$

相应地, (4.20)变为

$$(1-\zeta^2) \frac{d^2 g}{d\zeta^2} - 2(|m|+1)\zeta \frac{dg}{d\zeta} + [l(l+1) - |m|(|m|+1)]g = 0. \quad (4.26)$$

对 $m=0$, 这两式都变成勒让德方程

$$\frac{d}{d\zeta}(1-\zeta^2) \frac{df}{d\zeta} + l(l+1)f = 0, \quad (4.27)$$

它的多项式解是勒让德多项式

$$P_l(\zeta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\zeta^l} (\zeta^2 - 1)^l. \quad (4.28)$$

由此经直接验证知, (4.26)的多项式解是

$$g(\zeta) = \frac{d^{|m|}}{d\zeta^{|m|}} P_l(\zeta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^{l+|m|}}{d\zeta^{l+|m|}} (\zeta^2 - 1)^l,$$

从而(4.25)在区间 $-1 \leq \zeta \leq 1$ 上有界的解是缔合勒让德多项式

$$P_l^{|m|}(\zeta) = (1 - \zeta^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{d\zeta^{|m|}} P_l(\zeta) = \frac{(1 - \zeta^2)^{\frac{|m|}{2}}}{2^l l!} \cdot \frac{d^{l+|m|}}{d\zeta^{l+|m|}} (\zeta^2 - 1)^l. \quad (4.29)$$

道量子数为 l , 磁量子数为 m 的 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的共同本征函数为

$$\psi(\theta, \varphi) = A_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \equiv Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (4.30)$$

它叫球谐函数, A_{lm} 为归一化常数. 对 θ, φ 两个自由度的归一化定义为

$$\int \psi^* \psi d\Omega = 1,$$

其中 $d\Omega$ 为立体角元. 因此

$$\begin{aligned} |A_{lm}|^2 &= \frac{1}{\int_0^\pi [P_l^{|m|}(\cos\theta)]^2 \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} |e^{im\varphi}|^2 d\varphi} \\ &= \frac{1}{\int_{-1}^1 [P_l^{|m|}(\zeta)]^2 d\zeta \int_0^{2\pi} d\varphi}. \end{aligned}$$

利用缔合勒让德多项式的模式

$$\int_{-1}^1 [P_l^{|m|}(\zeta)]^2 d\zeta = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!}$$

得

$$|A_{lm}|^2 = \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}.$$

可取

$$A_{lm} = \pm \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}. \quad (4.31)$$

一般对 $m \leq 0$ 取“+”号, 对 $m > 0$ 取 $(-1)^m$, 这使球谐函数具有第八章规定的一般角动量本征函数所应具有的性质.

L^2 的本征值(4.24)和 L_z 的本征值(4.16)与实验观察到的这两个量的取值完全一致.

2. 宇称. 变换

$$\hat{\Pi}\psi(\mathbf{r}) \equiv \psi(-\mathbf{r}) \quad (4.32)$$

定义了空间反演算符 $\hat{\Pi}$. 它反映出状态在空间反演变换下的对称性, 因此称为宇称. 宇称是一个没有经典对应的力学量.

由(4.32)知 $\hat{\Pi}^2\psi(\mathbf{r}) = \hat{\Pi}\psi(-\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$. 在宇称的本征方程

$$\hat{\Pi}\psi_{\Pi}(\mathbf{r}) = \Pi\psi_{\Pi}(\mathbf{r}) \quad (4.33)$$

两端用 $\hat{\Pi}$ 作用, 左端得 $\hat{\Pi}^2 \psi_{\Pi}(\mathbf{r}) = \psi_{\Pi}(\mathbf{r})$, 右端得 $\Pi \hat{\Pi} \psi_{\Pi}(\mathbf{r}) = \Pi^2 \psi_{\Pi}(\mathbf{r})$. 因此有 $\Pi^2 = 1$, $\Pi = \pm 1$. $\Pi = 1$ 的波函数记作 $\psi_+(\mathbf{r})$, 有性质

$$\psi_+(-\mathbf{r}) \equiv \hat{\Pi} \psi_+(\mathbf{r}) = \psi_+(\mathbf{r}), \quad (4.34)$$

即在空间反演下不变, 因而称它具有偶宇称; $\Pi = -1$ 的波函数记作 $\psi_-(\mathbf{r})$, 有性质

$$\psi_-(-\mathbf{r}) \equiv \hat{\Pi} \psi_-(\mathbf{r}) = -\psi_-(\mathbf{r}), \quad (4.35)$$

即在空间反演下变号, 因而称它具有奇宇称. 一般的函数不具有宇称, 但恒可分解成偶宇称态和奇宇称态的叠加:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_+(\mathbf{r}) + \psi_-(\mathbf{r}), \quad (4.36)$$

其中

$$\psi_+(\mathbf{r}) = \frac{\psi(\mathbf{r}) + \psi(-\mathbf{r})}{2} \quad (4.37)$$

显然具有偶宇称,

$$\psi_-(\mathbf{r}) = \frac{\psi(\mathbf{r}) - \psi(-\mathbf{r})}{2} \quad (4.38)$$

显然具有奇宇称.

在空间反演变换 $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ 下, 球坐标 r, θ, φ 变为 $r, \pi - \theta, \pi + \varphi$. 即它只引起 θ, φ 的变化而保持 r 不变. 对 $L^2 L_z$ 的共同本征函数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 有

$$\begin{aligned} \hat{\Pi} Y_{lm}(\theta, \varphi) &= Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = A_{lm} P_l^{|m|}(-\cos\theta) e^{im(\varphi+\pi)} \\ &= (-1)^m A_{lm} P_l^{|m|}(-\cos\theta) e^{im\varphi}. \end{aligned}$$

由(4.29)知, $P_l^{|m|}(\zeta)$ 含两个因子, 一个 $(1 - \zeta^2)^{\frac{|m|}{2}}$ 是 ζ 的偶函数, 另一个是 ζ 的偶次多项式 $\frac{(\zeta^2 - 1)^l}{2^l l!}$ 的 $l + |m|$ 次微商. 因此它的奇偶性取决于因子 $(-1)^{l+|m|}$:

$$P_l^{|m|}(-\zeta) = (-1)^{l+|m|} P_l^{|m|}(\zeta) = (-1)^{l-m} P_l^{|m|}(\zeta).$$

后一等式是由于 $(-1)^m = (-1)^{2m} (-1)^{-m} = (-1)^{-m}$. 于是

$$\hat{\Pi} Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (4.39)$$

一个粒子如有一定的角动量 L^2 , 即有一定的量子数 l , 就有一定的宇称 $(-1)^l$.

§ 4.2 分离变量与一般讨论

中心场即以某点为中心, 各向同性的场. 将坐标原点取在这个中心上, 采用球坐标 r, θ, φ . 中心场中粒子的势能只与 r 有关而与方位 θ, φ 无关:

$$V(\mathbf{r}) = V(r). \quad (4.40)$$

拉普拉斯算符的球坐标表示式为

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \nabla_{\theta, \varphi}^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}, \quad (4.41)$$

故中心场中一个粒子的能量算符为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r). \quad (4.42)$$

在实际问题中,力心也是一个粒子,也有运动.为考虑这种运动,在(4.42)中用折合质量 μ 代替了粒子的质量.在 § 6.1 中将详述在量子力学中也应作这种代替的理由.由于轨道角动量算符只与方位角 θ 和 φ 有关而与 r 无关,因而与(4.42)右端第一、三两项及第二项的分母对易.又由于 \hat{L} 的每个分量都与 \hat{L}^2 对易,因而 \hat{L} 与能量算符 \hat{H} 对易.既然 \hat{L} 的每个分量都与 \hat{H} 对易, \hat{L}^2 也就与 \hat{H} 对易.所以 \hat{H} 、 \hat{L}^2 、 \hat{L}_z 三量可同时确定.下面将看到它们能确定三维运动的波函数,故是三维运动的完备力学量组.

由 § 4.1 知, \hat{L}^2 和 L_z 的共同本征函数为 $R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$. 代入能量的本征方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \psi = E\psi, \quad (4.43)$$

将算符 \hat{L}^2 换成它的本征值 $l(l+1)\hbar^2$, 两端约去球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, 得径向波函数 $R(r)$ 的方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R + V(r)R = ER. \quad (4.44)$$

这是一个变量 r 的函数 $R(r)$ 的微分方程, 其中的偏微商可写成全微商. 作变换 $u(r) = rR(r)$, 方程可写为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] u = Eu. \quad (4.45)$$

这很像一维运动的定态薛定谔方程. 不过此处 $r \geq 0$, 且由于 R 有界, 故 $u(0) = 0 \cdot R(0) = 0$. 即这里的等效一维运动好像在原点左侧恒有一无穷高势垒. 边条件 $u(0) = 0$ 也是为保证(4.45)左端的能量算符自伴所必需. (4.45)方括号内第一项是粒子的转动能, 在等效一维运动中表现为在势能 $V(r)$ 上附加的一项离心势

$$V_{\text{离心}}(r) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} = \frac{L^2}{2I}. \quad (4.46)$$

分子是角动量平方 L^2 , 分母是转动惯量 $I = \mu r^2$ 的 2 倍.

方程(4.45)的一个显著特点是与磁量子数 m 无关. 因此从其中确定的能量本征值 E 和径向本征函数 u 也与 m 无关. 这就意味着中心场中能级对磁量子数 m 是简并的, 径向运动也与 m 无关. 这是自然的. 因为磁量子数表示运动在空间的取向, 中心场中的能量和径向运动自然应和这种取向无关.

方程(4.45)含参量 l , 因此一般讲来能级和径向运动都应和道量子数 l 有关. 对一定的 l , 方程(4.45)还可有一系列的本征值和本征函数. 对离散谱, 可再用一整数 n 为这些本征值和本征函数编号. 这个整数 n 有时称为径向量子数, 有时称为主量子数. 这样, 中心场中一个能级一般由两个量子数 n, l 表征, 记作 E_{nl} , 相应的径向波函数记作 $u_{nl}(r)$.

能级和定态按 l 的分类对应着光谱项的分类. $l=0, 1, 2$ 和 3 的能级对应着用 s, p, d 和 f 表示的光谱项. 因此可用光谱项符号表示能级和定态: ns, np, nd 和 nf 分别表示主量子数为 $n, l=0, 1, 2$ 和 3 的能级和定态.

对连续谱不需要考虑能级问题. 这时能量 E 可以给定, 径向运动与道量子数 l 和能量 E 有关, 径向波函数可写为 $u_{El}(r)$.

能和能量一起确定定态的量子数叫好量子数. 中心场中 l, m 为好量子数.

实际问题中碰到的中心场常有下列性质:

$$\left. \begin{aligned} r \rightarrow \infty \text{ 时, } rV(r) &\rightarrow 0, \\ r \rightarrow 0 \text{ 时, } V(r) &\rightarrow \frac{C}{r^\delta}, \delta < 2. \end{aligned} \right\} \quad (4.47)$$

对这类中心场可讨论得再具体些. 当 $r \rightarrow \infty$ 时径向方程(4.45)趋于

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} = Eu,$$

其解

$$u_\infty(r) = Ae^{ikr} + Be^{-ikr}, \quad k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}, \quad (4.48)$$

是方程(4.45)的解在无穷远处的渐近形式. 如 $E > 0$, k 为实数, 不论如何选取常数 A, B , (4.48)右端均有界. 如 $E < 0$, k 为虚数, 引入实数 $\chi = -ik = \frac{\sqrt{2\mu|E|}}{\hbar} > 0$, (4.48)变为

$$u_\infty(r) = Ae^{-\chi r} + Be^{\chi r}. \quad (4.49)$$

当 $r \rightarrow \infty$ 时第二项指数趋于无穷. 因此在这种情况下, 为保证波函数

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.50)$$

有界, 必须令 $B=0$:

$$u_\infty(r) = Ae^{-\chi r}. \quad (4.51)$$

$r \rightarrow 0$ 时方程(4.45)趋于(由于(4.47)中的 $\delta < 2$)

$$\frac{d^2 u}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u = 0.$$

其解

$$u_0(r) = A'r^{l+1} + B'r^{-l}$$

是(4.45)的解在原点附近的渐近形式. 为了保证 $u(0)=0$, 必须令 $B'=0$, 从而

$$u_0(r) = A'r^{l+1}. \quad (4.52)$$

(4.48)或(4.51)与(4.52)必须按方程(4.45)规定的方式分别从无穷远处与原点附近延伸到有穷远处, 并且彼此平滑地联结起来. 令 $u_{\text{外}}$ 表示由无穷远处延伸过来的解, $u_{\text{内}}$ 表示由原点附近延伸过来的解, 上述要求可表示为

$$u_{\text{外}}(r) = u_{\text{内}}(r), \quad \frac{du_{\text{外}}}{dr} = \frac{du_{\text{内}}}{dr}. \quad (4.53)$$

它们和归一化条件一起, 共是三个条件. 对于 $E > 0$ 的情形, 这三个条件加在四个参量 $A, B, k(E)$ 和 A' 上, 因此总可任意选定其中的一个, 例如 E , 来定其余三个. 因此, 这种情形中能量可任意变化, 从而构成连续谱. 对于 $E < 0$ 的情形, 上述三个条件加在三个参量 $A, \chi(E)$ 和 A' 上, 因此这三个量都不能任意选取. 能量只能取由这些条件中解出的一组特别数值, 从而是量子化的.

§ 4.3 氢原子及类氢离子

氢原子由一个质子和一个电子组成, 它们分别带电荷 e 和 $-e$, $e = 1.602 \times 10^{-19}\text{C}$ 为基本电荷, 因而相互作用为库仑势

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{\hbar c \alpha}{r}, \quad (4.54)$$

其中 ϵ_0 为真空介电常数, $c = 2.998 \times 10^8 \text{m/s} = 2.998 \times 10^{10} \text{cm/s}$ 为光速,

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \frac{1}{137.0}$$

为精细结构常数, 是无量纲的. 库仑势场(4.54)是中心场, 质子为力心. 由于质子比电子重得多, 可看作不动的, 折合质量 μ 非常接近电子质量 $m_e = 0.9110 \times 10^{-30} \text{kg} = 0.9110 \times 10^{-27} \text{g}$. 氢原子中的运动就是电子绕质子的运动, 也就是电子在中心场(4.54)中的运动.

将(4.54)代入(4.45), 得氢原子的径向定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{\hbar c \alpha}{r} \right] u = Eu. \quad (4.55)$$

作变换 $\rho = \kappa r$, 其中

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\mu |E|}{\hbar^2}},$$

并引入参数

$$B = \frac{2\alpha\mu c}{\kappa\hbar} = \alpha \frac{\mu c}{\sqrt{2\mu |E|}}, \quad (4.56)$$

(4.55)变为

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} + \left[\frac{B}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u = 0. \quad (4.57)$$

在得到这个方程的过程中用了氢原子中电子能量为负,从而 $E = -|E|$ 的要求. 这个方程中出现的量都是无量纲的,已是一个纯粹的数学方程.

当 $\rho \rightarrow \infty$ 时, (4.57) 变为 $\frac{d^2 u}{d\rho^2} - \frac{1}{4} u = 0$. 其解 $e^{\pm \frac{\rho}{2}}$ 即方程(4.57)的解在无穷远处的渐近形式. $e^{\frac{\rho}{2}}$ 在无穷远处无界,故只能取渐近形式 $e^{-\frac{\rho}{2}}$.

作变换

$$u(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}} f(\rho), \quad (4.58)$$

代入(4.57)得

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} - \frac{df}{d\rho} + \left[\frac{B}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] f = 0. \quad (4.59)$$

这种方程的解可写成一准幂级数

$$f(\rho) = \rho^s \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{\nu} \rho^{\nu}, \quad (4.60)$$

指数 s 和系数 b_{ν} 待定. 由 $u(0) = 0$ 知 $f(0) = 0$, s 必为正数. 将(4.60)代入(4.59)得

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{\nu} (s + \nu)(s + \nu - 1) \rho^{\nu+s-2} - \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{\nu} (s + \nu) \rho^{\nu+s-1} \\ + \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{\nu} B \rho^{\nu+s-1} - \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{\nu} l(l+1) \rho^{\nu+s-2} = 0. \end{aligned}$$

在第一、四求和号内抽出 $\nu = 0$ 的项,将剩下各项的 ν 写成 $\nu + 1$,与其它求和项合并得

$$\begin{aligned} b_0 [s(s-1) - l(l+1)] \rho^{s-2} \\ + \sum_{\nu=0}^{\infty} \{ b_{\nu+1} [(s + \nu + 1)(s + \nu) - l(l+1)] - b_{\nu} (s + \nu - B) \} \rho^{\nu+s-1} = 0. \end{aligned}$$

因此

$$b_0 [s(s-1) - l(l+1)] = 0, \quad (4.61)$$

$$b_{\nu+1} = \frac{s + \nu - B}{(s + \nu + 1)(s + \nu) - l(l+1)} b_{\nu}. \quad (4.62)$$

将解写成(4.60)时,总设 $b_0 \neq 0$,这无非定义 s 为系数不为零的项的最低幂次. 于是由(4.61)得

$$s(s-1) = l(l+1).$$

这是 s 的二次方程,两个根为 $s = l + 1$ 和 $s = -l$. 如前叙, $s > 0$,故只能取 $s = l + 1$. 将这个 s 代入(4.62)得

$$b_{\nu+1} = \frac{l+1+\nu-B}{(\nu+1)(2l+2+\nu)} b_{\nu}. \quad (4.63)$$

用此式可从 b_0 算出展开式(4.60)的全部系数,从而求得方程(4.57)的解. 积分常数 b_0 由归一化条件确定.

由(4.63)知,(4.60)中幂级数相邻两项系数比有渐近性质

$$\frac{b_{\nu+1}}{b_{\nu}} \xrightarrow{\nu \rightarrow \infty} \frac{1}{\nu}.$$

这与级数

$$e^{\rho} = 1 + \rho + \frac{\rho^2}{2!} + \cdots + \frac{\rho^{\nu}}{\nu!} + \cdots$$

类似. 因此只要解(4.60)是一无穷级数,它在无穷远处的渐近行为就类似 e^{ρ} . 由(4.58)知,这使 $u(\rho)$ 在无穷远处的渐近行为类似 $e^{-\frac{\rho}{2}} e^{\rho} = e^{\frac{\rho}{2}}$,从而使 $R(r) = \frac{u(r)}{r}$ 在无穷远处无界. 为使波函数有界,(4.60)中的幂级数必须蜕化为多项式.

如它是一个 n_r 次多项式,则 b_{n_r} 不为零,而 $b_{n_r+1} = 0$. 由(4.63)知,这必须也只须

$$l+1+n_r-B=0. \quad (4.64)$$

记

$$l+1+n_r \equiv n, \quad (4.65)$$

上式变成 $B=n$. 利用 B 的表达式(4.56)得

$$E = -|E| = -\frac{\alpha^2 \mu c^2}{2n^2} \equiv E_n. \quad (4.66)$$

可见氢原子能量是量子化的,取决于一个正整数 n ,它叫主量子数. 按上节的一般讨论,中心场中能级由两个量子数 nl 决定,它们相当于本节的量子数 $n_r l$. 但对氢原子,这两个量子数按(4.65)简并成一个量子数 n ,能量只与这一个量子数有关. 这种简并有时称为偶然简并. 其实并不偶然,它是由库仑场(4.54)的性质决定的,将在 § 9.2 中详述. n_r 表示径向波函数中多项式的次数,称为径向量子数.

将(4.64)代入(4.63),并将 b_0 写成 $A_{nl} \frac{(n+l)!}{(n-l-1)! (2l+1)!}$ 得

$$f(\rho) = A_{nl} \rho^{l+1} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho), \quad (4.67)$$

其中

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) = \sum_{\nu=0}^{n-l-1} (-1)^{\nu} \frac{(n+l)! \rho^{\nu}}{(n-l-1-\nu)! (2l+1+\nu)! \nu!} \quad (4.68)$$

为广义拉盖尔多项式. 将(4.67)代入(4.58)得

$$R(r) = \frac{u(r)}{r} = A'_{nl} e^{-\frac{\kappa r}{2}} r^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\kappa r), \quad (4.69)$$

其中 $A'_{nl} = \kappa^{l+1} A_{nl}$ 为常数. 将量子化能量(4.66)代入(4.56)得

$$u = \frac{2}{na_0}, \quad (4.70)$$

其中 $a_0 = \frac{\hbar}{\alpha\mu c}$. 如用电子质量代替折合质量, $a_0 = \frac{\hbar}{\alpha m_e c} = 0.529 \times 10^{-10} \text{m} = 0.529 \text{\AA}$ 就是玻尔半径.

$$R(r) = A'_{nl} e^{-\frac{r}{na_0}} r^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \equiv R_{nl}(r). \quad (4.71)$$

于是能量为 E_n , 轨道角动量平方为 $l(l+1)\hbar^2$, 轨道角动量 z 投影为 $m\hbar$ 的氢原子内电子的波函数为

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = A'_{nl} e^{-\frac{r}{na_0}} r^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (4.72)$$

A'_{nl} 由归一化条件

$$\int \psi_{nlm}^*(r, \theta, \varphi) \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) d\tau = 1 \quad (4.73)$$

来定. 注意 $d\tau = r^2 dr d\Omega$ 和球谐函数的归一性

$$\int Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega = 1, \quad (4.74)$$

(4.73) 变为

$$\int_0^\infty R_{nl}^*(r) R_{nl}(r) r^2 dr \equiv \int_0^\infty u_{nl}^*(r) u_{nl}(r) dr = 1, \quad (4.75)$$

其中 $u_{nl}(r) = r R_{nl}(r)$. 由此得

$$\begin{aligned} A'_{nl} &= \pm \left\{ \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{na_0}} r^{2l+2} \left[L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \right]^2 dr \right\}^{-\frac{1}{2}} \\ &= \pm \left\{ \left(\frac{na_0}{2} \right)^{2l+3} \int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{2l+2} [L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)]^2 d\rho \right\}^{-\frac{1}{2}} \\ &= \pm \left\{ \left(\frac{2}{na_0} \right)^{2l+3} \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \right\}^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (4.76)$$

通常在花括号前取正号.

由于电子有波动性, 不能认为它在原子中沿什么轨道运行. (4.72) 表示的波弥漫在整个原子中, 而波的强度不为零的地方都可能找到电子. 因此不仅在玻尔轨道上, 而且几乎在整个原子中, 除使 $P_l^{|m|}(\cos\theta) = 0$ 的少数锥面和 $R_{nl}(r) = 0$ 的少数球面外, 都可能找到电子. 在量子数 n, l, m 标志的定态氢原子中, 发现电子在 r, θ, φ 附近 $d\tau$ 体积元中的概率为

$$\begin{aligned} w_{nlm}(r, \theta, \varphi) d\tau &= |R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega \\ &= A_{nl}^2 e^{-\frac{2r}{na_0}} r^{2l+2} \left[L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \right]^2 dr |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \end{aligned} \quad (4.77)$$

将此式对各方向的立体角积分,并注意到球谐函数的归一性(4.74),得到电子在离质子 r 到 $r + dr$ 的球壳内出现的概率

$$w_{nl}(r)dr = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = |u_{nl}(r)|^2 dr = A_{nl}'^2 e^{-\frac{2r}{na_0}} r^{2l+2} \left[L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \right]^2 dr. \quad (4.78)$$

图 4.2 中绘出了函数 $w_{10}(r)$, $w_{20}(r)$, $w_{21}(r)$. 可以看出,除 $R_{nl}(r)$ 的少数零点外,电子可在离质子任何距离处出现.

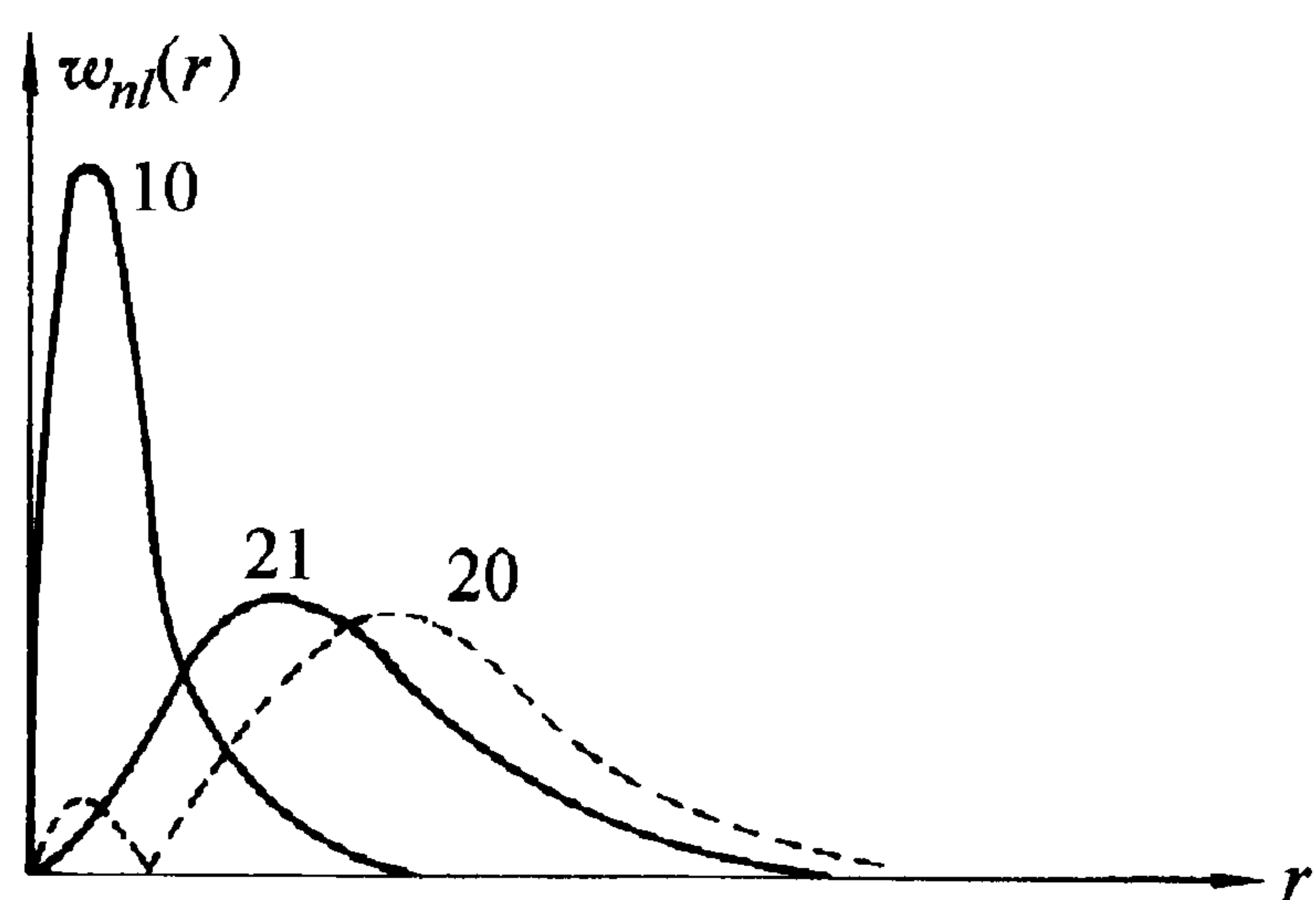


图 4.2 氢原子中电子径向概率分布

是否旧量子论的玻尔轨道就毫无意义了呢? 那也不是. 下面将看到,尽管电子几乎可在原子中任何地方出现,但在玻尔轨道附近出现的概率最大. 以径向量子数 $n_r = 0$ 的情形为例,它相当于玻尔圆轨道. 此时 $l = n - 1$, 概率随 r 的分布为

$$w_{n,n-1}(r) = |R_{n,n-1}(r)|^2 r^2 = A_{nl}'^2 e^{-\frac{2r}{na_0}} r^{2n}.$$

令它对 r 的微商为零,即可得使概率径向分布取极大值的 r 为

$$r_{\max} = n^2 a_0. \quad (4.79)$$

这正是第 n 条玻尔圆轨道的半径.

将(4.77)对 r 积分并注意到径向波函数的归一性(4.75),即可得由量子数 n 、 l 、 m 标志的定态氢原子中电子的角概率分布. 电子在 θ 、 φ 附近 $d\Omega$ 立体角内出现的概率为

$$w_{lm}(\theta, \varphi)d\Omega = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = A_{lm}^2 |P_l^{|m|}(\cos\theta)|^2 d\Omega = w_{lm}(\theta)d\Omega. \quad (4.80)$$

它与 φ 无关,即在这个状态中 φ 完全不确定. 这是由这个态有确定的 L_z 所致. 图 4.3 给出了 $w_{00}(\theta)$ 、 $w_{10}(\theta)$ 和 $w_{1\pm 1}(\theta)$ 的图像. s 电子,即 $l = 0$ 的电子的角分布为

$$w_{00}(\theta) = \frac{1}{4\pi} = \text{常数}, \quad (4.81)$$

即是各向同性的. p 电子,即 $l = 1$ 的电子的轨道转动有三个独立的态,其磁量子数分别为 0 、 ± 1 . 这三种情形的角分布为

$$w_{10}(\theta) = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta, \quad w_{1\pm 1}(\theta) = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta. \quad (4.82)$$

前一种情况的角分布在 $\theta = 0$ 处,即在极轴上取极大值. 这与旧量子论关于这种转动的轨道平面包含极轴的看法相应. 后两种情况的角分布在 $\theta = \frac{\pi}{2}$ 处,即在垂直

于极轴的平面上取极大值。这也与旧量子论关于这种转动的轨道平面垂直于极轴的看法相当。

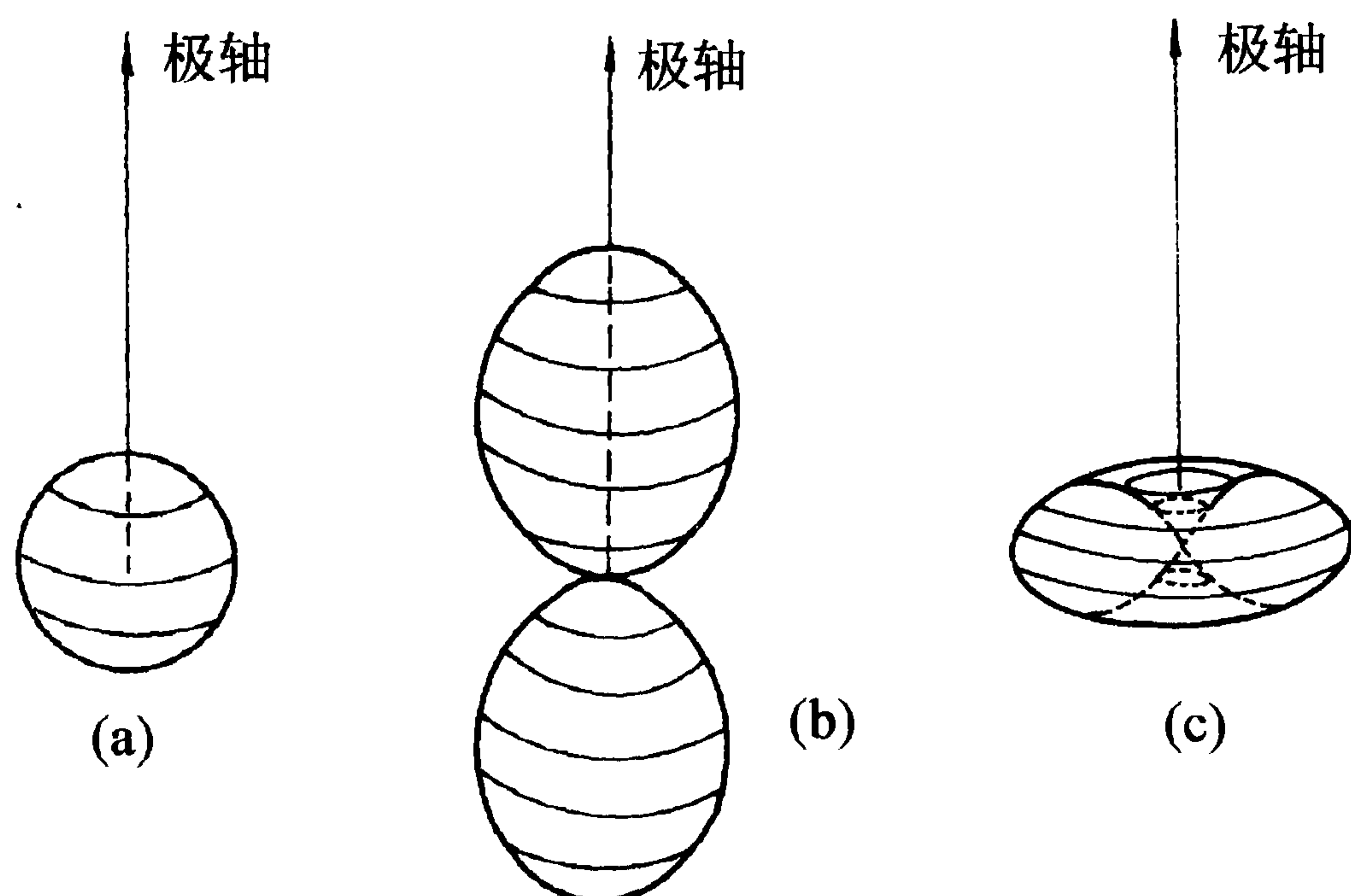


图 4.3 氢原子中电子的角概率分布
(a) $w_{00}(\theta)$; (b) $w_{10}(\theta)$; (c) $w_{1\pm 1}(\theta)$.

量子力学与旧量子论的另一差别是,量子力学中道量子数 l 可为零,而旧量子论中没有 $l=0$ 的轨道。因为 $l=0$ 意味着轨道角动量是零,这种轨道要贯穿原子核(质子),因而是不可可能的。实验判定确有 $l=0$ 的态。例如氢原子基态就有 $l=0$,它的轨道运动对磁矩无贡献,磁矩完全来自电子的自旋。

对一定的 l , $m=0, \pm 1, \dots, \pm l$ 共可取 $2l+1$ 个值。对一定的 n , l 可取 $0, 1, 2, \dots, n-1$ 共 n 个值。故对应一定的 n , 共有

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (4.83)$$

个不同的态,它们都对应同一能级 E_n :氢原子的能级 E_n 是 n^2 度简并的。这里我们只考虑了 x, y, z 三个自由度的运动。这种运动在经典力学中是粒子的轨道运动。在量子力学中轨道概念已不适用,但人们仍习惯地把由 $\psi(x, y, z)$ 描述的运动叫轨道运动。(4.83)表明,氢原子的能级 E_n 对电子的轨道运动是 n^2 度简并的。下面将讲到电子的自旋,它有两个独立的状态。于是一个轨道运动状态对应两个轨道-自旋态。氢原子的能级 E_n 对电子的轨道-自旋运动是 $2n^2$ 度简并的。

上述关于氢原子的讨论也适用于类氢离子和其它类氢系统。考虑一个带 Ze 正电荷的核和一个带 $-e$ 负电荷的粒子组成的系统,用 μ 表它们的折合质量。它们相互作用的势能为

$$V(r) = -\frac{Zhca}{r}. \quad (4.84)$$

在关于氢原子的一切讨论和公式中作代换 $\alpha \rightarrow Z\alpha$, 就得到类氢系统的相应结果。例如,能量本征值为

$$E_n = -\frac{Z^2 \alpha^2 \mu c^2}{2n^2}; \quad (4.85)$$

能量为 E_n , 轨道角动量平方为 $l(l+1)\hbar^2$, 轨道角动量 z 投影为 $m\hbar$ 的定态波函数为

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{2l+3} \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \right\}^{1/2} e^{-\frac{Zr}{na_0}} r^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (4.86)$$

§ 4.4 球形方势阱

势能

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & \text{如 } r \leq a \\ 0, & \text{如 } r > a \end{cases} \quad (4.87)$$

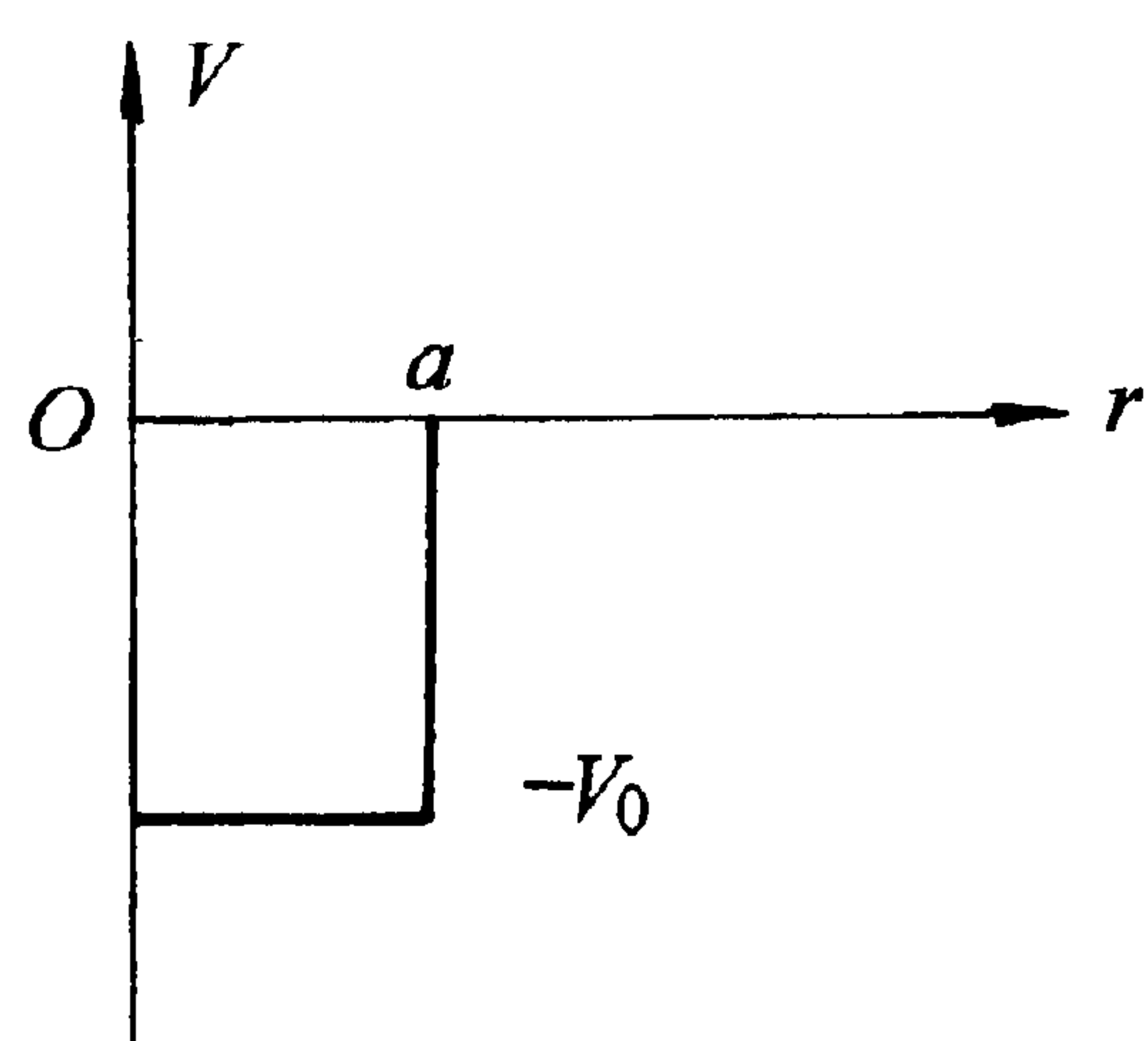


图 4.4 球形方势阱

称为球形方势阱，因为它在 $r=a$ 的球内有不为零的势能 $-V_0$ ，而 $V(r)$ 的图像则是方形。 a 称为力程，也就是势阱半径， V_0 为势阱深度。

考虑这个势阱中的束缚态， $E = -\epsilon$, $\epsilon > 0$ 为结合能。先看 $l=0$ 的情形。将(4.87)代入径向方程(4.45)，令 $l=0$ 得 $r \leq a$ 处

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + k^2 u = 0, \quad (4.88)$$

其中

$$k = \frac{\sqrt{2\mu(V_0 - \epsilon)}}{\hbar}. \quad (4.89)$$

$r > a$ 处

$$\frac{d^2 u}{dr^2} - \chi^2 u = 0, \quad (4.90)$$

其中

$$\chi = \frac{\sqrt{2\mu\epsilon}}{\hbar}. \quad (4.91)$$

(4.88)的通解为 $A \sin(kr + \delta)$ 。为使 $u(0)=0$ ，应取 $\delta=0$ ，故 $r \leq a$ 处有

$$u(r) = A \sin kr, \quad (4.92)$$

A 为常数。(4.90)的通解为 $B e^{-\chi r} + B' e^{\chi r}$ 。为使无穷远处波函数有界，应取 $B' = 0$ 。故 $r > a$ 处有

$$u(r) = B e^{-\chi r}, \quad (4.93)$$

B 亦为常数。为使波函数及其微商在 $r=a$ 处连续，必需且只需

$$\frac{1}{u} \frac{du}{dr} \Big|_{a-0} = \frac{1}{u} \frac{du}{dr} \Big|_{a+0}. \quad (4.94)$$

将(4.92)和(4.93)分别代入上式两端,得

$$k \cot ka = -\chi.$$

这是一个关于结合能 ϵ 的超越方程,可用作图法求解.具体作法如下:令

$$\xi = ka, \quad \eta = \chi a, \quad (4.95)$$

上式变为

$$\eta = -\xi \cot \xi. \quad (4.96)$$

另一方面,由(4.95)、(4.89)和(4.91)得

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{2\mu V_0 a^2}{\hbar^2}. \quad (4.97)$$

在 $\eta\xi$ 平面上作图,(4.97)给出一个半径为 $\frac{\sqrt{2\mu V_0}}{\hbar}a$ 的圆.同时画出(4.96)的曲线,它与这个圆的交点就是方程的根.解出根 ξ 和 η 后即可用(4.95)与(4.91)或(4.89)算出结合能 ϵ 来.

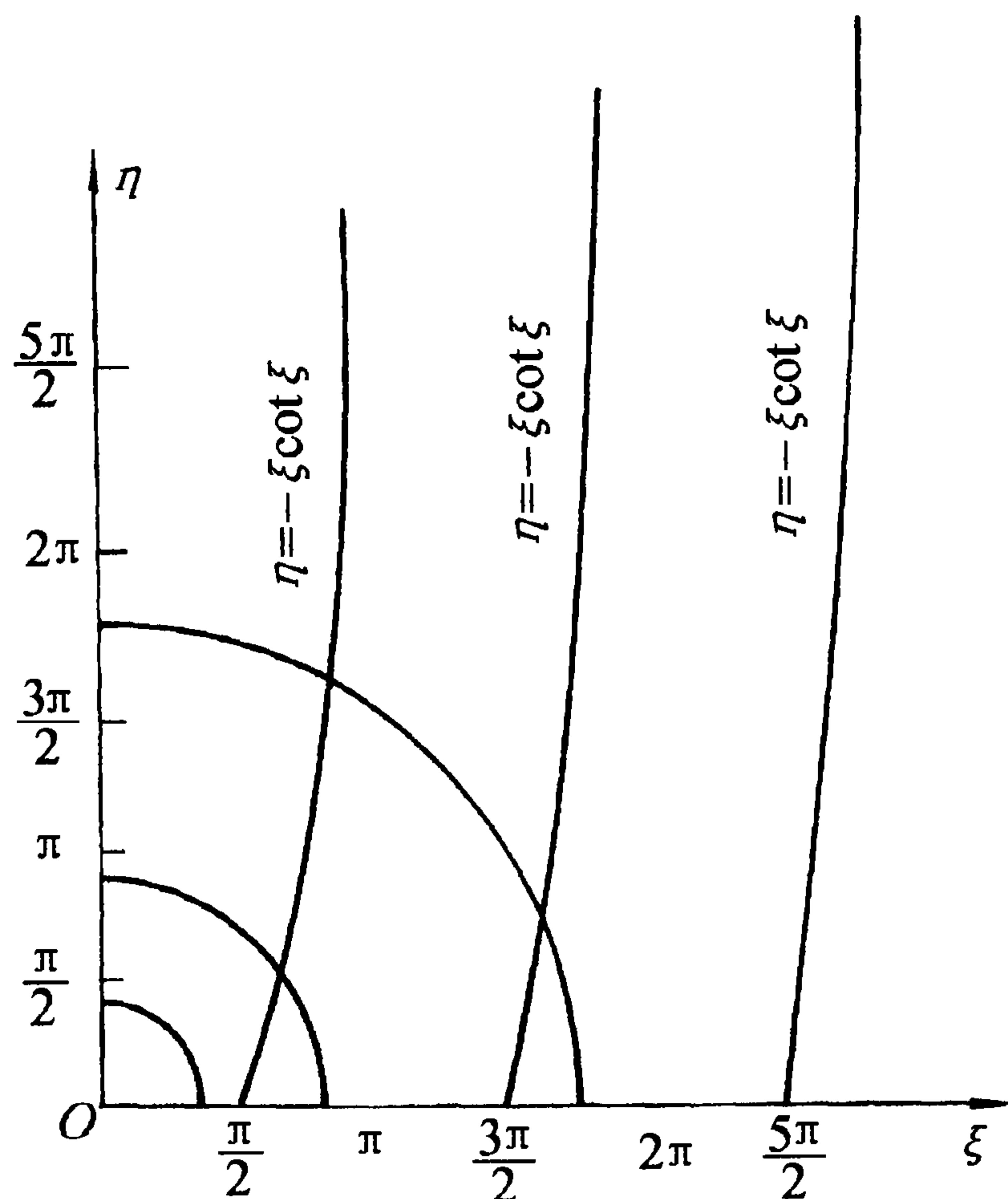


图 4.5 求 ϵ 的图解

从图 4.5 可看出一重要现象:为使曲线(4.96)与(4.97)有交点,圆(4.97)的半径不能小于 $\frac{\pi}{2}$,即要求

$$\frac{\sqrt{2\mu V_0}}{\hbar}a \geq \frac{\pi}{2},$$

或

$$V_0 a^2 \geq \frac{\hbar^2 \pi^2}{8\mu} = \frac{h^2}{32\mu}. \quad (4.98)$$

就是说,只有当势阱足够深足够大以致满足(4.98)的条件下,球形方势阱中才能有束缚态.这是与经典力学很不相同的.经典力学中任何势阱都能束缚粒子.例如

粒子可干脆静止在势阱底上, 要将它拉出势阱就要作功. 量子力学中只有满足一定条件的势阱才能束缚粒子, 这与粒子不能在一个位置上静止不动相联系. 谐振子有零点振动, 一般情况下也有零点运动. 零点运动使粒子不能静止在势能最小处, 不够深不够大的势阱便束缚不了粒子.

细心的读者会指出, 上面只讨论了 $l=0$ 的情形. 没有 $l=0$ 的束缚态是否可以有 $l \neq 0$ 的束缚态呢. 下面将证明: 中心场中能量最低的状态必是 s 态. $l=0$ 的粒子都束缚不了, $l \neq 0$ 的粒子能量更高, 就更不用提了.

证 假设能量最低的状态不是 s 态, 而是

$$\psi_{1lm}(\mathbf{r}) = \frac{u_1(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

$l \neq 0$. 为使 ψ_{1lm} 归一化, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 与 $u_1(r)$ 分别按(4.74)与(4.75)归一化. 最低能量本征值为

$$\begin{aligned} E_{1l} &= E_{1l} \int \psi_{1lm}^* \psi_{1lm} d\tau = \int \psi_{1lm}^* \hat{H} \psi_{1lm} d\tau \\ &= \int_0^\infty u_1^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] u_1(r) dr. \end{aligned}$$

另考虑波函数

$$\psi_{100}(\mathbf{r}) = \frac{u_1(r)}{r} Y_{00}(\theta, \varphi),$$

它显然也是归一化的, 其平均能量为

$$\bar{E}_{10} = \int \psi_{100}^*(\mathbf{r}) \hat{H} \psi_{100}(\mathbf{r}) d\tau = \int_0^\infty u_1^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) \right] u_1(r) dr < E_{1l}. \quad (4.99)$$

然而平均能量不可能小于能量的最小值 E_{1l} . 这表明能量最低的状态不可能是 $l \neq 0$ 的态而只能是 $l=0$ 的态, 即 s 态. 命题得证.

§ 4.5 $\frac{1}{2}$ 自旋

许多粒子有自旋. 这是一种独立于空间自由度 x, y, z 以外的转动. 如果将电子在原子内的运动和行星在太阳系中的运动对比, 电子的轨道角动量表示的转动相当于行星的公转, 自旋角动量表示的转动相当于行星的自转. 自旋角动量的大小是粒子的固有性质. 组成普通物质的粒子, 如电子、质子和中子, 自旋角动量为 $\frac{1}{2}\hbar$, 称为具有 $\frac{1}{2}$ 自旋. 因此, 在量子力学中着重研究 $\frac{1}{2}$ 自旋.

例如,由施特恩-格拉赫实验^①,爱因斯坦-德哈斯实验^②和碱金属光谱的双线结构得知,电子自旋有下述性质^③:

1. 电子自旋角动量在任何方向上的投影只能取 $\pm \frac{\hbar}{2}$ 两个值,因此称它具有 $\frac{1}{2}$ 自旋;
2. 电子自旋的回转磁比率,即其自旋磁矩与自旋角动量之比为 $-\frac{e}{m_e}$;
3. 在中心势场 $V(r)$ 中,自旋角动量 \hat{S} 与轨道角动量 \hat{L} 间有一项自旋轨道耦合能

$$\hat{H}_{LS} = \xi(r)\hat{L} \cdot \hat{S}, \quad \xi(r) = \frac{1}{2m_e^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}. \quad (4.100)$$

由这些性质可完全理解上述实验和关于电子自旋的其它事实. 另一方面,这些性质又可自相对论量子力学导得,这是后话. 这里先讨论自旋状态的描述和自旋算符的表示.

用 \hat{S}_x 、 \hat{S}_y 和 \hat{S}_z 分别表示自旋角动量 \hat{S} 在 x 、 y 和 z 轴上的投影. 考虑例如 \hat{S}_z 确定的状态. 称 $S_z = \frac{\hbar}{2}$ 的态为 α , $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ 的态为 β . 由于 S_z 只能取这两个值, α 与 β 应构成 \hat{S}_z 的完备本征态系,任何自旋态 χ 应可用它展开:

$$\chi = c_1\alpha + c_2\beta. \quad (4.101)$$

可见每一自旋态 χ 对应两个数 $\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}$, 反过来可用 $\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}$ 表示自旋态 χ . 故有

$$\chi = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}. \quad (4.102)$$

由于(4.101)中是用 \hat{S}_z 的本征态 α 和 β 基底将自旋态 χ 展开,(4.102)称为自旋态 χ 的 S_z 表象. 显然在这种表象中有

$$\alpha = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \beta = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (4.103)$$

这就是 $\frac{1}{2}$ 自旋态的表示法. 表示自旋态的量(4.102)叫旋量. 它好像一个二维矢量,但分量 c_1 和 c_2 可为复数,在空间转动时的变换性质也和二维欧几里得空间的矢量不同.

可模仿矢量的方式定义两个旋量 $\chi = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}$ 和 $\chi' = \begin{bmatrix} c'_1 \\ c'_2 \end{bmatrix}$ 的标量积

① O. Stern, *Z. Physik*, **7** (1921) 249. W. Gerlach, *Z. Physik*, **8** (1921) 110.

② A. Einstein and W. J. de Haas, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.*, **17** (1915) 152.

③ G. E. Uhlenbeck and S. Goudsmit, *Naturwiss*, **13** (1925) 953.

$$\boldsymbol{\chi}^\dagger \boldsymbol{\chi}' \equiv c_1^* c_1' + c_2^* c_2'. \quad (4.104)$$

两个标量积为零的旋量称为彼此正交的. 与自身标量积的平方根

$$\sqrt{\boldsymbol{\chi}^\dagger \boldsymbol{\chi}} = \sqrt{c_1^* c_1 + c_2^* c_2} = \sqrt{|c_1|^2 + |c_2|^2} \quad (4.105)$$

称为旋量的模. 模为 1 的旋量称为归一化的, 故归一化旋量 $\boldsymbol{\chi}$ 有性质

$$\boldsymbol{\chi}^\dagger \boldsymbol{\chi} = |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1. \quad (4.106)$$

按这些定义, \hat{S}_z 的本征态(4.103)组成完备正交归一化旋量系.

一个粒子的运动包含轨道运动和自旋. 这两者应由一个波函数统一描述. 将这个波函数 ψ 对自旋状态的完备正交系 $\boldsymbol{\alpha}$ 、 $\boldsymbol{\beta}$ 展开:

$$\boldsymbol{\psi} = \psi_1 \boldsymbol{\alpha} + \psi_2 \boldsymbol{\beta}, \quad (4.107)$$

系数 ψ_1 和 ψ_2 与自旋无关, 但可与空间坐标 x 、 y 和 z 有关. 因此

$$\boldsymbol{\psi} = \begin{bmatrix} \psi_1(x, y, z) \\ \psi_2(x, y, z) \end{bmatrix}. \quad (4.108)$$

这种波称为旋量波, 在空间每点都是一个有两个分量的旋量. 它描述一个自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子的运动.

对波函数应作统计解释. 现在波函数有两个分量, 变复杂了, 统计解释也应推广. 最自然的推广是: 对状态 $\boldsymbol{\psi}$ 测得粒子 $S_z = \frac{\hbar}{2}$ 并且在 x 、 y 、 z 附近 $d\tau$ 体积元内出现的概率为 $|\psi_1(x, y, z)|^2 d\tau$; 测得 $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ 并且在 x 、 y 、 z 附近 $d\tau$ 体积元内出现的概率为 $|\psi_2(x, y, z)|^2 d\tau$. 这一推广已被实验所证实. 粒子在 x 、 y 、 z 附近出现的概率密度为

$$\boldsymbol{\psi}^\dagger(x, y, z) \boldsymbol{\psi}(x, y, z) \equiv |\psi_1(x, y, z)|^2 + |\psi_2(x, y, z)|^2. \quad (4.109)$$

归一化条件为

$$\int \boldsymbol{\psi}^\dagger \boldsymbol{\psi} d\tau = 1. \quad (4.110)$$

有时也把波函数写成四个变量 x 、 y 、 z 、 S_z 的函数, 而令

$$\psi\left(x, y, z, s_z = \frac{\hbar}{2}\right) \equiv \psi_1(x, y, z), \quad \psi\left(x, y, z, s_z = -\frac{\hbar}{2}\right) \equiv \psi_2(x, y, z). \quad (4.111)$$

这样, 波函数的统计解释可表示为

$$w(x, y, z, s_z) = |\psi(x, y, z, s_z)|^2. \quad (4.112)$$

归一化条件为

$$\sum_{s_z = -\frac{\hbar}{2}}^{\frac{\hbar}{2}} \int |\psi(x, y, z, s_z)|^2 d\tau = 1. \quad (4.113)$$

自旋状态既由有两个分量的旋量表示, 自旋角动量算符就应是二行二列的矩阵. 由于自旋与空间坐标分属不同自由度, 这些矩阵的矩阵元应与空间坐标 x 、 y 、 z 无关. 先求 \hat{S}_z . 设

$$\hat{S}_z = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}.$$

由定义知

$$\hat{S}_z \boldsymbol{\alpha} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\alpha}, \quad \hat{S}_z \boldsymbol{\beta} = -\frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\beta}. \quad (4.114)$$

将(4.103)代入, 由矩阵运算得

$$\begin{bmatrix} a \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\hbar}{2} \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} b \\ d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ -\frac{\hbar}{2} \end{bmatrix}.$$

从而有 $a = \frac{\hbar}{2}$, $c = 0$, $b = 0$ 和 $d = -\frac{\hbar}{2}$. 于是

$$\hat{S}_z = \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_z, \quad (4.115)$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.116)$$

为求 \hat{S}_x 和 \hat{S}_y , 先看看自旋角动量在任一方向 ζ 上的投影 \hat{S}_ζ 应具有什么样的一般形式. 讨论这一问题仅有的依据是(1) \hat{S}_ζ 应是二行二列的矩阵, (2) \hat{S}_ζ 应是自伴的, (3) S_ζ 只能取 $\pm \frac{\hbar}{2}$ 两个值. 设

$$\hat{S}_\zeta = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}.$$

与第三章类比, \hat{S}_ζ 自伴就是, 对任二旋量 $\boldsymbol{\chi}_1$ 和 $\boldsymbol{\chi}_2$ 有

$$\boldsymbol{\chi}_1^\dagger \hat{S}_\zeta \boldsymbol{\chi}_2 = (\hat{S}_\zeta \boldsymbol{\chi}_1)^\dagger \boldsymbol{\chi}_2. \quad (4.117)$$

取 $\boldsymbol{\chi}_1 = \boldsymbol{\chi}_2 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$ 代入此式, 按矩阵运算乘开得 $a^* = a$; 取 $\boldsymbol{\chi}_1 = \boldsymbol{\chi}_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$ 代入此式

得 $d^* = d$; 取 $\boldsymbol{\chi}_1 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$, $\boldsymbol{\chi}_2 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$ 代入此式得 $c = b^*$. 因此

$$\hat{S}_\zeta = \begin{pmatrix} a & |b| e^{-i\varphi} \\ |b| e^{i\varphi} & d \end{pmatrix}, \quad (4.118)$$

其中 $a, |b| \geq 0$, $0 \leq \varphi < 2\pi$ 和 d 均为实数. 在 \hat{S}_ζ 的本征方程

$$\hat{S}_\zeta \boldsymbol{\chi} = S_\zeta \boldsymbol{\chi} \quad (4.119)$$

中设 $\chi = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}$, 并将(4.118)代入, 按矩阵运算乘开移项后得 c_1 与 c_2 的联立方程组

$$(a - S_\zeta)c_1 + |b| e^{-i\varphi}c_2 = 0, \quad |b| e^{i\varphi}c_1 + (d - S_\zeta)c_2 = 0. \quad (4.120)$$

欲使此方程组有非零解 $\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}$, 必须且只须其系数行列式为零

$$\begin{vmatrix} a - S_\zeta & |b| e^{-i\varphi} \\ |b| e^{i\varphi} & d - S_\zeta \end{vmatrix} = 0.$$

这是 S_ζ 的二次方程, 乘开后得

$$S_\zeta^2 - (a + d)S_\zeta + ad - |b|^2 = 0.$$

由于 S_ζ 只能取 $\pm \frac{\hbar}{2}$, 这方程二根之和为零, 二根之积为 $-\frac{\hbar^2}{4}$, 故有

$$a + d = 0, \quad ad - |b|^2 = -\frac{\hbar^2}{4}.$$

由第一式得 $d = -a$, 代入第二式得

$$a^2 + |b|^2 = \frac{\hbar^2}{4}.$$

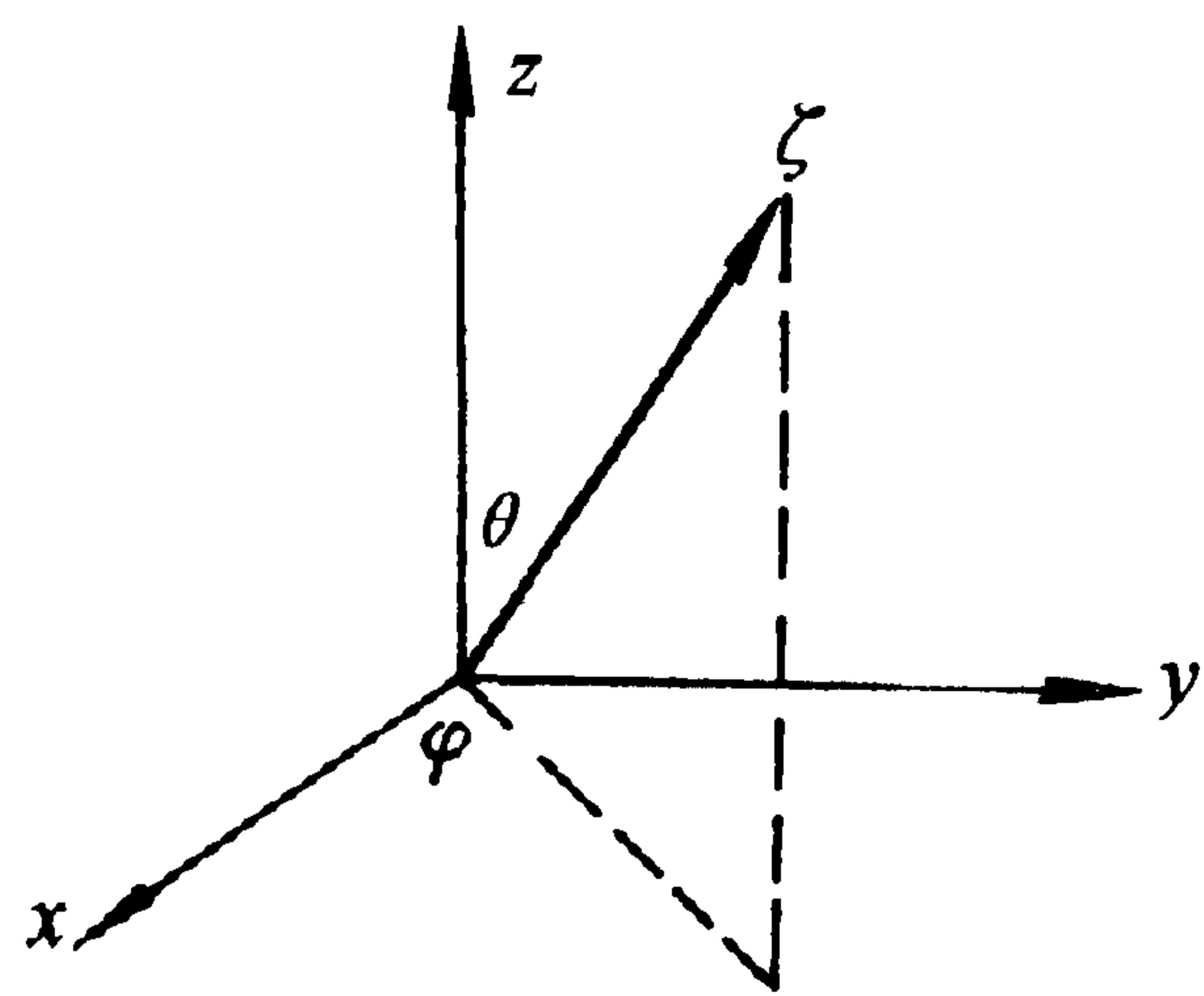


图 4.6 任意方向 ζ 及其方位角 θ, φ

这方程可表示成参数形式: $a = \frac{\hbar}{2} \cos\theta$, $|b| = \frac{\hbar}{2} \sin\theta$, $0 \leq \theta \leq \pi$. 于是得

$$\hat{S}_\zeta = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\varphi} \\ \sin\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_\zeta, \quad (4.121)$$

$$\sigma_\zeta = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\varphi} \\ \sin\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta \end{pmatrix}. \quad (4.122)$$

与(4.115)比较知, 如 $\theta = 0$ 则 $\hat{S}_\zeta = \hat{S}_z$, 如 $\theta = \pi$ 则 $\hat{S}_\zeta = -\hat{S}_z$. 故可将 θ 等同于 ζ 方向与 z 轴的交角. 如将 φ 等同于 $z\zeta$ 平面与 zx 平面的交角, ζ 方向的方向余弦即为 $(\sin\theta \cos\varphi, \sin\theta \sin\varphi, \cos\theta)$, (4.121)可用它改写为

$$\hat{S}_\zeta = \sin\theta \cos\varphi \hat{S}_x + \sin\theta \sin\varphi \hat{S}_y + \cos\theta \hat{S}_z, \quad (4.123)$$

其中

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_x, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_y \quad (4.124)$$

即为自旋角动量的 x 分量和 y 分量的算符. 将它们与(4.115)合起来得

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}, \quad (4.125)$$

其中

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.126)$$

叫做泡利(Pauli)矩阵或泡利算符。

(4.125)与(4.126)还可由第八章关于角动量的一般理论导得。由它们推出的 $\frac{1}{2}$ 自旋的性质与实验完全符合,因此是 $\frac{1}{2}$ 自旋算符的正确表达式。由它们通过直接的矩阵运算可得对易关系

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = \hat{S}_z, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = \hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = \hat{S}_y, \quad (4.127)$$

$$\hat{S} \times \hat{S} = i\hbar\hat{S}. \quad (4.128)$$

值得注意的是,这些关系与轨道角动量的对易关系(4.4)和(4.5)形式完全相同。第八章中将看到这里面包含深刻的意义。由(4.126)还可得

$$\left. \begin{aligned} \sigma_x\sigma_y - \sigma_y\sigma_x &= 2i\sigma_z \\ \sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y &= 2i\sigma_x \\ \sigma_z\sigma_x - \sigma_x\sigma_z &= 2i\sigma_y \end{aligned} \right\} \text{或 } \boldsymbol{\sigma} \times \boldsymbol{\sigma} = 2i\boldsymbol{\sigma}, \quad (4.129)$$

$$\sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = 2\delta_{ij}, \quad (4.130)$$

其中下标 i, j 可代表 x, y 或 z , 以及

$$\sigma_x\sigma_y\sigma_z = i. \quad (4.131)$$

将 $S_\zeta = \frac{\hbar}{2}$ 和(4.121)代入(4.119),并用归一化条件(4.106),可求得 $\hat{S}_\zeta = \frac{\hbar}{2}$ 的自旋态

$$\boldsymbol{\alpha}_\zeta = \begin{bmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{bmatrix} e^{-i\frac{\gamma}{2}}, \quad (4.132)$$

其中 γ 为任意实常数。这种状态称为自旋取向为 ζ 的状态。由于只要适当选取 θ, φ 和 γ , 任何归一化旋量都能写成(4.132)的形式,任何 $\frac{1}{2}$ 自旋的状态都有一定的取向。将 $S_\zeta = -\frac{\hbar}{2}$ 和(4.121)代入(4.119),并用归一化条件(4.106),可求得

$S_\zeta = -\frac{\hbar}{2}$ 的自旋态

$$\boldsymbol{\beta}_\zeta = \begin{bmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ \cos \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{bmatrix} e^{i\frac{\gamma}{2}}. \quad (4.133)$$

称这种态的自旋取向与 ζ 相反。自旋沿 z 方向的态 $\boldsymbol{\alpha}$ 又称自旋朝上的态,自旋沿 $-z$ 方向的态 $\boldsymbol{\beta}$ 又称自旋朝下的态。

令 $\theta = \frac{\pi}{2}$, $\varphi = 0$, $\gamma = 0$, 可分别从(4.132)和(4.133)得到 $S_x = \frac{\hbar}{2}$ 和 $-\frac{\hbar}{2}$ 的态

$$\boldsymbol{\alpha}_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad \text{和} \quad \boldsymbol{\beta}_x = -\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}. \quad (4.134)$$

令 $\theta = \frac{\pi}{2}$, $\varphi = \frac{\pi}{2}$, $\gamma = -\frac{\pi}{2}$, 可分别从(4.132)和(4.133)得到 $S_y = \frac{\hbar}{2}$ 和 $-\frac{\hbar}{2}$ 的态

$$\boldsymbol{\alpha}_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} \quad \text{和} \quad \boldsymbol{\beta}_y = \frac{i}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}. \quad (4.135)$$

§ 4.6 轨道角动量与自旋角动量相加 一个粒子的总角动量

如无自旋轨道耦合作用(4.100), 则自旋的存在不影响能级的位置和粒子的轨道运动, 而只是将能级的简并度加倍并在空间波函数上乘以自旋波函数. 在中心场中相乘后的波函数可写为

$$\Psi_{nlm_l m_s} = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}, \quad (4.136)$$

其中 χ_{m_s} 为 \hat{S}_z 的本征态, 本征值为 $m_s \hbar$, $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 为 S_z 的量子数, $\chi_{\frac{1}{2}} = \boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$,

$\chi_{-\frac{1}{2}} = \boldsymbol{\beta} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$. (4.136) 为 \hat{H} 、 \hat{L}^2 、 \hat{L}_z 、 \hat{S}_z 共同确定的状态; \hat{H} 、 \hat{L}^2 、 \hat{L}_z 和 \hat{S}_z 为一完

备力学量组; 量子数 l 、 m_l 和 m_s 为好量子数.

自旋轨道耦合作用使中心场中的能量算符变为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r) + \xi(r) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}. \quad (4.137)$$

由于

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] &= [\hat{L}_z, \hat{L}_x \hat{S}_x] + [\hat{L}_z, \hat{L}_y \hat{S}_y] = [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \hat{S}_x + [\hat{L}_z, \hat{L}_y] \hat{S}_y \\ &= \hat{L}_y \hat{S}_x - \hat{L}_x \hat{S}_y = -(\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{S}})_z \neq 0, \end{aligned} \quad (4.138)$$

$$\begin{aligned} [\hat{S}_z, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] &= [\hat{S}_z, \hat{L}_x \hat{S}_x] + [\hat{S}_z, \hat{L}_y \hat{S}_y] = \hat{L}_x [\hat{S}_z, \hat{S}_x] + \hat{L}_y [\hat{S}_z, \hat{S}_y] \\ &= \hat{L}_x \hat{S}_y - \hat{L}_y \hat{S}_x = (\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{S}})_z \neq 0, \end{aligned} \quad (4.139)$$

\hat{L}_z 和 \hat{S}_z 都和能量算符(4.137)不对易, 因而不再能和能量一起共同确定定态. 它们的量子数 m_l 和 m_s 不再是好量子数.

为求能和能量(4.137)一起共同确定定态的力学量, 考虑总角动量

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}. \quad (4.140)$$

由于分属不同自由度, $\hat{\mathbf{L}}$ 的各分量与 $\hat{\mathbf{S}}$ 的各分量彼此对易:

$$[\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}}] = 0. \quad (4.141)$$

因此

$$\hat{L} \times \hat{S} = -\hat{S} \times \hat{L}. \quad (4.142)$$

于是

$$\begin{aligned} \hat{J} \times \hat{J} &= \hat{L} \times \hat{L} + \hat{L} \times \hat{S} + \hat{S} \times \hat{L} + \hat{S} \times \hat{S} = \hat{L} \times \hat{L} + \hat{S} \times \hat{S} \\ &= i\hbar(\hat{L} + \hat{S}) = i\hbar\hat{J}. \end{aligned} \quad (4.143)$$

这就是 \hat{J} 的各分量间的对易关系

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = \hat{J}_z, \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = \hat{J}_x, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = \hat{J}_y. \quad (4.144)$$

类似(4.6)的推导得

$$[\hat{J}_x, \hat{J}^2] = [\hat{J}_y, \hat{J}^2] = [\hat{J}_z, \hat{J}^2] = 0, \quad (4.145)$$

其中 $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$ 的任何分量均与 \hat{J}^2 对易。由(4.138)和(4.139)知

$$[\hat{J}_z, \hat{L} \cdot \hat{S}] = [\hat{L}_z, \hat{L} \cdot \hat{S}] + [\hat{S}_z, \hat{L} \cdot \hat{S}] = 0. \quad (4.146)$$

由于 \hat{L}_z 和 \hat{S}_z 本来就与(4.137)右端前两项及第三项的因子 $\xi(r)$ 对易, (4.146)就保证了 \hat{J}_z 与能量算符(4.137)对易。同理, \hat{J}_x, \hat{J}_y 也与能量算符(4.137)对易, 因而 \hat{J}^2 也与能量算符(4.137)对易。又由(4.6)知

$$[\hat{L}^2, \hat{L} \cdot \hat{S}] = [\hat{L}^2, \hat{L}] \cdot \hat{S} = 0. \quad (4.147)$$

加之 \hat{L}^2 本来就与(4.137)右端前两项及第三项的因子 $\xi(r)$ 对易, 它也与能量算符(4.137)对易。此外

$$[\hat{L}^2, \hat{J}_z] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}^2, \hat{S}_z] = 0, \quad (4.148)$$

$$[\hat{L}^2, \hat{J}^2] = [\hat{L}^2, (\hat{L} + \hat{S})^2] = [\hat{L}^2, \hat{L}^2 + 2\hat{L} \cdot \hat{S} + \hat{S}^2] = 0. \quad (4.149)$$

因此, $\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ 彼此间以及它们和(4.137)表示的能量算符 \hat{H} 之间两两对易, 成为一组能同时确定的力学量。现在有 x, y, z 三个空间自由度和 s_z 一个自旋自由度, 共四个自由度。 $\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ 和 \hat{H} 共四个力学量应构成完备力学量组。下面的分析表明, 确实如此。

先考虑转动自由度 θ, φ 和 s_z 。 \hat{L}^2, \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 应组成这三个自由度的完备力学量组。已知这三个自由度的另一完备力学量组 \hat{L}^2, \hat{L}_z 和 \hat{S}_z , 它们共同确定的本征态为轨道角动量和自旋分别确定的状态 $[Y_{lm_l}(\theta, \varphi)\chi_{m_s}]$ 。这是 θ, φ 和 s_z 的一个完备正交归一化的波函数系, 这三个自由度的任何波函数可用它们展开。由这个波函数系叠加出 \hat{L}^2, \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的共同本征函数的运算称为轨道角动量与自旋角动量相加, 它是角动量相加问题的一个例子。

$Y_{lm_l}(\theta, \varphi)\chi_{m_s}$ 本来就是 \hat{L}^2 的本征态, 本征值为 $l(l+1)\hbar^2$; 由于

$$\begin{aligned} \hat{J}_z Y_{lm_l}(\theta, \varphi)\chi_{m_s} &= (\hat{L}_z + \hat{S}_z) Y_{lm_l}(\theta, \varphi)\chi_{m_s} \\ &= (m_l\hbar + m_s\hbar) Y_{lm_l}(\theta, \varphi)\chi_{m_s} = m\hbar Y_{lm_l}(\theta, \varphi)\chi_{m_s}, \end{aligned} \quad (4.150)$$

$$m = m_l + m_s, \quad (4.151)$$

它还是 \hat{J}_z 的本征态, 量子数为 m . 对 \hat{L}^2 的给定量子数 l 和 \hat{J}_z 的给定量子数 m , 波函数的一般形式为

$$\psi = a Y_{l, m-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \alpha + b Y_{l, m+\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \beta = \begin{bmatrix} a Y_{l, m-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \\ b Y_{l, m+\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \end{bmatrix}. \quad (4.152)$$

如 $l=0$, 则由 $m_l=0$ 知, J_z 的量子数只能是 $m = \pm \frac{1}{2}$. 如 $m = \frac{1}{2}$, (4.152) 中只能有第一项 $Y_{00} \alpha$. 如 $m = -\frac{1}{2}$, (4.152) 中只能有第二项 $Y_{00} \beta$. 它们可统一表示为

$$Y_{00} \chi_m = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \chi_m. \text{ 可直接验证 } \hat{L} Y_{00} = 0, \text{ 从而}$$

$$\hat{J}^2 Y_{00} \chi_m = \hat{S}^2 Y_{00} \chi_m = \frac{3}{4} \hbar^2 Y_{00} \chi_m = j(j+1) \hbar^2 Y_{00} \chi_m,$$

其中 $j = \frac{1}{2}$. 即如 L^2 的量子数为零, 则 J^2 的量子数只能是 $\frac{1}{2}$. 如 $l > 0$, 则可用 \hat{J}^2 的本征方程进一步确定波函数(4.152).

直接用(4.115)和(4.124)算得

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{3}{4} \hbar^2, \quad (4.153)$$

$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L} \cdot \hat{S} = \hat{L}^2 + \frac{3}{4} \hbar^2 + \hbar \begin{pmatrix} \hat{L}_z & \hat{L}_x - i\hat{L}_y \\ \hat{L}_x + i\hat{L}_y & -\hat{L}_z \end{pmatrix}. \quad (4.154)$$

将(4.152)和(4.154)一起代入 \hat{J}^2 的本征方程

$$\hat{J}^2 \psi = J^2 \psi. \quad (4.155)$$

由于 \hat{L}^2 作用在自己的本征函数上等于乘上本征值, 经整理后此式变为

$$\begin{pmatrix} \hat{L}_z & \hat{L}_x - i\hat{L}_y \\ \hat{L}_x + i\hat{L}_y & -\hat{L}_z \end{pmatrix} \begin{bmatrix} a Y_{l, m-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \\ b Y_{l, m+\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \end{bmatrix} = \eta \hbar \begin{bmatrix} a Y_{l, m-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \\ b Y_{l, m+\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \end{bmatrix}. \quad (4.156)$$

其中

$$\eta = \frac{J^2}{\hbar^2} - l(l+1) - \frac{3}{4}. \quad (4.157)$$

按矩阵运算规则将(4.156)左端乘开, 用 \hat{L}_z 的本征方程和附录三中直接证明的(A.3.11)和(A.3.12)完成 \hat{L}_z 和 $\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$ 对球谐函数的运算, 得到 a 和 b 的联立方程

$$\left. \begin{aligned} \left(m - \frac{1}{2} - \eta \right) a + \sqrt{l(l+1) - \left(m + \frac{1}{2} \right) \left(m - \frac{1}{2} \right)} b &= 0, \\ \sqrt{l(l+1) - \left(m - \frac{1}{2} \right) \left(m + \frac{1}{2} \right)} a - \left(m + \frac{1}{2} + \eta \right) b &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4.158)$$

要它有非零解必须且只须系数行列式为零：

$$\begin{vmatrix} m - \frac{1}{2} - \eta & \sqrt{l(l+1) - \left(m + \frac{1}{2}\right)\left(m - \frac{1}{2}\right)} \\ \sqrt{l(l+1) - \left(m - \frac{1}{2}\right)\left(m + \frac{1}{2}\right)} & -\left(m + \frac{1}{2} + \eta\right) \end{vmatrix} = 0.$$

算出左端行列式，化简得 $\eta(\eta+1) = l(l+1)$ 。作为 η 的二次方程，它的两个根是

$$\eta = \begin{cases} l \\ -l-1 \end{cases}. \quad (4.159)$$

代入(4.157)得 $J^2 = j(j+1)\hbar^2$, $j = l \pm \frac{1}{2}$ 。与 $l=0$ 的情形合起来有

$$j = l + \frac{1}{2}, \quad \left| l - \frac{1}{2} \right|. \quad (4.160)$$

如 $j = l + \frac{1}{2}$ ，则 $\eta = l$ ，代入(4.158)并用归一化条件 $|a|^2 + |b|^2 = 1$ 得

$$a = \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}}, \quad b = \sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}}. \quad (4.161)$$

如 $j = l - \frac{1}{2}$ ，则 $\eta = -l-1$ ，代入(4.158)并用归一化条件 $|a|^2 + |b|^2 = 1$ 得

$$a = -\sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}}, \quad b = \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}}. \quad (4.162)$$

将(4.161)或(4.162)代入(4.152)，即得 $\frac{1}{2}$ 自旋粒子的 \hat{L}^2 、 \hat{J}^2 、 \hat{J}_z 共同确定的状态

$\mathcal{Y}_{ljm}(\theta, \varphi, s_z)$ 为

$$\mathcal{Y}_{l, l+\frac{1}{2}m} = \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{lm-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \\ \sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{lm+\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \end{bmatrix}, \quad (4.163)$$

或

$$\mathcal{Y}_{l, l-\frac{1}{2}m} = \begin{bmatrix} -\sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{lm-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \\ \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{lm+\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \end{bmatrix}. \quad (4.164)$$

它们叫旋量球谐函数。

§ 4.7 自旋轨道耦合引起的能级劈裂 碱金属原子光谱的双重线

采用球坐标 (r, θ, φ) , 能量算符(4.137)可表示为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) + \xi(r) \frac{\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2}{2}. \quad (4.165)$$

由于 $\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ 已将波函数随 θ, φ 和 s_z 的变化确定为旋量球谐函数, $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ 的共同本征函数应为

$$\psi = \frac{u(r)}{r} y_{ljm}(\theta, \varphi, s_z), \quad (4.166)$$

其中的径向波函数 $u(r)$ 应由 \hat{H} 的本征方程确定. 将 ψ 代入 \hat{H} 的本征方程. 由于 \hat{J}^2 和 \hat{L}^2 对 ψ 的作用等于乘上相应本征值, \hat{S}^2 又为常数 $\frac{3}{4}\hbar^2$, \hat{H} 的作用不改变波函数随 θ, φ 和 s_z 的变化. 在两端约掉旋量球谐函数后, \hat{H} 的本征方程变为径向波方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) + \xi(r)\hbar^2 \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{2} \right] u = Eu, \quad (4.167)$$

E 为能量的本征值. 这个方程可当作算符

$$\hat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) + \xi(r)\hbar^2 \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{2} \quad (4.168)$$

的本征方程. \hat{H}_r 可当作随粒子转动的坐标系中看到的能量: 第一项为径向动能; 第二项为转动动能, 在转动坐标系中表现为惯性离心能; $V(r)$ 为普通势能; 末项为自旋轨道耦合能. 算符 \hat{H}_r 既与 l 和 j 有关, 它的本征值和本征函数自然都与 l 和 j 有关. 对一定的 l 和 j , \hat{H}_r 还有一系列本征值和本征函数, 因而还要引进一个量子数 n 标志. n 称为主量子数或径向量子数. 于是能量和径向波函数都由三个量子数 n, l, j 确定:

$$E \equiv E_{nlj}, \quad u(r) \equiv u_{nlj}(r). \quad (4.169)$$

碱金属如Li、Na、K、…等的原子只有一个价电子, 其低激发谱即这个价电子的能谱. 价电子在原子核和内层电子(原子实)的作用下运动. 由于内层电子组成球对称的满壳层, 这种作用可用一中心场表示. 如果电子没有自旋或没有自旋轨道耦合, 按§4.2的讨论, 碱金属原子能级应由两个量子数 n, l 表征. 然而实验发现

给定量子数 n, l 一般对应两个很靠近的能级。这种能级劈裂的现象是当初发现电子自旋和自旋轨道耦合的实验证据之一, 现在很容易由(4.169)解释: 对给定的 n, l , 总角动量量子数 j 一般还可取 $l \pm \frac{1}{2}$ 两个值, 它们对应两个不同能级。

在用光谱项符号表示能级和定态时, 总角动量量子数写在它的右下侧。如 $n s_{1/2}$ 表主量子数为 n , 轨道量子数 $l = 0$, 总角动量量子数 $j = \frac{1}{2}$ 的能级和定态; $n p_{1/2}$ 和 $n p_{3/2}$ 分别表示主量子数为 n , 轨道量子数 $l = 1$, 总角动量量子数为 $j = \frac{1}{2}$ 和 $\frac{3}{2}$ 的能级和定态。

如 ψ 为 \hat{H} 的归一化本征函数, 本征值为 E , 则

$$E = \int \psi^\dagger \hat{H} \psi d\tau. \quad (4.170)$$

此式简单地表示: \hat{H} 的本征值即它在自己本征态中的平均值。将(4.165)和(4.166)代入(4.170), 注意 $d\tau = r^2 dr d\Omega$, 利用旋量球谐函数的归一性

$$\int \mathcal{Y}_{ijm}^\dagger \mathcal{Y}_{ljm} d\Omega = \sum_{s_z} \int \mathcal{Y}_{ijm}^*(\theta, \varphi, s_z) \mathcal{Y}_{ljm}(\theta, \varphi, s_z) d\Omega = 1 \quad (4.171)$$

得

$$E = \int_0^\infty u^*(r) \hat{H}_r u(r) dr, \quad (4.172)$$

其中 \hat{H}_r 由(4.168)表示, 径向波函数 $u(r)$ 是归一的:

$$\int_0^\infty u^*(r) u(r) dr = 1. \quad (4.173)$$

自旋轨道耦合能(4.100)是一项相对论效应, 将在第十六章中由相对论量子力学导出。原子内价电子的运动能量比电子的静止能量小得多, 自旋轨道耦合作用应很弱, 这也可从(4.100)第二式中 $\xi(r)$ 分母上的 c^2 看出。以下的分析还将直接验证这一点。将 \hat{H}_r 分成两部分:

$$\hat{H}_r = \hat{H}_r^0 + \hat{H}_r', \quad (4.174)$$

$$\hat{H}_r^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r), \quad (4.175)$$

$$\hat{H}_r' = \xi(r) \hbar^2 \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{2}. \quad (4.176)$$

\hat{H}_r^0 的本征方程

$$\hat{H}_r^0 u^{(0)}(r) = E^{(0)} u^{(0)}(r) \quad (4.177)$$

就是 § 4.2 中讨论过的径向方程(4.45), 它的本征值和本征函数

$$E^{(0)} = E_{nl}^{(0)} \quad \text{和} \quad u^{(0)}(r) = u_{nl}^{(0)}(r) \quad (4.178)$$

当作已知的。由于 \hat{H}'_r 是小量, \hat{H}_r 的本征函数应接近 \hat{H}_r^0 的本征函数, 可在 (4.172) 中用 $u_{nl}^{(0)}(r)$ 代替 $u(r)$, 称如此得到的能量 $E_{nlj}^{(1)}$ 为能量的一级近似。利用 (4.177) 和 (4.176) 得

$$E_{nlj}^{(1)} = E_{nl}^{(0)} + \Delta E_{nlj}^{(1)}, \quad (4.179)$$

$$\Delta E_{nlj}^{(1)} = \overline{\xi(r)} \hbar^2 \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{2} = \frac{\hbar^2}{2} \overline{\xi(r)} \begin{cases} l, & \text{如 } j = l + \frac{1}{2} \\ -l - 1, & \text{如 } j = l - \frac{1}{2}, \end{cases} \quad (4.180)$$

$$\overline{\xi(r)} = \int_0^\infty u_{nl}^{(0)*}(r) \xi(r) u_{nl}^{(0)}(r) dr. \quad (4.181)$$

j 不同则 \hat{H}'_r 不同, 能量的修正也不同。修正后的能级按量子数 j 劈裂, 劈裂间距为

$$\begin{aligned} \delta E_{nl} &= E_{nll+\frac{1}{2}} - E_{nll-\frac{1}{2}} \simeq \Delta E_{nll+\frac{1}{2}}^{(1)} - \Delta E_{nll-\frac{1}{2}}^{(1)} \\ &= (2l+1) \frac{\hbar^2}{2} \overline{\xi(r)} = (2l+1) \frac{\hbar^2}{4\mu^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}. \end{aligned} \quad (4.182)$$

如果势场是由一个原子序为 Z 的核产生的, 则 $V = -\frac{Z\hbar c\alpha}{r}$, $\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{Z\hbar c\alpha}{r^3}$ 。对一个

原子实产生的势场, 仍可令 $\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{Z'\hbar c\alpha}{r^3}$, 而将 Z' 当作某种有效原子序数。当电子穿到核附近时看到 $Z' \simeq Z$, 当它远离原子实时则看到 $Z' \simeq 1$ 。 Z' 应是 r 的函数,

在 Z 与 1 之间变化。可估计 $\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \simeq \frac{\bar{Z}'\hbar c\alpha}{r^3}$ 。代入 (4.182), 用 $\sim 1 \text{ \AA} \simeq 2a_0 = \frac{2\hbar}{\alpha\mu c}$ 估计原子半径 \bar{r} , 得

$$\delta E_{nl} \simeq (2l+1) \bar{Z}' \frac{\alpha^4}{32} \mu c^2, \quad (4.183)$$

代入 $\alpha = \frac{1}{137}$, $\mu c^2 \simeq 0.51 \text{ MeV} = 0.82 \times 10^{-13} \text{ J}$, 得

$$\delta E_{nl} \simeq (2l+1) \bar{Z}' \times 7.2 \times 10^{-24} \text{ J}. \quad (4.184)$$

考虑钠原子 $3p \rightarrow 3s$ 跃迁发出的双 D 线, 末态为 s 态, j 只能为 $\frac{1}{2}$, 故能级无劈裂。

始态 $l=1$, j 可为 $\frac{1}{2}$ 和 $\frac{3}{2}$, 能级劈裂为二, 发出的光谱线频率也劈裂为二。光子的能量差就是 $3p_{3/2}$ 和 $3p_{1/2}$ 两能级的差。钠原子 $Z=11$, 可设 $\bar{Z}' \simeq 10$, 代入 (4.184) 得

$$\delta E_{3p} \simeq 2.2 \times 10^{-22} \text{ J}.$$

具有不同主量子数或道量子数的能级间距通常为 1eV 亦即 10^{-19}J 的量级。与之相比,自旋轨道耦合引起的能级修正确实非常小。

由 $3p$ 能级的劈裂间距可算得双 D 线的频率差

$$\delta\nu = \frac{\delta E_{3p}}{h} \simeq \frac{2.2}{6.6} \times 10^{12} = 3.3 \times 10^{11} (\text{Hz}).$$

波长差为

$$\delta\lambda = \delta\left(\frac{c}{\nu}\right) \simeq \frac{c}{\nu^2} \delta\nu = \frac{\lambda^2}{c} \delta\nu. \quad (4.185)$$

双 D 线的波长为 5890\AA 和 5896\AA , 可以估计为 $5.9 \times 10^{-7}\text{m}$. 因此

$$\delta\lambda = \frac{(5.9 \times 10^{-7})^2}{3 \times 10^8} \times 3.3 \times 10^{11} \simeq 4 \times 10^{-10} (\text{m}) = 4(\text{\AA}). \quad (4.186)$$

实际波长差为

$$\delta\lambda_{\text{实}} = 5896 - 5890 = 6(\text{\AA}),$$

与上述估计很好一致。

习 题 四

1. 设粒子的轨道转动态为 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, 求 \hat{L}_x 和 \hat{L}_y 的平均值和均方差, 以此验证测不准关系。
2. 设粒子的轨道转动态为

$$\psi = c_1 Y_{11}(\theta, \varphi) + c_2 Y_{10}(\theta, \varphi),$$

其中 $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$, 求

- (1) L_z 的可能值和相应的概率, L_z 的平均值,
 - (2) L^2 的可能值和相应的概率,
 - (3) L_x 和 L_y 的可能值,
 - (4) 若 $c_1 = 0, c_2 = 1$, 求 L_x 的可能值和相应的概率。
3. 求势场 $V(r) = \frac{A}{r^2} - \frac{B}{r}$ 中的能级与定态, A 与 B 均大于零。
 4. 各向同性三维谐振子的势能为 $V(r) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2$, 求它的能级和定态。(1)用球坐标;(2)用柱坐标;(3)用笛卡儿坐标;(4)就 $l = 1$ 的情形讨论三种解的关系。
 5. 求势场 $V(r) = \left(\frac{A}{r} - \frac{r}{A}\right)^2$ 中的能级和定态, A 为实数。
 6. 求势场 $V(r) = \frac{A}{r^2} + Br^2$ 中的能级和定态, A 与 B 均大于零。
 7. 求势场 $V(r) = Ar$ 中 s 态的能级和定态, $A > 0$ 。
 8. 求势场

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & \text{如 } r \leq a \\ -V_0, & \text{如 } a < r \leq b \\ 0, & \text{如 } r > b \end{cases}$$

中 s 态的能级和定态 .

9. 求无限硬球壳 $V(r) = \begin{cases} 0, & \text{如 } r \leq a \\ \infty, & \text{如 } r > a \end{cases}$ 中的能级和定态 .

10. 一个电荷为 Zq , 质量为 M 的粒子和一个电荷为 $-q$, 质量为 m 的粒子组成一类氢系统, 试讨论它的半径和电离能与 M 、 m 、 Z 和 q 的关系 .

11. ${}^3\text{H}$ 会通过 β 衰变转化为 ${}^3\text{He}$, 问 ${}^3\text{H}$ 核变成 ${}^3\text{He}$ 核后基态 ${}^3\text{H}$ 原子变为基态 ${}^3\text{He}^+$ 离子的概率 .

12. 求基态氢原子的

(1) 平均半径 \bar{r} ;

(2) 平均势能 $\overline{V(r)}$;

(3) 动量的概率分布 .

13. 用泡利矩阵的表达式(4.126)证明(4.129)~(4.131).

14. 证明任意二阶矩阵 $A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$ 可表示为么矩阵 $I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ 与泡利矩阵 σ 的线性组合:

$$A = a_0 I + a_x \sigma_x + a_y \sigma_y + a_z \sigma_z, \quad (4.187)$$

A 自伴的条件为, a_0 、 a_x 、 a_y 和 a_z 为实数 .

15. 证明对任意二个与泡利算符 σ 对易的矢量 U 和 V , 有

$$(\sigma \cdot U)(\sigma \cdot V) = U \cdot V + i\sigma \cdot (U \times V). \quad (4.188)$$

第五章 状态随时间的变化

§ 5.1 波函数完全描述状态与状态变化的薛定谔方程

在讨论状态随时间的变化之前,先了解一下什么是状态,怎样描述状态.人们通过测量认识微观客体.然而即使对条件作了最严格的控制,对微观客体的测量也往往得到不确定的结果.测量一个力学量时可能得到它的这个或那个本征值.与一定条件对应的是测量结果的一个统计分布.由于波函数能给出任一力学量的统计分布.因此可认为,它包含了关于微观客体的全部信息,是对微观客体状态的完全描述.状态随时间变化的规律应表现为波函数随时间变化的微分方程——波动方程.

既然微观客体在一个时刻的波函数完全描述了它在这个时刻的状态,就也应包含它的状态在此时刻应如何变化的信息.即应能从一个时刻的波函数 ψ 算出这个时刻波函数的变化 $\frac{\partial \psi}{\partial t}$:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{L}\psi. \quad (5.1)$$

\hat{L} 是对一个时刻波函数的运算,因而不含对时间的微分.波的普遍的叠加性要求波动方程是线性的, \hat{L} 应是线性算符.现在来求这个算符.

定态不随时间变化,不同时刻的定态波函数只能差一绝对值为 1 的因子.设起始时微观客体处于定态 ψ_n ,则它在任一时刻 t 的波函数应为 $e^{i\alpha(t)}\psi_n$, $\alpha(t)$ 为 t 的实函数, ψ_n 与时间无关.另一方面,定态有一定能量,因而有一定角频率,因子 $e^{i\alpha(t)}$ 应是 t 的周期函数.设 ψ_n 相应的能量为 E_n ,角频率即为 $\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}$,周期变化的相因子为 $e^{-i\omega_n t} = e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$, t 时刻的定态波函数为

$$\psi_n e^{-i\omega_n t} = \psi_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}. \quad (5.2)$$

记能量算符 \hat{H} 的完备正交归一化本征函数系为 $[\psi_n]$,相应本征值为 $[E_n]$

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n. \quad (5.3)$$

将任一起始态的波函数 $\psi(0)$ 用 $[\psi_n]$ 展开

$$\psi(0) = \sum_n c_n \psi_n. \quad (5.4)$$

到了 t 时刻, ψ_n 变成了 $\psi_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$, 按波的叠加性, (5.4) 表示的起始态应变成

$$\psi(t) = \sum_n c_n \psi_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}. \quad (5.5)$$

它应是方程(5.1)在起始条件(5.4)下的解. 由于(5.4)是任意的, (5.5)就是(5.1)的通解, 可由它反过来推测(5.1), 求其中的算符 \hat{L} . 将(5.5)对时间 t 微分并利用 \hat{H} 的本征方程(5.3)得

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n \psi_n E_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n c_n \hat{H} \psi_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \\ &= \frac{\hat{H}}{i\hbar} \sum_n c_n \psi_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} = \frac{\hat{H}}{i\hbar} \psi. \end{aligned} \quad (5.6)$$

与(5.1)比较得 $\hat{L} = \frac{\hat{H}}{i\hbar}$. 将(5.6)稍加整理得

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi. \quad (5.7)$$

这就是状态随时间变化的薛定谔方程.

从(5.7)看到能量算符 \hat{H} 有特殊地位: 它不仅代表一个力学量而且与态的变化规律有关. 这种情形与经典力学类似, 那里的状态是由广义坐标 q_σ 和广义动量 p_σ ($\sigma = 1, 2, \dots, f$, f 为自由度数) 描述的, 并按哈密顿正则方程变化

$$\dot{q}_\sigma = \frac{\partial H}{\partial p_\sigma}, \quad \dot{p}_\sigma = -\frac{\partial H}{\partial q_\sigma}, \quad \sigma = 1, 2, \dots, f. \quad (5.8)$$

能量 H 也与态的变化有关. 经典力学中能量不过是保守系的哈密顿量. 在非保守系中没有能量, 却可以有哈密顿量, 它可以与时间有关. 哈密顿正则方程(5.8)对非保守系也适用, 只要将其中的 H 了解为哈密顿量就行了. 量子力学中也可作类似的推广: 薛定谔方程(5.7)对非保守系也适用, 只要将其中的 \hat{H} 了解为哈密顿量算符就行了. 哈密顿量算符 \hat{H} 可与时间有关.

薛定谔方程(5.7)是量子力学的一个基本方程, 因而不能由更基本的原理证明. 它的正确性只能由实践检验. 实际上, 它已被迄今的全部实践所证实.

哈密顿量 \hat{H} 与时间无关的系统叫保守系. 对保守系, \hat{H} 就叫能量, 薛定谔方程(5.7)可分离变量:

$$\psi(t) = T(t)\psi(0), \quad (5.9)$$

其中 $T(t)$ 是 t 的函数, $\psi(0)$ 与时间无关. 将(5.9)代入(5.7), 稍作整理得

$$i\hbar \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\psi(0)} \hat{H} \psi(0). \quad (5.10)$$

此式右端与时间无关, 左端也必与时间无关, 因而它只能是常数. 将这常数记作 E , 得

$$\hat{H} \psi(0) = E \psi(0), \quad (5.11)$$

$$\frac{dT}{dt} = -i \frac{E}{\hbar} T. \quad (5.12)$$

(5.11)表明, $\psi(0)$ 是能量的本征态, E 是相应的本征值. 由(5.12)解得 $T(t) = Ae^{-i\frac{E}{\hbar}t}$, A 为积分常数. 代回(5.9)得定态解

$$\psi(t) = Ae^{-i\frac{E}{\hbar}t}\psi(0). \quad (5.13)$$

可见存在定态解的充要条件是, 系统为保守的.

将哈密顿量取成非相对论形式

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}), \quad (5.14)$$

代入(5.7)得

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \psi + V(\mathbf{r})\psi. \quad (5.15)$$

这是狭义的薛定谔方程, 只适用于一个低能粒子. 而一般的薛定谔方程(5.7)则是普适的. 注意: 表示状态随时间变化的波动方程中对时间的微商只能是一次的. 这是它与其它波动方程的差别.

有了态随时间变化的薛定谔方程就可讨论势垒穿透、散射和跃迁等问题了. 前二者一般当连续谱定态问题处理, 通过对概率流动情况的了解掌握粒子的运动. 它们相当于经典力学中的非周期运动. 如第一章所述, 这种运动和跃迁都不能在旧量子论范围内理解和处理. 本章将举例说明量子力学如何理解和处理它们. 随后几章将作较详细的讨论.

§ 5.2 概率守恒与概率流

在(5.7)两端取复共轭, 再右乘以 ψ 后积分得

$$-i\hbar \int \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial t} \psi d\tau = \int (\hat{H}\psi)^\dagger \psi d\tau.$$

ψ 的复共轭左乘(5.7)两端后积分得 (5.16)

$$i\hbar \int \psi^\dagger \frac{\partial \psi}{\partial t} d\tau = \int \psi^\dagger \hat{H}\psi d\tau.$$

两式相减, 由于 \hat{H} 自伴右端为零, 因此

$$\frac{d}{dt} \int \psi^\dagger \psi d\tau = \int \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial t} \psi d\tau + \int \psi^\dagger \frac{\partial \psi}{\partial t} d\tau = 0. \quad (5.17)$$

此式表明, 波的总强度不随时间变化. 如起始时波函数是归一的, 则它一直保持归一化不变. 统计解释要求波函数的归一性不随时间变化以保证总概率在任何时刻都是1. 薛定谔方程(5.7)满足这一要求因而与统计解释相容, 是合理的. 有时也将波的总强度等同于总概率. 按此说法, (5.17)表示总概率守恒.

为了进一步了解概率在空间流动的情况,要用薛定谔方程的具体形式. 这里考虑狭义薛定谔方程(5.15). 在(5.15)两端乘以 ψ^* 得

$$i\hbar\psi^* \frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\psi^* \nabla^2\psi + V\psi^*\psi. \quad (5.18)$$

在(5.15)两端取复共轭,再乘以 ψ 得

$$-i\hbar \frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\psi \nabla^2\psi^* + V\psi^*\psi. \quad (5.19)$$

两式相减得

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\psi^*\psi)}{\partial t} &= -\frac{\hbar}{2im}(\psi^* \nabla^2\psi - \psi \nabla^2\psi^*) \\ &= -\frac{\hbar}{2im} \nabla \cdot (\psi^* \nabla\psi - \psi \nabla\psi^*). \end{aligned}$$

将概率密度记作 $w = \psi^*\psi$, 并令

$$\mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m}(\psi^* \nabla\psi - \psi \nabla\psi^*), \quad (5.20)$$

上式变为

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0. \quad (5.21)$$

这种方程叫连续性方程. 为了说明它的物理意义, 将它在体积 V 中积分得

$$\int_V \frac{\partial w}{\partial t} d\tau = - \int_V \nabla \cdot \mathbf{j} d\tau.$$

将此式左边的积分和微分调换次序, 并用高斯定理将右边的体积分化为面积分得

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V w d\tau = - \int_S \mathbf{j} \cdot d\boldsymbol{\sigma}. \quad (5.22)$$

S 为包围体积 V 的封闭面. 此式左边是体积 V 内概率的增加率, 右边则是矢量 \mathbf{j} 垂直于界面 S 的分量的面积分. 因此很自然地可将 \mathbf{j} 解释为概率流密度矢量, 它指向概率流动的方向, 大小则表示单位时间内通过与它垂直的单位面积的概率. 这样(5.22)可简单地解释为体积 V 中概率的增加率正好等于单位时间内穿过界面 S 流进来的概率. 亦即它表示概率分布的变化只是概率流动的结果, 概率不会产生也不会消灭, 总概率是守恒的.

对一个动量确定的状态 $\psi = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, 概率流密度矢量为

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= -\frac{i\hbar}{2m} [A^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (i\mathbf{k}) A e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - A e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (-i\mathbf{k}) A^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}] \\ &= |A|^2 \frac{\hbar\mathbf{k}}{m} = |A|^2 \frac{\mathbf{p}}{m} = w\mathbf{v}, \end{aligned} \quad (5.23)$$

其中 $w = \psi^*\psi$ 为概率密度, $\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m}$ 为按经典力学计算的粒子速度. 可见, 在这种情形下概率的流动类似于流体的流动.

§ 5.3 势垒穿透 方势垒

现在用上节关于概率流的认识讨论微观世界的一种奇特现象,即粒子穿过势能比它的总能还高的区域的现象.这种现象叫势垒穿透或隧道效应.

先看一种简单情况.考虑势场

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \text{ 或 } x > a, \\ V_0 > 0, & 0 \leq x \leq a. \end{cases} \quad (5.24)$$

如图 5.1 所示.这种势场可形象地称为方势垒.势垒的高为 V_0 ,宽为 a ,占据着区间 $(0, a)$.设一束能量为 E 的粒子自左方 ($x < 0$ 处) 射向势垒.

在经典力学看来,若 $E < V_0$,所有粒子都将被势垒阻挡,在势垒的左方边缘 ($x = 0$ 处) 被反射而不能进入 $x > 0$ 的区域.即经典粒子不能穿透势垒.若 $E > V_0$,经典力学则认为所有粒子都将越过势垒进入 $x > a$ 的区域而不会受到任何反射.下述量子力学的讨论表明,经典力学在这两种情况下的判断都是极端的.事实上,若 $E < V_0$,粒子可能被势垒反射也可能穿透势垒进入 $x > a$ 的区域;若 $E \geq V_0$,粒子可能越过势垒进入 $x > a$ 的区域但也可能被势垒反射回来.

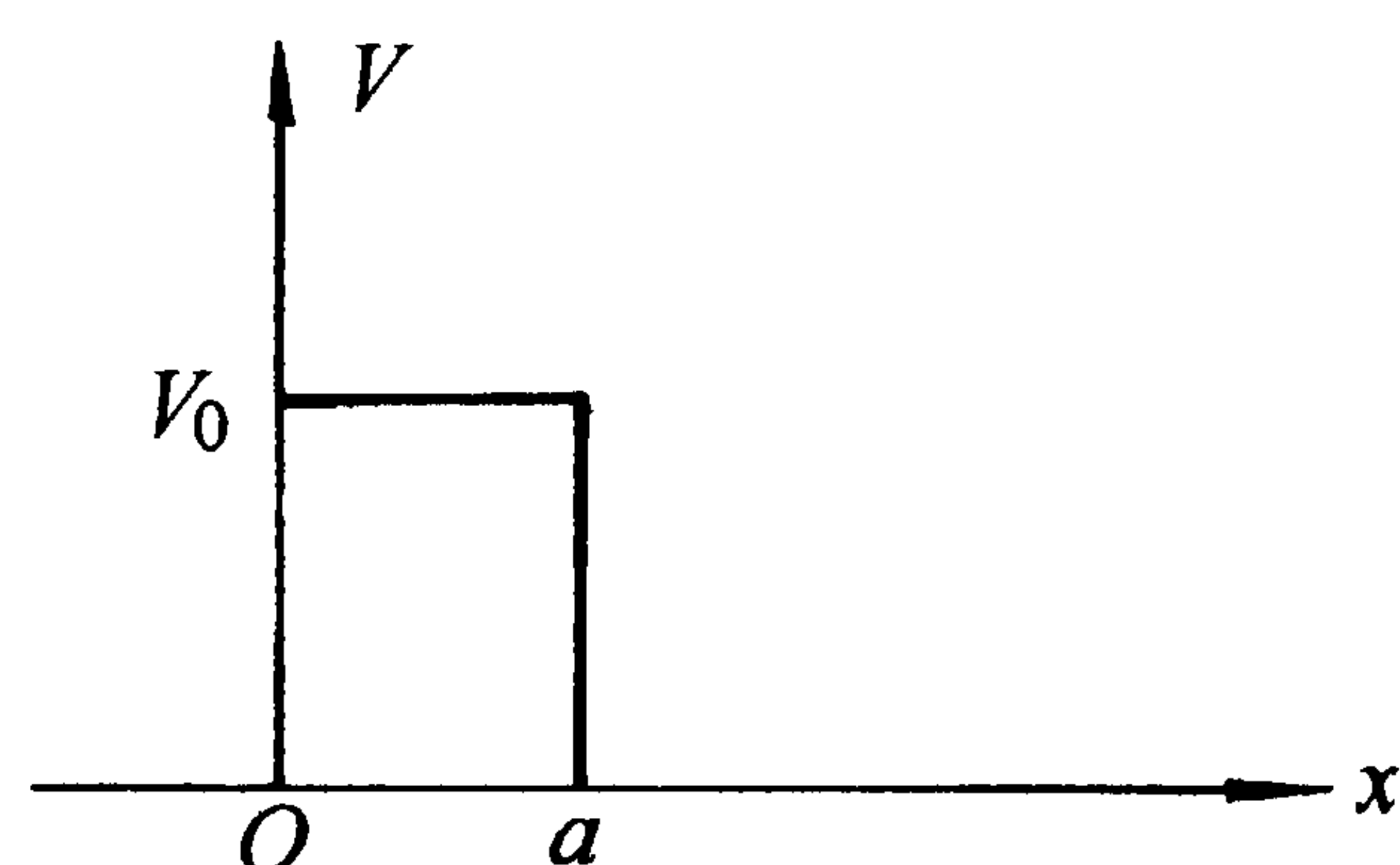


图 5.1 方势垒

既然考虑具有一定能量的运动就应用定态薛定谔方程.在 $x < 0$ 和 $x > a$ 处 $V = 0$,由于只考虑 x 方向的运动,这个方程可写为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi. \quad (5.25)$$

在 $0 \leq x \leq a$ 处 $V = V_0$,它变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V_0\psi = E\psi. \quad (5.26)$$

稍加整理,(5.25)变为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0, \quad (5.27)$$

其中

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (5.28)$$

(5.26)变为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k'^2\psi = 0, \quad (5.29)$$

其中

$$k' = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}}. \quad (5.30)$$

由(5.27)解得, $x < 0$ 和 $x > a$ 处的波函数分别为

$$\psi_1 = Ae^{ikx} + A'e^{-ikx}, \quad (5.31)$$

$$\psi_3 = Ce^{ikx} + C'e^{-ikx}. \quad (5.32)$$

由(5.29)解得, $0 \leq x \leq a$ 处的波函数为

$$\psi_2 = Be^{ik'x} + B'e^{-ik'x}. \quad (5.33)$$

积分常数 A 、 A' 、 B 、 B' 、 C 和 C' 由边界条件决定.

容易看出 ψ_1 、 ψ_2 和 ψ_3 中的第一项(含 e^{ikx} 或 $e^{ik'x}$)沿 x 方向的概率流是正的, 代表粒子自左向右的运动, 而第二项(含 e^{-ikx} 或 $e^{-ik'x}$)沿 x 方向的概率流是负的, 代表自右向左的运动. 由于没有粒子自右方射向势垒, ψ_3 中第二项应为零, 即

$$C' = 0. \quad (5.34)$$

波函数及其微商的连续性要求

$$\psi_1(0) = \psi_2(0), \quad \psi_1'(0) = \psi_2'(0), \quad \psi_2(a) = \psi_3(a), \quad \psi_2'(a) = \psi_3'(a). \quad (5.35)$$

其中 $\psi'(x) \equiv \frac{d\psi(x)}{dx}$. 将(5.31)~(5.34)代入(5.35)得

$$\left. \begin{aligned} A' - B - B' &= -A \\ kA' + k'B - k'B' &= kA \\ e^{ik'a}B + e^{-ik'a}B' - e^{ika}C &= 0 \\ k'e^{ik'a}B - k'e^{-ik'a}B' - ke^{ika}C &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (5.36)$$

如前所述, ψ_1 的第一项代表粒子自左方射向势垒的运动, 粒子入射的概率流密度可由它算得:

$$j_{\lambda} = \frac{-i\hbar}{2m} [A^* e^{-ikx} (ik) A e^{ikx} - A e^{ikx} (-ik) A^* e^{-ikx}] = |A|^2 \frac{\hbar k}{m}. \quad (5.37)$$

因此对一定的入射情况 A 是一定的. (5.36)的右端可视为已知. 由它可算得 A' 、 B 、 B' 和 C . 不过这里只要算 A' 和 C , 因为类似的讨论表明粒子被势垒反射的概率流密度为

$$j_{\text{反}} = |A'|^2 \frac{\hbar k}{m}, \quad (5.38)$$

穿透势垒的概率流密度为

$$j_{\text{透}} = |C|^2 \frac{\hbar k}{m}. \quad (5.39)$$

用线性代数的标准方法解(5.36)得

$$\begin{aligned}
A' &= \frac{\begin{vmatrix} -A & -1 & -1 & 0 \\ kA & k' & -k' & 0 \\ 0 & e^{ik'a} & e^{-ik'a} & -e^{ika} \\ 0 & k'e^{ik'a} & -k'e^{-ik'a} & -ke^{ika} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & -1 & -1 & 0 \\ k & k' & -k' & 0 \\ 0 & e^{ik'a} & e^{-ik'a} & -e^{ika} \\ 0 & k'e^{ik'a} & -k'e^{-ik'a} & -ke^{ika} \end{vmatrix}} \\
&= \frac{2i(k^2 - k'^2)\sin k'a}{(k - k')^2 e^{ik'a} - (k + k')^2 e^{-ik'a}} A, \tag{5.40}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C &= \frac{\begin{vmatrix} 1 & -1 & -1 & -A \\ k & k' & -k' & kA \\ 0 & e^{ik'a} & e^{-ik'a} & 0 \\ 0 & k'e^{ik'a} & -k'e^{-ik'a} & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & -1 & -1 & 0 \\ k & k' & -k' & 0 \\ 0 & e^{ik'a} & e^{-ik'a} & -e^{ika} \\ 0 & k'e^{ik'a} & -k'e^{-ik'a} & -ke^{ika} \end{vmatrix}} \\
&= \frac{-4kk'e^{-ika}}{(k - k')^2 e^{ik'a} - (k + k')^2 e^{-ik'a}} A. \tag{5.41}
\end{aligned}$$

定义反射系数 R 为反射粒子流密度与入射粒子流密度之比。注意粒子流密度与粒子的概率流密度的正比关系, 利用(5.37)、(5.38)和(5.40)得

$$R = \frac{j_{\text{反}}}{j_{\lambda}} = \frac{|A'|^2}{|A|^2} = \frac{(k^2 - k'^2)^2 \sin^2 k'a}{(k^2 - k'^2)^2 \sin^2 k'a + 4k^2 k'^2}. \tag{5.42}$$

同理, 定义穿透系数 D 为透射粒子流密度与入射粒子流密度之比。利用(5.37)、(5.39)和(5.41)得

$$D = \frac{j_{\text{透}}}{j_{\lambda}} = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{4k^2 k'^2}{(k^2 - k'^2)^2 \sin^2 k'a + 4k^2 k'^2} = 1 - R. \tag{5.43}$$

可见, 一般讲来入射粒子总分成两部分, 一部分被势垒反射, 另一部分穿透势垒。只有当 $k'a = n\pi$, n 为整数时反射系数为零, 粒子全部越过势垒。这种情况称为共振。

如 $E < V_0$, k' 成为虚数。令

$$k' = i\chi \tag{5.44}$$

则

$$\chi = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (5.45)$$

为实数。将(5.44)代入(5.43),得到这种情况下的穿透系数

$$D = \frac{4k^2\chi^2}{(k^2 + \chi^2)^2 \text{sh}^2 \chi a + 4k^2\chi^2}, \quad (5.46)$$

其中 $\text{sh}x = \frac{e^x - e^{-x}}{2} = -i\text{sin}ix$ 为双曲线正弦函数。

通常 $e^{\chi a} \gg 1 \gg e^{-\chi a}$, 从而有

$$\text{sh}^2 \chi a = \left(\frac{e^{\chi a} - e^{-\chi a}}{2} \right)^2 \simeq \frac{1}{4} e^{2\chi a}.$$

在此种条件下(5.46)成为

$$D = \frac{4}{\frac{1}{4} \left(\frac{k}{\chi} + \frac{\chi}{k} \right)^2 e^{2\chi a} + 4}.$$

注意到 k 与 χ 同数量级且 $e^{\chi a} \gg 1$, 此式又可简化为

$$D = D_0 e^{-2\chi a} = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} a}. \quad (5.47)$$

其中 D_0 为一变化缓慢的因子, 可视为常数。

可见当能量低于势垒的高时粒子仍能穿透势垒, 只是穿透系数随势垒高度 V_0 、宽度 a 和粒子质量 m 的增加和能量 E 的降低而迅速减小罢了。经典力学不能理解这种现象, 因为在它看来粒子作轨道运动, 每一时刻能量 E 、动能 $\frac{p^2}{2m}$ 和势能 $V(\mathbf{r})$ 间有数值关系

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}).$$

显然动能恒不小于零, 因此在运动过程中每一时刻恒有 $E \geq V$ 。轨道不能通过 $V > E$ 的区域, 粒子也就不能穿过势垒。然而在量子力学看来, 经典力学的上述考虑根本不能成立。因为粒子不作轨道运动, 能量、动能和势能间的上述数值关系也不成立, 代替它的是算符关系

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}).$$

粒子具有波动性, 它的运动可用波函数描述。凡是波传播到的地方都可能出现粒子。任何有限高的势垒都不能完全阻挡波的传播, 这就使粒子可穿透势垒。另一方面从测不准关系看, 由于动量和位置不能同时确定, 动能和势能也不能同时确定。上述能量、动能和势能间的算符关系表明, 能量和动能或势能都不能同时确定。能量一定的态没有一定的位置, 也就没有一定的势能来和能量比较。因此不存在能量与势能谁大谁小的问题。而若通过测量位置把位置确定下来, 则确实有

了一定的势能,但这种位置确定的状态却没有一定的能量来和势能比较.因此能量能否比势能小的问题对量子力学说来是虚构的,它的提法就不正确.量子力学只是说,可以有能量低于最大势能的运动,在这种运动过程中,从一边射向势垒的粒子可以在势垒另一边出现.

§ 5.4 势垒穿透 WKB 方法 α 衰变

一般势垒往往比方势垒复杂,求解定态薛定谔方程较麻烦.本节用 WKB 方法推导一个容易记忆,使用方便的势垒穿透概率公式并作些解释.然后用它讨论原子核的 α 衰变.

如图 5.2,一束能量为 E 的粒子自左方射向势垒.在 a 点一部分被反射,另一部分穿透势垒到达 b 点右边.在远离 a 、 b 两点处可用 WKB 方法解定态薛定谔方程.在 a 、 b 两点附近则像 § 2.3 那样分别设

$$k^2 \equiv \frac{2m(E - V)}{\hbar^2} = C_a(x - a) \text{ 和 } C_b(x - b).$$

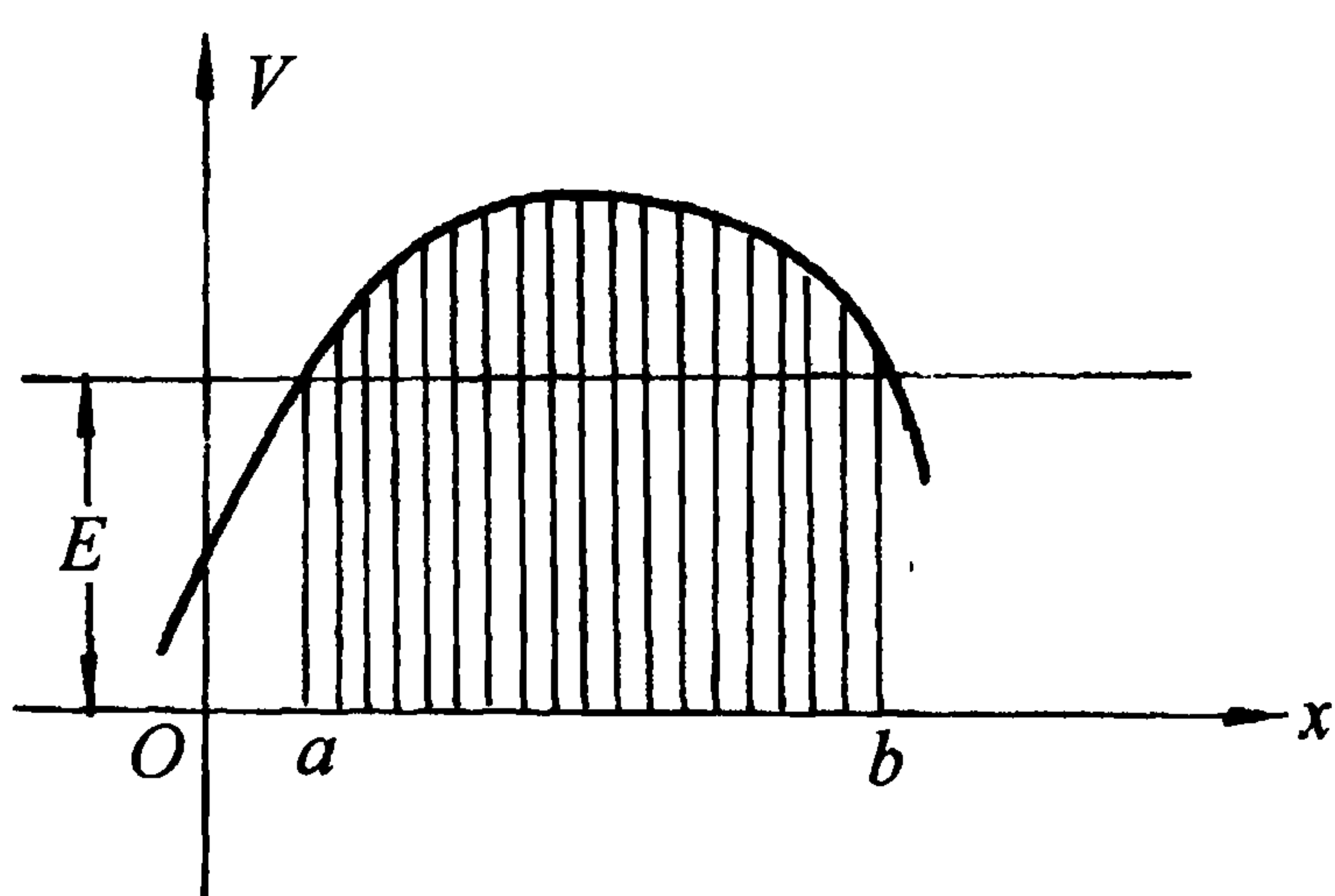


图 5.2 一般势垒及其划分为方势垒的集合

严格解出定态薛定谔方程后再在远离 a 、 b 处与 WKB 解联结.由于没有粒子自势垒右方入射, b 点右侧很远处波函数的渐近形式为

$$\frac{C}{\sqrt{k}} e^{i \int_b^x k(x') dx'} = \frac{C}{\sqrt{k}} e^{i \xi_b}, \quad (5.48)$$

$$\xi_b = \int_b^x k(x') dx'. \quad (5.49)$$

设 $x \rightarrow \infty$ 时, k 趋于一定极限 k_∞ . 显然

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{d\xi_b}{dx} = \lim_{x \rightarrow \infty} k(x) = k_\infty. \quad (5.50)$$

在 b 点右侧无穷远处 $\xi_b = k_\infty x + \beta$, β 为常数. 因此 $x \rightarrow \infty$ 时波函数的渐近形式为 $\frac{C e^{i\beta}}{\sqrt{k_\infty}} e^{i k_\infty x}$. 相应的透射概率流密度为

$$j_{\text{透}} = |C|^2 \frac{\hbar}{m}. \quad (5.51)$$

由贝塞尔函数的渐近性质(2.46)知,为与渐近解(5.48)联结, b 点右侧附近的解应取为

$$\frac{2C}{3} \sqrt{(x - b)\pi} (e^{-i\frac{\pi}{12}} J_{-\frac{1}{3}}(\xi_b) - e^{-i\frac{5\pi}{12}} J_{\frac{1}{3}}(\xi_b)).$$

由(2.51)~(2.54)知,要求波函数及其微商在 b 点连续, b 点左侧附近的解应为

$$\frac{2C}{3} \sqrt{(b-x)\pi} \left(e^{-i\frac{\pi}{12}} I_{-\frac{1}{3}}(\zeta_b) + e^{-i\frac{5\pi}{12}} I_{\frac{1}{3}}(\zeta_b) \right),$$

其中

$$\zeta_b = \int_x^b \chi(x') dx', \quad \chi \equiv \sqrt{\frac{2m(V-E)}{\hbar^2}}. \quad (5.52)$$

由(2.47)知, 在 a, b 两点间远离 a, b 处这个解的渐近形式为 $\frac{C}{\sqrt{\chi}} e^{\zeta_b - i\frac{\pi}{4}}$, 与 WKB 解相符.

另一方面从 a 点看, 它的右侧应采用自变量

$$\zeta_a = \int_a^x \chi(x') dx'. \quad (5.53)$$

与(5.52)比较知

$$\zeta_b = S - \zeta_a, \quad (5.54)$$

$$S = \int_a^b \chi dx. \quad (5.55)$$

由 b 点延伸过来的解在 a, b 间的渐近形式用 ζ_a 来表达就是 $\frac{C}{\sqrt{\chi}} e^S e^{-\zeta_a - i\frac{\pi}{4}}$. 由(2.47)知, 为与这个渐近解联结, a 点右侧附近的解应取为

$$\frac{2C}{3} e^{S - i\frac{\pi}{4}} \sqrt{(x-a)\pi} (I_{-\frac{1}{3}}(\zeta_a) - I_{\frac{1}{3}}(\zeta_a)).$$

再由(2.51)~(2.54)得, a 点左侧附近的解 $\frac{2C}{3} e^{S - i\frac{\pi}{4}} \sqrt{(a-x)\pi} (J_{-\frac{1}{3}}(\xi_a) + J_{\frac{1}{3}}(\xi_a))$, 其中

$$\xi_a = \int_x^a k(x') dx'. \quad (5.56)$$

由此得 a 点左侧很远处的渐近解

$$\begin{aligned} & 2Ce^{S - i\frac{\pi}{4}} \sqrt{\frac{2}{3k}} \left(\cos \frac{\pi}{12} + \sin \frac{\pi}{12} \right) \cos \left(\xi_a - \frac{\pi}{4} \right) \\ &= 2Ce^{S - i\frac{\pi}{4}} \sqrt{\frac{2}{3k}} \sqrt{1 + \sin \frac{\pi}{6}} \cos \left(\xi_a - \frac{\pi}{4} \right) \\ &= 2Ce^{S - i\frac{\pi}{4}} \frac{1}{\sqrt{k}} \cos \left(\xi_a - \frac{\pi}{4} \right) \\ &= \frac{Ce^S}{\sqrt{k}} (e^{-i\xi_a} - ie^{i\xi_a}). \end{aligned} \quad (5.57)$$

设 $x \rightarrow -\infty$ 时 k 也趋于 k_∞ , 则

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \frac{d\xi_a}{dx} = \lim_{x \rightarrow -\infty} (-k) = -k_\infty. \quad (5.58)$$

在 a 点左侧无穷远处 $\xi_a = -k_\infty x + \alpha$, α 为常数. 因此, $x \rightarrow -\infty$ 时(5.57)右端第

一项的渐近形式为 $\frac{Ce^{S-ia}}{\sqrt{k_\infty}} e^{ik_\infty x}$, 即它是入射波, 相应的入射概率流密度为

$$j_\lambda = |Ce^S|^2 \frac{\hbar}{m}. \quad (5.59)$$

同理, (5.57) 右端第二项在 $x \rightarrow -\infty$ 时的渐近形式为 $\frac{-iCe^{S+ia}}{\sqrt{k_\infty}} e^{-ik_\infty x}$, 即它是反射波, 相应的反射概率流密度为

$$j_{\text{反}} = |Ce^S|^2 \frac{\hbar}{m}. \quad (5.60)$$

由(5.51)和(5.59)得穿透系数

$$D = \frac{j_{\text{透}}}{j_\lambda} = e^{-2S} = e^{-2\int_a^b \chi dx} = e^{-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(V-E)} dx}. \quad (5.61)$$

由(5.60)和(5.59)得反射系数

$$R = \frac{j_{\text{反}}}{j_\lambda} = 1. \quad (5.62)$$

概率守恒要求

$$D + R = 1. \quad (5.63)$$

然而(5.61)和(5.62)与这一要求矛盾。(5.62)表示粒子全部被反射, (5.61)却说有粒子穿透势垒。这种矛盾是近似方法引起的。实际上, 要能用本节的近似方法, a 、 b 两点必须相距很远, 以致在它们之间有一个区间, a 点附近的解和 b 点附近的解延伸到这个区间后都能用它们的渐近式代替。由(5.61)知这将使穿透系数很小, 从而使条件(5.63)近似成立。

(5.61)表明, 穿透系数决定于量

$$S = \int_a^b \sqrt{2m(V-E)} dx / \hbar.$$

它的分子具有作用量的量纲, 它可当作以 \hbar 为单位的作用量。如 S 的数量级为一, 即如“作用量” $\int_a^b \sqrt{2m(V-E)} dx$ 与普朗克常数同量级, 则有显著的势垒穿透效应。如 $S \gg 1$, 即如“作用量” $\int_a^b \sqrt{2m(V-E)} dx$ 比普朗克常数大得多, 则势垒穿透概率趋于零, 效应可忽略。势垒穿透是一种典型的量子效应。从方势垒的穿透系数公式(5.47)也可看到这一点。

一般势垒的穿透系数(5.61)与方势垒的穿透系数(5.47)很相似, 前者可看作后者的直接推广。按图 5.2 的方式将 a 、 b 间的势垒划分为许多小方势垒的集合。其中第 i 个的高为 V_i , 宽为 Δx_i , 穿透系数按(5.47)为

$$D_i = D_{0i} e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_i-E)} \Delta x_i}.$$

粒子穿透 a 、 b 间的势垒可看作同时穿透 a 、 b 间的各小方势垒的结果。同时实现

若干独立事件的概率应等于分别实现这些事件的概率的积。将穿透各个小方势垒看成彼此独立的事件, 粒子同时穿透 a 、 b 间的各小方势垒的概率为

$$D = \prod_{i=a}^b D_i = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \sum_{i=a}^b \sqrt{2m(V_i - E)} \Delta x_i}, \quad (5.64)$$

$$D_0 = \prod_{i=a}^b D_{0i}.$$

将 a 、 b 间的势垒无限细分, (5.64) 右端指数上的求和变成积分, 于是得穿透 a 、 b 间的势垒的概率

$$D = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(V-E)} dx}. \quad (5.65)$$

除常数因子 D_0 外此式与(5.61)一致。(5.61)可当作它 $D_0 = 1$ 的特例。(5.61)中 $D_0 = 1$ 是因为假定了拐点 a 、 b 处 k^2 与 x 的线性关系。在一般情形下用 WKB 方法将得到(5.65), 其中 D_0 不一定是 1。习题中有这方面的例子, 因此以后总用公式(5.65)。本段的论证是对 WKB 方法的结果的直观说明。

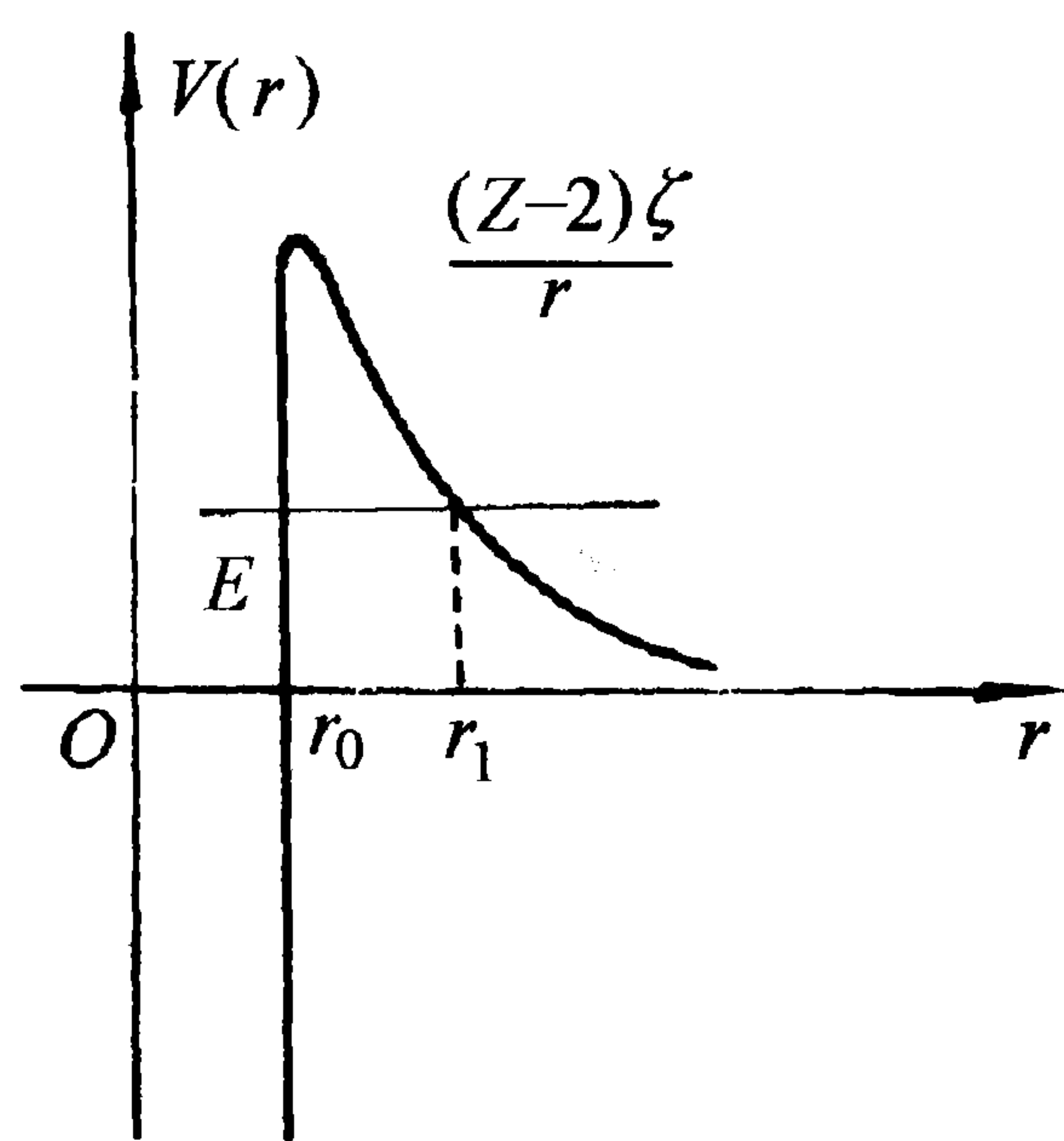


图 5.3 α 粒子与子核相互作用的势能曲线

作为势垒穿透的一个具体例子, 看看原子核的 α 衰变。 α 粒子带两个正电荷。一个原子序为 Z 的核(母核)放出 α 粒子后变成原子序为 $Z - 2$ 的核(子核)。核力是短程的, 有一定力程。设 α 粒子与子核有核力作用的最大距离为 r_0 , 当它们的距离 $r > r_0$ 时就只有库仑斥力作用, 势能为 $\frac{(Z-2)\zeta}{r}$, 其中 $\zeta = 2kca$ 为常数。当 $r \leq r_0$ 时, 强吸引的核力大大超过库仑力, 使势能在 $r = r_0$ 处突然下降为负值(图 5.3)。于是在 $r = r_0$ 的外侧形成一个势垒, 将 α 粒子与子核束缚在一起。在经典力学看来,

只当 α 粒子的能量高于势垒峰值 $\left(\sim \frac{(Z-2)\zeta}{r_0} \right)$ 时才可能衰变出来。但实际衰变出来的 α 粒子能量常比这种峰值低得多。例如 8.8MeV 的 α 粒子在 ^{238}U 核上的散射还是库仑散射, 核力还没有起作用。这表明上述库仑势垒的峰值高于 8.8MeV。然而 ^{242}Pu 核却可以放出 4.9MeV 的 α 粒子衰变为 ^{238}U 核。这种现象只能用势垒穿透解释。

若单位时间内 α 粒子在势垒内侧 $r = r_0$ 处出现 ν 次, 它从 r_0 处穿透势垒衰变出来的概率为 D , 则单位时间内发生 α 衰变的概率为

$$\lambda = \nu D.$$

将势能代入(5.65)得

$$\lambda = (\nu D_0) e^{-2S}, \quad (5.66)$$

$$S = \frac{1}{\hbar} \int_{r_0}^{r_1} \sqrt{2m \left[\frac{(Z-2)\zeta}{r} - E \right]} dr, \quad (5.67)$$

其中 (νD_0) 是个变化缓慢的因子, 可视为常数, $r_1 = \frac{(Z-2)\zeta}{E}$. 为了计算 S 中的积分, 作变换

$$r = r_1 \cos^2 u, \quad r_0 = r_1 \cos^2 u_0. \quad (5.68)$$

于是

$$\begin{aligned} dr &= -2r_1 \cos u \sin u du, \\ \hbar S &= \sqrt{2mE} \int_{r_0}^{r_1} \sqrt{\frac{r_1}{r} - 1} dr \\ &= \sqrt{2mE} \int_{u_0}^0 \sqrt{\frac{1}{\cos^2 u} - 1} (-2r_1 \cos u \sin u) du \\ &= \sqrt{2mE} r_1 \int_0^{u_0} 2 \sin^2 u du = \sqrt{\frac{m}{2E}} (Z-2)\zeta (2u_0 - \sin 2u_0). \end{aligned} \quad (5.69)$$

将 $2u_0 - \sin 2u_0$ 展开成 $\cos u_0 = \sqrt{\frac{r_0}{r_1}}$ 的幂级数, 取前两项得

$$2u_0 - \sin 2u_0 = \pi - 4 \sqrt{\frac{r_0}{r_1}} = \pi - 4 \sqrt{\frac{r_0 E}{(Z-2)\zeta}}.$$

代入(5.69)得

$$\hbar S = -2 \sqrt{2m(Z-2)\zeta r_0} + \pi(Z-2)\zeta \sqrt{\frac{m}{2E}}. \quad (5.70)$$

再代入(5.66)并在两端取对数得

$$\ln \lambda = A - \frac{B}{\sqrt{E}}, \quad (5.71)$$

其中 A, B 为常数. 这就是实验中看到的关于 α 衰变的盖革-诺特定律^①.

§ 5.5 自旋态之间的跃迁 磁共振现象 二能级系统

图 5.4 是射线磁共振装置示意图. 由准直孔出来的粒子如有磁矩将被非均匀磁场 A 偏折. 若在磁场 B 中粒子磁矩方向不变, 在进入非均匀磁场 C 后会受到方向相反的偏折, 最后进入对面的计数器中. 若在 B 中加入一 xy 平面内的交变磁场就可能使粒子的磁矩反向. 磁矩反向了的粒子在 C 中会受到与在 A 中方向相同的偏折而不能进入计数器. 磁矩反向的概率与粒子磁矩的大小和 B 磁场的性质有关. 从加入交变磁场后计数的减少可测得磁矩反向的概率, 从而可测量粒子的磁矩和 B 磁场.

^① H. Geiger and J. M. Nuttall, *Phil. Mag.*, 22 (1911) 613.

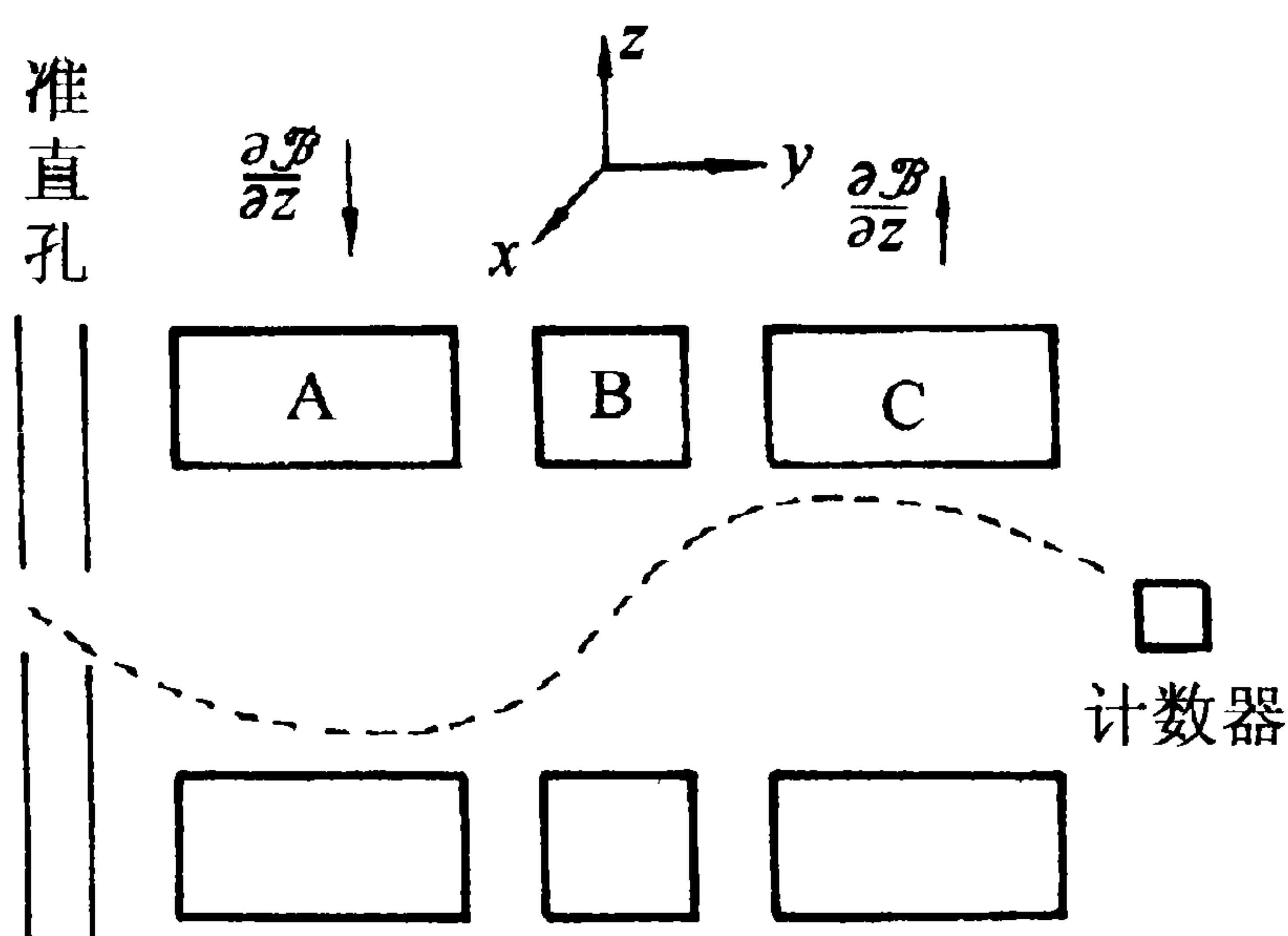


图 5.4 射线磁共振装置示意图

考虑自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子. 它的磁矩为

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \mu_s \boldsymbol{\sigma}. \quad (5.72)$$

$\boldsymbol{\sigma}$ 为泡利矩阵, μ_s 为磁矩值. 设 B 磁场的三个分量为

$$\mathcal{B}_z = B^0, \quad \mathcal{B}_x = B' \cos \omega t, \quad \mathcal{B}_y = B' \sin \omega t. \quad (5.73)$$

它对磁矩的作用为

$$\hat{H} = -\mu_s \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathcal{B} = \hat{H}^0 + \hat{H}', \quad (5.74)$$

$$\hat{H}^0 = -\mu_s B^0 \sigma_z, \quad (5.75)$$

$$\hat{H}' = -\mu_s B' (\sigma_x \cos \omega t + \sigma_y \sin \omega t) = -\mu_s B' \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\omega t} \\ e^{i\omega t} & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.76)$$

按假设, B 磁场与位置无关, 故可单独讨论自旋状态 $\boldsymbol{\chi}$ 在其中的变化. 自旋运动的薛定谔方程为

$$i\hbar \frac{d\boldsymbol{\chi}}{dt} = \hat{H}\boldsymbol{\chi} = -\mu_s \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathcal{B}\boldsymbol{\chi}. \quad (5.77)$$

在没有交变磁场时 $\hat{H}' = 0$, $\hat{H} = \hat{H}^0$ 与时间无关, 存在定态. (5.75) 表明, 它们就是 σ_z 的本征态 $\boldsymbol{\alpha}$ 、 $\boldsymbol{\beta}$, 本征能量分别为 $E_1 = -\mu_s B^0$ 和 $E_2 = \mu_s B^0$. 这两个定态旋量随时间的变化为

$$\left. \begin{aligned} \boldsymbol{\alpha} e^{-i\omega_1 t}, & \quad \omega_1 = \frac{E_1}{\hbar} = -\frac{\mu_s B^0}{\hbar}, \\ \boldsymbol{\beta} e^{-i\omega_2 t}, & \quad \omega_2 = \frac{E_2}{\hbar} = \frac{\mu_s B^0}{\hbar}. \end{aligned} \right\} \quad (5.78)$$

它说明自旋朝上的粒子始终保持朝上, 自旋朝下的粒子始终保持朝下. 粒子的自旋方向不变, 磁矩方向也不变. 加入交变磁场后产生了扰动 \hat{H}' , $\boldsymbol{\alpha}$ 、 $\boldsymbol{\beta}$ 不再是定态, 粒子的旋量一般应展开为

$$\boldsymbol{\chi} = c_1(t) e^{-i\omega_1 t} \boldsymbol{\alpha} + c_2(t) e^{-i\omega_2 t} \boldsymbol{\beta}. \quad (5.79)$$

代入(5.77)得

$$i\hbar \dot{c}_1(t) = -\mu_s B' c_2(t) e^{-i(\omega - \omega_{12})t}, \quad i\hbar \dot{c}_2(t) = -\mu_s B' c_1(t) e^{i(\omega - \omega_{12})t}, \quad (5.80)$$

$$\omega_{12} = \omega_1 - \omega_2 = \frac{E_1 - E_2}{\hbar} = -\frac{2\mu_s B^0}{\hbar}. \quad (5.81)$$

若起始时自旋朝上则

$$c_1(0) = 1, \quad c_2(0) = 0. \quad (5.82)$$

下面就在起始条件(5.82)下求解(5.80).

由(5.80)第二式得

$$-\frac{i\hbar}{\mu_s \mathcal{B}'} e^{-i(\omega - \omega_{12})t} \dot{c}_2(t) = c_1(t). \quad (5.83)$$

两边微分:

$$-\frac{i\hbar}{\mu_s \mathcal{B}'} e^{-i(\omega - \omega_{12})t} [\ddot{c}_2(t) - i(\omega - \omega_{12})\dot{c}_2(t)] = \dot{c}_1(t) = -\frac{\mu_s \mathcal{B}'}{i\hbar} e^{-i(\omega - \omega_{12})t} c_2(t).$$

整理后它成为

$$\ddot{c}_2 - i(\omega - \omega_{12})\dot{c}_2 + \left(\frac{\mu_s \mathcal{B}'}{\hbar}\right)^2 c_2 = 0.$$

令 $c_2(t) = e^{\Omega t}$ 代入得

$$\Omega^2 - i(\omega - \omega_{12})\Omega + \left(\frac{\mu_s \mathcal{B}'}{\hbar}\right)^2 = 0.$$

$$\Omega = i \frac{\omega - \omega_{12} \pm \sqrt{(\omega - \omega_{12})^2 + \omega'^2}}{2}, \quad \omega' = \frac{2\mu_s \mathcal{B}'}{\hbar}. \quad (5.84)$$

再由起始条件 $c_2(0) = 0$ 得

$$c_2(t) = A e^{i \frac{\omega - \omega_{12}}{2} t} \sin \left[\frac{t}{2} \sqrt{(\omega - \omega_{12})^2 + \omega'^2} \right]. \quad (5.85)$$

代入(5.83)得

$$c_1(t) = \frac{A}{i\omega'} e^{-i \frac{\omega - \omega_{12}}{2} t} \left\{ i(\omega - \omega_{12}) \sin \left[\frac{t}{2} \sqrt{(\omega - \omega_{12})^2 + \omega'^2} \right] + \sqrt{(\omega - \omega_{12})^2 + \omega'^2} \cos \left[\frac{t}{2} \sqrt{(\omega - \omega_{12})^2 + \omega'^2} \right] \right\}. \quad (5.86)$$

由条件 $c_1(0) = 1$ 定得

$$A = \frac{i\omega'}{\sqrt{(\omega - \omega_{12})^2 + \omega'^2}}. \quad (5.87)$$

由(5.85)知,起始时自旋朝上的粒子,经时间 t 后可能变成自旋朝下.这时就说粒子的自旋由 α 态跃迁到了 β 态.跃迁概率就是

$$|c_2(t)|^2 = \frac{\omega'^2 \sin^2 \left[\frac{t}{2} \sqrt{(\omega - \omega_{12})^2 + \omega'^2} \right]}{(\omega - \omega_{12})^2 + \omega'^2}. \quad (5.88)$$

粒子通过 B 磁场的时间为 $t = \frac{l}{v}$, l 为它在 B 磁场中走的路程, v 是它的速度.射进 B 磁场的粒子速度大小不一,在 B 磁场中停留的时间就各不相同,因此测得的跃迁概率是(5.88)对时间 t 的平均值.(5.88)是 t 的周期函数,将它在一个周期内平均得跃迁概率

$$\overline{|c_2(t)|^2} = \frac{1}{2} \frac{\omega'^2}{(\omega - \omega_{12})^2 + \omega'^2}. \quad (5.89)$$

这是自旋反向的概率,也就是磁矩反向的概率。

(5.89)表明 $\omega = \omega_{12}$ 时跃迁概率最大,当交变磁场的频率调到这一数值时磁矩反向的粒子数最多,计数器的计数最少。计数率随频率变化的示意图如左。从计数率最小处可定得 ω_{12} 。

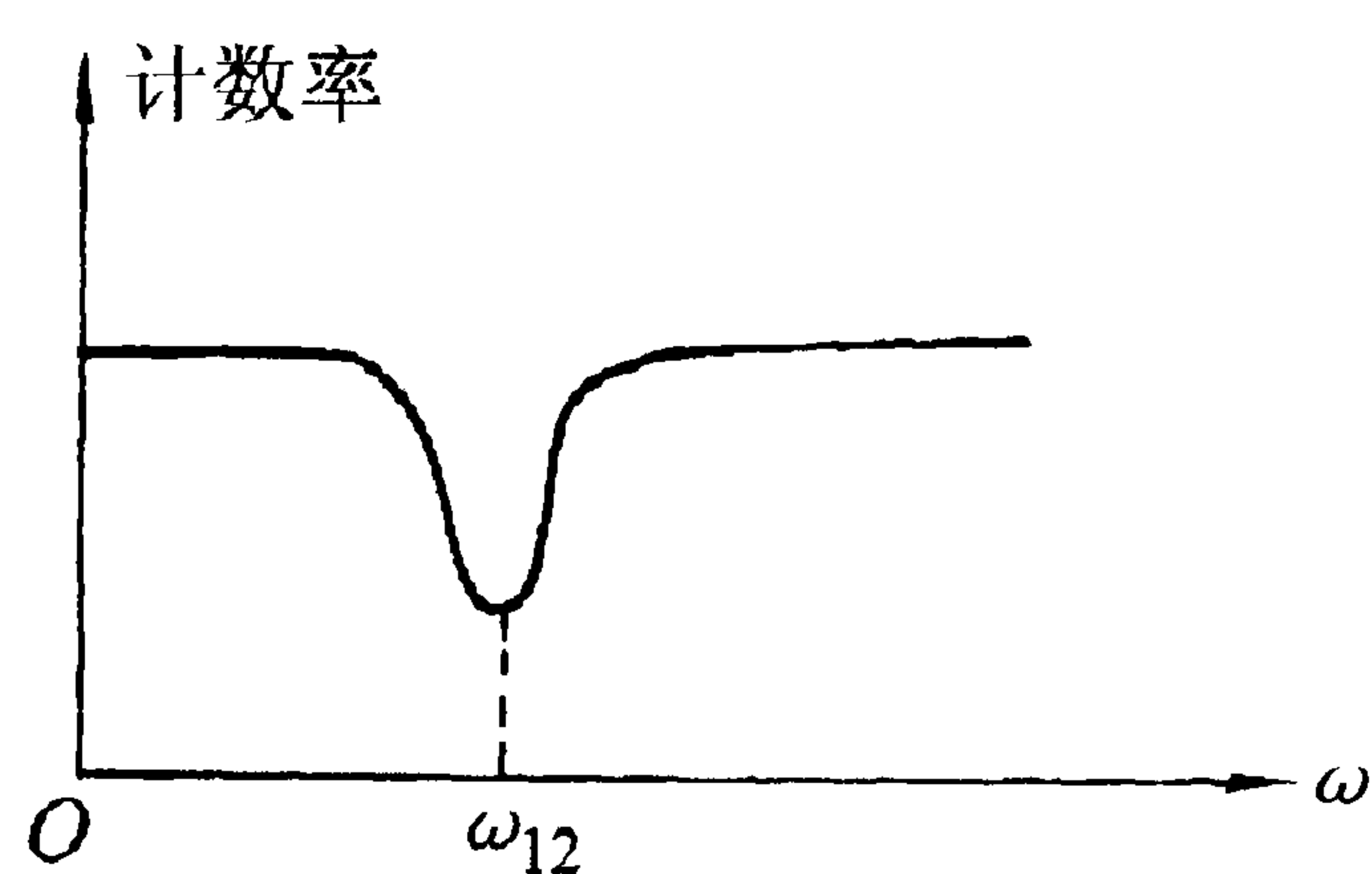


图 5.5 计数率随交变磁场频率的变化

若 z 方向的磁场强度 \mathcal{B}^0 已知,由

$$\mu_s = -\frac{\hbar\omega_{12}}{2\mathcal{B}^0} \quad (5.90)$$

可定得粒子的磁矩。用这种方法测量磁矩很精确,如测得质子磁矩为 2.79255 核磁子,中子磁矩为

-1.91280 核磁子(一个核磁子的大小为 $\frac{e\hbar}{2M}$, 其中 M

为质子质量)。若粒子磁矩已知则可由 ω_{12} 测磁场。这是一种测量磁场的精确方法。若磁矩和磁场都已知, ω_{12} 可作为频率标准用来计时,这就是原子钟的原理。

从这个简单例子中可以看到,量子力学是怎样理解和处理跃迁问题的。它把哈密顿量分成两项的和。一项 \hat{H}^0 是某保守系的能量,另一项 \hat{H}' 是对这个系统的扰动。没有扰动时哈密顿量就是能量 \hat{H}^0 。它有定态,不随时间变化。如有扰动,哈密顿量就不再是原来的能量 \hat{H}^0 ,原来的定态也不再是定态而将随时间变化。不过这变化的状态仍可用原来的定态展开。起始时这个展开式只有一项,对它测量时只看到这一个定态。过了一段时间后这个展开式中就会出现其它项,这时再测量就有一定的概率发现其它定态。当发现其它定态时就说发生了从起始定态到那个定态的跃迁。只要算出这种展开式的系数随时间的变化就能算出任一段时间中从一个给定定态到另一给定定态的跃迁概率。整个问题可由解薛定谔方程解决。

从这个例子还可看出跃迁的若干一般特征。首先当扰动的频率等于某一特征频率时跃迁概率最大,这种现象类似于强迫振动中的共振,因而也称共振。这个例子中共振频率为

$$\omega_{12} = \frac{E_1 - E_2}{\hbar} \quad \text{或} \quad \hbar\omega_{12} = E_1 - E_2. \quad (5.91)$$

这正是玻尔的频率条件,它表示跃迁过程中能量守恒。只有当交变磁场的能量子为 $\hbar\omega_{12}$, 等于两个自旋态的能量差时,这两个态间的跃迁概率才最大。

另一与此相制约的特征是,为了引起跃迁,扰动的频率并不一定恰好等于共振频率,只要与它相差不太大就行了。这种现象类似于强迫振动中的色散,因而也叫色散。色散使共振有一自然宽度。由于频率和能量的关系,在量子力学中色散意味着扰动的能量子不恰好等于两能级差时也可引起跃迁。玻尔条件表达的那种能量守恒并不一定要成立。下节介绍量子力学中守恒的含义。在关于跃迁的一章中还要讨论跃迁中能量守恒的问题。

(5.72)~(5.91)关于 $\frac{1}{2}$ 自旋粒子磁共振的理论推导可用于一般的二能级系统。自旋高于 $\frac{1}{2}$ 的粒子的磁共振涉及的能级多于两条,但仍属于少数能级系统。自旋为 S 的粒子在恒定磁场作用下能级劈裂为 $2S+1$ 条。将二能级系统理论推广于少数能级系统是不困难的。

射线磁共振是磁共振的一种。一般讲来,粒子(包括原子和分子)磁矩与某方向恒定磁场的作用导致它的能级劈裂,形成塞曼效应中看到的那种能级结构,称为塞曼能级。垂直于恒定磁场方向的交变磁场会引起塞曼能级间的跃迁,称为磁跃迁。其中的共振现象便是磁共振。设某物质中原子或分子的磁矩非零。将盛有此物的容器(如试管)置于某方向的恒定磁场中,再用垂直于此方向的交变磁场引起其中原子或分子的磁跃迁,在特定频率处也会发生磁共振。它表现为物质吸收磁能的共振,可由产生交变磁场的电路中能量损耗随交变频率变化的极大处观察。若原子或分子中电子的总磁矩非零,物质是顺磁性的,这种磁共振就称为顺磁共振。若原子或分子中电子的总磁矩为零,磁矩只能由其中的原子核提供,相应的磁共振便称为核磁共振。磁共振频率与磁矩成正比。核磁矩比电子磁矩小三个量级,核磁共振频率便比顺磁共振频率低三个量级。它们分属不同波段。在一般条件下核磁共振频率为 10^7Hz 量级,属射频段;顺磁共振频率为 10^{10}Hz 量级,属微波段。

顺磁共振与核磁共振的理论处理包括两个方面。其中共振的动力学与前述射线磁共振理论相同。由于原子或分子处于大块物质的环境中,它们的磁能要与物质中众多自由度的能量交换,不断趋向热平衡。这使统计理论成为必需。物质环境的影响虽使理论复杂化,却使顺磁共振和核磁共振带有物质环境的信息,使它们不仅像射线磁共振一样可用来测量磁矩、磁场和作为频率标准,还可用来探测磁矩所在物质的结构。这方面的详情可参阅众多的专著。

§ 5.6 力学量的平均值随时间的变化 守恒量

态 ψ 中力学量 L 的平均值为

$$\bar{L} = \int \psi^\dagger \hat{L} \psi d\tau.$$

将它对时间 t 微分:

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \int \psi^\dagger \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} \psi d\tau + \int \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial t} \hat{L} \psi d\tau + \int \psi^\dagger \hat{L} \frac{\partial \psi}{\partial t} d\tau.$$

如果算符 \hat{L} 本身与时间有关,就说 L 显含时间。对显含时间的力学量 L , $\frac{\partial \hat{L}}{\partial t} \neq 0$,

上式右端第一项就是 $\frac{\partial \hat{L}}{\partial t}$ 的平均值,记作 $\overline{\frac{\partial \hat{L}}{\partial t}}$.后两项中波函数对时间的微商可用薛定谔方程消去.再用 \hat{H} 的自伴性得

$$\begin{aligned} \frac{d\overline{L}}{dt} &= \overline{\frac{\partial \hat{L}}{\partial t}} - \frac{1}{i\hbar} \int (\hat{H}\psi)^\dagger \hat{L}\psi dt + \frac{1}{i\hbar} \int \psi^\dagger \hat{L}\hat{H}\psi d\tau \\ &= \overline{\frac{\partial \hat{L}}{\partial t}} - \frac{1}{i\hbar} \int \psi^\dagger \hat{H}\hat{L}\psi d\tau + \frac{1}{i\hbar} \int \psi^\dagger \hat{L}\hat{H}\psi d\tau \\ &= \overline{\frac{\partial \hat{L}}{\partial t}} + \int \psi^\dagger \frac{\hat{L}\hat{H} - \hat{H}\hat{L}}{i\hbar} \psi d\tau = \overline{\frac{\partial \hat{L}}{\partial t}} + [\hat{L}, \hat{H}]. \end{aligned} \quad (5.92)$$

这就是力学量的平均值随时间变化的方程.值得注意的是,它与经典力学中力学量随时间变化的方程

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + [L, H]_c$$

十分相似,只是用平均值代替了力学量本身,同时用量子泊松括号 $[\hat{L}, \hat{H}]$ 代替了经典泊松括号 $[L, H]_c$.这表明量子力学与经典力学之间符合对应原理的要求.与经典力学量对应的是量子力学量的平均值,与经典泊松括号对应的是量子泊松括号.

大多数力学量不显含时间.例如位置 \hat{r} ,动量 \hat{p} ,角动量 \hat{J} ,宇称 $\hat{\Pi}$ 等都是不显含时间的量.它们的算符不随时间变化: $\frac{\partial \hat{L}}{\partial t} = 0$,它们的平均值 \overline{L} 只是由于态的变化而变.由(5.92)知,对不显含时间的量 L 有

$$\frac{d\overline{L}}{dt} = \overline{[\hat{L}, \hat{H}]}. \quad (5.93)$$

这是一个常用的公式.

若对任何起始态,力学量 L 的平均值都不随时间变化,则称它是守恒量或运动积分.由(5.93)知,一个不显含时间的力学量守恒的条件是与哈密顿量对易.哈密顿量与自身总是对易的,因此只要它不显含时间就一定是守恒量.就是说保守系的哈密顿量即能量总是守恒的.

在经典力学中守恒量常用来标志一个运动过程,因此有重要意义.在量子力学中情形也类似.例如保守系存在定态,定态不随时间改变,因此本身就代表一个运动过程.标志定态就是标志运动过程.如前所述,定态是由好量子数标志的.那些好量子数都是能与能量同时确定的不显含时间的力学量的量子数.这种量必与哈密顿量对易,因而是守恒量.好量子数原来就是守恒量的量子数.定态原来就是由完备的守恒量组确定的状态.

不过并非保守系才有守恒量,非保守系也可有守恒量.只要一个量不显含时间又与哈密顿量对易就守恒,即使哈密顿量显含时间(非保守系,哈密顿量本身不守恒)也没有关系.守恒量的平均值不随时间改变就可以表示运动过程,即使这个

过程不是定态也没有关系。如果系统开始时处于某守恒量 \hat{L} 的本征态, \hat{L} 不显含时间, 它会一直保持为这个守恒量的本征态且本征值不变。下面对时间间隔 dt 证明这一点。设 t 时刻系统处于 \hat{L} 的本征态 ψ , 本征值是 L :

$$\hat{L}\psi = L\psi.$$

$t + dt$ 时刻的态按薛定谔方程应为

$$\psi + d\psi = \psi + dt \frac{\hat{H}}{i\hbar}\psi = \left(1 + dt \frac{\hat{H}}{i\hbar}\right)\psi.$$

\hat{L} 既守恒又不显含时间, 必与 \hat{H} 对易, 故

$$\hat{L}\left(1 + dt \frac{\hat{H}}{i\hbar}\right)\psi = \left(1 + dt \frac{\hat{H}}{i\hbar}\right)\hat{L}\psi = L\left(1 + dt \frac{\hat{H}}{i\hbar}\right)\psi.$$

可见 dt 时间后系统的态仍为 \hat{L} 的本征态, 本征值仍为 L 。这就是要证明的。证明中既未设 ψ 为定态也未要求系统是保守的, 表明在一般情况下都可用守恒量的本征值分类和标志运动过程。

§ 5.7 量子力学的经典极限 波包的经典运动

任何新理论都不仅应能说明新现象而且应将旧理论作为一种极限情况概括于其中, 并指示旧理论的适用范围。下面将看到量子力学确实概括了经典力学, 还导出了经典力学的适用条件。在这些条件下可以放心地用较简单的经典力学。

经典力学关于运动的根本概念就是位置的移动。因此要一个粒子的运动近似地表现为经典运动, 就要求它在运动过程中始终有近似确定的位置, 位置不确定程度必须远比位置移动的距离小。只有在这种情况下才能近似地说, 粒子每一时刻在它路程中的什么地方, 它的位置是如何沿这段路程逐渐移动的。

量子力学对一定时刻位置的确定程度并没有限制, 原则上可把粒子的位置完全确定。但随着状态的变化, 位置的不确定程度也将跟着变。它可能迅速变大, 以致“位置移动”的概念完全失去意义。例如当原子中电子位置的不确定程度超过原子的大小时, 就谈不上电子在原子中的位置, 更谈不上这个位置在原子中是如何移动的了。又如位置不确定程度增长的速度超过平均位置移动的速度时, 也谈不上什么位置移动。在这些情况下轨道概念变得没有意义。因此, 要经典力学能够适用, 除要求位置足够确定外, 还必须要求位置的不确定程度增长的速度远比位置移动的速度小。

以 x 方向的运动为例。当位置近似确定时可用平均位置 \bar{x} 表示粒子的位置。

以 $\Delta x \equiv \sqrt{(\Delta x)^2}$ 表示位置的不确定程度。位置变化的速度可表示为

$$\dot{\bar{x}} = \overline{[\hat{x}, \hat{H}]}.$$

取哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x, y, z),$$

得

$$\dot{\bar{x}} = \frac{\bar{p}_x}{m}. \quad (5.94)$$

这个关系与经典力学类似。位置不确定程度的变化速度为

$$\Delta \dot{x} = \frac{d \sqrt{(\Delta x)^2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{(\Delta x)^2}} \overline{(\Delta x)^2} = \frac{1}{2\Delta x} \overline{(\Delta x)^2}. \quad (5.95)$$

由于 $\overline{(\Delta x)^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2$, 故

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta x)^2} &= \overline{x^2} - 2\bar{x} \dot{\bar{x}} = \overline{[\hat{x}^2, \hat{H}]} - 2\bar{x} \overline{[\hat{x}, \hat{H}]} \\ &= \overline{\hat{x}[\hat{x}, \hat{H}] + [\hat{x}, \hat{H}]\hat{x}} - 2\bar{x} \frac{\bar{p}_x}{m} \\ &= \frac{1}{m} \overline{(\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x} - 2\bar{x}\bar{p}_x)} \\ &= \frac{1}{m} \overline{(\hat{x} - \bar{x})(\hat{p}_x - \bar{p}_x) + (\hat{p}_x - \bar{p}_x)(\hat{x} - \bar{x})}. \end{aligned} \quad (5.96)$$

利用舒伐尔兹不等式(3.117), 令其中 $f = (\hat{x} - \bar{x})\psi$, $g = (\hat{p}_x - \bar{p}_x)\psi$, 得

$$\overline{(\hat{x} - \bar{x})(\hat{p}_x - \bar{p}_x) + (\hat{p}_x - \bar{p}_x)(\hat{x} - \bar{x})} \leq 2\Delta x \Delta p_x, \quad (5.97)$$

其中 $\Delta p_x = \sqrt{(\Delta p_x)^2}$. 代入(5.96)和(5.95)得

$$\Delta \dot{x} \leq \frac{\Delta p_x}{m}. \quad (5.98)$$

可以看出位置不确定程度的变化与动量的不确定性有关, 可以由动量的不确定性

按经典力学的动量与速度的关系: $v_x = \frac{p_x}{m}$, $\Delta v_x = \frac{\Delta p_x}{m}$, $\Delta \dot{x} \simeq \Delta v_x$ 来估计.

比较(5.94)和(5.98)知, 要位置不确定程度的增长远较位置的移动慢只须

$$\Delta p_x \ll \bar{p}_x,$$

即粒子的动量也近似确定。由此得到一个简单结论: 如果位置和动量同时近似确定,

则运动就是近似经典的。然而测不准关系 $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$ 限制这种同时确定。

只有当运动范围 a 足够大, 动量 \bar{p}_x 足够高, 以致

$$ap \gg h \quad (5.99)$$

时才能使条件 $\Delta x \ll a$, $\Delta p_x \ll \bar{p}_x$ 与测不准关系相容。(5.99)就是经典近似条件。

它的左边具有动量乘长度的量纲, 可当作运动过程的作用量。因此这个条件可叙述

为“作用量远大于普朗克常数”。由于 $\frac{h}{p} = \lambda$ 为波长, (5.99)可化为

$$a \gg \lambda. \quad (5.100)$$

相应地,经典近似条件可改述为“运动范围”比波长大得多.

(5.99)或(5.100)是运动可视为“位置移动”的条件,即可用经典方式描述运动的条件,因此是经典近似条件的运动学方面.这个问题还有它的动力学方面,即这种位置移动的规律是否能用经典方式,例如用力的概念和牛顿方程来表达.既然位置和动量都是近似确定的,就可用平均值 \overline{x} 、 $\overline{p_x}$ 代表它们.已知 $\dot{\overline{x}} = \frac{\overline{p_x}}{m}$,同理

$$\dot{\overline{p_x}} = \overline{[\hat{p}_x, \hat{H}]} = \overline{[\hat{p}_x, V(\mathbf{r})]} = -\overline{\frac{\partial V}{\partial x}} = \overline{F_x(\mathbf{r})}, \quad (5.101)$$

其中 $F_x = -\frac{\partial V}{\partial x}$ 即力在 x 方向的投影.将此式与(5.94)合并得

$$m\ddot{\overline{x}} = \overline{F_x(\mathbf{r})}, \quad (5.102)$$

它叫厄任费斯脱方程^①,因与牛顿方程相似又叫量子牛顿方程.

(5.102)是严格的,它并不一定表示平均位置的变化服从牛顿方程.牛顿方程为

$$m\ddot{x} = F_x(\mathbf{r}).$$

若粒子平均位置的变化服从牛顿方程必须

$$m\ddot{\overline{x}} = F_x(\overline{\mathbf{r}}). \quad (5.103)$$

现在的问题是(5.102)在什么条件下变为(5.103),或力的平均值 $\overline{F(\mathbf{r})}$ 在什么条件下变为平均位置处的力 $F(\overline{\mathbf{r}})$.

为简单计只考虑一维运动,由此可见一般.此时 $F_x(\mathbf{r}) = F(x)$. 将它在 \overline{x} 附近展开:

$$F(x) = F(\overline{x}) + \left. \frac{\partial F}{\partial x} \right|_{\overline{x}} (x - \overline{x}) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right|_{\overline{x}} (x - \overline{x})^2 + \dots$$

由于

$$\overline{x - \overline{x}} = \overline{x} - \overline{x} = 0, \quad \overline{(x - \overline{x})^2} = \overline{(\Delta x)^2},$$

故

$$\overline{F(x)} = F(\overline{x}) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right|_{\overline{x}} \overline{(\Delta x)^2}. \quad (5.104)$$

此式表明,只要力场变化缓慢,在位置不确定范围 Δx 内的变化可以忽略,以致

$$\left| \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right|_{\overline{x}} \overline{(\Delta x)^2} \right| \ll |F(\overline{x})|, \quad (5.105)$$

就有 $\overline{F(x)} \simeq F(\overline{x})$, (5.102)就可化为(5.103),粒子的运动规律就可还原为牛顿方程了.

^① P. Ehrenfest, *Z. Physik*, **45** (1927) 455.

在经典近似条件下 $\Delta p_x \ll p_x \sim p$, 因此

$$\Delta x \geq \frac{\hbar}{2\Delta p_x} \gg \frac{h}{p} = \lambda, \quad (5.106)$$

即位置不确定程度比波长大多得多。要力场在 Δx 内的变化可忽略必须它在一个波长范围内的变化可忽略。这是动力学经典近似的必要条件。实际上常常就是用这个条件作估计的。

粒子接近经典的运动可用波包的运动描述。波包是波强度只在很小空间范围内显著不为零的波。它的强度分布中心称为波包中心, 中心位置即粒子的平均位置; 它在空间分布的范围尺度称为波包大小, 表示粒子位置不确定程度。按上面的讨论, 波包中心在空间中的运动满足量子牛顿方程。如果力在波包所据空间范围内的变化可忽略, 这个方程就成为波包中心运动的牛顿方程。波包的运动很像粒子的经典运动。实际上, 德布罗意波的群速度等于相应粒子速度是当初物质波假设的重要依据。也曾因此有人欲将粒子等同于波包。但波包除中心位置移动外, 形状大小一般都会随时间变化, 强度在空间的分布可能变得越来越扁平, 这便是波包的扩散。波包扩散使将粒子设想为波包的认识成为谬误, 也使粒子运动的经典近似并不总是成立, 运动的量子描述成为必需。本章习题中的第 1 题生动演示了自由粒子波包的空间移动以及它的形状和大小的变化, 特别是它的扩散过程, 是上述描写的定量补充。

波包的概念只当研究粒子位置及其不确定量随时间的变化时才有意义。定态不随时间变化, 不能表示这种过程。波包的运动只能由许多不同能量定态的叠加来描写。本章习题第 1 题中自由粒子波包即由平面波叠加而成, 平面波描述自由粒子的定态。§ 6.2 末讨论定态散射波函数叠加成的散射粒子波包, 显示它描述的粒子在散射前后的运动。也可将原子、分子、…中电子的定态叠加起来成为波包, 研究其中电子位置的移动。这当然只在经典近似条件下才可能。按玻尔的对应原理, 原子、分子、…中主量子数 n 很高的电子定态应可作经典近似。这种态称为里德伯(Rydberg)态。用它们可叠加出 Δn 很大而 $\frac{\Delta n}{n}$ 却很小的波包, 称为里德伯波包。这种波包能量相对确定却可在绕核运动的若干周期中维持在比原子小得多的尺度内, 显示出绕原子核的运动。这方面的实验研究也已提上日程并预期有新的应用^①。

最有意思的是 § 10.7 中讨论的简谐振动的相干态。那是一个结构和大小都不变的波包, 中心却按经典力学的方式运动, 宛如一经典粒子。但它不是经典粒子, 而是粒子的一种量子态。其中粒子的位置和动量都不确定, 各力学量间受测不

^① R. Bluhm et al., *Am. J. Phys.* **64** (1996) 944.

准关系制约.

习 题 五

1. 将一自由粒子的波函数记作 $\psi(x, t)$, 设其起始值为

$$\psi(x, 0) = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi a}} \right)^{1/2} e^{-\frac{x^2}{2a^2} + ik_0 x}.$$

将它用动量的本征函数 $\psi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{h}} e^{i\frac{p_x x}{h}}$ 展开得

$$\psi(x, t) = \int c(p_x, t) \psi_{p_x} dp_x.$$

(1) 证明

$$c(p_x, 0) = \left(\frac{a}{h\sqrt{\pi}} \right)^{1/2} e^{-\frac{a^2}{2h^2}(p_x - p_0)^2},$$

其中 $p_0 = \hbar k_0$.

(2) 证明

$$c(p_x, t) = \left(\frac{a}{h\sqrt{\pi}} \right)^{1/2} e^{-\frac{a^2}{2h^2}(p_x - p_0)^2 - i\frac{p_x^2}{2m\hbar}t},$$

m 为粒子的质量.

(3) 证明

$$\psi(x, t) = \left[\frac{1}{\sqrt{\pi} \left(a + \frac{i\delta t}{a} \right)} \right]^{1/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{(x - vt)^2}{a^2 + i\delta t} + i(k_0 x - \frac{\hbar k_0^2}{2m}t)},$$

其中 $v = \frac{\hbar k_0}{m}$, $\delta = \frac{\hbar}{m}$. 可见波包中心以速度 v 沿 x 方向运动, v 称为波的群速度.

(4) 证明 t 时刻位置不确定程度为

$$\Delta x = \Delta x_0 \sqrt{1 + \frac{\delta^2 t^2}{4(\Delta x_0)^4}},$$

其中 $\Delta x_0 = \frac{a}{\sqrt{2}}$. 可见波包在 $t < 0$ 时逐渐收缩, $t > 0$ 时逐渐扩散.

(5) 讨论波包扩散速度与 $t = 0$ 时位置不确定程度 Δx_0 的关系.

2. 设 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ 为库仑规范中表示电磁场的矢势, $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. 一电荷为 q 的粒子在此电磁场和势能 $V(\mathbf{r})$ 的作用下的哈密顿量算符应为

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A})^2 + V,$$

相应的薛定谔方程为

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla - q\mathbf{A})^2 \psi + V\psi.$$

试证此情形下的概率流密度矢量为

$$\mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{q}{m} \psi^* \psi \mathbf{A},$$

它与概率密度 w 一起满足连续性方程(5.21).

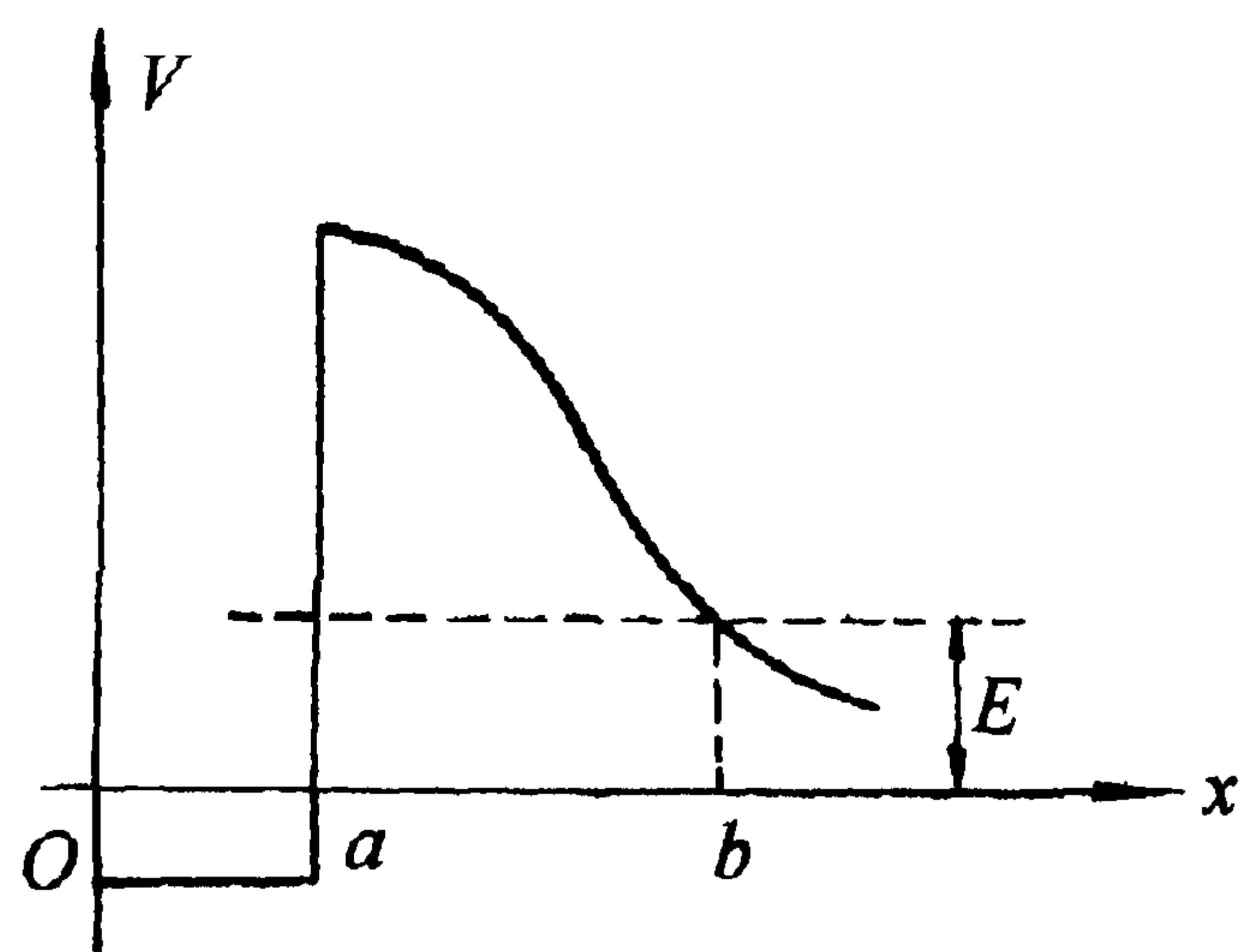


图 1

3. 如图 1 所示, 一束能量为 E 的粒子自左方射向势垒, 在拐点 a 的左侧 $k = k_a = \text{常数}$; 右侧 $\chi = -ik = \chi_a - A(x - a)^2$, χ_a 与 A 均为常数. 在拐点 b 附近 $k^2 = C_b(x - b)$. 证明在 WKB 近似下势垒穿透系数为

$$D = \frac{4k_a\chi_a}{k_a^2 + \chi_a^2} e^{-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2\mu(V-E)} dx}.$$

4. 某冷金属, 其中大部分导电电子(它们不受个别原子束缚)的动量大小为 $\hbar k_f$, 逸出功为 W . 在两块表面互相平行相距 x_0 的这种金属间加上电压 V_0 . 求这两电极间电流与电压的关系(冷阴极发射).

5. 设一磁矩为 μ_s 的 $\frac{1}{2}$ 自旋粒子起始时自旋取向为 ζ . 在与 ζ 方向交角为 θ 的方向上加一均匀恒定磁场, 求自旋取向随时间的变化.

6. 设一系统有三个独立状态 α 、 β 和 γ , 由它们叠加出任意态

$$\chi = c_1\alpha + c_2\beta + c_3\gamma = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix}.$$

又设系统的哈密顿量算符为

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_1 & a & 0 \\ a^* & E_2 & b^* \\ 0 & b & E_3 \end{pmatrix}.$$

求起始处于 α 态的系统经 t 时间后跃迁到了 β 和 γ 态的概率.

7. 设 \hat{L} 为一不显含时间的守恒量. 求证它的概率分布不随时间变化.

8. 说明卢瑟福实验中 α 粒子(能量为 MeV 级)的散射过程可用经典力学处理.

9. 说明原子中电子的运动不能用经典力学处理.

10. 说明 1000K 左右金属中蒸发出来的原子在射线磁共振装置(图 5.4)中的位置变化可用经典力学处理.

第六章 散射问题

§ 6.1 二体系统 相对运动与质心运动的分离 质心系与实验室系

两个粒子间的散射是一个二体问题。量子力学关于一个粒子的理论可直接推广于多体系。一个粒子有三个空间自由度 x 、 y 和 z ，统一用坐标矢量 \mathbf{r} 表示；它的空间运动即由这个粒子坐标的波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 完全描述。两个粒子有六个空间自由度 x_1 、 y_1 、 z_1 、 x_2 、 y_2 和 z_2 ，统一用这两个粒子的坐标矢量 \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 表示；它们的空间运动就应由这两个粒子坐标的波函数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 完全描述。对两个粒子的波函数也应作概率解释：测得第 1 个粒子在 \mathbf{r}_1 附近 $d\tau_1$ 体积元内同时第 2 个粒子在 \mathbf{r}_2 附近 $d\tau_2$ 体积元内的概率 $w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\tau_1d\tau_2$ 应正比于 $|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2d\tau_1d\tau_2$ 。即

$$w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \propto |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2. \quad (6.1)$$

如此等等。

薛定谔方程(5.7)仍适用，只是其中的 \hat{H} 现在是二体系的哈密顿量算符。在非相对论情形下

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (6.2)$$

其中 m_1 、 m_2 分别为第 1、2 两粒子的质量， $\hat{p}_1 = -i\hbar \nabla_1$ ， $\hat{p}_2 = -i\hbar \nabla_2$ 为它们的动量算符， ∇_1 和 ∇_2 分别为对坐标 \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 取梯度的算符。如系统不受外力，只有两粒子彼此的作用，势能 V 应与质心位置

$$\mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (6.3)$$

无关而只与相对坐标

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad (6.4)$$

有关：

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}) \quad (6.5)$$

将 \mathbf{r}_1 、 \mathbf{r}_2 、 \mathbf{R} 和 \mathbf{r} 的笛卡儿坐标分别记作 (x_1, y_1, z_1) 、 (x_2, y_2, z_2) 、 (X, Y, Z) 和 (x, y, z) ，由(6.3)和(6.4)知

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

其中 $M = m_1 + m_2$ 为系统的总质量。同理可得

$$\frac{\partial}{\partial y_1} = \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial Y} + \frac{\partial}{\partial y}, \quad \frac{\partial}{\partial z_1} = \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial Z} + \frac{\partial}{\partial z}.$$

故

$$\nabla_1 = \frac{m_1}{M} \nabla_c + \nabla,$$

其中 ∇_c 和 ∇ 分别为对坐标 \mathbf{R} 和 \mathbf{r} 取梯度的算符。由此得

$$\hat{p}_1 = \frac{m_1}{M} \hat{P} + \hat{p}, \quad (6.6)$$

其中 $\hat{P} = -i\hbar \nabla_c$, $\hat{p} = -i\hbar \nabla$ 。同理可得

$$\hat{p}_2 = \frac{m_2}{M} \hat{P} - \hat{p}. \quad (6.7)$$

由此得动能算符

$$\frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu}, \quad (6.8)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad (6.9)$$

μ 为折合质量。

将(6.8)代入(6.2)得

$$\hat{H} = \hat{H}_c + \hat{H}_r, \quad (6.10)$$

$$\hat{H}_c = \frac{\hat{P}^2}{2M}, \quad (6.11)$$

$$\hat{H}_r = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}). \quad (6.12)$$

由于 \hat{H}_c 只与质心坐标 \mathbf{R} 有关, 而 \hat{H}_r 只与相对坐标 \mathbf{r} 有关, 薛定谔方程可分离变量。设

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \Psi(\mathbf{R}, t) \Phi(\mathbf{r}, t),$$

代入薛定谔方程, 得

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \Phi + i\hbar \Psi \frac{\partial \Phi}{\partial t} = (\hat{H}_c \Psi) \Phi + \Psi \hat{H}_r \Phi.$$

移项并除以 $\Psi \Phi$ 得

$$\frac{1}{\Psi} \left(i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \hat{H}_c \Psi \right) = \left(\hat{H}_r \Phi - i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right) \frac{1}{\Phi}.$$

左端与 \mathbf{r} 无关, 右端与 \mathbf{R} 无关, 因此两端都应与 \mathbf{r} 和 \mathbf{R} 均无关, 而只能是 t 的函数。将这个函数记作 $\eta(t)$ 得

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}_c \Psi + \eta(t) \Psi,$$

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \hat{H}_r \Phi - \eta(t) \Phi.$$

作变换

$$\Psi = \psi_c e^{-\frac{i}{\hbar} \int \eta(t) dt}, \quad \Phi = \psi_r e^{\frac{i}{\hbar} \int \eta(t) dt},$$

代入上两式得

$$i\hbar \frac{\partial \psi_c}{\partial t} = \hat{H}_c \psi_c, \quad (6.13)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi_r}{\partial t} = \hat{H}_r \psi_r, \quad (6.14)$$

且有

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \psi_c(\mathbf{R}, t) \psi_r(\mathbf{r}, t). \quad (6.15)$$

于是一个不受外力作用的二体问题化成了两个彼此无关的单体问题:质心就像一个质量为两粒子质量之和的自由粒子那样运动;相对运动则有如一个质量等于折合质量的粒子在势场 $V(\mathbf{r})$ 中的运动. 质心运动是二体系统作为整体在空间的运动;对二体束缚态来说,相对运动就是它的内部结构. 研究这种结构时,可将其中一个粒子当作不动的,研究另一个粒子在它的势场中的运动,不过粒子的质量应改为折合质量. 这就论证了第四章研究类氢系统的方法. 即使负电粒子与原子核的质量同数量级这种方法也可用.

由(6.6)和(6.7)解得

$$\hat{\mathbf{P}} = \hat{\mathbf{p}}_1 + \hat{\mathbf{p}}_2, \quad (6.16)$$

$$\hat{\mathbf{p}} = \mu \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_1}{m_1} - \frac{\hat{\mathbf{p}}_2}{m_2} \right). \quad (6.17)$$

$\hat{\mathbf{p}}_1$ 、 $\hat{\mathbf{p}}_2$ 属不同自由度,可同时确定,因此 $\hat{\mathbf{P}}$ 、 $\hat{\mathbf{p}}$ 也可与它们一起同时确定. 在这种情况下(6.6)、(6.7)、(6.16)和(6.17)都变成数值关系:

$$\mathbf{p}_1 = \frac{m_1}{M} \mathbf{P} + \mathbf{p}, \quad \mathbf{p}_2 = \frac{m_2}{M} \mathbf{P} - \mathbf{p}, \quad (6.18)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, \quad \mathbf{p} = \mu \left(\frac{\mathbf{p}_1}{m_1} - \frac{\mathbf{p}_2}{m_2} \right). \quad (6.19)$$

在散射前和散射后粒子都在宏观尺度下运动,并且不受力的作用,因此可作经典近似. 每一时刻它们的位置和动量按宏观尺度都是很好确定的,且第 1, 2 两粒子分别以速度

$$\mathbf{v}_1 = \frac{\mathbf{p}_1}{m_1}, \quad \mathbf{v}_2 = \frac{\mathbf{p}_2}{m_2} \quad (6.20)$$

作直线运动. 两粒子的位置既很好确定,由(6.3)知每一时刻质心的位置也很好确定,且以速度

$$v_c = \frac{m_1}{M} v_1 + \frac{m_2}{M} v_2 \quad (6.21)$$

运动。由(6.19)的第一式知质心运动的动量就是系统的总动量。再由(6.20)和(6.21)与(6.19)比较知

$$P = Mv_c, \quad (6.22)$$

$$p = \mu v, \quad (6.23)$$

$$v = v_1 - v_2. \quad (6.24)$$

它们表明总动量等于总质量乘质心速度，而相对运动的动量等于折合质量与相对速度 v 的积。动量既很好确定，动能也就很好确定。由(6.8)知散射前后动能为

$$T = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu}. \quad (6.25)$$

位置既很好确定，势能也就很好确定。散射前后两粒子都在势能作用范围以外， $V=0$ ，因此(6.25)中的动能 T 就是散射前后的总能量 E 。由于能量守恒，这也就是整个散射过程中的总能量。注意：关系(6.18)~(6.25)与经典力学的关系完全一样。

在研究散射问题时，常采用两种不同的坐标系。一是相对实验室为静止的实验室系，另一是相对质心为静止的质心系。由总动量守恒和(6.22)知，质心速度 v_c 是恒定的，因此质心系与实验室系同为惯性系。实验室系便于表达实验结果^①，质心系则便于理论计算。常常要在这两种坐标系间作变换。

(1) 能量：忽略热运动和零点运动，在实验室系中散射前靶粒子 2 是静止的： $p_2=0, v_2=0$ 。代入(6.25)得实验室系能量

$$E_1 = \frac{p_1^2}{2m_1}. \quad (6.26)$$

它就是散射前入射粒子的能量，其中 p_1 为散射前粒子 1 的动量。另一方面，质心系中总动量为零： $P=0$ 。代入(6.25)得质心系能量

$$E = \frac{p^2}{2\mu}. \quad (6.27)$$

由(6.24)和(6.23)知，相对速度 v 和相对动量 p 在各惯性系中是一样的（在伽利略变换下不变）。按(6.19)，在实验室系中

$$p = \frac{\mu}{m_1} p_1. \quad (6.28)$$

代入(6.27)得

$$E = \frac{\mu}{m_1} E_1 = \frac{m_2}{M} E_1. \quad (6.29)$$

^① 在“对头碰”装置中质心相对于实验室是静止的，实验结果直接用质心系表达，也毋需下面的变换。不过这种装置只在少数高能实验室中使用，本课程除相对论量子力学一章外不涉及高能，故不予讨论。

这就是质心系与实验室系间的能量变换关系。如入射粒子比靶粒子轻得多, 则 $m_2 \simeq M$, 从而 $E \simeq E_1$ 。

(2) 散射方向: 质心系中 $\mathbf{P} = 0$, 由(6.18)知 $\mathbf{p}_1 = \mathbf{p}$ 。它表明相对动量 \mathbf{p} 就是质心系中粒子 1 的动量。将散射后的相对动量记作 \mathbf{p}' , 它就是散射后散射粒子 1 在质心系中的动量。另一方面, 在实验室系中散射前由于 $\mathbf{p}_2 = 0$, 由(6.19)得 $\mathbf{P} = \mathbf{p}_1$ 。由于总动量守恒, 散射后的总动量 \mathbf{P} 仍等于散射前粒子 1 的动量 \mathbf{p}_1 。按(6.18), 实验室系中散射后散射粒子 1 的动量为

$$\mathbf{p}'_1 = \frac{m_1}{M}\mathbf{P} + \mathbf{p}' = \frac{m_1}{M}\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}' \quad (6.30)$$

将 \mathbf{p}_1 作为计算方位角的极轴, 将 \mathbf{p}'_1 和 \mathbf{p}' 的方位角分别记为 (θ_1, φ_1) 和 (θ, φ) , (6.30)变为

$$p'_1 \cos\theta_1 = \frac{m_1}{M}p_1 + p' \cos\theta, \quad p'_1 \sin\theta_1 = p' \sin\theta, \quad (6.31)$$

$$\varphi_1 = \varphi. \quad (6.32)$$

由(6.31)得

$$\tan\theta_1 = \frac{\sin\theta}{\cos\theta + \gamma}, \quad \gamma = \frac{m_1}{M} \frac{p_1}{p'}. \quad (6.33)$$

由(6.27)及质心系能量守恒得 $p' = p$ 。再由(6.28)得 $p' = \frac{\mu}{m_1} p_1$ 。代入(6.33)得

$$\gamma = \frac{m_1^2}{M\mu} = \frac{m_1}{m_2}. \quad (6.34)$$

§ 6.2 截面与散射振幅 散射过程的描述

散射实验中将一束入射粒子射向一个宏观靶, 观察被散射的粒子数。通常入射粒子的波长比靶粒子间的距离小得多, 入射粒子间的距离比靶粒子的波长也大得多, 各靶粒子与各入射粒子的作用都是彼此不相干的。在这种情况下, 实验结果取决于单个入射粒子与单个靶粒子的散射。这种元过程的结果是统计的。设单位面积入射的粒子数为 N , 入射束扫过的区域中有 N' 个靶粒子, 将被它们散射的粒子数记作 nN' , 其中 n 表折合起来被一个靶粒子散射的粒子数。而量

$$\sigma = \frac{n}{N} \quad (6.35)$$

则表示单位面积入射一个粒子的条件下这个粒子被一个靶粒子散射的概率, 称为散射截面。它就是表达元散射过程统计结果的量。还可以把这种结果表达得细致些。设 dn 为折合起来被一个靶粒子散射到 θ, φ 方向 $d\Omega$ 立体角内的粒子数, 则

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} \frac{dn}{d\Omega} \quad (6.36)$$

叫散射的微分截面。它是 θ 、 φ 的函数，把散射到各方向的概率分别表达出来。将它对立体角积分得

$$\int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \frac{1}{N} \int dn = \frac{n}{N} = \sigma. \quad (6.37)$$

这种概率之所以叫截面，是因为它们在经典力学中有截面积的直观含义。如图 6.1，小钢球 a 要碰上小钢球 b ，它的球心必须落在以 b 的球心为心，半径等于两球半径之和且垂直于 a 的运动方向的圆盘内。在单位面积入射一个 a 粒子的情况下，它的球心落在这个圆盘内从而被散射的概率就是这个圆盘的面积，是名符其实的截面积。当然，实际粒子不是钢球，它们之间的作用势 $V(r)$ 没有明确的边界，由于量子效应，它们的位置也不是确定的，这些都使截面的直观含义模糊起来。不过，由于单位面积入射粒子数 N 的量纲为 $(\text{面积})^{-1}$ ，而散射粒子数 n 和 dn 都无量纲，截面和微分截面的量纲都是面积。为形象计，仍沿用这种名称。

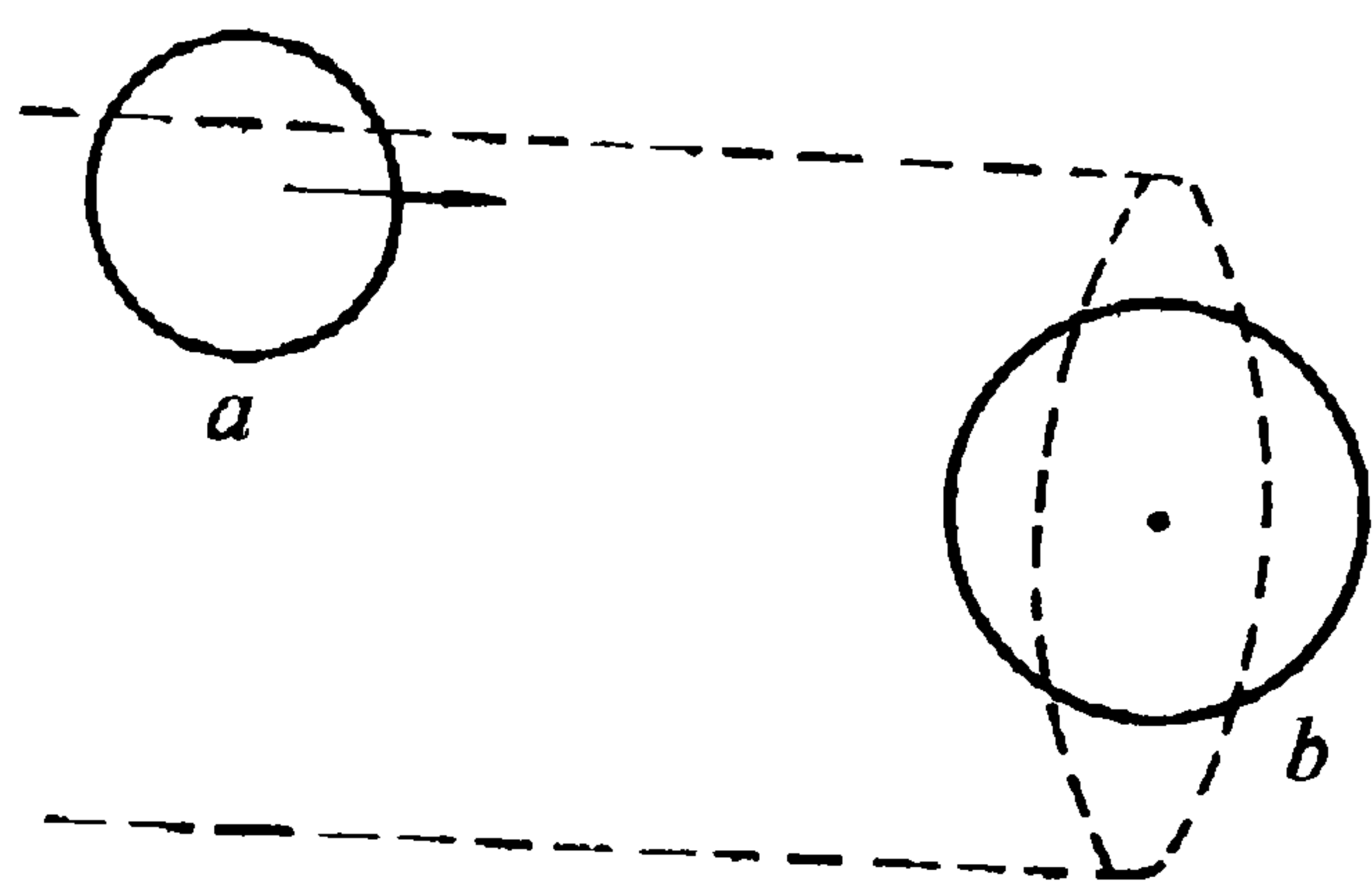


图 6.1 经典小球散射中截面的直观图像

实际粒子不是钢球，它们之间的作用势 $V(r)$ 没有明确的边界，由于量子效应，它们的位置也不是确定的，这些都使截面的直观含义模糊起来。不过，由于单位面积入射粒子数 N 的量纲为 $(\text{面积})^{-1}$ ，而散射粒子数 n 和 dn 都无量纲，截面和微分截面的量纲都是面积。为形象计，仍沿用这种名称。

实验结果既用截面表达，理论计算的结果也表成截面。理论将截面与入射粒子和靶粒子的结构以及它们的相互作用联系起来。截面成了理论与实验联系的桥梁。通过它可由散射实验了解粒子的结构和相互作用，也可由粒子的结构和相互作用预测实验结果，从而解决实际问题。卢瑟福实验就是用散射认识粒子的一例。通过它认识了原子的有核结构，认识到原子尺度内带电粒子间仍以库仑力相互作用。后来散射实验成了认识原子核和基本粒子的手段。

按(6.33)，质心系中散射到 θ 、 φ 方向 $d\Omega$ 立体角的粒子在实验室系看来散射到了 θ_1 、 φ_1 方向 $d\Omega_1$ 立体角内。因此质心系与实验室系的微分截面 $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \varphi)$ 与 $\frac{d\sigma_1}{d\Omega_1}(\theta_1, \varphi_1)$ 间有关系

$$\frac{d\sigma_1}{d\Omega_1}(\theta_1, \varphi_1) d\Omega_1 = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \varphi) d\Omega.$$

由于 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ ， $d\Omega_1 = \sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi_1$ 和 $d\varphi = d\varphi_1$ ((6.32)式)，上式变为

$$\frac{d\sigma_1}{d\Omega_1} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{d\Omega}{d\Omega_1} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{\sin\theta}{\sin\theta_1} \left| \frac{d\theta}{d\theta_1} \right|.$$

由(6.33)算出 $\frac{d\theta}{d\theta_1}$ 代入此式得

$$\frac{d\sigma_1}{d\Omega_1} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{(1 + \gamma^2 + 2\gamma \cos\theta)^{\frac{3}{2}}}{|1 + \gamma \cos\theta|}. \quad (6.38)$$

理论计算的是质心系的微分截面，实验测量的是实验室系的微分截面，它们通过此

式相互变换。

质心系中总动量 $\mathbf{P} = 0$, 由(6.11)与(6.13)知 $\psi_c = \text{常数}$ 。将它取作 1, 按(6.15)二体波函数 ψ 就是相对运动波函数 ψ_r 。即在质心系中可只考虑相对运动。以下将 \hat{H}_r 与 ψ_r 写作 \hat{H} 与 ψ ,

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r}). \quad (6.39)$$

散射过程有一定能量 E , 因此可用定态波函数描述。由(6.39)知, 定态薛定谔方程可写为

$$\nabla^2\psi + k^2\psi = U\psi, \quad (6.40)$$

其中

$$k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}, \quad (6.41)$$

$$U(\mathbf{r}) = \frac{2\mu V(\mathbf{r})}{\hbar^2}. \quad (6.42)$$

设粒子以动量 $\hbar k$ 入射, 入射波为 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 。将散射波写作 $\psi_s(\mathbf{r})$, 描述整个散射过程的波函数应为

$$\psi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \psi_s. \quad (6.43)$$

代入(6.40), 注意

$$(\nabla^2 + k^2)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = (-k^2 + k^2)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 0,$$

得

$$\nabla^2\psi_s + k^2\psi_s = U\psi. \quad (6.44)$$

实验中是在宏观尺度处观察散射粒子的。它与靶粒子的距离与发生散射的微观区域尺度相比就是无穷远。因此散射的结果反映在 ψ_s 的无穷远渐近形式中。一般 $V(\mathbf{r})$ 有一定的作用范围, $r \rightarrow \infty$ 处 $rV(\mathbf{r}) \rightarrow 0$, 从而 $rU(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ 。无穷远处(6.44)变为

$$\nabla^2\psi_s + k^2\psi_s = 0.$$

再由

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\nabla_{\theta\varphi}^2}{r^2} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r,$$

上式变为

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\psi_s) + k^2(r\psi_s) = 0. \quad (6.45)$$

立刻解得 $r \rightarrow \infty$ 处

$$\psi_s = f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} + g(\theta, \varphi) \frac{e^{-ikr}}{r}, \quad (6.46)$$

f, g 为积分“常数”, 它们与渐近微分方程(6.45)的自变量 r 无关但可与 θ, φ 有

关.为了弄清(6.46)中两项的含义,分别求它们在无穷远沿 r 方向的概率流密度.由第一项得

$$j_s = \frac{-i\hbar}{2\mu} \left[f^* \frac{e^{-ikr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(f \frac{e^{ikr}}{r} \right) - f \frac{e^{ikr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(f^* \frac{e^{-ikr}}{r} \right) \right].$$

略去 $\frac{1}{r}$ 的高次项后

$$j_s = \frac{-i\hbar}{2\mu} \left[f^* \frac{e^{-ikr}}{r} (ik) f \frac{e^{ikr}}{r} - f \frac{e^{ikr}}{r} (-ik) f^* \frac{e^{-ikr}}{r} \right] = \frac{|f(\theta, \varphi)|^2}{r^2} \frac{\hbar k}{\mu}. \quad (6.47)$$

此式表明,(6.46)的第一项沿 r 方向的概率流密度是正的,代表沿 r 向外的运动,因此确实是散射波.(6.46)第二项与第一项的差别是用 g 代替了 f , $-k$ 代替了 k ,因此无穷远处沿 r 方向的概率流密度为

$$j_s' = - \frac{|g(\theta, \varphi)|^2}{r^2} \frac{\hbar k}{\mu} \leq 0. \quad (6.48)$$

此式表明(6.46)第二项代表沿 r 向内的运动.这种运动应包含在入射波中,不应在散射波 ψ_s 中出现.因此应取积分“常数” $g(\theta, \varphi) = 0$,从而有

$$\psi_s \xrightarrow{r \rightarrow \infty} f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (6.49)$$

r 处立体角元 $d\Omega$ 张的面积为 $r^2 d\Omega$,由(6.47)知,这个立体角内的概率流为

$$j_s r^2 d\Omega = |f(\theta, \varphi)|^2 \frac{\hbar k}{\mu} d\Omega. \quad (6.50)$$

另一方面,入射波 $e^{ik \cdot r}$ 相应的概率流密度为 $\frac{\hbar k}{\mu}$.由粒子流与概率流的正比关系,按定义(6.36)得微分截面的表达式

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2. \quad (6.51)$$

此式将截面与波函数的渐近形式联系起来, $f(\theta, \varphi)$ 叫散射振幅.量子力学对散射截面的计算归结为计算散射振幅.

截面或散射振幅都是对散射的描述.它们的好处是直接或比较直接地与实验相联系,但只描述了散射的结果,对散射过程的描述是间接的.散射波函数(6.43)描述了散射过程,但仍没有描述出散射的时间进程.例如它没有描述出散射是何时发生的,散射前后的情况又怎样.这是因为它是定态,能量完全确定,状态不随时间变化.一个不随时间变化的状态完全不能反映一件事情究竟是在何时发生的,或者简单地说它的时间完全不确定.实际的散射态当然应随时间变化.每件事,例如经过某处,发生散射等都是有限的时间范围内发生的.即时间的不确定性是有限的.

这种态只能是不同能量定态的叠加,因此它的能量也变得不完全确定.

散射前粒子在宏观尺度下自由运动,是近似经典的.它有近似确定的位置,因而是波包,是不同平面波的叠加

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int c(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{k}, \quad (6.52)$$

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2\mu}. \quad (6.53)$$

它有近似确定的动量,因而叠加式(6.52)中系数 $c(\mathbf{k})$ 只当 $\mathbf{k} \simeq \mathbf{k}_0$ 时显著不为零,将 \mathbf{k}_0 的方向取作 z 轴, $\mathbf{k}_0 = k_0 \mathbf{z}_0$, \mathbf{z}_0 为 z 方向单位矢量,(6.52)可近似写作

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int c(k) e^{i(kz - \omega t)} dk. \quad (6.54)$$

选择 $c(k)$,使 ψ 是一沿 z 方向以速度 $\frac{\hbar k_0}{\mu}$ 行进的波包,在 $t=0$ 时到达原点 $\mathbf{r}=0$. 在 $t=0$ 时刻附近入射粒子与靶粒子相遇,在 $V(\mathbf{r})$ 的作用范围内相互散射.按宏观尺度这是一瞬间的事.就在这一瞬间要考虑势场 $V(\mathbf{r})$ 的作用范围内的运动.这是一微观范围因此一般要用量子力学.

将势场 $V(\mathbf{r})$ 中的定态波函数(6.43)记作 ψ_k .用(6.54)中的系数将它叠加起来作为 $t=0$ 时的波函数:

$$\tilde{\psi}(\mathbf{r}, 0) = \int c(k) \psi_k dk, \quad (6.55)$$

其中 $\psi_k \equiv \psi_{kz_0}$. 在 t 时刻它变为

$$\tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) = \int c(k) \psi_k e^{-i\omega t} dk, \quad (6.56)$$

ω 由(6.53)给出. ψ_k 中的入射波((6.43)右端第一项)代入此式即得波包(6.54). $t < 0$ 时这个波包在 $z < 0$ 处以速度 $\frac{\hbar k_0}{\mu}$ 沿 z 方向入射,在 $z > 0$ 处波函数为零; $t > 0$ 时它进入 $z > 0$ 的区域,仍以速度 $\frac{\hbar k_0}{\mu}$ 沿 z 方向运动. ψ_k 中的散射波((6.43)右端第二项)在宏观距离上表现为(6.49). 代入(6.56),注意 $c(k)$ 只在 $kz_0 \simeq k_0$ 时显著不为零,得

$$\tilde{\psi}_s(\mathbf{r}, t) = \frac{f(\theta, \varphi)}{r} \int c(k) e^{i(kr - \omega t)} dk, \quad (6.57)$$

其中 $f(\theta, \varphi)$ 就是 $kz_0 = k_0$ 时渐近式(6.49)中的 $f(\theta, \varphi)$,后面的积分与波包(6.54)形式完全一样,只是恒有 $r > 0$. 按前面对波包(6.54)的讨论, $t < 0$ 时这个积分为零,从而有 $\tilde{\psi}_s(\mathbf{r}, t < 0) = 0$; 在 $t > 0$ 时积分是沿 r 向外以速度 $\frac{\hbar k_0}{\mu}$ 传播的波包,这正表明 $\tilde{\psi}_s$ 是散射波.

以上分析描绘出散射进程的下述图像:开始时入射粒子以一定速度自由运动,

没有散射波。当入射粒子与靶粒子靠近到势场 $V(\mathbf{r})$ 的作用范围内时才彼此散射, 产生散射波。散射波到达宏观距离后以速度 $\frac{\hbar k_0}{\mu}$ 沿 r 方向向外运动。与此同时入射波继续前进, 由于受散射波的干涉而减弱以保证概率守恒。由(6.54)算出的入射概率流密度正比于 $\frac{\hbar k_0}{\mu}$; 由(6.57)算出的散射到 θ, φ 方向 $d\Omega$ 立体角的概率流正比于 $|f(\theta, \varphi)|^2 \frac{\hbar k_0}{\mu} d\Omega$ (参阅(6.50)的推导), 两者相比同样得到微分截面的表达式(6.51)。

可见, 散射过程中能量在宏观尺度上虽是很好确定的, 按微观尺度却并不完全确定。正是能量的这种不确定性使各事件(如入射粒子途经某处, 粒子间相互散射, 散射粒子到达某距离, …等)发生的时间不再是完全不确定的。于是形成了散射过程的时间序列。能量与时间不确定性的这种制约关系类似力学量间的测不准关系, 称为能量时间测不准关系。不过此处时间不是动力学变量, 能量时间测不准关系不同于第三章中力学量间的测不准关系, 且在不同场合表现为不同形式。以后还要在有关章节较具体地讨论它。

§ 6.3 李普曼-许温格方程及其级数解 玻恩近似

方程(6.44)可写成非齐次亥姆霍兹方程的形式

$$\nabla^2 \psi_s + k^2 \psi_s = -\rho, \quad (6.58)$$

其波源为

$$\rho = -U\psi. \quad (6.59)$$

它表明, 势场 $U(\mathbf{r})$ 与波 ψ 作用构成散射波 ψ_s 的源。为解(6.58)先解点源 $\rho = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 的情形。即求解方程

$$\nabla^2 G + k^2 G = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (6.60)$$

其解 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 叫方程(6.58)的格林函数。

利用 δ 函数的表达式

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} d\mathbf{k}'. \quad (6.61)$$

将格林函数也作傅里叶展开

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \int c(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} d\mathbf{k}'. \quad (6.62)$$

将(6.61)和(6.62)都代入(6.60), 比较两边的傅里叶系数得

$$c(\mathbf{k}') = \frac{1}{(2\pi)^3 (k'^2 - k^2)}. \quad (6.63)$$

代入(6.62), 积分时采用以 $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ 为极轴的球坐标, 得

$$\begin{aligned}
G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty k'^2 dk' \int_0^\pi \sin\theta' d\theta' \int_0^{2\pi} d\varphi' \frac{e^{ik'|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\cos\theta'}}{k'^2 - k^2} \\
&= \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty k'^2 dk' \int_{-1}^1 d\xi \frac{e^{ik'|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\xi}}{k'^2 - k^2} \\
&= \frac{1}{4\pi^2 i |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \int_0^\infty \frac{k'}{k'^2 - k^2} (e^{ik'|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - e^{-ik'|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}) dk' \\
&= \frac{1}{4\pi^2 i |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \int_{-\infty}^\infty \frac{k' e^{ik'|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{k'^2 - k^2} dk' \\
&= \frac{1}{8\pi^2 i |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \int_{-\infty}^\infty \left(\frac{1}{k' + k} + \frac{1}{k' - k} \right) e^{ik'|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dk'.
\end{aligned}$$

由于被积函数含因子 $e^{ik'|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ ，可将积分路线从 k' 复平面的上方闭合。为了得到向外的散射波，积分时按图 6.2 的方式绕过极点 $k' = \pm k$ 。于是由复平面上回路积分的留数定理得

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (6.64)$$

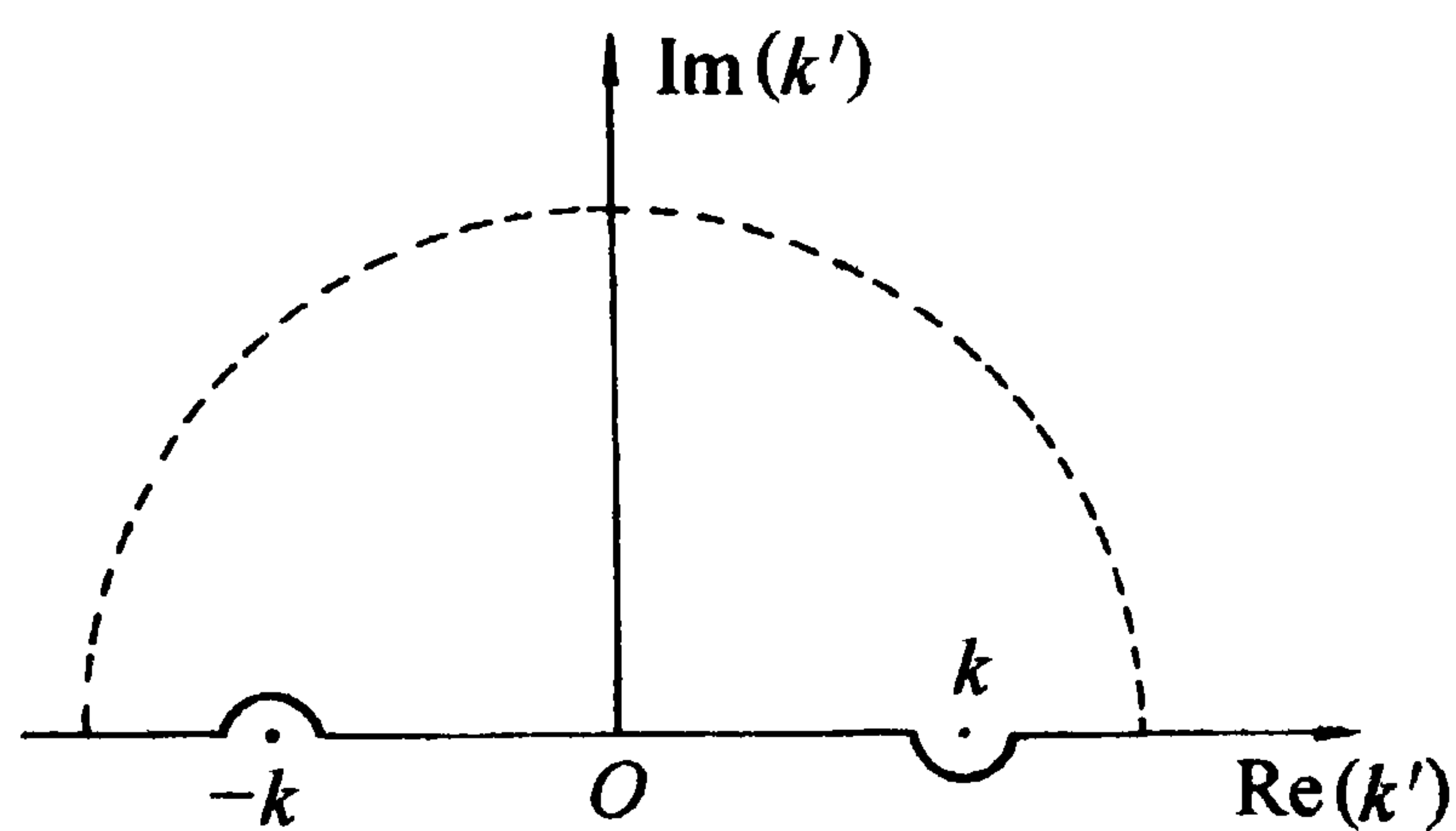


图 6.2 k' 复平面上的积分回路

在(6.60)两端乘以 $\rho(\mathbf{r}')$ ，然后对 \mathbf{r}' 积分可得(6.58)，其中

$$\psi_s(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d\tau'. \quad (6.65)$$

将(6.59)和(6.64)代入此式得

$$\psi_s(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\tau'. \quad (6.66)$$

这是(6.44)的形式解。说它只是形式解而不是真解是因为右端积分号下还包含未知函数 ψ 。在 $r \rightarrow \infty$ 处

$$\begin{aligned}
|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| &= r \left(1 - 2 \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \frac{\mathbf{r}'}{r} + \frac{r'^2}{r^2} \right)^{\frac{1}{2}} \rightarrow r - \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{r}' = r - \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}', \\
\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} &\rightarrow \frac{1}{r},
\end{aligned}$$

其中 $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}}{r}$ 为散射方向的单位矢量。因此由(6.66)得

$$\psi_s(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \left[-\frac{1}{4\pi} \int e^{-ik' \cdot \mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\tau' \right] \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (6.67)$$

其中 $\mathbf{k}' = k\mathbf{n}$ 。与(6.49)比较得散射振幅的形式表达式

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-ik' \cdot \mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\tau'. \quad (6.68)$$

说它是形式表达式, 还是因为右端积分号下有未知函数 ψ . 然而这种形式表达式也是有用的: 如果能通过某种方法找到 ψ , 就可用它算出散射振幅.

将(6.66)代入(6.43)得

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{i\mathbf{k}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\tau'. \quad (6.69)$$

这是 ψ 的积分方程, 叫李普曼-许温格方程^①. 它与带边条件(6.49)的薛定谔方程(6.40)等价. 这种形式的方程的一个好处是可不断迭代, 如果迭代收敛就得到它的级数解. 将(6.69)右端两项一起代入它右端积分号下的 ψ 中得

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \psi_s^{(1)} + \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \iint \frac{e^{i\mathbf{k}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') \frac{e^{i\mathbf{k}|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|}}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|} U(\mathbf{r}'') \psi(\mathbf{r}'') d\tau' d\tau'', \quad (6.70)$$

其中

$$\psi_s^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{i\mathbf{k}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} d\tau'. \quad (6.71)$$

再将(6.69)右端代入(6.70)积分号下的 ψ , 并不断重复这种迭代得

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\nu=1}^{\infty} \psi_s^{(\nu)}(\mathbf{r}), \quad (6.72)$$

$$\psi_s^{(\nu)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{i\mathbf{k}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') \psi_s^{(\nu-1)}(\mathbf{r}') d\tau', \quad \nu = 2, 3, \dots \quad (6.73)$$

如果级数(6.72)一致收敛, 使它在(6.69)的积分号下可逐项积分, 则它就是(6.69)的解.

(6.72)每项都有简单的物理意义. 第一项是入射波. (6.71)表明, $\psi_s^{(1)}$ 是波源 $Ue^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 发出的散射波, 因此表示势场作用在入射波上引起的散射, 称为直接散射或一次散射. (6.73)表明, 对 $\nu \geq 2$, $\psi_s^{(\nu)}$ 是波源 $U\psi_s^{(\nu-1)}$ 发出的散射波, 因此表示势场作用在 $\psi_s^{(\nu-1)}$ 上引起的散射. 如果将 $\psi_s^{(\nu-1)}$ 解释为势场对入射波散射 $\nu-1$ 次形成的散射波, $\psi_s^{(\nu)}$ 就是势场对入射波散射 ν 次形成的散射波. 这种解释对 $\psi_s^{(1)}$ 是成立的, 因此对任意 ν 均成立: $\psi_s^{(\nu)}$ 表示 ν 次散射.

要级数(6.72)很快收敛, $\psi_s^{(\nu)}$ 必须随 ν 的增加迅速减小. 由递推关系(6.73)知, 这要求引起散射的势场 $V(\mathbf{r})$ 弱. 在这种情况下可在(6.72)中取有限项, 近似表示散射过程. 实际上常常只在右端和号下取首项

$$\psi(\mathbf{r}) \simeq e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \psi_s^{(1)}(\mathbf{r}), \quad (6.74)$$

即只考虑势场对入射波的直接散射. 这种近似叫一级玻恩近似, 简称玻恩近似. 比较(6.71)和(6.65)知

^① 这个方程是李普曼-许温格方程的一种具体表示. 参看 § 17.1 和习题七第 6 题. B. A. Lippmann and J. Schwinger, *Phys. Rev.* **79** (1950) 469.

$$\nabla^2 \psi_s^{(1)} + k^2 \psi_s^{(1)} = U e^{ik \cdot r}. \quad (6.75)$$

与散射波的严格方程(6.44)比较, 此式右端少了一项 $U \psi_s^{(1)}$. 将它与左端第二项 $k^2 \psi_s^{(1)}$ 相比, 略去此项的条件是 $|U| \ll k^2$. 由(6.41)和(6.42)知, 这个条件就是

$$|V| \ll E. \quad (6.76)$$

从(6.71)出发, 重复(6.66)~(6.68)的推导, 得一级玻恩近似下的散射振幅

$$\begin{aligned} f^{(1)}(\theta, \varphi) &= -\frac{1}{4\pi} \int e^{-ik' \cdot r'} U(r') e^{ik \cdot r'} d\tau' \\ &= -\frac{\mu}{2\pi \hbar^2} \int e^{-ik' \cdot r'} V(r') e^{ik \cdot r'} d\tau' = -\frac{\mu}{2\pi \hbar^2} \int e^{-iq \cdot r'} V(r') d\tau', \end{aligned} \quad (6.77)$$

其中 $q = k' - k$ 是散射中波矢量的变化, $\hbar q$ 表示相应的动量变化. 此式表明动量变化为 $\hbar q$ 的直接散射振幅正比于势场的波矢量为 q 的傅里叶分量. 将(6.77)代入(6.51)得一级玻恩近似下的微分截面公式

$$\frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega} = \frac{\mu^2}{4\pi^2 \hbar^4} \left| \int e^{-iq \cdot r'} V(r') d\tau' \right|^2. \quad (6.78)$$

用这个公式计算微分截面只要算一个积分因而是很方便的. 由它还可看出一些一般规律:

1. 考虑能量足够高(此时玻恩近似适用)散射角较大以致 $qa \gg 1$ 的情形, 其中 a 是势场作用半径. 在这种情况下 q 越大 $e^{-iq \cdot r}$ 在势场中变号次数越多, (6.78)中的积分越小. 因此能量越高散射截面越小, 散射角越大的散射截面也越小.

2. 对一定的动量转移 q 和一定的势场 $V(r)$, 截面与折合质量 μ 的平方成正比, 越重的粒子被散射的概率越大.

3. 对中心场 $V(r) = V(r)$, 此时

$$\begin{aligned} \int e^{-iq \cdot r'} V(r') d\tau' &= \int_0^\infty dr' V(r') r'^2 \int_0^\pi e^{-iqr' \cos\theta'} \sin\theta' d\theta' \int_0^{2\pi} d\varphi' \\ &= 2\pi \int_0^\infty dr' V(r') r'^2 \int_{-1}^1 e^{-iqr' \xi} d\xi = 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin qr}{qr} r^2 V(r) dr, \end{aligned} \quad (6.79)$$

与能量和散射角的关系都是通过

$$q = |k' - k| = 2k \sin \frac{\theta}{2}, \quad (6.80)$$

其中 θ 定义为散射方向 k' 与入射方向 k 的交角. 因此, 如取入射方向为计算散射方位角 θ, φ 的极轴, 中心场中散射振幅和微分截面都只与 θ 有关而与 φ 无关. 将(6.79)代入(6.78), 得到中心场中微分截面的一级玻恩近似公式:

$$\frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega} = \frac{4\mu^2}{\hbar^4} \left| \int_0^\infty \frac{\sin qr}{qr} r^2 V(r) dr \right|^2. \quad (6.81)$$

用它时只需算一个单积分。

§ 6.4 带电粒子在一电荷分布上的散射

一个电荷分布 $e\rho(\mathbf{r})$ 产生电势

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau'.$$

带电荷 $Z'e$ 的粒子在它作用下有势能

$$V(\mathbf{r}) = Z'e\phi(\mathbf{r}) = Z'\hbar c\alpha \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau', \quad (6.82)$$

$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$ 为精细结构常数。设这个粒子能量足够高, 满足条件(6.76), 因而可用

玻恩近似处理它的散射。将(6.82)代入(6.78)得

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega} &= \frac{Z'^2\alpha^2\mu^2c^2}{4\pi^2\hbar^2} \left| \int d\tau' e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} \int \frac{\rho(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} d\tau'' \right|^2 \\ &= \frac{Z'^2\alpha^2\mu^2c^2}{4\pi^2\hbar^2} \left| \int \phi_q(\mathbf{r}'')\rho(\mathbf{r}'')d\tau'' \right|^2, \end{aligned} \quad (6.83)$$

其中

$$\phi_q(\mathbf{r}) \equiv \int \frac{e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' = e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \int \frac{e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'}}{r'} d\tau' = \phi_q(0)e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}. \quad (6.84)$$

直接计算 ϕ_q 会得到不定的结果。不过(6.84)表明, $\phi_q(\mathbf{r})$ 形式上是密度为 $4\pi\epsilon_0e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ 的电荷分布产生的电势, 因此满足泊松方程

$$\nabla^2\phi_q(\mathbf{r}) = -4\pi\epsilon^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}.$$

将(6.84)的最后表达式代入, 比较 $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ 的系数得

$$\phi_q(0) = \frac{4\pi}{q^2}. \quad (6.85)$$

将此式代入(6.84), 再将所得 $\phi_q(\mathbf{r})$ 代入(6.83)并利用(6.80), 得

$$\frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega} = \frac{Z'^2\alpha^2\lambda^2}{4\sin^4\frac{\theta}{2}} \frac{c^2}{v^2} |F|^2 = \frac{Z'^2e^4}{(8\pi\epsilon_0)^2\mu^2v^4\sin^4\frac{\theta}{2}} |F|^2. \quad (6.86)$$

其中 $v = \frac{\hbar k}{\mu}$ 为入射速度, $\lambda = \frac{1}{k} = \frac{\lambda}{2\pi}$, λ 为入射波长,

$$F = \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\rho(\mathbf{r})d\tau \quad (6.87)$$

叫电荷分布 $\rho(\mathbf{r})$ 的形状因子或结构因子, 也就是 ρ 的傅里叶变换。

原子中原子核是带 Z 个正电的点电荷, 周围分布着带负电的电子云。将电子云的电荷密度记作 $-e\rho_e(\mathbf{r})$, 原子内的电荷密度为

$$e\rho(\mathbf{r}) = Ze\delta(\mathbf{r}) - e\rho_e(\mathbf{r}).$$

由此得

$$F = Z - F_e, \quad (6.88)$$

其中

$$F_e = \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\rho_e(\mathbf{r}) \quad (6.89)$$

为原子中电子分布的形状因子,又叫原子因子.将(6.88)代入(6.86)得

$$\frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega} = \frac{Z'^2\alpha^2\lambda^2}{4\sin^4\frac{\theta}{2}} \frac{c^2}{v^2} |Z - F_e|^2 = \frac{Z'^2e^4}{(8\pi\epsilon_0)^2\mu^2v^4\sin^4\frac{\theta}{2}} |Z - F_e|^2. \quad (6.90)$$

在没有核外电子的情况下 $F_e=0$,此式变为

$$\frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega} = \frac{Z^2Z'^2\alpha^2\lambda^2}{4\sin^4\frac{\theta}{2}} \frac{c^2}{v^2} = \frac{Z^2Z'^2e^4}{(8\pi\epsilon_0)^2\mu^2v^4\sin^4\frac{\theta}{2}}. \quad (6.91)$$

这就是著名的卢瑟福公式.核外电子使其中的 Z 变为 $Z - F_e$,因此 F_e 表示核外电子对核电荷的屏蔽.设电子云的分布半径为 a ,当 $qa \gg 1$ 时,由于(6.89)积分号下的振荡因子 $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$, q 越大 F_e 越小.由 q 的表达式(6.80)和(6.41)知,这表明核外电子对重粒子、高能粒子和大角度散射的屏蔽作用较小.由此可说明为什么在卢瑟福的 α 粒子散射实验中可不考虑核外电子的作用.

§ 6.5 分波法

考虑中心场中的散射.设入射粒子没有自旋,或虽有自旋但没有显著的自旋轨道偶合,因此可单独考虑空间运动.在这种情况下, E 、 L^2 和 L_z 是一个完备守恒量组,可以确定一组定态

$$\psi_{Elm}(r, \theta, \varphi) = \frac{u_{El}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (6.92)$$

表示散射过程的波函数(6.43)可用它展开.展开式的每一项 ψ_{Elm} 是一个球面波,称为一个分波.用这种展开求散射振幅的方法叫分波法.

(6.92)的径向波函数满足方程

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \left[k^2 - U - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = 0, \quad (6.93)$$

其中 k 与 U 的定义即(6.41)与(6.42).设势场只有有限的作用范围,在无穷远处此式变为

$$\frac{d^2u}{dr^2} + k^2u = 0,$$

从而有渐近性质

$$u_{El}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin[kr + \delta_l(E)]. \quad (6.94)$$

假若没有势场, $U=0$, (6.93)变为

$$\frac{d^2 u^0}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u^0 = 0. \quad (6.95)$$

容易验证这个方程满足条件 $u^0(0)=0$ 的解为

$$u_{El}^0(r) = \sqrt{\frac{\pi kr}{2}} J_{l+\frac{1}{2}}(kr) \equiv F_l^0(kr), \quad (6.96)$$

$J_{l+\frac{1}{2}}(kr)$ 为 kr 的 $l + \frac{1}{2}$ 阶贝塞尔函数. 由贝塞尔函数的渐近性质知

$$F_l^0(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin(kr + \delta_l^0), \quad \delta_l^0 = -\frac{l\pi}{2}. \quad (6.97)$$

比较(6.94)与(6.97)知, 势场的作用在无穷远处(观察散射的地方)仅表现为相角的变化: $\delta_l^0 \rightarrow \delta_l$. 称

$$\eta_l = \delta_l - \delta_l^0 = \delta_l + \frac{l\pi}{2} \quad (6.98)$$

为相移, 散射振幅应能由它表示出.

将表示散射过程的定态波函数(6.43)用球面波(6.92)展开:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_l A_l \frac{F_l(kr)}{kr} Y_{l0}(\theta, \varphi), \quad (6.99)$$

其中 $F_l(kr)$ 为(6.93)满足条件 $u(0)=0$ 并且有渐近形式(6.94)的解, A_l 为展开式系数. 由于左端也是定态, 右端求和号下每项能量都应与左端相同. 又由于中心场中的散射过程只有一个特殊方向, 即入射方向, 整个过程对绕入射方向的转动是对称的. 若取入射方向为极轴, 波函数应与 φ 无关. 因此(6.99)右端只含 $m=0$ 的项. 求和只对量子数 l 进行. 如势能为零, (6.99)左端变为平面波. 取入射方向 \mathbf{k} 为极轴, 这个平面波可写为 $e^{ikr\cos\theta}$. 展开式(6.99)变为

$$e^{ikr\cos\theta} = \sum_l B_l \frac{F_l^0(kr)}{kr} Y_{l0}(\theta, \varphi). \quad (6.100)$$

由球谐函数的正交归一性得

$$\begin{aligned} B_l \frac{F_l^0(kr)}{kr} &= \int Y_{l0}^*(\theta, \varphi) e^{ikr\cos\theta} d\Omega = 2\pi \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \int_{-1}^1 P_l(\zeta) e^{ikr\zeta} d\zeta \\ &= \sqrt{\frac{2\pi(2l+1)}{2}} \frac{1}{ikr} \left[P_l(1)e^{ikr} - P_l(-1)e^{-ikr} - \int_{-1}^1 P_l'(\zeta) e^{ikr\zeta} d\zeta \right], \end{aligned} \quad (6.101)$$

其中 $P_l(\zeta)$ 为勒让德多项式, $P_l'(\zeta) = \frac{dP_l(\zeta)}{d\zeta}$, 最后一个等式由分部积分得到. 对剩下的积分可再分部求积. 由于 $P_l(\zeta)$ 是 l 次多项式, 经 l 次分部积分后可将此式完全

积出。不过每次分部积分后都多出一个因子 $\frac{1}{ikr}$ ，成为 $\frac{1}{r}$ 的高次项，在 $r \rightarrow \infty$ 时可略去。注意 $P_l(1) = 1, P_l(-1) = (-1)^l$ ，(6.101) 右端在 $r \rightarrow \infty$ 时的渐近式为

$$\begin{aligned} \sqrt{4\pi(2l+1)} \frac{e^{ikr} - (-1)^l e^{-ikr}}{2ikr} &= \sqrt{4\pi(2l+1)} i^l \frac{e^{i\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)} - e^{-i\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)}}{2ikr} \\ &= \sqrt{4\pi(2l+1)} i^l \frac{\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)}{kr}, \end{aligned}$$

而按(6.97)，左端的渐近式为 $B_l \frac{\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)}{kr}$ 。两者比较知

$$B_l = \sqrt{4\pi(2l+1)} i^l. \quad (6.102)$$

代入(6.100)得

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_l \sqrt{4\pi(2l+1)} i^l \frac{F_l^0(kr)}{kr} Y_{l0}(\theta, \varphi) = \sum_l (2l+1) i^l \frac{F_l^0(kr)}{kr} P_l(\cos \theta). \quad (6.103)$$

在(6.99)中取

$$A_l = B_l e^{i\eta_l} = \sqrt{4\pi(2l+1)} i^l e^{i\eta_l}, \quad (6.104)$$

即将它写作

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= \sum_l \sqrt{4\pi(2l+1)} i^l e^{i\eta_l} \frac{F_l(kr)}{kr} Y_{l0}(\theta, \varphi) \\ &= \sum_l (2l+1) i^l e^{i\eta_l} \frac{F_l(kr)}{kr} P_l(\cos \theta). \end{aligned} \quad (6.105)$$

这个波函数可表示成(6.43)的形式，其中

$$\begin{aligned} \psi_s(\mathbf{r}) &= \psi(\mathbf{r}) - e^{ikr \cos \theta} \\ &= \sum_l \frac{A_l F_l(kr) - B_l F_l^0(kr)}{kr} Y_{l0}(\theta, \varphi) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sum_l B_l i^{-l} \frac{e^{2i\eta_l} - 1}{2ik} Y_{l0}(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \\ &= \left[\frac{1}{2ik} \sum_l (2l+1) (e^{2i\eta_l} - 1) P_l(\cos \theta) \right] \frac{e^{ikr}}{r} \end{aligned} \quad (6.106)$$

确实是向外传播的散射波。散射振幅为

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_l (2l+1) (e^{2i\eta_l} - 1) P_l(\cos \theta), \quad (6.107)$$

确实与 φ 无关。由此得微分截面

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 = \frac{1}{4k^2} \left| \sum_l (2l+1) (e^{2i\eta_l} - 1) P_l(\cos \theta) \right|^2 \quad (6.108)$$

和截面

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2 \eta_l = \frac{4\pi}{k} \text{Im}f(0). \quad (6.109)$$

积分中用了勒让德多项式的正交关系和模

$$\int_{-1}^1 P_l(\zeta) P_{l'}(\zeta) d\zeta = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}.$$

截面的计算确实归结为求相移。(6.109)中末一等式称为光学定理。

作变换

$$u_{El}(r) = e^{-i\eta_l} F_l^0(kr) + u_{El}^s(r), \quad (6.110)$$

(6.93)变为

$$\frac{d^2 u_{El}^s}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_{El}^s = U u_{El}, \quad (6.111)$$

u_{El}^s 为径向波函数中表示散射的部分。因此

$$r \rightarrow \infty \text{ 时 } u_{El}^s \rightarrow c e^{ikr}, \quad (6.112)$$

c 为常数。此外波函数条件 $u_{El}(0) = 0$ 要求 $u_{El}^s(0) = 0$ 。(6.111)又可写成

$$\frac{d^2 u_{El}^s}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_{El}^s = -\rho_l(r), \quad (6.113)$$

$$\rho_l(r) = -U(r) u_{El}(r). \quad (6.114)$$

(6.113)是(6.58)的径向部分,源函数

$$\rho_l(r) = r \int Y_{l0}^*(\theta, \varphi) \rho(r) d\Omega \quad (6.115)$$

是(6.58)中源函数 $\rho(\mathbf{r})$ 的径向部分。

(6.113)的齐次方程(6.95)除正规解 $F_l^0(kr)$ 外还有非正规解

$$G_l^0(kr) = -\sqrt{\frac{\pi kr}{2}} N_{l+\frac{1}{2}}(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \cos\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right), \quad (6.116)$$

$$u_l^{0+}(kr) = G_l^0(kr) + iF_l^0(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)}, \quad (6.117)$$

其中 $N_{l+\frac{1}{2}}(kr)$ 为 kr 的 $l + \frac{1}{2}$ 阶诺伊曼函数。齐次方程(6.95)任意二解 $u_1(r)$ 与 $u_2(r)$ 的朗斯基行列式为常数,与 r 无关:

$$u_1(r) \frac{du_2}{dr} - \frac{du_1}{dr} u_2(r) = \text{常数}.$$

这可由对此式左边求微商然后用方程(6.95)本身验证。因此可用 $r \rightarrow \infty$ 时的渐近形式求 F_l^0 与 u_l^{0+} 的朗斯基行列式

$$\begin{aligned} F_l^0(kr) \frac{du_l^{0+}(kr)}{dr} - \frac{dF_l^0(kr)}{dr} u_l^{0+}(kr) &= F_l^0(kr) \frac{dG_l^0(kr)}{dr} - \frac{dF_l^0(kr)}{dr} G_l^0(kr) \\ &= -k \sin^2\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) - k \cos^2\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) = -k. \end{aligned} \quad (6.118)$$

用这个关系可直接验证

$$u_{El}^s(r) = \frac{1}{k} u_l^{0+}(kr) \int_0^r F_l^0(kr') \rho_l(r') dr' + \frac{1}{k} F_l^0(kr) \int_r^\infty u_l^{0+}(kr') \rho(r') dr' \quad (6.119)$$

是(6.113)的解. 它又可写作

$$u_{El}^s(r) = \int_0^\infty G_l(r, r') \rho(r') dr', \quad (6.120)$$

其中格林函数

$$G_l(r, r') = \frac{1}{k} u_l^{0+}(kr_{>}) F_l^0(kr_{<}) = \begin{cases} \frac{1}{k} u_l^{0+}(kr) F_l^0(kr'), & \text{如 } r > r' \\ \frac{1}{k} u_l^{0+}(kr') F_l^0(kr), & \text{如 } r < r' \end{cases} \quad (6.121)$$

是(6.64)的径向部分.

若势场的作用范围有限, 源函数(6.114)就只在有限范围内异于零, $r \rightarrow \infty$ 处总有 $r > r'$. 再由渐近式(6.117)得

$$\begin{aligned} u_{El}^s(r) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\frac{i^{-l}}{k} \int_0^\infty F_l^0(kr') U(r') u_{El}(r') dr' e^{ikr} \\ &= -\frac{i^{-l}}{k} \int_0^\infty F_l^0(kr') U(r') F_l(kr') dr' e^{ikr}, \end{aligned} \quad (6.122)$$

即解(6.119)具有渐近形式(6.112). 将它代入(6.110)和(6.92), 再用系数 $\frac{A_l}{k}$ 将它们叠加起来可得(6.106). 将(6.122)与(6.106)比较知

$$\sin \eta_l = -\frac{1}{k} \int_0^\infty F_l^0(kr) U(r) F_l(kr) dr. \quad (6.123)$$

由于积分号下有未知函数 $F_l(kr)$, 此式只是相移 η_l 的形式表达式. 不过还是可用来估计相移或作近似计算的依据. $F_l^0(kr)$ 是已知的, (6.95)表明

$$r_l = \frac{\sqrt{l(l+1)}}{k} \simeq \frac{l}{k} = \frac{l\hbar}{p} \quad (6.124)$$

是它的拐点(图 6.3), 在这点以内它变得很小, 因此(6.123)可近似为

$$\sin \eta_l = -\frac{1}{k} \int_{r_l}^\infty F_l^0(kr) U(r) F_l(kr) dr. \quad (6.125)$$

此式表明, 只有 r_l 落在势场内的那些分波由于 r_l 以外势场还显著不为零, 右端的积分才显著不为零, 才可能有显著相移. 设势场的作用是短程的, 即若它有有限作用半径 a , 则有显著相移的分波满足条件

$$\frac{l\hbar}{p} < a. \quad (6.126)$$

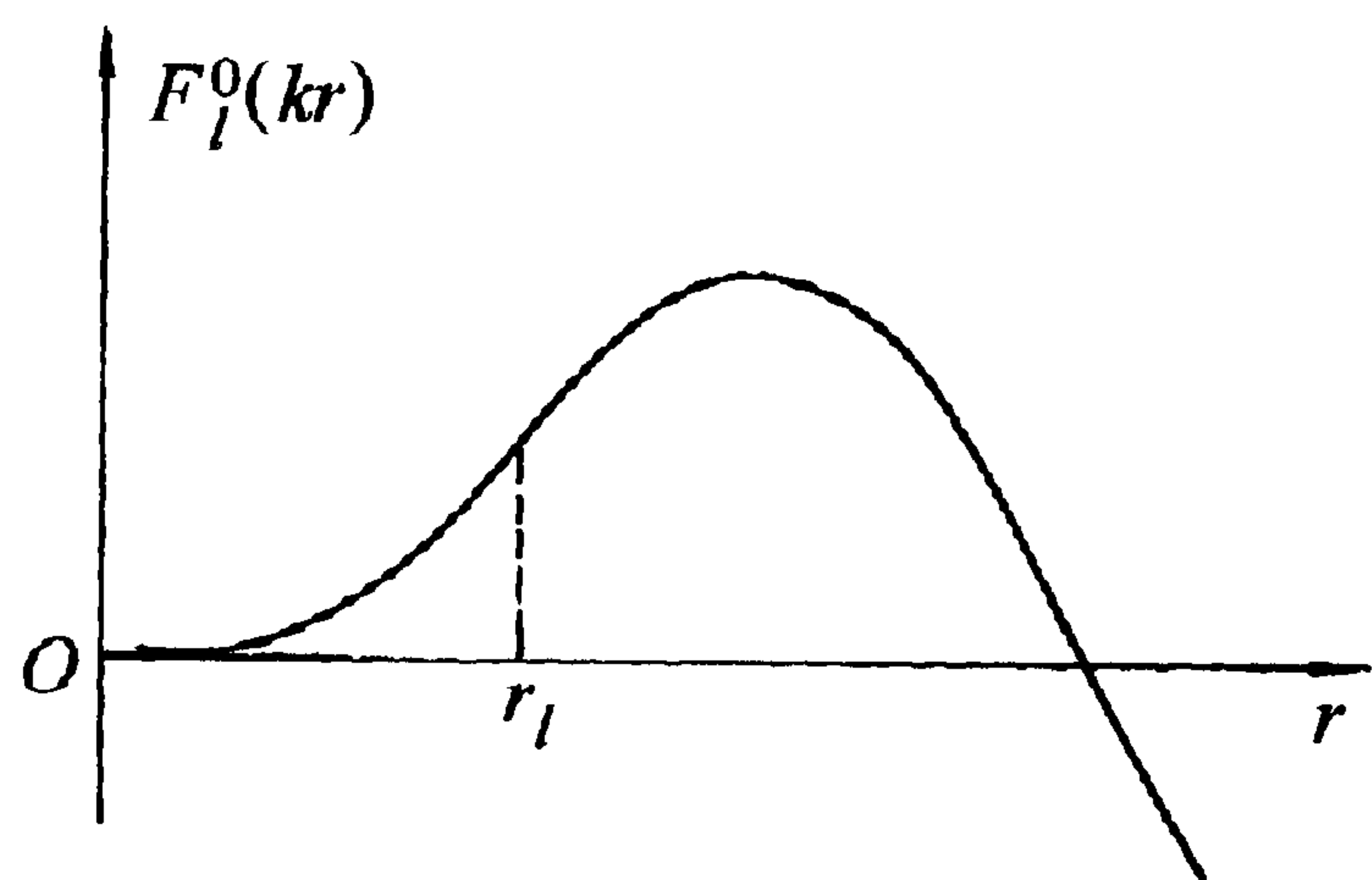


图 6.3 $F_l^0(kr)$ 在拐点 r_l 附近的变化

这个结果可作经典解释。按经典力学，动量为 p 角动量为 $l\hbar$ 的入射粒子，瞄准距离恰为 $\frac{l\hbar}{p}$ (图 6.4)。只有当这个距离小于势场作用半径时才能发生散射。这正是(6.126)表示的。

(6.126)表明，能量较低时只有少数 l 较小的分波受到显著散射。无穷级数(6.107)~(6.109)中只有 l 较小的几项显著不为零。这使分波法对低能粒子在力程有限的势场中的散射

较适用。在实际计算中，只需认真考虑 $l=0$ 到 $\left(\frac{pa}{\hbar}\right)$ 各分波的相移，其中 $\left(\frac{pa}{\hbar}\right)$ 是最接近 $\frac{pa}{\hbar}$ 的整数。其他分波的相移可忽略或只作简单估算。当能量极低时可只保留 $l=0$ 的一项，即只考虑 s 分波。由于 $P_0(\cos\theta)$ 与 θ 无关，由(6.108)知，在这种情况下，散射是各向同性的。

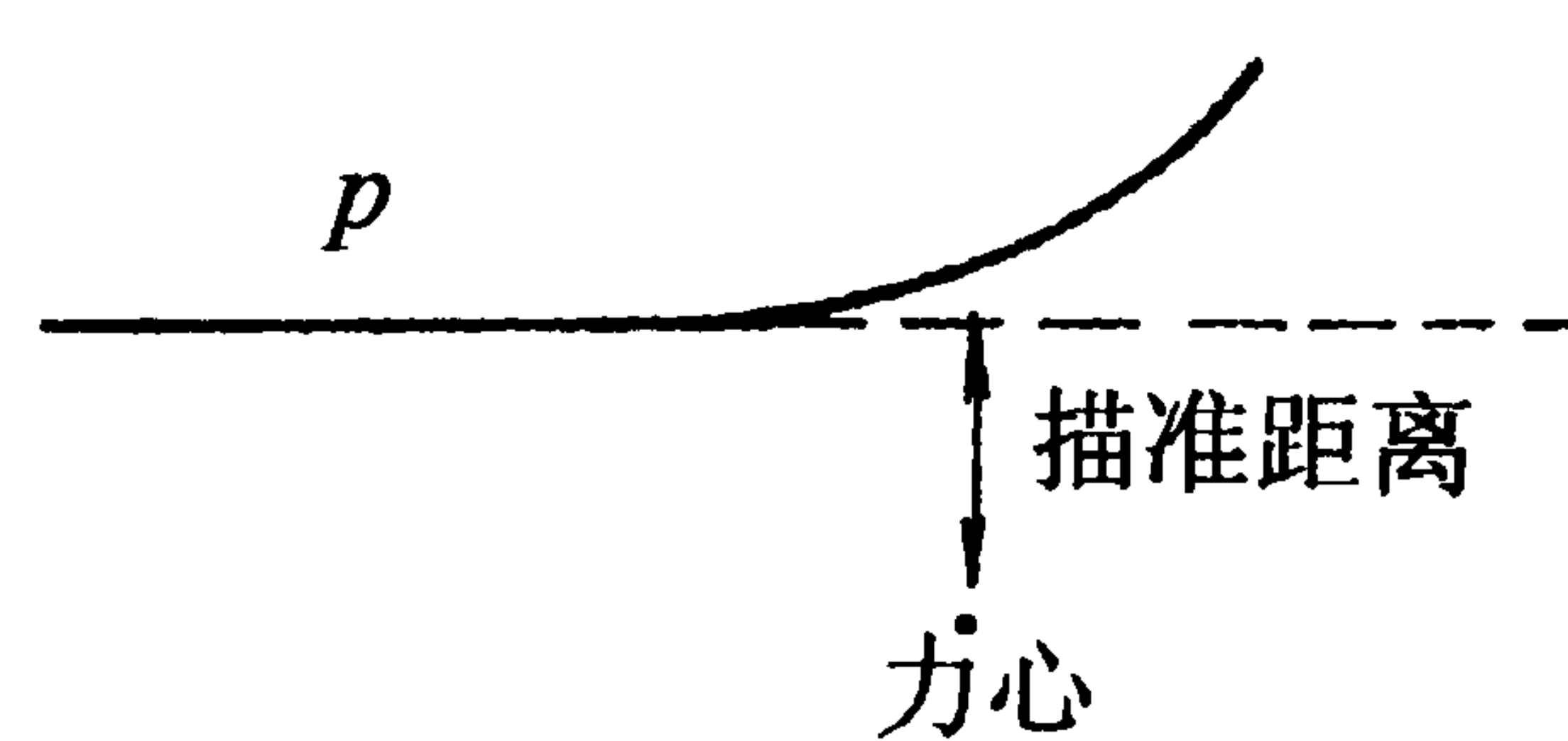


图 6.4 动量、角动量与瞄准距离间的关系

对 l 较大从而 η_l 较小的分波，可在(6.123)中用 $F_l^0(kr)$ 代替未知函数 $F_l(kr)$ 来估算相移 η_l ：

$$\sin \eta_l = -\frac{1}{k} \int_0^\infty [F_l^0(kr)]^2 U(r) dr. \quad (6.127)$$

这实际上是用 $-U(r)F_l^0(kr)$ 代替(6.114)表示的径向波源 $-U(r)F_l(kr)$ ，因此只考虑了势场作用在入射波的径向部分 $F_l^0(kr)$ 上产生的散射，即只考虑了直接散射。这正是玻恩近似。不过现在可对每一分波分别考虑是否用玻恩近似。 l 较小的分波势场作用较大，可严格解径向方程求出精确相移。这至少可用数值方法作到。 l 较大的分波离心势将波峰推到势场 $V(r)$ 的作用范围以外，受势场影响较小，因此可用波恩近似。

$F_l^0(kr)$ 在原点附近是正的。为了使 $F_l(kr)$ 在势场作用趋于零时趋于 $F_l^0(kr)$ ，必须令它在原点附近与 $F_l^0(kr)$ 同号，即也是正的。这样，根据(6.123)，对排斥势， $U > 0$ ，相移为负；对吸引势， $U < 0$ ，相移为正。这个结果也可形象地说明如下：(6.93)表明，对排斥势， $F_l(kr)$ 的拐点比 $F_l^0(kr)$ 的拐点靠外一些，好像整个波被排斥势朝外推了一把[图 6.5(a)]。在一定的位置来看这相当于相角变小了。对吸引势， $F_l(kr)$ 的拐点比 $F_l^0(kr)$ 的拐点靠内一些，好像整个波被吸引势朝内拉了一把[图 6.5(b)]。在一定的位置来看，这相当于相角变大了。

分波法的基本思想是，按势场的对称性(中心场中各向同性)找出一套完备守恒量(中心场中为 $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{H}$)，由它们定出一完备正交的定态波函数系

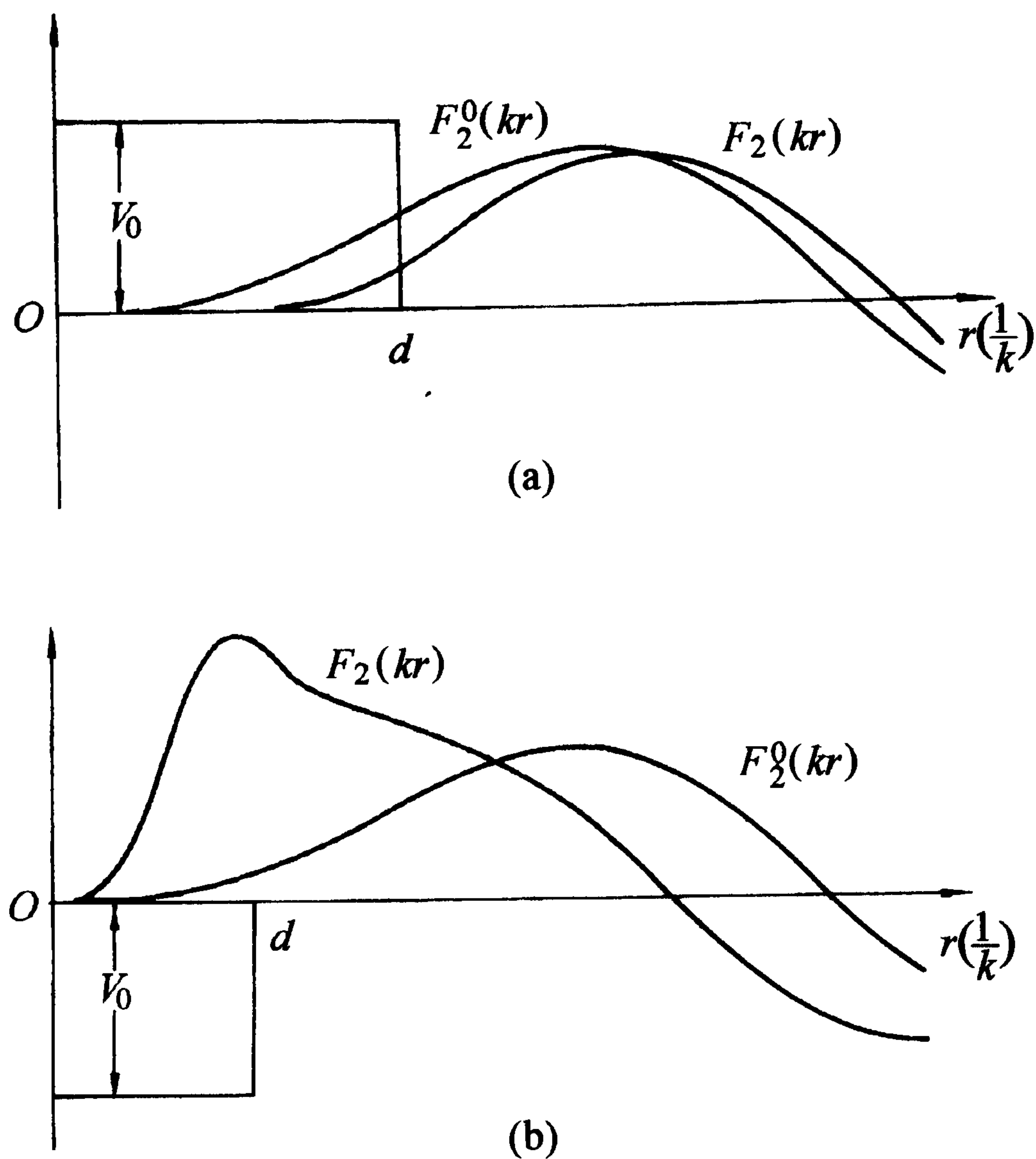


图 6.5

- (a) 能量为 E , 波矢量长为 k 的粒子, D 波被高为 $V = 7E$, 半径为 $d = 2.5/k$ 的球形方势垒散射, 相移 $\eta_2 = -0.32$.
- (b) 能量为 E , 波矢量长为 k 的粒子, D 波被深为 $V = 7E$, 半径为 $d = 1.5/k$ 的球形方势阱散射, 相移 $\eta_2 = 1.07$.

(中心场中为 $\frac{u_{El}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$), 将表示散射过程的定态波函数(6.43)用它们来展开. 这种作法显然不必限于中心场, 实际上分波法还在一些其他场合中使用.

§ 6.6 库仑散射 带电粒子间散射的分波法

粒子在库仑场

$$V(r) = \frac{ZZ'e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{ZZ'\hbar c\alpha}{r} \quad (6.128)$$

中的散射称为库仑散射, Z 和 Z' 分别为靶粒子和散射粒子的电荷数, 可正可负. 相应地

$$U(r) = \frac{2}{a_1 r}, \quad a_1 = \frac{\hbar}{ZZ'\alpha\mu c}. \quad (6.129)$$

代入径向方程(6.93)得

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{2}{a_1 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = 0. \quad (6.130)$$

作变换

$$\xi = -2ikr, \quad (6.131)$$

$$u(r) = e^{-\frac{\xi}{2}} \xi^{l+1} f(\xi), \quad (6.132)$$

(6.130)变为

$$f'' + \left(\frac{2l+2}{\xi} - 1 \right) f' - \frac{l+1+i\chi}{\xi} f = 0, \quad (6.133)$$

$$\chi = \frac{1}{ka_1} = \frac{ZZ'\alpha\mu c}{\hbar k}. \quad (6.134)$$

(6.133)为合流超比方程(见附录五).

讨论氢原子时曾解过库仑场中的薛定谔方程. 从那里的经验知, (6.133)有幂级数解. 设

$$f(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n \xi^n, \quad (6.135)$$

代入(6.133)得

$$\sum_{n=1}^{\infty} b_n [n(n-1) + (2l+2)n] \xi^{n-2} - \sum_{n=0}^{\infty} b_n (n+l+1+i\chi) \xi^{n-1} = 0.$$

在第一和号中用 $n+1$ 代 n , 求和也变成从 $n=0$ 开始. 将两个和号合并, 得

$$\sum_{n=0}^{\infty} \{ b_{n+1} [n(n+1) + (2l+2)(n+1)] - b_n (n+l+1+i\chi) \} \xi^{n-1} = 0.$$

故有

$$b_{n+1} = \frac{n+l+1+i\chi}{(n+1)(n+2l+2)} b_n. \quad (6.136)$$

给定 b_0 即可由此式依次算出各项系数:

$$b_n = b_0 \frac{\Gamma(2l+2)}{\Gamma(l+1+i\chi)} \frac{\Gamma(n+l+1+i\chi)}{n! \Gamma(2l+2+n)}. \quad (6.137)$$

将此式代入(6.135)得

$$f(\xi) = b_0 F(l+1+i\chi, 2l+2, \xi), \quad (6.138)$$

其中

$$F(l+1+i\chi, 2l+2, \xi) = \frac{\Gamma(2l+2)}{\Gamma(l+1+i\chi)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(l+1+i\chi+n)}{n! \Gamma(2l+2+n)} \xi^n \quad (6.139)$$

为合流超比函数(见附录五). 取

$$b_0 = i^{l+1} e^{-\frac{\chi\pi}{2}} \frac{|\Gamma(l+1+i\chi)|}{2(2l+1)!}, \quad (6.140)$$

得径向波函数

$$u(r) = e^{-\frac{\chi\pi}{2}} \frac{|\Gamma(l+1+i\chi)|}{2(2l+1)!} e^{ikr} (2kr)^{l+1} F(l+1+i\chi, 2l+2, -2ikr)$$

$$\equiv F_l^\chi(kr). \quad (6.141)$$

由合流超比函数的渐近式(A.5.8)得径向波函数(6.141)的渐近形式

$$F_l^\chi(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin\left[kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l^\chi - \chi \ln(2kr)\right], \quad (6.142)$$

$$\eta_l^\chi = \arg\Gamma(l+1+i\chi). \quad (6.143)$$

(6.142)与(6.94)很像,但在正弦号下多了 r 的对数项.这是由于库仑场中 $rV(r) = ZZ'\hbar c\alpha$,在无穷远处不为零,库仑力是长程力.这个对数项就是库仑场的长程效应.好在下面将看到,它不影响无穷远处的概率流,因而不影响对截面的计算.当 $\chi \rightarrow 0$ 时 $\eta_l^\chi \rightarrow 0$, (6.142) 趋于(6.97),同时(6.130)趋于(6.95),因此 $F_l^\chi(kr) \rightarrow F_l^0(kr)$.

取

$$A_l^\chi = B_l e^{i\eta_l^\chi} = \sqrt{4\pi(2l+1)} i^l e^{i\eta_l^\chi} \quad (6.144)$$

计算定态薛定谔方程解的分波展开:

$$\begin{aligned} \psi_\chi(\mathbf{r}) &= \sum_l A_l^\chi \frac{F_l^\chi(kr)}{kr} Y_{l0}(\theta, \varphi) \\ &= \sum_l B_l Y_{l0}(\theta, \varphi) e^{i\eta_l^\chi} \frac{|\Gamma(l+1+i\chi)|}{(2l+1)!} e^{-\frac{\chi\pi}{2}} (2kr)^l \frac{\Gamma(2l+2)}{\Gamma(l+1+i\chi)} \\ &\quad \times e^{ikr} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(l+1+i\chi+n)}{n! \Gamma(2l+2+n)} (-2ikr)^n \\ &= \sum_l B_l Y_{l0}(\theta, \varphi) e^{-\frac{\chi\pi}{2}} (2kr)^l e^{ikr} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(l+1+i\chi+n)}{n! \Gamma(2l+2+n)} (-2ikr)^n. \end{aligned} \quad (6.145)$$

令 χ 增加一正的小虚部即可用(A.5.3)得

$$\Gamma(l+1+i\chi+n) = \frac{\Gamma(l+1+n)}{\Gamma(-i\chi)} \int_0^1 t^{l+n+i\chi} (1-t)^{-i\chi-1} dt.$$

代入上式得

$$\begin{aligned} \psi_\chi(\mathbf{r}) &= \frac{e^{-\frac{\chi\pi}{2}}}{\Gamma(-i\chi)} \int_0^1 dt \left(\frac{t}{1-t}\right)^{i\chi+1} t^{-1} e^{ikr(1-t)} \sum_l B_l Y_{l0}(\theta, \varphi) e^{ikrt} \\ &\quad \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(l+1+n)(-i)^n}{n! \Gamma(2l+2+n)} (2krt)^{n+l}. \end{aligned}$$

由于

$$\sum_l B_l Y_{l0}(\theta, \varphi) e^{ikr} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(l+1+n)(-i)^n}{n! \Gamma(2l+2+n)} (2kr)^{n+l}$$

$$\begin{aligned}
&= \lim_{\chi \rightarrow 0} \psi_\chi(\mathbf{r}) = \sum_l B_l \frac{F_l^0(kr)}{kr} Y_{l0}(\theta, \varphi) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = e^{ikr \cos \theta}, \\
\psi_\chi(\mathbf{r}) &= \frac{e^{-\frac{\chi\pi}{2}}}{\Gamma(-i\chi)} \int_0^1 dt \left(\frac{t}{1-t} \right)^{i\chi+1} t^{-1} e^{ikr(1-t)} e^{ikrt \cos \theta} \\
&= \frac{e^{-\frac{\chi\pi}{2}} e^{ikr}}{\Gamma(-i\chi)} \int_0^1 e^{[ikr(\cos \theta - 1)]t} t^{1+i\chi-1} (1-t)^{-i\chi-1} dt.
\end{aligned}$$

利用(A.5.4)得

$$\psi_\chi(\mathbf{r}) = \Gamma(1+i\chi) e^{-\frac{\chi\pi}{2}} e^{ikr} F(1+i\chi, 1, ikr(\cos \theta - 1)). \quad (6.146)$$

此式是 χ 的连续函数, 因此当 χ 的小虚部趋于零时仍成立.

由合流超比函数的渐近式(A.5.8)得(6.146)的渐近形式

$$\begin{aligned}
\psi_\chi(\mathbf{r}) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{-\frac{\chi\pi}{2}} e^{ikr} \left\{ e^{ikr(\cos \theta - 1)} [-ikr(1 - \cos \theta)]^{i\chi} \right. \\
&\quad \left. - \frac{\Gamma(1+i\chi)}{\Gamma(-i\chi)} e^{\chi\pi} [-ikr(1 - \cos \theta)]^{-1-i\chi} \right\} \\
&= e^{i\{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \chi \ln[kr(1 - \cos \theta)]\}} - \chi \frac{\Gamma(1+i\chi)}{\Gamma(1-i\chi)} \frac{1}{k(1 - \cos \theta)} \frac{e^{i\{kr - \chi \ln[kr(1 - \cos \theta)]\}}}{r} \\
&= e^{i\{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \chi \ln[kr(1 - \cos \theta)]\}} - \frac{\chi e^{2i\eta_0}}{2k \sin^2 \frac{\theta}{2}} \frac{e^{i\{kr - \chi \ln[kr(1 - \cos \theta)]\}}}{r}. \quad (6.147)
\end{aligned}$$

在无穷远处分别求此式右边两项相应的概率流. 由于在无穷远处, 对位置求微商时只需考虑其中的指数函数; 又由于对数函数的微商贡献一因子 $\frac{1}{r}$, 在无穷远处可忽略, 计算无穷远处的概率流时可不理睬指数函数中的对数项. 于是算得(6.147)右边第一项在无穷远处的概率流密度矢量为 $\frac{\hbar \mathbf{k}}{\mu}$, 表示此项是入射波; 第二项在无穷远处的概率流密度矢量为

$$\frac{\chi^2}{4k^2 \sin^4 \frac{\theta}{2}} \frac{\hbar \mathbf{k}}{\mu} \frac{\mathbf{r}_0}{r^2} = \frac{Z^2 Z'^2 \alpha^2 \mu^2 c^2}{4\hbar^2 k^4 \sin^4 \frac{\theta}{2}} \frac{\hbar \mathbf{k}}{\mu} \frac{\mathbf{r}_0}{r^2},$$

其中 \mathbf{r}_0 为径向单位矢量, 表示此项是散射波. 由类似(6.49)~(6.51)的讨论得库仑散射的微分截面

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z^2 Z'^2 \alpha^2 \lambda^2}{4 \sin^4 \frac{\theta}{2}} \frac{c^2}{v^2} = \frac{Z^2 Z'^2 e^4}{(8\pi\epsilon_0)^2 \mu^2 v^4 \sin^4 \frac{\theta}{2}}, \quad (6.148)$$

其中 $v = \frac{\hbar k}{\mu}$.

(6.148)是量子力学关于库仑散射的严格结果. 有意思的是, 它与玻恩近似的结果(6.91)以及经典力学关于库仑散射的严格结果——卢瑟福公式完全一样. 这

件事和氢原子(其中电子在库仑场中运动)能级的偶然简并一起,显示库仑场有较高的对称性.由(6.148)还可看到,库仑散射的角分布不随能量变化.即使在极低能量下,它仍维持同样的角分布而不变成各向同性.这表明,即使在极低能量下高 l 分波仍然受到显著散射,它们的贡献仍然不能忽略,不能只考虑 s 分波或少数低 l 分波.(6.148)是对所有分波求和的结果.由此可知,库仑作用没有有限的作用范围,即使对被离心势推得很远的分波,仍有显著作用.因此称它为长程作用.

带电粒子间除库仑作用外还可有其他作用.如两个原子核间除库仑作用外就还有核力作用.带电粒子间的作用势可写为

$$V(\mathbf{r}) = \frac{ZZ'\hbar c\alpha}{r} + V_s(\mathbf{r}). \quad (6.149)$$

一般 V_s 有有限的作用范围: $r \rightarrow \infty$ 时 $rV_s \rightarrow 0$,称为短程作用.如果 V_s 为有心力势: $V_s(\mathbf{r}) = V_s(r)$,则 V 就是有心力势,其中的散射仍可用分波法处理.

现在要解的径向方程是

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{2}{a_1 r} - U_s(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = 0, \quad U_s(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V_s(r). \quad (6.150)$$

然而在 V_s 的作用范围外,它仍还原成库仑场中的径向方程(6.130),并由变换(6.131)和(6.132)变成合流超比方程(6.133).不过(6.150)在初条件 $u(0)=0$ 下的解延伸到 V_s 的作用范围外后不可能再是(6.130)的正规解(6.141),其中的合流超比函数应由合流超比方程(6.133)的某种非正规解代替.由(A.5.7)知,(6.130)的正规解可表示为惠泰克函数的线性组合

$$F_l^\chi(kr) = \frac{e^{2\chi}}{2i} [(-i)^l e^{i\eta_l^\chi} W_{-i\chi, l+\frac{1}{2}}(-2ikr) - i^l e^{-i\eta_l^\chi} W_{i\chi, l+\frac{1}{2}}(2ikr)]. \quad (6.151)$$

由附录五最后一段的讨论知,此式括号内两项分别都是径向方程(6.130)的解.因此

$$G_l^\chi(kr) = \frac{e^{2\chi}}{2} [(-i)^l e^{i\eta_l^\chi} W_{-i\chi, l+\frac{1}{2}}(-2ikr) + i^l e^{-i\eta_l^\chi} W_{i\chi, l+\frac{1}{2}}(2ikr)] \quad (6.152)$$

是(6.130)的一个非正规解.由惠泰克函数的渐近性质(A.4.43)知

$$G_l^\chi(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \cos \left[kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l^\chi - \chi \ln(2kr) \right]. \quad (6.153)$$

(6.150)在初条件 $u(0)=0$ 下的解延伸到 V_s 的作用范围外得到的(6.130)的解在适当归一化后可表示为

$$F_l(kr) = \cos \eta_l' F_l^\chi(kr) + \sin \eta_l' G_l^\chi(kr), \quad (6.154)$$

并有渐近形式

$$F_l(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin\left[kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l^\chi + \eta_l' - \chi \ln(2kr)\right]. \quad (6.155)$$

计算势场 V 中定态薛定谔方程解的分波展开:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= \sum_l B_l e^{i(\eta_l^\chi + \eta_l')} \frac{F_l(kr)}{kr} Y_{l0}(\theta, \varphi) \\ &= \psi_\chi(\mathbf{r}) + \sum_l B_l e^{i\eta_l^\chi} \frac{e^{i\eta_l'} F_l(kr) - F_l^\chi(kr)}{kr} Y_{l0}(\theta, \varphi) \\ &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i\{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \chi \ln[kr(1 - \cos\theta)]\}} + \left[\frac{1}{k} \sum_l (2l + 1) e^{i(2\eta_l^\chi + \eta_l')} \sin \eta_l' P_l(\cos\theta) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\chi}{2k \sin^2 \frac{\theta}{2}} e^{i(2\eta_0^\chi - \chi \ln \sin^2 \frac{\theta}{2})} \right] \frac{e^{i[kr - \chi \ln(2kr)]}}{r}. \end{aligned} \quad (6.156)$$

得微分截面分式

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{1}{k} \sum_l (2l + 1) e^{i(2\eta_l^\chi + \eta_l')} \sin \eta_l' P_l(\cos\theta) - \frac{\chi}{2k \sin^2 \frac{\theta}{2}} e^{i(2\eta_0^\chi - \chi \ln \sin^2 \frac{\theta}{2})} \right|^2. \quad (6.157)$$

§ 6.7 复合粒子的碰撞 非弹性过程

相互碰撞的两个粒子中常常有一个是,或两个都是复合粒子.碰撞中粒子可改变运动方向,也可改变内部结构.如果粒子在碰撞中被激发或退激发,或改变内部成分变成其他粒子时,就说发生了非弹性过程.

设 Q_a, Q_b 为 a, b 两粒子内部运动的坐标, \hat{H}_a, \hat{H}_b 为它们内部运动的哈密顿量, $\psi_{n_a}(Q_a), \psi_{n_b}(Q_b)$ 分别为它们各自内部运动的定态波函数,则

$$\psi_n(Q) \equiv \psi_{n_a}(Q_a) \psi_{n_b}(Q_b)$$

为 \hat{H}_a 和 \hat{H}_b 共同确定的本征函数, n 为 (n_a, n_b) 的缩写, Q 为 (Q_a, Q_b) 的缩写. $[\psi_n(Q)]$ 为自由度 Q 的完备正交归一化的本征函数系.在质心系中由复合粒子 a, b 组成的系统由波函数 $\Psi(\mathbf{r}, Q)$ 描述, \mathbf{r} 为 a 和 b 的质心间的相对坐标.将这个波函数用 $[\psi_n(Q)]$ 展开:

$$\Psi(\mathbf{r}, Q) = \sum_n \Phi_n(\mathbf{r}) \psi_n(Q), \quad (6.158)$$

$\Phi_n(\mathbf{r})$ 表示 n_a 态的 a 粒子与 n_b 态的 b 粒子间的相对运动.

质心系中总系统的哈密顿量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) + \hat{H}_a + \hat{H}_b, \quad (6.159)$$

其中 μ 为 a、b 两粒子的折合质量: $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}$, M_a 、 M_b 分别为 a、b 的质量, ∇^2 为相对坐标 \mathbf{r} 的拉普拉斯算符. $V(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$ 为 a、b 间相互作用势, 因此对短程力有

$$rV(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0. \quad (6.160)$$

将(6.158)和(6.159)代入定态薛定谔方程 $\hat{H}\Psi = E\Psi$, 在其两端乘以 $\psi_n^*(\mathbf{Q})$ 并对 \mathbf{Q} 积分得

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Phi_n(\mathbf{r}) + \int \Psi_n^*(\mathbf{Q})V(\mathbf{r}, \mathbf{Q})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q})d\mathbf{Q} = (E - E_n)\Phi_n(\mathbf{r}), \quad (6.161)$$

其中 E_n 为 n 态中粒子内部运动能量之和:

$$(\hat{H}_a + \hat{H}_b)\psi_n(\mathbf{Q}) = E_n\psi_n(\mathbf{Q}), \quad (6.162)$$

$E - E_n$ 就是能量为 E 的总系统中, 处于 n 态的两粒子的相对运动能量. 令

$$k_n = \sqrt{\frac{2\mu(E - E_n)}{\hbar^2}}, \quad U = \frac{2\mu V}{\hbar}, \quad (6.163)$$

(6.161)可写成

$$\nabla^2\Phi_n(\mathbf{r}) + k_n^2\Phi_n(\mathbf{r}) = \int \psi_n^*(\mathbf{Q})U(\mathbf{r}, \mathbf{Q})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q})d\mathbf{Q}. \quad (6.164)$$

由于(6.160), 在无穷远处此式变为

$$\nabla^2\Phi_n(\mathbf{r}) + k_n^2\Phi_n(\mathbf{r}) = 0,$$

从而有渐近式

$$\Phi_n(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A_n e^{ik_n \cdot \mathbf{r}} + f_n(\theta, \varphi) \frac{e^{ik_n r}}{r}. \quad (6.165)$$

与 § 6.2 类似的讨论表明, 第一项为沿 \mathbf{k}_n 方向的入射波, 代表内部状态为 n 的两粒子在碰撞前的运动; 第二项为散射波, 表示处于 n 态的两粒子彼此离开的运动. 实际上碰撞前入射粒子和靶粒子都处在自己的一个确定的定态上. 称它俩的内部状态为 0, 则只有内部状态为 0 的入射波. 内部状态不是 0 的两粒子的相对运动只有散射波. 因此应在(6.165)中取 $A_n = \delta_{n0}$, 从而有

$$\Phi_n(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \delta_{n0} e^{ik_0 \cdot \mathbf{r}} + f_{n0}(\theta, \varphi) \frac{e^{ik_n r}}{r}. \quad (6.166)$$

将 $f_n(\theta, \varphi)$ 写成 $f_{n0}(\theta, \varphi)$ 是为了标明始态两粒子内部状态为 0.

扩充 n 的含义, 令它不仅代表两粒子的内部状态而且代表两粒子的成分, 即两粒子各自包含的基本粒子. (6.166)对这样定义的 n 也成立. 在这种推广的意义下, 称不同的 n 对应不同的道. 入射波中 0 表入射道, 散射波中 0 表弹性散射道. 如 n 态中两粒子成分与入射道相同但内部状态改变了, 则称它为非弹性散射

道。如 n 中两粒子的成分也与入射道不同，则称它为反应道。非弹性散射与反应统称为非弹性过程。

与 § 6.2 类似，由(6.166)得入射概率流密度正比于 $v_0 = \frac{\hbar k_0}{\mu_0}$ ； n 道的散射粒子在无穷远处 θ, φ 方向 $d\Omega$ 立体角内向外的概率流正比于 $|f_{n0}(\theta, \varphi)|^2 v_n d\Omega$ ， $v_n = \frac{\hbar k_n}{\mu_n}$ 。折合质量 μ 也附以下标 0 或 n 是因为反应道与入射道的折合质量不同。由此得两粒子由 0 道碰撞入 n 道且散射粒子在 θ, φ 方向的微分截面为

$$\frac{d\sigma_{n0}}{d\Omega} = |f_{n0}(\theta, \varphi)|^2 \frac{v_n}{v_0}. \quad (6.167)$$

可见复合粒子的碰撞问题也归结为求散射振幅 $f_{n0}(\theta, \varphi)$ 。若要了解由任意道 n' 到任意道 n 的碰撞就要求散射振幅矩阵($f_{nn'}(\theta, \varphi)$)。

用 $\Psi_0(\mathbf{r}, Q)$ 表入射道为 0 的碰撞过程定态波函数 $\Phi_{n0}(\mathbf{r})$ 表这一过程中 n 道的相对运动波函数，令

$$\rho_{n0}(\mathbf{r}) = - \int \psi_n^*(Q) U(\mathbf{r}Q) \Psi_0(\mathbf{r}, Q) dQ,$$

其中 \mathbf{r}, Q 分别为 n 道的相对运动坐标和内部运动坐标，(6.164)可表示为

$$\nabla^2 \Phi_{n0}(\mathbf{r}) + k_n^2 \Phi_{n0}(\mathbf{r}) = - \rho_{n0}(\mathbf{r}). \quad (6.168)$$

此式也具有非齐次亥姆霍兹方程的形式，因此可用格林函数(6.64)解出：

$$\begin{aligned} \Phi_{n0}(\mathbf{r}) &= \delta_{n0} e^{ik_0 \cdot \mathbf{r}} + \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik_n |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \rho_{n0}(\mathbf{r}') d\tau' \\ &= \delta_{n0} e^{ik_0 \cdot \mathbf{r}} - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik_n |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_n^*(Q) U(\mathbf{r}', Q) \Psi_0(\mathbf{r}', Q) dQ d\tau'. \end{aligned} \quad (6.169)$$

此式第二项即散射波，在无穷远处它趋于

$$- \frac{1}{4\pi} \int e^{-ik_n \cdot \mathbf{r}'} \psi_n^*(Q) U(\mathbf{r}', Q) \Psi_0(\mathbf{r}', Q) dQ d\tau' \frac{e^{ik_n r}}{r},$$

\mathbf{k}_n 为指向散射方向大小为 k_n 的矢量，即散射波矢量。从而

$$f_{n0}(\theta, \varphi) = - \frac{1}{4\pi} \int e^{-ik_n \cdot \mathbf{r}'} \psi_n^*(Q) U(\mathbf{r}', Q) \Psi_0(\mathbf{r}', Q) dQ d\tau'. \quad (6.170)$$

由于积分号下有未知函数 $\Psi_0(\mathbf{r}, Q)$ ，此式仍只是散射振幅的形式表达式。不过它提供了近似计算散射振幅的依据。

一种最简单的近似就是在(6.170)的积分号下用入射波近似地代替整个碰撞过程的波函数：

$$\Psi_0(\mathbf{r}, Q) \simeq e^{ik_0 \cdot \mathbf{r}_0} \psi_0(Q_0), \quad (6.171)$$

其中 \mathbf{r}_0 和 Q_0 分别是入射道的相对运动坐标和内部运动坐标，它们又可表示成 \mathbf{r}

和 Q 的函数。这种近似叫平面波玻恩近似(PWBA)。如果用表示整个弹性散射过程的波函数 $\Phi_{00}(\mathbf{r}_0)$ 代替平面波 $e^{ik_0 \cdot \mathbf{r}_0}$, (6.171) 变为

$$\Psi_0(\mathbf{r}, Q) \simeq \Phi_{00}(\mathbf{r}_0) \psi_0(Q_0). \quad (6.172)$$

用他代入(6.170)可得到较好一些的近似, 称为扭曲波玻恩近似(DWBA)。还可以考虑其他的近似。

对弹性散射, \mathbf{r}_0 和 Q_0 就是 \mathbf{r} 和 Q 。将(6.172)代入(6.169)得

$$\Phi_{00}(\mathbf{r}) = e^{ik_0 \cdot \mathbf{r}} - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik_0 |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U_{00}(\mathbf{r}') \Phi_{00}(\mathbf{r}') d\tau', \quad (6.173)$$

其中

$$U_{00}(\mathbf{r}) = \int \psi_0^*(Q) U(\mathbf{r}, Q) \psi_0(Q) dQ. \quad (6.174)$$

将(6.173)与(6.69)比较知, 在这种近似下复合粒子间的弹性散射可当作势场 $U_{00}(\mathbf{r})$ 中的散射。(6.174)表明这个势场就是势场 $U(\mathbf{r}, Q)$ 对复合粒子内部自由度 Q 的平均。

以电子在氢原子上的散射为例, 若不考虑自旋, 内部坐标 Q 就是原子中电子相对核的坐标 \mathbf{r}_1 。入射电子相对原子质心的坐标 \mathbf{r} 实际上就是它相对于原子核的坐标。于是入射电子与原子的作用势能为

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = -\frac{\hbar c \alpha}{r} + \frac{\hbar c \alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|}. \quad (6.175)$$

在近似(6.173)下, 电子在 (nlm) 态氢原子上散射的等效势能为

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= \int \left[-\frac{\hbar c \alpha}{r} + \frac{\hbar c \alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} \right] \left| \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1) \right|^2 d\tau_1 \\ &= -\frac{\hbar c \alpha}{r} + \int \frac{\hbar c \alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} \left| \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1) \right|^2 d\tau_1, \end{aligned} \quad (6.176)$$

第二项可看作电荷分布 $-e |\psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)|^2$ 与 \mathbf{r} 处的电子相互作用的势能。

习 题 六

1. 用波恩近似求粒子在下列势阱中散射的微分截面。

(1) $V(r) = -V_0 \frac{e^{-r/a}}{r}$ (汤川势);

(2) $V(r) = -V_0 e^{-r/a}$ (指数势);

(3) $V(r) = -V_0 e^{-r^2/a^2}$ (高斯势)。

V_0 和 a 为常数。

2. 求高速电子被基态氢原子弹性散射的微分截面。

3. 设核子间的作用势为

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & \text{若 } r < 0.4 \times 10^{-13} \text{ cm} \\ -83 \text{ MeV}, & \text{若 } 0.4 \times 10^{-13} \text{ cm} \leq r < 1.4 \times 10^{-13} \text{ cm} \\ 0, & \text{若 } r \geq 1.4 \times 10^{-13} \text{ cm}, \end{cases}$$

求 20MeV 的核子被核子散射的微分截面。

4. 粒子受小钢球散射:

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & \text{若 } r \leq a \\ 0 & \text{若 } r > a, \end{cases}$$

(1) 求相移的一般表达式;

(2) 证明能量 $E \rightarrow 0$ 时截面 $\sigma \rightarrow 4\pi a^2$;

(3) 证明能量 $E \rightarrow \infty$ 时截面 $\sigma \rightarrow 2\pi a^2$ (提示: $E \rightarrow \infty$ 时 $ka \rightarrow \infty$, 故在 a 处即可用贝塞尔函数的渐近式)。

5. 求粒子在势场

$$V(r) = \frac{V_0}{r^2} \quad (V_0 > 0 \text{ 为常数})$$

中散射的相移表达式。

6. 如果 $r \rightarrow \infty$ 时 $rV \rightarrow 0$, 则可将 $k \cot \eta_0$ 展成 $k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$ 的幂级数, 其中 η_0 为 s 态相移。取到 k^2 的一次项得

$$k \cot \eta_0 = -\frac{1}{a} + \frac{1}{2} r_0 k^2, \quad (6.177)$$

其中 a 叫散射长度, r_0 叫有效力程。利用此式证明

$$\lim_{E \rightarrow 0} \sigma = 4\pi a^2, \quad (6.178)$$

并就粒子在小钢球上的散射计算 a 与 r_0 。

7. 设两带电粒子间有短程作用 V_S , 推导极低能量下这两个粒子间散射的微分截面公式。

8. 求高速电子被氢原子非弹性散射, 氢原子由基态激发到 2s 态的微分截面公式。

9. 证明弹性散射二级玻恩近似散射振幅 ((6.72) 中 $\nu=2$ 的项的贡献) 为

$$f^{(2)}(\theta, \varphi) = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^2 \frac{1}{2(2\pi)^4} \int \frac{V(\mathbf{k}' - \mathbf{k}'')V(\mathbf{k}'' - \mathbf{k})}{k''^2 - k^2 - i\epsilon} d\mathbf{k}'',$$

其中 ϵ 为无穷小正数,

$$V(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = \int e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d\tau.$$

第七章 基本原理的归纳与补充

§ 7.1 态 态的叠加原理 态矢量及其表象

在前几章中遇到了几种类型的状态:有用 $\psi(\mathbf{r})$ 描述的一个粒子的空间运动状态,用 $\chi = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}$ 描述的一个粒子的自旋态,以及用 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 描述的两个粒子的空间运动状态等.以后还会遇到其他类型的态.态的概念在研讨实际问题的过程中扩充、发展着.这就提出一个问题:态的最普遍的特征是什么,最本质的东西是什么,一般地应如何描述?

不同类型的态可以有种种差别,但有一共同点,即叠加性:如 ψ_1 和 ψ_2 是两个态,则它们的线性叠加 $\psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2$ 也是一个态;如 χ_1 和 χ_2 是两个自旋态,则 $\chi = a_1\chi_1 + a_2\chi_2$ 也是一个自旋态.叠加性在实验上表现为干涉现象.第一章讲的衍射只是它的一种表现形式,以后将遇到它的多种形式.数学上称具有叠加性的量为矢量.因此量子力学中的态又称态矢量.狄拉克用符号 $|\rangle$ 表示态^①,称为右矢.它的最本质最普遍的属性就是叠加性:如 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 为两个态,则它们的线性叠加 $|\rangle = a_1|1\rangle + a_2|2\rangle$ 也是一个态.这就是态的叠加原理.对态矢量还定义了下列运算:

1. 伴随.对每一右矢 $|\rangle$,有一左矢 $\langle|$ 相伴随.且与 $|\rangle = a_1|1\rangle + a_2|2\rangle$ 相伴随的左矢为 $\langle| = \langle 1|a_1^* + \langle 2|a_2^*$.如果将右矢 $|\rangle$ 与波函数 ψ 或旋量 χ 相对应,则左矢 $\langle|$ 与 ψ^* 或 χ^\dagger 相对应.

2. 标量积.任二态矢量 $|1\rangle$ 与 $|2\rangle$ 间定义有标量积 $\langle 1|2\rangle$,它是一个复数且

$$\langle 2|1\rangle = \langle 1|2\rangle^*, \quad (7.1)$$

$$\langle 1|1\rangle \geq 0, \quad (7.2)$$

等号当且仅当 $|\rangle = 0$ 时成立;如 $|\rangle = a_1|1\rangle + a_2|2\rangle$ 则

$$\langle 3|1\rangle = a_1\langle 3|1\rangle + a_2\langle 3|2\rangle. \quad (7.3)$$

由(7.1)与(7.3)得

^① P. A. M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics. 有中译本:狄拉克著,《量子力学原理》,科学出版社,1965.此书对量子力学的基本原理作了很好的总结.

$$\langle 1 | 3 \rangle = a_1^* \langle 1 | 3 \rangle + a_2^* \langle 2 | 3 \rangle. \quad (7.3')$$

(7.3)与(7.3')表明,标量积对右矢和左矢都是线性的.如果将 $|1\rangle$ 与 $|2\rangle$ 分别与 ψ_1 与 ψ_2 或 χ_1 与 χ_2 对应,则标量积 $\langle 1 | 2 \rangle$ 与 $\int \psi_1^* \psi_2 d\tau$ 或 $\chi_1^\dagger \chi_2$ 对应.

3. 正交.如二态矢量的标量积为零则称它们正交.按上面的对应关系,这里的定义与波函数或旋量的正交的定义一致.

4. 模或长度,单位矢量与归一化.称 $\sqrt{\langle 1 | 1 \rangle}$ 为态矢量 $|1\rangle$ 的模或长度.模为1的态矢量亦可称单位矢量,或称为归一化的.归一化条件为

$$\langle 1 | 1 \rangle = 1. \quad (7.4)$$

按前述标量积 $\langle 1 | 2 \rangle$ 与 $\int \psi_1^* \psi_2 d\tau$ 或 $\chi_1^\dagger \chi_2$ 的对应关系,这里关于归一化的定义也与波函数或旋量的归一化的定义一致.

5. 完备正交归一化的态矢量系与态空间的坐标架.考虑态矢量系 $[|i\rangle]$,其中 i 为分立变量,例如只取正整数值.如

$$\langle i | j \rangle = \delta_{ij} \quad (7.5)$$

则称 $[|i\rangle]$ 为正交归一化的.也可考虑态矢量系 $[|L\rangle]$,其中 L 是连续变量.如

$$\langle L | L' \rangle = \delta(L - L') \quad (7.6)$$

则称 $[|L\rangle]$ 是正交归一化的.如任意矢量 $| \rangle$ 可用 $[|i\rangle]$ 展开:

$$| \rangle = \sum_i c_i | i \rangle, \quad (7.7)$$

则称 $[|i\rangle]$ 是完备的;如可用 $[|L\rangle]$ 展开:

$$| \rangle = \int c(L) | L \rangle dL, \quad (7.8)$$

则称 $[|L\rangle]$ 是完备的.由(7.7)和(7.5),

$$\langle i | \rangle = \sum_j c_j \langle i | j \rangle = \sum_j c_j \delta_{ij} = c_i, \quad (7.9)$$

故

$$| \rangle = \sum_i | i \rangle \langle i | \rangle. \quad (7.10)$$

此式对任意态矢量 $| \rangle$ 都对,因此对完备正交归一系 $[|i\rangle]$ 有

$$\sum_i | i \rangle \langle i | = 1. \quad (7.11)$$

由(7.8)和(7.6),

$$\langle L | \rangle = \int c(L') \langle L | L' \rangle dL' = \int c(L') \delta(L - L') dL' = c(L), \quad (7.12)$$

故

$$| \rangle = \int | L \rangle dL \langle L | \rangle. \quad (7.13)$$

此式对任何态矢量 $| \rangle$ 都对,因此对完备正交归一系 $[|L\rangle]$ 有

$$\int |L\rangle dL \langle L| = 1. \quad (7.14)$$

态矢量的全体组成一矢量空间,称为态空间。(7.7)和(7.8)表明完备正交归一系 $[|i\rangle]$ 和 $[|L\rangle]$ 分别都是态空间的坐标架,任何态矢量 $|\rangle$ 可用这个坐标架来表示.正如三维欧几里得空间中可任选互相垂直的三个坐标轴 x 、 y 、 z 和其上的单位矢量 \mathbf{x}_0 、 \mathbf{y}_0 、 \mathbf{z}_0 ,任意三维矢量 \mathbf{V} 可用这三个单位矢量来表示

$$\mathbf{V} = V_x \mathbf{x}_0 + V_y \mathbf{y}_0 + V_z \mathbf{z}_0, \quad (7.15)$$

$$V_x = \mathbf{x}_0 \cdot \mathbf{V}, \quad V_y = \mathbf{y}_0 \cdot \mathbf{V}, \quad V_z = \mathbf{z}_0 \cdot \mathbf{V}. \quad (7.16)$$

这两式分别对应(7.7)和(7.9)或(7.8)和(7.12).正如投影 V_x 、 V_y 、 V_z 的全体可表示矢量 \mathbf{V} , (7.7)中的展开式系数的全体 $[c_i]$ 或(7.8)中的展开式系数的全体 $[c(L)]$ 分别都可表示态矢量 $|\rangle$,称为 $|\rangle$ 的一个表象.一般将 $[|i\rangle]$ 或 $[|L\rangle]$ 取成某力学量 \hat{L} 的全体正交归一化的本征态矢量.对离散谱有前者:

$$\hat{L} |i\rangle = L_i |i\rangle, \quad (7.17)$$

对连续谱有后者:

$$\hat{L} |L\rangle = L |L\rangle. \quad (7.18)$$

此时(7.7)中的全体系数 $[c_i]$ 或(7.8)中的全体系数 $[c(L)]$ 称态 $|\rangle$ 的 L 表象.

例如,若取坐标算符 \hat{x} 的全体正交归一本征态矢量 $[|x\rangle]$ 作态空间的坐标架,则

$$\langle x | x' \rangle = \delta(x - x'), \quad (7.19)$$

$$|\rangle = \int \psi(x) |x\rangle dx, \quad (7.20)$$

$\psi(x)$ 称为态 $|\rangle$ 的 x 表象.将(7.20)与(3.41)比较知, $\psi(x)$ 即波函数.因此波函数不过是态的一种表象——位置表象.若取动量算符 \hat{p}_x 的全体正交归一本征态矢量 $[|p_x\rangle]$ 作态空间的坐标架,则

$$\langle p_x | p'_x \rangle = \delta(p_x - p'_x), \quad (7.21)$$

$$|\rangle = \int c(p_x) |p_x\rangle dp_x, \quad (7.22)$$

$c(p_x)$ 称为态 $|\rangle$ 的 p_x 表象.若取例如简谐振动能量 $\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$ 的全体正交归一本征态矢量 $[|n\rangle]$ 作态空间的坐标架,则

$$\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle, \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad (7.23)$$

$$\langle n | n' \rangle = \delta_{nn'}, \quad (7.24)$$

$$|\rangle = \sum_n c_n |n\rangle, \quad (7.25)$$

$[c_n]$ 称为态 $|\rangle$ 的能量表象.

一个态的每一表象都直接给出对这个态测量某一力学量的概率分布.如位置

表象 $\psi(x)$ 直接给出测量位置的概率分布 $|\psi(x)|^2$, 动量表象 $c(p_x)$ 直接给出测量动量的概率分布 $|c(p_x)|^2$, 能量表象 $[c_n]$ 直接给出测量能量的概率分布 $|c_n|^2$, ... 等等. 然而不止于此. 按(7.7)和(7.8), 知道了态的任一表象就知道了态本身, 当然也就知道了态的任一其他表象. 一个态的每一表象都是对这个态的完全描述. 不同的表象从不同的角度然而却是同样完全地描述着同一状态.

对任一态 $|0\rangle$, 总可造一完备正交归一态矢量系 $[|i\rangle]$ 或 $[|L\rangle]$, 使归一化后的态矢量 $|0\rangle$ 包含于其中. 由上述关于表象的统计解释和(7.7)、(7.9)或(7.8)、(7.12)知, 对任一态 $|\rangle$ 测得 $|0\rangle$ 态性质的概率为 $|\langle 0|\rangle|^2$. 从这里可看出态矢量标量积的物理意义: 对一态测得另一态性质的概率为这两态归一化态矢量标量积的绝对值平方. 如两态正交, 就不可能对其中的一态测得另一态的性质, 这两态的性质就是彼此不相容的. 要注意: 概率总定义在彼此不相容的事件的集合上, 实现了其中的一件事其他事件就必未实现. 与对态 $|\rangle$ 测得态 $|0\rangle$ 的性质这件事不相容的事件就是对态 $|\rangle$ 测不到态 $|0\rangle$ 的性质, 或对态 $|\rangle$ 测得的性质与态 $|0\rangle$ 的性质不相容, 也就是测到了与 $|0\rangle$ 正交的其他态的性质. 可见量子力学中的概率分布总针对着一完备正交归一的态矢量系.

§ 7.2 力学量 算符及其表象

一力学量 \hat{L} 对应着它的一组可能取值: 对离散谱为集合 $[L_i]$, 对连续谱为连续变量 L , 它们称为这个力学量的本征值. \hat{L} 的取值为 L_i 或 L 的态 $|i\rangle$ 或 $|L\rangle$ 称为它的本征值为 L_i 或 L 的本征态. 由于一个力学量的不同取值为彼此不相容的事件, 它的不同本征值对应的本征态应彼此正交. 将本征态矢量归一化后就组成一正交归一态矢量系 $[|i\rangle]$ 或 $[|L\rangle]$, 满足(7.5)或(7.6). 对任一态测量一个力学量总能得到这个量的某一取值, 因此任一态矢量不可能与 $[|i\rangle]$ 或 $[|L\rangle]$ 中的每一态矢量都正交, 换句话说: 与 $[|i\rangle]$ 或 $[|L\rangle]$ 所张的空间正交的空间是空的. $[|i\rangle]$ 或 $[|L\rangle]$ 所张的空间就是整个态空间, 任何态矢量 $|\rangle$ 均可表成展开式(7.10)或(7.13), $[|i\rangle]$ 或 $[|L\rangle]$ 是完备系. 即是说: 一个力学量 \hat{L} 的全部本征态组成一完备正交归一的态矢量系.

力学量的取值总是实数. 因此一个力学量 \hat{L} 对应一组实本征值 $[L_i]$ 或 $[L]$ 和一完备正交归一的本征态矢量系 $[|i\rangle]$ 或 $[|L\rangle]$. 按 § 3.3 末尾的讨论知, 它一定对应一线性自伴算符. 下面用狄拉克符号复述这一讨论.

定义 \hat{L} 为一算符, 它作用在自己的本征态上等于乘上相应的本征值:

$$\hat{L} |i\rangle = L_i |i\rangle \quad \text{或} \quad \hat{L} |L\rangle = L |L\rangle.$$

这就是本征方程(7.17)或(7.18). 定义 \hat{L} 为一线性算符. 由于 $[|i\rangle]$ 或 $[|L\rangle]$ 是完备正交归一的本征矢系, 可用(7.10)或(7.13)得 \hat{L} 对任一态矢量的作用

$$\hat{L} | \rangle = \hat{L} \sum_i | i \rangle \langle i | \rangle = \sum_i \hat{L} | i \rangle \langle i | \rangle = \sum_i | i \rangle L_i \langle i | \rangle,$$

$$\hat{L} = \sum_i | i \rangle L_i \langle i | , \quad (7.26)$$

或

$$\hat{L} | \rangle = \hat{L} \int | L \rangle dL \langle L | \rangle = \int \hat{L} | L \rangle dL \langle L | \rangle = \int | L \rangle L dL \langle L | \rangle,$$

$$\hat{L} = \int | L \rangle L dL \langle L | . \quad (7.27)$$

这就完全定义了算符 \hat{L} , (7.26)或(7.27)称为 \hat{L} 的自然展开. 由(7.26)、(7.1)和 $L_i^* = L_i$ 得, 对任二态矢量 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 有

$$\langle 2 | \hat{L} | 1 \rangle^* = \left(\sum_i \langle 2 | i \rangle L_i \langle i | 1 \rangle \right)^* = \sum_i \langle 1 | i \rangle L_i \langle i | 2 \rangle = \langle 1 | \hat{L} | 2 \rangle . \quad (7.28)$$

由(7.27)、(7.1)和 $L^* = L$ 也得到

$$\langle 2 | \hat{L} | 1 \rangle^* = \left(\int \langle 2 | L \rangle L dL \langle L | 1 \rangle \right)^* = \int \langle 1 | L \rangle L dL \langle L | 2 \rangle = \langle 1 | \hat{L} | 2 \rangle . \quad (7.29)$$

按 § 3.2 的定义, 满足条件

$$\left(\int \psi_2^* \hat{L} \psi_1 d\tau \right)^* = \int (\hat{L} \psi_1)^* \psi_2 d\tau = \int \psi_1^* \hat{L} \psi_2 d\tau \quad (7.30)$$

的算符 \hat{L} 为自伴算符. 这个条件用狄拉克符号写出来就是

$$\langle 2 | \hat{L} | 1 \rangle^* = \langle 1 | \hat{L} | 2 \rangle . \quad (7.31)$$

可见, (7.28)和(7.29)表明, 力学量对应的算符都是自伴的. 每一力学量对应一线性自伴算符. 由(7.26)或(7.27)还看出, 一个力学量对应的算符包含了这个力学量全部本征值和本征态的信息, 因此可说: 每一力学量由它所对应的线性自伴算符所表示.

任一态 $| \rangle$ 的 L 表象直接给出对这个态测 \hat{L} 的概率分布, 因而也给出测 \hat{L} 的平均值和均方差. 将(3.114)和(3.115)及其推导用狄拉克符号写出来就得到平均值和均方差的表达式

$$\bar{L} = \langle | \hat{L} | \rangle , \quad (7.32)$$

$$\overline{(\Delta L)^2} = \langle | (\Delta \hat{L})^2 | \rangle , \quad (7.33)$$

其中

$$\Delta \hat{L} = \hat{L} - \bar{L} .$$

也可用力学量的平均值和均方差的表达式(7.32)和(7.33)形式地定义力学量的算符, 并可由此导出前述关于力学量与算符关系的全部结果. 这种做法虽很形式, 但形式的东西往往便于抽象的讨论, 因此是有意义的. 下面介绍这种形式的论证.

由于力学量的平均值 \bar{L} 必为实数, 故对任一态 $| \rangle$ 有

$$\langle | \hat{L} | \rangle^* = \langle | \hat{L} | \rangle. \quad (7.34)$$

对任二态 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$, 可叠加出态 $| \rangle = a_1|1\rangle + a_2|2\rangle$. 代入上式得

$$\begin{aligned} & |a_1|^2 \langle 1 | \hat{L} | 1 \rangle^* + |a_2|^2 \langle 2 | \hat{L} | 2 \rangle^* + a_1 a_2^* \langle 1 | \hat{L} | 2 \rangle^* + a_1^* a_2 \langle 2 | \hat{L} | 1 \rangle^* \\ &= |a_1|^2 \langle 1 | \hat{L} | 1 \rangle + |a_2|^2 \langle 2 | \hat{L} | 2 \rangle + a_1^* a_2 \langle 1 | \hat{L} | 2 \rangle + a_1 a_2^* \langle 2 | \hat{L} | 1 \rangle. \end{aligned}$$

对态 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 分别再用一次(7.34), 此式变为

$$a_1 a_2^* \langle 1 | \hat{L} | 2 \rangle^* + a_1^* a_2 \langle 2 | \hat{L} | 1 \rangle^* = a_1^* a_2 \langle 1 | \hat{L} | 2 \rangle + a_1 a_2^* \langle 2 | \hat{L} | 1 \rangle.$$

令 $a_1 = a_2 = 1$ 得

$$\langle 1 | \hat{L} | 2 \rangle^* + \langle 2 | \hat{L} | 1 \rangle^* = \langle 1 | \hat{L} | 2 \rangle + \langle 2 | \hat{L} | 1 \rangle.$$

令 $a_1 = 1, a_2 = i$, 两边约去 i 后得

$$- \langle 1 | \hat{L} | 2 \rangle^* + \langle 2 | \hat{L} | 1 \rangle^* = \langle 1 | \hat{L} | 2 \rangle - \langle 2 | \hat{L} | 1 \rangle.$$

两式相加后除以 2 得

$$\langle 2 | \hat{L} | 1 \rangle^* = \langle 1 | \hat{L} | 2 \rangle.$$

这就是(7.31), 表明力学量对应的算符 \hat{L} 是自伴的. 如态 $|i\rangle$ 中 \hat{L} 取一定值 L_i , 则此态中 $\bar{L} = L_i, \overline{(\Delta L)^2} = 0$. 按(7.33)有

$$\langle i | (\hat{L} - L_i)(\hat{L} - L_i) | i \rangle = 0. \quad (7.35)$$

令 $|\delta\rangle = (\hat{L} - L_i)|i\rangle$, 由 \hat{L} 的自伴性和 L_i 是实数的性质得

$$\begin{aligned} \langle i | (\hat{L} - L_i)(\hat{L} - L_i) | i \rangle &= \langle i | (\hat{L} - L_i) | \delta \rangle \\ &= \langle \delta | (\hat{L} - L_i) | i \rangle^* = \langle \delta | \delta \rangle^* \geq 0, \end{aligned}$$

等号只在 $|\delta\rangle = 0$ 时成立. 由(7.35)知, 必有 $|\delta\rangle = 0$, 即

$$\hat{L} | i \rangle = L_i | i \rangle.$$

这就是 \hat{L} 的本征方程(7.17), 它表明 \hat{L} 取确定值的态必是 \hat{L} 的本征态, 而所取的确定值就是这个本征态相应的 \hat{L} 的本征值. 对具连续谱的情形显然也会得到同样结果.

由平均值的原始定义 $\bar{L} = \sum_i w_i L_i$ 知, 测 \hat{L} 得 L_i 的概率 w_i 可看作一个量的平均值, 这个量以 \hat{L} 的本征态为本征态, 其中态 $|i\rangle$ 相应的本征值为 1 而其他态相应的本征值为零. 参照(7.26)知, 这个量的算符为 $|i\rangle \langle i|$, 它在态 $| \rangle$ 中的平均值为

$$w_i = \langle | i \rangle \langle i | \rangle = | \langle i | \rangle |^2. \quad (7.36)$$

与(7.10)比较知, 这正是对态 $| \rangle$ 的 L 表象的统计解释. 至此, 已从(7.32)和(7.33)导得了所需的全部结果, 从而证明了, 可以它们为出发点引进力学量的算符表示法.

§ 3.2 定义了算符的一些运算规则. 不难将它们用狄拉克符号表示出来. 其中取伴随的运算可定义得更方便: 如果与右矢 $| \rangle$ 伴随的左矢为 $\langle |$, 则将与右矢 $\hat{L} | \rangle$

伴随的左矢记作 $\langle | \hat{L}^\dagger$. \hat{L}^\dagger 可看作对左矢 $\langle |$ 的运算, 称为 \hat{L} 的伴随. 对线性算符 \hat{L} 有

$$\hat{L}(a_1 | 1\rangle + a_2 | 2\rangle) = a_1 \hat{L} | 1\rangle + a_2 \hat{L} | 2\rangle. \quad (7.37)$$

两边取伴随得

$$(\langle 1 | a_1^* + \langle 2 | a_2^*) \hat{L}^\dagger = \langle 1 | \hat{L}^\dagger a_1^* + \langle 2 | \hat{L}^\dagger a_2^*. \quad (7.38)$$

可见线性算符 \hat{L} 的伴随 \hat{L}^\dagger 对左矢的运算也是线性的. 还可定义 \hat{L}^\dagger 对右矢的运算和 \hat{L} 对左矢的运算. 取一完备正交归一化的态矢量系 $[|i\rangle]$. 任一右矢 $| \rangle$ 与 $\langle i | \hat{L}^\dagger$ 的标量积 $\langle i | \hat{L}^\dagger | \rangle$ 也可理解为 $\langle i |$ 与 $\hat{L}^\dagger | \rangle$ 的标量积, 从而可定义

$$\hat{L}^\dagger | \rangle = \sum_i | i\rangle \langle i | \hat{L}^\dagger | \rangle. \quad (7.39)$$

在(7.10)两端取伴随得

$$\langle | = \sum_i \langle | i\rangle \langle i |. \quad (7.40)$$

它表明 $[\langle i |]$ 是完备的左矢系, 任一左矢可对它作展开. 因此可定义

$$\langle | \hat{L} = \sum_i \langle | \hat{L} | i\rangle \langle i |, \quad (7.41)$$

并让其中的系数 $\langle | \hat{L} | i\rangle$ 等同于 $\langle |$ 与 $\hat{L} | i\rangle$ 的标量积. 由于标量积对右矢与左矢都是线性的, 因此这样定义的 \hat{L}^\dagger 对右矢和 \hat{L} 对左矢的运算都是线性的. 既然 \hat{L} 与 \hat{L}^\dagger 定义在同一线性空间中, 就可以互相比. 如 $\hat{L}^\dagger = \hat{L}$, 则称 \hat{L} 自伴或厄米.

按此处关于伴随的定义

$$\langle 2 | \hat{L}^\dagger | 1\rangle^* = \langle 1 | \hat{L} | 2\rangle. \quad (7.42)$$

而按原来的定义(3.14)

$$\left(\int \psi_2^* \hat{L}^\dagger \psi_1 d\tau \right)^* = \int (\hat{L}^\dagger \psi_1)^* \psi_2 d\tau = \int \psi_1^* \hat{L} \psi_2 d\tau. \quad (7.43)$$

两者是一致的, (7.43)是(7.42)的位置表象. 对自伴算符 \hat{L} , (7.42)变为(7.31).

将算符对态矢量的作用写入一个表象. 取 \hat{A} 的完备正交归一本征态矢量系 $[|i\rangle]$, 作展开

$$\begin{aligned} | \rangle &= \sum_i | i\rangle \langle i | \rangle, \\ \hat{L} | \rangle &= \sum_i | i\rangle \langle i | \hat{L} | \rangle. \end{aligned} \quad (7.44)$$

将 \hat{L} 的运算写入 A 表象就是要对任一态矢量 $| \rangle$ 将 $\hat{L} | \rangle$ 的 A 表象 $[\langle i | \hat{L} | \rangle]$ 与 $| \rangle$ 的 A 表象 $[\langle i | \rangle]$ 联系起来. 将 $[|j\rangle]$ 当作 $[|i\rangle]$ 的另一写法, 用(7.11)得

$$\langle i | \hat{L} | \rangle = \sum_j \langle i | \hat{L} | j\rangle \langle j | \rangle. \quad (7.45)$$

它表明 $[\langle i | \hat{L} | \rangle]$ 与 $[\langle i | \rangle]$ 由一矩阵 $(\langle i | \hat{L} | j\rangle)$ 联系, 这个矩阵就叫 \hat{L} 的 A 表象. 对自伴算符 \hat{L} , A 表象矩阵的矩阵元有关系

$$\langle i | \hat{L} | j\rangle^* = \langle j | \hat{L} | i\rangle, \quad (7.46)$$

即取复数共轭等于行列对调(转置). 这种矩阵叫自伴矩阵或厄米矩阵.

算符在自己的表象中有最简单的形式. 考虑 \hat{L} 的 L 表象, 此时 $[|i\rangle]$ 是 \hat{L} 的完备正交归一化的本征态矢量系: $\hat{L}|i\rangle = L_i|i\rangle$, 因此

$$\langle i|\hat{L}|j\rangle = L_j\langle i|j\rangle = L_j\delta_{ij}. \quad (7.47)$$

只有行列指标相同的矩阵元不是零, 即不为零的矩阵元集中在矩阵的主对角线上. 这种矩阵叫对角矩阵. 算符在自己的表象中是对角矩阵. (7.47) 还表明对角矩阵元就是算符的本征值. 将(7.47)代入(7.45)得

$$\langle i|\hat{L}|i\rangle = \sum_j L_j\delta_{ij}\langle j|i\rangle = L_i\langle i|i\rangle. \quad (7.48)$$

它表明算符在自己表象中总是乘算符: 在每一分量 $\langle i|$ 上乘以相应的本征值 L_i . 以前说位置算符 \hat{x} 是乘算符, 是因为采用态的位置表象 $\psi(x)$ 为波函数. 现在清楚了, 这不过是算符在自己表象中的一例. 如果改用动量表象 $c(p_x) = \langle p_x|$ 描述状态, 动量算符 \hat{p}_x 就成为乘算符:

$$\hat{p}_x c(p_x) = p_x c(p_x). \quad (7.49)$$

§ 7.3 不同表象间的么正变换

设 $[|A_i\rangle]$ 为 \hat{A} 的完备正交归一化本征态矢量系, $[|B_i\rangle]$ 为 \hat{B} 的完备正交归一化本征态矢量系, 态 $|i\rangle$ 的 A 表象 $[\langle A_i|]$ 和 B 表象 $[\langle B_i|]$ 间的关系为

$$\langle A_i|i\rangle = \sum_j \langle A_i|B_j\rangle \langle B_j|i\rangle, \quad (7.50)$$

即它们也是由一个矩阵 $U = (\langle A_i|B_j\rangle)$ 变换的. 矩阵 U 的伴随(行列对调并取复共轭)为

$$U^\dagger = (\langle B_j|A_i\rangle),$$

$$(U^\dagger U)_{jj'} = \sum_i \langle B_j|A_i\rangle \langle A_i|B_{j'}\rangle = \langle B_j|B_{j'}\rangle = \delta_{jj'},$$

$$(UU^\dagger)_{ii'} = \sum_j \langle A_i|B_j\rangle \langle B_j|A_{i'}\rangle = \langle A_i|A_{i'}\rangle = \delta_{ii'},$$

因此

$$U^\dagger U = UU^\dagger = I, \quad (7.51)$$

I 为么矩阵. 满足条件(7.51)的矩阵 U 称为么正的. 态的不同表象之间由一么正矩阵变换, 称为么正变换.

算符 \hat{L} 的 A 表象 $\hat{L}(A) = (\langle A_i|\hat{L}|A_j\rangle)$ 和 B 表象 $\hat{L}(B) = (\langle B_i|\hat{L}|B_j\rangle)$ 间的关系为

$$\langle A_i|\hat{L}|A_j\rangle = \sum_{i'j'} \langle A_i|B_{i'}\rangle \langle B_{i'}|\hat{L}|B_{j'}\rangle \langle B_{j'}|A_j\rangle, \quad (7.52)$$

或

$$\hat{L}(A) = U\hat{L}(B)U^\dagger. \quad (7.53)$$

(7.53)或(7.52)是算符的不同表象间的么正变换。

利用(7.52)可由动量算符的动量表象算得它的位置表象。动量算符在自己表象中是对角的,按(7.47)它的矩阵元应为

$$\langle p_x | \hat{p}_x | p'_x \rangle = p'_x \delta(p_x - p'_x) \quad (7.54)$$

由(7.52)得

$$\begin{aligned} \langle x | \hat{p}_x | x' \rangle &= \iint \langle x | p_x \rangle dp_x \langle p_x | \hat{p}_x | p'_x \rangle dp'_x \langle p'_x | x' \rangle \\ &= \iint \langle x | p_x \rangle dp_x p'_x \delta(p_x - p'_x) dp'_x \langle p'_x | x' \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle x | p_x \rangle p_x \langle p_x | x' \rangle dp_x. \end{aligned} \quad (7.55)$$

$\langle x | p_x \rangle$ 为动量本征态 $|p_x\rangle$ 的位置表象,故有

$$\langle x | p_x \rangle = \frac{1}{\sqrt{h}} e^{i \frac{p_x x}{h}}, \quad (7.56)$$

$$\langle p_x | x' \rangle = \langle x' | p_x \rangle^* = \frac{1}{\sqrt{h}} e^{-i \frac{p_x x'}{h}}. \quad (7.57)$$

代入(7.55)得

$$\begin{aligned} \langle x | \hat{p}_x | x' \rangle &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} p_x e^{i \frac{p_x (x-x')}{h}} dp_x = \frac{1}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i \frac{p_x (x-x')}{h}} dp_x \\ &= \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x')} dk = -i\hbar \frac{\partial \delta(x-x')}{\partial x}. \end{aligned} \quad (7.58)$$

因此 \hat{p}_x 对 $| \rangle$ 的 x 表象 $\psi(x) = \langle x | \rangle$ 的作用为

$$\begin{aligned} \hat{p}_x \psi(x) &= \langle x | \hat{p}_x | \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \langle x | \hat{p}_x | x' \rangle dx' \langle x' | \rangle \\ &= -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \delta(x-x')}{\partial x} \psi(x') dx' = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-x') \psi(x') dx' \\ &= -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x}, \end{aligned} \quad (7.59)$$

与第三章中的定义一样。

同理可由位置算符的位置表象得到它的动量表象

$$\begin{aligned} \langle p_x | \hat{x} | p'_x \rangle &= \iint \langle p_x | x \rangle dx \langle x | \hat{x} | x' \rangle dx' \langle x' | p'_x \rangle \\ &= \iint \langle p_x | x \rangle dx x' \delta(x-x') dx' \langle x' | p'_x \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle p_x | x \rangle x \langle x | p'_x \rangle dx \\ &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{i \frac{(p'_x - p_x)x}{h}} dx = \frac{i}{2\pi} \frac{\partial}{\partial p_x} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i \frac{(p'_x - p_x)x}{h}} dx \end{aligned}$$

$$= \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial p_x} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(p'_x - p_x)\xi} d\xi = i\hbar \frac{\partial \delta(p'_x - p_x)}{\partial p_x}. \quad (7.60)$$

因此 \hat{x} 对 $|\rangle$ 的 p_x 表象 $c(p_x) = \langle p_x | \rangle$ 的作用为

$$\begin{aligned} \hat{x}c(p_x) &= \langle p_x | \hat{x} | \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \langle p_x | \hat{x} | p'_x \rangle dp'_x \langle p'_x | \rangle \\ &= i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \delta(p'_x - p_x)}{\partial p_x} c(p'_x) dp'_x \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(p'_x - p_x) c(p'_x) dp'_x = i\hbar \frac{\partial c(p_x)}{\partial p_x}. \end{aligned} \quad (7.61)$$

§ 7.4 态的变换性质与力学量 对易关系

一个线性算符就是态空间的一种线性变换。力学量由线性自伴算符表示，说明一个力学量对应着态的一种变换性质。弄清力学量与态的变换性质的关系有助于理解力学量的意义，也便于探讨力学量的一些普遍关系及其根源。

先看位置表象的动量算符

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}.$$

微分表示无穷小移动，可见 \hat{p}_x 与沿 x 方向的无穷小平移有联系。为将这概念精确化，考虑将整个系统沿 x 方向平移 δx 时态的变化。设平移前的波函数为 $\psi(x)$ ，平移后变成了 $\psi(x) + \delta\psi(x)$ 。然而这一平移无非将 $x - \delta x$ 处的一切搬到 x 处，平移后 x 处波函数的值应等于平移前 $x - \delta x$ 处波函数的值，因此

$$\psi(x) + \delta\psi(x) = \psi(x - \delta x) \xrightarrow{\delta x \rightarrow 0} \psi(x) - \delta x \frac{\partial \psi(x)}{\partial x}. \quad (7.62)$$

定义 x 方向的无穷小平移算符 $\hat{\mathcal{D}}_x$ ：

$$\hat{\mathcal{D}}_x \psi(x) = \frac{\delta\psi}{\delta x}. \quad (7.63)$$

由(7.62)知

$$\hat{\mathcal{D}}_x = -\frac{\partial}{\partial x}. \quad (7.64)$$

可见动量算符与无穷小平移算符间有关系

$$\hat{p}_x = i\hbar \hat{\mathcal{D}}_x. \quad (7.65)$$

平移时，态的变换性质只涉及态而不涉及表象，因此关系(7.65)是与表象无关的。它将表示状态的物理特征的动量与表示状态的几何特征的无穷小平移算符联系起来，含义深刻，应具普遍性。

再看角位置表象的轨道角动量算符

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

它表明 \hat{L}_z 与绕 z 轴的无穷小转动有联系. 考虑将整个系统绕 z 轴转动 $\delta\varphi$ 角时态的变化. 设转动前波函数为 $\psi(\varphi)$, 转动后变成了 $\psi(\varphi) + \delta\psi(\varphi)$. 然而就轨道运动而言, 这一转动无非将 $\varphi - \delta\varphi$ 方向的一切挪到 φ 方向, 转动后 φ 方向波函数的值应等于转动前 $\varphi - \delta\varphi$ 方向波函数的值, 因此

$$\psi(\varphi) + \delta\psi(\varphi) = \psi(\varphi - \delta\varphi) \xrightarrow{\delta\varphi \rightarrow 0} \psi(\varphi) - \delta\varphi \frac{\partial \psi}{\partial \varphi}. \quad (7.66)$$

定义绕 z 轴的无穷小转动算符 $\hat{\mathcal{R}}_z$:

$$\hat{\mathcal{R}}_z \psi(\varphi) = \frac{\delta\psi}{\delta\varphi}. \quad (7.67)$$

按(7.66)

$$\hat{\mathcal{R}}_z = -\frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (7.68)$$

从而有轨道角动量算符与无穷小转动算符的关系

$$\hat{L}_z = i\hbar \hat{\mathcal{R}}_z. \quad (7.69)$$

此式与(7.65)属同一类型, 它们都应是一普遍关系的特例.

考虑任一广义坐标 q 的正则共轭广义动量 p . 改变系统的几何位形, 使广义坐标 q 变更 δq . 设与此变更相应, 系统的态由 $|\rangle$ 变为 $|\rangle + \delta|\rangle$. 定义无穷小 q 移动算符 $\hat{\mathcal{D}}_q$

$$\hat{\mathcal{D}}_q |\rangle = \frac{\delta|\rangle}{\delta q}. \quad (7.70)$$

(7.65)与(7.69)隶属的一般关系应为

$$\hat{p} = i\hbar \hat{\mathcal{D}}_q. \quad (7.71)$$

下面分析这一关系的合理性.

为此先证明一条定理: 如算符 \hat{A} 对任一态矢量 $|\rangle$ 均有 $\langle|\hat{A}|\rangle = 0$, 则 $\hat{A} = 0$.

证 恒可作分解

$$\hat{A} = \hat{A}_1 + i\hat{A}_2, \quad (7.72)$$

其中

$$\hat{A}_1 = \frac{\hat{A} + \hat{A}^\dagger}{2}, \quad \hat{A}_2 = \frac{\hat{A} - \hat{A}^\dagger}{2i} \quad (7.73)$$

均为自伴算符. $\langle|\hat{A}_1|\rangle$ 和 $\langle|\hat{A}_2|\rangle$ 均为实数, 并分别为 $\langle|\hat{A}|\rangle$ 的实部和虚部. $\langle|\hat{A}|\rangle = 0$ 则 $\langle|\hat{A}_1|\rangle = \langle|\hat{A}_2|\rangle = 0$. 另一方面, 只要证明了 $\hat{A}_1 = \hat{A}_2 = 0$ 也就证明了 $\hat{A} = 0$. 可见只要对自伴算符 \hat{A} 证明了本定理, 一般情形也就证明了.

对任二态矢量 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$, 组成 $|\rangle = a_1|1\rangle + a_2|2\rangle$. 由定理的条件知

$$\langle 1 | \hat{A} | 1 \rangle = |a_1|^2 \langle 1 | \hat{A} | 1 \rangle + |a_2|^2 \langle 2 | \hat{A} | 2 \rangle \\ + a_1^* a_2 \langle 1 | \hat{A} | 2 \rangle + a_2^* a_1 \langle 2 | \hat{A} | 1 \rangle = 0.$$

按定理的条件, 此式第一个等号右边的前两项也为零, 因此

$$a_1^* a_2 \langle 1 | \hat{A} | 2 \rangle + a_2^* a_1 \langle 2 | \hat{A} | 1 \rangle = 0.$$

在此式中令 $a_1 = a_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ 并利用 \hat{A} 的自伴性得

$$\frac{1}{2} (\langle 1 | \hat{A} | 2 \rangle + \langle 1 | \hat{A} | 2 \rangle^*) = \text{Re} \langle 1 | \hat{A} | 2 \rangle = 0.$$

令 $a_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, a_2 = \frac{1}{\sqrt{2}i}$ 得

$$\frac{1}{2i} (\langle 1 | \hat{A} | 2 \rangle - \langle 1 | \hat{A} | 2 \rangle^*) = \text{Im} \langle 1 | \hat{A} | 2 \rangle = 0.$$

总之 $\langle 1 | \hat{A} | 2 \rangle = 0$. 由 $|1\rangle$ 的任意性得 $\hat{A} |2\rangle = 0$. 再由 $|2\rangle$ 的任意性得 $\hat{A} = 0$. 证毕.

按定义(7.70), 与广义坐标 q 的无穷小变更 δq 相应, 态 $|1\rangle$ 应变更为

$$|1\rangle + \delta |1\rangle = |1\rangle + \delta q \hat{\mathcal{D}}_q |1\rangle = (1 + \delta q \hat{\mathcal{D}}_q) |1\rangle. \quad (7.74)$$

这一变更不应改变态矢量的归一性, 因此应有

$$\langle 1 | (1 + \delta q \hat{\mathcal{D}}_q^\dagger) (1 + \delta q \hat{\mathcal{D}}_q) | 1 \rangle = \langle 1 | 1 \rangle. \quad (7.75)$$

将左边括号乘开, 取到无穷小量 δq 的一次项并将零次项与右端相消后得

$$\langle 1 | (\hat{\mathcal{D}}_q^\dagger + \hat{\mathcal{D}}_q) | 1 \rangle = 0. \quad (7.76)$$

由 $|1\rangle$ 的任意性知

$$\hat{\mathcal{D}}_q^\dagger = -\hat{\mathcal{D}}_q. \quad (7.77)$$

满足这种关系的算符 $\hat{\mathcal{D}}_q$ 称为反自伴的. $\hat{\mathcal{D}}_q$ 的反自伴性保证了(7.71)表达的广义动量算符自伴:

$$\hat{p}^\dagger = (i\hbar \hat{\mathcal{D}}_q)^\dagger = -i\hbar \hat{\mathcal{D}}_q^\dagger = i\hbar \hat{\mathcal{D}}_q = \hat{p}. \quad (7.78)$$

广义坐标 \hat{q} 的本征态 $|q\rangle$ 在 q 变更 δq 后变为 \hat{q} 的另一本征态 $|q + \delta q\rangle$, 因此

$$(1 + \delta q \hat{\mathcal{D}}_q) |q\rangle = |q + \delta q\rangle \quad (7.79)$$

由此得

$$\begin{aligned} \hat{q} (1 + \delta q \hat{\mathcal{D}}_q) |1\rangle &= \int \hat{q} (1 + \delta q \hat{\mathcal{D}}_q) |q\rangle dq \langle q | 1 \rangle \\ &= \int \hat{q} |q + \delta q\rangle dq \langle q | 1 \rangle = \int (q + \delta q) |q + \delta q\rangle dq \langle q | 1 \rangle \\ &= \int q (1 + \delta q \hat{\mathcal{D}}_q) |q\rangle dq \langle q | 1 \rangle + \delta q (1 + \delta q \hat{\mathcal{D}}_q) \int |q\rangle dq \langle q | 1 \rangle \\ &= (1 + \delta q \hat{\mathcal{D}}_q) (\hat{q} + \delta q) |1\rangle, \end{aligned}$$

$$\hat{q}(1 + \delta q \hat{\mathcal{D}}_q) = (1 + \delta q \hat{\mathcal{D}}_q)(\hat{q} + \delta q).$$

比较 δq 的一次项得

$$\hat{q} \hat{\mathcal{D}}_q - \hat{\mathcal{D}}_q \hat{q} = 1. \quad (7.80)$$

可见, (7.71) 表达的广义动量算符与广义坐标算符间有对易关系

$$[\hat{q}, \hat{p}] = \frac{\hat{q}\hat{p} - \hat{p}\hat{q}}{i\hbar} = 1. \quad (7.81)$$

自伴和与广义坐标算符的正确对易关系表明, (7.71) 是广义动量算符的正确表达式.

也可将思路倒过来: 由无穷小 q 移动算符 $\hat{\mathcal{D}}_q$ 的反自伴性(7.77) 定义(7.71) 表达的自伴算符 \hat{p} 为与广义坐标 \hat{q} 正则共轭的广义动量算符; 然后再由(7.79) ~ (7.81) 的考虑证明广义坐标与广义动量之间的对易关系(7.81); 并据此理解, 经典力学中广义坐标与其正则共轭的广义动量间何以有泊松括号 $[q, p]_c = 1$.

力学量与态的变换性质间的关系还有许多例子. 如, 宇称反映的就是态在空间反演变换下的奇偶性, …… 等等, 一般地说, 每一力学量都反映出态的一种变换性质.

§ 7.5 概率守恒与态随时间变化的么正不变性 哈密顿量及其自伴性

系统在一个时刻的态即它在这个时刻的全部信息, 当然也包括它在这时刻应如何变化的信息. 因此从 t 时刻的态 $|t\rangle$ 应能算出 t 时刻态对时间的微商 $\frac{d|t\rangle}{dt}$

$$\frac{d|t\rangle}{dt} = \hat{L}|t\rangle. \quad (7.82)$$

由态的叠加原理知, \hat{L} 应是线性算符; 由于右边只应与一个时刻 t 有关, \hat{L} 不应含对时间求微商的运算. 在(7.82) 两边取伴随

$$\frac{d\langle t|}{dt} = \langle t| \hat{L}^\dagger. \quad (7.83)$$

用 $\langle t|$ 左乘(7.82), $|t\rangle$ 右乘(7.83), 然后把它们加起来得

$$\frac{d\langle t|t\rangle}{dt} = \langle t| \frac{d|t\rangle}{dt} + \frac{d\langle t|}{dt} |t\rangle = \langle t| (\hat{L} + \hat{L}^\dagger) |t\rangle. \quad (7.84)$$

此式表示态矢量的模随时间的变化. 然而由量子力学态所含信息的统计本质和总概率恒为 1 而不随时间变化的要求, 态矢量的模不应随时间变化. 由(7.84) 知, 这要求

$$\langle t| (\hat{L} + \hat{L}^\dagger) |t\rangle = 0. \quad (7.85)$$

对任一给定时刻 t , 可给定态矢量的初值 $|t\rangle$, 然后按(7.82)计算其他时刻的态矢量. 可见(7.85)应对任意给定的态矢量 $|t\rangle$ 成立. 由上节证明的定理知, 这表明

$$\hat{L}^\dagger = -\hat{L}, \quad (7.86)$$

(7.82)中的算符 \hat{L} 也是反自伴的. 定义

$$\hat{H} = i\hbar\hat{L}. \quad (7.87)$$

这是一自伴算符, 称为哈密顿量算符. 在(7.82)两边乘以 $i\hbar$ 再利用(7.87)得

$$i\hbar \frac{d|t\rangle}{dt} = \hat{H}|t\rangle. \quad (7.88)$$

这就是用狄拉克符号表示的薛定谔方程. 在这里, 它是态叠加原理, 态信息的统计本质和概率守恒的结果. 这里还论证了与线性自伴算符 \hat{H} 相应的哈密顿量的存在性, 特别是概率守恒与哈密顿量自伴性的关系, 经典力学中的哈密顿量可当作这里引进的哈密顿量的经典极限.

满足(7.88)的过程中, 不仅态矢量的模不变而且态矢量间的标量积也不变:

$$\frac{d\langle 1t | 2t \rangle}{dt} = \langle 1t | \frac{d|2t\rangle}{dt} + \frac{d\langle 1t |}{dt} | 2t \rangle = \langle 1t | \left(\frac{\hat{H}}{i\hbar} - \frac{\hat{H}^\dagger}{i\hbar} \right) | 2t \rangle = 0, \quad (7.89)$$

其中第二个等式用了薛定谔方程及其伴随, 末一等式用了哈密顿量 \hat{H} 的自伴性. 态矢量间标量积不随时间变化的性质(7.89)称为么正不变性.

薛定谔方程(7.88)为线性方程且只含对时间的一次微商, 因此任二时刻 t 和 t_0 的态矢量 $|t\rangle$ 和 $|t_0\rangle$ 间可用一线性算符 $U(t, t_0)$ 联系:

$$|t\rangle = \hat{U}(t, t_0)|t_0\rangle. \quad (7.90)$$

显然

$$\hat{U}(t, t) = \hat{U}(t_0, t_0) = 1, \quad (7.91)$$

$$\hat{U}(t, t')\hat{U}(t', t_0) = \hat{U}(t, t_0), \quad (7.92)$$

$$\hat{U}(t_0, t)\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_0)\hat{U}(t_0, t) = 1. \quad (7.93)$$

(7.93)表明 $\hat{U}(t_0, t)$ 与 $\hat{U}(t, t_0)$ 互逆. 由(7.90)和(7.89)知

$$\langle 1t | 2t \rangle = \langle 1t_0 | \hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{U}(t, t_0) | 2t_0 \rangle = \langle 1t_0 | 2t_0 \rangle.$$

由于 $\langle 1t_0 |$ 和 $|2t_0\rangle$ 的任意性, 此式表明

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{U}(t, t_0) = 1. \quad (7.94)$$

两边右乘以 $\hat{U}(t_0, t)$ 并利用(7.93)得

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{U}(t_0, t). \quad (7.95)$$

再代回(7.93)即得

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_0)\hat{U}^\dagger(t, t_0) = 1, \quad (7.96)$$

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{U}^{-1}(t, t_0). \quad (7.97)$$

满足(7.96)或(7.97)的算符 $\hat{U}(t, t_0)$ 为么正算符, 由么正算符实现的变换(7.90)为么正变换. 态矢量随时间的变化是一种么正变换.

将(7.90)两边对时间微分, 由薛定谔方程(7.88)与 $|t_0\rangle$ 的任意性得

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0). \quad (7.98)$$

在此式两边取伴随, 利用(7.95)并将 t 和 t_0 的位置对调得

$$-i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t_0} = \hat{U}(t, t_0) \hat{H}(t_0). \quad (7.99)$$

(7.98)或(7.99)与薛定谔方程(7.88)等价.

§ 7.6 对称性与守恒量

前几章中介绍了守恒量及其重要性. 在研究一个系统时, 常常需要找出它的守恒量. 一个不显含时间的力学量的守恒条件为, 它与哈密顿量对易. 然而能不能不经计算就从物理条件看出哪些量守恒呢? 能! 这就是本节要讨论的.

一个力学量常与态的一种变换性质相联系. 如果系统所处的物理条件具有在某种变换下的对称性, 与这种变换相联系的那个力学量看来就应守恒. 下面将这一概念具体化.

先以广义动量为例, 讨论与无穷小变换相联系的力学量. 设哈密顿量 \hat{H} 在广义坐标变更 δq 后变为 $\hat{H} + \delta \hat{H}$, 则对任一态 $|\rangle$ 有

$$(1 + \delta q \hat{\mathcal{D}}_q) \hat{H} |\rangle = (\hat{H} + \delta \hat{H})(1 + \delta q \hat{\mathcal{D}}_q) |\rangle. \quad (7.100)$$

两边乘开, 取到无穷小变更 δq 和 $\delta \hat{H}$ 的一次幂得

$$\delta q \hat{\mathcal{D}}_q \hat{H} |\rangle = (\delta \hat{H} + \delta q \hat{H} \hat{\mathcal{D}}_q) |\rangle. \quad (7.101)$$

此式对任何态均成立, 故有算符关系

$$\delta \hat{H} = \delta q (\hat{\mathcal{D}}_q \hat{H} - \hat{H} \hat{\mathcal{D}}_q). \quad (7.102)$$

如果物理条件对广义坐标 q 的变更是对称的, 则哈密顿量在广义坐标 q 变更后应不变, $\delta \hat{H} = 0$, 从而

$$\hat{\mathcal{D}}_q \hat{H} - \hat{H} \hat{\mathcal{D}}_q = 0. \quad (7.103)$$

由广义动量 \hat{p} 与无穷小 q 移动算符 $\hat{\mathcal{D}}_q$ 的关系(7.71), 此式意即广义动量 \hat{p} 与哈密顿量 \hat{H} 对易:

$$\hat{p} \hat{H} - \hat{H} \hat{p} = 0. \quad (7.104)$$

广义动量 \hat{p} 守恒. 可见, 如物理条件具有某方向的平移对称性, 哈密顿量与该方向的坐标无关, 则那个方向的动量就守恒; 如物理条件具有转动对称性, 哈密顿量与系统取向无关, 则角动量就守恒; ……等等.

再以宇称为例讨论与一整体变换相联系的力学量。宇称算符 \hat{P} 就是空间反演算符。设哈密顿量 \hat{H} 在空间反演后变为 $\hat{H} + \delta\hat{H}$, 则对任一态 $|\rangle$ 有

$$\hat{P}\hat{H}|\rangle = (\hat{H} + \delta\hat{H})\hat{P}|\rangle. \quad (7.105)$$

由 $|\rangle$ 的任意性知

$$\hat{P}\hat{H} = (\hat{H} + \delta\hat{H})\hat{P}.$$

利用

$$\hat{P}\hat{P}^{-1} = \hat{P}^{-1}\hat{P} = 1 \quad (7.106)$$

上式又可表示为

$$\hat{P}\hat{H}\hat{P}^{-1} = \hat{H} + \delta\hat{H}. \quad (7.107)$$

如果物理条件对空间反演变换是对称的, 则哈密顿量在空间反演后应不变, $\delta\hat{H} = 0$, 从而

$$\hat{P}\hat{H}\hat{P}^{-1} = \hat{H}.$$

在此式两边右乘以 \hat{P} 再利用(7.106)得

$$\hat{P}\hat{H} = \hat{H}\hat{P}, \quad (7.108)$$

宇称算符与哈密顿量对易, 宇称守恒。一般说来, 如果物理条件对某整体变换是对称的, 哈密顿量在这种整体变换下不变, 则与这种整体变换相联系的力学量就守恒。

§ 7.7 态矢量与算符的协同么正变换 量子力学在么正变换下的不变性

量子力学诸关系包括态矢量间的关系、算符与态矢量的关系和算符间的关系。态矢量间的关系有线性叠加关系

$$|\rangle = c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle \quad (7.109)$$

和标量积

$$c_{12} = \langle 1 | 2 \rangle \quad (7.110)$$

等。算符与态矢量间有运算关系

$$|\rangle' = \hat{L} |\rangle \quad (7.111)$$

其中包括本征方程

$$\hat{L} |n\rangle = L_n |n\rangle. \quad (7.112)$$

算符之间有代数关系

$$\hat{A} \pm \hat{B} = \hat{C}, \quad \hat{A}\hat{B} = \hat{C}, \quad \hat{A} = \hat{B}^{-1}, \quad \hat{A} = \hat{B}^\dagger, \quad (7.113)$$

和一般函数关系

$$\hat{A} = f(\hat{L}). \quad (7.114)$$

算符 \hat{L} 的函数 $f(\hat{L})$ 定义为一个线性算符, 它对 \hat{L} 的本征值为 L_n 的本征矢 $|n\rangle$ 的

作用为

$$f(\hat{L})|n\rangle = f(L_n)|n\rangle, \quad (7.115)$$

$f(L_n)$ 是 L_n 的普通数值函数。由于 $[|n\rangle]$ 构成完备系, (7.115) 完全定义了 $f(\hat{L})$ 。

如果对态矢量和算符同时作么正交换

$$| \rangle_U \equiv \hat{U} | \rangle, \quad (7.116)$$

$$\hat{L}_U \equiv \hat{U}\hat{L}\hat{U}^\dagger, \quad (7.117)$$

其中

$$\hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{U}^\dagger\hat{U} = 1, \quad (7.118)$$

则上述三类关系(7.109)~(7.114)均不变。

证 在(7.109)两边用 \hat{U} 作用, 利用它的线性得

$$| \rangle_U = c_1 | 1 \rangle_U + c_2 | 2 \rangle_U. \quad (7.109)'$$

利用么正关系(7.118)得

$$c_{12} = \langle 1 | \hat{U}^\dagger \hat{U} | 2 \rangle = {}_U \langle 1 | 2 \rangle_U. \quad (7.110)'$$

在(7.111)和(7.112)两边用 \hat{U} 作用, 利用(7.118)得

$$| \rangle'_U = \hat{U}\hat{L} | \rangle = \hat{U}\hat{L}\hat{U}^\dagger\hat{U} | \rangle = \hat{L}_U | \rangle_U, \quad (7.111)'$$

$$\hat{L}_U | n \rangle_U = \hat{U}\hat{L}\hat{U}^\dagger\hat{U} | n \rangle = \hat{U}\hat{L} | n \rangle = L_n | n \rangle_U. \quad (7.112)'$$

在(7.113)两边左乘 \hat{U} 右乘 \hat{U}^\dagger 并利用(7.118)得

$$\left. \begin{aligned} \hat{A}_U + \hat{B}_U &= \hat{C}_U, & \hat{A}_U\hat{B}_U &= \hat{C}_U, \\ \hat{A}_U &= \hat{U}\hat{B}^{-1}\hat{U}^{-1} = (\hat{U}\hat{B}\hat{U}^\dagger)^{-1} = \hat{B}_U^{-1}, \\ \hat{A}_U &= \hat{U}\hat{B}^\dagger\hat{U}^\dagger = (\hat{U}\hat{B}\hat{U}^\dagger)^\dagger = \hat{B}_U^\dagger. \end{aligned} \right\} \quad (7.113)'$$

又由于

$$\hat{U}f(\hat{L})\hat{U}^\dagger | n \rangle_U = \hat{U}f(\hat{L}) | n \rangle = f(L_n)\hat{U} | n \rangle = f(L_n) | n \rangle_U,$$

由(7.114), (7.112)'和(7.115)得

$$\hat{A}_U = f(\hat{L}_U). \quad (7.114)'$$

命题得证。

上述三类关系(7.109)~(7.114)表达了量子力学的全部物理内容。例如标量积 $\langle 1 | 2 \rangle$ 的绝对值平方给出对态 $| 2 \rangle$ 测得态 $| 1 \rangle$ 的性质的概率; 本征方程(7.112)给出测量力学量 \hat{L} 可能得到的值 L_n ; ... 等。它们在么正变换下的不变性表明量子力学的全部物理内容在么正变换下不变。

§ 7.8 薛定谔图像 海森伯图像 相互作用图像 正则量子化方法

状态会随时间变化。它的表现就是测量各力学量的概率分布都会随时间变。

在前面各章节中,这种变化是由态矢量的变化表示的,它满足薛定谔方程(7.88).至于表示力学量的算符则一般不随时间变.同一力学量的算符在任何时刻都是一样的.显含时间的力学量的算符会随时间变化,但这是所考虑的力学量本身在变,而不是状态变化的结果.这种态矢量按薛定谔方程随时间变化而力学量的算符不变的图像完全表达了状态变化的规律,是量子力学的一种表述形式,叫做薛定谔图像.然而量子力学具有么正变换下的不变性.如果用随时间变化的么正算符对态矢量和力学量的算符作协同么正变换,量子力学的物理内容不变但态矢量和力学量的算符随时间变化的图像却变了.这就引出量子力学的其他图像或表述形式.

由(7.90)知,对薛定谔图像中系统在任一时刻 t 的态矢量 $|t\rangle$,

$$|0\rangle = \hat{U}(0, t) |t\rangle \quad (7.119)$$

是它在零时刻的态矢量.用么正算符 $\hat{U}(0, t)$ 按(7.116)和(7.117)对薛定谔图像的态矢量 $|t\rangle$ 和算符 \hat{L} 作变换,得海森伯图像的态矢量和算符

$$| \rangle_H = \hat{U}(0, t) |t\rangle, \quad (7.120)$$

$$\hat{L}_H(t) = \hat{U}(0, t) \hat{L} \hat{U}^\dagger(0, t) = \hat{U}(0, t) \hat{L} \hat{U}(t, 0). \quad (7.121)$$

(7.119)表明 $| \rangle_H$ 不随时间变化.将(7.121)两边对时间求微商,利用(7.98)和(7.99)得

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{L}_H}{dt} &= \hat{U}(0, t) \left(-\frac{\hat{H}(t)}{i\hbar} \right) \hat{L} \hat{U}(t, 0) + \hat{U}(0, t) \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} \hat{U}(t, 0) \\ &\quad + \hat{U}(0, t) \hat{L} \frac{\partial \hat{H}(t)}{\partial t} \hat{U}(t, 0). \end{aligned}$$

利用(7.96)、(7.121)并定义

$$\frac{\partial \hat{L}_H}{\partial t} \equiv \hat{U}(0, t) \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} \hat{U}(t, 0), \quad (7.122)$$

上式变为

$$\frac{d\hat{L}_H}{dt} = \frac{\partial \hat{L}_H}{\partial t} + [\hat{L}_H, \hat{H}_H]. \quad (7.123)$$

它表示海森伯图像中力学量的算符随时间变化的规律,叫海森伯方程.海森伯图像中态矢量不变,状态的变化直接由力学量的变化表示.海森伯方程(7.123)就是这种图像中量子力学的运动方程.值得注意的是,海森伯方程与经典力学的正则方程很相似,只是用量子泊松括号代替了经典泊松括号.再注意广义坐标 \hat{q}_σ ($\sigma = 1, 2, \dots, f$) 与它们的正则共轭动量 \hat{p}_σ ($\sigma = 1, 2, \dots, f$) 的量子泊松括号

$$[\hat{q}_\sigma, \hat{q}_{\sigma'}] = [\hat{p}_\sigma, \hat{p}_{\sigma'}] = 0, \quad [\hat{q}_\sigma, \hat{p}_{\sigma'}] = \delta_{\sigma\sigma'} \quad (7.124)$$

与经典力学中相应泊松括号的相似,海森伯形式的量子力学与正则形式的经典力学是很相似的.对应原理在这里以很明确的方式表现出来.只要将正则经典力学的所有泊松括号改为量子泊松括号就得到海森伯形式的量子力学.通过这一更改

可得到基本对易关系(7.124)和运动方程(7.123)因而得到全部量子力学。这种从经典力学过渡到量子力学的方法叫正则量子化。

常常可将哈密顿量分成两部分：

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}', \quad (7.125)$$

\hat{H}^0 是系统各部分哈密顿量之和, \hat{H}' 是系统各部分间和外界对系统作用的哈密顿量。 \hat{H}^0 的影响通常较简单, 且是已知的。为了集中考虑 \hat{H}' 的影响(例如由它引起的跃迁等), 可将 \hat{H}^0 的影响先分离出来: 引进么正算符 $\hat{U}_0(t, t_0)$, 它满足初条件 $\hat{U}_0(t_0, t_0) = 1$ 和方程

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}_0(t, t_0)}{\partial t} = \hat{H}^0(t) \hat{U}_0(t, t_0), \quad -i\hbar \frac{\partial \hat{U}_0(t, t_0)}{\partial t_0} = \hat{U}_0(t, t_0) \hat{H}^0(t_0). \quad (7.126)$$

用 $\hat{U}_0(0, t)$ 按(7.116)和(7.117)对薛定谔图像的态矢量 $|t\rangle$ 和算符 \hat{L} 作变换, 得到相互作用图像的态矢量和算符

$$|t\rangle_I = \hat{U}_0(0, t) |t\rangle, \quad (7.127)$$

$$\hat{L}_I(t) = \hat{U}_0(0, t) \hat{L} \hat{U}_0^\dagger(0, t) = \hat{U}_0(0, t) \hat{L} \hat{U}_0(t, 0). \quad (7.128)$$

由(7.127)、(7.126)、(7.88)、(7.125)和(7.128)得

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d|t\rangle_I}{dt} &= -\hat{U}_0(0, t) \hat{H}^0(t) |t\rangle + \hat{U}_0(0, t) \left(i\hbar \frac{d|t\rangle}{dt} \right) \\ &= -\hat{U}_0(0, t) \hat{H}^0(t) |t\rangle + \hat{U}_0(0, t) [\hat{H}^0(t) + \hat{H}'(t)] |t\rangle \\ &= \hat{H}'_I(t) |t\rangle_I, \end{aligned} \quad (7.129)$$

$$\hat{H}'_I(t) = \hat{U}_0(0, t) \hat{H}'(t) \hat{U}_0(t, 0). \quad (7.130)$$

类似(7.121)~(7.123)的推导可由(7.128)导得

$$\frac{d\hat{L}_I}{dt} = \frac{\partial \hat{L}_I}{\partial t} + [\hat{L}_I, \hat{H}_I^0], \quad (7.131)$$

其中

$$\frac{\partial \hat{L}_I}{\partial t} \equiv \hat{U}_0(0, t) \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} \hat{U}_0(t, 0). \quad (7.132)$$

(7.129)和(7.131)分别表明, 相互作用图像中态矢量的变化取决于 \hat{H}'_I , 而算符的变化则取决于 \hat{H}_I^0 。相互作用图像显然与薛定谔图像和海森伯图像等价。

习 题 七

1. 由对态矢量各表象的统计解释, 用狄拉克符号证明力学量的平均值公式(7.32)和均方差公式(7.33)。
2. 将一维谐振子的能量算符写入动量表象, 并在动量表象中求解它的能级和定态。
3. 直接将 § 2.2 中解得的一维谐振子的定态波函数变入动量表象, 并与上题解得的结果比较。

[提示:用厄米多项式的母函数(A.1.7).]

4. 计算一维谐振子位置算符 \hat{x} 和动量算符 \hat{p}_x 的能量表象, 并在此表象中验证对易关系 $\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar$.

5. 设能量算符为 $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r)$, 求证

$$\sum_i (E_i - E_j) |\langle i | \hat{x} | j \rangle|^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \quad (\text{求和规则}),$$

其中 E_i 与 $|i\rangle$ 分别为 \hat{H} 的本征值和本征态.

6. 设 $|k+\rangle$ 为入射动量为 $\hbar k$ 的散射过程定态态矢量, $|k\rangle$ 为动量为 $\hbar k$ 的动量本征态, $U = \frac{2m}{\hbar^2} V$, V 为势能, ϵ 为无穷小正实数,

$$|k+\rangle = |k\rangle + \frac{1}{\nabla^2 + k^2 + i\epsilon} U |k+\rangle$$

称为李普曼-许温格方程. 证明它的位置表象即为(6.69). 其中算符 $\frac{1}{\nabla^2 + k^2 + i\epsilon}$ 的定义为

$$\frac{1}{\nabla^2 + k^2 + i\epsilon} \int c(k') |k'\rangle dk' \equiv \int \frac{c(k') |k'\rangle}{-k'^2 + k^2 + i\epsilon} dk'.$$

7. 定义无穷小 p 变更算符 $\hat{\mathcal{D}}_p$:

$$\hat{\mathcal{D}}_p | \rangle = \frac{\delta | \rangle}{\delta p}, \quad (7.133)$$

其中 $\delta | \rangle$ 为广义动量 p 的无穷小变更 δp 引起的态矢量的变更. 证明

$$\hat{q} = -i\hbar \hat{\mathcal{D}}_p \quad (7.134)$$

为自伴算符且与广义动量算符 \hat{p} 有对易关系 $[\hat{q}, \hat{p}] = 1$, 因此就是与 p 共轭的广义坐标 q 的算符.

8. 证明 $t=0$ 时薛定谔图像、海森伯图像和相互作用图像的态矢量彼此相等, 力学量的算符也彼此相等:

$$|0\rangle_H = |0\rangle_I = |0\rangle, \quad \hat{L}_H(0) = \hat{L}_I(0) = \hat{L}. \quad (7.135)$$

9. 证明如 \hat{H} 不显含 t , 则

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i\frac{\hat{H}}{\hbar}(t-t_0)}, \quad (7.136)$$

从而推论海森伯图像和薛定谔图像中的能量算符相同:

$$\hat{H}_H = \hat{H}; \quad (7.137)$$

如 \hat{H}^0 不显含 t , 则

$$\hat{U}_0(t, t_0) = e^{-i\frac{\hat{H}^0}{\hbar}(t-t_0)}, \quad (7.138)$$

从而推论

$$\hat{H}_I^0 = \hat{H}^0. \quad (7.139)$$

10. 将相互作用图像中 t 时刻的态矢量与 t_0 时刻的态矢量的关系表示为

$$|t\rangle_I = \hat{U}_I(t, t_0) |t_0\rangle_I, \quad (7.140)$$

证明

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}_I(t, t_0)}{\partial t} = \hat{H}'_I(t) \hat{U}_I(t, t_0), \quad -i\hbar \frac{\partial \hat{U}_I(t, t_0)}{\partial t_0} = \hat{U}_I(t, t_0) \hat{H}'_I(t_0). \quad (7.141)$$

11. 证明方程(7.141)与初条件 $\hat{U}_I(t, t) = \hat{U}_I(t_0, t_0) = 1$ 可合并为一积分方程

$$\hat{U}_I(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}'_I(t') \hat{U}_I(t', t_0) dt' \quad (7.142)$$

或

$$\hat{U}_I(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{U}_I(t, t') \hat{H}'_I(t') dt'. \quad (7.143)$$

12. 考虑级数

$$\left. \begin{aligned} \sum_{j=0}^{\infty} \hat{U}_I^{(j)}(t, t_0), \quad \hat{U}_I^{(0)}(t, t_0) = 1, \\ \hat{U}_I^{(j)}(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}'_I(t') \hat{U}_I^{(j-1)}(t', t_0) dt', \quad j = 1, 2, \dots \end{aligned} \right\} \quad (7.144)$$

证明, 若它在区间 $t_0 \leq t \leq t_1$ 上一致收敛, 则它就是(7.142)或(7.143)在这个区间上的解.

第八章 转动与角动量

§ 8.1 无穷小转动与角动量算符

如果取系统绕某 z 轴的转动角 φ 为广义坐标, 则与其正则共轭的广义动量就是绕该 z 轴的总角动量 J_z . 按(7.71)应有

$$\hat{J}_z = i\hbar \hat{\mathcal{R}}_z, \quad (8.1)$$

其中 $\hat{\mathcal{R}}_z$ 为绕 z 轴的无穷小转动算符, 它的定义是

$$\hat{\mathcal{R}}_z | \rangle = \frac{\delta | \rangle}{\delta \varphi}, \quad (8.2)$$

其中 $\delta | \rangle$ 为无穷小转动 $\delta \varphi$ 引起的态矢量的变更. 如果系统是一个没有自旋的粒子, (8.1)就还原为(7.69); 如果系统是一个有自旋的粒子, \hat{J}_z 就是包含轨道角动量和自旋角动量在内的总角动量的 z 分量; 如果系统是一个多粒子系, \hat{J}_z 就是这个多粒子系的总角动量的 z 分量; ……等等. 总之, 由于 $\hat{\mathcal{R}}_z$ 是系统作为一个整体绕 z 轴的无穷小转动算符, \hat{J}_z 应是系统的总角动量的 z 分量. 同理应有

$$\hat{J}_x = i\hbar \hat{\mathcal{R}}_x, \quad \hat{J}_y = i\hbar \hat{\mathcal{R}}_y, \quad \hat{J}_z = i\hbar \hat{\mathcal{R}}_z. \quad (8.3)$$

绕空间三轴的转动是不独立的, 由(8.3)定义的角动量三投影间应有某种关系. 用 \mathbf{x}_0 、 \mathbf{y}_0 和 \mathbf{z}_0 分别表示 x 、 y 和 z 轴上的单位向量, $\boldsymbol{\zeta}_0$ 表示某 ζ 方向的单位向量. 绕 ζ 方向转 $\delta \varphi$ 角, \mathbf{r} 点转到 $\mathbf{r} + \boldsymbol{\zeta}_0 \times \mathbf{r} \delta \varphi$. 现考虑两种转动: (1) 先绕 y 轴转 $\delta \varphi_2$ 角再绕 x 轴转 $\delta \varphi_1$ 角, \mathbf{r} 点转到

$$\begin{aligned} & \mathbf{r} + \mathbf{y}_0 \times \mathbf{r} \delta \varphi_2 + \mathbf{x}_0 \times (\mathbf{r} + \mathbf{y}_0 \times \mathbf{r} \delta \varphi_2) \delta \varphi_1 \\ &= \mathbf{r} + \mathbf{x}_0 \times \mathbf{r} \delta \varphi_1 + \mathbf{y}_0 \times \mathbf{r} \delta \varphi_2 + \mathbf{x}_0 \times (\mathbf{y}_0 \times \mathbf{r}) \delta \varphi_1 \delta \varphi_2 \\ &= \mathbf{r} + \mathbf{x}_0 \times \mathbf{r} \delta \varphi_1 + \mathbf{y}_0 \times \mathbf{r} \delta \varphi_2 + (\mathbf{x}_0 \cdot \mathbf{r}) \mathbf{y}_0 \delta \varphi_1 \delta \varphi_2; \end{aligned}$$

(2) 先绕 x 轴转 $\delta \varphi_1$ 再绕 y 轴转 $\delta \varphi_2$, \mathbf{r} 点转到

$$\begin{aligned} & \mathbf{r} + \mathbf{x}_0 \times \mathbf{r} \delta \varphi_1 + \mathbf{y}_0 \times (\mathbf{r} + \mathbf{x}_0 \times \mathbf{r} \delta \varphi_1) \delta \varphi_2 \\ &= \mathbf{r} + \mathbf{x}_0 \times \mathbf{r} \delta \varphi_1 + \mathbf{y}_0 \times \mathbf{r} \delta \varphi_2 + (\mathbf{y}_0 \cdot \mathbf{r}) \mathbf{x}_0 \delta \varphi_1 \delta \varphi_2. \end{aligned}$$

两者相差

$$[(\mathbf{x}_0 \cdot \mathbf{r}) \mathbf{y}_0 - (\mathbf{y}_0 \cdot \mathbf{r}) \mathbf{x}_0] \delta \varphi_1 \delta \varphi_2 = (\mathbf{x}_0 \times \mathbf{y}_0) \times \mathbf{r} \delta \varphi_1 \delta \varphi_2 = \mathbf{z}_0 \times \mathbf{r} \delta \varphi_1 \delta \varphi_2. \quad (8.4)$$

这恰是一个绕 z 轴的转动, 转动角为

$$\delta\varphi_3 = \delta\varphi_1\delta\varphi_2. \quad (8.5)$$

另一方面, 绕任一方向 ζ 转 $\delta\varphi$ 角, 态矢量由 $|\rangle$ 变为 $|\rangle + \delta\varphi\hat{\mathcal{R}}_\zeta|\rangle$. 在转动(1)下, $|\rangle$ 变为

$$\begin{aligned} & |\rangle + \delta\varphi_2\hat{\mathcal{R}}_y|\rangle + \delta\varphi_1\hat{\mathcal{R}}_x(|\rangle + \delta\varphi_2\hat{\mathcal{R}}_y|\rangle) \\ & = |\rangle + \delta\varphi_1\hat{\mathcal{R}}_x|\rangle + \delta\varphi_2\hat{\mathcal{R}}_y|\rangle + \delta\varphi_1\delta\varphi_2\hat{\mathcal{R}}_x\hat{\mathcal{R}}_y|\rangle; \end{aligned}$$

在转动(2)下, $|\rangle$ 变为

$$\begin{aligned} & |\rangle + \delta\varphi_1\hat{\mathcal{R}}_x|\rangle + \delta\varphi_2\hat{\mathcal{R}}_y(|\rangle + \delta\varphi_1\hat{\mathcal{R}}_x|\rangle) \\ & = |\rangle + \delta\varphi_1\hat{\mathcal{R}}_x|\rangle + \delta\varphi_2\hat{\mathcal{R}}_y|\rangle + \delta\varphi_1\delta\varphi_2\hat{\mathcal{R}}_y\hat{\mathcal{R}}_x|\rangle. \end{aligned}$$

两者相差

$$\delta\varphi_1\delta\varphi_2(\hat{\mathcal{R}}_x\hat{\mathcal{R}}_y - \hat{\mathcal{R}}_y\hat{\mathcal{R}}_x)|\rangle = \delta\varphi_3(\hat{\mathcal{R}}_x\hat{\mathcal{R}}_y - \hat{\mathcal{R}}_y\hat{\mathcal{R}}_x)|\rangle, \quad (8.6)$$

其中 $\delta\varphi_3$ 由(8.5)表示. 既然转动(1)和(2)相差一绕 z 轴的转动 $\delta\varphi_3$, 态矢量 $|\rangle$ 在这两种转动下的变化应差 $\delta\varphi_3\hat{\mathcal{R}}_z|\rangle$. 与(8.6)比较得

$$\left. \begin{aligned} \hat{\mathcal{R}}_x\hat{\mathcal{R}}_y - \hat{\mathcal{R}}_y\hat{\mathcal{R}}_x &= \hat{\mathcal{R}}_z. \\ \hat{\mathcal{R}}_y\hat{\mathcal{R}}_z - \hat{\mathcal{R}}_z\hat{\mathcal{R}}_y &= \hat{\mathcal{R}}_x, \quad \hat{\mathcal{R}}_z\hat{\mathcal{R}}_x - \hat{\mathcal{R}}_x\hat{\mathcal{R}}_z = \hat{\mathcal{R}}_y. \end{aligned} \right\} \quad (8.7)$$

再由(8.3)得

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = \hat{J}_z, \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = \hat{J}_x, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = \hat{J}_y, \quad (8.8)$$

$$\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} = i\hbar\hat{\mathbf{J}}. \quad (8.9)$$

可见, 在一般情形下角动量的对易关系与轨道角动量的对易关系(4.4)和(4.5)或自旋角动量的对易关系(4.127)和(4.128)相同. 这种对易关系来自转动的几何性质(8.7)本身, 而不依赖于轨道角动量算符的具体形式(4.2)或自旋角动量算符的具体形式(4.115)和(4.124).

细心的读者会问: 在以上演算中既然考虑了转动角的二次幂 $\delta\varphi_1\delta\varphi_2$, 就也应考虑二次幂 $(\delta\varphi_1)^2$ 和 $(\delta\varphi_2)^2$. 不过, 容易看出, 含 $(\delta\varphi_1)^2$ 的项只与绕 x 轴的转动有关, 含 $(\delta\varphi_2)^2$ 的项只与绕 y 轴的转动有关. 它们在(1)和(2)的两种不同次序的转动中贡献是相同的, 在求两种转动结果之差时彼此减掉了. 到转动角的最低次幂, 两种转动之差仍由(8.4)表示.

§ 8.2 角动量的本征值与本征态

对易关系(8.8)表明, 角动量的不同投影不能同时确定. 用推导(4.6)的方法,

从(8.8)可得

$$[\hat{J}_x, \hat{J}^2] = [\hat{J}_y, \hat{J}^2] = [\hat{J}_z, \hat{J}^2] = 0, \quad (8.10)$$

其中

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2. \quad (8.11)$$

因此 \hat{J}^2 可与 \hat{J} 的任一投影同时确定, 故可求 \hat{J}^2 与 \hat{J}_z 的共同本征态及相应本征值. 将 \hat{J}^2 的本征值写作 $j(j+1)\hbar^2$, \hat{J}_z 的本征值写作 $m\hbar$, 它们的共同本征态写作 $|jm\rangle$, 欲解的本征方程为

$$\hat{J}^2 |jm\rangle = j(j+1)\hbar^2 |jm\rangle, \quad (8.12)$$

$$\hat{J}_z |jm\rangle = m\hbar |jm\rangle. \quad (8.13)$$

定义

$$\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y, \quad (8.14)$$

由(8.8)和(8.10)得

$$\hat{J}^2 \hat{J}_\pm = \hat{J}_\pm \hat{J}^2, \quad (8.15)$$

$$\hat{J}_z \hat{J}_\pm = \hat{J}_\pm \hat{J}_z \pm \hbar \hat{J}_\pm, \quad (8.16)$$

$$\hat{J}_+ \hat{J}_- = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hbar \hat{J}_z = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z, \quad (8.17)$$

$$\hat{J}_- \hat{J}_+ = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 - \hbar \hat{J}_z = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z. \quad (8.18)$$

由此

$$\hat{J}^2 \hat{J}_\pm |jm\rangle = \hat{J}_\pm \hat{J}^2 |jm\rangle = j(j+1)\hbar^2 \hat{J}_\pm |jm\rangle, \quad (8.19)$$

$\hat{J}_\pm |jm\rangle$ 也是 \hat{J}^2 的本征态, 本征值与 $|jm\rangle$ 一样. 又由(8.16)

$$\hat{J}_z \hat{J}_\pm |jm\rangle = \hat{J}_\pm \hat{J}_z |jm\rangle \pm \hbar \hat{J}_\pm |jm\rangle = (m \pm 1)\hbar \hat{J}_\pm |jm\rangle, \quad (8.20)$$

$\hat{J}_+ |jm\rangle$ 和 $\hat{J}_- |jm\rangle$ 都是 \hat{J}_z 的本征态, 不过前者的本征值增为 $(m+1)\hbar$, 后者减为 $(m-1)\hbar$. 设态矢量 $|jm\rangle$ 是归一化的

$$\begin{aligned} j(j+1)\hbar^2 &= j(j+1)\hbar^2 \langle jm | jm \rangle = \langle jm | \hat{J}^2 | jm \rangle \\ &= \langle jm | \hat{J}_x^2 | jm \rangle + \langle jm | \hat{J}_y^2 | jm \rangle + \langle jm | \hat{J}_z^2 | jm \rangle. \end{aligned} \quad (8.21)$$

令 $|l\rangle = \hat{J}_x |jm\rangle$, 利用 \hat{J}_x 的自伴性知

$$\langle jm | \hat{J}_x^2 | jm \rangle = \langle jm | \hat{J}_x |l\rangle = \langle l | \hat{J}_x | jm \rangle^* = \langle l | \rangle^* = \langle l | \rangle \geq 0.$$

同理 $\langle jm | \hat{J}_y^2 | jm \rangle \geq 0$. 可见

$$\begin{aligned} j(j+1)\hbar^2 &\geq \langle jm | \hat{J}_z^2 | jm \rangle = m^2 \hbar^2 \langle jm | jm \rangle = m^2 \hbar^2 \geq 0, \\ |m| &\leq \sqrt{j(j+1)}. \end{aligned} \quad (8.22)$$

对一定的 j, m 有上下界, 它不能无限增高也不能无限减低.

设与 j 相应的 m 的最大值为 $m_>$, 则必有

$$\hat{J}_+ |jm_>\rangle = 0. \quad (8.23)$$

否则 $\hat{J}_+ |jm_>\rangle$ 仍是 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的本征态, j 不变, 而 m 变为 $m_> + 1$, 与前设矛盾.

在(8.23)两边用 \hat{J}_- 作用得

$$\hat{J}_- \hat{J}_+ |jm\rangle = 0.$$

利用(8.18)此式变为

$$(\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z) |jm\rangle = 0.$$

将 \hat{J}^2 、 \hat{J}_z 用它们的本征值代替, 整理后得

$$j(j+1) - m_>(m_>+1) = 0. \quad (8.24)$$

将 \hat{J}_- 逐个地作用在 $|jm_>\rangle$ 上, 得到 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的一系列本征态. 每作用一个 \hat{J}_- , j 不变而 m 减 1. 对一定的 j , m 不能无限地减下去. 必存在一最小的 m 值, 设为 $m_<$. 设在 $|jm_>\rangle$ 上作用 N 个 \hat{J}_- 后得到 $|jm_<\rangle$, 则

$$m_< = m_> - N. \quad (8.25)$$

必有

$$\hat{J}_- |jm_<\rangle = 0, \quad (8.26)$$

否则 $\hat{J}_- |jm_<\rangle$ 仍是 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的本征态, j 不变而 m 变为 $m_< - 1$, 与前设矛盾. 用 \hat{J}_+ 作用于(8.26)两边, 并利用(8.17)得

$$(\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar\hat{J}_z) |jm_<\rangle = 0.$$

将本征值代入 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 中, 整理后得

$$j(j+1) - m_<(m_<-1) = 0. \quad (8.27)$$

与(8.24)比较并注意(8.25)知

$$(m_> - N)(m_> - N - 1) = m_>(m_> + 1).$$

由此解得

$$m_> = \frac{N}{2}, \quad m_< = m_> - N = -\frac{N}{2}. \quad (8.28)$$

再由(8.24)知可取

$$j = m_> = \frac{N}{2}. \quad (8.29)$$

由于 N 总是非负整数, 角动量量子数 j 只能是非负的整数(若 N 为偶数)或半整数(若 N 为奇数). 对于一定的 j , \hat{J}_z 的量子数 m 只能取 $j, j-1, j-2, \dots, -j+1, -j$ 等 $2j+1$ 个数值.

$\hat{J}_\pm |jm\rangle$ 仍为 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的共同本征矢, 量子数分别为 j 和 $m \pm 1$. 因此

$$\hat{J}_+ |jm\rangle = C_{jm} |j, m+1\rangle, \quad (8.30)$$

$$\hat{J}_- |jm\rangle = C'_{jm} |j, m-1\rangle, \quad (8.31)$$

C_{jm} 和 C'_{jm} 为常数. 要求 $|j, m \pm 1\rangle$ 也是归一的, 得

$$C_{jm} = \langle j, m+1 | \hat{J}_+ |jm\rangle, \quad C'_{jm} = \langle j, m-1 | \hat{J}_- |jm\rangle.$$

\hat{J}_x 、 \hat{J}_y 自伴, 因此

$$\begin{aligned}
C'_{jm} &= \langle j \ m - 1 | \hat{J}_x | jm \rangle - i \langle j \ m - 1 | \hat{J}_y | jm \rangle \\
&= \langle jm | \hat{J}_x | j \ m - 1 \rangle^* - i \langle jm | \hat{J}_y | j \ m - 1 \rangle^* \\
&= \langle jm | (\hat{J}_x + i\hat{J}_y) | j \ m - 1 \rangle^* = C_{j \ m - 1}^*.
\end{aligned} \tag{8.32}$$

在(8.30)两边作用以 \hat{J}_- , 由(8.18)知左边为

$$(\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z) | jm \rangle = [j(j+1) - m(m+1)]\hbar^2 | jm \rangle;$$

由(8.31)及(8.32)知右边为

$$C_{jm}C'_{j \ m + 1} | jm \rangle = | C_{jm} |^2 | jm \rangle.$$

因此

$$C_{jm} = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} e^{i\delta}, \tag{8.33}$$

δ 为实相角. 将此式代入(8.30). 由于 $|e^{i\delta}| = 1$, $e^{i\delta} | j \ m + 1 \rangle$ 仍是归一的并与 $| j \ m + 1 \rangle$ 表示同一状态. 故可将相因子 $e^{i\delta}$ 吸收到态矢量 $| j \ m + 1 \rangle$ 中: 将 $e^{i\delta} | j \ m + 1 \rangle$ 重新定义为 $| j \ m + 1 \rangle$. 在这种新定义下, (8.30)变为

$$\hat{J}_+ | jm \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} | j \ m + 1 \rangle, \tag{8.34}$$

(8.33)变为

$$C_{jm} = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)},$$

从而

$$\begin{aligned}
C'_{jm} &= C_{j \ m - 1}^* = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}, \\
\hat{J}_- | jm \rangle &= \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} | j \ m - 1 \rangle.
\end{aligned} \tag{8.35}$$

另一方面, 设有 $2j+1$ 个态矢量 $[|jm\rangle]$, 其中 j 为整数或半整数, $m = j, j-1, j-2, \dots, -j$, 满足方程(8.13)、(8.34)和(8.35), 则按照(8.17)或(8.18), 它们必满足(8.12). 即它们是 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的共同本征态矢量, 量子数分别为 j 和 m .

§ 8.3 角动量相加 CG 系数与 W 系数

常常需要考虑不同角动量的相加, 如一个粒子的轨道角动量和自旋角动量相加, 两个粒子角动量的相加, ……等等.

考虑两个角动量 \hat{J}_1 和 \hat{J}_2 , 并设它们属于不同自由度. 于是有

$$\hat{J}_1 \times \hat{J}_1 = i\hbar\hat{J}_1, \quad \hat{J}_2 \times \hat{J}_2 = i\hbar\hat{J}_2, \tag{8.36}$$

$$[\hat{J}_1, \hat{J}_2] = 0. \tag{8.37}$$

(8.37)表示 \hat{J}_1 的每一分量与 \hat{J}_2 的每一分量都是对易的. $\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}$ 是第一种转动的完备力学量组, $\hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}$ 是第二种转动的完备力学量组. $\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}$ 是两种转动的完备力学量组. 另一方面可引入总角动量

$$\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2. \tag{8.38}$$

由(8.36)和(8.37)知

$$\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 \times \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_1 \times \hat{\mathbf{J}}_2 + \hat{\mathbf{J}}_2 \times \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2 \times \hat{\mathbf{J}}_2 = i\hbar\hat{\mathbf{J}}_1 + i\hbar\hat{\mathbf{J}}_2 = i\hbar\hat{\mathbf{J}}, \quad (8.39)$$

即总角动量 $\hat{\mathbf{J}}$ 满足角动量的一般对易关系(8.9)亦即满足(8.8), § 8.2 的全部结果均适用于它. 前面看到, 两种转动的状态由四个力学量确定, 因此 \hat{J}^2, \hat{J}_z 不是完备力学量组, 还要找两个与它们对易的力学量.

先看 \hat{J}_{1z} :

$$\begin{aligned} [\hat{J}^2, \hat{J}_{1z}] &= [\hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2, \hat{J}_{1z}] \\ &= 2[\hat{J}_{1x}, \hat{J}_{1z}]\hat{J}_{2x} + 2[\hat{J}_{1y}, \hat{J}_{1z}]\hat{J}_{2y} = 2(\hat{J}_{1x}\hat{J}_{2y} - \hat{J}_{1y}\hat{J}_{2x}) = 2(\hat{\mathbf{J}}_1 \times \hat{\mathbf{J}}_2)_z. \end{aligned}$$

可见分角动量的投影不能与总角动量的平方同时确定. 再看 \hat{J}_z^2 :

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_1^2] = [\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}, \hat{J}_1^2] = 0, \quad (8.40)$$

可见分角动量的平方可与总角动量的投影同时确定, 从而也可与总角动量的平方同时确定:

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_1^2] = [\hat{J}^2, \hat{J}_2^2] = [\hat{J}_z, \hat{J}_2^2] = 0. \quad (8.41)$$

于是 $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ 也可作为两种转动的完备力学量组. 将 $\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}$ 的共同本征态记作 $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$, 将 $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ 的共同本征态记作 $|j_1 j_2 j m\rangle$, 将 $|j_1 j_2 j m\rangle$ 用完备正交归一系 $[|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle]$ 展开

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle. \quad (8.42)$$

此式将总角动量确定的态 $|j_1 j_2 j m\rangle$ 表示成分角动量确定的态 $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ 的叠加, 称为角动量相加. 由于左边是 \hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2 的本征态, 右边也必须是它们的本征态, 且本征值应和左边一样. 因此右边求和号内每项的量子数 j_1, j_2 应取得和左边一样, 求和只对量子数 m_1 和 m_2 进行. 又由于

$$\hat{J}_z |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = (\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = (m_1 + m_2)\hbar |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle, \quad (8.43)$$

$|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ 也是 \hat{J}_z 的本征态, 量子数为 $m_1 + m_2$. (8.42) 右边求和号内只有

$$m_1 + m_2 = m \quad (8.44)$$

的项不为零.

再看量子数 j 与 j_1 和 j_2 的关系. 对一定的 j_1, m_1 可取 $j_1, j_1 - 1, \dots, -j_1$ 等 $2j_1 + 1$ 个值. 对一定的 j_2, m_2 可取 $j_2, j_2 - 1, \dots, -j_2$ 等 $2j_2 + 1$ 个值. 对一定的 j_1, j_2, m_1, m_2 可取 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ 对值, 这也就是态 $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ 的数目. 用它们来组成 $|j_1 j_2 j m\rangle$ 也只能得到 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ 个独立态. 设 $j_2 \leq j_1$, 这并不失

一般性. 将 m_1 、 m_2 和 $m = m_1 + m_2$ 列表如下:

表 8.1 在 $j_1 j_2$ 一定的条件下 m_1 、 m_2 及 $m = m_1 + m_2$ 的可取值

m m_1 m_2	j_1	$j_1 - 1$	$j_1 - 2$...	$-j_1 + 1$	$-j_1$
j_2	$j_1 + j_2$	$j_1 + j_2 - 1$	$j_1 + j_2 - 2$...	$-(j_1 - j_2 - 1)$	$-(j_1 - j_2)$
$j_2 - 1$	$j_1 + j_2 - 1$	$j_1 + j_2 - 2$	$j_1 + j_2 - 3$...	$-(j_1 - j_2)$	$-(j_1 - j_2 + 1)$
$j_2 - 2$	$j_1 + j_2 - 2$	$j_1 + j_2 - 3$	$j_1 + j_2 - 4$...	$-(j_1 - j_2 + 1)$	$-(j_1 - j_2 + 2)$
...
$-j_2 + 1$	$j_1 - j_2 + 1$	$j_1 - j_2$	$j_1 - j_2 - 1$...	$-(j_1 + j_2 - 2)$	$-(j_1 + j_2 - 1)$
$-j_2$	$j_1 - j_2$	$j_1 - j_2 - 1$	$j_1 - j_2 - 2$...	$-(j_1 + j_2 - 1)$	$-(j_1 + j_2)$

从表的左上角开始向右下方看, m 的最大值为 $j_1 + j_2$, 只有一种组成方式, 表示只相应一个独立的转动态, 它的量子数 $j = j_1 + j_2$; j 当然不能比此值小, 否则 m 将小于此值; j 也不能比此值大, 否则 m 将可以大于此值. 除开此值外, m 的最大值为 $j_1 + j_2 - 1$, 有两种组成方式(表 8.1 第一行第二列和第二行第一列), 表示相应两个独立的转动态. 将它们组成 \hat{J}^2 的本征态, 仍得两个独立态. 一个态属于 $j = j_1 + j_2$ 的多重态, 另一态只能属于 $j = j_1 + j_2 - 1$ 的多重态. 后者的 j 不能比 $j_1 + j_2 - 1$ 小, 否则 m 不能取此值; j 也不能比此值大, 否则将有两个独立的 $m = j_1 + j_2$ 的态. 依此类推, 还可得 $j = j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 3, \dots, j_1 - j_2 + 1, j_1 - j_2$ 等多重态各一套. 合起来共

$$\sum_{j=j_1-j_2}^{j_1+j_2} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1)$$

个独立的总角动量 J^2 、 J_z 确定的态. 这已是给定 j_1 、 j_2 的条件下独立转动态的总数, 故 j 不能再取其他值. 取消假设 $j_2 \leq j_1$, 量子数 j 、 j_1 和 j_2 间有“三角条件”

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, \dots, |j_1 - j_2| + 1, |j_1 - j_2|. \quad (8.45)$$

由这条件得知, 整数角动量相加只能得整数角动量, 偶数个半整数角动量相加也得整数角动量, 奇数个半整数角动量相加则得半整数角动量.

原子物理中曾多方论证电子自旋不能看作刚体绕自己质心的转动. 例如说, 如果这样, 刚体表面线速度就将超过光速, 因而不可能. 用角动量相加的上述性质也可对此作一简单明了的论证: 如果把电子自旋看作刚体绕自己质心的转动, 则自旋角动量应是刚体上各点绕质心的轨道角动量之和. 轨道角动量的量子数是整数, 这样加出来的角动量量子数也只能是整数, 与电子自旋不符 (电子自旋角动量的量子数为 $\frac{1}{2}$).

角动量相加问题归结为求展开式(8.42), 而这又归结为求其中的系数

$$C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} = \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 jm \rangle. \quad (8.46)$$

这个系数很重要, 称为矢量耦合系数或克累布施(Clebsch)-戈尔丹(Gordan)系数, 简称 CG 系数. 它只在条件(8.44)和(8.45)下不为零. 对给定的 jm , 集合 $[C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm}]$ 就是态 $|j_1 j_2 jm\rangle$ 的 $\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}$ 表象, 因此有正交归一关系

$$\sum_{m_1, m_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} C_{j_1 m_1' j_2 m_2'}^{j'm'} = \delta_{jj'} \delta_{mm'}. \quad (8.47)$$

此式用了 CG 系数为实数的性质, 附录七中证明了这一点. 利用这一性质可将(8.46)改写为

$$C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} = \langle j_1 j_2 jm | j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle. \quad (8.48)$$

它表明, 对给定的 m_1 和 m_2 , $[C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm}]$ 又是态 $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ 的 $\hat{J}_1^2 \hat{J}_2^2 \hat{J}^2 \hat{J}_z$ 表象, 从而有正交归一关系

$$\sum_{jm} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} C_{j_1 m_1' j_2 m_2'}^{jm} = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'}. \quad (8.49)$$

利用附录七中导出的递推关系, 可算出任何 CG 系数; 其中导出的 CG 系数的对称性质也是常用的^①. CG 系数还有一般表达式和详细的表供使用^②.

在 § 4.6 中具体做了轨道角动量与自旋角动量相加. 仔细检视知, 那里的推导并没有用 l 为整数的性质, 所用的(A.3.11)和(A.3.12)现已推广为(8.34)和(8.35), 适用于任何角动量. 因此可将那里的轨道角动量 \hat{L} 改为一般角动量 \hat{J}_1 , 量子数 l 和 m_l 改为 j_1 和 m_1 , 球谐函数 $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ 改为态矢量 $|j_1 m_1\rangle$, 一切推导和结果均成立. 另一方面, 在(8.34)和(8.35)中令 $j = \frac{1}{2}$, 再利用(8.23)、(8.26)、(8.14)和(8.13)可算得任何 $\frac{1}{2}$ 角动量算符在自己的 z 投影的表象中都可表示为 $\frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}$, $\boldsymbol{\sigma}$ 为(4.126)定义的泡利算符(习题八第 1 题). 这与第四章中的 $\frac{1}{2}$ 自旋算符(4.125)完全一样. 可见 § 4.6 中所做的实际上是任意角动量 \hat{J}_1 与任何 $\frac{1}{2}$ 角动量的相加. 解得的叠加系数(4.161)和(4.162)实际上就是克累布施-戈尔丹系数 $C_{j_1 m_1 \frac{1}{2} m_2}^{jm}$. 现在把它们集中在表 8.2 中. 附录七中计算了 $C_{j_1 m_1 1 m_2}^{jm}$, 现列在表 8.3 中.

① 关于 CG 系数以及下面将介绍的 W 系数和 D 函数的详细性质可参阅:

M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, 1957, 有中译本;

A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, 2nd ed., 1960.

② 例如, 中国科学院原子能研究所编, 《克累布施-戈尔丹系数表》, 1964.

表 8.2 $C_{j_1 m_1 \frac{1}{2} m_2}^{jm}$

$m_2 \backslash j$	$j_1 + \frac{1}{2}$	$j_1 - \frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{j_1 + m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}}$	$-\sqrt{\frac{j_1 - m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}}$
$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{j_1 - m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}}$	$\sqrt{\frac{j_1 + m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}}$

表 8.3 $C_{j_1 m_1 1 m_2}^{jm}$

$m_2 \backslash j$	$j_1 + 1$	j_1	$j_1 - 1$
1	$\sqrt{\frac{(j_1 + m + 1)(j_1 + m)}{(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)}}$	$-\sqrt{\frac{(j_1 - m + 1)(j_1 + m)}{2j_1(j_1 + 1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1 - m + 1)(j_1 - m)}{2j_1(2j_1 + 1)}}$
0	$\sqrt{\frac{(j_1 + m + 1)(j_1 - m + 1)}{(j_1 + 1)(2j_1 + 1)}}$	$\frac{m}{\sqrt{j_1(j_1 + 1)}}$	$-\sqrt{\frac{(j_1 + m)(j_1 - m)}{j_1(2j_1 + 1)}}$
-1	$\sqrt{\frac{(j_1 - m + 1)(j_1 - m)}{(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1 + m + 1)(j_1 - m)}{2j_1(j_1 + 1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1 + m + 1)(j_1 + m)}{2j_1(2j_1 + 1)}}$

利用表 8.2 可计算两个 $\frac{1}{2}$ 自旋的相加。此时，两个自旋角动量的量子数为 $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ 。按三角条件(8.45)，总自旋量子数 S 可取 1 和 0 两个值。 $S = 1$ 时总自旋 z 投影 \hat{S}_z 的量子数 M 可取 1、0 和 -1 三个不同值，因而 $S = 1$ 的态称为三重态。 $S = 0$ 时 M 只能为 0，因而 $S = 0$ 的态称为单态。按习惯用 α_1 和 α_2 分别表示 \hat{S}_{1z} 和 \hat{S}_{2z} 的量子数为 $\frac{1}{2}$ 的态 $|s_1 \frac{1}{2}\rangle$ 和 $|s_2 \frac{1}{2}\rangle$ ，用 β_1 和 β_2 分别表示 \hat{S}_{1z} 和 \hat{S}_{2z} 的量子数为 $-\frac{1}{2}$ 的态 $|s_1 -\frac{1}{2}\rangle$ 和 $|s_2 -\frac{1}{2}\rangle$ 。由于两个粒子的自旋分属不同的自由度，故可分离变量

$$|s_1 m_1 s_2 m_2\rangle = |s_1 m_1\rangle |s_2 m_2\rangle. \quad (8.50)$$

这个态矢量相当于(8.42)右边和号下的 $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ 。与左边的 $|j_1 j_2 j m\rangle$ 相当的是总自旋的本征态 $|s_1 s_2 S M\rangle$ ，它又可简写为 χ_{SM} 。分别将 $\frac{1}{2}$ 、 $\pm \frac{1}{2}$ 、 S 和 M 代入表 8.2 中的 j_1 、 m_2 、 j 和 m ，可求得所需的 CG 系数。再按(8.42)即可叠加出总自旋确定的状态

$$\left. \begin{aligned} \chi_{11} &= \alpha_1 \alpha_2 \\ \chi_{10} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2) \\ \chi_{1-1} &= \beta_1 \beta_2 \end{aligned} \right\} \text{三重态,} \quad (8.51)$$

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2) \quad \text{单态.} \quad (8.52)$$

还可考虑三个角动量 \hat{J}_1, \hat{J}_2 和 \hat{J}_3 的相加. 设它们属于不同自由度, 于是有

$$\hat{J}_1 \times \hat{J}_1 = i\hbar\hat{J}_1, \quad \hat{J}_2 \times \hat{J}_2 = i\hbar\hat{J}_2, \quad \hat{J}_3 \times \hat{J}_3 = i\hbar\hat{J}_3, \quad (8.53)$$

$$[\hat{J}_1, \hat{J}_2] = [\hat{J}_2, \hat{J}_3] = [\hat{J}_3, \hat{J}_1] = 0. \quad (8.54)$$

将它们两两相加得

$$\hat{J}_{12} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2, \quad \hat{J}_{23} = \hat{J}_2 + \hat{J}_3, \quad \hat{J}_{31} = \hat{J}_3 + \hat{J}_1. \quad (8.55)$$

由类似(8.39)的推导知

$$\hat{J}_{12} \times \hat{J}_{12} = i\hbar\hat{J}_{12}, \quad \hat{J}_{23} \times \hat{J}_{23} = i\hbar\hat{J}_{23}, \quad \hat{J}_{31} \times \hat{J}_{31} = i\hbar\hat{J}_{31}. \quad (8.56)$$

又由于分属不同自由度,

$$[\hat{J}_{12}, \hat{J}_3] = [\hat{J}_{23}, \hat{J}_1] = [\hat{J}_{31}, \hat{J}_2] = 0. \quad (8.57)$$

三个角动量加在一起得总角动量

$$\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2 + \hat{J}_3 = \hat{J}_{12} + \hat{J}_3 = \hat{J}_{23} + \hat{J}_1 = \hat{J}_{31} + \hat{J}_2. \quad (8.58)$$

利用(8.56)和(8.57), 再用类似(8.39)的推导得

$$\hat{J} \times \hat{J} = i\hbar\hat{J}. \quad (8.59)$$

可见, $\hat{J}_{12}, \hat{J}_{23}, \hat{J}_{31}$ 和 \hat{J} 分别都满足角动量的一般对易关系(8.9), 亦即满足(8.8), § 8.2 的全部结果都适用于它们.

按(8.42)作角动量相加. 先用 $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$ 叠加出 $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{12}^2, \hat{J}_{12z}$ 的共同本征态 $|j_1 j_2 j_{12} m_{12}\rangle$, 然后再用

$$|j_1 j_2 j_{12} m_{12} j_3 m_3\rangle = |j_1 j_2 j_{12} m_{12}\rangle |j_3 m_3\rangle \quad (8.60)$$

叠加出 $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{12}^2, \hat{J}_3^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ 的共同本征态

$$\begin{aligned} |j_1 j_2 (j_{12}) j_3 j m\rangle &= \sum_{m_{12}, m_3} C_{j_{12} m_{12} j_3 m_3}^{j m} |j_1 j_2 j_{12} m_{12} j_3 m_3\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2, m_3} C_{j_{12} m_{12} j_3 m_3}^{j m} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j_{12} m_{12}} |j_1 m_1 j_2 m_2 j_3 m_3\rangle. \end{aligned} \quad (8.61)$$

由于 CG 系数不为零的条件 $m_{12} = m_1 + m_2$, 此式的求和指标只有 m_1, m_2 和 m_3 .

也可先用 $|j_2 m_2 j_3 m_3\rangle = |j_2 m_2\rangle |j_3 m_3\rangle$ 叠加出 $\hat{J}_2^2, \hat{J}_3^2, \hat{J}_{23}^2, \hat{J}_{23z}$ 的共同本征态 $|j_2 j_3 j_{23} m_{23}\rangle$, 然后再用

$$|j_1 m_1 j_2 j_3 j_{23} m_{23}\rangle = |j_1 m_1\rangle |j_2 j_3 j_{23} m_{23}\rangle \quad (8.62)$$

叠加出 $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_3^2, \hat{J}_{23}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ 的共同本征态

$$\begin{aligned}
|j_1 j_2 j_3(j_{23})jm\rangle &= \sum_{m_1, m_{23}} C_{j_1 m_1 j_{23} m_{23}}^{jm} |j_1 m_1 j_2 j_3 j_{23} m_{23}\rangle \\
&= \sum_{m_1, m_2, m_3} C_{j_1 m_1 j_{23} m_{23}}^{jm} C_{j_2 m_2 j_3 m_3}^{j_{23} m_{23}} |j_1 m_1 j_2 m_2 j_3 m_3\rangle. \quad (8.63)
\end{aligned}$$

可见,按不同次序叠加出的总角动量确定的状态(8.61)和(8.63)彼此不同. 为了更加明确,计算对易关系

$$\begin{aligned}
[\hat{J}_{12}^2, \hat{J}_{23}^2] &= [\hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2, \hat{J}_2^2 + \hat{J}_3^2 + 2\hat{J}_2 \cdot \hat{J}_3] \\
&= 4[\hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2, \hat{J}_2 \cdot \hat{J}_3] = 4(\hat{J}_1 \times \hat{J}_3) \cdot \hat{J}_2. \quad (8.64)
\end{aligned}$$

此式表明, \hat{J}_{12}^2 与 \hat{J}_{23}^2 不能同时确定, 态系 $[|j_1 j_2(j_{12}) j_3 jm\rangle]$ 与态系 $[|j_1 j_2 j_3(j_{23}) jm\rangle]$ 不可能相同. 因此角动量相加的结果与各角动量相加的先后次序有关. 角动量相加的运算是非结合的. 当然这是指角动量相加(8.42)得到的状态而言, 至于角动量算符的加法运算(8.58), 则显然满足结合律.

作展开

$$|j_1 j_2 j_3(j_{23})jm\rangle = \sum_{j_{12}} |j_1 j_2(j_{12}) j_3 jm\rangle \langle j_1 j_2(j_{12}) j_3 jm | j_1 j_2 j_3(j_{23})jm\rangle. \quad (8.65)$$

这是总角动量确定的两种不同状态(8.61)和(8.63)之间的变换关系. 通常将变换系数表示为

$$\langle j_1 j_2(j_{12}) j_3 jm | j_1 j_2 j_3(j_{23})jm\rangle = \sqrt{(2j_{12} + 1)(2j_{23} + 1)} W(j_1 j_2 j_3; j_{12} j_{23}), \quad (8.66)$$

其中 $W(j_1 j_2 j_3; j_{12} j_{23})$ 称为拉卡(Racah)系数或 W 系数. 由(8.61)和(8.63)得

$$\begin{aligned}
W(j_1 j_2 j_3; j_{12} j_{23}) &= \frac{1}{\sqrt{(2j_{12} + 1)(2j_{23} + 1)}} \\
&\times \sum_{\substack{m_1, m_2, m_3 \\ m_{12}, m_{23}}} C_{j_{12} m_{12} j_3 m_3}^{jm} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j_{12} m_{12}} C_{j_1 m_1 j_{23} m_{23}}^{jm} C_{j_2 m_2 j_3 m_3}^{j_{23} m_{23}}. \quad (8.67)
\end{aligned}$$

对一些简单情形可直接用此式计算拉卡系数.

考虑 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的本征态矢量 $|ajm\rangle$ 与 $|bjm\rangle$ 的标量积, 它们分别满足(8.34)和(8.35):

$$\left. \begin{aligned}
\hat{J}_{\pm} |ajm\rangle &= \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |aj m \pm 1\rangle, \\
\hat{J}_{\pm} |bjm\rangle &= \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |bj m \pm 1\rangle,
\end{aligned} \right\} \quad (8.68)$$

a 和 b 分别为与 j 和 m 能同时确定的量子数, 与它们对应的力学量算符分别与 \hat{J} 对易. a 与 b 可彼此不同. 可见

$$\langle aj m + 1 | bj m + 1\rangle = \frac{1}{\hbar^2 [j(j+1) - m(m+1)]} \langle ajm | \hat{J}_+^\dagger \hat{J}_+ |bjm\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\hbar^2[j(j+1) - m(m+1)]} \langle ajm | (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z) | bjm \rangle \\
&= \langle ajm | bjm \rangle,
\end{aligned} \tag{8.69}$$

这个标量积与磁量子数 m 无关。将此式用于(8.66)知, 它的左端与 m 无关, 右端的拉卡系数 W 自然也与 m 无关。正因为这样, W 系数的自变量中不包含总角动量的投影量子数 m 。

§ 8.4 不可约张量及其矩阵元 维格纳-艾卡定理^①

算符 \hat{T}_{KM} , 其中 K 为整数或半整数, $M = K, K-1, \dots, -K$, 如与角动量算符 \hat{J} 有对易关系

$$\hat{J}_z \hat{T}_{KM} - \hat{T}_{KM} \hat{J}_z = M\hbar \hat{T}_{KM}, \tag{8.70}$$

$$\hat{J}_\pm \hat{T}_{KM} - \hat{T}_{KM} \hat{J}_\pm = \hbar \sqrt{K(K+1) - M(M \pm 1)} \hat{T}_{KM \pm 1}, \tag{8.71}$$

则称为 K 阶不可约张量。一些重要的力学量可表示成不可约张量(见习题)。常常要计算这些量的矩阵元。本节为此做一点数学准备。

将(8.70)和(8.71)与(8.13), (8.34)和(8.35)比较可看出, 不可约张量的性质很像角动量的本征态。用 $|jm\rangle$ 表 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的共同本征态, 量子数分别为 j 和 m 。考虑态 $\hat{T}_{KM}|jm\rangle$ 在角动量算符 \hat{J} 作用下的性质。由(8.70)和(8.71)知

$$\begin{aligned}
\hat{J}_z \hat{T}_{KM} |jm\rangle &= M\hbar \hat{T}_{KM} |jm\rangle + \hat{T}_{KM} \hat{J}_z |jm\rangle \\
&= (M+m)\hbar \hat{T}_{KM} |jm\rangle,
\end{aligned} \tag{8.72}$$

$$\begin{aligned}
\hat{J}_\pm \hat{T}_{KM} |jm\rangle &= \hbar \sqrt{K(K+1) - M(M \pm 1)} \hat{T}_{KM \pm 1} |jm\rangle \\
&\quad + \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \hat{T}_{KM} |jm \pm 1\rangle.
\end{aligned} \tag{8.73}$$

作为对比, 设 \hat{J}_1 和 \hat{J}_2 为两个彼此独立的角动量, 而 $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$ 。考虑 $\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}$ 的共同本征态 $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ 在总角动量 \hat{J} 作用下的性质。由(8.34)和(8.35)知

$$\begin{aligned}
\hat{J}_\pm |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle &= (\hat{J}_{1\pm} + \hat{J}_{2\pm}) |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \\
&= \hbar \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \pm 1)} |j_1 m_1 \pm 1 j_2 m_2\rangle \\
&\quad + \hbar \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \pm 1)} |j_1 m_1 j_2 m_2 \pm 1\rangle.
\end{aligned} \tag{8.74}$$

分别将(8.72)和(8.73)与(8.43)和(8.74)比较可看出, 在(8.72)和(8.73)中 \hat{T}_{KM} 和 $|jm\rangle$ 好像两个不同角动量的本征态, 而 \hat{J} 则好像这两个角动量的和。由于

^① E. P. Wigner, *Group Theory and Its Application to The Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, (Academic, New York, 1959), p. 245; C. Eckart, *Rev. Mod. Phys.*, 2 (1930) 305.

(8.42)、(8.43)和(8.74)完全决定了角动量相加的运算,故可模仿(8.42)作叠加并类比得

$$\sum_{M,m} C_{KMjm}^{j'm'} \hat{T}_{KM} |ajm\rangle = \mathcal{L}_a(j', K, j) |bj'm'\rangle, \quad (8.75)$$

其中 $|ajm\rangle$ 为 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的共同本征态,满足(8.34)和(8.35). 预计 $|bj'm'\rangle$ 也是 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的共同本征态,也满足(8.34)和(8.35). 现在证明这是确实的.

在(8.42)两边用 $\hat{J}_\pm = \hat{J}_{1\pm} + \hat{J}_{2\pm}$ 作用,左边得

$$\begin{aligned} \hat{J}_\pm |j_1 j_2 j m\rangle &= \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j_1 j_2 j m \pm 1\rangle; \\ &= \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \sum_{m_1, m_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m \pm 1} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle, \end{aligned}$$

右边得

$$\begin{aligned} &\sum_{m_1, m_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} (\hat{J}_{1\pm} + \hat{J}_{2\pm}) |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} [\hbar \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \pm 1)} |j_1 m_1 \pm 1 j_2 m_2\rangle \\ &\quad + \hbar \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \pm 1)} |j_1 m_1 j_2 m_2 \pm 1\rangle] \\ &= \hbar \sum_{m_1, m_2} [C_{j_1 m_1 \mp 1 j_2 m_2}^{jm} \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \mp 1)} \\ &\quad + C_{j_1 m_1 j_2 m_2 \mp 1}^{jm} \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \mp 1)}] |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle. \end{aligned}$$

比较两式知

$$\begin{aligned} &C_{j_1 m_1 \mp 1 j_2 m_2}^{jm} \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \mp 1)} + C_{j_1 m_1 j_2 m_2 \mp 1}^{jm} \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \mp 1)} \\ &= \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m \pm 1}. \end{aligned} \quad (8.76)$$

与此对照,在(8.75)两边用 \hat{J}_\pm 作用. 利用(8.73)和(8.76),左边得

$$\begin{aligned} &\sum_{M,m} C_{KMjm}^{j'm'} [\hbar \sqrt{K(K+1) - M(M \pm 1)} \hat{T}_{KM \pm 1} |ajm\rangle \\ &\quad + \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \hat{T}_{KM} |aj m \pm 1\rangle] \\ &= \hbar \sum_{M,m} [C_{KM \mp 1 jm}^{j'm'} \sqrt{K(K+1) - M(M \mp 1)} \\ &\quad + C_{KM j m \mp 1}^{j'm'} \sqrt{j(j+1) - m(m \mp 1)}] \hat{T}_{KM} |ajm\rangle \\ &= \hbar \sqrt{j'(j'+1) - m'(m' \pm 1)} \sum_{M,m} C_{KMjm}^{j'm' \pm 1} \hat{T}_{KM} |ajm\rangle \end{aligned}$$

$$= \hbar \sqrt{j'(j'+1) - m'(m' \pm 1)} \mathcal{S}_a(j', K, j) |bj'm' \pm 1\rangle.$$

因此有

$$\hat{J}_\pm |bj'm'\rangle = \hbar \sqrt{j'(j'+1) - m'(m' \pm 1)} |bj'm' \pm 1\rangle,$$

即[$|bj'm'\rangle$]确实满足(8.34)和(8.35). 由(8.72)和(8.44)知,它还是 \hat{J}_z 的本征态,量子数为 m' . 按 § 8.2 末的讨论知,这些性质保证了 $|bj'm'\rangle$ 为 \hat{J}^2 的本征态,量子数为 j' .

将(8.75)中的求和指标 M, m 改为 M', m'' , 在它两边乘以 $C_{KMjm}^{j'm'}$ 并对 $j'm'$ 求和. 利用 CG 系数的正交归一性(8.49)得

$$\hat{T}_{KM} |ajm\rangle = \sum_{j'm'} \mathcal{S}_a(j', K, j) C_{KMjm}^{j'm'} |bj'm'\rangle, \quad (8.77)$$

从而得不可约张量的矩阵元

$$\langle a'j'm' | \hat{T}_{KM} |ajm\rangle = \mathcal{S}_{a'a}(j', K, j) C_{KMjm}^{j'm'}, \quad (8.78)$$

其中 $\mathcal{S}_{a'a}(j', K, j) \equiv \mathcal{S}_a(j', K, j) \langle a'j'm' | bj'm'\rangle$ 按上节末的讨论与 m' 无关. b 实际由 a 决定,并非独立参数,因此也不在最后表达式中出现. 这个关系叫维格纳-艾卡定理,它表明不可约张量的矩阵元可分解为两个因子:一是克累布施-戈尔丹系数,它与角动量的投影有关,表示矩阵元与系统在空间中的取向的关系和空间转动下的变换性质,因此又叫几何因子;另一因子 $\mathcal{S}_{a'a}(j', K, j)$ 叫约化矩阵元,它与角动量的投影无关,因而与系统在空间的取向无关,在转动变换下是一个不变量,但可与系统的内部结构和动力学有关,因此又叫物理因子.

例如对轨道转动态 $Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi)$ 可考虑乘算符 $Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi)$. 它与轨道角动量算符 \hat{L} 显然有对易关系

$$\hat{L}_z Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi) - Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi) \hat{L}_z = m_1 \hbar Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi),$$

$$\hat{L}_\pm Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi) - Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi) \hat{L}_\pm = \hbar \sqrt{l_1(l_1+1) - m_1(m_1 \pm 1)} Y_{l_1 m_1 \pm 1}(\theta, \varphi).$$

与(8.70)和(8.71)比较知,乘算符 $Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi)$ 对轨道转动构成 l_1 阶不可约张量. 由于只涉及 θ, φ 自由度,(8.75)和(8.77)分别变为

$$\sum_{m_1+m_2=m} C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{lm} Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) = \mathcal{S}(l, l_1, l_2) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (8.79)$$

$$Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) = \sum_{lm} \mathcal{S}(l, l_1, l_2) C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (8.80)$$

在(8.79)中令 $m=0$,左端求和号下 $m_2 = -m_1$. 再在其中令 $\theta=0$. 由于对 $m_1 \neq 0$, $Y_{l_1 m_1}(0, \varphi) = 0$,左端求和号下只剩 $m_1 = m_2 = 0$ 的一项,从而得

$$C_{l_1 0 l_2 0}^{l0} Y_{l_1 0}(0, \varphi) Y_{l_2 0}(0, \varphi) = \mathcal{S}(l, l_1, l_2) Y_{l0}(0, \varphi).$$

又 $Y_{l0}(0, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(1) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}$, 上式变为

$$\mathcal{P}(l, l_1, l_2) = \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2l + 1)}} C_{l_1 0 l_2 0}^{l 0} \quad (8.81)$$

代入(8.80)得

$$Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) = \sum_{lm} \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2l + 1)}} C_{l_1 0 l_2 0}^{l 0} C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (8.82)$$

这是一个很有用的公式,由此可得球谐函数的矩阵元

$$\int Y_{l_3 m_3}^*(\theta, \varphi) Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) d\Omega = \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2l_3 + 1)}} C_{l_1 0 l_2 0}^{l_3 0} C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_3 m_3}. \quad (8.83)$$

§ 8.5 任意转动下态矢量的变换 转动函数

设绕 z 轴转 φ 角后态矢量 $|\rangle$ 变成 $\hat{U}(\varphi)|\rangle$. 按(8.2)和(8.1), $\hat{U}(\varphi)$ 满足微分方程

$$\frac{d\hat{U}}{d\varphi} = \frac{1}{i\hbar} \hat{J}_z \hat{U}. \quad (8.84)$$

它的符合初条件 $\hat{U}(0) = 1$ 的解是

$$\hat{U}(\varphi) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{J}_z \varphi}. \quad (8.85)$$

算符 \hat{L} 的指数函数定义为

$$e^{\hat{L}} = 1 + \hat{L} + \frac{\hat{L}^2}{2!} + \dots + \frac{\hat{L}^n}{n!} + \dots, \quad (8.86)$$

与算符函数的一般定义(7.115)一致. 类似地, 绕任一轴 ζ 转 φ_ζ 角后态矢量 $|\rangle$ 变成 $e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{J}_\zeta \varphi_\zeta} |\rangle$, \hat{J}_ζ 为角动量 ζ 分量的算符.

按图 8.1 定义欧拉角 θ, φ, γ . 图中 y' 轴在 xy 平面内按右手规则垂直于 $z\zeta$ 平面, x' 轴按右手规则垂直于 $y'\zeta$ 平面, $\xi\eta$ 平面与 $x'y'$ 平面重合. 笛卡儿坐标系 xyz 固定于空间, 称为固定坐标系; 笛卡儿坐标系 $\xi\eta\zeta$ 固定在系统上, 称为本体坐标系. 欧拉角中 θ 就是表示 ζ 轴方向的球坐标, γ 则表示 ξ 和 η 轴的方向. 因此, 三个欧拉角合起来就完全表示出本体坐标系与固定坐标系的相对取向, 从而表示出系统的取向; 也可用来表示从原来取向 xyz 到新取向 $\xi\eta\zeta$ 的转动, 即表示任何转动.

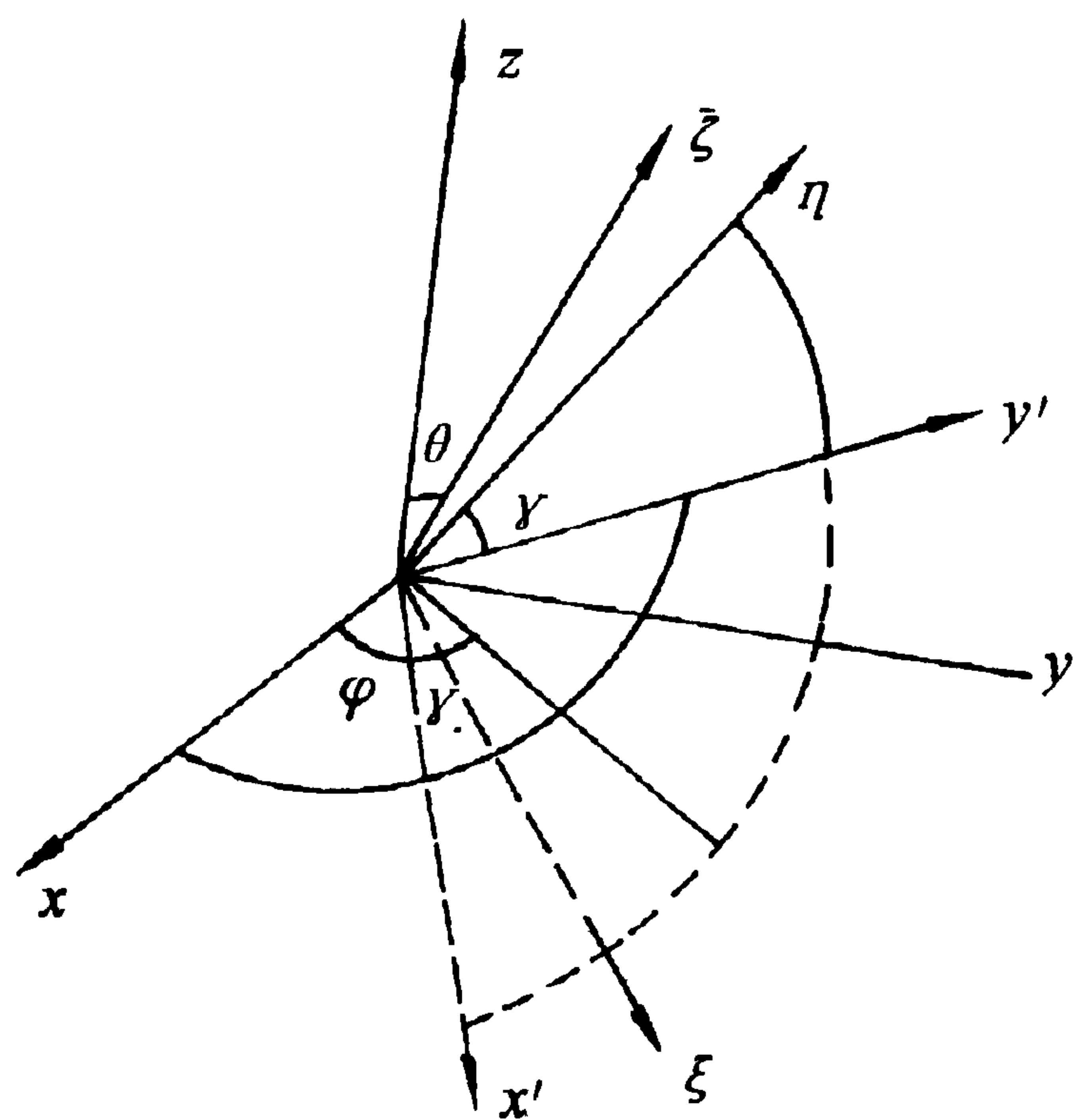


图 8.1 欧拉角

即表示任何转动.

由欧拉角 θ, φ, γ 表示的转动可分解为三个绕定轴的转动: (1) 绕 z 轴转 γ 角; (2) 再绕 y 轴转 θ 角; (3) 最后绕 z 轴转 φ 角. 在这一转动下态矢量 $|\rangle$ 变成

$$\hat{U}(\theta, \varphi, \gamma) |\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{J}_z \varphi} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{J}_y \theta} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{J}_z \gamma} |\rangle. \quad (8.87)$$

此式表明态的转动性质取决于它的角动量, 因而角动量 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的本征态 $|jm\rangle$ 有简单的变换性质. $j=0$ 的情形最简单. 由于角动量任一分量的量子数都不能超过 j , 角动量任一分量的算符作用在 $j=0$ 的态上都得零. 由(8.87)和(8.86)知

$$\hat{U}(\theta, \varphi, \gamma) |00\rangle = |00\rangle, \quad (8.88)$$

角动量为零的态矢量在任何转动下都不变. 角动量为零的态是各向同性的.

按(8.14) $\hat{J}_y = \frac{\hat{J}_+ - \hat{J}_-}{2i}$. 因此, 由(8.87)、(8.86)、(8.13)、(8.34)和(8.35)知, 态 $|jm\rangle$ 经任意转动后仍为 \hat{J}^2 的本征态, 量子数仍为 j ; 但各种不同磁量子数的态将叠加在一起, \hat{J}_z 不再确定. 于是

$$\hat{U}(\theta, \varphi, \gamma) |jm\rangle = \sum_{m'} D_{m'm}^j(\theta, \varphi, \gamma) |jm'\rangle, \quad (8.89)$$

其中

$$D_{m'm}^j(\theta, \varphi, \gamma) = \langle jm' | \hat{U}(\theta, \varphi, \gamma) | jm \rangle \quad (8.90)$$

称为转动函数或 D 函数. 由于 $[|jm\rangle]$ 是完备系, 转动时态的变换性质完全由 D 函数按(8.89)表示. 因此 D 函数的全体称为转动群表示. (8.89)还表明, 转动时只有量子数 j 相同的态之间可相互变换, 态在转动下的变换性质可按 j 分类. 给定 j 的 D 函数的全体称为转动群的一个不可约表示. 按(8.88), $D_{00}^0(\theta, \varphi, \gamma) = 1$.

考虑 $\frac{1}{2}$ 自旋态的变换性质. 由(4.126)知

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1, \quad (8.91)$$

因此

$$\begin{aligned} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{S}_z \gamma} &= e^{-\frac{i}{2} \sigma_z \gamma} = 1 + \left(-\frac{i}{2} \sigma_z \gamma\right) + \frac{1}{2!} \left(-\frac{i}{2} \sigma_z \gamma\right)^2 + \cdots + \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{2} \sigma_z \gamma\right)^n + \cdots \\ &= \cos \frac{\gamma}{2} - i \sigma_z \sin \frac{\gamma}{2}. \end{aligned} \quad (8.92)$$

同理

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{S}_y \theta} = e^{-\frac{i}{2} \sigma_y \theta} = \cos \frac{\theta}{2} - i \sigma_y \sin \frac{\theta}{2}, \quad (8.93)$$

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{S}_z \varphi} = e^{-\frac{i}{2} \sigma_z \varphi} = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sigma_z \sin \frac{\varphi}{2}. \quad (8.94)$$

由(4.126)和(4.103)知, 对 \hat{S}_z 的量子数为 $\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 的本征态 α 和 β 有

$$\sigma_z \alpha = \alpha, \quad \sigma_z \beta = -\beta, \quad \sigma_y \alpha = i\beta, \quad \sigma_y \beta = -i\alpha. \quad (8.95)$$

故绕 z 轴转 γ 角后 α 态变为

$$\left(\cos \frac{\gamma}{2} - i\sigma_z \sin \frac{\gamma}{2} \right) \alpha = e^{-i\frac{\gamma}{2}} \alpha,$$

β 态变为

$$\left(\cos \frac{\gamma}{2} - i\sigma_z \sin \frac{\gamma}{2} \right) \beta = e^{i\frac{\gamma}{2}} \beta;$$

绕 y 轴转 θ 角后 α 态变为

$$\left(\cos \frac{\theta}{2} - i\sigma_y \sin \frac{\theta}{2} \right) \alpha = \cos \frac{\theta}{2} \alpha + \sin \frac{\theta}{2} \beta = \begin{bmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \end{bmatrix},$$

β 态变为

$$\left(\cos \frac{\theta}{2} - i\sigma_y \sin \frac{\theta}{2} \right) \beta = \cos \frac{\theta}{2} \beta - \sin \frac{\theta}{2} \alpha = \begin{bmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} \\ \cos \frac{\theta}{2} \end{bmatrix}.$$

从而转欧拉角 θ, φ, γ 后 α 态变为

$$\begin{aligned} \hat{U}(\theta, \varphi, \gamma) \alpha &= \left(\cos \frac{\varphi}{2} - i\sigma_z \sin \frac{\varphi}{2} \right) \left(\cos \frac{\theta}{2} - i\sigma_y \sin \frac{\theta}{2} \right) \left(\cos \frac{\gamma}{2} - i\sigma_z \sin \frac{\gamma}{2} \right) \alpha \\ &= e^{-i\frac{\varphi}{2}} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\gamma}{2}} \alpha + e^{i\frac{\varphi}{2}} \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\gamma}{2}} \beta \\ &= \begin{bmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{bmatrix} e^{-i\frac{\gamma}{2}}, \end{aligned} \quad (8.96)$$

β 态变为

$$\begin{aligned} \hat{U}(\theta, \varphi, \gamma) \beta &= \left(\cos \frac{\varphi}{2} - i\sigma_z \sin \frac{\varphi}{2} \right) \left(\cos \frac{\theta}{2} - i\sigma_y \sin \frac{\theta}{2} \right) \left(\cos \frac{\gamma}{2} - i\sigma_z \sin \frac{\gamma}{2} \right) \beta \\ &= -e^{-i\frac{\varphi}{2}} \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\gamma}{2}} \alpha + e^{i\frac{\varphi}{2}} \cos \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\gamma}{2}} \beta \\ &= \begin{bmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ \cos \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{bmatrix} e^{i\frac{\gamma}{2}}. \end{aligned} \quad (8.97)$$

转欧拉角 θ, φ, γ 后 z 方向转到了 ζ 方向, α 态和 β 态应分别转成自旋的 ζ 分量 $S_\zeta = \frac{\hbar}{2}$ 和 $-\frac{\hbar}{2}$ 的态. 这是确实的, (8.96)和(8.97)的最右端分别正好是(4.132)表示的 α_ζ 和(4.133)表示的 β_ζ , 与直接从 \hat{S}_ζ 的本征方程中解得的结果一样, 不过这

里进一步表示出常数 γ 的几何意义:它是绕 ζ 轴(转动前的 z 轴)转动的欧拉角.

将(8.96)和(8.97)第二个等号后面的表达式与(8.89)比较得 $j = \frac{1}{2}$ 的转动函数

$$\left. \begin{aligned} D_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(\theta, \varphi, \gamma) &= e^{-i\frac{\varphi}{2}} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\gamma}{2}}, & D_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(\theta, \varphi, \gamma) &= -e^{-i\frac{\varphi}{2}} \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\gamma}{2}}, \\ D_{-\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(\theta, \varphi, \gamma) &= e^{i\frac{\varphi}{2}} \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\gamma}{2}}, & D_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(\theta, \varphi, \gamma) &= e^{i\frac{\varphi}{2}} \cos \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\gamma}{2}}. \end{aligned} \right\} \quad (8.98)$$

角动量本征态的转动性质(8.89)只与角动量本身有关;其中的转动函数只依赖于转动前后的角动量量子数 j 、 m 和 m' 而与其他量子数无关,也与这个角动量是否由其他角动量相加而成无关.设想量子数 $j > \frac{1}{2}$ 的角动量是由量子数为 $j - \frac{1}{2}$ 和 $\frac{1}{2}$ 的两个角动量相加而成的,考虑态

$$\left| j - \frac{1}{2} \frac{1}{2} jm \right\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{j-\frac{1}{2} m_1 \frac{1}{2} m_2}^{jm} \left| j - \frac{1}{2} m_1 \right\rangle \left| \frac{1}{2} m_2 \right\rangle$$

的转动性质.转欧拉角 θ, φ, γ 后左边变为

$$\hat{U}(\theta, \varphi, \gamma) \left| j - \frac{1}{2} \frac{1}{2} jm \right\rangle = \sum_{m'} D_{m'm}^j(\theta, \varphi, \gamma) \left| j - \frac{1}{2} \frac{1}{2} jm' \right\rangle,$$

右边变为

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{m_1', m_2' \\ m_1, m_2}} C_{j-\frac{1}{2} m_1' \frac{1}{2} m_2'}^{jm} D_{m_1' m_1}^{j-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi, \gamma) D_{m_2' m_2}^{\frac{1}{2}}(\theta, \varphi, \gamma) \left| j - \frac{1}{2} m_1' \right\rangle \left| \frac{1}{2} m_2' \right\rangle \\ &= \sum_{j', m'} \sum_{\substack{m_1', m_2' \\ m_1, m_2}} C_{j-\frac{1}{2} m_1' \frac{1}{2} m_2'}^{jm} D_{m_1' m_1}^{j-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi, \gamma) D_{m_2' m_2}^{\frac{1}{2}}(\theta, \varphi, \gamma) C_{j-\frac{1}{2} m_1' \frac{1}{2} m_2'}^{j'm'} \left| j - \frac{1}{2} \frac{1}{2} j'm' \right\rangle. \end{aligned}$$

两相比较得

$$D_{m'm}^j(\theta, \varphi, \gamma) = \sum_{\substack{m_1', m_2' \\ m_1, m_2}} C_{j-\frac{1}{2} m_1' \frac{1}{2} m_2'}^{jm} D_{m_1' m_1}^{j-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi, \gamma) D_{m_2' m_2}^{\frac{1}{2}}(\theta, \varphi, \gamma) C_{j-\frac{1}{2} m_1' \frac{1}{2} m_2'}^{j'm'}, \quad (8.99)$$

$$\sum_{\substack{m_1', m_2' \\ m_1, m_2}} C_{j-\frac{1}{2} m_1' \frac{1}{2} m_2'}^{jm} D_{m_1' m_1}^{j-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi, \gamma) D_{m_2' m_2}^{\frac{1}{2}}(\theta, \varphi, \gamma) C_{j-\frac{1}{2} m_1' \frac{1}{2} m_2'}^{j-1 m'} = 0. \quad (8.100)$$

在 $\frac{1}{2}$ 角动量上逐次加上 $\frac{1}{2}$ 角动量可得任意大的角动量 j , 因此可用递推关系(8.99)算得任何 $j > \frac{1}{2}$ 的转动函数.

§ 8.6 刚体的转动 对称与不对称陀螺

由于量子性, 微观粒子系统的束缚态常有一定的内部结构和能量, 不能连续改变. 这种情形类似刚体, 因此讨论刚体的量子理论是有意义的. 刚体运动包括质心运动和绕质心的转动. 质心运动与一个粒子的运动类似, 毋须专门讨论, 本节讨论绕质心的转动.

以质心为原点 O , 取一固定于空间的笛卡儿坐标系 $Oxyz$ 作为表示刚体取向的参考系, 再取一固定在刚体上的笛卡儿坐标系 $O\xi\eta\zeta$, 称本体坐标系. 刚体在空间的取向可用本体坐标系相对于参考系的取向来表示. 具体地说, 可用例如欧拉角 θ, φ, γ (图 8.1) 表示. 欧拉角的习惯符号是 $\alpha = \varphi, \beta = \theta$ 和 γ . 这里用 θ, φ 代替 β, α , 一则为避免与表示自旋态的 α, β 混淆, 二则便于与球坐标中的 θ, φ 相联系.

由图 8.1 知, θ, φ 和 γ 分别为绕 y', z 和 ζ 轴的转动角, 其中 y' 为 $\xi\eta$ 平面与 xy 平面的交线. 类似(7.68), 绕 z 和 ζ 轴的无穷小转动算符分别为 $-\frac{\partial}{\partial\varphi}$ 和 $-\frac{\partial}{\partial\gamma}$. 由于计算态间标量积和概率时用的立体角元 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ 中含权重因子 $\sin\theta$, 沿 θ 方向转动时应考虑 $\sqrt{\sin\theta}$ 的变更, ψ 为波函数. 设转动 $\delta\theta$ 将波函数由 $\psi(\theta)$ 变成 $\psi(\theta) + \delta\psi$, 则应有

$$\begin{aligned}\sqrt{\sin\theta}(\psi(\theta) + \delta\psi) &= \sqrt{\sin(\theta - \delta\theta)}\psi(\theta - \delta\theta) \\ &= \sqrt{\sin\theta}\psi(\theta) - \delta\theta \frac{\partial}{\partial\theta}(\sqrt{\sin\theta}\psi(\theta)),\end{aligned}$$

从而得波函数 ψ 在绕 y' 轴转动时的无穷小转动算符

$$\mathcal{R}_\theta \equiv \frac{\delta}{\delta\theta} = -\frac{1}{\sqrt{\sin\theta}} \frac{\partial}{\partial\theta} \sqrt{\sin\theta} = -\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{2}\cot\theta\right).$$

于是, 角动量算符 \hat{J} 在 y', z 和 ζ 轴上的投影分别为

$$\hat{J}_{y'} = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{2}\cot\theta\right), \quad \hat{J}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}, \quad \hat{J}_\zeta = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\gamma}. \quad (8.101)$$

容易验证此三算符均自伴并分别与广义坐标 θ, φ, γ 有正则对易关系(7.81). 图 8.1 表明 y' 轴与 x, y, z, ξ, η 和 ζ 诸轴的交角分别为 $\frac{\pi}{2} + \varphi, \varphi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} - \gamma, \gamma$ 和 $\frac{\pi}{2}$, 因此有经典关系

$$\left. \begin{aligned} J_{y'} &= -\sin\varphi J_x + \cos\varphi J_y = \sin\gamma J_\xi + \cos\gamma J_\eta \\ J_\zeta &= \sin\theta \cos\varphi J_x + \sin\theta \sin\varphi J_y + \cos\theta J_z \\ J_z &= -\sin\theta \cos\gamma J_\xi + \sin\theta \sin\gamma J_\eta + \cos\theta J_\zeta. \end{aligned} \right\} \quad (8.102)$$

由此解得

$$\left. \begin{aligned} J_x &= -\sin\varphi J_{y'} - \cot\theta \cos\varphi J_z + \frac{\cos\varphi}{\sin\theta} J_\zeta, \\ J_y &= \cos\varphi J_{y'} - \cot\theta \sin\varphi J_z + \frac{\sin\varphi}{\sin\theta} J_\zeta, \end{aligned} \right\} \quad (8.103)$$

$$\left. \begin{aligned} J_\xi &= \sin\gamma J_{y'} + \cot\theta \cos\gamma J_\zeta - \frac{\cos\gamma}{\sin\theta} J_z, \\ J_\eta &= \cos\gamma J_{y'} - \cot\theta \sin\gamma J_\zeta + \frac{\sin\gamma}{\sin\theta} J_z. \end{aligned} \right\} \quad (8.104)$$

按 § 3.2 末的办法将这些关系翻译为算符关系, 将(8.101)代入右边, 得自伴算符

$$\left. \begin{aligned} \hat{J}_x &= i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} - \frac{\cos\varphi}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\gamma} \right), \\ \hat{J}_y &= -i\hbar \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} + \frac{\sin\varphi}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\gamma} \right), \\ \hat{J}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}. \end{aligned} \right\} \quad (8.105)$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{J}_\xi &= -i\hbar \left(\sin\gamma \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\gamma \frac{\partial}{\partial\gamma} - \frac{\cos\gamma}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right), \\ \hat{J}_\eta &= -i\hbar \left(\cos\gamma \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\gamma \frac{\partial}{\partial\gamma} + \frac{\sin\gamma}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right), \\ \hat{J}_\zeta &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\gamma}. \end{aligned} \right\} \quad (8.106)$$

由此还可得

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 &= \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 = \hat{J}_\xi^2 + \hat{J}_\eta^2 + \hat{J}_\zeta^2 \\ &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial\gamma^2} \right) - \frac{2\cot\theta}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi\partial\gamma} \right]. \end{aligned} \quad (8.107)$$

用(8.105)经直接计算可得角动量在空间固定坐标系的三轴上的投影满足对易关系

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = \hat{J}_z, \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = \hat{J}_x, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = \hat{J}_y. \quad (8.108)$$

用(8.106)经直接计算可得, 它在本体坐标系三轴上的投影有对易关系

$$[\hat{J}_\xi, \hat{J}_\eta] = -\hat{J}_\zeta, \quad [\hat{J}_\eta, \hat{J}_\zeta] = -\hat{J}_\xi, \quad [\hat{J}_\zeta, \hat{J}_\xi] = -\hat{J}_\eta. \quad (8.109)$$

而角动量在任一空间固定轴上的投影与在任一本体轴上的投影对易

$$\left. \begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}_\xi] &= [\hat{J}_x, \hat{J}_\eta] = [\hat{J}_x, \hat{J}_\zeta] = 0, \\ [\hat{J}_y, \hat{J}_\xi] &= [\hat{J}_y, \hat{J}_\eta] = [\hat{J}_y, \hat{J}_\zeta] = 0, \\ [\hat{J}_z, \hat{J}_\xi] &= [\hat{J}_z, \hat{J}_\eta] = [\hat{J}_z, \hat{J}_\zeta] = 0. \end{aligned} \right\} \quad (8.110)$$

熟悉经典力学的读者能看出, 量子泊松括号的关系(8.108)、(8.109)和(8.110)与经典力学中相应量的泊松括号的关系相同.

由(8.108)和(8.109)得

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_x] = [\hat{J}^2, \hat{J}_y] = [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0, \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_\xi] = [\hat{J}^2, \hat{J}_\eta] = [\hat{J}^2, \hat{J}_\zeta] = 0. \quad (8.111)$$

它们和(8.110)一起表明 $\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{J}_\zeta$ 可同时确定. 这三个量对 θ, φ, γ 三个自由度的运动构成完备力学量组. 求解联立本征方程组

$$\hat{J}^2 \psi = j(j+1)\hbar^2 \psi, \quad (8.112)$$

$$\hat{J}_z \psi = m\hbar \psi, \quad (8.113)$$

$$\hat{J}_\zeta \psi = m'\hbar \psi. \quad (8.114)$$

将它们共同的归一化本征函数记作 $\psi_{jmm'}(\theta, \varphi, \gamma)$. (8.112)和(8.113)可用角动量的一般理论求解. 令 $\hat{J}'_\xi = \hat{J}_\xi, \hat{J}'_\eta = -\hat{J}_\eta, \hat{J}'_\zeta = \hat{J}_\zeta$, 由(8.109)得

$$[\hat{J}'_\xi, \hat{J}'_\eta] = \hat{J}'_\zeta, \quad [\hat{J}'_\eta, \hat{J}'_\zeta] = \hat{J}'_\xi, \quad [\hat{J}'_\zeta, \hat{J}'_\xi] = \hat{J}'_\eta. \quad (8.115)$$

由(8.107)知

$$\hat{J}^2 = \hat{J}'^2_\xi + \hat{J}'^2_\eta + \hat{J}'^2_\zeta. \quad (8.116)$$

(8.114)变为

$$\hat{J}'_\zeta \psi = m'\hbar \psi. \quad (8.117)$$

(8.112)和(8.117)也可用角动量的一般理论求解.

按角动量的一般理论, j 可取整数或半整数. 对一定的 j, m 和 m' 分别可取 $j, j-1, \dots, -j$ 等 $2j+1$ 个值. 将(8.105)和(8.106)的第三式分别代入(8.113)和(8.114), 解得

$$\psi_{jmm'}(\theta, \varphi, \gamma) = f_{jmm'}(\theta) e^{im\varphi} e^{im'\gamma}. \quad (8.118)$$

由于 φ 与 $\varphi+2\pi$ 代表空间中同一方向, γ 与 $\gamma+2\pi$ 也代表同一方向, 波函数的单值性要求 m 和 m' 为整数, 因此刚体角动量量子数 j 为整数. 不过作为一种数学手段, 仍可将半整数角动量暂时包含在讨论的对象中, 到最后回到物理问题时再把它们扔掉.

用(8.98)直接验证知

$$\psi_{\frac{1}{2}mm'}(\theta, \varphi, \gamma) = N_{\frac{1}{2}} D_{mm'}^{\frac{1}{2}*}(\theta, \varphi, \gamma) \quad (8.119)$$

满足本征方程(8.112)~(8.114)、递推关系(8.34)、(8.35)和

$$\hat{J}'_\pm \psi_{jmm'}(\theta, \varphi, \gamma) = \hbar \sqrt{j(j+1) - m'(m' \pm 1)} \psi_{jmm' \pm 1}(\theta, \varphi, \gamma), \quad (8.120)$$

其中

$$\hat{J}'_\pm = \hat{J}'_\xi \pm i\hat{J}'_\eta. \quad (8.121)$$

各式中 j 均用 $\frac{1}{2}$ 代替; 归一化常数

$$N_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2\pi} \quad (8.122)$$

与 m 和 m' 无关, 保证

$$\int_0^{2\pi} d\gamma \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \psi_{\frac{1}{2}mm'}^*(\theta, \varphi, \gamma) \psi_{\frac{1}{2}mm'}(\theta, \varphi, \gamma) \sin\theta d\theta = 1. \quad (8.123)$$

由此还推知, $D_{mm'}^{\frac{1}{2}*}(\theta, \varphi, \gamma)$ 作为乘算符分别按指标 m 对角动量 $(\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$ 构成 $\frac{1}{2}$ 阶不可约张量和按指标 m' 对角动量 $(\hat{J}'_x, \hat{J}'_y, \hat{J}'_z)$ 构成 $\frac{1}{2}$ 阶不可约张量, 因此按 (8.75) 应有

$$\mathcal{S}_j \psi_{jmm'}(\theta, \varphi, \gamma) = \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m'_1, m'_2}} C_{\frac{1}{2}m_2 j - \frac{1}{2}m_1}^{jm} D_{m_2 m'_2}^{\frac{1}{2}*}(\theta, \varphi, \gamma) \psi_{j - \frac{1}{2}m_1 m'_1}(\theta, \varphi, \gamma) C_{\frac{1}{2}m'_2 j - \frac{1}{2}m'_1}^{jm'}. \quad (8.124)$$

(8.42) 右边和号下的态矢量中 j_1, m_1 和 j_2, m_2 的先后次序本是人为规定的, 显然有

$$\sum_{m_1, m_2} C_{j_2 m_2 j_1 m_1}^{jm} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = a |j_1 j_2 jm\rangle, \quad (8.125)$$

a 为与 m_1 和 m_2 无关的绝对值为 1 的常数. 将 (8.125) 与 (8.42) 比较得

$$C_{j_2 m_2 j_1 m_1}^{jm} = a C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm}.$$

由于 CG 系数为实数, $a = \pm 1$. 按 (A.7.31), $a = (-1)^{j-j_1-j_2}$. 因此, 在 (8.124) 右边求和号下可分别对调每一 CG 系数的下指标, 由此多出的两个相同的平方为 1 的因子, 乘起来得 1. 再利用 CG 系数为实数的性质, (8.124) 变为

$$\mathcal{S}_j \psi_{jmm'}(\theta, \varphi, \gamma) = \left(\sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m'_1, m'_2}} C_{j - \frac{1}{2}m'_1 \frac{1}{2}m'_2}^{jm'} \psi_{j - \frac{1}{2}m_1 m'_1}^*(\theta, \varphi, \gamma) D_{m_2 m'_2}^{\frac{1}{2}}(\theta, \varphi, \gamma) C_{j - \frac{1}{2}m_1 \frac{1}{2}m_2}^{jm} \right)^*.$$

与 (8.99) 比较知, 如

$$\psi_{j - \frac{1}{2}m_1 m'_1}(\theta, \varphi, \gamma) = N_{j - \frac{1}{2}} D_{m_1 m'_1}^{j - \frac{1}{2}*}(\theta, \varphi, \gamma) \quad (8.126)$$

则

$$\psi_{jmm'}(\theta, \varphi, \gamma) = N_j D_{mm'}^{j*}(\theta, \varphi, \gamma), \quad (8.127)$$

其中 $N_j = N_{j - \frac{1}{2}} / \mathcal{S}_j$. (8.119) 表明, (8.126) 对 $j = 1$ 成立, 由数学归纳法知, (8.127)

对任何 $j \geq \frac{1}{2}$ 均成立. 由于 \hat{J}^2, \hat{J}_z 和 \hat{J}_ξ 中每项都含对欧拉角的微分, ψ_{000} 为常数; 另一方面 $D_{00}^0 = 1$, 因此 (8.127) 对 $j = 0$ 也成立. 总之, (8.127) 对任何整数或半整数 j 均成立.

现在回头考虑刚体转动. 为此重新将 j 限为整数. 下面先求归一化常数 N_j . 转动变换下态矢量变了, 但态矢量的归一性不能变. 因此

$$\langle jm | \hat{U}^\dagger(\theta, \varphi, \gamma) \hat{U}(\theta, \varphi, \gamma) | jm \rangle = \langle jm | jm \rangle = 1. \quad (8.128)$$

将(8.89)代入此式并利用[$|jm\rangle$]的正交归一性得

$$\sum_{m', m''} D_{m''m}^{j*}(\theta, \varphi, \gamma) D_{m'm}^j(\theta, \varphi, \gamma) \langle jm'' | jm' \rangle = \sum_{m'} D_{m'm}^{j*}(\theta, \varphi, \gamma) D_{m'm}^j(\theta, \varphi, \gamma) = 1. \quad (8.129)$$

将此式两边积分得

$$\sum_{m'} \int_0^{2\pi} d\gamma \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta |D_{m'm}^{j*}(\theta, \varphi, \gamma)|^2 = \int_0^{2\pi} d\gamma \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta = 8\pi^2. \quad (8.130)$$

于是按(8.127)

$$\sum_m \int_0^{2\pi} d\gamma \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta |\psi_{jmm'}(\theta, \varphi, \gamma)|^2 = |N_j|^2 8\pi^2.$$

然而归一化条件要求此式左边为 $\sum_m 1 = 2j + 1$, 因此必有 $|N_j|^2 = \frac{2j+1}{8\pi^2}$. 取 $N_j =$

$\sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}}$ 代入(8.127)得

$$\psi_{jmm'}(\theta, \varphi, \gamma) = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}} D_{mm'}^{j*}(\theta, \varphi, \gamma). \quad (8.131)$$

按经典力学, 如将本体坐标轴取在惯量主轴上, 刚体转动能的表达式最简单. 将惯量主轴 ξ, η, ζ 三方向的转动惯量分别记作 I_ξ, I_η, I_ζ , 刚体转动能为

$$E = \frac{J_\xi^2}{2I_\xi} + \frac{J_\eta^2}{2I_\eta} + \frac{J_\zeta^2}{2I_\zeta}.$$

将它变为量子力学的算符关系, 得刚体转动能量算符

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}_\xi^2}{2I_\xi} + \frac{\hat{J}_\eta^2}{2I_\eta} + \frac{\hat{J}_\zeta^2}{2I_\zeta}. \quad (8.132)$$

由对易关系(8.110)知, 刚体转动能可与 \hat{J}^2, \hat{J}_z 同时确定, 刚体转动的定态波函数可取为 \hat{J}^2, \hat{J}_z 的本征函数. 如果刚体具有绕某轴的转动对称性就称它是对称陀螺, 此时情况更加简单. 设对称轴为 ζ , 则 $I_\xi = I_\eta$,

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}^2}{2I_\xi} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_\zeta} - \frac{1}{I_\xi} \right) \hat{J}_\zeta^2. \quad (8.133)$$

因此 \hat{J}_ζ 也能与 \hat{H} 同时确定. 由于 $\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{J}_\zeta$ 完全确定了刚体的转动态 $\psi_{jmm'}$, 这个态就是对称陀螺的定态. 由(8.133)和 \hat{J}^2, \hat{J}_ζ 的本征方程,

$$\hat{H}\psi_{jmm'} = \left[\frac{1}{2I_\xi} j(j+1) \hbar^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_\zeta} - \frac{1}{I_\xi} \right) m'^2 \hbar^2 \right] \psi_{jmm'} = E_{jm'} \psi_{jmm'}, \quad (8.134)$$

$$E_{jm'} = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{j(j+1)}{I_\xi} + \left(\frac{1}{I_\zeta} - \frac{1}{I_\xi} \right) m'^2 \right]. \quad (8.135)$$

这就是对称陀螺的能谱。

如刚体没有对称轴就叫不对称陀螺。不对称陀螺的转动算符 \hat{H} 不能表成 (8.133), 与 \hat{J}_ζ 不对易, 因而不能与它同时确定。 m' 不再是好量子数, $\psi_{jmm'}$ 不再是 \hat{H} 的本征函数。按 (8.132)

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_{jmm'} &= \left(\frac{\hat{J}_\xi^2}{2I_\xi} + \frac{\hat{J}_\eta^2}{2I_\eta} + \frac{\hat{J}_\zeta^2}{2I_\zeta} \right) \psi_{jmm'} \\ &= \left[\frac{\hat{J}^2}{2I_\xi} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_\eta} - \frac{1}{I_\xi} \right) \hat{J}_\eta^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_\zeta} - \frac{1}{I_\xi} \right) \hat{J}_\zeta^2 \right] \psi_{jmm'}.\end{aligned}$$

由 (8.120) 知

$$\begin{aligned}\hat{J}_\eta\psi_{jmm'} &= -\hat{J}'_\eta\psi_{jmm'} = \frac{i}{2}(\hat{J}'_+ - \hat{J}'_-)\psi_{jmm'} \\ &= \frac{i\hbar}{2} \left[\sqrt{j(j+1) - m'(m'+1)} \psi_{jmm'+1} - \sqrt{j(j+1) - m'(m'-1)} \psi_{jmm'-1} \right],\end{aligned}\tag{8.136}$$

$$\begin{aligned}\hat{J}_\eta^2\psi_{jmm'} &= -\frac{\hbar^2}{4} \sqrt{[j(j+1) - m'(m'+1)][j(j+1) - (m'+1)(m'+2)]} \psi_{jmm'+2} \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - m'^2] \psi_{jmm'} \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{4} \sqrt{[j(j+1) - m'(m'-1)][j(j+1) - (m'-1)(m'-2)]} \psi_{jmm'-2}.\end{aligned}\tag{8.137}$$

故

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_{jmm'} &= \frac{\hbar^2}{4} \left\{ \left[\left(\frac{1}{I_\xi} + \frac{1}{I_\eta} \right) j(j+1) + \left(\frac{2}{I_\zeta} - \frac{1}{I_\xi} - \frac{1}{I_\eta} \right) m'^2 \right] \psi_{jmm'} \right. \\ &\quad - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_\eta} - \frac{1}{I_\xi} \right) \sqrt{[j(j+1) - m'(m'+1)][j(j+1) - (m'+1)(m'+2)]} \psi_{jmm'+2} \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_\eta} - \frac{1}{I_\xi} \right) \sqrt{[j(j+1) - m'(m'-1)][j(j+1) - (m'-1)(m'-2)]} \psi_{jmm'-2} \right\}.\end{aligned}\tag{8.138}$$

此式可写成矩阵形式

$$\hat{H}\psi_{jmm'} = \sum_{m''} H(jm)_{m''m'} \psi_{jmm''},\tag{8.139}$$

$$\begin{aligned}H(jm)_{m''m'} &= \frac{\hbar^2}{4} \left\{ \left[\left(\frac{1}{I_\xi} + \frac{1}{I_\eta} \right) j(j+1) + \left(\frac{2}{I_\zeta} - \frac{1}{I_\xi} - \frac{1}{I_\eta} \right) m'^2 \right] \delta_{m''m'} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_\eta} - \frac{1}{I_\xi} \right) \sqrt{[j(j+1) - m'(m'+1)][j(j+1) - (m'+1)(m'+2)]} \delta_{m''m'+2} \right\}\end{aligned}$$

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{I_\eta}-\frac{1}{I_\xi}\right)\sqrt{[j(j+1)-m'(m'-1)][j(j+1)-(m'-1)(m'-2)]}\delta_{m''m'-2}\Big\}.$$

(8.140)

由于 \hat{J}^2, \hat{J}_z 仍与 \hat{H} 对易, j, m 仍是好量子数. \hat{H} 的本征函数的一般形式是

$$\psi_{jm} = \sum_{m'} c_{m'} \psi_{jmm'}. \quad (8.141)$$

利用(8.139)得

$$\hat{H}\psi_{jm} = \sum_{m'} c_{m'} \hat{H}\psi_{jmm'} = \sum_{m', m''} c_{m'} H(jm)_{m''m'} \psi_{jmm''}. \quad (8.142)$$

要求 ψ_{jm} 满足 \hat{H} 的本征方程

$$\hat{H}\psi_{jm} = E\psi_{jm} = \sum_{m'} E c_{m'} \psi_{jmm'},$$

得

$$\sum_{m''} H(jm)_{m'm''} c_{m''} = E c_{m'}, \quad (8.143)$$

或

$$\sum_{m''} [H(jm)_{m'm''} - E\delta_{m'm''}] c_{m''} = 0. \quad (8.144)$$

这是 $2j+1$ 个未知数的 $2j+1$ 个线性齐次方程. 要这个方程组有非零解, 它的系数行列式必须为零. 这导致本征值 E 的一个 $2j+1$ 次代数方程, 从中可解出 $2j+1$ 个本征值. 将其中每一个本征值代回(8.144)的 E 中都可求得一套 $2j+1$ 个系数 $[c_{m'}]$, 用它们通过(8.141)可组成 \hat{H} 的一个本征函数. 将转动惯量的值代入(8.140)就可作这种具体计算: 求出不对称陀螺的全部本征能量和每一本征能量相应的定态波函数.

习 题 八

1. 利用(8.13)、(8.14)、(8.34)和(8.35)求算符 \hat{J}_x, \hat{J}_y 和 \hat{J}_z 的 J^2, J_z 表象. 由此(1)证明

$$\langle jm | \hat{J}_i | j'm' \rangle = J_i(j)_{mm'} \delta_{jj'} \quad (8.145)$$

其中下标 i 代表 x, y 或 z . 此式表明, 在 J^2, J_z 表象中角动量算符的矩阵对量子数 j 是对角的. 因此可将这些矩阵按量子数 j 分解.

(2) 计算 J^2, J_z 表象角动量矩阵中 $j = \frac{1}{2}$ 的部分, 证明它们恰是 $\frac{1}{2}$ 自旋算符(4.124)和(4.115).

(3) 计算 J^2, J_z 表象角动量矩阵中 $j=1$ 的部分, 以此作为 1 自旋算符.

2. 证明利用对易关系(4.129)和 $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1$, 采取类似(8.34)和(8.35)的相角约定后可定得泡利算符的形式(4.126).

3. 如量 \hat{V}_x, \hat{V}_y 和 \hat{V}_z 与角动量满足对易关系

$$\left. \begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{V}_x] &= 0, & [\hat{J}_x, \hat{V}_y] &= \hat{V}_z, & [\hat{J}_x, \hat{V}_z] &= -\hat{V}_y, \\ [\hat{J}_y, \hat{V}_x] &= -\hat{V}_z, & [\hat{J}_y, \hat{V}_y] &= 0, & [\hat{J}_y, \hat{V}_z] &= \hat{V}_x, \\ [\hat{J}_z, \hat{V}_x] &= \hat{V}_y, & [\hat{J}_z, \hat{V}_y] &= -\hat{V}_x, & [\hat{J}_z, \hat{V}_z] &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (8.146)$$

则称它们组成矢量, 并记作 \hat{V} . 求证对任二矢量 \hat{U} 和 \hat{V} , $\hat{U} \cdot \hat{V}$ 与 \hat{J} 的任一投影均对易, 这种量称为标量.

4. 证明对任一矢量 \hat{V} , 角动量算符与它有对易关系

$$[\hat{J}^2, \hat{V}] = \hat{V} \times \hat{J} - \hat{J} \times \hat{V}.$$

5. 证明矢量 \hat{V} 与角动量 \hat{J} 的对易关系

$$[\hat{J}^2, [\hat{J}^2, \hat{V}]] = 2[2\hat{J}(\hat{J} \cdot \hat{V}) - (\hat{J}^2 \hat{V} + \hat{V} \hat{J}^2)].$$

6. 证明由矢量 \hat{V} 可组成一阶不可约张量

$$\hat{V}_{1,\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{V}_x \pm i\hat{V}_y), \quad \hat{V}_{1,0} = \hat{V}_z. \quad (8.147)$$

7. 用 α 和 β 分别表示 $S_z = \frac{\hbar}{2}$ 和 $-\frac{\hbar}{2}$ 的自旋态. 例如态 $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$ 用 $\alpha\beta$ 符号

表示就是 $\alpha_1\beta_2\alpha_3$. 可用这种符号表示三个 $\frac{1}{2}$ 自旋相加的态 $|s_1s_2(S_{12})s_3SM\rangle$ 和 $|s_1s_2s_3(S_{23})$

$SM\rangle$. 具体写出 $\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} (0) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$ 和 $\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} (0) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$ 的 $\alpha\beta$ 形式, 指出它们的差别.

计算 $W\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; 00\right)$.

8. 证明

$$\sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m'_1, m'_2}} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m} D_{m'_1 m_1}^{j_1}(\theta, \varphi, \gamma) D_{m'_2 m_2}^{j_2}(\theta, \varphi, \gamma) C_{j_1 m'_1 j_2 m'_2}^{j m} = \delta_{jj'} D_{m' m}^j(\theta, \varphi, \gamma) \quad (8.148)$$

9. 计算转动函数 $D_{m' m}^1(\theta, \varphi, \gamma)$.

10. 分别利用表达式(8.105)和(8.106)证明对易关系(8.108)和(8.109).

第九章 代数方法与动力学对称

§ 9.1 一维谐振动

上一章只用算符的对易关系,没有用任何具体表象,更没有用波函数的边界条件,就一般地求得了角动量平方和它的投影的本征值以及相应本征态之间的关系.这种方法由矩阵力学发展而来,是一种代数方法.本章将进一步全面深入地介绍这种方法.它的思路 and 结果可与波动力学中用波方程和波函数边条件求解的思路和结果互相比较、映证和补充.这一节先讨论一维谐振动.

一维谐振动的哈密顿量算符为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2, \quad (9.1)$$

其中位置算符 \hat{x} 和动量算符 \hat{p} 之间有对易关系

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar. \quad (9.2)$$

引进算符

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (m\omega\hat{x} + i\hat{p}), \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (m\omega\hat{x} - i\hat{p}). \quad (9.3)$$

由(9.2)可得它们的对易关系

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1. \quad (9.4)$$

由(9.3)可解得

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}), \quad \hat{p} = \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} i(\hat{a}^\dagger - \hat{a}). \quad (9.5)$$

代入(9.1)可将哈密顿量算符用 \hat{a} 和 \hat{a}^\dagger 表出:

$$\hat{H} = (\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger) \frac{\hbar\omega}{2} = (\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}) \hbar\omega, \quad (9.6)$$

第二个等式用了对易关系(9.4).由(9.4)和(9.6)还可得

$$\hat{H}\hat{a} - \hat{a}\hat{H} = -\hbar\omega\hat{a}, \quad \hat{H}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{H} = \hbar\omega\hat{a}^\dagger. \quad (9.7)$$

设 $|E\rangle$ 为 \hat{H} 的本征态,本征值为 E .由(9.7)知

$$\hat{H}\hat{a}|E\rangle = \hat{a}(\hat{H} - \hbar\omega)|E\rangle = (E - \hbar\omega)\hat{a}|E\rangle,$$

$$\hat{H}\hat{a}^\dagger|E\rangle = \hat{a}^\dagger(\hat{H} + \hbar\omega)|E\rangle = (E + \hbar\omega)\hat{a}^\dagger|E\rangle.$$

这表明 $\hat{a}|E\rangle$ 和 $\hat{a}^\dagger|E\rangle$ 仍是能量的本征态, 但本征能量分别变成了 $E - \hbar\omega$ 和 $E + \hbar\omega$. 算符 \hat{a} 的作用使能量减少 $\hbar\omega$, 而 \hat{a}^\dagger 的作用使能量增加 $\hbar\omega$. 如果在能量的一个给定的本征态上不断用 \hat{a} 作用, 就会得到能量本征态的一个序列, 其中后一个态的能量恒比前一个态少 $\hbar\omega$. 若这个序列是无穷的, 那么在其中一个态以后的各态必都具负的本征能量. 然而由(9.6)知, 任一归一化态矢量 $|\rangle$ 表示的态中必有平均能量

$$\langle|\hat{H}|\rangle = \left(\langle|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega > 0,$$

大于号是由于其左边括号中的第一项为矢量 $\hat{a}|\rangle$ 的模平方, 是不小于零的. 本征值就是本征态中的平均值, 平均能量恒大于零表明全部本征能量均大于零. 上述能量本征态的序列不能是无穷的, 必须在某处结束. 设其最后一个能量本征态为 $|E_0\rangle$, 为保证序列不再继续下去, 必须也只须

$$\hat{a}|E_0\rangle = 0.$$

两边用 \hat{a}^\dagger 作用得

$$\hat{a}^\dagger\hat{a}|E_0\rangle = 0.$$

再利用(9.6)得

$$\hat{H}|E_0\rangle = E_0|E_0\rangle, \quad E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (9.8)$$

$|E_0\rangle$ 为谐振动的基态, 即零点振动态; E_0 为谐振动的最低能量, 即零点能. 谐振动的本征能量与零点能之差恒为 $\hbar\omega$ 的整数倍, 因此总可写成

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega,$$

n 为正整数或零. 与 E_n 相应的能量本征态可记作 $|E_n\rangle$, 也可简单地记作 $|n\rangle$

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega. \quad (9.9)$$

由(9.6)还可得

$$\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = n|n\rangle. \quad (9.10)$$

$\hbar\omega$ 为谐振动能量变化的单位, 称为它的能量子. 由于 n 是一个能量本征态中除常数零点能外所含能量的量子数, 按(9.10)可称

$$\hat{n} = \hat{a}^\dagger\hat{a} \quad (9.11)$$

为谐振动的能量量子数算符. \hat{a} 的作用是将能量量子数减 1, 称为能量量子的湮没算符; \hat{a}^\dagger 的作用是将能量量子数增 1, 称为能量量子的产生算符. 它们对能量本征态的作用可表示为

$$\hat{a}|n\rangle = c_n|n-1\rangle, \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = c'_n|n+1\rangle, \quad (9.12)$$

c_n 和 c'_n 为常数. 在第一式两边左乘以 $\langle n-1|$, 利用 $|n-1\rangle$ 的归一性得

$$c_n = \langle n-1|\hat{a}|n\rangle.$$

类似地可得

$$c'_n = \langle n+1|\hat{a}^\dagger|n\rangle.$$

由于 \hat{a} 与 \hat{a}^\dagger 互为伴随,

$$\langle n|\hat{a}^\dagger|n-1\rangle = \langle n-1|\hat{a}|n\rangle^*,$$

因而

$$c'_{n-1} = c_n^*. \quad (9.13)$$

在(9.12)第一式两边用 \hat{a}^\dagger 作用, 再利用(9.13)得

$$\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = c_n\hat{a}^\dagger|n-1\rangle = c_nc'_{n-1}|n\rangle = |c_n|^2|n\rangle.$$

与(9.10)比较知

$$|c_n|^2 = n, \quad c_n = \sqrt{n}e^{i\delta_n},$$

δ_n 为一实常数相角. 在一态矢量上恒可乘以绝对值为 1 的常数, 所得态矢量仍描述同一状态且仍是归一化的. 因此可将 $e^{i\delta_n}$ 乘在 $|n-1\rangle$ 上, 所得结果仍记为 $|n-1\rangle$. 对这样重新得到的归一化能量本征态矢量系 $\{|n\rangle\}$ 有

$$c_n = \sqrt{n}, \quad c'_n = \sqrt{n+1}.$$

代入(9.12)得

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle. \quad (9.14)$$

利用第二式可将任一能量本征态 $|n\rangle$ 表示成在基态 $|0\rangle$ 上作用 n 个产生算符的结果

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\hat{a}^{\dagger n}|0\rangle. \quad (9.15)$$

§ 9.2 氢原子与 O(4) 动力学对称

本节将代数方法用于氢原子, 同样得到正确的能量本征值. 这种方法还揭示出

氢原子能级对道量子数 l 的“偶然”简并与其动力学的 $O(4)$ 对称性之间的关系.

氢原子中电子运动的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{\kappa}{r}, \quad \kappa = \hbar c \alpha. \quad (9.16)$$

势场为中心场

$$V(r) = -\frac{\kappa}{r}. \quad (9.17)$$

中心场中粒子绕力心的轨道角动量 $\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$ 守恒, 表示系统具有三维转动对称性. 在量子力学中, 这使得轨道角动量投影量子数(磁量子数) m 为好量子数, 且能级对它是简并的. 在经典力学中, 这使得粒子的轨道平面取向不变, 即粒子作平面运动, 且粒子能量与轨道平面的取向无关. 这些都是中心场中粒子运动的共性. 至于在库仑场(9.17)中的运动则还有其特性. 在经典力学中, 这表现为束缚态粒子走一条固定的封闭椭圆轨道. 这就显露出一种特殊的守恒性质. 它可用从力心到近日点(轨道上最接近力心的一点)的一条矢量

$$\mathbf{M} = \frac{1}{\mu} \mathbf{p} \times \mathbf{L} - \frac{\kappa}{r} \mathbf{r} \quad (9.18)$$

的守恒来表示. 直接对时间微商再用牛顿定律和势函数(9.17)可验证 \mathbf{M} 的守恒性. 自然的问题是: 在量子力学中有没有相应的守恒量? 如果有, 那么它反映何种对称性? 这种对称性与能级对道量子数 l 的简并有没有关系?

由于 \hat{p} 与 \hat{L} 不对易, 与 \mathbf{M} 对应的自伴算符应为

$$\hat{M} = \frac{1}{2\mu} (\hat{p} \times \hat{L} - \hat{L} \times \hat{p}) - \frac{\kappa}{r} \hat{r}. \quad (9.19)$$

下面证明它与 \hat{L} 正交:

$$\hat{M} \cdot \hat{L} = \hat{L} \cdot \hat{M} = 0, \quad (9.20)$$

而且确实守恒:

$$[\hat{M}, \hat{H}] = 0. \quad (9.21)$$

由 \hat{p} 和 \hat{L} 的对易关系可得

$$\hat{p} \times \hat{L} + \hat{L} \times \hat{p} = 2i\hbar \hat{p}. \quad (9.22)$$

因此(9.19)又可写为

$$\hat{M} = \frac{1}{\mu} (\hat{p} \times \hat{L} - i\hbar \hat{p}) - \frac{\kappa}{r} \hat{r} = \frac{1}{\mu} (i\hbar \hat{p} - \hat{L} \times \hat{p}) - \frac{\kappa}{r} \hat{r}. \quad (9.23)$$

于是有

$$\hat{M} \cdot \hat{L} = \frac{1}{\mu} [(\hat{p} \times \hat{L}) \cdot \hat{L} - i\hbar \hat{p} \cdot \hat{L}] - \frac{\kappa}{r} \hat{r} \cdot \hat{L}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\mu} [\hat{\mathbf{p}} \cdot (\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}}) - i\hbar \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{L}}] - \frac{\kappa}{r} \hat{\mathbf{r}} \cdot (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}) \\
&= -\frac{\kappa}{r} (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}} = 0.
\end{aligned}$$

类似地有 $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{M}} = 0$, (9.20) 得证.

由直接计算得

$$\begin{aligned}
[\hat{\mathbf{M}}, \hat{H}] &= \left[\frac{1}{2\mu} (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}), -\frac{\kappa}{r} \right] - \left[\frac{\kappa}{r} \hat{\mathbf{r}}, \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} \right] \\
&= -\frac{\kappa}{2\mu} \left[\frac{\hat{\mathbf{r}}}{r^3} \times (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}) + (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{r}}) \times \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r^3} + \frac{1}{r} \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \frac{1}{r} - \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r^3} (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) - (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r^3} \right] \\
&= 0,
\end{aligned}$$

计算中用了

$$[f(r), \hat{\mathbf{p}}] = \nabla f(r), \quad [f(r), \hat{\mathbf{L}}] = 0.$$

于是(9.21)得证.

由(9.23)还可计算

$$\begin{aligned}
\hat{M}^2 = \hat{\mathbf{M}} \cdot \hat{\mathbf{M}} &= \frac{1}{\mu^2} (i\hbar \hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}) \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}} - i\hbar \hat{\mathbf{p}}) \\
&\quad - \frac{\kappa}{\mu} \left[(i\hbar \hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}) \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} + \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}} - i\hbar \hat{\mathbf{p}}) \right] + \kappa^2 \\
&= \frac{\hbar^2}{\mu^2} \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{i\hbar}{\mu^2} [\hat{\mathbf{p}} \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}}) + (\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}) \cdot \hat{\mathbf{p}}] - \frac{1}{\mu^2} (\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}) \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}}) \\
&\quad - \frac{i\hbar \kappa}{\mu} \left(\hat{\mathbf{p}} \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} - \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} \cdot \hat{\mathbf{p}} \right) + \frac{\kappa}{\mu} \left[(\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}) \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} - \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}}) \right] + \kappa^2 \\
&= \frac{\hbar^2}{\mu^2} \hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{1}{\mu^2} (\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}) \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}}) - \frac{\hbar^2 \kappa}{\mu} \nabla \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} - \frac{2}{\mu r} \kappa L^2 + \kappa^2.
\end{aligned} \tag{9.24}$$

直接计算得

$$(\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}) \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}}) = \hat{\mathbf{L}} \cdot [\hat{\mathbf{p}} \times (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}})] = (\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{p}})(\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{L}}) - \hat{\mathbf{p}}^2 \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = -\hat{\mathbf{p}}^2 \hat{\mathbf{L}}^2,$$

第二个等号处用了动量投影间的对易性及 $\hat{\mathbf{L}}$ 与标量的对易性, 第三个等号处用了

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}) \cdot \hat{\mathbf{p}} = \hat{\mathbf{r}} \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{p}}) = 0.$$

将此式和

$$\nabla \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} = \frac{2}{r}$$

代入(9.24), 整理后得

$$\hat{M}^2 = \frac{2}{\mu} \hat{H}(\hat{L}^2 + \hbar^2) + \kappa^2. \quad (9.25)$$

此式表明, \hat{M}^2 可与 \hat{H} 和 \hat{L}^2 同时确定, 它的本征值可由 \hat{H} 和 \hat{L}^2 的本征值表示出.

类似地算得

$$\begin{aligned} \hat{M} \times \hat{M} &= \frac{1}{\mu^2} (\mathrm{i}\hbar \hat{p} - \hat{L} \times \hat{p}) \times (\hat{p} \times \hat{L} - \mathrm{i}\hbar \hat{p}) \\ &\quad - \frac{\kappa}{\mu} \left[(\mathrm{i}\hbar \hat{p} - \hat{L} \times \hat{p}) \times \frac{\hat{r}}{r} + \frac{\hat{r}}{r} \times (\hat{p} \times \hat{L} - \mathrm{i}\hbar \hat{p}) \right] \\ &= -\frac{2\mathrm{i}\hbar}{\mu^2} \hat{p}^2 \hat{L} - \frac{1}{\mu^2} (\hat{L} \times \hat{p}) \times (\hat{p} \times \hat{L}) + \frac{2\mathrm{i}\hbar}{\mu} \frac{\kappa}{r} \hat{L} \\ &\quad + \frac{\kappa}{\mu} \left(\frac{\hat{r}}{r} \cdot \hat{p} - \hat{p} \cdot \frac{\hat{r}}{r} \right) \hat{L} - \frac{2\mathrm{i}\hbar}{\mu} \frac{\kappa}{r} \hat{L} \\ &= -\frac{2\mathrm{i}\hbar}{\mu^2} \hat{p}^2 \hat{L} - \frac{1}{\mu^2} (\hat{L} \times \hat{p}) \times (\hat{p} \times \hat{L}) + \frac{2\mathrm{i}\hbar}{\mu} \frac{\kappa}{r} \hat{L} \\ &= -\frac{\mathrm{i}\hbar}{\mu^2} \hat{p}^2 \hat{L} + \frac{2\mathrm{i}\hbar}{\mu} \frac{\kappa}{r} \hat{L} = -\frac{2\mathrm{i}\hbar}{\mu} \hat{H} \hat{L}. \end{aligned} \quad (9.26)$$

此式表明, \hat{M} 的不同投影之间是不对易的, 它也就是 \hat{M} 的投影之间的对易关系.

由于 \hat{L} 和 \hat{M} 都与哈密顿量 \hat{H} 对易, 它们以及它们组成的任意函数作用在氢原子的定态上仍然得到定态, 且本征能量不变. 若只考虑氢原子的一个能级, 只考虑与这个能级相应的定态的集合, 或者说在整个态空间中只考虑由这个能级的定态所张的子空间, (9.26) 右边的算符 \hat{H} 就可由它的本征值 E 代替, 从而有

$$\hat{M} \times \hat{M} = -\frac{2\mathrm{i}\hbar}{\mu} E \hat{L}. \quad (9.27)$$

对束缚态 $E < 0$, 可引进自伴算符

$$\hat{M}' = \sqrt{-\frac{\mu}{2E}} \hat{M}, \quad (9.28)$$

它的对易关系为

$$\hat{M}' \times \hat{M}' = \mathrm{i}\hbar \hat{L}. \quad (9.29)$$

把它写开就是

$$\left. \begin{aligned} [\hat{M}'_x, \hat{M}'_x] &= 0, & [\hat{M}'_x, \hat{M}'_y] &= \hat{L}_z, & [\hat{M}'_x, \hat{M}'_z] &= -\hat{L}_y, \\ [\hat{M}'_y, \hat{M}'_x] &= -\hat{L}_z, & [\hat{M}'_y, \hat{M}'_y] &= 0, & [\hat{M}'_y, \hat{M}'_z] &= \hat{L}_x, \\ [\hat{M}'_z, \hat{M}'_x] &= \hat{L}_y, & [\hat{M}'_z, \hat{M}'_y] &= -\hat{L}_x, & [\hat{M}'_z, \hat{M}'_z] &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (9.30)$$

\hat{M}' 是矢量, 因而与角动量 \hat{L} 有对易关系

$$\left. \begin{aligned} [\hat{M}'_x, \hat{L}_x] &= 0, & [\hat{M}'_x, \hat{L}_y] &= \hat{M}'_z, & [\hat{M}'_x, \hat{L}_z] &= -\hat{M}'_y, \\ [\hat{M}'_y, \hat{L}_x] &= -\hat{M}'_z, & [\hat{M}'_y, \hat{L}_y] &= 0, & [\hat{M}'_y, \hat{L}_z] &= \hat{M}'_x, \\ [\hat{M}'_z, \hat{L}_x] &= \hat{M}'_y, & [\hat{M}'_z, \hat{L}_y] &= -\hat{M}'_x, & [\hat{M}'_z, \hat{L}_z] &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (9.31)$$

(9.30)、(9.31)和角动量的对易关系(4.4)一起表明： \hat{M}'_x 、 \hat{M}'_y 、 \hat{M}'_z 、 \hat{L}_x 、 \hat{L}_y 和 \hat{L}_z 等六个量对取量子泊松括号这一运算是封闭的，运算的结果仍在这六个量的集合中。确切地说，这六个量的任意线性组合的集合（简称线性集合或线性空间）对取量子泊松括号的运算是封闭的，其中任意两元素的量子泊松括号仍是这集合中的元素。对取量子泊松括号封闭的线性集合称为一个李代数。具体地由(9.30)、(9.31)和(4.4)定义的李代数称为 $O(4)$ 李代数，或四维正交李代数，或四维转动李代数，因为它与由四维欧几里得空间的无穷小转动算符组成的李代数有相同的结构（详见 § 9.4）。

由 \hat{L} 和 \hat{M}' 可组成

$$\hat{I} = \frac{1}{2}(\hat{L} + \hat{M}'), \quad (9.32)$$

$$\hat{K} = \frac{1}{2}(\hat{L} - \hat{M}'), \quad (9.33)$$

它们也可线性组合出 $O(4)$ 李代数的全部元素。容易验证

$$[\hat{I}, \hat{K}] = 0, \quad (9.34)$$

$$\hat{I} \times \hat{I} = i\hbar\hat{I}, \quad (9.35)$$

$$\hat{K} \times \hat{K} = i\hbar\hat{K}. \quad (9.36)$$

可见 \hat{I} 和 \hat{K} 形同两个彼此独立的角动量。 \hat{I}^2 和 \hat{K}^2 与 \hat{I} 、 \hat{K} 对易，因而也与李代数中的每一元素对易。这种与李代数中每一元素都对易的算符称为开西米尔 (Casimir) 算符。也可组合出另两个开西米尔算符

$$\hat{C} = \hat{I}^2 + \hat{K}^2 = \frac{1}{2}(\hat{L}^2 + \hat{M}'^2), \quad (9.37)$$

$$\hat{C}' = \hat{I}^2 - \hat{K}^2 = \frac{1}{2}(\hat{L} \cdot \hat{M}' + \hat{M}' \cdot \hat{L}). \quad (9.38)$$

由(9.28)和(9.20)知，在氢原子问题中 \hat{C}' 的本征值必为零，从而 \hat{I}^2 与 \hat{K}^2 有相同的本征值。将 \hat{K}^2 的本征值记作 $K(K+1)\hbar^2$ ， $K = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ ，即为整数或半整数。于是 \hat{C} 的本征值为

$$C = 2K(K+1)\hbar^2. \quad (9.39)$$

另一方面，由(9.37)、(9.28)和(9.25)得

$$C = \frac{1}{2} \left(L^2 - \frac{\mu}{2E} M^2 \right) = -\frac{\mu n^2}{4E} - \frac{\hbar^2}{2}. \quad (9.40)$$

与(9.39)比较得氢原子的本征能量

$$E = -\frac{\mu n^2}{2\hbar^2(2K+1)^2} = -\frac{\alpha^2 \mu c^2}{2n^2}, \quad (9.41)$$

$$n = 2K + 1 = 1, 2, 3, \dots \text{为主量子数}. \quad (9.42)$$

这与 § 4.2 中用波动力学解得的氢原子的结果相同.

由(9.32)和(9.33)得

$$\hat{L} = \hat{I} + \hat{K}. \quad (9.43)$$

即可将轨道角动量 \hat{L} 看成由“角动量” \hat{I} 和 \hat{K} 相加而成. 将 \hat{L}^2 的本征值写成 $l(l+1)\hbar^2$, l 为轨道量子数. 由于 \hat{I}^2 和 \hat{K}^2 有相同的量子数 K , l 的取值范围为由 0 到 $2K$ 的整数. 与(9.42)比较知, 这个范围就是由 0 到 $n-1$ 的整数.

(9.40)表示出氢原子能量与 $O(4)$ 李代数的开西米尔算符之间的关系. (9.37)表示出这个算符就是 \hat{L} 和 \hat{M} 的平方和. 在 § 9.4 会看到, 这个平方和相当于四维欧几里得空间中无穷小转动组成的一个反对称张量的模平方. 由于四维转动对称性, 氢原子能量只与这个模平方有关, 而与它在 \hat{L}^2 和 \hat{M}^2 之间的分配无关. 这就导致了氢原子能级对轨道量子数 l 的简并. 当然, 氢原子所在的空间是三维的. 只是氢原子哈密顿量的特殊形式(库仑场)导致了它的运动的一种对称, 这种对称与四维空间中的转动对称有相同的结构. 这种植根于动力学中的对称称为动力学对称, 以别于与系统的空间位形相联的几何对称.

§ 9.3 三维各向同性简谐运动 $SU(3)$ 动力学对称

三维各向同性简谐运动的哈密顿量算符为

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\hat{p}_j^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 \hat{x}_j^2 \right) = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 \hat{r}^2, \quad (9.44)$$

下标 $j=1, 2$ 和 3 分别表示一个矢量的 x, y 和 z 投影. 这也是在中心场中的运动, 轨道角动量守恒. 轨道量子数 l 和磁量子数 m 为好量子数, 且能级对 m 简并. 它们反映出动力学在三维空间的转动对称性. 可以看出, 这里也有高于三维转动对称的动力学对称. 经典的三维各向同性简谐运动也走一条不随时间变化的椭圆轨道, 与库仑场中的运动不同的是, 它的中心而不是一个焦点落在力心上. 这表明存在角动量以外的其他守恒量, 从而有三维转动对称以外的其他对称. (9.44)表明, 三维简谐运动可分解为三项彼此独立的一维简谐运动. 这也提示存在较高的动力学对称.

按 § 9.1 的办法, 对每个自由度 j 的一维简谐运动引进能量子的湮没算符和产生算符

$$\hat{a}_j = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\mu\omega}}(\mu\omega\hat{x}_j + i\hat{p}_j), \quad \hat{a}_j^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\mu\omega}}(\mu\omega\hat{x}_j - i\hat{p}_j). \quad (9.45)$$

它们的逆变换为

$$\hat{x}_j = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}(\hat{a}_j^\dagger + \hat{a}_j), \quad \hat{p}_j = \sqrt{\frac{\hbar\mu\omega}{2}}i(\hat{a}_j^\dagger - \hat{a}_j). \quad (9.46)$$

显然, 三维简谐运动的哈密顿量可写为

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^3 \left(\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega = \left(\sum_{j=1}^3 \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega, \quad (9.47)$$

本征能量为

$$E_n = \left(n + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega, \quad (9.48)$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3, \quad (9.49)$$

n 为能量子的总数, n_j 为第 j 个自由度中的能量子数. 对一给定能级, 量子数 n 一定, 但它在三个自由度上的分配则是任意的. 能级 n 的简并度就是将 n 个量子在三个自由度上分配的方式数. 设想两块隔板将 n 个量子分成三份. 能级 n 的简并度 D 应等于这两块隔板相对于 n 个量子安放的方式数. 这也就是 $n+2$ 个对象中取出 2 个的组合数. 即

$$D = \frac{(n+1)(n+2)}{2}. \quad (9.50)$$

由(9.45)看出, 由于矢量 \hat{r} 和 \hat{p} 在空间反演下反号, 能量子的湮没算符和产生算符均具负宇称:

$$\hat{\Pi} \hat{a}_j \hat{\Pi}^{-1} = -\hat{a}_j, \quad \hat{\Pi} \hat{a}_j^\dagger \hat{\Pi}^{-1} = -\hat{a}_j^\dagger. \quad (9.51)$$

这使得相差一个能量子的两个态宇称相反: 如态 $| \rangle$ 的宇称为 Π , 则

$$\hat{\Pi} \hat{a}_j | \rangle = \hat{\Pi} \hat{a}_j \hat{\Pi}^{-1} \hat{\Pi} | \rangle = -\Pi \hat{a}_j | \rangle, \quad \hat{\Pi} \hat{a}_j^\dagger | \rangle = \hat{\Pi} \hat{a}_j^\dagger \hat{\Pi}^{-1} \hat{\Pi} | \rangle = -\Pi \hat{a}_j^\dagger | \rangle,$$

即 $\hat{a}_j | \rangle$ 和 $\hat{a}_j^\dagger | \rangle$ 的宇称均为 $-\Pi$. 如将没有任何能量子的态 $|0\rangle$ 的宇称定为 $+1$, 则有 n 个能量子的态宇称为 $(-1)^n$. 三维简谐运动的能级有一定宇称. 与氢原子不同, 三维简谐运动的能级对宇称不简并.

一给定能级 n , 它的 n 个能量子可以在三个自由度上随意分布. 不同的分布方式对应不同的态. 这些不同的态又能够以各种方式叠加起来, 组成各种能量一定但能量在各自由度间的分配方式不定的态. 轨道量子数 l 和磁量子数 m 一定的态

就是这种态. 三维各向同性简谐运动的一个能级可以包含 l 不同的态. 即它的能级对轨道量子数 l 有简并. 然而由于能级有一定宇称 $(-1)^n$, 其中包含的 l 必须与 n 同奇偶. 这使得能级对 l 的简并不完全. 例如由 (9.50) 知, $n=2$ 的能级简并度为 6, 这正好包括一个 $l=0$ 的态和 5 个 $l=2$ 的态. 又如 $n=3$ 的能级简并度为 10, 这正好包括 3 个 $l=1$ 的态和 7 个 $l=3$ 的态.

由定义 (9.45) 和位置与动量的对易关系

$$[\hat{x}_j, \hat{x}_k] = [\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0, \quad [\hat{x}_j, \hat{p}_k] = \delta_{jk}, \quad j, k = 1, 2, 3, \quad (9.52)$$

可得湮没算符和产生算符的对易关系

$$\hat{a}_j \hat{a}_k - \hat{a}_k \hat{a}_j = \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k^\dagger - \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_j^\dagger = 0, \quad \hat{a}_j \hat{a}_k^\dagger - \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_j = \delta_{jk}. \quad (9.53)$$

由此可验证, 二次型算符 $\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k$ 都与哈密顿量 (9.47) 对易. 由三组产生和湮灭算符可组成九个二次型自伴算符. 除能量量子数算符

$$\hat{n} = \sum_{j=1}^3 \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j \quad (9.54)$$

外, 其余八个可取为

$$\hat{\lambda}_1 = \hbar (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1) = \mu\omega \hat{x}\hat{y} + \frac{1}{\mu\omega} \hat{p}_x \hat{p}_y \equiv \hat{Q}_{xy},$$

$$\hat{\lambda}_2 = -i\hbar (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 - \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1) = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \hat{L}_z,$$

$$\hat{\lambda}_3 = \hbar (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 - \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2) = \frac{\mu\omega}{2} (\hat{x}^2 - \hat{y}^2) + \frac{1}{2\mu\omega} (\hat{p}_x^2 - \hat{p}_y^2) \equiv \hat{Q}_1,$$

$$\hat{\lambda}_4 = \hbar (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_3 + \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_1) = \mu\omega \hat{x}\hat{z} + \frac{1}{\mu\omega} \hat{p}_x \hat{p}_z \equiv \hat{Q}_{xz},$$

$$\hat{\lambda}_5 = -i\hbar (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_3 - \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_1) = \hat{x}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_x = -\hat{L}_y,$$

$$\hat{\lambda}_6 = \hbar (\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_3 + \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_2) = \mu\omega \hat{y}\hat{z} + \frac{1}{\mu\omega} \hat{p}_y \hat{p}_z \equiv \hat{Q}_{yz},$$

$$\hat{\lambda}_7 = -i\hbar (\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_3 - \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_2) = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = \hat{L}_x,$$

$$\begin{aligned} \hat{\lambda}_8 &= \frac{\hbar}{\sqrt{3}} (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 + \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 - 2\hat{a}_3^\dagger \hat{a}_3) = \frac{\mu\omega}{2\sqrt{3}} (\hat{x}^2 + \hat{y}^2 - 2\hat{z}^2) + \frac{1}{2\sqrt{3}\mu\omega} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 - 2\hat{p}_z^2) \\ &\equiv \hat{Q}_0. \end{aligned} \quad (9.55)$$

显然它们都与哈密顿量 (9.47) 对易, 因而是守恒量. 其中 $(\hat{\lambda}_7, -\hat{\lambda}_5, \hat{\lambda}_2) = \hat{L}$ 为轨道角动量. 其余五个 \hat{Q} 算符可组成一个二阶不可约张量, 表示运动的一种四极矩. 具体找到角动量以外的守恒量就具体表明了运动具有高于三维转动对称的动力学对称. $\hat{\lambda}_a$ ($a=1, 2, \dots, 8$) 作用在三维各向同性简谐运动的一条给定能级的一个态上可以得到另一个态. 不过由于 $\hat{\lambda}_a$ 都与哈密顿量 \hat{H} 对易, 所得新态仍属原来能

级. 在 \hat{Q} 算符作用下, 轨道量子数 l 可以改变 2, 这就导致能级对轨道量子数 l 的部分简并.

由对易关系(9.53)可算得 $\hat{\lambda}$ 算符间的对易关系

$$[\hat{\lambda}_a, \hat{\lambda}_b] = 2 \sum_{c=1}^8 f_{abc} \hat{\lambda}_c, \quad (9.56)$$

其中 f_{abc} 对其下标 a, b 和 c 全反对称, 它的不为零的分量为

$$f_{123} = 1, \quad f_{147} = -f_{156} = f_{246} = f_{257} = f_{345} = -f_{367} = \frac{1}{2}, \quad f_{458} = f_{678} = \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad (9.57)$$

以及由此按全反对称得到的其他分量. (9.56)表明, $\hat{\lambda}$ 算符的线性集合相对于取量子泊松括号的运算是封闭的, 构成一个李代数. 这个李代数的构造由(9.57)表示, 称为 SU(3)李代数. 三维各向同性简谐运动的动力学对称就称为 SU(3)对称.

容易验证

$$\hat{Q}^2 = \hat{Q}_{xy}^2 + \hat{Q}_{xz}^2 + \hat{Q}_{yz}^2 + \hat{Q}_0^2 + \hat{Q}_1^2 \quad (9.58)$$

为一标量, 即它与轨道角动量 \hat{L} 对易:

$$[\hat{L}, \hat{Q}^2] = 0, \quad (9.59)$$

因而可与 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 同时确定. 利用 f_{abc} 的全反对称性, 可由(9.56)验证

$$\hat{C} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{a=1}^8 \hat{\lambda}_a^2 = \frac{1}{\hbar^2} (\hat{L}^2 + \hat{Q}^2) \quad (9.60)$$

与每一 $\hat{\lambda}$ 算符均对易, 因而是 SU(3)李代数的开西米尔算符. 另一方面, 将(9.55)代入(9.60)后经整理得

$$\hat{C} = \frac{4\hat{H}^2}{3(\hbar\omega)^2} - 3. \quad (9.61)$$

(9.59)~(9.61)表明, \hat{C} 、 \hat{L}^2 、 \hat{L}_z 、 \hat{Q}^2 和 \hat{H} 可同时确定, (9.60)中 \hat{C} 到 \hat{L}^2 和 \hat{Q}^2 的分解以及(9.61)都可当作相应量的本征值的数值关系. 它们表明, 三维各向同性简谐运动的能量只与 SU(3)李代数的开西米尔算符的值 C 有关, 而与它在 L^2 和 Q^2 间的分配无关. 这就是 SU(3)对称, 它导致三维各向同性简谐运动的能级对轨道量子数 l 的部分简并.

§ 9.4 李代数与变换群

本章余下的几节将一般地介绍李代数和变换群, 然后再在新的水平上介绍它们的应用. 由于内容主要是数学, 普朗克常数在这几节中不出现. 这也相当于取了

$\hbar = 1$ 的单位制. 于是量子泊松括号变成了

$$[A, B] = \frac{AB - BA}{i}. \quad (9.62)$$

定义一 符合一定条件的事物的全体称为一个**集合**, 其中的每一事物称为这个集合的一个**元素**.

定义二 如果对集合中的元素定义有线性组合, 且集合中的任意一组元素的任意线性组合仍是这个集合的元素, 则称这集合为一**线性集合或线性空间**.

定义三 线性集合中的一组线性独立的元素如能线性组合成这个集合中的任何元素, 则称其为这个线性集合的一组**基**, 基中线性独立的元素的个数称为这个线性集合的**维数**.

定义四 如对一些线性集合中的任二元素 A_1 和 A_2 定义了运算 $[A_1, A_2]$, 运算的结果仍为这个集合的元素, 且对元素 A_1, A_2 和 A_3 以及常数 f_1, f_2 和 f_3 恒有

$$[A_1, f_2 A_2 + f_3 A_3] = f_2 [A_1, A_2] + f_3 [A_1, A_3], \quad (9.63)$$

$$[f_1 A_1 + f_2 A_2, A_3] = f_1 [A_1, A_3] + f_2 [A_2, A_3], \quad (9.64)$$

$$[A_1, A_2] = -[A_2, A_1], \quad (9.65)$$

$$[A_1, [A_2, A_3]] + [A_3, [A_1, A_2]] + [A_2, [A_3, A_1]] = 0, \quad (9.66)$$

则称这个线性集合为一个李代数.

显然, 取量子泊松括号的运算或运算(9.62)符合条件(9.63)~(9.66). (9.66)称为雅可比(Jacobi)恒等式.

设 A_1, A_2, \dots, A_N 为一 N 维李代数的一组基, 则必有

$$[A_a, A_b] = 2 \sum_{c=1}^N f_{abc} A_c, \quad (9.67)$$

f_{abc} ($a, b, c = 1, 2, \dots, N$) 为常数. 常数 f_{abc} 的全体表征了这个李代数的结构, 称为结构常数. 两个结构常数相同的李代数称为是同构的. 如李代数的一个子集对这个李代数的所有运算是封闭的, 即由子集中的元素运算得到的结果仍是这个子集的元素, 则称这个子集是原来李代数的子李代数, 或简称子代数.

如将线性组合的系数限定为实数, 则阵迹为零的二阶自伴矩阵的全体按运算(9.62)组成一李代数. 泡利矩阵

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (9.68)$$

是它的一组基, 且按(9.62)运算得

$$[\sigma_a, \sigma_b] = 2 \sum_{c=1}^3 \epsilon_{abc} \sigma_c, \quad (9.69)$$

其中结构常数

$$\epsilon_{abc} = \begin{cases} 1, & \text{如 } abc \text{ 为 } 123 \text{ 的偶排列} \\ -1, & \text{如 } abc \text{ 为 } 123 \text{ 的奇排列} \\ 0, & \text{如有两个下标相等} \end{cases} \quad (9.70)$$

为三维全反对称张量. 这个李代数称为 SU(2) 李代数.

以下继续将线性组合的系数限定为实数. 阵迹为零的三阶自伴矩阵的全体也按运算(9.62)组成一李代数. 它的一组基是

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & \lambda_2 &= \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & \lambda_3 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & \lambda_4 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ \lambda_5 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 \end{pmatrix}, & \lambda_6 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, & \lambda_7 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, & \lambda_8 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (9.71)$$

按(9.62)运算得

$$[\lambda_a, \lambda_b] = 2 \sum_{c=1}^8 f_{abc} \lambda_c, \quad (9.72)$$

其中的结构常数 f_{abc} 已由(9.57)给出. 这个李代数称为 SU(3) 李代数. 一般地说, 阵迹为零的 \mathcal{N} 阶自伴矩阵的全体都按运算(9.62)组成一李代数, 称为 SU(\mathcal{N}) 李代数.

在(9.71)中取三个矩阵

$$L_1 = \lambda_7, \quad L_2 = -\lambda_5, \quad L_3 = \lambda_2, \quad (9.73)$$

它们按(9.62)的运算是封闭的:

$$[L_a, L_b] = \sum_{c=1}^3 \epsilon_{abc} L_c, \quad (9.74)$$

因而可线性组合成一个李代数. 它是 SU(3) 李代数的子李代数. 下面将看到它与三维欧几里得空间的转动有关, 称为三维转动李代数, 或 O(3) 李代数.

在上述 SU(2) 李代数中取新基

$$S_a = \frac{1}{2} \sigma_a, \quad a = 1, 2, 3, \quad (9.75)$$

由(9.69)得

$$[S_a, S_b] = \sum_{c=1}^3 \epsilon_{abc} S_c. \quad (9.76)$$

将它与(9.74)比较知, $SU(2)$ 李代数与 $O(3)$ 李代数同构.

考虑下面六个阵迹为零的四阶自伴矩阵

$$\begin{aligned}
 L_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & L_2 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & L_3 &= \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\
 M_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & M_2 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix}, & M_3 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix}.
 \end{aligned}
 \tag{9.77}$$

它们按(9.62)的运算也是封闭的:

$$\begin{aligned}
 [L_a, L_b] &= \sum_{c=1}^3 \epsilon_{abc} L_c, \\
 [L_a, M_b] &= [M_a, L_b] = \sum_{c=1}^3 \epsilon_{abc} M_c, \\
 [M_a, M_b] &= \sum_{c=1}^3 \epsilon_{abc} L_c,
 \end{aligned}
 \tag{9.78}$$

因而也可线性组合出一个李代数. 它是 $SU(4)$ 李代数的子代数. 下面将看到, 它与四维欧几里得空间中的转动有关, 称为四维转动李代数, 或 $O(4)$ 李代数.

与李代数紧密相关的代数系统就是变换群.

定义五 如对一些集合中的任二元素 G_1 和 G_2 定义了乘运算 $G_1 G_2$, 所得乘积仍为这集合中的元素; 且在集合中

1. 对元素 G_1, G_2 和 G_3 恒有

$$(G_1 G_2) G_3 = G_1 (G_2 G_3) \quad (\text{结合律}), \tag{9.79}$$

2. 存在么元素 I 使对任何元素 G 有

$$IG = GI = G, \tag{9.80}$$

3. 对每一元素 G 恒有它的逆元素 G^{-1} 使得

$$GG^{-1} = G^{-1}G = I, \tag{9.81}$$

则称这个集合为一个群.

考虑一类变换的集合. 如果相继实行其中两个变换 T_1 和 T_2 的结果相当于实行一个变换 T_3 , 则称 T_3 为 T_1 和 T_2 的乘积, 记作

$$T_1 T_2 = T_3. \quad (9.82)$$

如果 T_3 也属于这个集合, 如果这个集合中包含代表不变的变换 I , 且如果对其中的每一变换 T , 其逆变换 T^{-1} 也在这个集合中, 则这个集合就成为以变换为元素的群, 称为变换群.

如果群的一个子集按群中乘法的定义也构成一个群, 就称它为原来群的子群.

么正矩阵的积仍是么正矩阵, 且么矩阵和么正矩阵的逆矩阵也都是么正矩阵. 因此 \mathcal{N} 阶么正矩阵的全体按矩阵乘法的定义组成一个群, 称为 $U(\mathcal{N})$ 群. 行列式为 1 的么正矩阵称为特殊么正矩阵. 由于矩阵乘积的行列式等于矩阵行列式的积, 行列式为 1 的性质不会在相乘中失去. 因此 \mathcal{N} 阶特殊么正矩阵的全体也按矩阵乘法的定义组成一个群, 称为 $SU(\mathcal{N})$ 群. 表示 \mathcal{N} 维欧几里得空间中转动的 \mathcal{N} 阶实正交矩阵就是矩阵元全为实数的 \mathcal{N} 阶么正矩阵. 由于矩阵元全为实数的性质不会在相乘中失去, \mathcal{N} 阶实正交矩阵的全体组成 $O(\mathcal{N})$ 群. 实际上表示纯转动(没有反演)的矩阵行列式恒为 1, $O(\mathcal{N})$ 中的这一部分组成 $SO(\mathcal{N})$ 群. $SU(\mathcal{N})$ 和 $O(\mathcal{N})$ 为 $U(\mathcal{N})$ 的子群. $SO(\mathcal{N})$ 为 $SU(\mathcal{N})$ 和 $O(\mathcal{N})$ 的子群, 矩阵表示的是线性变换, 这些矩阵群也都是变换群.

在变换群中考虑那些表示无穷小变换的元素. 群中能从么元素连续地变来的那些元素可由这些无穷小变换元素积分得到, 因而群的这一部分的性质由无穷小变换的性质决定. 设这一部分的群元素可由 N 个独立参数 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N$ 参数化, 么元素对应的参数为 $\xi_1 = \xi_2 = \dots = \xi_N = 0$. 将变换当作算符, 可定义它的和差以及乘除以常数的运算, 因而可定义它的微商. 这对写成矩阵的变换是一目了然的. 在么元素附近求群元素 G 对参数的微商, 得

$$A_a = i \left. \frac{\partial G}{\partial \xi_a} \right|_{G=I}. \quad (9.83)$$

对无穷小变换, 参数 ξ_a 都是无穷小量, 可作展开

$$G = I - i \sum_{a=1}^N \xi_a A_a. \quad (9.84)$$

如前所述, 变换群中与么元素相联的部分可由无穷小变换积分得到, 因此 A_a ($a = 1, 2, \dots, N$) 决定了群的这一部分的结构, 称为变换群的生成元. 显然, 生成元的线性组合也可当作一个生成元. 生成元的集合是线性集合. 可以一般地证明, 变换群生成元的线性集合对(9.62)定义的运算是封闭的, 因而是一个李代数. 不过, 这里只想讨论几种在量子力学中比较重要的变换群, 它们与李代数的关系都是显然的, 也就不必涉及这种一般证明了.

考虑 $SU(\mathcal{N})$ 群. 将展开(9.84)写为

$$G = I - i\xi A, \quad (9.85)$$

ξ 为小实参数, A 为 \mathcal{N} 阶矩阵. G 的么正性要求, 到 ξ 的一次项有

$$(I + i\xi A^\dagger)(I - i\xi A) = I + i\xi(A^\dagger - A) = I,$$

因而

$$A^\dagger = A, \quad (9.86)$$

A 自伴. 到 ξ 的一次项, (9.85) 的行列式为

$$\det(G) = 1 - i\xi \operatorname{tr} A, \quad (9.87)$$

行列式为 1 的要求导致

$$\operatorname{tr} A = 0, \quad (9.88)$$

即 A 的阵迹为零. $SU(\mathcal{N})$ 群的生成元为阵迹为零的 \mathcal{N} 阶自伴矩阵. 它们的集合显然是系数为实数的线性集合. 且已知, 如 A, B 自伴, 则

$$[A, B]^\dagger = \frac{B^\dagger A^\dagger - A^\dagger B^\dagger}{-i} = \frac{AB - BA}{i} = [A, B],$$

即 $[A, B]$ 自伴; 又

$$\operatorname{tr} AB = \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} (AB)_{jj} = \sum_{j,k=1}^{\mathcal{N}} A_{jk} B_{kj} = \operatorname{tr}(BA),$$

即 $[A, B]$ 的阵迹为零. 可见阵迹为零的 \mathcal{N} 阶自伴矩阵的系数为实数的线性集合按运算(9.62)组成一个李代数. 由于它是 $SU(\mathcal{N})$ 群生成元的李代数, 称为 $SU(\mathcal{N})$ 李代数.

\mathcal{N} 阶矩阵由 \mathcal{N}^2 个独立的数组成. 因此共有 \mathcal{N}^2 个线性独立的 \mathcal{N} 阶矩阵. 将它们取为自伴的, 任何自伴 \mathcal{N} 阶矩阵可由它们用实系数线性组合而成. 阵迹为零的条件将线性独立的矩阵数减为 $\mathcal{N}^2 - 1$, 这就是 $SU(\mathcal{N})$ 李代数的维数. 可见 $SU(2)$ 李代数有三个线性独立的基, 可取为泡利矩阵(9.68); $SU(3)$ 李代数有八个线性独立的基, 可取为(9.71)中的 λ 矩阵.

\mathcal{N} 阶实正交矩阵的行列式只能是 ± 1 . 其中只有行列式为 1 的矩阵可连续地变为么矩阵. 可见 $O(\mathcal{N})$ 群中与么元素相联的部分就是 $SO(\mathcal{N})$ 群. 它们有相同的李代数, 称为 $O(\mathcal{N})$ 李代数. $SO(\mathcal{N})$ 群为 $SU(\mathcal{N})$ 群的子群, $O(\mathcal{N})$ 李代数必是 $SU(\mathcal{N})$ 李代数的子代数. 为使(9.85)中矩阵 G 的矩阵元全为实数, 其右边矩阵 A 的矩阵元必全为虚数. $O(\mathcal{N})$ 李代数由 $SU(\mathcal{N})$ 李代数中矩阵元全为虚数的那些矩阵组成. $O(\mathcal{N})$ 李代数的基也就由 $SU(\mathcal{N})$ 李代数的基中矩阵元全为虚数的矩阵组成. 于是(9.73)中的 L 矩阵组成 $O(3)$ 李代数的基, (9.77)中的 L 矩阵和 M 矩阵组成 $O(4)$ 李代数的基.

§ 9.5 李代数的表示和不可约表示

称由矩阵组成的李代数为矩阵李代数. 如一个矩阵李代数与某李代数同构就称这个矩阵李代数为该李代数的表示. \mathcal{N} 阶矩阵可当作 \mathcal{N} 维空间的线性变换, 它将一个 \mathcal{N} 维矢量变成另一个 \mathcal{N} 维矢量. 用矩阵表示李代数就是用线性变换表示李代数. 由表示矩阵变换的空间称为表示空间, 表示空间的维数称为表示的维数.

若表示空间的一个子空间中每一矢量被表示矩阵变换后都仍是这个子空间的矢量, 即若这个子空间在表示矩阵的变换下是不变的, 就称它为这个表示的不变子空间. 如一个表示有不变子空间就称它为可约的, 否则称为不可约的. \mathcal{N} 维可约表示在它的 \mathcal{N}' 维不变子空间的变换自然也组成一个李代数, 并与原来的李代数同构. 这个李代数可表示为一个 \mathcal{N}' 维矩阵李代数, 是原来李代数的 \mathcal{N}' 维表示. 它由 \mathcal{N} 维表示约化得来, 有 $\mathcal{N}' < \mathcal{N}$.

矩阵李代数 $SU(2)$ 和 $O(3)$ 同构, 因此互为表示. $SU(2)$ 李代数的表示都是 $O(3)$ 李代数的表示, $O(3)$ 李代数的表示也都是 $SU(2)$ 李代数的表示. 下面以 $O(3)$ 为代表, 讨论这两个李代数的表示.

设 $O(3)$ 的一个表示的基为 $J_a (a = 1, 2, 3)$. 由 $O(3)$ 的基 $L_a (a = 1, 2, 3)$ 的关系(9.74)知, J_a 间有关系

$$[J_a, J_b] = \sum_{c=1}^3 \epsilon_{abc} J_c. \quad (9.89)$$

这就是一般角动量的对易关系(8.8), 由此可得角动量理论的全部结果. 定义

$$J^2 = \sum_{a=1}^3 J_a^2, \quad (9.90)$$

由(9.89)可得

$$[J^2, J_a] = 0. \quad (9.91)$$

因此在表示空间中必有 J^2 和 J_3 的共同本征矢, 其中 J^2 的本征值为 $j(j+1)$, J_3 的本征值为 m 的矢量记作 $|jm\rangle$, j 可为非负整数或半整数, $-j \leq m \leq j$ 与 j 同为整数或半整数. 与第八章中不同的是, 此处没有普朗克常数, 或者说取了 $\hbar = 1$ 的单位. J_a 对这些本征矢的作用为[比较(8.34)、(8.35)和(8.13)]

$$\left. \begin{aligned} J_1 |jm\rangle &= \frac{1}{2} [\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m+1\rangle + \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle], \\ J_2 |jm\rangle &= \frac{1}{2i} [\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m+1\rangle - \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle], \\ J_3 |jm\rangle &= m |jm\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (9.92)$$

由于表示矩阵都可表示为 J_1 、 J_2 和 J_3 的线性组合, (9.92) 表明它们的作用不会改变 j 的值. 可见具有一定 j 值的矢量组成表示的一个不变子空间. 如果一个表示空间含有不同 j 值的矢量, 这个表示就是可约的. 可按不同 j 值将它约化为不同的表示.

j 相同 m 不同并按 (9.92) 变换的一组 J^2 和 J_3 的共同本征矢 $|jm\rangle$ ($m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$) 称为一个多重态. 一个给定 j 值的多重态中本征矢 $|jm\rangle$ 的全体可张一个线性空间, 并在 J_a 的作用下按 (9.92) 变换. 这样可构成 $O(3)$ 李代数的一个表示. 下面证明这个表示是不可约的.

证 若此命题不成立, 则在多重态 $[|jm\rangle]$ 所张的表示空间中必有比它小的不变子空间. 在这个子空间中也可作 (9.89) ~ (9.92) 的讨论, 证得其中必存在 J^2 和 J_3 的共同本征矢 $|jm\rangle$, 且由于

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{j(j+1) - m(m+1)}} (J_1 |jm\rangle + iJ_2 |jm\rangle) &= |j \ m+1\rangle, \\ \frac{1}{\sqrt{j(j+1) - m(m-1)}} (J_1 |jm\rangle - iJ_2 |jm\rangle) &= |j \ m-1\rangle, \end{aligned} \right\} \quad (9.93)$$

其中还必存在 $|j \ m+1\rangle$ 和 $|j \ m-1\rangle$, 从而必含给定 j 的多重态 $[|jm\rangle]$ 的全部. 就是说, 这个假设的不变子空间就是整个表示空间, 亦即表示空间并不含比它小的不变子空间. 可见这个表示是不可约的. 证毕.

J^2 与 J_1 、 J_2 和 J_3 都对易, 是 $O(3)$ 表示的开西米尔算符. 它的每一本征值或相应量子数 j 对应 $O(3)$ 的一个 $2j+1$ 维不可约表示. 可以看出, $SU(2)$ 李代数本身是 $SU(2)$ 或 $O(3)$ 李代数的二维不可约表示, $j = \frac{1}{2}$; $O(3)$ 李代数本身是 $SU(2)$ 或 $O(3)$ 李代数的三维表示, $j = 1$, $O(3)$ 的每一不可约表示由一非负整数或半整数 j 刻画. 从上一章得知, $\frac{1}{2}$ 角动量可加出任何角动量, 用角动量加法可从 $O(3)$ 的二维表示组成它的任何表示. 因此这一表示, 即 $SU(2)$ 李代数, 称为 $O(3)$ 或 $SU(2)$ 李代数的基础表示.

按 (9.32) 和 (9.33) 的办法可由 $O(4)$ 李代数的六个基 (9.77) 组成它的另一组六个基:

$$I_a = \frac{1}{2}(L_a + M_a), \quad K_a = \frac{1}{2}(L_a - M_a), \quad a = 1, 2, 3. \quad (9.94)$$

它们彼此独立

$$[I_a, K_b] = 0, \quad (9.95)$$

却又分别构成 $O(3)$ 李代数的基:

$$[I_a, I_b] = \sum_{c=1}^3 \epsilon_{abc} I_c, \quad [K_a, K_b] = \sum_{c=1}^3 \epsilon_{abc} K_c. \quad (9.96)$$

这使得 O(4) 李代数的不可约表示可分解为两个 O(3) 李代数的不可约表示而由两个非负整数或半整数 (j_1, j_2) 刻画, 这两个数对应两个开西米尔算符

$$I^2 = \sum_{a=1}^3 I_a^2 \quad \text{和} \quad K^2 = \sum_{a=1}^3 K_a^2 \quad (9.97)$$

的值 $j_1(j_1+1)$ 和 $j_2(j_2+1)$. 不过由于 (9.20) 的限制, 并非 O(4) 李代数的任何不可约表示都能在氢原子能级中实现. 氢原子能级只对应 O(4) 李代数的 (j, j) 表示.

下面以 SU(3) 为例介绍求李代数的不可约表示的一般方法. 从 (9.71) 看出, λ_1, λ_2 和 λ_3 的左上角分别是泡利矩阵 σ_1, σ_2 和 σ_3 , 是这三个矩阵加上由零元素组成的边得来的. 它们组成 SU(3) 李代数的 SU(2) 子代数. 模仿 $\frac{1}{2}$ 自旋算符与泡利矩阵的关系, 引进

$$F_a = \frac{1}{2} \lambda_a, \quad a = 1, 2, \dots, 8, \quad (9.98)$$

对易关系 (9.72) 可写为

$$[F_a, F_b] = \sum_{c=1}^8 f_{abc} F_c, \quad (9.99)$$

f_{abc} 为 (9.57) 所示的 SU(3) 李代数的结构常数. 再引进

$$I_a = F_a, \quad a = 1, 2, 3, \quad (9.100)$$

由 (9.99) 得

$$[I_a, I_b] = \sum_{c=1}^3 \epsilon_{abc} I_c, \quad (9.101)$$

这就是 O(3) 李代数的基的对易关系.

将 SU(3) 李代数当作它自己的表示, 称为它的自表示. 从 (9.71) 看出 I_3 和

$$Y = \frac{2}{\sqrt{3}} F_8 = \frac{1}{\sqrt{3}} \lambda_8 \quad (9.102)$$

为对角矩阵, 可用它们刻画这个表示的表示空间的三个基矢. 将它们的本征值分别为 I_3 和 Y 的归一化本征矢记作 $|I_3, Y\rangle$, 三个基矢为

$$|^1\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{3} \right\rangle, \quad |^2\rangle = \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{3} \right\rangle, \quad |^3\rangle = \left| 0, -\frac{2}{3} \right\rangle. \quad (9.103)$$

SU(3) 李代数矩阵 $\lambda = (\lambda_i^j)$ 对这些基矢的变换为

$$\lambda |^j\rangle = \sum_{i=1}^3 \lambda_i^j |^i\rangle. \quad (9.104)$$

可以由此验证, (9.103)中的基矢满足 I_3 和 Y 的本征方程, 且

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\lambda_1|{}^1\rangle - \frac{i}{2}\lambda_2|{}^1\rangle &= |{}^2\rangle, & \frac{1}{2}\lambda_1|{}^2\rangle + \frac{i}{2}\lambda_2|{}^2\rangle &= |{}^1\rangle, & \frac{1}{2}\lambda_4|{}^1\rangle - \frac{i}{2}\lambda_5|{}^1\rangle &= |{}^3\rangle, \\ \frac{1}{2}\lambda_4|{}^3\rangle + \frac{i}{2}\lambda_5|{}^3\rangle &= |{}^1\rangle, & \frac{1}{2}\lambda_6|{}^2\rangle - \frac{i}{2}\lambda_7|{}^2\rangle &= |{}^3\rangle, & \frac{1}{2}\lambda_6|{}^3\rangle + \frac{i}{2}\lambda_7|{}^3\rangle &= |{}^2\rangle. \end{aligned} \quad (9.105)$$

下面证明, $SU(3)$ 李代数作为自身的表示是不可约的.

证 若此命题不成立, 则在上述三维表示空间中必存在不变子空间. 在这子空间中必有 I_3 和 Y 的共同本征矢. 这些本征矢只能是(9.103)三个基矢中的一个或两个. 然而从(9.105)知, 只要这个子空间中含三个基矢中的一个, 就可由 $SU(3)$ 李代数中的线性变换变得其余两个. 因此前面假设存在的不变子空间只能是原来的三维表示空间本身. 比这个三维表示空间小的不变子空间不存在. $SU(3)$ 李代数作为自身的表示不可约. 证毕.

定义

$$\lambda'_a = -\lambda_a^*, \quad a = 1, 2, \dots, 8, \quad (9.106)$$

由(9.72)得

$$[\lambda'_a, \lambda'_b] = 2 \sum_{c=1}^8 f_{abc} \lambda'_c, \quad (9.107)$$

f_{abc} 仍是(9.57)所示的 $SU(3)$ 李代数的结构常数. 可见 $[\lambda'_a]$ 也可张一李代数. 且这是一个与 $SU(3)$ 同构的矩阵李代数, 因而是 $SU(3)$ 李代数的表示, 称为它的共轭表示. 由(9.106)和(9.71)知

$$\left. \begin{aligned} \lambda'_1 &= -\lambda_1, & \lambda'_2 &= \lambda_2 & \lambda'_3 &= -\lambda_3, & \lambda'_4 &= -\lambda_4, \\ \lambda'_5 &= \lambda_5, & \lambda'_6 &= -\lambda_6 & \lambda'_7 &= \lambda_7, & \lambda'_8 &= -\lambda_8. \end{aligned} \right\} \quad (9.108)$$

引进

$$\left. \begin{aligned} F'_a &= \frac{1}{2}\lambda'_a = -F_a^*, & a &= 1, 2, \dots, 8, \\ I'_a &= F'_a, & a &= 1, 2, 3, \\ Y' &= \frac{2}{\sqrt{3}}F'_8 = \frac{1}{\sqrt{3}}\lambda'_8 = -Y^* = -Y. \end{aligned} \right\} \quad (9.109)$$

显然

$$I'_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{和} \quad Y' = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix} \quad (9.110)$$

可用来刻画共轭表示的三个基矢. 将它们的本征值分别为 I'_3 和 Y' 的归一化本征矢记作 $|I'_3, Y'\rangle$, 三个基矢为

$$|_1\rangle = \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{3} \right\rangle, \quad |_2\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{3} \right\rangle, \quad |_3\rangle = \left| 0, \frac{2}{3} \right\rangle. \quad (9.111)$$

共轭表示的矩阵 $\lambda' = (\lambda'^i_j)$ 对它们的变换为

$$\lambda' |_j\rangle = \sum_{i=1}^3 \lambda'^i_j |_i\rangle. \quad (9.112)$$

用类似对自表示不可约性的证明可证, $SU(3)$ 李代数的共轭表示也是不可约的.

如果一个李代数的两个表示的差别只是由于在同一表示空间中取了不同的基, 就称它们是彼此等价的. 例如可在自表示的表示空间中另取

$$|_j\rangle' = \sum_{i=1}^3 A_i^j |_i\rangle, \quad j=1, 2, 3, \quad (9.113)$$

为基. $A = (A_i^j)$ 为新旧基之间的变换矩阵. (9.113) 的逆变换为

$$|_i\rangle = \sum_{j=1}^3 A^{-1i}_j |_j\rangle', \quad i=1, 2, 3, \quad (9.114)$$

$A^{-1} = (A^{-1i}_j)$ 为 A 的逆矩阵:

$$A^{-1}A = AA^{-1} = I, \quad (9.115)$$

I 为幺矩阵. 在 $SU(3)$ 李代数的自表示矩阵 λ 的作用下, 新基(9.113)的变换为

$$\begin{aligned} \lambda |_j\rangle' &= \sum_{j'=1}^3 A_j^{j'} \lambda |_j'\rangle = \sum_{i', j'=1}^3 \lambda_{i'}^{j'} A_j^{j'} |_i'\rangle \\ &= \sum_{i=1}^3 \sum_{i', j'=1}^3 A^{-1i}_{i'} \lambda_{i'}^{j'} A_j^{j'} |_i\rangle' = \sum_{i=1}^3 (A^{-1}\lambda A)_i^j |_i\rangle'. \end{aligned} \quad (9.116)$$

这相当于表示矩阵作了变换

$$\lambda \rightarrow A^{-1}\lambda A. \quad (9.117)$$

这种变换称为相似变换. 可见一个李代数的两个彼此等价的表示之间由一相似变换联系. 用类似 § 7.7 中对么正变换的讨论可以证明, 相似变换不改变一个矩阵的实质, 例如它的全套本征值不变. 从(9.110)知 Y' 的本征值为 $-\frac{1}{3}$ 、 $-\frac{1}{3}$ 和 $\frac{2}{3}$, 和自

表示中相应矩阵 Y 的本征值完全不同. 因此 $SU(3)$ 李代数的共轭表示和自表示不等价. 虽然它们都是三维表示却本质地不同.

用 $SU(3)$ 李代数的自表示和共轭表示可构筑出它的其它表示. 取 n 个自表示空间的基和 m 个共轭表示空间的基直乘起来, 将直乘积

$$|{}_{j_1 j_2 \dots j_m}^{i_1 i_2 \dots i_n}\rangle = |i_1\rangle |i_2\rangle \dots |i_n\rangle |j_1\rangle |j_2\rangle \dots |j_m\rangle \quad (9.118)$$

作基张成一线性空间. 当自表示的基和共轭表示的基分别由各自的表示矩阵 λ 和 λ' 变换时, 直积基(9.118)也相应地变为

$$\Lambda |{}_{j_1 j_2 \dots j_m}^{i_1 i_2 \dots i_n}\rangle = \sum_{i'_1 i'_2 \dots i'_n} \sum_{j'_1 j'_2 \dots j'_m} \Lambda_{i'_1 i'_2 \dots i'_n}^{j'_1 j'_2 \dots j'_m i_1 i_2 \dots i_n} |{}_{j'_1 j'_2 \dots j'_m}^{i'_1 i'_2 \dots i'_n}\rangle, \quad (9.119)$$

其中

$$\Lambda = \sum_{k=1}^n \lambda(k) + \sum_{l=1}^m \lambda'(l), \quad (9.120)$$

$$\lambda(k)_{i'}^i = \lambda_{i'_k}^{i_k}, \quad (9.121)$$

$$\lambda'(l)_j^{j'} = \lambda'^{j'_l}_{j_l}. \quad (9.122)$$

对不同表示空间作变换的矩阵就像作用在不同自由度上的算符一样, 是彼此对易的. 于是有

$$\left. \begin{aligned} [\lambda_a(k), \lambda'_b(l)] &= 0, & [\lambda_a(k), \lambda_b(k')] &= 2\delta_{kk'} \sum_{c=1}^8 f_{abc} \lambda_c(k), \\ [\lambda'_a(l), \lambda'_b(l')] &= 2\delta_{ll'} \sum_{c=1}^8 f_{abc} \lambda'_c(l). \end{aligned} \right\} \quad (9.123)$$

这使得

$$[\Lambda_a, \Lambda_b] = 2 \sum_{c=1}^8 f_{abc} \Lambda_c. \quad (9.124)$$

$[\Lambda_a]$ 张成一与 $SU(3)$ 同构的矩阵李代数, 它也是 $SU(3)$ 李代数的表示. 这样构筑的表示一般是可约的. 下面看看如何从其中提取不可约表示.

要从(9.118)所张的表示空间中找出不变子空间, 只需找到这个子空间的一组基. 它们应是基(9.118)的线性组合. 以三维全反对称张量 ϵ_{ijk} 为系数可组合得

$$|{}_{j_1 j_2 \dots j_m}^{Si_4 i_5 \dots i_n}\rangle = \sum_{i_1, i_2, i_3=1}^3 \epsilon_{i_1 i_2 i_3} |{}_{j_1 j_2 \dots j_m}^{i_1 i_2 i_3 i_4 i_5 \dots i_n}\rangle. \quad (9.125)$$

以此为基可张成表示空间的一个子空间. 下面证明这是一个不变子空间.

证 由(9.118)~(9.120)知

$$\Lambda |^{Si}_{j_1 j_2 \dots j_m}{}^{i_4 i_5 \dots i_n}\rangle = [\sum_{i_1 i_2 i_3} \epsilon_{i_1 i_2 i_3} (\sum_{i_1} \lambda_{i_1}{}^{i_1} |^{i_1 i_2 i_3}\rangle + \sum_{i_2} \lambda_{i_2}{}^{i_2} |^{i_1 i_2 i_3}\rangle + \sum_{i_3} \lambda_{i_3}{}^{i_3} |^{i_1 i_2 i_3}\rangle)] |^{i_4 i_5 \dots i_n}_{j_1 j_2 \dots j_m}\rangle + \Lambda^S |^{Si}_{j_1 j_2 \dots j_m}{}^{i_4 i_5 \dots i_n}\rangle, \quad (9.126)$$

其中

$$\Lambda^S = \sum_{k=4}^n \lambda(k) + \sum_{l=1}^m \lambda'(l). \quad (9.127)$$

由于有系数 $\epsilon_{i_1 i_2 i_3}$, (9.126) 右边第一项中只有 i_1, i_2 和 i_3 彼此不等的项可能不为零. 其中圆括号内 $i'_1 = i_2, i'_2 = i_1$ 诸项的贡献是

$$\sum_{i_1 i_2 i_3} \epsilon_{i_1 i_2 i_3} (\lambda_{i_2}{}^{i_1} |^{i_2 i_2 i_3}\rangle + \lambda_{i_1}{}^{i_2} |^{i_1 i_1 i_3}\rangle) = \sum_{i_1 i_2 i_3} (\epsilon_{i_1 i_2 i_3} + \epsilon_{i_2 i_1 i_3}) \lambda_{i_2}{}^{i_1} |^{i_2 i_2 i_3}\rangle = 0, \quad (9.128)$$

第一个等号处交换了第二项中两个求和指标 i_1 和 i_2 的名称. 可见只有 $i'_1 \neq i_2, i'_2 \neq i_1$ 的项可能有不为零的贡献. 同理可知, 只有 $i'_1 \neq i_3, i'_2 \neq i_3$ 的项可能有非零贡献. 就是说, 只有 $i'_1 = i_1, i'_2 = i_2$ 且 $i'_3 = i_3$ 的贡献可能不是零. 此时(9.126)中的方括号是

$$\sum_{i_1 i_2 i_3} \epsilon_{i_1 i_2 i_3} (\lambda_{i_1}{}^{i_1} + \lambda_{i_2}{}^{i_2} + \lambda_{i_3}{}^{i_3}) |^{i_1 i_2 i_3}\rangle = \text{tr} \lambda \sum_{i_1 i_2 i_3} \epsilon_{i_1 i_2 i_3} |^{i_1 i_2 i_3}\rangle. \quad (9.129)$$

由于 SU(3) 李代数矩阵 λ 的阵迹为零, 此式右端为零. (9.126) 变为

$$\Lambda |^{Si}_{j_1 j_2 \dots j_m}{}^{i_4 i_5 \dots i_n}\rangle = \Lambda^S |^{Si}_{j_1 j_2 \dots j_m}{}^{i_4 i_5 \dots i_n}\rangle. \quad (9.130)$$

它表明, 基(9.125)在被表示矩阵变换时, 指标 i_1, i_2 和 i_3 不受影响, (9.125) 中的组合方式在变换时不改变, 它张的是一个不变子空间. 证毕.

同理, 用系数 $\epsilon^{j_1 j_2 j_3} = \epsilon_{j_1 j_2 j_3}$ 可组合得

$$|^{i_1 i_2 \dots i_n}_{Sj_4 j_5 \dots j_m}\rangle = \sum_{j_1, j_2, j_3=1}^3 \epsilon^{j_1 j_2 j_3} |^{i_1 i_2 \dots i_n}_{j_1 j_2 j_3 j_4 j_5 \dots j_m}\rangle. \quad (9.131)$$

以此为基也可张成表示空间的一个不变子空间.

用混合张量

$$\delta_i^j = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \quad (9.132)$$

为系数, 也可组合出一组基

$$|^{Mi}_{Mj_2 j_3 \dots j_m}{}^{i_4 i_5 \dots i_n}\rangle = \sum_{i_1, j_1=1}^3 \delta_{i_1}^{j_1} |^{i_1 i_2 \dots i_n}_{j_1 j_2 \dots j_m}\rangle = \sum_{i=1}^3 |^{ii_2 i_3 \dots i_n}_{ij_2 j_3 \dots j_m}\rangle. \quad (9.133)$$

下面证明这组基也在表示空间中张成一个不变子空间.

证 由(9.118)~(9.120)知

$$\Lambda \left| \begin{matrix} M_{i_2 i_3 \dots i_n} \\ M_{j_2 j_3 \dots j_m} \end{matrix} \right\rangle = \sum_{i, i'=1}^3 (\lambda_{i'}^i |i' i\rangle + \lambda_{i'}^{i'} |i i'\rangle) \left| \begin{matrix} i_2 i_3 \dots i_n \\ j_2 j_3 \dots j_m \end{matrix} \right\rangle + \Lambda^M \left| \begin{matrix} M_{i_2 i_3 \dots i_n} \\ M_{j_2 j_3 \dots j_m} \end{matrix} \right\rangle, \quad (9.134)$$

其中

$$\Lambda^M = \sum_{k=2}^n \lambda(k) + \sum_{l=2}^m \lambda'(l). \quad (9.135)$$

交换第二项中求和指标 i 和 i' 的名称, (9.134)中的和为

$$\sum_{i, i'=1}^3 (\lambda_{i'}^i + \lambda_{i'}^{i'}) |i' i\rangle = \sum_{i, i'=1}^3 (\lambda_{i'}^i - \lambda_i^{*i'}) |i' i\rangle = 0. \quad (9.136)$$

在第一个等号处用了 λ' 的定义(9.106), 第二个等号处用了 λ 矩阵的自伴性. 于是(9.134)变为

$$\Lambda \left| \begin{matrix} M_{i_2 i_3 \dots i_n} \\ M_{j_2 j_3 \dots j_m} \end{matrix} \right\rangle = \Lambda^M \left| \begin{matrix} M_{i_2 i_3 \dots i_n} \\ M_{j_2 j_3 \dots j_m} \end{matrix} \right\rangle. \quad (9.137)$$

它表明表示矩阵对基(9.133)的作用不涉及指标 i_1 和 j_1 , 从而不会改变(9.133)的组合方式. (9.133)张的确是一个不变子空间. 证毕.

以上列举了对复合基(9.118)所张的表示空间的两种约化方式. 一是用反对称张量 ϵ_{ijk} 或 ϵ^{ijk} . 约化过程中用了 $SU(3)$ 李代数矩阵 λ 阵迹为零的性质. 它对应 $SU(3)$ 群矩阵行列式是 1 的性质. 另一是用混合张量 δ_i^j , 约化中用了 $SU(3)$ 李代数矩阵 λ 的自伴性. 它对应 $SU(3)$ 群矩阵的么正性. 由于这两条性质是 $SU(3)$ 李代数及对应的 $SU(3)$ 群的全部特性, 这两种方式就是人们约化 $SU(3)$ 李代数复合表示的全部手段. 用它们不断约化下去, 最后总要达到不可约表示. 在这种不可约表示的表示空间中不再含形如(9.125)、(9.131)和(9.133)的非零矢量. 或者说表示空间与这些矢量正交. (9.125)和(9.131)分别对矢量的上、下指标反对称. 与它们正交表明, 不可约表示空间的矢量对上、下指标分别是对称的. 复合表示空间的矢量的一般形式为

$$\sum_{i_1 i_2 \dots i_n} \sum_{j_1 j_2 \dots j_m} C_{i_1 i_2 \dots i_n}^{j_1 j_2 \dots j_m} \left| \begin{matrix} i_1 i_2 \dots i_n \\ j_1 j_2 \dots j_m \end{matrix} \right\rangle$$

将系数 C 的下标 i 作行指标, 上标 j 作列指标, 可作一矩阵, 从而可定义系数对一对上下标的迹. 与(9.133)正交表明, 不可约表示空间的矢量的上述展开式系数对每一对上下标的迹都是零. 对上下标分别对称且每一对上下标的迹都是零, 这是 $SU(3)$ 李代数不可约表示的基必须满足的全部条件. 满足这些条件的矢量再按上述方式约化结果是零, 表明它们确是不能再约化的. 给定上标的个数 n 和下标的

个数 m 以后就可按此条件造出 $SU(3)$ 李代数的一个不可约表示. $SU(3)$ 李代数的不可约表示由两个非负整数 (n, m) 刻画.

表示 $(1, 0)$ 只有一个上标, 上标可取三个不同值, 因而是三维的. 这就是 $SU(3)$ 李代数的自表示. 表示 $(0, 1)$ 只有一个下标, 也是三维的, 是 $SU(3)$ 李代数的共轭表示. 表示 $(n, 0)$ 有 n 个上标, 没有下标. 由于基对上标要对称化, 这个不可约表示的维数 D 就是将 n 个指标分给三个取值 1、2 和 3 的方式数. 这也就是将 n 个量子分成三份的方式数(9.50). 可见三维各向同性简谐运动的主量子数为 n 的能级正好对应 $SU(3)$ 李代数的 $(n, 0)$ 不可约表示. $m \neq 0$ 的不可约表示 (n, m) 在三维简谐运动的能级中不能实现. 这后一类不可约表示在另一些问题中有意义. 特别是 $(1, 1)$ 表示. 它的基有一个上标和一个下标并遵守一个迹为零的条件, 因而是 $3 \times 3 - 1 = 8$ 维的.

§ 9.6 能级按李代数不可约表示的分类 强子谱

当人们说一组力学量按量子泊松括号的运算组成某个李代数时, 实际是说, 它们组成这个李代数的一个表示. 表示矩阵就是表示这些力学量的矩阵或线性算符, 表示空间就是态空间. 如果动力学对这个李代数中的每一变换都是对称的, 哈密顿量算符就应与李代数的每一元素对易. 李代数的变换作用在哈密顿量的一个本征态上一般会把它变成另一个态. 但由于变换与哈密顿量是对易的, 所得的态仍应是哈密顿量的本征态, 且仍隶属于原来的能级. 将李代数的表示分解为一个一个的不可约表示, 相应的表示空间分解为一个一个的不变子空间. 李代数的变换可以把这种不变子空间中的任一个态变成这同一个子空间的另一个任意指定的态. 因为否则这个子空间中就会存在更小的不变子空间, 相应的表示就可进一步约化. 这与前设表示的不可约性矛盾. 可见表征系统动力学对称的李代数的一个不可约表示中的每一态都属于同一能级. 能级对一个不可约表示是简并的. 由于李代数的变换不能把一个不可约表示的态变到另一个不可约表示, 不同不可约表示的能量不一定相同. 万一有不同不可约表示隶属同一能级, 就说发生了偶然简并. 不过正如本章头几节说明的, 偶然简并往往提示存在更高的动力学对称.

代数方法的优越性在于, 它不要求了解动力学的详情. 仅由对称性就可导出一些有益的结果. 下面介绍它在强子谱问题中的应用. 这一应用生动地体现了代数方法的优点.

在 20 世纪 30 年代人们就发现, 原子核由两种粒子组成. 一种叫质子, 另一种叫中子, 它们靠短程的强作用结合成原子核. 这两种粒子的质量都在 938MeV 附近, 性质酷似, 可认为是同一种粒子——核子的两个状态. 由于只有两个独立的状

态,人们模仿 $\frac{1}{2}$ 自旋的理论建立了核子的 $\frac{1}{2}$ 同位旋理论.它们的同位旋大小为 $I = \frac{1}{2}$,质子的同位旋第三分量 $I_3 = \frac{1}{2}$,中子的 $I_3 = -\frac{1}{2}$.电荷数 Q 和同位旋第三分量间有关系

$$Q = I_3 + \frac{1}{2}. \quad (9.138)$$

到50年代末60年代初,人们又发现了许多强相互作用的粒子,统称强子.其中具整数自旋的多数比核子轻,称为介子;具半整数自旋的全部比核子重,称为超子.核子与超子又统称重子.下面以重子为例介绍强子质量谱的规律.

除质子 p 和中子 n 外,当时已发现的 $\frac{1}{2}$ 自旋重子还有: Λ 超子,同位旋 $I = 0$,电荷数 $Q = 0$,质量为 1116MeV . Σ 超子,其中包括 Σ^+ 、 Σ^0 和 Σ^- ,同位旋为 $I = 1$,同位旋第三分量分别为 1 、 0 和 -1 ,电荷数分别为 1 、 0 和 -1 ,质量在 1189MeV 到 1197MeV 之间. Ξ 超子,其中包括 Ξ^0 和 Ξ^- ,同位旋为 $I = \frac{1}{2}$,同位旋第三分量分别为 $\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$,电荷数分别为 0 和 -1 ,质量分别为 1315 和 1321MeV .(9.138)对一般强子的推广为

$$Q = I_3 + \frac{Y}{2}, \quad (9.139)$$

其中新引进的量子数 Y 称为超荷.对核子 $Y = 1$,对 Λ 和 Σ 超子 $Y = 0$,对 Ξ 超子 $Y = -1$.实验发现,超荷在只有强作用的过程中守恒.

同位旋多重态像角动量的多重态一样,组成 $SU(2)$ 李代数的不可约表示.然而强子还有超荷,且它和同位旋有明显的配伍关系.这提示强子的动力学有更高的对称性.最自然的设想是 $SU(3)$ 对称.人们最初设想, Λ 和核子一起是同一个粒子的三种不同状态,它们组成 $SU(3)$ 李代数自表示空间的三个基.这就是坂田昌一关于强子谱的 $SU(3)$ 理论.它能较好地解释介子谱,却不能解释重子谱.因为没有恰当的理由将核子和 Λ 超子与其它 $\frac{1}{2}$ 自旋且质量与它们相近的超子截然分开.核子、 Λ 超子、 Σ 超子和 Ξ 超子质量相差近 400MeV ,然而比起它们本身的质量来,这质量差仍是小量.可以认为,这八个强子的质量是近似简并的,它们的质量差是由某种微扰引起.60年代初,盖尔曼^①和赖曼^②提出可将这八个强子当成 $SU(3)$ 李代数 $(1, 1)$ 不可约表示的八个基:

① M. Gell-Mann, *Phys. Rev.*, **125**(1962)1067, Caltech Report CTSL-20.

② Y. Ne'eman, *Nucl. Phys.*, **26**(1961)222.

$$\left. \begin{aligned} |p\rangle &= |^1_3\rangle, & |n\rangle &= |^2_3\rangle, & |\Lambda\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2|^3_3\rangle - |^1_1\rangle - |^2_2\rangle), \\ |\Sigma^+\rangle &= |^1_2\rangle, & |\Sigma^-\rangle &= |^2_1\rangle, & |\Sigma^0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|^1_1\rangle - |^2_2\rangle), \\ |\Xi^0\rangle &= |^3_2\rangle, & |\Xi^-\rangle &= |^3_1\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (9.140)$$

取

$$\hat{I}_a = \frac{1}{2}(\lambda_a + \lambda'_a), \quad a = 1, 2, 3, \quad (9.141)$$

$$\hat{Y} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\lambda_8 + \lambda'_8). \quad (9.142)$$

其中不带撇的矩阵对上标按(9.104)运算,带撇的矩阵对下标按(9.112)运算.显然

$$[\hat{I}_a, \hat{I}_b] = \sum_{c=1}^3 \epsilon_{abc} \hat{I}_c, \quad (9.143)$$

$\hat{I}_a (a = 1, 2, 3)$ 遵从角动量的对易关系,可当成同位旋算符.其中

$$\hat{I}^2 = \sum_{a=1}^3 \hat{I}_a^2 \quad (9.144)$$

和 \hat{I}_3 可同时确定.而且它们和 \hat{Y} 可同时确定.将这三个量的本征值分别记作 $I(I+1)$, I_3 和 Y .可以直接验证,重子态(9.140)恰是这三个量的共同本征态.将 Y 等同于超荷,这三个量在各重子态中的本征值与前述实验结果正好一致.

把与 $SU(3)$ 李代数的每一元素都对易的量称为 $SU(3)$ 标量,它表示在 $SU(3)$ 变换下不变的性质,是 $SU(3)$ 对称的.可模仿角动量理论的办法定义 $SU(3)$ 矢量和各阶 $SU(3)$ 不可约张量.它们可用来表示 $SU(3)$ 对称的各类破缺.例如,若八个量 $V_a (a = 1, 2, \dots, 8)$ 与 $SU(3)$ 李代数的基 F_a 有对易关系

$$[F_a, V_b] = \sum_{c=1}^8 f_{abc} V_c, \quad (9.145)$$

就称 $[V_a]$ 组成一 $SU(3)$ 矢量.可以验证,如下组成的八个量 $[D_a]$ 就是一个 $SU(3)$ 矢量

$$D_a = \frac{2}{3} \sum_{b,c=1}^8 d_{abc} F_b F_c, \quad a = 1, 2, \dots, 8. \quad (9.146)$$

其中 d_{abc} 对下标 a, b 和 c 全对称,它的不为零的分量为

$$\left. \begin{aligned} d_{146} = d_{157} = -d_{247} = d_{256} = d_{344} = d_{355} = -d_{366} = -d_{377} = \frac{1}{2}, \\ d_{118} = d_{228} = d_{338} = -d_{888} = \frac{1}{\sqrt{3}}, \\ d_{448} = d_{558} = d_{668} = d_{778} = -\frac{1}{2\sqrt{3}}, \end{aligned} \right\} (9.147)$$

以及由此按全对称性得到的其它分量. 当然 $[F_a]$ 本身也是一个 SU(3) 矢量.

如前所述, 重子 SU(3) 八重态(9.140) 各态的质量差应来自导致 SU(3) 对称破缺的某种扰动. 考虑矢量这一级的破缺, 这种扰动的哈密顿量 \hat{H}' 可能与某 SU(3) 矢量的某分量有关. 由于扰动后 I, I_3 和 Y 仍是好量子数, 且质量与 I_3 几乎无关, \hat{H}' 只能与 SU(3) 矢量的第八分量有关. $[F_a]$ 和 $[D_a]$ 是仅有的两个 SU(3) 矢量, 于是有

$$\hat{H}' = a_1 \hat{F}_8 + a_2 \hat{D}_8, \quad (9.148)$$

a_1 和 a_2 为常数. 由(9.146)和(9.147)得

$$\hat{D}_8 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\hat{I}^2 - \frac{1}{4} \hat{Y}^2 - \frac{1}{12} \hat{C} \right), \quad (9.149)$$

其中

$$\hat{C} = \sum_{a=1}^8 \hat{\Lambda}_a^2 \quad (9.150)$$

为 SU(3) 李代数的一个开西米尔算符. 将(9.149)代入(9.148)得

$$\hat{H}' = \frac{\sqrt{3}}{2} a_1 \hat{Y} + \frac{a_2}{\sqrt{3}} \left(\hat{I}^2 - \frac{1}{4} \hat{Y}^2 \right) - \frac{a_2}{12\sqrt{3}} \hat{C}. \quad (9.151)$$

对 SU(3) 李代数的一个不可约表示, 开西米尔算符 \hat{C} 为常数. 允许常数 a_1 和 a_2 在不同不可约表示中取不同值, 重子的能量修正, 亦即它的质量修正为

$$\Delta M = \Delta M_0 + c_1 Y + c_2 \left[I(I+1) - \frac{Y^2}{4} \right]. \quad (9.152)$$

质量可写为

$$M = M_0 + c_1 Y + c_2 \left[I(I+1) - \frac{Y^2}{4} \right]. \quad (9.153)$$

其中 M_0, c_1 和 c_2 为常数, 但在不同的不可约表示中可取不同的值. (9.153) 称为重子谱的盖尔曼-大久保公式^①. 将重子八重态中各同位旋多重态的量子数 I 和 Y

① M. Gell-Mann, 前引文.

S. Okubo, *Progr. Theor. Phys.*, **27**(1962)949.

代入(9.153)得核子质量

$$M_N = M_0 + c_1 + \frac{c_2}{2},$$

Λ 超子的质量

$$M_\Lambda = M_0,$$

Σ 超子的质量

$$M_\Sigma = M_0 + 2c_2,$$

和 Ξ 超子的质量

$$M_\Xi = M_0 - c_1 + \frac{c_2}{2}.$$

从这四个方程中消去三个常数 M_0 、 c_1 和 c_2 , 得到四个多重态质量之间的一个关系

$$\frac{1}{4}(M_\Sigma + 3M_\Lambda) = \frac{1}{2}(M_N + M_\Xi). \quad (9.154)$$

将实验值代入此式两边, 发现它确实在千分之七的精确度内很好成立. 这就证实了强子谱 SU(3) 分类理论是正确的. 将它用在重子的其他多重态和介子的各多重态中也得到了令人满意的结果. 在这基础上正在发展着强子动力学的现代理论.

习 题 九

1. 试证谐振子归一化常数取为(2.24)的定态波函数(2.22)满足(9.14).
2. 设一系统的哈密顿量算符

$$\hat{H} = \hat{a}^\dagger \hat{a}, \quad (9.155)$$

其中 \hat{a}^\dagger 为 \hat{a} 的伴随, 且

$$\hat{a}^2 = \hat{a}^{\dagger 2} = 0, \quad \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1. \quad (9.156)$$

求证这个系统只有两个定态 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$, 能量分别为 0 和 1, 且

$$\hat{a}|0\rangle = 0, \quad \hat{a}|1\rangle = |0\rangle, \quad \hat{a}^\dagger|0\rangle = |1\rangle, \quad \hat{a}^\dagger|1\rangle = 0. \quad (9.157)$$

3. 在上题中令

$$\sigma_1 = \hat{a} + \hat{a}^\dagger, \quad \sigma_2 = i(\hat{a} - \hat{a}^\dagger), \quad \sigma_3 = 2\hat{a}^\dagger\hat{a} - 1, \quad (9.158)$$

求证 σ_1 、 σ_2 和 σ_3 是 SU(2) 李代数的一组基.

4. 求在氢原子的主量子数为 n 、道量子数为 l 、磁量子数为 m 的定态中测 \hat{I}^2 、 \hat{K}^2 、 \hat{I}_z 和 K_z 可能得到的值和相应的概率分布.
5. 考虑 \mathcal{N} 个完全相同的一维谐振子组成的系统, 证明它有 SU(\mathcal{N}) 动力学对称.
6. 证明 SU(2) 李代数的自表示和共振表示等价.
7. SU(2) 李代数的复合表示有哪些约化方式, 如何从其中提取不可约表示.

8. 证明(9.71)中的八个矩阵有性质

$$\text{tr}(\lambda_a \lambda_b) = 2\delta_{ab}, \quad (9.159)$$

$$\text{tr}([\lambda_a, \lambda_b] \lambda_c) = 4f_{abc}, \quad (9.160)$$

$$\text{tr}[(\lambda_a \lambda_b + \lambda_b \lambda_a) \lambda_c] = 4d_{abc}, \quad (9.161)$$

$$\lambda_a \lambda_b = \sum_{c=1}^8 (if_{abc} + d_{abc}) \lambda_c + \frac{2}{3} \lambda_0 \delta_{ab}, \quad (9.162)$$

其中 λ_0 为么矩阵. 由(9.159)论证这八个矩阵是线性独立的, 从而组成阵迹为零的三维矩阵的完备系.

9. 证明矩阵运算的雅可比恒等式

$$[[A, B], C] + [[B, C], A] + [[C, A], B] = 0 \quad (9.163)$$

和

$$[A, BC + CB] - \{[A, B]C + C[A, B] + [A, C]B + B[A, C]\} = 0, \quad (9.164)$$

并由此证明

$$f_{abc}f_{cel} + f_{ceb}f_{acl} + f_{aec}f_{bcl} = 0, \quad (9.165)$$

$$d_{abc}f_{cel} + f_{ceb}d_{acl} + f_{ace}d_{bcl} = 0. \quad (9.166)$$

10. 证明(9.146)定义的 $[D_a]$ 确为一 $SU(3)$ 矢量.

11. 证明

$$|i\rangle = \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} |j\rangle |k\rangle, \quad i = 1, 2, 3, \quad (9.167)$$

是 $SU(3)$ 李代数共轭表示的一组基.

第十章 全同粒子系统与量子化波场 宏观量子力学

§ 10.1 全同性原理及其数学表示 波函数的交换对称性

宏观世界气象万千,物质的性质千差万别,可以使两个物体性质十分相近但却找不到完全相同的物体.然而,深入物质的微观结构后看到的却是另一番景象.迄今发现的微观物质——分子、原子、原子核和基本粒子等的种类是有限的,每一种微观粒子有完全相同的性质.例如所有电子都有完全相同的电荷、质量、自旋…….性质完全相同的粒子叫做全同粒子.所有电子组成一类全同粒子.所有质子的性质也完全相同,组成另一类全同粒子.中子、 μ 子、 π 介子……各自组成一类全同粒子.随着认识的发展可能发现更多种类的粒子,基本的或复合的.但同一种粒子性质完全相同,从一种粒子到另一种粒子性质的变化不连续,两个粒子要么不同种类要么性质完全相同,此等情况不大可能改变.这也是一种量子现象.

粒子的全同性对经典力学并无重大影响.经典力学中每个粒子有自己的位置,可以按起始位置的不同区分它们.如称 $t = 0$ 时在 A 处的粒子为第一个粒子,在 B 处的粒子为第二个粒子.每个粒子各沿自己的轨道运动,可用牛顿方程从起始状态算出它们在任何时刻的状态;也可用牛顿方程算出找到的粒子起始时的位置从而认出它是哪个粒子.因此经典力学中性质的全同并不使每个粒子丧失个性:全同粒子系中每个粒子仍有自己的状态和独立的运动过程,交换两个全同粒子将导致系统状态的改变.量子力学中情况根本不同.波动性使轨道概念不适用.即使起始时每个粒子的状态由波包描述从而有近似一定的位置,但随后波包会扩散并且各粒子的波包可能彼此重叠[如图 10.1(b)所示].原则上无法判断在波包重叠的区域内找到的一个粒子原来属于哪个波包,处在哪个位置.这就使下述问题成立:是否

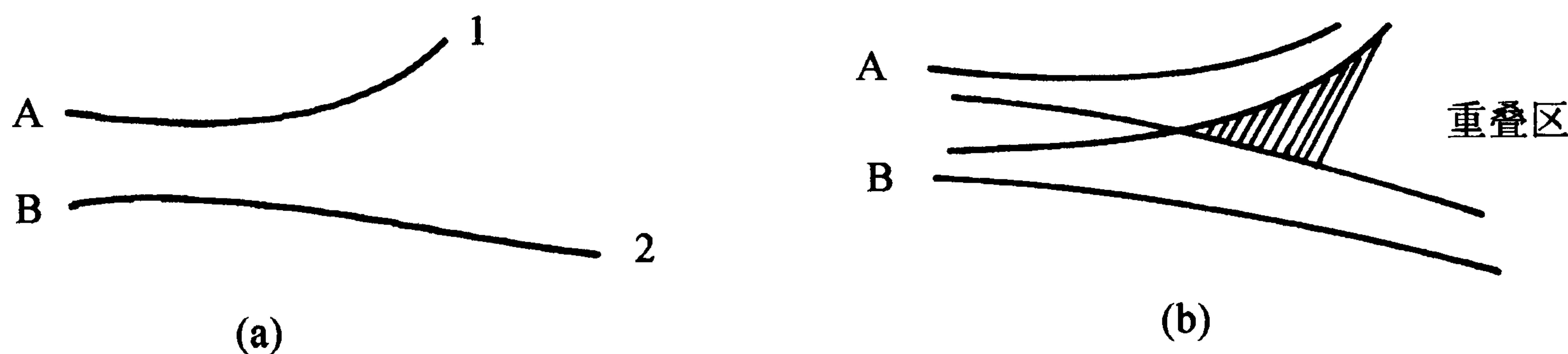


图 10.1

(a)两个全同粒子在经典力学中可由不同轨道区分,
(b)在波包重叠区中无法识别由 A、B 来的两个全同粒子

找到的粒子原来一定属于某一波包,处于某一位置?或者一般地说,是否全同粒子系中每个粒子仍有自己的状态和独立的运动过程?交换两个全同粒子是否会导致系统状态的改变?对此,只能根据实验而不是由现成的概念作答.

这就是海森伯发现矩阵力学时用过的思想方法.他根据光的波粒二象性论证了原则上不能同时观察电子的位置和动量,因此认为没有理由坚持电子在原子内作轨道运动;提出只能根据原则上可观察量与实验的比较建立原子内部的力学.通过对光谱频率和强度的深入研究终于发现了矩阵力学.

交换两个全同粒子是否导致系统状态的改变,会在全同粒子系的统计性质中表现出来:若改变,则交换前后应算两个状态,若不变,则只算一个态.态的数法不同,导致不同的统计分布.早在量子力学发现以前,就已知道应按后一方式数状态数,才能导致正确的统计结果.因此得到结论:系统的状态不因交换两个全同粒子而改变.这就是全同性原理,是全同粒子系统必须遵从的一条基本原理.

用 q_i 表示第 i 个粒子的全部“坐标”,包括连续变化的空间坐标 r_i 和不连续变化的自旋“坐标” s_{iz} 以及其他可能的“坐标”等.用 $|q_1 q_2 \cdots q_i \cdots q_j \cdots q_N\rangle$ 表示 N 个粒子的“坐标”同时确定的状态.任意态 $|\rangle$ 的 q 表象

$$\Psi(q_1 q_2 \cdots q_i \cdots q_j \cdots q_N) \equiv \langle q_1 q_2 \cdots q_i \cdots q_j \cdots q_N | \rangle$$

称为它的波函数,可用它描述这个态.以 \hat{P}_{ij} 表示交换波函数中 i 、 j 两粒子“坐标”的运算:

$$\hat{P}_{ij} \Psi(q_1 q_2 \cdots q_i \cdots q_j \cdots q_N) \equiv \Psi(q_1 q_2 \cdots q_j \cdots q_i \cdots q_N). \quad (10.1)$$

全同性原理表现为,对全同粒子 i 和 j ,波函数需满足附加条件

$$\hat{P}_{ij} \Psi = \lambda_{ij} \Psi, \quad (10.2)$$

λ_{ij} 为一常数.这是因为表示同一状态的波函数可差一常因子.很明显

$$\hat{P}_{ij}^2 \Psi(q_1 q_2 \cdots q_i \cdots q_j \cdots q_N) = \hat{P}_{ij} \Psi(q_1 q_2 \cdots q_j \cdots q_i \cdots q_N) = \Psi(q_1 q_2 \cdots q_i \cdots q_j \cdots q_N),$$

因此对全同粒子 i 、 j

$$\begin{aligned} \Psi &= \hat{P}_{ij}^2 \Psi = \lambda_{ij} \hat{P}_{ij} \Psi = \lambda_{ij}^2 \Psi, \\ \lambda_{ij}^2 &= 1, \quad \lambda_{ij} = \pm 1. \end{aligned} \quad (10.3)$$

若 $\lambda_{ij} = 1$ 则

$$\Psi(q_1 q_2 \cdots q_j \cdots q_i \cdots q_N) = \Psi(q_1 q_2 \cdots q_i \cdots q_j \cdots q_N), \quad (10.4)$$

波函数对 i 、 j 两粒子对称.若 $\lambda_{ij} = -1$ 则

$$\Psi(q_1 q_2 \cdots q_j \cdots q_i \cdots q_N) = -\Psi(q_1 q_2 \cdots q_i \cdots q_j \cdots q_N), \quad (10.5)$$

波函数对 i 、 j 两粒子反对称.全同性原理要求波函数对任一对全同粒子对称或反

对称.

现在证明一类全同粒子只有一种对称性,即波函数对一类全同粒子的任一对或者都是对称的或者都是反对称的.为此只须证明波函数对同一类的任意两对全同粒子对称性相同就行了.若这两对粒子共有二个粒子,证明就只涉及三个粒子.称它们为1、2、3,只须证明 $\lambda_{12} = \lambda_{23}$.若两对粒子不共有粒子,证明就涉及四个粒子.称它们为1、2、3、4,只须证明 $\lambda_{12} = \lambda_{34}$.然而这只要证明 $\lambda_{12} = \lambda_{23}$, $\lambda_{23} = \lambda_{34}$ 就行了.后者的证明应与前者完全一样,即在两种情形中都只须证明 $\lambda_{12} = \lambda_{23}$.

显然

$$\begin{aligned} \hat{P}_{23}\hat{P}_{31}\hat{P}_{12}\hat{P}_{31}\Psi(q_1q_2q_3\cdots) &= \hat{P}_{23}\hat{P}_{31}\hat{P}_{12}\Psi(q_3q_2q_1\cdots) \\ &= \hat{P}_{23}\hat{P}_{31}\Psi(q_3q_1q_2\cdots) = \hat{P}_{23}\Psi(q_1q_3q_2\cdots) \\ &= \Psi(q_1q_2q_3\cdots). \end{aligned} \quad (10.6)$$

另一方面

$$\hat{P}_{23}\hat{P}_{31}\hat{P}_{12}\hat{P}_{31}\Psi(q_1q_2q_3\cdots) = \lambda_{23}\lambda_{31}\lambda_{12}\lambda_{31}\Psi(q_1q_2q_3\cdots) = \lambda_{23}\lambda_{12}\Psi(q_1q_2q_3\cdots).$$

与上式比较得

$$\begin{aligned} \lambda_{23}\lambda_{12} &= 1, \\ \lambda_{12} &= \frac{1}{\lambda_{23}} = \lambda_{23} \text{ (因 } \lambda_{23} = \pm 1 \text{)}. \end{aligned} \quad (10.7)$$

这就是要证明的.

波函数对每对全同粒子的对称性是不变的,这是因为,全同粒子的性质既然完全相同,在任何条件下哈密顿量对它们就应完全对称:

$$\hat{H}(1, 2, \cdots, i, \cdots, j, \cdots, N) = \hat{H}(1, 2, \cdots, j, \cdots, i, \cdots, N), \quad (10.8)$$

因此

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij}\hat{H}(1, 2, \cdots, i, \cdots, j, \cdots, N)\Psi(q_1q_2\cdots q_i\cdots q_j\cdots q_N) \\ &= \hat{H}(1, 2, \cdots, j, \cdots, i, \cdots, N)\Psi(q_1q_2\cdots q_j\cdots q_i\cdots q_N) \\ &= \hat{H}(1, 2, \cdots, i, \cdots, j, \cdots, N)\hat{P}_{ij}\Psi(q_1q_2\cdots q_i\cdots q_j\cdots q_N), \end{aligned}$$

即

$$\hat{P}_{ij}\hat{H} = \hat{H}\hat{P}_{ij}. \quad (10.9)$$

全同粒子的交换算符在任何情况下都与哈密顿量对易,可看作一个绝对的守恒量.对称或反对称的波函数分别是这个守恒量本征值为1或-1的本征函数. § 5.6 中已证明,守恒量的本征态将始终保持为它的本征态且本征值不变,因此全同粒子的

对称性质是不变的。

总之,每类全同粒子有一种确定的对称性,且这种对称性不随时间改变.因此对称性质本身也成了标志一类全同粒子的属性.在描述一种全同粒子的性质时除了列举它们的电荷、质量等属性外还可列举它们的交换对称性.

下面将看到全同粒子的对称性质与它们的统计性质相关联.波函数对称的全同粒子服从玻色-爱因斯坦统计,因而称为玻色子.波函数反对称的全同粒子服从费米-狄拉克统计,因而称为费米子.全同粒子波函数的交换对称性有时就直接称为它的统计性.

实验表明,半整数自旋的粒子都是费米子,整数自旋的粒子都是玻色子.自旋与统计性的这种关联可由相对论量子场论证明.在忽略内部结构的条件下可以说:奇数个费米子组成的复合粒子仍是费米子,因为交换两个这种粒子波函数要变奇数次号,即要变号;偶数个费米子组成的复合粒子则是玻色子,因为交换两个这种粒子波函数要变偶数次号,即不变号.复合粒子究竟是费米子还是玻色子取决于其中费米子的个数而与其中玻色子无关.复合粒子的自旋即它相对自己质心的总角动量,等于其中各粒子自旋和绕质心的轨道角动量之和.轨道角动量和玻色子自旋的量子数都是整数,其和自然也是整数.每个费米子的自旋为半整数.奇数个费米子自旋的和仍为半整数,偶数个费米子自旋的和则为整数.将三部分角动量加在一起,含奇数个费米子的复合粒子自旋为半整数,含偶数个费米子的复合粒子自旋为整数.复合粒子的自旋究竟是半整数还是整数也取决于其中费米子的个数.因此只要上述自旋与统计性的关联对基本粒子是对的,则对复合粒子也是对的:半整数自旋的复合粒子也是费米子,整数自旋的复合粒子也是玻色子.

§ 10.2 波函数的对称化 玻色统计^①与玻色凝聚

一个任意的波函数可能既不对称也不反对称,因而不能用来描述全同粒子系统.为了描述全同粒子系统要将波函数对称化或反对称化.本节考虑对称化,适用于讨论玻色子系统;下节考虑反对称化,适用于讨论费米子系统.

先看两个粒子的情形.一个不对称的波函数 $\Psi(q_1q_2)$ 可以组成

$$\Psi^s(q_1q_2) = N_s[\Psi(q_1q_2) + \Psi(q_2q_1)], \quad (10.10)$$

其中 N_s 为归一化常数.显然

$$\Psi^s(q_2q_1) = N_s[\Psi(q_2q_1) + \Psi(q_1q_2)] = \Psi^s(q_1q_2),$$

^① S. N. Bose, *Z. Physik*, 26(1924)178.

即 Ψ^s 对两个粒子是对称的, 是由 Ψ 对称化得来的波函数.

对于 N 个粒子的任意波函数 $\Psi(q_1 q_2 \cdots q_N)$, 对称化波函数为

$$\Psi^s(q_1 q_2 \cdots q_N) = N_s \sum_P \hat{P} \Psi(q_1 q_2 \cdots q_N), \quad (10.11)$$

\hat{P} 表示 Ψ 中自变量 $q_1 q_2 \cdots q_N$ 的一种排列, \sum_P 表示对各种可能排列求和, N_s 为归一化常数. 交换两个粒子 i, j 把一种排列 \hat{P} 变成另一种排列 $\hat{P}' = \hat{P}_{ij} \hat{P}$. 由于 $\hat{P}_{ij}^2 = 1$, 又有 $\hat{P}_{ij} \hat{P}' = \hat{P}$. 因此 \hat{P} 和 \hat{P}' 是一一对应的, 不同的 \hat{P} 对应不同的 \hat{P}' . 若 \hat{P} 跑遍所有可能的排列, \hat{P}' 也跑遍所有可能的排列. 由于(10.11)右端对所有可能的排列求了和, \hat{P}_{ij} 的作用就只改变了求和号内各项的次序, 而不改变求和的结果:

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij} \Psi^s(q_1 q_2 \cdots q_N) &= N_s \sum_P \hat{P}_{ij} \hat{P} \Psi(q_1 q_2 \cdots q_N) = N_s \sum_P \hat{P}' \Psi(q_1 q_2 \cdots q_N) \\ &= N_s \sum_{P'} \hat{P}' \Psi(q_1 q_2 \cdots q_N) = \Psi^s(q_1 q_2 \cdots q_N). \end{aligned}$$

这就证明了 $\Psi^s(q_1 q_2 \cdots q_N)$ 对其中任一对粒子都是对称的.

设 $[\psi_i(q)]$ 是一组完备正交归一化的单粒子波函数. 如 N 个粒子分别处于其中的 N 个单粒子态中, 就说这 N 个粒子的状态是独立粒子状态.

$$\Psi = \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \psi_N(q_N) \quad (10.12)$$

就是一个独立粒子状态, 而且标明了第 1 个粒子在第 1 个单粒子态, 第 2 个粒子在第 2 个单粒子态, 等等. 然而, 除非 $\psi_1 = \psi_2 = \cdots = \psi_N$, 否则(10.12)是不对称的, 不能描述全同粒子的运动. 为了描述玻色子系统, 应将它对称化. 按(10.11)得

$$\Psi^s = N_s \sum_P \hat{P} \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \psi_N(q_N). \quad (10.13)$$

如此式中 N 个单粒子态彼此都不同, 则由不同排列产生的两项相比总有至少两个粒子处在不同的单粒子态. 由 $[\psi_i(q)]$ 的正交归一性知, (10.13) 的求和号中, 不同项彼此正交, 每项的模都是 1. 求和的项数为 $N!$, 因此

$$\int \Psi^{s*} \Psi^s dq_1 dq_2 \cdots dq_N = |N_s|^2 N!,$$

其中对各粒子“坐标” q 中不连续变量的积分意即求和(下同). 于是可取

$$N_s = \sqrt{\frac{1}{N!}}. \quad (10.14)$$

也可能有若干粒子处于同一单粒子态, 例如有 N_1 个粒子处于第 1 态, N_2 个粒子处于第 2 态, ...

$$N_1 + N_2 + \cdots = N. \quad (10.15)$$

在(10.13)中只在同一态中交换粒子的那些排列给出同一项. 例如 N_1 个粒子在第

1 态中的各种排列给出的 $N_1!$ 项都相同, N_2 个粒子在第 2 态中的各种排列给出的 $N_2!$ 项都相同, ……(10.13)变为

$$\begin{aligned}\Psi^s &= N_s N_1! N_2! \cdots \sum_P \hat{P} \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \psi_N(q_N) \\ &= N'_s \sum_P \hat{P} \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \psi_N(q_N),\end{aligned}\quad (10.16)$$

求和号上的一撇“'”表示只对那些交换不同单粒子态的粒子的排列求和, 其中共有 $\frac{N!}{N_1! N_2! \cdots}$ 项. 由 $[\psi_i(q)]$ 的正交归一性知, (10.16) 的不同项由于至少有一对粒子处在不同单粒子态而彼此正交, 每项的模也是 1, 因此

$$\int \Psi^{s*} \Psi^s dq_1 dq_2 \cdots dq_N = |N'_s|^2 \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots} = |N_s|^2 N! N_1! N_2! \cdots.$$

于是可取

$$N'_s = \sqrt{\frac{N_1! N_2! \cdots}{N!}}, \quad N_s = \sqrt{\frac{1}{N! N_1! N_2! \cdots}}. \quad (10.17)$$

$$\begin{aligned}\Psi^s &= \sqrt{\frac{N_1! N_2! \cdots}{N!}} \sum_P \hat{P} \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \psi_N(q_N) \\ &= \sqrt{\frac{1}{N! N_1! N_2! \cdots}} \sum_P \hat{P} \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \psi_N(q_N) \equiv \Psi_{N_1 N_2 \cdots}^s.\end{aligned}\quad (10.18)$$

右端 $\Psi_{N_1 N_2 \cdots}^s$ 的下标 N_1, N_2, \cdots , 表示它是各单粒子态中粒子数确定的状态: 第 1 态中有 N_1 个粒子, 第 2 态中有 N_2 个粒子, ……在 N 粒子系的这种态中, N 个粒子也分别处于 N 个单粒子态, 因此也是独立粒子状态. 与(10.12)不同的是, 由于对称化这 N 个粒子在 N 个态中的各种排列已“等权重”地叠加起来, 再也不能分开. 已不能说哪个粒子在哪个状态或哪个状态中的粒子是哪个粒子, 每个粒子都丧失了个性.

波函数对称化的一个后果是不区分究竟是哪个粒子填入哪个单粒子态, 同时允许任意数目的粒子填入一个单粒子态. 这正是玻色-爱因斯坦统计的原则, 因此具有对称波函数的全同粒子服从玻色-爱因斯坦统计. 这就是称它们为玻色子的原因. 详细讨论玻色-爱因斯坦统计不是本书的任务. 这里只指出它的一个特点, 即各种分布的权重变化. 设 N 个粒子分布在 N 个不同单粒子态中. 如按(10.12), 区分究竟哪个粒子填入哪个单粒子态就有 $N!$ 种填充方式, 对应 $N!$ 个状态, 这一分布的权重即为 $N!$. 然而将波函数对称化即将这 $N!$ 个态按一定方式(10.13)叠加成一个态, 这一分布的权重变为 1, 减小到原来的 $\frac{1}{N!}$. 如果一个分布中有若干粒子填入一个单粒子态, 例如 N_1 个粒子填入第 1 态, N_2 个粒子填入第 2 态, …, 若按

(10.12) 区分哪个粒子填入哪个态就有 $\frac{N!}{N_1! N_2! \dots}$ 种填充方式, 对应 $\frac{N!}{N_1! N_2! \dots}$ 个 N 粒子态, 这一分布的权重即为 $\frac{N!}{N_1! N_2! \dots}$. 然而将波函数对称化即将这 $\frac{N!}{N_1! N_2! \dots}$ 个态按一定方式(10.16)叠加起来成一个态, 这一分布的权重也变为 1, 减小到原来的 $\frac{N_1! N_2! \dots}{N!}$. 如果一个分布中全部粒子填入一个态, 则按(10.12)和(10.16), 这个分布都对应一个 N 粒子态, 权重都是 1, 因而波函数的对称化不改变分布的权重. 实际上在这种情况下, (10.12)已是对称的, 从而不需要再对称化. 可见, 粒子在各单粒子态间的分布越分散, 波函数对称化使权重减少越多. 相对地, 这就增加了集中分布的权重: 玻色统计有利于粒子在一个单粒子态的集中. 如果粒子总数 N 是一个宏观大数, 这个效应可相当显著, 并在各方面表现出来. 一个表现是: 在一定条件下可在一个单粒子态集中宏观数量的玻色子. 这种现象叫玻色凝聚.

许多有趣现象来自玻色凝聚. 例如激光就是光子的玻色凝聚. 光子自旋为 1, 是玻色子. 电磁场的模式代表单光子态. 光子在一个模式的集中就是在一个单光子态的集中. 集中的结果是形成单色性和方向性都很好. 相位也很确定的多光子相干态, 一束宏观的电磁波, 即激光. 超导和超流也都是玻色凝聚的结果. 电子是费米子, 但在金属中, 两个电子可通过与晶格的作用而相互吸引, 形成束缚的电子对, 成为复合的玻色子. 电子对的玻色凝聚也可形成一束沿一定方向传播的宏观电子对波. 这种波带电, 传播中形成一束宏观电流而无需电压. 这就是超导现象. 在玻色子(如 He^4 原子)组成的流体中, 玻色凝聚导致沿一定方向传播的宏观玻色子波, 形成宏观玻色子流而无需压力. 在费米子(如 He^3 原子)组成的流体中可能形成费米子对. 这种费米子对的玻色凝聚导致沿一定方向传播的宏观费米子对波, 形成宏观费米子对流而无需压力. 在这两种情形下都出现超流现象.

大量全同玻色子集中到一个单粒子态形成的玻色凝聚是一种高度有序的状态. 极低温是形成这种有序态的有利条件. 近年来人们用激光致冷技术实现了全同玻色子原子的玻色凝聚. 这些全同的原子凝聚在一个单原子态里形成一个相干的原子波, 一种实实在在的物质波.

§ 10.3 波函数的反对称化 泡利原理与费米统计^①

设 $\Psi(q_1 q_2)$ 是不对称的, 可组成

^① E. Fermi, *Z. Physik*, 36(1926)902.

$$\Psi^A(q_1 q_2) = N_A [\Psi(q_1 q_2) - \Psi(q_2 q_1)], \quad (10.19)$$

其中 N_A 是归一化常数. 显然

$$\Psi^A(q_2 q_1) = N_A [\Psi(q_2 q_1) - \Psi(q_1 q_2)] = -\Psi^A(q_1 q_2),$$

即 Ψ^A 对两个粒子是反对称的, 是由 Ψ 反对称化得来的波函数.

将由 1 到 N 的 N 个自然数按由小到大的次序排列叫自然排列. 任何其他排列 \hat{P} 可由自然排列经若干次交换得到. 例如排列 321 可由自然排列 123 经 \hat{P}_{12} 、 \hat{P}_{13} 和 \hat{P}_{23} 三次交换得到. 凡由自然排列经奇数次交换达到的排列叫奇排列, 凡由自然排列经偶数次交换达到的排列叫偶排列.

对 N 个粒子的任意波函数 $\Psi(q_1 q_2 \cdots q_N)$, 反对称化波函数为

$$\Psi^A(q_1 q_2 \cdots q_N) = N_A \sum_P \delta_P \hat{P} \psi(q_1 q_2 \cdots q_N), \quad (10.20)$$

N_A 为归一化常数,

$$\delta_P = \begin{cases} +1, & \text{若 } \hat{P} \text{ 为偶排列,} \\ -1, & \text{若 } \hat{P} \text{ 为奇排列,} \end{cases} \quad (10.21)$$

其余符号同(10.11). 交换两个粒子 i, j , 无非是将右边求和号下的一种排列 \hat{P} 变成另一种排列 \hat{P}' . 当 \hat{P} 跑遍彼此不同的各种可能排列时, \hat{P}' 也跑遍彼此不同的各种可能排列. 但 \hat{P}' 和 \hat{P} 差一次交换. 如 \hat{P} 为奇排列, 则 \hat{P}' 为偶排列, \hat{P} 为偶排列, 则 \hat{P}' 为奇排列

$$\delta_P = -\delta_{P'}. \quad (10.22)$$

因此

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij} \Psi^A(q_1 q_2 \cdots q_N) &= N_A \sum_P \delta_P \hat{P}_{ij} \hat{P} \Psi(q_1 q_2 \cdots q_N) = N_A \sum_P \delta_P \hat{P}' \Psi(q_1 q_2 \cdots q_N) \\ &= -N_A \sum_{P'} \delta_{P'} \hat{P}' \Psi(q_1 q_2 \cdots q_N) = -\Psi^A(q_1 q_2 \cdots q_N). \end{aligned}$$

这就证明了 Ψ^A 对其中任一对粒子都是反对称的.

将独立粒子态(10.12)反对称化得

$$\begin{aligned} \Psi^A &= N_A \sum_P \delta_P \hat{P} \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \psi_N(q_N) \\ &= N_A \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \cdots & \psi_1(q_N) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \cdots & \psi_2(q_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(q_1) & \psi_N(q_2) & \cdots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix}, \end{aligned} \quad (10.23)$$

最后一个等式来自行列式的定义. 由行列式形式也可直接证明(10.23)的反对称

性:在行列式中每个粒子占一列,交换两个粒子就是交换它的两列,它自然变号.在反对称化的波函数(10.23)中,仍是 N 个粒子分别处于 N 个单粒子状态,因此它仍是 N 个粒子的独立粒子状态.但与对称化的情形类似,反对称化也使 N 个粒子在 N 个单粒子态中的各种排列“等权重”地叠加起来,再也分不开.已不能说哪个粒子在哪个状态或哪个状态中的粒子是哪个粒子.每个粒子也都丧失了个性.

在行列式(10.23)中,每个单粒子态占一行.如果粒子占据的单粒子态中有两个相同,则行列式两行相等,值为零.为保证波函数不恒等于零, N 个费米子占据的 N 个单粒子态中不能有两个相同,或者说两个全同的费米子不能处于相同的单粒子状态.这就是著名的泡利不相容原理,它是波函数反对称性的自然结果.由于 N 个单粒子状态恒不相同,(10.23)中的归一化常数为

$$N_A = \sqrt{\frac{1}{N!}}. \quad (10.24)$$

(10.23)也可写为 $\Psi_{N_1 N_2 \dots}^A$

$$N_1 + N_2 + \dots = N. \quad (10.15)'$$

但由于泡利原理,任何单粒子态 i 中的粒子数 N_i 只能是 0 或 1.换句话说,在费米子的粒子数确定的状态中,每个单粒子态中的粒子数不能超过 1.

波函数反对称化的一个后果也是不区分究竟哪个粒子填入哪个状态,但它不允许两个或更多的粒子填入同一状态.这正是费米-狄拉克统计的原则,因此具有反对称波函数的全同粒子服从费米-狄拉克统计.这就是称它们为费米子的原因.

§ 10.4 粒子数表象 二次量子化或波场的量子化 对波粒二象性的进一步了解

由完备正交归一化单粒子波函数 $[\psi_n(q)]$ 组成的 N 粒子系独立粒子波函数

$$\Psi_{n_1 n_2 \dots n_N} = \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \dots \psi_{n_N}(q_N) \quad (10.25)$$

的全体组成 N 粒子系的完备正交归一化波函数系, N 粒子系的任何波函数可用它展开:

$$\Psi = \sum_{n_1 n_2 \dots n_N} C_{n_1 n_2 \dots n_N} \Psi_{n_1 n_2 \dots n_N}. \quad (10.26)$$

将两边对称化或反对称化,得任意对称波函数 Ψ^S 或任意反对称波函数 Ψ^A 的展开式,右边每项都是常系数乘粒子数确定的波函数:

$$\Psi^S = \sum_{N_1 N_2 \dots} C(N_1 N_2 \dots) \Psi_{N_1 N_2 \dots}^S, \quad (10.27)$$

$$\Psi^A = \sum_{N_1 N_2 \dots} C(N_1 N_2 \dots) \Psi_{N_1 N_2 \dots}^A \quad (10.28)$$

可见, 粒子数确定的波函数 $\Psi_{N_1 N_2 \dots}^s$ 或 $\Psi_{N_1 N_2 \dots}^A$ 的全体分别对对称波函数 Ψ^s 或反对称波函数 Ψ^A 组成完备系. 前两节中已分别将它们归一化了. 由于不同单粒子波函数是正交的, 如果两个 N 粒子波函数中有一个单粒子态内填入的粒子数不同就彼此正交. 就是说粒子数确定的波函数系 $[\Psi_{N_1 N_2 \dots}^s]$ 或 $[\Psi_{N_1 N_2 \dots}^A]$ 分别对对称或反对称波函数组成完备正交归一系. 展开式 (10.27) 或 (10.28) 中的系数 $C(N_1 N_2 \dots)$ 分别是态 Ψ^s 或 Ψ^A 的粒子数表象.

将力学量写入粒子数表象. 全同粒子系的一类重要的力学量为各粒子力学量之和:

$$\hat{F} = \sum_i \hat{f}(i), \quad (10.29)$$

$\hat{f}(i)$ 为第 i 个粒子的力学量 \hat{f} . 对玻色子系统, \hat{F} 在粒子数表象中的矩阵元为

$$F_{N'_1 N'_2 \dots, N_1 N_2 \dots} = \sum_{i=1}^N \int \Psi_{N'_1 N'_2 \dots}^{s*} \hat{f}(i) \Psi_{N_1 N_2 \dots}^s dq_1 dq_2 \dots dq_N.$$

对求和号下的每一项作变换 $q_i \rightarrow q_1, q_1 \rightarrow q_i$, 结果不应改变. 由于波函数是对称的, 在这一变换下唯一的改变是 $\hat{f}(i) \rightarrow \hat{f}(1)$, 于是

$$F_{N'_1 N'_2 \dots, N_1 N_2 \dots} = N \int \Psi_{N'_1 N'_2 \dots}^{s*} \hat{f}(1) \Psi_{N_1 N_2 \dots}^s dq_1 dq_2 \dots dq_N.$$

$\hat{f}(1)$ 只与第 1 个粒子有关, 它的作用只能改变第 1 个粒子的状态, 只能将第一个粒子从一个状态变到另一个状态. 因此 \hat{F} 只有两类矩阵元不为零. 一类是没有粒子改变状态的矩阵元, 即对角元; 另一类是有一个粒子改变状态的矩阵元. 对角元是

$$\begin{aligned} F_{N_1 N_2 \dots, N_1 N_2 \dots} &= N \int \Psi_{N_1 N_2 \dots}^{s*} \hat{f}(1) \Psi_{N_1 N_2 \dots}^s dq_1 dq_2 \dots dq_N \\ &= N \frac{N_1! N_2! \dots}{N!} \int \left[\sum_P \hat{P} \psi_{n_1}^*(q_1) \psi_{n_2}^*(q_2) \dots \psi_{n_N}^*(q_N) \right] \\ &\quad \times \hat{f}(1) \left[\sum_P \hat{P} \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \dots \psi_{n_N}(q_N) \right] dq_1 dq_2 \dots dq_N. \end{aligned}$$

将积分号下的两个求和号打开得到许多项, 但由于 $[\psi_n(q)]$ 的正交性, 只有前后两波函数中除第 1 个粒子外其他粒子状态都相同的那些项才不为零. 在这种项中第 1 个粒子的状态也不变. 将第 1 个粒子固定在 n 状态, 其他粒子在不同状态间可能的排列数为

$$\frac{(N-1)!}{N_1! N_2! \cdots N_{n-1}! (N_n-1)! N_{n+1}! \cdots}$$

这种项对对角元的贡献为

$$N \frac{N_1! N_2! \cdots}{N!} \frac{(N-1)!}{N_1! N_2! \cdots N_{n-1}! (N_n-1)! N_{n+1}! \cdots} \\ \times \int \psi_n^*(q_1) \hat{f}(1) \psi_n(q_1) dq_1 = N_n f_{nn},$$

其中

$$f_{nn} = \int \psi_n^*(q) \hat{f} \psi_n(q) dq = \int \Psi_n^\dagger(\mathbf{r}) \hat{f} \Psi_n(\mathbf{r}) d\tau \quad (10.30)$$

为单粒子力学量 \hat{f} 的对角矩阵元. 第 1 个粒子可处于粒子数不为零的任何状态中, 故有

$$F_{N_1 N_2 \cdots, N_1 N_2 \cdots} = \sum_n N_n f_{nn}. \quad (10.31)$$

注意对角元就是平均值, 此式的物理意义是: 在粒子数确定的状态中, 单粒子力学量和的平均值等于各单粒子力学量平均值之和.

有一个粒子改变状态的矩阵元为

$$F_{\cdots N_{n'}+1 \cdots N_n-1 \cdots, \cdots N_{n'} \cdots N_n \cdots} = N \int \Psi^{\cdots N_{n'}+1 \cdots N_n-1 \cdots s*} \hat{f}(1) \Psi^{\cdots N_{n'} \cdots N_n \cdots s} dq_1 dq_2 \cdots dq_N \\ = N \frac{N_1! N_2! \cdots N_{n'}! \cdots N_n! \cdots}{N!} \sqrt{\frac{N_{n'}+1}{N_n}} \int \left[\sum_P \hat{P} \psi_{n'}^*(q_1) \psi_{n'}^*(q_2) \cdots \psi_{n'}^*(q_N) \right] \\ \times \hat{f}(1) \left[\sum_P \hat{P} \psi_{n'}(q_1) \psi_{n'}(q_2) \cdots \psi_{n'}(q_N) \right] dq_1 dq_2 \cdots dq_N.$$

积分号下的第一求和号中只需保留第 1 个粒子处于 n' 态的项, 第二求和号中只需保留第 1 个粒子处于 n 态的项, 其他项由于 $[\psi_n(q)]$ 的正交性为零. 如此固定第 1 个粒子后其他粒子在不同状态间可能的排列数为

$$\frac{(N-1)!}{N_1! N_2! \cdots N_{n'}! \cdots (N_n-1)! \cdots}$$

因此 $F_{\cdots N_{n'}+1 \cdots N_n-1 \cdots, \cdots N_{n'} \cdots N_n \cdots}$

$$= N \frac{N_1! N_2! \cdots N_{n'}! \cdots N_n! \cdots}{N!} \sqrt{\frac{N_{n'}+1}{N_n}} \frac{(N-1)!}{N_1! N_2! \cdots N_{n'}! \cdots (N_n-1)! \cdots} \\ \times \int \psi_{n'}^*(q_1) \hat{f}(1) \psi_n(q_1) dq_1 = \sqrt{N_{n'}+1} \sqrt{N_n} f_{n'n}, \quad (10.32)$$

其中

$$f_{n'n} = \int \psi_{n'}^*(q) \hat{f} \psi_n(q) dq = \int \psi_{n'}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{f} \psi_n(\mathbf{r}) d\tau \quad (10.33)$$

为单粒子力学量 \hat{f} 的矩阵元.

利用矩阵元的表达式(10.31)和(10.32), 可得 \hat{F} 作用在粒子数确定的状态上的结果

$$\begin{aligned} \hat{F} \Psi^s_{\dots N_{n'} \dots N_n \dots} &= \sum_{\dots N_{n'} \dots N_n \dots} F_{\dots N_{n'} \dots N_n \dots, \dots N_{n'} \dots N_n \dots} \Psi^s_{\dots N_{n'} \dots N_n \dots} \\ &= \sum_n N_n f_{nn} \Psi^s_{\dots N_n \dots} + \sum_{n' \neq n} \sqrt{N_{n'} + 1} \sqrt{N_n} f_{n'n} \Psi^s_{\dots N_{n'} + 1 \dots N_n - 1 \dots} \end{aligned} \quad (10.34)$$

引进算符 \hat{c}_n 和 \hat{c}_n^\dagger :

$$\hat{c}_n \Psi^s_{\dots N_n \dots} = \sqrt{N_n} \Psi^s_{\dots N_n - 1 \dots}, \quad \hat{c}_n^\dagger \Psi^s_{\dots N_n \dots} = \sqrt{N_n + 1} \Psi^s_{\dots N_n + 1 \dots}, \quad (10.35)$$

(10.34)变为

$$\hat{F} \Psi^s_{N_1 N_2 \dots} = \sum_{n', n} \hat{c}_n^\dagger f_{n'n} \hat{c}_n \Psi^s_{N_1 N_2 \dots}$$

此式对任何粒子数确定的状态成立, 粒子数确定的状态又组成完备系, 因此对于任何玻色子系统的状态 Ψ^s 有

$$\hat{F} \Psi^s = \sum_{n', n} \hat{c}_n^\dagger f_{n'n} \hat{c}_n \Psi^s, \quad (10.36)$$

$$\hat{F} = \sum_{n', n} \hat{c}_n^\dagger f_{n'n} \hat{c}_n. \quad (10.37)$$

若 $[\psi_n(q)]$ 是 \hat{f} 的本征函数系,

$$\begin{aligned} f_{n'n} &= \int \psi_{n'}^*(q) \hat{f} \psi_n(q) dq = f_n \int \psi_{n'}^*(q) \psi_n(q) dq \\ &= f_n \int \psi_{n'}^\dagger(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) d\tau = f_n \delta_{n'n}, \end{aligned} \quad (10.38)$$

f_n 为 \hat{f} 在 n 状态中的本征值. 在这种情况下(10.37)变为

$$\hat{F} = \sum_n \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n f_n. \quad (10.39)$$

(10.35)表明, \hat{c}_n 的作用使 n 状态减少一个粒子, 因而称为 n 态粒子的湮没算符; \hat{c}_n^\dagger 的作用使 n 状态增加一个粒子, 因而称为 n 态粒子的产生算符. 由(10.35)可算出它们在粒子数表象中的矩阵元

$$\left. \begin{aligned} (c_n)_{\dots N_{n'} \dots, \dots N_n \dots} &= \sqrt{N_n} \delta_{N_{n'}, N_n - 1}, \\ (c_n^\dagger)_{\dots N_{n'} \dots, \dots N_n \dots} &= \sqrt{N_n + 1} \delta_{N_{n'}, N_n + 1} = \sqrt{N_{n'}} \delta_{N_n, N_{n'} - 1}. \end{aligned} \right\} \quad (10.40)$$

可以看出, \hat{c}_n^\dagger 确实是 \hat{c}_n 的伴随算符. 由(10.35)还可得到

$$\hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n \Psi^s_{\dots N_n \dots} = N_n \Psi^s_{\dots N_n \dots}, \quad (10.41)$$

$$\hat{c}_n \hat{c}_n^\dagger \Psi^s_{\dots N_n \dots} = (N_n + 1) \Psi^s_{\dots N_n \dots}. \quad (10.42)$$

(10.41)表明

$$\hat{N}_n = \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n \quad (10.43)$$

是 n 状态的粒子数算符: 它的本征值是 n 状态的粒子数, 本征态为 n 态粒子数确定的状态. (10.41)和(10.42)比较得

$$\hat{c}_n \hat{c}_n^\dagger - \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n = 1.$$

由于一个状态粒子的湮没算符和产生算符与其他状态无关, 不同状态粒子的湮没算符和产生算符彼此对易. 于是

$$\hat{c}_n \hat{c}_{n'} - \hat{c}_{n'} \hat{c}_n = 0, \quad \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_{n'}^\dagger - \hat{c}_{n'}^\dagger \hat{c}_n^\dagger = 0, \quad \hat{c}_n \hat{c}_{n'}^\dagger - \hat{c}_{n'}^\dagger \hat{c}_n = \delta_{nn'}. \quad (10.44)$$

这是玻色子系统在粒子数表象中的基本对易关系. 由于其他算符一般可用湮没算符和产生算符表达, 由(10.44)可推得其他力学量的算符的对易关系.

可对费米子系统作类似讨论, 差别是波函数反对称并因而服从泡利原理, 各态中粒子数只能是 0 或 1. 对于这种系统(10.31)仍然成立, (10.32)变为

$$F_{\dots N'_n+1 \dots N_n-1 \dots, \dots N'_n \dots N_n \dots} = (-1)^{N'_n} \sqrt{1 - N'_n} \sqrt{N_n} f_{n'n}, \quad (10.45)$$

$N_{n'n}$ 为 n' 态和 n 态间各单粒子态的粒子总数. 相应地(10.34)变为

$$\hat{F} \Psi^A_{\dots N'_n \dots N_n \dots} = \sum_n N_n f_{nn} \Psi^A_{\dots N'_n \dots} + \sum_{n' \neq n} (-1)^{N'_n} \sqrt{1 - N'_n} \sqrt{N_n} f_{n'n} \Psi^A_{\dots N'_n+1 \dots N_n-1 \dots}. \quad (10.46)$$

按下式定义费米子的湮没算符 \hat{c}_n 和产生算符 \hat{c}_n^\dagger 可保持 \hat{F} 的表达式(10.37)成立:

$$\left. \begin{aligned} \hat{c}_n \Psi^A_{\dots N_n \dots} &= (-1)^{N_{0n}} \sqrt{N_n} \Psi^A_{\dots N_n-1 \dots}, \\ \hat{c}_n^\dagger \Psi^A_{\dots N_n \dots} &= (-1)^{N_{0n}} \sqrt{1 - N_n} \Psi^A_{\dots N_n+1 \dots}, \end{aligned} \right\} \quad (10.47)$$

N_{0n} 是 n 状态前各单粒子态的粒子总数. 由此可得它们的矩阵元

$$\left. \begin{aligned} (c_n)_{\dots N'_n \dots, \dots N_n \dots} &= (-1)^{N_{0n}} \sqrt{N_n} \delta_{N'_n, N_n-1}, \\ (c_n^\dagger)_{\dots N'_n \dots, \dots N_n \dots} &= (-1)^{N_{0n}} \sqrt{1 - N_n} \delta_{N'_n, N_n+1} = (-1)^{N_{0n}} \sqrt{N'_n} \delta_{N_n, N'_n-1}. \end{aligned} \right\} \quad (10.48)$$

它们表明, 对于费米子, \hat{c}_n^\dagger 也确是 \hat{c}_n 的伴随算符. 由(10.47)还可得

$$\hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n \Psi^A_{\dots N_n \dots} = N_n \Psi^A_{\dots N_n \dots}, \quad (10.49)$$

$$\hat{c}_n \hat{c}_n^\dagger \Psi^A_{\dots N_n \dots} = (1 - N_n) \Psi^A_{\dots N_n \dots}. \quad (10.50)$$

因此粒子数算符的表达式(10.43)仍成立,此外

$$\hat{c}_n \hat{c}_n^\dagger + \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n = 1.$$

由于定义(10.47)中的因子 $(-1)^{N_{0n}}$,不同单粒子态费米子的湮没算符和产生算符不对易而有反对易关系

$$\hat{c}_n \hat{c}_{n'} + \hat{c}_{n'} \hat{c}_n = 0, \quad \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_{n'}^\dagger + \hat{c}_{n'}^\dagger \hat{c}_n^\dagger = 0, \quad \hat{c}_n \hat{c}_{n'}^\dagger + \hat{c}_{n'}^\dagger \hat{c}_n = \delta_{nn'}. \quad (10.51)$$

这是费米子系统在粒子数表象中的基本反对易关系.由于其他算符一般可用湮没算符和产生算符表达,由(10.51)可推得其他力学量的算符的对易关系.

全同粒子系统的另一类重要的力学量是各对粒子力学量之和

$$\hat{G} = \sum_{i>j} \hat{g}(i, j), \quad (10.52)$$

$\hat{g}(i, j)$ 为*i*、*j*两个粒子的力学量 \hat{g} , $i > j$ 保证每对粒子在求和中只出现一次.与 \hat{F} 类似的讨论可将它用湮没算符和产生算符表示出来

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \sum_{n_1 n_2 n_1' n_2'} \hat{c}_{n_1'}^\dagger \hat{c}_{n_2'}^\dagger g_{n_1' n_2', n_1 n_2} \hat{c}_{n_2} \hat{c}_{n_1}, \quad (10.53)$$

$$\begin{aligned} g_{n_1' n_2', n_1 n_2} &= \int \psi_{n_1'}^*(q_1) \psi_{n_2'}^*(q_2) \hat{g}(1, 2) \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) dq_1 dq_2 \\ &= \int \Psi_{n_1'}^\dagger(\mathbf{r}_1) \Psi_{n_2'}^\dagger(\mathbf{r}_2) \hat{g}(1, 2) \Psi_{n_1}(\mathbf{r}_1) \Psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2, \end{aligned} \quad (10.54)$$

在最后一个等号后面自变量相同的波函数间取标量积.这种办法可推广于与更多粒子有关的力学量.

粒子数表象有深刻的物理含义.(10.37)和(10.43)与单粒子平均值和分波强度的表达式

$$\bar{f} = \sum_{n'n} c_n^* f_{n'n} c_n, \quad I_n = c_n^* c_n$$

很相似.若引进场算符

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) \equiv \sum \hat{c}_n \Psi_n(\mathbf{r}), \quad (10.55)$$

这种相似变得更清楚.利用它,(10.37)变为

$$\hat{F} = \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{f} \hat{\psi}(\mathbf{r}) d\tau, \quad (10.56)$$

其中

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_n \hat{c}_n^\dagger \psi_n^\dagger(\mathbf{r}), \quad (10.57)$$

\hat{f} 为对算符 $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ 的运算, 定义为

$$\hat{f}\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_n \hat{c}_n \hat{f}\psi_n(\mathbf{r}). \quad (10.58)$$

(10.56)与单粒子力学量平均值的表达式

$$\bar{f} = \int \psi^\dagger(\mathbf{r}) \hat{f}\psi(\mathbf{r}) d\tau$$

很相似. 对于一个粒子, f 的平均值相当于 F 的值. 又

$$\int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) d\tau = \sum_n \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n = \sum_n \hat{N}_n = \hat{N} \quad (10.59)$$

是粒子的总数. 此式与归一化条件

$$\int \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\tau = 1$$

很相似. 对于一个粒子, 粒子总数就是1.

一个粒子的波 $\psi(\mathbf{r})$ 是在实在的三维空间中传播的. 可以建立这种波场的经典理论. 定义波的总强度

$$I = \int \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\tau = \sum_n c_n^* c_n, \quad (10.60)$$

第 n 分波强度

$$I_n = c_n^* c_n, \quad (10.61)$$

和力学量

$$F = \int \psi^\dagger(\mathbf{r}) \hat{f}\psi(\mathbf{r}) d\tau = \sum_{n', n} c_{n'}^* f_{n', n} c_n, \quad (10.62)$$

其中 $[c_n]$ 为 $\psi(\mathbf{r})$ 用一完备正交归一化波函数系 $[\psi_n(\mathbf{r})]$ 展开的系数:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n c_n \psi_n(\mathbf{r}). \quad (10.63)$$

显然这种经典波的强度和力学量都可以连续变化. 将它量子化. 这意味着将场量 $\psi(\mathbf{r})$ 变成算符 $\hat{\psi}(\mathbf{r})$. 相应地, c_n 和 c_n^* 分别变成算符 \hat{c}_n 和 \hat{c}_n^\dagger , 强度 I 、 I_n 和力学量 F 分别变成 \hat{N} 、 \hat{N}_n 和 \hat{F} . 将(10.60)~(10.63)变成算符关系就得到(10.59)、(10.43)、(10.37)和(10.55). 设经典波场服从薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}_{\text{单}} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (10.64)$$

其中单粒子哈密顿量算符 $\hat{H}_{\text{单}}$ 与波场的哈密顿量 H 间有形如(10.62)的关系:

$$H = \int \psi^\dagger(\mathbf{r}) \hat{H}_{\text{单}} \psi(\mathbf{r}) d\tau = \sum_{n', n} c_{n'}^* (H_{\text{单}})_{n'n} c_n, \quad (10.65)$$

$$(H_{\text{单}})_{n'n} = \int \psi_{n'}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{H}_{\text{单}} \psi_n(\mathbf{r}) d\tau. \quad (10.66)$$

将(10.63)代入(10.64)并利用 $[\psi_n(q)]$ 的正交归一性, 得

$$i\hbar \dot{c}_n = \sum_{n'} (H_{\text{单}})_{nn'} c_{n'}, \quad (10.67)$$

它与薛定谔方程(10.64)等价. 如将 $[c_n]$ 当作波场的广义坐标, $p_n = i\hbar \dot{c}_n^*$ 当作与 c_n 正则共轭的广义动量, (10.65)可写为

$$H = \frac{1}{i\hbar} \sum_{n'n} p_{n'} (H_{\text{单}})_{n'n} c_n. \quad (10.68)$$

相应的哈密顿正则方程为

$$\dot{c}_n = \frac{\partial H}{\partial p_n} = \frac{1}{i\hbar} \sum_{n'} (H_{\text{单}})_{nn'} c_{n'}, \quad (10.69)$$

$$\dot{p}_n = -\frac{\partial H}{\partial c_n} = -\frac{1}{i\hbar} \sum_{n'} p_{n'} (H_{\text{单}})_{n'n}. \quad (10.70)$$

(10.69)即(10.67); 注意 p_n 的定义和自伴算符 $\hat{H}_{\text{单}}$ 的矩阵元的性质:

$$(H_{\text{单}})_{n'n} = (H_{\text{单}})_{nn'}^*,$$

(10.70)即(10.67)的复数共轭. 经典波场(10.63)的正则量子化导致

$$[\hat{c}_n, \hat{c}_{n'}] = [\hat{c}_n^\dagger, \hat{c}_{n'}^\dagger] = 0, \quad [\hat{c}_n, \hat{p}_{n'}] = \hat{c}_n \hat{c}_{n'}^\dagger - \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n = \delta_{nn'}, \quad (10.71)$$

这就是对易关系(10.44). 费米子系统的反对易关系则可通过将量子泊松括号 $[\hat{A}, \hat{B}]$ 改为

$$[\hat{A}, \hat{B}]_+ \equiv \frac{\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}}{i\hbar} \quad (10.72)$$

得到:

$$[\hat{c}_n, \hat{c}_{n'}]_+ = [\hat{c}_n^\dagger, \hat{c}_{n'}^\dagger]_+ = 0, \quad [\hat{c}_n, \hat{p}_{n'}]_+ = \hat{c}_n \hat{c}_{n'}^\dagger + \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n = \delta_{nn'}, \quad (10.73)$$

这就是(10.51).

按 § 9.1, 由对易关系(10.44)可推得玻色场中粒子数算符(10.43)的本征值必为正整数或零, 还可推得它的本征态有性质

$$\hat{c}_n |N_n\rangle = \sqrt{N_n} |N_n - 1\rangle, \quad \hat{c}_n^\dagger |N_n\rangle = \sqrt{N_n + 1} |N_n + 1\rangle, \quad (10.74)$$

这就是(10.35). 由此又可得

$$|N_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_n!}} c_n^{\dagger N_n} |0\rangle, \quad (10.75)$$

$$|N_1, N_2, \dots, N_n, \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_1! N_2! \dots N_n! \dots}} \hat{c}_1^{\dagger N_1} \hat{c}_2^{\dagger N_2} \dots \hat{c}_n^{\dagger N_n} \dots |0\rangle, \quad (10.76)$$

其中 $|0\rangle$ 为没有粒子的状态,即真空态.(10.75)和(10.76)可当作玻色场的量子理论中粒子数确定的状态的定义.

由(10.51)可推得,对费米子 $\hat{c}_n^2 = \hat{c}_n^{\dagger 2} = 0$,从而

$$\hat{N}_n^2 = \hat{c}_n^{\dagger} \hat{c}_n \hat{c}_n^{\dagger} \hat{c}_n = \hat{c}_n^{\dagger} (1 - \hat{c}_n^{\dagger} \hat{c}_n) \hat{c}_n = \hat{c}_n^{\dagger} \hat{c}_n - \hat{c}_n^{\dagger 2} \hat{c}_n^2 = \hat{N}_n.$$

对粒子数确定的状态,这导致 n 态粒子数本征值的关系

$$N_n^2 = N_n, \quad N_n(N_n - 1) = 0, \quad N_n = 0 \text{ 或 } 1.$$

这就是泡利原理.

分别用 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 表示 n 态粒子数为0和1的归一化态矢量:

$$\hat{c}_n^{\dagger} \hat{c}_n |0\rangle = 0, \quad \hat{c}_n^{\dagger} \hat{c}_n |1\rangle = |1\rangle,$$

且 $\langle 0|0\rangle = \langle 1|1\rangle = 1$.由(10.51)得

$$\left. \begin{aligned} \hat{c}_n |0\rangle &= (\hat{c}_n - \hat{c}_n^{\dagger} \hat{c}_n^2) |0\rangle = (1 - \hat{c}_n^{\dagger} \hat{c}_n) \hat{c}_n |0\rangle = \hat{c}_n \hat{c}_n^{\dagger} \hat{c}_n |0\rangle = 0, \\ \hat{c}_n^{\dagger} |1\rangle &= (\hat{c}_n^{\dagger} - \hat{c}_n^{\dagger 2} \hat{c}_n) |1\rangle = \hat{c}_n^{\dagger} (1 - \hat{c}_n^{\dagger} \hat{c}_n) |1\rangle = 0. \end{aligned} \right\} \quad (10.77)$$

另一方面,

$$\hat{N}_n \hat{c}_n^{\dagger} |0\rangle = \hat{c}_n^{\dagger} \hat{c}_n \hat{c}_n^{\dagger} |0\rangle = \hat{c}_n^{\dagger} (1 - \hat{c}_n^{\dagger} \hat{c}_n) |0\rangle = \hat{c}_n^{\dagger} |0\rangle,$$

$$\langle 0| \hat{c}_n \hat{c}_n^{\dagger} |0\rangle = \langle 0| (1 - \hat{c}_n^{\dagger} \hat{c}_n) |0\rangle = \langle 0|0\rangle = 1.$$

表明 $\hat{c}_n^{\dagger} |0\rangle$ 为 n 态粒子数算符 \hat{N}_n 的归一化本征态矢量,本征值为1.于是有

$$\hat{c}_n^{\dagger} |0\rangle = |1\rangle, \quad \hat{c}_n |1\rangle = \hat{c}_n \hat{c}_n^{\dagger} |0\rangle = (1 - \hat{c}_n^{\dagger} \hat{c}_n) |0\rangle = |0\rangle. \quad (10.78)$$

\hat{c}_n^{\dagger} 为 n 态粒子的产生算符, \hat{c}_n 为 n 态粒子的湮没算符.

现在用 $|0\rangle$ 表示各态粒子数均为0的归一化态矢量,称为费米场的真空态.各态粒子数皆确定的态矢量可表示为

$$|N_1 N_2 \dots N_n \dots\rangle \equiv \hat{c}_1^{\dagger N_1} \hat{c}_2^{\dagger N_2} \dots \hat{c}_n^{\dagger N_n} \dots |0\rangle, \quad (10.79)$$

其中 $N_n = 0$ 或1.由(10.51)、(10.77)和 $|0\rangle$ 的归一性可得态矢量(10.79)的归一性.还可推得

$$\left. \begin{aligned} \hat{c}_n |N_1 N_2 \cdots N_n \cdots\rangle &= (-1)^{N_{0n}} \sqrt{N_n} |N_1 N_2 \cdots N_n - 1 \cdots\rangle, \\ \hat{c}_n^\dagger |N_1 N_2 \cdots N_n \cdots\rangle &= (-1)^{N_{0n}} \sqrt{1 - N_n} |N_1 N_2 \cdots N_n + 1 \cdots\rangle, \end{aligned} \right\} (10.80)$$

这就是(10.47):

可见,全同粒子系的理论就是波场的量子论. 波的强度 I_n 量子化后只能取整数 N_n , 即它变成了一份一份的, 每一份就是一个粒子, 份数 N_n 就是粒子数. 按照这种观点, 粒子不过是波场的量子, 一类全同粒子组成一个量子化的波. 彼此全同的粒子都是同一个波的可以湮没和产生的部分, 无怪乎不能跟踪和区分它们. 以前从粒子的经典理论出发, 量子化后就得到波动性. 这种情形容易引起误解, 似乎粒子是基本的, 波动是派生的. 现在看到, 也可以从波动的经典理论出发, 量子化后就得到粒子性. 实际上, 粒子性和波动性是同样基本的, 真实的, 是同一事物的两个方面, 不过都必须用量子化的方式描述, 只能以量子化的方式统一在一起.

将量子化得到的单粒子波场再量子化称为二次量子化.

§ 10.5 超流体 速度环量的量子化

在接近绝对零度的低温下, 有些玻色子组成的流体中会发生玻色凝聚, 形成宏观玻色子波, 产生宏观玻色子流而无需压力, 这就是超流现象.

宏观玻色子波是全同玻色子系统的相干态, 是量子化玻色波场的经典极限. 用 $\psi(\mathbf{r})$ 表示这种波, 它在 \mathbf{r} 处的强度

$$\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (10.81)$$

已不再解释为在 \mathbf{r} 附近找到一个粒子的概率密度, 而被解释为 \mathbf{r} 附近的粒子数密度. 显然

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\tau = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\tau = N \quad (10.82)$$

是粒子总数. 在经典近似条件下它是一个可连续变化的宏观大数, 甚至可与阿伏伽德罗(Avogadro)常数相比较. 经典波 $\psi(\mathbf{r})$ 满足经典波方程(10.64), 它与单粒子的薛定谔方程形式相同. 如粒子间的作用可忽略, 粒子只受外势场 $V(\mathbf{r})$ 的作用, 则这个经典波的薛定谔方程即为

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi. \quad (10.83)$$

与(5.18)~(5.21)类似的推导可由此式导得连续性方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (10.84)$$

其中

$$\mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m}(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) = \frac{1}{m} \text{Re}(\psi^* \hat{\mathbf{p}}\psi), \quad \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla. \quad (10.85)$$

现在 \mathbf{j} 已不是一个粒子的概率流密度矢量, 而是粒子流密度矢量. 连续性方程 (10.84) 表示粒子数守恒.

将波函数分解为粒子数密度因子和相因子的积:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\rho(\mathbf{r}, t)} e^{iS(\mathbf{r}, t)/\hbar}. \quad (10.86)$$

代入 (10.85) 得

$$\mathbf{j} = \rho \frac{\nabla S}{m}. \quad (10.87)$$

它表明, 可引进速度函数

$$\mathbf{v} = \frac{\nabla S}{m}, \quad (10.88)$$

$$\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}. \quad (10.89)$$

玻色子系统的运动可看作密度场为 $\rho(\mathbf{r}, t)$ 、速度场为 $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ 的玻色流体的流动. (10.88) 又可写为

$$\nabla S = m \mathbf{v}. \quad (10.90)$$

此式右端可解释为玻色子的动量, 因此 S 可解释为玻色子的哈密顿主函数. 将 (10.86) 代入 (10.83), 约去相因子 $e^{iS/\hbar}$, 两边取虚部即得连续性方程 (10.84), 两边取实部得到的是玻色子的哈密顿-雅可比型方程

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + V - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{\rho}} \nabla^2 \sqrt{\rho} = 0. \quad (10.91)$$

与经典力学中的哈密顿-雅可比方程比较, 此式左边只多了最后一项. 它可看作对势能的量子修正, 称为量子势. 在流体内玻色子密度接近常数, 这一修正很小, 玻色子的运动可当作经典的. 但在流体边界上, 在两股流体相遇的地方, ρ 的变化可能很大, 量子势就不能忽略. 设两股流体被一势垒隔开. 玻色子密度 ρ 在势垒中取极小值, $\sqrt{\rho}$ 的二级微商在该处大于零, 量子势取负号, 起着抵消势垒的作用. 由于分母上的 $\sqrt{\rho}$ 变得很小, 量子势对势垒的修正特别厉害. 这情形有如劈开高山, 打通隧道, 使玻色子得以穿势垒而过. 由此看来, 称势垒穿透为隧道效应倒是满形象的.

玻色流体与经典流体的一大差别是它的哈密顿主函数 S 同时还是一个波以 \hbar^{-1} 为单位的相角. 由波函数的单值性知, 从一点出发沿一封闭曲线绕一周回到同一点后 S 的变化只能是 $2\pi\hbar = h$ 的整数倍. 因此

$$\oint \mathbf{v} \cdot d\mathbf{l} = \frac{1}{m} \oint \nabla S \cdot d\mathbf{l} = K \frac{h}{m}, \quad (10.92)$$

K 为整数. 此式表明, 玻色流体的速度环量是量子化的, 量子为 $\frac{h}{m}$. 速度环量不能连续变化, 使玻色流体中的环流具有稳定性, 可形成永久环流. 超流是一种量子现象. h 虽小, m 也小, 这使速度环量量子 h/m 按日常观点看不算太小. 速度环量量子化为用宏观仪器可直接观察的现象. 总之, 超流是在宏观范围内具量子本质的现象, 并有独特的量子特征, 称为宏观量子现象.

§ 10.6 超导^① 迈斯纳效应^②与磁通量量子化

在接近绝对零度的低温下^③, 一些金属中的电子会成对地结合起来成为松散的束缚态. 电子对是复合的玻色子, 可以发生玻色凝聚, 形成宏观的电子对波, 产生宏观电流而无需电压. 这就是超导现象.

用 $\psi(\mathbf{r})$ 表示宏观电子对波. 由于电子对带两个负基本电荷, 它在矢势 \mathbf{A} 代表的电磁场中满足宏观薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} + 2e\hat{\mathbf{A}})^2 \psi + V\psi, \quad (10.93)$$

其中 m 为在金属中电子对的有效质量, 势能 V 表电子对受到的与 \mathbf{A} 无关的作用. 将平方项乘开, (10.93) 变为

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{2e}{m} \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{2e^2}{m} \hat{\mathbf{A}}^2 + V \right) \psi. \quad (10.94)$$

两边取复共轭:

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{2e}{m} \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{2e^2}{m} \hat{\mathbf{A}}^2 + V \right) \psi^*. \quad (10.95)$$

用 ψ^* 乘(10.94)减去 ψ 乘(10.95)得

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (10.96)$$

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t), \quad (10.97)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) + \frac{2e}{m} \psi^* \mathbf{A} \psi = \frac{1}{m} \text{Re}[\psi^* (\hat{\mathbf{p}} + 2e\hat{\mathbf{A}}) \psi]. \quad (10.98)$$

① H. K. Onnes, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, Suppl.*, 34b(1913).

② W. Meissner and R. Ochsenfeld *Naturwiss.* 21(1933)787.

③ 最近, 出现超导现象的温度已超过 80K, 人们开始相信能在室温下实现超导.

推导中用了 \mathbf{A} 的实性和库仑规范条件 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. 连续性方程(10.96)表示粒子数守恒. 对此处讨论的电子对波, ρ 和 \mathbf{j} 分别表示电子对数密度和电子对流密度, 因而电荷和电流密度分别为 $-2e\rho$ 和 $-2e\mathbf{j}$.

将波函数分解为粒子数密度因子和相因子的积:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\rho(\mathbf{r}, t)} e^{iS(\mathbf{r}, t)/\hbar}. \quad (10.99)$$

代入(10.98)得

$$\mathbf{j} = \frac{1}{m} \rho (\nabla S + 2e\mathbf{A}). \quad (10.100)$$

它表明, 可引进速度函数

$$\mathbf{v} = \frac{1}{m} (\nabla S + 2e\mathbf{A}), \quad (10.101)$$

$$\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}. \quad (10.102)$$

电子对的运动可当作密度场为 $\rho(\mathbf{r}, t)$, 速度场为 $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ 的流体的流动. 由(10.101)还得到

$$\nabla S = m \mathbf{v} - 2e\mathbf{A}. \quad (10.103)$$

右端可解释为电子对的动量, 因此 S 可解释为电子对的哈密顿主函数. 将(10.99)代入(10.93), 约去相因子 $e^{iS/\hbar}$, 两边取虚部即得连续性方程(10.96)~(10.98), 两边取实部得到的是电子对的哈密顿-雅可比型方程

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} (\nabla S + 2e\mathbf{A})^2 + V - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{\rho}} \nabla^2 \sqrt{\rho} = 0. \quad (10.104)$$

与经典力学中的哈密顿-雅可比方程比较, 此式也只在左边多了最后一项量子势.

1933年迈斯纳发现超导体同时是理想的抗磁体, 磁力线不能穿入其中, 超导体内磁场恒为零. 这就是迈斯纳效应. 初看起来似乎并不稀奇. 将超导体放入磁场中, 作为楞次定律的一种表现, 它会立即感生电流将体内磁场全部抵消. 奇怪的是, 如将常态金属放在磁场中, 然后降低温度使它变成超导体, 它也会将磁力线推出体外. 这表明迈斯纳效应不是动力学效应而是超导体的物性. 它可由电子对流密度的表达式(10.100)简单地解释.

由于超导体内电场强度为零, 电流密度为 $-2e\mathbf{j}$, 故其中磁场满足方程

$$\nabla \times \mathcal{H} = -2e\mathbf{j}. \quad (10.105)$$

两边取旋度, 左边注意 $\nabla \cdot \mathcal{H} = 0$, 右边设电子对密度 ρ 为常数, 从而

$$\nabla \times \mathbf{j} = \frac{\rho}{m} \nabla \times (\nabla S + 2e\mathbf{A}) = \frac{2e\rho\mu_0}{m} \mathcal{H}, \quad (10.106)$$

μ_0 为真空磁导率, 得

$$\nabla^2 \mathcal{H} - \frac{1}{\lambda^2} \mathcal{H} = 0, \quad (10.107)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{4e^2\rho\mu_0}} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 mc^2}{4e^2\rho}}. \quad (10.108)$$

最后等号处用到 $\epsilon_0\mu_0 = 1/c^2$, ϵ_0 为真空介电常数, c 为真空中的光速. 将坐标原点取在超导体表面上, 取垂直于表面指向超导体内部的方向为 x 轴. 解出(10.107)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 e^{\pm \frac{x}{\lambda}}.$$

如在指数上取正号, 磁场将随深入超导体内部而迅速增长, 由表面各点延伸进来的磁场不能平滑相联. 故只能在指数上取负号:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}. \quad (10.109)$$

可见 λ 是磁场在超导体内的透入深度. 如取 m 为电子质量的二倍则 $mc^2 = \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 r_0}$,

$$r_0 = 2.8 \times 10^{-15} \text{m} = 2.8 \times 10^{-13} \text{cm}$$

为电子的经典半径. (10.108)变为

$$\lambda = \sqrt{\frac{1}{8\pi r_0 \rho}}. \quad (10.110)$$

ρ 约为导电电子密度的一半, 可估计为 $10^{22} (\text{cm})^{-3} = 10^{28} \text{m}^{-3}$, 代入此式得 $\lambda \sim 4 \times 10^{-6} \text{cm} = 4 \times 10^{-8} \text{m}$. 除表面附近的极薄层外超导体内确不能有磁场. 这正是迈斯纳效应.

伦敦^①在 1935 年曾预言过超导体的一种有趣现象——磁通量子化. 它相当于超流中速度环量的量子化. 考虑一环形超导体(如图 10.2), 在常态时置于磁场中, 然后降低温度达到超导态. 此时磁力线被推出超导体外, 在它包围的空间中和环外面均有磁场. 最后撤去外磁场会发生什么情况呢? 由于超导体内磁场为零, 按(10.105) $j = 0$. 再由(10.100)知

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2e} \nabla S. \quad (10.111)$$

超导环包围的空间中的磁通为

$$\oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = -\frac{1}{2e} \oint \nabla S \cdot d\mathbf{l}, \quad (10.112)$$

积分路线为超导体内沿环绕一周的封闭曲线. 右端的积分等于积分路线上一点的 S 值和环绕一周回到同一点后的 S 值

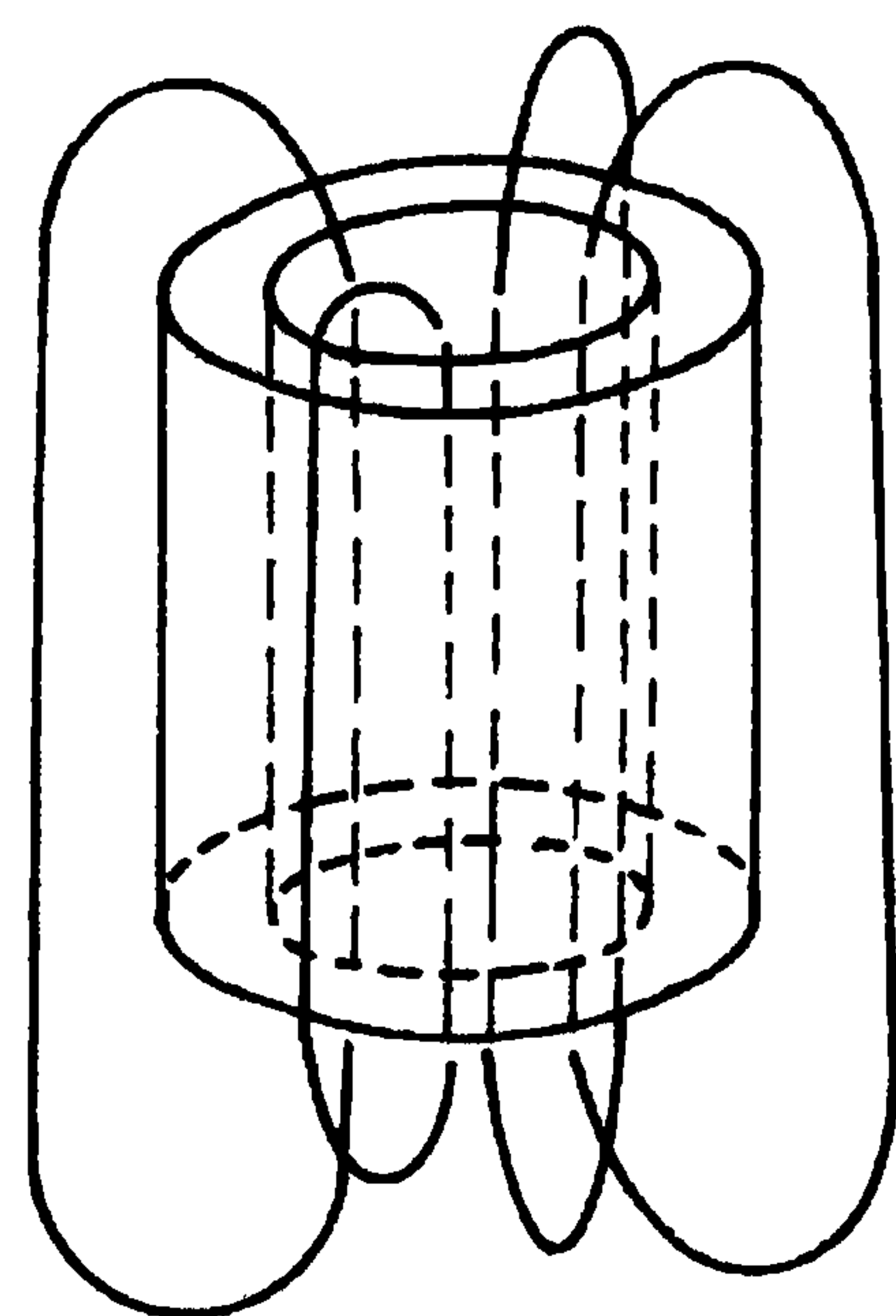


图 10.2 环状超导体包围的空间中的磁通量子化

① F. London and H. London, Proc. Roy. Soc. (London) A147 (1935) 71.

之差. 由于 S 是波函数以 \hbar^{-1} 为单位的相角, 此差只能是 $2\pi\hbar = h$ 的整数倍. 即超导环包围的磁通为 $K \frac{h}{2e}$, K 为整数. 这就是磁通量子化. 它已于 1961 年由第维尔和费尔班克以及多尔和纳鲍尔分别用实验证实^①, 测得的磁通量子确为

$$\frac{h}{2e} = 2.07 \times 10^{-15} \text{Wb}.$$

伦敦当初以为超导电流的载流子也是单个电子, 因而预言磁通量子为 $\frac{h}{e}$. 实测得的磁通量子为它的一半, 表示超导电流的载流子是电子对而不是单个电子.

磁通量子是在宏观水平上可直接观察的量子, 磁通量子化表示维持磁通的超导电流不能连续改变. 这可使超导电流成为“永久电流”. 超导也是宏观量子现象.

§ 10.7 简谐振动的相干态与压缩态

为进一步研究全同玻色子系统因玻色凝聚而形成的相干玻色子波, 这两节介绍相干态的量子表示. 本节先介绍简谐振动的相干态, 下节将它用于相干玻色子波.

按 § 9.1, 简谐振动的的基本算符可取为 (9.3) 定义的湮没算符 \hat{a} 和产生算符 \hat{a}^\dagger , 它们满足对易关系 (9.4), 并按 (9.5) 可表示出坐标 \hat{x} 和动量 \hat{p} , 从而可表示出所有的经典力学量, 其中哈密顿量即由 (9.6) 表示. 振动量子数确定的态即谐振子的定态, 可由 (9.15) 用产生算符 \hat{a}^\dagger 和振动量子数为零的态 $|0\rangle$ 表示出, 后者具有性质

$$\hat{a}|0\rangle = 0. \quad (10.113)$$

对任意复数 a 可定义态

$$|a\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{\sqrt{n!}} e^{-\frac{|a|^2}{2}} |n\rangle. \quad (10.114)$$

由 (9.14) 第一式得

$$\hat{a}|a\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a^n}{\sqrt{(n-1)!}} e^{-\frac{|a|^2}{2}} |n-1\rangle = a|a\rangle, \quad (10.115)$$

表明 $|a\rangle$ 是湮没算符 \hat{a} 的本征态, 本征值为 a . 用 (9.3) 第一式可将此式改写为

$$[m\omega(\hat{x} - x_a) + i(\hat{p} - p_a)]|a\rangle = 0, \quad (10.116)$$

^① B. S. Deaver, Jr. and W. M. Fairbank, *Phys. Rev. Lett.*, **7**(1961)43. R. Doll and M. Nábauer *Phys. Rev. Lett.*, **7**(1961)51.

其中

$$x_a = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \operatorname{Re}(a) \quad \text{和} \quad p_a = \sqrt{2\hbar m\omega} \operatorname{Im}(a) \quad (10.117)$$

为实常数, 而

$$a = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (m\omega x_a + ip_a). \quad (10.118)$$

取(10.116)两边与 \hat{x} 的归一化本征态矢量 $|x\rangle$ 的标量积, 得它的 x 表象

$$\left[m\omega(x - x_a) + \hbar \left(\frac{d}{dx} - i \frac{p_a}{\hbar} \right) \right] \psi_a(x) = 0, \quad (10.119)$$

其中 $\psi_a(x) \equiv \langle x | a \rangle$ 为态 $|a\rangle$ 的 x 表象, 亦即此态的波函数. 这个一阶线性微分方程的解为

$$\psi_a(x) = A e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x-x_a)^2 + i\frac{p_a x}{\hbar}}, \quad (10.120)$$

其中积分常数 A 由条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) \psi_a(x) dx = \langle 0 | a \rangle = e^{-\frac{|a|^2}{2}} = e^{-\frac{m\omega}{4\hbar} \left(x_a^2 + \frac{p_a^2}{m^2 \omega^2} \right)} \quad (10.121)$$

确定. $\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$ 为 § 2.2 求出的基态谐振子波函数, 代入积分号下得

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) \psi_a(x) dx &= A \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(2x^2 - 2x_a x + x_a^2) + i\frac{p_a x}{\hbar}} dx \\ &= A \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\omega}{\hbar} \left[x^2 - (x_a + i\frac{p_a}{m\omega})x + \frac{x_a^2}{2} \right]} dx \\ &= A \left(\frac{\pi\hbar}{m\omega} \right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{4\hbar} \left(x_a^2 + \frac{p_a^2}{m^2 \omega^2} \right) + i\frac{p_a x_a}{\hbar}}. \end{aligned}$$

可见

$$A = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-i\frac{p_a x_a}{\hbar}}. \quad (10.122)$$

它还保证(10.120)是归一化的. 态矢量 $|a\rangle$ 的归一性也可由定义(10.114)直接得到. 对照含(3.124)~(3.126)的一段讨论知, (10.120)表达的 $\psi_a(x)$ 描述了一个理想波包, 有性质

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{\hbar}{2}, \quad (10.123)$$

以最接近经典的方式运动. 振子的最概然位置和平均位置均在 x_a 处, 位置不确定

量为

$$\Delta x \equiv \sqrt{(\Delta x)^2} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}. \quad (10.124)$$

态 $|a\rangle$ 的动量表象为

$$\begin{aligned} C_a(p) &= \langle p|a\rangle = \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\frac{px}{\hbar}} \psi_a(x) dx \\ &= \frac{A}{\sqrt{\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x-x_a)^2 - i\frac{(p-p_a)x}{\hbar}} dx \\ &= \frac{A}{\sqrt{\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x-x_a)^2 - i\frac{(p-p_a)(x-x_a)}{\hbar}} d(x-x_a) e^{-i\frac{x_a}{\hbar}(p-p_a)} \\ &= B e^{-\frac{(p-p_a)^2}{2\hbar m\omega} - i\frac{x_a p}{\hbar}}, \end{aligned} \quad (10.125)$$

其中

$$B = A \sqrt{\frac{1}{m\omega}} e^{i\frac{p_a x_a}{\hbar}} = \left(\frac{1}{\pi\hbar m\omega}\right)^{1/4} e^{i\frac{p_a x_a}{\hbar}}, \quad (10.126)$$

表明振子的最概然动量和平均动量都是 p_a , 动量不确定量

$$\Delta p \equiv \sqrt{(\Delta p)^2} = \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}. \quad (10.127)$$

此式与(10.124)直接验证了(10.123).

振动量子数 n 确定的态 $|n\rangle$ 是定态, 能量为 $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$. 起始时处于 $|n\rangle$ 态的振子在 t 时刻的态矢量为 $e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega t} |n\rangle$. 因此, 起始时处于(10.114)定义的 $|a\rangle$ 态的振子 t 时刻的态矢量应为

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{\sqrt{n!}} e^{-\frac{|a|^2}{2}} e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega t} |n\rangle = e^{-i\frac{\omega}{2}t} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n(t)}{\sqrt{n!}} e^{-\frac{|a(t)|^2}{2}} |n\rangle = e^{-i\frac{\omega}{2}t} |a(t)\rangle, \quad (10.128)$$

其中

$$a(t) = a e^{-i\omega t} = a(0) e^{-i\omega t}. \quad (10.129)$$

此后起始时态(10.114)中的数 a 记为 $a(0)$, 而 $|a(t)\rangle$ 则为将 $a(t)$ 代入(10.114)中的 a 得到的态矢量. 可见(10.114)定义的态 $|a\rangle$ 随时间的变化除一个绝对值为1的因子外完全表现为 $a(t)$ 的简谐振动. 按(10.129)和零时刻的关系(10.117)

$$\begin{aligned} \text{Re}(a(t)) &= \text{Re}(a(0))\cos\omega t + \text{Im}(a(0))\sin\omega t \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (m\omega x_a(0)\cos\omega t + p_a(0)\sin\omega t), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\operatorname{Im}(a(t)) &= \operatorname{Im}(a(0))\cos\omega t - \operatorname{Re}(a(0))\sin\omega t \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(p_a(0)\cos\omega t - m\omega x_a(0)\sin\omega t).\end{aligned}$$

再由 t 时刻的关系(10.117)得

$$\left. \begin{aligned}x_a(t) &= x_a(0)\cos\omega t + \frac{1}{m\omega}p_a(0)\sin\omega t, \\ p_a(t) &= p_a(0)\cos\omega t - m\omega x_a(0)\sin\omega t,\end{aligned}\right\} \quad (10.130)$$

表明振子的最概然(或平均)位置和最概然(或平均)动量均作简谐振动,因而满足谐振子的经典运动方程,且符合经典关系

$$p_a(t) = m\dot{x}_a(t).$$

谐振子的理想波包(10.120)作经典运动^①. (10.120)和(10.125)还表明这个波包在坐标空间和动量空间均不扩散,恒满足最小测不准关系(10.123). 由于用定态叠加出一个不扩散的按经典方式运动的波包, (10.114)定义的态 $|a\rangle$ 称为简谐振动的相干态. 相干态中振动量子数不确定,测得振动量子数为 n 的概率

$$W_n = \frac{|a|^{2n}}{n!} e^{-|a|^2}, \quad (10.131)$$

组成泊松分布. 振动量子数的平均值为

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^{\infty} W_n n = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{|a|^{2n}}{(n-1)!} e^{-|a|^2} = |a|^2 = a^* a, \quad (10.132)$$

均方差为

$$\begin{aligned}\overline{(\Delta n)^2} &= \overline{n^2} - \bar{n}^2 = \overline{n(n-1)} + \bar{n} - \bar{n}^2 \\ &= \sum_{n=2}^{\infty} \frac{|a|^{2n}}{(n-2)!} e^{-|a|^2} + \bar{n} - \bar{n}^2 \\ &= |a|^4 + \bar{n} - \bar{n}^2 = \bar{n} = a^* a,\end{aligned} \quad (10.133)$$

相对偏差为

$$\frac{\Delta n}{\bar{n}} \equiv \frac{\sqrt{(\Delta n)^2}}{\bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{n}}} = \frac{1}{|a|}. \quad (10.134)$$

可见只有在 $|a| \gg 1$, 亦即 $\bar{n} \gg 1$ 条件下振动量子数(或能量)才近似确定.

若 $a = |a|e^{i\varphi}$ 取遍所有复数, 则

^① E. Schrödinger *Naturwiss* 14(1926) 664.

$$\frac{1}{2\pi i} \int da da^* |a\rangle \langle a| = 1, \quad (10.135)$$

其中积分元

$$da da^* \equiv 2i d\text{Re}(a) d\text{Im}(a) = 2i |a| d|a| d\varphi. \quad (10.136)$$

证

$$\begin{aligned} & \int da da^* |a\rangle \langle a| \\ &= 2i \int_0^\infty |a| d|a| \sum_{n,n'} \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{|a|^{n+n'}}{\sqrt{n!n'}} e^{-|a|^2 + i(n-n')\varphi} |n\rangle \langle n'| \\ &= 2\pi i \sum_n \int_0^\infty \frac{|a|^{2n}}{n!} e^{-|a|^2} d|a|^2 |n\rangle \langle n| \\ &= 2\pi i \sum_n |n\rangle \langle n| = 2\pi i. \end{aligned} \quad \text{证毕}$$

(10.135)表明,相干态系 $[|a\rangle]$ 是完备的,任何态均可用它们展开.然而 a 取不同值的相干态并不正交:

$$\begin{aligned} \langle a'|a\rangle &= \sum_{n,n'} \frac{a'^{*n'} a^n}{\sqrt{n!n'}} e^{-\frac{1}{2}(|a'|^2 + |a|^2)} \langle n'|n\rangle \\ &= e^{a'^* a - \frac{1}{2}(|a'|^2 + |a|^2)}, \end{aligned} \quad (10.137)$$

$$|\langle a'|a\rangle|^2 = e^{-|a'-a|^2}. \quad (10.138)$$

完备性(10.135)和不正交性(10.137)使一个相干态可用其他相干态展开:

$$\begin{aligned} |a\rangle &= \frac{1}{2\pi i} \int da' da'^* |a'\rangle \langle a'|a\rangle \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int |a'\rangle e^{a'^* a - \frac{1}{2}(|a'|^2 + |a|^2)} da' da'^*. \end{aligned} \quad (10.139)$$

此式还表明相干态彼此线性相关.线性相关的完备态系是过完备的,其中一部分态可组成完备的子态系.

以上诸性质中有的是相干态独有的性质,有的则是简谐振动的一般性质.起始为 $\sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle$ 的任一态, t 时刻成为

$$|t\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega t} |n\rangle = e^{-i\frac{\omega}{2}t} \sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{-in\omega t} |n\rangle. \quad (10.140)$$

除一绝对值为1的相因子 $e^{-i\frac{\omega}{2}t}$ 外,此式可视为 $|t\rangle$ 随 t 变化的傅里叶展开,第 n 次傅里叶系数为 $c_n |n\rangle$.简谐振动态恒作角频率为 ω 的周期变化.由(9.5)和(9.14)得能量表象中坐标和动量的矩阵元

$$\left. \begin{aligned} \langle n' | \hat{x} | n \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n+1} \delta_{n' n+1} + \sqrt{n} \delta_{n' n-1}), \\ \langle n' | \hat{p} | n \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} i (\sqrt{n+1} \delta_{n' n+1} - \sqrt{n} \delta_{n' n-1}). \end{aligned} \right\} \quad (10.141)$$

用它们可算得态(10.140)中坐标和动量的平均值

$$\begin{aligned} \bar{x}(t) &= \langle t | \hat{x} | t \rangle \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{n+1} c_{n+1}^* c_n e^{i\omega t} + \sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{n+1} c_n^* c_{n+1} e^{-i\omega t} \right) \\ &= \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \left[\operatorname{Re} \left(\sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{n+1} c_{n+1}^* c_n \right) \cos \omega t - \operatorname{Im} \left(\sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{n+1} c_{n+1}^* c_n \right) \sin \omega t \right], \\ \bar{p}(t) &= \langle t | \hat{p} | t \rangle = \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} i \left(\sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{n+1} c_{n+1}^* c_n e^{i\omega t} - \sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{n+1} c_n^* c_{n+1} e^{-i\omega t} \right) \\ &= -\sqrt{2\hbar m\omega} \left[\operatorname{Im} \left(\sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{n+1} c_{n+1}^* c_n \right) \cos \omega t + \operatorname{Re} \left(\sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{n+1} c_{n+1}^* c_n \right) \sin \omega t \right]. \end{aligned}$$

在 0 时刻此二式给出

$$\begin{aligned} \bar{x}(0) &= \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \operatorname{Re} \left(\sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{n+1} c_{n+1}^* c_n \right), \\ \bar{p}(0) &= -\sqrt{2\hbar m\omega} \operatorname{Im} \left(\sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{n+1} c_{n+1}^* c_n \right). \end{aligned}$$

代回上二式得

$$\left. \begin{aligned} \bar{x}(t) &= \bar{x}(0) \cos \omega t + \frac{1}{m\omega} \bar{p}(0) \sin \omega t, \\ \bar{p}(t) &= \bar{p}(0) \cos \omega t - m\omega \bar{x}(0) \sin \omega t. \end{aligned} \right\} \quad (10.142)$$

可见, (10.130) 作为平均位置和平均动量随时间变化的表达式对任何简谐振动态均成立. 谐振子的平均位置和平均动量恒作经典的简谐振动.

然而只有相干态(10.114)在运动中维持不变的高斯波形, 坐标空间的波包宽度(10.124)和动量空间的波包宽度(10.127)均不随时间变化. 这是颇为优美的. 另一方面, 对给定的谐振子, m 和 ω 一定, 不论 a 取何值, 相干态(10.114)的波包宽度都是一定的, 不可改变. 这就使它在应用中缺少灵活性. 如果要求某量的不确定程度比相干态的相应不确定程度低, 则需构造不同于相干态(10.114)的运动状态, 称为某量的压缩态^①. 理想波包(3.126)中 α 可随意给定, 坐标不确定量 $\Delta x = \frac{1}{\sqrt{2}\alpha}$, 动量不确定量 $\Delta p = \frac{\hbar\alpha}{\sqrt{2}}$. 令 $\alpha > \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$ 即得位形空间的压缩态, 令 $\alpha < \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$ 则

^① R. W. Henry and S. C. Glotzer, *Amer. J. phys.*, **56**(1988)318.

得动量空间的压缩态.

模仿(9.3)~(9.5),对任一正实数 Ω 可定义算符

$$\hat{b} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\Omega}}(\Omega\hat{x} + i\hat{p}), \quad \hat{b}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\Omega}}(\Omega\hat{x} - i\hat{p}). \quad (10.143)$$

用(9.2)可证

$$\hat{b}\hat{b}^\dagger - \hat{b}^\dagger\hat{b} = 1, \quad (10.144)$$

且可解得

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\Omega}}(\hat{b}^\dagger + \hat{b}), \quad \hat{p} = \sqrt{\frac{\hbar\Omega}{2}}i(\hat{b}^\dagger - \hat{b}). \quad (10.145)$$

和 \hat{a}, \hat{a}^\dagger 一样, \hat{b}, \hat{b}^\dagger 也可作为简谐振动的基本算符. 还可定义自伴算符

$$\hat{n}_b \equiv \hat{b}^\dagger\hat{b},$$

它的本征值也只能为 0 或正整数. 本征值为 n_b 的态 $|n_b\rangle_b$ 满足方程

$$\hat{n}_b |n_b\rangle_b = n_b |n_b\rangle_b, \quad (10.146)$$

$$\hat{b} |n_b\rangle_b = \sqrt{n_b} |n_b - 1\rangle_b, \quad \hat{b}^\dagger |n_b\rangle_b = \sqrt{n_b + 1} |n_b + 1\rangle_b. \quad (10.147)$$

\hat{n}_b 称为 b 量子数算符, \hat{b} 称为 b 量子的湮没算符, \hat{b}^\dagger 为 b 量子的产生算符. b 量子数为零的状态 $|0\rangle_b$ 满足方程

$$\hat{b} |0\rangle_b = 0. \quad (10.148)$$

而

$$|n_b\rangle_b = \frac{1}{\sqrt{n_b!}} \hat{b}^{\dagger n_b} |0\rangle_b. \quad (10.149)$$

对任意复数 b 可定义态

$$|b\rangle_b = \sum_{n_b=0}^{\infty} \frac{b^{n_b}}{\sqrt{n_b!}} e^{-\frac{|b|^2}{2}} |n_b\rangle_b, \quad (10.150)$$

满足方程

$$\hat{b} |b\rangle_b = b |b\rangle_b,$$

即它是 b 量子湮没算符 \hat{b} 的本征态, 本征值为 b . 模仿(10.116)~(10.127)得态 $|b\rangle_b$ 的 x 表象

$$\psi_b(x) = \langle x | b \rangle_b = A_b e^{-\frac{\Omega}{2\hbar}(x-x_b)^2 + i\frac{p_b x}{\hbar}}, \quad (10.151)$$

$$x_b = \sqrt{\frac{2\hbar}{\Omega}} \text{Re}(b), \quad p_b = \sqrt{2\hbar\Omega} \text{Im}(b), \quad (10.152)$$

$$A_b = \left(\frac{\Omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{i}{2} \frac{p_b x_b}{\hbar}} \quad (10.153)$$

和 p 表象

$$C_b(p) = \langle p | b \rangle_b = B_b e^{-\frac{(p-p_b)^2}{2\hbar\Omega} - i \frac{x_b p}{\hbar}}, \quad (10.154)$$

$$B_b = \left(\frac{1}{\pi \hbar \Omega} \right)^{1/4} e^{i \frac{p_b x_b}{\hbar}}. \quad (10.155)$$

由此可得态 $|b\rangle_b$ 的位置不确定量

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{2\Omega}} \quad (10.156)$$

和动量的不确定量

$$\Delta p = \sqrt{\frac{\hbar\Omega}{2}}. \quad (10.157)$$

本段至此为止没有涉及系统的动力学,可用于任何一维系统.现将它用于简谐振动,即将哈密顿量限定为(9.1).如 $\Omega \neq m\omega$,则 $|n_b\rangle_b$ 不是能量的本征态矢量,它随时间的变化不能由乘以相因子 $e^{-\frac{E}{\hbar}t}$ 表示.这使得(10.150)定义的态 $|b\rangle_b$ 随时间的变化不能由 b 的变化表示.波包(10.151)和(10.154)的变化也就不能由 x_b 和 p_b 的变化表示,波包的形状和大小都可能变.不过如前所述,谐振子态的变化是周期的,经过一周期 $T = \frac{2\pi}{\omega}$ 后,态和它的坐标表象和动量表象会分别变回(10.150)、(10.151)和(10.154).设起始时谐振子处于态 $|b\rangle_b$,若 $\Omega > m\omega$ 则是一个位形空间的压缩态,若 $\Omega < m\omega$ 则是一个动量空间的压缩态.随着时间的推移情况会发生变化.但经一个周期后它仍会回到这一压缩态.

压缩态理论已获得广泛应用,详情请参阅有关文献.

§ 10.8 玻色子波场的相干态 粒子数与相角的测不准关系 压缩态

§ 10.4 已说明全同粒子系的量子理论等价于一波场的量子理论.与全同玻色子系量子理论等价的波场量子理论更可由一波场的经典理论按通常正则量子化方法得到.将展开式(10.55)和(10.57)中的系数算符 \hat{c}_n 和 \hat{c}_n^\dagger 作为基本算符,它们的下标 n 对应的单粒子波函数 $\psi_n(\mathbf{r})$ 当作这种波动的一个模式.(10.51)表明不同模式的 \hat{c}_n 和 \hat{c}_n^\dagger 彼此对易,不同模式可当作波场的不同自由度.而在同一模式中 \hat{c}_n 和 \hat{c}_n^\dagger 满足简谐振动量子湮没算符 \hat{a} 和产生算符 \hat{a}^\dagger 满足的那种对易关系(9.4).略

去玻色子间的作用,将 $\psi_n(\mathbf{r})$ 取为单粒子能量算符 $\hat{H}_{\text{单}}$ 的本征函数,记本征值为 $\hbar\omega_n$:

$$\hat{H}_{\text{单}}\psi_n(\mathbf{r}) = \hbar\omega_n\psi_n(\mathbf{r}), \quad (10.158)$$

波场的哈密顿量按(10.39)为

$$\hat{H} = \sum_h \hat{H}_n, \quad \hat{H}_n = \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n \hbar\omega_n. \quad (10.159)$$

除一常数 $\frac{1}{2}\hbar\omega_n$ 外, \hat{H}_n 与 $\hat{c}_n^\dagger, \hat{c}_n$ 的关系和谐振子哈密顿量与 \hat{a}^\dagger, \hat{a} 的关系(9.6)相同.可见每一模式的波动都是简谐振动.整个波场的运动可当作各模式简谐振动的集合.(10.75)表示的粒子数确定的态 $|N_n\rangle$ 对应简谐振动量子数确定的态.某单粒子态中的粒子数即是相应模式波场简谐振动量子数.粒子乃是波场简谐振动的量子.这个态也是波场能量的本征态,本征值为 $N_n\hbar\omega_n$.起始时为 $|N_n\rangle$ 的态矢量到 t 时刻成为 $e^{-iN_n\omega_n t}|N_n\rangle$.模仿(10.114)定义 n 模式波场的相干态

$$|c_n\rangle = \sum_{N_n=0}^{\infty} \frac{c_n^{N_n}}{\sqrt{N_n!}} e^{-\frac{|c_n|^2}{2}} |N_n\rangle, \quad (10.160)$$

其中 c_n 为一复数.类似(10.115)的推导知 $|c_n\rangle$ 为 n 态粒子湮没算符 \hat{c}_n 的本征态,本征值为 c_n .起始时为 $|c_n\rangle$ 的态到 t 时刻成为

$$\sum_{N_n=0}^{\infty} \frac{(c_n e^{-i\omega_n t})^{N_n}}{\sqrt{N_n!}} e^{-\frac{|c_n e^{-i\omega_n t}|^2}{2}} |N_n\rangle = |c_n e^{-i\omega_n t}\rangle, \quad (10.161)$$

即相干态的变化只表现为其中复数 c_n 的变化.若 0 时刻此复数为 $c_n(0)$ 则 t 时刻变为 $c_n(t) = c_n(0)e^{-i\omega_n t}$.这是一种简谐振动.

\hat{c}_n 和 \hat{c}_n^\dagger 都不是自伴算符,因而不代表可观察量.可用它们组成自伴算符

$$\hat{\xi}_n = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_n}}(\hat{c}_n^\dagger + \hat{c}_n), \quad \hat{\eta}_n = \sqrt{\frac{\hbar\omega_n}{2}}i(\hat{c}_n^\dagger - \hat{c}_n). \quad (10.162)$$

这两个算符是自伴的,是 n 模式波场的可观察量.类似(10.116)~(10.130)的讨论知,相干态 $|c_n\rangle$ 的 ξ_n 表象和 η_n 表象都是高斯波包;波包中心按经典谐振子运动方程以圆频率 ω_n 作简谐振动;宽度则分别为 $\Delta\xi_n = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_n}}$ 和 $\Delta\eta_n = \sqrt{\frac{\hbar\omega_n}{2}}$,不随时间变化.相干态 $|c_n\rangle$ 中 n 态粒子数 N_n 是不确定的,测得粒子数为 N_n 的概率为

$$W_{N_n} = \frac{|c_n|^{2N_n}}{N_n!} e^{-|c_n|^2} \quad (10.163)$$

是泊松分布.类似(10.132)~(10.134),态 $|c_n\rangle$ 中 n 态粒子数的平均值、均方差和

相对偏差分别为

$$\overline{N}_n = |c_n|^2 = c_n^* c_n, \quad \overline{(\Delta N_n)^2} = \overline{N}_n = c_n^* c_n, \quad \frac{\Delta N_n}{N_n} \equiv \frac{\sqrt{(\Delta N_n)^2}}{N_n} = \frac{1}{\sqrt{N_n}} = \frac{1}{|c_n|}. \quad (10.164)$$

c_n 取遍所有复数的相干态集合 $[|c_n\rangle]$ 是过完备的, 它表现为

$$\frac{1}{\pi} \int dc_n dc_n^* |c_n\rangle \langle c_n| = 1 \quad (10.165)$$

和 $\langle c'_n | c_n \rangle \neq 0$. 考虑两个平均粒子数都是 \overline{N}_n 的相干态 $|c_n\rangle$ 和 $|c'_n\rangle$. 按(10.164)第一式可记 $c_n = \sqrt{\overline{N}_n} e^{i\varphi_n}$ 和 $c'_n = \sqrt{\overline{N}_n} e^{i\varphi'_n}$. 实数 φ_n 和 φ'_n 是可观察量, 分别是态 $|c_n\rangle$ 和态 $|c'_n\rangle$ 中 n 模式波场的相角. 类似(10.138)有

$$|\langle c'_n | c_n \rangle|^2 = e^{-|c'_n - c_n|^2} = e^{-\overline{N}_n |e^{i\varphi'_n} - e^{i\varphi_n}|^2} = e^{-\overline{N}_n 4\sin^2 \frac{\delta_n}{2}}, \quad (10.166)$$

其中 $\delta_n = \varphi'_n - \varphi_n$. 此式表示的是对态 $|c_n\rangle$ 测得态 $|c'_n\rangle$ 性质的概率. 概率总是对一个完备集合而言的. 这里所谈概率的完备集合包括测得态 $|c'_n\rangle$ 的性质和测得的不是态 $|c'_n\rangle$ 的性质两个事件. 测得态 $|c'_n\rangle$ 的性质包括测得相角为 φ'_n . 可见对态 $|c_n\rangle$ 测 n 模式波场的相角不仅可得 φ_n 也可得 φ'_n , 是不确定的. 定义使概率(10.166)降为 e^{-1} 的相角偏差 δ_n 为态 $|c_n\rangle$ 的相角不确定量 $\Delta\varphi_n$, 则

$$4\overline{N}_n \sin^2 \frac{\Delta\varphi_n}{2} = 1. \quad (10.167)$$

又从(10.164)的第二式知, 此式可写为

$$4 \overline{(\Delta N_n)^2} \sin^2 \frac{\Delta\varphi_n}{2} = 1. \quad (10.168)$$

它表达了相干态中粒子数不确定量 $\Delta N_n = \sqrt{(\Delta N_n)^2}$ 与相角不确定量 $\Delta\varphi_n$ 的相互制约, 称为粒子数与相角的测不准关系. 通常

$$\sqrt{(\Delta N_n)^2} = \sqrt{\overline{N}_n} \gg 1,$$

按(10.168)便有 $\Delta\varphi_n \ll 1$, (10.168)左边的正弦函数可用它的自变量代替, 得

$$\Delta N_n \cdot \Delta\varphi_n = 1, \quad (10.169)$$

这是粒子数相角测不准关系的通常形式.

若波场的每一模式均处于相干态, 则整个波场的态矢量为各模式相干态矢量的直积, 记作

$$|[c_n]\rangle = \prod_n |c_n\rangle. \quad (10.170)$$

它是每一模式粒子湮没算符 \hat{c}_n 的本征态, 本征值即是相应复数 c_n . 本征方程及其伴随为

$$\hat{c}_n |[c_n]\rangle = c_n |[c_n]\rangle, \quad \langle [c_n] | \hat{c}_n^\dagger = \langle [c_n] | c_n^*. \quad (10.171)$$

全同粒子系的力学量恒可用各单粒子态粒子的湮没算符 \hat{c}_n 和产生算符 \hat{c}_n^\dagger 表达, 如(10.37)和(10.53)所示. 态(10.170)中这些力学量的平均值便可表示为

$$\begin{aligned} \bar{F} &= \sum_{n'n} \langle [c_n] | \hat{c}_{n'}^\dagger f_{n'n} \hat{c}_n | [c_n] \rangle \\ &= \sum_{n'n} c_{n'}^* f_{n'n} c_n \langle [c_n] | [c_n] \rangle \\ &= \sum_{n'n} c_{n'}^* f_{n'n} c_n, \\ \bar{G} &= \frac{1}{2} \sum_{n'_1 n'_2 n_1 n_2} \langle [c_n] | \hat{c}_{n'_1}^\dagger \hat{c}_{n'_2}^\dagger g_{n'_1 n'_2, n_1 n_2} \hat{c}_{n_2} \hat{c}_{n_1} | [c_n] \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n'_1 n'_2 n_1 n_2} c_{n'_1}^* c_{n'_2}^* g_{n'_1 n'_2, n_1 n_2} c_{n_2} c_{n_1}, \end{aligned} \quad (10.172)$$

其中 $f_{n'n}$ 为单粒子力学量 \hat{f} 的矩阵元, 如(10.30)所示; $g_{n'_1 n'_2, n_1 n_2}$ 为粒子对力学量 \hat{g} 的矩阵元, 如(10.54)所示. 用态(10.170)中的复数集 $[c_n]$ 按(10.63)组成一经典波场 $\psi(\mathbf{r})$, (10.172)正是这个场的量 F 和 G 的表达式. 只是在量子论中它们变成了这些量的平均值. 如果 $\psi_n(\mathbf{r})$ 按(10.158)取成 $\hat{H}_{\text{单}}$ 的本征函数, 复数 c_n 按(10.162)所示的方式变化, 用它们按(10.63)组成的经典波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 便满足经典波方程(10.64). 处于(10.170)定义的态 $|[c_n]\rangle$ 中的波场宛如一经典波场, 其中包括(10.63)所示的各模式波场的叠加和干涉. 这个态称为整个量子化波场的相干态.

在有宏观大数的全同玻色子凝聚到一个单粒子态 $\psi_n(\mathbf{r})$ 的条件下, n 态平均粒子数 \bar{N}_n 成为宏观大数, 可与阿伏伽德罗常数(约 10^{23})相比. 按(10.165), ΔN_n 可达 10^{10} 量级. 由粒子数相角测不准关系(10.169)相角不确定量可当作零. n 模式波场可按经典方式描述. 这就保证了 § 10.5 和 § 10.6 中论证的合法性.

为了降低某些场量的不确定性, 突破相干态的限制, 例如令 $\Delta \xi_n < \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_n}}$ 或令 $\Delta \eta_n < \sqrt{\frac{\hbar\omega_n}{2}}$, 可模仿上节构造波场的压缩态. 压缩态随时间的变化不再简单表现为经典场量的简谐振动, 但对每一模式 n , 仍以 $\frac{2\pi}{\omega_n}$ 为周期作周期变化. 压缩态经一周斯后又回到原来设计的压缩态.

习 题 十

1. 证明将对称波函数反对称化必得零;将反对称波函数对称化也必得零.
2. 证明将对称波函数对称化或将反对称波函数反对称化仍得原来的波函数.
3. 将描述散射过程的波函数(6.43)对称化和反对称化,证明散射波函数在无穷远处的渐近式(6.49)变为

$$[f(\theta, \varphi) \pm f(\pi - \theta, \pi + \varphi)] \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (10.173)$$

从而微分截面的表达式(6.51)变为

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi) \pm f(\pi - \theta, \pi + \varphi)|^2. \quad (10.174)$$

分别对两个 α 粒子、两个单态质子和两个三重态质子的散射确定此两式中正负号的取法.

4. 用有几个分量的波函数表示有自旋或其他内部自由度的粒子的运动. 由定义(10.55)和(10.57)、对易关系(10.44)和(10.51)证明玻色子有对易关系

$$\left. \begin{aligned} \hat{\psi}_i(\mathbf{r})\hat{\psi}_{i'}(\mathbf{r}') - \hat{\psi}_{i'}(\mathbf{r}')\hat{\psi}_i(\mathbf{r}) &= \hat{\psi}_i^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}_{i'}^\dagger(\mathbf{r}') - \hat{\psi}_{i'}^\dagger(\mathbf{r}')\hat{\psi}_i^\dagger(\mathbf{r}) = 0, \\ \hat{\psi}_i(\mathbf{r})\hat{\psi}_{i'}^\dagger(\mathbf{r}') - \hat{\psi}_{i'}^\dagger(\mathbf{r}')\hat{\psi}_i(\mathbf{r}) &= \delta_{ii'}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'); \end{aligned} \right\} \quad (10.175)$$

对费米子有反对易关系

$$\left. \begin{aligned} \hat{\psi}_i(\mathbf{r})\hat{\psi}_{i'}(\mathbf{r}') + \hat{\psi}_{i'}(\mathbf{r}')\hat{\psi}_i(\mathbf{r}) &= \hat{\psi}_i^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}_{i'}^\dagger(\mathbf{r}') + \hat{\psi}_{i'}^\dagger(\mathbf{r}')\hat{\psi}_i^\dagger(\mathbf{r}) = 0, \\ \hat{\psi}_i(\mathbf{r})\hat{\psi}_{i'}^\dagger(\mathbf{r}') + \hat{\psi}_{i'}^\dagger(\mathbf{r}')\hat{\psi}_i(\mathbf{r}) &= \delta_{ii'}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \end{aligned} \right\} \quad (10.176)$$

$\hat{\psi}_i(\mathbf{r})$ 为 $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ 的第 i 分量, $\hat{\psi}_i^\dagger(\mathbf{r})$ 为 $\hat{\psi}_i(\mathbf{r})$ 的伴随.

(提示:先对一完备正交归一的波函数系 $[\psi_n(\mathbf{r})]$ 证明 $\sum_n \psi_{ni}(\mathbf{r})\psi_{ni'}^*(\mathbf{r}') = \delta_{ii'}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, $\psi_{ni}(\mathbf{r})$ 为 $\psi_n(\mathbf{r})$ 的第 i 分量.)

5. 设波场哈密顿量算符为

$$\hat{H} = \sum_{n, n'} \hat{c}_n^\dagger (H_{\text{单}})_{nn'} \hat{c}_{n'},$$

证明在海森伯图像中玻色场和费米场的量子动力学方程均为

$$i\hbar \dot{\hat{c}}_n = \sum_{n'} (H_{\text{单}})_{nn'} \hat{c}_{n'}. \quad (10.177)$$

6. 设波场哈密顿量算符为

$$\hat{H} = \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{H}_{\text{单}} \hat{\psi}(\mathbf{r}) d\tau,$$

证明在海森伯图像中玻色场和费米场的量子动力学方程均为

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial t} = \hat{H}_{\text{单}} \hat{\psi}. \quad (10.178)$$

7. 证明(10.53)式.

8. 设单粒子算符 \hat{f}_1 、 \hat{f}_2 和 \hat{f}_3 有关系 $[\hat{f}_1, \hat{f}_2] = \hat{f}_3$, 试证对玻色场和费米场

$$\hat{F}_i \equiv \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{f}_i \hat{\psi}(\mathbf{r}) d\tau, \quad i = 1, 2, 3,$$

亦有关系 $[\hat{F}_1, \hat{F}_2] = \hat{F}_3$.

第十一章 粒子系在中心场中的运动 原子

§ 11.1 守恒量与能级分类

这一章以原子为例讨论粒子系在中心场中的定态运动和能级. 为此, 本节先一般地讨论中心场中粒子系的守恒量和能级分类.

若忽略与自旋有关的作用, 具有二体相互作用的粒子系在中心场中的哈密顿量为

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + V_i(r_i) \right] + \sum_{i>j} V_{ij}(r_{ij}). \quad (11.1)$$

$V_i(r_i)$ 为第 i 个粒子在中心场中的势能, $V_{ij}(r_{ij})$ 为 i, j 两粒子的相互作用势能, r_{ij} 是它们间的距离, 后一求和中的条件 $i > j$ 是为了避免重复.

寻找中心场中的守恒量, 自然最先想到角动量. 先看第 i 个粒子的轨道角动量 \hat{L}_i . 它显然与(11.1)的第一个求和号中各量对易, 因为它只与其中第 i 项有关, 而这一项正好是第 i 粒子单独在中心场中运动的哈密顿量. 再看它与第二项求和结果的对易关系

$$\begin{aligned} [\hat{L}_i, \sum_{i>j} V_{ij}(r_{ij})] &= \sum_j' [\hat{\mathbf{r}}_i \times \hat{\mathbf{p}}_i, V_{ij}(r_{ij})] = \sum_j' \hat{\mathbf{r}}_i \times [\hat{\mathbf{p}}_i, V_{ij}(r_{ij})] \\ &= \sum_j' \hat{\mathbf{r}}_i \times [-\nabla_i V_{ij}(r_{ij})] = \sum_j' \mathbf{r}_i \times \mathbf{F}_{ij}, \end{aligned} \quad (11.2)$$

其中 $\mathbf{F}_{ij} = -\nabla_i V_{ij}$ 为第 j 粒子对第 i 粒子的作用力, $\hat{\mathbf{r}}_i \times \mathbf{F}_{ij}$ 为由此产生的力矩, 求和号上的一撇“'”表示其中不含 $j = i$ 的项. (11.2)表明, \hat{L}_i 守恒的条件是其他粒子对 i 粒子作用的总力矩为零. 这一点与经典力学一致.

有二体相互作用时, 一个粒子受到的总力矩不会恒等于零. 因为两粒子的相互作用力

$$\mathbf{F}_{ij} = -\nabla_i V_{ij}(r_{ij}) = -\frac{dV_{ij}}{dr_{ij}} \nabla_i r_{ij} = -\frac{dV_{ij}}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}} = -\frac{dV_{ij}}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (11.3)$$

方向在它们的联线上, 大小只与它们的距离有关. 例如, 当所有其他粒子都在 i 粒子的同一方向, 唯独 j 粒子在另一方向时, 只有 j 粒子对 i 粒子的力矩不是零. i 粒子受到的总力矩不恒为零, \hat{L}_i 不守恒.

(11.3)表示两个粒子的相互作用力满足牛顿第三定律,即大小相等方向相反且同在同一条直线上.因此它们的力矩也大小相等方向相反:

$$\mathbf{r}_i \times \mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{r}_i \times \mathbf{F}_{ji} = -\mathbf{r}_j \times \mathbf{F}_{ji} - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \times \mathbf{F}_{ji} = -\mathbf{r}_j \times \mathbf{F}_{ji}. \quad (11.4)$$

这就使整个系统受到的总力矩为零,总轨道角动量守恒:

$$[\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}] = \sum_i [\hat{\mathbf{L}}_i, \hat{H}] = \sum_{i \neq j} \mathbf{r}_i \times \mathbf{F}_{ij} = 0. \quad (11.5)$$

哈密顿量与自旋无关,总自旋 \mathbf{S} 守恒. $\hat{\mathbf{S}}$ 与 $\hat{\mathbf{L}}$ 属不同自由度,因此可同时确定.

空间反演变换下

$$\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}, \quad \nabla \rightarrow -\nabla, \quad \hat{\mathbf{p}} \rightarrow -\hat{\mathbf{p}},$$

因此 \hat{p}_i^2 、 r_i 和 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 均不变.中心场中粒子系的哈密顿量(11.1)在空间反演变换下不变,这就保证了宇称算符 $\hat{\Pi}$ 与它对易,中心场中宇称守恒.

宇称与自旋属不同自由度,因此可同时确定.空间反演变换下

$$\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \rightarrow (-\hat{\mathbf{r}}) \times (-\hat{\mathbf{p}}) = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}},$$

轨道角动量不变.因此,对任意波函数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ 有

$$\begin{aligned} \hat{\Pi} \hat{\mathbf{L}}_i \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots) &= \hat{\mathbf{L}}_i \psi(-\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_2, \dots, -\mathbf{r}_i, \dots) \\ &= \mathbf{L}_i \hat{\Pi} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots), \end{aligned} \quad (11.6)$$

宇称与轨道角动量对易,因而可同时确定.可见 \hat{L}^2 、 \hat{L}_z 、 \hat{S}^2 、 \hat{S}_z 、 $\hat{\Pi}$ 是一组能同时确定的守恒量.它们的量子数 L 、 M_L 、 S 、 M_S 和 Π 可用来标志定态,是好量子数.

现在证明,中心场中能级对 M_L 和 M_S 简并.将 \hat{L}_z 的量子数为 M_L 的状态写为 $\Psi_{\alpha M_L}$, α 为标志状态的其他量子数,代表与 $\hat{\mathbf{L}}$ 对易的力学量.设这个态的能量为 $E_{\alpha M_L}$,则

$$\hat{H} \Psi_{\alpha M_L} = E_{\alpha M_L} \Psi_{\alpha M_L}. \quad (11.7)$$

两边用算符 $\hat{L}_x + i \hat{L}_y$ 作用,然后除以 $\hbar \sqrt{L(L+1) - M_L(M_L+1)}$,注意 $\hat{\mathbf{L}}$ 与 \hat{H} 对易得

$$\hat{H} \Psi_{\alpha M_L+1} = E_{\alpha M_L} \Psi_{\alpha M_L+1}. \quad (11.8)$$

与(11.7)比较即得 $E_{\alpha M_L+1} = E_{\alpha M_L}$,能量与量子数 M_L 无关.这种关系的证明只用到 \hat{H} 与 $\hat{\mathbf{L}}$ 的对易性,因而可推广到一切与 $\hat{\mathbf{L}}$ 对易的力学量.这表明, $\Psi_{\alpha M_L+1}$ 与 $\Psi_{\alpha M_L}$ 除量子数 M_L 外其他量子数均相同.所以其他量子数均相同,而 M_L 不同的定态属于同一能级,能级对 M_L 简并.同样的办法可证能级对 M_S 简并.

上述讨论表明,可将能级按量子数 L 、 S 和 Π 分类.能级按 L 、 S 的分类可用

光谱项符号表示. 大写的拉丁字母 S、P、D 和 F 分别表示 $L = 0, 1, 2$ 和 3 的能级和状态. 总自旋量子数 S 以多重数 $2S + 1$ 标在拉丁字母的左上角. 例如 3P 表示 $L = 1, S = 1$ 的能级和状态.

若有自旋轨道耦合能, 则 \hat{L} 和 \hat{S} 都不守恒, 但总角动量 $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ 守恒. 这时 J^2, J_z 和宇称 $\hat{\Pi}$ 是一组可以同时确定的守恒量, 它们的量子数 J, M 和 Π 是好量子数, 可以用来标志定态. 与(11.7)~(11.8)类似的步骤可证明能级对 J_z 的量子数 M 简并. 应按 J, Π 将能级分类. 若自旋轨道耦合作用不强, 总轨道角动量和总自旋的大小可近似守恒, 只是它们的取向由于相互作用而不守恒. 此时 L 和 S 是近似的好量子数, 可以和 J, Π 一起标志定态和能级. L 和 S 仍用上述光谱项符号表示, J 则标在拉丁字母的右下角. 例如 3P_2 表示 $L = 1, S = 1, J = 2$ 的状态和能级. 若自旋轨道耦合作用很强, 总轨道角动量和总自旋的大小也不能认为守恒. 这时量子数 L 和 S 就失去了好量子数的意义.

§ 11.2 氦原子的初步理论

氦原子由一带两个正电荷的核和两个电子组成. 原子核比电子重得多, 在原子中可当作不动的. 氦原子内的运动就是两个电子绕核的运动, 哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{2\hbar c\alpha}{r_1} - \frac{2\hbar c\alpha}{r_2} + \frac{\hbar c\alpha}{r_{12}}, \quad (11.9)$$

其中 m 为电子质量, 第一、二两项分别为 1、2 两电子的动能; r_1, r_2 分别为 1、2 两电子与核的距离, 三、四两项为核对电子的库仑吸引能; r_{12} 为两电子的距离, 末项为电子间的库仑排斥能.

(11.9)中略去了微小的自旋轨道耦合. 在这个前提下可认为总自旋守恒, 并按它的量子数 S 将氦原子分类. $S = 1$ 的氦原子叫正氦, 两个电子的自旋组成三重态:

$$\left. \begin{aligned} \chi_{11} &= \alpha_1 \alpha_2, & M_S &= 1, \\ \chi_{10} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2), & M_S &= 0, \\ \chi_{1-1} &= \beta_1 \beta_2, & M_S &= -1, \end{aligned} \right\} \quad (11.10)$$

这种自旋态对两个电子是对称的. $S = 0$ 的氦原子叫仲氦, 两个电子的自旋组成单态

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2), \quad M_S = 0. \quad (11.11)$$

这种自旋态对两个电子反对称.

粗略看看氦原子的能级分布. 忽略电子间的排斥, 每个电子受的作用与在原子序数为 2 的类氢离子中相似. 每个电子在氦原子中的运动也就与在类氢离子中相似. 当两个电子都处于类氢离子的基态时, 整个氦原子就处于基态. 用 $\psi_0(r)$ 表示这种类氢离子的基态波函数,

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{2\hbar c\alpha}{r} \right) \psi_0(r) = E_0 \psi_0(r), \quad (11.12)$$

E_0 为它的基态能量. 氦原子的基态波函数可近似表示为

$$\Psi_{00}(r_1, r_2) = \psi_0(r_1)\psi_0(r_2). \quad (11.13)$$

这个波函数对两个电子的位置是对称的. 电子是费米子, 整个波函数必须反对称, 因此相应的自旋波函数必须反对称, 自旋态必为单态. 这就是说, 基态氦原子必为仲氦. 注意力学量的本征值就是它在自己本征态中的平均值, 利用(11.9)、(11.13)和(11.12)得氦原子基态能量的近似式

$$\begin{aligned} E_{00} &= \int \psi_0^*(r_1)\psi_0^*(r_2) \left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{2\hbar c\alpha}{r_1} - \frac{2\hbar c\alpha}{r_2} + \frac{\hbar c\alpha}{r_{12}} \right) \psi_0(r_1)\psi_0(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= 2E_0 + J_{00}, \\ J_{00} &= \hbar c\alpha \int \frac{|\psi_0(r_1)|^2 \cdot |\psi_0(r_2)|^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned} \quad (11.14)$$

基态氦原子与两个基态类氢离子的能量差 J_{00} 就是两个电荷分布 $e|\psi_0(r_1)|^2$ 和 $e|\psi_0(r_2)|^2$ 的库仑排斥能, 这项能量是经典力学中已有的.

若一个电子处于类氢离子的基态, 另一电子处于第一激发态, 整个氦原子就处于第一激发态. 以 $\psi_1(r)$ 表类氢离子的第一激发态,

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{2\hbar c\alpha}{r} \right) \psi_1(r) = E_1 \psi_1(r), \quad (11.15)$$

E_1 为它的能量. 氦原子第一激发态的波函数可近似表示为

$$\Psi_{01}^S(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(r_1)\psi_1(r_2) + \psi_1(r_1)\psi_0(r_2)], \quad (11.16)$$

$$\Psi_{01}^A(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(r_1)\psi_1(r_2) - \psi_1(r_1)\psi_0(r_2)]. \quad (11.17)$$

Ψ_{01}^S 对 1、2 对称, 相应的自旋波函数应当反对称, 总自旋为零, 即它是仲氦的波函数. Ψ_{01}^A 是反对称的, 相应的自旋波函数应对称, 总自旋为 1, 即它是正氦的波函数. 利用它们可得第一激发态的能量. 对于仲氦, 它是

$$E_{01}^S = \int \Psi_{01}^{S*}(r_1, r_2) \left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{2\hbar c\alpha}{r_1} - \frac{2\hbar c\alpha}{r_2} + \frac{\hbar c\alpha}{r_{12}} \right) \Psi_{01}^S(r_1, r_2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \int \psi_0^*(r_1) \psi_1^*(r_2) \left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{2\hbar c\alpha}{r_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{2\hbar c\alpha}{r_2} \right) \psi_0(r_1) \psi_1(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \\
&+ \frac{1}{2} \int \psi_0^*(r_1) \psi_1^*(r_2) \left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{2\hbar c\alpha}{r_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{2\hbar c\alpha}{r_2} \right) \psi_1(r_1) \psi_0(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \\
&+ \frac{1}{2} \int \psi_1^*(r_1) \psi_0^*(r_2) \left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{2\hbar c\alpha}{r_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{2\hbar c\alpha}{r_2} \right) \psi_0(r_1) \psi_1(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \\
&+ \frac{1}{2} \int \psi_1^*(r_1) \psi_0^*(r_2) \left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{2\hbar c\alpha}{r_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{2\hbar c\alpha}{r_2} \right) \psi_1(r_1) \psi_0(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \\
&+ \frac{1}{2} \int \psi_0^*(r_1) \psi_1^*(r_2) \frac{\hbar c\alpha}{r_{12}} \psi_0(r_1) \psi_1(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \\
&+ \frac{1}{2} \int \psi_0^*(r_1) \psi_1^*(r_2) \frac{\hbar c\alpha}{r_{12}} \psi_1(r_1) \psi_0(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \\
&+ \frac{1}{2} \int \psi_1^*(r_1) \psi_0^*(r_2) \frac{\hbar c\alpha}{r_{12}} \psi_0(r_1) \psi_1(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \\
&+ \frac{1}{2} \int \psi_1^*(r_1) \psi_0^*(r_2) \frac{\hbar c\alpha}{r_{12}} \psi_1(r_1) \psi_0(r_2) d\tau_1 d\tau_2.
\end{aligned}$$

前四项积分中的算符可用它们的本征值 $E_0 + E_1$ 代替. 利用 ψ_0 和 ψ_1 的正交性知第二、三两项为零. 利用 ψ_0 和 ψ_1 的归一性知第一、四两项同为 $\frac{1}{2}(E_0 + E_1)$. 将积分变量 r_1 和 r_2 对换, 第八项变得和第五项一样, 第七项变得和第六项一样. 上式变为

$$E_{01}^S = E_0 + E_1 + J_{01} + K_{01}, \quad (11.18)$$

$$\begin{aligned}
J_{01} &= \int \psi_0^*(r_1) \psi_1^*(r_2) \frac{\hbar c\alpha}{r_{12}} \psi_0(r_1) \psi_1(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \hbar c\alpha \int \frac{|\psi_0(r_1)|^2 \cdot |\psi_1(r_2)|^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2, \quad (11.19)
\end{aligned}$$

$$K_{01} = \int \psi_1^*(r_1) \psi_0^*(r_2) \frac{\hbar c\alpha}{r_{12}} \psi_0(r_1) \psi_1(r_2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (11.20)$$

激发态氮原子与两个类氢离子的能量差包含两项: 一项 J_{01} 是两个电荷分布 $e|\psi_0(r_1)|^2$ 和 $e|\psi_1(r_2)|^2$ 的普通库仑能, 是经典物理中已有的; 另一项 K_{01} 在经典物理中没有对应项. 从计算过程中可以看出, 它是求平均能量时出现的交叉项, 因而是波的干涉在能量中的反映, 是一种量子效应. 这种干涉项的出现又与要求波函数具有对称性有关, 因此还是一种全同粒子效应, 是两个电子组成统一的量子化费米场的结果. 由于在相互干涉的两项波函数 $\psi_0(r_1)\psi_1(r_2)$ 和 $\psi_1^*(r_1)\psi_0^*(r_2)$ 中 1、2 两电子交换了位置, 这项能量叫做交换能.

类似的计算可得相应的正氮能量近似式

$$E_{01}^A = \int \Psi_{01}^{A*}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{2\hbar c\alpha}{r_1} - \frac{2\hbar c\alpha}{r_2} + \frac{\hbar c\alpha}{r_{12}} \right) \Psi_{01}^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$= E_0 + E_1 + J_{01} - K_{01}. \quad (11.21)$$

它与仲氮的差别只是交换能前的符号相反. 同样的方法可讨论更高的激发态. 如此得到的能级大致如图 11.1.

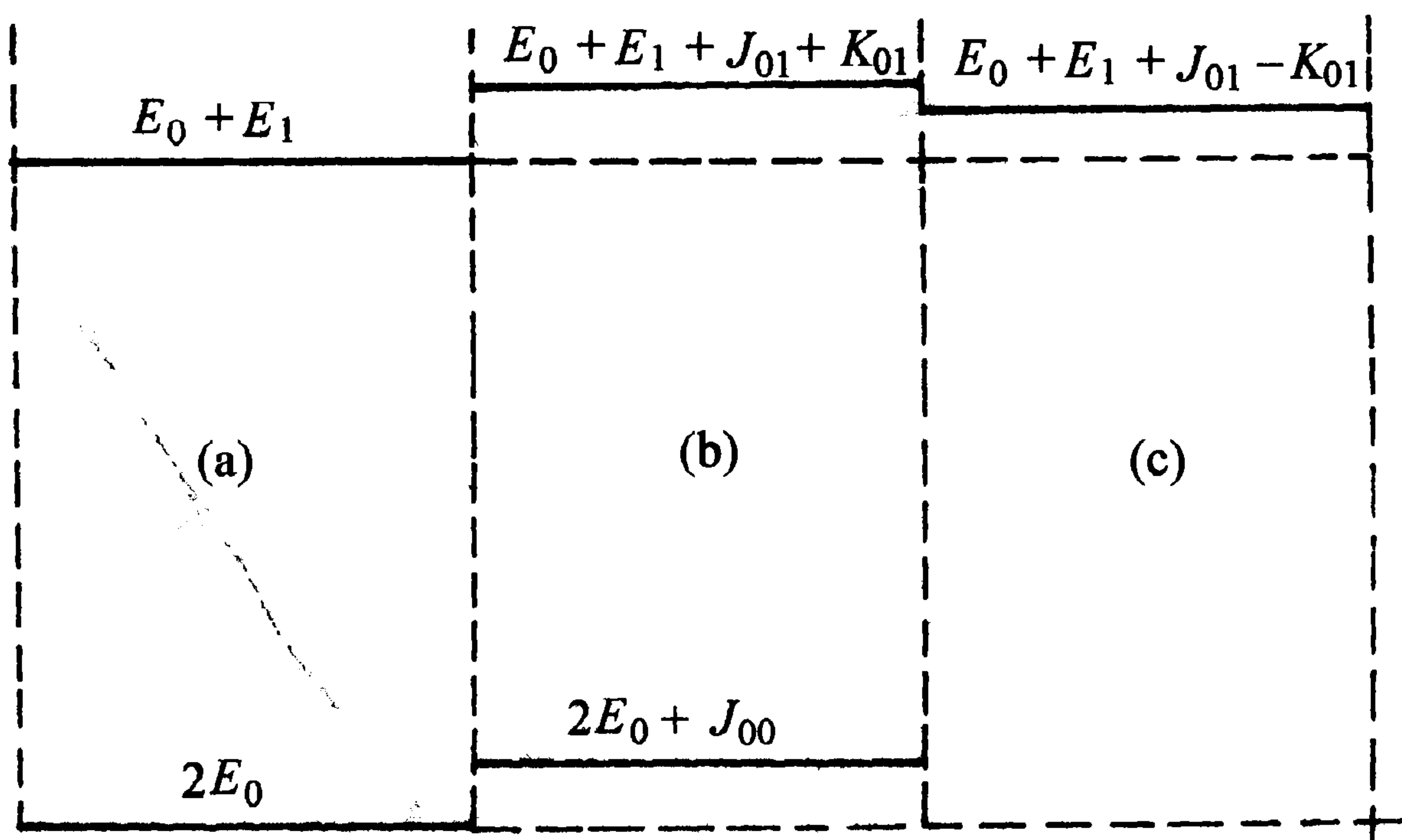


图 11.1 氮原子基态附近能级示意图

从上述讨论中还可看到两个重要事实:

1. 即使氮原子受到扰动, 哈密顿量不再是(11.9)表示的那样, 只要没有显著的自旋轨道耦合, 总自旋的大小 S 总是相当好地守恒的. 因此, 虽然正氮基态能量比仲氮基态(氮原子的真正基态)高得多, 它放出这份能量而跃迁到仲氮基态去的概率却很小. 这种状态叫亚稳态. 一般讲来, 正氮和仲氮相互转化的概率很小. 因此正氮和仲氮有时俨如两种不同气体.

2. 尽管哈密顿量(11.9)与自旋无关, 然而氮原子的性质却与自旋有很大关系. 例如总自旋不同的两种氮——正氮和仲氮就很不相同. 这是电子的全同性引起的. 全同性要求电子波函数反对称, 这就使它们的自旋波函数与空间波函数关联起来. 自旋通过这种关联影响空间波函数从而影响氮的性质.

§ 11.3 变分法及其在氮原子中的应用

为了计算定态波函数和能量需要较精确的近似方法. 变分法是其中的一种. 变分法的依据是下述**变分原理**: 在所有可能的状态中基态的平均能量最小.

证 一个状态若不是基态就必是基态和一些激发态的叠加. 对它测量能量时可能得到基态能量也可能得到激发态能量. 激发态能量比基态高, 因此只要叠加中含有激发态成分, 平均能量就必比基态能量高. 只当叠加中不含任何激发态成分从而状态就是基态时, 能量才确定为基态能量, 平均能量才等于基态能量. 在所有状

态中这种态的平均能量显然最小. 证毕.

利用这一变分原理可设计计算基态波函数和基态能量的变分法. 先由一些物理或数学的考虑猜一族可能的基态波函数, 称为试探波函数, 其中包含一组参量. 调节这组参量使平均能量取最小值. 如此选出的波函数就是这族试探波函数中最接近基态的. 由它算得的平均能量就是这族波函数能达到的最接近基态的能量值.

例如, 若忽略电子间的作用, 氦原子的基态波函数为

$$\begin{aligned}\Psi_{00}(r_1, r_2) &= \psi_0(r_1)\psi_0(r_2) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{Z}{a_0}r_1} \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{Z}{a_0}r_2} \\ &= \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)}\end{aligned}\quad (11.22)$$

其中 $a_0 = \frac{\hbar}{amc}$ 为玻尔半径, 原子序数 $Z = 2$. 然而电子间的作用与核对电子的作用同数量级, 是不能忽略的. 那么它对波函数有什么影响呢. 一个电子对另一电子的排斥的主要影响是它部分抵消了核对那个电子的吸引, 即起着“屏蔽”的作用, 使那个电子感受到的有效原子序数变小. 将(11.22)中的 Z 适当减小可反映出这一主要影响. 但减小多少呢? 可以索性把(11.22)当作试探波函数, 将 Z 作为待定参数, 用平均能量最小的条件来定它.

波函数(11.22)是归一化的, 因此它的平均能量为

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^2 \int e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)} \left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{2\hbar c\alpha}{r_1} - \frac{2\hbar c\alpha}{r_2} + \frac{\hbar c\alpha}{r_{12}} \right) e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)} d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^2 \left\{ \int e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)} \left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{Z\hbar c\alpha}{r_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{Z\hbar c\alpha}{r_2} \right) e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)} d\tau_1 d\tau_2 \right. \\ &\quad + \int e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)} \left[\frac{(Z-2)\hbar c\alpha}{r_1} + \frac{(Z-2)\hbar c\alpha}{r_2} \right] e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)} d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad \left. + \hbar c\alpha \int \frac{e^{-\frac{2Z}{a_0}r_1} e^{-\frac{2Z}{a_0}r_2}}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \right\}.\end{aligned}$$

第一项为两个原子序为 Z 的类氢离子在自己基态中的能量平均值之和, 因此得类氢离子基态能量的二倍: $-\frac{Z^2\hbar c\alpha}{a_0}$. 第二项积分号下方括号中两项贡献相同, 合并后得

$$\begin{aligned}2 \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \int e^{-\frac{2Z}{a_0}r} \frac{(Z-2)\hbar c\alpha}{r} d\tau &= 8\pi(Z-2)\hbar c\alpha \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \left(\frac{a_0}{2Z}\right)^2 \int_0^\infty e^{-\xi}\xi d\xi \\ &= 2 \frac{(Z-2)Z\hbar c\alpha}{a_0}.\end{aligned}$$

为算第三项积分要用勒让德多项式的母函数

$$(1 - 2\eta\zeta + \eta^2)^{-\frac{1}{2}} = \sum_{l=0}^{\infty} \eta^l P_l(\zeta). \quad (11.23)$$

由此得

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{12}} &= \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta)^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{r_{>}} \left[1 - 2\frac{r_{<}}{r_{>}}\cos\theta + \left(\frac{r_{<}}{r_{>}}\right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{r_{>}} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}}\right)^l P_l(\cos\theta), \end{aligned} \quad (11.24)$$

θ 为 \mathbf{r}_1 与 \mathbf{r}_2 的夹角, $r_{>} = \max(r_1, r_2)$, $r_{<} = \min(r_1, r_2)$. 先固定 \mathbf{r}_1 , 并以之为极轴取球坐标对 \mathbf{r}_2 积分, 然后再对 \mathbf{r}_1 积分. 由 $P_l(\cos\theta)$ 的正交性和 $P_0(\cos\theta) = 1$ 得

$$\begin{aligned} &\left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^2 \hbar c \alpha \int \frac{e^{-\frac{2Z}{a_0}r_1} e^{-\frac{2Z}{a_0}r_2}}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ &= (4\pi)^2 \hbar c \alpha \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^2 \int_0^{\infty} dr_1 e^{-\frac{2Z}{a_0}r_1} r_1^2 \left(\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-\frac{2Z}{a_0}r_2} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^{\infty} e^{-\frac{2Z}{a_0}r_2} r_2 dr_2 \right) \\ &= \left(\frac{4Z^3}{a_0^3}\right)^2 \hbar c \alpha \left(\frac{a_0}{2Z}\right)^5 \int_0^{\infty} d\xi_1 e^{-\xi_1} \xi_1^2 \left(\frac{1}{\xi_1} \int_0^{\xi_1} e^{-\xi_2} \xi_2^2 d\xi_2 + \int_{\xi_1}^{\infty} e^{-\xi_2} \xi_2 d\xi_2 \right) \\ &= \left(\frac{4Z^3}{a_0^3}\right)^2 \hbar c \alpha \left(\frac{a_0}{2Z}\right)^5 \frac{5}{4} = \frac{5}{8} \frac{Z \hbar c \alpha}{a_0}. \end{aligned}$$

三项合并得

$$\bar{E} = -\frac{Z^2 \hbar c \alpha}{a_0} + 2 \frac{(Z-2)Z \hbar c \alpha}{a_0} + \frac{5}{8} \frac{Z \hbar c \alpha}{a_0} = \frac{Z^2 \hbar c \alpha}{a_0} - \frac{27}{8} \frac{Z \hbar c \alpha}{a_0}. \quad (11.25)$$

令 \bar{E} 对 Z 的一级微商为零:

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial Z} = 2 \frac{Z \hbar c \alpha}{a_0} - \frac{27}{8} \frac{\hbar c \alpha}{a_0} = 0, \quad (11.26)$$

解得

$$Z = \frac{27}{16} = 1.69 < 2. \quad (11.27)$$

由(11.26)知 $\frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial Z^2} = \frac{2 \hbar c \alpha}{a_0} > 0$, 故有效原子序数取这个数值时平均能量达到极小. 这个有效原子序数确实比 2 小, 表现出了电子的屏蔽作用. 将它代入波函数(11.22)中即得这族波函数中最接近基态的波函数, 代入(11.25)中得到基态能量的近似值

$$\bar{E}_{\min} = -\left(\frac{27}{16}\right)^2 \frac{\hbar c \alpha}{a_0} = -2.85 \frac{\hbar c \alpha}{a_0}, \quad (11.28)$$

与实验值 $-2.90 \frac{\hbar c \alpha}{a_0}$ 很接近. 如不作变分而将 $Z = 2$ 代入(11.25), 得到的基态能

量值为 $-2.75 \frac{\hbar c \alpha}{a_0}$, 比(11.28)差得多.

试探波函数(11.22)是很粗糙的. 经过较细致的考虑可找到更好的试探波函数, 其中可以包含更多参量. 用这种试探波函数作变分会得到更好的结果. 例如氦原子中两个电子与核的平均距离可以不同. 靠内的电子对靠外的电子起着屏蔽作用, 使它感受的有效原子序数比 2 小; 而靠外的电子对靠内的电子却起着“向内压”的作用, 使它感受的有效原子序数比 2 大. 两个电子感受的有效原子序数不同, 下面的试探波函数应比(11.22)好:

$$\Psi(r_1, r_2) = A(e^{-\frac{Z_1}{a_0}r_1 - \frac{Z_2}{a_0}r_2} + e^{-\frac{Z_2}{a_0}r_1 - \frac{Z_1}{a_0}r_2}), \quad (11.29)$$

A 为归一化常数, Z_1 和 Z_2 为参量. 具体计算表明, 当 $Z_1 = 2.15$ 、 $Z_2 = 1.19$ 时它的平均能量取极小值 $-2.88 \frac{\hbar c \alpha}{a_0}$, 确实比(11.28)更接近实验值……. 对氦原子基态已用变分法作了十分详尽的讨论. 用包含 38 个参数的试探波函数得到了与实验完全一致的结果^①. 经过一些精密修正后, 电离电位的理论值为 198310.4cm^{-1} , 与实验值 $198310.5 \pm 1 \text{cm}^{-1}$ 在误差范围内完全一致.

变分法广泛用于各种问题中, 在原子、分子、固体和原子核内都取得了重要结果.

§ 11.4 原子中的独立粒子运动 自洽场方法

对于电子数很少的原子必须仔细考虑每一对电子的作用. 当电子数很多时, 每个电子受到的究竟是哪个电子的作用就显得不重要, 重要的是它受到的总的作用. 在这种情形下, 每个电子受的作用可用一平均场代替, 各个电子分别在它受到的平均场中运动. 因而多电子原子中电子运动的基本形式是独立粒子运动.

要了解这种独立粒子运动需要知道平均场. 电子在平均场中运动因而受它制约. 平均场又是核和电子产生的, 因此也受电子运动的制约. 电子运动和平均场的这种相互制约关系叫做自洽. 满足自洽条件的平均场叫自洽场, 可由自洽条件本身求得. 下面介绍三种求自洽场和其中电子运动的方法.

1. 托马斯-费米法^② 这种方法用半经典的办法求原子中的电子分布, 再根据这种分布求平均场. 为了求电子分布, 它假设原子中电子数目特别多, 以致把所有状态都填满. 按泡利原理, 每个状态只能填一个电子, 因此在这个假设下一个区域

① *HandBuch der Physik*, Vol X X X V, p.237.

② L. H. Thomas, *Prcc. Camb. Phil. Soc.*, 23(1926) 542.

E. Fermi, *R. C. Acc. Lincei*, 6(1927) 602; *Z. Physik*, 48(1928) 73.

中的电子数就等于该区域中的状态数. 求电子分布的问题化成了求状态分布的问题. 为了能用半经典近似还需设原子内势场变化很慢, 在一个电子波长内可视为常数.

每个微观状态的位置和动量的不确定范围满足测不准关系

$$\delta x \delta p_x \sim h, \quad \delta y \delta p_y \sim h, \quad \delta z \delta p_z \sim h. \quad (11.30)$$

因此每个态占有的体积 $\delta\tau = \delta x \delta y \delta z$ 和动量范围 $\delta\mathbf{p} = \delta p_x \delta p_y \delta p_z$ 有关系

$$\delta\tau \delta\mathbf{p} \sim h^3. \quad (11.31)$$

即每个量子态在相空间中占有体积 h^3 (经典态只是相空间中一点而不占有体积). 这是一个有用的概念, 也可用平面波的归一化性质导出.

动量的本征态

$$\psi_{\mathbf{p}} = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} e^{i\frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}}$$

归一化为 δ 函数:

$$\int \psi_{\mathbf{p}}^* \psi_{\mathbf{p}'} d\tau = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}').$$

但若给它一个动量区间 $\delta\mathbf{p}$, 定义

$$\psi_{\lambda} = \sqrt{\frac{\delta\mathbf{p}}{h^3}} e^{i\frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}}, \quad (11.32)$$

则

$$\int \psi_{\lambda}^* \psi_{\lambda'} d\tau = \sqrt{\delta\mathbf{p}\delta\mathbf{p}'} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') = \delta\mathbf{p}\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') = \begin{cases} 1, & \mathbf{p} = \mathbf{p}', \\ 0, & \mathbf{p} \neq \mathbf{p}'. \end{cases}$$

即

$$\int \psi_{\lambda}^* \psi_{\lambda'} d\tau = \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (11.33)$$

另一方面, 在体积 $\delta\tau$ 中归一化的平面波

$$\psi_{\lambda} = \sqrt{\frac{1}{\delta\tau}} e^{i\frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}} \quad (11.34)$$

的正交归一化关系也是 (11.33). 比较 (11.34) 与 (11.32) 得 $\delta\tau = \frac{h^3}{\delta\mathbf{p}}$, 这正是 (11.31).

于是, 在体积 $d\tau$ 和动量范围 $d\mathbf{p}$ 内轨道运动状态数为 $\frac{d\tau d\mathbf{p}}{h^3}$. 每个轨道运动状态还可有两个自旋态, 在 $d\tau$ 和 $d\mathbf{p}$ 内的状态总数为

$$2 \frac{d\tau d\mathbf{p}}{h^3} = \frac{2}{h^3} p^2 dp d\Omega d\tau. \quad (11.35)$$

$d\Omega$ 为动量范围 $d\mathbf{p}$ 的立体角元. 体积 $d\tau$ 内动量从零到某一最大值 p_m 的状态数为

$$\frac{2}{h^3} \left(\int_0^{p_m} p^2 dp d\Omega \right) d\tau = \frac{8\pi}{h^3} d\tau \int_0^{p_m} p^2 dp = \frac{8\pi p_m^3}{3h^3} d\tau = \frac{p_m^3}{3\pi^2 \hbar^3} d\tau.$$

这就是 $d\tau$ 内的电子数. 电子分布密度为

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{p_m^3}{3\pi^2 \hbar^3}. \quad (11.36)$$

以 $\phi(r)$ 表平均场电势, 电子的势能即为 $-e\phi(r)$. 原子中电子能量不能超过零, 因此最大动量受下式制约:

$$\frac{p_m^2}{2m} - e\phi(r) = 0.$$

最大动量与位置的关系为

$$p_m = \sqrt{2me\phi(r)}.$$

代入(11.36)得

$$\rho(r) = \frac{[2me\phi(r)]^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}. \quad (11.37)$$

平均电势满足泊松方程

$$\nabla^2 \phi(r) = \frac{e\rho(r)}{\epsilon_0} = \frac{e[2me\phi(r)]^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3 \epsilon_0}. \quad (11.38)$$

这就是托马斯-费米方法中平均场的自洽关系, 称为托马斯-费米方程. 由于原子各向同性, 平均场应是中心场. $\phi(r)$ 只与 r 有关, (11.38)可简化为

$$\frac{1}{r} \frac{d^2(r\phi)}{dr^2} = \frac{e[2me\phi]^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3 \epsilon_0}. \quad (11.39)$$

在原子中心, 电子产生的电势是有限的, 原子核产生的电势 $\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r}$ 则趋于无限, 因此

$$r \rightarrow 0 \text{ 时 } \phi(r) \rightarrow \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (11.40)$$

其中 Z 为原子序数. 在远离原子的地方看, 整个原子呈中性, 因此

$$r \rightarrow \infty \text{ 时 } r\phi(r) \rightarrow 0. \quad (11.41)$$

用方程(11.39)和边界条件(11.40)、(11.41)可解得平均场电势.

作变换

$$\phi(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \chi, \quad r = b\xi, \quad b = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{\hbar}{\alpha mc Z^{1/3}} = \frac{0.885 a_0}{Z^{1/3}}, \quad (11.42)$$

其中

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}$$

为精细结构常数, 而

$$a_0 = \frac{\hbar}{\alpha mc}$$

为玻尔半径, 方程(11.39)变为

$$\xi^{1/2} \frac{d^2 \chi}{d\xi^2} = \chi^{3/2}, \quad (11.43)$$

边界条件(11.40)和(11.41)变为

$$\xi \rightarrow 0, \quad \chi \rightarrow 1; \quad \xi \rightarrow \infty, \quad \chi \rightarrow 0. \quad (11.44)$$

方程(11.43)和边界条件(11.44)对所有原子都一样. 可编出求解它的标准子程序存入计算机中, 以备需要时调用. 不同原子只是变换(11.42)不同.

这种方法的优点是简单方便, 缺点是太粗糙不精确. 一般用它作定性讨论或作为逐步渐近的起点.

2. 哈特里法^① 哈特里认为可设每个电子都有自己的运动状态. 以 $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ 表示 i 电子的波函数, 并设它是归一化的:

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\tau = 1, \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (11.45)$$

j 电子的电荷分布密度为 $-e |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2$, 它对 i 电子的作用势为 $\int \frac{\hbar c \alpha}{r_{ij}} |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 d\tau_j$. i 电子受到的核和其他电子的作用势能为

$$V_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{Z\hbar c \alpha}{r_i} + \sum_j' \int \frac{\hbar c \alpha}{r_{ij}} |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 d\tau_j, \quad (11.46)$$

和号上的一撇“'”表示求和不包括 $j = i$ 的项. i 电子的哈密顿量为

$$\hat{H}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Z\hbar c \alpha}{r_i} + \sum_j' \int \frac{\hbar c \alpha}{r_{ij}} |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 d\tau_j, \quad (11.47)$$

^① D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **24** (1928) 89, 111.

定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\psi_i(\mathbf{r}_i) - \frac{Z\hbar c\alpha}{r_i}\psi_i(\mathbf{r}_i) + \sum_j' \int \frac{\hbar c\alpha}{r_{ij}} |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 d\tau_j \psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i),$$

$$(i = 1, 2, \dots, N), \quad (11.48)$$

这实际上是 N 个联立方程, 称为哈特里方程.

这组联立的非线性微分-积分方程通常是用逐步渐近法求解的, 大致步骤如下: 先用一较粗糙的平均场如托马斯-费米场作为零级近似 $V_i^0(\mathbf{r}_i)$ 代替(11.46)的 $V_i(\mathbf{r}_i)$ 代入方程(11.48). 这样(11.48)就变成了 N 个彼此无关的单粒子定态薛定谔方程, 可用数值方法求解. 将解得的波函数 $\psi_i^0(\mathbf{r}_i)$ 代入(11.46)右边的 $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ 可求得平均场的一级近似 $V_i^1(\mathbf{r}_i)$. 将它代替 $V_i(\mathbf{r}_i)$ 代入(11.48)又可得一组解 $\psi_i^1(\mathbf{r}_i)$ ……. 如此重复下去直到由(11.48)解出的波函数与代入(11.46)的波函数在要求的精度内相等为止. 这时就说达到了自洽. 自洽的波函数就是(11.48)的解.

有了单电子波函数就可得到电子系的波函数

$$\Psi = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (11.49)$$

和能量

$$E = \int \Psi^* \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Z\hbar c\alpha}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{\hbar c\alpha}{r_{ij}} \right] \Psi d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N$$

$$= \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \hat{H}_i^0 \psi_i(\mathbf{r}_i) d\tau_i + \sum_{i>j} \int |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \frac{\hbar c\alpha}{r_{ij}} |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 d\tau_i d\tau_j, \quad (11.50)$$

其中

$$\hat{H}_i^0 = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Z\hbar c\alpha}{r_i} \quad (11.51)$$

为第 i 个电子在核的库仑势场中的哈密顿量. (11.50)的第一项是各电子在核的单独作用下的能量的和; 第二项是各对电子间的普通库仑能的和. 求和时要求 $i > j$ 是为了避免重复, 使每对电子在求和中只出现一次. 利用方程(11.48)可将(11.50)改写为

$$E = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \hat{H}_i^0 \psi_i(\mathbf{r}_i) d\tau_i + \sum_{i \neq j} \int |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \frac{\hbar c\alpha}{r_{ij}} |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 d\tau_i d\tau_j$$

$$- \sum_{i>j} \int |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \frac{\hbar c\alpha}{r_{ij}} |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 d\tau_i d\tau_j$$

$$= \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \hat{H}_i \psi_i(\mathbf{r}_i) d\tau_i - \sum_{i>j} \int |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \frac{\hbar c\alpha}{r_{ij}} |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 d\tau_i d\tau_j$$

$$= \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \sum_{i>j} \int |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \frac{\hbar c \alpha}{r_{ij}} |\psi_j(\mathbf{r}_j)| d\tau_i d\tau_j. \quad (11.52)$$

注意, 电子系的能量并不是单电子能量 ϵ_i 之和. 这是因为每个单电子能量中都包含其他电子对这个电子的作用. 例如 ϵ_i 中包含 j 电子对 i 电子的作用, ϵ_j 中则包含 i 电子对 j 电子的作用. 将它们加起来就把 i, j 之间的作用能算了两次. 必须将多算的一次扣出来, 这就是(11.52)右端第二项的来历.

哈特里法比托马斯——费米法细致, 结果也较好. 还可以用到较轻的原子中.

例如用它得到氮原子基态能量 $-2.87 \frac{\hbar c \alpha}{a_0}$, 与实验值很接近.

现在证明, 用哈特里方法得到的是形如(11.49)的波函数能得到的最好结果. 令平均能量(11.50)对单粒子波函数 $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ 的变分为零:

$$\int \delta\psi_i^*(\mathbf{r}_i) \hat{H}_i^0 \psi_i(\mathbf{r}_i) d\tau_i + \int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \hat{H}_i^0 \delta\psi_i(\mathbf{r}_i) d\tau_i + \sum_j' \left[\int \delta\psi_i^*(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_i) \frac{\hbar c \alpha}{r_{ij}} |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 d\tau_i d\tau_j + \int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \delta\psi_i(\mathbf{r}_i) \frac{\hbar c \alpha}{r_{ij}} |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 d\tau_i d\tau_j \right] = 0.$$

由 \hat{H}_i^0 的自伴性, 此式变为

$$\text{Re} \int \delta\psi_i^*(\mathbf{r}_i) \hat{H}_i \psi_i(\mathbf{r}_i) d\tau_i = 0. \quad (11.53)$$

变分时 ψ_i 须保持归一化(11.45), 即该式左边的变分也应为零:

$$\int \delta\psi_i^*(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_i) d\tau_i + \int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \delta\psi_i(\mathbf{r}_i) d\tau_i = 0,$$

或

$$\text{Re} \int \delta\psi_i^*(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_i) d\tau_i = 0. \quad (11.54)$$

引进实数拉氏乘子 ϵ_i , 将此式与(11.53)合并得

$$\text{Re} \int \delta\psi_i^*(\mathbf{r}_i) (\hat{H}_i - \epsilon_i) \psi_i(\mathbf{r}_i) d\tau_i = 0. \quad (11.55)$$

引进拉氏乘子后 $\delta\psi_i^*$ 可当作任意变分, (11.55)成立的充要条件为

$$\hat{H}_i \psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i). \quad (11.56)$$

这正是哈特里方程. 它是将(11.49)作试探波函数用变分法导得的单电子波函数最佳条件.

哈特里方法的缺点是忽略了电子的全同性. 波函数(11.49)一般不具有对称性, 能量(11.50)中没有交换能, 还需改进.

3. 福克法^① 福克采用反对称试探波函数

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \cdots & \psi_1(q_N) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \cdots & \psi_2(q_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(q_1) & \psi_N(q_2) & \cdots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix}, \quad (11.57)$$

其中单电子波函数是正交归一化的:

$$\int \psi_i^*(q) \psi_j(q) dq = \delta_{ij} \quad (11.58)$$

由(11.57)得平均能量表达式

$$\begin{aligned} E &= \int \Psi^* \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Z\hbar c\alpha}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{\hbar c\alpha}{r_{ij}} \right] \Psi dq_1 dq_2 \cdots dq_N \\ &= \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(q_i) \hat{H}_i^0 \psi_i(q_i) dq_i + \sum_{i>j} \int \psi_i^*(q_i) \psi_i(q_i) \frac{\hbar c\alpha}{r_{ij}} \psi_j^*(q_j) \psi_j(q_j) dq_i dq_j \\ &\quad - \sum_{i>j} \int \psi_i^*(q_i) \psi_j(q_i) \frac{\hbar c\alpha}{r_{ij}} \psi_j^*(q_j) \psi_i(q_j) dq_i dq_j. \end{aligned} \quad (11.59)$$

前两项的和就是哈特里法中的平均能量. 末一项是交换能, 是由于波函数反对称化而出现的能量的干涉项. 令平均能量(11.59)对满足条件(11.58)的单电子波函数 $\psi_i(q)$ 的变分为零, 用与哈特里法类似的讨论可得单电子波函数的最佳条件

$$\begin{aligned} &-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(q) - \frac{Z\hbar c\alpha}{r} \psi_i(q) + \sum_j' \int \frac{\hbar c\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(q') \psi_j(q') dq' \psi_i(q) \\ &- \sum_j' \int \frac{\hbar c\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(q') \psi_i(q') dq' \psi_j(q) = \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j(q), \quad (i = 1, 2, \cdots, N), \end{aligned} \quad (11.60)$$

ϵ_{ij} 为拉氏乘子. 可在左边两个和号内都补充进 $j = i$ 的项, 因为这两项是相同的, 补充后又互相抵消. 与此同时可取

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij}, \quad (11.61)$$

这样(11.60)变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(q) - \frac{Z\hbar c\alpha}{r} \psi_i(q) + \sum_{j=1}^N \int \frac{\hbar c\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(q') \psi_j(q') dq' \psi_i(q)$$

^① V. Fock, *Z. Physik*, 61 (1930) 126.

$$-\sum_{j=1}^N \int \frac{\hbar c \alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(q') \psi_i(q') dq' \psi_j(q) = \epsilon_i \psi_i(q), \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (11.62)$$

(11.61)意味着不考虑(11.58)中的正交条件,因此只当(11.62)解得的单电子波函数自动满足正交条件时才与(11.60)等价.下面证明这是事实.

(11.62)可当作单电子的定态薛定谔方程

$$\hat{H}_{\text{单}} \psi_i(q) = \epsilon_i \psi_i(q) \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (11.63)$$

$$\hat{H}_{\text{单}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Z\hbar c \alpha}{r} + \int \frac{\hbar c \alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_j |\psi_j(q')|^2 dq' + \hat{H}_{\text{交换}}. \quad (11.64)$$

对任意单电子波函数 $\psi(q)$, 交换能算符 $\hat{H}_{\text{交换}}$ 的定义为

$$\hat{H}_{\text{交换}} \psi(q) \equiv - \int \frac{\hbar c \alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_j \psi_j(q) \psi_j^*(q') \psi(q') dq', \quad (11.65)$$

即它是核为 $-\frac{\hbar c \alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_j \psi_j(q) \psi_j^*(q')$ 的积分算符, 是一项非定域势能. 给定一组单电子态 $\psi_i(q)$ ($i = 1, 2, \dots, N$), 有效单电子哈密顿量 $\hat{H}_{\text{单}}$ 对任意单电子波函数 $\psi(q)$ 的运算是确定的, 且是一自伴算符. 它虽与 N 个单电子态的总体有关, 但对 N 个单电子态 $\psi_i(q)$ 却是同一个自伴算符, 这就保证了(11.63)中不同本征值对应的本征函数彼此正交. 同一本征值 ϵ_i 对应的不同本征函数则由于其他量子数 m_l 和 m_s 等的不同而正交.

(11.62)或(11.63)~(11.65)叫福克方程, 也可用逐步渐近法求解到自洽为止. 将解得的单电子波函数代入(11.57)和(11.59)就得到电子系的波函数和能量. 福克的试探波函数是最完全最普遍的独立粒子波函数, 因此福克法的结果是将电子运动看作独立粒子运动能得到的最好结果. 要得到更好的结果必须考虑电子间的耦合.

§ 11.5 原子的壳层结构和周期律

多电子原子中电子运动的基本形式是独立粒子运动, 可用一组单电子状态表示. 在原子的平均场中有一系列可能的单电子状态, 电子就填充在这些状态中.

原子有个较强的力心——原子核, 因此它的平均场应接近中心场, 可按中心场处理. 中心场中单粒子定态可用四个量子数 n, l, m_l 和 m_s 表示, 其中与能量有关的只有 n, l 两个. nl 相同的状态能量相同, 因而称为一个子壳层. n 相同的状态能量相近, 因而称为一个壳层. 电子就填充在这些壳层和子壳层中.

在独立粒子近似内,粒子系的能量取决于粒子在各子壳层间的分布.这种分布称为组态.同一组态的不同态能量近似相等.按光谱学的习惯,用小写的拉丁字母表示单电子态的轨道量子数 l ,用它前面的数字表示单电子态的主量子数 n ,这样就可用光谱项符号表示子壳层.例如 $1s$ 表示 $n=1, l=0$ 的子壳层, $2p$ 表示 $n=2, l=1$ 的子壳层.组态可用各子壳层光谱项符号右上角的数字来表示.例如硼原子 $1s$ 态中有两个电子, $2s$ 态中有两个电子, $2p$ 态中有一个电子,这种组态可表示为 $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$.

正常情况下电子总是尽量填往能量最低的子壳层.但按照泡利原理,每一状态只能填一个电子.每一子壳层都有一定的量子数 n, l .对一定的 l ,磁量子数 m_l 可取 $2l+1$ 个值,对于一定的 n, l, m_l ,自旋投影 m_s 还可取两个值.因此每一子壳层的状态数为 $2(2l+1)$,它里面能填充的电子数就是这么多.对一定的主量子数 n , l 可取从 0 到 $n-1$ 的 n 个整数.因此一个壳层中的状态数为

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2. \quad (11.66)$$

这就是一个壳层中能填充的电子数.不过在实际填充过程中,各子壳层能级的相对位置可能变化.一些主量子数相同的子壳层能级间距变大,另一些主量子数不同的子壳层能级互相靠近.这就造成子壳层按能量的重新集结.如把能级聚集在一起的子壳层称为一个壳层,则实际填充过程中的壳层可能不同于主量子数 n 标志的壳层(见图 11.2).基态原子中电子从能量最低的子壳层填起,填满一个壳层后再填能量较高的一层,直到将电子填满为止.原子的这种结构叫壳层结构.

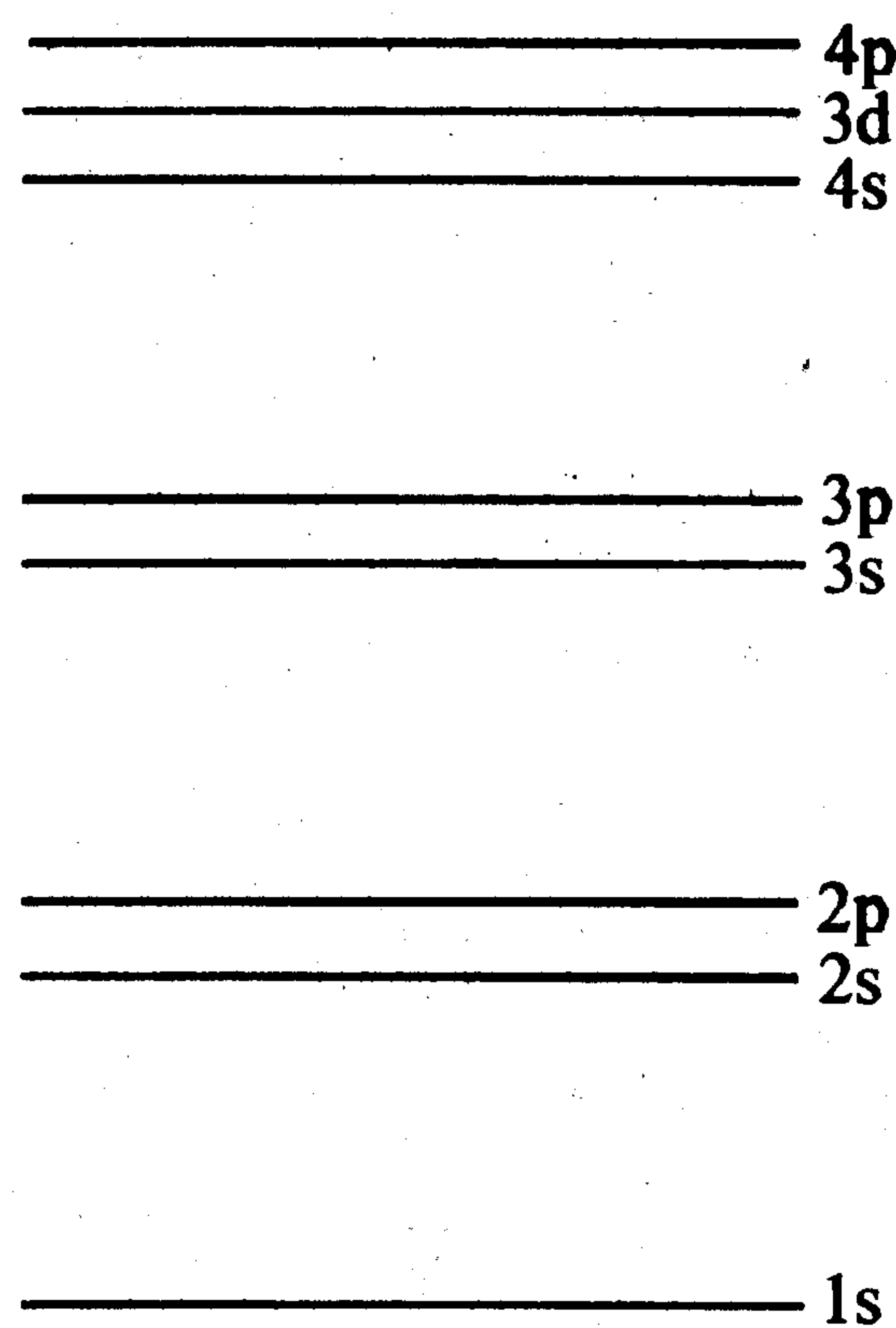


图 11.2

当一个壳层被填满时就说形成了一个满壳层.满壳层只能按一种方式填充,因而这种组态只有一个状态.

这个状态的总角动量必须为零,否则将有几个状态,除总角动量投影不同外其他量子数(包括组态)均相同.这一点还可更具体地论证如下:

$$\hat{J}_{\pm} = \sum_{i=1}^N \hat{J}_{i\pm} \quad (11.67)$$

与各电子的径向运动无关,因而它的作用不会改变各电子的径向量子数.(11.67)右端每项与各电子轨道角动量的平方都对易,因而它的作用也不改变各电子的轨道量子数.总的讲来, \hat{J}_{\pm} 的作用不改变电子系的组态.假若电子系的一个状态总角动量不是零,在 \hat{J}_{\pm} 作用下必然会得到一些别的态,其总角动量的投影与这个态不

同,而组态却与它相同.对于满壳层,这是不可能的.所以满壳层的总角动量必为零.

角动量量子数为 J 的态角动量在任一方向上投影的量子数绝对值不大于 J .因此角动量是零的态角动量在任一方向上的投影也必为零.由于角动量算符与无穷小转动算符成正比,角动量沿某方向投影为零的态在绕这个方向的无穷小转动中不变,积分起来就是在绕这个方向的转动中不变.可见总角动量为零的态在绕任何方向的转动中均不变,即它是各向同性的,或球形对称的.满壳层具有最大的对称性.

由静电学知,内层电子对外层电子的屏蔽比较完全,同一层电子彼此的屏蔽则较不完全.当同一层电子数目增加时,核对它们的束缚也增加.满壳层中同层电子数目最多,因而被束缚得最紧、最稳定.满壳层既是一个最对称最不活动的因素,对原子在各种过程中的性质影响就较小.原子的大多数性质取决于最外层电子.

核和满壳层电子组成较稳定的原子实,最外层电子在原子实的作用下运动.原子实被核束缚得比较紧,它的各层与核的距离比最外层电子与核的距离小得多.在最外层电子看来,整个原子实和一个原子核类似,只是由于各层电子的屏蔽,它的有效正电荷数比起核电荷来大大减小了.满壳层对最外层电子的屏蔽是很完全的,原子实对最外层电子的有效正电荷数大体等于核电荷数与原子实中的电子数之差.对中性原子,这大体就是最外层电子的数目.因此,满壳层外有一个电子的原子,其最外层电子在带一个正电荷的原子实作用下运动,性质和氢原子类似.由于满壳层将核电荷屏蔽得很严,最外层那个电子很容易丢失.这种原子很活泼并具有正一价.最外层有两个电子的原子,这两个电子在带两个正电荷的原子实作用下运动.它们彼此屏蔽较弱,因而受原子实的束缚较紧,比较不易丢失.这种原子具有正二价,但不如前一种原子活泼.随着原子序数增加,最外层电子数和原子实的正电荷数都越来越多,原子实对最外层电子的束缚也越来越紧.这使得原子丢失电子的可能性越来越小,相反还逐渐具有了捕获电子的能力.能捕获电子的原子是负价的.最外层电子数目接近满壳层的原子有负的原价.当原子最外层只差一个电子就能构成满壳层时,原子实的吸引作用最强,最容易捕获一个电子形成满壳层.这种原子也很活泼,不过是负一价的.最后,最外层电子也组成满壳层时,原子又变得特别稳定.由于内部原子实的吸引很强,它极不易丢失电子;由于捕获的电子只能在新的一层上,原子对它的吸引很弱,因而也极不易捕获电子.这种原子极不活泼,称为惰性原子.当原子序数再增加时,电子必须填到新的一层上,从而又得到满壳层外只有一个电子的原子,它的性质和上一层开始填充时的原子类似……,如此循环下去,可以看出,随着原子序数增加最外层电子的数目和状态都发生周期性的变化:“原子的性质是原子序数的周期函数”,这就是著名的周期律.

习 题 十 一

1. 取试探态矢量为—组给定态矢量 $|i\rangle$ ($i=1, 2, \dots, f$) 的线性组合:

$$|\rangle = \sum_{i=1}^f c_i |i\rangle,$$

用变分法证明这族试探态矢量中最接近 \hat{H} 的本征矢的态矢量满足方程

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1f} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2f} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{f1} & H_{f2} & \cdots & H_{ff} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_f \end{bmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} \Delta_{11} & \Delta_{12} & \cdots & \Delta_{1f} \\ \Delta_{21} & \Delta_{22} & \cdots & \Delta_{2f} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Delta_{f1} & \Delta_{f2} & \cdots & \Delta_{ff} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_f \end{bmatrix},$$

\hat{H} 本征值的近似值为 ϵ , 其中

$$H_{ij} \equiv \langle i | \hat{H} | j \rangle, \quad \Delta_{ij} \equiv \langle i | j \rangle.$$

如 $|i\rangle$ ($i=1, 2, \dots, f$) 为—组正交归—化态矢量, 则 $\Delta_{ij} = \delta_{ij}$, 方程变为

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1f} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2f} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{f1} & H_{f2} & \cdots & H_{ff} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_f \end{bmatrix} = \epsilon \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_f \end{bmatrix}.$$

这是 \hat{H} 在 $|i\rangle$ ($i=1, 2, \dots, f$) 所张子空间中的普通本征方程. 左边矩阵自伴, 方程有 f 个线性独立的本征矢. 这种方法叫线性变分法, 是量子化学中常用的一种方法.

2. 采用试探波函数 (11.22), 用变分法求原子序数为 Z_0 的类氢离子的有效原子序数和基态能量.

3. 分别采用试探波函数

$$\psi_1 \propto e^{-ar} \quad \text{和} \quad \psi_2 \propto e^{-ar^2},$$

用变分法求氢原子基态波函数和能量, 讨论所得结果.

4. 采用试探波函数

$$\psi_1 \propto e^{-ar},$$

用变分法求势场 $-g^2 \frac{e^{-kr}}{r}$ 中运动的粒子的基态波函数和能量.

5. 证明在所有与基态正交的状态中第一激发态的平均能量最小, 并由此设计出求第一激发态的变分法.

6. 取试探波函数为

$$\psi \propto r e^{-ar} \cos\theta,$$

用变分法求氢原子的定态波函数和能量, 讨论所得结果.

7. 取试探波函数为

$$\Psi_{01}^A(r_1, r_2) = \frac{Z^3}{8\pi a_0^3} \left[e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1 + \frac{r_2}{2})} \left(2 - \frac{Zr_2}{a_0} \right) - e^{-\frac{Z}{a_0}(\frac{r_1}{2} + r_2)} \left(2 - \frac{Zr_1}{a_0} \right) \right],$$

其中 a_0 为玻尔半径, Z 为参数, 用变分法求正氦基态波函数和能量.

8. 用变分法求均匀电场引起的基态氢原子的能量变化. 将电场方向取作 z 轴, 可设试探波函数为

$$\psi \propto e^{-\frac{r}{a_0}}(1 + Az),$$

a_0 为玻尔半径, A 为参量. 能量变化可表示为

$$\Delta E = -\frac{1}{2} \kappa \mathcal{E}^2 \quad (\text{平方斯塔克效应}),$$

\mathcal{E} 为电场强度, κ 为极化系数. 求出这个系数.

9. 将托马斯-费米法中的原子能量用电子密度 $\rho(r)$ 表示出来. 再将电子密度 ρ 用无量纲函数 χ 表示出来.

10. 推导福克法中原子能量 E 与单电子能量的和 $\sum_{i=1}^N \epsilon_i$ 的关系, 将它们的差用单电子波函数表达出来.

第十二章 定态微扰法及其应用

§ 12.1 微扰法的一般讨论

不少实际问题中哈密顿量 \hat{H} 可分成两部分:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}', \quad (12.1)$$

\hat{H}' 比 \hat{H}^0 小得多. 这时 \hat{H} 的本征值和本征态与 \hat{H}^0 的很接近. 如果 \hat{H}^0 的本征值和本征态已知, 可通过对它作小的修正得到 \hat{H} 的本征值和本征态. 这种方法叫定态微扰法, \hat{H}' 称为微扰.

要解的问题是

$$(\hat{H}^0 + \hat{H}')| \rangle = E| \rangle, \quad (12.2)$$

其中 \hat{H}' 很小, \hat{H}^0 的全部本征值 $[E_n^{(0)}]$ 和本征态 $|n(0)\rangle$ 是已知的:

$$\hat{H}^0|n(0)\rangle = E_n^{(0)}|n(0)\rangle. \quad (12.3)$$

由于 \hat{H}' 很小, (12.2) 的每一个解都与 (12.3) 的一个解靠近. 为确定起见, 设要求的解靠近 $|0(0)\rangle$. 由于可将 \hat{H}^0 的任一个本征态称为 $|0(0)\rangle$, 这样做并不失去一般性. 于是

$$| \rangle = |0(0)\rangle + |' \rangle, \quad (12.4)$$

$|' \rangle$ 的模比 $|0(0)\rangle$ 小得多. 将 $|' \rangle$ 用 $[|n(0)\rangle]$ 展开,

$$|' \rangle = \sum_{n \neq 0} c_n |n(0)\rangle.$$

因为 $|0(0)\rangle$ 已单独分出, $|' \rangle$ 中不含 $n=0$ 的项. 将此式代入 (12.4):

$$| \rangle = \sum_n c_n |n(0)\rangle, \quad \text{其中 } c_0 = 1. \quad (12.5)$$

将这个展开式代入 (12.2):

$$\sum_n c_n \hat{H}^0 |n(0)\rangle + \hat{H}' | \rangle = E \sum_n c_n |n(0)\rangle.$$

利用 (12.3), 左边第一项中的 \hat{H}^0 可用它的本征值 $E_n^{(0)}$ 代替; 第二项也可用 $[|n(0)\rangle]$ 展开:

$$\hat{H}'| \rangle = \sum_n |n(0)\rangle \langle n(0)| \hat{H}' | \rangle.$$

于是

$$\sum_n c_n (E - E_n^{(0)}) |n(0)\rangle = \sum_n |n(0)\rangle \langle n(0)| \hat{H}' | \rangle.$$

比较系数得

$$c_n = \frac{\langle n(0)| \hat{H}' | \rangle}{E - E_n^{(0)}}. \quad (12.6)$$

由于 $c_0 = 1$, 得

$$E = E_0^{(0)} + \langle 0(0)| \hat{H}' | \rangle. \quad (12.7)$$

将(12.6)代入(12.5)得

$$| \rangle = |0(0)\rangle + \sum_{n \neq 0} |n(0)\rangle \frac{\langle n(0)| \hat{H}' | \rangle}{E - E_n^{(0)}}. \quad (12.8)$$

由于右端仍含未知量 $| \rangle$ 和 E , (12.7)和(12.8)只是(12.2)的形式解. 它的用场在于对解的性质作一般讨论和用逐步渐近法求解.

作为零级近似, 可令 $| \rangle = |0(0)\rangle$, $E = E_0^{(0)}$. 将它们代入(12.7)和(12.8)右边, 得一级近似

$$E = E_0^{(0)} + H'_{00} = E_0^{(0)} + \bar{H}'_0 \equiv E_0^{(1)}, \quad (12.9)$$

$$| \rangle = |0(0)\rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{H'_{n0}}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} |n(0)\rangle \equiv |0(1)\rangle, \quad (12.10)$$

其中

$$H'_{nn'} \equiv \langle n(0)| \hat{H}' |n'(0)\rangle \quad (12.11)$$

为 \hat{H}' 在 \hat{H}^0 表象中的矩阵元, 对角元 $H'_{00} = \bar{H}'_0$ 为 \hat{H}' 在 $|0(0)\rangle$ 态中的平均值. 将一级近似再代入(12.7)和(12.8)右边, 得二级近似

$$\begin{aligned} E &= E_0^{(0)} + \langle 0(0)| \hat{H}' |0(1)\rangle = E_0^{(0)} + \bar{H}'_0 + \sum_{n \neq 0} \frac{H'_{0n} H'_{n0}}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \\ &= E_0^{(1)} + \sum_{n \neq 0} \frac{H'_{0n} H'_{n0}}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \equiv E_0^{(2)}, \end{aligned} \quad (12.12)$$

$$\begin{aligned} | \rangle &= |0(0)\rangle + \sum_{n \neq 0} |n(0)\rangle \frac{\langle n(0)| \hat{H}' |0(1)\rangle}{E_0^{(1)} - E_n^{(0)}} \\ &= |0(0)\rangle + \sum_{n \neq 0} \left[\frac{H'_{n0}}{E_0^{(1)} - E_n^{(0)}} + \sum_{n' \neq 0} \frac{H'_{nn'} H'_{n'0}}{(E_0^{(1)} - E_n^{(0)})(E_0^{(0)} - E_{n'}^{(0)})} \right] |n(0)\rangle \end{aligned}$$

$$= |0(0)\rangle + \sum_{n \neq 0} \left[\frac{H'_{n0}}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)} + \bar{H}'_0} + \sum_{n' \neq 0} \frac{H'_{nn'} H'_{n'0}}{(E_0^{(0)} - E_n^{(0)} + \bar{H}'_0)(E_0^{(0)} - E_{n'}^{(0)})} \right] |n(0)\rangle$$

$$\equiv |0(2)\rangle. \quad (12.13)$$

一般 k 级近似的表达式为

$$\left. \begin{aligned} E_0^{(k)} &= E_0^{(0)} + \langle 0(0) | \hat{H}' | 0(k-1) \rangle, \\ |0(k)\rangle &= |0(0)\rangle + \sum_{n \neq 0} |n(0)\rangle \frac{\langle n(0) | \hat{H}' | 0(k-1) \rangle}{E_0^{(k-1)} - E_n^{(0)}}. \end{aligned} \right\} \quad (12.14)$$

由这些关系可找到各级近似能量和态矢量的序列 $[E_0^{(k)}], [|0(k)\rangle]$, 若这序列收敛, 它的极限就是要求的解. 如果序列收敛得快, 可只用较低级近似. 采用 k 级近似的微扰法叫 k 级微扰.

微扰法的收敛问题较复杂, 这里只能作些粗略估计. 由 (12.9)、(12.10) 与 (12.12)、(12.13) 的比较可看出, 高一级近似比低一级近似多一修正项, 高一级的修正项与低一级的修正项之比可由因子 $\left| \frac{H'_{0n}}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \right|$ 来衡量. 要序列收敛快, 就要修正项迅速减小, 从而要求

$$|H'_{0n}| \ll |E_0^{(0)} - E_n^{(0)}|. \quad (12.15)$$

这就是微扰法的适用条件: 微扰能在没有微扰的两个能量本征态间的矩阵元比这两个态未受微扰时的能量差小得多.

条件 (12.15) 表明, 即使 \hat{H}' 很小, 它在 \hat{H}^0 的同一能级的状态间的作用不能认为是微小的. 这一点也可从形式解看出. 设 $|0(0)\rangle$ 和 $|1(0)\rangle$ 属 \hat{H}^0 的同一能级: $E_0^{(0)} = E_1^{(0)}$, 展开式 (12.8) 中 $|1(0)\rangle$ 的系数即为

$$c_1 = \frac{\langle 1(0) | \hat{H}' | 0 \rangle}{E - E_0^{(0)}},$$

它的分子为 \hat{H}' 的矩阵元的量级, 分母恰为能量修正, 亦应为 \hat{H}' 的矩阵元的量级. 因而 c_1 的量级为 1, 与 c_0 相同. 这就是说, 即使 \hat{H}' 很小, 它对态矢量 $|0(0)\rangle$ 的修正仍然可以很大. 在应用微扰法计算态矢量时, 这一点表现为下述困难: 一级近似中 $|1(0)\rangle$ 的系数变为无穷大, 高级近似中也出现许多无穷大项.

为了消除这一困难, 在微扰法用于 \hat{H}^0 的有简并的能级时, 必须选择正确的零级近似态矢量, 使微扰趋于零时, 对它的修正也趋于零. 为此要严格考虑 \hat{H}' 在 \hat{H}^0 的同一能级的各状态间的作用. 设能级 $E_0^{(0)}$ 是 f 度简并的, $|0i(0a)\rangle$ ($i = 1, 2, \dots, f$) 是它的 f 个正交归一化本征态矢量. \hat{H}' 在它们间的作用可用矩阵元

$$(H'_a)_{ii'} \equiv \langle 0i(0a) | \hat{H}' | 0i'(0a) \rangle$$

表示. 将它们排成矩阵, 求解这个矩阵的本征方程

$$\begin{pmatrix} (H'_0)^a_{11} & (H'_0)^a_{12} & \cdots & (H'_0)^a_{1f} \\ (H'_0)^a_{21} & (H'_0)^a_{22} & \cdots & (H'_0)^a_{2f} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ (H'_0)^a_{f1} & (H'_0)^a_{f2} & \cdots & (H'_0)^a_{ff} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} c_1^0 \\ c_2^0 \\ \vdots \\ c_f^0 \end{bmatrix} = \Delta E^{(1)} \begin{bmatrix} c_1^0 \\ c_2^0 \\ \vdots \\ c_f^0 \end{bmatrix}. \quad (12.16)$$

它有非零解的条件为

$$\begin{vmatrix} (H'_0)^a_{11} - \Delta E^{(1)} & (H'_0)^a_{12} & \cdots & (H'_0)^a_{1f} \\ (H'_0)^a_{21} & (H'_0)^a_{22} - \Delta E^{(1)} & \cdots & (H'_0)^a_{2f} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ (H'_0)^a_{f1} & (H'_0)^a_{f2} & \cdots & (H'_0)^a_{ff} - \Delta E^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \quad (12.17)$$

这个方程叫久期方程, 是 $\Delta E^{(1)}$ 的 f 次代数方程. 求出它的 f 个根 $\Delta E_j^{(1)}$ ($j = 1, 2, \dots, f$), 分别代入(12.16)可解出 f 个本征矢量 $[c_{1j}^0, c_{2j}^0, \dots, c_{fj}^0]$, $j = 1, 2, \dots, f$. 用 c_{ij}^0 作系数可组合出 f 个正交归一化态矢量

$$|0j(0b)\rangle = \sum_{i=1}^f c_{ij}^0 |0i(0a)\rangle, \quad j = 1, 2, \dots, f. \quad (12.18)$$

由于 $|0i(0a)\rangle$ 都是 \hat{H}^0 的同一能级 $E_0^{(0)}$ 的本征态, $|0j(0b)\rangle$ 也都是 \hat{H}^0 的 $E_0^{(0)}$ 能级的本征态. 不过 \hat{H}' 在这套 b 系本征态之间的非对角矩阵元全为零:

$$\begin{aligned} (H'^b)_{jj'} &\equiv \langle 0j(0b) | \hat{H}' | 0j'(0b) \rangle = \sum_{i, i'=1}^f c_{ij}^{0*} c_{i'j'}^0 \langle 0i(0a) | \hat{H}' | 0i'(0a) \rangle \\ &= \sum_{i, i'=1}^f c_{ij}^{0*} (H'_0)^a_{ii'} c_{i'j'}^0 = \sum_{i=1}^f \Delta E_j^{(1)} c_{ij}^{0*} c_{ij}^0 = \Delta E_j^{(1)} \delta_{jj'}. \end{aligned} \quad (12.19)$$

\hat{H}' 在 \hat{H}^0 的同一能级不同本征态间的矩阵元为零使得一级近似中的上述无穷大不再出现, 运用微扰法的上述困难自动消除. 当 \hat{H}' 趋于零时, 它在 \hat{H}^0 不同能级间的矩阵元会变得比这些能级之差小, 因此对 $|0j(0b)\rangle$ 的修正趋于零. $|0j(0b)\rangle$ 是正确的零级近似态矢量. (12.19) 还表明本征值 $\Delta E_j^{(1)}$ 就是 \hat{H}' 在正确零级近似态 $|0j(0b)\rangle$ 中的平均值, 因此是由这个态作微扰时能量的一级修正.

有时可由一些定性考虑找到正确零级近似态而不必解方程(12.16). 设量 \hat{Q} 在有无微扰两种情形下均守恒, 即它与 \hat{H} 和 \hat{H}^0 都对易, 从而也与 $\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0$ 对易. 可用它的值区分 \hat{H}^0 的简并能级中的各态. 将 $E_0^{(0)}$ 能级中 $Q = Q_i$ 的态记作 $|0i(0Q)\rangle$:

$$\hat{Q} |0i(0Q)\rangle = Q_i |0i(0Q)\rangle.$$

由于 \hat{H}' 与 \hat{Q} 对易,

$$\hat{Q} \hat{H}' |0i(0Q)\rangle = \hat{H}' \hat{Q} |0i(0Q)\rangle = Q_i \hat{H}' |0i(0Q)\rangle.$$

即 \hat{H}' 作用在 \hat{Q} 的本征态上得到的仍是 \hat{Q} 的本征态, 且本征值不变. 由本征值不同的本征态间的正交性知

$$\langle 0i'(0Q) | \hat{H}' | 0i(0Q) \rangle = \Delta E_i^{(1)} \delta_{ii'}$$

$|0i(0Q)\rangle$ 是正确零级近似态. 这个结果的物理内容是清楚的: 既然有无微扰时 \hat{Q} 均守恒, 当微扰趋于零时, \hat{H} 与 \hat{Q} 的共同本征态应趋于 \hat{H}^0 与 \hat{Q} 的共同本征态, 这就是正确零级近似态 $|0i(0Q)\rangle$.

§ 12.2 一维非简谐振动

本节考虑势场

$$V(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 + \beta x^3 + \gamma x^4 \quad (12.20)$$

中的运动. 由于势函数中有 x 的高次幂, 其中的运动不再是 § 2.2 中讨论过的谐振动. 但如高次幂系数 β 和 γ 很小以致 $\beta \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{3/2} \ll \hbar\omega$ 且 $\gamma \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2 \ll \hbar\omega$, 运动仍应与谐振动相近, 应能通过对谐振动作小的修正得到. 这种运动称为非简谐振动.

设 $\beta^2 \frac{\hbar}{m\omega}$ 与 γ 为同级小量, 可用微扰法求非简谐振动的能级准确到 β 的二次和 γ 的一次幂, 定态准确到 β 的一次幂. 现在

$$\hat{H}^0 = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2, \quad (12.21)$$

它的本征值和本征函数已分别求得为(2.19)和(2.22). 微扰能为

$$\hat{H}' = \beta \hat{x}^3 + \gamma \hat{x}^4. \quad (12.22)$$

对能级作一级微扰时要同时考虑此式中的两项; 由于只要准确到 γ 的一次幂, 作二级微扰时只需考虑其中的第一项, 即 $\beta \hat{x}^3$. \hat{H}^0 的能级都没有简并, 因此可直接用公式(12.9) ~ (12.13). 由(2.22), (A.1.4) 和(2.24) 得

$$\begin{aligned} x\psi_n(x) &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} A_n e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} A_n e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \left[H_{n+1} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) + 2n H_{n-1} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \right] \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \left[\sqrt{\frac{n+1}{2}} A_{n+1} H_{n+1} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) + \sqrt{\frac{n}{2}} A_{n-1} H_{n-1} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \right] \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \left[\sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}(x) + \sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}(x) \right]. \end{aligned} \quad (12.23)$$

用狄拉克符号表达此式即为

$$\hat{x} | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \left(\sqrt{\frac{n+1}{2}} | n+1 \rangle + \sqrt{\frac{n}{2}} | n-1 \rangle \right), \quad (12.24)$$

其中 $| n \rangle$ 为简谐振动能(12.21) 的量子数为 n 的归一化本征态矢量. 此式也可用 § 9.1 的代数方法得到.

反复运用(12.24) 得

$$\begin{aligned} \hat{x}^2 | n \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} & \left[\sqrt{\frac{(n+1)(n+2)}{4}} | n+2 \rangle \right. \\ & \left. + \left(n + \frac{1}{2} \right) | n \rangle + \sqrt{\frac{n(n-1)}{4}} | n-2 \rangle \right], \end{aligned} \quad (12.25)$$

$$\begin{aligned} \hat{x}^3 | n \rangle = \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{3/2} & \left[\sqrt{\frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{8}} | n+3 \rangle + \frac{3}{2}(n+1) \sqrt{\frac{n+1}{2}} | n+1 \rangle \right. \\ & \left. + \frac{3}{2}n \sqrt{\frac{n}{2}} | n-1 \rangle + \sqrt{\frac{n(n-1)(n-2)}{8}} | n-3 \rangle \right], \end{aligned} \quad (12.26)$$

$$\begin{aligned} \hat{x}^4 | n \rangle = \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 & \left[\sqrt{\frac{(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)}{16}} | n+4 \rangle \right. \\ & + (2n+3) \sqrt{\frac{(n+1)(n+2)}{4}} | n+2 \rangle + \frac{3}{4}(2n^2+2n+1) | n \rangle \\ & \left. + (2n-1) \sqrt{\frac{n(n-1)}{4}} | n-2 \rangle + \sqrt{\frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{16}} | n-4 \rangle \right]. \end{aligned} \quad (12.27)$$

由此得准确到 β 的二次和 γ 的一次幂的能量修正为

$$\begin{aligned} \Delta E_n &= \langle n | (\beta \hat{x}^3 + \gamma \hat{x}^4) | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{\beta^2 \langle n | \hat{x}^3 | n' \rangle \langle n' | \hat{x}^3 | n \rangle}{(n-n') \hbar \omega} \\ &= \frac{3\gamma}{2} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right) - \frac{15\beta^2}{4\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^3 \left(n^2 + n + \frac{11}{30} \right), \end{aligned} \quad (12.28)$$

修正后量子数为 n 的定态能量为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega + \frac{3\gamma}{2} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right) - \frac{15\beta^2}{4\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^3 \left(n^2 + n + \frac{11}{30} \right). \quad (12.29)$$

准确到 β 的一次幂, 量子数为 n 的定态态矢量为

$$| n\beta \rangle = | n \rangle + \sum_{n' \neq n} | n' \rangle \frac{\beta \langle n' | \hat{x}^3 | n \rangle}{(n-n') \hbar \omega}$$

$$\begin{aligned}
&= |n\rangle - \frac{\beta}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{3/2} \left[\frac{1}{3} \sqrt{\frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{8}} |n+3\rangle \right. \\
&\quad + \frac{3}{2}(n+1) \sqrt{\frac{n+1}{2}} |n+1\rangle - \frac{3}{2}n \sqrt{\frac{n}{2}} |n-1\rangle \\
&\quad \left. - \frac{1}{3} \sqrt{\frac{n(n-1)(n-2)}{8}} |n-3\rangle \right], \tag{12.30}
\end{aligned}$$

右边各项的系数自动保证量子数为负的项不出现. 注意这个修正后的态矢量“归一化”为

$$\langle n | n\beta \rangle = 1. \tag{12.31}$$

但如果 β^2 项可忽略, 则近似地有

$$\langle n\beta | n\beta \rangle = 1. \tag{12.32}$$

§ 12.3 电场对原子的作用 斯塔克效应^①

一个中性系统可通过电偶极矩 \mathcal{P} 与电场 \mathcal{E} 相互作用, 作用能为

$$\hat{H}' = -\hat{\mathcal{P}} \cdot \mathcal{E}. \tag{12.33}$$

原子的电偶极矩为

$$\hat{\mathcal{P}} = \sum_{i=1}^Z (-e) \hat{r}_i, \tag{12.34}$$

其中 r_i 为第 i 电子的位置矢量, 原点取在原子核上. 用 \hat{H}^0 表示没有外场时原子的哈密顿量, 在外电场作用下原子的哈密顿量为

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' = \hat{H}^0 - \hat{\mathcal{P}} \cdot \mathcal{E}, \tag{12.35}$$

电场不太强时, \hat{H}' 可当微扰处理.

没有外场时, 原子能级是简并的, 因此要用小本征方程(12.16)求正确零级近似态和能量的一级修正. 为此首先要求 \hat{H}' 在原子同一能级的各态间的矩阵元. 由 § 11.1 知, 原子中宇称守恒, 能量和宇称能同时确定. 一般情形下, 能级对宇称不简并, 同一能级中各态宇称相同. 于是要求 \hat{H}' 在宇称相同的状态间的矩阵元. 电偶极矩 \mathcal{P} 是矢量, 在空间反演时变号. 因此它作用在宇称的本征态 ψ_{Π} 上仍得到宇称的本征态 $\hat{\mathcal{P}}\psi_{\Pi}$, 但宇称与原来的态 ψ_{Π} 相反. 由不同宇称的态之间的正交性知, 电偶极矩算符 $\hat{\mathcal{P}}$ 在宇称相同的状态间的矩阵元为零. 因此, (12.33) 表示的 \hat{H}' 在 \hat{H}^0 同一能级的各态间矩阵元一般为零.

^① J. Stark, *Berl. Akad. Wiss.*, **40** (1913) 932.

小本征方程(12.16)的所有矩阵元都是零,由它解出的本征值也就都是零.不存在电场对能量的一级修正.为了计算电场对原子能级的影响,一般要作二级微扰.在能量的二级修正表达式中,每项都含 \hat{H}' 的两个矩阵元的积. \hat{H}' 的矩阵元与电场 \mathcal{E} 成正比,因此能量的二级修正与 \mathcal{E}^2 成正比.实验确实表明,电场对原子能级的修正一般与 \mathcal{E}^2 成正比.这种现象叫平方斯塔克效应.

氢原子是一个例外,它的能级对轨道量子数 l 简并,从而对宇称简并.氢原子同一能级可含宇称不同的态,小本征方程(12.16)的矩阵元不尽为零,存在电场对能级的一级修正,称为一级斯塔克效应.实验确实看到了氢原子的一级斯塔克效应.

以 $n=2$ 的能级为例,计算氢原子的一级斯塔克效应.取电场方向为 z 轴,

$$\hat{H}' = e\mathbf{r} \cdot \mathcal{E} = e\mathcal{E}r\cos\theta. \quad (12.36)$$

无外场时,四个 $n=2$ 的状态为

$$\left. \begin{aligned} \Phi_1 = \psi_{200} &= R_{20}(r)Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}, \\ \Phi_2 = \psi_{210} &= R_{21}(r)Y_{10}(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos\theta, \\ \Phi_3 = \psi_{211} &= R_{21}(r)Y_{11}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin\theta e^{i\varphi}, \\ \Phi_4 = \psi_{21-1} &= R_{21}(r)Y_{1-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin\theta e^{-i\varphi}. \end{aligned} \right\} \quad (12.37)$$

于是

$$\begin{aligned} H'_{12} &= \int \Phi_1^* \hat{H}' \Phi_2 d\tau \\ &= \frac{1}{32\pi} \left(\frac{1}{a_0}\right)^4 e\mathcal{E} \int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) r^4 e^{-\frac{r}{a_0}} dr \int_0^\pi \cos^2 \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= \frac{1}{32\pi} \left(\frac{1}{a_0}\right)^4 e\mathcal{E} a_0^5 (2-5)4! \frac{2}{3} \times 2\pi = -3e\mathcal{E}a_0, \end{aligned}$$

$$H'_{21} = H'_{12}^* = -3e\mathcal{E}a_0.$$

H'_{13} 、 H'_{14} 、 H'_{31} 和 H'_{41} 由于因子 $e^{\pm i\varphi}$ 的积分而为零,其他矩阵元由于两个状态宇称相同而为零.代入久期方程(12.17)得

$$\begin{vmatrix} -\Delta E^{(1)} & -3e\mathcal{E}a_0 & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a_0 & -\Delta E^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\Delta E^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\Delta E^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \quad (12.38)$$

将行列式乘开, 此式变为

$$(\Delta E^{(1)})^2 [(\Delta E^{(1)})^2 - (3e\mathcal{E}a_0)^2] = 0,$$

它的四个根为

$$\Delta E_1^{(1)} = 3e\mathcal{E}a_0, \quad \Delta E_2^{(1)} = -3e\mathcal{E}a_0, \quad \Delta E_3^{(1)} = \Delta E_4^{(1)} = 0. \quad (12.39)$$

可见这个能级被电场劈裂为三: 一个在原来位置, 并维持二度简并, 另两个分别在原能级上下 $3e\mathcal{E}a_0$ 处. 实验事实正是如此.

为求正确零级近似态, 把前面算得的矩阵元代入小本征方程(12.16)中. 将矩阵乘开后得

$$-\Delta E^{(1)}c_1^0 - 3e\mathcal{E}a_0c_2^0 = 0, \quad -3e\mathcal{E}a_0c_1^0 - \Delta E^{(1)}c_2^0 = 0, \quad -\Delta E^{(1)}c_3^0 = 0, \quad -\Delta E^{(1)}c_4^0 = 0. \quad (12.40)$$

取 $\Delta E^{(1)} = \Delta E_1^{(1)} = 3e\mathcal{E}a_0$, 由这个方程组解得 $c_1^0 = -c_2^0, c_3^0 = c_4^0 = 0$. 故能级修正为 $3e\mathcal{E}a_0$ 的正确零级近似态为

$$\psi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 - \Phi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \psi_{210}), \quad (12.41)$$

$\frac{1}{\sqrt{2}}$ 为归一化因子. 取 $\Delta E^{(1)} = \Delta E_2^{(1)} = -3e\mathcal{E}a_0$, 由(12.40)解得 $c_1^0 = c_2^0, c_3^0 = c_4^0 = 0$.

故能级修正为 $-3e\mathcal{E}a_0$ 的正确零级近似态为

$$\psi_2^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 + \Phi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210}). \quad (12.42)$$

取 $\Delta E^{(1)} = \Delta E_3^{(1)} = \Delta E_4^{(1)} = 0$, 由(12.40)解得 $c_1^0 = c_2^0 = 0, c_3^0$ 和 c_4^0 不受限制. 故能级修正为零的正确零级近似态为

$$\left. \begin{array}{l} \psi_3^{(0)} \\ \psi_4^{(0)} \end{array} \right\} = c_3^0\Phi_3 + c_4^0\Phi_4 = c_3^0\psi_{211} + c_4^0\psi_{21-1}, \quad (12.43)$$

它包括两个线性独立的状态, 可取为 ψ_{211} 和 ψ_{21-1} .

§ 12.4 磁场对原子的作用 塞曼效应^①

原子核的磁矩比电子磁矩小得多. 磁场对原子的作用就是对其中电子磁矩的作用. 电子总磁矩为

$$\hat{\mathcal{M}} = \hat{\mathcal{M}}_L + \hat{\mathcal{M}}_S, \quad (12.44)$$

^① P. Zeeman, *Phil. Mag.*, 5, 43 (1897) 226.

其中轨道磁矩

$$\hat{\mathcal{M}}_L = -\frac{e}{2m}\hat{\mathbf{L}} = -\sum_{i=1}^Z \frac{e}{2m}\hat{\mathbf{L}}_i, \quad (12.45)$$

$\hat{\mathbf{L}} = \sum_{i=1}^Z \hat{\mathbf{L}}_i$ 为电子系的总轨道角动量, m 为电子质量. (12.45) 可从经典物理的相应关系翻译成算符关系得到, 也可从基本的电磁作用导得(见 § 14.5). 自旋磁矩为

$$\hat{\mathcal{M}}_S = -\frac{e}{m}\hat{\mathbf{S}} = -\sum_{i=1}^Z \frac{e}{m}\hat{\mathbf{S}}_i, \quad (12.46)$$

$\hat{\mathbf{S}} = \sum_{i=1}^Z \hat{\mathbf{S}}_i$ 为电子系的总自旋. (12.46) 先是从实验得到的(见 § 4.5), 也可由基本电磁作用和相对论量子力学导得(见 § 16.7).

在均匀恒定磁场中, 磁感应强度 \mathcal{B} 与位置和时间无关, 是常矢量. 在它的作用下, 原子中电子的哈密顿量为

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}', \quad (12.47)$$

$$\hat{H}^0 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Z\hbar c\alpha}{r_i} \right) + \sum_{i,j=1}^Z \xi_{ij}(r_i, r_j, r_{ij}) \hat{\mathbf{L}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j + \sum_{i>j} \frac{\hbar c\alpha}{r_{ij}}, \quad (12.48)$$

$$\hat{H}' = -\hat{\mathcal{M}} \cdot \mathcal{B} = \frac{e}{2m}\hat{\mathbf{L}} \cdot \mathcal{B} + \frac{e}{m}\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathcal{B}. \quad (12.49)$$

将 \mathcal{B} 的方向取作 z 轴, (12.49) 变为

$$\hat{H}' = \frac{e}{2m}L_z \mathcal{B} + \frac{e}{m}S_z \mathcal{B} = \frac{e}{2m}(\hat{J}_z + \hat{S}_z)\mathcal{B}, \quad (12.50)$$

$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ 为电子系的总角动量. 当磁场足够弱时, \hat{H}' 可当作微扰.

在不太重的原子中, 自旋轨道耦合不强, 总轨道角动量和总自旋的大小近似守恒, L 和 S 为近似好量子数(见 § 11.1 和 § 12.5). 此时 \hat{H}^0 的本征态可近似表示为 $|bLSJM\rangle$, JM 为总角动量及其 z 投影的量子数, b 为其他好量子数. \hat{H}^0 的能级间的最小距离 ΔE 为自旋轨道耦合引起的能级劈裂. § 4.7 中估计了这种劈裂的量级为 $10^{-22}\text{J} = 10^{-15}\text{erg}$. 因此, 微扰法的适用条件(12.15)变为

$$\mathcal{B} \ll \frac{2m\Delta E}{e\hbar} \simeq 10\text{T} = 10^5\text{Gs},$$

通常的磁场多满足这个条件. 按 § 11.1 末的讨论, 此处 \hat{H}^0 的能级对 \hat{J}_z 的量子数 M 简并, 应该用有简并的微扰法. 然而由(12.50)知, \hat{H}' 与 \hat{J}_z 对易. 即加上磁场后, \hat{J}_z 仍守恒, M 仍为好量子数. 故按 § 12.1 末的论证, 磁场中的正确零级近似态就是 $|bLSJM\rangle$, 不必解小本征方程(12.16). 于是磁场对能量的一级修正即为

$$\Delta E_{bLSJM}^{(1)} = \frac{e\mathcal{B}}{2m} \langle bLSJM | (\hat{J}_z + \hat{S}_z) | bLSJM \rangle$$

$$= \frac{e\mathcal{B}}{2m} (M\hbar + \langle bLSJM | \hat{S}_z | bLSJM \rangle). \quad (12.51)$$

问题归结为求 S_z 在态 $|bLSJM\rangle$ 中的平均值.

可直接验证(习题八第5题)

$$[\hat{J}^2, [\hat{J}^2, S_z]] = 4(\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{S}})\hat{J}_z - 2(\hat{J}^2\hat{S}_z + \hat{S}_z\hat{J}^2).$$

由于

$$\begin{aligned} & \langle bLSJM | [[\hat{J}^2, [\hat{J}^2, \hat{S}_z]] | bLSJM \rangle \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} \langle bLSJM | (\hat{J}^4\hat{S}_z - 2\hat{J}^2\hat{S}_z\hat{J}^2 + \hat{S}_z\hat{J}^4) | bLSJM \rangle = 0, \end{aligned}$$

因此

$$\langle bLSJM | (\hat{J}^2\hat{S}_z + \hat{S}_z\hat{J}^2) | bLSJM \rangle = 2\langle bLSJM | (\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{S}})\hat{J}_z | bLSJM \rangle.$$

将左边的 \hat{J}^2 用它的本征值代替, 略加整理得

$$\begin{aligned} \langle bLSJM | \hat{S}_z | bLSJM \rangle &= \frac{1}{J(J+1)\hbar^2} \langle bLSJM | (\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{S}})\hat{J}_z | bLSJM \rangle \\ &= \frac{M\hbar}{J(J+1)\hbar^2} \langle bLSJM | \frac{\hat{J}^2 - \hat{L}^2 + \hat{S}^2}{2} | bLSJM \rangle \\ &= \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} M\hbar. \end{aligned}$$

代入(12.51)得

$$\Delta E_{bLSJM}^{(1)} = g \frac{e\mathcal{B}}{2m} M\hbar, \quad g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \quad (12.52)$$

g 叫朗德(Landé)因子.

(12.52)表明磁场对能级的劈裂是等距离的, 间距为 $g \frac{e\mathcal{B}}{2m} \hbar$. 由于选择定则^① $\Delta S = 0$, 可按 S 将塞曼效应分类. 如 $S = 0$ 则 $J = L$, $g = 1$, 这种情形叫正常塞曼效应. 由于彼此间能跃迁的能级都有 $S = 0$, $g = 1$, 因此都按同样间距 $\frac{e\mathcal{B}\hbar}{2m}$ 劈裂. 又由于选择定则 $\Delta M = 0, \pm 1$, 正常塞曼效应中一条光谱线被磁场劈裂为三条, 一条频率不变, 另两条频率各增减 $\frac{e\mathcal{B}\hbar}{4\pi m}$. 如 $S \neq 0$, 彼此能发生跃迁的能级只是 S 相同, J 、 L 可不同因而因子 g 不同. 这就使光谱线的劈裂呈现复杂景象, 称为反常塞曼效应.

^① 选择定则的讲解见 § 15.5, 下同.

§ 12.5 原子中的 LS 耦合

考虑满壳层外有两个或更多电子的原子. 用 $V(r_i)$ 表示原子中第 i 电子受到的平均势场, 它除包括原子核的库仑势 $-\frac{Z\hbar c\alpha}{r_i}$ 外还包括其他电子对 i 电子的平均作用. 电子间的作用 $\sum_{i>j} \frac{\hbar c\alpha}{r_{ij}}$ 不可能完全包括在 $\sum_{i=1}^N V(r_i)$ 中, 剩下的部分叫剩余相互作用, 记作 $\sum_{i>j} U(r_{ij})$. 由于扣去了并入平均场的部分, 剩余相互作用比电子间原来的相互作用 $\sum_{i>j} \frac{\hbar c\alpha}{r_{ij}}$ 小, 可作微扰处理. 于是原子中电子系的哈密顿量可写为

$$\left. \begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Z\hbar c\alpha}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{\hbar c\alpha}{r_{ij}} = \hat{H}^0 + \hat{H}', \\ \hat{H}^0 &= \sum_{i=1}^N \left[\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(r_i) \right], \quad \hat{H}' = \sum_{i>j} U(r_{ij}). \end{aligned} \right\} \quad (12.53)$$

\hat{H}^0 中没有粒子间的关联, 它的完备正交归一化的本征态系可由独立粒子状态组成. 这种态由 N 组单粒子量子数 n_i, l_i, m_i, m_{s_i} ($i = 1, 2, \dots, N$) 标志, 波函数记作

$$\Phi_{a; m_1 m_{s_1}, m_2 m_{s_2}, \dots, m_N, m_{s_N}}, \quad (12.54)$$

其中 $a = (n_1 l_1, n_2 l_2, \dots, n_N l_N)$ 表示组态, m_i 和 m_{s_i} 分别为 i 粒子的磁量子数和自旋 z 投影量子数. 各单粒子的磁量子数 m_i 和自旋投影量子数 m_{s_i} 除满足泡利原理外不受任何限制, \hat{H}^0 的能级对它们是简并的. 这种情形可直观地表示为: 在没有剩余相互作用时, 各单粒子的轨道取向和自旋取向是任意的, 能量与这些取向无关.

考虑剩余相互作用的微扰. 由于 \hat{H}^0 的能级简并, 要选取正确零级近似态. 如 § 11.1 所述, 不论粒子间有无作用, 只要自旋轨道耦合可忽略, 总轨道角动量 $\hat{L} = \sum_{i=1}^N \hat{L}_i$ 和总自旋 $\hat{S} = \sum_{i=1}^N \hat{S}_i$ 就守恒, 因此可选取 $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$ 的本征态为正确的零级近似态, 记作 $\Psi_{bLM_L SM_S}$, 其中 b 为除 L, M_L, S, M_S 外的其他量子数, 包括组态 a 在内. 为此要将各粒子磁量子数 m_i 和自旋投影量子数 m_{s_i} 确定的状态 (12.54) 按一定方式叠加起来组成总轨道角动量和总自旋确定的状态 $\Psi_{bLM_L SM_S}$. 这种情形也可直观地表示为: 只要有剩余相互作用, 不论它如何微弱, 各单粒子的轨道取向都不是任意的, 它们要按一定方式组成总轨道角动量确定的态; 各单粒子的自旋取向也不是任意的, 它们也按一定方式组成总自旋确定的态.

由于满(子)壳层的总轨道角动量和总自旋都为零,角动量相加时只需考虑满(子)壳层外的粒子.作为简单的例子,考虑满(子)壳层外只有两个粒子的情形,并设它们同处一个子壳层 nl . 两个单粒子轨道角动量确定的状态为

$$\psi_{nlm_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{nlm_2}(\mathbf{r}_2) = \frac{u_{nl}(r_1)u_{nl}(r_2)}{r_1r_2} Y_{lm_1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{lm_2}(\theta_2, \varphi_2). \quad (12.55)$$

总轨道角动量确定的状态为

$$\begin{aligned} \Psi_{(nl)^2LM_L} &= \sum_{m_1+m_2=M_L} C_{lm_1lm_2}^{LM_L} \psi_{nlm_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{nlm_2}(\mathbf{r}_2) \\ &= \frac{u_{nl}(r_1)u_{nl}(r_2)}{r_1r_2} \sum_{m_1+m_2=M_L} C_{lm_1lm_2}^{LM_L} Y_{lm_1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{lm_2}(\theta_2, \varphi_2). \end{aligned} \quad (12.56)$$

这就是正确零级近似波函数.

满(子)壳层比较稳定,原子的低激发谱只是满(子)壳层外电子的能谱.满(子)壳层内各电子间剩余相互作用导致的能级修正对这种谱只构成常数背景.由于高度对称,满(子)壳层内各电子对满(子)壳层外电子的作用可较完全地包含在平均场中.因此影响原子低激发谱的主要因素是满(子)壳层外各电子间的剩余相互作用.对所考虑的满(子)壳层外两个电子的情形,它就是微扰

$$\begin{aligned} \hat{H}' &= U(r_{12}) = U(\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta_{12}}) \\ &= \sum_{K=0}^{\infty} U_K(r_1, r_2)P_K(\cos\theta_{12}) \\ &= 4\pi \sum_{K=0}^{\infty} \frac{U_K(r_1, r_2)}{2K+1} \sum_{m=-K}^K Y_{Km}(\theta_1, \varphi_1)Y_{Km}^*(\theta_2, \varphi_2), \end{aligned} \quad (12.57)$$

θ_{12} 是径矢量 \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 的交角.末一等号处用了(A.3.26).由此式和正确零级近似波函数(12.56),并利用公式(8.83)得能量的一级修正

$$\begin{aligned} \Delta E_{(nl)^2L}^{(1)} &= \int \Psi_{(nl)^2LM_L}^* U(r_{12}) \Psi_{(nl)^2LM_L} d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \sum_{\substack{m_1+m_2=M_L \\ m'_1+m'_2=M_L}} \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{m=-K}^K C_{lm_1lm_2}^{LM_L} C_{lm'_1lm'_2}^{LM_L} C_{lm_1}^{Km} C_{Kmlm_2}^{lm'_2} C_{l0K0}^{l0} C_{K0l0}^{l0} F_K(nl), \end{aligned} \quad (12.58)$$

其中

$$F_K(nl) \equiv \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} |u_{nl}(r_1)|^2 U_K(r_1r_2) |u_{nl}(r_2)|^2 dr_1 dr_2. \quad (12.59)$$

利用拉卡系数(8.67), (12.58)变为

$$\Delta E_{(nl)^2L}^{(1)} = \sum_{K=0}^{2l} (2l+1) C_{l0K0}^{l0} C_{K0l0}^{l0} W(lKl; ll) F_K(nl). \quad (12.60)$$

CG 系数和拉卡系数均有表可查, 因此(12.60)将能量修正表示成了 $2l+1$ 个参量 $F_K(nl)$ ($K=0, 1, 2, \dots, 2l$) 的已知函数.

以下设 $l=1$, 讨论 $(np)^2$ 组态. 从表 8.3 查出所需的 CG 系数代入(12.56), 得

$$\Psi_{(np)^2LM_L} = \frac{u_{np}(r_1)u_{np}(r_2)}{r_1r_2} \mathcal{Y}_{11LM_L}(\theta_1, \varphi_1; \theta_2, \varphi_2), \quad (12.61)$$

$$\mathcal{Y}_{112M_L} = \begin{cases} Y_{11}(\theta_1, \varphi_1)Y_{11}(\theta_2, \varphi_2), & \text{如 } M_L=2, \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[Y_{11}(\theta_1, \varphi_1)Y_{10}(\theta_2, \varphi_2) + Y_{10}(\theta_1, \varphi_1)Y_{11}(\theta_2, \varphi_2)], & \text{如 } M_L=1, \\ \frac{1}{\sqrt{6}}[Y_{11}(\theta_1, \varphi_1)Y_{1-1}(\theta_2, \varphi_2) + 2Y_{10}(\theta_1, \varphi_1)Y_{10}(\theta_2, \varphi_2) \\ + Y_{1-1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{11}(\theta_2, \varphi_2)], & \text{如 } M_L=0, \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[Y_{1-1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{10}(\theta_2, \varphi_2) + Y_{10}(\theta_1, \varphi_1)Y_{1-1}(\theta_2, \varphi_2)], & \text{如 } M_L=-1, \\ Y_{1-1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{1-1}(\theta_2, \varphi_2), & \text{如 } M_L=-2. \end{cases} \quad (12.62)$$

$$\mathcal{Y}_{111M_L} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}[Y_{11}(\theta_1, \varphi_1)Y_{10}(\theta_2, \varphi_2) - Y_{10}(\theta_1, \varphi_1)Y_{11}(\theta_2, \varphi_2)], & \text{如 } M_L=1, \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[Y_{11}(\theta_1, \varphi_1)Y_{1-1}(\theta_2, \varphi_2) - Y_{1-1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{11}(\theta_2, \varphi_2)], & \text{如 } M_L=0, \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[Y_{10}(\theta_1, \varphi_1)Y_{1-1}(\theta_2, \varphi_2) - Y_{1-1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{10}(\theta_2, \varphi_2)], & \text{如 } M_L=-1. \end{cases} \quad (12.63)$$

$$\mathcal{Y}_{1100} = \frac{1}{\sqrt{3}}[Y_{11}(\theta_1, \varphi_1)Y_{1-1}(\theta_2, \varphi_2) - Y_{10}(\theta_1, \varphi_1)Y_{10}(\theta_2, \varphi_2) \\ + Y_{1-1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{11}(\theta_2, \varphi_2)]. \quad (12.64)$$

可见 $L=2$ 和 $L=0$ 的空间波函数对两个电子是对称的, 为保证整个波函数反对称自旋波函数应对两电子反对称, 即处于单态, 它们的光谱项符号分别为 1D 和 1S ; $L=1$ 的空间波函数反对称, 自旋波函数应对称, 即处于三重态, 光谱项符号为 3P . 由

表 8.3 还得到 $C_{2010}^{10} = -\sqrt{\frac{2}{5}}$, $C_{1010}^{10} = 0$, $C_{0010}^{10} = 1$, 因此, (12.60) 的求和号中只含 $K=0, 2$ 的项. 查表得所需拉卡系数, 列于表 12.1:

表 12.1 $W(1KL1;11)$

K	L		
	0	1	2
0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
2	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{6}$	$\frac{1}{30}$

将这些系数及由对称关系(A.7.31)得到的其余系数代入(12.60),得

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_{(np)^2}^{(1) \ 1D} &= F_0(np) + \frac{2}{50} F_2(np), \\ \Delta E_{(np)^2}^{(1) \ 3P} &= F_0(np) - \frac{1}{5} F_2(np), \\ \Delta E_{(np)^2}^{(1) \ 1S} &= F_0(np) + \frac{2}{5} F_2(np). \end{aligned} \right\} \quad (12.65)$$

原子中电子间的作用为库仑排斥,故可设剩余相互作用也是排斥的, $F_2(np) > 0$. 由(12.65)可见,能级排列次序由低到高为 3P 、 1D 和 1S .三重态能级比单态低,在单态的两个能级中D态又比S态低.定性地讲,这是由于,三重态自旋波函数对称,相应的空间波函数反对称,因此电子相距较远的概率较大,剩余排斥能的作用较小.在总自旋相同的状态中,总轨道角动量越大的状态偏离球对称越远,剩余排斥的影响也越小.这种关系显然带普遍性.在一般情形下,同一组态的状态中多重性最高(总自旋最大)的状态能量最低,多重性(总自旋)相同的状态中又以总轨道角动量最大的状态能量最低.这个规律称为洪特(Hund)规则.原子遵从洪特规则,表明其中剩余相互作用是排斥的.

(12.65)还表明, $(np)^2$ 组态的三个能级间的距离有简单的比率

$$\eta = \frac{E_{1S}^{(1)} - E_{1D}^{(1)}}{E_{1D}^{(1)} - E_{3P}^{(1)}} = \frac{\frac{2}{5} - \frac{2}{50}}{\frac{2}{50} + \frac{1}{5}} = 1.5, \quad (12.66)$$

示意于图 12.1.它只基于下述假设:不同组态间的微扰和自旋轨道耦合作用都很小,它们的影响属高级修正.因此可通过对(12.66)的检验来判断这一假设是否正确.表 12.2 中列举了一些元素的原子的 η 值^①.可以看出,除了极重的原子外,大都与(12.66)接近.这表明在不太重的原子中上述假设基本正确.

① 摘自 E. U. Condon and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, p. 198.

表 12.2 一些原子 η 的实验值

原子	组态	η
C	$(2p)^2$	1.13
Si	$(3p)^2$	1.48
Ge	$(4p)^2$	1.50
Sn	$(5p)^2$	1.39
Pb	$(6p)^2$	0.62

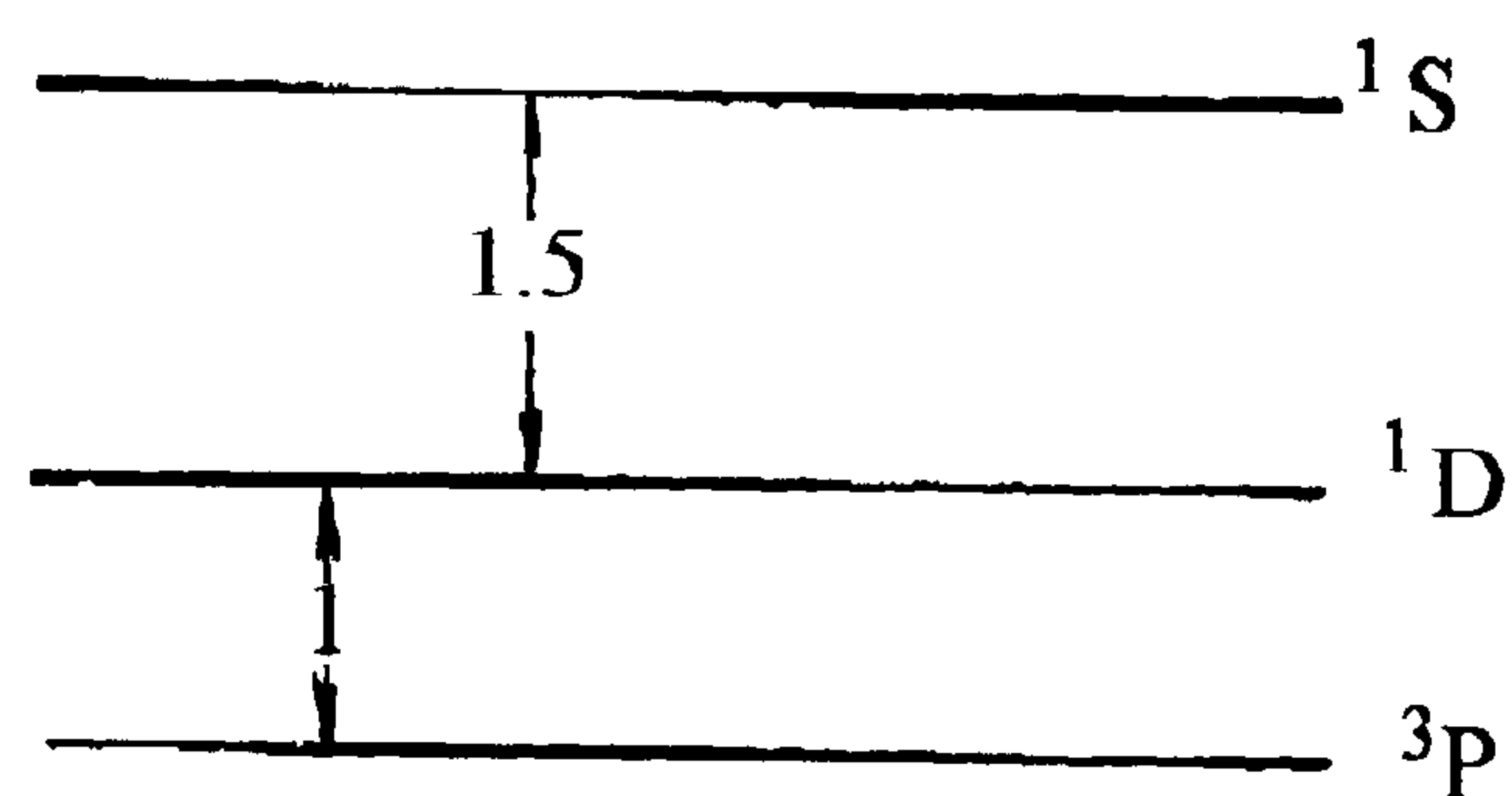


图 12.1 LS 耦合原子能级按 L 的劈裂

当满(子)壳层外的粒子多于两个时,情形变得复杂.此时组态 a 和量子数 L 、 M_L 、 S 、 M_S 不足以确定状态(量子数的数目少于自由度数).为了确定状态还要用其他量子数,而且一般要求解本征方程(12.16).

由于剩余相互作用,同一组态的总轨道角动量不同的状态能量不同了.能级按总轨道角动量量子数 L 劈裂,能级对 L 的简并解除.但对量子数 M_L 和 M_S 仍是简并的.自旋轨道耦合作用将解除这种简并.

在不很重的原子中,自旋轨道耦合很弱,甚至相对于电子间的剩余相互作用也可作微扰处理.这时哈密顿量可写为

$$\left. \begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}^0 + \hat{H}', \quad \hat{H}^0 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(r_i) \right] + \sum_{i>j} U(r_{ij}), \\ \hat{H}' &= \sum_{i,j=1}^N \xi(r_i, r_j, r_{ij}) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_j. \end{aligned} \right\} \quad (12.67)$$

现在的 \hat{H}^0 就是(12.53)中的 \hat{H} , 可将它的正确零级近似本征态 $\Psi_{bLM_L SM_S}$ 就当作它的本征态, 又作为现在的零级近似态. 现在, \hat{H}^0 对量子数 M_L 和 M_S 简并, 仍有选择正确零级近似态的问题. 由于不论有无自旋轨道耦合作用, 总角动量 $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ 都守恒, 因此可用

$$\Psi_{bLSJM} = \sum_{M_L + M_S = M} C_{LM_L SM_S}^{JM} \Psi_{bLM_L SM_S}$$

为正确零级近似态. 能量的一级修正即为

$$\begin{aligned} \Delta E_{bLSJ}^{(1)} &= \int \Psi_{bLSJM}^* \sum_{i,j=1}^N \xi(r_i, r_j, r_{ij}) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_j \Psi_{bLSJM} dq_1 dq_2 \cdots dq_N \\ &= \sum_{\substack{M_L + M_S = M \\ M'_L + M'_S = M}} \sum_{i,j=1}^N C_{LM'_L SM'_S}^{JM} C_{LM_L SM_S}^{JM} \int \Psi_{bLM'_L SM'_S} \xi(r_i, r_j, r_{ij}) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_j \Psi_{bLM_L SM_S} dq_1 dq_2 \cdots dq_N. \end{aligned} \quad (12.68)$$

$\xi(r_i, r_j, r_{ij})$ 、 \hat{L} 和 \hat{S} 分属不同自由度. $\xi(r_i, r_j, r_{ij})$ 与转动无关, 它的作用不改变

量子数 L, M_L, S, M_S . \hat{L}_i 和 \hat{L} 同属轨道转动自由度, 它们的作用不改变量子数 S, M_S . $\xi(r_i, r_j, r_{ij})\hat{L}_i$ 和 \hat{L} 还可以同样方式组成相对于角动量 \hat{L} 的一阶不可约张量, 按维格纳-艾卡定理, 它们的矩阵元除一个只与 b, L, S 有关的约化矩阵元因子外, 可按同样方式由 CG 系数表达. 因此 $\xi(r_i, r_j, r_{ij})\hat{L}_i$ 与 \hat{L} 在 b, L, M_L, S, M_S 表象中的矩阵元成正比, 比例常数只与 b, L, S 有关. \hat{S}_i 与 \hat{S} 同属自旋自由度, 它们的作用不改变量子数 L, M_L . \hat{S}_i 和 \hat{S} 也可以同样方式组成相对于角动量 \hat{S} 的不可约张量, 它们在 b, L, M_L, S, M_S 表象中的矩阵元也成正比, 比例常数只与 b, L, S 有关. 这就使 $\xi(r_i, r_j, r_{ij})\hat{L}_i \cdot \hat{S}_j$ 在 b, L, M_L, S, M_S 表象中的矩阵元与 $\hat{L} \cdot \hat{S}$ 在这一表象中的矩阵元成正比, 比例常数只与 b, L 和 S 有关. 于是, 可在(12.68)中用 $\zeta_{bLS}\hat{L} \cdot \hat{S}$ 代替 $\sum_{i,j=1}^N \xi(r_i, r_j, r_{ij})\hat{L}_i \cdot \hat{S}_j$, ζ_{bLS} 为与 b, L, S 有关的常数, 从而有

$$\begin{aligned} \Delta E_{bLSJ}^{(1)} &= \zeta_{bLS} \int \Psi_{bLSJM}^* \hat{L} \cdot \hat{S} \Psi_{bLSJM} dq_1 dq_2 \cdots dq_N \\ &= \zeta_{bLS} \int \Psi_{bLSJM}^* \frac{\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2}{2} \Psi_{bLSJM} dq_1 dq_2 \cdots dq_N \\ &= \frac{\zeta_{bLS} \hbar^2}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]. \end{aligned} \quad (12.69)$$

此式表明修正后的能量与总角动量大小 J 有关. 自旋轨道耦合作用解除了能级对 J , 即对 \hat{L} 和 \hat{S} 的相对取向的简并. 能级对总角动量投影量子数 M 还是简并的, 这种简并不可能在中心场中解除. 能量随 J 的变化规律(12.69)叫朗德规则.

§ 12.6 jj 耦合与中间耦合

在较重的原子中, 电子间的剩余相互作用可能变得比电子自身的自旋轨道耦合作用弱. 在这种情况下哈密顿量可写成

$$\left. \begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}^0 + \hat{H}', \quad \hat{H}^0 = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i, \\ \hat{H}_i &= \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(r_i) + \xi(r_i)\hat{L}_i \cdot \hat{S}_i, \quad \hat{H}' = \sum_{i>j} U(r_{ij}). \end{aligned} \right\} \quad (12.70)$$

先考虑每个电子的自旋轨道耦合作用对各自在平均场中的运动的微扰, 求出 \hat{H}_i 的本征值和本征态. 然后再考虑电子间的剩余相互作用.

如 § 4.7 所述, \hat{H}_i 与第 i 粒子的轨道角动量平方 \hat{L}_i^2 、总角动量平方 \hat{J}_i^2 和总角动量 z 投影 \hat{J}_{iz} 可同时确定, 相应的量子数 n_i, l_i, j_i 和 m_i 为好量子数, 由它们确定的 \hat{H}_i 的本征函数如(4.166), 其中的径向波函数和相应能量 E_i 与量子数 n_i, l_i, j_i

有关,如(4.169)所示.由于自旋轨道耦合作用比动能和平均场势能小得多,可略去它对径向波函数的影响,如(4.178)第二式.在此情况下,(12.70)中 \hat{H}^0 的本征函数可记为

$$\Phi_{a; j_1 m_1, j_2 m_2, \dots, j_N m_N}, \quad (12.71)$$

$a = (n_1 l_1, n_2 l_2, \dots, n_N l_N)$ 为组态.将§4.7中求得的单粒子能量(4.179)~(4.181)加起来,得到 \hat{H}^0 相应的本征值

$$\left. \begin{aligned} E_{a, j_1 j_2 \dots j_N}^{(0)} &= \sum_{i=1}^N E_{n_i l_i}^{(1)} = E_a^{(0)} + \sum_{i=1}^N \zeta_{n_i l_i} \hbar^2 \frac{j_i(j_i+1) - l_i(l_i+1) - \frac{3}{4}}{2}, \\ E_a^{(0)} &= \sum_{i=1}^N E_{n_i l_i}^{(0)}, \quad \zeta_{n_i l_i} = \overline{\xi(r_i)} = \int_0^\infty u_{n_i l_i}^{(0)*}(r) \xi(r) u_{n_i l_i}^{(0)}(r) dr. \end{aligned} \right\} \quad (12.72)$$

满(子)壳层较稳定,原子的低激发谱只涉及满(子)壳层外电子,满(子)壳层只起常数本底的作用.因此下面只考虑满(子)壳层外的电子.设满(子)壳层外有两个 $n p$ 电子,这时 j_1 和 j_2 都只能为 $\frac{1}{2}$ 和 $\frac{3}{2}$.(12.72)变为表12.3:

表 12.3 $(np)^2$ 组态的能量

j_1	j_2	$E_{a, j_1 j_2}^{(0)} - E_a^{(0)}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-2\zeta_{np}\hbar^2$
$\frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} \right)$	$\frac{3}{2} \left(\frac{1}{2} \right)$	$-\frac{1}{2}\zeta_{np}\hbar^2$
$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$\zeta_{np}\hbar^2$

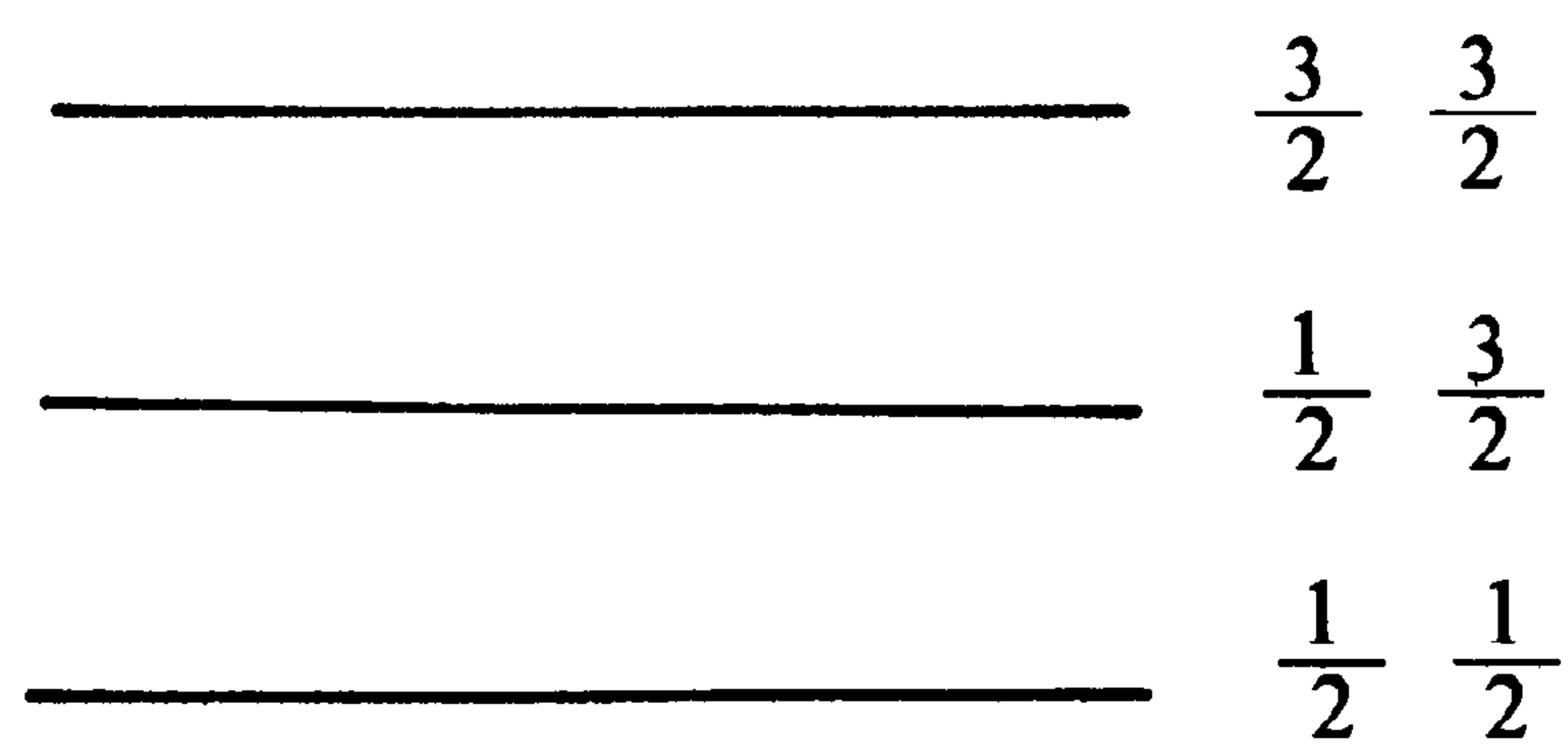


图 12.2 $(np)^2$ 组态 jj 耦合能级图

可见,能级是等距离分布的,能级距离为 $\frac{3}{2}\zeta_{np}\hbar^2$ (见图12.2).

能级(12.72)对各单粒子总角动量投影量子数 m_i 还是简并的.粒子间的剩余相互作用可解除这种简并.由于不论有无剩余相互作用,粒子系的总角动量都守恒,在将这种作用作微扰时,应当用总角动量确定的状态作零级近似态.对 $(np)^2$ 组态,它就是

$$\Psi_{(np)^2 j_1 j_2 JM} = \sum_{m_1+m_2=M} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{JM} \Phi_{(np)^2 j_1 m_1 j_2 m_2}, \quad (12.73)$$

能量的一级修正为

$$\Delta E_{(np)^2 j_1 j_2 J}^{(1)} = \int \Psi_{(np)^2 j_1 j_2 JM}^* U(r_{12}) \Psi_{(np)^2 j_1 j_2 JM} dq_1 dq_2. \quad (12.74)$$

如 $j_1 = j_2 = j$, 正确零级近似态为

$$\begin{aligned} & \Psi_{(npj)^2 JM}(q_1, q_2) \\ &= \frac{u_{np}(r_1)u_{np}(r_2)}{r_1 r_2} \sum_{m_1+m_2=M} C_{jm_1 j m_2}^{JM} \mathcal{Y}_{1j m_1}(\theta_1, \varphi_1, s_{1z}) \mathcal{Y}_{1j m_2}(\theta_2, \varphi_2, s_{2z}), \end{aligned} \quad (12.75)$$

其中略去了径向波函数与量子数 j 的关系. 交换两个电子的坐标和自旋得

$$\begin{aligned} & \Psi_{(npj)^2 JM}(q_2, q_1) \\ &= \frac{u_{np}(r_2)u_{np}(r_1)}{r_2 r_1} \sum_{m_1+m_2=M} C_{jm_1 j m_2}^{JM} \mathcal{Y}_{1j m_1}(\theta_2, \varphi_2, s_{2z}) \mathcal{Y}_{1j m_2}(\theta_1, \varphi_1, s_{1z}) \\ &= \frac{u_{np}(r_1)u_{np}(r_2)}{r_1 r_2} \sum_{m_1+m_2=M} C_{jm_2 j m_1}^{JM} \mathcal{Y}_{1j m_1}(\theta_1, \varphi_1, s_{1z}) \mathcal{Y}_{1j m_2}(\theta_2, \varphi_2, s_{2z}), \end{aligned} \quad (12.76)$$

第二个等号处只是互换了求和指标 m_1 和 m_2 . 在(A.7.31)中令 $j_1 = j_2 = j$ 得

$$C_{jm_2 j m_1}^{JM} = (-1)^{J-2j} C_{jm_1 j m_2}^{JM}, \quad (12.77)$$

此式也可从 CG 系数表中逐一验证. 此处 j 为半整数, $(-1)^{J-2j} = (-1)^{J+1}$. 因此, J 为偶数时 $C_{jm_2 j m_1}^{JM} = -C_{jm_1 j m_2}^{JM}$, 由(12.76)知, 波函数(12.75)反对称; J 为奇数时 $C_{jm_2 j m_1}^{JM} = C_{jm_1 j m_2}^{JM}$, 由(12.76)知波函数(12.75)对称. 电子是费米子, 因此态(12.75)中量子数 J 必为偶数.

如 $j_1 \neq j_2$, 正确零级近似态为

$$\begin{aligned} \Psi_{(np)^2 j_1 j_2 JM}(q_1, q_2) &= \frac{u_{np}(r_1)u_{np}(r_2)}{r_1 r_2} \\ &\times \sum_{m_1+m_2=M} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{JM} [\mathcal{Y}_{1j_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1, s_{1z}) \mathcal{Y}_{1j_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2, s_{2z})]^A, \end{aligned} \quad (12.78)$$

$$\begin{aligned} & [\mathcal{Y}_{1j_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1, s_{1z}) \mathcal{Y}_{1j_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2, s_{2z})]^A \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [\mathcal{Y}_{1j_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1, s_{1z}) \\ & \times \mathcal{Y}_{1j_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2, s_{2z}) - \mathcal{Y}_{1j_2 m_2}(\theta_1, \varphi_1, s_{1z}) \mathcal{Y}_{1j_1 m_1}(\theta_2, \varphi_2, s_{2z})]. \end{aligned} \quad (12.79)$$

此处 $j_1 = \frac{1}{2}$, $j_2 = \frac{3}{2}$, 由三角条件知 $J = 2, 1$.

将(12.57)、(12.75)或(12.78)代入(12.74), 会碰到积分

$$\sum_{s_z} \int \mathcal{Y}_{1j_1 m_1}^*(\theta, \varphi, s_z) Y_{K m}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{1j_2 m_2}(\theta, \varphi, s_z) d\Omega = \mathcal{S}_{11}(j_1 K j_2) C_{K m j_2 m_2}^{j_1 m_1}. \quad (12.80)$$

此式用了维格纳-艾卡定理, $\mathcal{S}_{11}(j_1 K j_2)$ 为约化矩阵元. 由 CG 系数的正交归一性

$$\sum_{M_1 M_2} C_{J_1 M_1 J_2 M_2}^{JM} C_{J_1 M_1 J_2 M_2}^{J'M'} = \delta_{JJ'} \delta_{MM'}$$

得

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{11}(j_1 K j_2) &= \sum_{m+m_2=m_1} C_{K m j_2 m_2}^{j_1 m_1} \sum_{s_z} \int \mathcal{Y}_{j_1 m_1}^*(\theta, \varphi, s_z) Y_{K m}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{j_2 m_2}(\theta, \varphi, s_z) d\Omega \\ &= \sum_{\substack{m+m'+m_s=m_1 \\ m', m_2}} C_{1 m' \frac{1}{2} m_s}^{j_1 m_1} C_{1 m'' \frac{1}{2} m_s}^{j_2 m_2} C_{K m j_2 m_2}^{j_1 m_1} \int Y_{1 m'}^*(\theta, \varphi) Y_{K m}(\theta, \varphi) Y_{1 m''}(\theta, \varphi) d\Omega \\ &= \sqrt{\frac{2K+1}{4\pi}} C_{K 0 1 0}^{10} \sum_{\substack{m+m'+m_s=m_1 \\ m', m_2}} C_{1 m' \frac{1}{2} m_s}^{j_1 m_1} C_{1 m'' \frac{1}{2} m_s}^{j_2 m_2} C_{K m j_2 m_2}^{j_1 m_1} C_{K m 1 m''}^{1 m'} \\ &= \sqrt{\frac{3(2j_2+1)(2K+1)}{4\pi}} C_{K 0 1 0}^{10} W\left(K 1 j_1 \frac{1}{2}; 1 j_2\right). \end{aligned} \quad (12.81)$$

代入(12.80)得

$$\begin{aligned} &\sum_{s_z} \int \mathcal{Y}_{j_1 m_1}^*(\theta, \varphi, s_z) Y_{K m}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{j_2 m_2}(\theta, \varphi, s_z) d\Omega \\ &= \sqrt{\frac{3(2j_2+1)(2K+1)}{4\pi}} W\left(K 1 j_1 \frac{1}{2}; 1 j_2\right) C_{K 0 1 0}^{10} C_{K m j_2 m_2}^{j_1 m_1}. \end{aligned} \quad (12.82)$$

由(12.74)、(12.57)、(12.75)、(12.82)和(A.7.31)得

$$\begin{aligned} \Delta E_{(npj)^2 J}^{(1)} &= \int \Psi_{(npj)^2 JM}^* U(r_{12}) \Psi_{(npj)^2 JM} dq_1 dq_2 \\ &= 3(2j+1)^2 \sum_{K=0}^2 C_{10 K 0}^{10} C_{K 0 1 0}^{10} \left[W\left(K 1 j \frac{1}{2}; 1 j\right) \right]^2 W(j K J j; j j) F_K(np). \end{aligned} \quad (12.83)$$

由(12.74)、(12.57)、(12.78)、(12.79)、(12.82)和(A.7.31)得

$$\begin{aligned} \Delta E_{(np)^2 j_1 j_2 J}^{(1)} &= \int \Psi_{(np)^2 j_1 j_2 JM}^* U(r_{12}) \Psi_{(np)^2 j_1 j_2 JM} dq_1 dq_2 \\ &= 3(2j+1)(2j_2+1) \sum_{K=0}^2 C_{10 K 0}^{10} C_{K 0 1 0}^{10} \left\{ W\left(K 1 j_1 \frac{1}{2}; 1 j_1\right) W\left(K 1 j_2 \frac{1}{2}; 1 j_2\right) \right. \\ &\quad \times W(j_1 K J j_2; j_1 j_2) - (-1)^{J-2j_2} \left[W\left(K 1 j_1 \frac{1}{2}; 1 j_2\right) \right]^2 W(j_2 K J j_2; j_1 j_1) \left. \right\} \\ &\quad \times F_K(np). \end{aligned} \quad (12.84)$$

将查表得到的 CG 系数和拉卡系数代入此两式, 得表 12.4:

表 12.4 jj 耦合原子中电子间剩余相互作用引起的能级劈裂

组态	j_1	j_2	J	$\Delta E_{(np)^2 j_1 j_2 J}^{(1)}$
$(np)^2$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$F_0(np)$
	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	1	$F_0(np) - \frac{1}{5} F_2(np)$
			2	$F_0(np) - \frac{1}{25} F_2(np)$
	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	0	$F_0(np) + \frac{1}{5} F_2(np)$
			2	$F_0(np) - \frac{3}{25} F_2(np)$

可以看出, $\frac{3}{2} \frac{3}{2}$ 能级劈裂为 $\frac{1}{2} \frac{3}{2}$ 能级劈裂的两倍, $\frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 能级不劈裂.

上面就两种极端情况讨论了剩余相互作用和自旋轨道耦合作用对平均场中独立粒子运动的微扰. 一种极端假设自旋轨道耦合作用比剩余相互作用弱得多, 因此可先略去自旋轨道耦合作用, 只考虑剩余相互作用的微扰, 然后再考虑自旋轨道耦合作用对这种微扰结果的微扰. 这样, 在零级近似中总轨道角动量和总自旋的大小: L 和 S 都确定, 总角动量即由它们耦合而成, 因此称为 LS 耦合. 另一种极端则假设剩余相互作用比粒子自身的自旋轨道耦合作用弱得多, 因此可先略去剩余相互作用, 只将各粒子的自旋轨道耦合作用作微扰, 然后再考虑剩余相互作用的微扰. 这样, 在零级近似中各粒子的总角动量大小 j 都确定, 系统的总角动即由它们耦合而成, 因此称为 jj 耦合. 这两种极端中定态和能级分布都不同. 实际情况往往介于其间. 当剩余相互作用和自旋轨道耦合作用大小相近时, 必须将它们同时 (而不是一先一后) 作微扰处理. 这样, 正确零级近似态中系统的总角动量仍然确定, 但总轨道角动量的大小 L 、总自旋的大小 S 和各粒子总角动量的大小 j 都不确定. 就是说, 正确零级近似态应是具有不同 LS 的态的叠加, 或具有不同 $j_1 j_2 \dots$ 的态的叠加, 叠加系数由小本征方程(12.16)确定. 这种情形称为中间耦合. 中间耦合的能级分布取决于一个表示自旋轨道耦合与剩余相互作用的比的参数. 对 $(np)^2$ 组态这个参数为 $x = 5\zeta_{np}/F_2(np)$, 其中 ζ_{np} 表示自旋轨道耦合作用的强弱, $F_2(np)$ 表示剩余相互作用的强弱. 如 $x \ll 1$ 就得到 LS 耦合, 如 $x \gg 1$ 则得到 jj 耦合.

习 题 十 二

1. 设 $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$, $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_f$ 为 \hat{H}^0 某能级的 f 个正交归一化的本征函数. 选

$$\psi = \sum_{i=1}^f c_i \Phi_i$$

为试探波函数, $[c_i]$ 为变分参数. 证明 ψ 最接近 H 的本征函数的条件为 $[c_i]$ 满足小本征方程 (12.16).

2. 设一双能级系统的能量算符为

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} + a & b \\ b & E_2^{(0)} + a \end{pmatrix},$$

a, b 为小实数.

- (1) 用微扰法求能量到二级近似;
- (2) 求能量的精确值;
- (3) 比较两种结果.

3. 设

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & c & a \\ c^* & E_1^{(0)} & b \\ a^* & b^* & E_2^{(0)} \end{pmatrix},$$

a, b 和 c 为小量, $E_2^{(0)} > E_1^{(0)}$.

- (1) 设 $c \neq 0$, 用微扰法求能量到二级近似;
- (2) 设 $c = 0$, 用微扰法求能量到二级近似;
- (3) 设 $c = 0$, 求能量的精确值;
- (4) 比较三种结果.

4. 一维谐振子受到一与 x 成正比的微扰:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2 + a\hat{x},$$

a 为小实数. 用微扰法求能量(准至二级)和定态波函数(准至一级), 并与精确解比较.

5. 设一非简谐振子的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2 + \gamma \hat{p}_x^4,$$

γ 为小量. 用微扰法求能量(准至二级)和定态波函数(准至一级).

6. 耦合谐振子哈密顿量为

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 - \lambda x_1 x_2,$$

其中

$$\hat{H}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x_i^2, \quad i = 1, 2,$$

将耦合项作微扰求第一激发态的能量和波函数. 与精确解比较.

7. 原子中电子与核磁矩有一项作用

$$\hat{H}' = a \hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{I}},$$

其中 $\hat{\mathbf{j}}$ 为电子总角动量, $\hat{\mathbf{I}}$ 为核自旋, a 为小常数. 它所引起的能级劈裂叫超精细结构, 用微

扰法计算这种结构.

8. 推导 jj 耦合二价原子在磁场中的能级劈裂(塞曼效应)公式.
9. 对电子的作用超过电子的自旋轨道耦合的磁场称为强磁场, 计算碱金属原子 $^2P \rightarrow ^2S$ 跃迁产生的光谱线在强磁场中的劈裂(帕邢-巴克效应).

第十三章 原子间力 分子及其他

§ 13.1 绝热近似

本章要考虑两个或更多原子组成的系统. 这类系统中有两种粒子, 一种很重(各原子核), 一种很轻(电子). 在经典力学中, 这类系统可用“绝热近似”处理. 绝热近似认为, 重粒子运动比轻粒子慢得多, 在考虑轻粒子的运动时, 可认为它是不动的, 它的作用只是为轻粒子提供一个势场. 于是, 每一瞬间轻粒子系本身可单独视为保守系, 有一定能量. 由于势场与重粒子位置有关, 这种能量也与重粒子的位置有关. 能量随重粒子位置的这种变化反过来影响重粒子的运动.

在量子力学中也可作类似的近似. 设有 N_1 个电子 N_2 个核. 以 m 、 r_i 和 p_i 表示第 i 个电子的质量、坐标和动量. 以 M_i 、 R_i 和 P_i 表示第 i 个核的质量、坐标和动量. 在固定核作用下, 电子系的哈密顿量为

$$\hat{H}^e = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(r_1 r_2 \cdots r_{N_1}; \mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \cdots \mathbf{R}_{N_2}), \quad (13.1)$$

各核的坐标作为参量出现于其中. 它的本征函数 $\psi^e(r_1 r_2 \cdots r_{N_1}; \mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \cdots \mathbf{R}_{N_2})$ 和本征值 $E^e(\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \cdots \mathbf{R}_{N_2})$ 也与这些参量有关. 在能量较低的电子态中, 电子总在核附近运动, 波函数随电子位置的变化与随核位置的变化应同数量级. 注意动量算符即微分算符, 这就意味着电子的动量算符 \hat{p}_i 与核的动量算符 \hat{P}_i 对 ψ^e 的作用同数量级. 由于电子质量远小于核质量, 电子的动能算符 $\frac{\hat{p}_i^2}{2m}$ 对 ψ^e 的作用就远大于核的动能算符 $\frac{\hat{P}_i^2}{2M_i}$ 对 ψ^e 的作用, 后者相对于前者可以忽略.

考虑核的运动. 系统的总哈密顿量为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N_2} \frac{\hat{P}_i^2}{2M_i} + V^N(\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \cdots \mathbf{R}_{N_2}) + V(r_1 r_2 \cdots r_{N_1}; \mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \cdots \mathbf{R}_{N_2}) \\ &= \sum_{i=1}^{N_2} \frac{\hat{P}_i^2}{2M_i} + V^N(\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \cdots \mathbf{R}_{N_2}) + \hat{H}^e, \end{aligned} \quad (13.2)$$

其中 $V^N(\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \cdots \mathbf{R}_{N_2})$ 是各核彼此间的作用势. 设系统的波函数为

$$\psi = \psi^N(\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \cdots \mathbf{R}_{N_2}) \psi^e(r_1 r_2 \cdots r_{N_1}; \mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \cdots \mathbf{R}_{N_2}). \quad (13.3)$$

代入 \hat{H} 的本征方程, 略去核动能算符对 ψ^e 的作用并利用 \hat{H}^e 的本征方程, 最后两端消去 ψ^e 得

$$\left[\sum_{i=1}^{N_2} \frac{\hat{P}_i^2}{2M_i} + V(\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \cdots \mathbf{R}_{N_2}) \right] \psi^N(\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \cdots \mathbf{R}_{N_2}) = E \psi^N(\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \cdots \mathbf{R}_{N_2}), \quad (13.4)$$

其中

$$V(\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \cdots \mathbf{R}_{N_2}) = V^N(\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \cdots \mathbf{R}_{N_2}) + E^e(\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \cdots \mathbf{R}_{N_2}), \quad (13.5)$$

E 为总哈密顿量的本征值.

可见绝热近似把问题分成了两步. 先在固定核的势场中求解电子运动; 然后再求解核在电子和彼此作用下的运动, 这时电子的能量作为核的势能的一部分出现在本征方程中.

绝热近似当然不只适用于核和电子组成的系统, 也不只适用于重粒子和轻粒子组成的系统. 只要一个系统一部分运动很“慢”, 另一部分运动很“快”就可用绝热近似.

§ 13.2 氢分子

氢分子有两个核和两个电子(如图 13.1), 分别以 r_{1a} 、 r_{1b} 表示第 1 个电子与 a、b 两核的距离; r_{2a} 、 r_{2b} 表示第 2 个电子与 a、b 两核的距离; r_{12} 表示两个电子的距离; R_{ab} 表示两个核之间的距离. 电子运动的哈密顿量为

$$\hat{H}^e = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{\hbar c \alpha}{r_{1a}} - \frac{\hbar c \alpha}{r_{1b}} - \frac{\hbar c \alpha}{r_{2a}} - \frac{\hbar c \alpha}{r_{2b}} + \frac{\hbar c \alpha}{r_{12}}. \quad (13.6)$$

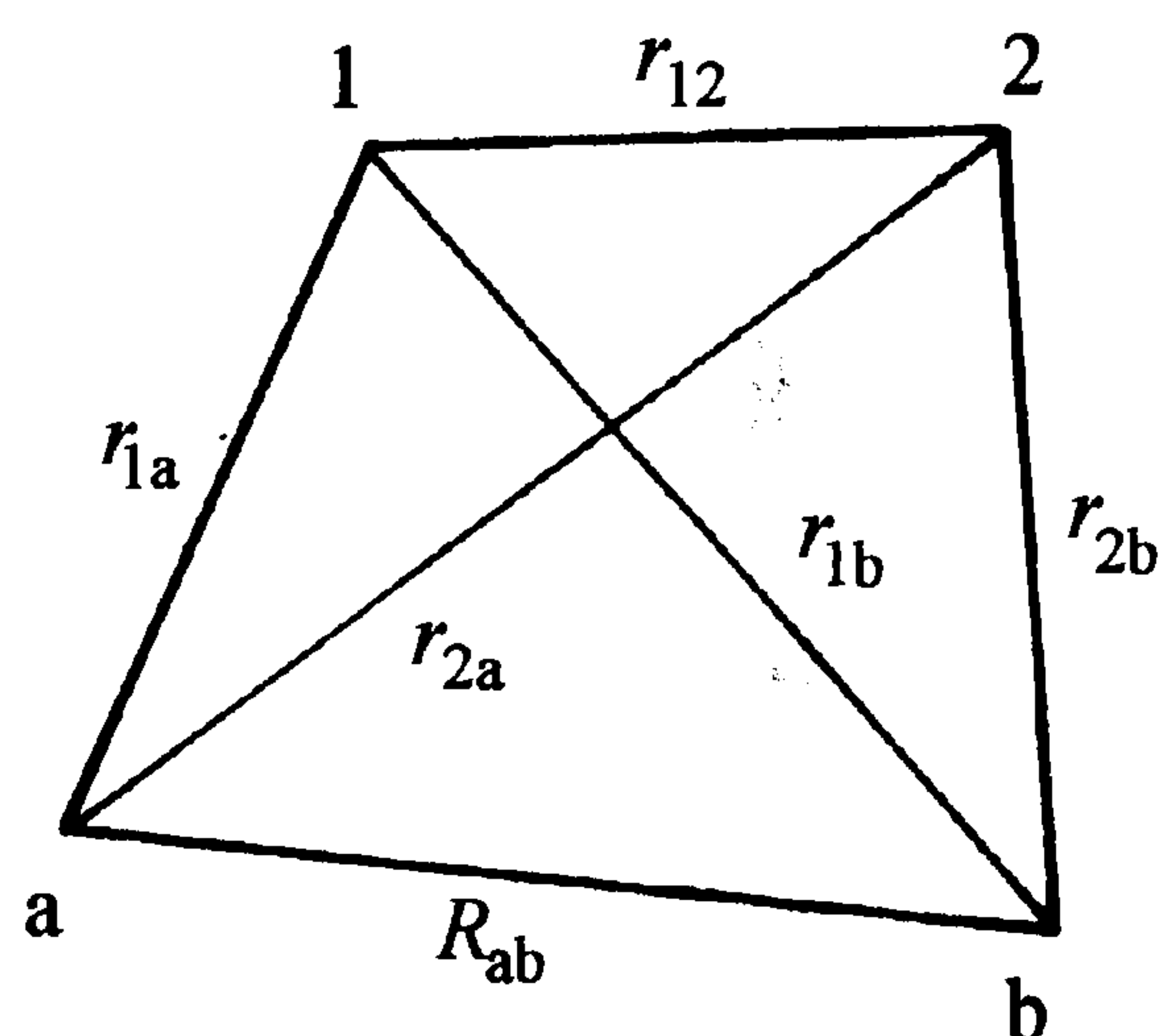


图 13.1 氢分子中的坐标

考虑基态氢分子. 将两个独立的氢原子当作它的零级近似. 经过对称性考虑后, 零级近似波函数可取为

$$\psi^e \sim \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm \Delta)}} [\psi_0(r_{1a}) \psi_0(r_{2b}) \pm \psi_0(r_{1b}) \psi_0(r_{2a})], \quad (13.7)$$

$\psi_0(r)$ 为基态氢原子波函数, 正负号分别对应着电子总自旋的单态和三重态, 方括号前是归一化因子, 其中

$$\Delta = \int \psi_0^*(r_{1a}) \psi_0^*(r_{2b}) \psi_0(r_{1b}) \psi_0(r_{2a}) d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \int \psi_0^*(r_{2a}) \psi_0^*(r_{1b}) \psi_0(r_{2b}) \psi_0(r_{1a}) d\tau_1 d\tau_2 \quad (13.8)$$

为重叠积分. 重叠积分的大小与两个原子波函数重叠的程度有关, 没有重叠时 $\Delta = 0$, 重叠很少时可当作小量. 由(13.6)和(13.7)可得电子能量的一级近似:

$$E^e = \int \psi^{e*} \hat{H}^e \psi^e d\tau_1 d\tau_2 \simeq 2E_0 + J(R_{ab}) \pm K(R_{ab}), \quad (13.9)$$

E_0 为基态氢原子能量.

$$\begin{aligned} J(R_{ab}) &= \frac{1}{1 \pm \Delta} \int \psi_0^*(r_{1a}) \psi_0^*(r_{2b}) \left[-\frac{\hbar c \alpha}{r_{1b}} - \frac{\hbar c \alpha}{r_{2a}} + \frac{\hbar c \alpha}{r_{12}} \right] \psi_0(r_{1a}) \psi_0(r_{2b}) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \frac{1}{1 \pm \Delta} \left[- \int \frac{\hbar c \alpha |\psi_0(r_{1a})|^2}{r_{1b}} d\tau_1 - \int \frac{\hbar c \alpha |\psi_0(r_{2b})|^2}{r_{2a}} d\tau_2 \right. \\ &\quad \left. + \hbar c \alpha \int \frac{|\psi_0(r_{1a})|^2 \cdot |\psi_0(r_{2b})|^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \right] \\ &= - \int \frac{\hbar c \alpha |\psi_0(r_{1a})|^2}{r_{1b}} d\tau_1 - \int \frac{\hbar c \alpha |\psi_0(r_{2b})|^2}{r_{2a}} d\tau_2 \\ &\quad + \hbar c \alpha \int \frac{|\psi_0(r_{1a})|^2 \cdot |\psi_0(r_{2b})|^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (13.10)$$

为普通库仑能: 第一项为 b 核对 a 原子中电子的吸引能, 第二项为 a 核对 b 原子中电子的吸引能, 末项为两电子的排斥能, 它们都与两核的距离 R_{ab} 有关.

$$K(R_{ab}) = \frac{1}{1 \pm \Delta} \int \psi_0^*(r_{1b}) \psi_0^*(r_{2a}) \left[-\frac{\hbar c \alpha}{r_{1b}} - \frac{\hbar c \alpha}{r_{2a}} + \frac{\hbar c \alpha}{r_{12}} \right] \psi_0(r_{1a}) \psi_0(r_{2b}) d\tau_1 d\tau_2 \quad (13.11)$$

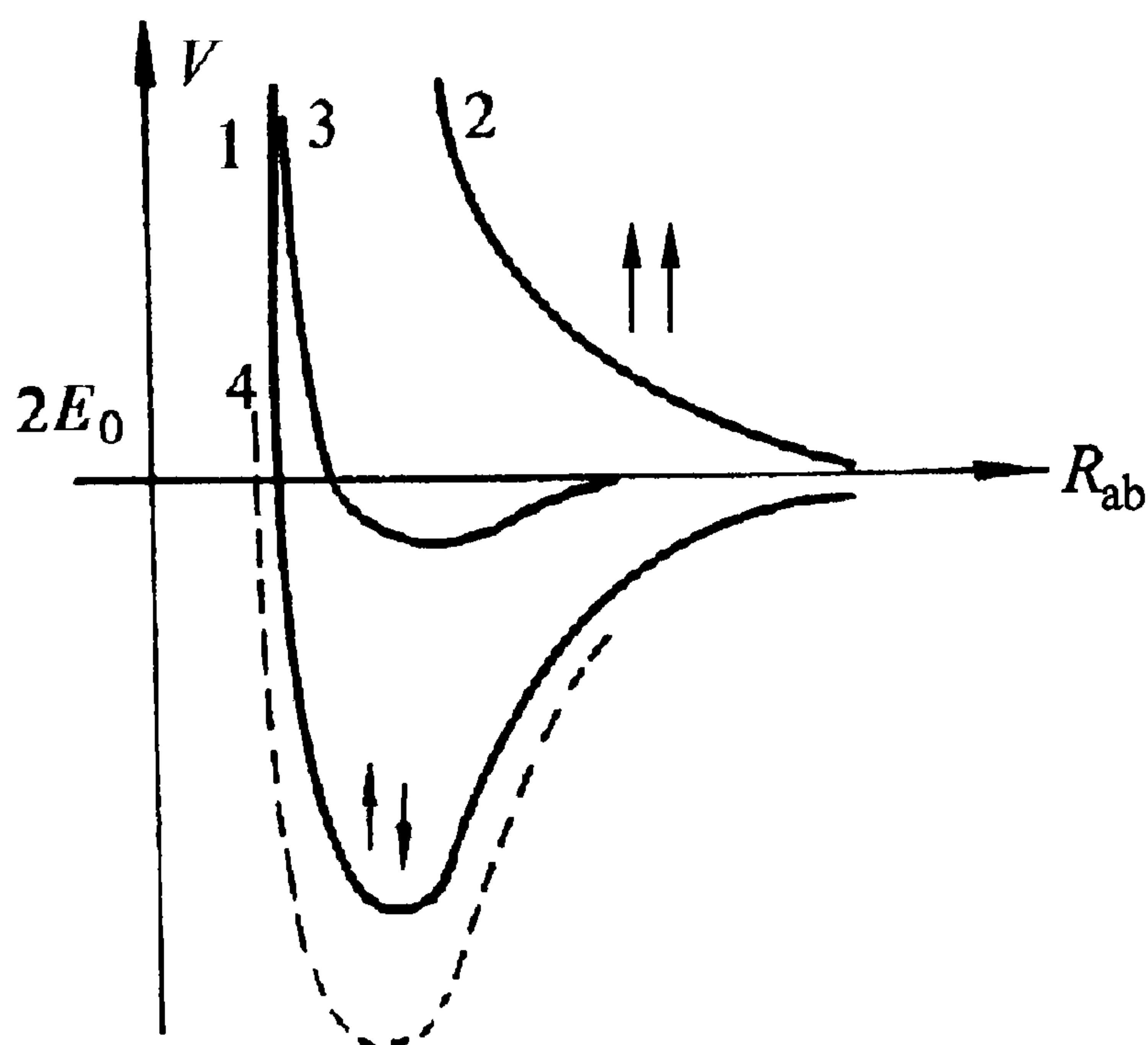


图 13.2 氢分子中两核的势能曲线

1. 电子自旋为单态时两核的势能曲线
2. 电子自旋为三重态时两核的势能曲线
3. 不考虑对称性时两核的势能曲线
4. 实验曲线

是量子力学特有的交换能, 讨论氦原子时已对它作了说明, 在这里它也与两核的距离 R_{ab} 有关.

将(13.9)和核间的库仑排斥势加起来即得两个氢核的势能

$$V(R_{ab}) = 2E_0 + \frac{\hbar c \alpha}{R_{ab}} + J(R_{ab}) \pm K(R_{ab}). \quad (13.12)$$

将氢原子基态波函数 $\psi_0(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$ 代入(13.10)和(13.11), 具体算出 J 、 K , 代入(13.12)可得三条势能曲线(图 13.2): 一条

在式中取正号, 是电子自旋为单态时两核的作用势(图中曲线 1), 它有一相当深的阱因而能形成分子; 另一条在式中取负号, 是电子自旋为三重态时两核的作用势(图中曲线 2), 它是排斥势因而不能形成分子; 第三条是令 $K(R_{ab}) = 0$ 得到的(图中曲线 3), 它只有一很浅的阱, 也不足以形成分子. 可见, 两个原子形成分子的原因是它们之间由于交换能而导致的相互作用力——交换力. 如 § 11.2 所述, 交换能是一种量子效应, 因此可以说, 原子是靠量子效应结合成分子的. 既然只当电子自旋反平行时两个氢原子才结合成分子, 氢分子中电子的自旋磁矩就彼此抵消; 两个基态氢原子中电子的轨道角动量和相应的轨道磁矩又都是零, 氢分子没有固有磁矩, 从而应表现出反磁性(见 § 14.5). 实验事实正是这样.

表 13.1 詹姆斯-库里奇的理论值与实验值的比较

	两核的平衡距离(Å)	离解能(eV)
理论	0.74	4.722
实验	0.7395	4.72

图 13.2 还表明, 理论计算得到的氢分子中两核的势能曲线(曲线 1)与实验曲线(曲线 4)很接近. 理论曲线略高于实验曲线是因为, (13.7)并非精确的基态电子波函数, 因而算得的电子能量 E^e 高于实际数值. 利用变分法可以得到较好的结果. 表 13.1 列举了詹姆斯-库里奇^①用变分法算得的理论值与实验值的比较. 可以看出二者很好相符.

§ 13.3 交换力 共价键和铁磁性

从对氢分子的分析中了解到原子间的一种重要作用——交换力. 它在原子的化学结合和铁磁体的形成中起着重要作用.

一般说来, 交换能 K 的数值比普通库仑能 J 的数值大. 它的主要特征是前面的符号与电子的自旋状态有关. 用 $V_{\text{交换}}$ 表示电子的交换能导致的原子间的势能, 则

$$V_{\text{交换}} = \pm K. \quad (13.13)$$

当所考虑的一对电子总自旋为零时, 在此式右端取正号, 总自旋为 1 时取负号. 交换能与电子自旋的这种关系并非来自基本相互作用. 基本相互作用就是电子与电

^① H.M. James and A. S. Coolidge, *Journ. Chem. Phys.*, **1** (1933) 825; *Journ. Chem. Phys.*, **3** (1935) 129.

子以及电子与核间的库仑作用,它们都与自旋无关.交换能前的符号与自旋的关系来自电子波函数的对称性要求,来自电子的全同性,是全同性原理的一种表现:两个电子总自旋为零时,自旋波函数反对称,空间波函数必须对称,这就使能量的干涉项——交换能前的符号为正;两个电子总自旋为1时,自旋波函数对称,空间波函数必须反对称,这就使交换能前的符号为负.

可以把交换能与电子自旋的关系明显地表示出来.以 \hat{S}_1 、 \hat{S}_2 表示 1、2 两电子的自旋算符, $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$ 为总自旋算符. \hat{S}^2 作用在总自旋为 1 的态上得本征值 $1(1+1)\hbar^2 = 2\hbar^2$, 作用在总自旋为零的态上得本征值 0. 引进算符

$$\hat{P}_{12}^{\sigma} = \frac{\hat{S}^2}{\hbar^2} - 1, \quad (13.14)$$

它作用在总自旋为 1 的态上得本征值 1, 作用在总自旋为零的态上得本征值 -1, 因而反映出三重态和单态的交换对称性, 表明它恰是 1、2 两电子的自旋交换算符. 利用这个算符可将(13.13)表示为

$$V_{\text{交换}} = -K\hat{P}_{12}^{\sigma}. \quad (13.15)$$

对分别在两个原子中的一对电子, 多数情形(包括上节讨论的氢分子)下 $K < 0$. 对这类情形, 当两电子总自旋为零时, 交换能使势能下降, 在两原子间形成一足够深的势阱, 将它们彼此束缚. 用化学的术语说, 这时在两原子间形成共价键. 按通俗的说法, 共价键是由于两个原子共有一对或几对电子而形成的, 共有几对电子就说这个键有几价. 通过这两节的分析知, 共有电子对之所以能使原子结合, 是由于它们导致原子间的交换力, 当共有的一对电子总自旋为零时, 交换力使原子彼此束缚成键. 共价键是一种量子效应.

每个原子有一定价数, 只能与一定数量的原子结合, 这种现象叫化学键的饱和性. 共价键的饱和性可用它的交换本质来说明. 要在两原子间形成共价键, 它们共有的电子自旋必须反平行, 总自旋必须为零, 自旋波函数必须反对称. 在波函数反对称的系统中各粒子状态必须不同, 形成共价键的电子自旋态就必须各不相同. 然而每个电子只有两个独立的自旋态, 因此只能与一个电子成对以形成共价键. 每个原子能用来成对的电子数是一定的, 每个电子又只能形成一个电子对, 这就使每个原子有一定价数, 只能与一定数量的原子结合.

对有些原子的有些子壳层 $K > 0$. 由(13.13)或(13.15)知, 交换能使这些原子的这些子壳层中电子自旋彼此平行的状态能量最低. 自旋平行, 自旋磁矩也就沿一个方向排列, 形成较大的磁矩. 自旋平行的精确表述应是自旋波函数对称. 在波函数对称的系统中, 状态相同的粒子数可任意多. 因此, 交换能可使这类原子的集体中自旋平行的电子达到宏观数目因而形成宏观磁矩. 正是这种“自发磁化”效应导致一些元素的铁磁性. 共价键和铁磁性是何等不同的现象! 量子力学却揭示出

它们的共同本质：它们都是原子间电子的交换能在不同条件下的表现。

由于

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_1^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2^2 = 2\left(\frac{3}{4}\hbar^2 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2\right), \quad (13.16)$$

(13.14)变为

$$\hat{P}_{12}^\sigma = \frac{2}{\hbar^2}\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \frac{1}{2} = \frac{\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 + 1}{2}, \quad (13.17)$$

(13.15)变为

$$V_{\text{交换}} = -\frac{K}{2}\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 - \frac{K}{2}. \quad (13.18)$$

此式明显表示出原子间的交换势与其中两电子自旋相对取向的关系。

§ 13.4 分子轨道概念

在分子中每个电子受的作用也可近似地用平均场代替。在这种近似下电子作独立粒子运动，可用单电子状态描述。化学中称分子的单电子空间状态为分子轨道，原子的单电子空间状态为原子轨道。这里沿用这种称呼。

若分子轨道的能量比相应的原子轨道低，它就有助于原子的结合，这种分子轨道称为成键的。若分子轨道的能量比相应的原子轨道高，它就妨碍原子的结合，这种分子轨道称为反键的。现在从这个角度看看化学键。

设一个电子在两个原子联合组成的平均场中运动。用 $\psi_1(\mathbf{r})$ 表示它在原子 1 中的原子轨道， $\psi_2(\mathbf{r})$ 表示它在原子 2 中的原子轨道。当它为 1、2 两原子共有时，分子轨道可设为

$$\psi(\mathbf{r}) = c_1\psi_1(\mathbf{r}) + c_2\psi_2(\mathbf{r}). \quad (13.19)$$

将此式作试探波函数，以 c_1 、 c_2 为参量，用变分法可定出这分子轨道和它的能量来。

(13.19)的归一化条件为

$$\sum_{i,j=1}^2 c_i^* \Delta_{ij} c_j = 1, \quad \Delta_{ij} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\tau. \quad (13.20)$$

$\psi_i(\mathbf{r})$ 是归一化的，故有 $\Delta_{ii} = 1$ 。当两条原子轨道不重叠时 $\Delta_{12} = \Delta_{21} = 0$ ，当重叠不多时它们可当作小量。平均能量为

$$\bar{E} = \sum_{i,j=1}^2 c_i^* H_{ij} c_j, \quad H_{ij} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \hat{H} \psi_j(\mathbf{r}) d\tau, \quad (13.21)$$

\hat{H} 为这个电子在平均场中的哈密顿量.

引进拉氏乘子 ϵ , 在条件(13.20)下令 \bar{E} 对 c_i^* 的变分为零即得 c_1, c_2 的方程组

$$\sum_{j=1}^2 H_{ij}c_j = \epsilon \sum_{j=1}^2 \Delta_{ij}c_j, \quad i = 1, 2. \quad (13.22)$$

拉氏乘子 ϵ 有明确的物理意义. 以 c_i^* 乘此式两端并对 i 求和, 利用(13.20)和(13.21)即得

$$\bar{E} = \epsilon. \quad (13.23)$$

它表明 ϵ 是 c_1 和 c_2 满足方程(13.22)时单电子的平均能量, 即欲求的单电子能量.

以 V_1, V_2 分别表示 1、2 两原子对电子作用的平均场. 在它们联合作用下电子的哈密顿量为

$$\left. \begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_1 + V_2 = \hat{H}_1 + V_2 = \hat{H}_2 + V_1, \\ \hat{H}_1 &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_1, \quad \hat{H}_2 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_2. \end{aligned} \right\} \quad (13.24)$$

忽略两原子靠近时平均场的畸变, 可设 \hat{H}_1 为电子在原子 1 单独作用下的哈密顿量, \hat{H}_2 为它在原子 2 单独作用下的哈密顿量. 于是

$$\left. \begin{aligned} H_{11} &= \int \psi_1^* \hat{H}_1 \psi_1 d\tau + \int \psi_1^* V_2 \psi_1 d\tau = \epsilon^0 + J(R_{12}), \\ J(R_{12}) &= \int |\psi_1|^2 V_2 d\tau, \\ H_{21} &= \int \psi_2^* \hat{H}_1 \psi_1 d\tau + \int \psi_2^* V_2 \psi_1 d\tau = \epsilon^0 \Delta_{21} + K(R_{12}), \\ K(R_{12}) &= \int \psi_2^* V_2 \psi_1 d\tau. \end{aligned} \right\} \quad (13.25)$$

ϵ^0 是电子在一个单独的原子中运动的能量; $J(R_{12})$ 是一个原子对另一个原子中的电子作用的普通库仑能; $K(R_{12})$ 是能量的干涉项, 也叫交换能; $J(R_{12}), K(R_{12})$ 代表两个原子间的作用, 因而与它们的距离 R_{12} 有关. 设 1、2 两原子是同样的, ψ_1, ψ_2 是这两个原子的同一状态并将相因子取得一样, 则应有

$$H_{22} = H_{11}, \quad H_{12} = H_{21}, \quad \Delta_{12} = \Delta_{21} = \Delta. \quad (13.26)$$

将(13.25)、(13.26)代入(13.22)并注意 $\Delta_{ii} = 1$ 得

$$\left. \begin{aligned} [\epsilon^0 + J(R_{12}) - \epsilon]c_1 + [\epsilon^0 \Delta + K(R_{12}) - \epsilon \Delta]c_2 &= 0, \\ [\epsilon^0 \Delta + K(R_{12}) - \epsilon \Delta]c_1 + [\epsilon^0 + J(R_{12}) - \epsilon]c_2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (13.27)$$

要此式有非零解, 必须

$$\begin{vmatrix} \epsilon^0 + J(R_{12}) - \epsilon & \epsilon^0 \Delta + K(R_{12}) - \epsilon \Delta \\ \epsilon^0 \Delta + K(R_{12}) - \epsilon \Delta & \epsilon^0 + J(R_{12}) - \epsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (13.28)$$

亦即

$$[\epsilon^0 - \epsilon + J(R_{12})]^2 - [(\epsilon^0 - \epsilon)\Delta + K(R_{12})]^2 = 0.$$

作为 ϵ 的二次方程, 此式的两个根为

$$\epsilon = \epsilon^0 + \frac{J(R_{12}) \pm K(R_{12})}{1 \pm \Delta} \equiv \epsilon_{\pm}. \quad (13.29)$$

略去小量 Δ , 此式变为

$$\epsilon_{\pm} = \epsilon^0 + J(R_{12}) \pm K(R_{12}). \quad (13.30)$$

将(13.29)代入(13.27), 求解并归一化得: 当 $\epsilon = \epsilon_+$ 时

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1+\Delta)}}, \quad \psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+\Delta)}} [\psi_1(\mathbf{r}) + \psi_2(\mathbf{r})] \equiv \psi_+(\mathbf{r}); \quad (13.31)$$

当 $\epsilon = \epsilon_-$ 时

$$c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-\Delta)}}, \quad \psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-\Delta)}} [\psi_1(\mathbf{r}) - \psi_2(\mathbf{r})] \equiv \psi_-(\mathbf{r}). \quad (13.32)$$

原子对电子的平均作用是吸引的, V_1 、 V_2 小于零, 因此 $J(R_{12})$ 和 $K(R_{12})$ 都小于零. 原子只对靠近它的电子有显著作用, $J(R_{12})$ 的数值较小. $K(R_{12})$ 积分号下的因子 ψ_2^* 中电子“交换”到了原子 2 的附近, V_2 能较充分地发挥作用, 因而在两条原子轨道显著重叠的区域内, 交换能 $K(R_{12})$ 的绝对值比普通库仑能 $J(R_{12})$ 的大. 可见与原子轨道 ψ_1 、 ψ_2 相应的是两条分子轨道: 一条 ψ_+ 能量比原子轨道的低得多, 是成键的; 另一条 ψ_- 能量比原子轨道的高, 是反键的.

当两个原子共有一个电子时, 它可以处于成键轨道, 使这两个原子结合. 当两个原子共有一对电子时, 它们必须都处于成键轨道才能使这两个原子结合. 按泡利原理, 这一对成键电子的自旋取向必须相反. 这与上两节讲的电子配对概念是一致的. 共有一对电子的键显然比共有一个电子的键强. 当两个原子共有三个电子时, 必有一个电子处于反键轨道, 反键轨道中一个电子的作用与成键轨道中的一个电子对消, 若剩下的一个电子在成键轨道, 两原子仍能结合. 这种三电子键的强度与共有一个电子的单电子键差不多.

从上面的讨论中可以看出, 按分子轨道的观点, 原子结合的原因仍是共有电

子,而且交换能在其中起重要作用.不过共有电子的方式是多样的.除共有一对电子的普通键外还有单电子键和三电子键.单电子键的最简单例子是氢分子离子 H_2^+ ,三电子键的最简单例子是氦离子分子 He_2^+ .电子还可以为两个以上的原子所共有,把这些原子结合起来.只要成键的电子数足够多,甚至可将许多原子结合成整块晶体.

在一个认真的分子轨道理论中,分子轨道与平均场应自洽.如 § 11.4 所述,最好的自洽场方程是福克方程(11.62).但对于分子、固体等原子集合体,福克方程仍太复杂,需要在它的基础上再作近似.一个自然的做法是将分子轨道(MO)写成已知原子轨道(AO)的线性组合,用自洽场方法求展开系数和单电子能量.这种方法叫原子轨道线性组合分子轨道法(LCAO-MO).设采用 f 个原子轨道作展开的基底,分子轨道就简化成 f 维复矢量.福克方程简化为 f 维矩阵的本征方程,矩阵本身与分子轨道有关.仍用逐步渐近法解它,在电子计算机上反复叠代到自洽为止.这种计算在量子化学中已被称为“从头算起”.

§ 13.5 双原子分子的守恒量与能级分类

双原子分子有一对称轴,即两个原子核的连线,电子受的作用不因它绕对称轴的转动而变.这种势场称为轴对称的.称对称轴为 ζ ,忽略自旋的作用,电子的总轨道角动量在其上的投影 L_ζ 守恒.这是因为核对电子的作用力在 ζ 与电子组成的平面内,在 ζ 方向无力矩;电子之间的作用总力矩本来就是零.将 L_ζ 的本征值写作 $\Lambda\hbar$, Λ 为好量子数.

L_ζ 应当能确定电子系统总体绕 ζ 轴的转动状态.为了表示这种转动,除固定在空间的坐标系 xyz 外再取两个坐标系:一为 $x'y'\zeta$, x' 取在 $z\zeta$ 平面内,垂直于 ζ . y' 垂直于 $z\zeta x'$ 平面,因而在 xy 平面内. i 电子绕 ζ 轴的方位角可用它的径矢量在 $x'y'$ 平面上的投影与 x' 轴的交角 φ_{ζ_i} 表示.于是

$$\hat{L}_\zeta = -i\hbar \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\partial}{\partial \varphi_{\zeta_i}} \quad (13.33)$$

另一坐标系为 $\xi\eta\zeta$,它是分子的本体坐标系.初看上去分子不像刚体,很难在它上面固定 $\xi\eta$ 轴.其实不然: N_1 个坐标 φ_{ζ_i} ($i=1, 2, \dots, N_1$) 固定了 N_1 个电子绕 ζ 轴的角位置也就固定了整个分子绕 ζ 轴的角位置.如果以某种方式固定了 $\xi\eta$ 轴,并将 ξ 与 x' 轴的交角 γ 当作分子绕 ζ 轴的角位置的一个坐标;如果能找到另外 N_1-1 个坐标 φ'_{ζ_i} ($i=$

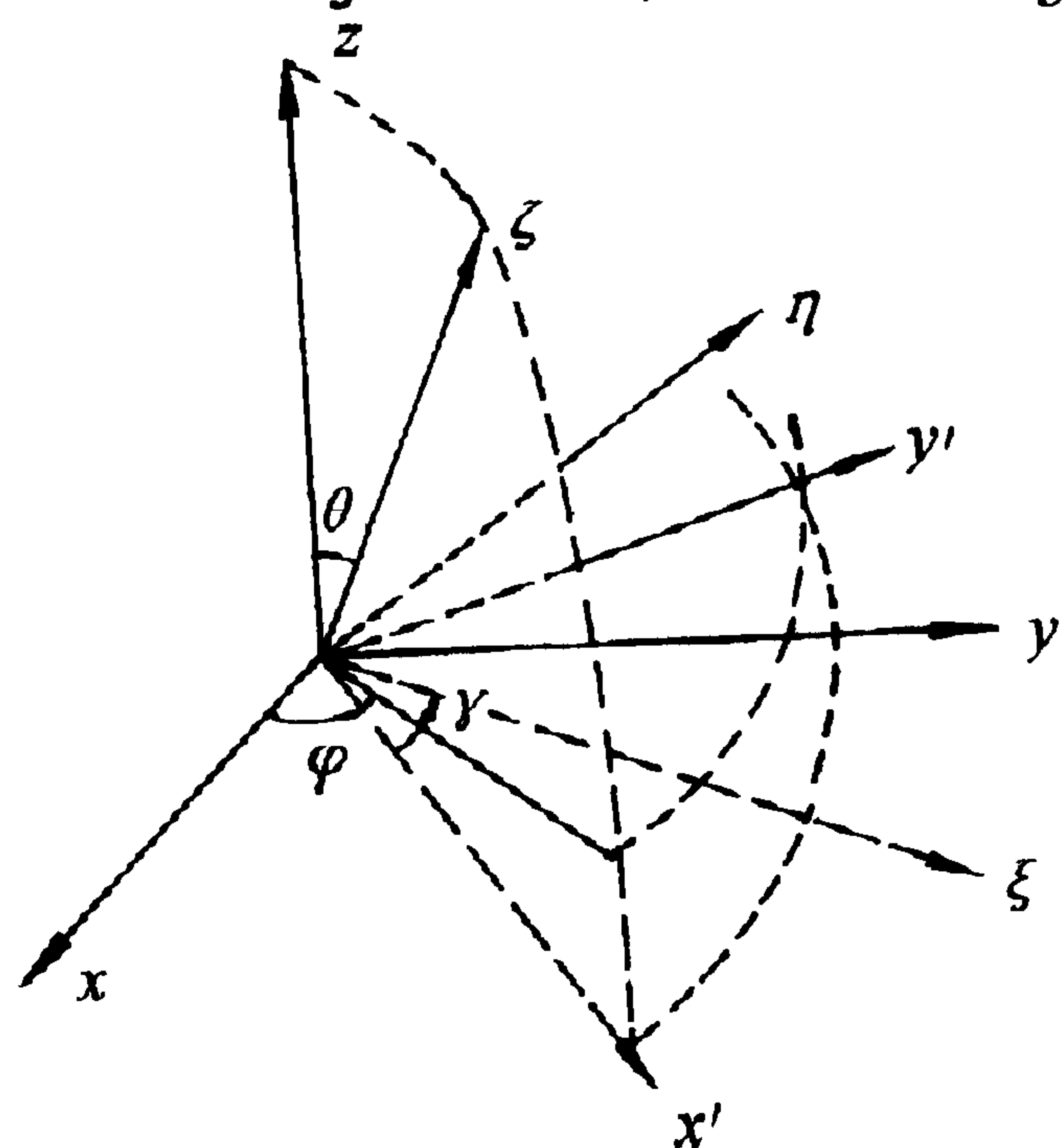


图 13.3 固定坐标系 xyz , 部分固定坐标系 $x'y'\zeta$ 和本体坐标系 $\xi\eta\zeta$ 的关系

2, 3, ..., N_1), 其中的每一个都只与电子绕 ζ 轴的相对角位置有关而与分子整体绕 ζ 轴的转动无关, 同时它们和 γ 一起能完全确定 N_1 个电子绕 ζ 轴的角位置; 则这样取的坐标系 $\xi\eta\zeta$ 在空间的取向就可代表分子整体在空间的取向, 它就是分子的本体坐标系, γ 代表分子整体绕 ζ 轴的角位置. 符合这种条件的本体坐标系有无穷多种. 例如可将 ζ 轴与第一个电子组成的平面取作 $\zeta\xi$ 平面, 然后再按右手规则取 η 轴, 此时有

$$\gamma = \varphi_{\zeta_1}, \quad \varphi'_{\zeta_i} = \varphi_{\zeta_i} - \varphi_{\zeta_1}, \quad i = 2, 3, \dots, N_1. \quad (13.34)$$

这 N_1 个坐标显然完全表示出 N_1 个电子绕 ζ 轴的角位置, 且 φ'_{ζ_i} 只与电子相对角位置有关而与分子整体绕 ζ 轴的转动无关. 分子整体绕 ζ 轴的角位置只由 γ 表示. 由变换(13.34)可将(13.33)中的 \hat{L}_ζ 用新坐标 γ 和 φ'_{ζ_i} ($i = 2, 3, \dots, N_1$) 表出:

$$\hat{L}_\zeta = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi_{\zeta_1}} - i\hbar \sum_{i=2}^{N_1} \frac{\partial}{\partial \varphi_{\zeta_i}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \gamma} + i\hbar \sum_{i=2}^{N_1} \frac{\partial}{\partial \varphi'_{\zeta_i}} - i\hbar \sum_{i=2}^{N_1} \frac{\partial}{\partial \varphi'_{\zeta_i}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \gamma}. \quad (13.35)$$

当 L_ζ 确定为 $\Lambda\hbar$ 时, 波函数随 γ 的变化就确定为 $e^{i\Lambda\gamma}$, 它描述了这种情形下电子总体绕 ζ 轴的转动.

用 $\hat{\Pi}_y$ 表示 y' 方向的反演变换 $y' \rightarrow -y'$, 双原子分子中电子受到的轴对称势场在这种变换下不变. 因此

$$\hat{\Pi}_y \hat{H}^e = \hat{H}^e \hat{\Pi}_y. \quad (13.36)$$

若 ψ 为电子能量的一个本征态, 则 $\hat{\Pi}_y \psi$ 也是电子能量的一个本征态, 而且本征值与 ψ 相同. 然而变换 $\hat{\Pi}_y$ 下, $\gamma \rightarrow 2\pi - \gamma$, 从而 $e^{i\Lambda\gamma} \rightarrow e^{i2\pi\Lambda} e^{-i\Lambda\gamma} = e^{-i\Lambda\gamma}$, $L_\zeta = \Lambda\hbar$ 的态变成了 $L_\zeta = -\Lambda\hbar$ 的态. 这两个态的电子能量相同, 因而轴对称场中能量只与 Λ 的绝对值有关, 对 Λ 的符号是简并的.

与原子的光谱项符号类似可引进分子的光谱项符号. $|\Lambda| = 0, 1, 2, \dots$ 的光谱项分别用大写希腊字母 $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ 表示. 在分子轨道理论中, 双原子分子里单电子受到的平均势场也是轴对称的, 它的轨道角动量在 ζ 轴上的投影量子数 λ 也是好量子数. 与原子轨道的光谱项符号类似, 用小写希腊字母 $\sigma, \pi, \delta, \dots$ 代表 $|\lambda| = 0, 1, 2, \dots$ 的分子轨道. 若轨道是成键的就分别称它们为 σ 键、 π 键、 δ 键、 \dots .

Σ 态 $\Lambda = 0$, 在 $\hat{\Pi}_y$ 作用下不变. 因此 Σ 态是 $\hat{\Pi}_y$ 的本征态, 本征值只能是 ± 1 , 分别用 Σ^+ 和 Σ^- 表示它们. 若双原子分子的两个核是全同的, 电子受到的势场在空间反演变换 $\hat{\Pi}(\xi \rightarrow -\xi, \eta \rightarrow -\eta, \zeta \rightarrow -\zeta)$ 下也不变, 电子宇称守恒. 分别用光谱项的脚码 g 和 u 表示偶宇称和奇宇称. 忽略自旋轨道耦合, 电子的总自旋 S 也守恒, 它用光谱项左上角的指标 $2S + 1$ 表示. 例如 $\Lambda = 0, \Pi_y = +1$, 奇宇称、三重态的光谱项符号为 $^3\Sigma_u^-$; $\Lambda = 1$, 偶宇称、单态的光谱项符号为 $^1\Pi_g$.

电子和核合在一起是一个不受外力作用的系统.若忽略自旋轨道耦合,整个分子的总轨道角动量 \hat{K} 守恒.用 $\hat{\mathcal{L}}$ 表示核的总轨道角动量,

$$\hat{K} = \hat{\mathcal{L}} + \hat{L}. \quad (13.37)$$

ζ 轴取在两核的联线上,因此不存在核绕 ζ 轴的转动: $\mathcal{L}_\zeta = 0$. 于是

$$\hat{K}_\zeta = \hat{L}_\zeta. \quad (13.38)$$

前面已论证 \hat{L}_ζ 守恒,因此 \hat{K}^2 、 \hat{K}_z 、 \hat{K}_ζ 是一组能同时确定的守恒量.可见双原子分子很像 § 8.6 中讨论过的对称陀螺.与 \hat{K}^2 、 \hat{K}_z 和 \hat{K}_ζ 的本征值 $K(K+1)\hbar^2$ 、 $M\hbar$ 和 $\Lambda\hbar$ 相应的本征态就是按(8.131)定义的 $\psi_{KMA\Lambda}(\theta, \varphi, \gamma)$, 它描述了双原子分子作为整体在空间中的转动.

电子自旋的作用可分两种情形考虑.一种情形(情形 a)中电子的自旋轨道耦合能比转动能大得多.这时电子的自旋首先与轨道耦合起来,电子总角动量的 ζ 投影守恒,它的量子数 Ω 是好量子数.以 Σ 表示电子总自旋 \hat{S} 的 ζ 投影量子数,

$$\Omega = \Lambda + \Sigma. \quad (13.39)$$

Σ 可取 $2S+1$ 个值,对一定的 Λ , 有 $2S+1$ 个 Ω , 从而一个电子轨道能级劈裂为 $2S+1$ 个能级. $|\Omega|$ 记在光谱项符号的右下角.例如 $|\Lambda|=1$ 的三重态 $|\Omega|$ 可为 0、1 和 2, 它们的光谱项符号分别为 ${}^3\Pi_0$ 、 ${}^3\Pi_1$ 和 ${}^3\Pi_2$. 情形 a 中分子的总轨道角动量量子数 K 和它的投影量子数 M 不再是好量子数.由于核的自旋磁矩很小,作用也很小,可以不考虑.电子的总角动量与核的轨道角动量直接耦合成分子的“总角动量” \hat{J} , 它是守恒的,它的量子数 J 和投影量子数 M_J 是好量子数.电子自旋和轨道耦合的结果使 Ω 、 J 、 M_J 代替了 Λ 、 K 、 M .

另一种情形(情形 b)中,转动能量比电子的自旋轨道耦合能大得多.这时分子的总轨道角动量近似守恒, K 、 M 为近似的好量子数. \hat{K} 与 \hat{S} 耦合成“总角动量” \hat{J} . 当 $S \leq K$ 时分子的能级劈裂成 $2S+1$ 条.

§ 13.6 双原子分子的振动和转动 能谱

分离出质心运动后,双原子分子的哈密顿量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\hat{\mathcal{L}}^2}{2\mu R^2} + V^N(R) + \hat{H}^e, \quad (13.40)$$

μ 为两个原子核的折合质量, R 为它们的距离.利用

$$\hat{\mathcal{L}}^2 = (\hat{K} - \hat{L})^2 = \hat{K}^2 + \hat{L}^2 - 2\hat{K} \cdot \hat{L},$$

(13.40)变为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\hat{K}^2}{2\mu R^2} + V^N(R) + \hat{H}^{\text{er}} + \hat{H}^{\text{e}}, \quad (13.41)$$

其中

$$\hat{H}^{\text{er}} = \frac{1}{2\mu R^2} (\hat{L}^2 - 2\hat{K} \cdot \hat{L}) \quad (13.42)$$

是分子转动对电子运动的影响, 在分子坐标系 $\xi\eta\zeta$ 中表现为电子的惯性能量, 可以和 \hat{H}^{e} 合在一起. 不过由于分母上有大质量 μ , 它比 \hat{H}^{e} 中的各项小得多. 且按绝热近似的精神, 这种影响可以略去, 或只作微扰处理.

设双原子分子的波函数为

$$\Psi = \frac{u(R)}{R} \psi^{\text{e}} \psi_{KML}(\theta, \varphi, \gamma). \quad (13.43)$$

ψ^{e} 中包括除 γ 外的全部电子自由度. 令 $\psi^{\text{e}} \psi_{KML}$ 为 $\hat{H}^{\text{er}} + \hat{H}^{\text{e}}$ 的本征函数, 本征值为 $E^{\text{e}}(R)$, 将(13.43)代入 \hat{H} 的本征方程, 由绝热近似得

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dR^2} + \left[\frac{K(K+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + V(R) \right] u(R) = E u(R), \quad (13.44)$$

其中

$$V(R) = V^N(R) + E^{\text{e}}(R), \quad (13.45)$$

E 为分子的能量.

分子中核的相对运动可当作平衡距离 R_0 附近的微振动. 将转动能和势能在 R_0 附近展开:

$$\frac{K(K+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + V(R) = \frac{K(K+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} + V(R_0) + \frac{1}{2} \mu \omega^2 (R - R_0)^2 + \dots \quad (13.46)$$

此式在平衡距离 R_0 处应取极小, 因此右端没有 $R - R_0$ 的一次项, 二次系数是正的, ω 为正实数. 将(13.46)代入(13.44)得

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{d\rho^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 \rho^2 u = E^{\text{v}} u, \quad (13.47)$$

其中 $\rho = R - R_0$,

$$E^{\text{v}} \equiv E - \frac{K(K+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} - V(R_0). \quad (13.48)$$

(13.47)正是一维谐振动能量的本征方程, 只是边界条件现在是

$$\rho \rightarrow -R_0 \text{ 或 } \rho \rightarrow \infty \text{ 时 } u \rightarrow 0. \quad (13.49)$$

不过如果表示基本振幅的特征长度 $\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}$ 比平衡距离 R_0 小得多, 边界条件(13.49)可近似地换成 $\rho \rightarrow \pm \infty$ 时 $u \rightarrow 0$. 这样就可利用 § 2.2 关于谐振动的全部结果:

$$E^V = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \equiv E_n^V, \quad (13.50)$$

$$u(R) = \left\{ \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} \frac{1}{\sqrt{\pi 2^n n!}} \right\}^{1/2} e^{-\frac{\mu\omega}{2\hbar}(R-R_0)^2} H_n \left[\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} (R-R_0) \right] \equiv u_n(R). \quad (13.51)$$

由(13.48)和(13.50)得分子的本征能量

$$E = V(R_0) + \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega + \frac{K(K+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2}. \quad (13.52)$$

$V(R_0)$ 是两核在平衡位置上的相互作用势能和电子能量, 随着电子运动状态的不同组成一系列彼此相距甚远的能级, 称为电子能级. $\left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$ 为叠加在电子能级上的振动能级. $\frac{K(K+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2}$ 为叠加在电子-振动能级上的转动能级. 分子能量可看成这三项能量的和. 将(13.51)代入(13.43)得分子波函数

$$\Psi = \psi_{a\Lambda}^e \psi_{a\Lambda n}^V \psi_{K M \Lambda}, \quad (13.53)$$

$\psi_{a\Lambda}^e$ 为电子在本地坐标系 $\xi\eta\zeta$ 中的波函数, a 为电子系统除 Λ 外的量子数;

$$\psi_{a\Lambda n}^V(R) \equiv \frac{1}{R} \left\{ \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} \frac{1}{\sqrt{\pi 2^n n!}} \right\}^{1/2} e^{-\frac{\mu\omega}{2\hbar}(R-R_0)^2} H_n \left[\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} (R-R_0) \right] \quad (13.54)$$

为振动波函数, 它除与振动量子数 n 有关外, 还通过 ω 和 R_0 与电子状态的量子数 $a\Lambda$ 有关; $\psi_{K M \Lambda}$ 为转动波函数. 分子的波函数可看作这三个因子的乘积. (13.52)和(13.53)表明, 分子的运动可近似地分解为电子运动、振动和转动三部分, 它们之间的耦合可作微扰处理.

§ 13.7 范德瓦耳斯(van der Waals)力

由(13.11)和(13.25)的最末一式可以看出, 只有当两原子的电子波函数有显著重叠时, 交换能才是重要的. 当两个原子(或分子)相距较远, 其中电子的波函数彼此不重叠时, 就只有普通库仑能起作用. 将两个电荷分布的库仑能作多极展开, 首项是电荷-电荷作用, 其次是电荷-偶极作用, 再次是偶极-偶极作用, ……等等. 对两个中性原子(或分子), 不存在与总电荷成正比的作用, 主要相互作用就是偶极-偶极作用. 由此导致的原子(分子)间力叫范德瓦耳斯力.

r 处的点电荷 q 在 r' 处产生的电势为 $\frac{q}{4\pi\epsilon_0 R}$, 其中 $\mathbf{R} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$. 将电荷 q 从 r 挪到 $r + \delta r$ 处, 同时在 r 处放上一点电荷 $-q$, 就形成电偶极矩 $\mathcal{P} = q\delta r$, 它在 r' 处产生的电势为

$$\delta r \cdot \nabla \frac{q}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} = \frac{\mathcal{P} \cdot \mathbf{R}}{4\pi\epsilon_0 R^3}. \quad (13.55)$$

r' 处的点电荷 q' 在这个电势作用下有势能 $q' \frac{\mathcal{P} \cdot \mathbf{R}}{4\pi\epsilon_0 R^3}$. 将 q' 挪到 $r' + \delta r'$ 处并在 r' 处放上一点电荷 $-q'$, 就形成电偶极矩 $\mathcal{P}' = q'\delta r'$, 它在电势(13.55)作用下有势能

$$V = q'\delta r' \cdot \nabla' \frac{\mathcal{P} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^3} = \frac{\mathcal{P} \cdot \mathcal{P}'}{4\pi\epsilon_0 R^3} - 3 \frac{(\mathcal{P} \cdot \mathbf{R})(\mathcal{P}' \cdot \mathbf{R})}{4\pi\epsilon_0 R^5}. \quad (13.56)$$

这就是相距 R 的两个电偶极矩的相互作用势.

设有两个原子(或分子, 下同)分别在 r 和 r' 处, 电偶极矩算符分别为 $\hat{\mathcal{P}}$ 和 $\hat{\mathcal{P}}'$. 势能(13.56)在它们间导致微扰

$$\hat{H}' = \frac{\hat{\mathcal{P}} \cdot \hat{\mathcal{P}}' - 3(\hat{\mathcal{P}} \cdot \mathbf{u})(\hat{\mathcal{P}}' \cdot \mathbf{u})}{4\pi\epsilon_0 R^3}, \quad (13.57)$$

\mathbf{u} 为从 r 指向 r' 的单位矢量. 设不考虑 \hat{H}' , 两原子的完备定态系分别为 $[|n\rangle]$ 和 $[|n'\rangle]$, 相应的能量为 $[E_n]$ 和 $[E_{n'}]$. 两原子合成的系统的完备定态系可写为 $[|nn'\rangle = |n\rangle|n'\rangle]$, 相应的能量为 $[E_{nn'} = E_n + E_{n'}]$. 由于设两原子的电子波函数无显著重叠, 反对称化对计算结果无明显影响, 实际计算中不必将它反对称化. 两个基态原子的态矢量为 $|00'\rangle$, 能量为 $E_{00'}$. 微扰(13.57)对这个态的能量的一级修正为

$$\langle 00' | \hat{H}' | 00' \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} [\mathcal{P}_{00} \cdot \mathcal{P}'_{0'0'} - 3(\mathcal{P}_{00} \cdot \mathbf{u})(\mathcal{P}'_{0'0'} \cdot \mathbf{u})],$$

$$\mathcal{P}_{00} = \langle 0 | \hat{\mathcal{P}} | 0 \rangle, \quad \mathcal{P}'_{0'0'} = \langle 0' | \hat{\mathcal{P}}' | 0' \rangle.$$

原子有一定宇称, 而电偶极矩矩阵元不为零的条件为始末态宇称相反(见 § 12.3 中(12.35)~(12.36)间的讨论), 故 $\mathcal{P}_{00} = \mathcal{P}'_{0'0'} = 0$. 对两原子能量的一级修正为零. 从物理上讲, 具有一定宇称的系统电偶极矩的平均值恒为零, 两个具有一定宇称的系统间的平均偶极-偶极作用当然是零. 仅当系统彼此极化而不再具有一定宇称时, 偶极-偶极作用才显露出来. 高级微扰考虑了这种极化的效应.

将(13.57)代入(12.12), 得能量的二级修正

$$\Delta E_{00'}^{(2)} = \frac{A}{R^6}, \quad (13.58)$$

$$A = \sum_{i,j} Q_{iij} - 3 \sum_{i,j,k} (Q_{iijk} + Q_{jkii}) u_j u_k + 9 \sum_{ijkl} Q_{ijkl} u_i u_j u_k u_l, \quad (13.59)$$

$$Q_{ijkl} = \sum_{nn' \neq 00'} \frac{(\mathcal{P}_i)_{0n}(\mathcal{P}_j)_{0'n'}(\mathcal{P}_k)_{n0}(\mathcal{P}_l)_{n'0'}}{(4\pi\epsilon_0)^2(E_{00'} - E_{nn'})}, \quad (13.60)$$

$$(\mathcal{P}_i)_{n_1 n_2} = \langle n_1 | \hat{\mathcal{P}}_i | n_2 \rangle, \quad (\mathcal{P}_j)_{n'_1 n'_2} = \langle n'_1 | \hat{\mathcal{P}}_j | n'_2 \rangle, \quad (13.61)$$

脚码 i, j, k, l 中的每一个都可代表 x, y 和 z , 对其中每一个的求和都跑遍 x, y 和 z .

在绝热近似下, 固定原子位置求出的能量修正就是原子间的一项势能. 偶极-偶极作用导致的能量修正(13.58)就是原子间的范德瓦耳斯势

$$V_{\text{范德}}(\mathbf{R}) = \frac{A(\mathbf{u})}{R^6}, \quad (13.62)$$

其中的 $A(\mathbf{u})$ 由(13.59)定义, 是 \mathbf{R} 的取向 \mathbf{u} 的函数. 与 $V_{\text{范德}}$ 对应的力就是范德瓦耳斯力.

习 题 十 三

1. 用微扰法求氢分子离子 H_2^+ 的基态电子波函数和电子能量表达式.
2. 直接由电子波函数写出 H_2^+ 和 H_2 的基态光谱项符号.
3. 用分子轨道概念解释负氢分子离子 H_2^- 的形成.
4. 证明轴对称场中与各 $|\lambda|$ 值对应的最低能级随 $|\lambda|$ 的增加而升高, 因此能量最低的单粒子态必为 σ 态.
5. 估计分子中电子、振动和转动能量的数量级.
6. 为了得到双原子分子的较精确的振动——转动能级需要考虑振动和转动的耦合. 为此在 $V(R)$ 的极小处 R_0 附近作展开

$$\begin{aligned} \frac{K(K+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + V(R) &= \frac{K(K+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} + V(R_0) - \frac{K(K+1)\hbar^2}{\mu R_0^3} \xi \\ &+ \frac{3}{2} \frac{K(K+1)\hbar^2}{\mu R_0^4} \xi^2 + \frac{1}{2} \mu \omega^2 \xi^2 + \beta \xi^3 + \gamma \xi^4, \end{aligned}$$

其中 $\xi \equiv R - R_0$, $\omega \equiv \sqrt{\frac{1}{\mu} \frac{d^2 V}{dR^2}} \Big|_{R_0}$; β, γ 为小量. 严格处理 ξ 的一次项和二次项, 用微扰法

处理 ξ 的三次项(到二级)和四次项(到一级), 求出能量的表达式.

7. 用

$$V(R) = -2D \left(\frac{a}{R} - \frac{a^2}{2R^2} \right)$$

模拟原子间的作用势, 其中 D 和 a 为常数. 求双原子分子的转动-振动能谱, 并将它们表成转动能, 振动能以及对这二项能量的各种修正之和.

8. 用莫尔斯势^①

$$V(R) = D(e^{-2ax} - 2e^{-ax}), \quad x = \frac{R - R_0}{R_0},$$

^① P. M. Morse, *Phys. Rev.*, **34** (1929) 57.

模拟原子间的作用势, 其中 D 、 a 和 R_0 为常数. 求 $K=0$ 的双原子分子的振动能谱, 并将它们表成振动能及其修正项之和. (提示: 作自变量变换 $y = \frac{R_0 \sqrt{8\mu D}}{\hbar a} e^{-ax}$, μ 为两原子核的折合质量.)

9. 计算两个基态氢原子间的范德瓦耳斯力. 在(13.60)右边和号中只要求取到第一激发态.

第十四章 电磁场与电磁作用

§ 14.1 电磁场的正则量子化 光子

为了讨论原子、分子和其他带电系统发光和吸收光的过程,需将电磁场量子化.最常用的方法就是正则量子化.

真空中电场强度 \mathcal{E} ,电位移 \mathcal{D} ,磁感应强度 \mathcal{B} 和磁场强度 \mathcal{H} 满足无源麦克斯韦方程

$$\nabla \times \mathcal{E} = -\frac{\partial \mathcal{B}}{\partial t}, \quad \nabla \cdot \mathcal{D} = 0, \quad \nabla \cdot \mathcal{B} = 0, \quad \nabla \times \mathcal{H} = \frac{\partial \mathcal{D}}{\partial t}; \quad (14.1)$$

且有关系

$$\mathcal{D} = \epsilon_0 \mathcal{E}, \quad \mathcal{B} = \mu_0 \mathcal{H}, \quad (14.2)$$

其中真空介电常数 ϵ_0 和真空磁导率 μ_0 有关系

$$\epsilon_0 \mu_0 = c^{-2}, \quad (14.3)$$

$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s} = 2.998 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ 为光速.也可用标势 ϕ 与矢势 \mathbf{A} 表示电磁场,它们与场强的关系为

$$\mathcal{E} = -\nabla \phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathcal{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (14.4)$$

此外还满足洛伦兹条件

$$\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \phi}{\partial t} = 0. \quad (14.5)$$

为满足(14.1),标势和矢势均应满足达朗贝尔方程

$$\nabla^2 \phi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = 0, \quad \nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0. \quad (14.6)$$

任何满足(14.4)~(14.6)的 ϕ 和 \mathbf{A} 都可以表示电磁场,然而(14.4)~(14.6)却不能把 ϕ 与 \mathbf{A} 定下来.设 $\chi(\mathbf{r}, t)$ 为任一满足达朗贝尔方程的函数,则

$$\phi' = \phi - \frac{\partial \chi}{\partial t}, \quad \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \chi \quad (14.7)$$

与 ϕ 、 \mathbf{A} 一样满足方程(14.4)~(14.6). 变换(14.7)叫规范变换. 电磁场理论在规范变换下不变.

恒可用规范变换使 $\phi = 0$. 这时就说采用了库仑规范. 在这种规范下, (14.4)~(14.6)变为

$$\mathcal{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathcal{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (14.8)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0, \quad (14.9)$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0, \quad (14.10)$$

电磁场用一个矢量 \mathbf{A} 表示.

作傅里叶展开

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \sum_{j=1}^3 q_j(\mathbf{k}, t) \mathbf{u}_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{k},$$

其中 \mathbf{u}_1 、 \mathbf{u}_2 和 \mathbf{u}_3 为互相垂直的三个单位矢量, 表示偏振. 将 \mathbf{u}_3 取在 \mathbf{k} 的方向, \mathbf{u}_1 和 \mathbf{u}_2 垂直于 \mathbf{k} . 由(14.9)知

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int i\mathbf{k} q_3(\mathbf{k}, t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{k} = 0,$$

因此 $q_3(\mathbf{k}, t) = 0$, 从而

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \sum_{j=1}^2 q_j(\mathbf{k}, t) \mathbf{u}_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{k}. \quad (14.11)$$

此式表明偏振方向恒与 \mathbf{k} 垂直, 即电磁波是横波. (14.9)原来是横波条件.

为简化书写采用下列符号:

$$\mathbf{A}_\lambda = \sqrt{\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}} \mathbf{u}_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (14.12)$$

$$q_\lambda = \sqrt{\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}} q_j(\mathbf{k}, t), \quad (14.13)$$

λ 为 (\mathbf{k}, j) 的简写, (14.11)变为

$$\mathbf{A} = \sum_{\lambda} q_{\lambda} \mathbf{A}_{\lambda}. \quad (14.14)$$

代入达朗贝尔方程(14.10), 注意 q_{λ} 与位置无关, \mathbf{A}_{λ} 与时间无关, 且 $\nabla^2 \mathbf{A}_{\lambda} = (i\mathbf{k})^2 \mathbf{A}_{\lambda} = -k^2 \mathbf{A}_{\lambda}$, 得

$$\ddot{q}_{\lambda} + \omega_{\lambda}^2 q_{\lambda} = 0, \quad (14.15)$$

其中 q_{λ} 上的圆点表对时间的微商, $\omega_{\lambda} = ck$. 将(14.14)代入(14.8)得

$$\mathcal{E} = - \sum_{\lambda} \dot{q}_{\lambda} \mathbf{A}_{\lambda}, \quad \mathcal{B} = i \sum_{\lambda} q_{\lambda} \mathbf{k} \times \mathbf{A}_{\lambda}. \quad (14.16)$$

(14.12)表明, \mathbf{A}_{λ} 为具复分量的矢量. 有时偏振矢量 \mathbf{u}_j 的分量也取成复的. 复矢量除通常矢量运算外还有取复共轭的运算. 矢量

$$\mathbf{V} = V_x \mathbf{x}_0 + V_y \mathbf{y}_0 + V_z \mathbf{z}_0$$

的复共轭为

$$\mathbf{V}^* = V_x^* \mathbf{x}_0 + V_y^* \mathbf{y}_0 + V_z^* \mathbf{z}_0.$$

\mathbf{V}_1 与 \mathbf{V}_2 正交的定义推广为

$$\mathbf{V}_1^* \cdot \mathbf{V}_2 = \mathbf{V}_2^* \cdot \mathbf{V}_1 = 0.$$

显然, 如 \mathbf{V}_1 与 \mathbf{V}_2 正交, 则 \mathbf{V}_1^* 与 \mathbf{V}_2^* 正交. 用 $\mathbf{u}_1(\mathbf{k})$ 和 $\mathbf{u}_2(\mathbf{k})$ 表示波矢量为 \mathbf{k} 的平面波的一对彼此正交的偏振矢量. 取 $\mathbf{u}_1(-\mathbf{k}) = \mathbf{u}_1^*(\mathbf{k})$, $\mathbf{u}_2(-\mathbf{k}) = \mathbf{u}_2^*(\mathbf{k})$, 并对 $\lambda = (\mathbf{k}, j)$ 定义 $-\lambda = (-\mathbf{k}, j)$, 则 $\omega_{-\lambda} = \omega_{\lambda}$, $\mathbf{A}_{-\lambda} = \mathbf{A}_{\lambda}^*$. 由于 \mathbf{A} 是实的

$$\mathbf{A}^* = \sum_{\lambda} q_{\lambda}^* \mathbf{A}_{\lambda}^* = \sum_{\lambda} q_{\lambda}^* \mathbf{A}_{-\lambda} = \sum_{\lambda} q_{-\lambda} \mathbf{A}_{-\lambda},$$

因此 $q_{\lambda}^* = q_{-\lambda}$, q_{λ} 一般为复数. 注意

$$\frac{\sqrt{d\mathbf{k}d\mathbf{k}'}}{(2\pi)^3} \int e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\tau = \sqrt{d\mathbf{k}d\mathbf{k}'} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'},$$

知

$$\int \mathbf{A}_{\lambda}^* \cdot \mathbf{A}_{\lambda'} d\tau = \delta_{\lambda, \lambda'}, \quad (14.17)$$

$$\int \mathbf{A}_{\lambda} \cdot \mathbf{A}_{\lambda'} d\tau = \int \mathbf{A}_{-\lambda}^* \cdot \mathbf{A}_{\lambda'} d\tau = \delta_{-\lambda, \lambda'}. \quad (14.18)$$

由(14.16)~(14.18)可算得电磁场能量

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{1}{2} \int (\mathcal{E} \cdot \mathcal{D} + \mathcal{H} \cdot \mathcal{B}) d\tau = \frac{\epsilon_0}{2} \int (\mathcal{E}^2 + c^2 \mathcal{B}^2) d\tau \\ &= \frac{\epsilon_0}{2} \int \left[\left(\sum_{\lambda} \dot{q}_{\lambda} \mathbf{A}_{\lambda} \right)^2 - c^2 \left(\sum_{\lambda} q_{\lambda} \mathbf{k} \times \mathbf{A}_{\lambda} \right)^2 \right] d\tau = \frac{\epsilon_0}{2} \sum_{\lambda} (\dot{q}_{\lambda} \dot{q}_{-\lambda} + \omega_{\lambda}^2 q_{\lambda} q_{-\lambda}). \end{aligned} \quad (14.19)$$

(14.14)表明, 可用 q_{λ} 当作表示电磁场的广义坐标, (14.15)是电磁场的运动方程, (14.16)和(14.19)则表示电磁场的各种动力学变量可用这组广义坐标和它们对时间的一次微商来表达. (14.19)中含 \dot{q}_{λ} 的项可当作动能, 其余项当作势能. 电磁场的拉格朗日量可取作

$$L = \frac{\epsilon_0}{2} \sum_{\lambda} (\dot{q}_{\lambda} \dot{q}_{-\lambda} - \omega_{\lambda}^2 q_{\lambda} q_{-\lambda}). \quad (14.20)$$

由此得到的拉氏方程正是(14.15). 由这个拉格朗日量还可得广义动量

$$p_\lambda = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\lambda} = \epsilon_0 \dot{q}_{-\lambda}. \quad (14.21)$$

由此得电磁场的哈密顿量

$$H = \sum_\lambda p_\lambda \dot{q}_\lambda - L = \frac{\epsilon_0}{2} \sum_\lambda (\dot{q}_\lambda \dot{q}_{-\lambda} + \omega_\lambda^2 q_\lambda q_{-\lambda}) = \sum_\lambda \left(\frac{p_\lambda p_{-\lambda}}{2\epsilon_0} + \frac{1}{2} \epsilon_0 \omega_\lambda^2 q_\lambda q_{-\lambda} \right). \quad (14.22)$$

哈密顿量(14.22)即能量(14.19). 由此得哈密顿正则方程

$$\dot{q}_\lambda = \frac{\partial H}{\partial p_\lambda} = \frac{p_{-\lambda}}{\epsilon_0}, \quad \dot{p}_\lambda = -\frac{\partial H}{\partial q_\lambda} = -\epsilon_0 \omega_\lambda^2 q_{-\lambda}. \quad (14.23)$$

其中第一式即广义动量的定义(14.21), 两式一起就是运动方程(14.15). 电磁场是一个正则系统.

经典力学中广义坐标 q_λ 和广义动量 p_λ 间的泊松括号为

$$[q_\lambda, q_{\lambda'}]_c = [p_\lambda, p_{\lambda'}]_c = 0, \quad [q_\lambda, p_{\lambda'}]_c = \delta_{\lambda\lambda'}.$$

正则量子化方法设量子力学中有与此对应的关系, 只是用量子泊松括号代替经典泊松括号:

$$[\hat{q}_\lambda, \hat{q}_{\lambda'}] = [\hat{p}_\lambda, \hat{p}_{\lambda'}] = 0, \quad [\hat{q}_\lambda, \hat{p}_{\lambda'}] = \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (14.24)$$

这样就将广义坐标和广义动量变成了算符, 并规定了它们的对易关系. 一切经典动力学变量都可用广义坐标和广义动量表达, 因此也都变成了算符, 对易关系也可由(14.24)导得. 经典理论就这样量子化了.

但 q_λ 不是实数, $q_\lambda^* = q_{-\lambda}$. 对应的算符 \hat{q}_λ 也就不是自伴的, 应令 $\hat{q}_\lambda^\dagger = \hat{q}_{-\lambda}$. 由 $\dot{q}_\lambda^* = \dot{q}_{-\lambda}$ 可得 $p_\lambda^* = p_{-\lambda}$. 与此对应, 有 $\hat{p}_\lambda^\dagger = \hat{p}_{-\lambda}$. 引进算符

$$\hat{a}_\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\epsilon_0 \hbar \omega_\lambda}} (\epsilon_0 \omega_\lambda \hat{q}_\lambda + i \hat{p}_{-\lambda}). \quad (14.25)$$

取伴随

$$\hat{a}_\lambda^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\epsilon_0 \hbar \omega_\lambda}} (\epsilon_0 \omega_\lambda \hat{q}_\lambda^\dagger - i \hat{p}_{-\lambda}^\dagger) = \frac{1}{\sqrt{2\epsilon_0 \hbar \omega_\lambda}} (\epsilon_0 \omega_\lambda \hat{q}_{-\lambda} - i \hat{p}_\lambda). \quad (14.26)$$

由对易关系(14.24)得

$$\hat{a}_\lambda \hat{a}_{\lambda'} - \hat{a}_{\lambda'} \hat{a}_\lambda = \hat{a}_\lambda^\dagger \hat{a}_{\lambda'}^\dagger - \hat{a}_{\lambda'}^\dagger \hat{a}_\lambda^\dagger = 0, \quad \hat{a}_\lambda \hat{a}_{\lambda'}^\dagger - \hat{a}_{\lambda'}^\dagger \hat{a}_\lambda = \delta_{\lambda\lambda'}, \quad (14.27)$$

$$\hat{H} = \sum_\lambda \left(\hat{a}_\lambda^\dagger \hat{a}_\lambda + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_\lambda = \sum_\lambda \left(\hat{N}_\lambda + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_\lambda, \quad (14.28)$$

$$\hat{N}_\lambda \equiv \hat{a}_\lambda^\dagger \hat{a}_\lambda, \quad (14.29)$$

$$[\hat{N}_\lambda, \hat{N}_{\lambda'}] = 0. \quad (14.30)$$

(14.27)和(14.30)表示不同的 λ 代表不同的自由度, (14.28)则表明各自由度间没有相互作用, 可分别考虑. 由 § 9.1 知(14.27)和(14.28)还表明, 每一自由度 λ 的哈密顿量都类似一维简谐运动, 自由电磁场相当于一组无穷多个简谐振子.

设 $|N_\lambda\rangle$ 为 \hat{N}_λ 的归一化本征态矢量, 本征值为 N_λ :

$$\hat{N}_\lambda |N_\lambda\rangle = N_\lambda |N_\lambda\rangle, \quad (14.31)$$

由 § 9.1 知, 对易关系(14.27)导致 N_λ 为正整数或零, 且

$$\hat{a}_\lambda |N_\lambda\rangle = \sqrt{N_\lambda} |N_\lambda - 1\rangle, \quad (14.32)$$

$$\hat{a}_\lambda^\dagger |N_\lambda\rangle = \sqrt{N_\lambda + 1} |N_\lambda + 1\rangle. \quad (14.33)$$

(14.28)和(14.30)表明, 电磁场能量的本征态即各 \hat{N}_λ 共同确定的本征态, 能量的本征值即

$$E = \sum_\lambda \left(N_\lambda + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_\lambda. \quad (14.34)$$

N_λ 为 $\lambda = (k, j)$ 模式的电磁振动量子数, 亦即 λ 态光子的光子数. \hat{N}_λ 为相应的光子数算符. (14.32)和(14.33)分别表明, \hat{a}_λ 为 λ 光子的湮没算符, \hat{a}_λ^\dagger 为 λ 光子的产生算符.

也可将湮没算符 \hat{a}_λ 和产生算符 \hat{a}_λ^\dagger 当作基本的场算符, 各模式 λ 的广义坐标和广义动量, 从而一切场量, 均可由它们表示:

$$\hat{q}_\lambda = \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega_\lambda}} (\hat{a}_\lambda + \hat{a}_{-\lambda}^\dagger), \quad (14.35)$$

$$\hat{p}_\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon_0\hbar\omega_\lambda}{2}} i(\hat{a}_\lambda^\dagger - \hat{a}_{-\lambda}), \quad (14.36)$$

$$\hat{\mathbf{A}} = \sum_\lambda \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega_\lambda}} (\hat{a}_\lambda \mathbf{A}_\lambda + \hat{a}_\lambda^\dagger \mathbf{A}_\lambda^*), \quad (14.37)$$

$$\hat{\mathcal{E}} = -\frac{1}{\epsilon_0} \sum_\lambda \hat{p}_\lambda \mathbf{A}_{-\lambda} = i \sum_\lambda \sqrt{\frac{\hbar\omega_\lambda}{2\epsilon_0}} (\hat{a}_\lambda \mathbf{A}_\lambda - \hat{a}_\lambda^\dagger \mathbf{A}_\lambda^*), \quad (14.38)$$

$$\hat{\mathcal{B}} = i \sum_\lambda \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega_\lambda}} \mathbf{k} \times (\hat{a}_\lambda \mathbf{A}_\lambda - \hat{a}_\lambda^\dagger \mathbf{A}_\lambda^*). \quad (14.39)$$

由(14.38)和(14.39)还可算得电磁场的平移动量算符

$$\hat{\mathbf{P}} = \int \hat{\mathcal{D}} \times \hat{\mathcal{B}} d\tau = \epsilon_0 \int \hat{\mathcal{E}} \times \hat{\mathcal{B}} d\tau = \sum_\lambda \hat{a}_\lambda^\dagger \hat{a}_\lambda \hbar \mathbf{k} = \sum_\lambda \hat{N}_\lambda \hbar \mathbf{k}. \quad (14.40)$$

可见, 各态光子数算符 \hat{N}_λ 的共同本征态也是电磁场平移动量 $\hat{\mathbf{P}}$ 的本征态, 本征值

为

$$\mathbf{P} = \sum_{\lambda} N_{\lambda} \hbar \mathbf{k},$$

即等于各光子动量 $\hbar \mathbf{k}$ 之和.

§ 14.2 光子数确定的状态

各平面波 λ 的光子数算符的集合 $[\hat{N}_{\lambda}]$ 组成电磁场的完备力学量组. 它们共同确定的态 $|[N_{\lambda}]\rangle$ 就是电磁场能量确定的状态, 即定态. 相应的能量本征值为 $\sum_{\lambda} \left(N_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\lambda}$. 所有各态的光子数 N_{λ} 全为零的态是电磁场能量最低的状态, 称为它的真空态, 记作 $|0\rangle$. 光子数确定的状态可用产生算符 $\hat{a}_{\lambda}^{\dagger}$ 作用在真空态上组成

$$|[N_{\lambda}]\rangle = \prod_{\lambda} \frac{\hat{a}_{\lambda}^{\dagger N_{\lambda}}}{\sqrt{N_{\lambda}!}} |0\rangle. \quad (14.41)$$

$\prod_{\lambda} \frac{1}{\sqrt{N_{\lambda}!}}$ 为归一化因子, 因为按(14.27)

$$\langle 0 | \hat{a}_{\lambda}^{N_{\lambda}} \hat{a}_{\lambda}^{\dagger N_{\lambda}} | 0 \rangle = N_{\lambda} \langle 0 | \hat{a}_{\lambda}^{N_{\lambda}-1} \hat{a}_{\lambda}^{\dagger N_{\lambda}-1} | 0 \rangle = N_{\lambda}! \langle 0 | 0 \rangle = N_{\lambda}!.$$

$|[N_{\lambda}]\rangle$ 是电磁场的一组完备正交归一化态矢量, 任何电磁场状态可用它展开

$$|\rangle = \sum_{[N_{\lambda}]} C([N_{\lambda}]) |[N_{\lambda}]\rangle, \quad (14.42)$$

$C([N_{\lambda}])$ 是态 $|\rangle$ 的光子数表象.

由(14.32)和(14.33)

$$\langle N_{\lambda} | \hat{a}_{\lambda} | N_{\lambda} \rangle = \langle N_{\lambda} | \hat{a}_{\lambda}^{\dagger} | N_{\lambda} \rangle = 0. \quad (14.43)$$

再由(14.37)~(14.39)得

$$\langle [N_{\lambda}] | \hat{\mathbf{A}} | [N_{\lambda}] \rangle = \langle [N_{\lambda}] | \hat{\mathcal{E}} | [N_{\lambda}] \rangle = \langle [N_{\lambda}] | \hat{\mathcal{B}} | [N_{\lambda}] \rangle = 0. \quad (14.44)$$

即光子数确定的状态中, 矢势、电场强度和磁感应强度的平均值都是零. 由(14.37)得矢势的均方差

$$\begin{aligned} \langle [N_{\lambda}] | (\Delta \hat{\mathbf{A}})^2 | [N_{\lambda}] \rangle &= \langle [N_{\lambda}] | \hat{\mathbf{A}}^2 | [N_{\lambda}] \rangle \\ &= \sum_{\lambda} \frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_{\lambda}} \langle [N_{\lambda}'] | (\hat{a}_{\lambda} \hat{a}_{\lambda}^{\dagger} + \hat{a}_{\lambda}^{\dagger} \hat{a}_{\lambda}) | [N_{\lambda}'] \rangle \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\ &= \sum_{\lambda} \frac{\hbar}{(2\pi)^3 \epsilon_0 \omega_{\lambda}} \left(N_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) d\mathbf{k} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\geq \int \frac{\hbar}{2(2\pi)^3 \epsilon_0 \omega_\lambda} k^2 dk d\Omega = \frac{\mu_0}{(2\pi)^2} \int_0^\infty \hbar \omega dk \\ &= \infty. \end{aligned} \quad (14.45)$$

由(14.38)和(14.39)分别得电场强度和磁感应强度的均方差

$$\begin{aligned} \langle [N_\lambda] | (\Delta \hat{\mathcal{E}})^2 | [N_\lambda] \rangle &= \langle [N_\lambda] | \hat{\mathcal{E}}^2 | [N_\lambda] \rangle \\ &= \sum_\lambda \frac{\hbar \omega_\lambda}{2\epsilon_0} \langle [N_{\lambda'}] | (\hat{a}_\lambda \hat{a}_\lambda^\dagger + \hat{a}_\lambda^\dagger \hat{a}_\lambda) | [N_{\lambda'}] \rangle \frac{dk}{(2\pi)^3} \\ &= \sum_\lambda \frac{\hbar \omega_\lambda}{\epsilon_0} \left(N_\lambda + \frac{1}{2} \right) \frac{dk}{(2\pi)^3} \geq \int \frac{\hbar \omega}{2\epsilon_0} \frac{1}{(2\pi)^3} k^2 dk d\Omega \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2 \epsilon_0} \int_0^\infty \hbar \omega k^2 dk = \infty, \end{aligned} \quad (14.46)$$

$$\begin{aligned} \langle [N_\lambda] | (\Delta \hat{\mathcal{B}})^2 | [N_\lambda] \rangle &= \langle [N_\lambda] | \hat{\mathcal{B}}^2 | [N_\lambda] \rangle \\ &= \sum_\lambda \frac{\mu_0 \hbar \omega_\lambda}{2} \langle [N_{\lambda'}] | (\hat{a}_\lambda \hat{a}_\lambda^\dagger + \hat{a}_\lambda^\dagger \hat{a}_\lambda) | [N_{\lambda'}] \rangle \frac{dk}{(2\pi)^3} \\ &= \sum_\lambda \mu_0 \hbar \omega_\lambda \left(N_\lambda + \frac{1}{2} \right) \frac{dk}{(2\pi)^3} \geq \int \frac{\mu_0 \hbar \omega}{2} \frac{1}{(2\pi)^3} k^2 dk d\Omega \\ &= \frac{\mu_0}{(2\pi)^2} \int_0^\infty \hbar \omega k^2 dk = \infty. \end{aligned} \quad (14.47)$$

(14.45)~(14.47)表明,光子数确定的状态中,矢势、电场强度和磁感应强度的不确定程度都是无穷大.它们和(14.44)一起表明在光子数确定的状态中,矢势、电场强度和磁感应强度诸场量的平均值虽为零,这些场却是存在的,它们在零值上下猛烈涨落,涨落程度即使对真空态也达到无穷.只是没有建立起相干的电磁场罢了.

由于 $\hat{q}_\lambda^\dagger = \hat{q}_{-\lambda}$ 和 $[\hat{q}_\lambda, \hat{q}_{-\lambda}] = 0$, \hat{q}_λ 的实部 $\frac{\hat{q}_\lambda + \hat{q}_\lambda^\dagger}{2}$ 和虚部 $\frac{\hat{q}_\lambda - \hat{q}_\lambda^\dagger}{2i}$ 可同时确定,因而可考虑 \hat{q}_λ 的本征态 $|q_\lambda\rangle$, 且其本征值有性质 $q_\lambda^* = q_{-\lambda}$. 由(14.24)知 $[\hat{q}_\lambda]$ 也是电磁场的完备力学量组. 将它们的共同本征态记作 $|[q_\lambda]\rangle$, 任意态可用它们展开:

$$| \rangle = \int \prod_\lambda dq_\lambda \psi([q_\lambda]) |[q_\lambda]\rangle, \quad (14.48)$$

“波函数” $\psi([q_\lambda])$ 是态 $| \rangle$ 的 $[q_\lambda]$ 表象. 由(14.24)知在这个表象中, 广义动量的算符可取为 $\hat{p}_\lambda = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_\lambda}$.

考虑真空态的 $[q_\lambda]$ 表象 $\psi_0([q_\lambda])$. 由 $\hat{a}_\lambda |0\rangle = 0$ 和(14.25)知

$$\langle q_\lambda q_{-\lambda} | (\epsilon_0 \omega_\lambda \hat{q}_\lambda + i\hat{p}_{-\lambda}) | 0 \rangle = \left(\epsilon_0 \omega_\lambda q_\lambda + \hbar \frac{\partial}{\partial q_{-\lambda}} \right) \psi_0(q_\lambda, q_{-\lambda}) = 0.$$

由此得

$$\psi_0(q_\lambda q_{-\lambda}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \alpha_\lambda e^{-\alpha_\lambda^2 q_\lambda q_{-\lambda}} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \alpha_\lambda e^{-\alpha_\lambda^2 |q_\lambda|^2}, \quad (14.49)$$

$$\alpha_\lambda \equiv \sqrt{\frac{\epsilon_0 \omega_\lambda}{\hbar}}. \quad (14.50)$$

归一化条件为

$$\int |\psi_0(q_\lambda q_{-\lambda})|^2 dq_\lambda dq_{-\lambda} = 1, \quad (14.51)$$

$$dq_\lambda dq_{-\lambda} \equiv dq_\lambda^c dq_\lambda^s, \quad (14.52)$$

q_λ^c 和 q_λ^s 为 q_λ 的实部和虚部: $q_\lambda = q_\lambda^c + i q_\lambda^s$. 引进无量纲变量

$$\xi_\lambda = \alpha_\lambda q_\lambda, \quad \xi_{-\lambda} = \alpha_\lambda q_{-\lambda}, \quad (14.53)$$

(14.49)变为

$$\psi_0 = \prod_{|\lambda|} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \alpha_\lambda e^{-\xi_\lambda \xi_{-\lambda}} = \prod_{|\lambda|} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \alpha_\lambda e^{-|\xi_\lambda|^2}, \quad (14.54)$$

连乘指标写作 $|\lambda|$ 表示一对 $(\lambda, -\lambda)$ 只在乘积中贡献一个因子.

将有 N_λ 个 λ 光子的态 $|N_\lambda\rangle$ 的 q_λ 表象写作 $\psi_{N_\lambda}(q_\lambda)$. 由 (14.41)、(14.26)、(14.53) 和 (14.54) 得

$$\psi_{N_\lambda} = \frac{1}{\sqrt{N_\lambda!}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi_{-\lambda} - \frac{\partial}{\partial \xi_\lambda} \right) \right]^{N_\lambda} \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N_\lambda!}} (\sqrt{2} \xi_{-\lambda})^{N_\lambda} \psi_0 \quad (14.55)$$

有 N_λ 个 λ 光子和 $N_{-\lambda}$ 个 $-\lambda$ 光子的态的 $q_\lambda, q_{-\lambda}$ 表象为

$$\begin{aligned} \psi_{N_\lambda N_{-\lambda}} &= \frac{1}{\sqrt{N_\lambda! N_{-\lambda}! 2^{N_\lambda} 2^{N_{-\lambda}}}} \left(\xi_\lambda - \frac{\partial}{\partial \xi_{-\lambda}} \right)^{N_{-\lambda}} (2\xi_{-\lambda})^{N_\lambda} \psi_0 \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_\lambda! N_{-\lambda}! 2^{N_\lambda} 2^{N_{-\lambda}}}} H_{N_\lambda N_{-\lambda}}(\xi_\lambda, \xi_{-\lambda}) \psi_0, \end{aligned} \quad (14.56)$$

$$H_{N_\lambda N_{-\lambda}}(\xi_\lambda, \xi_{-\lambda}) = \sum_{j=0}^{\min(N_\lambda, N_{-\lambda})} (-2)^j j! C_j^{N_\lambda} C_j^{N_{-\lambda}} (2\xi_{-\lambda})^{N_\lambda - j} (2\xi_\lambda)^{N_{-\lambda} - j}, \quad (14.57)$$

多项式 (14.57) 可在 (14.56) 中用数学归纳法求得^①. 任何光子数确定的状态 $|[N_\lambda]\rangle$ 的 $[q_\lambda]$ 表象为

$$\psi_{[N_\lambda]} = \prod_{|\lambda|} \psi_{N_\lambda N_{-\lambda}}. \quad (14.58)$$

① $C_j^n \equiv \frac{n!}{j! (n-j)!}$ 为 n 中取 j 的组合数.

同样由于 $\hat{p}_\lambda^\dagger = \hat{p}_{-\lambda}$ 和 $[\hat{p}_\lambda, \hat{p}_{-\lambda}] = 0$, \hat{p}_λ 的实部 $\frac{\hat{p}_\lambda + \hat{p}_\lambda^\dagger}{2}$ 和虚部 $\frac{\hat{p}_\lambda - \hat{p}_\lambda^\dagger}{2i}$ 可同时确定, 因而可考虑 \hat{p}_λ 的本征态 $|p_\lambda\rangle$, 且其本征值有性质 $p_\lambda^* = p_{-\lambda}$. 由(14.24)知 $[\hat{p}_\lambda]$ 也是电磁场的完备力学量组. 将它们共同本征态记作 $|[p_\lambda]\rangle$, 任意态可用它们展开:

$$|\rangle = \int \prod_\lambda dp_\lambda C([p_\lambda]) |[p_\lambda]\rangle, \quad (14.59)$$

函数 $C([p_\lambda])$ 是态 $|\rangle$ 的 $[p_\lambda]$ 表象. 由(14.24)知在这个表象中, 广义坐标的算符可取为 $\hat{q}_\lambda = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_\lambda}$.

考虑真空态的 $[p_\lambda]$ 表象 $C_0([p_\lambda])$, 由 $\hat{a}_\lambda |0\rangle = 0$ 和(14.25)知

$$\langle p_\lambda p_{-\lambda} | (\epsilon_0 \omega_\lambda \hat{q}_\lambda + i\hat{p}_{-\lambda}) | 0\rangle = i \left(\hbar \epsilon_0 \omega_\lambda \frac{\partial}{\partial p_\lambda} + p_{-\lambda} \right) C_0(p_\lambda, p_{-\lambda}) = 0.$$

由此得

$$C_0(p_\lambda, p_{-\lambda}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \beta_\lambda e^{-\beta_\lambda^2 p_\lambda p_{-\lambda}} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \beta_\lambda e^{-\beta_\lambda^2 |p_\lambda|^2}, \quad (14.60)$$

$$\beta_\lambda = \frac{1}{\hbar \alpha_\lambda}. \quad (14.61)$$

引进无量纲变量

$$\eta_\lambda = \beta_\lambda p_\lambda, \quad \eta_{-\lambda} = \beta_\lambda p_{-\lambda}, \quad (14.62)$$

(14.60)变为

$$C_0 = \prod_{|\lambda|} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \beta_\lambda e^{-\eta_\lambda \eta_{-\lambda}} = \prod_{|\lambda|} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \beta_\lambda e^{-|\eta_\lambda|^2}. \quad (14.63)$$

将有 N_λ 个 λ 光子的态 $|N_\lambda\rangle$ 的 p_λ 表象写作 $C_{N_\lambda}(p_\lambda)$. 由(14.41)、(14.26)、(14.62)和(14.63)得

$$C_{N_\lambda} = \frac{1}{\sqrt{N_\lambda!}} \left[\frac{i}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial}{\partial \eta_{-\lambda}} - \eta_\lambda \right) \right]^{N_\lambda} C_0 = \frac{1}{\sqrt{N_\lambda!}} (-i\sqrt{2} \eta_\lambda)^{N_\lambda} C_0. \quad (14.64)$$

有 N_λ 个 λ 光子和 $N_{-\lambda}$ 个 $-\lambda$ 光子的态的 $p_\lambda, p_{-\lambda}$ 表象为

$$\begin{aligned} C_{N_\lambda N_{-\lambda}} &= \frac{(-i)^{N_\lambda + N_{-\lambda}}}{\sqrt{N_\lambda!} N_{-\lambda!} 2^{N_\lambda} 2^{N_{-\lambda}}} \left(\eta_{-\lambda} - \frac{\partial}{\partial \eta_\lambda} \right)^{N_{-\lambda}} (2\eta_\lambda)^{N_\lambda} C_0 \\ &= \frac{(-i)^{N_\lambda + N_{-\lambda}}}{\sqrt{N_\lambda!} N_{-\lambda!} 2^{N_\lambda} 2^{N_{-\lambda}}} H_{N_\lambda N_{-\lambda}}(\eta_{-\lambda}, \eta_\lambda) C_0. \end{aligned} \quad (14.65)$$

多项式 $H_{N_\lambda N_{-\lambda}}$ 的定义如(14.57). 任何光子数确定的状态 $|[N_\lambda]\rangle$ 的 $[p_\lambda]$ 表象为

$$C_{[N_\lambda]} = \prod_{|\lambda|} C_{N_\lambda N_{-\lambda}}. \quad (14.66)$$

(14.49)表明真空态 $|0\rangle$ 中概率随 q_λ 的分布是高斯型的,最大值在 $q_\lambda = 0$ 处.到 $|q_\lambda| = \frac{1}{\sqrt{2\alpha_\lambda}}$ 处概率下降到最大值的 $\frac{1}{e}$,称这个分布的宽度为

$$\delta q_\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\alpha_\lambda}}. \quad (14.67)$$

(14.60)表明 $|0\rangle$ 态中概率随 p_λ 的分布也是高斯型的,最大值在 $p_\lambda = 0$ 处,宽度为

$$\delta p_\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\beta_\lambda}}. \quad (14.68)$$

由(14.61)知

$$\delta q_\lambda \delta p_\lambda = \frac{\hbar}{2}, \quad (14.69)$$

恰符合测不准关系.高斯分布的平均值就是最概然值,因此真空态中 q_λ 和 p_λ 的平均值也都是零.

§ 14.3 真空态与真空涨落的可观察效应

一个既没有静电场和静磁场又没有电磁波传播的真空区域中有没有电磁场?经典物理回答说:没有;量子物理回答说:有.按量子论,真空不过是电磁场的一种状态——真空态.这是电磁场的基态.正如处于基态的简谐振子仍是简谐振子一样,处于真空态的电磁场也是电磁场.电磁场是常在的,只是它的状态可变.处于基态的电磁场中一个光子也没有,是真空的.在带电系统的扰动下,电磁场可被激发.正像一些别的量子系统一样,电磁场的激发是量子的.光子就是它的激发量子.

(14.34)表明,处于真空态的电磁场有无穷大的零点能 $\sum_\lambda \frac{1}{2} \hbar \omega_\lambda$. (14.45)~(14.47)表明,真空中有猛烈的电磁涨落,这就是电磁场的零点振动.真空是物质的,真空中有运动,真空应表现出可观察的效应.

例如,将两块极薄的良导金属片平行地置于真空中,这就限制了片上的电场强度必须与片垂直,从而使电磁波的一些模式成为不可能,使零点能的总和减小,而且减小的程度与两金属片间的距离 a 有关.开什米尔^①算出单位面积金属片引起的零点能改变为

^① H. B. G. Casimir, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetenschap.*, Ser B, **51** (1948) 793. R. Balian and B. Duplantier *Ann. Phys. (N. Y.)*, **112** (1978) 165.

$$\Delta E_0 = -\frac{\pi^2}{720} \frac{\hbar c}{a^3}, \quad (14.70)$$

可见真空场会压迫两金属片彼此靠拢. 单位面积上的压力为

$$\mathcal{P} = \frac{d(\Delta E_0)}{da} = \frac{\pi^2}{240} \frac{\hbar c}{a^4} = \frac{0.0013}{[a(\mu\text{m})]^4} \text{ Pa}. \quad (14.71)$$

这一微小效应已在 1958 年由斯帕尔内^①用实验证实, 称为开什米尔效应.

现在证明(14.70): 将笛卡儿坐标系的 xy 平面取在前面提到的一块金属片上, z 轴垂直于此片而指向另一金属片. 在良导金属片上电场强度矢量必与片垂直. 为在两金属片上满足此边界条件, 两片间电磁波波矢量 k 的 z 分量只能是

$$k_z = \frac{n\pi}{a},$$

n 为零或正整数. 若 $n=0$, 波矢量 k 平行于金属片, 两个与 k 垂直的偏振方向中只有一个垂直于金属片, 另一个则与片平行. 边界条件要求在此情形中只有电场强度垂直于金属片的那个偏振模式存在. 即 $n=0$ 的平面电磁波只有一种偏振模式, 而 $n \neq 0$ 的平面电磁波则有两种偏振模式. 真空中每一模式的电磁波贡献一项零点能 $\frac{1}{2} \hbar \omega = \frac{\hbar c}{2} k$. 在两金属片所夹的区域中, 零点能之和为

$$SE'_0(i) = S \frac{\hbar c}{2} \int \frac{d^2 k_{//}}{(2\pi)^2} \left[k_{//} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(k_{//}^2 + \frac{n^2 \pi^2}{a^2} \right)^{1/2} \right]; \quad (14.72)$$

其中 S 为金属片的面积; $k_{//}$ 为 k 在金属片上的投影, 是一二维矢量. 如果不置入金属片, 这一区域中的零点能本应为

$$\begin{aligned} SE_0(i) &= S \frac{\hbar c}{2} \int \frac{d^2 k_{//}}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{a dk_z}{2\pi} 2 \sqrt{k_{//}^2 + k_z^2} \\ &= S \frac{\hbar c}{2} \int \frac{d^2 k_{//}}{(2\pi)^2} \int_0^{\infty} dn 2 \sqrt{k_{//}^2 + \frac{n^2 \pi^2}{a^2}}. \end{aligned} \quad (14.73)$$

在这一区域中单位面积金属片引起的真空能量变化为

$$\begin{aligned} \Delta E_0(i) &\equiv E'_0(i) - E_0(i) \\ &= \frac{\hbar c}{2\pi} \int_0^{\infty} k_{//} dk_{//} \left(\frac{k_{//}}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{k_{//}^2 + \frac{n^2 \pi^2}{a^2}} - \int_0^{\infty} dn \sqrt{k_{//}^2 + \frac{n^2 \pi^2}{a^2}} \right). \end{aligned} \quad (14.74)$$

这个积分在上限处发散, 即随上限趋于无穷而趋于无穷. 不过金属片是由原子组成的, 对波长远小于其中原子间距的电磁波而言, 已不是良导体. 作为良导体的边界

^① M. J. Sparnay, *Physica*, 24 (1958) 751.

条件对这些电磁波失效. 这些电磁波的可能模式不受金属片限制, 它们的零点能对真空能量的贡献也就不会因为置入金属片而改变. 可见, (14.74) 中的积分应在波矢量的某一最大值 $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ 处截断, λ_0 为金属片中原子间距的量级, 亦即 Å 量级的长度. 为此可引入一函数

$$f(k) = \begin{cases} 0, & \text{若 } k \gg k_0, \\ 1, & \text{若 } k \lesssim k_0, \end{cases} \quad (14.75)$$

并将(14.74)改为

$$\begin{aligned} \Delta E_0(i) = & \frac{\hbar c}{2\pi} \int_0^\infty k_{//} dk_{//} \left[\frac{k_{//}}{2} f(k_{//}) + \sum_{n=1}^\infty \sqrt{k_{//}^2 + \frac{n^2 \pi^2}{a^2}} f\left(\sqrt{k_{//}^2 + \frac{n^2 \pi^2}{a^2}}\right) \right. \\ & \left. - \int_0^\infty dn \sqrt{k_{//}^2 + \frac{n^2 \pi^2}{a^2}} f\left(\sqrt{k_{//}^2 + \frac{n^2 \pi^2}{a^2}}\right) \right]. \end{aligned} \quad (14.76)$$

作变换 $u = \frac{a^2 k_{//}^2}{\pi^2}$, 此式变为

$$\begin{aligned} \Delta E_0(i) = & \frac{\hbar c \pi^2}{4a^3} \int_0^\infty du \left[\frac{\sqrt{u}}{2} f\left(\frac{\pi}{a} \sqrt{u}\right) + \sum_{n=1}^\infty \sqrt{u + n^2} f\left(\frac{\pi}{a} \sqrt{u + n^2}\right) \right. \\ & \left. - \int_0^\infty dn \sqrt{u + n^2} f\left(\frac{\pi}{a} \sqrt{u + n^2}\right) \right] \\ = & \frac{\hbar c \pi^2}{4a^3} \left[\frac{1}{2} F(0) + F(1) + F(2) + \cdots - \int_0^\infty dn F(n) \right], \end{aligned} \quad (14.77)$$

其中

$$F(n) \equiv \int_0^\infty du \sqrt{u + n^2} f\left(\frac{\pi}{a} \sqrt{u + n^2}\right). \quad (14.78)$$

如 $f(k)$ 在 $k > k_0$ 处随 k 的增加迅速趋于零, $F(n)$ 将随 n 的增加迅速趋于零. 这就保证了(14.77)右边方括号内前面各项组成的无穷级数与末项的无穷积分收敛, 从而使 $\Delta E_0(i)$ 成为一个有限数. 用附录八证明的欧拉求和公式(A.8.18)算出(14.77)中的方括号得

$$\Delta E_0(i) = \frac{\hbar c \pi^2}{4a^3} \sum_{j=1}^\infty \frac{(-1)^j B_j}{(2j)!} F^{(2j-1)}(0). \quad (14.79)$$

其中 $F^{(2j-1)}(n)$ 为 $F(n)$ 的 $2j-1$ 级微商; $B_j (j=1, 2, 3, \dots)$ 为附录八定义的伯努利(Bernoulli)数, 它们的值列在(A.8.6)中. 由(14.78)得

$$F(n) = \int_{n^2}^\infty du \sqrt{u} f\left(\frac{\pi}{a} \sqrt{u}\right),$$

$$F'(n) = -2n^2 f\left(\frac{\pi}{a}n\right),$$

$$F''(n) = -4nf\left(\frac{\pi}{a}n\right) - 2n^2 \frac{\pi}{a} f'\left(\frac{\pi}{a}n\right),$$

$$F'''(n) = -4f\left(\frac{\pi}{a}n\right) - 8n \frac{\pi}{a} f'\left(\frac{\pi}{a}n\right) - 2n^2 \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 f''\left(\frac{\pi}{a}n\right).$$

设 $k=0$ 处 $f(k)$ 的各级微商均为零, 即 $f(0) = 1, f^{(j)}(0) = 0, j = 1, 2, 3, \dots$, 则除 $F'''(0) = -4$ 外 $F(n)$ 在 $n=0$ 处的其他各级微商均为零. (14.79) 成为

$$\Delta E_0(i) = -\frac{\hbar c \pi^2}{a^3} \frac{B_2}{4!} = -\frac{\pi^2}{720} \frac{\hbar c}{a^3}. \quad (14.80)$$

末一等号处用了(A.8.6)给出的伯努利数的值 $B_2 = \frac{1}{30}$. 现在计算两金属片外侧真空能量的变化. 设想在实际放置的金属片两侧外甚远处各平行地放置一块金属片, 它们与该侧实际金属片的距离都是 b . 按上面的方法算得, 单位面积金属片在假想金属片与实际金属片间的区域中引起的真空能量变化为 $-\frac{\pi^2}{360} \frac{\hbar c}{b^3}$. 将两块假想金属片推向无穷远, 即将它们实际取消, 便得到单位面积金属片在两块金属片外侧空间中引起的真空能量的变化

$$\Delta E_0(o) = \lim_{b \rightarrow \infty} \left(-\frac{\pi^2}{360} \frac{\hbar c}{b^3} \right) = 0.$$

单位面积金属片引起的整个空间中真空能量的变化遂为

$$\Delta E_0 = \Delta E_0(i) + \Delta E_0(o) = -\frac{\pi^2}{720} \frac{\hbar c}{a^3}. \quad (14.81)$$

以上计算虽按物理实情在对 k 的积分中在积分上限处作了截断, 但结果与截断方式的细节无关, 计算结果是物理的. (14.70) 得证.

又如库仑场中能级对道量子数 l 是简并的. 第十六章用相对论量子力学算出了氢原子能级的精细结构, 使理论与实验符合得更好, 但能级对 l 的简并未解除. 1947 年兰姆等^①发现氢原子 $2S_{1/2}$ 和 $2P_{1/2}$ 两能级有极细微的差别, 称为兰姆移动. 它表明氢原子能级实际上与 l 有关. 很快就弄清楚了这也是真空场影响的表现. 真空场还能改变电子的固有磁矩. 在讲相对论量子力学时会证明, 按狄拉克方程电子自旋磁矩的大小应恰为一个玻尔磁子. 然而与真空场的作用将此值修改为 1.00115965 玻尔磁子. 这种理论推测也已被实验定量地完全证实.

可见, 真空场不仅是理论概念而且是活生生的现实. 对真空场的研究已成为现

^① W. E. Lamb and R. C. Retherford, *Phys. Rev.*, **72** (1947) 241.

代物理学的重要前沿. 现在这方面理论研究的主要手段——重整化技术属量子场论的范围.

§ 14.4 相干态 激光 光场的压缩态

模仿 § 10.8, 对任意复数 a_λ 可定义 λ 模式电磁场的态

$$|a_\lambda\rangle = \sum_{N_\lambda} \frac{a_\lambda^{N_\lambda}}{\sqrt{N_\lambda!}} e^{-\frac{|a_\lambda|^2}{2}} |N_\lambda\rangle, \quad (14.82)$$

它是湮没算符 \hat{a}_λ 的本征态:

$$\hat{a}_\lambda |a_\lambda\rangle = \sum_{N_\lambda} \frac{a_\lambda^{N_\lambda}}{\sqrt{(N_\lambda-1)!}} e^{-\frac{|a_\lambda|^2}{2}} |N_\lambda-1\rangle = a_\lambda |a_\lambda\rangle, \quad (14.83)$$

本征值就是 a_λ . 这个态的 q_λ 表象为

$$\begin{aligned} \psi_{a_\lambda} &= \sum_{N_\lambda} \frac{a_\lambda^{N_\lambda}}{\sqrt{N_\lambda!}} e^{-\frac{|a_\lambda|^2}{2}} \psi_{N_\lambda} = \sum_{N_\lambda} \frac{(\sqrt{2}a_\lambda\xi_{-\lambda})^{N_\lambda}}{N_\lambda!} e^{-\frac{|a_\lambda|^2}{2}} \psi_0 \\ &= e^{\sqrt{2}a_\lambda\xi_{-\lambda} - \frac{|a_\lambda|^2}{2}} \psi_0 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \alpha_\lambda e^{-(\xi_\lambda - \sqrt{2}a_\lambda)\xi_{-\lambda} - \frac{|a_\lambda|^2}{2}}, \end{aligned}$$

ψ_0 中与 λ 无关的因子已除去. 注意 $\xi_{-\lambda} = \xi_\lambda^*$, 此式变为

$$\psi_{a_\lambda} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \alpha_\lambda e^{-\left(\xi_\lambda - \frac{a_\lambda}{\sqrt{2}}\right)\left(\xi_{-\lambda} - \frac{a_\lambda^*}{\sqrt{2}}\right)} e^{i\gamma}, \quad (14.84)$$

$\gamma = \sqrt{2}\text{Im}(a_\lambda\xi_{-\lambda})$ 为实相角. 再由(14.53)得

$$\begin{aligned} \psi_{a_\lambda}(q_\lambda, q_{-\lambda}) &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \alpha_\lambda e^{-a_\lambda^2\left(q_\lambda - \frac{a_\lambda}{\sqrt{2}a_\lambda}\right)\left(q_{-\lambda} - \frac{a_\lambda^*}{\sqrt{2}a_\lambda}\right)} e^{i\gamma} \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \alpha_\lambda e^{-a_\lambda^2\left|q_\lambda - \frac{a_\lambda}{\sqrt{2}a_\lambda}\right|^2} e^{i\gamma}. \end{aligned} \quad (14.85)$$

同样可得态 $|a_\lambda\rangle$ 的 p_λ 表象

$$\begin{aligned} C_{a_\lambda} &= \sum_{N_\lambda} \frac{(-i\sqrt{2}a_\lambda\eta_\lambda)^{N_\lambda}}{N_\lambda!} e^{-\frac{|a_\lambda|^2}{2}} C_0 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \beta_\lambda e^{-(\eta_{-\lambda} + i\sqrt{2}a_\lambda)\eta_\lambda - \frac{|a_\lambda|^2}{2}} \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \beta_\lambda e^{-\left(\eta_\lambda - i\frac{a_\lambda^*}{\sqrt{2}}\right)\left(\eta_{-\lambda} + i\frac{a_\lambda^*}{\sqrt{2}}\right)} e^{i\delta}, \end{aligned} \quad (14.86)$$

$\delta = -\sqrt{2}\text{Re}(a_\lambda\eta_\lambda)$ 为实相角. 再由(14.62)得

$$\begin{aligned}
C_{a_\lambda}(p_\lambda, p_{-\lambda}) &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \beta_\lambda e^{-\beta_\lambda^2 \left(p_\lambda - i \frac{a_\lambda^*}{\sqrt{2}\beta_\lambda} \right) \left(p_{-\lambda} + i \frac{a_\lambda}{\sqrt{2}\beta_\lambda} \right)} e^{i\delta} \\
&= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \beta_\lambda e^{-\beta_\lambda^2 \left| p_\lambda - i \frac{a_\lambda^*}{\sqrt{2}\beta_\lambda} \right|^2} e^{i\delta}.
\end{aligned} \tag{14.87}$$

(14.85)和(14.87)表明, 态 $|a_\lambda\rangle$ 中概率随 q_λ 和 p_λ 的分布均为高斯型, 宽度分别为

$$\delta q_\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\alpha_\lambda} \quad \text{和} \quad \delta p_\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\beta_\lambda}, \tag{14.88}$$

与真空态 $|0\rangle$ 类似. 然而 q_λ 的最概然值和平均值挪到了

$$\bar{q}_\lambda = \frac{a_\lambda}{\sqrt{2}\alpha_\lambda} = \frac{|a_\lambda|}{\sqrt{2}\alpha_\lambda} e^{i\varphi} \tag{14.89}$$

处, φ 为 a_λ 的相角: $a_\lambda \equiv |a_\lambda| e^{i\varphi}$; p_λ 的最概然值和平均值则变为

$$\bar{p}_\lambda = \frac{ia_\lambda^*}{\sqrt{2}\beta_\lambda} = \frac{|a_\lambda|}{\sqrt{2}\beta_\lambda} e^{i(\frac{\pi}{2} - \varphi)}. \tag{14.90}$$

由(14.89)得 $|a_\lambda\rangle$ 态中 $(\lambda, -\lambda)$ 模式的电磁场矢势的最概然值和平均值为

$$\begin{aligned}
\bar{\mathbf{A}}_{a_\lambda} &= \bar{q}_\lambda \mathbf{A}_\lambda + \bar{q}_{-\lambda} \mathbf{A}_{-\lambda} = \sqrt{\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}} \mathbf{u}_\lambda \frac{\sqrt{2}|a_\lambda|}{\alpha_\lambda} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \varphi) \\
&= \sqrt{\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}} \mathbf{u}_\lambda \sqrt{\frac{2\hbar}{\epsilon_0 \omega_\lambda}} |a_\lambda| \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \varphi),
\end{aligned} \tag{14.91}$$

磁感应强度的最概然值和平均值为

$$\begin{aligned}
\bar{\mathcal{B}}_{a_\lambda} &= i\mathbf{k} \times (\bar{q}_\lambda \mathbf{A}_\lambda - \bar{q}_{-\lambda} \mathbf{A}_{-\lambda}) = -\sqrt{\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}} \mathbf{k} \times \mathbf{u}_\lambda \frac{\sqrt{2}|a_\lambda|}{\alpha_\lambda} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \varphi) \\
&= -\sqrt{\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}} \mathbf{k}_0 \times \mathbf{u}_\lambda \sqrt{2\mu_0 \hbar \omega_\lambda} |a_\lambda| \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \varphi),
\end{aligned} \tag{14.92}$$

\mathbf{k}_0 为 \mathbf{k} 方向的单位矢量. 由(14.38)和(14.90)得电场强度的最概然值和平均值为

$$\begin{aligned}
\bar{\mathcal{E}}_{a_\lambda} &= \frac{1}{\epsilon_0} (\bar{p}_\lambda \mathbf{A}_{-\lambda} + \bar{p}_{-\lambda} \mathbf{A}_\lambda) = -\frac{1}{\epsilon_0} \sqrt{\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}} \mathbf{u}_\lambda \frac{\sqrt{2}|a_\lambda|}{\beta_\lambda} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \varphi) \\
&= -\sqrt{\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}} \mathbf{u}_\lambda \sqrt{\frac{2\hbar\omega_\lambda}{\epsilon_0}} |a_\lambda| \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \varphi).
\end{aligned} \tag{14.93}$$

可见态 $|a_\lambda\rangle$ 中建立起了相干的电磁场, $|a_\lambda\rangle$ 称为相干态^①.

① R.J.Glauber, *Phys. Rev.*, **131** (1963) 2766.

如 $t=0$ 时态矢量是 $|N_\lambda\rangle$, 其他时刻的态矢量就是 $e^{-i(N_\lambda + \frac{1}{2})\omega_\lambda t} |N_\lambda\rangle$. 因此, 如 $t=0$ 时态矢量是 $|a_\lambda\rangle$, 其他时刻的态矢量就是

$$|a_\lambda\rangle_t = e^{-i\frac{\omega_\lambda}{2}t} \sum_{N_\lambda} \frac{(a_\lambda e^{-i\omega_\lambda t})^{N_\lambda}}{\sqrt{N_\lambda!}} e^{-\frac{|a_\lambda e^{-i\omega_\lambda t}|^2}{2}} |N_\lambda\rangle. \quad (14.94)$$

即相干态 $|a_\lambda\rangle$ 随时间的变化除相因子 $e^{-i\frac{\omega_\lambda}{2}t}$ 外仅表现为 a_λ 变成 $a_\lambda e^{-i\omega_\lambda t}$, 或它的相角由 φ 变成 $\varphi - \omega_\lambda t$. 于是广义坐标和广义动量的最概然值或平均值分别变为

$$\bar{q}_\lambda(t) = \frac{a_\lambda e^{-i\omega_\lambda t}}{\sqrt{2}a_\lambda} = \frac{|a_\lambda|}{\sqrt{2}a_\lambda} e^{i(\varphi - \omega_\lambda t)}, \quad (14.95)$$

$$\bar{p}_\lambda(t) = \frac{ia_\lambda^* e^{i\omega_\lambda t}}{\sqrt{2}a_\lambda} = \frac{|a_\lambda|}{\sqrt{2}a_\lambda} e^{i(\frac{\pi}{2} - \varphi + \omega_\lambda t)}. \quad (14.96)$$

矢势、电场强度和磁感应强度的最概然值或平均值分别变为

$$\bar{\mathbf{A}}_{a_\lambda}(t) = \sqrt{\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}} \mathbf{u}_\lambda \sqrt{\frac{2\hbar}{\epsilon_0 \omega_\lambda}} |a_\lambda| \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_\lambda t + \varphi), \quad (14.97)$$

$$\bar{\mathcal{E}}_{a_\lambda}(t) = -\sqrt{\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}} \mathbf{u}_\lambda \sqrt{\frac{2\hbar\omega_\lambda}{\epsilon_0}} |a_\lambda| \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_\lambda t + \varphi), \quad (14.98)$$

$$\bar{\mathcal{B}}_{a_\lambda}(t) = -\sqrt{\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}} \mathbf{k}_0 \times \mathbf{u}_\lambda \sqrt{2\mu_0 \hbar \omega_\lambda} |a_\lambda| \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_\lambda t + \varphi). \quad (14.99)$$

它们表明, 相干态 $|a_\lambda\rangle$ 的电磁场是以一定频率沿一定方向传播, 具有近似确定的相角的平面波. 实际上相干这个名称指的就是它有一定相角. 激光或一般宏观电磁波正是这种相干状态的电磁场, 可用态矢量 $|a_\lambda\rangle$ 表示.

§ 14.2 已证明, 光子数或能量确定的状态中电磁场是不相干的, 即无确定相角. (14.82) 则表明, 将具有不同光子数或能量的状态叠加起来, 可使电磁场有近似确定的相角, 成为相干的. 因而相干态中光子数或能量不确定. 就是说光子数和相角不能同时确定. 这一规律的定量表示便是 § 10.8 中证明的粒子数与相角的测不准关系:

$$\Delta N_\lambda \Delta \varphi_\lambda = 1. \quad (14.100)$$

(14.35)~(14.39) 表明, p_λ 和 q_λ 的不确定性分别导致电磁波中电场强度与磁场强度的不确定性, 形成光场的量子噪声. 这是原则上不可避免的. 然而恒可降低某一个量的不确定性, 即降低它的噪声. 代价是增加另一量的不确定性, 即增加这另一量的噪声. 这就是构造电磁波的压缩态. 压缩态的一般原理已在 § 10.7 和 § 10.8 中述及. 实验上的实现则要靠非线性量子光学技术. 1985 年贝尔实验室首

先实现了压缩态光场^①. 由于降低光场某给定方面的量子噪声有重大应用前景, 近十几年来压缩态光场的实验和理论研究都得到蓬勃发展.

§ 14.5 电磁作用与规范不变性

在经典力学中, 一个带电荷 $-e$ 的粒子在没有电磁场时的哈密顿量若为 $H(\mathbf{p}, \mathbf{r})$, 则当有矢势为 \mathbf{A} 的电磁场时哈密顿量就变为 $H(\mathbf{p} + e\mathbf{A}, \mathbf{r})$, 置换

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + e\mathbf{A}$$

表示了电磁作用. 在量子力学中用相当的置换

$$\hat{\mathbf{p}} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}} \quad (14.101)$$

表示电磁作用. 这符合对应原理. 一个非相对论粒子的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}),$$

因此在电磁场 \mathbf{A} 中的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}})^2 + V(\mathbf{r}), \quad (14.102)$$

相应的薛定谔方程为

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}})^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi. \quad (14.103)$$

配以波函数 ψ 的适当变换可令此方程在规范变换(14.7)下不变. 要求变换后仍为库仑规范, $\phi' = 0$, χ 必与时间无关. 矢势变为

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \chi. \quad (14.104)$$

对波函数作相应变换

$$\psi' = e^{-i\frac{e}{\hbar}\chi} \psi, \quad (14.105)$$

(14.103)变为

$$i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}}')^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi', \quad (14.103)'$$

与(14.103)形式相同. (14.105)称为波函数的规范变换.

设有一均匀恒定电场 \mathcal{E} , 矢势可取为

$$\mathbf{A} = -\mathcal{E} t, \quad (14.106)$$

^① R. E. Slusher et al., *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985) 2409.

它们显然符合关系(14.8). 代入(14.103), 作变换

$$\psi = e^{-i\frac{e}{\hbar}\mathbf{A}\cdot\mathbf{r}}\psi', \quad (14.107)$$

注意 \mathcal{E} 是均匀的, 因此 \mathbf{A} 也是均匀的: $\nabla\cdot\mathbf{A}=0$, 由此得

$$i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t} = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + e\mathcal{E}\cdot\mathbf{r} \right]\psi'. \quad (14.108)$$

右端方括号中正是均匀电场作用下带负电粒子哈密顿量的熟知形式. 它给出§12.3中考虑的电偶极矩与电场的相互作用.

对均匀磁场, 可将它的方向取作 z 轴, 将矢势取为

$$A_x = -\frac{\mathcal{B}}{2}y, \quad A_y = \frac{\mathcal{B}}{2}x, \quad A_z = 0. \quad (14.109)$$

显然 $\nabla\times\mathbf{A}=\mathcal{B}\mathbf{z}_0=\mathcal{B}$, \mathbf{z}_0 为 z 方向的单位矢量. 将(14.109)代入(14.103)得

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \frac{e}{2m}\hat{\mathbf{L}}\cdot\mathcal{B} + \frac{e^2}{8m}(x^2+y^2)\mathcal{B}^2 \right]\psi, \quad (14.110)$$

其中 $\hat{\mathbf{L}}=\hat{\mathbf{r}}\times\hat{\mathbf{p}}$ 为轨道角动量. 此式右边第三项表明, 与轨道角动量相应有一轨道磁矩

$$\hat{\mathcal{M}}_L = -\frac{e}{2m}\hat{\mathbf{L}}, \quad (14.111)$$

它与磁场的相互作用能为

$$\hat{H}_{PL} = -\hat{\mathcal{M}}_L\cdot\mathcal{B}. \quad (14.112)$$

这就是§12.4中用过的电子的轨道磁矩和它与磁场相互作用能的表达式. 作用(14.112)使磁矩与磁场方向较一致的状态能量较低. 在热平衡时大部分磁矩与磁场方向成锐角, 这又使磁场较强处的磁矩能量较低, 促使磁矩向磁场较强处移动. 这就是顺磁现象. 可见永久磁矩(14.111)导致顺磁现象. (14.110)右端第四项

$$\hat{H}_D = \frac{e^2}{8m}(x^2+y^2)\mathcal{B}^2 \quad (14.113)$$

恒正. 它促使带电粒子系统向磁场较弱处移动. 这就是反磁现象.

由置换(14.101)表示的电磁作用叫最小电磁作用, 由它导致的结果与实验相符. 除此以外还可引进其他规范不变的电磁作用. 直接用电场强度 \mathcal{E} 或磁感应强度 \mathcal{B} 表示的作用都是规范不变的. 最小电磁作用以外的电磁作用叫反常电磁作用. 例如电子自旋 $\hat{\mathbf{S}}$ 具有磁矩

$$\hat{\mathcal{M}}_S = -\frac{e}{m}\hat{\mathbf{S}} = -\frac{e\hbar}{2m}\boldsymbol{\sigma}. \quad (14.114)$$

因此应在哈密顿量中有一项作用

$$\hat{H}_{PS} = -\hat{\mathcal{M}}_S \cdot \mathcal{B} = \frac{e}{m} \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathcal{B} = \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathcal{B}. \quad (14.115)$$

这就是 § 12.4 中用过的电子的自旋磁矩与磁场的相互作用. 在非相对论量子力学中, 它不能纳入最小电磁作用(14.101), 因而是反常的. 类似(14.112)后面的讨论知, 它也导致顺磁现象.

用 \hbar 估计原子中电子的轨道角动量和自旋的量级, 用玻尔半径 a_0 估计(14.113)中的 $x^2 + y^2$, 可以估计导致反磁现象的作用 \hat{H}_D 和导致顺磁现象的作用 $\hat{H}_P = \hat{H}_{PL} + \hat{H}_{PS}$ 的量级之比

$$\frac{\frac{e^2}{8m} a_0^2 \mathcal{B}^2}{\frac{e}{m} \hbar \mathcal{B}} = \frac{ea_0^2 \mathcal{B}}{8\hbar} \simeq 10^{-6} \mathcal{B}.$$

即使对高达 $10\text{T} = 10^5\text{Gs}$ 的磁场, 这个比仍小至 10^{-5} , 远小于 1. 这表明, 对任何自旋磁矩或轨道磁矩不为零的系统, 反磁性恒被顺磁性掩盖, 表现不出来. 只在自旋磁矩和轨道磁矩都是零时才表现出反磁性. § 13.2 曾指出, 氢分子就是这种系统.

§ 16.7 将证明, 在相对论量子力学中, 可由最小电磁作用导出自旋磁矩与磁场的相互作用(14.115). 这是一个例子, 表明反常电磁作用可能在更深入的理论中成为最小电磁作用的表现. 现在仍有一些电磁作用没有纳入最小电磁作用. 例如核子的反常磁矩: 按相对论量子力学, 质子的自旋磁矩应为 $\frac{e}{m_p} \hat{\mathbf{S}}$, m_p 为质子质量; 中子的自旋磁矩应为零. 然而实际上, 质子磁矩超过上述值的两倍, 中子也有显著磁矩. 实际磁矩与上述“正常磁矩”的差叫反常磁矩. 它与磁场的的作用不能纳入最小电磁作用, 属反常电磁作用. 不过目前普遍相信这种反常也是表面的, 在弄清核子结构后, 在一个更完善的理论中可能会发现它也是正常的, 是某种最小作用的表现.

对电磁作用的认真讨论应以带电粒子和电磁场组成的系统为对象. 因此应在哈密顿量(14.102)中加入电磁场能

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}})^2 + V(\mathbf{r}) + \sum_{\lambda} \left(\hat{N}_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_{\lambda}. \quad (14.116)$$

态矢量也不仅应包含对带电粒子的描述, 还应包含对电磁场的描述. 算符 $\hat{\mathbf{A}}$ 作为位置的函数在带电粒子态的位置表象中是乘算符, 在电磁场态的光子数表象中则是湮没算符和产生算符. 不过电磁作用不强, 如果某态 λ 的光子数已很多, 甚至形成了相干态 $|a_{\lambda}\rangle$, 电磁场状态的变化常可当作给定的. 这时就可只研究带电粒子状态在这给定电磁场作用下的变化. 所有电磁场量都用它们的平均值代替. 例如矢势 $\hat{\mathbf{A}}$ 就用 $\mathbf{A}_{a_{\lambda}} = \langle a_{\lambda} | \hat{\mathbf{A}} | a_{\lambda} \rangle$ 代替. 这样, 它成了位置的普通函数, 在带电粒子的位置表象中仍为乘算符. 电磁场能成了常数, 可从(14.116)中减去. 于是(14.116)还原成

(14.102), 相应的薛定谔方程还原成(14.103).

§ 14.6 阿哈罗诺夫-玻姆(AB)效应^①

考虑电子在恒定磁场中的运动. 此时矢势 \mathbf{A} 与时间无关. 将它代入薛定谔方程(14.103), 作变换

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{-i\frac{e}{\hbar}\int_{r_0}^{\mathbf{r}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}} \psi'(\mathbf{r}), \quad (14.117)$$

得

$$i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial t} = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \psi'.$$

即如变换(14.117)成立, 则磁场的作用就表现在波函数上增添一相因子 $e^{-i\delta}$, 其中

$$\delta = \frac{e}{\hbar} I, \quad (14.118)$$

$$I = \int_{r_0}^{\mathbf{r}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} \quad (14.119)$$

为矢势 \mathbf{A} 从任一给定点 r_0 到 r 的线积分. 变换(14.117)在一空间区域内成立的条件为线积分(14.119)与路径无关. 这就要求, \mathbf{A} 沿这区域中的任一闭合回路 C 的线积分为零

$$\int_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = 0, \quad (14.120)$$

即闭合回路 C 包围的磁通量为零, 亦即在此区域中没有磁场.

考虑一环形线圈(图 14.1), 线圈内有磁通量 Φ ; 线圈外, 包括环内和环外两部分, 磁场都是零. 当然, 线圈外的矢势 \mathbf{A} 不能为零, 且

$$\int_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \Phi, \quad (14.121)$$

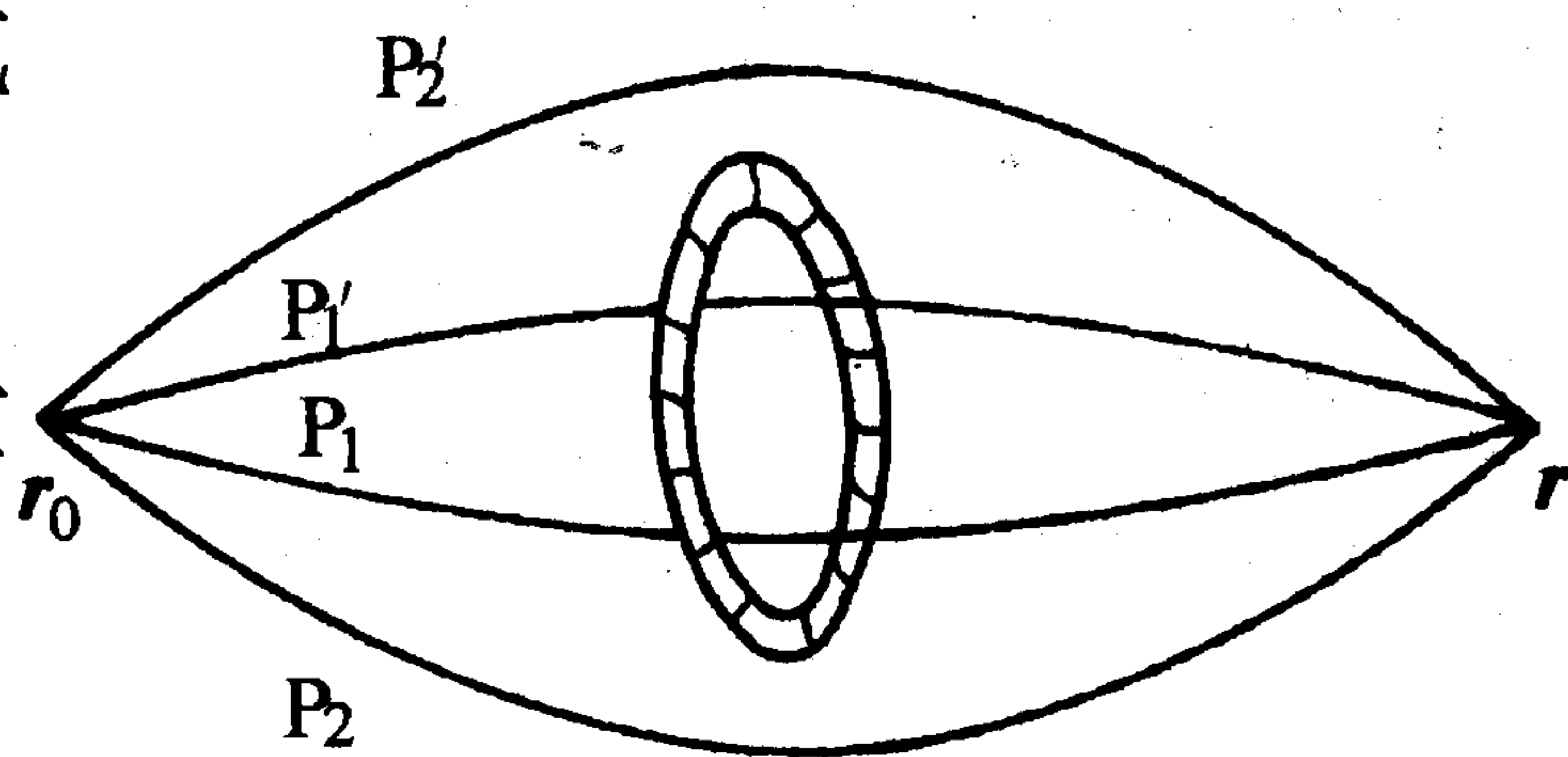


图 14.1 环形线圈及 r_0 和 r 两点间不同的连通方法

其中 C 为在线圈外绕线圈一周的闭合回路. 环内的区域中磁场为零, 因而可作变换(14.117). 即当电子波从 r_0 经环内的区域传到 r 处时, 矢势 \mathbf{A} 将导致一附加相角

$$\delta_1 = \frac{e}{\hbar} I_1, \quad (14.122)$$

^① P. Aharonov and D. Bohm, *Phys. Rev.*, 115 (1959) 485.

$$I_1 = \int_{P_1} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}, \quad (14.123)$$

P_1 为由 r_0 经环内区域到 r 的任一路径(见图 14.1). 可用由 r_0 经环内区域到 r 的任一其他路径, 例如图 14.1 中的 P'_1 代替 P_1 . 这是因为由 P_1 和 P'_1 组成的闭合回路 C_1 包围的磁通量为零, 从而

$$\int_{P'_1} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} - \int_{P_1} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \int_{C_1} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = 0. \quad (14.124)$$

同理, 可在环外区域中作变换(14.117), 即当电子波从 r_0 经环外区域到达 r 时, 矢势 \mathbf{A} 将导致一附加相角

$$\delta_2 = \frac{e}{\hbar} I_2, \quad (14.125)$$

$$I_2 = \int_{P_2} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}, \quad (14.126)$$

P_2 为由 r_0 经环外区域到 r 的任一路径(见图 14.1). 同样也可用由 r_0 经环外区域到 r 的任一其他路径, 例如图 14.1 中的 P'_2 代替 P_2 . 因为由 P_2 和 P'_2 组成的闭合回路 C_2 包围的磁通量为零,

$$\int_{P'_2} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} - \int_{P_2} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \int_{C_2} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = 0. \quad (14.127)$$

可见, 由 r_0 出发分别经过环内和环外区域到达 r 的两束电子波在 r 处应有相角差

$$\delta_2 - \delta_1 = \frac{e}{\hbar} I, \quad (14.128)$$

$$I = \int_{P_2} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} - \int_{P_1} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \int_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \Phi. \quad (14.129)$$

C 为由 P_1 和 P_2 组成的闭合回路, 它包围环形线圈, 因此矢势 \mathbf{A} 沿它的积分就是线圈内的磁通量 Φ . 两束电子波的相角差可由线圈内的磁通量 Φ 调节. 这种相角差及其与磁通量 Φ 的关系可由电子波的干涉现象观察到. 这一效应于 1959 年由阿哈罗诺夫和玻姆预言, 并很快被实验证实, 称为阿哈罗诺夫-玻姆效应, 或用他们姓氏的第一个字母简称为 AB 效应.

AB 效应的独特之处是电子所经过的空间电磁场强度都是零, 只有矢势存在. 正是在矢势的作用下电子的运动发生变化, 出现了可观察的物理效应. 然而按经典物理, 电磁场的有物理意义的量是电场强度 \mathcal{E} 、磁感应强度 \mathcal{B} 以及与它们相关联的

\mathcal{D} 和 \mathcal{H} . 矢势 \mathbf{A} 是作为辅助量引进来的; 电子只受 \mathcal{E} 、 \mathcal{B} 或 \mathcal{D} 、 \mathcal{H} 的作用, 而不直接受 \mathbf{A} 的作用; 且这种作用是定域的, 即电子只受它所在位置的场强的作用. 可见, AB 效应是非经典的, 是一种量子效应. 它赋予矢势 \mathbf{A} 以某种实在的意义.

电动力学是规范不变的, 一切有物理意义的量和作用都应是规范不变的. 在规范变换下矢势 \mathbf{A} 将变化, 因此给定时空点上 \mathbf{A} 的值是没有意义的. 然而 \mathbf{A} 沿闭合回路的线积分却是规范变换下的不变量, 可以具有物理意义, 这就是该闭合回路包围的磁通量. AB 效应只与磁通量有关, 因而仍是规范不变的. 它所表现的是 \mathbf{A} 的空间分布或电磁场的空间分布对电子运动的影响, 是电磁场和电磁作用的整体效应. 这种整体效应只有通过电子的波动性才能表现出来. 一个作轨道运动的点电子是感受不到的. 这也表明, AB 效应是典型的量子效应. 本书的最后一章讨论量子力学的基本问题时将分析量子力学与空间整体性质的关系. 看来这种关系是深刻的, 是微观物理发展中应认真研究的问题.

如果一空间区域中联接任意两点的任一路径可连续地形变为联接这两点的任一其他路径, 就称这个空间区域是单连通的, 否则就称为多连通的. 空间的连通性质又称为拓扑性质, 属拓扑学的研究范围. AB 效应的出现正是由于磁通(图 14.1 中的环形线圈)将空间由单连通的变成多连通的. 联接 r_0 和 r 的路径可以通过环内的区域, 也可通过环外的区域. 这两类路径不能由连续形变而彼此变换, 除非允许切割磁力线. 如果要保证 r 处的一定相角就不能允许路径在形变中切割磁力线. 这使空间变为多连通的. 电子按不同的连通方式从 r_0 到 r 会获得不同的相角变化, 这就导致 AB 效应. 因此 AB 效应又是一种拓扑效应.

像每一个与传统相左的概念的实验证实一样, AB 效应的早期实验证实受到多方质疑. 这些质疑可归纳为两点. 一是认为线圈内的磁场有泄漏, 正是这泄出的磁场作用在电子上导致了实验中看到的干涉现象. 二是认为少数电子穿入了线圈, 正是它们受到线圈内磁场的作用, 导致了实验中看到的干涉现象. 为了消除这种疑虑, 一个日本实验小组做出了精巧的实验^①. 他们在环形磁铁外覆盖一层超导体. 利用超导体的完全的抗磁性将磁力线囚禁在超导体包围的环形管内, 从而完全避免了磁场的外泄. 他们又在超导体外再覆盖一层铜, 以阻止电子穿入管内, 这样, 他们观察到了“纯的”AB 效应.

由 § 10.6 知, 超导体内的磁通量是量子化的, 磁通量子为 $\frac{h}{2e}$. 设其中磁通量子数为 k , 由 r_0 出发分别通过超导环内和环外到达 r 的两束电子波在 r 处的相角差为

$$\delta_2 - \delta_1 = \frac{e}{\hbar} \Phi = k\pi. \quad (14.130)$$

^① A. Tonomura et al., *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986)792.

当 k 为奇数时两束电子波在 r 处的振幅相消, k 为偶数时相涨. 这个日本小组确实在正确的位置看到了这种消涨. 在这个实验中, 他们还证实了磁通量的量子性, 及超导载流子确实带两份基本电荷.

习 题 十 四

1. 证明电磁场平移动量算符的表达式(14.40), 讨论为什么没有“零点动量”.
2. 利用 $\hat{a}_\lambda, \hat{a}_\lambda^\dagger$ 和 $|N_\lambda, N_{-\lambda}\rangle$ 的 $q_\lambda, q_{-\lambda}$ 表象验证(14.32)和(14.33).
3. 利用 $\hat{a}_\lambda, \hat{a}_\lambda^\dagger$ 和 $|N_\lambda, N_{-\lambda}\rangle$ 的 $p_\lambda, p_{-\lambda}$ 表象验证(14.32)和(14.33).
4. 利用薛定谔方程(14.103)证明电磁场中电子的概率密度 $w(\mathbf{r}) = \psi^* \psi$ 和概率流密度矢量

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) + \frac{e}{m} \mathbf{A} \psi^* \psi = \frac{1}{m} \text{Re}[\psi^* (\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A}) \psi]$$

满足连续性方程:

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0.$$

5. 求解带电粒子在均匀恒定磁场中运动的定态薛定谔方程.
6. 写出并求解带电粒子在互相平行的恒定均匀的电场和磁场中运动的定态薛定谔方程.
7. 写出并求解带电粒子在互相垂直的恒定均匀的电场和磁场中运动的定态薛定谔方程.
8. 对电荷为 e 的粒子定义速度算符 $\hat{\mathbf{v}} = \frac{1}{m} (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})$, 证明

$$\hat{\mathbf{v}} \times \hat{\mathbf{v}} = \frac{i\hbar e}{m^2} \mathcal{B},$$

由此求这个粒子在恒定均匀磁场中的能量本征值.

9. 证明物质的顺磁性和反磁性与其中载流子的电荷符号无关.
10. 如果超导载流子的电荷大小为 e 而不是 $2e$, 能否用超导环实验检验 AB 效应.
11. 证明由磁通分隔的多连通空间中带电粒子的波函数是多值的.

第十五章 跃迁问题

§ 15.1 跃迁过程的描述与跃迁振幅

微观运动常常表现为定态运动和定态间的跃迁. 除第五章和第七章的一部分外, 前面讨论的都是定态运动. 旧量子论无法理解也不能处理跃迁过程. 现在看看量子力学怎样理解和处理它.

如前所述, 若系统处在它的一个定态中, 它将保持这个状态直到某种扰动改变了哈密顿量, 使这个状态不再是定态时为止. 因此定态间的跃迁是由于扰动引起的. 以 \hat{H}^0 表示没有扰动时的哈密顿量, 定态 $|n\rangle$ 是它的本征态:

$$\hat{H}^0 |n\rangle = E_n |n\rangle. \quad (15.1)$$

设 $t=0$ 时系统处于这一状态. 没有扰动时它在 t 时刻的态矢量为

$$|n\rangle_t = e^{-i\omega_n t} |n\rangle, \quad \omega_n = \frac{E_n}{\hbar}, \quad (15.2)$$

即仍处在第 n 定态. 若出现扰动 \hat{H}' , 哈密顿量将由 \hat{H}^0 变为

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'. \quad (15.3)$$

$|n\rangle$ 不是 \hat{H} 的本征态, 起始时处于 $|n\rangle$ 的系统在 t 时刻的态矢量不再是(15.2). 将它用 \hat{H}^0 的完备正交归一化本征态矢量系 $\{|n'\rangle\}$ 展开:

$$|n\rangle_t = \sum_{n'} C_{n'n}(t) e^{-i\omega_{n'} t} |n'\rangle, \quad \omega_{n'} = \frac{E_{n'}}{\hbar}, \quad (15.4)$$

一般 $C_{n'n}(t) \neq \delta_{n'n}$. 因此在时刻 t 观察时, 可能发现系统已不再处于第 n “定态” 而处于其他“定态”了. 发现系统处于第 n' “定态” 的概率为

$$W_{n'n}(t) = |C_{n'n}(t) e^{-i\omega_{n'} t}|^2 = |C_{n'n}(t)|^2. \quad (15.5)$$

若发现它处于 $|n'\rangle$ 态, 就说系统由 n 态跃迁到了 n' 态, 跃迁概率为 $W_{n'n}(t)$, $C_{n'n}(t)$ 称为由 n 态到 n' 态的跃迁振幅.

跃迁中直接观察的是跃迁概率. 为求它, 要计算跃迁振幅 $C_{n'n}(t)$. 将(15.4)代入薛定谔方程

$$i\hbar \frac{d|n\rangle_t}{dt} = (\hat{H}^0 + \hat{H}') |n\rangle_t,$$

得

$$\begin{aligned} & \sum_{n'} [i\hbar\dot{C}_{n'n}(t) + E_{n'}C_{n'n}(t)]e^{-i\omega_{n'}t}|n'\rangle \\ &= \sum_{n'} E_{n'}C_{n'n}(t)e^{-i\omega_{n'}t}|n'\rangle + \sum_{n''} C_{n''n}(t)\hat{H}'e^{-i\omega_{n''}t}|n''\rangle \\ &= \sum_{n'} [E_{n'}C_{n'n}(t) + \sum_{n''} H'_{n'n''}(t)C_{n''n}(t)]e^{-i\omega_{n'}t}|n'\rangle, \end{aligned}$$

其中

$$H'_{n'n}(t) = e^{i\omega_{n'n}t} \langle n' | \hat{H}' | n \rangle, \quad \omega_{n'n} = \omega_{n'} - \omega_n. \quad (15.6)$$

比较上式两端得

$$i\hbar\dot{C}_{n'n}(t) = \sum_{n''} H'_{n'n''}(t)C_{n''n}(t). \quad (15.7)$$

它的起始条件为

$$C_{n'n}(0) = \delta_{n'n}. \quad (15.8)$$

n' 和 n 可以是 \hat{H}^0 的任意本征态,全体跃迁振幅($C_{n'n}(t)$)组成一矩阵 $U(t)$.跃迁过程可用 U 矩阵完全描述.由(15.7)和(15.8)知 U 矩阵满足的方程和起始条件为

$$i\hbar \frac{dU(t)}{dt} = H'(t)U(t), \quad U(0) = I, \quad (15.9)$$

$H'(t)$ 是由 \hat{H}' 的全体矩阵元($H'_{n'n}(t)$)组成的矩阵,显然是自伴的. I 是么矩阵,矩阵元为 $\delta_{n'n}$.取(15.9)两端的伴随:

$$-i\hbar \frac{dU^\dagger(t)}{dt} = U^\dagger(t)H'(t). \quad (15.10)$$

用 $U^\dagger(t)$ 左乘(15.9)两端,用 $U(t)$ 右乘(15.10)两端,两者相减得

$$\frac{dU^\dagger U}{dt} = U^\dagger \frac{dU}{dt} + \frac{dU^\dagger}{dt} U = 0.$$

由(15.9)知起始时 $U^\dagger(0)U(0) = I^2 = I$,故对任何时刻

$$U^\dagger U = I. \quad (15.11)$$

(15.4)表示 U 矩阵将一个时刻的态 $|n\rangle$ 变为另一时刻的态 $|n\rangle_t$.这种变换自然都有逆变换,即 U 有逆 U^{-1} .在(15.11)两边右乘 U^{-1} 得 $U^\dagger = U^{-1}$,表明 U 为么正矩阵.

§ 15.2 跃迁的微扰论

在一般情形下跃迁的基本方程(15.7)不能严格求解.若 \hat{H}' 很小,则可用逐步渐

近法解它. 结果是将解按 \hat{H}' 的幂次展开. 这种展开叫微扰展开, 这种方法叫微扰法.

将(15.7)两端对 t 积分, 并用起始条件(15.8)得

$$C_{n'n}(t) = \delta_{n'n} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \sum_{n''} H'_{n'n''}(t') C_{n''n}(t') dt'. \quad (15.12)$$

这是 $C_{n'n}(t)$ 的形式解. 由于右端积分号下还有未知函数 $C_{n''n}(t)$, 它仍是一个联立的积分方程组. 将形式解代入积分号下的未知函数中得

$$\begin{aligned} C_{n'n}(t) &= \delta_{n'n} + C_{n'n}^{(1)}(t) \\ &\quad + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_0^t \sum_{n''} H'_{n'n''}(t') \int_0^{t'} \sum_{n'''} H'_{n''n'''}(t'') C_{n''n'''}(t'') dt'' dt', \\ C_{n'n}^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \sum_{n''} H'_{n'n''}(t') \delta_{n''n} dt' = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{n'n}(t') dt'. \end{aligned} \quad (15.13)$$

再将形式解代入上式积分号下的未知函数中, 并不断重复迭代, 即得一级数

$$\left. \begin{aligned} C_{n'n}(t) &= \sum_{j=0}^{\infty} C_{n'n}^{(j)}(t), & C_{n'n}^{(j)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \sum_{n''} H'_{n'n''}(t') C_{n''n}^{(j-1)}(t') dt', \\ & & C_{n'n}^{(0)}(t) &= \delta_{n'n}. \end{aligned} \right\} \quad (15.14)$$

只要这个级数一致收敛, 它就是(15.12)的解. 级数(15.14)中每项都有明确的物理意义. $C_{n'n}^{(0)}$ 表示起始态为 $|n\rangle$. (15.13)表明, $C_{n'n}^{(1)}$ 表示始态 $|n\rangle$ 在 \hat{H}' 的作用下直接跃迁到末态 $|n'\rangle$ 的振幅. (15.14)第二式表明, $C_{n'n}^{(j)}$ 表示经 $j-1$ 次跃迁后再在 \hat{H}' 的作用下跃迁到末态 $|n'\rangle$ 的振幅, 即是 j 次跃迁的振幅.

对跃迁振幅 $C_{n'n}^{(j)}(t)$ 的进一步计算依赖于矩阵元 $H_{n'n}(t)$ 与时间的关系. 跃迁中系统间常有能量交换. 例如射线磁共振中粒子与交变磁场交换能量, 原子辐射和吸收光时与电磁场交换能量. 对此有两种处理方式: 一种方式将交换能量的两系统合起来作为一个系统研究. 这个总系统不受外界作用, 因此是保守的, 哈密顿量不显含时间, 引起两个子系统交换能量的扰动, 即这两个子系统的相互作用能 \hat{H}' , 也就不显含时间. 矩阵元 $H'_{n'n}(t)$ 中只有因子 $e^{i\omega_{n'n}t}$ 随时间变化, $\langle n' | \hat{H}' | n \rangle$ 则与时间无关. 这种方式考虑较周全, 处理问题较彻底. 本节主要考虑这种与时间无关的微扰, 以后几节也将用这种方式讨论原子辐射和吸收光的过程. 另一种方式将交换能量的两系统之一作研究对象, 另一当作给定的外部条件. 这样处理时研究对象不是保守系, 哈密顿量, 特别是其中表示外界作用的扰动 \hat{H}' , 显含时间, $H'_{n'n}(t)$ 中, 除因子 $e^{i\omega_{n'n}t}$ 外, $\langle n' | \hat{H}' | n \rangle$ 也与时间有关. § 5.5 中对射线磁共振就是这样讨论的: 粒子是研究对象, 交变磁场是给定的外部条件. 本节也将简单讨论这种与时间有关的微扰, 但不准备用它讨论具体问题.

1. 与时间无关的微扰: 由于 $\langle n' | \hat{H}' | n \rangle$ 与 t 无关

$$C_{nn}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle n' | \hat{H}' | n \rangle \int_0^t e^{i\omega_{n'n}t'} dt' = -\frac{\langle n' | \hat{H}' | n \rangle}{E_{n'} - E_n} (e^{i\omega_{n'n}t} - 1), \quad (15.15)$$

$$\begin{aligned} W_{n'n}^{(1)}(t) &= 4 |\langle n' | \hat{H}' | n \rangle|^2 \frac{\sin^2 \left[(E_{n'} - E_n) \frac{t}{2\hbar} \right]}{(E_{n'} - E_n)^2} \\ &= \frac{2t}{\hbar} |\langle n' | \hat{H}' | n \rangle|^2 \frac{\sin^2 \left[(E_{n'} - E_n) \frac{t}{2\hbar} \right]}{(E_{n'} - E_n)^2 \frac{t}{2\hbar}}. \end{aligned}$$

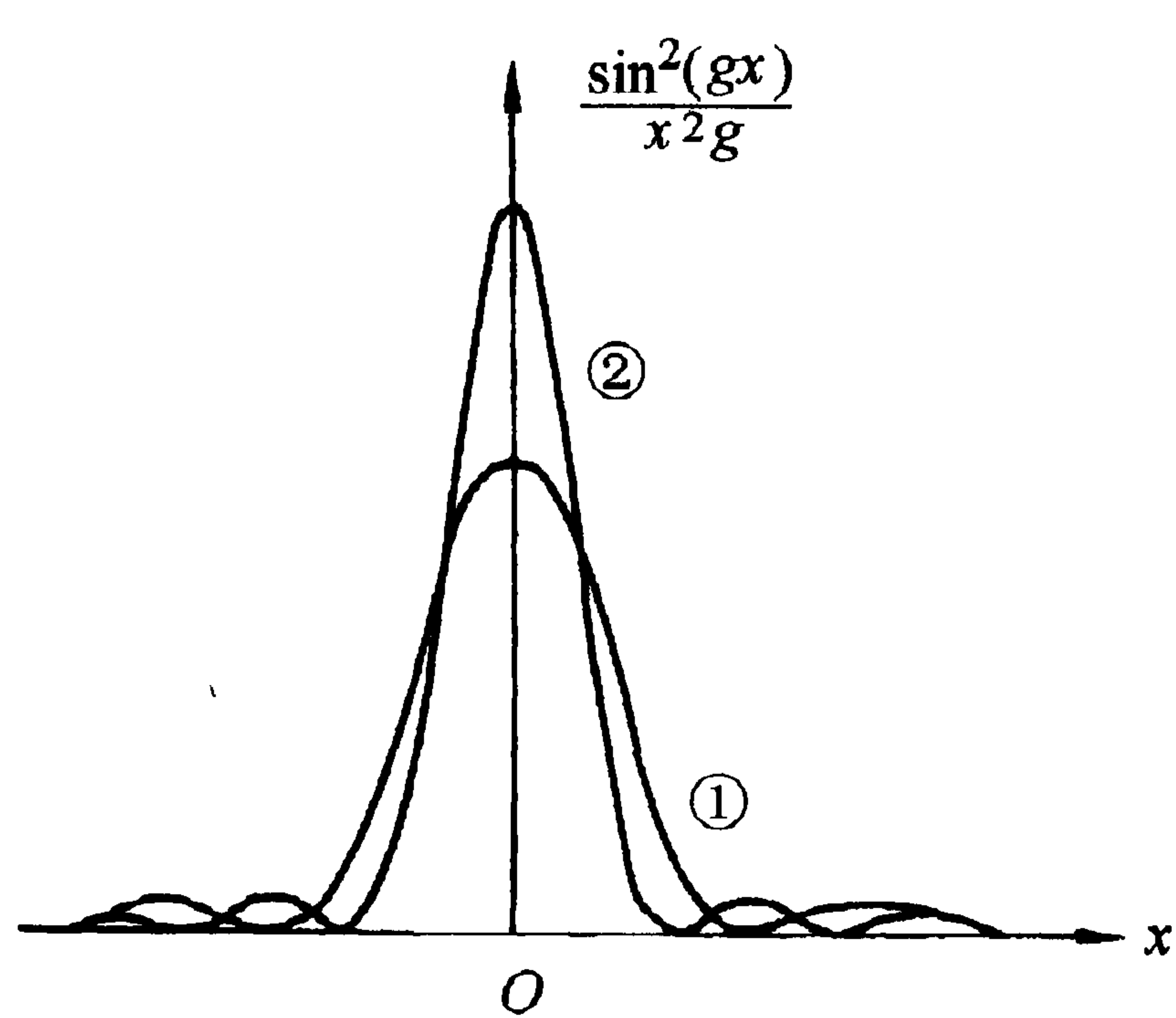


图 15.1 $\frac{\sin^2(gx)}{x^2g}$ 随 x 的变化

①的参数 g 较小, ②的参数 g 较大

$\frac{\sin^2(xg)}{x^2g}$ 作为 x 的函数在 $x=0$ 处取极大值

g ; 随 x 的增加作衰减振荡, 在 $x = \frac{\pi}{g}$ 处达到

第一个极小值即第一个零点; 随 g 的增加, 它在 $x=0$ 处的值越来越大, 衰减越来越快(图

15.1). $\frac{\hbar}{E_{n'} - E_n}$ 是系统的特征时间, 在实际问

题中, 这时间是很短的. 例如原子系统的能量差是电子伏的量级, 即 10^{-19}J 或 10^{-12}erg 的

量级, 因此它的特征时间为 10^{-15}s . 而 t 是观察跃迁的时间, 是宏观时间. 对微观时间尺度

而言, t 可当作无穷大. 因此应考虑 $\frac{\sin^2(xg)}{x^2g}$ 在 $g \rightarrow \infty$ 时的极限. 显然, 只要 $x \neq 0$,

这个极限就是零. 而对 $x=0$ 的情形, 可将 $\frac{\sin(xg)}{(xg)}$ 当作 1, 上述极限变为

$$\lim_{g \rightarrow \infty} \frac{\sin gx}{x} = \pi \delta(x).$$

注意当 $x \neq 0$ 时, $\delta(x) = 0$, 因此不论 $x=0$ 或 $x \neq 0$ 均有

$$\lim_{g \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(xg)}{x^2g} = \pi \delta(x). \quad (15.16)$$

于是, 对任何宏观观察, 跃迁概率为

$$W_{n'n}^{(1)}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n' | \hat{H}' | n \rangle|^2 \delta(E_{n'} - E_n) t. \quad (15.17)$$

单位时间内的跃迁概率为

$$\frac{dW_{n'n}^{(1)}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n' | \hat{H}' | n \rangle|^2 \delta(E_{n'} - E_n). \quad (15.18)$$

常常要求由一始态到某一类末态的跃迁概率. 以 $\rho(E_{n'})$ 表示这一类状态的数目随能量分布的密度, 单位时间内跃迁到这类末态的跃迁概率为

$$P_{n'n}^{(1)} = \int \frac{dW_{n'n}^{(1)}}{dt} \rho(E_{n'}) dE_{n'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n' | \hat{H}' | n \rangle|^2 \rho(E_{n'} = E_n) \quad (15.19)$$

$E_{n'} = E_n$ 表示末态能量必须等于始态能量, 能量必须守恒.

将 $C_{n'n}^{(1)}(t)$ 的表达式(15.15)代入(15.14)第二式右端, 得二级跃迁振幅

$$\begin{aligned} C_{n'n}^{(2)}(t) &= -\frac{1}{i\hbar} \sum_{n''} \frac{\langle n' | \hat{H}' | n'' \rangle \langle n'' | \hat{H}' | n \rangle}{E_{n''} - E_n} \int_0^t (e^{i\omega_{n'n}t'} - e^{i\omega_{n'n''}t'}) dt' \\ &= \sum_{n''} \frac{\langle n' | \hat{H}' | n'' \rangle \langle n'' | \hat{H}' | n \rangle}{E_n - E_{n''}} \left(-\frac{e^{i\omega_{n'n}t} - 1}{E_{n'} - E_n} + \frac{e^{i\omega_{n'n''}t} - 1}{E_{n'} - E_{n''}} \right). \end{aligned} \quad (15.20)$$

右端括号中第一项的贡献与 $C_{n'n}^{(1)}(t)$ 相似, 只是与它相乘的因子现在改为

$$\sum_{n''} \frac{\langle n' | \hat{H}' | n'' \rangle \langle n'' | \hat{H}' | n \rangle}{E_n - E_{n''}}. \text{ 第二项的绝对值在 } t \rightarrow \infty \text{ 时趋于}$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left| \frac{2i \sin \left[(E_{n'} - E_{n''}) \frac{t}{2\hbar} \right]}{E_{n'} - E_{n''}} \right| = 2\pi \delta(E_{n'} - E_{n''}),$$

只当中间态能量 $E_{n''}$ 与末态能量 $E_{n'}$ 相等时才不为零. 大多数中间态不满足这一要求, 因此它与第一项比较可以略去. 于是 $t \rightarrow \infty$ 时, 准确到二级微扰的单位时间内的跃迁概率为

$$\frac{dW_{n'n}^{(2)}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n' | \hat{H}' | n \rangle + \sum_{n''} \frac{\langle n' | \hat{H}' | n'' \rangle \langle n'' | \hat{H}' | n \rangle}{E_n - E_{n''}} \right|^2 \delta(E_{n'} - E_n), \quad (15.21)$$

单位时间内跃迁到某一类末态的概率为

$$P_{n'n}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n' | \hat{H}' | n \rangle + \sum_{n''} \frac{\langle n' | \hat{H}' | n'' \rangle \langle n'' | \hat{H}' | n \rangle}{E_n - E_{n''}} \right|^2 \rho(E_{n'} = E_n). \quad (15.22)$$

类似的办法可导出高级微扰的跃迁概率公式.

比较(15.21)中的两项知, 可用 $\left| \frac{\langle n'' | \hat{H}' | n \rangle}{E_{n''} - E_n} \right|$ 估计高次跃迁和低一次跃迁贡献之比. 因此, 微扰展开(15.14)迅速收敛从而使微扰法合用的条件为

$$|\langle n'' | \hat{H}' | n \rangle| \ll |E_{n''} - E_n| \quad (15.23)$$

即 \hat{H}' 的矩阵元比 \hat{H}^0 的能级差小得多.

2. 周期微扰: 设

$$\hat{H}' = \hat{H}'(\omega)e^{-i\omega t} + \hat{H}'^\dagger(\omega)e^{i\omega t}, \quad (15.24)$$

$\omega > 0$. 它显然自伴. 代入(15.13)得

$$C_{n'n}^{(1)}(t) = -\frac{\langle n' | \hat{H}'(\omega) | n \rangle}{E_{n'} - E_n - \hbar\omega} [e^{i(\omega_{n'n} - \omega)t} - 1] - \frac{\langle n' | \hat{H}'^\dagger(\omega) | n \rangle}{E_{n'} - E_n + \hbar\omega} [e^{i(\omega_{n'n} + \omega)t} - 1]. \quad (15.25)$$

第一项的绝对值正比于 $\delta(E_{n'} - E_n - \hbar\omega)$, 只当 $E_{n'} > E_n$ 时有贡献; 第二项的绝对值正比于 $\delta(E_{n'} - E_n + \hbar\omega)$, 只当 $E_{n'} < E_n$ 时有贡献. 两项不可能同时异于零, 因而不会彼此干涉. 重复(15.15)到(15.18)的推导得一级周期微扰下单位时间内的跃迁概率

$$\frac{dW_{n'n}^{(1)}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n' | \hat{H}'(\omega) | n \rangle|^2 \delta(E_{n'} - E_n \pm \hbar\omega), \quad (15.26)$$

当 $E_{n'} < E_n$ 时取“+”号, $E_{n'} > E_n$ 时取“-”号. $\hbar\omega$ 可看成扰动的能量量子. (15.26) 中的 δ 函数表示: 一次跃迁中系统放出或吸收一份扰动能量量子并保持能量守恒.

3. 一段时间内的微扰: 设扰动 \hat{H}' 只在一段时间 $(0, t_0)$ 中存在, 其他时间 $\hat{H}' = 0$. 可将它展成傅里叶积分

$$\hat{H}' = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{H}'(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (15.27)$$

算符的傅里叶展开可了解为其矩阵元的展开

$$\langle n' | \hat{H}' | n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \langle n' | \hat{H}'(\omega) | n \rangle e^{-i\omega t} d\omega. \quad (15.28)$$

由逆变换得

$$\langle n' | \hat{H}'(\omega) | n \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle n' | \hat{H}' | n \rangle e^{i\omega t} dt = \frac{1}{2\pi} \int_0^{t_0} \langle n' | \hat{H}' | n \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (15.29)$$

扰动结束后一级微扰跃迁振幅为

$$C_{n'n}^{(1)}(t > t_0) = \frac{2\pi}{i\hbar} \langle n' | \hat{H}'(\omega_{n'n}) | n \rangle, \quad (15.30)$$

跃迁概率为

$$W_{n'n}^{(1)}(t > t_0) = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |\langle n' | \hat{H}'(\omega_{n'n}) | n \rangle|^2. \quad (15.31)$$

此式表明, 只当扰动 \hat{H}' 包含角频率为 $\omega_{n'n}$, 从而能量量子为 $\hbar\omega_{n'n} = E_{n'} - E_n$, 的成分时跃迁才能发生. 这也是能量守恒的意思.

§ 15.3 一级电磁跃迁 光的辐射和吸收 黑体辐射和激光的产生

带电粒子与电磁场的相互作用引起它们状态的跃迁. 辐射和吸收光的过程就是这种跃迁过程. 下面以原子为例讨论这种过程.

电子与电磁场的哈密顿量为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}})^2 + V + \frac{e}{m}\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathcal{B}} + \sum_{\lambda} \left(\hat{N}_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_{\lambda} \\ &= \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + \hat{H}' = \hat{H}^0 + \hat{H}', \end{aligned} \quad (15.32)$$

$$\hat{H}_1^0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V, \quad \hat{H}_2^0 = \sum_{\lambda} \left(\hat{N}_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_{\lambda}, \quad (15.33)$$

$$\hat{H}^0 = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0, \quad (15.34)$$

$$\hat{H}' = \frac{e}{2m}(\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{e}{m}\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathcal{B}} + \frac{e^2}{2m}\hat{\mathbf{A}}^2. \quad (15.35)$$

\hat{H}_1^0 为电子的哈密顿量, \hat{H}_2^0 为电磁场的哈密顿量, \hat{H}' 为它们的相互作用. 若没有 \hat{H}' , 电子可处在它的一个定态即 \hat{H}_1^0 的本征态上, 电磁场也可处在它的一个定态即 \hat{H}_2^0 的本征态或光子数确定的状态上. 整个系统处在 \hat{H}^0 的一个本征态上. \hat{H}' 的扰动使这种状态不再是定态, 它们之间会发生跃迁.

比较 \hat{H}' 的第一项与 \hat{H}_1^0 的第一项可看出, \hat{H}' 与 \hat{H}_0 的比可用 $\frac{eA}{p}$ 估计. 利用 (14.37) 和 (14.12), 注意光子数不多时 \hat{a}_{λ} 和 \hat{a}_{λ}^+ 的矩阵元数量级为 1, 得

$$\frac{eA}{p} \approx \frac{e}{\sqrt{2mE}} \sqrt{\frac{\hbar dk}{2\epsilon_0\omega(2\pi)^3}} \approx \sqrt{\frac{\alpha\hbar^2\omega dk d\Omega}{8\pi^2 mcE}} \approx \sqrt{\frac{\hbar}{\alpha mc}} dk \alpha.$$

$\hbar dk$ 为光子动量的不确定量, 由于动量守恒它应与电子动量的不确定量同量级

$$dk \approx \frac{\Delta p}{\hbar} \approx \frac{1}{a_0} = \frac{\alpha mc}{\hbar},$$

a_0 为玻尔半径. 代入上式得

$$\frac{eA}{p} \approx \alpha = \frac{1}{137} \ll 1, \quad (15.36)$$

α 为精细结构常数, 是标志电磁作用强弱的量. 它远小于 1, 表明电磁作用可用微扰法处理. \hat{H}' 的最末一项与第一项的比也可用 $\frac{eA}{p}$ 估计, 因此它的贡献总是与第一

项的高一级微扰的贡献同数量级,在一级近似中可不考虑.再注意

$$\hat{p} \cdot \hat{A} = \hat{A} \cdot \hat{p} - i\hbar \nabla \cdot \hat{A} = \hat{A} \cdot \hat{p},$$

一级电磁跃迁的微扰能为

$$\hat{H}' = \frac{e}{m} (\hat{A} \cdot \hat{p} + \hat{S} \cdot \hat{\mathcal{B}}). \quad (15.37)$$

先看辐射过程.起始时电子处于“定态” $|i\rangle$,能量为 E_i ;电磁场处于“定态” $|N_\lambda\rangle$,有 N_λ 个 λ 光子.末了电子跃迁到“定态” $|f\rangle$,能量变为 E_f ;电磁场跃迁到“定态” $|N_\lambda + 1\rangle$, λ 光子增加为 $N_\lambda + 1$ 个.于是

$$|n\rangle = |i, N_\lambda\rangle = |i\rangle |N_\lambda\rangle,$$

$$|n'\rangle = |f, N_\lambda + 1\rangle = |f\rangle |N_\lambda + 1\rangle.$$

利用(15.37)、(14.37)、(14.39)、(14.32)、(14.33)和(14.12),

$$\begin{aligned} \langle n' | \hat{H}' | n \rangle &= \frac{e}{m} \sum_{\lambda'} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega_{\lambda'}}} [\langle N_\lambda + 1 | \hat{a}_{\lambda'} | N_\lambda \rangle \langle f | (\mathbf{A}_{\lambda'} \cdot \hat{p} + i\mathbf{k}' \times \mathbf{A}_{\lambda'} \cdot \hat{S}) | i \rangle \\ &\quad + \langle N_\lambda + 1 | \hat{a}_{\lambda'}^\dagger | N_\lambda \rangle \langle f | (\mathbf{A}_{\lambda'}^* \cdot \hat{p} - i\mathbf{k}' \times \mathbf{A}_{\lambda'}^* \cdot \hat{S}) | i \rangle] \\ &= \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega_\lambda}} \sqrt{N_\lambda + 1} \langle f | (\mathbf{A}_\lambda^* \cdot \hat{p} - i\mathbf{k} \times \mathbf{A}_\lambda^* \cdot \hat{S}) | i \rangle \\ &= \sqrt{\frac{(N_\lambda + 1)\alpha\hbar^2 c d\mathbf{k}}{(2\pi)^2 m^2 \omega_\lambda}} \langle f | (e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{u}^* \cdot \hat{p} - ie^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{k} \times \mathbf{u}^* \cdot \hat{S}) | i \rangle. \end{aligned} \quad (15.38)$$

单位时间内的跃迁概率为

$$\begin{aligned} P_{i \rightarrow f} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n' | \hat{H}' | n \rangle|^2 \delta[(N_\lambda + 1)\hbar\omega_\lambda + E_f - N_\lambda\hbar\omega_\lambda - E_i] \\ &= \frac{(N_\lambda + 1)\hbar c \alpha}{2\pi m^2 \omega_\lambda} |\langle f | (e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{u}^* \cdot \hat{p} - ie^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{k} \times \mathbf{u}^* \cdot \hat{S}) | i \rangle|^2 \\ &\quad \times \delta(\hbar\omega_\lambda + E_f - E_i) k^2 dk d\Omega \\ &= \begin{cases} \frac{(N_\lambda + 1)\alpha\omega_\lambda}{2\pi m^2 c^2} |\langle f | (e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{u}^* \cdot \hat{p} - ie^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{k} \times \mathbf{u}^* \cdot \hat{S}) | i \rangle|^2 d\Omega \\ \quad \text{若 } \omega_\lambda = \frac{E_i - E_f}{\hbar}, \\ 0, \quad \text{否则.} \end{cases} \end{aligned} \quad (15.39)$$

这就是在电磁场中原有 N_λ 个角频率为 ω_λ 、偏振为 \mathbf{u} 并在 $d\Omega$ 立体角内运动的光子的条件下,电子在单位时间内由 $|i\rangle$ 态跃迁到 $|f\rangle$ 态并放出一个这种光子的概率.它表明,只能放出符合玻尔频率条件的光.即使 $N_\lambda = 0$,发出 λ 光子的概率也

不一定是零. 事先没有某类光子的条件下发射这类光子的过程叫自发辐射. (15.39)表明, 单位时间内电子由 $|i\rangle$ 态跃迁到 $|f\rangle$ 态并自发辐射一个满足玻尔频率条件, 偏振为 \mathbf{u} , 在 $d\Omega$ 立体角内运动的光子的概率为

$$P_{i \rightarrow f}^A = \frac{\alpha \omega_\lambda}{2\pi m^2 c^2} |\langle f | (e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{u}^* \cdot \hat{\mathbf{p}} - ie^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{k} \times \mathbf{u}^* \cdot \hat{\mathbf{S}}) | i \rangle|^2 d\Omega. \quad (15.40)$$

(15.39)还表明, 如事先存在这种光子: $N_\lambda \neq 0$, 则发射这种光子的概率会增加. 这种现象叫诱致辐射. 诱致辐射的概率, 即辐射概率与自发辐射概率之差

$$P_{i \rightarrow f}^{B_1} \equiv P_{i \rightarrow f} - P_{i \rightarrow f}^A = \frac{N_\lambda \alpha \omega_\lambda}{2\pi m^2 c^2} |\langle f | (e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{u}^* \cdot \hat{\mathbf{p}} - ie^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{k} \times \mathbf{u}^* \cdot \hat{\mathbf{S}}) | i \rangle|^2 d\Omega. \quad (15.41)$$

对吸收过程, 跃迁后某类 λ 光子的数目比跃迁前少 1 个, 因此

$$|n\rangle = |i, N_\lambda\rangle = |i\rangle |N_\lambda\rangle, \quad |n'\rangle = |f, N_\lambda - 1\rangle = |f\rangle |N_\lambda - 1\rangle.$$

与(15.38)类似的计算得

$$\langle n' | \hat{H}' | n \rangle = \sqrt{\frac{N_\lambda \alpha \hbar^2 c d\mathbf{k}}{(2\pi)^2 m^2 \omega_\lambda}} \langle f | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{p}} + ie^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{k} \times \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{S}} | i \rangle. \quad (15.42)$$

单位时间内的跃迁概率为

$$P_{i \rightarrow f}^{B_2} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n' | \hat{H}' | n \rangle|^2 \delta[(N_\lambda - 1)\hbar\omega_\lambda + E_f - N_\lambda\hbar\omega_\lambda - E_i] \\ = \begin{cases} \frac{N_\lambda \alpha \omega_\lambda}{2\pi m^2 c^2} |\langle f | (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{p}} + ie^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{k} \times \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{S}}) | i \rangle|^2 d\Omega, & \text{若 } \omega_\lambda = \frac{E_f - E_i}{\hbar}, \\ 0, & \text{否则.} \end{cases} \quad (15.43)$$

这就是在电磁场中原有 N_λ 个角频率为 ω_λ , 偏振为 \mathbf{u} 并在 $d\Omega$ 立体角内运动的光子的条件下, 电子在单位时间内吸收一个这种光子并由 $|i\rangle$ 态跃迁到 $|f\rangle$ 态的概率. (15.43)表明, 电子只吸收符合玻尔频率条件的光子.

对 $N(>1)$ 个电子的系统, (15.32)变为

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}}_j + e\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_j))^2 + V + \sum_{j=1}^N \frac{e}{m} \hat{\mathbf{S}}_j \cdot \hat{\mathcal{B}}(\mathbf{r}_j) + \sum_{\lambda} \left(\hat{N}_\lambda + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_\lambda, \quad (15.44)$$

从而

$$\hat{H}' = \frac{e}{2m} \sum_{j=1}^N (\hat{\mathbf{p}}_j \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_j) + \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_j) \cdot \hat{\mathbf{p}}_j) + \sum_{j=1}^N \frac{e}{m} \hat{\mathbf{S}}_j \cdot \hat{\mathcal{B}}(\mathbf{r}_j) + \frac{e^2}{2m} \sum_{j=1}^N \hat{\mathbf{A}}^2(\mathbf{r}_j)$$

$$\simeq \frac{e}{m} \sum_{j=1}^N (\hat{A}(\mathbf{r}_j) \cdot \hat{\mathbf{p}}_j + \hat{\mathbf{S}}_j \cdot \hat{\mathcal{B}}(\mathbf{r}_j)). \quad (15.45)$$

相应地(15.39)~(15.41)中的电子矩阵元变为

$$\langle f | \sum_{j=1}^N (e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \mathbf{u}^* \cdot \hat{\mathbf{p}}_j - ie^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \mathbf{k} \times \mathbf{u}^* \cdot \hat{\mathbf{S}}_j) | i \rangle, \quad (15.46)$$

(15.43)中的电子矩阵元变为

$$\langle f | \sum_{j=1}^N (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{p}}_j + ie^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \mathbf{k} \times \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{S}}_j) | i \rangle. \quad (15.47)$$

即只需在矩阵元中将各电子的贡献加起来.这不改变事情的实质.因此,为简化书写,在下面如不特别说明均以单电子为例作讨论和推导.对多电子系的推广是显然的.

考虑一对电子态间的跃迁.设辐射过程的始态 $|i\rangle$ 就是吸收过程的末态 $|f'\rangle$,辐射过程的末态 $|f\rangle$ 则是吸收过程的始态 $|i'\rangle$.注意

$$(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{p}} + ie^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{k} \times \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{S}})^\dagger = (e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{u}^* \cdot \hat{\mathbf{p}} - ie^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{k} \times \mathbf{u}^* \cdot \hat{\mathbf{S}}),$$

知

$$\begin{aligned} \langle f | (e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{u}^* \cdot \hat{\mathbf{p}} - ie^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{k} \times \mathbf{u}^* \cdot \hat{\mathbf{S}}) | i \rangle &= \langle i | (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{p}} + ie^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{k} \times \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{S}}) | f \rangle^* \\ &= \langle f' | (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{p}} + ie^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{k} \times \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{S}}) | i' \rangle^*. \end{aligned} \quad (15.48)$$

因此

$$P_{i \rightarrow f}^{B_1} = P_{f \rightarrow i}^{B_2} \equiv P_{i' \rightarrow f'}^{B_2}, \quad (15.49)$$

即一对电子态间诱致辐射和吸收同一种光子的概率相等.设处于 $|i\rangle$ 态的系统数为 N_i ,处于 $|f\rangle$ 态的系统数为 N_f ,则单位时间内发生跃迁 $i \rightarrow f$ 并产生一个 λ 光子的次数为 $N_i P_{i \rightarrow f}$,发生跃迁 $f \rightarrow i$ 并吸收一个 λ 光子的次数为 $N_f P_{f \rightarrow i}^{B_2}$.在热平衡的条件下这两个次数应当相等:

$$N_i P_{i \rightarrow f} = N_f P_{f \rightarrow i}^{B_2}. \quad (15.50)$$

由(15.39)、(15.43)和(15.48)知

$$\frac{P_{i \rightarrow f}}{P_{f \rightarrow i}^{B_2}} = \frac{N_\lambda + 1}{N_\lambda} = 1 + \frac{1}{N_\lambda}. \quad (15.51)$$

而热平衡时

$$\frac{N_f}{N_i} = \frac{e^{-\frac{E_f}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} = e^{\frac{E_i - E_f}{k_B T}} = e^{\frac{h\nu}{k_B T}}, \quad (15.52)$$

其中 k_B 为玻尔兹曼常数, T 为热力学温度, $\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$ 为在跃迁 $i \rightleftharpoons f$ 中辐射和吸收的光子的频率. 将(15.51)和(15.52)代入(15.50)得热平衡条件下 λ 态中的平均光子数

$$N_\lambda = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}. \quad (15.53)$$

一个在体积 L^3 中归一化的平面波为 $\frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. 而在光子态 A_λ 中归一化平面波为 $\sqrt{\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. 因此 λ 态占有体积 $L^3 = \frac{(2\pi)^3}{d\mathbf{k}}$. 单位体积内波矢量在 $d\mathbf{k}$ 区域中的光子态的数目为

$$\frac{2}{L^3} = \frac{2}{(2\pi)^3} d\mathbf{k} = \frac{2}{(2\pi)^3} k^2 dk d\Omega = \frac{2\omega^2}{(2\pi c)^3} d\omega d\Omega = \frac{2\nu^2}{c^3} d\nu d\Omega, \quad (15.54)$$

因子 2 表示对给定的波矢量 \mathbf{k} 可以有两个偏振方向. 单位体积内频率在 $d\nu$ 区间中的光子态数为

$$\frac{2\nu^2}{c^3} d\nu \int d\Omega = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu. \quad (15.55)$$

乘上每态中的平均光子数(15.53)和光子能量 $h\nu$, 得到单位体积内频率在 $d\nu$ 区间中的光能, 为

$$\frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu, \quad (15.56)$$

这就是黑体辐射能量密度随频率分布的普朗克公式.

(15.41)表明, 诱致辐射产生某态光子的概率与该态光子原有的数目成比例. 某态光子数目越多, 产生该态光子的概率就越大, 这又使该态光子变得更多, 进而使产生该态光子的概率变得更大. 如条件合适就可能产生一雪崩式的过程, 使能量迅速地朝某一模式的电磁场集中, 在该模式中产生大量光子, 从而可以形成相干态, 形成一束频率、方向、偏振和相角都很好确定的强光. 这就是产生激光的机制.

然而(15.43)表明, 吸收某态光子的概率也与该态光子原有的数目成比例. 某态光子数目越多, 再产生该态光子的概率固然越大, 它被吸收的概率也越大. 此态光子数究竟增加还是减少取决于两种过程实际发生的次数. 辐射的次数多于吸收的次数光子数就增加, 反之就减少. 辐射的次数为 $N_i P_{i \rightarrow f}$, 在 λ 态中的光子数 N_λ 已很大的条件下它可近似为 $N_i P_{i \rightarrow f}^B$. 吸收的次数为 $N_f P_{f \rightarrow i}^B$. 注意(15.49), 知 $N_i > N_f$ 则光子数净增加, $N_f > N_i$ 则光子数净减少. 在热平衡或接近热平衡的条件下, 能量较低的电子态 $|f\rangle$ 中聚集的系统数比能量较高的电子态 $|i\rangle$ 多, 因此

不会产生激光. 只有通过某种手段(抽运)使系统在各电子态间的分布反转, 以致 $N_i > N_f$ 的条件下, 上述雪崩式过程才能发生, 才能通过诱致辐射形成激光. 而且维持激光还必须不断抽运, 保持条件 $N_i > N_f$ 成立. 形成和维持激光的过程就是将能量向电磁场的某一模式集中的过程.

§ 15.4 光电效应

本节讨论 K 电子的光电效应, 即光子将原子的 K 层电子“击出”原子的过程. K 层为原子的最内层, 主量子数为 1. 设所考虑原子的原子序数为 Z , 从 K 层可“看到”原子核的全部 Z 个正电荷, 而外层电子的屏蔽作用则可忽略. 故 K 电子的波函数可取为类氢离子的基态波函数

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{Z}{a_0} r}, \quad a_0 = \frac{\hbar}{\alpha m c}. \quad (15.57)$$

电子被击出后, 回头再“看”原子, 原子核已被外层电子所包围, 核电荷几乎被完全屏蔽. 此时电子受到的作用很微弱, 基本上是自由的, 波函数近似为平面波. 由于前面推导中暗含了 \hat{H}^0 的全部本征态按离散谱正交归一化的假定, 应采用类似 (14.12) 的办法将平面波归一化以得到类似 (14.17) 的关系, 它形式上与离散谱的正交归一关系相同. 这样, 电子被击出原子后的波函数可表示为

$$\psi_f(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}} e^{i\frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}}. \quad (15.58)$$

光电效应对光子来说是一个吸收过程: 光子被原子吸收. 因此微扰矩阵元为 (15.42), 其中电子态 $|i\rangle$ 和 $|f\rangle$ 的位置表象分别为 (15.57) 和 (15.58); 为考虑电子自旋还要在它们上面分别乘以电子在击出前后的自旋态 χ_i 和 χ_f . 将光传播的方向 \mathbf{k} 取作 z 轴, 光的两个互相垂直的线偏振方向 \mathbf{u}_1 和 \mathbf{u}_2 分别按右手规则取作 x 轴和 y 轴. 显然有

$$\mathbf{k} \times \mathbf{u}_1 = k\mathbf{u}_2, \quad \mathbf{k} \times \mathbf{u}_2 = -k\mathbf{u}_1. \quad (15.59)$$

(15.42) 右边括号内第一项的贡献为

$$\begin{aligned} \langle f | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{u}_j \cdot \hat{\mathbf{p}} | i \rangle &= \sqrt{\frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}} \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \int e^{-i(\frac{\mathbf{p}}{\hbar} - \mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} (-i\hbar \mathbf{u}_j \cdot \nabla) e^{-\frac{Z}{a_0} r} d\tau \chi_f^\dagger \chi_i \\ &= \sqrt{\frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}} \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \int e^{-i(\frac{\mathbf{p}}{\hbar} - \mathbf{k})\cdot\mathbf{r} - \frac{Z}{a_0} r} d\tau \mathbf{u}_j \cdot \mathbf{p} \chi_f^\dagger \chi_i, \end{aligned} \quad (15.60)$$

第二个等号处用了 $\hat{\mathbf{p}}$ 的自伴性和光的横波性. 将 $\frac{\mathbf{p}}{\hbar} - \mathbf{k}$ 作极轴做积分:

$$\int e^{-i(\frac{\mathbf{p}}{\hbar}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}-\frac{Z}{a_0}r} d\tau = 2\pi \int_0^\infty r^2 dr \int_{-1}^1 d\xi e^{-i\left|\frac{\mathbf{p}}{\hbar}-\mathbf{k}\right|r\xi-\frac{Z}{a_0}r}$$

$$= \frac{4\pi\hbar}{|\mathbf{p}-\hbar\mathbf{k}|} \int_0^\infty \sin\left[\left|\frac{\mathbf{p}}{\hbar}-\mathbf{k}\right|r\right] e^{-\frac{Z}{a_0}r} r dr = \frac{8\pi Z\hbar^4 a_0^3}{[Z^2\hbar^2 + a_0^2(\mathbf{p}-\hbar\mathbf{k})^2]^2},$$
(15.61)

最后的等式由反复分部积分得到. 将(15.61)代回(15.60), 得

$$\langle f | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{u}_j \cdot \hat{\mathbf{p}} | i \rangle = \sqrt{\frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}} \sqrt{\pi a_0^3 Z^5} \frac{8\hbar^4}{[Z^2\hbar^2 + a_0^2(\mathbf{p}-\hbar\mathbf{k})^2]^2} \mathbf{u}_j \cdot \mathbf{p} \chi_f^\dagger \chi_i$$
(15.62)

类似地, (15.42)右边括号内第二项的贡献为

$$i\langle f | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{k} \times \mathbf{u}_j \cdot \hat{\mathbf{S}} | i \rangle = \sqrt{\frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}} \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} ik (-1)^{j'} \int e^{-i(\frac{\mathbf{p}}{\hbar}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}-\frac{Z}{a_0}r} d\tau \chi_f^\dagger (\mathbf{u}_j \cdot \hat{\mathbf{S}}) \chi_i$$

$$= \sqrt{\frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}} \sqrt{\pi a_0^3 Z^5} \frac{8\hbar^4}{[Z^2\hbar^2 + a_0^2(\mathbf{p}-\hbar\mathbf{k})^2]^2} ik (-1)^{j'} \chi_f^\dagger \hat{S}_{j'} \chi_i,$$
(15.63)

若 $j=1$, 则 $j'=2$; 若 $j=2$, 则 $j'=1$; $\hat{S}_1 = \hat{S}_x$, $\hat{S}_2 = \hat{S}_y$.

将(15.62)和(15.63)代回(15.42), 再将所得结果代入(15.18), 即可得单位时间内发生一次给定类型的光电效应的概率. 考虑电子在击出前后自旋 z 投影均为 $\frac{\hbar}{2}$ 的情形. 此时 $\chi_i = \chi_f = \alpha$. 显然有 $\chi_f^\dagger \chi_i = 1$. 由 \hat{S}_x 和 \hat{S}_y 的 S_z 表象(4.124)以及 α 和 β 的 S_z 表象(4.103)直接算得

$$\hat{S}_x \alpha = \frac{\hbar}{2} \beta, \quad \hat{S}_x \beta = \frac{\hbar}{2} \alpha, \quad \hat{S}_y \alpha = \frac{i\hbar}{2} \beta, \quad \hat{S}_y \beta = -\frac{i\hbar}{2} \alpha. \quad (15.64)$$

因此

$$\alpha^\dagger \hat{S}_x \alpha = \alpha^\dagger \hat{S}_y \alpha = 0.$$

可见此时(15.63)的贡献为零. 单位时间内发生一次这种光电效应的概率为

$$P_{\uparrow\uparrow}^{(j)} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{N_\lambda \alpha \hbar^2 c d\mathbf{k}}{(2\pi)^2 m^2 \omega_\lambda} \frac{p^2 dp d\Omega}{(2\pi\hbar)^3} \pi a_0^3 Z^5$$

$$\times \frac{64\hbar^8 p^2 \sin^2\theta \sin^2\left(\varphi - \frac{j\pi}{2}\right)}{[Z^2\hbar^2 + a_0^2(\mathbf{p}-\hbar\mathbf{k})^2]^4} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega_\lambda),$$

其中 θ, φ 为末态电子动量 \mathbf{p} 的方位角, $d\Omega$ 为它所占的立体角. 始态电子是束缚的, 设束缚能为 ϵ , 则 $E_i = -\epsilon$; 末态电子非束缚, 它的能量就是它在远离原子处的

动能

$$E_f = \frac{p^2}{2m}, \quad dE_f = \frac{p}{m} dp.$$

故有

$$\begin{aligned} P_{\uparrow\uparrow}^{(j)} &= \frac{N_\lambda dk}{(2\pi)^3} \frac{64 p^3 Z^5 a_0^2}{2m^2 \hbar \omega_\lambda} \frac{\hbar^8 \sin^2 \theta \sin^2 \left(\varphi - \frac{j\pi}{2} \right)}{[Z^2 \hbar^2 + a_0^2 (\mathbf{p} - \hbar \mathbf{k})^2]^4} \delta(E_f - E_i - \hbar \omega_\lambda) dE_f d\Omega \\ &= \frac{N_\lambda dk}{(2\pi)^3} \frac{p}{m} \frac{E_f}{\hbar \omega_\lambda} \frac{64 Z^5 \hbar^8 \sin^2 \theta \sin^2 \left(\varphi - \frac{j\pi}{2} \right)}{[Z^2 \hbar^2 + a_0^2 (\mathbf{p} - \hbar \mathbf{k})^2]^4} a_0^2 d\Omega, \end{aligned} \quad (15.65)$$

其中 $E_f = \hbar \omega_\lambda - \epsilon$, $p = \sqrt{2mE_f}$. 按(15.53)后面的论证, 光子的 λ 态占有体积 $\frac{(2\pi)^3}{dk}$, 因此始态光子数密度为 $\frac{N_\lambda dk}{(2\pi)^3}$, 光子流密度为 $\frac{N_\lambda dk}{(2\pi)^3} c$, c 为光速. 于是得偏振为 \mathbf{u}_j 的光引起的电子始末自旋态均为 α 的光电效应微分截面, 为

$$\frac{d\sigma_{\uparrow\uparrow}^{(j)}}{d\Omega} = \frac{v}{c} \frac{E_f}{\hbar \omega_\lambda} \frac{64 Z^5 \hbar^8 \sin^2 \theta \sin^2 \left(\varphi - \frac{j\pi}{2} \right)}{[Z^2 \hbar^2 + a_0^2 (\mathbf{p} - \hbar \mathbf{k})^2]^4} a_0^2, \quad v = \frac{p}{m}. \quad (15.66)$$

如入射光是不偏振的, 则截面应是两种偏振光截面的平均值:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{\uparrow\uparrow}}{d\Omega} &= \frac{1}{2} \left(\frac{d\sigma_{\uparrow\uparrow}^{(1)}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_{\uparrow\uparrow}^{(2)}}{d\Omega} \right) = \frac{v}{c} \frac{E_f}{\hbar \omega_\lambda} \frac{32 Z^5 \hbar^8 \sin^2 \theta (\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi)}{[Z^2 \hbar^2 + a_0^2 (\mathbf{p} - \hbar \mathbf{k})^2]^4} a_0^2 \\ &= \frac{v}{c} \frac{E_f}{\hbar \omega_\lambda} \frac{32 Z^5 \hbar^8 \sin^2 \theta}{[Z^2 \hbar^2 + a_0^2 (\mathbf{p} - \hbar \mathbf{k})^2]^4} a_0^2. \end{aligned} \quad (15.67)$$

同样的计算得到非偏振光引起的电子始末自旋态均为 β 的光电效应微分截面

$$\frac{d\sigma_{\downarrow\downarrow}}{d\Omega} = \frac{v}{c} \frac{E_f}{\hbar \omega_\lambda} \frac{32 Z^5 \hbar^8 \sin^2 \theta}{[Z^2 \hbar^2 + a_0^2 (\mathbf{p} - \hbar \mathbf{k})^2]^4} a_0^2 = \frac{d\sigma_{\uparrow\uparrow}}{d\Omega}. \quad (15.68)$$

对电子始末自旋态彼此正交的情形(15.62)的贡献为零. 利用(15.64)可算出(15.63)的贡献. 由偏振为 \mathbf{u}_j 的光引起的电子自旋态由 α 变为 β 或由 β 变为 α 的光电效应每单位时间发生的概率为

$$P_{\downarrow\uparrow}^{(j)} = P_{\uparrow\downarrow}^{(j)} = \frac{N_\lambda dk}{(2\pi)^3} \frac{p}{m} \frac{E_f}{\hbar \omega_\lambda} \frac{\hbar^2 k^2}{p^2} \frac{16 Z^5 \hbar^8}{[Z^2 \hbar^2 + a_0^2 (\mathbf{p} - \hbar \mathbf{k})^2]^4} a_0^2 d\Omega, \quad (15.69)$$

微分截面为

$$\frac{d\sigma_{\downarrow\uparrow}^{(j)}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{\uparrow\downarrow}^{(j)}}{d\Omega} = \frac{v}{c} \frac{E_f}{\hbar \omega_\lambda} \frac{\hbar^2 k^2}{p^2} \frac{16 Z^5 \hbar^8}{[Z^2 \hbar^2 + a_0^2 (\mathbf{p} - \hbar \mathbf{k})^2]^4} a_0^2 = \frac{d\sigma_{\downarrow\uparrow}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{\uparrow\downarrow}}{d\Omega}. \quad (15.70)$$

由于这个表达式实际上与偏振 j 无关, 它也是非偏振光引起的电子自旋态改变的光电效应微分截面.

如果事先既未确定原子中电子的自旋取向, 事后也不测量放出的光电子的自旋, 只问发生光电效应的微分截面多大, 则应将前面的计算结果对始态电子自旋取向求平均并对末态电子自旋取向求和:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{1}{2} \left(\frac{d\sigma_{\uparrow\uparrow}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_{\downarrow\uparrow}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_{\uparrow\downarrow}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_{\downarrow\downarrow}}{d\Omega} \right) \\ &= \frac{v}{c} \frac{E_f}{\hbar\omega_\lambda} \left(\sin^2\theta + \frac{\hbar^2 k^2}{2p^2} \right) \frac{32Z^5 \hbar^8}{[Z^2 \hbar^2 + a_0^2 (\mathbf{p} - \hbar\mathbf{k})^2]^4} a_0^2. \end{aligned} \quad (15.71)$$

推导此式时, 除用了微扰公式(15.18)外, 还假定了末态电子是自由的, 因而它的波函数为平面波(15.58). 这一近似也叫玻恩近似. 实际上末态电子仍会受到原子的作用. 特别平面波在空间各点强度相同, 它可穿入原子乃至靠近原子核从而受到相当强的作用. 只有当它在这区域中反复变号, 将作用大量抵消, 作用的影响才可忽略. 这就要求末态电子波长远小于 K 电子轨道半径

$$\frac{\hbar}{p} \ll \frac{a_0}{Z} \quad \text{或} \quad pa_0 \gg Zh.$$

这个条件等同于末态电子能量远大于类氢离子基态能量的绝对值

$$\frac{p^2}{2m} \gg \frac{Z^2 \alpha^2 mc^2}{2} \approx \epsilon.$$

因此, 在这条件下

$$E_f \approx \hbar\omega_\lambda, \quad p = \sqrt{2mE_f} \approx \sqrt{2m\hbar\omega_\lambda} = \sqrt{2m\hbar k}.$$

这里用的是非相对论量子力学, 只在光子动量远小于电子的康普顿动量 mc 时才有效. 在此条件下 $\hbar k \ll mc$, 从而

$$\hbar k \ll p.$$

考虑到这些条件, (15.71)简化为

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 32Z^5 \frac{v}{c} \left(\frac{\hbar}{pa_0} \right)^8 a_0^2 \sin^2\theta = 32\alpha a_0^2 Z^5 \left(\frac{\alpha c}{v} \right)^7 \sin^2\theta. \quad (15.71)'$$

此式表现出光电效应的两个特点: (1)光电子角分布在垂直于入射光的方向上取极大, 好像电子是被光波的电场甩出的; (2)截面与 Z^5 成正比, 随着原子变重而迅速增大.

将(15.71)'对方位角积分得光电效应的总截面

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = 64\alpha\pi a_0^2 Z^5 \left(\frac{\alpha c}{v}\right)^7 \int_0^\pi \sin^3\theta d\theta = \frac{256}{3}\alpha\pi a_0^2 Z^5 \left(\frac{\alpha c}{v}\right)^7. \quad (15.72)$$

在研究辐射与物质相互作用的问题时常用这个公式.

§ 15.5 电偶极跃迁 磁偶极跃迁 电四极跃迁 电磁跃迁的多极分类

在光的辐射和吸收过程中,光的波长常常比带电粒子系统的尺度大得多.例如原子辐射和吸收的光,波长多在数千埃的量级,而原子本身的尺度为埃的量级,相差数千倍.又如原子核辐射和吸收的光,波长多在 10^{-10} cm 的量级,而原子核本身的尺度不足 10^{-12} cm,也相差上百倍.因此在求带电粒子系统的矩阵元时

$$k \cdot r \sim \frac{\text{系统尺度}}{\text{光波长}}$$

可当作小量,从而可将平面波展成幂级数:

$$e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 \pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \frac{(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2}{2} + \dots + \frac{(\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^\Lambda}{\Lambda!} + \dots, \quad (15.73)$$

只取前面很少几项.

先只取首项: $e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1$, 并略去自旋的影响, (15.39) 中的电子矩阵元简化为

$$\langle f | \mathbf{u}^* \cdot \hat{\mathbf{p}} | i \rangle = \mathbf{u}^* \cdot \langle f | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle, \quad (15.74)$$

即只需求动量算符的矩阵元. 利用关系

$$\hat{\mathbf{p}} = m [\hat{\mathbf{r}}, \hat{H}_1^0], \quad (15.75)$$

得

$$\begin{aligned} p_{fi} &\equiv \langle f | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle = m \langle f | [\hat{\mathbf{r}}, \hat{H}_1^0] | i \rangle = \frac{m}{i\hbar} (\langle f | \hat{\mathbf{r}} \hat{H}_1^0 | i \rangle - \langle f | \hat{H}_1^0 \hat{\mathbf{r}} | i \rangle) \\ &= \frac{m}{i\hbar} (E_i - E_f) \langle f | \hat{\mathbf{r}} | i \rangle = im\omega_\lambda \mathbf{D}_{fi}, \end{aligned} \quad (15.76)$$

其中

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{fi} &= \langle f | \hat{\mathbf{D}} | i \rangle, \\ \hat{\mathbf{D}} &= -\hat{\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (15.77)$$

为约去了基本电荷 e 以后的电子相对于原子核的电偶极矩算符^①. 将(15.76)代入(15.74), 得辐射过程中的电子矩阵元

^① 自然单位制取 $e = \hbar = c = 1$, 因此此处定义的 $\hat{\mathbf{D}}$ 在自然单位制中就是电偶极矩算符, 在其他单位制中可称为自然电偶极矩算符.

$$\langle f | \mathbf{u}^* \cdot \hat{\mathbf{p}} | i \rangle = im\omega_\lambda \mathbf{u}^* \cdot \mathbf{D}_{fi}, \quad (15.78)$$

再代入(15.40)和(15.41)分别得自发辐射和诱致辐射在单位时间内的跃迁概率

$$P_{i \rightarrow f}^A = \frac{\alpha\omega_\lambda^3}{2\pi c^2} |\mathbf{u}^* \cdot \mathbf{D}_{fi}|^2 d\Omega, \quad (15.79)$$

$$P_{i \rightarrow f}^{B_1} = \frac{N_\lambda \alpha\omega_\lambda^3}{2\pi c^2} |\mathbf{u}^* \cdot \mathbf{D}_{fi}|^2 d\Omega. \quad (15.80)$$

同样条件下(15.43)中的电子矩阵元简化为

$$\langle f | \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{p}} | i \rangle = -im\omega_\lambda \mathbf{u} \cdot \mathbf{D}_{fi}, \quad (15.81)$$

单位时间内的吸收概率变为

$$P_{i \rightarrow f}^{B_2} = \frac{N_\lambda \alpha\omega_\lambda^3}{2\pi c^2} |\mathbf{u} \cdot \mathbf{D}_{fi}|^2 d\Omega. \quad (15.82)$$

可见在这种条件下的跃迁概率取决于带电粒子系统的电偶极矩的矩阵元. 这种跃迁叫电偶极跃迁.

1. 电偶极跃迁的选择定则: 只有电偶极矩的矩阵元不为零的两态间才能发生电偶极跃迁. 这就决定了电偶极跃迁的选择定则.

(15.77)定义的算符 $\hat{\mathbf{D}}$ 是矢量, 可用三个彼此正交的单位矢量展开. 它们可以是 x 、 y 、 z 三方向的单位矢量 \mathbf{x}_0 、 \mathbf{y}_0 、 \mathbf{z}_0 , 也可选为

$$\mathbf{u}_\pm = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{x}_0 \pm iy_0), \quad \mathbf{u}_0 = \mathbf{z}_0, \quad (15.83)$$

它们之间有正交归一关系

$$\mathbf{u}_+^* \cdot \mathbf{u}_- = \mathbf{u}_+^* \cdot \mathbf{u}_0 = \mathbf{u}_-^* \cdot \mathbf{u}_0 = 0, \quad \mathbf{u}_+^* \cdot \mathbf{u}_+ = \mathbf{u}_-^* \cdot \mathbf{u}_- = \mathbf{u}_0^* \cdot \mathbf{u}_0 = 1. \quad (15.84)$$

采用这组基底

$$\hat{\mathbf{D}} = \hat{D}_+ \mathbf{u}_- + \hat{D}_- \mathbf{u}_+ + \hat{D}_0 \mathbf{u}_0, \quad (15.85)$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{D}_\pm &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{D}_x \pm i\hat{D}_y) = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} \pm i\hat{y}) \\ &= \pm \frac{1}{\sqrt{2}} r \sin\theta e^{\pm i\varphi} = -r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi), \\ \hat{D}_0 &= \hat{D}_z = -\hat{z} = -r \cos\theta = -r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,0}(\theta, \varphi), \end{aligned} \right\} \quad (15.86)$$

其中 x 、 y 、 z 为电子位置矢量 \mathbf{r} 的笛卡儿坐标, r 、 θ 、 φ 为它的球坐标. § 8.4 证明了球谐函数 $Y_{\Lambda M}(\theta, \varphi)$ 作为乘算符对轨道角动量 $\hat{\mathbf{L}}$ 组成 Λ 阶不可约张量. 实际上对任何包含 $\hat{\mathbf{L}}$ 的角动量 $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$, 只要另一角动量 $\hat{\mathbf{S}}$ 与这个电子的 θ 、 φ 自由度

无关: $[\hat{S}, Y_{\Lambda M}(\theta, \varphi)] = 0$, 则

$$\begin{aligned} \hat{J}_z Y_{\Lambda M}(\theta, \varphi) - Y_{\Lambda M}(\theta, \varphi) \hat{J}_z &= \hat{L}_z Y_{\Lambda M}(\theta, \varphi) - Y_{\Lambda M}(\theta, \varphi) \hat{L}_z = M\hbar Y_{\Lambda M}(\theta, \varphi), \\ \hat{J}_{\pm} Y_{\Lambda M}(\theta, \varphi) - Y_{\Lambda M}(\theta, \varphi) \hat{J}_{\pm} &= \hat{L}_{\pm} Y_{\Lambda M}(\theta, \varphi) - Y_{\Lambda M}(\theta, \varphi) \hat{L}_{\pm} \\ &= \hbar \sqrt{\Lambda(\Lambda+1) - M(M\pm 1)} Y_{\Lambda, M\pm 1}(\theta, \varphi), \end{aligned}$$

即球谐函数 $Y_{\Lambda M}(\theta, \varphi)$ 对 \hat{J} 也组成 Λ 阶不可约张量. 因此电偶极矩算符的三个分量 D_{\pm} 和 D_0 组成一阶不可约张量. 设轨道量子数 l , 总角动量量子数 j 和总角动量 z 投影的量子数 m_j 是电子态的好量子数, 由维格纳-艾卡定理知

$$\langle l_f j_f m_{jf} | D_{\pm} | l_i j_i m_{ji} \rangle \propto C_{1\pm}^{j_f m_{jf} l_i m_{ji}}, \quad \langle l_f j_f m_{jf} | D_0 | l_i j_i m_{ji} \rangle \propto C_{10}^{j_f m_{jf} l_i m_{ji}}. \quad (15.87)$$

要右端克累布施-戈耳丹系数不为零, 必须

$$m_{jf} = m_{ji} \pm 1 \text{ 或 } m_{ji},$$

即

$$\Delta m_j \equiv m_{jf} - m_{ji} = \pm 1, 0; \quad (15.88)$$

同时必须

$$j_f = j_i + 1, j_i, |j_i - 1|,$$

即

$$\Delta j \equiv j_f - j_i = \pm 1, 0, \text{ 且 } j_i + j_f \geq 1. \quad (15.89)$$

(15.89)的第二式表明, $j_i = j_f = 0$ 的电偶极跃迁不可能. 这一禁戒律称为 $0-0$ 跃迁不可能, 或第一类 $0-0$ 跃迁不可能. 此外, 由(A.7.34)知 $C_{10}^{j_0 j_0} = 0$. 它表明如 $\Delta j = 0$ 则 $m_{ji} = m_{jf} = 0$ 的电偶极跃迁不可能. 这一禁戒律也称为 $0-0$ 跃迁不可能, 或第二类 $0-0$ 跃迁不可能.

在空间反演变换 $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ 下, $\mathbf{D} \rightarrow -\mathbf{D}$, 因此 $\mathbf{D}|i\rangle$ 的宇称与 $|i\rangle$ 相反. 由不同宇称态间的正交性知, 要 $\langle f | \mathbf{D} | i \rangle \neq 0$, 末态宇称 Π_f 必须与始态宇称 Π_i 相反:

$$\frac{\Pi_f}{\Pi_i} = -1. \quad (15.90)$$

由于 D_{\pm} 和 D_0 对轨道角动量 \hat{L} 也组成一阶不可约张量, 道量子数 l 的选择定则应与 j 相同. 但对一个电子 $\Pi_i = (-1)^{l_i}$, $\Pi_f = (-1)^{l_f}$, 宇称的选择定则(15.90)要求 l_i 与 l_f 相差奇数. 因此轨道量子数 l 的选择定则只能是

$$\Delta l \equiv l_f - l_i = \pm 1. \quad (15.91)$$

对多电子系统, 设它的总轨道角动量量子数 L , 总自旋量子数 S , 总角动量量子数 J 和总角动量 z 投影的量子数 M_J 为好量子数. 由于电偶极矩算符对总轨道

角动量和总角动量都组成一阶不可约张量,因而有选择定则

$$\Delta L = 0, \pm 1, \text{ 且 } L_i + L_f \geq 1, \quad (15.92)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ 且 } J_i + J_f \geq 1, \quad (15.93)$$

$$\Delta M_J = 0, \pm 1. \quad (15.94)$$

由于电偶极矩算符与自旋无关,作用在始态上不改变它的自旋量子数,由不同自旋量子数的态之间的正交性知,要电偶极矩矩阵元不为零,始末态的自旋量子数必须相同:

$$\Delta S = 0. \quad (15.95)$$

又按前面的论证,多电子系的电偶极过程中两类 0-0 跃迁也都是不可能的.

选择定则(15.88)~(15.95)有简单的物理意义.可以认为电偶极跃迁中辐射或吸收的光子角动量量子数为 1,宇称为负.辐射中始态电子角动量应为末态电子角动量与光子角动量之和;吸收中末态电子角动量应为始态电子角动量与光子角动量之和.(15.87)右端的克累布施-戈尔丹系数反映了这种角动量相加.角动量选择定则(15.88)、(15.89)和(15.91)~(15.94)不过是角动量相加的三角条件,是跃迁中角动量守恒的表现.同样,宇称选择定则(15.90)表示跃迁中宇称守恒.

“0-0 跃迁不可能”也有简单的物理意义.如 $\Lambda \neq 0$,则按三角条件必有 $C_{\Lambda 0 0}^{00} = 0$.它表明,除非辐射或吸收的光子角动量为零,否则按角动量守恒,第一类 0-0 跃迁总是不可能的.按(8.88),角动量为零的态各向同性.可是与一个光子相应的波为横波,而由直观就能明了横波不可能各向同性.即一个光子的角动量不可能是零.这就使得辐射或吸收一个光子的任何(不一定是电偶极)过程绝不会是 0-0 跃迁.0-0 跃迁是一般地严格地被禁戒的.有时又说:0-0 跃迁绝对不可能.至于“第二类 0-0 跃迁不可能”则在不同种类的跃迁中有不同的表现,将在下面具体讨论.

2. 电偶极辐射的偏振和角分布:(15.79)表明,电偶极辐射的偏振方向不能与 \mathbf{D}_{fi} 垂直.将 \mathbf{D}_{fi} 分解成与波矢量 \mathbf{k} 平行的部分 $(\mathbf{D}_{fi} \cdot \mathbf{k}_0)\mathbf{k}_0$,其中 \mathbf{k}_0 为 \mathbf{k} 方向的单位矢量,和与 \mathbf{k} 垂直的部分 $\mathbf{D}_{fi} - (\mathbf{D}_{fi} \cdot \mathbf{k}_0)\mathbf{k}_0$,偏振方向就是后一部分的方向.将 \mathbf{u} 取作这个方向的单位矢量, $\mathbf{u}^* \cdot \mathbf{D}_{fi}$ 即 \mathbf{D}_{fi} 在 \mathbf{u} 方向的分量,也就是 \mathbf{D}_{fi} 中与 \mathbf{k} 垂直部分的长度.因此

$$|\mathbf{u}^* \cdot \mathbf{D}|^2 = |\mathbf{D}_{fi} - (\mathbf{D}_{fi} \cdot \mathbf{k}_0)\mathbf{k}_0|^2 = |\mathbf{D}_{fi}|^2 - |\mathbf{D}_{fi} \cdot \mathbf{k}_0|^2. \quad (15.96)$$

(15.87)表明

$$\mathbf{D}_{fi} = \begin{cases} (D_+)_{fi}\mathbf{u}_-, & \text{若 } \Delta m_j = +1, \\ (D_0)_{fi}\mathbf{u}_0, & \text{若 } \Delta m_j = 0, \\ (D_-)_{fi}\mathbf{u}_+, & \text{若 } \Delta m_j = -1. \end{cases} \quad (15.97)$$

先看 $\Delta m_j = 0$ 的情形. 此时 \mathbf{D}_{fi} 与 z 轴平行, 因此在垂直于 z 轴的方向上将看到 z 方向线偏振光. 沿着或对着 z 轴都看不到光. 用 θ, φ 表示波矢量 \mathbf{k} 的方位角, 由 (15.96) 知, 在这个方向上

$$|\mathbf{u}^* \cdot \mathbf{D}_{fi}|^2 = |\mathbf{D}_{fi}|^2 - |\mathbf{D}_{fi}|^2 (\mathbf{z}_0 \cdot \mathbf{k}_0)^2 = |\mathbf{D}_{fi}|^2 (1 - \cos^2 \theta) = |\mathbf{D}_{fi}|^2 \sin^2 \theta. \quad (15.98)$$

此式表达了 $\Delta m_j = 0$ 的电偶极自发辐射中光强度的角分布.

对 $\Delta m_j = +1$ 的情形, \mathbf{D}_{fi} 与 \mathbf{u}_- 平行, 在它上面乘以时间因子 $e^{-i\omega_\lambda t}$ 得

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_- e^{-i\omega_\lambda t} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{x}_0 - i\mathbf{y}_0) e^{-i\omega_\lambda t}. \\ &= -\frac{1}{\sqrt{2}} [\mathbf{x}_0 \cos \omega_\lambda t - \mathbf{y}_0 \sin \omega_\lambda t - i(\mathbf{x}_0 \sin \omega_\lambda t + \mathbf{y}_0 \cos \omega_\lambda t)]. \end{aligned} \quad (15.99)$$

它的实部和虚部都以角频率 ω_λ 绕 z 轴负方向旋转, 因此沿着 z 轴将看到左旋圆偏振光; 对着 z 轴将看到右旋圆偏振光; 垂直 z 轴将看到垂直于 z 轴的线偏振光. 由于

$$\mathbf{u}_- \cdot \mathbf{k}_0 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{-i\varphi},$$

(15.96) 给出

$$|\mathbf{u}^* \cdot \mathbf{D}_{fi}|^2 = |\mathbf{D}_{fi}|^2 (1 - |\mathbf{u}_- \cdot \mathbf{k}_0|^2) = |\mathbf{D}_{fi}|^2 \left(1 - \frac{1}{2} \sin^2 \theta\right) = |\mathbf{D}_{fi}|^2 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}. \quad (15.100)$$

它表达了 $\Delta m_j = +1$ 的电偶极自发辐射角分布.

对 $\Delta m_j = -1$ 的情形, \mathbf{D}_{fi} 与 \mathbf{u}_+ 平行. 在它上面乘以时间因子 $e^{-i\omega_\lambda t}$ 得

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_+ e^{-i\omega_\lambda t} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{x}_0 + i\mathbf{y}_0) e^{-i\omega_\lambda t} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\mathbf{x}_0 \cos \omega_\lambda t + \mathbf{y}_0 \sin \omega_\lambda t - i(\mathbf{x}_0 \sin \omega_\lambda t - \mathbf{y}_0 \cos \omega_\lambda t)]. \end{aligned} \quad (15.101)$$

它的实部和虚部都以角频率 ω_λ 绕 z 轴正方向旋转, 因此沿着 z 轴将看到右旋圆偏振光; 对着 z 轴将看到左旋圆偏振光; 垂直 z 轴将看到垂直于 z 轴的线偏振光. 由于

$$\mathbf{u}_+ \cdot \mathbf{k}_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{i\varphi},$$

(15.96) 给出

$$|\mathbf{u}^* \cdot \mathbf{D}_{fi}|^2 = |\mathbf{D}_{fi}|^2 (1 - |\mathbf{u}_+ \cdot \mathbf{k}_0|^2) = |\mathbf{D}_{fi}|^2 \left(1 - \frac{1}{2} \sin^2 \theta\right) = |\mathbf{D}_{fi}|^2 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}. \quad (15.102)$$

$\Delta m_j = -1$ 和 $\Delta m_j = +1$ 的电偶极自发辐射角分布相同.

3. 电偶极自发辐射强度: 将(15.98)代入(15.79), 对立体角积分得单位时间内电偶极自发辐射总概率

$$A_{i \rightarrow f} = \frac{\alpha \omega_\lambda^3}{2\pi c^2} |\mathbf{D}_{fi}|^2 \int \sin^2 \theta d\Omega = \frac{\alpha \omega_\lambda^3}{c^2} |\mathbf{D}_{fi}|^2 \int_{-1}^1 (1 - \xi^2) d\xi = \frac{4\alpha \omega_\lambda^3}{3c^2} |\mathbf{D}_{fi}|^2. \quad (15.103)$$

将(15.100)和(15.102)代入(15.79)对立体角积分也得同样结果:

$$A_{i \rightarrow f} = \frac{\alpha \omega_\lambda^3}{2\pi c^2} |\mathbf{D}_{fi}|^2 \int \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} d\Omega = \frac{\alpha \omega_\lambda^3}{c^2} |\mathbf{D}_{fi}|^2 \int_{-1}^1 \frac{1 + \xi^2}{2} d\xi = \frac{4\alpha \omega_\lambda^3}{3c^2} |\mathbf{D}_{fi}|^2.$$

(15.103)对 $\Delta m_j = 0, \pm 1$ 三种情形都成立, 因此是普遍的. 由它还可得单位时间内由电偶极自发辐射放出的平均光能

$$A_{i \rightarrow f} \hbar \omega_\lambda = \frac{4\alpha \hbar \omega_\lambda^4}{3c^2} |\mathbf{D}_{fi}|^2 = \frac{16\pi^3 \nu^4}{3\epsilon_0 c^3} |\mathcal{P}_{ji}|^2, \quad (15.104)$$

其中 $\mathcal{P}_{fi} = \langle f | \hat{\mathcal{P}} | i \rangle$, $\hat{\mathcal{P}} = e\hat{\mathbf{D}}$ 为通常定义下的电偶极矩算符. (15.104)的最后形式与经典电动力学的电偶极辐射公式几乎一样, 只是用电偶极矩矩阵元 \mathcal{P}_{fi} 代替了经典公式中的电偶极矩傅里叶分量. 这也是对应原理的一种表现.

4. 磁偶极跃迁和电四极跃迁: 在展开式(15.73)中取到 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ 的一次项, (15.39)中电子矩阵元与自旋无关的部分为

$$\begin{aligned} & \langle f | (-i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{u}^*) | i \rangle \\ &= -i \langle f | \left[\frac{1}{2} (\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{u}^* - \mathbf{u}^* \cdot \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{k}) + \frac{1}{2} (\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{u}^* + \mathbf{u}^* \cdot \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{k}) \right] | i \rangle \\ &= -i \langle f | \left\{ \frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot [\mathbf{u}^* \times (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}})] + \frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot (\hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{r}} + i\hbar \mathbf{I}) \cdot \mathbf{u}^* \right\} | i \rangle \\ &= -i \langle f | \left[\frac{1}{2} (\mathbf{k} \times \mathbf{u}^*) \cdot \hat{\mathbf{L}} + \frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot (\hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{r}}) \cdot \mathbf{u}^* \right] | i \rangle, \end{aligned} \quad (15.105)$$

其中 $\mathbf{I} = \mathbf{x}_0 \mathbf{x}_0 + \mathbf{y}_0 \mathbf{y}_0 + \mathbf{z}_0 \mathbf{z}_0$ 为二阶单位张量, $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ 为电子的轨道角动量, 最后一个等式用了关系

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{I} \cdot \mathbf{u}^* = \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}^* = 0.$$

在(15.39)的电子矩阵元与自旋有关的那项中, 将平面波用它的展开式(15.73)的首项 1 代替, 并与(15.105)的第一项合并得

$$\begin{aligned}
-i\langle f | (\mathbf{k} \times \mathbf{u}^*) \cdot \left(\hat{\mathbf{S}} + \frac{1}{2} \hat{\mathbf{L}} \right) | i \rangle &= \frac{\omega_\lambda}{ic} \langle f | (\mathbf{k}_0 \times \mathbf{u}^*) \cdot \left(\hat{\mathbf{S}} + \frac{1}{2} \hat{\mathbf{L}} \right) | i \rangle \\
&= im\omega_\lambda \langle f | (\mathbf{k}_0 \times \mathbf{u})^* \cdot \hat{\mathbf{M}} | i \rangle, \quad (15.106)
\end{aligned}$$

其中

$$\hat{\mathbf{M}} = \hat{\mathbf{M}}_S + \hat{\mathbf{M}}_L, \quad (15.107)$$

$$\hat{\mathbf{M}}_S = -\frac{1}{mc} \hat{\mathbf{S}}, \quad (15.108)$$

$$\hat{\mathbf{M}}_L = -\frac{1}{2mc} \hat{\mathbf{L}}, \quad (15.109)$$

为电子的约去了基本电荷 e 与光速 c 的磁偶极矩^①、自旋磁矩和轨道磁矩算符。将 (15.106) 与 (15.78) 比较知, 它的贡献与电偶极跃迁相似, 只是用单位矢量 $(\mathbf{k}_0 \times \mathbf{u})^*$ 代替了 \mathbf{u}^* , 用磁偶极矩 $\hat{\mathbf{M}}$ 代替了电偶极矩 $\hat{\mathbf{D}}$, 因此这部分跃迁叫磁偶极跃迁。将 $\hat{\mathbf{M}}$ 用基底 (15.83) 展开:

$$\hat{\mathbf{M}} = \hat{M}_+ \mathbf{u}_- + \hat{M}_- \mathbf{u}_+ + \hat{M}_0 \mathbf{u}_0, \quad (15.110)$$

$$\hat{M}_\pm = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{M}_x \pm i\hat{M}_y) = \pm \frac{1}{\sqrt{2}mc} \left(\hat{S}_\pm + \frac{1}{2} \hat{L}_\pm \right), \quad (15.111)$$

$$\hat{M}_0 = \hat{M}_z = -\frac{1}{mc} \left(\hat{S}_z + \frac{1}{2} \hat{L}_z \right). \quad (15.112)$$

由角动量的对易关系容易验证, \hat{M}_\pm 和 \hat{M}_0 组成一阶不可约张量。因此磁偶极跃迁中一个电子的总角动量及其 z 投影的量子数 j, m_j 和电子系的总角动量及其 z 投影的量子数 J, M_J 也有选择定则:

$$\Delta j = 0, \pm 1, \text{ 且 } j_i + j_f \geq 1; \quad \Delta m_j = 0, \pm 1. \quad (15.113)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ 且 } J_i + J_f \geq 1; \quad \Delta M_J = 0, \pm 1. \quad (15.114)$$

由于 \hat{L}^2 与 $\hat{\mathbf{L}}$ 对易, \hat{S}^2 与 $\hat{\mathbf{S}}$ 对易, $\hat{\mathbf{M}}$ 的作用不会改变量子数 l, L 和 S , 因此磁偶极跃迁中

$$\Delta l = 0, \quad \Delta L = 0, \quad \Delta S = 0. \quad (15.115)$$

按与电偶极跃迁同样的讨论, 两类 $0-0$ 跃迁在磁偶极过程中也都不可能。在空间反演变换下 $\hat{\mathbf{S}}$ 不变, $\hat{\mathbf{r}} \rightarrow -\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}} \rightarrow -\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \rightarrow \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$, 即 $\hat{\mathbf{L}}$ 也不变。因此 $\hat{\mathbf{M}}$ 的作用不会改变宇称, 磁偶极跃迁中电子态的宇称不变:

^① 此处定义的 $\hat{\mathbf{M}}$ 在自然单位制中就是电子的磁偶极矩算符, 在其他单位制中可称为自然磁偶极矩算符。

$$\frac{\Pi_f}{\Pi_i} = 1. \quad (15.116)$$

由于磁偶极跃迁和电偶极跃迁的字称选择定则相反,这两种跃迁不会同时发生,二者不会干涉.

磁偶极跃迁中磁矢量 $k_0 \times u$ 的偏振状况与电偶极跃迁中电矢量 u 的偏振状况相似,角分布与(15.98)和(15.100)相似,只是其中的 D_{fi} 应换成 M_{fi} . 单位时间内磁偶极自发辐射总概率为

$$A_{i \rightarrow f}^m = \frac{4\alpha\omega_\lambda^3}{3c^2} |M_{fi}|^2. \quad (15.117)$$

单位时间内由磁偶极自发辐射放出的平均光能为

$$A_{i \rightarrow f}^m \hbar\omega_\lambda = \frac{4\alpha\hbar\omega_\lambda^4}{3c^2} |M_{fi}|^2 = \frac{16\pi^3\mu\nu_0^4}{3c^3} |\mathcal{M}_{fi}|^2, \quad (15.118)$$

其中 $\mathcal{M}_{fi} = \langle f | \hat{\mathcal{M}} | i \rangle$, $\hat{\mathcal{M}} = ce\hat{\mathbf{M}} = -\frac{e}{m}\hat{\mathbf{S}} - \frac{e}{2m}\hat{\mathbf{L}}$ 就是通常定义的磁偶极矩算符.

(15.105)的第二项是一个对称张量的贡献,可用(15.75)简化为

$$\begin{aligned} -\frac{i}{2} \mathbf{k} \cdot \langle f | (\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{r}}) | i \rangle \cdot \mathbf{u}^* &= -\frac{im}{2} \mathbf{k} \cdot \langle f | [\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}, \hat{H}_1^0] | i \rangle \cdot \mathbf{u}^* \\ &= -\frac{m}{2\hbar} (E_i - E_f) \mathbf{k} \cdot \langle f | \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}} | i \rangle \cdot \mathbf{u}^* = \frac{m\omega_\lambda}{2} \mathbf{k} \cdot \langle f | \hat{\mathbf{Q}} | i \rangle \cdot \mathbf{u}^*, \end{aligned} \quad (15.119)$$

其中对称张量

$$\hat{\mathbf{Q}} \equiv -\left(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}} - \frac{\hat{r}^2}{3}\mathbf{I}\right) \quad (15.120)$$

是电子的约去了基本电荷 e 的电四极矩算符^①,因此这一项作用引起的跃迁叫电四极跃迁.选单位张量

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{u}_{2,\pm 2} &= \mathbf{u}_\pm \mathbf{u}_\pm, \quad \mathbf{u}_{2,\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{u}_\pm \mathbf{u}_0 + \mathbf{u}_0 \mathbf{u}_\pm), \\ \mathbf{u}_{20} &= \sqrt{\frac{2}{3}} \left[\mathbf{u}_0 \mathbf{u}_0 + \frac{1}{2}(\mathbf{u}_- \mathbf{u}_+ + \mathbf{u}_+ \mathbf{u}_-) \right] \end{aligned} \right\} \quad (15.121)$$

作基底,可将电四极矩展开为

$$\hat{\mathbf{Q}} = -r^2 \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \sum_M Y_{2M}(\theta, \varphi) \mathbf{u}_{2,-M}, \quad (15.122)$$

^① 此处定义的 $\hat{\mathbf{Q}}$ 在自然单位制中就是电子的电四极矩算符,在其他单位制中可称为自然电四极矩算符.

r, θ, φ 为位置矢量 \mathbf{r} 的球坐标. 可见电四极矩算符的诸分量组成二阶不可约张量. 因此有选择定则

$$\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2, \text{ 且 } j_i + j_f \geq 2; \quad \Delta m_j = 0, \pm 1, \pm 2. \quad (15.123)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \text{ 且 } J_i + J_f \geq 2; \quad \Delta M_J = 0, \pm 1, \pm 2. \quad (15.124)$$

$$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2, \text{ 且 } L_i + L_f \geq 2. \quad (15.125)$$

电四极矩与自旋无关, 因此

$$\Delta S = 0. \quad (15.126)$$

(15.124)的第二式表明, 除第一类 $0-0$ 跃迁外, $J_i = J_f = \frac{1}{2}$, $J_i = 0$ 且 $J_f = 1$ 或 $J_i = 1$ 且 $J_f = 0$ 的电四极跃迁都是不可能的. 如前所述, 其中 $0-0$ 跃迁不可能是光的横波性的反映, 是辐射和吸收光子的过程的普遍性质; 而后几种跃迁不可能则是四极过程的特征. 显然由(15.123)和(15.125)的第二式可分别对量子数 j 和 L 作类似讨论. 此外, 由(A.7.34)知 $C_{20J0}^{J \pm 1 0} = 0$, 它表明, 如 $\Delta J = \pm 1$, 则 $M_{J_i} = M_{J_f} = 0$ 的电四极跃迁不可能. 这是电四极过程中的第二类 $0-0$ 跃迁不可能.

电四极矩在空间反演变换 $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ 下不变, 因此它的作用不改变始态宇称. 故有选择定则

$$\frac{\Pi_f}{\Pi_i} = 1. \quad (15.127)$$

一个电子的轨道角动量本应与总轨道角动量一样满足选择定则(15.125), 但由于单电子态的宇称为 $(-1)^l$, 宇称的选择定则(15.127)要求跃迁中 l 的改变不能是奇数, 因此它的选择定则是

$$\Delta l = 0, \pm 2. \quad (15.128)$$

由于宇称的选择定则不同, 电四极跃迁不能与电偶极跃迁同时发生, 因而不会彼此干涉. 电四极跃迁却可与磁偶极跃迁同时发生, 因而可能互相干涉. 将(15.106)和(15.119)一起代入(15.39), 注意保持它们之间的相角关系, 得单位时间内的辐射概率

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{(N_\lambda + 1)\alpha\omega_\lambda^3}{2\pi c^2} \left| (\mathbf{k}_0 \times \mathbf{u})^* \cdot \mathbf{M}_{fi} - \frac{i}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{Q}_{fi} \cdot \mathbf{u}^* \right|^2 d\Omega. \quad (15.129)$$

类似地可得单位时间内的吸收概率

$$P_{i \rightarrow f}^{B_2} = \frac{N_\lambda \alpha \omega_\lambda^3}{2\pi c^2} \left| (\mathbf{k}_0 \times \mathbf{u}) \cdot \mathbf{M}_{fi} + \frac{i}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{Q}_{fi} \cdot \mathbf{u} \right|^2 d\Omega. \quad (15.130)$$

5. 电磁跃迁的多极分类: 有了一些具体概念后, 可考虑平面波展开式(15.73)

中一般项 $\frac{(ik \cdot r)^\Lambda}{\Lambda!}$ 的贡献. 在(15.39)的电子矩阵元与自旋无关的项中它表现为

$$\langle f | \frac{(-ik \cdot \hat{r})^\Lambda}{\Lambda!} \hat{p} \cdot u^* | i \rangle = \frac{(-i)^\Lambda}{\Lambda!} \langle f | u^* \underbrace{k \cdots k}_\Lambda \underbrace{k \cdot \hat{r} \hat{r} \cdots \hat{r} \hat{p}}_\Lambda | i \rangle.$$

矩阵元中的算符是 $\Lambda + 1$ 阶电磁场张量 $u^* k \cdots k k$ 与 $\Lambda + 1$ 阶电子张量 $\hat{r} \hat{r} \cdots \hat{r} \hat{p}$ 的标量积. $u^* k \cdots k k$ 对电子态为常张量, 要求的只是电子张量 $\hat{r} \hat{r} \cdots \hat{r} \hat{p}$ 的矩阵元. 将这个张量分解为对 \hat{r} 、 \hat{p} 反对称和对称的两部分. \hat{r} 与 \hat{p} 的反对称张量组成赭矢量 $\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$. 它在转动时按矢量变换; 在空间反演时 $\hat{r} \rightarrow -\hat{r}$, $\hat{p} \rightarrow -\hat{p}$, 因而 \hat{L} 不变, 即与矢量的变换性质相反. 于是, 上述电子张量的反对称部分成为 $\Lambda - 1$ 个 \hat{r} 与一个 \hat{L} 的并矢, 成为 Λ 阶赭张量. 说它“赭”是因为在空间反演变换下它的宇称为 $(-1)^{\Lambda-1}$ 而不是普通张量的 $(-1)^\Lambda$. 在(15.39)的电子矩阵元与自旋有关的项中, 也将平面波作展开(15.73), 取其中的 $\Lambda - 1$ 次项. 这样得到的电子张量为 $\Lambda - 1$ 个 \hat{r} 和一个 \hat{S} 的并矢, 因此也是 Λ 阶赭张量. 将这两个 Λ 阶赭张量合并, 取其中的不可约部分, 得一 Λ 阶不可约赭张量, 称为磁 2^Λ 极矩. 有关的跃迁叫磁 2^Λ 极跃迁. 既然是 Λ 阶不可约张量就有角动量的选择定则

$$\left. \begin{aligned} \Delta j = 0, \pm 1, \dots, \pm \Lambda, \text{ 且 } j_i + j_f \geq \Lambda; & \quad \Delta m_j = 0, \pm 1, \dots, \pm \Lambda. \\ \Delta J = 0, \pm 1, \dots, \pm \Lambda, \text{ 且 } J_i + J_f \geq \Lambda; & \quad \Delta M_J = 0, \pm 1, \dots, \pm \Lambda. \end{aligned} \right\} \quad (15.131)$$

既然是 Λ 阶赭张量就有宇称的选择定则

$$\frac{\Pi_f}{\Pi_i} = (-1)^{\Lambda-1}. \quad (15.132)$$

(15.131)和(15.132)表明, 磁 2^Λ 极跃迁中放出或吸收的光子角动量量子数为 Λ , 宇称为 $(-1)^{\Lambda-1}$.

电子张量 $\hat{r} \hat{r} \cdots \hat{r} \hat{p}$ 的对称部分的矩阵元可用(15.75)化成 $\Lambda + 1$ 阶张量 $\hat{r} \hat{r} \cdots \hat{r} \hat{r}$ 的矩阵元. 其中的不可约部分乘以 $-e$ 就是电 $2^{\Lambda+1}$ 极矩, 相应的跃迁称为电 $2^{\Lambda+1}$ 极跃迁. 它的选择定则即一个 $\Lambda + 1$ 阶不可约张量的矩阵元不为零的条件

$$\left. \begin{aligned} \Delta j = 0, \pm 1, \dots, \pm (\Lambda + 1), \text{ 且 } j_i + j_f \geq \Lambda + 1; & \quad \Delta m_j = 0, \pm 1, \dots, \pm (\Lambda + 1). \\ \Delta J = 0, \pm 1, \dots, \pm (\Lambda + 1), \text{ 且 } J_i + J_f \geq \Lambda + 1; & \quad \Delta M_J = 0, \pm 1, \dots, \pm (\Lambda + 1). \end{aligned} \right\} \quad (15.133)$$

由于 $\Lambda + 1$ 阶张量的宇称为 $(-1)^{\Lambda+1}$, 电 $2^{\Lambda+1}$ 极跃迁的宇称选择定则为

$$\frac{\Pi_f}{\Pi_i} = (-1)^{\Lambda+1} = (-1)^{\Lambda-1}. \quad (15.134)$$

(15.133)和(15.134)表明,电 $2^{\Lambda+1}$ 极跃迁中放出或吸收的光子角动量量子数为 $\Lambda+1$, 宇称为 $(-1)^{\Lambda+1}$.

在上述 Λ 阶赝张量和 $\Lambda+1$ 阶对称张量中扣除 Λ 阶不可约赝张量和 $\Lambda+1$ 阶不可约张量后剩下的部分还可组成较低阶不可约张量或赝张量,成为对极数较少的电磁多极跃迁的修正.

§ 15.6 色散 能量时间测不准关系

微扰论认为,若 \hat{H}' 与时间无关,跃迁只能在能量相等的状态间进行.这里,能量指的是 \hat{H}^0 的本征值.例如辐射过程中,起始时带电系统能量为 E_i ,末了它的能量变为 E_f 同时放出一个能量为 $\hbar\omega$ 的光子,微扰论认为必须

$$E_i = E_f + \hbar\omega, \quad \text{或 } \omega = \frac{E_i - E_f}{\hbar}. \quad (15.135)$$

又如吸收过程中,起始时带电系统能量为 E_i ,末了它的能量变为 E_f 同时吸收一个能量为 $\hbar\omega$ 的光子,微扰论认为必须

$$E_i + \hbar\omega = E_f, \quad \text{或 } \omega = \frac{E_f - E_i}{\hbar}. \quad (15.136)$$

这就是辐射和吸收中的共振现象,微扰论中解释为能量守恒.

在 § 5.5 中讨论射线磁共振时曾指出,存在与共振相对的色散现象.对 \hat{H}' 与时间无关的情形色散表现为:虽然能量相等的状态间跃迁的概率最大,能量靠近但不完全相等的状态间也可发生跃迁.实验上确实发现辐射和吸收中光子能量 $\hbar\omega$ 并不一定正好等于带电系统两能级的差.光谱线并不是一条几何线而有一定的宽度.这就是色散现象.这一节一般地分析一下共振和色散,看看微扰论是怎样把色散现象丢掉的.

始末态能量必须相等,表现为(15.17)中的因子 $\delta(E_{n'} - E_n)$. (15.15) ~ (15.17)的推导表明它来自 $t \rightarrow \infty$ 时的表达式

$$\left| \int_0^t e^{i(\omega_{n'} - \omega_n)t'} dt' \right|^2 = 4 \frac{\sin^2 \left[(\omega_{n'} - \omega_n) \frac{t}{2} \right]}{(\omega_{n'} - \omega_n)^2} \longrightarrow 2\pi\delta(\omega_{n'} - \omega_n)t. \quad (15.137)$$

它表明,在长时间的作用中,只有频率相等的振动才能彼此共振,从而只有能量相等的状态间才能跃迁.若 $|n\rangle$ 随时间的变化准确地由因子 $e^{-i\omega_n t}$ 表示,即若它是准确地“单色的”,色散现象就不会发生.然而只要扰动 \hat{H}' 引起跃迁, $|n\rangle$ 的振幅就会衰减,一个衰减的振动就不是“单色的”,它可以分解为许多“单色”振动的叠加.这

就导致色散现象.

设始态的平均寿命为 τ , 系统在 t 时刻仍处在始态的概率为

$$|C_n(t)|^2 = e^{-\gamma t}, \quad \gamma = \frac{1}{\tau}. \quad (15.138)$$

经过很长时间后始态的振幅将是

$$C_n(t)e^{-i\omega_n t} = e^{-i\omega_n t - \frac{\gamma}{2}t}.$$

为了作分析, 设 $t < 0$ 时状态 $|n\rangle$ 是以同样速率建立起来的, 于是

$$C_n(t)e^{-i\omega_n t} = \begin{cases} e^{-i\omega_n t - \frac{\gamma}{2}t}, & t \geq 0 \text{ 时,} \\ e^{-i\omega_n t + \frac{\gamma}{2}t}, & t < 0 \text{ 时.} \end{cases} \quad (15.139)$$

将它作傅里叶分解:

$$C_n(t)e^{-i\omega_n t} = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{C}_n(\omega)e^{-i\omega t} d\omega, \quad (15.140)$$

$$\begin{aligned} \tilde{C}_n(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \left[\int_{-\infty}^0 e^{i(\omega - \omega_n)t + \frac{\gamma}{2}t} dt + \int_0^{\infty} e^{i(\omega - \omega_n)t - \frac{\gamma}{2}t} dt \right] \\ &= \frac{i}{2\pi} \left[\frac{1}{\omega - \omega_n + i\frac{\gamma}{2}} - \frac{1}{\omega - \omega_n - i\frac{\gamma}{2}} \right] = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_n)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}. \end{aligned} \quad (15.141)$$

在 $|\omega - \omega_n| < \frac{\gamma}{2}$ 的范围内 $\tilde{C}_n(\omega)$ 显著不为零. 这表明 $|n\rangle$ 有一频率宽度 γ , 频率在这宽度内的振动都能与它共振. 由于能量和频率的关系, $|n\rangle$ 的能量也有一宽度

$$\Gamma = \hbar\gamma, \quad (15.142)$$

能量在这宽度内的状态与它之间都能发生跃迁. 将(15.139)作为零级近似代入(15.14)中得一级近似

$$C_{n'n}^{(1)}(\infty) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{\infty} \langle n' | \hat{H}' | n \rangle e^{i\omega_{n'n}t - \frac{\gamma}{2}t} dt = \frac{\langle n' | \hat{H}' | n \rangle}{E_{n'} - E_n + \frac{i\Gamma}{2}}. \quad (15.143)$$

很长时间后由 $|n\rangle$ 到 $|n'\rangle$ 的跃迁概率为

$$W_{n'n}^{(1)}(\infty) = |C_{n'n}^{(1)}(\infty)|^2 = \frac{|\langle n' | \hat{H}' | n \rangle|^2}{(E_{n'} - E_n)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}. \quad (15.144)$$

它表明, 虽然 $E_{n'} = E_n$ 的跃迁概率最大, $E_{n'} \neq E_n$ 的跃迁并非完全不可能, 特别

$|E_{n'} - E_n| < \frac{\Gamma}{2}$ 的跃迁概率不可忽略. 这就是色散现象. 由以上分析知, 它是由于始态衰减使能级“变宽”所致. 微扰论忽略了这种衰减因而“丢掉了”这一现象.

由(15.138)和(15.142)知, 能级宽度 Γ 与平均寿命 τ 有如下关系:

$$\Gamma\tau = \hbar, \quad (15.145)$$

寿命越短能级越宽, 寿命越长能级越窄. 此式可当作能量时间测不准关系的一种表现. 系统多半在平均寿命表示的时间范围内衰变, 但究竟在这个范围内的哪一时刻衰变是不确定的. 寿命 τ 表示了发生衰变这一事件在时间上的不确定程度, 宽度 Γ 表示了这一过程在能量上的不确定程度. (15.145)表示了这两种不确定性的相互制约, 因此是一种测不准关系.

能量时间测不准关系与第三章讲的测不准关系不同, 它是对一个运动过程而言的, 而后者针对的是一定时刻的状态. 然而(15.139)~(15.144)的分析表明它们有类似之处. 回忆动量位置测不准关系. 一个动量确定的状态波函数是平面波, 它在空间各点强度相同因而位置完全不确定. 要使位置确定就要把各种平面波适当叠加起来成为一个波包, 从而动量就变得不确定. 这里遇到的无非是一个傅里叶变换

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} c(k) e^{ikx} dk. \quad (15.146)$$

用 Δx 表示 $|\psi(x)|^2$ 的分布宽度, Δk 表示 $|c(k)|^2$ 的分布宽度, 则

$$\Delta k \Delta x \geq \frac{1}{2}. \quad (15.147)$$

这是傅里叶变换的一般性质. 再由德布罗意关系 $p = \hbar k$ 即得

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (15.148)$$

在 § 3.8 中证明了此式, 因而也就证明了傅里叶变换的性质(15.147).

与此类似, 一个能量确定的过程中, 波函数随时间的变化由因子 $e^{-i\omega t}$ 表示. 它的强度不随时间变化, 因此不能说某事件是在何时发生的. 要得到存在于某一段时间内的事件就要将具有不同频率的时间因子叠加起来成为一个“时间上的波包”. 于是又遇到类似的傅里叶变换

$$C(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{C}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega, \quad (15.149)$$

它当然也具有与(15.147)类似的性质

$$\Delta\omega \Delta t \geq \frac{1}{2}. \quad (15.150)$$

再由德布罗意关系 $E = \hbar\omega$, 就得到能量时间测不准关系

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (15.151)$$

可见能量时间测不准关系与动量位置测不准关系的共同基础是物质的波动粒子二重性及其德布罗意关系. 能量时间测不准关系既有这样广泛的基础就具有极普遍的意义. 能级宽度与寿命的关系(15.145)只是它的一种形式.

例如, 即使完全按一级微扰考虑, 如果不是在宏观时间范围内观察跃迁, 而是在与微观运动周期可比拟的时间范围内观察跃迁, 那末, 末态能量分布仍不是 $\delta(E_{n'} - E_n)$, 而是

$$\frac{1}{\pi} \frac{\sin^2 \left[(E_{n'} - E_n) \frac{t}{2\hbar} \right]}{(E_{n'} - E_n)^2 \frac{t}{2\hbar}}.$$

如图 15.1 所示, 这一末态能量分布有明显的干涉条纹特征. 最大概率在 $E_{n'} = E_n$ 处. 离这一中心位置

$$\Delta E = \frac{2\pi\hbar}{t} = \frac{h}{t}$$

的地方概率达到第一极小. 将此式改写为

$$\Delta E \cdot \Delta t = h, \quad (15.152)$$

将 ΔE 解释为末态能量的不确定范围, Δt 解释为发生跃迁的时间的不确定范围, (15.152) 可了解为能量时间测不准关系的另一表现.

最后说明一下: 色散现象或一般的能量时间测不准关系并不与严格的能量守恒定理矛盾. 这只需指出, 跃迁中可以改变的只是 \hat{H}^0 的本征值. § 5.6 已严格证明, 对于一个保守系, 总能量 \hat{H} 的平均值是不变的; 并且它一旦处于 \hat{H} 的一个本征态, 将一直留在这个本征态上, 本征值不变. 这就是严格的能量守恒定理.

§ 15.7 时间反演对称性 倒易定理

本节讨论时间反演对称性及其在跃迁中的表现: 倒易定理. 讨论中设 \hat{H} 不显含时间 t .

对薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(t)$$

作变换 $t \rightarrow -t$ 得

$$-i\hbar \frac{\partial \psi(-t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(-t).$$

两边取复数共轭,

$$i\hbar \frac{\partial \psi^*(-t)}{\partial t} = \hat{H}^* \psi^*(-t).$$

若能找到一个与时间无关的算符 \hat{O} 使

$$\hat{O}\hat{H}^* \hat{O}^{-1} = \hat{H}, \quad (15.153)$$

则

$$\tilde{\psi}(t) = \hat{O}\psi^*(-t) \quad (15.154)$$

也满足薛定谔方程:

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\psi}(t)}{\partial t} = \hat{O} i\hbar \frac{\partial \psi^*(-t)}{\partial t} = \hat{O}\hat{H}^* \hat{O}^{-1} \hat{O}\psi^*(-t) = \hat{H}\tilde{\psi}(t).$$

在这种情况下称系统具有时间反演对称性, $\tilde{\psi}$ 为 ψ 的时间反演态, \hat{O} 为时间反演算符.

现在以电子与电磁场组成的系统为例找算符 \hat{O} . 哈密顿量可写为

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}})^2 + V + \frac{e}{m} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathcal{B}} + \frac{\epsilon_0}{2} \int (\hat{\mathcal{E}}^2 + c^2 \hat{\mathcal{B}}^2) d\tau. \quad (15.155)$$

注意

$$\hat{\mathbf{p}}^* = (-i\hbar \nabla)^* = i\hbar \nabla = -\hat{\mathbf{p}}, \quad V^* = V,$$

$$\hat{S}_x^* = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^* = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \hat{S}_x,$$

$$\hat{S}_y^* = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}^* = -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = -\hat{S}_y,$$

$$\hat{S}_z^* = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}^* = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \hat{S}_z.$$

得

$$\begin{aligned} \hat{O}\hat{H}^* \hat{O}^{-1} &= \frac{1}{2m} \hat{O}(-\hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}}^*) \hat{O}^{-1} \cdot \hat{O}(-\hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}}^*) \hat{O}^{-1} + \hat{O}V\hat{O}^{-1} \\ &\quad + \frac{e}{m} (\hat{O}\hat{S}_x\hat{O}^{-1} \hat{O}\hat{\mathcal{B}}_x^* \hat{O}^{-1} - \hat{O}\hat{S}_y\hat{O}^{-1} \hat{O}\hat{\mathcal{B}}_y^* \hat{O}^{-1} + \hat{O}\hat{S}_z\hat{O}^{-1} \hat{O}\hat{\mathcal{B}}_z^* \hat{O}^{-1}) \\ &\quad + \frac{\epsilon_0}{2} \int [(\hat{O}\hat{\mathcal{E}}^* \hat{O}^{-1})^2 + c^2(\hat{O}\hat{\mathcal{B}}^* \hat{O}^{-1})^2] d\tau. \end{aligned}$$

由空间的均匀性可设 \hat{O} 与电子的位置也无关, 从而

$$\hat{O}\hat{p}\hat{O}^{-1} = \hat{p}. \quad (15.156)$$

于是,为满足(15.153)必须

$$\hat{O}V\hat{O}^{-1} = V, \quad (15.157)$$

$$\hat{O}\hat{A}^*\hat{O}^{-1} = -\hat{A}. \quad (15.158)$$

(15.157)表明 \hat{O} 与电子的动量也无关. 由(15.158)和关系 $\hat{\mathcal{B}} = \nabla \times \hat{A}$, 并注意 \hat{O} 与位置无关得

$$\hat{O}\hat{\mathcal{B}}^*\hat{O}^{-1} = -\hat{\mathcal{B}}. \quad (15.159)$$

因此为满足(15.153)还必须

$$\hat{O}\hat{S}_x\hat{O}^{-1} = -\hat{S}_x, \quad \hat{O}\hat{S}_y\hat{O}^{-1} = \hat{S}_y, \quad \hat{O}\hat{S}_z\hat{O}^{-1} = -\hat{S}_z. \quad (15.160)$$

由 $\hat{S} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$ 和

$$\sigma_y\sigma_x\sigma_y = -\sigma_x, \quad \sigma_y^3 = \sigma_y, \quad \sigma_y\sigma_z\sigma_y = -\sigma_z,$$

知,为满足(15.160)可设

$$\hat{O} = \hat{O}'\sigma_y, \quad (15.161)$$

\hat{O}' 与电子的轨道运动和自旋都无关.

由(15.158)和 \hat{A} 的展开式(14.37), 并注意 $\mathbf{A}_\lambda^* = \mathbf{A}_{-\lambda}$ 得

$$\sum_\lambda \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega_\lambda}} (\hat{O}\hat{a}_\lambda^*\hat{O}^{-1}\mathbf{A}_{-\lambda} + \hat{O}\hat{a}_\lambda^\dagger\hat{O}^{-1}\mathbf{A}_{-\lambda}^*) = - \sum_\lambda \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega_\lambda}} (\hat{a}_{-\lambda}\mathbf{A}_{-\lambda} + \hat{a}_{-\lambda}^\dagger\mathbf{A}_{-\lambda}^*),$$

因此

$$\hat{O}\hat{a}_\lambda^*\hat{O}^{-1} = -\hat{a}_{-\lambda}, \quad \hat{O}\hat{a}_\lambda^\dagger\hat{O}^{-1} = -\hat{a}_{-\lambda}^\dagger. \quad (15.162)$$

σ_y 与 \hat{a}_λ 、 \hat{a}_λ^\dagger 属不同自由度, 与它们是对易的, 此式又可写为

$$\hat{O}'\hat{a}_\lambda^*\hat{O}'^{-1} = -\hat{a}_{-\lambda}, \quad \hat{O}'\hat{a}_\lambda^\dagger\hat{O}'^{-1} = -\hat{a}_{-\lambda}^\dagger. \quad (15.163)$$

可由此求 \hat{O}' . 将电磁场的状态和算符都写入一给定表象. 用 ψ_{N_λ} 表有 N_λ 个光子的状态, 它满足本征方程

$$\hat{a}_\lambda^\dagger\hat{a}_\lambda\psi_{N_\lambda} = N_\lambda\psi_{N_\lambda}.$$

两端取复数共轭后用 \hat{O}' 作用, 由(15.163)知

$$N_\lambda\hat{O}'\psi_{N_\lambda}^* = \hat{O}'\hat{a}_\lambda^\dagger\hat{a}_\lambda\psi_{N_\lambda}^* = \hat{O}'\hat{a}_\lambda^\dagger\hat{O}'^{-1}\hat{O}'\hat{a}_\lambda^*\hat{O}'^{-1}\hat{O}'\psi_{N_\lambda}^* = \hat{a}_{-\lambda}^\dagger\hat{a}_{-\lambda}\hat{O}'\psi_{N_\lambda}^*.$$

可见 $\hat{O}'\psi_{N_\lambda}^*$ 是有 N_λ 个 $-\lambda$ 光子的状态, 在时间反演变换下每个 λ 光子都变成 $-\lambda$ 光子. 如定义

$$\hat{O}'\psi_{N_\lambda}^* = (-1)^{N_\lambda}\psi_{N_{-\lambda}}, \quad N_{-\lambda} = N_\lambda, \quad (15.164)$$

则

$$\begin{aligned} \hat{O}'\hat{a}_\lambda^*\hat{O}'^{-1}\psi_{N_{-\lambda}} &= (-1)^{N_\lambda}\hat{O}'\hat{a}_\lambda^*\hat{O}'^{-1}\hat{O}'\psi_{N_\lambda}^* = (-1)^{N_\lambda}\hat{O}'\hat{a}_\lambda^*\psi_{N_\lambda}^* \\ &= (-1)^{N_\lambda}\sqrt{N_\lambda}\hat{O}'\psi_{N_\lambda-1}^* = -\sqrt{N_{-\lambda}}\psi_{N_{-\lambda}-1} = -\hat{a}_{-\lambda}\psi_{N_{-\lambda}}, \end{aligned} \quad (15.165)$$

$$\begin{aligned} \hat{O}'\hat{a}_\lambda^\dagger\hat{O}'^{-1}\psi_{N_{-\lambda}} &= (-1)^{N_\lambda}\hat{O}'\hat{a}_\lambda^\dagger\hat{O}'^{-1}\hat{O}'\psi_{N_\lambda}^* = (-1)^{N_\lambda}\hat{O}'\hat{a}_\lambda^\dagger\psi_{N_\lambda}^* \\ &= (-1)^{N_\lambda}\sqrt{N_\lambda+1}\hat{O}'\psi_{N_\lambda+1}^* = -\sqrt{N_{-\lambda}+1}\psi_{N_{-\lambda}+1} = -\hat{a}_{-\lambda}^\dagger\psi_{N_{-\lambda}}. \end{aligned} \quad (15.166)$$

由于本征函数系 $[\psi_{[N_\lambda]}]$ 的完备性, (15.164)完全定义了线性算符 \hat{O}' , (15.165)和(15.166)则直接导致(15.163). 由(14.38)和(15.162)还得到

$$\hat{O}\hat{e}^*\hat{O}^{-1} = \hat{e}. \quad (15.167)$$

于是确实定义了算符 \hat{O} , 它满足(15.156)~(15.160)和(15.167)从而满足(15.153). 因此由哈密顿量(15.155)描述的电子-电磁场系统具有时间反演对称性.

由算符 \hat{O} 的性质可以推得一个状态和它的时间反演态的关系. \hat{O} 与电子的轨道运动无关表明, 电子轨道运动状态的时间反演完全由取复数共轭表示. 由于

$$(e^{i\frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}})^* = e^{-i\frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}}, \quad Y_{lm}^*(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{l-m}(\theta, \varphi),$$

时间反演态中电子的动量和轨道角动量都与原来状态反向. 又

$$\begin{aligned} \sigma_y \boldsymbol{\alpha}^* &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = i \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = (-1)^{\frac{1}{2}} \boldsymbol{\beta}, \\ \sigma_y \boldsymbol{\beta}^* &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = -i \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = (-1)^{-\frac{1}{2}} \boldsymbol{\alpha}, \end{aligned}$$

时间反演态中自旋方向也与原来状态相反. (15.164)表明, 时间反演态中光子的运动方向也与原来状态相反. 因此, 一般讲来, 时间反演态的运动方向与原来状态相反.

再看跃迁. 选定一个表象. 若系统的起始状态为 \hat{H}^0 的一个本征态 $\psi_n(0)$, t 时间后的状态变为

$$\psi_n(t) = \sum_{n'} C_{n'n}(t) e^{-i\omega_{n'}t} \psi_{n'}(0). \quad (15.168)$$

由于薛定谔方程的线性和 U 矩阵的么正性, 若系统的起始状态为

$$\sum_n C_{n'n}^*(t) e^{i\omega_n t} \psi_n(0),$$

t 时间后的状态应为

$$\begin{aligned} \sum_n C_{n'n}^*(t) e^{i\omega_n t} \psi_n(t) &= \sum_{n, n'} e^{i\omega_n t} C_{n'n}(t) C_{n'n}^*(t) e^{-i\omega_n t} \psi_{n'}(0) \\ &= \sum_{n'} e^{i\omega_n t} \delta_{n'n'} e^{-i\omega_n t} \psi_{n'}(0) = \psi_{n'}(0). \end{aligned}$$

将这一过程作时间反演, 起始状态变为

$$\hat{O} \psi_{n'}^*(0) = \tilde{\psi}_{n'}(0) \equiv \psi_{-n'}(0),$$

即 $\psi_{n'}(0)$ 的时间反演态. t 时间后的状态变为

$$\hat{O} \left[\sum_n C_{n'n}^*(t) e^{i\omega_n t} \psi_n(0) \right]^* = \sum_n C_{n'n}(t) e^{-i\omega_n t} \psi_{-n}(0).$$

因此

$$\psi_{-n'}(t) = \sum_n [e^{-i\omega_n t} C_{n'n}(t) e^{i\omega_{-n} t}] e^{-i\omega_{-n} t} \psi_{-n}(0),$$

$$C_{-n-n'}(t) = e^{-i\omega_n t} C_{n'n}(t) e^{i\omega_{-n} t},$$

或

$$C_{-n-n'}(t) e^{-i\omega_{-n} t} = C_{n'n}(t) e^{-i\omega_n t}. \quad (15.169)$$

这就是时间反演对称性在跃迁振幅矩阵 U 中的反映. 两边取绝对值平方得跃迁概率关系

$$W_{-n-n'}(t) = W_{n'n}(t). \quad (15.170)$$

称 $n \rightarrow n'$ 的跃迁为原过程, $-n' \rightarrow -n$ 的跃迁为逆过程, 此式表示“原过程与逆过程概率相等”, 这就是倒易定理.

习 题 十 五

1. 一双能级系统, 能量为 E_1^0 的状态为 α , 能量为 E_2^0 的状态为 β , 受到周期微扰. 在能量 \hat{H}^0 表象中

$$\hat{H}' = \begin{pmatrix} 0 & f e^{-i\omega t} \\ f^* e^{i\omega t} & 0 \end{pmatrix}.$$

设起始状态为 α , 经过时间 t 后跃迁到 β 态的概率是多少.

(1) 用一级微扰;

(2) 严格求解(参阅 § 5.5).

比较两种结果并作讨论.

2. 基态氢原子处于平行板电容器的电场中. 若电场随时间指数衰减(放电):

$$\mathcal{E} = \begin{cases} 0, & \text{若 } t < 0, \\ \mathcal{E}_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, & \text{若 } t \geq 0, \end{cases}$$

$\tau > 0$, \mathcal{E}_0 为常数. 求经过长时间(放电完了)后氢原子跃迁到了 2p 态的概率. 又问是否可能跃迁到 2s 态.

3. 将一束复合粒子以速度 v 射入均匀磁场 \mathcal{H} . 设每个复合粒子都由两个回转磁比率分别为 g_1 和 g_2 的 $\frac{1}{2}$ 自旋粒子组成, 且这两个粒子间的作用与自旋无关, 自旋轨道耦合也可忽略. 如进入磁场前每个复合粒子的总自旋均为单态, 问在磁场中穿行多远后它们都变为三重态? 再求它们在磁场中穿行路程 a 后变为三重态的概率.
4. 如上题中两个 $\frac{1}{2}$ 自旋粒子间有很强的自旋——自旋耦合作用 $g\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$, \hat{S}_1 和 \hat{S}_2 为两粒子的自旋算符, g 为作用常数. 求起始时处于单态的复合粒子在磁场中穿行路程 a 后变为三重态的概率.
5. 计算波长为 10\AA 的 X 射线在基态氢原子上引起光电效应的截面.
6. 在强磁场中轨道角动量的 z 投影量子数 M_L 和自旋 z 投影量子数 M_S 均为好量子数(取磁场方向为 z 轴), 求它们在电偶极跃迁、磁偶极跃迁和电四极跃迁中的选择定则.
7. 求各向同性三维谐振子电偶极跃迁的选择定则.
8. 设 J, M_J 分别为带电系统的总角动量及其投影的量子数. 证明, 如 $\Delta + \Delta J$ 为奇数, 则 $M_{Ji} = M_{Jf} = 0$ 的电磁 2^A 极跃迁均不可能.
9. 计算氢原子由 2p 态到 1s 态电偶极辐射单位时间内的跃迁概率.
10. 计算氢原子由 2s 态到 1s 态磁偶极辐射单位时间内的跃迁概率.
11. 计算碱金属原子 $2p \rightarrow 2s$ 跃迁产生的光谱线在磁场中劈裂后各谱线的相对强度. 将结果用一图形表示.
12. 将散射当作跃迁过程. 始末态均为动量的本征态, 本征动量分别为 p 与 p' . 引起跃迁的扰动即为势能 V . 用一级微扰计算散射截面, 将结果与玻恩近似的结果比较并作讨论.

第十六章 相对论量子力学

量子论和相对论是本世纪发展起来的两大物理理论,分别在微观领域和高能领域揭开了物理学的新篇章.要深入高能微观领域则必须掌握相对论量子理论.它的入门就是一个粒子的相对论量子力学.

§ 16.1 克莱因-戈登方程^① 核力程与介子质量

相对论量子力学就是满足相对性原理的量子力学.相对性原理要求:物理理论在所有惯性系统中有完全相同的形式.它的数学表述是:所有物理方程在洛伦兹(Lorentz)变换下不变.相对论量子力学中的方程也必须满足这个要求.

势场 $V(\mathbf{r})$ 中一个粒子的非相对论薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi \quad (16.1)$$

在洛伦兹变换下显然不是不变的.这是因为洛伦兹变换是空间-时间的齐次线性变换,一个洛伦兹变换下不变的方程中时间和空间应处于对等地位,(16.1)中对时间的微商是一次的而对空间的微商是二次的,时间和空间的地位不对等.另一方面,(16.1)是从非相对论能量动量关系

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (16.2)$$

变来的.只要将此式算符化

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \mathbf{p} \rightarrow -i\hbar \nabla, \quad (16.3)$$

再将两端作用在波函数 ψ 上就得到(16.1).(16.2)的非相对性导致(16.1)的非相对性.由此可想到,如改用相对论能量动量关系可能得到相对论波动方程.自由粒子的相对论能量动量关系是

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4, \quad (16.4)$$

^① O. Klein, *Z. Physik*, 37 (1926) 895; W. Gordon, *Z. Physik*, 40 (1926) 117; L. de Broglie, *Comptes Rendus*, 183 (1926) 272; E. Schrödinger, *Ann. der Phys.*, 81 (1926) 109.

m 为粒子的静止质量. 按(16.3)将此式中的能量动量算符化, 然后将它作用在波函数 ψ 上得

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -\hbar^2 c^2 \nabla^2 \psi + m^2 c^4 \psi.$$

稍作整理即得

$$\square \psi - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \psi = 0, \quad (16.5)$$

其中

$$\square \equiv \nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \quad (16.6)$$

为达朗贝尔算符. (16.5)叫克莱因-戈登方程. 由于达朗贝尔算符 \square 和常数 $\frac{m^2 c^2}{\hbar^2}$ 在洛伦兹变换下都是不变的, 只要 ψ 在洛伦兹变换下也不变或作某种相应的线性齐次变换, (16.5)在洛伦兹变换下就将具有不变的形式. 克莱因-戈登方程满足相对性原理的要求.

不幸的是克莱因-戈登方程不能作为量子论中的状态变化方程. 按量子力学, 波函数 ψ 应是粒子状态的完全描述, 其中应包含状态将如何变化的信息. 即它随时间变化的微分方程只能含对时间的一次微商. (16.5)中含对时间的二次微商表明, 其中的 ψ 不是量子力学中描述粒子状态的波函数, 克莱因-戈登方程不是量子力学的表示粒子状态变化的方程. 好在量子力学并非只研究表示粒子状态的波函数, 它可以研究任何波动, 只是要将它量子化罢了. 因此可将满足克莱因-戈登方程的波当作一种客观存在的物质波, 然后将它量子化. 它的量子的能量动量满足关系(16.4), 因此具有静止质量 m . 自由电磁场满足的达朗贝尔方程是克莱因-戈登方程中 $m=0$ 的特殊情况, 它的量子(光子)的静止质量就是零.

1935年汤川秀树提出^①, 核子之间的力——核力也是由一种场传播的, 可设这种场满足克莱因-戈登方程, 核子是它的源. 模仿有源的达朗贝尔方程, 可写下源为 $\rho(\mathbf{r}, t)$ 的克莱因-戈登方程

$$\square \psi - \chi^2 \psi = -\rho, \quad (16.7)$$

其中 $\chi = \frac{mc}{\hbar}$. 把核子当作一个点, 在 \mathbf{r}' 处的核子构成点源 $g\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$, g 为核子与 ψ 场的作用常数. 由于这个源与时间无关, 它产生的场也就与时间无关: ψ 对时间的微商为零, 达朗贝尔算符 \square 变成拉普拉斯算符 ∇^2 . 将点源代入, (16.7)变为

^① H. Yukawa, *Proc. Phys. Math. Soc. (Japan)*, 17 (1935) 48.

$$\nabla^2 \psi - \chi^2 \psi = -g\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (16.8)$$

这个方程与(6.60)很像,只是未知函数写成了 ψ , k 变成了 $i\chi$, 右端乘上了常数 g . 由于(16.8)左边是线性的,可先让 $g = 1$, 将方程解出后再在解上乘以常数 g . 在(6.64)右边乘以 g , 同时将 k 变成 $i\chi$, 即得(16.8)的解

$$\psi = \frac{g}{4\pi} \frac{e^{-\chi R}}{R}, \quad (16.9)$$

$R = r - r'$. 这个解很像拉普拉斯方程中解出的库仑势, 只是乘上了随距离增加而衰减的因子 $e^{-\chi R}$. 如果将衰减到 $\frac{1}{e}$ 的距离定义为力程 r_0 , 则

$$r_0 = \frac{1}{\chi} = \frac{\hbar}{mc} = \lambda_C, \quad (16.10)$$

λ_C 为 ψ 场量子的康普顿波长. (16.10)表达了力程和传播这种力的场量子质量之间的关系. 用核力力程 $1.4\text{fm} = 1.4 \times 10^{-13}\text{cm}$ 代入算得传播核力的场量子的质量约 140MeV , 约为电子质量的 275 倍, 汤川称它为介子. 汤川的预言引起物理学界的极大兴趣, 掀起了在宇宙射线和后来在加速器上寻找新粒子的热潮. 汤川预言的粒子已于 1947 年在宇宙射线中发现^①, 称为 π 介子. 然而汤川的功绩不仅是推动发现了这一个粒子. 由他激励起的寻找新粒子的热潮延续了二十年. 在发现 π 介子前, 为了寻找他的粒子就曾经发现过质量与 π 介子相近的另一粒子—— μ 子, 在 π 介子发现后一系列粒子的发现也不能不说与这一势头有关. 基本粒子物理能成为物理学的独立的生气蓬勃的一支是与汤川的贡献分不开的.

基本粒子的发现回过头来又推动了对核力的进一步了解. 现在已经知道, 传播核力的粒子不止一种, π 介子是最轻的. 其他粒子较 π 介子重, 只在两核子更加靠近时才起作用.

§ 16.2 狄拉克方程^②

要求时间和空间处于对等地位又只允许含对时间的一次微商, 一个表示粒子状态变化规律的方程就只能是对时间和空间都只含一次微商的方程, 相应的能量动量关系应是线性的. 记 $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$, $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$, 对自由粒子这个方程可写为

$$\hat{E}\psi = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}}\psi + \beta mc^2 \psi, \quad (16.11)$$

^① G. M. G. Lattes, H. Muirhead, G. P. S. Occhialini and C. F. Powell, *Nature*, **159** (1947) 694; G. M. G. Lattes, G. P. S. Occhialini and C. F. Powell, *Nature*, **160** (1947) 453, 486.

^② P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A117** (1928) 610.

其中待定系数 α 和 β 与时空坐标无关. 为确定这些系数, 需将(16.11)中的能量动量关系变成二次关系, 然后与(16.4)比较. 由(16.11)得

$$(\hat{E} - c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\boldsymbol{p}} - \beta mc^2)\boldsymbol{\psi} = 0.$$

用 $\hat{E} + c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\boldsymbol{p}} + \beta mc^2$ 作用此式两边得

$$(\hat{E} + c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\boldsymbol{p}} + \beta mc^2)(\hat{E} - c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\boldsymbol{p}} - \beta mc^2)\boldsymbol{\psi} = 0.$$

将左边乘开, 先不假设 α 的各分量以及它们和 β 间的乘法满足交换律, 得

$$\{\hat{E}^2 - c^2 \sum_{i,j} \alpha_i \alpha_j \hat{p}_i \hat{p}_j - mc^3 (\boldsymbol{\alpha}\beta + \beta\boldsymbol{\alpha}) \cdot \hat{\boldsymbol{p}} - \beta^2 m^2 c^4\} \boldsymbol{\psi} = 0,$$

其中脚码 i, j 分别可代表 x, y 和 z , 对它们的求和都跑遍 x, y 和 z . 要求此式与(16.4)一致得

$$\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = 2\delta_{ij}, \quad \boldsymbol{\alpha}\beta + \beta\boldsymbol{\alpha} = 0, \quad \beta^2 = 1. \quad (16.12)$$

这些关系表明, α 的各分量以及它们和 β 间的乘法确实不服从交换律, 因而是算符, 代表动力学变量. 又由于它们与时空坐标无关, 因而属独立于轨道运动之外的其他自由度. 以后各节要仔细讨论它们.

α 与 β 的反对易关系(16.12)与泡利矩阵的反对易关系(4.130)类似. 然而现在 α 与 β 共有四个量, 可泡利矩阵只有三个. α 与 β 也没有类似(4.129)的关系. 不过可将它们重新组合. 令

$$\Sigma_x = -i\alpha_y \alpha_z, \quad \Sigma_y = -i\alpha_z \alpha_x, \quad \Sigma_z = -i\alpha_x \alpha_y, \quad (16.13)$$

$$\rho_1 = -i\alpha_x \alpha_y \alpha_z, \quad \rho_2 = \alpha_x \alpha_y \alpha_z \beta, \quad \rho_3 = \beta, \quad (16.14)$$

即有

$$[\Sigma_i, \rho_j] = 0, \quad (16.15)$$

$$\Sigma_i^2 = \rho_j^2 = 1, \quad (16.16)$$

$$\left. \begin{aligned} \Sigma_x \Sigma_y - \Sigma_y \Sigma_x &= 2i\Sigma_z, & \Sigma_y \Sigma_z - \Sigma_z \Sigma_y &= 2i\Sigma_x, & \Sigma_z \Sigma_x - \Sigma_x \Sigma_z &= 2i\Sigma_y, \\ \rho_1 \rho_2 - \rho_2 \rho_1 &= 2i\rho_3, & \rho_2 \rho_3 - \rho_3 \rho_2 &= 2i\rho_1, & \rho_3 \rho_1 - \rho_1 \rho_3 &= 2i\rho_2, \end{aligned} \right\} \quad (16.17)$$

$$\boldsymbol{\alpha} = \rho_1 \boldsymbol{\Sigma}, \quad \beta = \rho_3, \quad (16.18)$$

其中脚码 i, j 分别可代表 x, y, z 或 $1, 2, 3$. (16.15)表明, 由(16.13)定义的 Σ 算符和由(16.14)定义的 ρ 算符互相对易, 因而属不同自由度. (16.16)和(16.17)表明, 三个 Σ 算符($\Sigma_x, \Sigma_y, \Sigma_z$)和三个 ρ 算符(ρ_1, ρ_2, ρ_3)分别具有泡利矩阵($\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$)的基本性质: 平方为 1 且有对易关系(4.129). 注意 § 4.5 中 $\frac{1}{2}$ 自旋的全部性质, 包括泡利矩阵的表达式(4.126), 都可由 $\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$ 和 $\hat{S} \times \hat{S} = i\hbar\hat{S}$ 导得, 而自旋算符的这些性质又由泡利矩阵的上述基本性质所保证(见习题八第 2

题).因而泡利矩阵的这些基本性质就决定了它本身,包括它的表达式(4.126).
(4.126)无非表示对 $\sigma_z = 1$ 和 -1 的本征态 $|1\rangle$ 和 $|-1\rangle$ 有(比较(15.64))

$$\sigma_x|1\rangle = |-1\rangle, \quad \sigma_x|-1\rangle = |1\rangle, \quad \sigma_y|1\rangle = i|-1\rangle, \quad \sigma_y|-1\rangle = -i|1\rangle. \quad (16.19)$$

Σ 算符和 ρ 算符既分别都具有泡利矩阵的基本性质就有类似的表达式.令

$$\left. \begin{aligned} |1\rangle &= |\Sigma_z = 1, \rho_3 = 1\rangle, & |2\rangle &= |\Sigma_z = -1, \rho_3 = 1\rangle, \\ |3\rangle &= |\Sigma_z = 1, \rho_3 = -1\rangle, & |4\rangle &= |\Sigma_z = -1, \rho_3 = -1\rangle, \end{aligned} \right\} \quad (16.20)$$

则有

$$\left. \begin{aligned} \Sigma_x|1\rangle &= |2\rangle, & \Sigma_x|2\rangle &= |1\rangle, & \Sigma_x|3\rangle &= |4\rangle, & \Sigma_x|4\rangle &= |3\rangle, \\ \Sigma_y|1\rangle &= i|2\rangle, & \Sigma_y|2\rangle &= -i|1\rangle, & \Sigma_y|3\rangle &= i|4\rangle, & \Sigma_y|4\rangle &= -i|3\rangle, \end{aligned} \right\} \quad (16.21)$$

$$\left. \begin{aligned} \rho_1|1\rangle &= |3\rangle, & \rho_1|2\rangle &= |4\rangle, & \rho_1|3\rangle &= |1\rangle, & \rho_1|4\rangle &= |2\rangle, \\ \rho_2|1\rangle &= i|3\rangle, & \rho_2|2\rangle &= i|4\rangle, & \rho_2|3\rangle &= -i|1\rangle, & \rho_2|4\rangle &= -i|2\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (16.22)$$

将波函数 ψ 用基底(16.20)展开,得到它的 $\Sigma_z\rho_3$ 表象:

$$\psi = \psi_1|1\rangle + \psi_2|2\rangle + \psi_3|3\rangle + \psi_4|4\rangle = \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{bmatrix}. \quad (16.23)$$

在这个表象中 Σ 、 ρ 算符都是四行四列矩阵,由(16.21)和(16.22)算得为

$$\left. \begin{aligned} \Sigma_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & \sigma_x \end{pmatrix}, \\ \Sigma_y &= \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_y & 0 \\ 0 & \sigma_y \end{pmatrix}, \\ \Sigma_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_z & 0 \\ 0 & \sigma_z \end{pmatrix}, \end{aligned} \right\} \quad (16.24)$$

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}, \\ \rho_2 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -iI \\ iI & 0 \end{pmatrix}, \\ \rho_3 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}. \end{aligned} \right\} \quad (16.25)$$

在最右端的矩阵中, 每一个 0 都是二行二列的零矩阵, I 都是二行二列的单位矩阵. 最后, (16.18) 表明 α 、 β 可由 Σ 、 ρ 算符组成, 即除三维空间坐标 \mathbf{r} 和 Σ 、 ρ 自由度外没有其他自由度. (16.23) 中 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 和 ψ_4 只是时空坐标的函数. 四分量波函数 ψ 包含两个旋量, 因此叫做双旋量. 由 (16.18) 得

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}. \quad (16.26)$$

系数为 (16.26) 的方程 (16.11) 就是自由粒子的狄拉克方程.

可在狄拉克方程中考虑各种相互作用. \mathbf{r} 与 ict 组成四矢量, 因此

$$-i\hbar \left(\nabla, \frac{1}{ic} \frac{\partial}{\partial t} \right) = \left(\hat{\mathbf{p}}, \frac{i\hat{E}}{c} \right) \quad (16.27)$$

也组成四矢量. 用 \mathbf{A} 和 ϕ 表示矢量场例如电磁场的矢势和标势, $\left(\mathbf{A}, \frac{i\phi}{c} \right)$ 组成四矢量. 电荷为 e 的粒子与电磁场的最小电磁作用表现为将 $\hat{\mathbf{p}}$ 换成 $\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}$. 为了保持理论在洛伦兹变换下的协变性应将四矢量 (16.27) 变为四矢量

$$\left(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}, \frac{i\hat{E}}{c} - e \frac{i\phi}{c} \right) = \left[\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}, \frac{i(\hat{E} - e\phi)}{c} \right], \quad (16.28)$$

即同时将 \hat{E} 变为 $\hat{E} - e\phi$. 在方程 (16.11) 中作了这种改变后就得到电磁场 (或一般地说矢量场) 中的狄拉克方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [c\boldsymbol{\alpha} \cdot (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}) + e\phi + \beta mc^2] \psi. \quad (16.29)$$

如果粒子带负电 $-e$, 方程就是

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [c\boldsymbol{\alpha} \cdot (\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A}) - e\phi + \beta mc^2] \psi. \quad (16.29)'$$

如果是其他矢量场, (16.29)中的 e 就不是电荷而是粒子与该矢量场的作用常数.

在洛伦兹变换下不变的场 Φ 叫标量场. 标量场与狄拉克方程(16.11)中的 mc^2 有相同的变换性质. 因此在标量场作用下粒子的狄拉克方程可写为

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \beta(mc^2 - g\Phi)]\Psi, \quad (16.30)$$

g 为粒子与标量场 Φ 的作用常数. 用这种方式还可考虑其他各种场作用下粒子的狄拉克方程.

狄拉克方程(16.11)、(16.29)、(16.29)'和(16.30)具有典型的薛定谔方程的形式

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi. \quad (16.31)$$

由于 $\boldsymbol{\alpha}$ 、 β 是自伴矩阵, $\hat{\mathbf{p}}$ 是自伴算符, \mathbf{A} 、 ϕ 是实函数, 其中的哈密顿量算符 \hat{H} 还是自伴的, 因此总概率必守恒. 可求出与狄拉克方程相应的概率流密度矢量. 以(16.29)'为例. 粒子在 \mathbf{r} 附近出现的概率密度为

$$w(\mathbf{r}, t) = \Psi^\dagger(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + |\psi_3|^2 + |\psi_4|^2. \quad (16.32)$$

取(16.29)'两端的伴随得

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi^\dagger}{\partial t} = c[(\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A})\Psi]^\dagger \cdot \boldsymbol{\alpha} - e\Psi^\dagger \phi + \Psi^\dagger \beta mc^2. \quad (16.33)$$

用 Ψ^\dagger 左乘(16.29)'减去(16.33)右乘以 Ψ 得

$$i\hbar \frac{\partial w}{\partial t} = c\Psi^\dagger \boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}}\Psi - c(\hat{\mathbf{p}}\Psi)^\dagger \cdot \boldsymbol{\alpha}\Psi,$$

或

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (16.34)$$

其中

$$\mathbf{j} = c\Psi^\dagger \boldsymbol{\alpha}\Psi. \quad (16.35)$$

连续性方程(16.34)表示概率守恒. 概率流密度矢量 \mathbf{j} 的表达式(16.35)表明, 可将

$$\hat{\mathbf{v}} = c\boldsymbol{\alpha} \quad (16.36)$$

当作粒子的速度算符.

§ 16.3 狄拉克方程在洛伦兹变换下的不变性 $\frac{1}{2}$ 自旋

本节证明在转动、固有洛伦兹变换和空间反演等变换下存在波函数 Ψ 的相应

变换, 保证狄拉克方程在这些变换下不变; 同时由波函数在无穷小转动下的变换性质证明按狄拉克方程运动的粒子必有 $\frac{1}{2}$ 自旋. 为此先将狄拉克方程写成对时空更对称的形式. 为了节省书写, 只以自由粒子为例讨论, 很容易看出结果是普遍的.

以 $x_\mu (\mu = 1, 2, 3, 4)$ 表示 x, y, z, ict ; $p_\mu (\mu = 1, 2, 3, 4)$ 表示 $p_x, p_y, p_z, \frac{iE}{c}$. 有 $\hat{p}_\mu = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu}$. 狄拉克方程(16.11)可表示为

$$(i\gamma_\mu \hat{p}_\mu + mc)\psi = 0, \quad (16.37)$$

其中 $\gamma_\mu (\mu = 1, 2, 3, 4)$ 表示 $-i\beta\alpha, \beta$. 在项中出现两个相同的希文脚码自动表示对它从 1 到 4 求和, 这叫爱因斯坦约定. γ_μ 有性质

$$\gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu = 2\delta_{\mu\nu}. \quad (16.38)$$

用 X 表示四矢量 (x_1, x_2, x_3, x_4) , 洛伦兹变换是关于它的正交变换 $X \rightarrow X' = AX$, A 是正交矩阵:

$$\tilde{A}A = A\tilde{A} = I, \quad (16.39)$$

\tilde{A} 是 A 的转置矩阵, I 为四维单位矩阵. 用 $a_{\mu\nu}$ 表 A 的矩阵元, 此式又可表示为

$$a_{\mu\nu}a_{\mu'\nu'} = a_{\nu\mu}a_{\nu'\mu'} = \delta_{\mu\mu'}. \quad (16.40)$$

设在变换 A 下波函数有相应变换:

$$\psi(X) \rightarrow \psi'(X') = \Lambda(A)\psi(X), \quad (16.41)$$

Λ 是对双旋量波函数作变换的四维矩阵, 它是 A 的函数. 要求变换后的波函数仍满足狄拉克方程(16.37):

$$(i\gamma_\mu \hat{p}'_\mu + mc)\psi'(X') = 0, \quad (16.42)$$

其中 $\hat{p}'_\mu = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'_\mu}$. 将(16.41)代入此式. 注意由

$$x'_\mu = a_{\mu\nu}x_\nu \quad (16.43)$$

和(16.40)可得

$$x_\nu = x'_\mu a_{\mu\nu}, \quad (16.44)$$

藉此可将对 x'_μ 的微商换算成对 x_ν 的微商. 于是得

$$\Lambda^{-1}(A)(i\gamma_\mu a_{\mu\nu} \hat{p}_\nu + mc)\Lambda(A)\psi(X) = 0,$$

Λ^{-1} 为 Λ 的逆矩阵: $\Lambda^{-1}\Lambda = \Lambda\Lambda^{-1} = I$. 如果

$$\Lambda^{-1}(A)\gamma_\mu\Lambda(A)a_{\mu\nu} = \gamma_\nu, \quad (16.45)$$

上式就是关于 $\psi(X)$ 的狄拉克方程(16.37). 或者说如果 $\psi(X)$ 满足狄拉克方程(16.37), 它的变换矩阵 $\Lambda(A)$ 又符合条件(16.45), 那么变换后的波函数 $\psi'(X')$

也满足狄拉克方程(16.42). 狄拉克方程在变换 $A, \Lambda(A)$ 下不变. 利用(16.40), 条件(16.45)又可写为

$$\Lambda^{-1}(A)\gamma_{\mu}\Lambda(A) = a_{\mu\nu}\gamma_{\nu}. \quad (16.46)$$

1. 转动: 将坐标系绕 z 轴转 φ 角, 时空坐标的变换为

$$x'_1 = x_1 \cos\varphi + x_2 \sin\varphi, \quad x'_2 = -x_1 \sin\varphi + x_2 \cos\varphi, \quad x'_3 = x_3, \quad x'_4 = x_4. \quad (16.47)$$

对无穷小转动 $\delta\varphi$, 此式变为

$$x'_1 = x_1 + x_2 \delta\varphi, \quad x'_2 = -\delta\varphi x_1 + x_2, \quad x'_3 = x_3, \quad x'_4 = x_4. \quad (16.48)$$

与(16.43)比较可得这种变换的矩阵

$$A = \begin{pmatrix} 1 & \delta\varphi & 0 & 0 \\ -\delta\varphi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (16.49)$$

设波函数的无穷小变换矩阵为

$$\Lambda = I + \lambda \delta\varphi. \quad (16.50)$$

由于 $(I + \lambda \delta\varphi)(I - \lambda \delta\varphi) = I - \lambda^2 (\delta\varphi)^2$ 略去高级小 $(\delta\varphi)^2$ 即为单位矩阵 I , 到 $\delta\varphi$ 的一次幂

$$\Lambda^{-1} = I - \lambda \delta\varphi. \quad (16.51)$$

将(16.49)~(16.51)代入(16.46)得

$$\gamma_1 \lambda - \lambda \gamma_1 = \gamma_2, \quad \gamma_2 \lambda - \lambda \gamma_2 = -\gamma_1, \quad \gamma_3 \lambda - \lambda \gamma_3 = 0, \quad \gamma_4 \lambda - \lambda \gamma_4 = 0. \quad (16.52)$$

用 γ_2 右乘第一式, γ_1 左乘第二式, 然后相加得

$$\gamma_1 \gamma_2 \lambda - \lambda \gamma_1 \gamma_2 = 0,$$

即 λ 与 $\gamma_1 \gamma_2 = -\beta \alpha_1 \beta \alpha_2 = \alpha_1 \alpha_2 = i\Sigma_3$ 对易. 亦即 λ 与 Σ_3 对易. 由(16.52)的第三式知 λ 与 γ_3 对易, 因而与 $\gamma_3 \Sigma_3 = -i\beta \alpha_3 \Sigma_3 = -i\rho_3 \rho_1 \Sigma_3 \Sigma_3 = \rho_2$ 对易. 由(16.52)的第四式知 λ 与 β 即 ρ_3 对易, 因而与 $-i\rho_2 \rho_3 = \rho_1$ 对易. 由于 λ 与全体 ρ 算符对易又与 Σ_3 对易, 因此必有

$$\lambda = a \Sigma_3,$$

其中 a 为与 Σ, ρ 算符均无关的因子. 将此式代入(16.52)的第一式得

$$\gamma_2 = a(\gamma_1 \Sigma_3 - \Sigma_3 \gamma_1) = ai(\Sigma_3 \rho_3 \rho_1 \Sigma_1 - \rho_3 \rho_1 \Sigma_1 \Sigma_3) = 2ai\rho_3 \rho_1 \Sigma_3 \Sigma_1$$

$$= -2ai(-i\rho_3\rho_1\Sigma_2) = -2ai(-i\beta\alpha_2) = -2ai\gamma_2,$$

因此 $a = \frac{i}{2}$, 从而

$$\lambda = \frac{i}{2}\Sigma_3 = \frac{i}{2}\Sigma_z. \quad (16.53)$$

代入(16.50)和(16.51)得

$$\Lambda = I + \frac{i}{2}\Sigma_z\delta\varphi, \quad \Lambda^{-1} = I - \frac{i}{2}\Sigma_z\delta\varphi. \quad (16.54)$$

绕 z 轴的有限转动 φ 可分成 n 个小转动 $\delta\varphi = \frac{\varphi}{n}$. 当 n 趋于无穷时, $\delta\varphi$ 变为无穷小. 对每一无穷小转动 $\delta\varphi$, 波函数的变换矩阵都是(16.54). 连续作 n 次这种转动, 波函数的变换矩阵就是

$$\Lambda = \left(I + \frac{i}{2}\Sigma_z\delta\varphi \right)^n = \left(1 + \frac{i}{2}\Sigma_z \frac{\varphi}{n} \right)^n.$$

由极限关系

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{a}{n} \right)^n = e^a$$

知, $n \rightarrow \infty$ 得到的坐标系统 z 轴转有限角 φ 时波函数的变换矩阵为

$$\Lambda = e^{i\Sigma_z \frac{\varphi}{2}} = 1 + i\Sigma_z \frac{\varphi}{2} - \frac{1}{2!} \left(\frac{\varphi}{2} \right)^2 - i\Sigma_z \frac{1}{3!} \left(\frac{\varphi}{2} \right)^3 + \dots = \cos \frac{\varphi}{2} + i\Sigma_z \sin \frac{\varphi}{2}. \quad (16.55)$$

固定坐标系不动, 将系统绕 z 轴转无穷小角度 $\delta\varphi$, 一切描述的变化相当于系统不动而坐标系统绕 z 轴转 $-\delta\varphi$. 在这种变换下, $\psi(X)$ 变为

$$\begin{aligned} \psi'(X') &= \left(I - \frac{i}{2}\Sigma_z\delta\varphi \right) \psi(X), \\ \psi'(\varphi) &= \left(1 - \frac{i}{2}\Sigma_z\delta\varphi \right) \psi(\varphi - \delta\varphi) = \left(1 - \frac{i}{2}\Sigma_z\delta\varphi - \delta\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \psi(\varphi) \\ &= (1 + \hat{\mathcal{R}}_z\delta\varphi) \psi(\varphi). \end{aligned}$$

绕 z 轴的无穷小转动算符为

$$\hat{\mathcal{R}}_z = -\frac{\partial}{\partial\varphi} - \frac{i}{2}\Sigma_z. \quad (16.56)$$

依 § 8.1 所述角动量与无穷小转动间的关系, 按狄拉克方程运动的粒子角动量 z 投影算符为

$$\hat{J}_z = i\hbar\hat{\mathcal{R}}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} + \frac{\hbar}{2}\Sigma_z. \quad (16.57)$$

右端第一项为轨道角动量 z 投影算符 \hat{L}_z , 第二项恰为 $\frac{1}{2}$ 自旋 z 投影算符 \hat{S}_z . 即按狄拉克方程运动的粒子必有 $\frac{1}{2}$ 自旋.

2. 固有洛伦兹变换: 设彼此作等速直线运动的坐标系 (x, y, z) 和 (x', y', z') 在 $t=0$ 时重合, 坐标系 (x', y', z') 相对于 (x, y, z) 沿 z 方向以速度 v 运动, 时空坐标的变换为

$$x'_1 = x_1, \quad x'_2 = x_2, \quad x'_3 = x_3 \operatorname{ch} \xi + i x_4 \operatorname{sh} \xi, \quad x'_4 = -i x_3 \operatorname{sh} \xi + x_4 \operatorname{ch} \xi, \quad (16.58)$$

其中 $\xi = \frac{1}{2} \ln \frac{c+v}{c-v}$ 称为快度. 用相对论的速度相加定律可以容易地证明快度可按普通算术相加减, 因而在相对论运动学中用它表示运动的快慢程度很方便. 对无穷小变换 $\delta \xi$, 此式变为

$$x'_1 = x_1, \quad x'_2 = x_2, \quad x'_3 = x_3 + i \delta \xi x_4, \quad x'_4 = -i \delta \xi x_3 + x_4. \quad (16.59)$$

与(16.43)比较得这种变换的矩阵

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & i \delta \xi \\ 0 & 0 & -i \delta \xi & 1 \end{pmatrix}. \quad (16.60)$$

设波函数的无穷小变换矩阵为

$$\Lambda = I + \lambda \delta \xi, \quad (16.61)$$

则

$$\Lambda^{-1} = I - \lambda \delta \xi. \quad (16.62)$$

将(16.60)~(16.62)代入(16.46)得

$$\gamma_1 \lambda - \lambda \gamma_1 = 0, \quad \gamma_2 \lambda - \lambda \gamma_2 = 0, \quad \gamma_3 \lambda - \lambda \gamma_3 = i \gamma_4, \quad \gamma_4 \lambda - \lambda \gamma_4 = -i \gamma_3. \quad (16.63)$$

γ_2 右乘第一式加 γ_1 左乘第二式得

$$\gamma_1 \gamma_2 \lambda - \lambda \gamma_1 \gamma_2 = 0,$$

因而 λ 与 $\gamma_1 \gamma_2 = i \Sigma_3$ 对易, 即与 Σ_3 对易. γ_4 左乘第三式加 γ_3 右乘第四式得

$$\gamma_4 \gamma_3 \lambda - \lambda \gamma_4 \gamma_3 = 0,$$

即 λ 与 $\gamma_4 \gamma_3 = \beta(-i \beta \alpha_3) = -i \alpha_3$ 对易, 亦即与 α_3 对易. $\alpha_3 = \rho_1 \Sigma_3$, 与 α_3 和 Σ_3 对易的量必与 ρ_1 对易, 因而可写为

$$a_1\rho_1 + a_2\Sigma_3 + a_3\alpha_3,$$

其中 a_1, a_2 和 a_3 为与 Σ, ρ 自由度无关的待定常数. 代入(16.63)第一式得

$$-2i(a_1\rho_3\Sigma_1 + a_2\gamma_2) = 0,$$

因而 $a_1 = a_2 = 0, \lambda = a_3\alpha_3$. 再代入(16.63)第三式得

$$i\gamma_4 = a_3(\gamma_3\alpha_3 - \alpha_3\gamma_3) = -2ia_3\gamma_4, \quad a_3 = -\frac{1}{2},$$

$$\lambda = -\frac{1}{2}\alpha_3 = -\frac{1}{2}\alpha_z, \quad (16.64)$$

$$\Lambda = I - \frac{1}{2}\alpha_z\delta\xi. \quad (16.65)$$

参量 ξ 为有限值的洛伦兹变换可分成 n 个小变换 $\delta\xi = \frac{\xi}{n}$. 当 n 趋于无穷时 $\delta\xi$ 变得无穷小, 因而有限 ξ 的洛伦兹变换下波函数的变换矩阵为

$$\begin{aligned} \Lambda &= \lim_{n \rightarrow \infty} \left(I - \frac{1}{2}\alpha_z\delta\xi \right)^n = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(I - \frac{1}{2}\alpha_z\frac{\xi}{n} \right)^n = e^{-\alpha_z\frac{\xi}{2}} \\ &= 1 - \alpha_z\frac{\xi}{2} + \frac{1}{2!}\left(\frac{\xi}{2}\right)^2 - \alpha_z\frac{1}{3!}\left(\frac{\xi}{2}\right)^3 + \dots = \text{ch}\frac{\xi}{2} - \alpha_z\text{sh}\frac{\xi}{2}, \end{aligned} \quad (16.66)$$

其中

$$\text{cha} = \frac{e^a + e^{-a}}{2}, \quad \text{sha} = \frac{e^a - e^{-a}}{2}$$

分别为 a 的双曲线余弦函数和双曲线正弦函数.

3. 空间反演: 空间反演变换 $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}, t \rightarrow t$ 的变换矩阵为

$$A = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (16.67)$$

波函数的变换矩阵 Λ 按(16.46)有性质

$$\Lambda^{-1}\boldsymbol{\gamma}\Lambda = -\boldsymbol{\gamma}, \quad \Lambda^{-1}\gamma_4\Lambda = \gamma_4,$$

亦即

$$\Lambda\boldsymbol{\gamma} + \boldsymbol{\gamma}\Lambda = 0, \quad \Lambda\gamma_4 - \gamma_4\Lambda = 0. \quad (16.68)$$

由此解得

$$\Lambda = \gamma_4 = \beta. \quad (16.69)$$

即在空间反演变换(16.67)下,波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 变为 $\beta\psi(-\mathbf{r})$. $\beta = \rho_3$ 代表粒子内在的空间反演性质.

此外 § 15.7 关于时间反演下波函数的变换及运动方程在这种变换下不变的讨论对狄拉克方程也适用. 这一点的证明不难, 留给读者作习题.

一般的洛伦兹变换可分解为转动、沿某方向(例如 z 方向)的固有洛伦兹变换、空间反演和时间反演的积. 既然对其中的每一种变换都找到了波函数相应的变换, 并证明了狄拉克方程在这些变换下的不变性, 就能找到波函数在任意洛伦兹变换下的变换方式, 且证明了狄拉克方程在任意洛伦兹变换下的不变性.

§ 16.4 平面波解 负能量态 空穴和反粒子

狄拉克方程具有薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$$

的一般形式. 对自由粒子, 哈密顿量算符为

$$\hat{H} = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \beta mc^2 = c\rho_1 \boldsymbol{\Sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \rho_3 mc^2. \quad (16.70)$$

这个哈密顿量不显含时间, 因而是能量. 可求解它的本征方程, 即定态狄拉克方程. 由(16.70)可看出 $\hat{\mathbf{p}}$ 与 $\boldsymbol{\Sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ 都与 \hat{H} 对易因而是守恒量. $\hat{\mathbf{p}}$ 与 $\boldsymbol{\Sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ 彼此对易, 因此 \hat{H} , $\hat{\mathbf{p}}$ 和 $\boldsymbol{\Sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ 是一守恒量组. 现在粒子有 r 、 Σ 和 ρ 共五个自由度, 这个守恒量组中恰有五个量, 故是完备的, 可确定定态.

由动量的本征方程

$$\hat{\mathbf{p}}\psi = p\psi$$

解得

$$\psi = u e^{i\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar}}, \quad (16.71)$$

其中 u 为与 r 无关的双旋量. 代入 $\boldsymbol{\Sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ 的本征方程

$$\boldsymbol{\Sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}\psi = p\Sigma_p\psi$$

得

$$\boldsymbol{\Sigma} \cdot p\mathbf{u} = p\Sigma_p\mathbf{u}$$

或

$$\boldsymbol{\Sigma} \cdot n\mathbf{u} = \Sigma_p\mathbf{u}, \quad (16.72)$$

$n = \frac{\mathbf{p}}{p}$ 为动量 p 方向的单位矢量. $\boldsymbol{\Sigma} \cdot n$ 称为螺旋性, (16.72) 是它的本征方程. 由

§ 4.5 知它的本征值 $\Sigma_p = \pm 1$. $\Sigma_p = +1$ 的态自旋沿着动量方向, 称为具有右手螺旋性; $\Sigma_p = -1$ 的态自旋逆着动量方向, 称为具有左手螺旋性. 按(4.132)和(4.133), $\Sigma_p = \pm 1$ 的态分别为

$$\mathbf{u}_{\pm} = \mathbf{\Xi} \chi_{\pm 1}, \quad (16.73)$$

$$\chi_{+1} = \begin{bmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{bmatrix}, \quad \chi_{-1} = \begin{bmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ \cos \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{bmatrix}, \quad (16.74)$$

$$\mathbf{\Xi} = \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{bmatrix}. \quad (16.75)$$

θ, φ 为 \mathbf{p} 的方位角. $\mathbf{\Xi}$ 与 \mathbf{r} 和 $\mathbf{\Sigma}$ 无关, 是 ρ 自由度的旋量. 将(16.74)和(16.75)代入(16.73), 乘开得

$$\mathbf{u}_{+} = \begin{bmatrix} \xi_1 \chi_{+1} \\ \xi_2 \chi_{+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \xi_1 \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ \xi_1 \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} \\ \xi_2 \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ \xi_2 \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{u}_{-} = \begin{bmatrix} \xi_1 \chi_{-1} \\ \xi_2 \chi_{-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\xi_1 \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ \xi_1 \cos \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} \\ -\xi_2 \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ \xi_2 \cos \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{bmatrix}. \quad (16.76)$$

将 \mathbf{u}_{\pm} 代入(16.71)中的 u , 再代入能量(16.70)的本征方程, 得

$$(c\rho_1 p \Sigma_p + \rho_3 mc^2) \mathbf{\Xi} = E \mathbf{\Xi}. \quad (16.77)$$

由于两边约去了自旋波函数 $\chi_{\pm 1}$, 此式已成为 ρ 旋量 $\mathbf{\Xi}$ 的方程, 其中 $\rho_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ 和 $\rho_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ 具有普通泡利矩阵的形式. 将(16.75)代入得

$$(mc^2 - E) \xi_1 + pc \Sigma_p \xi_2 = 0, \quad pc \Sigma_p \xi_1 - (mc^2 + E) \xi_2 = 0. \quad (16.78)$$

要这个方程组有非零解必须

$$\begin{vmatrix} mc^2 - E & pc \Sigma_p \\ pc \Sigma_p & -(mc^2 + E) \end{vmatrix} = 0, \quad (16.79)$$

即

$$E^2 - m^2 c^4 - p^2 c^2 = 0.$$

这就是自由粒子的能量动量关系(16.4), 它的两个根是

$$E = \pm \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} = \pm |E|. \quad (16.80)$$

将 $E = |E|$ 代入(16.78)的第二式得

$$\xi_2 = \frac{pc\Sigma_p}{|E| + mc^2} \xi_1,$$

由归一化条件 $|\xi_1|^2 + |\xi_2|^2 = 1$ 得

$$\left[1 + \frac{p^2 c^2}{(|E| + mc^2)^2} \right] |\xi_1|^2 = 1, \quad \xi_1 = \sqrt{\frac{|E| + mc^2}{2|E|}}.$$

于是

$$\mathbf{E} = \sqrt{\frac{|E| + mc^2}{2|E|}} \begin{bmatrix} 1 \\ \frac{pc\Sigma_p}{|E| + mc^2} \end{bmatrix}. \quad (16.81)$$

同理, 将 $E = -|E|$ 代入(16.78)的第一式并利用归一化条件得负能量定态

$$\mathbf{E} = \sqrt{\frac{|E| + mc^2}{2|E|}} \begin{bmatrix} -\frac{pc\Sigma_p}{|E| + mc^2} \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (16.82)$$

$E = \pm |E|$ 和 $\Sigma_p = \pm 1$ 互相配合可得四种情形. 四种情形下的定态波函数均已求出.

值得注意的是, 存在负能量状态. 在非量子的相对论中也可由能量动量关系(15.4)求得负能量解 $E = -\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$, 却不导致困难. 因为非量子的理论中能量只能连续变化, 而最低正能量 mc^2 和最高负能量 $-mc^2$ 间相隔能隙 $2mc^2$. 只要设起始时所有粒子都在正能量态, 则它们将继续在正能量态而不会变到负能量态去. 然而在量子理论中能量可通过跃迁不连续地改变. 正能态粒子可跃迁到负能态去. 负能量又没有下界, 好像无底深渊. 所有粒子岂不都要朝这深渊无休止地下落, 这又如何与世界稳定性的客观事实相协调呢?

狄拉克指出, 只要假设现实世界的真空中所有负能态都已填满, 泡利原理就能阻止其他粒子再跃入负能态, 从而避免这一困难. 按这一概念, 真空是全部负能态填满粒子, 全部正能态空着的状态. 因此会出现相对于真空的两种偏离: 一种是在正能态中也填入一些粒子, 这时就观察到一些正能态的粒子; 另一种是本来填有粒子的负能态空出来了, 这时就说出现了空穴. 动量为 p , 能量为 $-\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$ 的状态中一个电荷为 e 的粒子没有了将出现什么可观察的现象呢? 相对于真空少了动量 p , 能量 $-\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$ 和电荷 e , 应观察到一份动量 $-p$, 一份能量

$\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$ 和一份电荷 $-e$. 即空穴具有动量 $-p$, 正能量 $\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$ 和电荷 $-e$. 它好像一个正能量的、质量与原来粒子相同为 m , 电荷与原来粒子相反为 $-e$ 的粒子, 称为原来粒子的反粒子. 于是从上述假设直接导致存在反粒子的预言. 1932年安德森^①果然在宇宙射线中发现了质量与电子相同电荷与电子相反的粒子, 即电子的反粒子, 称为正子. 20世纪50年代以来借助高能加速器发现了大量粒子的反粒子, 狄拉克的概念完全被证实.

现在按相对论量子理论认为, 每一种粒子都有反粒子. 如果一个粒子与自己的反粒子等同就称为中性粒子. 光子和 π^0 介子是中性粒子.

§ 16.5 中心场中的运动 氢原子

中心场中的哈密顿量可写为

$$\hat{H} = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\boldsymbol{p}} + \beta mc^2 + V(r). \quad (16.83)$$

对不显含时间的势场 $V(r)$, 哈密顿量 \hat{H} 守恒, 它是能量. 除此外还有哪些量守恒呢? 先看轨道角动量 $\hat{\boldsymbol{L}}$. 由于

$$[\hat{L}_z, \hat{H}] = c\boldsymbol{\alpha} \cdot [\hat{L}_z, \hat{\boldsymbol{p}}] = c\alpha_x [\hat{L}_z, \hat{p}_x] + c\alpha_y [\hat{L}_z, \hat{p}_y] = c\alpha_x \hat{p}_y - c\alpha_y \hat{p}_x = c(\boldsymbol{\alpha} \times \hat{\boldsymbol{p}})_z,$$

知

$$[\hat{\boldsymbol{L}}, \hat{H}] = c(\boldsymbol{\alpha} \times \hat{\boldsymbol{p}}), \quad (16.84)$$

$\hat{\boldsymbol{L}}$ 不守恒. 再看自旋角动量 $\hat{\boldsymbol{S}} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\Sigma}$. 由于

$$\begin{aligned} [\hat{S}_z, \hat{H}] &= c[\hat{S}_z, \boldsymbol{\alpha}] \cdot \hat{\boldsymbol{p}} = \frac{2}{\hbar} c\rho_1 [\hat{S}_z, \hat{\boldsymbol{S}}] \cdot \hat{\boldsymbol{p}} = \frac{2}{\hbar} c\rho_1 \{ [\hat{S}_z, \hat{S}_x] \hat{p}_x + [\hat{S}_z, \hat{S}_y] \hat{p}_y \} \\ &= c\alpha_y \hat{p}_x - c\alpha_x \hat{p}_y = -c(\boldsymbol{\alpha} \times \hat{\boldsymbol{p}})_z, \end{aligned}$$

知

$$[\hat{\boldsymbol{S}}, \hat{H}] = -c(\boldsymbol{\alpha} \times \hat{\boldsymbol{p}}), \quad (16.85)$$

$\hat{\boldsymbol{S}}$ 不守恒. 将(16.84)和(16.85)相加得

$$[\hat{\boldsymbol{J}}, \hat{H}] = 0, \quad (16.86)$$

其中 $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}}$ 为粒子的总角动量. 可见总角动量守恒. 轨道角动量和自旋分别不守恒而总角动量守恒表明哈密顿量(16.83)中自动包含自旋轨道耦合. 再看宇称. 用 $\hat{\Pi}$ 表示宇称算符:

^① C. D. Anderson, Phys. Rev. 41(1932)405

$$\hat{\Pi}\psi(\hat{r}) \equiv \beta\psi(-r). \quad (16.87)$$

$$\begin{aligned} \hat{\Pi}\hat{H}\psi(r) &= \beta[-c\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\mathbf{p}} + \beta mc^2 + V(r)]\psi(-r) \\ &= [c\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\mathbf{p}} + \beta mc^2 + V(r)]\beta\psi(-r) = \hat{H}\hat{\Pi}\psi(r). \end{aligned}$$

因此有

$$\hat{\Pi}\hat{H} = \hat{H}\hat{\Pi}. \quad (16.88)$$

中心场中宇称守恒. 又由于

$$\begin{aligned} \hat{\Pi}\hat{J}\psi(r) &= \hat{\Pi}\left(\hat{r}\times\hat{\mathbf{p}} + \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\Sigma}\right)\psi(r) = \beta\left[(-\hat{r})\times(-\hat{\mathbf{p}}) + \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\Sigma}\right]\psi(-r) \\ &= \left(\hat{r}\times\hat{\mathbf{p}} + \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\Sigma}\right)\beta\psi(-r) = \hat{J}\hat{\Pi}\psi(\hat{r}), \\ \hat{\Pi}\hat{J} &= \hat{J}\hat{\Pi}. \end{aligned} \quad (16.89)$$

\hat{H} 、 \hat{J}^2 、 \hat{J}_z 和 $\hat{\Pi}$ 是一组能同时确定的守恒量.

§ 4.6 求出了 \hat{L}^2 、 \hat{J}^2 、 \hat{J}_z 的共同本征态 $\mathcal{Y}_{lj\mu}(\theta, \varphi, s_z)$, 这三个量决定了波函数随 θ 、 φ 、 s_z 的变化. 此处 \hat{J}_z 的量子数按相对论量子力学的习惯写成了 μ . \hat{J}^2 、 \hat{J}_z 的共同本征态一般地可写成

$$\psi_{j\mu} = \sum_{l=j-\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}} \boldsymbol{\Xi}_l(r) \mathcal{Y}_{lj\mu}(\theta, \varphi, s_z),$$

$\boldsymbol{\Xi}_l(r)$ 只与自由度 ρ 和 r 有关. 在变换 $r \rightarrow -r$ 下转动波函数 $\mathcal{Y}_{lj\mu}$ 有宇称 $(-1)^l$, 为使整个波函数有一定宇称, $\boldsymbol{\Xi}_l$ 必须是 $\beta = \rho_3$ 的本征旋量. 设 $\boldsymbol{\Xi}_l$ 是 $\rho_3 = 1$ 的态

$$\boldsymbol{\Xi}_l(r) = \begin{bmatrix} a(r) \\ 0 \end{bmatrix},$$

则与 j 相容的另一道量子数 l' 对应的 ρ 旋量 $\boldsymbol{\Xi}_{l'}$ 必是 $\rho_3 = -1$ 的态

$$\boldsymbol{\Xi}_{l'}(r) = \begin{bmatrix} 0 \\ b(r) \end{bmatrix},$$

从而 $\hat{\Pi}$ 、 \hat{J}^2 、 \hat{J}_z 的共同本征函数为

$$\psi_{\Pi j\mu}(r) = \begin{bmatrix} a(r)\mathcal{Y}_{lj\mu} \\ b(r)\mathcal{Y}_{l'j\mu} \end{bmatrix}, \quad (16.90)$$

宇称 $\Pi = (-1)^l$.

引进算符

$$\hbar\hat{\kappa} \equiv -\beta(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\hat{\mathbf{L}} + \hbar). \quad (16.91)$$

它显然是线性自伴的, 因而可表示一个动力学变量. 按(4.156)~(4.160)

$$\sigma \cdot \hat{\mathbf{L}} y_{lj\mu} = \eta \hbar y_{lj\mu},$$

$$\eta = \begin{cases} l, & \text{若 } j = l + \frac{1}{2}, \\ -l - 1, & \text{若 } j = l - \frac{1}{2}, \end{cases}$$

从而

$$(\boldsymbol{\Sigma} \cdot \hat{\mathbf{L}} + \hbar) \Psi_{\Pi j \mu} = \begin{pmatrix} \sigma \cdot \hat{\mathbf{L}} + \hbar & 0 \\ 0 & \sigma \cdot \hat{\mathbf{L}} + \hbar \end{pmatrix} \begin{bmatrix} a(r) y_{lj\mu} \\ b(r) y_{l'j\mu} \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} a(r) (\sigma \cdot \hat{\mathbf{L}} + \hbar) y_{lj\mu} \\ b(r) (\sigma \cdot \hat{\mathbf{L}} + \hbar) y_{l'j\mu} \end{bmatrix} = \pm \left(j + \frac{1}{2} \right) \hbar \begin{bmatrix} a(r) y_{lj\mu} \\ -b(r) y_{l'j\mu} \end{bmatrix},$$

当 $j = l + \frac{1}{2} = l' - \frac{1}{2}$ 时取正号, $j = l - \frac{1}{2} = l' + \frac{1}{2}$ 时取负号. 因此

$$\left. \begin{aligned} \hat{\kappa} \Psi_{\Pi j \mu} &= -\frac{1}{\hbar} \beta (\boldsymbol{\Sigma} \cdot \hat{\mathbf{L}} + \hbar) \Psi_{\Pi j \mu} = \kappa \Psi_{\Pi j \mu}, \\ \kappa &= \begin{cases} -\left(j + \frac{1}{2} \right), & \text{如 } l = j - \frac{1}{2}, \\ j + \frac{1}{2}, & \text{如 } l = j + \frac{1}{2}. \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (16.92)$$

可见角动量和宇称的本征态就是 $\hat{\kappa}$ 的本征态, 但 κ 一个量就同时表达了角动量的大小 $j = |\kappa| - \frac{1}{2}$ 和宇称 $\Pi = \text{sign}(\kappa) (-1)^\kappa$. 由于 j, Π 是好量子数, κ 也是好量子数. 好量子数 κ, μ 确定后波函数(16.90)中只剩下径向部分 $a(r)$ 和 $b(r)$ 待定. $\Psi_{\Pi j \mu}$ 常简写为 $\Psi_{\kappa \mu}$.

用 $\mathbf{r}_0 = \frac{\mathbf{r}}{r}$ 表示径向单位矢量. 径向动量可定义为

$$\hat{p}_r \equiv \frac{1}{2} (\mathbf{r}_0 \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{r}_0) = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right), \quad (16.93)$$

第二个等式用到了关系 $\nabla \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} = \frac{2}{r}$. 记

$$\alpha_r \equiv \mathbf{r}_0 \cdot \boldsymbol{\alpha}, \quad (16.94)$$

它是 $\boldsymbol{\alpha}$ 的径向分量. 于是有

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} &= \frac{1}{r^2} (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{r}) (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{r}) (\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}}) = \frac{1}{r^2} (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{r}) [\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{p}} + i\boldsymbol{\Sigma} \cdot (\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}})] \\ &= \frac{1}{r^2} (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{r}) (\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{p}} - i\hbar) + i \frac{1}{r^2} (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{r}) (\boldsymbol{\Sigma} \cdot \hat{\mathbf{L}} + \hbar) = \alpha_r \hat{p}_r - i\hbar \frac{1}{r} \alpha_r \beta \hat{\kappa}, \end{aligned}$$

推导中用了关系

$$(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\boldsymbol{\Sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}), \quad (16.95)$$

\mathbf{A} 、 \mathbf{B} 为与 $\boldsymbol{\alpha}$ 对易的矢量. 因此中心场中的哈密顿量(16.83)可表示为

$$\hat{H} = c \left(\alpha_r \hat{p}_r - i\hbar \frac{1}{r} \alpha_r \beta \hat{\kappa} \right) + \beta mc^2 + V(r). \quad (16.96)$$

看看 α_r 对 $\psi_{\kappa\mu}$ 的作用:

$$\alpha_r = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{r}_0 = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}_0 \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}_0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\alpha_r \begin{bmatrix} a(r) \mathcal{Y}_{lj\mu} \\ b(r) \mathcal{Y}_{l'j\mu} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b(r) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}_0 \mathcal{Y}_{l'j\mu} \\ a(r) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}_0 \mathcal{Y}_{lj\mu} \end{bmatrix} \quad (16.97)$$

$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}_0$ 是两个矢量的标量积, 与 $\hat{\mathbf{J}}$ 对易. $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}_0 \mathcal{Y}_{lj\mu}$ 仍是 \hat{J}^2 、 \hat{J}_z 的本征态, 量子数为 j 、 μ 不变. 空间反演变换下 $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}_0 \rightarrow \boldsymbol{\sigma} \cdot (-\mathbf{r}_0) = -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}_0$, $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}_0 \mathcal{Y}_{lj\mu}$ 的宇称与 $\mathcal{Y}_{lj\mu}$ 相反. 因此

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}_0 \mathcal{Y}_{lj\mu} = q \mathcal{Y}_{l'j\mu}. \quad (16.98)$$

l 与 l' 为与 j 相容的两个不同道量子数. 用

$$\hat{J}_{\pm} / \sqrt{j(j+1) - \mu(\mu \pm 1)}$$

作用在(16.98)两边, 由 $\hat{\mathbf{J}}$ 与 $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}_0$ 的对易性得

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}_0 \mathcal{Y}_{lj\mu \pm 1} = q \mathcal{Y}_{l'j\mu \pm 1},$$

即 q 值与 μ 无关. 为定 q 值, 可在(16.98)两端令 $\mu = j$. 设 $j = l + \frac{1}{2}$ 则 $l' = l + 1$.

用 $\theta = \frac{\pi}{2}$ 和 $\varphi = 0$ 代入(16.98)两端, 由(4.163)知左端得

$$\sigma_x \begin{bmatrix} Y_u \left(\frac{\pi}{2}, 0 \right) \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ Y_u \left(\frac{\pi}{2}, 0 \right) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ (-1)^l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \frac{1}{(2l)!} \frac{(2l)!}{2^l l!} \end{bmatrix}$$

$$= (-1)^l \begin{bmatrix} 0 \\ \sqrt{\frac{(2l+1)!!}{4\pi(2l)!!}} \end{bmatrix},$$

由(4.164)知右端得

$$q \begin{bmatrix} 0 \\ \sqrt{\frac{l'+j+\frac{1}{2}}{2l'+1}} Y_{l'l'} \left(\frac{\pi}{2}, 0 \right) \end{bmatrix} = q \begin{bmatrix} 0 \\ (-1)^{l'} \sqrt{\frac{2l'}{2l'+1}} \sqrt{\frac{(2l'+1)!!}{4\pi(2l')!!}} \end{bmatrix}$$

$$= (-1)^{l+1} q \begin{bmatrix} 0 \\ \sqrt{\frac{(2l'-1)!!}{4\pi(2l'-2)!!}} \end{bmatrix} = (-1)^{l+1} q \begin{bmatrix} 0 \\ \sqrt{\frac{(2l+1)!!}{4\pi(2l)!!}} \end{bmatrix}.$$

比较两端知 $q = -1$,

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}_0 \mathcal{Y}_{lj\mu} = -\mathcal{Y}_{l'j\mu}. \quad (16.99)$$

由于 $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}_0)^2 = 1$, 在此式两边用 $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}_0$ 作用就得到

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}_0 \mathcal{Y}_{l'j\mu} = -\mathcal{Y}_{lj\mu}.$$

当 $j = l + \frac{1}{2}$ 时必有 $j = l' - \frac{1}{2}$, 故(16.99)对 $j = l \pm \frac{1}{2}$ 两种情形都对. 将(16.99)代入(16.97)知

$$\alpha_r \begin{bmatrix} a(r) \mathcal{Y}_{lj\mu} \\ b(r) \mathcal{Y}_{l'j\mu} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} b(r) \mathcal{Y}_{lj\mu} \\ a(r) \mathcal{Y}_{l'j\mu} \end{bmatrix}. \quad (16.100)$$

将 $\psi_{\kappa\mu}$ 代入 \hat{H} 的本征方程, 利用(16.90)、(16.96)和(16.100)得径向方程

$$\left. \begin{aligned} i\hbar c \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1-\kappa}{r} \right) b(r) + [mc^2 + V(r)] a(r) &= E a(r), \\ i\hbar c \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1+\kappa}{r} \right) a(r) + [V(r) - mc^2] b(r) &= E b(r), \end{aligned} \right\} \quad (16.101)$$

其中 E 为 \hat{H} 的本征值. 作变换

$$a(r) = \frac{u_1(r)}{r}, \quad b(r) = \frac{i u_2(r)}{r}, \quad (16.102)$$

上式变为

$$\left. \begin{aligned} \hbar c \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) u_1(r) - [mc^2 + E - V(r)] u_2(r) &= 0, \\ \hbar c \left(\frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r} \right) u_2(r) - [mc^2 - E + V(r)] u_1(r) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (16.103)$$

代入氢原子中电子的势能

$$V(r) = -\frac{\hbar c \alpha}{r}, \quad (16.104)$$

其中

$$\alpha = \frac{1}{137.0} \quad (16.105)$$

为精细结构常数, 再引入

$$\epsilon_1 = \frac{mc^2 + E}{\hbar c}, \quad \epsilon_2 = \frac{mc^2 - E}{\hbar c}, \quad \epsilon = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2} = \frac{\sqrt{m^2 c^4 - E^2}}{\hbar c}, \quad (16.106)$$

作变换

$$\zeta = \epsilon r, \quad (16.107)$$

(16.103)变为

$$\left(\frac{d}{d\zeta} + \frac{\kappa}{\zeta}\right)u_1 - \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon} + \frac{\alpha}{\zeta}\right)u_2 = 0, \quad \left(\frac{d}{d\zeta} - \frac{\kappa}{\zeta}\right)u_2 - \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon} - \frac{\alpha}{\zeta}\right)u_1 = 0. \quad (16.108)$$

$\zeta \rightarrow \infty$ 处, 这组方程变为

$$\frac{du_1}{d\zeta} - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}u_2 = 0, \quad \frac{du_2}{d\zeta} - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon}u_1 = 0.$$

将它们对 ζ 微分一次得

$$\frac{d^2u_1}{d\zeta^2} - u_1 = 0, \quad \frac{d^2u_2}{d\zeta^2} - u_2 = 0,$$

可解得

$$u_1 = A_1e^\zeta + B_1e^{-\zeta}, \quad u_2 = A_2e^\zeta + B_2e^{-\zeta}.$$

为使波函数在无穷远处有界, 必须 $A_1 = A_2 = 0$, 即 u_1 与 u_2 在无穷远处的渐近形式都是 $e^{-\zeta}$. 故宜作变换

$$u_1(\zeta) = f(\zeta)e^{-\zeta}, \quad u_2(\zeta) = g(\zeta)e^{-\zeta}. \quad (16.109)$$

代入(16.108)得

$$\left(\frac{d}{d\zeta} + \frac{\kappa}{\zeta} - 1\right)f - \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon} + \frac{\alpha}{\zeta}\right)g = 0, \quad \left(\frac{d}{d\zeta} - \frac{\kappa}{\zeta} - 1\right)g - \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon} - \frac{\alpha}{\zeta}\right)f = 0. \quad (16.110)$$

取

$$f(\zeta) = \zeta^s \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \zeta^\nu, \quad g(\zeta) = \zeta^s \sum_{\nu=0}^{\infty} b_\nu \zeta^\nu \quad (16.111)$$

代入上式, 比较 $\zeta^{s+\nu-1}$ 的系数: $\nu=0$ 的项给出

$$(s + \kappa)a_0 - \alpha b_0 = 0, \quad \alpha a_0 + (s - \kappa)b_0 = 0; \quad (16.112)$$

$\nu \neq 0$ 的项给出

$$\left. \begin{aligned} (s + \kappa + \nu)a_\nu - a_{\nu-1} - \alpha b_\nu - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}b_{\nu-1} &= 0, \\ \alpha a_\nu - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon}a_{\nu-1} + (s - \kappa + \nu)b_\nu - b_{\nu-1} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (16.113)$$

(16.112)作为 a_0 和 b_0 的方程组要有非零解, 必须它的系数行列式为零

$$s^2 - \kappa^2 + \alpha^2 = 0.$$

由此解得 $s = \pm \sqrt{\kappa^2 - \alpha^2}$. 为使波函数在 $\zeta \rightarrow 0$ 处有界, 应在其中取正号:

$$s = \sqrt{\kappa^2 - \alpha^2}. \quad (16.114)$$

将它代入(16.112)可定出 a_0/b_0 . 给定 a_0 或 b_0 可求得 b_0 或 a_0 . 将 a_0, b_0 代入(16.113)可求得 a_1, b_1 . 一般地, 将 $a_{\nu-1}$ 和 $b_{\nu-1}$ 代入(16.113)可求得 a_ν 和 b_ν , 因而可由给定的 a_0 或 b_0 通过反复运用(16.113)求出级数(16.111)的全部系数, 即求出这两个级数. 现在的问题是, 它们的收敛半径多大, 以及在 $\zeta \rightarrow \infty$ 处的渐近行为怎样.

考虑级数的高次项, 即 $\nu \rightarrow \infty$ 时系数 a_ν 和 b_ν 的渐近行为. 用 $\frac{\epsilon_2}{\epsilon}$ 乘(16.113)的第一式再减去它的第二式得

$$\left[\frac{\epsilon_2}{\epsilon} (s + \kappa + \nu) - \alpha \right] a_\nu = \left[(s - \kappa + \nu) + \frac{\epsilon_2}{\epsilon} \alpha \right] b_\nu. \quad (16.115)$$

$\nu \rightarrow \infty$ 时它变为 $\frac{\epsilon_2}{\epsilon} a_\nu = b_\nu$. 代入(16.113)第一式, 消去 b_ν 和 $b_{\nu-1}$ 得 $\nu \rightarrow \infty$ 时 $\frac{a_\nu}{a_{\nu-1}} \rightarrow$

$\frac{2}{\nu}$. 同样可得 $\nu \rightarrow \infty$ 时 $\frac{b_\nu}{b_{\nu-1}} \rightarrow \frac{2}{\nu}$. 它们都与 $e^{2\zeta}$ 的幂级数中相邻两项系数比的渐近行为相似, 因此级数 $f(\zeta)$ 和 $g(\zeta)$ 的收敛半径都是无穷大, 但在 $\zeta \rightarrow \infty$ 时都按 $e^{2\zeta}$ 趋于无穷. 由(16.109)知, 这使 $u_1(\zeta)$ 和 $u_2(\zeta)$ 在 $\zeta \rightarrow \infty$ 时按 e^ζ 的方式趋于无穷, 波函数在无穷远处无界.

为使波函数有界, (16.111)中的幂级数必须蜕化为多项式. 设它们中次数较高的那个多项式为 n_r 次, 则 $a_{n_r+1} = b_{n_r+1} = 0$, 但 a_{n_r} 和 b_{n_r} 不同时为零. 在(16.113)的第二式中令 $\nu = n_r + 1$, 在(16.115)中令 $\nu = n_r$ 得

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon} a_{n_r} + b_{n_r} = 0, \quad \left[\frac{\epsilon_2}{\epsilon} (s + \kappa + n_r) - \alpha \right] a_{n_r} - \left[(s - \kappa + n_r) + \frac{\epsilon_2}{\epsilon} \alpha \right] b_{n_r} = 0. \quad (16.116)$$

此式作为 a_{n_r} 和 b_{n_r} 的方程组, 要有非零解, 必须系数行列式为零:

$$\left(1 - \frac{\epsilon_2^2}{\epsilon^2} \right) \alpha - 2 \frac{\epsilon_2}{\epsilon} (s + n_r) = 0,$$

或

$$\begin{aligned} (\epsilon_1 - \epsilon_2) \alpha - 2\epsilon (s + n_r) &= 0, \\ \alpha E - \sqrt{m^2 c^4 - E^2} (s + n_r) &= 0, \end{aligned}$$

$$E = mc^2 \left[1 + \frac{\alpha^2}{(n_r + s)^2} \right]^{-\frac{1}{2}} = mc^2 \left[1 + \frac{\alpha^2}{(n_r + \sqrt{\kappa^2 - \alpha^2})^2} \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (16.117)$$

对 $n_r = 0$ 的情形, 此式可直接由(16.112)的第一式和(16.116)的第一式联立得到. 这就是氢原子中按狄拉克方程运动的电子可取的本征能量值, 它比非相对论定态薛定谔方程的本征能量(4.66)更好地与实验相符.

将(16.117)按小量 α^2 的幂次展开:

$$\begin{aligned} E &= mc^2 \left[1 - \frac{\alpha^2}{2n^2} - \frac{\alpha^4}{2n^4} \left(\frac{n}{|\kappa|} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right] \\ &= mc^2 - \frac{1}{n^2} \frac{\alpha^2 mc^2}{2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{|\kappa|} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right], \end{aligned} \quad (16.118)$$

其中 $n \equiv n_r + |\kappa|$ 为主量子数. 除电子静止能量 mc^2 外, 定态狄拉克方程本征能量(16.118)的首项就是定态薛定谔方程的本征能量(4.66), 它只与主量子数 n 有关. 随后各项是一些微小修正, 修正项与 $|\kappa|$ 有关, 即与总角动量 j 有关; 但与 κ 的符号无关, 即与宇称或轨道量子数 l 无关. 能级对 j 的简并被解除表明, 狄拉克方程自动包含了自旋轨道耦合效应; 对 l 的简并仍保留则是库仑势场特性的表现.

有趣的是, 索末菲曾用他的量子化条件(1.9)和非量子的相对论运动方程得到(16.117), 这里的 $|\kappa|$ 在索末菲的表达式中是旧量子论的轨道量子数, 它们都只能取非零正整数 $1, 2, 3, \dots$. 索末菲既没有考虑电子的波动性又没有考虑自旋也能得到与实验精确相符的(16.117)式, 一方面说明相对性原理与此式的密切关系; 另一方面也是一个典型例子, 表明与个别实验现象哪怕是十分精确的相符也不足以证明一个理论的正确, 就像索末菲的结果不足以证明电子无自旋和旧量子论的正确一样. 理论的正确性表现在它与有关实验事实的全面符合和它内部的协调一致.

现在求解径向波函数. 用 $\frac{d}{d\zeta} - \frac{\kappa}{\zeta}$ 作用于(16.108)的第一式, $\frac{d}{d\zeta} + \frac{\kappa}{\zeta}$ 作用于它的第二式, 得

$$\begin{aligned} \left[\frac{d^2}{d\zeta^2} - \frac{\kappa(\kappa+1) - \alpha^2}{\zeta^2} + \frac{2B}{\zeta} - 1 \right] u_1 + \frac{\alpha}{\zeta^2} u_2 &= 0, \\ \left[\frac{d^2}{d\zeta^2} - \frac{\kappa(\kappa-1) - \alpha^2}{\zeta^2} + \frac{2B}{\zeta} - 1 \right] u_2 - \frac{\alpha}{\zeta^2} u_1 &= 0, \end{aligned}$$

其中

$$B = \frac{E\alpha}{\sqrt{m^2 c^4 - E^2}}. \quad (16.119)$$

两式可合并为一个方程

$$\left(\frac{d^2}{d\zeta^2} - \frac{\kappa^2 - \alpha^2}{\zeta^2} + \frac{2B}{\zeta} - 1 + \frac{1}{\zeta^2} M \right) U = 0, \quad (16.120)$$

其中

$$U = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \end{bmatrix}, \quad (16.121)$$

$$M = \begin{pmatrix} -\kappa & \alpha \\ -\alpha & \kappa \end{pmatrix}. \quad (16.122)$$

容易求得, 矩阵 M 的两个本征值为 $\pm \sqrt{\kappa^2 - \alpha^2}$. 本征值为 $s = \sqrt{\kappa^2 - \alpha^2}$ 的本征矢为

$$U_+ = \begin{bmatrix} \alpha \\ \kappa + s \end{bmatrix}, \quad (16.123)$$

本征值为 $-s$ 的本征矢为

$$U_- = \begin{bmatrix} \alpha \\ \kappa - s \end{bmatrix}. \quad (16.124)$$

在 $s \neq 0$ 的条件下这两个本征矢线性无关, 因而可作展开

$$U = L_+ U_+ + L_- U_-. \quad (16.125)$$

代入(16.120)得

$$\begin{aligned} \frac{d^2 L_+}{d\zeta^2} + \left[\frac{2B}{\zeta} - 1 - \frac{s(s-1)}{\zeta^2} \right] L_+ &= 0, \\ \frac{d^2 L_-}{d\zeta^2} + \left[\frac{2B}{\zeta} - 1 - \frac{s(s+1)}{\zeta^2} \right] L_- &= 0. \end{aligned}$$

作自变量变换 $\rho = 2\zeta$, 这组方程成为

$$\frac{d^2 L_+}{d\rho^2} + \left[\frac{B}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{s(s-1)}{\rho^2} \right] L_+ = 0, \quad \frac{d^2 L_-}{d\rho^2} + \left[\frac{B}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{s(s+1)}{\rho^2} \right] L_- = 0. \quad (16.126)$$

能量量子化条件(16.117)即

$$B = n_r + s. \quad (16.127)$$

对比(4.57)及其求解过程知, 在此条件下(16.126)有正规解

$$L_+(\rho) = A_+ e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^s L_{n_r}^{2s-1}(\rho), \quad L_-(\rho) = A_- e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^{s+1} L_{n_r-1}^{2s+1}(\rho), \quad (16.128)$$

其中 A_{\pm} 为待定积分常数, $L_{n_r}^{2s-1}(\rho)$ 和 $L_{n_r-1}^{2s+1}(\rho)$ 均为 ρ 的广义拉盖尔多项式. 将此解代回(16.125), 利用(16.123)、(16.124)和(16.121)得

$$u_1(\zeta) = e^{-\zeta \alpha} \left[A_+ (2\zeta)^s L_{n_r}^{2s-1}(2\zeta) + A_- (2\zeta)^{s+1} L_{n_r-1}^{2s+1}(2\zeta) \right],$$

$$u_2(\zeta) = e^{-\zeta} \left[A_+ (\kappa + s) (2\zeta)^s L_{n_r}^{2s-1}(2\zeta) + A_- (2\zeta)^{s+1} (\kappa - s) L_{n_r-1}^{2s+1}(2\zeta) \right].$$

$L_{n_r}^{2s-1}(\rho)$ 和 $L_{n_r-1}^{2s+1}(\rho)$ 中 ρ 的最高次幂系数分别为 $\frac{(-1)^{n_r}}{n_r!}$ 和 $\frac{(-1)^{n_r-1}}{(n_r-1)!}$, 可见, $u_1(\zeta)$ 和 $u_2(\zeta)$ 中与 $e^{-\zeta}$ 相乘的多项式最高次幂系数分别为

$$a_{n_r} = (-1)^{n_r} 2^{n_r+s} \frac{\alpha}{n_r!} (A_+ - A_- n_r),$$

$$b_{n_r} = (-1)^{n_r} 2^{n_r+s} \frac{1}{n_r!} [A_+ (\kappa + s) - A_- (\kappa - s) n_r].$$

然而按(16.116)第一式

$$\frac{a_{n_r}}{b_{n_r}} = -\frac{\epsilon}{\epsilon_2} = -\frac{\epsilon_1}{\epsilon} = -\sqrt{\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}}.$$

将上式代入此式左边, 经整理后得

$$A_+ [\alpha \sqrt{\epsilon_2} + (\kappa + s) \sqrt{\epsilon_1}] = A_- n_r [\alpha \sqrt{\epsilon_2} + (\kappa - s) \sqrt{\epsilon_1}].$$

取

$$A_+ = A n_r [\alpha \sqrt{\epsilon_2} + (\kappa - s) \sqrt{\epsilon_1}], \quad (16.129)$$

得

$$A_- = A [\alpha \sqrt{\epsilon_2} + (\kappa + s) \sqrt{\epsilon_1}]. \quad (16.130)$$

于是有

$$\begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \end{bmatrix} = A \alpha e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^s \begin{bmatrix} n_r [\alpha \sqrt{\epsilon_2} + (\kappa - s) \sqrt{\epsilon_1}] L_{n_r}^{2s-1}(\rho) + [\alpha \sqrt{\epsilon_2} + (\kappa + s) \sqrt{\epsilon_1}] \rho L_{n_r-1}^{2s+1}(\rho) \\ n_r [\alpha \sqrt{\epsilon_1} + (\kappa + s) \sqrt{\epsilon_2}] L_{n_r}^{2s-1}(\rho) + [\alpha \sqrt{\epsilon_1} + (\kappa - s) \sqrt{\epsilon_2}] \rho L_{n_r-1}^{2s+1}(\rho) \end{bmatrix}, \quad (16.131)$$

其中常数 A 由归一化条件

$$\int_0^\infty [u_1^2(r) + u_2^2(r)] dr = 1 \quad (16.132)$$

决定. 即

$$\begin{aligned} A = \frac{\sqrt{2\epsilon}}{\alpha} \left\{ n_r^2 [2\kappa^2(\epsilon_1 + \epsilon_2) - 2\kappa s(\epsilon_1 - \epsilon_2) + 4\alpha\kappa\epsilon] \int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{2s} [L_{n_r}^{2s-1}(\rho)]^2 d\rho \right. \\ + [2\kappa^2(\epsilon_1 + \epsilon_2) + 2\kappa s(\epsilon_1 - \epsilon_2) + 4\alpha\kappa\epsilon] \int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{2s+2} [L_{n_r-1}^{2s+1}(\rho)]^2 d\rho \\ \left. + 2n_r [2\alpha^2(\epsilon_1 + \epsilon_2) + 4\alpha\kappa\epsilon] \int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{2s+1} L_{n_r}^{2s-1}(\rho) L_{n_r-1}^{2s+1}(\rho) d\rho \right\}^{-1/2}. \end{aligned}$$

由附录二的公式(A.2.11)算得

$$\int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{2s} [L_{n_r}^{2s-1}(\rho)]^2 d\rho = \frac{\Gamma(2s + n_r + 1)}{n_r!} \frac{2s + 2n_r}{2s + n_r},$$

$$\int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{2s+2} [L_{n_r-1}^{2s+1}(\rho)]^2 d\rho = \frac{\Gamma(2s + n_r + 2)}{(n_r - 1)!} \frac{2s + 2n_r}{2s + n_r + 1},$$

$$\int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{2s+1} L_{n_r}^{2s-1}(\rho) L_{n_r-1}^{2s+1}(\rho) d\rho = -2 \frac{\Gamma(2s + n_r + 1)}{(n_r - 1)!}.$$

代入上式, 经整理后得

$$A = \frac{1}{2\alpha s} \left\{ \frac{\Gamma(2s + n_r)}{(n_r - 1)!} \left[(\kappa^2 + 2sn_r + n_r^2) \left(\sqrt{\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}} + \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}} \right) + \kappa(s + n_r) \left(\sqrt{\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}} - \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}} \right) + 2\alpha\kappa \right] \right\}^{-1/2}. \quad (16.133)$$

从(16.128)至(16.133)间因出现 $L_{n_r-1}^{2s+1}(\rho)$, 结果只适用于 $n_r > 0$ 的情形. 好在若 $n_r = 0$, 通过比较(16.123)与(16.112)的第一式知, 可令 $L_- = 0$, 从而有

$$\begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \end{bmatrix} = A_0 e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^s L_0^{2s-1}(\rho) \begin{bmatrix} \alpha \\ \kappa + s \end{bmatrix} = A_0 e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^s \begin{bmatrix} \alpha \\ \kappa + s \end{bmatrix}. \quad (16.134)$$

由归一化条件(16.132)定得常数

$$A_0 = \left[\frac{1}{\epsilon} \kappa(\kappa + s) \Gamma(2s + 1) \right]^{-1/2}. \quad (16.135)$$

§ 16.6 狄拉克方程的二次形式 电子在平面电磁波中和在均匀恒定磁场中的运动

电子在平面电磁波场中的狄拉克方程的精确解在研究电子与激光的相互作用时很有用. 电子在均匀恒定磁场中的狄拉克方程的精确解在研究电子在例如中子星周围的超强磁场中的运动时很有用. 本节介绍这两种解, 在求解的过程中用到狄拉克方程的二次形式.

用 A_μ ($\mu = 1, 2, 3, 4$) 表示电磁势四矢量 $(\mathbf{A}, i \frac{\phi}{c})$, 电子在电磁场中的狄拉克方程(16.29)可表示为

$$[i\gamma_\mu (\hat{p}_\mu + eA_\mu) + mc] \psi = 0, \quad (16.136)$$

它也可由在(16.37)中用 $\hat{p}_\mu + eA_\mu$ 代替 \hat{p}_μ 得到. 作变换

$$\psi = [i\gamma_\mu (\hat{p}_\mu + eA_\mu) - mc] \Psi, \quad (16.137)$$

代入上式得

$$\left[-(\hat{p}_\mu + eA_\mu)(\hat{p}_\mu + eA_\mu) - \frac{\hbar e}{2} \Sigma_{\mu\nu} F_{\mu\nu} - m^2 c^2 \right] \Psi = 0, \quad (16.138)$$

其中

$$\Sigma_{\mu\nu} \equiv \frac{1}{2i} (\gamma_\mu \gamma_\nu - \gamma_\nu \gamma_\mu), \quad (16.139)$$

$$F_{\mu\nu} \equiv \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu, \quad (16.140)$$

$$\partial_\mu \equiv \frac{\partial}{\partial x_\mu}. \quad (16.141)$$

(16.138)就是狄拉克方程的二次形式. 由(16.139)~(16.141)知

$$\Sigma_x = \Sigma_{23}, \quad \Sigma_y = \Sigma_{31}, \quad \Sigma_z = \Sigma_{12}, \quad \alpha_x = \Sigma_{14}, \quad \alpha_y = \Sigma_{24}, \quad \alpha_z = \Sigma_{34}; \quad (16.142)$$

$$\mathcal{B}_x = F_{23}, \quad \mathcal{B}_y = F_{31}, \quad \mathcal{B}_z = F_{12}, \quad \mathcal{E}_x = icF_{14}, \quad \mathcal{E}_y = icF_{24}, \quad \mathcal{E}_z = icF_{34}; \quad (16.143)$$

$$\hat{p}_\mu = -i\hbar \partial_\mu. \quad (16.144)$$

因此, (16.138)又可写为

$$\left[\left(\partial_\mu + i \frac{e}{\hbar} A_\mu \right) \left(\partial_\mu + i \frac{e}{\hbar} A_\mu \right) - \frac{e}{\hbar} \left(\boldsymbol{\Sigma} \cdot \mathcal{B} - \frac{i}{c} \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathcal{E} \right) - \frac{1}{\lambda_C^2} \right] \Psi = 0, \quad (16.145)$$

其中 $\lambda_C = \frac{\hbar}{mc}$ 为电子的康普顿波长.

将(16.145)的解 Ψ 代入(16.137)右边. 若所得 $\Psi \neq 0$, 则它就是欲求的狄拉克方程(16.136)的解. 若所得 $\Psi = 0$, 则有

$$i\gamma_\mu (\hat{p}_\mu + eA_\mu) \Psi = mc\Psi. \quad (16.146)$$

定义

$$\gamma_5 = \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4 = -\rho_1, \quad (16.147)$$

它具有性质

$$\gamma_5^\dagger = \gamma_5, \quad \gamma_5^2 = 1, \quad \gamma_5 \gamma_\mu + \gamma_\mu \gamma_5 = 0. \quad (16.148)$$

令

$$\psi = \gamma_5 \Psi, \quad (16.149)$$

只要 $\Psi \neq 0$, 则如此定义的 $\psi \neq 0$, 否则必有 $\Psi = \gamma_5 \psi = 0$. 在(16.146)的两边用 γ_5 作用得

$$i\gamma_\mu(\hat{p}_\mu + eA_\mu)\psi = -mc\psi.$$

即如此定义的 Ψ 满足狄拉克方程(16.136). 另一方面, 由狄拉克方程(16.136)的任何解 ψ 可定义

$$\Psi = \gamma_5 \psi,$$

它具有性质(16.146), 因而满足二阶方程(16.145). 可见, 由求解二阶方程(16.145)可通过变换(16.137)或(16.149)得到狄拉克方程的每一个解. 用算符

$$i\gamma_\mu(\hat{p}_\mu + eA_\mu) - mc$$

作用在(16.136)两边, 知它的解也满足狄拉克方程的二次形式(16.138). 即是说(16.145)的解本身可能就是狄拉克方程(16.136)的解. 基于这些考虑, 求解了二阶方程(16.145), 有时就说已求解了狄拉克方程.

平面电磁波的一般形式是

$$A_\mu(X) = A_\mu(\varphi), \quad \varphi = k_\mu x_\mu. \quad (16.150)$$

达朗贝尔方程 $\square A_\mu = 0$ 要求

$$k_\mu k_\mu = 0. \quad (16.151)$$

洛伦兹条件 $\partial_\mu A_\mu = 0$ 要求

$$k_\mu A'_\mu = 0, \quad (16.152)$$

其中 $A'_\mu \equiv \frac{dA_\mu}{d\varphi}$. 此式的积分为 $k_\mu A_\mu = \text{常数}$, 故恒可作规范变换 $A_\mu \rightarrow A_\mu + a_\mu$, a_μ 为常数, 使

$$k_\mu A_\mu = 0, \quad F_{\mu\nu} = k_\mu A'_\nu - k_\nu A'_\mu. \quad (16.153)$$

设

$$\Psi = e^{i\frac{p_\mu x_\mu}{\hbar}} \mathcal{F}(\varphi), \quad (16.154)$$

$$p_\mu p_\mu + m^2 c^2 = 0, \quad (16.155)$$

(16.155)就是自由电子的能量动量关系(16.4), 代入(16.138)得

$$-2i\hbar k_\mu p_\mu \mathcal{F}' = (\hbar e i \hat{k} \hat{A}' - 2eA_\mu p_\mu - e^2 A_\mu A_\mu) \mathcal{F}, \quad (16.156)$$

其中

$$\hat{k} = k_\mu \gamma_\mu, \quad \hat{A}' = A'_\mu \gamma_\mu. \quad (16.157)$$

由(16.156)解得

$$\mathcal{F}(\varphi) = \exp \left\{ -\frac{e}{2\hbar k_\nu p_\nu} \left[\hbar \hat{k} \hat{A}' + i \int (2A_\mu p_\mu + eA_\mu A_\mu) d\varphi \right] \right\} u$$

$$= \left(1 - \frac{e}{2k_\nu p_\nu} \hat{k} \hat{A}\right) \exp\left[-\frac{e}{2\hbar k_\nu p_\nu} i \int_0^{k_\mu x_\mu} (2A_\mu p_\mu + eA_\mu A_\mu) d\varphi\right] u, \quad (16.158)$$

u 为一常双旋量. 在将指数展开时用了关系

$$\hat{k} \hat{A} \hat{k} \hat{A} = -\hat{k} \hat{k} \hat{A} \hat{A} = -k_\mu k_\mu A_\nu A_\nu = 0.$$

将此式代入(16.154)就得到电子在平面电磁波场中运动的精确解. 它由沃尔科夫首先得到^①, 称为沃尔科夫解.

均匀恒定磁场 $\mathcal{B} = \mathcal{B}z_0$ 的电磁势可取为 $A_1 = 0, A_2 = \mathcal{B}x, A_3 = 0, A_4 = 0$. 代入(16.145)并令

$$\Psi = e^{i \frac{p_y y + p_z z - Et}{\hbar}} \mathcal{F}(x), \quad (16.159)$$

得

$$\left\{ -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} + (p_y + e\mathcal{B}x)^2 + \hbar e\mathcal{B}\Sigma_z \right\} \mathcal{F}(x) = \left(\frac{E^2}{c^2} - p_z^2 - m^2 c^2 \right) \mathcal{F}(x). \quad (16.160)$$

取

$$\mathcal{F}(x) = f(x) u, \quad (16.161)$$

u 为 Σ_z 的本征旋量, 本征值为 σ :

$$\Sigma_z u = \sigma u, \quad \sigma = \pm 1, \quad (16.162)$$

$f(x)$ 为 x 的数量函数, 代入(16.160)得

$$\left\{ -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} + (p_y + e\mathcal{B}x)^2 + \hbar e\mathcal{B}\sigma \right\} f(x) = \left(\frac{E^2}{c^2} - p_z^2 - m^2 c^2 \right) f(x).$$

作代换

$$\xi = x + \frac{p_y}{e\mathcal{B}}, \quad (16.163)$$

上式变为

$$\left(-\hbar^2 \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{4} \omega^2 \xi^2 \right) f = \left(\frac{E^2}{c^2} - p_z^2 - m^2 c^2 - \hbar e\mathcal{B}\sigma \right) f, \quad (16.164)$$

$$\omega = 2e\mathcal{B}. \quad (16.165)$$

(16.164)恰似非相对论一维谐振动能量的本征方程, 角频率为 ω , 质量为 $\frac{1}{2}$. 因此可求得它的本征值和本征函数, 从而得

^① D. M. Volkov, *Z. Physik*, **94**(1935) 25.

$$\left. \begin{aligned} E^2 &= p_z^2 c^2 + m^2 c^4 + (2n + 1 + \sigma) \hbar c^2 e \mathcal{B}, \\ f(x) &= \left\{ \sqrt{\frac{e \mathcal{B}}{\hbar}} \frac{1}{\sqrt{\pi 2^n n!}} \right\}^{1/2} e^{-\frac{e \mathcal{B}}{2 \hbar} \left(x + \frac{p_y}{e \mathcal{B}} \right)^2} H_n \left[\sqrt{\frac{e \mathcal{B}}{\hbar}} \left(x + \frac{p_y}{e \mathcal{B}} \right) \right], \\ n &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \right\} \quad (16.166)$$

将解得的 $f(x)$ 再代回(16.161)和(16.159)即得电子在均匀恒定磁场中定态运动的精确解.

§ 16.7 非相对论近似 自旋磁矩与自旋轨道耦合能

由(16.73)~(16.76)、(16.81)和(16.4)知,对正能量的自由粒子,狄拉克双旋量的四个分量中,前(第1、2)两分量较大,后(第3、4)两分量较小.特别当动量趋近于零, $pc \ll mc^2$ 时,后两分量趋于零,四分量双旋量蜕化为二分量旋量.这正是非相对论量子力学中 $\frac{1}{2}$ 自旋粒子的波函数.下面将看到,对受作用的粒子情形也类似.

矢势 \mathbf{A} 和势能 V 作用下,电子的狄拉克方程为

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [c \boldsymbol{\alpha} \cdot (\hat{\mathbf{p}} + e \mathbf{A}) + \beta m c^2 + V] \Psi. \quad (16.167)$$

为考虑非相对论近似,应将静止能量 mc^2 分离出来,在波函数中就要分离出一个时间因子 $e^{-i \frac{mc^2}{\hbar} t}$:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \mathcal{F}(\mathbf{r}, t) e^{-i \frac{mc^2}{\hbar} t}. \quad (16.168)$$

代入上式得

$$i \hbar \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial t} = [c \boldsymbol{\alpha} \cdot (\hat{\mathbf{p}} + e \mathbf{A}) + (\beta - 1) m c^2 + V] \mathcal{F}. \quad (16.169)$$

作分解

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}, t) = \begin{bmatrix} f(\mathbf{r}, t) \\ g(\mathbf{r}, t) \end{bmatrix}, \quad (16.170)$$

f 和 g 都是二分量旋量.注意

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{bmatrix}, \quad \beta - 1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -2 \end{bmatrix},$$

得

$$\left. \begin{aligned} i\hbar \frac{\partial f}{\partial t} &= c\boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A})\mathbf{g} + Vf, \\ i\hbar \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial t} &= c\boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A})f - 2mc^2\mathbf{g} + V\mathbf{g}. \end{aligned} \right\} \quad (16.171)$$

比较第二式中含 \mathbf{g} 的三项： $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ 代表除静止能 mc^2 外的粒子能量， V 代表势能，在非相对论近似下它们都比静止能量 mc^2 小得多。因此作为一级近似，(16.171) 的第二式可改为

$$\mathbf{g} = \frac{1}{2mc}\boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A})f. \quad (16.172)$$

代入它的第一式，消去 \mathbf{g} 得

$$i\hbar \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{2m}[\boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A})]^2 f + Vf. \quad (16.173)$$

在非相对论近似下 $p \ll mc$ ，(16.172) 表明， \mathbf{g} 比 f 小得多，故可将二分量旋量 f 当作粒子的波函数，并重新记作 ψ 。再利用

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{U}_1)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{U}_2) = \mathbf{U}_1 \cdot \mathbf{U}_2 + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{U}_1 \times \mathbf{U}_2), \quad (16.174)$$

其中 $\mathbf{U}_1, \mathbf{U}_2$ 为与 $\boldsymbol{\sigma}$ 对易的矢量，得

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A})^2 + \frac{e}{m}\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathcal{B} + V \right] \psi, \quad (16.175)$$

其中 $\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$ 为 $\frac{1}{2}$ 自旋算符。这正是电磁场和势能 V 作用下电子的非相对论薛定谔方程，又叫泡利方程。其中自动包含一项自旋磁矩 $-\frac{e}{m}\hat{\mathbf{S}}$ 与磁场 \mathcal{B} 的作用。以前自旋磁矩和自旋本身都是根据实验，唯象地引进的 (§ 4.5)；现在它们都是由狄拉克方程导得的，并且定量地与实验一致。这样就解释了它们的存在和大小，表明它们是一种相对论效应。

如没有电磁场 \mathbf{A} ，(16.175) 就变成势能为 V 的普通非相对论薛定谔方程，其中没有相对论效应。如要考虑这种情形下的相对论效应就要求(16.171)的二级近似。将一级近似

$$\mathbf{g} = \frac{1}{2mc}\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}f \quad (16.176)$$

再代入(16.171)的第二式得

$$i\hbar \frac{1}{2mc}\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} \frac{\partial f}{\partial t} = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}f + \frac{1}{2mc}V\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}f - 2mc^2\mathbf{g},$$

或

$$\mathbf{g} = \frac{1}{2mc} \left(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{V}{2mc^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} - i\hbar \frac{1}{2mc^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial t} \right) \mathbf{f}. \quad (16.177)$$

将它代入(16.171)的第一式, 消去 \mathbf{g} 并利用(16.174)得

$$i\hbar \left(1 + \frac{\hat{p}^2}{4m^2c^2} \right) \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial t} = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) V (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + V \right] \mathbf{f}. \quad (16.178)$$

用 \mathbf{g} 的一级近似(16.176), 归一化条件 $\int (\mathbf{f}^\dagger \mathbf{f} + \mathbf{g}^\dagger \mathbf{g}) d\tau = 1$ 可写为

$$\begin{aligned} \int [\mathbf{f}^\dagger \mathbf{f} + \frac{1}{4m^2c^2} \mathbf{f}^\dagger (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 \mathbf{f}] d\tau &= \int \mathbf{f}^\dagger \left(1 + \frac{\hat{p}^2}{4m^2c^2} \right) \mathbf{f} d\tau \\ &\simeq \int \left[\left(1 + \frac{\hat{p}^2}{8m^2c^2} \right) \mathbf{f} \right]^\dagger \left(1 + \frac{\hat{p}^2}{8m^2c^2} \right) \mathbf{f} d\tau = 1. \end{aligned}$$

因此可用

$$\boldsymbol{\psi} = \left(1 + \frac{\hat{p}^2}{8m^2c^2} \right) \mathbf{f} \quad (16.179)$$

作为二级非相对论近似波函数. 用 $\left(1 - \frac{\hat{p}^2}{8m^2c^2} \right)$ 作用在(16.178)两边, 略去 $\frac{\hat{p}^2}{m^2c^2}$ 的高次项得

$$i\hbar \frac{\partial \boldsymbol{\psi}}{\partial t} = \left(1 - \frac{\hat{p}^2}{8m^2c^2} \right) \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) V (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + V \right] \left(1 - \frac{\hat{p}^2}{8m^2c^2} \right) \boldsymbol{\psi} \equiv \hat{H} \boldsymbol{\psi}. \quad (16.180)$$

乘开后得

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2} + V - \frac{1}{8m^2c^2} (\hat{p}^2 V + V \hat{p}^2) + \frac{1}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) V (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}).$$

由于

$$\begin{aligned} \hat{p}^2 V + V \hat{p}^2 &= 2V \hat{p}^2 - 2i\hbar (\nabla V) \cdot \hat{\mathbf{p}} - \hbar^2 \nabla^2 V, \\ (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) V (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) &= -i\hbar (\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla V) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + V \hat{p}^2 \\ &= -i\hbar (\nabla V) \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot [(\nabla V) \times \hat{\mathbf{p}}] + V \hat{p}^2, \end{aligned}$$

上式变为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2} + V + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V + \frac{1}{2m^2c^2} \hat{\mathbf{S}} \cdot [(\nabla V) \times \hat{\mathbf{p}}], \quad (16.181)$$

其中第一项是非相对论动能, 第二项是动能的相对论修正, 第三项是势能, 第四项是势能的相对论修正, 末项是自旋与轨道运动的相互作用能. 对于中心场 $V(r)$,

$\nabla V = \frac{dV}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r}$, 这项能量可表示为

$$\hat{H}_{LS} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{S} \cdot \hat{L}, \quad (16.182)$$

$\hat{L} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}$ 为轨道角动量算符. 这就是 § 4.5 和后来多次提到的自旋轨道耦合能. 它能由狄拉克方程导出表明, 它也是相对论效应.

§ 16.8 定义在类空超曲面上的态 量子力学的多时形式

相对性原理要求物理理论在洛伦兹变换下不变. 为此, 时间 t 应与空间坐标 \mathbf{r} 处于对等地位. 同时性也成为相对的: 在一个参考系看来同时的两件事在另一个参考系看来未必同时. 然而在以上各章节中, 量子系统的状态却是对每一给定时刻定义的, 包含着同一时刻的各种信息. 这使同时性好象有了一种绝对的含义. 时间作为状态变化序列的参数与作为力学量的空间坐标算符也不对等. 特别在多粒子系中各粒子有自己的空间坐标 \mathbf{r}_i , 而时间却是同一的 t , 这在波函数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ 中表现得很明显. 这种形式不适于表达相对论量子理论. 为了改变它, 狄拉克^①、朝永^②和许温格^③提出了量子理论的多时和超多时形式. 这一节简单介绍这种形式, 并统一简称为多时形式.

用 Δx_μ ($\mu = 1, 2, 3, 4$) 表示两事件空时坐标四矢量的差. 采用爱因斯坦求和约定, 称

$$\Delta s = \sqrt{\Delta x_\mu \Delta x_\mu} \quad (16.183)$$

为两事件的空时距离. 如 Δs 为非零实数, 则称两事件的空时间隔为类空的; 如 Δs 为非零虚数, 则称它们的空时间隔为类时的; 如 $\Delta s = 0$, 则称它们的空时间隔为类光锥的. Δs 为标量, 对空时间隔的这种分类在洛伦兹变换下不变. 间隔类空的两事件间

$$\frac{\sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 + (\Delta z)^2}}{|\Delta t|} > c,$$

因而只能由超光速的信息联络. 这种信息联络违反因果律, 因而是允许的. 即间隔类空的两事件间不能有任何信息联络, 没有因果关系, 是彼此独立的. 同理, 间隔类时或类光锥的两事件间

$$\frac{\sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 + (\Delta z)^2}}{|\Delta t|} \leq c,$$

① P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, A136(1932)453.

② S. Tomonaga, *Progr. Theor. Phys.*, 1(1946)27.

③ J. Schwinger, *Phys. Rev.*, 74(1948)1439.

可以有不超过光速的信息联络,可以有因果关系,彼此可能不独立.

考虑四维空时中的三维子空时.如果其中任意两点的间隔都类空,就是一个类空三维子空时,简称类空超曲面.类空超曲面的任意两点间都没有信息联络,没有因果关系,是彼此独立的.一定时刻的三维空间是类空超曲面的特例——类空超平面,以前各章节中的态就是定义在这种类空超平面上的.之所以这样定义无非是因为要对态作概率解释,而概率分布应定义在彼此没有因果联系的独立事件的集合上.既然类空超曲面上各点的事件都是没有因果关系的独立事件,就应可将态的概念推广,把它定义在每一类空超曲面上.态的变化一般地表现为不同类空超曲面上的态之间的因果联系.同时性是相对的,类空性却是绝对的.一个惯性系中定义的一类空超曲面在其他惯性系看来也是类空超曲面.这就使态的定义摆脱了同时性的桎梏,成为洛伦兹不变的.在一个类空超曲面上,事件发生的时间和空间坐标一样成了动力学变量,不同粒子出现的时间可以不同,这些都使时间和空间坐标处于对等地位.由于一个态对应着许多不同时刻,理论的这种形式称为多时形式.

按薛定谔图像用态矢量的变化表示态的变化,多时形式中的运动方程应表示为不同类空超曲面上的态矢量间的关系,它应是薛定谔方程(7.88)的推广.考虑保守系,它的哈密顿量就是能量.将能量写成能量密度的体积分,例如(10.65)那样.设能量密度为一四维二阶能量动量张量 $T_{\mu\nu}$ 的 44 分量的 c 倍:

$$\hat{H} = c \int \hat{T}_{44} dx dy dz. \quad (16.184)$$

(7.88)可改写为

$$i\hbar d|\rangle = c dt \int dx dy dz \hat{T}_{44} |\rangle. \quad (16.185)$$

此式中态矢量 $|\rangle$ 定义在一定时刻的类空超平面上,这个超平面的法向就是时间方向.用 n_μ ($\mu = 1, 2, 3, 4$) 表示法向单位矢量: $n_1 = n_2 = n_3 = 0, n_4 = i$. (16.185)又可表示为

$$i\hbar d|\rangle = -c dt \int dx dy dz \hat{T}_{\mu\nu} n_\mu n_\nu |\rangle, \quad (16.186)$$

右端被积量表成了洛伦兹不变的形式.另一方面, $dt \int dx dy dz$ 是相隔 dt 的两个类空超平面所夹的四维超体积,也是洛伦兹不变的.将(16.186)推广到两个相距无穷近的两类空超曲面之间.此时,四矢量(n_μ)不一定指向时间方向,但仍保持为类时的.两个类空超曲面的关系也不一定就是平移,它们之间可差一任意无穷小.例如可考虑类空超曲面在 X 点附近的微小变化,除 X 附近无穷小范围以外它不变(图 16.1).用 n_μ 表示 X 处超曲面的法向单位矢量, $d\sigma = c dt dx dy dz$ 表示变化前后两超曲面所夹四维超体积元,(16.186)可推广为表示态矢量在这两个类空超曲面间

变化的微分方程

$$i\hbar d|\rangle = -d\sigma \hat{T}_{\mu\nu} n_\mu n_\nu |\rangle \quad (16.187)$$

或

$$i\hbar \frac{\partial |\rangle}{\partial \sigma} = -\hat{T}_{\mu\nu} n_\mu n_\nu |\rangle. \quad (16.188)$$

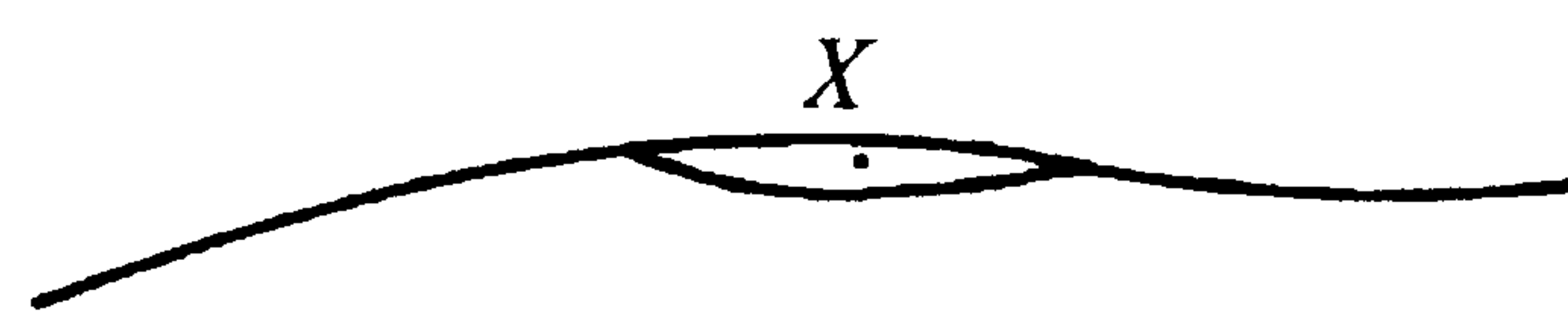


图 16.1 两类空超曲面
在 X 点附近的微小差别

态矢量 $|\rangle$ 实际上是类空超曲面的泛函, (16.188) 是泛函微分方程. 对超曲面上每一点 X 有一个这样的方程, 因此左边写成了偏微商的形式.

通过洛伦兹变换可将 X 附近的类空超曲面元变为一定时刻的类空超平面元. 在这种变换下算符 $-c\hat{T}_{\mu\nu} n_\mu n_\nu$ 不变, 但却成了变换后惯性系统中的能量密度, 因此是自伴的. (16.188) 的伴随为

$$-i\hbar \frac{\partial \langle|}{\partial \sigma} = -\langle| \hat{T}_{\mu\nu} n_\mu n_\nu. \quad (16.189)$$

用 $\langle|$ 左乘 (16.188), $|\rangle$ 右乘 (16.189), 然后相减得

$$\frac{\partial \langle|}{\partial \sigma} = 0, \quad (16.190)$$

即总概率在各类空超曲面间守恒, 归一化不因从一个类空超曲面到另一类空超曲面的过渡而变. 这与态矢量的统计解释一致.

习 题 十 六

1. 写出电磁势 $(\mathbf{A}, \frac{i\phi}{c})$ 作用下带电粒子的克莱因-戈登方程.
2. 设一带负电荷 $-e$ 的粒子与原子核组成一类氢系统, 这个粒子服从克莱因-戈登方程, 原子核的质量可当作无穷, 求这类氢系统的能级.
3. 定义 $\bar{\psi} \equiv \psi^\dagger \beta$, 狄拉克粒子的概率流密度和概率密度可分别表为 $\mathbf{j} = ic\bar{\psi}\boldsymbol{\gamma}\psi$ 和 $w = \bar{\psi}\gamma_4\psi$. 证明在洛伦兹变换下 (\mathbf{j}, icw) 组成四矢量.
4. 定义 $\gamma_5 = \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4$, 证明它是一自伴矩阵, 且 $\gamma_5^2 = 1, \gamma_5\gamma_\mu + \gamma_\mu\gamma_5 = 0$, 因此如让 $\mu, \nu = 1, 2, 3, 4, 5$ 则有

$$\gamma_\mu\gamma_\nu + \gamma_\nu\gamma_\mu = 2\delta_{\mu\nu}.$$

5. 用上两题中定义的 $\bar{\psi}$ 和 γ_5 证明 $\bar{\psi}\psi$ 在洛伦兹变换下不变, 即是标量, 而 $\bar{\psi}\gamma_5\psi$ 在没有反演的洛伦兹变换下不变在空间反演下变号, 即是赝标量.
6. 定义矩阵对角元素的和为它的阵迹, 并用 tr 表示. 例如 β 矩阵的阵迹为 $\text{tr}\beta = \beta_{11} + \beta_{22} + \beta_{33} + \beta_{44}$. 求证

$$\text{tr}\alpha_i = \text{tr}\beta = \text{tr}\gamma_\mu = 0,$$

$$\text{tr}\gamma_\mu\gamma_\nu = 4\delta_{\mu\nu},$$

$$\text{tr } \gamma_\mu \gamma_\nu \gamma_\rho = 0,$$

$$\text{tr } \gamma_\mu \gamma_\nu \gamma_\rho \gamma_\sigma = 4(\delta_{\mu\nu} \delta_{\rho\sigma} + \delta_{\nu\rho} \delta_{\mu\sigma} - \delta_{\mu\rho} \delta_{\nu\sigma}),$$

其中英文脚码可取 1、2、3, 希文脚码可取 1、2、3、4.

7. 证明对平面波解, 狄拉克方程的概率流密度为

$$j = \psi^\dagger \psi v.$$

$$\text{其中 } v = \frac{pc^2}{E}.$$

8. 服从狄拉克方程的粒子被库仑势 $\frac{Z\hbar c\alpha}{r}$ 散射. 证明在相对论玻恩近似下, 散射的微分截面为

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z\alpha E}{2pc} \lambda \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right),$$

其中 $\lambda = \frac{1}{k} = \frac{\lambda}{2\pi}$, λ 为粒子波长.

9. 从狄拉克方程中分离出带电粒子与量子化电磁场相互作用的哈密顿量, 模仿 § 15.4 用相对论量子力学计算原子中 K 电子光电效应的微分截面.

10. 用 σ 表类空超曲面, 将 σ 和 σ_0 上定义的态矢量 $|\sigma\rangle$ 和 $|\sigma_0\rangle$ 的关系写作

$$|\sigma\rangle = \hat{U}(\sigma, \sigma_0) |\sigma_0\rangle,$$

证明 $\hat{U}(\sigma, \sigma_0)$ 是么正算符且

$$\hat{U}(\sigma, \sigma) = \hat{U}(\sigma_0, \sigma_0) = 1, \quad \hat{U}(\sigma, \sigma') \hat{U}(\sigma', \sigma_0) = \hat{U}(\sigma, \sigma_0),$$

$$\hat{U}(\sigma, \sigma_0) \hat{U}(\sigma_0, \sigma) = \hat{U}(\sigma_0, \sigma) \hat{U}(\sigma, \sigma_0) = 1,$$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(\sigma, \sigma_0)}{\partial \sigma} = -\hat{T}_{\mu\nu} n_\mu n_\nu \hat{U}(\sigma, \sigma_0), \quad -i\hbar \frac{\partial \hat{U}(\sigma, \sigma_0)}{\partial \sigma_0} = -\hat{U}(\sigma, \sigma_0) \hat{T}_{\mu\nu} n_\mu n_\nu.$$

第十七章 形式理论

§ 17.1 李普曼 - 许温格方程^① 入态和出态 S 矩阵和 T 矩阵

设哈密顿量可分成两部分

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}', \quad (17.1)$$

\hat{H}^0 为各粒子独立运动的哈密顿量, \hat{H}' 为粒子间的相互作用, 它们都不显含时间. 由 § 5.1 知, 这类保守系统的薛定谔方程可分离变量, 因此量子力学的全部动力学问题归结为求解 \hat{H} 的全部本征值和本征态的问题, 即归结为定态问题. 设

$$\hat{H}|a\rangle = E_a|a\rangle, \quad (17.2)$$

a 为好量子数的一个完备集. 用(17.1)可得(17.2)的形式解

$$|a\rangle = \frac{1}{E_a - \hat{H}^0} \hat{H}'|a\rangle. \quad (17.3)$$

将此式写入 \hat{H}^0 表象即得(12.6)和(12.7)(习题十七第 1 题). 若 E_a 同时是 \hat{H}^0 的本征值

$$\hat{H}^0|a(0)\rangle = E_a|a(0)\rangle, \quad (17.4)$$

则可在(17.3)中加入非齐次项, 得

$$|a\rangle = |a(0)\rangle + \frac{1}{E_a - \hat{H}^0} \hat{H}'|a\rangle. \quad (17.5)$$

在两边用 $E_a - \hat{H}^0$ 作用, 利用(17.4)即可直接验证, 此方程的解 $|a\rangle$ 满足定态方程(17.2). \hat{H} 与 \hat{H}^0 可有相同的连续谱. 由第六章的经验知, \hat{H}' 对 \hat{H}^0 的连续谱定态的扰动不改变能量的本征值而只改变定态波函数, 例如把自由运动改变为散射过程. 可见(17.5)适用于连续谱情形.

在(17.5)的分母中加一无穷小虚部 $\pm i\epsilon$ 得

^① B. A. Lippmann and J. Schwinger, *Phys. Rev.*, **79**(1950)469.

$$|a \pm\rangle = |a(0)\rangle + \frac{1}{E_a - \hat{H}^0 \pm i\epsilon} \hat{H}' |a \pm\rangle. \quad (17.6)$$

此式的解 $|a \pm\rangle$ 显然仍满足定态方程(17.2). 虚部的加入只是给粒子的运动加了边界条件. 将(17.6)用于一个粒子在势场中的运动就可看出这一点. 此时

$$\hat{H}^0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2, \quad \hat{H}' = V(\mathbf{r}), \quad (17.7)$$

好量子数 a 可取为入射波的波矢量 k ,

$$E_a = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad U(\mathbf{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{r}), \quad (17.8)$$

(17.6)变为

$$|k \pm\rangle = |k(0)\rangle + \frac{1}{k^2 + \nabla^2 \pm i\epsilon} U |k \pm\rangle. \quad (17.9)$$

将此式写入位置表象得

$$\psi_{k\pm}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \int G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi_{k\pm}(\mathbf{r}') d\tau', \quad (17.10)$$

其中

$$\psi_{k\pm}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{3/2} \langle \mathbf{r} | k \pm \rangle, \quad (17.11)$$

$$\begin{aligned} G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \langle \mathbf{r} | \frac{-1}{k^2 + \nabla^2 \pm i\epsilon} | \mathbf{r}' \rangle \\ &= \int \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}'(0) \rangle \langle \mathbf{k}'(0) | \frac{-1}{k^2 + \nabla^2 \pm i\epsilon} | \mathbf{k}''(0) \rangle \langle \mathbf{k}''(0) | \mathbf{r}' \rangle d\mathbf{k}' d\mathbf{k}'' \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{1}{k'^2 - k^2 \mp i\epsilon} e^{i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} d\mathbf{k}'. \end{aligned} \quad (17.12)$$

除被积函数分母上的虚无穷小 $\mp i\epsilon$ 外, 此式定义的 G_{\pm} 与(6.62)和(6.63)表达的格林函数 G 几乎一样. 虚无穷小量的影响可看作只是将 k^2 改成了 $k^2 \pm i\epsilon$, 从而使被积函数作为 k' 函数的奇点由 $\pm k$ 改成了 $\pm \sqrt{k^2 \pm i\epsilon} = \pm(k \pm i\epsilon')$, ϵ' 也是正无穷小量. 对 $G_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, $i\epsilon'$ 前应取正号, 被积函数的两个奇点为 $k + i\epsilon'$ 和 $-k - i\epsilon'$. 当在(17.12)中对 k' 沿实轴积分时, 在 $-k$ 处从奇点的上方绕过奇点, 在 $+k$ 处从奇点的下方绕过奇点. 这就和沿图6.2所示的积分路线作积分(6.62)一样. 因此 G_+ 就是§6.3中的格林函数(6.64):

$$G_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (17.13)$$

对 $G_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, $i\epsilon'$ 前应取负号, 被积函数的两个奇点为 $k - i\epsilon'$ 和 $-k + i\epsilon'$. 当在(17.12)中对 k' 沿实轴积分时, 在 $-k$ 处从奇点下方绕过奇点, 在 $+k$ 处从奇点上

方绕过奇点. 平行于(6.62)~(6.64)的计算可得

$$G_{-}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (17.14)$$

可见, 在 $i\epsilon$ 前取正号后(17.9)的位置表象就是 § 6.3 中的李普曼-许温格方程(6.69). 其解 $|k+\rangle$ 的位置表象 $\psi_{k+}(\mathbf{r})$ 即描述散射过程的波函数(6.43); 它表示粒子自无穷远处以动量 $\hbar\mathbf{k}$ 入射, 被势场 $V(\mathbf{r})$ 作用后散射到四面八方的过程, 即散射过程. 因此 $|k+\rangle$ 又叫入态. 同理, 由(17.14)知: 在 $i\epsilon$ 前取负号后(17.9)的解 $|k-\rangle$ 表示粒子由四方八面收敛过来, 被势场 $V(\mathbf{r})$ 作用后以一定的动量 $\hbar\mathbf{k}$ 出射到无穷远的过程, 即散射过程的逆过程. 因此 $|k-\rangle$ 又叫出态. 这种认识可推广到一般情形(17.6). $|a+\rangle$ 表示, 入射粒子以一定量子数 a (其中包括各个粒子动量)自无穷远处来, 在 \hat{H}' 的作用下发生种种碰撞和反应, 产生的末态粒子散射到四面八方, 因此 $|a+\rangle$ 叫入态. $|a-\rangle$ 表示的是上述过程的逆过程, 称为出态.

上面用的是定态理论或时间无关理论. 也可用非定态理论或时间有关理论得到同样的认识. 采用相互作用图像, 态矢量随时间的变化满足方程(7.129)~(7.130). 按(7.140)定义算符 \hat{U}_I , 类似(7.98)和(7.99)的证明可得 \hat{U}_I 随时间变化的方程(7.141). 由直接验证知, 它满足初条件 $\hat{U}_I(t, t) = \hat{U}_I(t_0, t_0) = 1$ 的形式解为(7.142)和(7.143). 通过反复迭代可由这形式解得到级数解(7.144). 因此, 无穷长时间前 \hat{H}^0 的本征态 $|a(0)\rangle$ 到有穷时刻 t 将变成

$$\hat{U}_I(t, -\infty)|a(0)\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} \hat{U}_I^{(j)}(t, -\infty)|a(0)\rangle. \quad (17.15)$$

\hat{H}' 通常有一定的作用范围. 起始时彼此入射的粒子还没有靠近到这范围内, \hat{H}' 的作用为零. 终了时末态粒子彼此分开超出了这范围, \hat{H}' 的作用也为零. 只有在中间一段时间, 粒子相互碰撞, \hat{H}' 的作用才不是零. 然而 \hat{H}^0 的本征态 $|a(0)\rangle$ 却往往是无处不在的, 例如平面波就是这样. 对这种态, \hat{H}' 的作用并不是零, 因此未能反映出始末态的上述特征. 为了将上述特征反映到理论中, 常在 \hat{H}' 上乘以衰减因子 $e^{-\epsilon|t|}$, 在无穷长时间前(粒子还未靠近)和无穷长时间后(粒子已经远离)使 \hat{H}' 的作用为零; 在 $t=0$ (相互正碰撞)时 \hat{H}' 恢复它的全部职能. 如令 ϵ 为无穷小, 它就只起这种“边界条件”的作用. 设 \hat{H}^0 和 \hat{H}' 均不显含时间, 由(7.130)和(7.138)知

$$\hat{H}'_I(t) = e^{i\frac{\hat{H}^0}{\hbar}t} e^{-\epsilon|t|} \hat{H}' e^{-i\frac{\hat{H}^0}{\hbar}t}. \quad (17.16)$$

将此式代入(7.144)后再代入(7.15), 反复利用(17.4), 对 $t \leq 0$ 得

$$\hat{U}_I^{(0)}(t, -\infty)|a(0)\rangle = |a(0)\rangle,$$

$$\hat{U}_I^{(1)}(t, -\infty)|a(0)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \hat{H}'_I(t') dt' |a(0)\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t e^{t'} e^{i\frac{\hat{H}^0}{\hbar}t'} \hat{H}' e^{-i\frac{\hat{H}^0}{\hbar}t'} dt' |a(0)\rangle \\
&= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{i}{\hbar}(E_a - \hat{H}^0 + i\hbar\epsilon)t'} dt' \hat{H}' |a(0)\rangle \\
&= e^{-\frac{i}{\hbar}(E_a - \hat{H}^0 + i\hbar\epsilon)t} \frac{1}{E_a - \hat{H}^0 + i\hbar\epsilon} \hat{H}' |a(0)\rangle,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{U}_I^{(2)}(t, -\infty) |a(0)\rangle &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \hat{H}'_I(t') \hat{U}_I^{(1)}(t', -\infty) dt' |a(0)\rangle \\
&= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{i}{\hbar}(E_a - \hat{H}^0 + i2\hbar\epsilon)t'} dt' \hat{H}' \frac{1}{E_a - \hat{H}^0 + i\hbar\epsilon} \hat{H}' |a(0)\rangle \\
&= e^{-\frac{i}{\hbar}(E_a - \hat{H}^0 + i2\hbar\epsilon)t} \frac{1}{E_a - \hat{H}^0 + i2\hbar\epsilon} \hat{H}' \frac{1}{E_a - \hat{H}^0 + i\hbar\epsilon} \hat{H}' |a(0)\rangle,
\end{aligned}$$

.....

$$\begin{aligned}
U_I^{(j)}(t, -\infty) |a(0)\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar}(E_a - \hat{H}^0 + ij\hbar\epsilon)t} \frac{1}{E_a - \hat{H}^0 + ij\hbar\epsilon} \hat{H}' \\
&\quad \times \frac{1}{E_a - \hat{H}^0 + i(j-1)\hbar\epsilon} \hat{H}' \cdots \frac{1}{E_a - \hat{H}^0 + i\hbar\epsilon} \hat{H}' |a(0)\rangle,
\end{aligned}$$

.....

这样得到的每一项中,分母上的 $\hbar\epsilon$ 、 $2\hbar\epsilon$ 、 \cdots 、 $j\hbar\epsilon$ 无非都是无穷小正实数,因此可统一地写成 ϵ . 于是

$$\begin{aligned}
\hat{U}_I(0, -\infty) |a(0)\rangle &= \sum_{j=0}^{\infty} \hat{U}_I^{(j)}(0, -\infty) |a(0)\rangle \\
&= |a(0)\rangle + \frac{1}{E_a - \hat{H}^0 + i\epsilon} \hat{H}' |a(0)\rangle \\
&\quad + \frac{1}{E_a - \hat{H}^0 + i\epsilon} \hat{H}' \frac{1}{E_a - \hat{H}^0 + i\epsilon} \hat{H}' |a(0)\rangle + \cdots \\
&= |a(0)\rangle + \frac{1}{E_a - \hat{H}^0 + i\epsilon} \hat{H}' \left(|a(0)\rangle + \frac{1}{E_a - \hat{H}^0 + i\epsilon} \hat{H}' |a(0)\rangle + \cdots \right) \\
&= |a(0)\rangle + \frac{1}{E_a - \hat{H}^0 + i\epsilon} \hat{H}' \hat{U}_I(0, -\infty) |a(0)\rangle. \tag{17.17}
\end{aligned}$$

将此式与(17.6)比较知, $\hat{U}_I(0, -\infty) |a(0)\rangle$ 就是那里定义の入态 $|a+\rangle$:

$$|a+\rangle = \hat{U}_I(0, -\infty) |a(0)\rangle. \tag{17.18}$$

类似地可证

$$|a-\rangle = \hat{U}_I(0, +\infty)|a(0)\rangle. \quad (17.19)$$

这两式也表明,入态代表粒子以确定的量子数 a 入射后受 \hat{H}' 的作用而发生的种种过程;出态则代表粒子受 \hat{H}' 的作用后以确定的量子数 a 出射的过程.

将(17.6)右边第二项移到左边,通分后解得

$$|a\pm\rangle = \frac{1}{E_a - \hat{H} \pm i\epsilon} (E_a - \hat{H}^0 \pm i\epsilon)|a(0)\rangle.$$

分子上的无穷小既不影响被积函数的值也不影响被积函数奇点的位置,因此可舍弃.经整理后上式变为

$$|a\pm\rangle = |a(0)\rangle + \frac{1}{E_a - \hat{H} \pm i\epsilon} \hat{H}' |a(0)\rangle. \quad (17.20)$$

利用此式和(17.6)可计算入态间的标量积

$$\begin{aligned} \langle a'+ | a+ \rangle &= \langle a'+ | a(0) \rangle + \langle a'+ | \left. \frac{1}{E_a - \hat{H} + i\epsilon} \hat{H}' \right| a(0) \rangle \\ &= \langle a'(0) | a(0) \rangle + \langle a'+ | \left. \hat{H}' \frac{1}{E_{a'} - \hat{H}^0 - i\epsilon} \right| a(0) \rangle \\ &\quad + \langle a'+ | \left. \frac{1}{E_a - \hat{H} + i\epsilon} \hat{H}' \right| a(0) \rangle. \end{aligned}$$

由于 $|a(0)\rangle$ 与 $|a+\rangle$ 分别为 \hat{H}^0 和 \hat{H} 的本征矢,本征值同为 E_a ,此式右边第二项分母上的 \hat{H}^0 作用在右矢 $|a(0)\rangle$ 上可代以本征值 E_a ,右边第三项分母上的 \hat{H} 作用在左矢 $\langle a'+ |$ 上也可代以本征值 $E_{a'}$.可见这两项恰相抵消,从而有

$$\langle a'+ | a+ \rangle = \langle a'(0) | a(0) \rangle. \quad (17.21)$$

类似的推导得

$$\langle a'- | a- \rangle = \langle a'(0) | a(0) \rangle. \quad (17.22)$$

这两式表明,若 \hat{H}^0 的本征态系 $[|a(0)\rangle]$ 是正交归一的,则相应的入态系 $[|a+\rangle]$ 和出态系 $[|a-\rangle]$ 也分别是正交归一的.

将系统由量子数为 a 的态跃迁到量子数为 a' 的态的跃迁振幅记作 $\langle a'(0) | \hat{S} | a(0) \rangle$,由此定义的 \hat{S} 算符在 \hat{H}^0 表象中的矩阵称为 S 矩阵. S 矩阵的矩阵元即为 $\langle a'(0) | \hat{S} | a(0) \rangle$.由前面不含时间或含时间的理论分析知,应有

$$\langle a'(0) | \hat{S} | a(0) \rangle = \langle a'- | a+ \rangle. \quad (17.23)$$

利用(17.18)和(17.19)得

$$\langle a'(0) | \hat{S} | a(0) \rangle = \langle a'(0) | \hat{U}_I^\dagger(0, +\infty) \hat{U}_I(0, -\infty) | a(0) \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \langle a'(0) | \hat{U}_I(\infty, 0) \hat{U}_I(0, -\infty) | a(0) \rangle \\
&= \langle a'(0) | \hat{U}_I(\infty, -\infty) | a(0) \rangle,
\end{aligned} \tag{17.24}$$

$$\hat{S} = \hat{U}_I(\infty, -\infty). \tag{17.25}$$

由(17.20)和(17.6)还可得

$$\begin{aligned}
\langle a'(0) | \hat{S} | a(0) \rangle &= \langle a'(0) | a+ \rangle + \langle a'(0) | \hat{H}' \frac{1}{E_{a'} - \hat{H} + i\epsilon} | a+ \rangle \\
&= \langle a'(0) | a(0) \rangle + \langle a'(0) | \frac{1}{E_a - \hat{H}^0 + i\epsilon} \hat{H}' | a+ \rangle \\
&\quad + \langle a'(0) | \hat{H}' \frac{1}{E_{a'} - \hat{H} + i\epsilon} | a+ \rangle.
\end{aligned}$$

利用[$|a(0)\rangle$]的正交归一性, \hat{H}^0 和 \hat{H} 的本征方程和(A.6.15)得

$$\begin{aligned}
\langle a'(0) | \hat{S} | a(0) \rangle &= \delta_{a'a} + \left(\frac{1}{E_a - E_{a'} + i\epsilon} + \frac{1}{E_{a'} - E_a + i\epsilon} \right) \langle a'(0) | \hat{H}' | a+ \rangle \\
&= \delta_{a'a} - \frac{2i\epsilon}{(E_a - E_{a'})^2 + \epsilon^2} \langle a'(0) | \hat{H}' | a+ \rangle \\
&= \delta_{a'a} - 2\pi i \delta(E_a - E_{a'}) \langle a'(0) | \hat{H}' | a+ \rangle.
\end{aligned} \tag{17.26}$$

由

$$\hat{T} | a(0) \rangle = \hat{H}' | a+ \rangle \tag{17.27}$$

定义算符 \hat{T} , 它在 \hat{H}^0 表象中的矩阵叫 T 矩阵.(17.26)可表示为

$$\langle a'(0) | \hat{S} | a(0) \rangle = \delta_{a'a} - 2\pi i \delta(E_{a'} - E_a) \langle a'(0) | \hat{T} | a(0) \rangle. \tag{17.28}$$

这是讨论跃迁问题时常用的公式. 对跃迁问题, $a' \neq a$, 跃迁概率为

$$W_{a'a} = |\langle a'(0) | \hat{S} | a(0) \rangle|^2 = 4\pi^2 \delta(E_{a'} - E_a) |\langle a'(0) | \hat{T} | a(0) \rangle|^2 \delta(E_{a'} - E_a).$$

将表达式

$$\delta(E_{a'} - E_a) = \frac{1}{2\pi\hbar} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} e^{i \frac{E_{a'} - E_a}{\hbar} t'} dt'$$

代入上式中的一个 δ 函数. 由于还有另一 δ 函数, 此式中应令 $E_{a'} = E_a$, 从而变为

$$\delta(0) = \frac{1}{2\pi\hbar} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} dt' = \frac{1}{2\pi\hbar} \lim_{t \rightarrow \infty} t.$$

于是有

$$W_{a'a} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle a'(0) | \hat{T} | a(0) \rangle|^2 \delta(E_{a'} - E_a) \lim_{t \rightarrow \infty} t. \tag{17.29}$$

t 是跃迁过程经历的时间. 单位时间内的跃迁概率为

$$\frac{dW_{a'a}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle a'(0) | \hat{T} | a(0) \rangle|^2 \delta(E_{a'} - E_a). \quad (17.30)$$

此式与(15.18)和(15.21)很相似, 只是用 \hat{T} 代替了(15.18)中的 \hat{H}' 和(15.21)中的相应量. (17.30)是严格的, (15.18)和(15.21)分别是它的一级和二级微扰近似.

如前所述, (17.6)中入态满足的方程

$$|a+\rangle = |a(0)\rangle + \frac{1}{E_a - \hat{H}^0 + i\epsilon} \hat{H}' |a+\rangle \quad (17.31)$$

是一般情形下的李普曼-许温格方程. 在此式两边用 \hat{H}' 作用, 利用(17.27)得

$$\hat{T} |a(0)\rangle = \hat{H}' |a(0)\rangle + \hat{H}' \frac{1}{E_a - \hat{H}^0 + i\epsilon} \hat{T} |a(0)\rangle. \quad (17.32)$$

如 \hat{H}^0 只有连续谱, $[|a(0)\rangle]$ 组成完备系. (17.32)对其中每一态矢量均成立, 因而有

$$\hat{T} = \hat{H}' - \hat{H}' \hat{G}^0(E) \hat{T}, \quad (17.33)$$

$$\hat{G}^0(E) = \frac{1}{\hat{H}^0 - E - i\epsilon}. \quad (17.34)$$

(17.33)是 \hat{T} 算符的方程, 也称为李普曼-许温格方程, 实际是李-许方程的算符形式. $\hat{G}^0(E)$ 称为预解式. 李-许方程(17.33)是能量有关的. 将它的两边作用在 $|a(0)\rangle$ 上并让 $E = E_a$ 即得李-许方程(17.31). 在一般情况下可让 E 为一参数讨论(17.33)的解 $\hat{T}(E)$. 这就使它的意义超出了原来的方程(17.31), 并且不依赖于“ \hat{H}^0 只有连续谱”的假定.

如 E_a 是 \hat{H} 的本征值而不是 \hat{H}^0 的本征值, 则相应的 \hat{H} 的本征态应满足(17.3). 然而可将(17.3)看作(17.31)的特殊情况: 只要(17.31)的左边和右边的第二项趋于无穷, 非齐次项 $|a(0)\rangle$ 即可略去; 而由于 E_a 不是 \hat{H}^0 的本征值, $E_a - \hat{H}^0$ 不会为零, 右边第二项分母上的无穷小量 $i\epsilon$ 亦可略去. 这就使(17.31)还原为(17.3). 由(17.32)看出, 在这种情形下 E_a 必是李普曼-许温格方程(17.33)的奇点, 也就是其解 $\hat{T}(E)$ 的奇点.

\hat{T} 算符不仅通过(17.27)给出入态 $|a+\rangle$ 从而给出碰撞过程的结果, 通过(17.28)和(17.30)给出跃迁振幅和跃迁概率从而给出跃迁过程的结果, 还通过它的极点给出 \hat{H} 的离散谱. 因此, 可将 \hat{T} 算符作为量子动力学的基本量, 它所满足的李普曼-许温格方程(17.33)可作为量子动力学的基本方程而与薛定谔方程(7.88), 海森伯方程(7.123)或相互作用图像的动力学方程(7.129)和(7.131)等价. 理论的这种形式叫形式理论.

§ 17.2 三体问题 法捷耶夫方程^① 少体问题概述

设三个粒子以二体力两两相互作用, 势能可写成

$$\hat{V} = \hat{V}_{12} + \hat{V}_{23} + \hat{V}_{31}, \quad (17.35)$$

其中 \hat{V}_{ij} 只与第 i, j 两个粒子有关. 李普曼-许温格方程(17.33)可写成

$$\hat{T} = (\hat{V}_{12} + \hat{V}_{23} + \hat{V}_{31}) - (\hat{V}_{12} + \hat{V}_{23} + \hat{V}_{31})\hat{G}^0(E)\hat{T}. \quad (17.36)$$

\hat{H}^0 为三粒子的动能, 它的本征态可取为三粒子的动量分别确定的状态 $|\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2\mathbf{p}_3\rangle$, \mathbf{p}_i 为第 i 粒子的动量. 将(17.36)写入此表象

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}'_1\mathbf{p}'_2\mathbf{p}'_3 | \hat{T} | \mathbf{p}_1\mathbf{p}_2\mathbf{p}_3 \rangle &= \langle \mathbf{p}'_1\mathbf{p}'_2\mathbf{p}'_3 | \hat{V} | \mathbf{p}_1\mathbf{p}_2\mathbf{p}_3 \rangle \\ &- \int [\delta(\mathbf{p}'_3 - \mathbf{p}''_3) \langle \mathbf{p}'_1\mathbf{p}'_2 | \hat{V}_{12} | \mathbf{p}''_1\mathbf{p}''_2 \rangle \langle \mathbf{p}''_1\mathbf{p}''_2 | \hat{G}_{12}^0(E_{12}) | \mathbf{p}''_1\mathbf{p}''_2 \rangle \\ &+ \delta(\mathbf{p}'_1 - \mathbf{p}''_1) \langle \mathbf{p}'_2\mathbf{p}'_3 | \hat{V}_{23} | \mathbf{p}''_2\mathbf{p}''_3 \rangle \langle \mathbf{p}''_2\mathbf{p}''_3 | \hat{G}_{23}^0(E_{23}) | \mathbf{p}''_2\mathbf{p}''_3 \rangle \\ &+ \delta(\mathbf{p}'_2 - \mathbf{p}''_2) \langle \mathbf{p}'_3\mathbf{p}'_1 | \hat{V}_{31} | \mathbf{p}''_3\mathbf{p}''_1 \rangle \langle \mathbf{p}''_3\mathbf{p}''_1 | \hat{G}_{31}^0(E_{31}) | \mathbf{p}''_3\mathbf{p}''_1 \rangle] \\ &\times d\mathbf{p}''_1 d\mathbf{p}''_2 d\mathbf{p}''_3 \langle \mathbf{p}''_1\mathbf{p}''_2\mathbf{p}''_3 | \hat{T} | \mathbf{p}_1\mathbf{p}_2\mathbf{p}_3 \rangle, \end{aligned} \quad (17.37)$$

其中

$$\hat{G}_{ij}^0(E_{ij}) = \frac{1}{\hat{H}_{ij}^0 - E_{ij} - i\epsilon}, \quad (17.38)$$

$$\hat{H}_{ij}^0 = \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + \frac{\hat{p}_j^2}{2m_j}, \quad E_{ij} = E - \frac{p_k^2}{2m_k}, \quad (17.39)$$

k 为三个粒子中除第 i, j 两粒子外的那个粒子的标号. (17.37)是

$$\langle \mathbf{p}'_1\mathbf{p}'_2\mathbf{p}'_3 | \hat{T} | \mathbf{p}_1\mathbf{p}_2\mathbf{p}_3 \rangle$$

的积分方程, 积分号下的方括号是方程的积分核. 由于出现 δ 函数, 这个核是奇异的. 因此不能用积分方程的一般理论解李-许方程(17.37). 出现 δ 函数的原因是: 在二体力的每次作用下, 三个粒子中总有一个不受影响, 维持它原来的动量. 这种情形又可形象地说成: 三个粒子中有一个与其他两个不相联, 并称(17.37)中的那种奇异核为不相联核. 可以考虑: 经多次作用后三个粒子能否都相联在一起. 用数学的话说就是问: 将(17.37)迭代若干次后能否使得到的新方程的核不含 δ 函数, 成为相联核? 这是不可能的. 因为以二体力相互作用的三个粒子确实可以有这样一种运动过程, 其中有一个粒子始终不与其他粒子作用. 这就是说: 不论将(17.37)

^① Л. Д. Фаддеев, ЖЭТФ, 39(1960)1459.

迭代多少次,得到的新方程的核中总有不相联项,其中含 δ 函数因子.这种困难不能由迭代消除.

然而上面的分析指示出了不相联困难的根源.那就是因为以二体力作用的三体问题中包含了二体问题.如果把二体问题“扣除”掉,剩下的“净”三体问题应不再有这种困难.定义

$$\hat{T}_1 = \hat{V}_{23} - \hat{V}_{23}\hat{G}^0\hat{T}, \quad \hat{T}_2 = \hat{V}_{31} - \hat{V}_{31}\hat{G}^0\hat{T}, \quad \hat{T}_3 = \hat{V}_{12} - \hat{V}_{12}\hat{G}^0\hat{T}. \quad (17.40)$$

将这三式加起来与(17.36)比较知

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3. \quad (17.41)$$

另一方面,任一对粒子 i, j 有李普曼-许温格方程

$$\hat{T}_{ij} = \hat{V}_{ij} - \hat{V}_{ij}\hat{G}_{ij}^0(E_{ij})\hat{T}_{ij}. \quad (17.42)$$

在(17.39)中将 $p_k'^2$ 换成相应的算符 p_k^2 后再代回(17.38)可以看出 $\hat{G}_{ij}^0(E_{ij})$ 就是 $\hat{G}^0(E)$. 因此(17.42)可写成

$$\hat{T}_{ij} = \hat{V}_{ij} - \hat{V}_{ij}\hat{G}^0(E)\hat{T}_{ij}. \quad (17.43)$$

将右边第二项移到左边得

$$\begin{aligned} (\hat{G}^{0-1} + \hat{V}_{ij})\hat{G}^0\hat{T}_{ij} &= \hat{V}_{ij}, \\ \hat{G}^0\hat{T}_{ij} &= \hat{G}_{ij}\hat{V}_{ij}, \end{aligned} \quad (17.44)$$

其中

$$\hat{G}_{ij} = (\hat{G}^{0-1} + \hat{V}_{ij})^{-1} = \frac{1}{\hat{H}^0 + \hat{V}_{ij} - E - i\epsilon}. \quad (17.45)$$

将(17.44)代回(17.42)得 \hat{T}_{ij} 的形式解

$$\hat{T}_{ij} = \hat{V}_{ij} - \hat{V}_{ij}\hat{G}_{ij}\hat{V}_{ij}. \quad (17.46)$$

由此继续往下推导得

$$\begin{aligned} \hat{T}_{ij} &= \hat{V}_{ij}(1 - \hat{G}_{ij}\hat{V}_{ij}) = \hat{V}_{ij}\hat{G}_{ij}(\hat{G}_{ij}^{-1} - \hat{V}_{ij}) = \hat{V}_{ij}\hat{G}_{ij}\hat{G}^{0-1}, \\ \hat{T}_{ij}\hat{G}^0 &= \hat{V}_{ij}\hat{G}_{ij}. \end{aligned} \quad (17.47)$$

将此式代回(17.46)得

$$\hat{T}_{ij} = \hat{V}_{ij} - \hat{T}_{ij}\hat{G}^0(E)\hat{V}_{ij}. \quad (17.48)$$

在此式和(17.43)中令 i, j 为 2, 3, 与(17.40)的第一式联合得

$$T_1 = \hat{T}_{23} + \hat{T}_{23}\hat{G}^0\hat{V}_{23} - \hat{T}_{23}\hat{G}^0\hat{T} - \hat{T}_{23}\hat{G}^0\hat{V}_{23}\hat{G}^0\hat{T}$$

$$\begin{aligned}
&= \hat{T}_{23} - \hat{T}_{23} \hat{G}^0 \hat{T} + \hat{T}_{23} \hat{G}^0 (\hat{V}_{23} - \hat{V}_{23} \hat{G}^0 \hat{T}) \\
&= \hat{T}_{23} - \hat{T}_{23} \hat{G}^0 (\hat{T} - \hat{T}_1) = \hat{T}_{23} - \hat{T}_{23} \hat{G}^0 (\hat{T}_2 + \hat{T}_3). \quad (17.49)
\end{aligned}$$

类似地可得 \hat{T}_2 和 \hat{T}_3 的相应式子. 把它们联立起来就是

$$\begin{bmatrix} \hat{T}_1 \\ \hat{T}_2 \\ \hat{T}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{T}_{23} \\ \hat{T}_{31} \\ \hat{T}_{12} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 & \hat{T}_{23} & \hat{T}_{23} \\ \hat{T}_{31} & 0 & \hat{T}_{31} \\ \hat{T}_{12} & \hat{T}_{12} & 0 \end{bmatrix} \hat{G}^0(E) \begin{bmatrix} \hat{T}_1 \\ \hat{T}_2 \\ \hat{T}_3 \end{bmatrix}. \quad (17.50)$$

设二体问题都已解过, \hat{T}_{ij} 已从(17.43)解出因而是已知的. (17.50)就是 \hat{T}_1 、 \hat{T}_2 和 \hat{T}_3 的联立方程, 称为法捷耶夫方程. 由它解出 \hat{T}_1 、 \hat{T}_2 和 \hat{T}_3 后就可由(17.41)得到三体系的 \hat{T} 算符.

将(17.50)写入一定的表象就是一积分方程组. 右边第一项为非齐次项, 第二项的积分核中有矩阵

$$\hat{M} = \begin{bmatrix} 0 & \hat{T}_{23} & \hat{T}_{23} \\ \hat{T}_{31} & 0 & \hat{T}_{31} \\ \hat{T}_{12} & \hat{T}_{12} & 0 \end{bmatrix}, \quad (17.51)$$

它的每个矩阵元都只与两个粒子有关, 因而与剩下的那个粒子不相联, 那个粒子在这个矩阵元中贡献一 δ 函数因子. 可见法捷耶夫方程(17.50)的核也是不相联的, 困难好像依然存在. 然而将它迭代一次后得

$$\begin{bmatrix} \hat{T}_1 \\ \hat{T}_2 \\ \hat{T}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{T}_{23} \\ \hat{T}_{31} \\ \hat{T}_{12} \end{bmatrix} - \hat{M} \hat{G}^0 \begin{bmatrix} \hat{T}_{23} \\ \hat{T}_{31} \\ \hat{T}_{12} \end{bmatrix} + \hat{M} \hat{G}^0 \hat{M} \hat{G}^0 \begin{bmatrix} \hat{T}_1 \\ \hat{T}_2 \\ \hat{T}_3 \end{bmatrix}, \quad (17.52)$$

积分核矩阵

$$\hat{M} \hat{G}^0 \hat{M} \hat{G}^0 = \begin{bmatrix} \hat{T}_{23} \hat{G}^0 \hat{T}_{31} + \hat{T}_{23} \hat{G}^0 \hat{T}_{12} & \hat{T}_{23} \hat{G}^0 \hat{T}_{12} & \hat{T}_{23} \hat{G}^0 \hat{T}_{31} \\ \hat{T}_{31} \hat{G}^0 \hat{T}_{12} & \hat{T}_{31} \hat{G}^0 \hat{T}_{23} + \hat{T}_{31} \hat{G}^0 \hat{T}_{12} & \hat{T}_{31} \hat{G}^0 \hat{T}_{23} \\ \hat{T}_{12} \hat{G}^0 \hat{T}_{31} & \hat{T}_{12} \hat{G}^0 \hat{T}_{23} & \hat{T}_{12} \hat{G}^0 \hat{T}_{23} + \hat{T}_{12} \hat{G}^0 \hat{T}_{31} \end{bmatrix} \hat{G}^0 \quad (17.53)$$

的每一矩阵元现在都与三个粒子同时有关, 即(17.53)是相联核, 不再含 δ 函数. 这就是说, 法捷耶夫方程迭代一次以后即可用一般积分方程理论求解, 上述困难已解决.

法捷耶夫方程的未知量 \hat{T}_i ($i=1, 2$ 和 3) 写入 $\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \mathbf{p}_3$ 表象后就是

$$\langle \mathbf{p}'_1 \mathbf{p}'_2 \mathbf{p}'_3 | \hat{T}_i | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \mathbf{p}_3 \rangle.$$

在方程(17.50)和(17.52)中参与运算的实际上只有行变量 \mathbf{p}'_1 、 \mathbf{p}'_2 、 \mathbf{p}'_3 , 而列变量

p_1, p_2, p_3 只作参量出现. 因此法捷耶夫方程的未知函数共有九个自变量. 然而系统的平移对称性使总动量的三个分量守恒; 转动对称性使总角动量的平方, 它在空间固定轴 z 和本体固定轴 ζ 上的投影守恒. 这六个守恒量可同时确定, 从而决定了未知函数随六个自变量的变化. 最后要从法捷耶夫方程中求解的只是三个自变量的未知函数. 具体做分离变量时还发现, 可进一步将未知函数约化成两个自变量的函数, 法捷耶夫方程可约化为两个自变量的函数的积分方程^①. 这使得可在必要时用数值方法解三体问题到给定的精确度. 三体问题原则上已解决.

四体、五体、……、 N 体问题也有类似的不相联困难. 解决的办法也是先将体数较少的问题分离出来解决掉, 然后再做净的四体、五体、……、 N 体问题. 这样可得到这类问题的法捷耶夫型方程. 它们的特征是经过几次迭代后能得到具相联核的积分方程, 从而可用一般积分方程理论求解. 然而随着体数增加, 数值计算的复杂程度也大幅度增加. 实际上如不作进一步的近似, 连四体问题也难得算出. 因此从数值计算角度看, 法捷耶夫型方程只实用于少体问题.

§ 17.3 盖尔曼-骆定理^②

由(17.18)及其推导中看出, 若 $\hat{U}_I(0, -\infty)|a(0)\rangle$ 存在, 则必为 \hat{H} 的本征矢, 且本征值与 $|a(0)\rangle$ 相应的 \hat{H}^0 的本征值相同. 然而 \hat{H} 可有与 \hat{H}^0 不同的本征值, 它们是 $\hat{T}(E)$ 的极点. 设 E_a 为 \hat{H} 的这种本征值, 本征矢为 $|a\rangle$; $|a(0)\rangle$ 为 \hat{H}^0 的与 $|a\rangle$ 对应的本征矢, 本征值为 $E_a^{(0)}$. 由于 E_a 为 $\hat{T}(E)$ 的极点, $\hat{U}_I(0, -\infty)|a(0)\rangle$ 应不存在. 那么 $|a\rangle$ 与 $|a(0)\rangle$, E_a 与 $E_a^{(0)}$ 有什么关系? $\hat{U}_I(0, -\infty)$ 在这里又扮演什么角色? 这就是盖尔曼-骆定理要回答的问题.

通过逐次迭代并用数学归纳法可证, (7.144) 可表示为

$$\left. \begin{aligned} \hat{U}_I(t, t_0) &= \sum_{j=0}^{\infty} \hat{U}_I^{(j)}(t, t_0), \quad \hat{U}_I^{(0)}(t, t_0) = 1, \\ \hat{U}_I^{(j)}(t, t_0) &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^j \int_{t_0}^t dt_j \int_{t_0}^{t_j} dt_{j-1} \cdots \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \hat{H}'_I(t_j) \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots \hat{H}'_I(t_1) \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^j \frac{1}{j!} \int_{t_0}^t dt_j \int_{t_0}^{t_j} dt_{j-1} \cdots \int_{t_0}^{t_1} dt_1 T[\hat{H}'_I(t_j) \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots \hat{H}'_I(t_1)], \\ &\quad \text{若 } j \geq 1, \end{aligned} \right\} \quad (17.54)$$

① R. L. Ommes, *Phys. Rev.*, **134**(1964)B 1358.

② M. Gell-Mann and F. Low, *Phys. Rev.*, **84**(1953)350.

符号 T 表示其后各项乘积中各因子自动按时间的早晚次序自右至左依次排列. T 称为编时符号, 它所规定的乘积称编时乘积. 利用编时符号, (17.54) 可紧凑地表示为

$$\hat{U}_I(t, t_0) = T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}'(t') dt'}. \quad (17.55)$$

如将相互作用哈密顿量 \hat{H}' 改为 $\hat{H}' e^{-\epsilon|t|}$, 其中 ϵ 为有限正实数, (17.54) 应改为

$$\left. \begin{aligned} \hat{U}_I(t, t_0; \epsilon) &= \sum_{j=0}^{\infty} \hat{U}_I^{(j)}(t, t_0; \epsilon), \quad \hat{U}_I^{(0)}(t, t_0; \epsilon) = 1, \\ \hat{U}_I^{(j)}(t, t_0; \epsilon) &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^j \frac{1}{j!} \int_{t_0}^t dt_j \int_{t_0}^{t_j} dt_{j-1} \cdots \\ &\quad \times \int_{t_0}^{t_1} dt_1 e^{-\epsilon(|t_j| + |t_{j-1}| + \cdots + |t_1|)} T[\hat{H}'_I(t_j) \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots \hat{H}'_I(t_1)], \\ &\quad \text{如 } j \geq 1, \end{aligned} \right\} (17.56)$$

其中

$$\hat{H}'_I(t) = e^{i\frac{\hat{H}^0}{\hbar}t} \hat{H}' e^{-i\frac{\hat{H}^0}{\hbar}t}. \quad (17.57)$$

按(17.15)后面的讨论应有

$$\hat{U}_I(t, t_0) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \hat{U}_I(t, t_0; \epsilon), \quad (17.58)$$

$$\hat{U}_I(0, -\infty) |a(0)\rangle = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \hat{U}_I(0, -\infty; \epsilon) |a(0)\rangle. \quad (17.59)$$

所谓 $\hat{U}_I(0, -\infty) |a(0)\rangle$ 是否存在即指(17.59)右边的极限是否存在. 即使 $\hat{U}_I(0, -\infty) |a(0)\rangle$ 不存在,

$$\frac{\hat{U}_I(0, -\infty) |a(0)\rangle}{\langle a(0) | \hat{U}_I(0, -\infty) |a(0)\rangle} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\hat{U}_I(0, -\infty; \epsilon) |a(0)\rangle}{\langle a(0) | \hat{U}_I(0, -\infty; \epsilon) |a(0)\rangle} \quad (17.60)$$

仍可存在. 于是有下述的盖尔曼-骆定理:

如果对 \hat{H}^0 的本征态矢量 $|a(0)\rangle$, 态矢量

$$|a\rangle = \frac{\hat{U}_I(0, -\infty) |a(0)\rangle}{\langle a(0) | \hat{U}_I(0, -\infty) |a(0)\rangle} \quad (17.61)$$

存在, 则它就是 \hat{H} 的本征态矢量:

$$\hat{H} |a\rangle = E_a |a\rangle, \quad (17.62)$$

且归一化为

$$\langle a(0) | a\rangle = 1, \quad (17.63)$$

能量修正为

$$\Delta E_a = E_a - E_a^{(0)} = \langle a(0) | \hat{H}' | a \rangle. \quad (17.64)$$

证 记

$$|a\rangle_\epsilon = \hat{U}_I(0, -\infty; \epsilon) |a(0)\rangle, \quad (17.65)$$

则

$$\begin{aligned} (\hat{H}^0 - E_a^{(0)}) |a\rangle_\epsilon &= (\hat{H}^0 - E_a^{(0)}) \hat{U}_I(0, -\infty; \epsilon) |a(0)\rangle \\ &= i\hbar [\hat{H}^0, \hat{U}_I(0, -\infty; \epsilon)] |a(0)\rangle. \end{aligned} \quad (17.66)$$

由(17.56)知,为计算此式中的泊松括号,需计算

$$\begin{aligned} [\hat{H}^0, \hat{H}'_I(t_j) \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots \hat{H}'_I(t_1)] &= [\hat{H}^0, \hat{H}'_I(t_j)] \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots \hat{H}'_I(t_1) \\ &+ \hat{H}'_I(t_j) [\hat{H}^0, \hat{H}'_I(t_{j-1})] \cdots \hat{H}'_I(t_1) + \cdots + \hat{H}'_I(t_j) \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots [\hat{H}^0, \hat{H}'_I(t_1)]. \end{aligned}$$

$$\text{按(7.131)} \quad [\hat{H}^0, \hat{H}'_I(t)] = -\frac{d\hat{H}'_I(t)}{dt},$$

因此

$$\begin{aligned} &[\hat{H}^0, \hat{H}'_I(t_j) \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots \hat{H}'_I(t_1)] \\ &= -\left(\frac{\partial}{\partial t_j} + \frac{\partial}{\partial t_{j-1}} + \cdots + \frac{\partial}{\partial t_1} \right) \hat{H}'_I(t_j) \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots \hat{H}'_I(t_1). \end{aligned} \quad (17.67)$$

于是

$$\begin{aligned} (\hat{H}^0 - E_a^{(0)}) |a\rangle_\epsilon &= \sum_{j=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^{j-1} \frac{1}{j!} \int_{-\infty}^0 dt_j \int_{-\infty}^0 dt_{j-1} \cdots \\ &\times \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{i(t_j+t_{j-1}+\cdots+t_1)} \mathsf{T} \{ [\hat{H}^0, \hat{H}'_I(t_j) \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots \hat{H}'_I(t_1)] \} |a(0)\rangle \\ &= -\sum_{j=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^{j-1} \frac{1}{j!} \int_{-\infty}^0 dt_j \int_{-\infty}^0 dt_{j-1} \cdots \times \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{i(t_j+t_{j-1}+\cdots+t_1)} \\ &\times \mathsf{T} \left\{ \left(\sum_{l=1}^j \frac{\partial}{\partial t_l} \right) \hat{H}'_I(t_j) \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots \hat{H}'_I(t_1) \right\} |a(0)\rangle. \end{aligned} \quad (17.68)$$

编时乘积有表达式

$$\begin{aligned} &\mathsf{T}[\hat{H}'_I(t_j) \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots \hat{H}'_I(t_1)] \\ &= \sum_P \hat{P} \theta(t_j - t_{j-1}) \cdots \theta(t_j - t_1) \cdots \theta(t_{j-1} - t_1) \cdots \hat{H}'_I(t_j) \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots \hat{H}'_I(t_1) \end{aligned} \quad (17.69)$$

其中 \hat{P} 表示不同时刻间的各种可能的排列, \sum_P 表示对这些排列的求和,

$$\theta(t-t') = \begin{cases} 1, & \text{若 } t \geq t' \\ 0, & \text{若 } t < t' \end{cases} \quad (17.70)$$

为阶跃函数. 由于

$$\left(\sum_{l=1}^j \frac{\partial}{\partial t_l} \right) \theta(t_j - t_{j-1}) \cdots \theta(t_j - t_1) \cdots \theta(t_{j-1} - t_1) \cdots = 0,$$

有

$$\begin{aligned} & \left(\sum_{l=1}^j \frac{\partial}{\partial t_l} \right) \mathcal{T}[\hat{H}'_I(t_j) \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots \hat{H}'_I(t_1)] \\ &= \mathcal{T} \left[\left(\sum_{l=1}^j \frac{\partial}{\partial t_l} \right) \hat{H}'_I(t_j) \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots \hat{H}'_I(t_1) \right]. \end{aligned} \quad (17.71)$$

代入(17.68)得

$$\begin{aligned} (\hat{H}^0 - E_a^{(0)}) |a\rangle_\epsilon &= - \sum_{j=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^{j-1} \frac{1}{j!} \int_{-\infty}^0 dt_j \int_{-\infty}^0 dt_{j-1} \cdots \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon(t_j + t_{j-1} + \cdots + t_1)} \\ &\quad \times \left(\sum_{l=1}^j \frac{\partial}{\partial t_l} \right) \mathcal{T}[\hat{H}'_I(t_j) \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots \hat{H}'_I(t_1)] |a(0)\rangle. \end{aligned}$$

此式右边被积函数以及微分和积分运算对 $t_j, t_{j-1}, \cdots, t_1$ 都是对称的, 故可只保留对 t_j 的微分同时将结果乘以 j . 对 t_j 作分部积分, 积出部分在 $-\infty$ 的取值由于因子 $e^{-\epsilon\infty}$ 而为零. 注意 $\hat{H}'_I(0) = \hat{H}'$ 得

$$\begin{aligned} (\hat{H}^0 - E_a^{(0)}) |a\rangle_\epsilon &= -\hat{H}' |a\rangle_\epsilon + \epsilon \sum_{j=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^{j-1} \frac{1}{(j-1)!} \int_{-\infty}^0 dt_j \int_{-\infty}^0 dt_{j-1} \cdots \\ &\quad \times \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon(t_j + t_{j-1} + \cdots + t_1)} \mathcal{T}[\hat{H}'_I(t_j) \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots \hat{H}'_I(t_1)] |a(0)\rangle. \end{aligned}$$

将相互作用哈密顿量一般地写成 $g\hat{H}'$, 实际相互作用哈密顿量是在其中取 $g=1$ 的结果. 这样可将 $|a\rangle_\epsilon$ 看作 g 的函数. 注意

$$\left(-\frac{i}{\hbar} \right)^{j-1} \frac{1}{(j-1)!} g^j = i\hbar g \frac{\partial}{\partial g} \left[\left(-\frac{i}{\hbar} \right)^j \frac{1}{j!} g^j \right],$$

与(17.56)比较知

$$(\hat{H}^0 - E_a^{(0)}) |a\rangle_\epsilon = -g\hat{H}' |a\rangle_\epsilon + \epsilon i\hbar g \frac{\partial}{\partial g} |a\rangle_\epsilon. \quad (17.72)$$

移项后得

$$(\hat{H} - E_a^{(0)}) |a\rangle_\epsilon = \epsilon i\hbar g \frac{\partial}{\partial g} |a\rangle_\epsilon, \quad (17.73)$$

其中 $\hat{H} = \hat{H}^0 + g\hat{H}'$. 如果 $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} |a\rangle_\epsilon$ 存在, 则 $\epsilon \rightarrow 0$ 时(17.73)右边趋于零, 从而使 $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} |a\rangle_\epsilon$ 成为 \hat{H} 的本征矢且本征值就是 $E_a^{(0)}$. 然而定理的条件并非这一极限存在, 而是

$$|a\rangle = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{|a\rangle_\epsilon}{\langle a(0)|a\rangle_\epsilon} \quad (17.74)$$

存在. 在(17.73)两边除以 $\langle a(0)|a\rangle_\epsilon$, 利用

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial g} \frac{|a\rangle_\epsilon}{\langle a(0)|a\rangle_\epsilon} &= \frac{1}{\langle a(0)|a\rangle_\epsilon} \frac{\partial}{\partial g} |a\rangle_\epsilon + \left(\frac{\partial}{\partial g} \frac{1}{\langle a(0)|a\rangle_\epsilon} \right) |a\rangle_\epsilon \\ &= \frac{1}{\langle a(0)|a\rangle_\epsilon} \frac{\partial}{\partial g} |a\rangle_\epsilon - \left(\frac{\partial}{\partial g} \ln \langle a(0)|a\rangle_\epsilon \right) \frac{|a\rangle_\epsilon}{\langle a(0)|a\rangle_\epsilon}, \end{aligned}$$

得

$$(\hat{H} - E_a^{(0)} - \epsilon i \hbar g \frac{\partial}{\partial g} \ln \langle a(0)|a\rangle_\epsilon) \frac{|a\rangle_\epsilon}{\langle a(0)|a\rangle_\epsilon} = \epsilon i \hbar g \frac{\partial}{\partial g} \frac{|a\rangle_\epsilon}{\langle a(0)|a\rangle_\epsilon}.$$

在两边先取 $g=1$ 然后令 $\epsilon \rightarrow 0$. 由于极限(17.74)存在, 右边趋于零, 从而有

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}|a\rangle &= E_a|a\rangle, \quad E_a = E_a^{(0)} + \Delta E_a \\ \Delta E_a &= i\hbar \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \lim_{g \rightarrow 1} \left(\epsilon g \frac{\partial}{\partial g} \ln \langle a(0)|a\rangle_\epsilon \right). \end{aligned} \right\} \quad (17.75)$$

其中第一式即(17.62). 由(17.74)直接得(17.63). 在(17.62)两边左乘以 $\langle a(0)|$ 并利用 $\langle a(0)|\hat{H}^0 = \langle a(0)|E_a^{(0)}$ 和(17.63)即得(17.64). 于是定理得证. 证毕.

§ 17.4 微扰展开

用 $[|n(0)\rangle]$ 表示 \hat{H}^0 的完备正交归一化的本征矢系, $[E_n^{(0)}]$ 为相应的本征值. 按盖尔曼-骆定理, 与 \hat{H}^0 的一个本征矢, 例如 $|0(0)\rangle$ 相应的 \hat{H} 的本征矢为

$$|0\rangle = \frac{\hat{U}_I(0, -\infty)|0(0)\rangle}{\langle 0(0)|\hat{U}_I(0, -\infty)|0(0)\rangle}, \quad (17.76)$$

相应的能量修正为

$$\Delta E_0 = E_0 - E_0^{(0)} = \langle 0(0)|\hat{H}'|0\rangle, \quad (17.77)$$

其中 E_0 为 $|0\rangle$ 的 \hat{H} 的本征值. 模仿(17.16)至(17.17)间的推导, 可将(17.76)右边的分子展开

$$\hat{U}_I(0, -\infty)|0(0)\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} \hat{U}_I^{(j)}(0, -\infty)|0(0)\rangle, \quad (17.78)$$

其中

$$\hat{U}_I^{(0)}(0, -\infty)|0(0)\rangle = |0(0)\rangle, \quad (17.79)$$

$$\begin{aligned} \hat{U}_I^{(j \neq 0)}(0, -\infty)|0(0)\rangle &= \left(\frac{1}{E_0^{(0)} - \hat{H}^0 + i\epsilon} \hat{H}' \right)^j |0(0)\rangle \\ &= \sum_n |n(0)\rangle \frac{1}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)} + i\epsilon} \sum_{n_{j-1}} H'_{nn_{j-1}} \frac{1}{E_0^{(0)} - E_{n_{j-1}}^{(0)} + i\epsilon} \\ &\times \sum_{n_{j-2}} H'_{n_{j-1}n_{j-2}} \frac{1}{E_0^{(0)} - E_{n_{j-2}}^{(0)} + i\epsilon} \dots \\ &\times \sum_{n_2} H'_{n_3n_2} \frac{1}{E_0^{(0)} - E_{n_2}^{(0)} + i\epsilon} \sum_{n_1} H'_{n_2n_1} \frac{1}{E_0^{(0)} - E_{n_1}^{(0)} + i\epsilon} H'_{n_10}, \end{aligned} \quad (17.80)$$

$$\hat{H}'_{n_i n_j} = \langle n_i(0) | \hat{H}' | n_j(0) \rangle. \quad (17.81)$$

将求和指标 $n, n_{j-1}, n_{j-2}, \dots, n_2, n_1$ 顺序排列, 自左至右检视, 在第一次发现指标为 0 的地方停下来. 设这个 0 的左边有 j_1 个非零指标. 将它们重新记作 $n, n_{j_1-1}, n_{j_1-2}, \dots, n_2, n_1$. 在这个 0 的右边有 $j_2 = j - j_1$ 个指标, 按顺序将它们重新记作 $n'_{j_2-1}, n'_{j_2-2}, \dots, n'_2, n'_1, 0$. 于是(17.80)可写成

$$\hat{U}_I^{(j)}(0, -\infty)|0(0)\rangle = \sum_{j_1+j_2=j} \hat{U}_I^{(j_1)}(0, -\infty)|0(0)\rangle_{\bar{0}} \langle 0(0) | U_I^{(j_2)}(0, -\infty)|0(0)\rangle, \quad (17.82)$$

其中

$$\hat{U}_I^{(0)}(0, -\infty)|0(0)\rangle_{\bar{0}} = |0(0)\rangle, \quad (17.83)$$

$$\begin{aligned} \hat{U}_I^{(j \neq 0)}(0, -\infty)|0(0)\rangle_{\bar{0}} &= \sum_{n \neq 0} |n(0)\rangle \frac{1}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)} + i\epsilon} \sum_{n_{j-1} \neq 0} H'_{nn_{j-1}} \\ &\times \frac{1}{E_0^{(0)} - E_{n_{j-1}}^{(0)} + i\epsilon} \sum_{n_{j-2} \neq 0} H'_{n_{j-1}n_{j-2}} \frac{1}{E_0^{(0)} - E_{n_{j-2}}^{(0)} + i\epsilon} \dots \\ &\times \sum_{n_2 \neq 0} H'_{n_3n_2} \frac{1}{E_0^{(0)} - E_{n_2}^{(0)} + i\epsilon} \sum_{n_1 \neq 0} H'_{n_2n_1} \frac{1}{E_0^{(0)} - E_{n_1}^{(0)} + i\epsilon} H'_{n_10}. \end{aligned} \quad (17.84)$$

下标 $\bar{0}$ 表示求和指标 $n_1, n_2, \dots, n_{j-2}, n_{j-1}$ 和 n 均不取“始态”指标 0. 如果 $E_0^{(0)}$ 不简并, 这就保证上式中的能量分母实部不为零. 下面将证明, 如果 $E_0^{(0)}$ 简并, 也可通过取正确零级近似态 $|0(0)\rangle$, 使与 $|0(0)\rangle$ 简并的态排除在求和之外, 以使能量分母实部不为零. 不论哪种情况, 都可在(17.84)中令 $\epsilon = 0$.

将(17.83)和(17.84)缩写成

$$\hat{U}_I^{(j)}(0, -\infty)|0(0)\rangle_{\bar{0}} = \left(\frac{1}{E_0^{(0)} - \hat{H}^0} \hat{H}' \right)^j |0(0)\rangle_{\bar{0}}, \quad (17.85)$$

代入(17.82)再代入(17.78)得

$$\hat{U}_I(0, -\infty)|0(0)\rangle = \hat{U}_I(0, -\infty)|0(0)\rangle_{\bar{0}} \langle 0(0) | \hat{U}_I(0, -\infty) | 0(0) \rangle, \quad (17.86)$$

其中

$$\begin{aligned} \hat{U}_I(0, -\infty)|0(0)\rangle_{\bar{0}} &= \sum_{j=0}^{\infty} \hat{U}_I^{(j)}(0, -\infty)|0(0)\rangle_{\bar{0}} \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{1}{E_0^{(0)} - \hat{H}^0} \hat{H}' \right)^j |0(0)\rangle_{\bar{0}}. \end{aligned} \quad (17.87)$$

再代入(17.76)和(17.77)得 \hat{H} 的本征矢和本征值的微扰展开:

$$|0\rangle = \hat{U}_I(0, -\infty)|0(0)\rangle_{\bar{0}} = \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{1}{E_0^{(0)} - \hat{H}^0} \hat{H}' \right)^j |0(0)\rangle_{\bar{0}}, \quad (17.88)$$

$$\begin{aligned} E_0 &= E_0^{(0)} + \langle 0(0) | \hat{H}' \hat{U}_I(0, -\infty) | 0(0) \rangle_{\bar{0}} \\ &= E_0^{(0)} + \sum_{j=0}^{\infty} \langle 0(0) | \hat{H}' \left(\frac{1}{E_0^{(0)} - \hat{H}^0} \hat{H}' \right)^j | 0(0) \rangle_{\bar{0}}. \end{aligned} \quad (17.89)$$

由于能量分母中只出现 \hat{H}^0 的本征值, 且所有求和指标均不取始态指标 0, (17.88) 优于原先的微扰展开(12.8).

现在考虑从 \hat{H}^0 的简并能级出发作微扰, 看如何选取正确的零级近似态. 设 \hat{H}^0 的本征值 $E_0^{(0)}$ 是 f 度简并的, $|01(0a)\rangle, |02(0a)\rangle, \dots, |0f(0a)\rangle$ 是它对应的一组正交归一本征态矢量,

$$\hat{H}^0 |0i(0a)\rangle = E_0^{(0)} |0i(0a)\rangle, \quad i = 1, 2, \dots, f. \quad (17.90)$$

由于简并能级的正交归一本征态矢量系有无穷多种不同取法, 这里特别用一个标号 a 来表示其中的某一取法. 在(17.78)~(17.80)中用 $|0i(0a)\rangle$ 代替 $|0(0)\rangle$. 在这样取代过的(17.80)中将求和指标顺序排列为 $n, n_{j-1}, n_{j-2}, \dots, n_2, n_1$, 自左至右检视, 在第一次发现 $0i'$ 的地方停下来, $i' = 1, 2, \dots, f$. 设这个 0 指标左边有 j_1 个非零指标, 它们都不具 $0i'$ ($i' = 1, 2, \dots, f$) 的形式, 重新记作 $n, n_{j_1-1}, n_{j_1-2}, \dots, n_2, n_1$. 在这个 0 指标右边有 $j_2 = j - j_1$ 个指标. 于是有

$$\hat{U}_I^{(j)}(0, -\infty)|0i(0a)\rangle = \sum_{j_1+j_2=j} \sum_{i'=1}^f \hat{U}_I^{j_1}(0, -\infty)|0i'(0a)\rangle_{\bar{0}}$$

$$\times \langle 0i'(0a) | \hat{U}_I^{(j_2)}(0, -\infty) | 0i(0a) \rangle.$$

其中

$$\hat{U}_I^{(0)}(0, -\infty) | 0i'(0a) \rangle_{\bar{0}} = | 0i'(0a) \rangle,$$

$$\begin{aligned} \hat{U}_I^{(j \neq 0)}(0, -\infty) | 0i'(0a) \rangle_{\bar{0}} &= \sum_{n \neq 0} | n(0) \rangle \frac{1}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)} + i\epsilon} \sum_{n_{j-1} \neq 0} H'_{nn_{j-1}} \\ &\times \frac{1}{E_0^{(0)} - E_{n_{j-1}}^{(0)} + i\epsilon} \sum_{n_{j-2} \neq 0} H'_{n_{j-1}n_{j-2}} \frac{1}{E_0^{(0)} - E_{n_{j-2}}^{(0)} + i\epsilon} \dots \\ &\times \sum_{n_2 \neq 0} H'_{n_3n_2} \frac{1}{E_0^{(0)} - E_{n_2}^{(0)} + i\epsilon} \sum_{n_1 \neq 0} H'_{n_2n_1} \frac{1}{E_0^{(0)} - E_{n_1}^{(0)} + i\epsilon} H'_{n_1 0i'}, \end{aligned}$$

式中诸和号的下标表示 $n_1, n_2, \dots, n_{j-2}, n_{j-1}$ 和 n 均不取 $E_0^{(0)}$ 对应的 \hat{H}^0 的本征态指标 $01, 02, \dots, 0f$, 这也是下标 $\bar{0}$ 表示的意思. 由此

$$\begin{aligned} \hat{U}_I(0, -\infty) | 0i(0a) \rangle &= \sum_{i'=1}^f \hat{U}_I(0, -\infty) | 0i'(0a) \rangle_{\bar{0}} \\ &\times \langle 0i'(0a) | \hat{U}_I(0, -\infty) | 0i(0a) \rangle. \end{aligned} \quad (17.91)$$

定义 f 阶矩阵 \mathbf{U} , 它的第 i' 行第 i 列矩阵元为

$$U_{i'i} \equiv \langle 0i'(0a) | \hat{U}_I(0, -\infty) | 0i(0a) \rangle, \quad i', i = 1, 2, \dots, f. \quad (17.92)$$

求解此矩阵的本征值问题. 设它有本征值 U_1 , 对应本征矢

$$\mathbf{C}_1 = \begin{bmatrix} C_{11} \\ C_{21} \\ \vdots \\ C_{i1} \\ \vdots \\ C_{f1} \end{bmatrix},$$

因而 $\mathbf{U}\mathbf{C}_1 = U_1\mathbf{C}_1$. 此式又可表示为

$$\sum_{i=1}^f \langle 0i'(0a) | \hat{U}_I(0, -\infty) | 0i(0a) \rangle C_{i1} = U_1 C_{i'1}. \quad (17.93)$$

构造与 \mathbf{C}_1 正交且自身正交归一的矢量系

$$\mathbf{C}_k = \begin{bmatrix} C_{1k} \\ C_{2k} \\ \vdots \\ C_{ik} \\ \vdots \\ C_{fk} \end{bmatrix}, \quad k = 2, 3, \dots, f,$$

从而

$$\sum_{i=1}^f C_{ik'}^* C_{ik} = \delta_{k',k}, \quad k', k = 1, 2, \dots, f. \quad (17.94)$$

这里已设 \mathbf{C}_1 也是归一的. 用 C_{ik} 为系数, 叠加成态

$$|0k(0b)\rangle = \sum_{i=1}^f C_{ik} |0i(0a)\rangle, \quad k = 1, 2, \dots, f. \quad (17.95)$$

它们都是 \hat{H}^0 的本征态:

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 |0k(0b)\rangle &= \sum_{i=1}^f C_{ik} \hat{H}^0 |0i(0a)\rangle = \sum_{i=1}^f C_{ik} E_0^{(0)} |0i(0a)\rangle \\ &= E_0^{(0)} |0k(0b)\rangle, \quad k = 1, 2, \dots, f, \end{aligned}$$

本征值都是 $E_0^{(0)}$, 且是正交归一的:

$$\begin{aligned} \langle 0k'(0b) | 0k(0b)\rangle &= \sum_{i', i=1}^f C_{i'k'}^* C_{ik} \langle 0i'(0a) | 0i(0a)\rangle \\ &= \sum_{i=1}^f C_{ik'}^* C_{ik} = \delta_{k'k}, \quad k', k = 1, 2, \dots, f. \end{aligned} \quad (17.96)$$

用态系 $[|0k(0b)\rangle]$ 代替 $[|0i(0a)\rangle]$, 从零级近似态 $|01(0b)\rangle$ 出发作微扰, 由于

$$\begin{aligned} &\langle 0k'(0b) | \hat{U}_I(0, -\infty) | 01(0b)\rangle \\ &= \sum_{i', i=1}^f C_{i'k'}^* \langle 0i'(0a) | \hat{U}_I(0, -\infty) | 0i(0a)\rangle C_{i1} = U_1 \sum_{i'=1}^f C_{i'k'}^* C_{i'1} = U_1 \delta_{k'1}, \end{aligned}$$

(17.91) 给出

$$\hat{U}_I(0, -\infty) |0_1(0b)\rangle = U_1(0, -\infty) |01(0b)\rangle_{\bar{0}} \langle 01(0b) | \hat{U}_I(0, -\infty) | 01(0b)\rangle. \quad (17.97)$$

重新定义

$$|0(0)\rangle = |01(0b)\rangle,$$

由这个零级近似态出发的微扰展开导致 (17.86) 和 (17.87), 并使 (17.88) 和 (17.89) 成立, 其中 $\bar{0}$ 表示在求和中排除 $E_0^{(0)}$ 对应的 \hat{H}^0 的所有本征态, $|0i(0b)\rangle$, $i = 1, 2, \dots, f$. 这个零级近似态因而称为正确的零级近似态. 即正确的零级近似态为 (17.92) 定义的矩阵 \mathbf{U} 的本征态.

采用级数展开 (17.78) ~ (17.81), 将其中 $|0(0)\rangle$ 改作 $|0i(0a)\rangle$, 取到 $j = 1$ 的项得

$$U_{i'i} = \delta_{i'i} + \frac{1}{i\epsilon} (H_0^a)_{i'i},$$

其中

$$(H_0^a)_{i'i} = \langle 0i'(0a) | \hat{H}' | 0i(0a) \rangle$$

与 § 12.1 中的定义相同. 用 H_0^a 表示以 $(H_0^a)_{i'i}$ 为第 i' 行第 i 列矩阵元的 f 阶矩阵, 在这一级近似下正确零级近似态为 H_0^a 的本征态, 可由 (12.16) ~ (12.18) 求得. 可见 § 12.1 中用久期方程求解正确零级近似态的方法是本节前述方法的一级近似. 本节是微扰展开的形式理论, 原则上包含求解任意高级近似的方法.

§ 12.1 末关于用守恒量确定正确零级近似态的办法在这里仍有效. 设一组力学量 \hat{Q} 在有无微扰两种情形下均守恒, 即其中每一量与 \hat{H} 和 \hat{H}^0 都对易, 因而与 $\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0$ 也对易. 这使它们与 $\hat{U}_I(0, -\infty)$ 对易:

$$\hat{Q}\hat{U}_I(0, -\infty) = \hat{U}_I(0, -\infty)\hat{Q}. \quad (17.98)$$

设 \hat{Q} 与 \hat{H}^0 组成完备力学量组, 用它们可确定零级近似态. 这就是说, 可用 \hat{Q} 的不同取值来区别与简并本征值 $E_0^{(0)}$ 对应的 \hat{H}^0 的不同本征态. 将 $E_0^{(0)}$ 能级中 $Q = Q_i$ 的态记作 $|0i(0Q)\rangle$,

$$\hat{Q}|0i(0Q)\rangle = Q_i|0i(0Q)\rangle.$$

按(17.98)

$$\begin{aligned} \hat{Q}\hat{U}_I(0, -\infty)|0i(0Q)\rangle &= \hat{U}_I(0, -\infty)\hat{Q}|0i(0Q)\rangle \\ &= Q_i\hat{U}_I(0, -\infty)|0i(0Q)\rangle, \end{aligned}$$

表明 $\hat{U}_I(0, -\infty)|0i(0Q)\rangle$ 也是 \hat{Q} 的本征态, 本征值还是 Q_i . 由不同本征值对应的本征态间的正交性得

$$\langle 0i'(0Q) | \hat{U}_I(0, -\infty) | 0i(0Q) \rangle = U_i \delta_{i'i}, \quad (17.99)$$

U_i 为由此式定义的常数. 此式表明, 若用 $|0i(0Q)\rangle$ 当作 $|0i(0a)\rangle$ 按 (17.92) 构造矩阵 U , 则 U 矩阵是对角的, $|0i(0Q)\rangle$ 即是它的第 i 本征态. 由 \hat{Q} 与 \hat{H}^0 共同确定的态 $|0i(0Q)\rangle$, $i = 1, 2, \dots, f$, 都是正确的零级近似态.

§ 17.5 戈德斯通图与戈德斯通定理^① 相连展开

考虑一具二体相互作用的费米子系统. 微扰展开可进一步优化. 将理论写成二次量子化的形式, 二体相互作用哈密顿量形如 (10.53). 其中每一项有两个粒子的湮没算符和两个粒子的产生算符, 因而同时改变两个粒子的状态. 用两端连有入射和出射实线的波线表示这种作用 (见图 17.1). 箭头指向一端的实线代表一个在作用中消失的粒子, 而箭头离开一端的实线则代表一个在作用中产生的粒子. 粒子系

^① J. Goldstone, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A239**(1957)267.

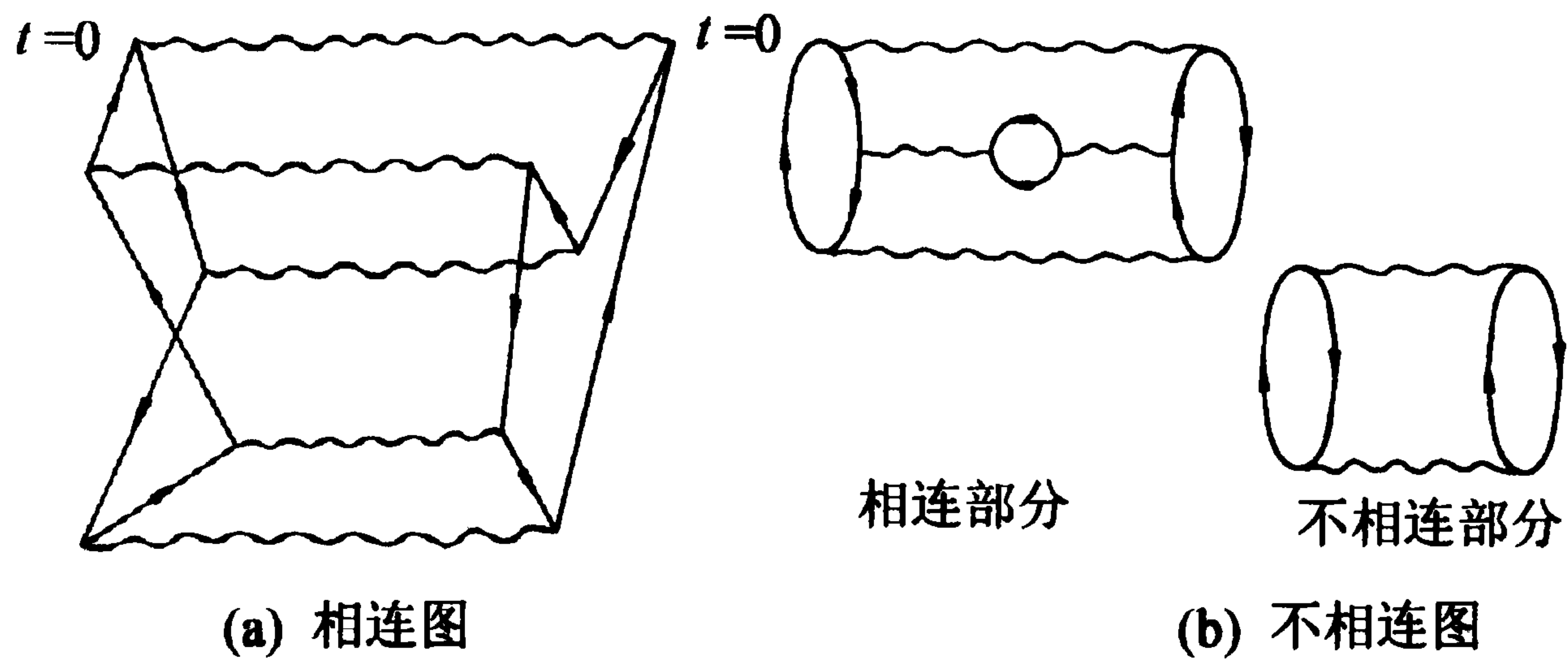


图 17.1 戈德斯通图

的演化就是不断有一些粒子消失又不断有一些粒子产生的过程. 在一次作用中产生的粒子在另一次作用中可能消失. 于是, 上述表示作用的图形用代表粒子的实线彼此连接, 表示出粒子系的演化过程. 这就是戈德斯通图(图 17.1).

将 \hat{H}^0 取作单粒子哈密顿量之和, \hat{H}' 为二体相互作用. \hat{H}^0 的本征态 $|n(0)\rangle$ 就是一部分单粒子态被填充而另一部分单粒子态空着的状态. 其中作为微扰出发点的状态 $|0(0)\rangle$ 常被称为真空态. 真空态中被填充了粒子的单粒子态的集合叫费米海. 如果粒子间相互作用使费米海外的单粒子态中出现一个粒子, 就说该态中产生了一个粒子, 并用向上离开这一作用波线端点的带箭头的实线表示. 如果作用使费米海外的单粒子态中原有的一个粒子消失, 就说该态中的一个粒子被湮没了, 并用向上进入这一作用波线端点的带箭头的实线表示. 如果作用使费米海内一单粒子态中的一个粒子消失, 就说该态中产生了一个空穴, 并用向下进入这一作用波线端点的带箭头的实线表示, 如果作用使费米海内原有的一个空穴重新被填充, 就说该态中的空穴被消灭了, 并用向下离开这一作用波线端点的带箭头的实线表示. 作用波线总画成水平的. 各波线按由下到上的顺序表示出这些作用发生的先后. 有了这些规则人们就能用戈德斯通图表示出粒子系的演化过程.

将(17.76)中的 $\hat{U}_I(0, -\infty)$ 表成(17.54)的形式. 这样做的时候总是把它当作(17.56)在 $\epsilon \rightarrow 0$ 时的极限. 由于最后时刻 $t=0$, 而 $t=0$ 时力学量的薛定谔图像和相互作用图像相同, (17.77)可表示为

$$\Delta E_0 = \frac{\langle 0(0) | T[\hat{H}'_I(0) \hat{U}_I(0, -\infty)] | 0(0) \rangle}{\langle 0(0) | \hat{U}_I(0, -\infty) | 0(0) \rangle}. \quad (17.100)$$

将(17.54)代入, 分子为

$$\begin{aligned} \langle 0(0) | T[\hat{H}'_I(0) \hat{U}_I(0, -\infty)] | 0(0) \rangle &= \sum_{j=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^j \frac{1}{j!} \int_{-\infty}^0 dt_j \int_{-\infty}^0 dt_{j-1} \cdots \\ &\times \int_{-\infty}^0 dt_1 \langle 0(0) | T[\hat{H}'_I(0) \hat{H}'_I(t_j) \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots \hat{H}'_I(t_1)] | 0(0) \rangle. \end{aligned} \quad (17.101)$$

考虑(17.101)右边积分中不为零的贡献. 在 0 时刻, $\hat{H}'_I(0)$ 将最后两对粒子 - 空穴

湮没. 从 0 时刻向前追溯, 看这些粒子和空穴是哪些时刻的 \hat{H}'_1 产生的, 这些作用还产生或湮没了哪些粒子或空穴. 再追踪这些粒子或空穴, 看它们又是由哪些时刻的 \hat{H}'_1 产生或湮没. 如此追踪下去, 直到这一演化过程的起点. 在起点时刻, \hat{H}'_1 从真空态 $|0(0)\rangle$ 产生两对粒子-空穴, 由它们演化出上述被追溯的过程. 这过程的起点时刻是(17.101)积分号下从 t_1 到 t_j 共 j 个时刻中的一个, 但不一定是其中最早的, 因为除被追溯的过程外还可能有其他过程. 将被追溯的过程画成戈德斯通图, 它的各部分都与 0 时刻的作用 $\hat{H}'_1(0)$ 相连, 称为戈德斯通图的相连部分[图 17.1(b)中左半部分]. 设这一部分除 0 时刻外还涉及 j_1 个时刻的作用, $j_1 \leq j$, 若 $j_1 = j$ 则相应的 j 次作用的戈德斯通图只有相连部分, 称为相连图[图 17.1(a)]. 否则另有 $j_2 = j - j_1$ 个时刻的作用, 它们只能导致从真空态 $|0(0)\rangle$ 开始到真空态 $|0(0)\rangle$ 结束的演化. 这种演化与 0 时刻的作用 $\hat{H}'_1(0)$ 不相连, 将它们画成戈德斯通图, 就成为 j 次作用的戈德斯通图的不相连部分[图 17.1(b)的右半部分]. 有不相连部分的戈德斯通图称为不相连图[图 17.1(b)].

将图的相连部分的 j_1 个时刻重新记作 t_1, t_2, \dots, t_{j_1} , 它们对(17.101)中的 j 次积分贡献一个因子

$$I_1(j_1) = \int_{-\infty}^0 dt_{j_1} \int_{-\infty}^0 dt_{j_1-1} \cdots \int_{-\infty}^0 dt_1 \langle 0(0) | \times T[\hat{H}'_1(0)\hat{H}'_1(t_{j_1})\hat{H}'_1(t_{j_1-1})\cdots\hat{H}'_1(t_1)] | 0(0)\rangle_L, \quad (17.102)$$

称为原积分的相连因子. 下标 L 表示在被积函数中只计相连图的贡献. 将余下的 j_2 个时刻重新记作 $t'_1, t'_2, \dots, t'_{j_2}$, 它们对(17.101)中的 j 次积分贡献一个因子

$$I_2(j_2) = \int_{-\infty}^0 dt'_{j_2} \int_{-\infty}^0 dt'_{j_2-1} \cdots \int_{-\infty}^0 dt' \langle 0(0) | \times T[\hat{H}'_1(t'_{j_2})\hat{H}'_1(t'_{j_2-1})\cdots\hat{H}'_1(t'_1)] | 0(0)\rangle, \quad (17.103)$$

称为原积分的不相连因子, 对应戈德斯通图的不相连部分. 将 j 个时刻分成两组, 各含 j_1 个时刻和 j_2 个时刻的方式共有 $C_{j_1}^j = \frac{j!}{j_1! j_2!}$ 种, 且 j_1 和 j_2 可变, 只要 $j_1 + j_2 = j$ 即可. (17.101)中的 j 次积分可分解为

$$I(j) = \sum_{j_1+j_2=j} \frac{j!}{j_1! j_2!} I_1(j_1) I_2(j_2). \quad (17.104)$$

代入(17.101)得

$$\langle 0(0) | T[\hat{H}'_1(0)\hat{U}_1(0, -\infty)] | 0(0)\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{j_1+j_2=j} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^j \frac{1}{j!} \frac{j!}{j_1! j_2!} I_1(j_1) I_2(j_2)$$

$$= \sum_{j_1=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^{j_1} \frac{1}{j_1!} I_1(j_1) \sum_{j_2=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^{j_2} \frac{1}{j_2!} I_2(j_2). \quad (17.105)$$

将(17.102)代入,此式的第一个因子可记为

$$\begin{aligned} \langle 0(0) | T[\hat{H}'_I(0) \hat{U}_I(0, -\infty)] | 0(0) \rangle_L &= \sum_{j=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^j \frac{1}{j!} \int_{-\infty}^0 dt_j \int_{-\infty}^0 dt_{j-1} \cdots \\ &\times \int_{-\infty}^0 dt_1 \langle 0(0) | T[\hat{H}'_I(0) \hat{H}'_I(t_j) \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots \hat{H}'_I(t_1)] | 0(0) \rangle_L, \end{aligned} \quad (17.106)$$

它与(17.101)的差别只是多了下标 L,表示在计算中只计相连图的贡献.将(17.103)代入,(17.105)的第二个因子就是

$$\begin{aligned} \langle 0(0) | \hat{U}_I(0, -\infty) | 0(0) \rangle &= \sum_{j=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^j \frac{1}{j!} \int_{-\infty}^0 dt_j \int_{-\infty}^0 dt_{j-1} \cdots \\ &\times \int_{-\infty}^0 dt_1 \langle 0(0) | T[\hat{H}'_I(t_j) \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots \hat{H}'_I(t_1)] | 0(0) \rangle. \end{aligned} \quad (17.107)$$

将(17.105)连同(17.106)和(17.107)代入(17.100),分子上的第二个因子即不相连因子恰与分母约去,从而得

$$\Delta E_0 = \langle 0(0) | T[\hat{H}'_I(0) \hat{U}_I(0, -\infty)] | 0(0) \rangle_L. \quad (17.108)$$

这就是能量修正的相连展开.按 § 17.3 中盖尔曼-骆定理的证明,(17.108)应理解为

$$\begin{aligned} \Delta E_0 &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_{j=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^j \frac{1}{j!} \int_{-\infty}^0 dt_j \int_{-\infty}^0 dt_{j-1} \cdots \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon(t_j+t_{j-1}+\cdots+t_1)} \\ &\times \langle 0(0) | T[\hat{H}'_I(0) \hat{H}'_I(t_j) \hat{H}'_I(t_{j-1}) \cdots \hat{H}'_I(t_1)] | 0(0) \rangle_L. \end{aligned} \quad (17.109)$$

类似(17.16)至(17.17)的推导可将此式中对时间的积分作出,从而得

$$\Delta E_0 = \sum_{j=0}^{\infty} \langle 0(0) | \hat{H}' \left(\frac{1}{E_0^{(0)} - \hat{H}^0 + i\epsilon} \hat{H}' \right)^j | 0(0) \rangle_L, \quad (17.110)$$

其中 ϵ 为无穷小正实数.由于规定只取相连图的贡献,真空态 $|0(0)\rangle$ 不会作为中间态出现,如果 $E_0^{(0)}$ 不简并,或 $|0(0)\rangle$ 已选成正确零级近似态,上式中的能量分母实部不为零,从而可取 $\epsilon=0$.于是有

$$E_0 = E_0^{(0)} + \sum_{j=0}^{\infty} \langle 0(0) | \hat{H}' \left(\frac{1}{E_0^{(0)} - \hat{H}^0} \hat{H}' \right)^j | 0(0) \rangle_L. \quad (17.111)$$

这就是戈德斯通定理.由于相连图中真空态 $|0(0)\rangle$ 不会作为中间态出现,(17.111)是(17.89)的优化.它表明(17.89)中不相连图的贡献恰彼此抵消.

类似地,与 E_0 相应的 \hat{H} 的本征矢可导得为

$$|0\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{1}{E_0^{(0)} - \hat{H}^0} \hat{H}' \right)^j |0(0)\rangle_L, \quad (17.112)$$

此处下标 L 表示只取与最后 ($t=0$) 存在的粒子和空穴相连的戈德斯通图。(17.112) 是 (17.88) 的优化。

§ 17.6 哈特里 - 福克方法与布鲁克勒方法^①

可用 (17.111) 和 (17.112) 逐级计算 \hat{H}' 对能级和态的修正. 这就是微扰法. 然而当 \hat{H}' 不是小量时, 微扰法不是好方法. 在这种情况下常常要把一类重要图形的贡献全部加起来. 戈德斯通定理是这类求和的基础.

为了进一步的讨论, 先明确戈德斯通图的各部分与 (17.111) 和 (17.112) 中各因子的关系. 因子 \hat{H}' 或其矩阵元对应一条水平波线, 称为作用线. 一条带箭头的实线对应一个粒子或空穴, 称为粒子线. 两个 \hat{H}' 之间夹的因子 $\frac{1}{E_0^{(0)} - \hat{H}^0}$ 对应两条作用线之间的粒子线的集合, 称为传播子, 分母上的算符 \hat{H}^0 可用这些粒子或空穴能量的和代替, 这一能量和就是 \hat{H}^0 的与这些粒子和空穴对应的本征值. 所有这些图形成分都可在图 17.1 中找到. 然而还有一些图形成分没有包含在图 17.1 中. 例如图 17.2 左部, 作用线的一端是一个运动中的粒子, 另一端是一个粒子线圈, 它表示一个“变入”自己原来状态 (也就是状态不变) 的粒子. 这个图表示处于各自状态中的粒子对一个运动中的粒子的作用. § 11.4 介绍电子系的哈特里 - 福克方法时讨论过这种作用. 它就是 (11.60) 左边第三项表示的直接作用. 又如图 17.2 右部, 左端一个粒子被湮没后从右端产生一个粒子, 与此相伴随的是左端产生一个粒子又在右端被湮没. 这个图表示粒子在运动中与背景 (真空、费米海) 发生交换, 其结果是运动粒子的状态发生变化, 即受到作用. § 11.4 介绍电子系的哈特里 - 福克方法时也讨论过这种作用. 它就是 (11.60) 左边第四项表示的交换作用. 背景对粒子的直接作用和交换作用势能称为粒子的自能. 图 17.2 中的两个图形为粒子的自能图. 粒子受自能的作用可用在粒子线上缀上各种自能图来表示, 以各种方式缀上各种自能图后的粒子线用一条带箭头的粗实线表示, 它表示这个单粒子的能量和运动状态均已计及自能的作用. 这种考虑了自能作用的单粒子能量、单粒子态和粒子线称为重整化了的. 在一个关于自能作用的自洽理论中, 引起自能作用的背景粒子也应重整化. 图 17.2 中的背景粒子线已画成了粗的, 准备在哈特里 - 福克方法中使用.

^① K. A. Brueckner, C. A. Levinson and H. M. Mahmoud. *Phys. Rev.*, **95**(1954)217.
H. A. Bethe, *Phys. Rev.*, **103**(1956)1353.

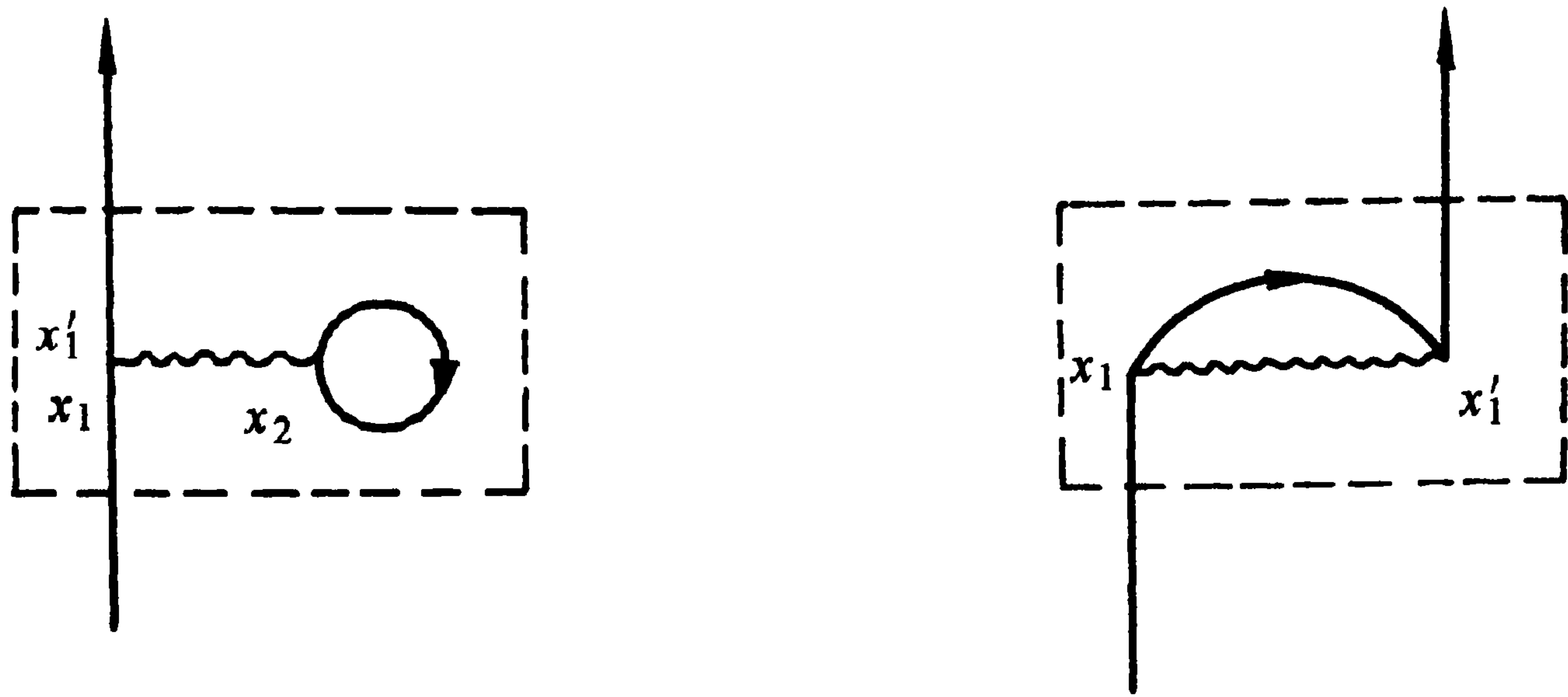


图 17.2 哈特里-福克方法中采用的自能图

在(17.111)和(17.112)中,在两个传播子间,在传播子和最初的真空态间,可插入各种子图形.插入不同的子图形代表对问题的不同考虑.未被插入的其他子图形可在其他部位插入,代表对问题的进一步考虑.在真空态 $|0(0)\rangle$ 前以各种方式插入自能图即得态

$$|0(\text{HF})\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{1}{E_0^{(0)} - \hat{H}^0} \hat{\Sigma} \right)^j |0(0)\rangle_L, \quad (17.113)$$

其中 $\hat{\Sigma}$ 为自能算符,它是各粒子自能算符之和.分别用 \hat{V}_H 和 \hat{V}_F 表示图17.2中的直接作用和交换作用,一个粒子的自能算符就是

$$\hat{V}_{\text{HF}} = \hat{V}_H - \hat{V}_F, \quad (17.114)$$

右边的负号是费米子反对称性的结果.模仿(11.60)前后的讨论知,在位置表象中自能对单粒子态 $\psi(\mathbf{r})$ 的作用为

$$\left. \begin{aligned} \hat{V}_H \psi(\mathbf{r}) &= V_H(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}), & V_H(\mathbf{r}) &= \sum_{\lambda} \int \psi_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{\lambda}(\mathbf{r}') d\tau', \\ \hat{V}_F \psi(\mathbf{r}) &= \int V_F(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\tau', & V_F(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_{\lambda} \psi_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{\lambda}(\mathbf{r}), \end{aligned} \right\} \quad (17.115)$$

其中 $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 为 \mathbf{r} 处的粒子与 \mathbf{r}' 处的粒子的相互作用势能,求和指标 λ 跑遍费米海中的单粒子态.由(17.112)知,(17.113)定义的 $|0(\text{HF})\rangle$ 正是

$$\hat{H}_{\text{HF}}^0 = \hat{H}^0 + \hat{\Sigma} \quad (17.116)$$

的本征矢. \hat{H}_{HF}^0 是哈特里-福克哈密顿量(11.64)在一般情形下的推广.因此 $|0(\text{HF})\rangle$ 就是一般情形下的哈特里-福克方程的解.可见对各级自能作用的无穷求和相当于求解哈特里-福克问题. $|0(\text{HF})\rangle$ 称为哈特里-福克真空.

在两个传播子间以各种方式插入自能图,即把一个传播子 $\frac{1}{E_0^{(0)} - \hat{H}^0}$ 变成

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{1}{E_0^{(0)} - \hat{H}^0} \hat{\Sigma} \right)^j \frac{1}{E_0^{(0)} - \hat{H}^0} &= \left(1 - \frac{1}{E_0^{(0)} - \hat{H}^0} \hat{\Sigma} \right)^{-1} (E_0^{(0)} - \hat{H}^0)^{-1} \\ &= \left[(E_0^{(0)} - \hat{H}^0) \left(1 - \frac{1}{E_0^{(0)} - \hat{H}^0} \hat{\Sigma} \right) \right]^{-1} = (E_0^{(0)} - \hat{H}^0 - \hat{\Sigma})^{-1} = \frac{1}{E_0^{(0)} - \hat{H}_{\text{HF}}^0}. \end{aligned} \quad (17.117)$$

此式具有传播子的形式, 只是将 \hat{H}^0 换成了 \hat{H}_{HF}^0 , 称为哈特里-福克传播子.

对自能图的无穷求和的结果简单地表现为将原来的真空态和传播子换成哈特里-福克的真空态和传播子. 如 § 11.4 所述, 这是在独立粒子近似范围内对多粒子问题的最佳解决. 在这些传播子和真空态间再插入自能图以外的子图形, 就可进一步考虑粒子间的各种关联.

图 17.3 中第一个等号后的每一项称为一个梯级图, 它们代表粒子间的各次相互作用. 它们的和称为 \hat{T} 算符, 表示两个粒子间的关联. \hat{T} 算符与 \hat{H}' 的差别在于考虑了多次作用, 因而更好地反映了两体作用的后果, 是一个可以代替 \hat{H}' 的子图形. 由图 17.3 还可看出它满足方程

$$\hat{T} = \hat{H}' + \hat{H}' \frac{\hat{Q}}{E_0^{(0)} - \hat{H}^0} \hat{T}, \quad (17.118)$$

其中投影算符 \hat{Q} 保证相互作用的两粒子只进入不被其他粒子占据的单粒子态. (17.118) 称为贝特-戈德斯通方程^①, 是有多粒子背景条件下的二体李普曼-许温格方程. 在自能已考虑过的条件下 \hat{H}^0 应换成 \hat{H}_{HF}^0 , \hat{H}' 应换成扣除自能后的相互作用子图形.

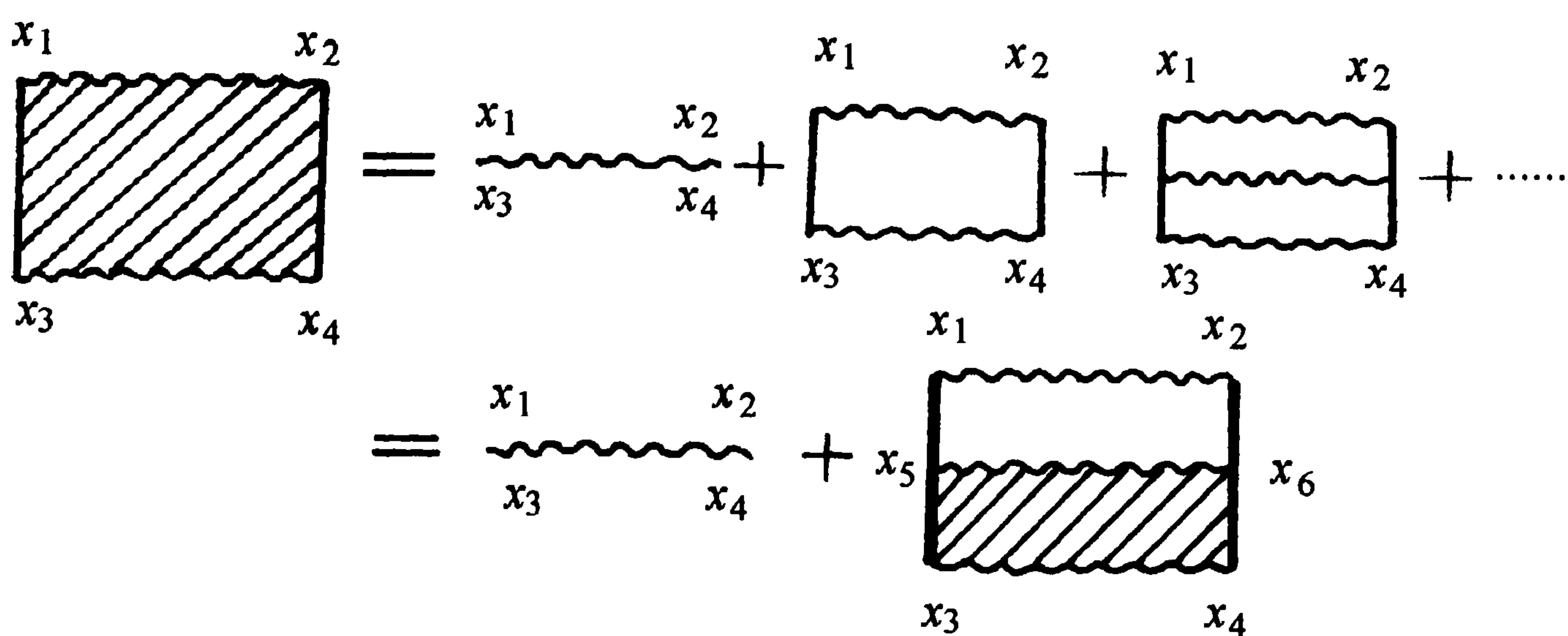


图 17.3 多体系中 \hat{T} 算符的定义与方程

用 \hat{T} 代替 \hat{H}' , 哈特里-福克方程中的 \hat{H}' 应换成 \hat{T} , 从而要求解新的哈特里-福克问题. 于是出现了更大规模的自洽问题: 用一给定相互作用解哈特里-福克问题. 在此基础上再解贝特-戈德斯通问题, 得到新的重整化了的相互作用 \hat{T} . 再将

^① H. A. Bethe and J. Goldstone, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A238**(1957)551.

\hat{T} 代入哈特里 - 福克方程, 解新一轮的哈特里 - 福克问题. 接着是新一轮的贝特 - 戈德斯通问题……, 直到自洽为止. 这就是布鲁克勒方法.

用布鲁克勒方法可考虑多体系内的两体关联. 推广这一方法还可考虑多体系内的三体、四体、……等关联. 为此需要求解多粒子背景下的法捷耶夫方程, 和法捷耶夫型的四体、五体、……方程.

习 题 十 七

1. 证明(17.3)的 \hat{H}^0 表象即(12.6)和(12.7).

2. 证明李普曼 - 许温格方程(17.33)有形式解

$$\hat{T} = \hat{H}' - \hat{H}'\hat{G}(E)\hat{H}', \quad (17.119)$$

其中

$$\hat{G}(E) = \frac{1}{\hat{H} - E - i\epsilon}. \quad (17.120)$$

3. 证明李普曼 - 许温格方程(17.33)可改写为

$$\hat{T} = \hat{H}' - \hat{T}\hat{G}^0(E)\hat{H}'. \quad (17.121)$$

4. 设系统具有时间反演对称性, $|\bar{a}(0)\rangle$ 为 $|a(0)\rangle$ 的时间反演态, $|\bar{a}\pm\rangle$ 为将 $|\bar{a}(0)\rangle$ 代入(17.6)的 $|a(0)\rangle$ 中得到的入态和出态, $|\widetilde{a}\pm\rangle$ 为 $|a\pm\rangle$ 的时间反演态, 试证

$$|\widetilde{a}+\rangle = |\bar{a}-\rangle, \quad |\widetilde{a}-\rangle = |\bar{a}+\rangle. \quad (17.122)$$

5. 设 $|a(0)\rangle$ 为 \hat{H}^0 的本征态, 本征值为 $E_a^{(0)}$, 且

$$|a\rangle = \frac{\hat{U}_I(0, \infty)|a(0)\rangle}{\langle a(0)|\hat{U}_I(0, \infty)|a(0)\rangle} \quad (17.123)$$

存在, 试证 $|a\rangle$ 为 \hat{H} 的本征态, 且

$$\langle a(0)|a\rangle = 1, \quad (17.124)$$

本征值为

$$E_a = E_a^{(0)} + \langle a(0)|\hat{H}'|a\rangle. \quad (17.125)$$

6. 利用上题的结果证明微扰展开(17.88)和(17.89).

7. 利用第 5 题的结果证明戈德斯通定理(17.111)和(17.112).

8. 画出一不相连戈德斯通图, 其中的中间态均不为 $|0(0)\rangle$.

第十八章 量子力学的拉格朗日形式

§ 18.1 许温格的量子作用量原理^①

本章讨论由拉格朗日量出发的量子理论. 由于常在海森伯图像中讨论问题, 略去海森伯图像的下标 H. 用 \hat{q} 表全体广义坐标, 在每一给定时刻它们可同时确定, 本征值为 q 的本征态为 $|q\rangle$. 在海森伯图像中, 算符 $\hat{q}(t)$ 是时间 t 的函数, 它的本征态 $|qt\rangle$ 和时间 t 有关. q 和 t 的变分导致 $|qt\rangle$ 的变分, 而这又导致不同时刻 \hat{q} 的本征态间的跃迁振幅 $\langle q't_2 | qt_1 \rangle$ 的变分. 由

$$\delta \langle q't_2 | qt_1 \rangle \equiv \frac{i}{\hbar} \langle q't_2 | \delta \hat{S}_{21} | qt_1 \rangle \quad (18.1)$$

可定义算符 $\delta \hat{S}_{21}$. 由于

$$\begin{aligned} \delta \langle q't_3 | qt_1 \rangle &= \delta \int \langle q't_3 | q''t_2 \rangle dq'' \langle q''t_2 | qt_1 \rangle \\ &= \int (\delta \langle q't_3 | q''t_2 \rangle) dq'' \langle q''t_2 | qt_1 \rangle + \int \langle q't_3 | q''t_2 \rangle dq'' (\delta \langle q''t_2 | qt_1 \rangle) \\ &= \frac{i}{\hbar} \int \langle q't_3 | \delta \hat{S}_{32} | q''t_2 \rangle dq'' \langle q''t_2 | qt_1 \rangle \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} \int \langle q't_3 | q''t_2 \rangle dq'' \langle q''t_2 | \delta \hat{S}_{21} | qt_1 \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle q't_3 | (\delta \hat{S}_{32} + \delta \hat{S}_{21}) | qt_1 \rangle, \end{aligned}$$

与(18.1)比较知

$$\delta \hat{S}_{31} = \delta \hat{S}_{32} + \delta \hat{S}_{21}. \quad (18.2)$$

又由正交归一关系 $\langle q't_1 | qt_1 \rangle = \delta(q' - q)$ 知, 对 t_1 时刻广义坐标的变分 δq , 由于不改变 $q' - q$, 有

$$\delta \langle q't_1 | qt_1 \rangle = 0,$$

即

^① J. Schwinger, *Phys. Rev.*, **82**(1951)914; *Phys. Rev.*, **91**(1953)713.

$$\delta\hat{S}_{11} = 0. \quad (18.3)$$

由(18.2 和(18.3))得

$$\delta\hat{S}_{12} = -\delta\hat{S}_{21}. \quad (18.4)$$

而

$$\begin{aligned} \langle qt_1 | \delta\hat{S}_{21}^\dagger | q't_2 \rangle &= \langle q't_2 | \delta\hat{S}_{21} | qt_1 \rangle^* = i\hbar \delta \langle q't_2 | qt_1 \rangle^* \\ &= i\hbar \delta \langle qt_1 | q't_2 \rangle = -\langle qt_1 | \delta\hat{S}_{12} | q't_2 \rangle = \langle qt_1 | \delta\hat{S}_{21} | q't_2 \rangle \end{aligned} \quad (18.5)$$

表明 $\delta\hat{S}_{21}$ 是自伴的.

许温格关于量子动力学的基本假定是:存在算符 \hat{S}_{21} , $\delta\hat{S}_{21}$ 是它的变分:

$$\delta\hat{S}_{21} = \delta(\hat{S}_{21}). \quad (18.6)$$

\hat{S}_{21} 叫作用量, 这个基本假定就是许温格的量子作用量原理, (18.6) 为许温格方程, 它表示变分算符 $\delta\hat{S}_{21}$ 是“可积的”.

为保证 $\delta\hat{S}_{21}$ 自伴和性质(18.2) ~ (18.4), 可要求作用量算符 \hat{S}_{21} 自伴并有性质

$$\hat{S}_{31} = \hat{S}_{32} + \hat{S}_{21}, \quad (18.7)$$

$$\hat{S}_{11} = 0, \quad (18.8)$$

$$\hat{S}_{12} = -\hat{S}_{21}. \quad (18.9)$$

这表明, 它可表示为一自伴算符 \hat{L} 对时间的积分

$$\hat{S}_{21} = \int_{t_1}^{t_2} \hat{L} dt, \quad (18.10)$$

\hat{L} 叫拉格朗日量, 简称拉氏量, 与经典力学的拉氏量对应. 经典力学中拉氏量 $L(q, \dot{q}, t)$ 是广义坐标 q , 它对时间的微商 \dot{q} 和时间 t 的函数. 将它算符化可得量子力学的拉氏量算符 $\hat{L}(\hat{q}, \dot{\hat{q}}, t)$.

固定(18.10)右边积分限的时间 t_1 和 t_2 , 对 \hat{S}_{21} 变分. 由许温格方程(18.6)得

$$\delta\hat{S}_{21} = \int_{t_1}^{t_2} \delta\hat{L} dt. \quad (18.11)$$

考虑 \hat{q} 的经典变分, 即设 $\delta\hat{q}$ 是经典数量因而可方便地在乘积中各因子前后移动. 这使

$$\delta \dot{\hat{q}} = \frac{d}{dt} \delta\hat{q} \quad (18.12)$$

也是经典变分, 从而使整个变分运算成为经典的. 经分部积分后(18.11)变为

$$\delta\hat{S}_{21} = \frac{\partial\hat{L}}{\partial\dot{\hat{q}}}\delta q \Big|_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{d}{dt} \frac{\partial\hat{L}}{\partial\dot{\hat{q}}} - \frac{\partial\hat{L}}{\partial\hat{q}} \right) \delta q dt. \quad (18.13)$$

由于 $\delta\hat{q}$ 是经典量, 因而写成了 δq , 求微商 $\frac{\partial\hat{L}}{\partial\dot{\hat{q}}}$ 和 $\frac{\partial\hat{L}}{\partial\hat{q}}$ 时, 自变量的微分 $d\dot{\hat{q}}$ 和 $d\hat{q}$ 也取成经典量. 如再固定始末两端的广义坐标 $\hat{q}(t_1)$ 和 $\hat{q}(t_2)$, 即令 $\delta q|_{t_1} = \delta q|_{t_2} = 0$, 则(18.13)右边第一项为零. 而在此条件下 $|qt_1\rangle$ 和 $|q't_2\rangle$ 都不变, $\delta\langle q't_2|qt_1\rangle = 0$, 因此

$$\delta\hat{S}_{21} = 0. \quad (18.14)$$

(18.13)右边的积分也必是零. 由其中经典变分 δq 的任意性得

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial\hat{L}}{\partial\dot{\hat{q}}} - \frac{\partial\hat{L}}{\partial\hat{q}} = 0. \quad (18.15)$$

这就是拉格朗日方程的量子版, 简称量子拉氏方程. 定义广义动量

$$\hat{p} \equiv \frac{\partial\hat{L}}{\partial\dot{\hat{q}}}, \quad (18.16)$$

(18.15)变为

$$\dot{\hat{p}} = \frac{\partial\hat{L}}{\partial\hat{q}}. \quad (18.17)$$

在经典力学中拉氏方程与正则方程等价. 量子力学中由于乘法不对易性, 等价问题复杂化了. 但在通常碰到的问题中, 量子拉氏方程与海森伯方程的等价性是容易证明的. 例如设

$$\hat{L} = \frac{1}{2} m \dot{\hat{q}}^2 - V(\hat{q}, t), \quad (18.18)$$

m 为质量参数, V 为势函数, 则量子拉氏方程为

$$m \ddot{\hat{q}} = - \frac{\partial V}{\partial\hat{q}}. \quad (18.19)$$

(18.16)和(18.17)具体化为

$$\hat{p} = m \dot{\hat{q}}, \quad \dot{\hat{p}} = - \frac{\partial V}{\partial\hat{q}}. \quad (18.20)$$

如取哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q}, t), \quad (18.21)$$

且令 \hat{q} 与 \hat{p} 间有对易关系

$$[\hat{q}, \hat{p}] = 1, \quad (18.22)$$

则海森伯方程导致

$$\dot{\hat{q}} = [\hat{q}, \hat{H}] = \frac{\hat{p}}{m}, \quad \dot{\hat{p}} = [\hat{p}, \hat{H}] = -\frac{\partial V}{\partial \hat{q}}. \quad (18.23)$$

这就是(18.20). 由(18.18)、(18.21)和(18.20)或(18.23)的第一式还得到

$$\hat{H} = \hat{p} \dot{\hat{q}} - \hat{L}, \quad (18.24)$$

这也和经典力学中哈密顿量与拉氏量的关系对应. 利用此式可将(18.10)改写为

$$\hat{S}_{21} = \int_{\hat{q}(t_1), t_1}^{\hat{q}(t_2), t_2} (\hat{p} d\hat{q} - \hat{H} dt). \quad (18.25)$$

在积分区间两端对 $\hat{q}(t)$ 和 t 作经典变分得

$$\delta \hat{S}_{21} = (\hat{p} \delta q - \hat{H} \delta t) \Big|_{t_1}^{t_2}. \quad (18.26)$$

代入(18.1)得

$$\frac{\delta}{\delta q} |qt\rangle = \frac{\hat{p}(t)}{i\hbar} |qt\rangle, \quad (18.27)$$

$$\frac{\delta}{\delta q} \langle qt| = -\langle qt| \frac{\hat{p}(t)}{i\hbar}, \quad (18.28)$$

$$\frac{\delta}{\delta t} |qt\rangle = -\frac{\hat{H}(t)}{i\hbar} |qt\rangle, \quad (18.29)$$

$$\frac{\delta}{\delta t} \langle qt| = \langle qt| \frac{\hat{H}(t)}{i\hbar}. \quad (18.30)$$

(18.28)是(18.27)的伴随, (18.30)是(18.29)的伴随. (18.27)表明, 广义坐标 q 的无穷小移动算符为

$$\hat{\mathcal{D}}_q = \frac{\hat{p}}{i\hbar}; \quad (18.31)$$

(18.29)表明, 时间 t 的无穷小平移算符为

$$\hat{\mathcal{D}}_t = -\frac{\hat{H}}{i\hbar}. \quad (18.32)$$

(18.31)即(7.71), 此处用量子作用量原理对此式做了论证. 由(7.71)导得了坐标与动量的基本对易关系(7.81). 因此, 由量子作用量原理不仅可导得与海森伯方程等价的运动方程, 而且可导得正则量子化的基本对易关系. 量子力学的许温格形式与海森伯形式等价.

由(7.121)和 $\hat{U}(0,0) = 1$ 知 $\hat{q}(t) = \hat{U}(0,t)\hat{q}(0)\hat{U}(t,0)$. 因此如 $|q0\rangle$ 是

$\hat{q}(0)$ 的本征态,本征值是 q , 则

$$|qt\rangle = \hat{U}(0, t)|q0\rangle \quad (18.33)$$

为 $\hat{q}(t)$ 的本征态,本征值也是 q

$$\begin{aligned} \hat{q}(t)|qt\rangle &= \hat{U}(0, t)\hat{q}(0)\hat{U}(t, 0)\hat{U}(0, t)|q0\rangle \\ &= \hat{U}(0, t)\hat{q}(0)|q0\rangle = q\hat{U}(0, t)|q0\rangle = q|qt\rangle. \end{aligned}$$

将(18.33)两边对 t 变分,利用(7.99)得

$$\frac{\delta}{\delta t}|qt\rangle = -\frac{\hat{H}}{i\hbar}|qt\rangle,$$

这就是(18.29).由此也可得无穷小时间平移算符的表达式(18.32).这里同样表现出量子力学的海森伯形式与许温格形式的一致.

相对论理论能较方便地表成拉格朗日形式.因此,许温格形式的量子论和拉格朗日形式的量子化在讨论相对论量子理论时较方便.

§ 18.2 费恩曼的路径积分^①

从上节看到,由不同时刻广义坐标 \hat{q} 的本征态间的跃迁振幅 $\langle qt|q_0t_0\rangle$ 可导得全部量子力学.这种推导当然不一定经过上节的量子作用量原理.实际上,由 $\langle qt|q_0t_0\rangle$ 可直接计算所需要的量.例如,波函数

$$\psi(q, t) = \langle q| \quad (18.34)$$

作为态矢量 $| \rangle$ 与 $|q\rangle$ 的标量积在各图像中是一样的.而按海森伯图像

$$\begin{aligned} \psi(q, t) = \langle qt| &= \int \langle qt|q_0t_0\rangle dq_0 \langle q_0t_0| \\ &= \int \langle qt|q_0t_0\rangle \psi(q_0, t_0) dq_0, \end{aligned} \quad (18.35)$$

即 $\langle qt|q_0t_0\rangle$ 直接给出波函数的变化.本节导出 $\langle qt|q_0t_0\rangle$ 的一个明显表达式,它可作为量子动力学的基本原理.

将区间 (t_0, t) 划为 $n+1$ 等份,每份长 $\epsilon = \frac{t-t_0}{n+1}$, 分点

$$t_j = t_0 + j\epsilon, \quad j = 1, 2, \dots, n, \quad t = t_0 + (n+1)\epsilon = t_{n+1}.$$

① R. P. Feynman, *Rev. Mod. Phys.*, **20**(1948)267; *Phys. Rev.*, **80**(1950)440.

P. A. M. Dirac, *Phys. Z. Sowjetunion*, **3**(1933)64.

R. P. Feynman and A. R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, (McGraw-Hill Inc. 1965).

$$\langle qt | q_0 t_0 \rangle = \int dq_1 \int dq_2 \cdots \int dq_n \langle qt | q_n t_n \rangle \langle q_n t_n | q_{n-1} t_{n-1} \rangle \cdots \langle q_1 t_1 | q_0 t_0 \rangle. \quad (18.36)$$

当 $n \rightarrow \infty$ 时 $\epsilon \rightarrow 0$, 由(18.30)知

$$\begin{aligned} \langle q_{j+1} t_{j+1} | q_j t_j \rangle &\rightarrow \langle q_{j+1} t_j | \left(1 + \frac{\epsilon}{i\hbar} \hat{H} \right) | q_j t_j \rangle \\ &= \delta(q_{j+1} - q_j) - \frac{i\epsilon}{\hbar} \langle q_{j+1} t_j | \hat{H} | q_j t_j \rangle. \end{aligned} \quad (18.37)$$

以一维运动为例, 设

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q}, t), \quad (18.38)$$

利用 $\delta(q' - q) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{i\frac{p(q'-q)}{\hbar}} dp$, $\langle q' | \hat{p}^2 | q \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{i\frac{p(q'-q)}{\hbar}} p^2 dp$,

得

$$\langle q' | \hat{H} | q \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{i\frac{p(q'-q)}{\hbar}} H(p, q) dp, \quad (18.39)$$

其中

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + V(q, t) \quad (18.40)$$

为经典哈密顿量. 由此得 $\epsilon \rightarrow 0$ 时

$$\langle q_{j+1} t_{j+1} | q_j t_j \rangle \rightarrow \frac{1}{2\pi\hbar} \int \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} [p(q_{j+1} - q_j) - \epsilon H(p, q)] \right\} dp.$$

于是, 由在(18.36)中取极限 $n \rightarrow \infty$ 得

$$\langle qt | q_0 t_0 \rangle = \int \left[\frac{d\bar{q} d\bar{p}}{2\pi\hbar} \right] \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t [\bar{p}\dot{\bar{q}} - H(\bar{p}, \bar{q})] dt' \right\}. \quad (18.41)$$

对区间 (t_0, t) 中的任一连续数值函数 $\bar{p}(t')$ 和满足边条件 $\bar{q}(t_0) = q_0$ 、 $\bar{q}(t) = q$ 的可微数值函数 $\bar{q}(t')$, (18.41) 右边的指数函数取一定值, 它是函数 $\bar{p}(t')$ 和 $\bar{q}(t')$ 的泛函; 符号 $\int \left[\frac{d\bar{q} d\bar{p}}{2\pi\hbar} \right]$ 则表示在每一给定时刻 t' 都要对 $\bar{q}(t')$ 和 $\bar{p}(t')$ 积分, 积分变量是 \bar{q} 和 \bar{p} 在 t' 时刻的值, 积分元素 $\frac{d\bar{q} d\bar{p}}{2\pi\hbar}$ 是以 \hbar 为单位的相空间体积元, 这是一种无限维泛函积分.

将(18.40)代入(18.41), 先在一定时刻 t' 对 \bar{p} 积分. 为此需计算

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i\epsilon}{\hbar} (p\dot{q} - \frac{p^2}{2m})} dp = e^{\frac{i\epsilon}{\hbar} \frac{m\dot{q}^2}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{i\epsilon}{2m\hbar} (p - m\dot{q})^2} dp = \sqrt{\frac{2m\hbar}{i\epsilon}} e^{\frac{i\epsilon}{\hbar} \frac{m\dot{q}^2}{2}} \int_{\Gamma} e^{-\eta^2} d\eta,$$

积分路线 Γ 为复平面上通过原点与正实轴交角为 45° , 由 $-\infty e^{i\frac{\pi}{4}}$ 伸向 $\infty e^{i\frac{\pi}{4}}$ 的直线. 由于在 Γ 与实轴所夹 45° 角区域中被积函数 $e^{-\eta^2}$ 无奇点, 它在这个区域联结 Γ 与实轴的弧上的积分在弧趋向无穷远时又趋于零, 可将积分路线由 Γ 改为实轴, 从而有

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i\epsilon}{\hbar}(pq - \frac{p^2}{2m})} dp = \sqrt{\frac{2\pi m\hbar}{i\epsilon}} e^{\frac{i\epsilon}{\hbar} \frac{mq^2}{2}}. \quad (18.42)$$

于是

$$\langle qt | q_0 t_0 \rangle = A \int [d\bar{q}] e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t L(\bar{q}, \dot{\bar{q}}) dt'}, \quad (18.43)$$

其中

$$L(q, \dot{q}) = \frac{1}{2} m\dot{q}^2 - V(q) \quad (18.44)$$

为经典拉氏函数, $\int [d\bar{q}]$ 表对路径 $\bar{q}(t')$ 的无穷维泛函积分, 简称路径积分; 被积量 $e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t L(\bar{q}, \dot{\bar{q}}) dt'}$ 是函数 $\bar{q}(t')$ 的泛函, $\bar{q}(t')$ 是区间 $t_0 \leq t' \leq t$ 上的可微函数且符合边条件 $\bar{q}(t_0) = q_0, \bar{q}(t) = q$; A 为一与 q, q_0 以及势函数均无关的常数, 原则上可由正交归一条件

$$\int \langle q'_0 t_0 | qt \rangle dq \langle qt | q_0 t_0 \rangle = \delta(q'_0 - q_0) \quad (18.45)$$

定得. 然而在实际应用中, 常数 A 往往自动消去, 因而不必真去算它.

经典拉氏函数(18.44)与经典哈密顿量(18.40)符合经典关系

$$L = pq - H. \quad (18.46)$$

然而如果作为出发点的哈密顿量算符不是(18.38), 则(18.43)将变为

$$\langle qt | q_0 t_0 \rangle = A \int [d\bar{q}] e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t L_{\text{有效}}(\bar{q}, \dot{\bar{q}}) dt'}. \quad (18.47)$$

有效经典拉氏函数 $L_{\text{有效}}$ 与经典哈密顿量 H 之间不一定符合经典关系(18.46). 费恩曼关于量子动力学的基本假定是: 存在有效经典拉氏函数 $L_{\text{有效}}$, 使(18.47)成立. (18.47)叫费恩曼方程.

量子力学的费恩曼形式的特点是只涉及经典数量而不用算符, 因此有许多方便之处, 得到越来越广泛的应用. 为此付出的代价是要作无穷维泛函积分. 这种积分的理论尚不很清楚, 且只在少数情况下可真正积出.

§ 18.3 受迫振动

束缚态粒子在波场作用下的运动是受迫运动. 波场作用不强时可用含时间的

微扰法考虑这种运动. 但波场作用很强时, 例如强激光照射下的原子和分子, 就不能用微扰法. 研究受迫运动的严格理论已成为重要问题. 用费恩曼路径积分可严格解出受迫振动, 成为这方面有趣的一例.

受迫振动的经典拉氏量为

$$L(q, \dot{q}, t) = \frac{1}{2} m \dot{q}^2 - \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 + f(t)q, \quad (18.48)$$

$f(t)$ 为强迫力. 由经典关系(18.46)和 $p = m\dot{q}$ 得受迫振动的经典哈密顿量

$$H(p, q, t) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 - f(t)q, \quad (18.49)$$

并由对应关系得哈密顿量算符

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{q}^2 - f(t)\hat{q}. \quad (18.50)$$

此式具有(18.38)的形式, 因此用它在海森伯图像或薛定谔图像中算得的结果应等价于用(18.48)作为有效拉氏量作费恩曼路径积分得到的结果.

令

$$\bar{q}(t') = q_c(t') + x(t'), \quad (18.51)$$

其中 $q_c(t')$ 满足经典拉氏方程

$$m\ddot{q}_c = -m\omega^2 q_c + f(t') \quad (18.52)$$

和边条件

$$q_c(t) = q, \quad q_c(t_0) = q_0, \quad (18.53)$$

从而 x 的边条件为

$$x(t) = x(t_0) = 0. \quad (18.54)$$

将(18.51)代入(18.48), 然后计算作用量:

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^t L(\bar{q}, \dot{\bar{q}}, t') dt' &= \int_{t_0}^t L(q_c, \dot{q}_c, t') dt' + \frac{m}{2} \int_{t_0}^t (\dot{x}^2 - \omega^2 x^2) dt' \\ &\quad + \int_{t_0}^t [m\dot{q}_c \dot{x} - m\omega^2 q_c x + f(t')x] dt' \\ &= \int_{t_0}^t L(q_c, \dot{q}_c, t') dt' + \frac{m}{2} \int_{t_0}^t (\dot{x}^2 - \omega^2 x^2) dt' \\ &\quad + m\dot{q}_c x \Big|_{t_0}^t - \int_{t_0}^t [m\ddot{q}_c + m\omega^2 q_c - f(t')] x dt'. \end{aligned}$$

积出部分因 x 的边条件(18.54)而为零,末项积分则因经典运动方程(18.52)而为零.于是

$$\int_{t_0}^t L(\tilde{q}, \dot{\tilde{q}}, t') dt' = \int_{t_0}^t L(q_c, \dot{q}_c, t') dt' + \frac{m}{2} \int_{t_0}^t (\dot{x}^2 - \omega^2 x^2) dt'.$$

代入(18.43),将路径积分的积分变量换成 $x(t')$.由(18.54)知这是对所有 t_0 时从原点出发 t 时又回到原点的路径的积分,因此积出量与 q_c 和 q 无关.于是有

$$\langle qt | q_c t_0 \rangle = F(t, t_0) e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t L(q_c, q_c, t') dt'}, \quad (18.55)$$

$$F(t, t_0) = A \int [dx] e^{\frac{mi}{2\hbar} \int_{t_0}^t (x^2 - \omega^2 x^2) dt'}. \quad (18.56)$$

(18.55)指数上的经典作用量也可由分部积分和经典运动方程(18.52)化简:

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^t L(q_c, \dot{q}_c, t') dt' &= \int_{t_0}^t \left[\frac{1}{2} m \dot{q}_c^2 - \frac{1}{2} m \omega^2 q_c^2 + f(t') q_c \right] dt' \\ &= \frac{m}{2} \dot{q}_c q_c \Big|_{t_0}^t - \int_{t_0}^t \left[\frac{1}{2} m \ddot{q}_c + \frac{1}{2} m \omega^2 q_c - f(t') \right] q_c dt' \\ &= \frac{m}{2} [\dot{q}_c(t) q_c(t) - \dot{q}_c(t_0) q_c(t_0)] + \frac{1}{2} \int_{t_0}^t f(t') q_c(t') dt'. \end{aligned} \quad (18.57)$$

常系数线性非齐次二阶常微分方程(18.52)可由标准方法解得为

$$\left. \begin{aligned} q_c(t') &= A \sin[\omega(t' - t_0) + \delta] + y(t'), \\ y(t') &= \frac{1}{2m\omega} \left\{ \int_{-\infty}^{t'} \sin[\omega(t' - s)] f(s) ds + \int_{t'}^{\infty} \sin[\omega(s - t')] f(s) ds \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (18.58)$$

其中 A 和 δ 为积分常数.容易直接验证此式是(18.53)的解.由边条件(18.53)

$$A \sin(\omega\tau + \delta) + y(t) = q, \quad A \sin\delta + y(t_0) = q_0,$$

$\tau = t - t_0$.此两式联立解得

$$\left. \begin{aligned} \cot\delta &= \left[\frac{q - y(t)}{q_0 - y(t_0)} - \cos\omega\tau \right] / \sin\omega\tau, \quad A \sin\delta = q_0 - y(t_0), \\ A \cos\delta &= [q_0 - y(t_0)] \left[\frac{q - y(t)}{q_0 - y(t_0)} - \cos\omega\tau \right] / \sin\omega\tau. \end{aligned} \right\} \quad (18.59)$$

由(18.58)和(18.59)经过简单但略长一些的计算得

$$\frac{m}{2} [\dot{q}_c(t) q_c(t) - \dot{q}_c(t_0) q_c(t_0)]$$

$$= \frac{m\omega}{2\sin\omega\tau} \left\{ (q^2 + q_0^2)\cos\omega\tau - 2qq_0 + \frac{q}{m\omega} \int_{t_0}^t \sin[\omega(s-t_0)]f(s)ds \right. \\ \left. + \frac{q_0}{m\omega} \int_{t_0}^t \sin[\omega(t-s)]f(s)ds \right\}, \quad (18.60)$$

$$\frac{1}{2} \int_{t_0}^t f(t')q_c(t')dt' = \frac{q_0}{2\sin\omega\tau} \int_{t_0}^t \sin[\omega(t-s)]f(s)ds \\ + \frac{q}{2\sin\omega\tau} \int_{t_0}^t \sin[\omega(s-t_0)]f(s)ds - \frac{1}{m\omega\sin\omega\tau} \int_{t_0}^t du f(u) \\ \times \int_{t_0}^u ds f(s) \sin[\omega(t-u)] \sin[\omega(s-t_0)]. \quad (18.61)$$

将它们代入(18.57)得经典作用量

$$\int_{t_0}^t L(q_c, \dot{q}_c, t')dt' = \frac{m\omega}{2\sin\omega\tau} \{ (q^2 + q_0^2)\cos\omega\tau - 2qq_0 \\ + \frac{2q}{m\omega} \int_{t_0}^t \sin[\omega(s-t_0)]f(s)ds + \frac{2q_0}{m\omega} \int_{t_0}^t \sin[\omega(t-s)]f(s)ds \\ - \frac{2}{m^2\omega^2} \int_{t_0}^t du f(u) \int_{t_0}^u ds f(s) \sin[\omega(t-u)] \sin[\omega(s-t_0)] \}. \quad (18.62)$$

(18.56)右边的路径积分与强迫力 f 无关, A 本来就是与势函数无关的常数, 因此也与 f 无关. 可见 $F(t, t_0)$ 与 f 无关. 可令 $f=0$ 来求 $F(t, t_0)$. 由(18.56)知, F 具时间平移对称, 从而

$$F(t, t_0) = F(\tau). \quad (18.63)$$

在(18.62)中令 $f=0$ 再代入(18.55), 得无强迫谐振子坐标本征态间的跃迁振幅

$${}^0\langle qt | q_0 t_0 \rangle^0 = F(\tau) \exp \left\{ \frac{im\omega}{2\hbar \sin\omega\tau} [(q^2 + q_0^2)\cos\omega\tau - 2qq_0] \right\}. \quad (18.64)$$

由 $[|q_1 t_1\rangle^0]$ 的完备性知

$${}^0\langle qt | q_0 t_0 \rangle^0 = \int_{-\infty}^{\infty} {}^0\langle qt | q_1 t_1 \rangle^0 dq_1 {}^0\langle q_1 t_1 | q_0 t_0 \rangle^0,$$

将(18.64)代入右边两个跃迁振幅因子, 记 $\tau_1 = t - t_1$, $\tau_0 = t_1 - t_0$, 得

$${}^0\langle qt | q_0 t_0 \rangle^0 = F(\tau_1)F(\tau_0) \int_{-\infty}^{\infty} dq_1 \exp \left\{ \frac{im\omega}{2\hbar} \left[\frac{\cos\omega\tau_1}{\sin\omega\tau_1} q^2 + \frac{\cos\omega\tau_0}{\sin\omega\tau_0} q_0^2 \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\frac{\cos\omega\tau_1}{\sin\omega\tau_1} + \frac{\cos\omega\tau_0}{\sin\omega\tau_0} \right) q_1^2 - 2 \left(\frac{q}{\sin\omega\tau_1} + \frac{q_0}{\sin\omega\tau_0} \right) q_1 \right] \right\}$$

$$\begin{aligned}
&= F(\tau_1)F(\tau_0) \int_{-\infty}^{\infty} dq_1 \exp \left\{ \frac{im\omega}{2\hbar} \frac{\sin\omega\tau}{\sin\omega\tau_1 \sin\omega\tau_0} \right. \\
&\quad \times \left[q_1^2 - 2q_1 \frac{q \sin\omega\tau_0 + q_0 \sin\omega\tau_1}{\sin\omega\tau} \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{q^2 \sin\omega\tau_0 \cos\omega\tau_1 + q_0^2 \sin\omega\tau_1 \cos\omega\tau_0}{\sin\omega\tau} \right] \right\} \\
&= F(\tau_1)F(\tau_0) \sqrt{\frac{2\pi i \hbar \sin\omega\tau_1 \sin\omega\tau_0}{m\omega \sin\omega\tau}} \\
&\quad \times \exp \left\{ \frac{im\omega}{2\hbar \sin\omega\tau} [(q^2 + q_0^2) \cos\omega\tau - 2qq_0] \right\}.
\end{aligned}$$

与(18.64)比较知

$$F(\tau) = F(\tau_1)F(\tau_0) \sqrt{\frac{2\pi i \hbar \sin\omega\tau_1 \sin\omega\tau_0}{m\omega \sin\omega\tau}}.$$

令

$$F(\tau) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi i \hbar \sin\omega\tau}} F_1(\tau),$$

代入上式得

$$F_1(\tau) = F_1(\tau_1)F_1(\tau_0).$$

此方程的解为

$$F_1(\tau) = e^{\eta\tau}.$$

由

$${}^0\langle q_0 t_0 | qt \rangle^0 = {}^0\langle qt | q_0 t_0 \rangle^{0*}$$

知

$$e^{-\eta\tau} = e^{\eta^* \tau},$$

从而有 $\eta = ia$, a 为实数. 因此

$$F(\tau) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi i \hbar \sin\omega\tau}} e^{ia\tau}. \quad (18.65)$$

对给定时间 τ , $e^{ia\tau}$ 为常数相因子, 绝对值为 1, 没有可观察效应, 因而可令 $a = 0$, 使

$$F(\tau) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi i \hbar \sin\omega\tau}}. \quad (18.66)$$

若将(18.65)代入(18.64), 可直接验证所得跃迁振幅满足薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial^0 \langle qt | q_0 t_0 \rangle^0}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 - \hbar a \right) {}^0\langle qt | q_0 t_0 \rangle^0. \quad (18.67)$$

可见取 $a = 0$ 只相当于按通常方式选择能量零点.

将(18.62)和(18.66)代入(18.55)即得受迫振动坐标本征态间的跃迁振幅. 由

于坐标本征态组成完备系,由此可得任意两态间的跃迁振幅.例如, t_0 时刻处于谐振子第 n_0 定态, t 时刻跃迁到谐振子第 n 定态的跃迁振幅为

$$\begin{aligned}\langle nt | n_0 t_0 \rangle &= \iint \langle nt | qt \rangle dq \langle qt | q_0 t_0 \rangle dq_0 \langle q_0 t_0 | n_0 t_0 \rangle \\ &= \iint \psi_n^*(q) \langle qt | q_0 t_0 \rangle \psi_{n_0}(q_0) dq dq_0,\end{aligned}\quad (18.68)$$

其中

$$\psi_n(q) = \left(\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \right)^{1/2} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} q \right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} q^2} \quad (18.69)$$

为 § 2.2 求得的谐振子第 n 定态的波函数, $\psi_{n_0}(q_0)$ 有类似的表达式. 为了计算 (18.68) 中的积分, 最好用厄米多项式的母函数 (A.1.7). 这样, 问题归结为计算积分

$$\begin{aligned}I &= \iint \exp \left[-s^2 - u^2 + 2 \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} (sq + uq_0) - \frac{m\omega}{2\hbar} (q^2 + q_0^2) \right] \langle qt | q_0 t_0 \rangle dq dq_0 \\ &= \iint \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar \sin\omega\tau}} \exp \left\{ \frac{im\omega}{2\hbar \sin\omega\tau} [e^{i\omega\tau} (q^2 + q_0^2) - 2qq_0] \right. \\ &\quad + \left[2s \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} + \frac{i}{\hbar \sin\omega\tau} \int_{t_0}^t f(t') \sin\omega(t' - t_0) dt' \right] q \\ &\quad + \left[2u \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} + \frac{i}{\hbar \sin\omega\tau} \int_{t_0}^t f(t') \sin\omega(t - t') dt' \right] q_0 - s^2 - u^2 \\ &\quad \left. - \frac{i}{\hbar m\omega \sin\omega\tau} \int_{t_0}^t dt' f(t') \int_{t_0}^{t'} dt'' f(t'') \sin\omega(t - t') \sin\omega(t'' - t_0) \right\} dq dq_0.\end{aligned}\quad (18.70)$$

用线性变换消去指数上积分变量的交叉项, 用配方消去指数上积分变量的一次项, 上列积分可化成两个高斯积分的乘积, 从而得

$$I = \sqrt{\frac{\hbar\pi}{m\omega}} e^{-i\frac{\omega\tau}{2}} \exp[2sue^{-i\omega\tau} + \sqrt{2}i(\beta u + \beta^* s e^{-i\omega\tau})] I_0, \quad (18.71)$$

$$I_0 = \exp \left[-\frac{1}{2\hbar m\omega} \int_{t_0}^t dt' f(t') \int_{t_0}^{t'} dt'' f(t'') e^{-i\omega(t'-t'')} \right], \quad (18.72)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} \int_{t_0}^t dt' f(t') e^{-i\omega(t'-t_0)}. \quad (18.73)$$

将 (18.70) 第一个等号右边展成 s 和 u 的幂级数, 利用 (A.1.7), (18.69) 和 (18.68) 得

$$I = \sqrt{\frac{\hbar \pi}{m\omega}} \sum_{n, n_0} \sqrt{\frac{2^{n+n_0}}{n! n_0!}} \langle nt | n_0 t_0 \rangle s^n u^{n_0}. \quad (18.74)$$

将(18.71)右边也展成 s 和 u 的幂级数并与(18.74)比较同次项系数即得

$$\begin{aligned} \langle nt | n_0 t_0 \rangle &= e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega\tau} \frac{I_0}{\sqrt{n! n_0!}} \sum_{r=0}^l \frac{n!}{(n-r)! r!} \\ &\times \frac{n_0!}{(n_0-r)! r!} (i\beta)^{n_0-r} (i\beta^*)^{n-r}, \end{aligned} \quad (18.75)$$

l 为 n 和 n_0 中之较小者. 此式的绝对值平方就是 t_0 时刻处于 n_0 “定态”的谐振子在强迫力 f 作用下到 t 时刻跃迁到 n “定态”的概率. 可以看出, 谐振子能从一个定态跃迁到另一定态的必要条件为 $\beta \neq 0$. 从(18.73)知, 这就是要强迫力 f 包含角频率为 ω 的成分. 只当外界作用的频率与谐振子的固有频率共振时跃迁才可能发生. 这一点与用微扰法得到的结果一致. 严格解(18.75)与微扰法结果的定性差别在于, 它表明一旦发生共振, 跃迁就不只是在相邻定态间发生. 跃迁始末态的量子数 n_0 和 n 相差的绝对值可大于 1. 这可理解为当外界作用很强时, 谐振子在一次跃迁中吸收或放出的量子数可大于 1.

本节用的是路径积分方法. 有趣的是, 此处实际上并未做任何路径积分. 主要做的是求解经典运动方程(18.52)和计算经典作用量(18.62).

§ 18.4 复平面上的解析函数空间与态空间 复平面上的路径积分

由独立变量 x 和 y 可变换得复变量

$$z = x + iy \quad \text{和} \quad z^* = x - iy, \quad (18.76)$$

当 x 和 y 为实变量时它们彼此共轭. 复变量解析函数的集合组成一线性空间, 可用来表示态空间. 设态 $|f\rangle$ 的表示为 $f(z^*)$, $|g\rangle$ 的表示为 $g(z^*)$, 它们的标量积定义为

$$\begin{aligned} \langle g | f \rangle &= \int \frac{dz^* dz}{2\pi i} e^{-z^* z} g^*(z) f(z^*) \\ &\equiv \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-z^* z} g^*(z) f(z^*). \end{aligned} \quad (18.77)$$

幂函数
$$f_n(z^*) \equiv \frac{z^{*n}}{\sqrt{n!}}, \quad (18.78)$$

是解析的. 任何解析函数都可展成幂级数, 因此幂函数的集合 $[f_n(z^*)]$ 在解析函

数空间中是完备的. 考虑两个由幂函数描述的态 $|f_n\rangle$ 和 $|f_{n'}\rangle$ 的标量积. 将相应的幂函数代入(18.77), 作变换

$$x = \rho \cos \theta, \quad y = \rho \sin \theta, \quad (18.79)$$

得

$$\begin{aligned} \langle f_n | f_{n'} \rangle &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\theta e^{-\rho^2} \frac{\rho^{n+n'} e^{i(n-n')\theta}}{\sqrt{n! n'!}} \\ &= \delta_{nn'} \int_0^\infty e^{-\rho^2} \rho^{2n} d\rho^2 / n! = \delta_{nn'}. \end{aligned} \quad (18.80)$$

因此, $\{|f_n\rangle\}$ 为完备正交归一化的态矢量系.

引进乘算符和微分算符

$$\hat{a}^\dagger = z^*, \quad \hat{a} = \frac{\partial}{\partial z^*}. \quad (18.81)$$

由

$$\left. \begin{aligned} z^* \frac{\partial}{\partial z^*} \frac{z^{*n}}{\sqrt{n!}} &= n \frac{z^{*n}}{\sqrt{n!}}, & z^* \frac{z^{*n}}{\sqrt{n!}} &= \sqrt{n+1} \frac{z^{*(n+1)}}{\sqrt{(n+1)!}}, \\ \frac{\partial}{\partial z^*} \frac{z^{*n}}{\sqrt{n!}} &= \sqrt{n} \frac{z^{*(n-1)}}{\sqrt{(n-1)!}}, \end{aligned} \right\} \quad (18.82)$$

知

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} |f_n\rangle = n |f_n\rangle, \quad \hat{a}^\dagger |f_n\rangle = \sqrt{n+1} |f_{n+1}\rangle, \quad \hat{a} |f_n\rangle = \sqrt{n} |f_{n-1}\rangle. \quad (18.83)$$

它们表明 $|f_n\rangle$ 为算符

$$\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a} \quad (18.84)$$

的本征态, 本征值为非负整数 n . \hat{n} 可解释为谐振动能量的量子数, $|f_n\rangle$ 可解释为谐振动的第 n 个定态. 由(18.83)的后两式还可分别将 \hat{a}^\dagger 和 \hat{a} 解释为能量子的产生算符和湮没算符, 并推知 \hat{a} 与 \hat{a}^\dagger 互为伴随. 由(18.81)还可直接导得

$$\hat{a} \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{a} = 1. \quad (18.85)$$

由于 $\{|f_n\rangle\}$ 为完备正交归一的, 任意线性算符可表示为

$$\hat{A} = \sum_{n, n'} |f_n\rangle A_{nn'} \langle f_{n'}|, \quad (18.86)$$

其中

$$A_{nn'} = \langle f_n | \hat{A} | f_{n'} \rangle. \quad (18.87)$$

于是,在解析函数空间中有

$$\begin{aligned} (\hat{A}f)(z^*) &= \sum_{n,n'} \frac{z^{*n}}{\sqrt{n!}} A_{nn'} \int \frac{d\xi^* d\xi}{2\pi i} e^{-\xi^* \xi} \frac{\xi^{n'}}{\sqrt{n'!}} f(\xi^*) \\ &= \int \frac{d\xi^* d\xi}{2\pi i} e^{-\xi^* \xi} A(z^*, \xi) f(\xi^*), \end{aligned} \quad (18.88)$$

其中

$$A(z^*, \xi) = \sum_{n,n'} \frac{z^{*n}}{\sqrt{n!}} A_{nn'} \frac{\xi^{n'}}{\sqrt{n'!}}. \quad (18.89)$$

容易验证,对两个算符和乘积 $\hat{A}_1 \hat{A}_2$, 相应于(18.89)的函数

$$(A_1 A_2)(z^*, \xi) = \int \frac{d\eta^* d\eta}{2\pi i} e^{-\eta^* \eta} A_1(z^*, \eta) A_2(\eta^*, \xi). \quad (18.90)$$

由(18.83)和(18.85)得

$$|f_n\rangle = \frac{\hat{a}^{\dagger n}}{\sqrt{n!}} |f_0\rangle, \quad (18.91)$$

(18.86)可改写为

$$\hat{A} = \sum_{n,n'} A_{nn'} \frac{\hat{a}^{\dagger n}}{\sqrt{n!}} |f_0\rangle \langle f_0| \frac{\hat{a}^{n'}}{\sqrt{n'!}}. \quad (18.92)$$

称湮没算符恒位于产生算符右边的乘积为正规乘积,可定义 $e^{-\hat{a}^{\dagger} \hat{a}}$ 的正规乘积表达式

$$: e^{-\hat{a}^{\dagger} \hat{a}} : = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \hat{a}^{\dagger n} \hat{a}^n. \quad (18.93)$$

由于

$$\begin{aligned} : e^{-\hat{a}^{\dagger} \hat{a}} : \hat{a}^{\dagger} - \hat{a}^{\dagger} : e^{-\hat{a}^{\dagger} \hat{a}} : &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \hat{a}^{\dagger n} (\hat{a}^n \hat{a}^{\dagger} - \hat{a}^{\dagger} \hat{a}^n) = -\hat{a}^{\dagger} : e^{-\hat{a}^{\dagger} \hat{a}} :, \\ : e^{-\hat{a}^{\dagger} \hat{a}} : \hat{a}^{\dagger} &= 0, \quad : e^{-\hat{a}^{\dagger} \hat{a}} : |f_n\rangle = \delta_{n0} |f_0\rangle, \\ : e^{-\hat{a}^{\dagger} \hat{a}} : &= |f_0\rangle \langle f_0| \end{aligned} \quad (18.94)$$

为到真空态 $|f_0\rangle$ 的投影算符. 代入(18.92), 经整理后得

$$\hat{A} = \sum_{n,n'} A_{nn'}^N \frac{\hat{a}^{\dagger n} \hat{a}^{n'}}{\sqrt{n! n'!}}, \quad (18.95)$$

$A_{nn'}^N$ 为常数. 定义

$$A^N(z^*, z) \equiv \sum_{n,n'} \frac{z^{*n}}{\sqrt{n!}} A_{nn'}^N \frac{z^{n'}}{\sqrt{n'!}}, \quad (18.96)$$

(18.95)可写为

$$\hat{A} = A^N(a^\dagger, a). \quad (18.97)$$

由 $[f_n(z^*)]$ 的完备正交归一性知,任意解析函数

$$\begin{aligned} f(z^*) &= \sum_n \frac{z^{*n}}{\sqrt{n!}} \langle f_n | f \rangle = \sum_n \int \frac{d\xi^* d\xi}{2\pi i} e^{-\xi^* \xi} \frac{(z^* \xi)^n}{n!} f(\xi^*) \\ &= \int \frac{d\xi^* d\xi}{2\pi i} e^{-\xi^* \xi + z^* \xi} f(\xi^*). \end{aligned} \quad (18.98)$$

此式表明

$$\delta(z^*, \xi) = e^{z^* \xi} \quad (18.99)$$

为解析函数空间的 δ 函数.利用它和 $[f_n(z^*)]$ 的正交归一性得

$$\begin{aligned} (a^{\dagger n} a^{n'} f_\nu)(z^*) &= \int \frac{d\xi^* d\xi}{2\pi i} e^{-\xi^* \xi + z^* \xi} z^{*n} \frac{d^{n'}}{d\xi^{*n}} f_\nu(\xi^*) \\ &= \int \frac{d\xi^* d\xi}{2\pi i} e^{-\xi^* \xi + z^* \xi} z^{*n} \xi^{n'} f_\nu(\xi^*). \end{aligned}$$

由于 $[f_n(z^*)]$ 的完备性,此式可推广为

$$\begin{aligned} (a^{\dagger n} a^{n'} f)(z^*) &= \int \frac{d\xi^* d\xi}{2\pi i} e^{-\xi^* \xi + z^* \xi} z^{*n} \frac{d^{n'}}{d\xi^{*n}} f(\xi^*) \\ &= \int \frac{d\xi^* d\xi}{2\pi i} e^{-\xi^* \xi + z^* \xi} z^{*n} \xi^{n'} f(\xi^*). \end{aligned} \quad (18.100)$$

第二个等号象是对 ξ^* 作 n' 次分部积分得到的,代入(18.97),对照(18.96)和(18.88)得

$$A(z^*, \xi) = e^{z^* \xi} A^N(z^*, \xi). \quad (18.101)$$

将哈密顿量算符 \hat{H} 用 a^\dagger 和 a 表出,在其中作替换

$$a^\dagger \rightarrow z^*, \quad a \rightarrow \xi, \quad (18.102)$$

得复平面上的“经典”哈密顿量 $H(z^*, \xi)$.与(18.37)相当的极短时间 Δt 内的演化算符为

$$U(z^*, \xi, \Delta t) \simeq e^{z^* \xi - i\Delta t H(z^*, \xi)/\hbar}, \quad (18.103)$$

有限时间 $t_0 \rightarrow t$ 的演化算符就是

$$U(z^*, t, z_0, t_0) = \lim_{n \rightarrow \infty} \int \left(\prod_{k=1}^{n-1} \frac{dz_k^* dz_k}{2\pi i} \right) \exp \left\{ z^* z_{n-1} + z_{n-1}^* z_{n-2} + \dots \right.$$

$$\begin{aligned}
& + z_1^* z_0 - \sum_{k=1}^{n-1} z_k^* z_k - i \frac{t - t_0}{n\hbar} \sum_{k=0}^{n-1} H(z_{k+1}^*, z_k) \Big\} \\
& \equiv \int \mathcal{D}(\tilde{z}^*, \tilde{z}) \exp \left\{ \frac{z^* z + z_0^* z_0}{2} \right. \\
& \quad \left. + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \left[\hbar \frac{\dot{\tilde{z}}^* \tilde{z} - \tilde{z}^* \dot{\tilde{z}}}{2i} - H(\tilde{z}^*, \tilde{z}) \right] dt' \right\}. \quad (18.104)
\end{aligned}$$

其中 $z_n^* = z^*$; $\tilde{z}(t')$ 和 $\tilde{z}^*(t')$ 为时间 t' 的函数; $\mathcal{D}(\tilde{z}^*, \tilde{z})$ 为各时刻积分元 $\frac{dz_k^* dz_k}{2\pi i}$ 的积; 最后的恒等号是其后的表达式的定义, 这个表达式就是复平面上的路径积分, 积分变量是复平面上的路径 $\tilde{z}(t')$ 和 $\tilde{z}^*(t')$, 它们满足边界条件

$$\tilde{z}(t) = z, \quad \tilde{z}(t_0) = z_0, \quad \tilde{z}^*(t) = z^*, \quad \tilde{z}^*(t_0) = z_0^*. \quad (18.105)$$

通过比较(18.104)和(18.41)以及(18.43)可以看出, 现在的作用量为

$$S = \int_{t_0}^t \left[i\hbar \frac{\tilde{z}^* \dot{\tilde{z}} - \dot{\tilde{z}}^* \tilde{z}}{2} - H(\tilde{z}^*, \tilde{z}) \right] dt', \quad (18.106)$$

拉氏量为

$$L = i\hbar \frac{\tilde{z}^* \dot{\tilde{z}} - \dot{\tilde{z}}^* \tilde{z}}{2} - H(\tilde{z}^*, \tilde{z}). \quad (18.107)$$

拉氏方程为

$$i\hbar \dot{\tilde{z}} = \frac{\partial H}{\partial \tilde{z}^*}, \quad -i\hbar \dot{\tilde{z}}^* = \frac{\partial H}{\partial \tilde{z}}. \quad (18.108)$$

现在讨论的是一维问题, 可选 \tilde{z} 或 \tilde{z}^* 为广义坐标. 将理论的拉格朗日形式(18.106)~(18.108)写入正则形式时, 必须在 \tilde{z} 和 \tilde{z}^* 中选择一个作为广义坐标. 例如选 \tilde{z} . 此时要在拉氏量中消去 $\dot{\tilde{z}}^*$, 这可通过在其上加一全微分做到. 与此等价, 可在(18.106)右边做一分部积分并把积出部分舍弃. 由此得到新的作用量

$$S = \int_{t_0}^t [i\hbar \tilde{z}^* \dot{\tilde{z}} - H(\tilde{z}^*, \tilde{z})] dt', \quad (18.109)$$

相应的拉氏量为

$$L = i\hbar \tilde{z}^* \dot{\tilde{z}} - H(\tilde{z}^*, \tilde{z}), \quad (18.110)$$

拉氏方程为(18.108)的第二式, 它的第一式可当作此式的复共轭.

由拉氏量(18.110)可得与 \tilde{z} 正则共轭的广义动量

$$\tilde{\pi} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\tilde{z}}} = i\hbar \tilde{z}^*. \quad (18.111)$$

代入(18.110)就得到拉氏量与哈密顿量的熟知关系

$$H = \tilde{\pi} \dot{\tilde{z}} - L.$$

相应的正则方程为

$$\dot{\tilde{z}} = \frac{1}{i\hbar} \frac{\partial H}{\partial \tilde{z}^*}, \quad i\hbar \dot{\tilde{z}}^* = -\frac{\partial H}{\partial \tilde{z}}.$$

它们正是(18.108). 进一步可将理论用泊松括号表示出, 而基本的泊松括号就是

$$[\tilde{z}, i\hbar \tilde{z}^*]_c = 1, \quad (18.112)$$

下标 c 表示这是经典泊松括号.

重新将这个经典理论正则量子化, 将 \tilde{z} 和 \tilde{z}^* 分别用算符 a 和 a^\dagger 代替, 将(18.112)中的经典泊松括号用相应的量子泊松括号代替, 得

$$[a, i\hbar a^\dagger] = 1.$$

此式就是基本对易关系(18.85), 理论又回到了出发点.

考虑一简谐振子, 哈密顿量为

$$\hat{H} = \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega.$$

作替换 $a \rightarrow \tilde{z}, a^\dagger \rightarrow \tilde{z}^*$, 得经典哈密顿量

$$H = \left(\tilde{z}^* \tilde{z} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega. \quad (18.113)$$

作变换

$$\tilde{z} = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} (m\omega q + ip), \quad \tilde{z}^* = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} (m\omega q - ip), \quad (18.114)$$

(18.113)变为

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 + \frac{1}{2} \hbar\omega.$$

它与用笛卡儿坐标表示的谐振子的哈密顿量只差一常数 $\frac{1}{2} \hbar\omega$. 而这对非相对论经典力学是无关紧要的. (18.114)是正则变量 q, p 和正则变量 $\tilde{z}, i\hbar \tilde{z}^*$ 间的变换, 因而是正则变换. 此处复路径积分与上两节的实路径积分间差一正则变换.

如果先对经典哈密顿量

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 \quad (18.115)$$

作正则变换(18.114), 则得

$$H = \tilde{z}^* \tilde{z} \hbar\omega.$$

将它量子化得

$$\hat{H} = a^\dagger a \hbar \omega,$$

丢掉了零点能. 然而零点能已被实验证实 (§ 2.2, § 14.3), 因此应从能量的笛卡儿坐标表示式(18.115)作正则量子化. 经典力学在正则变换下是不变的. 但用不同的正则变量表达的经典理论量子化后可能得到不同结果. 这是耐人寻味的. 在这种情况下从笛卡儿坐标表示式量子化的结果常是正确的.

§ 18.5 变频振子的受迫振动

按 § 9.1 的办法将(18.115)量子化后表示为

$$\hat{H} = \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad (18.116)$$

其中

$$a = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} (m\omega\hat{q} + i\hat{p}), \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} (m\omega\hat{q} - i\hat{p}). \quad (18.117)$$

加上强迫力 $f(t)$, (18.116)变为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{q}^2 - f(t)\hat{q} \\ &= \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega - \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} f(t) (a^\dagger + a). \end{aligned}$$

如进一步允许频率随时间变化, 并允许出现与动量一次方成比例的能量项, 上式可一般地写为

$$\hat{H} = \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega(t) - (F^*(t)a + F(t)a^\dagger) \hbar, \quad (18.118)$$

其中 $\omega(t)$ 和 $F(t)$ 为时间的任意函数. 这就是本节要讨论的哈密顿量算符.

作替换(18.102)得与(18.118)对应的经典哈密顿量

$$H(z^*, \xi) = \left(z^* \xi + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega(t) - (F^*(t)\xi + F(t)z^*) \hbar. \quad (18.119)$$

代入(18.104), 求路径积分. 按定义这就是算(18.104)恒等号前的表达式. 这是一个多重积分的极限. 当哈密顿量为形如(18.119)的二次多项式时, 多重积分的被积函数是高斯型的. 要算的积分可写成

$$I = \int \left(\prod_{k=1}^n \frac{dz_k^* dz_k}{2\pi i} \right) e^{-z^\dagger A z + u^\dagger z + z^\dagger v}, \quad (18.120)$$

其中

$$z = \begin{bmatrix} z_1 \\ z_2 \\ \vdots \\ z_n \end{bmatrix}, \quad u = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{bmatrix}, \quad v = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{bmatrix} \quad (18.121)$$

均为 n 维矢量, A 为 n 阶矩阵. 为了算此 n 重积分, 先算一重积分

$$I_1 = \int \frac{dz_1^* dz_1}{2\pi i} e^{-A_1 z_1^* z_1 + u_1^* z_1 + z_1^* v_1}, \quad (18.122)$$

其中 $A_1 > 0$. 按定义

$$I_1 = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dy_1 e^{-A_1(x_1^2 + y_1^2) + (u_1^* + v_1)x_1 + (u_1^* - v_1)iy_1} = \frac{1}{A_1} e^{u_1^* v_1 / A_1}. \quad (18.123)$$

用么正变换将 n 重积分(18.120)中的矩阵 A 变成下三角型^①, 即使对角线右上侧的矩阵元全为零. 变换后的矩阵仍记作 A , 则

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & 0 & 0 & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & 0 & 0 & \cdots \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & 0 & 0 & \cdots \\ & & \cdots & & & \\ & & \cdots & & & \\ & & \cdots & & & \end{pmatrix}. \quad (18.124)$$

它的逆矩阵 $B = A^{-1}$ 必定也是下三角型:

$$B = \begin{pmatrix} B_{11} & 0 & 0 & \cdots \\ B_{21} & B_{22} & 0 & 0 & \cdots \\ B_{31} & B_{32} & B_{33} & 0 & 0 & \cdots \\ & & \cdots & & & \\ & & \cdots & & & \\ & & \cdots & & & \end{pmatrix}, \quad (18.125)$$

且

$$B_{kk} = A_{kk}^{-1}, \quad B_{jk} (j > k) = \sum_{l=k}^{j-1} \frac{A_{jl} B_{lk}}{A_{jj}}. \quad (18.126)$$

^① 本丛书第一卷《经典力学》附录一证明了可用么正变换将任一矩阵变为上三角型. 同样方法也可证明能用么正变换将任一矩阵变为下三角型.

为保证积分(18.120)不变,在对 A 作么正变换时,对 z 、 z^\dagger 、 u^\dagger 和 v 也要作相应的么正变换.将变换(18.76)用于 z 的每一分量:

$$z_k = x_k + iy_k, \quad z_k^* = x_k - iy_k, \quad (18.127)$$

可将 n 维复矢量 z 变成 $2n$ 维实矢量

$$X = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \\ y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}. \quad (18.128)$$

由于 $z^\dagger z = \tilde{X}X$, 对 z 的么正变换(它保持 $z^\dagger z$ 不变)就是对 X 的实正交变换(它保持 $\tilde{X}X$ 不变).这种变换的雅可比行列式为 ± 1 , 积分元 $\prod_{k=1}^n \frac{dx_k dy_k}{\pi}$ 不变, 因此积分元 $\prod_{k=1}^n \frac{dz_k^* dz_k}{2\pi i}$ 也不变.变换后的积分仍保持(18.120)的形式, 只是矩阵 A 已通过么正变换变成了下三角型, u^\dagger 和 v 也经过了同一个么正变换.现在只需做具有下三角型矩阵 A 的积分(18.120).

设下三角型矩阵 A 的对角元均为正数.第一重积分积得

$$\begin{aligned} & \int \frac{dz_1^* dz_1}{2\pi i} \exp\left(-A_{11}z_1^* z_1 + u_1^* z_1 + z_1^* v_1 - \sum_{j=2}^n z_j^* A_{j1} z_1\right) \\ &= \frac{1}{A_{11}} \exp\left(\frac{u_1^* v_1}{A_{11}} - \frac{1}{A_{11}} \sum_{j=2}^n z_j^* A_{j1} v_1\right), \end{aligned}$$

这里用了(18.123).同理,第二重积分积得为

$$\begin{aligned} & \int \frac{dz_2^* dz_2}{2\pi i} \exp\left(-A_{22}z_2^* z_2 + u_2^* z_2 + z_2^* v_2 - \sum_{j=3}^n z_j^* A_{j2} z_2 - \frac{A_{21}}{A_{11}} z_2^* v_1\right) \\ &= \frac{1}{A_{22}} \exp\left[\frac{1}{A_{22}} \left(u_2^* - \sum_{j=3}^n z_j^* A_{j2}\right) \left(v_2 - \frac{A_{21}}{A_{11}} v_1\right)\right] \\ &= \frac{1}{A_{22}} \exp\left(u_2^* \sum_{j=1}^2 B_{2j} v_j - \sum_{k=3}^n z_k^* A_{k2} \sum_{j=1}^2 B_{2j} v_j\right), \end{aligned}$$

第一个等号处用了(18.123),第二个等号处用了(18.126).以此类推,第 l 重积分为

$$\begin{aligned}
& \int \frac{dz_l^* dz_l}{2\pi i} \exp \left[-A_{ll} z_l^* z_l + u_l^* z_l + z_l^* v_l - \sum_{j=l+1}^n z_j^* A_{jl} z_l - z_l^* \sum_{j=1}^{l-1} A_{lj} (Bv)_j \right] \\
&= \frac{1}{A_{ll}} \exp \left\{ \frac{1}{A_{ll}} \left(u_l^* - \sum_{j=l+1}^n z_j^* A_{jl} \right) \left[v_l - \sum_{j=1}^{l-1} A_{lj} (Bv)_j \right] \right\} \\
&= \frac{1}{A_{ll}} \exp \left[u_l^* (Bv)_l - \sum_{j=l+1}^n z_j^* A_{jl} (Bv)_l \right].
\end{aligned}$$

做完 n 重积分后即得

$$\int \left(\prod_{k=1}^n \frac{dz_k^* dz_k}{2\pi i} \right) e^{-z^\dagger A z + u^\dagger z + z^\dagger v} = (\det A)^{-1} e^{u^\dagger A^{-1} v}. \quad (18.129)$$

由于此式两边在么正变换下都不变,又由于任何矩阵都可变成下三角型,此式对任何正定矩阵 A 都是正确的.

在此处要做的积分中,矩阵 A 恰为下三角型

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & & & \\ -a_1 & 1 & 0 & 0 & \cdots & & \\ 0 & -a_2 & 1 & 0 & 0 & \cdots & \\ 0 & 0 & -a_3 & 1 & 0 & 0 & \cdots \\ & & \cdots & & & & \\ & & \cdots & & & & \\ & & \cdots & & & & \end{pmatrix}, \quad (18.130)$$

其中

$$a_k = 1 - i \frac{t - t_0}{n} \omega_k, \quad \omega_k = \omega(t_k). \quad (18.131)$$

随着 n 趋于无穷, $\Delta t = \frac{t - t_0}{n}$ 趋于零, (18.131) 可表示为

$$a_k = e^{-i\omega_k \Delta t}. \quad (18.132)$$

由(18.130)得

$$\det A = 1, \quad (18.133)$$

$$A^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & & & \\ a_1 & 1 & 0 & 0 & \cdots & & \\ a_1 a_2 & a_2 & 1 & 0 & 0 & \cdots & \\ a_1 a_2 a_3 & a_2 a_3 & a_3 & 1 & 0 & 0 & \cdots \\ & & \cdots & & & & \\ & & \cdots & & & & \\ & & \cdots & & & & \end{pmatrix}. \quad (18.134)$$

用 $A^{-1} = B$ 的矩阵元表示出, (18.134) 即

$$B_{kk} = 1, \quad B_{k+j, k} = \prod_{l=k}^{k+j-1} a_l = e^{-i \sum_{l=k}^{k+j-1} \omega_l \Delta t}. \quad (18.135)$$

此外

$$u_{n-1}^* = iF_{n-1}^* \Delta t + z^*, \quad u_k^* = iF_k^* \Delta t \quad (\text{当 } k < n-1); \quad (18.136)$$

$$v_1 = v_0 + iF_0 \Delta t, \quad v_k = iF_{k-1} \Delta t \quad (\text{当 } k > 1). \quad (18.137)$$

其中 $F_k = F(t_k)$. 代入(18.129)取极限 $n \rightarrow \infty$, 得

$$\begin{aligned} U(z^*, t; z_0, t_0) = & \exp \left\{ z^* e^{-i \int_{t_0}^t \omega(t') dt'} z_0 \right. \\ & + i \int_{t_0}^t dt' [z^* e^{-i \int_{t_0}^{t'} \omega(s) ds} F(t') + F^*(t') e^{-i \int_{t_0}^{t'} \omega(s) ds} z_0] \\ & \left. - \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' F^*(t') e^{-i \int_{t_0}^{t'} \omega(s) ds} F(t'') - \frac{i}{2} \int_{t_0}^t \omega(t') dt' \right\}. \end{aligned} \quad (18.138)$$

将它展成 z_0 和 z^* 的幂级数:

$$U(z^*, t; z_0, t_0) = \sum \frac{z^{*n}}{\sqrt{n!}} G_{nn_0} \frac{z_0^{n_0}}{\sqrt{n_0!}} \quad (18.139)$$

其中

$$G_{nn_0} = \frac{e^{-i(n+\frac{1}{2}) \int_{t_0}^t \omega(t') dt'} I_0}{\sqrt{n! n_0!}} \sum_{r=0}^{\min(n, n_0)} r! \frac{n!}{(n-r)! r!} \frac{n_0!}{(n_0-r)! r!} (i\beta^*)^{n-r} (i\beta)^{n_0-r}, \quad (18.140)$$

$$I_0 = \exp \left[- \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' F^*(t') e^{-i \int_{t_0}^{t'} \omega(s) ds} F(t'') \right], \quad (18.141)$$

$$\beta = \int_{t_0}^t dt' F^*(t') e^{-i \int_{t_0}^{t'} \omega(s) ds}. \quad (18.142)$$

G_{nn_0} 就是振子 t_0 时刻在 n_0 态, t 时刻跃迁到 n 态的跃迁振幅.

习 题 十 八

1. 证明, 如固定 q, t_1, q' 和 t_2 的值, 将 $|qt_1\rangle, \langle q't_2|$ 和 $\langle q't_2|qt_1\rangle$ 的变分看作是由算符 $\hat{q}(t_1)$ 和 $\hat{q}(t_2)$ 的变分引起的, 则只要将(18.1)改为

$$\delta \langle q't_2|qt_1\rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle q't_2|\delta \hat{S}_{21}|qt_1\rangle, \quad (18.1)'$$

许温格量子作用量原理的一切物理结果不变.

2. 计算自由粒子不同时刻坐标本征态间的跃迁振幅 $\langle rt | r_0 t_0 \rangle$, 和不同时刻动量本征态间的跃迁振幅.
3. 计算均匀力场(如地面上的重力场、平行板电容器中的电场等)中不同时刻粒子坐标本征态间的跃迁振幅, 并由此计算不同时刻粒子动量本征态间的跃迁振幅.
4. 设广义坐标为 Q , 广义动量为 P 的一维运动哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} - \frac{1}{2} M \Omega^2 Q^2, \quad M, \Omega \text{ 为常数.}$$

计算跃迁振幅 $\langle Qt | Q_0 t_0 \rangle$.

5. 设广义坐标为 \hat{q}, \hat{Q} , 广义动量为 p, P 的二维运动哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{q}^2 - \frac{1}{2} M \Omega^2 \hat{Q}^2, \quad (18.143)$$

m, M, ω 和 Ω 为常数. 计算跃迁振幅 $\langle qQt | q_0 Q_0 t_0 \rangle$.

6. 验证(18.67).
7. 验证如 ω 不随时间改变, 结果(18.139)~(18.142)与(18.75)、(18.72)和(18.73)等价.
8. 试将复平面上的路径积分形式推广于多自由度的情形.

第十九章 系综与量子统计

§ 19.1 纯系综与混合系综 密度算符和冯·诺伊曼方程^①

任何统计分布都是针对一定条件讲的. 为了表现出一种统计分布, 需要给定条件下大量系统的集合, 称为一个系综. 量子力学中状态相同的系统组成一个系综, 叫纯系综. 为了造成纯系综, 需挑选出给定状态的系统. 为此要测量一组完备力学量, 把取值符合要求的系统挑出来. 这种测量叫完全测量. 如所给条件不足以确定系统的状态, 系统中各系统状态可以不同, 这种系综叫混合系综. 设系综中的系统处于态 j 的概率为 W_j , 相应归一化态矢量为 $|j\rangle$, 则对它测量力学量 \hat{L} 得到本征值 L_n 的概率为

$$W(L_n) = \sum_j W_j |\langle n | j \rangle|^2 = \sum_j \langle n | j \rangle W_j \langle j | n \rangle, \quad (19.1)$$

其中 $|n\rangle$ 为 \hat{L} 的本征值为 L_n 的归一化本征矢. 引进密度算符

$$\hat{\rho} \equiv \sum_j |j\rangle W_j \langle j|, \quad (19.2)$$

(19.1)可改写为

$$W(L_n) = \langle n | \hat{\rho} | n \rangle. \quad (19.3)$$

密度算符能给出对系综中的系统测量任一力学量将得到的概率分布, 因而是对系综状态的完全描述. 由定义(19.2)可得它的基本性质:

1. $\hat{\rho}$ 是线性算符; 由于 W_j 为实数

$$\hat{\rho}^\dagger = \sum_j |j\rangle W_j^* \langle j| = \sum_j |j\rangle W_j \langle j| = \hat{\rho}, \quad (19.4)$$

它还是自伴的;

2. 由于概率 $W_j \geq 0$, 对任意态 $| \rangle$ 有

$$\langle | \hat{\rho} | \rangle = \sum_j \langle | j \rangle W_j \langle j | \rangle = \sum_j W_j |\langle | j \rangle|^2 \geq 0, \quad (19.5)$$

即 $\hat{\rho}$ 是半正定的;

^① J. von Neumann, *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*, Springer, Berlin, 1932.

3. 对完备正交归一的态矢量系[$|n\rangle$],

$$\begin{aligned}\text{tr}\hat{\rho} &\equiv \sum_n \langle n | \hat{\rho} | n \rangle = \sum_{j,n} \langle n | j \rangle W_j \langle j | n \rangle \\ &= \sum_j \sum_n W_j \langle j | n \rangle \langle n | j \rangle = \sum_j W_j \langle j | j \rangle = \sum_j W_j = 1, \quad (19.6)\end{aligned}$$

由(19.3)知它表明对系综中的系统测量任一力学量得到的概率分布都归一,因而称 $\hat{\rho}$ 是归一的.

对系综中的系统测量任一力学量 \hat{M} 得到的平均值为

$$\begin{aligned}\bar{M} &= \sum_j W_j \langle j | \hat{M} | j \rangle = \sum_{j,n} W_j \langle j | \hat{M} | n \rangle \langle n | j \rangle \\ &= \sum_{n,j} \langle n | j \rangle W_j \langle j | \hat{M} | n \rangle = \sum_n \langle n | \hat{\rho} \hat{M} | n \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{M}).\end{aligned} \quad (19.7)$$

按薛定谔图像,系综中每一系统的态矢量 $|j\rangle$ 随时间变化;对孤立系统组成的系综,混合比 W_j 不随时间变.因此,一般讲来密度算符随时间变化,且

$$\begin{aligned}\frac{d\hat{\rho}}{dt} &= \sum_j \left(\frac{d|j\rangle}{dt} W_j \langle j| + |j\rangle W_j \frac{d\langle j|}{dt} \right) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_j (\hat{H} |j\rangle W_j \langle j| - |j\rangle W_j \langle j| \hat{H}) = [\hat{H}, \hat{\rho}].\end{aligned} \quad (19.8)$$

此式对应经典统计力学中的刘维方程,称为冯·诺伊曼方程,表示系综随时间变化的规律.

设任一线性自伴算符 $\hat{\rho}$ 的完备正交归一本征矢系为 $[|i\rangle]$,相应的本征值为 $[W_i]$:

$$\hat{\rho} |i\rangle = W_i |i\rangle, \quad (19.9)$$

则恒有

$$\hat{\rho} = \sum_i |i\rangle W_i \langle i|. \quad (19.10)$$

此式可由它两边对完备系 $[|i\rangle]$ 中每一态矢量运算结果相同而得证,称为 $\hat{\rho}$ 的自然展开.若线性自伴算符 $\hat{\rho}$ 是半正定的,则(19.10)导致

$$W_i = \langle i | \hat{\rho} | i \rangle \geq 0; \quad (19.11)$$

若它还是归一的,则(19.10)导致

$$\sum_i W_i = \sum_{i,i'} \langle i | i' \rangle W_{i'} \langle i' | i \rangle = \sum_i \langle i | \hat{\rho} | i \rangle = \text{tr}\hat{\rho} = 1. \quad (19.12)$$

(19.11)与(19.12)合起来得

$$0 \leq W_i \leq 1. \quad (19.13)$$

(19.10)~(19.13)表明,任一半正定的归一的线性自伴算符可以是某一系综的密度算符;任一密度算符(19.2)也恒可改写为(19.10),其中 $[|i\rangle]$ 组成完备正交归一系.

如两算符 \hat{A} 和 \hat{B} 有共同完备本征矢系 $[|i\rangle]$,且相应的本征值有关系 $[A_i \leq B_i]$,则称 $\hat{A} \leq \hat{B}$.自然展开(19.10)导致

$$\hat{\rho}^2 = \sum_{i,i'} |i\rangle W_i \langle i|i'\rangle W_{i'} \langle i'| = \sum_i |i\rangle W_i^2 \langle i|. \quad (19.14)$$

将它和(19.10)比较,由(19.13)知

$$\hat{\rho}^2 \leq \hat{\rho}, \quad (19.15)$$

等号在且只在每一本征值均有关系 $W_i^2 = W_i$ 的条件下成立,这关系意即 $W_i = 1$ 或 0.再由(19.12)知,若密度算符

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^2, \quad (19.16)$$

则它必有一不简并的本征值 1,其他本征值全为零.在此条件下,自然展开(19.10)变为

$$\hat{\rho} = |1\rangle \langle 1|, \quad (19.17)$$

$|1\rangle$ 即为 $\hat{\rho}$ 的本征值为 1 的归一化本征矢.与(19.2)比较知,密度算符(19.17)表示的系综中每个系统均处于态 $|1\rangle$,即它是一纯系综.另一方面,纯系综的密度算符(19.17)必合条件(19.16).(19.16)是系综为纯系综的充要条件,可用来判断一个系综是否纯系综.

§ 19.2 $\frac{1}{2}$ 自旋系统的极化

$\frac{1}{2}$ 自旋只有两个彼此独立的状态,自旋算符都是二行二列矩阵.密度算符也就是二行二列矩阵.在 \hat{S}_z 表象中 $\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (19.18)$$

泡利矩阵(19.18)与二行二列么矩阵

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (19.19)$$

组成完备系,任何二行二列矩阵可由它们线性组合而成:

$$\hat{\rho} = a_0 I + a_x \sigma_x + a_y \sigma_y + a_z \sigma_z. \quad (19.20)$$

对自伴算符 $\hat{\rho}$ 、系数 a_0, a_x, a_y 和 a_z 均为实数. 由(19.18)和(19.19)知

$$\text{tr}\sigma_x = \text{tr}\sigma_y = \text{tr}\sigma_z = 0, \quad (19.21)$$

$$\text{tr}I = 2. \quad (19.22)$$

因此归一化条件 $\text{tr}\hat{\rho} = 1$ 导致 $2a_0 = 1$

$$a_0 = \frac{1}{2} \quad (19.23)$$

可在 $\frac{1}{2}$ 自旋系统组成的系综中测每个系统的 σ_x 或 σ_y 或 σ_z , 得到它们的系综平均值

$$\mathcal{P} \equiv \bar{\sigma}, \quad (19.24)$$

称为这系综的极化矢量. 由(19.7)知, 对密度算符为 $\hat{\rho}$ 的系综

$$\mathcal{P} = \text{tr}(\hat{\rho}\sigma). \quad (19.25)$$

由于 $\sigma_x^2 = I, \sigma_y\sigma_x = -i\sigma_z$ 和 $\sigma_z\sigma_x = i\sigma_y$, 由(19.21)和(19.22)得

$$\left. \begin{aligned} \text{同理} \quad \mathcal{P}_x &= \text{tr}(\hat{\rho}\sigma_x) = \text{tr}(a_0\sigma_x + a_xI - ia_y\sigma_z + ia_z\sigma_y) = 2a_x, \\ \mathcal{P}_y &= 2a_y, \quad \mathcal{P}_z = 2a_z. \end{aligned} \right\} \quad (19.26)$$

将它们和(19.23)一起代入(19.20)得

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2}(I + \mathcal{P} \cdot \sigma). \quad (19.27)$$

可见, $\frac{1}{2}$ 自旋系统组成的系综的密度算符和它的极化矢量一一对应. 实验可测得极化矢量 \mathcal{P} , 从而定得密度算符 $\hat{\rho}$. $\hat{\rho}$ 的变化也可由 \mathcal{P} 的变化表示.

考虑一电子系综, 设其中每个电子的自旋可当作孤立系. 在磁场 \mathcal{B} 中电子自旋的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{e}{m}\hat{S} \cdot \mathcal{B} = \frac{e\hbar}{2m}\sigma \cdot \mathcal{B} \quad (19.28)$$

将它和(19.27)一起代入冯·诺伊曼方程(19.8)得

$$\dot{\hat{\rho}} = \frac{e}{2m} \frac{1}{2i} [(\sigma \cdot \mathcal{B})(\sigma \cdot \mathcal{P}) - (\sigma \cdot \mathcal{P})(\sigma \cdot \mathcal{B})] = \frac{e}{2m}\sigma \cdot (\mathcal{B} \times \mathcal{P}). \quad (19.29)$$

由此得极化矢量的变化规律

$$\dot{\mathcal{P}} = \text{tr}(\dot{\hat{\rho}}\sigma) = \frac{e}{m}\mathcal{B} \times \mathcal{P}. \quad (19.30)$$

设磁场是均匀恒定的, 将它的方向取为 z 轴: $\mathcal{B} = \mathcal{B}\mathbf{z}_0$, (19.30)变为

$$\dot{\mathcal{P}}_x = -\frac{e}{m}\mathcal{B}\mathcal{P}_y, \quad \dot{\mathcal{P}}_y = \frac{e}{m}\mathcal{B}\mathcal{P}_x, \quad \dot{\mathcal{P}}_z = 0. \quad (19.31)$$

它的解是

$$\mathcal{P}_x = \mathcal{P}_0 \cos \omega t, \quad \mathcal{P}_y = \mathcal{P}_0 \sin \omega t, \quad \mathcal{P}_z = \mathcal{P}_1, \quad \omega = \frac{e\mathcal{B}}{m}, \quad (19.32)$$

\mathcal{P}_0 和 \mathcal{P}_1 为积分常数. 极化矢量以角频率 $\frac{e\mathcal{B}}{m}$ 绕磁场方向旋进.

§ 19.3 稳态系综与正则系综

称密度算符不随时间变化的系综为稳态系综. 由冯·诺伊曼方程(19.8)知, 稳态系综的密度算符必与哈密顿量算符对易, 从而可与它同时确定. 设 $[|ni\rangle]$ 为密度算符 $\hat{\rho}$ 和哈密顿量算符 \hat{H} 的完备正交归一的本征矢系, 相应的本征值分别为 $[W_{ni}]$ 和 $[E_n]$, 则

$$\hat{\rho} = \sum_{ni} |ni\rangle W_{ni} \langle ni|. \quad (19.33)$$

与(19.2)比较知, 稳态系综可当作是处于哈密顿量各本征态 $|ni\rangle$ 的系统按混合比 W_{ni} 组成. 然而, 实际情形可远比这复杂. 系统可处于 $[|ni\rangle]$ 的任一叠加态, 例如

$$|j\rangle = \sum_{ni} c_{ni}^j |ni\rangle. \quad (19.34)$$

考虑处于这类态的系统按混合比 W_j 组成的系综, 它的密度算符为

$$\hat{\rho}' = \sum_j |j\rangle W_j \langle j| = \sum_{n,i,n',i'} |ni\rangle \rho'_{ni,n'i'} \langle n'i'|, \quad (19.35)$$

$$\rho'_{ni,n'i'} = \sum_j c_{ni}^j W_j c_{n'i'}^{j*}. \quad (19.36)$$

由于叠加(19.34)是完全任意的, 各态 $|ni\rangle$ 间无任何相角规定, 在这个系综中它们彼此不相干. 这使(19.36)右边的求和当 $(ni) \neq (n'i')$ 时由于无规的正负相消而为零. 从而

$$\rho'_{ni,n'i'} = W_{ni} \delta_{nn'} \delta_{ii'}, \quad (19.37)$$

$$W_{ni} = \sum_j W_j |c_{ni}^j|^2. \quad (19.38)$$

由此可得 $W_{ni} \geq 0$, 且

$$\sum_{ni} W_{ni} = \sum_j W_j = 1. \quad (19.39)$$

在第一个等号处用了 $|j\rangle$ 的归一性. 将(19.37)代入(19.35)得到的 $\hat{\rho}'$ 与(19.33)表示的 $\hat{\rho}$ 形式相同. 可见, 稳态系综实际上是处于哈密顿量本征态的任意叠加态的

系统无规地混合而成的. 恰恰就是这种叠加的任意性和混合的无规性使稳态系综等价于一由处于哈密顿量本征态的系统按一定混合比组成的系综. 计算中只考虑这种等价的系综.

在没有其他理由规定哈密顿量的一个本征值相应的各本征态的相对混合比的条件下, 可认为它们是等概率地混合的. 此时

$$\hat{\rho} = \sum_{ni} |ni\rangle W_n \langle ni| = \rho(\hat{H}), \quad \rho(E_n) = W_n. \quad (19.40)$$

设有两个彼此独立的系统, 哈密顿量算符分别为 \hat{H}_1 和 \hat{H}_2 . 它们合成的系统哈密顿量算符为

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2.$$

由于独立事件同时实现的概率为各事件实现的概率之积, 如果存在一普适的稳态分布函数 ρ , 则它应有性质

$$\rho(\hat{H}) = \rho(\hat{H}_1 + \hat{H}_2) = \rho(\hat{H}_1)\rho(\hat{H}_2). \quad (19.41)$$

\hat{H}_1 和 \hat{H}_2 因分属不同系统而对易, 此式右边相乘的次序毋需规定. (19.41) 的解为

$$\rho(\hat{H}) = A e^{-\beta \hat{H}}, \quad (19.42)$$

A 和 β 皆为常数. 这就是统计物理中的正则分布函数, 以它为密度算符的系综叫正则系综. 当两系统都属稳态系综并彼此达到平衡时, 它们合成的总系统也应属稳态系综, 且它们的密度算符应满足(19.41). 因此互相达到平衡的稳态系综为正则系综. 为满足(19.41), 彼此达到平衡的正则系综还应有相同的常数 β . 由关系 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ 知, 相互平衡的正则系综热力学温度 T 相同.

§ 19.4 开放系统 约化密度算符 对偶定理和主方程^①

称与外界相互作用的系统为开放系统, 简称开系. 开系 S 和与它作用的“外界” R 合起来可当作一孤立系统 $R+S$, 开系是这个孤立系统的一部分.

设 $\hat{\rho}$ 是孤立系统 $R+S$ 的密度算符, $[|i\rangle_R]$ 为“外界” R 的一组完备正交归一化的态矢量系, 则

$$\hat{\rho}_S \equiv \text{tr}_R \hat{\rho} \equiv \sum_i {}_R \langle i | \hat{\rho} | i \rangle_R \quad (19.43)$$

是开系 S 的态空间的算符, 作用在 S 的一个态矢量 $|i\rangle_S$ 上得到它的另一态矢量

^① 本节主方程的推导取材于 W. Peier, *Physica*, 57(1972) 565.

$$|i\rangle_S = \sum_i {}_R \langle i | \hat{\rho} | i \rangle_R |i\rangle_S. \quad (19.44)$$

由于 $\hat{\rho}$ 是 $R+S$ 的半正定的归一的线性自伴算符, $\hat{\rho}_S$ 具有性质

$$\hat{\rho}_S^\dagger = \sum_i {}_R \langle i | \hat{\rho}^\dagger | i \rangle_R = \sum_i {}_R \langle i | \hat{\rho} | i \rangle_R = \hat{\rho}_S, \quad (19.45)$$

$${}_S \langle i | \hat{\rho}_S | i \rangle_S = \sum_i {}_S \langle i | {}_R \langle i | \hat{\rho} | i \rangle_R | i \rangle_S \geq 0, \quad (19.46)$$

对 S 的任一完备正交归一态矢量系 $[|j\rangle_S]$ 还有

$$\text{tr}_S \hat{\rho}_S = \sum_j {}_S \langle j | \hat{\rho}_S | j \rangle_S = \sum_{i,j} {}_S \langle j | {}_R \langle i | \hat{\rho} | i \rangle_R | j \rangle_S = \text{tr} \hat{\rho} = 1, \quad (19.47)$$

这里用了 $[|i\rangle_R |j\rangle_S]$ 对 $R+S$ 的完备正交归一性. 可见 $\hat{\rho}_S$ 是 S 的半正定的归一的线性自伴算符. 由于对 $R+S$ 测得态 $|i\rangle_R |j\rangle_S$ 的性质的概率为

$$W_{ij} = {}_S \langle j | {}_R \langle i | \hat{\rho} | i \rangle_R | j \rangle_S, \quad (19.48)$$

对 S 测得态 $|j\rangle_S$ 的性质的概率应为

$$W_j = \sum_i W_{ij} = \sum_i {}_S \langle j | {}_R \langle i | \hat{\rho} | i \rangle_R | j \rangle_S = {}_S \langle j | \hat{\rho}_S | j \rangle_S. \quad (19.49)$$

因此 $\hat{\rho}_S$ 为开系 S 的密度算符. 由于它是由孤立系统 $R+S$ 的密度算符约化而来, 又叫约化密度算符. 同理可得“外界” R 的约化密度算符

$$\hat{\rho}_R \equiv \text{tr}_S \hat{\rho} \equiv \sum_j {}_S \langle j | \hat{\rho} | j \rangle_S. \quad (19.50)$$

考虑孤立系统 $R+S$ 的纯系综, 其中每个系统的状态都是 $|\rangle$, 密度算符为

$$\hat{\rho} = |\rangle \langle|. \quad (19.51)$$

将 $|\rangle$ 用完备正交归一系 $[|i\rangle_R |j\rangle_S]$ 展开

$$|\rangle = \sum_{ij} c_{ij} |i\rangle_R |j\rangle_S = \sum_i c_i |i\rangle_R |R_i\rangle_S, \quad (19.52)$$

其中

$$|R_i\rangle_S \equiv \frac{1}{c_i} \sum_j c_{ij} |j\rangle_S \quad (19.53)$$

称为态 $|\rangle$ 中 $|i\rangle_R$ 的相对态, 常数 c_i 由 $|R_i\rangle_S$ 的归一化条件决定:

$$|c_i|^2 = \sum_j |c_{ij}|^2. \quad (19.54)$$

有趣的是: 如 $[|i\rangle_R]$ 为 $\hat{\rho}_R$ 的全部具非零本征值的正交归一本征矢系, 相应的本征值为 $[W_i]$, 则 $[|R_i\rangle_S]$ 恰为 $\hat{\rho}_S$ 的全部具非零本征值的正交归一本征矢系, 相应的本征值也是 $[W_i]$. 这种关系称为约化密度算符的**对偶定理**.

证 由(19.50)~(19.52)得

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_R &= \sum_j \sum_{i,i'} {}_S\langle j | R_i \rangle_S | i \rangle_R c_i c_{i'}^* {}_R\langle i' | {}_S\langle R_{i'} | j \rangle_S \\ &= \sum_{i,i'} (| i \rangle_R c_i c_{i'}^* {}_R\langle i' | \sum_j {}_S\langle R_{i'} | j \rangle_S {}_S\langle j | R_i \rangle_S) \\ &= \sum_{i,i'} | i \rangle_R c_i c_{i'}^* {}_R\langle i' | {}_S\langle R_{i'} | R_i \rangle_S.\end{aligned}$$

然而 $[|i\rangle_R]$ 既是 $\hat{\rho}_R$ 的全部具非零本征值的正交归一本征矢系就应有自然展开

$$\hat{\rho}_R = \sum_i | i \rangle_R W_i {}_R\langle i |. \quad (19.55)$$

与上式比较,利用 $|R_i\rangle_S$ 的归一性即得

$${}_S\langle R_i | R_{i'} \rangle_S = \delta_{ii'}, \quad (19.56)$$

$$W_i = |c_i|^2. \quad (19.57)$$

另一方面,由(19.43)、(19.51)和(19.52)得

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_S &= \sum_i \sum_{i''} {}_R\langle i | i' \rangle_R | R_{i'} \rangle_S c_i c_{i''}^* {}_S\langle R_{i''} | {}_R\langle i'' | i \rangle_R \\ &= \sum_i | R_i \rangle_S | c_i|^2 {}_S\langle R_i | = \sum_i | R_i \rangle_S W_i {}_S\langle R_i |.\end{aligned} \quad (19.58)$$

由正交归一关系(19.56)知,此式即 $\hat{\rho}_S$ 的自然展开, $[|R_i\rangle_S]$ 为 $\hat{\rho}_S$ 的全部具非零本征值的正交归一本征矢系, $[W_i]$ 为相应的本征值.证毕.

R与S的相互作用使它们彼此关联.这表现在 $R+S$ 的态 $|\rangle$ 的展开式(19.52)中包含具有不同指标 i 的一些项的叠加.在这种情形下, $W_i = |c_i|^2 < 1$,由(19.55)和(19.58)知R和S分别隶属于一混合系综.可见,属于纯系综的孤立系统的各部分由于相互作用会隶属于混合系综.外界的作用使开系隶属的系综由纯系综变为混合系综.由于混合比 W_i 的变化,开系系综的密度算符随时间的变化不符合冯·诺伊曼方程(19.8).

孤立系统 $R+S$ 的系综密度算符 $\hat{\rho}$ 满足冯·诺伊曼方程,开系S的系综密度算符 $\hat{\rho}_S$ 随时间变化的规律应能由它导得.定义在 $R+S$ 的态空间上的线性算符的全体组成一线性空间,称为刘维空间,密度算符 $\hat{\rho}$ 是这空间的一“点”.设 $R+S$ 的哈密顿量算符为 \hat{H} ,运算

$$\hat{\rho} \rightarrow \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}$$

将刘维空间的一点变到另一点.用刘维空间上的算符: \hat{L} 表示这种运算:

$$\hat{L}\hat{\rho} \equiv \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}, \quad (19.59)$$

\hat{L} 称为刘维算符.冯·诺伊曼方程可表为

$$i\hbar\dot{\hat{\rho}} = \hat{L}\hat{\rho}. \quad (19.60)$$

设 $t=0$ 时 R 与 S 没有关联, $\hat{\rho}(0)$ 应为 $\hat{\rho}_R(0)$ 和 $\hat{\rho}_S(0)$ 的直积, 简单地记作

$$\hat{\rho}(0) = \hat{\rho}_R(0)\hat{\rho}_S(0). \quad (19.61)$$

t 时刻令

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_R(0)\hat{\rho}_S(t) + \chi(t). \quad (19.62)$$

由 $\hat{\rho}_R(0)$ 的归一性和(19.43)、(19.61)得

$$\text{tr}_R \chi(t) = 0, \quad (19.63)$$

$$\chi(0) = 0. \quad (19.64)$$

定义刘维空间的投影算符 \hat{P} , 它对 R+S 的态空间的线性算符 \hat{A} 的运算为

$$\hat{P}\hat{A} \equiv \hat{\rho}_R(0)\text{tr}_R \hat{A}. \quad (19.65)$$

显然可作分解

$$\hat{\rho}(t) = \hat{P}\hat{\rho}(t) + (I - \hat{P})\hat{\rho}(t), \quad (19.66)$$

其中 I 为刘维空间的么算符. 由(19.66)、(19.65)、(19.43)和(19.62)知

$$\chi(t) = (I - \hat{P})\hat{\rho}(t). \quad (19.67)$$

由于 \hat{P} 不含时间, 由(19.60)得

$$i\hbar \frac{d}{dt}(\hat{P}\hat{\rho}) = \hat{P}\hat{L}[\hat{P}\hat{\rho} + (I - \hat{P})\hat{\rho}], \quad (19.68)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt}[(I - \hat{P})\hat{\rho}] = (I - \hat{P})\hat{L}[\hat{P}\hat{\rho} + (I - \hat{P})\hat{\rho}]. \quad (19.69)$$

R+S 既是孤立系统, 它的哈密顿量 \hat{H} 就不显含时间, 相应的刘维算符 \hat{L} 也不显含时间, 于是, 由(19.69)得

$$\begin{aligned} (I - \hat{P})\hat{\rho}(t) &= e^{-\frac{i}{\hbar}t(I-\hat{P})\hat{L}}(I - \hat{P})\hat{\rho}(0) \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t')(I-\hat{P})\hat{L}}(I - \hat{P})\hat{L}\hat{P}\hat{\rho}(t')dt'. \end{aligned}$$

代入(19.68), 注意(19.67)和(19.64)得

$$i\hbar \frac{d}{dt}(\hat{P}\hat{\rho}) = \hat{P}\hat{L}\hat{P}\hat{\rho} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{P}\hat{L}e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t')(I-\hat{P})\hat{L}}(I - \hat{P})\hat{L}\hat{P}\hat{\rho}(t')dt'. \quad (19.70)$$

将 R+S 的哈密顿量写成

$$\hat{H} = \hat{H}_R + \hat{H}_S + \hat{V}, \quad (19.71)$$

其中 \hat{H}_R 和 \hat{H}_S 分别为 R 和 S 各自的哈密顿量, \hat{V} 为它们的相互作用势. 设起始时“外界”系综的密度算符 $\hat{\rho}_R(0)$ 与 \hat{H}_R 对易

$$[\hat{H}_R, \hat{\rho}_R(0)] = 0, \quad (19.72)$$

即是说, 如无 S 的作用, “外界”系综将按它的刘维方程

$$\frac{d\hat{\rho}_R}{dt} = [\hat{H}_R, \hat{\rho}_R] = 0$$

处于平衡状态. 在(19.70)两边取 tr_R , 利用(19.65)、(19.72)和 $\hat{\rho}_R(0)$ 的归一性得

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}_S}{dt} = \hat{L}_{S\text{有效}}\hat{\rho}_S - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{G}(t-t')\hat{\rho}_S(t')dt', \quad (19.73)$$

其中开系系综有效刘维算符 $\hat{L}_{S\text{有效}}$ 的作用定义为

$$\hat{L}_{S\text{有效}}\hat{\rho}_S = \hat{H}_{S\text{有效}}\hat{\rho}_S - \hat{\rho}_S\hat{H}_{S\text{有效}}, \quad (19.74)$$

$$\hat{H}_{S\text{有效}} = \hat{H}_S + \text{tr}_R(\hat{\rho}_R(0)\hat{V}), \quad (19.75)$$

而

$$\hat{G}(t-t') = \text{tr}_R[\hat{L}e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t')(I-\hat{P})\hat{L}}(I-\hat{P})\hat{L}\hat{\rho}_R(0)]. \quad (19.76)$$

(19.73)是开系系综密度算符随时间变化的方程, 称为主方程. 它与冯·诺伊曼方程(19.60)的差别在于右边多了一积分项, 这一项使得一个时刻开系系综密度算符的变化不仅与这一时刻的系综有关而且和系综的历史有关. 它反映了开系与外界的作用.

§ 19.5 信息量及其守恒 熵增加原理^①

一个概率分布 $[W_i]$ 包含的信息量定义为

$$\mathcal{I} \equiv \sum_i W_i \ln W_i. \quad (19.77)$$

例如对一系综中每个系统测力学量 \hat{L} 得到本征值 L_i 的概率为 $W(L_i)$, 关于这个系综这个力学量的信息量即为

^① 本节取材于 H. Everett, “The Theory of The Universal Wave Function”, in “The Many-Worlds Interpretation of Quantum Mechanics”, B. S. Dewitt and N. Graham eds. (Princeton University Press, Princeton 1973).

$$\mathcal{I}_L = \sum_i W(L_i) \ln W(L_i). \quad (19.78)$$

由于 $0 \leq W_i \leq 1$, 这样定义的信息量

$$\mathcal{I} \leq 0, \quad (19.79)$$

只能由它的相对大小表示信息的相对多少. 如已知一测量将得到某一肯定结果: $W_i = \delta_{ii_0}$, 这知识包含的信息量就达到最大值 $\mathcal{I}_{\max} = 0$, 这是合理的. 由自然展开 (19.10) 可得关于密度算符 $\hat{\rho}$ 的信息量

$$\mathcal{I} = \sum_i W_i \ln W_i = \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}). \quad (19.80)$$

由于 $\hat{\rho}$ 是对系综的完全描述, 此式定义的 \mathcal{I} 可当作关于系综的信息量.

由方程 (7.98) 和 (7.99) 的解 $\hat{U}(t, t_0)$ 可得冯·诺伊曼方程 (19.8) 的解

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t, t_0) \hat{\rho}(t_0) \hat{U}(t_0, t). \quad (19.81)$$

将 t_0 时的自然展开写作

$$\hat{\rho}(t_0) = \sum_i |i, t_0\rangle W_i \langle i, t_0|, \quad (19.82)$$

按 (19.81)

$$\hat{\rho}(t) = \sum_i |i, t\rangle W_i \langle i, t|, \quad (19.83)$$

其中

$$|i, t\rangle = \hat{U}(t, t_0) |i, t_0\rangle, \quad \langle i, t| = \langle i, t_0| \hat{U}(t_0, t). \quad (19.84)$$

由 $\hat{U}(t, t_0)$ 的么正性知, (19.84) 将完备正交归一系 $[|i, t_0\rangle]$ 变为完备正交归一系 $[|i, t\rangle]$, 因而 (19.83) 是 t 时的自然展开. 比较 (19.82) 和 (19.83) 可见, 不同时刻的自然展开中概率分布 $[W_i]$ 是一样的, 只是具有这种分布的对象不同. t_0 时 W_i 是对系综测量得到态 $|i, t_0\rangle$ 的性质的概率, t 时 W_i 是对系综测量得到态 $|i, t\rangle$ 的性质的概率. 然而信息量只与概率分布有关, 而与具有这种分布的对象无关. 因此, 按冯·诺伊曼方程变化的系综, 不同时刻由 (19.80) 定义的信息量 \mathcal{I} 是一样的. 孤立系统组成的系综, 信息量不随时间变化. 信息量守恒.

如定义

$$S_{\text{总}} = -k_B \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k_B \mathcal{I} \quad (19.85)$$

为系统的熵, k_B 为玻尔兹曼常数, 则对孤立系统组成的系综熵应守恒. 这显然不是热力学中的熵, 因为按热力学, 孤立系统的熵固然不能减少却可以增加, 从而不是守恒的. 正是熵的这种单向变化表现出热力学过程的不可逆性, 也就是热力学第二定律. 为了与热力学中的熵相区别, 称 (19.85) 定义的 $S_{\text{总}}$ 为“总熵”.

热力学中,熵是作为外延量定义的.将一个宏观系统划分为许多宏观看来无穷小微观看来仍是无穷大的子系.这些子系彼此作用因此一般说来是开系.用 $\hat{\rho}_\nu$ 表第 ν 子系的约化密度算符,

$$S_\nu = -k_B \text{tr}(\hat{\rho}_\nu \ln \hat{\rho}_\nu) \quad (19.86)$$

为它的熵.整个系统的熵定义为各子系熵的和:

$$S = \sum_\nu S_\nu = -k_B \sum_\nu \text{tr}(\hat{\rho}_\nu \ln \hat{\rho}_\nu). \quad (19.87)$$

下面证明这样定义的熵确实可以增加却不能减少.为此先证明几个不等式.

1. 对正数 x 恒有

$$x \ln x \geq x - 1 \quad (19.88)$$

等号只在 $x = 1$ 处成立.

证 直接由微商得知

$$x \ln x - (x - 1)$$

作为正数 x 的函数在 $x = 1$ 处取极小值 0. 证毕.

2. 设 $[W_i]$ 和 $[x_i]$ 为正数集合, $\sum_i W_i = 1$, 则

$$\left(\sum_i W_i x_i\right) \ln\left(\sum_i W_i x_i\right) \leq \sum_i W_i x_i \ln x_i. \quad (19.89)$$

证 记 $\bar{x} \equiv \sum_i W_i x_i$, 有

$$\begin{aligned} & \left(\sum_i W_i x_i\right) \ln\left(\sum_i W_i x_i\right) - \sum_i W_i x_i \ln x_i = \sum_i W_i x_i \ln \frac{\bar{x}}{x_i} \\ & = \sum_i W_i \bar{x} \left(-\frac{x_i}{\bar{x}} \ln \frac{x_i}{\bar{x}}\right) \\ & \leq \sum_i W_i \bar{x} \left(1 - \frac{x_i}{\bar{x}}\right) = \sum_i W_i \bar{x} - \sum_i W_i x_i = 0, \end{aligned}$$

不等号处用了(19.88). 证毕.

3. 设 $[W_i]$, $[W'_j]$ 和 $[T_{ij}]$ 为正数集合,

$$\begin{aligned} \sum_i W_i &= \sum_j W'_j = 1, \\ \sum_i T_{ij} &= \sum_j T_{ij} = 1, \end{aligned} \quad (19.90)$$

$$W'_j = \sum_i W_i T_{ij}, \quad (19.91)$$

则

$$\sum_j W'_j \ln W'_j \leq \sum_i W_i \ln W_i. \quad (19.92)$$

证 直接计算得

$$\begin{aligned} \sum_j W'_j \ln W'_j &= \sum_j \left(\sum_i W_i T_{ij} \right) \ln \left(\sum_i W_i T_{ij} \right) \\ &\leq \sum_j \sum_i W_i T_{ij} \ln W_i = \sum_i W_i \ln W_i, \end{aligned}$$

不等号处用了(19.89). 证毕.

由自然展开(19.10)可得测量力学量 \hat{L} 得到本征值 L_j 的概率

$$W(L_j) = \sum_i \langle j | i \rangle W_i \langle i | j \rangle = \sum_i W_i |\langle i | j \rangle|^2, \quad (19.93)$$

$|j\rangle$ 为 \hat{L} 的本征值为 L_j 的本征矢. 如令

$$T_{ij} = |\langle i | j \rangle|^2, \quad (19.94)$$

则它有性质(19.90), 从而(19.93)可当作(19.91). 由(19.92)知, 按(19.78)定义的关于系综某一力学量 \hat{L} 的信息量 \mathcal{I}_L 恒不大于按(19.80)定义的关于系综的信息量 \mathcal{I} :

$$\mathcal{I}_L \leq \mathcal{I}. \quad (19.95)$$

对一组能同时确定的力学量 \hat{L}, \hat{M}, \dots 可重复(19.93)~(19.95)的讨论, 只是其中的 $|j\rangle$ 应为 \hat{L}, \hat{M}, \dots 的共同本征态, 本征值为 L_j, M_j, \dots , 在系综中测得这组本征值的概率为 $W(L_j, M_j, \dots)$. 将关于这组力学量的信息量定义为

$$\mathcal{I}_{L, M, \dots} = \sum_j W(L_j, M_j, \dots) \ln W(L_j, M_j, \dots), \quad (19.96)$$

上述讨论导致

$$\mathcal{I}_{L, M, \dots} \leq \mathcal{I}. \quad (19.97)$$

4. 设正数集合 $[W_{ij}]$ 有性质

$$\sum_{ij} W_{ij} = 1, \quad (19.98)$$

记

$$W_i = \sum_j W_{ij}, \quad W'_j = \sum_i W_{ij}, \quad (19.99)$$

则

$$\sum_i W_i = \sum_j W'_j = 1, \quad (19.100)$$

$$\sum_{ij} W_{ij} \ln W_{ij} \geq \sum_i W_i \ln W_i + \sum_j W'_j \ln W'_j. \quad (19.101)$$

证 (19.100)是显然的. 又由(19.88)知

$$\frac{W_{ij}}{W_i W_j'} \ln \frac{W_{ij}}{W_i W_j'} \geq \frac{W_{ij}}{W_i W_j'} - 1.$$

两边乘以正数 $W_i W_j'$ 然后对 i, j 求和, 利用(19.98)和(19.100)得

$$\sum_{ij} W_{ij} (\ln W_{ij} - \ln W_i - \ln W_j') \geq 0.$$

移项并利用(19.99)即得(19.101). 证毕.

考虑孤立系统 $R+S$ 的系综, 将它的密度算符记作 $\hat{\rho}$. 子系 R 和 S 的约化密度算符 $\hat{\rho}_R$ 和 $\hat{\rho}_S$ 属不同自由度, 因而可“同时确定”. 设 $\hat{\rho}_R$ 的完备正交归一本征矢系为 $[|i\rangle_R]$, 相应本征值为 $[W_i]$; $\hat{\rho}_S$ 的完备正交归一本征矢系为 $[|j\rangle_S]$, 相应本征值为 $[W_j']$. $\hat{\rho}_R$ 和 $\hat{\rho}_S$ 同时确定的完备正交归一本征矢系即为 $[|i\rangle_R |j\rangle_S]$. 对 $R+S$ 的系综测得 $|i\rangle_R |j\rangle_S$ 的性质的概率为

$$W_{ij} = {}_S \langle j | {}_R \langle i | \hat{\rho} | i \rangle_R | j \rangle_S, \quad (19.102)$$

关于 $\hat{\rho}_R$ 和 $\hat{\rho}_S$ 的信息量即为

$$\mathcal{I}_{R,S} = \sum_{ij} W_{ij} \ln W_{ij}. \quad (19.103)$$

由(19.97)知, 它不超过 $R+S$ 系综的信息量 \mathcal{I}

$$\mathcal{I}_{R,S} \leq \mathcal{I}. \quad (19.104)$$

另一方面

$$\left. \begin{aligned} W_i &= {}_R \langle i | \hat{\rho}_R | i \rangle_R = {}_R \langle i | \text{tr}_S \hat{\rho} | i \rangle_R \\ &= \sum_j {}_R \langle i | {}_S \langle j | \hat{\rho} | j \rangle_S | i \rangle_R = \sum_j W_{ij}, \end{aligned} \right\} \quad (19.105)$$

同理

$$W_j' = \sum_i W_{ij}.$$

而

$$\mathcal{I}_R = \text{tr}(\hat{\rho}_R \ln \hat{\rho}_R) = \sum_i W_i \ln W_i \quad (19.106)$$

为 R 系综的信息量,

$$\mathcal{I}_S = \text{tr}(\hat{\rho}_S \ln \hat{\rho}_S) = \sum_j W_j' \ln W_j' \quad (19.107)$$

为 S 系综的信息量. (19.101)导致

$$\mathcal{I}_{R,S} \geq \mathcal{I}_R + \mathcal{I}_S. \quad (19.108)$$

与(19.104)合起来就是

$$\mathcal{I} \geq \mathcal{I}_R + \mathcal{I}_S. \quad (19.109)$$

再分割 R 和 S, 并不断重复这种过程, 可将一宏观系统细分为许多宏观看来无穷小, 微观看来却仍是无穷大的子系. 由第 ν 子系的约化密度算符 $\hat{\rho}_\nu$, 可得第 ν 子系系综的信息量

$$\mathcal{I}_\nu = \text{tr}(\hat{\rho}_\nu \ln \hat{\rho}_\nu). \quad (19.110)$$

反复使用(19.109)得

$$\mathcal{I} \geq \sum_\nu \mathcal{I}_\nu. \quad (19.111)$$

系综的信息量不小于子系系综信息量之和. 可见, (19.87)定义的熵 S 不小于(19.85)定义的总熵 $S_{\text{总}}$:

$$S \geq S_{\text{总}}. \quad (19.112)$$

考虑在相继两时刻 t_0 和 $t > t_0$ 测量一孤立系统的熵 $S(t_0)$ 和 $S(t)$, 然后比较它们的大小. 为测量 $S(t_0)$ 就要在 t_0 时测量每一小子系的熵 $S_\nu(t_0)$, 这必然破坏各子系间的关联, 使 t_0 时系统的密度算符分解为各子系密度算符的积:

$$\hat{\rho}(t_0) = \prod_\nu \hat{\rho}_\nu(t_0). \quad (19.113)$$

各子系既分属不同自由度,

$$\begin{aligned} \mathcal{I}(t_0) &= \text{tr}[\hat{\rho}(t_0) \ln \hat{\rho}(t_0)] = \text{tr}\left\{ \left[\prod_\nu \hat{\rho}_\nu(t_0) \right] \sum_\nu \ln \hat{\rho}_\nu(t_0) \right\} \\ &= \sum_\nu \text{tr}[\hat{\rho}_\nu(t_0) \ln \hat{\rho}_\nu(t_0)] = \sum_\nu \mathcal{I}_\nu(t_0). \end{aligned} \quad (19.114)$$

故有

$$S(t_0) = S_{\text{总}}(t_0). \quad (19.115)$$

在由 t_0 到 t 的时间中, 系综按冯·诺伊曼方程变化, 信息量 \mathcal{I} 和总熵 $S_{\text{总}}$ 均守恒:

$$\mathcal{I}(t) = \mathcal{I}(t_0), \quad S_{\text{总}}(t) = S_{\text{总}}(t_0) = S(t_0). \quad (19.116)$$

然而按(19.112)

$$S(t) \geq S_{\text{总}}(t) = S(t_0). \quad (19.117)$$

可见按(19.87)定义的熵只能增加不能减少. 这就是熵增加原理. 由此看来, 熵的增加是由于系统的信息不断转化为其各子系间的关联信息, 而这种关联又未计入熵的定义(19.87)的结果.

习 题 十 九

1. 设 $[|i\rangle]$ 和 $[|j\rangle]$ 为一系统的两组完备正交归一态矢量系, \hat{L} 为作用在其态空间上的任一线性算符, 求证

$$\sum_i \langle i | \hat{L} | i \rangle = \sum_j \langle j | \hat{L} | j \rangle,$$

即迹 $\text{tr}\hat{L}$ 与表象无关.

2. 证明任二线性算符 \hat{L} 和 \hat{M} 有

$$\text{tr}(\hat{L}\hat{M}) = \text{tr}(\hat{M}\hat{L}).$$

3. 证明按冯·诺伊曼方程变化的密度算符, 归一化不随时间变化.

4. 用冯·诺伊曼方程证明任一线性自伴算符 \hat{L} 的平均值 $\bar{L} = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{L})$ 随时间变化的方程(5.92):

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \frac{\partial \bar{L}}{\partial t} + \overline{[\hat{L}, \hat{H}]}.$$

5. 证明 $\frac{1}{2}$ 自旋系综为纯系综的充要条件为极化矢量长度为 1: $\mathcal{P}^2 = 1$.

6. 证明外磁场作用下 $\frac{1}{2}$ 自旋系统极化矢量长度不变.

7. 设两个 $\frac{1}{2}$ 自旋系综相互作用哈密顿量为

$$\hat{H} = a\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2,$$

$\boldsymbol{\sigma}_i$ 为第 i 系统的泡利算符, a 为常数. 起始时密度算符为

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_1(0)\hat{\rho}_2(0), \quad \rho_2(0) = \frac{1}{2}I_2,$$

I_2 为第 2 系统的么算符. 试将第 1 系统的主方程用它的极化矢量 \mathcal{P} 表示出来.

8. 试将 $\frac{1}{2}$ 自旋系综的信息量表成极化矢量 \mathcal{P} 的函数.

9. 证明如一个系统各部分间互不影响, 则它所隶属的系综熵不增加.

第二十章 量子力学与客观世界

§ 20.1 统计解释与由此产生的问题

量子力学早已被公认为一个内部协调一致并与实验全面准确相符的物理理论,与相对论同为现代物理的基石,在解释世界和改造世界的实践中表现出强大的生命力.然而稍稍回忆一下就会发现,它的物理内容几乎全部表现为对观察结果的预言,离开观察就只剩下一套抽象的数学系统.观察属于认识过程,它包含人类主观通过测量仪器对观察对象的干扰.由于作用量的量子性,此干扰不能消除,对微观客体的干扰不能减小到可以忽略的程度.于是产生了问题:量子力学对独立于认识之外的客观世界究竟说了些什么?这就是量子力学的解释问题.

海森伯提出了哥本哈根学派对这个问题的标准答案^①.他指出,在不被观察时,微客体的状态由一态矢量表示,并按薛定谔方程变化,这种表示和变化规律不受观察的干扰,是客观的.然而态矢量及其变化都不能被直接观察,只能用数学的概念而不是形象的概念思维,只能用数学的语言而不是日常生活的语言表达,因此不是实在的.另一方面,量子力学关于观察结果的描述可直接与实验比较并被实验所证实,因此是实在的.然而由于观察的干扰,特别由于无法事先控制每一次的测量结果,这种描述不再完全客观.似乎客观的描述不实在,实在的描述不客观,客观实在不能两全.

这种情况与经典物理很不相同.在经典物理中,描述运动状态的量就是可直接观察的量,如经典力学中的位置和动量,经典电动力学中的电场强度和磁场强度等.按经典物理,观察也会导致干扰,但据认为,可将干扰减小到可忽略的程度,并可按实验的具体情况用理论修正干扰造成的误差.量子力学用态矢量表示运动状态,直接观察的却是力学量,它们之间由统计解释联系.由于量子性,观察的干扰不能无限减小,对于微客体,它是不能忽略的.由于结果的统计性,对一次测量,干扰具有不可控制的特征.它的作用不能归于某种误差,也无法用理论来修正.问题就从这里产生.

设系统的归一化态矢量为 $|\rangle$,对它测量力学量 \hat{L} 得本征值 L_n 的概率为

^① W. Heisenberg, "The Development of The Interpretation of The Quantum Theory", in "Niels Bohr and The Development of Physics", W. Pauli et al. eds. (1955).

$$W(L_n) = |\langle L_n | \rangle|^2, \quad (20.1)$$

其中 $|L_n\rangle$ 为 \hat{L} 的本征值为 L_n 的归一化本征矢. 在测 \hat{L} 得 L_n 的条件下再测 \hat{L} 当然必得同一本征值 L_n . 这表明测量力学量 \hat{L} 后, 系统由原来的态 $|\rangle$ 变成了 \hat{L} 的一个本征态, 由本征态 $[|L_n\rangle]$ 的叠加式

$$|\rangle = \sum_n |L_n\rangle \langle L_n | \rangle \quad (20.2)$$

变成了其中的一项: $|L_n\rangle$, 这种现象叫波包的编缩.

以上是量子力学统计解释的标准叙述. 作为一种“工作解释”, 它与量子力学的数学体系一起总导致与实验相符的结果, 并能解决各种实际问题. 但若从概念上推敲就会发现, 一些问题需要澄清.

1. 如对一个系统测量力学量 \hat{L} 得本征值 L_n , 能否说这系统在测量前, 力学量 \hat{L} 就具有一定值 L_n ? 答案是不能. 否则系统状态就不是 $|\rangle$, 而是 \hat{L} 的本征态 $|L_n\rangle$, 它与 $|\rangle$ 预言着不同的测量结果. 既然事先已知状态是 $|\rangle$, 而不是 $|L_n\rangle$, 因此测量得到的不是系统在测量前已客观存在着的性质, 而是它与测量仪器相互作用的表现. 量子力学中的统计分布不是对已确定的客观存在的事物认识不完全的产物, 而是在测量过程中形成的, 是对一定的测量而言的.

2. 应当怎样理解波包编缩, 它是物理过程还是认识过程? 对事物认识不完全而导致的统计分布在认识完全后就不复存在, 代替它的是对事物的确定认识. 这种从统计认识到确定认识的过程是一种认识过程而不是物理过程. 例如掷骰子, 在看到它的结果以前, 由于对骰子性质(形状、质量和转动惯量等)的细节、对它受力情况(掷者用力的方式、空气阻力和风向、台面的约束反作用力等)的细节以及初始条件(质心位置和取向、初始速度和角速度等)的细节都不了解, 对哪面朝上只能作统计的推测. 通常设每面朝上的概率相同, 都是六分之一. 但在看到结果以后认识立即增进, 由原来的统计认识变为某面(例如一点)朝上的确定认识. 这种变化显然是认识过程而不是物理过程. 波包编缩是否这种过程? 由于量子力学测量中的统计分布不是关于测量前已客观存在的事物而是关于测量中出现的现象的, 情形比较复杂. 为了弄清波包编缩问题和整个统计解释, 需对测量过程作一分析.

§ 20.2 测量与波包编缩 量子力学的多世界解释

将被测系统 S 与测量仪器 A 合成一个系统 $A+S$, A 中还可包括从事测量的观察者(人或其他能记录测量结果的装置). 用量子力学分析系统 $A+S$, 看会得到什么结果.

设测 S 的力学量 \hat{L} . 如起始时 S 处于 \hat{L} 的一个本征态 $|L_n\rangle_S$, 本征值为 L_n ; A 处于其读数的一个本征态, 事先将读数调到零点就得到读数为零的状态 $|0\rangle_A$; $A+$

S 的始态即为

$$|L_n\rangle_S |0\rangle_A. \quad (20.3)$$

S 既处于 \hat{L} 的本征态 $|L_n\rangle_S$, 在测 \hat{L} 的过程中它将始终处于这一状态; A 则由于与 S 作用由 $|0\rangle_A$ 态变为读数的另一本征态 $|Q_n\rangle_A$, 读数 Q_n 表示 S 的力学量 \hat{L} 取值 L_n . 如起始时 S 处于任一态 $|\rangle_S$, 可将它用 \hat{L} 的完备正交归一本征矢系 $\{|L_n\rangle_S\}$ 展开:

$$|\rangle_S = \sum_n c_n |L_n\rangle_S. \quad (20.4)$$

A + S 的始态即为

$$|\rangle_S |0\rangle_A = \sum_n c_n |L_n\rangle_S |0\rangle_A. \quad (20.5)$$

测量时右端求和号内每一项的变化都是已知的, 整个叠加式的变化就是,

$$|\rangle_S |0\rangle_A \xrightarrow{\text{测量}} \sum_n c_n |L_n\rangle_S |Q_n\rangle_A, \quad (20.6)$$

这里用了态的叠加原理. 可见, 按量子力学的数学体系, 测量后 A + S 仍处于一系列态的叠加状态中, 其中每项对应宏观仪器 A 的一个读数, 不同项对应着 A 的不同读数. 然而肯定无疑的事实是, 宏观仪器 A 上只有一个实在的读数. 这表明 (20.6) 右端求和号内只有一项是“实在”的, 其余各项皆属“子虚”. 可以认为, 必有某种原因决定哪一项成为实在, 但这种原因至今未被认识, 也没有包含在量子力学中. 量子力学只是由其统计解释判定, 态

$$|L_n\rangle_S |Q_n\rangle_A \quad (20.7)$$

成为实在从而在宏观仪器 A 上读得 Q_n 的概率为

$$W(L_n) = |c_n|^2, \quad (20.8)$$

这也就是对 S 测 \hat{L} 得到 L_n 的概率 (20.1).

这里, “实在”一词的含义是清楚的, 它表示实际发生了的宏观现象, 是一种可用形象概念思维和用日常语言表达的宏观事实. “子虚”一词则尚需明确定义. 作为“实在”的反义词, 说某项“子虚”就是说它所代表的宏观现象没有发生, 并不一定意味该项不存在. 此处“子虚”并非“不存在”的同义语. 它的存在可由与实在项的干涉表现出来, 这种干涉使实在项的行为与它单独存在时不同. 原则上不能排除通过检验实在项的行为判明是否存在子虚项干涉的可能性. 然而测量后实在项与子虚项是宏观地分开的, 要相互干涉, 需使它们重新在空间中彼此重叠. 仪器 A 的自由度数是一宏观大数, 可以想见, 波包在如此众多的自由度上同时重叠的可能性极小. 子虚项即使存在, 它与实在项的干涉也必是极罕见的.

为了得到一点量的概念,考虑下述简化模型:设想一 f 维粒子在一边长为 Λ 的 f 维方盒 A 中运动.每一时刻发现它落在一边长为 $\lambda < \Lambda$ 的 f 维小方盒 a 中的概率为 $\left(\frac{\lambda}{\Lambda}\right)^f$. 这概率随维数 f 的增加迅速减少,当 $f \rightarrow \infty$ 时趋于零.粒子在某一维方向上由 A 的一边运动到另一边需时间

$$\tau \geq \frac{\Lambda}{c}, \quad (20.9)$$

c 为光速.在这段时间中粒子穿过小盒 a 的概率为 $\left(\frac{\lambda}{\Lambda}\right)^{f-1}$. 因此,要一无规运动的粒子穿过 a , 统计地说需等待的时间为

$$T = \tau / \left(\frac{\lambda}{\Lambda}\right)^{f-1} \geq \frac{\Lambda}{c} \left(\frac{\Lambda}{\lambda}\right)^{f-1}. \quad (20.10)$$

考虑一宏观系统,设它有 f 个自由度在尺度为 Λ 的空间中作宏观运动.既作宏观运动,这 f 个自由度的波包尺度 λ 就远小于 Λ : $\lambda \ll \Lambda$. 要两个这样的波包在 f 个自由度上都重叠,需等待的时间可由(20.10)估计.设 $\Lambda \sim 1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$, $\frac{\Lambda}{\lambda} \sim 10^2$, 当 $f = 18$ 时即估计得 $T \geq 3 \times 10^{19}\text{s}$, 超过了宇宙年龄.当然,波包的运动并不是无规的,这种纯统计的估计并不准确.但这一结果至少说明,要宏观物体的两个宏观地分开了的波包再互相重叠几乎是不可能的.因此,通过检验对实在项的干涉效应判断子虚项是否存在也几乎不可能.既然子虚项即使存在也几乎观察不到它的任何效应,当然应将注意集中在实在的那一项上.

将测量分成两个阶段:第一阶段仪器 A 与被测系统 S 作用,形成(20.6)右端的叠加式,并使其中一项成为实在,其余各项成为子虚,这是一个物理过程;第二阶段观察者认出实在项,把关于实在的统计认识变为确定的认识,以此作为下一步认识的出发点,这是一个认识过程.如果子虚各项并不消失,波包编缩就只涉及第二阶段的认识过程,是观察者集中注意于实在的过程.如果子虚各项真的消失了,波包编缩应首先指第一阶段子虚各项实际消失的物理过程,然后才是观察者确认实在的认识过程.

有若干理由支持子虚各项并不消失的看法:

1. 由叠加式变成其中一项的物理过程是非线性的,可在波方程中加入非线性项表示.非线性表示波的自作用.由测量中波包编缩规模之大和速度之快推断,如果它真是由某种自作用引起的物理过程,这种作用一定很强烈,应在其他方面也有所表现.然而在测量以外的一切过程中都没有发现这种自作用的任何痕迹.由此看来,似乎不存在引起波包编缩的自作用,不存在波包编缩的物理过程.

2. 有实验表明,当两个宏观地分开了的波包重新重叠时仍能彼此干涉.这说明在它们重新重叠之前,在它们宏观地彼此分开的时候,其中的任何一个都没有消

失. 例如嘉诺西等^①让光子一个一个地通过迈克耳孙干涉仪. 如在干涉仪两臂末端各放一个探测器, 则发现每次只有一个探测器记录到光子, 而没有发现两个探测器的系统符合. 这表明每次只有沿一臂传播的光波导致“实在”的宏观效应, 沿另一臂传播的光波则属“子虚”. 然而当用反射镜代替两臂末端的探测器时却发现, 沿两臂传播的光波仍彼此干涉, 使光子数的分布形成干涉图案. 而且积累足够多的光子后, 这图案在误差范围内与光的经典波动理论一致. 这说明沿两臂传播的光波, 不论“实在”还是“子虚”都没有消失, 都是客观存在的, 并且在形成图案的干涉过程中“平等地”起着作用.

3. 还可设计较复杂的实验, 使几个波包在更多的自由度上彼此宏观地分开, 然后再让它们彼此重叠, 看是否还能相互干涉. 当涉及的自由度数越来越多时, 这种实验会越来越困难, 但并非原则上不可能. 它们将在更大范围内进一步弄清子虚项是否存在. 敞开这方面实验探索的大门在认识论上也是比较积极的.

4. 从统计预测的数学形式看, 波包编缩无非是说, 对 S 的测量使由它组成的密度算符为

$$\hat{\rho}_S = | \rangle_S \langle | \quad (20.11)$$

的纯系综变成了密度算符为

$$\hat{\rho}'_S = \sum_n | L_n \rangle_S W(L_n)_S \langle L_n | \quad (20.12)$$

的混合系综, 其中 $| \rangle_S$ 、 $| L_n \rangle_S$ 和 $W(L_n)$ 间的关系由(20.4)和(20.8)表达. 测量中 S 系综的密度算符由 $\hat{\rho}_S$ 到 $\hat{\rho}'_S$ 的变化是被实验证实的. 但这种变化的原因并不一定是子虚项的消失. 测量使被测系统 S 成为开系, 它的密度算符 $\hat{\rho}_S$ 应由总系统 A+S 的密度算符 $\hat{\rho}$ 约化得来:

$$\hat{\rho}_S = \text{tr}_A \hat{\rho}. \quad (20.13)$$

态矢量按薛定谔方程的变化是一种么正变换, 比较(20.5)和(20.6)知, 只要 $| 0 \rangle_A$ 是归一的, $| Q_n \rangle_A$ 就是归一的. 测量中对不同的 n 和 n' , $| Q_n \rangle_A$ 与 $| Q_{n'} \rangle_A$ 是宏观地分开的, 因此

$${}_A \langle Q_n | Q_{n'} \rangle_A = \delta_{nn'}, \quad (20.14)$$

$[| Q_n \rangle_A]$ 组成正交归一系. 设 $[| i \rangle_A]$ 为 A 的一组包含 $| 0 \rangle_A$ 在内的完备正交归一态矢量, 测量前 S 系综的约化密度算符为

$$\hat{\rho}_S = \sum_i {}_A \langle i | \hat{\rho} | i \rangle_A = \sum_i {}_A \langle i | 0 \rangle_A | \rangle_S \langle | {}_A \langle 0 | i \rangle_A = | \rangle_S \langle |.$$

^① L. 嘉诺西和 Zs. 拉那意, 物理学报, 14(1958)37.

这就是(20.11). 设 $[|j\rangle_A]$ 为A的一组包含 $[|Q_n\rangle_A]$ 在内的完备正交归一态矢量, 测量后S系综的约化密度算符为

$$\begin{aligned}\hat{\rho}'_S &= \sum_j \langle j | \hat{\rho}' | j \rangle_A = \sum_{n, n'} \sum_j \langle j | Q_n \rangle_A \langle L_n \rangle_S c_n c_{n'}^* \langle L_{n'} | \langle Q_{n'} | j \rangle_A \\ &= \sum_n \langle L_n \rangle_S W(L_n) \langle L_n |,\end{aligned}$$

其中 $W(L_n) = |c_n|^2$, 这就是(20.12). 可见, 不论子虚项是否消失, 量子力学关于系综的统计预测都是正确的.

看来, 认为子虚项并不消失更为适当. 相应地, 应将波包编缩当作认识过程. 如果把这种看法贯彻到底, 不仅用于有限系统, 而且用于整个宇宙, 就得到量子力学的多世界解释^①: 由于各部分的相互作用, 宇宙的态矢量分解为许多彼此宏观地不同的项的叠加, 其中只有一项对应于“实在世界”, 代表着世界上实在发生着的种种宏观现象, 其余各项皆属子虚. 子虚各项虽不对应实在世界, 却是存在的, 并各自对应一个世界. 这些“子虚世界”原则上可与实在世界相干涉而表现出自己的存在, 但实际上这种可能性极小, 可能自它们与实在世界宏观地分离以来从未发生过. 因此, 在预测实在世界的各种现象时, 可认为子虚世界皆不存在.

§ 20.3 爱因斯坦可分隔原则^②与贝尔不等式^③ 量子力学不可分隔预言的实验证实

量子态是在一定时刻对整个三维空间定义的. 因此(20.6)右端叠加式中某项成为“实在”是在整个空间同时发生的事. 这种“瞬时”概念似乎与相对论关于讯号传递速度有限的概念矛盾, 因而受到爱因斯坦等的批评. 批评者提出了一个按常理任何物理理论都必须符合的原则: 在两个系统互不接触从而不可能直接作用的条件下, 对其中一个系统做的任何事情不应立刻对另一系统有任何影响. 这就是著名的爱因斯坦可分隔原则^②. 下面的分析具体地表明, 量子力学不符合这一原则.

考虑两个自旋 $\frac{1}{2}$ 的粒子, 例如两个质子. 它们在 t_0 时刻以前相互作用, 形成了总自旋为零的状态(单态); t_0 时刻以后彼此分开, 总自旋保持为零. 设在 t_0 以后的某时刻测量粒子1的自旋在任一方向 z 上的投影, 取值可为 $\pm \frac{\hbar}{2}$, 分别记作 $\sigma_{1z} = \pm 1$. 由于总自旋为零, 当 $\sigma_{1z} = 1$ 时, 粒子2在同一方向 z 上的自旋投影必为 $-\frac{\hbar}{2}$,

① H. Everett, III *Rev. Mod. Phys.*, **29**(1957) 454.

② A. Einstein, B. Podolsky and N. Rosen, *Phys. Rev.*, **47**(1935)777.

③ J. S. Bell. *Physics*, **1**(1964)195.

记作 $\sigma_{2z} = -1$; 同理, 如 $\sigma_{1z} = -1$, 则 $\sigma_{2z} = 1$. 可见, 测量粒子 1 在某方向上的自旋投影可同时定得粒子 2 在这个方向上的自旋投影. $t > t_0$ 时粒子既已彼此分开, 没有相互作用, 按可分隔原则, 就应认为, 对粒子 1 的测量不会立刻干扰粒子 2. 于是, 可在没有干扰的条件下定得粒子 2 在任一方向上的自旋投影. 既然如此, 就应承认 $t > t_0$ 时粒子 2 的自旋在任一方向上的投影值与测量无关, 是它客观存在的性质. 同理也应承认粒子 1 的自旋投影值是客观存在的性质. 可以感觉到这种认识与量子力学的精神格格不入, 但需要一个定量的判据, 将它和量子力学区别开来. 1964 年贝尔按这种认识严格地导出了一个不等式^①, 量子力学的预言却与它不符. 因此, 可以通过对贝尔不等式的实验检验判定哪种认识是正确的.

设一个 $\frac{1}{2}$ 自旋粒子的自旋投影是它客观存在的性质, 与测量无关, 则可同时考虑它在三个任意给定的方向 i, j 和 k 上的投影 σ_i, σ_j 和 σ_k . 以 $\frac{\hbar}{2}$ 为单位, σ_i, σ_j 和 σ_k 的取值皆为 ± 1 . 定义乘积 $\sigma_i \sigma_j$ 的平均值

$$M(i, j) = \sum_{\sigma_i, \sigma_j, \sigma_k} \sigma_i \sigma_j n(\sigma_i, \sigma_j, \sigma_k) / N, \quad (20.15)$$

$n(\sigma_i, \sigma_j, \sigma_k)$ 为具有自旋投影 σ_i, σ_j 和 σ_k 的粒子数, N 为粒子总数. 由半正定关系

$$n(\sigma_i, \sigma_j, \sigma_k) \geq 0, \quad N > 0 \quad (20.16)$$

可证

$$|M(i, j) - M(j, k)| \leq 1 - M(k, i). \quad (20.17)$$

$$\text{证 量 } M(i, j) - M(j, k) = \sum_{\sigma_i, \sigma_j, \sigma_k} \sigma_j (\sigma_i - \sigma_k) n(\sigma_i, \sigma_j, \sigma_k) / N$$

右边求和号下 $\sigma_i = \sigma_k$ 的项为零, 只剩下 $\sigma_k = -\sigma_i$ 的项

$$M(i, j) - M(j, k) = 2 \sum'_{\sigma_i, \sigma_j, \sigma_k} \sigma_i \sigma_j n(\sigma_i, \sigma_j, \sigma_k) / N, \quad (20.18)$$

求和号上的一撇表示其中不含 $\sigma_i = \sigma_k$ 的项. 同样地

$$1 - M(i, k) = \sum_{\sigma_i, \sigma_j, \sigma_k} (1 - \sigma_i \sigma_k) n(\sigma_i, \sigma_j, \sigma_k) / N$$

右边求和号下 $\sigma_i = \sigma_k$ 的项也是零, 也可改写为

$$1 - M(i, k) = 2 \sum'_{\sigma_i, \sigma_j, \sigma_k} n(\sigma_i, \sigma_j, \sigma_k) / N. \quad (20.19)$$

(20.18) 与 (20.19) 右边仅求和号内各项可能不同, 且差别只在于 (20.19) 中各项恒正, (20.18) 各项则可正可负. 故有 (20.17). 证毕.

^① J. S. Bell. *Physics*, 1(1964)195.

回头考虑两个总自旋为零的 $\frac{1}{2}$ 自旋粒子的自旋投影. 定义乘积 $\sigma_{1i}\sigma_{2j}$ 的平均值

$$P(i, j) = \overline{\sigma_{1i}\sigma_{2j}}. \quad (20.20)$$

由于 $\sigma_{2j} = -\sigma_{1j}$,

$$P(i, j) = -\overline{\sigma_{1i}\sigma_{1j}} = -M(i, j). \quad (20.21)$$

由(20.17)得

$$|P(i, j) - P(j, k)| \leq 1 + P(k, i). \quad (20.22)$$

这就是贝尔不等式.

显然, $P(i, j)$ 只与方向 i, j 的夹角 θ 的大小有关,可表示成 θ 的函数 $P(\theta)$,且有对称性

$$P(-\theta) = P(\theta). \quad (20.23)$$

如方向 j' 与 j 相反,则 $\sigma_{j'} = -\sigma_j$,因此又有对称关系

$$P(180^\circ - \theta) = -P(\theta). \quad (20.24)$$

由此,还得到 $P(90^\circ) = 0$.由 $\sigma_{2i} = -\sigma_{1i}$ 知,恒有 $\sigma_{1i}\sigma_{2i} = -1$, $P(0) = -1$.令 i, j 和 k 共面,用 θ_{ij} 表示 i, j 两方向的夹角,则 $\theta_{ki} = -(\theta_{ij} + \theta_{jk})$.取 $\theta_{ij} = 45^\circ$, $\theta_{jk} = -135^\circ$,则 $\theta_{ki} = 90^\circ$.由(20.22)~(20.24)和 $P(90^\circ) = 0$ 得 $|P(45^\circ)| \leq \frac{1}{2}$.取 $\theta_{ij} = 30^\circ$, $\theta_{jk} = -150^\circ$,从而 $\theta_{ki} = 120^\circ$ 得

$$2|P(30^\circ)| \leq 1 - P(60^\circ); \quad (20.25)$$

取 $\theta_{ij} = 30^\circ$, $\theta_{jk} = -90^\circ$,从而 $\theta_{ki} = 60^\circ$ 得

$$|P(30^\circ)| \leq 1 + P(60^\circ). \quad (20.26)$$

两式相加得 $|P(30^\circ)| \leq \frac{2}{3}$.取 $\theta_{ij} = 60^\circ$, $\theta_{jk} = -120^\circ$,从而 $\theta_{ki} = 60^\circ$ 得

$$2|P(60^\circ)| \leq 1 + P(60^\circ); \quad (20.27)$$

方向 i, j 和 k 不共面时可使 $\theta_{ij} = 60^\circ$, $\theta_{jk} = 120^\circ$, $\theta_{ki} = 120^\circ$,从而有

$$2|P(60^\circ)| \leq 1 - P(60^\circ). \quad (20.28)$$

两式联立得

$$2|P(60^\circ)| \leq 1 - |P(60^\circ)|, \quad (20.29)$$

从而 $|P(60^\circ)| \leq \frac{1}{3}$.可见,贝尔不等式给出总自旋为零的两个 $\frac{1}{2}$ 自旋粒子自旋取向关联的限度.它在上列特殊角上给出的 $|P(\theta)|$ 的最大值列在表20.1的第二行

中.

另一方面,按量子力学,单态自旋波函数为

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2). \quad (20.30)$$

其中 α 和 β 分别为自旋在任一给定方向 i 上投影为 $\frac{\hbar}{2}$ ($\sigma_i = 1$) 和 $-\frac{\hbar}{2}$ ($\sigma_i = -1$) 的状态. 当测得粒子 1 的自旋在 i 上的投影为 $\frac{\hbar}{2}$ ($\sigma_{1i} = 1$) 或 $-\frac{\hbar}{2}$ ($\sigma_{1i} = -1$) 时, 两粒子的自旋态立即编缩为

$$\alpha_1\beta_2 \quad \text{或} \quad \beta_1\alpha_2. \quad (20.31)$$

对粒子 1 的测量立刻影响粒子 2 的状态, 显然不符合可分隔原则. 由 (20.31)、(4.133) 和 (4.132) 知, 如测得 $\sigma_{1i} = 1$, 则测得 $\sigma_{2j} = 1$ 或 -1 的概率分别为 $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ 或 $\cos^2 \frac{\theta}{2}$, θ 为方向 i, j 的夹角; 如测得 $\sigma_{1i} = -1$, 则测得 $\sigma_{2j} = 1$ 或 -1 的概率分别为 $\cos^2 \frac{\theta}{2}$ 或 $\sin^2 \frac{\theta}{2}$. 因此, 量子力学给出

$$P(i, j) = -\cos\theta = P(\theta), \quad (20.32)$$

它在上列特殊角上的值列在表 20.1 的第三行中.

表 20.1 $P(\theta)$ 的两种理论值

θ	0°	30°	45°	60°	90°
$ P(\theta) $ 的贝尔限度	1	$\leq \frac{2}{3}$	$\leq \frac{1}{2}$	$\leq \frac{1}{3}$	0
$P(\theta)$ 的量子理论值	-1	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0

可以看到, 量子力学的 $P(\theta)$ 值在 θ 的广大区间中明显地超出贝尔不等式允许的限度. 这是它违反可分隔原则的可观察效应. 由对 $P(\theta)$ 的实验测量可判定究竟是可分隔原则对还是量子力学对, 或者二者都不对. 如果 $P(\theta)$ 落在它的贝尔限度内, 量子力学就肯定不对, 而可分隔原则可能是对的; 如果 $P(\theta)$ 超出贝尔限度, 可分隔原则就肯定不对; 只有当它落在量子力学规定的值上时量子力学才是对的, 而可分隔原则则不对. 这是很明确的判据.

质子是费米子, 波函数反对称. 单态自旋波函数反对称, 空间波函数对称, 质心系散射波函数中只有 l 为偶数的分波; 三重态自旋波函数对称, 空间波函数反对称, 质心系散射波函数中只有 l 为奇数的分波. 对奇数 l , $P_l(0) = 0$, 其中 $P_l(\zeta)$ 为勒让德多项式. 因此, 如无自旋轨道耦合, 质心系中一对自旋三重态的质子不会散

射到 90° 方向去, 一对质子在质心系中的 90° 散射在实验室系中表现为 45° 散射. 入射方向两侧 45° 处一对散射和反冲质子的总自旋应为零, 表示它们自旋取向关联的函数 $P(\theta)$ 的理论值如表 20.1 所示. 当然, 质子-质子散射中自旋轨道耦合并不为零, 它会在质心系散射波函数中混入沿入射方向的磁量子数不为零的项, 这种项对奇 l 分波的 90° 散射有贡献. 因此, 实验室系中沿入射方向两侧 45° 散射和反冲的质子对的总自旋态中会混入一些三重态. 不过, 如质子能量不高, 自旋轨道耦合的影响就不大, 只需对表 20.1 中所列 $P(\theta)$ 的理论值作小的修正而不会影响前述讨论中的定性结果.

已经用 13.2MeV 和 13.7MeV 的质子作了这一实验^①, 结果表示在图 20.1 中. 其中的量子力学值与贝尔限度都已按实验条件作了修正. 可以看出, 实验值明确超出贝尔限度而很好地落在量子力学值上. 因此可以说实验判定: 可分隔原则与实际不符, 而量子力学不可分隔的预言与实际一致.

沿一定方向传播的光只有两个独立的偏振态, 这使光的偏振理论与 $\frac{1}{2}$ 自旋理论类似. 也可安排光的偏振实验检验可分隔原则和量子力学. 在质子自旋关联实验以前就做了几个这类的实验. 多数结果违反可分隔原则而与量子力学一致. 因此, 现在普遍认为可分隔原则是错误的, 而量子力学不可分隔的预言已被证实.

像任何被证实的原理都会被一再地质疑并要求进一步的实验检验一样, 量子世界的不可分隔性由于其与日常经验的巨大反差在被证实之初就被极为谨慎地检验, 惟恐有误. 各种苛刻的实验被设计出来, 从各方面对它深入检验. 二十多年深入的实验研究表明, 不可分隔性是确凿无误的. 观察到的不可分隔的距离也越来越大. 现已用光子实验证实相距 10.9km 的两处测量的不可分隔性^②. 今后这类实验会以更大的规模和更严格的条件继续进行下去.

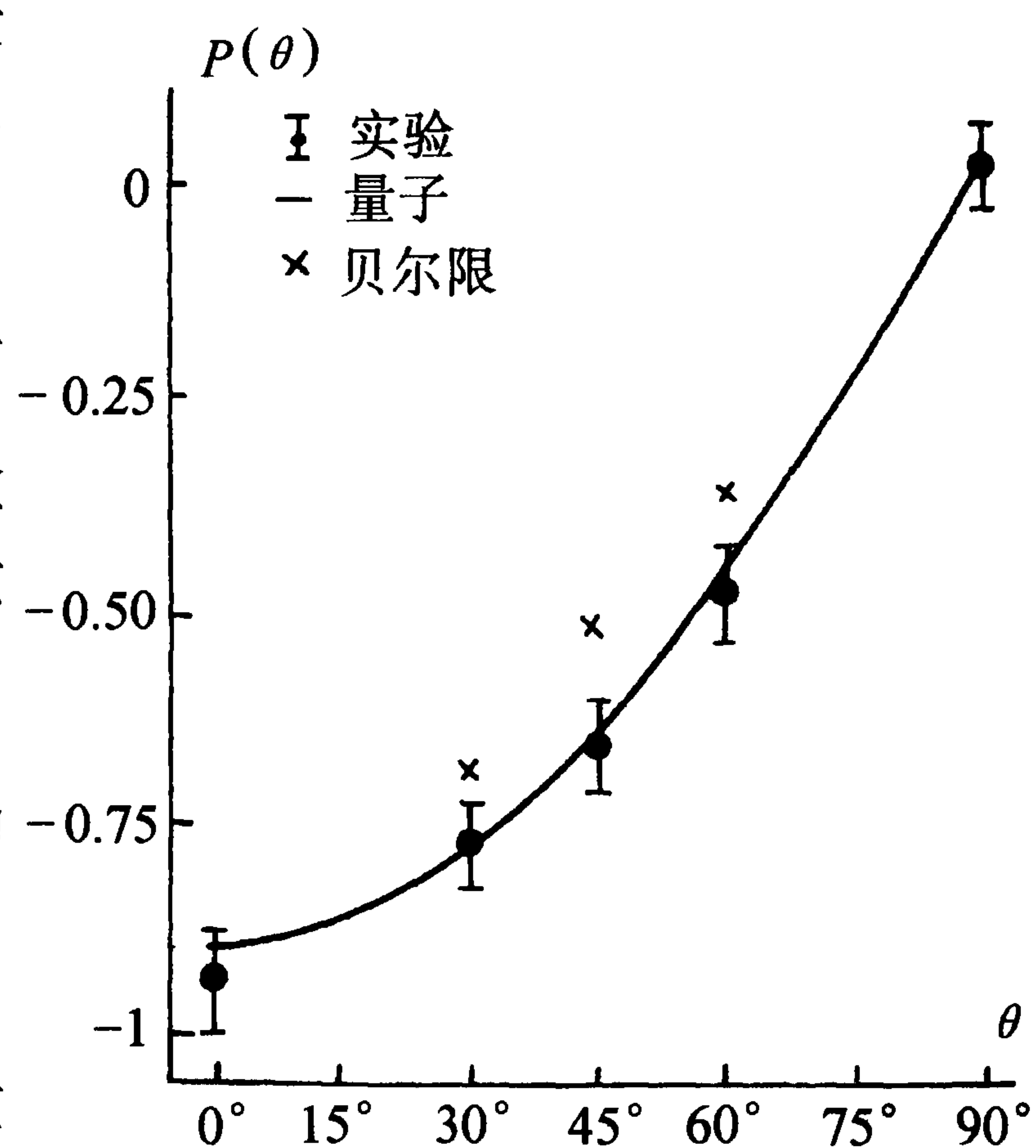


图 20.1 $P(\theta)$ 的实验值及其与量子力学值和贝尔限度的比较

① M. Lamehi-Rachti and W. Mittig, *Phys. Rev. D*, **14**(1976)2543.

② W. Tittel et al. *Phys. Rev. Lett.* **81**(1998)3563.

§ 20.4 态的远程传递与量子通讯 态不可克隆定理 统计可分隔性与超光速通讯不可能

不可分隔性为人们带来革新通讯的机会,并由于其瞬时关联性质再次燃起超光速通讯乃至瞬时通讯的希望.本节举例说明,利用不可分隔性实现态的远程传递从而实现量子通讯的可能性,同时证明不可能用它实现瞬时通讯或超光速通讯.后者使不可分隔性与相对论相容.

设张三手中有一 $\frac{1}{2}$ 自旋粒子处于自旋态

$$\chi_3 = a\alpha_3 + b\beta_3, \quad (20.33)$$

α_3 和 β_3 是这个粒子自旋在某 z 方向的投影分别为 $\frac{\hbar}{2}$ 和 $-\frac{\hbar}{2}$ 的自旋态, a 、 b 为给定复数.他欲将此态传递给在外地的李四.为此他请某王五制备一对处于单态

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \quad (20.34)$$

的 $\frac{1}{2}$ 自旋粒子 1 与 2,并将粒子 1 传送给李四,而将粒子 2 传送给张三.三个粒子的自旋态为

$$\chi = \chi_{00}\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(a\alpha_1\beta_2\alpha_3 + b\alpha_1\beta_2\beta_3 - a\beta_1\alpha_2\alpha_3 - b\beta_1\alpha_2\beta_3). \quad (20.35)$$

如一系统由两部分组成,它的态却不能表成两部分的态的直乘,则称这两部分的态有纠缠,系统的态因此称为纠缠态.(20.34)表示的单态为 1、2 两粒子的纠缠态,(20.35)定义三个粒子的自旋态中粒子 3 与粒子 1、2 没有纠缠.算符

$$\hat{A} = \sigma_{1x}\sigma_{3x} \quad \text{和} \quad \hat{B} = \sigma_{1z}\sigma_{3z} \quad (20.36)$$

的本征态

$$\left. \begin{aligned} \chi_{+-} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_3 + \beta_1\alpha_3), & A=1, B=-1, \\ \chi_{--} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_3 - \beta_1\alpha_3), & A=-1, B=-1, \\ \chi_{++} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\alpha_3 + \beta_1\beta_3), & A=1, B=1, \\ \chi_{-+} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\alpha_3 - \beta_1\beta_3), & A=-1, B=1, \end{aligned} \right\} \quad (20.37)$$

是粒子 1、3 的一组完备正交归一的总自旋态,称为这个系统的一组贝尔基。(20.36)及以下的表达式中 σ_{ix} 、 σ_{iy} 和 σ_{iz} 分别为第 i 粒子的泡利矩阵 σ_x 、 σ_y 和 σ_z . 将 (20.35) 用这组贝尔基展开得

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{1}{2} [\chi_2 \chi_{--} - (\sigma_{2z} \chi_2) \chi_{+-} + (\sigma_{2x} \chi_2) \chi_{-+} - (i\sigma_{2y} \chi_2) \chi_{++}] \\ &= \frac{1}{2} [\chi_2 \chi_{--} + i(e^{i\frac{\sigma_{2z}}{2}\pi} \chi_2) \chi_{+-} - i(e^{i\frac{\sigma_{2x}}{2}\pi} \chi_2) \chi_{-+} - (e^{i\frac{\sigma_{2y}}{2}\pi} \chi_2) \chi_{++}], \end{aligned} \quad (20.38)$$

其中 χ_2 为在(20.33)中用下标 2 代替下标 3 得到的自旋态,这个态与张三手中原有的粒子 3 的自旋态相同,只是改用现在李四手中的粒子 2 承载.(20.38)的推导中,在第一等号处用到(4.126)和(8.95),在第二等号处用到(8.92)~(8.94).张三收到粒子 1 后便对粒子 1、3 测量 \hat{A} 和 \hat{B} 并将结果用常规手段明码通知李四.如果李四收到的讯息是 $A = -1$ 且 $B = -1$,便由测量理论得知,三个粒子的自旋态已编缩为(20.38)右边方括号内的第一项,他手中粒子 2 所处的自旋态就是张三手中粒子 3 原来所处的自旋态.如果讯息是 $A = 1$ 且 $B = -1$,则粒子 2 的自旋态现为 $e^{i\frac{\sigma_{2z}}{2}\pi} \chi_2$.由 § 8.5 知这是 χ_2 绕 z 轴转 $-\pi$ 角得到的自旋态.李四立即将他手中粒子 2 的自旋态绕 z 轴转 π 角便得到张三原来手中粒子的自旋态.同理,在 $A = -1$ 且 $B = 1$ 和 $A = 1$ 且 $B = 1$ 两种情况下,李四只要将手中粒子 2 的自旋态分别绕 x 轴和 y 轴转 π 角便得到张三原来手中粒子 3 的自旋态.不论哪种情况,李四总能按张三明码传来的常规讯息将手中粒子的自旋态变换成张三原来手中粒子的自旋态.量子态的远程传递得以实现.1997 年人们用光学技术第一次实验实现了光子偏振态的远程传递^①.

态的传递并不就是通讯.张三可将他要传递的讯息存入他所传递的态中.李四要获得这一讯息则要对传来的态作测量.若事先二人约定只传递某量的本征态,李四就只要测量此量,测得的值可代表要传递的讯息.在上例中可约定只传递自旋在某方向 η 上的投影 σ_η 的本征态, $\sigma_\eta = -1$ 可定义为某二进制位(bit)的值为零, $\sigma_\eta = 1$ 则定义为该二进制位的值为 1.于是每传递一个 $\frac{1}{2}$ 自旋态便传递了一个 bit 的讯息,从而实现了量子通讯.

如果不限定所传的态为某量的本征态,在事先毫不知情的条件下对一个态作测量,所得结果不能对被测的态作任何判定,因而无法从其中提取任何讯息.要认识一个态必须对处于此态的许多系统组成的系综作测量.如果只有一个处于此态的系统,能否以它为样板复制出处于此态的其他系统呢?这种希望由于下述定理而破灭.

① D. Bouwmeester et al, *Nature* 390(1997)575.

量子态不可克隆定理^①: 不存在能为给定系统的每一量子态作精确复制的装置.

证 设有某装置能对给定系统的两个线性无关的态 $|S_1\rangle$ 和 $|S_2\rangle$ 作精确复制. 复制前装置的态为 $|A\rangle$, 复制 $|S_1\rangle$ 后它的态变为 $|A_{S_1}\rangle$, 复制 $|S_2\rangle$ 后它的态变为 $|A_{S_2}\rangle$, 这两个复制过程可表示为

$$|A\rangle|S_1\rangle \rightarrow |A_{S_1}\rangle|S_1\rangle|S_1\rangle, \quad |A\rangle|S_2\rangle \rightarrow |A_{S_2}\rangle|S_2\rangle|S_2\rangle.$$

由于态的演化过程是绕性的, 当装置作用于态为

$$|S\rangle = a_1|S_1\rangle + a_2|S_2\rangle, \quad a_1 \neq 0, \quad a_2 \neq 0, \quad (20.39)$$

的系统时将发生过程

$$|A\rangle|S\rangle = |A\rangle(a_1|S_1\rangle + a_2|S_2\rangle) \rightarrow a_1|A_{S_1}\rangle|S_1\rangle|S_1\rangle + a_2|A_{S_2}\rangle|S_2\rangle|S_2\rangle.$$

若 $|A_{S_1}\rangle \neq |A_{S_2}\rangle$, 此式右边为装置与两个系统的纠缠态, 不存在两个系统各自的状态. 若 $|A_{S_1}\rangle = |A_{S_2}\rangle$, 此式右边成为

$$|A_{S_1}\rangle(a_1|S_1\rangle|S_1\rangle + a_2|S_2\rangle|S_2\rangle),$$

装置与两个系统的态不再纠缠. 然而两个系统的态

$$a_1|S_1\rangle|S_1\rangle + a_2|S_2\rangle|S_2\rangle$$

仍是纠缠态, 不存在每个系统各自的状态, 也不是对 $|S\rangle$ 精确复制所应生成的态

$$|S\rangle|S\rangle = a_1^2|S_1\rangle|S_1\rangle + 2a_1a_2|S_1\rangle|S_2\rangle + a_2^2|S_2\rangle|S_2\rangle. \quad (20.40)$$

装置对态 $|S\rangle$ 不能复制. 定理得证.

证毕.

既然接收方不了解传递来的态因而无法设计特别的装置精确复制这个态, 又不存在可精确复制任意态的装置, 为从此态提取讯息而必需的系综就只能由发送方制备, 然后将其中每一系统的态逐一传递给接收方. 接收方便有了一个与发送方制备的系综一模一样的系综. 通过对这个系综的测量便可取得发送方存入这个系综的讯息, 从而实现量子通讯. 这种通讯和现有的常规通讯相比很不相同, 优劣自待评说. 目前它尚在原理研究阶段, 离实用尚有一段距离. 一些原理如何具体实现尚待研究. 例如, 如何测定(20.36)定义的 \hat{A} 和 \hat{B} 以证认贝尔基(20.37)就是一个具体问题. 其中 χ_{--} 是 1、3 两粒子的自旋单态, 其余三个态为 1、3 两粒子的自旋三重态. 区别单态和三重态的技术是成熟的. 在无法确定三重态的三个贝尔基的条件下, 张三可在测量结果不是单态时通知李四该次传递无效, 而在测得单态时称有效. 李四便只保留有效传递的态, 它就是该次张三欲传递的态. 用这种办法仍能实

^① W. K. Wootters and W. H. Zurek *Nature* **299**(1982)802.

现态的远程传递和量子通讯,只是效率减低了 $\frac{3}{4}$.

由于只当收到张三的测量结果后李四才能知道该次传递是否有效以及如何将手中粒子的态变换成张三原来手中粒子的态,张三与李四之间的量子通讯不会是瞬时的,也不能超光速,它受常规通讯速度的限制.是否可以不依赖张三的测量结果而只凭张三是否作了测量来传递讯息呢?若能如此,便不须等待以常规通讯传来的测量结果而获得讯息,从而实现瞬时通讯.这是一个有趣的问题.是否可能取决于李四能否即时察觉张三的测量行动.设张三手中的系统 S_1 和测量仪器 a 与李四手中的系统 S_2 在空间中是分隔开的,互不接触.由于态的纠缠, S_1 与 S_2 组成的系统 S 的态不能分解成 S_1 的态与 S_2 的态的直积.如果将考虑的范围扩大,包含 S 组成混合系综的可能性,则 S 系综的密度算符 $\hat{\rho}_S$ 也不能分解成 S_1 的密度算符与 S_2 的密度算符的积.在张三没有测量 S_1 的条件下,仪器 a 的态不会与系统 S 的态纠缠,仪器与系统组成的总系统的密度算符为 $\hat{\rho}_S \hat{\rho}_a$.此时李四对 S_2 测量会得到的结果包含在约化密度算符

$$\hat{\rho}_{S_2} = \text{tr}_{\bar{S}_2}(\hat{\rho}_S \hat{\rho}_a) \quad (20.41)$$

中.阵迹符的下标 \bar{S}_2 表示阵迹运算只对与 S_2 无关的自由度进行,即只对与 S_1 和 a 有关的自由度进行.若张三对 S_1 测量,由于 a 与 S_1 的作用会引起总系统密度算符的变化.由(19.81)知变化结果为 $\hat{U}^\dagger \hat{\rho}_S \hat{\rho}_a \hat{U}$, \hat{U} 为一么正算符且只与 a 和 S_1 的自由度有关,与 S_2 无关.此时李四对 S_2 测量会得到的结果包含在约化密度算符

$$\hat{\rho}'_{S_2} = \text{tr}_{\bar{S}_2}(\hat{U}^\dagger \hat{\rho}_S \hat{\rho}_a \hat{U}) = \text{tr}_{\bar{S}_2}(\hat{\rho}_S \hat{\rho}_a \hat{U} \hat{U}^\dagger) = \text{tr}_{\bar{S}_2}(\hat{\rho}_S \hat{\rho}_a) = \hat{\rho}_{S_2} \quad (20.42)$$

中.在此式第二等号处用了 \hat{U} 和 \hat{U}^\dagger 与 S_2 无关的性质,第三等号处用了 \hat{U} 的么正性.由于张三对 S_1 的测量不改变 S_2 的约化密度算符,李四不可能通过对 S_2 的测量判断张三是否做了测量.测量行动本身不能作为讯号传递,由此作瞬时通讯或超光速通讯也就是不可能的^①.以上分析还证明了下述命题:

设二物体互不接触因而没有直接的相互作用,则对其中一物体的测量不会立刻影响对另一物体测量得到的统计结果.

这个命题可称为统计可分隔性.

§ 20.5 隐变量理论的启迪

上面分析了量子规律的基本统计性和不可分隔性问题.它们都是量子力学的基本问题,对正确掌握量子规律乃至探索更深层的规律都是重要的.然而其中哪个

^① G. C. Ghirardi et al., *Lett. Nuovo Cimento* 27(1980)293.

问题更基本更重要呢？统计性问题在量子力学发现之初就已提出，并被一些人仔细研究过。其中著名的有德布罗意的波—驾驶员概念^①。他把波和粒子的关系比作飞机和驾驶员的关系：波载着粒子，粒子驾驭着波。波和粒子相互作用着，按决定论的规律运动，即对给定的起始条件，这种规律完全决定了粒子和波此后的运动。只是由于波和粒子间的作用复杂，起始条件又未掌握周全，才表现出实验中看到的统计现象。统计性在这里被认为是隐藏在量子理论后面的某种变量起作用的结果，这种理论称为隐变量理论。玻姆于 1952 年为量子力学建立了一个完整的隐变量理论模型^②，将德布罗意的波—驾驶员概念具体化，从一个决定论的理论出发导出了非相对论量子力学，具体地证明了将量子力学建立在决定论理论基础上是可能的。另一方面，可分隔性问题在量子力学发现十年后才由爱因斯坦等提出，受到普遍重视还是 20 世纪 60 年代以后的事。可是现在实验已明白无误地证明，奇异的不可分隔性竟然是事实。今后理论的发展可以维持为基本统计的，也可还原为决定论的，而把统计性归因于某种隐变量。然而不论朝哪个方向发展都必须是不可分隔的。不可分隔性是更基本的特性。

为了较好地了解以上各点，下面简略地介绍玻姆理论的具体内容。§ 10.5 介绍了薛定谔方程的流体力学形式。在那里，是为了讨论玻色流体的超流现象。然而量子力学的这种流体力学形式正是玻姆理论的数学基础。将有关方程集中起来就是

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\rho(\mathbf{r}, t)} e^{iS(\mathbf{r}, t)/\hbar}, \quad (20.43)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + V - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{\rho}} \nabla^2 \sqrt{\rho} = 0, \quad (20.44)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (20.45)$$

$$\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}, \quad (20.46)$$

$$\mathbf{v} = \frac{\nabla S}{m}. \quad (20.47)$$

(20.44) ~ (20.47) 等价于波函数(20.43)的薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi. \quad (20.48)$$

设想波函数(20.43)表示的是一真实的物质波，其中载有一个粒子。这个粒子的哈密顿—雅可比方程为(20.44)，因而势函数除 V 外还有一项由物质波提供的量子势

① L. de Broglie, *Journ. de Phys. Rad.*, **8**, No. 5(1927)225.

② D. Bohm, *Phys. Rev.*, **85**(1952)166, 180.

$$V_q(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{\rho(\mathbf{r}, t)}} \nabla^2 \sqrt{\rho(\mathbf{r}, t)}. \quad (20.49)$$

于是这个粒子按牛顿方程

$$m \dot{\mathbf{v}} = -\nabla(V + V_q) \quad (20.50)$$

作轨道运动, v 为它的速度. 由于哈密顿主函数 S 满足哈密顿-雅可比方程 (20.44), 粒子的运动满足牛顿方程 (20.50), 粒子速度只要起始时刻满足方程 (20.47), 则将始终满足 (20.47).

考虑一个具有相同波函数, 粒子速度皆满足 (20.47) 的波载粒子系统的系综. 其中各系统的粒子在同一时刻可处于不同位置. 然而 (20.45) 和 (20.46) 表明, 只要起始时刻粒子位置的概率密度分布函数为

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (20.51)$$

则它的概率密度分布函数将始终由 (20.51) 表示. 这正是关于波函数的统计解释. 不过在这里, 它已不再是基本假设, 而是按决定论规律 (20.48) 和 (20.50) 运动的波和粒子在特定的起始条件 (20.47) 和 (20.51) 下的表现. 后来玻姆又证明了^①: 正像统计力学中系综会趋于它的最概然分布那样, 波载粒子系统组成的系综中, 粒子位置的概率密度分布函数会自动趋于 (20.51).

对 N 个粒子的系统, 波函数应是 N 个粒子的位置 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N$ 的函数. (20.43) ~ (20.51) 变为

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \sqrt{\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)} e^{iS(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)/\hbar}, \quad (20.43)'$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} (\nabla_i S)^2 + V - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{1}{\sqrt{\rho}} \nabla_i^2 \sqrt{\rho} = 0, \quad (20.44)'$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \nabla_i \cdot \mathbf{j}_i = 0, \quad (20.45)'$$

$$\mathbf{j}_i = \rho \mathbf{v}_i, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (20.46)'$$

$$\mathbf{v}_i = \frac{\nabla_i S}{m_i} \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (20.47)'$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \psi + V\psi, \quad (20.48)'$$

$$V_q(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{1}{\sqrt{\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)}} \nabla_i^2 \sqrt{\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)}, \quad (20.49)'$$

^① D. Bohm, *Phys. Rev.*, **89**(1953) 458.

$$m_i \dot{v}_i = -\nabla_i(V + V_q), \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (20.50)'$$

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2. \quad (20.51)'$$

(20.44)' ~ (20.47)' 与波函数(20.43)' 满足的薛定谔方程(20.48)' 等价. 波函数(20.43)' 仍被设想为某种“物质波”的表示, 其中载有 N 个粒子. 这个粒子系的哈密顿-雅可比方程为(20.44)', 因而势函数除 V 外还有一项由物质波提供的量子势(20.49)'. 于是这个粒子系按牛顿方程组(20.50)' 作轨道运动, v_i 为其中第 i 粒子的速度. 由于哈密顿主函数 S 满足哈密顿-雅可比方程(20.44)', 粒子系的运动满足牛顿方程组(20.50)', 各粒子速度只要起始时满足方程组(20.47)', 则将始终满足(20.47)'. 考虑一个具有相同波函数, 粒子速度皆满足(20.47)' 的波载 N 粒子系统的系综. 其中各系统的 N 个粒子在同一时刻所处的 N 个位置可彼此不同. (20.45)' 和(20.46)' 表明, 只要起始时刻 N 个粒子位置的概率密度分布函数由(20.51)' 中的 ρ 表示, 则 ρ 与波函数 ψ 间将始终有关系(20.51)'. 于是又从决定论理论导出了关于粒子系波函数的统计解释. 只是载着 N 个粒子的波已不是三维空间的波而是 $3N$ 维组态空间的波.

玻姆理论也为测量过程建立了一个模型. 测量后(20.6)右边各项是宏观地分开的, 在坐标表象中每项对应一个分波. 被测系统与测量仪器中宏观大数的全部粒子只能载于其中一个分波中. 这就提供了一个区分实在项和子虚项的标准: 载有粒子的那一分波是实在的, 对应实际发生的种种宏观现象; 其他不载粒子的各分波均属于子虚, 它们对应的宏观现象均未发生. 由于各分波在组态空间所占区域彼此无重叠, 在坐标表象中计算波的强度时彼此无干涉, 粒子载于某一分波的概率即该分波的强度. 由 $|L_n\rangle_S$ 和 $|Q_n\rangle_A$ 的归一性知, 第 n 分波的强度为 $|c_n|^2$. 可见粒子载于第 n 分波从而使该分波成为实在的概率就是 $|c_n|^2$. 这正是量子力学的统计预测, 现在也从决定论理论中导出来了. 玻姆理论是一个例证, 表明非相对论量子力学确实可以建立在决定论理论基础上.

玻姆理论的实验预测既与量子力学的实验预测完全相同, 量子力学的实验证据自然也都是它的实验证据. 然而玻姆理论还包括一套决定论的概念: 波载粒子、粒子轨道……, 等等. 这套概念却没有任何实验证据, 因此是没有根据的. 物理理论中不允许长期保留没有实验证据的概念. 实际上任何新概念都能导致新的实验预测. 玻姆在关于隐变量理论的第一篇论文中就设想了在更微小的时空区域中, 物质波偏离薛定谔方程(20.48)和粒子轨道偏离牛顿方程(20.50)的可能性. 这就会在较高能域导致与量子力学不同的实验预测, 从而可用实验判定谁是谁非. 然而有趣的是: 迄今一切与量子力学不同的实验预测总是与实验不符. 这就迫使玻姆理论不能越雷池一步. 它的那套决定论的概念也越来越显得累赘.

玻姆理论的另一问题是: 载着多粒子系的物质波(20.43)' 并非三维空间中通

常的波,而是 $3N$ 维组态空间的波,其中包含三维空间不同位置的瞬时关联.这种瞬时关联又使量子势(20.49)'成为瞬时作用,并导致粒子间的瞬时关联.这一切都违背可分隔原则,并不比基本统计性更易为人所接受.有人曾经指望能用三维空间的波代替组态空间的波,维持可分隔性,达到一种更经典的隐变量理论.然而可分隔原则被实验否决最终宣布这一指望落空.取消基本统计性代之以决定论理论为基础的量子论是可能的,但取消不可分隔性代之以符合可分隔原则的量子论则不可能.玻姆理论之所以能与量子力学相符正是由于其中保留了上述瞬时关联,违背了可分隔原则.这就是隐变量理论的启迪.

§ 20.6 客观性 完备性及其他

微观世界的奇异景象使人们大开眼界,使量子力学不仅成为物理学的宝库,也成为认识论的宝库.人们发现,永远观察不到未被观察本身干扰的客观世界,而不得不仔细区分客观与实在,子虚与不存在等概念,而且不得不重新明确定义这些概念本身.尽管如此,人们还是认识了一个客观世界,即由态矢量表示按薛定谔方程变化的世界.它的存在与发展不依赖任何主观意志,因而是客观的.正是由这一认识导出了极其丰富的结果,在人类认识和改造世界的实践中发挥着越来越大的作用.因此不能不惊叹人类的认识能力.依靠它,人们通过多次对被干扰了的各种实在状况的观察,认识到了这个其本来面目从未被看到过的客观世界.

量子力学是关于基本过程的统计理论.许多正统物理学家,其中包括为创立量子力学作过重大贡献的爱因斯坦、德布罗意和薛定谔等对此不能接受,或者只愿将它作为不完备的理论权宜地使用.这当然有道理,因为任何事件发生或不发生总有其确定的原因,统计理论对事件是否发生不能作肯定的预言而只能作统计的预言表明,它对这种原因缺乏认识.从这种意义讲,一切关于基本过程的统计理论都是不完备的,是有待发展的.然而如果因为一个理论没有认识一切就说它不完备,那么迄今为止的一切理论都是不完备的,今后产生的每一种理论也都不可能完备.因为每一种理论都是人类对某一方面认识的一个具体阶段,而在每一阶段人类对每一方面都不可能认识一切.对统计理论可提出上述质疑,对决定论理论则可提出另一类质疑.肯定的预言无非是一种特殊的统计预言,它指出发生某一事件的概率是一,而发生其他与此不相容的事件的概率是零.人们可以问,为什么一个决定论理论总是给出这样特殊的统计预言,为什么实际上总出现这样特殊的统计分布?这也必有其原因,但决定论理论本身不包括对这种原因的认识.从这种意义上讲,一切决定论的理论也都是不完备的,是有待发展的.例如人们可以问,为什么一个宏观质点总有一定的位置和动量,并且总按经典力学的运动方程从一个确定位置变到另一确定位置,在空间划出一条确定的轨道?经典力学对此仍可说只知其然而

不知其所以然,因而“不完备”.恰恰是量子力学对此作出了解释,并且给出了经典力学的适用范围,在这范围外经典力学成为谬误.可见量子力学比经典力学更“完备”.

另有一种常用的完备性概念.例如说哈密顿正则方程构成经典力学的完备方程组,麦克斯韦方程构成电动力学的完备方程组等等.这是指它们在各自的适用范围内能针对任何情况给出实际允许的全部预言.按这种意义,量子力学的基本原理也是完备的.它之所以只给出统计预言是因为在该条件下出现的本来就是统计分布.

改变量子力学的统计实质,将它建立在决定论理论基础上的一个办法是引进隐变量.将出现这一事件或那一事件当作隐变量不同取值的表现,量子力学的统计分布则被当作隐变量取值统计分布的结果.已为量子力学建立了一些隐变量模型.这些模型都必须在现今可与实验比较的一切场合给出与量子力学相同的可观察结果,因为在所有这些场合量子力学都与实验一致.可见它们目前尚无实际意义,但作为启发思想的尝试却是有意义的.

量子力学不可分隔的预言既已被实验证实,任何与量子力学等价的理论和今后可能发展的新理论都必须违反可分隔原则.人们必须和一个不可分隔的世界打交道.不可分隔性要求在整个空间同时实现某事,或在整个类空超曲面上实现某事.如果认为它在类空超曲面上各点的表现间没有因果关系,而将所有各点上的表现看作同一原因引起的结果,不可分隔性就不一定意味着超光速的讯号传递,不一定违背相对性原理.探讨不可分隔性的深刻含义和它在今后新理论中可能具有的地位是饶有趣味的.

习 题 二 十

1. 设系统 A+S 的哈密顿量为

$$\hat{H} = G\hat{L}\hat{P}, \quad (20.52)$$

G 为作用常数, \hat{L} 为 S 的力学量, $\hat{P} = i\hbar\hat{\mathcal{D}}_Q$ 为 A 的与广义坐标 \hat{Q} 正则共轭的广义动量, $\hat{\mathcal{D}}_Q$ 为广义坐标 \hat{Q} 的无穷小移动算符. 证明如 $t=0$ 时 A+S 的状态为(20.3), 其中 $|0\rangle_A$ 为 \hat{Q} 的本征值为零的本征态, 则到 t 时刻它的状态变为(20.7), 其中 $|Q_n\rangle_A$ 为 \hat{Q} 的本征态, 本征值为

$$Q_n = GL_n t. \quad (20.53)$$

这就为测量过程(20.3)~(20.7)建立了一个模型.

2. 论证两个总自旋为零的 $\frac{1}{2}$ 自旋粒子在测量前的自旋态只能是单态(20.30), 而不能是编缩后的(20.31). (提示: 否则必能找到方向 i 使 $\sigma_{1i} = \sigma_{2i} = 1$.)

3. 证明单态 $\frac{1}{2}$ 自旋粒子对组成的纯系综密度算符为

$$\hat{\rho} = \frac{1}{4}(1 - \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2); \quad (20.54)$$

由此,再利用

$$P(i, j) = \text{tr}[\hat{\rho}(\boldsymbol{i}_0 \cdot \boldsymbol{\sigma}_1)(\boldsymbol{j}_0 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2)] \quad (20.55)$$

证明(20.32), $\boldsymbol{i}_0, \boldsymbol{j}_0$ 分别为 i, j 方向的单位矢量.

4. 将与各方向 i 对应的态(20.31)等概率地混合起来得一混合系综. 证明这个系综的密度算符为

$$\hat{\rho} = \frac{1}{4} \left(1 - \frac{1}{3} \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 \right), \quad (20.56)$$

从而有

$$P(\theta) = -\frac{1}{3} \cos\theta. \quad (20.57)$$

将这个结果与(20.32)和贝尔限度比较, 讨论其意义.

5. 证明贝尔不等式可写成对称形式

$$P(i, j) + P(j, k) + P(k, i) \leq 1. \quad (20.58)$$

6. 设两个一维粒子能相互作用的最大距离为 a_0 . 证明当它们处于状态

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x_1 - x_2 - a)} dk, \quad (20.59)$$

其中常数 $a > a_0$ 时, 已脱离接触从而不能相互作用. 问: 当测得粒子 1 的坐标为 b 时粒子 2 处于什么状态? 当测得粒子 1 的动量为 p 时粒子 2 又处于什么状态? 由此论证按可分隔原则粒子 1、2 在测量前都有一定的位置和动量. 讨论这一结果.

7. 你认为量子力学是不是一个完备的理论, 是否应将它或今后的新理论重新建立在决定论理论的基础上?
8. 你认为不可分隔性是否与相对论矛盾? 试讨论不可分隔性的意义.

附 录

一、厄米多项式

1. 定义

$$H_n(\xi) = (2\xi)^n - \frac{n(n-1)}{1!}(2\xi)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}(2\xi)^{n-4} - \dots \quad (\text{A.1.1})$$

为 ξ 的 n 次厄米多项式, 它满足厄米方程

$$H_n''(\xi) - 2\xi H_n'(\xi) + 2nH_n(\xi) = 0. \quad (\text{A.1.2})$$

2. 递推关系 将(A.1.1)逐项微分得

$$H_n'(\xi) = 2n \left[(2\xi)^{n-1} - \frac{(n-1)(n-2)}{1!}(2\xi)^{n-3} + \dots \right] = 2nH_{n-1}(\xi). \quad (\text{A.1.3})$$

将此式再对 ξ 微分一次得

$$H_n''(\xi) = 2nH_{n-1}'(\xi) = 4n(n-1)H_{n-2}(\xi).$$

将此式与(A.1.3)一起代入厄米方程(A.1.2)并将指标 n 改成 $n+1$ 即得

$$H_{n+1}(\xi) - 2\xi H_n(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi) = 0. \quad (\text{A.1.4})$$

(A.1.3)与(A.1.4)都是很有用的递推关系. 利用它们可从 n 次厄米多项式 $H_n(\xi)$ 算得 $n+1$ 次厄米多项式

$$H_{n+1}(\xi) = 2\xi H_n(\xi) - H_n'(\xi). \quad (\text{A.1.5})$$

3. 微分表达式

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (\text{A.1.6})$$

证 由与定义(A.1.1)比较知, 此式对 $n=0, 1$ 显然成立. 如它对整数 n 成立

则由(A.1.5)得

$$\begin{aligned} H_{n+1}(\xi) &= (-1)^n 2\xi e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} + (-1)^{n+1} \frac{d}{d\xi} \left(e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \right) \\ &= (-1)^{n+1} e^{\xi^2} \frac{d^{n+1}}{d\xi^{n+1}} e^{-\xi^2}, \end{aligned}$$

即(A.1.6)对整数 $n+1$ 也成立. 由数学归纳法, 命题得证. 证毕.

4. 母函数

$$e^{-s^2+2\xi s} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n. \quad (\text{A.1.7})$$

证 为证此式只需证

$$\left[\frac{d^n}{ds^n} e^{-s^2+2\xi s} \right]_{s=0} = H_n(\xi), \quad (\text{A.1.8})$$

而这对 $n=0, 1$ 显然成立. 如它对整数 n 成立则由(A.1.5)得

$$\begin{aligned} H_{n+1}(\xi) &= \left[2\xi \frac{d^n}{ds^n} e^{-s^2+2\xi s} - \frac{d^n}{ds^n} (2s e^{-s^2+2\xi s}) \right]_{s=0} \\ &= \left\{ \frac{d^n}{ds^n} [(2\xi - 2s) e^{-s^2+2\xi s}] \right\}_{s=0} = \left[\frac{d^{n+1}}{ds^{n+1}} e^{-s^2+2\xi s} \right]_{s=0}, \end{aligned}$$

即(A.1.8)对整数 $n+1$ 也成立. 由数学归纳法, (A.1.8)得证. 于是(A.1.7)得证. 证毕.

5. 正交关系与模

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_{n'}(\xi) d\xi = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{nn'}. \quad (\text{A.1.9})$$

证 计算积分

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} e^{-s^2+2\xi s} e^{-t^2+2\xi t} d\xi &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-s^2-t^2-\xi^2+2\xi(s+t)} d\xi \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-s^2-t^2-(\xi-s-t)^2+(s+t)^2} d\xi = \sqrt{\pi} e^{2st} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^n \sqrt{\pi}}{n!} s^n t^n. \end{aligned}$$

另一方面, 由母函数表达式(A.1.7)知, 这个积分应为

$$\sum_{n', n=0}^{\infty} \frac{s^n t^{n'}}{n! n'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_{n'}(\xi) d\xi.$$

比较这两个式子中 $s^n t^{n'}$ 的系数即得(A.1.9). 证毕.

二、广义拉盖尔多项式

1. 定义

$$L_n^\mu(\rho) = \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{\Gamma(\mu + n + 1)}{\Gamma(\mu + k + 1) k! (n - k)!} \rho^k \quad (\text{A.2.1})$$

为 n 次广义拉盖尔多项式, 其中 μ 不等于负整数, n 为零或正整数. 与定义 (A.5.1) 比较知它可用合流超比函数表出

$$L_n^\mu(\rho) = \frac{\Gamma(\mu + n + 1)}{n! \Gamma(\mu + 1)} F(-n, \mu + 1, \rho), \quad (\text{A.2.2})$$

并满足广义拉盖尔方程

$$\rho \frac{d^2 L_n^\mu(\rho)}{d\rho^2} + (\mu + 1 - \rho) \frac{dL_n^\mu(\rho)}{d\rho} + n L_n^\mu(\rho) = 0. \quad (\text{A.2.3})$$

2. 递推关系

$$(n + 1)L_{n+1}^\mu + (\rho - \mu - 2n - 1)L_n^\mu + (\mu + n)L_{n-1}^\mu = 0 \quad (n \geq 1), \quad (\text{A.2.4})$$

$$\rho \frac{dL_n^\mu}{d\rho} = n L_n^\mu - (\mu + n)L_{n-1}^\mu \quad (n \geq 1), \quad (\text{A.2.5})$$

$$\rho \frac{dL_n^\mu}{d\rho} = (\rho - \mu - n - 1)L_n^\mu + (n + 1)L_{n+1}^\mu \quad (n \geq 0), \quad (\text{A.2.6})$$

它们都可由将定义 (A.2.1) 代入后比较 ρ 的各次幂系数证实. (A.2.6) 也可由前两式 (A.2.4) 和 (A.2.5) 导出.

3. 微分表达式

$$L_n^\mu(\rho) = \frac{e^\rho \rho^{-\mu}}{n!} \frac{d^n}{d\rho^n} (\rho^{\mu+n} e^{-\rho}). \quad (\text{A.2.7})$$

证 用莱布尼兹规则算出右边的 n 次微商, 得一 ρ 的 n 次多项式. 检视其系数知, 它正是 (A.2.1) 定义的 ρ 的 n 次广义拉盖尔多项式. 证毕.

4. 积分表达式

$$L_n^\mu(\rho) = \frac{(-1)^n}{2\pi i} \int^{(0+)} e^{\rho t} (1-t)^{\mu+n} t^{-n-1} dt, \quad (\text{A.2.8})$$

积分号上标 (0+) 表示这是一个正向绕 0 的闭合回路上的回路积分. 由于 $t=1$ 也

可能是被积函数的奇点, 应将它排除在回路外, 并取相角 $|\arg(1-t)| < \pi$.

证 由于 $\rho^{\mu+n}e^{-\rho}$ 除 $\rho=0$ 一点外处处解析, 故可将(A.2.7)右边的微分表为一正向绕 ρ 并不含 0 的闭合回路 $(\rho+)$ 上的积分, 从而有

$$L_n^\mu(\rho) = e^\rho \rho^{-\mu} \frac{1}{2\pi i} \int^{(\rho+)} \frac{e^{-s} s^{\mu+n}}{(s-\rho)^{n+1}} ds, \quad (\text{A.2.9})$$

其中相角规定为 $|\arg(s/\rho)| < \pi$. 作积分变量变换

$$t = 1 - \frac{s}{\rho},$$

(A.2.9)即成为(A.2.8). 证毕.

5. 母函数

$$\frac{e^{-\frac{\rho s}{1-s}}}{(1-s)^{\mu+1}} = \sum_{n=0}^{\infty} L_n^\mu(\rho) s^n, \quad |s| < 1. \quad (\text{A.2.10})$$

证 (A.2.8)可写成

$$L_n^\mu(\rho) = \frac{-1}{2\pi i} \int^{(0+)} e^{\rho t} (1-t)^{\mu-1} \left(\frac{t}{t-1}\right)^{-n-1} dt.$$

在其中作积分变量变换 $s = t/(t-1)$ 得

$$\begin{aligned} L_n^\mu(\rho) &= \frac{1}{2\pi i} \int^{(0+)} e^{-\frac{\rho s}{1-s}} (1-s)^{-\mu-1} s^{-n-1} ds \\ &= \frac{1}{n!} \frac{d^n}{ds^n} \frac{e^{-\frac{\rho s}{1-s}}}{(1-s)^{\mu+1}} \Big|_{s=0}. \end{aligned}$$

可见(A.2.10)右边恰为其左边的泰勒展开. 其左边在区域 $|s| < 1$ 中解析, 这个展开式便在此区域中成立. 证毕.

6. 积分公式

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \rho^\lambda e^{-\rho} L_n^\mu(\rho) L_{n'}^{\mu'}(\rho) d\rho \\ &= (-1)^{n+n'} \Gamma(\lambda+1) \sum_k \binom{\lambda-\mu}{n-k} \binom{\lambda-\mu'}{n'-k} \binom{\lambda+k}{k}, \end{aligned} \quad (\text{A.2.11})$$

其中

$$\binom{a}{j} = \frac{a(a-1)\cdots(a-j+1)}{j!}$$

为二项式系数, j 为正整数或零, 求和范围由和号下各因子有意义来决定.

证 由(A.2.10)知,对 $|s| < 1$ 且 $|t| < 1$ 有

$$\sum_{n, n'} s^n t^{n'} L_n^\mu(\rho) L_{n'}^{\mu'}(\rho) = \frac{e^{-\rho(\frac{s}{1-s} + \frac{t}{1-t})}}{(1-s)^{\mu+1}(1-t)^{\mu'+1}}.$$

两边乘以 $\rho^\lambda e^{-\rho}$ 后对 ρ 积分得

$$\sum_{n, n'} s^n t^{n'} \int_0^\infty \rho^\lambda e^{-\rho} L_n^\mu(\rho) L_{n'}^{\mu'}(\rho) d\rho = \int_0^\infty \frac{e^{-\rho(\frac{1-st}{(1-s)(1-t)})}}{(1-s)^{\mu+1}(1-t)^{\mu'+1}} \rho^\lambda d\rho.$$

在右边作积分变量变换 $z = \rho \frac{1-st}{(1-s)(1-t)}$,上式成为

$$\begin{aligned} & \sum_{n, n'} s^n t^{n'} \int_0^\infty \rho^\lambda e^{-\rho} L_n^\mu(\rho) L_{n'}^{\mu'}(\rho) d\rho \\ &= (1-s)^{\lambda-\mu} (1-t)^{\lambda-\mu'} (1-st)^{-\lambda-1} \int_0^\infty e^{-z} z^\lambda dz \\ &= \sum_l \binom{\lambda-\mu}{l} (-s)^l \sum_{l'} \binom{\lambda-\mu'}{l'} (-t)^{l'} \sum_k \binom{-\lambda-1}{k} (-st)^k \Gamma(\lambda+1) \\ &= \Gamma(\lambda+1) \sum_{n, n'} s^n t^{n'} \sum_k \binom{\lambda-\mu}{n-k} \binom{\lambda-\mu'}{n'-k} \binom{-\lambda-1}{k} (-1)^{n+n'+k}. \end{aligned}$$

比较两边展开式中 $s^n t^{n'}$ 的系数并注意 $(-1)^k \binom{-\lambda-1}{k} = \binom{\lambda+k}{k}$ 即得(A.2.11).

证毕.

三、勒让德多项式与球谐函数

1. 定义

$$P_l(\zeta) \equiv \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\zeta^l} (\zeta^2 - 1)^l = \frac{1}{2^l} \sum_{r=0}^{\left[\frac{l}{2}\right]} (-1)^r \frac{(2l-2r)!}{r! (l-r)! (l-2r)!} \zeta^{l-2r}. \quad (\text{A.3.1})$$

为勒让德多项式, $\left[\frac{l}{2}\right]$ 为不大于 $\frac{l}{2}$ 的最大整数;

$$P_l^m(\zeta) \equiv (1-\zeta^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{d\zeta^m} P_l(\zeta) = \frac{(1-\zeta^2)^{\frac{m}{2}}}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{d\zeta^{l+m}} (\zeta^2 - 1)^l \quad (\text{A.3.2})$$

为缔合勒让德多项式,其中 $0 \leq m \leq l$ 为整数,它实际上只当 m 为偶数时才是多项式;

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \pm \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{A.3.3})$$

为球谐函数, $-l \leq m \leq l$ 为整数, $m \leq 0$ 时根号前取“+”号, $m > 0$ 时按 m 为偶或奇分别在根号前取“+”或“-”号.

2. 正交关系及模

$$\int_{-1}^1 P_l^m(\zeta) P_{l'}^m(\zeta) d\zeta = \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}. \quad (\text{A.3.4})$$

证 如 $l' \neq l$ 可设 $l' < l$ 而不失一般性. 由(A.3.2)

$$\int_{-1}^1 P_l^m(\zeta) P_{l'}^m(\zeta) d\zeta = \int_{-1}^1 F(\zeta) \frac{d^{l+m}}{d\zeta^{l+m}} (\zeta^2 - 1)^l d\zeta, \quad (\text{A.3.5})$$

其中

$$F(\zeta) = \frac{1}{2^{l+l'} l! l'!} (1 - \zeta^2)^m \frac{d^{l'+m}}{d\zeta^{l'+m}} (\zeta^2 - 1)^{l'} \quad (\text{A.3.6})$$

为 $l' + m$ 次多项式. 在(A.3.5)右边作 $l + m$ 次分部积分, 前 m 次积出部分由于因子 $(1 - \zeta^2)^m$ 而为零, 后 l 次积出部分由于因子 $\frac{d^l}{d\zeta^l} (\zeta^2 - 1)^l$ 而为零. 如 $l' < l$ 则在作 $l' + 1 + m$ 次分部积分后被积函数也变为零, 因而(A.3.5)右边为零; 如 $l' = l$ 则(A.3.5)变为

$$\int_{-1}^1 [P_l^m(\zeta)]^2 d\zeta = (-1)^{l+m} \int_{-1}^1 \frac{d^{l+m} F}{d\zeta^{l+m}} (\zeta^2 - 1)^l d\zeta, \quad (\text{A.3.7})$$

其中

$$\begin{aligned} \frac{d^{l+m} F}{d\zeta^{l+m}} &= \frac{(-1)^m}{2^{2l} (l!)^2} 2l(2l-1)\cdots(2l-l-m+1) \frac{d^{l+m} \zeta^{l+m}}{d\zeta^{l+m}} \\ &= \frac{(-1)^m}{2^{2l} (l!)^2} \frac{(2l)! (l+m)!}{(l-m)!}. \end{aligned} \quad (\text{A.3.8})$$

而经 l 次分部积分

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 (\zeta^2 - 1)^l d\zeta &= \int_{-1}^1 (\zeta - 1)^l (\zeta + 1)^l d\zeta = -\frac{l}{l+1} \int_{-1}^1 (\zeta - 1)^{l-1} (\zeta + 1)^{l+1} d\zeta \\ &= \cdots \\ &= (-1)^l \frac{l}{l+1} \frac{l-1}{l+2} \cdots \frac{1}{2l} \int_{-1}^1 (\zeta + 1)^{2l} d\zeta \\ &= (-1)^l \frac{(l!)^2}{(2l)!} \frac{2^{2l+1}}{2l+1}. \end{aligned} \quad (\text{A.3.9})$$

代入(A.3.7)得

$$\int_{-1}^1 [P_l^m(\zeta)]^2 d\zeta = \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{2}{2l+1}. \quad (\text{A.3.10})$$

证毕.

§ 4.1 求球谐函数的归一化常数时用到(A.3.10).

3. 递推关系

$$\hat{L}_+ Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} Y_{l, m+1}(\theta, \varphi), \quad (\text{A.3.11})$$

$$\hat{L}_- Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} Y_{l, m-1}(\theta, \varphi), \quad (\text{A.3.12})$$

其中

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y = \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad (\text{A.3.13})$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y = -\hbar e^{-i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad (\text{A.3.14})$$

\hat{L} 为轨道角动量算符(4.1).

证 先考虑 $m \geq 0$ 的情形, 此时

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \frac{\sin^m \theta}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} (\cos^2 \theta - 1)^l e^{im\varphi}. \quad (\text{A.3.15})$$

将(A.3.13)表示的 \hat{L}_+ 作用在此式两边得

$$\begin{aligned} \hat{L}_+ Y_{lm}(\theta, \varphi) &= \hbar (-1)^{m+1} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \frac{\sin^{m+1} \theta}{2^l l!} \\ &\quad \times \frac{d^{l+m+1}}{d(\cos \theta)^{l+m+1}} (\cos^2 \theta - 1)^l e^{i(m+1)\varphi} \\ &= \hbar \sqrt{(l-m)(l+m+1)} Y_{l, m+1}(\theta, \varphi) \\ &= \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} Y_{l, m+1}(\theta, \varphi), \end{aligned}$$

即对 $m \geq 0$ 的情形证明了(A.3.11). 此式又可表示为

$$\hat{L}_+ Y_{l, m-1}(\theta, \varphi) = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

它对 $m > 0$ 成立. 在此式两边用 \hat{L}_- 作用, 并注意

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + i(\hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x) = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - \hbar \hat{L}_z = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z,$$

将 \hat{L}^2 、 \hat{L}_z 分别用它们的本征值代替得

$$\hbar^2[l(l+1) - m(m-1)]Y_{lm-1}(\theta, \varphi) = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}\hat{L}_- Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

整理后即得(A.3.12), 从而对 $m > 0$ 的情形证明了它.

再考虑 $m \leq 0$ 的情形, 此时

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \frac{\sin^{-m}\theta}{2^l l!} \frac{d^{l-m}}{d(\cos\theta)^{l-m}} (\cos^2\theta - 1)^l e^{im\varphi}. \quad (\text{A.3.16})$$

将(A.3.14)表示的 \hat{L}_- 作用在此式两边得

$$\begin{aligned} \hat{L}_- Y_{lm}(\theta, \varphi) &= \hbar \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \frac{\sin^{-m+1}\theta}{2^l l!} \frac{d^{l-m+1}}{d(\cos\theta)^{l-m+1}} (\cos^2\theta - 1)^l e^{i(m-1)\varphi} \\ &= \hbar \sqrt{(l+m)(l-m+1)} Y_{lm-1}(\theta, \varphi) \\ &= \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} Y_{lm-1}(\theta, \varphi), \end{aligned}$$

即对 $m \leq 0$ 的情形证明了(A.3.12). 此式又可表示为

$$\hat{L}_- Y_{lm+1}(\theta, \varphi) = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

它对 $m < 0$ 成立. 在此式两边用 \hat{L}_+ 作用, 并注意

$$\hat{L}_+ \hat{L}_- = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - i(\hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x) = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z,$$

将 \hat{L}^2, \hat{L}_z 分别用它们的本征值代替得

$$\hbar^2[l(l+1) - m(m+1)]Y_{lm+1}(\theta, \varphi) = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}\hat{L}_+ Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

整理后即得(A.3.11), 从而对 $m < 0$ 的情形证明了它. 证毕.

利用(A.3.11)和(A.3.13)可由 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 计算 $Y_{lm+1}(\theta, \varphi)$:

$$Y_{lm+1}(\theta, \varphi) = e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi) / \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}.$$

设(A.3.15)对量子数 lm 成立, 代入此式右端算得的 $Y_{lm+1}(\theta, \varphi)$ 也可表成(A.3.15), 即它对量子数 $lm+1$ 也成立. 按定义(A.3.3),

$$\begin{aligned} Y_{l-l}(\theta) &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} (2l)!} \frac{\sin^l \theta}{2^l l!} e^{-il\varphi} \\ &= (-1)^{-l} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} (2l)!} \frac{\sin^{-l} \theta}{2^l l!} (\cos^2 \theta - 1)^l e^{-il\varphi} \end{aligned}$$

显然可表示成(A.3.15)的形式. 由数学归纳法知, 对任意非负整数 l 和绝对值不大于 l 的整数 m (不论为正、负或零)(A.3.15)均成立. (A.3.15)可作为球谐函数的一般表达式.

利用(A.3.12)和(A.3.14)可由 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 算得 $Y_{lm-1}(\theta, \varphi)$:

$$Y_{l, m-1}(\theta, \varphi) = -e^{-i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi) / \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}.$$

设(A.3.16)对量子数 lm 成立, 代入此式右端算得的 $Y_{l, m-1}(\theta, \varphi)$ 也可表示成(A.3.16), 即它对量子数 $l, m-1$ 也成立. 按定义(A.3.3),

$$Y_{ll}(\theta, \varphi) = (-1)^l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} (2l)! \frac{\sin^l \theta}{2^l l!} e^{il\varphi} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} (2l)! \frac{\sin^{-l} \theta}{2^l l!} (\cos^2 \theta - 1)^l e^{il\varphi}$$

显然可表示成(A.3.16)的形式. 由数学归纳法知, 对任意非负整数 l 和绝对值不大于 l 的整数 m (不论为正、负或零)(A.3.16)也均成立. (A.3.16)也可作球谐函数的一般表达式. 将(A.3.16)或(A.3.15)与(A.3.3)比较知, 可将缔合勒让德多项式的定义(A.3.2)推广于 m 取负值的情况, 球谐函数的定义(A.3.3)变为

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{A.3.17})$$

$$= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} P_l^{-m}(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (\text{A.3.18})$$

由此还得到关系

$$P_l^{-m}(\zeta) = (-1)^m P_l^m(\zeta). \quad (\text{A.3.19})$$

4. 母函数

$$G(\zeta, t) \equiv (1 - 2\zeta t + t^2)^{-\frac{1}{2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\zeta) t^l, \quad (\text{A.3.20})$$

其中 $-1 \leq \zeta \leq 1, |t| < 1$.

证 t 的二次式 $t^2 - 2\zeta t + 1$ 的两个根 $\zeta \pm \sqrt{\zeta^2 - 1}$ 都在复平面内以原点为心的单位圆上. 因此, 在区域 $-1 \leq \zeta \leq 1, |t| < 1$ 内 $G(\zeta, t)$ 是 t 的解析函数, 可作泰勒展开

$$G(\zeta, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \frac{\partial^l G}{\partial t^l} \Big|_{t=0} t^l. \quad (\text{A.3.21})$$

直接计算表明

$$\frac{1}{l!} \frac{\partial^l G}{\partial t^l} = \sum_{r=0}^{\left[\frac{l}{2}\right]} \frac{(-1)^r (2l-2r)!}{2^l r! (l-r)! (l-2r)!} (\zeta - t)^{l-2r} [G(\zeta, t)]^{2(l-r)+1} \quad (\text{A.3.22})$$

对 $l=0, 1$ 成立, 且如它对非负整数 l 成立则

$$\frac{1}{(l+1)!} \frac{\partial^{l+1} G}{\partial t^{l+1}} = \sum_{r=0}^{\left[\frac{l+1}{2}\right]} \frac{(-1)^{r+1} (2l-2r)!}{2^{l+1} r! (l-r)! (l-2r-1)! (l+1)} (\zeta - t)^{l-2r-1} G^{2(l-r)+1}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{r=0}^{\left[\frac{l}{2}\right]} \frac{(-1)^r (2l-2r+1)!}{2^l r! (l-r)! (l-2r)! (l+1)} (\zeta-t)^{l-2r+1} G^{2(l-r)+3} \\
& = \sum_{r=1}^{\left[\frac{l+1}{2}\right]} \frac{(-1)^r [(2(l+1)-2r)! 2r]}{2^{l+1} r! (l+1-r)! (l+1-2r)! (l+1)} (\zeta-t)^{l+1-2r} G^{2(l+1-r)+1} \\
& + \sum_{r=0}^{\left[\frac{l}{2}\right]} \frac{(-1)^r [2(l+1)-2r]! (l+1-2r)}{2^{l+1} r! (l+1-r)! (l+1-2r)! (l+1)} (\zeta-t)^{l+1-2r} G^{2(l+1-r)+1} \\
& = \sum_{r=0}^{\left[\frac{l+1}{2}\right]} \frac{(-1)^r [2(l+1)-2r]!}{2^{l+1} r! (l+1-r)! (l+1-2r)!} (\zeta-t)^{l+1-2r} [G(\zeta, t)]^{2(l+1-r)+1},
\end{aligned}$$

即(A.3.22)对正整数 $l+1$ 也成立. 由数学归纳法知, (A.3.22)对任一非负整数都成立. 令其中 $t=0$ 得

$$\frac{1}{l!} \left. \frac{\partial^l G}{\partial t^l} \right|_{t=0} = \sum_{r=0}^{\left[\frac{l}{2}\right]} \frac{(-1)^r (2l-2r)!}{2^l r! (l-r)! (l-2r)!} \zeta^{l-2r} = P_l(\zeta). \quad (\text{A.3.23})$$

代入(A.3.21)就得到(A.3.20). 证毕.

由于

$$G(\pm 1, t) = \frac{1}{1 \mp t} = \sum_{l=0}^{\infty} (\pm t)^l, \quad (\text{A.3.24})$$

与(A.3.20)逐项比较得常用公式

$$P_l(\pm 1) = (\pm 1)^l. \quad (\text{A.3.25})$$

5. 加法定理

$$\begin{aligned}
P_l(\cos\theta) & = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}^*(\theta_2, \varphi_2) \\
& = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l (-1)^m Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l-m}(\theta_2, \varphi_2), \quad (\text{A.3.26})
\end{aligned}$$

其中 θ_1, φ_1 和 θ_2, φ_2 分别为方向 1 和方向 2 的球面坐标, θ 为方向 1 和 2 的夹角.

证 固定方向 2, 将 $P_l(\cos\theta)$ 看成 θ_1, φ_1 的函数. 由于 $\hat{L}_1^2 = -\hbar^2 \nabla_{\theta_1, \varphi_1}^2$ 应与坐标轴的取向无关, 如取方向 2 作极轴可看出 $P_l(\cos\theta)$ 是 \hat{L}_1^2 的本征函数, 本征值为 $l(l+1)\hbar^2$. 故有展开式

$$P_l(\cos\theta) = \sum_{m=-l}^l c_{lm}(\theta_2, \varphi_2) Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1).$$

$c_{lm}(\theta_2, \varphi_2)$ 为展开系数. 同理有

$$P_l(\cos\theta) = \sum_{m=-l}^l c_{lm}(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2).$$

因此

$$P_l(\cos\theta) = \sum_{m, m'=-l}^l A_{mm'} Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm'}(\theta_2, \varphi_2). \quad (\text{A.3.27})$$

又由于

$$\cos\theta = \cos\theta_1 \cos\theta_2 + \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2), \quad (\text{A.3.28})$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial \varphi_1} + \frac{\partial}{\partial \varphi_2} \right) P_l(\cos\theta) = 0. \quad (\text{A.3.29})$$

可见

$$(\hat{L}_{1z} + \hat{L}_{2z}) P_l(\cos\theta) = 0, \quad (\text{A.3.30})$$

其中

$$\hat{L}_{1z} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi_1}, \quad \hat{L}_{2z} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi_2}. \quad (\text{A.3.31})$$

将(A.3.27)代入(A.3.29)或(A.3.30)知, 只当 $m' = -m$ 时 $A_{mm'} \neq 0$. 因此, (A.3.27)变为

$$P_l(\cos\theta) = \sum_{m=-l}^l B_m Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l-m}(\theta_2, \varphi_2). \quad (\text{A.3.32})$$

$P_l(\cos\theta)$ 既与坐标轴的取向无关, 应有类似(A.3.30)的关系

$$(\hat{L}_{1x} + \hat{L}_{2x}) P_l(\cos\theta) = (\hat{L}_{1y} + \hat{L}_{2y}) P_l(\cos\theta) = 0, \quad (\text{A.3.33})$$

从而有

$$(\hat{L}_{1+} + \hat{L}_{2+}) P_l(\cos\theta) = 0, \quad (\text{A.3.34})$$

$$\hat{L}_{1+} = \hat{L}_{1x} + i\hat{L}_{1y}, \quad \hat{L}_{2+} = \hat{L}_{2x} + i\hat{L}_{2y}. \quad (\text{A.3.35})$$

将(A.3.32)代入(A.3.34), 利用(A.3.11)得

$$\begin{aligned} & \sum_{m=-l}^{l-1} B_m \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} Y_{l, m+1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l-m}(\theta_2, \varphi_2) \\ & + \sum_{m=-l+1}^l B_m \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} Y_{l, m}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l-m+1}(\theta_2, \varphi_2) = 0, \end{aligned}$$

$$\text{即} \sum_{m=-l}^{l-1} (B_m + B_{m+1}) \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} Y_{l, m+1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l-m}(\theta_2, \varphi_2) = 0,$$

$$B_{m+1} = -B_m, \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1,$$

$$B_m = (-1)^m B_0, \quad m = -l, -l+1, \dots, l. \quad (\text{A.3.36})$$

代入(A.3.32)得

$$P_l(\cos\theta) = B_0 \sum_{m=-l}^l (-1)^m Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l-m}(\theta_2, \varphi_2). \quad (\text{A.3.37})$$

令 $\theta_1 = \theta_2 = \varphi_1 = \varphi_2 = 0$, 从而 $\theta = 0$, 此式左边为 1; 由于

$$Y_{lm}(0, 0) = \delta_{m0} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}, \quad (\text{A.3.38})$$

(A.3.37)的右边为 $B_0 \frac{2l+1}{4\pi}$; 故

$$B_0 = \frac{4\pi}{2l+1}. \quad (\text{A.3.39})$$

将它和

$$Y_{lm}^*(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{l-m}(\theta, \varphi) \quad (\text{A.3.40})$$

代入(A.3.37)即得(A.3.26). 证毕.

四、贝塞尔函数^①

1. 定义

$$J_\nu(\xi) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! \Gamma(\nu + n + 1)} \left(\frac{\xi}{2}\right)^{2n+\nu} \quad (\text{A.4.1})$$

为贝塞尔函数或第一类贝塞尔函数;

$$N_\nu(\xi) \equiv \frac{\cos(\nu\pi)J_\nu(\xi) - J_{-\nu}(\xi)}{\sin(\nu\pi)} \quad (\text{A.4.2})$$

为诺伊曼函数或第二类贝塞尔函数, 如 ν 为整数此式应理解为它在 ν 趋于该整数时的极限;

$$H_\nu^{(1)}(\xi) \equiv J_\nu(\xi) + iN_\nu(\xi) = i \frac{e^{-i\nu\pi}J_\nu(\xi) - J_{-\nu}(\xi)}{\sin(\nu\pi)} \quad (\text{A.4.3})$$

$$H_\nu^{(2)}(\xi) \equiv J_\nu(\xi) - iN_\nu(\xi) = i \frac{J_{-\nu}(\xi) - e^{i\nu\pi}J_\nu(\xi)}{\sin(\nu\pi)} \quad (\text{A.4.4})$$

为汉克尔函数或第三类贝塞尔函数.

^① 主要取材于 H. H. 列别捷夫, 《特殊函数及其应用》(高等教育出版社 1957); 渐近展开部分取材于王竹溪和郭敦仁, 《特殊函数概论》(科学出版社 1979).

2. 递推关系 直接微分(A.4.1)右边得

$$\frac{d}{\xi d\xi}[\xi^\nu J_\nu(\xi)] = \xi^{\nu-1} J_{\nu-1}(\xi), \quad (\text{A.4.5})$$

$$\frac{d}{\xi d\xi}[\xi^{-\nu} J_\nu(\xi)] = -\xi^{-(\nu+1)} J_{\nu+1}(\xi). \quad (\text{A.4.6})$$

将左边微分出来, 它们变为

$$J'_\nu(\xi) = -\frac{\nu}{\xi} J_\nu(\xi) + J_{\nu-1}(\xi), \quad (\text{A.4.7})$$

$$J'_\nu(\xi) = \frac{\nu}{\xi} J_\nu(\xi) - J_{\nu+1}(\xi), \quad (\text{A.4.8})$$

此两式左边相等, 导致

$$\frac{2\nu}{\xi} J_\nu(\xi) = J_{\nu+1}(\xi) + J_{\nu-1}(\xi). \quad (\text{A.4.9})$$

由(A.4.1)直接看出

$$J_{\frac{1}{2}}(\xi) = \sqrt{\frac{2\xi}{\pi}} \frac{\sin(\xi)}{\xi}, \quad J_{-\frac{1}{2}}(\xi) = \sqrt{\frac{2\xi}{\pi}} \frac{\cos\xi}{\xi}. \quad (\text{A.4.10})$$

由此可分别得 l 阶球贝塞尔函数和球诺伊曼函数

$$j_l(\xi) \equiv \sqrt{\frac{\pi}{2\xi}} J_{l+\frac{1}{2}}(\xi) = (-1)^l \xi^l \left(\frac{d}{\xi d\xi} \right)^l \frac{\sin\xi}{\xi}, \quad (\text{A.4.11})$$

$$n_l(\xi) = -\sqrt{\frac{\pi}{2\xi}} N_{l+\frac{1}{2}}(\xi) = (-1)^l \sqrt{\frac{\pi}{2\xi}} J_{-(l+\frac{1}{2})}(\xi) = (-1)^l \xi^l \left(\frac{d}{\xi d\xi} \right)^l \frac{\cos\xi}{\xi}, \quad (\text{A.4.12})$$

它们都是初等函数. 再由(A.4.9)得

$$\frac{2l+1}{\xi} j_l(\xi) = j_{l+1}(\xi) + j_{l-1}(\xi), \quad (\text{A.4.13})$$

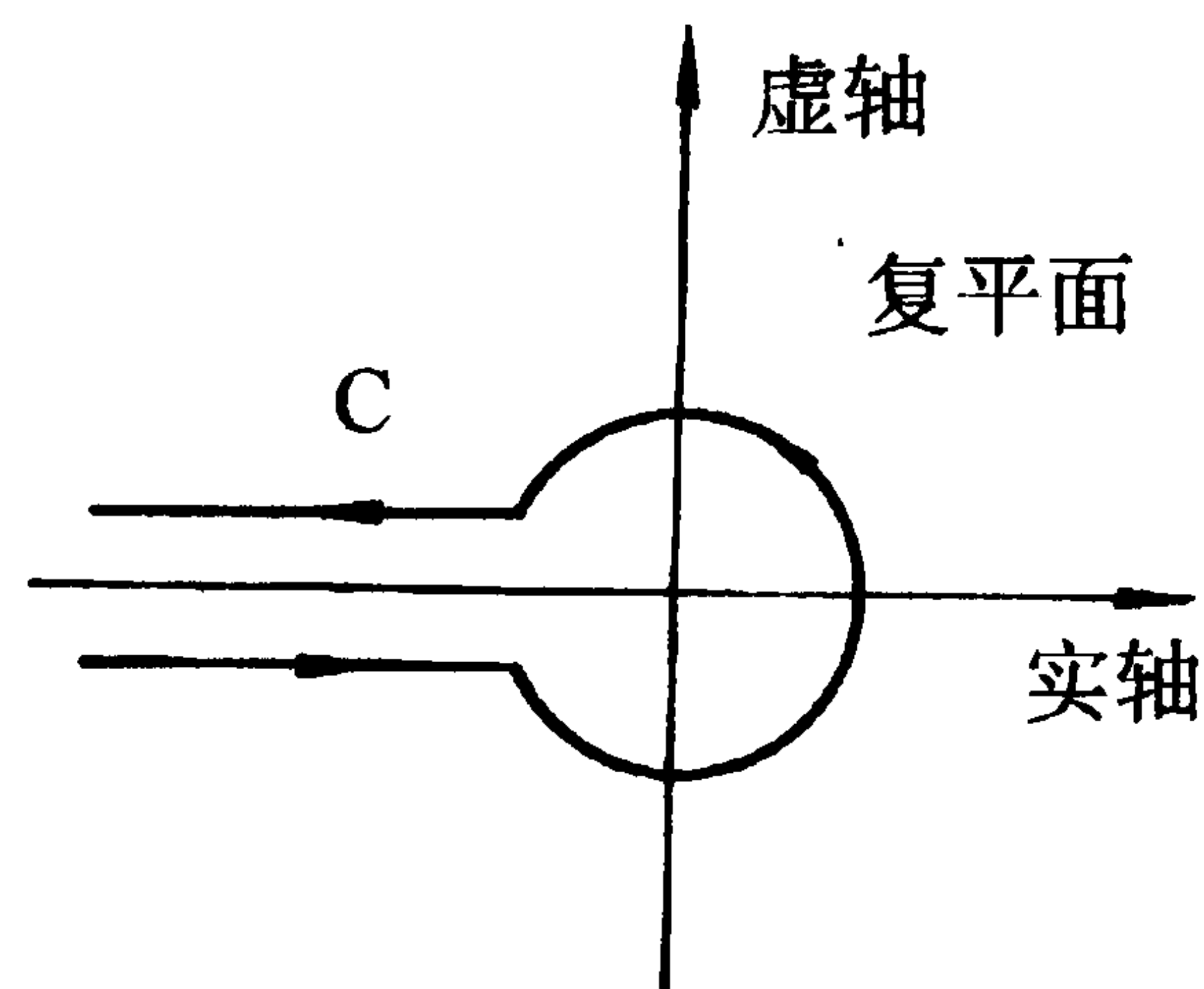
$$\frac{2l+1}{\xi} n_l(\xi) = n_{l+1}(\xi) + n_{l-1}(\xi). \quad (\text{A.4.14})$$

3. 积分表达式与惠泰克函数 将 Γ 函数的积分表达式

$$\frac{1}{\Gamma(z)} = \frac{1}{2\pi i} \int_C e^{zt} t^{-z} dt, \quad (\text{A.4.15})$$

其中 C 为图 A.1 表示的回路, $|\arg(t)| \leq \pi$, 代入(A.4.1)得贝塞尔函数的积分表达式

$$\begin{aligned}
 J_\nu(\xi) &= \frac{1}{2\pi i} \sum_{n=0}^{\infty} \int_C e^t t^{-\nu-1} \times \frac{1}{n!} \left(-\frac{\xi^2}{4t}\right)^n dt \left(\frac{\xi}{2}\right)^\nu \\
 &= \left(\frac{\xi}{2}\right)^\nu \frac{1}{2\pi i} \int_C t^{-\nu-1} e^{t-\frac{\xi^2}{4t}} dt. \quad (\text{A.4.16})
 \end{aligned}$$



作变换 $t = \frac{\xi s}{2}$, 积分回路将绕原点旋转 $\alpha = -\arg(\xi)$ 角.

只要 $|\alpha| < \frac{\pi}{2}$, 变换后的回路仍在虚轴左侧趋于无穷远. 图 A.1 积分回路 C

将这一回路转回 C 的位置, 由此扫过的任何有限区域中均无(A.4.16)右端被积函数的奇点; 由于因子 e^t , (A.4.16)右端被积函数在联结旋转前后两回路末端的弧上的积分在弧趋向无穷远时又趋于零: 变换使(A.4.16)变为贝塞尔函数的另一积分表达式

$$J_\nu(\xi) = \frac{1}{2\pi i} \int_C s^{-\nu-1} e^{\frac{\xi}{2}(s-\frac{1}{s})} ds, \quad |\arg(\xi)| < \frac{\pi}{2}. \quad (\text{A.4.17})$$

作变换 $s = \rho e^{i\theta}$, 按图 A.1 将回路 C 上的积分分解成沿负实轴上下缘的积分和在绕原点的单位圆上的积分之和, (A.4.17)变为

$$J_\nu(\xi) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos(\xi \sin\theta - \nu\theta) d\theta - \frac{\sin\nu\pi}{\pi} \int_1^\infty e^{-\frac{\xi}{2}(\rho-\frac{1}{\rho})} \rho^{-\nu-1} d\rho. \quad (\text{A.4.18})$$

在最后一积分中作变换 $\rho = e^u$ 得积分表达式

$$J_\nu(\xi) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos(\xi \sin\theta - \nu\theta) d\theta - \frac{\sin\nu\pi}{\pi} \int_0^\infty e^{-\xi \text{sh}u - \nu u} du, \quad (\text{A.4.19})$$

它的适用范围也是 $|\arg(\xi)| < \frac{\pi}{2}$. 将此式代入(A.4.2)得

$$\begin{aligned}
 N_\nu(\xi) &= \frac{\cot\nu\pi}{\pi} \int_0^\pi \cos(\xi \sin\theta - \nu\theta) d\theta - \frac{\cos\nu\pi}{\pi} \int_0^\infty e^{-\xi \text{sh}u - \nu u} du \\
 &\quad - \frac{\csc\nu\pi}{\pi} \int_0^\pi \cos(\xi \sin\theta + \nu\theta) d\theta - \frac{1}{\pi} \int_0^\infty e^{-\xi \text{sh}u + \nu u} du.
 \end{aligned}$$

在右边第三积分中用 $\pi - \theta$ 代替 θ , 经简单计算后得诺伊曼函数的积分表达式

$$N_\nu(\xi) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \sin(\xi \sin\theta - \nu\theta) d\theta - \frac{1}{\pi} \int_0^\infty e^{-\xi \text{sh}u} (e^{\nu u} + e^{-\nu(u+\pi)}) du. \quad (\text{A.4.20})$$

将(A.4.19)和(A.4.20)代入(A.4.3)得

$$\begin{aligned}
 H_\nu^{(1)}(\xi) &= \frac{1}{\pi} \int_0^\pi e^{i(\xi \sin\theta - \nu\theta)} d\theta + \frac{1}{\pi i} \int_0^\infty e^{-\xi \text{sh}u} [e^{\nu u} + e^{-\nu(u+\pi)}] du \\
 &= \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^0 e^{\xi \text{sh}u - \nu u} du + \frac{1}{\pi i} \int_{\theta=0}^\pi e^{\xi \text{sh}i\theta - \nu i\theta} di\theta
 \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{\pi i} \int_{u=0}^{\infty} e^{\xi \operatorname{sh}(u+\pi i) - \nu(u+\pi i)} d(u+\pi i).$$

作变换 $t = u + \pi i$, 此式变为汉克尔函数的积分表达式

$$H_{\nu}^{(1)}(\xi) = \frac{1}{\pi i} \int_{C_1} e^{\xi \operatorname{sh} t - \nu t} dt, \quad (\text{A.4.21})$$

C_1 为图 A.2(a) 表示的积分回路. 同理可得

$$H_{\nu}^{(2)}(\xi) = -\frac{1}{\pi i} \int_{C_2} e^{\xi \operatorname{sh} t - \nu t} dt, \quad (\text{A.4.22})$$

C_2 为图 A.2(b) 表示的回路. 再在 (A.4.21) 和 (A.4.22) 中分别作变换, $t = s \pm \frac{\pi i}{2}$, 可将它们变成

$$H_{\nu}^{(1)}(\xi) = \frac{1}{\pi i} e^{-\frac{i\nu\pi}{2}} \int_{D_1} e^{i\xi \operatorname{ch} s - \nu s} ds, \quad (\text{A.4.23})$$

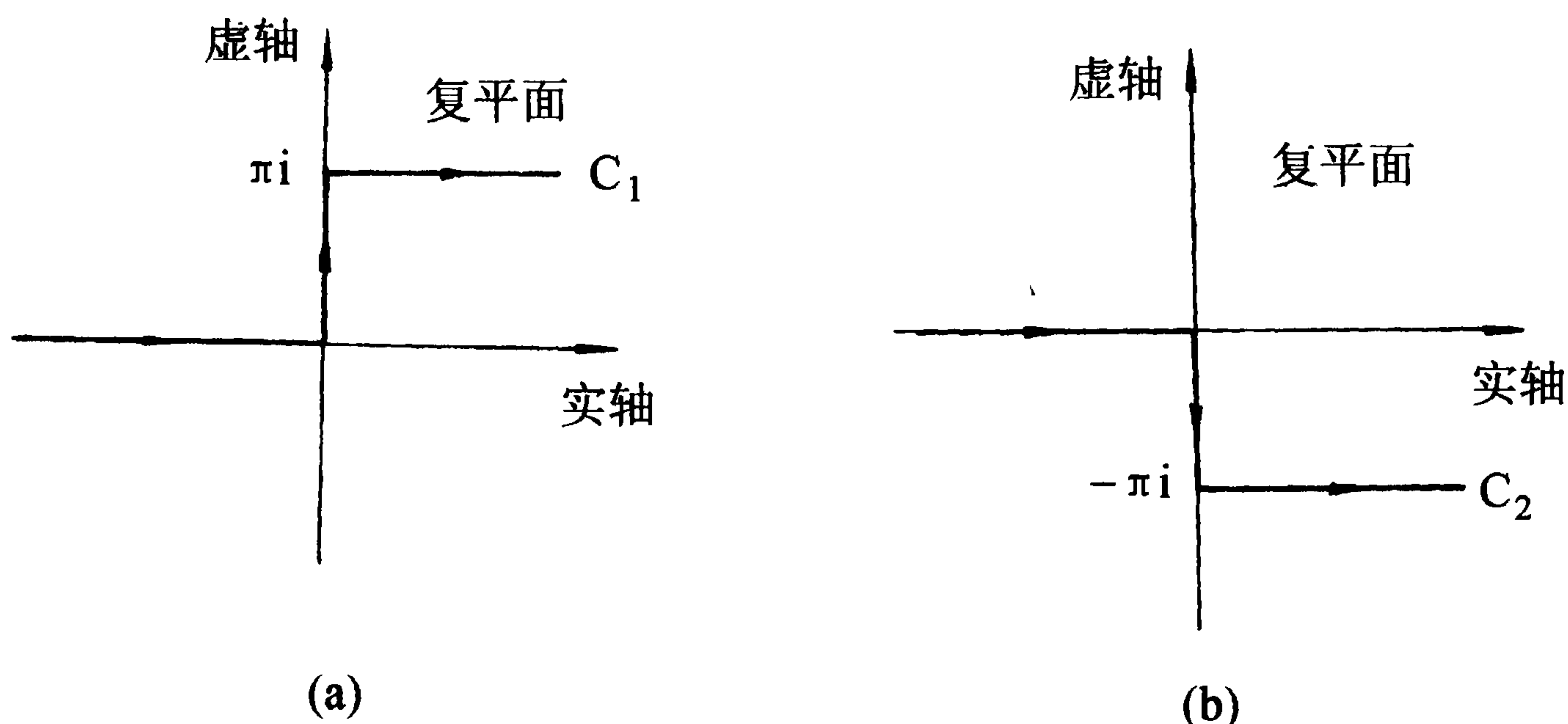


图 A.2 积分回路 C_1 与 C_2

$$H_{\nu}^{(2)}(\xi) = -\frac{1}{\pi i} e^{\frac{i\nu\pi}{2}} \int_{D_2} e^{-i\xi \operatorname{ch} s - \nu s} ds, \quad (\text{A.4.24})$$

D_1 和 D_2 分别为图 A.3(a) 和 (b) 表示的回路. (A.4.20) ~ (A.4.24) 的适用范围也是

$$|\arg(\xi)| < \frac{\pi}{2}.$$

在 (A.4.23) 和 (A.4.24) 中分别进一步限制 $\arg(\xi) > 0$ 和 $\arg(\xi) < 0$, 它们的被积函数在图 A.3(a) 和 (b) 的虚线上的积分在虚线趋于无穷远时分别都趋于零; 在积分路线与实轴夹的任何有限区域中被积函数又都无奇点, 故可将它们的积分路线都挪到实轴上得

$$H_{\nu}^{(1)}(\xi) = \frac{1}{\pi i} e^{-\frac{i\nu\pi}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\xi chs - \nu s} ds, \quad (\text{A.4.25})$$

$$H_{\nu}^{(2)}(\xi) = -\frac{1}{\pi i} e^{\frac{i\nu\pi}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\xi chs - \nu s} ds. \quad (\text{A.4.26})$$

(A.4.25)是在区域 $0 < \arg(\xi) < \frac{\pi}{2}$ 推得的,但在 ξ 的整个上半平面它的两边都是 ξ 的解析函数,因而可将它延拓到 ξ 的上半平面.即(A.4.25)的适用范围是 $\text{Im}(\xi) > 0$.同理可将(A.4.26)延拓到 ξ 的下半平面,即它的适用范围是 $\text{Im}(\xi) < 0$.

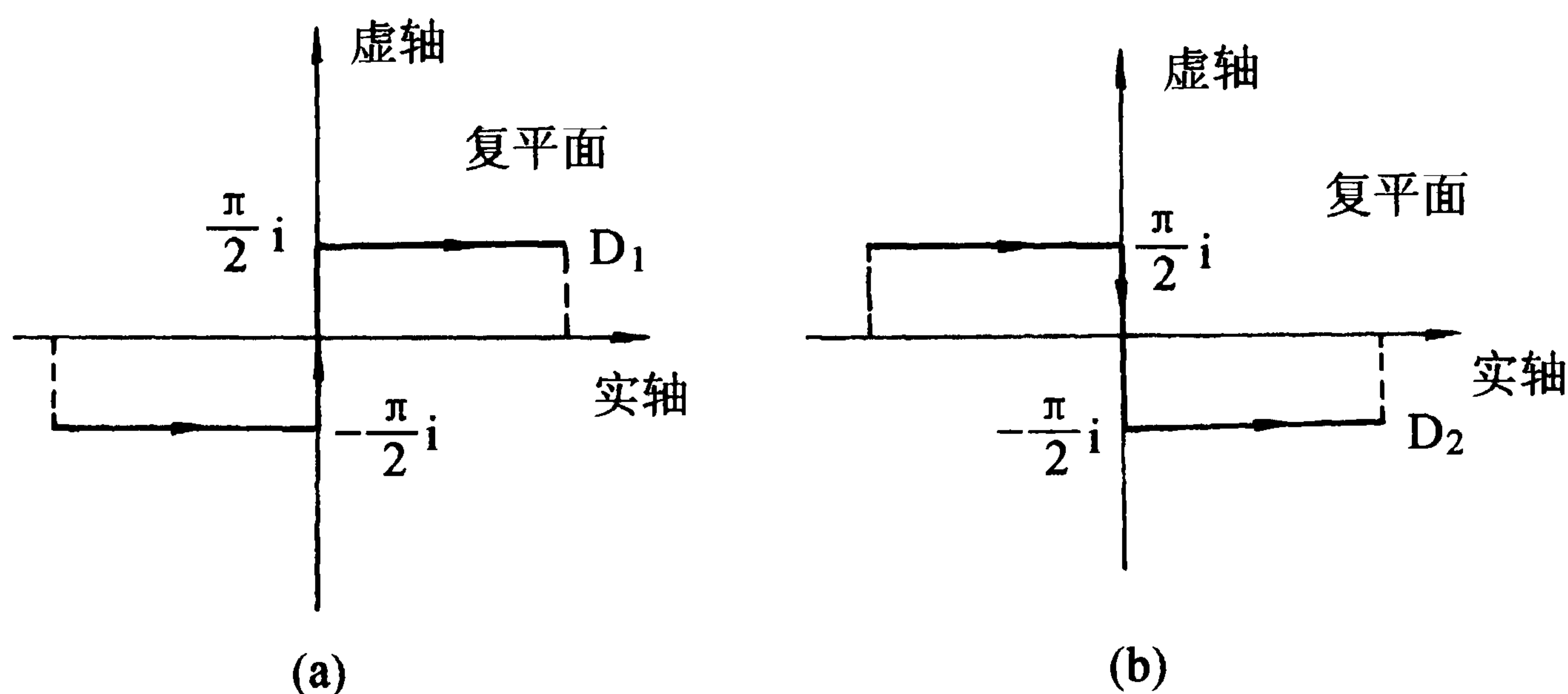


图 A.3 积分回路 D_1 和 D_2

暂设 $\text{Re}(\nu) > -\frac{1}{2}$, ξ 在虚轴上.对(A.4.25)后者意味着 $-i\xi > 0$.作变换 $u = e^s$, (A.4.25)变为

$$H_{\nu}^{(1)}(\xi) = \frac{1}{\pi i} e^{-\frac{i\nu\pi}{2}} \int_0^{\infty} e^{\frac{i\xi}{2}(u+\frac{1}{u})} u^{-\nu-1} du. \quad (\text{A.4.27})$$

在 $\text{Re}(z) > 0$ 的条件下 Γ 函数可表示成定积分

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{z-1} dt. \quad (\text{A.4.28})$$

作变换 $t = us$, 稍加整理即得

$$u^{-z} = \frac{1}{\Gamma(z)} \int_0^{\infty} e^{-us} s^{z-1} ds. \quad (\text{A.4.29})$$

代入(A.4.27)知,在 $\text{Re}(\nu) > -\frac{1}{2}$ 的条件下

$$\begin{aligned} H_{\nu}^{(1)}(\xi) &= \frac{e^{-\frac{i\nu\pi}{2}}}{\pi i \Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right)} \int_0^{\infty} e^{\frac{i\xi}{2}(u+\frac{1}{u})} u^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} e^{-us} s^{\nu-\frac{1}{2}} ds du \\ &= \frac{e^{-\frac{i\nu\pi}{2}}}{\pi i \Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right)} \int_0^{\infty} s^{\nu-\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} e^{-u(s-\frac{i\xi}{2}) + \frac{i\xi}{2u}} u^{-\frac{1}{2}} du ds. \end{aligned}$$

直接计算得, 在 $a > 0$ 和 $b > 0$ 的条件下

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-ax^2 - \frac{b}{x^2}} dx &= \int_0^{\infty} e^{-a \left(x - \sqrt{\frac{b}{a}} \frac{1}{x} \right)^2 - 2\sqrt{ab}} dx \\ &= \frac{1}{2} e^{-2\sqrt{ab}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{a}} e^{-2\sqrt{ab}}, \end{aligned} \quad (\text{A.4.30})$$

其中作了变换 $x = \frac{1}{2} \left(y + \sqrt{y^2 + 4\sqrt{\frac{b}{a}}} \right)$. 代入上式得

$$H_{\nu}^{(1)}(\xi) = \frac{e^{-\frac{i\nu\pi}{2}}}{i\sqrt{\pi}\Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right)} \int_0^{\infty} \frac{s^{\nu-\frac{1}{2}}}{\sqrt{s - \frac{i\xi}{2}}} e^{-2\sqrt{\frac{-i\xi}{2}} \sqrt{s - \frac{i\xi}{2}}} ds.$$

再作变换

$$t = \sqrt{s - \frac{i\xi}{2}} / \sqrt{\frac{-i\xi}{2}},$$

上式变为

$$H_{\nu}^{(1)}(\xi) = \frac{2e^{-\frac{i\nu\pi}{2}}}{i\sqrt{\pi}\Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right)} \left(-\frac{i\xi}{2}\right)^{\nu} \int_1^{\infty} e^{i\xi t} (t^2 - 1)^{\nu-\frac{1}{2}} dt. \quad (\text{A.4.31})$$

最后作变换 $t - 1 = \frac{s}{-i\xi}$, 此式变为

$$H_{\nu}^{(1)}(\xi) = \sqrt{\frac{2}{\pi\xi}} \frac{e^{i(\xi - \frac{\nu\pi}{2} - \frac{\pi}{4})}}{\Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right)} \int_0^{\infty} e^{-s} s^{\nu-\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{s}{2i\xi}\right)^{\nu-\frac{1}{2}} ds. \quad (\text{A.4.32})$$

由于左右两边在范围 $-\frac{\pi}{2} < \arg(\xi) < \frac{3\pi}{2}$ 内都解析, 可将它延拓到这一范围. 即

(A.4.32) 的适用范围是 $-\frac{\pi}{2} < \arg(\xi) < \frac{3\pi}{2}$, $\text{Re}(\nu) > -\frac{1}{2}$. 后一条件保证右边积分在 $s \rightarrow 0$ 时有限. 同样, 取 $i\xi > 0$ 可由(A.4.26)得

$$H_{\nu}^{(2)}(\xi) = \sqrt{\frac{2}{\pi\xi}} \frac{e^{-i(\xi - \frac{\nu\pi}{2} - \frac{\pi}{4})}}{\Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right)} \int_0^{\infty} e^{-s} s^{\nu-\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{s}{2i\xi}\right)^{\nu-\frac{1}{2}} ds. \quad (\text{A.4.33})$$

它的适用范围是 $-\frac{3\pi}{2} < \arg(\xi) < \frac{\pi}{2}$, $\text{Re}(\nu) > -\frac{1}{2}$.

将(A.4.32)和(A.4.33)中的积分改成回路积分可使积分路线避开原点从而可取消条件 $\text{Re}(\nu) > -\frac{1}{2}$. 考虑积分

$$\mathcal{I} = \int_C e^{t\nu-\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{t}{z}\right)^{\nu-\frac{1}{2}} dt. \quad (\text{A.4.34})$$

其中 C 为图 A.1 所示回路, $|\arg(t)| \leq \pi$, 当 $t \rightarrow 0$ 时 $\arg\left(1 - \frac{t}{z}\right) \rightarrow 0$, $|\arg(z)| < \pi$. 将 C 上的积分分解为沿负实轴上下缘的积分和在以原点为心、半径 ϵ 的圆上的积分. 如 $\operatorname{Re}(\nu) > -\frac{1}{2}$, 圆上的积分在 $\epsilon \rightarrow 0$ 时趋于零, 负实轴上下缘又分别有 $t = se^{\pm i\pi}$, $s > 0$, 从而

$$\begin{aligned} \mathcal{I} &= -e^{-i\pi(\nu-\frac{1}{2})} \int_{\infty}^0 e^{-s}s^{\nu-\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{s}{z}\right)^{\nu-\frac{1}{2}} ds - e^{i\pi(\nu-\frac{1}{2})} \int_0^{\infty} e^{-s}s^{\nu-\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{s}{z}\right)^{\nu-\frac{1}{2}} ds \\ &= 2i \sin\left[\left(\frac{1}{2} - \nu\right)\pi\right] \int_0^{\infty} e^{-s}s^{\nu-\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{s}{z}\right)^{\nu-\frac{1}{2}} ds. \end{aligned} \quad (\text{A.4.35})$$

将这一结果用于(A.4.32)和(A.4.33)并注意

$$\Gamma(z)\Gamma(1-z) = \frac{\pi}{\sin\pi z}, \quad (\text{A.4.36})$$

得

$$H_{\nu}^{(1)}(\xi) = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2} - \nu\right)}{2\pi i} \sqrt{\frac{2}{\pi\xi}} e^{i\left(\xi - \frac{\nu\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right)} \int_C e^{t\nu-\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{t}{2i\xi}\right)^{\nu-\frac{1}{2}} dt, \quad (\text{A.4.37})$$

$$H_{\nu}^{(2)}(\xi) = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2} - \nu\right)}{2\pi i} \sqrt{\frac{2}{\pi\xi}} e^{-i\left(\xi - \frac{\nu\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right)} \int_C e^{t\nu-\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{t}{2i\xi}\right)^{\nu-\frac{1}{2}} dt, \quad (\text{A.4.38})$$

它们的适用范围分别为 $-\frac{\pi}{2} < \arg(\xi) < \frac{3\pi}{2}$ 和 $-\frac{3\pi}{2} < \arg(\xi) < \frac{\pi}{2}$, 条件 $\operatorname{Re}(\nu) >$

$-\frac{1}{2}$ 已取消. ν 为半奇数时它们的右边成为不定型, 因而应理解为 ν 趋于这些半奇数时的极限. 这些极限又可表示为(A.4.32)和(A.4.33).

定义惠泰克函数

$$W_{k,m}(z) = e^{-\frac{z}{2}} z^k \frac{\Gamma\left(k + \frac{1}{2} - m\right)}{2\pi i} \int_C e^{t\nu-\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{t}{z}\right)^{k-\frac{1}{2}+m} dt, \quad (\text{A.4.39})$$

其中 C 仍为图 A.1 所示回路, $|\arg(t)| \leq \pi$, 当 $t \rightarrow 0$ 时 $\arg\left(1 - \frac{t}{z}\right) \rightarrow 0$, $|\arg(z)| <$

π . 当 $k + \frac{1}{2} - m$ 为负整数或零时(A.4.39)右边成为不定型, 因而应理解为它在 $k + \frac{1}{2} - m$ 趋于这些负整数或零时的极限. 类似于由(A.4.34)至(A.4.35)的计算

可得这极限为

$$W_{k,m}(z) = \frac{e^{-\frac{z}{2}} z^k}{\Gamma\left(\frac{1}{2} - k + m\right)} \int_0^\infty e^{-s} s^{-k-\frac{1}{2}+m} \left(1 + \frac{s}{z}\right)^{k-\frac{1}{2}+m} ds, \quad (\text{A.4.40})$$

此式可当作 $m - k > -\frac{1}{2}$ 时惠泰克函数的表达式. 由 (A.4.32)、(A.4.33) 与 (A.4.40) 以及 (A.4.37)、(A.4.38) 与 (A.4.39) 比较知, 汉克尔函数可表示为

$$H_\nu^{(1)}(\xi) = \sqrt{\frac{2}{\pi\xi}} e^{-i\left(\frac{\nu\pi}{2} + \frac{\pi}{4}\right)} W_{0,\nu}(-2i\xi), \quad (\text{A.4.41})$$

$$H_\nu^{(2)}(\xi) = \sqrt{\frac{2}{\pi\xi}} e^{i\left(\frac{\nu\pi}{2} + \frac{\pi}{4}\right)} W_{0,\nu}(2i\xi). \quad (\text{A.4.42})$$

4. 渐近展开

$|z| \rightarrow \infty$ 时在 $|\arg(z)| < \frac{3\pi}{2}$ 的范围内, 惠泰克函数有渐近展开

$$W_{k,m}(z) \sim e^{-\frac{z}{2}} z^k \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\left(\frac{1}{2} - k + m\right)_n \left(\frac{1}{2} - k - m\right)_n}{n! z^n}, \quad (\text{A.4.43})$$

其中

$$(\lambda)_n \equiv \frac{\Gamma(\lambda + n)}{\Gamma(\lambda)} = \begin{cases} 1, & \text{若 } n=0, \\ \lambda(\lambda+1)\cdots(\lambda+n-1), & \text{若 } n=\text{正整数}. \end{cases} \quad (\text{A.4.44})$$

证 作带余项的泰勒展开

$$\left(1 - \frac{t}{z}\right)^p = \sum_{n=0}^N C_n^p \left(-\frac{t}{z}\right)^n + R_N(t, z), \quad (\text{A.4.45})$$

其中

$$C_n^p \equiv \frac{(p-n+1)_n}{n!}. \quad (\text{A.4.46})$$

代入 (A.4.39), 逐项积分并利用 (A.4.15) 和

$$\frac{\Gamma(\lambda)}{\Gamma(\lambda-n)} = (\lambda-n)_n = (-1)^n (1-\lambda)_n, \quad n = \text{正整数}, \quad (\text{A.4.47})$$

得

$$W_{k,m}(z) = e^{-\frac{z}{2}} z^k \left[\sum_{n=0}^N (-1)^n \frac{\left(\frac{1}{2} - k + m\right)_n \left(\frac{1}{2} - k - m\right)_n}{n! z^n} \right]$$

$$+ \frac{\Gamma\left(k + \frac{1}{2} - m\right)}{2\pi i} \int_C e^{t^q} t^{-k-\frac{1}{2}+m} R_N(t, z) dt \Bigg]. \quad (\text{A.4.48})$$

其中的回路积分可分解为以原点为心、半径为 ϵ 的圆周 C_s 上的积分和沿负实轴上下缘的积分:

$$\int_C e^{t^q} R_N(t, z) dt = \int_{C_s} e^{t^q} R_N(t, z) dt + (e^{-iq\pi} - e^{iq\pi}) \int_{\epsilon}^{\infty} e^{-s^q} R_N(-s, z) ds. \quad (\text{A.4.49})$$

只要 $|z|$ 足够大就能使 C_s 上 $\left|\frac{t}{z}\right| < 1$, 从而有

$$\left(1 - \frac{t}{z}\right)^p = \sum_{n=0}^{\infty} C_n^p \left(-\frac{t}{z}\right)^n, \quad (\text{A.4.50})$$

$$R_N(t, z) = \sum_{n=N+1}^{\infty} C_n^p \left(-\frac{t}{z}\right)^n. \quad (\text{A.4.51})$$

设 C_s 上 $\left|\frac{t}{z}\right| \leq \eta < \eta_0 < 1$, 由泰勒展开系数公式知

$$C_n^p = \frac{1}{2\pi i} \int_D \frac{(1+t)^p}{t^{n+1}} dt, \quad (\text{A.4.52})$$

D 为以原点为心 η_0 为半径的圆周. 用 M 表示 $|(1+t)^p|$ 在 D 上的上界, (A.4.52)

给出 $|C_n^p| < \frac{M}{\eta_0^n}$ 从而在 C_s 上

$$|R_N(t, z)| < \sum_{n=N+1}^{\infty} \frac{M}{\eta_0^n} \left|\frac{t}{z}\right|^n \leq \frac{M}{\eta_0^{N+1} \left(1 - \frac{\eta}{\eta_0}\right)} \left|\frac{t}{z}\right|^{N+1}.$$

由此得

$$\left| \int_{C_s} e^{t^q} R_N(t, z) dt \right| < \frac{A_1}{|z|^{N+1}}, \quad (\text{A.4.53})$$

A_1 为常数.

将恒等式

$$(1 + \zeta)^p = 1 + p\zeta \int_0^1 (1 + \zeta u)^{p-1} du \quad (\text{A.4.54})$$

分部积分 N 次, 由数学归纳法得

$$(1 + \zeta)^p = \sum_{n=0}^N C_n^p \zeta^n + (N+1) C_{N+1}^p \zeta^{N+1} \int_0^1 (1-u)^N (1 + \zeta u)^{p-N-1} du.$$

因此

$$R_N(-s, z) = (N+1)C_{N+1}^p \zeta^{N+1} \int_0^1 (1-u)^N (1+\zeta u)^{p-N-1} du, \quad (\text{A.4.55})$$

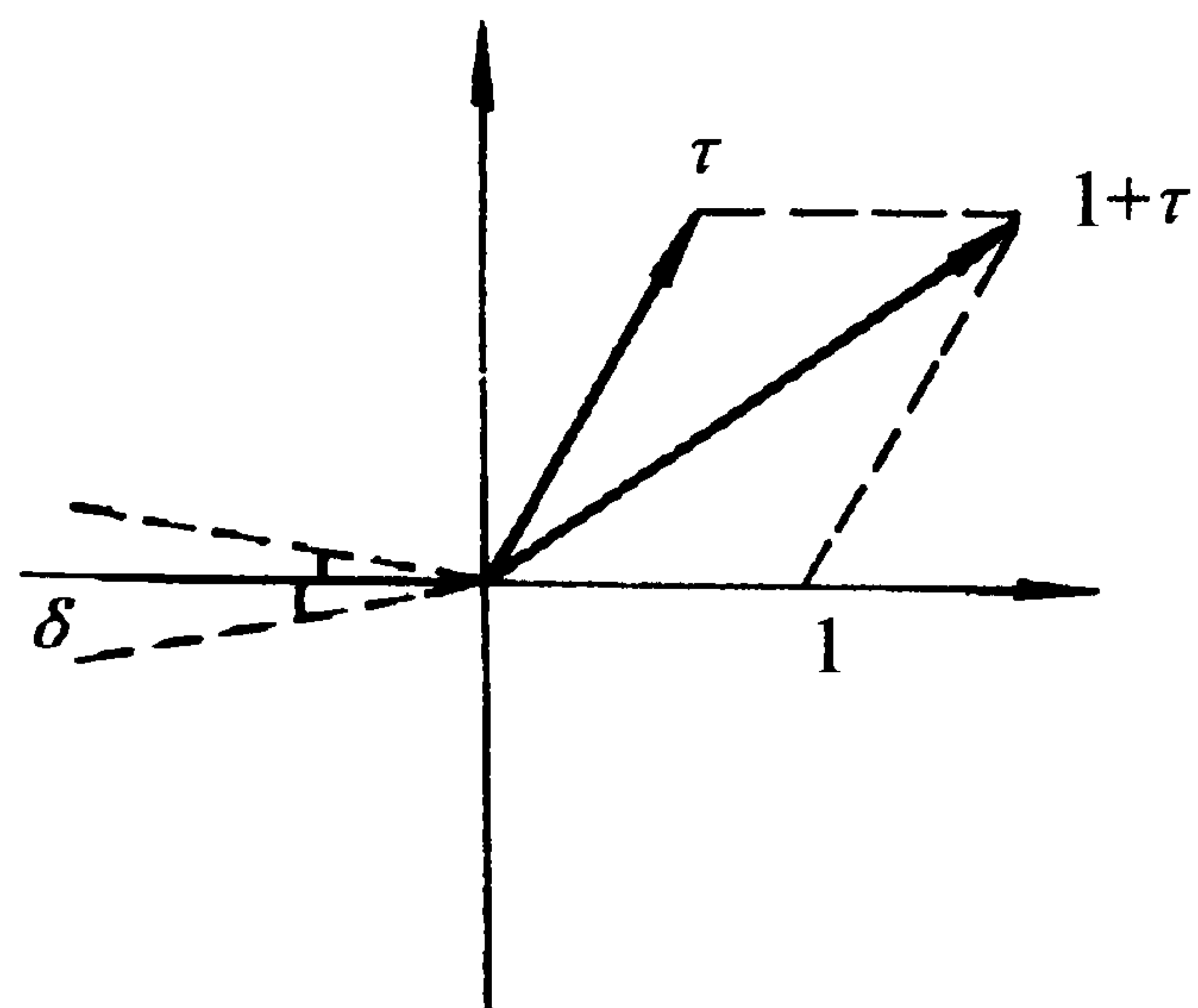


图 A.4 τ 平面

其中 $\zeta = \frac{s}{z}$, $\epsilon \leq s < \infty$. 称 $\tau = \zeta u = \frac{su}{z}$, 由于 s, u 都是正数, $|\arg(z)| \leq \pi - \delta$, 故 $|\arg(\tau)| \leq \pi - \delta$. 条件 $\lim_{\tau \rightarrow 0} \arg(1+\tau) = 0$ 导致 $|\arg(1+\tau)| < \pi - \delta$. 由图 A.4 看出

$$\begin{aligned} |1+\tau| &\geq \sqrt{1+|\tau|^2+2|\tau|\cos(\pi-\delta)} \\ &= \sqrt{1+|\tau|^2-2|\tau|\cos\delta}, \end{aligned}$$

当 $|\tau| = \cos\delta$ 时右边取极小值 $\sin\delta > 0$, 从而

$$|1+\tau| \geq \sin\delta.$$

取足够大的 N , 使 $\operatorname{Re}(p) - N - 1 < 0$, 这使

$$\begin{aligned} &\left| \int_0^1 (1-u)^N (1+\zeta u)^{p-N-1} du \right| \\ &\leq \int_0^1 (1-u)^N |1+\tau|^{\operatorname{Re}(p)-N-1} e^{-\operatorname{Im}(p)\arg(1+\tau)} du \\ &< K \int_0^1 (1-u)^N (\sin\delta)^{\operatorname{Re}(p)-N-1} du \\ &= K (\sin\delta)^{\operatorname{Re}(p)-N-1} / (N+1), \end{aligned}$$

K 为常数. 因此

$$|R_N(-s, z)| < KC_{N+1}^p (\sin\delta)^{\operatorname{Re}(p)-N-1} \left| \frac{s}{z} \right|^{N+1}, \quad (\text{A.4.56})$$

$$\left| \int_\epsilon^\infty e^{-s^q} R_N(-s, z) ds \right| < \frac{A_2}{|z|^{N+1}},$$

A_2 为常数. 由于 δ 可任意小, 这就在 $|\arg(z)| < \pi$ 的范围内证明了渐近展开 (A.4.43). 这证明也适用于 $k + \frac{1}{2} - m$ 为负整数或零的情形, 此时可从 (A.4.40) 出发, 令 $\epsilon = 0$ 重复上面的证明即可.

由于被积函数有因子 e^t , 可将 (A.4.39) 中的积分路线 C 绕原点旋转 $\pm\left(\frac{\pi}{2} - \delta\right)$; 由于被积函数有因子 e^{-s} , 可将 (A.4.40) 的积分路线由实轴向上下绕

原点旋转 $\frac{\pi}{2} - \delta$. 这就把惠泰克函数的定义域延拓到 $|\arg(z)| < \frac{3\pi}{2}$. 由于积分路线的这种旋转不改变惠泰克函数的渐近展开(A.4.43)及其证明, (A.4.43)的适用范围也延拓到了 $|\arg(z)| < \frac{3\pi}{2}$. 证毕.

由(A.4.41)~(A.4.43)得汉克尔函数的渐近展开

$$H_\nu^{(1)}(\xi) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi\xi}} e^{i\left(\xi - \frac{\nu\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{1}{2} + \nu\right)_n \left(\frac{1}{2} - \nu\right)_n}{n! (2i\xi)^n} \\ (-\pi < \arg(\xi) < 2\pi), \quad (\text{A.4.57})$$

$$H_\nu^{(2)}(\xi) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi\xi}} e^{-i\left(\xi - \frac{\nu\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right)} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\left(\frac{1}{2} + \nu\right)_n \left(\frac{1}{2} - \nu\right)_n}{n! (2i\xi)^n} \\ (-2\pi < \arg(\xi) < \pi). \quad (\text{A.4.58})$$

再由(A.4.3)和(A.4.4)得贝塞尔函数的渐近展开

$$J_\nu(\xi) = \frac{1}{2} [H_\nu^{(1)}(\xi) + H_\nu^{(2)}(\xi)] \\ \sim \sqrt{\frac{2}{\pi\xi}} \left[\cos\left(\xi - \frac{\nu\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (\nu, 2n)}{(2\xi)^{2n}} \right. \\ \left. - \sin\left(\xi - \frac{\nu\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (\nu, 2n+1)}{(2\xi)^{2n+1}} \right] \quad (\text{A.4.59})$$

和诺伊曼函数的渐近展开

$$N_\nu(\xi) = \frac{1}{2i} [H_\nu^{(1)}(\xi) - H_\nu^{(2)}(\xi)] \\ \sim \sqrt{\frac{2}{\pi\xi}} \left[\sin\left(\xi - \frac{\nu\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (\nu, 2n)}{(2\xi)^{2n}} \right. \\ \left. + \cos\left(\xi - \frac{\nu\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (\nu, 2n+1)}{(2\xi)^{2n+1}} \right]. \quad (\text{A.4.60})$$

其中

$$(\nu, n) \equiv (-1)^n \frac{\left(\frac{1}{2} - \nu\right)_n \left(\frac{1}{2} + \nu\right)_n}{n!} \\ = \begin{cases} 1, & \text{若 } n=0, \\ \frac{[4\nu^2 - 1^2][4\nu^2 - 3^2] \cdots [4\nu^2 - (2n-1)^2]}{2^{2n} n!}, & \text{若 } n>0. \end{cases} \quad (\text{A.4.61})$$

(A.4.59)和(A.4.60)的适用范围都是 $-\pi < \arg(\xi) < \pi$.

五、合流超比函数^①

1. 定义

$$F(\alpha, \gamma, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha)_n}{n! (\gamma)_n} z^n = \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\alpha+n)}{n! \Gamma(\gamma+n)} z^n \quad (\text{A.5.1})$$

为合流超比函数. 它满足合流超比方程

$$F'' + \left(\frac{\gamma}{z} - 1 \right) F' - \frac{\alpha}{z} F = 0. \quad (\text{A.5.2})$$

2. 积分表达式

按 Γ 函数与 B 函数的关系及 B 函数的积分定义

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Gamma(p)\Gamma(q)}{\Gamma(p+q)} &= B(p, q) = \int_0^1 t^{p-1}(1-t)^{q-1} dt, \\ \frac{\Gamma(\alpha+n)}{\Gamma(\gamma+n)} &= \frac{1}{\Gamma(\gamma-\alpha)} \int_0^1 t^{\alpha+n-1}(1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.5.3})$$

代入(A.5.1)得积分表达式

$$\begin{aligned} F(\alpha, \gamma, z) &= \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma-\alpha)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} \int_0^1 t^{\alpha+n-1}(1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt \\ &= \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma-\alpha)} \int_0^1 e^{zt} t^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt. \end{aligned} \quad (\text{A.5.4})$$

为保证右端积分存在, (A.5.3)中要求 $\text{Re}(p) > 0, \text{Re}(q) > 0$; (A.5.4)中要求 $\text{Re}(\gamma) > \text{Re}(\alpha) > 0$. 在此条件下, (A.5.4)中的定积分可改成一回路积分.

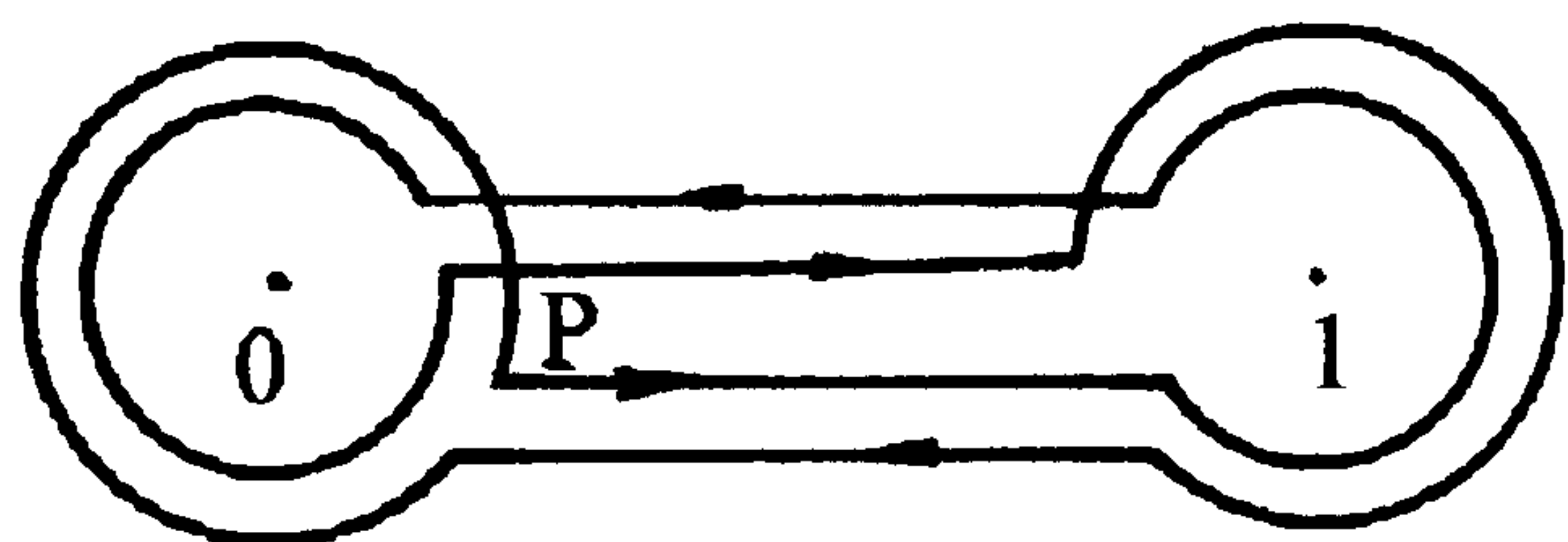


图 A.5 珀哈末回路

回路积分中, 被积函数在回路上应是单值的. 由于 (A.5.4) 的被积函数含因子 t^α 和 $(1-t)^{\gamma-\alpha}$, 这要求回路在闭合前正向绕 0 和 1 的次数必须分别等于反向绕 0 和 1 的次数. 满足这要求的最简单的回路是图 A.5 所示的珀哈末回路 C_P . 它从靠近 0 的 P 点出发, 行至 1 附近绕 1 正向一周后回到 0 附近绕 0 正向一周; 然后再行至 1 附近绕 1 反向一周后回到 0 附近绕 0 反向一周, 最后在 P 点闭合. 规定在 P 处 $\arg t = \arg(1-t) = 0$;

^① 取材于王竹溪和郭敦仁,《特殊函数概论》,科学出版社,1979.

注意在 $\operatorname{Re}(\gamma) > \operatorname{Re}(\alpha) > 0$ 的条件下, 绕 0 和绕 1 的圈上的积分在这些圈分别缩向 0 和 1 时都趋于零;

$$\begin{aligned} \int_{C_p} e^{zt} t^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt &= \int_0^1 e^{zt} t^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt \\ &+ \int_1^0 e^{zt} t^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt e^{2\pi i(\gamma-\alpha)} + \int_0^1 e^{zt} t^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt e^{2\pi i\alpha} e^{2\pi i(\gamma-\alpha)} \\ &+ \int_1^0 e^{zt} t^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt e^{2\pi i\alpha} \\ &= (1 - e^{2\pi i(\gamma-\alpha)})(1 - e^{2\pi i\alpha}) \int_0^1 e^{zt} t^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt \\ &= (2i)^2 e^{\pi i(\gamma-\alpha)} e^{\pi i\alpha} \sin[\pi(\gamma-\alpha)] \sin\pi\alpha \int_0^1 e^{zt} t^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt, \end{aligned}$$

定积分中恒取 $\arg t = \arg(1-t) = 0$. 利用(A.4.36)和(A.5.4). 稍加整理后得合流超比函数的回路积分表达式

$$F(\alpha, \gamma, z) = \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(1-\alpha)\Gamma(1+\alpha-\gamma)}{(2\pi i)^2 e^{\pi i\gamma}} \int_{C_p} e^{zt} t^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt. \quad (\text{A.5.5})$$

由于珀哈末回路避开了 $t=0$ 和 $t=1$ 两点, 此式不要求条件 $\operatorname{Re}(\gamma) > \operatorname{Re}(\alpha) > 0$.

3. 与惠泰克函数的关系, 渐近形式

将回路连续变形, 只要不扫过被积函数的奇点且 t 和 $1-t$ 的相角跟着连续变, 回路积分的值就不变, 设 $-\pi < \arg z < 0$. 记 $\varphi = -\arg z$, 因而 $0 < \varphi < \pi$. 将珀哈末回路中来回于 0, 1 之间的四条直线一起往下拉, 并沿 $-\pi + \varphi$ 方向一直拉伸到无穷远. 在这方向上 $\arg(zt) = -\varphi + (-\pi + \varphi) + 2n\pi = (2n-1)\pi$, $zt = -|zt|$, 无穷远处被积函数指数地趋于零. 故可在无穷远处将珀哈末回路拉断, 成为四条回路: 正向绕 1 的 C_1^+ , 正向绕 0 的 C_0^+ , 反向绕 1 的 C_1^- 和反向绕 0 的 C_0^- . C_1^+ 与 C_1^- 几何位形相同, 统称 C_1 ; C_0^+ 与 C_0^- 几何位形相同, 统称 C_0 ; 均示意于图 A.6 中. 按相角随回路连续变化的原则知: 沿 C_1^+ 由无穷远趋向 1 时, $\arg(1-t) = \varphi$, $\arg t = -\pi + \varphi$; 绕过 1 后再趋于无穷远时 $\arg(1-t) = 2\pi + \varphi$, $\arg t = -\pi + \varphi$. 沿

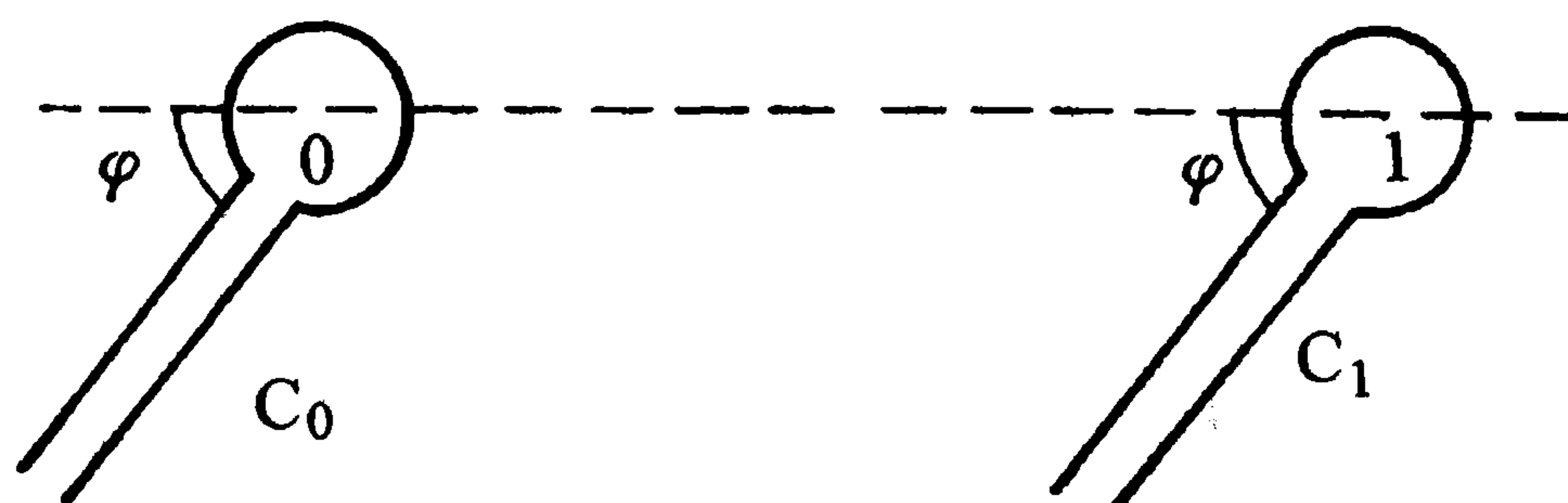


图 A.6 C_0 与 C_1 示意图

C_0^+ 由无穷远趋向 0 时, $\arg(1-t) = 2\pi + \varphi$, $\arg t = -\pi + \varphi$; 绕过 0 后再趋于无穷远时 $\arg(1-t) = 2\pi + \varphi$, $\arg t = \pi + \varphi$. 沿 C_1^- 由无穷远趋向 1 时, $\arg(1-t) = 2\pi +$

$\varphi, \operatorname{arg} t = \pi + \varphi$; 绕过 1 后再趋于无穷远时 $\operatorname{arg}(1-t) = \varphi, \operatorname{arg} t = \pi + \varphi$. 沿 C_0^- 由无穷远趋向 0 时, $\operatorname{arg}(1-t) = \varphi, \operatorname{arg} t = \pi + \varphi$; 绕过 0 后再趋于无穷远时 $\operatorname{arg}(1-t) = \varphi, \operatorname{arg} t = -\pi + \varphi$. 因此

$$\int_{C_1^-} e^{zt} t^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt = -e^{2\pi i \alpha} \int_{C_1^+} e^{zt} t^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt,$$

$$\int_{C_0^+} e^{zt} t^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt = -e^{2\pi i(\gamma-\alpha)} \int_{C_0^-} e^{zt} t^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt.$$

于是

$$\int_{C_P} e^{zt} t^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt = (1 - e^{2\pi i \alpha}) \int_{C_1^+} e^{zt} t^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt$$

$$+ (1 - e^{2\pi i(\gamma-\alpha)}) \int_{C_0^-} e^{zt} t^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt,$$

在右边第一个积分中作变换 $s = e^{-i\pi} z(1-t)$; 在第二个积分中作变换 $s = zt$ 并改变积分方向; 两个积分的回路都变成图 A.1 中的正向绕 0 的回路 C. 即有

$$\int_{C_P} e^{zt} t^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt = 2i \sin \pi \alpha e^{\pi i \gamma} e^z z^{\alpha-\gamma} \int_C e^s \left(1 + \frac{s}{z}\right)^{\alpha-1} s^{\gamma-\alpha-1} ds$$

$$+ 2i \sin[\pi(\gamma-\alpha)] e^{\pi i(\gamma-\alpha)} z^{-\alpha} \int_C e^s s^{\alpha-1} \left(1 - \frac{s}{z}\right)^{\gamma-\alpha-1} ds. \quad (\text{A.5.6})$$

在右边第一个积分中, 在负实轴下缘 $\operatorname{arg} s = -\pi - \varphi + \varphi = -\pi$; 在负实轴上缘 $\operatorname{arg} s = -\pi - \varphi + 2\pi + \varphi = \pi$; 当 $s \rightarrow 0$ 时 $t \rightarrow 1$ 从而 $\operatorname{arg}\left(1 + \frac{s}{z}\right) = \operatorname{arg} t \rightarrow 0$. 在第二个积分中, 在负实轴下缘 $\operatorname{arg} s = -\varphi - \pi + \varphi = -\pi$; 在负实轴上缘 $\operatorname{arg} s = -\varphi + \pi + \varphi = \pi$; 当 $s \rightarrow 0$ 时 $t \rightarrow 0$ 从而 $\operatorname{arg}\left(1 - \frac{s}{z}\right) = \operatorname{arg}(1-t) \rightarrow 0$. 将(A.5.6)代入(A.5.5), 利用(A.4.36)并据惠泰克函数的定义(A.4.39)得合流超比函数与惠泰克函数的关系

$$F(\alpha, \gamma, z) = \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)} e^{\frac{z}{2}} z^{-\frac{\gamma}{2}} e^{-\pi i(\alpha - \frac{\gamma}{2})} W_{\alpha + \frac{\gamma}{2}, \frac{\gamma-1}{2}}(e^{\pi i} z)$$

$$+ \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)} e^{\frac{z}{2}} z^{-\frac{\gamma}{2}} e^{-\pi i \alpha} W_{\frac{\gamma}{2} - \alpha, \frac{\gamma-1}{2}}(z). \quad (\text{A.5.7})$$

推导此式时曾设 $-\pi < \operatorname{arg} z < 0$. 然而此式左边是 z 的解析函数, 右边第一项在 $-\frac{5\pi}{2} < \operatorname{arg} z < \frac{\pi}{2}$ 范围内解析, 第二项在 $-\frac{3\pi}{2} < \operatorname{arg} z < \frac{3\pi}{2}$ 范围内解析, 通过解析延拓可将此式的适用范围推广至 $-\frac{3\pi}{2} < \operatorname{arg} z < \frac{\pi}{2}$. 利用此式和惠泰克函数的渐近式(A.4.43), 得合流超比函数在此范围内的渐近形式

$$F(\alpha, \gamma, z) \xrightarrow{|z| \rightarrow \infty} \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)} e^z z^{\alpha-\gamma} + \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)} z^{-\alpha} e^{-\pi i \alpha}. \quad (\text{A.5.8})$$

4. 惠泰克函数的递推关系与惠泰克方程

直接算得

$$\begin{aligned} W'_{k,m}(z) &= \left(\frac{k}{z} - \frac{1}{2} \right) W_{k,m}(z) + e^{-\frac{z}{2}} z^k \frac{\Gamma\left(k + \frac{1}{2} - m\right)}{2\pi i} \frac{k - \frac{1}{2} + m}{z^2} \\ &\quad \times \int_C e^t t^{-k + \frac{1}{2} + m} \left(1 - \frac{t}{z}\right)^{k - \frac{3}{2} + m} dt \\ &= \left(\frac{k}{z} - \frac{1}{2} \right) W_{k,m}(z) + \frac{\left(k - \frac{1}{2}\right)^2 - m^2}{z} W_{k-1,m}(z). \end{aligned} \quad (\text{A.5.9})$$

另一方面, 由于

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left(1 - \frac{t}{z}\right)^{k - \frac{1}{2} + m} &= -\frac{t}{z} \frac{d}{dt} \left(1 - \frac{t}{z}\right)^{k - \frac{1}{2} + m}, \\ W'_{k,m}(z) &= \left(\frac{k}{z} - \frac{1}{2} \right) W_{k,m}(z) - e^{-\frac{z}{2}} z^{k-1} \frac{\Gamma\left(k + \frac{1}{2} - m\right)}{2\pi i} \\ &\quad \times \int_C e^t t^{-k + \frac{1}{2} + m} \left[\frac{d}{dt} \left(1 - \frac{t}{z}\right)^{k - \frac{1}{2} + m} \right] dt. \end{aligned}$$

分部积分, 积出的部分在 $e^{\pm i\pi} \infty$ 处取值. 由于因子 e^t , 积出的值为零. 从而有

$$\begin{aligned} W'_{k,m}(z) &= \left(\frac{k}{z} - \frac{1}{2} \right) W_{k,m}(z) + e^{-\frac{z}{2}} z^{k-1} \frac{\Gamma\left(k + \frac{1}{2} - m\right)}{2\pi i} \\ &\quad \times \int_C e^t \left(t - k + \frac{1}{2} + m \right) t^{-k - \frac{1}{2} + m} \left(1 - \frac{t}{z}\right)^{k - \frac{1}{2} + m} dt \\ &= \left(\frac{k}{z} - \frac{1}{2} \right) W_{k,m}(z) + \frac{k - \frac{1}{2} - m}{z^{1/2}} W_{k-\frac{1}{2}, m+\frac{1}{2}}(z) - \frac{k - \frac{1}{2} - m}{z} W_{k,m}(z) \\ &= \left[\frac{m + \frac{1}{2}}{z} - \frac{1}{2} \right] W_{k,m}(z) + \frac{k - \frac{1}{2} - m}{z^{1/2}} W_{k-\frac{1}{2}, m+\frac{1}{2}}(z). \end{aligned} \quad (\text{A.5.10})$$

(A.5.9)与(A.5.10)左边一样, 右边应彼此相等. 整理后得递推关系

$$W_{k,m}(z) - z^{1/2}W_{k-\frac{1}{2},m+\frac{1}{2}}(z) + \left(k - \frac{1}{2} + m\right)W_{k-1,m}(z) = 0. \quad (\text{A.5.11})$$

又由于

$$t^{-k-\frac{1}{2}+m} \left(1 - \frac{t}{z}\right)^{k-\frac{1}{2}+m} = t^{-k-\frac{1}{2}+m} \left(1 - \frac{t}{z}\right)^{k-\frac{3}{2}+m} - \frac{1}{z} t^{-k+\frac{1}{2}+m} \left(1 - \frac{t}{z}\right)^{k-\frac{3}{2}+m},$$

代入(A.4.39)后整理得递推关系

$$W_{k,m}(z) - z^{1/2}W_{k-\frac{1}{2},m-\frac{1}{2}}(z) + \left(k - \frac{1}{2} - m\right)W_{k-1,m}(z) = 0. \quad (\text{A.5.12})$$

将 $k - \frac{1}{2}$ 、 $m - \frac{1}{2}$ 代替(A.5.11)中的 k 、 m 得

$$W_{k-\frac{1}{2},m-\frac{1}{2}}(z) = z^{1/2}W_{k-1,m}(z) - \left(k - \frac{3}{2} + m\right)W_{k-\frac{3}{2},m-\frac{1}{2}}(z).$$

将 $k - 1$ 代替(A.5.12)中的 k 得

$$z^{1/2}W_{k-\frac{3}{2},m-\frac{1}{2}}(z) = W_{k-1,m}(z) + \left(k - \frac{3}{2} - m\right)W_{k-2,m}(z).$$

将此式代入上式右端,再将算得的结果代入(A.5.12)得递推关系

$$W_{k,m}(z) + (2k - 2 - z)W_{k-1,m}(z) + \left[\left(k - \frac{3}{2}\right)^2 - m^2\right]W_{k-2,m}(z) = 0. \quad (\text{A.5.13})$$

将(A.5.9)两边对 z 微分一次后再用(A.5.9)消去其中的一级微商,然后用(A.5.13)消去 $W_{k-1,m}(z)$ 和 $W_{k-2,m}(z)$ 得惠泰克函数满足的微分方程

$$W''_{k,m}(z) - \left[\frac{1}{4} - \frac{k}{z} + \frac{m^2 - \frac{1}{4}}{z^2}\right]W_{k,m}(z) = 0, \quad (\text{A.5.14})$$

称为惠泰克方程. 这方程在变换 $k \rightarrow -k$, $z \rightarrow -z$ 下不变, 因此 $W_{-k,m}(-z)$ 也是它的解. 显然, $W_{k,-m}(z)$ 也是它的解.

5. 合流超比方程的非正规解

(A.5.7)提示作变换

$$F(z) = e^{\frac{z}{2}} z^{-\frac{\gamma}{2}} W(z). \quad (\text{A.5.15})$$

代入合流超比方程(A.5.2)得 W 的方程

$$W'' - \left(\frac{1}{4} - \frac{k}{z} + \frac{m^2 - \frac{1}{4}}{z^2} \right) W = 0, \quad (\text{A.5.16})$$

其中

$$k = \frac{\gamma}{2} - \alpha, \quad m = \frac{\gamma - 1}{2}. \quad (\text{A.5.17})$$

这正是惠泰克方程. 可见, (A.5.7) 右边两项分别都是合流超比方程 (A.5.2) 的解. 由于不同的渐近行为, 这两个解是线性无关的. 从而得 (A.5.2) 的通解

$$\begin{aligned} & a \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)} e^{\frac{z}{2}} z^{-\frac{\gamma}{2}} e^{-\pi i(\alpha - \frac{\gamma}{2})} W_{\alpha - \frac{\gamma}{2}, \frac{\gamma-1}{2}}(e^{\pi i} z) \\ & + b \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma - \alpha)} e^{\frac{z}{2}} z^{-\frac{\gamma}{2}} e^{-\pi i\alpha} W_{\frac{\gamma}{2} - \alpha, \frac{\gamma-1}{2}}(z), \end{aligned} \quad (\text{A.5.18})$$

适用范围为 $-\frac{3\pi}{2} < \arg z < \frac{\pi}{2}$. 其中 $F(\alpha, \gamma, z)$ 在整个复平面内解析, 称为正规解, 其余为非正规解.

六、 δ 函数

1. 线性泛函与广义函数, δ 函数的定义

如对函数类 \mathcal{C} 中的任一函数 ψ 定义了一个数 $\langle F | \psi \rangle$ 和它对应, 则称这对应 F 为定义在 \mathcal{C} 上的一个泛函. \mathcal{C} 可取为例如由波函数条件规定的函数集合. 如对应还有性质

$$\langle F | a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2 \rangle = a_1 \langle F | \psi_1 \rangle + a_2 \langle F | \psi_2 \rangle, \quad (\text{A.6.1})$$

则称 F 为一线性泛函. 与 ψ 定义在同一区域的普通函数 f 可由积分定义一线性泛函

$$\langle f | \psi \rangle \equiv \int f^* \psi d\tau, \quad (\text{A.6.2})$$

积分区域即定义 ψ 和 f 的整个区域. 可见线性泛函 $[F]$ 是普通函数 $[f]$ 的推广, 称为广义函数. 如 F 不是普通函数, 也可形式地定义

$$\int F^* \psi d\tau \equiv \langle F | \psi \rangle. \quad (\text{A.6.3})$$

这并不表明 F 是 ψ 的定义域上的点函数, 可能根本谈不上它在哪一点的值, 它只在 (A.6.3) 定义的积分号下才有意义.

考虑一维波函数 $\psi(x)$ 的集合. 在它上面可定义线性泛函

$$\langle \delta | \psi \rangle \equiv \psi(0), \quad (\text{A.6.4})$$

并将它形式地写成

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) \psi(x) dx \equiv \psi(0). \quad (\text{A.6.5})$$

这样定义的 δ 函数不是普通函数, 严格讲来谈不上它在哪一点的值是多少, 它只在 (A.6.5) 定义的积分号下才有意义.

取

$$\Phi(x) = \begin{cases} \psi(x), & \text{若 } a < x < b, \\ 0, & \text{否则,} \end{cases} \quad (\text{A.6.6})$$

形式地

$$\begin{aligned} \int_a^b \delta(x) \psi(x) dx &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) \Phi(x) dx \\ &= \Phi(0) = \begin{cases} \psi(0), & \text{若 } a < 0 < b, \\ 0, & \text{否则.} \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{A.6.7})$$

这就是通常 δ 函数的定义. 它还常常被形象地说成 $\delta(x)$ 在 $x \neq 0$ 处为零. 在 $x = 0$ 处为无穷以保证

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1. \quad (\text{A.6.8})$$

这是一种方便且有用的说法, 但在数学上不严格, 因为 δ 函数并非点函数而只是广义函数或线性泛函, 只在积分号下有意义.

由 (A.6.7) 得

$$\begin{aligned} \int_a^b \delta(x - x_0) \psi(x) dx &= \int_{a-x_0}^{b-x_0} \delta(x) \psi(x + x_0) dx \\ &= \begin{cases} \psi(x_0), & \text{若 } a < x_0 < b, \\ 0, & \text{否则.} \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{A.6.9})$$

2. 作为普通函数极限的 δ 函数

如普通函数 $f_\lambda(x)$ 定义的线性泛函随参数 λ 的变化有性质

$$\lim_{\lambda \rightarrow \lambda_0} \langle f_\lambda | \psi \rangle \equiv \lim_{\lambda \rightarrow \lambda_0} \int_{-\infty}^{\infty} f_\lambda^*(x) \psi(x) dx = \psi(0), \quad (\text{A.6.10})$$

则称

$$\lim_{\lambda \rightarrow \lambda_0} f_\lambda^*(x) = \delta(x). \quad (\text{A.6.11})$$

此式应了解为泛函极限,即作为线性泛函的 f_λ^* 在 $\lambda \rightarrow \lambda_0$ 时趋于线性泛函 δ 函数. 具体地说,在(A.6.10)中是先作积分再求 $\lambda \rightarrow \lambda_0$ 的极限的.

(A.6.11)有多种形式:(3.47)即

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk = \frac{1}{2\pi} \lim_{g \rightarrow \infty} \int_{-g}^g e^{ikx} dk = \lim_{g \rightarrow \infty} \frac{\sin gx}{\pi x} = \delta(x), \quad (\text{A.6.12})$$

(15.16)即

$$\lim_{g \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 gx}{\pi gx^2} = \delta(x). \quad (\text{A.6.13})$$

还容易验证

$$\lim_{g \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{g}{\pi}} e^{-gx^2} = \delta(x), \quad (\text{A.6.14})$$

$$\lim_{\Gamma \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{x^2 + \Gamma^2} = \delta(x). \quad (\text{A.6.15})$$

显然,(A.6.12)中的 $\frac{\sin gx}{\pi x}$ 作为普通函数在 $g \rightarrow \infty$ 时无极限,然而作为线性泛函,即在积分号下却有极限 $\delta(x)$.

3. 简单关系

由定义(A.6.5)、(A.6.7)和(A.6.9)可得 δ 函数的简单关系

$$\delta^*(x) = \delta(x) \quad (\text{实函数}), \quad (\text{A.6.16})$$

$$\delta(-x) = \delta(x) \quad (\text{偶函数}), \quad (\text{A.6.17})$$

$$x\delta(x) = 0, \quad (\text{A.6.18})$$

$$x\delta(x - x_0) = x_0\delta(x - x_0), \quad (\text{A.6.19})$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x), \quad (\text{A.6.20})$$

$$\delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2|a|} [\delta(x + a) + \delta(x - a)], \quad (\text{A.6.21})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - a)\delta(x - b)dx = \delta(a - b). \quad (\text{A.6.22})$$

(A.6.16)的证明为

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta^*(x)\psi(x)dx = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)\psi^*(x)dx \right]^* = [\psi^*(0)]^*$$

$$= \psi(0) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) \psi(x) dx,$$

(A.6.17)的证明为

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(-x) \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) \psi(-x) dx = \psi(0) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) \psi(x) dx,$$

其他各式证明类似.

七、CG 系数^①

1. 矢量的矩阵元与 $C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm}$

矢量 \hat{V} 的定义是与总角动量 \hat{J} 的对易关系

$$\left. \begin{aligned} [\hat{V}_x, \hat{J}_x] &= 0, & [\hat{V}_x, \hat{J}_y] &= \hat{V}_z, & [\hat{V}_x, \hat{J}_z] &= -\hat{V}_y, \\ [\hat{V}_y, \hat{J}_x] &= -\hat{V}_z, & [\hat{V}_y, \hat{J}_y] &= 0, & [\hat{V}_y, \hat{J}_z] &= \hat{V}_x, \\ [\hat{V}_z, \hat{J}_x] &= \hat{V}_y, & [\hat{V}_z, \hat{J}_y] &= -\hat{V}_x, & [\hat{V}_z, \hat{J}_z] &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.7.1})$$

矢量 \hat{J} 本身显然符合这一定义. 引进

$$\hat{V}_{\pm} \equiv \hat{V}_x \pm i\hat{V}_y. \quad (\text{A.7.2})$$

习题八第 6 题指出 $\hat{V}_{1, \pm 1} \equiv \mp \frac{\hat{V}_{\pm}}{\sqrt{2}}$ 与 $\hat{V}_{1,0} \equiv \hat{V}_z$ 组成一阶不可约张量, 因而它们的矩阵元不为零的条件(选择定则)为 $\Delta j = 0, \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1$, j 和 m 分别为 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的量子数. \hat{V}_z 的作用不改变量子数 m , \hat{V}_+ 和 \hat{V}_- 的作用分别使 m 增减 1. 对矢量 \hat{J} 则有

$$\hat{J}^2 |jm\rangle = j(j+1)\hbar^2 |jm\rangle, \quad (\text{A.7.3})$$

$$\hat{J}_z |jm\rangle = m\hbar |jm\rangle, \quad (\text{A.7.4})$$

$$\hat{J}_{\pm} |jm\rangle = \hbar \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} |j m \pm 1\rangle. \quad (\text{A.7.5})$$

它们的作用都不改变量子数 j .

由(A.7.1)得

$$\hat{J}_+ \hat{V}_+ - \hat{V}_+ \hat{J}_+ = \hat{J}_- \hat{V}_- - \hat{V}_- \hat{J}_- = 0. \quad (\text{A.7.6})$$

取 $\hat{J}^2 \hat{J}_z$ 表象的矩阵元, 第二等式给出

^① 取材于 E. U. Condon and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra* (1935).

$\langle j' m - 1 | \hat{J}_- | j' m \rangle \langle j' m | \hat{V}_- | j m + 1 \rangle = \langle j' m - 1 | \hat{V}_- | j m \rangle \langle j m | \hat{J}_- | j m + 1 \rangle$,
或

$$\begin{aligned} & \sqrt{(j' + m)(j' - m + 1)} \langle j' m | \hat{V}_- | j m + 1 \rangle \\ & = \langle j' m - 1 | \hat{V}_- | j m \rangle \sqrt{(j + m + 1)(j - m)}, \end{aligned} \quad (\text{A.7.7})$$

其中 $j' - j = 0, \pm 1$.

如 $j' = j$, (A.7.7) 给出

$$\frac{\langle j m | \hat{V}_- | j m + 1 \rangle}{\sqrt{(j + m + 1)(j - m)}} = \frac{\langle j m - 1 | \hat{V}_- | j m \rangle}{\sqrt{(j + m)(j - m + 1)}}.$$

注意等号两边是同一量, 将右边的 m 换成 $m + 1$ 就得到左边. 可见这等式无非表示此量与 m 无关. 将它记作 $(j : V : j)$, 得

$$\langle j m | \hat{V}_- | j m + 1 \rangle = (j : V : j) \sqrt{(j - m)(j + m + 1)}. \quad (\text{A.7.8})$$

如 $j' = j + 1$, (A.7.7) 给出

$$\frac{\langle j + 1 m | \hat{V}_- | j m + 1 \rangle}{\sqrt{(j - m)(j - m + 1)}} = \frac{\langle j + 1 m - 1 | \hat{V}_- | j m \rangle}{\sqrt{(j - m + 1)(j - m + 2)}},$$

从而有

$$\langle j + 1 m | \hat{V}_- | j m + 1 \rangle = (j + 1 : V : j) \sqrt{(j - m)(j - m + 1)}, \quad (\text{A.7.9})$$

$(j + 1 : V : j)$ 与 m 无关. 如 $j' = j - 1$, (A.7.7) 给出

$$\frac{\langle j - 1 m | \hat{V}_- | j m + 1 \rangle}{\sqrt{(j + m)(j + m + 1)}} = \frac{\langle j - 1 m - 1 | \hat{V}_- | j m \rangle}{\sqrt{(j + m - 1)(j + m)}},$$

从而有

$$\langle j - 1 m | \hat{V}_- | j m + 1 \rangle = -(j - 1 : V : j) \sqrt{(j + m)(j + m + 1)}, \quad (\text{A.7.10})$$

$(j - 1 : V : j)$ 也与 m 无关.

由 (A.7.1) 又可得

$$2\hbar \hat{V}_z = \hat{J}_+ \hat{V}_- - \hat{V}_- \hat{J}_+. \quad (\text{A.7.11})$$

在它两边取 $\hat{J}^2 \hat{J}_z$ 表象的矩阵元, 并利用 (A.7.5) 和 (A.7.8) ~ (A.7.10). 取 $j' = j$ 得

$$\begin{aligned} 2\hbar \langle j m | \hat{V}_z | j m \rangle & = (j : V : j) \hbar [(j + m)(j - m + 1) - (j + m + 1)(j - m)] \\ & = 2m\hbar (j : V : j), \end{aligned}$$

从而有

$$\langle j \ m | \hat{V}_z | j \ m \rangle = m(j : V : j). \quad (\text{A.7.12})$$

\hat{V}_z 自伴保证此式左边为实数, 因而 $(j : V : j)$ 也是实数. 取 $j' = j + 1$, (A.7.11) 给出

$$\begin{aligned} 2\hbar \langle j+1 \ m | \hat{V}_z | j \ m \rangle &= \langle j+1 \ m | \hat{J}_+ | j+1 \ m-1 \rangle \langle j+1 \ m-1 | \hat{V}_- | j \ m \rangle \\ &- \langle j+1 \ m | \hat{V}_- | j \ m+1 \rangle \langle j \ m+1 | \hat{J}_+ | j \ m \rangle = 2\hbar \sqrt{(j+1)^2 - m^2} (j+1 : V : j) \end{aligned}$$

从而有

$$\langle j+1 \ m | \hat{V}_z | j \ m \rangle = \sqrt{(j+1)^2 - m^2} (j+1 : V : j). \quad (\text{A.7.13})$$

取 $j' = j - 1$, 用同样方法得

$$\langle j-1 \ m | \hat{V}_z | j \ m \rangle = \sqrt{j^2 - m^2} (j-1 : V : j). \quad (\text{A.7.14})$$

用 \hat{V}_z 的自伴性将此式改写为

$$\langle j \ m | \hat{V}_z | j-1 \ m \rangle = \sqrt{j^2 - m^2} (j-1 : V : j)^*,$$

与(A.7.13)比较知

$$(j : V : j-1) = (j-1 : V : j)^*. \quad (\text{A.7.15})$$

由 $\hat{V}_+ = \hat{V}_-^\dagger$ 、(A.7.8) ~ (A.7.10)、 $(j : V : j)$ 的实性和(A.7.15)得

$$\begin{aligned} \langle j \ m | \hat{V}_+ | j \ m-1 \rangle &= \langle j \ m-1 | \hat{V}_- | j \ m \rangle^* \\ &= (j : V : j) \sqrt{(j+m)(j-m+1)}, \end{aligned} \quad (\text{A.7.16})$$

$$\begin{aligned} \langle j+1 \ m | \hat{V}_+ | j \ m-1 \rangle &= \langle j \ m-1 | \hat{V}_- | j+1 \ m \rangle^* \\ &= -(j+1 : V : j) \sqrt{(j+m)(j+m+1)}, \end{aligned} \quad (\text{A.7.17})$$

$$\begin{aligned} \langle j-1 \ m | \hat{V}_+ | j \ m-1 \rangle &= \langle j \ m-1 | \hat{V}_- | j-1 \ m \rangle^* \\ &= (j-1 : V : j) \sqrt{(j-m)(j-m+1)}. \end{aligned} \quad (\text{A.7.18})$$

注意 $\mp \frac{\hat{V}_\pm}{\sqrt{2}}$ 与 \hat{V}_z 组成一阶不可约张量, 将(A.7.8) ~ (A.7.10)、(A.7.12) ~ (A.7.14)和(A.7.16) ~ (A.7.18)与维格纳-艾卡定理(8.78)比较, 利用对称性质(A.7.31)得

$$C_{j \ m-1 \ 1 \ 1}^{jm} = -C_{1 \ 1 \ j \ m-1}^{jm} = \frac{N_0}{\sqrt{2}} \sqrt{(j+m)(j-m+1)},$$

$$C_{j \ m \ 1 \ 0}^{jm} = -C_{1 \ 0 \ j \ m}^{jm} = -N_0 m,$$

$$C_{j m+1 1 -1}^{jm} = -C_{1 -1 j m+1}^{jm} = -\frac{N_0}{\sqrt{2}} \sqrt{(j-m)(j+m+1)},$$

$$C_{j m-1 1 1}^{j+1 m} = C_{1 1 j m-1}^{j+1 m} = \frac{N_1}{\sqrt{2}} \sqrt{(j+m)(j+m+1)},$$

$$C_{j m 1 0}^{j+1 m} = C_{1 0 j m}^{j+1 m} = N_1 \sqrt{(j+1)^2 - m^2},$$

$$C_{j m+1 1 -1}^{j+1 m} = C_{1 -1 j m+1}^{j+1 m} = \frac{N_1}{\sqrt{2}} \sqrt{(j-m)(j-m+1)},$$

$$C_{j m-1 1 1}^{j-1 m} = C_{1 1 j m-1}^{j-1 m} = -\frac{N_{-1}}{\sqrt{2}} \sqrt{(j-m)(j-m+1)},$$

$$C_{j m 1 0}^{j-1 m} = C_{1 0 j m}^{j-1 m} = N_{-1} \sqrt{j^2 - m^2},$$

$$C_{j m+1 1 -1}^{j-1 m} = C_{1 -1 j m+1}^{j-1 m} = -\frac{N_{-1}}{\sqrt{2}} \sqrt{(j+m)(j+m+1)}.$$

取归一化常数

$$N_0 = -\frac{1}{\sqrt{j(j+1)}}, \quad N_1 = \frac{1}{\sqrt{(j+1)(2j+1)}}, \quad N_{-1} = -\frac{1}{\sqrt{j(2j+1)}},$$

得表 8.3. 相应地, 得 $\mp \frac{\hat{V}_\pm}{\sqrt{2}}$ 和 \hat{V}_z 的约化矩阵元 $\mathcal{S}(j+k, 1, j) = \frac{1}{N_k} (j+k : V : j)$, $k = \pm 1$ 和 0. 有时就称 $(j' : V : j)$ 为矢量 \hat{V} 的约化矩阵元.

2. CG 系数的递推关系, \hat{J}_1 的约化矩阵元

考虑角动量相加 $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$. $\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}$ 的共同本征态为 $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$, $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ 的共同本征态为 $|j_1 j_2 j m\rangle$, 它们间由 CG 系数变换:

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle. \quad (\text{A.7.19})$$

(8.76) 是 CG 系数对 m 的递推关系

$$\begin{aligned} \sqrt{(j \pm m)(j \mp m + 1)} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m \mp 1} &= \sqrt{(j_1 \mp m_1)(j_1 \pm m_1 + 1)} C_{j_1 m_1 \pm 1 j_2 m_2}^{jm} \\ &\quad + \sqrt{(j_2 \mp m_2)(j_2 \pm m_2 + 1)} C_{j_1 m_1 j_2 m_2 \pm 1}^{jm}. \end{aligned} \quad (\text{A.7.20})$$

利用它可由 $C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jj}$ 算得 $C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm}$, 其中 $m < j$. 由于 $|j_1 j_1\rangle |j_2 j_2\rangle$ 是 \hat{J}^2, \hat{J}_z 的本征态, 量子数为 $j_1 + j_2, j_1 + j_2$, 故可令

$$C_{j_1 j_1 j_2 j_2}^{j_1+j_2 j_1+j_2} = 1 \quad (\text{A.7.21})$$

由(A.7.20)和(A.7.21)可算得 $C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j_1+j_2 m}$. 但要算 $j < j_1 + j_2$ 的 CG 系数还需它对 j 的递推关系.

将(A.7.12)~(A.7.14)用于矢量 \hat{J}_1 :

$$\begin{aligned} \hat{J}_{1z} |jm\rangle &= m(j : J_1 : j) |jm\rangle + \sqrt{j^2 - m^2}(j-1 : J_1 : j) |j-1 m\rangle \\ &\quad + \sqrt{(j+1)^2 - m^2}(j+1 : J_1 : j) |j+1 m\rangle. \end{aligned}$$

将(A.7.19)代入此式两边, 利用

$$\hat{J}_{1z} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = m_1 \hbar |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle,$$

比较同类项系数得

$$\begin{aligned} \sqrt{j^2 - m^2}(j-1 : J_1 : j) C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j-1 m} &= [m_1 \hbar - m(j : J_1 : j)] C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m} \\ &\quad - \sqrt{(j+1)^2 - m^2}(j+1 : J_1 : j) C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j+1 m}. \end{aligned} \quad (\text{A.7.22})$$

只要求得 \hat{J}_1 的约化矩阵元 $(j' : J_1 : j)$, 就可用这个递推关系和(A.7.20), 从(A.7.21)出发推出任一 CG 系数.

由习题八第 5 题知

$$[\hat{J}^2, [\hat{J}^2, \hat{J}_1]] = 2[2\hat{J}(\hat{J} \cdot \hat{J}_1) - (\hat{J}^2 \hat{J}_1 + \hat{J}_1 \hat{J}^2)].$$

在态 $|jm\rangle$ 中取此式两边的平均值, 左边所得显然为零, 故有

$$\langle jm | \hat{J}_1 |jm\rangle j(j+1)\hbar^2 = \langle jm | \hat{J}(\hat{J} \cdot \hat{J}_1) |jm\rangle = \langle jm | \hat{J} \frac{\hat{J}^2 + \hat{J}_1^2 - \hat{J}_2^2}{2} |jm\rangle.$$

取此式的 z 分量, 并将 $|jm\rangle$ 具体地写为 $|j_1 j_2 jm\rangle$, 得

$$\langle j_1 j_2 jm | \hat{J}_{1z} |j_1 j_2 jm\rangle = \frac{j(j+1) + j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)}{2j(j+1)} m\hbar,$$

从而

$$(j_1 j_2 j : J_1 : j_1 j_2 j) = \frac{j(j+1) + j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)}{2j(j+1)} \hbar. \quad (\text{A.7.23})$$

$$\text{取} \quad \hat{J}_1 - \hat{J}_{1z} - \hat{J}_{1z} \hat{J}_{1-} = \hbar \hat{J}_{1-}$$

两边在态 $|jm\rangle$ 和 $|j m+1\rangle$ 间的矩阵元, 由(A.7.8)~(A.7.10)和(A.7.12)~(A.7.14)得

$$(j : J_1 : j)^2 \sqrt{(j-m)(j+m+1)(m+1)}$$

$$\begin{aligned}
& - (j \vdots J_1 \vdots j+1) \sqrt{(j+m+1)(j+m+2)} (j+1 \vdots J_1 \vdots j) \sqrt{(j+1)^2 - (m+1)^2} \\
& + (j \vdots J_1 \vdots j-1) \sqrt{(j-m)(j-m-1)} (j-1 \vdots J_1 \vdots j) \sqrt{j^2 - (m+1)^2} \\
& - (j \vdots J_1 \vdots j)^2 m \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \\
& - (j \vdots J_1 \vdots j+1) \sqrt{(j+1)^2 - m^2} (j+1 \vdots J_1 \vdots j) \sqrt{(j-m)(j-m+1)} \\
& + (j \vdots J_1 \vdots j-1) \sqrt{j^2 - m^2} (j-1 \vdots J_1 \vdots j) \sqrt{(j+m)(j+m+1)} \\
& = \hbar (j \vdots J_1 \vdots j) \sqrt{(j-m)(j+m+1)}.
\end{aligned}$$

经整理,合并同类项后此式变为

$$\begin{aligned}
& (j \vdots J_1 \vdots j)^2 - |(j+1 \vdots J_1 \vdots j)|^2 (2j+3) + |(j-1 \vdots J_1 \vdots j)|^2 (2j-1) \\
& = \hbar (j \vdots J_1 \vdots j).
\end{aligned}$$

注意 $(j' \vdots J_1 \vdots j)$ 是 $(j_1 j_2 j' \vdots J_1 \vdots j_1 j_2 j)$ 的简写, 将(A.7.23)代入此式得

$$|(j-1 \vdots J_1 \vdots j)|^2 (2j-1) - |(j+1 \vdots J_1 \vdots j)|^2 (2j+3) = \frac{[j(j+1)]^2 - p^2}{[2j(j+1)]^2} \hbar^2, \quad (\text{A.7.24})$$

其中

$$p = j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1). \quad (\text{A.7.25})$$

将恒等式

$$\hat{J}_1^2 = \frac{1}{2}(\hat{J}_{1+}\hat{J}_{1-} + \hat{J}_{1-}\hat{J}_{1+}) + \hat{J}_{1z}^2$$

两边在态 $|jm\rangle$ 中求平均得

$$\begin{aligned}
j_1(j_1+1)\hbar^2 & = |(j-1 \vdots J_1 \vdots j)|^2 j(2j-1) + |(j+1 \vdots J_1 \vdots j)|^2 (j+1)(2j+3) \\
& + (j \vdots J_1 \vdots j)^2 j(j+1).
\end{aligned}$$

将(A.7.23)代入,整理后此式变为

$$\begin{aligned}
& |(j-1 \vdots J_1 \vdots j)|^2 j(2j-1) + |(j+1 \vdots J_1 \vdots j)|^2 (j+1)(2j+3) \\
& = \frac{-p^2 + 2qj(j+1) - j^2(j+1)^2}{4j(j+1)} \hbar^2, \quad (\text{A.7.26})
\end{aligned}$$

其中

$$q = j_1(j_1+1) + j_2(j_2+1). \quad (\text{A.7.27})$$

联立(A.7.24)和(A.7.26),解得

$$|(j-1 : J_1 : j)|^2 = \frac{-j^4 + (2q+1)j^2 - p^2}{4j^2(4j^2-1)} \hbar^2.$$

其中

$$2q+1 = (j_1 - j_2)^2 + (j_1 + j_2 + 1)^2,$$

$$p^2 = (j_1 - j_2)^2(j_1 + j_2 + 1)^2,$$

因此

$$\begin{aligned} & |(j-1 : J_1 : j)|^2 \\ &= \frac{-j^4 + (j_1 - j_2)^2 j^2 + (j_1 + j_2 + 1)^2 j^2 - (j_1 - j_2)^2 (j_1 + j_2 + 1)^2}{4j^2(4j^2-1)} \hbar^2 \\ &= \frac{[j^2 - (j_1 - j_2)^2][(j_1 + j_2 + 1)^2 - j^2]}{4j^2(4j^2-1)} \hbar^2. \end{aligned} \quad (\text{A.7.28})$$

调整不同量子数 j 的本征态矢量间的相对相角可使 $(j-1 : J_1 : j)$ 为正实数. 按这种相角约定

$$\begin{aligned} (j_1 j_2 j : J_1 : j_1 j_2 j - 1) &= (j_1 j_2 j - 1 : J_1 : j_1 j_2 j) \\ &= \hbar \sqrt{\frac{(j - j_1 + j_2)(j + j_1 - j_2)(j_1 + j_2 + 1 + j)(j_1 + j_2 + 1 - j)}{4j^2(4j^2-1)}}. \end{aligned} \quad (\text{A.7.29})$$

将(A.7.23)和(A.7.29)代入(A.7.22)使 CG 系数这个对 j 的递推关系能用于实际计算.

3. 对称性质

递推关系(A.7.20)、(A.7.22)中的系数和起始值(A.7.21)都是实数, 由此算得的 CG 系数也必全为实数:

$$(C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm})^* = C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm}. \quad (\text{A.7.30})$$

现在证明对称性质

$$C_{j_2 m_2 j_1 m_1}^{jm} = (-1)^{j-j_1-j_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm}, \quad (\text{A.7.31})$$

即交换下标标号 1, 2 时 CG 系数只是变 $j - j_1 - j_2$ 次号.

证 起始值(A.7.21)显然有此对称性. (A.7.20)表明, 交换下标标号 1, 2 时 CG 系数变号的次数与量子数 m 无关, 因而固定 j 按(A.7.20)沿 m 递推时 CG 系数的对称性质(A.7.31)保持不变. (A.7.29)表明, $(j_1 j_2 j \pm 1 : J_1 : j_1 j_2 j)$ 对标号 1, 2 是对称的. (A.7.23)则表明

$$m_1 \hbar - m(j_1 j_2 j : J_1 : j_1 j_2 j) = \frac{(m_1 - m_2)j(j+1) - m[j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)]}{2j(j+1)} \hbar$$

对标号 1、2 反对称. 可见, 在按 (A.7.22) 沿 j 递推时, j 每改变 1, CG 系数在交换下标标号 1、2 时变号次数也改变 1, 这同样使对称性质 (A.7.31) 保持不变. 由数学归纳法断定 (A.7.31) 成立. 证毕.

下面证明对称性质

$$C_{j_1 \quad -m_1 \quad j_2 \quad -m_2}^{j \quad -m} = (-1)^{j-j_1-j_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m} \quad (\text{A.7.32})$$

证 用 $(\hat{J}_-)^{2j_1+2j_2}$ 作用于

$$|j_1 j_2 \quad j_1 + j_2 \quad j_1 + j_2\rangle = |j_1 j_1\rangle |j_2 j_2\rangle$$

两边, 左边得 $A |j_1 j_2 \quad j_1 + j_2 \quad -j_1 - j_2\rangle$, A 为正实数. 作二项式展开

$$(\hat{J}_-)^{2j_1+2j_2} = (\hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-})^{2j_1+2j_2} = \sum_{n=0}^{2j_1+2j_2} C_n^{2j_1+2j_2} (\hat{J}_{1-})^n (\hat{J}_{2-})^{2j_1+2j_2-n},$$

然后作用于上式右边, 只有一项给出不为零的结果

$$C_{2j_1}^{2j_1+2j_2} (\hat{J}_{1-})^{2j_1} (\hat{J}_{2-})^{2j_2} |j_1 j_1\rangle |j_2 j_2\rangle = C_{2j_1}^{2j_1+2j_2} A_1 A_2 |j_1 \quad -j_1\rangle |j_2 \quad -j_2\rangle,$$

A_1 、 A_2 均为正实数. 可见

$$|j_1 \quad j_2 \quad j_1 + j_2 \quad -j_1 - j_2\rangle = B |j_1 \quad -j_1\rangle |j_2 \quad -j_2\rangle,$$

B 为正实数. 由归一性知 $B = 1$. 这就证明了起始值 (A.7.21) 有对称性质 (A.7.32).

在 (A.7.20) 中取上层符号将 $C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m}$ 沿 m 减小的方向递推, 取下层符号将 $C_{j_1 \quad -m_1 \quad j_2 \quad -m_2}^{j \quad -m}$ 沿 $-m$ 增加的方向递推, 相应递推系数的值是一样的. 这使得在这种递推中对称性质 (A.7.32) 保持不变. (A.7.22) 左边的递推系数和右边第二项的递推系数都是 m 的偶函数, 而右边第一项的递推系数则是 m 和 m_1 的奇函数. 这使按 (A.7.22) 沿 j 递推时, j 每改变 1, CG 系数在变换 $(m_1, m_2, m) \rightarrow (-m_1, -m_2, -m)$ 下变号的次数也改变 1, 从而保持对称性质 (A.7.32) 不变. 由数学归纳法知 (A.7.32) 成立. 证毕.

由 (A.7.31) 推知

$$C_{j_1 m_1 j_1 m_1}^{j m} = 0, \quad \text{若 } j - 2j_1 \text{ 为奇数.} \quad (\text{A.7.33})$$

由 (A.7.32) 推知

$$C_{j_1 0 j_2 0}^{j 0} = 0, \quad \text{若 } j - j_1 - j_2 \text{ 为奇数.} \quad (\text{A.7.34})$$

由 (A.7.22), (A.7.20) 和 (A.7.29) 得

$$\begin{aligned}
C_{j_1 j_1 j_2 m_2}^{j-1 j-1} &= \left[j_1 - (j-1) \frac{j(j+1) + j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)}{2j(j+1)} \right] \\
&\times \sqrt{\frac{2j(2j+1)}{(j_1-j_2+j)(j_1+j_2+j+1)}} C_{j_1 j_1 j_2 m_2+1}^{j j} \\
&- \frac{2j^2}{j+1} (j_1+j_2-j)(j-j_1+j_2+1) \\
&\times \sqrt{\frac{(2j-1)! (j_1-j_2+j+1)(j_1+j_2+j+2)}{(2j+3)! (j_1-j_2+j)(j_1+j_2+j+1)}} C_{j_1 j_1 j_2 m_2+2}^{j+1 j+1}. \quad (\text{A.7.35})
\end{aligned}$$

由(A.7.21)出发,按此式递推,用数学归纳法可得

$$C_{j_1 j_1 j_2 j-j_1}^{j j} = \sqrt{\frac{(2j_1)! (2j+1)!}{(j_1-j_2+j)! (j_1+j_2+j+1)!}}. \quad (\text{A.7.36})$$

注意此式右端恒正.利用这一性质可证明对称性质

$$C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m} = (-1)^{j_2+m_2} \sqrt{\frac{2j+1}{2j_1+1}} C_{j_2 m_1 - m_2 j m}^{j_1 m_1}. \quad (\text{A.7.37})$$

证 (A.7.20)可改写为

$$\begin{aligned}
\sqrt{(j_1 \pm m_1)(j_1 \mp m_1 + 1)} C_{j_1 m_1 \mp 1 j_2 m_2}^{j m} &= \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m \pm 1} \\
&- \sqrt{(j_2 \pm m_2)(j_2 \mp m_2 + 1)} C_{j_1 m_1 j_2 m_2 \mp 1}^{j m}.
\end{aligned}$$

它与 $(-1)^{m_2} C_{j_2 m_1 - m_2 j m}^{j_1 m_1}$ 的递推关系(A.7.20)相同,因此

$$C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m} = A (-1)^{m_2} C_{j_2 m_1 - m_2 j m}^{j_1 m_1}. \quad (\text{A.7.38})$$

其中 A 与角动量的投影量子数无关.将此式两边平方后对 m_1, m_2 和 m 求和,由 CG 系数的归一性得

$$2j+1 = A^2(2j_1+1),$$

从而

$$|A| = \sqrt{\frac{2j+1}{2j_1+1}}.$$

现在只剩下 A 的符号待定.由于它与投影量子数无关,可用 $m=j, m_1=j_1$ 的特殊情形来定.由(A.7.36)知,(A.7.38)左边为正;由(A.7.31)和(A.7.36)知,右边 CG 系数的符号由因子 $(-1)^{j_1-j_2-j}$ 确定.由于在此特殊情形下 $m_2=j-j_1$,A 的符号为 $(-1)^{j_2}$,从而有

$$A = \sqrt{\frac{2j+1}{2j_1+1}} (-1)^{j_2}.$$

代入(A.7.38)即得(A.7.37). 证毕.

4. 表达式

由(A.7.20)知

$$C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j j} = - \sqrt{\frac{(j_2 + m_2)(j_2 - m_2 + 1)}{(j_1 - m_1)(j_1 + m_1 + 1)}} C_{j_1 m_1 + 1 j_2 m_2 - 1}^{j j}.$$

反复利用此式, 最后再用(A.7.36)得(如 $m_1 + m_2 = j$)

$$\begin{aligned} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j j} &= (-1)^{j_1 - m_1} \\ &\times \sqrt{\frac{(2j+1)! (j_1 + j_2 - j)! (j_1 + m_1)! (j_2 + m_2)!}{(j_1 + j_2 + j + 1)! (j_2 + j - j_1)! (j + j_1 - j_2)! (j_1 - m_1)! (j_2 - m_2)!}}. \end{aligned} \quad (\text{A.7.39})$$

由此式出发, 按(A.7.20)递推, 由数学归纳法可证

$$\begin{aligned} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m} &= \sqrt{\frac{(2j+1)(j_1 + j_2 - j)! (j_1 - m_1)! (j_2 - m_2)! (j + m)! (j - m)!}{(j_1 + j_2 + j + 1)! (j_2 + j - j_1)! (j + j_1 - j_2)! (j_1 + m_1)! (j_2 + m_2)!}} \\ &\times \sum_k (-1)^{j_1 - m_1 + k} \frac{(j_1 + m_1 + k)! ((j_2 + j - m_1 - k)!)}{k! (j_1 - m_1 - k)! (j - m - k)! (j_2 - j + m_1 + k)!}, \end{aligned} \quad (\text{A.7.40})$$

其中 $m = m_1 + m_2$, 求和范围由阶乘自变量非负的条件决定.

八、伯努利多项式与伯努利数 欧拉求和公式^①

1. 伯努利多项式的定义与母函数

泰勒展开

$$\frac{te^{xt}}{e^t - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \varphi_n(x) \quad (\text{A.8.1})$$

的系数 $\varphi_n(x)$ 为 x 的 n 次多项式, 称为伯努利多项式. 此式左边为伯努利多项式的母函数.

^① 取材于王竹溪, 郭敦仁, 《特殊函数概论》, 科学出版社, 1979.

2. 伯努利数

在(A.8.1)中取 $x=0$ 得

$$\frac{t}{e^t - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \varphi_n(0). \quad (\text{A.8.2})$$

另一方面,

$$\frac{t}{e^t - 1} = \frac{t}{2} \frac{e^{t/2} + e^{-t/2}}{e^{t/2} - e^{-t/2}} - \frac{t}{2} = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{t^{2k}}{(2k)!} B_k - \frac{t}{2}.$$

由于第一等号后的第一项为 t 的偶函数, 第二等号后的求和号下只含 t 的偶次项. 比较此二式得

$$\left. \begin{aligned} \varphi_0(0) &= 1, & \varphi_1(0) &= -\frac{1}{2}, \\ \varphi_{2k}(0) &= (-1)^{k-1} B_k, & \varphi_{2k+1}(0) &= 0, \quad k=1, 2, \dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.8.3})$$

$B_k, k=1, 2, \dots$, 称为伯努利数.

3. 伯努利多项式的表达式与递推关系

由(A.8.2)得

$$\frac{te^{xt}}{e^t - 1} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{k!} \varphi_k(0) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{t^l}{l!} x^l = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \varphi_k(0) x^{n-k},$$

其中 $\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$ 为二项式系数. 与(A.8.1)比较得伯努利多项式的表达式

$$\varphi_n(x) = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \varphi_k(0) x^{n-k}, \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (\text{A.8.4})$$

由(A.8.2)知

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{e^t - 1}{t} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{k!} \varphi_k(0) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{t^{l-1}}{l!} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{k!} \varphi_k(0) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} t^{n-1} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\varphi_k(0)}{k!(n-k)!}. \end{aligned}$$

可见

$$\varphi_0(0) = 1, \quad \sum_{k=0}^{n-1} \frac{1}{k!(n-k)!} \varphi_k(0) = 0, \quad n \geq 2. \quad (\text{A.8.5})$$

其中第二式具体给出递推关系

$$\begin{aligned}
2\varphi_1(0) + \varphi_0(0) &= 0, \\
3\varphi_2(0) + 3\varphi_1(0) + \varphi_0(0) &= 0, \\
4\varphi_3(0) + 6\varphi_2(0) + 4\varphi_1(0) + \varphi_0(0) &= 0, \\
\dots\dots \quad \dots\dots
\end{aligned}$$

由此可解得(A.8.3)并算得其中的伯努利数

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30}, \dots \quad (\text{A.8.6})$$

这样便定得了表达式(A.8.4)中的常数.

4. 互余宗量关系

$$\varphi_n(1-x) = (-1)^n \varphi_n(x). \quad (\text{A.8.7})$$

证 由(A.8.1)知

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \varphi_n(1-x) = \frac{te^{(1-x)t}}{e^t - 1} = \frac{-te^{-xt}}{e^{-t} - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} (-1)^n \varphi_n(x).$$

比较两边同次项系数即得(A.8.7). 证毕.

5. 伯努利多项式的微商

由表达式(A.8.4)知

$$\begin{aligned}
\frac{d\varphi_n(x)}{dx} &= \sum_{k=0}^{n-1} \binom{n}{k} (n-k) \varphi_k(0) x^{n-k-1} \\
&= n \sum_{k=0}^{n-1} \binom{n-1}{k} \varphi_k(0) x^{n-1-k} = n\varphi_{n-1}(x), \\
\frac{d^l \varphi_n(x)}{dx^l} &= \frac{n!}{(n-l)!} \varphi_{n-l}(x). \quad (\text{A.8.8})
\end{aligned}$$

6. 达布(Darboux)公式

$$\begin{aligned}
&\varphi^{(n)}(0)[f(x) - f(a)] \\
&= \sum_{m=1}^n (-1)^{m-1} (x-a)^m [\varphi^{(n-m)}(1)f^{(m)}(x) - \varphi^{(n-m)}(0)f^{(m)}(a)] \\
&\quad + (-1)^n (x-a)^{n+1} \int_0^1 \varphi(t) f^{(n+1)}[a + (x-a)t] dt, \quad (\text{A.8.9})
\end{aligned}$$

其中 f 是 a 点到 x 点的直线上有足够高次微商的函数, $\varphi(t)$ 是 t 的任意 n 次多项式.

证 可直接验证

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_{m=1}^n (-1)^m (x-a)^m \varphi^{(n-m)}(t) f^{(m)}[a+(x-a)t] &= -(x-a) \varphi^{(n)}(t) \\ &\times f'[a+(x-a)t] + (-1)^n (x-a)^{n+1} \varphi(t) f^{(n+1)}[a+(x-a)t]. \end{aligned}$$

两边对 t 从 0 到 1 积分, 注意 n 次多项式的 n 阶微商 $\varphi^{(n)}(t)$ 与 t 无关, $\varphi^{(n)}(1) = \varphi^{(n)}(0)$, 即得(A.8.9). 证毕.

7. 欧拉求和公式

在达布公式(A.8.9)中取 $\varphi(t) = \varphi_n(t)$ 为伯努利多项式, 然后把 n 换成 $2n$ 得

$$\begin{aligned} \varphi_{2n}^{(2n)}(0)[f(x) - f(a)] &= \sum_{m=1}^{2n} (-1)^{m-1} (x-a)^m [\varphi_{2n}^{(2n-m)}(1) f^{(m)}(x) - \varphi_{2n}^{(2n-m)}(0) f^{(m)}(a)] \\ &\quad + (x-a)^{2n+1} \int_0^1 \varphi_{2n}(t) f^{(2n+1)}[a+(x-a)t] dt. \end{aligned}$$

由(A.8.8)、(A.8.7)和(A.8.3)知

$$\begin{aligned} \varphi_{2n}^{(2n-m)}(x) &= \frac{(2n)!}{m!} \varphi_m(x), \\ \varphi_m(1) &= (-1)^m \varphi_m(0), \\ \varphi_{2n}^{(2n)}(0) &= (2n)!. \end{aligned}$$

将这些关系连同(A.8.3)代入上式得

$$\begin{aligned} f(x) - f(a) &= \frac{x-a}{2} [f'(x) + f'(a)] \\ &\quad + \sum_{k=1}^n (-1)^k \frac{(x-a)^{2k}}{(2k)!} B_k [f^{(2k)}(x) - f^{(2k)}(a)] \\ &\quad + \frac{(x-a)^{2n+1}}{(2n)!} \int_0^1 \varphi_{2n}(t) f^{(2n+1)}[a+(x-a)t] dt. \end{aligned}$$

令 $F(x) = f'(x)$, 将 $x-a$ 记作 h , 此式成为

$$\begin{aligned} \int_a^{a+h} F(x) dx &= \frac{h}{2} [F(a+h) + F(a)] \\ &\quad + \sum_{k=1}^n \frac{(-1)^k h^{2k} B_k}{(2k)!} [F^{(2k-1)}(a+h) - F^{(2k-1)}(a)] \\ &\quad + \frac{h^{2n+1}}{(2n)!} \int_0^1 \varphi_{2n}(t) F^{(2n)}(a+ht) dt. \end{aligned}$$

依次将式中的 a 换成 $a+h, a+2h, \dots, a+(m-1)h$, 将如此得到的 $m-1$ 个式子与原式加起来便得

$$\begin{aligned} & \int_a^{a+mh} F(x) dx \\ &= h \left\{ \frac{F(a)}{2} + F(a+h) + \dots + F[a+(m-1)h] + \frac{F(a+mh)}{2} \right\} \\ &+ \sum_{k=1}^n \frac{(-1)^k h^{2k} B_k}{(2k)!} [F^{(2k-1)}(a+mh) - F^{(2k-1)}(a)] + R_n, \quad (\text{A.8.10}) \end{aligned}$$

其中

$$R_n = \frac{h^{2n+1}}{(2n)!} \int_0^1 \varphi_{2n}(t) \sum_{l=0}^{m-1} F^{(2n)}(a+hl+ht) dt. \quad (\text{A.8.11})$$

(A.8.10)即是欧拉求和公式, 简称欧拉公式. 它的左边是一个积分; 右边第一项, 即含花括号的项, 是这个积分的梯形近似公式; 第二项, 即含和号的项, 为对梯形公式的修正; 末项 R_n 为余项.

对非负整数 j 定义函数

$$\left. \begin{aligned} \xi_j(t) &= \varphi_j(t)/j!, & \text{若 } 0 \leq t < 1, \\ \xi_j(t) &= \xi_j(t \pm 1), & \text{若 } t < 0 \text{ 或 } t \geq 1. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.8.12})$$

这是一个周期为 1 的周期函数. 由(A.8.7)和(A.8.3)知, 只要 $j \neq 1$ 就有 $\varphi_j(1) = \varphi_j(0)$, $\xi_j(t)$ 是连续的. 而 $\varphi_1(0) = -\frac{1}{2}$, $\varphi_1(1) = -\varphi_1(0) = \frac{1}{2}$, $\xi_1(t)$ 在 t 为整数处有一从 $\frac{1}{2}$ 到 $-\frac{1}{2}$ 的跳跃. 利用这个函数可将(A.8.11)表为

$$\begin{aligned} R_n &= h^{2n+1} \int_0^1 \xi_{2n}(t) \sum_{l=0}^{m-1} F^{(2n)}[a+h(t+l)] dt \\ &= h^{2n+1} \sum_{l=0}^{m-1} \int_l^{l+1} \xi_{2n}(t) F^{(2n)}(a+ht) dt \\ &= h^{2n+1} \int_0^m \xi_{2n}(t) F^{(2n)}(a+ht) dt. \quad (\text{A.8.13}) \end{aligned}$$

由于

$$\xi_{2n}(-t) = \xi_{2n}(1-t) = \frac{\varphi_{2n}(1-t)}{(2n)!} = \frac{\varphi_{2n}(t)}{(2n)!} = \xi_{2n}(t),$$

$\xi_{2n}(t)$ 为偶函数. 它的傅里叶展开为

$$\xi_{2n}(t) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \cos 2k\pi t.$$

利用

$$\frac{d}{dt}\xi_j(t) = \frac{d}{dt}\varphi_j(t)/j! = \varphi_{j-1}(t)/(j-1)! = \xi_{j-1}(t),$$

$$\xi_{2j+1}(1) = (-1)^{2j+1}\xi_{2j+1}(0) = 0, \quad \text{若 } j \geq 1,$$

$$\xi_1(1) = -\xi_1(0) = \frac{1}{2},$$

可算得展开系数

$$a_0 = \int_0^1 \xi_{2n}(t) dt = \xi_{2n+1}(1) - \xi_{2n+1}(0) = 0, \quad \text{若 } n \geq 1,$$

$$a_k = 2 \int_0^1 \xi_{2n}(t) \cos 2k\pi t dt = \frac{2(-1)^{n+1}}{(2k\pi)^{2n}}. \quad \text{若 } k \neq 0, n \geq 1.$$

后一积分是经反复分部积分得到的, 只有积得的 $\xi_1(t) \cos 2k\pi t \Big|_0^1$ 有非零贡献. 于是得

$$\xi_{2n}(t) = (-1)^{n+1} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2 \cos 2k\pi t}{(2k\pi)^{2n}}, \quad n \geq 1. \quad (\text{A.8.14})$$

类似地有

$$\xi_{2n+1}(t) = (-1)^{n+1} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2 \sin 2k\pi t}{(2k\pi)^{2n+1}}, \quad n \geq 0. \quad (\text{A.8.15})$$

因此

$$|\xi_j(t)| \leq \frac{2}{(2\pi)^j} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^j}.$$

对 $j \geq 2$ 的情形

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^j} \leq 1 + \int_1^{\infty} \frac{dx}{x^j} = 1 + \frac{1}{j-1} \leq 2,$$

$$|\xi_j(t)| \leq \frac{4}{(2\pi)^j}.$$

这使得在相当普遍的条件下 $\lim_{n \rightarrow \infty} R_n = 0$. 例如, 若 $h < 2\pi$, $F^{(j)}(t)$ 有界, 即 $|F^{(j)}(t)| < A$, A 为正数, 则按 (A.8.13)

$$|R_n| < h^{2n+1} \frac{4m}{(2\pi)^{2n}} A. \quad (\text{A.8.16})$$

对一定的 m 便有 $\lim_{n \rightarrow \infty} R_n = 0$. 在此条件下欧拉公式 (A.8.10) 成为

$$\int_a^{a+mh} F(x) dx$$

$$\begin{aligned}
&= h \left\{ \frac{F(a)}{2} + F(a+h) + \cdots + F[a+(m-1)h] + \frac{F(a+mh)}{2} \right\} \\
&\quad + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k h^{2k} B_k}{(2k)!} [F^{(2k-1)}(a+mh) - F^{(2k-1)}(a)]. \quad (\text{A.8.17})
\end{aligned}$$

又若对任意正整数 j 都有 $\lim_{x \rightarrow \infty} F^{(j)}(x) = 0$, 则此式进一步简化为

$$\begin{aligned}
\int_a^{\infty} F(x) dx &= h \left[\frac{F(a)}{2} + F(a+h) + F(a+2h) + \cdots \right] \\
&\quad - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k h^{2k} B_k}{(2k)!} F^{(2k-1)}(a). \quad (\text{A.8.18})
\end{aligned}$$

基本物理常数^①

普朗克常数	$h = 6.62606876 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$
	$\hbar \equiv h/2\pi = 1.054571596 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$
真空中光速	$c = 299792458 \text{m/s}$
真空磁导率	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{H/m} = 12.566370614 \cdots \times 10^{-7} \text{H/m}$
真空介电常数	$\epsilon_0 = 1/(\mu_0 c^2) = 8.854187817 \cdots \times 10^{-12} \text{F/m}$
基本电荷	$e = 1.602176462 \times 10^{-19} \text{C} = 4.80320420 \times 10^{-10} \text{esu}$
精细结构常数	$\alpha = 7.297352533 \times 10^{-3} = 1/137.03599976$
电子质量	$m_e = 9.10938188 \times 10^{-31} \text{kg} = 0.510998902 \text{MeV}/c^2$
质子质量	$m_p = 1.67262158 \times 10^{-27} \text{kg} = 938.271998 \text{MeV}/c^2$
中子质量	$m_n = 939.56533 \pm 0.00004 \text{MeV}/c^2$
玻尔半径	$a_0 = 0.5291772083 \times 10^{-10} \text{m}$
阿伏伽德罗常数	$N_A = 6.02214199 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
玻尔兹曼常数	$k_B = 1.3806503 \times 10^{-23} \text{J/K}$

^① D. E. Groom et al., *Eur Phys. Journ.* C15(2000)1.

序

本书的前身是1989年由高等教育出版社出版的量子力学.该书是由国家教委高等学校理科物理教材编审委员会组织评选和复审后,推荐作为高等学校物理专业量子力学教材出版的,1992年获国家教委优秀教材一等奖.

教学是一项创造性的劳动,它不仅要求教师通晓所教课程的内容,而且要对内容作出最好的表达.这里主要不是指表达的技术和艺术,而是指教学过程要符合学生的认识规律.这就使教学本身成为一项有趣的研究课题,包括对课程涵盖的科学内容的研究和人们认识这些科学内容的过程(科学史)的研究,从中领悟相关的认识规律,并用于教学,对其内容常常与人们从日常经验获得的‘常识’相悖的量子力学说来尤其如此.

众所周知,量子力学是从波动力学和矩阵力学两方面几乎同时发现的.就波动力学讲,先是实验发现光的波粒二象性,德布罗意猜想一般物质都具有这种二象性.这一猜想不仅用了“由此及彼”的思想方法,而且依据了如下事实:波的频率 ν 在一定条件下是不连续的.这种不连续性和关系 $E = h\nu$ 一起可以自然地说明粒子能量 E 的量子性.不久,电子衍射实验证实了这一猜想.同时,薛定谔通过力学与光学的对比,提出了他的著名方程.用它计算氢原子能量,自然地得到了正确的结果,从而肯定这一思想路线是正确的.计算能量的定态薛定谔方程是一种本征方程.它的自然推广是为每一力学量找一个算符,用这个算符的本征方程表示相应力学量的性质.再将统计解释推广于每一力学量,就得到量子力学的一套基本原理.可见,这一认识过程本来是自然易懂的,因为它包含的实践与理论的相互促进,“由此及彼、由表及里”的思想方法,正是人们认识每一事物时都应采取的方法,不过在这里表现得更集中、更突出罢了.量子力学的发现者们的优越条件,只是比别人更熟悉当时有关的实验和理论状况,他们的天才只是思想特别准确、敏捷,没有什么神秘的地方.看来,按这一历史的线索引导学生入门是可取的.

然而,要把许多物理学家多年的思维发展在几小时内教给学生,还必须在教学法上下功夫.波动力学的创建过程中用到大量经典力学与几何光学的对比,其中包括许多分析力学内容.虽然本丛书第一卷(经典力学)中包含了创建波动力学必须的分析力学,但作为一本独立的量子力学书,不能假定读者都有良好的分析力学训练;作为面向全国量子力学课,也不能假定物理类专业三年级学生都熟悉分析力学.在量子力学课中过多地讲分析力学也有喧宾夺主之嫌.为了绕过这一困难,我

们将经典力学与几何光学的对比集中于对折射定律的分析,用较初等的知识迅速走过历史上复杂得多的长过程,以较充足的理由建立起量子力学的基本原理.在这样的引导下,学生的学习过程就以一种简洁的方式再现了人类的认识过程,像胚胎的发育以一种简洁的方式再现了生物的进化过程一样.由于学生的学习过程和人类的认识过程都遵从认识的一般规律,这种以简洁方式再现认识历史的原则在教学法上可能有其普遍意义.在我们按这一原则组织量子力学前几章的教学时,确实感到比较顺利.

作为一本教材,本书基本原理的建立是结合实际问题逐渐展开的.然而我们要求最后建立的基本原理是完备的,系统的,足以作为以后演绎的基础.通常认为,量子力学的数学基础是艰深的,只能由专著论述.例如线性自伴算符本征函数的完备性问题,一般认为要用泛函分析才能解决,而量子力学教材虽然不能假定读者通晓这方面的知识.这便迫使许多教材在这一带根本性的问题上一带而过,不予论证.其结果是在几代物理学家的心灵深处留下一片空白.这自然是一个严肃的教师和教材作者难以忍受的.经一番研究,我们发现事情并不像原来设想的那样绝望,我们可以用较初等的方法论证线性自伴算符本征函数的存在性和完备性.本书 § 3.5 包含了这一内容.当然,从数学上看,这一论证是不彻底的,因为它要求扩充态空间.然而,从量子力学方面看,特别从量子力学的通常表述形式看,态空间本不是希尔伯特空间,扩充是实际需要的.这一论证至少凸显了本征函数完备性与态空间扩充之间的关系.

在第七章,我们试图沿狄拉克^①的思路,在叠加原理的基础上建立量子力学的理论体系.我们论证了:每一力学量都有一套完备正交归一的本征态矢量系.如果我们还要求它们对应的本征值全为实数,则每一力学量便都对应一个线性自伴算符.这一论证,直接将力学量的算符表示及相关的数学性质建立在实验的态叠加原理的基础上.

正确的基本概念与深入的实际应用是相辅相成的.我们遵从这两方面并重的原则.波粒二象性是物质的基本属性.如何正确理解波动性与粒子性的关系,是在量子力学课中应当解决的问题.由于常以粒子或粒子系为对象,波动性又常与波函数的统计解释混淆,容易误以为粒子性是基本的,波动性只是粒子奇特的概率分布的表现.这种误解会导致理解困难.海森伯^②在《量子论的物理原理》一书中对这个问题作了精辟的阐述.他指出:虽然经典的粒子和经典的波动十分不同,量子的粒子和量子的波动却是同一的.粒子量子化必具波性,波动量子化必具粒子性.要表

① 见 § 7.1 的注释.

② W. Heisenberg, Die Physikalischen Prinzipien der Quantentheorie. 有中译本:W. 海森伯著,《量子论的物理原理》(科学出版社,1983).

达好这种关系,就不仅要介绍粒子的量子论,而且要介绍波动的量子论,并阐明二者的等价性.我们在第十章和第十四章安排了相关内容.不仅将它们作为实际有用的方法介绍,而且将它们作为阐明上述概念的手段.20世纪50年代以来,玻色凝聚概念在超导、超流、激光、生物物理、核物理和高能物理的广大领域变得越来越重要;近年更在极低温下实现了原子的玻色凝聚,在宏观尺度上看到了原子波;这些都表明波的量子论应在量子力学课中(而不只是在量子场论中)占适当地位.

量子力学存在独特的解释问题,在教学中引起特别的困难.由于要具备足够的实际知识才能正确地提出和解决这一问题,开始时我们总是尽力把学生的注意力引向实际,而把对解释问题的讨论放到最后.这一问题也确实是在量子力学发现半个世纪后,到20世纪70年代中才由实验解决的.这指的是对爱因斯坦可分隔原则的否定性实验裁决和对量子力学不可分隔预言的实验证实.这是近30年来量子力学基础方面的重大进展,近年更出现了重大应用的可能性.自1989年我们将这方面内容写进量子力学教材以来,已有越来越多的教材加入了这一内容.本书最后一章以此为核心详细介绍和分析了量子力学的解释问题,又称为量子力学基本问题.

大概是受确证不可分隔性的鼓舞,近年有大量与量子力学基本问题相关的实验报道.结果自然总是与量子力学的预测一致,却未能像澄清不可分隔性那样澄清对量子世界的任何基本认识.最接近达到这一目标的是干涉衍射中衍射粒子的路径识别(which way)实验,特别是这类实验中的延迟选择(delayed choice)实验^①.在这类实验中人们通过对与衍射粒子纠缠却已不与它作用的另一粒子的测量识别衍射粒子的路径.这种识别的结果同样导致衍射图案的消失.可见衍射图案的消失不是衍射粒子受测量仪器不可控制的作用的结果.特别在延迟选择的实验中,对与衍射粒子纠缠的另一粒子的测量延迟到了衍射粒子进入探测器之后,即在探测衍射粒子之前,对与它纠缠的另一粒子也未作测量,衍射图案的消失与测量仪器的作用更无关系.实验结果与量子力学的预测一致表明,将衍射图案的消失归因于测量仪器不可控制的作用并非量子力学的固有内容,而是海森伯和哥本哈根学派当时对双狭缝衍射理想实验的分析.由于我们从未跟随哥本哈根学派作这种分析,而且认为从量子力学看这类实验的结果是理所当然的,因此不在正文中介绍这类实验的细节.有兴趣的可参阅所列文献.量子力学确实还有基本问题要由实验解决.在作者看来,这莫过于测量中波包编缩的真实性问题.本书§20.2对此作了一些分析,并期待着新的实验结果.

近几十年,量子力学的理论形式和应用也都有一些重大进展,其中成熟的部分自应反映到教材中.对此,除在各有关章节零星地有所反映外,我们在第十七章集中介绍形式理论,第十八章介绍量子作用量原理和费曼路径积分.它们都既是理论

^① Y.-H. Kim et. al. *Phys. Rev. Lett.* (84)(2000)1.

的深化,又是实际应用中的有力工具.

在教学中我们遵循“讲清楚”的原则,决不回避问题.一切定理、公式和结论都给出适当的证明.这不仅为了帮助读者踏实掌握理论,也为了训练读者一丝不苟的认真态度,并表明这是可以做到的.当然,这并非易事.如前所述,有些证明要用较深的数学,我们就设法改作初等证明.在不可避免地一定要用超出物理类专业三年级水平的数学时,我们就给出数学附录,其中不仅给出所需的内容,也给出这些内容的证明.

为使读者能由浅入深,循序渐进,也为适应不同类型、不同深度课程的不同需要,本书采用了多层次螺旋上升的结构.前六章在建立基本原理的同时,也讲述原理在定态和跃迁、分立谱和连续谱(势垒穿透和散射)、以及轨道运动和自旋等方面的应用,可作为一个较小和较浅课程的教材.在这样使用时还可略去一些较深的内容(如 § 2.3, § 3.4, § 3.5, § 5.4, § 6.6 和 § 6.7 等),再加入后面几章中的一些较基本的内容(如 § 7.1, § 7.2, § 10.1, § 10.3, § 11.2 和 § 11.3 等).跃迁在 § 5.5 中是以磁共振为例讲的.选择这个例子(而不是原子光谱)出自多方面的考虑.首先,这是一个二能级系统,能精确求解,可用来简单明了地说明关于跃迁的基本概念,如共振和色散等.二能级系统的量子论现已被广泛用于许多实际问题的模型理论中.其次,它不仅是量子电子学和核物理实验方法等学科中直接有用的材料,而且通过举一反三启发人们了解原子钟和磁场、磁矩精确测量等技术的一般原理.最后,它适宜于作为经典电磁场引起的跃迁来考虑,无需将电磁场量子化,这正是一门量子力学小课所能做到的.

第七章总结并在较高水平上系统讲述基本原理.第八章到第十五章在新基础上进一步讲述各方面的应用.前十五章合起来可作为一个完整的非相对论量子力学课的教材.使用中也可略去一些较深或较专门的内容(如 § 8.5, § 8.6, § 9.2~§ 9.6, § 10.4, § 14.2~§ 14.4, § 15.6 和 § 15.7 等),加入后面几章中较基本的内容(如 § 19.1 和 § 19.2 等).后面几章余下的部分和前十五章中略去的部分一起,可以成为一门高等量子力学课的教材.它可以是研究生课,也可以是本科生的选修课,与前面的量子力学课相衔接.在作者看来,量子力学是一门统一的,完整的学科,将它划分为量子力学和高等量子力学两门课是人为的.划分会因人而异,因时而异.因此教材以统一起来为宜.

以上所提当然都只是建议.读者和教师可按自己的想法使用本书.写书是创造,用书也是创造.本书中较深或较专门的内容都写成相对独立的,可随意增减而不影响对其余部分的理解.安排它们的目的是为读者和教师准备好自由选材的广阔余地.

本书尽可能将公式写成与单位制无关的形式.这一方面可免去单位制的困扰,另一方面也便于表现客观规律的内在美.在必须选用一定单位制的地方,按规定采

用国际单位制(SI). 由于高斯制长期在物理界通行, 至今仍在各种文献和学术活动中广泛使用, 对重要的物理量本书同时给出在高斯单位制中的值.

与 1989 年版相比, 本书除订正一些印刷错误和文字修改外, 主要作了以下增修: 1. 将用于氢原子问题的缔合拉盖尔多项式改为广义拉盖尔多项式, 以便用于更广泛的问题. 例如, 它使我们能将相对论氢原子问题讲得更透彻, 不仅给出能谱的精细结构, 还求出归一化的定态波函数. 2. 彻底讲解了两片平行金属箔的卡什米尔效应, 为此增加了一个关于伯努利数和欧拉求和公式的附录. 3. 扩大了相干态的内容, 增加了压缩态的内容. 除 § 14.4 讲解电磁场的相干态和压缩态外, 还在第十章末增加两节, 讲解简谐振动和一般波场的相干态和压缩态. 4. 在 § 17.4 关于微扰展开的讲解中, 增加了在 \hat{H}^0 有简并的情况下如何选择正确零级近似态的一般讲解, 使这一节成为定态微扰展开的完整理论. 5. 作为不可分隔性的应用, 在第二十章增加了一节关于态的远程传递和量子通讯的内容, 其中还提出了统计可分隔性概念, 用以讲解超光速量子通讯的不可能. 现在有些量子力学教材还包括了量子算法理论. 这种算法用到态叠加和态纠缠等量子概念, 有其它算法不能比拟的优点. 但从根本上讲是一种算法理论而不是一种量子理论. 我们决定不将它收入本书.

由于时间仓促, 未能对本书作更多的校正和修改. 自己也觉得还有许多不足之处. 希望同仁和读者多提宝贵意见, 使作者能在今后的校正和修改中使本书臻于完善.

张启仁

2001 年 1 月 15 日于

北京大学承泽园

目 录

第一章 历史背景和基本实验事实	1
§ 1.1 经典物理学的成熟与危机	1
§ 1.2 光的量子性	1
§ 1.3 物质的量子性	3
§ 1.4 旧量子论	4
§ 1.5 物质波假设及其实验证实 量子力学的诞生	5
§ 1.6 波函数的统计解释及其对运动状态的描述	7
习题一.....	9
第二章 定态薛定谔方程及其在一维问题中的应用	10
§ 2.1 定态薛定谔方程.....	10
§ 2.2 一维谐振动.....	12
§ 2.3 WKB 半经典近似 玻尔-索末菲量子化条件	18
§ 2.4 周期场中的运动 固体能带.....	22
§ 2.5 若干定性讨论.....	23
习题二	26
第三章 力学量与状态	28
§ 3.1 算符及其本征方程.....	28
§ 3.2 算符运算与算符的组成.....	29
§ 3.3 线性自伴算符的性质.....	32
§ 3.4 本征方程与变分原理.....	36
§ 3.5 线性自伴算符本征函数系的存在性与完备性.....	38
§ 3.6 力学量能同时确定的条件 完备力学量组.....	40
§ 3.7 任意力学量的统计分布、平均值和均方差	44
§ 3.8 测不准关系.....	46
习题三	48
第四章 中心场中的定态运动和自旋	50
§ 4.1 轨道角动量和宇称.....	50

§ 4.2	分离变量与一般讨论	55
§ 4.3	氢原子及类氢离子	58
§ 4.4	球形方势阱	64
§ 4.5	$\frac{1}{2}$ 自旋	66
§ 4.6	轨道角动量与自旋角动量相加 一个粒子的总角动量	72
§ 4.7	自旋轨道耦合引起的能级劈裂 碱金属原子光谱的双重线	76
	习题四	79
第五章	状态随时间的变化	81
§ 5.1	波函数完全描述状态与状态变化的薛定谔方程	81
§ 5.2	概率守恒与概率流	83
§ 5.3	势垒穿透 方势垒	85
§ 5.4	势垒穿透 WKB方法 α 衰变	89
§ 5.5	自旋态之间的跃迁 磁共振现象 二能级系统	93
§ 5.6	力学量的平均值随时间的变化 守恒量	97
§ 5.7	量子力学的经典极限 波包的经典运动	99
	习题五	103
第六章	散射问题	105
§ 6.1	二体系统 相对运动与质心运动的分离 质心系与实验室系	105
§ 6.2	截面与散射振幅 散射过程的描述	109
§ 6.3	李普曼-许温格方程及其级数解 玻恩近似	114
§ 6.4	带电粒子在一电荷分布上的散射	118
§ 6.5	分波法	119
§ 6.6	库仑散射 带电粒子间散射的分波法	125
§ 6.7	复合粒子的碰撞 非弹性过程	130
	习题六	133
第七章	基本原理的归纳与补充	135
§ 7.1	态 态的叠加原理 态矢量及其表象	135
§ 7.2	力学量 算符及其表象	138
§ 7.3	不同表象间的么正变换	142
§ 7.4	态的变换性质与力学量 对易关系	144
§ 7.5	概率守恒与态随时间变化的么正不变性 哈密顿量及其自伴性	147
§ 7.6	对称性与守恒量	149

§ 7.7 态矢量与算符的协同么正变换 量子力学在么正变换下的不变性	150
§ 7.8 薛定谔图像 海森伯图像 相互作用图像 正则量子化方法	151
习题七	153
第八章 转动与角动量	156
§ 8.1 无穷小转动与角动量算符	156
§ 8.2 角动量的本征值与本征态	157
§ 8.3 角动量相加 CG 系数与 W 系数	160
§ 8.4 不可约张量及其矩阵元 维格纳-艾卡定理	167
§ 8.5 任意转动下态矢量的变换 转动函数	170
§ 8.6 刚体的转动 对称与不对称陀螺	174
习题八	180
第九章 代数方法与动力学对称	182
§ 9.1 一维谐振动	182
§ 9.2 氢原子与 $O(4)$ 动力学对称	184
§ 9.3 三维各向同性简谐运动 $SU(3)$ 动力学对称	189
§ 9.4 李代数与变换群	192
§ 9.5 李代数的表示和不可约表示	198
§ 9.6 能级按李代数不可约表示的分类 强子谱	206
习题九	210
第十章 全同粒子系统与量子化波场 宏观量子力学	212
§ 10.1 全同性原理及其数学表示 波函数的交换对称性	212
§ 10.2 波函数的对称化 玻色统计与玻色凝聚	215
§ 10.3 波函数的反对称化 泡利原理与费米统计	218
§ 10.4 粒子数表象 二次量子化或波场的量子化 对波粒二象性的进一步了解	220
§ 10.5 超流体 速度环量的量子化	229
§ 10.6 超导 迈斯纳效应与磁通量量子化	231
§ 10.7 简谐振动的相干态与压缩态	234
§ 10.8 玻色子波场的相干态 粒子数与相角的测不准关系 压缩态	241
习题十	245
第十一章 粒子系在中心场中的运动 原子	247
§ 11.1 守恒量与能级分类	247

§ 11.2	氦原子的初步理论	249
§ 11.3	变分法及其在氦原子中的应用	252
§ 11.4	原子中的独立粒子运动 自洽场方法	255
§ 11.5	原子的壳层结构和周期律	262
	习题十一	265
第十二章	定态微扰法及其应用	267
§ 12.1	微扰法的一般讨论	267
§ 12.2	一维非简谐振动	271
§ 12.3	电场对原子的作用 斯塔克效应	273
§ 12.4	磁场对原子的作用 塞曼效应	275
§ 12.5	原子中的 LS 耦合	278
§ 12.6	jj 耦合与中间耦合	283
	习题十二	287
第十三章	原子间力 分子及其他	290
§ 13.1	绝热近似	290
§ 13.2	氢分子	291
§ 13.3	交换力 共价键和铁磁性	293
§ 13.4	分子轨道概念	295
§ 13.5	双原子分子的守恒量与能级分类	298
§ 13.6	双原子分子的振动和转动 能谱	300
§ 13.7	范德瓦耳斯(van der Waals)力	302
	习题十三	304
第十四章	电磁场与电磁作用	306
§ 14.1	电磁场的正则量子化 光子	306
§ 14.2	光子数确定的状态	311
§ 14.3	真空态与真空涨落的可观察效应	315
§ 14.4	相干态 激光 光场的压缩态	319
§ 14.5	电磁作用与规范不变性	322
§ 14.6	阿哈罗诺夫-玻姆(AB)效应	325
	习题十四	328
第十五章	跃迁问题	329
§ 15.1	跃迁过程的描述与跃迁振幅	329
§ 15.2	跃迁的微扰论	330
§ 15.3	一级电磁跃迁 光的辐射和吸收 黑体辐射和激光的产生	335

§ 15.4	光电效应	340
§ 15.5	电偶极跃迁 磁偶极跃迁 电四极跃迁 电磁跃迁的多极分类	344
§ 15.6	色散 能量时间测不准关系	354
§ 15.7	时间反演对称性 倒易定理	357
	习题十五	361
第十六章	相对论量子力学	363
§ 16.1	克莱因-戈登方程 核力程与介子质量	363
§ 16.2	狄拉克方程	365
§ 16.3	狄拉克方程在洛伦兹变换下的不变性 $\frac{1}{2}$ 自旋	369
§ 16.4	平面波解 负能量态 空穴和反粒子	375
§ 16.5	中心场中的运动 氢原子	378
§ 16.6	狄拉克方程的二次形式 电子在平面电磁波中和在均匀恒定 磁场中的运动	388
§ 16.7	非相对论近似 自旋磁矩与自旋轨道耦合能	392
§ 16.8	定义在类空超曲面上的态 量子力学的多时形式	395
	习题十六	397
第十七章	形式理论	399
§ 17.1	李普曼-许温格方程 入态和出态 S 矩阵和 T 矩阵	399
§ 17.2	三体问题 法捷耶夫方程 少体问题概述	406
§ 17.3	盖尔曼-骆定理	409
§ 17.4	微扰展开	413
§ 17.5	戈德斯通图与戈德斯通定理 相连展开	418
§ 17.6	哈特里-福克方法与布鲁克勒方法	422
	习题十七	425
第十八章	量子力学的拉格朗日形式	426
§ 18.1	许温格的量子作用量原理	426
§ 18.2	费恩曼的路径积分	430
§ 18.3	受迫振动	432
§ 18.4	复平面上的解析函数空间与态空间 复平面上的路径积分	438
§ 18.5	变频振子的受迫振动	444
	习题十八	448
第十九章	系综与量子统计	450

§ 19.1	纯系综与混合系综 密度算符和冯·诺伊曼方程	450
§ 19.2	$\frac{1}{2}$ 自旋系统的极化	452
§ 19.3	稳态系综与正则系综	454
§ 19.4	开放系统 约化密度算符 对偶定理和主方程	455
§ 19.5	信息量及其守恒 熵增加原理	459
	习题十九	465
第二十章	量子力学与客观世界	466
§ 20.1	统计解释与由此产生的问题	466
§ 20.2	测量与波包编缩 量子力学的多世界解释	467
§ 20.3	爱因斯坦可分隔原则与贝尔不等式 量子力学不可分隔预言的实验证实	471
§ 20.4	态的远程传递与量子通讯 态不可克隆定理 统计可分隔性与超光速通讯不可能	476
§ 20.5	隐变量理论的启迪	479
§ 20.6	客观性 完备性及其他	483
	习题二十	484
附录		486
	一、厄米多项式	486
	二、广义拉盖尔多项式	488
	三、勒让德多项式与球谐函数	490
	四、贝塞尔函数	497
	五、合流超比函数	508
	六、 δ 函数	513
	七、CG系数	516
	八、伯努利多项式与伯努利数 欧拉求和公式	525
基本物理常数		532