Principles of Quantum Mechanics (I)



俄罗斯物理精品译丛

量子力学原理(上)

[俄罗斯] 布洛欣采夫 著　　叶蕴理　金星南 译

哈爾濱工業大學出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

liang zi li xue yuan li (shang)

由黑龙江省精品图书出版工程专项资金资助出版



$\sum_{i=0}^{588}$ 刘培杰数学工作室

培杰数学国际文化传播中心
www.impj.cn
刘培杰数学工作室网站
http://lpj.hit.edu.cn

策划编辑 刘培杰 张永芹
责任编辑 张永芹 关虹玲
封面设计 孙茜艾

哈尔滨工业大学出版社 刘培杰数学工作室
联系地址：哈尔滨市南岗区复华四道街10号
邮　　编：150006
联系电话：0451-86281378　13904613167
E-mail：lpj1378@163.com
微　　信：impjpp

ISBN 978-7-5603-5795-9
9 787560 357959 >
定价 38.00 元

上架建议：物理 / 量子力学



俄罗斯物理精品译丛

量子力学原理（上）(I)

Principles of Quantum Mechanics (I)

[俄罗斯] 布洛欣采夫 著

叶蕴理 金星南 译

HITP
哈爾濱工業大學出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 提 要

本书主要介绍了量子力学原理，共为10章.第1章量子理论的基础；第2章量子力学的基础；第3章力学量用算符的表示；第4章态在时间上的改变；第5章力学量在时间上的改变；第6章量子力学对古典力学和光学的关系；第7章表象的基本理论；第8章在势能场中微观粒子的运动理论；第9章带电微观粒子在电磁场中的运动；第10章电子的本征力矩和磁矩(自旋).

本书适合大学物理专业的学生和研究生、物理爱好者阅读和收藏.

图书在版编目(CIP)数据

量子力学原理.上/(俄罗斯)布洛欣采夫著；叶蕴理，金星南译.—哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2016.1

ISBN 978-7-5603-5795-9

Ⅰ.①量… Ⅱ.①布…②叶…③金… Ⅲ.①量子力学 Ⅳ.①O413.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第003953号

策划编辑 刘培杰 张永芹

责任编辑 张永芹 关虹玲

封面设计 孙茵艾

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街10号 邮编150006

传 真 0451-86414749

网 址 http://hitpress.hit.edu.cn

印 刷 哈尔滨市工大节能印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张15.75 字数343千字

版 次 2016年1月第1版 2016年1月第1次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-5795-9

定 价 38.00元

(如因印装质量问题影响阅读，我社负责调换)

◎第二版导言

这本《量子力学原理》的第二版，正如第一版（在1944年出版的《量子力学导论》），基本上是根据著者在以罗蒙诺索夫命名的国立莫斯科大学物理系多年授课的讲义而编成的.

这讲义的自然发展促使我在这第二版中做了许多修改和补充.

关于在量子力学中的态的概念以及关于测不准关系的讨论的那一章曾经做了主要的修改，在这一版里说得更加清楚了.在这新版中也讨论了量子力学的方法论的问题，并批判了现在国外流行着的量子理论的唯心观念.此外，还增加了一些关于近年来量子力学应用的进一步发展的内容.

有如在第一版中一样，在这书中我企图使初学量子力学者对于这门科学的物理基础和数学工具有正确的了解，并且从这门科学的主要应用方面来说明它的成就.

和我在一起工作的同志们所提出的许多宝贵意见，使本书有很多改进，我向他们致十二分的谢意.我特别要向德拉平娜（С. И. Драбина）、马尔科夫（М. А. Марков）、苏科洛夫（А. А. Соклов）、苏伏洛夫（С. Г. Суворов）、费恩贝格（Е. А. Фейнберг）致谢.莫斯科大学哲学讨论会上的讨论和苏联科学院理论物理研究所内的讨论，使本书最后一章的完成，得到很大的帮助.

我还要向莫斯科大学物理系的学生们致谢，他们曾协助修正第一版的误刊和其他错误的地方.

绪论

近数十年来，原子现象的科学不但在近代物理学中成为重要的一章，并且在近代技术中也获得广大的应用.

就最表面来看这特别的原子现象领域，已经可以发现新的特点，这种特点和在宏观世界领域内所看到的特点有本质上的区别.

我们首先在微观世界中所碰到的是原子性. 简单的基本粒子完全由一定的特征(如电荷、质量等)标记着，凡是同样的粒子所有的这些特征都是相同的.

像这样的原子性在宏观世界中是不存在的. 宏观物体是许许多多基本粒子的集合，宏观现象的规律也就是许许多多粒子的集合所特有的规律.

这些都指明假使用研究宏观物体的类似方式来研究微观粒子，那就要犯方法论的错误. 在古典力学中的物质点是具有抽象的、理想的形态，这完全不是微观粒子，而是宏观物体，它的大小与在问题中所涉及的距离来比要小得多.

微观世界的原子性不仅在于微观粒子有一定的特征，它同时也由力学运动的某种绝对度量的存在所表现出来. 这种度量就是普朗克(Plank)常数 $h=1.05\times10^{-27}\,\mathrm{erg}\cdot\mathrm{s}$. 这常数在微观粒子的力学中具有头等重要的意义. 物理学家久已疏忽了由量变到质变的规律，并且企图把原子现象的观察保留在古典宏观理论的范畴中. 普朗克常数的发现是第一次严重地警告：把宏观领域中的定律机械地搬到微观领域中去是没有根据的.

在20世纪的20年代发现了许多新奇的实验事实，这些事实迫使人们彻底放弃了这条路径. 曾经指明的是电子表现着波动特性：如果电子束通过晶体，那么这些粒子在屏上面的分布就好像是具有适当波长的波的强度的分布. 我们得到在古典力学中所没有的微观粒子的绕射①现象. 后来又证明了这种现象不但为电子所具有，而普遍地为其他一切粒子所具有. 这样，就发现了一种原则上新颖的并十分普遍的规律.

微观粒子的运动在很多方面看起来与波的运动较近，而与质点沿轨道的运动较远. 绕射现象和粒子沿轨道运动的假定是根本不相容的. 在古典力学中轨道概念是基本观念之一，所以用古典力学的原理来分析微观粒子的运动是不适当的.

对于微观世界的个体应用“粒子”这个名词时，使我们要联想到这种粒子与古典力学的物质之间的相似性，但要知道实际上它们之间是差得很远的.

在本书中许多地方，我们为简单起见用“粒子”来代替“微观粒子”，那时必须注意上面的说明.

古典力学只是某种近似，它适于研究质量大的物体在变化很小的场(宏观场)中的运动。在这些条件下，普朗克常数没有重要性，可以认为它是小得可以忽去. 绕射现象也变成不主要. 在尺度小的领域内(在微观世界的领域内)，量子力学代替古典力学. 这样，微观粒子的运动是量子力学所研究的对象.

量子力学是统计的理论. 例如，利用量子力学可以预言从晶体反射到照相板上的电子平均地是怎样分布的，但是对于每一个个别电子所射到的位置，则只能给出几率性的判断：“某处发现这电子的几率若干”.

这和我们在统计力学中所碰到的情况相似. 但是量子力学和古典统计力学之间还有深刻的差别.

古典统计力学是建立在牛顿(Newton)力学的基础上的. 牛顿力学可以描述每一颗粒子的历史，以致原则上可以给出每一个个别样品的历程.

和统计力学相反，近代量子力学不是建立在任何个体的微观过程的理论上

---

① 我国现有人把“绕射”改称“衍射”.

的.它一开始就和统计集合——系综——打交道.这些统计系综是用宏观的古典物理学的特征(如冲量、能量、坐标等)来确定的.所以在量子力学中说到微观现象再发生,例如同一实验的重复,那就是指微观物理现象的宏观条件的再产生,即指同样的统计系综的实现.

因此量子力学是在微观粒子对于宏观测量仪器的关系上来研究微观粒子的统计系综.用这些宏观测量仪器可以确定所谓"粒子的态",即固定统计系综.

在上述所提问题的范围内,量子力学是在20世纪原子物理学发展中的巨大成就,现在原子物理学已经超出物理学的界限而蹈进新的工程技术的领域内了.

目录

第 1 章　量子理论的基础　//1

§1　光量子的能量和冲量　//1
§2　光量子的能量守恒定律和冲量守恒定律在实验上的证明　//4
§3　原子性　//7
§4　玻尔理论　//11
§5　辐射的初步量子理论　//13
§6　黑体辐射　//17
§7　德布罗意波·群速度　//18
§8　电子、原子、分子的绕射　//22

第 2 章　量子力学的基础　//27

§9　德布罗意波的统计解释　//27
§10　微观粒子的位置的几率　//29
§11　态的叠加原理　//31
§12　微观粒子的冲量的几率　//33
§13　坐标的函数和冲量的函数的平均值　//35

§14　量子力学的统计系综　//36
§15　测不准关系　//40
§16　对于测不准关系的引证　//45
§17　测量仪器的作用　//51

第3章　力学量用算符的表示　//56

§18　线性自轭算符　//56
§19　数量的平均值和平均平方差的普遍公式　//60
§20　算符的本征值和本征函数以及它们的物理意义·“量子化”　//61
§21　本征函数的基本性质　//64
§22　测量结果的几率的普遍计算法　//67
§23　各种力学量可以同时测量的条件　//70
§24　微观粒子的坐标算符和冲量算符　//71
§25　微观粒子的冲量矩算符　//73
§26　能量算符与哈密顿函数　//77
§27　哈密顿算符　//78

第4章　态在时间上的改变　//82

§28　薛定谔方程　//82
§29　粒子数目的守恒　//87
§30　定态　//90

第5章　力学量在时间上的改变　//92

§31　算符对于时间的导数　//92
§32　量子力学中的运动方程·恩费斯脱定理　//94
§33　运动积分　//97

第6章　量子力学对古典力学和光学的关系　//99

§34　从量子方程到牛顿方程　//99
§35　从含有时间的薛定格方程到古典的哈密顿-雅可比方程　//104
§36　量子力学与光学　//107

第7章　表象的基本理论　//111

§37　量子体系的态的各种表象　//111
§38　表明力学量的算符的各种表象·矩阵　//113

§39　矩阵和对于它们的演算　//115
§40　在矩阵形式下的算符所表示的数量的平均值和谱的定义　//120
§41　在矩阵形式下的薛定谔方程和算符对于时间的关系　//122
§42　么正变换　//125
§43　从一时间到另一时间的么正变换　//128
§44　密度矩阵　//130

第8章　在势能场中微观粒子的运动理论　//134

§45　前言　//134
§46　谐振子　//135
§47　在能量表象中的振子　//141
§48　在有心力场中的运动　//143
§49　在库仑场中的运动　//149
§50　氧原子的光谱和波函数　//154
§51　在单价原子中电子的运动　//161
§52　原子中的电流·磁子　//164
§53　二原子分子的量子能级　//166
§54　在周期场中电子的运动　//172

第9章　带电微观粒子在电磁场中的运动　//181

§55　任意电磁场　//181
§56　在均匀磁场中带电自由粒子的运动　//186

第10章　电子的本征力矩和磁矩(自旋)　//189

§57　实验证明电子自旋的存在　//189
§58　电子的自旋算符　//192
§59　自旋函数　//195
§60　泡利方程　//198
§61　光谱线在磁场中的分裂　//201
§62　在可变磁场中的自旋运动　//205
§63　总冲量矩的性质　//208
§64　考虑电子自旋时原子光谱项的编序,光谱的多重结构　//212

编辑手记　//217

量子理论的基础

第1章

§1 光量子的能量和冲量

光的量子理论的产生是先于量子力学的发展的. 在19世纪末,好像对于光的本质有两种观点的争论:微粒观点和波动观点的争论,最后波动观点在麦克斯韦(Maxwell)理论所赋予的形式下获得了胜利. 关于电磁波的赫兹(Hertz)实验,列别捷夫(Лебедев)的光压存在的证明,以及由于实验物理学家的实验所得到的其他事实,显然无可争辩地证明了麦克斯韦的观点的正确性.

但是光的电磁理论的成就不是没有缺点的. 虽然所有关于光的传播的问题可用波动理论成功地解决,但是一系列关于光的发射和吸收的重要现象,则在波动观念的范畴内不能直接说明. 例如,虽然经过许多理论物理学家的努力,但在波动理论的基础上所推得的黑体辐射谱的能量分布规律,不但结果和实验明显地不符,而且还有内在矛盾.

在1901年,普朗克(Plank)找到了与实验相符合的在热平衡下绝对黑体辐射谱的能量分布规律. 这个规律是量子理论发展的出发点. 这规律的基础是假定物质发出光和吸收光具有不连续的特性,并且假定光为一个一个有限部分——光量子——发出或吸收.

这种光量子的能量 ε 是和光的振动频率 ω 成正比的，并且可用下列等式表示

$$\varepsilon = h\omega \tag{1.1}$$

这里 $h = 1.05 \times 10^{-27}$ erg·s 是大家所知道的普朗克常数①.

当爱因斯坦(Einstein) 指出了除能量 ε 外必须还要用冲量 $p = \frac{\varepsilon}{c}$(这冲量的方向和光的传播方向相符合) 来描述光量子后，光量子的表示才得到完善的形式.

如果引入波矢量 $\boldsymbol{k}$，它的分量等于

$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda}\cos\alpha, k_y = \frac{2\pi}{\lambda}\cos\beta, k_z = \frac{2\pi}{\lambda}\cos\gamma$$

式中 λ 是波长，而 $\cos\alpha, \cos\beta, \cos\gamma$ 是光波法线的方向余弦，于是光量子的冲量公式可以写为矢量形式

$$\boldsymbol{p} = h\boldsymbol{k} \tag{1.2}$$

公式(1.1)，(1.2) 是光的量子理论的基本方程，这两个方程把光量子的能量 ε 和冲量 $\boldsymbol{p}$ 同单色平面波的频率 ω 和波长 λ 联系起来，而这单色平面波的传播方向是由向量 $\boldsymbol{k}$ 决定的.②

光的量子理论的深刻意义不是在于我们把光当作由具有能量 $h\omega$ 和冲量 $h\boldsymbol{k}$ 的粒子所组成的气体(这种表示由于它的明显性来说是有用的，但却是片面的)，而是在于微观体系(电子、原子、分子等) 和光之间的能量交换与冲量交换是由一种光量子的产生与另一种光量子的消灭的方式进行的.

在对于光(正确地说，一般对于任何电磁辐射) 作用在任何体系上应用能量与冲量守恒定律时，这种看法得到正确的表现. 为了明确起见，我们将更具体地称为“碰撞” 来代替相互作用.

我们用 E 和 $\boldsymbol{P}$ 表示某体系在“碰撞” 前的能量和冲量，又用 E' 和 $\boldsymbol{P}'$ 表示这体系在“碰撞” 后的能量和冲量；其次用 $h\omega$ 和 $h\boldsymbol{k}$ 表示光量子在“碰撞” 前的能量和冲量，用 $h\omega'$ 和 $h\boldsymbol{k}'$ 表示光量子在“碰撞” 后的能量和冲量.

这里“碰撞” 这个名词的正确意义是这样的：在相互作用的结果下，具有频率 ω 和方向 $\boldsymbol{k}$ 的电磁波的能量和冲量各减小 $h\omega$ 和 $h\boldsymbol{k}$(光量子的消灭)，但另一种具有频率 ω' 和方向 $\boldsymbol{k}'$ 的电磁波的能量和冲量各增加 $h\omega'$ 和 $h\boldsymbol{k}'$(光量子的产

---

① 在旧的文献中所用的普朗克常数 h 常比这值大 2π 倍，即 6.61×10^{-27} erg·s，并且用频率 $\nu = \frac{1}{T}$ 来代替旋转频率 $\omega = \frac{2\pi}{T}$(T 为振动周期). 这里的常数在旧文献中是用 $\hbar$ 来表示的.

② 公式(1.1)，(1.2) 是假定对于任何频率 ω 都适合的；它们对于可见光和 γ 射线都是同样适合的. 所以现在对于光量子，γ 射线量子等都简称为“光子”.

生).在形式上我们就说,光量子($h\omega$,$h\boldsymbol{k}$)和体系"碰撞",并改变了它的能量和冲量($h\omega'$,$h\boldsymbol{k}'$),正好像我们在说古典粒子的碰撞一样.

在我们所采用的标记下,能量守恒定律和冲量守恒定律可表示如下

$$h\omega + E = h\omega' + E' \tag{1.3}$$

$$h\boldsymbol{k} + \boldsymbol{P} = h\boldsymbol{k}' + \boldsymbol{P}' \tag{1.4}$$

这两个方程一共包含三种基本过程:光的吸收、辐射、散射.

如果 $\omega' = 0(\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{0})$,则方程(1.3),(1.4)表示光量子 $h\omega$ 的吸收;如果 $\omega = 0(\boldsymbol{k} = \boldsymbol{0})$,则这些方程决定光量子 $h\omega'$ 的辐射.

如果 ω 和 ω' 都不等于零,则这些方程是关于光的散射的;这时量子的 $h\omega$,$h\boldsymbol{k}$ 变成另一种能量为 $h\omega'$ 和冲量为 $h\boldsymbol{k}'$ 的量子.

在公式(1.3),(1.4)下的能量守恒定律和冲量守恒定律,与光的波动观念和光的微粒观念都有矛盾,而一般地,这些定律是不能放在古典物理学观念的范畴中来说明的.

按照波动理论,波场的能量不是由波的频率 ω 来确定的,而是由形成这场的波的振幅来确定的.在另一方面,波的振幅和振动频率之间没有任何普遍关系,但这种关系却把个别量子的能量和波的振幅联系起来.假定一光束在它的路径上遇到一透明薄板.一部分光被它反射,一部分光透过它.按照波动理论,入射波、透射波和反射波的振幅将不同.如果现在我们不问量子的能量 ϵ 和波的振幅的联系怎样,我们能够得到这样的结论:量子的能量在这三光束中是不相同的.但是依照式(1.1),不改变光的频率就不可能改变量子的能量,一部分量子常"染"成与原来量子不同的颜色.

所以我们如果假定量子的能量是由振幅所确定的,那么从这假定就要得出这样的结论:入射光束,反射光束,透射光束的颜色要不同了.但实际上当光通过透明体时,人们得不到这样的结果.

这样的假定也是不适当的.光量子是在空间某处的粒子,类似某种"浮"在波上的东西.

光量子按照它的定义(方程(1.1),(1.2))是和单色平面波联系起来的.这种波是在空间上和在时间上的无穷的简单周期过程.但是量子在任何地方可以找到的假定是和波的彻底的周期性相矛盾的,正弦波一经某种变形,它就不再是一种正弦波,而是各种正弦波的集合.

因此,当应用守恒定律式(1.3),(1.4)时,我们应该了解到古典观念对于表示在原子世界中存在的现象是不足够的.我们不可能在这里叙述这些守恒定律的近代的解释.那里我们要碰到比本书的对象(粒子体系的量子力学)更复杂(场的量子理论)的问题.在守恒定律式(1.3),(1.4)所规定的范围内来考虑光量子的观念,对于我们来说,将是足够的了.

§2　光量子的能量守恒定律和冲量守恒定律在实验上的证明

爱因斯坦曾指出，守恒定律式(1.3)可以用来解释古典观念所不能了解的光电效应的规律. 这效应的本质是这样的：当金属表面受到了光的作用，电子就由金属发出①.

这里所观察到的规律不符合于古典的解释. 实验证明，光电子的速度只与光的频率 ω(对于某一种金属来说)有关，而与入射光的强度完全没有关系. 后者只决定在单位时间内由金属发出的电子的数目.

对于这现象的模型，无论考虑得怎样周密，但电子速度的增加按照牛顿定律是与作用力成正比的. 这作用力等于电子的电荷 e 与光波的电场强度 $\vec{\mathscr{E}}$ 的乘积(光波的磁场作用可以忽去). 所以电子所获得的速度应与 $\mathscr{E}$ 成正比，而动能则与 $\mathscr{E}^2$ 成正比，即与光的强度成正比. 但实际上所观察到的并不是这样的. 越非(Иоффе)与杜波隆拉瓦夫(Добронравов)② 指出当光的强度微弱的时候，也能观察到光电效应，并且指出电子是按照统计规律由金属射出，只是电子的平均数目与入射光束的强度成正比. 特别重要的是密立根(R. A. Millikan)的实验结果，这结果严格地指出，在光电效应中所放出的电子的能量完全由光的频率决定，而不是由它的强度决定的.

但是如果把能量守恒定律式(1.3)应用于光电效应上，则这结果成为很明显的. 假定频率为 ω 的单色光照在金属的表面上. 因为把电子从金属取出来要耗费一定量的功，如果我们用 χ 来表示这功(人们称它为从金属中取出电子的功)，那么电子在金属中的原始能量应认为等于 $-\chi$. 在光电效应下光量子完全被吸收，即 $h\omega'=0$. 吸收光量子后的电子的能量 E 等于 $\frac{1}{2}m_0v^2$，其中 m_0 是电子的质量，而 v 是电子从金属中放出时的速度. 结果，方程(1.3)在我们所考虑的情况下取这种形式③

$$h\omega-\chi=\frac{m_0v^2}{2} \tag{2.1}$$

---

① 光电效应的规律曾由斯托莱托夫(А. Г. Столетов)、哈尔瓦克斯(W. Hallewacks)、李奇(A. Righ)等研究过.

② 参考 П. С. Тартаковский, Кванты света, ГИз, 1928.

③ 在这种情况下，方程(1.4)没有意义，因为它简单地证明，光量子的冲量将全部传给金属块.

这就是著名的爱因斯坦的光电效应方程.

依照这方程,光电子的能量$\frac{m_0 v^2}{2}$与光的频率ω呈线性的增加.如果用控制电势V来测量电子的能量,则$eV=\frac{1}{2}m_0 v^2$(有如密立根曾做的那样),于是在图(V,ω)中的直线的斜度可以决定数值$\frac{h}{e}$.既知电荷e,从实验决定斜度后,可以求出h.密立根曾指出这h的值与在黑体辐射理论中所得到的值相同.因此证明了把方程(1.3)应用在光电效应上的正确性.

现在,爱因斯坦方程是奠定电子仪器理论基础的基本方程之一.①

方程(1.3),(1.4)在实验上曾由康普顿(Compton)研究散射着的X射线的频率与散射角的关系所证明.康普顿取电子对原子结合得很弱的物质(白蜡、石墨)作为散射光的物质.因为X射线的量子能量很大,所以在计算时可以忽略电子在原子中的能量(至少对于原子最外层的电子可以这样考虑),而把电子当作自由的静止粒子.由于这点,我们可认为电子的原始能量E与它的冲量$\boldsymbol{P}$等于零.

电子和X射线的量子碰撞后,它的能量可以变为很大,所以我们要用相对论公式,这些公式考虑粒子的质量与它的速度的关系.根据相对论,具有速度v而运动的电子的动能是等于

$$\boldsymbol{E}'=\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}-m_0 c^2 \tag{2.2}$$

其中m_0是电子的静止质量,c为光速,而冲量等于

$$\boldsymbol{P}'=\frac{m_0 \boldsymbol{v}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \tag{2.3}$$

把这些数值代入式(1.3),(1.4),并注意$E=0$,$\boldsymbol{P}=\boldsymbol{0}$,我们得到

$$h\omega=h\omega'+m_0 c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1\right) \tag{2.4}$$

$$h\boldsymbol{k}=h\boldsymbol{k}'+\frac{m_0 \boldsymbol{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}\left(\beta=\frac{v}{c}\right) \tag{2.4'}$$

此处ω与$\boldsymbol{k}$是入射辐射的频率和波矢量,而ω'与$\boldsymbol{k}'$是散射辐射的频率和波

---

① 密立根实验的详细情况可参阅 Harnwell and Livingood, Experimental Atomic Physics, 1936, § 75; П. С. Тартаковский, Кванты света ГИз, 1928; R. A. Millikan, Electrons (+ and −), Protons, Photons, Neutrons, Mesotrons and Cosmic rays (1947).

矢量.

由第一个方程可直接得出$\omega>\omega'$.由此可见散射辐射的波长比入射辐射的波长大.这结论是由康普顿的实验所证实的,可是照古典理论,散射光的频率必须与入射光的频率相等(瑞利(Rayleigh)散射).

由方程(2.4)与(2.4′)引出一个重要的结论:自由电子不能吸收光而只能散射光.实际上,完全吸收就是$\omega'=0$(和$\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{0}$).于是由式(2.4′)得出$\boldsymbol{k}$和$\boldsymbol{v}$是同一方向的.所以式(2.4′)可以写成标量形式

$$hk=\frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

把这方程和方程(2.4)合起来,对于光的吸收,我们得到

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1=\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

由此$\beta=0$,并推得$k=0$.从这点就证明吸收是不可能的.

在上面所考虑的光电效应中,量子整个地吸收,光电效应只是可能由于这个原因:电子与金属结合着,要把它取出来必须要耗费功χ.

为了要能证实方程(2.4),问题提在康普顿面前的是从这些方程决定散射光的频率ω'与散射角θ的关系.在图1中,直线OA表示原始X射线的传播方向.方向OC为观察被电子所散射的光线的方向.图1中所画的平行四边形表示入射量子的冲量$h\boldsymbol{k}$是散射量子的冲量$h\boldsymbol{k}'$和电子的冲量$\boldsymbol{P}'$之和.角θ是散射角,而角α是原始量子的冲量和碰撞后的电子(即所谓"反冲电子")的冲量之间的角度.要求出角θ与散射量子之值$h\omega'$之间的关系,我们可取方程(2.4)在两个互相正交轴OA与OB上的投射.注意,$|\boldsymbol{k}|=\frac{\omega}{c}$,而$|\boldsymbol{k}'|=\frac{\omega'}{c}$我们求得

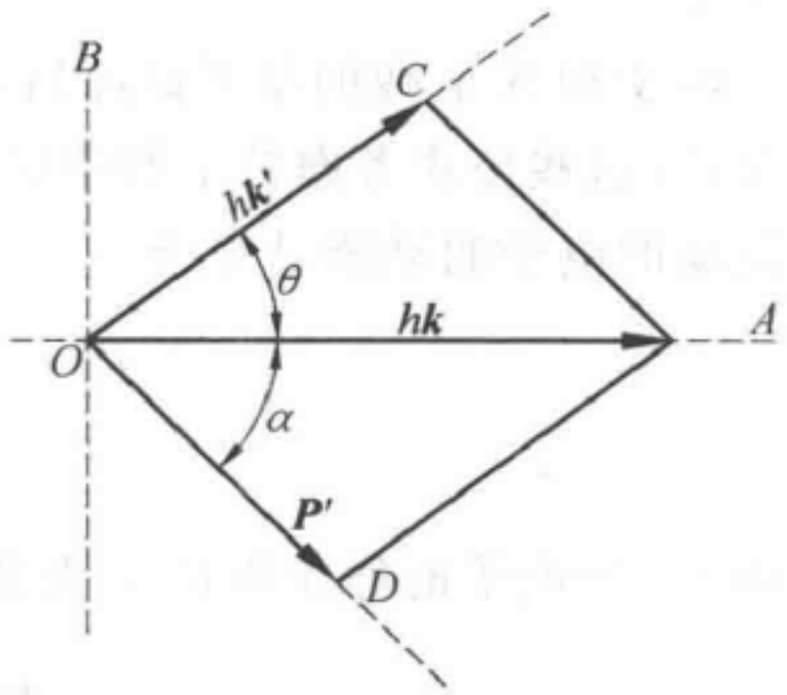


图1　康普顿平行四边形

$$\frac{h\omega}{c}=\frac{h\omega'}{c}\cos\theta+\frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}}\cos\alpha$$

$$0=\frac{h\omega'}{c}\sin\theta-\frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}}\sin\alpha$$

用简单的代数方法,从这些方程可以把β与角α消去,而得到

$$\omega-\omega'=\frac{2h}{m_0c^2}\omega\omega'\sin^2\frac{\theta}{2}$$

此处 ω 用 $\frac{2\pi c}{\lambda}$ 代入，ω' 用 $\frac{2\pi c}{\lambda'}$ 代入，我们容易求得波长的变化

$$\Delta\lambda=\frac{4\pi h}{m_0c}\sin^2\frac{\theta}{2} \tag{2.5}$$

这公式是由康普顿求得的. 把观察散射光的角度改变，并且在实验时测量波长的改变 $\Delta\lambda$，康普顿与吴有训曾把他们的测量结果与公式(2.5) 的理论推测相比，他们得到与理论完全相符合的结果①.

所以康普顿的实验指出光量子冲量存在的假定是完全正确的，而光量子冲量的值是由公式(1.2) 所决定的.

我们注意，在威尔逊云雾室中所得到的照相，在某种情况下可以确定在康普顿效应时的散射量子的射出方向以及反冲电子的路径与能量，这样可以明显地看到我们在图 1 中所指出的电子冲量与光量子冲量的相加情形②.

在公式(2.5) 中所遇到的长度 $\Lambda=\frac{h}{m_0c}=3.9\times10^{-11}$ cm 叫作康普顿长度. 这长度在电子的相对论理论中是一个基本数值，这长度是微观世界所特有的尺度之一. 知道了 $\Delta\lambda$，可以求出 Λ，由此可决定 h，因此康普顿效应还给出求 h 的一种方法. 在某些现象中，常数 h 是起重要作用的，这种现象称之为量子现象，其中每一种现象可以用来决定常数 h.

由此可以知道，量子现象是不能用古典理论来解释的. 按照古典理论，假定场与微观体系的能量交换是连续的，$h=0$，并且当光对于自由电子散射时，不会得到任何频率变动($\Delta\lambda$ 与 h 是成正比的，参考式(2.5)). 用古典理论直接计算就导出这样的结果. 在频率 ω 的交流电场的作用下，电子被迫做这种频率的振动. 这样就产生了电荷 e 的频率 ω 的振动. 这种振动又产生具有同样频率的交流场(由于场方程的直线性)，结果散射光与入射光具有同样的频率.

§3 原子性

在微观世界中，我们遇到一系列简单的所谓的基本粒子. 这些粒子是质子、中子、电子、正电子. 同样光子与中微子也是基本粒子③. 近几年来又发现了介

---

① 关于这实验的详细情形，请参阅前面所提出的搭搭科夫斯基(П. С. Тартаковский) 的书.

② 参考搭搭科夫斯基的书.

③ 在原子核 β 蜕变时以及(可能) 介子蜕变时放出的无静止质量的中性粒子.

子，这种粒子的质量比电子约大几百倍①. 同一种基本粒子的所有样品的质量、电荷以及其他性质都是相同的，并不能被改变②. 近代物理学中确实知道基本粒子的唯一改变方式是从一种粒子转变成另一种粒子. 在这时候，粒子或是整个地消灭，或是整个地重新产生.

在我们这本专门研究非相对论量子力学的书中，我们仅考虑这种过程：粒子能量的改变比它本身的静止能量 $E_0 = m_0 c^2$ 小得多. 关于基本粒子的转变过程是超出非相对论力学的范畴的③.

微观世界所特具的并形成它的重要特征的原子性不仅为基本粒子所特有，由基本粒子所组成的复合粒子（例如分子、原子、原子核等）也具有原子性.

这种原子性是由于两种情况所引起的. 第一，每种复合粒子是完全由确定的基本粒子所组成的（例如氢原子是由一个质子与一个电子所组成的）. 第二，复合粒子的内态是不连续的，对于每一复合粒子存在着一系列完全确定的可能态，每一个互相分离着的态可用跳跃的方式变到另一个态上. 因此，不是任何作用都能使复合体系从例如它的最低能态（即所谓正常态）转移到它的邻近的“受激”态上去的.

如果外界作用的能量不足以使体系从正常态转移到受激态，那么当外界作用停止的时候，体系仍旧停留在未受作用时的这一态上（在“正常”态上）. 由于这点，受了任何外界作用的原子体系在很大的界限内停留在它未受作用以前的态上，或转移到完全确定的新的态上. 这种复合原子体系的态的变化的跳跃性是化学家所提供的原子不可分割性的观念的物理（真正明确的看法是不知道的）原因，以及物理学家在运动理论中可以把原子当作不变的质点的原因. 这种不变性和不可分割性只是当外界作用没有达到某种强度的时候是适合的；当达到了这种强度，复合粒子就可转移到它的邻近的态上去.

鉴于基本粒子的特征是相同的以及复合粒子的态是不连续的，微观世界的

---

① 阿利哈诺夫（А. И. Алиханов）与阿利哈宁（А. И. Алиханьян）分析宇宙线组元的工作时明确地指出具有质量从 150 倍到 20 000 倍电子质量的各种介子的存在.

② 所谓基本粒子仍然不能否认也可以像复杂粒子那样改变它们的内态. 很可能介子是一种内部可以激发（例如转动态的改变）的基本粒子的实例，各种介子实际上可能只是一种处在各种不同态下的粒子. 对于核子（即组成原子核的粒子，质子和中子）理论上也许有这种类似的可能性. 基本粒子理论至今还是在萌芽状态中，所以还不能说出任何确切的话. 但现在已经到了应该重新考虑各种粒子的基本性质的观念的时候了.

③ 光子和中微子具有静止质量 $m_0 = 0$. 所以在任何能量下，它们是相对论性粒子，而不能用非相对论量子力学来研究.

关于量子力学应用范围的详细情形可参阅 §128.

粒子不具有个别的“形态”.在电子或氢原子的固有特征上不能反映出对于它们所发生过的事件.

在宏观领域中,情形就不同了.起始相同的宏观体系(在宏观世界中一般地是可以达到这种相同性的),即使外界作用差别不大,经过一个时候,可以变为完全不同的体系.对于宏观体系常常可在某种程度上记下它的历史,并且,当体系越是复杂,记录可以越是丰富.

微观体系所特有的态的不连续性可用实验方法来证实.弗兰克(Franck)与赫兹用电子束(即电流)通过汞蒸汽指出了,所通过的电流与电子能量的关系表现有极大和极小(如在图2中所表示的那样).最初,当电子能量不超过4.9 eV时,电子束通过汞蒸汽时不损失能量(事实上当电子与整个汞原子碰撞时产生某种能量交换;但是由于汞原子的质量比电子的质量大得多,并且碰撞是弹性的,所以这种能量交换可以忽去),因此电流随电压的增加而增加.但是电子能量刚达到4.9 eV,电流即下降,因为电子与汞原子碰撞时开始损失能量,而汞原子的内态改变了.

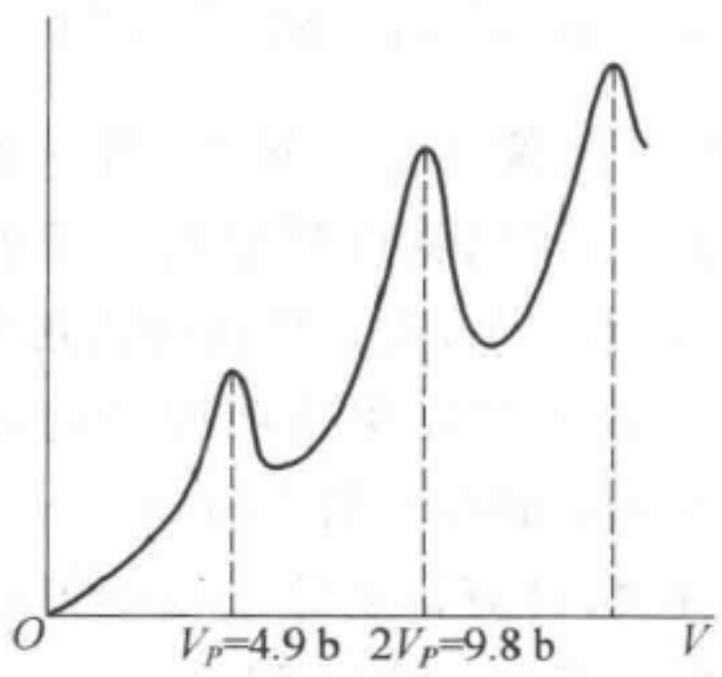


图2　弗兰克与赫兹实验的结果

由这实验也证明了汞原子内能的可能值是不连续的,与汞原子正常态相邻的能态的能量比正常态的能量大4.9 eV①.

史登(Stern)和盖拉赫(Gerlach)指出了原子的转动冲量(动量矩)也如能量一样只具有某种不连续的数值.史登和盖拉赫测量了原子的磁矩.这磁矩是由原子内部的电流引起的,因为原子内部的电流是由电子运动所引起的,于是原子的磁矩与转动冲量之间是有联系的,我们将在 §52 与 §63 中再讨论这种联系.史登和盖拉赫的实验的要点是把一狭窄的原子束通过非均匀磁场.如果原子具有磁矩 $\vec{\mathfrak{M}}$,那么在强度 $\vec{\mathfrak{H}}$ 的磁场中它具有势能

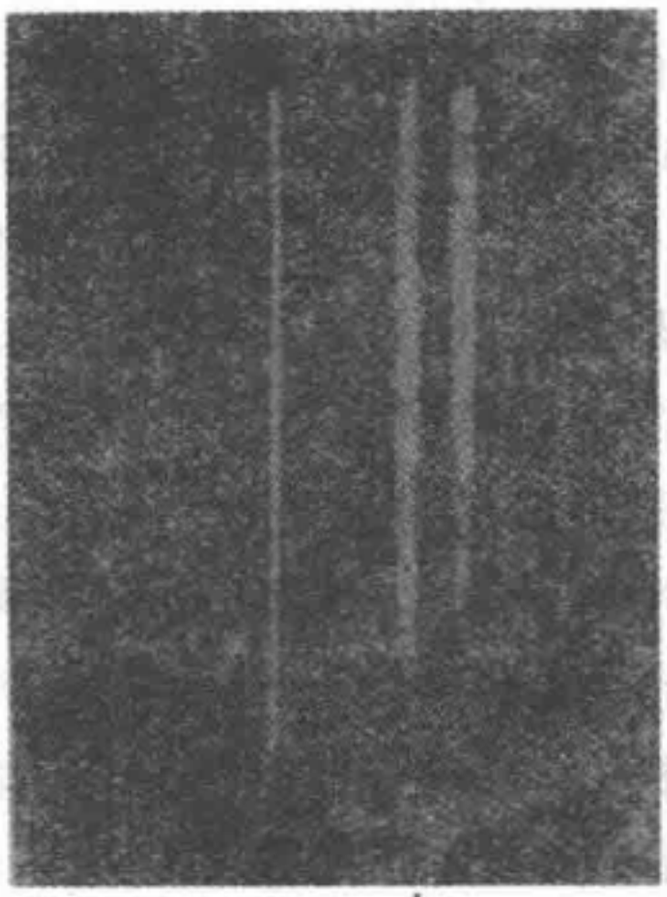
$$U=-(\vec{\mathfrak{M}}\vec{\mathfrak{H}})=-\mathfrak{M}\mathfrak{H}\cos\alpha$$

式中 α 是磁场方向和原子磁矩方向之间的角度.非均匀场作用在原子上的力(假定场沿 OZ 轴的方向改变)等于

① 弗兰克与赫兹实验的详细情形可以参考下列各书:О. Д. Хволвсон, Курс физики,增订本,第一册,Госиздат,1926;Harnwell and Livingood, Experimental atomic physics,1935.

$$F=-\frac{\partial U}{\partial z}=\mathfrak{M}\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial z}\cos\alpha$$

场的陡度是和原子束的方向正交的，因此力 F 使得原子在原始运动方向上发生偏移. 如果原子的磁矩对磁场的所有排列方向都是可能的，则从古典物理的观点力 F 可取从 $-\mathfrak{M}\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial z}$ 到 $+\mathfrak{M}\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial z}$ 间的一切数值.



a　　b

图 3　在磁场中钠蒸汽束的分裂

a 为磁场不存在时；b 为磁场存在时

各种原子的偏移是不同的，当原子束射到照相板上，我们就得到限制原子束的缝的模糊像. 事实上，我们得到缝的两个明晰像(图 3). 这实验结果证明原子的磁矩只能有两种分立的排列的方向 $\cos\alpha=\pm 1$.

其次，计算证明原子束的偏移值相应于下列原子磁矩的值 $\mathfrak{M}$

$$\mathfrak{M}_B=\frac{eh}{2\mu c}=9\times 10^{-21}(\mathrm{cm}\cdot\mathrm{g}\cdot\mathrm{s})$$

其中 e 是电子的电荷，μ 是电子的质量，c 是光速. 这值首先是由玻尔(N. Bohr)在理论上根据量子理论求得的，并称为玻尔磁子. 它好像是磁矩的量子.

史登和盖拉赫所发现的现象叫作空间量子化，因为这现象正是说明磁矩对于磁场的排列方向的分立性. 在上述的转动冲量和磁矩间的关系的基础上，可以说史登和盖拉赫的实验证明了转动冲量的可能值也是不连续的.

以后我们还要证明(第 10 章) 史登和盖拉赫所观察到的原子的磁矩不是由电子轨道运动所引起的(这在开始时是那样想过的)，而是由电子本身存在着的本征磁矩所引起的①.

从现在对于我们感兴趣的普遍观点上来看，我们可以说史登和盖拉赫的实验证明整个原子的磁矩具有量子化的分立数值. 因此这实验对于原子所特有的可能态的不连续性获得了一个新的证据②.

从上面所描述的实验开始，关于证明原子体系的态的不连续性的实验的数目是很多很多的.

---

① 这是对于史登与盖拉赫的第一次实验中所用的在正常态下的 H 与 Ag. 在普遍情况下，原子的磁矩是由电子的轨道运动以及这些电子的本征磁矩所决定的.

② 关于史登与盖拉赫实验的详细情形可参考在前面所提过的书：Harnwell and Livingood, Experimental atomic physics.

我们还要请读者注意这个事实:原子的态的不连续性同样地也存在于其他一类现象中.按照古典统计力学的最普遍原理,在温度 T 下达到平衡状态的体系的一个自由度所得到的平均能量等于 $\frac{1}{2}kT$,此处 $k=1.36\times10^{-16}\ \mathrm{erg}\cdot(\mathrm{kW}\cdot\mathrm{h})^{-1}$ 是玻尔兹曼(Boltzmann)常数.根据这个原理,例如,单原子气体的每一原子的平均能量是 $\frac{3}{2}kT$,它的热容量是 $\frac{3}{2}k$.这理论的结论是被实验很好地证实的.但是这结论含有一个不明显的假定:原子好像是具有三个自由度(相当于重心的三个坐标)的质点.例如,大家都知道原子 He 是由三个粒子(一个原子核和两个电子)所组成的.我们假定这些电子不能输出或吸收能量,因此在气体中电子不参与热平衡的建立.按照古典力学这假定是不可能的.因为按照古典力学,如果具有能量 E 的稳恒运动,则就有能量与 E 差得很小的运动,这就是原子的电子和原子碰撞时可以取得或输出能量,即可以参与能量平均分布的成立.反之,从量子理论的观点上看,原子在广大的范围内实际上可以认为只具有三个自由度的客体.依照量子理论必须要有有限能量 ΔE,才能把原子从它的正常态转移到它的邻近的受激态上去.所以如果 $\Delta E\gg\frac{3}{2}kT$,则电子和原子碰撞时不能被激发,而原子可作为"坚实的"质点.它的内部自由度像是"冻结着"似的.

§4 玻尔理论

为了说明前节所考虑的原子体系的不连续性,玻尔曾提出把普郎克常数 h 引入运动定律中来改造古典力学.这种改造是这样的:玻尔假定古典力学所容许有的一切运动,原子体系中不是全部能实现的,能实现的只是其中几种选择过的运动.玻尔建立了特殊的选择规则,这规则我们不打算在这里讨论①.利用这规则可以找到氢原子的能量所取的可能数值,但是玻尔的方法对于比较复杂的原子体系(例如 He 原子)就不完善了.玻尔的假定(或称为玻尔假设)应用在原子的能量上是这样的:原子的能量 E 只能取不连续的量子数值

$$E=E_1,E_2,\cdots,E_n,\cdots,E_m,\cdots \tag{4.1}$$

我们将要看到,现代理论不需要这样的假设,并且,一般地不认为态的不连续性是量子体系的必然的特征.虽然这样,玻尔假设到现在还是正确的,因为它

① 玻尔理论在 L. Brillouin, L'atome de Bohr, Paris(1931) 书中有详细的说明:或俄文本 Л. Бриллузн, Атом Бора, ОНТИ, 1935.

可以认为是实验事实的直接表示.

玻尔假设与古典辐射理论是有矛盾的,因为按照古典辐射理论,激发着的原子是连续地辐射的,所以它的能量能够取在容许能级之间的值.因此玻尔已经站在量子观点(§1)上了,按照这种观点,能量是以一个一个有限的部分——光量子——辐射的.当我们把能量守恒定律与玻尔原子的态的不连续性的假设结合起来,我们就得到首先由玻尔所写出的定律.这定律把原子可能辐射或吸收(原子光谱)的频率 ω_{mn} 和该原子所特有的量子能级 E_n 结合起来.即我们得到①

$$h\omega_{mn} = E_m - E_n \tag{4.2}$$

这方程不是别的,而是光在辐射或吸收时的能量守恒定律;这是旧的玻尔理论的一个假设(玻尔"频率规则").

把方程(4.2)除以普郎克常数 h,我们所得到的量子体系所吸收或辐射的频率常可表为两种频率之差的形式

$$\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n, \omega_m = \frac{E_m}{h}, \omega_n = \frac{E_n}{h} \tag{4.3}$$

这些频率叫作光谱项.

远在玻尔理论之前,李兹(Ritz)由纯粹经验确定所观察到的原子的频率可以表为二项之差(李兹"组合原则").所以式(4.3)也可以认为是李兹经验规则的表示式.

在李兹的组合原则中,我们也遇到古典理论与实验间的一个基本矛盾.如果电子存在于原子中,于是电子进行周期运动或近周期运动.在一度空间运动的简单情况下,电子的坐标 $x(t)$ 可以展为傅里叶(Fourier)级数

$$x(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} x_n \cdot e^{i\omega_n t} \tag{4.4}$$

式中 $\omega_n = n\omega_1$,而 ω_1 是基音的频率,ω_n 是 $n-1$ 级的泛音的频率.频率 ω_n 的辐射的强度 I_n 是由 $n-1$ 级泛音的振幅(即数量 x_n)所决定(参考 §85)的.按照古典理论,频率能排成一行

$$\omega = \omega_1, \omega_2, \cdots, \omega_n, \cdots \tag{4.5}$$

同样地,相当于这些频率的强度 I_n 与振幅 x_n 也可排列成行.这个很普遍的古典理论的结论是和李兹的经验原则相矛盾的;因为按照李兹原则,实验所观

---

① 对于吸收,我们在式(1.3)中假定:$\omega' = 0, E' = E_m, E = E_n < E_m, \omega = \omega_{mn}$;对于辐射,在式(1.3)中假定:$\omega' = \omega_{mn}, E' = E_n, E = E_m, \omega = 0$.

察到的频率常常由两个数 n 与 m(项的序数)① 所确定,在行内所列的不是频率而是项$\left(\omega_n=\frac{E_n}{h}\right)$,频率则排列在正方形的表("矩阵") 中

$$\boldsymbol{\omega}=\begin{bmatrix} 0 & \omega_{12} & \omega_{13} & \cdots & \omega_{1n} & \cdots \\ \omega_{21} & 0 & \omega_{23} & \cdots & \omega_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \omega_{m1} & \omega_{m2} & \omega_{m3} & \cdots & \omega_{mn} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \end{bmatrix} \tag{4.6}$$

相当的强度 I_{mn}(或振动振幅 x_{mn}) 也可用类似的表来列入.

这个矛盾似乎是可以解决的,如果假定每一个频率 ω_{mn} 是一个基音,并且对于每一个相应着它本身的一个特殊的自由度. 这样,原子像钢琴,它的每一自由度像音键. 但是我们就要假定很多的、实际上无限多的自由度存在,而这又加深了古典力学对于原子的热容量的预测与事实间的矛盾.

最后还要注意这种情况:玻尔理论虽然在最简单的氢原子的情况下可以确定频率 ω_{mn},即氢原子的光谱,但这理论对于这些频率的辐射强度 I_{mn} 以及相当于它们的吸收系数则丝毫没有提到. 这些强度的计算对于玻尔理论来讲是一种具有不可克服的和原则性的困难. 玻尔理论只能在定性方面做一些推论. 用玻尔理论计算比氢原子更复杂的原子也遇到原则性的困难. 这种困难是可以用量子力学克服的②.

§5 辐射的初步量子理论

在量子观念基础上的辐射的初步理论是由爱因斯坦创立的. 这个理论是具

---

① 如果体系具有 f 个自由度,那么它可以有 f 个基音 $\omega_\alpha(\alpha=1,2,\cdots,f)$,则根据古典理论频率 ω_n 的普遍形式是

$$\omega_n=\sum_{\alpha=1}^{f}n_\alpha\omega_\alpha$$

式中 n_α 是整数. 数个基音的存在并不改变我们所说的古典理论和李兹原则之间的矛盾本质,因为在这种情况下,每一项 $\omega_n=\frac{E_n}{h}$ 将由一组数$(n_1,n_2,\cdots,n_f)$ 标志着,而辐射频率则仍由两组数$(n_1,n_2,\cdots,n_f)$与$(m_1,m_2,\cdots,m_f)$ 标志着.

② 关于这些困难可阅越非编的 Основание новой квантовой механики, Госиздат, 1927.

有某种程度的现象性的①. 然而依靠近代量子力学这理论可以解决关于光的辐射强度与吸收强度的问题.

从量子观点,电磁辐射的发射强度或吸收强度是由原子从某一态到另一态的跃迁几率所确定的. 解决强度的问题是在于计算这种几率.

试考虑某一体系(例如原子)的两个态. 一个态用字母 m 来表示,另一个用 n 来表示. 第一个态的能量假定为 E_m,第二个态的能量为 E_n. 为确定起见,假设 $E_m > E_n$,因此属于量子能级 E_m 的态 m 是高于属于量子能级 E_n 的态 n.

实验指出当体系放出了具有频率 $\omega = \dfrac{E_m - E_n}{h}$ 的光量子 $h\omega = E_m - E_n$ 后,这体系能够从高能态 m 跃迁至低能态 n. 此外这所放出的光量子具有一定的偏振并且在立体角 $\mathrm{d}\Omega$(图 4)内传播着. 我们对于光传播的某一方向上的任何偏振可以认为是两个互相正交的,互不相关的偏振 l_1 与 l_2 的组合. 在跃迁 $E_m \to E_n$ 时,可以放出具有偏振 l_1 的光量子或放出具有偏振 l_2 的光量子. 我们用指数 α($\alpha = 1, 2$)来标记这种偏振. 在 1 s 内,在立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 内发出具有频率 $\omega = \dfrac{E_m - E_n}{h}$,偏振 α 的光量子的跃迁 $m \to n$ 的几率,我们可用下式来表示

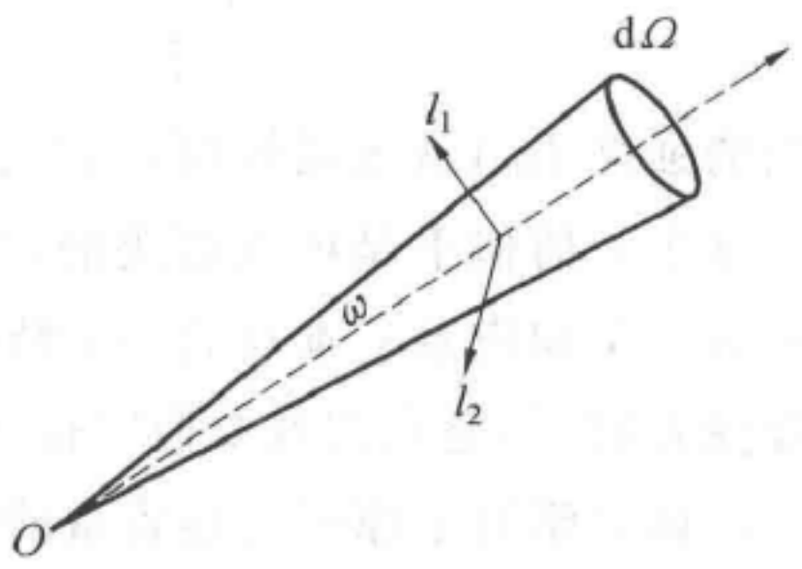


图 4　辐射的性质. 传播方向(角 $\mathrm{d}\Omega$),频率 ω,两个不相关的偏振方向 l_1 与 l_2

$$\mathrm{d}W'_r = a^n_{m\alpha}\,\mathrm{d}\Omega \tag{5.1}$$

这几率称为"自发"跃迁几率. 这种跃迁的可能性在古典理论中是相当于受激振子的辐射.

如果原子四周有辐射存在,那么辐射对于原子的作用可从两方面来考虑. 第一,这辐射也许被吸收,而原子从低能态 n 跃迁到高能态 m. 在 1 s 内,这种跃迁的几率用 $\mathrm{d}W_a$ 来表示. 第二,如果原子是在受激态 m 上,那么外界的辐射可以促使它跃迁到它的低能态 n 上. 这使辐射几率增加 $\mathrm{d}W''_r$. 我们称这种增加的几率为感应(或受迫)跃迁几率. 这两种跃迁在古典理论中相似于下列的情况:受了外界辐射影响的振子,在它的振动周相与光波周相的关系上,能够吸收或发出能量.

照上面所说的,总的辐射几率等于

$$\mathrm{d}W_r = \mathrm{d}W'_r + \mathrm{d}W''_r$$

---

① 爱因斯坦的假定在近代量子电动力学中得到完善的验证. 参考 Heitler, The Quantum Theory of Radiation, Oxford, 1954.

按照爱因斯坦的假设，吸收几率 dW_a 与受迫辐射几率 dW''_r 是和那种被吸收或辐射的光量子的数目成正比的. 我们来确定这数目.

就一般来说，辐射可能不是单色的，并可具有不同的传播方向和不同的偏振. 为了确定辐射的特性，我们引入在立体角 $d\Omega$ 内传播的、偏振为 α 的、频率在 $\omega, \omega+d\omega$ 界限内的辐射的能量密度 $\rho_\alpha(\omega,\Omega)d\omega d\Omega$. 因为量子的能量等于 $h\omega$，所以在立体角 $d\Omega$ 内传播的、偏振是 α 的、频率在 $\omega, \omega+d\omega$ 界限内的光量子数目（在 1 cm^3 内）等于

$$\frac{\rho_\alpha(\omega,\Omega)d\omega d\Omega}{h\omega}$$

根据上述的关于量子数目和辐射的吸收几率与受迫几率成比例的话，我们可以假定

$$dW_a = b^m_{n\alpha}\rho_\alpha(\omega,\Omega)d\Omega \tag{5.2}$$

$$dW''_r = b^n_{m\alpha}\rho_\alpha(\omega,\Omega)d\Omega \tag{5.3}$$

我们称数量 $a^n_{m\alpha}, b^m_{n\alpha}, b^n_{m\alpha}$ 为爱因斯坦的微分系数. 它们只依赖发出光或吸收光的体系的性质，并且能用量子力学方法计算出来（参考 §86）. 但是可以不计算这些系数，就能对于它们的性质做出一些普遍的结论.

我们讨论辐射与吸收之间当平衡实现时的条件. 假定在受激态 m 上的原子数是 n_m，在低能态 n 上的原子数是 n_n. 于是在跃迁 $m \to n$ 的时候，1 s 所发出的光量子的数目将等于

$$n_m(dW'_r + dW''_r)$$

而在跃迁 $n \to m$ 的时候，1 s 所吸收的光量子的数目将等于

$$n_n dW_a$$

在平衡条件下，吸收的数目应等于发出的数目，即

$$n_n dW_a = n_m(dW'_r + dW''_r)$$

这里的 dW'_r 用式(5.1)代入，dW_a，dW''_r 用式(5.2)，(5.3)代入，省去 $d\Omega$ 后，就得到

$$n_n b^m_{n\alpha}\rho_\alpha(\omega,\Omega) = n_m[b^n_{n\alpha}\rho_\alpha(\omega,\Omega) + a^n_{m\alpha}] \tag{5.4}$$

（并且 $\omega = \omega_{mn}$）.

现在我们假定物体是在热平衡状态下的. 于是在各种态下的原子数目将为温度 T 的函数. 同时辐射密度 $\rho(\omega,\Omega)$ 也应该是温度 T 的函数. 这就是在温度 T 时与物体成平衡状态下的辐射密度，即黑体辐射密度.

有如已知的，黑体辐射的特性与不同物体（与辐射处在平衡状态下的物体）的具体特性有关. 因此从黑体辐射的研究所得出的一切结论都具普遍的意义. 爱因斯坦就利用了这种情况，在系数 $a^n_{m\alpha}, b^m_{n\alpha}, b^n_{m\alpha}$ 之间建立了普遍关系.

我们可以用统计方法来确定在各种态下的原子数目之间的关系. 通常（例

如参考 §50),量子体系的几个不同的态相应于某一量子能级 E_n. 这种态的数目 f_n 称之为统计权衡或退化度.

按照对于古典体系与量子体系同样正确的正则分布,在具有能量 E_n 的态上的原子数目 N_n 等于

$$N_n = 常数 \cdot f_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \tag{5.5}$$

式中 k 是玻尔兹曼常数. 如果我们所需要的是具有能量 E_n 的某一个态的原子数目 n_n,则由于同样的分布规律我们有

$$n_n = \frac{N_n}{f_n} = 常数 \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}} \tag{5.5'}$$

利用式(5.5′) 在式(5.4) 中代入 n_n 与 n_m,并消去共同常数,我们得到

$$e^{-\frac{E_n}{kT}} b^m_{n\alpha} \rho_\alpha(\omega,\Omega,T) = e^{-\frac{E_m}{kT}} [b^n_{m\alpha} \rho_\alpha(\omega,\Omega,T) + a^n_{m\alpha}] \tag{5.6}$$

在 ρ 中我们还引入温度作为参数,因为有如上面所指出的在热平衡状态下平衡辐射密度是与温度有关的. 当 $T \to \infty$ 时,辐射密度 ρ 应无限制地增加,即 $\rho \to \infty$.

当 $T \to \infty$ 时,从式(5.6) 我们得到第一个重要关系

$$b^m_{n\alpha} = b^n_{m\alpha} \tag{5.7}$$

根据这个关系,再注意 $E_m - E_n = h\omega$,我们从式(5.6) 得出

$$\rho_\alpha(\omega,\Omega,T) = \frac{a^n_{m\alpha}}{b^n_{m\alpha}} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1} \tag{5.8}$$

为了确定比例 $\frac{a^n_{m\alpha}}{b^n_{m\alpha}}$,爱因斯坦巧妙地利用了这个情况:在高温时,即当 $kT \gg h\omega$ 时,所得到的平衡辐射密度的量子公式(5.8) 应符合于古典的瑞利与琴斯公式. 平衡辐射密度的古典公式实际上是从下述假定引出的:频率 ω 的辐射可以取任意微小的能量. 按照量子理论,这种辐射的最小能量是 $h\omega$. 如果 $kT \gg h\omega$,则数量 $h\omega$ 可以忽去,于是古典理论的基本假设得以实现. 当 $\frac{h\omega}{kT} \ll 1$ 时,把式(5.8) 中的 $e^{\frac{h\omega}{kT}}$ 展为级数,我们得到

$$\rho_\alpha(\omega,\Omega,T) = \frac{a^n_{m\alpha}}{b^n_{m\alpha}} \cdot \frac{kT}{h\omega} \tag{5.9}$$

在另一方面,古典的瑞利与琴斯公式给出下列平衡辐射密度的公式

$$\rho_\alpha(\omega,\Omega,T) = \frac{\omega^2}{8\pi^3 c^3} kT \tag{5.10}$$

我们已经说明过,当 $kT \gg h\omega$ 时,两公式(5.8) 和(5.10) 应该相同. 因此把式(5.9),(5.10) 比较一下,便得到

$$\frac{a^n_{m\alpha}}{b^n_{m\alpha}} = \frac{h\omega^3}{8\pi^3 c^3}, h\omega = E_m - E_n \tag{5.11}$$

利用这重要公式可以从一个系数算出另一个系数,因为所求得的关系与物体的

性质无关(这本是必须的),而只与辐射的频率有关.

把所求得的关系代入式(5.8),我们得到平衡辐射密度的最后公式

$$\rho_\alpha(\omega,\Omega,T)=\frac{h\omega^3}{8\pi^3c^3}\cdot\frac{1}{e^{\frac{h\omega}{kT}}-1} \tag{5.12}$$

§6 黑体辐射

按全部立体角($\Omega=4\pi$)计算$\rho_\alpha(\omega,\Omega,T)$的积分,并且按两个偏振方向($\alpha=1,2$)求和,我们求得在频率间隔$\omega,\omega+d\omega$内,与传播方向和偏振方向无关的辐射密度$\rho(\omega,T)$.

按照式(5.12)平衡辐射是各向同性的,即与传播方向无关,并且对于两种偏振的密度也是一样的.所以我们求得

$$\rho(\omega,T)=8\pi\rho_\alpha(\omega,\Omega,T) \tag{6.1}$$

即在温度T下,频率ω的平衡辐射密度等于

$$\rho(\omega,T)=\frac{h\omega^3}{\pi^2c^3}\cdot\frac{1}{e^{\frac{h\omega}{kT}}-1} \tag{6.2}$$

这公式给出在黑体辐射谱中的能谱分布,这首先是由普朗克所推得的①.在图5中画出在各种温度T下这种能量的分布图.在$h\omega\ll kT$的区域中,普朗克规律与古典的瑞利与琴斯规律相一致,在瑞利与琴斯规律下的$\rho(\omega,T)$是

$$\rho_{\text{瑞}}(\omega,T)=\frac{\omega^2}{\pi^2c^3}kT \tag{6.3}$$

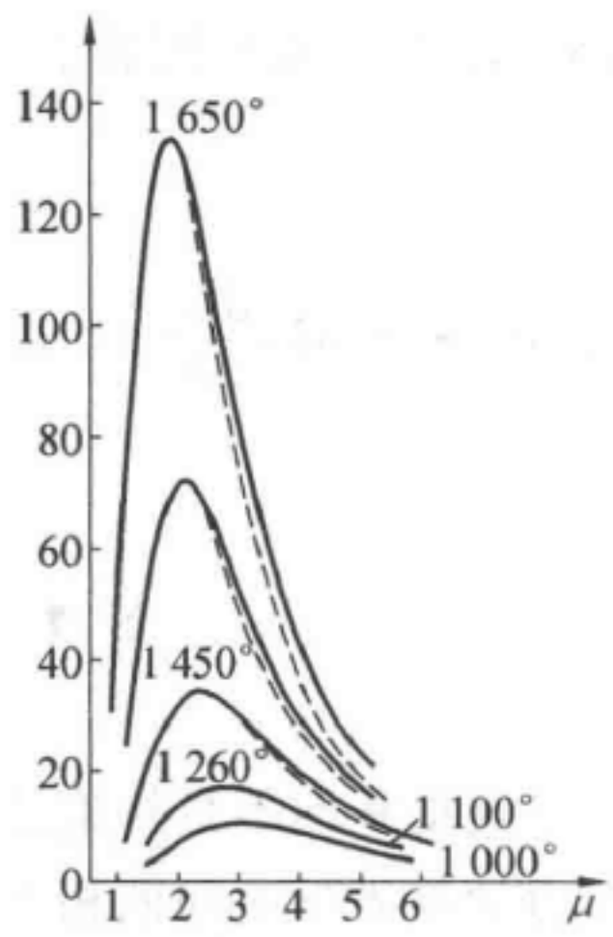


图5 在各种温度下黑体辐射谱的能量分布.在横坐标轴上的表明用μ作为单位的波长

在高能量子的区域中$h\omega\gg kT$,由于$e^{\frac{h\omega}{kT}}\gg1$,从式(6.2)得到

$$\rho(\omega,T)=\frac{h\omega^3}{\pi^2c^3}e^{-\frac{h\omega}{kT}} \tag{6.4}$$

把光作为连续的波可以推出瑞利与琴斯公式.如果把光作为具有能量$\epsilon=h\omega$的粒子所组成的气体,就可得到公式(6.4).第一种图是光的波动图,第二种是光

---

① 我们注意,在旧的文献中普朗克公式是用另一种方式写出的.与这里所写出的差别是:(1)那里的常数(由普朗克所引入的)比我们这里的常数h大2π倍.(2)那里用的不是旋转频率ω,而是平常的频率$\nu=\frac{\omega}{2\pi}$.再注意$\rho(\omega,T)d\omega=\rho(\nu,T)d\nu$,即$\rho(\nu,T)=2\pi\rho(\omega,T)$.

的微粒图. 这两种图都是不完善的，普朗克公式既不符合第一种图，也不符合第二种图.

容易看到，在光量子的能量小而数目多的领域中，波动图是适用的；反之在量子的能量大而数目少的领域中，微粒图是适用的.

实际上，在适用瑞利与琴斯公式的领域内($h\omega_1 \ll kT$)，在频率从 ω_1 到 $\omega_1 + \mathrm{d}\omega$ 的间隔中，在 1 cm^3 中的量子数目等于

$$\mathrm{d}N_1 = \frac{\rho(\omega_1, T)\mathrm{d}\omega}{h\omega_1} = \frac{kT}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\omega_1}{h}\mathrm{d}\omega \tag{6.5}$$

而在 $h\omega_2 \gg kT$ 的领域内(适用维恩(Wien)公式的领域内)，这数等于

$$\mathrm{d}N_2 = \frac{\omega_2^2}{\pi^2 c^3} \mathrm{e}^{-\frac{h\omega_2}{kT}} \mathrm{d}\omega \tag{6.5'}$$

$\mathrm{d}N_2$ 对 $\mathrm{d}N_1$ 的比例等于

$$\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}N_1} = \mathrm{e}^{-\frac{h\omega_2}{kT}} \frac{h\omega_2^2}{kT \cdot \omega_1} \tag{6.6}$$

当 $\omega_2 \to \infty$ 时，$\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}N_1} \ll 1$.

§7 德布罗意波·群速度

这里我们不打算追述量子力学的历史发展，同时也不去叙述并非没有意义的力学与光学之间的相类似方法，这种方法是德布罗意(de Broglie)和后来薛定谔(Schrödinger)创立波动力学(或现在常称为量子力学)的出发点①. 如果我们不去叙述在现在看来只是历史意义的原始理论，那么德布罗意的基本观念可归结如下：把光的量子理论的基本规律式(1.1)，(1.2)推广到粒子的运动上去.

这就是说，对于任何具有能量 E、冲量 $\boldsymbol{p}$ 的自由运动着的粒子的运动，德布罗意用平面波

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = C \cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})} \tag{7.1}$$

联系起来，式中 $\boldsymbol{r}$ 是空间某点的径矢量，t 是时间. 这波的频率 ω 和它的波矢量 $\boldsymbol{k}$ 与粒子的能量和冲量用下列方程联系起来，而这些方程对于光量子来说也是正

① 对于这点有兴趣的读者可在下册书中看到德布罗意观念的叙述：L. de Broglie, Introduction à la Mècanique Ondulatoire, Paris, 1930.

确的，即

$$E = h\omega \tag{7.2}$$

$$\boldsymbol{p} = h\boldsymbol{k} \tag{7.3}$$

这就是德布罗意的基本方程. 这里我们所经过的思想历史过程是与导出光的量子理论的思想历史过程相反的. 对于光，我们先有波动图，再在量子理论中引入光量子的冲量与能量的观念来补充它的粒子性. 反之，对于粒子(电子、原子等)，我们是以粒子运动的古典观念作为出发点，再用德布罗意的观念回到量子理论，我们用波动理论的观念引入频率为 ω，波长为 $\lambda = \frac{2\pi}{|\boldsymbol{k}|}$ 的波与粒子的运动联系起来，来补充古典粒子图.

从式(7.2)，(7.3) 所得的 ω 与 $\boldsymbol{k}$ 代入式(7.1)，我们得到对于波动式(7.1)的新公式，这公式将在明显的形式下把波的频率与波长和粒子性的数值(即粒子的能量 E 与它的冲量 $\boldsymbol{p}$) 之间建立联系

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = Ce^{i\left(\frac{Et}{h} - \frac{\boldsymbol{pr}}{h}\right)} \tag{7.1'}$$

我们叫这波为德布罗意波. 关于这些波的特性以及关于它们振幅的值 C 的解释问题，我们将放在下一章中叙述，因为这问题绝对不是简单的.

初看起来，可以说波式(7.1) 的运动与粒子运动的力学规律不能有任何关系，但是这并不是如此的. 要看出这个关系，我们要回来考虑德布罗意波的基本性质. 为了计算简化起见，我们选轴 Ox 的方向与波的传播方向相符合. 于是我们有

$$\psi(x,t) = Ce^{i(\omega t - kx)} \tag{7.4}$$

来代替式(7.1). 数量 $\omega t - kx$ 是波的周相. 考虑某一点 x，在这点上波的周相具有固定值 α. 这点的坐标是由方程

$$\alpha = \omega t - kx$$

来确定的，由此可见，周相值 α 在空间用速度 u 逐渐移动着. 这速度可在上列等式中对于 t 微分而求得

$$u = \frac{\omega}{k} \tag{7.5}$$

这速度称为周相速度. 如果这速度与 k 有关，则它也与波长 λ(因为 $\lambda = \frac{2\pi}{k}$) 有关，于是波就有色散. 德布罗意波与电磁波不同，在真空中存在色散现象. 这种情况可从德布罗意方程(7.2) 和(7.3) 导出. 实际上，在能量 E 与冲量 $\boldsymbol{p}$ 之间存在着某种关系. 当粒子的速度 $v \ll c$(c 是光速度) 时，即牛顿力学可以应用的范

围内，自由运动粒子的能量等于①

$$E=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m_0} \tag{7.6}$$

式中 m_0 是粒子的质量. 把这里的 E 代入式(7.2)中，并把 $\boldsymbol{p}^2$ 用 k^2 来表示(用式(7.3))，我们便得

$$\omega=\frac{h}{2m_0}k^2 \tag{7.7}$$

因此 $u=\frac{\omega}{k}$ 是 k 的函数.

现在来确定波的运动与粒子运动之间的关系. 为了这点，我们不考虑具有完全确定频率 ω 和确定波长 $\lambda=\frac{2\pi}{k}$ 的纯粹单色波式(7.4)，而我们考虑的是近单色波，我们称它为波群. 一般而言，我们认为波群是许多波的叠合，它们的波长与传播方向彼此差得很小. 为简单起见，我们考虑在 Ox 方向传播着的波式(7.4)所组成的波群. 按照这样所规定的波群，我们可以写出下列关于振动 $\psi(x,t)$ 的式子

$$\psi(x,t)=\int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k}c(k)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega t-kx)}\,\mathrm{d}k \tag{7.8}$$

式中 $k_0=\frac{2\pi}{\lambda_0}$ 是波数，形成这波群的波的波数都在这值附近(假定 Δk 很小). 由于 Δk 很小，我们可以把频率 ω(k 的函数(参考公式(7.7)))按 $k-k_0$ 的幂展开. 于是我们得到

$$\omega=\omega_0\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right)_0(k-k_0)+\cdots,k=k_0+(k-k_0)$$

把 $k-k_0$ 作为新的积分变数 ξ，并把 $c(k)$ 认为 k 的慢慢地变化的函数，我们求得 $\psi(x,t)$ 可以表为下列形式

$$\psi(x,t)=c(k_0)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_0 t-k_0 x)}\int_{-\Delta k}^{\Delta k}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\left[\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right)_0 t-x\right]\xi}\,\mathrm{d}\xi$$

对于 ξ 计算这简单积分便得

$$\psi(x,t)=2c(k_0)\frac{\sin\left\{\left[\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right)_0 t-x\right]\Delta k\right\}}{\left[\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right)_0 t-x\right]}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_0 t-k_0 x)}=c(x,t)\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_0 t-k_0 x)} \tag{7.9}$$

---

① 在古典(非相对论)物理中，能量的确定常相差一任意常数，因为公式(7.6)可写成

$$E=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m_0}+\text{常数}$$

所以德布罗意波的频率的绝对值是任意的. 但是这种任意性并不影响到理论的唯一物理结论.

由于在正弦号下有小数 Δk，值 $c(x,t)$ 是时间 t 与坐标 x 的慢慢地变化的函数，所以 $c(x,t)$ 可认为近单色波的振幅，而 $(\omega_0 t - k_0 x)$ 为它的周相. 我们来确定当振幅为 $c(x,t)$ 极大处的点 x，我们叫这点为波群中心. 显然，极大值将在下列点上

$$x = \left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right)_0 t$$

由此可见，波群中心按速度 V 移动着，而速度 V 是由前式按 t 微分求得的，即

$$V = \left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right)_0 \tag{7.10}$$

我们叫这速度为群速度(与周相速度不同，周相速度等于 $\frac{\omega_0}{k_0}$). 如果所考虑的波不具有色散现象，则我们有 $V = u$. 但在德布罗意波的情况下，由于色散的存在，$V \neq u$. 利用式(7.7) 我们算出群速度 V

$$V = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k} = \frac{hk}{m_0}$$

但根据式(7.3)，在另一方面 $p = m_0 v$(此处 v 是粒子的速度). 所以我们求得下列重要的结论

$$V = v \tag{7.11}$$

这样，德布罗意波的群速度与粒子的力学速度 v 相等.

我们所得到的关系式(7.10)，(7.11) 可以很容易地推广到任何方向传播着的波在轴 Ox，Oy，Oz 上的关系. 让读者自己去推出这结论，这里我们仅写出最后结果

$$V_x = \frac{\partial \omega}{\partial k_x} = \frac{\partial E}{\partial p_x} = v_x$$

$$V_y = \frac{\partial \omega}{\partial k_y} = \frac{\partial E}{\partial p_y} = v_y$$

$$V_z = \frac{\partial \omega}{\partial k_z} = \frac{\partial E}{\partial p_z} = v_z$$

或写成向量形式

$$\boldsymbol{V} = \nabla_k \omega = \nabla_p E = \boldsymbol{v} \tag{7.10'}$$

计算这两种情况的德布罗意波的波长 λ. 由式(7.3) 得出

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi h}{p} \tag{7.12}$$

限于速度小(即 $v \ll c$) 的情况，并利用等式 $E = \frac{p^2}{2m_0}$，我们得到

$$\lambda = \frac{2\pi h}{\sqrt{2m_0 E}} \tag{7.12'}$$

知道了质量 m_0 与能量 E，用这公式可以计算波长 λ.

我们把这公式应用到电子上来. 在这情况下，$m_0 = 9 \times 10^{-28}$ g. 把电子能量用电子伏特来表示，于是 $E = eV$，此处 e 是电子的电荷，而 V 是把电子加速的（用伏特来度量的）电势差，我们求出

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}\ \text{Å} \tag{7.13}$$

当 $V = 1$ eV 时，我们得到 $\lambda = 1.22$ Å；当 $V = 10\,000$ eV 时，我们得到 $\lambda = 0.122$ Å. 再计算能量是 6×10^{-14} erg 的氢分子的波长，这能量相当于在温度 300 ℃ 下氢分子的平均能量. 氢分子的质量等于 $2 \times 1.66 \times 10^{-24}$ g. 把这些数目代入式 (7.12′)，我们得到 $\lambda = 1$ Å.

我们已经知道，德布罗意波的波长是很短的；粒子的能量越大、质量越大，则波长越短. 实际上，要得到与可见光波长 λ 相等的波长是不可能的，因为对于具有 1 eV 能量的电子，已经难以用来做实验了，何况在 $\lambda = 10^{-5}$ cm 时，我们所有的是能量只等于 1.2×10^{-4} eV 的电子.

关于粒子运动与波运动互相联系的观念，在力学中是不可能成立的观念. 这似乎是一种纯粹的幻想，而只有实验可以使这种观念成为在科学中有价值的贡献. 关于粒子运动的波动现象在什么现象中才能得到证实或是被否定呢？不问波动的性质怎样，但有一系列现象只是为波动所具有的. 这些现象就是绕射现象与干涉现象. 这两种现象是由于具有一定周相和振幅的波的叠加所产生的，并且它们的存在是由于波动运动本身的性质所引起的. 所以为了证实德布罗意的观念，就要用粒子做实验，在这些实验中可以发现这种波动所具有的现象. 在光学中大家知道绕射现象只在绕射栅的条纹间的距离同绕射波的波长相近或比绕射波的波长小的情况下才能注意到. 如果用电子做实验，则照上面所算得的德布罗意波的波长是 1 Å 左右；对于原子，所算得的波长将更短. 因此观察电子绕射的条件是像观察 X 射线绕射的条件一样，所以只是“条纹”间（晶体原子间）的距离近于 1 Å 的晶体才适合用来作为绕射栅. 在下节中将简短地叙述这些证实德布罗意观点是正确的实验.

§8 电子、原子、分子的绕射

现在来叙述这些用来说明德布罗意观念是正确的实验，我们开始叙述戴维森(Davisson) 与杰默(Germer) 的经典实验. 戴维森与杰默研究电子束对晶体表面的散射. 观察了电子束的强度与散射角的关系，可以注意到电子按角度的分布与波绕射时的强度分布很近似. 图 6 简单地表明了戴维森与杰默的实验. 电子发射器作为电子束的源泉；法拉第筒连在电流计上，由电流可以断定从单

晶体表面散射出的与原始射束成角度 θ 的电子的数量，而原始射束是垂直地射到晶体表面上的. 关于戴维森与杰默实验的详细情况读者可参阅专门书籍①. 所得到的散射电子的图是很复杂的.



图 6　电子绕射实验简图（戴维森与杰默）

能量不大的电子不能深深地穿入晶体的内部，因此大部分的散射电子是由晶体的表面层散射出来的，而这种绕射根本是由于排列在晶体表面上的原子所形成的平面绕射栅所产生的. 按照绕射的基本理论，绕射极大的位置是由公式

$$n\lambda = d\sin\theta \tag{8.1}$$

所确定的，式中 n 是绕射极大的序数，λ 是绕射射线的波长，d 是晶体平面栅的常数，θ 是栅面的法线与散射束方向之间的角度. 知道射到晶体上的原始电子的能量（在戴维森与杰默实验中电子能量可以从 30 eV 变到 400 eV），戴维森与杰默用德布罗意公式(7.13) 计算了对于每一种能量的波长 λ，并且公式(8.1) 计算了散射的“绕射”电子极大时的位置②. 另一种证实德布罗意公式的方法是证明公式(8.1) 对于各种能量的电子都正确. 从式(7.13) 中求出的 λ 的值代入式(8.1)，我们就得到在德布罗意公式有效时应有的等式

$$\sqrt{V}\sin\theta = 常数 \tag{8.2}$$

（如果角 θ 相当于散射电子的强度极大的位置）. 不问用哪一种方法，戴维森与杰默得出这样的结论：联系着波长 λ 和电子的冲量 p 的德布罗意公式(7.12) 是完全正确的.

X 射线的绕射不但从单晶体可以观察到，并且也可从多晶体的组合体（例如晶体的粉末）观察到（德贝(Debye) 与席勒(Scherrer) 方法）. 塔塔科夫斯基和汤姆森(G. P. Thomson) 首先用这种方法来观察电子的绕射. 在这方法中原始电子束通过具有多晶体结构的薄层（为了避免电子被强烈吸收，这层要很薄，约 10^{-5} cm）. 在这薄层中的各个小单晶体是杂乱地分布着的. 在这方法中，射线穿过晶体，而我们有空间绕射栅. 空间栅的勃拉格(Bragg) 与沃尔夫(Wolf) 条件是

---

① 例如参考 П. С. Тартаковский, Экспериментальные основания волновой теории, материи, ГТТИ, 1932.

② 以后证明了低能电子与高速电子和 X 射线是不同的，对于低能电子来说，晶体的折射率与 1 不同. 这情况在计算慢电子绕射时是要考虑到的.

$$n\lambda = 2d\sin\varphi \tag{8.3}$$

式中 d 是空间绕射栅常数，φ 是射线与栅平面之间的角度，n，λ 具有前面所说过的意义. 如果这薄层的任何一个小晶体适合这等式(图 7)，那么在照相片 P 上我们得到绕射线 KQ 所到达的斑点 Q. 因为小晶体是杂乱地分布着的，所以它们中间必定有这些小晶体，它们的位置是按照图中的小晶体 K 的位置循着轴 SO 旋转而得到的各种位置，而 SO 是与入射束的方向相符合的. 结果在照相片上我们得到的不是斑点 Q 而是以 OQ 为半径的圆环. 一般地，从单晶体散射时的每一斑点在德贝与席勒方法中就相当一绕射环. 这环的直径(D) 是容易计算的. 如果从薄层到照相片的距离是 L，则

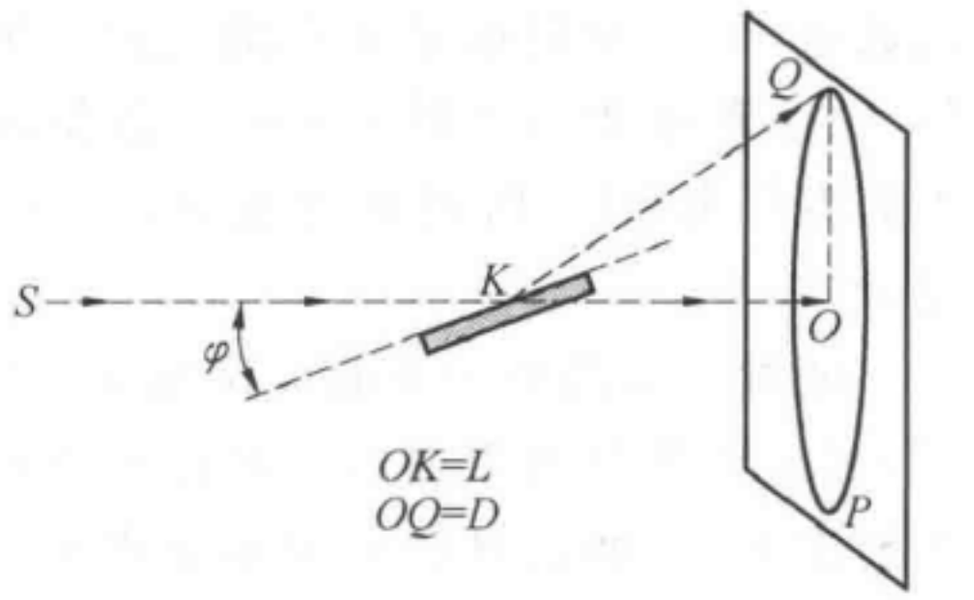


图 7　电子绕射实验的简图
(塔塔科夫斯基和汤姆森)

$$\tan 2\varphi = \frac{D}{2L}$$

把这等式和式(8.3) 合起来，在小角度 φ 下我们得到

$$n\lambda = d\,\frac{D}{2L}$$

按照德布罗意公式(7.13)λ，可以用与电子的能量有关的式子来代替，我们求出

$$D\sqrt{V} = 常数 \tag{8.4}$$

这关系的正确是由塔塔科夫斯基和汤姆森的观察完全证实了的①.

近来在方法上已有显著的改进，应用电子绕射在晶体(特别是它的表面)结构的分析中已经获得成就，正好像 X 射线的绕射那样. 在图 8(a) 中，我们有电子对于银片的绕射图(“电子图”). 因此电子绕射的真实性到今天已毫无疑问了. 关于德布罗意公式(7.12)，对于比电子更复杂的粒子以及对于原子、分子上的应用的问题是一个很有原则性的问题. 实际上，这公式对比较复杂体系的应用的可能性意味着波动现象不是由于某种粒子结构的特性的结果，而是具有普遍的意义的，这种波动现象表示微观粒子运动的普遍规律. 史登与伊斯特曼(Easterman) 提出了检验德布罗意公式对于原子与分子是否正确的问题. 为此目的，史登与伊斯特曼研究 He 与 H_2 对于晶体 LiF 的反射. 改变了狭窄原子束或狭窄分子束的源泉的“炉子” 的温度，实验者可以改变他们所研究的粒子的能量，同时改变了德布罗意波长. 由晶体所散射的粒子束的强度可以用一很灵

① 参考前面所引的塔塔科夫斯基的著作.

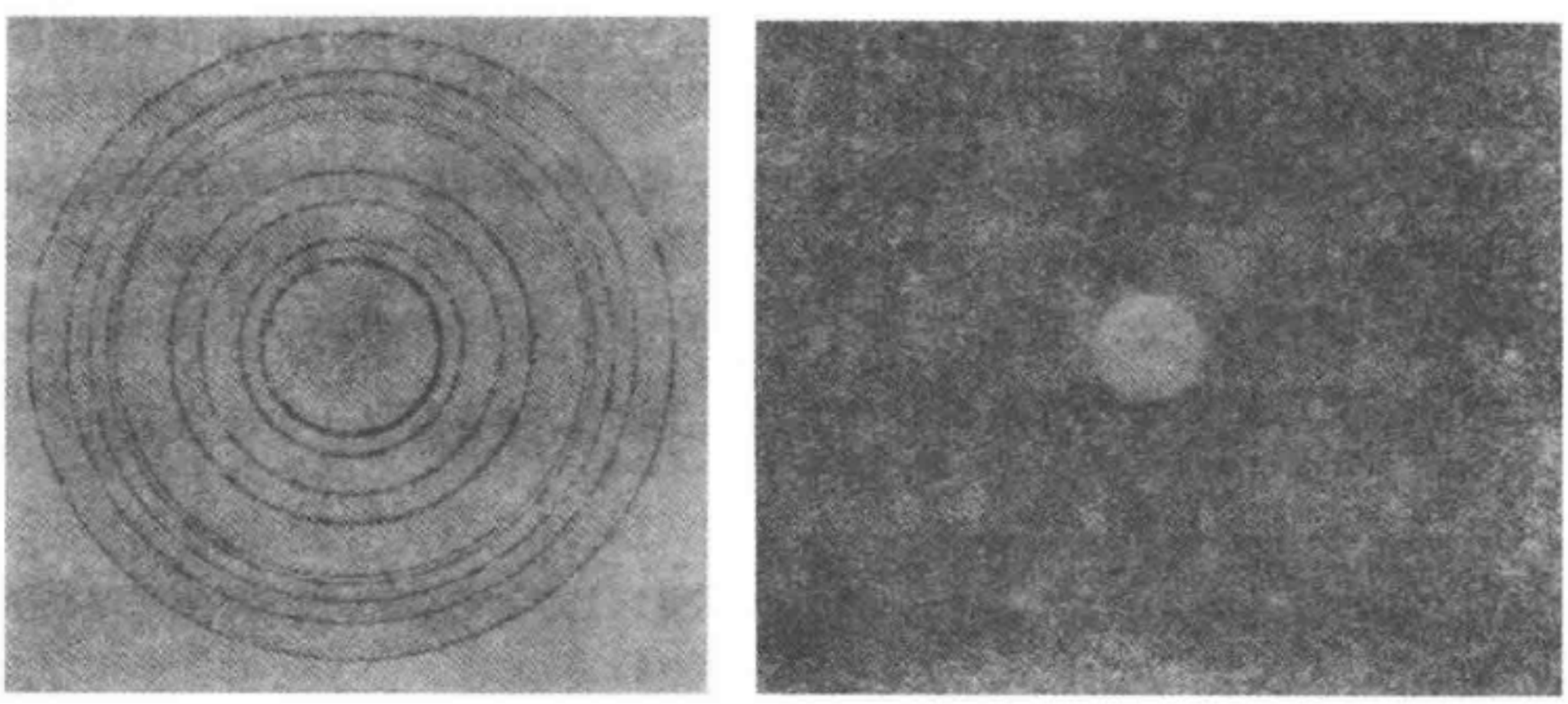
敏的气压计来测定.

史登与伊斯特曼的实验完全证实了德布罗意公式对于上述复杂粒子是适用的. 在图 9 中,表示在 $T=295^{\circ}$ 时,He 原子从晶体 LiF 反射的散射束的强度分布. 角度 0° 相应于 He 对于晶体的正常反射. 对于这角度,强度显著为最大. 如果考虑这简单情况:原子的大小不小于 LiF 的点阵的离子间的距离,则从微粒力学的观点已经不能说明正常反射的存在. 除了相当于正常反射的极大外,还有两个绕射极大(第一阶光谱). 它们的位置正好与用德布罗意公式所算出的相符合①. 对于分子 H_2 也得到相似的结果.

近年来又发现了中子的绕射. 在公式(7.12) 中,代入中子的质量 $m_0=1.66\times10^{-24}$ g,而中子的能量用电子伏特来表示 $E=eV$,我们得到中子的波长如下

$$\lambda=\frac{0.285}{\sqrt{V}}\text{Å} \tag{8.5}$$

由此可见,如果中子能量是百分之一电子伏特(即所谓"热"中子),则 λ 可与晶体的点阵常数相比拟. 在这条件下,就容易得到绕射现象. 因为中子与电子不同,而与 X 射线相似,它不易被物质吸收,于是用中子可从晶体产生体积绕射(劳埃(Laue) 的三维空间绕射). 在图 8(b) 中表示中子对于氯化钠晶体的体积绕射.



(a) 电子射线对于薄银片的绕射. 电子速度(加速电压 3.6×10^{4} eV) 相当于德布罗意波长 0.064 5 Å. 露光时间为 0.1 s

(b) 中子的绕射(劳埃图)

图 8

① 参考前面所引的塔塔科夫斯基的著作.

根据这节的事实，完全明显示地指明一切粒子，不管它们的特性和结构怎样，都表现着波动现象，而联系着粒子的冲量和波长的德布罗意公式是具有普遍意义的.

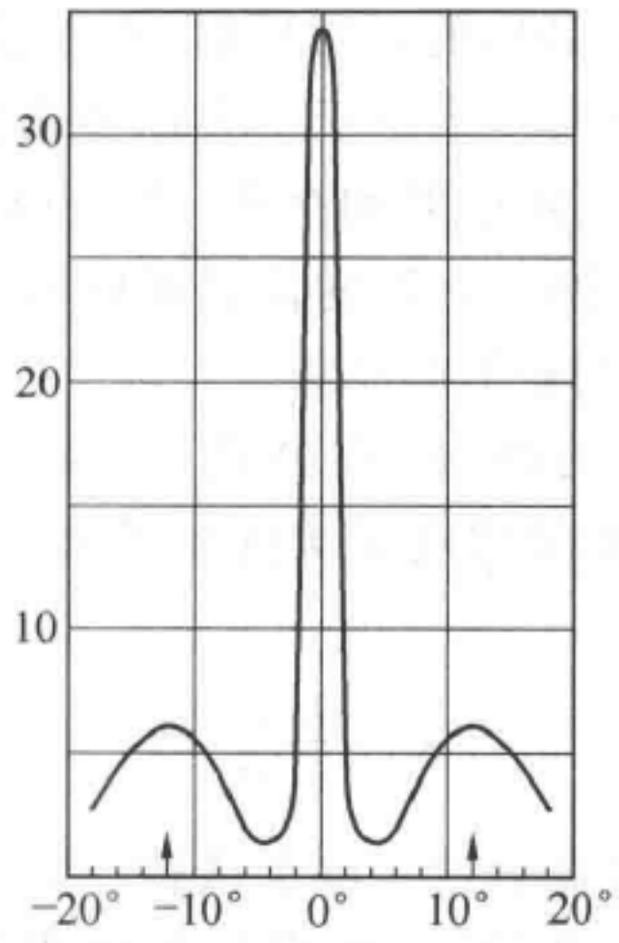


图 9　He 原子对于晶体 LiF 的绕射

量子力学的基础

第2章

§9 德布罗意波的统计解释

在德布罗意观念下的与粒子运动联系着的波的物理意义，不是立刻看得清楚的. 起初想把粒子本身认为是分布在空间内某一区域里的波所组成的. 在这种观念下，德布罗意波的强度认为是标志组成粒子的媒质的密度的数量. 这种对于德布罗意波的了解是完全古典性质的. 这种了解的根据是由于在某种很特殊的情况下，(理论上) 曾指出可以形成一种波形，其运动与按照古典力学定律运动着的粒子运动相符合. 前面曾讨论过的波群可认为这种波形的例子. 有如在 §7 中曾指出波群中心的运动正如粒子的运动. 但是这种波群的运动与粒子的运动并不完全相同. 实际上，波群本身的形状在时间过程中是变化的. 这就是说，正如在 §34 将要指出的，波群的大小会扩大，波群会分散. 这种分散的必然性可以很容易地从德布罗意波在真空中存在色散的事实来了解. 组成波群的每一个波用不同的速度传播着，因此波群将分散.

这样说来，由德布罗意波所组成的粒子是不稳定的，即使在真空中运动，它的大小要扩大到无限. 这种不稳定性如果看下面的情况将特别显著：当粒子在不均匀的空间从一个媒质到另一媒质运动时. 粒子绕射的经典实验是这种情况的例子. 例如，在塔塔科夫斯基和汤姆森的实验中，粒子束经过薄片后，就分成锥形绕射束系统. 假使把一粒子（在这情况下，一电子）认为是波组成的，于是起初我们应该把电子当作入射波，这入射波的大小是由仪器上的阑决定的；通过薄片之后，应该把电子当作总的绕射波系统. 每一绕射束似乎是电子的一部分. 现在我们假想装两个记录电子射入的仪器（例如照相片），并且使第一组绕射束只对着第一个仪器，第二组绕射束只对着第二个仪器. 于是如果把一粒子作为整个绕射波系统，则我们应得到这样的结论：每一接收仪器只接收粒子的一部分. 这和粒子的原子性是极端抵触的，以致所说的德布罗意波的观察和实验发生尖锐的矛盾.

事实上，粒子常是整个地起作用的，在仪器中发现的是整个粒子而决不是粒子的一部分. 在所考虑的例子中，电子或是射到第一个仪器，或是射到第二个仪器中（而决不是一部分射到第一个仪器中，另一部分射到第二个仪器中）. 简单粒子常常整个地起作用的这一事实与微观世界现象中所观察到的原子性是相一致的. 所以粒子是德布罗意波所组成的观念，是和原子性相矛盾的，因此必须把它放弃.

同样不能假定波是粒子所组成的，或正确地说，不是从粒子所组成的媒质中产生的. 实验指出，在照相片上产生的绕射图与粒子入射束的强度无关，因此与每单位体积中粒子的密度无关. 减少入射束的强度，但延长露光时间，也能得到同样的绕射图，这里重要的只是粒子到达的总数. 这事实肯定地指出：每一个电子不受其他电子的影响而绕射①. 所以波动现象的存在不可能和很多粒子的同时存在有任何联系.

为了更强调这事实，我们注意在组成粒子群的媒质中发生微观粒子运动的波动现象是完全不对的. 实际上，在电子总数不是很多的原子中（氢含有一个电子，氦含有两个电子）也表现这种特性.

德布罗意波的正确的解释是由波恩（M. Born）完全用另一种方法找到的. 为了说明波恩的基本观念，我们假定做电子的绕射实验，并且把射到的“绕射”电子用照相片记录下来. 首先设有少数电子通过，每一个电子通过绕射仪器（例

---

① 当入射束的密度很大时，由于库仑相互作用，可能得到另外别种散射. 但这对于所考虑的问题是有次要的意义：主要的是在密度小的时候，波动现象也不消失. 不久前在莫斯科能量研究所中皮彼尔曼（Л. Биберман）、苏许金（Н. Сушкин）、法勃立根脱（В. Фабрикант）曾直接用实验证明了这点. 参阅 Л. Биберман, Н. Сушкин и, В. Фабрикант, ДАН, XVI, 185(1949).

如薄片）后，在照相片某一地方发现产生光化作用. 如通过的电子数不多时，在照相片上所给出的图有如由手艺不高的射手所打在靶子上的孔. 唯有很多电子通过时，照相片上的电子分布才出现有规则的分布，并最后形成和绕射波强度分布完全相符合的分布（例如在图 8(a) 中所表示的绕射环系）.

粒子的这种行为使得波恩对德布罗意波做出统计的解释，这种解释可以把粒子的原子性和波动现象联系起来. 依照统计解释，德布罗意波在空间中某处的强度是和在该处发现粒子的几率成比例的. 例如，有一绕射束对着一照相片，另一绕射束对着另一照相片，于是当通过仪器的电子数目多时，在每一照相片上所射到的电子数目是和向每一照相片上传播的德布罗意波的强度成比例的.

如果照相片是这样放的：从绕射仪器到照相片的方向与绕射为极小时的方向（在这方向上的波互相抵消）相符合，那么粒子绝不能射到这照相片上. 如果不谈及许多电子，而只谈及一个电子，则德布罗意波只能说明一个电子到达的几率，而绝不说明该电子有任何确定的行为.

这种对于德布罗意波的了解与古典物理学中所考虑的波没有任何共同的地方. 在所有“古典”波中，波的振幅的绝对值确定物理态. 例如，如果空气振动的振幅在一种情况中比在另一种情况中到处大 2 倍，这就表示振动能量大 4 倍，并表示媒质的另一种物理态.

在德布罗意波的情况中，强度决定粒子在某处找到的几率. 所以重要的只是在空间内各部分的相对强度，而不是它们的绝对值本身. 这比例指明在空间中一处找到粒子的几率比在其他地点找到粒子的几率大若干倍. 所以如果德布罗意波的强度在一种情况下比在另一种情况下到处大 2 倍，则粒子的物理态仍旧一样，因为波的振幅像这种情况的增加，在空间各区域中的相对强度仍保持不变.

这样，德布罗意波给出微观粒子运动的统计描述. 照这种说法，这些波可认为是几率波，它们确定在已知地点和已知时间找到粒子的几率①.

§ 10 微观粒子的位置的几率

用 x, y, z 表示粒子的坐标. 按照在 § 9 中的说明，x, y, z 的正确意义是包含在下述测量过程中的：数量 x, y, z 定义为发现粒子所在的一点的坐标. 例如，这是粒子射到照相片上的结果而得到的斑点的坐标，或是确定粒子所通过的缝

① 以后我们将见到，当知道了描写粒子态的德布罗意波，可以不但找出粒子在位置上的几率，并且可以找出关于所考虑的粒子的任何力学量的任何测量结果的几率.

的位置坐标，等等.

斑点或缝的坐标可放上刚性的标尺来确定. 这种坐标的测量我们称为“直接”测量，因为粒子坐标概念的宏观定义是奠定在这种测量上的. 但在有些情况中，照这样确定粒子的坐标是不可能的(例如在原子中的粒子)，则我们将用“间接”的实验来确定它的坐标①，即利用上面所说的方法来测定另一粒子的坐标，这粒子与我们所指的粒子发生碰撞，并根据这种测量可以推得在原子中不能直接测定的粒子的坐标. 这种间接测量方法的例子，在 §16 中我们还要见到.

现在我们从数学上来写出德布罗意波的统计意义. 首先我们要注意，这时我们在一定的条件下用这“波”字. 只在很特殊的情况下，粒子的态才用简单的平面波来描述. 在一般情况下，我们这里所称的德布罗意波可能是粒子坐标 x，y，z 和时间 t 的很复杂的函数. 但是在这种复杂的情况中，我们也将用波函数这个名词，并且用字母 ψ 来表示②

$$\psi=\psi(x,y,z,t) \tag{10.1}$$

正如在 §9 中所表明的，根据实验事实我们用波的强度(这就是 ψ 的振幅的平方) 来确定粒子的位置的几率. 但是要注意，由于 ψ 可能是复数，而几率必须是实正数，对于强度的度量我们不用 ψ^2，而用 ψ 的模量的平方，即数量

$$|\psi|^2=\psi^*\psi$$

其中 ψ^* 表示 ψ 的共轭复数③.

其次要注意，在点 x，y，z 附近找到粒子的几率是与所选择的区域的大小有关的. 试考虑一无限小的区域 x，$x+\mathrm{d}x$；y，$y+\mathrm{d}y$；z，$z+\mathrm{d}z$，我们可以假定 ψ 在这区域中是常数，因此找到粒子的几率是与这区域的体积成正比的. 我们用 $\mathrm{d}v=\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 表示这体积元.

用 $\mathrm{d}W(x,y,z,t)$ 表示在点 x，y，z 邻近的体积元 $\mathrm{d}v$ 中在 t 时找到粒子的几率(无限小)，我们可把德布罗意波的统计解释写成下列等式

$$\mathrm{d}W(x,y,z,t)=|\psi(x,y,z,t)|^2\mathrm{d}v \tag{10.2}$$

用已知波函数 $\psi(x,y,z,t)$，从这等式可以计算粒子的位置的几率 $\mathrm{d}W(x,y,z,t)$. 数量

$$w(x,y,z,t)=\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}v}=|\psi(x,y,z,t)|^2 \tag{10.3}$$

---

① 实验分为“直接”和“间接”是由孟坦尔希塔姆(Л. И. Мандельштам) 开始分的.

② 这里我们要指出，我们已经知道两种简单的波函数，即具有某定冲量 p 而运动的粒子的波函数 ψ_p 是单色平面波式(7.1). 其次，我们已知道许多几近单色波的波函数(即波群式(7.8)). 在目前的叙述中，我们将利用任意波函数，而不问这种函数在某定物理条件下是如何确定的(参阅 §28). 这种确定认为是可能时，我们就说函数 ψ(统计地) 描述粒子的态.

③ 以后将用星号表示共轭复数.

叫作几率密度.

按照几率的合加定理,在时间 t,体积 V 中找到粒子的几率等于

$$W(V,t)=\int_V \mathrm{d}W=\int_V w\mathrm{d}v=\int_V |\psi(x,y,z,t)|^2\mathrm{d}v \tag{10.4}$$

如果对全部体积积分,则我们求得在 t 时在任何地点找到粒子的几率. 这是一定可靠事件的几率. 在概率论中一定可靠事件的几率是认为等于 1 的. 如果用这定理,则对于 $|\psi|^2$ 的全部体积的积分应等于 1

$$\int_\infty |\psi(x,y,z,t)|^2\mathrm{d}v=1 \tag{10.5}$$

这条件称为规格化条件,而适合这条件的波函数 ψ 称为规格化函数.

如果 $|\psi|^2$ 全部体积中的积分是发散的,即函数 ψ 的平方不能积分,则规格化就不可能了. 在实际的物理条件下,粒子运动总是在有限空间中进行的. 这种限制是由于仪器的几何尺度与粒子运动的有限速度所决定的. 所以只在空间的有限区域内找到粒子的几率不等于零,因此函数 ψ 应是可积分的. 但是在一系列情况中,常常要利用某种抽象化而引入不能积分的函数. 平面波式(7.1) 是这种函数的简单例子. 可是实际上一平行光束的两边常被阑限制着,前面常被波阵面限制着,在充分大的光束下,当边界影响不起重要作用时,我们就可把它作为平面波,并且假定后者占有全部空间.

由式(7.1) 得出 $|\psi|^2=|C|^2=$常数. 这表示在任何地点找到粒子的几率是一样的. 在这情况中,规格化为 1 是不可能的. 但是后面我们对这种情况给出合理的规格化方法.

还要注意的是对于时间的关系. 因为要规格化有意义,则它对于时间来说需保持不变,即等式(10.5) 应该对于一切时间有效(否则就不可以比较在不同时间上的几率). 当考虑波函数对于时间的变化规律时,可以证明(§ 28) 规格化的确是不变的,即积分式(10.5) 是不随时间而变的.

§ 11 态的叠加原理

在已知物理条件下,粒子可以由于在达到这些条件的方式下而在各种态上. 试举一个不受外力作用并且不和其他粒子发生相互作用的粒子的自由运动的简单例子,我们可以有由冲量的各种数值和它的各种方向所区别着的运动的态. 每一种态本身都有实现的可能,但是也有较复杂的情况存在. 戴维森与杰默的绕射实验可以作为例子,在这实验中,射在晶体上的波束分为绕射束系统. 与晶体互相作用后,运动还在真空中进行,但表现出来的是由各种传播方向所区别着的德布罗意波的总和.

送到晶体表面上的具有一定方向和一定波长 λ 的波束，从绕射波中我们不可能得到某一种波，而是同时得到波的全部集合（连入射波）. 这些波之间有一定的周相关系，因此可以起干涉作用. 所有这些波的集合是一个波场，并且由一个波函数 ψ 来表示. 但这个波场是简单德布罗意波 ψ_p 的集合，其中每一个波本身可以描述在真空内粒子运动的可能态. 这点是可以证明的，如果利用阑从全部波场 ψ 分出一个绕射波束，以后再使它做第二次绕射.

我们说在粒子对晶体表面绕射时所产生的态是用简单的德布罗意波所描述的自由运动的态的叠加. 这种叠加的情况是态的叠加的普遍原则的一种特殊表示. 而态的叠加原理是量子力学的基础之一.

这原则可以写成这样：如果任何一体系（粒子或粒子集合）能在由波函数 ψ_1 所表示的态中找到，又能在 ψ_2 所表示的态中找到，则它也可能在用波函数 ψ 所表示的态中找到，而

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

其中 c_1 与 c_2 是任意数（特殊态 ψ_1 和 ψ_2 的振幅）. 由此得出，如果体系具有一系列的由某种力学数量（冲量、能量、冲量矩等）的数值互相区别着的可能态，并且这些态是用波函数 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n, \cdots$ 来表示的，则依照叠加原理，就有复合态存在

$$\psi_1 = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n + \cdots \tag{11.1}$$

式中 $c_1, c_2, \cdots, c_n, \cdots$ 是任意振幅.

如果在叠加中的各个态互相差别很小，则我们可用积分来代替和量式(11.1).

任意波场 $\psi(x, y, z, t)$ 表示为德布罗意波①

$$\psi_p(x, y, z, t) = \frac{1}{(2\pi h)^{\frac{3}{2}}} e^{-i\frac{(Et-pr)}{h}} \tag{11.2}$$

的叠加是后一种叠加的重要例子. 这就是说，任意态的波函数可写成下列形式

$$\psi(x, y, z, t) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} c(p_x, p_y, p_z, t)\psi_p(x, y, z, t)\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \tag{11.3}$$

其中 $c(p_x, p_y, p_z, t)$ 是具有冲量 $\boldsymbol{p}(p_x, p_y, p_z)$ 的德布罗意波的振幅.

这个断语是很明显的，因为式(11.3)不是别的，而是 $\psi(x, y, z, t)$ 在傅里叶三重积分下的展开式. 要证明这点，引入符号

$$\varphi(p_x, p_y, p_z, t) = c(p_x, p_y, p_z, t)e^{-i\frac{Et}{h}} \tag{11.4}$$

于是根据式(11.2)，公式(11.3)可以写为

---

① 由于规格化导入因数 $\frac{1}{(2\pi h)^{\frac{3}{2}}}$，它的原因不久就会说明（参阅式(12.6)）.

$$\psi(x,y,z,t)=\iiint_{-\infty}^{+\infty}\varphi(p_x,p_y,p_z,t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{p_x x+p_y y+p_z z}{\hbar}}\cdot\frac{\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\qquad(11.5)$$

由此按照熟知的对于积分式(11.5)的傅里叶转换定理，对于每一函数 ψ，我们求出振幅 φ，同时就找出 c，即

$$\varphi(p_x,p_y,p_z,t)=\iiint_{-\infty}^{+\infty}\psi(x,y,z,t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{p_x x+p_y y+p_z z}{\hbar}}\cdot\frac{\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\qquad(11.6)$$

因此我们见到，任意态可以认为是德布罗意波的叠加，即具有已知冲量 $\boldsymbol{p}(p_x,p_y,p_z)$ 的粒子的态的叠加.

§12 微观粒子的冲量的几率

我们已经说明怎样根据德布罗意波的统计意义可以确定粒子的位置的几率. 这里我们就要看到叠加原理可以把这种统计意义推广，使得不但可以确定粒子的坐标有某种数值的几率，并且可以确定它的冲量 $\boldsymbol{p}$ 有某种数值的几率.

我们把德布罗意公式

$$\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}\left(|\boldsymbol{k}|=\frac{2\pi}{\lambda}\right)$$

认为是数量 $\boldsymbol{p}$ 的定义，在量子力学中我们称它为粒子的冲量①. 因此，确定 $\boldsymbol{p}$ 的测量工作正和确定波的传播方向和它的波长 λ 所需要的测量工作一样. 所以绕射栅可以作为测定粒子的冲量的仪器. 实际上，在光谱学中绕射栅把具有不同 $\boldsymbol{k}$ 的波分解，而因此同时按不同冲量 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$ 把粒子“分类”.

我们也可把确定 $\boldsymbol{k}$ 的绕射实验认为是确定粒子冲量 $\boldsymbol{p}$ 的“直接”实验.

现在为了要讨论确定粒子的冲量具有某定值的几率的问题，我们回来考虑粒子(例如电子)对晶体表面的绕射实验. 在图 10 中，简单地表示在对于晶体表面绕射时所形成的波场 $\psi(x,y,z,t)$ 的德布罗意波的叠加，在这图中表示出入射波(i)，反射波(r)，绕射波之一(d). 为要符合实际条件，假定原始波是被阑所限制的波束，所以次级波也同样是受到限制的波束.

我们可用振幅为 $c(\boldsymbol{p})$ 的德布罗意波 $\psi_p(x,y,z,t)$ 来表示每一个波束，而

---

① 与这点有关，我们还可提出一个微观粒子的冲量的定义的问题：为什么一般地矢量 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$ 称为冲量？对于这个问题的回答是：事实上这样所规定的数值具有与古典力学中的冲量 $p_{\text{古}}$ 完全相似的特性(参阅 §32,33,101). 在 §34 中将指出(遵守牛顿方程的)古典冲量 $p_{\text{古}}$ 是量子冲量的平均值

$$p_{\text{古}}=\bar{p}$$

特别地，对于具有固定值 $\boldsymbol{p}$ 的态，我们有 $p_{\text{古}}=p$. 由于这点，$\boldsymbol{p}$ 也可用碰撞时的反冲来测定，正如在古典力学中测定 $p_{\text{古}}$ 时所做的一样.

这振幅是在波束的正交方向上慢慢地改变着的①. 我们把总的波场 ψ 表为属于各波束的场的叠加

$$\psi = \sum_{p} c(\boldsymbol{p})\psi_{p} \qquad (12.1)$$

其中加号是对所有波束取和.

整个地看起来,态 ψ 是具有不确定冲量的粒子的态,因为它是粒子的各种冲量的态 ψ_p 的叠加. 所以如果我们测量粒子的冲量,则我们在每一个别测量中可以得到包含在叠加式(12.1)中的 $\boldsymbol{p}$ 的一值.

我们得到冲量等于 $\boldsymbol{p}$ 的几率是多少呢? 我们用绕射栅把波场分解成单色(实际上近单色)波束,正如用栅把白光分解成光谱的纯粹组元. 要计算具有冲量 $\boldsymbol{p}$ 的粒子数目,我们放置一个法拉第圆筒,并确定筒放在各种位置时射进筒内的粒子数目. 在近晶体表面的地方,我们有所有波束的干涉所产生的复合波场. 在远离晶体的地方,波束就分开. 粒子在筒中发现的几率,按照波函数 $\psi(x,y,z,t)$ 的统计解释应该是和 $|\psi(x,y,z,t)|^2$ 成比例的. 如果我们把法拉第圆筒放在离晶体相当远的地方,则各个波束是互相分开的,而 $|\psi(x,y,z,t)|^2$ 变为

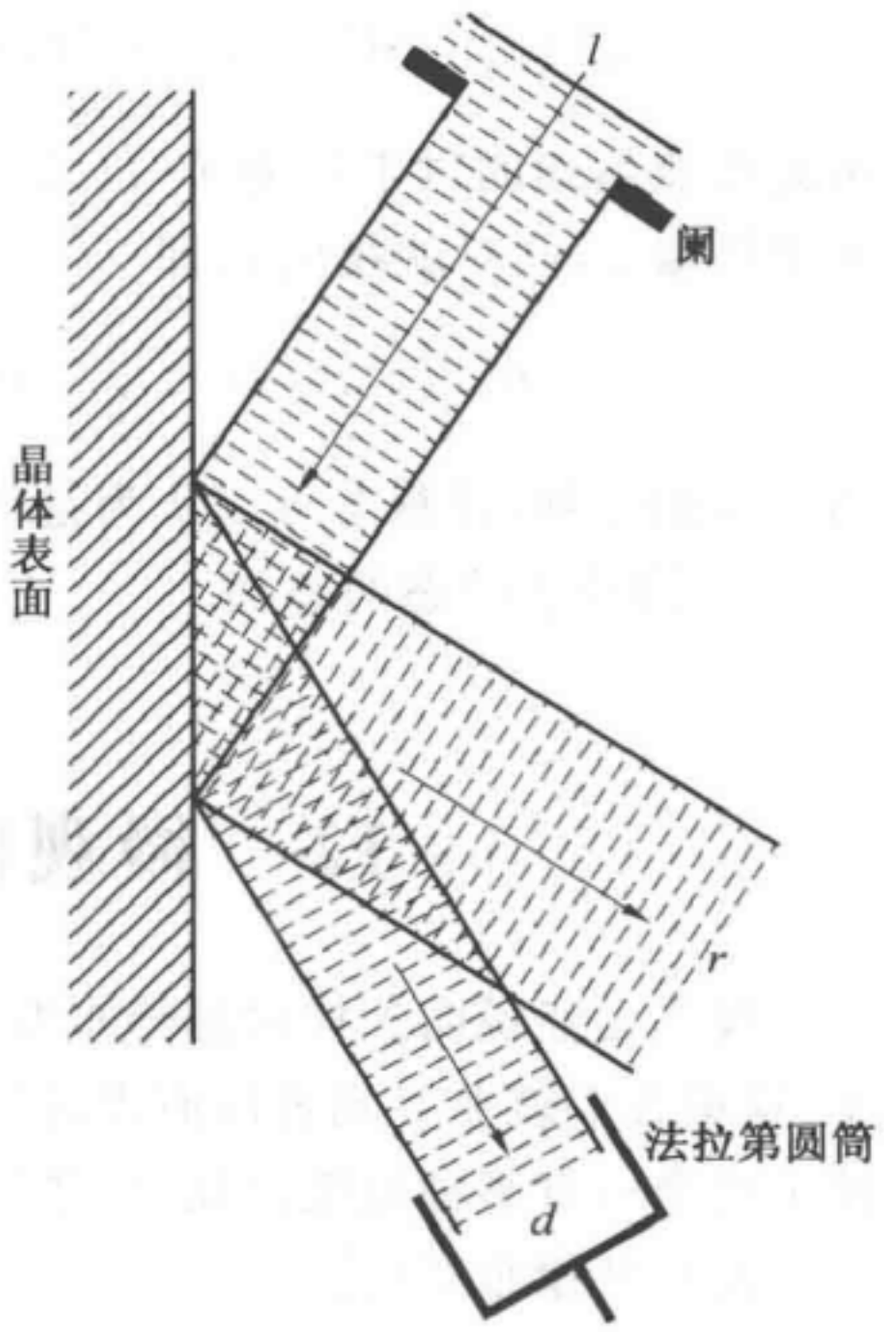


图 10　当原始波束 i 被限制时,每个部分波 r,d 等在空间的分开情形

$$|\psi(x,y,z,t)|^2 = |c(\boldsymbol{p})|^2 |\psi_p(x,y,z,t)|^2 \qquad (12.2)$$

(对于其中一种波束来说). 注意 ψ_p 的值式(11.2),便求得

$$|\psi(x,y,z,t)|^2 = \frac{|c(\boldsymbol{p})|^2}{(2\pi h)^3} \qquad (12.3)$$

因此,如果法拉第圆筒正放在对着波 ψ_p 的方向,则 $|c(\boldsymbol{p})|^2$ 是和在圆筒中发现电子的几率成比例的,而这波是属于具有冲量 $\boldsymbol{p}$ 的电子的. 所以值 $|c(\boldsymbol{p})|^2$ 是和在态 ψ 中发现具有冲量 $\boldsymbol{p}$ 的电子的几率成比例的.

注意式(10.2),发现粒子的冲量位于间隔 $p_x, p_x + \mathrm{d}p_x; p_y, p_y + \mathrm{d}p_y; p_z, p_z + \mathrm{d}p_z$ 内的几率应和 $\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$ 成比例,我们便求得下列要找的几率的表式

$$\mathrm{d}W(p_x,p_y,p_z,t) = |c(p_x,p_y,p_z,t)|^2 \mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \qquad (12.4)$$

---

① 在波束外,$c(\boldsymbol{p}) = 0$. 这样,和式(11.3)不同,这里所考虑的振幅是坐标的函数. 但是由于它们变得很慢,所以它们和在式(11.3)所碰到的真正傅里叶振幅相近.

和几率密度的表式

$$w(p_x,p_y,p_z,t)=|\ c(p_x,p_y,p_z,t)\ |^2 \tag{12.5}$$

所写的公式包含对于冲量几率规格化的固定的选择法.

按照式(11.6),利用 $\varphi(p_x,p_y,p_z,t)$ 是波函数 $\psi(x,y,z,t)$ 在傅里叶级数中的展开项,则不难证明

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty}|\ c(p_x,p_y,p_z,t)\ |^2\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z=\iiint_{-\infty}^{+\infty}|\ \psi(x,y,z,t)\ |^2\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{12.6}$$

左边部分是找到粒子冲量有任何值的几率(可靠事件),右边部分是找到粒子在空间任何点的几率(也是可靠事件).所以所做的几率规格化选择是对的;可靠事件的几率是一样的.特别地,如果在任何地点找到粒子的几率假定等于 1,则找到任何冲量的几率也等于 1.

§13 坐标的函数和冲量的函数的平均值

在前几节中我们曾找出粒子在态 ψ 中的位置的几率式(10.3)以及粒子在这态中的冲量的几率式(12.5).这些结果可以使我们立刻写出在用波函数 ψ 所描述的态下粒子坐标的任意函数 $F(x,y,z)$ 的平均值和粒子冲量的任意函数 $F(p_x,p_y,p_z)$ 的平均值.这就是说,从式(10.3)与式(12.5),根据可能数量的平均值的定义就有

$$\overline{F(x,y,z)}=\int F(x,y,z)\ |\ \psi(x,y,z)\ |^2\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z=$$

$$\int\psi^*(x,y,z)F(x,y,z)\psi(x,y,z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{13.1}$$

并附有条件

$$\int|\ \psi(x,y,z)\ |^2\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z=1 \tag{13.2}$$

和

$$\overline{F(p_x,p_y,p_z)}=\int F(p_x,p_y,p_z)\ |\ c(p_x,p_y,p_z)\ |^2\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z=$$

$$\int c^*(p_x,p_y,p_z)F(p_x,p_y,p_z)c(p_x,p_y,p_z)\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \tag{13.3}$$

并附有条件

$$\int|\ c(p_x,p_y,p_z)\ |^2\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z=1 \tag{13.4}$$

(这里积分是按照变数 x,y,z 或 p_x,p_y,p_z 的全部区域内取的).

公式(13.1)与式(13.3)给出很重要的根据傅里叶积分的性质的变换.设 $F(x,y,z)$ 是 x,y,z 的完全有理函数,$F(p_x,p_y,p_z)$ 是 p_x,p_y,p_z 的完全有理函数.

于是公式(13.1)与式(13.3)可写成下列形式①

$$\overline{F(x,y,z)}=\int c^*(p_x,p_y,p_z)F\left(\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial p_x},\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial p_y},\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial p_z}\right)\cdot c(p_x,p_y,p_z)\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \tag{13.5}$$

$$\overline{F(p_x,p_y,p_z)}=\int\psi^*(x,y,z)F\left(-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial x},-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial y},-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial z}\right)\cdot \psi(x,y,z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{13.6}$$

这些公式指出函数 F 的宗量要代以前面乘 $\pm\mathrm{i}h$ 的有关该宗量的微分符号,并且对后面的函数 ψ 做微分.例如,要计算冲量的分量 p_x 的平均值,我们可以令 $F(p_x,p_y,p_z)=p_x$.因此

$$\overline{p}_x=\int c^*(p_x,p_y,p_z)p_x c(p_x,p_y,p_z)\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \tag{13.7}$$

或按照公式(13.6),把 p_x 代以 $-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial x}$,我们就得

$$\overline{p}_x=-\int\psi^*(x,y,z)\mathrm{i}h\frac{\partial\psi(x,y,z)}{\partial x}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{13.8}$$

同样地,p_x^2 的平均值或可用公式(13.3)计算

$$\overline{p}_x^2=\int c^*(p_x,p_y,p_z)p_x^2 c(p_x,p_y,p_z)\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \tag{13.9}$$

或可用公式(13.6),把 $F(p_x)=p_x^2$ 代以

$$F\left(-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial x}\right)=\left(-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial x}\right)^2=-h^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{13.10}$$

于是得到

$$\overline{p}_x^2=-h^2\int\psi^*(x,y,z)\frac{\partial^2\psi(x,y,z)}{\partial x^2}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{13.11}$$

§14 量子力学的统计系综

由波函数的意义推出的预言,一般地也像任何统计的预言一样,只能通过重复很多次同样的实验才能证实.

所以当说粒子(或在普遍情况中的体系)是在用波函数 ψ 所表示的态下时,那么就有这样的很多($N\gg1$)粒子(或体系)互相无联系地处在同一态下,所以

---

① 关于式(13.1),式(13.3)相当于式(13.5),(13.6)的证明是在附录 Ⅰ 中说明.

可以认为是很多相同实验的重复.

这种粒子(或体系)的集合,我们叫作纯粹系综.

用波函数来计算的所有几率和所有平均值都是有关于在这种系综中的测量的.

例如,说找到粒子的坐标 x 在 x' 附近的几率是等于 $|\psi(x')|^2\mathrm{d}x'$,这就表示做了很多次数(N)的坐标测量,在这一系列同样的实验(同样的 ψ!)中,我们有 N' 次找得 x 是在 x' 附近,并且

$$\frac{N'}{N}=|\psi(x')|^2\mathrm{d}x' \tag{14.1}$$

同样地,在同一系综中测量粒子的冲量 p_x 并一共做了 M 次($M\gg 1$)测量,我们有 M' 次测得 p_x 是在 p'_x 附近,并且

$$\frac{M'}{M}=|c(p'_x)|^2\mathrm{d}p'_x \tag{14.2}$$

式中 $c(p'_x)$ 是 $\psi(x)$ 按德布罗意波的展开式的振幅(参考 §12).

知道了对于 x 的测量结果式(14.1)和对于 p_x 的测量结果式(14.2)的分布,我们就可计算任何函数的平均值 $\overline{F(x)}$,$\overline{\Phi(p)}$,例如,平均值 $\bar{x}$,平均值 $\bar{p}_x$,平均平方差 $\overline{\Delta x^2}=\overline{(x-\bar{x})^2}$ 和 $\overline{\Delta p_x^2}=\overline{(p_x-\bar{p}_x)^2}$,等等.

以后我们将指出,知道了波函数 ψ 不仅能计算 x 和 p_x 的几率,并且一般地能求出标志已知粒子或体系的任何力学量的某种测量结果的几率.

所以波函数的任务实际上是统计系综的任务,而我们所关心的粒子(或在普遍情况下的体系)是属于这系综的.

因此,由波函数所示性的粒子(或体系)的态应该认为是某定纯粹系综的粒子(或体系)的属性. 这就是只有在这种意义上才能用这种名词,“粒子的态”“量子体系的态”等.

现在我们还要说明怎样确定纯粹系综,或同样地,怎样确定这种波函数.

波函数是不能测量的①,但是如果规定了属于已知体系的一组一定的力学量,则确定波函数就有可能. 确定波函数的一组力学量,我们称之为力学量的完全集合. 以后我们要指出,在完全集合中的数量可同时互相独立地测量,而这种数量的数目是与体系的自由度的数目相等的.

我们称完全集合的测量为完全测量.

试举一个简单的完全集合的例子. 例如,假定选择具有三个冲量投射 p_x,p_y,p_z 的粒子. 这些值确定表示具有一定冲量的粒子的纯粹系综的波函数

---

① 实际上,所测量的只是几率($[\psi(x)]^2$,$[c(p_x)]^2$ 等). 在这种情况下,波函数的周相是不定的,因为这周相在写成模量平方时将消去.

$$\psi_{p_x p_y p_z}(x,y,z)=\frac{e^{\frac{i}{h}(p_x x+p_y y+p_z z)}}{(2\pi h)^{\frac{3}{2}}} \tag{14.3}$$

相似地，如果选择具有坐标 $x=x'$，$y=y'$，$z=z'$ 的粒子，则相当的态是由只在点 $x=x'$，$y=y'$，$z=z'$ 上不等于零的波函数所描述的，描述具有一定坐标的粒子的系综的波函数是 δ 函数的形式

$$\psi_{x'y'z'}(x,y,z)=\delta(x-x')\delta(y-y')\delta(z-z') \tag{14.4}$$

这样，数量集合 (p_x,p_y,p_z) 形成一种完全集合. 数量集合 (x,y,z) 形成另一种完全集合.

在古典力学中粒子的态是由冲量和坐标来确定的. 所以从古典力学的观点，数量集合 (p_x,p_y,p_z,x,y,z) 是完全集合，在完全集合中数量的数目等于自由度的数目的 2 倍. 完全集合的数量的数目在量子力学中比在古典力学中常是少一半的.

现在举纯粹系综的具体例子.

试考虑一个电子对个别原子的散射. 设电子的冲量是 $\boldsymbol{p}$，于是波函数由下式表示

$$\Psi_p(x)=\psi_p(x)+u(x) \tag{14.5}$$

式中 $\Psi_p(x)$ 是描述具有冲量 $\boldsymbol{p}$ 的原始电子的态的德布罗意波，而 $u(x)$ 是电子被原子散射后的波. 知道这波，就可以预言电子在某一立体角中的散射几率(参考第 13 章，碰撞理论).

但是怎样重复这实验很多次呢?

设电子是从灼热的金属丝发出的. 利用阑我们分出在一定方向的电子束，并且在加速电压下使电子得到一定的速度. 使这电子束向气体射去，并观察在各种角度下电子散射的强度. 如果气体的密度不大，并且产生电子散射的气体层的厚度也不是很大，则我们可以忽略电子的多次散射.

其次，如果在原始束中电子密度是相当小的，以致可以忽略它们的相互作用，那么我们一下子就将一个电子对于一个原子的散射实验独立地重复了很多次.

最后，如果在加速电场中电子所获得的速度比它们的热速度大得多，并且用阑把电子束很好地分出来，则我们可以说我们得到具有一定冲量 $\boldsymbol{p}$ 的电子，因此可写出它们的波函数 ψ_p. 把这波和散射波加起来便给出 Ψ_p.

结果，在这情况中我们实际上实现了相当于完全测量(即纯粹系综) 的情况.

还可以提出另一种更普遍的量子系综的情况. 假定测量是不完全的. 于是我们不能用任何一定的波函数来描述粒子(或体系).

例如，如果只测量自由粒子的能量 $E=\frac{1}{2\mu}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)$，那么系综的粒子可以用任何形如 $\psi_p(x)=\frac{1}{(2\pi h)^{\frac{3}{2}}}e^{i\frac{p_x}{h}}$ 的波函数来描写，而这波函数是适合 p_x^2+

$p_y^2+p_z^2=2\mu E$ 的许多波函数之一. 在这情况下，一般地，如果我们不管根据什么，我们对于这种波函数只能做几率性的判断(例如，对于适合 $p^2=2\mu E$ 的所有波函数 $\psi_p(x)$ 是同样可能的).

因此，不完全测量结果所产生的系综，应该由一系列波函数 $\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_n$ 和一系列相应的几率 $P_1,P_2,\cdots,P_n$ 来标记，这就说明我们可以用某种几率来期待某一波函数，换句话，这说明纯粹系综在我们的复杂系综中表现的几率的程度如何. 这种复杂系综我们称之为混合系综.

当从灼热金属丝发出的电子没有受到电压加速时的情况是这种混合系综的例子. 在这情况中，电子的冲量是不确定的，所知道的只是灼热金属的温度 T.

现在原始电子将按照麦克斯韦的规律分布着. 电子的冲量在 $p_x,p_x+\mathrm{d}p_x$，$p_y,p_y+\mathrm{d}p_y,p_z,p_z+\mathrm{d}p_z$ 间的几率是

$$\mathrm{d}P_p=C\cdot \mathrm{e}^{-\frac{p^2}{2\mu kT}}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \tag{14.6}$$

在这式中 μ 是电子的质量，k 是玻尔兹曼常数，C 是规格化因数($\int \mathrm{d}P_p=1$). 在这情况中，测量是不完全的(只知道温度 T)，并且我们有的是由一系列波函数 ψ_p 和一系列相当的几率 $\mathrm{d}P_p$ 所示性的混合系综. 这种系综在史登和伊斯特曼的 He 对 LiF 的绕射实验中实现着，在这实验中原始束的 He 原子的速度是由于炉子的温度所给定的. 反之，在戴维森与杰默的实验中，当我们把电子的热速度与由于加速电场的速度比较时，就可把热速度完全忽去. 没有很大错误地可以认为所有电子具有同样的冲量 p. 所以在这后面的实验中，由波函数 ψ_p 所描述的纯粹系综的情况实现了.

我们注意，在确定粒子的始态时一般地常不做任何测量，而只假定是某种纯粹系综或混合系综. 所做的假定以后由观察和从这种假定所推出的测量结果来证实.

因此，波函数或波函数集合(在混合系综情况下) 应该认为是量子系综的完全客观的、与观察者无关的特征.

最后我们还要指出纯粹系综与混合系综的一个基本差别，这种差别可能还没有注意到. 由同样的波函数可组成纯粹系综和混合系综. 实际上，如果知道了每个态 $\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_n,\cdots$，那么由这些态可以组成表示这些态的叠加的波函数 ψ

$$\psi=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\psi_n \tag{14.7}$$

它描写纯粹系综. 在这叠加中，每个态具有一定的周相和振幅($c_n=|\ c_n\ |\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha_n}$，$\alpha_n$ 是周相).

在另一方面，如果知道体系可以在态 ψ_1 下找到的几率是 P_1，在态 ψ_2 下找

到的几率是 P_2，等等，则我们有混合系综，我们可用两系列数量①

$$\begin{matrix}\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_n,\cdots\\ P_1,P_2,\cdots,P_n,\cdots\end{matrix} \tag{14.8}$$

来标记这种系综.

现在计算找到粒子在点 x 的几率. 在纯粹系综的情况中，我们得到几率密度

$$w(x)=|\ \psi(x)\ |^2=\sum_{n=1}^{\infty}|\ c_n\ |^2\ |\ \psi_n(x)\ |^2+\sum_{n\pm m}\sum_{m=1}^{\infty}c_n^*c_m\psi_n^*(x)\psi_m(x) \tag{14.9}$$

在混合系综中，这几率应该这样计算：粒子在态 $\psi_n(x)$ 中处在点 x 的几率是 $|\ \psi_n(x)\ |^2$，而发现在态 $\psi_n(x)$ 下的几率是 P_n，所以这种复合事件的几率是 $P_n\ |\ \psi_n(x)\ |^2$，而总的几率密度 $w(x)$ 等于

$$w(x)=\sum_{n=1}^{\infty}P_n\ |\ \psi_n(x)\ |^2 \tag{14.10}$$

从式(14.9)，(14.10) 的比较，我们见到纯粹系综中有各个态之间相互干涉（如项 $c_n^*c_m\psi_n^*(x)\psi_m(x)$）；而在混合系综中这种干涉不存在.

这样，关于用个别态所组成的纯粹系综和混合系综间的区别正像相干光的组合和不相干光的组合间的区别，在纯粹系综中计算几率时是把振幅加起来，而在混合系综中计算几率时是把强度加起来.

§15 测不准关系

现在我们来考虑量子系综的重要特性. 在前面我们已经见到量子力学利用波函数 ψ 用统计方法来研究微观粒子的运动.

在古典力学中，对于粒子的运动，我们可以用另外的方式提出问题. 这就是说，我们可能关心的是粒子的轨道以及粒子按这些轨道的运动. 可能这样去想，在微观世界领域中也存在着这种轨道，而量子力学只考虑按照这些轨道运动的统计平均，有如在统计力学中所做的那样. 简单的理由指出这是不对的，在微观世界领域中的力学量与在宏观世界领域中（即在古典力学领域中）的力学量是不同的，是处在另一种关系上的.

粒子按照轨道运动的观念必须联系着这种假定：粒子在每一时间具有一定

---

① 在 §44 中指出可用另一种“密度矩阵”的方法来描写混合系综. 密度矩阵是与在古典统计力学中的分布函数相类似的数量.

的坐标 x 和一定的冲量 p_x. 第一个数量说明粒子的位置，第二个数量说明在无限短的时间内这位置变为

$$x+\mathrm{d}x=x+\frac{p_x}{m}\mathrm{d}t=x+v_x\mathrm{d}t \tag{15.1}$$

式中 m 是粒子的质量，v_x 是粒子的速度.

在统计系综中，粒子可能有完全不同的冲量和坐标，但是如果这系综是古典的，则在这系综里面常常可以分成具有完全确定的坐标和完全确定的冲量的亚系综. 反之，这样来分量子系综是不可能的，这表明粒子的位置与它的冲量之间的相互关系是和古典的相互关系完全不同的. 为了考虑这个重要的微观现象的特点，我们将用微观粒子的绕射实验作为基础. 这些实验的基本结论是包含在联系冲量和波长的德布罗意公式中的

$$p=\frac{2\pi h}{\lambda} \tag{15.2}$$

如果把 λ 认为是波长，那么不管波的性质怎样，这数量不能是坐标 x 的函数. “在点 x 的波长等于 λ” 的说法是毫无意义的，因为按照定义本身波长是不受限制地在空间(从 $x=-\infty$ 到 $x=+\infty$) 传播着的正弦波的特性. λ 是波形的“函数”，而不是任何点的坐标的函数. 所以在式(15.2) 中的右边部分不能是坐标 x 的函数. 因此在等式(15.2) 的左边部分(即冲量 p) 也不可能是坐标 x 的函数.

同样地，这种问题也是不能答复的：“在一给定的时间钟摆的振动频率是怎样？”因为频率观念的定义本身应该追溯到钟摆做很多次振动①.

我们得到这样的结论：既然承认德布罗意关系式(15.2) 是对的，则粒子的冲量 $\boldsymbol{p}$ 不能是粒子的坐标 x 的函数. 在微观世界领域中说“粒子在点 x 的冲量等于 $\boldsymbol{p}$” 是没有意义的.

由于这点，在量子领域中不存在这种系综，其中粒子的坐标和冲量同时具有完全确定的值.

首先我们对于在 §7 中考虑的波群所表示的系综来证实这一重要的断语点. 在那里已经指出，波群

$$\psi(x,t)=\int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k}c(k)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t-kx)}\mathrm{d}k \tag{15.3}$$

可以表成下列形式(参阅式(7.9))

$$\psi(x,t)=2c(k_0)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t-kx)}\frac{\sin\left[\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}t-k\right)\Delta k\right]}{\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right)t-x} \tag{15.4}$$

① 这相似点是孟但尔希塔姆指出的.

在这波群中对于某一时间 t 的强度 $|\psi|^2$ 表示在图 11 中. 从 $|\psi|^2$ 的极大点到第一个极小点的距离的 2 倍可取为决定波群大小的度量. 我们用 $2\Delta x$ 表示这度量. 由式(15.4) 引出 $\Delta x = \frac{\pi}{\Delta k}$. 换言之

$$\Delta x \cdot \Delta k = \pi \tag{15.5}$$

这个对于任何波都正确的纯粹波动关系指出波群的直线度量 Δx 和组成波群的波的波数间隔 Δk 的乘积是一常数,并等于 π.

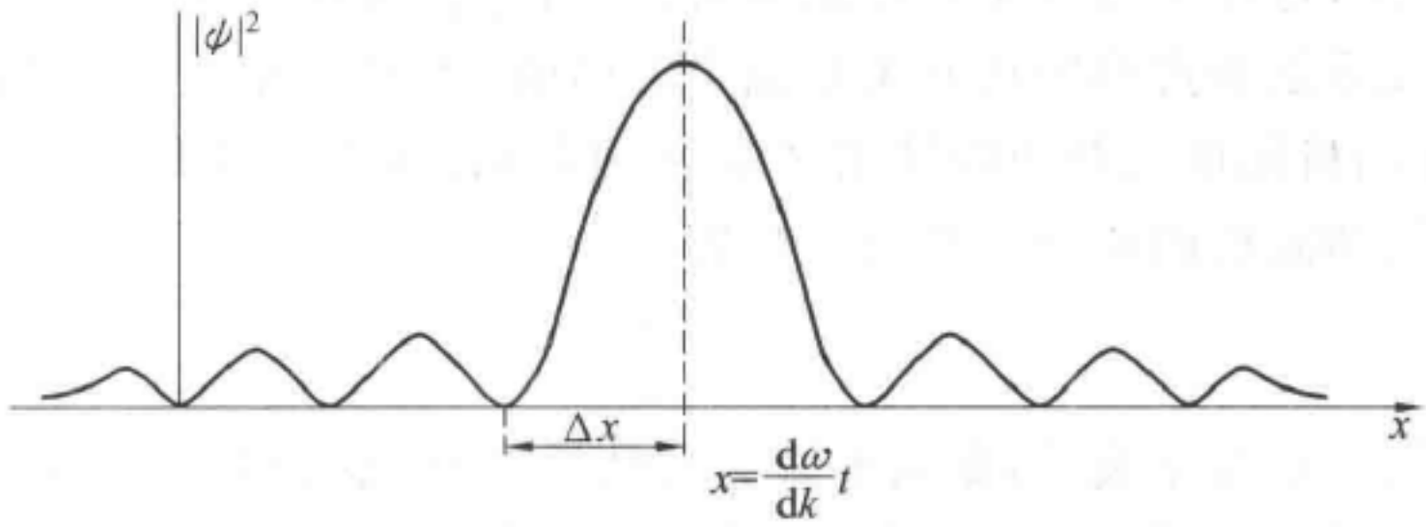


图 11　在波群中对于某一时间 t 的 x 的函数的强度 $|\psi|^2$

特别地,如果我们要发出很短的(Δx 小) 无线电信号,则在这信号里务必有按不同波长而强度差得很显著的单色波. 所以这信号可以被对于不同波能调谐的收音机所接收. 反之,如果我们用只有一种调谐方式的收音机接收信号,则我们必须发出很纯粹的单色信号,因此照式(15.5) 它要充分长.

现在回到量子力学上来. 按照德布罗意方程 $p_x = hk$,如果 k 在间隔 Δk 中变化,则冲量 p 在间隔

$$\Delta p_x = h\Delta k \tag{15.6}$$

中变化. 把波群式(15.3) 作为德布罗意波群,用普朗克常数 h 乘方程(15.5),于是根据式(15.6),我们得到

$$\Delta p_x \cdot \Delta x = \pi h \tag{15.7}$$

在公式(15.7) 中的 Δp_x 与 Δx 的意义是这样的:如果我们测量由德布罗意波群式(15.3) 所描述的态的粒子的坐标,则在时间 t 时,测量坐标的结果的平均值是 $\bar{x} = \frac{d\omega}{dk}t$. 这些个别测量的结果的数值大部分将分布在 $\bar{x}$ 附近的间隔 $\pm\Delta x$ 中. 数量 Δx 是坐标 x 的不确定量. 如果我们在这态中测量粒子的冲量 p_x,那么平均值将等于 $\bar{p}_x = p_0 = hk_0$,个别测量所得的值将集中在 p_0 附近的间隔 $\Delta p_x = \pm h \cdot \Delta k_x$ 内. 数量 Δp_x 是冲量 p_x 的不确定量.

所以关系式(15.7) 称为冲量 p_x 和与它共轭的坐标 x 的测不准关系. 这关系首先是由海森堡(W. Heisenberg) 得出的. 它是近代量子力学的最基本的结果之一,并指出当波群越狭(即坐标值确定得越准(Δx 小)),则粒子的冲量值越确定得不准(Δp_x 大),反之亦然.

现在我们来证明对于由任意波函数 ψ 所描述的粒子的任意态的测不准关系. 为简单起见,我们限于一度空间,推广到多度空间是很容易的事. 这样我们假定知道由波函数 $\psi(x)$① 所描述的粒子的任一态. 我们将认为这波函数在 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的区域中规格化为 1.

为要在严格的形式下写出测不准关系,首先我们要选择冲量 p 与坐标 x 的个别测量对于它们的平均值 $\bar{p}$ 与 $\bar{x}$ 的偏差的度量,换言之,正确地对我们所考虑的"测不准量" Δp_x 与 Δx 下定义.

我们选择统计中常用的平均平方差 $\overline{\Delta p_x^2}$ 与 $\overline{\Delta x^2}$② 作为这种度量. 这些数量可用下法规定. 设 $\bar{x}$ 是数量 x 的平均值. 如果在任意个别测量中我们得到值 x,则 $\Delta x = x - \bar{x}$ 是测量结果对于平均值 $\bar{x}$ 的误差. 这误差的平均值显然等于零

$$\overline{\Delta x} = \bar{x} - \bar{\bar{x}} = \bar{x} - \bar{x} = 0$$

所以个别测量对于它的平均值的误差的度量不用 $\overline{\Delta x}$,而用 $\overline{\Delta x^2}$—— 个别误差平方的平均.

根据这个说明,我们可写出

$$\overline{\Delta x^2} = \overline{(x - \bar{x})^2} = \bar{x^2} - \bar{x}^2 \tag{15.8}$$

$$\overline{\Delta p_x^2} = \overline{(p_x - \bar{p}_x)^2} = \bar{p}_x^2 - \bar{p}_x^2 \tag{15.9}$$

我们可以选择一个对于将来的计算适当的坐标系,而这并不减少证明的普遍性. 我们把点 $\bar{x}$ 选为坐标的原点,于是有 $\bar{x} = 0$. 其次,假定这坐标系与分布中心 $\bar{x}$ 一起运动. 于是又有 $\bar{p}_x = 0$. 在这坐标系中,我们得到与式(15.8),(15.9)相当的式子

$$\overline{\Delta x^2} = \overline{x^2} \tag{15.10}$$

$$\overline{\Delta p_x^2} = \overline{p_x^2} \tag{15.10'}$$

按照式(13.1)与式(13.11),我们有

$$\overline{\Delta x^2} = \overline{x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) x^2 \psi(x) \mathrm{d}x \tag{15.11}$$

$$\overline{\Delta p_x^2} = \overline{p_x^2} = -h^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \frac{\mathrm{d}^2 \psi(x)}{\mathrm{d}x^2} \mathrm{d}x \tag{15.11'}$$

我们的问题是要建立 $\overline{\Delta p_x^2}$ 与 $\overline{\Delta x^2}$ 间的关系. 为了这个目的,我们考虑下列辅助积分

$$I(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \xi x \psi(x) + \frac{\mathrm{d}\psi(x)}{\mathrm{d}x} \right|^2 \mathrm{d}x \tag{15.12}$$

---

① 我们可以不明显地写出时间 t,因为后面的结果对于任何时间都是正确的.

② 数量 $\sqrt{\overline{\Delta p_x^2}}$, $\sqrt{\overline{\Delta x^2}}$ 叫作"准式"或"色散".

其中 ξ 是实参数. 把模量的平方展开，我们得到

$$I(\xi)=\xi^2\int_{-\infty}^{+\infty}x^2\mid\psi\mid^2\mathrm{d}x+\xi\int_{-\infty}^{+\infty}x\left(\frac{\mathrm{d}\psi^*}{\mathrm{d}x}\psi+\psi^*\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)\mathrm{d}x+$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\psi^*}{\mathrm{d}x}\cdot\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x \tag{15.13}$$

引入标记

$$A=\int_{-\infty}^{+\infty}x^2\mid\psi\mid^2\mathrm{d}x=\overline{\Delta x^2} \tag{15.14}$$

$$B=-\int_{-\infty}^{+\infty}x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\psi^*\psi)\mathrm{d}x=\int\psi^*\psi\mathrm{d}x=1 \tag{15.14'}$$

$$C=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\psi^*}{\mathrm{d}x}\cdot\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x=-\int\psi^*\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\mathrm{d}x=\frac{\overline{\Delta p_x^2}}{h^2} \tag{15.14''}$$

(这里用部分积分法计算)①，我们求得

$$I(\xi)=A\xi^2-B\xi+C\geqslant 0 \tag{15.15}$$

因为 $I(\xi)$ 到处是正的(在实数 ξ 下)，于是这表示方程

$$I(\xi)=0 \tag{15.16}$$

的根是复数. 根据大家所知道的二次方程的根的理论，这只能在下列条件下是正确的

$$4AC\geqslant B^2 \tag{15.17}$$

在这不等式中 A,B,C 的值用式(15.14)，(15.14′)，(15.14″) 代入，我们求出 $\overline{\Delta p_x^2}$ 与 $\overline{\Delta x^2}$ 的关系

$$\overline{\Delta p_x^2}\cdot\overline{\Delta x^2}\geqslant\frac{h^2}{4} \tag{15.18}$$

这就是在最普遍和最严格形式下的测不准关系. 同时证明了具有冲量的平均平方差 $\overline{\Delta p_x^2}$ 和与它共轭的坐标的平均平方差 $\overline{\Delta x^2}$ 同时等于零的这种特性的量子系综是不会有的.

反之，我们看到，在这两数量中一个数量的平均平方差越减小，则另一数量的平均平方差越增大. 由此推出，不可能想象会有这种能够给出一对数 x,p_x 的物理定义的实验. 因为这种实验实现的可能性就要假定这种同时 $\overline{\Delta p_x^2}=0$ 与 $\overline{\Delta x^2}=0$ 的态存在，而这是结底违反根据德布罗意方程 $p=\frac{2\pi h}{\lambda}$ 所得出的测不准关系的. 同时，在德布罗意关系有意义的区域内(微观世界领域内) 用来测定粒子的坐标 x 和它的冲量 p_x 的两种手续是彼此互相排斥的，只能按照粒子的冲量或按照它们的坐标来把它们分类.

---

① 我们还利用 ψ 的导数与 ψ(由于 $\psi^*\psi$ 的可积性) 在 $x=\pm\infty$ 时等于零.

在下一节中我们将引证这个论据.

要注意,测不准关系正由于它的结论本身是对于粒子系综而言的,而不是对于一个粒子而言的.关于一个粒子,从这关系只能做出间接的结论.这就是说,粒子的任何位置的测定使它的冲量引起变化,这是量子力学用统计方法所预言的.这种由位置的测定所引起的冲量扰动使得对于微观粒子不可能应用轨道的概念.由于这原因,不能说量子力学可能只考虑这些轨道的某种平均轨道,好像古典统计力学一样①.

因此,量子力学要讨论的是原则上新的,不遵守古典的质点运动定律.

与这点有关,要注意这个常用的名称"测不准关系"是不能令人满意的,因为这关系在统计学上讲是完全确定数量(即平均平方差)的完全确定的关系.但是"测不准"这个名称只强调事物的相反方面——对微观粒子的运动不能应用古典概念,即"测不准"这个观念只是在把古典的数量应用在本身性质新奇的对象上遇到失败时所产生的.

§16 对于测不准关系的引证

我们首先考虑用缝来测量粒子的坐标.粒子的始态是用德布罗意平面波 ψ_p 来描写的.

设这波沿着轴 Ox 的方向传播.这态具有这种特点:粒子的冲量具有完全确定的数值,即

$$p_x = p, p_y = p_z = 0 \tag{16.1}$$

这样我们得到具有已知冲量的粒子系综.

相反地,粒子的位置(即它的坐标)在这系综中是完全不知道的:$|\psi_p|^2 =$ 常数,所以粒子在所有一切位置是几率相等的.然而试固定粒子的一个坐标,例如 y.为此我们竖立一个有缝的屏,它的平面和波的传播方向相垂直,有如在图12中所表明的那样.这缝的宽度假定是 d.如果粒子经过这缝,则在经过的时候,它的坐标是被具有准确度等于宽度 d 的缝的位置所固定.因为沿轴 Oy 的冲量是知道的($p_y = 0$),于是初看起来,好像我们既确定了冲量 p_y,又确定了坐标 y,可是这是完全不对的.在上面的讨论中被忽略了在缝附近产生绕射的情况,波将对于原始传播方向发生偏移,同时粒子的冲量在到达含有缝的屏时起变化,而它将与粒子到达屏之前不同.

---

① 在作者的文章(Journal of Physics USSR, 2,71, 1940)中指出与(p,x)有关的并能描述量子系综的任何分布函数是不存在的.参考本书 §44.

在轴 Oy 上的冲量 p_y 的平均值仍旧保持不变 $\overline{p_y}=0$，因为缝附近所产生的绕射是对称的. 我们来估计冲量对于其平均值的可能误差 Δp_y 的数量级. 如果我们注意对轴 Ox 偏移的射线，则我们立刻注意到相当于第一次绕射极小（更远些有第一次绕射极大）的位置. 用 α 来表示所指的射线与轴 Ox 所形成的角. 于是波的最大强度将处在从 $-\alpha$ 到 $+\alpha$ 的区域中. 角度 α 是由这条件来决定的：从缝的边界上所发出的射线在这方向上互相抵消（周相相差 π）. 如果用 λ 表示波长，那么我们得到对于我们所指的角度的著名关系

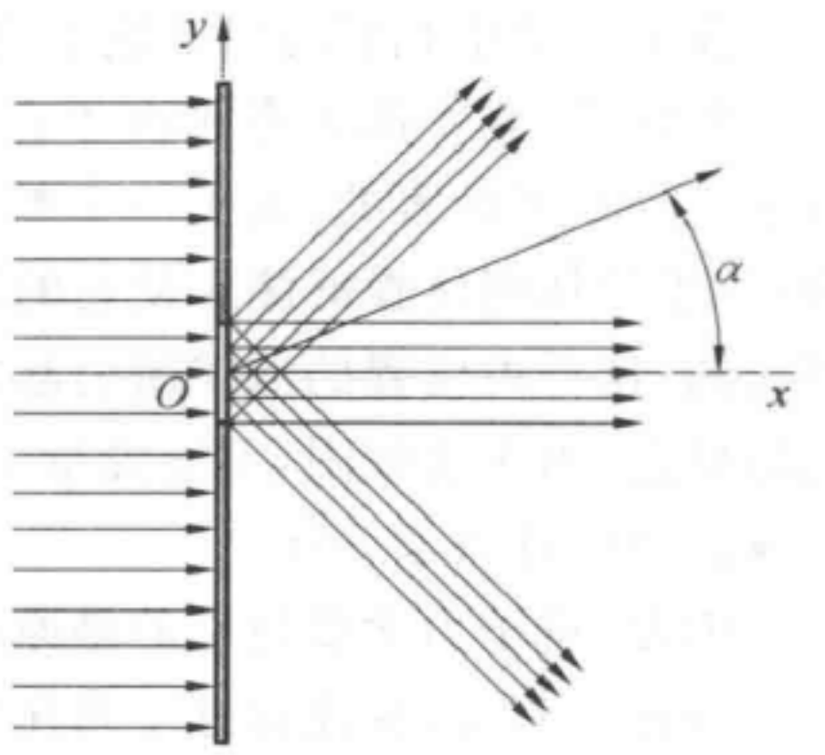


图 12　对于测量 p_y 与 y 的图：对于屏上的缝的绕射

$$\sin\alpha=\frac{\lambda}{2d} \tag{16.2}$$

缝的宽度 d 不是别的，而是在测量坐标 y 时所容许的不准确度 Δy.

此外，$p\sin\alpha$ 是冲量在轴 Oy 上的投射. 因为德布罗意波的主要强度是射在从 $-\alpha$ 到 $+\alpha$ 的角度的区域中的，则当测量冲量 p_y 时，大部分的测量结果是在从 $-p\sin\alpha$ 到 $+p\sin\alpha$ 的间隔中的，即在平均值 $\overline{p_y}=0$ 附近的测量值的误差是等于 $\Delta p_y=p\sin\alpha$ 的.

因为按照德布罗意关系 $p=\frac{2\pi h}{\lambda}$，所以在式(16.2)中用 Δp_y 代替 $\frac{2\pi h\sin\alpha}{\lambda}$，用 Δy 代替 d，便得

$$\Delta p_y\cdot\Delta y=\pi h \tag{16.3}$$

这关系指出粒子的位置测定得越准确（Δy 越小，即缝越狭），则它的冲量的测不准程度越大（Δp_y 越大），反之亦然①.

由于缝的绕射，测量坐标 y 引起了冲量 p_y 的测不准，即粒子经过缝的时候是属于新的系综了，在这系综中 Δp_y 已经不等于零了.

---

① 我们注意，我们在推出这关系时，利用波长 λ 以及粒子的总冲量 p 在绕射时不起变化. 结果，在这种考虑下，最大值是 $\Delta p_y=p$，这相当于沿着屏运动的粒子. 所以可指出，当限定了准确度 $\Delta p_y=p$，我们可以在确定坐标 y 的时候减小栅的宽度以求得任意大的准确度. 当然，这和关系式(15.6)是相矛盾的. 实际上不是这样的，我们的考虑是近似的，这考虑只在波长 λ 与缝的宽度相近时才有效. 当缝的宽度减小，波场在屏上的性质变得复杂. 这场不能再像我们所做的那样用一定的波长 λ 来描述. 这情况的分析指出关系式(15.6)还是正确的.

照相片可以用来作为另一个例子. 我们考虑一理想的照相片①. 理想的本质是在于我们把照相片和定影的原子体系等同起来,并且把这种原子的电离和在照相片上形成的图像等同起来. 事实上,在活性原子中一个原子的电离只是一种过程的开始,这过程的最后结果是在照相片上形成一个明显的点子("斑点"),而这是在实验中观察到的.

原子如果是相当重的②,它可以认为在某一位置附近固定着或做缓慢运动. 好的"理想"照相片应该是由尺度 a 非常小的很重的原子所组成的,因为原子的尺度 a 确定一个区域,游离就是在这区域中发生的.

以后(参阅 §50)还要指出在原子中的电子的波函数在尺度 $a=\frac{h}{\sqrt{2\mu I}}$ 的区域中不等于零,其中 I 是原子的电离能,而 μ 是电子的质量. 数量 a 的大小等于电子在原子中的位置的不确定量. 因此,这电子具有冲量的不准确度 $\Delta p \approx \frac{h}{a}$. 在这实验中我们不能肯定原子在哪一点发生电离,而只知道在大小等于 a 的区域内发生碰撞. 所以电子射在照相片上的坐标 x 在最好的情况下具有准确度 $\Delta x \approx a$. 在另一方面,因为碰撞是与原子的电子发生的,而原子的电子的冲量具有不准确度 $\Delta p \approx \frac{h}{a}$,所以碰撞后,我们要确定坐标的电子的冲量具有同样的不准确度 Δp_x. 用 $\Delta x \approx a$ 乘 $\Delta p_x \approx \frac{h}{a}$,我们又得到

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \approx h \tag{16.4}$$

粒子坐标的测量常常与测量仪器对于粒子的基本相互作用有关系. 在所考虑的用照相片摄得粒子的位置的情况下,原子的电离是观察坐标的可能性的条件. 要产生这种电离需要能量 I,这里这能量是从粒子本身的能量中取得的. 如果粒子的原始冲量是 p_0,即应有

$$\frac{p_0^2}{2\mu} > I = \frac{h^2}{2\mu a^2} = \frac{h^2}{2\mu \Delta x^2} \tag{16.5}$$

否则就不可能用照相片摄得粒子的位置.

在威尔逊云雾室中所观察到的粒子的痕迹完全与照相得到的图像相近,因

---

① 这里所描述的图像是在伊单诺夫(А. П. Жданов)的实验中得到的(苏联科学院大会报告,1946年7月1日至4日),这实验用厚的光化灵敏乳胶片把宇宙线粒子的痕迹照下来. 在威尔逊云雾室中的痕迹也能形成同样的图像.

② 实际上,在测不准关系中令 $\Delta p_x = M\Delta v_x$(其中 M 是原子的质量,v_x 是原子的速度),我们得到 $\Delta v_x = \frac{h}{M \cdot \Delta x}$. 由此引出 Δx 与 Δv_x 只能有 M 大的时候同时是小的. 因此无限重的粒子可占有完全确定的位置并具有完全确定的速度(在特别情况中是不动的).

为这种痕迹是由于充在室内的许多气体原子鱼贯地产生电离的结果，即是上面所说明的一系列连贯的“照相”①（图 13）.

根据式(16.5)，我们可以得到这结论：要在威尔逊云雾中得到痕迹，那么照相得的粒子的冲量 p_0 必须适合不等式 $p_0 \gg \sqrt{2\mu I}$.

现在来讨论微观粒子坐标的间接测量. 我们指出在这种情况中也产生适合测不准关系的系综. 利用显微镜决定粒子的位置（图 14）可以用来作为间接测量的实验的例子. 用波长 λ 的光照在 $x=0$ 附近的粒子上. 光束是和轴 Ox 相平行的. 散射光将射在显微镜的物镜上. 由显微镜的理论知道粒子位置的确定是具有准确度 $\Delta x \approx \frac{\lambda}{\sin \varepsilon}$，其中 2ε 是由物体所在点看物镜的视角②. 这样可以选出具有 $\overline{\Delta x} \approx \frac{\lambda}{\sin \varepsilon}$ 的粒子系综. 当 λ 相当小时，原则上数量 $\overline{\Delta x}$ 可以取得适当地小. 但是在每一散射行为中，光子的冲量就改变，在图 14 中见到，冲量改变在 Ox 上的投射将在 $\pm \frac{2\pi h}{\lambda}\sin \varepsilon$（这里 $\frac{2\pi h}{\lambda}=\frac{h\omega}{c}$ 是光子的冲量）的限度内. 这冲量将传给粒子，以致它们可得到分布在界限 $\Delta p_x \approx \frac{2\pi h}{\lambda}\sin \varepsilon$ 内的冲

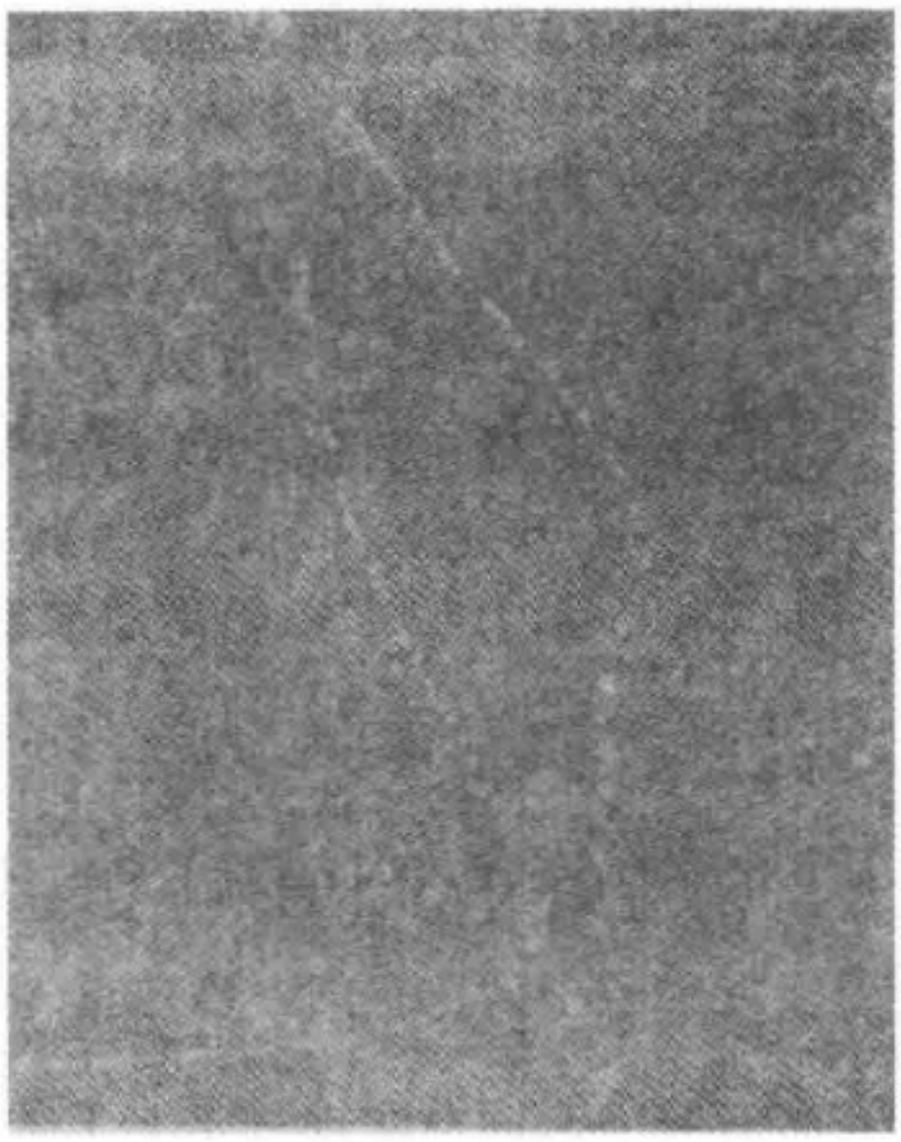


图 13　在威尔逊云雾室中所摄得的电子痕迹的照相

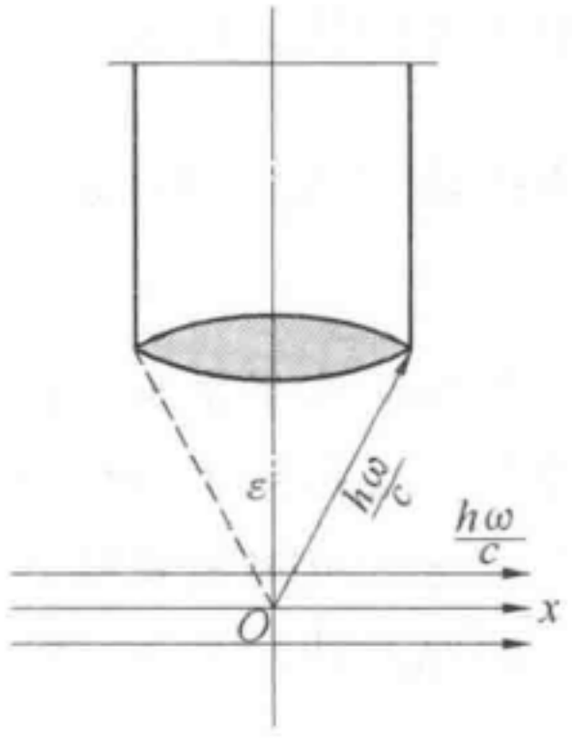


图 14　用显微镜确定粒子的坐标

① 在威尔逊云雾室中我们观察到的粒子的痕迹不是由于离子，而是由于在气体离子上所凝结的水滴. 当照得痕迹的时候，离子已从它们的原始位置发生明显的移动. 所以用威尔逊云雾室的方法确定粒子位置的实验上的准确度是很粗糙的，不能和理论上的、由原子的大小所确定的准确度相比. 事实上，这里的准确度是由在照相时水滴的大小以及它们的移动情形所确定的.

② 不准确度 $\Delta x \approx \frac{\lambda}{\sin \varepsilon}$ 是由显微镜物镜的绕射所引起的. 例如参考 Г. С. Ландсберг，Оптика，ГИТТЛ，1940.

量. 由此可见，第一，在小区域(Δx)内组成粒子的系综，我们应该用很强的作用(小的λ——大的量子)；第二，具有小的Δx的系综就有大的Δp_x. 把Δx与Δp_x相乘，便得$\Delta p_x \cdot \Delta x \approx 2\pi h$①.

在非自由粒子的情况中，间接测量是唯一可能的测量. 例如，在原子内部的电子的坐标是用自由粒子(电子、X射线)束的散射来决定的. 但是在这种情况中，常常得到的不是在各个原子中个别电子的位置，而是在很多处在同一态上的原子中的电子的位置的分布，即直接求得$|\psi(x)|^2$(参考碰撞理论，§78).

在结束粒子坐标的问题时，我们还举一个有趣的确定粒子坐标的例子. 假定粒子放在具有对粒子不能穿透的壁的匣子内，匣子的边长假定是l. 现在把壁面移动($l \to 0$)，于是匣子中心的位置x就确定粒子的位置. 按照假定，匣子对于粒子是不能穿透的. 因此粒子的波函数唯有在匣内不等于零. 由此得到$\overline{\Delta x^2} \approx l^2$. 当匣子的体积逐渐减小，则冲量的分散$\overline{\Delta p^2} \geqslant \frac{h^2}{4l^2}$将增加. 在这种情况中$\bar{p} = 0$，粒子的平均能量$E = \frac{\overline{\Delta p^2}}{2\mu} \geqslant \frac{h^2}{8\mu l^2}$. 所以压缩匣子需耗费功，所需的功将随确定坐标的准确度的增加($\Delta x = l \to 0$)而无限地增加. 由此得出，局限粒子的空间区域越小，则它所有的能量应越大. 实验证明了这量子理论所特有的结论. 例如，在原子(原子壳层的大小是$10^{-9} \sim 10^{-8}$ cm)中的电子具有能量10～100 eV，而在原子核(原子核的大小是10^{-13} cm)中的核子所具有的能量的数量级为百万电子伏特.

现在来讨论冲量的测量. 首先考虑我们提过的决定冲量作为基础的绕射实验. 在图10中表示绕射栅、入射波束(i)，和绕射波束($r, d, \cdots$).

假定原始束的宽度是l，栅的常数是d. 对于实验有效的栅的条纹数目是$N = \frac{l}{d}$，由绕射理论知道这栅可以鉴别两种波长为λ和$\lambda + \Delta\lambda$的波，其中

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{N} = \lambda \frac{d}{l} \tag{16.6}$$

这是绕射栅的分辨率②. 因此，我们的栅把原始系综分解为由两种不同冲量所标志的两个系综，例如(r)与(d)，如果这些冲量的差别是大于

---

① 在很多资本主义国家的文献(例如 W. Heisenberg, the Physical Principles of the Quantum theory)中，把这实验认为对于一个粒子而做的实验. 由一粒子只能得到一个散射(散射后，粒子将属于另一系综)，而由一个散射量子就不能断定粒子的位置(在焦面上不会有图). 这种由函数ψ的统计解释作为根据的实验的正确数学理论是孟坦尔希塔姆在他的量子力学讲义中所给出的.

② 例如参阅 Г. С. Ландсберг, Оптика, ГТТИ, (1947).

$$\Delta p = \frac{2\pi h \Delta\lambda}{\lambda^2} = \frac{2\pi h}{\lambda} \cdot \frac{d}{l} \tag{16.7}$$

为了要波束分开(测量可能性的条件),我们应该把法拉第圆筒从栅面移动距离 Δx(沿射束(r) 和(d) 计算),而这距离要大于$\frac{l}{\alpha}$,α 是射束(r) 与(d) 之间的角度.所以 $\Delta p \cdot \Delta x > 2\pi h \frac{d}{\lambda} \cdot \frac{1}{\alpha}$.因为 d 和 λ 是具有同样数量级的数量①,而角度 α 认为是小的,则

$$\Delta p \cdot \Delta x > 2\pi h \tag{16.8}$$

即波束的大小 Δx(粒子被限制着的区域) 和由于栅的有限分辨率而得出的冲量的不确定值 Δp 的乘积应大于 $2\pi h$.

我们再举利用散射光的频率来确定粒子的冲量的例子.为简单起见,我们限于一度空间.设 p_x 是粒子与光量子碰撞前的冲量,而 p'_x 是粒子与光量子碰撞后的冲量.假定入射光的频率是 ω,而散射光的频率是 ω'.于是从能量守恒定律就有

$$h\omega - h\omega' = \frac{1}{2\mu}(p'^2_x - p_x^2) \tag{16.9}$$

$$\frac{h\omega}{c} + \frac{h\omega'}{c} = p'_x - p_x \tag{16.10}$$

于是求得

$$p_x = \mu c \frac{\omega - \omega'}{\omega + \omega'} - \frac{h(\omega + \omega')}{2c} \tag{16.11}$$

$$p'_x = \mu c \frac{\omega - \omega'}{\omega + \omega'} + \frac{h(\omega + \omega')}{2c} \tag{16.11'}$$

这样,知道了 ω 与 ω',就能决定粒子的冲量 p_x.但从这实验,我们对于粒子的位置是毫不知道的,散射的位置是完全不确定的.我们可以在准确度 Δx 内来确定这位置,如果用宽度 Δx 的有限信号代替单色波发出.但是我们知道,在这信号存在着频率宽度 $\Delta k_x = \frac{\Delta\omega}{c} \approx \frac{\pi}{\Delta x}$ 内的全部频率集合.利用这点,粒子的冲量的测定具有准确度 $\Delta p_x = h\Delta k_x = \frac{h\Delta\omega}{c}$,因此 $\Delta p_x \cdot \Delta x > \pi h$.

最后,我们还考虑一个在实用中常用到的例子.假定我们要用与质子碰撞的方法来决定中子的冲量 p,在原始态中质子的冲量认为等于零.碰撞(假定中心碰撞) 后,我们得到中子的冲量等于零,而质子的冲量等于中子的原来冲量 p(我们认为中子和质子的质量是相等的).这冲量可以用质子在威尔逊云雾室中受到磁场作用而产生的痕迹的曲度来测定.用这方法就测得中子的原始冲量.但是在这实验中,碰撞的位置是一点都不知道的.我们用威尔逊云雾室自然

---

① 当 $\lambda \gg d$ 时,一般不能观察到绕射.

可以追溯这个位置 —— 这是碰撞后质子的痕迹的起点. 但是,早已说明,威尔逊云雾室方法可以确定粒子的位置,因而这痕迹的起端可用最大准确度 $\Delta x \approx a$ 来确定(a 是原子的大小)①. 在这种情况下,确定粒子的冲量的准确度 $\Delta p \approx \frac{h}{a}$,即我们对于质子的冲量不能知道得比这准确度更正确. 由此,中子的冲量的确定也具有同样的不准确度. 把这两测不准数相乘,我们又得到 $\Delta p \cdot \Delta x \geqslant h$.

这些例子证明由量子力学的普遍原理推出的测不准关系的存在这一肯定和测量仪器的可能性之间是没有矛盾的.

§17 测量仪器的作用

在用统计方法研究任何现象时,用来固定统计系综以及用来分析在这些系综中的分布情况的测量仪器本身不应该列入这些系综的范围之内. 换言之,测量仪器不应该含有用它们来研究的统计集合所特有的偶然因素②.

任何仪器和任何物体一样是由原子、分子以及其他相似的实现某种运动的微观组织所组成的,即从量子力学的观点显然是属于某种量子系综的. 所以初看起来就产生某种困难. 虽然有这种困难但量子力学用巧妙和有效的办法能给出卓越的结论:测量仪器应该是这样构成的,为了实现它们的作用,结果只利用它的古典特性,即普朗克常数 h 不起作用的特性.

我们称这种仪器为"古典的"或"宏观的"仪器. 它们的本质是在于它们摆脱量子统计性的情况最多.

在 §16 中所讨论过的关于确定 p_x 和 x 的任何例子都可以作为仪器的"古典特性"的描述. 不动的有缝屏理想照相片的重原子、具有不透明和不动的壁的匣子、具有明晰刻画条纹的绕射栅、确定散射光的波长的任何分光仪都可以作为这种仪器.

所有这些仪器我们都认为是古典物理学的客体,即在讨论它们的作用时,其中最主要的一点是我们可以忽视普朗克常数 h. 由此引出这结论:用来确定量子系综的标记 —— 数量的完全集合 —— 是古典粒子的数量的集合. 但是我们已经注意过完全集合在古典力学中和在量子力学中是有区别的.

在古典力学中完全测量包括粒子的冲量的测量和坐标的测量. 这是因为在古典力学中所有这些数量至少在原则上是可同时测量的,所以可以说,在古典力学中只存在一种完全测量.

---

① 这理想精确度在实际上是不能得到的,参考在第 48 页上的附注 1.

② 关于辩证唯物论中的"偶然性"的意义可参阅恩格斯著的《自然辩证法》.

例如，测量粒子的笛卡儿(Descartes) 冲量和坐标(p,x)，我们可以计算所有其余数量，其中有广义冲量和坐标(P,Q)，它们也组成数量的完全集合，它们与(p,x)一样能决定运动. 此外，也不妨害我们做重复的测量，即测量(p,x)又同时测量(P,Q). 由于古典力学的一致性，计算出来的值(P,Q)和测量出来的值是相符合的. 所以在古典力学的范围内，由一种数量的完全集合系变到另一完全集合系是不必要的.

在量子力学领域中，决定ψ，因之决定量子系综的数量的完全集合与在古典力学中一样不是唯一的.

但是量子力学和古典力学的基本差别是在于在量子力学中不同的集合一般说来是互相排除的. 由于这点，在量子力学中存在许多互不相容的不同的完全测量.

例如有这种量子系综，它是由于确定粒子坐标x,y,z的仪器的关系来确定的. 这是一种可能的完全集合.

这种系综是由波函数$\psi_{x'y'z'}(x,y,z)$来表示的(参阅 §14). 这函数表明这个事实：这系综的所有粒子具有坐标$x=x'$，$y=y'$，$z=z'$. 另一例子是具有确定的冲量$p_x=p'_x$，$p_y=p'_y$，$p_z=p'_z$的系综. 这系综的波函数是$\psi_{p'_x p'_y p'_z}(x,y,z)$. 从量子力学的观点，这系综也是由有限的完全性来确定的，但它和前者有本质的差别.

因此，量子系综的特性和在确定它时所用的标记(即和数量的完全集合的类别有关的标记) 不同且完全不同. 如果做与原来的完全集合不相容的新的完全集合的测量，量子系综将变成与原来的量子系综完全不同. 所以量子系综的态是不可能明了的，如果不知道它是用哪一种数量的完全集合来确定的.

在这种关系上，确定各种完全集合的测量仪器应该认为是“参考系综”，利用这种系综可以确定量子系综的态①.

在古典力学中态的决定和在量子力学中态的决定之间的根本区别是在古典概念中对于微小数量不存在对绝的度量. 微观世界的研究发现了一系列给出这种度量的原子性常数的存在，基本电荷e，电子与正电子的基本质量μ_0，简单重粒子如质子的质量m_p和中子的质量m_n，普朗克常数h等.

这里我们不明确知道的是古典观念的限度和由于基本电荷与基本质量的存在所引起的新的观念与新的表象的限度，然而我们明确知道在新的观念与表象中要有量子作用h存在.

量子作用的存在引起粒子的绕射，这给出在微观粒子的运动上同时应用这些数量如p与x是不可能的.

---

① 当然这不表示如果没有测量仪器就没有量子系综，在自然界本身中存在着固定系综(即与测量相对应) 的情况.

现在我们来详细讨论测量对于量子系综的影响.

我们将认为我们的系综是由波函数 $\psi(x)$ 表示的(纯粹系综)①,我们首先考虑冲量的测量.为了这点,把 $\psi(x)$ 用德布罗意波 $\psi_p(x)=\frac{e^{\frac{ipx}{h}}}{\sqrt{2\pi h}}$ 分解为谱

$$\psi(x)=\int c(p)\psi_p(x)\mathrm{d}p \tag{17.1}$$

假定一共做 N 次测量,其中 N' 次测得的 p 的值是在 p' 附近,N'' 次测得的 p 的值是在 p'' 附近,N''' 次测得的 p 的值是在 p''' 附近,等等($N=N'+N''+N'''+\cdots$). 于是就有(与 §14 相比较)

$$\frac{N'}{N}=|\ c(p')\ |^2\mathrm{d}p',\frac{N''}{N}=|\ c(p'')\ |^2\mathrm{d}p'',\frac{N'''}{N}=|\ c(p''')\ |^2\mathrm{d}p''',\cdots \tag{17.2}$$

在所做的 N' 次测量结果中,形成由 $p=p'$ 的新的波函数 $\psi_{p'}(x)$ 来标志的新的纯粹系综.这样由测量具有不确定冲量的原始系综选出具有确定的冲量 $p',p'',p''',\cdots$ 的亚系综,这些亚系综是由新的函数 $\psi_{p'}(x),\psi_{p''}(x),\psi_{p'''}(x),\cdots$ 来标志的.

原始态 $\psi(x)$ 转变成以 $\psi_p(x)$ 来表示的态之一.这种波函数的变化叫作波包的"编缩".在物理学上编缩是指粒子经过测量后就属于新的纯粹系综.

一切在测量结果中所引起的系综是由一系列相当于几率 $|\ c(p')\ |^2\mathrm{d}p'$, $|\ c(p'')\ |^2\mathrm{d}p''$, $|\ c(p''')\ |^2\mathrm{d}p'''$,… 的波函数 $\psi_{p'}(x),\psi_{p''}(x),\psi_{p'''}(x),\cdots$ 来标志的,即是混合系综.

在其他情况中也有相似的情形存在.我们再举两个例子,假定我们谈及坐标 x 的测量,把 $\psi(x)$ 用表明 x 具有一定数值的态的波函数来分解为谱.这函数具有形式 $\psi_{x'}(x)=\delta(x'-x)$,所以分解式可表为

$$\psi(x)=\int c(x')\psi_{x'}(x)\mathrm{d}x' \tag{17.3}$$

根据 δ 函数的特性立刻推得 $c(x')=\psi(x')$.如果在 N' 次测量中测得 x 在 x' 附近,在 N'' 次测量中测得 x 在 x'' 附近,等等,则

$$\begin{aligned}
&\frac{N'}{N}=|\ c(x')\ |^2\mathrm{d}x'=|\ \psi(x')\ |^2\mathrm{d}x'\\
&\frac{N''}{N}=|\ c(x'')\ |^2\mathrm{d}x''=|\ \psi(x'')\ |^2\mathrm{d}x''\\
&\frac{N'''}{N}=|\ c(x''')\ |^2\mathrm{d}x'''=|\ \psi(x''')\ |^2\mathrm{d}x'''\\
&\vdots
\end{aligned} \tag{17.4}$$

---

① 只是为了简单起见,我们考虑纯粹系综的情况,并限于一度空间 x 的测量,这对于说明问题的本质是同样有效的.关于测量对于混合系综的影响可参阅 §44.

在每一次测量下，原始波函数 $\psi(x)$ 成为形如 $\psi_{x'}=\delta(x-x')$ 的函数之一.

这种编缩在图 15 中表示出来①.

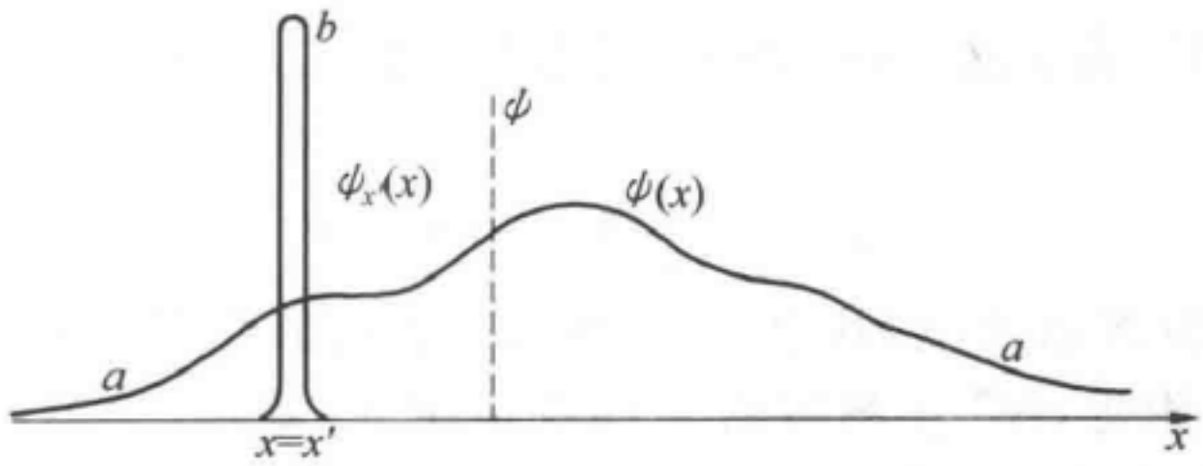


图 15　测量坐标 x（等于 x'），波包 $\psi(x)$（曲线 a）编缩为 $\psi_{x'}(x)$（曲线 b）

我们见到在坐标测量下，也产生混合系综，在这混合系综中新的纯粹亚系综 $\psi_{x'}(x)$，$\psi_{x''}(x)$，… 是用相当的几率 $|\psi(x')|^2$，$|\psi(x'')|^2$，… 来表现的，即这几率有如在冲量测量的情况下是由强度 $|c(x')|^2$ 决定的，纯粹态 $\psi_{x'}(x)$ 是用这强度在原始纯粹态 $\psi(x)$ 中表现出来的（在这特别情况下 $c(x')=\psi(x')$）.

后面我们要指出（§ 22），如果测量任何力学数量 L 的可能值是 $L_1, L_2, \cdots, L_n, \cdots$，则求 $L=L_n$ 的几率时必须把 $\psi(x)$ 按态 $\psi_n(x)$ 分解成谱. 每一态是被下列事实表征着的：在每一态中数量 L 具有唯一的数值 $L=L_n$②.

这种谱的分解可写成下列形式

$$\psi(x)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\psi_n(x) \tag{17.5}$$

于是当得到 $L=L_n$ 时的次数 N_n 将与 $|c_n|^2$ 成比例，即

$$\begin{aligned}
\frac{N'_n}{N}&=|c_{n'}|^2\\
\frac{N''_n}{N}&=|c_{n''}|^2\\
\frac{N'''_n}{N}&=|c_{n'''}|^2\\
&\vdots
\end{aligned} \tag{17.6}$$

我们又得到原始波包 $\psi(x)$ 变为态 $\psi_n(x)$ 之一的编缩，而所有测量的总合又组成混合系综.

在测量时，这样考虑量子系综的行为是十分普遍的，并且可以这样说：测量

---

① 我们要记住（参考 § 16）测量坐标时或要从仪器或要从粒子本身得到能量.

② 为了举个不同的例子，这里我们假定数量 L 具有断续的数值 $L_1, L_2, \cdots$. 这与以前所考虑的具有连续数值的 p 与 x 的情况不同.

是把纯粹系综变为混合系综①.

从纯粹系综到混合系综这样转变不是别的,而是把原始系综按照仪器所挑选出来的纯粹系综分解为谱的实际措施.

"经过"仪器的原始系综就分解为在这种仪器的关系上所决定的"亚系综".所以在量子力学中参考系综 —— 古典测量仪器不是别的,而是量子系综的谱分析器,用这种分析器就可以研究系综的性质.

这些分析器的重要特征是在于各种分析器(这是建立在微观世界本身的性质的)给出互相排除的谱的分解,因此对于微观粒子同时加上各种标记是不符合实际的.

这些谱分析器不必要以实验室里的仪器的形式出现的.相反地,实验员或技术员选择某种仪器,只是用自然界中已有的东西组合起来而已.如果说,没有观察者量子系综就会失去它的义意,那是一种荒谬的说法.

在自然界中正实现着这种情况:原始系综分解成谱,因此有新系综的形成,它由新的标记来确定,即产生所谓"干扰测量".这种过程是否由观察者观察到,对于客观现象本身却毫无关系.

---

① 除了那种简单地重复测量而能确定原始系综的情况,那时系综保持不变.

力学量用算符的表示

第3章

§18 线性自轭算符

我们已经见到，在量子力学领域中这种态是不存在的，在这些态里面粒子与冲量同时具有确定的数值. 这种情况也反映在理论的形式上面，量子力学的数学工具和古典力学的数学工具是有显著的区别的；在古典力学中，一对数量 p,x 的给定是具有完全的意义的. 为了说明在量子力学中的数学工具，我们用在 §13 中得到的在态 $\psi(x,y,z)$ 中的坐标函数或冲量函数的平均值的公式作为出发点. 这就是对于粒子的坐标的函数的平均值我们有公式(13.1)

$$\overline{F(x,y,z)}=\int\psi^*(x,y,z)F(x,y,z)\psi(x,y,z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{18.1}$$

对于粒子的冲量的函数的平均值我们有公式(13.6)

$$\overline{F(p_x,p_y,p_z)}=\int\psi^*(x,y,z)F\left(-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial x},-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial y},-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial z}\right)\cdot\psi(x,y,z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{18.2}$$

这两公式可写为完全相同的形式，如果冲量的投射 p_x,p_y,p_z 用下列算符来表示

$$\boldsymbol{P}_x=-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial x},\boldsymbol{P}_y=-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial y},\boldsymbol{P}_z=-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial z}\tag{18.3}$$

并相当于这些记号,式(18.2) 可以写成

$$\overline{F(p_x,p_y,p_z)}=\int\psi^*(x,y,z)\boldsymbol{F}(\boldsymbol{P}_x,\boldsymbol{P}_y,\boldsymbol{P}_z)\psi(x,y,z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\tag{18.4}$$

这样我们便把冲量函数 $F(p_x,p_y,p_z)$ 变为算符 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{P}_x,\boldsymbol{P}_y,\boldsymbol{P}_z)$.

这结果指出其他更复杂的依赖坐标和冲量的力学量 $L(p_x,p_y,p_z,x,y,z)$ 也可同样用算符表示. 事实上,指出所有在量子力学领域中的力学量之间的相互关系是可利用某一类算符的语言来表明的. 这就是在量子力学中引入算符的基本意义.

为了选出在量子力学中所遇到的一类算符,首先要看算符的普遍定义. 不管算符 $\boldsymbol{L}$ 的具体形式如何,我们对于这符号了解为这种意义:所考虑的一类函数中的一函数 $u(x)$ 用怎样的方式与另一函数 $v(x)$ 对照着. 这在符号上可写为 $\boldsymbol{L}$ 与 u 相乘的形式

$$v=\boldsymbol{L}u\tag{18.5}$$

在这等式中,对于 $\boldsymbol{L}$ 可以了解为用 x 去乘($\boldsymbol{L}=x$),对于 x 做微分($\boldsymbol{L}=\frac{\partial}{\partial x}$),开方($\boldsymbol{L}=\sqrt{\ }$),等等.

从各式各样的算符中在量子领域中表明力学所需要的只是其中一类算符,即所谓线性自轭(或称厄米) 算符.

算符 $\boldsymbol{L}$ 称为线性的,如果它具有下列特性

$$\boldsymbol{L}(c_1u_1+c_2u_2)=c_1\cdot\boldsymbol{L}u_1+c_2\cdot\boldsymbol{L}u_2\tag{18.6}$$

其中 u_1 与 u_2 是两个任意函数,而 c_1 与 c_2 是任意常数. 显然,$\sqrt{\ }$ 不是线性算符,而 $\frac{\partial}{\partial x}$ 是线性算符.

我们限定要用线性算符的原因是由于态的叠加原理. 在式(18.6) 中所表明的算符的线性指出对于两函数 u_1 与 u_2 的叠加应用这种算符是等于对每一函数分别应用这种算符的结果的叠加($\boldsymbol{L}(c_1u_1+c_2u_2)=c_1v_1+c_2v_2$,其中 $v_1=\boldsymbol{L}u_1,v_2=\boldsymbol{L}u_2$),即我们要在不违背叠加原理下应用算符.

线性算符 $\boldsymbol{L}$ 称为自轭的(厄米的),如果下列等式成立

$$\int u_1^*(x)\cdot\boldsymbol{L}u_2(x)\cdot\mathrm{d}x=\int u_2(x)\cdot\boldsymbol{L}^*u_1^*(x)\cdot\mathrm{d}x\tag{18.7}$$

其中积分是取在变数 x 所变动的全部区域内的,而 u_1^*,u_2 是任意两个很普遍的函数①. 如果有几个变数的话,则 $\mathrm{d}x$ 可了解为 $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\cdots$.

---

① 这两函数应该是可积的,并具有在积分区域的边界上等于零的导数.

我们以后将见到，自轭条件的意义是在于算符只是在这条件的约束下才可以表示实在的(不多的) 物理数量.

用冲量算符 $\boldsymbol{P}_x=-\mathrm{i}h\dfrac{\partial}{\partial x}$ 作为例子来说明特性式(18.7). 我们有

$$\int_{-\infty}^{+\infty}u_1^*\cdot\boldsymbol{P}_xu_2\cdot\mathrm{d}x=-\mathrm{i}h\int_{-\infty}^{+\infty}u_1^*\frac{\partial u_2}{\partial x}\mathrm{d}x=$$

$$[-\mathrm{i}hu_1^*u_2]_{-\infty}^{+\infty}+\mathrm{i}h\int_{-\infty}^{+\infty}u_2\frac{\partial u_1^*}{\partial x}\mathrm{d}x=$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}u_2\cdot\boldsymbol{P}_x^*u_1^*\,\mathrm{d}x$$

(因为 $u_1^*(\pm\infty)=u_2(\pm\infty)=0$). 这样 $\boldsymbol{P}_x$ 是线性算符也是自轭算符. 容易看出，算符 $\dfrac{\partial}{\partial x}$ 虽是线性的，但是不自轭的，的确

$$\int_{-\infty}^{+\infty}u_1^*\frac{\partial u_2}{\partial x}\mathrm{d}x=-\int_{-\infty}^{+\infty}u_2\frac{\partial u_1^*}{\partial x}\mathrm{d}x\neq+\int_{-\infty}^{+\infty}u_2\frac{\partial u_1^*}{\partial x}\mathrm{d}x$$

利用所引入的术语，我们可以这样来叙述在量子力学中的一个基本观念，应用算符是以此为基础的：

在量子力学中每一力学量 L 可用一线性自轭算符 $\boldsymbol{L}$ 对照着. 我们用符号写出这种对照情况

$$L\rightarrow\boldsymbol{L}\tag{18.8}$$

有了一些算符，我们就可以由这些算符组成其他其符. 从这些算符的意义便产生了从简单算符构成更复杂算符的方式，并且这种方式可以用不复杂的代数规则的形式来表明. 试考虑两线性自轭算符 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$，我们称这两算符的和为算符 $\boldsymbol{C}$，则

$$\boldsymbol{C}\psi=\boldsymbol{A}\psi+\boldsymbol{B}\psi\tag{18.9}$$

用符号这式可写为

$$\boldsymbol{C}=\boldsymbol{A}+\boldsymbol{B}\tag{18.10}$$

例如，如果 $\boldsymbol{A}=\mathrm{i}\dfrac{\partial}{\partial x}$，而 $\boldsymbol{B}=x$，于是从式(18.9) 得到

$$\boldsymbol{C}=\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial x}+x$$

乘法的定义是比较复杂的. 两算符 $\boldsymbol{A}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 的乘积可认为是另一算符 $\boldsymbol{C}$，当

$$\boldsymbol{C}\psi=\boldsymbol{A}(\boldsymbol{B}\psi)\tag{18.11}$$

即先用算符 $\boldsymbol{B}$ 作用在 ψ 上，再用算符 $\boldsymbol{A}$ 作用在前面的结果上(即 $\boldsymbol{B}\psi$ 上). 如果用算符 $\boldsymbol{C}$ 可以最后得到同样的结果，则 $\boldsymbol{C}$ 就等于 $\boldsymbol{A}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 的乘积. 用符号这可以写为

$$\boldsymbol{C}=\boldsymbol{AB}\tag{18.12}$$

例如，$\boldsymbol{A}=\mathrm{i}\dfrac{\partial}{\partial x}$，$\boldsymbol{B}=x$，于是

$$\boldsymbol{C}\psi=\boldsymbol{A}(\boldsymbol{B}\psi)=\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial x}(x\psi)=\mathrm{i}\psi+\mathrm{i}x\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

由此得出

$$\boldsymbol{C}=\mathrm{i}+\mathrm{i}x\frac{\partial\psi}{\partial x}=\mathrm{i}\left(1+x\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

主要的是，算符的乘积是与乘的次序有关. 在所举的例子中我们有

$$\boldsymbol{C}'\psi=\boldsymbol{B}(\boldsymbol{A}\psi)=\mathrm{i}x\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

即

$$\boldsymbol{C}'=\mathrm{i}x\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

所以如果有两算符 $\boldsymbol{A}$ 与 $\boldsymbol{B}$，除了能组成乘积 $\boldsymbol{C}$ 外，还能组成另一乘积

$$\boldsymbol{C}'=\boldsymbol{BA} \tag{18.12'}$$

上面已经成立的规则容许用算符来做加法、减法与乘法，正如在普通代数中一样，但例外的一点是：一般说来，乘法的次序是不可能改变的. 例如

$$\boldsymbol{C}=(\boldsymbol{A}-\boldsymbol{B})(\boldsymbol{A}+\boldsymbol{B})=\boldsymbol{A}^2-\boldsymbol{BA}+\boldsymbol{AB}-\boldsymbol{B}^2$$

而不是 $\boldsymbol{A}^2-\boldsymbol{B}^2$.

这种不能变更乘数次序的代数称为不可对易数量的代数，而数量本身称为不可对易（或不可换置的）数量.

如果两乘积 $\boldsymbol{C}$ 与 $\boldsymbol{C}'$ 相等

$$\boldsymbol{AB}-\boldsymbol{BA}=0 \tag{18.13}$$

那么算符 $\boldsymbol{A}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 称为可对易的（或可换置的）算符. 在相反的情形下，它们称为不可对易的算符. 在线性自轭算符相乘时所得的乘积一般说来不一定也是自轭算符，即

$$\boldsymbol{AB}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{AB}+\boldsymbol{BA})+\frac{1}{2}(\boldsymbol{AB}-\boldsymbol{BA}) \tag{18.14}$$

利用每一算符 $\boldsymbol{A}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 的自轭性，再用式(18.7) 可以证明算符

$$\boldsymbol{F}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{AB}+\boldsymbol{BA}) \tag{18.15}$$

是自轭的，而算符

$$\boldsymbol{G}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{AB}-\boldsymbol{BA}) \tag{18.16}$$

不具有自轭性，除非在可对易的算符的情况下，于是 $\boldsymbol{G}=0$. 因为任何算符对于它本身是可对易的，则根据已经讲过的，由线性自轭算符 $\boldsymbol{A}$ 所组成的任何（正整数）幂

$$\boldsymbol{A}^n = \underbrace{\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{A}\cdot\cdots\cdot\boldsymbol{A}}_{n} \tag{18.17}$$

也是线性自轭算符.

利用已说明的规则,用我们已经知道的粒子的冲量投射的算符 $\boldsymbol{P}_x,\boldsymbol{P}_y,\boldsymbol{P}_z$,式(18.3)和粒子的坐标的算符 x,y,z[①] 可构成较复杂的、表示量子力学中的力学量的算符 $\boldsymbol{L}$,有如古典力学中的坐标和冲量的函数 $L(p_x,p_y,p_z,x,y,z)$.

关于某一算符表示怎样的物理量的问题就要看这数量的性质和观察它的方法而决定.当用算符 $\boldsymbol{L}$ 表示的量子数量所具有的特性与某种古典数量 L 的特性相似时,这两数量取同样的名称.

当然不是用 $\boldsymbol{P}_x,\boldsymbol{P}_y,\boldsymbol{P}_z$ 和 x,y,z 所组成的一切线性自轭算符都可以表明具有简单的物理意义且遵守简单规律的数量.在古典理论中也有同样的情形.例如,数量 $\frac{p^2}{2m}$ 是有动能的意义,且遵守能量守恒定律(外力不存在时),而数 px^3 不具有任何运动的一般规律,所以在力学中不起任何作用.

§19 数量的平均值和平均平方差的普遍公式

公式(18.1),(18.2)给出对于任何态 ψ 的坐标函数和冲量函数的平均值.在量子力学中承认这些公式是具有普遍的意义的,即它们对于由算符 $\boldsymbol{L}$ 所表示的任何力学量 L 是正确的.因此,在态 ψ 中,测量数量 L 的结果的平均值可用下列公式来确定

$$\bar{L} = \int \psi^* \boldsymbol{L}\psi \,\mathrm{d}x \tag{19.1}$$

其中 $\mathrm{d}x$ 表示在自变数的空间的体积元素,并且积分是在该变数所变动的全部区域内取的.显然,式(18.1),(18.2)是式(19.1)的特殊情况.要从式(19.1)得到式(18.1),只需假定 $\boldsymbol{L}=F(x,y,z)$,而 $\mathrm{d}x$ 需理解为 $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$.要得到式(18.2),需假定

$$\boldsymbol{L} = F\left(-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial x}, -\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial y}, -\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

根据算符 $\boldsymbol{L}$ 的自轭性,我们可以把式(19.1)写成相当的形式

$$\bar{L} = \int \psi \boldsymbol{L}^* \psi^* \,\mathrm{d}x \tag{19.1'}$$

---

① 当波函数是坐标的函数,则"算符"x,y,z 的作用就是用 x,y,z 与函数相乘,算符 $\boldsymbol{F}(x,y,z)$ 的作用是就是用 $F(x,y,z)$ 与函数相乘.

(对于这点,在式(18.7)内假定 $u_1^* = \psi^*$,$u_2 = \psi$). 从式(19.1),(19.1′)的比较,得出

$$\bar{L} = \bar{L}^* \tag{19.2}$$

即由自轭算符所表示的数量的平均值是实数.

我们得到关于数值 L 的更详细的认识,如果我们除了计算它的平均值 $\bar{L}$ 外,还计算平均平方差 $\overline{\Delta L^2}$,这数量表示个别测量的结果对于它的平均值的误差的平方的平均是多少. 我们来计算 ΔL^2. 为此需要组成表示数量 ΔL^2 的算符. 对于平均值的误差是由 $\Delta L = L - \bar{L}$ 决定的. 因此表示 ΔL 的算符是

$$\Delta \boldsymbol{L} = \boldsymbol{L} - \bar{L} \tag{19.3}$$

因为误差的平方是 $\Delta L^2 = (L - \bar{L})^2$,所以对于 ΔL^2 的算符是

$$(\Delta \boldsymbol{L})^2 = (\boldsymbol{L} - \bar{L})^2 \tag{19.4}$$

利用平均值的普遍定义式(19.1),我们得到

$$\overline{\Delta L^2} = \int \psi^* (\Delta \boldsymbol{L})^2 \psi \mathrm{d}x \tag{19.5}$$

因此,知道了算符 $\boldsymbol{L}$,我们就可计算 $\overline{\Delta L^2}$.

数量 $\overline{\Delta L^2}$ 必须是正的. 关于这点利用算符 $\boldsymbol{L}$ 的自轭性是容易证明的. 因为 $\bar{L}$ 是一数目,所以算符 $\Delta \boldsymbol{L}$ 也是自轭算符. 所以利用式(18.7),并在式(19.5)中令 $\psi^* = u_1^*$,$(\Delta \boldsymbol{L}\psi) = u_2$,便得

$$\overline{\Delta L^2} = \int (\Delta \boldsymbol{L}\psi)(\Delta \boldsymbol{L}^* \psi^*) \mathrm{d}x = \int |\, \Delta \boldsymbol{L}\psi \,|^2 \mathrm{d}x \tag{19.6}$$

因为 $|\, \Delta \boldsymbol{L}\psi \,|^2 \geqslant 0$,所以由式(19.6)引出

$$\overline{\Delta L^2} \geqslant 0 \tag{19.7}$$

这正是应该有的,平均平方差一定是正的或等于零.

§20 算符的本征值和本征函数以及它们的物理意义·“量子化”

前节的公式给出对于平均值 $\bar{L}$ 的公式以及对于平均平方差 ΔL^2 的公式. 这些公式没有说及在个别测量中数量 L 的值是怎样的.

为要求出数量 L 的可能值,试考虑态 ψ_L,在这种态里面对于我们所考虑的数量只有一个值 L. 在这种态里面,平均平方差 $\overline{\Delta L^2} = 0$. 因此对于这种态,根据式(19.6)便有

$$\int |\, \Delta \boldsymbol{L}\psi_L \,|^2 \mathrm{d}x = 0 \tag{20.1}$$

因为在积分号下的数量是实正数，所以由式(20.1)得到

$$|\Delta \boldsymbol{L}\psi_L|^2=0$$

但是当复数的模量等于零，这复数本身等于零. 所以我们得到

$$\Delta \boldsymbol{L}\psi_L=0$$

或注意算符 $\Delta \boldsymbol{L}$ 的值式(19.3)，则在所考虑的 $\overline{L}=L$ 的态中，我们求出结果

$$\boldsymbol{L}\psi_L=L\psi_L \tag{20.2}$$

由于 $\boldsymbol{L}$ 是算符，我们所求得的等式是决定这态的波函数 ψ_L 的微分方程，而在这函数 ψ_L 所表示的态中由算符 $\boldsymbol{L}$ 所表明的数量具有值 L.

大家知道，微分方程的解只在给定边界条件的情况下才能唯一地确定①.

在另一方面，在已知边界条件下，线性微分方程 $\boldsymbol{L}\psi=L\psi$ 一般说来不是在参数 L 的所有值下具有不恒等于零的解，而只是在某些数值下 $L=L_1, L_2, L_3, \cdots, L_n, \cdots$ 才具有不恒等于零的解. 相当于这些值的解 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \cdots, \psi_n, \cdots$ 称为本征函数，而参数的值 $L_1, L_2, L_3, \cdots, L_n, \cdots$(在这些值下方程的解才存在)称为方程的参数 L 的本征值(或特性值).

这种问题中的最普通的例子是两端固定着的弦线的振动问题. 在这情况中的运动方程的形式是

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}x^2}+k^2u=0 \tag{20.3}$$

这里 $\boldsymbol{L}=\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$，而 $L=-k^2$. 解成立的区域是 $0\leqslant x\leqslant l$，此处 l 是弦线的长度. 边界条件是当 $x=0$ 与 $x=l$ 时 $u=0$. 对于这问题的本征函数等于 $u_n(x)=\sin\frac{\pi nx}{l}$，而本征值 $L_n=-k_n^2=-\frac{\pi^2n^2}{l^2}, n=1,2,3,\cdots$②.

在量子力学中，波函数必须在变数所变动的全部区域内确定，这种变数就是波函数的宗量(例如 $\psi(x,y,z)$ 是在区域 $-\infty<x<+\infty, -\infty<y<+\infty, -\infty<z<+\infty$ 内确定；在球面坐标的情况中，$\psi(r,\theta,\varphi)$ 是在区域 $0\leqslant r<\infty, 0\leqslant\theta\leqslant\pi, 0\leqslant\varphi\leqslant2\pi$ 内确定，等等). 但是在量子力学中，我们不能像在古典的物体振动问题中那样用很直接的方式写出波函数的边界条件.

但是我们可以指出③，从粒子总数守恒条件可推出关于波函数的某些自然

---

① 所说的微分方程是不含有对于时间的导数的微分方程，所以原来给的条件也能不含有对于时间的导数.

② 关于求本征值的问题在下列各书中曾详细地叙述过：В. И. Смирнов, Курс высшмей математики, т. Ⅲ т. Ⅳ; R. Courant und D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik.

③ 参考附录 Ⅷ.

条件，这些条件是与边界条件相当的. 粒子数目守恒条件可以化为在空间中任何地点找到粒子的几率与时间无关，即

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int \psi^{*}\psi \mathrm{d}v = 0 \tag{20.4}$$

这里积分是分布在函数 ψ 的宗量所变动的全部区域内的，这积分就等于粒子在某处一定能被找到的几率. 主要事实是条件(20.4) 可以适合的，当波函数具有充分正确的行为：(1) 如果它们在变数所变动的全部区域内是有限的(除了可能有几点(奇异点) 外，在这些点上它们不很快地趋向无穷①)；(2) 如果它们有相当次的连续导数(导数也可能在某些个别点上不很快地趋向无穷)；(3) 如果它们是单值的. 更严格地说，这些对于非相对论量子力学来说已经足够的条件可以归纳成下列三点：波函数在它的宗量所变动的全部区域内的(1) 有限性；(2) 连续性；(3) 单值性.

从这些对于方程(20.2) 的解所提出的很简单的条件引出：具有所说的特性((1) ～ (3)) 的解在很多情况下不是在所有 L 的值下都存在，而只是在某些选定的值 $L = L_1, L_2, L_3, \cdots, L_n, \cdots$ 下才存在，即我们引到这样的问题：根据粒子数目守恒条件而得出的自然条件(20.4) 来求方程(20.2) 的本征函数与本征值.

我们不说“方程的本征函数”与“方程的参数的本征值”，而常说算符 $\boldsymbol{L}$ 的本征函数和本征值. 这算符 $\boldsymbol{L}$ 是决定方程(20.2) 的形式的.

我们将认为不是数量 L 的任何值都能在实验上观察到的，在实验上观察到的是算符 $\boldsymbol{L}$ 的本征值. 换言之，在量子力学中假定算符 $\boldsymbol{L}$ 的本征值的集合 $L_1, L_2, \cdots, L_n, \cdots$ 与用算符 $\boldsymbol{L}$ 所表示的力学量 L 的所有可能测量到的结果的集合等同起来. 正是这个假定，才能在由算符所表示的数量和实验之间建成关系：数学可预言本征值的集合而实验可检验理论的预言是否正确.

相当于本征值 $L_1, L_2, L_3, \cdots, L_n, \cdots$ 的态是由本征函数 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \cdots, \psi_n, \cdots$ 来确定的. 在每一个这种态中，$\overline{\Delta L^2} = 0$，并且数量 L 只能相对应地取数值 $L_1, L_2, \cdots, L_n, \cdots$ 中的一个数值. 对于某一数量的可能值的集合，我们称之为这数量的谱.

谱可能是断续的，如果只是 L 的个别值 $L_1, L_2, \cdots, L_n, \cdots$ 是可能时，或是由个别带组成的，如果 L 的可能值是处在下列间隔内时，$L_1 \leqslant L \leqslant L_2, L_3 \leqslant L \leqslant L_4, \cdots$，一般地，$L_n \leqslant L \leqslant L_{n+1}$，或是连续的，当 L 的一切值是可能时. 当数量的

---

① 如果波函数在无限远不等于零(例如德布罗意平面波)，则要在式(20.4) 中的积分收敛将不用 ψ 而用所谓“本征微分”(参阅附录 Ⅲ(12) 与(12′)，其中说明了在无限远不等于零的函数的规格化规则).

可能数值是分立时，则可说这数量具有量子化的值.

在玻尔的原始理论中缺少一种方法，这种方法可以用来普遍地解得某种数量的可能值的问题，特别地，求这种数量的量子数值的问题. 近代的量子力学完全解决了这个问题，把它化成一个求表示力学量的算符的本征函数与本征值的纯粹数学问题.

由算符 $\boldsymbol{L}$ 的自轭性引出可观察的值 L 是实数

$$L_n = L_n^* \text{ 或 } L = L^* \tag{20.5}$$

事实上，本征值 L_n（或 L）可认为在本征态 ψ_n（或 ψ_L）中的数量的平均值 $\bar{L}$. 但是用自轭算符来表明的数量的平均值是一个实数（参考式(19.2)）.

算符自轭性的意义完全可由这点来说明：自轭算符表明实数量.

§21 本征函数的基本性质

我们来讨论自轭算符的本征函数的重要特性. 首先讨论断续谱的情况. 假定我们有任意两个函数 u_1 与 u_2. 这两函数将称为正交的，如果

$$\int u_1^* u_2 \mathrm{d}x = 0 \tag{21.1}$$

此处积分是在变数所变动的全部区域内取的. 为简单起见，我们用一个字母 x 表明所有的变数.

我们要证明的定理是：属于自轭算符 $\boldsymbol{L}$ 的两个不同本征值 L_n 与 L_m 的本征函数 ψ_n 与 ψ_m 是互相正交的，即

$$\int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}x = 0 \tag{21.2}$$

由于假定 ψ_n 与 ψ_m 是本征函数，我们可以写出

$$\boldsymbol{L}\psi_m = L_m\psi_m, \boldsymbol{L}\psi_n = L_n\psi_n \tag{12.3}$$

从第一个方程，我们求得复数共轭方程

$$\boldsymbol{L}^* \psi_m^* = L_m\psi_m^* \tag{12.3'}$$

（注意依照式(20.5) $L_m = L_m^*$）. 用 ψ_m^* 乘式(21.3)的第二个方程，而用 ψ_n 乘式(21.3′)，并用第一个方程减去第二个方程. 于是得到

$$\psi_m^* \boldsymbol{L}\psi_n - \psi_n \boldsymbol{L}^* \psi_m^* = (L_n - L_m)\psi_m^*\psi_n$$

将这等式在变数所变动的全部区域内积分，我们将得到

$$\int \psi_m^* \boldsymbol{L}\psi_n \mathrm{d}x - \int \psi_n \boldsymbol{L}^* \psi_m^* \mathrm{d}x = (L_n - L_m)\int \psi_m^*\psi_n \mathrm{d}x$$

由于 $\boldsymbol{L}$ 的共轭性，等式的左边等于零（在决定自轭性的等式(18.7)中，假定 $\psi_m = u_1, \psi_n = u_2$），因此

$$(L_n - L_m)\int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}x = 0 \tag{21.4}$$

因为 $L_n \neq L_m$，于是得到式(21.2)是正确的.

断续谱的函数和与它共轭的函数的乘积总是可以积分的，所以我们可以把它规格化为一

$$\int \psi_n^* \psi_n \mathrm{d}x = 1 \tag{21.5}$$

这最后的等式可以与等式(21.2)合并为一

$$\int \psi_n^* \psi_n \mathrm{d}x = \delta_{mn} \tag{21.6}$$

其中 δ_{mn} 是由下法规定的

$$\delta_{mn} = \begin{cases} 1, \text{当 } n = m \\ 0, \text{当 } n \neq m \end{cases} \tag{21.7}$$

适合式(21.6)的函数系，我们称之为正交的和规格化的函数系.

在量子力学中所碰到的大部分情况中，属于算符 $\boldsymbol{L}$ 的本征值 L_n 的不是一个函数 ψ_n，而是几个本征函数 $\psi_{n1}, \psi_{n2}, \cdots, \psi_{nk}, \cdots, \psi_{nf}$，这种情况叫作退化的. 如果属于数值 $L = L_n$ 的是 f 个($f > 1$)本征函数，则就说 f 次退化存在. “退化”的物理意义是数量的某一固定数值 $L = L_n$ 可以在不同态中实现.

我们所提出的本征函数正交性的定理只是对于属于不同本征值的函数. 在退化的情况下，函数 $\psi_{nk}(k = 1, 2, \cdots, f)$ 是属于同一本征值 L_n 的

$$\boldsymbol{L}\psi_{nk} = L_n \psi_{nk} (k = 1, 2, \cdots, f) \tag{21.8}$$

所以一般说来，这些函数是不正交的. 但是可以证明[①]这些函数常可这样选择，使得它们也是互相正交的

$$\int \psi_{nk'}^* \psi_{nk} \mathrm{d}x = \delta_{k'k} \tag{21.9}$$

所以条件(21.6)常常可以认为是适合的，如果在普遍的情况中，m 与 n 不理解为一个指数，而理解为标志本征函数的一组指数(例如，m 可作为两个指数 m 与 k'，n 可作为两个指数 n 与 k).

在算符 $\boldsymbol{L}$ 具有连续本征值的情况下，所证明的定理就不能直接应用了，但是在这种情况中本征函数具有与断续谱的本征函数相似的特性.

连续谱的本征函数不可能用数字来编号. 在这情况中，函数对于本征值 L 的关系好像是对于参数的关系，以致我们可以写为

$$\psi_L(x) = \psi(x, L) \tag{21.10}$$

其中 x 表示变数，算符 $\boldsymbol{L}$ 是在这种变数下表明的.

---

① 参考附录 II

连续谱的本征函数的正交性可以很简单地用特殊符号 $\delta(L'-L)$ 来表示，这符号称为迪拉克(Dirac) 函数或 δ 函数. 这函数具有下列性质

$$\int_a^b f(L')\delta(L'-L)\mathrm{d}L' = \begin{cases} 0, \text{当点 } L'=L \text{ 在间隔}(a,b) \text{ 外} \\ f(L), \text{当点 } L'=L \text{ 在间隔}(a,b) \text{ 内} \end{cases} \tag{21.11}$$

其中 $f(L')$ 是任意的(变化相当慢的) 函数. 可以证明[①]连续谱函数 $\psi(x,L)$ 可以像这样规格化

$$\int \psi^*(x,L')\psi(x,L)\mathrm{d}x = \delta(L'-L) \tag{21.12}$$

这等式与式(21.6) 相似，因为从式(21.11) 得出(假定 $f(L')=1$)：除了点 $L'=L$ 外，到处有 $\delta(L'-L)=0$，在这点 $L'=L$ 上，δ 趋向无限大. 因此，符号 $\delta(L'-L)$ 的作用与在断续谱中的符号 δ_{mn} 的作用相同.

在数学中已证明很普遍的算符的本征函数系不但是正交函数系，而且是完全系.

这就是说任何函数 $\psi(x)$ 与本征函数 $\psi_n(x)$ 如果在变数的同样区域内确定并且满足同样的边界条件，则就可用这些本征函数把函数 $\psi(x)$ 表为级数的形式

$$\psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) \tag{21.13}$$

利用函数 ψ_n 的正交性，我们可以确定系综 c_n，因此找出表明 $\psi(x)$ 的级数[②].

为了这点，用 $\psi_m^*(x)$ 乘式(21.13)，并在全部空间内积分

$$\int \psi_m^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \int \psi_m^*(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x$$

由于函数 ψ_n 的正交性与规格性，则在加号下的积分等于 δ_{mn}(参考式(21.6))，这样

$$\int \psi_m^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \delta_{mn} = c_m$$

由此把 m 变为 n，我们得到

$$c_n = \int \psi_n^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x \tag{21.14}$$

---

① 参考附录 Ⅲ.

② 我们仅限于说明求级数(21.13) 的系数 c_n 的方法. 关于正交函数系的完全性与所写出的级数收敛为函数 $\psi(x)$ 的情况可以参阅 Courant und Hilbert, Methoden der mathematischen Physik，第一册，第二章，§ 1. 函数“系的完全性”(或称系的“封闭性”) 这个名词可从后面的说明容易了解. 假定我们有正交函数系与 ψ_n 相对应，但这函数系不包含 $\psi_1(n=1)$. 这函数系 $(\psi_2,\psi_3,\cdots,\psi_n,\cdots)$ 与函数系 $(\psi_1,\psi_2,\psi_3,\cdots,\psi_n,\cdots)$ 同样是正交的，但它是不完全的. 因为用这样的函数系不能把任意函数表为级数的形式(即不能把 ψ_1 表为级数). 系的完全性的证明就是要证明没有这种缺陷存在.

因此，知道 ψ 和正交函数系 ψ_n，我们可以找出在级数(21.13) 中的所有振幅 c_n. 傅里叶级数是这种按正交函数而展开的特殊情况.

在连续谱的情况下，展开式是在积分形式下给出的，好像傅里叶积分那样. 在这情况中就有

$$\psi(x)=\int c(L)\psi(x,L)\mathrm{d}L \tag{21.15}$$

为了确定系数 $c(L)$，用 $\psi^*(x,L')$ 乘式(21.15) 并对 x 积分

$$\int\psi^*(x,L')\psi(x)\mathrm{d}x=\int c(L)\mathrm{d}L\int\psi^*(x,L')\psi(x,L)\mathrm{d}x=$$

$$\int c(L)\mathrm{d}L\cdot\delta(L'-L)=c(L')$$

这里把 L' 改为 L，结果我们得到

$$c(L)=\int\psi^*(x,L)\psi(x)\mathrm{d}x \tag{21.16}$$

我们所求得的用算符的本征函数把任意函数表为式(21.13) 与式(21.15) 的形式，可推出很重要的结论：用波函数 $\psi(x)$ 所表明的任意态可表为对于某种力学量的一定值的态的叠加式(21.13) 与式(21.15) 的形式. 事实上，态 ψ_n 或 $\psi(x,L)$ 按照它们的本身定义是这种态：某种力学量 L 在这种态中具有一定值 L_n(或 L). 而式(21.13) 与式(21.15) 是把 $\psi(x)$ 表为这些特殊态的累加(或积分) 形式.

§22 测量结果的几率的普遍计算法

在前面已经指出如何求得用算符 $\boldsymbol{L}$ 来表明数量的平均值 $\bar{L}$，以及如何求得这些数量的可能值 $L_1,L_2,\cdots,L_n,\cdots$. 现在我们来计算在某态 $\psi(x)$ 下测量力学量 L 的结果发现 $L=L_n$ 的几率. 这计算的基本观念是以态的叠加原理为基础的. 假定算符 $\boldsymbol{L}$ 的本征函数是 $\psi_n(x)$. 根据这些函数的完全性与正交性的特点，我们可以把波函数 ψ 表为叠加的形式

$$\psi(x)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\psi_n(x) \tag{22.1}$$

对于共轭函数，我们得到

$$\psi^*(x)=\sum_{m=1}^{\infty}c_m^*\psi_m^*(x) \tag{22.1'}$$

(此处 m 所取的值与 n 所取的值相同).

把这些 ψ 与 ψ^* 的式子代入在态 ψ 下的数量 L 的平均值的公式中，我们求得

$$\bar{L}=\int\psi^{*}\boldsymbol{L}\psi\mathrm{d}x=\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}c_{n}^{*}c_{n}\int\psi_{m}^{*}\boldsymbol{L}\psi_{n}\mathrm{d}x \tag{22.2}$$

因为 ψ_n 是算符 $\boldsymbol{L}$ 的本征函数，于是

$$\boldsymbol{L}\psi_{n}=L_{n}\psi_{n} \tag{22.3}$$

利用式(22.3) 与函数 ψ_m^* 与 ψ_n 的正交性，我们得到代替式(22.2) 相当的式子

$$\bar{L}=\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}c_{m}^{*}c_{n}L_{n}\delta_{mn}=\sum_{n=1}^{\infty}c_{n}^{*}c_{n}L_{n}$$

即

$$\bar{L}=\sum_{n=1}^{\infty}|c_{n}|^{2}L_{n} \tag{22.4}$$

再用式(22.1) 乘式(22.1′)，并在全部空间中积分，我们得到

$$1=\int\psi^{*}\psi\mathrm{d}x=\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}c_{m}^{*}c_{n}\int\psi_{m}^{*}\psi_{n}\mathrm{d}x=\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}c_{m}^{*}c_{n}\delta_{mn}=\sum_{n=1}^{\infty}|c_{n}|^{2}$$

或

$$\sum_{n=1}^{\infty}|c_{n}|^{2}=1 \tag{22.5}$$

在另一方面，如令 $w(L_n)$ 表示数量 L 具有可能值之一 L_n 的几率，则按照平均值的普遍定义我们有

$$\bar{L}=\sum_{n=1}^{\infty}w(L_{n})L_{n} \tag{22.6}$$

并附有条件

$$\sum_{n=1}^{\infty}w(L_{n})=1 \tag{22.7}$$

把式(22.6)，(22.7) 与式(22.4)，(22.5) 分别地互相比较，可以指出①

$$w(L_{n})=|c_{n}|^{2} \tag{22.8}$$

找出力学量 L 的值等于它的可能值之一 L_n 的几率是等于本征态 ψ_n 的振幅的模量的平方. 换言之，这几率是由强度 $|c_n|^2$ 确定的，而这就是本征态 ψ_n 在态 ψ 中表现的强度.

为了计算具有连续谱的数量的某一值的几率，我们可用类似于断续谱情况中的计算法. 这就是说，把所考虑的态 ψ 按算符 $\boldsymbol{L}$ 的本征函数 $\psi(x,L)$ 展开

$$\psi(x)=\int c(L)\psi(x,L)\mathrm{d}L \tag{22.9}$$

---

① 为了很严格地比较式(22.6) 与式(22.4) 应考虑这样的算符：这算符是 L 的函数，并当 $L=L_n$ 时它等于1，当 $L\neq L_n$ 时它等于零. 按照式(22.4) 这种算符的平均值等于 $|c_n|^2$，并按照式(22.6) 它等于 w_n，由此也得出 $|c_n|^2=w_n$.

在这情况下，$\psi(x,L)$ 规格化为 δ 函数，而 ψ^2 规格化为一.

再计算在态 ψ 中的平均值 $\bar{L}$

$$\bar{L}=\int\psi^*\boldsymbol{L}\psi\mathrm{d}x=\iint c^*(L')\psi^*(x,L')\mathrm{d}L'\cdot\boldsymbol{L}\int c(L)\psi(x,L)\mathrm{d}L\mathrm{d}x$$

又因 $\psi(x,L)$ 是本征函数，故

$$\boldsymbol{L}\psi(x,L)=L\psi(x,L)$$

把这式子代入前面对于 L 的公式中，并改变积分次序，就得

$$\bar{L}=\iint c^*(L')c(L)\mathrm{d}L'\mathrm{d}L\cdot L\int\psi^*(x,L')\psi(x,L)\mathrm{d}x$$

由于式(21.12)

$$\bar{L}=\iint c^*(L')c(L)\mathrm{d}L'\mathrm{d}LL\delta(L'-L)$$

根据 δ 函数的特性，就得出

$$\bar{L}=\int|c(L)|^2L\mathrm{d}L \tag{22.10}$$

用同样的算法，我们得到

$$1=\int\psi^*\psi\mathrm{d}x=\int\mathrm{d}x\int c^*(L')\psi^*(x,L')\mathrm{d}L'\cdot\int c(L)\psi(x,L)\mathrm{d}L=$$

$$\iint c^*(L')c(L)\mathrm{d}L'\mathrm{d}L\cdot\delta(L'-L)=\int|c(L)|^2\mathrm{d}L$$

即

$$\int|c(L)|^2\mathrm{d}L=1 \tag{22.11}$$

如果任意连续数量的数值在 L 与 $L+\mathrm{d}L$ 间之几率是 $w(L)\mathrm{d}L$，则照平均值的普遍定义

$$\bar{L}=\int w(L)L\mathrm{d}L \tag{22.12}$$

并附有条件

$$\int w(L)\mathrm{d}L=1 \tag{22.13}$$

把式(22.12)，(22.13) 与式(22.10)，(22.11) 分别地互相比较，便得

$$w(L)\mathrm{d}L=|c(L)|^2\mathrm{d}L \tag{22.14}$$

这样，在连续谱情况下，我们得到本征态的强度 $|c(L)|^2$ 的统计解释①.

---

① 注意，公式(22.14) 包含这特殊情况：冲量几率的公式(12.4). 实际上，$c(p_x,p_y,p_z)$ 是具有一定冲量的态 ψ_p 的振幅，换言之，它是冲量算符的本征态. 所以 $c(p_x,p_y,p_z)$ 与在式(22.14) 中的 $c(L)$ 具有相似的意义. 要把式(22.14) 变为式(12.4)，只需把 L 当作冲量的三个分量 p_x,p_y,p_z，并把 $\mathrm{d}L$ 当作乘积 $\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$.

上面的公式只对于由一个波函数 $\psi(x)$ 所标志的纯粹系综是正确的. 对于混合系综,上述公式要略加推广.

我们假定有由纯粹态 $\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_a,\cdots$ 按照比例 $P_1,P_2,\cdots,P_a,\cdots$ 混合而组成的混合系综. 于是,如果在纯粹系综 ψ_a 中找到某数量 L 的值是 L_n 的几率为 $w_a(L_n)$,则在混合系综中找到 $L=L_n$ 的总几率就等于

$$w(L_n)=\sum_{a=1}^{\infty}P_a w_a(L_n) \tag{22.15}$$

同样地对于具有连续谱的数量,我们将有

$$w(L)\mathrm{d}L=\sum_{a=1}^{\infty}P_a w_a(L)\mathrm{d}L \tag{22.16}$$

并且

$$w_a(L_n)=|\ c_{an}\ |^2,w_a(L)=|\ c_a(L)\ |^2 \tag{22.17}$$

此处 c_{an} 与 $c_a(L)$ 都是 $\psi_a(x)$ 用算符 $\boldsymbol{L}$ 的本征函数 $\psi_n(x)$(或 $\psi(x,L)$)展开时的振幅. 相当于公式(22.15),(22.16) 在混合系综中数量的平均值 $\bar{L}$ 是

$$\bar{L}=\sum_{a=1}^{\infty}P_a\bar{L}_a \tag{22.18}$$

此处 $\bar{L}_a$ 是 L 在纯粹系综 ψ_a 中的平均值

$$\bar{L}_a=\int\psi_a^*\boldsymbol{L}\psi_a\mathrm{d}x \tag{22.19}$$

§23 各种力学量可以同时测量的条件

我们已经见到在量子领域中不存在这样的粒子的态,其中冲量和与它相对应的坐标同时会有确定的值,其中还有许多其他数量也存在这种彼此互不相容的关系. 实际上,要这种两数量 L 与 M 同时具有确定数值($\overline{(\Delta L)^2}=0,\overline{(\Delta M)^2}=0$) 的态存在,则这种态的波函数应是算符 $\boldsymbol{L}$ 与 $\boldsymbol{M}$ 的共同本征函数. 对于算符 $\boldsymbol{L}$ 与 $\boldsymbol{M}$ 的本征函数的方程

$$\boldsymbol{L}\psi_L=L\psi_L \text{ 和 } \boldsymbol{M}\psi_M=M\psi_M \tag{23.1}$$

一般说来,具有不同的解 $\psi_L\neq\psi_M$.

所以在具有确定值 $L(\overline{\Delta L^2}=0)$ 的态 ψ_L 中,数量 M 就没有确定值($\overline{\Delta M^2}>0$),反之在具有确定值 $M(\overline{\Delta M^2}=0)$ 的态 ψ_M 中,数量 L 就不具有确定值($\overline{\Delta L^2}>0$).

只是在特殊情况下,两数量 L 与 M 才同时具有确定值(对于这点应有 $\psi_M=\psi_L$). 可以指出两数量常常同时具有确定值的条件是它们的算符 $\boldsymbol{L}$ 与 $\boldsymbol{M}$ 应可对

易.换言之,必须有算符方程①

$$\boldsymbol{LM}=\boldsymbol{ML} \tag{23.2}$$

反之,如果

$$\boldsymbol{LM}\neq\boldsymbol{ML} \tag{23.3}$$

则数量 L 与 M 就不是同时可确定的数量(除了可能有的例外情况).

由可对易算符所表示的两数量至少在原则上是可同时测定的.由不可对易算符所表示的两数量是不能同时测定的.从这些数量的一 L 的测定得到态 ψ_L,在这态中测量 M,我们得到一个与原始态 ψ_L 不相同的新态 ψ_M.换言之,测定这些数量中的一个数量就把系的态改变成这种情况:另一数量的值变成不确定.

我们看到在普遍情况下,我们遇到测量仪器对于体系的态的影响,正如在前面所讨论过的关于冲量和坐标的测量的例子(参阅 §14,15).所以在量子领域中,测量有关微观粒子的力学量所用的任何仪器,必须严格地从用它测量的结果所得的数值以及它对于态可能引起的改变的分析的观点来考虑.不根据仪器的具体构造的分析而做任何教条式的判断必将导致错误的结论.

§24 微观粒子的坐标算符和冲量算符

当我们把波函数认为是粒子的坐标的函数时,粒子的坐标算符 x 就是数 x 本身.粒子的坐标的函数 $F(x,y,z)$ 的作用在作为算符时,就是简单地用 $F(x,y,z)$ 乘 $\psi(x,y,z)$.

在这种波函数的变数的选择下②,相当于 §13 的粒子的冲量投射的算符是

$$\boldsymbol{P}_x=-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial x},\boldsymbol{P}_y=-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial y},\boldsymbol{P}_z=-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial z} \tag{24.1}$$

或在向量形式下

$$\vec{\boldsymbol{P}}=-\mathrm{i}h\vec{\nabla} \tag{24.1'}$$

其中 $\vec{\nabla}$ 是陡度算符(那勃勒).

冲量投射的算符与坐标的算符遵守一定的对易规则,利用这些规则可使计算很方便.

假定 $\psi(x,y,z)$ 是波函数,于是我们有

$$x(\boldsymbol{P}_x\psi)=x\left(-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi=-\mathrm{i}hx\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

---

① 参考附录 Ⅳ.

② 在第 7 章中将考虑在波函数中自变数的另一种选择的可能性.

$$\boldsymbol{P}_x(x\psi) = -\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = -\mathrm{i}hx\frac{\partial\psi}{\partial x} - \mathrm{i}h\psi$$

用第一式减去第二式，我们求得

$$(x\boldsymbol{P}_x - \boldsymbol{P}_x x)\psi = \mathrm{i}h\psi$$

即

$$x\boldsymbol{P}_x - \boldsymbol{P}_x x = \mathrm{i}h \tag{24.2}$$

并相似地

$$y\boldsymbol{P}_y - \boldsymbol{P}_y y = \mathrm{i}h \tag{24.2'}$$

$$z\boldsymbol{P}_z - \boldsymbol{P}_z z = \mathrm{i}h \tag{24.2''}$$

这些对易规则称为海森堡对易关系.

容易见到

$$x\boldsymbol{P}_y - \boldsymbol{P}_y x = 0 \tag{24.3}$$

$$y\boldsymbol{P}_z - \boldsymbol{P}_z y = 0 \tag{24.3'}$$

$$z\boldsymbol{P}_y - \boldsymbol{P}_y z = 0 \tag{24.3''}$$

等.

相似的方法可以对于任何函数 $F(x,y,z)$ 与冲量算符建立更普遍的对易关系. 即

$$F\boldsymbol{P}_x - \boldsymbol{P}_x F = \mathrm{i}h\frac{\partial F}{\partial x} \tag{24.4}$$

$$F\boldsymbol{P}_y - \boldsymbol{P}_y F = \mathrm{i}h\frac{\partial F}{\partial y} \tag{24.4'}$$

$$F\boldsymbol{P}_z - \boldsymbol{P}_z F = \mathrm{i}h\frac{\partial F}{\partial z} \tag{24.4''}$$

由这些关系得出冲量不可能与坐标函数同时测量，如果这函数含有这种坐标而冲量投射是沿着这坐标轴来测量的.

现在确定在某轴上(例如 Ox 上) 的冲量投射算符的本征值和本征函数. 按照 §20 所说的，对于冲量算符的本征函数的方程具有形式

$$\boldsymbol{P}_x\psi = p_x\psi \tag{24.5}$$

此处 p_x 是本征值. 注意 $\boldsymbol{P}_x$ 的值，我们得到

$$-\mathrm{i}h\frac{\partial\psi}{\partial x} = p_x\psi \tag{24.5'}$$

这方程是可容易积分的，我们得到

$$\psi_{p_x}(x) = N\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{p_x x}{h}} \tag{24.6}$$

其中 N 是常数. 要使这解到处是有限的(这解的连续性和单值性是显然的)，只需 p_x 是任意实数. 所以 $\boldsymbol{P}_x$ 的本征值的谱是连续的

$$-\infty < p_x < +\infty \tag{24.7}$$

因数 N 可以这样选择，使函数 ψ_{p_x} 规格化为 δ 函数. 为此应令 $N=(2\pi h)^{-\frac{1}{2}}$①，结果算符 $\boldsymbol{P}_x$ 的规格化的并正交化的本征函数是

$$\psi_{p_x}(x)=\frac{1}{(2\pi h)^{\frac{1}{2}}}e^{i\frac{p_x x}{h}} \tag{24.8}$$

$$\int\psi^*_{p'_x}(x)\psi_{p_x}(x)dx=\delta(p'_x-p_x) \tag{24.9}$$

即冲量算符的本征函数 ψ_{p_x} 是平面德布罗意波. 这不是没有预期到的. 德布罗意波是粒子的冲量具有一定值的态，而实际上这是量子力学的出发点（§7,12）.

§25 微观粒子的冲量矩算符

所谓粒子的冲量矩（动量矩）在古典力学中是从某一选定点（例如力中心）到粒子的径向量 $\boldsymbol{r}$ 和它的冲量的向量积

$$\boldsymbol{M}=[\boldsymbol{rp}] \tag{25.1}$$

在力学中这数量的值是这样决定的，在有心力场中它是运动积分. 在量子力学中，冲量矩是由下列算符表示的

$$\vec{\boldsymbol{M}}=[\boldsymbol{r}\vec{\boldsymbol{p}}] \tag{25.2}$$

式中 $\vec{\boldsymbol{P}}$ 是冲量的向量算符式(24.1′)，而 $\boldsymbol{r}$ 是径向量. 根据这样的选择，冲量矩的算符不但在外表上与古典公式(25.1) 相似，并且由算符 $\vec{\boldsymbol{M}}$ 来表明的数量在有心力场中也是运动积分（比较 §33），并且与古典力学中的冲量矩具有相似的特性.

相当于冲量矩（向量积式(25.2)）在坐标轴上的投射的算符是

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{M}_x&=\boldsymbol{P}_z y-\boldsymbol{P}_y z=ih\left(z\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial z}\right)\\ \boldsymbol{M}_y&=\boldsymbol{P}_x z-\boldsymbol{P}_z x=ih\left(x\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial x}\right)\\ \boldsymbol{M}_z&=\boldsymbol{P}_y x-\boldsymbol{P}_x y=ih\left(y\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial y}\right)\end{aligned}\right\} \tag{25.3}$$

最后，冲量矩的平方的算符是

$$\begin{aligned}\boldsymbol{M}^2=\boldsymbol{M}_x^2+\boldsymbol{M}_y^2+\boldsymbol{M}_z^2=-h^2\Big\{&\left(z\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial z}\right)^2+\\ &\left(x\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial x}\right)^2+\left(y\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial y}\right)^2\Big\}\end{aligned} \tag{25.4}$$

---

① 参考附录 Ⅲ，公式(20).

我们来找冲量矩的分量的对易规则. 这些规则是以后我们需要的，而这里它们可以用来说明算符的代数计算法. 计算对易式

$$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{M}_y\boldsymbol{M}_z-\boldsymbol{M}_z\boldsymbol{M}_y$$

这里的 $\boldsymbol{M}_y$ 与 $\boldsymbol{M}_z$ 用表式(25.3)来代替. 首先计算 $\boldsymbol{M}_y\boldsymbol{M}_z$

$$\boldsymbol{M}_y\boldsymbol{M}_z=(\boldsymbol{P}_z x-\boldsymbol{P}_x z)(\boldsymbol{P}_x y-\boldsymbol{P}_y x)=$$

$$\boldsymbol{P}_z x\boldsymbol{P}_x y-\boldsymbol{P}_x z\boldsymbol{P}_x y-\boldsymbol{P}_z x\boldsymbol{P}_y x+\boldsymbol{P}_x z\boldsymbol{P}_y x=$$

$$y\boldsymbol{P}_z x\boldsymbol{P}_x-zy\boldsymbol{P}_x^2-x^2\boldsymbol{P}_z\boldsymbol{P}_y+z\boldsymbol{P}_y\boldsymbol{P}_x x$$

(因为 y 和 $\boldsymbol{P}_z,\boldsymbol{P}_x$，$z$ 和 $\boldsymbol{P}_x,\boldsymbol{P}_y$，$x$ 和 $\boldsymbol{P}_z,\boldsymbol{P}_y$ 是可对易的). 相似地有

$$\boldsymbol{M}_z\boldsymbol{M}_y=y\boldsymbol{P}_z\boldsymbol{P}_x x-zy\boldsymbol{P}_x^2-x^2\boldsymbol{P}_z\boldsymbol{P}_y+z\boldsymbol{P}_y x\boldsymbol{P}_x$$

用第一式减去第二式，我们求得

$$\boldsymbol{M}_y\boldsymbol{M}_z-\boldsymbol{M}_z\boldsymbol{M}_y=y\boldsymbol{P}_z(x\boldsymbol{P}_x-\boldsymbol{P}_x x)+z\boldsymbol{P}_y(\boldsymbol{P}_x x-x\boldsymbol{P}_x)$$

现在利用式(24.2)，我们得到

$$\boldsymbol{M}_y\boldsymbol{M}_z-\boldsymbol{M}_z\boldsymbol{M}_y=\mathrm{i}h(y\boldsymbol{P}_z-\boldsymbol{M}_y z)=\mathrm{i}h\boldsymbol{M}_x$$

循环地变换 x,y,z，我们得到三个对易式

$$\boldsymbol{M}_y\boldsymbol{M}_z-\boldsymbol{M}_z\boldsymbol{M}_y=\mathrm{i}h\boldsymbol{M}_x \tag{25.5}$$

$$\boldsymbol{M}_z\boldsymbol{M}_x-\boldsymbol{M}_x\boldsymbol{M}_z=\mathrm{i}h\boldsymbol{M}_y \tag{25.5'}$$

$$\boldsymbol{M}_x\boldsymbol{M}_y-\boldsymbol{M}_y\boldsymbol{M}_x=\mathrm{i}h\boldsymbol{M}_z \tag{25.5''}$$

这样，冲量矩的分量的算符是不可对易的.

反之，冲量矩的每一分量的算符同总冲量矩的平方的算符是可以对易的

$$\boldsymbol{M}_x\boldsymbol{M}^2-\boldsymbol{M}^2\boldsymbol{M}_x=0 \tag{25.6}$$

$$\boldsymbol{M}_y\boldsymbol{M}^2-\boldsymbol{M}^2\boldsymbol{M}_y=0 \tag{25.6'}$$

$$\boldsymbol{M}_z\boldsymbol{M}^2-\boldsymbol{M}^2\boldsymbol{M}_z=0 \tag{25.6''}$$

这些式子让读者自己去证明.

从这些对易规则中得出冲量矩的投射 M_x,M_y,M_z 是不能同时测定的. 在这种态下，当一个投射具有确定值时($\overline{\Delta M_x^2}=0$)，则其他两个投射就不具有确定值($\overline{\Delta M_y^2}>0,\overline{\Delta M_z^2}>0$). 反之，任一投射量同总冲量矩的平方是可以同时测定的.

现在来确定冲量矩在某一方向上的投射的可能值与冲量矩的绝对值的可能值(正确地 —— 数值 M^2). 为解决这个问题，最方便的是化为极坐标系，其中取某一选定的方向作为轴 Oz. 在这坐标系中

$$x=r\sin\theta\cos\varphi,y=r\sin\theta\sin\varphi,z=r\cos\theta \tag{25.7}$$

其中 θ 是轴 Oz 与径向量 $\boldsymbol{r}$ 之间的角度，又 φ 是 $\boldsymbol{r}$ 在平面 xy 上的投射对轴 Ox 所成的角度.

稍复杂的变换可把公式(25.3)从笛卡儿坐标系变至极坐标系，并得出下列结果

$$\boldsymbol{M}_x = -\mathrm{i}h\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{25.8}$$

$$\boldsymbol{M}_y = -\mathrm{i}h\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{25.8'}$$

$$\boldsymbol{M}_z = -\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{25.8''}$$

$$\boldsymbol{M}^2 = -h^2\nabla^2_{\theta,\varphi} \tag{25.9}$$

其中 $\nabla^2_{\theta,\varphi}$ 称为球面的拉普拉斯算符

$$\nabla^2_{\theta,\varphi} = \frac{1}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \tag{25.10}$$

因为算符式(25.8),(25.9)只对于角 θ 与 φ 起作用,则波函数可以认为只与这两角度有关,即

$$\psi = \psi(\theta,\varphi) \tag{25.11}$$

按照式(20.2)(那里假定 $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{M}^2, L = M^2$),确定算符 $\boldsymbol{M}^2$ 的本征值的方程是

$$\boldsymbol{M}^2\psi = M^2\psi \tag{25.12}$$

这里的 $\boldsymbol{M}^2$ 用式(25.9)代入,并令

$$\lambda = \frac{M^2}{h^2} \tag{25.13}$$

则我们得到方程(25.12)的形式如下

$$\frac{1}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \lambda\psi = 0 \tag{25.14}$$

我们应该在变数 θ,φ 的全部区域内($0\leqslant\theta\leqslant\pi, 0\leqslant\varphi\leqslant 2\pi$)解这方程,并且对于我们所关心的解必须是有限的、连续的、单值的. 方程(25.14)是很著名的,这是对于球面函数的方程,我们在附录 Ⅴ 中将详细地叙述这些函数与方程(25.14)的解. 这里我们仅作简短的说明.

人们指出,在适合所提出的条件下要这方程有解,不是在所有 λ 的值下都可能有的,而只是在

$$\lambda = l(l+1) \tag{25.15}$$

时才可能有,此处 l 是正整数.

对于每一个值 l,存在着 $2l+1$ 个解,这些解是球面函数. 我们把它们表明如下

$$Y_{l,m}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{(l-|\,m\,|)!\ (2l+1)}{(l+|\,m\,|)!\ 4\pi}}\,P_l^{|m|}(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi} \tag{25.16}$$

此处 m 是下列整数中之一

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l; l = 1,2,3,\cdots \tag{25.17}$$

(共有 $2l+1$ 个值),符号 $|m|$ 表示数量 m 的绝对值. $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ 是这样定义的

$$P_l^{|m|}(\xi)=(1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}}\cdot\frac{d^{|m|}}{\mathrm{d}\xi^{|m|}}P_l(\xi)(\xi=\cos\theta)\tag{25.18}$$

而 $P_l(\xi)$ 称为勒雄特耳多项式

$$P_l(\xi)=\frac{1}{2^l l!}\cdot\frac{d^l}{d\xi^l}[(\xi^2-1)^l]\tag{25.19}$$

在 $P_l^{|m|}$ 前面的乘数是这样选择的，使得正交函数 $Y_{l,m}$ 在球面上规格化为一，即

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}Y_{l'm'}^{*}Y_{lm}\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi=\delta_{l'l}\delta_{m'm}\tag{25.20}$$

（坐标 θ 与 φ 相应于在球面上的点，球面的面积元等于 $\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$）.

对于我们的问题，我们现在利用这些结果. 已经指出，方程(25.14) 只在值 $\lambda=l(l+1)$ 下具有唯一的与有限的解. 所以冲量矩平方的算符的本征值是

$$M_l^2=h^2l(l+1)(l=0,1,2,\cdots)\tag{25.21}$$

而相对应的本征函数是

$$\psi_{lm}(\theta,\varphi)=Y_{lm}(\theta,\varphi)(m=0,\pm1,\cdots,\pm l)\tag{25.22}$$

本征值 M_l^2 式(25.21) 共属有由数 m 区别着的 $2l+1$ 个本征函数. 因此，我们有退化情况（参考 §21）. 这种退化的本质是容易明白的，如果注意冲量矩平方的算符 $\boldsymbol{M}^2$ 的本征函数是与冲量矩对于坐标轴的投射的算符 $\boldsymbol{M}_z$ 的本征函数相同的. 事实上，算符 $\boldsymbol{M}_z$ 的本征函数的方程是

$$\boldsymbol{M}_z\psi=M_z\psi\tag{25.23}$$

这里 $\boldsymbol{M}_z$ 用式(25.8″) 代入，我们得到

$$-\mathrm{i}h\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}=M_z\psi$$

如果在这里面代入 ψ_{lm}，并注意 ψ_{lm} 是与 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}$ 成正比的，我们便得

$$-\mathrm{i}h\cdot\mathrm{i}m\psi_{lm}=M_z\psi_{lm}$$

即方程(25.23) 可以被函数 ψ_{lm} 所适合，并且算符 $\boldsymbol{M}_z$ 的本征值等于

$$M_z=hm(m=0,\pm1,\cdots,\pm l)\tag{25.24}$$

由此引出，在已知总矩 M_l^2（已知 l）下，随指数 m 而不同的态 ψ_{lm} 是总矩在 Oz 轴上具有不同投射的态.

由我们所得的结果指出，冲量矩的绝对值的可能值式(25.21) 以及冲量矩在任意轴 Oz 上的投射的可能值式(25.24) 具有量子化的数值. 除了已求得的数值外，任何其他数值是不能在自然界中实现的. 在 M^2 与 M_z 具有确定值的态中，M_x 与 M_y 就不具有确定值（除非在 $l=0$ 的情况下，那时 $M^2=M_x=M_y=M_z=0$），因为函数式(25.22) 不是算符 $\boldsymbol{M}_x$ 与 $\boldsymbol{M}_y$ 的本征函数（式(25.8)，(25.8′)），这点可以在那两公式中直接证实. 这点也可以由 $\boldsymbol{M}_x,\boldsymbol{M}_y,\boldsymbol{M}_z$ 的不可对易性推出.

当然 $\boldsymbol{M}_x$ 与 $\boldsymbol{M}_y$ 的可能值也可取与 $\boldsymbol{M}_z$ 相同的可能值式(25.24)，因为方向

Oz 本来不是预先规定好的. 要证实我们所说的是正确的，那么只需把轴 Ox 或轴 Oy 作为极轴 Oz. 所以，如果我们测量 M_x 或 M_y，则我们总可得到数值 hm $(m=0,\pm1,\cdots,\pm l)$ 之一. 但是在这情况下，产生了具有确定值 M_x 的新态. 这态将是 M_y 和 M_z 具有不确定值的态，即同时测定冲量矩的分量这件事是互不相容的，测定一个分量的值就使其他分量的值不确定.

§26 能量算符与哈密顿函数

(1) 动能算符 $\boldsymbol{T}$. 实验指出微观粒子的动能与冲量的关系与微观物体的动能与冲量的关系相同[①]，即具有质量 μ 与冲量 $\boldsymbol{p}$ 的粒子的动能 T 等于

$$T=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}=\frac{1}{2\mu}(p_x^2+p_y^2+p_z^2) \tag{26.1}$$

这实验事实使动能算符写成下列形式

$$\boldsymbol{T}=\frac{\vec{\boldsymbol{P}}^2}{2\mu}=\frac{1}{2\mu}(\boldsymbol{P}_x^2+\boldsymbol{P}_y^2+\boldsymbol{P}_z^2) \tag{26.2}$$

此处把算符 $\boldsymbol{P}_x,\boldsymbol{P}_y,\boldsymbol{P}_z$ 的值用式(24.1) 代入，我们求得

$$\boldsymbol{T}=-\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2 \tag{26.2'}$$

式中 ∇^2 是拉普拉斯算符$\left(\nabla^2=\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$. 由于这样选择的算符 $\boldsymbol{T}$，它的本征值 T 将等于式(26.1)，如果 p_x,p_y,p_z 认为是冲量算符$\boldsymbol{P}_x,\boldsymbol{P}_y,\boldsymbol{P}_z$ 的本征值.

事实上，对于算符 $\boldsymbol{T}$ 的本征函数 $\psi(x,y,z)$ 的方程是

$$\boldsymbol{T}\psi=T\psi \tag{26.3}$$

这方程是被下列表示德布罗意平面波的函数所满足

$$\psi_T(x,y,z)=\frac{1}{(2\pi h)^{\frac{3}{2}}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{p_x x+p_y y+p_z z}{h}} \tag{26.4}$$

这函数也是冲量算符的本征函数，因为动能 T 是与冲量 p_x,p_y,p_z 同时测定的(当然算符 $\boldsymbol{T},\boldsymbol{P}_x,\boldsymbol{P}_y,\boldsymbol{P}_z$ 是可互相对易的). 算符 $\boldsymbol{T}$ 可以很容易在曲线坐标系中写出. 为了这点，只需把拉普拉斯算符 ∇^2 在相当的坐标系中写出. 特别地，在极坐标中，算符 ∇^2 具有下列形式

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\nabla^2_{\theta,\varphi}}{r^2} \tag{26.5}$$

---

① 实际上这情况在德布罗意的基本关系中已经用过了(参阅 §7).

此处 $\nabla^2_{\theta,\varphi}$ 应取式(25.10)之值.

用式(26.5)的 ∇^2 之值代入式(26.2′)并注意式(25.9),我们得到

$$\boldsymbol{T}=\boldsymbol{T}_r+\frac{\boldsymbol{M}^2}{2\mu r^2} \tag{26.6}$$

式中 $\boldsymbol{M}^2$ 是冲量矩平方的算符,而 $\boldsymbol{T}_r$ 是

$$\boldsymbol{T}_r=-\frac{h^2}{2\mu}\cdot\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) \tag{26.7}$$

算符 $\boldsymbol{T}_r$ 可认为相对应于径向量上运动的动能算符,而算符 $\frac{\boldsymbol{M}^2}{2\mu r^2}$ 是横向运动的动能算符①.

(2) 总能算符 $\boldsymbol{H}$. 首先注意,势能算符 $\boldsymbol{U}$ 只是粒子的坐标 x,y,z 的函数,所以简单地就是 $U(x,y,z)$. 在古典力学中总能是势能与动能之和.

相似地,在量子力学中表明总能的算符也是动能算符与势能算符之和,即

$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{T}+\boldsymbol{U}(x,y,z) \tag{26.8}$$

势能的形式 $\boldsymbol{U}(x,y,z)$,和在古典力学中一样,要看实验的情况而定,并表征着作用在粒子上的力场.

我们当注意,在量子力学中不能说总能是动能与势能之和. 动能是冲量的函数,而势能是坐标的函数. 但坐标和冲量是不能同时测定的. 动能与势能是分别测定的,所以就不能测定总能②.

总能应该整个地直接测定. 粒子的总能的可能值是随 $U(x,y,z)$ 的形式而定,即随着粒子的种类和它运动时所受的力场而定. 求这些数值是量子力学的重要任务之一,而这是在以后还要讨论的.

在古典力学中,用冲量和坐标表明的总能称为哈密顿函数. 能量算符 $\boldsymbol{H}$ 我们可用冲量算符来表示(用式(26.2)),所以算符 $\boldsymbol{H}$ 我们也称为哈密顿函数的算符,或简称为哈密顿算符.

§27 哈密顿算符

哈密顿函数的观念可以同样地推广到不守恒的体系上去. 所以它是一种力

---

① 式(26.6)完全和在古典力学中的动能表式

$$T=\frac{p_r^2}{2\mu}+\frac{M^2}{2\mu r^2}$$

相符合,式是 p_r 是在径向量上的冲量的投射.

② 算符 $\boldsymbol{T}$ 和 $\boldsymbol{U}$ 当然是不可对易的,这可用对易规则式(24.4)容易证实. 由此得出,$\boldsymbol{T}$ 和 $\boldsymbol{U}$ 不能同时在同一态 ψ 中确定.

学能量的普遍观念.

在古典力学中有一简单的规则来写出哈密顿函数.它的形式由力学体系的性质(即粒子的性质、粒子本身间和粒子与外场间的相互作用的性质)来确定.既知这哈密顿函数,就可容易地在任意坐标系中求出运动方程.

在量子力学中也有同样的规则来写出哈密顿函数算符 —— 哈密顿算符.

我们暂且只限于讨论在外力场中一粒子的运动,而将来(§100)再来讨论粒子体系的哈密顿算符.

我们分别讨论两种重要情形:力不依赖粒子的速度的情形和力依赖粒子的速度的情形.在第一种情形中,力 $\boldsymbol{F}$ 只是粒子的坐标与时间的函数,并且可用某函数 $U(x,y,z,t)$ 的陡度来表明.这函数我们称之为力函数①

$$\boldsymbol{F}=-\nabla U(x,y,z,t) \tag{27.1}$$

如果力与时间无关,则 $U(x,y,z)$ 不是别的,而是粒子的势能.在这情形下,哈密顿函数和粒子的总能相同,并等于 $T+U(x,y,z)$.与此相当的哈密顿算符是式(26.8)并与总能算符相同.在更普遍的情况中,哈密顿函数是动能 T 与力函数 U 之和 $H=T+U(x,y,z,t)$.因为现在 U 既不是体系的势能,则 H 也就不是体系的总能.

在这情况中量子力学中的哈密顿算符与古典的哈密顿函数的表式完全相似地可以写为

$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{T}+U(x,y,z,t) \tag{27.2}$$

式中 U 是力函数.

现在要考虑力与粒子速度有关的情况.在微观世界中,在电磁场中产生的力(洛伦兹力)是这种唯一所知道的力.所以只需考虑荷电粒子(电荷 e、质量 μ)在任意电磁场中运动的哈密顿算符.

从场论知道任意电磁场 $\vec{\mathscr{E}}$(电场强度),$\vec{\mathscr{H}}$(磁场强度)可用标量势 V 和向量势 $\boldsymbol{A}$ 来描写,即

$$\vec{\mathscr{E}}=-\nabla V-\frac{1}{c}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} \tag{27.3}$$

$$\vec{\mathscr{H}}=\operatorname{rot}\boldsymbol{A} \tag{27.4}$$

导出在电磁场中正确的运动方程的古典哈密顿函数 H 具有形式

$$H=\frac{1}{2\mu}\left(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+eV \tag{27.5}$$

---

① 在力学中所谓力函数常常了解为 U.我们还注意,当力表示为 U 的陡度时,我们把旋涡场除外(这时 $\operatorname{rot}\boldsymbol{F}\neq 0$).但是这种与速度无关的力,在微观粒子力学中是不知道的.

其中 $\boldsymbol{p}(p_x, p_y, p_z)$ 是广义冲量的向量(即 $\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}=\mu\boldsymbol{v}$, $\boldsymbol{v}$ 是粒子的速度,但 $\boldsymbol{p}\neq\mu\boldsymbol{v}$[①]).

我们在量子力学中可以求得正确的哈密顿算符,如果把 $\boldsymbol{p}$ 认为是冲量算符 $\vec{\boldsymbol{P}}=-\mathrm{i}h\nabla$,即对于这种情况的哈密顿算符是

$$\boldsymbol{H}=\frac{1}{2\mu}\left(\vec{\boldsymbol{P}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+eV \tag{27.6}$$

如果除了电磁力外,还有用力函数 U 来描写的别种力存在,则哈密顿算符的普遍公式是

$$\boldsymbol{H}=\frac{1}{2\mu}\left(\vec{\boldsymbol{P}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+eV+U \tag{27.7}$$

现在把算符 $\left(\vec{\boldsymbol{P}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2$ 展成明显的形式. 我们有

$$\left(\vec{\boldsymbol{P}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2=\left(\boldsymbol{P}_x-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}_x\right)^2+\left(\boldsymbol{P}_y-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}_y\right)^2+\left(\boldsymbol{P}_z-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}_z\right)^2 \tag{27.8}$$

照算符的乘法的定义

$$\left(\boldsymbol{P}_x-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}_x\right)^2=\left(\boldsymbol{P}_x-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}_x\right)\left(\boldsymbol{P}_x-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}_x\right)=$$

$$\boldsymbol{P}_x^2-\frac{e}{c}\boldsymbol{P}_xA_x-\frac{e}{c}A_x\boldsymbol{P}_x+\frac{e^2}{c^2}A_x^2$$

其次根据式(24.4),我们有

$$\boldsymbol{P}_x\boldsymbol{A}_x-\boldsymbol{A}_x\boldsymbol{P}_x=-\mathrm{i}h\frac{\partial A_x}{\partial x}$$

所以

$$\left(\boldsymbol{P}_x-\frac{e}{c}A_x\right)^2=\boldsymbol{P}_x^2-\frac{2e}{c}A_x\boldsymbol{P}_x+\frac{\mathrm{i}he}{c}\cdot\frac{\partial A_x}{\partial x}+\frac{e^2}{c^2}A_x^2$$

对于在式(27.8)中的其余两项,重复做相似的计算,并把结果加起来,我们便得

$$\boldsymbol{H}=\frac{1}{2\mu}\boldsymbol{P}^2-\frac{e}{\mu c}\boldsymbol{A}\boldsymbol{P}+\frac{\mathrm{i}he}{2\mu c}\mathrm{div}\,\boldsymbol{A}+\frac{e^2}{2\mu c^2}\boldsymbol{A}^2+eV+U \tag{27.9}$$

由这节以及前节所叙述的结果引出,哈密顿函数算符或能量算符是由下列两种情况决定的:(1) 粒子(在普遍情况下是粒子体系,参阅 §100) 的性质;(2) 作用在粒子上面的场的性质.

对于力学来讲,这算符是基本的,因为在选择这算符时,我们实际上把我们要处理的体系的所有特征用数学语言表示出来.

---

① 参考附录 Ⅳ.

特别地，在哈密顿算符中所引入的自变数的数目，按定义是等于我们的体系的自由度的数目.

就理论的结论与实际相符合的意义上来讲，问题解决的成功还要以选择哈密顿算符的合理程度作为先决条件(所有主要的相互作用都要考虑到了)!

通常作为在哈密顿算符中的自变数是粒子的笛卡儿坐标，因为在这种变数的选择下，相互作用(如势能)算符可以是最简单的(数字的)，而动能算符可用比较简单的二次微分算符来表示，但是其他自变数的选择也是可能的.①

为了要得到在任何曲线坐标系 q_1, q_2, q_3 下的哈密顿算符的式子，我们只需按普通微分计算规则(公式(26.5)给出的这种变换的例子)把哈密顿算符由笛卡儿坐标系变至曲线坐标系. 在曲线坐标系中的哈密顿算符的形式，不可能像在笛卡儿坐标系中的形式那样与古典哈密顿函数有这样简单的关系(用算符 $\vec{\boldsymbol{P}}$ 代替 $\boldsymbol{p}$). 这情况不是偶然的. 在量子力学中笛卡儿坐标系和其他坐标系的区别是在于在笛卡儿坐标系中动能是用冲量的分量 p_x, p_y, p_z 的平方的和来表示的，这样，测定冲量我们就可算出动能.

在曲线坐标系中，动能是用广义冲量 p_k 的二次函数表示的

$$T=\sum_{i,k=1}^{3} a_{ik}(q_1, q_2, q_3)\, p_i p_k \tag{27.10}$$

并且系数 a_{ik} 是坐标的函数. 测量 $p_k(k=1,2,3)$ 还不能确定动能，因为还应知道 a_{ik}. 后者是坐标 $q_k(k=1,2,3)$ 的函数，所以不能与冲量 p_k 同时确定. 因此只有在笛卡儿坐标系中，测定冲量就同时测定了动能②.

---

① 如果粒子具有“自旋”(参阅 §58,59,60)，则在哈密顿算符中除了坐标外，还要引入自旋的变数.

② 关于在曲线坐标系中的量子力学的方程可参阅附录 Ⅶ.

第4章 态在时间上的改变

§28 薛定谔方程

设在某一时刻($t=0$),知道描写粒子系综的态的波函数$\psi(x,0)$(我们用字母 x 表示粒子所有的坐标). 利用这波函数我们可以计算当时间 $t=0$ 时在态 $\psi(x,0)$ 中的粒子体系的各种力学量的测量结果的几率. 在这意义上,我们可以说波函数 $\psi(x,0)$ 决定粒子在时间 $t=0$ 时的态.

现在假定我们不在时间 $t=0$ 时进行测量,而稍过一会儿在时间 $t>0$ 时进行测量. 在这个时候,粒子(在普遍情况下——粒子体系)的态改变了,并将由某一新的波函数来表示,我们用 $\psi(x,t)$ 来表示这新的波函数. 我们已知道,在测量的结果中,波函数也是会改变的("波包的编缩",参阅 §17). 现在我们假定从 $t=0$ 到某一时间 t 的间隔内不进行任何测量,所说及的态的改变是完全由于粒子(或粒子体系)本身的运动,而不是由于测量仪器的干扰.

在这情况中,本征函数 $\psi(x,0)$ 与 $\psi(x,t)$ 之间是怎样联系着的?

因为波函数完全表示纯粹系综，所以波函数也应该同样地确定系综的未来的发展. 这个要求表示因果律在量子力学中的应用①. 在数学上，这就是指由 $t=0$ 时的波函数 $\psi(x,0)$ 应该唯一地确定稍过一个时间的波函数 $\psi(x,t)$.

我们考虑离 $t=0$ 无限近的时间 Δt 时的波函数 ψ. 于是

$$\psi(x,\Delta t)=\psi(x,0)+\left[\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t}\right]_{t=0}\Delta t+\cdots$$

根据所说的，$\left[\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t}\right]_{t=0}$ 应该由 $\psi(x,0)$ 来确定，即

$$\left[\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t}\right]_{t=0}=\boldsymbol{L}(x,0)\psi(x,0)$$

式中 $\boldsymbol{L}(x,0)$ 表示某种算符，把它作用在 $\psi(x,0)$ 上就得 $\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)_{t=0}$.

因为时间 $t=0$ 是完全任意的，所以我们可有

$$\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t}=\boldsymbol{L}(x,t)\psi(x,t) \tag{28.1}$$

算符 $\boldsymbol{L}$ 称为在时间中的移动算符，它的形式不能用前面所说的量子力学的原理来确定，而是需要假设的.

但是根据态的叠加原理，我们可以说这算符必须是线性的. 其次，这算符 $\boldsymbol{L}$ 不能含有对于时间的导数和对于时间的积分. 实际上如果它含有对于时间的一次导数，则这就简单地表示算符 $\boldsymbol{L}$ 不是我们所需要的这种算符，算符 $\boldsymbol{L}$ 表示对于 $\psi(x,t)$ 做时间 t 的一次导数. 如果它含有对于 t 的高次导数，则式(28.1)表示对于 ψ 的比一次导数更高的方程. 因而要在某一时间后决定态应该不仅知道在 $t=0$ 时的 $\psi(x,0)$，并且要知道在 $t=0$ 时的 ψ 对于时间的导数

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)_0,\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}\right)_0,\cdots②$$

即波函数 ψ 不能确定体系的态，这是与我们的基本假定（ψ 确定体系的态）相矛盾的. 按 t 的积分的存在表明在整个时间过程中（即在过程的历史中）的 ψ 的值将对积分起作用. 因此 $\boldsymbol{L}$ 只能含有作为参数的 t.

方程(28.1)容许由原始波函数 $\psi(x,0)$ 求函数 $\psi(x,t)$，因而如果假定从 $t=0$ 到 t 的间隔中，体系不受到任何外加的作用，特别地，不受到测量的影响，则由这波函数可以预言在时间 t 时的各种测量结果的几率.

---

① 我们不去讨论公认的因果律是否唯一的问题. 但可能这样提出问题：当解不是由已知的原始条件来决定，而是由过去的与未来的条件来决定时，则人们有求空间与时间的本征解的问题.

② 例如弦线振动的方程是对于时间的二次微分方程. 为了决定在时间 $t=0$ 时的弦线的态应该不仅知道在 $t=0$ 时的弦线的偏移 $a(x,t)$，并且还要知道在 $t=0$ 时弦线上的点的速度 $\frac{\partial a(x,t)}{\partial t}$.

在测量时，波函数的改变（“编缩”）是不能用任何微分方程描述的，而是由测量结果本身直接产生的（参阅 §17）.

算符 $\boldsymbol{L}$ 的正确选择可考虑具有某定冲量 $\boldsymbol{p}$ 的自由运动来得出一些指示. 这种运动的波函数是德布罗意波

$$\psi(x,y,z,t)=N\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{h}(Et-p_x x-p_y y-p_z z)}$$

其中

$$E=\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2\mu}$$

直接代入指出这波适合方程

$$\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{\mathrm{i}h}{2\mu}\nabla^2\psi$$

这最后的方程可写为

$$\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{1}{\mathrm{i}h}\boldsymbol{H}\psi$$

如果算符 $\boldsymbol{H}$ 了解为粒子的自由运动的哈密顿算符

$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{T}=-\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2$$

由此引出，对于自由运动来讲移动算符 $\boldsymbol{L}=\frac{1}{\mathrm{i}h}\boldsymbol{H}$.

在量子力学中，这个特殊结果是被推广了的，这就使得移动算符 $\boldsymbol{L}$ 常等于

$$\boldsymbol{L}=\frac{1}{\mathrm{i}h}\boldsymbol{H} \tag{28.2}$$

其中 $\boldsymbol{H}$ 是哈密顿算符（哈密顿函数的算符），它在不同情况下的形式曾在 §27 中考虑过.

相应于这个假定，对于波函数 ψ 的方程(28.1)，现在可以写成下列形式

$$\mathrm{i}h\frac{\partial\psi}{\partial t}=\boldsymbol{H}\psi \tag{28.3}$$

这方程称为薛定谔方程. 它是量子力学的基础之一①，并且它的奠基与其说是根据于推出这方程时所引入的理论和历史的情况，毋宁说是根据于与实验相符合的情况.

依照算符 $\boldsymbol{H}$ 的值（参阅式(27.2)，(26.2′)），当磁场不存在时，薛定谔方程(28.3)可写为显明的形式

$$\mathrm{i}h\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2\psi+U(x,y,z,t)\psi \tag{28.4}$$

---

① 在许多书中企图“推出”薛定谔方程. 实际上这方程不是从什么地方推出的，而是一个新的理论基础. 所以我们宁愿利用由上面的论据所规定的假设下来假定这方程.

(当磁场存在时,则 $\boldsymbol{H}$ 可取式(27.9) 所给的值).

薛定谔方程的最重要的特性是在导数$\frac{\partial\psi}{\partial t}$ 的前面有虚数单位存在. 在古典物理中,对于时间的一次方程不具有周期性的解 —— 它描述不可逆过程,例如散射、导热①. 由于$\frac{\partial\psi}{\partial t}$ 的系数是虚数,则薛定谔方程虽然是对于时间的一次导数的方程,但是却具有周期性的解.

由于这个原因,一般说来波函数 ψ 是复数. 在古典理论中的波也有用复数来表出的

$$u = 常数 \cdot e^{i(\omega t - kx)}$$

但到底还只是取 u 的实数部分或虚数部分. 例如(弦线的),质点的实际移动是

$$u' = 常数 \cdot \sin(\omega t - kx)$$

这里引入 i 只是为了计算上的方便.

在量子力学中情况就不同. 如果取德布罗意波的实数部分或虚数部分如

$$\psi' = N\sin\frac{Et - p_x x - p_y y - p_z z}{h}$$

来代替德布罗意波 ψ,那就不能求得使 ψ' 适合的对于时间的一次方程,并使这方程居然与德布罗意关系

$$\omega = \frac{F}{h}, k = \frac{p}{h}$$

并存.

所提出的与薛定谔方程有关的问题:"设 $\psi(x,0)$ 是已知的,试求 $\psi(x,t)$",只在 $\psi(x,0)$ 能和某一种一定的物理条件单一地对比着的时候,这问题才有意义.

但是这种对比不是平凡的,因为由实验我们能确定的只是某种测量结果的几率,而丝毫不能确定波函数本身. 波函数按其本身的性质是不能测量的数量(注意 ψ 与 $\psi' = a\psi$(此处 a 是任意常数) 表示同一态).

所以我们只能承认,按照几率的测量有可能算得波函数(差一不重要的常定的乘数 a). 但是几率只确定 $|\psi(x)|^2$ 或 ψ 按任何算符的本征函数的展开式中的振幅平方 $|c_n|^2$. $|\psi(x)|^2$ 或 $|c_n|^2$ 的值只限制波函数的可能选择,但并不确定这些波函数,因为 $\psi(x)$ 或 c_n 的周相在这情况下还未知道②. 因此,我们

---

① 当然这种微分方程的解的性质也与边界条件有关. 提出所说的对比,我们意指 $U(x,y,z)$ 与边界条件都是与时间无关的情况.

② 当预先知道波函数是实数的情况时,则波函数可从几率的测量来决定. 在这情况中 $|\psi(x)|^2 = \psi^2(x)$,因此 $\psi(x) = \pm\sqrt{w(x)}$,其中 $w(x)$ 是几率密度.

没有办法用几率的测量来唯一地确定波函数.

由这种情况引出的结论:原始态不是由波函数来测定的,而是由组成完全集合的力学变数 L,M,N 来测定的.知道了这些力学变数的值就可以利用量子力学的数学工具来计算原始波函数.

实际上,如果在时间 $t=0$ 时测得这些数量的值 L,M,N,则我们可以断定原始波函数是有本征值 L,M,N 的算符 $\boldsymbol{L},\boldsymbol{M},\boldsymbol{N}$ 的共同本征函数①.

照这方法,所有确定波函数的问题归结为要知道组成全集合的是什么样的数量.

后面将指出这些数量应该具有下列特性:(1)它们是可以同时测量的;(2)它们的数目等于体系的自由度的数目;(3)它们是彼此无关的.

注意更进一步的推广,我们将认为波函数是 f 个变数的函数(具有 f 自由度的体系).

对于我们有关的函数是本征函数,因此是属于在 f 度空间的完全正交函数系.

每一个这种函数是由 f 个参数 $\alpha,\beta,\gamma,\cdots$(函数的"序数")来表征的②.

如果这种函数 $\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\cdots}(x,y,z,\cdots)$ 是算符 $\boldsymbol{L},\boldsymbol{M},\boldsymbol{N},\cdots$ 的本征函数,则本征值 $L,M,N,\cdots$ 将是这些参数的函数.我们将有

$$\begin{aligned} L\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\cdots} &= L(\alpha,\beta,\gamma,\cdots)\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\cdots} \\ M\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\cdots} &= M(\alpha,\beta,\gamma,\cdots)\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\cdots} \\ N\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\cdots} &= N(\alpha,\beta,\gamma,\cdots)\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\cdots} \\ &\vdots \end{aligned} \tag{28.5}$$

这些方程将是相容的,如果

$$[\boldsymbol{L},\boldsymbol{M}]=[\boldsymbol{L},\boldsymbol{N}]=[\boldsymbol{M},\boldsymbol{N}]=\cdots=0 \tag{28.6}$$

即数量 $L,M,N,\cdots$ 是可以同时测定的.其次,如果要由 $L,M,N,\cdots$ 的测量来确定参数 $\alpha,\beta,\gamma,\cdots$,则必须有 f 个这种方程

$$L=L(\alpha,\beta,\gamma,\cdots),M=M(\alpha,\beta,\gamma,\cdots),N=N(\alpha,\beta,\gamma,\cdots),\cdots \tag{28.7}$$

在这情况下,没有一个方程可以由另一个方程推得,即数量 $L,M,N,\cdots$ 必须是互不相关的.

---

① 例如,原始态是由粒子的已知冲量 $\boldsymbol{p}$ 来标志的(在这种情况中 $L=p_x,M=p_y,N=p_z$),则 $\psi(\boldsymbol{r},0)=\psi_{\boldsymbol{p}}(x)$ 是属于冲量 $\boldsymbol{p}$ 的德布罗意平面波.

② 这些参数可以是连续的也可以是断续的.在简单的变数可分开的情况中,这种函数可有 $\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\cdots}(x,y,z,\cdots)=u_\alpha(x)v_\beta(y)w_\gamma(z)\cdots$ 的形式,参阅 R. Courantund D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik,第一册.

§29 粒子数目的守恒

由薛定谔方程可以推得粒子数目的守恒定律,这定律可用下列连续性方程来表示

$$\frac{\partial w}{\partial t}+\operatorname{div} \boldsymbol{J}=0 \tag{29.1}$$

其中 w 是在点 x,y,z 的粒子数目的平均密度,而 $\boldsymbol{J}$ 是粒子流的平均密度.

为了要求得这方程,首先我们取简单势能的薛定谔方程(28.4)

$$\mathrm{i}h\frac{\partial \psi}{\partial t}=-\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2\psi+U\psi \tag{29.2}$$

对于共轭复数函数的方程是

$$-\mathrm{i}h\frac{\partial \psi^*}{\partial t}=-\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2\psi^*+U\psi^* \tag{29.2'}$$

用 ψ^* 乘方程(29.2),又用 ψ 乘方程(29.2′),再用第一结果减去第二结果,使得

$$\mathrm{i}h\left(\psi^*\frac{\partial \psi}{\partial t}+\psi\frac{\partial \psi^*}{\partial t}\right)=-\frac{h^2}{2\mu}(\psi^*\nabla^2\psi-\psi\nabla^2\psi^*)$$

这等式可以写成

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi)=\frac{\mathrm{i}h}{2\mu}\operatorname{div}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*) \tag{29.3}$$

$\psi^*\psi$ 是几率密度 ω

$$w=\psi^*\psi \tag{29.4}$$

如果用 $\boldsymbol{J}$ 表示向量

$$\boldsymbol{J}=\frac{\mathrm{i}h}{2\mu}(\psi\nabla\psi^*-\psi^*\nabla\psi) \tag{29.5}$$

则方程(29.3) 可写为下列形式

$$\frac{\partial w}{\partial t}+\operatorname{div}\boldsymbol{J}=0 \tag{29.6}$$

由此得出向量 $\boldsymbol{J}$ 是几率流密度向量.方程(29.6) 将有更明确的意义,如果注意 $w=\psi^*\psi$ 可以认为是粒子的平均密度.于是 $\boldsymbol{J}$ 可以认为在 1 s 内经过 1 cm^2 面积的粒子的平均流量.依照这点,方程(29.6) 应该认为是粒子数目守恒定律.特别地,将式(29.6) 按某一有限体积 V 积分,并利用高斯定理,我们便得

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_V w\mathrm{d}v=-\int_V \operatorname{div}\boldsymbol{J}\mathrm{d}v=-\int_S J_n\mathrm{d}s \tag{29.7}$$

式中最后积分是对包含体积 V 的面 S 取的.把取积分的体积推广至全部空间

$(V \to \infty)$，并注意波函数 ψ 以及流密度 $\boldsymbol{J}$ 在无限远的面上趋向零①，我们求得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{\infty} w\mathrm{d}v = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{\infty} \psi^{*}\psi\mathrm{d}v = 0 \tag{29.8}$$

即在空间某处找得粒子的总几率与时间无关. 因此，粒子数目是不变的. 同时式(29.8) 证实了波函数的规格化在时间过程中是不变的. 这情况我们在 §10 中提起过.

用粒子质量 μ 去乘 $\boldsymbol{J}$ 与 w

$$\rho_{\mu} = \mu \cdot w = \mu \mid \psi \mid^{2}, \boldsymbol{J}_{\mu} = \frac{\mathrm{i}h}{2}(\psi\nabla\psi^{*} - \psi^{*}\nabla\psi) \tag{29.9}$$

于是 ρ_{μ} 的意义是物质(质量) 的平均密度，而 $\boldsymbol{J}_{\mu}$ 是物质(质量) 流的平均密度. 从式(29.6) 得出这些数量遵守连续性方程

$$\frac{\partial\rho_{\mu}}{\partial t} + \operatorname{div}\boldsymbol{J}_{\mu} = 0 \tag{29.10}$$

即在某一无限小的区域中平均质量的改变是和经过限制这区域的面向内流或向外流的质量有关的.

同样地，用电荷 e 去乘 w 和 $\boldsymbol{J}$，我们便得电荷的平均密度和电流的平均密度

$$\rho_{e} = e \cdot w = e \mid \psi \mid^{2}, \boldsymbol{J}_{e} = \frac{\mathrm{i}eh}{2\mu}(\psi\nabla\psi^{*} - \psi^{*}\nabla\psi) \tag{29.11}$$

对于这两值，我们又得到连续性方程

$$\frac{\partial\rho_{e}}{\partial t} + \operatorname{div}\boldsymbol{J}_{e} = 0 \tag{29.12}$$

方程(29.10) 与式(29.12) 表示在量子力学中的质量守恒定律与电荷守恒定律.

如果把波函数 ψ 表为下列形式

$$\psi = u\mathrm{e}^{\mathrm{i}\Theta} \tag{29.13}$$

其中 u 是实振幅，Θ 是实周相，则把式(29.13) 代入式(29.5) 后便得

$$\boldsymbol{J} = \frac{h}{\mu}u^{2}\nabla\Theta \tag{29.5'}$$

由于 u^{2} 就是密度 w，则数量 $\frac{h}{\mu}\nabla\Theta$ 可以认为是在点 x, y, z 的平均速度

$$\boldsymbol{v} = \frac{h}{\mu}\nabla\Theta \tag{29.14}$$

而数量 $\frac{h}{\mu}\Theta$ 称为速度势.

---

① 当函数 ψ 不可积时，积分 $\int J_{n}\mathrm{d}s$ 甚至在无穷远的表面上也不能变为零. 在物理学上，这表示从无限远来的或到无限远去的粒子流的存在.

从特别明显形式下的公式(29.5′),流密度 $\boldsymbol{J}$ 只是当态用复数波函数描述时(除了 $\Theta=$常数)才不等于零.

用向量势 $\boldsymbol{A}$ 所描述的磁场 $\vec{\mathscr{H}}$($\vec{\mathscr{H}}=\mathrm{rot}\ \boldsymbol{A}$)存在时,对于流密度 $\boldsymbol{J}$ 的公式应该要有所改变①. 这就是说,当磁场存在的时候,表示流密度的公式(29.5)要代以

$$\boldsymbol{J}=\frac{\mathrm{i}h}{2\mu}(\psi\nabla\psi^*-\psi^*\nabla\psi)-\frac{e}{\mu c}\boldsymbol{A}\psi^*\psi \tag{29.5″}$$

要得到这公式,只要在薛定谔方程(28.3)中代以在任何电磁场中运动的哈密顿算符式(27.9). 代入后,我们求得在这情况下的薛定谔方程

$$\mathrm{i}h\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2\psi+\frac{\mathrm{i}eh}{\mu c}\boldsymbol{A}\nabla\psi+\frac{\mathrm{i}eh}{2\mu c}\mathrm{div}\ \boldsymbol{A}\psi+$$

$$\frac{e^2}{2\mu c^2}\boldsymbol{A}^2\psi+eV\psi+U\psi \tag{29.15}$$

对于共轭函数

$$-\mathrm{i}h\frac{\partial\psi^*}{\partial t}=-\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2\psi^*-\frac{\mathrm{i}eh}{\mu c}\boldsymbol{A}\nabla\psi^*-\frac{\mathrm{i}eh}{2\mu c}\mathrm{div}\ \boldsymbol{A}\psi^*+$$

$$\frac{e^2}{2\mu c^2}\boldsymbol{A}^2\psi^*+eV\psi^*+U\psi^* \tag{29.16}$$

再用 ψ^* 乘方程(29.15),用 ψ 乘方程(29.16),并用第一个结果减去第二个结果. 于是得到

$$\mathrm{i}h\frac{\partial(\psi^*\psi)}{\partial t}=-\frac{h^2}{2\mu}\mathrm{div}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)+\frac{\mathrm{i}eh}{\mu c}\{\mathrm{div}\ \boldsymbol{A}(\psi^*\psi)+$$

$$\boldsymbol{A}(\psi^*\nabla\psi+\psi\nabla\psi^*)\}$$

在大括号中的式子可以由下式变换

$$\mathrm{div}\ \boldsymbol{A}(\psi^*\psi)+\boldsymbol{A}(\psi^*\nabla\psi+\psi\nabla\psi^*)=\mathrm{div}\ \boldsymbol{A}(\psi^*\psi)+\boldsymbol{A}\nabla(\psi^*\psi)=\mathrm{div}(\boldsymbol{A}\psi^*\psi)$$

把这结果代入前面的对于 $\frac{\partial(\psi^*\psi)}{\partial t}$ 的式子内,并除以 $\mathrm{i}h$,我们得到

$$\frac{\partial(\psi^*\psi)}{\partial t}+\mathrm{div}\left\{\frac{\mathrm{i}h}{2\mu}(\psi\nabla\psi^*-\psi^*\nabla\psi)-\frac{e}{\mu c}\boldsymbol{A}\psi^*\psi\right\}=0 \tag{29.17}$$

这就是当由向量势 $\boldsymbol{A}$ 描写的磁场存在时的连续性方程. 在大括号中的式子应是流密度 $\boldsymbol{J}$,它与式(29.5″)相符.

连续性方程的正确性与哈密顿量 $\boldsymbol{H}$ 的自轭性是有密切的联系的. 在导出式(29.5)与式(29.17)时,哈密顿算符的这种特性是不明显地被我们利用了的. 在附录Ⅷ中将详细地讨论这一方面的事情,并指出怎样从算符 $\boldsymbol{H}$ 的自轭性

---

① 这种改变是由于磁场存在时,算符 $\boldsymbol{P}_x,\boldsymbol{P}_y,\boldsymbol{P}_z$ 是广义冲量的算符,而不是平常冲量(质量与速度的乘积)的算符. 在古典力学中也有同样的情形. 参阅附录Ⅵ,公式(10).

的条件推出波函数在无穷远与奇异点上的行为(参看 §20),这种行为保证连续性方程在全部空间内的正确性.

§30 定 态

可变外场不存在的哈密顿算符 $\boldsymbol{H}$ 与时间无关,并和总能算符 $\boldsymbol{H}(x)$ 相符合.在这情况中的薛定谔方格

$$\mathrm{i}h\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t}=\boldsymbol{H}(x)\psi(x,t) \tag{30.1}$$

有重要的解,这解可用分开变数 x 与 t 的方法求得

$$\psi(x,t)=\psi(x)f(t) \tag{30.2}$$

把式(30.2) 代入式(30.1),并用 E 表示变数分解常数,我们便得

$$\mathrm{i}h\frac{\partial f}{\partial t}=Ef \tag{30.3}$$

$$\boldsymbol{H}(x)\psi(x)=E\psi(x) \tag{30.4}$$

解第一个方程,我们有

$$f(t)=\text{常数}\cdot\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{Et}{h}} \tag{30.5}$$

至于第二个方程,可以看出是和能量算符 $\boldsymbol{H}$ 的本征函数的方程符合的①.如果用 $\psi_n(x)$ 来标记这些函数,而用 E_n 来标记本征值(为确定起见,我们取断续能谱的情况),那么最后解式(30.2) 可以写为

$$\psi_n(x,t)=\psi_n(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_nt}{h}} \tag{30.6}$$

由此得到,具有确定能量 $E_n(\overline{\Delta E^2}=0)$ 的态对于时间有谐和的关系,而频率是等于

$$\omega_n=\frac{E_n}{h} \tag{30.7}$$

这结果就是把原先应用在自由运动中的德布罗意关系 $E=h\omega$ 推广到任何体系上去.根据这里所说明的理由,具有确定能量值的态式(30.6) 称为定态.方程(30.4) 就称为定态的薛定谔方程.由于方程(30.1) 的直线性,其普遍解 $\psi(x,t)$ 可以表为具有任意的但常定的振幅的定态的叠加,即

$$\psi(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\psi_n(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_nt}{h}} \tag{30.8}$$

振幅 c_n 可由原始函数 $\psi(x,0)$ 来确定.实际上,由于函数 ψ_n 的正交性,我们有

---

① 从普遍方程(20.2) 可以得到方程(30.4),如果在式(20.2) 中命 $\boldsymbol{L}=\boldsymbol{H},L=E$.

$$c_n = \int \psi(x,0)\psi_n(x)\mathrm{d}x \tag{30.9}$$

现在计算在第 n 定态中粒子的位置几率 $w_n(x,t)$ 和流密度 $\boldsymbol{J}_n(x,t)$. 按照式(29.4),(29.5),我们有

$$w_n(x,t) = |\ \psi_n(x,t)\ |^2 = \psi_n^*(x,t)\psi_n(x,t)$$

$$\boldsymbol{J}_n(x,t) = \frac{\mathrm{i}h}{2\mu}(\psi_n(x,t)\nabla\psi_n^*(x,t) - \psi_n^*(x,t)\nabla\psi_n(x,t))$$

用式(30.6)$\psi_n(x,t)$ 的值代入此二式,我们求得

$$w_n(x,t) = w_n(x,0) \tag{30.10}$$

$$\boldsymbol{J}_n(x,t) = \boldsymbol{J}_n(x,0) \tag{30.11}$$

即在定态中粒子的位置几率和流密度是与时间无关的.

由此(注意式(29.11)) 也引出,在这些态中,电荷的平均密度 ρ_e 和电流的平均密度 $\boldsymbol{J}_e$ 是与时间无关的.

这样,从电的观点上看,具有确定的能量 $E_n(\overline{\Delta E^2}=0)$ 的态的体系是具有静止地分布着的电荷和具有常定电流的体系.

定态的性质将更完善,如果我们请读者再注意这点:在定态中找得某力学数量的任何值 L(不明显地与时间有关的值) 的几率 $w(L)$ 是与时间无关的. 因此平均值 $\bar{L}$ 是常数. 要证明这点,我们可用公式(22.14)

$$w(L) = |\ c(L)\ |^2$$

其中 $c(L)$ 是按照表示数量 L 的算符 $\boldsymbol{L}$ 的本征函数 $\psi_L(x)$ 展开 $\psi(x,t)$ 时的振幅. 根据式(21.16),对于定态 $\psi_n(x,t)$ 式(30.6),我们有

$$c(L) = \int \psi_L^*(x)\psi_n(x,t)\mathrm{d}x = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_n t}{h}}\int \psi_L^*(x)\psi_n(x,t)\mathrm{d}x$$

因此

$$w(L) = |\ c(L)\ |^2 = |\ \int \psi_L^*(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x\ |^2 = \text{常数} \tag{30.12}$$

力学量在时间上的改变

第5章

§31 算符对于时间的导数

薛定谔方程可以用来建立一个简单的规则，用这规则可以计算某一力学量在无限短的时间间隔内的平均值的改变，换言之，计算某数量 L 的平均值 $\bar{L}$ 对于时间的导数 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\bar{L}$.

这导数的物理意义是这样的：假定在时间 t 时我们有由波函数 $\psi(x,t)$ 来描述的态. 在这态中进行数量 L 的测量. 我们得到个别测量结果 $L',L'',L''',\cdots$. 许多次数的测量的平均值是 $\bar{L}(t)$，并可由下式算得

$$\bar{L}(t)=\int\psi^*(x,t)\cdot\boldsymbol{L}\psi(x,t)\mathrm{d}x \tag{31.1}$$

我们在与 t 相近的时间 $t'=t+\Delta t$ 进行另一系列的观察. 我们得到一系列新的结果①. 这些结果的平均值将与前者不同，因为在 t 时态是改变了的，而同样的结果将在另一种几率下得到. 由于这些数量显然是与时间有关的，因此可以认为可能值 $L',L'',L''',\cdots$ 将随时间改变. 用 $\bar{L}(t+\Delta t)$ 表示在 $t+\Delta t$ 时测量的平均结果，于是

---

① 在已知时间内测定任何数量的值可以引致微观粒子的态的改变. 所以在时间 t 与 $t+\Delta t$ 这样来详细地做二系列测量. 我们有在态 $\psi(x,t)$ 中 N(大数) 个独立样品的系综. 我们把 N 分为两大组 N' 与 N''. 在时间 t 时，我们在第一组 N' 个粒子中做测量而得 $\bar{L}(t)$(在这情况下，这些样品的态一般说来是改变了的，这态已不能用 $\psi(x,t)$ 来描写). 然后在 $t+\Delta t$ 时我们在第一次未曾量过的 N'' 个样品的组中做测量. 由此可测得 $\overline{L(t+\Delta t)}$.

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\bar{L})=\lim_{\Delta t\to 0}\frac{\bar{L}(t+\Delta t)-\bar{L}(t)}{\Delta t} \tag{31.2}$$

我们来计算这导数. 把式(31.1) 对时间微分,我们得到

$$\frac{\mathrm{d}\bar{L}}{\mathrm{d}t}=\int\psi^{*}\,\frac{\partial \boldsymbol{L}}{\partial t}\psi\,\mathrm{d}x+\int\frac{\partial\psi^{*}}{\partial t}\boldsymbol{L}\psi\,\mathrm{d}x+\int\psi^{*}\,\boldsymbol{L}\,\frac{\partial\psi}{\partial t}\mathrm{d}x \tag{31.3}$$

显然第一项是$\frac{\partial L}{\partial t}$ 的平均值,这项等于零如果 L 不明显地与时间有关. 后面两项,我们可以利用薛定谔方程(28.3) 来化简. 即从式(28.3) 我们有

$$\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{1}{\mathrm{i}h}\boldsymbol{H}\psi$$

$$\frac{\partial\psi^{*}}{\partial t}=-\frac{1}{\mathrm{i}h}\boldsymbol{H}^{*}\psi^{*}$$

把这些式子代入式(31.3) 中,我们求得

$$\frac{\mathrm{d}\bar{L}}{\mathrm{d}t}=\overline{\frac{\partial L}{\partial t}}-\frac{1}{\mathrm{i}h}\int(\boldsymbol{H}^{*}\psi^{*})(\boldsymbol{L}\psi)\mathrm{d}x+\frac{1}{\mathrm{i}h}\int\psi^{*}(\boldsymbol{LH}\psi)\mathrm{d}x$$

我们利用算符 $\boldsymbol{H}$ 的自轭性来变换第一积分. 令 $\psi^{*}=u_1^{*}$,$\boldsymbol{L}\psi=u^{2}$,并根据自轭性式(18.7),我们求得

$$\int(\boldsymbol{H}^{*}\psi^{*})(\boldsymbol{L}\psi)\mathrm{d}x=\int u_2\boldsymbol{H}^{*}u_1^{*}\,\mathrm{d}x=\int u_1^{*}\,\boldsymbol{H}u_2\mathrm{d}x=\int\psi^{*}(\boldsymbol{HL}\psi)\mathrm{d}x$$

把这式子代入$\frac{\mathrm{d}\bar{L}}{\mathrm{d}t}$ 的式子中,我们求得

$$\frac{\mathrm{d}\bar{L}}{\mathrm{d}t}=\overline{\frac{\partial L}{\partial t}}+\frac{1}{\mathrm{i}h}\int\psi^{*}(\boldsymbol{LH}-\boldsymbol{HL})\psi\mathrm{d}x \tag{31.4}$$

我们引入标记

$$[\boldsymbol{H},\boldsymbol{L}]=\frac{1}{\mathrm{i}h}(\boldsymbol{LH}-\boldsymbol{HL}) \tag{31.5}$$

算符$\frac{1}{\mathrm{i}h}(\boldsymbol{LH}-\boldsymbol{HL})$ 称为量子布阿松括号①. 这标记可以用来把式(31.4) 写成下列形式

$$\frac{\mathrm{d}\bar{L}}{\mathrm{d}t}=\overline{\frac{\partial L}{\partial t}}+\overline{[H,L]} \tag{31.6}$$

我们见到,平均值 $\bar{L}$ 对于时间的导数是算符

$$\frac{\partial \boldsymbol{L}}{\partial t}+[\boldsymbol{H},\boldsymbol{L}]$$

所表示的数量的平均值.

所以后面的算符可以认为是算符 $\boldsymbol{L}$ 所表示的数量 L 对于时间的导数$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}t}$ 的

① 这名词是从古典力学中取来的. 参阅附录 Ⅵ,公式(4).

算符$\frac{d\boldsymbol{L}}{dt}$

$$\frac{d\boldsymbol{L}}{dt}=\frac{\partial \boldsymbol{L}}{\partial t}+[\boldsymbol{H},\boldsymbol{L}] \tag{31.7}$$

从这对于时间的导数$\frac{dL}{dt}$的算符的定义导出

$$\frac{d}{dt}(\overline{L})=\overline{\frac{dL}{dt}}=\int \psi^{*}\cdot\frac{d\boldsymbol{L}}{dt}\psi\cdot dx \tag{31.8}$$

即平均值对于时间的导数等于对于时间的导数的平均值.

如果数量L不明显地与时间有关,则公式(31.6),(31.7)可化简为

$$\overline{\frac{dL}{dt}}=\overline{[\boldsymbol{H},\boldsymbol{L}]} \tag{31.9}$$

$$\frac{d\boldsymbol{L}}{dt}=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{L}] \tag{31.10}$$

最后我们还要请读者注意,在计算算符的乘积或和对于时间的导数时,用量子布阿松括号可以得出与计算平常导数相似的公式(但遵守因数的次序).实际上,不难见到,如果$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{A}+\boldsymbol{B}$,则

$$\frac{d\boldsymbol{L}}{dt}=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{A}+\boldsymbol{B}]=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{A}]+[\boldsymbol{H},\boldsymbol{B}]=\frac{d\boldsymbol{A}}{dt}+\frac{d\boldsymbol{B}}{dt} \tag{31.11}$$

如果$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{AB}$,则

$$\frac{d\boldsymbol{L}}{dt}=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{AB}]=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{A}]\boldsymbol{B}+\boldsymbol{A}[\boldsymbol{H},\boldsymbol{B}]=\frac{d\boldsymbol{A}}{dt}\boldsymbol{B}+\boldsymbol{A}\frac{d\boldsymbol{B}}{dt} \tag{31.12}$$

§32 量子力学中的运动方程·恩费斯脱定理

现在我们来求冲量和坐标对于时间改变的定律.

冲量和坐标是不明显地与时间有关的数量.所以按照式(31.10),这些数量对于时间的导数算符可以简单地用量子布阿松括号来表示,即结果可用这些数量本身的算符与所考虑的力学体系的哈密顿算符$\boldsymbol{H}$来表示.

我们用$\boldsymbol{X},\boldsymbol{Y},\boldsymbol{Z}$与$\boldsymbol{P}_x,\boldsymbol{P}_y,\boldsymbol{P}_z$来表示笛卡儿坐标$x,y,z$的算符和冲量$p_x,p_y,p_z$的算符①.哈密顿算符一般说来是这些算符和时间$t$的函数

$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{H}(\boldsymbol{P}_x,\boldsymbol{P}_y,\boldsymbol{P}_z,\boldsymbol{X},\boldsymbol{Y},\boldsymbol{Z},t) \tag{32.1}$$

再用$\frac{d\boldsymbol{X}}{dt},\frac{d\boldsymbol{Y}}{dt},\frac{d\boldsymbol{Z}}{dt}$表示坐标对于时间的导数的算符,即速度在坐标轴上的投

① 我们限于考虑在笛卡儿坐标系中的运动.关于在曲线坐标系中的方程可参阅附录Ⅶ.

射的算符，而用$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_x}{\mathrm{d}t}$，$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_y}{\mathrm{d}t}$，$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_z}{\mathrm{d}t}$表示冲量投射对于时间的导数的算符.

在式(31.10)中的$\boldsymbol{L}$代以$\boldsymbol{X},\boldsymbol{Y},\boldsymbol{Z},\boldsymbol{P}_x,\boldsymbol{P}_y,\boldsymbol{P}_z$，我们得到要求的算符方程

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{X}}{\mathrm{d}t}=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{X}],\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Y}}{\mathrm{d}t}=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{Y}],\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Z}}{\mathrm{d}t}=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{Z}] \tag{32.2}$$

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_x}{\mathrm{d}t}=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{P}_x],\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_y}{\mathrm{d}t}=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{P}_y],\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_z}{\mathrm{d}t}=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{P}_z] \tag{32.2'}$$

这些算符方程完全与古典哈密顿方程相似，所以称为量子哈密顿方程①.

在古典力学中，方程(32.2)(对于坐标的导数)建立速度和冲量之间的关系，而方程(32.2′)(冲量的导数)表示冲量对于时间的改变规律. 量子哈密顿方程也具有同样的意义. 为了要证明这点，必须把式(32.2)，(32.2′)中的布阿松括号展成明显的形式. 为了简单起见，我们考虑磁场不存在的情况. 在这种情况中，哈密顿算符具有下列形式(参考式(27.2))

$$\boldsymbol{H}=\frac{1}{2\mu}(\boldsymbol{P}_x^2,\boldsymbol{P}_y^2,\boldsymbol{P}_z^2)+U(\boldsymbol{X},\boldsymbol{Y},\boldsymbol{Z},t) \tag{32.3}$$

把波函数作为粒子的坐标x,y,z与时间t的函数，我们有算符的表式如下

$$\boldsymbol{X}=x,\boldsymbol{Y}=y,\boldsymbol{Z}=z$$

$$\boldsymbol{P}_x=-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial x},\boldsymbol{P}_y=-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial y},\boldsymbol{P}_z=-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial z} \tag{32.4}$$

现在我们来计算算符$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{X}}{\mathrm{d}t}$. 我们有

$$[\boldsymbol{H},\boldsymbol{X}]=\frac{1}{\mathrm{i}h}(\boldsymbol{X}\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}\boldsymbol{X})=\frac{1}{2\mu\mathrm{i}h}(\boldsymbol{X}\boldsymbol{P}_x^2-\boldsymbol{P}_x^2\boldsymbol{X}) \tag{32.5}$$

因为$\boldsymbol{X}$与$\boldsymbol{P}_y,\boldsymbol{P}_z,U(x,y,z,t)$是可以互换的. 算符$\boldsymbol{X}$与$\boldsymbol{P}_x$的对易规则式(24.2)给出

$$\boldsymbol{P}_x^2\boldsymbol{X}=\boldsymbol{P}_x(\boldsymbol{P}_x\boldsymbol{X})=\boldsymbol{P}_x(\boldsymbol{X}\boldsymbol{P}_x-\mathrm{i}h)=(\boldsymbol{P}_x\boldsymbol{X})\boldsymbol{P}_x-\mathrm{i}h\boldsymbol{P}_x=$$
$$(\boldsymbol{X}\boldsymbol{P}_x-\mathrm{i}h)\boldsymbol{P}_x-\mathrm{i}h\boldsymbol{P}_x=\boldsymbol{X}\boldsymbol{P}_x^2-2\mathrm{i}h\boldsymbol{P}_x \tag{32.6}$$

把这式代入(32.5)中，我们求得

$$[\boldsymbol{H},\boldsymbol{X}]=\frac{1}{\mu}\boldsymbol{P}_x \tag{32.7}$$

显然对于y,z，我们得到相似的结果，所以

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{X}}{\mathrm{d}t}=\frac{\boldsymbol{P}_x}{\mu},\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Y}}{\mathrm{d}t}=\frac{\boldsymbol{P}_y}{\mu},\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Z}}{\mathrm{d}t}=\frac{\boldsymbol{P}_z}{\mu} \tag{32.8}$$

即速度算符等于冲量算符除以粒子的质量μ，换言之，速度算符和冲量算符之

① 参阅附录Ⅵ，方程(7).

间的关系正如在古典力学中的速度和冲量之间的关系.

现在我们来求算符$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_x}{\mathrm{d}t}$. 从式(32.2′) 与式(24.4),我们有

$$[\boldsymbol{H},\boldsymbol{P}_x]=\frac{1}{\mathrm{i}h}(\boldsymbol{P}_x\boldsymbol{U}-\boldsymbol{U}\boldsymbol{P}_x)=-\frac{\partial \boldsymbol{U}}{\partial x} \tag{32.9}$$

即

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_x}{\mathrm{d}t}=-\frac{\partial \boldsymbol{U}}{\partial x},\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_y}{\mathrm{d}t}=-\frac{\partial \boldsymbol{U}}{\partial y},\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_z}{\mathrm{d}t}=-\frac{\partial \boldsymbol{U}}{\partial z} \tag{32.10}$$

$-\frac{\partial \boldsymbol{U}}{\partial x},-\frac{\partial \boldsymbol{U}}{\partial y},-\frac{\partial \boldsymbol{U}}{\partial z}$ 不是别的,而是力的投射的算符①. 因此式(32.10) 可以写为

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_x}{\mathrm{d}t}=\boldsymbol{F}_x,\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_y}{\mathrm{d}t}=\boldsymbol{F}_y,\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_z}{\mathrm{d}t}=\boldsymbol{F}_z \tag{32.11}$$

即冲量对于时间的导数的算符等于力的算符. 所以式(32.10) 可以作为在算符形式下的牛顿方程.

如果我们计算在任何态 ψ 中的数量$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, $\frac{\mathrm{d}p_x}{\mathrm{d}t}$, 等等的平均值,则根据式(31.8),从式(32.8) 与式(32.10) 我们得到

$$\overline{\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\bar{x})=\frac{1}{\mu}\bar{p}_x \tag{32.12}$$

$$\overline{\frac{\mathrm{d}p_x}{\mathrm{d}t}}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\bar{p}_x)=-\overline{\frac{\partial U}{\partial x}}=\bar{F}_x \tag{32.13}$$

等. 换言之,平均坐标 $\bar{x}$ 对于时间的导数等于平均冲量除以粒子的质量,又平均衡量 $\bar{p}_x$ 对于时间的导数等于平均力 $\bar{F}_x$.

等式(32.12),(32.13) 在展开形式下是

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\psi^*\,x\psi\,\mathrm{d}x=\frac{1}{\mu}\int\psi^*\,\boldsymbol{P}_x\psi\,\mathrm{d}x \tag{32.12′}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\psi^*\,\boldsymbol{P}_x\psi\,\mathrm{d}x=-\int\psi^*\,\frac{\partial U}{\partial x}\psi\,\mathrm{d}x \tag{32.13′}$$

它们称为恩费斯脱定理. 将式(32.12) 按时间微分,并从式(32.12),(32.13) 消去$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\bar{p}_x)$,我们得到量子牛顿方程

$$\mu\,\frac{\mathrm{d}^2\bar{x}}{\mathrm{d}t^2}=-\overline{\frac{\partial U}{\partial x}}=\bar{F}_x \tag{32.14}$$

---

① 这些算符简单地是坐标的函数.

§33 运动积分

我们在量子力学中也像在古典力学中一样有运动积分. 数量 L 是运动积分,如果

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{L}}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial \boldsymbol{L}}{\partial t}+[\boldsymbol{H},\boldsymbol{L}]\equiv 0 \tag{33.1}$$

我们特别感兴趣的情况是当 L 不明显地与时间有关系的时候,这时式(33.1)成为

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{L}}{\mathrm{d}t}=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{L}]\equiv 0 \tag{33.2}$$

即对于(不明显地与时间有关的)运动积分量子布阿松括号等于零.

由公式(33.1),(33.2)得到运动积分的平均值与时间无关

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\bar{L})=0 \tag{33.3}$$

现在我们来证明,在时间 t 时找得运动积分的任何一数值(好比说等于 L_n)的几率 $w(L_n,t)$ 是与时间无关的①.

因为算符 $\boldsymbol{L}$ 与 $\boldsymbol{H}$ 是可对易的,则它们具有共同的本征函数 $\psi_n(x)$

$$\boldsymbol{L}\psi_n=L_n\psi_n \tag{33.4}$$

$$\boldsymbol{H}\psi_n=E_n\psi_n \tag{33.4'}$$

我们用本征函数 ψ_n 把任意态 $\psi(x,t)$ 展开. 这些本征函数是定态的函数,所以(参阅式(30.8))

$$\psi(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\psi_n(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_n t}{\hbar}} \tag{33.5}$$

或

$$\psi(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n(t)\psi_n(x) \tag{33.6}$$

其中

$$c_n(t)=c_n\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_n t}{\hbar}}=c_n(0)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_n t}{\hbar}} \tag{33.7}$$

展开式(33.6)是 $\psi(x,t)$ 按照算符 $\boldsymbol{L}$ 的本征函数来展开的开展式,所以

$$w(L_n,t)=|\,c_n(t)\,|^2=|\,c_n(0)\,|^2=\text{常数} \tag{33.8}$$

运动积分的形式是与力场的性质有关的,而粒子就是在这力场中运动着的. 对于自由运动,力函数 $U(x,y,z,t)=0$,并且哈密顿算符将等于

---

① 这指不明显地与时间有关的运动积分.

$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{T}=\frac{1}{2\mu}(\boldsymbol{P}_x^2+\boldsymbol{P}_y^2+\boldsymbol{P}_z^2) \tag{33.9}$$

这情况与古典力学中的情况一样，冲量是运动积分(即守恒量)，实际上

$$[\boldsymbol{H},\boldsymbol{P}_x]=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{P}_y]=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{P}_z]=0 \tag{33.10}$$

亦即

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_x}{\mathrm{d}t}=0,\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_y}{\mathrm{d}t}=0,\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_z}{\mathrm{d}t}=0 \tag{33.11}$$

在有心力场中有面积定律 —— 冲量矩是运动积分. 事实上，在有心力场中，势能 U 是到力心的距离的函数 $U=U(r)$. 所以对于这种情况的哈密顿算符 $\boldsymbol{H}$ 可以写为[参阅式(26.6))

$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{T}_r+\frac{\boldsymbol{M}^2}{2\mu r^2}+U(r) \tag{33.12}$$

冲量矩平方的算符 $\boldsymbol{M}^2$ 和冲量矩的投射量的算符 $\boldsymbol{M}_x,\boldsymbol{M}_y,\boldsymbol{M}_z$ 依照式(25.8) 只与角度 θ,φ 有关，所以这些算符对于与 r 有关的函数不起作用. 此外，在式(33.12) 中的算符 $\boldsymbol{M}^2$ 是可以与算符 $\boldsymbol{M}_x,\boldsymbol{M}_y,\boldsymbol{M}_z$ 对易的(参阅式(25.6)). 所以这四个算符都可与 $\boldsymbol{H}$ 式(33.12) 对易，因此

$$[\boldsymbol{H},\boldsymbol{M}^2]=0,\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}^2}{\mathrm{d}t}=0 \tag{33.13}$$

$$[\boldsymbol{H},\boldsymbol{M}_x]=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{M}_y]=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{M}_z]=0$$

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}_x}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}_y}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}_z}{\mathrm{d}t}=0 \tag{33.14}$$

因此，在有心力场中冲量矩是运动积分.

现在对于哈密顿算符应用等式(33.1). 假定 $\boldsymbol{L}=\boldsymbol{H}$，我们得到

$$\frac{\mathrm{d}(\boldsymbol{H})}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial\boldsymbol{H}}{\partial t}+[\boldsymbol{H},\boldsymbol{H}]=\frac{\partial\boldsymbol{H}}{\partial t} \tag{33.15}$$

如果哈密顿算符不明显地与时间有关，则

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{H}}{\mathrm{d}t}=0 \tag{33.16}$$

但是在这情况中哈密顿算符与总能算符相同. 所以式(33.16) 表明这事实，在与时间无关的力场中总能是运动积分. 换言之，式(33.16) 表明在量子力学中的能量守恒定律.

根据上面所说的运动积分的特性，方程(33.16) 应该在这种意义上去了解：能量的平均值 $\bar{E}$ 以及找得能量的各个可能值 $E=E_n$ 的几率都是与时间无关的①.

---

① 关于量子力学的守恒定律，可参阅 §109.

量子力学对古典力学和光学的关系

第6章

§34 从量子方程到牛顿方程

在§32中所证明的恩费斯脱定理断定在任一态ψ中对于力学量的平均值可以有量子牛顿方程①

$$\mu \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}(\bar{x}) = -\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} \tag{34.1}$$

假定ψ只是在很小的区域Δx内显著地不等于零. 这种态我们叫作波包.

如果x的平均值按照古典牛顿方程而改变,并且如果波包的形状不改变,则波包$|\psi|^2$的运动可以认为遵守牛顿力学的物质点的运动. 一般说来,按照量子力学,这样的运动是不可能得到的. 因为,第一,波包是分散的;第二,在场$U(x)$中要波包的重心$\bar{x}$的运动与物质点的运动相符合,则必须下列等式存在

$$\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} = \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} \tag{34.2}$$

一般说来,后面这一等式是不会实现的. 但是我们可以详细地考虑波包的运动近似地与物质点的运动相符的条件. 坐标x的平均值$\bar{x}$(即波包重心的坐标)是由下列公式来定义的

① 我们只限于一度空间,把这讨论推广到三度空间的情况是没有任何困难的.

$$\bar{x}=\int\psi^{*}\,x\psi\,\mathrm{d}x \tag{34.3}$$

力的平均值是

$$-\overline{\frac{\partial U}{\partial x}}=-\int\psi^{*}\,\frac{\partial U}{\partial x}\psi\,\mathrm{d}x \tag{34.4}$$

令 $x=\bar{x}+\xi$，于是

$$-\overline{\frac{\partial U}{\partial x}}=-\int\psi^{*}(\bar{x}+\xi)\,\frac{\partial U(\bar{x}+\xi)}{\partial\bar{x}}\psi(\bar{x}+\xi)\,\mathrm{d}\xi \tag{34.4'}$$

设在 $|\psi|^{2}$ 显著地不等于零的区域中，$U(x)$ 是变得很慢的变数 x 的函数. 于是 $\frac{\partial U(\bar{x}+\xi)}{\partial\bar{x}}$ 可以按 ξ 的幂展开. 计算这展开式，我们得到

$$-\overline{\frac{\partial U}{\partial x}}=-\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial\bar{x}}\int\psi^{*}\,\psi\mathrm{d}\xi-\frac{1}{1!}\cdot\frac{\partial^{2}U(\bar{x})}{\partial\bar{x}^{2}}\int\psi^{*}\,\xi\psi\,\mathrm{d}\xi-$$

$$\frac{1}{2!}\cdot\frac{\partial^{3}U(\bar{x})}{\partial\bar{x}^{3}}\int\psi^{*}\,\xi^{2}\psi\mathrm{d}\xi-\cdots \tag{34.5}$$

但是

$$\int\psi^{*}\,\psi\mathrm{d}\xi=\int\psi^{*}\,\psi\mathrm{d}x=1$$

$$\int\psi^{*}\,\xi\psi\,\mathrm{d}\xi=\int\psi^{*}\,(x-\bar{x})\psi\mathrm{d}x=0$$

$$\int\psi^{*}\,\xi^{2}\psi\mathrm{d}\xi=\int\psi^{*}\,(x-\bar{x})^{2}\psi\mathrm{d}x=\overline{\Delta x^{2}}$$

所以

$$-\overline{\frac{\partial U}{\partial x}}=-\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial\bar{x}}-\frac{1}{2!}\cdot\frac{\partial^{3}U(\bar{x})}{\partial\bar{x}^{3}}\,\overline{\Delta x^{2}}-\cdots \tag{34.6}$$

由方程(34.1)，我们有

$$\mu\,\frac{\mathrm{d}^{2}\bar{x}}{\mathrm{d}t^{2}}=-\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial\bar{x}}-\frac{1}{2!}\cdot\frac{\partial^{3}U(\bar{x})}{\partial\bar{x}^{3}}\,\overline{\Delta x^{2}}-\cdots \tag{34.7}$$

如果在空间内力场变得很慢，则选择充分狭小的波包 $\overline{\Delta x^{2}}$，我们就可以在这方程中，除第一项外，忽去所有的项. 于是我们求得对于波包重心($\bar{x}$) 的运动的牛顿方程

$$\mu\,\frac{\mathrm{d}^{2}\bar{x}}{\mathrm{d}t^{2}}=-\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial\bar{x}} \tag{34.7'}$$

这式在时间间隔 t 内是正确的，在这时间内方程(34.7) 中的被忽去的项是小的，即至少有条件

$$\left|\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial\bar{x}}\right|\gg\frac{1}{2}\left|\frac{\partial^{3}U(\bar{x})}{\partial\bar{x}^{3}}\right|\overline{\Delta x^{2}} \tag{34.8}$$

确定波包的大小的数量 $\overline{\Delta x^{2}}$ 是时间的函数，并且一般说来，这数量与时间同时

增长(参考后文),即波包分散.所以,即使不等式(34.8)在开始时是适合的,但从某一时候 t 起,这等式可能不成立.但是不等式(34.8)的适合并不表示这粒子的态是和古典的态相符的①.

如果取很狭的波包($\overline{\Delta x^2}$ 小),则照量子力学粒子的平均势能实际上等于在波包中心的质点的势能

$$\overline{U}=\int\psi^* U\psi\,\mathrm{d}x\approx U(\bar{x}) \tag{34.9}$$

但对于动能 T,这不一定是对的.实际上

$$\overline{T}=\frac{\overline{p}^2}{2\mu}=\frac{1}{2\mu}\overline{(p-\overline{p}+\overline{p})^2}=\frac{\overline{\Delta p^2}}{2\mu}+\frac{\overline{p}^2}{2\mu} \tag{34.10}$$

由于海森堡关系

$$\overline{\Delta p^2}\geqslant\frac{h^2}{4\,\overline{\Delta x^2}}$$

所以在式(34.10)中,第一项量子项可能比具有冲量 $\overline{p}$ 运动着的粒子的古典能量大得多.

如果

$$\frac{\overline{p}^2}{2\mu}\gg\frac{\overline{\Delta p^2}}{2\mu}\text{ 或 }\overline{p}^2\gg\frac{h^2}{4\,\overline{\Delta x^2}} \tag{34.11}$$

在式(34.10)中的量子项就可以忽去.因此,粒子的运动可以认为是在时间 t 的间隔内按照古典力学的规律进行的,如果在这段时间内不等式(34.8)和式(34.11)同时适合.

下面的条件是使上面两个不等式同时适合的条件:(1)粒子的动能 $\overline{T}$ 要大;(2)场 $U(x)$ 是变得很慢的 x 的函数.

因此,当粒子的动能变得大以及场变化得慢时,就可以从量子运动方程转变到牛顿方程.

现在讨论粒子自由运动的波包的分散.平均平方差 $\overline{\Delta x^2}$ 是下列数量的平均

$$\Delta x^2=x^2-\bar{x}^2$$

式中 $\bar{x}$ 是波包中心的坐标.依照式(34.7),我们有

$$\frac{\mathrm{d}\bar{x}}{\mathrm{d}t}=\bar{v},\bar{x}=\bar{v}t+\bar{x}_0 \tag{34.12}$$

---

① 对于所有形如 $U(x)$($U=a+bx+cx^2$)的函数,从式(34.7)所得出的波包重心运动的确与质点在场 $U(x)$ 中的古典运动相符.属于这种情况的几个例子是(1)自由运动;(2)在均匀场中的运动;(3)谐和振子以及其他(例如在均匀磁场中,也得到像振子一样的结果).

即波包中心开始时用速度 $\bar{v}$ 运动着. 数量 $\overline{\Delta x^2}$ 对于时间的导数可以用普遍公式(31.7)算得. 假定在那公式里 $\boldsymbol{L}=\Delta x^2$,我们求得

$$\frac{\mathrm{d}\Delta x^2}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial \Delta x^2}{\partial t}+[\boldsymbol{H},\Delta x^2]=-\frac{\mathrm{d}\bar{x}^2}{\mathrm{d}t}+[\boldsymbol{H},x^2]$$

又因为对于自由运动来说算符 $\boldsymbol{H}=\frac{1}{2\mu}\boldsymbol{P}^2$,则①

$$[\boldsymbol{H},x^2]=\frac{1}{2\mu}[\boldsymbol{P}^2,x^2]=\frac{1}{2\mu \mathrm{i}h}(x^2\boldsymbol{P}^2-\boldsymbol{P}^2x^2)=\frac{x\boldsymbol{P}+\boldsymbol{P}x}{\mu}$$

这样算符 $\frac{\mathrm{d}\Delta x^2}{\mathrm{d}t}$ 等于

$$\frac{\mathrm{d}\Delta x^2}{\mathrm{d}t}=\frac{x\boldsymbol{P}+\boldsymbol{P}x}{\mu}-\frac{\mathrm{d}\bar{x}^2}{\mathrm{d}t}=\frac{x\boldsymbol{P}+\boldsymbol{P}x}{\mu}-2\overline{vx} \tag{34.13}$$

现在计算二次导数

$$\frac{\mathrm{d}^2\Delta x^2}{\mathrm{d}t^2}=\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\mathrm{d}\Delta x^2}{\mathrm{d}t}\right)+\left[\boldsymbol{H},\frac{\mathrm{d}\Delta x^2}{\mathrm{d}t}\right]=-\frac{\mathrm{d}^2\bar{x}^2}{\mathrm{d}t^2}+\left[\boldsymbol{H},\frac{x\boldsymbol{P}+\boldsymbol{P}x}{\mu}\right]$$

$$\left[\boldsymbol{H},\frac{x\boldsymbol{P}+\boldsymbol{P}x}{\mu}\right]=\frac{1}{2\mathrm{i}h\mu^2}[(x\boldsymbol{P}+\boldsymbol{P}x)\boldsymbol{P}^2-\boldsymbol{P}^2(x\boldsymbol{P}+\boldsymbol{P}x)]=\frac{2\boldsymbol{P}^2}{\mu^2}$$

即

$$\frac{\mathrm{d}^2\Delta x^2}{\mathrm{d}t^2}=\frac{2\boldsymbol{P}^2}{\mu^2}-\frac{\mathrm{d}^2\bar{x}^2}{\mathrm{d}t^2}=\frac{2\boldsymbol{P}^2}{\mu^2}-2\bar{v}^2 \tag{34.14}$$

由于 $\boldsymbol{P}^2$ 与 $\boldsymbol{H}$ 是可以对易的,Δx^2 的所有高次导数均等于零. 这样把 Δx^2 按 t 展成泰勒(Taylor)级数,就有

$$\Delta x_t^2=\Delta x_0^2+\left(\frac{x\boldsymbol{P}+\boldsymbol{P}x}{\mu}-2\overline{vx}\right)t+\frac{1}{2!}\left(\frac{2\boldsymbol{P}^2}{\mu^2}-2\bar{v}^2\right)t^2 \tag{34.15}$$

把算符变为平均值,就得到

$$\overline{\Delta x_t^2}=\overline{\Delta x_0^2}+\left(\frac{\overline{xp+px}}{\mu}-2\overline{vx}\right)t+\left(\frac{\bar{p}^2}{\mu^2}-\bar{v}^2\right)t^2 \tag{34.16}$$

$\overline{\Delta x_t^2}$ 必须是正数,所以从式(34.16)推得 $\overline{\Delta x_t^2}$ 在 t 增加时也无限地增加(可能经过极小值),即波包分散. 在许多情况下(与 $\psi(x,0)$ 的形式有关)含有 t 的项是等于零的. 于是式(34.16)可以有特殊简单的形式

$$\overline{\Delta x_t^2}=\overline{\Delta x_0^2}+\overline{\Delta v^2}\,t^2 \tag{34.17}$$

式中 $\overline{\Delta v^2}$ 是速度的平均平方差

$$\overline{\Delta v^2}=\frac{\bar{p}^2}{\mu^2}-\bar{v}^2=\bar{v}^2-\bar{v}^2$$

---

① 在所有以后的计算中,我们得到公式 $\boldsymbol{P}_x x=x\boldsymbol{P}_x-\mathrm{i}h$.

如果波包的原始的位置和速度是按平方差$\overline{\Delta x_0^2}$与$\overline{\Delta v^2}$分布在它们的平均值的附近，则这波包的分散就与古典力学中粒子群的漫散相同. 但是在古典力学中可以取这样的粒子群，其中$\overline{\Delta x_0^2}$与$\overline{\Delta v^2}$都等于零. 在量子力学中由于测不准关系，这种情况是不可能有的. 图 16 描述上面所说的波包的运动和分散.

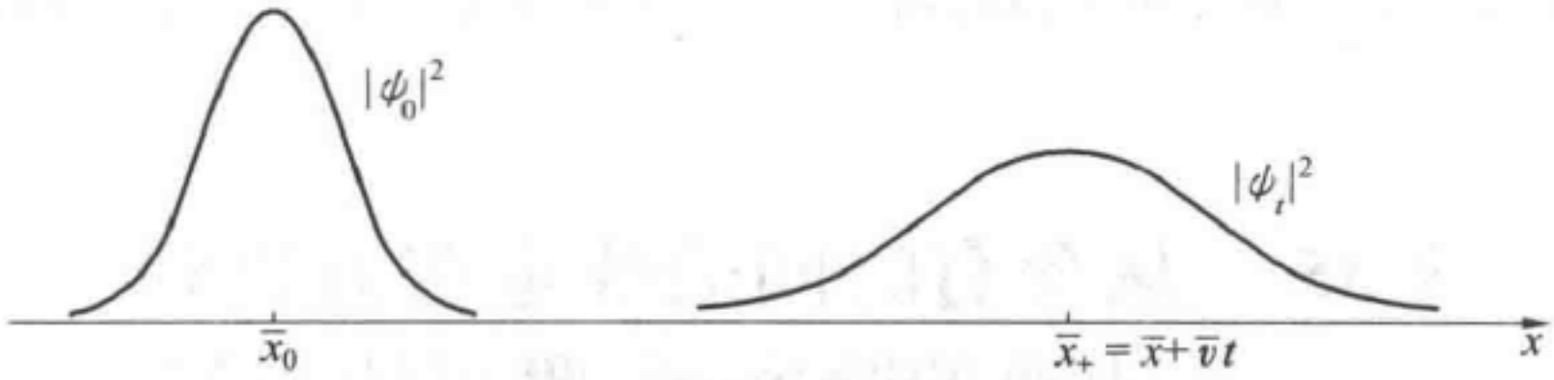


图 16　外场不存在时，波包的运动和分散

作为本节中所叙述的波包运动的近似理论的附带说明，我们来求一些条件，当这些条件适合时，粒子在原子场中的散射可以用古典力学的方法来研究. 假定原子与在它附近通过的粒子之间的相互作用力的半径是 a. 显然地，要能够说原子内部粒子的轨道存在，则波包的大小 Δx 必须小于 a（图 17）.

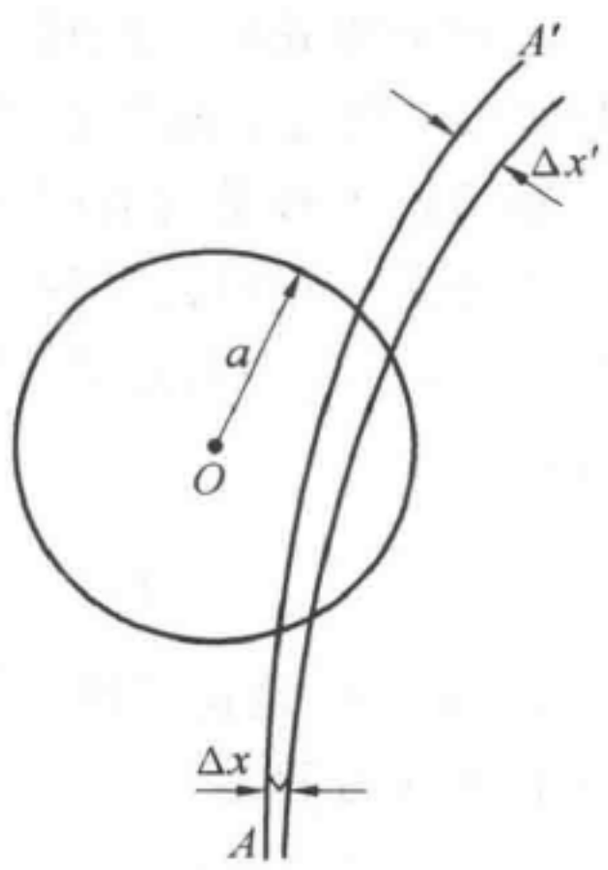


图 17　在原子场中粒子的散射. O 是原子的中心，a 是作用力的半径，AA' 是从宽度 Δx 扩散到 $\Delta x'$ 的波包的轨道

根据式(34.10)，(34.11)，我们可得出的结论是粒子的动能 $\overline{T}=\frac{\overline{p}^2}{2\mu} \gg \frac{h^2}{8\mu\Delta x^2} \gg \frac{h^2}{8\mu a^2}$（因为 $\Delta x \ll a$）. 在这条件下，粒子在通过原子的时间内来不及产生分散，而粒子通过原子的时间的数量级是等于 $t=\frac{a}{\overline{v}}=\frac{a\mu}{\overline{p}}$ 的. 实际上，从式(34.17)得出波包的扩大是 $\Delta x' \approx \Delta v \cdot t=\frac{\Delta p}{\mu} \cdot \frac{a \cdot \mu}{\overline{p}}=\frac{\Delta p}{\overline{p}}a$，因为当式(34.11)适合时，$\Delta p \ll \overline{p}$，于是 $\Delta x' \ll a$.

作用力的半径的数量级是等于原子的半径 $a \approx 10^{-8}$ cm. 对于具有能量 $T=1\times10^6$ eV $=1.6\times10^{-6}$ erg 的 α 粒子，$\overline{p}_\alpha=\sqrt{2\mu_\alpha T}=4.6\times10^{-15}$（$\alpha$ 粒子的质量 $\mu_\alpha=6.7\times10^{-24}$ g）. 在另一方面，$\frac{h}{a}=1\times10^{-19}$. 因此对于 α 粒子来说，不等式(34.11)是适合的. 因此，α 粒子的散射可以用古典力学的方法来研究（这就是第一次卢瑟福(Rutherford)在他的著名的 α 粒子散射理论中所做的）. 但是，如果 α 粒子太接近原子核，则必须考虑原子核力，这力的作用球半径 $a \approx$

10^{-13} cm，即$\frac{h}{a}=1\times10^{-15}$，因此不等式(34.11)将不很好地适合.所以$\alpha$粒子由原子核力的散射(“反常”散射)是不可能用古典力学的方法来研究的.

例如，对于电子($\mu_e=9\times10^{-25}$ g)，当$T=100$ eV时，我们有$\overline{p}_e=5.4\times10^{-19}$，因此$\overline{p}_e$和$\frac{h}{a}$是可相比拟的，在这种情况中应用古典力学是不可能的.

§35 从含有时间的薛定谔方程到古典的哈密顿-雅可比方程

在前节中我们已经建立量子运动方程与牛顿方程的关系，由此建立了量子力学与古典力学的关系.这关系还可用另一方法发现，可以证明古典的哈密顿－雅可比方程是含有时间的薛定谔方程的极限情况.要证明这点，我们首先回忆哈密顿－雅可比方程.为简单起见，我们仅考虑一个质量μ的粒子在势能场$U(x,y,z,t)$中的运动.哈密顿－雅可比方程描写具有下列特性的作用函数$S_0(x,y,z,t)$

$$p_x=-\frac{\partial S_0}{\partial x},p_y=-\frac{\partial S_0}{\partial y},p_z=-\frac{\partial S_0}{\partial z} \tag{35.1}$$

其中p_x,p_y,p_z是粒子的冲量在坐标轴上的投射.在所考虑的情况中的哈密顿－雅可比方程是

$$\frac{\partial S_0}{\partial t}=\frac{1}{2\mu}\left\{\left(\frac{\partial S_0}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial S_0}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial S_0}{\partial z}\right)^2\right\}+U(x,y,z,t) \tag{35.2}$$

因为哈密顿函数$H(p_x,p_y,p_z,x,y,z,t)$等于

$$H(p_x,p_y,p_z,x,y,z,t)=\frac{1}{2\mu}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+U(x,y,z,t) \tag{35.3}$$

则由式(35.1)，(35.2)推得哈密顿－雅可比方程可以写为

$$\frac{\partial S_0}{\partial t}=H\left(-\frac{\partial S_0}{\partial x},-\frac{\partial S_0}{\partial y},-\frac{\partial S_0}{\partial z},x,y,z,t\right) \tag{35.4}$$

如果哈密顿函数不明显地与时间有关，则它等于粒子的能量E.于是由式(35.4)得出

$$\frac{\partial S_0}{\partial t}=E,S_0=Et-s_0(x,y,z) \tag{35.5}$$

等式(35.1)指出，轨道是和面$S_0=$常数相正交的曲线.如果H不明显地与时间有关，则这些面的形状在时间的过程中保持不变.

在图18中表明这些面和粒子的可能轨道.

在$t=0$时，处在点a的粒子将循轨道ab运动.假定有一群粒子具有不同的

原始坐标 x_0, y_0, z_0. 设在体积之 ΔV 中含有 $\Delta N = \rho \Delta V$ 颗粒子，其中 ρ 是粒子的密度. 到时间 t 所有这些粒子移动至空间的另一区域，但是结果粒子的数目是不变的. 所以如果注意与这些粒子相关联的体积元 ΔV 的运动，则其中的粒子数目是保持不变的. 用 $\frac{D}{Dt}$ 表示随动微分算符，我们得到

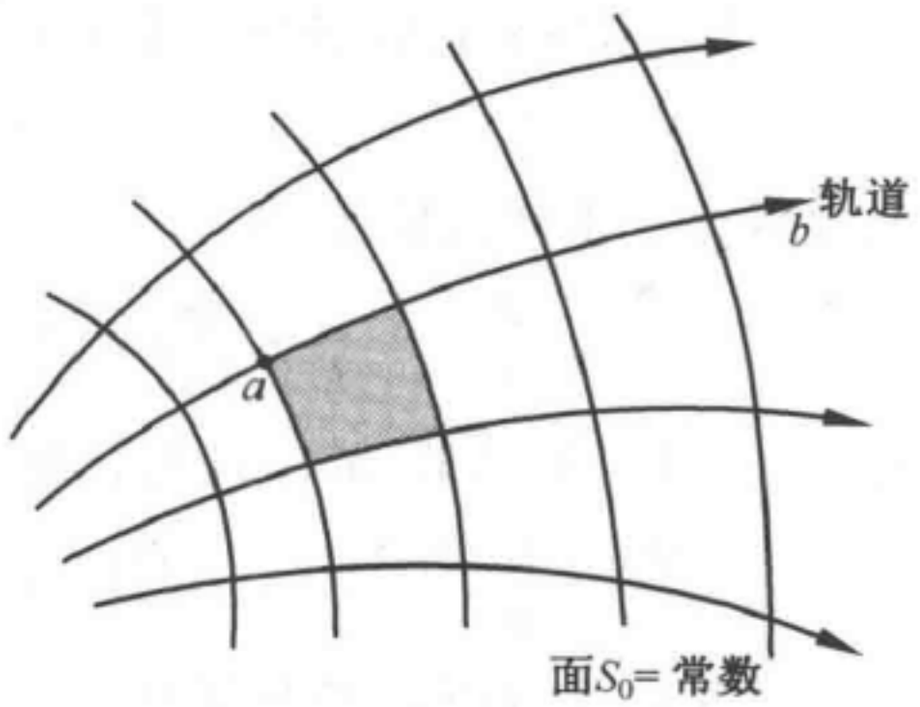


图 18　作用函数为常数时的轨道与面

$$\frac{D\Delta N}{Dt} = \Delta V \frac{D\rho}{Dt} + \rho \frac{D\Delta V}{Dt} = 0$$

但是大家已经知道，对于 ρ 与 ΔV 的随动微分各等于

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \rho \boldsymbol{v}, \frac{D\Delta V}{Dt} = \operatorname{div} \boldsymbol{v} \Delta V$$

此处 $\boldsymbol{v}$ 是粒子运动的速度. 把这些式子与前面的等式结合起来，我们得到连续性方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \boldsymbol{v}) = 0 \tag{35.6}$$

根据式(35.1)

$$\boldsymbol{v} = \frac{\boldsymbol{p}}{\mu} = -\frac{1}{\mu} \nabla S_0 \tag{35.7}$$

所以式(35.6)可以写为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{1}{\mu} \operatorname{div}(\rho \nabla S_0) = 0$$

或

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \{ \nabla \rho \nabla S_0 + \rho \nabla^2 S_0 \} \tag{35.8}$$

这样，这一群粒子的运动好像液体的运动. 它们所占有的体积是不“分散”的，而只起形变.

方程(35.8)还可用另一种方式来解释. 如果我们用粒子总数 N 去除在体积 ΔV 中的粒子数 ΔN，则 $\frac{\Delta N}{N}$ 可以认为是在体积 ΔV 中找到粒子的几率，而密度 ρ 认为是几率密度.

现在回到量子力学上来. 我们证明含有时间的薛定谔方程

$$\mathrm{i}h \frac{\partial \psi}{\partial t} = \boldsymbol{H} \psi, \boldsymbol{H} = -\frac{h^2}{2\mu} \nabla^2 + U(x, y, z, t) \tag{35.9}$$

所推出的结果，与所考虑的哈密顿－雅可比方程所推出的结果是相近似的. 为

了证明这点，我们把波函数 ψ 表为下列形式

$$\psi = e^{-\frac{i}{h}S} \tag{35.10}$$

其中 S 是一未知函数. 注意

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = -\frac{i}{h} \cdot \frac{\partial S}{\partial x}\psi, \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{1}{h^2}\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 \psi - \frac{i}{h} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\psi$$

把式(35.10) 代入式(35.9)，我们得到对于函数 S 的方程

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2\mu}\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2\right\} + U(x,y,z,t) + \frac{ih}{2\mu}\nabla^2 S \tag{35.11}$$

现在把 S 按照 ih 的幂展开

$$S = S_0 + (ih)S_1 + (ih)^2 S_2 + \cdots \tag{35.12}$$

将式(35.12) 代入式(35.11) 中，并比较 h 的同幂的系数，我们得到方程

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{1}{2\mu}\left\{\left(\frac{\partial S_0}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial z}\right)^2\right\} + U(x,y,z,t) \tag{35.13}$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = \frac{1}{2\mu}\left\{2\frac{\partial S_0}{\partial x} \cdot \frac{\partial S_1}{\partial x} + 2\frac{\partial S_0}{\partial y} \cdot \frac{\partial S_1}{\partial y} + 2\frac{\partial S_0}{\partial z} \cdot \frac{\partial S_1}{\partial z} + \nabla^2 S_0\right\} =$$

$$\frac{1}{2\mu}\{2\nabla S_0 \nabla S_1 + \nabla^2 S_0\} \tag{35.13'}$$

等.

这些方程中的第一个方程是与哈密顿－雅可比方程(35.2) 相同的，而第二个方程可以容易地看出是与连续性方程(35.8) 相同的. 实际上，在点 x,y,z 邻近找到粒子的几率是

$$\rho = |\psi|^2 = e^{2S_1 + \cdots} \tag{35.14}$$

由此

$$\nabla\rho = 2\nabla S_1 e^{2S_1 + \cdots}, \frac{\partial \rho}{\partial t} = 2\frac{\partial S_1}{\partial t}e^{2S_1 + \cdots}$$

所以把方程(35.13′) 乘以 $2e^{2S_1}$，我们便得到连续性方程(35.8).

我们还要来弄明白关于所得到的薛定谔方程的近似解的适用范围的问题. 当从式(35.11) 变到方程式(35.13) 时，我们忽去了项 $\frac{ih}{2\mu}\nabla^2 S$，这样的做法是可能的，如果

$$\frac{1}{2\mu}(\nabla S_0)^2 \gg \left|\frac{ih}{2\mu}\nabla^2 S_0\right| \tag{35.15}$$

利用式(35.1)，这不等式可以写为

$$\frac{p^2}{2\mu} \gg \frac{h}{2\mu}|\operatorname{div} \boldsymbol{p}| \tag{35.16}$$

这不等式指出动能应该是大的，而冲量的改变 $|\operatorname{div} \boldsymbol{p}|$ 应该是小的. 对于一度空间，我们有

$$p^2 \gg h\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} \tag{35.16'}$$

由于德布罗意波长 $\lambda=\frac{2\pi h}{p}$，我们求得

$$\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}x} \ll 2\pi \tag{35.17}$$

即波长该应是变得慢的坐标的函数①.

§36 量子力学与光学

从历史上讲哈密顿所建立的几何光学与力学之间的相似性是量子力学的来源之一. 这种被忘却了的相似性曾被德布罗意引进到近代物理学中，并利用这点完成了量子力学(波动力学) 的第一步②. 人们常说薛定谔创立了与波动光学相似的力学.

相似性常常有助于解决某种物理问题，但还只是停留在相似性上. 最后所写出的薛定谔方程不与任何一种早已知道的波浪传播方程相同. 后面那些方程都是对于时间的二次微分方程，而薛定谔方程是对于时间的一次微分方程，此外还有别的差别.

然而把薛定谔方程和波动光学方程作比较仍是很有意义的. 假定我们有一均匀媒质，在这媒质中波用速度 v 传播着. 于是在传播时这些波的移动量 f 的方程是

$$\nabla^2 f-\frac{1}{v^2}\cdot\frac{\partial^2 f}{\partial t^2}=0 \tag{36.1}$$

对于频率为 ω 的波，可以假定

$$f=u\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \tag{36.2}$$

于是由式(36.1)，我们得到

$$\nabla^2 u+k^2 u=0, k^2=\frac{\omega^2}{v^2} \tag{36.3}$$

---

① 由所说明的得出：在 λ 变得慢的情况中，按照公式(35.10)，式(35.12)，式(35.14)，波函数 $\psi(x)$ 可以近似地用古典哈密顿－雅可比函数 S_0 和古典密度 ρ 来确定. 根据这近似方法可以求得波函数和量子方程(温采尔(Wentzel)、布里卢安(Brillouin)、克拉麦斯(Kramers) 方法). 这方法的说明可参阅 Л. Ландау и Е. Лифшиц, Квантовая механика, Гостехиздат, 1948 或 W. Pauli, Handbuch der Physik 第 XXIV 册的第一部分，第二章，Berlin，1933.

② 参阅 L. de Broglie, Introduction à la méchanique ondulatorie, Paris, 1930.

($k=\frac{2\pi}{\lambda}$ 是波数，λ 是波长). 方程(36.3) 是严格地适用于均匀媒质的①. 但是这方程在这种情况下也可以描述绕射现象和干涉现象，如果速度 v 认为是坐标的函数. 所以这方程也可以当作对于非均匀媒质的波动方程. 在这种情况下，k^2 是坐标的函数. 在这种情况下，我们有条件地称 k 为波数，称 $\lambda=\frac{2\pi}{k}$ 为波长.

导入折射指数 $n(x,y,z)$

$$n(x,y,z)=\frac{k}{k_0}=\frac{\lambda_0}{\lambda} \tag{36.4}$$

其中 λ_0 是在真空中的波长. 于是公式(36.3) 可以写为

$$\nabla^2 u+k_0^2 n^2 u=0 \tag{36.5}$$

如果媒质的不均匀性是这样的：折射指数在波长的长度内改变得很小，则从波动方程(36.5) 可以得到几何光学的基本方程(在相反的情形下，我们有在这种不均匀媒质中的绕射波).

令

$$u=a\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_0\Theta} \tag{36.6}$$

其中 a 是振幅，$k_0\Theta$ 是波的周相. 如果波长是短的，则 k_0 就大. 将 a 与 Θ 按 k_0 的倒数的幂展开，有

$$a=a_0+\frac{1}{k_0}a_1+\frac{1}{k_0^2}a_2+\cdots \tag{36.7}$$

$$\Theta=\Theta_0+\frac{1}{k_0}\Theta_1+\frac{1}{k_0^2}\Theta_2+\cdots \tag{36.8}$$

把式(36.7)，(36.8) 代入式(36.6)，又把式(36.6) 代入式(36.5)，并把 k_0 的同幂项收集起来，这样便把方程(36.5) 变成

$$-k_0^2 a_0(\nabla\Theta_0)^2+k_0^2 n^2 a_0+O(k_0)=0 \tag{36.9}$$

其中 $O(k_0)$ 表示含 k_0 与低于 k_0 的项. 忽去这些项便得

$$(\nabla\Theta_0)^2=n^2 \tag{36.10}$$

这就是几何光学的基本方程，由折射指数 $n(x,y,z)$ 这方程确定等周相的面

$$\Theta_0(x,y,z)=\text{常数} \tag{36.11}$$

光线是与这些面正交的线.

把作用函数 S_0 的哈密顿－雅可比方程(35.2) 与方程(36.9) 相比较. 令 $S_0=Et-s_0$，我们可以把(35.2) 写为

$$(\nabla s_0)^2=2\mu[E-U(x,y,z)] \tag{36.12}$$

---

① 对于在非均匀媒质中波的传播方程(例如在可变电介质常数的媒质中电磁波的传播方程) 看起来是比式(36.3) 较复杂.

把这方程与式(36.10)比较,便指出在具有折射指数 $n(x,y,z)$ 的非均匀媒质中波长短(k_0 大)的光线的传播问题可以与在具有势能 $U(x,y,z)$ 的力场中质点的运动问题相比,并且数量 $\sqrt{2\mu(E-U)}$ 是有折射指数的作用,而数量 s_0 是周相.粒子的轨道是与面 $s_0(x,y,z)=$常数正交的线.所以粒子的轨道是与在媒质中的光线相符合,而媒质的折射指数 n 是与 $\sqrt{2\mu(E-U)}$ 成比例的.这样,质点的古典力学是与几何光学相似的.

如果方程(36.3)认为是波动光学的方程,那么可以说波动力学(量子力学)与波动光学相似.实际上,薛定谔方程

$$ih\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2\psi+U(x,y,z)\psi$$

用

$$\psi=ue^{-i\frac{E}{h}t} \tag{36.13}$$

来代入后,就变成方程

$$\nabla^2u+\frac{2\mu}{h^2}(E-U)u=0 \tag{36.14}$$

现在假定在空间某区域内力不存在 $U=C=$常数.在这区域中我们用 k_0 表示波数.于是

$$k_0^2=\frac{2\mu}{h^2}(E-C) \tag{36.15}$$

(平常假定 $C=0$).导入对于这区域的波的折射指数

$$n^2=\frac{E-U}{E-C}=\frac{k^2}{k_0^2} \tag{36.16}$$

我们可以把方程(36.14)写成下列形式

$$\nabla^2u+k_0^2n^2u=0 \tag{36.17}$$

此式与式(36.5)相同.

关于波的折射和反射的简单问题的考虑将在 §94 内给出.

当由式(36.9)求得结论式(36.10)时,我们曾忽去了项 $O(k_0)$.计算时,我们不难证实当 $k_0\nabla^2\Theta_0$ 和 $k_0^2(\nabla\Theta_0)^2$ 比较时可以把它忽去.为简单起见我们取一度空间,我们可以写出我们的近似法的正确性的条件如下

$$k_0^2\left(\frac{\partial\Theta_0}{\partial x}\right)^2\ll k_0\left|\frac{\partial^2\Theta_0}{\partial x^2}\right| \tag{36.18}$$

注意 $k=\frac{2\pi}{\lambda}=k_0\frac{\partial\Theta_0}{\partial x}$,我们得到

$$\left|\frac{\partial\lambda}{\partial x}\right|\ll 2\pi \tag{36.19}$$

这正和以前得到的由薛定谔方程转变到哈密顿－雅可比方程的条件式

(35.17) 相同.

由式(36.16) 得出,折射指数 n 以及波长 $\lambda=\frac{2\pi}{k}$ 只在势能 U 有显著改变的区域内(即半径为 a 的力的作用球内) 才有显著的改变. 如果力的作用球的半径 $a\gg\lambda$,则在长度 λ 内 U 和 n 的变化是小的(除非在某种特殊情况中,当势能有激烈的改变时).

所以为了粗略的计算,条件(36.19) 可以用下列更简单的条件来代替

$$\lambda\ll a$$

读者可把这条件应用到在前面 §34 中所述的例子上去①.

---

① 可能想像对于任何具有相当大的能量(因此具有短的波长 λ) 的微观粒子常常可以应用古典力学. 但这是不对的.

当粒子的能量增加时,就产生非弹性碰撞的现象(原子的电离和激发、轨制辐射、原子核的激发和破裂等),这种现象是不能不用量子力学来考虑的.

表象的基本理论

第7章

§37 量子体系的态的各种表象

我们在前面已经讲过，对于量子力学的特征来说，同时引用一些用在古典粒子上的数量（p_x 与 x，T 与 U，M_x 与 M_y 等）是没有任何意义的，因为这种系综，在它里面是同时存在着上述一对一对的数量的，是不会实现的.

所以对于每一量子系综，所有测量仪器可以分成类别. 其中一种仪器按某种标记将系综的粒子（或一般地体系）分类，而用其中另一种任何测量仪器按另一种标记来分类是被排斥的. 例如我们有许多粒子，它们的重心的坐标是 x,y,z，则我们可以容易地把仪器分成两类：第一类仪器可以按照坐标 x,y,z，和按照它们的任何函数 $F(x,y,z)$（例如势能 $U(x,y,z)$）来分析这些粒子的系综，而第二类仪器可以按照冲量 p_x,p_y,p_z 或按照它们的任何函数 $\Phi(p_x,p_y,p_z)$（例如动能 $T(p_x,p_y,p_z)$）来分析这系综. 可能还有别种仪器.

直到现在我们总是用波函数 $\psi(x)$ 来表示粒子的态，并以粒子的坐标 x 作为变数（为简单起见，以后我们只用一个坐标 x）.

排弃按照 p_x（以后我们将简单地用 p 来代替 p_x）把粒子分类的仪器可以用来按照坐标 x 把粒子分类. 但是假设我们所需要的不是按粒子的坐标 x 把它们分类，而是按它们的冲量把它们分类. 于是应该用按照 p 来把系综分析的仪器，而不用按照 x 来把系综分析的仪器. 但是描写系综的波函数 ψ 是 x 的函数. 那么能不能使描述系综的态的波函数写成冲量 p 的函数呢？

在第一种情况中，我们可以说态是对于按照粒子的坐标 x 来分析系综的仪器上讲的（第一种“参考系”）；在第二种情况中，态是对于按照粒子的冲量 p_x 来分析系综的仪器上讲的（第二种“参考系”）. 简括点说：在“x”表象中所给出的态，或在“p”表象中所给出的态①.

求“p”表象是很容易的. 假定我们知道波函数 $\psi(x,t)$（“x”表象）. 把这函数按照冲量算符的本征函数 $\psi_p(x)$ 展开（即在傅里叶积分下展开），于是

$$\psi(x,t)=\int c(p,t)\psi_p(x)\mathrm{d}p \tag{37.1}$$

$$c(p,t)=\int \psi(x,t)\psi_p^*(x)\mathrm{d}x \tag{37.2}$$

如果我们知道振幅 $c(p,t)$，则我们就知道 $\psi(x,t)$，$c(p,t)$ 的任务是完全确定 $\psi(x,t)$ 的. 所以 $c(p,t)$ 可以认为冲量 p 的波函数，而在物理上它所表明的粒子的态与函数 $\psi(x,t)$ 所表明的相同. 公式(37.1) 可以认为是波函数从“p”表象到“x”表象的变换，而公式(37.2) 可以认为是波函数从“x”表象到“p”表象的变换.

现在把粒子的能量 E 作为自变数来考虑态的表象. 为一定起见，假定 E 具有断续谱的值 $E_1,E_2,\cdots,E_n,\cdots$. 用 $\psi_1(x),\psi_2(x),\cdots,\psi_n(x),\cdots$ 表示相对应的本征函数. 我们可以把波函数 $\psi(x,t)$ 表为级数的形式

$$\psi(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n(t)\psi_n(x) \tag{37.3}$$

$$c_n(t)=\int \psi(x,t)\psi_n^*(x)\mathrm{d}x \tag{37.4}$$

所有振幅 $c_n(t)$ 的任务就是完全确定 $\psi(x,t)$. 反之，$\psi(x,t)$ 的任务是确定 $c_n(t)$. 所以所有 $c_n(t)$ 的集合可以认为与 $\psi(x,t)$ 描述同样的态的波函数，但是在这表象中能量 E 是取为自变数的②.

由这观点来看，公式(37.3) 是波函数从“E”表象到“x”表象的变换，而公式(37.4) 是相反的变换公式. 从公式(37.1) ～(37.4) 得出：找自变数的任何数值的几率是等于在相当的表象中的波函数的模量的平方. 事实上，假定有某态

---

① 可以说：“坐标表象”，“冲量表象”.

② 与 $c(p,t)$ 完全相似，我们可把 $c_n(t)(n=1,2,3)$ 写为 $c(E,t)(E=E_1,E_2,\cdots,E_n,\cdots)$.

$\psi(x,t)$，于是找坐标值在 x 与 $x+\mathrm{d}x$ 之间的几率 $w(x,t)$ 是

$$w(x,t)\mathrm{d}x=|\ \psi(x,t)\ |^2\mathrm{d}x \tag{37.5}$$

找冲量 p 在 p 与 $p+\mathrm{d}p$ 之间的几率 $w(p,t)$ 是

$$w(p,t)\mathrm{d}p=|\ c(p,t)\ |^2\mathrm{d}p \tag{37.6}$$

找能量等于 E_n 的几率 $w(E_n,t)$ 是

$$w(E_n,t)=|\ c_n(t)\ |^2=|\ c(E_n,t)\ |^2 \tag{37.7}$$

§38 表明力学量的算符的各种表象·矩阵

为了用各种自变数使态 ψ 的表示成为很完善起见，就应该去找用这些变数时算符的表示方法. 我们直到现在曾考虑过的算符 $\boldsymbol{L}$ 是 x 的“函数”，并认为 $\boldsymbol{L}$ 的形式是 $\boldsymbol{L}\left(-\mathrm{i}h\dfrac{\partial}{\partial x},x\right)$. 在这情况中，把算符 $\boldsymbol{L}$ 作用在形如 $\psi(x)$ 的函数上并依照下列公式引出新函数 $\varphi(x)$

$$\varphi(x)=\boldsymbol{L}\left(-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial x},x\right)\psi(x) \tag{38.1}$$

所以可以说，我们曾经在“x”表象中用算符 $\boldsymbol{L}$.

现在我们来求在能量表象中（“E”表象中）的算符 $\boldsymbol{L}$，并认为能量具有断续谱的数值 E_n. 假定相当的本征函数是 $\psi_n(x)$. 于是函数 φ 与 ψ 能表为下列形式

$$\psi(x)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\psi_n(x) \tag{38.2}$$

$$\varphi(x)=\sum_{n=1}^{\infty}b_n\psi_n(x) \tag{38.3}$$

集合 c_n 是在“E”表象中的 ψ，而集合 b_n 也是在“E”表象中的 φ. 用算符 $\boldsymbol{L}$ 可以从 ψ 导出新函数 φ，同时可以从 c_n 导出新振幅 b_n. 如果我们找到这种算符，这些算符可以直接地将 b_n 用 c_n 来表示，则由此我们求得在“E”表象中的算符 $\boldsymbol{L}$. 为了这个目的，我们把式(38.2)，(38.3) 的 ψ 与 φ 代入式(38.1). 于是我们得到

$$\sum_{n=1}^{\infty}b_n\psi_n(x)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\boldsymbol{L}\psi_n(x) \tag{38.4}$$

将式(38.4) 乘以 $\psi_m^*(x)$，并对于 x 的全部空间求积分，由于函数 $\psi_n(x)$ 的正交性，我们得到

$$b_m=\sum_{n=1}^{\infty}L_{mn}c_n \tag{38.5}$$

式中

$$L_{mn}=\int\psi_m^*(x)\boldsymbol{L}\psi_n(x)\mathrm{d}x \tag{38.6}$$

知道了所有数量 L_{mn}，我们可以按公式(38.5)，由已知 c_n(即在“E”表象中的 ψ)求得所有振幅(在“E”表象中的 φ)．所以所有数量 L_{mn} 的集合将认为是在“E”表象中的算符 $\boldsymbol{L}$.

这集合可以排成无穷多项与无穷多列的正方表的形式

$$\boldsymbol{L}=\begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & \cdots & L_{1n} & \cdots \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} & \cdots & L_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \\ L_{m1} & L_{m2} & L_{m3} & \cdots & L_{mn} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \end{bmatrix} \tag{38.7}$$

这表称为矩阵．数量 L_{mn} 本身称为矩阵元素．每一个矩阵元素具有两个指数①．第一个指数表明行的序数，第二个指数表明列的序数．我们在这矩阵内怎样来排行和列是没有什么差别的．但是当然在同一计算中必须遵照一种固定的排列．我们规定行和列的次序是按照本征值的递增的顺序的

$$E_1\leqslant E_2\leqslant E_3\leqslant\cdots\leqslant E_n\leqslant\cdots$$

当自变数具有连续谱时，我们也能求得算符 $\boldsymbol{L}$ 的表象．把“p”表象作为例子．完全与式(38.2)，(38.3) 相似，我们有

$$\psi(x)=\int c(p)\psi_p(x)\mathrm{d}p \tag{38.2'}$$

$$\varphi(x)=\int b(p)\psi_p(x)\mathrm{d}p \tag{38.3'}$$

$c(p)$ 与 $b(p)$ 是在“p”表象中的函数 ψ 与 φ．求 $c(p)$ 与 $b(p)$ 之间的关系．将式(38.2′) 与式(38.3′) 代入式(38.1)，我们得到

$$\int b(p)\psi_p(x)\mathrm{d}p=\int c(p)\boldsymbol{L}\psi_p(x)\mathrm{d}p \tag{38.4'}$$

用 $\psi_{p'}^*(x)$ 乘这方程，再对于 x 求积分，由于函数 $\psi_p(x)$ 的正交性，我们得到

---

① 人们常用另一种由狄拉克所引入的表示矩阵元素的方法，即为

$(m\mid L\mid n)$ 来代替 L_{mn}

或相似地为

$(E_m\mid L\mid E_n)$ 来代替 L_{mn}

在后一种表示法中，不但指明属有这矩阵元素的算符(L)，并且还指明它是在(E) 表象中用的，最后，还指明矩阵元素所属的本征值的序数 m 与 n．在退化情况中(§21)，当波函数是由几个指数表示时，这种表示是特别方便的．

$$\int b(p)\delta(p'-p)\mathrm{d}p=\int c(p)\mathrm{d}p\int\psi_{p'}^{*}\boldsymbol{L}\psi_{p}\mathrm{d}x$$

或

$$b(p')=\int L_{p'p}c(p)\mathrm{d}p \tag{38.5'}$$

其中

$$L_{p'p}=L(p',p)=\int\psi_{p'}^{*}(x)\boldsymbol{L}\psi_{p}(x)\mathrm{d}x \tag{38.6'}$$

数量 $L_{p'p}$ 是在"p"表象中的算符 $\boldsymbol{L}$. 它与两个可以取同样数值的变数 p 与 p' 有关. 与前面相似，$L_{p'p}$ 称为算符 $\boldsymbol{L}$ 在"p"表象中的矩阵元素，而所有数值 $L_{p'p}$ 的集合称为矩阵. 显然，在这情况下，我们不能把 $L_{p'p}$ 用表的形式来表示. 然而在这情况下，p' 还是称为行的序数，而 p 称为列的序数.

我们看到，在任何表象中算符可用矩阵来表示①. 在"x"表象中我们有在微分算符形式下的算符. 但是可以证明(参阅 §39)，在这表象中的算符也可以写成矩阵形式.

§39 矩阵和对于它们的演算

在矩阵中我们区别出那些所谓对角元素. 行数与列数相等的形如 L_{nn} 的矩阵元素称为对角元素. 在连续谱的情况中，形如 L_{pp} 的元素称为对角元素. 如果矩阵只具有对角元素，则称为对角矩阵. 在断续谱的情况中，这种矩阵具有形式

$$\boldsymbol{L}=\begin{bmatrix}L_{11}&0&0&\cdots&0&\cdots\\0&L_{22}&0&\cdots&0&\cdots\\\vdots&\vdots&\vdots&&\vdots&\\0&0&0&\cdots&L_{nn}&\cdots\\\vdots&\vdots&\vdots&&\vdots&\end{bmatrix} \tag{39.1}$$

对角矩阵具有矩阵元素 δ_{mn} 的是单元矩阵，此处 δ_{mn} 等于

$$\delta_{mn}=\int\psi_{m}^{*}\psi_{n}\mathrm{d}x=\begin{cases}0,m\neq n\\1,m=0\end{cases} \tag{39.2}$$

---

① 事实上，对于 E 或 p 可以认为具有断续谱值或连续谱值的任何数量 L. 更普遍地，可以认为 E 或 p 指整个互相无关的又可同时测量数量集合 $L,M,N,\cdots$.

关于表象理论和从一个表象变到另一个表象的理论的最完善的说明，读者可在下列书中找到：Я. Н. Френкель, Волновая механика，第二册，ГТТИ，1935；P. A. M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics, 第三版，Oxford, 1947.

这矩阵具有形式

$$\boldsymbol{\delta}=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0 & 0 & \cdots\\ 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots\\ 0 & 0 & 1 & 0 & \cdots\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \end{bmatrix} \tag{39.2'}$$

由单元矩阵的矩阵元素的定义式(39.2)得出单元矩阵在任何表象中仍是单元的,因为等式(39.2)对于任何正交函数系 $\psi_n(x)$ 是成立的.对角矩阵 $\boldsymbol{L}$ 的元素常常可以写如

$$L_{mn}=L_n\delta_{mn} \tag{39.3}$$

除了任何具有元素 L_{mn} 的矩阵 $\boldsymbol{L}$ 外,常常可以考虑由这矩阵所导出的各种矩阵,其中首先当注意的是复数共轭矩阵 $\boldsymbol{L}^*$.这矩阵的元素是原始矩阵的相应元素的共轭复数

$$(L^*)_{mn}=L^*_{mn} \tag{39.4}$$

其次,由已知矩阵可以形成移置矩阵 $\widetilde{\boldsymbol{L}}$.这矩阵是由原始矩阵的行和列互相交换而形成的.这矩阵的元素是由下式所决定的

$$(\widetilde{\boldsymbol{L}})_{mn}=L_{nm} \tag{39.5}$$

如果我们取复数共轭的移置矩阵,即($\widetilde{\boldsymbol{L}}^*$),则我们所得的矩阵称为共轭矩阵,并用 $\boldsymbol{L}^+$ 来表示它.共轭矩阵的元素由下列公式来确定

$$(\boldsymbol{L}^+)_{mn}=(\widetilde{\boldsymbol{L}}^*)_{mn}=L^*_{nm} \tag{39.6}$$

当共轭矩阵和原始矩阵相等时

$$\boldsymbol{L}^+=\boldsymbol{L}(\text{即 } L_{mn}=L^*_{nm}) \tag{39.7}$$

则矩阵称为厄米矩阵,或自轭矩阵.这定义完全相应于我们以前的厄米算符或自轭算符式(18.7)的定义.事实上,如果算符 $\boldsymbol{L}$ 是厄米的,则对于它的矩阵元素我们有

$$L_{mn}=\int\psi^*_m\boldsymbol{L}\psi_n\,\mathrm{d}x=\int\psi_n\boldsymbol{L}^*\,\psi^*_m\,\mathrm{d}x=L^*_{nm}$$

现在我们来讨论矩阵的代数运算.先看矩阵的加法.假定知道某算符 $\boldsymbol{C}$ 是算符 $\boldsymbol{A}$ 与算符 $\boldsymbol{B}$ 之和.于是矩阵 $\boldsymbol{A}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 之和可以认为是算符 $\boldsymbol{C}$ 的矩阵.这矩阵的元素是容易求得的.我们有

$$C_{mn}=\int\psi^*_m\boldsymbol{C}\psi_n\,\mathrm{d}x=\int\psi^*_m\boldsymbol{A}\psi_n\,\mathrm{d}x+\int\psi^*_m\boldsymbol{B}\psi_n\,\mathrm{d}x \tag{39.8}$$

结果

$$C_{mn}=A_{mn}+B_{mn} \tag{39.9}$$

即算符之和的矩阵元素等于在算符之和中每一算符的相应元素之和.矩阵的乘法规则在应用的意义上是相当重要的.为建立这个规则,就计算由两算符 $\boldsymbol{A}$ 与

$\boldsymbol{B}$ 相乘而得的算符 $\boldsymbol{C}$ 的矩阵元素. 利用矩阵元素的定义，我们得到

$$C_{mn}=\int\psi_m^*\boldsymbol{C}\psi_n\mathrm{d}x=\int\psi_m^*\boldsymbol{A}(\boldsymbol{B}\psi_n)\mathrm{d}x \tag{39.10}$$

数量 $\boldsymbol{B}\psi_n$ 本身是一函数，并可用正交函数 $\psi_k(x)$ 展为级数

$$\boldsymbol{B}\psi_n=\sum_{k=1}^{\infty}b_k\psi_k(x)$$

式中

$$b_k=\int\psi_k^*\boldsymbol{B}\psi_n\mathrm{d}x=B_{kn}$$

把这展开式代入式(39.10)，我们得到

$$C_{mn}=\int\psi_m^*\boldsymbol{A}\sum_{k=1}^{\infty}B_{kn}\psi_k\mathrm{d}x=\sum_{k=1}^{\infty}B_{kn}\int\psi_m^*\boldsymbol{A}\psi_k\mathrm{d}x=\sum_{k=1}^{\infty}B_{kn}A_{mk}$$

结果

$$C_{mn}=\sum_{k=1}^{\infty}A_{mk}B_{kn} \tag{39.11}$$

在式(39.11)中总结了矩阵乘法的规则：要求得表示算符 $\boldsymbol{A}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 的乘积的矩阵的矩阵元素 C_{mn} 应该是矩阵 $\boldsymbol{A}$ 的第 m 行元素和矩阵 $\boldsymbol{B}$ 的第 n 列元素相乘，并且再把这些乘积加起来. 用矩阵的加法规则式(39.9)和矩阵的乘法规则式(39.11)，可按照已知算符 $\boldsymbol{A},\boldsymbol{B},\cdots$ 的矩阵求得用 $\boldsymbol{A},\boldsymbol{B},\cdots$ 来表示的各种函数的矩阵.

此外，乘法规则可以把表示算符 $\boldsymbol{L}$ 作用在波函数上的公式(38.5)表为另一种形式. 这公式可以认为是矩阵的乘积. 为了这点，我们把在“E”表象中的波函数本身表示为具有一列的矩阵的形式

$$\boldsymbol{\psi}=\begin{bmatrix}c_1 & 0 & 0 & \cdots\\ c_2 & 0 & 0 & \cdots\\ \vdots & \vdots & \vdots & \end{bmatrix} \tag{39.12}$$

用同样的办法，我们把函数 $\boldsymbol{\varphi}$ 表为

$$\boldsymbol{\varphi}=\begin{bmatrix}b_1 & 0 & 0 & \cdots\\ b_2 & 0 & 0 & \cdots\\ \vdots & \vdots & \vdots & \end{bmatrix} \tag{39.13}$$

现在容易见到式(38.5)可以写成矩阵乘积的形式

$$\boldsymbol{\varphi}=\boldsymbol{L}\boldsymbol{\psi} \tag{39.14}$$

式中 $\boldsymbol{\varphi}$ 是矩阵式(39.13)，$\boldsymbol{\psi}$ 是矩阵式(39.12)，而 $\boldsymbol{L}$ 是矩阵式(38.7). 实际上，例如 b_m 是矩阵式(39.13)的第 m 行第一列的元素. 按照式(39.11)，它可以用矩阵式(38.7)的第 m 行元素与矩阵 $\boldsymbol{\psi}$ 式(39.12)的第一列的元素相乘的办法得

到.这样也就可以给出方程(38.5).用共轭波函数 c_1^* ,c_2^* ,…,c_n^* ,… 可以写出与式(39.12) 相共轭的矩阵的形式,即具有一行的矩阵的形式

$$\boldsymbol{\psi}^+ = \begin{bmatrix} c_1^* & c_2^* & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \end{bmatrix} \tag{39.12'}$$

在电子的磁矩理论中我们遇到在式(39.12) 的矩阵形式下的波函数.

我们再注意由矩阵的乘法规则所得出的结果.与两矩阵 $\boldsymbol{A}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 的乘积 $\boldsymbol{C}$ 相共轭的矩阵 $\boldsymbol{C}^+$ 应写成下列形式

$$\boldsymbol{C}^+ = (\boldsymbol{AB})^+ = \boldsymbol{B}^+ \boldsymbol{A}^+ \tag{39.15}$$

实际上,元素 C_{mn}^+ 照共轭矩阵的定义等于 C_{nm}^*.由式(39.11),我们有

$$C_{mn}^+ = C_{nm}^* = \sum_{k=1}^{\infty} A_{nk}^* B_{km}^* = \sum_{k=1}^{\infty} \tilde{B}_{mk}^* \tilde{A}_{kn}^* = \sum_{k=1}^{\infty} (B^+)_{mk} (A^+)_{kn}$$

关于连续矩阵的相当的公式,我们可以用完全相似的方法(以积分代替和,以 $\delta(p'-p)$ 代替 δ_{mn}) 得到.

即相当于式(39.2) 的是单元矩阵

$$\delta = \delta(p'-p) \tag{39.2'}$$

对角矩阵的元素现在可以写如

$$L_{p'p} = L(p')\delta(p'-p) \tag{39.3'}$$

自轭性由下式表明

$$L_{p'p} = L_{pp'}^* \tag{39.7'}$$

两矩阵 $\boldsymbol{A}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 之和的矩阵元素等于

$$C_{p'p} = A_{p'p} + B_{p'p} \tag{39.9'}$$

而两矩阵 $\boldsymbol{A}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 之乘积的矩阵元素等于

$$C_{p'p} = \int A_{p'p''} B_{p''p} \mathrm{d}p'' \tag{39.11'}$$

试举几个连续矩阵的例子.首先考虑在“p”表象中坐标 x 的算符.根据矩阵元素的定义,我们有

$$x_{p'p} = \int \psi_{p'}^* x \psi_p \mathrm{d}x = \frac{1}{2\pi h} \int \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{p'x}{h}} x \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{px}{h}} \mathrm{d}x =$$

$$\frac{h}{\mathrm{i}} \cdot \frac{\partial}{\partial p} \cdot \frac{1}{2\pi h} \int \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{(p'-p)x}{h}} \mathrm{d}x = -\mathrm{i}h \frac{\partial}{\partial p} \delta(p-p') \tag{39.16}$$

其次,按照在矩阵形式下给出的算符 $\boldsymbol{L}$ 作用在波函数上的公式(38.5′),我们有

$$b(p') = \int x_{p'p} c(p) \mathrm{d}p = -\mathrm{i}h \int \frac{\partial}{\partial p} \delta(p'-p) c(p) \mathrm{d}p$$

这里用部分积分法,我们求得

$$b(p')=[-\mathrm{i}h\cdot\delta(p'-p)c(p)]_{-\infty}^{+\infty}+\mathrm{i}h\int\delta(p'-p)\frac{\partial c(p)}{\partial p}\mathrm{d}p$$

或

$$b(p)=\mathrm{i}h\frac{\partial c(p)}{\partial p} \tag{39.17}$$

即在“p”表象中的算符 x 可能是在矩阵式(39.16)形式下给出的，或是在微分算符 $\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial p}$ 式(39.17)形式下给出的. 后面的结果是我们已经知道的(参阅§13).

算符 x 在它自己的本征表象中可以表为对角矩阵

$$x_{x'x}=x'\delta(x-x') \tag{39.18}$$

而任意函数 $V(x)$ 的算符可以表为对角矩阵

$$V_{x'x}=V(x')\delta(x-x') \tag{39.18'}$$

根据公式(38.5′)，在那里用 φ 来替代 b，用 ψ 来替代 c，用 x 来替代 p，我们得到

$$\varphi(x')=\int V_{x'x}\psi(x)\mathrm{d}x=\int V(x')\delta(x-x')\psi(x)\mathrm{d}x$$

或

$$\varphi(x)=V(x)\psi(x) \tag{39.19}$$

即在“x”表象中函数 $V(x)$ 的作用是 $V(x)$ 乘上 $\psi(x)$. 这结果也是已经知道的.

同样地，算符 $\boldsymbol{P}$ 可以在矩阵形式下给出

$$P_{x'x}=+\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial x}\delta(x-x') \tag{39.20}$$

我们有

$$\varphi(x')=\int P_{x'x}\psi(x)\mathrm{d}x=\mathrm{i}h\int\frac{\partial}{\partial x}\delta(x-x')\psi(x)\mathrm{d}x$$

这里用部分积分法，我们得到

$$\varphi(x)=-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial x}\psi(x) \tag{39.21}$$

即算符 $\boldsymbol{P}$ 的矩阵表象式(39.20)是与微分相当的 $\boldsymbol{P}=-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial x}$.

根据公式(39.18)与式(39.20)，在形式 $\boldsymbol{L}\left(-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial x},x\right)=\boldsymbol{L}(\boldsymbol{P},x)$ 下给出的任何算符可以写成矩阵形式如下

$$\varphi(x')=\int L_{x'x}\psi(x)\mathrm{d}x=\boldsymbol{L}\left(-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial x'},x'\right)\psi(x') \tag{39.22}$$

为了确定矩阵元素 $L_{x'x}$，只需认为在 $\boldsymbol{L}(\boldsymbol{P},x)$ 中的算符 $\boldsymbol{P}$ 与 x 是矩阵式(39.18)与式(39.20)，并利用对于连续矩阵的规则式(39.9′)与式(39.11′)来完成算符

的乘法与加法. 不难证明在坐标表象中的矩阵形式下的哈密顿算符

$$\boldsymbol{H}=\frac{\boldsymbol{P}_x^2}{2\mu}+V(x)=-\frac{h^2}{2\mu}\cdot\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x) \tag{39.23}$$

将具有矩阵元素

$$H_{x'x}=-\frac{h^2}{2\mu}\cdot\frac{\partial^2\delta(x-x')}{\partial x^2}+V(x')\delta(x-x') \tag{39.24}$$

§40 在矩阵形式下的算符所表示的数量的平均值和谱的定义

在态 $\psi(x,t)$ 中由算符 $\boldsymbol{L}\left(-\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial x},x\right)$ 所表示的数量的平均值的公式(19.1)可以容易地写成矩阵形式. 设 $\psi_n(x)$ 是属于作为自变数的数量(如能量)的第 n 个本征值的本征函数. 我们把 $\psi(x,t)$ 与 $\psi^*(x,t)$ 表为级数的形式

$$\psi(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\psi_n(x,t) \tag{40.1}$$

$$\psi^*(x,t)=\sum_{m=1}^{\infty}c_m^*\psi_m^*(x,t) \tag{40.1'}$$

把它们代入下列公式

$$\bar{L}=\int\psi^*(x,t)\boldsymbol{L}\psi(x,t)\mathrm{d}x$$

我们得到

$$\bar{L}=\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}c_m^*c_n\int\psi_m^*\boldsymbol{L}\psi_n\mathrm{d}x$$

即

$$\bar{L}=\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}c_m^*L_{mn}c_n \tag{40.2}$$

这就是数量 L 的平均值 $\bar{L}$, 如果表示这数量 L 的算符 $\boldsymbol{L}$ 是在矩阵形式下给出的. 把集合 c_n 作为具有一列的矩阵 $\boldsymbol{\psi}$ 式(39.12), 而把集合 c_m^* 作为具有一行的共轭矩阵 $\boldsymbol{\psi}^+$ 式(39.12'), 我们可以按照矩阵乘法规则把式(40.2)写成下列形式

$$\bar{L}=\boldsymbol{\psi}^+\boldsymbol{L}\boldsymbol{\psi} \tag{40.3}$$

数量的谱(它的可能值的集合)与表示这数量的算符 $\boldsymbol{L}$ 的本征函数是按照式(20.2)由方程 $\boldsymbol{L}\psi_L=L\psi_L$ 来确定的. 在这方程中代入式(40.1)所给的 ψ, 在左边乘以 ψ_m^*, 并对 x 积分, 我们得到

$$\sum_{n=1}^{\infty}c_n\int\psi_m^*\boldsymbol{L}\psi_n\mathrm{d}x=L\sum_{n=1}^{\infty}c_n\int\psi_m^*\psi_n\mathrm{d}x$$

或

$$\sum_{n=1}^{\infty} L_{mn} c_n = L c_m \tag{40.4}$$

这是确定本征函数的振幅 c_n 和算符的本征值 L_n 的无穷齐次线性代数方程系.

从代数学中知道,齐次线性方程系只是在这种情况下才有不等于零的解,即方程的系数所组成的行列式等于零.在我们的情况中,这行列式具有无限多的行与列①

$$\begin{Vmatrix} L_{11}-L & L_{12} & L_{13} & \cdots & L_{1n} & \cdots \\ L_{21} & L_{22}-L & L_{23} & \cdots & L_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \\ L_{n1} & L_{n2} & L_{n3} & \cdots & L_{nn}-L & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \end{Vmatrix} = 0 \tag{40.5}$$

这方程限制了 L 的可能值.这方程是 L 的无穷高次方程(超越函数),并具有无限多的根 $L=L_1, L_2, \cdots, L_\alpha, \cdots$.在代数中证明过这方程的根是实数.数值 L_α 的集合(在这些数值下方程系(40.4) 可以有解) 就是算符 $\boldsymbol{L}$ 的本征值的集合.在式(40.4) 中代入方程(40.5) 的一个根如 L_α,相对应于这根我们求得解

$$L=L_\alpha, c_1=c_1(L_\alpha), c_2=c_2(L_\alpha), \cdots, c_n=c_n(L_\alpha), \cdots \tag{40.6}$$

这样所求得的值的集合 $c_1, c_2, \cdots, c_n, \cdots$ 就是算符 $\boldsymbol{L}$ 的第 α 个本征值 $L=L_\alpha$ 的本征函数.

在"x"表象中的波函数将是②

$$\psi_\alpha(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n(L_\alpha)\psi_n(x) \tag{40.6'}$$

任何数量在它自己的本征表象中可表为对角矩阵.事实上,如果 $\psi_n(x)$ 是算符 $\boldsymbol{L}$ 的本征函数,则这算符的矩阵元素是

$$L_{mn} = \int \psi_m^* \boldsymbol{L} \psi_n \mathrm{d}x = \int \psi_m^* L_n \psi_n \mathrm{d}x = L_n \delta_{mn} \tag{40.7}$$

式中 L_n 是算符 $\boldsymbol{L}$ 的第 n 个本征值.所以找算符 $\boldsymbol{L}$ 的本征值的问题可以认为把在任何表象中所给出的算符 $\boldsymbol{L}$ 的矩阵变为对角形式(40.7) 的问题.

因为对易算符具有共同的本征函数系,则它们的矩阵可以同时变为对角形式.

---

① 把这行列式认为是由有限数 N 个未知数 c_n 的方程系所形成的行列式在 $N\to\infty$ 时的极限.方程(40.5) 只是在这极限存在时有意义.关于这方程的例子读者可以在下列书中见到:Whittaker and Watson, A Course of Modern Analysis.

② 函数 $\psi_\alpha(x)$ 可以直接用解微分方程 $\boldsymbol{L}\psi = L\psi$ 的方法得到.方程(40.4),(40.5) 的解通常不是所说的微分方程的解.但是在用近似法解方程时(第 11 章),在矩阵形式下的方程是很有用的.

相当于连续矩阵情况的公式可以用积分代替前面的和得到. 它的推演是相当简单的,所以我们只把结果写出来. 数量 L 的平均值是等于

$$\bar{L}=\iint \mathrm{d}p'\,\mathrm{d}p c^*(p')L_{p'p}c(p) \tag{40.2'}$$

(冲量表象) 和

$$\bar{L}=\iint \mathrm{d}x'\,\mathrm{d}x\psi^*(x')L_{x'x}\psi(x) \tag{40.2''}$$

(坐标表象) 与方程(40.4) 相当,我们有

$$\int L_{p'p}c(p)\mathrm{d}p=Lc(p') \tag{40.4'}$$

$$\int L_{x'x}\psi(x)\mathrm{d}x=L\psi(x') \tag{40.4''}$$

最后,与式(40.7) 相当,我们有

$$P_{p'p}=p'\cdot\delta(p'-p) \tag{40.7'}$$

$$x_{x'x}=x'\cdot\delta(x'-x) \tag{40.7''}$$

方程(40.4'),(40.4'') 可以是微分方程或者可以是积分方程.

§41 在矩阵形式下的薛定谔方程和算符对于时间的关系

薛定谔方程(28.3) 可以写为矩阵的形式,如果把 $\psi(x,t)$ 用任何算符的本征函数 $\psi_n(x)$ 分解为级数. 在式(28.3) 中代入 $\psi(x,t)$ 的级数

$$\psi(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n(t)\psi_n(t)$$

在左边乘以 $\psi_m^*(x)$,并对 x 积分,我们得到

$$\mathrm{i}h\frac{\mathrm{d}c_m}{\mathrm{d}t}=\sum_{n=1}^{\infty}H_{mn}c_n(m=1,2,3,\cdots) \tag{41.1}$$

式中

$$H_{mn}=\int\psi_m^*(x)\boldsymbol{H}\psi_n(x)\mathrm{d}x \tag{41.2}$$

是哈密顿算符的矩阵元素. 知道在原始时的 $c_n(0)$(即 $\psi(x,0)$),这方程可以用来确定 $c_n(t)$(即 $\psi(x,t)$).

设 $\boldsymbol{H}$ 是总能的算符. 取函数 $\psi_n(x)$ 作为算符 $\boldsymbol{H}$ 的本征函数. 于是 $c_n(t)$ 是定态的振幅,而矩阵 $\boldsymbol{H}_{mn}$ 将是对角形的

$$\boldsymbol{H}_{mn}=\int\psi_m^*(x)\boldsymbol{H}\psi_n\mathrm{d}x=E_n\delta_{mn} \tag{41.3}$$

把这值代入式(41.1)中,我们求得对于这情况的薛定谔方程

$$ih\frac{dc_m}{dt}=E_m c_m \tag{41.4}$$

由此

$$c_m(t)=c_m(0)e^{-i\frac{E_m t}{h}} \tag{41.5}$$

即定态的振幅是谐和地与时间有关.这与在 §30 中的结论相符合.

现在应用在矩阵形式下的薛定谔方程来计算算符对于时间的导数.把平均值式(40.2)对于时间微分,我们求得

$$\frac{d(\bar{L})}{dt}=\overline{\frac{dL}{dt}}=\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}c_m^*\frac{\partial L_{mn}}{\partial t}c_n+\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{dc_m^*}{dt}L_{mn}c_n+\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}c_m^*L_{mn}\frac{dc_n}{dt}$$

由式(41.1),我们有

$$-ih\frac{dc_m^*}{dt}=\sum_{k=1}^{\infty}H_{mk}^*c_k^*\ ,\ -ih\frac{dc_n}{dt}=\sum_{k=1}^{\infty}H_{nk}c_k$$

把这些导数代入$\frac{d(\bar{L})}{dt}$的式子中,我们得到

$$\frac{d(\bar{L})}{dt}=\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}c_m^*\frac{\partial L_{mn}}{\partial t}c_n+\frac{1}{ih}\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty}c_m^*L_{mn}H_{nk}c_k-$$

$$\frac{1}{ih}\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty}H_{mk}^*c_k^*L_{mn}c_k$$

由于算符的共轭性

$$H_{mk}^*=H_{km}$$

并考虑指数 m,n,k 所取的值可以是同样的,我们可以(在第二项中把 k 和 n 交换,而在第三项中把 k 和 m 交换)把前面的方程写成下列形式

$$\frac{d(\bar{L})}{dt}=\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}c_m^*\frac{\partial L_{mn}}{\partial t}c_n+\frac{1}{ih}\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}c_m^*\left(\sum_{k=1}^{\infty}L_{mk}H_{kn}-\sum_{k=1}^{\infty}H_{mk}L_{kn}\right)c_n$$

由于矩阵的乘法规则

$$\sum_{k=1}^{\infty}L_{mk}H_{kn}=(\boldsymbol{LH})_{mn}\ ,\ \sum_{k=1}^{\infty}H_{mk}L_{kn}=(\boldsymbol{HL})_{mn}$$

我们得到

$$\frac{d(\bar{L})}{dt}=\frac{dL}{dt}=\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}c_m^*\left(\frac{\partial L_{mn}}{\partial t}+\frac{1}{ih}(\boldsymbol{LH}-\boldsymbol{HL})_{mn}\right)c_n \tag{41.6}$$

式中

$$\frac{1}{ih}(\boldsymbol{LH}-\boldsymbol{HL})_{mn}=\frac{1}{ih}\sum_{k=1}^{\infty}(L_{mk}H_{kn}-H_{mn}L_{kn})=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{L}]_{mn} \tag{41.7}$$

是布阿松括号的矩阵元素.与平均值的公式(40.2)做比较后,我们得出速度算符$\frac{d\boldsymbol{L}}{dt}$的矩阵元素

$$\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{L}}{\mathrm{d}t}\right)_{mn}=\frac{\partial \boldsymbol{L}_{mn}}{\partial t}+[\boldsymbol{H},\boldsymbol{L}]_{mn} \tag{41.8}$$

公式(41.6)与式(41.8)是相当于在矩阵表象中的公式(31.4)与式(31.7).

我们考虑这重要的特殊情况.假定哈密顿算符 $\boldsymbol{H}$ 与时间无关,因此 $\boldsymbol{H}$ 是总能算符.特别地,我们取能量表象("E" 表象).于是矩阵 $\boldsymbol{H}$ 是对角的

$$H_{kn}=E_k\delta_{kn},H_{mn}=E_m\delta_{mk}$$

再假定算符 $\boldsymbol{L}$ 不明显地与时间有关,我们从式(41.7),(41.8)得到

$$\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{L}}{\mathrm{d}t}\right)_{mn}=\frac{1}{\mathrm{i}h}(E_n-E_m)L_{mn}$$

或

$$\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{L}}{\mathrm{d}t}\right)_{mn}=\mathrm{i}\omega_{mn}L_{mn} \tag{41.9}$$

式中

$$\omega_{mn}=\frac{E_m-E_n}{h} \tag{41.10}$$

是玻尔频率.特别地,速度算符的矩阵元素是

$$\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)_{mn}=\mathrm{i}\omega_{mn}x_{mn} \tag{41.11}$$

其中 x_{mn} 是坐标 x 的矩阵元素.速度与坐标之间的关系完全像具有频率 ω_{mn} 而振动的振子所有的关系一样.

公式(41.9)是完全显然的,如果应用所谓算符的海森堡表象的方法.这方法是把任何算符 $\boldsymbol{L}$ 的矩阵用对于时间 t 所取的定态的波函数

$$\psi_n(x,t)=\psi_n(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_nt}{h}}$$

来组成的.显然这是可能的,因为 $\psi_n(x,t)$ 与 $\psi_n(x)$ 同样地组成完全正交函数系.因此,在海森堡表象中算符 $\boldsymbol{L}$ 的矩阵元素是由下列公式确定的

$$L_{mn}(t)=\int\psi_m^*(x,t)\boldsymbol{L}\psi_n(x,t)\mathrm{d}x=L_{mn}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}t} \tag{41.12}$$

由此对于不明显地与时间有关的算符

$$\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{L}}{\mathrm{d}t}\right)_{mn}=\frac{\mathrm{d}L_{mn}}{\mathrm{d}t}=\mathrm{i}\omega_{mn}L_{mn}(t) \tag{41.9'}$$

这公式与(41.9)的差别只是在于对于时间的关系从波函数转移到算符上去.

按照式(41.12),明显地不与时间有关的算符的矩阵元素在海森堡表象中是按玻尔频率 ω_{mn} 谐和地与时间有关.

在连续矩阵的情况中,相当于式(41.1)将是

$$\mathrm{i}h\frac{\partial c(p')}{\partial t}=\int H_{p'p}c(p)\mathrm{d}p \tag{41.1'}$$

或在坐标表象中

$$ih\frac{\partial\psi(x')}{\partial t}=\int H_{x'x}\psi(x)\mathrm{d}x \tag{41.1''}$$

相当于式(41.8)的是

$$\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{L}}{\mathrm{d}t}\right)_{p'p}=\frac{\partial\boldsymbol{L}_{p'p}}{\partial t}+[\boldsymbol{H},\boldsymbol{L}]_{p'p} \tag{41.8'}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{L}}{\mathrm{d}t}\right)_{x'x}=\frac{\partial\boldsymbol{L}_{x'x}}{\partial t}+[\boldsymbol{H},\boldsymbol{L}]_{x'x} \tag{41.8''}$$

本节的其他公式是特别地与能量表象有关的.

由 §38 ～ 41 中的说明看到,在讨论中引入连续矩阵可以给出完全统一的描写算符的矩阵方法,使得算符和波函数的所有可能表象成为完全同样有效.所以用矩阵描写算符的方法来讨论普遍理论的问题是特别方便的.

在解决具体问题时,特别适用的是坐标表象.这是由于在非相对论中相互作用的能量只与坐标有关,而动能是冲量的简单函数$\left(\frac{\boldsymbol{P}^2}{2m}\right)$.由于这种情况,在坐标表象中我们所求得的薛定谔方程是形式上比较简单的二次微分方程.但是在近似地解问题时,用其他表象也可能比用坐标表象要好.

§42 么正变换

考虑任算符$\boldsymbol{G}$从一任意表象到另一表象的变换.设在第一种表象中,算符$\boldsymbol{G}$是由矩阵$\boldsymbol{G}'$来表示,它的元素是用算符$\boldsymbol{L}$的本征值$L=L_1,L_2,\cdots,L_n,\cdots,L_m,\cdots$来编序的("$L$"表象).在第二种表象中,同一算符$\boldsymbol{G}$是由矩阵$\boldsymbol{G}''$来表示,它的元素是用算符$\boldsymbol{M}$的本征值$M=M_1,M_2,\cdots,M_\alpha,\cdots,M_\beta,\cdots$来编序的("$M$"表象).为一定起见,我们假定$\boldsymbol{L}$与$\boldsymbol{M}$具有分裂谱.首先如果算符$\boldsymbol{G}$是在"$x$"表象中给出的$\left[\boldsymbol{G}=\boldsymbol{G}\left(-ih\frac{\partial}{\partial x},x\right)\right]$,并且算符$\boldsymbol{L}$与$\boldsymbol{M}$的本征函数是$\psi_1(x)$,$\psi_2(x),\cdots,\psi_n(x),\cdots,\psi_m(x),\cdots$与$\varphi_1(x),\varphi_2(x),\cdots,\varphi_\alpha(x),\cdots,\varphi_\beta(x),\cdots$,于是在"$L$"表象中算符$\boldsymbol{G}$的矩阵元素是

$$G_{mn}=\int\psi_m^*(x)\boldsymbol{G}\left(-ih\frac{\partial}{\partial x},x\right)\psi_n(x)\mathrm{d}x \tag{42.1}$$

而在"M"表象中算符$\boldsymbol{G}$的矩阵元素是

$$G_{\alpha\beta}=\int\varphi_\alpha^*(x)\boldsymbol{G}\left(-ih\frac{\partial}{\partial x},x\right)\psi_\beta(x)\mathrm{d}x \tag{42.2}$$

试问具有元素G_{mn}的矩阵$\boldsymbol{G}'$与具有元素$G_{\alpha\beta}$的矩阵$\boldsymbol{G}''$之间的关系怎样?我们

把算符 $\boldsymbol{M}$ 的本征函数用算符 $\boldsymbol{L}$ 的本征函数来展开

$$\varphi_\beta(x)=\sum_{n=1}^{\infty}\psi_n(x)S_{n\beta},\varphi_\alpha^*(x)=\sum_{m=1}^{\infty}\psi_m^*(x)S_{m\alpha}^* \tag{42.3}$$

并且

$$S_{n\beta}=\int\psi_m^*(x)\varphi_\beta(x)\mathrm{d}x,S_{m\alpha}^*=\int\psi_m(x)\varphi_\alpha^*(x)\mathrm{d}x \tag{42.4}$$

把式(42.3) 代入式(42.2),并根据式(42.1) 给出

$$G_{\alpha\beta}=\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}S_{m\alpha}^*G_{mn}S_{n\beta} \tag{42.5}$$

数量 $S_{n\beta}$ 的集合可以认为是矩阵 $\boldsymbol{S}$,它的行是由数量 L 的本征值来编序的,它的列是由数量 M 的本征值来编序的. 除了矩阵 $\boldsymbol{S}$ 外,我们还要考虑共轭矩阵 $\boldsymbol{S}^+$,它的元素是

$$(S^+)_{\alpha m}=S_{m\alpha}^* \tag{42.6}$$

因为 $\boldsymbol{S}^+=\tilde{\boldsymbol{S}}^*$. 这矩阵的行是由 M 的本征值来编序的,它的列是由 L 的本征值来编序的. 由于式(42.6),从 G_{mn} 到 $G_{\alpha\beta}$ 的变换公式(42.5) 可以写成下列形式

$$G_{\alpha\beta}=\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}(S^+)_{\alpha m}G_{mn}S_{n\beta} \tag{42.7}$$

或根据矩阵的乘法规则,可以写成矩阵形式

$$\boldsymbol{G''}=\boldsymbol{S}^+\,\boldsymbol{G'S} \tag{42.8}$$

这样矩阵 $\boldsymbol{S}$ 与它的共轭矩阵 $\boldsymbol{S}^+$ 可以认为是这样的矩阵:利用这种矩阵可以把算符从一种表象("L") 变换至另一种表象("M"). 矩阵 $\boldsymbol{S}$ 具有重要特性. 将函数 $\varphi_\alpha^*(x)$ 与 $\varphi_\beta(x)$ 相乘,并且把这结果对 x 积分,根据本征函数的正交性,我们得到

$$\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}S_{m\alpha}^*S_{n\beta}\delta_{mn}=\delta_{\alpha\beta} \tag{42.9}$$

或

$$\sum_{n=1}^{\infty}(S^+)_{\alpha n}(S_{n\beta})=\delta_{\alpha\beta} \tag{42.10}$$

在矩阵形式下可写为

$$\boldsymbol{S}^+\,\boldsymbol{S}=1 \tag{42.11}$$

相似地把函数 $\psi_n(x)$ 按函数 $\varphi_\beta(x)$ 展开,可以证明

$$\sum_{\alpha=1}^{\infty}S_{m\alpha}(S^+)_{\alpha n}=\delta_{mn} \tag{42.12}$$

即

$$\boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^+=1 \tag{42.11'}$$

适合条件(42.11)与(42.11′)的矩阵称为么正矩阵.因为不论 $\boldsymbol{S}^+$ 乘 $\boldsymbol{S}$ 或是 $\boldsymbol{S}$ 乘 $\boldsymbol{S}^+$ 均给出单元矩阵,$\boldsymbol{S}^+$ 是 $\boldsymbol{S}$ 的倒矩阵,即

$$\boldsymbol{S}^+ = \boldsymbol{S}^{-1} \tag{42.13}$$

我们要注意么正矩阵不是厄米矩阵,因为对于厄米矩阵我们应有 $\boldsymbol{S}^+ = \boldsymbol{S}$,而不是式(42.13).根据所说明的,我们可以说,从一种表象到另一种表象的算符的变换可以用具有元素式(42.4)的么正矩阵 $\boldsymbol{S}$ 来完成.变换式(42.8)称为么正变换.

公式(42.1)也可以认为是从坐标表象到"L"表象的么正变换.为了证明这点,只需把算符 $\boldsymbol{G}\left(-\mathrm{i}h\dfrac{\partial}{\partial x}, x\right)$ 写为矩阵形式.于是相当于式(42.1),我们得到

$$G_{mn} = \iint \psi_m^*(x') G_{x'x} \psi_n(x) \mathrm{d}x \mathrm{d}x' \tag{42.1′}$$

假定 $S_{mx'}^+ = \psi_m^*(x')$ 与 $S_{xn} = \psi_n(x)$,我们把式(42.1′)变为式(42.8)的形式.这样波函数 $\psi_m^*(x)$,$\psi_n(x)$ 不是别的而是从坐标表象变到"L"表象的么正矩阵 $\boldsymbol{S}^+$ 与 $\boldsymbol{S}$ 的矩阵元素.

前面(§40)已经注意,关于求任何算符的本征值的问题可以认为把表示算符的矩阵化为对角形式的问题.在么正变换的术语下,这问题可以这样来叙述:求么正变换 S,这变换把算符 $\boldsymbol{G}$ 的矩阵变成对角形式.为了求得这变换,在方程(42.8)的左边乘以 $\boldsymbol{S}$.利用式(42.11′),我们得到

$$\boldsymbol{S}\boldsymbol{G}'' = \boldsymbol{G}'\boldsymbol{S} \tag{42.14}$$

或写成展开式

$$\sum_{\alpha=1}^{\infty} S_{m\alpha} G_{\alpha\beta} = \sum_{n=1}^{\infty} G_{mn} S_{n\beta} \tag{42.15}$$

如果矩阵 $G_{\alpha\beta}$ 是对角的,则

$$S_{m\alpha} G_{\alpha\alpha} = \sum_{n=1}^{\infty} G_{mn} S'_{n\alpha} \tag{42.16}$$

因为本征值 $G_{\alpha\alpha}$ 是我们所不知道的,于是我们可以省去指数 α,我们得到

$$S_m G = \sum_{n=1}^{\infty} G_{mn} S_n \tag{42.17}$$

这与方程(40.4)相符,如果使 $\boldsymbol{G} = \boldsymbol{L}$,$\boldsymbol{S} = C$.

我们注意么正变换的一个重要特性:么正变换对于矩阵的对角元素之和保持不变,这和叫作矩阵迹,并标记如下

$$\mathrm{Sp}\ \boldsymbol{G} = \sum_{n=1}^{\infty} G_{nn} \tag{42.18}$$

由式(42.7),我们有

$$\sum_{\alpha=1}^{\infty} G_{\alpha\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty} (S^+)_{\alpha m} G_{mn} S_{n\alpha} = \sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty} G_{mn} \sum_{\alpha=1}^{\infty} (S^+)_{\alpha m} S_{n\alpha} =$$

$$\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty} G_{mn}\delta_{mn} = \sum_{n=1}^{\infty} G_{nn} \tag{42.19}$$

即矩阵迹在么正变换中是一不变量. 这特征在应用中是常用到的.

§43 从一时间到另一时间的么正变换

波函数在时间过程中的变化也能用么正变换来考虑.

设哈密顿算符 $\boldsymbol{H}$ 是与时间无关的. 用 $\psi_n(x)$ 表示它的本征函数,用 E_n 表示能量的本征值. 于是

$$\boldsymbol{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x) \tag{43.1}$$

对于函数 $\psi_n(x)$ 应用算符

$$\boldsymbol{S}(t) = \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{h}\boldsymbol{H}t} \tag{43.2}$$

它的意义在后面的说明中可以了解.

由式(43.1) 引出 $\boldsymbol{H}^s\psi_n(x) = E_n^s\psi_n(x)$,所以

$$\boldsymbol{S}(t)\psi_n(x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!}\left(-\frac{\mathrm{i}t}{h}\right)^s \boldsymbol{H}^s\psi_n(x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!}\left(-\frac{\mathrm{i}t}{h}\right)^s E_n^s\psi_n(x) =$$

$$\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{h}E_n t}\psi_n(x) \tag{43.3}$$

假定现在知道任意原始函数 $\psi(x,0)$. 用 $\psi_n(x)$ 把它展开

$$\psi(x,0) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n\psi_n(x) \tag{43.4}$$

对于 $\psi(x,0)$ 应用算符式(43.2),根据式(43.3) 我们求得

$$\boldsymbol{S}(t)\psi(x,0) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{h}E_n t}\psi_n(x) \tag{43.5}$$

但是在右边的不是别的,而是在时间 t 的波函数. 所以

$$\psi(x,t) = \boldsymbol{S}(t)\psi(x,0) \tag{43.6}$$

算符 $\boldsymbol{S}(t)$ 是么正算符.

实际上,如果算符 $\boldsymbol{S}(t)$ 是在能量表象中取的,那么直接从式(43.3) 得到它的矩阵元素简单地是等于 $S_{mn} = \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{h}E_n t}\delta_{mn}$,而共轭矩阵的矩阵元素是 $(S^+)_{mn} = \mathrm{e}^{+\frac{\mathrm{i}}{h}E_n t}\delta_{mn}$. 所以 $\boldsymbol{S}^+ = \boldsymbol{S}^{-1}$①.

---

① 用这方法不难证明任何么正算符可以写成

$$\boldsymbol{S}' = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\eta}$$

式中 η 是周相的厄米算符.

由式(43.6)得出利用算符 $\boldsymbol{S}$ 来实现的么正变换式(43.2)可以完全代替薛定谔方程①. 我们可以说:运动可以认为是么正变换的结果②.

用某算符 $\boldsymbol{L}$ 的本征函数 $\varphi_\alpha(x)$ 来把函数 $\psi(x,0)$ 与 $\psi(x,t)$ 展开. 于是式(43.6)可取下列形式

$$c_\beta(t)=\sum_{\alpha=1}^{\infty}S_{\beta\alpha}(t)c_\alpha(0) \tag{43.6'}$$

式中 $c_\beta(t)$ 与 $c_\alpha(0)$ 是在 $\psi(x,t)$ 与 $\psi(x,0)$ 的展开式中的振幅,$S_{\beta\alpha}(t)$ 是算符 $\boldsymbol{S}(t)$ 在"L"表象中的矩阵元素.

假定开始时数量 L 具有一定值 $L=L_\beta$. 这就意味着 $\psi(x,0)=\varphi_\alpha(x)$,$c_\alpha(0)=1$,$c_{\alpha'}(0)=0$(当 $\alpha'\neq\alpha$). 在这特殊的但是重要的情况中,相当于式(43.6'),我们得到

$$c_\beta(t)=S_{\beta\alpha}(t) \tag{43.7}$$

按照上述普遍理论(参考 §22),在时间 t 求得 $L=L_\alpha$ 的几率将等于 $|c_\beta(t)|^2$. 在另一方面,假定在 $t=0$ 时数量 L 具有唯一的数值 L_α. 所以在这样的原始条件的选择下 $|c_\beta(t)|^2$ 是在 $t=0$ 时 $L=L_\alpha$,而在时间 t 求得 $L=L_\beta$ 的几率. 换言之,$P_{\beta\alpha}(t)=|c_\beta(t)|^2$ 称为从态 $L=L_\alpha$ 至态 $L=L_\beta$ 的量子跃迁几率③. 根据式(43.7),这几率等于

$$P_{\beta\alpha}(t)=|S_{\beta\alpha}(t)|^2 \tag{43.8}$$

因为矩阵 $\boldsymbol{S}$ 是么正矩阵,而并非厄米矩阵,故一般说来,$|S_{\beta\alpha}|^2$ 不等于 $|S_{\alpha\beta}|^2$,于是由态 α 到态 β 的跃迁几率一般说来不等于由态 β 到态 α 的相反跃迁的几率.

由此并不能得出量子力学不可逆性的结论. 在古典力学中知道如果力与速度无关,则所有粒子的速度的反向改变可得到所有运动在相反次序中的重复产生.

---

① 如果哈密顿算符与时间有关,那么式(43.6)是仍然有效的. 但是在这情况中 $\boldsymbol{S}'(t)$ 不可能写成式(43.2)的形式. 相当于式(43.2),我们有 $\boldsymbol{S}'(t)=e^{i\eta(t)}$,它可从关系

$$\boldsymbol{H}=ih\frac{\partial\boldsymbol{S}'}{\partial t}\boldsymbol{S}'^{+}$$

来确定,(参考 B. A. ,Фок, Начада квантовой механики КУБУЧ,1932). 由此得到

$$ih\frac{\partial\boldsymbol{S}'}{\partial t}=\boldsymbol{H}\boldsymbol{S}'$$

为了求出 $\boldsymbol{S}'$ 仍需解薛定谔方程. 但近几年来人们有这种看法,认为周相算符 $\eta(t)$ 可能是比哈密顿函数的算符 $\boldsymbol{H}$ 更为基本的数量. 于是可以完全不需要薛定谔方程. 但是求已知物理体系的 η 的规则则尚未找出.

② 相似地在古典力学中运动可以认为是接触变换的结果.

③ 参阅 §82,83,在这几节中详细地讨论了量子跃迁的问题,并给出计算跃迁几率的近似方法.

在这种同样的情况下，可以证明量子力学也有完全同样的可逆性. 这就是说，在时间 t 内由粒子的冲量 $p_1^0, p_2^0, \cdots$ 所标志的态（态 α）到具有冲量 $p_1, p_2, \cdots$ 的态（态 β）的几率等于在同一时间内由反向冲量 $-p_1, -p_2, \cdots$ 所标志的态（β 的反向态）到具有冲量 $-p_1^0, -p_2^0, \cdots$ 的态（α 的反向态）的几率①.

由么正变换的简短讨论，可见量子力学的所有数学工具可以利用表为矩阵形式的算符来形成，也可利用么正变换来形成.

§44 密度矩阵

设算符 $\boldsymbol{L}$ 在坐标表象中所给出的矩阵形式是 $L_{x'x}$. 于是在态 $\psi_\alpha(x)$ 中的平均值 $\bar{L}_\alpha$ 是（参阅式(40.2′)）

$$\bar{L}_\alpha = \iint \mathrm{d}x' \mathrm{d}x \psi_\alpha^*(x') L_{x'x} \psi_\alpha(x) \tag{44.1}$$

如果由波函数 $\psi_\alpha(x)$ 所标志的纯粹系综组成一种混合系综，使得每一纯粹态表现的几率是 P_α，则在混合系综中的平均值 $\bar{L}$ 将是（参阅式(22.18)）

$$\bar{L} = \sum_{\alpha=1}^{\infty} P_\alpha \bar{L}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{\infty} P_\alpha \iint \mathrm{d}x \mathrm{d}x' \psi_\alpha^*(x') L_{x'x} \psi_\alpha(x) \tag{44.2}$$

（在条件 $\sum_{\alpha=1}^{\infty} P_\alpha = 1$ 下）. 等式(44.2) 可以写成下列形式

$$\bar{L} = \iint \mathrm{d}x' \mathrm{d}x \rho_{xx'} L_{x'x} \tag{44.3}$$

式中 $\rho_{xx'}$ 等于

$$\rho_{xx'} = \sum_{\alpha=1}^{\infty} P_\alpha \psi_\alpha^*(x') \psi_\alpha(x) \tag{44.4}$$

具有元素 $\rho_{xx'}$ 式(44.4) 的矩阵的算符 ρ 称为密度算符②.

公式(44.3) 不表示别的，而是算符 $\rho\boldsymbol{L}$ 的对角元素之和.

所以我们可把式(44.3) 写成下列形式

$$\bar{L} = \mathrm{Sp}(\rho \boldsymbol{L}) \tag{44.5}$$

在另一表象中，把 $\psi_\alpha(x)$ 按照（具有断续本征值谱 $M_1, M_2, \cdots, M_n, \cdots$ 的某算符 $\boldsymbol{M}$ 的）本征函数 $\varphi_n(x)$ 来展开，从式(44.2) 我们得到

---

① 关于这点，可参考本书作者的文章 ЖЭТФ17，924(1947)，在这文章中详细地序述了这个问题.

② 这算符是纽曼(J. V. Neumann) 引入的. 参考 J. V. Neumann, Gött. Nachr., 1927.

$$\bar{L}=\sum_{a=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}P_a c_{am}^{*}L_{mn}c_{an} \tag{44.6}$$

即

$$\rho_{nm}=\sum_{a=1}^{\infty}P_a c_{am}^{*}c_{an} \tag{44.7}$$

这里 c_{an} 是 $\psi_a(x)$ 按照 $\varphi_n(x)$ 的展开式中的振幅. 所以在这表象中,我们有

$$\bar{L}=\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}\rho_{nm}L_{mn}=\mathrm{Sp}(\rho\boldsymbol{L}) \tag{44.8}$$

矩阵 $\boldsymbol{\rho}$ 的对角矩阵元素是有几率(或几率密度)的意义的.

实际上,在式(44.4)中假定 $x=x'$,我们找出

$$\rho_{xx}=\sum_{a=1}^{\infty}P_a\mid\psi_a(x)\mid^2=w(x) \tag{44.9}$$

是在混合系综中坐标 x 的几率密度. 同样地,由式(44.7)求得

$$\rho_{mn}=\sum_{a=1}^{\infty}P_a\mid c_{an}\mid^2=w_n \tag{44.10}$$

即在混合系综中求得值 $M=M_n$ 的几率.

现在考虑算符 ρ 在时间过程中是怎样改变的. 矩阵式(44.4)确定在某一时间(我们取这时间为原始时间($t=0$))的 ρ. 用这矩阵所描述的混合系综是独立体系的集合,其中每一体系是(按几率 P_a)处在纯粹态的一个态 $\psi_a(x)=\psi_a(x,0)$ 上的. 在 $t=0$ 时,某体系是处在纯粹态 $\psi_a(x,0)$ 上面的,在 $t>0$ 时,这体系将处在纯粹态 $\psi_a(x,t)$ 上面的,这态的波函数可由薛定谔方程求得

$$\mathrm{i}h\frac{\partial\psi_a(x,t)}{\partial t}=\int H_{xx''}\psi_a(x'',t)\mathrm{d}x'' \tag{44.11}$$

或对于共轭函数 $\psi_a^{*}(x',t)$ 可由共轭方程

$$-\mathrm{i}h\frac{\partial\psi_a^{*}(x',t)}{\partial t}=\int H_{x'x''}^{*}\psi_a^{*}(x'',t)\mathrm{d}x'' \tag{44.11'}$$

求得. 这里 $H_{x'x''}$ 是在"x"表象中的哈密顿算符的矩阵元素.

开始时所给的几率 P_a(P_a 是体系在 $t=0$ 时处在态 $\psi_a(x,0)=\psi_a(x)$ 上的几率)当然是与时间无关的①. 所以在 $t>0$ 时,矩阵 ρ 将等于

$$\rho_{xx'}(t)=\sum_{a=1}^{\infty}P_a\psi_a^{*}(x',t)\psi_a(x,t) \tag{44.4'}$$

将这方程对时间微分,并利用式(44.11),(44.11')把波函数的导数用哈密顿算符来表示,我们求得

---

① 但是 P_a 在测量中可以改变. 参考后文.

$$\frac{\partial \rho_{xx'}}{\partial t}=\frac{1}{\mathrm{i}h}\int H_{x'x''}\rho_{x''x'}\,\mathrm{d}x''-\frac{1}{\mathrm{i}h}\int \rho_{xx''}H_{x''x'}\,\mathrm{d}x'' \tag{44.12}$$

(在这情况下,我们利用 $H^{*}_{x'x''}=H_{x''x'}$),或在算符的形式下,我们有

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}=-[\boldsymbol{H},\rho] \tag{44.13}$$

式中$[\boldsymbol{H},\rho]$是布阿松量子括号.

这算符方程可以确定在任何时间的算符 ρ,如果当 $t=0$ 时它是已知的.

用算符ρ来描写系综比用函数ψ来描写系综的优点是在于算符ρ可以同样地用来研究混合系综和纯粹系综.

现在来考虑算符 ρ 在测量的结果中所引起的改变.假定做完全测量(数量或数量集合 M 的测量).假定算符 $\boldsymbol{M}$ 的本征函数是$\varphi_n(x)$.求得 $M=M_n$ 的几率是式(44.10).测量后产生新的混合系综,在这混合系综中新的纯粹态 $\varphi_n(x)$ 将由几率 w_n 表示出来①,即测量后

$$\rho'_{xx'}=\sum_{n=1}^{\infty}w_n\varphi_n^{*}(x')\varphi_n(x) \tag{44.14}$$

并且我们得到完全新的混合系综.

在量子统计学中,态是从来不用完全测量来表示的.所以在那里我们总是与混合系综打交道.由于这点,在量子统计学中,密度算符 ρ 具有特别重要的意义.

有如所知道的,在古典统计力学中,互相无关的体系的系综(常称为吉布斯(Gibbs)系综)是用几率密度 $D(p,x)$ 来标志的,数量 $D(p,x)\mathrm{d}p\mathrm{d}x$ 的意义是找得冲量在 p 邻近、坐标在 x 邻近的体系的几率②.根据刘维尔(Liouville)定理,这密度是常数,而有

$$\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial D}{\partial t}+[H,D]_{\text{泊}}=0 \tag{44.15}$$

式中$[H,D]_{\text{泊}}=\dfrac{\partial D}{\partial p}\cdot\dfrac{\partial D}{\partial x}-\dfrac{\partial H}{\partial x}\cdot\dfrac{\partial D}{\partial p}$是古典布阿松括号.由式(44.15)得出

$$\frac{\partial D}{\partial t}=-[H,D]_{\text{泊}} \tag{44.15'}$$

式(44.15′)与式(44.13)间的相似性是明显的.

古典吉布斯系综与量子混合系综本质上是相同的(独立体系的集合).所以由于算符ρ与几率密度D相似,这算符就称为密度算符.ρ与D之间更完善的关

---

① 当然如果不选择像 $M=M_n$ 的亚系综.在这种选择下,测量后所得到的系综是纯粹的($\psi=\varphi_n(x)$).

② 我们写出相当于一个自由度x的体系的系综的标记.p与x可以认为是体系的所有粒子的冲量和坐标的集合.

系是可以建立的，如果引入 $\boldsymbol{R}(p,x)$ 来代替 $\rho_{xx'}$，它的行是由冲量来编次，列是由坐标来编次

$$\boldsymbol{R}(p,x)=\int\rho_{xx'}\frac{e^{i\frac{p(x-x')}{h}}}{2\pi h}dx' \tag{44.16}$$

于是

$$\int\boldsymbol{R}(p,x)dp=\int\rho_{xx'}\delta(x-x')dx'=w(x) \tag{44.17}$$

$$\int\boldsymbol{R}(p,x)dx=\int\rho_{xx'}\frac{e^{\frac{ip(x-x')}{h}}}{2\pi h}dxdx'=\rho_{pp}=w(p) \tag{44.17'}$$

式中 $w(x)$ 与 $w(p)$ 是坐标 x 与冲量 p 的几率密度①. 这些公式完全与下列古典公式相似

$$\int D(p,x)dp=w_{кл}(x),\int D(p,x)dp=w_{кл}(p) \tag{44.18}$$

此外，可以证明矩阵 $\boldsymbol{R}(p,x)$ 所满足的方程在一定条件下（场与函数 $R(p,x)$ 变得很慢）变为古典方程(44.15')②. 所以数量 $R(p,x)$ 完全与古典几率（几率密度）$D(p,x)$ 相似，并且可以把它认为是几率观念对于不能同时测量的数量的情况的推广（“近似几率”）. 数量 $\rho_{xx'}$ 与密度 $D(p,x)$ 的傅里叶分量相似，即与数量

$$\Delta_{xx'}=\int D(p,x)e^{-i\frac{p(x-x')}{h}}dp \tag{44.19}$$

相似.

---

① 要得到式(44.17')，应该注意

$$\int\psi_a^*(x')\frac{e^{-i\frac{px'}{h}}}{\sqrt{2\pi h}}dx'=c_a^*(p)$$

② 这矩阵是本书作者所发现的. 参考 Д. Бдохинцев, Journ. of Phys. USSR 2, 71,(1940)，以及 Я. П. Терлецкий，ЖЭТФ 7，1290(1937).

在势能场中微观粒子的运动理论

第8章

§45 前 言

在本章中我们讨论原子力学的最简单问题，这种问题涉及在势能场中粒子的运动. 一般说来，如果力与时间无关，则原子力学的基本问题是找出体系的定态的问题. 实际上，在这情况下，按照式(30.8)，任意态 $\psi(x,t)$ 可以认为是定态的叠加，在这种定态中振幅 c_n 是常数

$$\psi(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\psi_n(x,t) \tag{45.1}$$

$$\psi_n(x,t)=\psi_n(x)\cdot e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \tag{45.2}$$

式中 $\psi_n(x)$ 是定态的波函数，而 E_n 是这定态的能量. 波函数 $\psi_n(x)$ 是能量算符 $\boldsymbol{H}$ 的本征函数，并且根据式(30.4)，这本征函数是由定态的薛定谔方程所确定

$$\boldsymbol{H}\psi=E\psi \tag{45.3}$$

找定态的问题同时就是找能量 E 的谱的问题.

这种原子力学问题的特殊意义是在于量子力学(与古典力学不同) 可以在很多情况中导出量子能量，即能量的继续谱 $E_1,E_2,\cdots,E_n,\cdots$. 这些值常称为量子能级或能级.

具有这种能谱的体系(如原子中的电子、分子等),如果受到外界的微弱作用,则它的量子能级不变(正确地说,改变是小的).但是当体系受到外来作用而可以从某一能级跃迁到另一能级时,则它的态可能有很大的改变.我们将来要计算这种跃迁几率.

求出这种能量的可能值后,我们可以立刻说出我们所考虑的体系如果与任何其他体系或与外界力场之间有微弱的联系时①,它的能量可能有的改变是怎样的.因此,如果所找出的能级是 $E_1, E_2, \cdots, E_n, \cdots, E_m, \cdots$,则能量交换只能取下列成分

$$\Delta E = E_m - E_n \tag{45.4}$$

§46 谐振子

在古典力学中一度空间谐振子的哈密顿算符具有形式

$$H = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2 \tag{46.1}$$

式中 p_x 是质点的冲量,μ 是质点的质量,x 是质点离平衡位置的距离,ω_0 是振子的本征频率.

应当注意,我们所说的力学振动的谐振子是理想的,因为势能值 $U = \frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2$ 表明当离平衡位置越远时,力就无限地增加.在所有实际情况中,振幅从某一数值开始就与谐和性发生很大的差别,而当 x 的值很大时,作用力趋向零(而 U 趋向常数).但是对于不是很大的振幅 x 就可完全用谐振子来表示.

一度空间谐振子理论在应用上有很大的价值,因为是由于选择适当的坐标("简正"坐标),任意粒子体系的微小振动可以认为是互相无关的振子集合的运动②.

在量子力学中所谓一度空间谐振子,将认为是由下列与式(46.1)完全相似的哈密顿算符 $\boldsymbol{H}$ 所描写的体系

$$\boldsymbol{H} = \frac{\boldsymbol{P}_x^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega_0^2}{2}\boldsymbol{X}^2 \tag{46.2}$$

---

① 如果体系间的联系是很强的,则我们有一个完整的体系.如果外力场大,则体系的能级有显著的改变.所以微弱联系的假定是必要的.

② 参考 §105.此外,量子谐振子理论在光的量子理论中有重要的应用(参考 W. Heitler, The Quantum Theory of Radiation, 3rd ed. Oxford, 1954).

共中 $\boldsymbol{P}_x$ 是冲量算符，而 $\boldsymbol{X}$ 是坐标算符①. 在“x”表象中相当于这哈密顿算符的振子的定态的薛定谔方程具有下列形式

$$-\frac{h^2}{2\mu}\cdot\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2\psi+E\psi \tag{46.3}$$

为了解这方程，我们引入下列无量纲的数量

$$\xi=\frac{x}{x_0}$$

$$x_0=\sqrt{\frac{h}{\mu\omega_0}} \tag{46.4}$$

$$\lambda=\frac{2E}{h\omega_0}$$

用撇来表示对 ξ 的微分，并且把 ψ 认为是 ξ 的函数，经过简单的变换，我们可把方程(46.3) 变为

$$\psi''+(\lambda-\xi^2)\psi=0 \tag{46.5}$$

我们要找这方程在间隔 $-\infty<\xi<+\infty$ 中有限的、连续的、单值的解. 方程(46.5) 不是在参数 λ 的所有值下都可以有这样的解，而只是 λ 取下列数值时才可以有这种解

$$\lambda=2n+1(n=0,1,2,3,\cdots) \tag{46.6}$$

并且相对应于这些 λ 的值的本征函数 ψ_n 是等于

$$\psi_n(\xi)=\mathrm{e}^{-\frac{\xi^2}{2}}H_n(\xi) \tag{46.7}$$

式中 $H_n(\xi)$ 是采别契夫(Чебышев)、厄米 n 次多项式②，它由下列公式所确定

$$H_n(\xi)=\frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n!\sqrt{\pi}}}\mathrm{e}^{\xi^2}\frac{\mathrm{d}^n\mathrm{e}^{-\xi^2}}{\mathrm{d}\xi^n} \tag{46.8}$$

在这公式中 e^{ξ^2} 前面的因数是这样选择的，以求函数 $\psi_n(\xi)$ 对于 ξ 可规格化为一

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_n^2(\xi)\mathrm{d}\xi=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\xi^2}H_n^2(\xi)\mathrm{d}\xi=1 \tag{46.9}$$

这样，ψ 的连续性和有限性的充分条件是参数 λ 只有断续值式(46.6). 但根据式(46.4) 这参数可以确定能量. 比较式(46.4) 与式(46.6)，我们求出 E_n 的可能值是

$$E_n=h\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right)(n=0,1,2,3,\cdots) \tag{46.10}$$

---

① 可能产生这样的问题：具有哈密顿算符式(46.2) 的体系为什么称为谐振子？我们的回答是：由哈密顿算符式(46.2) 所描述的体系只发出和吸收一种频率 ω_0 的辐射(参阅 §88，A)，当且当 $h\to 0$ 时这体系变成具有哈密顿函数式(48.1) 的古典体系(参阅 §34，35).

② 关于方程(46.5) 的解的详细情形以及条件(46.6) 的特点将在附录九中说明.

这公式指出振子的能量 E 只能有断续值. 确定量子能级序数的数目 n 称为主量子数.

最后我们写出属于第 n 个本征值的本征函数在"x"表象中的形式

$$\psi_n(x)=\frac{\mathrm{e}^{-\frac{\xi^2}{2}}}{\sqrt{x_0}}H_n(\xi) \tag{46.11}$$

式中 $\xi=\frac{x}{x_0}$.

这些函数规格化如下

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_n^2(x)\mathrm{d}x=1$$

利用公式(46.7),(46.8),我们写出形如式(46.11)的几个本征函数

$$\psi_0(x)=\frac{1}{\sqrt{x_0\sqrt{\pi}}}\mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2x_0^2}}(n=0) \tag{46.12}$$

$$\psi_1(x)=\frac{1}{\sqrt{2x_0\sqrt{\pi}}}\mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2x_0^2}}\cdot 2\cdot\frac{x}{x_0}(n=1) \tag{46.12'}$$

$$\psi_2(x)=\frac{1}{\sqrt{2^2\cdot 2x_0\sqrt{\pi}}}\mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2x_0^2}}\left(4\frac{x^2}{x_0^2}-2\right)(n=2) \tag{46.12''}$$

第一个函数不论在任何地方都不等于零(除了 $x=\pm\infty$). 第二个函数在 $x=0$ 时等于零. 波函数等于零的点称为节点. 第三个函数在 $x=\pm\frac{x_0}{\sqrt{2}}$ 时等于零,所以它有二个节点. 我们注意节点的数目等于函数的序数的数目 n. 这特性对于任何 n 都是正确的①. 因此,量子数等于本征函数的节点数目. 在图 19(a)(图 19(a) 表 $n=0,1,2$ 的振子的波函数)中表明这些波函数? 函数 $\psi_n(x)$ 的形状与表示两端固定弦线的振动的函数 $U_n(x)$ 相似. 为了比较起见,我们在图 19(b)(图 19(b) 表张紧着的弦线的振动,U_1 表示基音,U_2 与 U_3 是头两个泛音)中量出表明基音($n=0$),第一泛音($n=1$),第二泛音($n=2$) 的函数 $U_n(x)$.

发现弦线的振动和振子的波函数之间的相似性并不是偶然的. 这是由于两个条件:第一,在两种情况中都是一度空间的. 第二,弦线振动是本征振动. 按照本征函数的节点的普遍定理(参阅本页下面的附注),函数 $\psi_n(x)$ 与 $U_n(x)$ 的节点数目应该是相同的.

要得到振子的量子态的更完善的表示,我们在图 20 中画出振子的势能函数

---

① 本征函数的序数永远等于节点的数目. 这定理的普遍证明可以参阅 R. Courant and D. Hilbert, Methoden der mathenatischen Physik, Bd I.

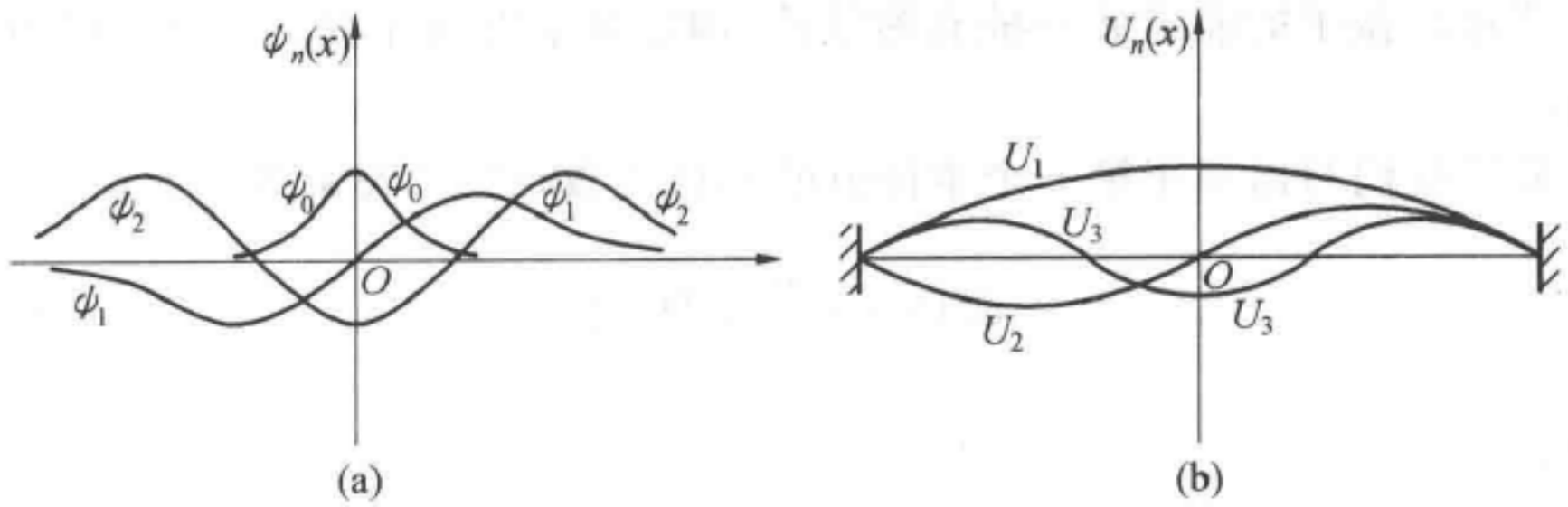


图 19

$$U(x)=\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2$$

在纵轴上表明势能，在横轴上表明 x. 在这图上用横线表明属于不同 n 的能级 E_n 式(46.10). 这种同时表明能谱和势能的图是我们常常要用到的. 它们可以和古典运动情况做简单的比较. 例如考虑能级 E_1. 按照古典力学，具有能量 E_1 的粒子只可以在区域 AB 内发现. 在点 A 与 B 上势能等于总能. 在这两点上动能 T 等于零，因为

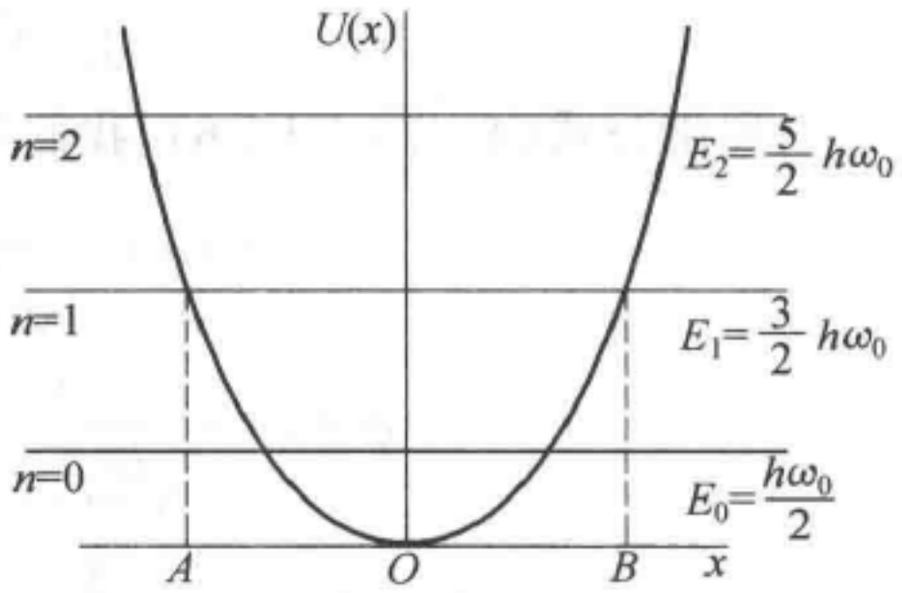


图 20　谐振子的量子能级(E_n)和势能 $U(x)=\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2$ 图

$$E=T+U,T=E-U \tag{46.13}$$

点 A 与 B 称为回点. 显然，$OA=OB$ 是具有能量 E_1 的粒子的振幅.

我们用古典力学来求在区域 x 与 $x+\mathrm{d}x$ 中找到粒子的几率 $w(x)\mathrm{d}x$. 这几率是与时间 $\mathrm{d}t$ 成正比的，在这一段时间内粒子经过线段 $\mathrm{d}x$. 如果振动周期 $T=\frac{2\pi}{\omega_0}$，则我们可假定

$$w_{\text{经}}(x)\mathrm{d}x=\frac{\mathrm{d}t}{T}=\frac{\omega_0}{2\pi}\cdot\frac{\mathrm{d}x}{v} \tag{46.14}$$

式中 v 是粒子的速度. 我们把 v 表为 x 的函数. 我们有

$$x=a\sin\omega_0 t \tag{46.15}$$

式中 a 是振幅

$$a=\sqrt{\frac{2E}{\mu\omega_0^2}}$$

从式(46.15)我们有

$$v=a\omega_0\cos\omega_0 t \tag{46.16}$$

再利用式(46.15)

$$v = a\omega_0 \left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{46.17}$$

因此

$$w_{кл}(x)\mathrm{d}x = \frac{1}{2\pi a} \cdot \frac{\mathrm{d}x}{\left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right)^{\frac{1}{2}}} (-a \leqslant x \leqslant +a) \tag{46.18}$$

在图 21 中表示这几率. 有如所预料到的，最大的几率是在回点 A 与 B 上.

按照量子力学在区域 x 与 $x+\mathrm{d}x$ 中找到粒子的几率等于(对于 $n=1$)

$$w_{кв}(x)\mathrm{d}x = \psi_1^2(x)\mathrm{d}x$$

并且 $\psi_1(x)$ 应取式(46.12′) 的值. 因此

$$w_{кв}(x)\mathrm{d}x = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \mathrm{e}^{-\frac{x^2}{x_0^2}} \cdot \frac{x^2}{x_0^2} \cdot \frac{\mathrm{d}x}{x_0} \tag{46.19}$$

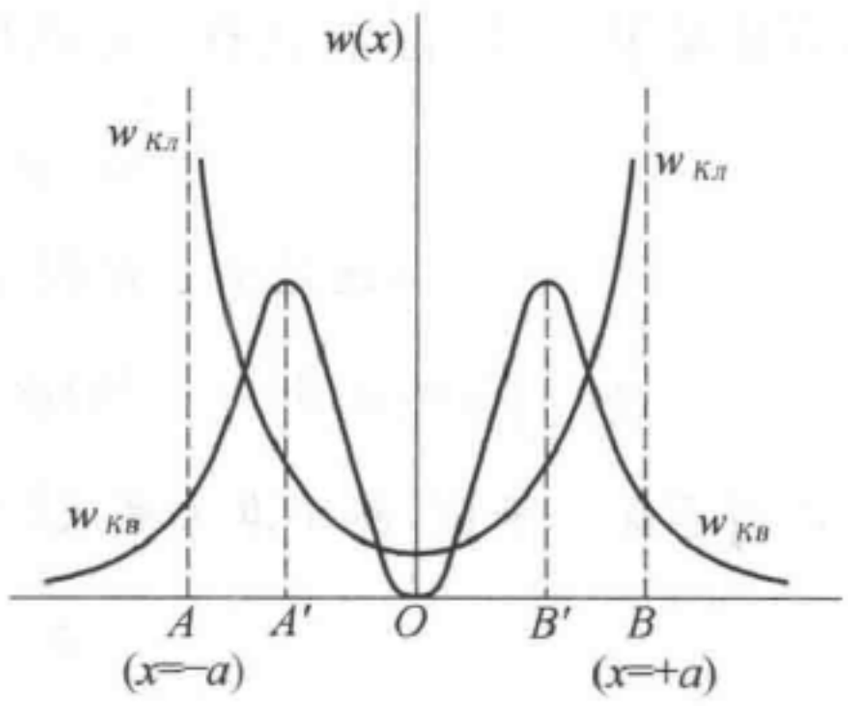


图 21　粒子位置的量子几率($w_{кв}$)($n=1$)与古典几率($w_{кл}$)的比较. A, B 是回点；A', B' 是 $w_{кв}$ 极大时的点

在图 21 中也画出了这几率的图. 可看出量子几率在古典回点附近(正确点，对于 $E_1 = \frac{3}{2}h\omega_0$, $OA = OB = \sqrt{\frac{3h}{\mu\omega_0}}$，而 $OA' = OB' = \sqrt{\frac{h}{\mu\omega_0}}$) 也具有极大值，但是和古典情况不同的地方是即使在回点外找得粒子的几率也不等于零. 这种情况不表示量子力学有任何矛盾，因为式(46.13) 在量子力学中是没有意义的，动能 T 与势能 U 不是同时可测定的数量.

量子情形和古典情形之间的差异将特别显著地表现出来，如果我们考虑具有最小能量的态. 按照古典理论，振子的最小能量是 $E=0$，并相当于停止在平衡位置上的粒子的能量. 在这情况下，几率 $w_{кл}(x)$ 具有在图 22 所画出的形式. 这几率除了点 $x=0$ 外到处均等于零. 根据量子理论振子的最小能量是

$$E_0 = \frac{h\omega_0}{2}$$

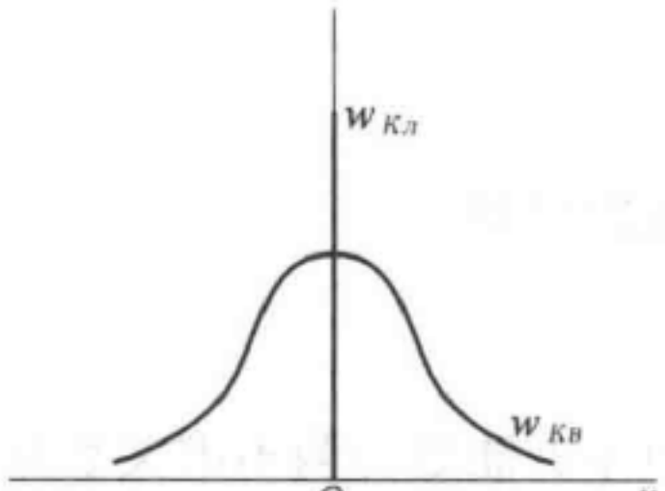


图 22　具有最小能量 E_0 的振子态的古典几率和量子几率

它叫作零点能. 在这情况中，几率 $w_{кв}(x)$ 等于

$$w_{кв}(x) = \psi_0^2(x) = \frac{1}{x_0\sqrt{\pi}} \mathrm{e}^{-\frac{x^2}{x_0^2}}$$

这几率也画在图 22 中.

我们来详细地说明零点能的性质. 显然,这能量不能从振子上取去,因为按照它的本质它是振子所具有的最小能量. 只可以减少频率 ω_0(即改变弹性系数的办法) 来改变振子本身的性质,才能把这零点能从振子上取去. 零点能的存在是量子体系所特有的并且是测不准关系

$$\overline{\Delta p^2}\,\overline{\Delta x^2} \geqslant \frac{h^2}{4} \tag{46.20}$$

的直接结果. 实际上,在具有一定能量的态中平均值 $\bar{p}$ 与 $\bar{x}$ 均等于零

$$\bar{x} = \int \psi_n x \psi_n \mathrm{d}x = \int \psi_n^2 x \,\mathrm{d}x = 0 \tag{46.21}$$

(这是由于在积分号下的函数是奇函数)

$$\bar{p} = \int \psi_n \boldsymbol{P}_x \psi_n \mathrm{d}x = -\mathrm{i}h \int \psi_n \frac{\mathrm{d}\psi_n}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x = \left[-\frac{\mathrm{i}h}{2}\psi_n^2(x) \right] \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0 \tag{46.22}$$

所以对于振子来讲,测不准关系式(46.20) 可以写成下列形式

$$\bar{p}^2 \cdot \bar{x}^2 \geqslant \frac{h^2}{4} \tag{46.20'}$$

在另一方面,振子的平均能等于

$$\bar{E} = \frac{\bar{p}^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega_0^2}{2}\bar{x}^2 \tag{46.23}$$

由式(46.20′) 与式(46.23) 的比较直接看出势能减少就要使动能增加,反之亦然. 特别地,具有最小势能 $\bar{U}=0$ 的态是具有无限大的动能 $\bar{T}=\infty$ 的态. 把式(46.20′) 与式(46.23) 结合起来,我们得到

$$\bar{E} \geqslant \frac{\bar{p}^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega_0^2 h^2}{8\bar{p}^2} \tag{46.24}$$

由此容易找到 $\bar{E}$ 的最小值. 即从

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial(\bar{p}^2)} = 0$$

我们得到

$$\min E \geqslant \frac{h\omega_0}{2} \tag{46.25}$$

即零点能是与测不准关系共存的最小能量.

在分子中或在固体中的原子可以认为是做微小振动的粒子的例子. 在实验上可以由光被晶体散射的观察来证明零点能与零点振动的存在. 光的散射是原子的振动所引起的. 按照古典理论,当温度逐渐降低时,振幅应无限地变小,同时光的散射也应消灭. 而实验证明①,当温度逐渐降低时,散射光的强度逐渐趋

① 参考 R. W. James, G. W. Brindley, R. G. Wood, Proc. Roy. Soc., 125,401(1929).

向某一极限值，这指出在绝对零度时原子的振动是不停止的. 这事实证明零点振动的存在.

§47 在能量表象中的振子

我们来考虑这种表象，其中以振子的能量 E 作为自变数. 在这表象中，总能算符 $\boldsymbol{H}$ 是具有元素

$$H_{mn}=E_n\delta_{mn} \tag{47.1}$$

的对角矩阵，或根据式(46.10)

$$\boldsymbol{H}=\begin{bmatrix} \frac{1}{2}h\omega_0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \frac{3}{2}h\omega_0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \frac{5}{2}h\omega_0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \end{bmatrix} \tag{47.2}$$

振子的任意态 $\psi(x,t)$ 可以用定态的叠加来表示(参阅 §30)

$$\psi(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n(0)\psi_n(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_nt}{h}}=\sum_{n=1}^{\infty}c_n(t)\psi_n(x) \tag{47.3}$$

式中 $\psi_n(x)$ 是由公式(46.11)给出的，而 E_n 是由公式(46.10)给出的. 所有 c_n 的集合是在“E”表象中的波函数. 在态 $\psi(x,t)$ 中找到能量值 E_n 的几率等于

$$w(E_n)=|\ c_n(t)\ |^2=|\ c_n(0)\ |^2 \tag{47.4}$$

这几率与时间无关，这正是说明能量是运动积分.

我们来求在“E”表象中的坐标算符 $\boldsymbol{X}$. 由普遍理论，它应该由具有元素

$$x_{mn}=\int\psi_m x\psi_n\mathrm{d}x \tag{47.5}$$

的矩阵来表明. 这里的 ψ_m 与 ψ_n 用式(46.7)来代入，我们就求得

$$x_{mn}=x_0\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\xi^2}H_m(\xi)\xi H_n(\xi)\mathrm{d}\xi\left(x_0=\sqrt{\frac{h}{\mu\omega_0}}\right) \tag{47.6}$$

这积分是可以算出的

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\xi^2}H_m\xi H_n\mathrm{d}\xi=\begin{cases}\sqrt{\frac{n}{2}}\text{，当 }m=n-1\\ \sqrt{\frac{n+1}{2}}\text{，当 }m=n+1\\ 0\text{，在其余情形中}\end{cases} \tag{47.7}$$

利用这些结果，我们可以利用记号 δ_{mn} 把式(47.6)写成下列形式

$$x_{mn}=x_0\left(\sqrt{\frac{n}{2}}\delta_{n-1,m}+\sqrt{\frac{n+1}{2}}\delta_{n+1,m}\right) \tag{47.8}$$

我们写出矩阵 $\boldsymbol{X}$. 从式(47.8) 见到只是与主对角线相邻的元素才不等于零,即

$$\boldsymbol{X}=x_0\begin{bmatrix} 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \end{bmatrix} \tag{47.9}$$

在海森堡表象中,算符 $\boldsymbol{X}$ 的矩阵元素将等于(参阅式(41.12))

$$x_{mn}(t)=x_{mn}\cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}t} \tag{47.10}$$

式中

$$\omega_{mn}=\frac{E_m-E_n}{h}=\omega_0(m-n) \tag{47.11}$$

因为只是 $m=n\pm1$ 的 $x_{mn}\neq0$,则振子的坐标的所有矩阵元素都用同一种振子的本征频率 ω_0 振动着.

现在计算在任何态上振子的坐标的平均值 $\overline{x}$. 由普遍公式(40.2),我们有

$$\overline{x(t)}=\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}c_m^*(t)x_{mn}c_n(t)=\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}c_m^*(0)x_{mn}(t)c_n(0) \tag{47.12}$$

根据对于矩阵元素 $x_{mn}(t)$ 所说的,平均值 $\overline{x}$ 将是具有频率 ω_0 的时间的谐和函数. 换言之,$\overline{x}$ 对于时间的关系将与古典振子的坐标对于时间的关系相同①

$$\overline{x(t)}=a\cos(\omega_0 t+\varphi) \tag{47.13}$$

其中 a 是振幅,φ 是周相.

冲量算符的矩阵在"E" 表象中可以或用计算积分的方法求得

$$p_{mn}=\int\psi_m^*\boldsymbol{P}_x\psi_n\mathrm{d}x=-\mathrm{i}h\int\psi_m^*\frac{\partial\psi_n}{\partial x}\mathrm{d}x \tag{47.14}$$

或更简单地根据量子运动方程求得. 按照这些方程

$$\boldsymbol{P}=\mu\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{X}}{\mathrm{d}t} \tag{47.15}$$

即

---

① 我们可以从恩费斯脱定理直接得到这结果. 振子方程(34.1) 取下列形式

$$\mu\frac{\mathrm{d}^2\overline{x}}{\mathrm{d}t^2}=-\mu\omega_0^2\overline{x}$$

由此用积分方法,我们找得

$$\overline{x}=a\cos(\omega_0 t+\varphi)$$

$$p_{mn}=\mu\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)_{mn} \tag{47.16}$$

利用公式(41.11),我们求得

$$p_{mn}=\mathrm{i}\omega_{mn}\mu x_{mn} \tag{47.17}$$

或

$$p_{mn}=\mathrm{i}\mu\omega_0(m-n)x_{mn} \tag{47.18}$$

当然,计算积分式(47.14)可推出同样的结果.

§48 在有心力场中的运动

有心力场的特征是粒子在这种场中的势能只与这粒子离某定中心(力心)的距离 r 有关.在有心力场中的运动定律是原子力学的基础:关于在原子中电子运动的普遍问题的解在某种程度上是建立在一个粒子在有心力场中运动的结果上的.

用 $U(r)$ 表示粒子的势能,我们可以写出总能算符 $\boldsymbol{H}$ 式(33.12)如下

$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{T}_r+\frac{\boldsymbol{M}^2}{2\mu r^2}+U(r) \tag{48.1}$$

式中 $\boldsymbol{M}^2$ 是冲量矩平方的算符,而 $\boldsymbol{T}_r$ 是径向运动的动能算符.

从运动积分的普遍定理(§33)得出在有心力场中的运动积分是总能 E 和冲量矩(即 M^2,M_x,M_y,M_z).我们要求在场 $U(r)$ 中运动着的粒子的定态的问题.

在我们这情况中,定态 ψ 的薛定谔方程是

$$\boldsymbol{T}_r\psi+\frac{\boldsymbol{M}^2}{2\mu r^2}+U(r)\psi=E\psi \tag{48.2}$$

波函数 ψ 当然是极坐标 r,θ,φ 的函数.我们要求方程(48.2)的在变数 r,θ,φ 的全部区域中($0\leqslant r\leqslant\infty,0\leqslant\theta\leqslant\pi,0\leqslant\varphi\leqslant2\pi$)单值的、连续的、有限的解 ψ.由于算符 $\boldsymbol{H}$ 和 $\boldsymbol{M}^2$ 是对易的,所以它们应该有共同的本征函数.因此我们可以写出 ψ 的第二个方程

$$\boldsymbol{M}^2\psi=M^2\psi \tag{48.3}$$

按照 §25,$\boldsymbol{M}^2$ 的本征值等于 $h^2l(l+1)$,所以我们可以把式(48.2)中的 $\boldsymbol{M}^2\psi$ 代以 $h^2l(l+1)\psi$.于是我们得到方程

$$\boldsymbol{T}_r\psi+\frac{h^2l(l+1)}{2\mu r^2}\psi+U(r)\psi=E\psi \tag{48.2'}$$

这方程显然只含有一个变数 r.现在假定

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{48.4}$$

式中 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 是算符 $\boldsymbol{M}^2$ 的本征函数,我们同时可使方程(48.3)与式(48.2')

满足，如果 $R(r)$ 适合方程

$$\boldsymbol{T}_r R+\frac{h^2 l(l+1)}{2\mu r^2}R+U(r)R=ER \tag{48.5}$$

这方程是用 Y_{lm} 除(48.2′)后得到的.我们将称它为径向函数 $R(r)$ 的薛定谔方程.

我们记得(参阅 §35)函数 Y_{lm} 也是冲量矩的一个投射量——在我们的坐标选择下是 M_z——的本征函数.所以在有心力场中总能、冲量矩的平方、冲量矩在某一任意方向 Oz 上的投射量，是同时可以测量的数量.

能量 E 的可能值是由方程(48.5)所确定的，并与 $U(r)$ 的形式有关.此外，它们可能与冲量矩的数量 M^2(数目 l)有关，但是它们不可能与冲量矩的投射量 M_z(因此数目 m)有关，M_z 不存在于方程(48.5)中.这是由于下列事实说明的：我们来讨论中心对称的场，所以空间的所有方向在物理上是可同等看待的，因此能量不与冲量矩在空间的排列方向有关.对于进一步的结论，我们应该更详细地确定 $U(r)$ 的形式.

在所有实际的物理系统中，在无穷远距离的相互作用是无穷小的.这意味着势能渐近地(当 $r\to\infty$ 时)取常数数值

$$U(r)_{r\to\infty}=\text{常数}=C \tag{48.6}$$

式中 C 是确定在无限远的势能级的常数.

我们见到方程(48.5)的解的特性主要地要看总能 E 比在无穷远的势能值(C)大还是小.因为 C 是任意常数，所以如果没有特殊的说明，我们可假定它等于零，并且就此分成两种情况：$E>0$ 和 $E<0$.

我们还要确定在力心附近(当 $r\to 0$ 时)$U(r)$ 的形式.我们将认为 $U(r)$ 在零点具有阶小于 2 的极点

$$U(r)_{r\to 0}=\frac{A}{r^\alpha}(\alpha<2) \tag{48.7}$$

我们对于 $U(r)$ 所假定的这种形式可以包含很广泛的原子力学的问题.例如，价电子在原子中运动的问题就要说到电子在附近围着电子壳层的原子核的场中的运动.

在距离小的时候，这些电子的作用是不主要的，基本的场是原子核的库仑场.电子在库仑场中的势能的形式是 $\frac{A}{r}$，因此这是式(48.7)中的一种.两个原子在小距离下的相互作用的最重要部分是两原子核间的按照库仑定律的排斥力，势能的形式也是 $\frac{A}{r}$.在这两个例子中，U 在 $r=0$ 时具有一阶的极点.

为了研究方程(48.5)的解，我们把这解写成下列形式

$$R(r)=\frac{u(r)}{r} \tag{48.8}$$

把这 R 的式子代入式(48.5)，并且由于式(26.7)注意

$$\boldsymbol{T}_r R = -\frac{h^2}{2\mu}\cdot\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) = -\frac{h^2}{2\mu}\cdot\frac{1}{r}\cdot\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}r^2} \tag{48.9}$$

我们就求得 u 的方程如下

$$-\frac{h^2}{2\mu}\cdot\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}r^2}+\frac{h^2 l(l+1)}{2\mu r^2}u+Uu=Eu \tag{48.10}$$

首先考虑这方程在 $r\to\infty$ 时的渐近解. 在 r 大的时候忽去含有 $\frac{1}{r^2}$ 的项和 $U(r)$(我们认为在式(48.6) 中的 C 等于零),我们得到简单的方程

$$-\frac{h^2}{2\mu}\cdot\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}r^2}=Eu \tag{48.11}$$

用记号

$$\begin{aligned} k^2 &= \frac{2\mu E}{h^2}(\text{当 } E>0 \text{ 时}) \\ \lambda^2 &= -\frac{2\mu E}{h^2}(\text{当 } E<0 \text{ 时}) \end{aligned} \tag{48.12}$$

我们得到式(48.11) 的普遍解如下

$$u = C_1 \mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}+C_2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}\ (E>0) \tag{48.13}$$

$$u = C_1 \mathrm{e}^{-\lambda r}+C_2\mathrm{e}^{\lambda r}\ (E<0) \tag{48.14}$$

此处 C_1 与 C_2 是任意常数. 按照式(48.8),方程(48.5) 的渐近解具有下列形式

$$R = C_1\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}+C_2\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}}{r}\ (E>0) \tag{48.15}$$

$$R = C_1\frac{\mathrm{e}^{-\lambda r}}{r}+C_2\frac{\mathrm{e}^{\lambda r}}{r}\ (E<0) \tag{48.16}$$

在第一种 $E>0$ 的情况中,解 R 在常数 C_1 与 C_2 的任何值下是有限的和连续的. 已经见到,这是收敛球面波与发散球面波的叠合. 在这情况下,甚至在 r 大的时候找到粒子的几率也不等于零. 在 r 与 $r+\mathrm{d}r$ 间找到粒子的几率是与 $|R|^2$ 以及球面层的体积 $4\pi r^2\mathrm{d}r$ 成正比的①

$$w(r)\mathrm{d}r \approx |R|^2 4\pi r^2\mathrm{d}r = 4\pi\,|C_1\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}+C_2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}|^2\mathrm{d}r$$

这种情况相当于古典力学的非周期性的轨道,那时粒子从无限远向力心运动,再向无限远离去. 因为我们所考虑的是定态,所以粒子来到的流量应等于离去的流量. 这意味着来到的波的振幅 C_1 的模量与离去的波的振幅 C_2 的模量应该

---

① 更详细的研究(例如参考 B. A. Фок, Начала квантовой механикн, КУБУЧ, 1932) 指出在方程(48.10) 中我们可忽略势能 $U(r)$ 只是在 $r\to\infty$ 时,$U(r)$ 趋向于零比 $\frac{1}{r}$ 趋向于零来得快的时候才合理. 在库仑能的情况下 $U(r)_{r\to\infty}=\frac{B}{r}$,渐近解和式(46.15),(46.16) 有些不同,但这种差别对于我们后面的讨论的正确性根本不起影响.

相等. 如令 $C_1=\frac{1}{2\mathrm{i}}A\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}$，$C_2=-\frac{1}{2\mathrm{i}}A\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\alpha}$，这里 A 和 α 都为实数，则渐近式(48.15)可表为下列形式

$$R=A\frac{\sin(kr+\alpha)}{r} \tag{48.15'}$$

即球面驻波的形式.

在 $E<0$ 时，情形就将不同. 在这情况中，必须令 $C_2=0$，否则当 $r\to\infty$ 时 R 将趋向 ∞. 所以在这情况中所需的解是

$$R=C_1\frac{\mathrm{e}^{-\lambda r}}{r} \tag{48.16'}$$

对于这种态

$$w(r)\mathrm{d}r\approx 4\pi\mid C_1\mid^2\mathrm{e}^{-2\lambda r}\mathrm{d}r$$

当 r 大的时候数量 $w(r)\to 0$，即粒子只能在力心附近找到. 这种情况相当于古典力学中的周期性轨道，那时粒子在力心附近运动着.

现在我们研究解在力心附近($r\to 0$) 的行为. 我们求在幂级数形式下的 $u(r)$

$$u(r)=r^{\gamma}(1+a_1r+a_2r^2+\cdots) \tag{48.17}$$

把这 u 的式子代入方程(48.10). 于是 r 的最低幂是 $r^{\gamma-2}$ 或 $r^{\gamma-\alpha}$. 我们看到当 $\alpha<2$ 时，最低幂将是 $r^{\gamma-2}$. 具有 $r^{\gamma-2}$ 的项是最大的项(当 $r\to 0$ 时)，所以我们把式(48.17) 代入式(48.10) 并忽去高次项后便得到

$$[\gamma(\gamma-1)-l(l+1)]r^{\gamma-2}+\text{高次项}=0 \tag{48.18}$$

要这等式在所有(无限小的)r 的数值下恒等地适合，则必须

$$\gamma(\gamma-1)=l(l+1) \tag{48.19}$$

由此

$$\gamma=l+1\text{ 或 }\gamma=-l \tag{48.20}$$

结果，当 $r\to 0$ 时，解 R(等于 $\frac{u}{r}$) 具有形式

$$R=C_1'r^{l}(1+a_1r+a_2r^2+\cdots)+C_2'r^{-l-1}(1+a_1'r+a_2'r^2+\cdots) \tag{48.21}$$

式中 C_1' 与 C_2' 是任意常数.

要使这函数为有限的，必须假定 $C_2'=0$. 因此本征函数 R 在 r 小的时候具有下列形式

$$R=C_1'r^{l}(1+a_1r+a_2r^2+\cdots) \tag{48.22}$$

在 $r\to\infty$ 时，这特殊解或是变为式(48.15)(如果 $E>0$)，或是变为式(48.16)(如果 $E<0$). 假定 $C_2'=0$，我们来选择方程(48.10) 的特殊解. 因此在式(48.15) 或在式(48.16) 中的系数 C_1 与 C_2 彼此之间是有一定的关系的(这些系数的绝对值是没有意义的，因为方程(48.10) 是齐次方程). 这比例仅与方程

(48.10) 的参数(特别地,E) 有关. 因此,在 $C_2'=0$ 时我们有

$$\frac{C_2}{C_1}=f(E) \tag{48.23}$$

式中 f 是 E 的某种函数,其形式是与方程(48.10) 的形式(即 $U(r)$) 有关的.

如果粒子的能量 $E>0$,则式(48.10) 中的两个特殊解是有限的,因此在 $\frac{C_2}{C_1}$ 的任何比值下,解式(48.15) 是可容许的解,特别地,在由条件 $C_2'=0$ 所得的这种 $\frac{C_2}{C_1}$ 比值下的解. 所以对于比例 $\frac{C_2}{C_1}$ 我们不应加上任何新的限制①. 同时参数 E 可以取任何数值. 由此得出,如果能量 $E>0$,则能量是非量子化的,并可取从 0 到 $+\infty$ 的一切数值.

因此当 $E>0$ 时,我们有能量的连续谱. 在 $E<0$ 时,将有另外一种情况. 从在零点上函数 R 为有限性的条件($C_2'=0$) 不能得出 $C_2=0$,因为当 R 在零点上有限的普遍情况下,解在无穷远处将无限地增大. 要求得在无穷远处的解还是有限的,则必再使 $C_2=0$. 而这对于能量 E 的可能值就加上了限制,因为由式(48.23) 得出

$$\frac{C_2}{C_1}=f(E)=0 \tag{48.24}$$

这是 E 的某种超越方程. 这方程有无限个

$$E=E_1,E_2,\cdots,E_n,\cdots \tag{48.25}$$

它们是能量算符的本征值. 因为只有在这些 E 的值下,解 R 不论是在 $r=0$ 时还是在 $r=\infty$ 时都是有限的. 因此,在 $E<0$ 时,能量的可能值是断续谱. 在这情况下我们得到量子能级系式(48.25).

---

① 从条件 $C_2'=0$ 也可照样推出 R 的渐近式(48.15′). 假定 $C_2'=0$,我们可由此选择在零点没有奇异性的 ψ. 由于这点,$\psi^*\psi$ 的守恒方程(29.7) 是正确的(参考附录 Ⅸ). 对于定态,我们由式(29.7) 找到

$$\int J_N\mathrm{d}S=0$$

积分是对任何封闭面取比. 选择以零点为中心的球面作为例子. 于是 $J_N=J_r$. 从式(29.5) 和式(48.4),我们有

$$J_r=\frac{\mathrm{i}h}{2}\left\{\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial r}-\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial r}\right\}=\frac{\mathrm{i}h}{2}Y_{lm}Y_{lm}^*\left\{R\frac{\partial R^*}{\partial r}-R^*\frac{\partial R}{\partial r}\right\}$$

把这式代入前面一式内,并注意

$$\mathrm{d}S=r^2\mathrm{d}\Omega,\int Y_{lm}Y_{lm}^*\mathrm{d}\Omega=1$$

我们得到

$$R\frac{\partial R^*}{\partial r}=R^*\frac{\partial R}{\partial r}$$

容易证明,如果 $|C_1|\neq|C_2|$,则这等式不能成立.

现在来详细地讨论几个最典型的势能$U(r)$的例子.在所有这些情况中,我们将认为势能在$r=0$时所具有极点的阶是低于$\frac{1}{r^2}$的极点的阶.势能在无穷远处将认为等于零.在图23中所表示的势能是粒子在排斥情况下离中心的距离r的函数.在这种情况下粒子的总能是正的①.在$E>0$时,能量谱是连续的.因此,在排斥力的情况下,所有从0到$+\infty$的能量值都是可能的.这在图中用斜线画出.在图24中表示吸引情况下的势能.在这情况下我们应该分成两种可能性:$E>0$和$E<0$.在第一种情况中,谱是连续的(图中画斜线的部分).在第二种情况中我们得到断续谱的值$E_1,E_2,\cdots,E_n,\cdots$.这些量子能级在图24中用线表明.这种由断续谱和连续谱所组成的谱是电子受到原子核或正离子的相互作用(按库仑定律的吸引力)时所特有的能谱.

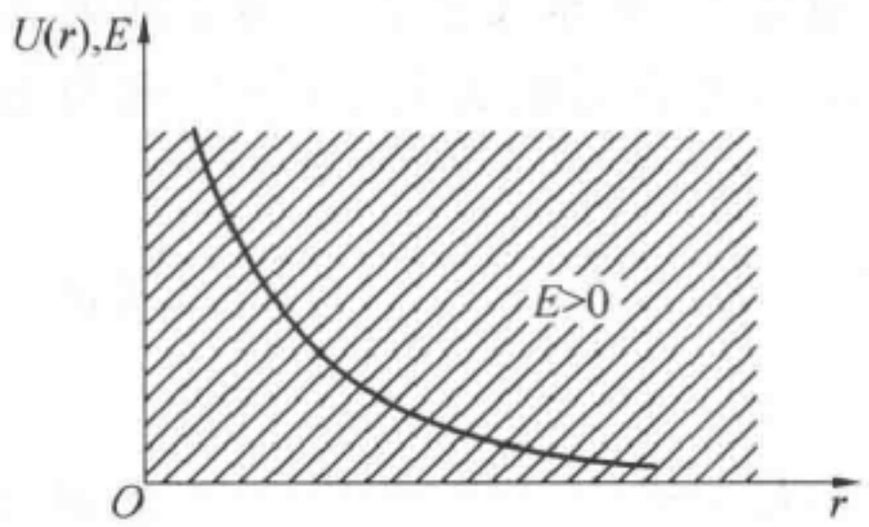


图23　中心排斥情况下的势能.能量谱($E>0$)是连续的

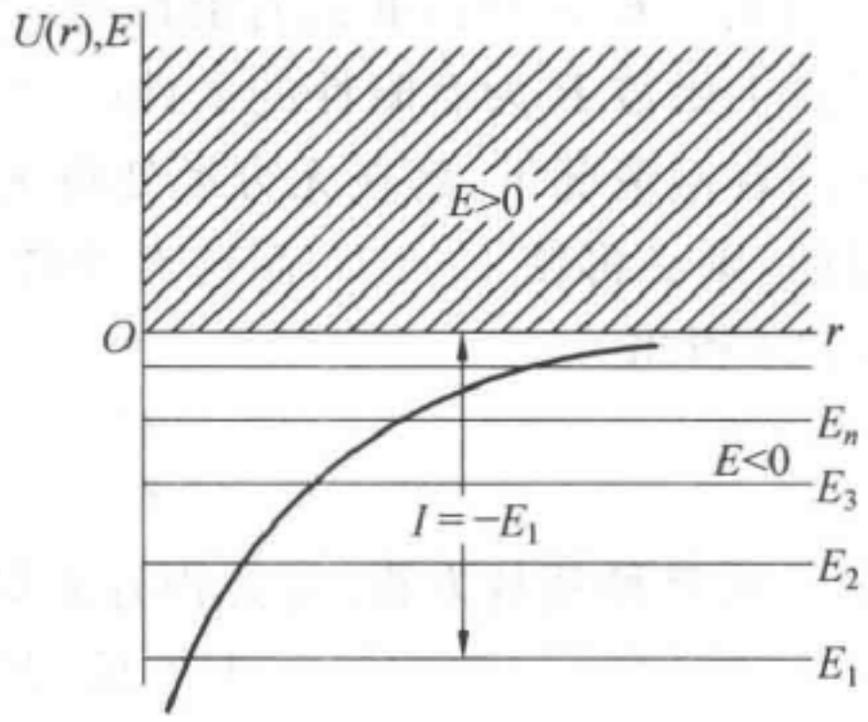


图24　中心吸引情况下的形势

对于$E>0$的能谱是连续的,对于$E<0$的能谱是由分开着的能级$E_1,E_2,\cdots,E_n$所组成的.I是电离能.

前面已经指明,断续能级是相应于电子在原子中的运动的(离原子很远处找到电子的几率是非常小的).反之,连续相应于原子的电离,因为电子在这情况中可以离原子很远.电离所需要的能量称为电离功I,这从所画的图上可以容易地得到.实际上电子在原子的正常的,未激发的态中所具有的能量是E_1.为了要原子电离,则原子的电子的能量务必要大于0,所以要使在正常态下的原子电离所耗费的功最少是

$$I=0-E_1=-E_1 \tag{48.26}$$

---

① 在古典力学中这是由于动能$T>0$,如果$U>0$,则$E>0$.在量子力学中,情况是相同的

$$E=\frac{1}{2\mu}\int\psi^*\boldsymbol{P}^2\psi\mathrm{d}v+\int\psi^*U\psi\mathrm{d}v$$

第一项是动能并且一定是正的,因为算符$\boldsymbol{P}^2$的本征值是正的.如果$U>0$,则$E>0$.

此外再画一个表征二原子分子 AB 的势能曲线. 当原子 A 离原子 B 很远时，二原子不起作用，所以可以假定当 $r=\infty$ 时 $U=0$. 当距离较小时，原子互相吸引，最后当距离很小时，由于一原子穿入另一原子时原子核与电子壳层的排斥而引起二原子的排斥，所以势能的形状是如在图 25 中所画的那样. 对于 $E>0$，我们也有连续谱. 几率 $w(r)$ 甚至在 $r\to\infty$ 时还是有限的，原子 A 与 B 可以离得很远(分子分解). 当 $E<0$ 时，就得到一系列断续能级 $E_1, E_2, \cdots, E_n, \cdots$. 在这情况中当 $r\to\infty$ 时 $w(r)\to 0$. 二原子彼此靠近并形成分子 AB.

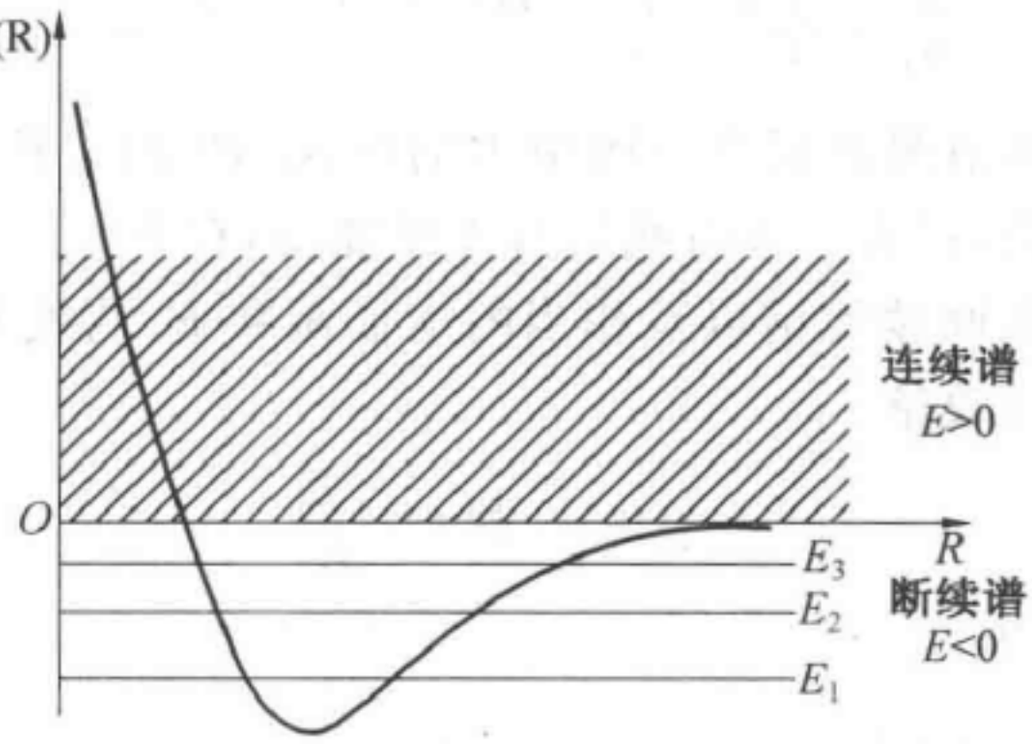


图 25　形成分子的二原子间的势能 $U(R)$(这势能是二原子间的距离 R 的函数)

要把在正常态(最低态) 上的分子分解，必须耗费分解功 D

$$D=-E_1 \tag{48.27}$$

我们注意，按照古典理论，这功等于 $D'=-U_{\min}$，此处 $U_{\min}$ 是最小势能. D 比 D' 要小零点能 $\frac{h\omega_0}{2}$.

由所说明的例子见到当知道了势能 $U(r)$，不必解薛定谔方程就可以推出能量谱的特性的结论.

§49　在库仑场中的运动

电子在原子核的库仑场中运动的问题是原子力学最简单的问题. 我们在氢原子 H 中，在氦离子 He^+ 中，在二次电离的 Li^{++} 中以及在其他类似的所谓拟氢离子中都碰到这样的问题. 用 $+eZ$(e 是基本电荷，而 Z 是孟捷列夫系的原子核的序数) 表示原子核的电荷，我们按照库仑定律得到电子在这种原子核场中的势能等于

$$U(r)=-\frac{Ze^2}{r} \tag{49.1}$$

为了要求所考虑的电子运动的量子能级，则必须解径向函数 R 的薛定谔方程. 令

$$R=\frac{u}{r} \tag{49.2}$$

在 §48 中已说明过，我们得到 u 的方程(48.10).

这里代入式(49.1) 的 U 的值，并把电子的质量认为 μ，我们就得到要解的方程

$$-\frac{h^2}{2\mu}\cdot\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}+\frac{h^2}{2\mu}\cdot\frac{l(l+1)}{r^2}u-\frac{Ze^2}{r}u=Eu \tag{49.3}$$

我们所考虑的情况是相当于吸引力的情况(图 24). 所以按照在有心力场中的普遍运动理论，在 $E>0$ 时我们有连续能谱，在 $E<0$ 时我们有断续能谱. 我们的题问是去找断续能谱以及相当的本征函数 R. 为便利于求解起见，我们导入下列无量度的数量

$$\rho=\frac{r}{a}\text{ 和 }\epsilon=\frac{E}{E_1} \tag{49.4}$$

来代替 r 与 E，这里

$$a=\frac{h^2}{\mu e^2}=0.529\times10^{-8}(\mathrm{cm}),E=\frac{\mu e^4}{2h^2}=\frac{e^2}{2a}=13.55\ (\mathrm{eV}) \tag{49.5}$$

把式(49.4) 代入式(49.3)，就导出不包含原子性常数 μ,e,h 的方程. 这就是说，相当于式(49.3) 我们得到

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\rho^2}+\left[\epsilon+\frac{2Z}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u=0 \tag{49.6}$$

相当于前节所说明的函数 u 的渐近行为，我们得到 u 的形式如下

$$u(\rho)=\mathrm{e}^{-\alpha\rho}f(\rho)(\alpha=\sqrt{-\epsilon}) \tag{49.7}$$

其中 $f(\rho)$ 是要求的新函数.

把式(49.7) 的 $u(\rho)$ 代入式(49.6)，我们求出 $f(\rho)$ 的方程. 经过不太复杂的计算我们求得

$$\frac{\mathrm{d}^2f}{\mathrm{d}\rho^2}-2\alpha\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\rho}+\left[\frac{2Z}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]f=0 \tag{49.8}$$

这方程的解将是 ρ 的幂级数的形式. 从普遍理论我们知道当 $r=0$ 时方程(49.3) 的有限解是从具有 r^{l+1} 的项开始的 r 的幂级数. 于是由式(49.7) 得出式(49.8) 在零点上有限的解必须从具有 ρ^{l+1} 的项开始. 所以我们要求的 $f(\rho)$ 的形式为

$$f(\rho)=\rho^{l+1}\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu\rho^\nu \tag{49.9}$$

其中 a_ν 是级数的未知系数.

级数(49.9) 应该是这样的：按照式(49.2) 与式(49.7) 现在我们可以把 $R(r)$ 写成下列形式

$$R(\rho)=\frac{e^{-\alpha\rho}f(\rho)}{\rho} \tag{49.2'}$$

它在 $\rho\to\infty$ 时不增至 ∞. 为了要找这级数的系数 a_ν，我们把式(49.9) 代入式(49.8)，并把 ρ 的同幂项合起来. 这样代入后给出

$$\sum_{\nu=0}^{\infty}\{a_{\nu+1}[(\nu+l+2)(\nu+l+1)-l(l+1)]+ a_\nu[2Z-2\alpha(\nu+l+1)]\}\rho^{\nu+l}=0 \tag{49.10}$$

如果级数(49.9) 是方程(49.8) 的解，就必须在所有 ρ 的值(从 0 到 ∞) 下式(49.10) 能恒等地适合. 这只在这种情况下是可能的，当 ρ 的幂级数的每一项等于零，即对于所有 ν

$$a_{\nu+1}[(\nu+l+2)(\nu+l+1)-l(l+1)]+ a_\nu[2Z-2\alpha(\nu+l+1)]=0 \tag{49.11}$$

这公式给出 a_ν 与 $a_{\nu+1}$ 间的复现关系

$$a_{\nu+1}=\frac{2\alpha(\nu+l+1)-2Z}{(\nu+l+2)(\nu+l+1)-l(l+1)}a_\nu(\nu=0,1,2,3,\cdots) \tag{49.12}$$

第一个系数 a_0 当然是任意的，因为这方程是齐次的. 使它取任何数值，我们可由式(49.12) 算出 a_1，用 a_1 算出 a_2，等等. 算出了所有 a_ν，我们得到按照 ρ 的幂数展开下的解.

不难看出，所得的级数对所有 ρ 的值是收敛的，但在 ρ 大的时候，它增加得很快，当 $\rho\to\infty$ 时 $R=\frac{e^{-\alpha\rho}f}{\rho}$ 将趋向无限大①. 这样，正如在 §48 中的普遍理论

---

① 假定 $\lambda=\frac{Z}{\alpha}$，$s=2l+1$，我们可把式(49.12) 写成

$$a_{\nu+1}=\frac{2\alpha}{\nu+1}\frac{\left(\nu+\frac{s+1}{2}\right)-\lambda}{(\nu+s+1)}a_\nu$$

由此看出当 $\nu\to\infty$ 时比例 $\frac{a_{\nu+1}}{a_\nu}\to\frac{1}{\nu+1}$. 其次我们可以取 $\nu=\nu'$，以致

$$\frac{\nu'+\frac{s+1}{2}-\lambda}{\nu'+s+1}>\frac{1}{2}(1+\epsilon)$$

此得

$$\epsilon>0,\frac{1}{2}(1+\epsilon)<1$$

从这 ν 值开始，系数 a_ν 比用下列复现公式所确定的级数的系数增加得较快

$$b_{\nu+1}=\frac{\alpha(1+\epsilon)}{\nu+1}b_\nu$$

具有这些系数的级数给出

$$f_1(\rho)=e^{\alpha(1+\epsilon)\rho}$$

所以 $f(\rho)$ 比 $f_1(\rho)$ 增加得快，因此函数式(49.2') 在 $\rho\to\infty$ 时将趋向 ∞.

所推出的，在 $\rho=0$ 时有限的解一般说来在 $\rho=\infty$ 时就不有限. 但如果这级数到某一项终止，则解在 $\rho=\infty$ 时显然是有限的. 于是 $f(\rho)$ 是多项式，R 将在 $\rho\to\infty$ 时趋向零.

这种解是方程的本征函数，因为它在 $\rho=0$ 到 $\rho=\infty$ 的整个间隔中是有限的并且是单值的.

容易看出，级数将在某一项（例如第 $\nu=n_r$ 项）终止，只需参数 α 具有某特别数值. 实际上，假定系数 a_{n_r} 还不等于零，而后面的系数 a_{n_r+1} 等于零，则必须

$$2\alpha(n_r+l+1)-2Z=0$$

即

$$\alpha=\frac{Z}{n_r+l+1} \tag{49.13}$$

显然，在这条件下，不但 a_{n_r+1} 是零，而在它后面的所有其他系数都为零，因为它们都是和 a_{n_r+1} 成正比例的. 因此(49.13) 是解 $f(\rho)$ 变成多项式的必须和充分的条件，而同时函数 $R(\rho)$ 在任何地方是有限的. 假定

$$n=n_r+l+1 \tag{49.14}$$

并把式(49.7) 的 α 的值代入式(49.13)，我们求得

$$\varepsilon=-\frac{Z^2}{n^2} \tag{49.13'}$$

注意由 ε 所表示的 E 的式子(49.4)，我们求得当电子能量取下列数值时

$$E_n=-\frac{Z^2e^4\mu}{2h^2}\cdot\frac{1}{n^2} \tag{49.15}$$

有限的和单值的解 R 才存在，式中的数 n 按照式(49.14) 只取下列数值

$$n=1,2,3,\cdots,n_r=0,1,2,3,\cdots \tag{49.16}$$

我们见到数 n 决定电子的能量，并称之为主量子数.

所求得的电子在库仑场中运动时的量子能级 E_n 的公式是首先由玻尔根据半古典式的量子理论找出的. 在理论中，量子化是具有人为的性质的，并引入一个要特别说明的不可能的值 $n=0$. 在量子力学中，这值是根本不存在的，因为 l 所取的值是 0,1,2,…，而 n_r 是级数(49.9) 的项的数目并具有最小值 0.

在详细讨论所得的量子能级 E_n 之前，我们还要考虑本征解 $R(\rho)$ 的形式.

对本征解讲 $\alpha=\frac{Z}{n}$，所以公式(49.12) 变为

$$\alpha_{\nu+1}=-\frac{2Z}{n}\cdot\frac{n-(l+\nu+1)}{(\nu+1)(2l+\nu+2)}a_\nu \tag{49.12'}$$

由第一个系数可推算出其他系数，再把它们代入式(49.9)，我们便得 $f(\rho)$

$$f(\rho)=a_0\rho^{l+1}\left\{1-\frac{n-l-1}{1!\ (2l+2)}\left(\frac{2Z\rho}{n}\right)+\frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!\ (2l+2)(2l+3)}\left(\frac{2Z\rho}{n}\right)+\cdots-\right.$$

$$\left.\frac{(n-l-1)(n-l-2)\cdots 1}{(n-l)!\ (2l+2)(2l+3)\cdots(2l+n_r)}\left(\frac{2Z\rho}{n}\right)^{n_r}\right\} \tag{49.17}$$

由此可见，我们可以合理地引入新变数

$$\xi=\frac{2Z\rho}{n}=\frac{2Z}{na}r \tag{49.18}$$

把所有常数因数合成一项 N_{nl}，我们由式(49.2′)求得属于量子数 n 与 l 的函数 $R_{nl}(\rho)$ 等于

$$R_{nl}(\xi)=N_{nl}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\xi}\xi^{l}L_{n+l}^{2l+1}(\xi) \tag{49.19}$$

式中用 L_{n+l}^{2l+1} 表示在公式(49.17)中的大括号内的多项式. 这种标记是在数学中用过的标记. 实际上，在式(49.17)中的多项式可用拉格尔多项式的导数表明，拉格尔多项式是由下列公式决定的

$$L_k(\xi)=\mathrm{e}^{\xi}\frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}\xi^k}(\mathrm{e}^{-\xi}\xi^k) \tag{49.20}$$

于是多项式 $L_k^s(\xi)$ 就是多项式

$$L_k^s(\xi)=\frac{\mathrm{d}^s}{\mathrm{d}\xi^s}L_k(\xi) \tag{49.21}$$

在这里面令 $k=n+l$ 和 $s=2l+1$，就容易证出我们所求得的是在公式(49.17)中的大括号内的多项式.

用公式(49.20)，(49.21)可容易地算出函数 R_{nl}. 在式(49.19)中的因数 N_{nl} 我们可以这样去选择，使得函数 R_{nl} 规格化为一

$$\int_0^\infty R_{nl}^2 r^2\,\mathrm{d}r=1 \tag{49.22}$$

根据式(48.4)，总本征函数等于 R_{nl} 与冲量矩算符的本征函数的乘积，即

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{49.23}$$

从式(49.15)已经见到，能量 E_n 只与主量子数 n 有关. 如果知道了这数，则由式(49.14)导出轨角量子数 l 只能取下列数值

$$l=0,1,2,\cdots,n-1(n_r=n-1,n-2,\cdots,0) \tag{49.24}$$

此外，我们已经知道，在已知 l 下，磁量子数 m 可取下列数值

$$m=0,\pm 1,\pm 2,\cdots,\pm l \tag{49.25}$$

现在我们计算属于量子能级 E_n 有多少不同个波函数. 在每一个 l 下有由不同的 m 所区别着的 $2l+1$ 个函数. 但 l 的数值可以由 0 变到 $n-1$，所以这种函数的总数是

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2 \tag{49.26}$$

因此每一量子能级 E_n 属于 n^2 个不同态. 我们有 n^2 次退化的情况.

§50　氢原子的光谱和波函数

在公式(49.15)中代入常数 e,μ,h,我们可以算出在原子序为 Z 的原子核的库仑场中运动着的电子的量子能级.在图 26 中画出氢原子($Z=1$)的这种能级.

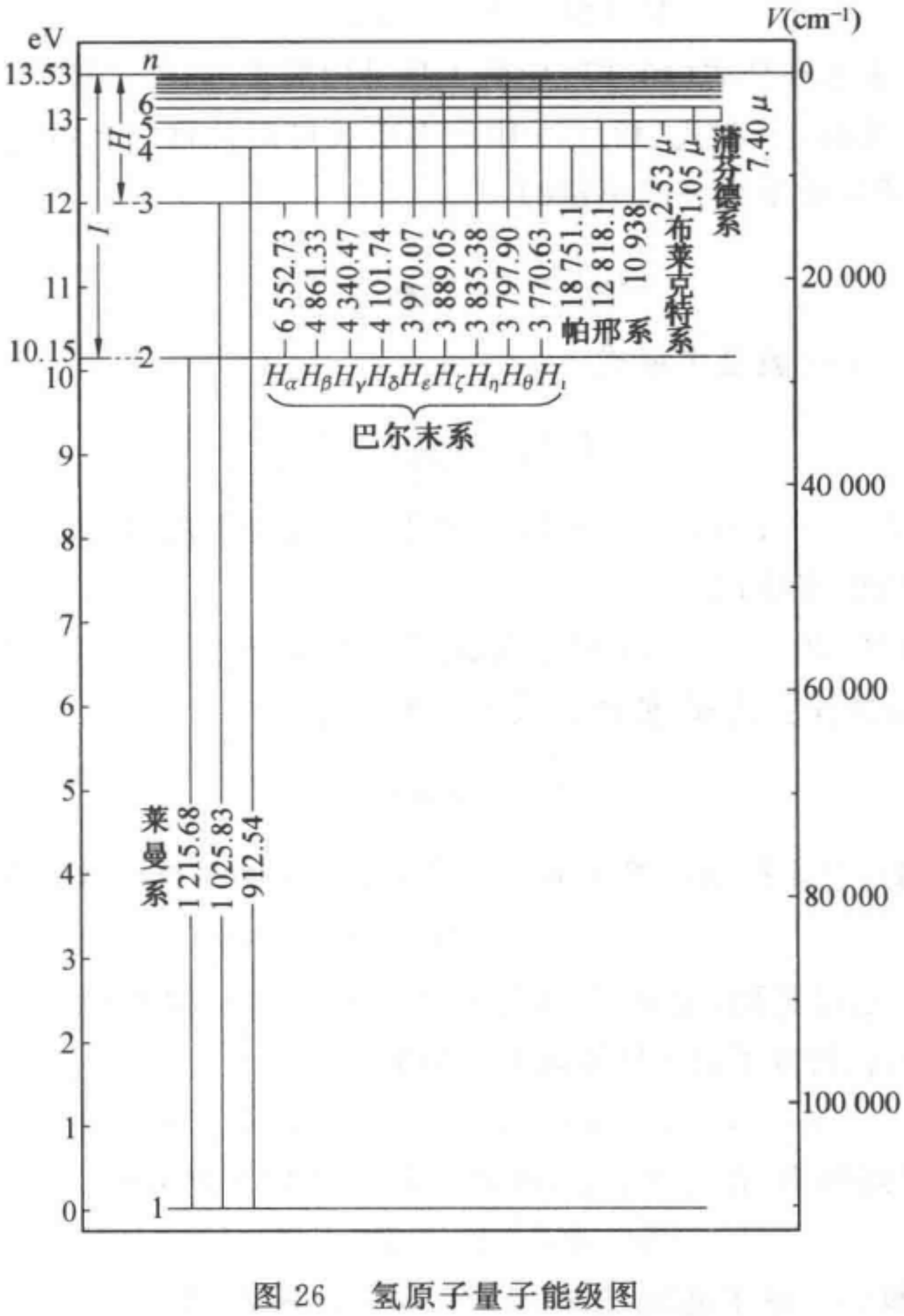


图 26　氢原子量子能级图

在左边纵轴上的数目给出用电子伏特表明的能级的能量(这能量不从 0 算起,而从最低能级 E_1 算起).我们知道,当主量子数 n 逐渐增加时,能级逐渐排得排挤,并当 $n=\infty$ 时,$E_\infty=0$,以后就到相当于原子电离的 $E>0$ 的连续光谱的邻域.氢原子的电离能等于

$$I=-E_1=\frac{\mu e^4}{2h^2}=13.55(\text{eV}) \tag{50.1}$$

要说明右边所标明的数值，我们需知道从能级 E_{nlm} 跃迁到能级 $E_{n'l'm'}$ 时所发出的光的频率 ω 是根据光的量子理论由玻尔方程确定的①

$$h\omega=E_{nlm}-E_{n'l'm'} \tag{50.2}$$

此处的能量 E_{nlm} 用公式(49.15) 代入，我们得到

$$\omega=\frac{Z^2e^4\mu}{2h^2}\left(\frac{1}{n'^2}-\frac{1}{n^2}\right)(n'<n) \tag{50.3}$$

这(对于 $Z=1$ 的)公式给出氢原子辐射或吸收光的频率. 数量 $\frac{E_{nlm}}{h}$ 称为光谱项. 两光谱项之差给出频率. 氢原子的光谱项等于

$$\frac{E_n}{h}=\frac{e^4\mu}{2h^3}\cdot\frac{1}{n^2}(n=1,2,3,\cdots) \tag{50.4}$$

数量

$$R=\frac{e^4\mu}{4\pi h^3}=3.27\times10^{15}(\text{s}^{-1}) \tag{50.4'}$$

称为里德伯(Rydberg) -李兹常数，这数值首先是由玻尔在理论上算得的. 在光谱学中光谱项通常不是用频率 $\frac{E}{h}$ 表明的，而是用波数(在 1 cm 中波长为 λ 的波的数目) 表明的. 如果光的周期频率为 ω，则常用的频率是 $\nu=\frac{\omega}{2\pi}$. 在光谱学中频率是常用 $\frac{1}{\lambda}$ 来测定的，因此光谱学中的频率(波数) 等于常用的频率 ν 除以光速 c

$$\nu_{\text{спектр}}=\frac{1}{\lambda}=\frac{\nu}{c}=\frac{\omega}{2\pi c}(\text{cm}^{-1})$$

用波数来表示的里德伯-李兹常数等于

$$R=\frac{e^4\mu}{4\pi h^3c}=109\ 737.40(\text{cm}^{-1}) \tag{50.4''}$$

在这单位下氢的光谱项等于

$$\frac{R}{n^2}=\frac{1.09\times10^5}{n^2}(n=1,2,3,\cdots) \tag{50.4'''}$$

在氢能级图(图 26) 的右边的数目给出用厘米的倒数表示的光谱项的数值. 联结两能级间的线的长度是与电子在这两能级间跃迁时所辐射或吸收的光量子的能量成比例的. 在这些线上的数字给出用 Å 作为单位的光的波长 λ.

---

① 这是将来要证明的. 我们暂时还依据 §2 的说明.

对于所有终止在下面同一能级的跃迁的频率形成所谓光谱系. 我们指出氢的最重要的光谱系. 到能级 $n=1$(最低的能级)上的跃迁形成莱曼(Lyman)系,莱曼系的频率可用下列公式算得

$$\nu=R\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{n^2}\right)(n=2,3,\cdots) \tag{50.5}$$

在这些光谱线中,$n=2$ 的线具有最长的波长 $\lambda=1\ 215.68$Å. 它处在光谱的紫外部分内.

到能级 $n=2$ 上的跃迁相当于可见光的发出. 这一组光谱线形成巴尔末(Balmer)系. 这系的频率是

$$\nu=R\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right)(n=3,4,\cdots) \tag{50.6}$$

公式(50.6)是巴尔末在 1885 年由于分析氢的光谱的实验数据而得到的. 后来,这公式在解释光谱时起了特殊的作用,并且是原子的量子论的试金石. 巴尔末系的光谱线用下列字母来表示

$$H_\alpha(n=3),H_\beta(n=4),H_\gamma(n=5),\cdots$$

在这图上除了巴尔末系与莱曼系外,还画出相当于到能级 $n=3,4,5$ 的跃迁的光谱系(李兹,帕邢(Paschen)系,布莱克特(Blackett)系,蒲芬德(Pfund)系). 这些系的线是处在光谱的红外区域内.

拟氢离子 He^+,Li^{++} 等的光谱的形状与所考虑的氢的光谱相似,但是所有线都向较短的波长区域内移动,这是因为在这些情况下我们有里德伯常数乘以 Z^2. 这些离子的频率将根据式(50.3)与式(50.4″)由下列公式算得

$$\nu=Z^2R\left(\frac{1}{n'^2}-\frac{1}{n^2}\right)(n'<n) \tag{50.7}$$

现在再来更详细地分析量子态和相当于这些态的本征函数 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ 式(49.23). 由三个量子数 n,l,m 所规定的任何态是三个同时可测定的数量(能量、冲量矩的平方、冲量矩在某方向 Oz 上的投射量)的本征态. 这三数量在态 ψ_{nlm} 中具有固定值,即

$$E_n=-\frac{Z^2e^4\mu}{2h^2}\cdot\frac{1}{n^2} \tag{50.8}$$

$$M_l^2=h^2l(l+1)(l=0,1,2,\cdots,n-1) \tag{50.9}$$

$$M_z=hm(m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l) \tag{50.10}$$

这样,量子数 n,l,m 的动力学意义是主量子数 n 表明量子能级 E_n,轨角量子数 l 表明冲量矩 M_l^2 的值,最后磁量子数 m 表明冲量矩在某一 Oz 方向上的投射的值 M_z[①].

---

① 数 l 称为轨角量子数是因为在旧的玻尔理论中这数在已知能量下决定轨道的形状. m 称为磁量子数是因为这数在磁性现象中起主要的作用(参阅 §73,74,125,126).

三个数值 E, M_l^2, M_z 完全确定波函数 ψ_{nlm}，所以它们组成完全数量集合. 它们的数目正如应该有的是等于三，即自由度的数目(参阅 §14).

$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$("坐标表象") 的绝对值的平方给出在量子态 n,l,m 下在点 r，θ,φ 附近发现电子的几率. 正确地说这几率定义如下

$$w_{nlm}(r,\theta,\varphi)r^2\,\mathrm{d}r\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi = |\ \psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\ |^2 r^2\,\mathrm{d}r\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \quad (50.11)$$

要把这几率的性质弄得更明白，我们在图 27 中画出极坐标系. 极轴 Oz 是这样选的：冲量矩 $M_z = hm$ 是投射在这轴上的. 用 $\mathrm{d}\Omega$ 表示在区域 θ,φ 中的元立体角 $\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$，并利用 ψ_{nlm} 的公式(49.23)，我们可以把几率式(50.11) 写成下列形式

$$w_{nlm}(r,\theta,\varphi)r^2\,\mathrm{d}r\mathrm{d}\Omega = R_{nl}^2(r)r^2\,\mathrm{d}r\ |\ Y_{lm}(\theta,\varphi)\ |^2\mathrm{d}\Omega \quad (50.12)$$

如果我们把式(50.12) 对全部角度 $\mathrm{d}\Omega$ 积分，于是我们求得在两个具有半径 r 与 $r+\mathrm{d}r$ 的球内找到电子的几率. 我们用下列标记表示这几率

$$w_{nl}(r)\mathrm{d}r = R_{nl}^2(r)r^2\,\mathrm{d}r \quad (50.13)$$

在图 28 中给出对于各种态的几率. 在曲线上的数目表示量子数 $n,l(n_r = n-l-1)$.

例如 31，表明 $n=3, l=1(n_r=1)$. 在横坐标上表明离开中心的距离 $\rho = \dfrac{r}{a}$(参阅式(49.18)). 从图上容易看出数 n_r(它称为径量子数) 等于波函数 R_{nl} 的节的数目. 在这情况下，我们有的不是节点而是节面，因为 R_{nl} 在某些值 $r=r'$ 下变为零. 而这表示半径为 r' 的球面. 因此在由 n,l 所表示的态中有 $n_r = n-l-1$ 个球形节面.

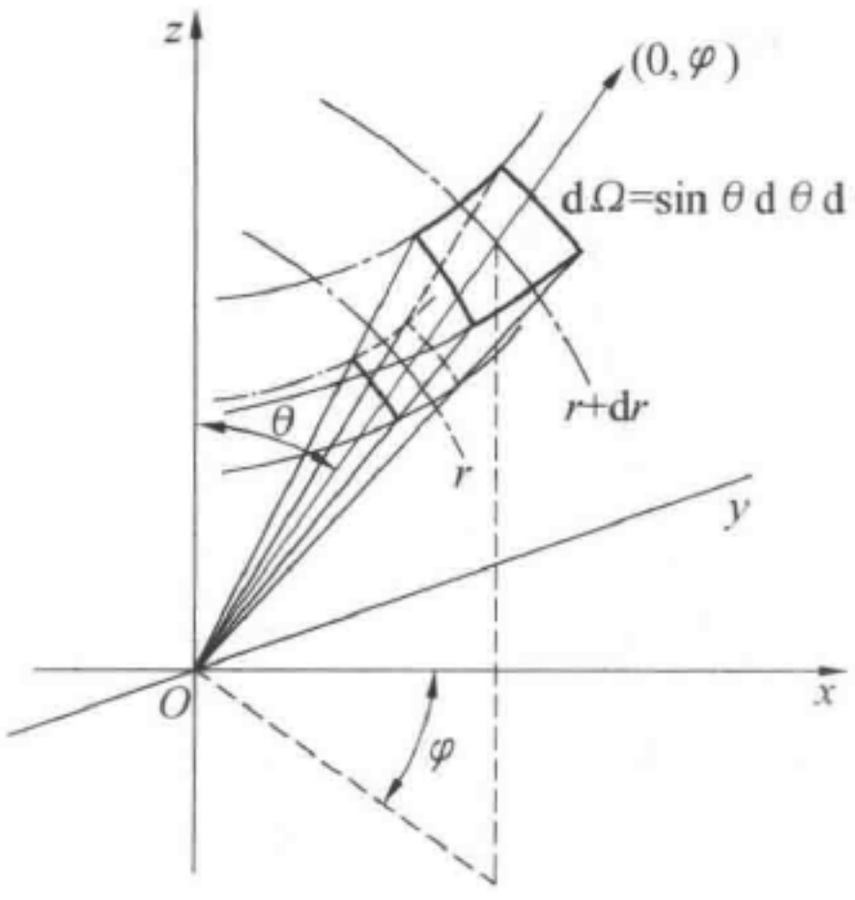


图 27　极坐标

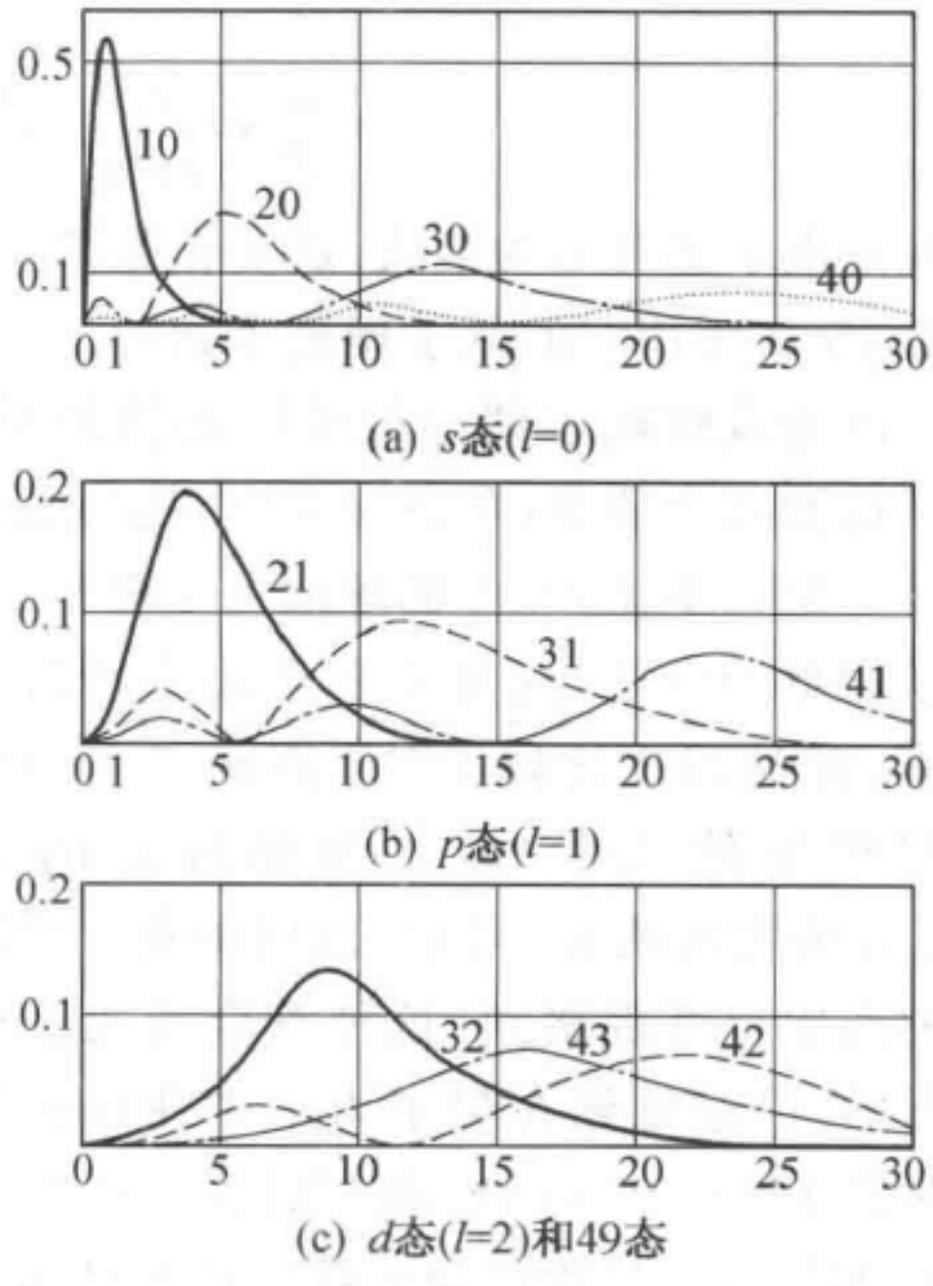


图 28　氢的头几个态的电荷分布

横轴 r 是用氢的半径作为单位，纵轴表示在 r 与 $r+\mathrm{d}r$ 间找到电子的几率

现在我们来说明以前导出的长度 a 的意义. 由函数 $R_{nl}(\rho)$ 的形式(49.19)得出当 r 大时($r\to\infty$),径向函数 R_{nl} 取下列形式

$$R_{nl}(\rho)=N_{nl}\mathrm{e}^{-\frac{Zr}{na}}\left(\frac{2Zr}{na}\right)^{n-1}+\cdots \tag{50.14}$$

所以当 r 大的时候,几率 $w_{nl}(r)$ 将等于

$$w_{nl}(r)=N_{nl}^2\mathrm{e}^{-\frac{2Zr}{na}}\left(\frac{2Zr}{na}\right)^{2n} \tag{50.15}$$

由此得出长度 $\frac{na}{2Z}$ 是决定原子大小的长度,因为当 $r\gg\frac{na}{2Z}$ 时,几率 $w_{nl}(r)$ 实际上等于零.

我们来更详细地讨论最低的量子态($n=1$). 在这情况下,从式(49.19)我们有

$$R_{10}(\rho)=N_{10}\mathrm{e}^{-\frac{Z}{a}r} \tag{50.16}$$

结果

$$w_{10}(r)=N_{10}^2a^2\mathrm{e}^{-\frac{2Zr}{a}}\left(\frac{r}{a}\right)^2 \tag{50.17}$$

当 $\rho=\frac{Zr}{a}=1$ 时,人们得到这几率是极大的. 由此得出在态 $n=1(l=m=0)$ 中,当

$$r_0=\frac{a}{Z}=\frac{h^2}{\mu e^2Z}=\frac{0.529}{Z}10^{-8}(\mathrm{cm}) \tag{50.18}$$

时找到电子的几率为最大. 这实在是第一个玻尔轨道的半径,它的值是最初玻尔在 1913 年用旧的量子理论得到的.

因为按照玻尔理论最里层的轨道是圆,所以按照这个理论,在态 $n=1$ 中找到电子的几率只是在半径 $r=r_0$ 的球面上不等于零. 按照新的量子力学,这几率在全部空间内不等于零. 在图 29 中比较了对于态 $n=1$ 的氢原子的旧理论的几率($w_{кл}$)与新理论的几率($w_{кв}$). 所表明的 $w_{кл}$ 与 $w_{кв}$ 之间的符合情况在别的态中也可观察到:这种符合情况是很不完善的. 已经见到在量子力学中在这态上的冲量矩 $M_l^2=0(l=0)$,而在旧理论中在这态上的 $M_l^2=h^2$. 尽管所说的符合情况是不完善的,但可照样给出很清楚的几率分布图,并可指出量子力学与古典力学间的关系实际上是存在的(参阅第 6 章).

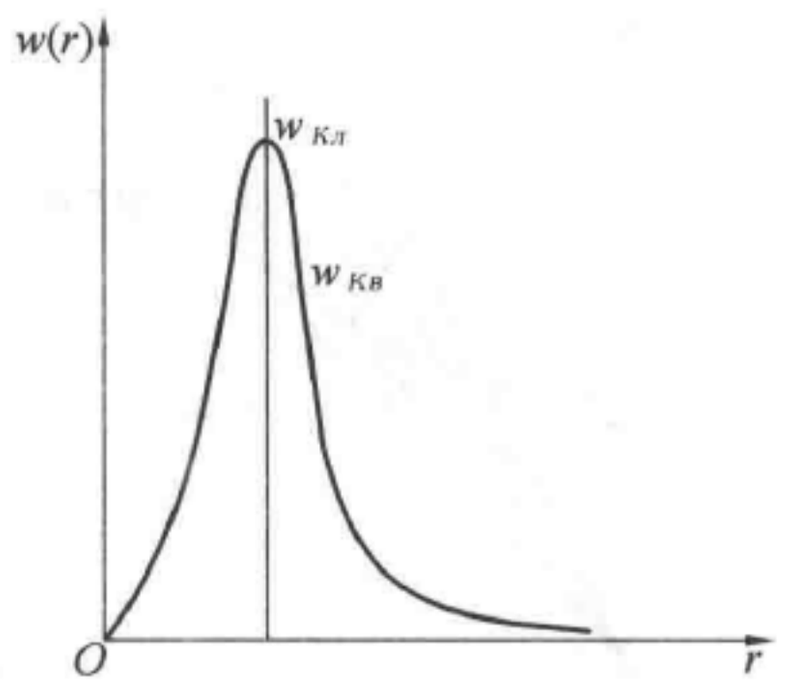


图 29　对于态 $n=1(l=m=0)$ 的 $w_{кл}(r)$ 与 $w_{кв}(r)$ 的比较

现在来看角分布情况. 如果把式(50.11)对于r从0到∞积分,则我们得到电子在径向(θ,φ)附近的某立体角$d\Omega$(参阅图27)内的几率$w_{lm}(\theta,\varphi)d\Omega$. 由于函数$R_{nl}$的规格化,我们得到

$$w_{lm}(\theta,\varphi)d\Omega=|Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 d\Omega \tag{50.19}$$

由函数$Y_{lm}(\theta,\varphi)$的形式得出这几率是与角φ无关的,并且等于

$$w_{lm}(\theta,\varphi)d\Omega=N_{lm}^2[P_l^{|m|}(\cos\theta)]^2 d\Omega^{①} \tag{50.20}$$

因此,角分布是具有绕着固定冲量矩的投射的轴(对于我们的情况来说这轴是Oz)旋转的对称性.

在图30中我们画出各种l,m的态的几率w_{lm}的图. 在这情况下,我们取极坐标系θ,w_{lm},其中数量w_{lm}可以认为径向量. 为比较起见,下面画出相当的玻尔轨道. 在$l=0,m=0$时,几率

$$w_{00}(\theta)=[P_0^0]^2=\frac{1}{4\pi} \tag{50.21}$$

与角度θ无关,所以我们有球面对称性. 冲量矩等于零($l=0$)的态称为s态,相当的光谱项称为s项,因此s态表征着球面对称性. 相当的玻尔轨道是没有的. 这情况表示玻尔理论的一个困难,因为这理论要把光学的s项与$l=1(n=0,\pm1)$的态相比拟,而实验无疑地指出电子在s项中不具有轨角矩(和磁矩).

$l=1(m=0,\pm1)$的态称为p态,相当于这态的项称为p项. 在这情况下,几率是由函数$P_1^1(\cos\theta)$与$P_1^0(\cos\theta)$决定的. 把由式(25.16)所得的这些函数的值代入,我们有

$$w_{1,\pm1}(\theta)=\frac{3}{8\pi}\sin^2\theta \tag{50.22}$$

$$w_{1,0}(\theta)=\frac{3}{4\pi}\cos^2\theta \tag{50.22'}$$

在图30中画出几率$w_{1,\pm1}$,$w_{1,0}$以及相当的玻尔轨道. 由图可见,如果按照玻尔理论,在$m=\pm1$的情况下找到电子的几率只在含轨道的平面上$\left(\theta=\frac{\pi}{2}\right)$不等于零,而按照量子力学在角度$\theta$的其他数值下(对锥面$\theta=$常数上)几率也不等于零. 相符合的地方是在$\theta=\frac{\pi}{2}$时几率均为极大. 在$m=0$时也有类似的符合情况(在$\theta=0$时几率为极大).

$l=2(m=0,\pm1,\pm2)$的态称为d态,相当于这态的项称为d项. 在图30中画出$l=2,m=1$的几率w_{21}. 从球面函数的公式(25.16),容易得到

---

① N_{lm}是规格化因数,参阅附录Ⅴ.

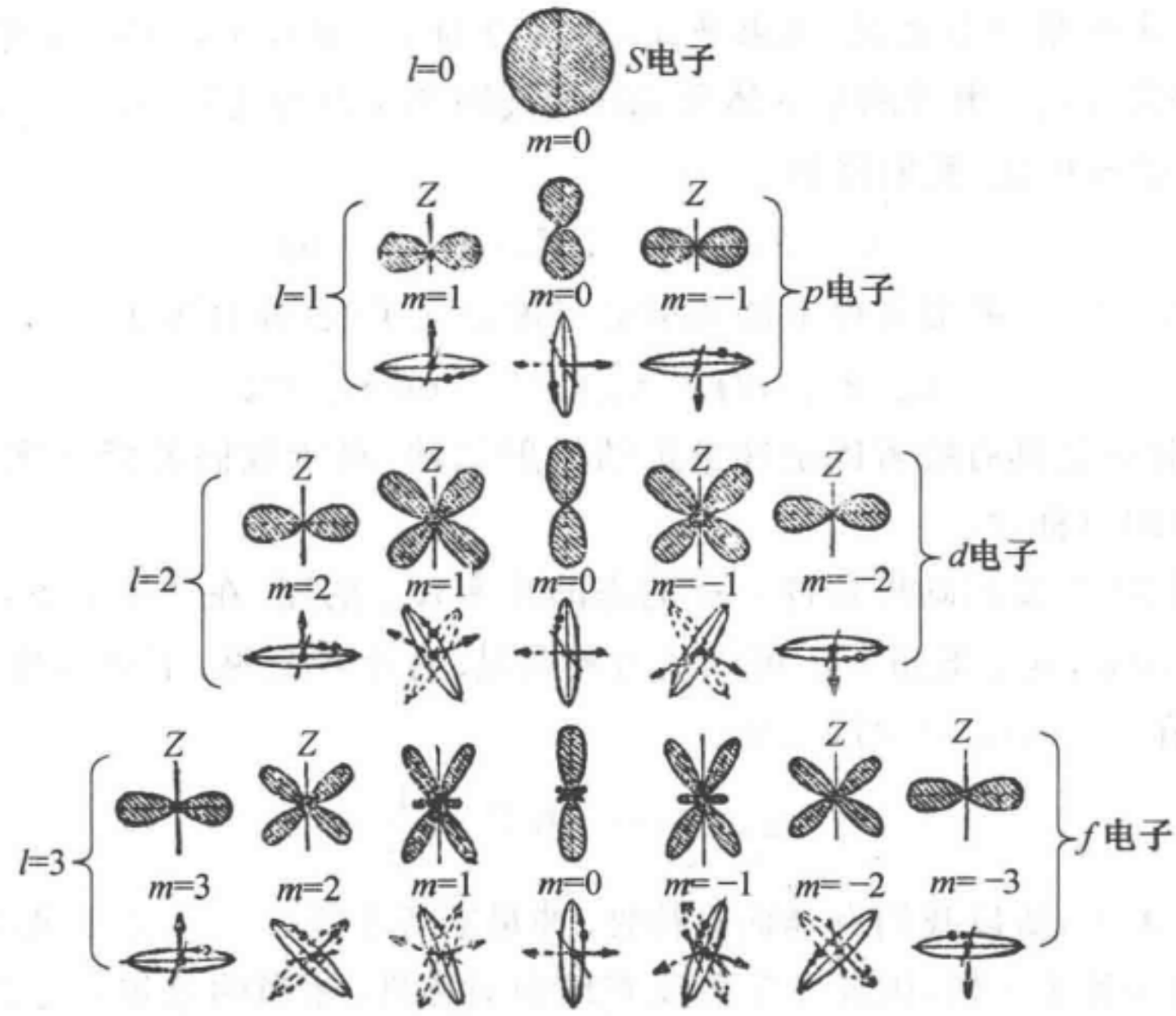


图 30　s,p,d,f 态的电子的角分布 $w_{lm}(\theta)$

$$w_{2,1}(\theta)=N_{21}^2[P_2^1(\cos\theta)]^2=\frac{15}{8\pi}\sin^2\theta\cos^2\theta \tag{50.23}$$

在 $l=2$ 与 $m=1$ 时，根据玻尔理论我们有一组轨道，它们的法线形成一锥面，这锥面的轴是 Oz，锥角是 60°. 根据玻尔理论，几率的极大值是在这锥角为 60° 的锥面上的. 根据量子理论，这极大值是在锥角为 45° 的锥面上的.

几率 $w_{lm}(\theta)$ 的形式(图 30)可以使我们对于各种态的原子的形状得到一种表象. 这种形状是由轨角量子数 l 决定的，而磁量子数 m，已经见到是决定原子在空间中的排列方向的.

由所导出的几率的表式 $w_{lm}(\theta)$ 可见函数 P_l^m 在 $l=0$ 时是没有节的，在 $l=1$ 与 $m=0$ 时有一个节面(平面 $\theta=\frac{\pi}{2}$)，在 $l=2$ 与 $m=1$ 时也有一个节面(平面 $\theta=\frac{\pi}{2}$). 普遍方程

$$P_l^m(\cos\theta)=0$$

给出 $l-|m|$ 个实根 $\theta_1,\theta_2,\cdots,\theta_{l-|m|}$. 这些角度就是锥面($\theta=$常数)的角度，它们形成节面. 波函数 ψ_{nlm} 与角 φ 有关的一部分没有节面，但它的实数部分 $\cos m\varphi$ 或虚数部分($\mathrm{i}\sin m\varphi$)有 m 个节面 $\varphi_1,\varphi_2,\cdots,\varphi_m$. 它们形成在空间中的通过极轴的节平面.

在图 31 中画出由球面(函数 R_{nl} 的节)、锥面(函数 P_l^m 的节)、平面(函数

$\cos m\varphi$ 或 $\sin m\varphi$ 的节）所组成的函数 ψ_{nlm} 的一组节面. 球面的数目等于 n_r，锥面的数目等于 $l-|m|$，平面的数目等于 $|m|$. 共有 $nr+l-|m|+|m|=n_r+l=n-1$ 个节面. 这样我们又有了一个在 137 页的附注中所提的普遍定理的例证.

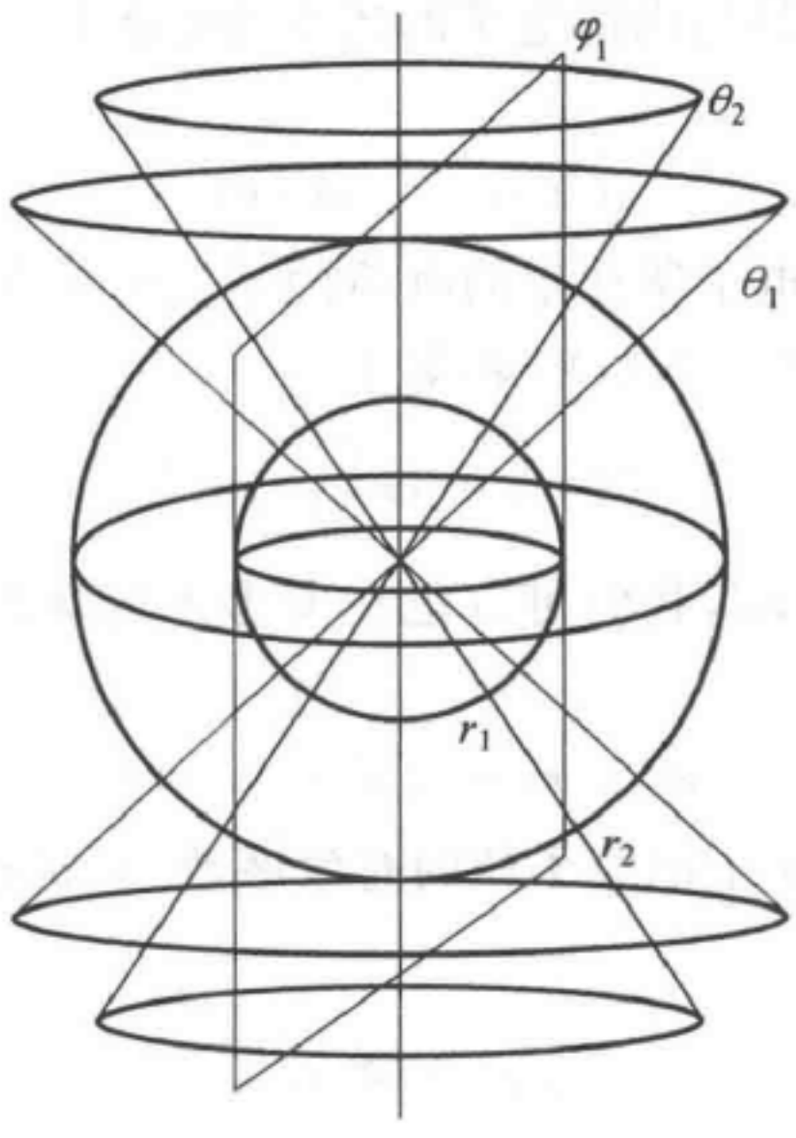


图 31　函数 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ 的实数部分的节面：
$n_r=n-l-1$ 个球面，$l-|m|$ 个锥面，$|m|$ 个平面

在图 31 中所画的节面是与球面振动的节面用同样的几何方法表明出来的. 所以函数 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ 与表明球面振动的函数所有的相似地方正好像振子的本征函数 $\psi_n(x)$ 与表明弦线振动的函数所有的那种相似地方一样.

§51　在单价原子中电子的运动

有很多的具有一个价电子的原子存在着：这些原子是碱金属原子 Li，Na，K，…. 我们称这些原子为拟氢原子. 这些原子有一群内部电子，而外部的价电子是在原子核与这些内部电子的场中运动着的.

严格地说，在这情况下我们的问题是多电子问题. 但是在这些原子中有一个特点，我们可以近似地把问题化为一个电子在有心力场中运动的问题. 事实上，如果把价电子从这原子中取出，则余下来的电子形成如惰性气体原子所特有的那种壳层. 例如，离子 Li^+ 的电子壳层是与 He 原子的电子壳层相似. 实验和理论都证明惰性气体原子的电子壳层组成具有球形对称性的并对外界作用

不易起形变的很坚实的体系.所以近似地可以假定外部的价电子对于内部的电子一般地不起影响,因此可以认为外部的电子是在原子核和内部电子的场中运动着的.

由于电子的球形对称分布,所以这些电子所组成的场是有心力场①.我们来求外部价电子在原子核与内部电子的场中的势能 $U(r)$.用 $V(r)$ 表示这场的势,于是

$$U(r)=-eV(r) \tag{51.1}$$

其次,假定 $\rho(r)$ 是内部电子所产生的电荷的平均密度②.于是半径为 r 的球内所包含的电子的总电荷($-eN(r)$)将等于

$$-eN(r)=4\pi\int_0^r \rho(r)r^2\,\mathrm{d}r \tag{51.2}$$

还考虑原子核的电荷 $+eZ$,我们可以把在所考虑的球内的总电荷表成下列形式

$$eZ^*(r)=e[Z-N(r)] \tag{51.3}$$

式中用 Z^* 表示在距离 r 上的原子核的有效序数.于是按高斯定理我们得到场 $\mathscr{E}_r$ 等于

$$\mathscr{E}_r(r)=\frac{eZ^*(r)}{r^2} \tag{51.4}$$

而势 $V(r)$ 等于

$$V(r)=-e\int_\infty^r \frac{Z^*(r)}{r^2}\mathrm{d}r \tag{51.5}$$

由式(51.3)得出电子壳层的作用是对于原子核的场 $\frac{eZ}{r^2}$ 所加上的屏蔽,并且这种屏蔽在离原子核的不同距离下是不同的.在原子核的近处,原子核的场不被屏蔽.

实际上,当 $r\to 0$ 时

$$\lim_{r\to 0}\frac{N(r)}{r^2}=-4\pi\rho(0)\lim_{r\to 0}\frac{1}{r^2}\int_0^r r^2\,\mathrm{d}r$$

所以在区域中

$$\mathscr{E}_r=\frac{eZ}{r^2}$$

---

① 我们还需强调一下,这只是近似地对的,因为外部的电子实际上使内部的电子壳层极化.

② 几率 $\rho(r)$ 可以用量子力学的方法算得.对于 Li^+ 就要涉及二电子在原子核的场中的运动.这里的问题是与 He 原子的情况相同.He 原子的问题将在 §117 中讨论.此外,$\rho(r)$ 也可以从实验上测定(参阅 §78).

而势

$$V(r)=\frac{eZ}{r}+\text{常数} \tag{51.6}$$

反之，在区域 $r\gg a$ 内（此处 a 是电子壳层的半径）

$$N(r)_{r\gg a}=N$$

此处 N 是在壳层中电子的总数，我们有

$$\mathscr{E}_r=\frac{e(Z-N)}{r^2}$$

势将等于

$$V(r)=\frac{e(Z-N)}{r} \tag{51.7}$$

这相当于原子核的势，但它的电荷要减去电子壳层的电荷.

人们常常做这种更粗糙的近似：忽去实效序数 $Z^*(r)$ 对于 r 的依附关系并使它取某一最适当的常数

$$Z^*=Z-N(r_0) \tag{51.8}$$

这种近似是很粗糙的，并不能得到好的结果①. 我们所得到的拟氢原子的价电子的势能是属于在 §49 中所考虑过的那一类（极点的阶是如 $\frac{1}{r}$ 那样）. 因为 $N<Z$，所以我们的情况是吸引力的情况. 由此得出拟氢原子的能谱包含相当于游离原子的连续谱（$E>0$）与形成原子的量子能级系的断续谱（$E<0$）.

我们不去研究这种势能的径向方程（48.5）的解. 它只能经过很多次积分才可解得. 我们只限于说明其结果.

最重要的情况是这时能量 E 不仅与主量子数 n 有关，并且还与径量子数 n_r 有关，这是不难了解的. 在确定量子能级 E_n 的函数 R 的方程（48.5）中含有轨角量子数 l. 所以一般说来 E 将与 l 有关. 因此，E 的值将与方程（48.5）的本征函数的序数（即径量子数 n_r）有关. 故在一般情况下，E 的本征值将与量子数 n_r 和 l 有关. 因为 $n=n_r+l+1$，所以可以说 E 的本征值与 n 和 l 有关. 因此能级与本征函数的全部编序将是这样的

$$\left.\begin{aligned}&\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm},\quad l=0,1,2,\cdots,n-1\\&\qquad\qquad\qquad\qquad\quad m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l\\&E=E_{nl},\qquad\qquad\qquad\quad n=1,2,3,\cdots\end{aligned}\right\} \tag{51.9}$$

而不像在库仑场中的 E_n. 在库仑场中的能量只是与 n 有关，这是这种场的特性，它有它本身的原因②. 在库仑场的情况中，量子数 n_r 与 l 在能量的公式中是按和

① 当然某种近似法是否能用，要看我们想得到的正确度怎样.

② 参考 B. A. Фок Докл. Акаб. наук, No 2,169(1935).

$n=n_r+l+1$ 的形式出现的.

这样,有如已经提过的,在库仑场中所有的退化情形("l" 退化) 是在于在已知主量子数 n 下的能量不与冲量矩的值(l) 有关. 在一般的有心力场 $U(r)$ 的情况下,这种"l" 退化情形是没有的,具有同样的主量子数 n 但具有不同的轨角量子数 l 的项是具有不同的数值的. 在图 32 中表示单价原子钾的能级. 例如所见到的,两个能级 $l=0$(s 项) 与 $l=1$(p 项) 是属于主量子数 $n=2$ 的能级. 在氢的情况中,这两个能级就合在一起了.

有如已经说过的(§48),磁量子数 m 确定原子在空间内的排列方向,所以原子的能量(在外场不存在时) 不能与这量子数有关.

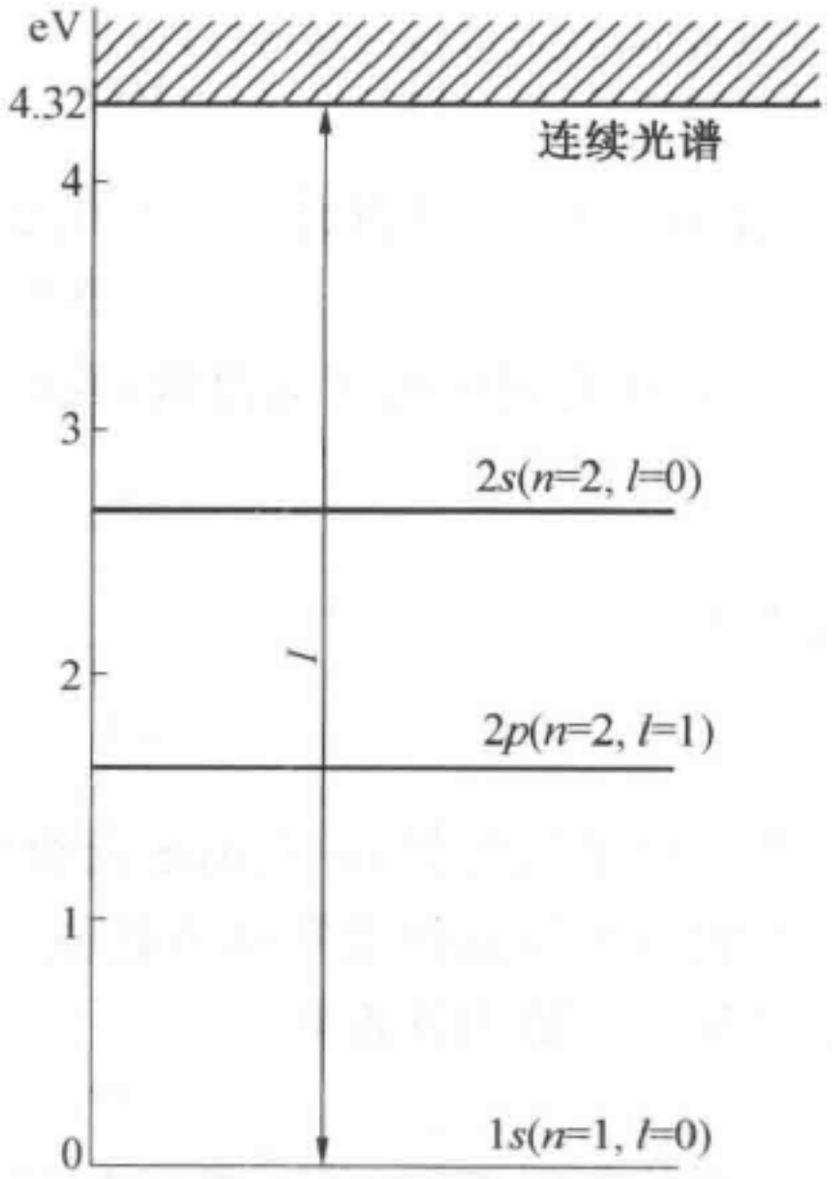


图 32　在单价原子中"l" 退化的取消,钾原子头三个能级的图. 在氢中合并的能级 $2p$,$2s$ 在钾中是分开的

§52　原子中的电流·磁子

如果原子中的电子是处在具有一定冲量矩投射值 $M_z=hm$ 的定态下,我们来计算在原子中流动着的电流密度. 这态的波函数等于

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi} \tag{52.1}$$

按照式(29.11) 在态 ψ_{nlm} 中的电流密度将由下式表明

$$\boldsymbol{J}=-\frac{ieh}{2\mu}\{\psi_{nlm}\nabla\psi^*_{nlm}-\psi^*_{nlm}\nabla\psi_{nlm}\} \tag{52.2}$$

(我们在 e 前放一号,因为我们把电子的电荷作为 $-e$,$e=4.778\times10^{-10}$ cm·g·s 单位制). 比较方便的办法是在极坐标 r,θ,φ 中表示向量 $\boldsymbol{J}$. 为了这目的,我们注意在极坐标系中陡度算符 ∇ 的投射是 $\frac{\partial}{\partial r},\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta},\frac{1}{r\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\varphi}$. 结果,向量 $\boldsymbol{J}$ 在径向上、子午线上、纬线上的投射各等于

$$J_r=-\frac{ihe}{2\mu}\left\{\psi_{nlm}\frac{\partial\psi^*_{nlm}}{r}-\psi^*_{nlm}\frac{\partial\psi_{nlm}}{\partial r}\right\}=0 \tag{52.3}$$

$$J_\theta = -\frac{\mathrm{i}he}{2\mu r}\left\{\psi_{nlm}\frac{\partial\psi^*_{nlm}}{\partial\theta} - \psi^*_{nlm}\frac{\partial\psi_{nlm}}{\partial\theta}\right\} = 0 \tag{52.4}$$

$$J_\varphi = -\frac{\mathrm{i}he}{2\mu r\sin\theta}\left\{\psi_{nlm}\frac{\partial\psi^*_{nlm}}{\partial\varphi} - \psi^*_{nlm}\frac{\partial\psi_{nlm}}{\partial\varphi}\right\} = -\frac{ehm}{\mu r\sin\theta}\mid\psi_{nlm}\mid^2 \tag{52.5}$$

头两个结果是可以立刻得到的，如果记住 $P_l^{|m|}$ 与 R_{nl} 是变数 θ 与 r 的实函数，而最后的结果可以从 ψ_{nlm} 与 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}$ 成比例的情况得出. 这样在定态中，电流在径向上与子午线上的投射均等于零（从几何学的讨论是很显然的，例如当 $J_r \neq 0$，则电荷将流出去或将集中起来），而电流将沿纬线圆周流动着（图 33）. 这种流动完全符合于古典力学的一组轨道上的平均电流，而这组轨道具有同样的总冲量矩 M^2 与同样的冲量矩在 Oz 轴上的投射 M_z.

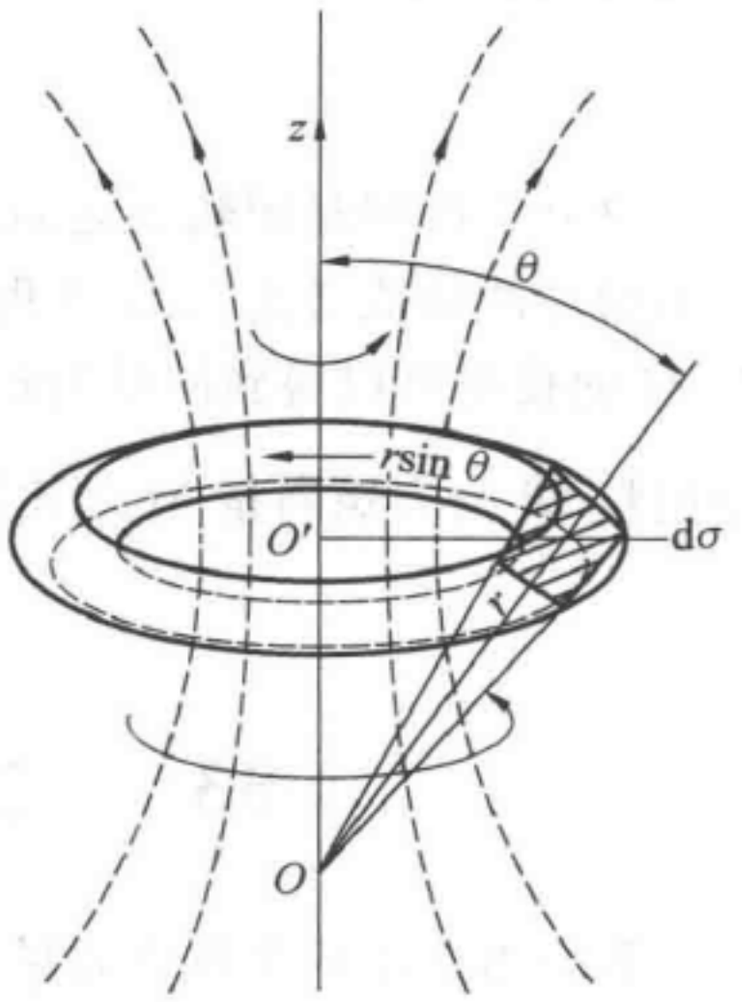


图 33　在已知转动矩 M^2 与它的投射 M_z 下在原子中的电流

现在根据电流密度的公式(52.5)，不难求得原子的磁矩 $\mathfrak{M}_z$. 通过在子午线平面上的面积 $\mathrm{d}\sigma$（图 33）的电流 $\mathrm{d}I$ 等于

$$\mathrm{d}I = J_\varphi \mathrm{d}\sigma \tag{52.6}$$

由这电流所组成的磁矩是等于

$$\mathrm{d}\mathfrak{M}_z = \frac{\mathrm{d}IS}{c} = \frac{J_\varphi S\mathrm{d}\sigma}{c} \tag{52.7}$$

式中 S 是电流 $\mathrm{d}I$ 所环绕着的面积. 这面积等于 $\pi r^2\sin^2\theta$（参阅图 33）. 所以

$$\mathrm{d}\mathfrak{M}_z = \frac{\pi r^2\sin^2\theta}{c}J_\varphi\mathrm{d}\sigma = -\frac{\pi r^2\sin^2\theta}{c}\cdot\frac{ehm}{\mu r\sin\theta}\mid\psi_{nlm}\mid^2\mathrm{d}\sigma \tag{52.8}$$

要求总磁矩 $\mathfrak{M}_z$，我们当把电流总和起来. 于是我们得到

$$\mathfrak{M}_z = -\frac{ehm}{2\mu c}\int 2\pi r\sin\theta\mathrm{d}\sigma\mid\psi_{nlm}\mid^2 \tag{52.9}$$

但 $2\pi r\sin\theta\mathrm{d}\sigma$ 是电流通过的体积. 因为在电流通过的体积内部 $\mid\psi_{nlm}\mid^2$ 是常数，所以在式(52.9) 中的积分简单地是 $\mid\psi_{nlm}\mid^2$ 对全部体积的积分. 由于规格化条件，这积分等于 1. 因此，磁矩在 Oz 轴上的投射具有值

$$\mathfrak{M}_z = -\frac{ehm}{2\mu c} = -\mathfrak{M}_B\cdot m \tag{52.10}$$

式中

$$\mathfrak{M}_B = \frac{eh}{2\mu c} = 9\times10^{-21}(\mathrm{cm}\cdot\mathrm{g}\cdot\mathrm{s}) \tag{52.11}$$

即磁矩在 Oz 上的投射是量子化数值并等于玻尔磁子 $\mathfrak{M}_B$（阅参 §3）的整倍数.

一号是由于电子的电荷是负的.

因此,这种算计指出在原子的 $M_z \neq 0$ 的态中有电流流动着.这电流形成磁矩式(52.10),以致整个原子是一个磁性偶极.磁矩的投射 $\mathfrak{M}_z$ 与力矩的投射的 M_z 的比值等于

$$\frac{\mathfrak{M}_z}{M_z} = -\frac{e}{2\mu c} \tag{52.12}$$

这正符合于按照封闭轨道运动着的具有质量 μ 和电荷 $-e$ 的质点用古典理论所得出的这两数值之比①.注意我们既然没有指明轴 Oz,则在任何方向上对于 $\vec{\mathfrak{M}}$ 与 $\boldsymbol{M}$ 的投射可以得到同样的比值.所以式(52.12) 可以在这意义上去了解:磁矩向量 $\vec{\mathfrak{M}}$ 与力矩向量 $\boldsymbol{M}$ 之比等于 $-\frac{e}{2\mu c}$.

§53 二原子分子的量子能级

我们考虑由两个具有质量 m_A 与 m_B 的原子 A 与 B 所形成的分子.假定势能是原子间的距离 r 的函数 $V(r)$.这势能的形式是在图 34 中表明着的.我们只限于考虑原子 A 与 B 的相对运动.由古典力学知道具有相互作用能量为 $U(r)$ 的二粒子的相对运动正如具有折合质量 μ 的质点在有心力场 $U(r)$ 中的运动,而

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \tag{53.1}$$

一般的位移运动则如具有质量 $m_A + m_B$ 的质点的自由运动.在 §102 中将证明,在量力学中也有同样的情形.根据这种情形,我们可以把原子 A 与 B 的相对运动的总能算符写如下列形式

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{T}_r + \frac{\boldsymbol{M}^2}{2\mu r^2} + U(r) \tag{53.2}$$

式中 r 是原子间的距离,而(在 $\boldsymbol{M}^2$ 中所包含的) 角 θ 与 φ 确定连接 A 与 B 的直线的方向.

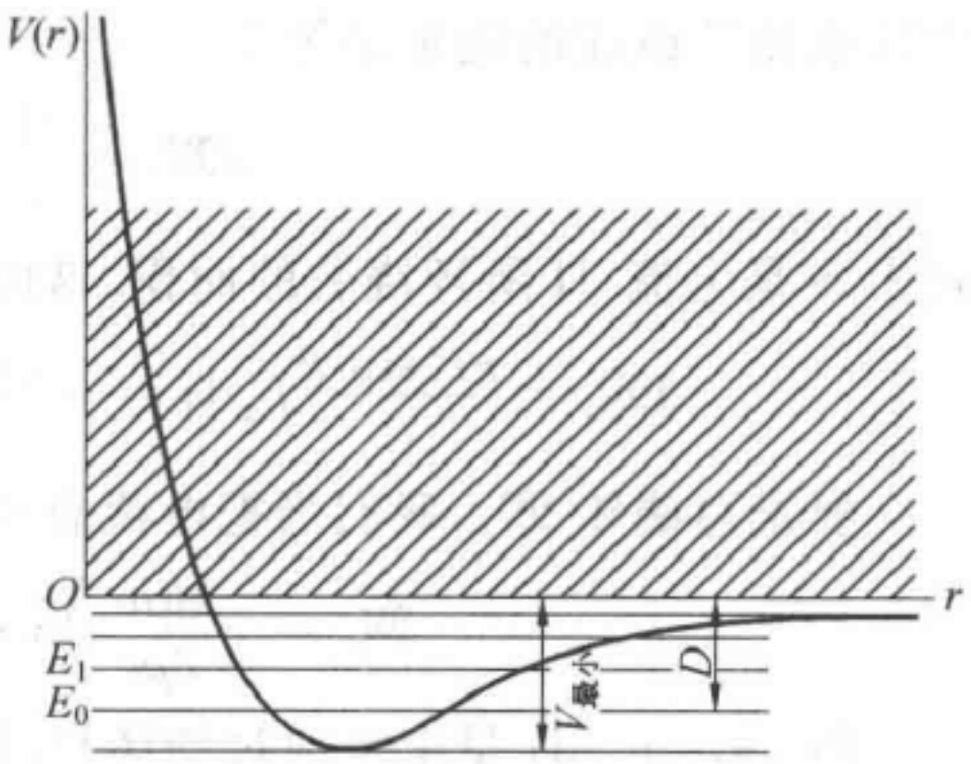


图 34 二原子分子的原子的势能与能谱.对于 $E>0$,能谱是连续的;对于 $E<0$,有能级系 $E_0, E_1, \cdots$

① 参考 И. Е. Тамм, Основы теории злектричества ОГИЗ, Гостехиздат, 1949, 或 R. Becker, Theorie der Elektrizität, Bd Ⅱ.

定态的薛定谔方程是与式(48.2)一样的.波函数也可以写为

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$
$$R=\frac{u}{r} \tag{53.3}$$

并且对于 u,我们将有方程

$$-\frac{h^2}{2\mu}\cdot\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}+\left[\frac{h^2l(l+1)}{2\mu r^2}+U(r)\right]u=Eu \tag{53.4}$$

$\frac{h^2l(l+1)}{2\mu r^2}$ 那一项可以认为是附加的势能,因此对于径向上运动的总势能可以由下式决定

$$W_l(r)=U(r)+\frac{h^2l(l+1)}{2\mu r^2} \tag{53.5}$$

而方程(53.4)可以写为

$$-\frac{h^2}{2\mu}\cdot\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}+W_l(r)u=Eu \tag{53.4′}$$

不同 l 的函数 $W_l(r)$ 的曲线在图35中表示出来.

当转动不存在时($l=0$)$W_0(r)=U(r)$,我们有在 §48 中(图25)所考虑过的情况.如果转动不剧烈(l 不大时),则 $W_l(r)$ 与 $U(r)$ 差得不大,只是这种曲线有些变形.最后如果 l 很大,则曲线 $W_l(r)$ 取如图35中所画出的($l\gg1$ 的情况下的)形状.我们知道当 $l=0$ 时分子在 $E<0$ 时具有断续谱,在 $E>0$ 时具有连续谱.当转动很剧烈时,$W_l(r)$ 到处是正的.于是由 §48 中已经证明的定理推出 $E>0$,因此谱将为连续的.分子将分解为两个原子 A 与 B.这分解是由于离心力作用的结果,而这离心力是在分子转动时增长的.

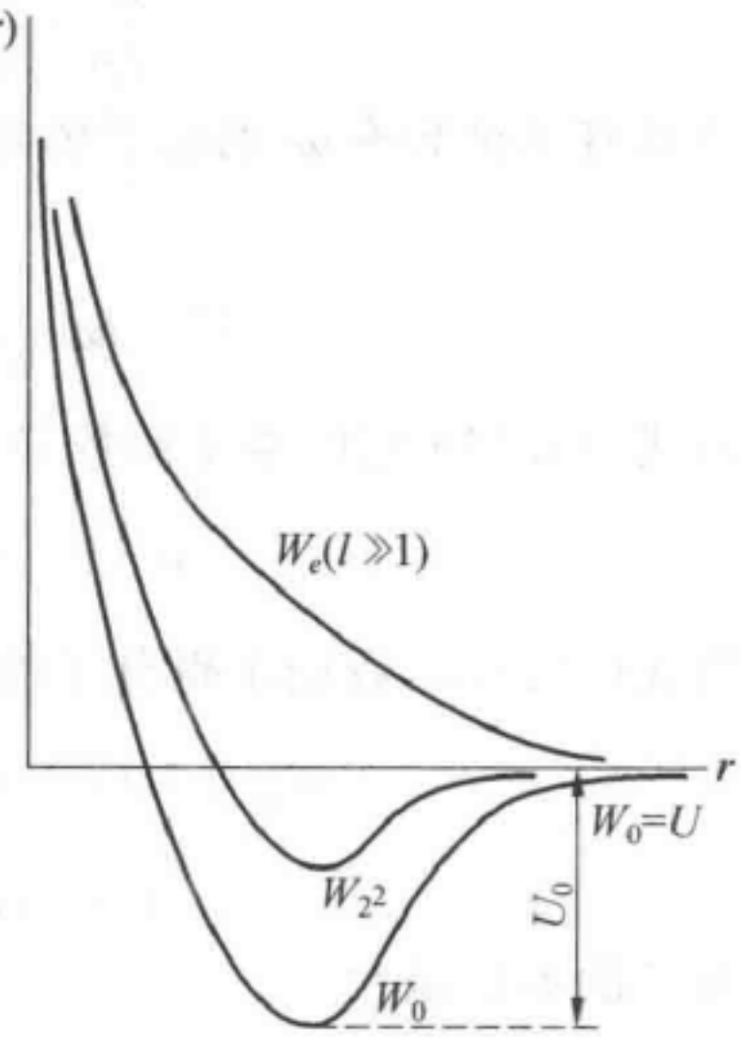


图 35　在二原子分子中振动与转动的关系

我们来考虑转动不剧烈的情况,这里 W_l 与 $U(r)$ 差得很少(至少在 $U(r)$ 呈极小的区域($r=r_l$) 内是这样的).我们把 $W_l(r)$ 按照离平衡位置的偏差 $r-r_l$ 的幂展开.平衡位置 r_l 与 l 有关,并且可从 $W_l(r)$ 的极小来确定

$$\frac{\mathrm{d}W_l}{\mathrm{d}r}=\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}-\frac{h^2l(l+1)}{\mu r^3}=0 \tag{53.6}$$

由此求出 $r=r_l$.其次,我们有

$$W_l(r)=W_l(r_l)+\frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2W_l(r)}{\mathrm{d}r^2}\right)_{r_l}(r-r_l)^2 \tag{53.7}$$

并且

$$W_l(r_l)=U(r_l)+\frac{h^2l(l+1)}{2\mu r_l^2} \tag{53.8}$$

我们引入记号

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2W_l}{\mathrm{d}r^2}\right)_{r=r_l}=\mu\omega_l^2,\mu r_l^2=I_l,x=r-r_l \tag{53.9}$$

把式(53.7)的 $W_l(r)$ 的值代式(53.4),并利用记号(53.9),给出

$$-\frac{h^2}{2\mu}\cdot\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}x^2}+\left[U(r_l)+\frac{h^2l(l+1)}{2I_l}+\frac{1}{2}\mu\omega_l^2x^2\right]u=Eu \tag{53.5'}$$

用 E' 表示数量

$$E'=E-U(r_l)-\frac{h^2l(l+1)}{2I_l} \tag{53.10}$$

我们可把方程(53.5')写成

$$-\frac{h^2}{2\mu}\cdot\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}\mu\omega_l^2x^2u=E'u \tag{53.5''}$$

这是具有本征频率 ω_l 的振子的定态方程(46.3).按照式(46.10)它的本征值 E' 是

$$E'_n=h\omega_l\left(n+\frac{1}{2}\right)(n=0,1,2,\cdots) \tag{53.11}$$

按照式(46.11)它的本征函数是

$$u_n(x)=\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\xi^2}H_n(\xi)\left(\xi=\frac{x}{x_0}\right) \tag{53.12}$$

利用式(53.10),我们求得分子的总内能

$$E_{nl}=U(r_l)+h\omega_l\left(n+\frac{1}{2}\right)+\frac{h^2l(l+1)}{2I_l} \tag{53.13}$$

$$n=0,1,2,\cdots,l=0,1,2,\cdots \tag{53.13'}$$

和分子的本征函数

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=\frac{1}{r}u_n(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{53.14}$$

这波函数描写分子的转动与振动.分子的能量 E_{nl} 是等于分子的具有频率 ω_l 的振动能量与转动能量

$$E_l=\frac{h^2l(l+1)}{2I_l} \tag{53.15}$$

之和.注意 $h^2l(l+1)$ 是冲量矩的平方 M_l^2,我们看到分子转动能量的公式在量

子力学中和在古典力学中是一样的，因为按照式(53.9)I_l 是分子的转动惯量①.公式(53.15) 指出转动能量是量子化的，并且两个相邻能级之间的差是等于

$$\Delta E_l = \frac{h^2}{I}(l+1) \tag{53.16}$$

(如果忽去转动惯量对于 l 的不很密切的相互关系，即忽去在离心力影响下分子的拉长).

当然我们所得到的解是近似的.忽去 $W_l(r)$ 的按 $r-r_l$ 的幂的展开式的高次项，我们忽去了分子振动的非谐和性.这种做法是可以的，如果偏差 $r-r_l$ 比起原子间的距离 r_l(或 r_0) 要来小得多.从振子理论得出平均值 $\overline{x^2} = \frac{h}{\mu\omega_0}\left(n+\frac{1}{2}\right)$(为证明这点，我们可以利用矩阵 x_{mn} 式(47.8) 来计算矩阵之素 x^2_{mn}).所以

$$|\bar{x}| = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{\frac{h}{\mu\omega_0}}\sqrt{n+\frac{1}{2}}$$

我们的近似法的正确性条件可以写成下列形式

$$\frac{|\bar{x}|}{r_0} \ll 或 \sqrt{\frac{h}{\mu\omega_0}}\sqrt{n+\frac{1}{2}} \ll r_0 \tag{53.17}$$

即当分子的原子的质量越大，振动频率 ω_0 越大，原子间的距离 r_0 越大时，则近似越好.此外振动能级应该不是很高(n 小).当 n 与 l 大的时候，分子的振动与转动之间的联系变强，而我们所有的近似就不可靠了.反之，当 n 与 l 小的时候，我们一般地可以忽去 r_l 与 l 的关系，并可取 $l=0$ 的 I_0 与 ω_0 来代替 I_l 与 ω_l.

数量 I_0 与 ω_0 一般是这样的，振动能“量子”$h\omega_0$ 比起转动能“量子” $\frac{h^2}{2I}$ 来要大得多.例如对于氢分子

$$h\omega_0 = 8.75\times10^{-13}(\text{erg}), \frac{h^2}{2I} = 1.15\times10^{-14}(\text{erg})$$

由于这种情况分子的能谱是由振动能级系(不同 n 的值) 与转动能级系(不同 l 的值) 组成的，而转动能级彼此之间是处得相当近的.分子的能谱简图是在图 36 中表明出来的.连续谱边界上的虚线是 $E=0$，这相当于分子的分解能.在任何 n 下当 l 相当大时可以达到这能量值.

分子在正常态($n=l=0$) 上的分解能 D，在 §48 中已说过，是等于

$$D = U_0 - \frac{h\omega_0}{2} \tag{53.18}$$

---

① 注意在古典力学中的转动能等于 $\frac{M^2}{2I}$.

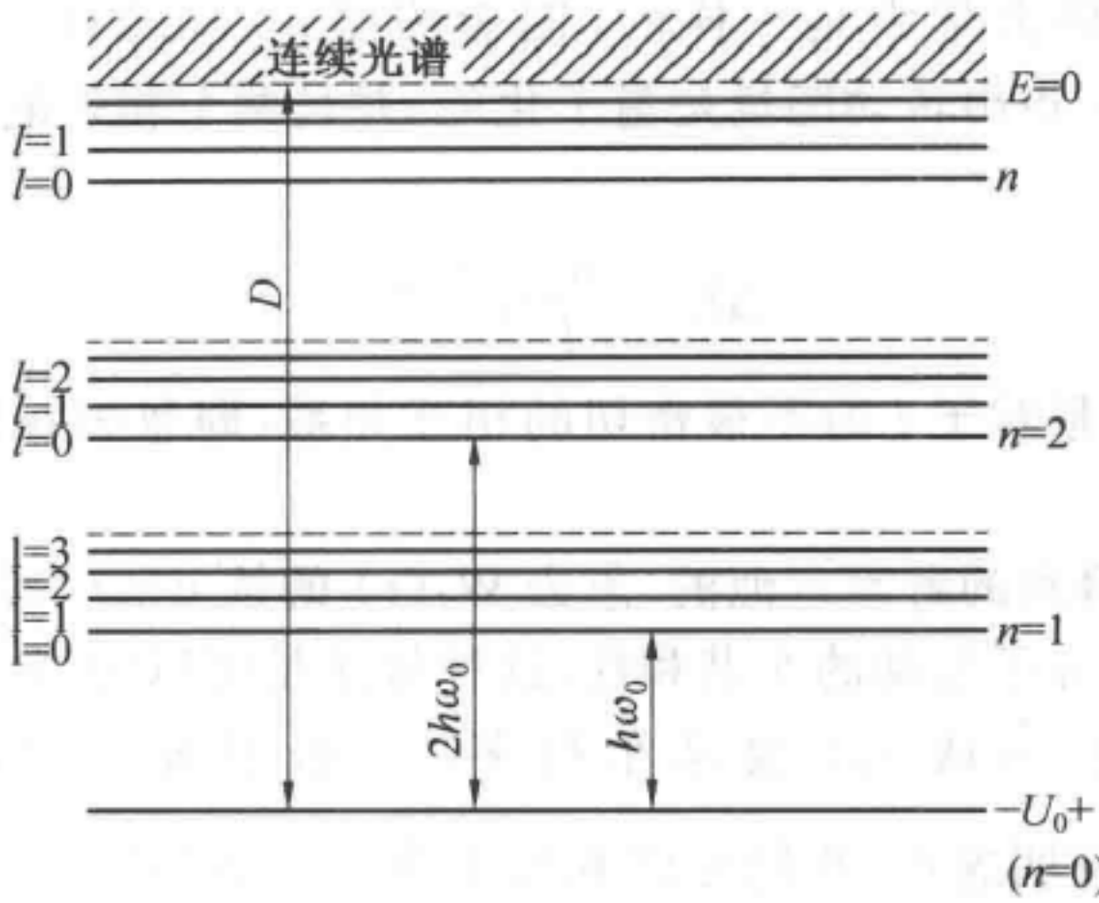


图 36　二原子分子的振动能级(n)与转动能级(l)的简图

分子运动的量子化在一重要现象的领域内发现,这重要现象的领域是分子光谱学.设分子中电子的可能的能级是 E_N.于是分子与它的光学电子的总能量是等于

$$E = E_N + h\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{h^2}{2I}l(l+1) + 常数 \tag{53.19}$$

把能量写成这种形式时,我们假定在分子中电子运动与原子运动之间的联系是很微小的,因此能量可以近似地表为电子能量与原子能量之和.但是这联系还是存在的,并且甚至在这样微小的联系下,电子的态的改变(从能级 E_N 跃迁至另一能级 E'_N)将使得原子的态也引起改变.所以如果分子吸收光量子 $h\omega$,则它的一部分能量是用来激发电子,而另一部分能量是用来激发分子的原子运动.反之光量子 $h\omega$ 的发出,不但耗费了电子的能量,并且也耗费了分子的原子运动的能量.所以用玻尔的频率规则

$$h\omega = E' - E$$

来得到分子所辐射或吸收的光的频率 ω 时,E 当认为是整个分子的能量.这里把式(53.19)的 E 的值代入,我们得到

$$h\omega = E_{N'} - E_N + h\omega_0(n' - n) + \frac{h^2}{2I}[l'(l'+1) - l(l+1)] \tag{53.20}$$

用 $\nu^0_{N'N}$ 表示电子跃迁时的频率$\frac{E_{N'} + E_N}{h}$,我们可把式(53.20)写成下列形式

$$\omega = \nu^0_{N'N} + \omega_0(n' - n) + \frac{h}{2I}\left[\left(l' + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(l + \frac{1}{2}\right)^2\right] \tag{53.21}$$

$\nu^0_{N'N}$ 通常比 ω_0 大得多,比$\frac{h}{2I}$ 更大.所以相当于纯粹电子跃迁的一系列光谱线(频率是 $\nu^0_{N'N}$),在分光仪中观察时可观察到一系列很挤的几乎要混合起来的光

谱线①. 这种光谱称为带光谱. 它表示二原子分子的特征(原子光谱是由彼此之间离得很远的光谱线(有的时候,实际上每一光谱线分裂成几条相邻的光谱线)所组成的). 在带光谱中的线是常常由于分子的转动的改变所引起的. 所以这种带光谱常称为转动光谱. 除了由于转动(数 l) 的改变所引起的光谱线外,还能得到由于振动(数 n) 的改变所引起的光谱线. 这种光谱线常称为振动光谱.

这样,分子光谱的复杂性是由于分子与光交换能量时,一般说来整个分子是参与的:不仅光学电子的态起改变,而且分子的振动态与转动态都起改变. 分子光谱的理论到现在已经广泛地发展了,但如要作为完善的原子力学的领域,那还差得很远咧②.

除了分子光谱外,分子运动的量子性质在二原子分子的气体的热容量上也被发现了. 按照古典理论,一个自由度所贡献的热容量是等于 $\frac{k}{2}$ 的,这里 k 是玻尔兹曼常数,它等于 1.36×10^{-16} erg · ℃$^{-1}$. 二原子分子共有六个自由度,所以按照古典理论,它的热容量应该是常数并等于 $6\cdot\frac{k}{2}=3k$. 但是实验指明,在平常温度下热容量的确是常数,但等于 $\frac{5}{2}k$. 在低温下热容量降至 $\frac{3}{2}k$. 这事实在量子理论中可以完全说明.

如果在温度 T 时,分子位移运动的平均能量 $\frac{3}{2}kT$ 小于 $h\omega_0$,则分子的振动不被激发(正确地说不易激发). 在这情况下分子可以认为是结实的物体,并且认为它的自由度不等于6,而等于5. 人们说振动"冻结"了. 显然"冻结"温度 T_v 是由下列不等式确定的

$$\frac{3}{2}kT_v<h\omega \tag{53.22}$$

对于 H_2,"冻结"温度 $T_v=4\ 300$ ℃. T_v 的值是相当大的,这说明在平常温度下,二原子分子的气体的热容量等于 $\frac{5}{2}k$.

当温度降低到那个时候,当位移能量小于"转动量子" $\frac{h^2}{2I}$ 时,转动将不被激发并且不参与成立热平衡. 转动就"冻结"了. 转动"冻结"温度 T_r 是由不等式

$$\frac{3}{2}kT_r<\frac{h^2}{2I} \tag{53.23}$$

---

① 当然这些光谱线是否混起来,要看分光仪的分辨率怎样.

② 关地分子的详细叙述可参阅 К. В. Николвскйн, Квантовая механика молекулы, ГТТИ, 1934; R. Kroning, Band Spectra and Molecular Structure, Cambridge 1930; 以及在 §121 中所提的诸书.

所决定的. 当 $T \ll T_r$ 时，转动热容量等于零. 余下的只是位移运动的热容量 $\frac{3}{2}k$.

在图 37 上画出转动热容量 c_r 温度的关系. 从图中见到，量子理论与实验完全相符合. 虚线表示由于古典理论所得出的热容量. 在低温下古典理论与实验不符①.

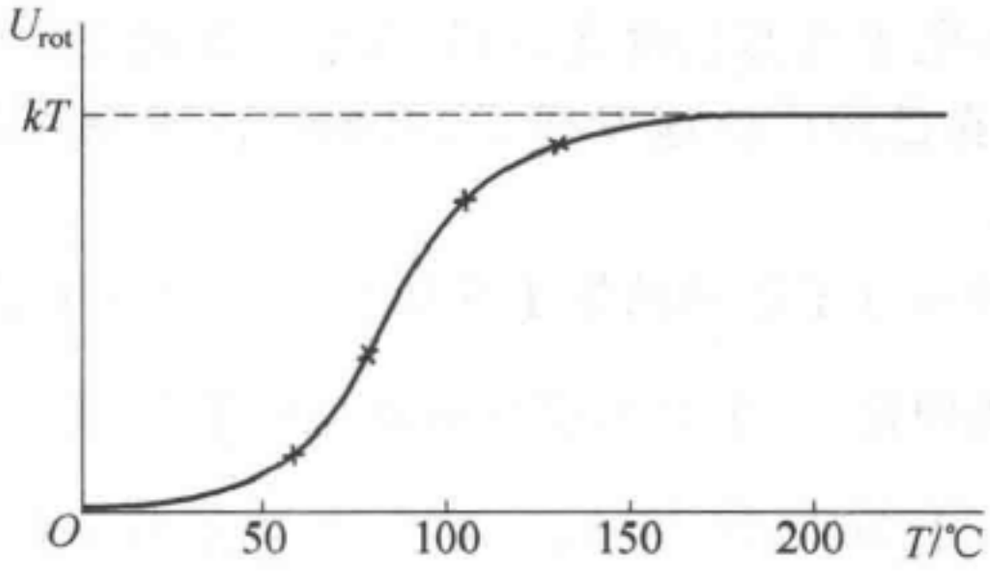


图 37　H_2 分子的热容量对于振动自由度的关系

§ 54　在周期场中电子的运动

在许多重要情况下，电子运动是属于在周期势场 $U(x,y,z)$ 中的运动. 如果在 Ox 方向上的周期是 a，在 Oy 方向上的周期是 b，在 Oz 方向上的周期是 c，则这种周期性的特点可以用下列等式表示

$$U(x+a,y,z)=U(x,y,z) \tag{54.1}$$

$$U(x,y+b,z)=U(x,y,z) \tag{54.1'}$$

$$U(x,y,z+c)=U(x,y,z) \tag{54.1''}$$

这种周期性场是在理想晶体内部实现的，在这种晶体中原子核以及平均电荷是具有周期性的分布的. 结果电场的势也是 x,y,z 的周期性函数. 如果电子引入这种晶体内部，则电子将有形如式(54.1) 的周期势能.

严格地说，在这种情况中我们有的是多电子问题. 将这种问题代以较简单的一个电子在外场中运动的问题是一种近似办法. 当所考虑的电子的速度很高时(当我们不谈到电子的非弹性碰撞时)，则这种近似办法是一定正确的. 把这种近似法应用于晶体本身的电子运动上，虽然从计算所得出的结果可以说明许

① 二原子分子气体的详细情况，可参考 К. Герцфелвд, Кинетическая теория материи, ОНТИ, 1935, 第 403-408 页以及 Fowler, Statistical Mechanies, Cambridge, 1938.

多现象，但是至今还没有这种可能性的基础.

在图38中表明电子在晶体中的函数x的势能，同时轴Ox通过形成晶体的原子中心. 原子的中心是处在点$\cdots,-2a,-a,0,+a,+2a,\cdots$上的. 在这些点上$U$具有一阶极点$\left(-\frac{e^2Z}{r}\right)$.

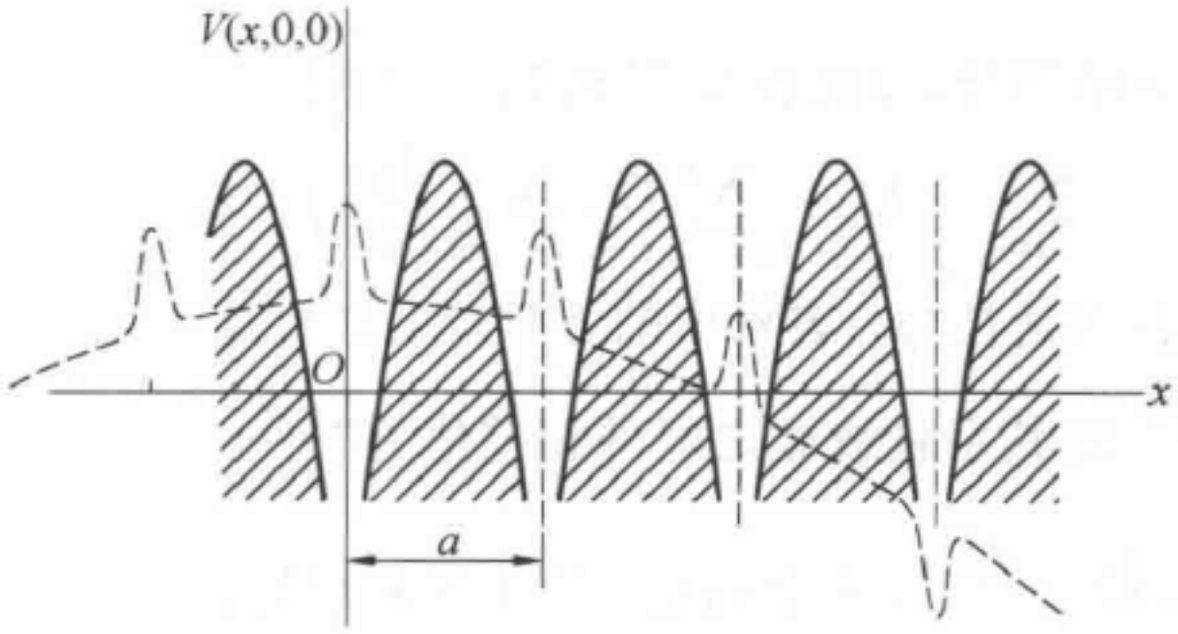


图38　在晶体中电子的势能曲线(一个坐标x的函数)，虚线表示波函数(调制波)

为要说明电子在周期场中的可能能级与这能量的本征函数，就首先要解在"x"表象中的薛定谔方程. 这方程是

$$-\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2\psi+U\psi=E\psi \tag{54.2}$$

式中μ是电子的质量，而U是适合周期性条件式(54.1)的势能. 为了只是说明在周期场中运动本身的基本性质，我们可限于一度空间的讨论. 于是相当于式(54.1)，(54.2)的是

$$U(x+a)=U(x) \tag{54.1'''}$$

$$-\frac{h^2}{2\mu}\cdot\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+U(x)\psi=E\psi \tag{54.2'}$$

要研究这方程，我们当把它变至"p"表象. 为了这目的，我们假定

$$\psi(x)=\int_{-\infty}^{+\infty}c(k)\,\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{d}k,k=k_x=\frac{p_x}{h} \tag{54.3}$$

式中p_x是沿轴Ox的冲量. 相应地，我们把势能U展成傅里叶级数

$$U(x)=\sum_{n=-\infty}^{+\infty}U_n\mathrm{e}^{-\frac{2\pi\mathrm{i}nx}{a}},U_n=U_{-n}^{*} \tag{54.4}$$

这级数的系数U_n不是别的，而是在"p"表象中的$U(x)$. 把式(54.3)，(54.4)代入式(54.2')

$$\frac{h^2}{2\mu}\int_{-\infty}^{+\infty}k^2c(k)\,\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{d}k+\sum_{n=-\infty}^{+\infty}U_n\int_{-\infty}^{+\infty}c(k)\,\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\left(k-\frac{2\pi n}{a}\right)x}}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{d}k=$$

$$E\int_{-\infty}^{+\infty}c(k)\,\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{d}k \tag{54.5}$$

将这方程乘以$\frac{e^{-ik'x}}{\sqrt{2\pi}}$，并对 x 从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 积分，我们便得 δ 函数

$$\frac{h^2}{2\mu}\int_{-\infty}^{+\infty}k^2c(k)\delta(k-k')\mathrm{d}k+\sum_{n=-\infty}^{+\infty}U_n\int_{-\infty}^{+\infty}c(k)\delta\left(k-\frac{2\pi n}{a}-k'\right)\mathrm{d}k=$$

$$E\int_{-\infty}^{+\infty}c(k)\delta(k-k')\mathrm{d}k \tag{54.5'}$$

最后，完成对于 k 的积分，并把符号 k' 代以 k，我们得到

$$\frac{h^2}{2\mu}k^2c(k)+\sum_{n=-\infty}^{+\infty}U_nc\left(k+\frac{2\pi n}{a}\right)=Ec(k) \tag{54.6}$$

这方程不是别的，而是在“p”表象中的方程(54.2′)．这方程的特点是在它里面只含有这种 $c(k)$，即其宗量彼此之间的相差值为$\frac{2\pi n}{a}$($n=0,\pm1,\pm2,\cdots$)．

数量 $c(k)$，$c\left(k+\frac{2\pi n}{a}\right)$ 是未知数，而这些未知数是我们要计算的．所有这些数量是由形如式(54.6) 的方程联系着的．这些方程是容易得到的，如果在式(54.6) 中的 k 变为$k+\frac{2\pi m}{a}$(此处 m 是整数)．把式(54.6) 中含有 E 的项移至左边，我们无困难地可以把函数 $c\left(k+\frac{2\pi m}{a}\right)$ 之间的所有关系写成方程如下

$$\begin{cases}\vdots\\ m=+1,\left[\frac{h^2}{2\mu}\left(k+\frac{2\pi}{a}\right)^2-E\right]c\left(k+\frac{2\pi}{a}\right)+\sum_{n=-\infty}^{+\infty}U_nc\left(k+\frac{2\pi}{a}+\frac{2\pi n}{a}\right)=0\\ m=0,\left[\frac{h^2}{2\mu}k^2-E\right]c(k)+\sum_{n=-\infty}^{+\infty}U_nc\left(k+\frac{2\pi n}{a}\right)=0\\ m=-1,\left[\frac{h^2}{2\mu}\left(k-\frac{2\pi}{a}\right)^2-E\right]c\left(k-\frac{2\pi}{a}\right)+\sum_{n=-\infty}^{+\infty}U_nc\left(k-\frac{2\pi}{a}+\frac{2\pi n}{a}\right)=0\\ \vdots\end{cases} \tag{54.7}$$

这是无穷个未知数 $c\left(k+\frac{2\pi m}{a}\right)$($m=0,\pm1,\pm2,\cdots$) 的线性齐次代数方程．要这方程系有不等于零的解，则它的行列式 Δ 需等于零．这行列式是和 E 与 k(以及所有系数 U_n) 有关，并且一般地是 E 的超越函数．所以方程

$$\Delta(E,k)=0 \tag{54.8}$$

具有无穷个根 $E=E_1,E_2,\cdots,E_j,\cdots$，每一个根是波数 k 的函数．由此得出在周期场中运动的粒子的能谱是由分立区域

$$E=E_j(k)(j=1,2,3,\cdots) \tag{54.9}$$

所组成的．在每一区域中能量是波数 k 的函数．这些区域称为容许能带或简称

为能带.

我们可证明在每一能带内是波数 k 的具有周期 $\frac{2\pi}{a}$ 的周期函数. 为了证明这点,我们在方程系(54.7) 中的 k 到处代以 $k \pm \frac{2\pi}{a}$. 于是有如直接可从式(54.7) 看到的,这种代换只是把方程(54.7) 的次序重排一下,即方程系仍旧是原来的方程系. 所以根 E_j 也不起改变,即

$$E_j\left(k \pm \frac{2\pi}{a}\right) = E_j(k) \tag{54.10}$$

这样可见,能量的确是 k 的周期函数,因此可以表为傅里叶级数

$$E_j(k) = \sum_{m=0}^{\infty} E_{jm} \cos(mak) \tag{54.11}$$

式中的系数 E_{jm} 只是与势能 $U(x)$ 的形式(即 U_n 的形式) 有关①.

在图 39 中表明头二能带 E_1 与 E_2 的 $E_j(k)$ 的曲线. 在第一能带中能量从最小值 E_1' 变到最大值 E_1'',在第二能带中能量从 E_2' 变到 E_2''. 从 E_1'' 到 E_2' 的 E 的间隔是不能实现的,这形成禁止能带. 这样,能谱是由很多的从 E_1' 到 E_1'',从 E_2' 到 E_2'',等等的连续能谱的区域(带谱) 所组成的. 照例,当能带的序数逐渐增加时,禁止区域逐渐缩狭,直到在极限 $j=\infty$ 时合成连续谱.

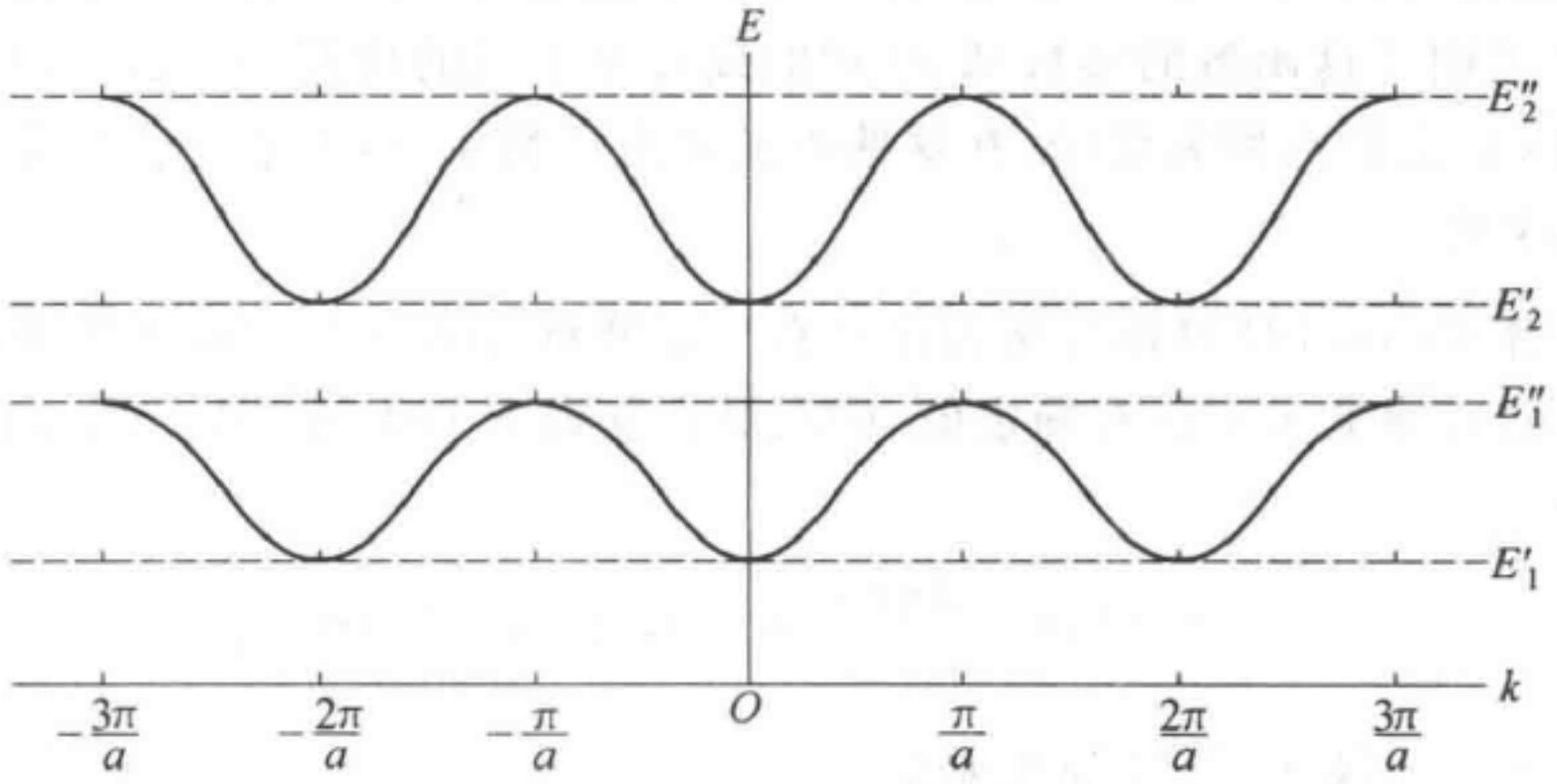


图 39　在周期场中运动的电子的能谱与能量(波数 k 的函数)

本征函数的普遍形式也是可以容易求得的. 每一个本征值 $E=E_j(k)$ 是属于方程系(54.7) 的一定解的. 具有完全确定的数值 k 或是与它相差 $\frac{2\pi}{a}$ 的整倍

① 我们所写下的是余弦函数. 普遍傅里叶级数包含余弦函数以及正弦函数. 但从式(54.7) 容易看出,当 k 代以 $-k$ 时不改变方程(54.7) 的系数. 在这种代换下,方程(54.7) 还是变成原来的形式. 因此 E 应是 k 的偶函数.

数的 $c_j(k)$ 是属于式(54.7)的已知值. 如果我们要把 $c_j(k)$ 写成一种函数的形式,则我们可以利用 δ 函数这样写出来

$$c_{jk}(k')=c_j(k')\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\delta\left(k+\frac{2\pi n}{a}-k'\right) \tag{54.12}$$

这就是在"p"表象中所取的$\left(\text{因为 } k'=\frac{p'}{h}\right)$属于本征值$E_j(k)$的解. 由此得到在"$x$"表象中的 ψ

$$\psi_{jk}(x)=\int_{-\infty}^{+\infty}c_{jk}(k')\frac{e^{ik'x}}{\sqrt{2\pi}}dk'=\int_{-\infty}^{+\infty}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}c_j(k')\delta\left(k+\frac{2\pi n}{a}-k'\right)\frac{e^{ik'x}}{\sqrt{2\pi}}dk'$$

这里对 k' 做积分,我们得到

$$\psi_{jk}(x)=\sum_{n=-\infty}^{\infty}c_j\left(k+\frac{2\pi n}{a}\right)\frac{e^{i\left(k+\frac{2\pi n}{a}\right)x}}{\sqrt{2\pi}} \tag{54.13}$$

这里把 e^{ikx} 取出并放在和号之外,就得

$$\psi_{jk}(x)=e^{ikx}u_{jk}(x) \tag{54.14}$$

式中 $u_{jk}(x)$ 是某一具有周期 a 的 x 的周期性函数

$$u_{jk}(x+a)=u_{jk}(x) \tag{54.15}$$

方程(54.14)的 $\psi_{jk}(x)$ 是在"x"表象中的能量算符对于本征值 $E_j(k)$(即属于第 j 个能带和波数k)的本征函数. 它是和势能的周期性调幅的平面波(e^{ikx}). 在图38中表明了这函数的实数部分(虚曲线). 原子核的位置(函数$U(x)$的极)是由在轴 Ox 上的点所表明的. 在这些点的附近函数 $\psi_{jk}(x)$ 趋近于由孤立原子所表征的函数.

从解式(54.13)可以直接得出具有一定能量($\overline{\Delta E^2}=0$)的态(当场存在时常是这样的),冲量 p 不具有确定值,即在具有能量 $E_j(k)$ 的态中冲量 p 的可能值是等于

$$p=h\left(k+\frac{2\pi n}{a}\right)(n=0,\pm1,\pm2,\cdots) \tag{54.16}$$

并对于 $p_n=h\left(k+\frac{2\pi n}{a}\right)$ 的几率是

$$w(p_n)=\frac{1}{2\pi h}\left|c\left(k+\frac{2n\pi}{a}\right)\right|^2 \tag{54.17}$$

一般说来,冲量的平均值 $\bar{p}$ 在态 ψ_{jk} 中不等于零.

现在我们来证明与力场不存在时的波群运动定理(§7)相似的在周期场中的波群运动定理. 作为表示与时间有关的定态的函数 $\psi_{jk}(x)$ 是具有频率 $\omega=\frac{E_j(k)}{h}$ 的谐和函数

$$\psi_{jk}(x,t)=\psi_{jk}(x)e^{-i\frac{E_j(k)t}{h}} \tag{54.18}$$

我们用这些态组成由属于一确定的能带(j) 的函数所规定的波群. 按照这假定,指数 j 可以完全省去.

按照波群的定义,我们有

$$\psi(x,t)=\int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k}c(k)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(kx-\omega t)}u_k(x)\mathrm{d}k \tag{54.19}$$

式中 Δk 是小间隔. 假定

$$k=k_0+\delta,\omega(k)=\omega(k_0)+\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right)_{k_0}\delta\cdots$$

并且 $c(k)$ 与 $u_k(x)$ 认为是(在区域 $k_0\pm\Delta k$ 中) 变得慢的 k 的函数,相当于式(54.19),我们得到

$$\psi(x,t)=c(k_0)u_{k_0}(x)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_0x-\omega_0t)}\int_{-\Delta k}^{\Delta k}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\left[x-\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right)_0t\right]\delta}\mathrm{d}\delta \tag{54.19'}$$

在积分符号外的因数是变得快的 x 与 t 的函数. 反之,对于 δ 的积分是变得慢的,如果 Δk 是小的话. 所以这积分可以作为波 $\psi(x,t)$ 的振幅,有如在 §7 中所做的那样.

完全重复 §7 的讨论,我们得到振幅的极大("波群"中心) 用波群速度

$$v=\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right)_0=\frac{1}{h}\left(\frac{\mathrm{d}E(k)}{\mathrm{d}k}\right)_0 \tag{54.20}$$

移动着. 由此得出这群的平均冲量等于

$$\bar{p}_0=\mu v=\frac{\mu}{h}\left(\frac{\mathrm{d}E(k)}{\mathrm{d}k}\right)_0 \tag{54.21}$$

利用 E 的式子(54.11),我们可以把在第 j 能带内并在 $k_0=k$ 附近的态的波群中的平均冲量写如下式

$$\bar{p}=-\frac{\mu a}{h}\sum_{m=1}^{\infty}E_{jm}m\sin(mak) \tag{54.22}$$

由此可见在能带的边界上 $\left(k=\pm\frac{n\pi}{a}\right)$ 平均冲量 $\bar{p}=0$. 由函数 $\psi_{jk}(x)$ 的形式(54.13) 容易直接证明在这些情况中我们有的是调幅驻波. 对于 $k\neq\frac{\pi n}{a}$ 的值,平均冲量一般地不等于零. 因此,在周期场中具有一定冲量的态一般说来是平均冲量不等于零的态.

如果在级数式(54.11) 中限于头两项($m=0$ 与 $m=1$),那么我们得到

$$E_j(k)=E_{j0}+E_{j1}\cos(ka) \tag{54.11'}$$

在能带中间(参阅图 39,在 $k=0$ 附近),式(54.11′) 可以按 k 的幂 开,于是我们得到

$$E_j(k)=E_{j0}+E_{j1}\left(1-\frac{k^2a^2}{2}+\cdots\right) \tag{54.11''}$$

对于自由运动，能量等于

$$E_k = \text{常数} + \frac{h^2 k^2}{2\mu} \tag{54.11'''}$$

(参阅 §7). 所以式(54.11″) 可以写成下列形式

$$E_j(k) = \text{常数} + \frac{h^2 k^2}{2\mu^*} \tag{54.23}$$

式中 μ^* 是所谓有效质量

$$\frac{1}{\mu^*} = -\frac{E_{j1} a^2}{h^2} = \frac{1}{h^2}\left(\frac{\mathrm{d}^2 E_j(k)}{\mathrm{d}k^2}\right)_{k=0} \tag{54.24}$$

因此冲量等于

$$\bar{p} = \frac{\mu}{\mu^*} hk \tag{54.25}$$

即与自由粒子的冲量相差一系数 $\frac{\mu}{\mu^*}$. 在能带边界上 $\left(k = \pm\frac{\pi}{a}\right)$ 的能量上也可以用类似的办法表明. 例如取点 $k = +\frac{\pi}{a}$ 的邻近. 设 $k = \frac{\pi}{a} - \xi$，于是

$$\cos(ak) = \cos(\pi - \xi a) = -\cos(\xi a)$$

在这区域中

$$E_j(k) = E_{j0} - E_{j1}\left(1 - \frac{\xi^2 a^2}{2} + \cdots\right)$$

即

$$E_j(k) = \text{常数} + \frac{h^2 \xi^2}{2\mu^{**}} \left(\xi = \frac{\pi}{a} - k\right) \tag{54.23'}$$

此处 μ^{**} 是在能带边界上的有效质量. 从式(54.24) 得出

$$\mu^{**} = -\mu^*$$

即在能带中间和在能带边界上的有效质量的符号是相反的.

在这节中所证明的定理在近代金属理论中是特别重要的①. 我们不可能详细地叙述这门科学最近在理论上的进展情况，而只限于做很简单的叙述②. 关于波群在周期场中运动的定理指出电子在周期场中运动具有不变的平均冲量，一般说来这平均冲量不等于零(这首先是由布洛赫(F. Bloch) 在 1927 年证明的). 所以金属的欧姆电阻可能只由于实际的金属是不具有理想周期场的媒质的. 场对于严格周期性的违反引起电子波($\psi_{jk}(x)$) 的散射，并且使得电子的平

---

① 我们应把这些定理推广至三度空间. 但这推广就是简单地把变数的数目增加(以 x, y, z 代替 x；k_x, k_y, k_z 代替 k)，而所有的定理还是有效的.

② 现代金属理论的详细叙述可见 Bethe and Sommerfeld, Handbuch der Physik, 第 XXIV2 册，第三章.

均冲量 $\bar{p}_{\text{沿}}$ 产生变化，由此引起了欧姆电阻. 这种周期性的违反是由于两种原因：(1) 金属原子的热振动；(2) 在晶体中杂质的存在和偶然的微小形变. 当金属的温度逐渐降低时，原子的振幅也逐渐减小，于是电子波的散射减小，因此电阻降低. 在制备得很好的晶体中第二个原因起的作用可以是很小的，所以金属的电阻将随温度的降低而趋于零(或很小的数值)①. 按照古典理论，金属的电阻当温度降低时反要增高("电子气体的冻结").

建立在这种定性的讨论上的金属的欧姆电阻的定量的理论与实验的符合是很良好的(参阅上面的附注①).

再注意一种有兴趣的情况. 尽管托尔曼(Tolman) 的实验确实肯定金属的导电性是由于电子的运动，可是知道在某些金属中的霍耳效应的符号有如是由于正电荷粒子所引起的导电性. 从量子力学的观点，这反常现象是可完全解释的. 可以证明如果金属的导电性是由于在能带边界上的电子所引起的，则导电就好像不是由于电子所引起的而好像是由于正电荷的粒子所引起的.

假定电场 $\vec{\mathscr{E}}$ 作用在能带边界上的电子上. 作用在电子上的力等于 $e\vec{\mathscr{E}}$. 这力引起平均冲量的改变. 由恩费斯脱定理这平均冲量的改变等于

$$\frac{\mathrm{d}\bar{p}}{\mathrm{d}t}=e\vec{\mathscr{E}}$$

根据式(54.21)，我们得到

$$\frac{\mathrm{d}\bar{p}}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\mu}{h}\cdot\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k}\right)=\frac{\mu}{h}\cdot\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}k^2}\cdot\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}t}$$

另一方面，1 s 场所做的功等于

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}=e\mathscr{E}v=e\mathscr{E}\frac{1}{h}\cdot\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k}=\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k}\cdot\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}t}$$

由此

$$\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}t}=\frac{e\mathscr{E}}{h}$$

根据式(54.23′)，注意

$$\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}k^2}=\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}\xi^2}=\frac{\mathrm{h}^2}{\mu^{**}}$$

我们得到

$$\frac{\mathrm{d}\bar{p}}{\mathrm{d}t}=e\mathscr{E}\frac{\mu}{\mu^{**}} \tag{54.26}$$

在一般情况下，μ^* 是正的(这由减小周期场的值 $U\to 0$(即当回复到自由运动

---

① 在这情况下，我们不考虑"超导性". 这现象是在于有些金属接近零度时，它们的电阻忽然剧烈下降，这现象至今在理论上还没有弄清楚.

时）可以见到 $\mu^* \to \mu$）. 但是从式(54.25) 得出 $\mu^{**} = -\mu^* < 0$.

因此，按照式(54.26)，在能带边界上的电子运动好像具有电荷 e' 的电子的运动

$$e' = e\frac{\mu}{\mu^{**}}$$

即这电荷与电荷 e 在符号上相反$\left(\text{因为}\frac{\mu}{\mu^{**}} < 0\right)$.

带电微观粒子在电磁场中的运动

第9章

§55 任意电磁场

现在我们考虑具有电荷 e 与质量 μ 的粒子在任意电磁场中的运动.假定电场强度是 $\vec{\mathscr{E}}$,磁场强度是 $\vec{\mathscr{H}}$.这些强度我们可用标量势 V 与向量势 $\boldsymbol{A}$ 来表示

$$\vec{\mathscr{E}} = -\frac{1}{c}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} - \nabla V \tag{55.1}$$

$$\vec{\mathscr{H}} = \operatorname{rot} \boldsymbol{A} \tag{55.2}$$

在这情况下的哈密顿算符在 §27 中已讲过,它等于式(27.9)

$$\boldsymbol{H} = \frac{1}{2\mu}\vec{\boldsymbol{P}}^2 - \frac{e}{\mu c}(\boldsymbol{A}\vec{\boldsymbol{P}}) + \frac{\mathrm{i}he}{2\mu c}\operatorname{div} \boldsymbol{A} + \frac{e^2}{2\mu c^2}\boldsymbol{A}^2 + eV + U \tag{55.3}$$

式中 U 是力函数,在这函数内包含电磁力以外的其他力(如果有的话).

现在我们不去求定态,因为在任何电磁场中定态不一定是常存在的.我们仅限于建立运动方程,并且由这方程导出一些普遍结论.

为了建立这运动方程，我们可以用在 §32 中所说明的普遍理论做基础. 根据式(32.2)，(32.2′)，问题成为计算坐标 x,y,z 和冲量 $\boldsymbol{P}_x,\boldsymbol{P}_y,\boldsymbol{P}_z$ 的量子布阿松括号，并且将式(55.3) 作为哈密顿算符 $\boldsymbol{H}$[①].

首先计算速度算符 $\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{X}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Y}}{\mathrm{d}t},\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Z}}{\mathrm{d}t}\text{ 可用相似的办法写出}\right)$. 我们有

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{X}}{\mathrm{d}t}=[\boldsymbol{H},x]=\frac{1}{2\mu}[\vec{\boldsymbol{P}}^2,x]-\frac{e}{\mu c}[\boldsymbol{A}\vec{\boldsymbol{P}},x] \tag{55.4}$$

第一个括号我们已经计算过式(32.5)，它等于 $\frac{\boldsymbol{P}_x}{\mu}$(参阅式(32.5) ～ (32.8)). 对于第二个括号，我们有

$$[\boldsymbol{A}\vec{\boldsymbol{P}},x]=[A_x\boldsymbol{P}_x,x]=\frac{1}{\mathrm{i}h}(xA_x\boldsymbol{P}_x-A_x\boldsymbol{P}_xx)=$$

$$\frac{1}{\mathrm{i}h}[xA_x\boldsymbol{P}_x-A_x(x\boldsymbol{P}_x-\mathrm{i}h)]=A_x \tag{55.5}$$

因此

$$\begin{cases}\dfrac{\mathrm{d}\boldsymbol{X}}{\mathrm{d}t}=[\boldsymbol{H},x]=\dfrac{1}{\mu}\left(\boldsymbol{P}_x-\dfrac{e}{c}A_x\right)\\[2ex]\dfrac{\mathrm{d}\boldsymbol{Y}}{\mathrm{d}t}=[\boldsymbol{H},y]=\dfrac{1}{\mu}\left(\boldsymbol{P}_y-\dfrac{e}{c}A_y\right)\\[2ex]\dfrac{\mathrm{d}\boldsymbol{Z}}{\mathrm{d}t}=[\boldsymbol{H},z]=\dfrac{1}{\mu}\left(\boldsymbol{P}_z-\dfrac{e}{c}A_z\right)\end{cases} \tag{55.6}$$

这些算符方程与古典哈密顿方式(附录 Ⅵ 公式 10′) 的第二组完全符合，如果把 $\vec{\boldsymbol{P}}$ 认为是平常的数量，而不认为是算符的话.

第二组方程可用比较复杂的方法求得. 我们来计算 $\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_x}{\mathrm{d}t}$

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_x}{\mathrm{d}t}=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{P}_x]=-\frac{e}{\mu c}[\boldsymbol{A}\vec{\boldsymbol{P}},\boldsymbol{P}_x]+\frac{\mathrm{i}he}{2\mu c}[\mathrm{div}\,\boldsymbol{A},\boldsymbol{P}_x]+$$

$$\frac{e^2}{2\mu c^2}[\boldsymbol{A}^2,\boldsymbol{P}_x]+[eV+U,\boldsymbol{P}_x] \tag{55.7}$$

我们从最后一个括号开始，逐一计算所有的括号

$$[eV+U,\boldsymbol{P}_x]=-e\frac{\partial V}{\partial x}-\frac{\partial U}{\partial x} \tag{55.8}$$

$$\frac{e^2}{2\mu c^2}[\boldsymbol{A}^2,\boldsymbol{P}_x]=-\frac{e^2}{2\mu c^2}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{A}^2}{\partial x}=-\frac{e^2}{\mu c^2}\left(A_x\frac{\partial A_x}{\partial x}+A_y\frac{\partial A_y}{\partial x}+A_z\frac{\partial A_z}{\partial x}\right)$$

$$\frac{\mathrm{i}he}{2\mu c}[\mathrm{div}\,\boldsymbol{A},\boldsymbol{P}_x]=-\frac{\mathrm{i}he}{2\mu c}\cdot\frac{\partial\mathrm{div}\,\boldsymbol{A}}{\partial x}=-\frac{\mathrm{i}he}{2\mu c}\left(\frac{\partial^2A_x}{\partial x^2}+\frac{\partial^2A_y}{\partial y\partial x}+\frac{\partial^2A_z}{\partial z\partial x}\right)$$

---

① 后面的计算完全与在附录 Ⅵ 中所说明的古典情况相似.

$$-\frac{e}{\mu c}[\boldsymbol{A}\vec{\boldsymbol{P}},\boldsymbol{P}_x]=\frac{e}{\mu c}\left(\frac{\partial A_x}{\partial x}\boldsymbol{P}_x+\frac{\partial A_y}{\partial x}\boldsymbol{P}_y+\frac{\partial A_z}{\partial x}\boldsymbol{P}_z\right)$$

结果

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_x}{\mathrm{d}t}=-\frac{\partial U}{\partial x}-e\frac{\partial V}{\partial x}+\frac{e}{\mu c}\left\{\frac{\partial A_x}{\partial x}\left(\boldsymbol{P}_x-\frac{e}{c}A_x\right)+\frac{\partial A_y}{\partial x}\left(\boldsymbol{P}_y-\frac{e}{c}A_y\right)+\right.$$

$$\left.\frac{\partial A_z}{\partial x}\left(\boldsymbol{P}_z-\frac{e}{c}A_z\right)\right\}-\frac{\mathrm{i}he}{2\mu c}\cdot\frac{\partial \mathrm{div}\,\boldsymbol{A}}{\partial x} \tag{55.9}$$

为了要不从广义冲量，而从根据式(55.6)的常用冲量

$$\mu\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{X}}{\mathrm{d}t}=\boldsymbol{P}_x-\frac{e}{c}A_x \tag{55.10}$$

来求导数，则需由式(55.9)减去$\frac{e}{c}\cdot\frac{\mathrm{d}A_x}{\mathrm{d}t}$. 为了这点我们就要计算$\frac{e}{c}\cdot\frac{\mathrm{d}A_x}{\mathrm{d}t}$. 我们有

$$\frac{e}{c}\cdot\frac{\mathrm{d}A_x}{\mathrm{d}t}=\frac{e}{c}\cdot\frac{\partial A_x}{\partial t}+\frac{e}{c}[\boldsymbol{H},A_x] \tag{55.11}$$

这里用式(55.3)的$\boldsymbol{H}$代入，我们求出

$$\frac{e}{c}[\boldsymbol{H},A_x]=\frac{e}{2\mu c}[\vec{\boldsymbol{P}}^2,A_x]-\frac{e^2}{\mu c^2}[\boldsymbol{A}\vec{\boldsymbol{P}},A_x] \tag{55.12}$$

其次，再计算这些括号

$$[\vec{\boldsymbol{P}}^2,A_x]=2\left(\frac{\partial A_x}{\partial x}\boldsymbol{P}_x+\frac{\partial A_x}{\partial y}\boldsymbol{P}_y+\frac{\partial A_x}{\partial z}\boldsymbol{P}_z\right)-\mathrm{i}h\nabla^2A_x \tag{55.13}$$

$$[\boldsymbol{A}\vec{\boldsymbol{P}},A_x]=A_x\frac{\partial A_x}{\partial x}+A_y\frac{\partial A_x}{\partial y}+A_z\frac{\partial A_x}{\partial z} \tag{55.14}$$

由此我们得到

$$\frac{e}{c}\cdot\frac{\mathrm{d}A_x}{\mathrm{d}t}=\frac{e}{c}\cdot\frac{\partial A_x}{\partial t}+\frac{e}{\mu c}\left\{\frac{\partial A_x}{\partial x}\left(\boldsymbol{P}_x-\frac{e}{c}A_x\right)+\frac{\partial A_x}{\partial y}\left(\boldsymbol{P}_y-\frac{e}{c}A_y\right)+\right.$$

$$\left.\frac{\partial A_x}{\partial z}\left(\boldsymbol{P}_z-\frac{e}{c}A_z\right)\right\}-\frac{\mathrm{i}he}{2\mu c}\nabla^2A_x \tag{55.15}$$

现在由$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_x}{\mathrm{d}t}$式(55.9)减去$\frac{e}{c}\cdot\frac{\mathrm{d}A_x}{\mathrm{d}t}$式(55.15)，我们求得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\boldsymbol{P}_x-\frac{e}{c}A_x\right)=-\frac{\partial U}{\partial x}-e\left(\frac{1}{c}\cdot\frac{\partial A_x}{\partial t}+\frac{\partial V}{\partial x}\right)+\frac{e}{\mu c}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x}-\frac{\partial A_x}{\partial y}\right)\left(\boldsymbol{P}_y-\frac{e}{c}A_y\right)-$$

$$\frac{e}{\mu c}\left(\frac{\partial A_x}{\partial z}-\frac{\partial A_z}{\partial x}\right)\left(\boldsymbol{P}_z-\frac{e}{c}A_z\right)+\frac{\mathrm{i}he}{2\mu c}\left(\nabla^2A_x-\frac{\partial \mathrm{div}\,\boldsymbol{A}}{\partial x}\right) \tag{55.16}$$

但是

$$-\frac{1}{c}\cdot\frac{\partial A_x}{\partial t}-\frac{\partial V}{\partial x}=\mathscr{E}_x,\frac{\partial A_y}{\partial x}-\frac{\partial A_x}{\partial y}=\mathscr{H}_z,\frac{\partial A_x}{\partial z}-\frac{\partial A_z}{\partial x}=\mathscr{H}_y$$

$$\nabla^2 A_x - \frac{\partial \operatorname{div} \boldsymbol{A}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial A_x}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial z}\right) = -\operatorname{rot}_x \vec{\mathscr{H}}$$

再注意式(55.10),我们由式(55.16)得到

$$\mu \frac{\mathrm{d}^2 \boldsymbol{X}}{\mathrm{d}t^2} = -\frac{\partial U}{\partial x} + e\mathscr{E}_x + \frac{e}{c}\left\{\mathscr{H}_z \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Y}}{\mathrm{d}t} - \mathscr{H}_y \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Z}}{\mathrm{d}t}\right\} - \frac{\mathrm{i}he}{2\mu c}\operatorname{rot}_x \vec{\mathscr{H}} \tag{55.17}$$

速度算符$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Y}}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Z}}{\mathrm{d}t}$是不能同场$\vec{\mathscr{H}}$(如果它是不均匀的)对易的.所以在式(55.17)中最好把对称性表现出来

$$\mathscr{H}_z \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Y}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mu}\mathscr{H}_z(\boldsymbol{P}_y - \frac{e}{c}A_y) = \frac{1}{\mu}(\boldsymbol{P}_y - \frac{e}{c}A_y)\mathscr{H}_z + \frac{\mathrm{i}h}{\mu} \cdot \frac{\partial \mathscr{H}_z}{\partial y}$$

$$\mathscr{H}_y \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Z}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mu}\mathscr{H}_y(\boldsymbol{P}_z - \frac{e}{c}A_z) = \frac{1}{\mu}(\boldsymbol{P}_z - \frac{e}{c}A_z)\mathscr{H}_y + \frac{\mathrm{i}h}{\mu} \cdot \frac{\partial \mathscr{H}_y}{\partial z}$$

由此引出

$$\mathscr{H}_z \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Y}}{\mathrm{d}t} - \mathscr{H}_y \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Z}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}\left\{\mathscr{H}_z \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Y}}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Y}}{\mathrm{d}t}\mathscr{H}_z - \mathscr{H}_y \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Z}}{\mathrm{d}t} - \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Z}}{\mathrm{d}t}\mathscr{H}_y\right\} \frac{\mathrm{i}h}{2\mu}\operatorname{rot}_x \vec{\mathscr{H}} \tag{55.18}$$

把式(55.18)代入式(55.17),我们求得

$$\mu \frac{\mathrm{d}^2 \boldsymbol{X}}{\mathrm{d}t^2} = -\frac{\partial U}{\partial x} + e\mathscr{E}_x + \frac{e}{2c}\left\{\mathscr{H}_z \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Y}}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Y}}{\mathrm{d}t}\mathscr{H}_z - \mathscr{H}_y \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Z}}{\mathrm{d}t} - \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Z}}{\mathrm{d}t}\mathscr{H}_y\right\} \tag{55.19}$$

公式

$$\boldsymbol{F}_x = e\mathscr{E}_x + \frac{e}{2c}\left\{\left(\mathscr{H}_z \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Y}}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Y}}{\mathrm{d}t}\mathscr{H}_z\right) - \left(\mathscr{H}_y \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Z}}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Z}}{\mathrm{d}t}\mathscr{H}_y\right)\right\} \tag{55.20}$$

可认为是在场$\vec{\mathscr{E}}, \vec{\mathscr{H}}$中作用在具有电荷$e$的粒子上的洛伦兹力的算符.实际上古典洛伦兹力的公式的形式是

$$F_x = e\mathscr{E}_x + \frac{e}{c}\left(\mathscr{H}_z \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} - \mathscr{H}_y \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}\right\}$$

其余对于轴Oy和Oz的方程显然可以用x, y, z循环代换求得.

由算符等式(55.19)过渡到平均值方程的方法是在左边乘以$\psi^*(x, y, z, t)$,在右边乘以$\psi(x, y, z, t)$并对全部空间积分,我们得到在电磁场中运动的恩费斯脱定理

$$\mu \frac{\mathrm{d}^2 \bar{\boldsymbol{X}}}{\mathrm{d}t^2} = -\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} + e\bar{\mathscr{E}}_x + \frac{e}{2c}\left\{\overline{\left(\mathscr{H}_z \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Y}}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Y}}{\mathrm{d}t}\mathscr{H}_z\right)} - \overline{\left(\mathscr{H}_y \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Z}}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{Z}}{\mathrm{d}t}\mathscr{H}_y\right)}\right\} \tag{55.21}$$

这方程与古典牛顿方程

$$\mu \frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} = -\frac{\partial U}{\partial x} + e\mathscr{E}_x + \frac{e}{c}\left\{\mathscr{H}_z \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} - \mathscr{H}_y \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}\right\} \tag{55.21'}$$

完全相似.

现在考虑在均匀电磁场中运动的特殊情况. 在这情况中 $\vec{\mathscr{E}}$ 与 $\vec{\mathscr{H}}$ 均和坐标无关，所以可以和算符 $\frac{d\boldsymbol{X}}{dt}, \frac{d\boldsymbol{Y}}{dt}, \frac{d\boldsymbol{Z}}{dt}$ 对易. 由此对于均匀场来讲，我们有相当于式(55.21)的方程

$$\mu \frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = e\mathscr{E}_x + \frac{e}{c}\left\{\mathscr{H}_z \frac{d\bar{y}}{dt} - \mathscr{H}_y \frac{d\bar{z}}{dt}\right\} \tag{55.22}$$

$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ 是波包中心的坐标. 与式(55.21′)比较指出波包中心在均匀场中的运动有如具有电荷 e 质量 μ 的粒子按照古典力学规律的运动.

如果磁场不存在，则我们求得相当于式(55.22)的式子

$$\mu \frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = e\mathscr{E}_x, \bar{x} = \frac{e\mathscr{E}_x}{\mu}t^2 + \bar{v}_0 t + \bar{x}_0 \tag{55.23}$$

即波包中心做等加速运动. 我们注意在均匀电场中定态的解(相当的波函数在 $x = \pm\infty$(沿场 $\vec{\mathscr{E}}_x$ 的方向)时趋向无限大)是不存在的. 实际上，根据式(55.23)，当 $t = \infty$ 时，波包中心须在无穷远处，场把粒子“吹向”势能下降的方面去.

在磁场中定态解是存在的(参阅 §56). 当电场和磁场同时存在以及如果二场互相正交时，定态解也是存在的.

由式(55.1)，(55.2)得出：如果我们引入新的势 $\boldsymbol{A}'$ 与 V' 来代替 $\boldsymbol{A}$ 与 V，而这两种势之间有下列关系

$$\boldsymbol{A}' = \boldsymbol{A} + \nabla f \tag{55.24}$$

$$V' = V - \frac{1}{c}\cdot\frac{\partial f}{\partial t} \tag{55.25}$$

此处 f 是坐标与时间的任意函数，则势 $\boldsymbol{A}'$ 与 V' 所描写的场和 $\boldsymbol{A}$ 与 V 所描写的场相同. 的确

$$\vec{\mathscr{E}}' = -\frac{1}{c}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{A}'}{\partial t} - \nabla V' = \vec{\mathscr{E}} - \frac{1}{c}\cdot\frac{\partial}{\partial t}\nabla f + \frac{1}{c}\nabla\frac{\partial f}{\partial t} = \vec{\mathscr{E}}$$

$$\vec{\mathscr{H}}' = \mathrm{rot}\,\boldsymbol{A}' = \vec{\mathscr{H}} + \mathrm{rot}(\nabla f) = \vec{\mathscr{H}}$$

这样，在变换式(55.24)，(55.25)中势 $\boldsymbol{A}$ 与 V 是任意的. 但这些势也含在哈密顿算符 $\boldsymbol{H}$ 中. 所以可以指出，物理结论可能与 $\boldsymbol{A}$ 和 V 的任意选择有关. 但事实上并非这样. 物理结论只与场 $\vec{\mathscr{E}}$ 与 $\vec{\mathscr{H}}$ 有关，而不与势 $\boldsymbol{A}$ 和 V 有关. 特别地，在运动方程(55.21)中只含有场的强度而不含有势. 这例子说明所提出的说法是正确的.

我们请读者自己去直接证明：如果已求得薛定谔方程

$$ih\frac{\partial\psi}{\partial t} = \boldsymbol{H}\psi \tag{55.26}$$

(式中 $\boldsymbol{H}$ 是哈密顿算符式(55.3))的解，则薛定谔方程

$$ih\frac{\partial\psi'}{\partial t} = \boldsymbol{H}'\psi' \tag{55.26′}$$

(其中 $\boldsymbol{H}'$ 与 $\boldsymbol{H}$ 的差别是在于在 $\boldsymbol{H}$ 中的 $\boldsymbol{A}$ 与 V 按照公式(55.24)，(55.25)用 $\boldsymbol{A}'$

与 V' 来代替）的解 ψ' 将从 ψ 按公式

$$\psi' = \psi e^{\frac{ie}{hc}f} \tag{55.27}$$

求得，因为 f 是任意函数，则

$$|\psi'|^2 = |\psi|^2 \tag{55.28}$$

$$\boldsymbol{J}' = \frac{ih}{2\mu}\{\psi'\nabla\psi'^* - \psi'^*\nabla\psi'\} - \frac{e}{\mu c}\boldsymbol{A}'|\psi'|^2 = \frac{ih}{2\mu}\{\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi\} - \frac{e}{\mu c}\boldsymbol{A}|\psi^2| = \boldsymbol{J} \tag{55.29}$$

$\left(\text{因为 } \nabla\psi' = \nabla\psi e^{\frac{ie}{hc}f} + \frac{ie}{hc}\nabla f \cdot \psi'\right)$.

这就是说在保持电磁场不变的势变换式(55.24)，(55.25) 下，粒子的位置几率和电流密度保持不变. 同样地，其他所有物理数量也保持不变.

这种薛定谔方程的特性称为电磁不变性①.

§56 在均匀磁场中带电自由粒子的运动

我们取磁场的方向作为轴 Oz. 于是场的分量是 $\mathscr{H}_x = \mathscr{H}_y = 0, \mathscr{H}_z = \mathscr{H}$.

向量势 $\boldsymbol{A}$ 取为

$$A_x = -\mathscr{H} \cdot y, A_y = A_z = 0 \tag{56.1}$$

于是由方程(56.2) 求出所需的场(由此可知 $\boldsymbol{A}$ 的选择是正确的)

$$\mathscr{H}_x = 0, \mathscr{H}_y = 0, \mathscr{H}_z = -\frac{\partial A_x}{\partial y} = \mathscr{H} \tag{56.2}$$

我们不假定有别的场($U = 0, V = 0$)，所以根据式(55.3)，定态的薛定谔方程可以写为

$$-\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2\psi - \frac{ihe}{\mu c}\mathscr{H}y\frac{\partial\psi}{\partial x} + \frac{e^2}{2\mu c^2}\mathscr{H}^2y^2\psi = E\psi \tag{56.3}$$

在这方程中我们可立刻分开变数，如令

$$\psi(x, y, z) = e^{i(\alpha x + \beta z)}\varphi(y) \tag{56.4}$$

其中 α 与 β 是某常数.

把式(56.4) 代入式(56.3)，我们就找出函数 $\varphi(y)$ 的方程

$$-\frac{h^2}{2\mu}\cdot\frac{d^2\varphi}{dy^2} + \frac{eh\alpha}{\mu c}\mathscr{H}y\varphi + \frac{e^2\mathscr{H}^2}{2\mu c^2}y^2\varphi = \left[E - \frac{h^2\alpha^2}{2\mu} - \frac{h^2\beta^2}{2\mu}\right]\varphi \tag{56.5}$$

从这后面的方程可以很容易地导出振子方程. 为了这点假设

---

① 古典哈密顿方程也具有这些特性(参阅附录 Ⅵ).

$$y = y' - \frac{h\alpha c}{e\mathscr{H}} \tag{56.6}$$

$$\omega_0 = \frac{e\mathscr{H}}{\mu c} \tag{56.6'}$$

$$\varepsilon = E - \frac{h^2\beta^2}{2\mu} \tag{56.6''}$$

于是经过简单的变化，我们可把前面的方程代以新方程

$$-\frac{h^2}{2\mu}\cdot\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}y'^2} + \frac{\mu\omega_0^2}{2}y'^2\varphi = \varepsilon\varphi \tag{56.7}$$

这就是关于质量 μ 和频率 ω_0 的振子的方程(参阅式(46.3)).

由此根据所知道的振子的解，我们可以立刻写出我们所需要的解

$$\varphi_n(y') = \mathrm{e}^{-\frac{\xi^2}{2}}H_n(\xi) \tag{56.8}$$

$$\xi = \sqrt{\frac{\mu\omega_0}{h}}y' = \sqrt{\frac{\mu\omega_0}{h}}\left(y + \frac{h\alpha c}{e\mathscr{H}}\right) \tag{56.9}$$

$$\varepsilon = h\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right)(n = 0,1,2,\cdots) \tag{56.10}$$

因此粒子在场中的本征函数将是

$$\psi_{n\alpha\beta}(x,y,z) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\alpha x+\beta z)}\,\mathrm{e}^{-\frac{\xi^2}{2}}H_n(\xi) \tag{56.11}$$

而量子能级是由公式

$$E_n(\beta) = \frac{eh\mathscr{H}}{\mu c}\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{h^2\beta^2}{2\mu} \tag{56.12}$$

来确定的，上式中的 $n = 0,1,2,\cdots$.

最后一项是沿轴 Oz(顺着场) 运动的动能，第一项

$$E_n(0) = \frac{eh\mathscr{H}}{\mu c}\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{56.12'}$$

是在垂直于磁场的平面 x,y 上运动的能量. 我们可以把这能量写成在磁场 $\vec{\mathscr{H}}(0,0,\mathscr{H})$ 中具有磁矩 $\vec{\mathfrak{M}}$ 的电流的势能形式. 即假定

$$E_n(0) = -(\vec{\mathfrak{M}}\,\vec{\mathscr{H}}) = -\mathfrak{M}_z\mathscr{H} = \mathfrak{M}_B(2n+1)\mathscr{H} \tag{56.13}$$

从这公式我们看到磁矩在磁场方向上的投射 $\mathfrak{M}_z$ 是玻尔磁子 $\mathfrak{M}_B$ 的整倍数.

所得的在磁场中运动的自由粒子的量子能量是量子力学的重要结果，因为这导出电子气体反磁性的原因，而按照古典理论电子气体的反磁性是不存在的①.

---

① 例如参阅 Bethe und Sommerfeld，书名见前；Ф. Блох，Молекулярная теорня магнетизма，ДНТВУ，1934，这书中叙述了朗道的理论.

本征函数式(56.11)是完全与在磁场中运动的古典规律相符.按照古典理论,我们有在平面 x,y 上的频率 ω_0 的圆周运动(这部分能量是可量子化的)以及沿着轴 Oz 的自由运动①.

实际上,波函数式(56.11)表示沿轴 Ox 的广义冲量等于 $p_x^0=h\alpha$,而沿轴 Oz 的广义冲量等于 $p_z^0=h\beta$.沿轴 Oy 我们有在平衡位置 $y_0=\frac{cp_x^0}{e\mathscr{H}}$ 附近的频率 ω_0 的调和运动.按照古典力学沿轴 Ox 上的冲量也应是常数,而这不与沿轴 Ox 在某平衡位置 x_0 附近发生调和振动相矛盾,因为 $p_x=\mu v_x+\frac{e}{c}A_x$ 而不是 μv_x.

广义冲量 p_x^0 决定平衡位置 y_0,所以运动能量 $E_n(\beta)$ 不与这位置有关.

这种情况表明用量子力学只能得到沿轴 Oy 的调和运动的解,而古典圆周运动表示沿轴 Oy 与轴 Ox 都有谐和振动$\left(\text{相差周相}\frac{\pi}{2}\right)$.这是由于波函数 $\psi_{n\alpha\beta}(x,y,z)$ 式(56.11)描写沿轴 Ox 在不定平衡位置 x_0 上振动的态.

因为能量 $E_n(\beta)$ 与 α 无关,所以我们有与不同的可能平衡位置 x_0 相当的无穷高次的退化.所以能量 $E_n(\beta)$ 不仅是属于我们所求得的解 $\psi_{n\alpha\beta}$,并且是属于所有形如

$$\psi_{n\beta}(x,y,z)=\int_{-\infty}^{+\infty}c(\alpha)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\alpha x+\beta z)}\,\mathrm{e}^{-\frac{\xi^2}{2}}H_n(\xi)\mathrm{d}\alpha$$

的波函数,式中 $c(\alpha)$ 是 α 的任意函数.

特别地,可以选 $c(\alpha)$,使得解 $\psi_{n\beta}$ 是相当于沿轴 Ox 的某定平衡点 x_0 的解.

---

① 参阅附录 X,那里引入相当的古典力学的计算.

电子的本征力矩和磁矩(自旋)

第10章

§57 实验证明电子自旋的存在

前面所研究的带电粒子在磁场中运动的定理是很不完善的.事实上除了电子重心运动所形成的力矩和磁矩外,对于电子必须要附加上本征力矩和磁矩,有如电子不是质点而是旋转的带电陀螺①.这力矩和磁矩称为自旋力矩和自旋磁矩(为了区别电子重心运动所形成的力矩和磁矩起见,我们把电子重心运动所形成的力矩和磁矩称为轨道力矩和轨道磁矩).这种现象本身称为电子的自旋②.

我们简略地来说明一些实验事实,从这些事实推得电子自旋的存在③.电子自旋的存在的一种最简单的和最直接的证明是可以从史登与盖拉赫的空间量子化实验(§3)得到的.史登与盖拉赫观察到明明在 s 态上的氢原子分解成二束.在这态上,

---

① 在古典理论范畴内电子转动理论是首先由弗俞盖尔(Я. И. Френкель)展开的,参考 Я. И. Френкель, Электродинамика,第一册,ОНТИ,1934.

② 由英文动词"to spin"来的,这表示"旋转"的意思.

③ 这事实的详细说明,读者可在下书内找到:Б. А. Введенский и Г. С. Ландсберг, Введение в современную теорию магнетизма, ГИЗ, 1929.

力矩以及磁矩都等于零. 但是原子束在磁场中的偏移指出这些原子在 s 态上是具有磁矩的. 只分解成二束表明这磁矩的投射只能有两种数值. 测量结果指出这矩的绝对值等于玻尔磁子 $\mathfrak{M}_B$. 因此，只具有一个电子的原子在 s 态中有磁矩 $\vec{\mathfrak{M}}$，这磁矩在磁场上的投射只取两种数值 $\pm\mathfrak{M}_B$.

明知轨角矩不存在的态中这种磁矩的存在是可以说明的，如果假定这磁矩是电子本身所具有着的. 这假定还根据于下列重要事实：具有一个光学电子的原子的光谱线已经表现出比从上面的电子在有心力场中运动的定理所推出的光谱线更为复杂. 例如，在原子 Na 中相当于跃迁 $2p\to 1s$ 的一种光谱线(a)(图 40)被观察到为从两个相近的能级所产生的两条很近的光谱线(b,c). 这是所谓 Na 的二重线(5 895.93 Å 与 5 889.95 Å 二线).

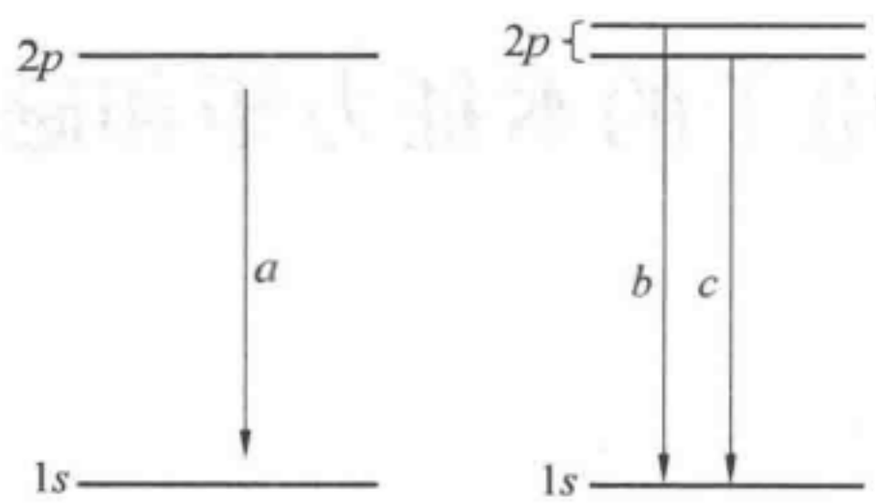


图 40　能级 $2p$ 的多重结构
跃迁(b) 与(c) 形成二相邻的线(二重线)

这样，钠的 p 项可以认为是二邻近能级所形成的. 相类似的光谱线的结构在别的原子中也曾观察到，并称为光谱的多重性结构.

电子在有心力场中运动的定理指出 $2p$ 项($n=2,l=1$) 是由三个合在一起的能级($m=0,\pm1$) 所组成的，但并不是两个相靠近的能级所组成的. 分解成三个能级只能在外场存在时得到，而二重线(b,c) 在外场不存在的时也能观察到.

电子具有本征磁矩 $\vec{\mathfrak{M}}_B$ 的假定可以立刻说明单价原子的项分解成二的原因. 在原子中，除了在 s 态上轨角矩等于零外，在所有其他态($p,d,\cdots$) 中都存在着电流(参阅 §52). 这种电流形成内磁场. 与电子的自旋磁矩的排列方向有关(顺着场或与场的方向相反)，人们得到具有不同能量的两种态，以致 $p,d,\cdots$ 的每一个能级可分解为两个相邻的能级(参阅 §61).

我们知道在磁场中原子光谱线的分解(塞曼效应 §73) 也需要假定电子自旋的存在，而只有在这基础上才能说明这事实.

现在我们来讨论电子的本征力矩. 用 s 表示这本征力矩. 如果这力矩在任意方向 Oz 上的投射 s_z 是普朗克常数的整倍数 $m_s h$(有如轨角矩那样)，则可以断定自旋至少有三种排列方向 $m_s=0,\pm1$. 但事实上，所说的史登与盖拉赫的实验结果以及能级 $p,d,\cdots$ 的二重分解都指明电子的自旋只有两种可能的排列方向. 这些事实使得荷兰科学家乌伦贝克(Uhlenbeck) 与古德斯密特(Goudsmit) 假定在任意方向上的电子的本征力矩的投射 s_z 是用普朗克常数的半倍数来测定的，并只能取两种数值

$$s_z=\pm\frac{h}{2} \tag{57.1}$$

这假设使得乌伦贝克与古德斯密特相应于实验数据假定电子具有本征磁矩 $\vec{\mathfrak{M}}$，它在任意方向的投射 $\mathfrak{M}_z$ 可能只取两种数值

$$\mathfrak{M}_z = \pm \mathfrak{M}_B = \pm \frac{eh}{2\mu c} \tag{57.2}$$

从式(57.1)，(57.2) 得到自旋磁矩与自旋力矩之比等于 $-\frac{e}{\mu c}$

$$\vec{\mathfrak{M}} = -\frac{e}{\mu c}\boldsymbol{s} \tag{57.3}$$

但两个轨角矩之比等于 $-\frac{e}{2\mu c}$(参阅 §52).

磁矩与力矩之间的比式(57.3) 的存在已经在 1915 年的爱因斯坦与德哈斯(de Haas) 的实验中发现了. 这实验的要旨可概述如下. 一铁磁性的棒 I(图 41) 挂在线上，使得棒可以绕着它的轴转动. 如果改变纵向磁场 $\vec{\mathcal{H}}$ 的方向，则棒的磁化方向，即它的磁矩 $\vec{\mathfrak{M}}$ 的方向也要改变. 因为磁矩是与力矩成比例的

$$\vec{\mathfrak{M}} = -\frac{e}{2\mu c}\boldsymbol{M} \tag{57.4}$$



图 41 爱因斯坦与德哈斯的实验

所以整个棒的电子的力矩 $\boldsymbol{M}$ 也改变①. 结果棒旋转而线将扭转. 由这扭转可以确定 $\boldsymbol{M}$，同时证实了比例 $\frac{\mathfrak{M}}{M}$ 的值. 对于电子这比例应该是负的(电子的电荷是 $-e$). 这正是实验所得到的，这样就指出一块铁磁性物质的磁化是电子的运动所引起的. 但是所得的比例不等于 $-\frac{e}{2\mu c}$，而等于 $-\frac{e}{\mu c}$. 对于轨道运动在最普遍的假设下不论古典理论或量子理论均导出这比例等于 $-\frac{e}{2\mu c}$. 所以实验结果似乎是很奇怪的. 如果假定磁化不是由于电子的轨道运动而是由于它的自旋所引起的，则比例 $\frac{\mathfrak{M}}{M}$ 之值就等于 $-\frac{e}{\mu c}$，而这是实验上所得到的值. 这假设不但可以说明爱因斯坦与德哈斯的实验结果，并且也奠定了近代铁磁学理论的基础(参阅 §126).

我们注意，现在电子自旋的存在可以认为是狄拉克所提出的电子的相对理

① 注意现在我们当把公式(57.4) 写为所有电子的矩之和. 只要这公式对于棒的每一电子是正确的，则这公式对于所有电子的总和也是正确的. 关于这事的详细说明可参阅 И. Е. Тамм, Основы теории Электричества, ОГИЗ, Гостехиздат, 1954; Б. А. Введенский и Г. С. Ландсберг, 书名见前.

论的结果. 但是这理论的说明是超出本书的范围的①.

§58 电子的自旋算符

现在我们把乌伦贝克与古德斯密特的假说用数学形式来公式化.

相应于量子力学的普遍原理,电子的本征力矩(为简单起见我们将称之为自旋)必须用线性自轭算符来表示. 我们用 s_x, s_y, s_z 来表示自旋在三坐标轴上的投射的算符. 为了要确定这些算符的形式,我们令这些算符的对易规则与轨角矩分量 M_x, M_y, M_z 的对易规则相同②. 于是把在式(25.5)中的 $\vec{M}$ 代以 $\vec{s}$,我们得到

$$\begin{cases} s_x s_y - s_y s_x = \mathrm{i}h s_z \\ s_y s_z - s_z s_y = \mathrm{i}h s_x \\ s_z s_x - s_x s_z = \mathrm{i}h s_y \end{cases} \tag{58.1}$$

自旋在任何方向上的投射(按照原始假定)只能取两种数值 $\pm\frac{h}{2}$. 所以算符 s_x, s_y, s_z 应该用二行二列的矩阵来表示,因为二行二列的矩阵化为对角矩阵时只包含两个对角项,因而只有两个本征值. 设

$$s_x = \frac{h}{2}\sigma_x, s_y = \frac{h}{2}\sigma_y, s_z = \frac{h}{2}\sigma_z \tag{58.2}$$

我们可以说算符 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$(自旋算符)应是二行二列的形式如下

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix}, \sigma_y = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix}, \sigma_z = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix} \tag{58.3}$$

它们具有本征值 ± 1. 把式(58.2)代入式(58.1)并除以 $\frac{h^2}{4}$,我们得到

$$\sigma_x\sigma_y - \sigma_y\sigma_x = 2\mathrm{i}\sigma_z \tag{58.4}$$

$$\sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y = 2\mathrm{i}\sigma_x \tag{58.4'}$$

$$\sigma_z\sigma_x - \sigma_x\sigma_z = 2\mathrm{i}\sigma_y \tag{58.4''}$$

由于 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ 的本征值等于 ± 1,于是算符 $\sigma_x^2, \sigma_y^2, \sigma_z^2$ 的本征值是 $+1$. 因此后面这些矩阵在它们自己的本征表象中应有形式

---

① 参阅 P. A. M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics, Oxford, 1947. 狄拉克曾证明根据电子运动的相对论方程自然而然地推出电子应有磁矩式(57.1)与力矩式(57.2),这样对于乌伦贝克与古德斯密特的假设予以理论的基础.

② 根据群论可以证明规则式(58.1)是唯一可能的. 例如参阅 W. Pauli, Handbuch der Physik, 第 XXIV/I 册,第二章.

$$\boldsymbol{\sigma}_x^2=\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix},\boldsymbol{\sigma}_y^2=\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix},\boldsymbol{\sigma}_z^2=\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}\tag{58.5}$$

即它们是单元矩阵 $\boldsymbol{\delta}$

$$\boldsymbol{\delta}=\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}\tag{58.6}$$

单元矩阵在任何表象中是单元的(参阅 §39). 所以矩阵 $\boldsymbol{\sigma}_x^2,\boldsymbol{\sigma}_y^2,\boldsymbol{\sigma}_z^2$ 在任何可能表象中具有形式(58.5). 我们现在考虑组合

$$2\mathrm{i}(\boldsymbol{\sigma}_x\boldsymbol{\sigma}_y+\boldsymbol{\sigma}_y\boldsymbol{\sigma}_x)=2\mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}_x\boldsymbol{\sigma}_y+\boldsymbol{\sigma}_y2\mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}_x$$

根据式(58.4) 这可以写成

$$(\boldsymbol{\sigma}_y\boldsymbol{\sigma}_z-\boldsymbol{\sigma}_z\boldsymbol{\sigma}_y)\boldsymbol{\sigma}_y+\boldsymbol{\sigma}_y(\boldsymbol{\sigma}_y\boldsymbol{\sigma}_z-\boldsymbol{\sigma}_z\boldsymbol{\sigma}_y)=$$

$$\boldsymbol{\sigma}_y\boldsymbol{\sigma}_z\boldsymbol{\sigma}_y-\boldsymbol{\sigma}_z\boldsymbol{\sigma}_y^2+\boldsymbol{\sigma}_y^2\boldsymbol{\sigma}_z-\boldsymbol{\sigma}_y\boldsymbol{\sigma}_z\boldsymbol{\sigma}_y=\boldsymbol{\sigma}_y^2\boldsymbol{\sigma}_z-\boldsymbol{\sigma}_z\boldsymbol{\sigma}_y^2$$

但是 $\boldsymbol{\sigma}_x^2=\boldsymbol{\delta}$ 是单位矩阵,所以

$$\boldsymbol{\sigma}_y^2\boldsymbol{\sigma}_z=\boldsymbol{\sigma}_z\boldsymbol{\sigma}_y^2$$

因此

$$\boldsymbol{\sigma}_x\boldsymbol{\sigma}_y=-\boldsymbol{\sigma}_y\boldsymbol{\sigma}_x\tag{58.7}$$

即矩阵 $\boldsymbol{\sigma}_x,\boldsymbol{\sigma}_y$ 是所谓反对易矩阵.

把式(58.7) 与式(58.4) 合起来,并把 $\boldsymbol{\sigma}_x,\boldsymbol{\sigma}_y,\boldsymbol{\sigma}_z$ 循环代换,我们求得

$$\begin{cases}\boldsymbol{\sigma}_x\boldsymbol{\sigma}_y=-\boldsymbol{\sigma}_y\boldsymbol{\sigma}_x=\mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}_z\\ \boldsymbol{\sigma}_y\boldsymbol{\sigma}_z=-\boldsymbol{\sigma}_z\boldsymbol{\sigma}_y=\mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}_x\\ \boldsymbol{\sigma}_z\boldsymbol{\sigma}_x=-\boldsymbol{\sigma}_x\boldsymbol{\sigma}_z=\mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}_y\end{cases}\tag{58.8}$$

现在我们来求 $\boldsymbol{\sigma}_x,\boldsymbol{\sigma}_y,\boldsymbol{\sigma}_z$ 的显明形式. 假定说要把 $\boldsymbol{\sigma}_z$ 写成对角形式. 因为它的本征值等于 ±1,则 $\boldsymbol{\sigma}_z$ 的对角形式将为

$$\boldsymbol{\sigma}_z=\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}\tag{58.9}$$

可以证明在这表象中其他二矩阵 $\boldsymbol{\sigma}_x$ 与 $\boldsymbol{\sigma}_y$ 可以写成下列形式

$$\boldsymbol{\sigma}_x=\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix},\boldsymbol{\sigma}_y=\begin{bmatrix}0&-\mathrm{i}\\\mathrm{i}&0\end{bmatrix}\tag{58.9'}$$

为了证明这点我们组成乘积 $\boldsymbol{\sigma}_z\boldsymbol{\sigma}_x$ 与 $\boldsymbol{\sigma}_x\boldsymbol{\sigma}_z$. 按照矩阵乘法的规则(§39),我们有

$$\boldsymbol{\sigma}_z\boldsymbol{\sigma}_x=\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a_{11}&a_{12}\\a_{21}&a_{22}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}a_{11}&a_{12}\\-a_{21}&-a_{22}\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{\sigma}_x\boldsymbol{\sigma}_z=\begin{bmatrix}a_{11}&a_{12}\\a_{21}&a_{22}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}a_{11}&-a_{12}\\a_{21}&-a_{22}\end{bmatrix}$$

根据式(58.8) 我们有

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ -a_{21} & -a_{22} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} a_{11} & -a_{12} \\ a_{21} & -a_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -a_{11} & a_{12} \\ -a_{21} & a_{22} \end{bmatrix}$$

或

$$a_{11} = -a_{11}, a_{12} = a_{12}, -a_{21} = -a_{21}, -a_{22} = a_{22}$$

即

$$a_{11} = 0, a_{22} = 0$$

所以矩阵 $\boldsymbol{\sigma}_x$ 具有形式

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{bmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{21} & 0 \end{bmatrix} \tag{58.10}$$

现在组成 $\boldsymbol{\sigma}_x^2$

$$\boldsymbol{\sigma}_x^2 = \begin{bmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{21} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{21} & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{12}a_{21} & 0 \\ 0 & a_{12}a_{21} \end{bmatrix}$$

与式(58.5) 比较，我们得到 $a_{12}a_{21} = 1$. 矩阵是自轭的，即 $a_{12} = a_{21}^*$. 因此 $|a_{12}|^2 = 1$.

由此我们求得

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{bmatrix} 0 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 0 \end{bmatrix} \tag{58.11}$$

此处 α 是实数.

同样地，找到

$$\boldsymbol{\sigma}_y = \begin{bmatrix} 0 & e^{i\beta} \\ e^{-i\beta} & 0 \end{bmatrix} \tag{58.11'}$$

用 $\boldsymbol{\sigma}_x$ 乘 $\boldsymbol{\sigma}_y$，其次再用 $\boldsymbol{\sigma}_y$ 乘 $\boldsymbol{\sigma}_x$，并利用式(58.8) 我们得到

$$\begin{bmatrix} e^{i(\alpha-\beta)} & 0 \\ 0 & e^{-i(\alpha-\beta)} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} e^{-i(\alpha-\beta)} & 0 \\ 0 & e^{i(\alpha-\beta)} \end{bmatrix}$$

由此

$$e^{i(\alpha-\beta)} = -e^{-i(\alpha-\beta)}$$

即 $\alpha - \beta = \frac{\pi}{2}$. 这样，不论 α 的值怎样，所有关系当是适合的. 所以我们可以毫无限制地取 $\alpha = 0, \beta = -\frac{\pi}{2}$. 在式(58.11)，(58.11′) 中代入这些值，我们得到式(58.9′).

按照式(58.2)，从式(58.9)，(58.9′) 我们得到在 $\boldsymbol{s}_z$ 对角的表象($\boldsymbol{s}_z$ 表象) 中算符 $\boldsymbol{s}_x, \boldsymbol{s}_y, \boldsymbol{s}_z$ 的矩阵

$$\boldsymbol{s}_x = \begin{bmatrix} 0 & \frac{h}{2} \\ \frac{h}{2} & 0 \end{bmatrix}, \boldsymbol{s}_y = \begin{bmatrix} 0 & -i\frac{h}{2} \\ i\frac{h}{2} & 0 \end{bmatrix}, \boldsymbol{s}_z = \begin{bmatrix} \frac{h}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{h}{2} \end{bmatrix} \tag{58.12}$$

注意我们现在对于矩阵 $\boldsymbol{\sigma}$ 和 $\boldsymbol{s}$ 的编序的数字 1 与 2(由于所选的表象)采取下列固定的意义:数字 1 是关于 s_z 的第一个本征值 $\left(+\frac{h}{2}\right)$ 的符号,而数字 2 是关于它的第二个本征值 $\left(-\frac{h}{2}\right)$ 的符号.

现在组成电子自旋的平方的算符.从式(58.12)我们有

$$\boldsymbol{s}^2=\boldsymbol{s}_x^2+\boldsymbol{s}_y^2+\boldsymbol{s}_z^2=\frac{3}{4}h^2\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}=\frac{3}{4}h^2\boldsymbol{\delta} \tag{58.13}$$

引入决定自旋在任意方向 Oz 上投射的值和自旋平方的值的量子数 m_s 与 l_s,我们可以写下与轨角矩公式(50.9),(50.10)完全相似的自旋的量子化公式

$$\boldsymbol{s}^2=h^2l_s(l_s+1)\left(l_s=\frac{1}{2}\right) \tag{58.14}$$

$$\boldsymbol{s}_z=hm_s\left(m_s=\pm\frac{1}{2}\right) \tag{58.15}$$

§59 自旋函数

我们看到在量子力学中自旋态必须由两个数量来标志:绝对值 $|\boldsymbol{s}|$(或 s^2)以及在某方向上的投射 s_z.已经知道第一个数量(s^2)对于所有电子都是一样的,所以可以说自旋态只有一个变数 s_z 来标志.这样除了决定电子重心运动的三个变数(x,y,z 或 p_x,p_y,p_z 等)外,还有一个决定电子自旋的变数 s_z.所以可以说电子具有四个自由度①.

相当地,这种确定电子的态的波函数 ψ 应该认为是四个变数的函数:三个变数是相当于电子的重心,而第四个变数(s_z)是相当于电子的自旋.例如,对于电子在坐标表象中可以写为

$$\psi=\psi(x,y,z,s_z,t) \tag{59.1}$$

因为自旋变数只具有两种数值 $\left(\pm\frac{h}{2}\right)$,于是可以说我们有两个函数

---

① 自旋变数 s_x,s_y,s_z 与我们所知道的一切量子数量不同,自旋变数只取两种数值.这与电子的总矩($\boldsymbol{s}^2$)具有完全固定的假定有关.

如果 $\boldsymbol{s}^2$ 认为是可变的,则我们得到的不是一个自由度而是两个自由度,有如陀螺一样.所以可以想像近代物理中所考虑的电子的自旋只是电子的一种可能的旋转态($\boldsymbol{s}^2$ 的别的值也是可能的,如果转动能是大的话).这个问题至今尚未解决.与这问题特别有关的是介子,对于介子人们曾观察到整个"质量"谱.

$$\psi_1 = \psi\left(x, y, z, +\frac{h}{2}, t\right) \tag{59.2}$$

$$\psi_2 = \psi\left(x, y, z, -\frac{h}{2}, t\right) \tag{59.2'}$$

来代替一个函数. 有时我们可把这些函数写成一列元素的矩阵

$$\boldsymbol{\Psi} = \begin{bmatrix} \psi_1 & 0 \\ \psi_2 & 0 \end{bmatrix} \tag{59.3}$$

而与它共轭的函数可写成一行元素的矩阵

$$\boldsymbol{\Psi}^+ = \begin{bmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{59.3'}$$

这种写法可以在 §41 的规则式(41.12) 中应用.

显然,只是当自旋和重心运动之间存在着真正的联系,则波函数 ψ_1 与 ψ_2 才有所不同. 这种联系是存在的,并且是自旋的磁矩和由电子重心运动所产生的电流的磁场的相互作用. 这相互作用引起光谱线的多重性结构(参阅 §57). 所以,如果我们忽视了光谱线的多重性结构,则我们一般地可以忽去自旋与轨道运动间的相互作用. 在这样的近似下

$$\psi_1(x, y, z, t) = \psi_2(x, y, z, t) = \psi(x, y, z, t) \tag{59.4}$$

但是在这情况中要注意关于具有自旋的粒子的波函数式(59.1) 可以写成分开变数的形式

$$\psi(x, y, z, t, s_z, t) = \psi(x, y, z, t) \cdot S_\alpha(s_z) \tag{59.5}$$

式中 $S_\alpha(s_z)$ 是自旋函数. 实际上这是表明粒子自旋态的简单记号.

这"记号"(或说"自旋函数") 的意义是这样的:指数 α 采取两种数值,这两种数值常常假定是 $+\frac{1}{2}$ 与 $-\frac{1}{2}$(或 1 与 2). 第一个值 $+\frac{1}{2}$(或 1) 表示自旋在某一选定方向 Oz 上的投射等于 $+\frac{h}{2}$. 指数 α 的第二个数值表示自旋在同一方向上的投射等于其他一个可能值 $-\frac{h}{2}$. "函数" S_α 的"变数" s_z 认为是可以取两种数值 $\pm\frac{h}{2}$ 的自变数. 于是

$$S_{+\frac{1}{2}}\left(\frac{h}{2}\right) = 1, S_{+\frac{1}{2}}\left(-\frac{h}{2}\right) = 0 \tag{59.6}$$

因为按照记号的意义,在 $\alpha = +\frac{1}{2}$ 的态中 $s_z = +\frac{h}{2}$,而在这同一态中不能有 $s_z = -\frac{h}{2}$,所以相当于后一情况的函数等于零. 相似地

$$S_{-\frac{1}{2}}\left(\frac{h}{2}\right) = 0, S_{-\frac{1}{2}}\left(-\frac{h}{2}\right) = 1 \tag{59.6'}$$

当自旋和轨道运动相互作用不存在时，形式(59.1)可以写成特殊形式(59.5)，并可以把自旋 s_z 认为是与任何其他力学量相似的动力学变数.

所引入的自旋“波”函数 $S_\alpha(s_z)$ 具有正交性与规格性. 要证明这点，取乘积

$$S_\alpha^*(s_z)S_\beta(s_z)$$

其中 S^* 与平常一样表明与 S 共轭的函数，而 $\alpha,\beta=\pm\frac{1}{2}$. 把这乘积按照一切自旋变数 s_z 的可能值$\left(\text{这种值只有两个}\pm\frac{h}{2}\right)$加起来. 于是直接从式(59.6)，(59.6′)(注意 $S^*=S$)得出

$$\sum_{s_z=\frac{h}{2},-\frac{h}{2}} S_\alpha^*(s_z)S_\beta(s_z)=\delta_{\alpha\beta} \tag{59.7}$$

函数 $S_\alpha(s_z)$ 也可以写成矩阵形式(59.3). 这就是

$$\boldsymbol{S}_{+\frac{1}{2}}=\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & 0\end{bmatrix},\boldsymbol{S}_{-\frac{1}{2}}=\begin{bmatrix}0 & 0\\ 1 & 0\end{bmatrix} \tag{59.8}$$

$$\boldsymbol{S}^+_{+\frac{1}{2}}=\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & 0\end{bmatrix},\boldsymbol{S}^+_{-\frac{1}{2}}=\begin{bmatrix}0 & 1\\ 0 & 0\end{bmatrix} \tag{59.8′}$$

现在来计算任何自旋算符

$$\boldsymbol{L}=\begin{bmatrix}L_{11} & L_{12}\\ L_{21} & L_{22}\end{bmatrix} \tag{59.9}$$

作用在波函数上的结果. 如果算符 $\boldsymbol{L}$ 是在“s_z”表象中取的，记号1与2标记 s_z 的本征值$\left(\pm\frac{h}{2}\right)$的序数. 按照在矩阵形式中给出的算符作用在波函数上的公式(38.5)，我们将有：算符 $\boldsymbol{L}$ 按下列规则从函数 $\Psi(\psi_1,\psi_2)$ 给出新函数 $\Phi(\varphi_1,\varphi_2)$

$$\varphi_1=L_{11}\psi_1+L_{12}\psi_2 \tag{59.10}$$

$$\varphi_2=L_{21}\psi_1+L_{22}\psi_2 \tag{59.10′}$$

式(59.10)与式(38.5)的差别只是在于在式(59.10)中我们有两行两列的矩阵与两组元所组成的波函数，而在式(38.5)中我们有具有无限多元数 L_{mn} 的矩阵以及具有无限多组元 $c_n(c_1,c_2,\cdots)$ 的波函数.

把 $\boldsymbol{\Psi}$ 表成(一列的)矩阵形式(59.3)，我们可以把方程(59.10)与方程(59.10′)写成一个矩阵方程的形式

$$\boldsymbol{\Phi}=\boldsymbol{L\Psi} \tag{59.11}$$

(参阅式(39.14)). 的确，式(59.11)的展开形式是

$$\boldsymbol{\Phi}=\begin{bmatrix}\varphi_1 & 0\\ \varphi_2 & 0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}L_{11} & L_{12}\\ L_{21} & L_{22}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\psi_1 & 0\\ \psi_2 & 0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}L_{11}\psi_1+L_{12}\psi_2 & 0\\ L_{21}\psi_1+L_{22}\psi_2 & 0\end{bmatrix} \tag{59.11′}$$

这与式(59.10)，(59.10′)相符合. 以后在记号 $\boldsymbol{L\Psi}$ 下，如果算符是与自旋有关，我们将认为这种乘积实际上是在一个矩阵方程形式下的两个方程(59.10)，

(59.10′).

按照普遍公式(40.2),任意自旋算符 $\boldsymbol{L}$ 在态 ψ_1,ψ_2 中的平均值是

$$\bar{L}(x,y,z,t)=\psi_1^* L_{11}\psi_1+\psi_1^* L_{12}\psi_2+\psi_2^* L_{21}\psi_1+\psi_2^* L_{22}\psi_2 \quad (59.12)$$

因为函数 ψ_1 与 ψ_2 还是与电子重心的坐标有关,所以我们把它写为 $\bar{L}(x,y,z,t)$,注意按照式(59.12) 所得的平均值是在知道电子重心的位置时对于 $\boldsymbol{L}$ 的平均值.在电子的任意位置上在态 ψ_1,ψ_2 中的 $\boldsymbol{L}$ 的平均值可从下式得到

$$\bar{L}(t)=\int\bar{L}(x,y,z,t)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \quad (59.13)$$

如果利用一列矩阵的 $\boldsymbol{\Psi}$ 的表示,公式(59.12),(59.13) 可以写成下列形式

$$\int\bar{L}(x,y,z,t)=\boldsymbol{\Psi}^+\boldsymbol{L}\boldsymbol{\Psi} \quad (59.12')$$

$$\bar{L}(t)=\int\boldsymbol{\Psi}^+\boldsymbol{L}\boldsymbol{\Psi}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \quad (59.13')$$

特别地

$$\bar{\sigma}_x(x,y,z,t)=\boldsymbol{\Psi}^+\boldsymbol{\sigma}_x\boldsymbol{\Psi}=\begin{bmatrix}\psi_1^* & \psi_2^*\\ 0 & 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\psi_1 & 0\\ \psi_2 & 0\end{bmatrix}=$$

$$\begin{bmatrix}\psi_1^*\psi_2+\psi_2^*\psi_1 & 0\\ 0 & 0\end{bmatrix}=\psi_1^*\psi_2+\psi_2^*\psi_1 \quad (59.14)$$

相似地

$$\bar{\sigma}_y(x,y,z,t)=\boldsymbol{\Psi}^+\boldsymbol{\sigma}_y\boldsymbol{\Psi}=-\mathrm{i}\psi_1^*\psi_2+\mathrm{i}\psi_2^*\psi_1 \quad (59.14')$$

$$\bar{\sigma}_z(x,y,z,t)=\boldsymbol{\Psi}^+\boldsymbol{\sigma}_z\boldsymbol{\Psi}=\psi_1^*\psi_1-\psi_2^*\psi_2 \quad (59.14'')$$

§60 泡利方程

现在我们计及自旋的存在来考虑电子在电磁场中的运动.根据基本假定(§57) 电子具有磁矩

$$\vec{\mathfrak{M}}_B=-\frac{e}{\mu c}\boldsymbol{s} \quad (60.1)$$

由于这磁矩的存在,在磁场 $\vec{\mathscr{H}}(\mathscr{H}_x,\mathscr{H}_y,\mathscr{H}_z)$ 中电子的势能将增加,这增加数值等于磁偶极子在场 $\vec{\mathscr{H}}$ 中的能量

$$\Delta U=-(\vec{\mathfrak{M}}_B\vec{\mathscr{H}}) \quad (60.2)$$

按照式(60.1) 这能量算符是

$$\Delta U=\frac{e}{\mu c}(\boldsymbol{s}\vec{\mathscr{H}})=\frac{eh}{2\mu c}(\vec{\boldsymbol{\sigma}}\vec{\mathscr{H}})=\frac{eh}{2\mu c}(\boldsymbol{\sigma}_x\mathscr{H}_x+\boldsymbol{\sigma}_y\mathscr{H}_y+\boldsymbol{\sigma}_z\mathscr{H}_z) \quad (60.3)$$

式中 $\vec{\boldsymbol{\sigma}}$ 是具有分量 $\boldsymbol{\sigma}_x,\boldsymbol{\sigma}_y,\boldsymbol{\sigma}_z$ 式(58.9),(58.9′) 的向量算符.所以当计及自旋

时电子在电磁场中运动的哈密顿算符(27.7)必须增加一项式(60.3),所以这哈密顿算符等于

$$\boldsymbol{H}=\frac{1}{2\mu}\left(\vec{\boldsymbol{P}}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^{2}-e\boldsymbol{V}+U+\frac{eh}{2\mu c}(\vec{\boldsymbol{\sigma}}\,\vec{\mathscr{H}}) \tag{60.4}$$

(我们假定电子的电荷等于 $-e$).

波函数 $\Psi(\psi_1,\psi_2)$ 的薛定谔方程现在将为下列形式

$$\mathrm{i}h\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\frac{1}{2\mu}\left(\vec{\boldsymbol{P}}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^{2}\Psi-e\boldsymbol{V}\Psi+U\Psi+\frac{eh}{2\mu c}(\vec{\boldsymbol{\sigma}}\,\vec{\mathscr{H}})\Psi \tag{60.5}$$

这方程称为泡利方程. 注意我们认为 Ψ 是一列元素的矩阵式(59.3),所以式(60.5)的写法实际上是两个函数 ψ_1 与 ψ_2 在一个矩阵方程形式下的两个方程.

现在我们来确定电流密度. 为了这点,我们把式(60.5)写成下列形式

$$\mathrm{i}h\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\boldsymbol{H}_0\Psi+\frac{eh}{2\mu c}(\vec{\boldsymbol{\sigma}}\,\vec{\mathscr{H}})\Psi \tag{60.6}$$

此处 $\boldsymbol{H}_0$ 表示不含算符 $\boldsymbol{\sigma}$ 的项. 我们写出共轭函数 Ψ^{+}(我们认为是一行的矩阵式(59.3′))的方程如下

$$-\mathrm{i}h\frac{\partial\Psi^{+}}{\partial t}=\boldsymbol{H}_0^{*}\,\Psi+\frac{eh}{2\mu c}((\vec{\boldsymbol{\sigma}}\,\vec{\mathscr{H}})\Psi)^{+} \tag{60.6′}$$

记号( )$^{+}$ 表示在相当的矩阵中行和列的对调,并同时取共轭元素.

现在在式(60.6)的各项左边乘以 Ψ^{+},在式(60.6′)的各项右边乘以 Ψ,并把所得的两个方程相减,我们有

$$\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial t}(\Psi^{+}\,\Psi)=\Psi^{+}\,(\boldsymbol{H}_0\Psi)-(\boldsymbol{H}_0^{*}\,\Psi^{*})\Psi+$$

$$\frac{eh}{2\mu c}\{\Psi^{+}\,(\vec{\boldsymbol{\sigma}}\,\vec{\mathscr{H}})\Psi-((\vec{\boldsymbol{\sigma}}\,\vec{\mathscr{H}})\Psi)^{+}\,\Psi\} \tag{60.7}$$

根据式(39.15),我们有

$$((\vec{\boldsymbol{\sigma}}\,\vec{\mathscr{H}})\Psi)^{+}=\Psi^{+}\,(\vec{\boldsymbol{\sigma}}^{+}\,\vec{\mathscr{H}}) \tag{60.8}$$

由于算符的自轭性 $\vec{\boldsymbol{\sigma}}^{+}=\vec{\boldsymbol{\sigma}}$,所以在式(60.7)中的大括号内的项等于零. 用在§29中所得到的电流密度的公式完全相似的计算法来计算其余不包含算符 $\vec{\boldsymbol{\sigma}}$ 的项后得到①

$$\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial t}(\psi_1^{*}\,\psi_1+\psi_2^{*}\,\psi_2)=-\frac{h^2}{2\mu}\mathrm{div}\{\psi_1^{*}\,\nabla\psi_1-\psi_1\nabla\psi_1^{*}+\psi_2^{*}\,\nabla\psi_2-\psi_2\nabla\psi_2^{*}\}-$$

$$\frac{\mathrm{i}he}{\mu c}\mathrm{div}[\boldsymbol{A}(\psi_1^{*}\,\psi_1+\psi_2^{*}\,\psi_2)] \tag{60.9}$$

---

① 利用矩阵的写法,我们同时可对于四个函数 ψ_1^{*},ψ_2^{*},ψ_1,ψ_2 做计算. 我们向初学矩阵法的读者提议把方程(60.6)与方程(60.6′)写成展开式(四个方程),用 ψ_1^{*} 与 ψ_2^{*} 乘头两个方程,再用 ψ_1 与 ψ_2 乘后两个方程,可得到同样的结果.

把这方程写成几率密度w和粒子流密度$\boldsymbol{J}$的连续性方程的形式，我们求得

$$w(x,y,z,t)=\psi_1^*\psi_1+\psi_2^*\psi_2 \tag{60.10}$$

$$\boldsymbol{J}=\frac{\mathrm{i}h}{2\mu}[\psi_1\nabla\psi_1^*-\psi_1^*\nabla\psi_1)+(\psi_2\nabla\psi_2^*-\psi_2^*\nabla\psi_2)]+\frac{e}{\mu c}\boldsymbol{A}(\psi_1^*\psi_1+\psi_2^*\psi_2) \tag{60.11}$$

或

$$w(x,y,z,t)=\Psi^+\Psi \tag{60.12}$$

$$\boldsymbol{J}=\frac{\mathrm{i}h}{2\mu}[\nabla\Psi^+\Psi-\Psi^+\nabla\Psi]+\frac{e}{\mu c}\boldsymbol{A}\Psi^+\Psi$$

这些公式指出电子在某处的几率以及电流密度是由两个部分加起来的，其中每一部分是有关于具有一定方向的自旋的电子的. 几率的规格化公式是

$$\int(\psi_1^*\psi_1+\psi_2^*\psi_2)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z=1\text{ 或}\int\Psi^+\Psi\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z=1 \tag{60.13}$$

数量

$$w_1(x,y,z,t)=\psi_1^*\psi_1,w_2(x,y,z,t)=\psi_2^*\psi_2 \tag{60.14}$$

是在点x,y,z与在时间t找到电子具有自旋$s_z=+\frac{h}{2}$或$s_z=-\frac{h}{2}$的几率.

数量

$$\begin{cases}w_1=\int\psi_1^*\psi_1\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\\ w_2=\int\psi_2^*\psi_2\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\end{cases} \tag{60.15}$$

是找到电子具有自旋$s_z=+\frac{h}{2}$或$s_z=-\frac{h}{2}$的几率. 按照式(60.12)，电荷的平均密度ρ_e和电流的平均密度$\boldsymbol{J}_e$当等于

$$\rho_e=-e\Psi^+\Psi$$

$$\boldsymbol{J}_e=\frac{\mathrm{i}he}{2\mu}[\Psi^+\nabla\Psi-\Psi\nabla\Psi^+]-\frac{e^2}{\mu c}\boldsymbol{A}(\Psi^+\Psi) \tag{60.16}$$

时ρ_e与$\boldsymbol{J}_e$不描述电子的电磁场的一切来源之总和. 我们还应该计及产生磁场的电子的磁矩式(60.1). 由式(60.1)和普遍公式(59.12)，我们求得磁矩的平均密度(磁化强度$\boldsymbol{I}$)的公式

$$\boldsymbol{I}(x,y,z,t)=-\frac{eh}{2\mu c}(\Psi^+\vec{\boldsymbol{\sigma}}\Psi) \tag{60.17}$$

按照磁场的麦克斯伟方程，我们有方程

$$\mathrm{rot}\ \vec{\mathscr{H}}=\frac{4\pi}{c}\boldsymbol{J}_e,\mathrm{div}\,\boldsymbol{B}=0,\boldsymbol{B}=\vec{\mathscr{H}}+4\pi\boldsymbol{I} \tag{60.18}$$

在态Ψ中的电子所产生的磁场也是由这些方程所确定的，如果$\boldsymbol{J}_e$与$\boldsymbol{I}$是认为式

(60.16),(60.17)的形式.在式(60.18)中的第一个方程的 $\vec{\mathscr{H}}$ 代以磁感 $\boldsymbol{B}$,我们得到

$$\operatorname{rot}\boldsymbol{B}=\frac{4\pi}{c}(\boldsymbol{J}_e+c\operatorname{rot}\boldsymbol{I}\} \tag{60.18'}$$

这样,磁化强度 $\boldsymbol{I}$ 可以用与这磁化强度相当的电流来代替

$$\boldsymbol{J}_s=c\operatorname{rot}\boldsymbol{I}=-\frac{eh}{2\mu}\operatorname{rot}(\Psi^+\vec{\boldsymbol{\sigma}}\Psi),\operatorname{div}\boldsymbol{J}_s=0 \tag{60.19}$$

相当于轨道运动与自旋运动的总电流是

$$\boldsymbol{J}'_e=\frac{ihe}{2\mu}[\Psi^+\nabla\Psi-\nabla\Psi^+\Psi]+\frac{e^2}{\mu c}\boldsymbol{A}(\Psi^+\Psi)-\frac{eh}{2\mu}\operatorname{rot}(\Psi^+\vec{\boldsymbol{\sigma}}\Psi) \tag{60.20}$$

要计算自旋电流 $\boldsymbol{J}_s$ 的分量,可以利用公式(59.14),(59.14').

§61 光谱线在磁场中的分裂

我们考虑在外界均匀磁场中的一个价电子的原子.原子的价电子是同时受到这磁场以及原子核与内部电子的电场的作用.这电场将认为是有心力场并且在这场中的电子的势能将用 $U(r)$ 来表示.

磁场所取的方向是沿着轴 Oz 的,并且势能 $\boldsymbol{A}$ 的形式取如

$$A_x=-\frac{\mathscr{H}}{2}y,A_y=+\frac{\mathscr{H}}{2}x,A_x=0 \tag{61.1}$$

磁场可用公式 $\vec{\mathscr{H}}=\operatorname{rot}\boldsymbol{A}$ 直接求得

$$\mathscr{H}_x=\mathscr{H}_y=0,\mathscr{H}_z=\mathscr{H} \tag{61.2}$$

把这 $\boldsymbol{A}$ 的值代入哈密顿算符式(60.4)中,我们得到泡利方程

$$ih\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2\Psi+U(r)\Psi-\frac{ihe}{2\mu c}\mathscr{H}\left(x\frac{\partial\Psi}{\partial y}-y\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right)+$$

$$\frac{e^2}{8\mu c^2}\mathscr{H}^2(x^2+y^2)\Psi+\frac{eh}{2\mu c}(\boldsymbol{\sigma}_z\mathscr{H})\Psi \tag{61.3}$$

当磁场小的时候,我们可以忽去含有 $\mathscr{H}^2$ 的项①.其次,算符

$$-ih\left(y\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial y}\right)=-ih\frac{\partial}{\partial\varphi}=\boldsymbol{M}_z \tag{61.4}$$

是轨角矩分量的算符.再用标记

① 有如在 §125 中将指出所忽去的项确定微弱的反磁性现象.

$$\boldsymbol{H}^0 = -\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2 + U(r) \tag{61.5}$$

表示磁场不存在时的哈密顿算符，我们得到电子的哈密顿算符

$$ih\frac{\partial \boldsymbol{\Psi}}{\partial t} = \boldsymbol{H}^0\boldsymbol{\Psi} + \frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}(\boldsymbol{M}_z + h\boldsymbol{\sigma}_z)\boldsymbol{\Psi} \tag{61.6}$$

从这方程可以得到：当我们忽去了 $\mathscr{H}^2$，表示磁场作用的项可以认为是具有磁矩 $-\frac{e}{2\mu c}(\boldsymbol{M}_z + h\boldsymbol{\sigma}_z)$ 的磁偶极子在磁场 $\mathscr{H}$ 中的势能 ΔU

$$\Delta U = -(\vec{\mathscr{H}}\vec{\mathfrak{M}}) = \frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}(\boldsymbol{M}_z + h\boldsymbol{\sigma}_z) \tag{61.7}$$

我们来求定态. 对于这点，我们假定波函数的形式为

$$\boldsymbol{\Psi}(x,y,z,t) = \boldsymbol{\Psi}(x,y,z)\mathrm{e}^{-i\frac{Et}{h}} \tag{61.8}$$

此处 E 是定态的能量. 把这函数代入式(61.6)，我们求得

$$\boldsymbol{H}^0\boldsymbol{\Psi} + \frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}(\boldsymbol{M}_z + h\boldsymbol{\sigma}_z)\boldsymbol{\Psi} = E\boldsymbol{\Psi} \tag{61.6'}$$

取 $\boldsymbol{\sigma}_z$ 是对角矩阵的表象（“s_z”表象），于是

$$\boldsymbol{\sigma}_z\boldsymbol{\Psi} = \begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}+\psi_1\\ -\psi_2\end{bmatrix} \tag{61.9}$$

因此，方程(61.6′) 分成两个对于 ψ_1 与 ψ_2 的方程

$$\boldsymbol{H}^0\psi_1 + \frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}(\boldsymbol{M}_z + h)\psi_1 = E\psi_1 \tag{61.10}$$

$$\boldsymbol{H}^0\psi_2 + \frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}(\boldsymbol{M}_z - h)\psi_2 = E\psi_2 \tag{61.10'}$$

这两方程的解可以立刻得到，如果注意当磁场不存在时我们有两个解

$$\boldsymbol{\Psi}'_{nlm} = \begin{pmatrix}\psi_{nlm}\\ 0\end{pmatrix}, E = E^0_{nl} \text{ 当自旋 } s_z = +\frac{h}{2} \tag{61.11}$$

$$\boldsymbol{\Psi}''_{nlm} = \begin{pmatrix}0\\ \psi_{nlm}\end{pmatrix}, E = E^0_{nl} \text{ 当自旋 } s_z = -\frac{h}{2} \tag{61.11'}$$

并且

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)\cdot Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{61.12}$$

因为 $\boldsymbol{M}_z\psi_{nlm} = hm\psi_{nlm}$，所以这些解是方程(61.10) 与方程(61.10′) 的解，但只是属于不同的本征值而已. 把式(61.11)，(61.11′) 代入式(61.10) 与式(61.10′) 中，我们得到两个解

$$\boldsymbol{\Psi}'_{nlm}, E = E'_{nlm} = E^0_{nl} + \frac{eh\mathscr{H}}{2\mu c}(m+1), s_z = +\frac{h}{2} \tag{61.13}$$

$$\boldsymbol{\Psi}''_{nlm}, E = E''_{nlm} = E^0_{nl} + \frac{eh\mathscr{H}}{2\mu c}(m-1), s_z = -\frac{h}{2} \tag{61.13'}$$

即波函数(在忽去含有 $\mathscr{H}^2$ 的项时)不变,原子不受磁场的作用而起形变.但能量开始与磁矩对磁场的排列方向发生关系(即与量子数 m 有关),磁场不存在时合拢的能级现在是分裂了("m" 退化消失).

在图 42 中画出 s 项与 p 项的分裂情况.如果选择 $l=1$ 时的 m 的所有数值($m=0,\pm1$),p 项的分裂可从式(61.13),(61.13′)得出,s 项($l=0,m=0$)的分裂只是由于电子的自旋而得到.这是自旋理论的重要结果,这分裂就是像史登与盖拉赫在他们的实验中所观察到的那样.

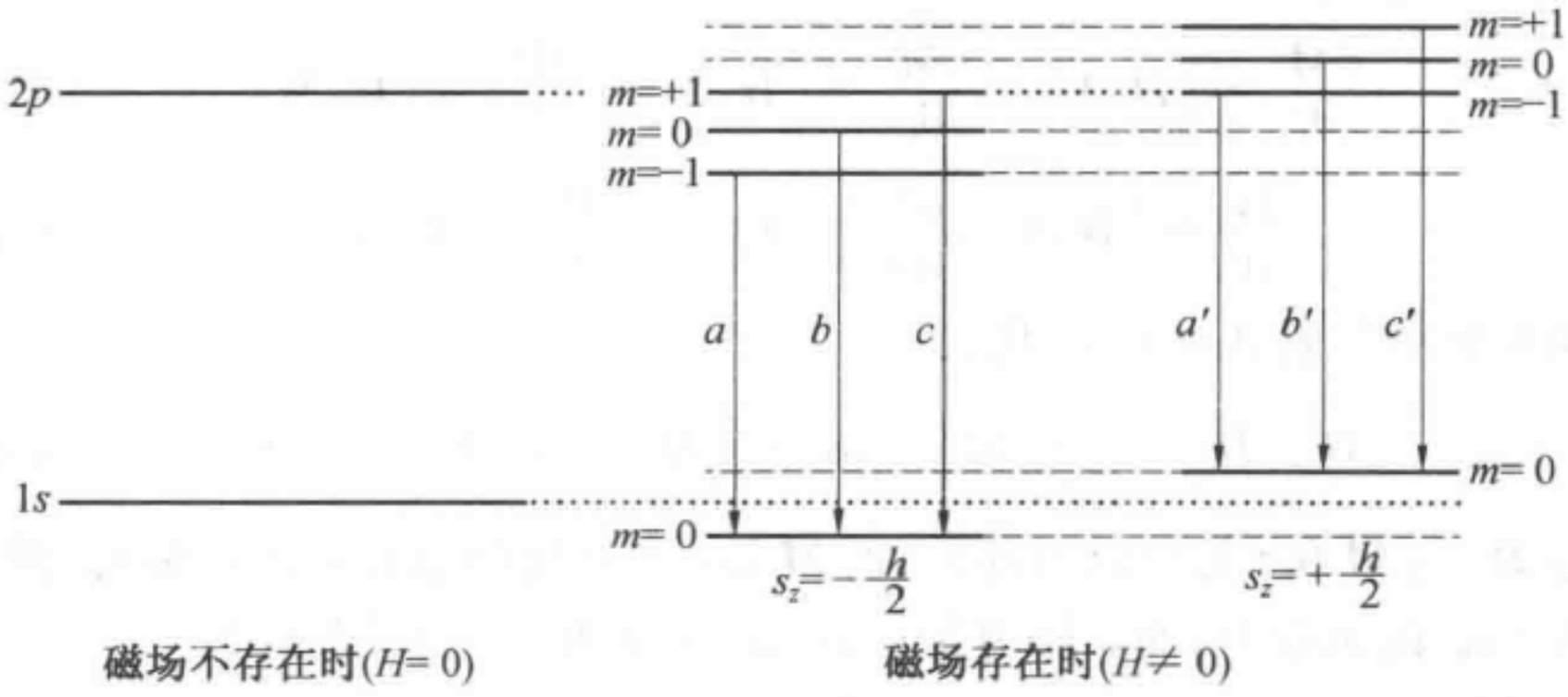


图 42　在强磁场中(计及自旋)s 项和 p 项的分裂

由于能级的分裂就增加了可能跃迁的数目,并且同时增加了可观察到的光谱线的数目.这称为简单塞曼效应(以区别于复杂塞曼效应,参阅 §73).在 §88B 中将指出,在光学跃迁时,数目 m 的改变只能是 ±1 和 0.除此以外,自旋的磁矩与光谱场的相互作用是很弱的.所以在计算时只考虑自旋不改变的跃迁.这些跃迁在图 42 中用线(a,b,c)与(a',b',c')来表明.这些跃迁的频率可用下列公式来计算

$$\omega_{n'l'm',n''l''m''}=\frac{E_{n'l'm'}-E_{n''l''m''}}{h}=\frac{E^0_{n'l'}-E^0_{n''l''}}{h}+\frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}(m'-m'') \qquad (61.14)$$

当磁场不存在时频率用 ω^0 来表示,但当磁场存在时频率用 ω 来表示,我们得到

$$\omega=\omega^0+\frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}(m'-m'') \qquad (61.15)$$

因为 $m'-m''=\pm1,0$,于是我们有三种频率:一种频率是不变的,另两种频率改变了 $\pm\frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}$.

这种分成三线的现象(正常塞曼三重线)正是和古典理论所求得的塞曼效

应一样. 在古典理论中已经知道[①]塞曼效应可由轨道在磁场中用拉莫(Larmor)频率 $O_L=\frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}$ 的旋进来说明. 量子公式不包含普朗克常数 h,所以结果应该与古典理论所推得的一样(如今 $h=0$,这公式是不变的). 这种符合是实在见到的.

我们要指出在量子力学中塞曼效应是由于冲量矩绕着磁场方向的旋进而产生的. 为了这点,我们计算轨角矩与自旋对于时间的导数. 由普遍公式(31.10),我们有

$$\frac{d\boldsymbol{M}_x}{dt}=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{M}_x],\frac{d\boldsymbol{M}_y}{dt}=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{M}_y],\frac{d\boldsymbol{M}_z}{dt}=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{M}_z] \tag{61.16}$$

$$\frac{d\boldsymbol{s}_x}{dt}=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{s}_x],\frac{d\boldsymbol{s}_y}{dt}=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{s}_y],\frac{d\boldsymbol{s}_z}{dt}=[\boldsymbol{H},\boldsymbol{s}_z] \tag{61.17}$$

这里用哈密顿算符式(61.6)代入

$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{H}^0+\frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}(\boldsymbol{M}_z+h\boldsymbol{\sigma}_z)=\boldsymbol{H}^0+O_L\boldsymbol{M}_z+2O_L\boldsymbol{s}_z \tag{16.18}$$

并注意 $\boldsymbol{H}^0$ 与 $\vec{\boldsymbol{M}}$ 和 $\vec{\boldsymbol{s}}$ 是可以对易的,而 $\vec{\boldsymbol{M}}$ 和 $\vec{\boldsymbol{s}}$ 本身之间也是可以对易的(因为 $\vec{\boldsymbol{M}}$ 作用在 θ,φ 的函数上,而 $\vec{\boldsymbol{s}}$ 作用在 $\boldsymbol{s}_x,\boldsymbol{s}_y,\boldsymbol{s}_z$ 的函数上),我们求得

$$\frac{d\boldsymbol{M}_x}{dt}=\frac{O_L}{ih}(\boldsymbol{M}_x\boldsymbol{M}_z-\boldsymbol{M}_z\boldsymbol{M}_x),\frac{d\boldsymbol{M}_y}{dt}=\frac{O_L}{ih}(\boldsymbol{M}_y\boldsymbol{M}_z-\boldsymbol{M}_z\boldsymbol{M}_y),\frac{d\boldsymbol{M}_z}{dt}=0$$

$$\frac{d\boldsymbol{s}_x}{dt}=\frac{2O_L}{ih}(\boldsymbol{s}_x\boldsymbol{s}_z-\boldsymbol{s}_z\boldsymbol{s}_x),\frac{d\boldsymbol{s}_y}{dt}=\frac{2O_L}{ih}(\boldsymbol{s}_y\boldsymbol{s}_z-\boldsymbol{s}_z\boldsymbol{s}_y),\frac{d\boldsymbol{s}_z}{dt}=0$$

利用式(25.5)与式(58.1),我们求得

$$\frac{d\boldsymbol{M}_x}{dt}=-O_L\boldsymbol{M}_y,\frac{d\boldsymbol{M}_y}{dt}=+O_L\boldsymbol{M}_x,\frac{d\boldsymbol{M}_z}{dt}=0 \tag{61.19}$$

$$\frac{d\boldsymbol{s}_x}{dt}=-2O_L\boldsymbol{s}_y,\frac{d\boldsymbol{s}_y}{dt}=+2O_L\boldsymbol{s}_x,\frac{d\boldsymbol{s}_z}{dt}=0 \tag{61.20}$$

把这些算符公式变为平均值的公式,并注意 O_L 是普通数目,我们求得

$$\frac{d\overline{M}_x}{dt}=-O_L\overline{M}_y,\frac{d\overline{M}_y}{dt}=+O_L\overline{M}_x,\frac{d\overline{M}_z}{dt}=0 \tag{61.21}$$

$$\frac{d\bar{s}_x}{dt}=-2O_L\bar{s}_y,\frac{d\bar{s}_y}{dt}=+2O_L\bar{s}_x,\frac{d\bar{s}_z}{dt}=0 \tag{61.22}$$

由这些方程得出轨角矩和自旋在磁场方向上的投射每一个都是运动积分. 但是对磁场垂直的轨角矩的分量用拉莫频率 O_L 旋转. 自旋在这方向上的分量用频率 $2O_L$ 旋转(由于磁矩对于力矩的反常比例,参阅式(60.1)). 实际上,由式

---

① 参阅 Г. С. Ландсберг, Оптика, Гостехиздат, 1940; Э. В. Шпольский, Атомная фнзика, Гостехиздат, 1944; Lorentz, Theory of Electrons.

(61.21) 我们有

$$\frac{\mathrm{d}^2\overline{M}_x}{\mathrm{d}t^2}=-O_L\cdot\frac{\mathrm{d}\overline{M}_y}{\mathrm{d}t}=-O_L^2\overline{M}_x,\overline{M}_y=-\frac{1}{O_L}\cdot\frac{\mathrm{d}\overline{M}_x}{\mathrm{d}t} \tag{61.23}$$

由此

$$\overline{M}_x=A\sin(O_Lt+\alpha),\overline{M}_y=-A\cos(O_Lt+\alpha),\overline{M}_z=\text{常数} \tag{61.23'}$$

相似地,从式(61.22) 得到

$$\bar{s}_x=B\sin(2O_Lt+\beta),\bar{s}_y=-B\cos(2O_Lt+\beta),\bar{s}_z=\text{常数} \tag{61.24}$$

§62 在可变磁场中的自旋运动

在可变磁场中粒子的本征力矩不是运动积分,因此,可能从一量子态跃迁到另一量子态.我们在这节中考虑粒子的自旋在可变场中的运动的情况,这理论在拉比(Rabi) 测量原子核磁矩的方法上是有很重要的应用的.拉比的实验大致如图 43 所示.

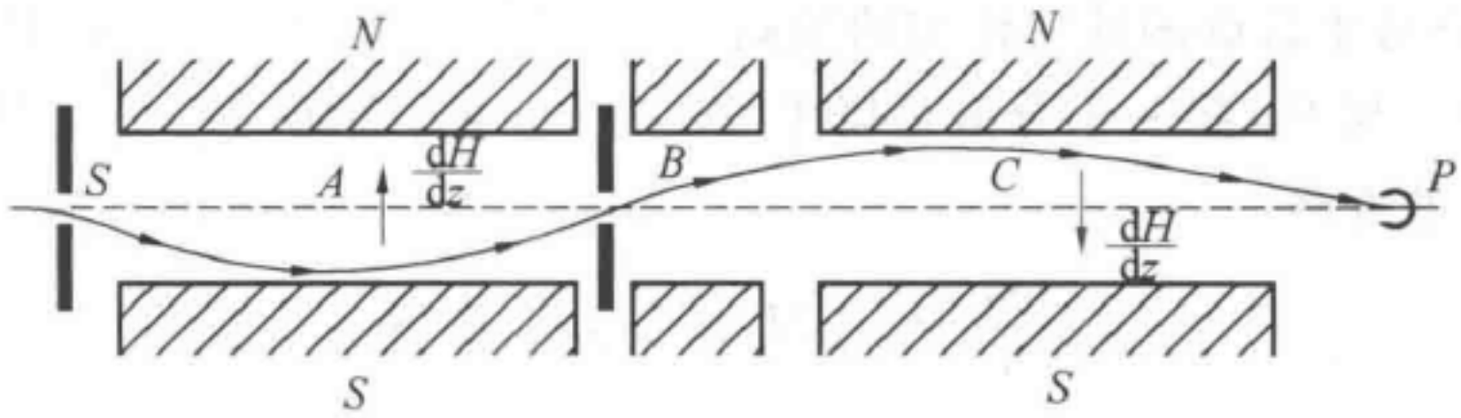


图 43 测量原子核磁矩的简图(拉比)

S 是粒子束的源(缝);A 是第一个具有固定的而非均匀的磁场的空间;C 是第二个这种空间;B 是具有可变场的空间;P 是粒子接收器

磁石 A 与 C 产生不均匀的固定场,有如在史登与盖拉赫的实验中那样,但是在磁石 A 与 C 中场的陡度方向是相反的.通过 A 中的不均匀场时,粒子发生偏移,以致它不能到达接收器 P.这偏移受到在 C 中的场的矩正,使得粒子在相反的方向上发生偏移.结果粒子还能到达接收器 P,好像粒子(当场不存在时)按直线运动到达这接收器.

此外,在 A 与 C 之间的不很大的空间 B 内加上一个可变场 $\mathscr{H}_1$,用来把粒子的磁矩方向倒过来.如果粒子通过这场时磁矩是倒过来的,则在 C 中的场所引起的偏移不能被在 A 中的场所引起的偏移相抵消,并且磁矩方向"被倒过来"的粒子不能到达接收器 P.

加上的可变场的频率 ω 与它的强度 $\mathscr{H}_1$ 是这样选的,使得磁矩倒过来的几率为最大,因此在接收器 P 中的粒子流为最小.下面将指出,知道了相当于这种倒过来的几率极大的 ω 与 $\mathscr{H}_1$,可以确定粒子的磁矩.这种测量磁矩的方法是具

有高度的准确度的. 因为我们所注意的是自旋的运动(粒子重心的运动可用古典力学的方法来描述)①,所以我们只需写出自旋函数 S 的薛定谔方程(60.5). 这方程的形式是②

$$ih\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{S}}{\mathrm{d}t}=-(\boldsymbol{H}\vec{\mathfrak{M}})\boldsymbol{S} \tag{62.1}$$

为简单起见,我们认为粒子具有自旋$\frac{h}{2}$. 于是磁矩 $\vec{\mathfrak{M}}$ 当选为二行二列的矩阵

$$\mathfrak{M}_x=\mu\boldsymbol{\sigma}_x,\mathfrak{M}_y=\mu\boldsymbol{\sigma}_y,\mathfrak{M}_z=\mu\boldsymbol{\sigma}_z \tag{62.2}$$

此处 $\boldsymbol{\sigma}_x,\boldsymbol{\sigma}_y,\boldsymbol{\sigma}_z$ 是泡利矩阵式(62.9),(62.9′),而 μ 是磁矩在某一方向上的投射的绝对值. 对于原子核来说,甚至最简单的核子 —— 质子与中子,在力矩 S 与磁矩 $\mathfrak{M}$ 之间不存在着很简单的关系有如在电子方面那样的关系式(57.3). 所以我们可以把 μ 作为一个直接标志粒子特性的常数. 相当于拉比的装置,我们假定在空间 B 中的磁场可写成下列形式③

$$\mathscr{H}_x=H_1\cos\omega t,\mathscr{H}_y=-H_1\sin\omega t,\mathscr{H}_z=H_0 \tag{62.3}$$

在方程(62.1) 中代入式(62.2),(62.3),利用泡利矩阵的形式(59.9),(59.9′)与这些矩阵对于自旋函数的作用的规则式(58.10),(58.10′),我们求得自旋函数的分量 S_1 与 S_2(第一个分量是属于 $\mathfrak{M}_z=+\mu$ 的,而第二个分量是属于 $\mathfrak{M}_z=-\mu$ 的) 的方程

$$ih\frac{\partial S_1}{\partial t}=-\mu H_0S_1-\mu H_1\mathrm{e}^{i\omega t}S_2 \tag{62.4}$$

$$ih\frac{\partial S_2}{\partial t}=+\mu H_0S_2-\mu H_1\mathrm{e}^{-i\omega t}S_1 \tag{62.4′}$$

我们认为当粒子进入可变磁场的时候($t=0$),它的磁矩的方向是顺着轴 Oz 的,因此在 $t=0$ 时,$S_1=1,S_2=0$.

假定

$$\nu=\frac{2\mu H_0}{h},\frac{H_1}{2H_0}=\Delta \tag{62.5}$$

于是方程(62.4),(62.4′) 可以写成下列形式

---

① 这种做法对于重粒子(原子核、原子) 是可以的,但对于电子是不可以的. 玻尔指出史登与盖拉赫方法一般地不能用来测量自由电子的磁矩(例如参阅 Mott and Massey, The Theory of Atomic Collisions, Chapter 4, Oxford, 1949).

② 这方程不包含动能算符,这动能算符应该是粒子自由转动的动能. 但是,因为 S^2 是常数,所以这种能量也是常数. 所以它可以不在方程中写出.

③ 在实际的拉比实验中,磁场的可变部分是线性极化的. 但是为了计算方便起见,我们取在平面(x,y) 中旋转的场. 结果并没有基本的差别.

$$\frac{dS_1}{dt}=\frac{i\nu}{2}S_1+i\nu\Delta e^{i\omega t}S_2 \tag{62.6}$$

$$\frac{dS_2}{dt}=-\frac{i\nu}{2}S_2+i\nu\Delta e^{-i\omega t}S_1 \tag{62.6'}$$

把式(62.6′)对于时间微分,利用式(62.6)可以把函数 S_1 消去.同时消去可变系数 $e^{-i\omega t}$.经过不复杂的计算后,我们得到 S_2 的方程

$$\frac{d^2S_2}{dt^2}=\left(\frac{\omega\nu}{2}-\nu^2\Delta^2-\frac{\nu^2}{4}\right)S_2-i\omega\frac{dS_2}{dt} \tag{62.7}$$

用解 $S_2=ae^{i\Omega}$ 代入这方程.于是得到决定频率 Ω 的方程

$$\Omega^2+\Omega\omega+\left(\frac{\omega\nu}{2}-\nu^2\Delta^2-\frac{\nu^2}{4}\right)=0 \tag{62.8}$$

如果假定

$$q=\frac{\nu^2+4\Delta^2\nu^2}{\omega^2}=\frac{1}{\omega^2}\left(\frac{\mu^2H_0^2}{I^2}+\frac{\mu^2H_1^2}{I^2}\right) \tag{62.9}$$

式中 $I=\frac{h}{2}$ 是自旋的投射.引入 $\tan\theta=\frac{H_1}{H_0}$,则从式(62.8)不难证明对于 Ω 可以得到

$$\Omega=-\frac{\omega}{2}\pm\frac{\omega}{2}(1+q^2-2q\cos\theta)^{\frac{1}{2}}=-\frac{\omega}{2}\pm\delta \tag{62.10}$$

所以对于 S_2 的普遍解是

$$S_2(t)=a_1e^{-\frac{i\omega t}{2}+i\delta t}+a_2e^{-\frac{i\omega t}{2}-i\delta t} \tag{62.11}$$

相当于原始条件应取 $a_1=-a_2=\frac{A}{2i}$,于是

$$S_2(t)=Ae^{-i\omega t}\sin\delta t \tag{62.11'}$$

最后振幅 A 由条件 $S_1(0)=1$ 来决定.把式(62.11′)代入式(62.6′)中,当 $t=0$ 时我们求得 $A=\frac{i\nu\Delta}{\delta}$.所以

$$S_2(t)=\frac{i\nu\Delta}{\delta}e^{-i\omega t}\sin\delta t \tag{62.12}$$

在时间 t 时找到磁矩 $\mathfrak{M}_z$ 等于 μ 的几率是

$$P(t)=|S_2(t)|^2=\frac{\nu^2\Delta^2}{\delta^2}\sin^2\delta t=$$

$$\frac{q\sin^2\theta}{1+q^2-2q\cos\theta}\sin^2\left\{\frac{\omega}{2}(1+q^2-2q\cos\theta)^{\frac{1}{2}}t\right\} \tag{62.13}$$

在拉比实验中,时间 t 等于粒子通过空间 B 的一段时间.如果粒子的速度是 v,空间 B 的长度等于 l,则 $t=\frac{l}{v}$.

在实验中取 $q=1,\delta t=\frac{\pi}{2}$(为了倒过来的几率 $P(t)$ 为极大).由此很容易估

计出，当 $v\approx 10^5\ \mathrm{cm}\cdot\mathrm{s}^{-1}$，$l=1\ \mathrm{cm}$ 时，可变场的频率 ω 将等于 10^6 周.

为判断这卓越方法的准确性，我们指出用拉比方法所测得的质子(p) 和中心(n) 的磁场的数值 $\mu_p=2.789\ 6\pm 0.000\ 2$，$\mu_n=-1.935\pm 0.02$(用玻尔核磁子 $\frac{eh}{2Mc}$(M 是质子的质量) 作为单位. 这磁子比电子的磁矩小 1 842 倍).

§63 总冲量矩的性质

上文谈过了，轨角矩 $\boldsymbol{M}$ 与自旋 $\boldsymbol{s}$ 是只取分立的量子数值的量. 现在考虑总冲量矩，它是轨角矩与自旋之和.

总冲量矩算符是由轨角矩算符 $\vec{\boldsymbol{M}}$ 与算符 $\vec{\boldsymbol{s}}$ 之和的形式所决定的

$$\vec{\boldsymbol{J}}=\vec{\boldsymbol{M}}+\vec{\boldsymbol{s}} \tag{63.1}$$

$$\boldsymbol{J}_x=\boldsymbol{M}_x+\boldsymbol{s}_x,\boldsymbol{J}_y=\boldsymbol{M}_y+\boldsymbol{s}_y,\boldsymbol{J}_z=\boldsymbol{M}_z+\boldsymbol{s}_z \tag{63.1'}$$

我们来证明总转动矩的分量的算符适合与轨角矩分量 $\boldsymbol{M}_x,\boldsymbol{M}_y,\boldsymbol{M}_z$ 的对易规则式(25.5) 相同的对易规则. 为了这点，我们注意 $\vec{\boldsymbol{M}}$ 与 $\vec{\boldsymbol{s}}$ 是可对易的，因为算符 $\vec{\boldsymbol{M}}$ 是对坐标起作用的，而算符 $\vec{\boldsymbol{s}}$ 是不对坐标起作用的. 所以

$$\boldsymbol{J}_x\boldsymbol{J}_y-\boldsymbol{J}_y\boldsymbol{J}_x=(\boldsymbol{M}_x+\boldsymbol{s}_x)(\boldsymbol{M}_y+\boldsymbol{s}_y)-(\boldsymbol{M}_y+\boldsymbol{s}_y)(\boldsymbol{M}_x+\boldsymbol{s}_z)=$$

$$\boldsymbol{M}_x\boldsymbol{M}_y-\boldsymbol{M}_y\boldsymbol{M}_x+\boldsymbol{s}_x\boldsymbol{s}_y-\boldsymbol{s}_y\boldsymbol{s}_x=\mathrm{i}h\boldsymbol{M}_z+\mathrm{i}h\boldsymbol{s}_z \tag{63.2}$$

(后面是利用了式(25.5) 与式(58.1)). 因此

$$\boldsymbol{J}_x\boldsymbol{J}_y-\boldsymbol{J}_y\boldsymbol{J}_x=\mathrm{i}h\boldsymbol{J}_z \tag{63.3}$$

$$\boldsymbol{J}_y\boldsymbol{J}_z-\boldsymbol{J}_z\boldsymbol{J}_y=\mathrm{i}h\boldsymbol{J}_x \tag{63.3'}$$

$$\boldsymbol{J}_z\boldsymbol{J}_x-\boldsymbol{J}_x\boldsymbol{J}_z=\mathrm{i}h\boldsymbol{J}_y \tag{63.3''}$$

(后面两等式是从第一个式中用循环代换得到的).

现在我们来求总转动矩平方的算符 $\boldsymbol{J}^2$. 我们有

$$\boldsymbol{J}^2=(\vec{\boldsymbol{M}}+\vec{\boldsymbol{s}})^2=\vec{\boldsymbol{M}}^2+\vec{\boldsymbol{s}}^2+2\vec{\boldsymbol{M}}\vec{\boldsymbol{s}}=\boldsymbol{M}^2+\boldsymbol{s}^2+2(\boldsymbol{M}_x\boldsymbol{s}_x+\boldsymbol{M}_y\boldsymbol{s}_y+\boldsymbol{M}_z\boldsymbol{s}_z) \tag{63.4}$$

算符 $\boldsymbol{J}^2$ 与 $\vec{\boldsymbol{J}}$ 的任何投射可对易. 例如，考虑在 Oz 上的投射 $\boldsymbol{J}_z=\boldsymbol{M}_z+\boldsymbol{s}_z$. 因为 $\boldsymbol{M}_z$ 与 $\boldsymbol{M}^2,\boldsymbol{s}^2$ 可对易，$\boldsymbol{s}_z$ 也与 $\boldsymbol{M}^2,\boldsymbol{s}^2$ 可对易，所以我们得到

$$\boldsymbol{J}^2\boldsymbol{J}_z-\boldsymbol{J}_z\boldsymbol{J}^2=2(\boldsymbol{M}_x\boldsymbol{s}_x+\boldsymbol{M}_y\boldsymbol{s}_y+\boldsymbol{M}_z\boldsymbol{s}_z)(\boldsymbol{M}_z+\boldsymbol{s}_z)-$$

$$2(\boldsymbol{M}_z+\boldsymbol{s}_z)(\boldsymbol{M}_x\boldsymbol{s}_x+\boldsymbol{M}_y\boldsymbol{s}_y+\boldsymbol{M}_z\boldsymbol{s}_z)$$

展开这里的括号，我们得到

$$\boldsymbol{J}^2\boldsymbol{J}_z-\boldsymbol{J}_z\boldsymbol{J}^2=2\{(\boldsymbol{M}_x\boldsymbol{M}_z-\boldsymbol{M}_z\boldsymbol{M}_x)\boldsymbol{s}_x+(\boldsymbol{M}_y\boldsymbol{M}_z-\boldsymbol{M}_z\boldsymbol{M}_y)\boldsymbol{s}_y+$$

$$\boldsymbol{M}_x(\boldsymbol{s}_x\boldsymbol{s}_z-\boldsymbol{s}_z\boldsymbol{s}_x)+\boldsymbol{M}_y(\boldsymbol{s}_y\boldsymbol{s}_z-\boldsymbol{s}_z\boldsymbol{s}_y)\}$$

在大括号中的式子用式(25.5) 与式(58.1) 代入，结果我们得到

$$\boldsymbol{J}^2\boldsymbol{J}_z-\boldsymbol{J}_z\boldsymbol{J}^2=2\{-\mathrm{i}h\boldsymbol{M}_y\boldsymbol{s}_x+\mathrm{i}h\boldsymbol{M}_x\boldsymbol{s}_y+\boldsymbol{M}_x(-\mathrm{i}h\boldsymbol{s}_y)+\boldsymbol{M}_y(+\mathrm{i}h\boldsymbol{s}_x)\}=0$$

相似地，可以证明对于其余两个分量也是正确的. 因此

$$\boldsymbol{J}^2\boldsymbol{J}_x-\boldsymbol{J}_x\boldsymbol{J}^2=0 \tag{63.5}$$

$$\boldsymbol{J}^2\boldsymbol{J}_y-\boldsymbol{J}_y\boldsymbol{J}^2=0 \tag{63.5'}$$

$$\boldsymbol{J}^2\boldsymbol{J}_z-\boldsymbol{J}_z\boldsymbol{J}^2=0 \tag{63.5''}$$

这些等式是与式(25.6) 的形式一样. 由此得出算符 $\boldsymbol{J}^2$ 与任何(一个) 投射的算符(例如 $\boldsymbol{J}_z$) 同时可以变成对角形式，因此数量 $\boldsymbol{J}^2$ 与 $\boldsymbol{J}_z$ 是属于同时可测量的数量.

容易看出算符 $\boldsymbol{J}^2$ 与算符 $\boldsymbol{M}^2$ 和 $\boldsymbol{s}^2$ 是可对易的. 的确，当回顾公式(63.4)，我们直接可看出算符 $\boldsymbol{J}^2$ 的这种特性，因为 $\boldsymbol{M}^2$ 是和 $\boldsymbol{M}^2,\boldsymbol{M}_x,\boldsymbol{M}_y,\boldsymbol{M}_z;\boldsymbol{s}_x,\boldsymbol{s}_y,\boldsymbol{s}_z,\boldsymbol{s}^2$ 都可对易的. 同样地，单元矩阵(乘上 $\frac{3}{4}h^2$，参阅式(58.13)) $\boldsymbol{s}^2$ 与 $\boldsymbol{s}_x,\boldsymbol{s}_y,\boldsymbol{s}_z$ 是可对易的. 所以

$$\boldsymbol{J}^2\boldsymbol{M}^2-\boldsymbol{M}^2\boldsymbol{J}^2=0 \tag{63.6}$$

$$\boldsymbol{J}^2\boldsymbol{s}^2-\boldsymbol{s}^2\boldsymbol{J}^2=0 \tag{63.6'}$$

因此 $\boldsymbol{J}^2,\boldsymbol{M}^2,\boldsymbol{s}^2$ 也是同时可测定的数量. 从式(63.4) 我们有

$$(\vec{\boldsymbol{M}}\vec{\boldsymbol{s}})=\frac{1}{2}(\boldsymbol{J}^2-\boldsymbol{M}^2-\boldsymbol{s}^2) \tag{63.7}$$

因为 $(\vec{\boldsymbol{M}}\vec{\boldsymbol{s}})$ 是由同时可测定的数量所形成的，所以标量积 $(\vec{\boldsymbol{M}}\vec{\boldsymbol{s}})$ 和 $\boldsymbol{J}^2,\boldsymbol{M}^2,\boldsymbol{s}^2$ 都是可以同时测定的.

注意

$$(\vec{\boldsymbol{M}}\vec{\boldsymbol{s}})+\boldsymbol{s}^2=(\vec{\boldsymbol{J}}\vec{\boldsymbol{s}}) \tag{63.8}$$

我们从式(63.7) 还得到标量积 $(\vec{\boldsymbol{J}}\vec{\boldsymbol{s}})$

$$(\vec{\boldsymbol{J}}\vec{\boldsymbol{s}})=\frac{1}{2}(\boldsymbol{J}^2-\boldsymbol{M}^2+\boldsymbol{s}^2) \tag{63.9}$$

下面我们要指出总矩的平方 $\boldsymbol{J}^2$ 和总矩在任何方向的投射 $\boldsymbol{J}_z$ 与轨角矩的量子化相似，但是半整数的. 即

$$\boldsymbol{J}^2=h^2j(j+1)\left(j=\frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{2},\cdots\right) \tag{63.10}$$

$$\boldsymbol{J}_z=hm_j\left(m_j=\pm\frac{1}{2},\pm\frac{3}{2},\cdots,\pm j\right) \tag{63.11}$$

并且确定总矩本征值的量子数 j 可以用轨角量子数 l 与自旋量子数 l_s 式(58.14) 按下列公式来表示

$$j=l+l_s \text{ 或 } j=|\,l-l_s\,| \tag{63.12}$$

从对于 $\boldsymbol{J}^2$ 的本征值的公式(63.10)，$\boldsymbol{M}^2$ 的本征值的公式(25.21) 与 $\boldsymbol{s}^2$ 的本征值的公式(58.14)，我们得到在光谱学中重要的 $(\vec{\boldsymbol{M}}\vec{\boldsymbol{s}})$ 与 $(\vec{\boldsymbol{J}}\vec{\boldsymbol{s}})$ 的本征值的公式

$$(\vec{\boldsymbol{M}}\vec{\boldsymbol{s}}) = \frac{h^2}{2}[j(j+1) - l(l+1) - l_s(l_s+1)] \tag{63.13}$$

$$(\vec{\boldsymbol{J}}\vec{\boldsymbol{s}}) = \frac{h^2}{2}[j(j+1) - l(l+1) + l_s(l_s+1)] \tag{63.14}$$

这些公式对于后面的复杂塞曼效应理论是有用处的.

现在我们来证明公式(63.10),(63.11).对于 $\boldsymbol{J}^2$ 的本征函数的方程的形式是

$$\boldsymbol{J}^2\boldsymbol{\Psi} = J^2\boldsymbol{\Psi} \tag{63.15}$$

式中 $\boldsymbol{\Psi}$ 是认为一列元素的矩阵

$$\boldsymbol{\Psi} = \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} \tag{63.16}$$

利用式(63.4),式(58.12),(58.13),我们求得在展开形式下的方程(63.15)

$$\boldsymbol{M}^2 \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} + \frac{3}{4}h^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} + 2\left\{ \boldsymbol{M}_x \frac{h}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} + \right.$$

$$\left. \boldsymbol{M}_y \frac{h}{2} \begin{bmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{bmatrix} + \boldsymbol{M}_z \frac{h}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} = J^2 \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} \tag{63.17}$$

这里利用矩阵的乘法和加法,我们得到

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{M}^2\psi_1 + \frac{3}{4}h^2\psi_1 + h\boldsymbol{M}_z\psi_1 + h(\boldsymbol{M}_x - \mathrm{i}\boldsymbol{M}_y)\psi_2 & 0 \\ \boldsymbol{M}^2\psi_2 + \frac{3}{4}h^2\psi_2 - h\boldsymbol{M}_z\psi_2 + h(\boldsymbol{M}_x + \mathrm{i}\boldsymbol{M}_y)\psi_1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} J^2\psi_1 & 0 \\ J^2\psi_2 & 0 \end{bmatrix} \tag{63.18}$$

最后比较元素,我们得到两个方程如下

$$\boldsymbol{M}^2\psi_1 + \frac{3}{4}h^2\psi_1 + h\boldsymbol{M}_z\psi_1 + h(\boldsymbol{M}_x - \mathrm{i}\boldsymbol{M}_y)\psi_2 = J^2\psi_1 \tag{63.19}$$

$$\boldsymbol{M}^2\psi_2 + \frac{3}{4}h^2\psi_2 - h\boldsymbol{M}_z\psi_2 + h(\boldsymbol{M}_x + \mathrm{i}\boldsymbol{M}_y)\psi_1 = J^2\psi_2 \tag{63.19'}$$

这些方程是容易解的,如果假定

$$\psi_1 = aY_{lm}(\theta,\varphi), \psi_2 = bY_{l,m+1}(\theta,\varphi) \tag{63.20}$$

式中 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 是球面函数,而 a 与 b 是未定系数.于是我们有

$$\boldsymbol{M}^2\psi_1 = h^2 l(l+1)\psi_1, \boldsymbol{M}_z\psi_1 = hm\psi_1 \tag{63.21}$$

$$\boldsymbol{M}^2\psi_2 = h^2 l(l+1)\psi_2, \boldsymbol{M}_z\psi_2 = h(m+1)\psi_2 \tag{63.21'}$$

其次

$$(\boldsymbol{M}_x - \mathrm{i}\boldsymbol{M}_y)Y_{lm} = -h\sqrt{(l+m)(l-m+1)}\,Y_{l,m-1} \tag{63.22}$$

$$(\boldsymbol{M}_x + \mathrm{i}\boldsymbol{M}_y)Y_{lm} = -h\sqrt{(l-m)(l+m+1)}\,Y_{l,m+1} \tag{63.22'}$$

这后面两等式是从球面函数的性质得到的①.

把式(63.20)的 ψ_1 与 ψ_2 代入方程(63.19)并利用式(63.21),(63.22),再在第一个方程中消去 h^2Y_{lm},在第二个方程中消去 $h^2Y_{l,m+1}$,我们得到

$$\left[l(l+1)+\frac{3}{4}+m\right]a-\sqrt{(l+m+1)(l-m)}\,b=\lambda a \tag{63.23}$$

$$\left[l(l+1)+\frac{3}{4}-m-1\right]b-\sqrt{(l+m+1)(l-m)}\,a=\lambda b \tag{63.23'}$$

这里

$$\lambda=\frac{J^2}{h^2} \tag{63.24}$$

要这些方程具有不等于零的解,则它们的行列式必须等于零.这就给出确定 λ 的方程

$$\begin{vmatrix} l(l+1)+\frac{3}{4}+m+\lambda & -\sqrt{(l+m+1)(l-m)} \\ -\sqrt{(l+m+1)(l-m)} & l(l+1)+\frac{3}{4}-m-1-\lambda \end{vmatrix}=0 \tag{63.25}$$

由此我们找出两个根

$$\lambda=\left(l+\frac{1}{2}\right)^2\pm\left(l+\frac{1}{2}\right) \tag{63.26}$$

把这式与式(63.24)比较,我们得到要求的本征值 J^2

$$J^2=h^2\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{3}{2}\right) \tag{63.27}$$

$$J^2=h^2\left(l-\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{1}{2}\right) \tag{63.27'}$$

第一个值是相当于轨角矩与自旋相加的情况,而第二个值是相当于轨角矩与自旋相减的情况.把 λ 的值代入方程系式(63.23),(63.23').解这方程系,我们求得 a 与 b,于是求得本征函数式(63.20).在这种情况下,我们还把它们规格化,以致 $a^2+b^2=1$.

经过不复杂的演算导出下列函数:对于本征值式(63.27)

$$\psi_1=\sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}Y_{lm},\psi_2=-\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}Y_{l,m+1} \tag{63.28}$$

对于本征值式(63.27')

$$\psi_1=\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}Y_{lm},\psi_2=\sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}Y_{l,m+1} \tag{63.28'}$$

我们可看到解是退化的.实际上,在已知 l 下 m 可以取不同的值 $m=0,\pm1$,

① 参阅附录 V,公式(33.34)

$\pm 2,\cdots,\pm l$，而本征值 J^2 与 m 无关. 这种退化的原因是在于在已知转动矩的绝对值 J^2 下转动矩在空间有各种可能的排列方向. 为了证明这点，我们要指出解式(63.28)，(63.28′) 也是总矩 $\vec{J}$ 在 Oz 上的投射的算符 $\boldsymbol{J}_z$ 的本征函数.

实际上，算符 $\boldsymbol{J}_z$ 的本征函数的方程是

$$\boldsymbol{J}_z = J_z\psi \tag{63.29}$$

或在展开形式下

$$(\boldsymbol{M}_z + \boldsymbol{s}_z)\psi = \left\{\boldsymbol{M}_z + \frac{h}{2}\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix}\right\}\begin{bmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{bmatrix} = J_z\begin{bmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{bmatrix}$$

由此利用式(65.21)，我们得到

$$\begin{bmatrix}\left(hm + \frac{h}{2}\right)\psi_1 & 0\\ \left(hm + h - \frac{h}{2}\right)\psi_2 & 0\end{bmatrix} = h\left(m + \frac{1}{2}\right)\begin{bmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{bmatrix} = J_z\begin{bmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{bmatrix} \tag{63.30}$$

即我们的解是属于本征值

$$J_z = h\left(m + \frac{1}{2}\right) \tag{63.31}$$

的. 回来考虑解式(63.28)，(63.28′)，我们看到在第一组解中 m 可以取数值 $m = -(l+1)$(在这情况下 $\psi_1 = 0$)，$-l, -l+1,\cdots,0,1,2,\cdots,l$，而在第二组解中 m 中可以取值 $m = -l, -l+1,\cdots,0,1,2,\cdots,(l-1)$(在 $m = l$ 时，$\psi_1 = \psi_2 = 0$). 现在引入量子数，$j = l + \frac{1}{2} = l + l_s$ 或 $j = |\, l - l_s\,| = \left|l - \frac{1}{2}\right|$，我们可以把式(63.27)，(63.27′) 写成式(63.10) 的形式. 最后引入记号 $m_j = m + \frac{1}{2}$，根据在已知 l 下对于 m 的可能数值，我们得到公式(63.11).

§64 考虑电子自旋时原子光谱项的编序，光谱的多重结构

我们曾用三个量子数 n, l, m 来标志电子在有心力场中的态. 这种电子的量子能级 E_{nl} 是用两个量子数来确定的. 在这情况下，我们完全忽去了电子的自旋. 如果还考虑自旋，则每一个态 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ 实际上是二重的，因为自旋有两种可能的排列方向

$$s_z = hm_z\left(m_z = \pm\frac{1}{2}\right) \tag{64.1}$$

这样，在确定电子重心的态的三个量子数外还要加上第四个决定电子自旋的量

子数 m_s. 我们用 $\psi_{nlmm_s}(r,\theta,\varphi,s_z)$ 来表示在考虑自旋时电子的波函数. 因为我们这里不计及自旋对于轨道运动的相互作用，则根据式(59.5) 这函数可以写成下列形式

$$\psi_{nlmm_s}(r,\theta,\varphi,s_z)=\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)S_{m_s}(s_z) \tag{64.2}$$

(并且函数 S 的指数 α 我们现在用记号 m_s 来代替). 相当的量子能级是

$$E=E_{nl} \tag{64.3}$$

四个量子数可以取下列数值

$$\begin{gathered} n=1,2,3,\cdots,0\leqslant l\leqslant n-1 \\ -l\leqslant m\leqslant l,m_s=\pm\frac{1}{2} \end{gathered} \tag{64.4}$$

对于每一个项 E_{nl}，我们有由轨角矩的排列方向所区别着的 $2l+1$ 个态. 其中每一个态本身又分解成两个不同自旋的态. 一共有 $2(2l+1)$ 个态. 这样就有 $2(2l+1)$ 次退化.

现在如果考虑自旋与轨道电流的磁场的相互作用是弱的，则态的能量还要与自旋 $\boldsymbol{s}$ 对于轨角矩 $\boldsymbol{M}$ 的相对排列有关. 这里我们将不去计算这相互作用，因为自旋对于轨道运动的相互作用的修正的大小，有如电子的质量对于速度的关系所引起的修正的大小. 所以在这情况下，要正确地计算能级的分裂，必须用电子运动的相对论方程，但这方面的考虑是超出本书的范围的①. 我们只限于这种分裂的定性的分析并估计它的大小. 电子的磁矩 $\vec{\mathfrak{M}}_B$ 是在轨道电流的磁场 $\vec{\mathfrak{H}}_l$ 中运动着的. 在这场中它的能量等于

$$\Delta E=-(\vec{\mathfrak{M}}_B\,\vec{\mathfrak{H}}_l) \tag{64.5}$$

我们估计磁场 $\vec{\mathfrak{H}}_l$ 之值有如估计与轨道电流相当的偶极子(即具有磁矩 $\vec{\mathfrak{M}}_l$ 的偶极子) 的磁场之值. 这场等于②

$$\vec{\mathfrak{H}}_l=\frac{3(\vec{\mathfrak{M}}_l\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}}{r^5}-\frac{\vec{\mathfrak{M}}_l}{r^3} \tag{64.6}$$

其中 $\boldsymbol{r}$ 是联续二偶极子 $\vec{\mathfrak{M}}_l$ 与 $\vec{\mathfrak{M}}_B$ 的径向量. 因为对于我们感兴趣的是 ΔE 的数量级，所以我们可以认为 $\mathfrak{H}_l\approx\frac{\mathfrak{M}_l}{a^3}$，此处 a 的数量级是原子内部距离的长度 (10^{-8} cm). 于是

$$\Delta E\approx\frac{\mathfrak{M}_B\mathfrak{M}_l}{a^3}\cos(\vec{\mathfrak{M}}_B,\vec{\mathfrak{H}}_l) \tag{64.7}$$

---

① 参阅 P. A. M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanies, Oxford, 1947. 能级分裂的计算可参考下书：Bethe, Handbuch der Physik 第 XXIV/I 册，第三章.

② 例如参考 И. Е. Тамм, Основы теории злектричества, Гостехиздат, 1946，第 269 页.

磁矩 $\mathfrak{M}_l$，$\mathfrak{M}_B$ 的数量级是等于玻尔磁子的数量级（9×10^{-21} cm·g·s，而 $\cos(\vec{\mathfrak{M}},\vec{\mathscr{H}})$ 由于自旋的特性只可以取两种数值 ±1（要看自旋的排列方向是顺着磁场 $\vec{\mathscr{H}}_l$ 还是与磁场相反）. 在式(64.7) 中代入这些数值，我们得到 $\Delta E\approx\pm8\times10^{-15}$ erg. 这数值比由不同量子数 n,l 的能级之间的能量差要小，所以所产生的新的光谱线是互相很近的. 特别地，对于在 §57 所提的 Na 的二重线（5 896 Å 与 5 890 Å 的二线）$\Delta E=2.8\times10^{-15}$ erg.

这样，自旋的磁矩对于原子内部磁场的排列方向的不同可以用来解释光谱线多重性的来源.

由所说明的明白地表现出来具有一个光学电子的原子可能只有相当于电子自旋的两种排列方向的二重线（两条线）. 这个理论的结论是完全由光谱数据所证实①的.

现在来考虑当计及多重性结构时原子能级的编序. 在计及自旋轨道相互作用时，轨角矩 $\vec{M}$ 与自旋 $\vec{s}$ 在一定能量的态中不具有一定数值（它们与哈密顿算符不能对易）. 按照古典力学我们有向量 $\boldsymbol{M}$ 与 s 绕着总矩 $\boldsymbol{J}$ 的向量而旋进

$$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{M}+\boldsymbol{s} \tag{64.8}$$

而这是在图 44 中画出的②. 总矩 $\boldsymbol{J}$ 在这情况下是常数. 在量子力学中也有与此相当的情形. 在考虑自旋的相互作用时，只有总矩 $\vec{\boldsymbol{J}}$ 是在已知能量的态中具有确定值的（它与哈密顿算符 $\boldsymbol{H}$ 可对易）. 所以在考虑自旋与轨道的相互作用时，态可以按总矩 $\vec{\boldsymbol{J}}$ 的值来分类.

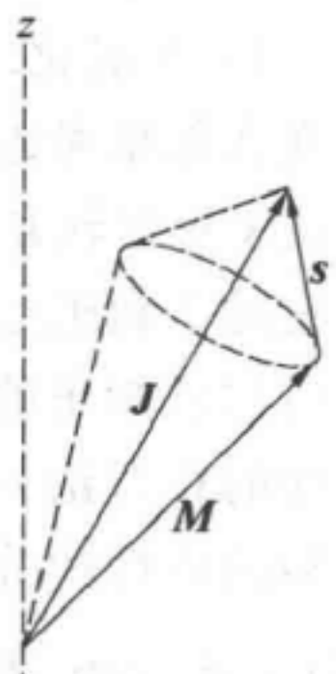


图 44　自旋和轨角矩的相加，以及它们绕总矩 $\boldsymbol{J}$ 的方向的旋进

在前节中已经指出，总矩与轨角矩是用同样的规则来量子化的，即如果引入决定总矩 $\boldsymbol{J}$ 的量子数 j，则

$$\boldsymbol{J}^2=h^2j(j+1) \tag{64.9}$$

而 $\boldsymbol{J}$ 在任何方向 Oz 上的投射具有值

$$J_z=hm_j \tag{64.10}$$

在这情况下，如果自旋与轨角矩是平行的，则

$$j=l+l_s\left(l_s=\frac{1}{2}\right) \tag{64.11}$$

如果自旋与轨角矩是反平行的，则

---

① 详细的讨论可参考下书：С. Э. Фриш, Атомные, спекры, ОНТИ-ГТТИ, 1935.

② 关于半古典理论的详细叙述可以参考下书，L. Brillouin, L'atome de Bohr, Paris, 1931.

$$j=|\ l-l_s\ | \tag{64.12}$$

同样地，决定 $\boldsymbol{J}$ 的投射的量子数 m_j 是

$$m_j=m+m_s\left(m_s=\pm\frac{1}{2}\right) \tag{64.13}$$

因为 l 与 m 是整数，而 l_s 与 m_s 是半整数，则

$$j=\frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{2},\cdots,m_j=\pm\frac{1}{2},\pm\frac{3}{2},\cdots,\pm j \tag{64.14}$$

能量将随自旋的排列方向而有所不同，即对于 $j=l+\frac{1}{2}$ 和 $j=\left|l-\frac{1}{2}\right|$ 能量将是不同的. 所以在这情况下，能级是由主量子数 n、轨道量子数 l 与确定总矩的量子数 j 来标志的，即在这种情况下

$$E=E_{nlj} \tag{64.15}$$

波函数是对于自旋变数 s_z 有关，并且对于不同 j 而不同的

$$\psi_{nljm_j}=\psi_{nljm_j}(r,\theta,\varphi,s_z) \tag{64.16}$$

(在这情况下变数 r,θ,φ 与 s_z 不能分开). 在 l 一定时而 j 的值不同时，量子能级是互相很靠近的，因为这是由于自旋与轨道运动互相作用时自旋的两种不同的方向产生的能量差别. 四个数 n,l,j,m_j 可以取下列数值

$$n=1,2,3,\cdots \tag{64.17}$$

$$n\leqslant l\leqslant n-1 \tag{64.17'}$$

$$j=l+l_s \text{ 或 } |\ l-l_s\ |,l_s=\frac{1}{2} \tag{64.17''}$$

$$-j\leqslant m_j\leqslant j \tag{64.17'''}$$

在光谱学中轨角矩的数量 l 用字母来表示(有如我们已经说明过的)

$$s(l=0),p(l=1),d(l=2),f(l=3),\cdots$$

主量子数 n 放在字母的前面. 在字母的右下角标明数目 j. 所以例如 $n=3,l=1,j=\frac{3}{2}$ 的能级(项)的标记为 $3p_{\frac{3}{2}}$. 有时还用另一种标记 $3^2p_{\frac{3}{2}}$ —— 左上角的数目 2 表明项 $3^2p_{\frac{3}{2}}$ 是属有二重线的项. 在一个光学电子的情况中这种标记是多余的，在那里所有能级都是二重的($j=l+l_s$ 与 $j=|\ l-l_s\ |$，当然除了 s 能级，这里 $l=0$).

在考虑氦原子时，我们碰到更复杂的多重结构的情况. 因为由于两个电子的存在，人们有单一项(一条线) 和三重项(三条线)(参阅 §118). 为了区别这些情况，表明能级的多重性的标记是完全需要的. 于是按常用的办法式(64.15) 用 $E_{3,1,\frac{3}{2}}$ 来标记的能级，在光谱学中则用 $3^3p_{\frac{3}{2}}$ 来标记.

在图 45 中表明，考虑多重性结构时，拟氢原子的能级(即具有一光学电子的原子的能级) 的简图. 这里面同时表明量子数与光谱学的标记.

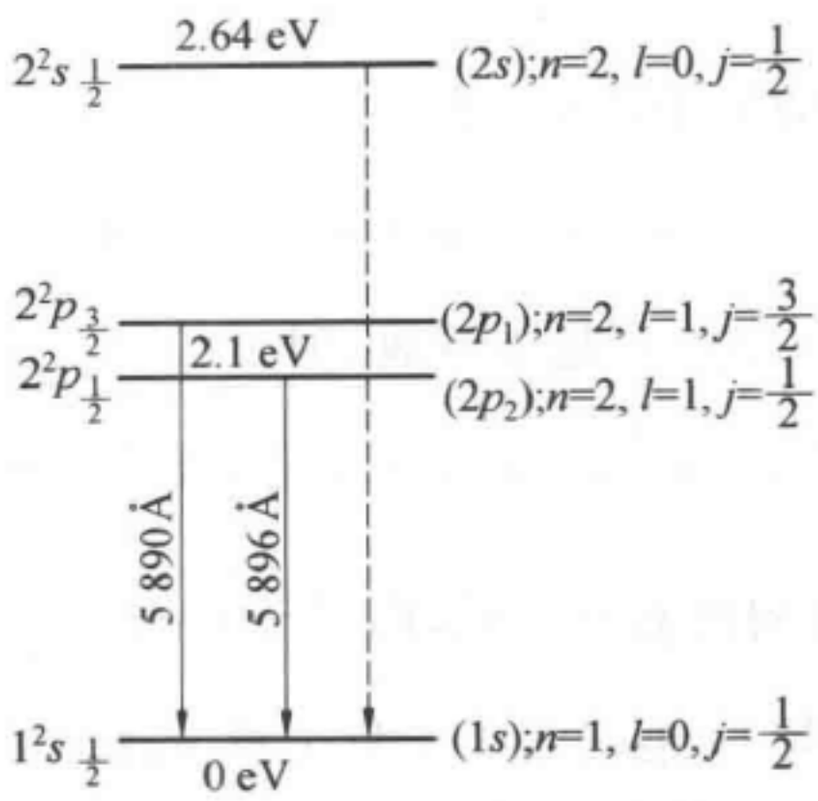


图 45　钠原子的 $2p$ 项的多重性结构

(光谱线 5 889.963 Å 与 589.930 Å 组成大家所知道的钠的二重线 —— 黄线 D_1 与 G_2). $2s$ 项远高于 $2p$ 项,这正是在拟氢原子中所应该有的("l" 退化消失)

每一个能级 E_{nlj} 属有不同 m_j(即总矩 $\boldsymbol{J}$ 在空间的不同排列)的 $2j+1$ 个态. 只有在外场存在时,这些混在一起的能级可以分开(参考复杂塞曼效应 §73). 当这种场不存在时我们有 $2j+1$ 次退化. 即 $2s_{\frac{1}{2}}$ 项是二次退化的:相当于自旋的不同排列方向的两个态. $2p_{\frac{3}{2}}$ 项是四次退化的:相当于 $\boldsymbol{J}$ 的各种排列方向 $\left(m_j=\pm\frac{1}{2},\pm\frac{3}{2}\right)$ 的四个态.

编辑手记

本书是笔者先在旧书店发现的德文版.

藏书家瓦尔特·本雅明在“打开我的藏书:谈谈我的收藏”一文中写到:“一本书最重要的命运就是与收藏家遭遇,与他的藏书会际.对于一个真正的收藏家,获取一本旧书之时乃是此书的再生之日.”

笔者由于经常到天津组稿,加之对老版书感兴趣,所以经常留连于天津古文化街的旧书市,在这众多的旧书店中以一家名为“阿秘书店”的小店最为专业,但正因其专业所以定价奇高(或可以说是精准).几年前就发现有一本德文版的书很吸引人,其浅蓝色的布面精装,优雅的版式,精良的纸张令人向往,遂生占有之意.内容早知是量子力学,但不知是哪本名著,后做足了功课后方知是布洛欣采夫的《量子力学原理》(原版书的部分扫描图如图1～图7所示).

HOCHSCHULBÜCHER FÜR PHYSIK
HERAUSGEGEBEN VON FRANZ X. EDER UND ROBERT ROMPE
BAND 4

GRUNDLAGEN DER QUANTENMECHANIK

VON D. I. BLOCHINZEW
Professor an der Staatlichen Lomonossow-Universität, Moskau

1953
DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN
BERLIN

图 1　封面

Vorwort zur zweiten Auflage

Die zweite Auflage des Buches „Grundlagen der Quantenmechanik" stellt ebenso wie die erste (1944 unter dem Titel „Grundlagen der Quantenmechanik" erschienen) im wesentlichen einen Zyklus von Vorlesungen dar, die der Verfasser während einer Reihe von Jahren an der physikalischen Fakultät der Moskauer Staatlichen Lomonossow-Universität gehalten hat.

Die weitere Entwicklung dieses Lehrgangs bewog mich, in die zweite Auflage eine Reihe von Änderungen und Ergänzungen aufzunehmen.

Wesentlich geändert wurde das Kapitel, das den Begriff eines quantenmechanischen Zustands und die Diskussion über die Unbestimmtheitsrelationen behandelt; es hat eine klarere Fassung erhalten. In der neuen Auflage werden auch methodische Fragen berücksichtigt und die idealistischen Konzeptionen der Quantentheorie, die zur Zeit im Ausland verbreitet sind, kritisiert. Außerdem sind noch Nachträge aufgenommen, die dadurch erforderlich wurden, daß sich die Anwendungen der Quantenmechanik im Laufe der letzten Jahre weiterentwickelt haben.

Wie schon in der ersten Auflage, war ich in diesem Buch bemüht, dem Anfänger beim Studium der Quantenmechanik die richtige Auffassung ihrer physikalischen Grundlagen und ihres mathematischen Rüstzeugs zu vermitteln und auf die Fruchtbarkeit dieser Wissenschaft in ihren wichtigsten Anwendungen hinzuweisen.

Die Vervollkommnung dieses Buches wurde weitgehend durch zahlreiche Diskussionen von seiten meiner Kollegen, insbesondere S. I. Drabkina, M. A. Markow, A. A. Sokolow, S. G. Suworow und J. A. Frenkel gefördert, wofür ich ihnen besonders dankbar bin. An der Ausarbeitung des letzten Kapitels hatten die Besprechungen im philosophischen Seminar der Moskauer Staatlichen Universität und mit den Theoretikern des Physikalischen Instituts der Akademie der Wissenschaften der UdSSR erheblichen Anteil.

Auch den Physikstudenten der Moskauer Staatlichen Universität, die behilflich waren, Druckfehler und andere Mängel der ersten Auflage zu beseitigen, spreche ich meinen Dank aus.

图 2　第二版前言

Inhaltsverzeichnis

Vorwort zur zweiten Auflage VI

Einleitung XI

I. Kapitel. Die Grundlagen der Quantentheorie
§ 1. Energie und Impuls der Lichtquanten 1
§ 2. Die experimentelle Prüfung des Energie- und Impulssatzes für Lichtquanten 4
§ 3. Der Atomismus 7
§ 4. Die Theorie von N. Bohr 8
§ 5. Die elementare Quantentheorie der Strahlung 12
§ 6. Die schwarze Strahlung 14
§ 7. Die De Broglieschen Wellen. Die Gruppengeschwindigkeit ... 18
§ 8. Die Beugung von Elektronen, Atomen und Molekülen 19

II. Kapitel. Die Grundlagen der Quantenmechanik
§ 9. Die statistische Deutung der De Broglieschen Wellen 24
§ 10. Die Ortswahrscheinlichkeit einer Partikel (= Mikroteilchen) .. 28
§ 11. Das Prinzip der Überlagerung von Zuständen 30
§ 12. Die Wahrscheinlichkeit für den Impuls einer Partikel 33
§ 13. Die Mittelwerte der Koordinaten- und Impulsfunktionen 35
§ 14. Die statistischen Gesamtheiten der Quantenmechanik 37
§ 15. Die Unbestimmtheitsrelation 38
§ 16. Die Veranschaulichung der Unbestimmtheitsrelation 43
§ 17. Die Rolle der Meßvorrichtung 48

III. Kapitel. Die Darstellung mechanischer Größen durch Operatoren
§ 18. Die linearen, selbstadjungierten Operatoren 55
§ 19. Die allgemeine Formel für den Mittelwert einer Größe und das mittlere Schwankungsquadrat 60
§ 20. Die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Operatoren und ihr physikalischer Sinn. Das „Quanteln" 64
§ 21. Die Grundeigenschaften der Eigenfunktion 66
§ 22. Die allgemeine Methode zur Berechnung der Wahrscheinlichkeiten für Meßresultate 69
§ 23. Die Bedingungen für die Möglichkeit einer gleichzeitigen Messung verschiedener mechanischer Größen 72
§ 24. Die Operatoren der Koordinate und des Impulses von Partikeln. 75
§ 25. Der Operator des Drehimpulses einer Partikel 76
§ 26. Der Operator der Energie und die Hamiltonfunktionen 78
§ 27. Die Hamiltonfunktion 83

IV. Kapitel. Die Änderung eines Zustandes mit der Zeit
§ 28. Die Schrödingergleichung 85
§ 29. Die Erhaltung der Teilchenzahl 89
§ 30. Stationäre Zustände 94

V. Kapitel. Die Änderung mechanischer Größen mit der Zeit
§ 31. Die zeitlichen Differentialquotienten der Operatoren 97
§ 32. Die Bewegungsgleichungen in der Quantenmechanik. Die Ehrenfestschen Sätze 100
§ 33. Die Bewegungsintegrale (Konstanten der Bewegung) 102

VI. Kapitel. Der Zusammenhang zwischen der Quantenmechanik und der klassischen Mechanik und Optik
§ 34. Der Übergang von den quantenmechanischen Gleichungen zu den Newtonschen Gleichungen 105
§ 35. Der Übergang von der zeitabhängigen Schrödingergleichung zur klassischen Hamilton-Jacobischen Gleichung 108
§ 36. Die Quantenmechanik und die Optik 113

VII. Kapitel. Die Grundlagen der Darstellungstheorie
§ 37. Die verschiedenen Darstellungen von Zuständen quantenmechanischer Systeme 116
§ 38. Die verschiedenen Darstellungen von Operatoren mechanischer Größen. Matrizen 120
§ 39. Matrizen und ihre Handhabung 122
§ 40. Die Bestimmung des Mittelwertes und Spektrums einer durch einen Operator in Matrixform dargestellten Größe 124
§ 41. Die Schrödingergleichung und die Zeitabhängigkeit der Operatoren in Matrixform 129
§ 42. Unitäre Transformationen 131
§ 43. Die unitären Transformationen von einem Zeitpunkt zum anderen 135
§ 44. Die Dichtematrix 137

VIII. Kapitel. Die Theorie der Bewegung von Partikeln in einem Potentialfeld.
§ 45. Vorbemerkungen 139
§ 46. Der harmonische Oszillator 143
§ 47. Der Oszillator in der Energiedarstellung 144
§ 48. Die Bewegung in einem Zentralfeld 150
§ 49. Die Bewegung im Coulombfeld 152
§ 50. Das Spektrum und die Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms. 160

图 3　目录 1

§ 23. Die Bedingungen für die Möglichkeit einer gleichzeitigen Messung verschiedener mechanischer Größen 165
§ 24. Die Operatoren der Koordinate und des Impulses von Partikeln. 165
§ 25. Der Operator des Drehimpulses einer Partikel 167
§ 26. Der Operator der Energie und die Hamiltonfunktionen 171
§ 27. Die Hamiltonfunktion 173

IV. Kapitel. Die Änderung eines Zustandes mit der Zeit
§ 28. Die Schrödingergleichung 177
§ 29. Die Erhaltung der Teilchenzahl 182
§ 30. Stationäre Zustände 185

V. Kapitel. Die Änderung mechanischer Größen mit der Zeit
§ 31. Die zeitlichen Differentialquotienten der Operatoren 188
§ 32. Die Bewegungsgleichungen in der Quantenmechanik. Die Ehrenfestschen Sätze 190
§ 33. Die Bewegungsintegrale (Konstanten der Bewegung) 193

VI. Kapitel. Der Zusammenhang zwischen der Quantenmechanik und der klassischen Mechanik und Optik
§ 34. Der Übergang von den quantenmechanischen Gleichungen zu den Newtonschen Gleichungen 196
§ 35. Der Übergang von der zeitabhängigen Schrödingergleichung zur klassischen Hamilton-Jacobischen Gleichung 201
§ 36. Die Quantenmechanik und die Optik 204

VII. Kapitel. Die Grundlagen der Darstellungstheorie
§ 37. Die verschiedenen Darstellungen von Zuständen quantenmechanischer Systeme 208
§ 38. Die verschiedenen Darstellungen von Operatoren mechanischer Größen. Matrizen 210
§ 39. Matrizen und ihre Handhabung 212
§ 40. Die Bestimmung des Mittelwertes und Spektrums einer durch einen Operator in Matrixform dargestellten Größe 217
§ 41. Die Schrödingergleichung und die Zeitabhängigkeit der Operatoren in Matrixform 219
§ 42. Unitäre Transformationen 223
§ 43. Die unitären Transformationen von einem Zeitpunkt zum anderen 225
§ 44. Die Dichtematrix 227

VIII. Kapitel. Die Theorie der Bewegung von Partikeln in einem Potentialfeld.
§ 45. Vorbemerkungen 231
§ 46. Der harmonische Oszillator 232
§ 47. Der Oszillator in der Energiedarstellung 238
§ 48. Die Bewegung in einem Zentralfeld 240
§ 49. Die Bewegung im Coulombfeld 248
§ 50. Das Spektrum und die Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms. 253

图 4　目录 2

§ 51. Die Bewegung des Elektrons in einwertigen Atomen 172
§ 52. Die Ströme in Atomen. Das Magneton 176
§ 53. Die Energieniveaus eines zweiatomigen Moleküls 178
§ 54. Die Bewegung des Elektrons in einem periodischen Feld 184

IX. Kapitel. Die Bewegung von geladenen Partikeln in einem elektromagnetischen Feld
§ 55. Das beliebige elektromagnetische Feld 193
§ 56. Die Bewegung einer geladenen Partikel in einem homogenen Magnetfeld 198

X. Kapitel. Die mechanischen und magnetischen Eigenmomente des Elektrons (der Spin)
§ 57. Die experimentellen Beweise für die Existenz des Elektronenspins 201
§ 58. Der Operator der Elektronenspins 204
§ 59. Die Spinfunktionen 207
§ 60. Die PAULIgleichung 211
§ 61. Die Aufspaltung der Spektrallinien im Magnetfeld 214
§ 62. Die Bewegung des Spins im wechselnden Magnetfeld 218
§ 63. Die Eigenschaften des Gesamtdrehimpulses 221
§ 64. Die Numerierung der Terme unter Berücksichtigung des Elektronenspins. Die Multiplettstruktur der Spektren 226

XI. Kapitel. Die Störungstheorie
§ 65. Die Problemstellung 231
§ 66. Die Störung bei fehlender Entartung 233
§ 67. Die Störung bei bestehender Entartung 237
§ 68. Die Aufspaltung der Niveaus bei doppelter Entartung 242
§ 69. Bemerkungen über die Aufhebung der Entartung 245

XII. Kapitel. Die einfachsten Anwendungen der Störungstheorie
§ 70. Der anharmonische Oszillator 248
§ 71. Die Aufspaltung der Spektrallinien im elektrischen Feld 250
§ 72. Die Aufspaltung der Spektrallinien des Wasserstoffatoms im elektrischen Feld 253
§ 73. Die Aufspaltung der Spektrallinien im schwachen Magnetfeld .. 257
§ 74. Die anschauliche Deutung der Niveauaufspaltung im schwachen Magnetfeld (das Vektorgerüst) 262

XIII. Kapitel. Die Störungstheorie für das kontinuierliche Spektrum und die Theorie der Stöße
§ 75. Die Störungstheorie für das kontinuierliche Spektrum 264
§ 76. Die Problemstellung der Theorie der Stöße von Partikeln 269
§ 77. Die Berechnung der elastischen Streuung nach der BORNschen Näherungsmethode 274
§ 78. Die elastische Streuung schneller geladener Partikel an Atomen 279
§ 79. Die genaue Streutheorie. Die Phasen der gestreuten Wellen und der Wirkungsquerschnitt 285
§ 80. Die elementare Theorie des Deuterons 291

图 5　目录 3

XIV. Kapitel. Die Theorie der quantenmechanischen Übergänge
§ 81. Die Problemstellung 294
§ 82. Die Übergangswahrscheinlichkeiten unter dem Einfluß einer zeitabhängigen Störung 297
§ 83. Die Übergänge unter dem Einfluß einer zeitunabhängigen Störung 302

XV. Kapitel. Die Emission, Absorption und Streuung von Licht an atomaren Systemen
§ 84. Einleitende Bemerkungen 303
§ 85. Die Absorption und Emission von Licht 305
§ 86. Die Emissions- und Absorptionskoeffizienten 309
§ 87. Das Korrespondenzprinzip 312
§ 88. Die Auswahlregeln für die Dipolstrahlung 316
§ 89. Die Intensitäten im Emissionsspektrum 320
§ 90. Die Dispersion 321
§ 91. Die kombinierte Streuung 328
§ 92. Die Berücksichtigung der Phasenänderung des elektromagnetischen Feldes innerhalb des Atoms 331
§ 93. Der Photoeffekt 335

XVI. Kapitel. Der Durchgang von Partikeln durch Potentialschwellen
§ 94. Die Problemstellung und die einfachsten Fälle 344
§ 95. Das scheinbare Paradoxon des Tunneleffekts 350
§ 96. Die kalte Emission von Elektronen aus Metallen 351
§ 97. Die dreidimensionale Potentialschwelle. Der quasistationäre Zustand 354
§ 98. Die Theorie des radioaktiven Zerfalls 360
§ 99. Die Ionisierung der Atome in starken elektrischen Feldern 364

XVII. Kapitel. Das Mehrkörperproblem
§ 100. Allgemeine Bemerkungen zum Mehrkörperproblem 366
§ 101. Das Gesetz der Erhaltung des Gesamtimpulses eines Systems von Partikeln 370
§ 102. Die Bewegung des Schwerpunkts eines Systems von Partikeln 372
§ 103. Der Impulssatz für ein System von Partikeln 375

XVIII. Kapitel. Die einfachsten Anwendungen der Bewegungstheorie mehrerer Körper
§ 104. Die Berücksichtigung der Kernbewegung in Atomen 381
§ 105. Das kleine Schwingungen ausführende System von Partikeln . 383
§ 106. Die Bewegung von Atomen in einem äußeren Feld 388
§ 107. Die Bestimmung der Energie der stationären Zustände von Atomen mittels Ablenkung in einem äußeren Feld 391
§ 108. Unelastische Stöße des Elektrons mit dem Atom. Die Bestimmung der Energie stationärer Zustände der Atome durch Stöße 396
§ 109. Der Energiesatz in der Quantenmechanik 401

图 6　目录 4

XIX. Kapitel. Systeme aus gleichen Mikroteilchen
§ 110. Das Prinzip der Identität von Mikroteilchen 404
§ 111. Symmetrische und antisymmetrische Zustände 408
§ 112. Die BOSE- und die FERMIteilchen. Das PAULIprinzip 411
§ 113. Die Wellenfunktionen für Systeme von FERMI- und von BOSEteilchen 418

XX. Kapitel. Die zweite Quantelung und die Quantenstatistik
§ 114. Die zweite Quantelung 421
§ 115. Die Theorie des quantenmechanischen Übergangs und die Methode der zweiten Quantelung 429
§ 116. Der Stoßansatz. Das FERMI-DIRAC-Gas und das BOSE-EINSTEIN-Gas 430

XXI. Kapitel. Atome mit mehreren Elektronen
§ 117. Das Heliumatom 437
§ 118. Die genäherte quantitative Theorie des Heliumatoms 445
§ 119. Die Austauschenergie 450
§ 120. Die Quantenmechanik des Atoms und MENDELEJEWS periodisches System der Elemente 453

XXII. Kapitel. Molekülbildung
§ 121. Das Wasserstoffmolekül 463
§ 122. Die Natur der chemischen Kräfte 474
§ 123. Die intramolekularen Dispersionskräfte 477
§ 124. Die Rolle des Kernspins in zweiatomigen Molekülen 480

XXIII. Kapitel. Die magnetischen Erscheinungen
§ 125. Der Ferromagnetismus und Diamagnetismus der Atome 483
§ 126. Der Ferromagnetismus 486

XXIV. Kapitel. Schluß
§ 127. Das formale Schema der Quantenmechanik 491
§ 128. Die Grenze der Anwendbarkeit der Quantenmechanik 494
§ 129. Einige erkenntnistheoretische Fragen 497

Anhang
I. Die FOURIERtransformationen 507
II. Die Eigenfunktionen im Fall der Entartung 509
III. Die Orthogonalität und Normierung von Eigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums. Die δ-Funktion 510
IV. Die Bedeutung der Vertauschbarkeit von Operatoren 513
V. Kugelfunktionen Y_{lm} 515
VI. Die HAMILTONsche Gleichung 519
VII. Die SCHRÖDINGERgleichung und die Bewegungsgleichungen in einem krummlinigen Koordinatensystem 522
VIII. Die Forderung an eine Wellenfunktion 525
IX. Die Lösung der Oszillatorengleichung 527
X. Das Elektron im homogenen Magnetfeld 531
XI. Die JACOBIschen Koordinaten 532

Literaturverzeichnis 535
Alphabetisches Verzeichnis 537

图 7　目录 5

在购买到了原书之后开始寻找翻译版，因为本书曾经是由以罗蒙诺索夫命名的国立莫斯科大学物理系多年授课的讲义而编成的.所以经多方搜寻又寻到了此中文版，自然又是花费不菲，但为了使其重见天日，那又算得了什么呢.

范用的《存牍编览》(北京三联，2015)，收集了103位文化人写给他的375封信，内中颇多文坛掌故.如黄裳说巴金："对世界文学的修养与泛览，……是巴金的极重要特点.他看得极多，非常用功，记忆力强，学过许多种文字.他的藏书是非常多的(百分之七十是外文书).他收藏的法国大革命的史料文献据说在远东是第一或第二位(或仅次于日本)."又如叶圣陶委托范用给他从香港买书："沈从文先生的《中国古代服饰研究》为具有独创精神之著作，我久欲买一部而未知其何处出版，近得黄裳同志告知，系香港商务出版，其价合人民币120元.因此欲奉托您请香港三联代购一部……"这是1982年写的信，当时的120元，估计得相当于今天的万把块钱吧？

量子力学是人类精神领域的一个瑰宝，但它极难被理解与接受，就连爱因斯坦这样的天才人物都终生拒绝接受.刚刚读完西北农林科技大学理学院林开亮在《数学文化》(2015年第6卷第3期)所写的"戴森传奇".其中说到戴森在剑桥大学接受狄拉克教诲的秩事.作为量子力学奠基人之一，狄拉克在1931年出版了《量子力学原理》，这本书后来成为物理学的圣经之一，戴森总是在课堂上提问，狄拉克往往需要停顿很久才能答复他，有一次狄拉克不得不提前下课，以便准备正确的答复.

目前在中国最火的科普书莫过于刘慈欣的《三体》，而量子力学正是刘慈欣需要恶补的基础.1985年对刘慈欣而言有几场重要的阅读.首先是他看了他能找到且可以读下来的关于量子力学的全部著作，包括朗道、狄拉克、薛定谔、海森堡等人的理论.他把它们与他大学时曾花长时间钻研的狭义相对论并列，视之为确立自己价值观的两大基石.在此之前，他也曾试图在哲学中寻找世界的依据，"读过康德的第一批判"，对他而言几无收获.而狭义相对论和量子力学提供的两套本身冲突的价值观——在他这里却毫不犹豫地被接受下来，"这是一个矛盾，确实."刘慈欣说.但他必须承认，他同时成了因果链和打破因果链、确定性与不确定性的信徒.

本书做为一部严谨的名著，它有许多特点，当然评价一本科学著作时有许多重要的指标，有些指标是非本学科专家所不能置喙的.而有一些则是通用的标准.比如一本严谨的科学著作一定会有许多脚注，脚注不是批注.不是许多政要附庸风雅读的所谓毛泽东批注的二十四史，脚注是作者所为而非读者所为，

正如格拉夫敦说,脚注是科学和学术实践中一个常见的组成部分,“在经年累月的博士论文撰写过程中,学生们从制造脚注的手工作坊提高到了工业生产阶段,在每个篇章中都点缀了上百条甚至更多的参考文献”.很多人看书时根本不会仔细看那些密密麻麻的脚注,那脚注为何还会存在呢? 格拉夫敦说,脚注有两种功能.首先,能证明论著的作者挖掘出了该书的根基,在正确的地方发现了其中的组成要素,并用正确的技巧将它们穿插到了一起.“脚注确认了该篇著作是出自一位专业人士之手.就像牙科医生的钻头产生的高倍嗡鸣一样,历史学家笔下的脚注所发出的低吟使读者放心,脚注所带来的沉闷如同钻头下的疼痛,是为了享受现代科学和技术所带来的好处而必须付出的一部分代价.”脚注就像牙科医生挂在墙上的文凭一样,它证明历史学家是足够优秀的行业人士,值得请教和推荐.

再一个是它是否经受过历史的洗礼和众多专业读者的审视.本书曾在莫斯科大学长时间的当做教材被使用,莫斯科大学的数理水平之高历来被世界所瞩目.在20世纪50年代被引入我国(在去年中国那场令人瞠目的股灾中就有莫斯科大学数理专业高才生的身影),各大名校当做教材或教学参考书,但那是20世纪50、60年代的事了,后来有了很大的变化,在一次会议上国家教委高教一司夏司长直截了当地指出了高校教学方面的弊端,风趣地把当时的教学弊端主要表现概括为“蒋宋孔陈”四大家族:“蒋”(僵)——教学思想僵化,“宋”(松)——教学体系松散,“孔”(空)——教学内容空泛,陈——教学课本陈旧.与会者发出了会心的笑书.

如果说大学是一个工厂,学生是它的产品,那么教材应该是它的模具,以粗劣低级的模具是万万做不出好产品的,我们的问题是许多教师在职称评定的压力之下弃公认的国际优质模具不用而代之以自己粗制滥造的山寨版的模具,差一点的学校由于其原料(刚入学的学生)不精所以不易被发现,但那几所自称要创世界一流的自我感觉良好的大学就不同了,以至于全社会都出离愤怒,甚至有老学者发出了:“聚天下英才而毁之”的吼声.本书是俄罗斯的优质教材.前苏联的人才培养一直是世界的楷模.由于前苏联体制的失败及经济的崩溃,使国人产生的误判,以为人家真不如咱们了,殊不知这是一种穷人乍富式的短视,正如学者刘孝廷在一次研究会上的发言所说:苏联解体后,在俄罗斯曾一度出现对前苏联的整个理论遗产包括科技哲学全盘否定的思潮.1998年,《哲学问题》杂志主编列克托尔斯基(B. A. Лекторский)院士在《哲学并未终结》一书中指出,在一些人看来,“往好了说,苏联哲学家是一帮蠢人;往坏了说,它们就是一

群帮凶”，所以在俄罗斯要研究哲学就得“从零开始，另起炉灶”. 改革开放以来，由于我国思想界和学术界主要关注苏联模式的弊端，也由于这一领域研究的空白，国内学术界流行的观点同样是把苏联时期的哲学和官方的“教科书马克思主义”完全划等号，认为其中没有任何亮点. 有某个以研究俄罗斯闻名的大学，竟有学者公然宣称：“研究苏联哲学就是在旧棉花套子上再戳几个窟窿”. 孙慕天教授曾说过，这种观点就像当年莱辛对那些无知妄人的批判，“对待斯宾诺莎好像对待一条死狗一样”. 而据我所知，即使在那时，就有一些俄罗斯学者对这种倾向提出匡正，列克托尔斯基指出：“我国哲学生活的图景是非常有意义的和十分复杂的”. 事实上，从 20 世纪 60 年代苏联科学哲学中崛起的一批持“异端”见解的少壮派学者，正是从哲学上挑战正统的教条主义，是改革的哲学先驱，被列克托尔斯基称作“六十年代人”，他们代表的哲学思想运动具有举足轻重的历史地位.

出版本书的目地是为了使俄罗斯的学术精品在中国广为流传，为中国大学的物理教学增添一点经典的元素，使之不全是职业培训基地，不全是实用技术研发中心，不全是留学预科，不全是延迟就业的缓冲平台，不全是政商精英镀金的场所，在最后笔者最想引用柏林大学的创办者，也是德国近代高等教育的改革者威廉·冯·洪堡曾经说过的一段话，作为本文的结尾：

> “国家绝不应指望大学同政府的眼前利益直接联系起来，却应相信大学若能完成他们的真正使命，则不仅能为政府眼前的任务服务而已，还会使大学在学术上不断地提高，从而不断地开创更广阔的事业基地，并且使人力物力得以发挥更大的功用，其成效是远非政府近期布置所能意料的.”

刘培杰

2016 年 1 月 1 日

于哈工大

哈尔滨工业大学出版社刘培杰数学工作室
已出版(即将出版)图书目录

书　　名	出版时间	定　价	编号
新编中学数学解题方法全书(高中版)上卷	2007-09	38.00	7
新编中学数学解题方法全书(高中版)中卷	2007-09	48.00	8
新编中学数学解题方法全书(高中版)下卷(一)	2007-09	42.00	17
新编中学数学解题方法全书(高中版)下卷(二)	2007-09	38.00	18
新编中学数学解题方法全书(高中版)下卷(三)	2010-06	58.00	73
新编中学数学解题方法全书(初中版)上卷	2008-01	28.00	29
新编中学数学解题方法全书(初中版)中卷	2010-07	38.00	75
新编中学数学解题方法全书(高考复习卷)	2010-01	48.00	67
新编中学数学解题方法全书(高考真题卷)	2010-01	38.00	62
新编中学数学解题方法全书(高考精华卷)	2011-03	68.00	118
新编平面解析几何解题方法全书(专题讲座卷)	2010-01	18.00	61
新编中学数学解题方法全书(自主招生卷)	2013-08	88.00	261

数学眼光透视	2008-01	38.00	24
数学思想领悟	2008-01	38.00	25
数学应用展观	2008-01	38.00	26
数学建模导引	2008-01	28.00	23
数学方法溯源	2008-01	38.00	27
数学史话览胜	2008-01	28.00	28
数学思维技术	2013-09	38.00	260

从毕达哥拉斯到怀尔斯	2007-10	48.00	9
从迪利克雷到维斯卡尔迪	2008-01	48.00	21
从哥德巴赫到陈景润	2008-05	98.00	35
从庞加莱到佩雷尔曼	2011-08	138.00	136

数学奥林匹克与数学文化(第一辑)	2006-05	48.00	4
数学奥林匹克与数学文化(第二辑)(竞赛卷)	2008-01	48.00	19
数学奥林匹克与数学文化(第二辑)(文化卷)	2008-07	58.00	36′
数学奥林匹克与数学文化(第三辑)(竞赛卷)	2010-01	48.00	59
数学奥林匹克与数学文化(第四辑)(竞赛卷)	2011-08	58.00	87
数学奥林匹克与数学文化(第五辑)	2015-06	98.00	370

哈尔滨工业大学出版社刘培杰数学工作室
已出版(即将出版)图书目录

书　　名	出版时间	定　价	编号
世界著名平面几何经典著作钩沉——几何作图专题卷(上)	2009-06	48.00	49
世界著名平面几何经典著作钩沉——几何作图专题卷(下)	2011-01	88.00	80
世界著名平面几何经典著作钩沉(民国平面几何老课本)	2011-03	38.00	113
世界著名平面几何经典著作钩沉(建国初期平面三角老课本)	2015-08	38.00	507
世界著名解析几何经典著作钩沉——平面解析几何卷	2014-01	38.00	264
世界著名数论经典著作钩沉(算术卷)	2012-01	28.00	125
世界著名数学经典著作钩沉——立体几何卷	2011-02	28.00	88
世界著名三角学经典著作钩沉(平面三角卷Ⅰ)	2010-06	28.00	69
世界著名三角学经典著作钩沉(平面三角卷Ⅱ)	2011-01	38.00	78
世界著名初等数论经典著作钩沉(理论和实用算术卷)	2011-07	38.00	126
发展空间想象力	2010-01	38.00	57
走向国际数学奥林匹克的平面几何试题诠释(上、下)(第1版)	2007-01	68.00	11,12
走向国际数学奥林匹克的平面几何试题诠释(上、下)(第2版)	2010-02	98.00	63,64
平面几何证明方法全书	2007-08	35.00	1
平面几何证明方法全书习题解答(第1版)	2005-10	18.00	2
平面几何证明方法全书习题解答(第2版)	2006-12	18.00	10
平面几何天天练上卷·基础篇(直线型)	2013-01	58.00	208
平面几何天天练中卷·基础篇(涉及圆)	2013-01	28.00	234
平面几何天天练下卷·提高篇	2013-01	58.00	237
平面几何专题研究	2013-07	98.00	258
最新世界各国数学奥林匹克中的平面几何试题	2007-09	38.00	14
数学竞赛平面几何典型题及新颖解	2010-07	48.00	74
初等数学复习及研究(平面几何)	2008-09	58.00	38
初等数学复习及研究(立体几何)	2010-06	38.00	71
初等数学复习及研究(平面几何)习题解答	2009-01	48.00	42
几何学教程(平面几何卷)	2011-03	68.00	90
几何学教程(立体几何卷)	2011-07	68.00	130
几何变换与几何证题	2010-06	88.00	70
计算方法与几何证题	2011-06	28.00	129
立体几何技巧与方法	2014-04	88.00	293
几何瑰宝——平面几何500名题暨1000条定理(上、下)	2010-07	138.00	76,77
三角形的解法与应用	2012-07	18.00	183
近代的三角形几何学	2012-07	48.00	184
一般折线几何学	2015-08	48.00	203
三角形的五心	2009-06	28.00	51
三角形的六心及其应用	2015-10	68.00	542
三角形趣谈	2012-08	28.00	212
解三角形	2014-01	28.00	265
三角学专门教程	2014-09	28.00	387

哈尔滨工业大学出版社刘培杰数学工作室
已出版(即将出版)图书目录

书　　名	出版时间	定　价	编号
距离几何分析导引	2015-02	68.00	446
圆锥曲线习题集(上册)	2013-06	68.00	255
圆锥曲线习题集(中册)	2015-01	78.00	434
圆锥曲线习题集(下册)	即将出版		
近代欧氏几何学	2012-03	48.00	162
罗巴切夫斯基几何学及几何基础概要	2012-07	28.00	188
罗巴切夫斯基几何学初步	2015-06	28.00	474
用三角、解析几何、复数、向量计算解数学竞赛几何题	2015-03	48.00	455
美国中学几何教程	2015-04	88.00	458
三线坐标与三角形特征点	2015-04	98.00	460
平面解析几何方法与研究(第1卷)	2015-05	18.00	471
平面解析几何方法与研究(第2卷)	2015-06	18.00	472
平面解析几何方法与研究(第3卷)	2015-07	18.00	473
解析几何研究	2015-01	38.00	425
解析几何学教程.上	2016-01	38.00	574
解析几何学教程.下	2016-01	38.00	575
几何学基础	2016-01	58.00	581
初等几何研究	2015-02	58.00	444
俄罗斯平面几何问题集	2009-08	88.00	55
俄罗斯立体几何问题集	2014-03	58.00	283
俄罗斯几何大师——沙雷金论数学及其他	2014-01	48.00	271
来自俄罗斯的5000道几何习题及解答	2011-03	58.00	89
俄罗斯初等数学问题集	2012-05	38.00	177
俄罗斯函数问题集	2011-03	38.00	103
俄罗斯组合分析问题集	2011-01	48.00	79
俄罗斯初等数学万题选——三角卷	2012-11	38.00	222
俄罗斯初等数学万题选——代数卷	2013-08	68.00	225
俄罗斯初等数学万题选——几何卷	2014-01	68.00	226
463个俄罗斯几何老问题	2012-01	28.00	152
超越吉米多维奇.数列的极限	2009-11	48.00	58
超越普里瓦洛夫.留数卷	2015-01	28.00	437
超越普里瓦洛夫.无穷乘积与它对解析函数的应用卷	2015-05	28.00	477
超越普里瓦洛夫.积分卷	2015-06	18.00	481
超越普里瓦洛夫.基础知识卷	2015-06	28.00	482
超越普里瓦洛夫.数项级数卷	2015-07	38.00	489
初等数论难题集(第一卷)	2009-05	68.00	44
初等数论难题集(第二卷)(上、下)	2011-02	128.00	82,83
数论概貌	2011-03	18.00	93
代数数论(第二版)	2013-08	58.00	94
代数多项式	2014-06	38.00	289
初等数论的知识与问题	2011-02	28.00	95
超越数论基础	2011-03	28.00	96
数论初等教程	2011-03	28.00	97
数论基础	2011-03	18.00	98
数论基础与维诺格拉多夫	2014-03	18.00	292

哈尔滨工业大学出版社刘培杰数学工作室
已出版(即将出版)图书目录

书　　名	出版时间	定　价	编号
解析数论基础	2012-08	28.00	216
解析数论基础(第二版)	2014-01	48.00	287
解析数论问题集(第二版)	2014-05	88.00	343
数论入门	2011-03	38.00	99
代数数论入门	2015-03	38.00	448
数论开篇	2012-07	28.00	194
解析数论引论	2011-03	48.00	100
Barban Davenport Halberstam 均值和	2009-01	40.00	33
基础数论	2011-03	28.00	101
初等数论 100 例	2011-05	18.00	122
初等数论经典例题	2012-07	18.00	204
最新世界各国数学奥林匹克中的初等数论试题(上、下)	2012-01	138.00	144,145
初等数论(Ⅰ)	2012-01	18.00	156
初等数论(Ⅱ)	2012-01	18.00	157
初等数论(Ⅲ)	2012-01	28.00	158
平面几何与数论中未解决的新老问题	2013-01	68.00	229
代数数论简史	2014-11	28.00	408
代数数论	2015-09	88.00	532
数论导引提要及习题解答	2016-01	48.00	559
谈谈素数	2011-03	18.00	91
平方和	2011-03	18.00	92
复变函数引论	2013-10	68.00	269
伸缩变换与抛物旋转	2015-01	38.00	449
无穷分析引论(上)	2013-04	88.00	247
无穷分析引论(下)	2013-04	98.00	245
数学分析	2014-04	28.00	338
数学分析中的一个新方法及其应用	2013-01	38.00	231
数学分析例选:通过范例学技巧	2013-01	88.00	243
高等代数例选:通过范例学技巧	2015-06	88.00	475
三角级数论(上册)(陈建功)	2013-01	38.00	232
三角级数论(下册)(陈建功)	2013-01	48.00	233
三角级数论(哈代)	2013-06	48.00	254
三角级数	2015-07	28.00	263
超越数	2011-03	18.00	109
三角和方法	2011-03	18.00	112
整数论	2011-05	38.00	120
从整数谈起	2015-10	18.00	538
随机过程(Ⅰ)	2014-01	78.00	224
随机过程(Ⅱ)	2014-01	68.00	235
算术探索	2011-12	158.00	148
组合数学	2012-04	28.00	178
组合数学浅谈	2012-03	28.00	159
丢番图方程引论	2012-03	48.00	172
拉普拉斯变换及其应用	2015-02	38.00	447
高等代数.上	2016-01	38.00	548
高等代数.下	2016-01	38.00	549

哈尔滨工业大学出版社刘培杰数学工作室
已出版(即将出版)图书目录

书　　名	出版时间	定　价	编号
高等代数教程	2016-01	58.00	579
数学解析教程. 上卷. 1	2016-01	58.00	546
数学解析教程. 上卷. 2	2016-01	38.00	553
函数构造论. 上	2016-01	38.00	554
函数构造论. 下	即将出版		555
数与多项式	2016-01	38.00	558
概周期函数	2016-01	48.00	572
变叙的项的极限分布律	2016-01	18.00	573
整函数	2012-08	18.00	161
近代拓扑学研究	2013-04	38.00	239
多项式和无理数	2008-01	68.00	22
模糊数据统计学	2008-03	48.00	31
模糊分析学与特殊泛函空间	2013-01	68.00	241
谈谈不定方程	2011-05	28.00	119
受控理论与解析不等式	2012-05	78.00	165
解析不等式新论	2009-06	68.00	48
建立不等式的方法	2011-03	98.00	104
数学奥林匹克不等式研究	2009-08	68.00	56
不等式研究(第二辑)	2012-02	68.00	153
不等式的秘密(第一卷)	2012-02	28.00	154
不等式的秘密(第一卷)(第2版)	2014-02	38.00	286
不等式的秘密(第二卷)	2014-01	38.00	268
初等不等式的证明方法	2010-06	38.00	123
初等不等式的证明方法(第二版)	2014-11	38.00	407
不等式·理论·方法(基础卷)	2015-07	38.00	496
不等式·理论·方法(经典不等式卷)	2015-07	38.00	497
不等式·理论·方法(特殊类型不等式卷)	2015-07	48.00	498
同余理论	2012-05	38.00	163
[x]与{x}	2015-04	48.00	476
极值与最值. 上卷	2015-06	28.00	486
极值与最值. 中卷	2015-06	38.00	487
极值与最值. 下卷	2015-06	28.00	488
整数的性质	2012-11	38.00	192
多项式理论	2015-10	88.00	541
历届美国中学生数学竞赛试题及解答(第一卷)1950-1954	2014-07	18.00	277
历届美国中学生数学竞赛试题及解答(第二卷)1955-1959	2014-04	18.00	278
历届美国中学生数学竞赛试题及解答(第三卷)1960-1964	2014-06	18.00	279
历届美国中学生数学竞赛试题及解答(第四卷)1965-1969	2014-04	28.00	280
历届美国中学生数学竞赛试题及解答(第五卷)1970-1972	2014-06	18.00	281
历届美国中学生数学竞赛试题及解答(第七卷)1981-1986	2015-01	18.00	424
历届IMO试题集(1959—2005)	2006-05	58.00	5
历届CMO试题集	2008-09	28.00	40
历届中国数学奥林匹克试题集	2014-10	38.00	394
历届加拿大数学奥林匹克试题集	2012-08	38.00	215
历届美国数学奥林匹克试题集:多解推广加强	2012-08	38.00	209

哈尔滨工业大学出版社刘培杰数学工作室
已出版(即将出版)图书目录

书　　名	出版时间	定　价	编号
历届波兰数学竞赛试题集. 第1卷,1949～1963	2015-03	18.00	453
历届波兰数学竞赛试题集. 第2卷,1964～1976	2015-03	18.00	454
保加利亚数学奥林匹克	2014-10	38.00	393
圣彼得堡数学奥林匹克试题集	2015-01	38.00	429
历届国际大学生数学竞赛试题集(1994-2010)	2012-01	28.00	143
全国大学生数学夏令营数学竞赛试题及解答	2007-03	28.00	15
全国大学生数学竞赛辅导教程	2012-07	28.00	189
全国大学生数学竞赛复习全书	2014-04	48.00	340
历届美国大学生数学竞赛试题集	2009-03	88.00	43
前苏联大学生数学奥林匹克竞赛题解(上编)	2012-04	28.00	169
前苏联大学生数学奥林匹克竞赛题解(下编)	2012-04	38.00	170
历届美国数学邀请赛试题集	2014-01	48.00	270
全国高中数学竞赛试题及解答. 第1卷	2014-07	38.00	331
大学生数学竞赛讲义	2014-09	28.00	371
亚太地区数学奥林匹克竞赛题	2015-07	18.00	492
高考数学临门一脚(含密押三套卷)(理科版)	2015-01	24.80	421
高考数学临门一脚(含密押三套卷)(文科版)	2015-01	24.80	422
新课标高考数学题型全归纳(文科版)	2015-05	72.00	467
新课标高考数学题型全归纳(理科版)	2015-05	82.00	468
王连笑教你怎样学数学:高考选择题解题策略与客观题实用训练	2014-01	48.00	262
王连笑教你怎样学数学:高考数学高层次讲座	2015-02	48.00	432
高考数学的理论与实践	2009-08	38.00	53
高考数学核心题型解题方法与技巧	2010-01	28.00	86
高考思维新平台	2014-03	38.00	259
30分钟拿下高考数学选择题、填空题(第二版)	2012-01	28.00	146
高考数学压轴题解题诀窍(上)	2012-02	78.00	166
高考数学压轴题解题诀窍(下)	2012-03	28.00	167
北京市五区文科数学三年高考模拟题详解:2013～2015	2015-08	48.00	500
北京市五区理科数学三年高考模拟题详解:2013～2015	2015-09	68.00	505
向量法巧解数学高考题	2009-08	28.00	54
高考数学万能解题法	2015-09	28.00	534
高考物理万能解题法	2015-09	28.00	537
高考化学万能解题法	2015-11	25.00	557
我一定要赚分:高中物理	2016-01	38.00	580
2011～2015年全国及各省市高考数学文科精品试题审题要津与解法研究	2015-10	68.00	539
2011～2015年全国及各省市高考数学理科精品试题审题要津与解法研究	2015-10	88.00	540
最新全国及各省市高考数学试卷解法研究及点拨评析	2009-02	38.00	41
2011年全国及各省市高考数学试题审题要津与解法研究	2011-10	48.00	139
2013年全国及各省市高考数学试题解析与点评	2014-01	48.00	282
全国及各省市高考数学试题审题要津与解法研究	2015-02	48.00	450
新课标高考数学——五年试题分章详解(2007～2011)(上、下)	2011-10	78.00	140,141
全国中考数学压轴题审题要津与解法研究	2013-04	78.00	248
新编全国及各省市中考数学压轴题审题要津与解法研究	2014-05	58.00	342
全国及各省市5年中考数学压轴题审题要津与解法研究	2015-04	58.00	462
中考数学专题总复习	2007-04	28.00	6

哈尔滨工业大学出版社刘培杰数学工作室
已出版(即将出版)图书目录

书　　名	出版时间	定　价	编号
数学奥林匹克在中国	2014-06	98.00	344
数学奥林匹克问题集	2014-01	38.00	267
数学奥林匹克不等式散论	2010-06	38.00	124
数学奥林匹克不等式欣赏	2011-09	38.00	138
数学奥林匹克超级题库(初中卷上)	2010-01	58.00	66
数学奥林匹克不等式证明方法和技巧(上、下)	2011-08	158.00	134,135
新编640个世界著名数学智力趣题	2014-01	88.00	242
500个最新世界著名数学智力趣题	2008-06	48.00	3
400个最新世界著名数学最值问题	2008-09	48.00	36
500个世界著名数学征解问题	2009-06	48.00	52
400个中国最佳初等数学征解老问题	2010-01	48.00	60
500个俄罗斯数学经典老题	2011-01	28.00	81
1000个国外中学物理好题	2012-04	48.00	174
300个日本高考数学题	2012-05	38.00	142
500个前苏联早期高考数学试题及解答	2012-05	28.00	185
546个早期俄罗斯大学生数学竞赛题	2014-03	38.00	285
548个来自美苏的数学好问题	2014-11	28.00	396
20所苏联著名大学早期入学试题	2015-02	18.00	452
161道德国工科大学生必做的微分方程习题	2015-05	28.00	469
500个德国工科大学生必做的高数习题	2015-06	28.00	478
德国讲义日本考题. 微积分卷	2015-04	48.00	456
德国讲义日本考题. 微分方程卷	2015-04	38.00	457
几何变换(Ⅰ)	2014-07	28.00	353
几何变换(Ⅱ)	2015-06	28.00	354
几何变换(Ⅲ)	2015-01	38.00	355
几何变换(Ⅳ)	2015-12	38.00	356
中国初等数学研究　2009卷(第1辑)	2009-05	20.00	45
中国初等数学研究　2010卷(第2辑)	2010-05	30.00	68
中国初等数学研究　2011卷(第3辑)	2011-07	60.00	127
中国初等数学研究　2012卷(第4辑)	2012-07	48.00	190
中国初等数学研究　2014卷(第5辑)	2014-02	48.00	288
中国初等数学研究　2015卷(第6辑)	2015-06	68.00	493
博弈论精粹	2008-03	58.00	30
博弈论精粹. 第二版(精装)	2015-01	88.00	461
数学 我爱你	2008-01	28.00	20
精神的圣徒　别样的人生——60位中国数学家成长的历程	2008-09	48.00	39
数学史概论	2009-06	78.00	50
数学史概论(精装)	2013-03	158.00	272
数学史选讲	2016-01	48.00	544
斐波那契数列	2010-02	28.00	65
数学拼盘和斐波那契魔方	2010-07	38.00	72
斐波那契数列欣赏	2011-01	28.00	160
数学的创造	2011-02	48.00	85

哈尔滨工业大学出版社刘培杰数学工作室
已出版(即将出版)图书目录

书　　名	出版时间	定　价	编号
数学中的美	2011-02	38.00	84
数论中的美学	2014-12	38.00	351
数学王者　科学巨人——高斯	2015-01	28.00	428
振兴祖国数学的圆梦之旅:中国初等数学研究史话	2015-06	78.00	490
二十世纪中国数学史料研究	2015-10	48.00	536
数字谜、数阵图与棋盘覆盖	2016-01	58.00	298
时间的形状	2016-01	38.00	556

数学解题——靠数学思想给力(上)	2011-07	38.00	131
数学解题——靠数学思想给力(中)	2011-07	48.00	132
数学解题——靠数学思想给力(下)	2011-07	38.00	133
我怎样解题	2013-01	48.00	227
数学解题中的物理方法	2011-06	28.00	114
数学解题的特殊方法	2011-06	48.00	115
中学数学计算技巧	2012-01	48.00	116
中学数学证明方法	2012-01	58.00	117
数学趣题巧解	2012-03	28.00	128
高中数学教学通鉴	2015-05	58.00	479
和高中生漫谈:数学与哲学的故事	2014-08	28.00	369

自主招生考试中的参数方程问题	2015-01	28.00	435
自主招生考试中的极坐标问题	2015-04	28.00	463
近年全国重点大学自主招生数学试题全解及研究.华约卷	2015-02	38.00	441
近年全国重点大学自主招生数学试题全解及研究.北约卷	即将出版		
自主招生数学解证宝典	2015-09	48.00	535

格点和面积	2012-07	18.00	191
射影几何趣谈	2012-04	28.00	175
斯潘纳尔引理——从一道加拿大数学奥林匹克试题谈起	2014-01	28.00	228
李普希兹条件——从几道近年高考数学试题谈起	2012-10	18.00	221
拉格朗日中值定理——从一道北京高考试题的解法谈起	2015-10	18.00	197
闵科夫斯基定理——从一道清华大学自主招生试题谈起	2014-01	28.00	198
哈尔测度——从一道冬令营试题的背景谈起	2012-08	28.00	202
切比雪夫逼近问题——从一道中国台北数学奥林匹克试题谈起	2013-04	38.00	238
伯恩斯坦多项式与贝齐尔曲面——从一道全国高中数学联赛试题谈起	2013-03	38.00	236
卡塔兰猜想——从一道普特南竞赛试题谈起	2013-06	18.00	256
麦卡锡函数和阿克曼函数——从一道前南斯拉夫数学奥林匹克试题谈起	2012-08	18.00	201
贝蒂定理与拉姆贝克莫斯尔定理——从一个拣石子游戏谈起	2012-08	18.00	217
皮亚诺曲线和豪斯道夫分球定理——从无限集谈起	2012-08	18.00	211
平面凸图形与凸多面体	2012-10	28.00	218
斯坦因豪斯问题——从一道二十五省市自治区中学数学竞赛试题谈起	2012-07	18.00	196
纽结理论中的亚历山大多项式与琼斯多项式——从一道北京市高一数学竞赛试题谈起	2012-07	28.00	195
原则与策略——从波利亚"解题表"谈起	2013-04	38.00	244

哈尔滨工业大学出版社刘培杰数学工作室
已出版(即将出版)图书目录

书　　名	出版时间	定　价	编号
转化与化归——从三大尺规作图不能问题谈起	2012-08	28.00	214
代数几何中的贝祖定理(第一版)——从一道 IMO 试题的解法谈起	2013-08	18.00	193
成功连贯理论与约当块理论——从一道比利时数学竞赛试题谈起	2012-04	18.00	180
磨光变换与范·德·瓦尔登猜想——从一道环球城市竞赛试题谈起	即将出版		
素数判定与大数分解	2014-08	18.00	199
置换多项式及其应用	2012-10	18.00	220
椭圆函数与模函数——从一道美国加州大学洛杉矶分校(UCLA)博士资格考题谈起	2012-10	28.00	219
差分方程的拉格朗日方法——从一道 2011 年全国高考理科试题的解法谈起	2012-08	28.00	200
力学在几何中的一些应用	2013-01	38.00	240
高斯散度定理、斯托克斯定理和平面格林定理——从一道国际大学生数学竞赛试题谈起	即将出版		
康托洛维奇不等式——从一道全国高中联赛试题谈起	2013-03	28.00	337
西格尔引理——从一道第 18 届 IMO 试题的解法谈起	即将出版		
罗斯定理——从一道前苏联数学竞赛试题谈起	即将出版		
拉克斯定理和阿廷定理——从一道 IMO 试题的解法谈起	2014-01	58.00	246
毕卡大定理——从一道美国大学数学竞赛试题谈起	2014-07	18.00	350
贝齐尔曲线——从一道全国高中联赛试题谈起	即将出版		
拉格朗日乘子定理——从一道 2005 年全国高中联赛试题的高等数学解法谈起	2015-05	28.00	480
雅可比定理——从一道日本数学奥林匹克试题谈起	2013-04	48.00	249
李天岩-约克定理——从一道波兰数学竞赛试题谈起	2014-06	28.00	349
整系数多项式因式分解的一般方法——从克朗耐克算法谈起	即将出版		
布劳维不动点定理——从一道前苏联数学奥林匹克试题谈起	2014-01	38.00	273
压缩不动点定理——从一道高考数学试题的解法谈起	即将出版		
伯恩赛德定理——从一道英国数学奥林匹克试题谈起	即将出版		
布查特-莫斯特定理——从一道上海市初中竞赛试题谈起	即将出版		
数论中的同余数问题——从一道普特南竞赛试题谈起	即将出版		
范·德蒙行列式——从一道美国数学奥林匹克试题谈起	即将出版		
中国剩余定理:总数法构建中国历史年表	2015-01	28.00	430
牛顿程序与方程求根——从一道全国高考试题解法谈起	即将出版		
库默尔定理——从一道 IMO 预选试题谈起	即将出版		
卢丁定理——从一道冬令营试题的解法谈起	即将出版		
沃斯滕霍姆定理——从一道 IMO 预选试题谈起	即将出版		
卡尔松不等式——从一道莫斯科数学奥林匹克试题谈起	即将出版		
信息论中的香农熵——从一道近年高考压轴题谈起	即将出版		
约当不等式——从一道希望杯竞赛试题谈起	即将出版		
拉比诺维奇定理	即将出版		
刘维尔定理——从一道《美国数学月刊》征解问题的解法谈起	即将出版		
卡塔兰恒等式与级数求和——从一道 IMO 试题的解法谈起	即将出版		
勒让德猜想与素数分布——从一道爱尔兰竞赛试题谈起	即将出版		

哈尔滨工业大学出版社刘培杰数学工作室
已出版(即将出版)图书目录

书　　名	出版时间	定　价	编号
天平称重与信息论——从一道基辅市数学奥林匹克试题谈起	即将出版		
哈密尔顿-凯莱定理:从一道高中数学联赛试题的解法谈起	2014-09	18.00	376
艾思特曼定理——从一道 CMO 试题的解法谈起	即将出版		
一个爱尔特希问题——从一道西德数学奥林匹克试题谈起	即将出版		
有限群中的爱丁格尔问题——从一道北京市初中二年级数学竞赛试题谈起	即将出版		
贝克码与编码理论——从一道全国高中联赛试题谈起	即将出版		
帕斯卡三角形	2014-03	18.00	294
蒲丰投针问题——从 2009 年清华大学的一道自主招生试题谈起	2014-01	38.00	295
斯图姆定理——从一道"华约"自主招生试题的解法谈起	2014-01	18.00	296
许瓦兹引理——从一道加利福尼亚大学伯克利分校数学系博士生试题谈起	2014-08	18.00	297
拉格朗日中值定理——从一道北京高考试题的解法谈起	2014-01		298
拉姆塞定理——从王诗成院士的一个问题谈起	2014-01		299
坐标法	2013-12	28.00	332
数论三角形	2014-04	38.00	341
毕克定理	2014-07	18.00	352
数林掠影	2014-09	48.00	389
我们周围的概率	2014-10	38.00	390
凸函数最值定理:从一道华约自主招生题的解法谈起	2014-10	28.00	391
易学与数学奥林匹克	2014-10	38.00	392
生物数学趣谈	2015-01	18.00	409
反演	2015-01		420
因式分解与圆锥曲线	2015-01	18.00	426
轨迹	2015-01	28.00	427
面积原理:从常庚哲命的一道 CMO 试题的积分解法谈起	2015-01	48.00	431
形形色色的不动点定理:从一道 28 届 IMO 试题谈起	2015-01	38.00	439
柯西函数方程:从一道上海交大自主招生的试题谈起	2015-02	28.00	440
三角恒等式	2015-02	28.00	442
无理性判定:从一道 2014 年"北约"自主招生试题谈起	2015-01	38.00	443
数学归纳法	2015-03	18.00	451
极端原理与解题	2015-04	28.00	464
法雷级数	2014-08	18.00	367
摆线族	2015-01	38.00	438
函数方程及其解法	2015-05	38.00	470
含参数的方程和不等式	2012-09	28.00	213
希尔伯特第十问题	2016-01	38.00	543
无穷小量的求和	2016-01	28.00	545
切比雪夫多项式:从一道清华大学金秋营试题谈起	2016-01	38.00	583
中等数学英语阅读文选	2006-12	38.00	13
统计学专业英语	2007-03	28.00	16
统计学专业英语(第二版)	2012-07	48.00	176
统计学专业英语(第三版)	2015-04	68.00	465
幻方和魔方(第一卷)	2012-05	68.00	173
尘封的经典——初等数学经典文献选读(第一卷)	2012-07	48.00	205
尘封的经典——初等数学经典文献选读(第二卷)	2012-07	38.00	206
代换分析:英文	2015-07	38.00	499

哈尔滨工业大学出版社刘培杰数学工作室
已出版(即将出版)图书目录

书　　名	出版时间	定　价	编号
实变函数论	2012-06	78.00	181
复变函数论	2015-08	38.00	504
非光滑优化及其变分分析	2014-01	48.00	230
疏散的马尔科夫链	2014-01	58.00	266
马尔科夫过程论基础	2015-01	28.00	433
初等微分拓扑学	2012-07	18.00	182
方程式论	2011-03	38.00	105
初级方程式论	2011-03	28.00	106
Galois 理论	2011-03	18.00	107
古典数学难题与伽罗瓦理论	2012-11	58.00	223
伽罗华与群论	2014-01	28.00	290
代数方程的根式解及伽罗瓦理论	2011-03	28.00	108
代数方程的根式解及伽罗瓦理论(第二版)	2015-01	28.00	423
线性偏微分方程讲义	2011-03	18.00	110
几类微分方程数值方法的研究	2015-05	38.00	485
N 体问题的周期解	2011-03	28.00	111
代数方程式论	2011-05	18.00	121
动力系统的不变量与函数方程	2011-07	48.00	137
基于短语评价的翻译知识获取	2012-02	48.00	168
应用随机过程	2012-04	48.00	187
概率论导引	2012-04	18.00	179
矩阵论(上)	2013-06	58.00	250
矩阵论(下)	2013-06	48.00	251
对称锥互补问题的内点法:理论分析与算法实现	2014-08	68.00	368
抽象代数:方法导引	2013-06	38.00	257
集论	2016-01	48.00	576
多项式理论研究综述	2016-01	38.00	577
函数论	2014-11	78.00	395
反问题的计算方法及应用	2011-11	28.00	147
初等数学研究(Ⅰ)	2008-09	68.00	37
初等数学研究(Ⅱ)(上、下)	2009-05	118.00	46,47
数阵及其应用	2012-02	28.00	164
绝对值方程—折边与组合图形的解析研究	2012-07	48.00	186
代数函数论(上)	2015-07	38.00	494
代数函数论(下)	2015-07	38.00	495
偏微分方程论:法文	2015-10	48.00	533
闵嗣鹤文集	2011-03	98.00	102
吴从炘数学活动三十年(1951～1980)	2010-07	99.00	32
吴从炘数学活动又三十年(1981～2010)	2015-07	98.00	491
趣味初等方程妙题集锦	2014-09	48.00	388
趣味初等数论选美与欣赏	2015-02	48.00	445
耕读笔记(上卷):一位农民数学爱好者的初数探索	2015-04	28.00	459
耕读笔记(中卷):一位农民数学爱好者的初数探索	2015-05	28.00	483
耕读笔记(下卷):一位农民数学爱好者的初数探索	2015-05	28.00	484
几何不等式研究与欣赏.上卷	2016-01	88.00	547
几何不等式研究与欣赏.下卷	2016-01	48.00	552
初等数列研究与欣赏·上	2016-01	48.00	570
初等数列研究与欣赏·下	2016-01	48.00	571

哈尔滨工业大学出版社刘培杰数学工作室
已出版(即将出版)图书目录

书　名	出版时间	定　价	编号
数贝偶拾——高考数学题研究	2014-04	28.00	274
数贝偶拾——初等数学研究	2014-04	38.00	275
数贝偶拾——奥数题研究	2014-04	48.00	276
集合、函数与方程	2014-01	28.00	300
数列与不等式	2014-01	38.00	301
三角与平面向量	2014-01	28.00	302
平面解析几何	2014-01	38.00	303
立体几何与组合	2014-01	28.00	304
极限与导数、数学归纳法	2014-01	38.00	305
趣味数学	2014-03	28.00	306
教材教法	2014-04	68.00	307
自主招生	2014-05	58.00	308
高考压轴题(上)	2015-01	48.00	309
高考压轴题(下)	2014-10	68.00	310

从费马到怀尔斯——费马大定理的历史	2013-10	198.00	Ⅰ
从庞加莱到佩雷尔曼——庞加莱猜想的历史	2013-10	298.00	Ⅱ
从切比雪夫到爱尔特希(上)——素数定理的初等证明	2013-07	48.00	Ⅲ
从切比雪夫到爱尔特希(下)——素数定理100年	2012-12	98.00	Ⅲ
从高斯到盖尔方特——二次域的高斯猜想	2013-10	198.00	Ⅳ
从库默尔到朗兰兹——朗兰兹猜想的历史	2014-01	98.00	Ⅴ
从比勃巴赫到德布朗斯——比勃巴赫猜想的历史	2014-02	298.00	Ⅵ
从麦比乌斯到陈省身——麦比乌斯变换与麦比乌斯带	2014-02	298.00	Ⅶ
从布尔到豪斯道夫——布尔方程与格论漫谈	2013-10	198.00	Ⅷ
从开普勒到阿诺德——三体问题的历史	2014-05	298.00	Ⅸ
从华林到华罗庚——华林问题的历史	2013-10	298.00	Ⅹ

吴振奎高等数学解题真经(概率统计卷)	2012-01	38.00	149
吴振奎高等数学解题真经(微积分卷)	2012-01	68.00	150
吴振奎高等数学解题真经(线性代数卷)	2012-01	58.00	151
钱昌本教你快乐学数学(上)	2011-12	48.00	155
钱昌本教你快乐学数学(下)	2012-03	58.00	171

第19~23届"希望杯"全国数学邀请赛试题审题要津详细评注(初一版)	2014-03	28.00	333
第19~23届"希望杯"全国数学邀请赛试题审题要津详细评注(初二、初三版)	2014-03	38.00	334
第19~23届"希望杯"全国数学邀请赛试题审题要津详细评注(高一版)	2014-03	28.00	335
第19~23届"希望杯"全国数学邀请赛试题审题要津详细评注(高二版)	2014-03	38.00	336
第19~25届"希望杯"全国数学邀请赛试题审题要津详细评注(初一版)	2015-01	38.00	416
第19~25届"希望杯"全国数学邀请赛试题审题要津详细评注(初二、初三版)	2015-01	58.00	417
第19~25届"希望杯"全国数学邀请赛试题审题要津详细评注(高一版)	2015-01	48.00	418
第19~25届"希望杯"全国数学邀请赛试题审题要津详细评注(高二版)	2015-01	48.00	419

高等数学解题全攻略(上卷)	2013-06	58.00	252
高等数学解题全攻略(下卷)	2013-06	58.00	253
高等数学复习纲要	2014-01	18.00	384

哈尔滨工业大学出版社刘培杰数学工作室
已出版(即将出版)图书目录

书　　名	出版时间	定　价	编号
三角函数	2014-01	38.00	311
不等式	2014-01	38.00	312
数列	2014-01	38.00	313
方程	2014-01	28.00	314
排列和组合	2014-01	28.00	315
极限与导数	2014-01	28.00	316
向量	2014-09	38.00	317
复数及其应用	2014-08	28.00	318
函数	2014-01	38.00	319
集合	即将出版		320
直线与平面	2014-01	28.00	321
立体几何	2014-04	28.00	322
解三角形	即将出版		323
直线与圆	2014-01	28.00	324
圆锥曲线	2014-01	38.00	325
解题通法(一)	2014-07	38.00	326
解题通法(二)	2014-07	38.00	327
解题通法(三)	2014-05	38.00	328
概率与统计	2014-01	28.00	329
信息迁移与算法	即将出版		330
物理奥林匹克竞赛大题典——力学卷	2014-11	48.00	405
物理奥林匹克竞赛大题典——热学卷	2014-04	28.00	339
物理奥林匹克竞赛大题典——电磁学卷	2015-07	48.00	406
物理奥林匹克竞赛大题典——光学与近代物理卷	2014-06	28.00	345
历届中国东南地区数学奥林匹克试题集(2004～2012)	2014-06	18.00	346
历届中国西部地区数学奥林匹克试题集(2001～2012)	2014-07	18.00	347
历届中国女子数学奥林匹克试题集(2002～2012)	2014-08	18.00	348
美国高中数学竞赛五十讲. 第1卷(英文)	2014-08	28.00	357
美国高中数学竞赛五十讲. 第2卷(英文)	2014-08	28.00	358
美国高中数学竞赛五十讲. 第3卷(英文)	2014-09	28.00	359
美国高中数学竞赛五十讲. 第4卷(英文)	2014-09	28.00	360
美国高中数学竞赛五十讲. 第5卷(英文)	2014-10	28.00	361
美国高中数学竞赛五十讲. 第6卷(英文)	2014-11	28.00	362
美国高中数学竞赛五十讲. 第7卷(英文)	2014-12	28.00	363
美国高中数学竞赛五十讲. 第8卷(英文)	2015-01	28.00	364
美国高中数学竞赛五十讲. 第9卷(英文)	2015-01	28.00	365
美国高中数学竞赛五十讲. 第10卷(英文)	2015-02	38.00	366
IMO 50年. 第1卷(1959-1963)	2014-11	28.00	377
IMO 50年. 第2卷(1964-1968)	2014-11	28.00	378
IMO 50年. 第3卷(1969-1973)	2014-09	28.00	379
IMO 50年. 第4卷(1974-1978)	即将出版		380
IMO 50年. 第5卷(1979-1984)	2015-04	38.00	381
IMO 50年. 第6卷(1985-1989)	2015-04	58.00	382
IMO 50年. 第7卷(1990-1994)	2016-01	48.00	383
IMO 50年. 第8卷(1995-1999)	即将出版		384
IMO 50年. 第9卷(2000-2004)	2015-04	58.00	385
IMO 50年. 第10卷(2005-2008)	即将出版		386

哈尔滨工业大学出版社刘培杰数学工作室
已出版(即将出版)图书目录

书　名	出版时间	定　价	编号
历届美国大学生数学竞赛试题集. 第一卷(1938—1949)	2015-01	28.00	397
历届美国大学生数学竞赛试题集. 第二卷(1950—1959)	2015-01	28.00	398
历届美国大学生数学竞赛试题集. 第三卷(1960—1969)	2015-01	28.00	399
历届美国大学生数学竞赛试题集. 第四卷(1970—1979)	2015-01	18.00	400
历届美国大学生数学竞赛试题集. 第五卷(1980—1989)	2015-01	28.00	401
历届美国大学生数学竞赛试题集. 第六卷(1990—1999)	2015-01	28.00	402
历届美国大学生数学竞赛试题集. 第七卷(2000—2009)	2015-08	18.00	403
历届美国大学生数学竞赛试题集. 第八卷(2010—2012)	2015-01	18.00	404
新课标高考数学创新题解题诀窍:总论	2014-09	28.00	372
新课标高考数学创新题解题诀窍:必修1~5分册	2014-08	38.00	373
新课标高考数学创新题解题诀窍:选修2-1,2-2,1-1,1-2分册	2014-09	38.00	374
新课标高考数学创新题解题诀窍:选修2-3,4-4,4-5分册	2014-09	18.00	375
全国重点大学自主招生英文数学试题全攻略:词汇卷	2015-07	48.00	410
全国重点大学自主招生英文数学试题全攻略:概念卷	2015-01	28.00	411
全国重点大学自主招生英文数学试题全攻略:文章选读卷(上)	即将出版		412
全国重点大学自主招生英文数学试题全攻略:文章选读卷(下)	即将出版		413
全国重点大学自主招生英文数学试题全攻略:试题卷	2015-07	38.00	414
全国重点大学自主招生英文数学试题全攻略:名著欣赏卷	即将出版		415
数学物理大百科全书. 第1卷	2016-01	418.00	508
数学物理大百科全书. 第2卷	2016-01	408.00	509
数学物理大百科全书. 第3卷	2016-01	396.00	510
数学物理大百科全书. 第4卷	2016-01	408.00	511
数学物理大百科全书. 第5卷	2016-01	368.00	512
劳埃德数学趣题大全. 题目卷. 1:英文	2016-01	18.00	516
劳埃德数学趣题大全. 题目卷. 2:英文	2016-01	18.00	517
劳埃德数学趣题大全. 题目卷. 3:英文	2016-01	18.00	518
劳埃德数学趣题大全. 题目卷. 4:英文	2016-01	18.00	519
劳埃德数学趣题大全. 题目卷. 5:英文	2016-01	18.00	520
劳埃德数学趣题大全. 答案卷:英文	2016-01	18.00	521
李成章教练奥数笔记. 第1卷	2016-01	48.00	522
李成章教练奥数笔记. 第2卷	2016-01	48.00	523
李成章教练奥数笔记. 第3卷	2016-01	38.00	524
李成章教练奥数笔记. 第4卷	2016-01	38.00	525
李成章教练奥数笔记. 第5卷	2016-01	38.00	526
李成章教练奥数笔记. 第6卷	2016-01	38.00	527
李成章教练奥数笔记. 第7卷	2016-01	38.00	528
李成章教练奥数笔记. 第8卷	2016-01	48.00	529
李成章教练奥数笔记. 第9卷	2016-01	28.00	530

哈尔滨工业大学出版社刘培杰数学工作室
已出版(即将出版)图书目录

书　　名	出版时间	定　价	编号
zeta 函数,q-zeta 函数,相伴级数与积分	2015-08	88.00	513
微分形式:理论与练习	2015-08	58.00	514
离散与微分包含的逼近和优化	2015-08	58.00	515
艾伦·图灵:他的工作与影响	2016-01	98.00	560
测度理论概率导论,第2版	2016-01	88.00	561
带有潜在故障恢复系统的半马尔柯夫模型控制	2016-01	98.00	562
数学分析原理	2016-01	88.00	563
随机偏微分方程的有效动力学	2016-01	88.00	564
图的谱半径	2016-01	58.00	565
量子机器学习中数据挖掘的量子计算方法	2016-01	98.00	566
量子物理的非常规方法	2016-01	118.00	567
运输过程的统一非局部理论:广义波尔兹曼物理动力学,第2版	2016-01	198.00	568
量子力学与经典力学之间的联系在原子、分子及电动力学系统建模中的应用	2016-01	58.00	569

联系地址:哈尔滨市南岗区复华四道街10号　哈尔滨工业大学出版社刘培杰数学工作室
网　　址:http://lpj.hit.edu.cn/
邮　　编:150006
联系电话:0451-86281378　　13904613167
E-mail:lpj1378@163.com