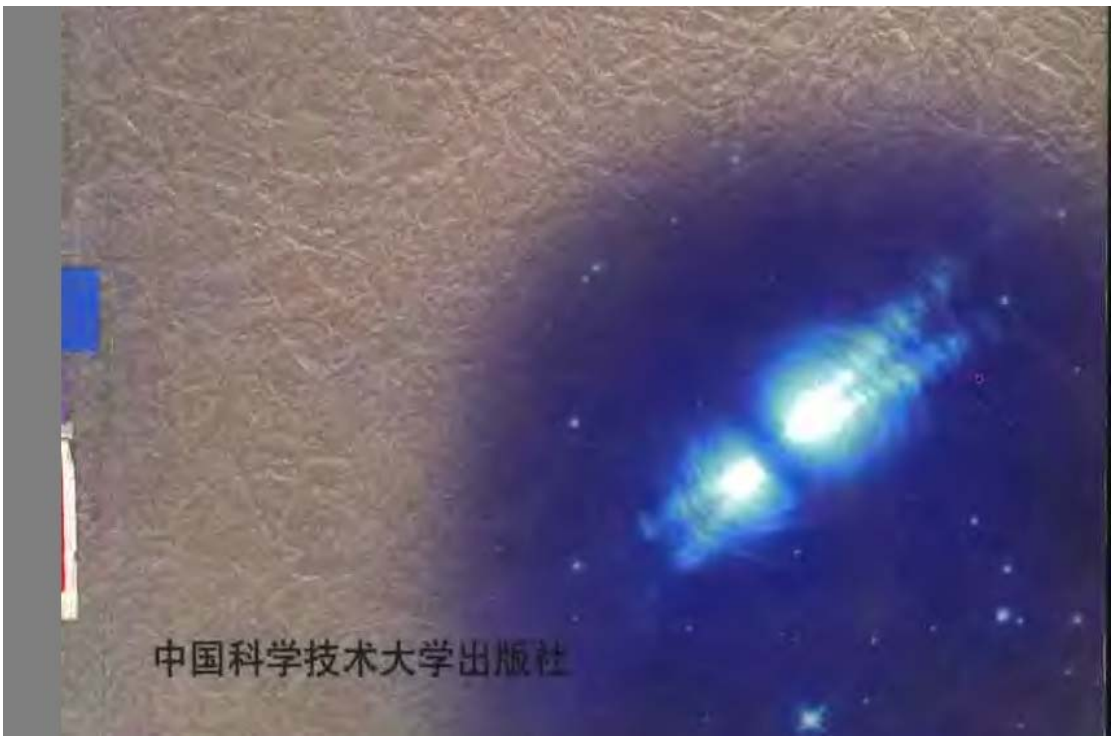

理论物理教程之三
LIANG ZI LI XUE
尹鸿钧 编著
量子力学


中国科学技术大学出版社

理论物理教程之三

量子力学

尹鸿钧　编著

中国科学技术大学出版社
1999·10

图书在版编目(CIP)数据

量子力学/尹鸿钧编著. —合肥:中国科学技术大学出版社,1999.8
ISBN 7-312-01112-8

Ⅰ.量… Ⅱ.尹… Ⅲ.量子力学 Ⅳ.0413.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 16537 号

中国科学技术大学出版社出版发行
(安徽省合肥市金寨路 96 号,230026)
中国科学技术大学印刷厂印刷
全国新华书店经销

开本:850×1168/32 印张:22.25 字数:570 千
1999 年 10 月第 1 版 1999 年 10 月第 1 次印刷
印数:1—3000 册
ISBN 7-312-01112-8/O・227 定价:23.00 元

前　言

本书是在作者为物理系及相关专业本科生和研究生讲授量子力学讲稿基础上补充修改而形成的。在教育部"面向21世纪教学内容和课程体系改革计划"立项项目(编号02－5－15)的支持下，作为改革项目的阶段性成果，我校编写了理论物理教程丛书，本书是其中一册。

量子力学是物理专业及相关专业的一门重要基础理论课程，它对学生的基础训练和科学素质的培养有着重要的地位和作用。根据我校多年的教学实践经验，考虑到现代科学发展的状况，并且根据基础课程的性质、需要和可能，本书编写中注重了下述两个方面：

1. 注重基本概念、基本原理和基本方法的讲述，使学生概念清晰、原理明确，理论框架能掌握，方法能运用，内容上也尽可能反映学科的新进展。

鉴于量子力学若干基本概念和基本原理在学生首次遇到时，往往出现某些不适应，量子力学基本原理又有多种等效的表述形式，本书根据编者多年教学实践经验，选择了波动力学的表述方式引入基本原理，尔后给出矩阵力学以及正则量子化和路径积分量子化等效形式。在讲授中注意若干基本概念和原理的扩展和应用，适当介绍了诸如B－A实验、中子干涉和衍射、Landau坍缩、密度矩阵、相干态、动力学相因子和拓扑相因子、Berry位相、Casimir效应、Glauber近似、扭曲波近似、散射的形式理论、转动算符、Hartree-Fock近似、手征对称性、Bogoliubov近似二次量子化等内容。还在第8章专就量子力学的若干争论和近年来一些研究进展中的几个方面作了简略介绍，即量子测量，量子非局域性，量子非

线性 Schrodinger 方程，量子计算和量子编码，其中包括 EPR 佯谬，量子测量的精度极限，量子 Zeno 效应；量子力学的隐参量理论，Bell 不等式，量子非局域性和纠缠态，S-Cat 态；量子孤粒子；量子计算和量子计算机，克服消相干效应，量子纠错和防错码，量子不可克隆定理等。这些都冠以 * 号，并列出有关参考文献，以使有余力的学生能进一步掌握基本原理和方法，尽快步入学科前沿。

根据编者教学实践经验，去掉打 * 号部分，教学内容可在 3—4 学分课(60—80 学时)中完成，加上扩展部分也可在 4—6 学分课中完成。

2. 注重培养学生运用量子力学的能力。

本书第 1—7 章共选了近 200 个习题。这些习题可编组为 10—12 个习题单元，亦可采用“习题导引法”，充分发挥学生在部分章节的自学能力，采用这样的方法有助于课程教学方法的改革实验。第 8 章列出了参考阅读文献 40 余篇，亦可采用学生阅读文献后的讨论班形式来进行教学。

理论物理的正确概念是要通过大量计算才能真正掌握，要加强学生计算和思考不断交互深化的过程。

本书编写过程中，得到阮图南、程福臻、郭光灿、张泰永、朱栋培、井思聪、张永德等各位教授的指教、帮助和支持，编者表示真挚地感谢。

由于编者水平所限，本书在取材上、内容的科学性上、叙述形式的方法上，错误和不妥之处定会很多，真诚希望得到批评和指教。

尹鸿钧

1998 年冬于科大

目　录

第一章　微观世界的量子本性……（1）

1.1　经典物理中的粒子和波 ……（1）

1.2　光的波粒二象性 ……（2）

1.2.1　黑体辐射和 Planck 量子论 ……（2）

1.2.2　光电效应和光量子关系 ……（5）

1.2.3　Compton 效应和光子与自由电子的散射 ……（8）

1.3　氢原子光谱和原子能级 ……（11）

1.4　微观粒子的波粒二象性和 de-Broglie 关系式 ……（15）

1.4.1　de-Broglie 假设和 de-Broglie 关系式 ……（15）

1.4.2　电子衍射实验 ……（15）

1.4.3　极弱强度电子束的电子衍射实验 ……（18）

*1.4.4　Bohm-Aharanov 效应 ……（18）

*1.4.5　中子的干涉和衍射实验 ……（20）

1.5　波粒二象性和测不准关系 ……（22）

1.5.1　轨道图象不适用于微观粒子 ……（22）

1.5.2　de-Broglie 波包和测不准关系 ……（23）

习题……（28）

第二章　波函数与 Schrödinger 方程 ……（30）

2.1　波函数及其统计解释 ……（30）

2.1.1　波函数和 Born 的几率解释 ……（30）

2.1.2　态函数的基本性质 ……（32）

2.1.3　坐标与坐标函数的平均值 ……（36）

2.1.4　状态迭加原理 ……（36）

2.1.5　动量波函数与动量几率 ……（38）

2.2 Schrödinger 方程 …… (40)
2.2.1 态随时间的变化,Schrödinger 方程 …… (40)
2.2.2 几率流密度和粒子数守恒 …… (44)
2.2.3 定态 Schrödinger 方程 …… (47)
2.3 一维势阱和势垒 …… (49)
2.3.1 一维无限深势阱 …… (49)
2.3.2 一维势垒和隧道效应 …… (53)
*2.4 一维周期性势场中的运动 …… (60)
*2.4.1 Bloch 定理 …… (62)
*2.4.2 能带结构和 Brillouin 区 …… (63)
2.5 线性谐振子 …… (65)
2.5.1 线性谐振子能级 …… (68)
2.5.2 谐振子定态波函数 …… (70)
2.6 一维定态问题的一般讨论 …… (73)
2.6.1 一维定态波函数解与 $E-V(x)$ 的关系 …… (73)
*2.6.2 一维 Schrödinger 方程的 Wronskian 行列式 ……
…… (75)
*2.6.3 一些重要的可严格求解的一维势场 …… (80)

习题 …… (82)

第三章 力学量的算符表示与表象理论 …… (88)
3.1 力学量的算符表示 …… (88)
3.1.1 力学量算符表示的引入 …… (88)
3.1.2 力学量算符的本征值与本征函数 …… (92)
3.1.3 力学量算符对易的物理意义 …… (97)
3.2 几个常用力学量算符 …… (102)
3.2.1 坐标算符和动量算符 …… (102)
3.2.2 轨道角动量算符 …… (106)
3.2.3 Hamilton 算符 …… (116)
3.2.4 宇称算符 …… (119)

3.3 粒子在辏力场中的运动、氢原子…… (122)
3.3.1 辏力场中粒子运动的一般特性 …… (122)
3.3.2 电子在 Colomb 场中的运动 …… (127)
3.3.3 氢原子结构 …… (132)
*3.3.4 三维 Schrödinger 方程的一般讨论、
Landau 坍缩、三维可解势 …… (139)
3.4 力学量随时间的变化和守恒定律 …… (149)
3.4.1 力学量随时间的变化 …… (149)
3.4.2 运动积分与守恒量 …… (150)
*3.4.3 对称性和守恒定律 …… (151)
*3.4.4 Virial 定理 …… (155)
3.5 态与力学量的表象 …… (156)
3.5.1 态的表象 …… (156)
3.5.2 算符的表象 …… (161)
3.5.3 Dirac 符号 …… (165)
3.5.4 幺正变换 …… (168)
3.5.5 Schrödinger 表象、Heisenbeeg 表象、
相互作用表象 …… (173)
3.5.6 粒子数表象下的线性谐振子 …… (179)
*3.5.7 密度矩阵 …… (183)
*3.6 量子力学的形式体系 …… (190)
*3.6.1 数学基础,Hilbert 空间 …… (190)
*3.6.2 量子力学的公理表述 …… (196)
*3.6.3 Schwinger 作用原理和 Lagrange 形式的量子化 …
…… (198)
*3.6.4 Feynmann 路径积分量子化形式 …… (203)
*3.6.5 量子力学的多时形式和非惯性系中的量子力学……
…… (206)
*3.7 相干态、正则相干态和压缩态…… (211)

* 3.7.1 相干态的引入及其性质 …… (212)
* 3.7.2 相干态是最小测不准态 …… (215)
* 3.7.3 相干态中的粒子数起伏 …… (217)
* 3.7.4 相干态的位相特性 …… (219)
* 3.7.5 相干态随时间演化中的稳定性与表象变换 … (221)
* 3.7.6 正则相干态和压缩相干态 …… (224)
习题 …… (228)
第四章 微扰理论 …… (235)
4.1 非简并定态微扰理论 …… (235)
4.1.1 非简并定态微扰理论 …… (235)
* 4.1.2 Lennard-Jones 微扰理论 …… (241)
4.1.3 非简并定态微扰论的应用示例 …… (244)
4.2 简并情况下的微扰理论 …… (256)
4.2.1 简并情况下的微扰理论 …… (256)
4.2.2 自由电子近似 …… (260)
4.2.3 氢原子的一级 Stark 效应 …… (265)
4.3 变分法(Ritz 方法) …… (269)
4.3.1 变分法 …… (269)
4.3.2 氦原子基态 …… (271)
4.4 含时微扰理论与跃迁几率 …… (274)
4.4.1 含时微扰理论 …… (274)
4.4.2 跃迁几率、Fermi 黄金规则 …… (277)
4.5 光的发射与吸收 …… (283)
4.5.1 Einstein 的发射和吸收系数 …… (284)
4.5.2 用含时微扰理论计算发射和吸收系数 …… (285)
4.5.3 偶极辐射的选择定则 …… (292)
* 4.5.4 动力学相因子和拓扑相因子、Berry 位相 …… (294)
* 4.5.5 Casimir 效应、辐射场的真空能量 …… (304)
4.6 量子散射理论 …… (306)

4.6.1 散射截面和散射振幅 …… (307)
4.6.2 Born 近似 …… (312)
4.6.3 WKB 近似 …… (319)
* 4.6.4 Glauber 近似 …… (322)
4.6.5 分波法 …… (326)
4.6.6 散射过程和量子跃迁 …… (333)
* 4.6.7 散射的形式理论,T 矩阵和 S 矩阵 …… (335)
* 4.6.8 多种相互作用下的散射、扭曲波近似 …… (344)
习题 …… (347)
第五章 自旋与全同粒子 …… (355)
5.1 电子自旋 …… (355)
5.1.1 电子自旋存在的实验依据 …… (335)
5.1.2 电子的自旋算符和自旋波函数 …… (358)
5.1.3 Pauli 方程 …… (363)
5.2 角动量的耦合 …… (367)
5.2.1 角动量的一般性质 …… (367)
5.2.2 两个角动量的耦合 …… (372)
5.2.3 转动算符、C-G 系数的某些特征 …… (376)
5.3 原子能级与光谱的精细结构、Zeeman 效应 …… (382)
5.3.1 原子能级与光谱的精细结构 …… (383)
5.3.2 Zeeman 效应 …… (387)
5.4 粒子全同性原理 …… (395)
5.4.1 多体系的状态与 Schrödinger 方程 …… (395)
5.4.2 全同性原理 …… (397)
5.4.3 Pauli 原理 …… (400)
5.4.4 元素周期律 …… (404)
5.5 氦原子、正氦与仲氦、交换能 …… (405)
5.6 氢分子与化学键 …… (410)
5.6.1 化学键 …… (410)

5.6.2 氢分子、原子轨道法和分子轨道法 …… (411)
5.6.3 Van-der Weals 作用 …… (420)
5.6.4 自洽场方法、Hartree-Fock 近似 …… (421)
*5.6.5 Thomas-Fermi 模型 …… (424)
习题 …… (428)
第六章 相对论性量子力学 …… (439)
6.1 Klein-Gordon 方程 …… (440)
6.1.1 K-G 方程的建立 …… (440)
6.1.2 负能和荷流矢量 …… (441)
6.1.3 K-G 方程的平面波解 …… (445)
6.1.4 非相对论极限下的 K-G 方程 …… (447)
6.2 Dirac 方程 …… (449)
6.2.1 Dirac 方程的建立 …… (449)
6.2.2 γ 矩阵的性质 …… (452)
6.2.3 Dirac 方程的不变性 …… (453)
6.2.4 Dirac 方程的平面波解 …… (457)
*6.2.5 中微子二分量理论、手征对称性和
无质量 Dirac 粒子 …… (464)
6.2.6 非相对论极限下的 Dirac 方程、Klein 佯谬 … (468)
*6.2.7 Dirac 方程的二次形式及其 Volkov 解
和 Landau 解 …… (477)
6.2.8 氢原子光谱的精细结构 …… (481)
*6.2.9 口袋模型 …… (489)
习题 …… (495)
第七章 二次量子化方法和场的量子化基础 …… (498)
7.1 Bose 子系统的二次量子化方法 …… (498)
7.1.1 粒子数表象、Bose 子的产生和湮灭算符 …… (498)
7.1.2 Bose 子体系算符的表达式 …… (505)
*7.1.3 Φ 场观点下的二次量子化方法 …… (511)

7.2 Fermi 子系统的二次量子化方法 …… (512)
7.2.1 粒子数表象、Fermi 子的产生和湮灭算符 …… (512)
7.2.2 Fermi 子体系算符的表达式 …… (516)
*7.2.3 Bogoliubov 近似二次量子化方法、超导和超流理论基础 …… (519)
*7.3 场的量子化理论基础 …… (532)
*7.3.1 标量场的量子化 …… (532)
*7.3.2 旋量场的量子化 …… (538)
*7.3.3 矢量场的量子化 …… (543)
*7.4 辐射场的量子化及其与物质的相互作用 …… (550)
*7.4.1 经典辐射场的平面波展开和多极展开 …… (550)
*7.4.2 辐射场的量子化 …… (557)
*7.4.3 Schrödinger 场与电磁场的相互作用 …… (558)
习题 …… (569)
第八章 量子力学的若干争论和近年来一些研究进展 …… (572)
*8.1 测量与波包编缩、EPR 佯谬 …… (573)
*8.1.1 测量与波包编缩 …… (573)
*8.1.1 测量与波包编缩 …… (573)
*8.1.2 EPR 佯谬 …… (579)
*8.1.3 波包编缩的实现和量子测量的精度极限 …… (584)
*8.1.4 量子 Zeno 效应 …… (589)
*8.2 量子力学的隐参量理论和 Bell 不等式，量子非定域性 …… (594)
*8.2.1 量子力学的隐参量理论 …… (594)
*8.2.2 Bell 不等式 …… (597)
*8.2.3 量子非定域性、纠缠态 …… (601)
*8.2.4 Schrödinger Cat(S—Cat)态 …… (603)
*8.3 量子非线性 Schrödinger 方程、量子孤粒子 …… (605)
*8.3.1 拓扑性和非拓扑性孤粒子 …… (605)
*8.3.2 量子非线性 Schrödinger 方程和

量子孤粒子的构造 …… (616)
*8.4 量子计算和量子编码 …… (620)
*8.4.1 量子计算和量子计算机 …… (620)
*8.4.2 克服消相干效应的实现方案 …… (628)
*8.4.3 量子编码和量子纠错与防错码 …… (635)
*8.4.4 量子不可克隆(QNC)定理 …… (640)
参考阅读文献 …… (642)
附录
Ⅰ. δ 函数 …… (645)
Ⅱ. 算符及其运算规则 …… (647)
Ⅲ. 一些常用公式 …… (651)
Ⅳ. 经典力学和经典场理论概要 …… (661)
Ⅴ. 物理常数表 …… (675)
习题参考答案 …… (676)
主要参考文献 …… (696)

第一章 微观世界的量子本性

本章通过微观世界的若干基本实验，揭示微观粒子的量子本性——波粒二象性，为量子力学的建立提供实验和概念的基础.

1.1 经典物理中的粒子和波

微观世界量子本性的探索过程，一方面揭示了经典物理的概念和规律的局限性和不适用性，必须在新的实验事实基础上建立新的概念和理论；而另一方面新的概念和理论又是在经典物理的发展历史基础上探索的，这就必然要借用某些熟习的经典概念的某些侧面，在新的高度上予以改造，作为某种表达形式，因此我们首先叙述经典物理中的粒子和波.

经典物理对自然界所形成的基本物理图像中有两类物理体系：一类是实物粒子，另一类是相互作用场(波). 经典粒子是以同时确定的坐标和动量来描述其运动状态，粒子的运动遵从经典力学规律，在运动过程中具有确定严格的轨道，粒子的能量、动量在

粒子限度的空间小区域集中，当其与其它物理体系作用时，只与粒子所在处的体系相互作用，并遵从能量、动量的单个交换传递过程，其典型物理过程是粒子的碰撞；因此，**“定域”（集中、单个交换能量和动量）是粒子性运动的特征**. 经典波动则是以场量，如振幅、相位、波长或频率、能量及动量密度来描述其运动状态，遵从经典波动方程，波的能量和动量周期性地分布于波所传播的空间而不集中于空间一点，即波的能量、动量是空间广延的，波与其它物理体系相互作用时，可同时与波所广延空间内的所有物理体系相互作用，且其能量可连续改变或交换，波满足迭加原理，干涉、衍射为

其所特有的物理现象，其典型物理过程是光的干涉和衍射，因此，**“非定域”（广延、连续交换能量和动量）是波动性运动的特征**.

在经典物理中，粒子和波各为一类宏观体系所呈现，反映着两类对象、两种现象、两种物质运动形态，其运动特征是不相容的，即具有粒子性运动的物质不会具有波动性；反之具有波动性运动的物质不会具有粒子性.

以下叙述的微观世界的若干基本实验揭示：电磁场（波）既具有波动性又具有粒子性；实物粒子既具有粒子性又具有波动性；**波粒二象性是微观粒子的共同属性**，必须承认微观粒子的这一量子本性.

1.2 光的波粒二象性、光子

19 世纪 Maxwell 提出光的电磁波理论，成功地解释了有关光的传播性质的实验现象，光是电磁波的认识被人们所肯定. 作为非定域的光波，干涉、衍射、偏振等为其所特有的典型现象. 19 世纪末到 20 世纪初，从研究光的传播性质进展到研究光与物体相互作

用，即光的辐射、吸收特性，诸如黑体辐射、光电效应等等，这些实验揭示出光的波动理论不能解释这些现象，必须承认光除具有波动性外还具有粒子性.

1.2.1 黑体辐射和 Planck 量子论

若一个物体能够全部吸收投射于它的电磁辐射而无反射，这种物体就称为(绝对)黑体. 一个由物质壁组成的空腔体就可视为一个黑体，因为一旦光线通过小孔射入空腔后，就很难再通过小孔反射出来. 组成腔壁的原子发射电磁辐射，同时这些原子也吸收腔壁其它原子的辐射，电磁辐射场充满全部腔体. 当空腔与其内部辐射场处于平衡状态时，腔壁单位面积由原子所发射的能量与它所吸收的能量相等，从而使腔体内辐射场恒定. 黑体辐射规律的实验

研究表明，在平衡状态即黑体处于某一确定绝对温度 T 下，腔体内辐射能量密度 $\rho(\nu)$ 按频率 ν 的分布如图 1.1 所示，其中 $\rho(\nu)d\nu$ 为频率为 ν 至 $\nu+d\nu$ 的辐射能量. $\rho(\nu)-\nu$ 的实验曲线表明，腔内电磁辐射具有确定的能量分布，曲线的形状和位置仅与腔体的 T 有关，而与空腔的形状及其组成的物质无关；在确定 T 下 $\rho(\nu)$ 在某一确定频率有分布极大，且随 T 的下降 $\rho(\nu)$ 的极大也下降，这恰是随温度变化辐射体颜色变化的原因.

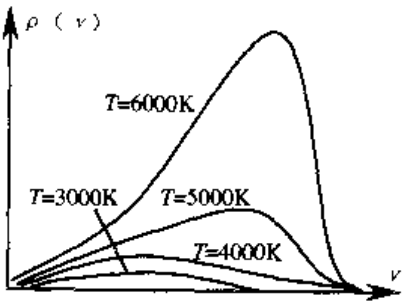


图 1.1 黑体辐射的 $\rho(\nu)-\nu$ 实验曲线

19 世纪末，许多物理学家试图在经典物理有关电磁辐射机制及其与辐射场热平衡的分析基础上，从理论上导出与实验观测曲线符合的 $\rho(\nu)$ 表达式，但都归于失败. 实践要求寻求新的理论，它成为量子物理的开端.

1900 年 Planck 提出有关**电磁振子能量量子化**的假设，并应用热平衡态的分析，得到了精确符合黑体辐射实验曲线的 $\rho(\nu)$ 表

达式. Planck 考虑到，组成黑体腔壁的各个原子可视为一些很小的电磁振子；这些振子可以向空腔辐射电磁能量，也可以从空腔中吸收电磁能量；所谓平衡态即腔壁原子能量与辐射场电磁能量的平衡；由于实验的 $\rho(\nu)$ 曲线与黑体组成的物质无关，可选取最简单的具有一定本征(因有)频率的电磁振子来代表腔壁原子，其辐射和吸收电磁能量的过程就是振子能量变化的过程. 于是 Planck 提出下述基本假定：

1. **振子能量量子化**. 一个本征频率为 ν 的振子的能量不是任意可取值的，而只能取一系列分立值之一：

$$E_n = n\varepsilon_0 = nh\nu, \quad n = 0,1,2,\cdots. \tag{1.2.1}$$

其中 $\varepsilon_0 = h\nu$ 称为能量子，它与 ν 成比例；h 为一比例常量，称为

Planck 常量；n 为正整数，称为量子数，若设振子最低能量为零，则 $n=0,1,2,\cdots$. 即振子能量是量子化的.

2. **振子能量变化时辐射或吸收能量子. 振子只能从它的某个量子能态改变到另一个量子能态、并同时辐射或吸收能量子**，即有

$$\Delta E = E_{n'} - E_n = (n' - n)h\nu, \tag{1.2.2}$$

当 n 只改变一个单位时 $\Delta E = E_{n+1} - E_n = h\nu$.

基于上述假设，Planck 从理论上导出了 $\rho(\nu)$ 的表达式

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}, \tag{1.2.3}$$

其中 k 为 Boltzmann 常量，c 为真空中光速，T 为绝对温度. 该式精确地与 $\rho(\nu)$ 的实验曲线相符，并被接受为黑体辐射的正确表达式，称之为黑体辐射规律，而将两条基本假设称为 Planck 量子论. 由实验测定的 $\rho(\nu)$ 值及其它已知的常量又可定出 Planck 常量 h，它是物理学中最重要的基本常量之一，$h = 6.6256\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$.

Planck 量子论所提出的能量量子化的概念以及电磁波与物质作用的能量交换是一份一份进行的物理过程，这是对经典物理

观念的首次突破，也是在经典物理框架中无法理解的. 按照经典物理，振子的能量总是正比子其振幅平方的，当然总可使一给定频率的振子具有任意连续的选择能量，即振子的能量及其改变必是连续的. Planck 量子论中能量子概念在解释黑体辐射实验上的成功，表明**某些物理量的量子化是自然界的一个基本事实**. 不难看出，这里 Planck 常量 h 是一个表征着在微观世界中量子化起作用，而经典物理失效的特征量；显然，当能量 E 及其变化 ΔE 相当大，可将 h 视为趋于零，量子性不显著，这就回到宏观世界中能量及其改变可视为连续，正如在宏观世界中感觉不到质量或电荷的量子化本性一样.

取(单色)能量密度在全频范围积分可得总能量密度 ε

$$\varepsilon=\int_0^{\infty}\rho(\nu)\mathrm{d}\nu=\frac{1}{\pi^2}\left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 kT\int_0^{\infty}\frac{\xi^3\mathrm{d}\xi}{e^{\xi}-1},\quad \xi=\frac{h\nu}{kT};$$

$$=\alpha T^4,\quad \alpha=7.564\times10^{-16}\mathrm{J}\cdot\mathrm{m}^{-3}\cdot\mathrm{K}^{-4} \tag{1.2.4}$$

其中 $\hbar\equiv\frac{h}{2\pi}=1.054\times10^{-34}\mathrm{J}\cdot\mathrm{s}=6.58\times10^{-22}\mathrm{MeV}\cdot\mathrm{s}.$

这一结果称为 Stefan-Boltzmann 规律，有着广泛的应用. 还可将 $\rho(\nu)$ 改写为 $\rho(\lambda)$ 形式

$$\rho(\lambda)=\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{1}{e^{hc/kT\lambda}-1}, \tag{1.2.5}$$

引入黑体亮度 $B_\nu=\frac{c}{4\pi}\rho(\nu)$；最大亮度波长 $\lambda_{\max}$，它可由 $\rho(\lambda)$ 求极值得出

$$\lambda_{\max}=\frac{1}{5}\frac{hc}{kT}=\frac{0.29}{T}(\mathrm{cm}). \tag{1.2.6}$$

1965 年 Wilson-Pengias 观测到宇宙中存在微波背景辐射，测定表明其 $\varepsilon=4.8\times10^{-20}\mathrm{J}\cdot\mathrm{cm}^{-3}$，则 S-B 规律可知该背景辐射 $T=2.8\mathrm{K}$ 且 $\lambda_{\max}=0.1\mathrm{cm}$.

1.2.2 光电效应和光量子关系

光电效应是当光照射到金属上时，有电子从金属中逸出的现象，而逸出的电子称之为光电子. 使用如图 1.2 所示的光电效应实验装置可以测定不同频率 ν 的光照射到金属正极板后，逸出光电子所具有的动能 $E_k=\frac{p^2}{2m}=eV$，其 V-ν 实验曲线表征光电效应特征，光电效应的实验研究给出下述结果：① 遏止频率 ν_{min} 限

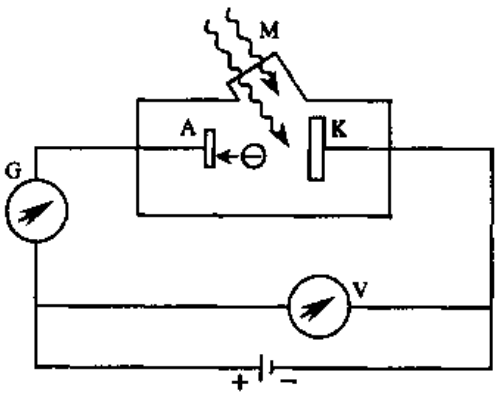


图 1.2　光电效应的实验装置

制. 只有当入射光频 $\nu\geqslant\nu_{min}$ 时，才可能有光电子发射出来，ν_{min} 与金属材料的种类有关；若入射光频 $\nu<\nu_{min}$，则不论光的强度多大（从 $1-10^7$ 强度不同的光作了实验），也不论照射时间多长，均没有光电子产生. ② 光电子的动能与光强无关. 光电子动能仅与光频有关，且成线性关系，而与光强无关. 光强只影响单位时间打出的光电子数目，且成正比. ③ 几乎不存在时间延迟. 从光照射到光电子产生所经过的时间延迟 $\Delta t<10^{-9}$s. 几乎不存在时间的滞后，气体靶更是如此，光强极弱的光也是如此.

光电效应的这些实验结果也是经典物理理论所无法解释的. 因为，按照光的电磁波理论，光电效应的物理机制只能是照在金属上的光波使金属中电子作受迫振动，当电子动能累积到足以克服金属对电子束缚能时就可逸出，从而必然是① 只要光强足够强，任何频率的光都能打出光电子来，不会存在 ν_{min} 的限制；② 光电子的能量应该依赖于光的强度而与光频无关，因为光波的平均能量只取决于其强度；③ 光电子发射要比光照开始在时间上有一滞后，Δt 约为 10^{-3}s，因为电子由光获取动能要经一段时间的累积才

能达到足够的动能.经典物理在解释光电效应的实验规律上遇到了根本性困难,必须寻求新的概念和理论.

1905 年 Einstein 发展了 Planck 量子论,提出了光量子假说,并成功地解释了光电效应的实验规律.Einstein 认为,电磁辐射不仅在被发射和吸收时以能量为 $\varepsilon_0=h\nu$ 的量子形式出现,而且以这一微粒形式在空间以速度 c 运动,这种微粒称为**光量子**或简称**光子**;**光是由光子所组成的光子流**,频率为 ν 的单色光就是一束每个光子具有能量为 $\varepsilon_0=h\nu$ 的光子流.而光电效应的物理机理则是光子与电子间碰撞过程的定域作用,满足能量守恒,电子吸收一分能量为 $h\nu$ 的光子,此能量的一部分用来克服金属表面对电子的束缚能量,即为使电子逸出金属表面所需作的逸出功 W_0;另一部分就是电子逸出金属表面后所携带的动能 E_e,即

$$h\nu = W_0 + E_e = W_0 + \frac{1}{2}mv^2, \qquad (1.2.7)$$

式中 m 为电子的质量,v 为电子逸出金属表面后的初速度,(1.2.7)式称为光电子关系式.

显然,应用 Einstein 的光子概念和光电子关系式,很容易解释光电效应的实验规律:① 当光频 ν 不够高时,光子能量 $h\nu<W_0$,电子吸收光子后仍不足以克服逸出功而成为非束缚电子,因而不能产生光电效应;产生光电效应的光频 ν 有一最小限度 ν_{min},即当 $E_e=0$ 时的最小频率 $\nu_{min}=\frac{W_0}{h}$,从而表明有遏止频率存在.② 由于对确定金属材料的极板其逸出功 W_0 一定,光电子动能 E_e(或实验测定的 eV)与入射光频 ν 成线性关系,而与光强无关;由于电子只能单个地吸收光子,而光子能量只决定于 ν,增大光强只是使光子数目增加,并不改变每个光子所具有的能量 $h\nu$,因而完全解释了光电子动能只与光频有关且成线性关系的 $V-\nu$ 曲线.③ 由于光的能量定域于一个个光子上,而并不分布于波所存在的空间,电子吸收一定的光能量是与光子定域作用性一次吸收 $h\nu$,并不需要从零开始的逐步累积,从而当光照射到金属表面时立即就可打出电子,

几乎没有时间延迟. 此外，由 $V-\nu$ 曲线的斜率 $\mathrm{tg}\alpha=\dfrac{h}{e}$，可确定 h，它与空腔辐射所确定的 h 完全一致.

Einstein 的光子假说不仅成功地解释了光电效应，还成功地解释了经典物理所不能解释的大量其它实验，诸如低温下固体比热、Compton 效应等，从而被确认为 Einstein **光子理论**.

光子不但具有确定的能量 $E=h\nu$，而且还应具有动量 $\boldsymbol{p}$. 由狭义相对论可知，以速度 v 运动的粒子的能量 E 为

$$E=\frac{m_0c^2}{(1-v^2/c^2)^{1/2}}, \tag{1.2.8}$$

其中 m_0 为粒子的静($v=0$)质量. 对光子而言 $v\equiv c$，则要求光子的静止质量 $m_{\gamma 0}=0$，现今实验上确定 $m_{\gamma 0}<10^{-60}g$. 再由相对论中能

量动量关系

$$E^2=c^2\boldsymbol{p}^2+m_0^2c^4, \tag{1.2.9}$$

可得光子能量 E 和动量 $\boldsymbol{p}$ 的关系为 $E=cp$. 因此，**光子的能量**

$$E=h\nu=\hbar\omega,\left(\hbar\equiv\frac{h}{2\pi}\right);$$

光子的动量

$$\boldsymbol{p}=p\boldsymbol{n}=\frac{h\nu}{c}\boldsymbol{n}=\frac{h}{\lambda}\boldsymbol{n}\equiv\hbar\boldsymbol{k},\left(\boldsymbol{k}\equiv\frac{2\pi}{\lambda}\boldsymbol{n}=\frac{2\pi\nu}{c}\boldsymbol{n}\text{ 称为波矢}\right),$$

即

$$\begin{cases}E=\hbar\omega,\\ \boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}.\end{cases} \tag{1.2.10}$$

该式称为 Einstein **光量子关系式**.

1.2.3 Compton 效应和光子与自由电子的散射

Compton 效应的发现进一步证实了 Einstein 的光子理论. Compton 研究了 X 射线被轻元素靶原子中的电子散射现象，发现在某一散射方向上除与入射 X 光相同波长的光之外，还有较长波长的散射光的成分，且此成分波长大小是随散射角的增大而增大.

设入射 X 光波长为 λ，散射 X 光有 λ 及 $\lambda'=\lambda+\Delta\lambda$ 成分，观测散射角为 θ，实验测定结果为

$$\Delta\lambda = 2\kappa\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad \kappa = (0.024 \pm 0.001)\text{Å}, \tag{1.2.11}$$

κ 为 $\theta=\frac{\pi}{2}$ 时的 $\Delta\lambda$，且此式对 H、C、B、Al 等元素皆成立. Compton 散射的实验装置如图 1.3 所示.

应用经典物理理论试图解释 Compton 效应也遇到根本性困难. 按照光的电磁波理论，X 光的散射是电磁波场使原子中电子作受迫振动，这时 $\nu'=\nu$，即为 $\lambda'=\lambda$，散射后电磁波的波长不会改变. Compton 应用 Einstein 光子理论，把这一散射过程视为光子与电子的碰撞过程，遵从能量和动量守恒，从理论上导出了 Compton

效应的实验规律.

对于轻元素原子靶，由于电子与核属非紧束缚，在一级近似下可考虑为光子与自由电子的散射即弹性碰撞，遵从能量和动量守恒，其碰撞过程如图 1.4 所示. 若以 $E_{\gamma_0}=h\nu$ 及 $E_\gamma=h\nu'$ 表示碰撞前后光子的能量；以 $E_{e_0}=m_0c^2$ 及 $E_e=mc^2=\frac{m_0c^2}{(1-v^2/c^2)^{1/2}}$ 表示碰

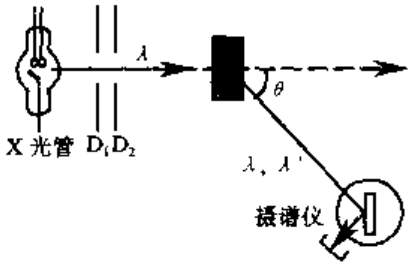


图 1.3 Compton 散射实验装置

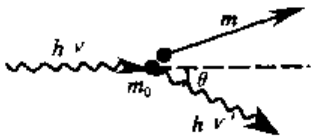


图 1.4 光子与电子的散射

撞前后电子的能量；以 $\boldsymbol{p}_{\gamma_0}=\left(\frac{h\nu}{c}\right)\boldsymbol{n}_{\gamma_0}$ 及 $\boldsymbol{p}_\gamma=\left(\frac{h\nu'}{c}\right)\boldsymbol{n}_\gamma$ 表示碰撞前后光子的动量；以 $\boldsymbol{p}_{e_0}=0$ 及 $\boldsymbol{p}_e=m\boldsymbol{V}_e$ 表示碰撞前各电子的动量，则由能量守恒和动量守恒可有

$$\begin{cases} h\nu + m_0c^2 = h\nu' + \dfrac{m_0c^2}{(1 - v^2/c^2)^{1/2}}, \\ (mv_e)^2 = \left(\dfrac{h\nu}{c}\right)^2 + \left(\dfrac{h\nu'}{c}\right)^2 - 2h^2\dfrac{\nu\nu'}{c^2}\cos\theta. \end{cases} \tag{1.2.12}$$

求解(1.2.12)方程可得

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 2\frac{h}{m_0c}\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right), \qquad \kappa \equiv \frac{h}{m_0c} = 0.0242\text{Å}, \tag{1.2.13}$$

该式表明，理论给出的波长移动与实验测定完全一致，且 $\Delta\lambda$ 并不依赖于入射 X 光波长. 这一理论分析是取电子处于非紧束缚的近似，即可视为光子与电子碰撞，而电子视为自由电子的情况，当然这只对轻元素靶原子的电子或一般原子的外层电子才精确. 考虑

到散射物质的内层紧束缚电子，一般不再能视为自由电子，光子将不是与电子，而是与整个原子交换能量和动量；但原子质量远大于电子质量，光子一般不会将能量动量传递给原子，从而入射 ν 散射后将不改变，这就是在散射方向上观察到入射 λ 的原因. Compton 效应是高能光子被低能电子散射时，高能光子把一部分能量给予电子，变成低能光子，从而使光子的 ν 变小，λ 变大；若与低能光子散射的是高能电子，则电子也可将其部分能量给予光子，从而使光子能量变大，ν 变大，λ 变小，这种过程称之为反 Compton 效应，由此产生的辐射称之为反 Compton 辐射，在高能粒子物理、同步辐射、天体物理、星系核的反射线等方面有着重要应用.

Planck 和 Einstein 的理论揭示了光的粒子特性，但并不否定光的波动特性，后者早已被光的干涉或衍射等实验事实所证实，因此光既具有粒子性又具有波动性，光的全面本性是波粒二象性，称之为**光的量子本性**. Einstein 光量子关系式给出了光的粒子性(E、$\boldsymbol{p}$)与波动性(ω、$\boldsymbol{k}$)之间的联系. 从光的干涉和衍散的实验事实出发，其亮纹必是光波强度大或光子到达数目多的区域，因此又可建立光波强度和光子数密度的联系，这是光的波粒二象性之间的又

一联系.

由 Einstein 光量子关系式不难得出对整个电磁波谱各波段其相应的光子特征，如米波 $\lambda\sim 1\text{m}$，$\nu\sim 10^{8}\text{Hz}$，其光子能量为 $\varepsilon\sim 10^{-6}$ eV；毫米波 $\lambda\sim 10^{-3}\text{m}$，$\nu\sim 10^{11}\text{Hz}$，$\varepsilon\sim 10^{-3}\text{eV}$；微波 $\lambda\sim 10^{-6}\text{m}$，$\nu\sim 10^{14}\text{Hz}$，$\varepsilon\sim 1\text{eV}$；X 光 $\lambda\sim 1\text{Å}$，$\nu\sim 10^{18}\text{Hz}$，$\varepsilon\sim 10^{4}\text{eV}$；$\gamma$ 射线 $\lambda\sim 10^{-13}\text{m}$，$\nu\sim 10^{21}\text{Hz}$，$\varepsilon\sim 10\text{MeV}$，等等. 因此，当观察着眼于宏观平均效果，即在研究光的传播特性时，波动性显著，其相应光子能量很小 $\varepsilon\ll\text{eV}$；当观察着眼于微观结构，即在研究光和物质相互作用特征时，粒子性显著，其相应光子能量 $\varepsilon\sim\text{eV}-\text{MeV}$.

通过对光的量子本性的研究，对电磁波场与荷电粒子的作用，可以形象地用其光子 γ 的交换来表征其能量动量的传递，因此，对电磁相互作用这一基本相互作用可以用光子交换给予物理图像.

图 1.5 给出两荷电粒子电磁作用以光子交换过程来表征. 其中 γ 表示光子，它从荷电粒子 e_1 转移能量动量到另一荷电粒子 e_2，A、B 称为相互作用顶点，遵从能量动量守恒，这样的相互作用图像由 Feymann 引入，称为 Feymann 图，在量子场论中有严格的定义.

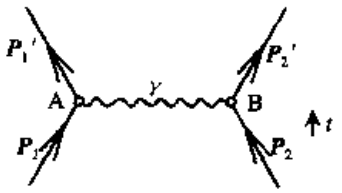


图 1.5 电磁作用的光子交换过程

1.3 氢原子光谱和原子能级

经典物理在原子结构问题上也遇到根本性的困难.

从物理、化学等各方面已知，原子是一个非常稳定的系统. 每种元素的原子在一定条件下都能发射或吸收光，利用光谱仪或分光仪，可测定原子所发射光的频率和强度分布，称之为原子发射光谱；也可用一束光照射原子，测定哪些频率的光被原子所吸收，称之为原子吸收光谱. 光谱(原子或分子)有连续光谱和分立(线)光

谱；也可用一束光照射原子，测定哪些频率的光被原子所吸收，称之为原子吸收光谱. 光谱(原子或分子)有连续光谱和分立(线)光谱两种，实验表明，各种原子都有其特定的线光谱组成的线系，而且吸收光谱也总是包含在发射光谱线系中. 氢原子是最简单的原子，氢原子光谱也是最早被研究的，它由许多线光谱线系所组成. Balmer 总结了氢原子各分立谱线频率 ν 所满足的经验公式为：

$$\nu = R_H c\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) \equiv T(n') - T(n),$$

$$n' = 1,2,3,\cdots;\quad n = 2,3,4,\cdots;\quad n > n' \quad (1.3.1)$$

该式称为 Balmer 公式，其中 R_H 为 Rydberg 常量，其实验值为 $R_H = 1.0968\times10^7\mathrm{m}^{-1}$. ν 也可写为两整数函数 T 之差，T 称为光谱项. 不难看出，若光谱中有频率为

$$\nu_1 = T(n'_1) - T(n_1) \text{和} \nu_2 = T(n'_2) - T(n_2)$$

的两条谱线，则常常还有频率为

$$\nu_1 + \nu_2 = [T(n'_1) + T(n'_2)] - [T(n_1) + T(n_2)]$$

或 $$|\nu_1 - \nu_2| = |[T(n'_1) - T(n'_2)] - [T(n_1) - T(n_2)]|$$

的谱线，这一结果称为 Ritz 并合原则. 对于其它元素的原子，其光谱线系具有类似特性且其组成更为复杂. 由于每种原子都有其特定的光谱，光谱线必然反映着原子的内部特征，光谱项也一定与原子内部运动的性质相关. 经典物理是无法解释有关原子结构及其光谱规律的：

① 经典物理无法解释原子的稳定性. 自 1911 年 Rutherford 在其 α 粒子散射实验基础上提出原子的有核模型之后，原子中电子如何绕原子核运动而形成稳定的原子模型是与经典物理规律尖锐矛盾的. 根据经典电动力学，电子绕核运动是加速运动，将不断以辐射形式发射电磁波，电子的能量逐渐减小，其运动轨道的半径也将不断减小，最终电子将落到原子核处，因此就不可能有一个稳定的原子模型.

② 绕核旋转电子所产生的辐射，其频率 ν 应是连续分布的，这是因为辐射电磁波的 ν 应取决于电子旋转运动的周期，当电子能量连续减小时，其运动周期也连续改变，从而必将得到连续光

谱，这与原子的线光谱显然不符.

③ 按照经典理论，无论如何复杂的周期运动系统，其辐射的电磁波一定可分解为基频和谐波，其谐波频率 ν 为基频 ν_0 的整数倍. 因此，若一体系发射出频率为 ν_0 的波，则它也可能发射出各种频率是 ν_0 整数倍频率的谐波，这不符合原子光谱的实验结果，实验证明原子光谱谱线频率分布符合并合原则.

1913 年 Bohr 在综合 Planck，Einstein 等人已发展的量子论新概念的基础上，提出了有关原子结构的 Bohr 假说，并将其应用于原子光谱规律的理论解释，从理论上导出了氢原子光谱的 Balmer 公式. Bohr 假说主要包括定态和跃迁两条假定：

1. **定态假定**. 电子在原子中并不沿着经典物理所允许的任一轨道运动，而只能沿着其中一组特殊的轨道运动. 这种特定轨道要

求满足下述量子化条件：

$$L = n\hbar, \qquad n = 1,2,3,\cdots. \tag{1.3.2}$$

即电子的轨道角动量必须是 $\hbar$ 的整数倍. 电子在这些特定轨道上运动时不辐射也不吸收，能量具有确定的数值，称为电子处于稳定状态，简称**定态**. (1.3.2)式称为 Bohr **量子化条件**.

2. **跃迁假定**. 只有当电子从某一定态跃迁到另一定态时，才能发生辐射或吸收，且辐射或吸收单个的光子，其光子能量为 $h\nu$，即

$$E_n \to E_{n'}, \quad h\nu = E_n - E_{n'}, \quad \nu = \frac{E_n}{h} - \frac{E_{n'}}{h}. \tag{1.3.2}$$

依据 Bohr 假设，容易求得氢原子所有可能的定态能量，并导出 Balmer 公式. 由于受氢核 $(+e)$ 作用的电子 $(-e)$，其 Coulomb 力和势能为

$$f_c = -\frac{e^2}{r^2} = ma, \quad a = -\frac{v^2}{r};$$

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}, \quad (mv)^2 = \frac{me^2}{r};$$

$$U_c = -\frac{e^2}{r}. \tag{1.3.3}$$

而由 Bohr 量子化条件可有

$$L = mvr = (me^2r)^{1/2} \equiv n\hbar, \quad n = 1,2,3,\cdots. \tag{1.3.4}$$

即

$$r = r_n = \frac{n^2\hbar^2}{me^2} \qquad n = 1,2,3,\cdots. \tag{1.3.5}$$

由于轨道角动量量子化，电子绕核运动的圆轨道半径也是量子化的，不同 n 对应不同的量子化定态轨道半径. 显然，若 $n=1$ 称为 Bohr 第一轨道半径 $a_1 \equiv r_1 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.528\times10^{-8}\text{cm}$，则 $r_n = n^2 r_1$，即 $r_2 = 4r_1, r_3 = 9r_1, \cdots$. 而定态能量 E 或 Hamilton 量 H 为

$$H = E = E_n = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{r} = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2},$$

$$n = 1,2,3,\cdots. \tag{1.3.6}$$

即定态能量是量子化的，称为**定态能级**，E_1 称为基态，$E_2, E_3, \cdots$ 分别称为第一激发态，第二激发态，…. 而定态跃迁为

$$\nu = \frac{E_n}{h} - \frac{E_{n'}}{h} = \frac{me^4}{4\pi^2\hbar^3}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) \equiv Rc\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right),$$

$$n' = 1,2,3,\cdots; \quad n = 2,3,4,\cdots; \quad n > n'$$

$$R = \frac{me^4}{4\pi^2\hbar^3 c} = 1.0974 \times 10^7\text{m}^{-1}. \tag{1.3.7}$$

所得 Rydberg 常数 $\frac{R-R_H}{R}\sim 5\times10^{-4}$，完全解释了 Balmer 公式，给出了光谱项 T 的物理含义和 Ritz 并合原则的物理依据.

1916 年 Sommerfeld 将 Bohr 量子化条件从只考虑电子绕核沿圆周运动轨道情况即只考虑电子一个自由度的简单情况，推广到多自由度的复杂情况，提出 Bohr-Sommerfeld **量子化条件**：

$$\oint p\mathrm{d}q = n\hbar, \tag{1.3.8}$$

式中 q 为电子的某一广义坐标，p 为其相应的广义动量，回路积分

的回路为 $p-q$ 相空间轨道环路，n 为正整数称为量子数. B-S 量子化条件可应用于多自由度情况，例如单电子原子的椭圆轨道、轨道平面取向的量子化，单价电子原子，线谐振子能量量子化等.

注意到定态能级 $E_n<0$，总能量为负值表明 $E_n<U$，称为**束缚态**；电子要从原子中电离，总能量 $E\geqslant 0$、$E_\infty\geqslant U$，称为**自由态**. 容易得出原子中电子的电离能为 $E_\infty-E_1=eV_0$，E_∞ 为 $n=\infty$ 能量即为零，V_0 称**电离电位**.

Bohr 提出其定态和跃迁的新概念并取得对氢原了光谱 Balmer 公式解释的成功，1914 年 Frank 与 Hertz 立即从另一类实验证实了这两个新概念. F-H 实验是用一束电子束轰击氢原子，当电子的能量很小，不足以使氢原子发生跃迁时，轰击电子不损失能量，即电子与原子发生弹性碰撞，氢原子气体不发射辐射；当电子

能量增大到等于第一激发能 E_2-E_1，很多电子将与原子碰撞而失掉能量，此能量恰足以使原子跃迁到第一激发态，即电子与原子发生非弹性碰撞，同时原子开始发射谱线；当电子的能量进一步增大，就可使原子激发到更高能量激发态（E_n-E_1），直至使氢原子中电子电离. F-H 实验完全证实了定态以及跃迁的存在.

Bohr 理论在解释氢原子光谱规律的 Balmer 公式以及 F-H 实验等有关光谱 ν 的性质上取得了成功，但尚不能解释光谱线的强度及稍为复杂的氦原子、碱金属原子的光谱特性，不能解释某些谱线不能出现的选择定则. 理论上引入与经典物理不相容的量子化条件的假设也没有合理的阐明. 因此 Bohr 理论的困难和缺欠表明，它只是新理论建立的一种过渡和准备. 就其实质来看，理论中仍将微观粒子视为经典粒子，只是采用了量子化条件才得到某些与实验符合的结果；而量子化条件在一定程度上反映了微观粒子的某种特征，表明着某种周期性条件特征，它是一种波动性运动的属性. Bohr 理论是微观世界运动规律探索的一个前奏，通常将其称为古典（旧）量子论.

1.4 微粒的波粒二象性和 de-Broglie 关系式

1.4.1 de-Broglie 假设和关系式

1924 年 de-Broglie 在光具有波粒二象性的启示下，提出了实物粒子也具有波粒二象性的假说，即 **de-Broglie 假**说. 他认为，19 世纪在对光的性质研究上，重视了光的波动性而忽视了光的粒子性；而对实物粒子的性质研究上，可能发生了相反的情况，即过分重视实物粒子的粒子性而却忽视了微粒的波动性. 因此他提出下述假说：**实物微粒也具有波动性**，其粒子性和波动性通过下述类似于光子和光波关系联系，即粒子的能量 E 和动量 $\boldsymbol{p}$ 与波的频率 ν 和波长 λ 之间的关系满足

$$\begin{cases} E = h\nu = \hbar\omega; \\ \boldsymbol{p} = \dfrac{h}{\lambda}\boldsymbol{n} = \hbar\boldsymbol{k}, \end{cases} \tag{1.4.1}$$

这一关系称为 de-Broglie **关系式**. 和实物粒子相联系的波称为**物质波**或 de-Broglie **波**. 例如，对具有确定能量 E 和动量 $\boldsymbol{p}$ 的自由粒子，其相应的 de-Broglie 波的频率 ω 和波矢 $\boldsymbol{k}$ 也确定，即为平面单色波，而 de-Broglie 平面波的波函数可表示为

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = Ae^{-i(\omega t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})} = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r} - Et)} \tag{1.4.2}$$

值得指出的是，de-Broglie 关系式(1.4.1)与 Einstein 光量子关系式(1.2.10)虽然形式相同，但其差别在于分别应用于静止质量不为零的粒子如电子和静止质量为零的粒子如光子，它们的波动性和粒子性的联系方式是不同的. 对光子有 $\lambda\nu \equiv c$，由 E、$\boldsymbol{p}$ 去求 ω、$\boldsymbol{k}$ 只需关系式的一个关系，即两关系式并不独立；但对有静止质量的粒子，则需两个独立的关系式.

de-Broglie 假说提出后，许多物理学家试图通过实验予以检验，1927 年实现了电子衍射实验观测，证实了 de-Broglie 关系式.

1.4.2 电子衍射实验

为了实现电子衍射观测，首先要估算不同能量电子的 de-Broglie 波长，以便选择适宜的衍射“光栅”器件. 若粒子的速度远小于光速，即粒子的能量为非相对论性能量 $E=\frac{p^2}{2m}$；并设该粒子为荷电粒子，其动能是由加速电位差 V 所获得，例如对电子 $E=eV$，则由 de-Broglie 关系并代入 h、m、e 的数值可得

$$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{(2meV)^{1/2}}\cong\frac{12.25}{V^{1/2}}\text{Å}. \tag{1.4.3}$$

显然，$V=150$V，电子能量为 150eV 的电子，其 $\lambda\sim1$ Å，相当于 X 光的波长范围；需要选取量级为 Å 的晶体晶格为衍射光栅，才能显示和检验粒子 de-Broglie 波的衍射或干涉.

观察到电子衍射的第一个实验是在 1927 年由 Davisson 和

Germer 完成的. 他们将 54eV 的电子束射到镍(Ni)单晶上，而镍单晶的原子间距已由 X 光衍射测知 $d=2.15$ Å，其实验装置示意图如图 1.6 所示. 他们测量了散射电子强度随散射角 θ 变化的函数关系. 显然，如没有衍射效应，散射电子的强度会单调地随 θ 增大而减小，决不会在某些 θ 出现电子强度增大. 但实验事实证实，当 θ 取某些确定值时(如 $\theta=50°$)散射电子强度取明显极大峰值. 这一现象与 X 光的衍射现象相似，充分说明电子具有波动性. 根据波的衍射理论中的 Bragg 条件，衍射极大应满足 $2d\sin\theta=n\lambda$(波束对晶体斜入射)，λ 为衍射波的波长，d 为晶体光栅常数，n 为衍射极大的序数. 若 de-Broglie 关系式正确，应有

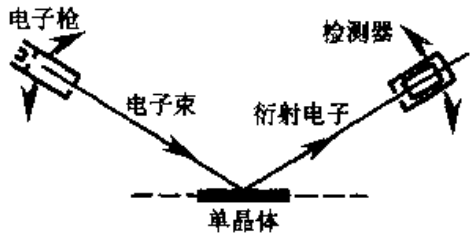


图 1.6 D-G 电子衍射实验

$$2d\sin\theta=n\cdot\frac{h}{(2meV)^{1/2}}, \tag{1.4.4}$$

实验上测定 n、d、θ、V 和代入有关常量 h 和已知量 m、e，完全证实(1.4.4)式，即证实 de-Broglie 关系式.

在 D-G 实验发表后不久，Thomson 又研究了电子穿过薄金属片的透射现象. 若电子的行为像经典粒子即不具有波动性，其透射电子束应形成模糊图像；但 Thomson 发现，透射电子却是圆形衍射花纹图像，再一次证实了 de-Broglie 假说. 紧接着又完成了热中子(低能中子)的衍射实验，以及原子束(He 束)、分子束(H_2 束)、质子束等的干涉或衍射实验，而且其实验数据的分析都肯定其干涉或衍射波的波长与其相应微观粒子的动量之间满足 de-Broglie 关系式. 图 1.7 是一类电子束被金属薄片或晶体粉末衍射的实验装置示意图以及所获得的电子衍射图样.

为了更深入研究微粒的波动性，许多物理学家更为精细地研

究了诸如电子衍射、中子干涉等实验，为深化认识微观粒子的波粒二象性提供了实践基础. 现介绍其中几个有代表性的工作.

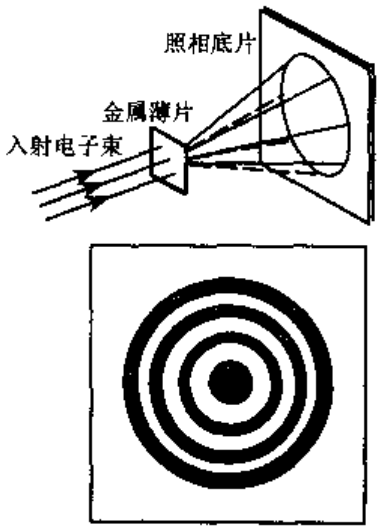


图 1.7　电子束晶片衍射实验和衍射图样

1.4.3　极弱强度电子束的电子衍射实验

Beagmann 等人进行了极弱电子束强度下的电子衍射实验，即把电子束强度弱到几乎一个个电子投向晶体，观察其衍射花样的形成过程. 实验发现：① 电子衍射不是电子间相互作用的结果，单个电子是一个个在接收屏上被接收的，它反映着电子与屏的定域作用和电子结构的整体性；但电子或是落在屏上这一点，或是落在那一点，受着每个电子固有特性的“衍射本

领"所支配，各个电子没有同一轨道而不总打在屏上同一点. ② 单个电子逐个入射积累长时间或一束相当多电子同时入射，其结果是在屏上呈现衍射图样. 这类似于光子的衍射，电子的波动性是每个电子所具有的，不是由于电子间的相互作用；衍射亮纹表明电子呈现较多，其电子相应 de-Broglie 波强也大，因此 de-Broglie 波带有确定电子出现多少的几率波含义.

* 1.4.4 Bohm-Aharanov 效应

考虑一电子束经间距为 d 的双缝 D、A 的干涉现象，如图 1.8 所示. 在双缝前置一磁化金属丝 N，丝内可控制其磁场为 $\vec{\mathscr{H}}=0$ 或 $\vec{\mathscr{H}}\neq 0$；设屏 M 上 V 处出现干涉极大，C 点距中心 o 为 ξ. 根据

波的干涉理论，可计算 C 处 DC 与 AC 两波束的波程差 Δ 及位相差 $\Delta\phi=2\pi\frac{\Delta}{\lambda}=\frac{\Delta}{\lambda}$ $\left(\text{其中}\lambda=\frac{\lambda}{2\pi}\right)$，而电子的 de-Broglie 波为 $\psi=Ae^{i\phi}$，$\Delta\phi$ 为

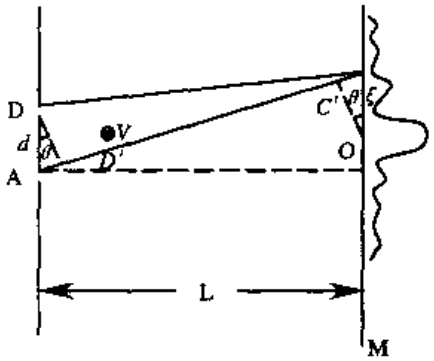


图 1.8 B—A 效应示意图

$$\Delta\phi=\frac{\Delta}{\lambda}=\frac{1}{\lambda}(\overline{AC}-\overline{DC})$$
$$=\frac{p}{\hbar}(\overline{AC}-\overline{DC})$$
$$=\frac{1}{\hbar}\left(\int_{AC}p\mathrm{d}l-\int_{DC}p\mathrm{d}l\right)$$
$$=\frac{1}{\hbar}\left(\int_{AC}\boldsymbol{p}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l}-\int_{DC}\boldsymbol{p}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l}\right)=\frac{1}{\lambda}\xi\frac{d}{L},\qquad(1.4.5)$$

后一等式不难由几何关系得出：

$$\overline{AC}-\overline{DC}=\overline{AD'}=\overline{CC'}\cong d\sin\theta\cong\xi\sin\theta=\xi\frac{d}{L}.$$

这是当 $\vec{\mathscr{H}}=0$ 时的情况，显然若考虑电子干涉花纹主极大可有 ξ

$=0$，$\Delta\phi_{H\neq 0}=0$.

现考虑 $\vec{\mathscr{H}}\neq 0$ 的情况，这时电子的能量不变，但动量 $p\to p+\frac{e}{c}A$，A 为该电磁场矢势且 $\vec{\mathscr{H}}=\nabla\times A$，而此情况下的位相差 $\Delta\phi'_{H\neq 0}$ 为

$$\Delta\phi=\Delta\phi+\frac{e}{\hbar c}\Phi,\quad \Phi=\oint A\cdot \mathrm{d}l=\int\vec{\mathscr{H}}\cdot \mathrm{d}\sigma, \tag{1.4.6}$$

Φ 为细丝内磁通. 虽然，这时的干涉主极大的位置 ξ 不再在 O 点，由 $\Delta\phi'_{H\neq 0}=0$ 可得

$$\xi=-\frac{e\Phi}{\hbar c}\frac{L}{d}\lambda, \tag{1.4.7}$$

由于对电子 $e<0$，$\vec{\mathscr{H}}$ 方向由纸面向外，$\xi>0$，即主极大向 O 点上

方移动. 实验完全证实这一效应，并被称之为 B-A 效应，是 1959 年提出并于 1960 年完成实验证实的. B-A 效应不仅证实了电子的波动性和 de-Broglie 关系，还说明波函数的位相绝不是无关紧要的，而是具有可以测量物理效果的；此外还说明电磁场的矢势和标势 A_μ 也绝不是仅为理论处理方便而引入的量，而是具有物理实在性的，在量子力学的意义下，A 是具有可观测物理效应的，即是说电磁场的描述仅用 E，B 是不够的，因为在 $E=0$，$B=0$ 的区域仍存在可观测的物理效应，因此在量子意义下 A 是可观测量.

* 1.4.5 中子的干涉和衍射实验

为了获得单一能量和动量的中子束，常应用中子衍射现象构成中子能量过滤器或单色仪，它也是晶体结构研究的有效实验手段，其实验装置如图 1.9 所示. 由核反应堆产生的一束多能量值的中子束经防护壁窗口射出，该束具有能谱宽度即是非单色的，也就

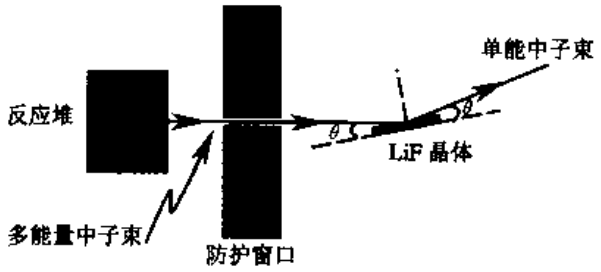


图 1.9　中子单色仪

是说具有不同 de-Broglie 波长的中子束；使其射到晶体(如 LiF)上，由于中子衍射所满足的 Bragg 条件对 λ 要求，在某一 θ 方向上可获得单一能量和动量的中子束，即单色中子束.

将单色中子束作为源，投射到如图 1.10 所示的中子干涉仪上，其中 B,D 是分束器，A,C 为反射镜，它们都是同一块单晶切下制成的；该束中子在 B 处分束，于 D 处干涉会合，F 为中子探测

器，可以观测中子干涉并进行定量测量，证明中子具有波动性且其

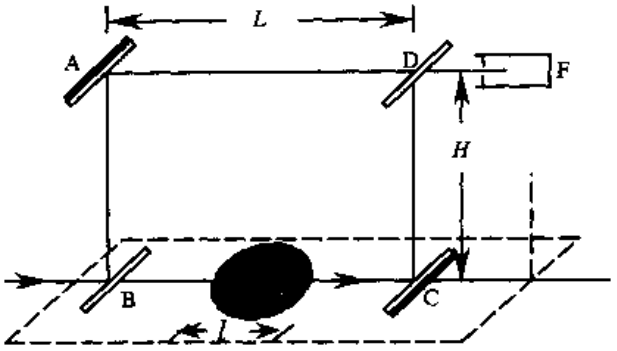


图 1.10　中子干涉实验

de-Broglie 波满足(1.4.1)关系式.

更为精确的中子干涉实验：① 是在 BC 间虚线区域设置一均匀磁场 $\boldsymbol{H}$，磁场方向为垂直纸面向外，磁场区域长度为 l，这时可观测 $\vec{\mathscr{H}}=0$ 和 $\vec{\mathscr{H}}\neq 0$ 时干涉中子束的位相差变化，其变化的原

因是 $\vec{\mathscr{H}}$ 对中子固有磁矩 μ_n 的作用. 若以 ΔE 表示 $\vec{\mathscr{H}}$ 对 μ_n 的作用，$\Delta E=\pm\mu_n H$；以 t 表示中子束通过 BC 磁场区时间，

$$t=\frac{l}{v}=\frac{ml}{mv}=ml\frac{\lambda}{\hbar},$$

则在中子波函数中引起位相差的改变 $\Delta\phi$ 为

$$\Delta\phi=\frac{\Delta E\cdot t}{\hbar}=\pm\, m\mu_n\vec{\mathscr{H}}l\frac{\lambda}{\hbar^2}. \tag{1.4.8}$$

实验完全证实了这一结果. ② 是使整个实验系统可绕 BC 轴转动，以 θ 表示转动角且取路径平面 ABCD 水平时为 $\theta=0$，这样就可检验重力引起的量子干涉效应，即引力效应在 F 处引起的相移. 由类似子(1.4.5)式的考虑，中子的 de-Broglie 波为

$$\psi=e^{i\phi},\phi=\frac{1}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)=\frac{1}{\hbar}\left(\int p\mathrm{d}l-Et\right),$$

则 $\Delta\phi$ 为

$$\Delta\phi=\frac{1}{\hbar}\left[\left(\int_{\mathrm{BC}}p\mathrm{d}l-Et\right)-\left(\int_{\mathrm{AD}}p\mathrm{d}l-Et'\right)\right]$$

设 BC 段引力势能 $U_g=0$，$E=E_0$；AD 段 $U_g=mgd$，d 为 AD 相对于 BC 的竖直高度，而这时 $E=E_0-U_g$；不难求得

$$\int_{\mathrm{BC}}p\mathrm{d}l-Et=\int_0^L(2mE_0)^{1/2}\mathrm{d}l-E_0\frac{L}{(2E_0/m)^{1/2}}=\frac{L}{2}(2mE_0)^{1/2};$$

$$\int_{\mathrm{AD}}p\mathrm{d}l-Et'=\int_0^L[2m(E_0-U_g)]^{1/2}\mathrm{d}l-E_0\frac{L}{[2(E_0-U_g)/m]^{1/2}}$$

$$=L(2mE_0)^{1/2}\left(1-\frac{U_g}{E_0}\right)^{1/2}-E_0\frac{L}{[2(E_0-U_g)/m]^{1/2}}$$

取 $U_g\ll E_0$ 近似可得

$$\Delta\phi=\frac{L\,U_g}{2E_0\hbar}(2mE_0)^{1/2}=\frac{mgdL}{2E_0\hbar}(2mE_0)^{1/2}. \tag{1.4.9}$$

实验也完全证实了这一结果.

所有上述实验证实了 de-Broglie 假说和关系式，微观粒子具有波粒二象性被人们所肯定.

1.5 波粒二象性和测不准关系

现在我们在基本实验的基础之上，进一步研究波粒二象性的物理图像并从中得出必要的物理结论.

1.5.1 轨道图像不适用于微观粒子

以图 1.11 所示电子束的双缝衍射为例，若缝 1 和缝 2 同时开启，可得双缝衍射图样，设其强度分布为 I_{12}；而当缝 1 开启、缝 2 关闭，可得一单缝衍射图样，设其强度分布为 I_1；当缝 1 关闭、缝 2 开启，可得另一单缝衍射图样、设其强度为 I_2；电子衍射实验的基本事实表明：$I_{12}\neq I_1+I$. 若 $I_1=|\psi_1|^2$，$I_2=|\psi_2|^2$，则

$$I_{12}=|\psi_1+\psi_2|^2$$

$$=|\psi_1|^2+|\psi_2|^2+2|\psi_1\psi_2|, \tag{1.5.1}$$

即有波动特有的干涉项存在，它是发生衍射或干涉现象的基础. 由极弱强度电子束的衍射实验表明，一个个电子进行实验其结果依然如此，即一个电子也具有波动性.

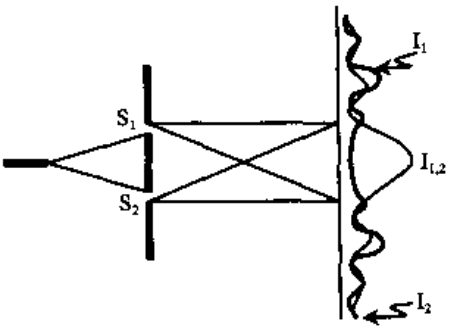


图 1.11 电子束的双缝衍射

显然，经典粒子的轨道图像不再适用于微观粒子，这是因为如若电子具有严格确定的轨道，则 I_1 应由通过缝 1 的 1 型轨道决定，而与缝 2 是否开闭无关；I_2 应由通过缝 2 的 2 型轨道决定，而与缝 1 是否开闭无关；当双缝开启时电子的各种轨道必是 1 型加 2 型，必有 $I_{12}=I_1+I_2$. 一个电子也有波动性，与两个缝有关，是不能用经典粒子轨道图像的. 我们知道，轨道图像是经典粒子运动状态的描述方式，即同时确定其位置与动量；以及经典力学规律，即 Newton 定律的物理结果. 轨道图像不适用于微观粒子表

明，波粒二象性的粒子性是指微观粒子所具有的定域属性，即结构和运动过程中的整体性、质量和能量动量的定域集中、相互作用中的定域作用，决不能还原为经典粒子，经典粒子的运动学和动力学不适用于微观粒子.

1.5.2 de-Broglie 波包和测不准关系

现在考查微观粒子 de-Broglie 波的性质. 我们已经知道，自由粒子的 de-Broglie 波为平面单色波，为简化问题仅考虑一维情况.

$$\psi = Ae^{-i\phi} = Ae^{-i(\omega t - \kappa x)} = Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)}, \qquad (1.5.2)$$

其相速 $v_p = \left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t}\right)_{\phi=C} = \lambda\nu$ 为

$$v_p = \frac{\omega}{\kappa} = \frac{E}{p} = \frac{p}{2m} = \frac{1}{2}v,$$

或

$$v_p = \frac{\hbar\kappa}{m} = v_p(\kappa) = v_p(\lambda), \qquad (1.5.3)$$

其中 v 为粒子速度，v_p 是 λ 或 κ 的函数. 由于我们并不能直接观测一个纯平面波的相速，因而不能从实验上观察到这一结果。而不同波长的 de-Broglie 波在真空中具有不同的相速，则是与经典波场的重要区别之一，常将这一性质称为 de-Broglie 波的真空色散特性. 对经典电磁波场，$\omega \equiv c\kappa$，$v_p \equiv c$，即不同波长电磁波在真空中的相速恒为 c，不具有真空色散特性.

de-Broglie 平面单色波的振幅在全空间各处都相同，它不能给出具有确定动量自由粒子位置定域的确定信息，在此意义下 de-Broglie 波场与粒子的位置是不相关的. 若考虑一个在空间 Δx 区域振幅或强度很大，而在此区域外很小很小的 de-Broglie 波场，显然它应是由不同波长 de-Broglie 单色波所组成的波包；具有一定波长区间表明其相应粒子的动量也有一区间，实际上是非自由粒子，其相应的 de-Broglie 波是非单色平面波，但总可由 Fourier 展开为平面单色波的迭加，为简单我们考查一个近单色波包

$$\psi(x,t)=\int_{\kappa_0-\Delta\kappa}^{\kappa_0+\Delta\kappa}A(\kappa)e^{-i(\omega t-\kappa x)}\mathrm{d}x \tag{1.5.4}$$

其中 $\Delta\kappa\ll$，$A(\kappa)$是 κ 的渐变函数，则可将 $\omega=\omega(\kappa)$在 κ_0 附近展开为

$$\omega(\kappa)=\omega_0(\kappa_0)+\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}\kappa}\right)_{\kappa_0}(\kappa-\kappa_0)+\frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2\omega}{\mathrm{d}\kappa^2}\right)_{\kappa_0}(\kappa-\kappa_0)^2+\cdots, \tag{1.5.5}$$

代入(1.5.4)式可得

$$\psi(x,t)\cong A(\kappa_0)e^{-i(\omega_0 t-\kappa_0 x)}\int_{-\Delta\kappa}^{+\Delta\kappa}\exp\left\{-i\left[\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}\kappa}\right)_{\kappa_0}t-x\right]\Delta\kappa\right\}\mathrm{d}(\Delta\kappa)$$

$$=2A(\kappa_0)\frac{\sin\left\{\left[\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}\kappa}\right)_{\kappa_0}t-x\right]\Delta\kappa\right\}}{\left[\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}\kappa}\right)_{\kappa_0}t-x\right]}e^{i(\omega_0 t-\kappa_0 x)}$$

$$=A(x,t)e^{-i(\omega_0 t-\kappa_0 x)},$$

$$A(x,t)=2A(\kappa_0)\frac{\sin\eta}{\eta}\Delta\kappa,\quad \eta=\left[\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}\kappa}\right)_{\kappa_0}t-x\right]\Delta\kappa,$$

其中 $A(x,t)$为波包振幅. 首先可求得波包的群速 v_g，它是振幅极大 $A_{\max}$的传播速度，而 $A_{\max}$的 $x_{\max}$需使$\frac{\sin\eta}{\eta}\to 1$，要求 $\eta\to 0$，而 $\Delta\kappa\neq 0$，则

$$x_{\max}=\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}\kappa}\right)_{\kappa_0}t,$$

$$v_g=\frac{\mathrm{d}x_{\max}}{\mathrm{d}t}=\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}\kappa}\right)_{\kappa_0}=\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}p}=\frac{p}{m}=v,\qquad v_g\neq v_p. \tag{1.5.6}$$

因此 de-Broglie 波场的群速与粒子的运动速度相同.

其次可求得波包定域空间范围 $\Delta x=x_{\max}-x_{\min}$与波包组成波

长范围 $\Delta\kappa$ 满足的关系，其中 x_{max} 及 x_{min} 分别对应 A_{max} 及 A_{min} 的位置，而 A_{min} 的 x_{min} 需使 $\frac{\sin\eta}{\eta}\to 0$，要求 $\eta=\pi$，即

$$\left[\left(\frac{d\omega}{d\kappa}\right)_{\kappa_0} t - x_{min}\right]\Delta\kappa = [x_{max} - x_{min}]\Delta\kappa = \Delta x \cdot \Delta\kappa = \pi,$$

或改写为

$$\Delta x \cdot \Delta p \sim h. \tag{1.5.7}$$

该式的物理意义是，对于波粒二象性的微观粒子，若粒子位置在 $x \pm \Delta x$ 区间，则其相应 de-Broglie 波必须以 $p_0 \pm \Delta p$ 或 $\kappa_0 \pm \Delta\kappa$ 波包表示，即粒子的动量为 $p_0 \pm \Delta p$，且 Δx 与 Δp 满足关系(1.5.7)式. 这就是说，我们不能同时使 $\Delta x=0$ 且 $\Delta p=0$，微观粒子的位置和动量是不能同时取确定值的，这就理解了为何具有确定动量的自

由粒子(其 $\Delta p=0$)，其相应 de-Broglie 波必广延在全空间，振幅为常量(其 $\Delta x\sim\infty$)；也表明轨道概念对微观粒子没有意义. (1.5.7)式称为**微观粒子坐标和动量的测不准关系式**.

Heisenberg 曾从微观尺度上测量性质的角度，分析了微观粒子位置和动量不能同时测量的特征. 他认为，如果说一个粒子在点 x 具有确定动量 p，这就意味着能同时测量 x 与 p，因为除了进行测量将得不到任何信息；但任何对 x 或者对 p 的测量都必然扰动粒子的运动. 例如要确定粒子的坐标，使其在 ΔX 精确度之内，这就相当于要使粒子局限于 X 轴方向上宽度为 a 的屏洞内，这就必然出现单缝衍射，带来相应对 de-Broglie 波的扰动，引起粒子动量的不确定性. 在 X 方向上所引起的动量不确定性可由衍射图样极大的张角 2θ 来决定，如图 1.12 所示.

由 $a\cdot\sin\theta=\lambda$，　$\Delta X\sim a$，

$$\Delta P = P\sin\theta = \frac{h}{a},$$

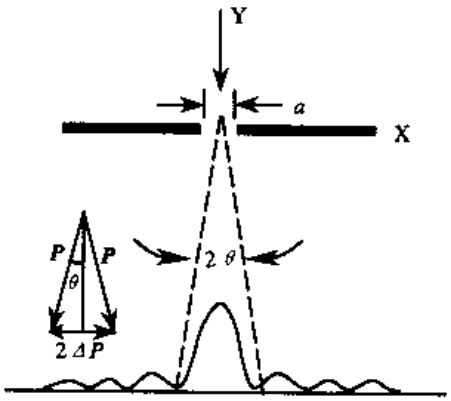


图 1.12　一个通过狭缝粒子的位置和动量的测量

即

$$\Delta X \cdot \Delta P \sim h, \tag{1.5.8}$$

得到与(1.5.7)式一致的结果. 显然，为了能精确确定粒子的位置 x，这就必须减小 a，使用更窄的屏洞，也就导致衍射图样主极大的 2θ 更大，即粒子动量在 X 分量更大的不确定性；反之，为了减小粒子动量的不确定性，就要减小 θ，这就要求大的屏洞 a，其结果是增大粒子坐标的不确定性.

又例如，使用显微镜实验来确定一个电子的位置，为了观测电

子必须使用某一波长的光照射电子，使光子被电子散射才得以观测. 若散射光子的动量为 $p_\gamma = \frac{h}{\lambda}$ 并且穿过目镜，则光子必须运动在双角锥内，从而使得其动量的 X 分量具有一不确定性 $\Delta p \sim p_\gamma \sin\alpha \sim \frac{h}{\lambda}\frac{\mathrm{d}}{2y}$，如图 1.13 所示. 显然 Δp 也就是电子被光散射后其动量 X 分量的不确定性，这是由于在散射过程中电子与光子间的动量交换. 因此由于穿过显微镜目镜光的衍射，电子的精确位置是不确定的，而电子位置不确定性是由衍射图样中心环的半径来决定的. 该半径为 $2y\sin\theta$，中心环满

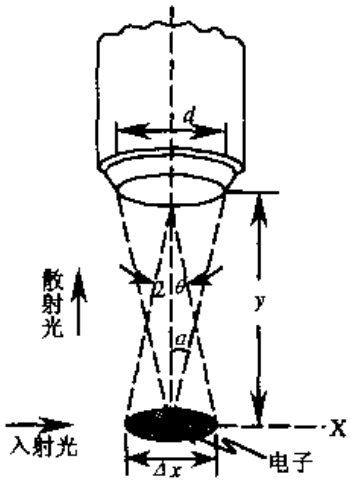


图 1.13　用显微镜确定电子位置的实验分析

足 $d\sin\theta=\lambda$，从而有 $\Delta x\sim 2y\sin\theta\sim 2y\,\frac{\lambda}{d}$，因此再次得到 $\Delta x\cdot\Delta p\sim h$. 注意到，为了能精确确定电子的位置，就必须使用很短波长的光，但它导致动量大的扰动；反之，为了使动量扰动减小，就需使用波长很长的光，其结果是引起位置更大的不确定性.

因此 Heisenberg 认为，在微观世界测量必然引入对体系的显著扰动，上述两例测量过程的分析表明，$\Delta x\cdot\Delta p\sim h$ 是测量过程的必然结果，是自然界的一个基本事实，并概括为下述 **Heisenberg 测不准原理：同时精确知道一个微观粒子的坐标和动量是不可能的，其不确定程度满足测不准关系式** $\Delta x\cdot\Delta p\gtrsim h$. 这里已将～号改写为≳，是基于由 Δx 与 Δp 的最佳可能关系推广到更一般情况，即 x 与 p 以更差精确程度的关系. 所以又常将 $\Delta x\cdot\Delta p\gtrsim h$ 称

为 **Heisenberg 测不准关系**.

显然，对宏观世界，由于 h 的极小性质可认为 $h\to 0$，宏观粒子的坐标和动量可同时确定，轨道图像仍是正确的，经典力学仍适用.

相似于对 de-Broglie 波包中 x，κ 的 Fourier 分析得到 x、p 的测不准关系，同样可对 t，ω 的 Fourier 分析得到 t、E 的 Heisenberg 测不准关系式，即

$$\Delta t\cdot\Delta E\gtrsim h. \tag{1.5.9}$$

该式可理解为，要确定一个微观粒子通过某一给定点的时间，就需用一个具有时间间隔 Δt 的波包(或脉冲)，而构成如此的波包则必须有 ω 附近 $\omega\pm\Delta\omega$ 频率范围波场的迭加，Fourier 分析给出 $\Delta t\cdot\Delta\omega\sim\pi$，即可得到 $\Delta t\cdot\Delta E\sim h$. 有关 E、t 测不准关系的物理意义，我们将在第四章中再予深入讨论.

第一章 习 题

1.1 设一电子为电势差 V 所加速，最后打到靶上，若电子的动能转化为单个光子，试求该光子相应的光波波长分别为 5000 Å（可见光），1 Å（X 光），0.001 Å（γ 光）时，加速电子所需的 V.

1.2 利用 Bohr-Sommerfeld 量子化条件求出：

(1) 一维谐振子的能量；

(2) 在均匀磁场中作圆周运动的电子轨道半径.

1.3 试求与下列粒子相关的 de-Broglie 波的波长：

(1) 能量为 100eV 的自由电子（$\mu_e=9\times10^{-28}g$）；

(2) 能量为 0.1eV 的自由中子（$\mu_N=1840\mu_e$）；

(3) 能量为 0.1eV，$\mu=1g$ 的粒子；

(4) 温度为 $T=1K$ 时，具有动能 $E=\frac{3}{2}\kappa T$ 的氦原子，其中 κ 为 Boltzmann 常数，$\kappa=8.61\times10^{-5}eV\cdot K^{-1}$.

1.4 利用 B-S 量子化条件求出长宽高分别为 a,b,c 的箱内运动粒子的能量.

1.5 通过假定存在一个荷强度为 g 的磁单极，可将 Maxwell 方程对称化，Dirac 导出其量子化条件为

$$\frac{eg}{\hbar c}=n,\quad n=1,2,\cdots,$$

其中 e 为电子电荷，g 为磁荷. 试用 B-S 量子化条件，通过“混合偶极子”系统场的角动量量子化方法，半经典地导出类似的量子化条件，注意到利用角动量与电磁场矢量的关系.

1.6 μ 介子原子（以质量 $\mu_\mu=207\mu_e$、负电荷的 μ 介子与 $z=1$ 的原子核组成的原子），电子偶素（以电子 e^- 与其反粒子正电子 e^+ 组成的束缚系统），夸克偶素（以夸克与其反粒子反夸克组成的束缚系统，如夸克中的一种粲夸克 c 与反粲夸 $\bar{c}$ 所组成的 $c\bar{c}$，即为 1974 年丁肇中等发现的 J/ψ 粒子，已知 $\mu_c=1.5GeV/c^2$）是与氢原子具有相似结构的束缚系统. 试估算出：

(1) 在基态时 μ 介原子和电子偶素两种束缚系统内两粒子间的距离；

(2) 三系统的基态能量量级、能级差的标度和电离能量（注意到对夸克偶素除电磁作用外尚存在强作用，强作用的力程为 $10^{-15}m$，强作用比电磁作用强 10^8 倍以上）.

1.7 在宏观世界里，量子现象常可予以忽略，试对下述几种情况予以估算说明：

(1) 长 $l=1m$，质量 $\mu=1kg$ 的单摆零点振荡振幅；

(2)质量 $\mu=5g$ 以速度 $v=10cm/s$ 向一高度为 5cm，宽为 1cm 的刚性壁运动的子弹的透射率；

(3) 质量 $\mu=0.1kg$ 以速度 $v=0.5m/s$ 运动的钢球，被大小为 $1\times1.5m^2$ 的窗口所衍射时的效应.

第二章　波函数与 Schrödinger 方程

量子力学基本原理的建立有诸种等效的表述形式，其中较为直观的一种是波动力学形式，本章将采用为一形式来建立有关微观粒子运动状态描述和运动规律的基本原理. 这些基本原理最初以基本假设的形式提出，尔后以它和它的推论与实验事实的一致而得到证实，并被确认为正确的原理.

首先引进描述微观粒子运动状态的波函数，讨论波函数的性质；其次建立非相对论性量子力学的基本方程——Schrödinger 方程；最后利用这些原理来处理一类最基本和最简单的微观问题——量子一维运动，阐明其结果的物理意义，展现微观世界的某些量子效应.

2.1　波函数及其统计解释

2.1.1 波函数和 Born 的几率解释

首先要寻求能够统一描述微观粒子波粒二象性运动状态的方式，其中一种可能的途径是将波描述加以粒子性的改造. de-Broglie 曾假设，用满足 de-Broglie 关系式的具有确定 ω, k 的平面波来描述具有确定 E, p 的自由粒子的行为，其平面波的波函数为

$$\psi(r,t) = Ae^{i(k\cdot r-\omega t)} = Ae^{\frac{i}{\hbar}(p\cdot r-Et)} \tag{2.1.1}$$

显然，如此的波函数不是经典波，它具有反映定域性的参量 E, p；它又不是经典粒子，具有非定域性波描述. 自由粒子只是最简单的情况，即在无势场空间中运动、其 E, p 不随时间或位置而改变，相应的波函数是 ω, k 也不随时间或位置而改变的平面波. 如微观粒

子受到随时间或位置变化的势场作用或是在其它复杂条件下运动，其 E, p 不再确定，相应的 de-Broglie 波不再是平面波，而是复杂的波函数 $\psi(r,t)$. 一般则可假设，用相应情况下的波函数来描述微观粒子的行为，它是量子力学的基本假设之一. 要理解这一描述方式的含义，就必须阐明波函数的物理意义，给出波函数与其所描述的微观粒子的关系. 下一节中会严格证明，波函数 ψ 必须是定义在复数域上的复函数.

波函数的物理意义，在量子力学建立之初，由于深受经典观念的影响曾出现过各种不正确的解释. 例如其中一种观点认为，粒子是由波所组成的，即粒子是 de-Broglie 波在空间有限区域中的波包. 显然这种解释是不能成立的，因为 de-Broglie 波的真空色散特性决定波包必然扩散. 不难估算，一个限度为 10^{-8}cm 原子大小的波包，经过 10^{-6}s 就会扩散到 10^{3}cm，且当 $t\to\infty$时波包无限扩散，如果波是粒子的实际结构，粒子将会变成无穷大，这与实验观测到的粒子结构的稳定性及其作用的定域交换性完全不符. 又如另一种观点认为，波是由它所描述粒子组成媒质的集体行为而构成，类似子空气分子与空气中传播声波的关系. 这种解释也是不能成立

的，因为从极弱电子束的衍射实验已知，衍射不是由粒子间相互作用产生的，每个粒子都具有衍射本领，波动性是单个粒子所具有的. 实际上，电子数不多的原子如 H 原子，正是由于单个电子的波动性而决定其基本特性的. 因此，任何试图纳入经典观念的解释都不能统一波粒二象性.

为人们所普遍接受的对波函数的正确物理解释，是由 Born 提出的几率解释. Born 认为，衍射实验所显示的波动性，实际上是单个粒子在许多次相同实验中的统计结果，或者是多个粒子在同一实验中的统计结果；波函数恰是描述粒子的统计或几率行为的，波函数振幅平方即强度大的地方，粒子呈现的数目多，从而将波强度与粒子呈现的几率相联系. 在此基础上，Born 提出了下述对**波函数的几率解释**：**波函数在某一时刻、空间某点的强度（振幅绝对值**

的平方）与该时刻该点粒子呈现的几率成比例. 其数学表述为

$$dW(\boldsymbol{r},t) = c|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2 d^3x = c\psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)d^3x, \tag{2.1.2}$$

其中 $dW(\boldsymbol{r},t)$ 为 t 时刻、$\boldsymbol{r}$ 处附近 $d^3x \equiv dxdydz$ 体积元内粒子呈现的几率，c 为比例常量，ψ^* 为 ψ 的复厄函数. 若定义单位体积元内的几率为几率密度 $w(\boldsymbol{r},t)$，则

$$w(\boldsymbol{r},t) = \frac{dW(\boldsymbol{r},t)}{d^3x} = c|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2. \tag{2.1.3}$$

因此，描述微观粒子的波是**几率波**. 得知了波函数，由 Born 的几率解释立即可以求得粒子的位置几率；从以后章节的讨论中将看到，当粒子处于某一运动状态时，它的力学量一般有许多可能值，各种可能值各以一定的几率出现，而这些几率也完全由波函数所给出，即给出微观粒子的各种性质；而微观粒子的运动变化过程是用几率波 ψ 随时空变化来描述. 因此，波函数描述了微观粒子的运动状态或量子状态，又称为**态函数**或**态**. 量子力学中的态函数是定义在复数域上的，态 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 不与直接观测结果相联系，而 $|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2$ 才直接与观测结果相联系.

微观粒子运动状态的几率波描述方式是与经典粒子运动状态的描述方式(轨道或同时具有坐标和动量确定值)完全不同的,是一种全新的物理图像,几率波统一描述了微观粒子的波粒二象性.因而可以概括为量了力学关于状态描述的一个基本原理:**微观粒子的运动状态用波函数来描述**.

2.1.2 态函数的基本性质

由态函数的几率波含义的要求,它应具有下列性质:**单值、有界、连续、归一**.

1. **单值性**.要波函数给出确定的位置几率,$|\psi^2|$必须单值,一般则要求 ψ 为单值函数.在某些情况下,ψ 虽不单值但 $|\psi^2|$ 要单值.

2. **有界性**.$|\psi^2|$既然给出几率,必须有界,则要求 ψ 为有界函数.在某些情况下,ψ 可有孤立奇点.

3. **连续性**.波函数随时空的变化应反映微观粒子的运动变化,要求波函数及其一阶微商连续,我们将在下节详细讨论这一性质.

4. **归一性**.又称为波函数的模平方的可积性.在没有粒子的产生和湮灭情况下,粒子必定在全空间中某一点呈现,则粒子在全空间呈现的总几率应为 1.若以 $W_V(\boldsymbol{r},t)$ 表示有限体积 V 中的总几率,以 $W_\infty(\boldsymbol{r},t)$ 表示 $V\to\infty$ 全空间的总几率,可有

$$W_V(\boldsymbol{r},t)=\int_V \mathrm{d}W(\boldsymbol{r},t)=\int_V c|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2\mathrm{d}^3x, \tag{2.1.4}$$

$$W_\infty(\boldsymbol{r},t)=\int_\infty \mathrm{d}W(\boldsymbol{r},t)=\int_\infty c|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2\mathrm{d}^3x\equiv 1, \tag{2.1.5}$$

$$c=\frac{1}{\int_\infty |\psi^2|\mathrm{d}^3x} \tag{2.1.6}$$

(2.1.5)式称为波函数的归一性，它相当于要求波函数平方可积，这在数学上要求当$|r|\to\infty$时，波函数$\psi(r,t)\to|r|^{-\frac{d}{2}}$，$d$为空间维数，这里$d=3$. 实际上是要求①当$|r|\to\infty$时，$\psi(r,t)\to 0$要比$|r|^{-\frac{3}{2}}$快；②若$\xi$是$\psi(r,t)$的孤立奇点，当$r\to\xi$时，$\psi(r,t)\to 0$要比$|r-\xi|^{-\frac{3}{2}}$慢.

不难看出，粒子在空间各点呈现的几率只取决于波函数在各点的相对强度，而不取决于强度的绝对大小. 若将波函数在空间各点的振幅同时加大a倍，并不影响粒子在空间各点的几率，即$a\psi$与ψ描述的粒子状态是同一状态，这恰是几率波区别于经典波的重要特性. 我们知道，对经典波如声波，体系的状态随振幅大小而不同，当把各处波幅加大a倍后声强就各处加大$|a|^2$倍，这就完全是另一个运动状态. 因此，量子力学中的态函数乘以任意一个常

数后，并不改变粒子的几率，即不改变波函数所描述的状态.

若令

$$\Psi(r,t)=\sqrt{c}\,\psi(r,t), \tag{2.1.7}$$

则Ψ与ψ描述的是同一状态，以Ψ表示归一性(2.1.5)式为

$$\int_{\infty}|\Psi(r,t)|^2\mathrm{d}^3x=1, \tag{2.1.8}$$

上式称为归一化条件，Ψ称为归一化态函数，将ψ化为Ψ称为归一化，$\sqrt{c}$称为归一化常数.

值得指出的是，波函数在归一化后也还不是完全确定的，当以一常数$e^{i\xi}$(ξ为实常数)乘以波函数，这既不影响空间各点粒子呈现的几率，也不影响波函数的归一化，因为$|e^{i\xi}|^2\equiv 1$. 所以，归一化波函数仍可包含一个任意相因子$e^{i\xi}$. 这就是说，$|\Psi|^2$给出位置几率，Ψ的物理内容比$|\Psi|^2$丰富，包含在相因子$e^{i\xi}$的物理内容$|\Psi|^2$并没给出，这正是用Ψ而不用$|\Psi|^2$描述量子态的原因. $e^{i\xi}\Psi$与Ψ只是位置几率相同，而$e^{i\xi}\Psi$与Ψ的差别，Born的几率解释尚未能揭示，需要由下面讨论的状态迭加原理予以揭示.

对某些波函数，如描述自由粒子的de-Broglie平面波$\psi_p=$

$Ae^{\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)}$等波函数，不能用前述一般方法来归一化，这是由于

$$\int_\infty |\psi_p|^2 \mathrm{d}^3x = |A|^2 \int_\infty \mathrm{d}^3x = \infty.$$

这类波函数的归一化要采取适当的方法，其中一种是使用 Dirac 引入的 δ 函数，来处理其归一化问题. 有关 δ 函数的详细讨论参见附录 I，这里只简略说明.

δ 函数的引入可按下述考虑：设在 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_0$ 处有一点电荷 q，现要使用物理上、数学上处理方便的电荷密度概念，以便对分立体系应用连续体系的处理形式和方法. 设 $\rho(\boldsymbol{r})$为电荷体密度，则 q 的体分布为

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}^3x} = \lim_{\Delta^3x\to 0} \frac{\Delta q}{\Delta^3 x},$$

显然，$\rho(\boldsymbol{r})$除在 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_0$ 一点外皆为零，而在 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_0$ 点 $\rho(\boldsymbol{r})$为无穷大，但 $\rho(\boldsymbol{r})$对全空间积分只能等于 q，所以有

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} 0 & (\boldsymbol{r} \neq \boldsymbol{r}_0); \\ \infty & (\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_0), \end{cases} \tag{2.1.9}$$

$$\int_V \rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3x = q, \quad (\boldsymbol{r}_0 \in V). \tag{2.1.10}$$

于是定义一个 δ 函数为

$$\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0) = \delta(x-x_0)\delta(y-y_0)\delta(z-z_0), \tag{2.1.11}$$

$$\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0) = \begin{cases} 0 & (\boldsymbol{r} \neq \boldsymbol{r}_0); \\ \infty & (\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_0), \end{cases}$$

$$\int_V \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0)\mathrm{d}^3x = 1, \quad (\boldsymbol{r}_0 \in V). \tag{2.1.12}$$

则 $\rho(\boldsymbol{r})$可表示为

$$\rho(\boldsymbol{r}) = q\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0),$$

$$\int_V \rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3x = q\int_V \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0)\mathrm{d}^3x = q, \quad (\boldsymbol{r}_0 \in V). \tag{2.1.13}$$

因此 δ 函数相当于一个无穷窄又无穷高而曲线下面积有确定值的一类函数，它可将分立点量化为连续积分来处理. 附录 I 中给出了 4 种常用一维 δ 函数的具体类型，这里使用其中的一种类型

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\kappa x}\mathrm{d}\kappa, \tag{2.1.14}$$

注意到 $p=\hbar\kappa$，可有

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{i}{\hbar}(p'-p)x}\mathrm{d}x = (2\pi\hbar)\delta(p'-p), \tag{2.1.15}$$

但

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_{p'}^{*}\psi_{p}\mathrm{d}x = |A|^{2}\delta(p'-p), \quad A = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}, \tag{2.1.16}$$

因此一维平面波的归一化和归一化常数为

$$\Psi_{p} = Ae^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}e^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)}; \tag{2.1.17}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_{p'}^{*}\Psi_{p}\mathrm{d}x = \delta(p'-p). \tag{2.1.18}$$

推广到三维平面波为

$$\Psi_{p} = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)}, \tag{2.1.19}$$

$$\int_{\infty}\Psi_{p'}^{*}\Psi_{p}\mathrm{d}^{3}x = \delta(p'-p). \tag{2.1.20}$$

2.1.3 坐标与坐标函数的平均值

利用归一化波函数，可求出在 Ψ 态下粒子的坐标及坐标函数的平均值

$$\bar{\boldsymbol{r}} \equiv \langle\boldsymbol{r}\rangle = \int_{\infty}\boldsymbol{r}|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^{2}\mathrm{d}^{3}x = \int_{\infty}\Psi^{*}(\boldsymbol{r},t)\boldsymbol{r}\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^{3}x; \tag{2.1.21}$$

$$\overline{f(\boldsymbol{r})} \equiv \langle f(\boldsymbol{r})\rangle = \int_{\infty}\Psi^{*}(\boldsymbol{r},t)f(\boldsymbol{r})\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^{3}x. \tag{2.1.22}$$

注意到这些平均值表示式是以波函数 Ψ 已归一化为附加条件的.

若引入符号(函数空间内积符号)

$$\langle\varphi,\psi\rangle \equiv \int_{\infty} \varphi^* \psi \mathrm{d}^3 x, \qquad (2.1.23)$$

则平均值表示式为

$$\langle r\rangle = \langle \Psi, r\Psi\rangle; \quad \langle f(r)\rangle = \langle \Psi, f(r)\Psi\rangle. \qquad (2.1.24)$$

2.1.4 状态迭加原理

量子力学中用波函数描述微观粒子的运动状态,其根源在于微观粒子的量子本性—波粒二象性. Born 的几率解释揭示了波函数与位置几率的联系,这是波粒二象性的一个表现,是波函数的部分物理意义. 而揭示波函数与其它物理量几率的一般联系,即波粒二象性的一般表现或波函数全部物理意义,则一般由量子力学中

有关态的另一个基本原理,态迭加原理来揭示.

在经典物理中,经典波都遵从态的迭加原理:若体系有两个可能的状态 φ_1,φ_2,则其线性迭加的结果 $\varphi=a\varphi_1+b\varphi_2$,$\varphi$ 也是体系一个可能的状态. 作为解释波的干涉、衍射现象基础的 Huygens 原理就是这样一个原理,它指出在空间任一点 P 的光波可由前一时刻波前上所有各点传播出来的波在 P 点的线性迭加而求得,应用这一原理可以解释干涉、衍射现象. 从动力学角度来看,迭加原理表明动力学体系的线性性质.

微观粒子产生干涉、衍射的实验事实,可通过描述粒子的波的干涉、衍射而得到解释,这就表明波函数也遵从迭加原理. 量子力学中的态迭加原理可表述为:若波函数 $\psi_1,\psi_2,\cdots\psi_n,\cdots$ 为描述微观体系的可能状态,则由这些波函数的线性迭加

$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n + \cdots = \sum_n c_n\psi_n,$$

所描述的态 Ψ 也是体系的一个可能状态,其中 $c_1,c_2,\cdots c_n,\cdots$ 为一组任意有限复常数.

量子力学中态迭加原理的意义如何? 我们知道经典物理中态迭加的意义是:

$$\varphi(\nu)=a_1\varphi(\nu_1)+a_2\varphi(\nu_2)$$

表明合成波所表示的态中，既有 ν_1 成分也有 ν_2 成分，且只能有 ν_1，ν_2 成分，$\nu\neq\nu_1+\nu_2$. 经典粒子运动状态中也有 $\boldsymbol{p}=\boldsymbol{p}_1+\boldsymbol{p}_2$，在 $\boldsymbol{p}$ 表示的粒子态中，粒子的动量只能是 $\boldsymbol{p}$ 不可能是 $\boldsymbol{p}_1$ 或 $\boldsymbol{p}_2$，也不是既有 $\boldsymbol{p}_1$ 也有 $\boldsymbol{p}_2$. 量子力学态迭加的含义必须作为态迭加原理的组成部分加以补充说明. 量子力学中态迭加的意义是：若描述微观体系状态的波函数 Ψ 是这样迭加的

$$\Psi=c_1\psi_1+c_2\psi_2+\cdots+c_n\psi_n=\sum_n c_n\psi_n, \quad (2.1.25)$$

其中 $\psi_1,\psi_2,\cdots\psi_n$ 恰是表示某一力学量 A(例如是动量 $\boldsymbol{p}$)取确定值为 $A_1,A_2,\cdots A_n$(例如动量为 $\boldsymbol{p}_1,\boldsymbol{p}_2,\cdots\boldsymbol{p}_n$ 的 de-Broglie 平面波)的态，那么在 Ψ 态下测量力学量 A，其值只能是 A_1，或者是 A_2，…或

者是 A_n 中的一个，且力学量 A 值为 $A_1,A_2,\cdots A_n$ 的几率分别是 $|c_1|^2,|c_2|^2,\cdots|c_n|^2$，这里设 Ψ 已归一化. 态迭加原理这一含义的正确性由其结果与实验的一致而证实，在下一章中我们将进一步讨论.

根据态迭加原理的含义，则可求得在态 Ψ 下微观体系任何力学量的几率分布，这只需要得知力学量具有确定值的态 $\psi_1,\psi_2,\cdots\psi_n$，将 Ψ 用 $\{\psi_n\}$ 展开，其展开系数的平方 $|c_1|^2,|c_2|^2,\cdots|c_n|^2$ 给出相应的几率. 至于如何求得任意力学量 A 取确定值的态，将在第三章给出. 因此，由态迭加原理可以得知各力学量的几率分布，即得到 Ψ 态下各力学量的运动图像，而前述的 Born 几率解释只给出 Ψ 态下位置几率分布这一运动图像. 态迭加原理揭示了 Ψ 比 $|\Psi|^2$ 更为丰富的物理内容，最一般地反映了波粒二象性. $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 描述了微观体系的运动状态，统一的描述了体系的各种运动图像.

若考虑在态 Ψ 下力学量 α，而 α 取确定值的态 ψ_α 彼此差别很小，则态迭加可表述为

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\int a(\alpha)\psi_\alpha(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\alpha, \quad (2.1.26)$$

$|a(\alpha)|^2$ 给出态 Ψ 下力学量 α 的几率密度.

2.1.5 动量波函数与动量几率

作为态迭加原理的一个具体应用,考虑在 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 态下力学量动量的几率分布. 欲求 Ψ 态下粒子的动量几率,可将 Ψ 按动量具有确定值的态 $\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)}$ 展开

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\int_{\infty}c(\boldsymbol{r},t)\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3p=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int_{\infty}c(\boldsymbol{p},t)e^{\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)}\mathrm{d}^3p \tag{2.1.27}$$

其中 $\mathrm{d}^3p\equiv\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$ 为动量空间体积元,展开系数 $c(\boldsymbol{p},t)$ 的模平方 $|c(\boldsymbol{p},t)|^2$ 即为 Ψ 态下动量几率密度. 从而在 Ψ 态下粒子的动量在 $\boldsymbol{p}$ 附近 d^3p 范围内的几率为

$$\mathrm{d}w(\boldsymbol{p},t)=|c(\boldsymbol{p},t)|^2\mathrm{d}^3p$$

$$w(\boldsymbol{p},t)=\frac{\mathrm{d}w(\boldsymbol{p},t)}{\mathrm{d}^3p}=|c(\boldsymbol{p},t)|^2=c^*(\boldsymbol{p},t)c(\boldsymbol{p},t). \tag{2.1.28}$$

这里 $c(\boldsymbol{p},t)$ 相似于位置几率也需归一化,即满足

$$\int_{\infty}c^*(\boldsymbol{p},t)c(\boldsymbol{p},t)\mathrm{d}^3p\equiv 1. \tag{2.1.29}$$

显然在态 Ψ 下粒子动量 $\boldsymbol{p}$ 的平均值为

$$\begin{aligned}\bar{\boldsymbol{p}}\equiv\langle\boldsymbol{p}\rangle&=\int_{\infty}\boldsymbol{p}|c(\boldsymbol{p},t)|^2\mathrm{d}^3p\\&=\int_{\infty}c^*(\boldsymbol{p},t)\boldsymbol{p}c(\boldsymbol{p},t)\mathrm{d}^3p=\langle c,\boldsymbol{p}c\rangle,\end{aligned} \tag{2.1.30}$$

而动量 $\boldsymbol{p}$ 的任意函数 $G(\boldsymbol{p})$ 的平均值为

$$\begin{aligned}\overline{G(\boldsymbol{p})}\equiv\langle G(\boldsymbol{p})\rangle&=\int_{\infty}c^*(\boldsymbol{p},t)G(\boldsymbol{p})c(\boldsymbol{p},t)\mathrm{d}^3p\\&=\langle c,G(\boldsymbol{p})c\rangle.\end{aligned} \tag{2.1.31}$$

不难看出,欲求粒子坐标时 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 的地位与欲求动量时 $c(\boldsymbol{p},t)$ 的地位相似. 在数学上,两者之间系通过一个 Fourier 变换可由其中一个求得另一个,两者是等价的,即有

$$c(\boldsymbol{p},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int_{\infty}\Psi(\boldsymbol{r},t)e^{-\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)}\mathrm{d}^3x. \quad (2.1.32)$$

因此，在物理上既可以 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 描述体系的状态（它是以坐标和时间为自变量），也可以 $c(\boldsymbol{p},t)$ 描述体系的运动状态（它是以动量和时间为自变量），它们是同一状态的不同描述形式，互相等效. 称 $\Psi(\boldsymbol{p},t)$ 为体系状态的坐标表象波函数，$c(\boldsymbol{r},t)$ 为体系状态的动量表象波函数. 显然，根据态迭加原理，对任意力学量 A 也可求其几率分布，也可得到相应状态的 A 表象波函数.

利用附录Ⅰ中 δ 函数的下列性质

$$\int_{\infty}f(\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0)\mathrm{d}^3x=f(\boldsymbol{r}_0), \quad (2.1.33)$$

可以由态迭加原理来考查粒子的位置几率，表明 Born 的几率解释

是态迭加原理的一个特例. 设粒子处于态 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 下，欲求坐标 $\boldsymbol{r}$ 的几率分布，按态迭加原理来处理，可将 Ψ 按具有确定值 $\boldsymbol{r}_0$ 的态展开. 而 $\psi_{\boldsymbol{r}_0}$ 可以 δ 函数来描述 $\psi_{\boldsymbol{r}_0}(\boldsymbol{r},t)=\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0)$，则有

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)-\int_{\infty}c(\boldsymbol{r},t)\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0)\mathrm{d}^3x_0\equiv c(\boldsymbol{r},t) \quad (2.1.34)$$

即展开系数 $|c(\boldsymbol{r},t)|^2$ 为在态 Ψ 下 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_0$ 的几率密度，这恰是 Born 的几率解释.

综合上述讨论，得到**量子力学有关运动状态描述的基本原理：① 微观体系的运动状态用波函数描述；② 波函数满足态迭加原理.**

2.2 Schrödinger 方程

2.2.1 态随时间的变化，Schrödinger 方程

现在来研究状态随时间变化的规律，找到这一规律就可以由给定物理条件来确定体系的状态. 由于我们要建立的是描述波函

数随时间变化的方程，因而要求：①方程必须是含时间微商的方程. ②方程是线性的，由于波函数满足态迭加原理，即若 ψ_1 和 ψ_2 都是方程的解，则它们的任意线性迭加 $a\psi_1+b\psi_2$ 也应是方程的解. ③方程的系数不应含有状态参量，如能量 E、动量 p 等，因为方程的系数如若含有状态参量，则只能为某些状态（如具有确定能量或动量的状态）所满足，而不能被各种可能的状态所满足，即不是普遍的方程. 此外，方程必须在经典极限下过渡到经典力学的某个运动方程，即要求有正确的经典极限.

我们从考虑最简单的自由粒子的情况出发来建立满足上述条件的方程. 自由粒子的波函数是平面波

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=Ae^{\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)},$$

它是所建立方程的解，现尝试由解来建立方程. 首先求 ψ 对 t 的微

商

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)=-\frac{i}{\hbar}E\psi(\boldsymbol{r},t) \tag{2.2.1}$$

它还不是所要建立的方程，因为在它的系数中含有状态参量 E；再将 ψ 对坐标求二阶微商

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi=-\frac{1}{\hbar^2}p_x^2\psi;\quad \frac{\partial^2}{\partial y^2}\psi=-\frac{1}{\hbar^2}p_y^2\psi;\quad \frac{\partial^2}{\partial z^2}\psi=-\frac{1}{\hbar^2}p_z^2\psi$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi=\nabla^2\psi=-\frac{1}{\hbar^2}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)\psi$$

$$=-\frac{1}{\hbar^2}p^2\psi, \tag{2.2.2}$$

其中 $\nabla=\frac{\partial}{\partial x}\boldsymbol{i}+\frac{\partial}{\partial y}\boldsymbol{j}+\frac{\partial}{\partial z}\boldsymbol{k}$ 为梯度算符，$\nabla^2=\nabla\cdot\nabla=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 为 Laplace 算符. 利用非相对论性自由粒子的能量和动量关系 $E=\frac{p^2}{2\mu}$，其中 μ 为粒子的质量，比较(2.2.1)和(2.2.2)式可得

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r},t) \tag{2.2.3}$$

这就是自由粒子的 Schrödinger 方程，显然平面波是它的解. 可以看出，粒子的能量和动量各与不同作用子波函数的算符相当：

$$E \to i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad p \to i\hbar \nabla, \tag{2.2.4}$$

分别称之为能量算符和动量算符；将 E，p 用相应算符代换并代入能量动量关系，再作用于波函数 ψ 上即可得到(2.2.3)方程.

现利用这一算符代换的对应关系来建立在某一势场中粒子波函数所满足的方程. 设粒子在势场中的势能为 $U(r)$，这时粒子的非相对论性能量动量关系为

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + U(r), \tag{2.2.5}$$

作算符代换(2.2.4)式，再作用于波函数 $\psi(r,t)$ 上，可得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(r,t) = \left\{-\frac{p^2}{2\mu}\nabla^2 + U(r)\right\}\psi(r,t). \tag{2.2.6}$$

这就是在势场 $U(r)$ 作用下的 Schrödinger 方程.

在经典物理中知道，体系的 Hamilton 函数 H

$$H = T + U = \frac{p^2}{2\mu} + U(r,t),$$

当 U 不显含 t，H 为 Hamilton 量，即为总能量

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + U(r) \equiv E,$$

因此应用算符代换，可得 Hamilton 算符和更一般情况下的 Schrödinger 方程

$$H \to -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(r,t), \tag{2.2.7}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(r,t) = \left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(r,t)\right\}\psi(r,t). \tag{2.2.8}$$

它又称为 Schrödinger 波动方程，给出微观粒子的运动变化规律，是非相对论性量子力学的基本运动方程.

要指出的是：

① 我们只是通过导引而建立了 Schrödinger 方程，并非从更

根本的原理上将其推导出来的，它是量子力学的基本假设之一，是从特例推测到一般而做出的假设. Schrödinger 方程的正确性是由其在各种情况下所得出的结果与实验符合来验证的.

② 注意到 Schrödinger 方程是对时间一阶微商、空间二阶微商、具有复系数的线性微分方程. 时间、空间微商阶次的不对称来源于使用非相对论性能量动量关系，因此 Schrödinger 方程是非相论性的量子力学方程. 那么相对论性微观粒子的运动方程则要使用相对论性能量动量关系

$$E^2=c^2\boldsymbol{p}^2+m_0^2c^4,$$

应用算符代换可得

$$-\frac{\hbar^2}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\psi=(-\hbar^2\nabla^2+m_0^2c^2)\psi,$$

$$\text{或}\quad\left(\left(\nabla^2-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)-\frac{m_0^2c^2}{\hbar^2}\right)\psi=0 \tag{2.2.9}$$

引入 D'Alember 算符$\Box=\nabla^2-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}$，上式可化为

$$\left(\Box-\frac{m_0^2c^2}{\hbar^2}\right)\psi(\boldsymbol{r},t)=0, \tag{2.2.10}$$

这一方程称为 Klein-Gordon 方程，在第六章将详细讨论 K-G 方程，它是适用于 $S=0$(自旋为 0 的标量或赝标粒子)的相对论性量子力学方程.

③ 容易证明，满足(2.2.8)式 Schrödinger 方程的波函数必定是复数函数，如若 ψ 是实函数必恒为零.

④ 还可将上述单粒子 Schrödinger 方程推广到多粒子系的情况. 设由 $N(N>1)$个粒子组成的多粒子体系，以 $\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots\boldsymbol{r}_N$ 表示 N 个粒子的坐标，则描述多粒子系统的波函为 $\psi=\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots\boldsymbol{r}_N,t)$，而体系的总能量 E 为

$$E=\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2\mu_i}+U(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots\boldsymbol{r}_N),\qquad(2.2.11)$$

其中 U 包括体系在外势场中势能和粒子间相互作用能量. 应用算符代换 $E\to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$, $\boldsymbol{p}_i\to i\hbar\nabla_i$, 而 $\nabla_i\equiv\frac{\partial}{\partial x_i}\boldsymbol{i}+\frac{\partial}{\partial y_i}\boldsymbol{j}+\frac{\partial}{\partial z_i}\boldsymbol{k}$, 则有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots\boldsymbol{r}_N,t)=\left\{-\sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2\mu_i}\nabla_i^2+U(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots\boldsymbol{r}_N,t)\right\}\psi\qquad(2.2.12)$$

这即是多粒子体系的 Schrödinger 方程.

⑤ 容易得知, 当 $\hbar\to0$ 时, Schrödinger 方程(2.2.8)式将趋近经典力学运动方程, 即 Schrödinger 方程有正确的经典极限。这可由下述考虑得出: 设

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\Phi(\boldsymbol{r},t)e^{\frac{i}{\hbar}S(\boldsymbol{r},t)}$$

其中 Φ, S 均为实函数, 将 ψ 代入(2.2.8)式可得

$$\Phi\frac{\partial S}{\partial t}-i\hbar\frac{\partial\Phi}{\partial t}+\frac{\Phi}{2\mu}(\nabla S)^2-\frac{i\hbar}{2\mu}\Phi\nabla^2S-\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla S\cdot\nabla\Phi-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Phi-U\Phi=0,$$

分开其实数和虚部可得

$$\begin{cases}\dfrac{\partial S}{\partial t}+\dfrac{1}{2\mu}(\nabla S)^2+U-\dfrac{\hbar^2}{2\mu\Phi}\nabla^2\Phi=0\\[2ex]\dfrac{\partial\Phi}{\partial t}+\dfrac{\Phi}{2\mu}\nabla^2S+\dfrac{1}{\mu}\nabla S\cdot\nabla\Phi=0.\end{cases}$$

取 $\hbar\to0$ 极限, 略去 $\hbar^2$ 项, 并将第二式乘以 2Φ, 可得

$$\begin{cases}\dfrac{\partial S}{\partial t}+\dfrac{1}{2\mu}(\nabla S)^2+U=0\\[2ex]\dfrac{\partial}{\partial t}(\Phi^2)+\nabla\cdot\left(\Phi^2\dfrac{\nabla S}{\mu}\right)=0.\end{cases}$$

第一式即为关于单粒子作用量 S 的经典力学的 Hamilton-Jacob 方程(参见附录 N.1); 第二式即为粒子密度的经典方程。因此, Schrödinger 方程在 $\hbar\to0$ 时过渡为经典力学运动方程。

2.2.2 几率流密度和粒子数守恒

研究了态随时间变化规律之后，我们进一步考查几率随时间变化的规律. 几率密度 w 是正定的，即

$$w(\boldsymbol{r},t)=\psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)\geqslant 0, \tag{2.2.13}$$

由于

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi=\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla^2\psi+\frac{1}{i\hbar}U(\boldsymbol{r})\psi;$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi^*=-\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla^2\psi^*-\frac{1}{i\hbar}U(\boldsymbol{r})\psi^*, \tag{2.2.14}$$

其中设 $U(\boldsymbol{r})$ 为实函数. 则 w 随 t 变化可求得

$$\frac{\partial w}{\partial t}=\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}+\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi=\frac{i\hbar}{2\mu}(\psi^*\nabla^2\psi-\psi\nabla^2\psi^*)$$

$$=\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla\cdot(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*), \tag{2.2.15}$$

若令

$$\boldsymbol{J}\equiv-\frac{i\hbar}{2\mu}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*), \tag{2.2.16}$$

则有

$$\frac{\partial w}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{J}=0,\quad \text{或}\frac{\partial w}{\partial t}=-\nabla\cdot\boldsymbol{J}, \tag{2.2.17}$$

它属于连续性方程的形式，这易于由下述考虑看出. 对(2.2.17)式作空间任一体积 V 的积分

$$\int_V\frac{\partial w}{\partial t}\mathrm{d}^3x=\frac{\partial}{\partial t}\int_V w\mathrm{d}^3x=-\int_V\nabla\cdot\boldsymbol{J}\mathrm{d}^3x,$$

利用矢量场分析的 Gauss 定理可得

$$-\int_V\nabla\boldsymbol{J}\cdot\mathrm{d}^3x=-\iiint_V\nabla\cdot\boldsymbol{J}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

$$=-\oiint_s\boldsymbol{J}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{s}=-\oiint_S J_n\mathrm{d}s,$$

其中 S 为 V 体积的表面，ds 为面元，法线 $\boldsymbol{n}$ 为指向面外，因此 $\boldsymbol{J}$ 为几率流密度矢量，连续性方程表明，单位时间内体积 V 中增加(或

减少)的几率等于从体积 V 外穿过 V 的边界面 S 而流入(或流出)的几率,即几率守恒. 若 $V\to\infty$,即为全空间,则有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{\infty} w\mathrm{d}^3x = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{\infty}\psi^*\psi\mathrm{d}^3x = 0, \tag{2.2.18}$$

即在整个空间内找到粒子的几率与时间无关. 若 ψ 已归一化,则 ψ 保持归一化的性质面不随时间而改变. 显然,若 ψ 在无穷远处为零,则有

$$\oiint_{S\to\infty} J_n\mathrm{d}S = 0. \tag{2.2.19}$$

若以粒子质量 μ 乘以 w 及 $\boldsymbol{J}$,可得

$$\begin{aligned} w_\mu &\equiv \mu w = \mu|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2; \\ \boldsymbol{J}_\mu &= \mu\boldsymbol{J} = \frac{i\hbar}{2}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi), \end{aligned} \tag{2.2.20}$$

w_μ 为质量密度,$\boldsymbol{J}_\mu$ 为质量流密度矢量,而量子力学中的质量守恒定律为

$$\frac{\partial w_\mu}{\partial t} + \nabla\cdot\boldsymbol{J}_\mu = 0. \tag{2.2.21}$$

同理,若以粒子电荷 e 乘以 w 及 $\boldsymbol{J}$,可得

$$\begin{aligned} w_e &\equiv ew = e|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2; \\ \boldsymbol{J}_e &= e\boldsymbol{J} = \frac{ie\hbar}{2}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi), \end{aligned} \tag{2.2.22}$$

w_e 为电荷密度,$\boldsymbol{J}_e$ 为电流密度矢量,而量子力学中的电荷守恒定律为

$$\frac{\partial w_e}{\partial t} + \nabla\cdot\boldsymbol{J}_e = 0, \tag{2.2.23}$$

即电荷总量不随时间而改变.

从几率流的讨论可以看出,在求解 Schrödinger 方程中,满足物理要求的波函数 ψ,必须在其全部变量的变化区域内具有单值性、有界性和连续性,并应一般具有 $\nabla\psi$ 的连续性(在有限个点上,ψ 及 $\nabla\psi$ 在保持可积条件下可有孤立奇点),这是因为 Schrödinger

方程中含有$\nabla^2\psi$项，且w及$\boldsymbol{J}$应连续，必然要有ψ及$\nabla\psi$的连续性. 这三个条件常称为波函数的标准条件，作为求解方程时的边条件，在量子力学求解 Schrödinger 方程时具有重要地位.

值得指出的是，在讨论几率守恒时要求$U(\boldsymbol{r})$是实函数，这在一般情况下是完全满足的. 但在考虑某些特殊问题时涉及粒子的吸收(不是吸收光子而是在原子核衰变及核反应中有粒子的产生或湮灭)，这时粒子数不守恒即几率不守恒. 为把吸收效应也包括在内，常假设一种复函数势. 以其虚部来模拟吸收，即设

$$U(\boldsymbol{r}) = \mathrm{Re}U(\boldsymbol{r}) + i\mathrm{I_m}U(\boldsymbol{r}). \tag{2.2.24}$$

将$U(\boldsymbol{r})$分为实部和虚部，类似于介质吸收而称之为“光学势”，这就是在原子核反应理论中的“光学模型”的处理方法，这时由于$U \neq U^*$，

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2\mu}\nabla\cdot(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) + \frac{1}{i\hbar}(\psi^* U\psi - U^*\psi^*\psi). \tag{2.2.25}$$

但量子力学原则上只适用于粒子数守恒体系，光学势只是一种理论处理方便的模拟方法. 另一种值得注意的情况是，几率流密度矢量$\boldsymbol{J}$不再是(2.2.16)式简单情况，如在电磁场$(\boldsymbol{A},\varphi)$作用下的荷电粒子，这时动量$\boldsymbol{p}\to\boldsymbol{p}-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}$，$U=q\varphi$，而$\boldsymbol{J}$为

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{j}_\mu - \frac{q}{\mu c}\psi^*\boldsymbol{A}\psi, \tag{2.2.26}$$

其中$\boldsymbol{j}_\mu$为无电磁场时几率流密度矢量，后一项来自电磁场影响，在第四章中我们将指出，它将引起超导等宏观量子效应.

2.2.3 定态 Schrödinger 方程

现在来讨论 Schrödinger 方程的解. 在更一般情况下$U = U(\boldsymbol{r},t)$，即U可以是时间t的显函数，我们将在第四章中讨论，如电磁场对荷电粒子的作用等. 这里考查$U=U(\boldsymbol{r})$，即U与t无关的情况，这时粒子所受势场作用不随时间而变化. 由于∇^2与$U(\boldsymbol{r})$

都与 t 无关，Schrödinger 方程可用分离变量法求解而得以简化. 考虑一种特解

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\psi(\boldsymbol{r})f(t), \tag{2.2.27}$$

方程的通解可表示为许多这种特解的迭加. 代上式到(2.2.6)方程，并以 $\psi(\boldsymbol{r})f(t)$除以方程两边可得

$$\frac{i\hbar}{f}\frac{df}{dt}=\frac{1}{\psi}\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})\right]\psi\equiv\text{const}=E \tag{2.2.28}$$

方程左边只与 t 有关，方程右边只与 $\boldsymbol{r}$ 有关，而且 t，$\boldsymbol{r}$ 为独立变量，从而有

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t}=Ef \quad\Rightarrow\quad f(t)=ce^{-\frac{i}{\hbar}Et}; \tag{2.2.29}$$

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})\right\}\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}) \quad\Rightarrow\quad \psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.2.30}$$

依赖于 $U(\boldsymbol{r})$具体形式，

因此

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\psi(\boldsymbol{r})e^{\frac{i}{\hbar}Et} \tag{2.2.31}$$

容易看出，这一波函数与时间的关系是指数函数 $e^{-i\omega t}$型，其 $\omega=\frac{E}{\hbar}$，根据 de-Broglie 关系，E 就是体系处于该波函数所描述状态时的能量. 显然，该态下能量具有确定值，称这种状态为定态，相应波函数为定态波函数. 定态下位置几率密度 w 为

$$w=|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2=|\psi(\boldsymbol{r})|^2=w(\boldsymbol{r}), \tag{2.2.32}$$

与 t 无关. 有时也将 $\psi(\boldsymbol{r})$称为定态波函数，$\psi(\boldsymbol{r})$所满足的方程称为定态 Schrödinger 方程. 实际上求得 $\psi(\boldsymbol{r})$，立即可求得 $\psi(\boldsymbol{r},t)$. $\psi(\boldsymbol{r})$可能是实函数，但 $\psi(\boldsymbol{r},t)$一定是复函数.

注意到对定态有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=E\psi, \quad 或\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})\right\}\psi=E\psi, \tag{2.2.33}$$

两方程类型相同. 数学上称算符 $\hat{A}$ 的下述方程为 $\hat{A}$ 的本征方程

$$\hat{A}\psi_n = A_n\psi_n \tag{2.2.34}$$

其中 A_n 称为算符 $\hat{A}$ 的本征值，ψ_n 称为 $\hat{A}$ 的相应本征值为 A_n 的本征函数. 显然，(2.2.33)式也是算符方程，本征值都是 E，本征函数都是 ψ，两算符相当并记为

$$\hat{H} = \hat{E} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \quad 或 \quad \hat{H} = \hat{E} = \left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\boldsymbol{r})\right\}, \tag{2.2.35}$$

称 $\hat{H}$ 为 Hamilton 算符，它在定态 $U(\boldsymbol{r})$ 条件下即是能量算符. 因此(2.2.33)式即为 $\hat{H}$ 的本征方程

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad 或 \quad \hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \tag{2.2.36}$$

体系所处的**定态即为能量算符的本征态**. 若用 E_n 表示体系能量算

符的第 n 个本征值，ψ_n 是与 E_n 相应的波函数，则可记为

$$\psi_n(\boldsymbol{r},t) = \psi_n(\boldsymbol{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}, \tag{2.2.37}$$

而一般解可写为这些定态波函数的迭加，即

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_n c_n\psi_n(\boldsymbol{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t},$$

$$\psi(\boldsymbol{r},0) = \sum_n c_n\psi_n(\boldsymbol{r}), \tag{2.2.38}$$

其中 c_n 为常系数.

定态在量子力学中特别重要，这是由于在研究物质的微观结构与性质，如研究分子、原子、原子核和基本粒子时，主要是通过研究它们的能谱和散射来进行的，而能谱和散射皆属子定态问题. 此外，任意的非定态也可表示为定态的迭加.

综合上述，我们得到量子力学有关态函数变化规律的基本原理：**量子体系的态函数满足 Schrödinger 方程.**

2.3 一维势阱和势垒

现在我们利用 2.1 和 2.2 所建立的量子力学的基本原理来讨论一类最简单的微观问题，考虑在一维空间中的运动.

2.3.1 一维无限深势阱

设质量为 μ 的粒子在下述势场中运动

$$V(x)=\begin{cases}0, & |x|<a;\\ \infty, & |x|\geqslant a,\end{cases}$$

称 $V(x)$ 为一维无限深势阱，其势能曲线如图 2.1 所示. 许多实际问题可以简化为这一模型，例如长链分子中的电子运动其最简单模型就是这种情况. 现用量子力学来考查在此一维无限深势阱作用下粒子的运动性质.

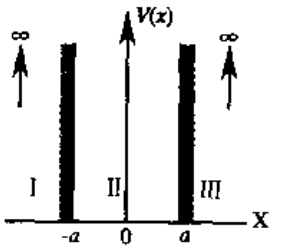


图 2.1 一维无限深势阱

体系的定态 Schrödinger 方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\right)\psi(x)=E\psi(x), \qquad (2.3.1)$$

由于在阱内区 Ⅰ ($|x|<a$)有

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\right)\psi_{\mathrm{I}}(x)=E\psi_{\mathrm{I}}(x); \qquad (2.3.2)$$

在阱外区 Ⅰ，Ⅲ ($|x|\geqslant a$)有 $V(x)=\infty$，根据 $\varphi(x)$ 必须在 x 的全部区域有界和连续并使方程有意义，则

$$\psi_{\mathrm{I}}(x)=0 \quad ;\ \psi_{\mathrm{III}}(x)=0, \qquad (2.3.3)$$

若令 $\alpha\equiv\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)^{1/2}$，则(2.3.2)式可写为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi_{\mathrm{II}}(x)+\alpha^2\psi_{\mathrm{II}}(x)=0, \qquad (2.3.4)$$

其解为

$$\psi_{\mathrm{II}}(x)=A_1e^{i\alpha x}+A_2e^{-i\alpha x}=A\sin\alpha x+B\cos\alpha x, \qquad (2.3.5)$$

其中 A,B 为待定系数，由波函数标准条件来确定. 由 $\varphi(x)$ 在 x 的全部区域连续性的要求有

$$\left.\begin{aligned}\psi_1(-a)=\psi_2(-a) \quad &\Rightarrow \quad -A\sin\alpha a+B\cos\alpha a=0\\ \psi_1(a)=\psi_2(a) \quad &\Rightarrow \quad A\sin\alpha a+B\cos\alpha a=0\end{aligned}\right\} \tag{2.3.6}$$

要使上式成立必须 $A\sin\alpha a=0, B\cos\alpha a=0$. 显然不能取 $A=0, B=0$，这时，$\varphi_1(x)=0$ 使 $\varphi(x)\equiv 0$，相当于无粒子存在而没有物理意义；也不能取 $\cos\alpha a=0, \sin\alpha a=0$，它不符合三角函数的性质. 因此使(2.3.76)式成立只有下述两种可能情况：

$$A=0, \cos\alpha a=0; \qquad B=0, \sin\alpha a=0,$$

① $A=0, \cos\alpha a=0$.

这要求 $\alpha a=n\dfrac{\pi}{2}, n=1,3,5,\cdots$ 奇整数，即 $\alpha=\dfrac{n\pi}{2a}$，从而有

$$\begin{cases}E_n=\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\left(\dfrac{n\pi}{2a}\right)^2, \quad n=1,3,5,\cdots\\ \psi_1(x)=B\cos\left(\dfrac{n\pi}{2a}x\right), \quad n=1,3,5,\cdots.\end{cases} \tag{2.3.7}$$

② $B=0, \sin\alpha a=0$.

这要求 $\alpha a=n\dfrac{\pi}{2}, n=2,4,6,\cdots$ 偶整数，这里除去 $n=0$，若 $n=0, \psi_1(x)=0$，使 $\psi(x)\equiv 0$. 从而有

$$\begin{cases}E_n=\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\left(\dfrac{n\pi}{2a}\right)^2, \quad n=2,4,6,\cdots.\\ \psi_1(x)=A\sin\left(\dfrac{n\pi}{2a}x\right), \quad n=2,4,6,\cdots.\end{cases} \tag{2.3.8}$$

其中 A, B 为波函数归一化常数，由归一化条件可求得

$$A=\sqrt{\frac{1}{a}}, \quad B=\sqrt{\frac{1}{a}}.$$

因此，粒子在一维无限深势阱作用下运动，其运动状态为：

$\psi(x)=\psi_n(x)$

$$
\begin{aligned}
&= \begin{cases} \begin{cases} B\cos\left(\dfrac{n\pi}{2a}x\right), & (|x|<a), \\ 0\ , & (|x|\geqslant a), \end{cases} & n=1,3,5,\cdots,\text{奇整数}. \\ \begin{cases} A\sin\left(\dfrac{n\pi}{2a}x\right), & (|x|<a), \\ 0\ , & (|x|\geqslant a), \end{cases} & n=2,4,\cdots,\text{偶整数}. \end{cases} \\
&= \begin{cases} A'\sin\dfrac{n\pi}{2a}(\pi+a), & (|x|<a), \\ 0\ , & (|x|\geqslant a), \end{cases} \qquad n=1,2,3,4,\cdots,\text{整数}.
\end{aligned}
\tag{2.3.9}
$$

其中 A' 为归一化常数，计算可得 $A'=\sqrt{\dfrac{1}{a}}$. 而相应定态能量

$$
E=E_n=\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2, \quad n=1,2,3,4,\cdots \text{整数}.
\tag{2.3.10}
$$

考虑了时间部分，总定态波函数为

$$
\psi_n(r,t)=\psi_n(r)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}=\sqrt{\frac{1}{a}}\sin\frac{n\pi}{2a}(x+a)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t},
\tag{2.3.11}
$$

应用 Euler 公式 $\sin\theta=\dfrac{1}{2i}(e^{i\theta}-e^{-i\theta})$，可将上式写为

$$
\psi_n(r,t)=c_1 e^{\frac{i}{\hbar}\left(E_n t-\frac{n\pi}{2a}\hbar x\right)}+c_2 e^{\frac{i}{\hbar}\left(E_n t-\frac{n\pi}{2a}\hbar x\right)}, \tag{2.3.12}
$$

其中 c_1, c_2 为两常系数. 因此 $\psi_n(r,t)$ 是由两个沿相反方向传播的平面波迭加而成的驻波.

现将结果讨论如下：

1. 由 $E_n=\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\left(\dfrac{n\pi}{2a}\right)^2=\dfrac{\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}n^2$，$n=$整数，**能量是量子化的分立谱**. 能量最低的基态能量 $E_1=\dfrac{\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}\neq 0$，称为**零点能量**，零点能量不为零是量子力学所得的结果，在经典物理中是无法理解的，经典 $E_{\min}$ 一定为零(静止粒子).

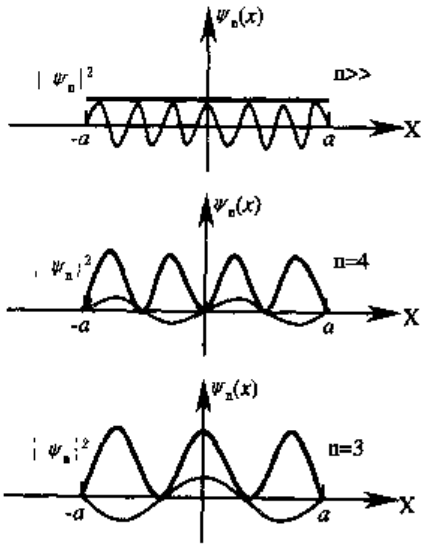
不同定态能量间隔 $\delta E=E_m-E_n\propto\dfrac{1}{(2a)^2}$，表明当势阱宽度愈

窄($a\ll$),δE 愈大($\delta E\gg$),即能量量子化愈显著;当势阱宽度愈宽($a\gg$),δE 愈小($\delta E\ll$),且当 $a\to\infty$,$\delta E\to 0$,则能量可视为连续改变.因此量子性显著表现在空间范围很小的微观现象中.

有机染料分子(多烯烃)是线性分子,电子在整个分子内运动是自由的,但不能跑出分子之外(通常条件下),可简化为电子在一维无限深势阱中运动,设分子线度为 a,则可解释有机染料不同颜色的根源.例如① 对靛蓝,其 a 大,$\delta E=h\nu$ 小,吸收 ν 小即 λ 大的光而反射 ν 大即 λ 小的光,因此呈蓝紫色;② 对刚果红,其 a 小,δE 大,吸收 ν 大即 λ 小的光而反射 ν 小即 λ 大的光,因此呈红色.

2. 由 $\psi(x)$ 在 $|x|\geqslant a$ 时均为零知,粒子被束缚在势阱内部.若态 $\psi(x)$ 满足 $\psi(x)\to 0$ 当 $x\to\pm\infty$ 时,称该态为束缚态,束缚态的能量是量子化的能级.

不同量子数 n 下的波函数 $\psi_n(x)$ 及几率密度 $|\psi_n(x)|^2$ 的曲线如图 2.2 所示.可以看出,在阱内有使波函数为零的点,称这些点为**节点**.对 ψ_n 态除势阱边缘点 $x=\pm a$ 为零外,节点的数目为 $n-1$ 个.节点的存在也是经典物理无法解释的量子效应.因为按经典物理,粒子在阱内将作匀速运动,E,$\boldsymbol{p}$ 不变,应在阱内各 x 点都能找到粒子.显然,当量子数 n 很大、能量很高时,其几率分布才趋于



平均分布，因此量子性显著表现在低能现象中.

注意到，当 n 为偶数时 $\psi_n(-x)=-\psi_n(x)$，即 $\psi_n(x)$ 为 x 的奇函数；当 n 为奇数时 $\psi_n(-x)=\psi_n(x)$，即 $\psi_n(x)$ 为 x 的偶函数. 本征函数所具有的这种确定的奇偶性是由势场对坐标原点的对称性 $V(x)=V(-x)$ 所决定的.

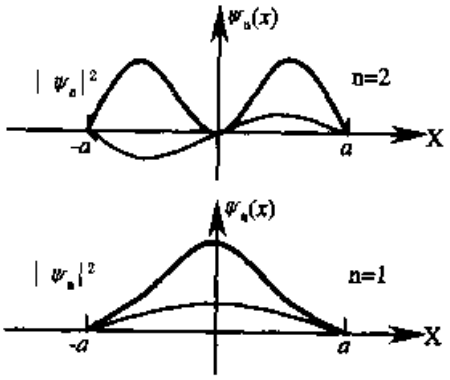


图 2.2　不同量子数 n 下的波函数 ψ_n 的几率密度 $|\psi_n|^2$

2.3.2　一维势垒和隧道效应

在上述无限深势阱情况下，由于势能在无限远处为无穷大，从而波函数在无限远处为零，此条件使得体系的能级是量子化的，恰是使用了这样的边条件定出了能级，求得了波函数的具体形式，它属于束缚态函数. 以下我们讨论的势垒问题，其势能在无穷远处为有限（下面取有限值为零的简单情况），这时粒子可以在无穷远处出现，即波函数在无穷远处不为零；由于没有无穷远处波函数为零的约束，体系的能量可取任意值，组成连续谱；这类问题属于粒子被势场散射问题，即粒子由无穷远处来经势场散射后又到无穷远去，它属于自由态函数，粒子的能量一般是预先确定的.

考虑在一维空间中运动的粒子，其势能为

$$V(x)=\begin{cases}V_0, & (0<x<a);\\ 0, & (x<0, x>a),\end{cases} \tag{2.3.13}$$

如图 2.3 所示，称为一维势垒. 半导体 $p-n$ 结材料的电子通过其间界层的运动的简单模型就是这种一维势垒. 现考虑具有一定能量 E 的粒子由势垒左方（$x<0$）向右方运动.

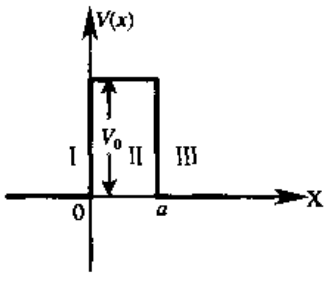


图 2.3　一维势垒

在经典力学中，只要粒子的 $E>V_0$，就能越过势垒运动到 $x>a$ 的区域，这时粒子经势垒区其动量变化；当粒子的 $E<V_0$ 时，粒子运动到势垒左方边缘处（$x=0$）被势垒的

刚壁反射回来，不能透过势垒.

在量子力学中，结果不同于经典物理. 现分为 $E>V_0$ 及 $E<V_0$ 两种情况分别讨论：

1. $E>V_0$ 情况

粒子波函数所满足的 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)=E\psi(x),\quad (x<0,x>a,\text{Ⅰ},\text{Ⅲ}\text{ 区}) \tag{2.3..14}$$

令 $\kappa_1^2=\frac{2\mu E}{\hbar^2}$，方程可改写为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)+\kappa_1^2\psi(x)=0; \tag{2.3.15}$$

而垒区Ⅱ内为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)+V_0\psi(x)=E\psi(x),\quad (0<x<0,\text{Ⅱ}\text{ 区}) \tag{2.3.16}$$

令 $\kappa_2^2=\frac{2\mu(E-V_0)}{\hbar^2}$，则方程可改写为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)+\kappa_2^2\psi(x)=0. \tag{2.3.17}$$

因此，(2.3.15)及(2.3.17)的解为

$$\psi(x)=\begin{cases}\psi_{\text{Ⅰ}}(x)=Ae^{i\kappa_1 x}+A'e^{-i\kappa_1 x}, & (x<0),\\ \psi_{\text{Ⅱ}}(x)=Be^{i\kappa_2 x}+B'e^{-i\kappa_2 x}, & (0<x<a),\\ \psi_{\text{Ⅲ}}(x)=Ce^{i\kappa_1 x}+C'e^{-i\kappa_1 x}, & (x>a),\end{cases} \tag{2.3.18}$$

而总定态波函数为 $\psi(x,t)=\psi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$. 容易看出，这里共有 6 个待定系数，而可利用的波函数的标准条件有，在 $x=0,x=a$ 处波函数及其一阶微商连续有 4 个条件，再加 1 个归一化条件，因而只能定 5 个，还有 1 个需由附加物理条件才能确定. 显然，A 和 A' 项

分别代表在 I 区向右和向左的波，即入射波和反射波；B 和 B' 项代表 II 区向右和向左的平面波；C 和 C' 代表 II 区向右和向左平面波，即透射波(向右)，而向左应没有波回来，即没有 II 区由右向左运动的粒子，$C'\equiv 0$，这在物理上相应于在 $x=\infty$ 处有一接收装置. 利用波函数及其一阶微商在 $x=0, x=a$ 处的连续性可得：

$$\psi_{\mathrm{I}}(0)=\psi_{\mathrm{II}}(0) \quad \Rightarrow \quad A+A'=B+B';$$

$$\left.\frac{\mathrm{d}\psi_{\mathrm{I}}}{\mathrm{d}x}\right|_{x=0}=\left.\frac{\mathrm{d}\psi_{\mathrm{II}}}{\mathrm{d}x}\right|_{x=0} \quad \Rightarrow \quad \kappa_1(A-A')=\kappa_2(B-B');$$

$$\psi_{\mathrm{II}}(a)=\psi_{\mathrm{III}}(a) \quad \Rightarrow \quad Be^{i\kappa_2 a}+B'e^{-i\kappa_2 a}=Ce^{i\kappa_1 a}$$

$$\left.\frac{\mathrm{d}\psi_{\mathrm{II}}}{\mathrm{d}x}\right|_{x=a}=\left.\frac{\mathrm{d}\psi_{\mathrm{III}}}{\mathrm{d}x}\right|_{x=a} \quad \Rightarrow \quad \kappa_2(Be^{i\kappa_2 a}-B'e^{-i\kappa_2 a})=\kappa_1 Ce^{i\kappa_1 a}.$$

(2.3.19)

解这一组方程，将 A', B, B', C 皆表示为 A 的关系，而 A 可由归一

化条件来确定. 我们最关注的是反射部分 A' 及透射部分 C：

$$A'=\frac{2i(\kappa_1^2-\kappa_2^2)\sin a\kappa_2}{(\kappa_1+\kappa_2)^2e^{i\kappa_2 a}-(\kappa_1-\kappa_2)^2e^{-i\kappa_2 a}}A; \quad (2.3.20)$$

$$C=\frac{4\kappa_1\kappa_2 e^{-i\kappa_1 a}}{(\kappa_1+\kappa_2)^2e^{-i\kappa_2 a}-(\kappa_1-\kappa_2)^2e^{i\kappa_2 a}}A. \quad (2.3.21)$$

这里 A 是入射波 $Ae^{i\kappa_1 x}$ 的振幅，即动量为 $\hbar\kappa_1$ 的粒子的几率密度为 $|A|^2$；A' 是反射波 $A'e^{-i\kappa_1 x}$ 的振幅，即动量为 $-\hbar\kappa_1$ 的粒子的几率密度为 $|A'|^2$；C 为透射波 $Ce^{i\kappa_2 x}$ 的振幅，即动量为 $\hbar\kappa_2$ 的粒子的几率密度为 $|C|^2$；而入射、反射、透射几率流密度 J_0, J_R, J_D 分别为

$$J_0=\frac{i\hbar}{2\mu}\left\{Ae^{i\kappa_1 x}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(A^*e^{-i\kappa_1 x})-A^*e^{-i\kappa_1 x}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(Ae^{i\kappa_1 x})\right\}$$

$$=-\frac{\hbar\kappa_1}{\mu}|A|^2 \quad (2.3.22)$$

$$J_R=\frac{\hbar\kappa_1}{\mu}|A'|^2 \quad ; \quad J_D=\frac{\hbar\kappa_1}{\mu}|C|^2.$$

(2.3.33)

可定义反射系数 R 与透射系数 D：

$$R \equiv \frac{J_R}{J_0} = \frac{|A'|^2}{|A|^2} = \frac{(\kappa_1^2 - \kappa_2^2)\sin^2 a\kappa_2}{(\kappa_1^2 - \kappa_2^2)\sin^2 a\kappa_2 + 4\kappa_1^2\kappa_2^2} = 1 - D \neq 0;$$

(2.3.24)

$$D \equiv \frac{J_0}{J_0} = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{4\kappa_1^2\kappa_2^2}{(\kappa_1^2 - \kappa_2^2)\sin^2 a\kappa_2 + 4\kappa_1^2\kappa_2^2} = 1 - R \neq 1$$

$$= \frac{4E(E - V_0)}{4E(E - V_0) + V_0^2\sin^2[\sqrt{2\mu(E - V_0)}a/\hbar]}.$$

(2.3.25)

因此，只要 $\kappa_1 \neq \kappa_2$，即 $V_0 \neq 0$ 势能有突变，$R \neq 0$ 一定有反射，这是典型的量子力学效应，类似于光波遇到介质面必有反射一样. 透射系数 D 随 a 而变化，$D-a$ 曲线如图 2.4 所示，是一振荡函数，它类似于 Fabry-Perot 干涉仪的透射描述，存在着共振现象（$D=1$，即当 $\kappa_2 a = n\pi$），D 在最小值 $D_{\min}$ 与最大值 $D_{\max}$ 之间

$$D_{\min} = \frac{4E(E - V_0)}{4E(E - V_0) + V_0^2};$$

$$D_{\max} = 1. \qquad (2.3.26)$$

2. $E < V_0$ 情况

这时 $\kappa_2 = \left[\frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V_0)\right]^{1/2}$ 为虚数，可设

$\kappa_2 \equiv i\kappa_3$，$\kappa_3 = \left[\frac{2\mu}{\hbar^2}(V_0 - E)\right]^{1/2}$ 为实数，将上述计算中的 κ_2 代换为 $i\kappa_3$，其结果仍正确，因此有

$\psi_{\text{II}}(x) = Be^{\kappa_3 x} + B'e^{-\kappa_3 x}$，

而 C 及 D 为

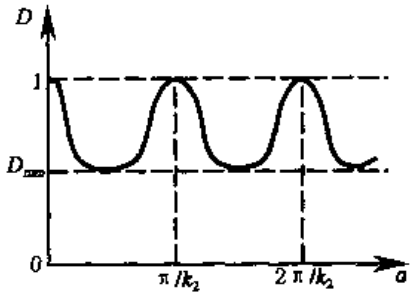


图 2.4 势垒的透射系数 D 与势垒宽度 a 的函数关系

$$\frac{2i\kappa_1\kappa_3 e^{-i\kappa_1 a}}{(\kappa_1^2-\kappa_3^2)\mathrm{sh}\kappa_3 a+2i\kappa_1\kappa_3\mathrm{ch}a\kappa_3}A,$$

$$\mathrm{sh}\eta=\frac{e^{\eta}-e^{-\eta}}{2};\quad \mathrm{ch}\eta=\frac{e^{\eta}+e^{-\eta}}{2},$$

$$D=\frac{4\kappa_1^2\kappa_3^2}{(\kappa_1^2+\kappa_3^2)\mathrm{sh}^2 a\kappa_3+4\kappa_1^2\kappa_3^2} \tag{2.3.27}$$

若粒子的能量 $E\ll$，以致 $a\kappa_3\gg 1$，$\mathrm{sh}^2 a\kappa_3\cong\frac{1}{4}e^{2a\kappa_3}$，则

$$D\cong\frac{4}{\left[\frac{1}{4}\left(\frac{\kappa_1}{\kappa_3}+\frac{\kappa_3}{\kappa_1}\right)^2+4\right]}, \tag{2.3.28}$$

由于 $\kappa_1\sim\kappa_2\sim\kappa_3$ 数量级相同，$e^{2a\kappa_3}\gg 4$，则有

$$D\cong D_0 e^{-2a\kappa_3}=D_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2\mu(V_0-E)}a}, \tag{2.3.29}$$

其中 D_0 为常数，$D_0\sim 1$. 显然，由于 $E<V_0$，$D\neq 0$，即粒子可贯穿势垒；且 $D\propto\frac{1}{a}$，$D\propto\frac{1}{V_0}$，即透射系数 D 随势垒加高加宽而减小. 将 $E<V_0$ 的粒子能贯穿势垒的现象称之为**隧道效应**，这是典型的量子

力学效应. 这一效应在经典物理是无法理解的(由于 $E<V_0$，粒子的动能为负，是没有意义的). 原子核的 α 衰变，金属电子的冷发射，半导体 $p-n$ 结、隧道二极管等都是和这一效应相关的物理现象.

为对透射系数的量级有一具体概念，考虑电子通过 $p-n$ 结边界层. 由于 $\mu=9.1\times10^{-31}\mathrm{kg}$，$\hbar=1.1\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}$，令 $V_0-E=5\mathrm{eV}=8\times10^{-19}\mathrm{J}$，则 $D\sim e^{-10^9 a(\mathrm{cm})}$；若取 $a=10^{-9}\mathrm{cm}=0.1\text{Å}$，$D\sim e^{-1}\sim\frac{1}{3}$，可供技术上使用. 对不同势垒宽度 a 下的 D 值为

a(Å)	0.1	1.0	2.0	5.0	10
D	0.3	0.1	1.2×10^{-2}	1.7×10^{-5}	3.0×10^{-10}

因此半导体器件工艺中 p-n 结材料边界层厚度可选为 0.1—1 Å，可有 0.3—0.1 的穿透电子几率.

如若势垒不是方形，而是任意形状 $V(x)$，如图 2.5 所示. 能量为 E 的粒子在 $x=a$ 处射入势垒，在 $x=b$ 处射出，即 $V(a)=V(b)=E$，则粒子每贯穿一个小方势垒($\mathrm{d}x$ 宽度)的透射系数为

$$D_{\mathrm{d}x}=D_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2\mu[V(x)-E]}\mathrm{d}x} \tag{2.3.30}$$

贯穿 $V(x)$ 的总 D 为所有小方垫垒 D_{dx} 之乘积

$$D = \prod_{dx} D_{dx} = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\int_a^b \sqrt{2\mu[V(x)-E]}\,dx}. \qquad (2.3.31)$$

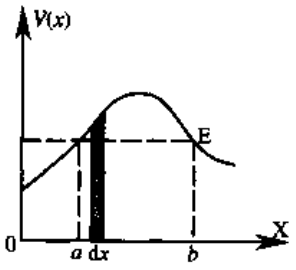


图 2.5 任意形状势垒

以上我们讨论了最简单的一维势阱和势垒问题的量子力学处理，熟习求解相应问题 Schrödinger 方程的一般步骤，得到了量子效应的物理结果. 实际上，这两类问题分别处理了微观体系的束缚态(能量分立谱—谱分析实验)和自由态(能量连续谱—散射分析实验)，掌握了它们的基本特征.

作为方势阱和势垒，求在 $V(x)$ 作用下 Schrödinger 方程解时一般采用分区域求解方法，求出其通解后应用波函数标准条件，一方面挑选出满足物理要求的波函数，同时也定出积分常量. 在使用波函数标准条件时，注意到在区域边界面遇到势能突变，若势能突变为无穷大时，波函数在势能无穷大区域内恒为零，而波函数对空间一阶微商在势能无限突变时不满足连续性条件，现说明这一性质.

设在 $x=0$ 点势能发生有限突变，如图 2.6 所示，其 $V(x)$ 为

$$V(x) = \begin{cases} U_0, & (x>0); \\ 0, & (x<0), \end{cases}$$

U_0 为常量，最后可令 $U_0 \to \infty$ 即为势能无限突变的情况. 粒子在此势场中运动的 Schrödinger 方程为

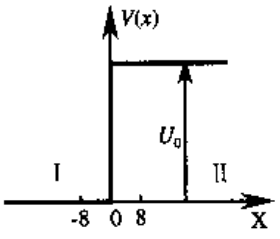


图 2.6 势能在 $x=0$ 发生有限突变

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0, \qquad (2.3.32)$$

取 $x=0$ 附近 $\pm\delta$ 点，方程可改写为

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x}\right)_{\delta}-\left(\frac{\mathrm{d}\psi(x)}{\mathrm{d}x}\right)_{-\delta}=\int_{-\delta}^{\delta}\frac{2\mu}{\hbar^2}[E-V(x)]\psi(x)\mathrm{d}x. \tag{2.3.33}$$

若 E 有限，而在 $-\delta\to+\delta$ 间 $V(x)$ 发生有限突变，则(2.3.33)式中被积函数有界，可令 $\delta\to0$，有 $\left(\frac{\mathrm{d}\psi(x)}{\mathrm{d}x}\right)_{0^+}=\left(\frac{\mathrm{d}\psi(x)}{\mathrm{d}x}\right)_{0^-}$；但若 $-\delta\to+\delta$ 间 $V(x)$ 发生无限突变，则一般有 $\left(\frac{\mathrm{d}\psi(x)}{\mathrm{d}x}\right)_{0^+}\neq\left(\frac{\mathrm{d}\psi(x)}{\mathrm{d}x}\right)_{0^-}$，即势能有无限突变时不能应用波函数空间一阶微商连续的条件，因此在一维无限深势阱问题求解中没有应用这一条件.

若先假定 $0\leqslant E<U_0$，由于最后取 $U_0\to\infty$，此假定并不表示任何限制，令

$$\alpha=\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)^{1/2},\quad \beta=\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}(U_0-E)\right]^{1/2},$$

分区域 Ⅰ，Ⅱ 求解(2.3.32)式

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)+\alpha^2\psi(x)=0\quad(x<0,\ \text{Ⅰ 区})\quad\Rightarrow$$

$$\psi_{\text{Ⅰ}}(x)=A\sin\alpha x+B\cos\alpha x=A'e^{i\alpha x}+B'e^{-i\alpha x}; \tag{2.3.34}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)-\beta^2\psi(x)=0\quad(x>0,\ \text{Ⅱ 区})\quad\Rightarrow$$

$$\psi_{\text{Ⅱ}}(x)=Ce^{-\beta x}+De^{\beta x}, \tag{2.3.35}$$

显然由 ψ 有界性要求 $D\equiv0$，因此 $\psi_{\text{Ⅱ}}(x)$ 为衰减波. 由 ψ 及其对空间一阶微商连续性要求

$$\psi_{\text{Ⅰ}}(0)=\psi_{\text{Ⅱ}}(0)\quad\Rightarrow\quad B=C; \tag{2.3.36}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi_{\text{Ⅰ}}(x)\right)_0=\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi_{\text{Ⅱ}}(x)\right)_0\quad\Rightarrow\quad\alpha A=-\beta C. \tag{2.3.37}$$

当 $U_0\to\infty$ 时，$\beta\to\infty$，但 α，A 有限，必须要求 $C\equiv0$，即在 $U_0\to\infty$ 区域内 $\psi_{\text{Ⅱ}}\equiv0$；只要 $U_0\not\to\infty$，$\psi_{\text{Ⅱ}}$ 一般不为零，即总有粒子贯穿几率.

* 2.4 一维周期性势场中的运动

考虑粒子在如图 2.7 所示的方形势阱和势垒组成的一维周期性势场 $V(x)$ 中的运动，

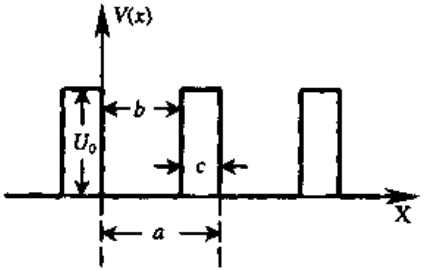


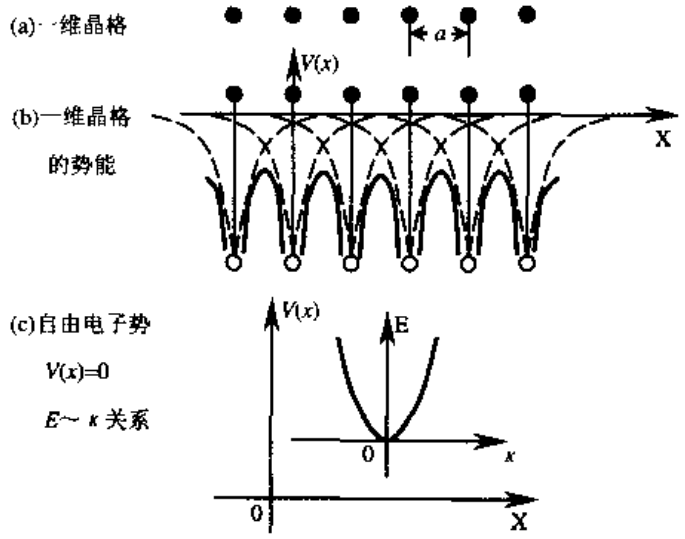
图 2.7 一维周期性势场

$$V(x) = V(x + ma), \tag{2.4.1}$$

其中 m 可为任意整数，$a = b + c$，$V(x)$ 具有周期性. 取 $m = 1$ 可有 $V(x) = V(x+a) = V(x+b+c)$，而

$$V(x) = \begin{cases} 0, & (0 \leqslant x \leqslant b), \\ U_0, & (-c < x < 0). \end{cases} \tag{2.4.2}$$

这一周期性势场是一维晶体的最简单模型. 半导体等晶体是由靠得很紧密的原子周期性重复排列而形成的，其一维晶格示意图如 2.8 所示，其中 a 为晶格常数. 在一维晶体中的电子势能是与自由



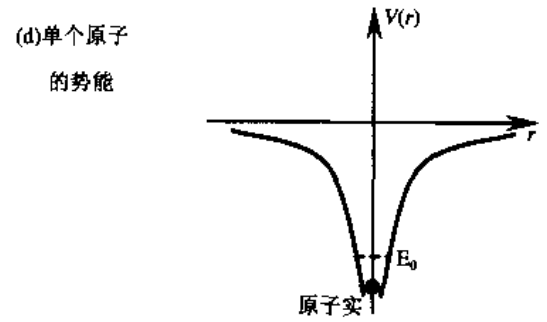


图 2.8　一维晶格示意图

电子、单个原子中电子都不同的，自由电子是在一恒定为零的势场中运动，图中为 E-κ 曲线；单个原子（考虑多电子原子，研究其最外层价电子的运动）的价电子是在一等效 Coulomb 势场（原子核及其它电子组成原子实场）中的运动；而晶体中某一电子是在周期性排列的原子核势场及其它电子平均势场中运动，该等效势场具有与晶格相同周期特性. 称一维晶体的这一模型为 Kronig-Penney 模型，又称为单粒子近似. 现讨论在此一维周期势场中粒子的运动.

* 2.4.1　Bloch 定理

在晶格周期势场中运动粒子的 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)+V(x)\psi(x)=E\psi(x),V(x)=V(x+ma), \tag{2.4.3}$$

现考查其解的一般性质. 显然，$\psi(x),\psi(x+a),\cdots\psi(x+ma)$，都是满足上述 Schrödinger 方程并具同一本征值 E，从而可有 $\psi(x+a)=c\psi(x),\psi(x+2a)=c^2\psi(x),\cdots\psi(x+ma)=c^m\psi(x)$，$c$ 为一常量. 由波函数的有界性，当 $m\to\infty$ 时若 c 为实数必使 $\varphi(x+ma)\to\infty$，所以 C 必为复相因子，令 $c\equiv e^{\mathrm{i}\kappa' a}$，其中 κ' 为一参量称为准波矢，$\hbar\kappa'=p'$ 称为准动量（它既不是粒子的本征能量 E 相应的动量又不是平均动量，只是与一波相联系的波矢与动量）. 因而

$$\psi(x+a)=e^{\mathrm{i}\kappa' a}\psi(x),\quad \psi^*(x+a)=e^{-\mathrm{i}\kappa' a}\psi^*(x),$$
$$|\psi(x+ma)|^2=|\psi(x)|^2, \tag{2.4.4}$$

只要 $\psi(x)$有界，$\psi(x+ma)$有界，且几率密度相同. 所以，粒子在不同 x 处呈现的几率也是周期性的；晶体中每个周期相对应的 x 处粒子呈现的几率相同；晶体中电子不再属于某一个单个原子的势阱势垒而是共有化运动. 从而描述晶体中电子的定态波函数的一般形式为

$$\psi(x+a)=e^{i\kappa'(x+a)}e^{-i\kappa' x}\psi(x)=e^{i\kappa'(x+a)}u_{\kappa'}(x), \quad (2.4.5)$$

其中

$$u_{\kappa'}(x)=e^{-i\kappa' x}\psi(x), \quad \psi(x)=e^{i\kappa' x}u_{\kappa'}(x),$$
$$u_{\kappa'}(x)=u_{\kappa'}(x+ma), \quad (2.4.6)$$

即 $u_{\kappa'}(x)$为与晶格同周期的周期性函数，$\psi(x)$为其振幅 $u_{\kappa'}(x)$随 x 作周期变化的平面波，称之为调幅平面波. 将晶体中电子状态表示为一在晶体中传播的调幅平面波的结果称之为 Bloch 定理. 显然，

若 $u_{\kappa'}(x)\to$常量，$\psi(x)\to$常幅平面波，变为自由粒子的情况，这相当于 $V(x)\to 0$，无周期势作用的极限情况.

* 2.4.2 能带结构和 Brillouin 区

现讨论周期势场中粒子的能量. 分区域求解(2.4.3)方程，在 $0\leqslant x\leqslant b$ 区 $V(x)=0$，令 $\alpha^2=\frac{2\mu E}{\hbar^2}$，则有

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)+\alpha^2\psi(x)=0; \quad (2.4.7)$$

在 $-c<x<0$ 区 $V(x)=U_0$，令 $\beta^2=\frac{2\mu}{\hbar^2}(U_0-E)$，则

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)-\beta^2\psi(x)=0. \quad (2.4.8)$$

但由 $\psi(x)=e^{i\kappa' x}u_{\kappa'}(x)$，$u_{\kappa'}(x)=u_{\kappa'}(x+a)$，方程可改写为

$$\frac{d^2u(x)}{dx^2}+\alpha i\kappa'\frac{du(x)}{dx}+(\alpha^2-\kappa'^2)u(x)=0 \Rightarrow$$
$$u_1(x)=Ae^{i(\alpha-\kappa')x}+Be^{-i(\alpha+\kappa')x},$$

$$\frac{d^2u(x)}{dx^2}+\alpha i\kappa'\frac{du(x)}{dx}-(\beta^2+\kappa'^2)u(x)=0 \quad \Rightarrow$$

$$u_2(x)=Ce^{(\beta-i\kappa')x}+De^{-(\beta+i\kappa')x}, \tag{2.4.9}$$

利用 $x=0$ 处波函数及其一阶微商连续可得

$$u_1(0)=u_2(0) \quad \Rightarrow \quad A+B=C+D,$$

$$\left(\frac{du_1}{dx}\right)_0=\left(\frac{du_2}{dx}\right)_0 \quad \Rightarrow$$

$$i(\alpha-\kappa')A-i(\alpha+\kappa')B=(\beta-i\kappa')C-(\beta+i\kappa')D. \tag{2.4.10}$$

由 $u(x)$是以 $a=b+c$ 为周期的函数，且在 $x=-c$ 处 $u(x)$连续可得

$$u_1(b)=u_1(-c)=u_2(-c) \quad \Rightarrow$$

$$Ae^{i(\alpha-\kappa')b}+Be^{-i(\alpha+\kappa')b}=Ce^{-(\beta-i\kappa')C}+De^{(\beta+i\kappa')C},$$

$$\left(\frac{du_1}{dx}\right)_{x=b}=\left(\frac{du_2}{dx}\right)_{x=-c} \quad \Rightarrow$$

$$i(\alpha-\kappa')Ae^{i(\alpha-\kappa')b}-i(\alpha+\kappa')Be^{-i(\alpha+\kappa')b}$$

$$=(\beta-i\kappa')Ce^{-(\beta-i\kappa')c}-(\beta+i\kappa')De^{(\beta+i\kappa')c} \tag{2.4.11}$$

上述(2.4.10)和(2.4.11)四式为确定 A,B,C,D 的齐次联立方程. 为得非零解，其系数行列式为零可得

$$\frac{\beta^2-\alpha^2}{2\alpha\beta}\mathrm{sh}(\beta c)\sin(\alpha b)+\mathrm{ch}(\beta c)\cos(\alpha b)=\cos[\kappa'(b+c)] \tag{2.4.12}$$

令 $\kappa'=2\pi\kappa$，$\cos[\kappa'(b+c)]=\cos(\kappa' a)=\cos(2\pi\kappa a)$；

对给定势场其 U_0，$a=b+c$ 确定；而 α,β 是能量 E 的函数，将(2.4.12)左式记为 $F(E)$，则可得

$$F(E)=\frac{\beta^2-\alpha^2}{2\alpha\beta}\mathrm{sh}(\beta c)\sin(\alpha b)+\mathrm{ch}(\beta c)\cos(\alpha b)=\cos(2\pi\kappa a). \tag{2.4.13}$$

这是能量 E 必须满足的一个超越函数方程，由它决定粒子能量的许可值，其一般求解方法是用图解法. 由于 κ 为实数，$|\cos(2\pi\kappa a)|\leqslant 1$，即

$$-1 \leqslant F(E) \leqslant 1, \qquad (2.4.14)$$

对给定 $a=b+c$、U_0(2.4.14)式可确定粒子可能的能量. 可画出 $F(E)-E$函数曲线图，如图 2.9 所示. 应用$-1\leqslant F(E)\leqslant 1$ 的限定，只有图中斜线区的区域满足条件，它形成能带，这些允许能带被称为允带；它被中间不允许的禁带所间隔. 因此，能带结构的存在是周期势场下粒子运动的特征.

由于 E 的允带相应的 $F(E)$的允许范围，通过 $F(E)=\cos(2\pi\kappa a)$可求得 κ 的范围，并得到 $E(\kappa)-\kappa$ 曲线，在图中为实线所示的分立线段的曲线；而作为比较，图中也以虚线所示的抛物线给出自由粒子 $E(\kappa)-\kappa$ 曲线. 容易看出，由于$|\cos(2\pi\kappa a)|\leqslant 1$，则在 $2\kappa a=n(n=0,\pm 1,\pm 2,\cdots)$时能量 $E(\kappa)$出现不连续，它成为允带

和禁带的边界. 因此，允、禁带边界的 κ 必须满足 $\kappa=\frac{n}{2a}(n=0,\pm 1,\pm 2,\cdots)$，而允带出现在下述称为 Brillouin 区之内：

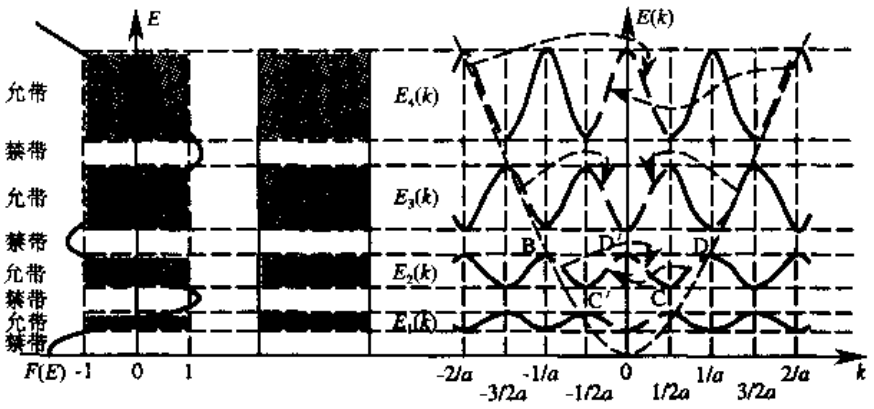


图 2.9 $F(E)-E$ 函数曲线图

第 I Brillouin 区：$-\frac{1}{2a}<\kappa<\frac{1}{2a}$；

第 II Brillouin 区：$-\frac{1}{a}<\kappa<-\frac{1}{2a}$，$\frac{1}{2a}<\kappa<\frac{1}{a}$；

第 III Brillouin 区：$-\frac{3}{2a}<\kappa<-\frac{1}{a}$，$\frac{1}{a}<\kappa<\frac{3}{2a}$；….

因此 $E(\kappa)$是 κ 的周期函数，周期为 $1/a$，$E(\kappa)=E\left(\kappa+\frac{n}{a}\right)$，即 κ 与 $\kappa+\frac{n}{a}$表示相同能量本征值的状态. 为了简单表述能带结构，常以 $-\frac{1}{2a}<\kappa<\frac{1}{2a}$的 κ 值作为描述粒子能量状态的参量，并记为 $E_n(\kappa)$，其中 n 标记第 n 个能带，κ 为第 I Billouin 区的 κ. 这相当于将图中 CD 移至 $C'D'$，BC' 移至 $D'C$，…. 这样只要标出第 I Billouin 区就可以了，称为简约 Brillouin 区，κ 被称为简约波矢.

2.5 线性谐振子

若在一维空间中运动的粒子，其势能为

$$V(x)=\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2=\frac{1}{2}\kappa x^2, \tag{2.5.1}$$

则这种体系就称为一维谐振子或线性谐振子，κ 为实常量，$\omega=\sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$，其势能曲线如图 2.10 所示.

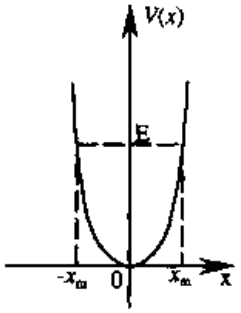


图 2.10 线性谐振子势能曲线

这是极为重要的一类一维运动，许多实际问题的体系都可近似视为线性谐振子体系. 例如晶体中原子核在点阵平衡位置附近的振动，双原子分子中原子的振动等等. 双原子分子中两原子之间的势能是原子间距 x 的函数，其形状如图 2.11 所示. 在 $x=a$ 处势能有一最小值，a 点称为稳定平衡点. 在 a 点附近，$V(x)$可展开为$(x-a)$的幂

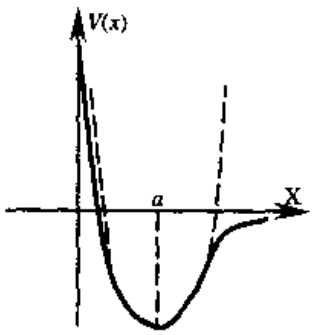


图 2.11 双原子分子中两原子间势能曲线

级数，由于 a 点为极值点，即 $\left(\frac{\mathrm{d}V(x)}{\mathrm{d}x}\right)_{x=a}=0$，且略去 $(x-a)^2$ 以上的高次项，则有

$$V(x)\cong V(a)+\frac{1}{2!}\left(\frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}x^2}\right)_{x=a}^{2}(x-a)^2$$

$$=U_0+\frac{1}{2}\kappa(x-a)^2, \quad (2.5.2)$$

其中 U_0,κ 为常量，这恰是线性谐振子势能. 一般说来，任何一个体系在稳定平衡点附近都可近似用线性谐振子来表示.

在经典力学中的线性谐振子，其势 $V(x)=\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2$，即受弹性力 $f=-\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x}=-\mu\omega^2x$ 作用的体系，线性谐振子的位移和时间的关系为 $x=A\sin(\omega t+\delta)$，其中 A 为振幅，ω 为圆频率，δ 为初位相；A,δ 为运动方程的积分常量，由运动的初始条件决定；其总能量 E

$=E_K+V=\frac{p^2}{2\mu}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2=\frac{1}{2}\mu\omega^2x_{\max}^2$，与时间 t 无关.

现在来讨论量子力学中的线性谐振子问题，体系的定态 Schrödinger 方程为

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\varphi(x)+\left(E-\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2\right)\psi(x)=0, \quad (2.5.3)$$

现求体系的能级 E 及波函数 $\varphi(x)$. 为求解方便，引入无量纲参量 ξ 代替 x，令 $\xi=\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}x=\alpha x,\lambda=\frac{2E}{\hbar\omega}$，(2.5.3)式可改写为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}\varphi(\xi)+(\lambda-\xi^2)\varphi(\xi)=0, \quad (2.5.4)$$

它是变系数二价常微分方程. 为求解首先考查方程的渐近解. 当 $\xi\to\pm\infty$ 时，$\lambda\ll\xi^2$，渐近方程为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}\varphi(\xi)-\xi^2\varphi(\xi)=0, \quad (\xi\to\pm\infty), \quad (2.5.5)$$

其解为

$$\varphi(\xi)\xrightarrow[\xi\to\pm\infty]{}Ae^{\frac{1}{2}\xi^2}+Be^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \quad (2.5.6)$$

$\varphi(\xi)$要求有界，而当 $\xi\to\pm\infty$ 时 $e^{\frac{1}{2}\xi^2}\to\infty$，因此 $A\equiv 0$. 考虑到为使 $\varphi(\xi)$在 $\xi\to\pm\infty$时具有满足上述形式的渐近解，可设

$$\varphi(\xi)=H(\xi)e^{-\frac{1}{2}\xi^2},\quad H(\xi)\xrightarrow[\xi\to\pm\infty]{}B, \tag{2.5.7}$$

代入(2.5—4)原方程可得

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}H(\xi)-2\xi\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\xi}+(\lambda-1)H(\xi)=0, \tag{2.5.8}$$

这一方程称为 Hermite 方程式，通常是用级数解法，将 H 展为 ξ 的幂级数来求解该方程的解. $H(\xi)$要是有界解，它必是多项式即只含有限项，这样才能使当 $\xi\to\pm\infty$时 $H(\xi)$有界；而要级级只含有限项的条件则可证明必须有

$$\lambda=2n+1,\quad n=0,1,2,\cdots. \tag{2.5.9}$$

即

$$E_n=\frac{\lambda}{2}\hbar\omega=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega,\quad n=0,1,2,\cdots. \tag{2.5.10}$$

而相应的 $H_n(\xi)$为

$$H_n(\xi)=(-1)^n e^{\xi^2}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}\xi^n}(e^{-\xi^2}), \tag{2.5.11}$$

它称为 Hermite 多项式. 现在来证明上述结果.

2.5.1 谐振子能级

设方程(2.5.8)在 $\xi=0$ 正则，在 $\xi=0$ 处

$$H(\xi)=\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu\xi_\nu, \tag{2.5.12}$$

是由于方程是二阶方程，只含有两个积分常数，则 a_ν 中只有两个量独立的. 代入原方程(2.5.8)，可得系数关系式，因

$$\sum_{\nu=0}^{\infty}\{a_{\nu+2}(\nu+2)(\nu+1)-2a_\nu\nu+(\lambda-1)a_\nu\}\xi^\nu=0, \tag{2.5.13}$$

要使对任意 ξ 成立，必须

$$a_{\nu+2}(\nu+2)(\nu+1)-[2\nu-(\lambda-1)]a_\nu=0,$$

$$a_{\nu+2}=\frac{2\nu-(\lambda-1)}{(\nu+2)(\nu+1)}a_\nu. \tag{2.5.14}$$

显然，得知 a_0，即可求得 ν 为偶数的 a_ν；得知 a_1，即可求得 ν 为奇数的 a_ν；而 a_0,a_1 由波函数标准条件来确定.

现考查 $H(\xi)$ 这一无穷级数的收敛性质，即研究 ξ 很大时级数的行为，级数高次项的系数比是

$$\frac{a_{\nu+2}}{a_\nu}=\frac{2\nu-(\lambda-1)}{(\nu+2)(\nu+1)}\xrightarrow[\nu\to\infty]{}\frac{2}{\nu}, \tag{2.5.15}$$

将此式与已知函数 e^{ξ^2} 的级数展开比较：

$$e^{\xi^2}=\sum_{\nu=0}^{\infty}b_\nu\xi^\nu=1+\frac{\xi^2}{1!}+\frac{\xi^4}{2!}+\cdots+\frac{\xi^\nu}{\left(\frac{\nu}{2}\right)!}$$

$$+\frac{\xi^{\nu+2}}{\left(\frac{\nu}{2}+1\right)!}+\cdots,$$

$$\frac{b_{\nu+2}}{b_\nu}=\frac{\left(\frac{\nu}{2}\right)!}{\left(\frac{\nu}{2}+1\right)!}=\frac{1}{\frac{\nu}{2}+1}\xrightarrow[\nu\to\pm\infty]{}\frac{2}{\nu}, \tag{2.5.16}$$

因此，当 $\nu\to\infty$ 时，$H(\xi)$ 与 e^{ξ^2} 至多相差一常数；而当 $\xi\to\pm\infty$ 时，$H(\xi)$ 与 e^{ξ^2} 的行为相同. 但由于 $e^{\xi^2}\xrightarrow[\xi\to\pm\infty]{}\infty$，则 $H(\xi)\xrightarrow[\xi\to\pm\infty]{}\infty$，将使 $\psi(\xi)\xrightarrow[\xi\to\pm\infty]{}\infty$，不满足波函数标准条件的有界性，从而 $H(\xi)$ 不能是无穷级数而只能是一个多项式，即必须使无穷级数在某一级次中断.

设该级数中断的级次为 n（整数），$\nu=n$，这时 $a_n\neq0$，而以后的 $a_{n+2}=a_{n+4}=\cdots=0$，从而有

$$2n-(\lambda-1)=0,\quad \lambda=2n+1,\quad n=0,1,2,\cdots\text{整数}.$$

得到了(2.5.9)式. 实际上，多项式有两种可能：①若 $a_0\neq0$，n 为偶数 $a_0\neq0$，，而 $a_{n+2}=a_{n+4}=\cdots=0$；为保证 $a_{n+1},a_{n+3},\cdots$ 奇数次中断，必须取 $a_1=0$，使得多项式只包括偶次项. ②若 $a_1\neq0$，n 为奇数

$a_n \neq 0$，而 $a_{n+2}=a_{n+4}=\cdots=0$；为保证 $a_{n+1}, a_{n+3}, \cdots$ 偶数次中断，必须取 $a_0=0$，使得多项式只包括奇次项. 因此，$H(\xi)$ 或 $\psi(\xi)$ 的有界性要求 $\lambda=2n+1$，$(n=0,1,2\cdots)$，即要求

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n=0,1,2,\cdots.$$

得到(2.5.10)式. 谐振子能量是量子化的，且 $E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega$ 不为零，即具有零点能；能级间隔 $\Delta E=E_{n+1}-E_n=\hbar\omega$，这是量子力学的结果，其能级图如图 2.12 所示. 注意到这一结果与经典谐振子与 Planck 量子论结果的不同，经典谐振子能量连续；Planck 量子论虽有 $E_n=n\hbar\omega, \Delta E=\hbar\omega$，但 $E_0=0$ 无零点能.

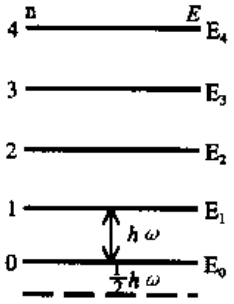


图 2.12 量子线性谐振子的能级图

2.5.2 谐振子定态波函数

现讨论波函数，对应于定态能量 E_n 的定态波函数 ψ_n 为

$$\psi_n(\xi)=N_n e^{-\frac{\xi^2}{2}}H_n(\xi), \qquad (2.5.17)$$

其中 N_n 为待定的归一化常数，n 为量子数，在 $H_n(\xi)$ 中表示多项式中 ξ 的最高次幂级次. 将 $\lambda=2n+1$ 代入(2.5.8)方程可得

$$\frac{d^2}{d\xi^2}H_n(\xi)-2\xi\frac{d}{d\xi}H_n(\xi)+2nH_n(\xi)=0. \qquad (2.5.18)$$

为了给出 Hermite 多项式的一般形式，可令 $u(\xi)=e^{-\xi^2}$，由逐次求导可得

$$\frac{du}{d\xi}=-2\xi u, \quad \frac{d^{n+2}u}{d\xi^{n+2}}=-2\xi\frac{d^{n+1}u}{d\xi^{n+1}}-2(n+1)\frac{d^n u}{d\xi^n}, \qquad (2.5.19)$$

若以 $\frac{d^n u}{d\xi^n}=(-1)^n e^{-\xi^2}H_n(\xi)$ 代入上式，即可得(2.5.18)式. 因此有

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2}). \tag{2.5.20}$$

不难证明，$H_n(\xi)$满足下列递推关系式：

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2nH_{n-1}(\xi); \tag{2.5.21}$$

$$H_{n+1}(\xi) - 2\xi H_n(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi) = 0. \tag{2.5.22}$$

下面列出前几个 Hermite 多项式：

$$H_0 = 1; \quad H_1 = 2\xi, \quad (\xi = \alpha x); \quad H_2 = 4\xi^2 - 2;$$
$$H_3 = 8\xi^3 - 12\xi; \quad H_4 = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12;$$
$$H_5 = 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi. \tag{2.5.23}$$

而 $\psi_n(x)$为 Hermite 函数，表示式为

$$\psi_n(x) = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x), \quad N_n = \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2} 2^n n!}\right)^{1/2} \tag{2.5.24}$$

图 2.13 给出 $\psi_0, \psi_1, \cdots \psi_5$ 前 6 个谐振子波函数(图中粗横线表示具有相同能量的经典谐振子的振动范围)，$\psi_n(x)$在有限范围内与 x 轴有 n 个交点，即有 n 个节点. 可以看出，当 n 为奇数时，$\psi_n(-x) = -\psi_n(x)$，即 $\psi_n(x)$为奇函数，称 $\psi_n(x)$，具有奇宇称；当 n 为偶数时，$\psi_n(-x) = \psi_n(x)$，即 $\psi_n(x)$为偶函数，称 $\psi_n(x)$具有偶宇称. 此外，随 n 增大使 $\psi_n(x)$的非零的 x 区域增大并使节点增多，前者使该态下势能平均值随 n 而增大；后者使波函数弯曲度增大

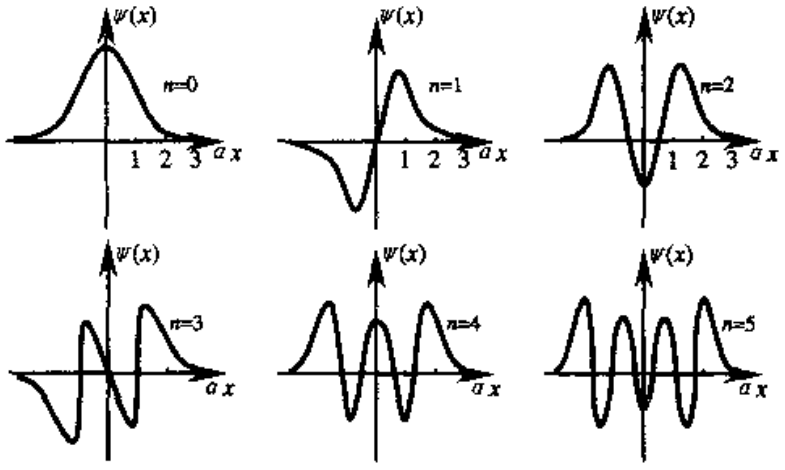


图 2.13　线性谐振子波函数 $\psi(x)$

$\left(P\to -i\hbar\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x^2}\right)$ 从而使平均动能也增大.

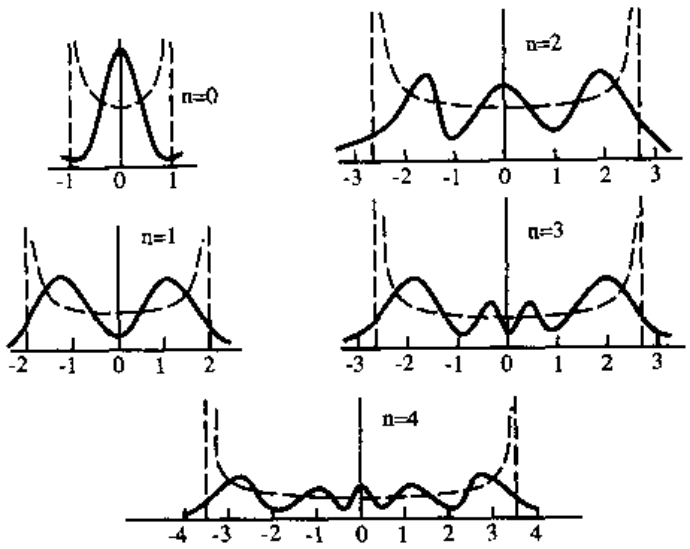
图 2.14 给出不同 n 下的几率密度 $|\psi_n(x)|^2-x$ 曲线. 为了对比，用虚线表示经典谐振子在不同 x 的“几率密度”，它是基于下述考虑给出的：在 $\xi\to\xi+\mathrm{d}\xi$ 找到粒子的几率 $w(\xi)\mathrm{d}\xi$ 是与振子在此区域内的停留时间 $\mathrm{d}t$ 成正比例的，即有

$$w(\xi)\mathrm{d}\xi=c\mathrm{d}t,\qquad w(\xi)=c\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}\xi}=\frac{c}{v},$$

$$v=\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}=A\omega\cos(\omega t+\delta)=A\omega\left(1-\frac{\xi^2}{A^2}\right)^{1/2}$$

所以有

$$w(x)\propto\left(1-\frac{x^2}{A^2}\right)^{1/2}.\qquad(2.5.25)$$



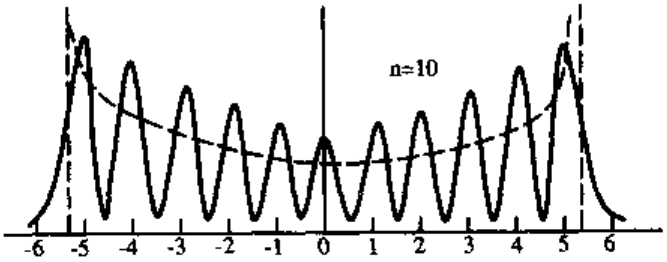


图 2.14　线谐振子不同 n 下的几率密度

显然，当 $n\gg$，$|\psi_n(x)|^2$ 更接近经典(平均)结果，差别在 $|\psi_n(x)|^2$ 迅速振荡；当 n 不大时，量子与经典结果差别很大，量子效应显著.

量子谐振子体系在量子理论中是极为重要的一类体系. 一方面它在基本原理和显现量子效应上常作为示例；另一方面在量子场论和量子统计理论中也有着重要应用. 例如在电磁场的量子理论建立中，就是将电磁场量展开为无穷多等效谐振子体系的简正模式而进行场的量子化的. 由于谐振子能级为等间隔 $\hbar\omega$，谐振子

从 n 到 $n+1$ 或 $n-1$ 能级跃迁相应于一个量子能量 $\hbar\omega$ 的产生或湮灭，则可以量子数 n 的变化表征产生和湮灭过程，它成为量子场论中重要概念基础.

2.6　一维定态问题的一般定性讨论

上述三节讨论了一维定态 Schrödinger 方程的求解，现概括其结果做些一般定性讨论.

2.6.1　一维定态波函数解与 $E-V(x)$ 关系

一维定态 Schrödinger 方程为

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)+[E-V(x)]\psi(x)=0, \qquad (2.6.1)$$

可改写为形式

$$\psi''(x)=\frac{2\mu}{\hbar^2}[V(x)-E]\psi(x). \qquad (2.6.2)$$

1. 当 $E>V(x)$ 时，这也是经典物理所允许的情况，这时 $\psi''(x)$

与 $\psi(x)$反号：

① 若 $\psi(x)>0$，则 $\psi''(x)<0$，即 $\psi(x)-x$曲线的斜率变化为负，曲线必为向下弯向实轴的凸函数；

② 若 $\psi(x)<0$，则 $\psi''(x)>0$，即 $\psi(x)-x$曲线的斜率变化为正，曲线必为向上弯向实轴的凹函数；

③ 若 $\psi(x)=0$ 处，$\psi''(x)=0$，曲线有节点，即为拐点，在此点左右的 $\psi''(x)$ 变号，如图 2.15 所示.

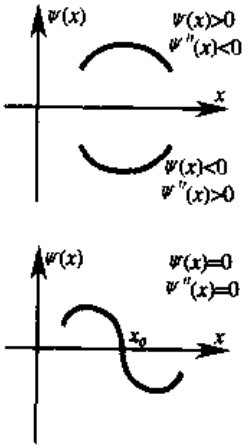


图 2.15 $E>V(x)$情况下的 $\psi(x)$及 $\psi'(x)$

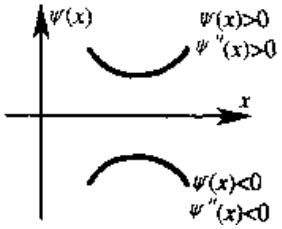
若令 $\kappa^2=\frac{2\mu}{\hbar^2}[E-V(x)]$，则 $\psi(x)\sim e^{\pm i\kappa x}$，为振荡型解，处处单值、连续、有界，是物理上可接受的解.

2. 当 $E<V(x)$时，这是经典物理所不允许的情况，这时$\psi''(x)$与 $\psi(x)$同号：

① 若 $\psi(x)>0$，则 $\psi''(x)>0$，曲线为向上弯离实轴的凹函数；

② 若 $\psi(x)<0$，则 $\psi''(x)<0$，曲线为向下弯离实轴的凸函数；

③ 若 $\psi(x)=0$，$\psi''(x)=0$，曲线有节点，即为拐点，如图 2.16 所示.



若令 $\alpha^2=\frac{2\mu}{\hbar^2}[V(x)-E]$，则 $\psi(x)\sim e^{\pm\alpha x}$，为指数型解. 注意到当 $x\to\pm\infty$ 时 $\psi(x)\to\pm\infty$，无界，只有当拐点在 $x=\pm\infty$时才使 $\psi(x)\xrightarrow[x\to\pm\infty]{}0$，是物理上允许的解，即指数型衰减解.

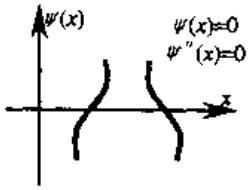


图 2.16 $E<V(x)$情况下的 $\psi(x)$及$\psi''(x)$

因此，满足一维定态 Schrödinger 方程的解有两类：

① 束缚态解，$\psi(x)\xrightarrow[x\to\pm\infty]{}0$，$|\psi(x)|^2\xrightarrow[x\to\pm\infty]{}0$，即波函数平方可积，粒子局限在有限空间；

② 自由态解，$\psi(x)\xrightarrow[x\to\pm\infty]{}$有限，$|\psi(x)|^2\neq 0$，波函数平方可积，在$x=\pm\infty$时粒子呈现不为零.

在有束缚态解的情况下，①当 $E<V(x)$，$\psi(x)\sim e^{\pm\alpha x}$，标准条件使得 $\psi(x)$的拐点恰落在 $x=\pm\infty$的特殊情况下使 $\psi(x)\xrightarrow[x\to\pm\infty]{}0$，即在包括势能最外区有 $E<V(x)$成立时，其解平方可积，有束缚态解. ② 当 $E>V(x)$，$\psi(x)\sim e^{\pm ikx}$，即在势能曲线最外区只要有一端有 $E>V(x)$，就会使得 $\varphi(x)\xrightarrow[\text{或 }x=-\infty]{x=+\infty}$有限$\neq 0$，其解平方可积，没有束缚态解. 所以，当 $V_{\min}<E<V_{外\min}$时，有束缚态

解，能量量子化；当 $E>V_{外\min}$时，有非束缚态解，能量连续；当 $E<V_{\min}$时，不存在解.

* 2.6.2 一维 Schrödinger 方程的 Wronskian 行列式

1. W 行列式和 W 定理

为研究一维定态 Schrödinger 方程的某些数学特征，现考虑其 W 行列式. 若(2.6.2)式中 $V(x)$为实函数势场、有下界，且在整个区间($x=-\infty$，$x=+\infty$)中分段连续，可定义函数 ψ_1，ψ_2 的下列 W 行列式为

$$W(\psi_1,\psi_2)\equiv\begin{vmatrix}\psi_1 & \psi_2\\ \psi_1' & \psi_2'\end{vmatrix}\equiv\psi_1\psi_2'-\psi_2\psi_1'. \qquad (2.6.3)$$

容易证明 $W(\psi_1,\psi_2)$具有下述性质：

① $W(\psi_1,\psi_2)$对交换 ψ_1 和 ψ_2，具有反对称性.

② 若在 $x=x_0$ 时 $W(\psi_1,\psi_2)=0$，则在 $x=x_0$ 点 ψ_1，ψ_2 的对数微商相等. 由

$$W(\psi_1,\psi_2)|_{x=x_0}=\psi_1(x_0)\psi_2'(x_0)-\psi_2(x_0)\psi_1'(x_0)=0, \qquad (2.6.4)$$

可得

$$\left.\frac{\mathrm{d}\ln\psi_1}{\mathrm{d}x}\right|_{x=x_0}=\left.\frac{\mathrm{d}\ln\psi_2}{\mathrm{d}x}\right|_{x=x_0}. \tag{2.6.5}$$

③ 若 $W(\psi_1,\psi_2)$在 x 的整个区间$(-\infty,+\infty)$中恒为零，则 $\psi_1=C\psi_2$，C 为常数.

④ Wronskian 定理. 若 ψ_1 和 ψ_2 分别是方程

$$\psi''_1+K_1(x)\psi_1=0 \tag{2.6.6}$$

$$\psi''_2+K_2(x)\psi_2=0 \tag{2.6.7}$$

的解，且在区间(a,b)中函数 $K_1(x)$与 $K_2(x)$分段连续，则其 W 行列式满足

$$W(\psi_1,\psi_2)\Big|_a^b=\int_a^b[K_1(x)-K_2(x)]\psi_1\psi_2\mathrm{d}x, \tag{2.6.8}$$

这一结果称为 Wronskian 定理. 将 ψ_2 乘以(2.6.6)式，ψ_1 乘以(2.6.7)式后相减可得

$$[\psi_2\psi''_1-\psi_2\psi''_2]+(K_1-K_2)\psi_1\psi_2=0,$$

而左端第一项为$-\dfrac{\mathrm{d}W(\psi_1,\psi_2)}{\mathrm{d}x}$，移项积分后可得(2.6.8)式.

若令 ψ_1 和 ψ_2 分别为方程(2.6.2)式相应于 $E=E_1$ 及 $E=E_2$ 的两个解，则由 W 定理可有

$$W(\psi_1,\psi_2)\Big|_a^b=(E_1-E_2)\int_a^b\psi_1\psi_2\mathrm{d}x, \tag{2.6.9}$$

显然，当 $E_1=E_2$，则 $W(\psi_1,\psi_2)$与 x 无关.

⑤ 有关一维定态波函数的对数微商随能量本征值变化的定理. 设 $\psi(x,E)$为方程(2.6.2)的解，其中 E 为参量；定义其对数微商 $g(x,E)\equiv\dfrac{d\ln\psi}{dx}$，$g(x,E)$在 $x=a$ 点有固定值 $g(a,E)$，则有

$$\frac{\partial g}{\partial E}=-\frac{1}{\psi^2(x,E)}\int_a^x\psi^2(y,E)\mathrm{d}y. \tag{2.6.10}$$

对于固定的 x，g 为 E 的单调函数，当 $x<a$ 时，$\dfrac{\partial g}{\partial E}>0$，$g$ 为 E 的单

调上升函数；当 $x>a$ 时，$\frac{\partial g}{\partial E}<0$，$g$ 为 E 的单调下降函数.

(2.6.10)式的证明如下：给定 $x=a$ 点 ψ 及 ψ' 的值并令

$$\psi(a,E)=\psi_a, \qquad \psi'(a,E)=\psi'_a$$

由于边界条件给定，则方程(2.6.2)的解完全决定. 现考虑改变 E 但保持边界条件不变，则可将 $\psi(x,E)$ 视为 E 的连续函数，并取两无限接近的 E，$E+\delta E$ 相应的 ψ，$\psi+\delta\psi$，则在区间 (a,b) 中的(2.6.9)式为，

$$W(\psi,\psi+\delta\psi)\Big|_a^b=-\delta E\int_a^b\psi^2\mathrm{d}x, \tag{2.6.11}$$

由于

$$\begin{aligned}W(\psi,\psi+\delta\psi)&=\psi(\psi+\delta\psi)'-(\psi+\delta\psi)\psi'\\&=\psi\delta\psi'-\psi'\delta\psi=W(\psi,\delta\psi);\end{aligned} \tag{2.6.12}$$

$$\left.\frac{\mathrm{d}\ln\psi}{\mathrm{d}x}\right|_{x=a}=\left.\frac{\psi'}{\psi}\right|_{x=a}=g(a,E)=\text{const}, \tag{2.6.13}$$

则在 $x=a$ 点可有

$$\begin{aligned}W(\psi,\psi+\delta\psi)\big|_{x=a}=W(\psi,\delta\psi)\big|_{x=a}&=\left.\begin{vmatrix}\psi & \delta\psi\\ \psi' & \delta\psi'\end{vmatrix}\right|_{x=a}\\&=g(a,E)(\psi\delta\psi-\psi\delta\psi)=0.\end{aligned} \tag{2.6.14}$$

但对任何 x 有

$$\begin{aligned}W(\psi,\psi+\delta\psi)&=W(\psi,\delta\psi)=\psi\delta\psi'-\psi'\delta\psi)\\&=\psi^2\delta\left(\frac{\psi'}{\psi}\right)=\psi^2\delta g,\end{aligned} \tag{2.6.15}$$

将(2.6.15)式代入(2.6.11)式，并注意到(2.6.14)式，可得

$$-\psi^2\delta g\big|_{x=b}=\delta E\int_a^b\psi^2\mathrm{d}x, \tag{2.6.16}$$

$$\left.\frac{\partial g}{\partial E}\right|_{x=b}=-\frac{1}{\psi^2(b)}\int_a^b\psi^2(x)\mathrm{d}x, \tag{2.6.17}$$

即为(2.6.10)式.

上述 W 行列式的性质仅只要求 $V(x)$ 分段连续且有下界，而与势场 $V(x)$ 的具体形式无关，因此对满足条件的一维定态问题具

有普遍性.

2. **一维定态问题的某些普遍性质**

由 W 行列式及 W 定理，易于证明一维定态问题的下述性质：

① 一维无奇性势的 Schrödinger 方程的束缚态无简并.

量子力学中，将一个能级对应多个相互独立的能量本征函数称为简并，并将相应的本征函数数目称为简并度. 对一维无奇性势的 Schrödinger 方程，可证明无简并，即一个能量本征值仅对应一个束缚态. 其证明如下：

设 ψ_1,ψ_2 对应同一能量 E，且无奇性，则由(2.6.2)式可有

$$\frac{\psi''_1}{\psi_1}=\frac{\psi''_2}{\psi_2}=-\frac{2\mu}{\hbar^2}[E-V(x)] \tag{2.6.18}$$

即

$$\psi''_1\psi_2-\psi_1\psi''_2=(\psi_1\psi'_2-\psi_2\psi'_1)'=\frac{\mathrm{d}W(\psi_1,\psi_2)}{\mathrm{d}x}=0 \tag{2.6.19}$$

则

$$W(\psi_1,\psi_2)=\text{const.} \tag{2.6.20}$$

若 ψ_1,ψ_2 均为束缚态，则需满足 $\psi_1|_{x\to\infty}=0,\psi_2|_{x\to\infty}=0$ 的边界条件，从而可定出(2.6.20)式中积分常数为零，即有

$$W(\psi_1,\psi_2)=0; \tag{2.6.21}$$

$$\left(\ln\frac{\psi_1}{\psi_2}\right)'=0,\quad \psi_1=C\psi_2, \tag{2.6.22}$$

从而 ψ_1 及 ψ_2 只能相差一个常数因子，即 ψ_1 及 ψ_2 表示同一本征态.

② 一维束缚态波函数可取为实函数.

由于势场 $V(x)$ 为实函数，则 ψ 与 ψ^* 满足相同的(2.6.2)式且具有相同的能量 E，而由(2.6.22)式可知 ψ^* 与 ψ 只相差一常数因子，即

$$\psi^*=C\psi,\quad \psi=C^*\psi^*=|C|^2\psi,$$

则 $C=e^{i\delta}$，δ 为实数，可选取 $\delta=0$，从而有 $\psi^*=\psi$，波函数可取为实函数.

③ 一维定态能量本征态的渐近性质及本征值谱的特征.

显然，(2.6.2)方程的通解在区间$(-\infty,+\infty)$的渐近性质取决于 $E-V(x)$的符号. 例如，对 $x\to+\infty$时，可有：当 $E>V(x)$时，$\psi(x)\xrightarrow[x\to\infty]{}A\sin(\kappa x+\delta)$，其中 A,δ 为任意常数，$\psi(x)$在无穷远处的渐近解为振荡解；当 $E<V(x)$时，$\psi(x)$有一个 $x\to\infty$时趋于零的特解，其形式为 $\psi(x)\xrightarrow[x\to\infty]{}e^{-Mx}$，其中 M 为某一大于零的常数，而所有其它的解，至少与 e^{Mx}一样快地趋于无穷大；同理可考虑 $x\to-\infty$时 $\psi(x)$的渐近行为.

当 $V(x)$为实数时，(2.6.2)方程的两分立本征值所相应的本征态正交，经归一化后可有

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_i^*(x)\psi_j(x)dx=\delta_{ij}=\begin{cases}1, & i=j\\ 0, & i\neq j\end{cases}. \qquad (2.6.23)$$

在(2.6.11)式中若取 $a\to-\infty$，$b\to+\infty$，而对分立谱，其本征函数在无穷远处为零，则有 $W(\psi_i,\psi_j)\big|_{-\infty}^{+\infty}=0$，又由 $E_i\neq E_j$，可得

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_i\psi_j\mathrm{d}x=0, \quad (i\neq j). \qquad (2.6.24)$$

但一维束缚态波函数可取为实数，可取 $\psi_i=\psi_i^*$，代入到(2.6.24)式即可得(2.6.23)式.

现考虑一维定态本征值谱的性质. 若以 $V_\pm=\lim_{x\to\pm\infty}V(x)$，且为确定起见，设 $V_->V_+$，则有：当 $E>V_-$时，在区间$(-\infty,+\infty)$的两端$[E-V(x)]$恒正，本征函数为振荡解，本征值为连续谱且为二度简并，由于在 $x\to\pm\infty$时波函数不趋于零，从而是非束缚态(散射态)；当 $V_->E>V_+$时，在 $x\to-\infty$处$[E-V(x)]$为负，在此渐近区内只有一个指数衰减的解保持有界，而在另一渐近区中，在 $x\to+\infty$处$[E-V(x)]$为正，则其解为无限振荡解，本征值谱连续且无简并，相应的解是非束缚态解；当 $E<V_+$时，本征值分立，是束缚态解且无简并.

利用 W 行列式(2.6.3)式、W 定理(2.6.8)式及波函数对数微商的有关定理(2.6.10)式，易于说明上述结果. 由于$[E-V(x)]$在两渐近区皆为负，当存在束缚态时，必为指数衰减解且在正与负无穷远处为零，但仅对分立的 E 值存在. 实际上，若令 ψ_- 为在 $x\to-\infty$ 时为零的解，ψ_+ 为 $x\to+\infty$ 时为零的解；g_- 与 g_+ 分别为其在 x 轴上某一有限点处的对数微商，则当且仅当在 x 轴上某一点处 $\psi_-=\psi_+$ 且 $g_-=g_+$ 时，其相应的 E 才为本征值. 由(2.6.10)式知，对固定的 x，当取 $a=+\infty$，g_+ 为单调上升函数；当取 $a=-\infty$，g_- 为单调下降函数，从而该两函数相等时所给出的 E 值必为分立值，且必无简并.

(4) 一维束缚态的节点数目

若按能量递增的方式排列束缚态，利用(2.6.10)式可以证明，

基态($n=1$)即第一本征函数无节点，第一激发态($n=2$)即第二本征函数有一个节点，……第 n 激发态即第 $n+1$ 本征函数有 n 个节点.

* 2.6.3 一些重要的可严格求解的一维势场

除已讨论过的一维势阱和势垒、一维周期势场和一维谐振子势外，较重要的可严格求解的一维势还有下述实例，这里给出其势形式及一维定态解和能量而不严格推导，读者可做练习自行验证.

1. **δ 函数势场**

若
$$V(x)=-V_0\delta(x), \tag{2.6.25}$$
称为一维 δ 函数势阱，其定态 Schrödinger 方程(2.6.1)的 $E<0$ 时的束缚态解和相应的能级为：
$$\begin{cases}\psi(x)=\left(\dfrac{\mu V_0}{\hbar^2}\right)^{1/2}e^{-\frac{\mu V_0|x|}{\hbar^2}},\\ E=\dfrac{-\hbar^2\kappa^2}{2\mu}\equiv-\dfrac{\mu^2V_0^2}{2\hbar^2},\end{cases} \tag{2.6.26}$$

其中 $\kappa=\left(\frac{\mu V_0}{\hbar^2}\right)^{1/2}$. 结果表明 δ 函数势阱中的粒子总有一个束缚态，且 $\psi(x)$对 x 为偶对称波函数，随$|x|$增大，$\psi(x)$指数衰减.

2. **线性势场**

若
$$V(x)=\mu g x, \tag{2.6.27}$$
称为一维线性势，粒子在均匀电场或重力场中，均可表示为与 x 成正比的势场，其(2.6.1)方程的边界条件为 $\psi(0)=0,\psi(\infty)=0$. 常引入变量代换，令
$$\xi=\frac{x}{l}-\lambda, \qquad l^3=\frac{\hbar^2}{2\mu^2 g}, \quad \frac{\lambda}{l^3}=\frac{2\mu E}{\hbar^2}, \tag{2.6.28}$$
其中 l 称为特征长度，相应的(2.6.1)方程为
$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2}-\xi\psi(\xi)=0. \tag{2.6.29}$$
方程的解是阶为 1/3 的 Bessel 函数，满足边界条件的解是 Airy 函

数，即有
$$\begin{cases}\psi(\xi)=c\dfrac{1}{\hbar}\left(\dfrac{\xi}{3}\right)^{1/2}K_{1/3}\left(\dfrac{2}{3}\xi^{3/2}\right)\equiv CA_i(\xi),(\xi>0);\\ \psi(\xi)=\dfrac{c}{3}|\xi|^{1/2}\left\{J_{1/3}\left(\dfrac{2}{3}|\xi|^{3/2}\right)+J_{-1/3}\left(\dfrac{2}{3}|\xi|^{3/2}\right)\right\}=CA_i(\xi),\\ (-\lambda\leqslant\xi\leqslant 0).\end{cases} \tag{2.6.30}$$
其相应的能量本征值 E 或 λ，为 Airy 函数的零点，而由
$$A_i(-\lambda)=0, \tag{2.6.31}$$
所给出，即有
$$E_n=\frac{\hbar^2}{2\mu l^2}\left\{\frac{3}{4}\pi\left(2n-\frac{1}{2}\right)\right\}^{3/2}, \quad (n\gg 1). \tag{2.6.32}$$

3. **非对称势**

若
$$V(x)=\begin{cases}\infty, & x<0;\\ \dfrac{\mu\omega^2x^2}{2}, & x>0,\end{cases} \tag{2.6.33}$$

为一半壁无限高、半壁谐振子势的非对称势场，则(2.6.1)方程的解和相应本征值可由下列考虑得出：在 $x\leqslant 0$ 区，由于 $V(x)\to\infty$，则 $\psi(x)=0$，这就表明整个波函数 ψ 在 $x=0$ 处过零点；而在 $x>0$ 区，波函数满足谐振子的方程；但谐振子解的特征是当 n 为奇数时 ψ_n 为奇函数；当 n 为偶数时 ψ_n 为偶函数，而奇函数必经过零点，从而可得

$$\psi(x)=\begin{cases}0, & x<0;\\ N_{2\kappa+1}e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}H_{2\kappa+1}(\alpha x),\alpha=\left(\dfrac{\mu\omega}{\hbar}\right)^{1/2}, & \\ \qquad (\kappa=0,1,2,\cdots) & \end{cases} \tag{2.6.34}$$

$$E_n=\begin{cases}\hbar\omega\left(n+\dfrac{1}{2}\right), & n=2\kappa+1,(n=1,3,5,\cdots);\\ \hbar\omega\left(2\kappa+\dfrac{3}{2}\right), & (\kappa=0,1,2,\cdots).\end{cases} \tag{2.6.35}$$

第二章　习　题

2.1　质量为 μ 的粒子在势 $V(x)$ 作用下作一维运动，设其处在能量 $E=\frac{\hbar^2\beta^2}{2\mu}$ 时的能量本征态为 $\psi(x)=\left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{1/4}e^{-\frac{1}{2}\beta^2x^2}$，试求：

(1) 粒子的平均位置；

(2) 粒子的平均动量；

(3) 势场 $V(x)$ 的形式；

(4) 粒子动量在 p 和 $p+\mathrm{d}p$ 间的几率.

2.2　一维运动的粒子处在

$$\psi(x)=\begin{cases}Axe^{-\lambda x}, & \text{当 } x\geqslant 0;\\ 0, & \text{当 } x<0,\end{cases}$$

的态，试求：

(1) 粒子的动量分布函数；

(2) 动量的平均值.

2.3 设在 $t=0$ 时，粒子的状态为

$$\psi(x)=A\left(\sin^2\kappa x+\frac{1}{2}\cos\kappa x\right),$$

试求粒子动量的平均值，并在诸种方法中选择你认为最简便的一种.

2.4 粒子在势能为

$$V(x)=\begin{cases}U_1, & \text{当 } x\leqslant 0;\\ 0, & \text{当 } 0<x<a;\\ U_2, & \text{当 } x\geqslant a,\end{cases}$$

的场中运动，证明对于能量 $E<U_1<U_2$ 的状态，能量由关系式

$$\kappa a=n\pi-\sin^{-1}\frac{\hbar\kappa}{(2\mu U_1)^{1/2}}-\sin^{-1}\frac{\hbar\kappa}{(2\mu U_2)^{1/2}}$$

所决定，其中 $\kappa=\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)^{1/2}$.

2.5 粒子处在势能

$$V(x)=\begin{cases}\infty, & \text{当 } x<0, x>2a+b;\\ 0, & \text{当 } 0\leqslant x\leqslant a, a+b\leqslant x\leqslant 2a+b;\\ U_0, & \text{当 } a<x<a+b,\end{cases}$$

的场中运动，求在能量小于 U_0 情况下的决定能量的关系式，给出至少存在一个束缚态的条件.

2.6 设粒子在势阱宽度为 a 的一维无限深势阱中运动，若粒子处于状态

$$\psi(x)=\frac{4}{a^{1/2}}\sin\frac{\pi x}{a}\cos^2\frac{\pi x}{a},$$

试求粒子能量的可能值及其相应几率.

2.7 在势阱宽度为 a 的一维无限深势阱中运动的粒子，若粒子的状态为 $\psi(x)=Ax(a-x)$，A 为归一化常数，试求该粒子的能量几率分布和能量平均值.

2.8 若粒子在一维势垒宽度为 a 的无限高势垒中运动，试求粒子作用于势垒壁上的平均力.

2.9 一电子在一无限大接地平面导体上方运动，它被自身象电荷所吸引，但电子却不能穿透导体表面，试求电子作三维运动的 Hamilton 量及应满足的边界条件，求出电子的能级和在基态时电子与导体表面间的平均距离.

2.10 试证明对于任何势垒，粒子的反射系数 R 与透射系数之和等于 1.

2.11 设粒子的能量 $E>0$，试求粒子在势阱

$$V(x)=\begin{cases}-U_0, & x<0;\\ 0, & x>0\end{cases}$$

壁 $x=0$ 处的反射系数.

2.12 求势场 $V(x)=\frac{-U_0}{e^{x/a}+1}$ 情况下，入射粒子能量 $E>0$ 时的反射系数.

2.13 设两个方势垒分别为

$$V(x)=\begin{cases}0, & x<0;\\ U_1, & 0\leqslant x\leqslant a\end{cases},\qquad V(x)=\begin{cases}0, & a<x<b, x>c\\ U_2, & b\leqslant x\leqslant c\end{cases}$$

试求连续贯穿两个方势垒的贯穿系数.

2.14 一束单一能量 E 的(非相对论性)中子打到一厚度为 d 的平板平面上，若在此平板中，中子在一吸引的均匀势阱中运动，势阱的深度为 U，而中子束与平面法线间的夹角为 θ，试求

(1) 若 $d\to\infty$，有多少中子被反射；

(2) 若 U 势为排斥势且 $U=E$，而 d 是有限的，则有多少中子被反射.

2.15 放射性同位素 ${}_{83}Bi^{212}$ 衰变为 ${}_{81}Tl^{208}$，同时放出能量为 6.1MeV 的 α 粒子，现考虑其寿命.

(1) 首先设一有限高势垒 $V(x)=\begin{cases}U_0, & a\leqslant x\leqslant b;\\ 0, & x<a, x>b.\end{cases}$ 考虑一质量为 μ、能量为 E 的粒子由左向右入射，试求其透射系数 D，可设 $D\ll 1$.

(2) 其次利用所得结果，考虑选择敏感的势垒参数来近似 α 粒子势，对 ${}_{83}Bi^{212}$ 的寿命作出估算.

2.16 粒子在势壁附近的行为可由下述模型出发考虑：粒子处在一维势场

$$V(x)=\begin{cases}-U_0\delta(x), & x>-d\\ 0, & x<-d.\end{cases}$$

中运动，则可求：

(1) 当势壁离粒子很远时，对束缚态能量的修正值，并解释“远离”的意

义；

(2) 至少存在一个束缚态时，U_0 与 d 应满足的条件.

2.17 质量为 μ 的粒子在一维势场(Pöschl-Teller 势)

$$V(x)=\frac{1}{2}U_0\left\{\frac{K(K-1)}{\sin^2 ax}+\frac{\lambda(\lambda-1)}{\cos^2 ax}\right\},\quad U_0=\frac{\hbar^2a^2}{\mu},K>1,\lambda>1$$

中运动，在区间 $\left(0,\frac{\pi}{2a}\right)$ 处边界条件满足 $\psi|_{x=0}=0,\psi|_{x=\frac{\pi}{2a}}=0$，试证其能量本征态与本征值分别为

$$\begin{cases}\psi_n(x)=C\sin^K ax\cos^\lambda ax F\left(-n,K+\lambda+n,K+\frac{1}{2},\sin^2 ax\right);\\ E_n=\frac{1}{2}U_0(K+\lambda+2n)^2,\end{cases}$$

其中 C 为归一化常数，F 为超比级数.

2.18 质量为 μ 的粒子在一维势场(双曲函数势)

$$V(x)=-\frac{U_0}{\mathrm{ch}^2\frac{x}{a}}$$

中运动，试证明其能量本征函数与本征值分别为

$$\begin{cases}\psi_n(x)=\begin{cases}u_1=F\left(-\lambda+K,-\lambda-K,\frac{1}{2},Z\right),\\ \qquad \lambda-K=n,n=0,1,2,\cdots;\\ u_2=Z^{1/2}F\left(-\lambda+K+\frac{1}{2},-\lambda-K+\frac{1}{2},\frac{3}{2},Z\right),\\ \qquad \lambda-K-\frac{1}{2}=n,n=0,1,2,\cdots.\end{cases}\\ E_n=-\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{8\mu dU_0a^2}{\hbar^2}+1\right)^{1/2}-\left(n+\frac{1}{2}\right)\right]^2,(n=0,1,2.\cdots).\end{cases}$$

其中 F 为超比级数.

2.19 质量为 μ 的粒子在一维势场(三角函数势)

$$V(x)=U_0\mathrm{ctg}^2\frac{\pi}{a}x\quad(0<x<a)$$

中运动，试证明某能量本征函数与本征值为

$$\begin{cases}\psi_n(x)=\begin{cases}C_n\left(\sin\dfrac{\pi x}{a}\right)^{-2\lambda}F\left(-\dfrac{n}{2}-2\lambda,\dfrac{n}{2},\dfrac{1}{2};\cos^2\dfrac{\pi x}{2}\right),\\ \text{当 } n \text{ 为奇数};\\ C_n\left(\sin\dfrac{\pi x}{a}\right)^{-2\lambda}\cos\dfrac{\pi x}{a}F\left(-\dfrac{n}{2}-2\lambda+\dfrac{1}{2},\right.\\ \left.\dfrac{n}{2}+\dfrac{1}{2},\dfrac{3}{2};\cos^2\dfrac{\pi x}{a}\right),\\ \text{当 } n \text{ 为偶数};\end{cases}\\ E_n=(n^2+4n\lambda-2\lambda)\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2},\quad (n=1,2,3,\cdots),\end{cases}$$

其中 F 为超比级数.

2.20 质量为 μ 的粒子在一个三维方势阱 $V(r)$ 中运动，试证明：

(1) 对一半径 R 一定的势阱，只有阱深至少有一极小值时，才可能有束缚态，给出这一极小值.

(2) 在一维情况下，类似问题的结果与三维有何不同，讨论一维

$$V(x)=\begin{cases}\lambda f(x)<0, \text{当 } a\leqslant x\leqslant b\\ 0, \qquad \text{当 } x<a, x>b\end{cases}$$

情况下，若 $f(x)$ 不变时对 λ 值的要求.

2.21 质量为 μ 的粒子在一维势场

$$V(x)=-g[\delta(x-a)+\delta(x+a)]$$

中运动，其中 g 为大于零的常数，$\delta(x)$ 为 Dirac δ 函数，试求基态能量本征态，导出联系 g 与能量本征值的方程.

2.22 质量为 μ 的粒子被无限深方势阱束缚在 $0<x<L$ 的区域内作一维运动，粒子同时受到处于势阱中心 $\left(x=\dfrac{L}{2}\right)$、强度为 λ 的排斥 δ 函数势 $\lambda\delta\left(x-\dfrac{L}{2}\right)$ 的作用，其中 $\lambda>0$，试求其能量本征值 E 所满足的方程.

2.23 求在一维常虚势 $-iU$ $(U\ll E)$ 下运动粒子的波函数；计算几率流并且证明虚势代表粒子的吸收；求出用 U 表示的吸收系数.

2.24 质量为 μ 的粒子在势场 $V(x)=-a\delta(x)$ 作用下作一维运动，若粒子处于束缚态，试求使得粒子处于 $|x|<x_0$ 的几率为 1/2 的 x_0 的位置.

2.25 考虑作一维运动的粒子，其波函数为 $\varphi(x)=A\left(\dfrac{x}{x_0}\right)^n e^{-\frac{x}{x_0}}$，其中 A，n 及 x_0 为常量，试求势场 $V(x)$ 和能量 E，设该 $\varphi(x)$ 为一本征函数且满足 $V(x)\xrightarrow[x\to\infty]{}0$.

2.26 对一维谐振子，

(1) 求其处于第一激发态时几率最大的位置；

(2) 证明其无论处于任何本征态，其动能平均值恒等于势能平均值.

2.27 质量为 μ 的粒子在势场

$$V(x,y,z)=A(x^2+y^2+2\lambda xy)+B(z^2+2mz)$$

中运动，其中 $A>0, B>0, |\lambda|<1, m$ 任意，试求：

(1) 能量的本征值；

(2) 现使势场变为 U，对 $z>-m$ 以及任何 x, y，有 $U=V$；而对于 $z<-m$ 以及任何 x, y，有 $U=+\infty$，求基态能量.

2.28 一个刚体具有惯性矩 I_z，可自由在 $x-y$ 平面中转动，设 δ 为 x 轴与转动轴之间的夹角，试求：

(1) 能量的本征值及其相应的本征态；

(2) 若在 $t=0$ 时，转子由波包 $\psi(0)=A\sin^2\delta$ 描述，求其在 $t>0$ 时的 $\psi(t)$.

2.29 一维 Schrödinger 方程的本征值谱可依次排列成：$E_1<E_2<\cdots<E_n<\cdots$，

(1) 若势场 $V_1(x)$ 所给出的本征值为 E_{1n}，$V_2(x)$ 所给出的本征值为 E_{2n}，且满足 $V_1(x)\leqslant V_2(x)$，试证明必有 $E_{1n}\leqslant E_{2n}$；

(2) 考虑势场 $V(x)=\begin{cases}\frac{1}{2}\kappa x^2, & |x|<a;\\ \frac{1}{2}\kappa a^2, & |x|\geqslant a,\end{cases}$，求该势场所能具有的最大束缚态数目 N.

2.30 质量为 μ 的作一维运动的粒子，设其运动决定于 Hamilton 量 $H_0=\frac{p^2}{2\mu}+V(x)$，其中 $p=-i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ 为动量算符，且其本征态为 $\psi_n^{(0)}$，相应的本征值为 $E_n^{(0)}$，$n=1,2,\cdots$. 若现考虑 $H=H_0+\frac{\lambda}{\mu}p$，$\lambda$ 为参量，且 $\lambda, \mu, E_n^{(0)}$ 给定，试给出 H 的本征值和本征态.

第三章　力学量的算符表示与表象

由于微观粒子具有波粒二象性的量子属性，不仅它的运动状态的描述方式与经典粒子的描述方式不同，而且它的力学量的性质也不同于经典粒子的力学量. 经典粒子的运动状态是以同时取确定值的坐标 r、动量 p 来描述的，r、p 本身是直接可测量的量，而其它力学量一般系 r，p 的函数，都具有确定值，力学量与状态描述间的关系是简单的函数运算 $F=F(r,p)$. 微观粒子的运动状态需用波函数来描述，而波函数本身不是直接可测量的量，当微观粒子处子某一状态时，粒子的力学量一般不具有确定值，而是具有一系列的可能值，每一可能值以一定的几率出现，状态确定时力学量具有某一可能值的几率就完全确定. 在量子力学中为了反映微观粒子力学量所具有的性质，引入算符来表示力学量，建立了量子力学中有关力学量及其与状态间关系的基本原理.

本章首先建立量子力学有关力学量的算符表示的基本原理，

以氢原子结构的量子力学处理为例，阐明这些基本原理的应用和物理意义；其次给出态与力学量的不同表象形式及其关系；讨论量子力学基本原理的公理化表述以及诸种等效量子化形式的关系.

3.1 力学量的算符表示

3.1.1 力学量算符表示的引入

当波函数 ψ 以 r 为自变量，即取 $\psi(r,t)$ 形式（r 表象）时，若问力学量的性质如何，一般取一系列可能值，且每一个可能值以一定几率出现，因此可考虑该态下力学量的平均值，例如在第二章中曾

给出过的 r 及 $F(r)$ 的平均值：

$$\langle r\rangle = \int_{\infty}\psi^{*}(r,t)r\psi(r,t)\mathrm{d}r = \langle\psi,\hat{r}\psi\rangle,\hat{r}=r; \quad (3.1.1)$$

$$\langle F(r)\rangle = \int_{\infty}\psi^{*}(r,t)F(r)\psi(r,t)\mathrm{d}r = \langle\psi,\hat{F}(\hat{r})\psi\rangle,\hat{F}=F(r); \quad (3.1.2)$$

而 p 及 $G(p)$ 的平均值（在 $\psi(r,t)$ 态下）为

$$\begin{aligned}\langle p\rangle &= \int_{\infty}c^{*}(p,t)pc(p,t)\mathrm{d}p\\ &\Rightarrow\int_{\infty}\psi^{*}(r,t)(-i\hbar\nabla)\psi(r,t)\mathrm{d}r\\ &=\langle\psi,\hat{p},\psi\rangle,\quad \hat{p}=-i\hbar\nabla; \qquad (3.1.3)\\ \langle G(p)\rangle &= \int_{\infty}c^{*}(p,t)G(p)c(p,t)\mathrm{d}p\\ &\Rightarrow\int_{\infty}\psi^{*}(r,t)\hat{G}(-i\hbar\nabla)\psi(r,t)\mathrm{d}r\\ &=\langle\psi,\hat{G}(\hat{p})\psi\rangle,\quad \hat{G}=G(-i\hbar\nabla) \qquad (3.1.4)\end{aligned}$$

推广到对于任一力学量 A 的平均值（在 $\psi(r,t)$ 态下）可表述为

$$\langle A\rangle = \int_{\infty} \psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{A}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \langle \psi, \hat{A}\psi\rangle, \qquad (3.1.5)$$

其中 $\hat{A}$ 为力学量 A 相应的算符形式($\boldsymbol{r}$ 表象). 由于在 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 态下,基本算符为 $\hat{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{r}, \hat{\boldsymbol{p}}=-i\hbar\nabla$,若在经典力学中任一力学量 $F(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})$,则其相应量子力学中的力学量算符为 $\hat{F}(\boldsymbol{r},-i\hbar\nabla)$.

但是并非任何算符都是力学量相应的算符,量子力学中**力学量的算符必须是线性 Hermite 算符**:

1. 线性算符是由于态迭边原理的要求. 因为

$$\psi = \sum_n C_n\varphi_n, \quad \hat{F}\psi = \sum_n C_n\hat{F}\varphi_n, \quad (\hat{F}\text{ 为线性算符}) \qquad (3.1.6)$$

2. Hermite 算符是由于力学量的平均值必须是可测量的量,即为实数,这就是要求 $\hat{F}$ 具有 Hermite 性,即

$$\langle F\rangle = \langle F\rangle^* \Rightarrow \int_{\infty} \psi^*\hat{F}\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int_{\infty} \psi(\hat{F}\psi)^*\mathrm{d}\boldsymbol{r}, \quad \hat{F} = \hat{F}^+ \qquad (3.1.7)$$

更为一般地证明可表述为,若 ψ,φ 为两任意函数,则 $\hat{F}$ 对态 $\psi,\varphi,\psi+\varphi,\psi+i\varphi$ 下的平均值皆为实数,必要求 $\hat{F}=\hat{F}^+$,$\hat{F}$ 为 Hermite 算符,其表示式为

$$\int_{\infty} (\psi+\varphi)^*\hat{F}(\psi+\varphi)\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int_{\infty} (\psi+\varphi)\hat{F}^*(\psi+\varphi)^*\mathrm{d}\boldsymbol{r},$$

$$\Rightarrow \hat{F} = \hat{F}^+, \qquad (3.1.8)$$

$$\int_{\infty} (\psi+i\varphi)^*\hat{F}(\psi+i\varphi)\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int_{\infty} (\psi+i\varphi)\hat{F}^*(\psi+i\varphi)^*\mathrm{d}\boldsymbol{r},$$

$$\Rightarrow \hat{F} = \hat{F}^-. \qquad (3.1.9)$$

总结以上讨论,可得到量子力学有关力学量的算符表示的基本原理的部分表述:**任一力学量 F 以一线性 Hermite 算符 $\hat{F}$ 来表示**,$\hat{F}$ 满足

$$\langle F\rangle = \langle \psi, \hat{F}\psi\rangle = \int_{\infty} \psi^*\hat{F}\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r}. \qquad (3.1.10)$$

它与量子力学的其它基本原理一样，作为基本假设，其正确性由它和它的结论与实验事实的一致而得以证实. 要指出的是

1. 凡是经典物理中已有的力学量 $F(\hat{\boldsymbol{r}},\hat{\boldsymbol{p}})$，皆可通过基本算符而(线性 Hermite)算符化，一般有

$$F(\hat{\boldsymbol{r}},\hat{\boldsymbol{p}}) \xrightarrow[\text{线性 Hermite}]{\text{算符化}} \hat{F}(\hat{\boldsymbol{r}},-i\hbar\nabla) \tag{3.1.11}$$

例如，动能算符 $\hat{E}_k$，Hamilton 算符 $\hat{H}$、轨道角动量算符 $\hat{L}$ 分别为

$$\begin{aligned}
&\hat{E}_k=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2;\\
&\hat{H}=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu}+U(\hat{\boldsymbol{r}})=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\hat{\boldsymbol{r}});\\
&\hat{\boldsymbol{L}}=\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}}=\boldsymbol{r}\times(-i\hbar\nabla).
\end{aligned} \tag{3.1.12}$$

实际上，量子力学关于力学量算符表示的基本原理包括了算符惟

一形式(某确定表象下)的假定. 例如，在经典物理中 $E_{k_x}=\frac{p_x^2}{2\mu}$ 与 $E_{k_x}=\frac{1}{4\mu}\left(xp_x^2\frac{1}{x}+\frac{1}{x}p_x^2x\right)$ 是一样的，究竟对应量子力学中的算符是哪一个，应包括在惟一性定义中，它由实验结果所证实.

2. 以线性 Hermite 算符表示力学量扩充了量子力学中力学量的范围，除了有经典对应的力学量之外，即使经典物理中没有相应的力学量，但只要是线性 Hermite 算符，在微观世界中有意义，诸如以后遇到的宇称、自旋、同位旋、奇异性、……也都是力学量.

现在来证明(3.1.3)式

$$\langle\boldsymbol{p}\rangle=\int\psi^*(\boldsymbol{r},t)(-i\hbar\nabla)\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}.$$

由于

$$\begin{aligned}
&c(\boldsymbol{p},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int_\infty\psi(\boldsymbol{r},t)e^{-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\boldsymbol{r};\\
&c^*(\boldsymbol{p},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int_\infty\psi^*(\boldsymbol{r}',t)e^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}'}\mathrm{d}\boldsymbol{r}';\\
&\boldsymbol{p}e^{-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}=i\hbar\nabla_{\boldsymbol{r}}e^{-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}};
\end{aligned}$$

$$\nabla_r = \frac{\partial}{\partial x}\boldsymbol{i} + \frac{\partial}{\partial y}\boldsymbol{j} + \frac{\partial}{\partial z}\boldsymbol{k},$$

则有

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{p} \rangle &= \int_{\infty} c^*(\boldsymbol{p},t)\boldsymbol{p}c(\boldsymbol{p},t)\mathrm{d}\boldsymbol{p} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\iiint \psi^*(\boldsymbol{r}',t)e^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}'} \cdot \boldsymbol{p} \cdot \psi(\boldsymbol{r},t)e^{-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\boldsymbol{p}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\mathrm{d}\boldsymbol{r}. \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\iint \psi^*(\boldsymbol{r}',t)\psi(\boldsymbol{r},t)\int (i\hbar\nabla_r)e^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r})}\mathrm{d}\boldsymbol{p}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\mathrm{d}\boldsymbol{r}\end{aligned}$$

由于

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int e^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r})}\mathrm{d}\boldsymbol{p} = \delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r});$$

$$\int f(x')\frac{\partial^n}{\partial x^n}\delta(x - x')\mathrm{d}x' = (-1)^n\frac{\partial^n}{\partial x^n}f(x),$$

可得

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{p} \rangle &= \iint \psi^*(\boldsymbol{r}',t)\psi(\boldsymbol{r},t)(i\hbar\nabla_r)\delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &= \int \psi^*(\boldsymbol{r},t)(-i\hbar\nabla_r)\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}.\end{aligned}$$

同理可证(3.1.4).

3.1.2 力学量算符的本征值与本征函数

现考虑在某一态 $\varphi(\boldsymbol{r},t)$ 下，力学量 $\hat{F}$ 在什么条件下取确定值. 设在 $\varphi(\boldsymbol{r},t)$ 态下，力学量 $\hat{F}$ 取一系列可能值为 $F_1, F_2, \cdots, F_n$，其相应呈现几率分别为 $|c_1|^2, |c_2|^2, \cdots |c_n|^2$，而 F 的平均值为

$$\langle F \rangle = \int_{\infty} \varphi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{F}\varphi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \sum_n |c_n|^2 F_n. \quad (3.1.13)$$

考虑每次测量 F_i 值与平均值 $\langle F \rangle$ 的平方偏差作为力学量 $(\Delta F_i)^2 = (F_i - \langle F \rangle)^2$，其相应算符为 $(\Delta\hat{F})^2 = \Delta\hat{F} \cdot \Delta\hat{F} = (\hat{F} - \langle F \rangle)(\hat{F} - \langle F \rangle)$，且有

$$\langle (\Delta F)^2 \rangle = \int_{\infty} \varphi^*(\boldsymbol{r},t)\Delta\hat{F} \cdot \Delta\hat{F}\varphi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int_{\infty} (\Delta\hat{F}\varphi)^* (\Delta F\varphi)\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$= \int_{\infty} |\Delta\hat{F}\varphi|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{r} \geqslant 0. \tag{3.1.14}$$

注意到使用平方偏差而不使用偏差 $\Delta\hat{F}=\hat{F}-\langle F\rangle$，是由于

$$\langle \Delta F\rangle = \int_{\infty} \varphi^* (\hat{F} - \langle F\rangle)\varphi \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \langle F\rangle - \langle F\rangle \equiv 0. \tag{3.1.15}$$

虽然，若在 φ 态下 $\hat{F}$ 取确定值，则必有

$$\Delta\hat{F}\varphi \equiv 0, \quad (\hat{F} - \langle F\rangle)\varphi = 0$$

$$\Rightarrow \quad \hat{F}\varphi = \lambda\varphi, \quad \lambda = \langle F\rangle = \text{const.} \tag{3.1.16}$$

当 $\hat{F}$ 所取一系列可能值为分立值时 $\hat{F}\varphi_n = f_n\varphi_n$；当 $\hat{F}$ 所取一系列可能值为连续值时 $\hat{F}\varphi_\lambda = f_\lambda\varphi_\lambda$；其中 $f_n = f_1, f_2, \cdots f_n$；$f_\lambda = f(\lambda)$. 因此，力学量取确定值的充要条件是：**力学量算符 $\hat{F}$ 的本征态 φ_n 是力学取确定值的状态，其相应本征值 f_n 为力学量所取数值；求力学量具有确定值状态的问题，归结为求解力学量算符的本征方程问题.** 若将 φ_n 表示为 $\varphi_n = |f_n\rangle$，力学量算符 $\hat{F}$ 的本征方程为

$$\hat{F}|f_n\rangle = f_n|f_n\rangle, \quad \text{或} \quad \hat{F}|f_\lambda\rangle = f_\lambda|f_\lambda\rangle. \tag{3.1.17}$$

量子力学中的力学量算符皆为线性 Hermite 算符，则其本征值与本征函数具有下述性质：

1. **Hermite 算符的本征值一定是实数.**

由于

$$\langle F\rangle = \int_{\infty} \varphi_n^* \hat{F}\varphi_n \mathrm{d}\boldsymbol{r} = f_n \int_{\infty} \varphi_n^* \varphi_n \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$= \int_{\infty} (\hat{F}\varphi_n)^* \varphi_n \mathrm{d}\boldsymbol{r} = f_n^* \int_{\infty} \varphi_n^* \varphi_n \mathrm{d}\boldsymbol{r}, \quad \int_{\infty} \varphi_n^* \varphi_n \mathrm{d}\boldsymbol{r} \neq 0,$$

则有

$$f_n = f_n^*. \tag{3.1.18}$$

2. **Hermite 算符属于不同本征值的本征函数相互正交，即具有正交性.**

若两函数 ψ_1, ψ_2 满足

$$\langle \psi_1, \psi_2\rangle = \int_{\infty} \psi_1^* \psi_2 \mathrm{d}\boldsymbol{r} \equiv 0, \tag{3.1.19}$$

称为 ψ_1 与 ψ_2 相互正交. 设 Hermite 算符 $\hat{F}$ 的属于不同本征值 f_1, f_2,…f_n,…的本征函数为 $\varphi_1,\varphi_2,\cdots\varphi_n,\cdots$,且每一本征值仅只相应一个本征函数(即为非简并分立谱),则可证明

$$\langle\varphi_i,\varphi_j\rangle=\langle f_i|f_j\rangle=\int_\infty\varphi_i^*\varphi_j\mathrm{d}\tau=0,\quad i\neq j,f_i\neq f_j. \tag{3.1.20}$$

由于

$$\hat{F}\varphi_i=f_i\varphi_i;\quad \hat{F}\varphi_i=f_j\varphi_j,\quad f_i\neq f_j,$$

则由 $\hat{F}$ 的 Hermite 性有

$$\langle\varphi_i,\hat{F}\varphi_i\rangle=\langle\hat{F}\varphi_i,\varphi_j\rangle,\qquad f_j\langle\varphi_i,\varphi_j\rangle=f_i\langle\varphi_i,\varphi_j\rangle,$$

即 $$(f_j-f_i)\langle\varphi_i,\varphi_j\rangle=0,\qquad \langle\varphi_i,\varphi_j\rangle=0,(f_j-f_i\neq0).$$

而由归一化条件有

$$\langle\varphi_i,\varphi_i\rangle=1,\quad\langle\varphi_j,\varphi_j\rangle=1,$$

则综合正交归一性,并引入 Kronecker-δ 符号 δ_{ij}和使用 Dirac-δ 函数符号,对分立谱有

$$\langle\varphi_i,\varphi_j\rangle=\delta_{ij},\quad \delta_{ij}=\begin{cases}1,(i=j),\\0,(i\neq j);\end{cases} \tag{3.1.21}$$

而函数系$\{\varphi_n\}$称为正交归一(本征函数)系;对连续谱有

$$\langle\varphi_\lambda,\varphi_{\lambda'}\rangle=\delta(\lambda-\lambda'),\quad \delta(\lambda-\lambda')=\begin{cases}0,(i\neq j),\\\infty,(i=j).\end{cases} \tag{3.1.22}$$

函数系$\{\varphi_\lambda\}$也是正交归一(本征函数)系.

若 $\hat{F}$ 的某一本征值 f_m,对应 $K(K>1)$个本征函数 $\varphi_{m1},\varphi_{m2},\cdots\varphi_{mk}$,满足

$$\hat{F}\varphi_{mi}=f_m\varphi_{mi},\quad (i=1,2,\cdots,K) \tag{3.1.23}$$

称 f_m 为 K 度简并. 显然,当 $K=1$ 即为非简并情况. 对有简并情况,上述证明并不成立,一般讲来这些简并本征函数间并不相互正交. 但总可用 K^2 个常数 a_{jk},将这 K 个 φ_m函数组合成 K 个新函数 ψ_{mi}:

$$\psi_{mj}=\sum_{i=1}^{K}a_{ji}\varphi_{mi},\quad (j=1,2,\cdots,K),\qquad (3.1.24)$$

使得这些新函数 ψ_{mj} 相互正交. 这易于由下述考虑看出，由于 ψ_{mj} 的正交归一化条件为

$$\langle\psi_{mj},\psi_{mj'}\rangle=\sum_{i=1}^{K}\sum_{i'=1}^{K}a_{ji}^{*}a_{j'i'}\langle\varphi_{mi},\varphi_{mi'}\rangle=\delta_{jj'},$$
$$(j,j'=1,2,\cdots,K),\qquad (3.1.25)$$

其中归一化条件有 K 个方程式，正交性条件有 $\frac{1}{2}K(K-1)$ 个方程式，共有 $K+\frac{1}{2}K(K-1)=\frac{1}{2}K(K+1)$ 个方程. 而待定系数 a_{ji} 有 K^2 个，当 $K>1$ 时，$K^2>\frac{1}{2}K(K+1)$，即待定系数 a_{ji} 的数目大于

a_{ji} 所应满足方程的数目，因此，可有许多种方法选择 a_{ji}，以使函数 ψ_{mj} 满足正交归一化条件. 当然，ψ_{mj} 仍是 $\hat{F}$ 的属于本征值 f_m 的本征函数，即有

$$\hat{F}\psi_{mj}=f_m\sum_{i}a_{ji}\varphi_{mi}=f_m\psi_{mj}.\qquad (3.1.26)$$

3. Hermite 算符所有本征函数组成的函数系构成完备系

若 Hermite 算符 $\hat{F}$ 的正交归一本征函数系为

$$\{\varphi_n(\boldsymbol{r})\}\equiv\{\varphi_1(\boldsymbol{r}),\cdots\varphi_n(\boldsymbol{r}),\cdots\},(\text{分立谱}),$$

则任意函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 可由 $\{\varphi_n\}$ 展开为

$$\psi(\boldsymbol{r})=\sum_{n}C_n\varphi_n(\boldsymbol{r}),$$

且展开式惟一，其中 C_n 与 $\boldsymbol{r}$ 无关，称本征函数系 $\{\varphi_n(\boldsymbol{r})\}$ 构成完备(完全)系，或本征函数系具有完备性. 展开系数 C_n 可由下述方法求出

$$\int_{\infty}\varphi_m^{*}\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\int_{\infty}\varphi_m^{*}\sum_{n}C_n\varphi_n\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\sum_{n}C_n\int_{\infty}\varphi_m^{*}\varphi_n\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$=\sum_{n}C_n\delta_{mn}=C_m,$$

$$C_n = \int_\infty \varphi_n^* \psi \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \langle \psi_n, \psi \rangle = \langle f_n | \psi \rangle. \qquad (3.1.27)$$

对连续谱本征函数完备系为$\{\varphi_\lambda(\boldsymbol{r})\}$,

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \int C_\lambda \varphi_\lambda(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\lambda,$$

$$C_\lambda = \int_\infty \varphi_\lambda^* \psi \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \langle \varphi_\lambda, \psi \rangle = \langle f_\lambda | \psi \rangle. \qquad (3.1.28)$$

对完备系$\{\varphi_n(\boldsymbol{r})\}$有

$$\begin{aligned}\psi(\boldsymbol{r}) &= \sum_n C_n \varphi_n = \sum_n \langle \varphi_n, \psi \rangle \varphi_n \\ &= \sum_n \left[\int \varphi_n^*(\boldsymbol{r}') \psi(\boldsymbol{r}') \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \right] \varphi_n(\boldsymbol{r}) \\ &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \psi(\boldsymbol{r}') \left[\sum_n \varphi_n^*(\boldsymbol{r}') \varphi_n(\boldsymbol{r}) \right]\end{aligned}$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \psi(\boldsymbol{r}') \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'), \qquad (3.1.29)$$

则可得

$$\sum_n \varphi_n(\boldsymbol{r}) \varphi_n^*(\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'), \qquad (3.1.30)$$

这一结果称为封闭性关系.

利用 Hermite 算符的正交归一完备系,容易给出对任一态函数 $\psi = \sum_n C_n \varphi_n$ 下,力学量的平均值可表示为

$$\begin{aligned}\langle F \rangle &= \langle \psi, \hat{F}\psi \rangle = \int_\infty \psi^* \hat{F} \psi \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int_\infty \sum_m C_m^* \varphi_m^* \hat{F} \sum_n C_n \varphi_n \mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &= \sum_m \sum_n C_m^* C_n f_n \int_\infty \varphi_m^* \varphi_n \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \sum_m \sum_n C_m^* C_n f_n \delta_{mn} \\ &= \sum_n |C_n|^2 f_n, \quad \text{(分立谱)};\end{aligned}$$

$$\langle F \rangle = \int |C_\lambda|^2 f_\lambda \mathrm{d}\lambda, \quad \text{(连续谱)}. \qquad (3.1.31)$$

注意分立谱与连续谱的对应为:$n \longleftrightarrow \lambda$; $\sum_n \longleftrightarrow \int \mathrm{d}\lambda$; $\delta_{mn} \longleftrightarrow \delta(\lambda - \lambda')$. 而归一化条件可表示为

$$\langle\psi,\psi\rangle = 1 = \int_{\infty} \sum_{m} C_m^* \varphi_m^* \sum_{n} C_n \varphi_n \mathrm{d}\tau$$

$$= \sum_{m} \sum_{n} C_m^* C_n \delta_{mn}$$

$$= \sum_{n} |C_n|^2 \quad \text{(分立谱)};$$

$$\langle\psi,\psi\rangle = 1 = \int |C_\lambda|^2 \mathrm{d}\lambda, \quad \text{(连续谱)}. \tag{3.1.32}$$

若 $\hat{F}$ 的本征函数既有分立谱又有连续谱时，完备系为$\{\varphi_n,\varphi_\lambda\}$，则有

$$\psi = \sum_{n} C_n \varphi_n + \int C_\lambda \varphi_\lambda \mathrm{d}\lambda; \tag{3.1.33}$$

$$\langle F\rangle = \sum_{n} f_n |C_n|^2 + \int f_\lambda |C_\lambda|^2 \mathrm{d}\lambda; \tag{3.1.34}$$

$$\sum_{n} |C_n|^2 + \int |C_\lambda|^2 \mathrm{d}\lambda = 1. \tag{3.1.35}$$

因此，**量子力学中的力学量以线性 Hermite 算符来表示，力学量取确定值的态就是力学量算符的本征态，力学量的数值就是算符的本征值. 力学量算符的本征函数系是正交归一完备系，它们是力学量所有可能取的数值及其相应态. 任意状态 ψ 下、力学量一般不取确定值，而是一系列可能值，用力学量本征函数完备系将 ψ 展开，展开系数模量平方 $|C_n|^2$ 则给出力学量在该态 ψ 下取 f_n 数值的几率，即力学量测量的数值必是其算符本征值之一，而测得该值的几率振幅为 C_n.** 这就量子力学中有关力学量算符表示的基本原理，由理论与实验结果的一致而得以证实.

3.1.3 力学量算符对易的物理意义

现在讨论几个力学量算符间的关系. 设有两个力学量算符 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$，定义

$$[\hat{F},\hat{G}]\equiv\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F},\qquad(3.1.36)$$

称为两算符对易关系或对易子. 当$[\hat{F},\hat{G}]=0$,即$\hat{F}\hat{G}=\hat{G}\hat{F}$时,称为$\hat{F}$与$\hat{G}$相互对易;当$[\hat{F},\hat{G}]\neq0$,即$\hat{F}\hat{G}\neq\hat{G}\hat{F}$时,称为$\hat{F}$与$\hat{G}$相互不对易. 例如,若$\hat{F}=x,\hat{G}=\hat{p}_y=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial y}$,$[\hat{F},\hat{G}]=0$,相互对易;若$\hat{F}=x,\hat{G}=\hat{p}_x=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial y}$,$[\hat{F},\hat{G}]\neq0$,相互不对易. 现考查两力学量算符对易或不对易的物理意义.

1. **两个力学量算符相互对易**

若两算符$\hat{F}$与$\hat{G}$对易,则其充要条件是两算符具有共同的完备本征函数系$\{\varphi_n\}$,所谓的充要条件是指正定理与逆定理均成立,即有若$[\hat{F},\hat{G}]=0$,必有$\hat{F}$与$\hat{G}$具有共同完备本征函数系$\{\varphi_n\}$,满足$\hat{F}\varphi_n=f_n\varphi_n,\hat{G}\varphi_n=g_n\varphi_n$;反之若$\hat{F}$与$\hat{G}$具有共同本征函数完备系

$\{\varphi_n\}$,必有$[\hat{F},\hat{G}]=0$. 现证明其中的一种,设$\hat{F}$与$\hat{G}$具有共同本征函数完备系$\{\varphi_n\}$,则

$$\hat{F}\varphi_n=f_n\varphi_n,\hat{G}\varphi_n=g_n\varphi_n\Rightarrow(\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F})\varphi_n=(f_ng_n-g_nf_n)\varphi_n=0,$$

且由于$\{\varphi_n\}$为完备系,任意态$\psi=\sum_n C_n\varphi_n$展开式惟一,可有$(\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F})\psi=\sum_n C_n(\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F})\varphi_n=0$,因此可得

$$[\hat{F},\hat{G}]=\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}=0.$$

所以,**力学量算符对易,则具有共同本征函数系,而在这些共同本征态下力学量同时取确定值**,这即是力学量算符对易的物理意义.

实际上,上述的讨论只是对$\hat{F}$及$\hat{G}$的本征函数非简并的情况,即每一个f_n及g_n仅只对应一个本征函数. 若$\hat{F}$或$\hat{G}$的一个具有简并,则一般$\hat{F}$与$\hat{G}$中的本征函数就可能不是共同的,但我们总可将简并态重新线性组合而成为一组共同本征函数系.

这样,一个态可能是某个或某几个力学量的共同本征态,那么这些状态也可以通过给定这些力学量的本征值来加以确定,这对那些不易写出具体函数形式的态是很方便的. 由力学量来确定态必须满足:①完全确定体系的状态的力学量需要一组,其数目与体

系的自由度数目相等. 例如三维空间中自由粒子的自由度为 $f=3$，则完全确定其状态需要三个力学量$(\hat{p}_x,\hat{p}_y,\hat{p}_z)$或 $\hat{\boldsymbol{p}}$. ②这一组力学量必须相互对易. 这是由于只有其算符对易才会有共同本征态，才能同时取确定值，即由该组力学量的本征值来确定态-共同本征态. ③这一组力学量必须相互独立. 例如对三维自由粒子，如若选取 $\hat{E}_{kx}=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}_x^2}{2\mu}$，$\hat{p}_x\hat{p}_y$，由于 $\hat{E}_{kx}$与 $\hat{p}_x$相互不独立，就不能惟一确定态 φ_p.

将为完全确定体系状态而选取的一组数目等于体系自由度、相互对易、相互独立的力学量集合，称为**力学量的完全集**.

要指出的是，在量子力学中确定状态的力学量完全集，其力学量的数目等于体系的自由度 f，这与经典力学中确定状态的力学

量数目不同. 在经典情况下，需要体系自由度的 2 倍即 $2f$，例如当 $f=3$，需要 $2f=6$ 个$(x,y,z;P_x,P_y,P_z)$. 因此量子力学中比经典力学中要少一半，这是微观粒子波粒二象性的结果. 此外，力学量完全集中力学量的选择要适当，例如对一维自由粒子，如若选取 $\hat{E}_{kx}=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}_x^2}{2\mu}$，这时将无法区别 $e^{\frac{i}{\hbar}p_x x}$或 $e^{-\frac{i}{\hbar}p_x x}$态，即 $\hat{E}_{kx}$具有简并本征态. 因此，一个力学量具有简并本征态时，它一般不能完全确定状态.

2. 两个力学量算符相互不对易

若两力学量算符 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 相互不对易，则一般不能同时具有确定值，这是因为不存在共同本征态使它们同时具有确定值. 现考查在任意态 ψ 下，不对易算符 $\hat{F},\hat{G}$，其不确定程度.

设 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 不对易，其对易关系为

$$[\hat{F},\hat{G}]=\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}=i\hat{K}, \tag{3.1.37}$$

$\hat{K}$ 为算符. 以$\langle F\rangle,\langle G\rangle,\langle K\rangle$表示 ψ 态下 $\hat{F},\hat{G},\hat{K}$ 的平均值，并令 $\Delta\hat{F}=\hat{F}-\langle F\rangle,\Delta\hat{G}=\hat{G}-\langle G\rangle$，则有

$$[\Delta\hat{F},\Delta\hat{G}]=\Delta\hat{F}\Delta\hat{G}-\Delta\hat{G}\Delta\hat{F}=[\hat{F},\hat{G}]=i\hat{K}, \tag{3.1.38}$$

现求在 ψ 态下，$\langle(\Delta F)^2\rangle$ 与 $\langle(\Delta G)^2\rangle$ 之间的关系. 为此选取如下积分：

$$I(\xi)=\int_{\infty}|(\xi\Delta\hat{F}-i\Delta\hat{G})\psi|^2\mathrm{d}\tau\geqslant 0, \qquad (3.1.39)$$

其中 ξ 为一实参量，$(\xi\Delta\hat{F}-i\Delta\hat{G})$ 为一算符. 由于

$$\begin{aligned}I(\xi)&=\xi^2\int_{\infty}\psi^*(\Delta\hat{F})^2\psi\mathrm{d}\tau-i\xi\int_{\infty}\psi^*(\Delta\hat{F}\Delta\hat{G}-\Delta\hat{G}\Delta\hat{F})\psi\mathrm{d}\tau\\&\quad+\int_{\infty}\psi^*(\Delta\hat{G})^2\psi\mathrm{d}\tau\\&=\xi^2\langle(\Delta F)^2\rangle-i\xi\langle K\rangle+\langle(\Delta G)^2\rangle\geqslant 0, \qquad (3.1.40)\end{aligned}$$

根据代数学中二项式定理可知，该不等式成立的条件是其系数必须满足

$$\langle K\rangle^2-4\langle(\Delta F)^2\rangle\cdot\langle(\Delta G)^2\rangle\leqslant 0, \qquad (3.1.41)$$

即

$$\langle(\Delta F)^2\rangle\cdot\langle(\Delta G)^2\rangle\geqslant\frac{\langle K\rangle^2}{4}=\frac{|\langle[\hat{F},\hat{G}]\rangle|^2}{4}. \qquad (3.1.42)$$

这一结果即为 Heisenberg 测不准关系的一般表达式. 显然，只要 $[\hat{F},\hat{G}]\neq 0$，对任意态 ψ，在该态下 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 的均方偏差不会同时为零，其乘积要大于一个正数. 当 $\langle(\Delta F)^2\rangle$ 愈大，$\langle(\Delta G)^2\rangle$ 愈小；反之亦然；且当其中之一为零，另一将趋向无穷，如 $\langle(\Delta F)^2\rangle=0$，$\langle(\Delta G)^2\rangle\to\infty$，即在某一态下 $\hat{F}$ 具有确定值，则另一 $\hat{G}$ 完全不确定，反之同理. 因此，当两算符 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 相互不对易时，在任意态 ψ 下，$\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 不会同时具有确定值，而其不确定的程度由 Heisenberg 测不准关系所给出.

若取近似表示

$$\Delta F\cong\sqrt{\langle(\Delta F)^2\rangle},\quad \Delta G\cong\sqrt{\langle(\Delta G)^2\rangle}, \qquad (3.1.43)$$

则有

$$(\Delta F)\cdot(\Delta G)\geqslant\frac{1}{2}|\langle K\rangle|=\frac{1}{2}|\langle[\hat{F},\hat{G}]\rangle|. \qquad (3.1.44)$$

例如，$[x,\hat{p}_x]\neq 0$，由对任意态 ψ 有

$$[x,\hat{p}_x]\psi=\left[(x)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)-\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)(x)\right]\psi=i\hbar\psi,[x,p_x]=i\hbar,$$

因此可有

$$\langle(\Delta x)^2\rangle\cdot\langle(\Delta p_x)^2\rangle\geqslant\frac{1}{4}\hbar^2,\quad(\Delta x)\cdot(\Delta p_x)\geqslant\frac{\hbar}{2}.\tag{3.1.45}$$

在任意态 ψ 下，坐标和动量(同一自由度分量)不可能同时具有确定值，当坐标确定则动量完全不确定；当动量确定则坐标完全不确定. 因此，测不准关系是最一般的波粒二象性的表述形式，它是由量子力学基本原理所给出的一个基本关系式，适用于任意不对易的力学量算符.

*最小测不准状态是极为有用的概念，它是指使不对易算符

的测不准关系式取其最小值时即 $\Delta F\cdot\Delta G=\frac{\hbar}{2}$ 的状态，又称为最小波包. 不难求得

$$\begin{aligned}I(\xi)&=\int_{\infty}|(\xi\Delta\hat{F}-i\Delta\hat{G})\psi|^2\mathrm{d}\tau\\&=\xi^2(\Delta F)^2-i\xi\langle K\rangle+(\Delta G)^2\equiv 0\end{aligned}$$

的 $\psi=\psi_{\min}$. 由于对 ξ 的二次代数方程可得 ξ 的两重根为

$$\xi_{1,2}\equiv\lambda=\frac{i\langle K\rangle}{2(\Delta F)^2},$$

而由 $(\xi\Delta\hat{F}-i\Delta\hat{G})\psi_{\min}=0$ 可有

$$(\hat{G}-\langle G\rangle)\psi_{\min}=\frac{\langle K\rangle}{2(\Delta F)^2}(\hat{F}-\langle F\rangle)\psi_{\min}(x)$$

令 $\hat{F}=x,\hat{G}=\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x},\langle K\rangle=\hbar$，则有

$$\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}-\langle p_x\rangle\right)\psi_{\min}=\frac{\hbar}{2(\Delta x)^2}(x-\langle x\rangle)\psi_{\min}(x),$$

注意到为积分上式，令一 $\theta(\eta)$ 函数，$\eta=x-\langle x\rangle$，

$$\theta(x-\langle x\rangle)=ce^{-\left[\frac{x-\langle x\rangle}{2(\Delta x)}\right]^2},$$

θ 为 Gauss 函数型，c 为任意复常数，它实际上是 $\theta(\eta)=ce^{-\eta^2/2\hbar}$，

当 $\eta=x$ 做原点变换 $\eta=x-\langle x\rangle$ 而得出的函数. 容易证明 $\psi_{\min}$ 方程的解为

$$\psi_{\min}(x)=ce^{i\langle p_x\rangle\cdot x/\hbar}\theta(x-\langle x\rangle)$$

$$=[2\pi(\Delta x)^2]^{-1/4}e^{i\langle p_x\rangle\cdot x/\hbar}\cdot e^{-\left[\frac{x-\langle x\rangle}{2(\Delta x)}\right]^2},\quad(3.1.46)$$

其中 $c=[2\pi(\Delta x)^2]^{-1/4}$ 为归一化常数. $\psi_{\min}(x)$ 即为所求得的最小测不准态(x-表象),也称为 Gauss 波包或最小波包. 同理又可得(p_x-表象).

$$\psi_{\min}(p_x)=[2\pi(\Delta p_x)^2]^{-1/4}e^{-i\langle x\rangle\cdot p_x/\hbar}e^{-\left[\frac{p_x-\langle p_x\rangle}{2(\Delta p_x)}\right]^2}\quad(3.1.47)$$

这一最小波包态广泛应用于理论物理各种领域,包括量子光学、统计物理、量子场论、超导理论等方面的相干态理论,其相干态就是最小测不准态,我们将在以后有关章节中进一步讨论.

3.2 几个常用力学量算符

3.2.1 坐标算符和动量算符

在 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 态下($\boldsymbol{r}$-表象),取直角坐标系

$$\hat{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{r},\quad \hat{x}_1=\hat{x}=x;\quad \hat{x}_2=\hat{y}=y;\quad \hat{x}_3=\hat{z}=z;\quad(3.2.1)$$

$$\hat{\boldsymbol{p}}=-i\hbar\nabla_{\boldsymbol{r}},\quad \hat{p}_1=\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x},$$

$$\hat{p}_2=\hat{p}_y=-i\hbar\frac{\partial}{\partial y},\quad \hat{p}_3=\hat{p}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}.\quad(3.2.2)$$

容易证明有下列对易关系式

$$[x,y]=0,\quad [y,z]=0,\quad [z,x]=0;$$
$$[\hat{p}_x,\hat{p}_y]=0,\quad [p_y,p_z]=0,\quad [\hat{p}_z,\hat{p}_x]=0;$$
$$[x,\hat{p}_y]=0,\quad [x,\hat{p}_z]=0,\quad [y,\hat{p}_x,]=0;$$
$$[y,\hat{p}_z]=0,\quad [z,\hat{p}_x]=0,\quad [z,\hat{p}_y,]=0;$$
$$[x,\hat{p}_x]=i\hbar,\quad [y,\hat{p}_y]=i\hbar,\quad [z,\hat{p}_z,]=0;$$

或$[x_i, \hat{p}_j]=i\hbar\delta_{ij}$.

因此，坐标分量算符间、动量分量算符间、坐标与动量不同自由度分量算符间相互对易，而坐标与动量同一自由度分量算符间相互不对易. 对任意坐标算符函数 $f(\boldsymbol{r})$，可有

$$[f(\boldsymbol{r}), \hat{p}] = i\hbar\nabla_r f. \tag{3.2.3}$$

现考虑动量算符的本征方程

$$\hat{p}\varphi_p(\boldsymbol{r}) = p\varphi_p(\boldsymbol{r}),$$

即

$$-i\hbar\nabla_r\varphi_p(\boldsymbol{r}) = p\varphi_p(\boldsymbol{r}), \tag{3.2.4}$$

该方程的解为

$$\varphi_p(\boldsymbol{r}) = ce^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}, \quad \boldsymbol{p}: \text{可取任意连续值}, \tag{3.2.5}$$

即动量本征值取连续谱. 归一化常数 C 可由连续谱的 δ 函数归一化求得

$$\int_{-\infty}^{\infty}\varphi_{p'}^*(\boldsymbol{r})\varphi_p(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \delta(p - p') \Rightarrow C^2(2\pi\hbar)^3\delta(p - p'),$$

$$C = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}},$$

因此

$$\begin{cases}\varphi_p(\boldsymbol{r}) = \dfrac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}, \quad \{\varphi_p(\boldsymbol{r})\}; \\ \displaystyle\int_{-\infty}^{\infty}\varphi_{p'}^*(\boldsymbol{r})\varphi_p(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \delta(p - p')\end{cases} \tag{3.2.6}$$

对连续谱的归一化，除上述 δ 函数归一化方法之外，还可使用一种称为箱归一化的方法. 这种方法是先将连续本征值变作分立本征值计算，最后可再将分立谱趋近到连续本征值. 箱归一化是基于下述考虑来实现的，由于连续谱的状态特点是

$$\varphi(x) \sim e^{\pm i\beta x}, \varphi(x) \xrightarrow[x\to\pm\infty]{} 0, \text{且}\int_{-\infty}^{\infty}|\varphi(x)|^2\mathrm{d}\boldsymbol{r} \to \infty,$$

但实际物理问题空间范围总是有限的，可以假设有一特征长度为 L 的正方形箱，要求 $L\gg\lambda$，λ 为粒子的 de-Broglie 波长，显然只要选取 L 足够大但是有限，并不影响物理问题. 为此，设想粒子被限制于一个正方形箱中，箱的边长为 L，并取箱的中心为坐标原点，如图 3.1 所示. 要求波函数满足周期性边界条件，即在两相对

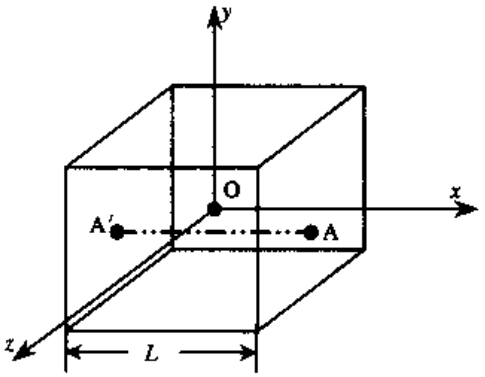


图 3.1　边长为 L 的正方形箱的周期性边界条件

壁上对应点具有相同的值，如 $A\left(\frac{L}{2},y,z\right)$ 点与，$A'\left(-\frac{L}{2},y,z\right)$ 点，可有

$$\varphi_p\left(\frac{L}{2},y,z\right)=\varphi_p\left(-\frac{L}{2},y,z\right). \tag{3.2.7}$$

加上这一周期性边界条件后，动量本征态就由连续谱变为分立谱，因为

$$ce^{\frac{i}{\hbar}\left(p_x\frac{L}{2}+p_yy+p_zz\right)}=ce^{\frac{i}{\hbar}\left(p_x\frac{-L}{2}+p_yy+p_zz\right)},\quad e^{\frac{i}{\hbar}p_xL}=1,$$

则有

$$\frac{1}{\hbar}p_xL=2n_x\pi,\qquad n_x=0,\pm1,\pm2,\cdots$$

即

$$p_x=n_x\frac{2\pi\hbar}{L},\quad n_x=0,\pm1,\pm2,\cdots, \tag{3.2.8}$$

同理可得

$$p_y=n_y\frac{2\pi\hbar}{L},\quad n_y=0,\pm1,\pm2,\cdots;$$

$$p_x = n_x \frac{2\pi\hbar}{L}, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots. \tag{3.2.9}$$

因此 p_x, p_y, p_z 取分立值，为分立谱. 显然，$\Delta p_x, \Delta p_y, \Delta p_z, \propto \frac{1}{L}$，当 $L \gg$，本征值间隔 $\Delta p_x, \Delta p_y, \Delta p_z \ll$，分立谱将过渡为连续谱，$\Delta p_x$，$\Delta p_y, \Delta p_z \to \mathrm{d}p_x, \mathrm{d}p_y, \mathrm{d}p_z$. 所以，附加周期性边界条件之后，动量本征态的归一化变为分立谱形式

$$\int_\infty \varphi_{p'}^* \varphi_p(r)\mathrm{d}r \Rightarrow \int_{L^3} \varphi_{p'}^* \varphi_p \mathrm{d}p = C^2 \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \mathrm{d}x \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \mathrm{d}y \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \mathrm{d}z$$

$$= C^2 L^3 = 1,$$

$$C = L^{-3/2},$$

$$\varphi_p(r) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} p \cdot r}. \tag{3.2.10}$$

而正交归一本征函数系$\{\varphi_p\}$满足

$$\int_{L^3} \varphi_{p'}^* \varphi_{(r)} \varphi_{p'}(r)\mathrm{d}r = \delta_{pp'} = \begin{cases} 1, & p' = p; \\ 0, & p' \neq p. \end{cases} \tag{3.2.11}$$

坐标标符的本征方程为

$$\hat{r}\varphi_{r'}(r) = r'\varphi_{r'}(r),$$

$$(r - r')\varphi_{r'}(r) = 0, \tag{3.2.12}$$

则其解为

$$\varphi_{r'}(r) = \begin{cases} 0, & r \neq r'; \\ \neq 0, r = r' \end{cases}. \quad r' \text{：可取任意连续值.} \tag{3.2.13}$$

应用连续谱 δ 函数正交归一化，可有

$$\int_\infty \varphi_{r'}^*(r)\varphi_{r''}(r)\mathrm{d}r = \delta(r' - r''),$$

$$\int_\infty \delta(r - r')\delta(r - r'')\mathrm{d}r = \delta(r' - r'')$$

$$\varphi_{r'}(r) = \delta(r - r'), \quad \{\varphi_{r'}(r)\}. \tag{3.2.14}$$

现在来考查**动量算符的物理含义**. 为简单考虑一维运动，设量子体系沿 x 方向做一空间平移 a，这时状态由原 ψ 变为 ψ'，如图 3.2 所示. 显然

$$\psi'(x) = \psi(x - a)$$

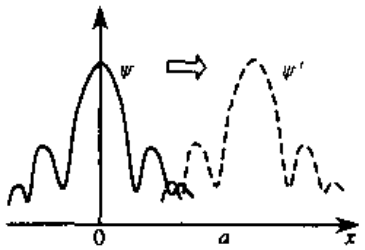


图 3.2　量子体系沿 x 方向空间平移

若 $a \ll$，可做 Taylor 展开

$$\psi'(x) = \psi(x) + (-a)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi(x) + \frac{(-a)^2}{2!}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x) + \cdots$$

$$= \left[1 + \left(-a\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right) + \frac{1}{2!}\left(-a\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^2 + \cdots\right]\psi(x)$$

$$= e^{-a\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}}\psi(x) = e^{\frac{ia}{\hbar}\left(-i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)}\psi(x)$$

$$= e^{\frac{i}{\hbar}\hat{p}_x a}\psi(x), \qquad (3.2.15)$$

即当 a 在无穷小的情况下，取准确到一级项有

$$\psi'(x) = \left(1 - \frac{i}{\hbar}\hat{p}_x a\right)\psi(x). \qquad (3.2.16)$$

因此，状态 $\psi(x)$ 经空间平移后变成另一态 $\psi'(x)$，它等于某个变换算符作用于原来态上的结果，而该变换算符可由动量算符来表达 $e^{\frac{i}{\hbar}\hat{p}_x a}$，特别在无穷小移动情况下，动量算符纯粹反映着空间平移的特性，所以动量算符又称为空间平移无穷小算符，动量反映着坐标变化（平移）的趋势或能力. 推广到三维运动，状态 $\psi(\boldsymbol{r})$ 在空间平移 $\boldsymbol{a}$ 下，变为

$$\psi'(\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{a}) = \left(1 - \frac{i}{\hbar}\hat{\boldsymbol{p}} \cdot \boldsymbol{a}\right)\psi(\boldsymbol{r}). \qquad (3.2.17)$$

3.2.2　轨道角动量算符

在 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 态下($\boldsymbol{r}$-表象)轨道角动量算符为

$$\hat{\boldsymbol{L}}=\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}}=\boldsymbol{r}\times(-i\hbar\nabla_{\boldsymbol{r}}) \tag{3.2.18}$$

在直角坐标系(x,y,z)下

$$\hat{\boldsymbol{L}}=\begin{vmatrix}\boldsymbol{i}&\boldsymbol{j}&\boldsymbol{k}\\ x&y&z\\ \hat{p}_x&\hat{p}_y&\hat{p}_z\end{vmatrix}, \tag{3.2.19}$$

写出其分量算符形式为

$$\begin{cases}\hat{L}_x=y\hat{p}_z-z\hat{p}_y=-i\hbar\left(y\dfrac{\partial}{\partial z}-z\dfrac{\partial}{\partial y}\right),\\ \hat{L}_y=z\hat{p}_x-x\hat{p}_z=-i\hbar\left(z\dfrac{\partial}{\partial x}-x\dfrac{\partial}{\partial z}\right),\\ \hat{L}_z=x\hat{p}_y-y\hat{p}_x=-i\hbar\left(x\dfrac{\partial}{\partial y}-y\dfrac{\partial}{\partial x}\right),\end{cases} \tag{3.2.20}$$

$$\hat{L}^2=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2$$
$$=-\hbar^2\left[\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)^2+\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)^2+\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)^2\right]. \tag{3.2.21}$$

可以证明其对易关系为

$$\left.\begin{aligned}&[\hat{L}_y,\hat{L}_z]=i\hbar\hat{L}_x\\ &[\hat{L}_z,\hat{L}_x]=i\hbar\hat{L}_y\\ &[\hat{L}_x,\hat{L}_y]=i\hbar\hat{L}_z\end{aligned}\right\}\Rightarrow\hat{\boldsymbol{L}}\times\hat{\boldsymbol{L}}=i\hbar\hat{\boldsymbol{L}}, \tag{3.2.22}$$

$$[\hat{L}^2,\hat{L}_x]=0,\quad[\hat{L}^2,\hat{L}_y]=0,\quad[\hat{L}^2,\hat{L}_z]=0. \tag{3.2.23}$$

注意到,$\hat{\boldsymbol{L}}$ 的分量算符对易关系满足 $x\to y\to z\to x$ 循环次序;而 $\hat{L}_x$ 与 $\hat{L}_y$ 所以不对易是由于 $\hat{L}_x$ 描述着(y,z)平面内的运动,$\hat{L}_y$ 描述着(x,z)平面内的运动,它们包含着同一自由度 z 的运动;显然对易关系无传递性,如$[\hat{L}^2,\hat{L}_x]=0$,$[\hat{L}^2,\hat{L}_y]=0$,但$[\hat{L}_x,\hat{L}_y]\neq0$.

在球坐标系(r,θ,φ)下,应用直角坐标与球坐标间的关系

$$\begin{cases}x=r\sin\theta\cos\varphi\\ y=r\sin\theta\sin\varphi,\\ z=r\cos\theta\end{cases}\qquad\begin{cases}r=(x^2+y^2+z^2)^{1/2}\\ \theta=\cos^{-1}(z/r)\\ \varphi=\mathrm{tg}^{-1}(y/x)\end{cases},$$

容易求得

$$\begin{cases}\hat{L}_x = i\hbar\left(\sin\varphi\dfrac{\partial}{\partial\theta} + \mathrm{ctg}\theta\cos\varphi\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\right),(\text{与 } r \text{ 无关}),\\ \hat{L}_y = -i\hbar\left(\cos\varphi\dfrac{\partial}{\partial\theta} - \mathrm{ctg}\theta\sin\varphi\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\right).(\text{与 } r \text{ 无关}),\\ \hat{L}_z = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial\varphi},(\text{与 } r,\theta \text{ 无关}),\\ \hat{L}^2 = -\hbar^2\nabla_{\theta,\varphi},\\ \nabla^2_{\theta,\varphi} = \dfrac{1}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\dfrac{\partial}{\partial\theta}\right) + \dfrac{1}{\sin^2\theta}\dfrac{\partial^2}{\partial\varphi^2},(\text{与 } r \text{ 无关})\end{cases} \tag{3.2.24}$$

为应用方便，定义

$$\begin{cases}\hat{L}_+ \equiv \hat{L}_x + i\hat{L}_y\\ \hat{L}_- \equiv \hat{L}_x - i\hat{L}_y,\end{cases}\qquad \begin{cases}\hat{L}_+ = \hbar e^{i\varphi}\left(\dfrac{\partial}{\partial\theta} + i\mathrm{ctg}\theta\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\ \hat{L}_- = \hbar e^{-i\varphi}\left(-\dfrac{\partial}{\partial\theta} + i\mathrm{ctg}\theta\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\right),\end{cases} \tag{3.2.25}$$

满足

$$\hat{L}_+\hat{L}_- + \hat{L}_-\hat{L}_+ = 2(\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2);$$

$$\hat{L}_x = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-),\quad \hat{L}_y = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ - \hat{L}_-). \tag{3.2.26}$$

现考虑 $\hat{L}_z$ 的本征方程

$$\hat{L}_z\Phi = L_z\Phi \Rightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\Phi(\varphi) = L_z\Phi(\varphi), \tag{3.2.27}$$

其特解为

$$\Phi(\varphi) = Ae^{i\frac{L_z}{\hbar}\varphi}, \tag{3.2.28}$$

由 Φ 的单值性，$\Phi(\varphi)=\Phi(\varphi+2\pi)$，则 $Ae^{im\varphi}=Ae^{im(\varphi+2\pi)}$，$m=\dfrac{L_z}{\hbar}=0$，因而 $e^{im2\pi}=1$，要求 $m=\dfrac{L_z}{\hbar}=0,\pm1,\pm2,\cdots$. 从而

$$L_z = m\hbar,\quad m = 0,\pm1,\pm2,\cdots; \tag{3.2.29}$$

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \tag{3.2.30}$$

其中 $A=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ 由 Φ 的归一化条件 $\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi \mathrm{d}\varphi = 1$ 求得.

算符 $\hat{L}^2$ 的本征方程为

$$\hat{L}^2 Y = L^2 Y \Rightarrow -\hbar^2 \nabla^2_{\theta,\varphi} Y(\theta,\varphi) = L^2 Y(\theta,\varphi), \tag{3.2.31}$$

现应用分离变量法求解，令 $Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$，则由

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

设 $L^2=\lambda\hbar^2$，代 $Y=\Theta\Phi$，方程左右同乘 $-\frac{\sin^2\theta}{\Theta\Phi}$，可得

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right) + \lambda\sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2} \equiv \mu^2,$$

其中左方仅与 θ 有关，右方仅与 φ 有关，并恒等于一恒量 μ^2，从而可分离为两方程：

$$\begin{cases} \frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right) + \left(\lambda - \frac{\mu^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta = 0; \\ \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varphi^2}\Phi + \mu^2\Phi = 0. \end{cases} \tag{3.2.32}$$

由有关 $\Phi(\varphi)$ 的第二个方程，其通解为

$$\Phi(\varphi) = Ae^{i\mu\varphi} + Be^{-i\mu\varphi},$$

而由 Φ 的单值性要求，$\Phi(\varphi)=\Phi(\varphi+2\pi)$，即

$$e^{i\mu 2\pi}=1, \quad e^{-i\mu 2\pi}=1, \Rightarrow \mu = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots = m,$$

则有

$$\Phi(\varphi) = \sum_m \Phi_m(\varphi) = \sum_m \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{3.2.33}$$

进而由有关 $\Theta(\theta)$ 的第一方程

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta = 0,$$

后面将予证明，仅当

$$\lambda = l(l+1), \qquad l = 0,1,2,\cdots;$$
$$|m| \leqslant l, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm l. \tag{3.2.34}$$

时才有 $\Theta(\theta)$的有界解，且解为

$$\Theta(\theta) = P_l^{|m|}(\cos\theta) = (1-\cos^2\theta)\frac{\mathrm{d}^{|m|}}{\mathrm{d}(\cos\theta)^{|m|}}P_l(\cos\theta), \tag{3.2.35}$$

其中

$$P_l(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!}\frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}(\cos\theta)^l}(\cos^2\theta - 1)^2 \tag{3.2.36}$$

称为 Legendre 多项式，而 $P_l^{|m|}(\cos\theta)$称为缔合 Legendre 多项式.

综合上述结果有

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

$$l = 0,1,2,\cdots; \qquad m = 0,\pm 1,\pm 2,\cdots. \tag{3.2.37}$$

即

$$\begin{cases} \hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta,\varphi), \\ \qquad L^2 = l(l+1)\hbar^2, \qquad l = 0,1,2,\cdots. \\ \hat{L}_z Y_{lm}(\theta,\varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta,\varphi), \\ \qquad L_z = m\hbar, \qquad m = 0, \pm 1 \pm 2,\cdots. \end{cases} \tag{3.2.38}$$

其中 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$称为球谐函数，它是 $\hat{L}^2$ 与 $\hat{L}_z$ 的共同本征态，对 $\hat{L}^2$ 而言为简并本征态，简并度为 $f = 2l+1$. l 表征轨道角动量的大小，称为(轨道)角量子数；m 表征轨道角动量 z 分量大小，称为(轨道)磁量子数. N_{lm}为归一化常数，由下述归一化条件

$$\int Y_{lm}^*(\theta,\varphi)Y_{lm}(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y^* Y \sin\theta \mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi = 1$$

可求得

$$N_{lm} = \left[\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!4\pi}\right]^{1/2} \tag{3.2.39}$$

通常将 $l=0,1,2,3,4,\cdots$ 的态分别依次称为 $s,p,d,f,g,\cdots$ 态，处于这些态的粒子分别简称为 $s,p,d,f,g,\cdots$ 粒子或 $s,p,d,f,g,\cdots$ 波. 下面列出 $l=0,1,2$ 低 l 的 Y_{lm}：

$$l=0,s\text{ 态}\quad Y_{0,0}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}},\quad (f=2l+1=1,\text{单态}) \tag{3.2.40}$$

$$l=1,p\text{ 态}\quad \begin{cases} Y_{1,1}=\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi}, \\ Y_{1,0}=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta, \qquad (f=3,\text{三重态}); \\ Y_{1,-1}=\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi}, \end{cases} \tag{3.2.41}$$

$$l=2,d\text{ 态}\quad \begin{cases} Y_{2,2}=\sqrt{\dfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{2i\varphi}, \\ Y_{2,1}=\sqrt{\dfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{i\varphi}, \\ Y_{2,0}=\sqrt{\dfrac{15}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1), \quad (f=5,\text{五重态}); \\ Y_{2,-1}=\sqrt{\dfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{-i\varphi}, \\ Y_{2,2}=\sqrt{\dfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{-2i\varphi}, \end{cases} \tag{3.2.42}$$

由于 Y_{lm} 是 $\hat{L}^2,\hat{L}_z$ 的共同本征态，在该态下 $\hat{L}^2,\hat{L}_z$ 可同时取确定值，$L^2=l(l+1)\hbar^2,l=0,1,2,\cdots;L_z=m\hbar,m=0,\pm1,\pm2,\cdots\pm l$. 因为 $\hat{L}_x,\hat{L}_y$ 不与 $\hat{L}_z$ 对易，在 Y_{lm} 态下 $\hat{L}_x,\hat{L}_y$ 不取确定值，由 $[\hat{L}_x,\hat{L}_y]=i\hbar\hat{L}_z$，测不准关系可给出

$$\langle(\Delta L_x)^2\rangle\cdot\langle(\Delta L_y)^2\rangle\geqslant\frac{\hbar^2}{4}\langle\hat{L}_z^2\rangle,$$

在 $\hat{L}^2,\hat{L}_z$ 共同本征态 Y_{lm} 下，$\langle\hat{L}_z^2\rangle=m^2\hbar^2$，从而

$$\langle(\Delta L_x)^2\rangle\cdot\langle(\Delta L_y)^2\rangle\geqslant\frac{\hbar^4}{4}m^2,$$

或

$$\Delta L_x\cdot\Delta L_y\geqslant\frac{1}{2}m\hbar^2.$$

容易证明

$$\hat{L}_\pm Y_{lm}=\hbar[l(l+1)-m(m\pm1)]^{1/2}Y_{l,m\pm1},\quad(3.2.43)$$

$\hat{L}_\pm$ 的作用具有使 $Y_{l,m}$ 中的 m 升或降为 $m\pm1$ 的含义. Y_{lm} 的正交归一完备系 $\{Y_{lm}\}$ 满足下述正交归一条件和封闭性关系：

$$\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta Y_{l'm'}^*Y_{lm}=\delta_{ll'}\delta_{mm'};\quad(3.2.44)$$

$$\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}Y_{lm}^*(\theta',\varphi')Y_{lm}(\theta,\varphi)=\frac{1}{\sin\theta}\delta(\theta-\theta')\delta(\varphi-\varphi')$$

$$=\delta(\cos\theta-\cos\theta')\delta(\varphi-\varphi').\quad(3.2.45)$$

任一 (θ,φ) 的函数 $f(\theta,\varphi)$，可由 $\{Y_{lm}\}$ 展开为

$$f(\theta,\varphi)=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}C_{lm}Y_{lm},\quad(3.2.46)$$

$$C_{lm}=\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta Y_{lm}^*f(\theta,\varphi).\quad(3.2.47)$$

现考虑**角动量算符的物理意义**，设体系绕 z 轴轨动 α 角并以 $R_z(\alpha)$ 算符变换表示：$\boldsymbol{r}^R\to R_z(\alpha)\boldsymbol{r}$，

$$\psi^R(\boldsymbol{r})=R_z(\alpha)\psi(\boldsymbol{r}),$$

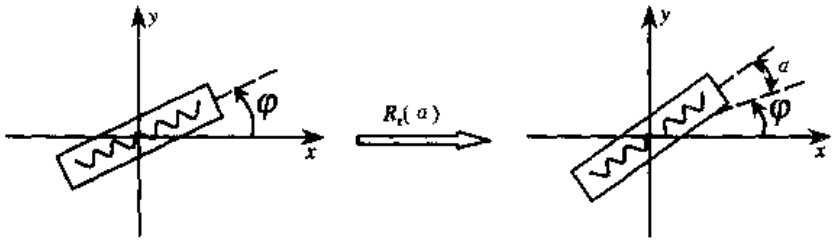


图 3.3　量子体系绕 z 轴转动 α 角的空间转动 $R_z(\alpha)$

如图 3.3 所示，

$$\psi^R(r)=\psi(r,\theta,\varphi+\alpha)=\psi(r)+\alpha\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi(r)+\frac{\alpha^2}{2!}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\psi(r)+\cdots$$

$$=\left[1+\alpha\frac{\partial}{\partial\varphi}+\frac{1}{2!}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\cdots\right]\psi(r)$$

$$=e^{\alpha\frac{\partial}{\partial\varphi}}\psi(r)=e^{\frac{i}{\hbar}\alpha(-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi})}\psi(r)$$

$$=e^{\frac{i}{\hbar}\alpha\hat{L}_z}\psi(r),\qquad(3.2.48)$$

当 $\alpha\ll$，即在无穷小转动下，准确到一级项有

$$\psi^R(r)=\left(1+\frac{i}{\hbar}\alpha\hat{L}_z\right)\psi(r).\qquad(3.2.49)$$

因此，状态 $\psi(r)$在空间转动后变为另一状态 $\psi^R(r)$，它等于某个变换算符作用于原来态上的结果，而该变换算符 $R_z(\alpha)=e^{\frac{i}{\hbar}\alpha\hat{L}_z}$，特别

在无穷小转动下，$R_z(\alpha)=1+\frac{i}{\hbar}\alpha\hat{L}_z$，角动量算符 $\hat{L}_z$ 纯粹反映着空间转动的特征，又称角动量算符为空间转动无穷小算符，从而角动量反映着空间转动变化的特性. 显然，这一结果完全可由坐标空间推广到某个抽象空间的转动“角动量”.

最后来证明 $\Theta(\theta)$方程的解，由

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta(\theta)=0,$$

作变量代换，令 $\xi=\cos\theta$，由于 $0\leqslant\theta\leqslant\pi$，则 $-1\leqslant\xi\leqslant1$，

$$\Theta(\theta)=P(\xi)=P(\cos\theta),$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}=\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}=-\sin\theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}=-(1-\xi^2)^{1/2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi},$$

代入 $\Theta(\theta)$方程可有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left[(1-\xi^2)\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}\xi}\right]+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-\xi^2}\right)P=0,\qquad(3.2.50)$$

该方程为缔合 Legendre 方程，它有两个奇点 $\xi=\pm1$，(由于 ξ 的变化范围已限定，方程的另一奇点 $\xi=\infty$不在讨论范围之内). 由方程在奇点附近的行为可知，要使 ξ 在全变化区域内 $P(\xi)$有界，它

应具有如下形式

$$P(\xi) = (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}} v(\xi), \tag{3.2.51}$$

函数 $v(\xi)$则满足下述方程

$$(1-\xi^2)\frac{d^2v}{d\xi^2} - 2(|m|+1)\xi\frac{dv}{d\xi} + (\lambda - |m| - |m|^2)v = 0. \tag{3.2.52}$$

现使用级数解法求得 $v(\xi)$. 令 $v(\xi)$在 ξ 变化范围内可展为幂级数

$$v(\xi) = \sum_{\nu=0}^{\infty} b_\nu \xi^\nu, \tag{3.2.53}$$

代入原方程可得

$$\sum_\nu \nu(\nu-1)b_\nu\xi^{\nu-2} + \sum_\nu \{-\nu(\nu-1) - 2(|m|+1)\nu + (\lambda - |m| - |m|^2)\}b_\nu\xi^\nu = 0,$$

比较 ξ^ν 的系数可得

$$(\nu+2)(\nu+1)b_{\nu+2} = \{\nu(\nu-1) + 2(|m|+1)\nu - (\lambda - |m| - m^2)\}b_\nu,$$

$$b_{\nu+2} = \frac{\nu(\nu-1) + 2(|m|+1)\nu - \lambda + |m| + m^2}{(\nu+2)(\nu+1)}b_\nu. \tag{3.2.54}$$

要使波函数有界，无穷级数必须中断而成为一个多项式. 设 $\nu=k$ 为多项式的最高次幂，则必有 $b_{k+2}=0$，从而

$$\begin{aligned} &k(k-1) + 2(|m|+1)k - \lambda + |m| + m^2 = 0, \\ &\lambda = (k+|m|)(k+|m|+1) = l(l+1), \\ &l = k + |m| = 0,1,2,\cdots, \\ &|m| \leqslant l, \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots. \end{aligned} \tag{3.2.55}$$

因此 $P(\xi)$方程可写为

$$\frac{d}{d\xi}\left[(1-\xi^2)\frac{dP}{d\xi}\right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-\xi^2}\right]P(\xi) = 0. \tag{3.2.56}$$

这一缔合 Legendre 方程的求解可首先考虑 $m=0$ 的情况，其解 $P_l(\xi)$称为 Legendre 多项式，满足

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left[(1-\xi^2)\frac{\mathrm{d}P_l}{\mathrm{d}\xi}\right]+l(l+1)P_l=0. \qquad (3.2.57)$$

显然，这时有

$$P_l(\xi)=v(\xi)=\sum_{\nu}b_\nu\xi^\nu;$$
$$b_{\nu+2}=\frac{\nu(\nu+1)-l(l+1)}{(\nu+2)(\nu+1)}b_\nu, \qquad (3.2.58)$$

而 $b_{\nu+2}$与 b_ν 关系式给出隔项系数联系，使 $P_l(\xi)$或者只包含奇次幂项(令 $b_0=0,b_1\neq0$)；或者只包含偶次幂项(令 $b_0\neq0,b_1=0$)；但两种情况都将还有一待定任意常数 b_1 或 b_0，适当选取此 b_1 或 b_0 使 $P_l(1)=1$，这时 Legendre 多项式就可以完全确定. 容易验证，下述

$P_l(\xi)$满足方程

$$P_l(\xi)=\frac{1}{2^l l!}\frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}\xi^l}(\xi^2-1)^l. \qquad (3.2.59)$$

为求出 $|m|\neq0$ 的解，考虑 $v(\xi)$的方程(3.2.52)式，先由 $|m|=0,\lambda=l(l+1)$出发，可有

$$(1-\xi^2)\frac{\mathrm{d}^2v}{\mathrm{d}\xi^2}-2\xi\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}\xi}+[l(l+1)]v(\xi)=0,$$

作该式对 ξ 的 $|m|$次微商

$$(1-\xi^2)\frac{\mathrm{d}^{|m|+2}v}{\mathrm{d}\xi^{|m|+2}}+|m|(-2\xi)\frac{\mathrm{d}^{|m|+1}v}{\mathrm{d}\xi^{|m|+1}}$$
$$+\frac{|m|\cdot(|m|+1)}{1\cdot2}(-2)\frac{\mathrm{d}^{|m|}v}{\mathrm{d}\xi^{|m|}}$$
$$-2\xi\frac{\mathrm{d}^{|m|+1}v}{\mathrm{d}\xi^{|m|+1}}-2|m|\frac{\mathrm{d}^{|m|}v}{\mathrm{d}\xi^{|m|}}+l(l+1)\frac{\mathrm{d}^{|m|}v}{\mathrm{d}\xi^{|m|}}=0,$$

若令 $u=\frac{\mathrm{d}^{|m|}v}{\mathrm{d}\xi^{|m|}}$，代入上式可得

$$(1-\xi^2)\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\xi^2}-2\xi(|m|+1)\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\xi}$$

$$+[l(l+1)-|m|-m^2]u=0,$$

注意到$|m|\neq 0$的$v(\xi)$方程为

$$(1-\xi^2)\frac{d^2v}{d\xi^2}-2\xi(|m|+1)\frac{dv}{d\xi}$$
$$+[l(l+1)-|m|-m^2]v=0,$$

比较可得

$$v(\xi)=\frac{d^{|m|}P_l(\xi)}{d\xi^{|m|}},$$

$$P(\xi)=P_l^{|m|}(\xi)=(1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}}\frac{d^{|m|}P_l(\xi)}{d\xi^{|m|}}.$$

从而我们证明了(3.2.35)式及(3.2.37)式，

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

容易证明 Legendre 多项具有下述对称性

$$P_l^{|m|}(-\xi)=(-1)^{l+|m|}P_l^{|m|}(\xi). \tag{3.2.60}$$

3.2.3 Hamilton 算符

在$\psi(\boldsymbol{r},t)$态下($\boldsymbol{r}$-表象)，若相互作用势场$U(\boldsymbol{r})$不显含t，即为保守场时，体系的 Hamilton 算符$\hat{H}$为

$$\hat{H}=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu}+U(\hat{\boldsymbol{r}})=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\boldsymbol{r}), \tag{3.2.61}$$

它即是总能量算符，其中

$$\hat{E}_K=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2,\quad U(\hat{\boldsymbol{r}})=U(\boldsymbol{r}), \tag{3.2.62}$$

分别为动能算符和势能算符，在直角坐标系(x,y,z)下及在球坐标系(r,θ,φ)下分别为

$$\nabla_r^2=\nabla_{x,y,z}^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2},\quad U(\hat{\boldsymbol{r}})=U(x,y,z), \tag{3.2.63}$$

$$\nabla_r^2=\nabla_{r\theta\varphi}^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\nabla_{\theta,\varphi}^2$$

$$= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2},$$

$$U(\hat{\boldsymbol{r}}) = U(r,\theta,\varphi),$$

(3.2.64)

若设 $\hat{p}_r^2$ 为球坐标系径向动量分量平方算符

$$\hat{p}_r^2 = -\frac{\hbar}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right), \tag{3.2.65}$$

则动能算符 $\hat{E}_K$ 可写为

$$\hat{E}_K = \frac{p_r^2}{2\mu}+\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} = -\frac{\hbar}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{2\mu r^2}(-\hbar^2\nabla_{\theta\varphi}^2),$$

(3.2.66)

其中$\frac{p_r^2}{2\mu}$, $\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}$分别为径向运动动能算符与垂直于径向运动的动能算符.

$\hat{E}_K$ 的本征方程为

$$\hat{E}_K\varphi_{E_K} = E_K\varphi_{E_K}, \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\varphi_{E_K} = E_K\varphi_{E_K}, \tag{3.2.67}$$

其本征值 $E_K = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}$为连续谱,相应的本征函数为

$$\varphi_{E_K} = Ae^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}+Be^{-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}},$$

$$\int_{\infty}\varphi_{E'_K}^*\varphi_{E_K}\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \delta(E'_K - E_K) \tag{3.2.68}$$

$\hat{H}$ 的本征方程为

$$\hat{H}\varphi_E = E\varphi_E, \qquad \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})\right)\varphi_E = E\varphi_E,$$

(3.2.69)

即为定态 Schrödinger 方程,E 为总能量算符本征值即定态能量,φ_E 为相应的定态本征函数. 推广到非保守场的一般情况,$U(\boldsymbol{r},t)$为势函数而相应的 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\boldsymbol{r},t), \tag{3.2.70}$$

它不具有能量算符的意义.

电磁场中的 Hamilton 量 H 可由经典理论给出

$$H=\frac{1}{2\mu}\left(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+e\phi, \tag{3.2.71}$$

其中 $\boldsymbol{A},\phi$ 为电磁场的矢量势和标量势，与电磁场 $\boldsymbol{E},\boldsymbol{B}$ 的关系为

$$\boldsymbol{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}-\nabla\phi,\quad \boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}. \tag{3.2.72}$$

由于电磁场中作用于荷电粒子(电荷为 e)的 Lorentz 力为

$$\boldsymbol{F}=\mu\ddot{\boldsymbol{r}}=e\left(\boldsymbol{E}+\frac{1}{c}\boldsymbol{V}\times\boldsymbol{B}\right), \tag{3.2.73}$$

其相应势能 U 为(以 $\boldsymbol{A},\phi$ 表示)

$$U=e\left(\phi-\frac{1}{c}\boldsymbol{V}\cdot\boldsymbol{A}\right), \tag{3.2.74}$$

则电磁场中荷电粒子的 Lagrenge 量为

$$L=E_K-U=E_K-e\left(\phi-\frac{1}{c}\boldsymbol{V}\cdot\boldsymbol{A}\right), \tag{3.2.75}$$

选取广义坐标 $q_i=(x,y,z)$，则其相应的广义动量为

$$p_i=\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}=(p_x,p_y,p_z),\qquad \boldsymbol{p}=\mu\boldsymbol{V}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A},$$

而

$$\mu\boldsymbol{v}=\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}$$

$$E_K=\frac{1}{2\mu}(\mu v)^2=\frac{1}{2\mu}\left(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2, \tag{3.2.76}$$

$$H=\sum_i \dot{q}_i p_i-L=E_K+e\phi=\frac{1}{2\mu}\left(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+e\phi. \tag{3.2.77}$$

因此量子力学中电磁场中 Hamilton 算符为

$$\hat{H}=\frac{1}{2\mu}\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+e\phi,$$

$$\boldsymbol{A}=\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}),\quad \phi=\phi(\boldsymbol{r}). \tag{3.2.78}$$

注意到 $\hat{\boldsymbol{P}}\cdot\boldsymbol{A}=\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}-i\hbar\nabla\cdot\boldsymbol{A}$，则

$$\hat{H}=\frac{1}{2\mu}\hat{\boldsymbol{p}}^2-\frac{e}{2\mu c}(\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}+\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\boldsymbol{A})+\frac{e^2}{2\mu c^2}\boldsymbol{A}^2+e\phi$$
$$=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+\frac{ie\hbar}{\mu c}\boldsymbol{A}\cdot\nabla+\frac{ie\hbar}{2\mu c}\nabla\cdot\boldsymbol{A}+\frac{e^2}{2\mu c^2}\boldsymbol{A}^2+e\phi. \tag{3.2.79}$$

若荷电粒子在既有电磁场又有保守场情况下，

$$\hat{H}=\frac{1}{2\mu}\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+e\phi+U(\boldsymbol{r}). \tag{3.2.80}$$

不难看出，Hamilton 算符为时间平移无穷小算符，这是因为：设空间平移变换算符为 U，

$$\psi(t)=U(t-t_0)\psi(t_0)=e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}\psi(t_0) \tag{3.2.81}$$

当 $t-t_0=\mathrm{d}t$ 为无穷小时间平移时

$$\psi(t)=U(\mathrm{d}t)\psi(t_0)=e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}\mathrm{d}t}\psi(t_0)\cong\left[1-\frac{i}{h}\hat{H}\mathrm{d}t\right]\psi(t_0), \tag{3.2.82}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(t)=\hat{H}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}dt}\psi(t_0)=\hat{H}\psi(t). \tag{3.2.83}$$

后一式即为非定态 Schrödinger 方程，因此 Hamilton 算符为空间平移无穷小算符.

3.2.4 宇称算符

在量子力学中，还有一些力学量算符，它们在经典物理中没有相应的力学量，而只在微观现象中有意义. 作为一个例子，我们讨论力学量宇称，此外诸如自旋、同位旋、奇异数、超荷、粲数等等都是，在第五章中将讨论自旋.

设一线性 Hermite 算符 $\hat{\pi}$，其作用为

$$(\boldsymbol{r},t)\xrightarrow{\hat{\pi}}(-\boldsymbol{r},t),\hat{\pi}\psi(\boldsymbol{r},t)=\psi(-\boldsymbol{r},t). \tag{3.2.84}$$

在直角坐标系与球坐标系下 $\hat{\pi}$ 的作用为

$$(x,y,z,t)\xrightarrow{\hat{\pi}}(-x,-y,-z,t), \tag{3.2.85}$$

$$(r,\theta,\varphi,t)\xrightarrow{\hat{\pi}}(r,\pi-\theta,\pi+\varphi,t), \qquad (3.2.86)$$

如图 3.4 所示，$\hat{\pi}$ 称为空间(镜象)反射变换算符，又称为宇称算符. 宇称算符的本征方程为

$$\hat{\pi}\psi_\pi(\boldsymbol{r},t)=\pi\psi_\pi(\boldsymbol{r},t) \qquad (3.2.87)$$

由于

$$\begin{aligned}\hat{\pi}^2\psi_\pi(\boldsymbol{r},t)&=\hat{\pi}\hat{\pi}\psi_\pi(\boldsymbol{r},t)\\&=\pi^2\psi(\boldsymbol{r},t)=\hat{\pi}\psi_\pi(-\boldsymbol{r},t)\\&=\psi_\pi(\boldsymbol{r},t),\pi^2=1,\pi=\pm 1.\end{aligned} \qquad (3.2.88)$$

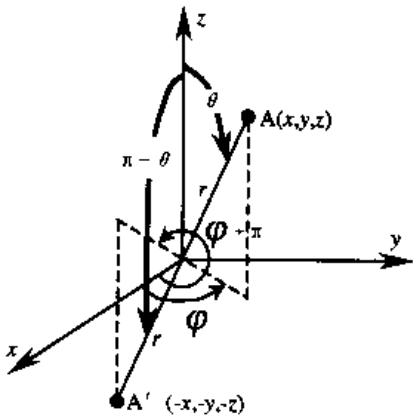


图 3.4　空间反射变换

宇称算符 $\hat{\pi}$ 的本征值 $\pi=\pm1$，即有两种本征态：

$$\hat{\pi}\psi_\pi(\boldsymbol{r},t)=\psi_\pi(-\boldsymbol{r},t)=\psi_\pi(\boldsymbol{r},t),\quad \pi=+1 \text{ 称为偶宇称态；} \qquad (3.2.89)$$

$$\hat{\pi}\psi_\pi(\boldsymbol{r},t)=\psi_\pi(-\boldsymbol{r},t)=-\psi_\pi(\boldsymbol{r},t),\quad \pi=-1 \text{ 称为奇宇称态；} \qquad (3.2.90)$$

凡满足宇称算符本征方程的态，称之为具有确定的(偶或奇)宇称.

在什么条件下，态具有确定的宇称？若体系的 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 具有空间反射下不变性即

$$\hat{H}(\boldsymbol{r})\xrightarrow{\hat{\pi}}\hat{H}(-\boldsymbol{r})\equiv\hat{H}(\boldsymbol{r}),\qquad [\hat{H},\hat{\pi}]=0, \qquad (3.2.91)$$

这时 $\hat{\pi}$ 与 $\hat{H}$ 具有共同本征函数完备系，$\hat{H}$ 的本征态具有确定的宇称，并将这一结果称为宇称守恒. 守称是否守恒取决于体系的 $\hat{H}$ 或 $\hat{H}$ 中的 $U(\boldsymbol{r})$ 是否具有空间反射不变性，即取决于相互作用的特性. 由于无穷深势阱、谐振子势、氢原子电子的 Colomb 势等都是 $U(\boldsymbol{r})$ 具有空间反射不变性的相互作用，其定态本征函数具有确定宇称且满足宇称守恒. 1956 年李政道、杨振宁指出，在基本相

互作用中的弱相互作用，如原子核的 β 衰变、K 介子衰变等弱相互作用的过程中，宇称守恒并未经实验证实，预言弱作用下宇称不守恒. 经吴健雄等人从 β 衰变等实验证实，现已证明宇称在弱作用下不守恒，而在电磁作用及强作用下宇称是守恒的.

现考查球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 的宇称，由于

$$\begin{aligned}\hat{\pi}Y_{lm}(\theta,\varphi) &= Y_{lm}(\pi-\theta,\pi+\varphi) = P_l^{|m|}(\cos(\pi-\theta))e^{im(\pi+\varphi)}\\ &= (-1)^{l-m}P_l^{|m|}(\cos\theta)\cdot(-1)^m e^{im\varphi}\\ &= (-1)^l Y_{lm}(\theta,\varphi) = \pi Y_{lm}(\theta,\varphi),\end{aligned} \tag{3.2.92}$$

则可得 $\pi=(-1)^l$，当 l 为奇数时，Y_{lm} 为奇宇称态；当 l 为偶数时，Y_{lm} 为偶宇称态.

容易证明，任意态 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 可以用宇称算符本征函数完备系展

开，即可写为奇、偶宇称本征态的线性组合. 这是由于可设

$$\begin{aligned}\psi(\boldsymbol{r},t) &= \psi^{(+)}(\boldsymbol{r},t)+\psi^{(-)}(\boldsymbol{r},t)\\ &= \frac{1}{2}[\psi(\boldsymbol{r},t)+\psi(-\boldsymbol{r},t)]+\frac{1}{2}[\psi(\boldsymbol{r},t)-\psi(-\boldsymbol{r},t)]\\ &= \frac{1}{2}[1+\hat{\pi}]\psi(\boldsymbol{r},t)+\frac{1}{2}[1-\hat{\pi}]\psi(\boldsymbol{r},t),\end{aligned} \tag{3.2.93}$$

其中 $\psi^{(+)}$ 与 $\psi^{(-)}$ 分别为偶与奇宇称态，满足

$$\begin{aligned}\hat{\pi}\psi^{(+)}(\boldsymbol{r},t) &= \frac{1}{2}(\hat{\pi}+\hat{\pi}^2)\psi(\boldsymbol{r},t)\\ &= \frac{1}{2}(\hat{\pi}+1)\psi(\boldsymbol{r},t) = \psi^{(+)}(\boldsymbol{r},t);\end{aligned} \tag{3.2.94}$$

$$\begin{aligned}\hat{\pi}\psi^{(-)}(\boldsymbol{r},t) &= \frac{1}{2}(\hat{\pi}-\hat{\pi}^2)\psi(\boldsymbol{r},t)\\ &= \frac{1}{2}(\hat{\pi}-1)\psi(\boldsymbol{r},t) = -\psi^{(-)}(\boldsymbol{r},t).\end{aligned} \tag{3.2.95}$$

注意到，在空间反射下 $\boldsymbol{r}$ 及 $\boldsymbol{p}$ 改变符号

$$\boldsymbol{r}\xrightarrow{\hat{\pi}}-\boldsymbol{r},\quad \boldsymbol{p}\xrightarrow{\hat{\pi}}-\boldsymbol{p}, \tag{3.2.96}$$

$\boldsymbol{r}$ 及 $\boldsymbol{p}$ 称为真矢量；而 $\boldsymbol{L}$ 不改变符号

$$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}\xrightarrow{\hat{\pi}}\boldsymbol{L}=(-\boldsymbol{r})\times(-\boldsymbol{p})=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p} \tag{3.2.97}$$

$\boldsymbol{L}$ 称为轴矢量；矢量的标量积中，$p^2=\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{p}$ 不改变符号

$$p^2=\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{p}\xrightarrow{\hat{\pi}}p^2=(-\boldsymbol{p})\cdot(-\boldsymbol{p})=\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{p}, \tag{3.2.98}$$

p^2 称为标量；而 $\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{p}$ 则改变符号

$$\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{p}\xrightarrow{\hat{\pi}}-\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{p}, \tag{3.2.99}$$

$\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{p}$ 称为赝标量，它代表角动量在运动方向上的投影. 这些空间反射下力学量性质的区别是有重要理论和应用意义的，将在第六章中进一步讨论.

3.3 粒子在辏力场中的运动、氢原子

3.3.1 辏力场中粒子运动的一般特性

若在三维空间中运动的粒子，其势能只是粒子到力心距离 r 的函数，$U(\boldsymbol{r})=U(r)$，称这种势场为辏力场或有心场. 现讨论辏力场中粒子运动的一般特性.

体系的 Schrödinger 方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(r)\right)\Phi=E\Phi, \tag{3.3.1}$$

其中 $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(r)$ 为辏力场中粒子体系的 Hamilton 算符. 对于三维运动，只当 Schrödinger 方程可分离变量时方易求解，为此选取球坐标系，$\hat{H}$ 为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{r,\theta,\varphi}+U(r)=-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}+U(r)$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\right.$$

$$+\frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\Bigg\}+U(r), \qquad (3.3.2)$$

而 Schrödinger 方程可写为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\right\}\Phi$$
$$+U(r)\Phi=E\Phi(r,\theta,\varphi). \qquad (3.3.3)$$

现用分离变量法求解，设

$$\Phi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y(\theta,\varphi) \qquad (3.3.4)$$

代入上述 Schrödinger 方程，并以 $-\frac{\hbar^2}{2\mu}R(r)Y(\theta,\varphi)$ 乘以方程两边可得

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}[E-U(r)]$$
$$=-\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right]=\lambda,$$

即可分离为径向波函数 $R(r)$ 满足的径向方程及角向波函数 $Y(\theta,\varphi)$ 满足的角向方程

$$\begin{cases}\dfrac{1}{r^2}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\dfrac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left\{\dfrac{2\mu}{\hbar^2}[E-U(r)]-\dfrac{\lambda}{r^2}\right\}R(r)=0,\\ \dfrac{1}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\dfrac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\dfrac{1}{\sin^2\theta}\dfrac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}=-\lambda Y(\theta,\varphi).\end{cases} \qquad (3.3.5)$$

其中角向方程还可再次分离变量，可设 $Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$. 注意到该角向方程若乘以 $(-\hbar^2)$ 即为 $\hat{L}^2$ 的本征方程，实际上当以 $\hat{L}^2$ 表示 $\hat{H}$ 时也可直接写出，即有

$$\hat{L}^2Y(\theta,\varphi)=\lambda\hbar^2Y(\theta,\varphi), \qquad Y(\theta,\varphi)=Y_{lm}(\theta,\varphi),$$
$$\lambda=l(l+1), \quad l=1,2,3,\cdots; \qquad m=0,\pm1,\pm2,\cdots\pm l. \qquad (3.3.6)$$

显然 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$，即 Y 方程及其解是与 $U(r)$ 的具体形式无关的，即对任何辏力场皆成立，可有

$$\Phi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi), \tag{3.3.7}$$

则可简化为只需解给定$U(r)$下的径向方程

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) + \left\{\frac{2\mu}{\hbar^2}[E - U(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\}R(r) = 0, \tag{3.3.8}$$

解得$R(r)$及E,它与$U(r)$及l有关.

在给定具体$U(r)$之前,首先讨论一般辏力场$U(r)$下径向波函数$R(r)$在$r\to\infty$与$r\to 0$的渐近性质.若令$R(r)=\frac{u(r)}{r}$,径向方程可写为

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2} + \left\{\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E - U(r) - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\right\}u(r) = 0, \tag{3.3.9}$$

其中若设

$$U(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2} \equiv U_l(r), \quad U(r) = U_0(r), \tag{3.3.10}$$

径向方程可改写为$U_l(r)$势场下对r的一维运动方程,所有一维运动的结果在此皆可推广讨论.$U_l(r)$中的$U(r)$可正(斥力势)可负(引力势),但$\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}$为正且与$l$有关,它是一项排斥(离心)辏力势能项,且$l$愈大该项排斥势愈大.在实际问题中的$U(r)$,一般具有下述性质:当$r\to 0$时$U(r)\to C$(常数或零),从而可假设

$$U(r)=\frac{A}{r^s}, \quad A>0 \text{ 为排斥势;} A<0 \text{ 为吸引势;}$$

以下会证明$0<s\leqslant 2$时 Schrödinger 方程才有有界解.注意到,由波函数标准条件,$R(r)$要在$r=0\to\infty$有界,必须$u(r)|_{r=0}=0$,$u(r)|_{r\to\infty}=0$,这一条件相当于在$r=0$处有一无穷高势垒,粒子只能在$r=0\to r=\infty$的一维"半"空间中运动.现分别讨论$r\to\infty$时及$r\to 0$时$R(r)$的渐近行为:

1.$r\to\infty$时$R(r)$的渐近行为

由于当 $r\to\infty$ 时，$U(r)\to 0$，$\frac{l(l+1)}{r^2}\to 0$，$U_l(r)\to 0$，则有

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}u+\frac{2\mu}{\hbar^2}Eu=0, \tag{3.3.11}$$

当 $E\geqslant 0$ 时，令 $\kappa^2=\frac{2\mu E}{\hbar^2}$，

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}u(r)+\kappa^2u(r)=0,$$

$$u(r)=c_1e^{i\kappa r}+c_2e^{-i\kappa r}, \tag{3.3.12}$$

而

$$R(r)=c_1\frac{e^{i\kappa r}}{r}+c_2\frac{e^{-i\kappa r}}{r}=A\frac{\sin(\kappa r+\delta)}{r},$$

$$c_1=\frac{A}{2i}e^{i\delta},\qquad c_2=-\frac{A}{2i}e^{-i\delta}, \tag{3.3.13}$$

这时 E 可取$\geqslant 0$ 的任意值，属一维连续谱、自由态，$R(r)$的两项分别代表发散球面波($\boldsymbol{k}$，$\boldsymbol{r}$ 同向)和会聚球面波($\boldsymbol{k}$，$\boldsymbol{r}$ 反向)，且 $|R(r)|^2_{r\to\infty}\neq 0$，即在 $0<r\leqslant\infty$ 区域 $R(r)$满足波函数标准条件，相应于量子散射问题.

当 $E<0$ 时，令 $\beta^2=-\frac{2\mu E}{\hbar^2}$，

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}u(r)-\beta^2u(r)=0,$$

$$u(r)=A_1e^{-\beta r}+A_2e^{\beta r}, \tag{3.3.14}$$

而

$$R(r)=A_1\frac{e^{-\beta r}}{r}, \tag{3.3.15}$$

其中 A_2 项由于 $r\to\infty$ 时$\frac{e^{\beta r}}{r}\to\infty$，必有 $A_2\equiv 0$. 从而

$$|R(r)|^2=|A_1|^2\frac{e^{-2\beta r}}{r^2}\xrightarrow{r\to\infty}0, \tag{3.3.16}$$

即对 $E<0$ 的情况下，粒子在 $r\gg$ 区域$|R(r)|^2\to 0$，粒子只能在势场附近运动，为束缚态，对 E 有一定限制.

2. $r\to 0$ 时 $R(r)$的渐近行为

当 $r\to 0$ 时，由于 $0<s\leqslant 2$，$\dfrac{l(l+1)}{r^2}\geqslant\dfrac{A}{r^s}>E$，可设

$$\left|\frac{l(l+1)}{r^2}\right|\gg\left|\kappa^2-\frac{2\mu U(r)}{\hbar^2}\right|,$$

则有

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}u(r)-\frac{l(l+1)}{r^2}u(r)=0,\quad (r\to 0)\qquad (3.3.17)$$

方程与 E 无关，在 $r=0$ 处为正则奇点，作展开

$$u(r)=Br^{\rho}\sum_{\nu=0}^{\infty}b_\nu r^\nu=Br^{\rho}(1+b_1r+b_2r^2+\cdots),\quad b_0=1 \qquad (3.3.18)$$

代入方程可得

$$\begin{aligned}&B\rho(\rho-1)r^{\rho-2}(1+b_1r+b_2r^2+\cdots)+Br^{\rho}(2b_2+6b_3r+\cdots)\\&\quad -l(l+1)Br^{\rho-2}(1+b_1r+b_2r^2+\cdots)=0,\\&B[\rho(\rho-1)-l(l+1)]r^{\rho-2}+o(r^{\rho-1})=0,\end{aligned}\qquad (3.3.19)$$

则有

$$\rho^2-\rho+l(l+1)=0\Rightarrow$$

$$\begin{cases}\rho=-l\Rightarrow u(r)=Br^{-l}\sum_{\nu=0}^{\infty}b_\nu r^\nu\xrightarrow[r\to 0]{}\infty,\\ \rho=l+1\Rightarrow u(r)=Br^{l+1}\sum_{\nu=0}^{\infty}b_\nu r^\nu,(r\to 0).\end{cases}\qquad (3.9.20)$$

因此可得

$$R(r)=Br^{l}\sum_{\nu=0}^{\infty}b_\nu r^\nu,(r\to 0),\qquad (3.3.21)$$

其中 B 为待定常数，b_ν 为待定系数. 取下述合理近似而便于讨论

$$\begin{aligned}&R(r)=Br^{l}(1+b_1r+\cdots)\cong Br^{l},(r\to 0);\\&|R(r)|^2\propto r^{2l},(r\to 0).\end{aligned}\qquad (3.3.22)$$

即当 $r\to 0$ 时角动量愈大的粒子在接近势场中心的呈现几率减小的愈快. 严格求解 $R(r)$及 E，则需得知 $U(r)$的具体形式.

图 3.5 给出 $R(r)$在 $r\to 0$ 及 $r\to\infty$情况下，$E>0$ 及 $E<0$ 时渐近图像. 其中 $\zeta\equiv r^{l}$，$\eta\equiv\dfrac{\sin(\kappa r+\delta)}{r}$，$\xi\equiv\dfrac{e^{-\kappa r}}{r}$.

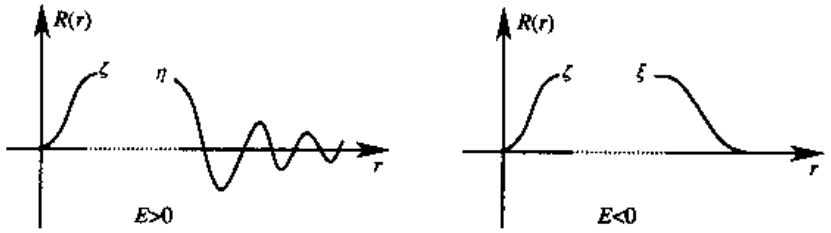


图 3.5 $R(r)$在 $r\to 0$ 及 $r\to\infty$时 $E>0$ 与 $E<0$ 情况下的渐近图像

最后我们证明 $0<s\leqslant 2$. 若 $U(r)=\dfrac{A}{r^{s}}$，如果 $s>2$，当 $r\to 0$ 时

$\dfrac{A}{r^{s}}\gg\dfrac{l(l+1)}{r^{2}}>E$，主要是$\dfrac{A}{r^{s}}$项的贡献，而 Schrödinger 方程为

$$\frac{\mathrm{d}^{2}}{\mathrm{d}r^{2}}u(r)-\frac{2\mu}{\hbar^{2}}\frac{A}{r^{s}}u(r)=0,\quad (r\to 0,s>2),\ (3.3.23)$$

由于径向方程为二阶微分方程，则 $U(r)$的最低次幂不再是 $\rho-2$，而是 $\rho-s$，即

$$\frac{2\mu}{\hbar^{2}}Ar^{\rho-s}+o(r^{\rho-s-1})=0\quad\Rightarrow\quad A=0,(s>2),\tag{3.3.24}$$

因此，$U(r)=\dfrac{A}{r^{s}}$，$0<s\leqslant 2$. 如若 $s>2$，该辏力场恒为零，或径向方程没有有界解.

3.3.2 电子在 Colomb 场中的运动

若运动粒子为电子，在一固定点电荷 $+ze$ 产生的 Colomb 场中运动，粒子的势能为

$$U(r)=-\frac{ze^{2}}{r},\tag{3.3.25}$$

原子核静止的氢原子为 $z=1$，似氢离子为 $z>1$. Colomb 场中电子的径向方程为

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left\{\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E+\frac{ze^2}{r}\right]-\frac{l(l+1)}{r^2}\right\}R(r)=0, \tag{3.3.26}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}u(r)+\left\{\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E+\frac{ze^2}{r}\right]-\frac{l(l+1)}{r^2}\right\}u(r)=0,$$

$$u(r)=\frac{R(r)}{r}, \tag{3.3.27}$$

对 $E>0$，上述方程对 E 的任意值都存在满足波函数标准条件的解，E 为连续谱，电子可离开核而运动到无穷远，属电离或散射过程.

对 $E<0$，以下证明 E 为分立谱，电子状态为束缚态. 令

$$\alpha=\left[\frac{8\mu|E|}{\hbar^2}\right]^{1/2},\quad \beta=\frac{2\mu ze^2}{\alpha\hbar^2}=\frac{ze^2}{\hbar}\left(\frac{\mu}{2|E|}\right)^{1/2},$$

并作代换 $\xi=\alpha r$，则 $u(r)$ 方程可写为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}u(\xi)+\left[\frac{\beta}{\xi}+\frac{1}{4}-\frac{l(l+1)}{\xi^2}\right]u(\xi)=0. \tag{3.3.28}$$

首先考查方程的渐近行为，当 $\xi\to\infty$ 时可有

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}u(\xi)+\frac{1}{4}u(\xi)=0,\quad (\xi\to\infty) \tag{3.3.29}$$

其解为 $u(\xi)=e^{\pm\frac{\xi}{2}}$，但由于 $\xi\to\infty$ 时 $e^{\frac{\xi}{2}}\to\infty$，则

$$u(\xi)=Ae^{-\frac{\xi}{2}}. \tag{3.3.30}$$

依据此渐近解，可设

$$u(\xi)=f(\xi)e^{-\frac{\xi}{2}}, \tag{3.3.31}$$

$f(\xi)$ 为待定函数，代入 $u(\xi)$ 原方程可得 $f(\xi)$ 方程

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}f(\xi)-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}f(\xi)+\left[\frac{\beta}{\xi}-\frac{l(l+1)}{\xi^2}\right]f(\xi)=0. \tag{3.3.32}$$

应用级数解法求 $f(\xi)$ 方程解，设

$$f(\xi)=\sum_{\nu=0}^{\infty}b_\nu\xi^{\nu+\rho},\quad (b_0\neq 0,\rho\not<1),\qquad (3.3.33)$$

其中 b_0,ρ 的限定是为保证 $R(r)=\frac{u(r)}{r}$ 在 $r=0$ 处有界. 代 $f(\xi)$ 到 $f(\xi)$ 方程可得

$$\{[(\nu+\rho+1)(\nu+\rho)-l(l+1)]b_{\nu+1}-(\rho+\nu-\beta)b_\nu\}\xi^{\nu+\rho-1}+o(\xi^{\nu+\rho-2})=0,\qquad (3.3.34)$$

$$b_{\nu+1}=\frac{\nu+\rho-\beta}{(\nu+\rho+1)(\nu+\rho)-l(l+1)}b_\nu.\qquad (3.3.35)$$

若 $f(\xi)$ 为无穷级数，当 $\nu\to\infty$ 时相邻项之比为

$$\frac{b_{\nu+1}}{b_\nu}\xrightarrow{\nu\to\infty}\frac{1}{\nu},\qquad (3.3.36)$$

它与下列级数 e^ξ 的相邻项之比相同，即

$$e^\xi=1+\frac{\xi}{1!}+\frac{\xi^2}{2!}+\cdots+\frac{\xi^\nu}{\nu!}+\frac{\xi^{\nu+1}}{(\nu+1)!}+\cdots,$$

$$\frac{\nu!}{(\nu+1)!}\xrightarrow{\nu\to\infty}\frac{1}{\nu},\qquad (3.3.37)$$

因此 $f(\xi)$ 与 e^ξ 函数在 $\xi\to\infty$ 时的渐近为相同. 由于

$$R=\frac{u}{r}=\frac{\alpha}{\xi}u(\xi)=\frac{\alpha}{\xi}e^{-\frac{\xi}{2}}f(\xi)\xrightarrow{\xi\to\infty}\infty,\qquad (3.3.38)$$

不满足波函数有界条件，从而 $f(\xi)$ 不能为无穷级数而必须是多项式，设其最高幂次项为 $b_{n_r}\xi^{n_r+\rho}$，则 $b_{n_r+1}=0$，代以 $\nu=n_r$，可有 $\beta=n_r+\rho$. 但由于 $f(\xi)$ 的级数由 $\nu=0$ 开始，显然不包含 $\nu=-1$ 的项，即 $b_{-1}=0$，而 $b_0\neq 0$，则可得

$$\rho(\rho-1)-l(l+1)=0\ \Rightarrow\ \begin{cases}\rho=l+1,\\ \rho=-l\ \Rightarrow u(r)\xrightarrow{r\to 0}\infty,\end{cases}\qquad (3.3.39)$$

$\rho=-l$ 解应去掉，从而

$$\beta=n_r+l+1=n,$$

$$n_r=0,1,2,\cdots;\quad l=0,1,2,\cdots n-1;\quad n=1,2,3,\cdots.$$

(3.3.40)

其中 n_r 为径量子数；l 为角量子数；n 为主量子数. 而定态能量

$$E_n = -\frac{\mu z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1,2,3\cdots, \tag{3.3.41}$$

因此，$E<0$ 束缚态能量量子化，由于 $U(r)$ 为长程相互作用，定态能级 E_n 有无穷多个.

为求得 $f(\xi)$，将 $\beta=n$，$\rho=l+1$ 代入 $b_{\nu+1}$ 与 b_ν 关系式

$$b_{\nu+1} = \frac{\nu + l - 1 - n}{(\nu + 1)(\nu + 2l + 2)} b_\nu, \tag{3.3.42}$$

利用这一系数关系式可将 $b_1, b_2, \cdots b_{n-l-1}$ 用 b_0 表示出，从而可得 $f(\xi)$ 的多项式

$f(\xi) =$

$$b_0\xi^{l+1}\left[1 - \frac{n-l-1}{1!(2l+2)}\xi + \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!(2l+2)(2l+3)}\xi^2 + \cdots + (-1)^{n-l-1}\frac{(n-l-1)(n-l-2)\cdots 1}{(n-l-1)!(2l+2)(2l+3)\cdots(n+l)}\xi^{n-l-1}\right]$$

$$= -b_0\frac{(2l+1)!(n-l-1)!}{[(n+l)!]^2}\xi^{l+1}L_{n+l}^{2l+1}(\xi), \tag{3.3.43}$$

其中

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

$$= \frac{\mathrm{d}^{2l+1}}{\mathrm{d}\xi^{2l+1}}L_{n+l}(\xi), \tag{3.3.44}$$

$$L_{n+l}(\xi) = e^\xi\frac{\mathrm{d}^{n+l}}{\mathrm{d}\xi^{n+l}}(e^{-\xi}\xi^{n+l}), \tag{3.3.45}$$

$L_{n+l}(\xi)$ 称为 Laguerre 多项式，$L_{n+l}^{2l+1}(\xi)$ 称为缔合 Laguerre 多项式.

由于 $\xi=\alpha r$，$\alpha=\frac{2\mu z e^2}{\hbar^2 n}=\frac{2z}{a_0}$，$a_0=\frac{\hbar^2}{\mu e^2}$ 为氢原子第一 Bohr 半径，而 $\xi=\alpha r=\frac{2z}{na_0}r$，可得

$$R_{nl}(r) = N_{nl} e^{-\frac{z}{na_0}r}\left(\frac{2z}{na_0}r\right)^{l} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2z}{na_0}r\right), \qquad (3.3.46)$$

其中 N_{nl} 为归一化常量. 因此我们得出

$$\begin{cases} \Phi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi), & (3.3.47) \\ E_n = -\dfrac{\mu z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad \begin{cases} n = 1,2,\cdots; \\ l = 0,1,2\cdots,n-1; \\ m = 0,\pm 1,\cdots \pm l. \end{cases} & (3.3.48) \end{cases}$$

能级 E_n 为简并态，它对 l,m 简并，简并度为

$$f = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2 \qquad (3.3.49)$$

称为 E_n 能级 n^2 度简并，其根源在于 Colomb 场的特性 $U(r) = -\frac{ze^2}{r}$，且势与 θ,φ 无关. 由归一化条件

$$\int_{\infty} \Phi_{nlm}^{*}\Phi_{nlm}\mathrm{d}\tau = \int_{r=0}^{\infty}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi} \Phi^{*}\Phi r^2 \sin\theta \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$
$$= \int_0^{\infty} R_{nl}^2(r)r^2\mathrm{d}r \cdot \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y_{lm}^{*}(\theta,\varphi)Y_{lm}(\theta,\varphi)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi = 1, \qquad (3.3.50)$$

可得径向波函数的归一化条件为

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^2(r)r^2\mathrm{d}r = 1, \qquad (3.3.51)$$

从而可求得

$$N_{nl} = -\left\{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2}. \qquad (3.3.52)$$

现给出主量子数 $n=1,2,3$ 情况下径向波函数 $R_{nl}(r)$ 的表示式，并以 n,l 取值为数字表示为

$n = 1, l = 0$，$1s$ 态

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

$n = 2, l = 0$，$2s$ 态

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

$l=1,2p$ 态

$$R_{21}(r)=\left(\frac{z}{2a_0}\right)^{3/2}\frac{zr}{a_0\sqrt{3}}e^{-\frac{z}{2a_0}r},$$

$n=3,l=0,3s$ 态

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

$l=1,3p$ 态

$$R_{31}(r)=\left(\frac{2z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{2}{27\sqrt{3}}-\frac{zr}{81a_0\sqrt{3}}\right)\frac{zr}{a_0}e^{-\frac{z}{3a_0}r},$$

$l=2,3d$ 态

$$R_{32}(r)=\left(\frac{2z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{1}{81\sqrt{15}}\left(\frac{zr}{a_0}\right)^2e^{-\frac{z}{3a_0}r},$$

注意到，由于 Colomb 场所特有的特性 $U(r)=-\frac{ze^2}{r}$，在 $E<0$ 时所得 E_n 对 l,m 简并，这相应用于氢原子与似氢离子的状况. 若考虑修正的 Colomb 场

$$U(r)=-\frac{ze^2}{r}\left(1+\frac{B}{r}\right), \tag{3.3.53}$$

它虽仍为辏力场，但不再如 Colomb 场的纯$\frac{1}{r}$项，这相应于碱金属价电子在原子实场中的运动，这时可令

$$l'(l'+1)=l(l+1)-\frac{2\mu ze^2}{\hbar^2}B=l(l+1)-\frac{2z}{a_0}B, \tag{3.3.54}$$

从而可得

$$\begin{aligned}&n'=n_r+l'+1=n_r+l+1-(l-l')=n-\alpha_l,\\&n'=1,,2,3,\cdots.\quad n_r=0,1,2,\cdots.\\&l'=0,1,2,\cdots n'-1.\quad \alpha_l=l-l'.\end{aligned} \tag{3.3.55}$$

$$E_{n'}=-\frac{\mu e^4z^2}{2\hbar^2n'^2}=-\frac{\mu e^4z^2}{2\hbar^2(n-\alpha_l)^2}\equiv E_{n,l}, \tag{3.3.56}$$

即这时 $E<0$ 时所得定态能级为 $E_{n,l}$，它仅对 m 简并，简并度为 $f=2l+1$，而对 l 的简并解除.

3.3.3 氢原子结构

考虑到氢原子中原子核并不是静止的，氢原子结构问题实际上是电子与原子核在 Colomb 场作用下的两体问题. 采用类似子经典力学中化两体问题为单体问题的方法，在量子力学中也将两体问题化为单体问题.

设 $\boldsymbol{r}_1(x_1,y_1,z_1),\boldsymbol{r}_2(x_2,y_2,z_2);\mu_1,\mu_2$ 分别为电子与核的坐标和质量，则氢原子体系的总 Hamilton 算符

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu_1}\nabla_{r_1}^2-\frac{\hbar^2}{2\mu_2}\nabla_{r_2}^2+U(r),$$

$$\begin{cases}\nabla_{r_1}^2=\dfrac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial y_1^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial z_1^2};\\ \nabla_{r_2}^2=\dfrac{\partial^2}{\partial x_2^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial y_2^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial z_2^2};\\ U(r)=-\dfrac{e^2}{r},\quad \boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2\end{cases}\tag{3.3.57}$$

而 Schrödinger 方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_1}\nabla_{r_1}^2-\frac{\hbar^2}{2\mu_2}\nabla_{r_2}^2-\frac{e^2}{r}\right)\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=E_z\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2).\tag{3.3.58}$$

引入相对坐标和质心坐标

$$\boldsymbol{r}(x,y,z):\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2,$$

$$(x=x_1-x_2,y=y_1-y_2,z=z_1-z_2);$$

$$\boldsymbol{R}(X,Y,Z):\boldsymbol{R}=\frac{\mu_1\boldsymbol{r}_1+\mu_2\boldsymbol{r}_2}{M},$$

$$\left(M=\mu_1+\mu_2\text{ 为总质量},\mu=\frac{\mu_1\mu_2}{\mu_1+\mu_2}\text{ 为约化质量}\right),\tag{3.3.59}$$

容易证明 Schrödinger 方程可写为

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2\mu_2}\nabla_r^2-\frac{e^2}{r}\right\}\psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})=E_\Sigma\psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})$$

$$\begin{cases}\nabla_R^2=\dfrac{\partial^2}{\partial X^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial Y^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial Z^2};\\ \nabla_r^2=\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial z^2};\end{cases}\tag{3.3.60}$$

其中$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2$为体系质心动能算符；$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2$为电子相对运动动能算符. 设

$$\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})=\Phi(\boldsymbol{R})\varphi(\boldsymbol{r})\tag{3.3.61}$$

代入方程可得

$$\frac{1}{\Phi}\left\{-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{(R)}^2\Phi(\boldsymbol{R})\right\}+\frac{1}{\varphi(\boldsymbol{r})}\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2-\frac{e^2}{r}\right\}\varphi(\boldsymbol{r})=E_\Sigma,$$

$$E_\Sigma-\frac{1}{\Phi}\left\{-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{(R)}^2\Phi(\boldsymbol{R})\right\}=\frac{1}{\varphi(\boldsymbol{r})}\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2-\frac{e^2}{r}\right\}\varphi(\boldsymbol{r})\equiv E,\tag{3.3.62}$$

从而可有

$$\begin{cases}-\dfrac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\Phi(\boldsymbol{R})=(E_\Sigma-E)\Phi(\boldsymbol{R})\equiv E_c\Phi(\boldsymbol{R}),\\ \left\{-\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2-\dfrac{e^2}{r}\right\}\Phi(\boldsymbol{r})=E\varphi(\boldsymbol{r}),\end{cases}\tag{3.3.63}$$

其中第一个方程为质心运动波函数 $\Phi(\boldsymbol{R})$所满足的方程，系一以 $E_c=E_\Sigma-E$ 能量运动的自由粒子定态 Schrödinger 方程，即质心是按自由粒子方式运动，氢原子整体处于无外场作用下的平面波. 第二个方程为原子内部运动波函数 $\varphi(\boldsymbol{r})$所满足的方程，它是电子相对于核的运动状态，其相对运动能量 E 就是电子的能级. 与核固定的 Colomb 场中电子相比较，是以约化质量 $\mu=\frac{\mu_1\mu_2}{\mu_1+\mu_2}$代替电子质量 μ_1，但实际上由于 $\mu_2\cong1836\mu_1$，$\mu_2\gg\mu_1$，$\mu\sim\mu_1$. 从而前述辏力场的结果都可用来讨论氢原子的结构.

1. **氢原子的能级与波函数**

由上述讨论立即可得氢原子的能级与波函数为

$$\begin{cases} E_n = -\dfrac{\mu e^4}{2\hbar^2 m^2} = -\dfrac{e^2}{2a_0 n^2}, \qquad n = 1,2,3\cdots. \\ \Phi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi), \\ \quad l = 0,1,2,\cdots,n-1; \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm l. \end{cases} \tag{3.3.64}$$

基态能量 $E_1 = -\dfrac{e^2}{2a_0} = -13.6\text{eV}$，电离能为

$$\Delta E_{\text{电离}} = E_{n=\infty} - E_1 = 13.6\text{eV}.$$

由于 $E_n \propto \dfrac{1}{n^2}$，能级差 $\Delta E \propto \left(\dfrac{1}{n'^2} - \dfrac{1}{n^2}\right)$，若电子从 $E_n \to E_{n'}$ 跃迁，光谱线频率 ν 为

$$\nu = \frac{1}{2\pi\hbar}(E_n - E_{n'}) = \frac{\mu e^2}{4\pi\hbar^3}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) = RC\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) \tag{3.3.65}$$

即为 Balmer 公式，而 $R = \dfrac{\mu e^4}{4\pi\hbar^3 C}$ 为 Rydberg常量. 氢原子能级图如图 3.6 所示.

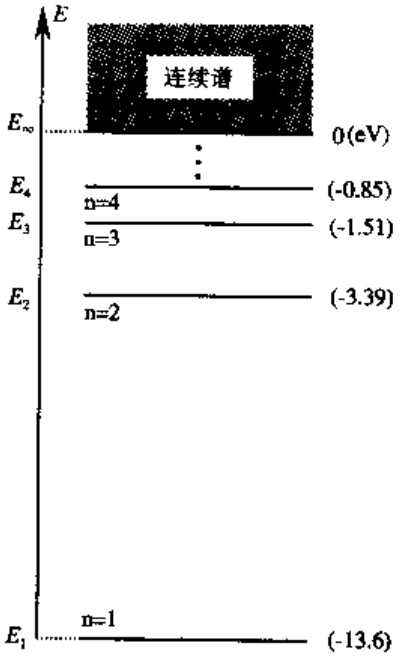


图 3.6　氢原子能级图

由波函数可考查氢原子中电子的空间几率分布. 考虑电子的空间几率密度

$$\begin{aligned} &\omega(r,\theta,\varphi)\mathrm{d}r \\ &= \omega_{nlm}(r,\theta,\varphi)r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \\ &= R_{nl}^2(r)r^2\mathrm{d}r \cdot |Y_{lm}|^2\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi, \end{aligned} \tag{3.3.66}$$

$$\begin{aligned} &\omega_{nl}(r)\mathrm{d}r \\ &= \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} R_{nl}^2(r)r^2\mathrm{d}r|Y_{lm}|^2\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \\ &= R_{nl}^2(r)r^2\mathrm{d}r, \end{aligned} \tag{3.3.67}$$

$\omega_{nl}(r)\mathrm{d}r$ 为 r 在 $r \to r+\mathrm{d}r$ 球壳体积内找到电子的几率密度，称为径向分布几率密度. 例如对氢原子 1s 态，

$$R_{10}(r)=N_{10}e^{\frac{r}{a_0}},\quad \omega_{10}(r)=N_{10}^2a_0^2e^{-\frac{2r}{a_0}}\left(\frac{r}{a_0}\right)^2,\ (3.3.68)$$

求 $\omega_{10}(r)$对 r 的极值可得 $1s$ 态电子几率分布最大位置，

$$\frac{\partial\omega_{10}(r)}{\partial r}=0,\quad \Rightarrow\quad r=a_0,\quad \omega_{10}(r)_{\max}.\qquad (3.3.69)$$

即当 $r=a_0$，(Bohr 半径)时，几率分布最大. 不同 ω_{nl}与$\frac{r}{a_0}$的函数关系如图 3.7 所示. 容易看出，由于 $n_r=n-l-1$，n_r 为几率密度或波

函数的节点数目.

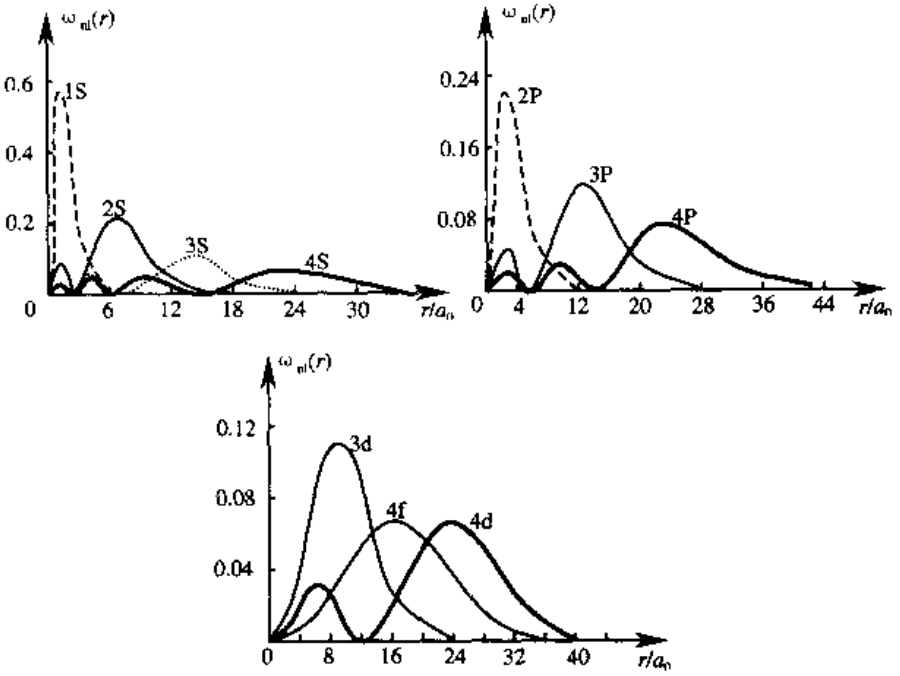


图 3.7　$\omega_{nl}(r)-(r/a_0)$关系图

将空间几率密度对 r 积分并注意到 $R_{nl}(r)$的归一化，可得

$$\omega_{lm}(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega=\int_0^\infty R_{nl}^2(r)r^2\mathrm{d}r|Y_{lm}|^2\mathrm{d}\Omega$$
$$=|Y_{lm}|^2\mathrm{d}\Omega=N_{lm}^2[P_l^{|m|}(\cos\theta)]\mathrm{d}\Omega,$$
$$\mathrm{d}\Omega=\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi. \tag{3.3.70}$$

图 3.8 给出不同 l,m 态中 ω_{lm}的函数关系，注意到在 ω_{lm}中与 φ 无关，仅只绘出 $\omega_{lm}(\theta)$与 θ 关系，即这些图形为绕 z 轴旋转对称的立体图形. 例如，当 $l=0,m=0$ 时 $\omega_{0,0}=\frac{1}{4\pi}$，它与 θ 也无关，在图中表示为一个球面；当 $l=1,m=\pm1$ 时，$\omega_{1,\pm1}=\frac{3}{8\pi}\sin^2\theta$，当 $\theta=\frac{\pi}{2}$（无论 φ 为何值）取极大，$\theta=0$（极轴方向）取为零；而在 $l=1,m=0$ 时，

$\omega_{1,0}=\frac{3}{4\pi}\cos^2\theta$，当 $\theta=0$，几率最大，当 $\theta=\frac{\pi}{2}$，几率为零. 图中给出 $l=0,1,2,3$ 的 $\omega_{lm}(\theta)-\theta$ 关系图.

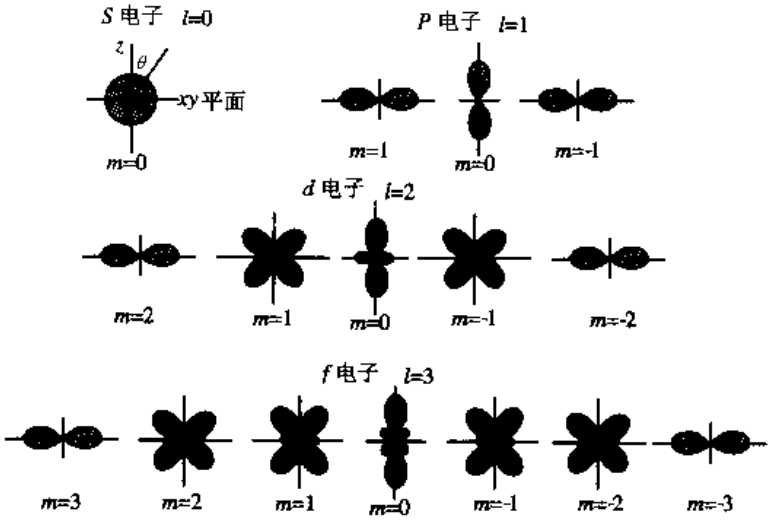


图 3.8　$\omega_{lm}(\theta)-\theta$ 关系图

因此氢原子电子处于定态时，其空间分布可用几率密度函数图来表征，是一种“电子云”的图像. Bohr 理论的轨道半径仅是径向几率分布极大的近似位置.

2. **原子中的电流与磁矩**

电子在原子中的运动形成电流与磁矩，其电流密度由电子在原子中所处的状态来决定.

$$\boldsymbol{J}_e = -e\boldsymbol{J} = \frac{ie\hbar}{2\mu}\{\Phi^*_{nlm}\nabla\Phi_{nlm} - \Phi_{nlm}\nabla\Phi^*_{nlm}\}, \quad (3.3.71)$$

其中 $\boldsymbol{J}_e$ 为电流密度矢量，$\boldsymbol{J}$ 为几率流密度. 在球坐标系下

$$\boldsymbol{J}_e = \boldsymbol{J}_{e_r}(\boldsymbol{i}_r) + \boldsymbol{J}_{e_\theta}(\boldsymbol{i}_\theta) + J_{e_\varphi}(\boldsymbol{k}_\varphi), \quad (3.3.72)$$

$$\nabla_r = \nabla_{r\theta\varphi} = \boldsymbol{i}_r\left(\frac{\partial}{\partial r}\right) + \boldsymbol{j}_\theta\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \boldsymbol{k}_\varphi\left(\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right), \quad (3.3.73)$$

$$\Phi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = NR_{nl}(r)P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi}, \quad (3.3.74)$$

由于其中 $R_{nl}(r)$ 与 $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ 为实函数，则有

$$\begin{cases} J_{er} = \dfrac{i\hbar e}{2\mu}\left\{\Phi^*_{nlm}\dfrac{\partial}{\partial r}\Phi_{nlm} - \Phi_{nlm}\dfrac{\partial}{\partial r}\Phi^*_{nlm}\right\} = 0, \\ J_{e\theta} = \dfrac{i\hbar e}{2\mu r}\left\{\Phi^*_{nlm}\dfrac{\partial}{\partial\theta}\Phi_{nlm} - \Phi_{nlm}\dfrac{\partial}{\partial\theta}\Phi^*_{nlm}\right\} = 0, \\ J_{e\varphi} = \dfrac{i\hbar e}{2\mu r\sin\theta}\left\{\Phi^*_{nlm}\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\Phi_{nlm} - \Phi_{nlm}\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\Phi^*_{nlm}\right\} \\ \qquad = -\dfrac{e\hbar m}{\mu r\sin\theta}|\Phi_{nlm}|^2, \end{cases} \quad (3.3.75)$$

即只有 $J_{e\varphi}$ 分量不为零. 因此原子中电流系沿一圆周运动，该圆周平面垂直于 z 轴，如图 3.9 所示. 处于 Φ_{nlm} 态下的电子运动，具有绕 z 轴旋转的电流 $J_{e\varphi}$.

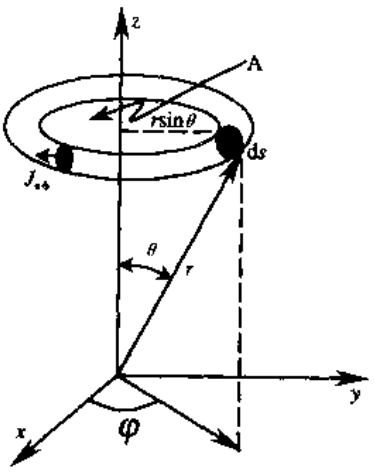


图 3.9　原子中电子闭合电流

原子中电子闭合电流相当于一个原子磁矩. 在距原点为 r 处的垂直于电流方向的环带截面元 ds 上所流过的电流强度为 dI

$=J_{e\varphi}d\varphi$, dI 形成闭合电流所产生的磁矩 $d\mu_z$ 为

$$d\mu_z = \frac{dI}{c}A = \frac{J_{e\varphi}ds}{c}\pi r^2\sin^2\theta, \tag{3.3.76}$$

其中 $A=\pi r^2\sin^2\theta$ 为闭合电流所包围面积，代入 $J_{e\varphi}$ 可得

$$d\mu_z = -\frac{e\hbar m}{2\mu c}2\pi r\sin\theta ds \cdot |\Phi_{nlm}|^2 = -\frac{e\hbar m}{2\mu c}|\Phi_{nlm}|^2 d\tau, \tag{3.3.77}$$

其中 $d\tau=2\pi r\sin\theta ds$ 为闭合电流所占的环带体积元. 而整个原子磁矩则为对 $d\tau$ 的积分，即

$$\mu_z = -\frac{e\hbar m}{2\mu c}\int_\infty |\Phi_{nlm}|^2 d\tau = -\frac{e\hbar m}{2\mu c} \equiv -m\mu_B, \tag{3.3.78}$$

其中 $\mu_B=\frac{e\hbar}{2\mu c}=5.788\times10^{-5}\text{eV}\cdot\text{T}^{-1}$，称为 Bohr 磁子，是原子中电子磁矩的量度单位，μ_z 称为电子轨道磁矩，显然它也是量子化的，且只有当 $L_z=m\hbar$ 不为零时，μ_z 不为零. 轨道角动量与轨道磁矩之间的关系为

$$\mu_z = -\frac{e}{2\mu c}L_z, \qquad \frac{\mu_z}{L_z} = -\frac{e}{2\mu c} \equiv g_L, \tag{3.3.79}$$

其中 $g_L=-\frac{e}{2\mu c}$ 称为轨道回转磁化率，这一结果是与经典理论结果相同的. 由于 z 轴可任意选取，从而可有

$$\mu_z=-\frac{e}{2\mu c}L, \qquad \frac{|\mu_z|}{|L|}=-\frac{e}{2\mu c}=g_L \tag{3.3.80}$$

* 3.3.4 三维 Schrödinger 方程的一般讨论、Landau 坍缩、三维可解势

1. 三维定态 Schrödinger 方程的一般讨论

可以证明三维定态 Schrödinger 方程所具有的下述性质：

① 若势场 $V(r)$ 处处有界，则方程解 ψ 在全空间上处处有界.

② 若势场 $V(r)$ 有极小值 $V_{\min}$，则体系的平均能量 $\langle E\rangle$ 必大于 $V_{\min}$，即有 $\langle E\rangle>V_{\min}$.

③ 能量算符的本征值 E_n 必大于 $V_{\min}$，即有 $\langle E\rangle>V_{\min}$.

④ 若在无穷远处势场为零，则能量本征值小于零的能谱（$E<0$）必为分立谱，相应的本征态必为束缚态.

这是由于在 $V(r)\xrightarrow[|r|\to\infty]{}0$，则粒子在无穷远处的行为必与自由粒子相同，而对自由粒子 $E>0$，因此 $E<0$ 的粒子不可能到达无穷远，只能处于束缚态，给出分立谱.

2. Landau 坍缩

若势场具有球对称性，且

$$V(r)=-\alpha r^{-s}, \quad (s>0, s\text{ 为参数},) \tag{3.3.81}$$

显然，势场为一吸引势，而体系的 Hamilton 量为

$$H=T+V=\frac{p^2}{2\mu}-\frac{\alpha}{r^s}, \tag{3.3.82}$$

由测不准关系知 $T\propto\frac{1}{r^2}$，则 H 可改写为

$$H=\frac{c}{r^2}-\frac{\alpha}{r^s}, c>0, \alpha>0. \tag{3.3.83}$$

显然，$\frac{c}{r^2}$ 项表示排斥性质的项，即动能项相当于正比于 r^{-2} 的排斥

力；$-\frac{\alpha}{r^s}$项表示吸引性质的项，即势能项是正比于r^{-s}的吸引力. 若$s<2$，则当$r\to 0$时，$\frac{c}{r^2}$为主，$-\frac{\alpha}{r^s}$项可略去$\left(\text{相对于}\frac{c}{r^2}\text{项}\right)$，它表明当$r\to 0$时，排斥力防止体系坍缩成一点；当$r\to\infty$时，$-\frac{\alpha}{r^s}$项为主，$\frac{c}{r^2}$项可略去，它表明当$r\to\infty$时，吸引力防止体系碎散，从而使体系可能形成束缚态. 反之，若$s>2$，则当$r\to\infty$时，$-\frac{\alpha}{r^s}$吸引力项为主；$r\to\infty$时，$\frac{c}{r^2}$排斥力项为主，从而体系不可能出现稳定的束缚态. 特别是当$r\to 0$时，$\langle H\rangle\to(-\infty)$，表明体系不稳定，且其最低能量为负无穷大. 按能量最低原理，体系稳定平衡时应能量最低，

若无其它限制，则粒子必处于最低能量，即在以负无穷为下限的能谱中不断坠落，并同时不断放出能量，这时与体系动能相应的斥力已不能抵制吸引力，从而使体系发生称为 Landau 坍缩的结果.

至于$s=2$时，是否发生 Landau 坍缩，取取于系数c及α，Landau 严格证明了在此种情况下是否发生坍缩的条件. 取有心场径向 Schrödinger 方程

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E-V(r)-\frac{\lambda}{r^2}\right)\right]R=0,$$

$$V(r)=-\frac{\alpha}{r^2},\qquad \lambda=l(l+1). \tag{3.3.84}$$

令

$$\gamma=\frac{2\mu\alpha}{\hbar^2}-\lambda=\frac{2\mu\alpha}{\hbar^2}-l(l+1). \tag{3.3.85}$$

并取$r\to 0$原点附近的近似方程为

$$\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}r^2}+\frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}+\frac{\gamma R}{r^2}=0. \tag{3.3.86}$$

为求解该方程，取$R\sim r^s$，代入方程可得有关s的指标方程

$$s(s+1)+\gamma=0, \tag{3.3.87}$$

此代数方程的两个根为

$$s_1 = -\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} - \gamma\right)^{1/2}; \quad s_2 = -\frac{1}{2} - \left(\frac{1}{4} - \gamma\right)^{1/2}. \tag{3.3.88}$$

为进一步求解，Lanau 按下述步骤考虑：先在原点附近取半径为 r_0 的小区域，将 $\frac{\gamma R}{r^2}$ 以 $\frac{\gamma R}{r_0^2}$ 代替，求解 R 后再令 $r_0 \to 0$ 而最后得出其解.

① 当 $\gamma < \frac{1}{4}$ 时，s_1, s_2 均为负实数，且 $s_1 > s_2$. 对 $r > r_0$，但 r 较小时，(3.3.86)式的通解可为

$$R = Ar^{s_1} + Br^{s_2}. \tag{3.3.89}$$

对 $r < r_0$，在原点保持有界解的方程为

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{\gamma R}{r_0^2} = 0, \tag{3.3.90}$$

其解为

$$R = -c\frac{\sin \kappa r}{r}, \qquad \kappa = \gamma^{1/2}/r_0. \tag{3.3.91}$$

对 $r = r_0$，波函数 R 及 $\frac{dR}{dr}$ 应连续，从而 (rR) 的对数微商必连续，因而可得

$$\frac{A(s_1+1)r_0^{s_1} + B(s_2+1)r_0^{s_2}}{Ar_0^{s_1} + Br_0^{s_2}} = \gamma^{1/2}\mathrm{ctg}(\gamma)^{1/2}. \tag{3.3.92}$$

由于上式右端与 r_0 无关，则左端系数必满足

$$\frac{B}{A} = c \cdot r_0^{s_1 - s_2}, \tag{3.3.93}$$

其中 c 为常数. 当取极限 $r_0 \to 0$ 时，由于 $s_1 > s_2$，而 $\frac{B}{A} \to 0$，则此时的解为

$$R = Ar^{|s_1|}. \tag{3.3.94}$$

② 当 $\gamma > \frac{1}{4}$ 时，s_1, s_2 均为复数

$$s_1 = -\frac{1}{2} + i\left(\gamma - \frac{1}{4}\right)^{1/2},$$

$$s_2 = s_1^* = -\frac{1}{2} - i\left(\gamma - \frac{1}{4}\right)^{1/2}, \qquad (3.3.95)$$

这时可得

$$\frac{B}{A} = c \cdot r_0^{2i\left(\gamma-\frac{1}{4}\right)^{1/2}}, \quad c \text{ 为常数} \qquad (3.3.96)$$

当 $r_0 \to 0$ 时，$\frac{B}{A}$ 无确定极限，而解可写为

$$R = c \cdot r^{-1/2}\cos\left[\left(\gamma - \frac{1}{4}\right)^{1/2}\log\left(\frac{r}{r_0}\right) + k\right], \quad c, k \text{ 为常数}. \qquad (3.3.97)$$

显然，该函数是振荡很快的函数，具有无穷多个节点，这就形成下

述矛盾：R 表示粒子能量 E 为有界值的波函数，而基态波函数又不应有节点，从而 E 不能有界，必为 $E \to -\infty$. 由于分立谱态中，粒子主要出现在 $E > V$ 的相应空间区域，因此在 $E \to -\infty$ 时，粒子只能在原点附近一无穷小区域内，即粒子坠落向中心点.

因此，粒子是否坠落到中心的临界值为 $\gamma = \frac{1}{4}$，这一结果对任何 l 均成立. 特别对 $l = 0$ 态可得临界场为

$$V_{临} = -\frac{\hbar^2}{8\mu r^2}, \qquad (3.3.98)$$

当 $\gamma > \frac{1}{4}$ 时，对 $l = 0$ 态，$\alpha > \frac{\hbar^2}{8\mu}$，$|V| > |V_{临}|$，吸引力大于临界值，粒子将发生 Landau 坍缩，不存在真实物理基态；反之，当 $\gamma < \frac{1}{4}$ 时，$\alpha < \frac{\hbar^2}{8\mu}$，$|V| < |V_{临}|$，不发生 Landau 坍缩.

3. **三维可解势**

可严格求解的三维定态问题，除已讨论过的 Colomb 场，氢原子等之外，还有一些重要的可求解的势场，这里列出其结果，读者可作为练习予以验证.

① 三维无限深球势阱

若粒子在一半径为 a 的球形刚性匣中运动，其势场为

$$V(r)=\begin{cases}\infty, & r\geqslant a;\\ 0, & r<a,\end{cases}\tag{3.3.99}$$

粒子的径向波函数所满足的边界条件为 $R(r)|_{r=a}=0$. 可以证明径向方程为 $\left(l+\frac{1}{2}\right)$ 阶的 Bessel 方程，径向方程满足边界条件的解为

$$R_{nl}(r)=c_{nl}j_l(\kappa r),\quad j_l(\kappa r)=\left(\frac{\pi}{2\kappa r}\right)^{1/2}J_{l+\frac{1}{2}}(\kappa r),\tag{3.3.100}$$

其中 c_{nl} 为归一化常数，$j_l(\kappa r)$ 为球 Bessel 函数，$J_{l+\frac{1}{2}}(\kappa r)$ 为 $l+\frac{1}{2}$

阶 Bessel 函数. 相应的能量 E 及其数值则由下述条件决定

$$j_l(\kappa a)=0.\tag{3.3.101}$$

若将 $j_l(x)$ 的根表示为 $\chi_{n_r,l}$，$n_r=1,2,3,\cdots$，则能谱为

$$E_{n_r,l}=\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\chi_{n_r,l}^2,\qquad n_r=1,2,3,\cdots.\tag{3.3.102}$$

② 三维有限深球势阱

若粒子在一半径为 a 的球形有限深匣中运动，其势场为

$$V(r)=\begin{cases}U_0, & r>a;\\ 0, & r<a,\end{cases}\tag{3.3.103}$$

粒子的径向波函数为

$$R(r)=\begin{cases}A_{nl}j_l(\kappa r), & r<a,\\ B_{nl}h_l^{(1)}(i\kappa' r), & r>a.\end{cases}\tag{3.3.104}$$

其中 $h^{(1)}(i\kappa' r)$ 为虚宗量 $i\kappa' r$ 的球 Hankel 函数，$\kappa=\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)^{1/2}$，$\kappa'=\left[\frac{2\mu(U_0-E)}{\hbar^2}\right]^{1/2}$. 而决定能谱的方程为

$$i\kappa' a\frac{h_l'^{(1)}(i\kappa' a)}{h_l^{(1)}(i\kappa' a)}=\kappa a\frac{j'_l(\kappa a)}{j_l(\kappa a)}. \tag{3.3.105}$$

当 $l=0$ 时，即 s 态的能量满足方程

$$\kappa\mathrm{ctg}\kappa a=-\kappa'. \tag{3.3.106}$$

注意到这一结果与一维方势阱中具有奇宇称的态所满足的能级方程相同. 但这与一维方势阱问题中一定有束缚态的结果不同，对三维方势阱而言，(3.3.106)式可能无解，即可能没有束缚态，这是因为在一维问题中，还有偶宇称态所满足的另一个能级方程，而这另一方程则是无论 U_0、a 取任何值总有解存在. 所以，三维有限深球势阱至少有一个束缚态的条件是 $U_0a^2\geqslant\frac{\pi^2\hbar^2}{8\mu}$，若势阱过浅和过狭，不满足这一条件时将无束缚态.

③ 三维各向同性谐振子

三维各向同性谐振子势场为

$$V(r)=\frac{1}{2}\mu\omega^2r^2 \tag{3.3.107}$$

取直角坐标系，三维各向同性谐振子的波函数为

$$\varphi(x,y,z)=\varphi(x)\varphi(y)\varphi(z), \tag{3.3.108}$$

而 $\varphi(x)$、$\varphi(y)$、$\varphi(z)$分别为以 x、y、z 为宗量的一维谐振子态函数式. 三维谐振子的能量则为

$$E=\left(n_1+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega+\left(n_2+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega+\left(n_3+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega,$$
$$n_1,n_2,n_3=0,1,2\cdots. \tag{3.3.109}$$

当然，亦可取球坐标系，其满足边界条件的解为

$$\varphi_{n_rlm}=R_{n_rl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi), \tag{3.3.110}$$

其中 $R_{n_rl}(r)$满足的径向方程为：取代换

$$\alpha=\left(\frac{\mu\omega}{\hbar}\right)^{1/2},\qquad \kappa=\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right),$$

$$R(r)=r^le^{-\frac{1}{2}\alpha^2r^2}u(r),\quad \zeta=\alpha^2r^2,\quad s=\frac{\kappa^2}{2\alpha^2},$$

则 $u(\zeta)$满足合流超比方程

$$\zeta\frac{d^2u}{d\zeta^2}+\left[l+\frac{3}{2}-\zeta\right]\frac{du}{d\zeta}+\left[\frac{s}{2}-\frac{l+\frac{3}{2}}{2}\right]u(\zeta)=0.$$

(3.3.111)

解得径向波函数 $R_{n_r l}$ 为

$$R_{n_r l}=\alpha^{3/2}\left[\frac{2^{l+2-n_r}(2l+2n_r+1)!}{\pi^{1/2}n_r!\,[(2l+1)!]^2}\right]^{1/2}$$
$$\cdot(\alpha r)^l e^{-\frac{1}{2}\alpha^2r^2}F\left(-n_r,l+\frac{3}{2},\alpha^2r^2\right),$$
$$n_r,l=0,1,2,\cdots. \qquad (3.3.112)$$

F 为合流超比级数.

而能谱为

$$E=\left(N+\frac{3}{2}\right)\hbar\omega,\quad N=2n_r+l,\quad N=0,1,2,\cdots$$

(3.3.113)

由

$$l=N-2n_r=\begin{cases}0,2,\cdots N & (N\text{ 为偶数})\\ 1,3,\cdots N & (N\text{ 为奇数})\end{cases} \qquad (3.3.114)$$

可知能级简并度为

$$f_N=\frac{1}{2}(N+1)(N+2), \qquad (3.3.115)$$

各能级间距为 $\hbar\omega$.

④ Kratzer 势

若势场为

$$V(r)=-2D\left(\frac{a}{r}-\frac{1}{2}\frac{a^2}{r^2}\right), \qquad (3.3.116)$$

的三维势，称为 Kratzer 势，它在研究双原子分子的转动——振动谱问题中采用.

为求解径向方程取代换

$$R=\frac{\chi_l(r)}{r},\quad x=\frac{r}{a},\quad \beta^2=-\frac{2\mu a^2}{\hbar^2}E,\quad \gamma^2=\frac{2\mu a^2}{\hbar^2}D,$$

对 $E<0$ 的束缚态，其波函数为

$$\chi_l = x^{\lambda}e^{-\beta x}F\left(\lambda - \frac{r^2}{\beta}, 2\lambda, 2\beta x\right) = x^{\lambda}e^{-\beta x}F(-n, 2\lambda, 2\beta x),$$

(3.3.117)

其中 F 为合流超比级数，

$$\lambda = \frac{1}{2} + \left[\gamma^2 + \left(1 + \frac{1}{2}\right)^2\right]^{1/2}, \lambda - \frac{\gamma^2}{\beta} = -n, \quad n = 0, 1, 2, \cdots.$$

而能量的本征值则为：

$$E = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\gamma^4\left\{n + \frac{1}{2} + \left[\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 + \gamma^2\right]^{1/2}\right\}^{-2}.$$

(3.3.118)

对多数分子有 $\gamma \gg 1$，E 可按 $\frac{1}{\gamma}$ 展开并化简后可得

$$E = -\frac{1}{2}I\omega^2 + \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{2I}\left(n + \frac{1}{2}\right)^2$$

$$-\frac{3\hbar^3}{2I}\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{3\hbar^3}{2I^2\omega}\left(n + \frac{1}{2}\right)\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 + \cdots$$

(3.3.119)

其中 $I = \mu a^2$ 为转动惯量，$\omega = \left(\frac{2D}{\mu a^2}\right)^{1/2}$ 为振动频率. E 中第一项为常数项，第二项表示谐振动能，n 为振动量子数，第三项与转动有关，第四项为非简谐振动对能量的贡献，第五项则为振动与转动的耦合.

⑤ Morse 势

若势场为

$$V(r) = D(e^{2\alpha x} - 2e^{-\alpha x}), \quad x = \frac{r - r_0}{r_0}, \quad (3.3.120)$$

的三维势，称为 Morse 势，它在研究双原子分子的振动谱问题中采用.

为求解径向方程，取代换

$$\beta^2 = -\frac{2ME^2r_0}{\hbar^2} > 0, \quad \gamma^2 = \frac{2MD^2r_0}{\hbar^2},$$

$$y=\xi e^{-\alpha r},\xi=\frac{2\gamma}{a},R_0(r)=\frac{\chi_0(r)}{r},$$

其中 M 为两原子的折合质量，$R_0(r)$为 $l=0$ 的 s 波，可严格求出本征态为

$$R_0(r)=\frac{1}{r}\chi_0(r)=\frac{1}{r}Ae^{-\frac{y}{2}}y^{\frac{\beta}{\alpha}}F(a,c,y),\quad(3.3.121)$$

确定能量本征值的方程为

$$F(a,c,y_0)=0,\quad(3.3.122)$$

其中 $c=\frac{2\beta}{\alpha}+1,\quad a=\frac{c}{2}-\frac{\gamma}{\alpha},\quad y_0=\xi e^{\alpha}$，

A 为归一化常数. 对 $l\neq0$ 的态，需考虑转动能的贡献.

⑥ **Hulthen 势**

势场

$$V(r)=-U_0\frac{e^{-\frac{r}{a}}}{1-e^{-\frac{r}{a}}}\quad(3.3.123)$$

称为 Hulthen 势，对 $l=0$ 的 s 波，可求得该势场下定态 Schrödinger 方程的严格解. 取代换

$$x=\frac{r}{a},\alpha^2=-\frac{2\mu E}{\hbar^2}a^2>0,\beta^2=-\frac{2\mu U_0}{\hbar^2}a^2>0,$$

$$y=e^{-x},R(r)=\frac{\chi(r)}{r},\chi=y^{\alpha}(1-y)w(y).$$

可以证明 $\omega(y)$所满足的方程为合流超比方程，其满足边界条件的解为

$$\chi=e^{-2\alpha}(1-e^{-x})^2F(2\alpha+1+n,1-n,2\alpha+1,e^{-x}),$$
$$n=1,2,3,\cdots.\quad(3.3.124)$$

本征值为

$$E_n=-U_0\left(\frac{\beta^2-n^2}{2n\beta}\right)^2,\quad(3.3.125)$$

只有当 $\beta^2\geqslant1$ 时才存在束缚态解.

⑦ **指数势**

取势场为

$$V(r) = -Ae^{-\frac{r}{a}}, \tag{3.3.126}$$

对 $l=0$ 的情况，并取代换

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r}, \qquad \xi = e^{-\frac{r}{2a}},$$

$$C^2 = \frac{8\mu}{\kappa^2}Aa^2, \quad \kappa^2 = -\frac{8\mu Ea^2}{\hbar^2} > 0,$$

则基态波函数为

$$R(r) = \frac{B}{r}J_\kappa(Ce^{-\frac{r}{2a}}), \tag{3.3.127}$$

B 为归一化常数. 为使 $r\to 0$ 时，$R(r)$ 有界，要求

$$J_\kappa(C) = 0, \tag{3.3.128}$$

即对基态，C 应为 Bessel 函数的根，并由此导得基态能量.

3.4 力学量随时间的变化和守恒定律

3.4.1 力学量随时间的变化

现在考虑当态随时间变化时，力学量将如何随时间而变化. 处于态 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 下，力学量 $\hat{F}$ 的平均值为

$$\bar{F} = \langle F\rangle = \langle\psi(\boldsymbol{r},t),\hat{F}\psi(\boldsymbol{r},t)\rangle = \int\psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{F}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}, \tag{3.4.1}$$

由于态 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 随 t 改变，$\hat{F}$ 可能是 t 的显函数，一般而言 $\bar{F}$ 将是 t 的函数. 考虑 $\bar{F}$ 随 t 的变化

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\bar{F}}{\mathrm{d}t} &= \int\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\hat{F}\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r} + \int\psi^*\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r} + \int\psi^*\hat{F}\frac{\partial\psi}{\partial t}\mathrm{d}\boldsymbol{r}\\ &= \int\psi^*\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r} + \frac{1}{i\hbar}\int\psi^*(\hat{F}\hat{H}-\hat{H}\hat{F})\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r}\\ &= \overline{\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}} + \frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat{F},\hat{H}]},\end{aligned} \tag{3.4.2}$$

引入符号

$$\frac{\mathrm{d}\bar{F}}{\mathrm{d}t} \equiv \int \psi^* \frac{\mathrm{d}\hat{F}}{\mathrm{d}t}\psi \mathrm{d}\tau = \int \psi^* \left\{ \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[\hat{F}, \hat{H}] \right\} \psi \mathrm{d}\tau \quad (3.4.3)$$

则有

$$\frac{\mathrm{d}\hat{F}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[\hat{F}, \hat{H}]. \quad (3.4.4)$$

这一结果实质上是通过体系的 $\hat{H}$ 给出力学量随时间的变化，而不涉及具体态.

容易证明

$$\langle P_x \rangle = \langle \psi^*, \hat{P}_x \psi \rangle = \langle \psi^* \left| -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right| \psi \rangle$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle P_x \rangle = -i \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial x} \mathrm{d}x - i\hbar \int \psi^* \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \mathrm{d}x$$

$$= -\int \psi^* \frac{\partial V}{\partial x} \psi \mathrm{d}x = -\langle \psi^*, \nabla V \psi \rangle = \langle F \rangle$$

其中应用了 ψ^*, ψ 所满足的 Schrödinger 方程. 结果表明：微观粒子的运动在平均值(期待值)的意义上是遵从 Newton 定律的，量子效应只是围绕经典平均值的一种量子涨落，也表明 Schrödinger 方程有着正确的经典极限.

3.4.2 运动积分与守恒量

若 $\hat{F}$ 不显含 t，则 $\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} = 0$，可有

$$\frac{\mathrm{d}\hat{F}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{F}, \hat{H}]; \quad (3.4.5)$$

若 $\hat{F}$ 不显含 t，且 $\hat{F}$ 与 $\hat{H}$ 对易，则

$$\frac{\mathrm{d}\hat{F}}{\mathrm{d}t} = 0, \qquad \frac{\mathrm{d}\bar{F}}{\mathrm{d}t} = 0, \quad (3.4.6)$$

即 $\hat{F}$ 的平均值不随时间而变化，称力学量 $\hat{F}$ 为守恒量或运动积分(恒量). 因此，在量子力学中力学量是否守恒则可视该力学量 $\hat{F}$ 是否与决定体系运动状态的 $\hat{H}$ 对易. 由于不同情况下体系的 $\hat{H}$

具有不同的形式，分别列举如下：

1. 自由粒子的动量

当粒子不受势场作用，$\hat{H}=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu}$，$\hat{\boldsymbol{p}}$ 不显含 t，$[\hat{\boldsymbol{p}},\hat{H}]=0$，从而 $\frac{\mathrm{d}\hat{\boldsymbol{p}}}{\mathrm{d}t}=0$，$\hat{\boldsymbol{p}}$ 为运动积分，这即是量子力学中的动量守恒定律.

2. 粒子在辏力场中的角动量

在辏力场下体系的 $\hat{H}$(球坐标系形式)为

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

$\hat{L}^2,\hat{L}_x,\hat{L}_y,\hat{L}_z$ 均不显含 t，且 $[\hat{L}^2,\hat{H}]=0$，$[\hat{L}_x,\hat{H}]=0$，$[\hat{L}_y,\hat{H}]=0$，$[\hat{L}_z,\hat{H}]=0$，从而 $\frac{\mathrm{d}\hat{L}^2}{\mathrm{d}t}=0$，$\frac{\mathrm{d}\hat{L}_x}{\mathrm{d}t}=0$，$\frac{\mathrm{d}\hat{L}_y}{\mathrm{d}t}=0$，$\frac{\mathrm{d}\hat{L}_z}{\mathrm{d}t}=0$，在辏力场中

$\hat{L}^2,\hat{L}_x,\hat{L}_y,\hat{L}_z$ 均为运动积分，这即是量子力学中角动量守恒定律.

3. $\hat{H}$ 不显含 t 的体系能量

由于 $\hat{H}$ 不显含 t，$\hat{H}$ 即为总能量算符，且 $[\hat{H},\hat{H}]=0$，从而 $\frac{\mathrm{d}\hat{H}}{\mathrm{d}t}=0$，$\hat{H}$ 为运动积分，这即是量子力学中的能量守恒.

3. 宇称守恒

若体系 $\hat{H}$ 具有空间反射对称性 $\hat{H}(-\boldsymbol{r})=\hat{H}(\boldsymbol{r})$，则宇称算符 $\hat{\pi}$ 满足 $[\hat{\pi},\hat{H}]=0$，$\frac{\mathrm{d}\hat{\pi}}{\mathrm{d}t}=0$，宇称为运动积分. 这时 $\hat{H}$ 与 $\hat{\pi}$ 具有共同本征态，且这些态具有确定的不随时间改变的宇称. 这要求 $\hat{H}(\boldsymbol{r})=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})$ 中的 $U(\boldsymbol{r})$ 具有空间反射对称性，当电磁作用、强作用时 $U(\boldsymbol{r})$ 具有空间反射对称性，从而宇称守恒，但弱作用不具有空间反射对称，宇称不守恒.

* 3.4.3 对称性和守恒定律

对称性在物理学中有着重要作用. 在理论物理中，一般只要得知物理体系的 Lagrange 量或 Hamilton 量，可由最小作用原理通

过变分求极值而给出运动方程，在给定边界条件、初始条件下来求解，得到可与实验比较的可观测量，进而通过实验来检验理论. 而构造体系的 L 量或 H 量，需要知道体系所满足的对称性要求. 特别是对探知未知领域的体系及其相互作用、运动变化规律时，这种基于对称性要求来构造可能的 L 量或 H 量，进行理论与实验的比较，其意义更为突出. 自然界存在一些普遍的对称性，有些对称性受到破缺，因而对称性的研究在更深意义上反映着物理规律的一般特征.

所谓的对称性，一般是指体系的 L 量或 H 量在某种变换下具有的不变性. 这些对称性变换，包括连续变换(如时间平移等)、分立变换(如空间反演等)和对内禀参量的变换(如电荷共厄变换等). 而每一种变换下的不变性，都对应着一种守恒律，也一定意味

着存在某种不可观测量，或不可分辨性. 例如，时间平移不变性，对应着能量守恒，意味着时间的原点不可观测；空间平移不变性，对应着动量守恒，意味着空间的绝对位置不可观测；空间转动不变性，对应着角动量守恒，意味着空间的绝对方向不可观测，等等.

对连续变换下的不变性，由于有限变换可通过一系列无穷小变换来实现，实际上能量、动量、角动量相应于其无穷小变换的生成元，我们已在 3.2 节几个力学量算符及其意义的讨论中给出过. 现一般讨论如下：

若体系的 Hamilton 量或 Schrödinger 方程在某一连续变换 U 下具有不变性，即在 U 变换下

$$\varphi \to \varphi' = \hat{U}\varphi; \qquad \varphi \to \hat{U}^{-1}\varphi' \tag{3.4.7}$$

由于体系对变换 U 下不变，则 φ 及 φ' 满足相同的 Schrödinger 方程：

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \hat{H}\varphi; \qquad i\hbar \frac{\partial \varphi'}{\partial t} = \hat{H}\varphi', \tag{3.4.8}$$

于是有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}\varphi=\hat{H}\hat{U}\varphi, \tag{3.4.9}$$

以 $\hat{U}^{-1}$ 左乘方程(3.4.9)两端可得

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi=\hat{U}^{-1}\hat{H}\hat{U}\varphi, \tag{3.4.10}$$

比较(3.4.8)式与(3.4.10)式得

$$\hat{U}^{-1}\hat{H}\hat{U}=\hat{H}, \tag{3.4.11}$$

即

$$\hat{H}\hat{U}=\hat{U}\hat{H}, \qquad [\hat{U},\hat{H}]=0. \tag{3.4.12}$$

这表明,$\hat{U}$ 与 $\hat{H}$ 对易,由几率守恒可知 $\hat{U}$ 为么正算符

$$\hat{U}\hat{U}^{+}=\hat{U}^{+}\hat{U}=1, \qquad \hat{U}^{+}=\hat{U}^{-1}. \tag{3.4.13}$$

对连续变换 $\hat{U}$,总可选取一连续参量 ε,使

$$\hat{U}(\delta\varepsilon)=e^{i\hat{K}\delta\varepsilon}=I+i\hat{K}\delta\varepsilon+\cdots,$$

$$\text{且}\ \hat{U}(\varepsilon)\xrightarrow[\varepsilon\to 0]{}I, \tag{3.4.14}$$

I 为单位算符,相应于恒等变换,取准确到 $\delta\varepsilon$ 的一阶小量可有

$$\hat{U}(\delta\varepsilon)=I+i\hat{K}\delta\varepsilon, \tag{3.4.15}$$

由(3.4.13)式与(3.4.15)式可得

$$\hat{U}^{+}\hat{U}=(1-i\hat{K}\delta\varepsilon)(1+i\hat{K}\delta\varepsilon)\approx I-i(\hat{K}^{+}-\hat{K})\delta\varepsilon=I, \tag{3.4.16}$$

从而

$$\hat{K}^{+}=\hat{K}, \tag{3.4.17}$$

即 $\hat{K}$ 为 Hermite 算符,称为变换 $\hat{U}$ 的生成元,是与变换 $\hat{U}$ 相联系的力学量. 由(3.4.12)式可得

$$[\hat{K},\hat{H}]=0 \tag{3.4.18}$$

即 $\hat{K}$ 为守恒量.

若在变换 $\hat{U}(\delta\varepsilon)$ 下,某力学量 $\hat{A}$ 变换为 $\hat{A}+\delta\hat{A}$,在以下 3.5 节么正变换中将证明

$$\hat{A}'=\hat{A}+\delta\hat{A}=\hat{U}^{+}\hat{A}\hat{U}=(1-i\hat{K}\delta\varepsilon)\hat{A}(1+i\hat{K}\delta\varepsilon)$$
$$\approx\hat{A}-i\delta\varepsilon[\hat{K},\hat{A}],$$

即

$$\delta\hat{A} = -i\delta\epsilon[\hat{K},\hat{A}], \qquad 或[\hat{K},\hat{A}] = i\frac{\delta\hat{A}}{\delta\epsilon}, \quad (3.4.19)$$

对于一给定变换$U(\delta\epsilon)$,$\frac{\delta\hat{A}}{\delta\epsilon}$是已知的,则可由(3.4.19)式确定出$\hat{K}$.

现在我们以空间平移变换(空间平移对称性操作)为例来说明上述结果.设考虑一粒子沿x轴作空间平移a,除x外所有其它变量保持不变,则其变换为$U_x(a)$:

$$x \xrightarrow{U_x(a)} x - a,$$

则无穷小变换为$a = -\delta x = -\delta\epsilon$,由(3.4.19)式可得

$$[\hat{K}_x, x] = -i\frac{\delta x}{\delta\epsilon} = -i,$$

$$[\hat{K}_y, y] = [\hat{K}_x, z] = [\hat{K}_x, \hat{p}_x] = [\hat{K}_y, \hat{p}_y] = [\hat{K}_z, \hat{p}_z] = 0$$

从而推出准确到一任意常数的

$$[\hat{K}_x] = \frac{p_x}{\hbar},$$

对无穷小平移变换$\hat{U}_x(\delta\epsilon)$为

$$\hat{U}_x(\delta\epsilon) = 1 - i\frac{i}{\hbar}p_x\delta\epsilon, \qquad (3.4.20)$$

而有限平移变换$U_x(\epsilon)$可选取为

$$\hat{U}_x(\epsilon) = e^{-\frac{i}{\hbar}p_x\epsilon}, \qquad (3.4.21)$$

显然有

$$U_x(a)U_x(b) = U_x(b)U_x(a) = U_x(a+b). \quad (3.4.22)$$

容易推广可对任意方向的平移变换有

$$U(\boldsymbol{a}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{a}},$$

$$U(\boldsymbol{a})U(\boldsymbol{b}) = U(\boldsymbol{b})U(\boldsymbol{a}) = U(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}). \qquad (3.4.23)$$

同理可讨论时间平移不变性和空间转动不变性,给出能量算符、能量守恒和角动量算符、角动量守恒.

表 3.1 列出自然界存在的一些对称性，与之相应的守恒量，表征的不可测量性以及相应守恒定律的适用范围.

表 3.1 对称变换和守恒量

对称变换不变性	守恒量、守恒定律	不可观测性	适用范围
空间平移 $(r\to r+\Delta)$	动量(p)、动量守恒	绝对空间位置	在各种相互作用中严格成立
时间平移 $(t\to t+\tau)$	能量(E)、能量守恒	绝对时间	在各种相互作用中严格成立
空间转动 $(r\to r')$	角动量(J)、角动量守恒	空间绝对方向	在各种相互作用中严格成立
电荷规范 $(\psi\to e^{iQ\theta}\psi)$	电荷(Q)、荷 Q 守恒	不同荷 Q 态间相对位相	在各种相互作用中严格成立
重子数规范 $(\psi\to e^{iN\theta}\psi)$	重子数(B)、重子数守恒	不同重子数 N 态间相对位相	在各种相互作用中严格成立

续表 3.1

对称变换不变性	守恒量、守恒定律	不可观测性	适用范围
轻子数规范 $(\psi\to e^{iL\theta}\psi)$	轻子数(L)、轻子数守恒	不同轻子数 L 态间相对位相	在各种相互作用中严格成立
同位旋空间转动 $\begin{pmatrix}P\\N\end{pmatrix}\to U\begin{pmatrix}P\\N\end{pmatrix}$	同位旋(I、I_3)、同位旋守恒	质子态和中子态不同相干混合之间的不同	在强作用中成立，在电磁作用中仅 I_3 守恒，在弱作用中不成立.
空间反演 $P(r\to -r)$	宇程(P)、宇程守恒	绝对的左或绝对的右	在弱作用中不成立
时间反演 $T(t\to -t)$			在弱作用中部分破坏
电荷共厄 $C\begin{pmatrix}e\to -e\\ \psi\to e^{i\varphi}\psi^*\end{pmatrix}$	C 宇程(电荷共厄或粒子与反粒子共厄)、C 宇程守恒	电荷的绝对符号	在弱作用中部分破坏
粒子交换 P_{ij}	Bose-Einstain 统计 Fermi-Dirac 统计	全同粒子不可分辨	普适

* 3.4.4 Virial 定理

设粒子处于势场 $V(r)$ 中，其 Hamilton 量为

$$\hat{H}=\frac{1}{2\mu}\hat{\boldsymbol{p}}^2+V(\boldsymbol{r}), \tag{3.4.24}$$

试考虑算符 $\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}$ 的平均值随时间的变化，则有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}\rangle=\frac{1}{i\hbar}\langle[\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}},H]\rangle. \tag{3.4.25}$$

不难证明

$$\begin{aligned}[\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}},H]&=\frac{1}{2\mu}[\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}},\hat{\boldsymbol{p}}^2]+[\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}},V(\boldsymbol{r})]\\&=\frac{i\hbar}{\mu}\hat{\boldsymbol{p}}^2-i\hbar\boldsymbol{r}\cdot\nabla V(\boldsymbol{r}),\end{aligned} \tag{3.4.26}$$

对于定态有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}\rangle=0. \tag{3.4.27}$$

从而

$$\frac{1}{\mu}\langle\hat{\boldsymbol{p}}^2\rangle=\langle\boldsymbol{r}\cdot\nabla V\rangle. \tag{3.4.28}$$

或写为

$$2\langle\hat{T}\rangle=\langle\boldsymbol{r}\cdot\nabla V\rangle,\qquad \hat{T}=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu}. \tag{3.4.29}$$

这即是 Virial 定理.

若 $V=V(x,y,z)$ 为 x,y,z 的 n 阶齐次函数，Virial 又可表示为

$$2\langle\hat{T}\rangle=n\langle V\rangle, \tag{3.4.30}$$

而对谐振子势为 $V(r)=\frac{1}{2}\mu\omega^2r^2$，$n=2$，

$$\langle T\rangle=\langle V\rangle, \tag{3.4.31}$$

对 Colomb 势为

$$V(r)=\frac{e^2}{r},n=-1,\langle V\rangle=-2\langle T\rangle, \tag{3.4.32}$$

3.5 态与力学量的表象

在前述各章节的讨论中，描述状态的波函数一般取坐标 r 的函数，而力学量则以作用于以 r 为变量波函数上的算符来表示，这仅是量子力学中的一种具体表述形式. 在量子力学中这种表述态及力学量的方式并不惟一，波函数可以选用其它变量的函数，力学量则相应地表示为作用于该波函数上的算符形式，从而构成波函数及力学量的不同具体表述形式，并称之为态及力学量的不同表象. 实际上前述各章节采用的是 r－表象，现在来考查其它的表象，并通过表象理论将不同表述形式纳入一个统一的量子力学的形式体系中，更深入地把握量于力学的物理实质及其数学形式.

3.5.1 态的表象

设体系的状态在坐标 r-表象中以波函数 $\psi(r,t)$ 来描述，则

$|\psi(r,t)|^2\mathrm{d}r$ 为在 $\psi(r,t)$ 态中测量粒子位置所得结果在 $r\to r+\mathrm{d}r$ 范围内的几率. 第二章中已知，状态也可用以动量 p 为变量的波函数 $c(p,t)$ 来描述，它可由下述方法得出：

$$\psi(r,t)=\int_{\infty}c(p,t)\varphi_p(r,t)\mathrm{d}p,$$

$$c(p,t)=\int_{\infty}\psi(r,t)\varphi_p^*(r,t)\mathrm{d}r=\langle\varphi_p,\psi\rangle,$$

其中 $\varphi_p(r,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}p\cdot r}$ 为 r-表象 $\hat{p}$ 的本征态，而 $\{\varphi_p(r,t)\}$ 为完备系，$|c(p,t)|^2dp$ 为在 $\psi(r,t)$ 中测量粒子动量所得结果在 $p\to p+\mathrm{d}p$ 范围内的几率，且满足

$$\int_{\infty}|\psi(r,t)|^2\mathrm{d}r=\int_{\infty}|c(p,t)|^2\mathrm{d}p=1.$$

由于 $\psi(r,t)$ 与 $c(p,t)$ 得知一个即可确定另一个，两者可等效地描述同一状态，并分别称 $\psi(r,t)$ 为态的 r-表象波函数，$c(p,t)$ 为同一态的 p-表象波函数. 现考虑如何得到态的其它表象的波函数形式，为此分析由 $\psi(r,t)$ 得到 $c(p,t)$ 的过程. 实际上，由 r-表象波函数 $\psi(r,t)$ 按 r-表象 $\hat{p}$ 的本征函数完备系 $\{\psi_p(r,t)\}$ 展开，其展开系数 $c(p,t)=\langle\varphi_p,\psi\rangle$ 即为 p－表象波函数. 不难看出，$\psi(r,t)$ 本身亦

可视为由 r-表象 $\hat{r}$ 的本征函数完备系$\{\varphi_{r'}(r)\}$展开的系数，其中 $\varphi_{r'}(r)=\delta(r-r')$，即

$$\psi(r,t)=\int_{\infty}\psi(r',t)\delta(r-r')\mathrm{d}r'=\int_{\infty}\psi(r',t)\varphi_{r'}(r')\mathrm{d}r',$$

$$\psi(r',t)=\int_{\infty}\delta(r-r')\psi(r,t)\mathrm{d}r=(\varphi_{r'}(r),\psi).$$

推广上述分析的结果，容易确定下述结论：

1. **Q-表象波函数**

任一力学量 Q-表象中，已知 r-表象波函数 $\psi(r,t)$描述的态，其 Q-表象波函数的形式可按下列方法求得：首先给出 r-表象 $\hat{Q}$-的本征函数完备系$\{u_n(r)\}$，设为分立谱，$u_n(r)$满足

$$\hat{Q}u_n(r)=q_nu_n(r), \tag{3.5.1}$$

将 $\psi(r,t)$用$\{u_n(r)\}$展开

$$\psi(r,t)=\sum_n a_n(t)u_n(r),$$

$$a_n(t)=\langle u_n(r),\psi(r,t)\rangle=\int u_n^*(r)\psi(r,t)\mathrm{d}r,$$

而$\{a_n(t)\}=\{a_1(t),a_2(t),\cdots a_n(t),\cdots\}$的全体可等效地描述状态，$|a_n(t)|^2$ 给出在 $\psi(r,t)$态中测量粒子的力学量 Q 取 q_n 值的几率密度，$\{a_n(t)\}$称为 Q-表象波函数. 若用矩阵形式可写为：

$$\psi(r,t)=\begin{Bmatrix}a_1(t)\\a_2(t)\\\vdots\end{Bmatrix}(u_1(r),u_2(r)\cdots)$$

$$\psi=\begin{Bmatrix}a_1(t)\\a_2(t)\\\vdots\end{Bmatrix}=\psi(Q,t) \tag{3.5.2}$$

$\psi(Q,t)$为一列矩阵(矢量).

推广到 $\hat{Q}$ 为连续谱则为

$$\hat{Q}u_q(r)=qu_q(r),\quad\{u_q r\},\quad\psi(r,t)=\int a_q(t)u_q(r)\mathrm{d}q,$$

$$a_q(t) = \langle u_q(t), \psi(r,t) \rangle = \int u_q^*(t)\psi(r,t)\mathrm{d}r, \qquad (3.5.3)$$

$\psi(Q,t) = \begin{pmatrix} a_q(t) \\ | \end{pmatrix}$ 为一连续元列矩阵.

若 $\hat{Q}$ 即有分立谱又有连续谱，则

$$\psi(r,t) = \sum_n a_n(t)u_n(r) + \int a_q(t)u_q(r)\mathrm{d}q,$$

$$a_n(t) = \langle u_n, \varphi \rangle, \qquad a_q(t) = \langle u_q, \varphi \rangle,$$

$$\psi(Q,t) = \begin{pmatrix} a_1(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ a_q(t) \\ | \end{pmatrix}. \qquad (3.5.4)$$

2. Q 表象波函数的归一化

若 r-表象波函数归一化为

$$\langle \psi, \psi \rangle = \int_\infty \psi^*(r,t)\psi(r,t)\mathrm{d}r = 1,$$

则由

$$\psi(r,t) = \sum_n a_n(t)u_n(r),$$

$$\psi^*(r,t) = \sum_m a_m^*(t)u_m^*(r),$$

可有

$$\langle \psi, \psi \rangle = \sum_m \sum_n a_m^* a_n \int u_m^* u_n \mathrm{d}r = \sum_m \sum_n a_m^* a_n \delta_{mn}$$

$$= \sum_n a_n^* a_n = 1,$$

用矩阵形式表示为

$$(a_1^*, a_2^*, \cdots a_n^*, \cdots)\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix} = 1. \qquad (3.5.5)$$

若令

$$\psi(Q,t) = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix}, \psi^+(Q,t) = (a_1^*, a_2^*, \cdots a_n^*, \cdots),$$

ψ 及 ψ^+ 分别为列及行矩阵(矢量),则 Q-表象波函数的归一化条件为

$$\psi^+ \psi = 1. \qquad (3.5.6)$$

容易将此结果推广到连续谱及同时具有分立、连续谱的 Q-表象.

3. Q-表象下 $\hat{Q}$ 的本征函数

当 $\psi(r,t)=u_m(r)$,即为 $\hat{Q}$ 的本征函数时,

$$u_m(r) = \sum_n a_n(t)u_n(r),$$

$$a_n = (u_n(r), u_m(r)) = \int u_m^* u_n \mathrm{d}r = \delta_{mn}$$

$$a_m = 1, \quad a_n = 0 \quad (n \neq m),$$

因此有

$$u_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, u_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad \cdots u_m = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \leftarrow \text{第 } m \text{ 个,}\cdots. \qquad (3.5.7)$$

4. Hilbert 空间,态矢量

可以将上述讨论与三维矢量空间的表示加以比较. 三维空间

中任一矢量 $\boldsymbol{A}$，可以选取三维正交完备基矢组来展开，如三维直角坐标系$(\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k})$；三维球坐标系$(\boldsymbol{r}_0,\boldsymbol{\theta}_0,\boldsymbol{\varphi}_0)$；以及任一正交完备基矢组$(\boldsymbol{e}_1,\boldsymbol{e}_2,\boldsymbol{e}_3)$，则有

$$\boldsymbol{A}=A_x\boldsymbol{i}+A_y\boldsymbol{j}+A_z\boldsymbol{k},\boldsymbol{A}=\boldsymbol{A}(A_x,A_y,A_z),A_x=\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{i},\cdots;$$

$$\boldsymbol{A}=A_r\boldsymbol{r}_0+A_\theta\boldsymbol{\theta}_0+A_\varphi\boldsymbol{\varphi}_0,\boldsymbol{A}=\boldsymbol{A}(A_r,A_\theta,A_\varphi),A_r=\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{r}_0,\cdots;$$

$$\boldsymbol{A}=A_1\boldsymbol{e}_1+A_2\boldsymbol{e}_2+A_3\boldsymbol{e}_3,\boldsymbol{A}=\boldsymbol{A}(A_1,A_2,A_3),A_1=\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{e}_1,\cdots.$$

其每一组完备基上的投影分量的全体构成 $\boldsymbol{A}$ 矢量的一种表示，基矢间则满足正交(且归一)．如 $\boldsymbol{e}_i\cdot\boldsymbol{e}_j=\delta_{ij}$．若利用矩阵则可表示为

$$\boldsymbol{A}=\begin{pmatrix}A_x\\A_y\\A_z\end{pmatrix}(\boldsymbol{ijk});\boldsymbol{A}=\begin{pmatrix}A_r\\A_\theta\\A_\varphi\end{pmatrix}(\boldsymbol{r}_0\boldsymbol{\theta}_0\boldsymbol{\varphi}_0);\boldsymbol{A}=\begin{pmatrix}A_1\\A_2\\A_3\end{pmatrix}(\boldsymbol{e}_1\boldsymbol{e}_2\boldsymbol{e}_3).$$

因此可将量子力学中的状态 ψ 视为某一空间的矢量，而给定一个特定 Q-表象波函数的形式，就相当于选取一组特定态矢在各基矢方向的投影分量，由于 $\hat{Q}$ 的本征函数完备系$\{u_n(\boldsymbol{r})\}$可能是无维多个，因而态矢空间一般是一个无穷维空间．这样就可得出下述结果：

满足态迭加原理的状态的全体，构成一个无穷维复线性空间 $\mathscr{H}$，称为 Hilbert 空间．体系的状态 ψ 是 Hilbert 空间中的一个矢量，称为态矢(量)，$\psi\in\mathscr{H}$．由于态必须归一化，态矢的大小一定，不同的态矢只是方向不同的矢量．某一力学量的本征函数正交完备系是 Hilbert 空间中一组完备基矢，又称为**度规矢量**．任一态矢可用在某一完备基矢下的投影分量来表述，该组投影分量就是描述状态的某表象下的波函数，选取不同完备基矢组，态矢量表述(投影分量)具有不同的形式，这就是态的不同表象波函数．

3.5.2 算符的表象

不仅态在各种表象中具有不同的表述形式，相应地力学量算符在各种表象中也具有不同的表述形式. 例如，对 r-表象波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 有

$$\langle \boldsymbol{r} \rangle = \int_{\infty} \psi^*(\boldsymbol{r},t)\boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}, \quad \hat{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{r};$$

$$\langle \boldsymbol{p} \rangle = \int_{\infty} \psi^*(\boldsymbol{r},t)(-i\hbar\nabla_r)\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}, \quad \hat{\boldsymbol{p}} = -i\hbar\nabla_r,$$

而对 p-表象波函数 $c(\boldsymbol{r},t)$ 有

$$\langle \boldsymbol{r} \rangle = \int c^*(\boldsymbol{p},t)(i\hbar\nabla_p)c(\boldsymbol{p},t)\mathrm{d}\boldsymbol{p}, \quad \hat{\boldsymbol{r}} = i\hbar\nabla_p;$$

$$\langle \boldsymbol{p} \rangle = \int c^*(\boldsymbol{p},t)\boldsymbol{p}c(\boldsymbol{p},t)\mathrm{d}\boldsymbol{p}, \quad \hat{\boldsymbol{p}} = \boldsymbol{p}.$$

因此，表示同一力学量的算符形式由于态的表象不同而具有不同的表述形式，它们称为力学量不同表象的算符形式. 实际上，力学量算符是 Hilbert 空间作用于态矢上的变换(算子)，类似于线性

空间中同一变换在不同基矢下具有不同的表述形式一样，力学量算符依赖于空完备基矢的选取，即依赖于态的表象. 从而可确定：

1. Q-**表象下** $\hat{F}$ **的算符形式**

设在 r-表象下有关系式

$$\varphi(\boldsymbol{r},t) = \hat{F}(\boldsymbol{r}, -i\hbar\nabla_r)\psi(\boldsymbol{r},t), \tag{3.5.8}$$

该式在 Q-表象下的表述方式可写出，设 $\hat{Q}$ 为分立谱，且

$$\hat{Q}u_n(\boldsymbol{r}) = q_n u_n(\boldsymbol{r}), \qquad \{u_n(\boldsymbol{r})\}$$

$$\varphi(\boldsymbol{r},t) = \sum_n b_n(t)u_n(\boldsymbol{r}),$$

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_n a_n u_n(\boldsymbol{r}),$$

则

$$\sum_n b_n u_n(\boldsymbol{r}) = \sum_n a_n \hat{F}(\boldsymbol{r}, -i\hbar\nabla_r)u_n(\boldsymbol{r}), \tag{3.5.9}$$

以 u_m^* 乘以上式且对全空间积分得

$$\sum_n b_n\delta_{mn} = \sum_n a_n \int u_m^*(\boldsymbol{r})\hat{F}(\boldsymbol{r}, -i\hbar\nabla_r)u_n(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \equiv \sum_n a_n F_{mn},$$

$$b_m = \sum_n F_{mn}a_n,$$

$$F_{mn}\equiv\int u_m^*(\boldsymbol{r})\hat{F}(\boldsymbol{r},-i\hbar\nabla_r)u_n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}.$$

(3.5.10)

若以矩阵形式可写为

$$\begin{pmatrix}b_1\\b_2\\\vdots\\\vdots\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}F_{11}F_{12}\cdots\\F_{21}F_{22}\cdots\\\cdots\cdots\\\cdots\cdots\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\\vdots\\\vdots\end{pmatrix},\quad \text{或}\ \varphi=\hat{F}\psi,\quad \hat{F}=\{F_{mn}\},$$

(3.5.11)

即在 Q-表象下 $\hat{F}$ 为一矩阵，F_{mn} 为其矩阵元. 对 $\hat{Q}$ 为连续谱有

$$\hat{Q}u_q(\boldsymbol{r})=qu_q(\boldsymbol{r}),\qquad \{u_q(\boldsymbol{r})\},$$

$$\hat{F}=\{F_{qq'}\},\quad F_{qq'}=\int u_q^*(\boldsymbol{r})\hat{F}u_{q'}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}. \qquad (3.5.12)$$

2. Q-表象下 $\hat{Q}$ 的算符形式

由于

$$\hat{Q}=\{Q_{mn}\},\qquad Q_{mn}=\int u_m^*(\boldsymbol{r})\hat{Q}(\boldsymbol{r},-i\hbar\nabla_r)u_n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}=q_n\delta_{mn},$$

(3.5.13)

因此，力学量算符在自身表象下为一对角矩阵，其对角线元即为该力学量的本征值.

$$\hat{Q}=\begin{pmatrix}q_1,0,0,\cdots\\0,q_2,0,\cdots\\0,0,q_3,\cdots\\\vdots\end{pmatrix}. \qquad (3.5.14)$$

显然，对易算符表象下的算符形式也为对角矩阵，即若 $[\hat{Q},\hat{G}]=0$，Q-表象下的 $\hat{G}$，或 G-表象下的 $\hat{Q}$ 皆为对角矩阵，其对角线元即为本征值.

3. Q-表象下 $\hat{F}$ 的平均值公式

由于

$$\langle F\rangle=\int\psi^*\hat{F}\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\sum_m\sum_n a_m^*a_n\int u_m^*\hat{F}u_n\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$= \sum_m \sum_n a_m^*(t) F_{mn} a_n(t),$$

则有

$$\langle F \rangle = (a_1^*, a_2^*, \cdots) \begin{pmatrix} F_{11} F_{12} \cdots \\ F_{21} F_{22} \cdots \\ \cdots \quad \cdots \quad \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \psi^+ \hat{F} \psi \quad (3.5.15)$$

4. Q-表象下 $\hat{F}$ 的本征方程

由于 r-表象下 $\hat{F}_r$ 的本征方程为

$$\hat{F}(\boldsymbol{r}, -i\hbar\nabla_r)\varphi_f(\boldsymbol{r},t) = f\varphi_f(\boldsymbol{r},t),$$

而在 Q-表象下

$$\hat{F} = \{F_{mn}\}, \qquad F_{mn} = \int u_m^* \hat{F} u_n \mathrm{d}\boldsymbol{r};$$

$$\varphi_f(Q) = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad a_n = \langle u_n, \varphi_f \rangle = \int u_n^* \varphi_f \mathrm{d}\boldsymbol{r}, \quad (3.5.16)$$

写为矩阵形式为

$$\hat{F}\varphi_f = f\varphi_f, \begin{pmatrix} F_{11}, F_{12}, \cdots \\ F_{21}, F_{22}, \cdots \\ \cdots \quad \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = f \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (3.5.17)$$

或

$$\begin{pmatrix} F_{11} - f, F_{12}, \cdots \\ F_{21}, F_{22} - f, \quad \cdots \\ \cdots \quad \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = 0, \quad (3.5.18)$$

即为

$$\sum_n (F_{mn} - f\delta_{mn}) a_n = 0. \quad (3.5.19)$$

该式为一线性齐次代数方程组，要得到非零解即 $a_n \neq 0$，必须其系数行列式为零，

$$\| F_{mn} - f\delta_{mn} \| = 0, \quad (3.5.20)$$

该式称为久期方程. 求解久期方程可得 $f_1, f_2, \cdots f_n, \cdots$，它们即是 $\hat{F}$ 的本征值. 将每一 f_i 再代回齐次代数方程，可求得一组 $\{a_n(t)\}_i, i=1,2,\cdots n,\cdots$. 这样就将解微分方程的问题化为解代数方程的问题，也提供了选取便于求解的表象来处理力学量算符的本征方程问题.

5. Q-表象下的 Schrödinger 方程

将 r-表象下 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t) = \hat{H}(\boldsymbol{r}, -i\hbar\nabla_r)\psi(\boldsymbol{r},t),$$

左乘以 $u_m^*(\boldsymbol{r})$并对全空间积分可得

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}a_m(t) = \sum_n H_{mn}a_n(t),$$

$$H_{mn} = \int u_m^*(\boldsymbol{r})\hat{H}u_n(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}, \tag{3.5.21}$$

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\psi = \hat{H}\psi, \quad \hat{H} = \{H_{mn}\}$$

这即为 Q-表象下的 Schrödinger 方程，写为矩阵形式为

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{Bmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_m(t) \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} H_{11}, H_{12}\cdots \\ H_{12}, H_{22}, \cdots \\ H_{m1}, H_{m2}, \cdots \\ \cdots\ \cdots\ \cdots \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_m(t) \end{Bmatrix}. \tag{3.5.22}$$

3.5.3 Dirac 符号

与在几何学或经典物理学中用矢量形式 $\boldsymbol{A}$ 来讨论问题而不指明具体坐标系(完备基矢)一样，在量子力学中对态及力学量也可用 Hilbert 空间的矢量及算符符号来表述，而不指明具体表象. 这一套符号首先由 Dirac 所引用，称之为 Dirac 符号.

1. 状态的 Dirac 符号

微观体系的状态可以用 Hilbert 空间的矢量来表示，其符号为 $|\rangle$，称为右矢(ket)，对一确定的右矢 A 或 ψ，可以符号 $|A\rangle$ 或

$|\psi\rangle$表示，它并不指明具体表象，$|\rangle\varepsilon\mathscr{H}$ 空间，$\{|\rangle\}=\mathscr{H}$.

每一右矢$|\rangle$都对应一个左矢(bra)，其符号为$\langle|$，所有左矢$\{\langle|\}$组成左矢$\{|\rangle\}$的复共厄空间 $\mathscr{H}^*$，$\langle|\in\mathscr{H}^*$，$\{\langle|\}=\mathscr{H}^*$，但 $\mathscr{H}$ 和 $\mathscr{H}^*$ 两者属于不同的空间，不能定义相加，而在同一表象下的相应分量互为共厄复数. 例如，$|A\rangle$在 Q 表象中分量为$\{a_1,a_2,\cdots a_n,\cdots\}$，则$\langle A|$在 Q 表象中的分量为$\{a_1^*,a_2^*,\cdots a_n^*,\cdots\}$. 对一确定的左矢 B 或 φ，可用符号$\langle B|$或$\langle\varphi|$来表示，它也并不指明具体表象.

同一表象下$|A\rangle$与$\langle B|$相应分量乘积之和称为$|A\rangle$与$\langle B|$的内积或标积(bracket)，并表示为

$$\langle B|A\rangle=\sum_n a_n b_n^*=a_1b_1^*+a_2b_2^*+\cdots+a_nb_n^*+\cdots, \tag{3.5.23}$$

显然，$\langle B|A\rangle=\langle A|B\rangle^*$(标量积)，而算符 $\hat{Q}$ 的属于本征值 q_n 的本片态则以$|q_n\rangle$表示，其正交归一性为

$$\begin{aligned}&\langle q_m|q_n\rangle=\delta_{mn}(\text{分立谱});\\&\langle q_{\lambda'}|q_\lambda\rangle=\delta(\lambda-\lambda')(\text{连续谱}).\end{aligned}\tag{3.5.24}$$

对任意态$|A\rangle$的展开为

$$|A\rangle=\sum_n a_n|q_n\rangle,\quad a_n=\langle q_n|A\rangle\Rightarrow|A\rangle=\sum_n|q_n\rangle\langle q_n|A\rangle;\tag{3.5.25}$$

$$|A\rangle=\int a_\lambda|q_\lambda\rangle\mathrm{d}\lambda,\quad a_\lambda=\langle q_\lambda|A\rangle\Rightarrow|A\rangle=\int|q_\lambda\rangle\langle q_\lambda|A\rangle\mathrm{d}\lambda,\tag{3.5.26}$$

因此完备性条件可表示为

$$\sum_n|q_n\rangle\langle q_n|=I;\quad\int|q_\lambda\rangle\langle q_\lambda|\mathrm{d}\lambda=I\tag{3.5.27}$$

其中 I 为单位矩阵(算符). 同理可得

$$\begin{aligned}|A\rangle&=\sum_n\langle A|q_n\rangle\langle q_n|;\\|A\rangle&=\int\langle A|q_\lambda\rangle\langle q_\lambda|\mathrm{d}\lambda.\end{aligned}\tag{3.5.28}$$

利用 Dirac 符号可以很方便地给出具体波函数形式的表述. 设$|A\rangle$为表示某一状态的右矢,该态在r-表象下的波函数为$\psi(r,t)$,则由

$$\langle r|A\rangle = \psi(r,t), \quad \langle r|q_n\rangle = u_n(r),$$
$$\langle r|A\rangle = \sum_n \langle r|q_n\rangle\langle q_n|A\rangle. \tag{3.5.29}$$

由$\langle r|p\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}p\cdot r}$,可有

$$\langle r|\psi\rangle = \int \langle r|p\rangle\langle p|\psi\rangle \mathrm{d}p = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int e^{\frac{i}{\hbar}p\cdot r}\langle p|\psi\rangle \mathrm{d}p,$$
$$\langle p|\psi\rangle = c(p,t);$$
$$\langle p|\psi\rangle = \int \langle p|r\rangle\langle r|\psi\rangle \mathrm{d}r = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int e^{-\frac{i}{\hbar}p\cdot r}\langle r|\psi\rangle \mathrm{d}r,$$

$$\langle r|\psi\rangle = \psi(r,t). \tag{3.5.30}$$

容易得出,常用公式的 Dirac 符号表示为

$$\int u_m^*(r)u_n(r)dr = \delta_{mn} \rightarrow \langle m|n\rangle = \delta_{mn};$$
$$\psi(r,t) = \sum_n a_n(t)u_n(r) \rightarrow |\psi\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\psi\rangle;$$
$$a_n = \int u_n^*(r)\psi(r,t)\mathrm{d}r \rightarrow \langle n|\psi\rangle = \int \langle n|r\rangle\langle r|\psi\rangle \mathrm{d}r. \tag{3.5.31}$$

2. **算符的 Dirac 符号**

力学量算符作为 Hilbert 空间的线性 Hermite 算符也引用相应的 Dirac 符号. 设

$$|B\rangle = \hat{F}|A\rangle, \tag{3.5.32}$$

由于

$$|B\rangle = \sum_n |q_n\rangle\langle q_n|B\rangle, \qquad |A\rangle = \sum_n |q_n\rangle\langle q_n|A\rangle,$$

则

$$\sum_n |q_n\rangle\langle q_n|B\rangle = \sum_n \hat{F}|q_n\rangle\langle q_n|A\rangle,$$

以$\langle q_m|$作用于上式可得

$$\sum_n \langle q_m|q_n\rangle\langle q_n|B\rangle = \sum_n \langle q_m|\hat{F}|q_n\rangle\langle q_n|A\rangle = \sum_n \delta_{mn}\langle q_n|B\rangle,$$

$$\langle q_m|B\rangle = \sum_n \langle q_m|\hat{F}|q_n\rangle\langle q_n|A\rangle. \tag{3.5.33}$$

因为

$$|q_n\rangle = \int |r\rangle dr\langle r|q_n\rangle, \quad \langle q_m| = \int \langle q_m|r'\rangle dr'\langle r'|,$$

从而

$$\langle q_m|\hat{F}|q_n\rangle = \iint \langle q_m|r'\rangle dr'\langle r'|\hat{F}|r\rangle dr\langle r|q_n\rangle, \tag{3.5.34}$$

其中

$$\langle r'|\hat{F}|r\rangle = \hat{F}(r', -i\hbar\nabla_r)\delta(r-r'), \tag{3.5.35}$$

可得

$$\langle q_m|\hat{F}|q_n\rangle = \int \langle q_m|r\rangle \hat{F}(r, -i\hbar\nabla_r) dr\langle r|q_n\rangle. \tag{3.5.36}$$

注意到

$$\langle B|q_n\rangle = \langle q_n|B\rangle^* = \langle q_m|\hat{F}|A\rangle^* = \sum_n \langle q_m|\hat{F}|q_n\rangle^*\langle q_n|A\rangle^*$$

$$= \sum_n \langle A|q_n\rangle\langle q_n|\hat{F}^+|q_n\rangle,$$

$$\langle B| = \sum_n \langle A|q_n\rangle\langle q_n|\hat{F}^+ = \langle A|\hat{F}^+. \tag{3.5.37}$$

容易得出，一些常用公式的 Dirac 符号表示为

$$\hat{F}(r, -i\hbar\nabla_r)\psi(r,t) = \varphi(r,t) \to \langle r|\hat{F}|\psi\rangle = \langle r|\varphi\rangle,$$

$$\hat{F}|\psi\rangle = |\varphi\rangle;$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(r,t) = \hat{H}(r - i\hbar\nabla_r)\psi(r,t) \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle r|\psi\rangle = \langle r|\hat{H}|\psi\rangle,$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle; \tag{3.5.39}$$

$$\hat{H}(r, -i\hbar\nabla_r)\varphi_n(r) = E_n\varphi_n(r) \to \hat{H}|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle.$$

(3.5.40)

因此表象及其变换就其实质是从特殊到一般，再由一般到特殊的形式方法，它使物理实质及其表象形式更加清晰. 不同表象给出态的不同的运动图像，在此意义上表象理论最一般地反映了微观世界的波粒二象性，也提供了选取处理具体物理问题方便的某种表象的可能.

3.5.4 么正变换

与有限维复 Euclide 空间相似，在 Hilbert 空间中称具有如下性质的变换算符(或矩阵)U 为么正变换算符：

$$U^{+}U = UU^{+} = I, U^{+} = U^{-1}. \tag{3.5.41}$$

由么正算符按下述形式进行的态矢$|\psi\rangle$之间和力学量算符 $\hat{F}$ 之间的变换关系，简称为么正变换

$$|\psi\rangle_{U} = U|\psi\rangle, \qquad \hat{F}_{U} = U\hat{F}U^{-1}, \tag{3.5.42}$$

其 Hermite 共厄为：

$${}_{U}\langle\psi| = \langle\psi|U^{\cdot}, \qquad (\hat{F}_{U})^{+} = (\hat{F}^{+})_{U}, \tag{3.5.43}$$

由么正变换的定义容易得知么正变换所具有的下列性质：

1. **么正变换保持态矢的内积不变，正交归一完备基矢的性质不变，将整个态空间变换为整个态空间.**

这是由于

$${}_{U}\langle\psi|\phi\rangle_{U} = \langle\psi|U^{+}U|\phi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle; \tag{3.5.44}$$

$$\left.\begin{aligned} {}_{U}\langle f'|f\rangle_{U} &= \langle f'|U^{+}U|f\rangle = \langle f'|f\rangle = \delta(f-f') \\ \int|f\rangle_{U}\mathrm{d}f{}_{U}\langle f| &= U\int|f\rangle\mathrm{d}f\langle f|U^{+} = UIU^{+} = I \end{aligned}\right\}\{|f\rangle_{U}\}. \tag{3.5.45}$$

而 U 有逆存在，则么正变换将整个态空间变成整个态空间.

2. **在么正变换下 Hermite 算符保持其 Hermite 性且保持其原有本征值.**

这是由于

$$\hat{F}_{U}^{\dagger} = (U\hat{F}U^{-1})^{+} = (U^{-1})^{+}\hat{F}^{+}U^{+} = U\hat{F}U^{-1} = \hat{F}_{U};$$

(3.5.46)

$$\hat{F}_U|f\rangle_U = U\hat{F}U^{-1}U|f\rangle = U(\hat{F}|f\rangle) = fU|f\rangle = f|f\rangle_U.$$

(3.5.47)

3. **在么正变换下量子力学的任何代数关系**(包括右矢之间、左矢之间和力学量之间)**保持不变**. 其中特别是任何算符方程、归一化条件、对易关系等等均保持不变. 因此,在经么正变换的新数学表述形式中,含有与原未经变换的形式中相同的物理知识.

例如对下述算符方程,设 $\hat{F}_1 \cdot \hat{F}_2|\psi\rangle = |\phi\rangle$,则

$$\begin{aligned}\hat{F}_{1U} \cdot \hat{F}_{2U} \cdot |\psi\rangle_U &= U\hat{F}_1U^{-1}U\hat{F}_2U^{-1}U|\psi\rangle \\ &= U(\hat{F}_1 \cdot \hat{F}_2|\psi\rangle) = U|\phi\rangle_U = |\phi\rangle_U;\end{aligned} \tag{3.5.48}$$

设 $(\hat{F}_1 \pm \hat{F}_2)|\psi\rangle = |\phi|$,则

$$(\hat{F}_{1U} \pm \hat{F}_{2U})|\psi\rangle_U = U(\hat{F}_1 \pm \hat{F}_2)U^{-1}U|\psi\rangle = U|\phi\rangle = |\phi\rangle_U;$$

(3.5.49)

容易将此结果推广到包含算符的更复杂的函数方程,因为一函数总可展为幂级数并可逐次应用上述乘法和加法运算. 显然对易关系在么正变换下也保持不变.

$$[\hat{F}_U, \hat{G}_U] = [\hat{F}, \hat{G}]; \tag{3.5.50}$$

若 $|\psi\rangle$ 已归一化,则 $|\psi\rangle_U$ 也归一化,即有

$${}_U\langle\psi|\psi\rangle_U = \langle\psi|U^{\dagger}U|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = I. \tag{3.5.51}$$

4. 反之,若两组算符的集合描述同一物理体系,具有相同的 Hamilton 算符和相同的对易关系,则它们之间可由一个么正变换所联系. 特别是一个态矢或力学量在不同表象中的变换,不同时刻态矢之间的变换(由 Schrödinger 方程决定)都是么正变换的示例.

例如,根据 Schrödinger 方程,在任一时刻 t_0,给定初始态 $|\psi(t_0)\rangle$,则可确定 t 时刻的态矢 $|\psi(t)\rangle$,而这种关系又可表述为

$$|\psi(t)\rangle = U(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle, \tag{3.5.52}$$

其中 $U(t,t_0)$ 系一线性算符,由 $\hat{H}$ 及 t,t_0 决定,而与 $|\psi(t_0)\rangle$ 无关. 显然,几率守恒的要求导致

$$U^{\dagger}(t,t_0)U(t,t_0) = I, \tag{3.5.53}$$

但由 Schrödinger 方程决定的任何两时刻间态矢是一一对应的，则必有

$$|\psi(t_0)\rangle = U(t_0,t)|\psi(t)\rangle,$$

$$U(t,t_0)U(t_0,t) = I, \qquad U(t_0,t)U(t,t_0) = I, \tag{3.5.54}$$

即 $Ut,t_0)$有逆算符存在且满足

$$U^{-1}(t,t_0) = U(t_0,t) = U^{+}(t,t_0), \tag{3.5.55}$$

因此 $U(t,t_0)$必为么正算符. 若体系的 $\hat{H}$ 不显含 t，则 $U(t,t_0)$满足的方程及其形式解为

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}U(t,t_0) = \hat{H}U(t,t_0),$$

$$U(t,t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}. \tag{3.5.56}$$

因此，U 的么正性在一定意义上反映着几率守恒的物理要求.

若 U 为一么正变换算符，设其与单位算符 I 之差为一无穷小量，即有

$$U = I - \frac{i}{\hbar}\epsilon\hat{F}, \qquad U^{-1} = I + \frac{i}{\hbar}\epsilon\hat{F}, \tag{3.5.57}$$

其中 ϵ 为一无穷小参量，$\hat{F}$ 为一算符，则由 U 的么正性有

$$U^{\dagger}U = I + \frac{i}{\hbar}(\hat{F}^{+} - \hat{F}) = I, \qquad \hat{F}^{+} = \hat{F}, \tag{3.5.58}$$

即 $\hat{F}$ 为 Hermite 算符. 利用这种无穷小么正变换到任一 Hermite 算符 $\hat{G}$，可有

$$\hat{G}_U = U\hat{G}U^{-1} = \left(I - \frac{i}{\hbar}\epsilon\hat{F}\right)\hat{G}\left(I + \frac{i}{\hbar}\epsilon\hat{F}\right) = \hat{G} - \frac{i}{\hbar}\epsilon[\hat{F},\hat{G}], \tag{3.5.59}$$

$$\hat{G}_U - \hat{G} = -\frac{i}{\hbar}\epsilon[\hat{F},\hat{G}]. \tag{3.5.60}$$

它类似于经典力学中的相似变换(接触变换)，经典中$[F,G]$为 Poisson 括弧，U 为接触变换的生成函数. 量子力学中的结果与经典不同在于$[\hat{F},\hat{G}]$是算符对易关系，也称为**量子 Poisson 括弧**. 显然，对子一个有经典极限的量子体系而言，么正变换在经典极限下

就趋于经典相似(正则)变换,量子 Poisson 括弧趋于经典 Poisson 括弧.

值得指出的是,由于力学量算符间的任何代数关系,包括量子 Poisson 括弧关系不随么正变换而改变,那么与经典的正则坐标及正则动量所相应的算符,在么正变换下将变为新的正则坐标及正则动量所相应的算符.当然,新旧经典量间是从正则变换相联系的.因此,若$(\hat{q}_r,\hat{p}_r)$与$(\hat{Q}_r,\hat{P}_r)$为与两套正则坐标及正则动量相应的量子力学算符,则两套算符间必以么正变换相联系,即满足

$$\hat{Q}_r = U\hat{q}_r U^{-1}, \qquad \hat{P}_r = U\hat{p}_r U^{-1}. \tag{3.5.61}$$

这不难由下述考虑得出,由于

$$[\hat{q}_r,\hat{p}_s] = i\hbar\delta_{rs}, \quad [\hat{q}_r,\hat{q}_s] = 0, \quad [\hat{p}_r,\hat{p}_s] = 0;$$
$$[\hat{Q}_r,\hat{P}_s] = i\hbar\delta_{rs}, \quad [\hat{Q}_r,\hat{Q}_s] = 0, \quad [\hat{P}_r,\hat{P}_s] = 0.$$

则在 q-表象中,$\hat{p}_r = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial q_r}$;在 Q-表象中,$\hat{P}_r = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial Q_r}$,即有

$$\langle q'|\hat{p}_r = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial q'_r}\langle q'|\right);$$
$$\ll Q'|\hat{P}_r = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial Q_r}\ll Q'|\right), \tag{3.5.62}$$

其中$|q'\rangle$为 $\hat{q}_1,\hat{q}_2,\cdots,\hat{q}_r,\cdots$的共同本征态$|q'_1,q'_2,\cdots,q'_r,\cdots\rangle$的简化表示,$q'_r$ 代表 q_r 的本征值,而$|Q'\gg$为与此类似的简化表示.设本征态已正交归一化,即

$$\langle q'|q\rangle = \delta(q'-q); \qquad \langle\langle Q'|Q\rangle\rangle = \delta(Q'-Q), \tag{3.5.63}$$

考虑到完备性则有

$$\int|q'\rangle\mathrm{d}q'\langle q'| = \int|Q'\gg\mathrm{d}Q'\ll Q' = I. \tag{3.5.64}$$

若令$U \equiv \int|q'\gg\mathrm{d}q'\langle q'|$,其中$|q'\gg$为 $Q'=q'$的$|Q'\gg$,显然

$$U^+U = \int|q'\rangle\mathrm{d}q'\langle q'| = I, \qquad UU^+ = \int|q'\gg\mathrm{d}q'\ll q'| = I. \tag{3.5.65}$$

则U 必为么正算符.而

$$
\begin{aligned}
U\hat{q}_r &= \int |q'\gg \mathrm{d}q'\langle q'|\hat{q}_r = \int |q'\gg \mathrm{d}q'\langle q'|Q' \\
&= \int Q'|q'\gg \mathrm{d}q'\langle q'| = \int \hat{Q}_r|q'\gg \mathrm{d}q'\langle q'| \\
&= \hat{Q}_r U, \quad \hat{Q}_r = U\hat{q}_r U^{-1}; \qquad (3.5.66)\\
U\hat{p}_r &= \int |q'\gg \mathrm{d}q'\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial q'_r}\langle q'|\right) \\
&= \int |q'\gg \mathrm{d}q'\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial q'_r}\ll q'|\right)U \\
&= \int |q'\gg \mathrm{d}q'\ll q'|\hat{P}_r U \\
&= \hat{P}_r U, \quad \hat{P}_r = U\hat{P}_r U^{-1}.
\end{aligned}
$$

(3.5.67)

3.5.5 Schrödinger 表象、Heisenberg 表象、相互作用表象

1. Schrödinger 表象

运动方程描述了物理体系随时间变化的规律. 若一个量子体系的物理性质的时间依赖性完全归咎于态矢量，而力学量(若在经典物理中不显含时间)其相应的算符则与时间无关，这类描述体系随时间变化的方式被统称为 Schrödinger 表象或 Schrödinger 图景(以下简称 S 表象). 前述各节我们所讨论的各种具体表象，是指除时间外态矢对力学量变量自变量的依赖性，但体系随时间的变化却都全部由与时间相关的态矢 $|\psi(t)\rangle$ 来描述，都属于 S 表象下的具体表象.

设体系在 t_0 时刻态矢为 $|\psi(t_0)\rangle$，一组算符 $\hat{F}_r(t_0)$，且 $\frac{\partial \hat{F}}{\partial t}=0$ 即算符与时间无关，体系随时间变化由与时间相关的态矢 $|\psi(t)\rangle$ 来描述，且满足

$$
|\psi(t)\rangle = U(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle, \qquad (3.5.68)
$$

由于几率守恒的要求，U 必为么正算符，即

$$
\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \langle\psi(t_0)|U^{+}(t,t_0)U(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle
$$

$$= \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle ,$$

$$U^{+}(t,t^0)U(t,t_0) = I. \tag{3.5.69}$$

取时间的无穷小增量 δt 作为无穷小参量，设

$$U(t+\delta t,t) = I - \frac{i}{\hbar}\hat{H}\delta t, \tag{3.5.70}$$

其中 $\hat{H}$ 为一 Hermite 算符且具有能量量纲，则

$$|\psi(t+\delta t)\rangle = \left(I - \frac{i}{\hbar}\hat{H}\delta t\right)|\psi(t)\rangle ,$$

$$|\psi(t+\delta t)\rangle - |\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}\delta t|\psi(t)\rangle ,$$

$$ih\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle , \tag{3.5.71}$$

即得出 Schrödinger 方程，$\hat{H}$ 为体系的 Hamilton 算符. 在坐标 q 对角化表象中，

$$\hat{H} = \hat{H}(q,p) = \hat{H}\left(q, -i\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right), \quad \langle q|\psi(t)\rangle = \psi(q,t),$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(q,t) = \hat{H}\left(q, -i\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\psi(q,t), \tag{3.5.72}$$

即得出 S 表象中 q-表象下 Schrödinger 方程.

显然，Schrödinger 方程另一种等效表述为对 U 的算符方程，即

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t,t_0) = \hat{H}U(t,t_0), \quad U(t_0,t_0) = I. \tag{3.5.73}$$

其形式解为

$$U(t,t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}. \tag{3.5.74}$$

2. Heisenberg **表象**

由于态与算符本身都不是直接可观测的物理量，表征量子体系物理性质时总是涉及由态及算符所构成的矩阵元，当然还可引入另一种描述物理体系随时间变化的方式，即使量子体系的物理性质的时间依赖性完全归咎于算符，而态矢则不随时间改变，称这

种描述方式为 Heisenberg 表象或 Heisenberg 图景(以下简称 H 表象).

设 S 表象的态矢为$|\psi(t)\rangle_S$,满足

$$|\psi(t)\rangle_S = U(t,t_0)|\psi(t)\rangle_S, \tag{3.5.75}$$

定义 H 表象的态矢为$|\psi(t)\rangle_H$,满足

$$|\psi(t)\rangle_H = U^{-1}(t,t_0)|\psi(t)\rangle_S = |\psi(t_0)\rangle_S,$$
$$|\psi(t)\rangle_S = U(t,t_0)|\psi(t)\rangle_H, \tag{3.5.76}$$

显然,如此定义的态矢$|\psi(t)\rangle_H$不随时间改变,或者说该么正变换将任何时刻的态矢$|\psi(t)\rangle_S$变回到它的出发态$|\psi(t)\rangle_S$. 相应地算符经该么正变换则变为

$$\hat{F}_H(t) = U^{-1}(t,t_0)\hat{F}_S(t)U(t,t_0) = U^{-1}(t,t_0)\hat{F}_S(t_0)U(t,t_0), \tag{3.5.77}$$

而 $\hat{F}_H(t)$随时间的变化为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{F}_H(t) = i\hbar\left[\frac{\partial U^{-1}}{\partial t}\hat{F}_S U + U^{-1}\frac{\partial \hat{F}_S}{\partial t}U + U^{-1}\hat{F}_S\frac{\partial U}{\partial t}\right]$$
$$= -U^{-1}\hat{H}\hat{F}_S U + U^{-1}\hat{F}_S\hat{H}U$$
$$= \hat{F}_H(t)\hat{H}_H(t) - \hat{H}_H(t)\hat{F}_H(t),$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{F}_H(t) = [\hat{F}_H(t),\hat{H}_H(t)]. \tag{3.5.78}$$

这一算符随时间变化的方程称为 Heisenberg 方程,它也是量子力学的运动方程,是与 Schrödinger 方程等价的. 由于一般 $\hat{F}$ 为 $\{F_{mn}\}$矩阵,**由 Heisenberg 方程出发的量子力学形式又称为矩阵力学形式**.

若算符 $\hat{F}$ 在 S 表象中是 q,p 的函数,即有 $\hat{F}_S=\hat{F}(q,p)$,则在 H 表象中仍保持这一关系,

$$\hat{F}_H = U^{-1}\hat{F}_S U = \hat{F}_H(q_H,p_H), \tag{3.5.79}$$

其中

$$q_H(t) = U^{-1}(t,t_0)q_S(t_0)U(t,t_0),$$
$$p_H(t) = U^{-1}(t,t_0)p_S(t_0)U(t,t_0).$$

其证明是显然的，只要将 $\hat{F}_S$ 展为 q_i, p_i 的幂级数即可，特别是对易关系为

$$[q_H(t), p_H(t)] = [q_S, p_S] = i\hbar. \qquad (3.5.80)$$

因此，H 表象的态矢是在某一确定时刻 t_0 的 S 表象的态矢，而 S 表象的算符是在确定时刻 t_0 的 H 表象的算符.

S 表象的 Schrödinger 方程通常对实际计算很方便，而 H 表象的 Heisenberg 方程在形式上更类似于经典表述，Heisenberg 方程与经典正则方程很相似，只是用量子 Poisson 括弧代替经典 Poisson 括弧，明确地表现着量子和经典的对应. 事实上，由

$$\frac{\mathrm{d}\hat{F}_H}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \hat{F}_H}{\partial t} + [\hat{F}_H, \hat{H}_H], \quad \frac{\partial \hat{F}_H}{\partial t} \neq 0, \qquad (3.5.81)$$

当引入量子 Poisson 括弧形式，且对广义坐标 $\hat{q}_\sigma(\sigma = 1, 2, \cdots f)$，及

其相应的正则共厄动量 $\hat{p}_\sigma(\sigma = 1, 2, \cdots f)$ 之间采用基本对易关系，

$$[\hat{q}_\sigma, \hat{q}_{\sigma'}] = [\hat{p}_\sigma, \hat{p}_{\sigma'}] = 0; \quad [\hat{q}_\sigma, \hat{p}_{\sigma'}] = \delta_{\sigma\sigma'}, \qquad (3.5.82)$$

以此为基础则可得到包括 Heisenberg 方程在内的全部量子力学结果. 因此，正如在第二章中曾指出过的，微观世界波粒二象性描述的建立，除了将波动描述加以粒子性改造而建立的 Schrödinger 波动方程（S 表象）外，另一种则是将粒子描述（经典正则方程）加以波动性改造（将经典 Poisson 括弧以量子 Poisson 括弧代替而引入量子化的基本对易关系），这也是建立量子力学的一种途径，常将此途径称为**正则量子化形式**.

利用正则量子化的量子力学形式，易于看出 Heisenberg 方程与经典的对应，现考虑一维谐振子体系，为简单设其质量 $\mu = 1$，已知其经典运动方程为

$$\ddot{q} + \omega^2 q = 0, \quad p = \dot{q}, H = \frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2) \text{ 守恒.} \qquad (3.5.83)$$

在量子力学中，应用正则量子化，取基本对易关系 $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$，而 Heisenberg 方程为

$$\begin{cases} i\hbar\dfrac{\partial\hat{q}}{\partial t}=[\hat{q},\hat{H}]=\dfrac{1}{2}[\hat{q},\hat{p}^2]=i\hbar\hat{p}, \\ i\hbar\dfrac{\partial\hat{p}}{\partial t}=[\hat{p},\hat{H}]=\dfrac{1}{2}\omega[\hat{p},\hat{q}^2]=i\hbar\omega^2\hat{q}, \end{cases} \tag{3.5.84}$$

从而可得

$$i\hbar\frac{\partial\dot{\hat{q}}}{\partial t}=[\hat{p},\hat{H}]=-i\hbar\omega^2\hat{q},\quad \ddot{\hat{q}}+\omega^2\hat{q}=0. \tag{3.5.85}$$

其运动方程形式上与经典力学相似，不同之处在于为一算符方程.

3. 相互作用表象

在 S 表象中态矢的时间依赖性及在 H 表象中算符的时间依赖性，都是由体系的总 Hamilton 量决定的. 有许多实际问题是这样的问题，所研究的量子体系是由于其子系统间的相互作用而引起的整个体系状态的变化. 这时若将无相互作用时体系的 Hamil-

ton 量 $\hat{H}_0$（又称为自由或无微扰 Hamilton 量）与相互作用 Hamilton 量 $\hat{H}_I=\hat{V}$（又称微扰 Hamilton 量，一般它与时间有关），加以分别处理而引入一种相互作用表象. 设体系的总 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 可分为两部分，自由的 $\hat{H}^0$ 及相互作用的 $\hat{H}'$，即 $\hat{H}=\hat{H}^0+\hat{H}'$，在 S 表象下为

$$\hat{H}_S(t_0)=\hat{H}_S^0(t_0)+\hat{H}_S'(t_0),$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle_S=[\hat{H}_S^0+\hat{H}_S']|\psi(t)\rangle_S, \tag{3.5.86}$$

现引入一么正变换 $R(t,t_0)$，它将 S 表象的态矢和算符变换为一种新的态矢 $|\psi(t)\rangle_I$ 和算符 $\hat{F}_I$，即

$$\begin{cases} |\psi(t)\rangle_I=R(t,t_0)|\psi(t)\rangle_S,\quad |\psi(t)\rangle_S=R^{-1}(t,t_0)|\psi(t)\rangle_I; \\ \hat{F}_I(t)=R^{-1}(t,t_0)\hat{F}_S(t_0)R(t-t_0), \end{cases} \tag{3.5.87}$$

而么正变换 $R(t,t_0)$ 为下述方程的形式解：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}R(t,t_0)=\hat{H}_S^0(t_0)R(t,t_0),\quad R(t_0,t_0)=I,$$

$$R(t,t_0)=e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_S^0}(t-t_0),\quad R^{-1}(t,t_0)=e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_S^0}(t-t_0). \tag{3.5.88}$$

容易求得$|\psi(t)\rangle_I$及$\hat{F}_I$所满足的运动方程为

$$\begin{cases} i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle_I = \hat{H}_I'(t)|\psi(t)\rangle_I \\ \hat{H}_I'(t) = R^{-1}(t,t_0)\hat{H}_S'(t_0)R(t,t_0); \\ \dfrac{\mathrm{d}\hat{F}_I}{\mathrm{d}t} = \dfrac{\partial\hat{F}_I}{\partial t} + \dfrac{1}{i\hbar}[\hat{F}_I,\hat{H}_I^0], \\ \hat{F}_I(t) = R^{-1}(t,t_0)\hat{F}_S(t_0)R(t,t_0). \end{cases} \tag{3.5.89}$$

当量子体系用$|\psi(t)\rangle_I$及$\hat{F}_I$来描述时称之为相互作用表象或相互作用图景. 显然,在相互作用表象中态矢随时间的变化完全由相互作用$\hat{H}'$所引起,而算符与时间的依赖关系则如无相互作用时体系的自由$\hat{H}^0$决定,从而使体系与时间的关联被分别两部分:"运动学"的,包含在算符运动方程中,不依赖子相互作用;"动力学"

的,包含在态矢运动方程中,由相互作用$\hat{H}'$制约着态矢变化. 实际上,相互作用表象是介于S表象和H表象的一种中介表象,它是首先由 Dirac 所引入的.

在相互作用表象中,不同时刻的态矢间也由一个么正变换$U(t,t_0)$所联系

$$|\psi(t)\rangle_I = U(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle_I \tag{3.5.90}$$

容易求得

$$U(t,t_0) = R^{-1}(t,t_0)e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)}R(t,t_0), \tag{3.5.91}$$

具有性质

$$U(t,t) = I, \qquad U(t,t_1)U(t_1,t_0) = U(t,t_0),$$

$$U(t,t^0)^+ = U(t_0,t)$$

$$U(t,t_0)^+U(t,t_0) = U(t,t_0)U(t,t_0)^+ = I, \tag{3.5.92}$$

且满足方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t,t_0) = \hat{H}_I'U(t,t_0);$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t_0}U(t,t_0) = U(t,t_0)\hat{H}_I'. \tag{3.5.93}$$

化为积分方程形式为

$$U(t,t_0)=1+\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t'\hat{H}_I^i(t')U(t',t_0);\qquad(3.5.94)$$

$$U(t,t_0)=1+\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t'_0U(t',t_0)\hat{H}_I^i(t'_0).\qquad(3.5.95)$$

应用迭代求解法可将$U(t,t_0)$解形式表示为

$$\begin{aligned}U(t,t_0)=1&+\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t'\hat{H}_I^i(t')+\frac{1}{(i\hbar)^2}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t'\int_{t_0}^{t'}\mathrm{d}t''\hat{H}_I^i(t')\hat{H}_I^i(t'')\\&+\cdots+\frac{1}{(i\hbar)^n}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t'\int_{t_0}^{t'}\mathrm{d}t''\cdots\int_{t_0}^{t^{(n-1)'}}\mathrm{d}t^{(n)'}\hat{H}_I^i(t')\hat{H}_I^i(t'')\\&\cdots\hat{H}_I^i(t^{(n)'})+\cdots\end{aligned}\qquad(3.5.96)$$

这一表示在诸如量子散射理论等方面有着广泛的应用.

S 表象、H 表象和相互作用表象三者是等价的. 容易证明，保持恒等式

$$\begin{aligned}{}_I\langle\psi_1(t)|\hat{F}_I|\psi_2(t)\rangle_I&={}_S\langle\psi_1(t)|\hat{F}_S|\psi_2(t)\rangle_S\\&={}_H\langle\psi_1(t)|\hat{F}_H|\psi_2(t)\rangle_H.\end{aligned}\qquad(3.5.97)$$

3.5.6 粒子数表象下的线谐振子

第二章曾在 r-表象下求解了线谐振子，其 Hamilton 算符 $\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2\mu}+\frac{1}{2}\mu\omega^2q^2$，其中以 q 表示 x，得到本征值和本征态分别为

$$\begin{cases}\varphi_n(q)=N_ne^{-\frac{\alpha^2}{2}q^2}H_n(\alpha q),\\N_n=\left(\dfrac{\alpha}{\pi^{1/2}2^nn!}\right)^{1/2},\alpha=\left(\dfrac{\mu\omega}{\hbar}\right)^{1/2};\\E_n=\hbar\omega\left(n+\dfrac{1}{2}\right).\end{cases}\qquad(3.5.98)$$

现应用表象理论，选取一种粒子数表象中来处理线谐振子问题，它一方面作为应用表象理论的具体实例，另一方面为引入产生和湮灭算符、建立二次量子化和场的量子理论作必要准备.

引入新算符 $\hat{a}$ 及 $\hat{a}^+$，使其满足

$$\hat{a}=\left(\frac{\mu\omega}{2\hbar}\right)^{1/2}\left(\hat{q}+\frac{i}{\mu\omega}\hat{p}\right)=\left(\frac{\mu\omega}{2\hbar}\right)^{1/2}\left(q+\frac{i}{\mu\omega}\frac{\partial}{\partial q}\right),$$

(3.5.99)

$$\hat{a}^{+}=\left(\frac{\mu\omega}{2\hbar}\right)^{1/2}\left(\hat{q}-\frac{i}{\mu\omega}\hat{p}\right)=\left(\frac{\mu\omega}{2\hbar}\right)^{1/2}\left(q-\frac{i}{\mu\omega}\frac{\partial}{\partial q}\right),$$

(3.5.100)

但 $\hat{a}\neq\hat{a}^{+}$，即 $\hat{a}$ 不是 Hermite 算符，其逆变换为

$$\hat{q}=\left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{1/2}(\hat{a}+\hat{a}^{+}),\quad \hat{p}=\left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{1/2}(\hat{a}-\hat{a}^{+}),$$

(3.5.101)

面 $\hat{H}$ 以 $\hat{a}$ 及 $\hat{a}^{+}$ 表示为

$$\hat{H}=\hbar\omega\left(\hat{a}^{+}\hat{a}+\frac{1}{2}\right)=\hbar\omega\left(\hat{N}+\frac{1}{2}\right),\quad \hat{N}=\hat{a}^{+}\hat{a},$$

(3.5.102)

这样就使 $\hat{H}$ 的本征值问题化为 $\hat{N}$ 的本征值问题. 设 Hilbert 空间态矢 $|n\rangle$ 为 $\hat{N}$ 的某一本征态，其本征值为 n，即有

$$\hat{N}|n\rangle=n|n\rangle;\qquad \hat{H}|n\rangle=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)|n\rangle;$$

$$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right).\qquad (3.5.103)$$

注意到，由于 $\langle n|\hat{N}|n\rangle=\langle n|\hat{a}^{+}\hat{a}|n\rangle=n\langle n|n\rangle$，即 $|\hat{a}|n\rangle|^2=n||n\rangle|^2$，从而有 $n=\frac{|\hat{a}|n\rangle|^2}{||n\rangle|^2}\geqslant 0$，即 $\hat{N}$ 的本征值必正定，这恰是谐振子能量恒大于零的物理要求所决定的.

利用算符 $\hat{N}$ 的定义，容易证明

$$[\hat{N},\hat{a}]=-\hat{a};\qquad [\hat{N},\hat{a}^{m}]=-m\hat{a}^{m};$$

$$[\hat{N},\hat{a}^{+}]=\hat{a}^{+};\qquad [\hat{N},(\hat{a}^{+})^{m}]=m(\hat{a}^{+})^{m},\quad (3.5.104)$$

由此可得

$$\hat{N}\hat{a}|n\rangle=(\hat{a}\hat{N}-\hat{a}|n\rangle=(n-1)\hat{a}|n\rangle;\quad (3.5.105)$$

$$\hat{N}\hat{a}^{+}|n\rangle=(\hat{a}^{+}\hat{N}+\hat{a}^{+}|n\rangle=(n+1)\hat{a}^{+}|n\rangle,$$

(3.5.106)

这一结果表明，若$|n\rangle$为$\hat{N}$的本征态且本征值为n，则$\hat{a}|n\rangle$与$\hat{a}^+|n\rangle$也是$\hat{N}$的本征态且其本征值分别为$n-1$与$n+1$，依此类推，即可写出$\hat{N}$的一系列本征态为

$$\hat{a}|n\rangle,\hat{a}^2|n\rangle,\cdots\hat{a}^m|n\rangle;\hat{a}^+|n\rangle,(\hat{a}^+)^2|n\rangle,\cdots(\hat{a}^+)^m|n\rangle. \tag{3.5.107}$$

显然，算符$\hat{a}$的作用是将原来的状态的能量降低一个单位；而算符$\hat{a}^+$的作用则是增加一个单位，从此意义上将$\hat{a}$称为降级算符；$\hat{a}^+$称为升级算符.

若有一状态$|n\rangle$，利用降级算符$\hat{a}$作用n次后，态为$\hat{a}^n|n\rangle$，而其本征值为零，即有

$$\hat{N}\hat{a}^n|n\rangle=0, \tag{3.5.108}$$

显然此态为能量最低态、称为基态并记为$|0\rangle$，由于$n\geqslant 0$，必然要求

$$\hat{a}|0\rangle=0 \tag{3.5.109}$$

成立. 由此可知，谐振子基态($n=0$)能量$E_0=\frac{1}{2}\omega$，即为零点能.

这样我们就得出$\hat{N}$(或$\hat{H}$)的全部本征态

$$|m\rangle=(\hat{a}^+)^m|0\rangle,\qquad m=0,1,2\cdots. \tag{3.5.110}$$

但这些态仍需归一化，求得归一化常数. 设基态已归一化，即$\langle 0|0\rangle=1$，则由于

$$\begin{aligned}
\langle 0|\hat{a}\hat{a}^+|0\rangle&=\langle 0|(\hat{N}+1)|0\rangle=1;\\
\langle 0|\hat{a}^2(\hat{a}^+)^2|0\rangle&=\langle 0|\hat{a}(N+1)\hat{a}^+|0\rangle=2;\\
&\cdots\cdots\\
\langle 0|\hat{a}^n(\hat{a}^+)^n|0\rangle&=n\langle 0|\hat{a}^{n-1}(\hat{a}^+)^{(n-1)}|0\rangle\\
&=n(n-1)\langle 0|\hat{a}^{n-2}(\hat{a}^+)^{(n-2)}(\hat{a}^+)|0\rangle\\
&=n!,\qquad |(\hat{a}^+)^n|0\rangle|^2=n!,
\end{aligned} \tag{3.5.111}$$

从而算符$\hat{N}$的归一化本征态为

$$|n\rangle=\frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^+)^n|0\rangle, \tag{3.5.112}$$

正交归一条件为$\langle m|n\rangle=\delta_{mn}$，而$|n\rangle$的全体构成 Hilbert 空间正交

完备系$\{|n\rangle\}$.

由上述讨论可知,线谐振子的能量是量子化的,能级间隔为$\hbar\omega$. **若认为每分能量$\hbar\omega$的携带者为一个量子或粒子,则$|n\rangle$态可视为具有n个量子或粒子的态**,从而可将$\hat{N}$称为**粒子数算符**,而以$\{|n\rangle\}$为 Hilbert 空间正交完备系作为完备基矢的表象则称为**粒子数表象**(Fock **表象**). 变换到熟习的r-表象,谐振子本征态为

$$\langle q|n\rangle = \varphi_n(q) = N_n e^{-\frac{\alpha^2}{2}q^2} H_n(\alpha q).$$

由于算符$\hat{a}$与$\hat{a}^+$具有下述性质

$$\begin{aligned}\langle q|\hat{a}|n\rangle &= \int\langle q|\hat{a}|q'\rangle \mathrm{d}q'\langle q'|n\rangle \\ &= \sqrt{n}\langle q|n-1\rangle, \\ \hat{a}|n\rangle &= \sqrt{n}\,|n-1\rangle; \end{aligned} \tag{3.5.113}$$

$$\begin{aligned}\langle q|\hat{a}^+|n\rangle &= \int\langle q|\hat{a}^+|q'\rangle \mathrm{d}q'\langle q'|n\rangle \\ &= \sqrt{n+1}\langle q|n+1\rangle, \\ \hat{a}^+|n\rangle &= \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle, \end{aligned} \tag{3.5.114}$$

即$\hat{a}$使一个态的量子数(粒子数)减少一个,而$\hat{a}^+$使一个态的量子数增加一个,将$\hat{a}$及$\hat{a}^+$分别称为**湮灭算符**和**产生算符**.

现给出$\hat{a}$,$\hat{a}^+$与$\hat{N}$算符在粒子数表象中的矩阵表示. 由于

$$\langle n|\hat{a}|m\rangle = \sqrt{m}\,\delta_{n,m-1};$$

$$\langle n|\hat{a}^+|m\rangle = \sqrt{m+1}\,\delta_{n,m+1};$$

$$\langle n|\hat{N}|m\rangle = m\delta_{mn},$$

若将$|n\rangle$写为列矢量则为

$$|0\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\\0\\\vdots\end{pmatrix};\quad |1\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\\\vdots\end{pmatrix};\quad \cdots|n\rangle = \begin{pmatrix}0\\\vdots\\0\\1\\0\\\vdots\end{pmatrix};\quad \cdots$$

(3.5.115)

而算符 $\hat{a}$,$\hat{a}$ 及 $\hat{N}$ 的矩阵形式分别为

$$\hat{a}=\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$

$$\hat{a}^{+}=\begin{pmatrix} 0 & \cdots & \cdots & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & \cdots & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \ddots & \end{pmatrix}; \qquad (3.5.116)$$

$$\hat{N}=\begin{pmatrix} 0 & & & & 0 \\ & 1 & & & \\ & & 2 & & \\ 0 & & & 3 & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix}. \qquad (3.5.117)$$

* 3.5.7 密度矩阵

现在介绍在矩阵力学中另一种求力学量平均值(期待值)的方法,其方便之一是使波函数位相的影响尽量削弱,为此引入密度矩阵.

设考虑一个二能级体系,而其结果易于推广到多能级系统.对二能级体系,其波函数为

$$\psi=\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} |c_1|e^{i\gamma_1} \\ |c_2|e^{i\gamma_2} \end{pmatrix}, \qquad (3.5.118)$$

ψ 依赖于四个参变数 $|c_1|$、$|c_2|$、γ_1,γ_2,但由波函数的几率解释,ψ 实验上只依赖于两个参数,即相对几率 $\frac{|c_1|^2}{|c_2|^2}$ 及相对位相 $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$,而当 ψ

归一化

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1,$$

则就仅有一个位相任意性，φ 与 $\varphi e^{i\alpha}$ 表示同一个态，α 为任意实数. 为避免这种位相的任意性，可引入一个**密度算符**或称**密度矩阵** ρ，其定义为

$$\rho = \begin{pmatrix} |c_1|^2 & c_1c_2^* \\ c_2c_1^* & |c_2|^2 \end{pmatrix}, \tag{3.5.119}$$

容易证明 ρ 具有下述性质：

1° ρ 是 Hermite 算符.

2° ρ 的阵迹 $\quad \mathrm{tr}\rho = |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1.$ (3.5.120)

3° 算符 $\hat{A}$ 在 ψ 态的平均值为 $\langle A\rangle = \mathrm{tr}(\rho A).$ (3.5.121)

其证明如下：

$$\begin{aligned}\langle A\rangle &= \psi^+ A\psi = (c_1^*, c_2^*)\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \\ &= |c_1|^2A_{11} + c_1c_2^*A_{21} + c_2c_1^*A_{21} + |c_2|^2A_{22} \\ &= \mathrm{tr}\begin{pmatrix} |c_1|^2 & c_1c_2^* \\ c_2c_1^* & |c_2|^2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \\ &= \mathrm{tr}(\rho A) = \mathrm{tr}(A\rho), \end{aligned} \tag{3.5.122}$$

显然，只要给出密度矩阵 ρ，可直接由(3.5.122)求出 $\hat{A}$ 的平均值. 所以，密度矩阵起着与 ψ 相同的作用，都可通过它们来求得力学量的平均值.

4° 对 2×2 密度矩阵，可写为另一种形式：

$$\rho = \frac{1}{2}(I + \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{\sigma}) \tag{3.5.123}$$

其中 $\boldsymbol{P}(p_x, p_y, p_z)$ 中 p_x、p_y、p_z 为三个实数，满足

$$p_x = 2R_e(c_1^*c_2), p_y = 2I_m(c_1^*c_2), p_z = |c_1|^2 - |c_2|^2; \tag{3.5.124}$$

I 和 σ_x、σ_y、σ_z 为矩阵：

$$I=\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix},\sigma_x=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\sigma_y=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix},\sigma_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}.$$

(3.5.125)

5° 密度矩阵 ρ 的本征值是 0 和 1

ρ 的本征方程为

$$\begin{pmatrix}|c_1|^2&c_1c_2^*\\c_2c_1^*&|c_2|^2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}=\lambda\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix},\tag{3.5.126}$$

其可解条件为其系数行列式为零,即有

$$(|c_1|^2-\lambda)(|c_2|^2-\lambda)-c_1c_2^*c_2c_1^*=0$$

$$\lambda(\lambda-1)=0,\tag{3.5.127}$$

而 λ 的根为 0 和 1. 若 ρ 对应 $\lambda=1$ 的本征方程为

$$\rho\psi=\psi=\begin{pmatrix}c_1\\c_2\end{pmatrix},\quad\lambda=1,\tag{3.5.128}$$

则另一本征函数必与 ψ 正交,设为 ψ',可有

$$\rho\psi'=0,\quad\lambda=0.\tag{3.5.129}$$

若定义 ψ 与 ψ^+ 的矩阵张量积为

$$\psi\psi^+=\begin{pmatrix}c_1\\c_2\end{pmatrix}(c_1^*c_2^*)=\begin{pmatrix}|c_1|^2&c_1c_2^*\\c_2c_1^*&|c_2|^2\end{pmatrix}\equiv\rho\tag{3.5.130}$$

容易推广到 ψ 为任意列矩阵的情况,设

$$\psi=\begin{pmatrix}c_1\\c_2\\\vdots\\c_n\end{pmatrix}$$

则密度矩阵 ρ 则可表示为

$$\rho=\psi\psi^+=\begin{pmatrix}c_1\\c_2\\\vdots\\c_n\end{pmatrix}(c_1^*c_2^*\cdots c_n^*)\equiv\begin{pmatrix}|c_1|^2&c_1c_2^*&\cdots&c_1c_n^*\\c_2c_1^*&|c_2|^2&\cdots&c_2c_n^*\\\cdots&\cdots&\cdots&\cdots\\c_nc_1^*&c_nc_2^*&\cdots&|c_n|^2\end{pmatrix}$$

(3.5.131)

(3.5.131)式给出 ρ 的一般表示式.

6° 在量子力学中，把可以用确定态矢描述的系统状态称为纯态，对于纯态满足

$$\rho^2 = \rho. \tag{3.5.132}$$

这不难由 2×2 的情况看出：

$$\rho^2 = \begin{pmatrix} |c_2|^2 & c_2c_1^* \\ c_1c_2^* & |c_2|^2 \end{pmatrix}^* \begin{pmatrix} |c_2|^2 & c_1c_2^* \\ c_2c_1^* & |c_2|^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |c_1|^2 & c_1c_2^* \\ c_2c_1^* & |c_2|^2 \end{pmatrix} = \rho$$

也可由(3.5.123)式得出：

$$\rho^2 = \frac{1}{2}(I + \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{\sigma})\frac{1}{2}(I + \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{\sigma})$$

$$= \frac{1}{4}[I + 2\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{p}^2] = \frac{1}{2}(I + \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{\sigma}) = \rho.$$

同理可证明对 $n\times n$ 情况下，(3.5.132)式仍成立.

7° ρ 随时间变化的演化方程为

$$i\hbar\dot{\rho} = i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t} = [H,\rho]. \tag{3.5.133}$$

由 ψ 所满足的 Schrödinger 方程可得

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\psi\psi^+) = \frac{\partial\psi}{\partial t}\psi^+ + \psi\frac{\partial\psi^+}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}H\psi\psi^+ - \frac{1}{i\hbar}\psi\psi^+ H,$$

$$\frac{1}{i\hbar}\frac{\partial\rho}{\partial t} = H\rho - \rho H = [H,\rho].$$

8° 对 2×2 情况可证

$$\boldsymbol{p} = \langle\boldsymbol{\sigma}\rangle = \mathrm{tr}(\rho\boldsymbol{\sigma}) = \mathrm{tr}(\boldsymbol{\sigma}\rho), \tag{3.5.134}$$

$$\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{\sigma}\psi = \psi, \tag{3.5.135}$$

$\boldsymbol{p}$ 的物理意义是一个态 ψ 的极化矢量，它指向 $\boldsymbol{\sigma}$ 的方向. 这易于从下述考虑得到，取 σ_x 在态 ψ 的平均值，则有

$$\langle\sigma_x\rangle = \mathrm{tr}(\rho\sigma_x) = \frac{1}{2}\mathrm{tr}\sigma_x + \frac{1}{2}\boldsymbol{p}\cdot\mathrm{tr}(\boldsymbol{\sigma},\sigma_x) = \frac{1}{2}p_x\mathrm{tr}(\sigma_x^2),$$

但 $\sigma_x^2 = I$，则 $\langle\sigma_x\rangle = P_x$. 同理可得 $\langle\sigma_y\rangle = p_y$，$\langle\sigma_z\rangle = p_z$，即有(3.5.134)式的结果. 又由(3.5.123)式和(3.5.128)式可得(3.5.135)式.

值得指出的是，密度矩阵 ρ 不仅仅是求力学量平均值的一种方便处理方法，更重要的是在处理混合态的情况中显示出比态矢更大的优越性. 在量子统计中我们经常要处理的体系称为系综，由纯态组成的系综称为纯粹系综，满足(3.5.132)式给出的 $\rho^2=\rho$ 的条件，该条件已经做为纯态或纯粹系综的判据. 而将不满足(3.5.132)式条件的混合态系综称为混合系综，但应用 ρ 的其它性质仍具有优势性，这可由下述考虑得知.

我们已知，Hermite 算符 $\hat{B}$ 的本征态$\{|u_k\rangle\}$构成一完备正交集，若体系恰处在算符 $\hat{B}$ 的本征态$|u_k\rangle$时，对该系统测量力学量 B，则每次测量均能给出确定值，即 $\hat{B}$ 在$|u_k\rangle$态的本征值；若对该系统测量另一个力学量 $\hat{A}$，则每次测量的结果未必为确定值，而给出 $\hat{A}$ 的期待值

$$\langle A\rangle = \langle u_k|A|u_k\rangle. \tag{3.5.136}$$

现若系统不处于某个本征态$|u_k\rangle$，而是处于某个态$|\psi\rangle$，则可将态$|\psi\rangle$在$|u_k\rangle$表象中展开

$$|\psi\rangle = \sum_k c_k e^{i\omega_k t}|u_k\rangle, \tag{3.5.137}$$

而$|c_k|^2$表示态矢$|\psi\rangle$处在本征态$|u_k\rangle$的几率，对该系统测量 A 的期待值则为

$$\langle\psi|A|\psi\rangle = \sum_k\sum_{k'} c_{k'}^* c_k \langle u_{k'}|A|u_k\rangle e^{i(\omega_{k'}-\omega_k)t}. \tag{3.5.138}$$

因此，即使系统的状态完全确定，对该系统测量某个力学量，一般而言只能给出系统的平均值，这是由量子系统本身固有的特性所决定的.

但一般而言，我们未必有足够的信息来确定一个系统处于某特定状态$|\psi\rangle$. 例如有两组谐振子，在 $t=t_0$ 时分别处于态$|\psi_a\rangle$和$|\psi_b\rangle$，并设两组谐振子数目分别为 N_a 和 N_b，且假定两组中的粒子彼此不发生相互作用，这时，对这两组粒子混合而成的系统测量某力学是 A，则其期待值应为

$$\langle A\rangle = P_a\langle\psi_a|A|\psi_a\rangle + P_b\langle\psi_b|A|\psi_b\rangle, \tag{3.5.139}$$

其中 $P_i=\frac{N_i}{N_a+N_b}$ 为每个振子用态矢 $|\psi_i\rangle$ 表征的几率. 因此一个系统用一个以上的态函数来描述，即为混态时，算符的期待值则为

$$\langle A\rangle=\sum_n P_n\langle\psi_n|A|\psi_n\rangle, \tag{3.5.140}$$

其中 P_n 为系统由波函数 $|\psi_n\rangle$ 描述的几率，而这些态函数可以是也可以不是正交的. 若对该系统进行足够多次的测量，P_n 便可以确定，但一般而言，测量是不可能充分的，从而有必要采用概率统计理论来计算这一几率分布 P_n.

几率 P_n 与已讨论过的量子几率 $|c_k|^2$ 不同，$|c_k|^2$ 表示态按本征态分布的特征，这时系统被认为处于确定态 $|\psi\rangle$，它按 $|c_k|^2$ 几率分布在本征态 $|u_k\rangle$ 上，这一几率的出现并非来源于我们缺乏对系

统的了解，而纯由量子理论所固有，且是无法消除的；几率 P_n 则是由于我们缺乏关于系统可能出现状态的足够信息，从而该平均是在经典物理意义上的统计平均，原则上该平均可通过足够多的测量而消除，但实际上一般又做不到. 所以对这样的量子系统的期待值应求这样两类性质不同的平均，其中 $\langle\psi_n|A|\psi_n\rangle$ 是量子力学固有的统计平均，而 $\sum_n P_n\langle\rangle$ 则是经典统计平均，我们称这种无法用某确定态矢描述的量子态为混合态，它是可能的量子态加权的混合，而将混合态系统称为混合系综. 显然，密度矩阵 ρ 统一地描述了量子系统中这两类性质不同的统计平均.

利用恒等算符 $\sum_k|u_k\rangle\langle u_k|=I$，可将(3.5.140)式写为

$$\begin{aligned}\langle A\rangle&=\sum_{n,k}P_n\langle\psi_n|A|u_k\rangle\langle u_k|\psi_n\rangle\\&=\sum_{n,k}P_n\langle u_k|\psi_k\rangle\langle\psi_n|A|u_k\rangle\\&=\sum_k\langle u_k|\rho A|u_k\rangle.\end{aligned}\tag{3.5.141}$$

$$\rho \equiv \sum_n P_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| \qquad (3.5.142)$$

即为系统的密度算符. 因此，由(3.5.141)式给出，任何力学量 A 的期待值是乘积矩阵算符 ρA 在 $|u_k\rangle$ 表象中对角矩阵元 $(\rho A)_{kk}$ 之和，即矩阵 ρA 的迹

$$\langle A\rangle = \mathrm{tr}(\rho A). \qquad (3.5.143)$$

ρ 包含了有关此系统的物理上有意义的信息，求解量子力学的问题简化为求出系统密度矩阵的问题.

当态矢 $|\psi\rangle$ 可按(3.5.137)式展开时，(3.5.142)式可写为

$$\rho = \sum_{n,k,l} P_n c_{nk} c_{nl}^* |u_k\rangle\langle u_l| e^{-i(\omega_k-\omega_l)t}, \qquad (3.5.144)$$

而 ρ 在 $\{|u_k\rangle\}$ 表象中的矩阵元 ρ_{mj} 为

$$\rho_{mj} = \langle u_m|\rho|u_j\rangle = \sum_n P_n c_{nm} c_{nj}^* e^{i(\omega_m-\omega_j)t}, \qquad (3.5.145)$$

其中对角元 ρ_{jj} 为

$$\rho_{jj} = \sum_n P_n |c_{nj}|^2. \qquad (3.5.146)$$

ρ_{jj} 代表系统处于本征态 $|u_j\rangle$ 的几率. 显然，P_n 代表在态 $|\psi_n\rangle$ 找到系统的几率，而态 $|\psi_n\rangle$ 处于 $|u_j\rangle$ 的几率为 $|c_{nj}|^2$，乘积 $P_n \cdot |c_{nj}|^2$ 则是系统处于 $|\psi_n\rangle$ 态和本征态 $|u_j\rangle$ 的几率，因此系统处于本征态 $|u_j\rangle$ 的总几率则应对所有可能的 n 求和，即 $\sum_n P_n |c_{nj}|^2$. 当然，若体系处于纯态 $|\psi_n\rangle$，这时 $P_n=1$，从而 $\rho_{jj}=|c_j|^2$.

若系统是由两个子系统 R 和 T 构成，设总系统的密度矩阵为 ρ，子系统 T 的密度矩阵为 ρ_T，则定义：

$$\rho_T = \mathrm{Tr}_R \rho = \sum_R \langle u_k|\rho|u_k\rangle, \qquad (3.5.147)$$

其中 $\{|u_R\rangle\}$ 为子系统 R 的某完备矢量集，称 ρ_T 为**约化密度矩阵**. ρ_T 中虽不再含子系统 R 中的任何算符，但它仍是仅依赖系统 T 的算符，而子系统 T 中任意力学量的期待值为

$$\langle A\rangle = \mathrm{Tr}\rho_T A. \qquad (3.5.147)$$

约化密度矩阵在研究光场与原子体系相互作用时尤其有用.

注意到，对纯态有(3.5.132)式，$\rho^2=\rho$，$\mathrm{Tr}(\rho)=1$；而对混合态则有 $\mathrm{Tr}(\rho^2)<1$. 此外，由(3.5.133)式可知，当系统具有连续的本征态时，态矢$|\psi_n\rangle$展开为：

$$|\psi_n\rangle=\int \mathrm{d}k c(k)|u(k)\rangle,\qquad \langle u(k')|u(k)\rangle=\delta(k'-k)$$

其中能量本征态是矢量 k 的函数. 对子纯态有

$$\rho=|\psi\rangle\langle\psi|,$$

$$\rho(k,k')=\rho_{k,k'}=\langle u(k)|\rho|u(k')\rangle=c(k')c^*(k')$$

对角元 $\rho(k)$代表几率密度，而相应于 $\mathrm{Tr}\rho=1$ 有

$$\int \mathrm{d}k\rho(k)=1. \tag{3.5.148}$$

当系统具有分立本征态系时，则有

$$[H,\rho]_{ij}=\sum_l[H_{il}\rho_{lj}-\rho_{il}H_{lj}]. \tag{3.5.149}$$

对连续本征态集为

$$[H,\rho]_{kk'}=\int \mathrm{d}k''[H_{kk'}\rho(k'',k')-\rho(k,k')H_{k''k'}] \tag{3.5.156}$$

而任意力学是 A 的期待值则为

$$\langle A\rangle=\mathrm{Tr}(\rho A)=\int \mathrm{d}k\int \mathrm{d}k'\rho(k,k')A_{k',k} \tag{3.5.151}$$

$$A_{k',k}=\langle u(k')|A|u(k)\rangle. \tag{3.5.152}$$

* 3.6 量子力学的形式体系

基于上述量子力学原理和量子化途径的讨论，可以对量子力学的基本原理及其数学基础给予概括，建立量子力学的形式体系，又常称为量子力学的公理形式，Dirac，Von-Neumann 等人对此作过深入的讨论，这里简单介绍其理论结构的基本框架，以利于更深刻的理解量子力学基本原理.

* 3.6.1 数学基础，Hilbert 空间

1. Hilbert 空间及 H 空间中的矢量

一个 Hilbert 空间 **H** 是被称为矢量的 $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle, \cdots$ 元素的集合，具有下述性质：

① 空间 **H** 是一个具有复系数(如 λ, μ)的线性矢量空间，满足：1)对任何两矢量可确定加法得到另一矢量，且满足交换律和结合律，即

$$|a\rangle + |b\rangle = |b\rangle + |a\rangle;$$
$$(|a\rangle + |b\rangle) + |c\rangle = |a\rangle + (|b\rangle + |c\rangle). \quad (3.6.1)$$

2)存在一个零矢量 $|0\rangle$，满足 $|a\rangle + |0\rangle = |a\rangle$. 3)在 $\mathscr{H}$ 空间中每一矢量 $|a\rangle$，都存在一矢量 $|-a\rangle$，使得 $|a\rangle + |-a\rangle = |0\rangle$. 对任何复

数 λ 及 μ，则有

$$\lambda(|a\rangle + |b\rangle) = \lambda|a\rangle + \lambda|b\rangle; \quad (\lambda + \mu)|a\rangle = \lambda|a\rangle + \mu|a\rangle; \quad (3.6.2)$$

$$\lambda\mu|a\rangle = \lambda(\mu|a\rangle); \qquad I|a\rangle = |a\rangle. \quad (3.6.3)$$

② 在 **H** 内存在矢量的标积或内积，记为

$$\langle a|b\rangle \equiv (|a\rangle, |b\rangle). \quad (3.6.4)$$

它是一个复数. 内积满足

$$\langle a|\lambda|b\rangle = \lambda\langle a|b\rangle; \quad \langle a|(|b\rangle + |c\rangle)\rangle = \langle a|b\rangle + \langle a|c\rangle;$$
$$\langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle^*; \quad (\lambda\langle a|)|b\rangle = \lambda^*\langle a|b\rangle. \quad (3.6.5)$$

若定义矢量的模为 $\| |f\rangle \| = \sqrt{\langle f|f\rangle}$，则容易证明下述 Schwarz **不等式**：

$$\| |f\rangle \| \cdot \| |g\rangle \| \geqslant |\langle f|g\rangle|, \quad (3.6.6)$$

且仅当 $|f\rangle = \lambda|g\rangle$ 时不等式取等号.

③空间 **H** 是可分空间，即在 **H** 中存在一序列 $|f_n\rangle$，它具有下述性质：对 **H** 中任一 $|f\rangle$ 和任意 $\varepsilon > 0$，至少总存在序列中的一个 $|f_n\rangle$ 使得满足

$$\| |f\rangle - |f_n\rangle \| < \varepsilon, \quad (3.6.7)$$

又称 **H** 具有紧缀性.

(4)空间 **H** 是完备空间,即任一具有性质

$$\lim_{n,m\to\infty} \| |f_n\rangle - |f_m\rangle \| = 0, \tag{3.6.8}$$

的序列$|f_n\rangle$(称之为 Cauchy 序列),确定一个惟一的极限$|f\rangle$,$|f\rangle$在 **H** 中且使得$\lim_{n\to\infty} \| |f\rangle - |f_n\rangle \| = 0$.

实际上,当矢量空间是有限维时,性质③,④是多余的,由于性质①,②就已足够了,但对无穷维矢量空间,③与④是必需的,而在量子力学中通常是无穷维空间.

定义:若两矢量$|f\rangle$和$|g\rangle$满足$\langle f|g\rangle = 0$,称为$|f\rangle$与$|g\rangle$正交.一个矢量集$\{|f_n\rangle\}$若满足$\langle f_n|f_m\rangle = \delta_{nm}$,则称为正交归一系.若对在 **H** 中的每一$|f\rangle$具有

$$|f\rangle = \sum_n \alpha_n |f_n\rangle, \quad \langle f_m|f\rangle = \sum_n \alpha_n \langle f_m|f_n\rangle = \alpha_m;$$

$$|f\rangle = \sum_n |f_n\rangle\langle f_n|f\rangle, \quad \sum_n |f_n\rangle\langle f_n| = I, \tag{3.6.9}$$

称$\{|f_n\rangle\}$为 **H** 的正交归一完备系,其中$\alpha_n = \langle f_n|f\rangle$为复数,并称为$|f\rangle$的表示(表象).若$\alpha_n$为无穷多个,**H** 为无穷维空间.

2. Hilbert 空间中的算子(符)

Hilbert 空间中的一个线性算符$\hat{A}$,定义为对 **H** 空间自身或其子集的一种映射,使得满足

$$\hat{A}(\alpha|f\rangle + \beta|g\rangle) = \alpha\hat{A}|f\rangle + \beta\hat{A}|g\rangle. \tag{3.6.10}$$

若对 **H** 空间中所有$|f\rangle$,具有常量c使得

$$\| \hat{A}|f\rangle \| \leqslant c \| |f\rangle \|, \tag{3.6.11}$$

称$\hat{A}$为有界线性算符.若$|f_n\rangle \to |f\rangle$,则$\hat{A}|f_n\rangle \to \hat{A}|f\rangle$,在此意义下有界线性算符是连续映射.若对 **H** 空间中所有$|f\rangle$有$\hat{A}|f\rangle = \hat{B}|f\rangle$,则称$\hat{A} = \hat{B}$.还可定义:若对 **H** 中所有$|f\rangle$有$I|f\rangle = |f\rangle$,$I$称为单位算符;$0|f\rangle = |0\rangle$,0 称为零算符;$(\hat{A}+\hat{B})|f\rangle = \hat{A}|f\rangle + \hat{B}|f\rangle$,称$\hat{A}+\hat{B}$为算符$\hat{A}$与$\hat{B}$之和;$\hat{A}\hat{B}|f\rangle = \hat{A}(\hat{B}|f\rangle)$,称$\hat{A}\hat{B}$为算符$\hat{A}$与$\hat{B}$之积,且一般$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$;称$[\hat{A},\hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$为算符$\hat{A}$

和 $\hat{B}$ 的对易关系或对易子. 若 $AA^{-1}=A^{-1}A=I$，称 $\hat{A}^{-1}$ 为 $\hat{A}$ 的逆算符. 由于 $\hat{A}^{-1}|A'\rangle=\frac{1}{A'}|A'\rangle$，若任一 A' 皆为零，$\hat{A}$ 的逆算符不存在.

一个有界线性算符 $\hat{A}$ 的伴随(Hermite 共厄)算符 $\hat{A}^+$，定义为对 **H** 中所有 $|f\rangle$ 与 $|g\rangle$ 满足

$$\langle g|\hat{A}|f\rangle = \langle f|\hat{A}^+|g\rangle^*, \qquad (3.6.12)$$

其中 * 号为复共厄. 伴随算符 $\hat{A}^+$ 具有下述性质：$(\alpha\hat{A})^+=\alpha^*\hat{A}^+$；$(\hat{A}+\hat{B})^+=\hat{A}^++\hat{B}^+$；$(\hat{A}\hat{B})^+=\hat{B}^+\hat{A}^+$；$(\hat{A}^+)^+=\hat{A}$.

算符 $\hat{A}$ 若与伴随算符 $\hat{A}^+$ 相等，即 $\hat{A}=\hat{A}^+$，$\hat{A}$ 称为 Hermite 算符，对 Hermite 算符有

$$\langle f|\hat{A}|f\rangle = \langle f|\hat{A}^+|f\rangle^* = \langle f|\hat{A}|f\rangle^* = \text{real(实数)}. \qquad (3.6.13)$$

3. H 空间中算符的本征矢与本征值

若 $\hat{A}$ 为算符且存在一矢量 $|A'\rangle\neq 0$，使得满足

$$\hat{A}|A'\rangle = A'|A'\rangle, \qquad (3.6.14)$$

其中 A' 为一复数，则称 $|A'\rangle$ 为相应于**本征值** A' 的**本征矢**. 对 Hermite 算符则有下述性质：①Hermite 算符的本征值是实数. ②若 $|A'\rangle$ 与 $|A''\rangle$ 为 Hermite 算符 $\hat{A}$ 的两个本征矢，且 $A'\neq A''$，则有 $\langle A'|A''\rangle=0$. ③一个有界 Hermite 算符的本征矢归一化后形成一个可数的完备正交系，相应地其本征值形成一分立集(谱).

任一矢量 $|\psi\rangle$ 可写为

$$|\psi\rangle = \sum_{A'}|A'\rangle\langle A'|\psi\rangle, \quad \langle A'|A''\rangle = \delta_{A'A''}. \qquad (3.6.15)$$

两矢量的标积为 $\langle\Phi|\psi\rangle = \sum_{A'}\langle\Phi|A'\rangle\langle A'|\psi\rangle$，可得一有用的公式，单位算符 $I = \sum_{A'}|A'\rangle\langle A'|$，则

$$|\psi\rangle = I|\psi\rangle = \sum_{A'}|A'\rangle\langle A'|\psi\rangle;$$

$$\langle\Phi|\psi\rangle = \langle\Phi|I|\psi\rangle = \sum_{A'}\langle\Phi|A'\rangle\langle A'|\psi\rangle. \qquad (3.6.16)$$

现在，每一组可平方求和的函数$\langle A'|\psi\rangle$，可作为$\mathscr{H}$空间中矢量$|\psi\rangle$的表示，它实际上是抽象$\mathscr{H}$空间映射到算符$\hat{A}$的平方可求和函数谱空间，并称之为A—表象. 算符$\hat{B}$作用到$|\psi\rangle$可表示为

$$\langle A'|\hat{B}|\psi\rangle = \sum_{A''}\langle A'|\hat{B}|A''\rangle\langle A''|\psi\rangle. \qquad (3.6.17)$$

在A—表象下，一矢量$|\psi\rangle$以复数集$\langle A'|\psi\rangle$表示，它可排列成一个行矢量；算符$\hat{B}$则以复数集$\langle A'|\hat{B}|A''\rangle$表示，它可排列成一矩阵，可记为

$$|\psi\rangle = \{\langle A'|\psi\rangle\} = \begin{Bmatrix} \langle A_1|\psi\rangle \\ \langle A_2|\psi\rangle \\ \vdots \\ \langle A_n|\psi\rangle \\ \vdots \end{Bmatrix};$$

$$\hat{B} = \{\langle A'|\hat{B}|A''\rangle\} = \begin{pmatrix} \langle A_1|\hat{B}|A_1\rangle & \langle A_1|\hat{B}|A_2\rangle & \cdots \\ \langle A_2|\hat{B}|A_1\rangle & \langle A_2|\hat{B}|A_2\rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}. \qquad (3.6.18)$$

注意到，在A-表象下算符$\hat{A}$是对角矩阵，即有

$$\langle A'|\hat{A}|A''\rangle = A'\delta_{A'A''}. \qquad (3.6.19)$$

为方便也可将算符写为

$$\hat{B} = I\hat{B}I = \sum_{A'}\sum_{A''}|A'\rangle\langle A'|\hat{B}|A''\rangle\langle A''|. \qquad (3.6.20)$$

表象的选取等效构成Hilbert空间的坐标系的选择. 从A—表象到B—表象的变换利用变换函数$\langle A'|B'\rangle$，由于

$$I = \sum_{A'}|A'\rangle\langle A'| = \sum_{B'}|B'\rangle\langle B'| = \cdots, \qquad (3.6.21)$$

则有

$$\langle B'|\psi\rangle = \sum_{A'}|B'|A'\rangle\langle A'|\psi\rangle, \quad \langle A'|\psi\rangle = \sum_{B'}|A'|B'\rangle\langle B'|\psi\rangle,$$
$$\langle B|\hat{C}|B''\rangle = \sum_{A'}\sum_{A''}\langle B'|A'\rangle\langle A'|\hat{C}|A''\rangle\langle A''|B''\rangle. \qquad (3.6.22)$$

而两算符的乘积具有矩阵元

$$\langle A|\hat{B}\hat{C}|A''\rangle = \sum_{A'''}\langle A'|\hat{B}|A'''\rangle\langle A'''|\hat{C}|A''\rangle. \quad (3.6.23)$$

它恰是矩阵乘法.

容易推广到本征值为连续谱及即有分立又有连续谱的情况，这时有

$$|\psi\rangle = \int|A'\rangle\langle A'|\psi\rangle\mathrm{d}A', \quad \langle A'|A''\rangle = \delta(A'-A''), \quad (3.6.24)$$

$$\langle\psi|\Phi\rangle = \int\langle\psi|A'\rangle\langle A'|\Phi\rangle\mathrm{d}A' = \int\psi^*(A')\Phi(A')\mathrm{d}A', \quad (3.6.25)$$

$$|\psi\rangle = \sum_{A'}|A'\rangle\langle A'|\psi\rangle + \int|A'\rangle\langle A'|\psi\rangle\mathrm{d}A'. \quad (3.6.26)$$

4. H 空间中的么正变换

一个算符 U 若满足 $U^{\dagger}=U^{-1}$，称为么正变换算符. 在么正变换下矢量与算符的变换若为

$$|A'\rangle_{\mathrm{new}} = U|A'\rangle_{\mathrm{old}}, \quad \hat{A}_{\mathrm{new}} = U\hat{A}_{\mathrm{old}}U^{-}, \quad (3.6.27)$$

则有

$${}_{\mathrm{new}}\langle B'|A'\rangle_{\mathrm{new}} = {}_{\mathrm{old}}\langle B'|U^{+}U|A'\rangle_{\mathrm{old}} = {}_{\mathrm{old}}\langle B'|A'\rangle_{\mathrm{old}}, \quad (3.6.28)$$

即在么正变换下矢量标积具有不变性；且算符本征值相同，即

$$\hat{A}_{\mathrm{new}}|A'\rangle_{\mathrm{new}} = U\hat{A}_{\mathrm{old}}U^{+}U|A'\rangle_{\mathrm{old}} = A'|A'\rangle_{\mathrm{new}}. \quad (3.6.29)$$

若

$$\hat{C}_{\mathrm{old}} = \hat{A}_{\mathrm{old}}\hat{B}_{\mathrm{old}}, \qquad \hat{D}_{\mathrm{old}} = \hat{A}_{\mathrm{old}} + \hat{B}_{\mathrm{old}},$$

则容易证明

$$\hat{C}_{\mathrm{new}} = \hat{A}_{\mathrm{new}}\hat{B}_{\mathrm{new}}, \quad \hat{D}_{\mathrm{new}} = \hat{A}_{\mathrm{new}} + \hat{B}_{\mathrm{new}}, \quad (3.6.30)$$

且可推广到所有算符的代数关系在么正变换下保持不变.

5. H 空间和直乘空间

常将由若干子空间直乘而张成的 Hilbert 空间来作为 H 空间，最简单的例子如对核子，包括质子和中子，通常将其作为电荷(同位旋)空间中同一粒子的两种状态，即

$$|p\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_{\text{charge}},\quad |n\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_{\text{charge}},\tag{3.6.31}$$

这些矢量张成两维电荷空间. 若考虑核子的自旋($S=1/2, S_z=\pm 1/2$，在自旋一章中详加讨论)，并令自旋向上与自旋向下的两态矢

$$|\uparrow\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_{\text{spin}},\quad |\downarrow\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_{\text{spin}},\tag{3.6.32}$$

张成核子的自旋空间. 作为电荷空间与自旋空间的直乘张为 4 维空间，其矢量为

$$|p\uparrow\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_c\times\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_s=\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix};\ |p\downarrow\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_c\times\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_s=\begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix};\tag{3.6.33}$$

$$|n\uparrow\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_c\times\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_s=\begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix};\ |n\downarrow\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_c\times\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_s=\begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}.\tag{3.6..34}$$

该直乘所张成的空间足以适应描述核子的自旋与电荷这两种属性. 若还需要适应描述其它的属性，空间还可进一步扩展为更多子空间的直乘.

*3.6.2 量子力学的公理表述

在表述量子力学公理化形式之前，首先给出物理性质量与数学客体的对应性：

① 物理体系的状态对应于 Hilbert 空间 **H** 中的矢量，这意味着 $|\psi\rangle$ 与 $\lambda|\psi\rangle$ 表示同一状态，并一般假定态矢可归一化为 1.

② 物理体系的可观测力学量对应子 **H** 空间中的可观测算符，它是 Hermite 算符，其本征矢构成一完备基矢组，**H** 中的任一矢量可由完备基矢组展开.

现在我们概括**量子力学的基本物理公理**：

① 一个可观测力学量的任一测量结果，仅可能是其相应力学量算符本征值中的一个. 作为测量的一个结果，体系本身将处于由相应本征矢表示的状态之一.

② 若已知一体系处于 $|A'\rangle$ 态，则测量 $\hat{B}$ 的本征值为 B' 的几率为

$$W(A',B') = |\langle A'|B'\rangle|^2, \tag{3.6.35}$$

若 $\hat{B}$ 具有连续本征值谱，则 $\hat{B}$ 具有 $B' \to B'+\mathrm{d}B'$ 区域值的几率为 $|\langle A'|B'\rangle|^2\mathrm{d}B'$.

③ 若相应于经典力学量 A 和 B 的算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$，满足下述对易关系：

$$[\hat{A},\hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = i\hbar\{\hat{A},\hat{B}\}_{QP}, \tag{3.6.36}$$

其中 $\{\hat{A},\hat{B}\}_{QP}$ 为量子 Poisson 括号，其相应的经典 Poisson 括号为

$$\{A,B\} = \sum_i \left\{\frac{\partial A}{\partial q_i}\frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i}\frac{\partial B}{\partial q_i}\right\}, \tag{3.6.37}$$

q_i 及 p_i 为体系的经典坐标与动量，容易证明有

$$[\hat{q}_i,\hat{q}_j] = [\hat{p}_i,\hat{p}_j] = 0, \qquad [\hat{q}_i,\hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}I. \tag{3.6.38}$$

若定义一可观测量 $\hat{A}$ 的期待值(平均值)$\langle A\rangle$ 及测不准值 ΔA：

$$\langle A\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle, \qquad \Delta A = \langle(A - I\langle A\rangle)^2\rangle^{1/2}, \tag{3.6.39}$$

则有

$$\langle\Delta A^2\rangle\langle\Delta B^2\rangle \geqslant -\frac{1}{4}\langle[\hat{A},\hat{B}]\rangle^2, \tag{3.6.40}$$

应用于 p_i, q_j 可得 $\Delta p_i \Delta q_j \geqslant \frac{\hbar}{2}\delta_{ij}$，即为 Heisenberg 测不准关系.

④ 若体系在 t_0 时刻及 t 时刻的状态为 $|\psi_{t_0}\rangle$ 及 $|\psi_t\rangle$，则两态可由一么正变换取联系

$$|\psi_t\rangle = U(t-t_0)|\psi_{t_0}\rangle, \quad U(t-t_0) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)} \tag{3.6.41}$$

其中 $\hat{H}$ 为体系的 Hamilton 算符. 令 $t-t_0=\mathrm{d}t$，$|\psi_{t_0+\mathrm{d}t}\rangle - |\psi_{t_0}\rangle = \mathrm{d}|\psi\rangle$，$U(\mathrm{d}t)=1-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\mathrm{d}t$，则有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle \tag{3.6.42}$$

此即 Schrödinger 方程. 这是体系动力学一系列等效表述途径之一，即态矢是时间相关的而观测量算符是时间无关的，即为 Schrödinger 表象.

另一种等效动力学的表述形式即为 Heisenberg 表象，它是取

态矢是时间无关的而观测量算符是时间相关的，为实现这一途径，令 $U=U(t-t_0)$，且使其满足

$$|\psi_t\rangle_H = U^{-1}|\psi_t\rangle_S = U^{-1}U|\psi_{t_0}\rangle_S = |\psi_{t_0}\rangle_S;$$

$$\hat{A}_H(t) = U_t^{-1}\hat{A}_S U_t, \tag{3.6.43}$$

角标 S 及 H 分别表示 Schrödinger 表象和 Heisenberg 表象. 显然 $|\psi_t\rangle_H = |\psi_{t_0}\rangle_S$ 为一固定矢量，算符

$$\hat{A}_H(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}\hat{A}_S e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}, \tag{3.6.44}$$

是时间相关的，且满足算符方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_H = [\hat{A}_H, \hat{H}] = \hat{A}_H\hat{H} - \hat{H}\hat{A}_H, \tag{3.6.45}$$

此即 Heisenberg 算符(运动)方程. 显然，当算符 $\hat{A}$ 与 $\hat{H}$ 对易，$\hat{A}$ 为运动积分.

基于这些公理可以建立起全部量子力学的理论框架.

* 3.6.3 Schwinger 原理和 Lagrange 形式的量子化

以上介绍了量子力学不同表象下的不同形式，但其所反映的

物理内容是等价的，有时将这些不同形式又称之为经量子化而构造量子力学的理论. 除 S 表象、H 表象等形式外，尚有其它的等效形式，如在相对论性量子力学、量子场论中应用方便的 Schwinger 形式的量子理论及 Feynmann 路经积分量子化形式，它们都是以 Lagrange 量形式量子化的方法，这是因为 Lagrange 量具有相对论性协变性.

1. Schwinger（量子作用量）原理

若以 $\hat{q}$ 表示体系可同时确定的全部广义坐标，本征值为 q 的本征态为 $|q\rangle$，则在 H 表象下（略去 H 脚标），算符 $\hat{q}(t)$ 与时间有关，其本征态为 $|qt\rangle$，本征值为 $q(t)$，皆与时间 t 有关. 在数学上当对 q 与 t 作变分时，导致对 $|qt\rangle$ 的变分，从而又导致对不同时刻 $\hat{q}(t)$ 的本征态的内积（几率振幅或以后要讲到的跃迁振幅）$\langle q't_2|qt_1\rangle$ 的变分. 引入一个作用量算符 $\hat{S}_{21}$，$\delta\hat{S}_{21}$ 为其变分算符，使

$\delta\hat{S}_{21}$ 满足

$$\delta\langle q't_2|qt_1\rangle \equiv \frac{i}{\hbar}\langle q't_2|\delta\hat{S}_{21}|qt_1\rangle, \tag{3.6.46}$$

具有性质

$$\begin{aligned} &\delta\hat{S}_{31} = \delta\hat{S}_{32} + \delta\hat{S}_{21}; \qquad \delta\hat{S}_{11} = 0; \\ &\delta\hat{S}_{12} = -\delta\hat{S}_{21}; \qquad \delta\hat{S}_{21}^{+} = \delta\hat{S}_{21}. \end{aligned} \tag{3.6.47}$$

这是由于

$$\begin{aligned} \delta\langle q't_3|qt_1\rangle &= \delta\int\langle q't_3|q''t_2\rangle dq''\langle q''t_2|qt_1\rangle \\ &= \int(\delta\langle q't_3|q''t_2\rangle)(dq''\langle q''t_2|qt_1\rangle \\ &\quad + \int\langle q't_3|q''t_2\rangle dq''(\delta\langle q''t_2|qt_1\rangle) \\ &= \frac{i}{\hbar}\int(\langle q't_3|\delta\hat{S}_{32}|q''t_2\rangle dq''\langle q''t_2|qt_1\rangle \\ &\quad + \frac{i}{\hbar}\int(\langle q't_3|q''t_2\rangle dq''\langle q''t_2|\delta\hat{S}_2|qt_1\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar}\langle q't_3|(\delta\hat{S}_{32} + \delta\hat{S}_{21})|qt_1\rangle \end{aligned}$$

$$= \frac{i}{\hbar}\langle q't_3|\delta\hat{S}_{31}|qt_1\rangle$$

$$\delta\hat{S}_{31} = \delta\hat{S}_{32} + \delta\hat{S}_{21}; \tag{3.6.48}$$

又由正交归一性有$\langle q't_1|qt_1\rangle = \delta(q'-q)$，则$\delta\hat{S}_{11}=0$；且由$\delta\hat{S}_{11}=\delta\hat{S}_{12}+\delta\hat{S}_{21}=0$，必有$\delta\hat{S}_{12}=-\delta\hat{S}_{21}$；而由

$$\begin{aligned}\langle qt_1|\delta\hat{S}_{21}^{+}|q't_2\rangle &= \langle q't_2|\delta\hat{S}_{21}|qt_1|qt_1\rangle^{*}\\ &= i\hbar\delta(\langle q't_2|qt_1\rangle^{*}) = i\hbar\langle qt_1|q't_2\rangle\\ &= \langle qt_1|\delta\hat{S}_{21}|q't_2\rangle, \quad \delta\hat{S}_{21}^{+} = \delta\hat{S}_{21}\end{aligned}$$

即$\delta\hat{S}_{21}$为 Hermite 算符. 为保证$\delta\hat{S}_{21}$的 Hermite 性及上述其它性质，这就要求$\hat{S}_{21}$具有 Hermite 性及相对应的其它性质，即有

$$\hat{S}_{31} = \hat{S}_{32} + \hat{S}_{21}; \quad \hat{S}_{11} = 0; \hat{S}_{12} = -\hat{S}_{21}; \quad \hat{S}_{21}^{+} = \hat{S}_{21}. \tag{3.6.49}$$

满足这些性质要求的$\hat{S}_{21}$的一种可能选取是，它可表示为一个 Hermite 算符$\hat{L}$对时间的积分，以保证其变分的性质，即

$$\hat{S}_{21} = \int_{t_1}^{t_2}\hat{L}dt, \tag{3.6.50}$$

其中$\hat{L}$为体系的 Lagrange 算符，由其经典对应的 Lagrange 函数$L(q,\dot{q},t)$经算符化而得到$\hat{L}(\hat{q},\dot{\hat{q}},t)$. 固定积分限$t_1,t_2$，对$\hat{S}_{21}$取变分并应用$\delta\hat{S}_{21}$性质可得出类似于经典但以$\hat{L}$及$\hat{S}_{21}$表示的量子作用量变分

$$\delta\hat{S}_{21} = \int_{t_1}^{t_2}\delta\hat{L}dt. \tag{3.6.51}$$

概括上述考虑，Schwinger 提出了量子动力学的下述基本假定：**对量子体系，存在一个作用量算符$\hat{S}_{21}$，其变分算符为$\delta\hat{S}_{21}$，而$\delta\hat{S}_{21}$是可积的，即有方程**

$$\delta\hat{S}_{21} = \delta[\hat{S}_{21}] = 0. \tag{3.6.52}$$

后一等于零是推广了经典物理的变分原理，即对任一动力学系统，经典作用量积分S的变分取极值$\delta S=0$(对动力学变量发生变分时)，是物理上真实发生的运动过程的结果. 称这一假定为

Schwinger（量子作用量）原理，，可积方程（3.6.52）式称为 Schwinger 方程. 而(3.6.51)式即是由 Schwinger 方程得出.

考虑 $\hat{q}$ 的变分并设其为经典量，即设 $\delta\hat{q}$ 为经典量从而在乘积中各因子可方便前后移动，且设 $\delta\dot{\hat{q}}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\delta\hat{q}$ 也是经典变分，从而使整个变分运算成为经典的. 由分部积分可得

$$\delta\hat{S}_{21}=\frac{\partial\hat{L}}{\partial\dot{\hat{q}}}\delta q\Big|_{t_1}^{t_2}-\int_{t_1}^{t_2}-\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial\hat{L}}{\partial\dot{\hat{q}}}-\frac{\partial\hat{L}}{\partial q}\right)\delta q\mathrm{d}t,\quad(3.6.53)$$

由于 $\delta\hat{q}$ 是经典量，因而写为 δq，且在求微商 $\frac{\partial\hat{L}}{\partial\dot{\hat{q}}}$ 及 $\frac{\partial\hat{L}}{\partial q}$ 时，将自变量的微分 $\mathrm{d}\dot{\hat{q}}$ 及 $\mathrm{d}\hat{q}$ 也取为经典量. 若再固定始末时刻的广义坐标 $\hat{q}(t_1)$ 和 $\hat{q}(t_2)$，即令 $\delta q|_{t_1}=0,\delta q|_{t_2}=0$，则上式第一项为零；并且在

此条件之下，$|qt_1\rangle$ 及 $|q't_2\rangle$ 皆不变，$\delta\langle q't_2|qt_1\rangle=0$，从而 $\delta\hat{S}_{21}=0$，即得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial\hat{L}}{\partial\dot{\hat{q}}}\right)-\frac{\partial\hat{L}}{\partial q}=0,\quad(3.6.54)$$

该式称为量子 Lagrange 方程，若定义广义动量算符为 $\hat{p}=\frac{\partial\hat{L}}{\partial\dot{\hat{q}}}$，该式又可写为

$$\dot{\hat{P}}=\frac{\partial\hat{L}}{\partial q}.\quad(3.6.55)$$

它们是 Schwinger 原理(方程)的结果.

在经典力学中的 Lagrange 方程与正则方程是等价的，但在量子力学中由于算符乘法的不对易性使其等价性问题的讨论较为复杂. 但在经常遇到的问题中，量子 Lagrange 方程与 Heisenberg 方程的等价性还是易于证明的. 例如，当设

$$\hat{L}=\frac{1}{2}\mu\dot{\hat{q}}^2-V(\hat{q},t),\quad(3.6.56)$$

其中 μ 为质量参量，V 为势函数，则量子 Lagrange 方程为

$$\mu\ddot{\hat{q}} = -\frac{\partial V}{\partial \hat{q}}; \quad \hat{p} = \mu\dot{\hat{q}}, \quad \dot{\hat{p}} = -\frac{\partial V}{\partial \hat{q}}. \tag{3.6.57}$$

当取 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{q},t),$$

且令 $\hat{q}$ 与 $\hat{p}$ 满足对易关系$[\hat{q},\hat{p}]=1$,则 Heisenberg 方程导致

$$\dot{\hat{q}} = [\hat{q},\hat{H}] = \frac{\hat{p}}{\mu}; \quad \dot{\hat{p}} = [\hat{p},\hat{H}] = -\frac{\partial V}{\partial \hat{q}}. \tag{3.6.58}$$

得到与量子 Lagrange 方程一致的结果.

注意到,与经典 Hamilton 量和 Lagrange 量的关系对应,Hamilton 算符 $\hat{H}$ 又可表示为

$$\hat{H} = \hat{p}\dot{\hat{q}} - \hat{L}, \tag{3.6.59}$$

由此可将作用量算符 $\hat{S}_{21}$表示为

$$\hat{S}_{21} = \int_{q(t_1),t_1}^{q(t_2),t_2} (\hat{p}\mathrm{d}\hat{q} - \hat{H}\mathrm{d}t). \tag{3.6.60}$$

若在积分区间两端对 $\hat{q}(t)$作经典变分,可得

$$\delta\hat{S}_{21} = (\hat{p}\delta\hat{q} - \hat{H}\delta t)\Big|_{t_1}^{t_2},$$

应用 $\delta\hat{S}_{21}$性质可有

$$\frac{\delta}{\delta q}|qt\rangle = \frac{\hat{p}(t)}{i\hbar}|qt\rangle, \quad \frac{\delta}{\delta q}\langle qt| = -\langle qt|\frac{\hat{p}(t)}{i\hbar};$$
$$\frac{\delta}{\delta t}|qt\rangle = -\frac{\hat{H}(t)}{i\hbar}|qt\rangle, \quad \frac{\delta}{\delta t}\langle qt| = \langle qt|\frac{\hat{H}(t)}{i\hbar}. \tag{3.6.61}$$

定义广义坐标 q 的无穷小空间平移算符 $\hat{\mathscr{D}}_q$ 及时间 t 的无穷小时间平移算符 $\hat{\mathscr{D}}_t$:

$$\hat{\mathscr{D}}_q = \frac{\hat{p}}{i\hbar}, \quad \hat{\mathscr{D}}_t = -\frac{\hat{H}}{i\hbar}, \tag{3.6.62}$$

则可由

$$\hat{q}(1 + \delta q\hat{\mathscr{D}}_q)|\rangle = \int \hat{q}(1 + \delta q\hat{\mathscr{D}}_q)|q\rangle \mathrm{d}q\langle q|\rangle$$

$$= \int \hat{q}|q+\delta q\rangle \mathrm{d}q\langle q| \rangle = \int (\hat{q}+\delta q)|q+\delta q\rangle \mathrm{d}q\langle q|\rangle$$

$$= \int \hat{q}(1+\delta q\hat{\mathscr{D}}_q)|q\rangle \mathrm{d}q\langle q| \rangle + \delta q(1+\delta q\hat{\mathscr{D}}_q)\int |q\rangle \mathrm{d}q\langle q|\rangle$$

$$= (1+\delta q\hat{\mathscr{D}}_q)(\hat{q}+\delta q)|\rangle,$$

$$\hat{q}(1+\delta q\hat{\mathscr{D}}_q) = (1+\delta q\hat{\mathscr{D}}_q)(\hat{q}+\delta q),$$

$$\hat{q}\hat{\mathscr{D}}_q - \hat{\mathscr{D}}_q\hat{q} = 1, \quad [\hat{q},\hat{\mathscr{D}}_q] = 1, \quad [\hat{q},\hat{p}] = i\hbar. \tag{3.6.63}$$

因此广义坐标 $\hat{q}$ 与广义动量 $\hat{p}=i\hbar\hat{\mathscr{D}}_q$ 满足基本对易关系. 同理可得$[t,\hat{\mathscr{D}}_t]=1$. 这就表明由 Schwinger 量子作用量原理不仅可导致与 Heisenberg 方程等价的运动方程，而且可以导引正则量子化的基本对易关系，量子力学的 Schwinger 形式与 Heisenberg 形式是等价的.

由于 $U(0,0)=I$，则有

$$\hat{q}(t) = U^{-1}(t,0)\hat{q}(0)U(t,0), \quad |qt\rangle = U^{-1}(t,0)|q0\rangle,$$

$$\hat{q}(t)|qt\rangle = U^{-1}(t,0)\hat{q}(0)U(t,0)U^{-1}(t,0)|q0\rangle,$$

$$= U^{-1}(t,0)\hat{q}(0)|qO\rangle$$

$$= qU^{-1}(t,0)|q0 = q|qt\rangle, \tag{3.6.64}$$

对 $|qt\rangle$ 式作 t 的变分，并利用 $-i\hbar\dfrac{\partial U(t_1,t_0)}{\partial t_0} = U(t,t_0)\hat{H}(t_0)$，

$$\frac{\delta}{\delta t}|qt\rangle = -\frac{\hat{H}}{i\hbar}|qt\rangle. \tag{3.6.65}$$

即得到无穷小时间平移算符的上述表示式，它进一步表明 Schwinger 形式与 Heisenberg 形式以及 Schrödinger 形式的等价性.

* 3.6.4 Feynman 路径积分量子化形式

由上述讨论可知，基于求出不同时刻广义坐标 $\hat{q}$ 的本征态间的内积$\langle qt|q_0t_0\rangle$，可导得全部量子力学的结果. 当然，其导出方法并不只限于由 Schwinger 量子作用量原理而得出. Feynman 给出

另一种称为路径积分量子化的导出形式.

设波函数 $\psi(q,t)=\langle q|\rangle$ 在 H 表象下为

$$\psi(q,t)=\langle qt|\rangle=\int\langle qt|q_0t_0\rangle\mathrm{d}q_0\langle q_0t_0|\rangle=\int\langle qt|q_0t_0\rangle\psi(q_0,t_0)\mathrm{d}q_0$$

$$\equiv\int\kappa(qt,q_0t_0)\psi(q_0,t_0)\mathrm{d}q_0, \tag{3.6.66}$$

其中

$$\kappa(qt,q_0t_0)\equiv\langle qt|q_0t_0\rangle$$

称为 Feynman 传播子或 Feynman 振幅，它直接给出波函数的变化，若可导出一个有关$\langle qt|q_0t_0\rangle$的显示表达式，则可将其作为量子化形式而成为量子力学的基本原理.

若将区间(t_0,t)划**分**为 $n+1$ 个等分，每分长为 $\varepsilon=\frac{t-t_0}{n+1}$，其分

点为 $t_j=t_0+j\varepsilon$，$j=1,2,\cdots n$，而 $t=t_0+(n+1)\varepsilon=t_{n+1}$，且当 $n\to\infty$ 时 $\varepsilon\to0$，可有

$$\langle qt|q_0t_0\rangle=\int\mathrm{d}q_1\int\mathrm{d}q_2\cdots\int\mathrm{d}q_n\langle qt|q_nt_n\rangle\langle q_nt_n|q_{n-1}t_{n-1}\rangle\cdots\langle q_1t_1|q_0t_0\rangle. \tag{3.6.67}$$

$$\langle q_{j+1}t_{j+1}|q_jt_j\rangle\xrightarrow[\varepsilon\to0]{}\langle q_{j+1}t_j\left|\left(1+\frac{\varepsilon}{i\hbar}\hat{H}\right)\right|q_jt_j\rangle$$

$$=\delta\langle q_{j+1}-q_j\rangle-\frac{i\varepsilon}{\hbar}\langle q_{j+1}t_j|\hat{H}|q_jt_j\rangle. \tag{3.6.68}$$

现以一维运动为例，其 $\hat{H}$ 为 $\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2\mu}+V(\hat{q},t)$，且有

$$\delta(q'-q)=\frac{1}{(2\pi\hbar)}\int e^{\frac{i}{\hbar}p(q'-q)}\mathrm{d}p;$$

$$\langle q'|\hat{p}^2|q\rangle=\frac{1}{(2\pi\hbar)}\int e^{\frac{i}{\hbar}p(q'-q)}p^2\mathrm{d}p;$$

$$\langle q'|\hat{H}|q\rangle=\frac{1}{(2\pi\hbar)}\int e^{\frac{i}{\hbar}p(q'-q)}H(p,q)\mathrm{d}p,$$

$$H(p,q)=\frac{p^2}{2\mu}+V(q,t). \tag{3.6.69}$$

其中 $H(p,q)$为经典 Hamilton 量. 因此，当 $\varepsilon\to0$ 时

$$\langle q_{j+1}t_{j+1}|q_jt_j\rangle \xrightarrow[\varepsilon\to 0]{} \frac{1}{(2\pi\hbar)}\int e^{\frac{i}{\hbar}[p(q_{j+1}-q_j)-\varepsilon H(p,q)]}\mathrm{d}p\,,$$

(3.6.70)

即为 $n\to\infty$ 时可有

$$\langle qt|q_0t_0\rangle = \int\Pi\frac{\mathrm{d}q\mathrm{d}p}{2\pi\hbar}e^{\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}[p\dot{q}-H(p-q)]\mathrm{d}t'},$$

$$= \int\int\left[\frac{\mathrm{d}\tilde{q}\mathrm{d}\tilde{p}}{2\pi\hbar}\right]e^{\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}[\tilde{p}\dot{\tilde{q}}-H(\tilde{p},\tilde{q})]\mathrm{d}t'}, \qquad (3.6.71)$$

其后一表达式为无穷维泛函积分符号表示，对一维运动的 $H(p,q)=\frac{p^2}{2\mu}+V(q)$，可有

$$\int[\mathrm{d}\tilde{p}]e^{\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t[p\dot{q}-H(p,q)]} = \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar}\right)^{n/2}e^{\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}tL(q,\dot{q})} \qquad (3.6.72)$$

$$L(q,\dot{q}) = \frac{1}{2}\mu\dot{q}^2 - V(q) = p\dot{q} - H, \qquad (3.6.73)$$

其中 L 为经典 Lagrange 量，它与经典 Hamilton 量满足经典关系，因而可得

$$\langle qt|q_0t_0\rangle = A\int[\mathrm{d}\tilde{q}]e^{\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}tL(\tilde{p},\dot{\tilde{q}})}, \qquad (3.6.74)$$

其中 A 为一常量. 对一般体系的 H，可有

$$\langle qt|q_0t_0\rangle = A\int[\mathrm{d}\tilde{q}]e^{\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}tL_{\mathrm{eff}}(\tilde{q},\dot{\tilde{p}})}, \qquad (3.6.75)$$

其中有效 Lagrange 量 L_{eff} 与 H 之间不一定符合经典关系. 由于 $\langle qt|q_0t_0\rangle$ 表示为对 $[d\tilde{q}]$ 的泛函积分又称为路径积分.

不难看出，量子力学的几率振幅 $\langle qt|q_0t_0\rangle$ 是坐标空间中所有联接 $q(t)=q, q(t_0)=q_0$ 两点的轨道 (τ) 的贡献的迭加，而每个轨道的贡献其振幅相同而位相为 $e^{iS[q(t)]}$，因而从直观意义上称此泛函积分为路径积分，这里给出的是常用的表述形式.

概括上述考虑，Feynman 提出其路径积分量子化的下述基本假定：**对量子体系，存在一个有效 Lagrange 量 L_{eff}，使上述对 $[\mathrm{d}\tilde{q}]$ 的无穷维泛函积分成立**. (3.6.75)式又称为 Feynman 方程.

实际上，Feynman 原来就是使用(3.6.75)式作为量子力学的

基本假设，并由它出发导出 Schrödinger 方程和通常量子力学的算符表述形式，我们在上述讨论中是沿着相反方向进行的. 显然，Feynman 方程(3. 6. 75)式与 Schrödinger 方程具有等效性，这易于由下述考虑简单得出：首先由(3. 6. 75)式递推可得(3. 6. 66)式；其次将(3. 6. 66)式改写为

$$\psi(q,t)=\int\langle q|e^{-i(t-t_0)\hat{H}/\hbar}|q_0\rangle\psi(q_0,t_0)\mathrm{d}q_0 \qquad (3.6.76)$$

现设 $t=t_0+\varepsilon$，则上式成为

$$\begin{aligned}\psi(q,t+\varepsilon)&=\int\langle q|e^{-i\frac{\varepsilon}{\hbar}\hat{H}}|q_0\rangle\psi(q_0,t_0)\mathrm{d}q_0\\&=\int\langle q|(I-i\frac{\varepsilon}{\hbar}\hat{H})|q_0\rangle\psi(q_0,t_0)\mathrm{d}q_0\end{aligned} \qquad (3.6.77)$$

注意到

$$\begin{aligned}\int dq_0\langle q|\hat{P}|q_0\rangle\psi(q_0,t_0)&=\int\mathrm{d}q_0\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial q}\langle q|q_0\rangle\right)\psi(q_0,t_0)\\&=-i\hbar\frac{\partial}{\partial q}\int\mathrm{d}q_0\delta(q-q_0)\psi(q_0,t_0)\\&=-i\hbar\frac{\partial}{\partial q}\psi(q,t_0)\end{aligned} \qquad (3.6.78)$$

代入上式可得

$$\psi(q,t_0+\varepsilon)=\psi(q,t_0)-\frac{i\varepsilon}{\hbar}\hat{H}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial q},q\right)\psi(q,t_0) \qquad (3.6.79)$$

即

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=\hat{H}\psi \qquad (3.6.80)$$

注意到在导出 Schrödinger 方程的同时也给出了 q 表象中 $\hat{q}$ 算符与其共厄动量算符 $\hat{P}$ 的表达式，也即给出了它们之间的对易关系.

量子力学的 Feynman 形式的特点是只涉及经典数量而不用

算符，所使用的 Lagrange 量具有相对论性协变性，它已广泛使用在量子场论等领域，特别是量子场的形式理论中. 实际应用中，由于要对无穷维作泛函积分，而该积分理论也尚在研究发展中，只在极少数简单情况下才能计算出具体结果.

* 3.6.5 量子力学的多时形式和非惯性系中的量子力学

相对性原理要求物理理论应满足 Lorentz 协变性，时间 t 和空间坐标 $r(x,y,z)$ 应处于对等地位；同时性也是相对的，即在一个参考系看来同时的两事件而在另一参考系看来未必同时. 然而在以上各章节的讨论中，量子体系的状态是对每一给定时刻而定义，包含着同一时刻的各种信息，使同时性有了绝对的含义；作为状态变化序列参数的时间与作为力学量的空间坐标也不对等；特别是

对多粒子系统，各粒子有自己的空间坐标 r_i，而时间却是同一的 t，显然，这种形式并不适于进一步表述相对论性量子理论. Dirac，Schrödinger，朝永振一郎等提出了量子理论的多时形式，试图克服这一困难.

由相对论知，两事件的时空间隔 ΔS 为(取 Einstein 约定)，

$$\Delta S = (\Delta x_\mu \Delta x_\mu)^{1/2}, \qquad \mu = 1,2,3,4. \tag{3.6.81}$$

若 ΔS 为非零实数，则称两事件的时空间隔为类空间隔；ΔS 为非零虚数，则称为类时间隔；$\Delta S = 0$，则称为类光(锥)间隔；且此分类在 Lorentz 变换下具有不变性. 对类空间隔，两事件间

$$\frac{1}{\Delta t}[(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 + (\Delta z)^2]^{1/2} > C, \tag{3.6.82}$$

因而只能由超光速的信息联络，这是不可能的，即类空间隔的两事件间不能有任何信息联络，没有因果关系，是彼此独立的. 对类时间隔或类光间隔，两事件间

$$\frac{1}{\Delta t}[(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 + (\Delta z)^2]^{1/2} \leqslant C, \tag{3.6.83}$$

可以有不超过光速的信息联络，可有因果关系，彼此可能不独立.

考虑 4 维时空中的一个 3 维子空间，设其中任意两点的时空间隔皆为类空间隔，并称此类空 3 维子空间为类空超曲面. 显然类空超曲面的任意两点间都没有信息联络，没有因果关系，是彼此独立的. 而一定时刻的三维空间则是类空超曲面的特例，即类空超平面. 现在将态定义在这种类空超平面上，这就保证了态的几率解释，保证几率分布定义在彼此没有因果联系的独立事件的集合上. 将态$|\rangle$定义在每一类空超曲面上，而态的变化则表现为不同类空超曲面上态间的因果联系；其类空性是绝对的，而同时性是相对的；在一个惯性系中定义的类空超曲面而在其它惯性系看来也是类空超曲面；从而保证同时性和 Lorentz 不变性而与相对性原理不矛盾，并使在类空超曲面上事件发生的时间和空间坐标一样成为动力学变量，不同粒子出现的时间可以不同，时间和空间坐标处

于对等地位. 正是由于如此定义的态对应着许多不同时刻，将理论的这种形式称之为量子力学的多时形式.

在 Schrödinger 表象下，以态$|\rangle$的变化来表征态的变化，其 Schrödinger 方程为

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}|\rangle}{\mathrm{d}t}=\hat{H}|\rangle, \tag{3.6.84}$$

而现在多时形式理论中，态矢$|\rangle$定义在一定时刻的类空超平面上，相应的其运动方程应表现为不同类空超曲面上态矢间关系，应是 Schrödinger 方程(3.6.84)的推广. 考虑一个保守体系，其 Hamilton 量即是能量，并将能量写为能量密度的体积分，由于能量密度是一个 4 维 2 阶能量—动量张量$T_{\mu\nu}$的 44 分量的 c 倍，即有

$$\hat{H}=c\int\hat{T}_{44}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z, \tag{3.6.85}$$

而(3.6.84)式则可改写为

$$i\hbar\mathrm{d}|\rangle=c\mathrm{d}t\int\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\hat{T}_{44}, \tag{3.6.86}$$

式中态矢$|\rangle$定义在一定时刻的类空超平面上，取该超平面的单位法向矢量$n_\mu=(0,0,0,i)$，其法向即为时间方向，上式又可改写为

$$i\hat{h}\mathrm{d}|\rangle = -c\mathrm{d}t\int \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\hat{T}_{\mu\nu}n_\mu n_\nu|\rangle, \qquad (3.6.87)$$

其中 $\mathrm{d}t\int\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 为相隔 $\mathrm{d}t$ 的两类空超平面所夹的 4 维超体积. 若考虑类空超曲面在 X 点附近的微小变化，其无穷小变化前后所夹 4 维超体积元为 $\mathrm{d}\sigma = c\mathrm{d}t\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$，则表示态矢在此两无穷小变化的超曲面间变化的微分方程为

$$i\hat{h}\mathrm{d}|\rangle = -\mathrm{d}\sigma\hat{T}_{\mu\nu}n_\mu n_\nu|\rangle \text{ 或 } i\hbar\frac{\partial}{\partial\sigma} = -\hat{T}_{\mu\nu}n_\mu n_\nu|\rangle. \qquad (3.6.88)$$

态矢$|\rangle$实际上是类空超曲面上的泛函，上式为泛函微分方程，由于对超曲面上每一 X 点皆有这样一个方程，从而将 d 改写为 ∂. 同理可写出

$$i\hbar\frac{\partial\langle|}{\partial\sigma} = -\langle|\hat{T}_{\mu\nu}n_\mu n_\nu, \qquad (3.6.89)$$

$$\frac{\partial\langle|\rangle}{\partial\sigma} = 0. \qquad (3.6.90)$$

后一式表示总几率在各类超曲面间守恒，归一化不因超曲面过渡面改变.

现在来考查非惯性系中的量子力学和引力势进入 Schrödinger 方程的方式. 我们知道，在经典力学中等效原理可分为强等效原理和弱等效原理.

1. 强等效原理

就局部所观察的物理规律，引力的效应可以适当加速度来等效代替. 若已知一体系在无引力场中的运动规律，则可通过将其适当转移到一个加速度坐标系中，找出有引力场时的运动规律.

下面的讨论将表明 Schrödinger 方程的结构与强等效原理是自洽的，强等效原理在量子力学中依然成立，因而在非惯性系中的量子力学等效子给该体系引入一个引力场，明确了引力势进行 Schrödinger 方程的方式.

2. 弱等效原理

在外部引力场中运动的粒子，其运动与它的质量 μ 无关，即它的质量不进入运动方程，引力场中粒子的运动是纯几何问题. 显然，Schrödinger 方程的结构是排斥经典弱等效原理的，至少在低量子数的量子态中弱等效原理不成立，面只在大量子数的经典极限情况下才成立。这易于由下述示例中看出，例如考虑对重力势 $V(x)=-\mu g x$ 的 Schrödinger 方程，粒子的几率分布和能量本征值可求得为

$$\begin{cases} W(x) = |\psi(\zeta)|^2 \propto \dfrac{|\eta^2|}{\pi|\zeta|^{1/2}}\sin^2\left(\dfrac{2}{3}|\zeta|^{3/2}+\dfrac{\pi}{4}\right) & (3.6.91) \\ E_n = \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{9\pi^2\hbar^2 f^2}{\mu}\right)^{1/3}\left(n-\dfrac{1}{4}\right)^{2/3} - x_0 F. & (3.6.92) \end{cases}$$

其中取 $n\gg 1$，$-x_0\to-\infty$ 渐近条件；而

$$\zeta = \left(\frac{2\mu f}{\hbar^2}\right)^{1/3}\left(x-\frac{E}{f}\right), \qquad \eta = \frac{(2\mu)^{1/3}}{\pi^{1/2} f^{1/6}\hbar^{2/3}}. \quad (3.6.93)$$

显然，当向经典极限过渡，对足够大的 n，振动因子被抹平，$W(x)$ 将与 μ 无关.

现在我们来考虑量子理论中的强等效原理. 首先引入由 D. M. Greenberger(1983)所提出的广义 Gililei 变换[①]，

$$\begin{cases} \boldsymbol{r}\to\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{r}\to\boldsymbol{\zeta}(t) \\ t\to t' = t \end{cases}; \text{且} \begin{cases} \nabla = \nabla' \\ \dfrac{\partial}{\partial t} = \dfrac{\partial}{\partial t'} - \boldsymbol{\zeta}\cdot\nabla' \end{cases} \quad (3.6.94)$$

而 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \left\{-\frac{\hbar^2}{\partial\mu}\nabla^2 + V\right\}\psi$$

则变换为

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{\partial\mu}\nabla'^2 + V\right\}\psi' = i\hbar\left\{\frac{\partial}{\partial t'} - \boldsymbol{\zeta}\cdot\nabla'\right\}\psi',$$

$$\psi'(\boldsymbol{r}',t') = \psi(\boldsymbol{r},t). \quad (3.6.95)$$

取代换

$$\begin{cases} \psi'(\boldsymbol{r}',t') = u(\boldsymbol{r}',t)e^{iS(r)}, & t=t' \\ S(\boldsymbol{r}',t') = \dfrac{u}{\hbar}\left[\ddot{\boldsymbol{\zeta}}\cdot\boldsymbol{r}' + \dfrac{1}{2}\int \dot{\boldsymbol{\zeta}}^2 \mathrm{d}t\right] \end{cases} \tag{3.6.96}$$

则可得有关 u 的 Schrödinger 方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla'^2 u + (V + \mu\ddot{\boldsymbol{\zeta}}\cdot\boldsymbol{r}')u = i\hbar\dot{u}. \tag{3.6.97}$$

因此，在广义 Gililie 变换下，量子体系由惯性系进入非惯性系，(3.6.97)式即为在非惯性系中量子力学的运动方程. 这一方程表明，量子理论允许引力势以相似于经典的惯常方式进入量子理论，其结果表明，使 Schrödinger 方程多出一项等效位势项 $\mu\ddot{\boldsymbol{\zeta}}\cdot\boldsymbol{r}'$，它相当于有效引力 f_{eff} 所带来的引力势项

① D. M. Greenberger, Rev. of Mod. Phys. Vol. 55, NO. 4, 875(1983).

$$f_{eff} = -\mu\ddot{\boldsymbol{\zeta}}. \tag{3.6.95}$$

这就是量子理论中的强等效原理.

由于微观粒子的质量很小，该引力势项及重力势项的影响不是被观察，但在某些情况下或某些特殊安排的实验中，例如在天体黑洞附近情况下或在地球范围内精确设计安排的实验中，可以观察和验证. 例如，Collella, Overhauser, Wetner (1975)①通过在地球重力场中转动中子干涉仪，来检验不同重力势对中子干涉极值影响的 COW 实验，测定了引力对量子体系波函数的影响和可观测效应，验证了引力作为一种基本相互作用进入 Schrödinger 方程的方式，验证了弱引力势下强等效原理在量子理论中依然成立，这是量子引力实验在地球范围内的一次重要观测和验证. Staudenmann (1980)②等人又进一步改善实验，完成了一个更精确的实验观测. 此外，另一个在地球范围实验条件下观测量子引力实验是观测重力场中光子的频率的引力红移的实验，使光子 $E_\gamma = \hbar\omega$ 在重力场中垂向上飞行，则应有

$$\mu^* gD = \hbar\omega - \hbar\omega'$$

其中 $\mu^* = \frac{\hbar\omega}{c^2}$ 为光子的有效质量，D 为光子向上飞行的距离，$\hbar\omega'$ 是向上飞行 D 距离后光子的能量，则光子频率将产生红移

$$\Delta\omega = -\frac{\omega g D}{c^2}$$

这一结果已由 Pound(1960)③的测量所证实.

* 3.7 相干态、正则相干态和压缩相干态

相干态是一类在理论物理的各个领域被广泛应用的重要量子

① Colella, et al., Phys. Rev. Lett., **34**, 1472(1975)
② Staudenmann, et al., Phys. Rev. A**21**, 1419(1980)
③ E. Hecot, et al.,《光学》,詹达三译,高等教育出版社,P930,(1980)

状态，Schrödinger 在 1926 年首先提出相干态的概念，他试图在一个给定位势下找出某个量子力学状态，使该态遵从经典粒子的运动规律，并对谐振子位势找到了这样的状态，在该态下坐标算符的平均值与经典解的形式相同，一直到六十年代，由 Glauber 等人系统地建立起谐振子相干态理论，并被用来研究激光的辐射场理论，后来又被广泛地应用于量子光学、泛函积分、统计物理、超导理论、量子场论和基本粒子唯象模型理论中，并且相应地扩充了相干态的概念，相继建立了一般位势下的相干态、角动量相干态、荷电 Bose 子相干态、Fermi 子相干态等新的相干态形式. 相干态理论已经成为量子力学的一个重要分支，并在不断地扩大其应用的范围. 这里以谐振子相干态为例，阐明相干态的独特性质，如它是湮灭算符的本征态，并且是最小测不准态；它是一个量子态，又是最接近经典情况的状态；它是一个不正交的态，而且相干态下算符平均值就可决定算符本身；它具有特殊的完备性形式等等，并简要介绍相干态的应用.

* 3.7.1 相干态的引入及其性质

1963 年 Glauber 提出，相干态定义为湮灭算符的本征态，对谐振子而言

$$\hat{a} = (2\mu\hbar\omega)^{-1/2}(\mu\omega Q + iP), \quad [\hat{a},\hat{a}^+] = 1, \quad (3.7.1)$$

为书写方便，以下取 $\mu=1$，以 $|z\rangle$ 表示相干态，则

$$\hat{a}|z\rangle = z|z\rangle, \quad (3.7.2)$$

其中 z 为任意复数. 将 $|z\rangle$ 以粒子数态完备集 $\{|n\rangle\}$ 展开，即在粒子数表象下写出 $|z\rangle$，

$$|z\rangle = \sum_{n=0}^{\infty}|n\rangle\langle n|z\rangle \equiv \sum_{n=0}^{\infty}c_n|n\rangle, c_n = \langle n|z\rangle, \quad (3.7.3)$$

$$\hat{a}|z\rangle = \sum_{n=0}^{\infty}zc_n|z\rangle = \sum_{n=0}^{\infty}\sqrt{n}\,c_n|n-1\rangle, \quad (3.7.4)$$

比较系数可得

$$c_{n+1} = \frac{z}{\sqrt{n+1}}c_n = \cdots = \frac{z^{n+1}}{\sqrt{(n+1)!}}c_0, \quad (3.7.5)$$

$$|z\rangle = c_0\sum_{n=0}^{\infty}\frac{z^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle. \quad (3.7.6)$$

其中 C_0 可由归一化条件确定，

$$\langle z|z\rangle = 1 = |c_0|^2\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(zz^*)^n}{n!} = |c_0|^2e^{|z|^2},$$

$$c_0 = e^{-\frac{|z|^2}{2}}, \quad (\text{相差一相因子范围内}). \quad (3.7.7)$$

从而相干态 $|z\rangle$ 为

$$|z\rangle = e^{-\frac{|z|^2}{2}}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{z^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle = e^{-\frac{|z|^2}{2}}e^{z\hat{a}^+}|0\rangle. \quad (3.7.8)$$

该式表明相干态是包含不同量子的态的迭加，而这些态是相位同步的，故称量子相干态. 特别当 $z=0$ 时有 $|z=0\rangle = |0\rangle$，即基态也属于相干态序列.

相干态的内积为

$$\langle z|z'\rangle = e^{-\frac{|z|^2+|z'|^2}{2}+z^*z'}, \tag{3.7.9}$$

因此相干态不正交. 而相干态的非正交性可表述为

$$|\langle z|z'\rangle|^2 = e^{-|z-z'|^2}, \tag{3.7.10}$$

当$|z-z'|\gg 1$时，态$|z\rangle$与$|z'\rangle$近似正交. 定义复平面上面元$d^2z=dxdy=rdrd\theta$，可求下列积分

$$\begin{aligned}\int\frac{d^2z}{\pi}|z\rangle\langle z| &= \int\frac{d^2z}{\pi}e^{-|z|^2}\sum_{nn'}\frac{z^nz^{*n'}}{\sqrt{n!n'!}}|n\rangle\langle n'| \\ &= \frac{1}{\pi}\int_0^\infty rdr\int_0^{2\pi}d\theta e^{-r^2}\sum_{nn'}\frac{r^{n+n'}e^{i(n-n')\theta}}{\sqrt{n!n'!}}|n\rangle\langle n'| \\ &= 2\int_0^\infty re^{-r^2}dr\sum_n\frac{r^{2n}}{n!}|n\rangle\langle n| \\ &= \sum_n|n\rangle\langle n| = 1,\end{aligned}$$

$$\left(tg\theta=\frac{y}{x}, x+iy=z, |z|=r\right).$$

其中利用了公式

$$\int_0^{2\pi}d\theta e^{i(n-n')\theta}=2\pi\delta_{n,n'};\quad \int_0^\infty dre^{-r}r^n=n!.$$

因此相干态所满足的完备性关系为

$$\int d^2z|z\rangle\langle z| = \pi,\quad 或\frac{1}{\pi}\int|z\rangle\langle z|d^2z=1, \tag{3.7.11}$$

有时称为**超完备性**. 由相干态所建立的表象是非正交、超完备性表象，这是由于相干态是非 Hermite 算符的本征态，相干态表象与量子力学中通常采用的由 Hermite 算符本征态所构成的表象，在性质上有很大的不同.

相干态还可定义为平移的真空态，即

$$|z\rangle = D(z)|0\rangle,\quad D(z)=e^{za^+-z^*a}, \tag{3.7.12}$$

$D(z)$称为平移算符，这易于由下述关系证明之

$$\hat{a}^+|z\rangle=\left(\frac{\partial}{\partial z}+\frac{z^*}{2}\right)|z\rangle,\qquad |z\rangle=e^{za^+-z^*a}|0\rangle. \tag{3.7.13}$$

如此定义的相干态称为**平移算符相干态**.

利用公式

$$e^{\xi\hat{A}}\hat{B}e^{-\xi\hat{A}}=\hat{B}+\xi[\hat{A},\hat{B}]+\frac{\xi^2}{2!}[\hat{A},[\hat{A},\hat{B}]]+\cdots$$

可得

$$D^{-1}(z)\hat{a}D(z)=\hat{a}+z \tag{3.7.14}$$

并可证明 $D(z)$具有下述性质

$$D^{+}(z)=D^{-1}(z)=D(-z);$$

$$D(z_1)D(z_2)=D(z_1+z_2)e^{\frac{1}{2}(z_2^{*}z_1-z_2z_1^{*})};$$

$$\langle 0|D(z)|0\rangle=e^{-\frac{|z|^2}{2}};$$

$$D^{+}(z)G(\hat{a},\hat{a}^{+})D(z)=G(\hat{a}+z,\hat{a}^{+}+z^{*});$$

$$\langle z'|D(z)|z\rangle=\langle z'|z\rangle e^{\alpha z'^{*}-a^{*}z-\frac{|a|^2}{2}};$$

$$\mathrm{Tr}[D(z)]=\int\frac{\mathrm{d}^2z'}{\pi}\langle z'|D(z)|z'\rangle$$

$$=e^{-\frac{|z|^2}{2}}\int\frac{\mathrm{d}^2z'}{\pi}\langle z'|e^{z'\hat{a}^{+}-z^{*}\hat{a}}|z'\rangle=\pi\delta^{(2)}(z);$$

$$\mathrm{Tr}[D(z)D^{+}(z')]=\pi\delta^{(2)}(z-z').$$

而矩阵元$\langle m|D(z)|n\rangle$可求得,由

$$\langle m|D(z)|z'\rangle=\frac{1}{\sqrt{m!}}(z+z')^{m}e^{\frac{1}{2}(zz'^{*}-z^{*}z')-\frac{1}{2}|z+z'|^2}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{m!}}(z+z')^{m}e^{-\frac{|z|^2}{2}-\frac{|z'|^2}{2}-z^{*}z'}$$

$$=e^{-\frac{|z'|^2}{2}}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{z'^{n}}{\sqrt{n!}}\langle n|D(z)|n\rangle,$$

若令 $\beta=z^{-1}z'$,上式可变为

$$(1+\beta)^{m}e^{-\beta|z|^2}=e^{\frac{|z|^2}{2}}\sum_{n=0}^{\infty}\sqrt{\frac{m!}{n!}}z^{n-m}\langle m|D(z)|n\rangle\beta^{n},$$

该式左方为伴随 Laguerre 多项式的母函数

$$(1+\beta)^m e^{-\beta|z|^2} \equiv \sum_{n=0}^{\infty} L_n^{(m-n)}(|z|^2)\beta^n,$$

比较可得

$$\langle m|D(z)|n\rangle = \sqrt{\frac{n!}{m!}} z^{m-n} e^{-\frac{|z|^2}{2}} L_n^{(m-n)}(|z|^2) \quad (3.7.18)$$

这些性质在相干态的应用中是经常使用的.

* 3.7.2 相干态是最小测不准态

基于相干态的定义及其性质,可求以下力学量在相干态下的平均值

$$\langle Q\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\pi}}\langle z|(\hat{a}+\hat{a}^+)|z\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}}(z+z^*);$$

$$\langle P\rangle = i\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}\langle z|(\hat{a}^+-\hat{a})|z\rangle = i\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}(z^*-z);$$

$$\langle Q^2\rangle = \frac{\hbar}{2\omega}\langle z|(\hat{a}^{+2}+\hat{a}^2+\hat{a}\hat{a}^+ + \hat{a}^+\hat{a})|z\rangle$$

$$= \frac{\hbar}{2\omega}(z^{*2}+z^2+2z^*+z+1);$$

$$\langle P^2\rangle = -\frac{\hbar}{2\omega}\langle z|(\hat{a}^{+2}+\hat{a}^2-\hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a})|z\rangle$$

$$= -\frac{\hbar}{2\omega}\langle (z^{*2}+z^2-2z^*z-1), \quad (3.7.19)$$

并可得

$$(\Delta Q^2) = \langle Q^2\rangle - \langle Q\rangle^2 = \frac{\hbar}{2\omega}, \quad (\Delta P)^2 = \langle P^2\rangle - \langle P\rangle^2 = \frac{\hbar\omega}{2},$$

$$\Delta Q\Delta P = \frac{\hbar}{2}, \quad \left(\frac{\Delta Q}{\Delta P}\right)^2 = \frac{1}{\omega^2}. \quad (3.7.20)$$

而由$\langle Q\rangle$及$\langle P\rangle$又可得

$$z = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}}[\omega\langle Q\rangle + i\langle P\rangle], \quad (3.7.21)$$

而

$$\hat{a}|z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}}(\omega Q + iP)|z\rangle = z|z\rangle, \qquad (3.7.22)$$

写到坐标表象下(完备基矢$\{|q\rangle\}$)可得

$$\langle q|(\omega Q + iP)|z\rangle = \sqrt{2\hbar\omega}z\langle q|z\rangle, \qquad (3.7.23)$$

或

$$\frac{\mathrm{d}\langle q|z\rangle}{\langle q|z\rangle} = \left[\sqrt{\frac{2\omega}{\hbar}}z - \frac{\omega}{\hbar}q\right]\mathrm{d}q, \qquad (3.7.24)$$

积分后可得

$$\langle q|z\rangle = Ne^{-\frac{\omega}{2\hbar}q^2 + \sqrt{\frac{2\omega}{\hbar}}zq}, \quad N = \left(\frac{\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}e^{-\frac{1}{2}(|z|^2+z^2)},$$

$$\langle q|z\rangle = \left(\frac{\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}e^{-\frac{\omega}{2\hbar}q^2 + \sqrt{\frac{2\omega}{\hbar}}zq - \frac{|z|^2}{2} - \frac{z^2}{2}} \qquad (3.7.25)$$

代入(3.7.19)—(3.7.21)式可得

$$\langle q|z\rangle = [2\pi(\Delta Q)^2]^{1/4}e^{-\frac{(q-\langle Q\rangle)^2}{4(\Delta Q)^2} + \frac{i\langle P\rangle q}{\hbar}},$$

即为第三章测不准关系一节中所讨论的最小测不准态(3.1.47)式. 取$z=0$,$\langle Q\rangle=\langle P\rangle=0$,上式可化为

$$\langle q|z\rangle = [2\pi(\Delta Q)^2]^{1/4}e^{-q^2/4(\Delta Q)^2}. \qquad (3.7.26)$$

因此,相干态是最小测不准态,又称为最小波包,在坐标及动量表象中即为$\Delta P\Delta Q=\frac{\hbar}{2}$的态.

* 3.7.3 相干态中的粒子数起伏、密度矩阵

定义粒子数算符$N=\hat{a}^+\hat{a}$,则有

$$\bar{n} \equiv \langle z|N|z\rangle = |z|^2, \quad \langle z|N^2|z\rangle = |z|^4 + |z|^2, \qquad (3.7.27)$$

从而粒子数的起伏(涨落)为

$$\Delta n = \{\langle z|N^2|z\rangle - \langle z|N|z\rangle^2\}^{1/2} = |z|, \quad \frac{\Delta n}{\bar{n}} = \frac{1}{|z|}, \qquad (3.7.28)$$

若一谐振子开始处于一个纯相干态$|z\rangle$，可定义一个密度矩阵

$$\rho(\hat{a},\hat{a}^+) = |z\rangle\langle z| = \sum_{n,n'=0}^{\infty} e^{-|z|^2}\frac{z^{*n}z^{n'}}{\sqrt{n!n'!}}|n\rangle\langle n'|, \tag{3.7.29}$$

求平均为

$$\langle\hat{a}\rangle = \mathrm{Tr}\rho\hat{a} = \langle z|\hat{a}|z\rangle = |z|e^{-i\theta};\langle\hat{a}^+\rangle = \mathrm{Tr}\rho\hat{a}^+ = |z|e^{\theta};$$

$$\langle n|\rho(\hat{a},\hat{a}^+)|n\rangle = |\langle n|z\rangle|^2 = \frac{|z|^{2n}}{n!}e^{-|z|^2} = \frac{\bar{n}^n}{n!}e^{-\bar{n}}, \tag{3.7.30}$$

该式为在$|z\rangle$态下，测量N得到n个粒子的几率，即粒子数的分布，容易看出，它是Poisson分布型函数.

若谐振子不处于纯相干态，则密度矩阵ρ可定义为

$$\begin{aligned}\rho &= \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{n'=0}^{\infty}\rho(n,n')|n\rangle\langle n'| \\ &= \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{n'=0}^{\infty}\rho(n,n')\frac{(n!n'!)^{\frac{1}{2}}}{(n+n')!} \\ &\quad\left\{\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)^{n+n'}\int_0^{2\pi}\frac{\mathrm{d}\theta}{2\pi}e^{r^2+i(n'-n)\theta}|re^{i\theta}\rangle\langle re^{i\theta}|\right\}\Big|_{r=0},\end{aligned} \tag{3.7.31}$$

其中使用了公式

$$\begin{aligned}&\int_0^{2\pi}\frac{\mathrm{d}\theta}{2\pi}e^{r(n-n')\theta}|z\rangle\langle z| \\ &\quad = e^{-r^2}\sum_K r^{2K+n+n'}\frac{|K+n\rangle\langle K+n'|}{\sqrt{(K+n)!(K+n')!}}.\end{aligned}$$

鉴于相干态的超完备性，同一个算符在相干态表象下可有若干不同的表示，其中最常用的是密度算符ρ的对角表示，称为ρ-表示

$$\rho = \frac{1}{\pi}\int P(z)|z\rangle\langle z|\mathrm{d}^2z, \tag{3.7.32}$$

其中$P(z)$称为**准概率分布函数**.

实际上，理论上证明了受迫谐振子可由真空态演变成相干态，

实验上激光器所产生的激光场即是相干态. 相干态的光场与原子体系的相互作用可以产生与相干性有关的新现象，这是经典光学所无法做到的. 相干态不仅是真实的物理实在的状态，而且已成为量子光学中的一种有效处理手段. 例如，若量子光场存在有相应的上述 $P(z)$表示，则由 $P(z)$可给出量子光场的全部信息，即是说对应于 ρ 所描述的量子光场可以找到一个由 $P(z)$描述的经典统计系统，从而使前者的全部量子统计特性完全等同于后者的经典统计特性，于是量子理论的问题便化为经典概率统计问题. 而在此过程中必须引入和应用相干态表象，将量子理论的方程

$$i\hbar\dot{\rho}(t) = [\hat{H}, \rho], \tag{3.7.33}$$

化为经典概率方程(Fock-Planck 方程)，这是量子光学的标准处理方法. 当然，相干态的应用不只限于量子光学领域，已广泛应用

于超出原来意义的物理学的许多领域.

* 3.7.4 相干态的位相特性

为清楚了解相干态的位相特性，使用 1964 年 Susskind 所定义的(光子)位相算符，令

$$\hat{a} = (N+1)^{1/2}e^{i\hat{\phi}}, \quad \hat{a}^+ = e^{-i\hat{\phi}}(N+1)^{1/2}, \tag{3.7.34}$$

其中$\hat{\phi}$为位相算符，

$$e^{i\hat{\phi}} = (N+1)^{-1/2}\hat{a}, \quad e^{-i\hat{\phi}} = \hat{a}^+ (N+1)^{-1/2}, \tag{3.7.35}$$

且有

$$\hat{a}\hat{a}^+ = N+1, \quad e^{i\hat{\phi}}e^{-i\hat{\phi}} = 1, \tag{3.7.36}$$

但 $e^{-i\hat{\phi}}e^{i\hat{\phi}} \neq 1$，不难得出

$$e^{i\hat{\phi}}|n\rangle = (N+1)^{-\frac{1}{2}}\hat{a}|n\rangle = (N+1)^{-1/2}\sqrt{n}\,|n-1\rangle$$
$$= \begin{cases} |n-1\rangle, n \neq 0 \\ 0, \quad n = 0 \end{cases} \tag{3.7.37}$$

$$e^{-i\hat{\phi}}|n\rangle = \hat{a}^+ (N+1)^{-1/2}|n\rangle = |n+1\rangle \tag{3.7.38}$$

由此可导出

$$\langle n-1|e^{i\hat{\phi}}|n\rangle = 1, \quad \langle n+1|e^{-i\hat{\phi}}|n\rangle = 1,$$
$$[N, e^{i\hat{\phi}}] = -e^{i\hat{\phi}}, \quad [N, e^{-i\hat{\phi}}] = e^{-i\hat{\phi}},$$
$$[N, \cos\hat{\phi}] = -i\sin\hat{\phi}, \quad [N, \sin\hat{\phi}] = i\cos\hat{\phi}, \tag{3.7.39}$$

因此，$e^{i\hat{\phi}}$及$e^{-i\hat{\phi}}$不是 Hermite 算符，不代表(电磁场的)可观测性质，但是

$$\langle n-1|\cos\hat{\phi}|n\rangle = \langle n|\cos\hat{\phi}|n-1\rangle = \frac{1}{2}, \tag{3.7.40}$$

$$\langle n-1|\sin\hat{\phi}|n\rangle = -\langle n|\sin\hat{\phi}|n-1\rangle = \frac{1}{2i}, \tag{3.7.41}$$

即 $\cos\hat{\phi}$与 $i\sin\hat{\phi}$为 Hermite 算符，代表可观测量. 现求其在相干态下的平均值

$$\langle z|\cos\hat{\phi}|z\rangle = \frac{1}{2}\langle z|e^{i\hat{\phi}} + e^{-i\hat{\phi}}|z\rangle$$

$$= \frac{1}{2}\langle z|[N+1)^{-1/2}\hat{a} + \hat{a}^{+}(N+1)^{-1/2}]|z\rangle$$
$$= \frac{1}{2}e^{-|z|^2}\sum_n \frac{z^{*n-1}z^n + z^{*n}z^{n-1}}{\{(n+1)!n!\}^{1/2}}$$
$$= |z|\cos\theta e^{-|z|^2}\sum_n \frac{|z|^{2n}}{n!\{(n+1)(n+2)\}^{1/2}}, \tag{3.7.42}$$

$$\langle z|\cos^2\hat{\phi}|z\rangle = \frac{1}{2} - \frac{e^{-|z|^2}}{4} + |z|^2\left(\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right)e^{-|z|^2}\sum_n \frac{|z|^{2n}}{n!\{(n+1)(n+2)\}^{1/2}}, \tag{3.7.43}$$

当$|z|^2 \gg 1$时作近似可得

$$\langle z|\cos\hat{\phi}|z\rangle = \cos\theta\left(1 - \frac{1}{8|z|^2} + \cdots\right), \tag{3.7.44}$$

$$\langle z|\cos^2\hat{\phi}|z\rangle = \cos^2\theta - \frac{\cos^2\theta - \frac{1}{2}}{2|z|^2} + \cdots, \tag{3.7.45}$$

进而可导得

$$\Delta\cos\hat{\phi}=[(\langle z|\cos\hat{\phi}|z\rangle)^2-\langle z|\cos^2\hat{\phi}|z\rangle]^{1/2}=\frac{\sin\theta}{2|z|}. \tag{3.7.46}$$

由于 $\Delta n=|z|$，则有 $\Delta n\Delta\cos\hat{\phi}=\frac{1}{2}\sin\theta$，但由 N 与 $\cos\hat{\phi}$ 的对易关系并考虑测不准关系式，可有

$$\Delta n\Delta\cos\hat{\phi}\geqslant\frac{1}{2}|\langle\sin\hat{\phi}\rangle 1|, \tag{3.7.47}$$

因此当 $|z|^2\gg$ 时，$\langle\sin\hat{\phi}\rangle=\sin\theta$，这表明 $\Delta n=|z|$ 大时，位相相当确定.

* 3.7.5 相干态随时间演化中的稳定性与表象变换

容易证明相干态波包的形状不随 t 而改变. 由 Schrödinger 方程，t 时刻的相干态为

$$|z,t\rangle=e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}|z\rangle=e^{-i\omega(a\hat{a}^{+}+\frac{1}{2})t}|z\rangle$$

$$=e^{-\frac{1}{2}i\omega t-\frac{z^2}{2}}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{z^n e^{-in\omega t}}{\sqrt{n!}}|n\rangle=e^{-\frac{i}{2}\omega t}|z(t)\rangle, \tag{3.7.48}$$

或

$$|z,t\rangle=e^{-\frac{i}{2}\omega t}|z(t)\rangle,\quad z(t)=ze^{-i\omega t}. \tag{3.7.49}$$

可证明相干态波包中心遵从经典运动方程，如考查

$$\langle z,t|Q|z,t\rangle=\langle z|e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}Qe^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}|z\rangle$$

$$=\langle z\left|\left(Q-\frac{it}{\hbar}[Q,\hat{H}]+\frac{(-it)^2}{2!\hbar^2}[[Q,\hat{H}],\hat{H}]+\cdots\right)\right|z\rangle, \tag{3.7.50}$$

利用对易关系并恢复明显写出质量 μ，则有

$$[\hat{Q},\hat{H}]=i\hbar\frac{\hat{P}}{\mu},\quad[\hat{P},\hat{H}]=-i\hbar 2\omega^2\hat{Q}$$

$$\hat{P}=\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}(\hat{a}-\hat{a}^{+}),\quad \hat{Q}=\sqrt{\frac{\mu\omega\hbar}{2}}(\hat{a}+\hat{a}^{+})/i,$$

可得

$$\begin{aligned}\langle z,t|Q|z,t\rangle &= \langle z\left|\left(Q+\frac{P}{\mu}t-\frac{1}{2!}t^{2}\omega^{2}Q+\cdots\right)\right|z\rangle\\ &= \langle z\left|\left(Q\cos\omega t+\frac{P}{\mu\omega}\sin\omega t\right)\right|z\rangle\\ &= \langle z\left|\left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{1/2}\left[\frac{\hat{a}-\hat{a}^{+}}{i}\sin\omega t+(\hat{a}^{+}+\hat{a})\cos\omega t\right]\right|z\rangle\\ &= \sqrt{\frac{2\hbar}{\mu\omega}}|z|\cos(\omega t-\theta),\quad \mathrm{tg}\theta=\frac{y}{x},\quad x+iy=z.\end{aligned}$$

(3.7.51)

而经典谐振子解则为

$$q=\left[\frac{2E}{\mu\omega^{2}}\right]^{1/2}\cos(\omega t-\theta),\quad E=\frac{P^{2}}{2\mu}+\frac{1}{2}\mu\omega^{2}q^{2},$$

(3.7.52)

比较可知

$$E=\hbar\omega|z|^{2}=\langle z|\hat{H}|z\rangle-\langle 0|\hat{H}|0\rangle,\quad \hat{H}=\left(\hat{a}^{+}\hat{a}+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega.$$

(3.7.53)

用相似的方法可求得

$$\begin{aligned}\langle z,t|P|z,t\rangle &= \langle z|P\cos\omega t-\mu\omega Q\sin\omega t|z\rangle\\ &= -(2\mu\hbar\omega)^{1/2}|z|\sin(\omega t-\theta),\\ \langle z,t|Q^{2}|z,t\rangle &= \frac{2\hbar}{\mu\omega}\left[|z|^{2}\cos^{2}(\omega t-\theta)+\frac{1}{4}\right],\\ \langle z,t|P^{2}|z,t\rangle &= 2\mu\hbar\omega\left[|z|^{2}\sin^{2}(\omega t-\theta)+\frac{1}{4}\right],\end{aligned}\quad(3.7.54)$$

因此

$$[\Delta Q(t)]^{2}=\frac{\hbar}{2\mu\omega},\qquad [\Delta P(t)]^{2}=\frac{1}{2}\mu\omega\hbar,$$

$$\Delta Q(t)\Delta P(t) = \frac{\hbar}{2}, \tag{3.7.55}$$

即最小测不准态的性质保持不变. 这意味着在谐振子的动力学演化作用下，相干态将通过一个仿效经典振子解的含时标号的改变而演化到其它相干态，这是 Schrödinger 在他的基础研究中首先注意到这一相干态的特性的.

现在给出相干态在不同表象下的变换. 在粒子数表象(Fock 表象)下相干态$|z\rangle$为

$$\langle n|z\rangle = e^{-\frac{1}{2}|z|^2}\frac{z^n}{\sqrt{n!}} = \psi_z(n), \tag{3.7.56}$$

其递推关系为

$$z\langle n|z\rangle = \langle n|\hat{a}|z\rangle = \sqrt{n+1}\langle n+1|z\rangle$$

或

$$\psi_z(n+1) = \frac{z}{\sqrt{n+1}}\psi_z(n). \tag{3.7.57}$$

在坐标表象下相干态$|z\rangle$为

$$\begin{aligned}\langle q|z\rangle &= e^{-\frac{1}{2}|z|^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{z^n}{\sqrt{n!}}\langle q|n\rangle \\ &= e^{-\frac{1}{2}|z|^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{z^n}{\sqrt{n!}}\frac{1}{\{2^n n!\pi^{1/2}\}^{1/2}}e^{-\frac{q^2}{2}}H_n(q) \\ &= \frac{1}{\pi^{1/4}}e^{-\frac{|z|^2+z^2}{2}-\frac{q^2}{2}+\sqrt{2}qz},\end{aligned} \tag{3.7.58}$$

其中利用了公式

$$\sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_n(q)}{n!}t^n = e^{2qt-t^2}.$$

在动量表象下相干态$|z\rangle$为

$$\langle P|z\rangle = \frac{1}{\pi^{1/4}}e^{\frac{z^2-|z|^2}{2}-\frac{P^2}{2}-i\sqrt{2}Pz}. \tag{3.7.59}$$

若将未归一化的相干态记为$\|z\rangle$，具有

$$\| z\rangle = e^{z\hat{a}^+}|0\rangle, \quad \hat{a}\| z\rangle = z\| z\rangle. \tag{3.7.60}$$

则相干态内积为

$$\langle z'\| z\rangle = e^{z'^* z}. \tag{3.7.61}$$

由此可导得

$$\langle z'\| \frac{\partial}{\partial z^*}\rangle\langle z\| z''\rangle|_{z^*=0} = e^{z'^* \frac{\partial}{\partial z^*}} \cdot e^{z^* z''}|_{z^*=0}$$

$$= e^{z'^* z''} = \langle z'\| z''\rangle. \tag{3.7.62}$$

由于态$\langle z'\|$与态$\| z''\rangle$为任意相干态矢,则有

$$\| \frac{\partial}{\partial z^*}\rangle\langle z\| |_{z^*=0} = 1, \tag{3.7.63}$$

这是相干态完备性的微分表述.

利用相干态完备性的微分表述,可以不选用归一化的相干态而改变为插入该单元分解的"测度",这实际上是将相干态的公共

归一化因子$e^{-\frac{|z|^2}{2}}$吸收到测度中. 令$\zeta = z^*$,

$$\psi(\zeta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\zeta^n}{\sqrt{n!}}\langle n|\psi\rangle, \tag{3.7.64}$$

其内积为

$$\langle\psi|\psi\rangle = \pi^{-1}\int |\psi(\zeta)|^2 e^{-|\zeta|^2} d^2\zeta, \tag{3.7.65}$$

这就是常称为 Hilbert 空间中的 Bargmann-Segal 表示. 在该表示空间,$\hat{a}^+$的作用相当于用ζ相乘,$\hat{a}$则表示为$\frac{\partial}{\partial\zeta}$,而粒子数算符$N = \hat{a}^+\hat{a}$的本征方程则可表示为

$$\zeta\left(\frac{\partial}{\partial\zeta}\right)\psi(\zeta) = \lambda\psi(\zeta), \tag{3.7.66}$$

该方程的所有解均取$\psi(\zeta) = C\zeta^\lambda$的形式,而$\psi$的解析性限制$\lambda$只能取$\lambda = 0, 1, 2\cdots$这样的数值,从而使粒子数算符的本征谱的推导极其简捷.

* 3.7.6 正则相干态和压缩相干态

相干态首先在量子光学中建立和应用，很快被广泛应用子物理学的其它领域，相继建立了不同类型的相干态，然而都保持相干态的基本特性.

可将相干态按其所对应的算符来进行分类，其中主要如：

1. **正则相干态**

应用$[\hat{a},\hat{a}^+]=I$，由湮灭算符$\hat{a}$的本征态所定义的 Glauber 相干态就属于此类. 更一般的定义正则相干态可利用 Hermite 算符q和p来表述

$$|z\rangle = |p,q\rangle \equiv U(p,q)|0\rangle, \quad U(p,q) = e^{\frac{i}{\hbar}(pQ-qP)} \tag{3.7.67}$$

其中$U(p,q)$称为 Weyl 算符，它是一么正算符，且为平移算符$D(z)$的另一种形式表示，其中

$$z \equiv \sqrt{\frac{\omega}{2\hbar}}q + i\frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}}p,$$

$$Q \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}}(\hat{a}+\hat{a}^+), \qquad P \equiv i\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}(\hat{a}^+-\hat{a}^+),$$

$$[Q,P] = i\hbar I. \tag{3.7.68}$$

显然，在下述意义下 Weyl 算符对Q和P起着平移算符的作用

$$U^+(p,q)QU(p,q) = Q + qI \equiv Q + q, \tag{3.7.69}$$

$$U^+(p,q)PU(p,q) = P + pI \equiv P + p. \tag{3.7.70}$$

态的内积和完备性为

$$\langle p_2,q_2|p_1,q_1\rangle = e^{\frac{i}{2\hbar}(p_1q_2-q_1p_2)-\frac{1}{4\hbar}[\omega^{-1}(p_2-p_1)^2+\omega(q_2-q_1)^2]},$$

$$\int \frac{\mathrm{d}p\mathrm{d}q}{2\pi\hbar}|p,q\rangle\langle p,q| = I. \tag{3.7.71}$$

容易证明

$$\langle p,q|Q|p,q\rangle = q, \qquad \langle p,q|P|p,q\rangle = p, \tag{3.7.72}$$

因此$|p,q\rangle$态的结构及参数化表明，可按通常法则生成正则位相空间的连续表示$\psi(p,q)\equiv\langle p,q|\psi\rangle$.

这是一类用途最广的相干态，不仅适用于量子光学，而且在

Von Neuman 晶体、凝聚态物理、等离子体物理、粒子物理、甚至雷达、化学、生物等领域中得到应用.

2. **压缩相干态**

测不准关系给精密测量加以严格的限制，能否实现既不违背测不准关系而又能改善测量精密度？例如对位置和动量的测不准关系为

$$\langle \Delta x^2 \rangle \langle \Delta p^2 \rangle \geqslant \frac{1}{4}\hbar^2,$$

若要提高 x 的测量精度，则必须减小 x 的涨落，使 $\langle \Delta x^2 \rangle$ 尽量减小. 在实际物理问题中，以引力波的探测为例，(标准拉杆)探测器可按谐振子体系去处理，但引力波辐射极其微弱，它所引起的振子位移量(10^{-19}cm 量级)比振子处于基态时的测不准量小很多，将

无法检测和区分引力波信号与零点涨落. 解决这一问题的可能途径之一是，将探测器予处某一种状态，该态能使 x 的测不准量 $\langle \Delta x^2 \rangle$ 远小于基态时的值，即在该态下 $\sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle} \ll 10^{-19}$cm，而这种特殊的状态就被称为压缩态.

考虑一电磁辐射体系，对于单频(模)电场有

$$E(t) = \lambda(ae^{-i\omega t} + a^+ e^{i\omega t}), \tag{3.7.73}$$

其中 λ 为一与空间波函数有关的常量，将该场视为电磁振子体系，a, a^+ 分别为湮灭、产生算符，且满足 $[\hat{a}, \hat{a}^+]=1$，从而 $\hat{a}, \hat{a}^+$ 为光子的湮灭和产生算符. 如果令 $\hat{a}=\hat{x}_1+i\hat{x}_2$，$\hat{x}_1$、$\hat{x}_2$ 为 Hermite 算符且满足 $[\hat{x}_1, \hat{x}_2]=\frac{i}{2}$，则 $E(t)$ 又可表示为

$$E(t) = \frac{\lambda}{2}(x_1\cos\omega t + x_2\sin\omega t), \tag{3.7.74}$$

称 x_1, x_2 为场的两个正交位相振幅算符，x_1, x_2 的测不准关系为 $[\langle \Delta x_1^2 \rangle \langle \Delta x_2^2 \rangle]^{1/2} \geqslant \frac{1}{4}$，而取等号的态称为最小测不准态，它是电磁场的相干态，这时 $\langle \Delta x_1^2 \rangle = \langle \Delta x_2^2 \rangle = \frac{1}{4}$. 若 $\langle \Delta x_1^2 \rangle \neq \langle \Delta x_2^2 \rangle$，即具有

$$\langle \Delta x_1^2 \rangle < \langle 0|\Delta x_1^2|0\rangle = \frac{1}{4} \quad \text{或} \langle \Delta x_2^2 \rangle < \langle 0|\Delta x_2^2|0\rangle = \frac{1}{4} \tag{3.7.75}$$

而$\langle \Delta x_1^2 \rangle \langle \Delta x_2^2 \rangle = \frac{1}{4}$，称这种态为压缩相干态.

定义单模压缩相干态为

$$|z,\xi\rangle = D(z,z^*)S(\xi)|0\rangle, \tag{3.7.76}$$

其中 D 和 S 分别为平移算符和压缩算符；

$$D(z,z^*) = e^{(za^+ - z^*a)}, \tag{3.7.77}$$

$$S(\xi) = e^{\frac{1}{2}\xi a^{+2} - \frac{1}{2}\xi^* a^2}, \quad \xi = re^{i\theta}, z = |z|e^{i\varphi}, \tag{3.7.78}$$

式中 r 为压缩参数，θ 为压缩角.

显然，对一般相干态光场，测不准起伏或称噪声为 $\Delta x_1 = \Delta x_2$

$= \frac{1}{2}$，$\Delta x_i = (\langle x_i^2 \rangle - \langle x_i \rangle^2)^{1/2}$，$i = 1,2$，$\Delta x_1 \cdot \Delta x_2 = \frac{1}{4}$；但对压缩相干态 $Y_1 + iY_2 = (X_1 + iX_2)e^{\frac{i\theta}{2}}$，$\Delta Y_1 = e^{-r/2}$，$\Delta Y_2 = e^{r/2}$，当 $r > 0$ 时 $\Delta Y_1 < \frac{1}{2}$，$\Delta Y_2 > \frac{1}{2}$，$\Delta Y_1 \cdot \Delta Y_2 = \frac{1}{4}$；当 $r < 0$ 时 $\Delta Y_1 > \frac{1}{2}$，$\Delta Y_2 < \frac{1}{2}$，$\Delta Y_1 \cdot \Delta Y_2 = \frac{1}{4}$. 即有可能出现 Y_1 或 Y_2 的一个分量上的噪声小于真空涨落 $\frac{1}{2}$，当然这一分量噪声的减小是以另一分量上噪声的增大为其代价的，从而压缩相干态的测不准范围是与压缩参量和位相有关的. 若在 $X_1 - X_2$ 及 $Y_1 - Y_2$ 相空间中描绘其测不准起伏，则一般相干态 $\varphi_1 \equiv |z\rangle$ 呈圆状，而压缩相干态 $\varphi_2 \equiv |z, re^{i\theta}\rangle$ 呈椭圆状，如图 3.10 所示.

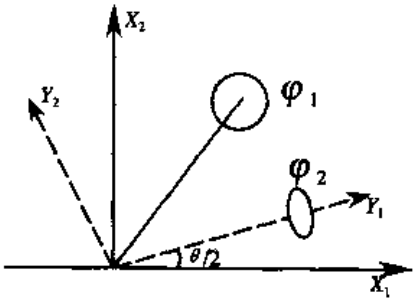


图 3.10　一般形态与压缩相干态

由于压缩相干态具有与一般相干态不同的统计特性及较好的噪声特性，可望在光通信、弱信号检测、高精度干涉仪等方面得到重要的应用，1985 年 Bell 实验室首先在实验上证实了压缩相干态的存在，Texas 大学获得某一分量噪声比真空起伏低 60%的压缩态.

除了上述相干态外，还有诸如自旋相干态、与群有关的相干态、荷守恒相干态、Fermi 相干态等其它类型相干态. 例如自旋相干态就是建立在自旋算符 $\hat{S}=(\hat{S}_1,\hat{S}_2,\hat{S}_3)$ 代数基础之上的相干态，其定义为

$$|z\rangle = W(z)|m_s\rangle, W(z) = Ne^{z\hat{S}_-} - e^{-z^*\hat{S}_+},$$

$$\hat{S}_3|m_s\rangle = m_s|m_s\rangle, \quad \hat{S}_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{S}_1 \pm i\hat{S}_2). \quad (3.7.79)$$

它又称为原子相干态或 Bloch 相干态，在量子光学、核物质凝聚及相变、以及凝聚态物理等领域的研究中有着许多重要的应用.

第三章　习　题

3.1　若算符 $\hat{\alpha},\hat{\beta}$ 满足条件 $[\hat{\alpha},\hat{\beta}]=1$，试证：

$[\hat{\alpha},\hat{\beta}^2]=2\hat{\beta}^2$；　$[\hat{\alpha},\hat{\beta}^3]=3\hat{\beta}^2$；　$[\hat{\alpha},\hat{\beta}^n]=n\hat{\beta}^{n-1}$.

3.2　试证

$$\{(\hat{L}_1\hat{L}_2\cdots\hat{L}_n)+(\hat{M}_1\hat{M}_2\cdots\hat{M}_n)+\cdots\}^+$$
$$=\{(\hat{L}_n^+\hat{L}_{n-1}\cdots\hat{L}_1)+(\hat{M}_n\hat{M}_{n-1}\cdots\hat{M}_1)+\cdots\}.$$

3.3　若算符 $e^{\hat{L}}$ 满足

$$e^{\hat{L}} = 1 + \hat{L} + \frac{\hat{L}^2}{2!} + \cdots + \frac{\hat{L}^n}{n!} + \cdots,$$

试证：$e^{\hat{L}}\hat{a}e^{-\hat{L}}=\hat{a}+[\hat{L},\hat{a}]+\frac{1}{2!}[\hat{L},[\hat{L},\hat{a}]]+\frac{1}{3!}[\hat{L},[\hat{L},[\hat{L},\hat{a}]]]+\cdots$.

3.4　若 $\hat{F},\hat{G}$ 皆为 Hermite 算符但不对易，即 $[\hat{F},\hat{G}]\neq 0$，令 $\hat{K}_\pm=$

$\hat{F}\pm i\hat{G}$，试证：

(1) $[\hat{F},\hat{G}]$不是 Hermite 算符；

(2) $i[\hat{F},\hat{G}]$是 Hermite 算符；

(3) $\hat{K}_{\pm}^{\dagger}=\hat{K}_{\mp}$.

3.5 已知 r 表象中 $\hat{p}=-i\hbar\nabla$，试证 $\hat{p}^2=(-i\hbar\nabla)^2$；$\hat{p}^n=(-i\hbar\nabla)^n$.

3.6 若$[x,p]=i\hbar$，$f(x)$为 x 的可微函数，试证：

(1) $[x,p^2f(x)]=2i\hbar pf$；$[x,pf(x)p]=i\hbar(fp+pf)$；

$[x,f(x)p^2]=2i\hbar fp$；

(2) $[p,p^2f(x)]=\frac{\hbar}{i}p^2f'$；$[p,fp^2]=\frac{\hbar}{i}f'p^2$.

3.7 若 $\hat{L}$ 为轨道角动量算符，$\hat{r}$，$\hat{p}$ 分别为坐标和动量算符，$\hat{F}$ 为一力学量算符，试证：

(1) $\hat{L}\times\hat{r}+\hat{r}\times\hat{L}=2i\hbar\hat{r}$；$\hat{L}\times\hat{p}+\hat{p}\times\hat{L}=2i\hbar\hat{p}$；

$[\hat{L}^2,r]=i\hbar[(\hat{r}\times\hat{L})_r-(\hat{L}\times\hat{r})_r]$；$[\hat{L}^2,\hat{p}_r]=i\hbar[(\hat{p}\times\hat{L})_r-(\hat{L}\times\hat{p})_r]$.

(2) $[\hat{L},\hat{F}]=-i\hbar[\hat{r}\times\nabla_r\hat{F}-\nabla_p\hat{F}\times\hat{P}]$.

3.8 若 λ 为一小量，试求算符$(\hat{A}-\lambda\hat{B})^{-1}$按入的幂展开式.

3.9 一维运动的粒子处于

$$\varphi(x)=\begin{cases}Axe^{-\lambda x}, & \text{当 } x\geqslant 0;\\ 0, & \text{当 } x<0,\end{cases}$$

其中 $\lambda>0$，试求其$\langle(\Delta x)^2\rangle\cdot\langle(\Delta p)^2\rangle$.

3.10 设粒子处于 Y_{lm} 态，试求$\langle L_x\rangle$，$\langle L_y\rangle$；并证明$\langle(\Delta L_x)^2\rangle=\langle(\Delta L_y)^2\rangle=\frac{\hbar^2}{2}(l^2+l-m^2)$.

3.11 一维谐振子处于基态 $\varphi(x)=\left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2}}\right)^{1/2}e^{-\alpha^2x^2/2}$，其中 $\alpha=\left(\frac{\mu\omega}{\hbar}\right)^{1/2}$，试求其$\langle(\Delta x)^2\rangle\cdot\langle(\Delta P)^2\rangle$.

3.12 利用测不准关系估算氢原子基态的能量.

3.13 若体系处于 $\varphi=c_1Y_{11}+c_2Y_{10}$ 态中，且有 $|c_1|^2+|c_2|^2=1$，试求：

(1) 力学量 $\hat{L}_z$ 的可能值和平均值；

(2) 力学量 $\hat{L}^2$ 的本征值；

(3) 力学量 $\hat{L}_x$ 和 $\hat{L}_y$ 的可能值.

3.14　设体系处于某一状态，在该态中测量力学量 $\hat{L}^2$ 可得到的值是 $2\hbar^2$，测量力学量 $\hat{L}_z$ 所得到的值是 $-\hbar$，试求测量力学量 $\hat{L}_x$ 和 $\hat{L}_y$ 所可能得到的值.

3.15　一电子处于一维谐振子的基态，使得

$$\{\langle[x-\langle x\rangle]^2\rangle\}^{1/2}=10^{-10}\mathrm{m},$$

试求激发该电子到第一激发态所需的能量.

3.16　若体系的 Hamilton 算符不显含时间，试证明对分立谱，其动量的平均值为零.

3.17　质量为 μ、电荷为 e 的粒子在一恒定磁场 H 中运动，试证该粒子速度分量间的对易关系为：

$$[\hat{v}_x,\hat{v}_y]=\frac{i\hbar e}{\mu^2c}H_z,\quad [\hat{v}_y,\hat{v}_z]=\frac{i\hbar e}{\mu^2c}H_x,\quad [\hat{v}_z,\hat{v}_x]=\frac{i\hbar e}{\mu^2c}H_y.$$

若 H 沿 z 方向，试求该粒子能量.

3.18　在 $t=0$ 时，处于谐振子势 $V(x)=\frac{1}{2}kx^2$ 中一粒子的波函数为

$$\varphi(x,0)=Ae^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}}\left[\cos\beta H_0(\alpha x)+\frac{1}{2\sqrt{2}}\sin\beta H_0(\alpha x)\right]$$

其中 β 和 A 为实常数，$\alpha=\left(\frac{\mu k}{\hbar^2}\right)^{1/2}$，且 Hermite 多项式归一化条件是

$$\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\alpha^2x^2}[H_n(\alpha x)]^2\mathrm{d}x=\frac{\pi^{1/2}}{\alpha}2^n n!$$

(1) 写出 $\varphi(x,t)$的表达式；

(2) 求在 $\varphi(x,t)$态中测量粒子能量的可能值和相对几率；

(3) 求 $t=0$ 时的$\langle x\rangle$，而$\langle x\rangle$又如何随时间变化.

3.19　质量为 μ 的粒子在一维势场 $V(x)=U_0\left(\frac{x}{a}\right)^{2n}$ 中运动，其中 $U_0>0$，n 为正整数，试定性给出能量本征值的分布及相应本征函数的宇称，应用测不准关系估算基态能量，讨论 $n=1$ 和 $n\to\infty$两种特殊情况.

3.20　若体系的 Hamilton 算符为 $\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2\mu}+V(x)$，试证

$$\sum_n(E_n-E_0)|\langle n|x_0\rangle|^2=A,$$

其中$|n\rangle$为本征值为 E_n 的本征态，A 为常量，给出 A 的值.

3.21　在 $t=0$ 时氢原子的波函数为

$$\varphi(r,0)=\frac{1}{\sqrt{10}}[2\varphi_{100}+\varphi_{210}+\sqrt{2}\,\varphi_{211}+\sqrt{3}\,\varphi_{21-1}]$$

其中指标为 n,l,m 量子数的值，试求：

(1) 体系能量的平均值；

(2) 在 t 时刻体系处在 $l=1,m=+1$ 态的几率；

(3) 近似给出 $t=0$ 时刻，电子在核附近距离 $d=10^{-10}cm$ 范围之内的几率；

(4) 若作某次测量后发现 $L^2=2\hbar^2,L_z=\hbar$，给出这一测量后瞬间的态函数.

3.22 质量为 μ 的自由粒子作一维运动，设其在 $t=0$ 时的归一化波函数为 Gauss 波包，满足

$$\varphi(x,0,\langle x^2\rangle)=\frac{1}{(2\pi\langle x^2\rangle)^{1/2}}e^{-\frac{1}{4}\frac{x^2}{\langle x^2\rangle}},$$

试求：(1) $\langle(\Delta p)^2\rangle^{1/2}\equiv\{\langle p^2\rangle-\langle p\rangle^2\}^{1/2}$；

(2) 证明当 $t>0$ 时，粒子的几率密度满足

$$|\varphi(x,t)|^2=|\varphi(x,0,\langle x^2\rangle+\langle(\Delta p)^2\rangle t^2/\mu^2)|^2;$$

(3) 利用测不准关系说明(1)和(2)的结果.

3.23 一个电子被禁闭于一个三维无限深势阱中，该势阱的三个平行于 x,y,z 轴的边长皆为 L，试给出：

(1) 体系的 Schrödinger 方程及最低能态的波函数和能量值；

(2) 具有能量小于某给定值 E 的态数目 N 的表达式，假定 $N\gg1$.

3.24 质量为 μ 的粒子被限制在半径为 $r=a$ 和 $r=b$ 的两个不可穿透的同心球面之间运动，不存在其它势，试求粒子的基态能量和归一化波函数.

3.25 质量为 μ 的粒子，在一对数势场

$$V(r)=C\ln\left(\frac{r}{r_0}\right)$$

中运动，

(1)试证对所有的能量本征态皆有相同的均方速度$\langle V^2\rangle$；

(2)求证任何两能量间隔(E_n-E_{n-1})与质量 μ 无关.

3.26 试证对有心势场 $V(r)$中的任何单粒子束缚态有下列关系成立：

$$|\varphi(0)|^2=\frac{\mu}{2\pi}\left\langle\frac{dV(r)}{dr}\right\rangle-\frac{1}{2\pi}\left\langle\frac{L^2}{r^3}\right\rangle,$$

其中 $\varphi(0)$为原点波函数，μ 为粒子质量，$V(r)$为势能，L^2 为角动量平方(令 $\hbar=1$). 对角动量不为零的情况下给出方程的经典对比.

3.27 质量 μ_q 为质子质量 μ_p 的 1/3 的夸克 q 粒子，被禁闭在质子内，设将质子束缚夸克势场视为一个限度为 $a=10^{-15}$m 的立方盒，试求从基态到第一激发态的激发能量(以 MeV 表示).

3.28 一电子波束缚在半径为 R 的球形匣中，试求处于基态的电子对匣壁的压力.

3.29 试求在 p 表象中角动量 L_x 及 L_x^2 的矩阵元.

3.30 若体系的 Hamilton 量不显含时间，试证明下列求和规则

$$\sum_n (E_n - E_m)|x_{nm}|^2 = \frac{\hbar^2}{2\mu},$$

其中 x 为坐标，E_n、E_m 为相应用于 n、m 态的能量，求和对一切可能态进行.

3.31 设 Hermite 算符 $\hat{A}$，$\hat{B}$ 满足 $\hat{A}^2=\hat{B}^2=1$，且有 $\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A}=0$，试求：

(1) 在 $\hat{A}$ 表象中，算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的矩阵表示；

(2) 在 $\hat{B}$ 表象中，算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的矩阵表示；

(3) 在 $\hat{A}$ 表象中，算符 $\hat{B}$ 的本征值和本征函数；

(4) 在 $\hat{B}$ 表象中，算符 $\hat{A}$ 的本征值和本征函数；

(5) 由 A 表象到 B 表象中的幺正变换矩阵 S.

3.32 试将 $\exp\begin{bmatrix} 0 & a \\ -a & 0 \end{bmatrix}$ 表示为 2×2 矩阵，a 为正的常数.

3.33 已知在 L^2 和 L_z 的共同表象中，算符 $\hat{L}_x$ 和 $\hat{L}_y$ 的矩阵分别为：

$$\hat{L}_x = \frac{\sqrt{2}}{2}\hbar\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \hat{L}_y = \frac{\sqrt{2}}{2}\hbar\begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}$$

试求它们的本征值和归一化的波函数，并将 $\hat{L}_x$ 和 $\hat{L}_y$ 对角化.

3.34 求连续性方程的矩阵表示式.

3.35 设 U 为幺正算符

$$U = \frac{1}{2}(U + U^{\dagger}) + i\left[\frac{U - U^{+}}{2i}\right] = A + iB$$

试证：(1) A 与 B 均为 Hermite 算符，且有 $A^2+B^2=1$；

(2) $[A,B]=0$，即 A，B 可同时对角化；

(3) 设算符 A，B 的共同本征态为 $|A',B'\rangle$，其本征值分别为 A'，B'，则有

$$U' = A' + iB', \quad |U'| = 1;$$

若令 $A'=\cos H'$，$B'=\sin H'$，H' 为实数，则有

$$U' = e^{iH'} = \frac{1 + i\mathrm{tg}\left(\frac{H'}{2}\right)}{1 - i\mathrm{tg}\left(\frac{H'}{2}\right)}, \quad U = e^{iH} = \frac{1 + i\mathrm{tg}\left(\frac{H}{2}\right)}{1 - i\mathrm{tg}\left(\frac{H}{2}\right)};$$

且 H 满足 Hermite 性.

3.36 试证两个 Hermite 矩阵能用同一么正变换对角化的充要条件是它们彼此对易.

3.37 设粒子处于宽度为 a 的无限深势阱中,求在能量表象中粒子坐标和动量的矩阵表示.

3.38 试求自由粒子坐标算符的 Heisenberg 表象中的表示式.

3.39 考虑 Hamilton 量为 $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2$ 的一维谐振子,若定义两算符 X、P:

$$\hat{X} = x\cos\omega t - \frac{\hat{p}}{\mu\omega}\sin\omega t, \hat{P} = \hat{p}\cos\omega t + \mu\omega x\sin\omega t$$

试求:(1) $\langle X\rangle$及$\langle P\rangle$对时间的依赖关系;

(2) 对易子$[X, \hat{H}]$及$[P, \hat{H}]$;

(3) 在 Heisenberg 表象中 $\hat{X}$,$\hat{P}$ 的运动方程;

(4) 给出$[P, X]$,并说明其意义.

3.40 质量为 μ 的粒子处于一维谐振子势阱中,设 $V_1 = \frac{1}{2}kx^2$,现考虑下述情况:

(1) 粒子最初处于基态,而弹性系统突然增倍($k \to 2k$),这样新的势阱就是 $V_2 = kx^2$,现测量粒子的能量,试求发现粒子在新势阱 V_2 的基态的几率;

(2) 弹性系数与(1)一样突然增倍,V_1 突变为 V_2,但在新势阱中粒子的能量未被测量,在经过 t 时间后,弹性系数又突然回到初值,试求 t 等于何值方能使粒子态完全回复到 V_1 的基态.

3.41 试证在 $t = 0$ 时 Schrödinger 表象、Heisenberg 表象和相互作用表象的态矢量彼此相等,力学量的算符也彼此相等,即

$$|0\rangle_s = |0\rangle_H = |0\rangle_I; \hat{L}_S = \hat{L}_H(0) = \hat{L}_I(0).$$

3.42 若将相互作用表象中 t 时刻的态矢与 t_0 时刻的态矢的关系表示为

$$|t\rangle_I = \hat{U}_I(t, t_0)|t_0\rangle_I,$$

试证:(1) $\hat{U}_I(t, t_0)$满足方程

$$i\hbar\frac{\partial\hat{U}_I(t,t_0)}{\partial t}=\hat{H}'_I(t)\hat{U}_I(t,t_0),$$

$$-i\hbar\frac{\partial\hat{U}_I(t,t_0)}{\partial t_0}=\hat{U}_I(t,t_0)\hat{H}'_I(t_0).$$

(2) $\hat{U}_I(t,t_0)$方程及初条件$\hat{U}_I(t,t)=\hat{U}_I(t_0,t_0)=1$可合并为下述积分方程：

$$\hat{U}_I(t,t_0)=1-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\hat{H}_I(t')\hat{U}_I(t',t_0)\mathrm{d}t',$$

或

$$\hat{U}_I(t,t_0)=1-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\hat{U}_I(t,t')\hat{H}'_I(t')\mathrm{d}t'.$$

3.43 若体系的经典 Lagrange 函数为

$$L=\frac{1}{2}f(q)\dot{q}^2,$$

试证 Faymann 方程中的有效 Lagrange 函数为

$$L_{\mathrm{eff}}=\frac{1}{2}f(q)\dot{q}^2-i\hbar\frac{\delta(0)}{2}\ln f(q)=L\quad i\hbar\frac{\delta(0)}{2}\ln f(q).$$

证明中应用关系式 $\mathrm{d}t\delta(0)=1$.

第四章　微扰理论

若量子体系的 Hamilton 量简单，则可严格求出体系 Schrödinger 方程的精确解，但这样的问题是很少的. 在大量实际问题中，由于 $\hat{H}$ 比较复杂，难于求出其精确解，往往采用近似方法来求得近似解. 近似方法有许多种，把量子力学应用于各类实际问题曾发展了多种近似方法，它们的适用条件或应用范围也各不相同.

近似方法在量子力学中具有重要意义，它不仅可使许多复杂问题求得近似解，具有数学方法的意义，而且可使复杂物理问题的主要因素突出，使物理图像更为鲜明. 实际上，近似方法常常是从简单问题的精确解出发来求得复杂问题的近似解的.

本章讨论非简并和简并情况下的定态微扰理论，变分法(Ritz 方法)，含时微扰理论和跃迁几率，光的发射和吸收，最后讨论量子散射理论，阐明若干重要的近似方法.

4.1　非简并定态微扰理论

4.1.1　非简并定态微扰理论

若体系的 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 不显含 t，且

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \tag{4.1.1}$$

其中 $\hat{H}_0$ 为可精确求解的 Hamilton 算符部分，满足

$$\hat{H}_0\varphi_n = \varepsilon_n\varphi_n, \tag{4.1.2}$$

设为已知，称 $\hat{H}_0$ 为未被微扰(或自由的)Hamilton 算符；$\hat{H}'$ 很小，$\hat{H}' \ll \hat{H}_0$(其确切含义最后予以说明)，将 $\hat{H}'$ 视为加到 $\hat{H}_0$ 上的一

个微扰，称 $\hat{H}'$ 为微扰 Hamilton 算符. 我们的目的是求微扰后体系的定态 Schrödinger 方程的解，即求本征方程

$$\hat{H}\psi = (\hat{H}_0 + \hat{H}')\psi = E\psi \tag{4.1.3}$$

的本征值 E 和本征态 ψ.

采取类似于幂级数展开的方法，引入一个微扰参量 λ，使 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'$（而在最后结果中只需取 $\lambda=1$ 即回复原来 $\hat{H}$ 形式），则有

$$\hat{H}\psi = (\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}')\psi = E\psi, \quad \Rightarrow \quad E = E(\lambda), \quad \psi = \psi(\lambda), \tag{4.1.4}$$

将 $E(\lambda)$ 及 $\psi(\lambda)$ 按 λ 的幂次展开为

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \cdots; \tag{4.1.5}$$

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \cdots, \tag{4.1.6}$$

代入 $\hat{H}$ 的本征方程可得

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}')(\psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \cdots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \cdots)(\psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \cdots), \tag{4.1.7}$$

等式两边对任意 λ 成立，必须 λ 的同次幂的系数相等，从而可得不同级次系数方程，并可逐级求得 E，ψ 的各级展开项. 对 λ 的不同幂次有

λ^0： $\hat{H}_0\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)}$； (4.1.8)

λ^1： $\hat{H}_0\psi^{(1)} + \hat{H}'\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(1)} + E^{(1)}\psi^{(0)}$； (4.1.9)

λ^2： $\hat{H}_0\psi^{(2)} + \hat{H}'\psi^{(1)} = E^{(0)}\psi^{(2)} + E^{(1)}\psi^{(1)} + E^{(2)}\psi^{(0)}$； (4.1.10)

λ^3： $\hat{H}_0\psi^{(3)} + \hat{H}'\psi^{(2)} = E^{(0)}\psi^{(3)} + E^{(1)}\psi^{(2)} + E^{(2)}\psi^{(1)} + E^{(3)}\psi^{(0)}$； (4.1.11)

⋮ ⋮

若 $\hat{H}_0$ 的 $E^{(0)}$ 非简并，即有

$$\hat{H}_0\varphi_m = \varepsilon_m\varphi_m, \quad \psi^{(0)} = \varphi_m = |\varepsilon_m\rangle, \quad E^{(0)} = \varepsilon_m, \tag{4.1.12}$$

称之为能量及波函数的零级近似，代入到 λ^1 系级方程则可求出 $\psi^{(1)}$ 及 $E^{(1)}$，并称之为一级微扰修正，依此类推可求得各级微扰修正.

1. **一级微扰**

$\hat{H}_0$ 的本征函数完备系为 $\{\varphi_n\}$ 或 $\{|\varepsilon_n\rangle\}$，设为非简并，则可将 $\psi^{(1)}$ 展开为 $\psi^{(1)}=\sum_n a_n^{(1)}|\varepsilon_n\rangle$，代入到 λ^1 系数方程可得

$$\sum_n a_n^{(1)}\hat{H}_0|\varepsilon_n\rangle+\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle=\sum_n a_n^{(1)}\varepsilon_m|\varepsilon_n\rangle+E^{(1)}|\varepsilon_m\rangle \tag{4.1.13}$$

以 $\langle\varepsilon_l|$ 左乘作内积可有

$$\sum_n \varepsilon_n a_n^{(1)}\langle\varepsilon_l|\varepsilon_n\rangle+\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle=\sum_n \varepsilon_m a_n^{(1)}\langle\varepsilon_l|\varepsilon_n\rangle+E^{(1)}\langle\varepsilon_l|\varepsilon_m\rangle,$$

$$\sum_n \varepsilon_n a_n^{(1)}\delta_{ln}+\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle=\sum_n \varepsilon_n a_n^{(1)}\delta_{ln}+E^{(1)}\delta_{lm},$$

$$\varepsilon_n a_l^{(1)}+\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle=\varepsilon_m a_l^{(1)}+E^{(1)}\delta_{lm},$$

其中 $\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle=\int\varphi_l^*\hat{H}\varphi_m\mathrm{d}\boldsymbol{r}=H'_{lm}$ 称为**微扰矩阵元**.

当 $l=m$ 时，$\delta_{lm}=1$，则有

$$\varepsilon_m a_m^{(1)}+H'_{mm}=\varepsilon_m a_m^{(1)}+E^{(1)}, \tag{4.1.14}$$

$$E^{(1)}=H'_{mm}=\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle=\int\varphi_m^*\hat{H}'\varphi_m\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$=\int\varphi^{(0)*}\hat{H}'\varphi^{(0)}\mathrm{d}\boldsymbol{r}, \tag{4.1.15}$$

即在 $\hat{H}'$ 微扰下，能量一级修正 $E^{(1)}$ 为 $\hat{H}'$ 在未被微扰态 $\psi^{(0)}$ 中的平均值.

当 $l\neq m$ 时，$\delta_{lm}=0$，则有

$$\varepsilon_l a_l^{(1)}+H'_{lm}=\varepsilon_m a_l^{(1)}, \tag{4.1.16}$$

$$a_l^{(1)}=\frac{H'_{lm}}{\varepsilon_m-\varepsilon_l}=\frac{\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle}{\varepsilon_m-\varepsilon_l},(l\neq m). \tag{4.1.17}$$

除 $a_m^{(1)}$ 外的所有 $a_l^{(1)}$ 可由上式给出，而 $a_m^{(1)}$ 则由归一化条件来确

定. 由 $\langle\psi|\psi\rangle=\int\psi^*\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r}=1$，即

$$\int(\psi^{(0)}+\lambda\psi^{(1)}+\lambda^2\psi^{(2)}+\cdots)^*$$
$$(\psi^{(0)}+\lambda\psi^{(1)}+\lambda^2\psi^{(2)}+\cdots)\mathrm{d}\boldsymbol{r}=1 \qquad (4.1.18)$$

但由于 $\int\psi^{(0)*}\psi^{(0)}\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\int\varphi_m^*\varphi_m\mathrm{d}\boldsymbol{r}=1$，则按 λ 的幂次系数可得

$$\lambda^1:\quad \int[\psi^{(0)*}\psi^{(1)}+\psi^{(1)*}\psi^{(0)}]\mathrm{d}\boldsymbol{r}=0;$$

$$\lambda^2:\quad \int[\psi^{(0)*}\psi^{(2)}+\psi^{(1)*}\psi^{(1)}+\psi^{(2)*}\psi^{(0)}]\mathrm{d}\boldsymbol{r}=0;$$

$$\vdots \quad \vdots$$

利用 λ^1 系数式

$$\sum_n\int\varphi_m^*a_n^{(1)}\varphi_n\mathrm{d}\boldsymbol{r}+\sum_n\int a_n^{(1)*}\varphi_n^*\varphi_m\mathrm{d}\boldsymbol{r}=0,$$
$$\sum_n a_n^{(1)}\delta_{mn}+\sum_n a_n^{(1)*}\delta_{mn}=0,$$
$$a_m^{(1)}+a_m^{(1)*}=0,\quad \Rightarrow \mathrm{Re}a_m^{(1)}=0;\quad \mathrm{Im}a_m^{(1)}=\alpha\equiv 0,\mathrm{e}^{i\alpha}=1. \qquad (4.1.19)$$

即取 $a_m^{(1)}$ 为实数，则 $a_m^{(1)}=0$，因此

$$a_n^{(1)}=\frac{H'_{nm}}{\varepsilon_m-\varepsilon_n}=\frac{\langle\varepsilon_n|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle}{\varepsilon_m-\varepsilon_n},(n\neq m);\qquad a_m^{(1)}=0. \qquad (4.1.20)$$

从而可得

$$\psi^{(1)}=\sum_n{}'\frac{\langle\varepsilon_n|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle}{\varepsilon_m-\varepsilon_n}\varphi_n=\sum_n{}'\frac{\langle\varepsilon_n|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle}{\varepsilon_m-\varepsilon_n}|\varepsilon_n\rangle, \qquad (4.1.21)$$

其中 $\sum_n{}'$ 为对 n 求和，但除去 $n=m$ 项.

2. **二级微扰**

令 $\psi^{(2)}=\sum_n a_n^{(2)}|\varepsilon_n\rangle$，则

$$\sum_n a_n^{(2)}\hat{H}_0|\varepsilon_n\rangle+\sum_n a_n^{(1)}\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle$$

$$= \varepsilon_m \sum_n a_n^{(2)} |\varepsilon_n\rangle + E^{(1)} \sum_n a_n^{(1)} |\varepsilon_n\rangle + E^{(2)} |\varepsilon_m\rangle,$$

(4.1.22)

以$\langle\varepsilon_l|$左乘作内积可有

$$\sum_n a_n^{(2)} \varepsilon_n \delta_{ln} + \sum_n a_n^{(1)} \langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle$$

$$= \varepsilon_m \sum_n a_n^{(2)} \delta_{ln} + E^{(1)} \sum_n a_n^{(1)} \delta_{ln} + E^{(2)} \delta_{lm},$$

$$a_l^{(2)} \varepsilon_l + \sum_n a_n^{(1)} \langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle = \varepsilon_m a_l^{(2)} + E^{(1)} a_l^{(1)} + E^{(2)} \delta_{lm}.$$

(4.1.23)

当$l=m$时，$\delta_{lm}=1$，则有

$$E^{(2)} = \sum_n a_n^{(1)} \langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle - E^{(1)} a_m^{(1)} = \sum_n{}' a_n^{(1)} \langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle$$

$$= \sum_n{}' \frac{|\langle\varepsilon_n|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle|^2}{\varepsilon_m - \varepsilon_n}, \quad (n \neq m). \tag{4.1.24}$$

其中利用了$\langle\varepsilon_n|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle = \langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle^*$. 因此，在$\hat{H}'$微扰下能量的二级修正与微扰矩阵元的二次方成比例.

当$l \neq m$时，$\delta_{lm}=0$，则有

$$a_l^{(2)}(\varepsilon_m - \varepsilon_l) = \sum_n a_n^{(1)} \langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle - E^{(1)} a_l^{(1)},$$

$$a_l^{(2)} = \sum_n{}' \frac{\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle\langle\varepsilon_n|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle}{(\varepsilon_m - \varepsilon_l)(\varepsilon_m - \varepsilon_n)}$$

$$- \frac{\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle}{(\varepsilon_m - \varepsilon_l)^2}, \quad (l \neq m).$$

(4.1.25)

除$a_m^{(2)}$外的所有$a_l^{(2)}$可由上式给出，而$a_m^{(2)}$则由归一化条件来确定. 由于

$$\int [\psi^{(0)*}\psi^{(2)} + \psi^{(1)*}\psi^{(1)} + \psi^{(2)*}\psi^{(0)}] d\boldsymbol{r} = 0,$$

$$\sum_n a_n^{(2)} \int \varphi_m^* \varphi_n d\boldsymbol{r} + \sum_n \sum_{n'} a_n^{(1)*} a_{n'}^{(1)*} \int \varphi_n^* \varphi_{n'} d\boldsymbol{r} + \sum_n a_n^{(2)*} \int \varphi_n^* \varphi_m d\boldsymbol{r} = 0,$$

$$\sum_n a_n^{(2)}\delta_{mn}+\sum_n\sum_{n'}a_n^{(1)*}a_{n'}^{(1)}\delta_{nn'}+\sum_n a_n^{(2)}\delta_{nm}=0,$$

$$a_m^{(2)}+\sum_n|a_n^{(1)}|^2+a_m^{(2)*}=0,$$

(4.1.26)

取 $\mathrm{Im}a_m^{(2)}=0$，$a_m^{(2)}$ 为实数，则有

$$a_m^{(2)}=-\frac{1}{2}\sum_n|a_n^{(1)}|^2=-\frac{1}{2}\sum_n{}'\frac{|\langle\varepsilon_n|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle|^2}{(\varepsilon_m-\varepsilon_n)^2}$$

(4.1.27)

因此可得

$$\begin{aligned}\psi^{(2)}&=\sum_l|a_l^{(2)}|\varepsilon_l\rangle\\&=\sum_{l\ (l\neq m)}{}'\Big[\sum_{n\ (n\neq m)}{}'\frac{\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle\langle\varepsilon_n|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle}{(\varepsilon_m-\varepsilon_n)(\varepsilon_m-\varepsilon_l)}\\&\quad-\frac{\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle}{(\varepsilon_m-\varepsilon_l)^2}\Big]|\varepsilon_l\rangle\\&\quad-\frac{1}{2}\sum_{n\ (n\neq m)}{}'\frac{|\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle|^2}{(\varepsilon_m-\varepsilon_n)^2}|\varepsilon_m\rangle.\end{aligned}\tag{4.1.28}$$

同理可得出更高阶微扰修正，因而各阶修正(取 $\lambda=1$)代入 E 及 ψ 为

$$\begin{aligned}E&=E^{(0)}+E^{(1)}+E^{(2)}+\cdots\\&=\varepsilon_m+\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle+\sum_n{}'\frac{|\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle|^2}{(\varepsilon_m-\varepsilon_n)}+\cdots;\end{aligned}\tag{4.1.29}$$

$$\begin{aligned}\psi&=\psi^{(0)}+\psi^{(1)}+\psi^{(2)}+\cdots\\&=|\varepsilon_m\rangle+\sum_n{}'\frac{\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle}{\varepsilon_m-\varepsilon_n}|\varepsilon_n\rangle\\&\quad+\sum_l{}'\Big[\sum_n{}'\frac{\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle\langle\varepsilon_n|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle}{(\varepsilon_m-\varepsilon_n)(\varepsilon_m-\varepsilon_l)}\end{aligned}$$

$$-\frac{\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle}{(\varepsilon_m-\varepsilon_l)^2}\Big]|\varepsilon_l\rangle$$

$$-\frac{1}{2}\sum_n{}'\frac{|\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle|^2}{(\varepsilon_m-\varepsilon_n)^2}|\varepsilon_n\rangle+\cdots. \qquad (4.1.30)$$

3. **定态微扰理论的适用条件**

容易看出，微扰理论的适用条件为：

(1) E,ψ 的级数要收敛得快，这时前几级修正重要，这就要求 $\left|\frac{\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle}{\varepsilon_m-\varepsilon_n}\right|\ll 1$，即

$$|\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle|\ll|\varepsilon_m-\varepsilon_n|, \qquad (4.1.31)$$

这就是 $\hat{H}'$ 小的明确含义，它不仅决定于微扰矩阵元的大小，而且还决定于能级间距. 例如，对 Colomb 场，其 $\varepsilon_n\propto\frac{1}{n^2}$，对高能态其 $n\gg$，这时因 $|\varepsilon_m-\varepsilon_n|\ll$，微扰论并不适用，或所得结果不精确，近似程度不佳；而对 n 小的低能态微扰论比较适用.

(2)适用于分立谱或分立—连续谱中只考虑分立谱的能级与波函数的微扰修正. 这是因为对连续谱 $\Delta\varepsilon=\varepsilon_m-\varepsilon_n\to 0$，$\varepsilon_m$ 附近会有无穷多能级，微扰论结果无意义.

(3)适用于非简并 ε_m，若 ε_m 简并则将有 $\varphi_{m_1},\varphi_{m_2}\cdots\varphi_{m_K}$（$K$ 度简并）本征态，而表示式中 $\sum_n{}'$ 除去 $n=m$ 时仍可能有 $\varphi_{m_i},\varphi_{m_j}$ 使 $\varepsilon_m-\varepsilon_n=0$，从而其结果也无意义. 对简并情况将要求另外建立微扰处理方法.

(4)由于 E,ψ 要按 λ 展为幂级数，要求 E,ψ 在 $\lambda=0$ 处附近解析.

* 4.1.2 Lennard-Jones 微扰论

当 $\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle$ 大时如何处理？*L-J* 微扰论不仅可以处理 $|\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle|$ 大时的问题，而且还可以看出前述微扰近似究竟略去了什么. 仍仅考虑非简并情况，现在的问题是由

$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'$，$\hat{H}'\ll\hat{H}$　$\hat{H}_0|\varepsilon_m\rangle=\varepsilon_m|\varepsilon_n\rangle$，　$\{|\varepsilon_m\rangle\}$，

要求出 $\hat{H}\psi=E\psi$ 的 E 及 ψ，令 $\psi=\sum_n a_n|\varepsilon_n\rangle$，则有

$$(\hat{H}_0+\hat{H}')\sum_n a_n|\varepsilon_n\rangle=E\sum_n a_n|\varepsilon_n\rangle, \tag{4.1.32}$$

$$\therefore\ \sum_n a_n(E-\varepsilon_n)|\varepsilon_n\rangle+\sum_n a_n\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle=0, \tag{4.1.33}$$

以$\langle\varepsilon_l|$左乘作内积可有

$$-\sum_n a_n(E-\varepsilon_n)\delta_{ln}+\sum_n a_n\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle=0,$$

$$-a_l(E-\varepsilon_l)+\sum_n a_n\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle=0,$$

还可改写形式为

$$-a_l(E-\varepsilon_l)+a_l\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_l\rangle+\sum_{n\neq l}{}'a_n\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle=0, \tag{4.1.34}$$

$$[\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_l\rangle-(E-\varepsilon_l)]a_l+\sum_n{}'a_n\langle\varepsilon_l|\hat{H}|\varepsilon_n\rangle=0, \tag{4.1.35}$$

这是一组联立方程，即

$$\begin{cases}[\langle\varepsilon_1|\hat{H}'|\varepsilon_1\rangle-(E-\varepsilon_1)]a_1+\langle\varepsilon_1|\hat{H}'|\varepsilon_2\rangle a_2\\ \quad+\langle\varepsilon_1|\hat{H}'|\varepsilon_3\rangle a_3+\cdots=0;\\ \langle\varepsilon_2|\hat{H}'|\varepsilon_1\rangle a_1+[\langle\varepsilon_2|\hat{H}'|\varepsilon_2\rangle-(E-\varepsilon_2)]a_2\\ \quad+\langle\varepsilon_2|\hat{H}'|\varepsilon_3\rangle a_3+\cdots=0;\\ \quad\vdots\end{cases} \tag{4.1.36}$$

要得到非零 a_l，必须其系数行列式为零，即

$$\begin{vmatrix}\langle\varepsilon_1|\hat{H}'|\varepsilon_1\rangle-(E-\varepsilon_1) & \langle\varepsilon_1|\hat{H}'|\varepsilon_2\rangle & \langle\varepsilon_1|\hat{H}'|\varepsilon_3\rangle & \cdots\\ \langle\varepsilon_2|\hat{H}'|\varepsilon_1\rangle & \langle\varepsilon_2|\hat{H}'|\varepsilon_2\rangle-(E-\varepsilon_2) & \langle\varepsilon_2|\hat{H}'|\varepsilon_3\rangle & \cdots\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\end{vmatrix}=0 \tag{4.1.37}$$

求解上述行列式的久期方程即可求得 E，得知 E 后代入原方程

(4.1.34)式可求得 a_l，进而得到 ψ. 由于该行列式(或联立方程)有无穷多行与列，进行严格求解是不可能的，但它有着理论方法的原则意义，现我们着重考查在怎样的近似条件下可以得到前述微扰论的结果.

若将所有$\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle$，$(l\neq m, n\neq m)$项皆略去，设考虑 $\varepsilon_m=\varepsilon_1$ 时，即为略去$\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle$，$(l\neq 1, n\neq 1)$项，这时可得

$$\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle-(E-\varepsilon_m)=0,\quad E=\varepsilon_m+\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle, \tag{4.1.38}$$

当 $\varepsilon_m=\varepsilon_1$ 时，$E=\varepsilon_1+\langle\varepsilon_1|\hat{H}'|\varepsilon_1\rangle$. 这正是前述微扰论一级能量修正的结果. 因此前述微扰论若只计及一级修正，实质上是忽略微扰矩阵元$\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle$，$(l\neq m, n\neq m)$项的贡献.

若将$\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle$，$(m\neq n)$项保留而忽略其它的$\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle$，$(l\neq m, n\neq m)$项，设考虑 $\varepsilon_m=\varepsilon_1$ 时，即为保留$\langle\varepsilon_1|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle$及$\langle\varepsilon_n|\hat{H}'|\varepsilon_1\rangle$，$(n\neq 1)$项而忽略$\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle$，$(l\neq 1, n\neq 1)$项，这时行列式为

$$\begin{vmatrix} \langle\varepsilon_1|\hat{H}'|\varepsilon_1\rangle-(E-\varepsilon_1), & \langle\varepsilon_1|\hat{H}'|\varepsilon_2\rangle, & \langle\varepsilon_1|\hat{H}'|\varepsilon_3\rangle, & \cdots \\ \langle\varepsilon_2|\hat{H}'|\varepsilon_1\rangle, & -(E-\varepsilon_2), & 0 & \cdots \\ \langle\varepsilon_3|\hat{H}'|\varepsilon_1\rangle, & 0 & -(E-\varepsilon_3), & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}=0 \tag{4.1.38}$$

$$[\langle\varepsilon_1|\hat{H}'|\varepsilon_1\rangle-(E-\varepsilon_1)](\varepsilon_2-E)(\varepsilon_3-E)\cdots - \sum_{\substack{n\\(n\neq 1)}}{}' \frac{\langle\varepsilon_1|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle\langle\varepsilon_n|\hat{H}'|\varepsilon_1\rangle}{\varepsilon_n-E}(\varepsilon_2-E)(\varepsilon_3-E)\cdots=0, \tag{4.1.39}$$

$$[\langle\varepsilon_1|\hat{H}'|\varepsilon_1\rangle-(E-\varepsilon_1)] - \sum_{\substack{n\\(n\neq 1)}}{}' \frac{\langle\varepsilon_1|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle\langle\varepsilon_n|\hat{H}'|\varepsilon_1\rangle}{\varepsilon_n-E}(\varepsilon_2-E)(\varepsilon_3-E)\cdots=0, \tag{4.1.40}$$

由 $\varepsilon_2-E\neq 0, \varepsilon_3-E\neq 0, \cdots$，可得

$$E = \varepsilon_1 + \langle \varepsilon_1 | \hat{H}' | \varepsilon_1 \rangle + \sum_{\substack{n \\ (n \neq 1)}}{}' \frac{|\langle \varepsilon_1 | \hat{H}' | \varepsilon_n \rangle|^2}{E - \varepsilon_n}, \quad (4.1.41)$$

对一般 ε_m 可得

$$E = \varepsilon_m + \langle \varepsilon_m | \hat{H}' | \varepsilon_m \rangle + \sum_{\substack{n \\ (n \neq m)}}{}' \frac{|\langle \varepsilon_m | \hat{H}' | \varepsilon_n \rangle|^2}{E - \varepsilon_m}. \quad (4.1.42)$$

显然，这一结果与前述微扰论计及二级能量修正的结果相似，但差别在于式中以 E 代替了 ε_m. 因此前述微扰论计及二级修正，实质上是忽略了$\langle \varepsilon_l | \hat{H}' | \varepsilon_n \rangle$，$(l \neq m, n \neq m)$项但保留$\langle \varepsilon_l | \hat{H}' | \varepsilon_m \rangle$及$\langle \varepsilon_m | \hat{H}' | \varepsilon_n \rangle$项的结果. 值得注意的是，由 $L-J$ 微扰论在一定近似条件下可以得到前述微扰论的结果，揭示出各级微扰近似究竟忽略了哪些项，虽然 L-J 微扰论虽比前述微扰论复杂，对某些可简化问题却可得到较前述微扰论更为精确的结果.

4.1.3 非简并定态微扰论的应用示例

1. 微扰谐振子

设 $\hat{H}_0$ 为线谐振子 Hamilton 算符，受到一微扰作用 $\hat{H}' = Bx^2 \equiv \frac{1}{2}bx^2$，$b \ll \kappa$，这时

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + \frac{1}{2}\kappa x^2 + \frac{1}{2}bx^2, \quad (4.1.43)$$

而 $\hat{H}_0$ 已知其严格解

$$\hat{H}_0 |\varepsilon_m\rangle = \varepsilon_m |\varepsilon_m\rangle,$$

$$\begin{cases} |\varepsilon_m\rangle = \varphi_m = N_m H_m(\alpha x) e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}, \\ \varepsilon_m = \left(m + \dfrac{1}{2}\right)\hbar\omega, \end{cases}$$

$$\alpha = \left(\frac{\mu\omega}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad N_m = \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2} 2^m m!}\right)^{1/2}. \quad (4.1.44)$$

现求在 $\hat{H}'$ 微扰下一级和二级能量修正. 由非简并定态微扰理论可知

$$E^{(0)}=\varepsilon_m,\quad E^{(1)}=\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle=\frac{b}{2}\langle\varepsilon_m|x^2|\varepsilon_m\rangle,$$

$$E^{(2)}=\sum_n{}'\frac{|\langle\varepsilon_n|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle|^2}{\varepsilon_m-\varepsilon_n}=\frac{b^2}{4}\sum_n{}'\frac{|\langle\varepsilon_n|x^2|\varepsilon_m\rangle|^2}{\varepsilon_m-\varepsilon_n},$$

(4.1.45)

为此关键是求得微扰矩阵元

$$\begin{aligned}\langle\varepsilon_n|x^2|\varepsilon_m\rangle&=\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi_n^*(x)x\varphi_m(x)\mathrm{d}x\\&=\frac{1}{\alpha^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi_n^*(\xi)\xi^2\varphi_m(\xi)\mathrm{d}\xi,\qquad\xi=\alpha x,\\\langle\varepsilon_n|x^2|\varepsilon_m\rangle&=\frac{N_mN_n}{\alpha^3}\int_{-\infty}^{+\infty}H_n(\xi)\xi^2H_m(\xi)e^{-\xi^2}\mathrm{d}\xi,\end{aligned}$$

(4.1.46)

利用 Hermite 多项式的下述性质

$$\xi H_m(\xi)=\frac{1}{2}H_{m+1}(\xi)+mH_{m-1}(\xi);$$

$$\xi^2H_m(\xi)=\frac{1}{4}H_{m+2}(\xi)+\left(\frac{2m+1}{2}\right)H_m(\xi)+m(m-1)H_{m-2}(\xi),$$

可求得

$$\begin{aligned}&\langle\varepsilon_m|x^2|\varepsilon_n\rangle\\&=\frac{N_mN_n}{\alpha^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\frac{1}{4}H_{m+2}+\left(\frac{2m+1}{2}\right)H_m+m(m-1)H_{m-2}\right]H_n(\xi)e^{-\xi^2}\mathrm{d}\xi\\&=\frac{N_{m+2}N_n}{4\alpha^3}[2^2(m+2)(m+1)]^{1/2}\int_{-\infty}^{+\infty}H_{m+2}H_ne^{-\xi^2}\mathrm{d}\xi\\&\quad+\frac{N_mN_n}{2}(2m+1)\int_{-\infty}^{+\infty}H_mH_ne^{-\xi^2}\mathrm{d}\xi\\&\quad+\frac{N_{m-2}N_n}{\alpha^3}m(m-1)\frac{1}{[2^2m(m-1)]}\int_{-\infty}^{+\infty}H_{m-2}H_ne^{-\xi^2}\mathrm{d}\xi\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2\alpha^2}[(m+1)(m+2)]^{1/2}\delta_{m+2,n} + \frac{1}{2\alpha^2}(2m+1)\delta_{m,n}$$
$$+ \frac{1}{2\alpha^2}[m(m-1)]^{1/2}\delta_{m-2,n},$$

$$\langle \varepsilon_m | x^2 | \varepsilon_n \rangle = \begin{cases} \frac{1}{2\alpha^2}[(m+1)(m+2)]^{1/2}, & (n = m+2) \\ \frac{1}{2\alpha^2}(2m+1), & (n = m) \\ \frac{1}{2\alpha^2}[m(m-1)]^{1/2}, & (n = m-2) \\ 0, & (n = \text{其它}) \end{cases} \tag{4.1.47}$$

显然，$\langle \varepsilon_m | x^2 | \varepsilon_m \rangle = \frac{1}{2\alpha^2}(2m+1)$，$\sum_n'$ 中除去 $n=m$ 且 $n=$其它时 $\langle \varepsilon_m | x^2 | \varepsilon_n \rangle$ 为零，只有 $n=m\pm 2$ 两项贡献，因此

$$E^{(1)} = \frac{b}{2}\frac{1}{2\alpha^2}(2m+1) = \hbar\omega\left(m + \frac{1}{2}\frac{b}{2\kappa}\right); \tag{4.1.48}$$

$$E^{(2)} = -\hbar\omega\left(m + \frac{1}{2}\right)\cdot\frac{b^2}{8\kappa^2}, \tag{4.1.49}$$

从而可得

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = \hbar\omega\left(m + \frac{1}{2}\right)\left(1 + \frac{b}{2\kappa} - \frac{b^2}{8\kappa^2}\right)$$
$$= \varepsilon_m\left(1 + \frac{b}{2\kappa} - \frac{b^2}{8\kappa^2}\right). \tag{4.1.50}$$

不难看出，这一问题也可严格求解，取

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2\mu}\nabla^2 + \frac{1}{2}\kappa' x^2, \quad \kappa' = \kappa + b, \tag{4.1.51}$$

则

$$E = \hbar\omega'\left(m + \frac{1}{2}\right) = \hbar\sqrt{\frac{\kappa'}{\mu}}\left(m + \frac{1}{2}\right)$$
$$= \hbar\left(m + \frac{1}{2}\right)\left(\frac{\kappa + b}{\mu}\right)^{1/2}$$

$$= \left(m + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\left[1 + \frac{b}{2\kappa} - \frac{b^2}{8\kappa^2} + \cdots\right]. \qquad (4.1.52)$$

实际上微扰论为精确解展开的前面几项. 由于开始假设 $b \ll \kappa, b^3$ 以上是小量,微扰论可适用.

2. **非谐振子**

若体系的 $\hat{H}$ 为 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(x)$,而 $U(x)$ 为

$$\begin{aligned} U(x) &= U(x_0) + \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2U(x)}{\mathrm{d}x^2}\bigg|_{x_0}(x - x_0)^2 \\ &\quad + \frac{1}{3}\frac{\mathrm{d}^3U(x)}{\mathrm{d}x^3}\bigg|_{x_0}(x - x_0)^3 + \cdots \\ &= 0 + \frac{1}{2}\kappa x^2 + Cx^3 + Dx^4 + \cdots, \end{aligned}$$

$$\left(\text{取 } U(x_0) = 0, \qquad \kappa = \mu\omega^2 = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2U(x)}{\mathrm{d}x}\bigg|_{x_0}\cdots\right)$$

(4.1.53)

$U(x) - x$ 曲线如图 4.1 所示,双原子分子中原子间相互作用就属

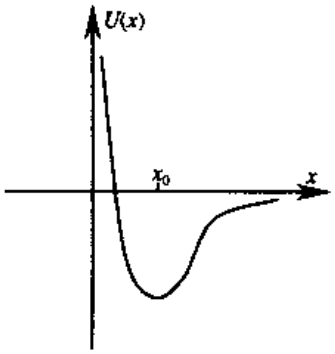


图 4.1 微扰谐振子势

于此种 $U(x)$,x_0 为双原子平衡位置.

令

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + \frac{1}{2}\kappa x^2\right) + (Cx^3 + Dx^4).$$

(4.1.54)

利用微扰论计算非谐振子型 $\hat{H}'=Cx^3+Dx^4$ 所引起谐振子能级的一级和二级修正. 由于

$$E^{(0)}=\varepsilon_m=\hbar\omega\left(m+\frac{1}{2}\right),$$

$$E^{(1)}=\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle=C\langle\varepsilon_m|x^3|\varepsilon_m\rangle+D\langle\varepsilon_m|x^4|\varepsilon_m\rangle,$$

$$E^{(2)}=\sum_n{}'\frac{|\langle\varepsilon_n|\hat{H}'|\varepsilon_m\rangle|^2}{\varepsilon_m-\varepsilon_n}$$

$$=\sum_n{}'\frac{|C\langle\varepsilon_n|x^3|\varepsilon_m\rangle+D\langle\varepsilon_n|x^4|\varepsilon_m\rangle|^2}{\varepsilon_m-\varepsilon_n},\qquad(4.1.55)$$

关键在于求得微扰矩阵元$\langle\varepsilon_n|x^3|\varepsilon_m\rangle$及$\langle\varepsilon_n|x^4|\varepsilon_m\rangle$. 利用

$$\xi H_m(\xi)=\frac{1}{2}H_{m+1}(\xi)+mH_{m-1}(\xi),$$

$$\xi^2H_m(\xi)=\frac{1}{4}H_{m+2}(\xi)+\left(\frac{2m+1}{2}\right)H_m(\xi)$$
$$+m(m-1)H_{m-2}(\xi),$$

$$\xi^3H_m(\xi)=\frac{1}{8}H_{m+3}(\xi)+\frac{3(m+1)}{4}H_{m+1}(\xi)+\frac{2m^2}{3}H_{m-1}(\xi)$$
$$+m(m-1)(m-2)H_{m-3}(\xi),$$

经类似于上例微扰矩阵元$\langle\varepsilon_n|x^2|\varepsilon_m\rangle$的计算可得

$$\langle\varepsilon_n|x|\varepsilon_m\rangle=\frac{1}{2^{1/2}\alpha}(m+1)^{\frac{1}{2}}\delta_{n,m+1}+\frac{1}{2^{1/2}\alpha}m^{1/2}\delta_{n,m-1}$$

$$=\begin{cases}\dfrac{1}{2^{1/2}\alpha}(m+1)^{1/2}, & (n=m+1)\\ \dfrac{1}{2^{1/2}\alpha}m^{1/2}, & (n=m-1)\\ 0, & (n=m)\\ 0, & (n=\text{其它}),\end{cases}\qquad(4.1.56)$$

$$\langle\varepsilon_n|x^3|\varepsilon_m\rangle=\sum_K\langle\varepsilon_n|x^2|\varepsilon_K\rangle\langle\varepsilon_K|x|\varepsilon_m\rangle$$

$$=\sum_K\sum_l\langle\varepsilon_n|x|\varepsilon_l\rangle\langle\varepsilon_l|x|\varepsilon_K\rangle\langle\varepsilon_K|x|\varepsilon_m\rangle$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{2\cdot 2^{1/2}\alpha^3}[m(m+1)(m+2)]^{1/2}\delta_{n,m+3} \\
&\quad + \frac{1}{2\cdot 2^{1/2}\alpha^3}[m(m-1)(m-2)]^{1/2}\delta_{n,m-3} \\
&\quad + \frac{1}{2\cdot 2^{1/2}\alpha^3}\cdot 3(m+1)^{3/2}\delta_{n,m+1} \\
&\quad + \frac{1}{2\cdot 2^{1/2}\alpha^3}\cdot 3m^{3/2}\delta_{n,m-1} \\
&= \begin{cases}
\dfrac{1}{2\cdot 2^{1/2}\alpha^3}[m(m+1)(m+2)]^{1/2}, & (n=m+3) \\
\dfrac{1}{2\cdot 2^{1/2}\alpha^3}[m(m-1)(m-2)]^{1/2}, & (n=m-3) \\
\dfrac{1}{2\cdot 2^{1/2}\alpha^3}3(m+1)^{3/2}, & (n=m+1) \\
\dfrac{1}{2\cdot 2^{1/2}\alpha^3}3m^{3/2}, & (n=m-1) \\
0, & (n=m) \\
0, & (n=\text{其它})
\end{cases}
\end{aligned}
\tag{4.1.57}
$$

注意到，当 $n=m$ 时 $\langle\varepsilon_m|x|\varepsilon_m\rangle=0$，$\langle\varepsilon_m|x^2|\varepsilon_m\rangle\neq 0$，$\langle\varepsilon_m|x^3|\varepsilon_m\rangle=0$，$\langle\varepsilon_m|x^4|\varepsilon_m\rangle\neq 0$，这是因为无论 $H_m(\alpha x)$ 是 x 的奇或偶函数，H_m^2 总是偶函数，而 xH_m^2，$x^3H_m^2$ 为奇函数，$x^2H_m^2$，$x^4H_m^2$ 为偶函数的原因. 在 $\hat{H}'$ 中的 Cx^3 项矩阵元对 $E^{(1)}$ 无贡献而对 $E^{(2)}$ 有贡献，Dx^4 项矩阵元对 $E^{(1)}$ 有贡献而对 $E^{(2)}$ 也有贡献但贡献较小. 从而可得

$$
E^{(1)} = D\langle\varepsilon_m|x^4|\varepsilon_m\rangle = D\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^2\frac{3}{2}\left(m^2+m+\frac{1}{2}\right),
\tag{4.1.58}
$$

$$
\begin{aligned}
E^{(4)} &= C^2\left[\frac{|\langle\varepsilon_m|x^3|\varepsilon_{m+3}\rangle|^2}{\varepsilon_m-\varepsilon_{m+3}} + \frac{|\langle\varepsilon_m|x^3|\varepsilon_{m+1}\rangle|^2}{\varepsilon_m-\varepsilon_{m+1}}\right. \\
&\quad \left. + \frac{|\langle\varepsilon_m|x^3|\varepsilon_{m-1}\rangle|^2}{\varepsilon_m-\varepsilon_{m-1}} + \frac{|\langle\varepsilon_m|x^3|\varepsilon_{m-3}\rangle|^2}{\varepsilon_m-\varepsilon_{m-3}}\right] \\
&= -\frac{15}{4}\frac{C^2}{\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^3\left(m^2+m+\frac{11}{30}\right).
\end{aligned}
\tag{4.1.59}
$$

因此，包含 Cx^3+Dx^4 非谐振子势作用的能级，当计及二级微扰近似时则为

$$\begin{aligned} E &= E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} \\ &= \hbar\omega\left(m+\frac{1}{2}\right) + \frac{3}{2}D\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^2\left(m^2+m+\frac{1}{2}\right) \\ &\quad - \frac{15}{4}\frac{C^2}{\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^3\left(m^2+m+\frac{11}{30}\right). \end{aligned} \tag{4.1.60}$$

实际双原子分子中原子间的相互作用势为

$$\begin{aligned} U &= D_0a^2(x-x_0)^2 - D_0a^3(x-x_0)^3 + \frac{7}{12}D_0a^4(x-x_0)^4 \\ &= \frac{1}{2}\mu\omega^2(x-x_0)^2 + C(x-x_0)^3 + D(x-x_0)^4, \\ \omega &= \left(\frac{2D_0a^2}{\mu}\right)^{1/2}, \quad C = -D_0a^3, \qquad D = \frac{7}{12}D_0a^4, \end{aligned} \tag{4.1.61}$$

由其所决定的分子振动能级 E 为

$$E = E_m = \hbar\omega\left(m+\frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar^2\omega^2}{4D_0a^2}\left(m+\frac{1}{2}\right)^2. \tag{4.1.62}$$

考虑到微扰论适用条件的要求

$$|\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle| \ll |\varepsilon_m-\varepsilon_n|, \quad (n\neq m),$$

若 $m\gg$，

$$|\langle\varepsilon_m|\hat{H}'|\varepsilon_n\rangle| \sim \frac{C}{a^3}m^{3/2} = C\left(\frac{\mu\omega}{\hbar}\right)^{3/2}m^{\frac{3}{2}}, |\varepsilon_m-\varepsilon_n| \sim \hbar\omega,$$

则需要满足

$$C\left(\frac{\mu\omega}{\hbar}\right)^{3/2}m^{3/2} \ll \hbar\omega, \quad m \ll \left(\frac{\mu\omega}{C}\right)^{3/2}\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right), \tag{4.1.63}$$

即 m 不能太大，微扰近似计算结果较好，这时的经典对应是振动振幅不大.

3. 电场中可自由转动的有极分子

一些电介质是由可自由转动的有极分子组成，研究电介质的性质如在电场作用下电介质的性能，必须要求得这些有极分子在电场中的能量与状态.

现在考虑的问题是，分子转动能级在电场作用下的改变，设外电场为 ε，当 $|\varepsilon|\ll$ 时可用通常微扰论；当 $|\varepsilon|\gg$ 时需应用 $L\text{-}J$ 微扰论.

首先考虑无外场时的 $\hat{H}_0$ 部分. 设考虑可视为刚性转子的双原子分子体系，令其转动惯量为 I，有极分子的电偶极矩为 $\mu=er r_0$，如图 4.2 所示. 自由转动的 $\hat{H}_0$，由其经典 H_0 算符化而得

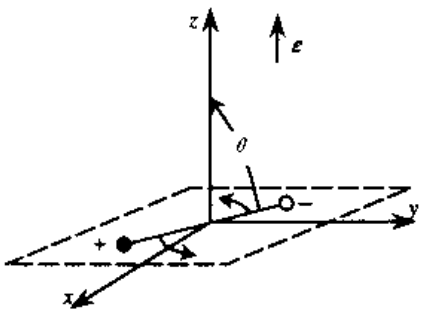


图 4.2　电场中的有极分子

到，由于 $E_K=\frac{1}{2}I\omega^2$，$L=I\omega$，$E_K=\frac{L^2}{2I}$，则

$$\hat{H}_0=\frac{\hat{L}^2}{2I}=-\frac{\hbar^2}{2I}\nabla^2_{\theta,\varphi}=-\frac{\hbar^2}{2I}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\right\}. \tag{4.1.64}$$

其次考虑在外电场 ε 作用下的偶极矩势能为

$$\hat{H}'=-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}=-\mu\varepsilon\cos\theta=-er\varepsilon\cos\theta. \tag{4.1.65}$$

而体系的总 $\hat{H}$ 为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'.$$

$\hat{H}_0$ 的本征值与本征函数为

$$\hat{H}_0|E_l\rangle=E_l|E_l\rangle,\quad E_l=\frac{l(l+1)}{2I}\hbar^2, l=1,2,\cdots;$$

$$|E_l\rangle=Y_{lm}(\theta,\varphi). \tag{4.1.66}$$

注意到，由于 $\hat{L}_z$ 只与 φ 自由度有关，则

$$[\hat{L}_z,\hat{H}_0]=0,[\hat{L}_z,\hat{H}']=0,[\hat{L}_z,\hat{H}]=0, \tag{4.1.67}$$

即在 $\hat{H}'$ 作用下，分子状态可用 $\hat{L}_z$ 的本征值来表征，$\hat{H}$ 的本征值与本征态都对应着一定的 m，这时态与能量可视为非简并系.

(1) **微扰论处理**

取零级近似波函数和零级能量为

$$\psi^{(0)} = |E_l\rangle = Y_{lm}(\theta,\varphi) = N_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi},$$
$$E^{(0)} = E_l, \tag{4.1.68}$$

现要求一级及二级微扰能量修正，关键在于求得微扰矩阵元 $\langle E_l|\hat{H}'|E_{l'}\rangle$. 由 $p_l^{|m|}$ 的性质可知，不为零的矩阵元只有 $l'=l\pm1$ 的项，因此可得

$$E^{(1)} = \langle E_l|\hat{H}'|E_l\rangle = 0, \tag{4.1.69}$$

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \sum_{l}{}' \frac{|\langle E_l|\hat{H}'|E_{l'}\rangle|^2}{E_l - E_{l'}} \\ &= \frac{|\langle E_l|\hat{H}'|E_{l-1}\rangle|^2}{E_l - E_{l-1}} + \frac{|\langle E_l|\hat{H}'|E_{l+1}\rangle|^2}{E_l - E_{l+1}} \\ &= \frac{2Ie^2r^2\varepsilon^2}{\hbar^2}\left\{\frac{l^2-m^2}{2l(4l^2-1)} - \frac{(l+1)^2-m^2}{2(l+1)[4(l+1)^2-1]}\right\}, \end{aligned} \tag{4.1.70}$$

从而可得

$$\begin{aligned} E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{l,m} = \frac{\hbar^2}{2I}\Bigg\{ & l(l+1) \\ & + \frac{K^2}{2}\left[\frac{l^2-m^2}{2l(4l^2-1)} - \frac{(l+1)^2-m^2}{2(l+1)[4(l+1)^2-1]}\right]\Bigg\} \end{aligned} \tag{4.1.71}$$

其中 $K=\dfrac{2Ier\varepsilon}{\hbar^2}=er\varepsilon/\dfrac{\hbar^2}{2I}$，对 $l=0,m=0$，即 $E_{0,0}$ 为

$$E_{0,0} = -\frac{\hbar^2}{2I}\frac{K^2}{6}. \tag{4.1.72}$$

当 $K=1$ 时，$er\varepsilon\sim\dfrac{\hbar^2}{2I}$，$E_{0,0}=-0.167\dfrac{\hbar^2}{2I}$. 对碘分子 I_2，$E_{0,0实}=-0.159\dfrac{\hbar}{2i}$.

(2) L-J 微扰论

取 $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'$，$\hat{H}\psi=E\psi$ 中

$$\hat{H}_0|E_l\rangle = E_l|E_l\rangle, \quad |E_l\rangle = Y_{lm},$$

令 $\psi=\sum_{l\geqslant|m|} a_l|E_l\rangle$，为简单起见这里只考虑 $m\geqslant 0$ 的情况，且当给定 m 时，$l=m,m+1,m+2,\cdots$. 由于仅当 $l'=l\pm1$ 时 $\langle E_l|\hat{H}'|E_{l'}\rangle\neq 0$，则有

$$\begin{vmatrix} -(E-E_l) & \langle E_l|\hat{H}'|E_{l+1}\rangle & 0 & 0 & \cdots \\ \langle E_{l+1}|\hat{H}'|E_l\rangle & -(E-E_{l-1}) & \langle E_{l+1}|\hat{H}'|E_{l+2}\rangle & 0 & \cdots \\ 0 & \langle E_{l+2}|\hat{H}'|E_{l+1}\rangle & -(E-E_{l+2}) & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0, \tag{4.1.73}$$

对 $l=0,m=0$ 态可有

$$\begin{vmatrix} -E & er\epsilon/3^{1/2} & 0 & 0 & \cdots \\ er\epsilon/3^{1/2} & -(E-E_1) & 2er\epsilon/3^{1/2}5^{1/2} & 0 & \cdots \\ 0 & 2er\epsilon/3^{1/2}5^{1/2} & -(E-E_2) & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0, \tag{4.1.74}$$

展开后可求得

$$E_{0,0}=-\cfrac{er\epsilon/3}{\left(1\cdot 2\dfrac{\hbar^2}{2I}-E\right)-\cfrac{(3er\epsilon)^2/5\cdot 7}{\left(2\cdot 3\dfrac{\hbar^2}{2I}-E\right)-\cfrac{(3er\epsilon)^2/5\cdot 7}{\left(3\cdot 4\dfrac{\hbar^2}{2I}-E\right)-\cdots}}}, \tag{4.1.75}$$

而且它对任意 ϵ 都能得到与实验较为符合的结果，如取 ϵ 满足 $er\epsilon\sim\dfrac{\hbar^2}{2I}(K=1)$，$E_{0,0}=-0.158\dfrac{\hbar^2}{2I}$，与一般微扰论相差 6%，更符合实验结果. 因此可知，一般微扰论处理简单，*L-J* 微扰论虽处理较为复杂但结果较为精确.

4. 电场中的荷电谐振子

设电荷为 e 的线谐振子，处于一恒定弱电场 ε 中，ε 的方向沿线谐振子的 x 方向，现求其定态能级与波函数，利用微扰理论来处理.

由于

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}',\quad \hat{H}_0=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2,\quad \hat{H}'=-e x\varepsilon, \tag{4.1.76}$$

而 $\hat{H}_0$ 为谐振子定态能级与波函数，即

$$\hat{H}_0|E_m\rangle=E_m|E_m\rangle,\quad E_m=\hbar\omega\left(m+\frac{1}{2}\right),$$

$$|E_m\rangle=\varphi_m=N_mH_m(\alpha x)e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}, \tag{4.1.77}$$

取其为零级近似能量与波函数，即 $E^{(0)}=E_m$，$\psi^{(0)}=|E_m\rangle$，现求 $\hat{H}'$ 下能量及波函数修正. 由

$$E^{(1)}=\langle E_m|\hat{H}'|E_m\rangle=-e\varepsilon\langle E_m|x|E_m\rangle=0, \tag{4.1.78}$$

这是由于 xH_m^2 为奇函数，因此需求二级能量修正 $E^{(2)}$，为此先需求得微扰矩阵元 $\langle E_m|\hat{H}'|E_n\rangle$，$(n\neq m)$，

$$\langle E_m|\hat{H}'|E_n\rangle=-e\varepsilon\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi_m^*x\varphi_n\mathrm{d}x$$

$$=-\frac{N_mN_n}{\alpha^2}e\varepsilon\int_{-\infty}^{+\infty}\xi H_m(\xi)H_n(\xi)e^{-\xi^2}\mathrm{d}\xi,\quad (\xi=\alpha x),$$

利用 H_m 的递推公式

$$\xi H_m(\xi)=\frac{1}{2}H_{m+1}(\xi)+mH_{m-1}(\xi)$$

可求得

$$\langle E_m|\hat{H}'|E_n\rangle=-e\varepsilon\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^{1/2}[(m+1)^{1/2}\delta_{n,m+1}+m^{1/2}\delta_{n,m-1}] \tag{4.1.79}$$

从而可得

$$E^{(2)}=\sum_n{}'\frac{|\langle E_m|\hat{H}'|E_n\rangle|^2}{E_m-E_n}$$

$$= \frac{\hbar^2 e^2 \varepsilon^2}{2\mu\omega}\left[\frac{m+1}{E_m - E_{m+1}} + \frac{m}{E_m - E_{m-1}}\right]$$

$$= -\frac{e^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2}, \tag{4.1.80}$$

最后等式利用了 $E_m - E_{m+1} = \hbar\omega, E_m - E_{m-1} = \hbar\omega$. 因此，二级能量修正与 m, n 无关，即与谐振子状态无关，所有谐振子的能级作相同大小的能级移动，这恰是电场中电介质极化的物理机制.

一级波函数的修正为

$$\psi^{(1)} = \sum_n{}' \frac{\langle E_m|\hat{H}'|E_n\rangle}{E_m - E_n}|E_n\rangle$$

$$= -e\varepsilon\left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{1/2}\left[(m+1)^{1/2}|E_{m+1}\rangle - m^{1/2}|E_{m-1}\rangle\right], \tag{4.1.81}$$

注意到，它对 $m \geqslant 1$ 为两项，对 $m = 0$ 为只有第一项. 因此，我们得到精确到二级微扰的能量 E 和精确到一级微扰的波函数为

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = \hbar\omega\left(m + \frac{1}{2}\right) - \frac{e^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2}, \tag{4.1.82}$$

$$\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)}$$

$$= |E_m\rangle - e\varepsilon\left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^2\left[(m+1)^{1/2}|E_{m+1}\rangle - m^{1/2}|E_{m-1}\rangle\right]. \tag{4.1.83}$$

显然，这一量子体系也可求得精确解. 因

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 - e\varepsilon x$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}\mu\omega\left(x - \frac{e\varepsilon}{\mu\omega^2}\right)^2 - \frac{e^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x'^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x'^2 - \frac{e^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2}, \quad x' = x - \frac{e\varepsilon}{\mu\omega^2}, \tag{4.1.84}$$

从而体系仍为一线谐振子，而其每一能级都比无外场 ε 时的谐振

子能级低$\frac{e^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2}$，且微扰后谐振子的平衡位置移动(向右)$\frac{e\varepsilon}{\mu\omega^2}$距离，其能级和平衡位置移动如图 4.3 所示.

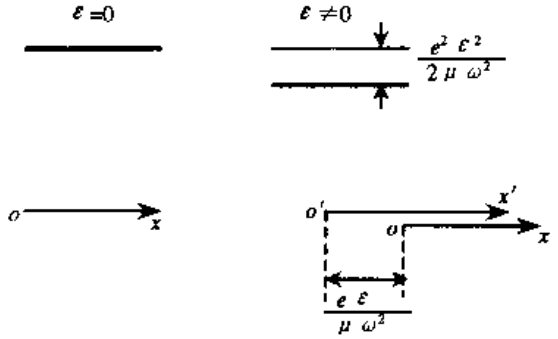


图 4.3　电场中荷电谐振子的能级和平衡位置的移动

4.2　简并情况下的微扰理论

4.2.1　简并情况下的微扰理论

若体系的总 Hamilton 算符 $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'$，$|\hat{H}'|\ll|\hat{H}_0|$，但 $\hat{H}_0$ 的本征态简并，即有

$$\hat{H}_0|\varepsilon_{mi}\rangle=\varepsilon_m|\varepsilon_{mi}\rangle,\quad \varepsilon_m \quad\Rightarrow\quad |\varepsilon_{m_1}\rangle,|\varepsilon_{m_2}\rangle,\cdots|\varepsilon_{mK}\rangle, \tag{4.2.1}$$

每一 ε_m 对应 K 个$|\varepsilon_{mi}\rangle$本征态，即 K 度简并，而$|\varepsilon_{mi}\rangle$为 $\hat{H}_0$ 与另一算符 $\hat{Q}$ 的共同本征态，$[\hat{H}_0,\hat{Q}]=0$，但是$[\hat{H},\hat{Q}]$不一定为零. 现求 $\hat{H}\psi=E\psi$ 的 E 及 ψ，建立简并情况下微扰理论方法.

首先应解决微扰理论中的零级波函数的选取问题，若取 $E^{(0)}=\varepsilon_m$，其 $\psi^{(0)}$究竟选取$|\varepsilon_{mi}\rangle$中哪一个？但由于 λ^0的系数方程为

$$\hat{H}_0\psi^{(0)}=E^{(0)}\psi^{(0)},\quad E^{(0)}=\varepsilon_m,$$

可取正交归一简并本征态的线性组合为 $\psi^{(0)}$，

$$\psi^{(0)} = \sum_{i=1}^{K} C_i^{(0)} |\varepsilon_{mi}\rangle, \tag{4.2.2}$$

其中 $C_i^{(0)}$ 为 K 个待定系数，尚需确定这些 $C_i^{(0)}$. 注意到这时的 $\psi^{(0)}$ 一般不再是 $\hat{Q}$ 的本征态，而 $C_i^{(0)}$ 的确定则需由求一级微扰才能定出.

进一步再取一级近似波函数 $\psi^{(1)}$ 为

$$\psi^{(1)} = \sum_n C_n^{(1)} |\varepsilon_n\rangle, \qquad \{|\varepsilon_n\rangle\}, \tag{4.2.3}$$

将其代入到 λ^1 幂的系数方程可得

$$\begin{aligned} &\hat{H}_0\psi^{(1)} + \hat{H}'\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(1)} + E^{(1)}\psi^{(0)}, \\ &\sum_n C_n^{(1)}\varepsilon_n|\varepsilon_n\rangle + \sum_i C_i^{(0)}\hat{H}'|\varepsilon_{mi}\rangle \\ &\qquad = \varepsilon_m \sum_n C_n^{(1)}|\varepsilon_n\rangle + E^{(1)}\sum_i C_i^{(0)}|\varepsilon_{mi}\rangle, \end{aligned} \tag{4.2.4}$$

以 $\langle\varepsilon_l|$ 左乘作内积后可得

$$\begin{aligned} &\sum_n \varepsilon_n C_n^{(1)}\delta_{ln} + \sum_i C_i^{(0)}\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_{mi}\rangle \\ &\qquad = \varepsilon_m \sum_n C_n^{(1)}\delta_{ln} + E^{(1)}\sum_i C_i^{(0)}\delta_{lmi}, \\ &C_l^{(1)}\varepsilon_l + \sum_i C_i^{(0)}\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_{mi}\rangle \\ &\qquad = \varepsilon_m C_l^{(1)} + E^{(1)}\sum_i C_i^{(0)}\delta_{lmi}, \end{aligned} \tag{4.2.5}$$

当 $l = m_i(m_1, m_2, \cdots m_K)$ 时，$\varepsilon_l = \varepsilon_m$，则有

$$\sum_i (\langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_{mi}\rangle - E^{(1)}\delta_{lmi})C_i^{(0)} = 0, \quad (l = m_i), \tag{4.2.6}$$

这是有关 $C_i^{(0)}$ 的线性齐次代数方程组，要 $C_i^{(0)}$ 有非零解必须其系数行列式为零，即 $\| \langle\varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_{mi}\rangle - E^{(1)}\delta_{lmi} \| = 0$

$$\begin{vmatrix} \langle \varepsilon_{m_1}|\hat{H}'|\varepsilon_{m_1}\rangle - E^{(1)} & \langle \varepsilon_{m_1}|\hat{H}'|\varepsilon_{m_2}\rangle & \cdots & \langle \varepsilon_{m_1}|\hat{H}'|\varepsilon_{m_\kappa}\rangle \\ \langle \varepsilon_{m_2}|\hat{H}'|\varepsilon_{m_1}\rangle & \langle \varepsilon_{m_2}|\hat{H}'|\varepsilon_{m_2}\rangle - E^{(1)} & \cdots & \langle \varepsilon_{m_2}|\hat{H}'|\varepsilon_{m_\kappa}\rangle \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \langle \varepsilon_{m_\kappa}|\hat{H}'|\varepsilon_{m_1}\rangle & \cdots & \cdots & \langle \varepsilon_{m_\kappa}|\hat{H}'|\varepsilon_{m_\kappa}\rangle - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

(4.2.7)

解该久期方程可得能量一级修正 $E^{(1)}$ 的 K 个根 $(E^{(1)})_f, f=1,2,\cdots K$，而 $E=\varepsilon_m+E^{(1)}$. 若 $E^{(1)}$ 的 K 个根都不相等，则一级微扰使 ε_m 的 K 度简并完全解除；若 $E^{(1)}$ 的 K 个根中有几个（如 κ' 个）重根，则将保留 κ' 度简并未被解除，只解除了 $K-\kappa'$ 度简并，并称之为简并部分解除，这时需要计算到更高级次微扰才可能使简并完全解除，从而得到

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = \varepsilon_m + (E^{(1)})_f = E_m, f = 1,2,\cdots K. \tag{4.2.8}$$

将求得的每个 $(E^{(1)})_f$ 代入原方程可求得 $(C_i^{(0)})_f, f=1,2,\cdots K$. 即可得到 K 个零级波函数的待定系数. 因此，**在简并微扰论中零级近似波函数是由一级微扰决定的.**

当 $l\neq m,(m_1,m_2,\cdots m_\kappa),\varepsilon_l\neq\varepsilon_m$，则有

$$C_l^{(1)}\varepsilon_l + \sum_i C_i^{(0)}\langle \varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_{m_i}\rangle = \varepsilon_m C_l^{(1)},$$

$$C_l^{(1)} = \frac{\sum_i C_i^{(0)}\langle \varepsilon_l|\hat{H}'|\varepsilon_{m_i}\rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_l}, \quad (l\neq m_i), \tag{4.2.9}$$

这样除去 $C_{m_1}^{(1)}, C_{m_2}^{(1)}, \cdots C_{m_K}^{(1)}$ 外的所有 $C_l^{(1)}$ 可决定，但 $C_{m_1}^{(1)}, C_{m_2}^{(1)}, \cdots C_{m_K}^{(1)}$ 确不能由归一化条件来确定，即在简并微扰情况下，由二级微扰才能定出一级近似波函数.

所以，在非简并微扰情况下，由一级微扰确定一级近似波函数和一级能量修正，由二级微扰确定二级近似波函数和二级能量修正，等等. 但在简并微扰情况下却不同，由一级微扰确定零级近似

波函数和一级能量修正，由二级微扰确定一级近似波函数和二级能量修正，等等，直至简并完全解除而化为非简并微扰情况为止，再作为非简并微扰来处理.

从 Hilbert 空间的表述，可以更清晰地看出简并一级微扰方法的实质. 设 ε_m 的 K 度简并本征态 $|\varepsilon_{m_1}\rangle, |\varepsilon_{m_2}\rangle, \cdots |\varepsilon_{m_K}\rangle$ 的整体构成一个线性子空间 $\mathscr{H}$，$\mathscr{H} \in \mathscr{H}$，并称之为简并空间，且 $\{|\varepsilon_{m_i}\rangle\}$ 为该子空间的一组基矢；微扰 $\hat{H}'$ 在该组基矢上的矩阵元为 $\langle \varepsilon_{m_i}|\hat{H}'|\varepsilon_{m_j}\rangle = \int \varphi_{m_i}^* \hat{H}' \varphi_{m_j} \mathrm{d}\boldsymbol{r}$，因此有

$$\{|\varepsilon_{m_i}\rangle\} = \begin{Bmatrix} |\varepsilon_{m_1}\rangle \\ |\varepsilon_{m_2}\rangle \\ \vdots \\ |\varepsilon_{m_K}\rangle \end{Bmatrix};$$

$$\hat{H} = \{\langle \varepsilon_{m_i}|\hat{H}'|\varepsilon_{m_j}\rangle\} = \begin{Bmatrix} \langle \varepsilon_{m_1}|\hat{H}'|\varepsilon_{m_1}\rangle & \cdots & \langle \varepsilon_{m_1}|\hat{H}'|\varepsilon_{m_K}\rangle \\ \langle \varepsilon_{m_2}|\hat{H}'|\varepsilon_{m_1}\rangle & \cdots & \langle \varepsilon_{m_2}|\hat{H}'|\varepsilon_{m_K}\rangle \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \langle \varepsilon_{m_K}|\hat{H}'|\varepsilon_{m_1}\rangle & \cdots & \langle \varepsilon_{m_K}|\hat{H}'|\varepsilon_{m_K}\rangle \end{Bmatrix}, \tag{4.2.10}$$

$\hat{H}' = \{\langle \varepsilon_{m_i}|\hat{H}'|\varepsilon_{m_j}\rangle\}$ 矩阵一般则是非对角化的.

所谓选取适宜的零级近似波函数 $\psi_f^{(0)}$，$(f = 1, 2, \cdots K)$，则在该简并空间中的一组基矢变为 $\{\psi_f^{(0)}\}$，而微扰 $\hat{H}'$ 在此组基矢上的矩阵表示则是对角化的，对角矩阵元就是 K 个 $(E^{(1)})_f$，即有

$$\begin{aligned} \langle \psi_f^{(0)}|\hat{H}'|\psi_{f'}^{(0)}\rangle &= \int \psi_f^{(0)*} \hat{H}' \psi_{f'}^{(0)} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &= \int \sum_i (C_i^{(0)})^* \varphi_{m_i}^* \hat{H}' \sum_{i'} (C_{i'}^{(0)})_{f'} \varphi_{m_{i'}} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &= \sum_i (C_i^{(0)})_f^* \Big(\sum_{i'} \langle \varepsilon_{m_i}|\hat{H}'|\varepsilon_{m_{i'}}\rangle \Big) (C_{i'}^{(0)})_{f'} \\ &= \sum_i (C_i^{(0)})_f^* \Big(\sum_{i'} (E^{(1)})_{f'} \delta_{m_i, m_{i'}} \Big) (C_{i'}^{(0)})_{f'} \end{aligned}$$

$$= (E^{(1)})_f \sum_i (C_i^{(0)})_f^* (C_i^{(0)})_f$$

$$= (E^{(1)})_f \delta_{ff'},$$

$$\{\psi_f^{(0)}\} = \begin{pmatrix} \psi_1^{(0)} \\ \psi_2^{(0)} \\ \vdots \\ \psi_K^{(0)} \end{pmatrix},$$

$$\hat{H}' = \{\langle \psi_f^{(0)} | \hat{H}' | \psi_{f'}^{(0)} \rangle\} = \begin{pmatrix} (E^{(1)})_1 & & 0 \\ & (E^{(1)})_2 & \\ 0 & & (E^{(1)})_K \end{pmatrix} \tag{4.2.11}$$

从 $|\varepsilon_{m_i}\rangle = \varphi_{m_i}$ 变化为 $|\psi_f^{(0)}\rangle$，只须通过一线性组合而由线性变换得到. 因此，在简并情况下的一级微扰，在简并空间通过线性组合而重新选择 K 个波函数，使得以此 K 个波函数为基矢时 $\hat{H}'$ 的矩阵表示是对角化的，K 个新波函数就是零级近似波函数，$\hat{H}'$ 矩阵表示的对角线元就是对应的一级能量修正.

4.2.2 自由电子近似

在第二章中曾讨论过在周期性方势场下电子状态与能级的严格解，得到了能带结构，给出由 Bloch 定理和 Brillouin 区表征的特性. 但实际晶体的势函数并不取方势形式，而是很复杂的，以致很难找出势函数的具体形式，这时不能严格求解 Schrödinger 方程，而需应用微扰近似方法. 采用将周期势分为一个大的常数项和一个小的变化部分，并将后者视为微扰，这时未被微扰的 $\hat{H}_0$ 包括动能和常量势算符，这种近似方法被称为(准)自由电子近似.

为简单仅考虑一维晶体，设有限晶体长度为 L，$L = Na$，a 为晶格常数，则晶体中电子的 Schrödinger 方程为

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x)\right\}\psi(x) = E\psi(x), \tag{4.2.12}$$

其中 $V(x)=V(x+Sa)$ 为晶体中电子受到的以 a 为周期的周期势场，S 为任意整数，$V(x)$ 可用 Fourier 级数展开为

$$V(x)=V(x+Sa)=V_0+\sum_n{}'V_n e^{i2\pi\frac{x}{a}n},\quad n=\text{任意整数},\tag{4.2.13}$$

$\sum_n{}'$ 为除去 $n=0$ 的求和，式中

$$V_0=\frac{1}{a}\int_{\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}}V(\xi)\mathrm{d}\xi,V_n=\frac{1}{a}\int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}}V(\xi)e^{i2\pi\frac{\xi}{a}n}\mathrm{d}\xi,\tag{4.2.14}$$

由于 $V(x)$ 必须为实数则有 $V_n^*=-V_n$.

所谓自由电子近似是取

$$\hat{H}_0=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V_0,\quad \hat{H}'=\sum_n{}'V_n e^{i2\pi\frac{x}{a}n},\quad |\hat{H}'|\ll|\hat{H}_0|,$$

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'=\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V_0\right)+\left(\sum_n{}'V_n e^{i2\pi\frac{x}{a}n}\right),\tag{4.2.15}$$

$$\hat{H}\psi_K=E_K\psi_K,\quad \psi_K=\psi_K^{(0)}+\psi_K^{(1)}+\psi_K^{(2)}+\cdots;$$

$$E_K=E_K^{(0)}+E_K^{(1)}+E_K^{(2)}+\cdots.\tag{4.2.16}$$

现考虑各级微扰近似.

零级近似方程为

$$\hat{H}_0\psi_K^{(0)}=E_K^{(0)}\psi_K^{(0)},\quad \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V_0\right)\psi_K^{(0)}=E_K^{(0)}\psi_K^{(0)},\tag{4.2.17}$$

若令 $4\pi^2K^2=\dfrac{2\mu(E_K^{(0)}-V_0)}{\hbar^2}$，易于求得

$$\psi_K^{(0)}=Ae^{i2\pi Kx},\quad E_K^{(0)}=\frac{\hbar^2K^2}{2\mu}+V_0,\tag{4.2.18}$$

$E_K^{(0)}$ 与 K 关系也呈抛物线函数关系.

由于实际晶体并不是无限的，总有一定长度，可取其由 N 个原胞构成 $L=Na$，$N\gg$，取周期性边界条件(循环条件)则有 $\psi(x)$

$=\psi(x+L)=\psi(x+2L)=\cdots$，无限晶体可视为许多长度为 L 的有限晶体围成的，因此有

$$\psi_K^{(0)}(x)=\psi_K^{(0)}(x+L),\quad Ae^{i2\pi Kx}=Ae^{i2\pi K(x+L)},$$

$$e^{i2\pi KL}=1,\quad K=\frac{n}{L},\quad n=0,\pm1,\pm2,\cdots. \tag{4.2.19}$$

n 只能取整数值，K 只能取分立数值. $\psi_K^{(0)}$ 的正交归一条件为

$$\int_0^L\psi_K^{(0)*}\psi_{K'}^{(0)}\mathrm{d}x=\delta_{KK'},\quad A=\frac{1}{\sqrt{L}}. \tag{4.2.20}$$

一级微扰能量 $E_K^{(1)}$ 为

$$E_K^{(1)}=\langle E_K^{(0)}|\hat{H}'|E_K^{(0)}\rangle=\int_0^L\psi_K^{(0)*}\hat{H}'\psi_K^{(0)}\mathrm{d}x$$

$$=\int_0^L\psi_K^{(0)*}\Big(\sum_n{}'V_ne^{i2\pi\frac{x}{a}n}\Big)\psi_K^{(0)}\mathrm{d}x=0. \tag{4.2.21}$$

二级微扰能量 $E_K^{(2)}$ 为

$$E_K^{(2)}=\sum_{K'\neq K}{}'\frac{|\langle E_K^{(0)}|\hat{H}'|E_{K'}^{(0)}\rangle|^2}{E_K^{(0)}-E_{K'}^{(0)}}$$

$$=\sum_{K'\neq K}{}'\frac{\left|\int_0^L\psi_K^{(0)*}\hat{H}'\psi_{K'}^{(0)}\mathrm{d}x\right|^2}{E_K^{(0)}-E_{K'}^{(0)}},(E_K^{(0)}\neq E_{K'}^{(0)}), \tag{4.2.22}$$

其中

$$\langle E_K^{(0)}|\hat{H}'|E_{K'}^{(0)}\rangle=\frac{1}{L}\sum_n{}'\int_0^Le^{-i2\pi Kx}(V_ne^{i2\pi\frac{x}{a}n})e^{i2\pi K'x}\mathrm{d}x$$

$$=\frac{1}{L}\sum_n{}'\int_0^LV_ne^{-i2\pi\left(K-\frac{n}{a}\right)x}e^{i2\pi K'x}\mathrm{d}x,(E_K^{(0)}\neq E_{K'}^{(0)}) \tag{4.2.23}$$

上式求和中根据波函数的正交归一条件，仅有一项 $\left(K'=K-\frac{n}{a}\text{项}\right)$ 不为零，从而 $\langle E_K^{(0)}|\hat{H}'|E_{K'}^{(0)}\rangle=V_n$，$\left(K'=K-\frac{n}{a}\right)$，

$$E_K^{(2)} = \sum_{n\neq 0}{}' \frac{|V_n|^2}{\dfrac{h^2K^2}{2\mu} - \dfrac{h^2\left(K-\dfrac{n}{a}\right)^2}{2\mu}}. \qquad (4.2.24)$$

因此我们得到

$$\begin{aligned} E_K &= E_K^{(0)} + E_K^{(1)} + E_K^{(2)} \\ &= \frac{h^2K^2}{2\mu} + V_0 + \sum_n{}' \frac{|V_n|^2}{\dfrac{h^2K^2}{2\mu} - \dfrac{h^2\left(K-\dfrac{n}{a}\right)^2}{2\mu}}, \qquad (4.2.25) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_K &= \psi_K^{(0)} + \psi_K^{(1)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{L}}e^{i2\pi Kx} + \sum_{K'}{}' \frac{\langle E_{K'}^{(0)}|\hat{H}'|E_K^{(0)}\rangle}{E_K^{(0)} - E_{K'}^{(0)}} \cdot \frac{1}{\sqrt{L}}e^{i2\pi K'x} \\ &= \frac{1}{\sqrt{L}}e^{i2\pi Kx}\left[1 + \sum_{n\neq 0}{}' \frac{V_{-n}}{\dfrac{h^2K^2}{2\mu} - \dfrac{h^2\left(K-\dfrac{n}{a}\right)^2}{2\mu}}e^{-i2\pi\frac{n}{a}x}\right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{L}}e^{i2\pi Kx}u_K(x), \\ &= \frac{1}{\sqrt{L}}e^{i2\pi Kx}u_K(x), \end{aligned}$$

$$u_K(x) = 1 + \sum_n{}' \frac{V_{-n}}{\dfrac{h^2K^2}{2\mu} - \dfrac{h^2\left(K-\dfrac{n}{a}\right)^2}{2\mu}}e^{-i2\pi\frac{n}{a}x} \qquad (4.2.26)$$

不难证明

$$u_K(x) = u_K(x+a) = u_K(x+Sa), \qquad (4.2.27)$$

即 $u_K(x)$为与晶格同周期的周期性函数，因此当将势场随坐标变化部分视为微扰时，其所得波函数满足 Block 定理，ψ_K 为调幅平面波.

当 $E_K^{(0)} = E_{K'}^{(0)}$或 $E_K^{(0)} \approx E_{K'}^{(0)}$时，即 K'取 $K' = K - \dfrac{n}{a}$时，二级微扰能量 $E_K^{(2)}$ 中的分母项等于或趋于零，零级波函数 $\psi_K^{(0)}$ 与 $\psi_{K'}^{(0)}$具

有相同的能量，相当于简并情况，需应用简并微扰论. 注意到这时

$$\frac{h^2K^2}{2\mu}=\frac{h^2\left(K-\frac{n}{a}\right)^2}{2\mu},\quad K=\frac{n}{2a},\quad K'=-\frac{n}{2a}.$$

简并情况下零级波函数选取为 $\psi_K^{(0)}$ 与 $\psi_{K'}^{(0)}$ 的线性组合

$$\psi^{(0)}=a\psi_K^{(0)}+b\psi_{K'}^{(0)}=a\frac{1}{\sqrt{L}}e^{i2\pi Kx}+b\frac{1}{\sqrt{L}}e^{i2\pi K'x},\tag{4.2.28}$$

代入 Schrödinger 方程可有

$$\begin{aligned}&ae^{i2\pi Kx}\left[(E_K-E_K^{(0)})-\sum_n{}'V_ne^{i2\pi\frac{n}{a}x}\right]\\&+be^{i2\pi K'x}\left[(E_K-E_{K'}^{(0)})-\sum_n{}'V_ne^{i2\pi\frac{n}{a}x}\right]=0,\end{aligned}\tag{4.2.29}$$

乘以 $e^{-i2\pi Kx}$ 或 $e^{-i2\pi K'x}$，并取 $\mathrm{d}x$ 的 $0\to L$ 的积分，注意到 $V_n^*=-V_n$，可得

$$\begin{cases}a(E_K-E_K^{(0)})-bV_n=0,\\-aV_n^*+b(E_K-E_{K'}^{(0)})=0,\end{cases}\tag{4.2.30}$$

要得到 a 和 b 的非零解，必须

$$\begin{vmatrix}E_K-E_K^{(0)} & -V_n\\-V_n^* & E_K-E_{K'}^{(0)}\end{vmatrix}=0,$$

$$E_K=\frac{1}{2}\left[(E_K^{(0)}-E_{K'}^{(0)})\pm\sqrt{(E_K^{(0)}-E_{K'}^{(0)})^2+4|V_n|^2}\right],\tag{4.2.31}$$

这时 E_K 分裂为 E_{K+} 及 E_{K-}，由于在 $K=\frac{n}{2a}$ 及 $K'=-\frac{n}{2a}$ 处，$E_K^{(0)}=E_{K'}^{(0)}$，则

$$E_{K+}=E_K^{(0)}+|V_n|,\quad E_{K-}=E_K^{(0)}-|V_n|.\tag{4.2.32}$$

这就是说，在 $K=\pm\frac{n}{2a}$ 处能量将发生不连续变化，在 $E_K^{(0)}-|V_n|$ 到 $E_K^{(0)}+|V_n|$ 之间的能值是不被允许的，并称之为禁带，而禁带的能量宽度为 $2|V_n|$.

将所得 E_{K+} 及 E_{K-} 再代回 a,b 方程(4.2.30)式，可得到 $\frac{a}{b}=\pm\frac{V_n}{|V_n|}$. 若设 $V_n=|V_n|e^{i2\alpha}$，则 $a=\pm be^{i2\alpha}$. 因此可写出 $\psi^{(0)}$ 为

$$\psi^{(0)}=\frac{a}{\sqrt{2}}(e^{i\pi\frac{n}{a}x}\pm e^{i\pi\frac{n}{a}x}e^{-i2\alpha})=\psi_+^{(0)}+\psi_-^{(0)},$$

$$\psi_+^{(0)}=\frac{2ae^{-i\alpha}}{\sqrt{L}}\cos\left(\frac{n\pi}{a}x+\alpha\right);$$

$$\psi_-^{(0)}=\frac{2ae^{i\alpha}}{\sqrt{L}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x+\alpha\right). \tag{4.2.33}$$

其中 $\psi_+^{(0)}$ 代表前进波，$\psi_-^{(0)}$ 代表反射波. 它们形成平面波驻波. 这样在计及一级微扰情况下，ψ_K 的表示中，第一项为晶体中电子波，其波矢为 K 的前进平面波；第二项则为被周期势场散射后的散射波的迭加，其散射波的振幅则为

$$\frac{V_{-n}}{\frac{h^2K^2}{2\mu}-\frac{h^2\left(K-\frac{n}{a}\right)^2}{2\mu}},$$

即是说引起平面波的调幅.

4.2.3 氢原子的一级 Stark 效应

简并情况下微扰论可用来解释氢原子在外电场作用下所产生的谱线分裂现象. 这种现象称为氢原子的 Stark 效应.

我们已知，由于电子在氢原子中受到球对称的 Colomb 作用，第 n 个能级具有 n^2 简并，而加入外电场后，势场的对称性受到破坏，能级简并被部分解决，能级会发生分裂.

设无外场时氢原子体系的

$$\hat{H}_0=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\frac{e^2}{r},$$

外加电场后

$$\hat{H}'=e\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}=er\varepsilon\cos\theta, \tag{4.2.34}$$

这是假定外加电场 ε 均匀，且沿 z 方向，而将氢原子视为等效电偶极矩在外电场中的势能，这是基于将氢原子体系作电多极展开为点电荷、电偶极矩、电多极矩等的迭加，等效点电荷为零，电多极矩贡献很小很小，而只取等效电偶极矩. 显然，要满足微扰论的适用条件，ε 不能太强，此外 ε 太强又会引起气体电离，为能达到实验上观察 Stark 效应，一般取 $|\varepsilon|\sim 10^7\mathrm{V/cm}$，而原子内部 Colomb 场 $|\frac{e^2}{r}|\sim 10^{11}\mathrm{V/cm}$，这时满足 $|\hat{H}'|\ll|\hat{H}_0|$，从而在外电场 ε 中氢原子体系的总 $\hat{H}$ 为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\frac{e^2}{r}+e\varepsilon r\cos\theta, \quad (4.2.35)$$

现求 $\hat{H}\psi=E\psi$ 的 E 及 ψ. 由于

$$\hat{H}_0|\varepsilon_n\rangle=\varepsilon_n|\varepsilon_n\rangle,$$

$$\begin{cases}\varepsilon_n=\dfrac{e^2}{2a_0n^2}, \quad a_0=\dfrac{\hbar^2}{\mu e^2}, \quad n=1,2,\cdots;\\ |\varepsilon_n\rangle=\varphi_{nlm}=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi),\end{cases}$$

$$l=0,1,2,\cdots n-1; \quad m=0,\pm1,\pm2,\cdots\pm l,$$

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

除基态非简并外，其余各态均为简并态且 $f=n^2$，现考虑第一激发态($n=2$)，应使用简并微扰论. 属于 $E_2^{(0)}=E_2=-\frac{e^2}{8a_0}$ 能级共有 $f=2^2=4$ 个简并态：

$$\begin{cases}|\varphi_1\rangle=\varphi_{200}=R_{20}Y_{00}=\dfrac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\dfrac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}};\\ |\varphi_2\rangle=\varphi_{210}=R_{21}Y_{10}=\dfrac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(\dfrac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}\cos\theta;\\ |\varphi_3\rangle=\varphi_{211}=R_{21}Y_{11}=\dfrac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(\dfrac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}\sin\theta e^{i\varphi};\\ |\varphi_4\rangle=\varphi_{21-1}=R_{21}Y_{1-1}=\dfrac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(\dfrac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}\sin\theta e^{-i\varphi}.\end{cases} \quad (4.2.36)$$

由简并微扰论，为求一级能量修正需解下述久期方程.

$$\| \langle \varphi_i | \hat{H}' | \varphi_j \rangle - E_2^{(1)} \delta_{ij} \| = 0, \quad i,j = 1,2,3,4. \tag{4.2.37}$$

$\langle \varphi_i | \hat{H}' | \varphi_j \rangle$矩阵元共有 16 个，由球谐函数的奇偶性容易证明，除 $\langle \varphi_1 | \hat{H}' | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_2 | \hat{H}' | \varphi_1 \rangle \neq 0$ 外，其余 14 个矩阵元皆为零. 而

$$\begin{aligned}
&\langle \varphi_1 | \hat{H}' | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_2 | \hat{H}' | \varphi_1 \rangle \\
&= \frac{1}{32\pi} \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 \int \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{a_0}} \cos\theta \cdot e\varepsilon r\cos\theta \cdot r^2 \sin\theta \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \\
&= \frac{1}{16} \left(\frac{1}{a_0} \right)^4 e\varepsilon \int_0^\infty \int_0^\pi \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) r^4 \cos^2\theta \sin\theta e^{-\frac{r}{a_0}} \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta \\
&= \frac{1}{24} \frac{e\varepsilon}{a_0^4} \int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) r^4 e^{-\frac{r}{a_0}} \mathrm{d}r = -3e\varepsilon a_0,
\end{aligned} \tag{4.2.38}$$

从而久期方程可写出为

$$\begin{vmatrix}
-E_2^{(1)} & -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\
-3e\varepsilon a_0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\
0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\
0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)}
\end{vmatrix} = 0, \tag{4.2.39}$$

即

$$(E_2^{(1)})^2 [(E_2^{(1)})^2 - (3e\varepsilon a_0)^2] = 0, \tag{4.2.40}$$

此方程所得 $E_2^{(1)}$ 的 4 个根为

$$E_{2(1)}^{(1)} = 3e\varepsilon a_0, \quad E_{2(2)}^{(1)} = -3e\varepsilon a_0, \quad E_{2(3)}^{(1)} = E_{2(4)}^{(1)} = 0. \tag{4.2.41}$$

因此，在外电场作用下，原来 4 度简并的能级 ε_2，在一级微扰修正中将分裂为三个能级，简并部分地被解除，仍留有 $f' = 2$ 度简并未被解除，计及一级微扰近似，在外电场 ε 中氢原子能级及其相应光谱线的分裂如图 4.4 所示. 由于外电场 $|\varepsilon| \sim 10^7 \mathrm{V/cm}$，而总分裂 ΔE_2 为 $6e\varepsilon a_0 \sim 3 \times 10^{-3} \mathrm{eV}$，远小于原子能级间距 $\Delta E_n \sim 10^1 \mathrm{eV}$，$\frac{\Delta E}{\Delta E_n} \sim 10^{-3}$.

代所有 $E_2^{(1)}$ 到

$$\sum_i (\langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_i \rangle - E_2^{(1)} \delta_{ij}) C_i^{(0)} = 0, \quad i,j = 1,2,3,4. \tag{4.2.42}$$

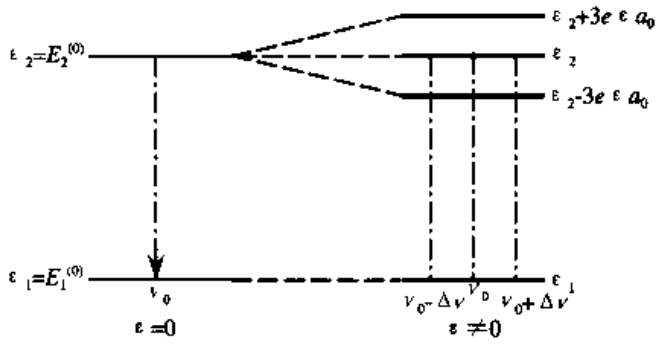


图 4.4　在外电场 ε 中氢原子能级及其相应谱线的分裂

中，即可求得属于这些能级的零级波函数，该联立方程写出为

$$\begin{cases} -3e\varepsilon a_0 C_2^{(0)} - E_2^{(1)} C_1^{(0)} = 0 \\ -3e\varepsilon a_0 C_1^{(0)} - E_2^{(1)} C_2^{(0)} = 0 \\ E_2^{(1)} C_3^{(0)} = 0 \\ E_2^{(1)} C_4^{(0)} = 0, \end{cases}$$

现分别代入 $E_2^{(1)}$ 的不同根：

(1) 当 $E_2^{(1)} = E_{2(1)}^{(1)} = 3e\varepsilon a_0$ 时，可有

$$C_1^{(0)} = -C_2^{(0)}, \quad C_3^{(0)} = C_4^{(0)} = 0,$$

零级近似波函数为

$$\psi_{2(1)}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{200} - \varphi_{210}), \tag{4.2.43}$$

$\frac{1}{\sqrt{2}}$ 为归一化常数，其相应的一级近似能量为

$$E_{2(1)} = E_2^{(0)} + E_{2(1)}^{(1)} = E_2 + 3e\varepsilon a_0. \tag{4.2.44}$$

(2) 当 $E_2^{(1)} = E_{2(2)}^{(1)} = -3e\varepsilon a_0$ 时，可有

$$C_1^{(0)} = C_2^{(0)}, \quad C_3^{(0)} = C_4^{(0)} = 0,$$

零级近似波函数为

$$\psi_{2(2)}^{(0)}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1+\varphi_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{200}+\varphi_{210}),\quad(4.2.45)$$

其相应的一级近似能量为

$$E_{2(2)}=E_2^{(0)}+E_{2(2)}^{(1)}=E_2-3e\varepsilon a_0.\quad(4.2.46)$$

(3) 当 $E_2^{(1)}=E_{2(3)}^{(1)}=E_{2(4)}^{(1)}=0$ 时，可有

$$C_1^{(0)}=C_2^{(0)}=0,\quad C_3^{(0)}\text{ 与 }C_4^{(0)}\text{ 为不同时为零常数，}$$

零级近似波函数为

$$\psi_{2(3)}^{(0)}=\psi_{2(4)}^{(0)}=C_3^{(0)}\varphi_3+C_4^{(0)}\varphi_4=C_3^{(0)}\varphi_{211}+C_4^{(0)}\varphi_{21-1}\quad(4.2.47)$$

其相应的一级近似能量为

$$E_{2(3)}=E_{2(4)}=E_2^{(0)}+E_{2(3)}^{(1)}=E_2^{(0)}+E_{2(4)}^{(1)}=E_2.\quad(4.2.48)$$

不难看出，这 4 种零级近似波函数分别对应着 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 与 $\boldsymbol{D}=\varepsilon\boldsymbol{r}$ 同向平行；反向平行；$\boldsymbol{\varepsilon}$ 与 $\boldsymbol{D}$ 垂直两种可能(即 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 向上，$\boldsymbol{D}$ 向右垂直及 $\boldsymbol{D}$ 向左垂直)的状态.

4.3 变分法(Ritz 方法)

4.3.1 变分法

由于微扰论的应用是有条件限制的，现考查一种不受这些条件限制的处理定态的近似方法—变分法，它是用来近似决定体系的基态能量的一种方法. 变分法的基本思想可按下述理论考虑给出：设 $\hat{H}$ 满足

$$\hat{H}|E_n\rangle=E_n|E_n\rangle,\quad n=0,1,2,\cdots;E_0\langle E_1\langle E_2\cdots\langle E_n,$$

现有体系任一归一化的态 $|\psi\rangle=\sum_n|E_n\rangle\langle E_n|\psi\rangle$，求该 $|\psi\rangle$ 下 $\hat{H}$ 的平均值，

$$\langle E\rangle = \bar{E} = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \sum_m \sum_n \langle\psi|E_m\rangle\hat{H}\langle E_m|E_n\rangle\langle E_n|\psi\rangle$$
$$= \sum_m \sum_n E_n\delta_{mn}\langle\psi|E_n\rangle\langle E_n|\psi\rangle$$
$$= E_n \sum_n |\langle E_n|\psi\rangle|^2 \geqslant E_0 \sum_n |\langle E_n|\psi\rangle|^2. \tag{4.3.1}$$

该不等式表明，当用任意 ψ 所求得 $\hat{H}$ 的平均值一般总大于体系的基态能量，只当 $|\psi\rangle = |E_0\rangle$ 时，$\langle E\rangle = E$. 若 $|\psi\rangle$ 未经归一化，则有

$$\langle E\rangle = \bar{E} = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geqslant E_0. \tag{4.3.2}$$

可以选取许多可能的 ψ，求其 $\langle E\rangle$，这些 $\langle E\rangle$ 中最小的一个最接近 E_0，在数学上是求 $\langle E\rangle$ 表示的 $|\psi\rangle$ 泛函的变分为零，即 $\delta\langle E\rangle = 0$，以使 $\langle E\rangle$ 取极小值，这即是变分法近似方法. 用变分法来求体系的基态能量的步骤则是：选取含有参量 λ 的尝试波函数 $|\psi(\lambda)\rangle$，代入到 $\langle E(\lambda)\rangle$ 中；由 $\frac{\partial\langle E(\lambda)\rangle}{\partial\lambda} = 0$ 求得 $\langle E(\lambda)\rangle_{\min}$，而其所得结果即为 E_0 的近似值.

一般尝试波函数可选取 k 个变分参量 $\lambda_1, \lambda_2, \cdots \lambda_k$，则 $|\psi\rangle = |\psi(\lambda_1, \lambda_2, \cdots \lambda_k)\rangle$，$\langle E\rangle = \langle E(\lambda_1, \lambda_2, \cdots \lambda_k)\rangle$；而变分条件为 $\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial\lambda_1} = 0$，$\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial\lambda_2} = 0, \cdots \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial\lambda_k} = 0$，可得 k 个方程式；并由这些方程式解出 λ_1，$\lambda_2, \cdots \lambda_k$；再将解得的 $\lambda_1, \lambda_2, \cdots \lambda_k$ 代入到 $|\psi\rangle$ 及 $\langle E\rangle$ 中，从而得到近似的 $|E_0\rangle$ 及 E_0.

作为变分法的基本思想是应用任意的 ψ 可给出 E_0 的可能上限，而在经选取的许多 ψ 中，分别计算其 $\langle E\rangle$，其中最小的一个，即经变分取极值求得最接近的 E_0，这样就可概括为下述**变分法原理：体系的基态能量的上限可由 $\hat{H}$ 在任意态上的平均值决定.**

变分法的优点在于它可用于微扰论条件不满足的问题，以及 E, ψ 的解析性破坏之处（如 $E = e^{-\frac{1}{g}}$，$g = 0$ 处为奇点）. 但变分法中

尝试波函数的选择难，而尝试波函数的选取又是关键，这在很大程度上基于物理考虑和经验，也难于估计近似程度，不能再进一步计算高级近似. 然而变分法在解定态问题上应用广泛，方法简便.

4.3.2 氦原子基态

氦原子体系的总 $\hat{H}$ 为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{ze^2}{r_1} - \frac{ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} = \hat{H}_0 + \frac{ze^2}{r_{12}}, \quad (z = 2) \tag{4.3.3}$$

若应用微扰论而将 $\frac{e^2}{r_{12}}$ 视为微扰，但由于它与 $\frac{e^2}{r_1}$ 及 $\frac{e^2}{r_2}$ 具有相同的量级，微扰论的结果显然不精确，而且计算也较为繁杂. 现应用变分法处理，首先要选取适宜的尝试波函数.

当 $\frac{e^2}{r_{12}}$ 不存在时，$\hat{H}_0$ 部分的基态波函数为

$$|\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\rangle = \varphi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\varphi_{100}(\boldsymbol{r}_2) = \frac{z^2}{\pi a_0^3}e^{-\frac{z}{a_0}(r_1+r_2)}, (z = 2)$$

$$\varphi_{100}(\boldsymbol{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-\frac{z}{a_0}r}, \tag{4.3.4}$$

当考虑 $\frac{e^2}{r_{12}}$ 项存在时，即是考虑氦原子中电子间作用，从物理上考虑可视为其中每个电子处在 $(+ze)$ 核与另一电子 $(-e)$ 组成场中运动，这相当于屏蔽 Coloumb 场作用，而其效果上引起 $z \neq 2$ 且使 $z < 2$，从而可选取 z 为变分参量而将 $|\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,z)\rangle$ 作为尝试波函数. 这时可通过

$$\langle E(z)\rangle = \langle\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,z)|\hat{H}|\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,z)\rangle, \quad \frac{\partial\langle E(z)\rangle}{\partial z} = 0, \tag{4.3.5}$$

计算出 $z_{\min}$，从而得到基态能量和波函数. 计算结果(后面给出)表明

$$\langle E(z)\rangle = \frac{z^2e^2}{a_0} - \frac{4e^2z}{a_0} + \frac{5e^2z}{8a_0}, \tag{4.3.6}$$

$$\frac{\partial\langle E(z)\rangle}{\partial z} = \frac{2ze^2}{a_0} - \frac{4e^2z}{a_0} + \frac{5e^2z}{8a_0} = 0,$$

$$2z_{\min} = 4 - \frac{5}{8}, \quad z_{\min} = 1.59. \tag{4.3.7}$$

即由变分法所得氦原子的基态能量

$$E_0 \cong \frac{e^2}{a_0}\left(z_{\min}^2 - \frac{27}{8}z_{\min}\right) = -2.85\frac{e^2}{a_0} \tag{4.3.8}$$

而相应的基态波函数为

$$|\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\rangle = |E_0\rangle = \frac{(27)^3}{16^3\pi a_0^3}e^{-\frac{27}{16a_0}(r_1+r_2)}. \tag{4.3.9}$$

实验测定氦原子的基态能量 $E_{0实} = -2.90\frac{e^2}{a_0}$，应用微扰论计算 $E_0 = -2.75\frac{e^2}{a_0}$，变分法的结果为(4.3.8)式与实验值接近，优于微扰论. 显然，若将尝试波函数再加改善或修正，可能得到更与实验接近的结果.

*最后我们给出(4.3.6)式的计算过程，由

$$\langle E(z)\rangle = \langle\psi(z)|\hat{H}|\psi(z)\rangle = \iint\psi^*(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,z)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2 - 2e^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{e^2}{r_{12}}\right)\right)\psi^*(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,z)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2$$

$$= \frac{z^3}{\pi a_0^3}[A + B + C],$$

其中 A,B,C 分别表示

$$A = \iint -\frac{\hbar^2}{2\mu}e^{-\frac{z}{a_0}(r_1+r_2)}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)e^{-\frac{z}{a_0}(r_1+r_2)}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2;$$

$$B = \iint -2e^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)e^{-\frac{2z}{a_0}(r_1+r_2)}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2;$$

$$C = \iint \frac{e^2}{r_{12}}e^{-\frac{2z}{a_0}(r_1+r_2)}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2, \tag{4.3.10}$$

利用下列关系式和简单计算结果

$$\nabla_1 e^{-\frac{z}{a_0}r_1} = \left(-\frac{z}{a_0}\right)(\nabla_1 r_1)e^{-\frac{z}{a_0}r_1} = \left(-\frac{z}{a_0}\right)\left(\frac{\boldsymbol{r}_1}{r_1}\right)e^{-\frac{z}{a_0}r_1};$$

$$\nabla_1^2 e^{-\frac{z}{a_0}r_1} = \left(-\frac{z}{a_0}\right)\left\{\left(\nabla_1 \cdot \frac{\boldsymbol{r}_1}{r_1}\right)e^{-\frac{z}{a_0}r_1} + \frac{\boldsymbol{r}_1}{r_1}\nabla_1 e^{-\frac{z}{a_0}r_1}\right\}$$

$$= \left(-\frac{z}{a_0}\right)\left(\frac{2}{r_1} - \frac{z}{a_0}\right)e^{-\frac{z}{a_0}r_1};$$

$$\nabla_2^2 e^{-\frac{z}{a_0}r_2} = \left(-\frac{z}{a_0}\right)\left(\frac{\boldsymbol{r}_1}{r_2}\right)e^{-\frac{z}{a_0}r_2};$$

$$\nabla_2^2 e^{-\frac{z}{a_0}r_2} = \left(-\frac{z}{a_0}\right)\left(\frac{2}{r_2} - \frac{z}{a_0}\right)e^{-\frac{z}{a_0}r_2};$$

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_1}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l P_l(\cos\theta), \quad (r_1 > r_2), \theta = (\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2);$$

$$= \frac{1}{r_2}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l P_l(\cos\theta), \quad (r_1 < r_2);$$

$$\int_0^{\pi} P_l(\cos\theta)\sin\theta \mathrm{d}\theta = \frac{2}{2l+1}\delta_{lo} = 2\delta_{lo};$$

$$\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 = r_1^2\sin\theta_1 \mathrm{d}r_1 \mathrm{d}\theta_1 \mathrm{d}\varphi_1, \quad \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 = r_2^2\sin\theta_2 \mathrm{d}r_2 \mathrm{d}\theta_2 \mathrm{d}\varphi_2;$$

$$\cos\theta = \sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\varphi_1 - \varphi_2) + \cos\theta_1\cos\theta_2;$$

$$P_l(\cos\theta) = P_l(\cos\theta_1)P_l(\cos\theta_2)$$

$$+ 2\sum_{m}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}P_l^{|m|}(\cos\theta_1)P_l^{|m|}(\cos\theta_2)\cos[m(\varphi_1 - \varphi_2)];$$

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x}x^n \mathrm{d}x = \frac{n!}{\alpha^{n+1}};$$

容易得出

$$C = \iint \frac{e^2}{r_{12}}e^{-2\frac{z}{a_0}(r_1+r_2)}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2$$

积分中对 θ_1 的积分，除 $l=m=0$ 的项之外皆为零，从而

$$C = e^2(4\pi)^2\int_0^{\infty}\left[\int_0^{r_1}\frac{1}{r_1}e^{-2\frac{z}{a_0}(r_1+r_2)}r_2^2\mathrm{d}r_2 + \int_{r_1}^{\infty}\frac{1}{r_2}e^{-2\frac{z}{a_0}(r_1+r_2)}r_2^2\mathrm{d}r_2\right]r_1^2\mathrm{d}r_1$$

$$= \frac{5}{8}\frac{\pi e^2 a_0^2}{z^2}, \tag{4.3.11}$$

而相应的计算也得出

$$A = \frac{\pi e^2 a_0^2}{z}; \quad B = -\frac{4\pi e^2 a_0^2}{z^2}. \tag{4.3.12}$$

因此可得

$$\begin{aligned}\langle E(z)\rangle &= \frac{z^3}{\pi a_0^3}\left[\frac{\pi e^2 a_0^2}{z} - \frac{4\pi e^2 a_0^2}{z^2} + \frac{5}{8}\frac{\pi e^2 a_0^2}{z^2}\right] \\ &= \frac{z^2 e^2}{a_0} - 4\frac{e^2 z}{a_0} + \frac{5}{8}\frac{e^2 z}{a_0}.\end{aligned} \tag{4.3.13}$$

注意到得出 $\cos\theta$ 与 $\theta_1,\theta_2,\varphi_1,\varphi_2$ 的关系可参见图 4.5，其中 $\boldsymbol{r}_1(r_1,\theta_1,\varphi_1)$，$\boldsymbol{r}_2(r_2,\theta_2,\varphi_2)$ 分别为氦原子中电子 1 及 2 的坐标，θ 为 $\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2$ 的夹角.

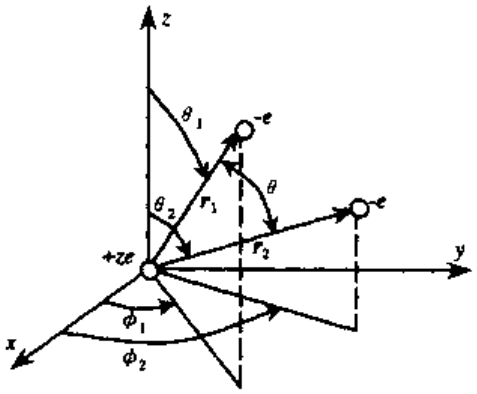


图 4.5　氦原子中两电子坐标

4.4　含时微扰理论与跃迁几率

4.4.1　含时微扰理论

若体系的 $\hat{H}$ 显含 t，即有

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t), \tag{4.4.1}$$

如处于外电磁场中的原子体系，这时 $\hat{H}(t)$ 不再是运动积分，体系

的总能量不是守恒量，而原子则可能从一定态跃迁到另一定态. 外电磁场对原子的作用可视为含时微扰，由无微扰的定态波函数来确定有微扰的波函数，进而从理论上得出空间的跃迁几率. 由

$$\hat{H}(t)|\psi(t)\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t), \quad \hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t),$$

$$\hat{H}_0|\Phi(t)\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Phi(t)\rangle, \quad |\Phi_n(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}E_n t}|E_n\rangle,$$

$$\hat{H}_0|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle, \tag{4.4.2}$$

令

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n |\Phi_n(t)\rangle\langle\Phi_n(t)|\psi(t)\rangle \tag{4.4.3}$$

代入 $\hat{H}(t)$方程可得

$$i\hbar\sum_n\left(\frac{\partial}{\partial t}|\Phi_n(t)\rangle\right)\langle\Phi_n(t)|\psi(t)\rangle + i\hbar\sum_n|\Phi_n(t)\rangle\frac{\partial}{\partial t}\langle\Phi_n(t)|\psi(t)\rangle$$

$$= \sum_n(\hat{H}_0|\Phi_n(t)\rangle)\langle\Phi_n(t)|\psi(t)\rangle + \sum_n(\hat{H}'(t)|\Phi_n(t)\rangle)\langle\Phi_n(t)|\psi(t)\rangle,$$

$$i\hbar\sum_n|\Phi_n(t)\rangle\frac{\partial}{\partial t}\langle\Phi_n(t)|\psi(t)\rangle$$

$$= \sum_n(\hat{H}'(t)|\Phi_n(t)\rangle)\langle\Phi_n(t)|\psi(t)\rangle, \tag{4.4.4}$$

以$\langle\Phi_m(t)|$左乘并取内积可有

$$i\hbar\sum_n\left(\frac{\partial}{\partial t}\langle\Phi_n(t)|\psi(t)\rangle\right)\delta_{mn}$$

$$= \sum_n\langle\Phi_n(t)|\psi(t)\rangle\langle E_m|\hat{H}'|E_n\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t},$$

令

$$\omega_{mn} \equiv \frac{1}{\hbar}(E_m - E_n), \qquad a_n(t) \equiv \langle\Phi_n(t)|\psi(t)\rangle,$$

$$H'_{mn} \equiv \langle E_m|\hat{H}'|E_n\rangle,$$

则可写为

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}a_m(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_n a_n(t)H'_{mn}e^{i\omega_{mn}t}. \tag{4.4.5}$$

引入微扰参量 λ，$\hat{H}=\hat{H}_0+\lambda\hat{H}'$（最后令 $\lambda=1$），

设

$$a_n(t)=a_n^{(0)}+\lambda a_n^{(1)}+\lambda^2 a_n^{(2)}+\cdots, \tag{4.4.6}$$

$$i\hbar\left\{\frac{\mathrm{d}a_m^{(0)}}{\mathrm{d}t}+\lambda\frac{\mathrm{d}a_m^{(1)}}{\mathrm{d}t}+\lambda^2\frac{\mathrm{d}a_m^{(2)}}{\mathrm{d}t}+\cdots\right\}$$

$$=\sum_n\{a_n^{(0)}+\lambda a_n^{(1)}+\lambda^2 a_n^{(2)}+\cdots\}\lambda H'_{mn}e^{i\omega_{mn}t},$$

则按 λ 的幂次的系数方程为

$$\lambda^0:\quad \frac{\mathrm{d}a_m^{(0)}}{\mathrm{d}t}=0;$$

$$\lambda^1:\quad i\hbar\frac{\mathrm{d}a_m^{(1)}}{\mathrm{d}t}=\sum_n a_n^{(0)}H'_{mn}e^{i\omega_{mn}t};$$

$$\lambda^2:\quad i\hbar\frac{\mathrm{d}a_m^{(2)}}{\mathrm{d}t}=\sum_n a_n^{(1)}H'_{mn}e^{i\omega_{mn}t};$$

$$\cdots\cdots$$

$$\lambda^k:\quad i\hbar\frac{\mathrm{d}a_m^{(k)}}{\mathrm{d}t}=\sum_n a_n^{(k-1)}H'_{mn}e^{i\omega_{mn}t},(k=0,1,2\cdots).$$

解上述各 λ 幂次系数方程即可求得 $a_m(t)$ 的各级近似解.

零级近似：由于 $a_m^{(0)}=\mathrm{Const}$，它由未引入微扰 $\hat{H}'(t)$ 的初始状态决定. 设 $t_0=0$ 时体系处于 $\hat{H}_0$ 第 k 个本征态 $|E_k\rangle$，即取

$$a_m^{(0)}=\delta_{mk}=\begin{cases}1, & (m=k);\\ 0, & (m\neq k).\end{cases} \tag{4.4.8}$$

一级近似：由于

$$\frac{\mathrm{d}a_m^{(1)}}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{i\hbar}\sum_n\delta_{nk}H'_{mn}e^{i\omega_{mn}t}=\frac{1}{i\hbar}H'_{mk}e^{i\omega_{mk}t},$$

$$a_m^{(1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t H'_{mk}e^{i\omega_{mk}t}\mathrm{d}t=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t\langle E_m|\hat{H}'|E_k\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_m-E_k)t}\mathrm{d}t \tag{4.4.9}$$

求得一级近似解后，再可逐级求得高阶近似解. 现以 $a_m^{(1)}(t)$ 为例考查 $a_m(t)$ 各级近似的物理意义.

4.4.2 跃迁几率、Fermi 黄金规则

设 $t_0=0$ 时刻之前体系未受微扰，这时体系处于初态 $|E_k\rangle$；当由 $0\to t$ 时间内加入微扰 $\hat{H}'$，在 $\hat{H}$ 持续阶段因受 $\hat{H}'(t)$ 的影响，体系处于 $|\psi(t)\rangle=\sum_n|E_n\rangle\langle E_n|\psi(t)\rangle$ 态，这时能量不确定；而在 t 之后 $\hat{H}'$ 彻去，体系的状态则处于末态 $|E_m\rangle$，$(m=1,2,\cdots)$ 中的一个，能量又重新确定. 因此 $W_{k\to m}=|a_m(t)|^2$ 则表示在 $\hat{H}'$ 微扰下体系由初态 $|E_k\rangle$ 跃迁到 $|E_m\rangle$ 态的跃迁几率.

若末态是连续谱或近连续谱，这时 E_m 连续，常以 $\rho(m)\mathrm{d}E_m$ 来表示在 $E_m\to E_m+\mathrm{d}E_m$ 能量范围内末态的数目，称 $\rho(m)$ 为末态的态密度，而初态到末态的跃迁几率为

$$W_{km}=\sum_m|a_m(t)|^2\to\int|a_m(t)|^2\mathrm{d}E_m. \tag{4.4.10}$$

要计算具体体系的跃迁几率则需已知 $\hat{H}'$ 的具体形式，现考虑几种常见形式：

1. 定常微扰

设微扰在 $0\to t$ 时间内起作用，而 $\hat{H}'$ 与时间无关，这时 H'_{mk} 与时间无关，从而

$$a_m^{(1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}H'_{mk}\int_0^t e^{i\omega_{mk}t}\mathrm{d}t=-\frac{1}{i\hbar}H'_{mk}\frac{e^{i\omega_{mk}t}-1}{\omega_{mk}}, \tag{4.4.11}$$

于是有

$$\begin{aligned}W_{k\to m}&=|a_m^{(1)}(t)|^2=\frac{1}{\hbar^2}\frac{|H'_{mk}|^2}{\omega_{mk}^2}|e^{i\omega_{mk}t}-1|^2\\&=\frac{|H'_{mk}|^2}{\hbar^2\omega_{mk}^2}(e^{i\omega_{mk}t}-1)(e^{-i\omega_{mk}t}-1)\\&=\frac{2|H'_{mk}|^2}{\hbar^2\omega_{mk}^2}(1-\cos\omega_{mk}t)\end{aligned}$$

$$= \frac{4|H'_{mk}|^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{mk}}{2}t\right)}{\omega_{mk}^2}. \tag{4.4.12}$$

其中 $I(\omega_{mk}) \equiv \dfrac{\sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_{mk}t\right)}{\omega_{mk}^2}$ 随 ω_{mk} 变化曲线如图 4.6 所示，求 $I(\omega_{mk})$ 极大主峰可得，$I(\omega_{mk})_{max} = \dfrac{1}{4}t^2$，且位于 $\omega_{mk}=0$，主峰宽度 $(\Delta\omega_{mk})_{max} = \dfrac{2\pi}{t} - \left(-\dfrac{2\pi}{t}\right) = \dfrac{4\pi}{t} \propto t^{-1}$. 实际上除 $\omega_{mk}=0$ 附近 $I(\omega_{mk})$ 有显著值外，当 ω_{mk} 较大时 $I(\omega_{mk})$ 很小.

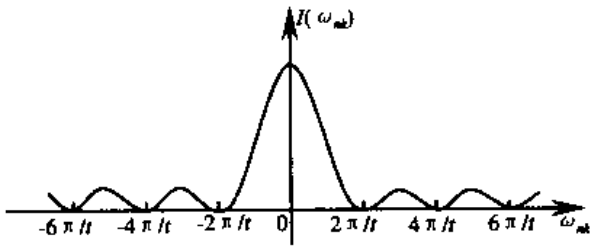


图 4.6 $I(\omega_{mk}) - \omega_{mk}$ 曲线

定义单位时间的跃迁几率 $w_{k\to m}$，若令 $w_{k\to m} = \dfrac{W_{k\to m}}{t}$，显然对分立末态将有 $W_{k\to m} \propto t^2$，$w_{k\to m} \propto t$，这一结果在物理上是不合理的，当 $t \gg$，$t \to \infty$ 时会出现 $W_{k\to m} \to \infty$，它与跃迁过程中总几率为 1 的物理要求相矛盾，当然也与实验事实不相符合. 因此必须考虑连续或准连续末态，而在实质上这是由于同时存在两个确定能量的定态 $|E_k\rangle \to |E_m\rangle$ 这一假定是不合理的. 若初态 E_k 确定，末态 E_m 就不可能有严格确定值，这是根据测不准关系 $\Delta t_m \Delta E_m \sim \hbar$，即除基态外所有激发态总有一定的寿命，$\Delta t_m$ 有限，ΔE_m 就有一定的范围，因而将定义改写为

$$W = \int |a_m(t)|^2 \rho(m) \mathrm{d}E_m, \quad w = \frac{W}{t} = \frac{1}{t}\int |a_m(t)|^2 \rho(m) \mathrm{d}E_m, \tag{4.4.13}$$

设 $\rho(m)$ 为末态 m 的徐变函数，而 $I(\omega_{mk})$ 只在 ω_{mk} 为零附近有显著值，可将 ω_{mk} 积分限扩展为 $-\infty\to+\infty$，可得

$$w=\frac{4|H'_{mk}|^2}{\hbar\cdot t}\rho(m)\int_{\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_{mk}t\right)}{\omega_{mk}^2}\mathrm{d}\omega_{mk},$$

$$\mathrm{d}E_m=\hbar\mathrm{d}\omega_{mk}, \tag{4.4.14}$$

$$w=\frac{2\pi}{\hbar}\rho(m)|H'_{mk}|^2, \quad \left(\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2\eta}{\eta^2}\mathrm{d}\eta=\pi\right) \tag{4.4.15}$$

ω 与 t 无关. 常称这一结果为**"黄金规则"**.

现考查末态密度 $\rho(m)$ 的形式，它取决于体系末态的具体形式. 若末态为自由粒子动量本征态，且采用箱归一化，现计算其 $\rho(m)$.

由于

$$\langle r|E_m\rangle=\varphi_m(r)=L^{-3/2}e^{\frac{i}{\hbar}p\cdot r}, \tag{4.4.16}$$

而在箱内动量的本征值为 $p_x=\frac{2\pi\hbar}{L}n_x, p_y=\frac{2\pi\hbar}{L}n_y, p_z=\frac{2\pi\hbar}{L}n_z, n_x, n_y, n_z$ 为零或正负整数. 每一组 $\{n_x,n_y,n_z\}$ 值确定一个态. 动量在 $p_x\to p_x+\mathrm{d}p_x, p_y\to p_y+\mathrm{d}p_y, p_z\to p_z+\mathrm{d}p_z$ 范围内态数目为

$$\mathrm{d}n_x\mathrm{d}n_y\mathrm{d}n_z=\left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z, \tag{4.4.17}$$

若应用动量空间球坐标系，则在 $p\to p+\mathrm{d}p, \theta\to\theta+\mathrm{d}\theta, \varphi\to\varphi+\mathrm{d}\varphi$ (动量大小和方向)范围内态数目为 $\left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 p^2\mathrm{d}p\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$，而能量为 $E_m=\frac{p^2}{2\mu}$ 的末态有许多个，但它们的动量大小皆为 p，只方向不同，则有

$$\rho(m)\mathrm{d}E_m=\left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 p^2\mathrm{d}p\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi, \tag{4.4.18}$$

它给出动量大小为 p，方向在 $\mathrm{d}\Omega=\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$ 立体角内末态的态密度. 这一结果在讨论量子散射问题的非定态处理中，对具有确定动量初态粒子被一势场弹性散射过程，可通过跃迁几率给出散射几

率(截面).

2. **周期微扰**

设微扰具有形式为 t 的周期函数 $\hat{H}'(t)=\hat{A}\cos\omega t$,从 $t=0$ 开始作用于体系,为便于表述,将 $\hat{H}'(t)$改写为指数表示形式

$$\hat{H}'(t)=\hat{F}(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}), \tag{4.4.19}$$

其中 $\hat{F}$ 为与 t 无关的微扰算符,在外电磁场作用下的原子体系就具有这种微扰 Hamilton 量. 在第三章已知,在矢势和标势分别为 $\boldsymbol{A},\phi$ 所描述的电磁场中,原子中电子的总 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 为

$$\begin{aligned}\hat{H}&=\frac{1}{2\mu}\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\hat{\boldsymbol{A}}\right)^2-e\hat{\phi}+U(\boldsymbol{r})\\&=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\frac{ie\hbar}{\mu c}\hat{\boldsymbol{A}}\cdot\nabla-\frac{ie\hbar}{2\mu c}\nabla\cdot\hat{\boldsymbol{A}}+\frac{e^2}{2\mu c^2}\boldsymbol{A}^2-e\phi+U(\boldsymbol{r})\\&\cong\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})\right\}-\frac{ie\hbar}{\mu c}\boldsymbol{A}\cdot\nabla=\hat{H}_0+\hat{H}',\end{aligned} \tag{4.4.20}$$

$$\hat{H}'=-\frac{ie\hbar}{\mu c}\boldsymbol{A}\cdot\nabla, \tag{4.4.21}$$

其中利用了$\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$,并略去 $\boldsymbol{A}^2$ 项. 设外电磁场为沿 $\boldsymbol{K}$ 方向传播的单色平面电磁波(更复杂的电磁波总可展开为许多单色波的迭加),则有

$$\boldsymbol{A}=\boldsymbol{A}_0\cos(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)=\frac{\boldsymbol{A}_0}{2}\{e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}+e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}\}, \tag{4.4.22}$$

而其相应的电场与磁场强度皆可给出,如

$$\boldsymbol{\varepsilon}=-\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t}=-\frac{\omega}{c}\boldsymbol{A}_0\sin(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{t}-\omega t)=\boldsymbol{\varepsilon}_0\sin(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{t}-\omega t),$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_0=-\frac{\omega}{c}\boldsymbol{A}_0. \tag{4.4.23}$$

在 $\hat{H}_0$ 的本征态$|E_k\rangle$与$|E_m\rangle$间的跃迁矩阵元

$$\begin{aligned}H'_{mk}&=\langle E_m|\hat{H}'|E_k\rangle=\langle E_m|\hat{F}'|E_k\rangle(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t})\\&=F_{mk}(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}),\end{aligned} \tag{4.4.24}$$

而

$$a_m^{(1)}(t)=\frac{F_{mk}}{i\hbar}\int_0^t\left[e^{i(\omega_{mk}+\omega)t'}+e^{i(\omega_{mk}-\omega)t'}\right]dt'$$

$$=\frac{F_{mk}}{\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t}-1}{\omega_{mk}+\omega}+\frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t}-1}{\omega_{mk}-\omega}\right]. \qquad (4.4.25)$$

结果表明(1)当外界微扰 $\omega=\omega_{mk}$ 时，且 $t\gg$，上式中第一项为振荡型，不随 t 而增大，对 $a_m^{(1)}(t)$ 贡献不是主要项；第二项为 $\frac{0}{0}$ 型，求极限可知该项正比于 t，它是对 $a_m^{(1)}(t)$ 主要贡献项. (2)当 $\omega=-\omega_{mk}$，且 $t\gg$，第二项不是主要项；第一项是主要贡献项. (3)当 $\omega\neq\pm\omega_{mk}$，且 $t\gg$，第一、第二项都不重要，对 $a_m^{(1)}(t)$ 的贡献很小. 因此，只有当 $\omega=\pm\omega_{mk}$，即 $E_m-E_k=\pm\hbar\omega$ 时，才会存在明显的跃迁几率. 这实际上是一种共振现象，即只有当外界微扰含有频率 ω_{mk} 时，体系才能从 $|E_k\rangle\to|E_m\rangle$，这时体系吸收或辐射能量 $\Delta E=\hbar\omega_{mk}$. 所以，我们只讨论 $\omega\approx\pm\omega_{mk}$ 的情况，可有

$$W_{k\to m}=|a_m^{(1)}(t)|^2=\frac{4|F_{mk}|^2\sin^2\left[\frac{1}{2}(\omega_{mk}\pm\omega)t\right]}{\hbar^2(\omega_{mk}\pm\omega)},$$

$$\begin{cases}\text{当 } \omega=\omega_{mk} \text{ 取(−)号；}\\ \text{当 } \omega=-\omega_{mk} \text{ 取(+).}\end{cases} \qquad (4.4.26)$$

利用 δ 函数性质

$$\lim_{t\to\infty}\frac{\sin^2xt}{\pi tx^2}=\delta(x)=\begin{cases}\infty & (x=0),\\ 0 & (x\neq 0),\end{cases}\qquad \delta(Ax)=\frac{1}{A}\delta(x),$$

可得

$$W_{k\to m}=\frac{\pi t}{\hbar^2}|F_{mk}|^2\delta\left(\frac{\omega_{mk}\pm\omega}{2}\right)=\frac{2\pi t}{\hbar^2}|F_{mk}|^2\delta(\omega_{mk}\pm\omega)$$

$$=\frac{2\pi t}{\hbar^2}|F_{mk}|^2\delta(E_m-E_k\pm\hbar\omega) \qquad (4.4.27)$$

$$w_{k\to m}=\frac{2\pi}{\hbar^2}|F_{mk}|^2\delta(\omega_{mk}\pm\omega)=\frac{2\pi}{\hbar}|F_{mk}|^2\delta(E_m-E_k\pm\hbar\omega)$$

(4.4.28)

对连续末态可有

$$w_{k\to m}\mathrm{d}m=\frac{2\pi}{\hbar}|F_{mk}|^2\delta(E_m-E_k\pm\hbar\omega)\rho(E_m)\mathrm{d}E_m,$$

$$\mathrm{d}m=\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}E_m}\mathrm{d}E_m=\rho(E_m)\mathrm{d}E_m, \tag{4.4.29}$$

$$w=\int w_{k\to m}\mathrm{d}m=\int\frac{2\pi}{\hbar}|F_{mk}|^2\delta(E_m-E_k\pm\hbar\omega)\rho(E_m)\mathrm{d}E_m. \tag{4.4.30}$$

现对结果作如下讨论：

1. 式中 $\delta(E_m-E_k\pm\hbar\omega)$ 项只有当 $E_m-E_k\pm\hbar\omega=0$ 时才不为零，这实际上表明能量守恒定律的要求：当 $E_k<E_m$，$\omega_{mk}=\frac{1}{\hbar}(E_m-E_k)>0$，$E_m=E_k+\hbar\omega$，取 $\delta(E_m-E_k-\hbar\omega)$，$|E_k\rangle\to|E_m\rangle$，体系吸收能量 $\hbar\omega$；当 $E_k>E_m$，$\omega_{mk}=\frac{1}{\hbar}(E_m-E_k)<0$，$E_m=E_k-\hbar\omega$，取 $\delta(E_m-E_k+\hbar\omega)$，$|E_k\rangle\to|E_m\rangle$，体系辐射能量 $\hbar\omega$.

2. 由于 $|F_{mr}|^2=|F_{km}|^2$，则有

$$W_{k\to m}=W_{m\to k}. \tag{4.4.31}$$

3. 当外界微扰的 $\omega=0$，即为定常微扰，这时

$$w_{k\to m}=\frac{2\pi}{\hbar}|F_{mk}|^2\delta(E_m-E_k). \tag{4.4.32}$$

由于也出现发散（无穷大）几率问题（对分立谱末态），考虑连续或准连续末态，则为

$$w=\frac{2\pi}{\hbar}|F_{mk}|^2\int\delta(E_m-E_k)\rho(E_m)\mathrm{d}E_m=\frac{2\pi}{\hbar}|F_{mk}|^2\rho(E_k)$$

$$=\frac{2\pi}{\hbar}|\langle E_m|\hat{F}|E_k\rangle|^2,\quad(\rho(E_k)=1). \tag{4.4.33}$$

若初态为分立谱，取 $\rho(E_r)=1$.

4. 当考虑初态 $|E_k\rangle$ 分立、末态 $|E_m\rangle$ 的 m 连续，且 $E_m>E_k$ 的情况，设 $t=0\to t=t'$ 时间间隔内微扰 $\hat{H}'$ 起作用，则在 $t\geqslant t'$ 时刻体系由 $|E_k\rangle\to|E_m\rangle$ 态跃迁几率为

$$W_{k\to m}=\frac{4|F_{mk}|^2\sin^2\left\{\frac{1}{2}(\omega_{mk}-\omega)t\right\}}{\hbar^2(\omega_{mk}-\omega)^2},\qquad(4.4.34)$$

该 $W_{k\to m}$ 对 $(\omega_{mk}-\omega)$ 的函数曲线的极大主峰位于其 $(\omega_{mk}-\omega)$ 在 $-\frac{2\pi}{t'}\to\frac{2\pi}{t'}$ 之间. 因此 ω_{mk} 可取 $\omega-\frac{2\pi}{t'}$ 与 $\omega+\frac{2\pi}{t'}$ 之间的任何值，即 ω_{km} 的不确定范围为 $\Delta\omega_{km}\sim\frac{1}{t'}$. 由于 E_k 确定且为分立谱能量，则 ω_{km} 的不确定范围即为末态能量 E_m 的不确定范围 $\Delta\omega_{km}=\Delta\left(\frac{1}{\hbar}(E_m-E_k)\right)=\frac{1}{\hbar}\Delta E_m$，从而可得 $t'\cdot\Delta E_m\sim\hbar$，即能量和时间的测不准关系. 若将微扰过程视为末态测量能量 E_m 的过程，t' 为测量的时间间隔，则上式即为 $\Delta t\cdot\Delta E\sim\hbar$，通常测不准关系的表述形式. 这就表明，测量能量越精确($\Delta E\ll$)，则用于测量的时间就越长($\Delta t\gg$).

4.5 光的发射与吸收

现在应用量子跃迁理论来考查原子发光问题. 严格讲来，原子吸收和发射光，是光与物质相互作用的现象，它涉及到两个体系，一个是原子体系，考虑核场中的荷电粒子即电子；一个是电磁场的量子即光子，这两者之间的相互作用，这将要求物质体系要量子化，电磁场也要量子化，即两者都是波粒二象性的，这种彻底的量子理论是量子电动力学，它超出普通量子力学的范围，需要将场进行量子化. 这里我们在量子力学的范围内使用一种唯象方法，对原子中电子使用量子力学，而对光则仍用经典理论中的电磁波描述，这实质上是将光的吸收和发射视为电磁场微扰下的量子跃迁. 这种方法的局限性在于可处理与光的量子化无紧密关联的现象，只能解释光的吸收和受激辐射(在外界微扰下的辐射)；但不能处理与光的量子化有很紧密关联的现象，不能解释自发辐射现象，它是

电磁场量子化后零点振荡所引起的零点光场作用的结果.

4.5.1 Einstein 的发射和吸收系数

设某原子体系具有能谱

$$E_1, E_2, \cdots E_k, \cdots E_m, \cdots,$$

这些能级按大小排列为

$$E_1 < E_2 < \cdots < E_k \cdots < E_m \cdots,$$

原子由较高能级跃迁到较低能级可分别两种：**自发跃迁**，不受外界影响情况下由 $E_m \to E_k$；**受激跃迁**，在外界辐射场作用下由 $E_m \to E_k$，两种跃迁皆发射 $\hbar\omega_{mk} = E_m - E_k$，而由较低能级跃迁到较高能级 $E_k \to E_m$，只能从外界吸收 $\hbar\omega_{mk}$ 能量. 图 4.7 给出三种现象的能级跃迁图像.

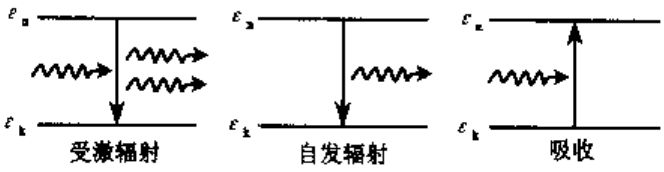


图 4.7　受激辐射、自发辐射、吸收的能级跃迁

为了描述原子在 E_m 和 E_k 两能级间跃迁几率，Einstein 引进三个系数：(1) A_{mk} 为 $E_m \to E_k$ 的自发辐射系数，表示单位时间由 $|E_m\rangle \to |E_k\rangle$ 态的跃迁几率，其量纲为 $[T]^{-1}$. (2) B_{mk} 为 $E_n \to E_k$ 的受激辐射系数，若作用于原子的光波在 $\omega \to \omega + d\omega$ 频率范围内的能量密度为 $I(\omega)d\omega$，则单位时间原子由 $E_m \to E_k$ 发射 $\hbar\omega_{mk}$ 光子的几率为 $B_{mk}I(\omega_{mk})$. (3) B_{km} 为 $E_k \to E_m$ 的吸收系数，单位时间内原子由 $E_k \to E_m$ 吸收 $\hbar\omega_{mk}$ 光子的几率为 $B_{km}I(\omega_{mk})$. B_{mk} 及 B_{km} 的量纲则为 $[T]^{-1}[I]^{-1}$，$[I] = [M][L]^2[T]^{-3}$.

Einstein 还利用热力学平衡条件从唯象角度建立了三个系数之间的关系. 若处于 E_m，E_k 能级的原子数目为 N_m，N_k，在光波作用下单位时间内，由 $E_m \to E_k$ 跃迁几率为 $A_{mk} + B_{mk}I(\omega_{mk})$，而由 E_k

$\to E_m$ 跃迁几率为 $B_{km}I(\omega_{mk})$. 当这些原子与电磁辐射处于热力学平衡即在确定绝对温度 T 之下,则应满足

$$N_m[A_{mk} + B_{mk}I(\omega_{mk})] = N_k B_{km} I(\omega_{mk}) \qquad (4.5.1)$$

根据 Maxwell-Baltzman 分布律可知

$$N_m = C(T)e^{\frac{E_m}{KT}}, \quad N_k = C(T)e^{-\frac{E_k}{KT}},$$

$$\frac{N_k}{N_m} = e^{-\frac{E_k - E_m}{KT}} = e^{\hbar\omega_{mk}/KT}, \qquad (4.5.2)$$

其中 $C(T)$ 为 T 的某一函数,K 为 Boltzman 常数. 而能量密度 $I(\omega_{mk})$ 为

$$I(\omega_{mk}) = \frac{A_{mk}}{\frac{N_k}{N_m}B_{km} - B_{mk}} = \frac{A_{mk}}{B_{km}e^{\frac{\hbar\omega_{mk}}{KT}} - B_{mk}}$$

$$= \frac{A_{mk}}{B_{km}} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{mk}}{KT}} - \frac{B_{mk}}{B_{km}}} \qquad (4.181)$$

但在热平衡时,黑体辐射的 Planck 公式为

$$\rho(\nu) = 2\pi I(\omega) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu/Kt} - 1},$$

$$(\rho(\nu)\mathrm{d}\nu = I(\omega)\mathrm{d}\omega = 2\pi I(\omega)\mathrm{d}\nu),$$

$$\frac{2\pi A_{mk}}{B_{km}}\frac{1}{e^{\hbar\omega_{mk}/KT} - \frac{B_{mk}}{B_{km}}} = \frac{8\pi h\nu_{mk}^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu_{mk}/KT-1}}$$

因此可得

$$B_{mk} = B_{km}, \quad A_{mk} = \frac{4h\nu_{mk}^3}{c^3}B_{km} = \frac{\hbar\omega_{mk}^3}{c^3\pi^2}B_{mk}. \qquad (4.5.3)$$

$B_{km} = B_{mk}$ 已在上节量子跃迁中已知,A_{mk} 与 B_{mk} 的关系表明,可由受激辐射系数 B_{mk} 得出自发辐射系数 A_{mk},从而可在量子力学范围内处理光的发射和吸收问题.

4.5.2 用含时微扰理论计算发射和吸收系数

现在我们利用量子力学讨论原子体系在光波的作用下的状态

跃迁，求得受激辐射和吸收系数，再利用上节的关系求得自发辐射系数.

电子在外电磁场作用下的 $\hat{H}$ 为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'=\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})\right\}+\left\{-\frac{-ie\hbar}{\mu c}\boldsymbol{A}\cdot\nabla)\right\}, \tag{4.5.4}$$

其中 $\hat{H}_0$ 为外电磁场不存在时原子体系的 $\hat{H}$，满足 $\hat{H}_0|E_n\rangle=E_n|E_n\rangle$. 设微扰外电磁场为沿 $\boldsymbol{K}$ 方向传播的单色平面电磁波，其矢势 $\boldsymbol{A}$ 为

$$\boldsymbol{A}=\boldsymbol{A}\cos(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)=\frac{\boldsymbol{A}_0}{2}\{e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}+e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}\}, \tag{4.5.5}$$

其中 $\boldsymbol{A}_0$ 为极化矢量，表示单一偏振(极化)方向的光，$\boldsymbol{A}_0$ 与 $\boldsymbol{k}$ 满足 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{A}=0$. 而电磁场的场强 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 及 $\mathscr{H}$ 为

$$\begin{cases}\boldsymbol{\varepsilon}=-\dfrac{1}{c}\dfrac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{A}=-\dfrac{\omega}{c}\boldsymbol{A}_0\sin(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)=\boldsymbol{\varepsilon}_0\sin(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t),\\ \boldsymbol{H}=\nabla\times\boldsymbol{A}=-2\boldsymbol{k}\times\dfrac{\boldsymbol{A}_0}{2}\sin(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t).\end{cases} \tag{4.5.6}$$

而

$$\begin{aligned}\hat{H}'&=-\frac{ie\hbar}{\mu c}\frac{1}{2}[e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}+e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}]\boldsymbol{A}_0\cdot\nabla\\&=\hat{F}e^{-i\omega t}+\hat{F}^*e^{i\omega t},\\ \hat{F}&=-\frac{ie\hbar}{2\mu c}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{A}_0\cdot\nabla\end{aligned} \tag{4.5.7}$$

利用含时微扰理论的结果，可有

$$w_{k\to m}=\frac{2\pi}{\hbar}|F_{mk}|^2\delta(E_m-E_k\pm\hbar\omega)=\frac{2\pi}{\hbar^2}|F_{mk}|^2\delta(\omega_{mk}\pm\omega), \tag{4.5.8}$$

$$F_{mk}=\langle E_m|\hat{F}|E_k\rangle=-\frac{ie\hbar}{2\mu c}\int\varphi_m^*(e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{A}_0\cdot\nabla)\varphi_k d\boldsymbol{r}. \tag{4.5.9}$$

一般由于微扰电磁波场的 $\lambda=\frac{2\pi}{k}$，对可见光约在 $\lambda\sim10^{3}\text{Å}-10^{-5}$ cm，它比原子线度 $a_0\sim10^{-8}$cm 大很多，$\lambda\gg a_0$，因此 $k\lambda=2\pi\sim1$，$|\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}|\ll1$，从而可将 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ 展开为

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}=1+i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+O(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}),\tag{4.5.10}$$

其中 $O(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$ 为高阶小量，则

$$\begin{aligned}F_{mk}&=-\frac{ie\hbar}{2\mu C}\int\varphi_m^*[1+i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+O(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})](\boldsymbol{A}_0\cdot\nabla)\varphi_k\mathrm{d}\boldsymbol{r}\\&=F_{mk}^{(1)}+F_{mk}^{(2)}+\cdots,\\F_{mk}^{(1)}&=-\frac{ie\hbar}{2\mu C}\int\varphi_m^*(\boldsymbol{A}_0\cdot\nabla)\varphi_k\mathrm{d}\boldsymbol{r};\\F_{mk}^{(2)}&=-\frac{ie\hbar}{2\mu C}\int\varphi_m^*(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{A}_0\cdot\nabla)\varphi_k\mathrm{d}\boldsymbol{r};\cdots.\end{aligned}\tag{4.5.11}$$

取 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ 展开的各级近似即可求得相应的各级近似的跃迁几率.

1. **电偶极近似(跃迁)**

若取 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\cong1$，则有

$$\begin{aligned}F_{mk}=F_{mk}^{(1)}&=-\frac{ie\hbar}{2\mu c}\int\varphi_m^*(\boldsymbol{A}_0\cdot\nabla)\varphi_k\mathrm{d}\boldsymbol{r}\\&=-\frac{ie\hbar}{2\mu c}\cdot\frac{i}{\hbar}\int\varphi_m^*(\boldsymbol{A}_0\cdot\hat{\boldsymbol{p}})\varphi_k\mathrm{d}\boldsymbol{r},\end{aligned}\tag{4.5.12}$$

由

$$\hat{\boldsymbol{p}}=\mu\frac{\mathrm{d}\hat{\boldsymbol{r}}}{\mathrm{d}t}=\mu\cdot\frac{1}{i\hbar}[\hat{\boldsymbol{r}},\hat{H}_0],\quad\boldsymbol{A}_0\cdot\hat{\boldsymbol{p}}=\frac{\mu}{i\hbar}\boldsymbol{A}_0\cdot(\hat{\boldsymbol{r}}\hat{\boldsymbol{H}}_0-\hat{\boldsymbol{H}}_0\boldsymbol{r}),$$

可得

$$\begin{aligned}F_{mk}^{(1)}&=\frac{e}{2\mu c}\cdot\frac{\mu}{i\hbar}\int\varphi_m^*\boldsymbol{A}_0\cdot(\hat{\boldsymbol{r}}\hat{H}_0-\hat{H}_0\boldsymbol{r})\varphi_k\mathrm{d}\boldsymbol{r}\\&=\frac{e}{2ic\hbar}(E_m-E_k)\int\varphi_m^*(\boldsymbol{A}_0\cdot\boldsymbol{r})\varphi_k\mathrm{d}\boldsymbol{r}\\&=\frac{e}{2ic}\omega_{mk}(\boldsymbol{A}_0\cdot\boldsymbol{r})_{mk}=\frac{e}{2ic}\omega_{mk}\langle E_m|(\boldsymbol{A}_0\cdot\boldsymbol{r})|E_k\rangle.\end{aligned}\tag{4.5.13}$$

因此

$$w_{k\to m}=\frac{2\pi}{\hbar^2}|F_{mk}^{(1)}|^2\delta(\omega_{mk}\pm\omega)$$

$$=\frac{2\pi}{\hbar^2}\cdot\frac{e^2\omega_{mk}^2}{4c^2}|\langle E_m|(A_0\cdot r)|E_k\rangle|^2\delta(\omega_{mk}\pm\omega),$$

(4.5.14)

为确切考虑吸收情况，这时取 $\delta(\omega_{mk}-\omega)$.

当外界微扰入射光为自然光，即 ω 具有一定范围并非单一 ω，这时在 $\omega\to\omega+d\omega$ 范围内

$$w_{k\to m}(\omega)d\omega=\frac{2\pi}{\hbar^2}\cdot\frac{e^2\omega_{mk}^2}{4c^2}|\langle E_m|A_0\cdot r|E_k\rangle|^2\delta(\omega_{mk}-\omega)d\omega,$$

(4.5.15)

而光的极化矢量 A_0 对自然光而言应为各种方向，即应对各偏振方向求平均值，由于 $A_0\cdot r=|A_0||r|\cos\theta$，从而

$$\overline{|\langle E_m|(A_0\cdot r)|E_k\rangle|^2}=\frac{1}{4\pi}\int|A_0|^2\cos^2\theta d\Omega|\langle E_m|r|E_k\rangle|^2$$

$$=\frac{1}{3}|A_0|^2|\langle E_m|r|E_k\rangle|^2,$$

$$w_{k\to m}=\frac{2\pi}{\hbar^2}\cdot\frac{e^2\omega_{mk}^2}{4c^2}\cdot\frac{|A_0|^2}{3}|\langle E_m|r|E_k\rangle|^2\delta(\omega_{mk}-\omega),$$

$$=\frac{2\pi}{\hbar^2}\cdot\frac{\omega_{mk}^2}{4c^2}\cdot\frac{|A_0|^2}{3}|\langle E_m|D|E_k\rangle|^2\delta(\omega_{mk}-\omega),$$

(4.5.17)

其中 $D\equiv er$ 为原子的电偶极矩，常将这一近似称为电偶极(跃迁)辐射.

$|A_0|^2$ 可由电磁场能量密度所给出，由于

$$I(\omega)=\frac{1}{8\pi}(\bar{\varepsilon}^2+\overline{\mathscr{H}^2})=\frac{1}{4\pi}\bar{\varepsilon}^2,\quad\bar{\varepsilon}^2=\overline{\mathscr{H}^2},$$

$$\bar{\varepsilon}^2=\overline{\mathscr{H}^2}=\frac{\omega^2}{c^2}|A_0|^2\overline{\sin^2(k\cdot r-\omega t)}=\frac{\omega^2}{2c^2}|A_0|^2,$$

$$|A_0|^2 = \frac{8\pi c^2}{\omega^2} I(\omega), \tag{4.5.18}$$

则可得

$$\begin{aligned} w_{k\to m}(\omega)\mathrm{d}\omega &= \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} \cdot \frac{\omega_{mk}^2}{\omega^2} I(\omega) |\langle E_m|\boldsymbol{D}|E_k\rangle|^2 \delta(\omega_{mk} - \omega)\mathrm{d}\omega; \\ \int w_{k\to m}(\omega)\mathrm{d}\omega &= \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} \int \frac{\omega_{mk}^2}{\omega^2} I(\omega) |\langle E_m|\boldsymbol{D}|E_k\rangle|^2 \delta(\omega_{mk} - \omega)\mathrm{d}\omega; \\ &= \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} I(\omega_{mk}) |\langle E_m|\boldsymbol{D}|E_k\rangle|^2 \equiv B_{mk} I(\omega_{mk}), \end{aligned} \tag{4.5.19}$$

因此有

$$B_{mk} = B_{km} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |\langle E_m|\boldsymbol{D}|E_k\rangle|^2; \tag{4.5.20}$$

$$A_{mk} = \frac{\hbar\omega_{mk}^3}{c^3\pi^2} B_{mk} = \frac{4\omega_{mk}^3}{3\hbar c^3} |\langle E_m|\boldsymbol{D}|E_k\rangle|^2. \tag{4.5.21}$$

现将结果中几个重要结论分述如下：

① 激发态的寿命

由于 A_{mk} 是单位时间内原子由激发态 $|E_m\rangle$ 自发辐射跃迁到较低能量态 $|E_k\rangle$ 的几率，在此跃迁过程中原子自发辐射能量为 $\hbar\omega_{mk}$ 的光子，而单位时间内原子发射出的能量为

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = \hbar\omega_{mk} A_{mk} = \frac{4\omega_{mk}^4}{3c^3} |\langle E_m|\boldsymbol{D}|E_k\rangle|^2, \tag{4.5.22}$$

若处于 $|E_m\rangle$ 态的原子数为 N_m，则频率为 ω_{mk} 的总自发辐射强度 J_{mk} 为

$$\begin{aligned} J_{mk} &= N_m \frac{4\omega_{mk}^4}{3c^3} |\langle E_m|\boldsymbol{D}|E_k\rangle|^2 \\ &= \left(C(T)e^{-\frac{E_m}{kT}}\right) \frac{4\omega_{mk}^4}{3c^3} |\langle E_m|\boldsymbol{D}|E_k\rangle|^2. \end{aligned} \tag{4.5.23}$$

后一等式为热平衡下的 N_m 表示式被代入.

由子激发态原子能自发跃迁到低能态，原子在激发态是不稳定的，处子激发态有一定的时间限度或称寿命. 显然，激发态的寿

命是与自发跃迁几率有关的，自发跃迁几率愈大，激发态的寿命愈短. 现在来得出激发态平均寿命与自发跃迁几率之间的关系.

设 $t=0$ 的初始时刻，处于激发态 $|E_m\rangle$ 的原子数为 N_m，在时间 dt 内自发跃迁到低能态 $|E_k\rangle$ 的原子数为 dN_m，则

$$dN_m = -A_{mk}N_m dt, \tag{4.5.24}$$

其中负号表示 $|E_m\rangle$ 态原子数的减少. 积分后可得 N_m 随时间变化的规律

$$N_m(t) = N_m^{(0)} e^{-A_{mk}t} = N_m^{(0)} e^{-\frac{t}{\tau_{mk}}}. \tag{4.5.25}$$

后一等式中 τ_{mk} 为平均寿命，$\tau_{mk}=\dfrac{1}{A_{mk}}$ 则不难由下述考虑给出：由于在 dt 时间内由 $|E_m\rangle$ 态自发跃迁到 $|E_k\rangle$ 态的原子数 dN_m 就是在激发态 $|E_m\rangle$ 上寿命为 t 的原子数，而所有这些跃迁原子的总寿命之和为 $tA_{mk}N_m dt$，但 t 由 $0\to\infty$ 经历跃迁的所有原子的总寿命之和则为 $\int_0^\infty tA_{mk}N_m dt$，因而平均寿命 τ_{mk} 为

$$\begin{aligned}\tau_{mk} &= \frac{\int_0^\infty tA_{mk}N_m(t)dt}{N_m^{(0)}} = \int_0^\infty tA_{mk}e^{-A_{mk}t}dt \\ &= -\int_0^\infty t\frac{d}{dt}(e^{-A_{mk}t})dt = \int_0^\infty e^{-A_{mk}t}dt = \frac{1}{A_{mk}}.\end{aligned} \tag{4.5.26}$$

考虑到所有比 $|E_m\rangle$ 态能量低的状态的自发跃迁，可得原子处在 $|E_m\rangle$ 态的总平均寿命为

$$\tau_{mk} = \frac{1}{\sum_k A_{mk}}, \quad E_k < E_m, \qquad k = 1,2,\cdots m-1. \tag{4.5.27}$$

因此，除原子基态是稳定的之外，所有激发态均有一定的寿命. 对一般的原子而言，其 $|\langle E_m|D|E_k\rangle|\sim ea_0$，$\omega_{mk}\sim 4\times 10^{15}\text{sec}^{-1}$，而 $\tau_{km}\sim 10^{-8}\text{sec}$，常取 $\tau_{km}\sim 10^{-5}$--10^{-8}sec. 还有某些特定原子的能级，其 τ_{km} 可达 10^{-3}—1sec，称这些能级为亚稳态能级. 亚稳态能级

的存在是实现粒子数反转的依据，在通常情况下，处于低能态 E_k 的原子数 $N_k > N_m$，N_m 为高能态原子数，而亚稳态的存在可使 $N_m > N_k$，这是形成激光的重要基础.

② 能级的自然宽度

根据能量与时间的测不准关系，具有寿命为 τ 的能级则会有自然宽度 Γ，且 $\tau\Gamma \sim \hbar$，只有对基态其 $\tau \to \infty$，$\Gamma \to 0$；对任何激发态其 τ 有限，总存在一定的能级宽度 Γ. 显然，体系的跃迁(或衰变)几率应比例于 $\frac{1}{\tau} \sim \frac{\Gamma}{\hbar}$，因此 Γ 愈大则愈不稳定，愈易发生跃迁或衰变.

对原子核体系，由于可通过多种方式衰变(例如 α, β, γ 衰变)，则其核能级的总宽度为各种衰变方式(称为不同道)的分宽度之和，即有 $\Gamma = \Gamma_\alpha + \Gamma_\beta + \Gamma_\gamma + \cdots$.

2. 磁偶极与电四极矩近似(跃迁)

若取 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \cong 1 + i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}$，则有

$$F_{mk} = F_{mk}^{(1)} + F_{mk}^{(2)} = -\frac{ie\hbar}{2\mu c}\int \varphi_m^* (1 + i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{A}_0 \cdot \nabla)\varphi_k \mathrm{d}\tau \tag{4.5.28}$$

其中 $F_{mk}^{(1)}$ 为电偶极跃迁已经讨论过，现考查 $F_{mk}^{(2)}$，

$$F_{mk}^{(2)} = \frac{ie}{2\mu c}\int \varphi_m^* (\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{A}_0 \cdot \hat{\boldsymbol{p}})\varphi_k \mathrm{d}\tau \tag{4.5.29}$$

由于

$$\begin{aligned}
\frac{e}{\mu}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\hat{\boldsymbol{p}} &= e(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\frac{\mathrm{d}\hat{\boldsymbol{r}}}{\mathrm{d}t} \\
&= \frac{e}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\hat{\boldsymbol{r}}] - \frac{e}{2}\boldsymbol{k}\times\left(\boldsymbol{r}\times\frac{\mathrm{d}\hat{\boldsymbol{r}}}{\mathrm{d}t}\right) \\
&= \frac{e}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\hat{\boldsymbol{r}}] - \frac{e}{2\mu}(\boldsymbol{k}\times\hat{\boldsymbol{L}}) \\
&= -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[\boldsymbol{k}\cdot\hat{\boldsymbol{Q}}] + (\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{M}),
\end{aligned}$$

其中

$$\boldsymbol{M}\equiv-\frac{e}{2\mu c}\boldsymbol{L},\quad \boldsymbol{Q}\equiv-\frac{e}{2}\boldsymbol{rr},\quad \frac{k}{\omega}=\frac{\boldsymbol{n}}{c},$$

$\boldsymbol{M}$ 为原子的等效磁偶极矩，$\boldsymbol{Q}$ 为原子的等效电四极. 注意到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{Q}]=\frac{1}{i\hbar}[(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{Q}),\hat{H}_0]=\frac{1}{i\hbar}\{(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{Q})\hat{H}_0-\hat{H}_0(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{Q})\},$$

代入到 $F_{mk}^{(2)}$ 可得

$$\begin{aligned}F_{mk}^{(2)}&\propto[\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{Q}_{mk}]+i[\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{M}_{mk}]\\&=\boldsymbol{k}\cdot\langle E_m|(\boldsymbol{Q})|E_k\rangle+i[\boldsymbol{n}\times\langle E_m|\boldsymbol{M}|E_k\rangle].\end{aligned}\tag{4.5.30}$$

称 $F_{mk}^{(2)}$ 为磁偶极及电四极近似跃迁. 显然其贡献的量级为 $W_{k\to m}\propto|F_{mk}^{(2)}|^2\sim(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})^2\sim\left(\frac{2\pi a_0}{\lambda}\right)^2$，它只在 $F_{mk}^{(1)}\cong0$ 的情况下重要.

同理可讨论更高阶近似的跃迁，如磁四极与电八极……跃迁.

4.5.3 偶极跃迁的选择定则

原子在光波作用下，计及电偶极近似时由 $|E_k\rangle\to|E_m\rangle$ 的跃迁几率与 $|\langle E_m|\boldsymbol{D}|E_k\rangle|^2$ 成比例，当 $|\langle E_m|\boldsymbol{D}|E_k\rangle|=0$ 时. 这种跃迁将不能实现，称之为**禁戒跃迁**. 因此要实现 $|E_k\rangle\to|E_m\rangle$ 跃迁则必须满足 $|\langle E_m|\boldsymbol{D}|E_k\rangle|\neq0$ 的条件，由此要求的关系式称为**偶极跃迁的选择定则**.

设原子中电子定态为

$$|nlm\rangle=\psi_{nlm}(r\theta\varphi)=R_{nl(r)}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi},$$

现求在此态下 $\boldsymbol{D}=e\boldsymbol{r}=ex\boldsymbol{i}+ey\boldsymbol{j}+ez\boldsymbol{k}$ 的矩阵元的三分量 x_{mk}，y_{mk}，z_{mk} 不为零的条件. 首先计算 z_{mk}，

$$\begin{aligned}z_{mk}&=\langle n'l'm'|z|nlm'\rangle=\langle n'l'm'|r\cos\theta|nlm\rangle\\&=\int_0^\infty R_{n'l'}(r)R_{nl}(r)r^3\mathrm{d}r\int_0^\pi P_{l'}^{|m'|}(\cos\theta)P_l^{|m|}\cos\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}e^{i(m-m')\varphi}d\varphi,\end{aligned}$$

由于

$$\int_0^{2\pi}e^{i(m-m')\varphi}d\varphi=\begin{cases}0, & (m'\neq m);\\ 2\pi & (m'=m),\end{cases}$$

$$\cos\theta p_l^{|m|}(\cos\theta)=\frac{l+|m|}{2l+1}p_l^{|m|}(\cos\theta)+\frac{l-|m|+1}{2l+1}p_{l+1}^{|m|}(\cos\theta),$$

代入 z_{mk} 并只考虑 $m'=m$ 的情况(当 $m'\neq m, z_{mk}=0$),由 $p_l^{|m|}(\cos\theta)$的正交性,仅当 $l'=l\pm1$ 时对 θ 积分才不为零,因此有

$$\langle n'l'm'|z|nlm\rangle\neq 0 \Rightarrow \begin{cases} m'=m, \\ l'=l\pm 1. \end{cases} \tag{4.5.31}$$

对 x_{mk}, y_{mk} 可令

$$\begin{cases} \eta=x-iy=r\sin\theta e^{-i\varphi}; \\ \eta^+=x+iy=r\sin\theta e^{i\varphi}, \end{cases} \quad \begin{cases} x=\frac{1}{2}(\eta+\eta^+); \\ y=\frac{1}{2}(\eta^+-\eta), \end{cases} \tag{4.5.32}$$

则有

$$\langle n'l'm'|\eta|nlm\rangle=\int_0^\infty R_{n'l'}R_{nl}r^3\mathrm{d}r\int_0^\pi p_l^{|m'|}p_l^{|m|}\sin^2\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}e^{i(m-m'-1)\varphi}\mathrm{d}\varphi;$$

$$\langle n'l'm'|\eta^+|nlm\rangle=\int_0^\infty R_{n'l'}R_{nl}r^3\mathrm{d}r\int_0^\pi p_l^{|m'|}p_l^{|m|}\sin^2\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}e^{i(m-m'+1)\varphi}\mathrm{d}\varphi,$$

由于

$$\int_0^{2\pi}e^{i(m-m'\pm1)\varphi}\mathrm{d}\varphi=\begin{cases} 0, & (m'\neq m\pm1), \\ 2\pi, & (m'=m\pm1), \end{cases}$$

$$\sin\theta p_l^{|m|}(\cos\theta)=\frac{1}{2l+1}\left[p_{l+1}^{|m|+1}-p_{l-1}^{|m|+1}\right]$$

$$=\frac{(l+|m|)(l+|m|+1)}{2l+1}p_{l-1}^{|m|-1}-\frac{(l-|m|+1)(l-|m|+2)}{2l+1}p_{l+1}^{|m|-1},$$

由 $p_l^{|m|}$ 的正交性,仅当 $l'=l\pm1$ 时对 θ 积分不为零,因此

$$\langle n'l'm'|\eta|nlm\rangle\neq0,\langle n'l'm'|\eta^+|nlm\rangle\neq0,\Rightarrow\begin{cases} m'=m\pm1, \\ l'=l\pm1. \end{cases} \tag{4.5.33}$$

总括上述结果为

$$\langle E_m|\boldsymbol{D}|E_k\rangle \neq 0 \Rightarrow \begin{cases}\Delta l = l' - l = \pm 1; \\ \Delta m = m' - m = 0, \pm 1.\end{cases} \tag{4.5.34}$$

为角量子数和磁量子数的选择定则.

同理可讨论电四极矩跃迁的选择定则为

$$\Delta l = 0, \pm 2; \qquad \Delta m = 0, \pm 1, \pm 2; \tag{4.5.35}$$

磁偶极矩跃迁的选择定则为

$$\Delta l = 0, (\text{但除去 } l' = 0 \to l = 0);$$
$$\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2. \tag{4.5.36}$$

若计及任何级近似,其跃迁几率皆为零则称为严格禁戒当然这是指电磁场作用下的严格禁戒,跃迁还有可能发生电子碰撞跃迁等其它跃迁过程.

* 4.5.4 动力学相因子和拓扑相因子、Berry 位相

1. 拓扑相因子和 Berry 位相

在 1.4 讨论 Bohm-Aharanov 效应时曾指出了波函数位相的重要性,1984 年 Berry 所提出并被实验所证实的 Berry 位相则更进一步揭示了量子力学中除动力学相因子外,还具有拓扑相因子,因此波函数的位相和振幅都是十分重要的.

设体系的 Hamilton 量为 $H(\boldsymbol{R}(t))$,满足方程

$$\hat{H}(\boldsymbol{R}(t))|\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle, \tag{4.5.37}$$

其中 $\boldsymbol{R}(t)=\boldsymbol{R}(R_1, R_2, \cdots R_i \cdots R_k, t)$, $R_i(t)$, $(i=1,2,\cdots k)$,为 k 个与时间有关的参数,例如,取变化的磁场,$R_i(i=1,2,3)$即为矢势 $\boldsymbol{A}$. 为简化问题,考虑 $R_i(t)$为缓慢变化的参数(绝热变化),且 $R_i(T)=R_i(0)$,即体系的变化在参数空间是沿一回路 C 且在时刻 T 返回原点,实际上是设参数 $R_i(t)$的时间变化率远慢于 $\Delta E_n(t)$, $\Delta E_n(t)$为系统瞬时能量本征态 $|\psi_n(\boldsymbol{R})\rangle$的改变,满足下面将给出的

绝热定理的条件. 假定$|\psi_n(\boldsymbol{R})\rangle$及$E_n(\boldsymbol{R})$为满足下述方程的本征矢和本征值

$$\hat{H}(\boldsymbol{R}(t))|\psi_n(\boldsymbol{R})\rangle = E_n(\boldsymbol{R})|\psi_n(\boldsymbol{R})\rangle, \tag{4.5.38}$$

现将$|\Psi(t)\rangle$用$\{|\psi_n(\boldsymbol{R})\rangle\}$完备系展开

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n b_n(t)|\psi_n(t)\rangle = \sum_n a_n(t)e^{-\frac{i}{\hbar}\int E_n(t)dt}|\psi_n(t)\rangle; \tag{4.5.39}$$

$$b_n(t) = a_n(t)e^{\frac{i}{\hbar}\int E_n(t)dt}. \tag{4.5.40}$$

将$b_n(t)$写成如此形式是为了下一步便于把与能量有关的动力学相因子分离出来. 由于有$b_n(0)=a_n(0)$,则

$$a_n(t) = b_n(t)e^{\frac{i}{\hbar}\int E_n(t)dt}. \tag{4.5.41}$$

代(4.5.39)和(4.5.40)式到方程(4.5.37)式可得

$$\begin{aligned}\dot{b}_n &= -\left(\frac{iE_n}{\hbar} - \langle\psi_n|\dot{\psi}_n\rangle\right)b_n(t) - \sum_{m\neq n}\langle\psi_n|\dot{\psi}_m\rangle b_m(t)\\ &= -\left(\frac{iE_n}{\hbar} - \langle\psi_n|\dot{\psi}_n\rangle\right)b_n(t) - \sum_{m\neq n}\frac{\langle\psi_n|\dot{H}|\psi_m\rangle}{E_m - E_n}b_m(t).\end{aligned} \tag{4.5.42}$$

$$\begin{aligned}\dot{a}_n &= -a_n\langle\psi_n|\dot{\psi}_n\rangle - \sum_{m\neq n}a_m\langle\psi_n|\dot{\psi}_m\rangle e^{\frac{i}{\hbar}\int(E_n-E_m)dt}\\ &= -a_n\langle\psi_n|\dot{\psi}_n\rangle - \sum_{m\neq n}a_m\frac{\langle\psi_n|\dot{H}|\dot{\psi}_m\rangle}{E_m - E_n}e^{\frac{i}{\hbar}\int(E_n-E_m)dt}.\end{aligned} \tag{4.5.43}$$

令

$$B(t) = \begin{pmatrix} b_1(t)\\ b_2(t)\\ \vdots\\ b_n(t)\end{pmatrix}, \quad B(0) = \begin{pmatrix} b_1(0)\\ b_2(0)\\ \vdots\\ b_n(0)\end{pmatrix}, \tag{4.5.44}$$

则(4.5.42)式可写为

$$\dot{B}(t) \equiv D(t)B(t), \tag{4.5.45}$$

其中 $D(t)$ 为

$$D(t) =$$

$$-\begin{Bmatrix} \frac{iE_1}{\hbar}+\langle\psi_1|\dot{\psi}_1\rangle & \frac{\langle\psi_1|\dot{H}|\psi_2\rangle}{E_2-E_1} & \frac{\langle\psi_1|\dot{H}|\psi_3\rangle}{E_3-E_1} & \cdots & \frac{\langle\psi_1|\dot{H}|\psi_n\rangle}{E_n-E_1} \\ \frac{\langle\psi_2|\dot{H}|\psi_1\rangle}{E_1-E_2} & \frac{iE_2}{\hbar}+\langle\psi_2|\dot{\psi}_2\rangle & \frac{\langle\psi_2|\dot{H}|\psi_3\rangle}{E_3-E_2} & \cdots & \frac{\langle\psi_2|\dot{H}|\psi_n\rangle}{E_n-E_2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\langle\psi_n|\dot{H}|\psi_1\rangle}{E_1-E_n} & \frac{\langle\psi_n|\dot{H}|\psi_2\rangle}{E_2-E_n} & \cdots & \frac{\langle\psi_n|\dot{H}|\psi_{n-1}\rangle}{E_{n-1}-E_n} & \frac{iE_n}{\hbar}+\langle\psi_2|\dot{\psi}_n\rangle \end{Bmatrix} \tag{4.5.46}$$

则

$$B(t) = B(0)e^{\int_0^t D(t)dt}. \tag{4.5.47}$$

可将相因子 $D(t)$ 写为三部分，即

$$D(t) = D_d(t) + D_{ad}(t) + D_{nead}(t), \tag{4.5.48}$$

其中

$$D_d(t) = \begin{Bmatrix} -\frac{iE_1}{\hbar} & & & \\ & -\frac{iE_2}{\hbar} & & \\ & & \ddots & \\ & & & -\frac{iE_n}{\hbar} \end{Bmatrix};$$

$$D_{ad}(t) = \begin{Bmatrix} \langle\psi_1|\dot{\psi}_1\rangle & & & \\ & \langle\psi_2|\dot{\psi}_2\rangle & & \\ & & \ddots & \\ & & & \langle\psi_n|\dot{\psi}_n\rangle \end{Bmatrix}$$

$$D_{nead}(t) =$$

$$\begin{pmatrix} 0 & \frac{\langle\psi_1|\dot{H}|\psi_2\rangle}{E_2-E_1} & \frac{\langle\psi_1|\dot{H}|\psi_2\rangle}{E_2-E_2} & \cdots & \frac{\langle\psi_1|\dot{H}|\psi_n\rangle}{E_n-E_1} \\ \frac{\langle\psi_2|\dot{H}|\psi_1\rangle}{E_1-E_2} & 0 & \frac{\langle\psi_2|\dot{H}|\psi_2\rangle}{E_3-E_2} & \cdots & \frac{\langle\psi_2|\dot{H}|\psi_n\rangle}{E_n-E_2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\langle\psi_n|\dot{H}|\psi_1\rangle}{E_1-E_n} & \frac{\langle\psi_n|\dot{H}|\psi_2\rangle}{E_2-E_n} & \cdots & \frac{\langle\psi_n|\dot{H}|\psi_{n-1}\rangle}{E_{n-1}-E_n} & 0 \end{pmatrix} \tag{4.5.49}$$

而(4.5.47)式可写为

$$B(t) = B(0)e^{[\int_0^t D_d(t)dt + \int_0^t D_{ad}(t)dt + \int_0^t D_{noad}(t)dt]} \tag{4.5.50}$$

它给出量子态一般变化的形式，对 $n\to\infty$的具有无穷多本征态的体系也成立. 其中 $D_d(t)$是与能量有关的相因子，称为**动力学相因子**；$D_{ad}(t)$是绝热效应相关的相因子，$D_{noad}(t)$是非绝热效应的相因子，将它们统称为**拓扑相因子**，将 $D_{ad}(t)$又称为 Berry 位相. 注意到，$D_{ad}(t)$总是一个纯虚矩阵元的矩阵，这是由于绝热要求所决定的；$D_{noad}(t)$总是一个复矩阵，表明不同本征态间迁移的发生，是非绝热过程. 由于 $D_d(t)$和 $D_{ad}(t)$是对角矩阵，因此它们不可能带来不同本征态间的耦合；$D_{noad}(t)$一般不是对角矩阵，实际应用时需要采用数值计算方法.

常将(4.5.47)和(4.5.49)式改写为更简洁的形式，令

$$D_{\gamma d}(t) = -i\int_0^t D_d(t)dt, \quad D_{\gamma ad}(t) = -i\int_0^t D_{ad}(t)dt,$$

$$D_{\gamma noad}(t) = -i\int_0^t D_{noad}(t)dt, \tag{4.5.51}$$

则有

$$D_{\gamma d}(t) =$$

$$\begin{pmatrix} -\int_0^t \frac{E_1}{\hbar}\mathrm{d}t & & & \\ & -\int_0^t \frac{E_2}{\hbar}\mathrm{d}t & & \\ & & \ddots & \\ & & & -\int_0^t \frac{E_n}{\hbar}\mathrm{d}t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma_1^{\mathrm{d}} & & & \\ & \gamma_2^{\mathrm{d}} & & \\ & & \ddots & \\ & & & \gamma_n^{\mathrm{d}} \end{pmatrix} \tag{4.5.52}$$

其中

$$\gamma_n^d \equiv -\int_0^t \frac{E_n}{\hbar}\mathrm{d}t, (\text{对任何 } n), \tag{4.5.53}$$

$$D_{\gamma_{\mathrm{ad}}}(t) = \begin{pmatrix} \gamma_1 & & & \\ & \gamma_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \gamma_n \end{pmatrix};$$

$$D_{\gamma_{\mathrm{noad}}}(t) = \begin{pmatrix} 0 & \gamma_{12}^{\mathrm{noad}} & \cdots & \gamma_{1n}^{\mathrm{noad}} \\ \gamma_{21}^{\mathrm{noad}} & 0 & \cdots & \gamma_{2n}^{\mathrm{noad}} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \gamma_{n1}^{\mathrm{noad}} & \cdots & \gamma_{n-1}^{\mathrm{noad}} & 0 \end{pmatrix} \tag{4.5.54}$$

其中

$$\gamma_n \equiv i\int_0^t \langle \psi_n | \dot{\psi}_n \rangle \mathrm{d}t, (\text{对任何 } n);$$

$$\gamma_{mn}^{\mathrm{noad}} \equiv i\int_0^t \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle \mathrm{d}t, (m \neq n). \tag{4.5.55}$$

从而(4.5.47)式可改写为

$$B(t) = B(0)e^{[iD_{\gamma_{\mathrm{d}}}(t)+iD_{\gamma_{\mathrm{ad}}}(t)+iD_{\gamma_{\mathrm{noad}}}(t)]} \tag{4.5.56}$$

$D_{\gamma_{\mathrm{d}}}(t)$, $D_{\gamma_{\mathrm{ad}}}(t)$, $D_{\gamma_{\mathrm{noad}}}(t)$分别称为动力学相矩阵，绝热相矩阵和非绝热相矩阵.

这样我们就区分了三类位相，除动力学相因子外，拓扑相因子相应着体系的绝热和非绝热变化，相应着周期性和非周期性的变化. 当体系初始态为一本征态，且经历绝热变化时，非绝热效应不

发生，D_{noad}总为零；当体系初始态为一本征态，且经历非绝热变化时，则必需使用(4.5.50)式，具有其它本征态可被激发.

由(4.5.55)式和(4.5.38)式可得绝热相矩阵为

$$\begin{aligned}\gamma_n(c) &= i\int_0^T \langle\psi_n(\boldsymbol{R})|\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\psi_n(\boldsymbol{R})\rangle \\ &= i\oint_c \langle\psi_n(\boldsymbol{R})|\nabla\boldsymbol{R}\psi_n(\boldsymbol{R})\rangle\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{R} \\ &= -\iint_c \mathrm{d}\boldsymbol{s}\cdot V_n(\boldsymbol{R}),\end{aligned} \tag{4.5.57}$$

$$V_n(\boldsymbol{R}) \equiv$$

$$I_m\sum_{m\neq n}\frac{\langle\psi_n(\boldsymbol{R})|\nabla(\boldsymbol{R})\hat{H}(\boldsymbol{R})|\psi_m(\boldsymbol{R})\rangle\cdot\langle\psi_m(\boldsymbol{R})|\nabla(\boldsymbol{R})\hat{H}(\boldsymbol{R})|\psi_n(\boldsymbol{R})\rangle}{[E_m(\boldsymbol{R})-E_n(\boldsymbol{R})]^2} \tag{4.5.58}$$

其中C为参数空间回路，T足够大使$\hat{H}$随时间变化的时间标度远大于量子力学本征振荡周期.同样的讨论可得

$$\gamma_{mn}^{\text{noad}} = i\oint_c\langle\psi_n|\nabla_{\boldsymbol{R}}|\psi_n\rangle\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{R} = i\iint_c \mathrm{d}\boldsymbol{s}V_{mn}^{\text{noad}}(\boldsymbol{R}), \tag{4.5.60}$$

$$\begin{aligned}V_{mn}^{\text{noad}}(\boldsymbol{R}) &= \sum_l \langle\nabla\psi_m|\psi_l\rangle\times\langle\psi_l|\nabla\psi_m\rangle. \\ &= \frac{\langle\psi_m|\nabla H|\psi_n\rangle\times(\langle\nabla\psi_m|\psi_m\rangle+\langle\psi_n|\nabla\psi_n\rangle)}{E_m-E_n} \\ &\quad+\sum_{l\neq m,n}\frac{\langle\psi_m|\nabla H|\psi_l\rangle\times\langle\psi_l|\nabla H|\psi_m\rangle}{(E_m-E_l)(E_n-E_l)}.\end{aligned} \tag{4.5.59}$$

注意到，若令

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R}) \equiv i\langle\psi_n(\boldsymbol{R})|\nabla_{\boldsymbol{R}}\psi_n(\boldsymbol{R})\rangle. \tag{4.5.61}$$

则

$$\gamma_n = \oint_c \boldsymbol{A}(\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{R}, \tag{4.5.62}$$

它实际上是矢势$\boldsymbol{A}$的通量，是一个可观测量.当重新定义态矢的位相为

$$|\psi_n(\boldsymbol{R})\rangle \to e^{i\phi(\boldsymbol{R})}|\psi_n(\boldsymbol{R})\rangle, \tag{4.5.63}$$

则

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R}) \to \boldsymbol{A}(\boldsymbol{R}) - \nabla_{\boldsymbol{R}}\phi(\boldsymbol{R}), \tag{4.5.64}$$

(4.5.64)式相当于一个规范变换，而一个可观测量是不依赖于规范的选取的，因此有

$$\gamma_n = \oint_c \boldsymbol{A}(\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{R} = \iint_c \mathrm{d}\boldsymbol{s}\cdot(\nabla\times\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R}))$$

$$\to \iint_c \mathrm{d}\boldsymbol{s}\cdot\nabla\times(\mathbf{A}(\mathbf{R}) - \nabla_{\boldsymbol{R}}\phi(\boldsymbol{R})) = \iint_c \mathrm{d}\boldsymbol{s}\nabla\times\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R}). \tag{4.5.65}$$

γ_n的确不变，即 Berry 位相是可观测量，而实际上是场 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{R})=\nabla_{\boldsymbol{R}}\times\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R})$)的通量. 当有场源存在时，场 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{R})$具有非平庸结构，Berry 位相即为这些源的通量. 当然，这一结果并不局限于电磁场，从而可知 Berry 位相给出了比 Bohm-Aharanov 效应更为一般的形式.

最后我们来说明绝热定理. 由(4.5.43)式并利用逐步迭代法可解得

$$a_n(t) = a_n(t_i) + \sum_{m\neq n} a_m(t_i)\int_{t_i}^{t} dt' \frac{\langle\psi_n(t')|\dot{\boldsymbol{H}}(t')|\psi_m(t')\rangle}{E_m(t') - E_n(t')} e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_i}^{t'}(E_m(t'')-E_n(t''))dt''} + \cdots \tag{4.5.66}$$

该展开式在 $T\cdot\Delta E\gg 1$ 时可有近似解

$$a_n(t) \approx a_n(t_i)\{1 + O[e^{-T\Delta E}]\}, \tag{4.5.67}$$

因此若体系在时刻 t_i 处于瞬时本征态$|\psi_l(t_i)\rangle$中，即有 $a_n(t_i)=\delta_{ln}$，则在后一时刻 t，体系将处于态

$$|\psi_l(t)\rangle\cdot e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_i}^{t}dt' E_l(t')} = |\psi_l(t)\rangle\cdot e^{i\gamma_l}. \tag{4.5.68}$$

该态仍是瞬时本征态，但乘上了一个动力学相因子，常把这一结果称为绝热定理. 而 Berry 位相的讨论是在满足绝热定理条件下进行的.

要强调指明的是，往往只注意(4.5.68)式的动力学位相，而略去另一个位相，认为只须重新定义本征态$|\psi_n(R(t))\rangle$后，就可把这个位相吸收进去而不引起其他影响，但由以上拓扑相因子的讨论和 Berry 位相的实验观测，表明存在着过于简单化引起的误解.

2. **对相干态的拓扑相因子**

谐振子相干态的绝热相因子的研究在量子光学中有着重要应用. 现考虑由一参量可变的移动算符 $D(\alpha(t))$与相干态$|\beta\rangle$拓扑相因子的关系，其 Hamilton 算符为

$$H=\hbar\omega\left[(\hat{a}^{\dagger}-\alpha^{*})(\hat{a}-\alpha)\frac{1}{2}\right]$$

$$=D(\alpha)\left[\hbar\omega\left(\hat{a}^{+}\hat{a}+\frac{1}{2}\right)\right]D^{+}(\alpha), \qquad (4.5.69)$$

其中

$$D(\alpha)=e^{(\alpha\hat{a}^{+}-\alpha^{*}\hat{a})}, \quad \alpha=x_1+ix_2, \qquad (4.5.70)$$

若令 α 的变化作为参量 $R(t)$，且在一复平面上

$$|\varphi_n,\alpha\rangle=D(\alpha)|\varphi_n\rangle, \qquad (4.5.71)$$

为 $\hat{H}$ 的本征态. 设

$$|\beta,\alpha\rangle=D(\alpha)|\beta\rangle=\sum_n e^{-\frac{1}{2}|\beta|^2}\frac{\beta^n}{(n!)^{1/2}}|\varphi_n,\alpha\rangle, \qquad (4.5.72)$$

容易证明

$$H|\beta,\alpha\rangle=\sum_n E_n(\alpha)e^{-\frac{1}{2}|\beta|^2}\frac{\beta^n}{(n!)^{1/2}}|\varphi_n,\alpha\rangle, \qquad (4.5.73)$$

其中

$$E_n(\alpha)=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad (4.5.74)$$

是与 α 无关的.

利用上述相矩阵的 γ 表示式，可有

$$\gamma_n^{\mathrm{d}}(\tau)=-\left(n+\frac{1}{2}\right)\omega\tau, \quad n=0,1,2\cdots, \qquad (4.5.75)$$

而动力学相因子矩阵为

$$D_{\gamma d}(\tau)=\begin{pmatrix}\gamma_0^d(\tau) & & \\ & \gamma_1^d(\tau) & \\ & & \ddots\end{pmatrix}. \tag{4.5.76}$$

设 α 变化沿复平面闭合路径(周期解),绝热相因子矩阵为

$$D_{\gamma ad}(\tau)=\begin{pmatrix}\gamma_0(\tau) & & & & \\ & \gamma_1(\tau) & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & \gamma_n(\tau) & \\ & & & & \ddots\end{pmatrix}, \tag{4.5.77}$$

其中

$$\gamma_n(\tau)=-2\times A, \tag{4.5.78}$$

A 为复平面上闭合路径所包围的面积.

现考察非绝热拓扑相因子,对 $m\neq n$ 有

$$\langle\varphi_m,\alpha|\nabla_x|\varphi_n,\alpha\rangle=\langle\varphi_m|(a^+-a)\hat{e}_1+i(a^++a)\hat{e}_2|\varphi_n\rangle. \tag{4.5.79}$$

其中 $\hat{e}_1$、$\hat{e}_2$ 为 x_1,x_2 轴方向矢量,显然有

$$\langle\varphi_m,\alpha|\nabla_x|\varphi_n,\alpha\rangle=\begin{cases}0, & \text{当 } |m-n|\geqslant 2;\\ \sqrt{n+1}\hat{e}_1+i\sqrt{n+1}\hat{e}_2, & \text{当 } m=n+1;\\ -\sqrt{n}\hat{e}_1+i\sqrt{n}\hat{e}_2, & \text{当 } m=n-1,\end{cases} \tag{4.5.80}$$

因此有

$$\oint\tilde{D}_{nad}\cdot d\boldsymbol{R}=0, \tag{4.5.81}$$

从而在周期解下非绝热相因子不出现.

对非周期解的情况,设 $\alpha(0)$ 与 $\alpha(\tau)$ 相应于 x_1-x_2 复平面上的初始点 $A(x_{1A},x_{2A})$ 和终点 $B(x_{1B},x_{2B})$,而上述 $\gamma_n(\tau)$ 中的面积必须被代换为 $\tilde{A}$,使得

$$\gamma_n(\tau)=-2\times\tilde{A}. \tag{4.5.82}$$

其中 $\tilde{A}$ 为由 $A\to B$ 及由复平面原点到 A、B 的 OA、OB 围成的闭合路径内的面积，显然当 B 恰是同一点 A 时回到周期解. 这样，$D_{\gamma_0}(\tau)$、$D_{\gamma_{nad}}(\tau)$仍为上述形式，仅需考虑非绝热相矩阵 $D_{\gamma_{nad}}(\tau)$，由

$$\begin{aligned}\int_{R(0)}^{R(\tau)}\langle\varphi_m,\alpha|\nabla_x|\varphi_n,\alpha\rangle\cdot d\boldsymbol{R}&=\int_{R(0)}^{R(\tau)}(\sqrt{n+1}dx_1+i\sqrt{n+1}dx_2)\\&=\sqrt{n+1}(x_{1B}-x_{1A})+i\sqrt{n+1}(x_{2B}-x_{2A})\\&=\sqrt{n+1}\Delta x_1+i\sqrt{n+1}\Delta x_2,\qquad(m=n+1);\end{aligned}\tag{4.5.83}$$

$$\begin{aligned}\int_{R(0)}^{R(\tau)}\langle\varphi_m,\alpha|\nabla_x|\varphi_n,\alpha\rangle\cdot d\boldsymbol{R}&=\int_{R(0)}^{R(\tau)}(-\sqrt{n}dx_1+i\sqrt{n}dx_2)\\&=-\sqrt{n}(x_{1B}-x_{1A})+i\sqrt{n}(x_{2B}-x_{2A})\\&=-\sqrt{n}\Delta x_1+i\sqrt{n}\Delta x_2,\qquad(m=n-1).\end{aligned}\tag{4.5.84}$$

其中

$$\Delta x_1\equiv x_{1B}-x_{1A};\quad \Delta x_2\equiv x_{2B}-x_{2A};\tag{4.5.85}$$

从而可有

$$D_{\gamma_{nad}}(\tau)=$$

$$\begin{pmatrix}0 & -\sqrt{1}(\Delta x_2+i\Delta x_1) & 0 & \cdots & \cdots\\ -\sqrt{1}(\Delta x_2-i\Delta x_1) & 0 & -\sqrt{2}(\Delta x_2+i\Delta x_1) & 0 & \cdots\\ 0 & -\sqrt{2}(\Delta x_2-i\Delta x_1) & 0 & -\sqrt{3}(\Delta x_2+i\Delta x_1) & 0\\ 0 & 0 & -\sqrt{3}(\Delta x_2-i\Delta x_1) & 0 & \cdots\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\end{pmatrix}\tag{4.5.86}$$

当 $\Delta x_1=\Delta x_2=0$ 时，它回到周期解情况.

通过上述分析可知，我们可以由控制在参量空间中的路径来控制两类拓扑相因子的值，这对量子态相因子转换是很方便的. 容易看出，对周期解其非绝热相因子既然为零，则可假设两个在 $\hat{H}$

下求得的相干态，可使第一个态为 α 是常量的态，第二个态为 α 经历一周期变化，那么这两态具有相同的动力学相因子，但第二个态将得到一个 Berry 相因子 $e^{-i2\times A}$，从而可给出经由这两个态干涉实验来证实 Berry 相因子的方法.

以上的两个例子表明了对量子迭加态演化的矩阵求解，与算符方法比较，它便于看出波函数演化的细节，且适应于数值计算. 当然，矩阵方法也不同于时间相关微扰论，矩阵方法可以给出精确解.

* 4.5.5 Casimir 效应、辐射场的真空能量

现由量子力学出发来研究电磁场本身的一些特征，给出某些应用经典电磁理论无法解释的性质，其中最为重要的是电磁场的真空具有能量，并且这一真空能量导致可观测的物理效应.

考虑一辐射电磁场，该辐射场可视为由辐射源谐振子简谐振动不同能级跃迁所产生的光子组成，而辐射场的 Hamilton 算符则为

$$H=\int\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\sum_{\lambda}\hbar\omega_k\left(\hat{a}_{k\lambda}^{+}\hat{a}_{k\lambda}+\frac{1}{2}\right), \tag{4.5.87}$$

$\lambda=1,2$ 表示光子的两个不同的偏振方向. 设光子的真空态为 $|0\rangle$，则由 $a_{k\lambda}^{+}a_{k\lambda}|0\rangle$ 确定，而辐射场的真空能量为

$$H|0\rangle=\int\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\sum_{\lambda}\frac{1}{2}\hbar\omega_k|0\rangle\to\infty. \tag{4.5.88}$$

这是由于辐射源振子每个振动模式都具有零点能 $\frac{1}{2}\hbar\omega_k$ 存在，从而积分后整个场的零点能即真空能量是发散的. 这一结果在经典电磁理论中是没有的. 严格处理这一发散问题，需在场的量子化基础上，使用量子场论中重整化方法，这里不作讨论. 现只就由于存在这一真空能量而导致的可观测效应，即由于场的量子起伏而在平行板导体(电容器)间具有吸引力的效应——Casimir 效应做出说明.

通常我们总是说，一个能量的绝对值是没有意义的，总可以加上或减去一个任意常量，但这样的处理并不总是正确的，例如在广义相对论中能量的绝对值是一个有物理意义的量，它决定着空间的曲率. 1948 年由 Casimir 提出论证，表明零点能存在并具有可观测效应，并由 Lifschitz 进一步严密论证，由 Deryagin-Abrikasova 实验可证实，这里仅就其最简单形式讨论.

考虑一边长为 L、体积为 $\Omega=L^3$ 的立方箱来对电磁场量子化，现设在 $z=0$ 和 $z=R$ 处放置两平行导体板，形成电容器，如图 4.8 所示. 我们使 L 可无限，$L\to\infty$，但保持 R 有限. 若以 E_L 表示在 $z=R$ 处没放导体平板时立体箱中的能量；随后在 $z=0$ 和 $z=R$ 放置平行导体板，这时箱中的能量可分为两部分，一是在 $z=0$ 和 $z=R$ 之间的能量 E_R，另一部分则是 $z=R$ 和 $z=L$ 之间的能量 E_{L-R}，而此三个能量皆发散. 利用 $\omega=ck$ 并令 $L\to\infty$，可有

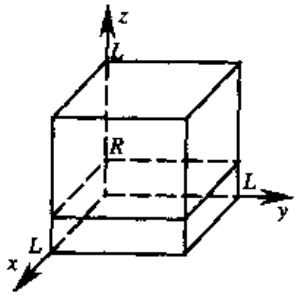


图 4.8　对电磁场量子化的 $\Omega=L^3$ 立方箱示意图

$$E_L=\frac{1}{2}\sum_{\lambda k}\omega_k\hbar=\frac{\hbar c}{2}\cdot 2\sum_k k=\hbar c\frac{L^3}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}k(k_x^2+k_y^2+k_z^2)^{1/2} \tag{4.5.89}$$

$$E_{L-R}=\frac{\hbar cL^2}{(2\pi)^3}(L-R)\int \mathrm{d}k(k_x^2+k_y^2+k_z^2)^{1/2}; \tag{4.5.90}$$

$$E_R=\frac{\hbar cL^2}{(2\pi)^2}\sum_{n=-\infty}^{\infty}\int \mathrm{d}k_x\mathrm{d}k_y\left[k_x^2+k_y^2+\left(\frac{2\pi n}{R}\right)^2\right]^{1/2}. \tag{4.5.91}$$

其中已令 $L\to\infty$ 并以积分代替求和，而为保持 R 有限，在对 $k_z=\frac{2\pi n}{R}$ 保留求和. 容易看出，虽然这些能量的每一个都是发散的，但能量差

$$\Delta E = (E_R + E_{L-R}) - E_L \tag{4.5.74}$$

却是有限的，ΔE 表示在 R 处放置导体板与未放置导体板箱中能量之差. 从而

$$\Delta E = \frac{\hbar c L^2}{(2\pi)^2}\int \mathrm{d}k_x \mathrm{d}k_y \left\{ \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left[k_x^2 + k_y^2 + \left(\frac{2\pi n}{R}\right)^2 \right]^{1/2} - \frac{R}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}k_z (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2} \right\} \tag{4.5.92}$$

取

$$\mathrm{d}k_x \mathrm{d}k_y = 2\pi k_\perp \mathrm{d}k_\perp, \quad k_z = \frac{2\pi}{R}\omega, \quad k_x^2 + k_y^2 = \frac{4\pi^2}{R^2}\xi, \tag{4.5.93}$$

则有

$$\Delta E = \frac{2\pi^2 \hbar c L^2}{R^3}\int_0^\infty \mathrm{d}\xi \left\{ \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (\xi + n^2)^{1/2} - \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega (\xi + \omega^2)^{1/2} \right\}$$

$$= \frac{\hbar c \pi^2 L^2}{720 R^3}. \tag{4.5.95}$$

进而可给出单位面积的力为

$$f = \frac{\partial}{\partial R}\left(\frac{\Delta E}{L^2}\right) = -\frac{\hbar c \pi^2}{240 R^4}. \tag{4.5.96}$$

值得注意的是，导体板表面的吸引力仅仅依赖于板分离距离 R 和普适常量 $\hbar$ 和 c，而不依赖于表征电磁场与物质耦合测度的 e，这表明这一力纯系量子电动力学的本原，且当 $\hbar \to 0$ 时，该 $f \to 0$. Lifschitz 曾推广这一理论描述双电子体的吸引作用和包括有限温度的效应. 实验观测证实该力的存在和 Casimir 效应.

4.6 量子散射理论

在微观世界的理论与实验研究中，散射(碰撞)的研究具有重要意义，它是对物质的微观结构，微观世界的基本力学规律及基本相互作用规律探索的重要方法. 散射的物理过程是，一束入射粒子

束沿一定方向行进，受到另一靶粒子(散射中心)的作用，使入射束偏离原运动方向的现象. 通常将散射分为两类：

① **弹性散射**：入射粒子和靶粒子在散射过程中不发生内部运动状态的改变，只有入射粒子与靶粒子的动量交换(转移)，称弹性散射.

② **非弹性散射**：在散射过程中入射粒子或靶粒子的内部运动状态有改变(例如原子被激发或电离)，称为非弹性散射.

现在建立散射问题的量子力学理论.

4.6.1 散射截面和散射振幅

为了描述入射粒子被靶粒子(或势场)散射过程，引入散射截面的概念. 如图 4.9 所示，设沿 z 方向投射到散射中心 o(靶粒子)的入射粒子流密度为 N(N 为沿垂直于 z 方向上单位时间单位面积所通过的粒子数)，入射粒子受 o 的作用而发生散射，单位时间向(θ,φ)方向附近 $d\Omega=\frac{\mathrm{d}s}{r^2}$ 立体角散射的粒子数设为 $\mathrm{d}N$，它应与

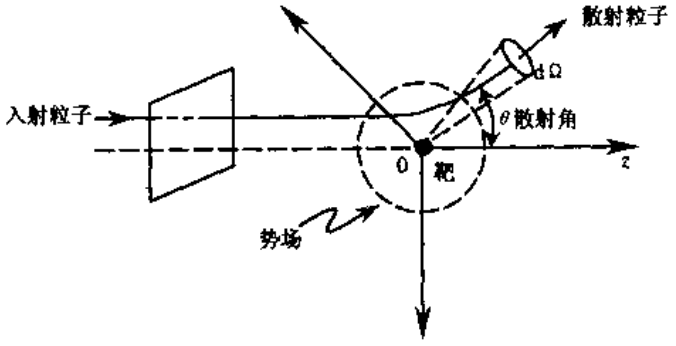


图 4.9 散射过程示意图

N，$\mathrm{d}\Omega$ 成正比，设比例系数为 $\sigma=\sigma(\theta,\varphi)$，即

$$\mathrm{d}N=\sigma(\theta,\varphi)N\mathrm{d}\Omega,\quad \sigma(\theta,\varphi)=\frac{\mathrm{d}N}{N}\cdot\frac{1}{\mathrm{d}\Omega} \tag{4.6.1}$$

容易看出，$\sigma(\theta,\varphi)$的意义是在(θ,φ)方向单位立体角内的散射几率. 由于从量纲分析：$[\mathrm{d}N]=T^{-1}$，$[N]=L^{-2}T^{-1}$，则$[\sigma]=L^2$，即

$\sigma(\theta,\varphi)$具有面积的量纲，称之为微分(或部分)散射截面. 将 $\sigma(\theta,\varphi)$ 对所有方向积分可得

$$\sigma_\Sigma = \int \sigma(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \sigma(\theta,\varphi)\sin\theta \mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi, \qquad (4.6.2)$$

σ_Σ 称为总(全)散射截面. 若散射中心势场对 z 轴对称，这时 $\sigma(\theta,\varphi)$只与 θ 有关而与 φ 无关，即有 $\sigma(\theta,\varphi)=\sigma(\theta)$，则

$$\sigma_\Sigma = 2\pi\int_0^{\pi}\sigma(\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi. \qquad (4.6.3)$$

$\sigma(\theta,\varphi)$决定于散射过程的物理机制，它与入射粒子和散射中心的性质及其相互作用和相对能量有关. 一般为简单常假设 $m_0 \gg \mu$，其中 m_0 为靶粒子质量，μ 为入射粒子质量，即忽略散射中心的反冲. 注意到 σ 及 σ_Σ 的定义，在量子力学中与在经典力学中同样适用，但要注意两者的本质区别.

在经典力学中，粒子具有确定的轨道，则碰撞参量为 $b\to b-\mathrm{d}b$的粒子必散射到 $\theta\to\theta+\mathrm{d}\theta$(这里假设散射势为排斥势且与 φ 无关)，即在立体角 $\mathrm{d}\Omega=\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$的散射粒子必为入射环面 $b|\mathrm{d}b|\mathrm{d}\varphi$所通过的入射粒子，如图 4.10 所示. 经典力学可求出 $b=b(\theta)$，

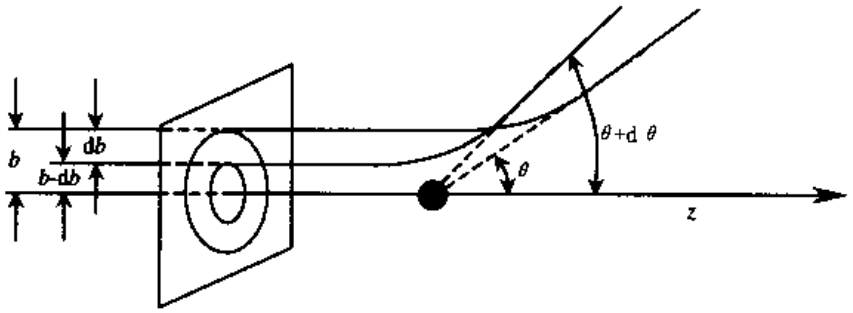


图 4.10　散射截面示意图

进而求得 $\sigma(\theta)$，由

$$\sigma(\theta)\mathrm{d}\Omega = \sigma(\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi = b|\mathrm{d}b|\mathrm{d}\varphi, \qquad (4.6.4)$$

则有

$$\sigma(\theta)\sin\theta = b\frac{|\mathrm{d}b|}{\mathrm{d}\theta}, \quad \sigma = \int_0^{\pi} 2\pi\sin\theta\mathrm{d}\theta = 2\pi\int_0^b b\mathrm{d}b = \pi b^2 \tag{4.6.5}$$

在量子力学中，粒子是波粒二象性的，根据测不准关系，只能或者确定位置(坐标表象)或者确定动量(动量表象)，而散射是自由态运动，即求已知能量的入射粒子在势场作用下的状态，进而确定粒子被势场散射后的散射态. 现在我们首先在坐标表象下由求解定态 Schrödinger 方程来求得散射截面.

取散射中心 o 为坐标系原点，以 $U(r)$ 表示入射粒子与散射中心的相互作用势能，则体系的定态 Schrödinger 方程为

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(r)\right\}\varphi = E\varphi, \tag{4.6.6}$$

令 $\kappa^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2} = \frac{P^2}{\hbar^2}$，$V(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2}U(r)$，则上式可改写为

$$\{\nabla^2 + [\kappa^2 - V(r)]\}\varphi(r) = 0, \tag{4.6.7}$$

解 $\varphi(r)$ 的形式依赖于 $V(r)$ 或 $U(r)$ 的具体形式. 由于观察被散射粒子都是在离散射中心很远处，因此只需讨论 $r\to\infty$ 时 φ 的形式.

设 $r\to\infty$ 时 $U(r)\to 0$，则可设 φ 有下述渐近解

$$\varphi(r) \xrightarrow[r\to\infty]{} Ae^{ik\cdot r} + \varphi_s, \tag{4.6.8}$$

其中第一项为描述入射粒子的平面波，第二项为描述散射粒子的散射波. 由于 $(\nabla^2+\kappa^2)e^{ik\cdot r}=0$，则

$$(\nabla^2 + \kappa^2)\varphi_s = V(r)\varphi, \quad \nabla^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r) + \frac{\nabla^2_{\theta\varphi}}{r^2} \to \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r),$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\varphi_s) + \kappa^2(r\varphi_s) = 0 \tag{4.6.9}$$

其解 φ_s 为

$$\varphi_s = f(\theta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r} + g(\theta,\varphi)\frac{e^{-ikr}}{r}, \tag{4.6.10}$$

其中第一项为沿 $\boldsymbol{K}$ 的正向传播的散射发散球面波；第二项为散射会聚球面波，它应包含在入射波内，取 $g(\theta,\varphi)=0$

$\left(\text{由其几率流密度 } J_s=-\frac{|g(\theta,\varphi)|}{r^2}\frac{\hbar k}{\mu}\leqslant 0 \text{ 可看出}\right)$. 因此 $\varphi_s \xrightarrow[r\to\infty]{} f(\theta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r}$，即

$$\varphi(r)=\varphi_1+\varphi_s=Ae^{ik\cdot r}+f(\theta,\varphi)\frac{e^{ik\cdot r}}{r},\quad (r\to\infty). \tag{4.6.11}$$

对一般的非弹性散射，两项 k 应不相等；而对弹性散射，由于能量不改变而使波矢 k 的数值不变. 注意到 $f(\theta,\varphi)$ 仅是 θ,φ 的函数而与 r 无关.

入射粒子流(几率)密度为(取 k 沿 z 轴)

$$J_z=\frac{i\hbar}{2\mu}\left[\varphi_1\frac{\partial\varphi_1^*}{\partial z}-\varphi_1^*\frac{\partial\varphi_1}{\partial z}\right]=\frac{\hbar k}{\mu}|A|^2=v|A|^2=N,\quad v=\frac{\hbar k}{\mu}, \tag{4.6.12}$$

散射粒子流(几率)密度为

$$\begin{aligned}J_s&=\frac{i\hbar}{2\mu}\left[\varphi_s\frac{\partial\varphi_s^*}{\partial r}-\varphi_s^*\frac{\partial\varphi_s}{\partial r}\right]\\&=\frac{\hbar k}{\mu r^2}|A|^2|f(\theta,\varphi)|^2=\frac{v}{r^2}|A|^2|f(\theta,\varphi)|^2,\end{aligned} \tag{4.6.13}$$

而由于

$$\begin{aligned}dN&=J_s ds=\frac{v|A|^2}{r^2}|f(\theta,\varphi)|^2 ds\\&=v|A|^2|f(\theta,\varphi)|^2 d\Omega=|f(\theta,\varphi)|^2 N d\Omega,\\\sigma(\theta,\varphi)&=|f(\theta,\varphi)|^2,\end{aligned} \tag{4.6.14}$$

得知 $f(\theta,\varphi)$ 即可求得 $\sigma(\theta,\varphi)$，将 $f(\theta,\varphi)$ 称为**散射振幅**. $f(\theta,\varphi)$ 则需通过求解具体 $U(r)$ 下的 Schrödinger 方程，并使其解具有上述渐近形式解下来求得.

实际的散射实验中其靶粒子总是存在反冲的，如图 4.11 所示，可引入质心系与实验室系间关系，用相对运动折合质量 μ 及相对坐标 r：

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}; \quad r = r_1 - r_2, \tag{4.6.15}$$

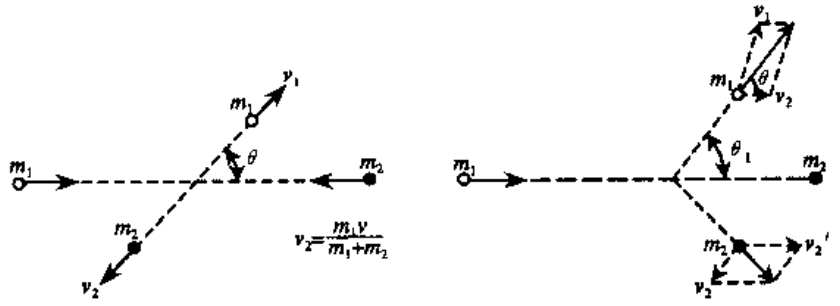


图 4.11　质心系和实验室系

其中 m_1, r_1 为入射粒子的质量和坐标；m_2, r_2 为靶粒子的质量与坐标，$r_1(r_1,\theta_1,\varphi_1)$，$r_2(r_2,\theta_2,\varphi_2)$，$r(r,\theta,\varphi)$，则质心系中弹性散射有：

$$\frac{m_2 v}{m_1 + m_2}\cos\theta + \frac{m_1 v}{m_1 + m_2} = v'\cos\theta_1;$$

$$\frac{m_2 v}{m_1 + m_2}\sin\theta = v'\sin\theta_1,$$

消去 v' 可得

$$\mathrm{tg}\theta_1 = \frac{\sin\theta}{\gamma + \cos\theta}, \quad \gamma = \frac{m_1}{m_2}. \tag{4.6.16}$$

对非弹性散射有：

$$\mathrm{tg}\theta_1 = \frac{\sin\theta}{\gamma\lambda + \cos\theta}, \quad \lambda = \sqrt{\frac{E'}{E}}, \tag{4.6.17}$$

其中 E, E' 为散射前后粒子的总能量(质心系)，$E = \frac{1}{2}\mu v^2$. 散射后粒子质量以 m_3, m_4 代换 m_1, m_2，且 $(m_1 + m_2) = (m_3 + m_4)$，$\gamma = \sqrt{\frac{m_1 m_3}{m_2 m_4}}$.

质心系与实验室系的微分散射截面 $\sigma(\theta,\phi)$ 与 $\sigma_1(\theta_1,\phi_1)$ 满足在立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 内粒子数相同的关系

$$\sigma(\theta,\phi)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi = \sigma_1(\theta_1,\phi_1)\sin\theta_1\mathrm{d}\theta_1\mathrm{d}\phi_1, \qquad (4.6.18)$$

$$\sigma(\theta,\phi) = \frac{|1+\gamma\cos\theta|}{(1+\gamma^2+2\cos\theta)^{3/2}}\sigma_1(\theta_1,\phi_1). \qquad (4.6.19)$$

注意到，质心系中截面各向同性$\left(\sigma\propto\frac{1}{4\pi}A\right)$，实验室系截面为$\cos\theta_1$函数$\left(\sigma_1\propto\frac{A}{\pi}\cos\theta_1\right)$；质心系能量为$E_c$，$E_c=\frac{m_2}{m_1+m_2}E_1$，$E_1$为实验室系入射粒子能量.

4.6.2 Born 近似

从无穷远处入射的具有波矢$\boldsymbol{k}\left(\kappa^2=\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)$的粒子，进入势场$\boldsymbol{V}(\boldsymbol{r})=\frac{2\mu}{\hbar^2}U(\boldsymbol{r})$的散射过程，其波函数所满足的定态 Schrödinger 方程为

$$(\nabla^2+k^2)\varphi(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r}), \qquad (4.6.20)$$

令其散射解为

$$\varphi(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} + \varphi_s(\boldsymbol{r}), \qquad (4.6.21)$$

其中为简单已设$Ae^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$的$A=1$，而散射波$\varphi_s$所满足的严格方程为

$$(\nabla^2+k^2)\varphi_s(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r}), \qquad (4.6.22)$$

为求解这一方程，引入 Green 函数而将微分方程化为积分方程. 定义 Green 函数(传播函数)为

$$G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') \equiv -\frac{1}{4\pi}\frac{e^{ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}, \qquad (4.6.23)$$

它满足方程

$$(\nabla^2+k^2)G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'). \qquad (4.6.24)$$

由于

$$(\nabla^2+K^2)\varphi_s(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r}) = \int V(\boldsymbol{r}')\varphi(\boldsymbol{r}')\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3x'$$

$$= (\nabla^2+k^2)\int G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r}')\varphi(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3x'$$

(4.6.25)

可得散射波 φ_s 及散射解 φ 所满足的积分方程

$$\varphi_s(\boldsymbol{r})=\int G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r}')\varphi(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3x'; \tag{4.6.26}$$

$$\varphi(\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}+\varphi_s=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}+\int G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r}')\varphi(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3x' \tag{4.6.27}$$

利用逐次迭代法可将积分方程的形式解表示为

$$\begin{aligned}\varphi(\boldsymbol{r})&=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}+\int G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r}')\\&\quad\left\{e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}+\int G(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}'')V(\boldsymbol{r}'')\varphi(\boldsymbol{r}'')\mathrm{d}^3x''\right\}\mathrm{d}^3x'\\&=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}+\int G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r}')e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}\mathrm{d}^3x'\\&\quad+\iint G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r}')G(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}'')V(\boldsymbol{r}'')\varphi(\boldsymbol{r}'')\mathrm{d}^3x'\mathrm{d}^3x''\\&=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}+\int G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r}')e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}\mathrm{d}^3x'\\&\quad+\iint G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r}')G(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}'')V(\boldsymbol{r}'')e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}''}\mathrm{d}^3x'\mathrm{d}^3x''\\&\quad+\cdots+\iint\cdots\int\left\{\prod_{i=1}^{m}G(\boldsymbol{r}^{(i-1)'},\boldsymbol{r}^{(i)'})V(\boldsymbol{r}^{(i)'})\right\}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}^{(n)'}}\\&\quad\cdot\prod_i\mathrm{d}^3x^{(i')}+\cdots\\&\equiv\varphi^{(0)}+\varphi_s^{(1)}+\varphi_s^{(2)}+\cdots,\end{aligned} \tag{4.6.28}$$

其中 $\varphi^{(0)}=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}},\varphi_s^{(\nu)}=\int G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r}')\varphi_s^{(\nu-1)}(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3x',\nu=1,2,3,\cdots$；而 $\varphi_s(\boldsymbol{r})=\sum_{\nu=1}\varphi_s^{(\nu)}(\boldsymbol{r})$. 现考查这一结果的物理意义：

1. 由上述结果不难看出散射过程的下述物理图像，$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ 为沿 $\boldsymbol{k}$ 方向行进的入射平面波到 $\boldsymbol{r}$ 处的贡献，以后各项为总散射波 $\varphi_s(\boldsymbol{r})$ 在 $\boldsymbol{r}$ 处贡献的总和. 其中第一项 $\varphi_s^{(1)}$ 为入射平面波到 $\boldsymbol{r}'$ 处与势场 $V(\boldsymbol{r})$ 作用（一次作用的次级中心）而发生的球面散射波 $G(\boldsymbol{r},$

r')$V(r')e^{ik\cdot r'}$，而积分 $\int d^3x'$ 为对空间所有 r' 点($V(r)$作用的非零区)所发生的球面散射波在 r 处的迭加，它成为总散射波贡献的一部分. 第二项 $\varphi_1^{(2)}$ 表示由空间 r'' 产生的一次散射球面波再传到 r' 处 $G(r',r'')V(r'')e^{ik\cdot r''}$ 又被 r' 处势场 $V(r')$ 第二次作用散射而形成二次散射波，$G(r,r')V(r')G(r',r'')V(r'')e^{ik\cdot r''}$，面积分 $\iint\cdots d^3x'd^3x''$ 为对所有二次散射波传播到 r 处迭加所对总散射波的贡献. 依此类推，一次、二次、……多次散射作用结果的总和贡献为总散射波. 原则上可逐次求得多次散射的贡献. 它实质上是 Huygens 原理. 显然，在坐标表象下处理散射问题时是不能使用粒子图像而只能使用几率波的图像，其特点是入射波与各部分散射波的迭加构成散射解.

由子散射解在 $r\to\infty$ 时的渐近形式为

$$\varphi(r)=e^{ik\cdot r}+f(\theta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r},\tag{4.6.29}$$

而由(4.6.23)式又有

$$\begin{aligned}\varphi(r)&=e^{ik\cdot r}+\int G(r',r')V(r')\varphi(r)d^3x'\\&=e^{ik\cdot r}-\frac{1}{4\pi}\int\frac{e^{ik|r-r'|}}{|r-r'|}V(r')\varphi(r')d^3x'.\end{aligned}\tag{4.6.30}$$

为求出 $f(\theta,\varphi)$，可按下述考虑化简上式. 设 n_0,n 分别表示入射方向 $k=kn_0$ 和散射方向 $k_r=kn=k\frac{r}{r}$ 的单位矢量，d^3x' 为散射中心势场 $V(r')$ 所作用范围内的空间体积元，设 r 远离散射中心，即 $\frac{r'}{r}\ll1$，如图 4.12 所示. 不难得出下述结果

$$\begin{aligned}|r-r'|&=(r^2-r'^2-2r\cdot r')^{1/2}=r\left(1+\frac{r'^2}{r^2}-2\frac{n\cdot r'}{r}\right)^{1/2}\\&\cong r-n\cdot r'=r-\frac{r}{r}\cdot r';\end{aligned}$$

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\cong\frac{1}{r-\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}'}\cong\frac{1}{r}\left(1+\frac{\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}}{r}\right)\cong\frac{1}{r},\quad(4.6.31)$$

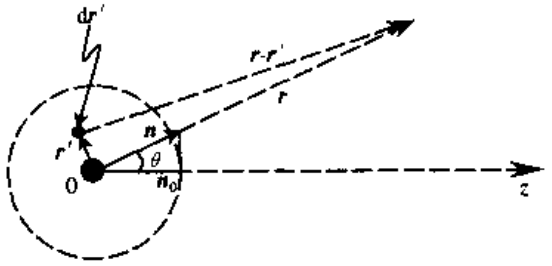


图 4.12 $|r-r'|$近似值示意图

因此可得

$$\varphi(\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}-\frac{1}{4\pi}\frac{e^{ikr}}{r}\int e^{-i\boldsymbol{k}_r\cdot\boldsymbol{r}'}V(\boldsymbol{r}')\varphi(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3x';\quad(4.6.32)$$

$$f(\theta,\varphi)=-\frac{1}{4\pi}\int e^{i\boldsymbol{k}_r\cdot\boldsymbol{r}'}V(\boldsymbol{r}')\varphi(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3x',$$

$$(4.6.33)$$

写为更一般形式为

$$f(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})=-\frac{1}{4\pi}\int e^{i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}'}V(\boldsymbol{r}')\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3x',\qquad(4.6.34)$$

其中$\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}')$为入射波经受势场作用后由$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}$演化所得的波函数，$f(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})$为从$\boldsymbol{k}$方向散射到$\boldsymbol{k}'$方向的散射振幅. 显然，仅需得知$V(\boldsymbol{r})\neq0$区域中的$\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}')$. (4.6.34)式又可写为

$$f=-\frac{1}{4\pi}\langle\boldsymbol{k}'|V|\varphi\rangle=-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\langle\boldsymbol{k}'|U|\varphi\rangle;\qquad(4.6.35)$$

$$\sigma=-\frac{1}{8\pi^2}|\langle\boldsymbol{k}'|V|\varphi\rangle|^2=\frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4}|\langle\boldsymbol{k}'|U|\varphi\rangle|^2.\quad(4.6.36)$$

2. 在一定条件下，当只考虑入射平面波与势场的一次散射作用，忽略高次散射的作用，即取下述近似：$\varphi(\boldsymbol{r}')\cong\varphi^{(0)}(\boldsymbol{r}')=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}$，使$\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\cong\varphi_{\boldsymbol{k}}^{(1)}(\boldsymbol{r})$；$\varphi(\boldsymbol{r})\cong\varphi^{(0)}(\boldsymbol{r})+\varphi_{\boldsymbol{k}}^{(1)}(\boldsymbol{r})$，于是有

$$\varphi_s(\boldsymbol{r})=\varphi_s^{(1)}(\boldsymbol{r})=-\frac{1}{4\pi}\frac{e^{ikr}}{r}\int e^{-i\boldsymbol{k}_r\cdot\boldsymbol{r}'}V(\boldsymbol{r}')e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}\mathrm{d}^3x'$$

$$=-\frac{1}{4\pi}\frac{e^{ikr}}{r'}\int V(\boldsymbol{r})e^{i\boldsymbol{\mathscr{K}}\cdot\boldsymbol{r}'}\mathrm{d}^3x',\quad \boldsymbol{\mathscr{K}}=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_r,\qquad(4.6.37)$$

$$\varphi(\boldsymbol{r})=\varphi^{(0)}(\boldsymbol{r})+\varphi_s^{(1)}(\boldsymbol{r})\to e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}-\frac{1}{4\pi}\frac{e^{ikr}}{r'}\int V(\boldsymbol{r}')e^{i\boldsymbol{\mathscr{K}}\cdot\boldsymbol{r}'}\mathrm{d}^3x',\qquad(4.6.38)$$

$$f(\theta,\varphi)=-\frac{1}{4\pi}\int V(\boldsymbol{r}')e^{i\boldsymbol{\mathscr{K}}\cdot\boldsymbol{r}'}\mathrm{d}^3x'=-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int U(\boldsymbol{r}')e^{i\boldsymbol{\mathscr{K}}\cdot\boldsymbol{r}'}\mathrm{d}^3x',\qquad(4.6.39)$$

$$\sigma(\theta,\varphi)=\frac{1}{8\pi^2}\left|\int V(\boldsymbol{r}')e^{i\boldsymbol{\mathscr{K}}\cdot\boldsymbol{r}'}\mathrm{d}^3x'\right|^2=\frac{\mu}{4\pi^2\hbar^4}\left|\int U(\boldsymbol{r}')e^{i\boldsymbol{\mathscr{K}}\cdot\boldsymbol{r}'}\mathrm{d}^3x'\right|^2.\qquad(4.6.40)$$

称这种近似为一次散射近似或(一级)Born **近似**. 当散射势为辏力场,即 $U(\boldsymbol{r})=U(r)$时,可有

$$\begin{aligned}f(\theta)&=-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int U(r')e^{i\boldsymbol{\mathscr{K}}\cdot\boldsymbol{r}'}\mathrm{d}^3x'\\&=-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int_0^\infty U(r')r'^2\mathrm{d}r'\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi'\int_0^\pi e^{i\mathscr{K}r'\cos\theta'}\mathrm{d}(\cos\theta')\\&=-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}2\pi\int_0^\infty U(r')r'^2\cdot 2\frac{\sin\mathscr{K}r'}{\mathscr{K}r'}\mathrm{d}r'\\&=-\frac{2\mu}{\mathscr{K}\hbar^2}\int_0^\infty r'U(r')\sin\mathscr{K}r'\mathrm{d}r'\end{aligned}\qquad(4.6.41)$$

$$\sigma(\theta)=\frac{4\mu^2}{\mathscr{K}^2\hbar^4}\left|\int_0^\infty rU(r)\sin\mathscr{K}r\mathrm{d}r\right|^2,\quad \mathscr{K}=2K\sin\frac{\theta}{2},\qquad(4.6.42)$$

其中 $\mathrm{d}^3x'=r'^2\mathrm{d}r'\cdot\sin\theta'\mathrm{d}\theta'\mathrm{d}\varphi'$,$\boldsymbol{\mathscr{K}}\cdot\boldsymbol{r}'=\mathscr{K}r'\cos\theta'$,$\theta$ 为散射角.

不难看出,Born 近似(一级)实际上是以 $\varphi^{(0)}$来取代精确波函数 φ 求得 $\varphi_s=\varphi_s^{(1)}$,这就要求满足条件 $|\varphi_s^{(1)}|\ll|\varphi^{(0)}|$. 这一条件可通过下述考虑而给出显示表示式. 由 φ_s 所满足的(4.6.22)式有

$$(\nabla^2+k^2)\varphi_s^{(1)}(\boldsymbol{r})=\frac{2\mu}{\hbar^2}U\varphi\cong\frac{2\mu}{\hbar^2}U\varphi^{(0)}=\frac{2\mu}{\hbar^2}Ue^{ikz},\qquad(4.6.43)$$

其中已设入射粒子从 $z=-\infty$ 入射，$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}=kz$. 为简单设势场 $U(\boldsymbol{r})$ 具有一作用半径 a，且满足

$$U(\boldsymbol{r})=\begin{cases}U_0,(r\leqslant a)\\0,(r>a),\end{cases}\tag{4.6.44}$$

令 $\varphi^{(1)}(\boldsymbol{r})=\eta e^{ikz}$，代入(4.6.43)式并略去 $\frac{\partial^2\eta}{\partial z^2}$ 项可得

$$aik\frac{\partial\eta}{\partial z}=\frac{2\mu}{\hbar^2}U,$$

$$\eta=-\frac{i\mu}{\hbar^2k}\int U\mathrm{d}z=-\frac{i\mu}{\hbar^2k}U_0a,\tag{4.6.45}$$

由 $|\varphi^{(1)}|\ll|\varphi^{(0)}|$，要求条件

$$\frac{\mu U_0a}{\hbar^2k}\ll1\quad\text{或}\quad\frac{U_0a}{\hbar^2v}\ll1,\quad v=\frac{\hbar k}{\mu}.\tag{4.6.46}$$

因此，Born 近似使用的条件是 $\frac{U_0a}{\hbar^2v}\ll1$，这一有关参量满足的条件是较为严苛的. 粗略地看要求 $k\gg$，即高能粒子散射情况之下；而此式又可改写为 $\frac{a}{v}\ll\frac{\hbar}{U_0}$，$\frac{a}{v}$ 为粒子通过势场的时间，$\frac{\hbar}{U_0}$ 为势场对入射粒子影响的时间，即势场对入射粒子的影响要小，也就是说散射角小的情况之下. 通常虽不满足 Born 近似条件，但用 Born 近似对散射过程进行数量级分析，也是重要的应用.

作为 Born 近似应用的实例，考虑高速荷电粒子(z_1e)被散射中心 Coulomb 势及屏蔽 Coulomb 势的散射振幅和散射截面.

在 Coulomb 势的情况下，散射中心若为 z_2e 电荷，则散射势为辏力势

$$U(\boldsymbol{r})=U(r)=\frac{z_1z_2e^2}{r}.\tag{4.6.47}$$

在 Born 近似下的散射振幅 f 为

$$f(\theta)=-\frac{2\mu z_1z_2e^2}{\mathscr{K}\hbar^2}\int_0^\infty\sin\mathscr{K}r\mathrm{d}r,\tag{4.6.48}$$

但该积分发散，需限定势的作用范围，即设

$$U(r)=\begin{cases}\dfrac{z_1z_2e^2}{r}, & (r\leqslant a)\\ 0, & (r>a),\end{cases}\tag{4.6.49}$$

则有

$$\begin{aligned}f(\theta)&=-\frac{2\mu z_1z_2e^2}{\mathscr{K}\hbar^2}\int_0^a\sin\mathscr{K}r\mathrm{d}r\\&=\left(-\frac{2\mu z_1z_2e^2}{\mathscr{K}\hbar^2}\right)\left[-\frac{1}{\mathscr{K}}(\cos\mathscr{K}a-1)\right]\\&=\frac{2\mu z_1z_2e^2}{\mathscr{K}^2\hbar^2}(\cos\mathscr{K}a-1),\quad \mathscr{K}=2\kappa\sin\frac{\theta}{2},\end{aligned}\tag{4.6.50}$$

在屏蔽 Coulomb 势的情况下，散射中心为原子所产生 Coulomb 场被核外电子所屏蔽(但仍为中性原子)，设 z 为原子序数，r_0 为原子半径，屏蔽 Coulomb 势为

$$U(r)=-\frac{z_1ze^2}{r}e^{-\frac{r}{r_0}},\tag{4.6.51}$$

在 Born 近似下，

$$\begin{aligned}f(\theta)&=-\left(\frac{2\mu z_1ze^2}{\mathscr{K}\hbar^2}\right)\int_0^\infty e^{-\frac{r}{r_0}}\sin\mathscr{K}r\mathrm{d}r\\&=-\frac{2\mu z_1ze^2}{\hbar^2(\mathscr{K}^2+1/r_0^2)},\end{aligned}\tag{4.6.52}$$

$$\begin{aligned}\sigma(\theta)&=\frac{4\mu^2z_1^2z^2e^4}{\mathscr{K}^2\hbar^4}\left|\int_0^\infty\sin\mathscr{K}r\cdot e^{-\frac{r}{r_0}}\mathrm{d}r\right|^2\\&=\frac{4\mu^2z_1^2z^2e^4}{\hbar^4}\cdot\frac{1}{\left(\mathscr{K}^2+\dfrac{1}{r_0^2}\right)^2},\end{aligned}\tag{4.6.53}$$

设 $\mathscr{K}r_0=2\kappa r_0\sin(\theta/2)\gg1$，略去 $\frac{1}{r_0^2}$ 项；而 $\mathscr{K}r_0=2\frac{\mu v}{\hbar}r_0\sin\frac{\theta}{2}$，则可得

$$f(\theta)=-\frac{2\mu z_1ze^2}{\left(4\mu^2v^2\sin^2\dfrac{\theta}{2}+\dfrac{\hbar^2}{r_0^2}\right)}\cong-\frac{2\mu z_1ze^2}{4\mu^2v^2\sin^2\dfrac{\theta}{2}},\tag{4.6.54}$$

$$\sigma(\theta)\cong\frac{z_1^2z^2e^4}{4\mu^2v^4}\csc^4\frac{\theta}{2}. \tag{4.6.55}$$

此截面就是 Rutherfeld 散射公式. 它实际上是当 $r_0\gg$,$U(r)$相当于裸原子核 ze 对入射粒子 z_1e 的散射,核外电子的屏蔽效应 $\left(e^{-\frac{r}{r_0}}\to1\right)$趋于零.

4.6.3 WKB 近似

WKB 近似是一种准(半)经典近似,即在一定条件下,与量子力学的对应经典近似相应,视为粒子具有准经典轨道,这就要求粒子的散射角 θ 应比准不准角 $\delta\theta$ 大得多,也即满足$\frac{\delta\theta}{\theta}\ll1$. 设势场在力程范围 a 内是平滑函数,且 a 比入射粒子波长大得多,即 $ka\gg1$,以下的讨论表明,当入射粒子能量很高($k\gg$)时,散射主要集中在小角度散射之内. 从经典理论角度来看,当粒子通过势场时其典型的散射角 θ 为

$$\theta\cong\frac{\Delta p}{p}=\frac{\int F\mathrm{d}t}{p}=\frac{\frac{U}{a}\cdot\frac{a}{v}}{p}=\frac{U}{E},$$

而在量子力学中,由坐标与动量测不准关系,势场的作用范围 a 就给予飞过势场的粒子动量以测不准幅度 $\delta p\sim\frac{\hbar}{a}$,从而使散射粒子的散射角也有一测不准角 $\delta\theta$,$\delta\theta\sim\frac{\delta p}{p}=\frac{\hbar}{pa}$,而

$$\frac{\delta\theta}{\theta}\sim\frac{\hbar/pa}{U/pv}=\frac{\hbar v}{Ua},\quad \frac{\delta\theta}{\theta}\ll1\ \Rightarrow\ \frac{\hbar v}{Ua}\ll1\text{ 或 }\frac{Ua}{\hbar v}\gg1. \tag{4.6.56}$$

显然 WKB 近似的条件为$\frac{Ua}{\hbar v}\gg1$,与 Born 近似的条件$\frac{Ua}{\hbar v}\ll1$ 各为一种极端情况.

现在我们来求 WKB 近似下的波函数和散射问题的解. 由 Schrödinger 方程

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})\right\}\varphi(\boldsymbol{r})=E\varphi(\boldsymbol{r}),$$

令 $p(\boldsymbol{r})=\sqrt{2\mu[E-U(\boldsymbol{r})]}$，则有

$$\left\{\nabla^2+\frac{p^2(\boldsymbol{r})}{\hbar^2}\right\}\varphi(\boldsymbol{r})=0. \tag{4.6.57}$$

显然，若 $U(\boldsymbol{r})=0$ 或 $U(\boldsymbol{r})=\text{const}$，上式有平面波解 $\varphi(\boldsymbol{r})=e^{i\frac{\boldsymbol{p}}{\hbar}\cdot\boldsymbol{r}}$，$\boldsymbol{p}$ 为垂直于波前的矢量，该波是直线传播的. 但实际上 $U(\boldsymbol{r})\neq 0$，$\boldsymbol{p}$ 是依赖于空间各处不同的 $U(\boldsymbol{r})$，由于 $U(\boldsymbol{r})$ 在空间各处不同，这相当于光在非均匀媒质中的传播，因此假设方程的形式解为

$$\varphi(\boldsymbol{r})=e^{\frac{i}{\hbar}S(\boldsymbol{r})}, \tag{4.6.58}$$

其中 $S(\boldsymbol{r})$ 称为**程函**，代入 Schrödinger 方程可得

$$i\hbar\nabla^2 S(\boldsymbol{r})-[\nabla S(\boldsymbol{r})]^2+p^2(\boldsymbol{r})=0. \tag{4.6.59}$$

将 $S(\boldsymbol{r})$ 展开为

$$S(\boldsymbol{r})=S_0(\boldsymbol{r})+\hbar S_1(\boldsymbol{r})+\hbar^2 S(\boldsymbol{r})+\cdots \tag{4.6.60}$$

取至 $\hbar$ 的一次项，并为以后表示式的简明，在该项前加 $(-i)$ 因子，即

$$S(\boldsymbol{r})\equiv S_0(\boldsymbol{r})-i\hbar S_1(\boldsymbol{r}) \tag{4.6.61}$$

代入 $\varphi(\boldsymbol{r})$ 可得

$$\varphi(\boldsymbol{r})=e^{\frac{i}{\hbar}S_0(\boldsymbol{r})+S_1(\boldsymbol{r})}=\varphi_0(\boldsymbol{r})+\varphi_1(\boldsymbol{r}) \tag{4.6.62}$$

再代入 Schrödinger 方程可得 $S_0(\boldsymbol{r})$ 及 $S_1(\boldsymbol{r})$ 所满足的方程（按 $\hbar$ 的幂次）

$$i\hbar\nabla^2(S_0-i\hbar S_1)-[\nabla(S_0-i\hbar S_1)]^2+p^2=0, \tag{4.6.63}$$

$$[\nabla S_0(\boldsymbol{r})]^2=p^2(\boldsymbol{r}),(\hbar\text{ 的零次幂}); \tag{4.6.64}$$

$$2\nabla S_0(\boldsymbol{r})\cdot\nabla S_1(\boldsymbol{r})+\nabla^2 S_0(\boldsymbol{r})=0,\quad(\hbar\text{ 的一次幂}); \tag{4.6.65}$$

$\cdots$，

其(4.6.64)式恰同于 Hamilton-Jacobi 方程，它的解为

$$S_0(\boldsymbol{r}) = \int_{(\text{动力学轨道})} p(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{4.6.66}$$

注意到积分沿经典粒子散射轨道进行，则 φ_0 为

$$\varphi_0(\boldsymbol{r}) = e^{\frac{i}{\hbar}S_0(\boldsymbol{r})} = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{(\text{轨道})} p(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\right\}. \tag{4.6.67}$$

代入到(4.6.65)式则可进一步求得 S_1，进而求得 φ_1，当然若将 $S(\boldsymbol{r})$取至 $\hbar$ 高次幂项，原则上可进一步求得 $S_2, S_3, \cdots$，进而求得相应近似波函数 $\varphi_2, \varphi_3, \cdots$. 因此，在 WKB 近似下解 Schrödinger 方程时，其零级近似波函数的波前运动即是经典粒子经势场散射所走的轨道的相应波，进而再作 $\hbar$ 的高次幂修正，只需满足 WKB 近似条件 $\frac{Ua}{\hbar v} \gg 1$ 即可.

为简单现考查一维 WKB 波函数，由于在一维情况下，散射粒子的力学轨道取为 $-\infty \to x$ 的直线，则

$$\varphi_0(x) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{x}[2\mu(E - U(x'))]\right\}^{1/2}\mathrm{d}x', \tag{4.6.68}$$

设 $\frac{U(x)}{E} \ll 1$，可有

$$\begin{aligned}\{2\mu[E - U(x)]\}^{1/2} &\cong (2\mu E)^{1/2}\left[1 - \frac{U(x)}{E}\right] \\ &= (2\mu E)^{1/2} - \frac{U(x)}{v},\end{aligned}$$

因此

$$\varphi(x) = e^{ikx} - \frac{i}{\hbar}\frac{1}{v}\int_{-\infty}^{x} U(x')\mathrm{d}x'. \tag{4.6.69}$$

注意到其中已应用了 WKB 近似条件以及 $\frac{U}{E} \ll 1$ 这一准经典条件(初始条件 $e^{-i\delta_\infty} = \text{const.}$).

通过下述考虑，可以给 $\varphi(\boldsymbol{r}) = e^{\frac{i}{\hbar}S_0(\boldsymbol{r}) + S_1(\boldsymbol{r})}$ 一个经典类比. 由于

$$\nabla[(\nabla S_0)e^{2S_1}] = e^{2S_1}(\nabla^2 S_0 + 2\nabla S_0 \cdot \nabla S_1) = 0, \tag{4.6.70}$$

其中应用了 $\hbar$ 一次幂的 S_1 方程(4.6.65)式.注意到

$$|\varphi(\boldsymbol{r})|^2 = |e^{\frac{i}{\hbar}S_0(\boldsymbol{r})+S_1(\boldsymbol{r})}|^2 = e^{2S_1(\boldsymbol{r})}, \tag{4.6.71}$$

因此有

$$\nabla[\boldsymbol{p}(\boldsymbol{r})|\varphi(\boldsymbol{r})|^2] = 0. \tag{4.6.72}$$

它与经典流体力学中连续性方程 $\nabla(v\rho)=0$ 类似,其中 v 为速度场,ρ 为流体在各点的密度,因而可将 $\boldsymbol{p}(\boldsymbol{r})$视为速度场,$|\varphi(\boldsymbol{r})|^2$ 则为粒子在各点的密度.

* 4.6.4 Glauber 近似

近二十余年来,累积了大量有关高能粒子与各种原子核靶的散射实验,这些实验的特点是散射集中在小角度且有尖锐的朝前峰和清晰的明暗花纹.Glauber 基于高能粒子与原子核散射的特点,提出处理高能小角度散射的近似方法,忽略朝后散射部分,简便导出散射振幅.

Glauber 近似所要求的条件是两个:① $\kappa a \gg 1$,即势场的作用范围 $a \gg \frac{1}{\kappa}\left(\text{入射粒子的波长 } \lambda=\frac{1}{\kappa}\right)$,它表示 $U(\boldsymbol{r})$随入射粒子波长的变化平缓,一般势场不是畸变性的,在粒子的每一波长范围内势场变化缓慢.② $\frac{U}{E} \ll 1$,由于$\frac{U}{E}$是经典近似的散射角,表明是小角散射.实际上,粒子在势场中受到强度为 U 的作用,使原入射波附加一个散射波,此附加波动的周期为$\frac{\hbar}{U}$,它乘以粒子速度(波群速)即是附加波波长$\frac{\hbar}{U}\cdot v$,设此附加波的波长比入射波波长大得多,即$\frac{\hbar}{U}v \gg \frac{1}{\kappa}$,可得$\frac{U}{E} \ll 1$.这意味着对于势场 U 的力程要求远大于入射粒子的波长,势场 U 的强度要求远小于入射粒子的能量.

我们知道,在高能条件$\frac{U}{E} \ll 1$ 及 $\kappa a \gg 1$ 下,采用 Born 近似和 WKB 近似,对重要参量$\frac{Ua}{\hbar v}$有强要求,仅在两种极端情况下即$\frac{Ua}{\hbar v}$

$\ll 1$ 对应于 Born 近似，$\frac{Ua}{\hbar v}\gg 1$ 对应于 WKB 近似，才能得到与 Glauber 近似同样准确的结果. 但 Glauber 近似对参量$\frac{Ua}{\hbar v}$没有要求，它可以解决任意值$\frac{Ua}{\hbar v}$的散射问题，且能得到较为准确的结果，这恰是 Glauber 近似的优越性.

从无穷远处以波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的平面波入射的粒子，进入势场 $U(\boldsymbol{r})$ 中，其 Green 方程散射解的积分形式为

$$\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}-\frac{2\mu}{4\pi\hbar^2}\int\frac{e^{i\kappa|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}U(\boldsymbol{r}')\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3x' \tag{4.6.73}$$

设 $\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\rho(\boldsymbol{r})$ 且代入上式可得

$$\rho(\boldsymbol{r})=1-\frac{2\mu}{4\pi\hbar^2}\int\frac{e^{i\kappa|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|-i\kappa(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}U(\boldsymbol{r}')\rho(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3x', \tag{4.6.74}$$

为化简 $\rho(\boldsymbol{r})$，设 $\boldsymbol{r}''=\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'$，可有

$$\rho(\boldsymbol{r})=1-\frac{2\mu}{4\pi\hbar^2}\int\frac{e^{i\kappa r''-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}''}}{r''}U(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')\rho(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')\mathrm{d}^3x'', \tag{4.6.75}$$

取 $\boldsymbol{k}$ 方向为极轴方向，则 $\xi=\cos(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}'')$，且 $\mathrm{d}^3x''=r''^2\mathrm{d}r''\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\varphi$，

$$\begin{aligned}\rho(\boldsymbol{r})&=1-\frac{2\mu}{4\pi\hbar^2}\int\frac{r''^2e^{i\kappa r''(1-\xi)}}{r''}U(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')\rho(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')\mathrm{d}r''\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\varphi\\&=1+\frac{1}{i2\pi\hbar v}\int\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}r''\int_{-1}^{1}U(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')\rho(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')d(e^{i\kappa r''(1-\xi)}).\end{aligned} \tag{4.6.76}$$

设 $U\rho$ 仅在距离 d 内变化，$d\gg\frac{1}{\kappa}$，也即 $\kappa d\gg 1$，利用分部积分可得

$$\rho(\boldsymbol{r})=$$

$$1+\frac{1}{i2\pi\hbar v}\int\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}r''\left[e^{i\kappa r''(1-\xi)}U(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')\rho(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')\right]\Big|_{\xi=-1}^{\xi=1}+0\left(\frac{1}{\kappa d}\right). \tag{4.6.77}$$

这里最后的 $0\left(\frac{1}{\kappa d}\right)$ 项远小于前面两项可略去，而且当 $\xi=-1$ 时第二项积分中有一来自 $\kappa d\gg 1$ 的 $e^{2i\kappa r''}$ 快速振荡因子，其相应积分很小也可忽略，于是最后可有

$$\rho(\boldsymbol{r}) = 1 + \frac{1}{i2\pi\hbar v}\int \mathrm{d}\varphi \mathrm{d}r''[U(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')\rho(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')]_{(\boldsymbol{r}''\parallel\boldsymbol{k})}. \tag{4.6.78}$$

由于 $\boldsymbol{r}''\parallel\boldsymbol{k}$，$U\rho$ 与 φ 无关，则

$$\rho(\boldsymbol{r}) = 1 - \frac{i}{\hbar v}\int_0^{\infty} \mathrm{d}r''[U(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')\rho(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')]_{(\boldsymbol{r}''\parallel\boldsymbol{k})}. \tag{4.6.79}$$

注意到当 $\boldsymbol{r}''\parallel\boldsymbol{k}$ 时，$\mathrm{d}r''=\mathrm{d}z''$，$(z''=0\to\infty)$；$r''=z''$，$(r''=0\to\infty)$；$\boldsymbol{r}''=\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'$，$(z''=z-z'$，$y'=y$，$x'=x)$；$z'=-\infty\to z$. 因此

$$\rho(\boldsymbol{r}) = 1 + \frac{1}{i\hbar v}\int_{-\infty}^{z} U(x,y,z')\rho(x,y,z')\mathrm{d}z', \tag{4.6.80}$$

$$\rho(x,y,z) \cong \exp\left\{-\frac{i}{\hbar v}\int_{-\infty}^{z} U(x,y,z')\mathrm{d}z'\right\}, \tag{4.6.81}$$

$$\varphi(x,y,z) \cong e^{ikz\ \frac{i}{\hbar v}\int_{-\infty}^{z} U(x,y,z')\mathrm{d}z'}, \tag{4.6.82}$$

而散射振幅 f 为

$$f(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}) = -\frac{2\mu}{4\pi\hbar^2}\int e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}} U(\boldsymbol{r}) e^{-\frac{i}{\hbar v}\int_{-\infty}^{z} U(x,y,z')\mathrm{d}z'}\mathrm{d}^3x. \tag{4.6.83}$$

将 $\boldsymbol{r}$ 分成垂直于 $\boldsymbol{k}$ 的矢量 $\boldsymbol{b}$ 和平行于 $\boldsymbol{k}$ 的矢量 $z\hat{\boldsymbol{k}}_0$，其中 $\hat{\boldsymbol{k}}_0$ 为 $\boldsymbol{k}$ 方向单位矢量，则 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{b}+z\hat{\boldsymbol{k}}_0$，且

$$\begin{aligned} f(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}) = &-\frac{2\mu}{4\pi\hbar^2}\int e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot(\boldsymbol{b}+z\hat{\boldsymbol{k}}_0)}\mathrm{d}^{(2)}b \\ &\cdot\left(-\frac{\hbar v}{i}\right)\mathrm{d}\left[e^{\ \frac{i}{\hbar v}\int_{-\infty}^{z} U(\boldsymbol{b}+z\hat{\boldsymbol{k}}_0)\mathrm{d}z'}\right]. \end{aligned} \tag{4.6.84}$$

其中应用了 $\mathrm{d}^3x=\mathrm{d}^{(2)}b\mathrm{d}z$. 对指数函数 $e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot(\boldsymbol{b}+z\hat{\boldsymbol{k}}_0)}$，由于我们所考

虑的是高能小角度散射，因而$(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')$近乎与$\boldsymbol{b}$平行，且近乎与$z\hat{\kappa}_0$垂直，即有

$$e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot z\boldsymbol{\kappa}_0}\cong 1+i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot z\hat{\boldsymbol{k}}_0$$
$$=1+i\kappa z(1-\cos\theta)\cong 1+i\kappa z\theta^2\cong 1,$$

从而可有

$$f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')=-\frac{2\mu}{4\pi\hbar^2}\int e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{b}}d^{(2)}\boldsymbol{b}\cdot\left(-\frac{\hbar v}{i}\right)d\left[e^{-\frac{i}{\hbar v}\int_{-\infty}^{z}U(\boldsymbol{b}+z\hat{\boldsymbol{k}}_0)dz'}\right]$$
$$=\frac{\kappa}{2\pi i}\int e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{b}}[e^{i\chi(\boldsymbol{b})}-1]\mathrm{d}^{(2)}\boldsymbol{b}. \qquad (4.6.85)$$

其中被称为相移函数的$\chi(\boldsymbol{b})$为

$$\chi(\boldsymbol{b})=-\frac{1}{\hbar v}\int_{-\infty}^{\infty}U(\boldsymbol{b}+z'\hat{\boldsymbol{k}}_0)\mathrm{d}z'. \qquad (4.6.86)$$

当相互作用U具有轴对称性时，$\chi(\boldsymbol{b})=\chi(b)$即不依赖于$b$平面上的极角，且$\mathrm{d}^{(2)}\boldsymbol{b}=b\mathrm{d}b\mathrm{d}\varphi$，$\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'\sim\kappa\theta$，$(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{b}\cong\kappa\theta b\cos\varphi$，则有

$$f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')=\frac{\kappa}{2\pi i}\int_0^{\infty}[e^{i\chi(b)}-1]b\mathrm{d}b\int_0^{2\pi}e^{i\kappa\theta b\cos\varphi}\mathrm{d}\varphi \qquad (4.6.87)$$

若令

$$J_0(\zeta)=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}e^{i\zeta\cos\varphi}\mathrm{d}\varphi, \qquad (4.6.88)$$

则有

$$f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')=\frac{\kappa}{i}\int_0^{\infty}J_0(\kappa b\theta)[e^{i\chi(b)}-1]b\mathrm{d}b. \qquad (4.6.89)$$

(4.6.85)式和(4.6.89)式就是三维Glauber近似理论所得出的散射振幅，只要相互作用势场U给定，则可求得$\chi(\boldsymbol{b})$或$\chi(b)$，进而求得散射振幅和散射截面.而

$$\sigma=|f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')|^2$$
$$=\left(\frac{\kappa}{2\pi}\right)^2\int e^{i((\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot(\boldsymbol{b}-\boldsymbol{b}')}[e^{i\chi(\boldsymbol{b})}-1]$$
$$\cdot[e^{-i\chi^*(\boldsymbol{b}')}-1]\mathrm{d}^{(2)}\boldsymbol{b}\mathrm{d}^{(2)}\boldsymbol{b}', \qquad (4.6.90)$$

$$\sigma_{\sum}=\int\sigma\mathrm{d}\Omega=\int|f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')|^2d\Omega_{k'}. \qquad (4.6.91)$$

注意到 $d\Omega_{k'}$ 积分相当于对 $\boldsymbol{k}$ 矢量在 $|\boldsymbol{k}'|=|\boldsymbol{k}|$ 的球面上积分，球面积分元为 $\mathrm{d}^{(2)}\kappa'$，则 $d\Omega_{k'}=\dfrac{\mathrm{d}^{(2)}\boldsymbol{k}'}{\kappa^2}$，而 $\dfrac{1}{(2\pi)^2}\int e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot(\boldsymbol{b}-\boldsymbol{b}')}\mathrm{d}^{(2)}\boldsymbol{k}'=\delta(\boldsymbol{b}-\boldsymbol{b}')$，从而可得

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{总}}&=\int[e^{i\chi(\boldsymbol{b})}-1][e^{-i\chi^*(\boldsymbol{b}')}-1]\delta(\boldsymbol{b}-\boldsymbol{b}')\mathrm{d}^{(2)}\boldsymbol{b}\mathrm{d}^{(2)}\boldsymbol{b}'\\&=\int|e^{i\chi(\boldsymbol{b})}-1|^2\mathrm{d}^{(2)}\boldsymbol{b}=2\int[1-\mathrm{Re}e^{i\chi(\boldsymbol{b})}]\mathrm{d}^{(2)}\boldsymbol{b},\end{aligned}\tag{4.6.92}$$

其中利用了 $|e^{i\chi(\boldsymbol{b})}-1|^2=2[1-\mathrm{Re}e^{i\chi(\boldsymbol{b})}]$.

从 Glauber 近似所求得的 $f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$ 的迭代表示式容易看出，它包含着一次、二次、……直到无穷次散射，但无论哪一次散射，每次受到势场的作用时，仅只有与入射方向平行的且“碰撞参数”不变的路途中的那些点的作用才有贡献，而其它点没有贡献. 这就是说 Glauber 近似略去了积分方程中所有大角度的区域，因而只有当入射粒子能量高时其近似性好. Born 近似则是在积分方程中把高次散射略去，只考虑一次散射的贡献，而此一次散射是与势场内所有的点都发生作用，势场没有点不予 Born 振幅有贡献. 显然，当 $\dfrac{Ua}{\hbar v}=\dfrac{U\Delta z}{\hbar v}\ll 1$，即 $\chi(\boldsymbol{b})\ll 1$ 时，Glauler 近似就变为 Born 近似. 至于 Glauber 近似与 WKB 近似的关系，当 $\dfrac{Ua}{\hbar v}\ll 1$ 时 Glauber 近似变为 WKB 近似的结果，不同之处在于 Glauber 近似的波没有波前行进的方向或准经典的轨道，而 WKB 近似取准经典轨道. 由此我们可以看出 Glauber 近似理论优越之处.

4.6.5 分波法

现我们在坐标表象下考虑另一种求散射振幅和截面的方法，它对辏力势场中低能弹性散射适用. 在辏力势 $V(r)$ 情况下，Schrödinger 方程为

$$(\nabla^2+\kappa^2)\varphi=V(r)\varphi,\tag{4.6.93}$$

由于轨道角动量守恒，φ 可按角动量分波展开

$$\varphi(\boldsymbol{r}) = \sum_{l,m} \mathrm{R}_l(r) Y_{lm}(\theta,\varphi), \tag{4.6.94}$$

但在相对于 z 轴对称并取 z 为极轴的散射中，$\varphi(\boldsymbol{r})=\varphi(r,\theta)$ 及 $f(\theta,\varphi)=f(\theta)$，与 φ 无关，则必有 $m=0$，即

$$\varphi(r,\theta) = \sum_{l} \mathrm{R}_l(r) P_l(\cos\theta), \tag{4.6.95}$$

其中 $P_l(\cos\theta)$ 为 Legendre 多项式. 展开式中每一项 R_lP_l 为第 l 个球面分波，每一分波都是方程的解，通常将对应 $l=0,1,2\cdots$ 的分波分别称为 $s,p,d,\cdots$ 分波. 由于整个态可展开为各分波迭加，可把散射振幅也表示为各分波散射振幅的迭加. 代 $\varphi(r,\theta)$ 到原方程 (4.6.93)式，可得

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{dR}_l(r)}{\mathrm{d}r}\right)+\left[\kappa^2 - V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l(r) = 0, \tag{4.6.96}$$

令 $R_l(r)=\dfrac{u_l(r)}{r}$，则 $u_l(r)$ 满足方程

$$\frac{\mathrm{d}^2u_l(r)}{\mathrm{d}r^2} + \left[\kappa^2 - V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]u_l(r) = 0. \tag{4.6.97}$$

对散射问题，在 $r\to\infty$ 时的渐近行为是

$$\varphi(r,\theta) \xrightarrow[r\to\infty]{} e^{ik\cdot r} + f(\theta)\frac{e^{i\kappa r}}{r},$$

由 $V(r)\xrightarrow[r\to\infty]{}0$，则在 $r\to\infty$ 时 $u_l(r)$ 的渐近行为满足

$$\frac{\mathrm{d}^2u_l(r)}{\mathrm{d}r^2} + \kappa^2u_l(r) = 0, \quad (r\to\infty) \tag{4.6.98}$$

$$u_l(r) = A_l'\sin(\kappa r + \delta_l'), \quad (r\to\infty), \tag{4.6.99}$$

从而可有

$$R_l(r) = \frac{A_l'}{r}\sin(\kappa r+\delta_l') = \frac{A_l'}{r}\cdot\frac{1}{2i}\left[e^{i(\kappa r+\delta_l')} - e^{-i(\kappa r+\delta_l')}\right], \quad (r\to\infty), \tag{4.6.100}$$

取 $A_l=\kappa A_l'$，$\delta_l'=-\frac{l}{2}\pi+\delta l$，则

$$R_l(r)=\frac{A_l}{2i\kappa r}\left[e^{i\left(\kappa r-\frac{l}{2}\pi+\delta_l\right)}-e^{-i\left(\kappa r-\frac{l}{2}\pi+\delta_l\right)}\right],(r\to\infty),\quad(4.6.101)$$

$$\varphi(r,\theta)=\sum_{l=0}\frac{A_l}{2i\kappa r}\left[e^{i\left(\kappa r-\frac{l}{2}\pi+\delta_l\right)}-e^{-i\left(\kappa r-\frac{l}{2}\pi+\delta_l\right)}\right]P_l(\cos\theta),(r\to\infty)$$

$$=e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}+f(\theta)\frac{e^{i\kappa r}}{r},(r\to\infty).$$

(4.6.102)

由于

$$e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}=e^{i\kappa r\cos\theta}=\sum_{l=0}(2l+1)e^{i\frac{l}{2}\pi}\sqrt{\frac{\pi}{2\kappa r}}J_{l+\frac{1}{2}}(\kappa r)P_l(\cos\theta),$$

(4.6.103)

其中 $J_{l+\frac{1}{2}}(\kappa r)$ 为 Bessel 函数，其渐近行为是

$$J_{l+\frac{1}{2}}(\kappa r)\xrightarrow[r\to\infty]{}\sqrt{\frac{\pi}{2\kappa r}}\sin\left(\kappa r-\frac{l}{2}\pi\right),\quad(4.6.104)$$

而将 $f(\theta)$ 也展成 $P_l(\cos\theta)$ 的迭加

$$f(\theta)=\sum_{l=0}\frac{f_l}{2i\kappa}P_l(\cos\theta),\quad(4.6.105)$$

则有

$$\varphi(r,\theta)=\sum_{l=0}\left\{(2l+1)e^{i\frac{\pi}{2}l}\left[\frac{e^{i\left(\kappa r-\frac{l}{2}\pi\right)}}{2i\kappa r}-\frac{e^{-i\left(\kappa r-\frac{l}{2}\pi\right)}}{2i\kappa r}+\frac{f_l e^{i\kappa r}}{2i\kappa r}\right]\right\}$$
$$\cdot P_l(\cos\theta),\quad(r\to\infty)\quad(4.6.106)$$

比较(4.6.102)式与(4.6.106)式可得

$$A_l e^{-i\delta_l}=(2l+1)e^{i\frac{l}{2}\pi};\quad A_l e^{-i\frac{l}{2}+i\delta_l}=(2l+1)f_l,$$
$$f_l=(2l+1)(e^{2i\delta_l}-1).\quad(4.6.107)$$

从而

$$f(\theta)=\sum_{l=0}\frac{f_l}{2i\kappa}P_l(\cos\theta)$$

$$= \sum_{l=0} \frac{(2l+1)}{2i\kappa}(e^{2i\delta_l} - 1)P_l(\cos\theta), \qquad (4.6.108)$$

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 = \left| \sum_{l=0} \frac{f_l}{2i\kappa} P_l(\cos\theta) \right|^2$$

$$= \frac{1}{4\kappa^2} \left| \sum_{l=0} (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1)P_l(\cos\theta) \right|^2 \qquad (4.6.109)$$

由于

$$\int P_l(\cos\theta)P_{l'}(\cos\theta)\sin\theta \mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi = \frac{4\pi}{2l+1}\delta_{ll'},$$

$$|e^{2i\delta_l} - 1|^2 = 4\sin^2\delta_l,$$

则有

$$\sigma_\Sigma = \int \sigma(\theta)\mathrm{d}\Omega = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sigma(\theta)\sin\theta \mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

$$= \frac{4\pi}{\kappa^2} \sum_{l=1} (2l+1)\sin^2\delta_l = \sum_{l=1} \sigma_{\Sigma l}, \qquad (4.6.110)$$

$$\sigma_{\Sigma l} = \frac{4\pi}{\kappa^2}(2l+1)\sin^2\delta_l. \qquad (4.6.111)$$

$\sigma_{\Sigma l}$称为第 l 分波散射截面，式中 δ_l 称为**第 l 分波的相移**，这是由于入射波的位相为$(\kappa r - \frac{l}{2}\pi)$，散射波的位相为$(\kappa r - \frac{l}{2}\pi + \delta_l)$，$\delta_l$ 为散射后对 l 分波所引起的相移，其数值可由求解 $u_l(r)$或 $R_l(r)$方程而得到，因此，求散射截面的问题就归结为求各 l 分波相移的问题，从而称之为**分波法**.

分波法从原则上讲是处理散射问题的普遍方法，但要求许多个 δ_l 以至无穷多个 δ_l，这是很难实现的. 当 φ 或 f 的 l 分波展开级数收敛很快时，则只需计算 δ_0, δ_1，等前几个 l 分波的相移就可得出较为准确的结果，这时应用分波法才较为简单. 而该级数收敛快的条件是 $E = \frac{\hbar^2\kappa^2}{2\mu}$或 $\hbar\kappa \ll$，这不难由下述简单考虑中看出：设势场作用范围为 a，只有当 $r \leqslant a$ 时入射粒子才受到势场散射，但轨道

角动量 $L=pr\cong l\hbar$，则 $r\cong\frac{l\hbar}{p}\leqslant a$；而 $p=\hbar\kappa$，则 $l\hbar\leqslant\hbar\kappa a$，或 $l\leqslant\kappa a$. 在低能条件下 $\kappa a\ll 1$，显然只需考虑 $l=0$ 的 S 分波的贡献即可得较为准确的结果. 因此分波法适用于辖力场低能散射. 不难看出，$R_l(r)$ 方程(4.6.96)中的 $\frac{l(l+1)}{r^2}$ 项相当于附加的一个离心势，对 l 较小的分波，散射势 $V(r)$ 的作用较大，可通过严格求解径向方程而求出相移，还可用数值方法来求得相移；但对 l 较大的分波，离心势会将散射波峰推向 $V(r)$ 作用范围之外，势场影响是较小的贡献，可使用其它近似方法更为方便，如 Born 近似.

分波法与 Glauber 近似的关系是容易求得的. 由于在 Glauber 近似中的 b 具有对应准经典碰撞参量的含义. 则入射粒子的角动昨 $L\sim\hbar\kappa b\sim\sqrt{l(l+1)}\,\hbar$，即 $b\kappa\sim\sqrt{l(l+1)}$，当 l 很大可有 $\sqrt{l(l+1)}=\sqrt{l^2(1+\frac{1}{l})}\cong l+\frac{1}{2}$，则

$$b\kappa\sim l+\frac{1}{2};\qquad \int\kappa\mathrm{d}b\sim\sum_l, \tag{4.6.112}$$

Glauber 近似的截面为

$$\begin{aligned}\sigma_\Sigma&=\int|e^{i\chi(b)}-1|^2\mathrm{d}^{(2)}\boldsymbol{b}=2\pi\int|e^{i\chi(b)}-1|^2b\mathrm{d}b\\&=\frac{\pi}{\kappa^2}\int 2\kappa b|e^{i\chi(b)}-1|^2\kappa\mathrm{d}b\\&=\frac{\pi}{\kappa^2}\sum_l(2l+1)\left|e^{i\chi\left(\frac{l+\frac{1}{2}}{\kappa}\right)}-1\right|^2,\end{aligned} \tag{4.6.113}$$

分波法的截面为

$$\sigma_\Sigma=\frac{4\pi}{\kappa^2}\sum_l(2l+1)\sin^2\delta_l=\frac{\pi}{\kappa^2}\sum_l(2l+1)|e^{2i\delta_l}-1|^2, \tag{4.6.114}$$

比较可得

$$\chi\left(\frac{l+\frac{1}{2}}{\kappa}\right)\sim 2\delta_l, \tag{4.6.115}$$

即 Glauber 近似振幅或截面中任何一个 $x(b)$，对应于分波法中的 l 那个角动量相移的 2 倍.

注意到由于 $P_l(1)=1(\cos\theta=1,\theta=0)$，在 $f(\theta)$ 中取其虚部 $I_m f(0)=\frac{1}{\kappa}\sum_l(2l+1)\sin^2\delta_l$，则有

$$\sigma_\Sigma=\frac{4\pi}{\kappa}I_m f(0) \tag{4.6.116}$$

即截面为向前($\theta=0$)散射振幅的虚部，这一结果称为**光学定理**. 还可一般地证明，光学定理的普遍表示式为

$$\sigma_\Sigma=\frac{4\pi}{\kappa}I_m f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}), \tag{4.6.133}$$

现在就来证明这一结果.

设散射势场是 Hermite 的，即 $U(\boldsymbol{r})=U^*(\boldsymbol{r})$，而 φ_k 与 $\varphi_{k'}^*$ 所满足的方程为

$$(\nabla^2+\kappa^2)\varphi_k(\boldsymbol{r})=\frac{2\mu}{\hbar^2}U(\boldsymbol{r})\varphi_k(\boldsymbol{r}); \tag{4.6.118}$$

$$(\nabla^2+\kappa^2)\varphi_{k'}^*(\boldsymbol{r})=\frac{2\mu}{\hbar^2}U^*(\boldsymbol{r})\varphi_{k'}^*(\boldsymbol{r}), \tag{4.6.119}$$

将(4.6.118)式左乘以 $\varphi_{k'}^*$，(4.6.119)式左乘以 φ_k，两式合并可得

$$\varphi_{k'}^*(\boldsymbol{r})\nabla^2\varphi_k(\boldsymbol{r})-\varphi_k(\boldsymbol{r})\nabla^2\varphi_{k'}^*(\boldsymbol{r})=0, \tag{4.6.120}$$

对整个空间积分

$$\int[\varphi_{k'}^*\nabla^2\varphi_k-\varphi_k\nabla^2\varphi_{k'}^*]\mathrm{d}^3x=0,$$

再利用 Green 定理可有

$$\int[\varphi_{k'}^*\frac{\partial}{\partial r}\varphi_k-\varphi_k\frac{\partial}{\partial r}\varphi_{k'}^*]\mathrm{d}s=0,$$

设积分球面足够大，并使用 φ 的渐近形式

$$\int\Big\{\Big[e^{-i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}}+f^*(\boldsymbol{k}_r,\boldsymbol{k}')\frac{e^{-i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}}}{r}\Big]\frac{\partial}{\partial r}\Big[e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}+f(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})\frac{e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}}{r}\Big]$$
$$-\Big[e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}+f(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})\frac{e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}}{r}\Big]\frac{\partial}{\partial r}\Big[e^{-i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}}+f^*(\boldsymbol{k}_r,\boldsymbol{k}')\frac{e^{-i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}}}{r}\Big]\Big\}\mathrm{d}s=0. \tag{4.6.121}$$

可按 f 的零次、一次、二次幂次作展开，略去 $\frac{1}{r^2}$ 以上项，并令 $\xi=\cos\theta$，可得

$$\iint\left[e^{-ik'\cdot r}\frac{\partial}{\partial r}e^{ik\cdot r}-e^{ik\cdot r}\frac{\partial}{\partial r}e^{-ik'\cdot r}\right]\mathrm{d}s=0; \tag{4.6.122}$$

$$f^*(\boldsymbol{k}_r,\boldsymbol{k}')\int\left\{\frac{e^{-ik'\cdot r}}{r}\frac{\partial}{\partial r}(e^{ik\cdot r})-e^{ik\cdot r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{e^{-ik'\cdot r}}{r}\right)\right\}\mathrm{d}s$$

$$-f(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})\int\left\{-e^{ik'\cdot r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{e^{ik\cdot r}}{r}\right)+\frac{e^{ik\cdot r}}{r}\frac{\partial}{\partial r}(e^{-ik'\cdot r})\right\}\mathrm{d}s$$

$$=4\pi[f^*(\boldsymbol{k}_r,\boldsymbol{k}')-f(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})]; \tag{4.6.123}$$

$$f^*(\boldsymbol{k}_r,\boldsymbol{k}')f(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})\iint\left[\frac{e^{-ik'\cdot r}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{e^{ik\cdot r}}{r}\right)-\frac{e^{ik\cdot r}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{e^{-ik\cdot r}}{r}\right)\right]\mathrm{d}s$$

$$=\int f^*(\boldsymbol{k}_r,\boldsymbol{k}')-f(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})2i\kappa\mathrm{d}\Omega, \tag{4.6.124}$$

从而可得

$$\frac{1}{2i}[f(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})-f^*(\boldsymbol{k}_r,\boldsymbol{k}')]=\frac{\kappa}{4\pi}\int f^*(\boldsymbol{k}_r,\boldsymbol{k}')f(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})\mathrm{d}\Omega \tag{4.6.125}$$

对 $\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}$ 的情况

$$I_mf(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})=\frac{\kappa}{4\pi}\int|f(\boldsymbol{k}'_r,\boldsymbol{k})|^2\mathrm{d}\Omega=\frac{\kappa}{4\pi}\sigma_s. \tag{4.6.126}$$

容易看出，光学定理与粒子流守恒都是从(4.6.109)式出发而得到的，两者等价，即向前散射振幅的虚部正比于总截面是粒子流密度守恒的结果.

我们知道，为了描述具有吸收的过程，常使用复势场即光学势

$$U(r)=\mathrm{Re}U(r)+iI_mU(r), \tag{4.6.127}$$

这时 Hamilton 算符不再是 Hermite 的，几率流守恒和光学定理不再成立，具有

$$\varphi_k^*\nabla^2\varphi_k-\varphi_k\nabla^2\varphi_k^*=\frac{4\mu}{\hbar^2}[I_mU(r)]\varphi_k^*\varphi_k,$$

$$\frac{1}{2i}[f(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})-f^*(\boldsymbol{k}_r,\boldsymbol{k}')]$$

$$= \frac{\kappa}{4\pi}\int f^*(\boldsymbol{k}_r,\boldsymbol{k}')f(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})\mathrm{d}\Omega - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int[I_mU(\boldsymbol{r})]\varphi_k^*\varphi_k\mathrm{d}^3x,$$

当 $\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}$ 时可得

$$\int\nabla\cdot\boldsymbol{j}\mathrm{d}^3x = \frac{2}{\hbar}\int[I_mU(\boldsymbol{r})]|\varphi_k(\boldsymbol{r})|^2\mathrm{d}^3x, \tag{4.6.128}$$

$$I_mf(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}) = \frac{\kappa}{4\pi}\sigma_\Sigma - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int[I_mU(\boldsymbol{r})]|\varphi_k(\boldsymbol{r})|^2\mathrm{d}^3x, \tag{4.6.129}$$

这就表明，通过封闭面的流密度正比于势的虚部与粒子本身的密度.

若 $I_mU(\boldsymbol{r})<0$，表示流密度在减少，粒子流中有吸收部分，由于入射束密度是单位密度而入射流量为 $v=\frac{\hbar\kappa}{\mu}$，凡是减少的流量全被吸收，当用 σ_{abs} 表示吸收截面，则总吸收几率为流量的减少，即有

$$v\sigma_{abs} = -\int\nabla\cdot\boldsymbol{j}\mathrm{d}^3x = -\frac{2}{\hbar}\int[I_mU(\boldsymbol{r})]|\varphi_k(\boldsymbol{r})|^2\mathrm{d}^3x, \tag{4.6.130}$$

代入到(4.6.145)式可得

$$\begin{aligned} I_mf(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}) &= \frac{\kappa}{4\pi}\sigma_{\mathrm{scatt}} + \frac{\mu v}{4\pi\hbar}\sigma_{abs}, \quad \sigma_{\mathrm{scatt}}\equiv\sigma_\Sigma, \\ &= \frac{\kappa}{4\pi}(\sigma_{\mathrm{scatt}}+\sigma_{abs}) = \frac{\kappa}{4\pi}\sigma_{\mathrm{tot}}, \end{aligned} \tag{4.6.131}$$

其中 $\sigma_{\mathrm{scatt}}\equiv\sigma_\Sigma$ 为全散射截面，σ_{abs} 为全吸收截面，σ_{tot} 为两项之和的全总截面，这一结果又称为广义的“光学定理”.

4.6.6 散射过程和量子跃迁

若从动量表象考查散射过程，则可认为是从 $\boldsymbol{p}_0$ 初态经散射势场 $U(\boldsymbol{r})$ 的微扰作用跃迁到末态 $\boldsymbol{p}$ 的过程，它不能指明粒子处于何处. 对弹性散射 $|\boldsymbol{p}_0|=|\boldsymbol{p}|$，动量大小不变方向改变；对非弹性散射

$|\boldsymbol{p}_0|\neq|\boldsymbol{p}|$，动量大小和方向都改变. 现由含时微扰来求从初态 $\boldsymbol{p}_0$ 跃迁到末态 $\boldsymbol{p}$ 的几率，决定散射截面.

由非定态 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)=\hat{H}\psi=\{\hat{H}_0+\hat{H}'(\boldsymbol{r})\}\psi$$

$$=\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})\right\}\psi(\boldsymbol{r},t),$$

取箱归一化动量本征态 $\varphi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})$ 为 $\hat{H}_0=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$ 的本征函数，它表示在体积 L^3 中有一个粒子

$$\varphi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})=L^{-3/2}e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{4.6.132}$$

微扰 $\hat{H}'(\boldsymbol{r})=U(\boldsymbol{r})$ 使粒子由 $\varphi_{\boldsymbol{p}_0}$ 初态（$\boldsymbol{p}_0=\hbar\boldsymbol{K}_0$）跃迁到 $\varphi_{\boldsymbol{p}}$ 末态（$\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{K}$）的跃迁几率为

$$W_{\boldsymbol{p}_0\to\boldsymbol{p}}=\frac{2\pi}{\hbar}|H'_{\boldsymbol{p}_0\boldsymbol{p}}|^2\rho(E)=\frac{2\pi}{\hbar}|\langle\boldsymbol{p}|U(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{p}_0\rangle|^2\rho(E), \tag{4.6.133}$$

注意到对弹性散射 $|\boldsymbol{p}_0|=|\boldsymbol{p}|$，$|\boldsymbol{K}_0|=|\boldsymbol{K}|=\kappa$，并令 $\mathscr{K}=\boldsymbol{K}_0-\boldsymbol{K}$，$\mathscr{K}=2K\sin\frac{\theta}{2}$ 为动量转移；入射粒子流密度 $N=v_0L^{-3}=\frac{\hbar\kappa}{\mu}L^{-3}$，而动量大小为 κ，方向在立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 内的态密度 $\rho(E)$ 为

$$\rho(E)=\left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3\mu\hbar\kappa\mathrm{d}\Omega. \tag{4.6.134}$$

而由

$$\mathrm{d}N=\sigma(\theta,\varphi)N\mathrm{d}\Omega=\sigma(\theta,\varphi)\frac{\hbar\kappa}{\mu}L^{-3}\mathrm{d}\Omega$$

$$=W_{\boldsymbol{p}_0\to\boldsymbol{p}}=\frac{2\pi}{\hbar}|\langle\boldsymbol{p}|U(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{p}_0\rangle|^2\left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3\mu\hbar\kappa\mathrm{d}\Omega,$$

$$\sigma(\theta,\varphi)=\frac{\mu^2L^6}{4\pi^2\hbar^4}|\langle\boldsymbol{p}|U(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{p}_0\rangle|^2$$

$$=\frac{\mu^2}{4\pi^2}\left|\int e^{i\mathscr{K}\cdot\boldsymbol{r}}\right|U(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3x|^3, \tag{4.6.135}$$

其中应用了

$$|\langle \boldsymbol{p}|U(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{p}_0\rangle|^2=\int\varphi_{\boldsymbol{p}}^{*}U\varphi_{\boldsymbol{p}_0}\mathrm{d}^3x=\frac{1}{L^3}\int e^{i(\boldsymbol{K}_0-\boldsymbol{K})\cdot\boldsymbol{r}}U(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3x$$

$$=\frac{1}{L^3}\int e^{i\mathscr{K}\cdot\boldsymbol{r}}U(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3x \qquad (4.6.136).$$

对辏力势 $U(\boldsymbol{r})=U(r)$，可有

$$|\langle \boldsymbol{p}|U(r)|\boldsymbol{p}_0\rangle|=\frac{1}{L^3}\int_0^{\infty}U(r)r^2\mathrm{d}r\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}e^{i\mathscr{K}r\cos\theta}\sin\theta\mathrm{d}\theta$$

$$=\frac{1}{L^3}\cdot\frac{4\pi}{\mathscr{K}}\int_0^{\infty}r\sin\mathscr{K}r\cdot U(r)\mathrm{d}r,\quad(4.6.137)$$

$$\sigma(\theta)=\frac{4\mu^2}{\mathscr{K}^2\hbar^4}\left|\int_0^{\infty}rU(r)\sin\mathscr{K}r\mathrm{d}r\right|^2. \quad (4.6.138)$$

(4.6.137)式与(4.6.138)式同于(4.6.41)式与(4.6.42)式的结果.

*4.6.7 散射的形式理论，T 矩阵和 S 矩阵

不以解出具体解为目标，着重讨论散射问题解的一般形式及其性质的散射形式理论，它在一般性原理的探讨以及发展近似方法方面有着重要的意义.

1. 散射问题定态处理的形式理论

对于势场 V 的散射问题，其定态 Schrödinger 方程为

$$(E-H_0)|\psi\rangle=V|\psi\rangle, \qquad (4.6.139)$$

其中 $H_0=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}$ 为粒子的动能算符. 该方程形式解为

$$|\psi\rangle^{(\pm)}=|\kappa_0\rangle+\frac{1}{E-H_0\pm i\varepsilon}V|\psi\rangle^{(\pm)}, \quad (4.6.140)$$

其中 $|\kappa_0\rangle$ 为波矢为 κ_0 的入射平面波，它是(4.6.139)方程左方为齐次方程的解. 解 $|\psi\rangle^{(\pm)}$ 实际上是用算符 $(E-H_0)^{-1}$ 作用于方程的结果. 由于算符 $(E-H_0)$ 具有的本征值为零，因此换成 $((E-H_0\pm i\varepsilon)^{-1}$，其中 ε 为实数，最后可令 $\varepsilon\to0$，式中省略了极限 $\varepsilon\to0$ 的标记，以后遇 ε 之处皆省去此极限标明，但在最后结果中都要取此极限. 容易证明，$i\varepsilon$ 前面取正号可得球面出射波；取负号将得到球面

入射波. 因此(4.5.140)式实际为包含散射边界条件的积分方程，而有意义的外向散射波可只讨论$|\psi\rangle^{(+)}$，并简记为$|\psi\rangle$，即仅考虑$(1+i\varepsilon)$的情况，对$(-i\varepsilon)$情况的形式表示也不难对应写出.

为得出(4.6.140)式的显示式，可在r表象中写出

$$\langle r|\psi\rangle = \langle r|\kappa_0\rangle + \langle r\left|\frac{1}{E-H_0+i\varepsilon}V\right|\psi\rangle, \quad (4.6.141)$$

其中$\langle r|\psi\rangle=\psi(r)$为波函数，$\langle r|\kappa_0\rangle=e^{i\kappa_0\cdot r}$为入射平面波，右方第二项为散射波$\varphi_s$，

$$\varphi_s(r) = \langle r\left|\frac{1}{E-H_0+i\varepsilon}V\right|\psi\rangle. \quad (4.6.142)$$

由于考虑到

$$H_0|\kappa\rangle = \frac{\hbar^2}{2\mu}\kappa^2|k\rangle,$$

$$\langle k'|k\rangle = \int\langle k'|r\rangle\langle r|k\rangle d^3x = \int e^{ir\cdot(k-k')}d^3x$$

$$= (2\pi)^3\delta(k-k'),$$

可将算符$(E-H_0+i\varepsilon)^{-1}$在$k$表象中写出，它是对角矩阵

$$\langle k'|(E-H_0+i\varepsilon)^{-1}|k\rangle = \left(E-\frac{\hbar^2}{2\mu}\kappa^2+i\varepsilon\right)^{-1}\delta(k-k')(2\pi)^3, \quad (4.6.143)$$

从而可有

$$\varphi_s = \int\frac{d^3\kappa}{(2\pi)^3}\int\frac{d^3\kappa'}{(2\pi)^3}$$

$$\cdot\int\langle r|k'\rangle\langle k'|(E-H_0+i\varepsilon)^{-1}|k\rangle\langle k|r'\rangle\langle r'|V|\psi\rangle d^3x$$

$$= \int d^3x'\int\frac{d^3\kappa}{(2\pi)^3}\frac{e^{i(r-r')\cdot k}}{E-\frac{\hbar^2}{2\mu}\kappa^2+i\varepsilon}\langle r'|V|\psi\rangle. \quad (4.6.144)$$

令$\rho=r-r'$，已知$E=\frac{\hbar^2}{2\mu}\kappa_0^2$，则(4.6.144)式中关于$k$的积分可改写为

$$\int \frac{\mathrm{d}^3\kappa}{(2\pi)^3}\frac{e^{i\rho\cdot k}}{\frac{\hbar^2}{2\mu}(\kappa_0^2-\kappa^2)+i\varepsilon}=\frac{2\mu}{(2\pi)^2\hbar^2}\frac{1}{i\rho}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{i\kappa\rho}\kappa\mathrm{d}\kappa}{\kappa_0^2-\kappa^2+i\varepsilon'},$$

$$\varepsilon'=\frac{2\mu}{\hbar^2}\varepsilon. \tag{4.6.145}$$

此积分是散射问题中最常导得的典型积分式，利用适当选取的变数积分回路，当 $\varepsilon'\to 0$ 时，容易得到

$$\frac{1}{(2\pi)^3}\int\frac{e^{i\rho\cdot k}\mathrm{d}^3\kappa}{\frac{\hbar^2}{2\mu}(\kappa_0^2-\kappa^2)+i\varepsilon}=-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\frac{e^{i\kappa_0\rho}}{\rho}, \tag{4.6.146}$$

注意到，被积函数的极点（当 $\varepsilon>0$）比 ε 低二次的近似为 $\pm\left(\kappa_0+\frac{i}{2}\varepsilon\right)$，当 $\varepsilon\to 0$ 时，积分回路取如图 4.13 所示的绕过极点的$(-\infty\to+\infty)+C_R$，C_R 为半圆路线，从而构成封闭的积分回路，

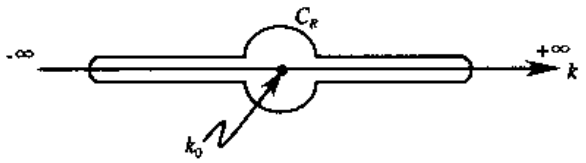


图 4.13　积分回路示意图

则该积分就是极点上的留数，即有

$$\left[\int_{-\infty}^{\infty}+\int_{C_R}\right]\frac{\kappa e^{i\kappa\rho}\mathrm{d}\kappa}{(\kappa+\kappa_0+i\varepsilon)(\kappa-\kappa_0-i\varepsilon)}$$

$$=2\pi i\frac{\kappa_0+i\varepsilon}{2\kappa_0+2i\varepsilon}e^{i(\kappa_0+i\varepsilon)\rho}\xrightarrow[\varepsilon\to 0]{}i\pi e^{i\kappa_0\rho}.$$

因此可得

$$\varphi_i(r)=-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int\frac{e^{i\kappa_0|r-r'|}}{|r-r'|}V(r')\psi(r')\mathrm{d}^3x', \tag{4.6.147}$$

代入到(4.6.141)式可得

$$\psi(r)=e^{ik_0\cdot r}-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int\frac{e^{i\kappa_0|r-r'|}}{|r-r'|}V(r')\psi(r')\mathrm{d}^3x', \tag{4.6.148}$$

即得到关于$\psi(r)$的积分方程，事实上我们已在(4.6.30)式给出这一结果. 若将$+i\varepsilon$换为$-i\varepsilon$，只需将$e^{i\kappa_0|r-r'|}$换成$e^{-i\kappa_0|r-r'|}$，其它各项完全相同. 若取$r\to\infty$时的渐进解，注意到$|r-r'|\to r-\frac{r}{r}\cdot r'$，$k'=\kappa_0\frac{r}{r}$，$n=\frac{r}{r}$为沿散射粒子飞行方向的单位矢量，可有

$$\psi(r)\xrightarrow[r\to\infty]{} e^{ik_0\cdot r}+f\frac{e^{i\kappa_0 r}}{r}, \tag{4.6.149}$$

$$f=-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int e^{-ik_0\cdot r'}V(r')\psi(r')\mathrm{d}^3x'=-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\langle k'|V|\psi\rangle, \tag{4.6.150}$$

$$\sigma=\frac{\mu}{4\pi^2\hbar^4}|\langle k'|V|\psi\rangle|^2. \tag{4.6.151}$$

它们也已在(4.6.35)及(4.6.36)式给出过.

引入一个T矩阵及U矩阵，它们满足

$$T^{(\pm)}|k_0\rangle=V|\psi\rangle^{(\pm)},\qquad |\psi\rangle^{(\pm)}=U^{(\pm)}|k_0\rangle,$$

$$T^{(\pm)}=VU^{(\pm)}, \tag{4.6.152}$$

则微分散射截面σ可由T矩阵表示为

$$\sigma=\frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^2}|\langle k'|T^{+}|k_0\rangle|^2=\frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^2}|T_{k'k_0}|^2 \tag{4.6.153}$$

其中$|\langle k'|T^{(+)}|k_0\rangle=T_{k'k_0}|$为$T$矩阵元，这里只使用了$T^{(+)}$，并简记为$T$矩阵.

若令$G_{0(\pm)}=(E-H_0\pm i\varepsilon)$，由(4.6.140)式可得

$$T^{(\pm)}|k_0\rangle=V|\psi\rangle^{(\pm)}=V|k_0\rangle+VG_{0(\pm)}^{-1}T^{(\pm)}|k_0\rangle,$$

由于k_0是任意给定的，则有

$$T^{(\pm)}=V+VG_{0(\pm)}^{-1}T^{(\pm)}, \tag{4.6.170}$$

该式为T算符所满足的方程式，又称为Lippmann-Schwinger方程(L-S方程). 应用迭代求解

$$T=V+VG_0^{-1}V+VG_0^{-1}VG_0^{-1}V+\cdots, \tag{4.6.155}$$

当取$T\cong V$时，即可得一级Born近似，取$T\cong V+VG_0^{-1}V$时，则可

得二级 Born 近似，依此类推. 若令

$$G_{(+)} = E - H \pm i\varepsilon = G_{0(\pm)} - V, \quad V = G_{(\pm)} - G_{0(\pm)},$$

并以 $VG_{(\pm)}^{-1}$作用于(4.6.155)式可得

$$\begin{aligned} VG_{(\pm)}^{-1}T^{(\pm)} &= VG_{(\pm)}^{-1}V + VG_{(\pm)}^{(-1)}VG_{0(\pm)}^{-1}T^{(\pm)} \\ &= VG_{(\pm)}^{-1}V + VG_{(\pm)}^{(-1)}(G_{(\pm)} - G_{0(+)})G_{0(\pm)}^{-1}T^{(\pm)}, \\ VG_{0(\pm)}^{-1}T^{(+)} &= VG_{(\pm)}^{-1}V, \end{aligned}$$

代入(4.6.154)式得

$$T^{(\pm)} = V + VG_{(\pm)}^{1}V, \tag{4.6.156}$$

它是 T 算符的算符方程的一个形式解.

相应地也可写出 $U^{(\pm)}$的算符方程及其形式解

$$U^{(+)} = 1 + G_{0(\pm)}^{-1}VU^{(\pm)}, \quad U^{(\pm)} = 1 + G_{(\pm)}^{-1}V. \tag{4.6.157}$$

不难看出，T 或 U 矩阵是将 H_0 的解变为 H 的具有相同本征值之解的变换函数.

若 H 的束缚态和连续态的本征矢的完备系为$\{|\psi_n\rangle, |\psi_k\rangle\}$：

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle, \quad E_n<0; \quad H|\psi_k\rangle = \frac{\hbar^2}{2\mu}k^2|\psi_k\rangle,$$

则(4.6.157)式还可改写为

$$\langle \boldsymbol{k}|T(E)|\boldsymbol{k}'\rangle = \langle \boldsymbol{k}|V|\boldsymbol{k}'\rangle + \frac{1}{(2\pi)^3}\int \frac{\langle \boldsymbol{k}|V|\psi_{\boldsymbol{q}}\rangle\langle\psi_{\boldsymbol{q}}|V|\boldsymbol{k}'\rangle}{E - \frac{\hbar^2}{2\mu}q^2 + i\varepsilon}\mathrm{d}\boldsymbol{q} + \sum_n \frac{\langle \boldsymbol{k}|V|\psi_n\rangle\langle\psi_n|V|\boldsymbol{k}'\rangle}{E - E_n}, \tag{4.6.158}$$

其中连续态矢$|\psi_{\boldsymbol{q}}\rangle$满足下述归一化条件

$$\langle\psi_{\boldsymbol{q}}|\psi_{\boldsymbol{q}'}\rangle = (2\pi)^3\delta(\boldsymbol{q} - \boldsymbol{q}'),$$

容易证明，当$|\psi_{\boldsymbol{q}}\rangle$满足散射的边界条件时，该式得以满足. 所以有

$$T|\boldsymbol{q}\rangle = V|\psi_{\boldsymbol{q}}\rangle.$$

(4.6.158)式又可写为

$$\langle \boldsymbol{k}|T(E)|\boldsymbol{k}'\rangle = \langle \boldsymbol{k}|V|\boldsymbol{k}'\rangle + \sum_n \frac{\langle \boldsymbol{k}|V|\psi_n\rangle\langle\psi_n|V|\boldsymbol{k}'\rangle}{E - E_n}$$

$$+\frac{1}{(2\pi)^3}\int\frac{\langle \boldsymbol{k}|T|\boldsymbol{q}\rangle\langle \boldsymbol{q}|T^{+}|\boldsymbol{k}'\rangle}{E-\frac{\hbar^2}{2\mu}q^2+i\varepsilon}\mathrm{d}\boldsymbol{q}. \qquad (4.6.159)$$

该式称为 *Lanw* **方程式**.

2. **散射问题非定态处理的形式理论**

将散射问题作为散射前后初末态之间的量子跃迁的非定态处理途径，不仅是量子散射过程的一种重要形式，而且在推广应用子量子场论方面有着重要意义.

设散射前初态粒子态矢为 $\psi_i=\psi(t_0)$为已知，经散射势场 V 作用而跃迁到末态 $\psi_f=\psi(t)$，$\psi(t)$满足的非定态 Schrödinger 方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(t)=H\psi(t),\quad H=H_0+H_I=H_0+V. \qquad (4.6.160)$$

其中 H_I 为相互作用 Hamilton 量，通常假设 $V=Ve^{-\varepsilon|t|}$，$\varepsilon>0$，表明当 $t\to\pm\infty$时相互作用近似为零，仅在一段时间间隔中 V 起作用，称之为**绝热近似**. 容易写出 $\psi(t)$的形式解为

$$\psi(t)=e^{\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)}\psi(t_0). \qquad (4.6.161)$$

为使 $\psi(t)$仅在有相互作用时变化，写到相互作用表象处理是极为简便的. 态矢 $\psi(t)$与力学量 $A(t)$的 Schrödinger 表象(以 S 角标表示)与相互作用表象(以 I 角标表示)满足

$$\psi_I(t)=e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}\psi_s(t);\quad A_I(t)=e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}A_s(t)e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}, \qquad (4.6.162)$$

而在相互作用表象下的 Schrödinger 方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_I(t)=V_I(t)\psi_I(t);$$

$$V_I(t)=e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}V_se^{-\frac{i}{\hbar}H_0t},\quad H_{0I}=H_{0S}. \qquad (4.6.163)$$

为求得其形式解可有两种方法，一是由(4.6.161)式作表象变换可得(省略角标 I)

$$\psi(t)=e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)}e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}\psi(t_0); \qquad (4.6.164)$$

另一是积分(4.6.177)式可得

$$\psi(t)=\psi(t_0)-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}V(t')\psi(t')\mathrm{d}t', \qquad (4.6.165)$$

利用迭代求解可得

$$\psi(t)=\psi(t_0)\left[1-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1V(t_1)+\frac{(-i)^2}{\hbar^2}\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t_2V(t_1)V(t_2)+\cdots\right.$$
$$\left.+\frac{(-i)^n}{\hbar^n}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{t_0}^{t_{n-1}}\mathrm{d}t_nV(t_1)V(t_2)\cdots V(t_n)+\cdots\right]. \qquad (4.6.166)$$

引入一个变换函数$U(t,t_0)$,满足

$$\psi(t)=U(t,t_0)\psi(t_0), \qquad (4.6.167)$$

则可有

$$U(t,t_0)=e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}e^{\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)}e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}, \qquad (4.6.168)$$

$$U(t,t_0)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-i)^n}{\hbar^n}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{t_0}^{t_{n-1}}\mathrm{d}t_nV(t_1)V(t_2)\cdots V(t_n). \qquad (4.6.169)$$

而两式是等价的,都是下述微分方程或积分方程的解:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t,t_0)=V(t)U(t,t_0),\quad U(t_0,t_0)=I; \qquad (4.6.170)$$

$$U(t,t_0)=1-i\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t'V(t')U(t',t_0). \qquad (4.6.171)$$

容易证明,$U(t,t_0)$具有:(1) 时间的加性,即有$U(t,t')U(t',t_0)=U(t,t_0)$;(2) 有逆存在,$(U(t,t_0))^{-1}=U(t_0,t)$;(3) 么正性,$U(t,t_0)^{+}U(t,t_0)=U(t_0,t)U(t_0,t)^{+}=I$;等性质.

应用 Dyson 编时算符P,其定义为

$$P(V(t_1)V(t_2)\cdots)=\begin{cases}\cdots V(t_1)V(t_2)\cdots,(\cdots)t_1\rangle t_2\rangle\cdots);\\ \cdots V(t_2)V(t_1)\cdots,(\cdots)t_2\rangle t_1\rangle\cdots).\end{cases} \qquad (4.6.172)$$

则

$$U(t,t_0)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-i)^n}{\hbar^n}\cdot\frac{1}{n!}\int_{t_0}^{t}\int \mathrm{d}t_1\cdots\mathrm{d}t_n(V(t_1)\cdots V(t_n))$$

$$=P\left(e^{i\int_{t_0}^{t}V(t')\mathrm{d}t'}\right) \tag{4.6.173}$$

为应用跃迁几率来表示散射截面，设散射前与散射后的状态分别为 ϕ_i 与 ϕ_f，当时刻为 t_0 由 ϕ_i 出发，在 $t>t_0$ 时刻的态 $U(t,t_0)\phi_i$ 中所包含有特定态 ϕ_f 的几率，即为跃迁几率

$$W_{fi}=|\langle\phi_f,U(t,t_0)\phi_i\rangle|^2. \tag{4.6.174}$$

当 $|t|\gg\frac{1}{\epsilon}$ 满足绝热近似时，并以 $t=0$ 时刻附近为 V 势显著作用时间，可令 $t_0\to-\infty$，$t\to+\infty$，利用

$$S\equiv U(\infty,-\infty)=U(\infty,t)U(t,-\infty)$$

$$=U(\infty,0)U(0,-\infty), \tag{4.6.175}$$

S 称为**散射矩阵**或简称 S **矩阵**，则有

$$\lim_{t_0\to-\infty}U(t,t_0)\phi_i=U(t,-\infty)\phi_i=U(t,-\infty)|i\rangle;$$

$$\lim_{t\to\infty}\phi_f(t)=\phi_f=|f\rangle, \tag{4.6.176}$$

其中 $\phi_i=|i\rangle$ 及 $\phi_f=|f\rangle$ 为 H_0 的本征矢，为平面波，从而可得

$$W_{fi}=\lim_{t_0\to-\infty}\lim_{t\to\infty}|\langle\psi_f,U(t,t_0)\psi_i\rangle|^2=|\langle f|U(\infty,-\infty)|i\rangle|^2$$

$$=|\langle f|S|i\rangle|^2=|S_{fi}|^2, \tag{4.6.177}$$

S_{fi} 为 S 矩阵元. 由于

$$S=U(\infty,-\infty)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-i)^n}{\hbar^n}\cdot$$

$$\frac{1}{n!}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t_nP(V(t_1)\cdots V(t_n))$$

$$=\sum_{n=0}^{\infty}S^{(n)}, \tag{4.6.178}$$

则

$$S^{(0)}=1;\qquad S^{(1)}=\frac{-i}{\hbar}\int_{\infty}^{\infty}V(t_1)\mathrm{d}t;$$

$$S^{(2)}=\frac{(-i)^2}{\hbar^2}\cdot\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}P(V(t_1)V(t_2))\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2;\cdots$$

(4.6.179)

其中 $S^{(0)},S^{(1)},S^{(2)},\cdots$ 分别称为零级、一级、二级 S 矩阵，…. 当相互作用较弱时，只要取最低阶项即可得到较好的近似.

单位时间的跃迁几率为

$$\begin{aligned}\omega_{fi}&=\frac{\partial W_{fi}}{\partial t}\\&=\frac{2}{\hbar^2}\mathrm{Re}\left\{\langle f|V(t)U(t,t_0)|i\rangle^*\cdot\langle f|\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t'V(t')U(t',t_0)|i\rangle\right\}\\&\xrightarrow[t_0\to\infty]{}\frac{2}{\hbar^2}|\langle f|VU(0,-\infty)|i\rangle|^2\mathrm{Re}\int_0^t\mathrm{d}t'e^{\frac{i}{\hbar}(E_f-E_i)(t-t')}\\&=\frac{2\pi}{\hbar}\delta(E_f-E_i)|\langle f|VU(0,-\infty)|i\rangle|^2,\end{aligned}$$

(4.6.180)

其中 Re 表示取实部，并利用了

$$V(t)U(t,-\infty)=e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}VU(0,-\infty)e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}.$$

(4.6.181)

利用相同于 4.6.6 的箱归一化及末态密度，并注意到 $E_f=E_i$，则可得微分散射截面为

$$\sigma=\frac{\mu^2L^6}{4\pi^2\hbar^4}|\langle f|V(0)U(0,-\infty)|i\rangle|^2. \quad (4.6.182)$$

注意到 w_{fi} 和 σ 与时间 t 无关.

容易证明，非定态处理与定态处理的变换函数 U 满足：

$$\begin{aligned}U(0,-\infty)=U^{(+)}&=1+G_{0(+)}^{-1}VU^{(+)}\\&=1+G_{0(+)}^{-1}VU(0,-\infty);\end{aligned}\quad (4.6.183)$$

$$\begin{aligned}U(0,\infty)=U^{(-)}&=1+G_{0(-)}^{-1}VU^{(-)}\\&=1+G_{0(-)}^{-1}VU(0,\infty),\end{aligned}\quad (4.6.184)$$

现以 $U(0,-\infty)$ 为例证明之：

$$U(0,-\infty)\phi_i=\phi_i-\frac{i}{\hbar}\int_{\infty}^{0}\mathrm{d}tV(t)U(t,-\infty)\phi_i$$
$$=\phi_i-\frac{i}{\hbar}\int_{\infty}^{0}\mathrm{d}te^{\frac{i}{\hbar}(H_0-E_i)(t+\omega)}VU(0,-\infty)\phi_i$$
$$=\phi_i+\frac{1}{E_i-H_0+i\varepsilon}VU(0,-\infty)\phi_i$$
$$=[1+G_{0(+)}^{-1}VU(0,-\infty)]\phi_i. \qquad (4.6.185)$$

而 S 矩阵又可表示为

$$S=U(\infty,-\infty)=U^{(-)*}U^{(+)}=U^{(-)\dagger}U^{(+)}. \qquad (4.6.186)$$

其中利用了 $U(0,\infty)=U^*(\infty,0)$. 由于 S 矩阵具有么正性、解析性等重要性质，在量子场论中有着重要的推广应用意义.

* 4.6.8 多种相互作用下的散射、扭曲波近似

在许多情况下，相互作用势可有多种相互作用，或者可将势分成几个部分，例如，荷电粒子被原子核所散射，荷电粒子与核间的相互作用，即有核力势又有 Colomb 势，这时常须将势分为两部分来考虑；既使不考虑核力势，在荷电粒子被核 Colomb 势散射时，应用平面波 Born 近似所得结果与实验结果比较其定量符合程度也较差，尤其是对较重的核，显然这时的 $\frac{ze^2}{\hbar c}=\frac{z}{137}$ 已不太小，与 z 在在 28 到 90 之间，其误差对大角度散射可超过 50%，也需要进行改进，考虑电子波函数在核 Colomb 场中的畸变. 现在我们讨论存在两种相互作用时的散射理论.

若体系的 Hamilton 算符可写为

$$H=H_0+V_A+V_B, \qquad (4.6.187)$$

则单位时间从态 Φ_a 经散射后跃迁到 Φ_b 的跃迁几率为

$$w_{ba}=\frac{2\pi}{\hbar}|T_{ba}|^2\delta(E_b-E_a), \qquad (4.6.188)$$

$$T_{ba}=\langle\Phi_b|V_A+V_B|\psi_a^{(+)}\rangle, \qquad (4.6.189)$$

$\psi_a^{(+)}$ 满足 Lippmann-Schwinger 方程(4.6.154)式

$$\psi_a^{(+)} = \Phi_a + (E_a - H_0 + i\hbar\alpha)^{-1}(V_A + V_B)\psi_a^{(+)}, \tag{4.6.190}$$

引入函数 $\varphi_b^{(-)}$,设它只被场 V_B 作用,满足

$$\varphi_b^{(-)} = \Phi_b + (E_b - H_0 - i\hbar\alpha)^{-1}V_B\varphi_b^{(-)}, \tag{4.6.191}$$

代(4.6.191)式到(4.6.189)式可得

$$\begin{aligned} T_{ba} = &\langle\varphi_b^{(-)}|V_A|\psi_a^{(+)}\rangle + \langle\varphi_b^{(-)}|V_B|\psi_a^{(+)}\rangle \\ &- \langle\varphi_b^{(-)}|V_B(E_a - H_0 + i\hbar\alpha)^{-1}(V_A + V_B)|\psi_a^{(+)}\rangle, \end{aligned} \tag{4.6.192}$$

再将(4.6.190)式代入(4.6.192)式可有

$$T_{ba} = \langle\varphi_b^{(-)}|V_A|\psi_a^{(+)}\rangle + \langle\varphi_b^{(-)}|V_B|\Phi_a\rangle. \tag{4.6.193}$$

若令

$$T_{ba}(B) \equiv \langle\varphi_b^{(-)}|V_B|\Phi_a\rangle = \langle\Phi_b|V_B|\varphi_a^{(+)}\rangle, \tag{4.6.194}$$

$T_{ba}(B)$则给出从 Φ_a 态仅在 V_B 作用下跃迁到 Φ_b 态的几率振幅,其中

$$\varphi_a^{(+)} = \Phi_a + (E_a - H_0 + i\hbar\alpha)^{-1}V_B\varphi_a^{(+)}. \tag{4.6.195}$$

若将(4.6.190)式改写为

$$\psi_a^{(+)} = \Phi_a + (E_a - H_0 - V_A - V_B + i\hbar\alpha)^{-1}(V_A + V_B)\Phi_a, \tag{4.6.196}$$

将(4.6.195)式改写为

$$\varphi_a^{(+)} = \Phi_a + (E_a - H_0 - V_B + i\hbar\alpha)^{-1}V_B\Phi_a, \tag{4.6.197}$$

利用算符等式

$$\hat{A}^{-1} - \hat{B}^{-1} = \hat{A}^{-1}(\hat{B} - \hat{A})\hat{B}^{-1}, \tag{4.6.198}$$

及(4.6.197)式,则可将(4.6.196)式写为

$$\begin{aligned} \psi_a^{(+)} = &\varphi_a^{(+)} + (E_a - H_0 - V_A - V_B + i\hbar\alpha)^{-1}V_A \\ &\cdot[\Phi_a + (E_a - H_0 - V_B + i\hbar\alpha)^{-1}V_B\Phi_a] \\ = &\varphi_a^{(+)} + (E_a - H_0 - V_A - V_B + i\hbar\alpha)^{-1}V_A\varphi_a^{(+)} \end{aligned}$$

$$= \varphi_a^{(+)} + (E_a - H_0 - V_B + i\hbar\alpha)^{-1} V_A \psi_a^{(+)}. \quad (4.6.199)$$

该式为一积分方程，决定一个由态 $\varphi_a^{(+)}$ 出发，经势场 V_A 散射后而得到的出射波 $\psi_a^{(+)}$. 而(4.6.193)式第一项即矩阵元

$$T_{ba}(A) \equiv \langle \varphi_b^{(-)} | V_A | \psi_a^{(+)} \rangle \quad (4.6.200)$$

则表示一个先由势场 V_B 散射或"扭曲"后的波 $\varphi_b^{(-)}$(4.6.191)式，再受势场 V_A 散射后而得到的几率振幅.

若采用 Born 近似，则在(4.6.200)式中应用零级近似 $\varphi_a^{(+)}$ 替代 $\psi_a^{(+)}$，则有

$$T_{ba}^{dis}(A) = \langle \varphi_b^{(-)} | V_A | \psi_a^{(+)} \rangle, \quad (4.6.201)$$

该矩阵元称为**扭曲**(distortion)**波** Born **近似**. 它与平面波 Born 近似的不同在于，初、末态都不再是平面波，而是取经 V_B 作用扭曲后的波 $\varphi_b^{(-)}$ 与 $\varphi_a^{(+)}$，而 $\varphi_b^{(-)}$ 与 $\varphi_a^{(+)}$ 分别满足积分方程(4.6.191)式与(4.6.195)式. 容易看出，$\varphi_b^{(-)}$ 为一平面波 Φ_b 与一经势场 V_B 散射后而得出的球面波的迭加而形成的扭曲波，进而以此扭曲波再经 V_A 散射，应用扭曲波近似而求得跃迁几率振幅 $T_{ba}(A)$. 在扭曲波近似下，总的跃迁几率振幅则是：

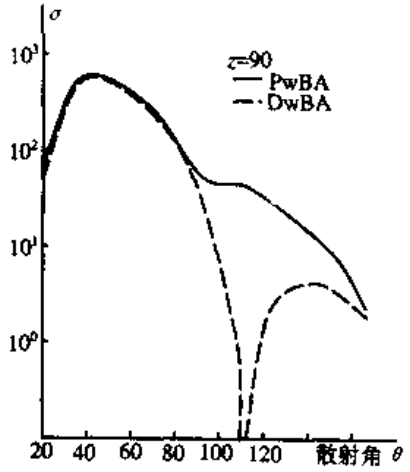


图 4.14 电子在核上的散射

$$T_{ba}^{dis} = \langle \Phi_b | V_B | \varphi_a^{(+)} \rangle + \langle \varphi_b^{(-)} | V_A | \varphi_a^{(+)} \rangle. \quad (4.6.202)$$

1973 年 Blin-Stoyle 给出了电子被 $z=90$ 核散射时，应用扭曲波 Born 近似(DWBA)与平面波 Born 近似(PWBA)所得结果的比较，如图 4.14 所示. 可以看出，在小角散射时两者接近，而在大角散射时则相差很远，特别是在衍射取最小值之处.

第四章　习　题

4.1　若 λ 为一小量，试求 $(\hat{F}-\lambda\hat{G})^{-1}$ 按 λ 升幂的展开式.

4.2　若类氢原子的核不是点电荷，而是半径为 r_0 且电荷均匀分布的小球，试求这一效应对类氢原子基态能量的一级修正.

4.3　转动惯量为 I，电矩为 D 的空间转子处于均匀电场 ε 中，若电场较弱，试用微扰理论求转子基态能量的二级修正.

4.4　转动惯量为 I，电矩为 D 的平面转子处于均匀弱电场 ε 中，电场是在转子运动的平面上，试用微扰理论求转子能量的二级修正.

4.5　若 Hamilton 量在能量表象中以矩阵

$$\begin{pmatrix} E_1^0+a & b \\ b & E_2^0+a \end{pmatrix}$$

表示，试求

(1) 用微扰论计算能量至二级修正值；

(2) 用解能量本征方程的方法求能量的准确解，并与(1)的结果进行比较.

4.6　若 Hamilton 量在能量表象中的矩阵为

$$\begin{pmatrix} E_1^0 & 0 & \lambda_a \\ 0 & E_1^0 & \lambda_b \\ \lambda_a^* & \lambda_b^* & E_2^0 \end{pmatrix}, \qquad (E_2^0 > E_1^0),$$

试求：

(1) 应用简并微扰方法求能量到二级修正；

(2) 求能量的准确解，并与(1)的结果比较.

4.7　在简并情况下，求简并微扰论的波函数一级修正和能量二级修正.

4.8　一维非简谐振子的 Hamilton 量为

$$H = H_0 + H' = \left(\frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2\right) + (\beta x^3),$$

其中 β 为常量，将 H' 视为微扰，试用微扰论求出能量至二级修正和能量本征函数的一级修正.

4.9　一电荷为 e 的线性谐振子受恒定弱电场 ε 的作用，若 ε 沿 x 方向，试用微扰论求至能量的二级修正，并与严格求解方程所得能量准确值进行比

较.

4.10 对一球形原子核，设核子处于一半径为 R 的球对称势阱

$$V(r)=\begin{cases}0, & r<R;\\ \infty, & r\geqslant R,\end{cases}$$

中；相对地对发生微小形变的核，可视为核子处于一椭球状势阱

$$V_{\alpha}=\begin{cases}0, & \text{在}\dfrac{x^2+y^2}{a^2}+\dfrac{z^2}{b^2}=1\text{之内};\\ \infty, & \text{其它位置},\end{cases}$$

中，其中 $a\cong R\left(1+\dfrac{2}{3}\beta\right)$，$b\cong R\left(1-\dfrac{1}{3}\beta\right)$，且 $\beta\ll 1$，试用微扰论求出准确到一级的椭球核引起的对球对称核基态能量的修正.

4.11 质量为 μ 的粒子在一维谐振子势场中运动，在非相对论情况下，其基态能量 E_n 已知，且动能算符为 $\hat{E}_n=\dfrac{\hat{p}^2}{2\mu}$. 现考虑相对论情况所引起的基态能量的移动，考虑到 $\dfrac{1}{c^2}$ 阶，c 为光速，并已知相对论情况下的动能算符 $\hat{E}_n$ 为

$$\hat{E}_n=mc^2\left(1+\frac{\hat{p}^2}{\mu^2c^2}\right)^{1/2}.$$

4.12 一电子在力心位于坐标原点的 Colomb 场中运动，已知其第一激发态 $n=2$ 为四度简并($f=4$)，现有一微扰作用 $\hat{H}'=g(r)xy$，其中 $g(r)$ 为一径向函数，试求在一级微扰近似下能级分裂的 ΔE，能级简并度的变化，若设其中一个能级移动为 A，用 A 表示出所有能级的移动.

4.13 一长度为 d、质量均匀分布的棒，可绕其中心在一平面内转动，设棒的质量为 M，而在棒的两端分别有电荷 $+Q$ 和 $-Q$，

(1) 试写出体系的 Hamilton 算符，本征态和本征值；

(2) 若在转动平面内存在一电场强度为 ε 的弱电场，这时的本征态和本征值将如何变化，精确至一级修正；

(3) 若该电场很强，求基态的近似波函数及其相应的能量.

4.14 一维无限深势阱($0<x<a$)中运动的粒子，受到微扰

$$\hat{H}'=\begin{cases}2\lambda\dfrac{x}{a}, & \text{当}\ 0<x<\dfrac{a}{2};\\ 2\lambda\left(1-\dfrac{x}{a}\right), & \text{当}\dfrac{a}{2}<x<a,\end{cases}$$

作用，试求其基态能量的一级修正值.

4.15 在一维无限深势阱($0<x<a$)中运动的粒子，受到微扰

$$\hat{H}'=\begin{cases}-b, & \text{当 } 0<x<\dfrac{a}{2};\\ +b, & \text{当 } \dfrac{a}{2}<x<a,\end{cases}$$

作用，试求其波函数的一级修正.

4.16 在二维无限深势阱($0<x<a$)

$$V(x,y)=\begin{cases}0, & \text{当 } x>0,y<a;\\ \infty, & \text{其他,}\end{cases}$$

中运动的粒子，受到一微扰 $\hat{H}'$ 的作用，$\hat{H}'=\lambda xy(x\geqslant 0,y\leqslant a)$，试用微扰论求其基态能量和第一激发态能量的修正值.

4.17 类氢离子中，电子与原子核的 Colomb 作用为 $V(r)=-\dfrac{ze^2}{r}$，若核电荷增加 $+e$(即由 $z\to z+1$)，而相互作用增加 $\hat{H}'=-\dfrac{e^2}{r}$，试用微扰论求出能量的一级修正，并与严格解比较.

4.18 一量子体系由 Hamilton 算符 $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'$ 表述，$\hat{H}=i\lambda[\hat{A},\hat{H}_0]$ 为微扰，$\hat{A}$ 为一 Hermite 算符，λ 为一实数，设 $\hat{B}$ 为另一 Hermite 算符，且满足 $\hat{C}=i[\hat{B},\hat{A}]$，

(1) 若已知 $\hat{A},\hat{B},\hat{C}$ 在无微扰(非简并)基态的平均值为 $\langle A\rangle_0,\langle B\rangle_0,\langle C\rangle_0$. 试求当微扰加入后 $\hat{B}$ 在基态上的平均值至 λ 的第一级.

(2) 若将此结果应用于三维问题

$$\hat{H}_0=\sum_{i=1}^{3}\left(\frac{p_i^2}{2\mu}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x_i^2\right),\quad \hat{H}'=\lambda x_3,$$

试求 x_i 在基态的平均值 $\langle x_i\rangle(i=1,2,3)$ 至 λ 的最低阶，并将此结果与精确解相比较.

4.19 试求氢原子 $n=3$，简并度 $f=n^2=9$ 时的一级 Stark 效应.

4.20 氢原子的 $1s,2p$ 能级的“Lamb 位移”的一种简化考虑，可将电子视为一个均匀带电的小球，其 Hamilton 算符 $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'$，$\hat{H}_0$ 为原将电子视为点电荷情况下具有 Colomb 势的氢原子 Hamilton 量，$\hat{H}'$ 为

$$\hat{H}'=\frac{r_0^2}{6}\nabla^2V(r)=\frac{2\pi}{3}r_0^2e^2\delta(r),$$

其中 r_0 为电子小球的半径，试求氢原子的“Lamb 位移”.

4.21 取尝试波函数为 Ce^{-ax^2}，C 为归一化常数，a 为与 x 无关的变分参数，试用变分法求出谐振子的基态能量和基态波函数并求出 C.

4.22 一个粒子在吸引势 $V(r)=-\frac{g^2}{r^{3/2}}$ 中运动，试用类氢原子的波函数作为尝试波函数求出基态能量.

4.23 考虑势 $V=g|x|$ 的能级.

(1) 应用量纲分析，给出本征值与参量 μ(质量)，$\hbar$，g 的关系.

(2) 使用尝试波函数

$$\varphi=c\theta(x+a)\theta(a-x)\left(1-\frac{|x|}{a}\right)$$

对基态能量作变分估算，其中 c，a 为变数，当 $x<0$，$\theta(x)=0$；当 $x>0$，$\theta(x)=1$.

(3) 为什么 $\varphi=c\theta(x+a)\theta(a-x)$ 不是一个好的尝试波函数.

(4) 若需求第一激发态能量，使用变分估算.

4.24 介子一般可视为夸克和反夸克的束缚态 $(q\bar{q})$，若考虑 S 态介子，设 μ_q 为夸克质量，而束缚 q 和 $\bar{q}$ 的势场为

$$V(r)=\frac{A}{r}+Br,\qquad A>0,B>0.$$

(1) 试选用类似子氢原子基态 $\varphi=e^{-\frac{r}{a}}$ 作为尝试波函数，使用变分法求出基态能量(在决定 a 的方程中，可近似取 $A=0$ 来简化处理).

(2) 应用测不准关系估算出基态能量，并与(1)的结果进行比较.

4.25 若体系的 $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+bx^4$，$b$ 为一常数，选用尝试波函数 $\varphi(x)=Ae^{-\lambda^2x^2}$，$A$ 为归一化常数，试求其基态能量最佳近似.

4.26 试选择适当的尝试波函数，应用变分法求出氢原子的基态能量和基态波函数，且与准确解进行比较.

4.27 若一维势为吸引势阱，满足

$$V(x)<0,\quad \int_{-\infty}^{\infty}V(x)dx=\text{有限},\quad \int_{-\infty}^{\infty}x^2V(x)dx=\text{有限},$$

运用变分法选取尝试波函数为 $\varphi(x)=\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/4}e^{-\frac{1}{2}x^2\beta}$，试证该势至少有一个束缚态. 若势很弱，$\int_{-\infty}^{\infty}V(x)dx$ 及 $\int_{-\infty}^{\infty}x^2V(x)dx$ 都很小，试求能量的最佳上限.

4.28 一质量为 μ 的粒子在 Yukawa 势 $V(r)=-\lambda\frac{e^{-\alpha r}}{r}$ 中运动，试用变分法并取尝试波函数为 $\varphi=e^{-\alpha r}$，求得 λ 的临界值 λ_0，使得 $\lambda<\lambda_0$ 时无束缚态，而 $\lambda>\lambda_0$ 时有束缚态.

4.29 能量为 E 的粒子受到势场

$$V(x)=\begin{cases}U_0\left(1-\frac{x^2}{a^2}\right), & -a\leqslant x\leqslant a;\\ 0, & |x|>a,\end{cases}$$

散射，试用 WKB 近似求其贯穿系数.

4.30 设粒子在势场 $V(x)=-U_0/\mathrm{ch}^2\left(\frac{x}{a}\right)$ 中运动，试用 WKB 近似求出粒子运动的能量.

4.31 能量为 E 的粒子受到势场 $V(x)=\frac{U_0b^2}{b^2+(x-a)^2}$ 散射，若 $E<U_0$，试用 WKB 近似求其贯穿系数.

4.32 若在 $t=0$ 时，荷电为 e 的线谐振子处于基态，在 $t>0$ 时起，附加一个与振子振动方向相同的恒定外电场 ε，试求谐振子处于任意态的几率.

4.33 若在 $t=0$ 时，荷电为 e 的谐振子处于基态，在 $t>0$ 时处在 $\varepsilon=\varepsilon_0e^{-\frac{t}{\tau}}$ 的电场中，试求谐振子处于激发态的几率.

4.34 若在 $t=0$ 时，氢原子处于基态，以后由于受到周期性均匀电场 $\varepsilon\sin\omega t$ 的作用而电离，设电离后的电子的波函数为平面波，试求该周期场最小频率 $\omega_{\min}$ 和在时刻 t 时电离态的几率振幅.

4.35 将处于基态的氢原子置于一平行板电容器的电场中，取平行板的法线方向为 z 轴方向，则电场沿 z 轴方向且可视为均匀电场. 若电容器突然充电，而后放电，则电场随时间的变化为 $\varepsilon(t)=\begin{cases}0, & t<0;\\ \varepsilon_0e^{-t/\tau}, & t>0\end{cases}$，$\tau$ 为常数，试求时间充分长后，氢原子跃迁到 $2s$ 态和 $2p$ 态的几率.

4.36 试求氢原子由第一激发态到基态的自发辐射系数. 若氢原子处于 $2p$ 态的原子数为 N_{2p}，试求由 $2p\to1s$ 所发出光谱线的强度.

4.37 若一维运动的体系，从态 $|m\rangle$ 跃迁到态 $|n\rangle$ 所相应的振子强度为 $f_{nm}=\frac{2\mu\omega_{nm}}{\hbar}|\langle n|x|m\rangle|^2$，$\mu$ 为粒子质量，试证 $\sum_n f_{nm}=1$.

4.38 若处于第一激发态 $(2p)$ 的氢原子置于一空腔体中，试求该空腔温度达到多少时，其自发跃迁几率与受激跃迁几率相等.

4.39 若一最初处于基态$|0\rangle$的任意量子力学系统，在$t=0$时刻受到一个$\hat{H}'$的扰动，$\hat{H}'(t)=H_0e^{-\frac{t}{\tau}}$，试证当$t\gg\tau$时，系统处于态$|1\rangle$的几率为$\frac{|\langle 0|H_0|1\rangle|^2}{(\hbar/\tau)^2+(\Delta E)^2}$，其中$\Delta E$为态$|0\rangle$与态$|1\rangle$间的能级差.

4.40 设由质量为M的相同的两个原子组成的双原子分子，其原子间距为D，分子则是电极化的且绕通过质心垂直于两原子联线的轴转动，试求：

(1) 以角动量量子数J及其他力学参量表示出分子转动态的能量.

(2) 给出分子转动态的电偶极辐射的选择定则.

(3) 确定转动分子电偶极辐射的频率与J的关系.

4.41 若有一两能级原子，它具有能级差为$\Delta E=E_2-E_1=\hbar\omega_{12}$的两个态$|1\rangle$和$|2\rangle$，设开始时原子处于其基态$|1\rangle$，现受到电磁辐射$\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}_m(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t})$的作用，试求：

(1) 若$\omega=\omega_{12}$，经过一段时间t后，原子处于态$|2\rangle$的几率.

(2) 若$\omega\approx\omega_{12}$，其结果将如何.

4.42 粒子受到势场$V(r)=\frac{\alpha}{r^2}$散射，试求其s分波的微分散射截面.

4.43 慢速粒子受到势场$V(r)=\frac{\alpha}{r^4}$的散射，试求其s分波的散射截面.

4.44 慢速粒子受势场

$$V(r)=\begin{cases}U_0, & \text{当 } r<a;\\ 0, & \text{当 } r>a.\end{cases}$$

的散射，若$E<U_0$，$U_0>0$，试求散射截面.

4.45 试用 Born 近似求粒子在势场$V(r)=U_0e^{-a^2r^2}$中散射的散射截面.

4.46 试用 Born 近似求粒子在势场

$$V(r)=\begin{cases}\frac{ze^2}{r}-\frac{r}{b}, & \text{当 } r<a;\quad b=\frac{a^2}{ze^2},\\ 0, & \text{当 } r>a.\end{cases}$$

中散射的微分散射截面.

4.47 试用 Born 近似求粒子在势场$V(r)=-U_0e^{-\frac{r}{a}}(a>0)$中散射的微分散射截面，讨论 Born 近似的应用条件.

4.48 设有某种球对称电荷分布，其电荷密度为$\rho(r)$，并具有性质：

$$\rho(r)\xrightarrow[r\to\infty]{}0,\quad \int d^3x\rho(r)=0,\quad \int r^3\rho(r)dr=A,$$

现有一束质量为 μ、电荷为 e、动量为 $p=\hbar k$ 的粒子，沿 z 轴方向入射并受 $\rho(r)$所产生静电场作用而发生散射，试用一级 Born 近似求出向前散射($\theta=0$)的微分截面.

4.49 若考虑一中子束与双原子分子 H_2 的散射，已知中子束沿 z 方向入射，两氢原子核位于 $x=\pm a$ 处，中子与电子无相互作用，而中子与质子(氢原子核)间的短程相互作用可取为

$$V(r)=-V_0[\delta(x-a)\delta(y)\delta(z)+\delta(x+a)\delta(y)\delta(z)],$$

且不考虑反冲，试用 Born 近似求散射振幅和微分截面.

4.50 若一质量为 μ 的粒子被势场

$$V(r)=\frac{\hbar^2}{2\mu}U(r),\quad U(r)=-2\left(\frac{\lambda}{\cosh\lambda r}\right)^2,$$

所散射，其中 λ 为一参量，且 $U(r)$具有下述性质：当 $E\to 0$，$\sigma(E)\gg$；当 $E=0$，$\sigma(E)\to\infty$. 现考虑 E 很小的情况，其 $\sigma(E)$主要为 S 分波贡献，试求低能 E 时，S 分波射截面 $\sigma(\theta)$，(数学提示：方程

$$\frac{d^2\phi}{dr^2}+A\phi=U(r)\phi,\quad A\geqslant 0,$$

的通解为

$$\phi=\alpha(\lambda\tanh\lambda r-i\kappa)e^{i\kappa r}+\beta(\lambda\tanh\lambda r+i\kappa)e^{-i\kappa r},$$

其中 $\kappa=A^{1/2}$，α,β 为积分常数，且有 $\tanh x=\dfrac{e^x-e^{-x}}{e^x+e^{-x}}$.

4.51 若质量为 μ 的粒子处于一球对称势场

$$V(r)=-C\delta(|r|-a)$$

中，显然有：除粒子恰处于距作用中心为 a 的位置上 $V(r)|_{r=a}=C$，其他位置 $V(r)|_{r\neq a}=0$. 试求：

(1) 有一个束缚态存在时 C 的最小值.

(2) 若进行散射实验，其中粒子以低速入射到势阱中，在低入射速度极限下给出散射截面和角分布.

4.52 质量为 μ 的粒子在一维势 $V(x)$中散射：

(1) 试证明下述 $G_E(x)$是能量为 E、与时间无关的 Schrödinger 方程在出射波边界条件下自由粒子 Green 函数，$G_E(x)$形式为：

$$G_E(x)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\left[\frac{1}{E}-\frac{\hbar^2\kappa^2}{2\mu}+i\alpha\right]e^{i\kappa x}dx.$$

(2) 给出沿正 x 方向的入射波能量本征函数所满足的积分方程，在 Born

近似下求势为

$$V(x)=\begin{cases}V_0, & |x|<\dfrac{a}{2};\\ 0, & |x|>\dfrac{a}{2}.\end{cases}$$

的反射几率. 讨论所采用近似的准确度高的 E 的取值范围.

4.53 若一荷电粒子 A_1 被束缚于一球对称态中，其波函数 $\varphi_1(r)$ 为

$$\varphi_1(r)=(\pi a)^{-\frac{3}{2}}e^{-\frac{r^2}{2a^2}},$$

现有另一入射粒子 A_2，A_2 与 A_1 间通过势 $V(r-r')=V_0b^3\delta^3(r-r')$ 相互作用，试在一级 Born 近似下求 A_2 被 A_1 束缚态弹性散射的振幅(可不考虑整体的归一化). 设 A_1 很重而忽略其反冲能量，给出入射粒子散射后的角分布 $\dfrac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}$ 以及它怎样随入射能量变化，从而怎样用它来确定束缚态的尺度和测量该尺度所必需的 A_2 的最小能量.

4.54 粒子受半径为 R 的刚球势散射，

$$V(r)=\begin{cases}\infty, & \text{当 } r\leqslant R;\\ 0, & \text{当 } r>R.\end{cases}$$

试求其相移表达式，讨论在低能 $E\to 0$ 及高能 $E\gg$ 情况下的散射截面.

4.55 考虑一具有非弹性散射存在的散射问题，若已知弹性散射道散射振幅的分波展开为

$$f(\kappa,\theta)=\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\frac{\eta_l e^{2i\delta_l}-1}{2i\kappa}P_l(\cos\theta),$$

其中 $\eta_l(\kappa)$、$\delta_l(\kappa)$ 为实量，且有 $0\leqslant\eta_l\leqslant 1$，$\kappa$ 为波数，θ 为散射角，试求出对给定分波用 $\sigma_{非弹}^{(l)}$(第 l 分波非弹性散射截面)表示的 $\sigma_{弹}^{(l)}$(第 l 分波弹性散射截面)的上、下限.

4.56 将 S 矩阵由动量表象变换到轨道角动量表象，并证明 $\langle l'm'|S|lm\rangle=e^{2i\delta_l(\kappa)}\delta_{m'm}$.

4.57 若散射势为定域可分离势 $V(r)=\langle r|V|r''\rangle=\lambda v(r)v(r')$，写出并求解 $\varphi^{(+)}$ 的积分方程，求出散射振幅与该势场下的 Born 近似.

4.58 在势 $V(r)$ 的散射下，波函数可写为一入射平面波与出射散射波之和：$\varphi=e^{ikz}+v(r)$，试导出一级 Born 近似下的 $v(r)$ 所满足的方程.

第五章　自旋与全同粒子

前面几章没有考虑微观粒子所具有的自旋，本章首先阐明量子力学对包含自旋的理论推广以及考虑自旋的微观效应. 其次进一步把量子力学由单粒子体系推广到多粒子体系，研究多粒子体系的量子效应.

5.1　电子自旋

5.1.1　电子自旋存在的实验依据

大量实验事实证明电子具有自旋. 我们已经知道，与电子的轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 相应地存在着一个轨道磁矩 μ_L，两者之间的关系为

$$\mu_L = g_L \boldsymbol{L}, \quad \mu_{L_z} = g_L L_z, \quad g_L \equiv -\frac{e}{2\mu c}, \tag{5.1.1}$$

其中 g_L 为电子的轨道回转磁比率. 由于轨道角动量的模量(大小)是量子化的 $L^2 = l(l+1)\hbar^2$，且具有空间量子化 $L_z = m\hbar$，则相应的轨道磁矩也具有模量 $|\mu_L|$ 及空间 μ_{L_z} 的量子化，即

$$\mu_L = |\mu_L| = g_L \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad l = 0,1,2\cdots n-1; \tag{5.1.2}$$

$$\mu_{L_z} = g_L m\hbar, \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm l. \tag{5.1.3}$$

对同一 l，m 可取 $f_l = 2l+1$ 个值，即对同一个 μ_L，它在空间可有 $2l+1$ 种取向，而由于 l 只能为零及正整数，f_l 总是奇数. 可以通过与轨道磁矩有关的实验现象来检验轨道角动量的量子化性质. 例如对氢原子基态 $1s(n=1, l=0, m=0)$，其 $L=0$，$\mu_L=0$，即无轨道角动量与轨道磁矩，但著名的 Stern-Gerlach 实验表明，原子具有

不同于轨道磁矩的一个新磁矩.

S-G 实验，是使氢原子基态射束通过一个非均匀磁场，观察射束是否发生偏转的一类实验. 实验结果表明，射束发生偏转，且分裂为两束，其实验装置和结果的示意图如图 5.1 所示. 射束的偏转表明基态氢原子具有磁矩；而分裂为两束表明该磁矩是空间量子化的，在空间有两种可能取向.

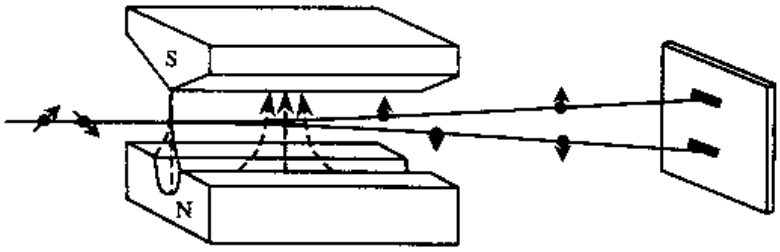


图 5.1 Stern-Gerlach 实验示意图

若原子磁矩为 μ，它在沿 z 方向的外磁场 $\boldsymbol{B}$ 中的势能为

$$U = -\mu \cdot \boldsymbol{B} = -\mu B_z \cos\theta, \tag{5.1.4}$$

θ 为 μ 与 $\boldsymbol{B}$ 的夹角. 而原子因磁矩 μ 的存在，在 z 方向受到的力为

$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} = \mu \frac{\partial B_z}{\partial z}\cos\theta = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}. \tag{5.1.5}$$

因此，磁矩 μ 相对于磁场 $\boldsymbol{B}$(方向为 z)的取向不同，受力也不同，从而发生不同的偏转，落于观察屏上的不同位置. 由于实验所使用的是基态氢原子，其电子的轨道磁矩为零，而实验结果则表明原子具有另一种起源的磁矩，若将此新磁矩记为 μ_s，它在空间任意方向的投影只能取两种可能数值，即其 $f_s=2$ 为偶数. S-G 实验测定结果为

$$\mu_{S_z} = \pm \mu_B, \mu_B = \frac{e\hbar}{2\mu c} = 5.788 \times 10^{-11}\text{Mev} \cdot \text{T}^{-1},$$

(Bohr 磁子). (5.1.6)

显然，即使实验中所使用的氢原子束不是纯基态，混有激发态

($l\neq0$)的成分，则由轨道磁矩贡献而引起的射束分裂也只能是 $2l+1$ 奇数条，决不会由轨道磁矩导致偶数条的射束分裂偏转.

原子具有这一新磁矩也在其它实验中显现，特别是在原子光谱的精细结构研究中表现. 应用分辨率较高的光谱分析装置，可观察到碱金属(Li，Na，K，…)光谱的精细结构，如 Na 原子光谱中的主线系的每条谱线(例如 $3p\to3s$ 能级跃迁的 D 线)是由两条靠得很近的谱线组成的，在其它原子光谱中也存在这种精细结构，它必须在考虑原子中电子的这一新磁矩才能予以解释.

Uhlenbeck-Goudsmit 为了解释这些现象，于 1925 年提出下述**电子自旋的假说**：

① 每个电子都具有一个**自旋角动量** $\boldsymbol{s}$，它在空间任何方向上的投影只能取两个数值：$s_z=\pm\frac{\hbar}{2}$.

② 每个电子具有**自旋磁矩** μ_s，它与自旋角动量 $\boldsymbol{s}$ 的关系是：

$$\boldsymbol{\mu}_s=g_s\boldsymbol{s}=-\frac{e}{\mu c}\boldsymbol{s},\qquad g_s\equiv-\frac{e}{\mu c},\tag{5.1.7}$$

μ_s 在空间任意方向上的投影为

$$\mu_{s_z}=g_s\qquad s_z=\mp\frac{e\hbar}{2\mu c}=\mp\mu_B,\tag{5.1.8}$$

其中 $g_s=-\frac{e}{\mu c}=2g_l$ 称为**自旋回转磁比率**，它是轨道回转磁比率的 2 倍.

而自旋角动量的模量可由 $s_z=\pm\frac{1}{2}\hbar=m_s\hbar$，$m_s=\pm\frac{1}{2}$，而 $f_s=2s+1\equiv2$，则 $s=\frac{1}{2}$ 且 $S^2=s(s+1)\hbar^2=\frac{3}{4}\hbar^2$，因此自旋角量子数 $s\equiv\frac{1}{2}$.

电子自旋是不能给以经典图像而认为是一个带电小球绕自身轴自转的，其困难在于当把自旋还原为空间坐标描述的转动时，只能得到其 $g_s=g_l$，而绝不会得出 $g_s=2g_L$；要达到实验上所测量的

μ 值，小球的转速要使球表面线速度超过光速，这是与狭义相对论相矛盾的. 因此，自旋是电子的内部运动，是没有与其相应的经典对应的，自旋不是空间坐标这 3 个自由度所描述的运动，在非相对论性量子力学范围内是作为一个内部运动(又称内禀或固有运动)而引入的第 4 个自由度来处理的. 在相对论性量子理论中，自旋是相对论效应的结果或表现.

不仅电子，所有微观粒子都具有自旋，它是粒子的固有属性之一. 对基态粒子，目前已知可分为：自旋 $s=\frac{1}{2}$ 的粒子(电子 e，质子 p，中子 n，层子 u,d,s,c 等)，这些粒子遵从 Fermi-Dirac 统计，称为 Fermi 子；自旋为 $s=0$(π 介子，k 介子等)，$S=1$(光子 γ，中间矢量 Bose 子 W^+,Z^0 等)等整数自旋粒子，它们遵从 Bose-Einstein 统计，称为 Bose 子.

5.1.2 电子的自旋算符和自旋波函数

现在我们来建立自旋的量子力学表述. 由于自旋纯粹是量子特性，是微观粒子的内禀属性，它与空间运动无关，不能表示为坐标和动量的函数，只能作为电子状态的第 4 个自由度. 自旋既然是角动量属性(指其它抽象空间而非空间坐标空间)，可以由角动量一般理论来研究. 因此，自旋角动量 s 与轨道角动量 L 的最本质的一致性是都满足角动量算符的对易关系，差别在于 L 描述空间运动自由度，而 s 描述内部运动自由度.

因此，自旋角动量 $\hat{s}$ 满足：

$$\hat{s}\times\hat{s}=i\hbar\hat{s} \quad \text{或}$$

$$[\hat{s}_x,\hat{s}_y]=i\hbar\hat{s}_z;[\hat{s}_y,\hat{s}_z]=i\hbar\hat{s}_x;[\hat{s}_z,\hat{s}_x]=i\hbar\hat{s}_y; \quad (5.1.9)$$

由于 $\hat{s}$ 在空间任意方向上的投影只能取 $\pm\frac{\hbar}{2}$ 这两数值，则 $\hat{s}_x,\hat{s}_y,\hat{s}_z$ 这三个分量算符的本征值都是 $\pm\frac{\hbar}{2}$，而分量算符平方的本征值皆为 $\frac{\hbar^2}{4}$，即有

$$s_x^2 = s_y^2 = s_z^2 = \frac{\hbar^2}{4}, \quad s_z = m_s\hbar \quad \left(m_s = \pm\frac{1}{2}\right), \tag{5.1.10}$$

m_s 称为自旋磁量子数. 由 $\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2$, 且

$$[\hat{s}^2, \hat{s}_x] = 0; \quad [\hat{s}^2, \hat{s}_y] = 0; \quad [\hat{s}^2, \hat{s}_z] = 0, \tag{5.1.11}$$

则有

$$\hat{s}^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \equiv s(s+1)\hbar^2 \quad (s = 1/2), \tag{5.1.12}$$

s 称为自旋(角)量子数.

通常引入一 $\hat{\sigma}$ 算符, 令

$$\hat{s} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma} \text{ 或}$$

$$\hat{s}_x = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_x; \hat{s}_y = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_y; \hat{s}_z = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z, \tag{5.1.13}$$

由 $\hat{s}$ 算符的性质可求得 $\hat{\sigma}$ 算符的性质:

1. $\hat{\boldsymbol{\sigma}} \times \hat{\boldsymbol{\sigma}} = 2i\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ 或 $[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = 2i\hat{\sigma}_z, [\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z] = 2i\hat{\sigma}_x, [\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x] = 2i\hat{\sigma}_y.$ (5.1.4)

2. $\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = I$, 本征值 $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z = \pm 1.$ (5.1.15)

3. $\{\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y\} = \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 0, \{\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z\} = 0, \{\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x\} = 0,$ (5.1.16)

其中两算符 $\hat{A}, \hat{B}$ 有 $\{\hat{A}, \hat{B}\} = 0$, 称之为反对易. 现证明其中之一,

$$\{\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y\} = \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = \frac{1}{2i}[\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z]\hat{\sigma}_y + \frac{1}{2i}\hat{\sigma}_y[\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z]$$

$$= \frac{1}{2i}(\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y) = 0.$$

4. $$\begin{cases} \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y = -\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = i\hat{\sigma}_z \\ \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z = -\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y = i\hat{\sigma}_x, \\ \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x = -\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z = i\hat{\sigma}_y \end{cases} \quad \begin{cases} \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z = i\hat{\sigma}_z^2 = iI \\ \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x = i\hat{\sigma}_x^2 = iI \\ \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y = i\hat{\sigma}_y^2 = iI. \end{cases} \tag{5.1.17}$$

证明其中之一, 由于 $\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 2i\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 0$, 可得 $2\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y =$

$2i\hat{\sigma}_z$，$-2\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x=2i\hat{\sigma}_z$，即 $\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y=-\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x=i\hat{\sigma}_z$，右乘以 $\hat{\sigma}_z$ 则得 $\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z=i\hat{\sigma}_z^2$，$=iI$.

现在给出具体表象下 $\hat{s}(\hat{s}_x,\hat{s}_y,\hat{s}_z)$或 $\hat{\sigma}(\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y,\hat{\sigma}_z)$的算符形式. 取 s_z(或 σ_z)表象，则 $\hat{\sigma}_z$ 在自身表象下

$$\hat{\sigma}_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix},\quad \hat{s}_z=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{\hbar}{2}&0\\0&-\frac{\hbar}{2}\end{pmatrix} \tag{5.1.18}$$

而 $\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y$ 可由下述关系求得，设

$$\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}a_{11}&a_{12}\\a_{21}&a_{22}\end{pmatrix},\quad \hat{\sigma}_y=\begin{pmatrix}b_{11}&b_{12}\\b_{21}&b_{22}\end{pmatrix},$$

由于$\{\hat{\sigma}_z,\hat{\sigma}_x\}=\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x+\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z=0$，可有

$$\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_{11}&a_{12}\\a_{21}&a_{22}\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}a_{11}&a_{12}\\a_{21}&a_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}=0,$$

$$\begin{pmatrix}2a_{11}&0\\0&-2a_{22}\end{pmatrix}=0,a_{11}=a_{22}=0,\Rightarrow\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0&a_{12}\\a_{21}&0\end{pmatrix};$$

由于 $\hat{\sigma}_x^2=I$，可有

$$\begin{pmatrix}0&a_{12}\\a_{21}&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&a_{12}\\a_{21}&0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a_{12}a_{21}&0\\0&a_{21}a_{12}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix},$$

$$a_{12}a_{21}=1,$$

令 $a_{12}=e^{i\alpha}$，而由算符的 Hermite 性 $a_{12}=a_{21}^*$，则 $a_{21}=e^{-i\alpha}$，可取 $\alpha=0$，即有

$$\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\quad \hat{s}_x=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0&\frac{\hbar}{2}\\\frac{\hbar}{2}&0\end{pmatrix}. \tag{5.1.19}$$

同理可求得

$$\hat{\sigma}_y=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix},\quad \hat{s}_y=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_y=\begin{pmatrix}0 & -i\frac{\hbar}{2}\\ i\frac{\hbar}{2} & 0\end{pmatrix}. \tag{5.1.20}$$

而

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}^2=\hat{\sigma}_x^2+\hat{\sigma}_y^2+\hat{\sigma}_z^2=3I=3\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}3 & 0\\ 0 & 3\end{pmatrix}, \tag{5.1.21}$$

$$\hat{\boldsymbol{s}}^2=\hat{s}_x^2+\hat{s}_y^2+\hat{s}_z^2=\frac{\hbar^2}{4}(\hat{\sigma}_x^2+\hat{\sigma}_y^2+\hat{\sigma}_z^2)$$

$$=\frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{3}{4}\hbar^2 & 0\\ 0 & \frac{3}{4}\hbar^2\end{pmatrix}. \tag{5.1.22}$$

显然，由于$[\hat{\boldsymbol{s}}^2,\hat{s}_z]=0$，$\hat{\boldsymbol{s}}^2$ 在 $\hat{s}_z$ 表象下也为对角矩阵. 在 $\hat{\boldsymbol{s}}^2,\hat{s}_z$ 共同表象下 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ 矩阵被称为 Pauli **矩阵**，在量子力学中凡与自旋有关的力学量常以 Pauli 矩阵来表示. $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ 在任意方向 $\boldsymbol{n}$ 的分量算符 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_n$ 为

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}_n=\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\boldsymbol{n}=\hat{\sigma}_x\sin\theta\cos\varphi+\hat{\sigma}_y\sin\theta\sin\varphi+\hat{\sigma}_z\cos\theta$$

$$=\begin{pmatrix}\cos\theta & \sin\theta e^{-i\varphi}\\ \sin\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta\end{pmatrix}. \tag{5.1.23}$$

其中

$$\boldsymbol{n}=\boldsymbol{e}_x\sin\theta\cos\varphi+\boldsymbol{e}_y\sin\theta\sin\varphi+\boldsymbol{e}_z\cos\theta. \tag{5.1.24}$$

已知 $\hat{s}_z,\hat{\boldsymbol{s}}^2$ 算符后，可求得 $\hat{s}_z,\hat{\boldsymbol{s}}^2$ 的本征态. 由$[\hat{\boldsymbol{s}}^2,\hat{s}_z]=0$，设 $\hat{\boldsymbol{s}}^2$，$\hat{s}_z$ 的共同本征态为$|s_z,s^2\rangle$，可有

$$\hat{s}_z|s_z,s^2\rangle=s_z|s_z,s^2\rangle=m_s\hbar|s_z,s^2\rangle,\quad m_s=\pm\frac{1}{2}, \tag{5.1.25}$$

$$\hat{\boldsymbol{s}}^2|s_z,s^2\rangle=S_z|s_z,s^2\rangle=s(s+1)\hbar^2|s_z,s^2\rangle,\quad s=\frac{1}{2}. \tag{5.1.26}$$

在 $\hat{s}_z, \hat{s}^2$ 表象下，$\hat{s}_z$ 与 $\hat{s}^2$ 的共同本征函数完备系设为 $\{|s_z, s^2\rangle\} = \{\chi_{m_s}\} = \{\chi_{1/2}, \chi_{-1/2}\}$，其中

$$\chi_{1/2} = \left|\frac{\hbar}{2}, \frac{3}{4}\hbar^2\right\rangle = |\uparrow, s^2\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, \tag{5.1.27}$$

$$\chi_{-1/2} = \left|-\frac{\hbar}{2}, \frac{3}{4}\hbar^2\right\rangle = |\downarrow, s^2\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}, \tag{5.1.28}$$

其正交归一条件为

$$\chi^+_{m_s}\chi_{m'_s} = \delta_{m_s m'_s}. \tag{5.1.29}$$

考虑到自旋，体系的态函数为

$$|\psi\rangle = \psi(\boldsymbol{r}, s_z, t), \quad \left(s^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\right), \tag{5.1.30}$$

将 ψ 用 $\{\chi_{m_s}\}$ 本征函数完备系展开可得

$$\psi = \sum_{m_s}\varphi_{m_s}\chi_{m_s} = \varphi_{1/2}\chi_{1/2} + \varphi_{-1/2}\chi_{-1/2}$$

$$= \varphi_{1/2}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\varphi_{-1/2}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\varphi_{1/2}\\\varphi_{-1/2}\end{pmatrix}, \tag{5.1.31}$$

$$\psi^+ = (\varphi^*_{1/2} \quad \varphi^*_{-1/2}), \tag{5.1.32}$$

其中

$$\varphi_{1/2}(\boldsymbol{r}, t) = \psi\left(\boldsymbol{r}, \frac{\hbar}{2}, t\right); \quad \varphi_{-1/2}(\boldsymbol{r}, t) = \psi\left(\boldsymbol{r}, -\frac{\hbar}{2}, t\right). \tag{5.1.33}$$

自旋 $s=\frac{1}{2}, m_s=\frac{1}{2}$ 态时电子在空间 $\boldsymbol{r}$ 处的几率密度为 $w_{1/2}(\boldsymbol{r}, t) = |\varphi_{1/2}|^2$；自旋 $s=\frac{1}{2}, m_s=-\frac{1}{2}$ 态时电子在空间 $\boldsymbol{r}$ 处的几率密度为 $w_{-1/2}(\boldsymbol{r}, t) = |\varphi_{-1/2}|^2$；而在空间 $\boldsymbol{r}$ 处电子的总几率密度（无论什么自旋态）则为

$$w(\boldsymbol{r}, t) = \sum_{m_s}|\varphi_{m_s}|^2 = |\varphi_{1/2}|^2 + |\varphi_{-1/2}|^2 = \psi^+\psi$$

$$= (\varphi^*_{1/2}\varphi^*_{-1/2})\begin{pmatrix}\varphi_{1/2}\\\varphi_{-1/2}\end{pmatrix} \tag{5.1.34}$$

归一化条件为

$$\int \sum_{m_s} |\varphi_{m_s}|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int \psi^+ \psi \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int [|\varphi_{1/2}|^2 + |\varphi_{-1/2}|^2] \mathrm{d}\boldsymbol{r} = 1. \tag{5.1.35}$$

在 $\hat{s}_z, \hat{s}^2$ 表象下，自旋算符的任意函数 $\hat{G} = \hat{G}(\hat{s}^2, \hat{s}_z) = \hat{G}(\hat{\sigma}^2, \hat{\sigma}_z)$，也是二行二列矩阵

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} G_{1/2\,1/2} & G_{1/2\,-1/2} \\ G_{-1/2\,1/2} & G_{-1/2\;\;1/2} \end{pmatrix}, \tag{5.1.36}$$

算符 $\hat{G}$ 在 $\psi(\boldsymbol{r}, s_z, t)$ 态中对自旋求平均的平均值为

$$\begin{aligned} \langle G \rangle &= \psi^+ \hat{G} \psi = (\psi^*_{1/2} \psi^*_{-1/2}) \begin{pmatrix} G_{1/2\,1/2} & G_{1/2\,-1/2} \\ G_{-1/2\,1/2} & G_{\;1/2\,-1/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_{1/2} \\ \varphi_{-1/2} \end{pmatrix} \\ &= \varphi^*_{1/2} G_{1/2\,1/2} \varphi_{1/2} + \varphi^*_{1/2} G_{1/2\,-1/2} \varphi_{-1/2} + \\ &\quad \varphi^*_{-1/2} G_{\;1/2\,1/2} \varphi_{1/2} + \varphi^*_{-1/2} G_{-1/2\,-1/2} \varphi_{-1/2}, \end{aligned} \tag{5.1.37}$$

而对坐标和自旋同时求平均的平均值则为

$$\begin{aligned} \langle G \rangle &= \int \psi^+ \hat{G} \psi \mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &= \int (\psi^*_{1/2} G_{1/2\,1/2} \varphi_{1/2} + \psi^*_{1/2} G_{1/2\,-1/2} \varphi_{-1/2} + \\ &\quad \psi^*_{-1/2} G_{-1/2\,1/2} \varphi_{1/2} + \psi^*_{-1/2} G_{-1/2\,-1/2} \varphi_{-1/2}) \mathrm{d}\boldsymbol{r}. \end{aligned} \tag{5.1.38}$$

5.1.3 Pauli 方程

若不考虑自旋，电子在电磁场及有心力场中运动时其 Hamilton 算符为

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2\mu}\left(\hat{\boldsymbol{p}} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right) - e\phi + V(r), \tag{5.1.39}$$

考虑到电子具有自旋，由于电子具有自旋磁矩 $\mu_s = -\frac{e}{\mu c}\boldsymbol{s} = -\frac{e\hbar}{2\mu c}\hat{\sigma}$，在磁场 $\vec{\mathscr{H}} = \nabla \times \boldsymbol{A}$ 中将具有附加势能

$$H_{\text{磁}} = -\mu_s \cdot \vec{\mathscr{H}} = \frac{e\hbar}{2\mu c}\hat{\sigma} \cdot \vec{\mathscr{H}}, \tag{5.1.40}$$

从而电子的总 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e\hbar}{2\mu c}\hat{\sigma}\cdot\vec{\mathscr{H}} \tag{5.1.41}$$

而电子的运动方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle = \left(\hat{H}_0 + \frac{e\hbar}{2\mu c}\hat{\sigma}\cdot\vec{\mathscr{H}}\right)|\psi\rangle. \tag{5.1.42}$$

这一方程称为 Pauli **方程**，注意到其中 $|\psi\rangle = \psi(\boldsymbol{r}, s_z, t)$，包括自旋的状态. 在 $\hat{s}_z, \hat{s}_2$ 表象下，若选取 $\vec{\boldsymbol{H}}$ 方向为 z 方向，$\hat{\sigma}\cdot\vec{\mathscr{H}} = \hat{\sigma}_z\mathscr{H}$，则 Pauli 方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}\varphi_{1/2}\\ \varphi_{-1/2}\end{pmatrix} = \hat{H}_0\begin{pmatrix}\varphi_{1/2}\\ \varphi_{-1/2}\end{pmatrix} + \frac{e\hbar}{2\mu c}\mathscr{H}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\varphi_{1/2}\\ \varphi_{-1/2}\end{pmatrix}, \tag{5.1.43}$$

即

$$\begin{cases} i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}\varphi_{1/2} = \hat{H}_0\varphi_{1/2} + \dfrac{e\hbar}{2\mu c}\mathscr{H}\varphi_{1/2}, \\ i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}\varphi_{-1/2} = \hat{H}_0\varphi_{-1/2} - \dfrac{e\hbar}{2\mu c}\mathscr{H}\varphi_{-1/2}. \end{cases} \tag{5.1.44}$$

现考查其定态解. 当不考虑自旋时，

$$\hat{H}_0|n,l,m\rangle = E_{nlm}|n,l,m\rangle, \tag{5.1.45}$$

考虑自旋 s 后，

$$\hat{H}|n,l,m,m_s\rangle = E_{nlmm_s}|n,l,m,m_s\rangle, \tag{5.1.46}$$

由 Pauli 方程可知

$$\left(\hat{H}_0 + \frac{e\hbar}{2\mu c}\hat{\sigma}\cdot\mathscr{H}\right)|n,l,m,m_s\rangle = \left(E_{nlm} + \frac{e\hbar}{2\mu c}\hat{\sigma}_z\cdot\mathscr{H}\right)|n,l,m,m_s\rangle, \tag{5.1.47}$$

$$E_{nlmm_s} = E_{nlm} \pm \frac{e\hbar}{2\mu c}\mathscr{H}, (\sigma_z = \pm 1). \tag{5.1.48}$$

即考虑自旋后，能量 E_{nlm} 将分裂为 E_{nlmm_s}，这一自旋效应是原子光谱精细结构(碱金属光谱双线、Zeeman 效应等)和磁性现象(铁磁

性、反磁性等)的物理依据,也是量子多体效应的重要因素.

若考虑在有心力场 $V(r)$ 中的电子,它既有轨道角动量 $\boldsymbol{L}$,又有自旋角动量 $\boldsymbol{s}$,因而必须考虑其相应轨道磁矩与自旋磁矩的相互作用,通常称这项相互作用能量为**自旋—轨道耦合能**,在第六章相对论量子理论中将严格导出为

$$\hat{H}_{ls}=\xi(r)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}=\frac{1}{2\mu^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r}(\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}). \quad (5.1.49)$$

在非相对论性量子力学框架中,自旋及自旋—轨道耦合等的处理只是一种附加性的方法处理,只有在相对论性量子力学中才能严格导出,这里简单给出其经典的近似说明:电子在 $+Ze$ 核的 Coulomb 场中 $\left(V(r)=-\frac{ze^2}{r}=-e\phi_e,\phi=\frac{ze}{r}\right)$ 作轨道运动,在以核为坐标原点的 $o-xyz$ 参数系中,轨道角动量 $\boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}=\boldsymbol{r}\times\mu\boldsymbol{v}_e$,如图 5.2 所示. 而这一电子的运动也可作为以电子为坐标原点的 o'-

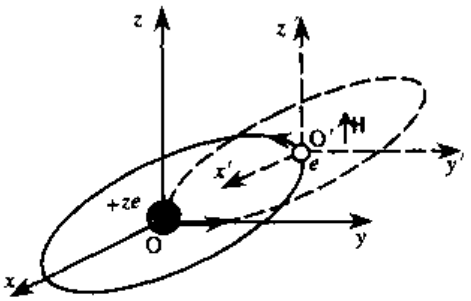


图 5.2 轨道—自旋耦合作用示意图

$x'y'z'$ 参考系中核绕电子作轨道运动,它在电子处所产生的磁场 $\mathscr{H}=-\frac{1}{c}\boldsymbol{v}_e\times\boldsymbol{\varepsilon},\boldsymbol{\varepsilon}=-\nabla\phi_e=-\frac{\mathrm{d}\phi_e}{\mathrm{d}r}\frac{\boldsymbol{r}}{r}$,而 $\vec{\mathscr{H}}$ 平行于 $\boldsymbol{L}$;电子的自旋磁矩 $\mu_s=-\frac{e}{\mu c}\boldsymbol{s}$,$\mu_s$ 平行于 $\boldsymbol{s}$;相互作用 $H_{ls}=-\mu_s\cdot\mathscr{H}\propto\xi(r)\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{s}$,即有

$$H_{ls}=\frac{1}{\mu^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{s}),\qquad V=-e\phi, \quad (5.1.50)$$

与相对论量子理论的差异在系数中相差因子$\frac{1}{2}$，且将ϕ_r以$V(r)$代替，$V(r)$可包括一切有心力场.

若电子还处于外电磁场中，则需考虑下述三项相互作用能量：自旋—轨道耦合能，磁场对轨道磁矩作用能，磁场对自旋磁矩作用能，

$$\hat{H}_{Ls}=\xi(r)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}=\frac{1}{2\mu^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}(\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}),\qquad(5.1.51)$$

$$\hat{H}_{L\mathscr{H}}=-\hat{\mu}_L\cdot\vec{\mathscr{H}}=\frac{e}{2\mu c}\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\vec{\mathscr{H}}=-q_L\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\vec{\mathscr{H}},\qquad(5.1.52)$$

$$\hat{H}_{s\mathscr{H}}=-\hat{\mu}_s\cdot\vec{\mathscr{H}}=\frac{e}{\mu c}\hat{\boldsymbol{s}}\cdot\vec{\mathscr{H}}=-g_s\hat{\boldsymbol{s}}\cdot\vec{\mathscr{H}}.\qquad(5.1.53)$$

而体系的总 Hamilton 量$\hat{H}$为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}_{Ls}+\hat{H}_{L\mathscr{H}}+\hat{H}_{s\mathscr{H}}.\qquad(5.1.54)$$

值得注意的是，自旋算符对空间变量无作用，从而与所有空间坐标表示的算符可对易；自旋量子数s在上述相互作用中并不改变（只有在核磁共振之类的实验中才可能由变化的电磁场来改变粒子的m_s），而对于轨道角动量的l部分，只能在产生相互作用之后发生变化（跃迁）.

要考虑$\hat{H}_{Ls}$，涉及$(\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}})$算符，它可化为

$$\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}=\frac{1}{2}[(\hat{\boldsymbol{L}}+\hat{\boldsymbol{s}})-\hat{\boldsymbol{L}}^2-\hat{\boldsymbol{s}}^2],\quad[\hat{\boldsymbol{L}},\hat{\boldsymbol{s}}]=0,\qquad(5.1.55)$$

这就需要考虑角动量相加$(\hat{\boldsymbol{L}}+\hat{\boldsymbol{s}})$的性质和规律. 当考虑多电子体系时，由于每个电子都具有轨道角动量$\boldsymbol{L}_i$和自旋角动量$\boldsymbol{s}_i$，这时将不仅有同一电子的自旋—轨道耦合，还有不同电子的轨道—轨道，自旋—自旋，自旋—轨道等多个耦合能，它们都需要考虑量子力学中角动量耦合（相加）的规律.

5.2 角动量的耦合

5.2.1 角动量的一般性质

比较轨道角动量 $\hat{L}$ 与自旋角动量 $\hat{s}$ 的性质，抽出其共同特征，则可引入量子力学中角动量算符的一般定义. 若力学量算符 $\hat{\boldsymbol{j}}$ $(\hat{J}_x,\hat{J}_y,\hat{J}_z)$，其性质由下述对易关系来规定：

$$\hat{\boldsymbol{j}}\times\hat{\boldsymbol{j}}=i\hbar\hat{\boldsymbol{j}} \quad \text{或}$$

$$[\hat{J}_x,\hat{J}_y]=i\hbar\hat{J}_z;\quad [\hat{J}_y,\hat{J}_z]=i\hbar\hat{J}_x;\quad [\hat{J}_z,\hat{J}_x]=i\hbar\hat{J}_y, \tag{5.2.1}$$

则称 $\hat{\boldsymbol{j}}$ 为角动量(算符)，而不论 $\hat{\boldsymbol{j}}$ 的具体算符形式或有无经典对应力学量.

角动量(模)平方定义为

$$\hat{\boldsymbol{j}}^2\equiv\hat{J}^2=\hat{J}_x^2+\hat{J}_y^2+\hat{J}_z^2, \tag{5.2.2}$$

它描述角动量的大小，且满足下述对易关系：

$$[\hat{J}^2,\hat{J}_x]=0;[\hat{J}^2,\hat{J}_y]=0;[\hat{J}^2,\hat{J}_z]=0. \tag{5.2.3}$$

因此 $\hat{J}^2,\hat{J}_z$ 具有共同完备基矢组$\{|J^2,J_z\rangle\}$，满足

$$\begin{cases}\hat{J}^2|J^2,J_z\rangle=J^2|J^2,J_z\rangle,\\ \hat{J}_z|J^2,J_z\rangle=J_z|J^2,J_z\rangle,\end{cases} \tag{5.2.4}$$

其中 J^2,J_z 分别为 $\hat{J}^2,\hat{J}_z$ 的本征值.

由角动量算符的基本对易关系可以求得(后面给出)$\hat{J}^2$ 与 $\hat{J}_z$ 的本征值为：

$$\begin{cases}J^2=j(j+1)\hbar^2,\quad j=0,1/2,1,3/2,2,\cdots;\\ J_z=m_j\hbar,\\ m_j=j,j-1,j-2,\cdots-j+2,-j+1,-j;\\ |m_j|\leqslant j,\end{cases} \tag{5.2.5}$$

对同一 j,m_j 可有 $f_j=2j+1$ 个可能值. 通常以角量子数 j 及磁量子数 m_j 代替其相应的本征值 J^2 及 J_z 来标记态矢，即 $|J^2,J_z\rangle\equiv|j,m_j\rangle$，则有

$$\hat{J}^2|j,m_j\rangle=j(j+1)\hbar^2|j,m_j\rangle;\quad \hat{J}_z|j,m_j\rangle=m_j\hbar|j,m_j\rangle. \tag{5.2.6}$$

前几章中曾讨论过的轨道角动量 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 及自旋 $\hat{\boldsymbol{s}}$ 是 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 的特例.

对 $\hat{\boldsymbol{J}}\Rightarrow\hat{\boldsymbol{L}}$，可有

$$\begin{cases}\hat{L}^2|l,m\rangle=l(l+1)\hbar^2|l,m\rangle \quad l=0,1,2,\cdots.\\ \hat{L}_z|l,m\rangle=m\hbar|l,m\rangle\\ m=l,l-1,\cdots 0,\cdots -l+1,-l,\\ \quad |m|\leqslant l, f_l=2l+1.\end{cases} \tag{5.2.7}$$

对 $\hat{\boldsymbol{J}}\Rightarrow\hat{\boldsymbol{s}}$，可有

$$\begin{cases}\hat{s}^2|s,m_s\rangle=s(s+1)\hbar^2|s,m_s\rangle \quad s\equiv 1/2.\\ \hat{s}_z|s,m_s\rangle=m_s\hbar|s,m_s\rangle \quad m_s=\pm 1/2,\\ \quad |m_s|\leqslant s, f_s=2s+1\equiv 2.\end{cases} \tag{5.2.8}$$

现在来由 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 的基本对易关系求得 $\hat{J}^2,\hat{J}_z$ 本征值的取值规律. 为此引入算符 $\hat{J}_+$

$$\hat{J}_\pm=\hat{J}_x\pm i\hat{J}_y;$$

$$\hat{J}_x=\frac{1}{2}(\hat{J}_+ +\hat{J}_-),\quad \hat{J}_y=\frac{1}{2i}(\hat{J}_+-\hat{J}_-), \tag{5.2.9}$$

由基本对易关系不难证明下述关系式：

$$[\hat{J}_z,\hat{J}_\pm]=\pm\hbar\hat{J}_\pm,\quad \hat{J}_\pm\hat{J}_\mp=\hat{J}^2-\hat{J}_z^2\pm\hbar\hat{J}_z,$$

$$\hat{J}_z\hat{J}_\pm=\hat{J}_\pm(\hat{J}_z\pm 1),\quad \hat{J}^2=\hat{J}_z^2+\frac{1}{2}(\hat{J}_+\hat{J}_-+\hat{J}_-\hat{J}_+). \tag{5.2.10}$$

由于 $\hat{J}^2$ 与 $\hat{J}_z$ 对易，具有共同本征矢，记为 $|\lambda,m\rangle$，即

$$\hat{J}^2|\lambda,m\rangle=\lambda^2\hbar^2|\lambda,m\rangle,\hat{J}_z|\lambda,m\rangle=m\hbar|\lambda,m\rangle, \tag{5.2.11}$$

其中 $\lambda^2\hbar^2$ 与 $m\hbar$ 分别表示 $\hat{J}^2$ 及 $\hat{J}_z$ 的本征值，λ 及 m 为无量纲的量.

给定 λ，找出 m 的各种可能值可通过下述考虑得出，由于

$$(\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2)|\lambda,m\rangle = (\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2)|\lambda,m\rangle = (\lambda^2 - m^2)\hbar^2|\lambda,m\rangle, \tag{5.2.12}$$

其中

$$\lambda^2 - m^2 \geqslant 0, \quad \text{或} \quad -\lambda \leqslant m \leqslant \lambda, \quad |m| \leqslant \lambda, \tag{5.2.13}$$

这是由于一个算符平方的本征值等于该算符本征值的平方，$\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2$ 的本征值一定是正定的.

令 j 为 m 的最大可能值，j' 为 m 的最小可能值. 由于

$$\begin{aligned}\hat{J}_z\hat{J}_+|\lambda,m\rangle &= \hat{J}_+(\hat{J}_z + 1)|\lambda,m\rangle = \hat{J}_+(m+1)\hbar|\lambda,m\rangle \\ &= (m+1)\hbar\hat{J}_+|\lambda,m\rangle, \end{aligned}\tag{5.2.14}$$

$$\begin{aligned}\hat{J}_z\hat{J}_-|\lambda,m\rangle &= \hat{J}_-(\hat{J}_z - 1)|\lambda,m\rangle = \hat{J}_-(m-1)\hbar|\lambda,m\rangle \\ &= (m-1)\hbar\hat{J}_-|\lambda,m\rangle, \end{aligned}\tag{5.2.15}$$

则态矢 $\hat{J}_+|\lambda,m\rangle$ 及 $\hat{J}_-|\lambda,m\rangle$ 为 $\hat{J}_z$ 的本征矢，且相应的本征值分别为 $(m+1)\hbar$ 和 $(m-1)\hbar$，从而可有

$$\hat{J}_+|\lambda,m\rangle = \alpha|\lambda,m+1\rangle, \quad \hat{J}_-|\lambda,m\rangle = \beta|\lambda,m-1\rangle, \tag{5.2.16}$$

即 $\hat{J}_+$ 的作用是把本征值为 $m\hbar$ 的本征矢变换为本征值为 $(m+1)\hbar$ 的本征矢，而 $\hat{J}_-$ 则变换为 $(m-1)\hbar$ 的本征矢. 而按最初假定，j 及 j' 分别为 m 的极大值和极小值，因此有 $|\lambda,j+1\rangle = 0$，$|\lambda,j'-1\rangle = 0$，从而

$$\hat{J}_+|\lambda,j\rangle = 0, \quad \hat{J}_-|\lambda,j'\rangle = 0. \tag{5.2.17}$$

再以 $\hat{J}_-$ 及 $\hat{J}_+$ 分别作用于上述两式可得

$$\begin{aligned}\hat{J}_+\hat{J}_-|\lambda,j\rangle &= (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z)|\lambda,j\rangle \\ &= (\lambda^2 - j^2 - j)\hbar^2|\lambda,j\rangle = 0, \\ \hat{J}_+\hat{J}_-|\lambda,j'\rangle &= (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar\hat{J}_z)|\lambda,j'\rangle \\ &= (\lambda^2 - j'^2 + j')\hbar^2|\lambda,j'\rangle = 0, \end{aligned}$$

因此可有

$$\lambda^2 - j^2 - j = 0, \quad \lambda^2 - j'^2 + j' = 0. \tag{5.2.18}$$

显然，若 j 满足前式，$j'=-j$ 就满足后式，因而 j 与 j' 反号，且有

$$\lambda^2=j(j+1), \tag{5.2.19}$$

若将 $|\lambda,m\rangle$ 记为 $|j,m\rangle$，则有

$$\hat{J}^2|j,m\rangle=j(j+1)\hbar^2|j,m\rangle, \qquad \hat{J}_z|j,m\rangle=m\hbar^2|j,m\rangle. \tag{5.2.20}$$

这样当从本征矢 $|j,m=j\rangle$ 出发，用 $\hat{J}_-$ 作用于该态矢可得 $|j,j-1\rangle$，再重复用 $\hat{J}_-$ 作用，可得一系列态矢

$$|j,j\rangle,|j,j-1\rangle,|j,j-2\rangle,\cdots. \tag{5.2.21}$$

同理当从本征矢 $|j,m=-j\rangle$ 出发，用 $\hat{J}_+$ 作用于该态矢可得 $|j,-j+1\rangle$，再重复用 $\hat{J}_+$ 作用，可得一系列态矢

$$|j,-j\rangle,|j,-j+1\rangle,|j,-j+2\rangle,\cdots \tag{5.2.22}$$

显然，当 j 是整数或半整数时，这两个系列本征态是重合(相同)的. 可以证明 j 只能是整数或半整数，这不难由下述简单考虑得出：若 j 既非整数也非半整数，则在 j 与 $j-1$ 之间存在一个不同于 j 的正的 m 值，设为 m'，$m'\neq j$. 但对如此的 m' 必有 $|j,m'+1\rangle=0$ 或 $\hat{J}_+|j,m'\rangle=0$，这必导致类似于(5.2.18)式的 $\lambda^2-m'^2-m'=0$，而该式必有 $m'=j$，这与原假设相矛盾. 这样就用反证法证明了 j 必是一个整数或半整数. 由 m 的最大和最小值，并将 m 记为 m_j，可得

$$m\equiv m_j=j,j-1,j-2,\cdots,-j+2,-j+1,-j,$$
$$|m_j|\leqslant j, \quad f_j=2j+1. \tag{5.2.23}$$

从而得出

$$\begin{cases}\hat{J}^2|j,m_j\rangle=j(j+1)\hbar^2|j,m_j\rangle,\\ \quad j=\begin{cases}1/2,3/2,5/2,\cdots(\text{半整数}).\\ 0,1,2,\cdots(\text{零及正整数}).\end{cases}\\ \hat{J}_z|j,m_j\rangle=m_j\hbar^2|j,m_j\rangle, m_j=j,j-1,\cdots-j+1,-j,\\ \quad |m_j|\leqslant j, \quad f_j=2j+1.\end{cases} \tag{5.2.24}$$

最后给出在 $(\hat{J}^2,\hat{J}_z)$ 表象中角动量算符的矩阵表达式. 显然

$\hat{J}^2,\hat{J}_z$ 算符为对角矩阵(对 j,m_j 指标)

$$\langle j',m'_j|\hat{J}^2|j,m_j\rangle = j(j+1)\hbar^2\langle j',m'_j|j,m_j\rangle$$
$$= j(j+1)\hbar^2\delta_{jj'}\delta_{m_jm'_j}, \tag{5.2.25}$$
$$\langle j',m'_j|\hat{J}_z|j,m_j\rangle = m_j\hbar\delta_{jj'}\delta_{m_jm'_j}. \tag{5.2.26}$$

而 $\hat{J}_+$ 及 $\hat{J}_-$ 对 j 是对角化的,即有

$$\langle j',m'_j|\hat{J}_\pm|j,m_j\rangle = [(j\mp m_j)(j\pm m_j+1)]^{1/2}\hbar\delta_{jj'}\delta_{m_jm'_j\pm1}, \tag{5.2.27}$$
$$\hat{J}_\pm|j,m_j\rangle = [(j\mp m_j)(j\pm m_j+1)]^{1/2}\hbar|j,m_j\pm1\rangle. \tag{5.2.28}$$

现证明其中之一的$\langle j',m'_j|\hat{J}_-|j,m_j\rangle$,而$\langle j',m'_j|\hat{J}|j,m_j\rangle$同理可证.由$[\hat{J}^2,\hat{J}_-]=\hat{J}^2\hat{J}_- -\hat{J}_-\hat{J}^2=0$,可有

$$\langle j',m_j|[\hat{J}^2,\hat{J}_z]|j,m_j\rangle = \langle j',m_j|(\hat{J}^2\hat{J}_z-\hat{J}_z\hat{J}^2)|j,m_j\rangle = 0,$$
$$[j'(j'+1)-j(j+1)]\hbar^2\langle j',m'_j|\hat{J}_-|j,m_j\rangle = 0,$$

对 $j'\neq j$ 时,$\langle j',m'_j|\hat{J}_+|j,m_j\rangle=0$;当 $j'=j$ 时,矩阵元才不为零,即有

$$\langle j',m'_j|\hat{J}_-|j,m_j\rangle = \delta_{j'j}\langle j,m'_j|\hat{J}_+|j,m_j\rangle = \alpha\delta_{j'j}\delta_{m'_jm_j+1}, \tag{5.2.29}$$

其中利用了 $\hat{J}_+|j,m_j\rangle=\alpha|j,m_j+1\rangle$,$\langle j,m'_j|j,m_j+1\rangle=\delta_{m'_jm_j+1}$.

同理可得

$$\langle j'_1,m'_j|\hat{J}_-|j,m_j\rangle = \delta_{j'_1j}\langle j,m'_j|\hat{J}|j,m_j\rangle = \beta\delta_{j'_1j}\delta_{m'_jm_j-1}, \tag{5.2.30}$$

其中利用了 $\hat{J}_-|j,m_j\rangle=\beta|j,m_j-1\rangle$.

再由 $\hat{J}\cdot\hat{J}_+=\hat{J}^2-\hat{J}_z^2-\hbar\hat{J}_z$,可有

$$\langle j,m_j|\hat{J}\cdot\hat{J}_+|j,m_j\rangle = \langle j,m_j|(\hat{J}^2-\hat{J}_z^2-\hbar\hat{J}_z)|j,m_j\rangle$$
$$= [j(j+1)-m_j(m_j+1)]\hbar^2$$
$$= \sum_{m'_j}\langle j,m_j|\hat{J}_-|j,m'_j\rangle\langle j,m'_j|\hat{J}_+|j,m_j\rangle$$
$$= \langle j,m_j|\hat{J}|j,m_j+1\rangle\langle j,m_j+1|\hat{J}_+|j,m_j\rangle$$

$$= \langle j,m_j+1|\hat{J}_+|j,m_j\rangle^* \langle j,m_j+1|\hat{J}_+|j,m_j\rangle$$
$$= |\langle j,m_j+1|\hat{J}_+|j,m_j\rangle|^2,$$

即

$$|\langle j,m_j+1|\hat{J}_+|j,m_j\rangle|^2 = [j(j+1)-m_j(m_j+1)]\hbar^2$$
$$= [(j-m_j)(j+m_j+1)]\hbar^2,$$
$$\langle j,m_j+1|\hat{J}_+|j,m_j\rangle = e^{i\delta}\hbar[(j-m_j)(j+m_j+1)]^{1/2}, \tag{5.2.31}$$

式中 δ 为任意正实数，为一不确定的相因子，通常取 $\delta=0$，(Condon-Shortley 惯例). 类似可得

$$\langle j,m_j-1|\hat{J}_-|j,m_j\rangle = \hbar[(j+m_j)(j-m_j+1)]^{1/2}, \tag{5.2.32}$$

从而可得(5.2.29)和(5.2.30)式.

利用 $\hat{J}_x=\frac{1}{2}(\hat{J}_+ + \hat{J}_-)$ 及 $\hat{J}_y=\frac{1}{2i}(\hat{J}_+ - \hat{J}_-)$，可求得

$$\langle j,m_j+1|\hat{J}_x|j,m_j\rangle = \frac{\hbar}{2}[(j-m_j)(j+m_j+1)]^{1/2},$$
$$\langle j,m_j-1|\hat{J}_x|j,m_j\rangle = \frac{\hbar}{2}[(j+m_j)(j-m_j+1)]^{1/2},$$

$$\langle j,m_j+1|\hat{J}_y|j,m_j\rangle = -\frac{i\hbar}{2}[(j-m_j)(j+m_j+1)]^{1/2},$$
$$\langle j,m_j-1|\hat{J}_y|j,m_j\rangle = \frac{i}{2}\hbar[(j+m_j)(j-m_j+1)]^{1/2}.$$

由 $\langle j,m_j'|\hat{J}_+|j,m_j\rangle=0$，$(m_j'\neq m_j+1)$，可得

$$\langle j,m_j|\hat{J}_x|j,m_j\rangle = 0, \quad \langle j,m_j|\hat{J}_y|j,m_j\rangle = 0, \tag{5.2.33}$$

即 $\hat{J}_x$ 与 $\hat{J}_y$ 在 $\hat{J}^2$ 及 $\hat{J}_z$ 的本征态中的平均值为零.

5.2.2 两个角动量的耦合

实际问题中经常要考虑一个量子体系中包括两个子系的角动量或同一体系的两种自由度的角动量耦合，即考虑这些角动量相应磁矩的相互作用. 量子力学中有关角动量的耦合规律即是角动

量相加的规律.

设两子系各具有角动量 $\hat{J}_1(\hat{J}_{1x},\hat{J}_{1y},\hat{J}_{1z})$，$\hat{J}_2(\hat{J}_{2x},\hat{J}_{2y},\hat{J}_{2z})$，满足

$$\hat{\boldsymbol{J}}_1\times\hat{\boldsymbol{J}}_1=i\hbar\hat{\boldsymbol{J}}_1,\qquad[\hat{J}_1^2,\hat{J}_{1z}]=0,\tag{5.2.34}$$

$$\hat{\boldsymbol{J}}_2\times\hat{\boldsymbol{J}}_2=i\hbar\hat{\boldsymbol{J}}_2,\qquad[\hat{J}_2^2,\hat{J}_{2z}]=0,\tag{5.2.35}$$

由于 $\hat{J}_1$ 及 $\hat{J}_2$ 是相互独立的，属于不同的子系或同一子系的不同运动自由度，则有$[\hat{\boldsymbol{J}}_1,\hat{\boldsymbol{J}}_2]=0$.

现考虑总角动量 $\hat{\boldsymbol{J}}$，$\hat{\boldsymbol{J}}=\hat{\boldsymbol{J}}_1+\hat{\boldsymbol{J}}_2$，且满足

$$\hat{\boldsymbol{J}}\times\hat{\boldsymbol{J}}=i\hbar\hat{\boldsymbol{J}},\qquad[\hat{J}^2,\hat{J}_z]=0,\tag{5.2.26}$$

而

$$\hat{J}^2=\hat{\boldsymbol{J}}^2=\hat{\boldsymbol{J}}_1^2+\hat{\boldsymbol{J}}_2^2+2\hat{\boldsymbol{J}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{J}}_2;\quad\hat{J}_z=\hat{J}_{1z}+\hat{J}_{2z}.\tag{5.2.27}$$

可以证明下述对易关系成立：(1) $\hat{J}_1^2,\hat{J}_2^2,\hat{J}^2,\hat{J}_z$ 相互对易：$[\hat{J}_1^2,\hat{J}_2^2]=0,[\hat{J}_1^2,\hat{J}^2]=0,[\hat{J}_1^2,\hat{J}_z]=0,[\hat{J}_2^2,\hat{J}^2]=0,[\hat{J}_2^2,\hat{J}_z]=0;[\hat{J}^2,\hat{J}_z]=0$. (2)$\hat{J}_1^2,\hat{J}_{1z},\hat{J}_2^2,\hat{J}_{2z}$相互对易：$[\hat{J}_1^2,\hat{J}_{1z}]=0,[\hat{J}_1^2,\hat{J}_2^2]=0,[\hat{J}_1^2,\hat{J}_{2z}]=0;[\hat{J}_{1z},\hat{J}^2]=0,[\hat{J}_{1z},\hat{J}_{2z}]=0;[\hat{J}_2^2,\hat{J}_{2z}]=0$. 利用这些对易关系可以研究描述体系角动量状态的力学量的完全集.

当体系只有一个角动量时，则可以其 $\hat{J}^2$ 及 $\hat{J}_z$ 的一组共同完备本征态矢系$\{|j,m_j\rangle\}$作为描述体系角动量状态的完备基矢，即以 $\hat{J}^2$ 与 $\hat{J}_z$ 两个力学量来作为力学量的完全集来描述体系的角动量状态. 实际上，单个角动量描述体系，只需要两个自由度，如三维坐标空间中的转动，则只要(θ,φ)两个自由度即可，r 与转动无关；对自旋则只要 $\hat{s}^2,\hat{s}_z$ 两个自由度，且由于 $s^2\equiv\frac{3}{4}\hbar^2$ 又可简化为只需 s_z 一个自由度即可. 因此由一个角动量描述状态，则选两个力学量作为力学量的完全集.

若体系具有两个子系，各具有一个角动量，则体系的总角动量状态涉及 4 个运动自由度，要由 4 个力学量来组成力学量的完全集. 一般可有两种选取方法：

1. **耦合表象**

力学量的完全集选取$(\hat{J}_1^2,\hat{J}_2^2,\hat{J}^2,\hat{J}_z)$，相应的共同完备基矢为$\{|j_1,j_2,j,m_j\rangle\}$，称为**耦合表象完备基矢**，满足

$$\begin{cases}\hat{J}_1^2|j_1,j_2,j,m_j\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2|j_1,j_2,j,m_j\rangle,\\ \hat{J}_2^2|j_1,j_2,j,m_j\rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2|j_1,j_2,j,m_j\rangle,\\ \hat{J}^2|j_1,j_2,j,m_j\rangle = j(j+1)\hbar^2|j_1,j_2,j,m_j\rangle,\\ \hat{J}_z|j_1,j_2,j,m_j\rangle = m_j\hbar|j_1,j_2,j,m_j\rangle.\end{cases} \tag{5.2.28}$$

2. **非耦合表象**

力学量的完全集选取$(\hat{J}_1^2,\hat{J}_{1z},\hat{J}^2,\hat{J}_{2z})$，相应的共同完备基矢为$\{|j_1,m_{j1},j_2,m_{j2}\rangle\}$，称为**非耦合表象完全基矢**，满足

$$\begin{cases}\hat{J}_1^2|j_1,m_{j_1},j_2,m_{j_2}\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2|j_1,m_{j_1},j_2,m_{j_2}\rangle,\\ \hat{J}_{1z}|j_1,m_{j_1},j_2,m_{j_2}\rangle = m_{j_1}\hbar|j_1,m_{j_1},j_2,j,m_{j_2}\rangle,\\ \hat{J}_2^2|j_1,m_{j_1},j_2,m_{j_2}\rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2|j_1,m_{j_1},j_2,m_{j_2}\rangle,\\ \hat{J}_{2z}|j_1,m_{j_1},j_2,m_{j_2}\rangle = m_{j_2}\hbar|j_1,m_{j_1},j_2,m_{j_2}\rangle.\end{cases}$$

(5.2.29)

这两套完备基矢可用来描述同一体系，且可证明每套基矢的个数(空间维度)相等，皆为$(2j_1+1)(2j_2+2)$维. 实际上，当考虑体系两子系间相互作用时(如考虑自旋--轨道耦合)，则要选取耦合表象；当忽略两子系相互作用时，则要选取非耦合表象.

若已知单个角动量的完备基矢为$\{|j_1,m_{j_1}\rangle\}$与$\{|j_2,m_{j_2}\rangle\}$，当不考虑$\hat{\boldsymbol{J}}_1,\hat{\boldsymbol{J}}_2$相互作用时，可有

$$\{|j_1,m_{j_1},j_2,m_{j_2}\rangle\} = \{|j_1,m_{j_1}\rangle\cdot|j_2,m_{j_2}\rangle\}, \tag{5.2.30}$$

而耦合表象与非耦合表象之间的关系可由完备性关系

$$\sum_{j_1,j_2,m_{j_1},m_{j_2}}|j_1,m_{j_1},j_2,m_{j_2}\rangle\langle j_1,m_{j_1},j_2,m_{j_2}| = I, \tag{5.2.31}$$

而给出

$$|j_1,j_2,j,m_j\rangle = \sum_{j_1,j_2,m_{j_1},m_{j_2}}|j_1,m_{j_1},j_2,m_{j_2}\rangle$$

$$\cdot\langle j_1,m_{j_1},j_2,m_{j_2}|j_1,j_2,j,m_j\rangle, \qquad (5.2.32)$$

其中

$$\langle|\rangle_{C\text{-}G}\equiv\langle j_1,m_{j_1},j_2,m_{j_2}|j_1,j_2,j,m_j\rangle, \qquad (5.2.33)$$

为耦合与非耦合表象的基矢内积，称为 Clebsch-Gordon 系数，它实际上是耦合表象与非耦合表象间的表象变换—么正变换（$(2j_1+1)(2j_2+1)$维）矩阵的矩阵元. C-G 系数已经列为应用表在有关工具书中可查用，有关它的某些特征另予说明.

还可证明，对耦合表象 j 与 j_1、j_2、m_j 与 m_{j_1}、m_{j_2}之间的关系是：

$$j=|j_1-j_2|,|j_1-j_2|+1,\cdots j_1+j_2;$$
$$m_j=m_{j_1}+m_{j_2}=-j,-j+1,\cdots j-1,j. \qquad (5.2.34)$$

这一结果常称为 $\Delta(j_1,j_2,j)$关系，即以三角形法则（三角形任何一边不大于另外两边之和，不小于另外两边之差）来形象予以表示. 这一两个角动量耦合的结果可以容易推广到多个角动量的耦合情况.

j 的取值范围可简单由下述考虑得以证明. 显然，$j_{\max}=j_1+j_2$，往下依次递减 1，即

$$j=j_1+j_2,j_1+j_2-1,j_1+j_2-2,\cdots. \qquad (5.2.35)$$

现求 $j_{\min}$. 由于 $j\geqslant 0$ 且每个 j 值只出现一次（对应于每个 j 值有 $(2j+1)$个态 $|j_1,j_2,j,m_j\rangle$，$m_j=-j,-j+1,\cdots j-1,j$，整个子空间的维数为$(2j_1+1)(2j_2+1)$，因此要求

$$\sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}}(2j+1)=(2j_1+1)(2j_2+1), \qquad (5.2.36)$$

按级数求和运算，已知 $j_{\max}=j_1+j_2$，可解得

$$j_{\min}^2=(j_1-j_2)^2,\quad j_{\min}=|j_1-j_2|, \qquad (5.2.37)$$

从而可得

$$j=|j_1-j_2|,|j_1-j_2|+1,\cdots j_1+j_2;$$
$$m_j=m_{j_1}+m_{j_2}=-j,-j+1,\cdots j-1,j. \qquad (5.2.38)$$

例如，考虑双电子原子体系的总自旋角动量 $\boldsymbol{s}=\boldsymbol{s}_1+\boldsymbol{s}_2$，由 $s_1=1/2, s_2=1/2$，总角动量 $\hat{s}^2, \hat{s}_z$ 的本征值为

$$s^2=s(s+1)\hbar^2, \quad s=|s_1-s_2|, \cdots s_1+s_2=0,1. \tag{5.2.39}$$

$$s_z=m_s\hbar, \quad m_s=-s, \cdots s \quad \begin{cases} \text{对 } s=0, m_s=0; \\ \text{对 } s=1, m_s=0, \pm 1. \end{cases} \tag{5.2.40}$$

其相应的物理图像是：(1)$s=0, m_s=0$，对应 $s_1=1/2, m_{s_1}=+1/2$，自旋向上 $\uparrow$；$s_2=1/2, m_{s_2}=-1/2$，自旋向下 $\downarrow$. (2)$s=1, m_s=1$，对应 $s_1, \uparrow$；$s_2, \uparrow$. (3)$s=1, m_s=-1$，对应 $s_1, \downarrow$；$s_2, \downarrow$. (4)$s=1, m_s=0$，对应 $s_1, \rightarrow$；$s_2, \rightarrow$；$s_1, \leftarrow$ 及 $s_2, \leftarrow$.

5.2.3 C-G 系数的某些特征、转动算符

作为耦合表象与非耦合表象间表象变换矩阵元的 C-G 系数，首先它具有么正性，这是由于表象变换一定是么正变换. 一般而言，么正变换下尚可有一个相因子的不定性，通常约定取 C-G 系数为实数，因此它还具有实数性，即

$$\langle j_1, m_{j_1}, j_2, m_{j_2} | j_1, j_2, j, m_j \rangle = \langle j_1, j_2, j, m_j | j_1, m_{j_1}, j_2, m_{j_2} \rangle. \tag{5.2.41}$$

为书写方便，由于 j_1 及 j_2 为两个取定值，常将耦合表象的基矢简记为 $|j, m_j\rangle \equiv |j_1, j_2, j, m_j\rangle$，而将非耦合表象的基矢记为 $|j_1, m_{j_1}, j_2, m_{j_2}\rangle = |j_1, m_{j_1}\rangle \cdot |j_2, m_{j_2}\rangle$，将 C-G 系数则简记为 $\langle j_1, m_{j_1}, j_2, m_{j_2} | j, m_j \rangle$，这时有

$$|j, m_j\rangle = \sum_{m_{j_1}, m_{j_2}} \langle j_1, m_{j_1}, j_2, m_{j_2} | j, m_j \rangle (|j_1, m_{j_1}\rangle \cdot |j_2, m_{j_2}\rangle), \tag{5.2.42}$$

$$|j_1, m_{j_1}\rangle \cdot |j_2, m_{j_2}\rangle = \sum_j \langle j, m_j | j_1, m_{j_1}, j_2, m_{j_2} \rangle (|j, m_j\rangle). \tag{5.2.43}$$

Racah 曾给出 C-G 系数的下述表达式

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 m_3 \rangle = \delta_{m_3, m_1+m_2}$$
$$\cdot \left\{ (2j_3+1) \frac{(j_1+j_2-j_3)!(j_2+j_3-j_1)!(j_3+j_1-j_2)!}{(j_1+j_2+j_3+1)!} \right.$$
$$\cdot \left. \prod_{i=1,2,3} (j_i+m_i)!(j_i-m_i)! \right\}^{1/2} \sum_{\nu} [(-1)^{\nu} \nu!$$
$$\cdot (j_1+j_2-j_3-\nu)!(j_1-m_1-\nu)!(j_2+m_2-\nu)!$$
$$\cdot (j_3-j_1-m_2+\nu)!(j_3-j_2+m_1+\nu)!]^{-1}. \qquad (5.2.44)$$

其中对整数 ν 的求和中应取使所有阶乘因子为非负整数. 该式具有下述对称性：

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 m_3 \rangle = (-1)^{j_1+j_2-j_3} \langle j_1 - m_1 j_2 - m_2 | j_3 - m_3 \rangle$$
$$= (-1)^{j_1+j_2-j_3} \langle j_2 m_2 j_1 m_1 | j_3 m_3 \rangle$$
$$= (-1)^{j_1-m_1} \sqrt{\frac{2j_3+1}{2j_2+1}} \langle j_1 m_1 j_3 - m_3 | j_2 - m_2 \rangle$$
$$= (-1)^{j_1-m_1} \sqrt{\frac{2j_3+1}{2j_2+1}} \langle j_3 m_3 j_1 - m_1 | j_2 m_2 \rangle$$
$$= (-1)^{j_2+m_2} \sqrt{\frac{2j_3+1}{2j_1+1}} \langle j_3 + m_3 j_2 m_2 | j_1 - m_1 \rangle$$
$$= (-1)^{j_2+m_2} \sqrt{\frac{2j_3+1}{2j_1+1}} \langle j_2 - m_2 j_3 m_3 | j_1 m_1 \rangle. \qquad (5.2.45)$$

Winger 曾引入一种 3—j 符号来表示 C-G 系数，其定义为

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1-j_2-m_3} (2j_3+1)^{-1/2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 m_3 \rangle, \qquad (5.2.46)$$

$$|j_1 j_2 j m_3\rangle = \sum_{m_1 m_2} (-1)^{j_1-j_2-m_3} \sqrt{2j+1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \cdot (|j_1 m_1\rangle \cdot |j_2 m_2\rangle). \qquad (5.2.47)$$

3—j 符号具有下述对称性：

(1)两列对换偶数次，3－j 符号不变，即

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix}. \tag{5.2.48}$$

(2) 两列对换奇数次，要乘以因子$(-1)^{j_1+j_2+j_3}$，即

$$(-1)^{j_1+j_2+j_3}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_2 \\ m_1 & m_3 & m_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_3 & j_2 & j_1 \\ m_3 & m_2 & m_1 \end{pmatrix}. \tag{5.2.49}$$

(3)若 $m_1=m_2=m_3=0$，则 $j_1+j_2+j_3=$偶数，否则 3－j 符号为零，可有

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix}. \tag{5.2.50}$$

作为C-G 系数么正性和实数性的反映，常将某些C-G 系数表示为满足 δ 函数的关系式，它对C-G 系数的计算提供了便利. 例如，由于 $\hat{J}_z-\hat{J}_{1z}-\hat{J}_{2z}=0$，将其作用于$|j,m_j\rangle$可得

$$\sum_{m_{j_1},m_{j_2}}(m_j-m_{j_1}-m_{j_2})\hbar\langle j_1,m_{j_1},j_2,m_{j_2}|j,m_j\rangle \cdot(|j_1,m_{j_1}\rangle\cdot\langle j_2,m_{j_2}\rangle)=0, \tag{5.2.51}$$

显然，在$(2j_1+1)(2j_2+1)$维子空间中，$|j_1,m_{j_1}\rangle\cdot|j_2,m_{j_2}\rangle$为$(2j_1+1)(2j_2+1)$个相互独立的正交基矢，则上式系数必为零，即有

$$(m_j-m_{j_1}-m_{j_2})\langle j_1,m_{j_1},j_2,m_{j_2}|j,m_j\rangle=0. \tag{5.2.52}$$

因此，当 $m_j\neq m_{j_1}+m_{j_2}$时，$\langle|\rangle=0$；当 $m_j=m_{j_1}+m_{j_2}$时，$\langle|\rangle\neq0$，从而在 m_{j_1},m_{j_2}求和式中 m_{j_1}与 m_{j_2}不独立，只保留 $m_{j_2}=m_j-m_{j_1}$的项，即

$$|j,m_j\rangle=\sum_{m_{j_1}}\langle j_1,m_{j_1},j_2,m_j-m_{j_1}|j,m_j\rangle(|j_1,m_{j_1}\rangle\cdot|j_2,m_{j_2}\rangle). \tag{5.2.53}$$

而由$|j,m_j\rangle$的正交归一性有

$$\langle j',m'_j|j,m_j\rangle=\delta_{j'j}\delta_{m'_jm_j}, \tag{5.2.54}$$

对$m'_j=m_j$的情况可有

$$\sum_{m'_{j_1}m_{j_1}}\langle j_1,m'_{j_1},j_2,m_j-m'_{j_1}|j',m_j\rangle$$
$$\cdot\langle j_1,m_{j_1},j_2,m_j-m_{j_1}|j,m_j\rangle\langle j_1,m'_{j_1}|j_1,m_{j_1}\rangle$$
$$\cdot\langle j_2,m_j-m'_{j_1}|j_2,m_j-m_{j_1}\rangle=\delta_{j'j}, \tag{5.2.55}$$

$$\sum_{m_{j_1}}\langle j_1,m_{j_1},j_2,m_j-m_{j_1}|j',m_j\rangle$$
$$\cdot\langle j_1,m_{j_1},j_2,m_j-m_{j_1}|j,m_j\rangle=\delta_{j'j}. \tag{5.2.56}$$

而由$|j_1,m_{j_1}\rangle$及$|j_2,m_{j_2}\rangle$的正交归一性又可导得

$$\sum_j\langle j_1,m_{j_1},j_2,m_j-m_{j_1}|j_m\rangle\langle j_1,m'_{j_1},j_2,m'_j-m'_{j_1}|j,m'_j\rangle$$
$$=\delta_{m_{j_1}m'_{j_1}}\delta_{m_jm'_j}, \tag{5.2.57}$$

$$\sum_j\langle j_1,m_{j_1},j_2,m_{j_2}|j,m_j\rangle\langle j_1,m'_{j_1},j_2,m'_{j_2}|j,m'_j\rangle=\delta_{m_{j_1}m_{j'_1}}$$
$$=\delta_{m_j,m_{j'_1}}\delta_{m'_jm'_{j_1}}\delta_{m_{j_2}m'_{j_2}}. \tag{5.2.58}$$

显然,C-G 系数满足下述正交性质

$$\sum_{m_{j_1},m_{j_2}}\langle j_1,m_{j_1},j_2,m_{j_2}|j',m'_j\rangle\langle j_1,m'_{j_1},j_2,m'_{j_2}|j,m_j\rangle$$
$$=\delta_{jj'}\delta_{m_jm'_j}, \tag{5.2.59}$$

$$\sum_{j,m_j}\langle j_1,m_{j_1},j_2,m_{j_2}|j,m_j\rangle\langle j_1,m_{j_1},j_2,m_{j_2}|j,m_j\rangle$$
$$=\delta_{m_{j_1}m'_{j_1}}\delta_{m_{j_2}m'_{j_2}}. \tag{5.2.60}$$

为应用的需要,在表 5.1(a)及(b)中列出 $j_2=1/2$,$j_2=1$ 两种情况下的 C-G 系数:

表 5.1(a) $\left(j_1, m_{j_1}, \frac{1}{2}, m_{j_2} \middle| j, m_j\right)$

j	$m_{j_2}=1/2$	$m_{j_2}=-1/2$
$j_1+\frac{1}{2}$	$\left[\frac{j_1+m_j+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{j_1-m_j+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{1/2}$
$j_1-\frac{1}{2}$	$\left[\frac{j_1-m_j+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{j_1+m_j-\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{1/2}$

表 5.1(b) $\left(j_1, m_{j_1}, 1, m_{j_2} \middle| j, m_j\right)$

j	$m_{j_2}=1$	$m_{j_2}=0$	$m_{j_2}=-1$
j_1+1	$\left[\frac{(j_1+m_j)(j_1+m_j+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1-m_j+1)(j_1+m_j+1)}{(2j_1+1)(j_1+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1-m_j)(j_1-m_j+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}\right]^{1/2}$
j_1	$-\left[\frac{(j_1+m_j)(j_1-m_j+1)}{2j_1(j_1+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{m_j}{[j_1(j_1+1)]^{1/2}}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1-m_j)(j_1+m_j+1)}{2j_1(j_1+1)}\right]^{1/2}$
j_1-1	$\left[\frac{(j_1-m_j)(j-m_j+1)}{2j_1(2j_1+1)}\right]^{1/2}$	$-\left[\frac{(j_1-m_j)(j_1+m_j)}{j_1(2j_1+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1+m_j+1)(j_1+m_j)}{2j_1(2j_1+1)}\right]^{1/2}$

表 5.1 $j_2=\frac{1}{2}$及 $j_2=1$ 情况下的 C-G 系数.

现给出经常使用于处理角动量及其耦合的转动算符. 在量子力学中,转动为一么正变换. 转动算符 U_R 则可表示为

$$U_R = e^{-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}\theta}, \tag{5.2.61}$$

其中 $\boldsymbol{n}$ 为转轴上的单位矢量,$\boldsymbol{J}$ 为角动量,θ 为转角. 写成这一形式是基于相继转动 θ_1,θ_2 与一次转角为 $\theta=\theta_1+\theta_2$ 的转动要相同的要求. 在 $\boldsymbol{J}^2$ 和 J_z 的对角表象中,U_R 的矩阵表示为

$$D^{j}_{m'm}(R) = \langle j_{m'}|U_R|j_m\rangle = \langle j_{m'}|e^{-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}\theta}|j_m\rangle. \quad (5.2.62)$$

当转动绕 z 轴进行，则有

$$D^{j}_{m'm}(\theta) = e^{im\theta}\delta_{m'm}. \quad (5.2.63)$$

若转动为无穷小转动，即 $\theta \ll 1$，令 $\varepsilon = \theta\boldsymbol{n}$，则有

$$D^{j}_{m'm}(\varepsilon) = \delta_{m'm} - \frac{1}{2}(i\varepsilon_x + \varepsilon_y)[(j-m)(j+m+1)]^{1/2}\delta_{m',m+1}$$

$$- \frac{1}{2}(i\varepsilon_x - \varepsilon_y)[(j+m)(j-m+1)]^{1/2}\delta_{m',m-1} - i\varepsilon_z m\delta_{m',m} \quad (5.2.64)$$

容易看出，试图将所有转动矩阵皆对角化是不可能的，这是因为若想将 $J_x = \frac{1}{2}(J_+ + J_-)$ 对角化，对 J_z 即不可能对角化；若想将 J_z 对角化，则 J_x、J_y 即不可能对角化. 这些算符间相互不对易. 容易得到 $D^{j}_{m'm}(\varepsilon)$ 与球谐函数的关系为

$$|lm'\rangle = U_R|lm\rangle = \sum_{m'}|lm'\rangle D^{l}_{m'm}(R)|lm\rangle \equiv Y_{lm}(\theta,\varphi), \quad (5.2.66)$$

或写为

$$Y_{lm}(\theta',\varphi') = \sum_{m'=-l}^{l} Y_{lm'}(\theta,\varphi)D^{l}_{m'm}(R), \quad (5.2.66)$$

由 D 的幺正性反解 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 为

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \sum_{m'=-l}^{l} D^{l*}_{m'm}(R)Y_{lm'}(\theta',\varphi'). \quad (5.2.67)$$

若考虑在新坐标系 z' 轴中 $\theta' = 0$ 的情况，则有

$$Y_{lm}(0,\varphi) = \left(\frac{2l+1}{4\pi}\right)^{1/2}\delta_{m0}, \quad (5.2.68)$$

从而

$$D^{l}_{m0}(R) = \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)^{1/2}Y^{*}_{lm}(\beta,\alpha) \quad (5.2.69)$$

β，α 为新 z' 轴在原坐标系中球极坐标的方位角，上式给出了 D 矩阵与球谐函数的关系.

若进一步讨论两个转动矩阵 $D^{j_1}(R)$和 $D^{j_2}(R)$的直积，它与两个角动量 $\boldsymbol{J}_1$ 和 $\boldsymbol{J}_2$ 的耦合 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2$ 相联系. 由 $D^{j_1}\times D^{j_2}$的定义知，态矢的转动必在$(2j_1+1)(2j_2+1)$维空间中进行，而 j 的取值只能是 $j_1+j_2, j_1+j_2-1, \cdots |j_1-j_2|$，从而在耦合表象中直积可表示为

$$D^{j_1}\times D^{j_2}\to\begin{pmatrix} D^{j_1+j_2} & 0 & \cdots \\ 0 & D^{j_1+j_2-1} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & D^{|j_1-j_2|} \end{pmatrix} \tag{5.2.70}$$

其中矩阵 D^{j_1}在 D^{j_2}表示和非耦合表象基矢$|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle$中的转动；D^{j} 则表示在耦合表象基矢$|j_1,j_2,j,m\rangle$中的转动，而耦合与非耦合表象的基矢间是通过 C-G 系数相联系的，C-G 系数可写为

$$\begin{aligned} D^{j_1}_{m_1'm_1}(R)D^{j_2}_{m_2'm_2}(R) = &\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}\sum_{mm'}\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j_1,j_2,j,m\rangle \\ &\cdot\langle j_1,m'_1,j_2,m'_2|j_1,j_2,j,m'\rangle D^{j}_{m'm}(R). \end{aligned} \tag{5.2.71}$$

或

$$\begin{aligned} &\sum_{m'_2}\langle j_1,m'_1,j_2,m'_2|j_1,j_2,j_3,m_3\rangle D^{j_2}_{m'_2m_2}(R) \\ &=\sum_{m_1m}D^{j_3}_{m'_3m}(R)\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j_1,j_2,j_3,m\rangle D^{j_1}_{m'_1m_1}(R). \end{aligned} \tag{5.2.72}$$

5.3 原子能级与光谱的精细结构、Zeeman 效应

作为电子自旋和角动量耦合理论、Pauli 方程的应用，我们讨论原子能级与光谱的精细结构以及 Zeeman 效应，它们是自旋效应的反映.

5.3.1 原子能级与光谱的精细结构

考虑到电子具有自旋，氢原子中电子的总 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{LS} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r) \right\} + \xi(r)\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{s}, \tag{5.3.1}$$

其中 $\hat{H}_{LS}$ 为自旋—轨道耦合能量算符

$$\hat{H}_{LS} = \xi(r)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}} = \frac{1}{2\mu^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\left[\frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{s}^2)\right]. \tag{5.3.2}$$

容易证明，对 $\hat{H}_0$ 而言，力学量的完全集为 $(\hat{H}_0, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{s}_z)$ 或 $(\hat{H}_0, \hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z)$；而对 $\hat{H}$ 而言，力学量的完全集为 $(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z)$，从而有

$$\hat{H}_0|nljm_j\rangle = E_{nl}^{(0)}|nljm_j\rangle. \tag{5.3.3}$$

若将 $\hat{H}_{LS}$ 作为微扰，而未被微扰态矢为简并态，且其简并度为 $f = 2(2l+1)$，需要使用简并微扰论，现计算 $\hat{H}_{LS}$ 引起的一级微扰能量修正. 设以 $|i\rangle$ 表示态矢 $|nljm\rangle$，以 $E = E^{(0)} + E^{(1)} = E^{(0)} + \delta E_1$ 表示能级，则根据简并微扰论，需令下列行列式为零

$$\| \langle i|\hat{H}_{LS}|j\rangle - \delta E_1\delta_{ij} \| = 0, \tag{5.3.4}$$

由于 $\hat{H}$ 和 $\hat{H}_{LS}$ 是与 $\hat{L}^2, \hat{s}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ 对易的，则该行列式是对角的，其久期方程的根为

$$\begin{aligned}\delta E_1 &= \langle i|\hat{H}_{LS}|i\rangle = \langle nljm_j|\hat{H}_{LS}|nljm_j\rangle \\ &= \frac{1}{2}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]\hbar^2 \\ &\quad \cdot \langle nljm_j|\xi(r)|nljm_j\rangle\end{aligned} \tag{5.3.5}$$

其中

$$\langle nljm_j|\xi(r)|nljm_j\rangle = \int R_{nl}^*(r)\xi(r)R_{nl}(r)r^2\mathrm{d}r \equiv \langle \xi(r)\rangle_{nl},$$

$R_{nl}(r)$ 为 $|nljm_j\rangle$ 的径向部分，因此

$$\delta E_1 = \langle \xi(r) \rangle_{nl} \cdot \frac{1}{2}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]\hbar^2. \tag{5.3.6}$$

由角动量耦合理论，$s=\frac{1}{2}$，$j=l-\frac{1}{2}, l+\frac{1}{2}$，则

$$\begin{aligned}
\delta E_1 &= \langle \xi(r) \rangle_{nl} \cdot \begin{cases} \frac{1}{2}\left[\left(l-\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{1}{2}\right) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right]\hbar^2, \\ \qquad \left(j = l - \frac{1}{2}\right), \\ \frac{1}{2}\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{3}{2}\right) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right]\hbar^2, \\ \qquad \left(j = l + \frac{1}{2}\right). \end{cases} \\
&= \langle \xi(r) \rangle_{nl} \cdot \begin{cases} -\frac{1}{2}(l+1)\hbar^2, & \left(j = l - \frac{1}{2}\right), \\ \frac{1}{2}l\hbar^2, & \left(j = l + \frac{1}{2}\right). \end{cases} \\
&\equiv \delta E_1(nl)_j.
\end{aligned} \tag{5.3.7}$$

从而可得

$$E_{nlj} = E_{nl}^{(0)} + E_{nlj}^{(1)} = E_{nl}^{(0)} + \delta E_1(nl)_j, \quad \left((j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}\right). \tag{5.3.8}$$

除 $l=0$，j 只能取 1/2 外，使原来未考虑自旋的能级 $E_{nl}^{(0)}$ 分裂为两个能级，能级分裂的间隔为

$$\begin{aligned}
\Delta E &= [\delta E_1(nl)_{j=l-1/2} - \delta E_1(nl)_{j=l+1/2}] \\
&= \langle \xi(r) \rangle_{nl} \cdot \frac{1}{2}(2l+1)\hbar^2.
\end{aligned} \tag{5.3.9}$$

注意到，计及一级能量修正，j 的简并被解除，而 m_j 的简并仍然保留（只有在存在外磁场时才能被解除）.

因此，自旋—轨道耦合的存在使氢原子能态具有双重性，称为原子能级的精细结构，并且导致原子光谱相应的精细结构. 对于氢原子而言，还存在一项与自旋—轨道耦合相同量级的相对论修正，

它也是氢原子能级和光谱精细结构的原因之一，将在第六章相对论量子力学中严格讨论，这里简示其结果. 考虑到电子运动的相对论性，其空间运动的动能 E_k 为

$$E_k = (c_2 p^2 + \mu^2 c^4)^{1/2} - \mu c^2 = \mu c^2\left(\frac{p^2}{2\mu^2 c^2} - \frac{p^4}{8\mu^4 c^4}\right) + \cdots, \tag{5.3.10}$$

除第一项非相结论的动能$\frac{p^2}{2\mu}$之外，第二项$-\frac{p^4}{8\mu^3 c^2}$是量级为$\left(\frac{v^2}{c^2}\right)$的相对论修正项，忽略以下高阶项，则相对论效应引起总 $\hat{H}$ 中应附加 $\hat{H}_{rel}$

$$\hat{H}_{rel} = -\frac{1}{8\mu^3 c^2}\hat{\boldsymbol{p}}^4 = -\frac{\hbar^4}{8\mu^3 c^2}(\nabla^2)^2, \tag{5.3.11}$$

若设 $E^{(0)}$ 为略去 $\hat{H}_{LS}$ 及 $\hat{H}_{rel}$ 时原子的能量，则

$$\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}|i\rangle = -[E^{(0)} - V(r)]|i\rangle, \quad V(r) = -\frac{ze^2}{r},$$

而 $\hat{H}_{rel}$ 可改写为

$$\hat{H}_{rel} = -\frac{1}{2\mu c^2}\left(E^{(0)} + \frac{ze^2}{r}\right)^2, \tag{5.3.12}$$

将 $\hat{H}_{rel}$ 作为微扰，类似于 $\hat{H}_L$ 的计算可得

$$\delta E_2(nl)_j = -\frac{1}{2\mu c^2}\left\langle\left(E^{(0)} + \frac{ze^2}{r}\right)^2\right\rangle_{nl}, \tag{5.3.13}$$

而总能级

$$E_{nlj} = E_{nl}^{(0)} + \delta E_1(nl)_j + \delta E_2(nl)_j. \tag{5.3.14}$$

代入氢原子 $E^{(0)} = -\frac{z^2e^2}{2a_0}\frac{1}{n^2}$，计算$\langle\xi(r)\rangle_{nl}$及$\left\langle\left(E^{(0)}+\frac{ze^2}{r}\right)^2\right\rangle_{nl}$，可得

$$E_{nlj} = \begin{cases} -\dfrac{z^2e^2}{2a_0}\dfrac{1}{n^2} - \dfrac{z^4e^2\alpha^2}{2a_0}\dfrac{1}{n^3}\left\{\dfrac{1}{l+1} - \dfrac{3}{4n}\right\}, \\ \quad \left(j = l + \dfrac{1}{2}\right), \\ -\dfrac{z^2e^2}{2a_0}\dfrac{1}{n^2} - \dfrac{z^4e^2\alpha^2}{2a_0}\dfrac{1}{n^3}\left\{\dfrac{1}{l} - \dfrac{3}{4n}\right\}, \\ \quad \left((j = l - \dfrac{1}{2}\right) \end{cases}, \tag{5.3.15}$$

其中 $\alpha=\frac{e^2}{\hbar c}=\frac{1}{137}$ 称为精细结构常数. 由于当 $j=l+\frac{1}{2}$ 时，$l+1=j+\frac{1}{2}$；当 $j=l-\frac{1}{2}$，$l=j+\frac{1}{2}$，从而上式可合并为

$$E_{nlj}=-\frac{z^2e^2}{2a_0}\frac{1}{n^2}-\frac{z^4e^2\alpha^2}{2a_0}\frac{1}{n^3}\left[\frac{1}{j+1/2}-\frac{3}{4n}\right],$$

$$j=l\pm\frac{1}{2}. \tag{5.3.16}$$

应用能级及光谱项符号，以 $s,p,d,f,\cdots$ 分别表示 $l=0,1,2,3\cdots$；字母前加一数字指明 n；字母右下角注明 j 的数值；字母左上角注明 $2s+1=2$ 的数字，来表示能级，如 $2^2p_{3/2}$ 表示其 $n=2,l=1,2S+1=2,j=3/2$. 相应地以大写字母 S,P,D,F 表示光谱项，$2^2P_{3/2}$. 这样氢原子能级和光谱项变化为 $1S\to1^2S_{1/2}$，$2S\to2^2S_{1/2}$，$2P\to2^2P_{1/2},2^2S_{3/2}$，$3S\to3^2S_{1/2}$，$3P\to3^2S_{1/2},3^2P_{3/2},3^2D_{3/2},3^2D_{5/2}$；…. 其能级图如图 5.3 所示. 从中容易看出：(1)具有相同的 n 而不

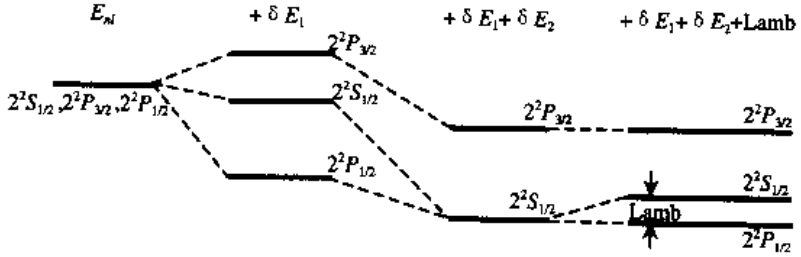


图 5.3　氢原子光谱项和能级的精细结构

同 l 的态分属不同能级，这是由于微扰能 $\hat{H}_{rel}$ 消除了 Coulomb 场对称性而引起的简并. (2)具有相同的 n,l，而 j 不同的态也分属不同的能级，这是由于微扰能 $\hat{H}_{LS}$ 使 $\boldsymbol{L}$ 与 $\boldsymbol{s}$ 有不同相对取向时的态能量不同，即消除了两种自旋态的简并. 但简并消除并不完全，除 m_j 简并未被解除之外，已解除简并态中由于 $\hat{H}_{rel}$ 和 $\hat{H}_{LS}$ 本身的特殊形式，使得具有相同 n,j，而不同 l 的态其能级恰好重合.

由于 $s=\frac{1}{2}$，在能级间发生偶数跃迁时，其选择定则为

$$\Delta s=0,\quad \Delta l=\pm 1,\quad \Delta j=0,\pm 1. \tag{5.3.17}$$

据此，氢原子光谱的 H_α，H_β 线将分裂为 5 条谱线等等，这即是氢原子光谱的精细结构，它与实验观测结果是符合得很好的. 在第六章相对论性量子力学中我们将用 Dirac 理论处理氢原子，严格得出上述结果，并指出实验上于 1945 年发现的如 $2^2S_{1/2}$ 与 $2^2P_{1/2}$ 并不重合的现象-Lamb 移动.

碱金属原子光谱的精细结构也可相似处理. 由于碱金属价电子处于原子核及其它电子组成的“原子实”场中，已不具有 Coulomb 场的对称性，因而价电子不同 l 的态已分裂成不同能级；修正项 δE_2（或 $\hat{H}_{rel}$）只使原来能级发生一微小移动，从而只需着重考查 δE_1（或 $\hat{H}_{LS}$）. 例如 Na 原子 D 线（黄线）为 $3P\to 3S$ 跃迁，考虑自旋—轨道耦合后将成为 $3^2P_{1/2}\to 3^2S_{1/2}$，$3^2P_{3/2}\to 3^2S_{1/2}$ 两种跃迁，这即是 Na 原子光谱 D 线为双线结构，出现 5890 Å 及 5896 Å 两条黄线精细结构的原因.

5.3.2 Zeeman 效应

原子光谱在均匀外磁场中发生分裂的现象称为 Zeeman 效应.

考虑在均匀外磁场 $\mathscr{H}$ 中的单电子原子体系（氢原子、类氢离子，碱金属价电子等），体系的总 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}_{LS}+\hat{H}_{\mathscr{H}}=\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)\right\}+\{\xi(r)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}\}+\left\{\frac{e}{2\mu c}\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\vec{\mathscr{H}}+\frac{e}{\mu c}\hat{\boldsymbol{s}}\cdot\vec{\mathscr{H}}\right\}, \tag{5.3.18}$$

其中

$$\hat{H}_{\mathscr{H}}=\frac{e}{2\mu c}(\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\vec{\mathscr{H}}+2\hat{\boldsymbol{s}}\cdot\vec{\mathscr{H}})=\frac{e}{2\mu c}\vec{\mathscr{H}}\cdot(\hat{\boldsymbol{L}}_e+2\hat{\boldsymbol{s}}_e), \tag{5.3.19}$$

为外磁场 $\vec{\mathscr{H}}$ 对轨道磁矩 $\mu_L=-\frac{e}{2\mu c}\boldsymbol{L}$ 和自旋磁矩 $\mu_s=-\frac{e}{\mu c}\boldsymbol{s}$ 的相互作用能量算符，且取 $\vec{\mathscr{H}}$ 方向为 z 方向. 现分几种情况来考虑：

1. **简单(正常)Zeeman 效应**

若外磁场为强磁场，使得 $|\hat{H}_{\mathscr{H}}|\gg|\hat{H}_{Ls}|$，这时忽略自旋—轨道耦合能，体系的 $\hat{H}$ 为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}_{\mathscr{H}}=\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)\right\}+\left\{\frac{e}{2\mu c}\vec{\mathscr{H}}\cdot(\hat{\boldsymbol{L}}_z+2\hat{\boldsymbol{s}}_z)\right\}, \tag{5.3.20}$$

若将 $\hat{H}_{\mathscr{H}}$ 作为微扰来处理，$\hat{H}_0$ 的本征态为 $|nlmm_s\rangle$，这是由于力学量的完全集为 $(\hat{H}_0,\hat{L}^2,\hat{S}^2,\hat{S}_z)$，设 $E_{nl}^{(0)}$，其简并度为 $2(2l+1)$. 但由于 $|nlmm_s\rangle$ 也是 $\hat{L}_z$ 和 $\hat{S}_z$ 的共同本征态，在简并微扰论中一级微扰修正的行列式必是对角化的，即有

$$\begin{aligned}E^{(1)}&=\langle nlmm_s|\hat{H}_{\mathscr{H}}|nlmm_s\rangle\\&=\frac{e\hbar}{2\mu c}\mathscr{H}(m+2m_s)=\mu_B\mathscr{H}(m\pm1),\end{aligned} \tag{5.3.21}$$

其中 $\mu_B=\frac{e\hbar}{2\mu c}$ 为 Bohr 磁子. 而能级计及一级修正为

$$E_{nlm}=E_{nl}^{(0)}+E^{(1)}=E_{nl}^{(0)}+\mu_B\mathscr{H}(m\pm1). \tag{5.3.22}$$

注意到 $m,m_s=1/2$ 能级恰与 $m-1,m_s=-1/2$ 能级重合，从而对 m 简并解除而对 m_s 简并尚未解除. 由于电偶极跃迁与自旋无关，自旋仅有磁偶极矩，因此在电偶极跃迁中自旋态不变，即 $\Delta m_s=0$，加上已知的 $\Delta m=0,\pm1$，共同构成选择定则. 以 $2P$ 及 $1S$ 态($\mathscr{H}=0$)为例，加上外磁场 $\mathscr{H}\neq0$ 之后，其能级和谱线的分裂如图 5.4 所示. 图中分别对 $m_s=1/2$ 及 $m_s=-1/2$ 给出能级和跃迁. 显然，由

$$\begin{aligned}\nu&=\frac{\omega}{2\pi}=\frac{1}{2\pi}\frac{1}{\hbar}(E_{nlm}-E_{n'l'm'})\\&=\nu_0+\mu_B\mathscr{H}\cdot\frac{1}{2\pi}\Delta m=\nu_0\pm\Delta\nu.\end{aligned} \tag{5.3.23}$$

原 ν_0 一条谱线($\mathscr{H}=0$),将分裂为 $\nu_0+\Delta\nu,\nu_0,\nu_0-\Delta\nu$ 三条谱线.

将强磁场下原子光谱分裂的这一现象称为简单(正常)Zeeman效应.

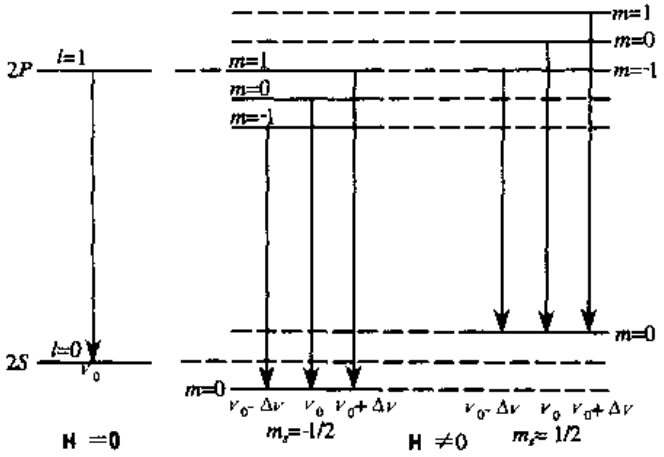


图 5.4 简单 Zeeman 效应、外磁场中能级和光谱项的分裂

2. **复杂(反常)Zeeman 效应**

若外磁场为弱磁场,使得 $|\hat{H}_{\mathscr{H}}|\ll|\hat{H}_{LS}$,这时将 $\hat{H}^{(0)}=\hat{H}_0+\hat{H}_{LS}$ 作为未受微扰的 Hamilton 算符,而其本征态为 $|nljm_j\rangle$,这是因为力学量的完全集为 $(\hat{H}^{(0)},\hat{L}^2,\hat{J}^2,\hat{J}_z)$,即取耦合表象.零级近似能量为

$$E_{nlj}^{(0)}=E_{nl}^{(0)}+\delta E_1(nl)_j=\begin{cases}E_{nl}^{(0)}+\langle\xi(r)\rangle_{nl}\left[-(l+1)\right]\dfrac{\hbar^2}{2}, \\ \qquad\left(j=l-\dfrac{1}{2}\right), \\ E_{nl}^{(0)}+\langle\xi(r)\rangle_{nl}[l]\dfrac{\hbar^2}{2}, \\ \qquad\left(j=l+\dfrac{1}{2}\right).\end{cases}$$

(5.3.24)

它是$(2j+1)$度简并的.

现将$\hat{H}_{\mathscr{H}}=\mu_B\mathscr{H}(\hat{L}_z+2\hat{s}_z)$作为微扰，应用微扰论求其微扰一级近似能量. 由于$|nljm_j\rangle$是$\hat{J}_z$的本征态，$\hat{J}_z$与$\hat{H}^{(0)}$，$\hat{H}_{\mathscr{H}}$对易，则简并微扰行列式必是对角化的，一级能量修正即是对角项，

$$\begin{aligned}E^{(1)}&=\langle nljm_j|\hat{H}_{\mathscr{H}}|nljm_j\rangle\\&=\langle nljm_j|\mu_B\mathscr{H}(\hat{L}_z+2\hat{S}_z)|nljm_j\rangle\\&=\langle nljm_j|\mu_B\mathscr{H}(\hat{J}_z+\hat{S}_z)|nljm_j\rangle\\&=\mu_B\mathscr{H}m_j\hbar+\langle nljm_j|\mu_B\mathscr{H}\hat{S}_z|njlm_j\rangle\\&\equiv\mu_B\mathscr{H}(m_j\hbar+\langle\hat{S}_z\rangle,\\\langle\hat{S}_z\rangle&\equiv\langle nljm_j|\hat{S}_z|nljm_j\rangle.\end{aligned}\tag{5.3.25}$$

其中$\langle\hat{S}_z\rangle$可由下述考虑得出：由于$|nljm_j\rangle$不是$\langle\hat{S}_z\rangle$的本征态，却是$\langle\hat{S}_j\rangle=\frac{\hat{\boldsymbol{S}}\cdot\hat{\boldsymbol{J}}}{J}$的本征态，利用$\hat{\boldsymbol{J}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}=\frac{1}{2}(\hat{J}^2+\hat{S}^2-\hat{L}^2)$，则有$\hat{S}_j=\frac{1}{2J}(\hat{J}^2-\hat{L}^2+\hat{S}^2)$；若以$\theta_{jz}$表矢$\boldsymbol{J}$与$z$轴夹角，则有$\langle\hat{S}_z\rangle=S_j\cos\theta_{jz}=S_j\frac{J_z}{J}$，从而可得

$$\begin{aligned}\langle\hat{S}_z\rangle&=\langle\frac{\hat{J}^2-\hat{L}^2+\hat{S}^2}{2\hat{J}^2}\hat{J}_z\rangle\\&=\frac{j(j+1)-l(l+1)+s(s+1)}{2j(j+1)}m_j\hbar,\end{aligned}\tag{5.3.26}$$

$$\begin{aligned}E^{(1)}&=\mu_B\mathscr{H}m_j\left[1+\frac{j(j+1)-l(l+1)+s(s+1)}{2j(j+1)}\right]\hbar\\&\equiv\mu_B\mathscr{H}m_j\hbar g_j,\end{aligned}\tag{5.3.27}$$

其中

$$\begin{aligned}g_j&=1+\frac{j(j+1)-l(l+1)+s(s+1)}{2j(j+1)}\\&=\begin{cases}\dfrac{2l}{2l+1},\left(j=l-\dfrac{1}{2}\right),\\\dfrac{2l+2}{2l+1},\left(j=l+\dfrac{1}{2}\right).\end{cases}\end{aligned}\tag{5.3.28}$$

称为 Laude 因子. 于是考虑自旋并有一弱磁场存在时，其能级为

$$E_{nlj m_j} = E_{nlj}^{(0)} + E^{(1)}$$
$$= (E_{nl}^{(0)} + \delta E_1(nl)_j) + \mu_B \mathscr{H} m_j \hbar g_j. \quad (5.3.29)$$

对电偶极跃迁，其选择定则为 $\Delta m_j = 0, \pm 1$，($\Delta m_s = 0, \Delta m = 0, \pm 1$).

作为例子，考察 Na 原子的 D 双线跃迁，无外磁场时其能级 $E_{nlj}^{(0)}$，跃迁为

$$3P_{3/2} \to 3S_{1/2}; \quad 3P_{1/2} \to 3S_{1/2}, \quad (5.3.30)$$

当有外磁场且为弱磁场时，其能级分裂为

$$3P_{3/2} \to E = E_{3P}^{(0)} + \delta E_1(3P)_{3/2} + \begin{cases} 2\mu_B \mathscr{H} \hbar, (m_j = 3/2), \\ (2/3)\mu_B \mathscr{H} \hbar, (m_j = 1/2), \\ -(2/3)\mu_B \mathscr{H} \hbar, (m_j = -1/2), \\ -2\mu_B \mathscr{H} \hbar, (m_j = -3/2). \end{cases} \quad (5.3.31)$$

$$3P_{1/2} \to E = E_{3P}^{(0)} + \delta E_1(3P)_{1/2}$$

$$3P_{1/2} \to E = E_{3P}^{(0)} + \delta E_1(3P)_{1/2} + \begin{cases} (1/3)\mu_B \mathscr{H} \hbar, (m_j = 1/2), \\ -(1/3)\mu_B \mathscr{H} \hbar, (m_j = -1/2). \end{cases} \quad (5.3.32)$$

$$3S_{1/2} \to E = E_{3S}^{(0)} + \delta E_1(3S)_{1/2} + \begin{cases} \mu_B \mathscr{H} \hbar, (m_j = 1/2), \\ -\mu_B \mathscr{H} \hbar, (m_j = -1/2). \end{cases} \quad (5.3.33)$$

图 5.5 给出上述能级分裂及可能的跃迁，对应于 $3P \to 3S$ 的跃迁谱线将出现 10 条，与实验结果完全符合. 注意到，由选择定则 $\Delta m_j = 0, \pm 1$，禁戒了 $m_j = -\frac{3}{2} \to m_j = \frac{1}{2}$ $\left(\text{其 } \Delta m_j = \frac{5}{2}\right)$ 及 $m_j = \frac{3}{2} \to m_j = -\frac{1}{2}$ $\left(\text{其 } \Delta m_j = -\frac{5}{2}\right)$ 的谱线. 谱线中标记的 π 成分 ($m_j \to m_j$，线极化) 及 σ 成分 ($(m_j \to m_j, \pm 1$，圆极化) 光的发射.

将弱磁场中原子光谱分裂的这一现象称为复杂(反常)Zeeman 效应.

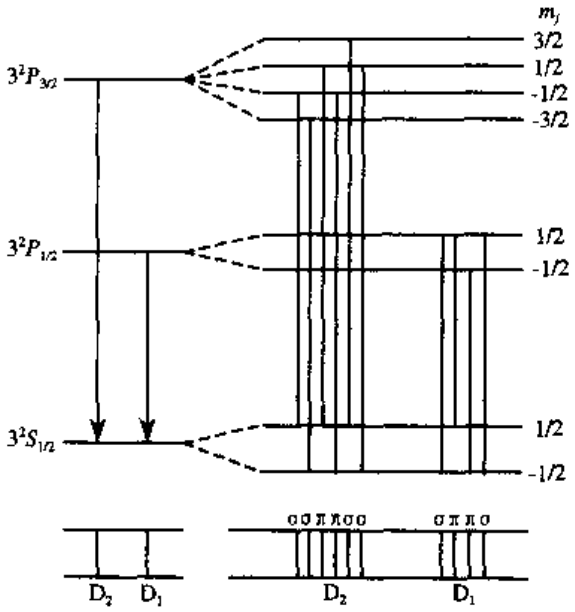


图 5.5 复杂 Zeeman 效应中能级和光谱项分裂

3. Paschen-Back **效应**

若将上述弱磁场逐渐加强为强磁场,但不忽略自旋—轨道耦合能,即$|\hat{H}_{\mathscr{H}}| \gg |\hat{H}_{LS}|$,将 $\hat{H}_{LS}$视为微扰,未被微扰的 $\hat{H}^{(0)}$为

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\mathscr{H}} = \left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r)\right\} + \mu_B \mathscr{H}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z), \tag{5.3.34}$$

$\hat{H}^{(0)}$的本征态为$|nlmm_s\rangle$,即取力学量的完全集为$(\hat{H}^{(0)}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z)$非耦合表象,则

$$\hat{H}^{(0)}|nlmm_s\rangle = \left[E_{nl}^{(0)} + \mu_B \mathscr{H}(m + 2m_s)\hbar\right]|nlmm_s\rangle, \tag{5.3.35}$$

即零级能量为

$$E_{nlmm_s}^{(0)} = E_{nl}^{(0)} + \mu_B \mathscr{H}\hbar(m + 2m_s). \tag{5.3.36}$$

容易看出,对于同一个$(m+2m_s)$值可有两组组合而得到:$m_s = -1/2$与m;$m_s = 1/2$与$m-2$,因此$E_{nlmm_s}^{(0)}$的简并度为 1. 例如对$n=$

$2, l=1$ 的情况，其 $E^{(0)}_{nlmm_s}$ 为：(1) $E^{(0)}_{211\frac{1}{2}}=E^{(0)}_{21}+\mu_B\mathscr{H}\hbar$；(2) $E^{(0)}_{210\frac{1}{2}}=E^{(0)}_{21}+\mu_B\mathscr{H}\hbar$；(3) $E^{(0)}_{21-1\frac{1}{2}}=E^{(0)}_{21}$；(4) $E^{(0)}_{211}-\frac{1}{2}$；(5) $E^{(0)}_{210}-\frac{1}{2}=E^{(0)}_{21}-\mu_B\mathscr{H}\hbar$；(6) $E^{(0)}_{21\ -1}-\frac{1}{2}=E^{(0)}_{21}-2\mu_B\mathscr{H}\hbar$. 其中(3)与(4)具有相同的能量，为简并态；(1)，(2)，(5)，(6)为非简并态.

加入微扰 $\hat{H}_{Ls}$ 后，对非简并态，一级微扰能量修正为

$$E^{(1)}=\langle nlmm_s|\hat{H}_{Ls}|nlmm_s\rangle, \tag{5.3.37}$$

而对简并态，应用简并微扰论，下列行列式为零

$$\begin{vmatrix} \langle n,l,m,-\frac{1}{2}|H_{Ls}|n,l,m,-\frac{1}{2}\rangle-E^{(1)} & \langle n,l,m,-\frac{1}{2}|H_{Ls}|n,l,m-2,\frac{1}{2}\rangle \\ \langle n,l,m-2,\frac{1}{2}|H_{Ls}|n,l,m,-\frac{1}{2}\rangle & \langle n,l,m-2,-\frac{1}{2}|H_{Ls}|n,l,m-2,\frac{1}{2}\rangle-E^{(1)} \end{vmatrix}=0, \tag{5.3.38}$$

而所用的 $|nlmm_s\rangle$ 是 $\hat{J}_z$ 的本征态，$\hat{J}_z$ 与 $\hat{H}_0+\hat{H}_{\mathscr{H}}+\hat{H}_{Ls}$ 对易，则矩阵元必为对角化的，从而 $E^{(1)}$ 两根为

$$\begin{cases} E^{(1)}=\langle n,l,m,-\frac{1}{2}|\hat{H}_{Ls}|n,l,m,-\frac{1}{2}\rangle; \\ E^{(1)}=\langle n,l,m-2,\frac{1}{2}|\hat{H}_{Ls}|n,l,m-2,\frac{1}{2}\rangle. \end{cases} \tag{5.3.39}$$

因此无论受微扰态是简并或非简并，$E^{(1)}$ 为

$$E^{(1)}=\langle n,l,m,m_s|\hat{H}_{Ls}|nlmm_s\rangle=\langle nlmm_s|\xi(r)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}|nlmm_s\rangle. \tag{5.3.40}$$

由于 $\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}=\hat{L}_x\hat{s}_x+\hat{L}_y\hat{s}_y+\hat{L}_z\hat{s}_z$，而 $\hat{L}_x,\hat{s}_x,\hat{L}_y,\hat{s}_y$ 在 $\hat{s}^2$ 与 $\hat{s}_z$ 的共同本征态下的平均值为零，从而

$$E^{(1)}=\langle nlmm_s|\xi(r)\hat{L}_z\hat{s}_z|nlmm_s\rangle=mm_s\hbar^2\langle\xi(r)\rangle_{nl}, \tag{5.3.41}$$

$$\langle\xi(r)\rangle_{nl}=\langle nlmm_s|\xi(r)|nlmm_s\rangle=\int R^*_{nl}(r)\xi(r)R_{nl}(r)r^2\mathrm{d}r. \tag{5.3.42}$$

而能级

$$E_{nlmm_s}=E^{(0)}_{nl}+\mu_B\mathscr{H}\hbar(m+2m_s)+mm_s\hbar^2\langle\xi(r)\rangle_{nl}. \tag{5.3.43}$$

表 5.2 和图 5.6 给出能级和光谱分裂的情况.

表 5.2　不同 m,m_s 的组合所形成态

态	m	m_s	m,m_s 的不同组合	$m+2m_s$	mm_s
S	0	$\pm 1/2$	0,1/2	1	0
			0,−1/2	−1	0
P	0 ±1	$\pm 1/2$	1,1/2	2	1/2
			0,1/2	1	0
			1,−1/2 −1,1/2	0	−1/2
			0,−1/2	−1	0
			−1,−1/2	−2	1/2

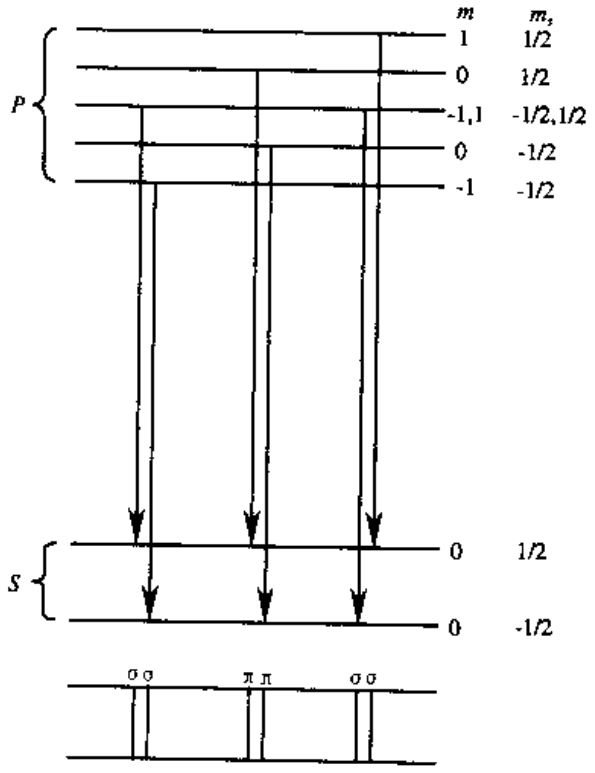
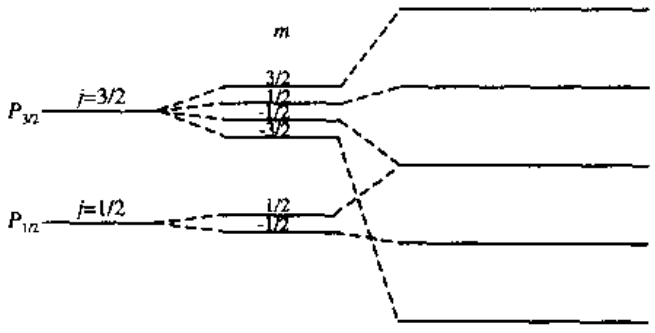


图 5.6　Paschen Back 效应中能级和光谱项的分裂

将中、强磁场下，又考虑自旋—轨道耦合情况下原子光谱分裂的这一现象称为 Paschen-Back 效应.

由复杂 Zeeman 效应向 P-B 效应的过渡，即逐渐使外磁场 $\mathscr{H}$ 加强，其能级分裂的过渡如图 5.7 所示，因此，P-B 效应可视为复杂 Zeeman 效应的某种极限情况.



$\vec{\mathscr{H}}=0$　$\vec{\mathscr{H}}\neq 0$　$|\vec{\mathscr{H}}|$自→$|\vec{\mathscr{H}}|$强　Zeman→Pasch-Bach

图 5.7　复杂 Zeeman 效应向 Pasichen-Boch 效应的过渡

5.4　粒子全同性原理

现在讨论量子多体问题，建立量子力学有关多体的基本原理.

5.4.1　多体系的状态与 Schrödinger 方程

考虑由 N 个微观粒子组成的多粒子体系，若以 $q_i=(\boldsymbol{r}_i,S_{zi})$ 表示体系中第 i 个粒子的空间运动与自旋这 4 个运动自由度的坐标，则 N 个粒子的多体系共有 $4N$ 个运动自由度 $(q_1,q_2,\cdots q_N)$，而描述多体系的态为 $(q_1,q_2,\cdots q_N)$ 及 t 的函数

$$\psi(q_1,q_2,\cdots q_N;t)\equiv\langle q_1,q_2,\cdots q_N|\psi(t)\rangle\equiv|\psi(q_i,t)\rangle_{i=1,\cdots N}. \tag{5.4.1}$$

$|\psi|^2$ 给出体系在 t 时刻，粒子 1 呈现在 q_1（位置在 $\boldsymbol{r}_1$、自旋为 S_{z_1}），粒子 2 呈现在 q_2，…粒子 N 呈现在 q_N 的几率密度.

多体系的 Hamilton 算符为：

$$\hat{H} = \hat{H}(q_1, q_2, \cdots q_N; t) = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_i(q_i, t) + \sum_{i \neq j=1}^{N} \hat{U}_{ij}(q_i q_j),$$

(5.4.2)

其中 $\hat{H}_i(q_i, t) = \frac{1}{2\mu_i}\hat{\boldsymbol{p}}_i^2 + V(\boldsymbol{r}_i, t)$ 为第 i 个粒子的单粒子的 Hamilton 算符；$\hat{U}_{ij}$ 为第 i 个与第 j 个粒子间的相互作用能量. 而多体系运动的 Schrödinger 方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(q_1, q_2, \cdots q_N; t) = \hat{H}(q_1, q_2, \cdots q_N; t)\psi(q_1, q_2, \cdots q_N; t)$$

(5.4.3)

当 $\hat{H}$ 不显含 t 时，多体系的定态 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}(q_1, q_2, \cdots q_N)\Phi(q_1, q_2, \cdots q_N) = E\Phi(q_1, q_2, \cdots q_N).$$

(5.4.4)

量子力学的多体问题归结为求解上述多体系的 Schrödinger 方程的问题，当然严格求解上述方程是极其困难的，需要发展和应用适用于量子多体问题的近似方法.

若所考虑的多体系定态问题中的粒子间无相互作用，即 $\hat{U}_{ij} = 0$，这时 $\hat{H}(q_1, q_2, \cdots q_N) = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_i(q_i)$，则定态方程可分离变量求解，设

$$\psi(q_1, q_2, \cdots q_N) = \psi_1(q_1) \cdot \psi_2(q_2) \cdots \psi_N(q_N). \quad (5.4.5)$$

而体系的能量本征值 E 为

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \cdots + \varepsilon_N = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i, \quad (5.4.6)$$

其中 ε_i 为单粒子定态能量，满足 $\hat{H}_i(q_i)\psi_i(q_i) = \varepsilon_i\psi_i(q_i)$. 因此，由无相互作用(或相互作用可忽略)的粒子所组成的多体系，其状态为体系中各单粒子态之乘积，其能量本征值为体系中各单粒子能量本征值之和.

若多体系中粒子间相互作用不可忽略但较小，则可将相互作

用视为微扰，而将上述无相互作用的 ψ 及 E 作为未受微扰的零级近似波函数和零级能量，再利用微扰理论则可求得多体系态及能级的各级微扰近似的结果.

5.4.2 全同性原理

在多体系中一类经常遇到的重要体系是全同粒子体系. 所谓的“全同粒子”，是指质量、电荷、自旋等固有性质完全相同的微观粒子，例如所有的电子是全同粒子、所有的光子是全同粒子等等. 全同粒子的特点是：在相同的物理条件下，其运动性质完全相同. 在量子力学中，由全同粒子组成的多体系具有某些特殊的性质.

若量子多体系是全同粒子系，当体系在空间某处呈现粒子时，我们将无法区分这是体系中哪一个粒子，这是因为所有的粒子在空间该处均具有呈现的几率，而所有的粒子又系全同，或如通常所述，粒子的波函数在空间发生相互重迭现象，如图 5.8 所示. 因此，对量子全同粒子体系，全同粒子在运动过程中是不可区分的或不可识别的. 实际上这是由微观粒子具有波粒二象性，不具有经典轨道的特性所决定的. 量子力学中全同粒子的不可区分特性要求，描述全同粒子体系的态函数应具有特殊的性质.

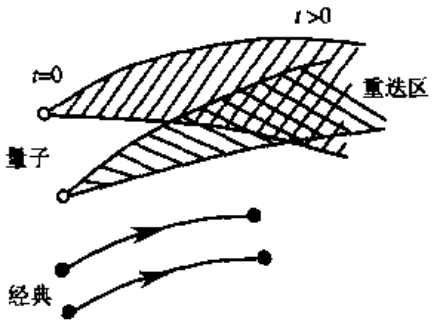


图 5.8 粒子波函数在空间的重迭

全同粒子的不可区分特性，用数学语言可表述为：在体系中任意交换 N 个粒子中的一对全同粒子的坐标(空间位置及自旋)时，体系的 Hamilton 算符保持不变，体系的状态不改变，即

$$\hat{H}(q_1,\cdots q_j,\cdots q_i,\cdots q_N;t)=\hat{H}(q_1,\cdots q_i,\cdots q_j,\cdots q_N;t),$$

(5.4.7)

$$\psi(q_1,\cdots q_i,\cdots q_j,\cdots q_N;t)=\eta\psi(q_1,\cdots q_j,\cdots q_i,\cdots q_N;t),$$

(5.4.8)

等式两边的 ψ 描述同一态，它们之间至多相差一个常数 η. 若引入交换算符 $\hat{P}_{ij}$，其定义为

$$\hat{P}_{ij}\hat{H}(q_1,\cdots q_i,\cdots q_j,\cdots q_N;t)=\hat{H}(q_1,\cdots q_j,\cdots q_i,\cdots q_N;t),$$

(5.4.9)

$$\begin{aligned}\hat{P}_{ij}\psi(q_1,\cdots q_i,\cdots q_j,\cdots q_N;t)&=\psi(q_1,\cdots q_j,\cdots q_i,\cdots q_N;t),\\&=\eta\psi(q_1,\cdots q_i,\cdots q_j,\cdots q_N;t),\end{aligned}$$

(5.4.10)

显然，$\hat{P}_{ij}^2\psi=\psi=\eta^2\psi$，则 $\eta^2=1$，$\eta=\pm1$，且$[\hat{H},\hat{P}_{ij}]=0$，即 $\hat{P}_{ij}$为一运动积分.

因此，N 个全同粒子体系的状态 ψ 必须是下列两种情况之一：

(1) $\eta=1$，$\hat{P}_{ij}\psi=\psi$. 称为**对称波函数**，表示为 ψ_s，

$$\hat{P}_{ij}\psi_s=\psi_s;\qquad(5.4.11)$$

(2) $\eta=-1$，$\hat{P}_{ij}\psi=-\psi$. 称为**反对称波函数**，表示为 ψ_a，

这就是说，全同粒子体系的状态只能用对称波函数 ψ_s 或反对称波函数 ψ_a 来描述. 可以证明，某一个全同粒子体系的波函数，只能是对体系中交换任一对粒子全部是对称的，或者全部是反对称的，即具有确定的全对称性或全反对称性，且这一性质不随时间而改变.

量子力学中把全同粒子体系波函数必须具有确定的对称性或反对称性，称为**全同性原理**. 它是量子力学有关多体系的一个基本原理，与其它量子力学的基本原理一样，其正确性由原理的推论和实验结果相一致而得以证实. 全同性原理的直接实验基础则是，在实验误差范围内全同粒子的不可分辨性.

究竟对某类全同粒子体系，要求其态函数是对称的还是反对称的，则需由实验来确定. 实验发现，全同粒子体系态函数的对称

性质与组成体系的全同粒子的自旋有确定的联系：

(1) 凡自旋为半整数($s=1/2,3/2,5/2,\cdots$)的粒子所组成的全同粒子体系，其态函数要求是反对称性的 ψ_a. 例如 e(电子 $s=1/2$)，P(质子，$s=1/2$)、n(中子，$s=1/2$)等，称这一类粒子为 Fermi **子，在统计规律上服从** Fermi-Dirac **统计**.

(2) 凡自旋为整数($s=0,1,2,\cdots$)的粒子所组成的全同粒子系，其态函数要求对称性的 ψ_s. 例如 γ(光子，$s=1$)，π(π 介子，$s=0$)等，称这一类粒子为 Bose **子，在统计规律上服从** Bose-Einstein **统计**.

上述的粒子包括所谓基本粒子和复合粒子. 已知的几十余种基本粒子，自旋分别为 $s=1/2,0,1,\cdots$，它们分别属于 Fermi 子与 Bose 子；由基本粒子组成的复合粒子(如若干质子与中子组成的原子核，由原子核与若干电子组成的原子等)，其总自旋则由组成的基本粒子的个数及自旋来决定，而根据复合粒子的总自旋则可确定是 Fermi 子还是 Bose 子，因此：(1) 由整数自旋相加总是得到整数自旋，因而由 Bose 子组成的复合粒子总是 Bose 子. (2) 由奇数个半整数自旋相加总是得到半整数总自旋；偶数个半整数自旋相加总是得到整数总自旋，因此由奇数个 Fermi 子组成的复合粒子是 Fermi 子，由偶数个 Fermi 子组成的复合粒子是 Bose 子.

因而，对全同粒子体系，除求解一般多体系的 Schrödinger 方程解得 ψ 外，还需使 ψ 满足对称性质的要求，即

$$\begin{cases} i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}\psi=\hat{H}\psi, \\ \hat{P}_{ij}\psi=-\psi,(\text{对 Fermi 子}); \\ \hat{P}_{ij}\psi=\psi,(\text{对 Bose 子}). \end{cases} \tag{5.4.13}$$

由 Schrödinger 方程求解所得的 ψ 不一定对称性质化，由 $\hat{P}_{ij}$ 有关的第二个方程使 ψ 对称性质化，经过对称化手续而满足全同性原理.

5.4.3 Pauli 原理

现以两个粒子组成的全同粒子体系的定态问题为例，讨论体系状态 ψ 的对称性质化问题. 设体系的 Hamilton 算符为

$$\hat{H}(q_1,q_2) = \hat{H}_0(q_1) + \hat{H}_0(q_2) + \hat{U}(q_1,q_2), \quad (5.4.14)$$

体系的定态 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}(q_1,q_2)\psi(q_1,q_2) = E\psi(q_1,q_2), \quad (5.4.15)$$

而求解所得的 ψ 一般不满足对称性质的要求，需经对称性质化.

容易证明，$\psi(q_2,q_1)$ 也是定态方程的一个可能解，且属于同一本征值 E，即有

$$\hat{H}(q_1,q_2)\psi(q_2,q_1) = \hat{H}(q_2,q_1)\psi(q_2,q_1) = E\psi(q_2,q_1), \quad (5.4.16)$$

因此可选取

(1) $\psi_s(q_1,q_2)=c_s[\psi(q_1,q_2)+\psi(q_2,q_1)]$，$c_s=\dfrac{1}{\sqrt{2}}$ 为归一化常数，容易验证 $\hat{P}_{12}\psi_s(q_1,q_2)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\psi(q_2,q_1)+\psi(q_1,q_2)]=\psi_s$. 而 ψ_s 也是方程一个可能解. 若体系为 Bose 子体系，对称性波函数取 ψ_s.

(2) $\psi_a(q_1,q_2)=c_a[\psi(q_1,q_2)-\psi(q_2,q_1)]$，$c_a=\dfrac{1}{\sqrt{2}}$，容易验证满足 $\hat{P}_{12}\psi_a(q_1,q_2)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\psi(q_2,q_1)-\psi(q_1,q_2)]=-\psi_a(q_1,q_2)$，而 ψ_a 也是方程的一个可能解，若体系为 Fermi 子体系，反对称波函数取 ψ_a.

当不考虑粒子间相互作用时，$\hat{U}(q_1,q_2)=0$，体系的 $\hat{H}$ 为：$\hat{H}(q_1,q_2)=\hat{H}_0(q_1)+\hat{H}_0(q_2)$，则 shrödinger 方程可分离变量求解：$\psi(q_1,q_2)=\psi_1(q_1)\cdot\psi_2(q_2)$，即分离为单粒子态求解，其中 $\psi_i(q_j)$ 表示第 j 个粒子处于第 i 态，满足 $\hat{H}_0(q_j)\psi_i(q_j)=\varepsilon_j\psi_i(q_j)$. 显然 $\psi(q_2,q_1)=\psi_1(q_2)\cdot\psi_2(q_1)$，则

$$\psi_s(q_1,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(q_1)\cdot\psi_2(q_2)+\psi_1(q_2)\cdot\psi_2(q_1)];$$

(5.4.17)

$$\psi_a(q_1,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(q_1)\cdot\psi_2(q_2)-\psi_1(q_2)\cdot\psi_2(q_1)]$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_1(q_1) & \psi_1(q_2)\\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2)\end{vmatrix}. \tag{5.4.18}$$

上述结果可推广 N 到个全同粒子组成的多体系. 由于 N 个粒子中两粒子置换可有 $N!$ 个 ψ 都是同一定态 Schrödinger 方程的解，且属于同一本征值 E，而构成对称性质化波函数的方法则是

$$\psi_s(q_1,q_2,\cdots q_N)=$$

$$\frac{1}{\sqrt{N!}}[\psi(q_1,q_2,q_3,\cdots q_N)+\psi(q_2,q_1,q_3\cdots q_N)+\cdots(\text{共 }N!\text{项})];$$

(5.4.19)

$$\psi_a(q_1,q_2,\cdots q_N)=$$

$$\frac{1}{\sqrt{N!}}[\psi(q_1,q_2,q_3\cdots q_N)-\psi(q_2,q_1,q_3,\cdots q_N)+\cdots(\text{共 }N!\text{项})],$$

(5.4.20)

而当不考虑体系中粒子间相互作用($\hat{U}_{ij}=0$)时

$$\psi_a(q_1,q_2,\cdots q_N)$$

$$=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \psi_1(q_3) & \cdots & \psi_1(q_N)\\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \psi_2(q_3) & \cdots & \psi_2(q_N)\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ \psi_N(q_1) & \psi_N(q_2) & \psi_N(q_3) & \cdots & \psi_N(q_N)\end{vmatrix}$$

(5.4.21)

由于一行列式中若有两行(或两列)相同则行列式恒为零，因而上述行列式中若有两行(或两列)相同则 $\psi_a\equiv 0$，即该态不存在. 而该行列式中第 i 行表示 N 个粒子处于第 i 态，两行相同就是 N 个粒子处于相同的单粒子态，这种态是不具有意义的. 因此，由 N

个 Fermi 子组成的体系，不可能有两个或两个以上的 Fermi 子处于完全相同的状态，这一结果称为 Pauli(**不相容**)**原理，它是全同性原理的一个推论**.

若不考虑体系中粒子的自旋- 轨道耦合，则体系状态中空间运动与自旋运动的自由度可分离变量为

$$\psi(q_1,q_2,\cdots q_N)=\varphi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots\boldsymbol{r}_N)\chi(S_{z_1},S_{z_2},\cdots S_{z_N}),\tag{5.4.22}$$

其中 ψ 为体系总波函数，φ 为体系空间波函数，χ 为体系自旋波函数. 对 Fermi 子体系，要求总 ψ 反对称 $\psi=\psi^{(a)}$，它有两种方式来满足：(1)φ 是对称的 $\varphi=\varphi^{(S)}$，χ 是反对称的 $\chi=\chi^{(a)}$，而 $\psi=\varphi^{(S)}\chi^{(a)}=\psi^{(a)}$. (2)$\varphi$ 是反对称的 $\varphi=\varphi^{(a)}$，χ 是对称的 $\chi=\chi^{(S)}$，而 $\psi=\varphi^{(a)}\chi^{(S)}=\psi^{(a)}$. 这样就将总波函数 ψ 的对称性质化归结为分别对空间波函数 φ 及自旋波函数 χ 的对称性质化的问题.

现以双电子体系为例考察其波函数对称性质化，首先讨论其自旋波函数. 设双电子体系自旋态为 $\chi(S_{z_1},S_{z_2})$，它是总自旋 $\hat{S}^2$，$\hat{S}_z$ 的共同本征态，当不考虑体系中自旋间相互作用时，则总自旋态可写为单电子自旋态的乘积(即非耦合表象)：

$$\chi(S_{z_1},S_{z_2})=\chi_{\alpha_1}(S_{z_1})\cdot\chi_{\alpha_2}(S_{z_2}),$$

$$\chi_{\alpha_j}(S_{z_j}):\alpha_j=\pm\frac{1}{2},j=1,2.\tag{5.4.23}$$

上述 χ 共有 4 个态，构成双电子体系自旋波函数非耦合表象完备基矢组 $\{\chi_{\alpha_j}(S_{z_j})\}$：

$$\begin{aligned}&\chi_{1/2}(S_{z_1})\cdot\chi_{1/2}(S_{z_2}),\quad \chi_{1/2}(S_{z_1})\cdot\chi_{-1/2}(S_{z_2}),\\&\chi_{-1/2}(S_{z_1})\cdot\chi_{1/2}(S_{z_2}),\quad \chi_{-1/2}(S_{z_1})\cdot\chi_{-1/2}(S_{z_2}).\end{aligned}\tag{5.4.24}$$

根据构成对称性质化态函数的方法，用上述 χ 构成 $\chi^{(S)}$ 及 $\chi^{(a)}$ 的自旋态完备基矢组为

$$\chi_1^{(S)}(S_{z_1},S_{z_2})=\chi_{1/2}(S_{z_1})\cdot\chi_{1/2}(S_{z_1})\equiv\alpha\cdot\alpha,$$

$$\alpha = \chi_{1/2}(S_{z_j}),$$

$$\chi_2^{(S)}(S_{z_1}, S_{z_2}) = \chi_{1/2}(S_{z_1}) \cdot \chi_{1/2}S_{z_2}) \equiv \beta \cdot \beta,$$

$$\beta = \chi_{-1/2}(S_{z_j}),$$

$$\chi_3^{(S)}(S_{z_1}, S_{z_2})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{1/2}(S_{z_1}) \cdot \chi_{-1/2}(S_{z_2}) + \chi_{-1/2}(S_{z_1}) \cdot \chi_{1/2}(S_{z_2})]$$

$$\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha \cdot \beta + \beta \cdot \alpha),$$

$$\chi_4^{(a)}(S_{z_1}, S_{z_2})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{1/2}(S_{z_1}) \cdot \chi_{-1/2}(S_{z_2}) - \chi_{-1/2}(S_{z_1}) \cdot \chi_{1/2}(S_{z_2})]$$

$$\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha \cdot \beta - \beta \cdot \alpha), \tag{5.4.25}$$

这 4 个 χ(3 个 $\chi^{(S)}$,1 个 $\chi^{(a)}$)是满足对称性质化的对电子总自旋 $\hat{S}^2, \hat{S}_z$ 的共同本征函数完备系. 容易证明,对总自旋 $\hat{s} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2, \hat{S}_z = \hat{S}_{z_1} + \hat{S}_{z_2}$,有

$$\hat{S}^2\chi_1^{(S)} = 1(1+1)\hbar^2\chi_1^{(2)}, \qquad \hat{S}_z\chi_1^{(S)} \equiv (+1)\hbar\chi_1^{(S)}$$

$$\Rightarrow \quad S = 1, m_s = 1, (\uparrow\uparrow).$$

$$\hat{S}^2\chi_2^{(S)} = 1(1+1)\hbar^2\chi_2^{(S)}, \qquad \hat{S}_z\chi_2^{(S)} \equiv (-1)\hbar\chi_2^{(S)}$$

$$\Rightarrow \quad S = 1, m_s = -1, (\downarrow\downarrow).$$

$$\hat{S}^2\chi_3^{(S)} = 1(1+1)\hbar^2\chi_3^{(S)}, \qquad \hat{S}_z\chi_3^{(S)} \equiv 0\hbar\chi_3^{(S)}$$

$$\Rightarrow \quad S = 1, m_s = 0, (\leftrightarrows).$$

$$\hat{S}^2\chi_4^{(a)} = 0(0+1)\hbar^2\chi_4^{(a)}, \qquad \hat{S}_z\chi_4^{(a)} = 0\hbar\chi_4^{(a)}$$

$$\Rightarrow S = 0, m_s = 0, (\uparrow\downarrow). \tag{5.4.26}$$

因此,对称性自旋波函数 $\chi^{(S)}$,相应于两单电子自旋取向平行的状态,构成 3 重简并的三重态;反对称自旋波函数 $\chi^{(a)}$,相应于两单子自旋取向反平行的状态,构成单态.

而双电子体系总波函数 ψ,由于电子是 Fermi 子,电子所构成

的全同粒子系 ψ 必须反对称，即 $\psi=\psi^{(a)}$. 考虑到空间波函数 φ，$\psi=\varphi\chi$，则可有：令 $\varphi^{(s)}\equiv u(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$，$\varphi^{(a)}\equiv v(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$，而满足 $\psi^{(a)}$ 的可有

$$\begin{cases}\alpha\alpha u,\beta\beta u,\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta+\beta\alpha)u;\\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta-\beta\alpha)v.\end{cases}\tag{5.4.27}$$

即对相应空间波函数对称性有确定的要求.

5.4.4 元素周期律

元素周期律可由 Pauli 原理和能量最低原理得到解释. 原子序数为 z 的原子，共有 z 个电子，每个电子都处于核电场中，此外尚需考虑其余 $(z-1)$ 个电子对该电子的 Coulomb 作用，以及自旋—轨道、自旋—自旋、轨道—轨道耦合作用，在不考虑这些电子间以及各种耦合相互作用的近似之下，总原子态可视为单电子态之积，即取非耦合表象，而确定单电子态的力学量完全集取 $(\hat{H}_0(i),\hat{L}^2,\hat{S}^2,\hat{S}_z)$，即由量子数集 (n,l,m,m_s) 来确定. 但根据 Pauli 原理的要求：

① (n,l,m,m_s) 这 4 个量子数确定后，具有这些量子数的电子不能多于 1 个.

② 具有相同 n,l,m 量子数的电子最多只有 2 个，它们的第 4 个量子数 m_s 分别为 $+1/2$ 和 $-1/2$.

③ 具有相同 n,l 量子数的电子最多只有 $2(2l+1)$ 个.

④ 具有相同 n 量子数的电子最多只有 $\sum_{l=0}^{n-1}2(2l+1)=2n^2$ 个.

当原子处子基态时，按能量最低的排布原则，考虑到 Pauli 原理的要求，多电子原子基态的电子排布规律为：先排 $(1s)^{1\sim2}$ $(n=1,l=0)$，再排 $(2s)^{1\sim2}(n=2,l=0)$，$(2p)^{1\sim6}(n=2,l=1)$；$(3s)^{1\sim2}(n=3,l=0)$，$(3p)^{1\sim6}(n=3,l=1)$，$(3d)^{1\sim10}(n=3,l=2)$，…. 这样就构成多电子原子的“壳层结构”，将主量子数 n 相同的电

子形成主壳层(对应于 $n=1,2,3,\cdots$ 分别形成周期表的周期),并将 $n=1,2,3\cdots$ 分别称为 $K,L,M,N,\cdots$ 主壳层;将 l 相同的电子构成支壳层,对应 $l=0,1,2,\cdots$ 分别称为 $s,p,d,f,g,\cdots$ 支壳层.

由于上述考虑的排布是在忽略电子间相互作用及各种耦合近似下得到的.实际上,考虑到这些作用对能级的修正,将会出现 $(3p)^{1\to6}$ 排满电子后并不继续排布 $(3d)^{1\to10}$,而先排布 $(4s)^{1\to2}$,排满 $(4s)^{1\to2}$ 后再排布 $(3d)^{1\to10}$ 等排布规律,这是因为 $E(4s)$ 低于 $E(3d)$ 而形成的.总结这些排布规律如图 5.9 所示,按箭头方向和上下次序排布,即可完全说明元素周期律,理解元素周期表.

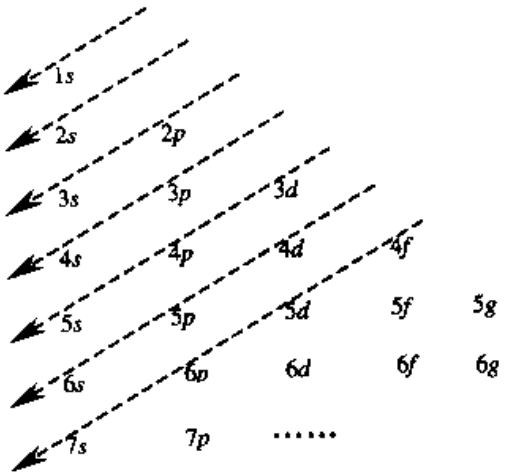


图 5.9 多电子原子基态的电子排布

5.5 氦原子、正氦与仲氦、交换能

氦原子是核(+2e)外的双电子体系,若不考虑核运动,忽略两电子间自旋与轨道相互作用,体系的总 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 为:

$$\hat{H}=\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2-\frac{2e^2}{r_1}\right\}+\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2-\frac{2e^2}{r_2}\right\}+\frac{e^2}{r_{12}}. \tag{5.5.1}$$

体系状态 $\psi(q_1,q_2)=\psi(\boldsymbol{r}_1,S_{z_1},\boldsymbol{r}_2,S_{z_2})$ 满足多体系的定态 Schrödinger 方程及全同性原理:

$$\begin{cases}\hat{H}\psi=E\psi;\\ \hat{P}_{12}\psi=-\psi,\text{即 }\psi=\psi_a.\end{cases} \tag{5.5.2}$$

由于 $\hat{H}$ 中不显含自旋变量,ψ 可分离变量

$$\psi(q_1,q_2)=\varphi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\chi(S_{z_1},S_{z_2}),\qquad(5.5.3)$$

其中空间波函数 φ 满足 $\hat{H}\varphi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=E\varphi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$；自旋波函数 χ 满足 $\hat{\boldsymbol{S}}^2\chi(\hat{\boldsymbol{S}}_{z_1},\hat{\boldsymbol{S}}_{z_2})=S(S+1)\hbar\chi(S_{z_1},S_{z_2})$，$\hat{S}_z=m_s\hbar\chi(S_{z_1},S_{z_2})$；$\hat{\boldsymbol{S}}=\hat{\boldsymbol{S}}_1+\hat{\boldsymbol{S}}_2$，$\hat{S}_z=\hat{S}_{z_1}+\hat{S}_{z_2}$. 而由全同性原理的要求 $\psi\equiv\psi_a$ 即

$$\psi_a=\varphi_s(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\chi^{(a)}(S_{z_1},S_{z_2});$$

$$\psi_a=\varphi_a(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\chi^{(s)}(S_{z_1},S_{z_2}).\qquad(5.5.4)$$

现要由求解 $\hat{H}\varphi=E\varphi$ 解得 φ，经对称性质化而得出 φ_s 及 φ_a；利用上节已讨论过的双电子体系总自旋波函数已对称性质化的 $\chi^{(a)}$ 及 $\chi^{(s)}$；进而求出双电子原子的总 ψ_a 及其相应定态能级 E.

利用微扰论求出 φ 及 E，并对 φ 对称性质化. 设 $\hat{H}$ 为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}',$$

$$\hat{H}_0=\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2-\frac{2e^2}{r_1}\right\}+\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2-\frac{2e^2}{r_2}\right\},$$

$$\hat{H}'=\frac{e^2}{r_{12}},\qquad(5.5.5)$$

则空间波函数 φ 的零级近似 $\varphi^{(0)}$ 满足

$$\hat{H}_0\varphi^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\varepsilon^{(0)}\varphi^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2),\qquad(5.5.6)$$

分离变量为单粒子态可有

$$\begin{cases}\varphi^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\varphi_n(\boldsymbol{r}_1)\varphi_m(\boldsymbol{r}_2),\\ \qquad\varphi_n(\boldsymbol{r})=\varphi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\text{ 为单粒子态},\\ \varepsilon^{(0)}=\varepsilon_n+\varepsilon_m,\qquad\varepsilon_n\text{ 为单粒子能量}.\end{cases}\qquad(5.5.7)$$

而对称性质化的空间波函数的零级近似(对应于同一本征值 $\varepsilon^{(0)}$，为

$$\varphi_s^{(0)}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_n(\boldsymbol{r}_1)\varphi_m(\boldsymbol{r}_2)+\varphi_n(\boldsymbol{r}_2)\varphi_m(\boldsymbol{r}_1)]$$

$$\Rightarrow\quad\chi^{(a)}\text{ 单态};\qquad(5.5.8)$$

$$\varphi_a^{(0)}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_n(\boldsymbol{r}_1)\varphi_m(\boldsymbol{r}_2)-\varphi_n(\boldsymbol{r}_2)\varphi_m(\boldsymbol{r}_1)]$$

$$\Rightarrow\quad\chi^{(s)}\text{ 三重态};n\neq m.\qquad(5.5.9)$$

注意到，对 $\varphi_a^{(0)}$ 不允许 $n=m$，这时会使 $\varphi_a^{(0)}\equiv 0$.

基于这一对称性质化的零级近似波函数，利用微扰论可求得各级近似波函数及能量的修正，现考虑一级微扰. 由于 $\hat{H}'=\frac{e^2}{r_{12}}=\frac{e^2}{r_{21}}$，可证明

$$H'_{ss}=\langle\varphi_s^{(0)}|\hat{H}'|\varphi_s^{(0)}\rangle=H'_{aa}=\langle\varphi_a^{(0)}|\hat{H}'|\varphi_a^{(0)}\rangle=0, \tag{5.5.10}$$

这是因为

$$\langle\varphi_s^{(0)}|\hat{H}'|\varphi_a^{(0)}\rangle=\langle\varphi_s^{(0)}|\hat{P}_{12}^2\hat{H}'|\varphi_a^{(0)}\rangle=-\langle\varphi_s^{(0)}|\hat{H}'|\varphi_a^{(0)}\rangle. \tag{5.5.11}$$

对应于同一 $\varepsilon^{(0)}$ 的 $\varphi_s^{(0)}$ 及 $\varphi_a^{(0)}$，本应使用简并微扰，现只有 H'_{ss} 及 H'_{aa} 不为零，则可知一级能量修正为

$$\begin{aligned}\varepsilon_s^{(1)}&=H'_{ss}=\langle\varphi_s^{(0)}|\hat{H}'|\varphi_s^{(0)}\rangle\\&=\frac{1}{2}\int[\varphi_n(\boldsymbol{r}_1)\varphi_m(\boldsymbol{r}_2)+\varphi_n(\boldsymbol{r}_2)\varphi_m(\boldsymbol{r}_1)]^*\cdot\frac{e^2}{r_{12}}\\&\quad\cdot[\varphi_n\varphi_m+\varphi_m\varphi_n]\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2,\end{aligned} \tag{5.5.12}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_a^{(1)}&=H'_{aa}=\langle\varphi_a^{(0)}|\hat{H}'|\varphi_a^{(0)}\rangle\\&=\frac{1}{2}\int[\varphi_n(\boldsymbol{r}_1)\varphi_m(\boldsymbol{r}_2)+\varphi_n(\boldsymbol{r}_2)\varphi_m(\boldsymbol{r}_1)]^*\cdot\frac{e^2}{r_{12}}\\&\quad\cdot[\varphi_n\varphi_m-\varphi_m\varphi_n]\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2,(n\neq m).\end{aligned} \tag{5.5.13}$$

若令

$$\begin{aligned}K&\equiv\int\varphi_n^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_m^*(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{r_{12}}\varphi_n(\boldsymbol{r}_1)\varphi_m(\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\\&=\int\varphi_n^*(\boldsymbol{r}_2)\varphi_m^*(\boldsymbol{r}_1)\frac{e^2}{r_{12}}\varphi_n(\boldsymbol{r}_2)\varphi_m(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2.\end{aligned} \tag{5.5.14}$$

$$\begin{aligned}A&\equiv\int\varphi_n^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_m^*(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{r_{12}}\varphi_n(\boldsymbol{r}_2)\varphi_m(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\\&=\int\varphi_n^*(\boldsymbol{r}_2)\varphi_m^*(\boldsymbol{r}_1)\frac{e^2}{r_{12}}\varphi_n(\boldsymbol{r}_1)\varphi_m(\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2.\end{aligned} \tag{5.5.15}$$

则有

$$\varepsilon_s^{(1)} = K + A, \quad \varepsilon_a^{(1)} = K - A, \tag{5.5.16}$$

而计及一级微扰修正的能级为

$$E_s = \varepsilon^{(0)} + \varepsilon_s^{(1)} = \varepsilon_n + \varepsilon_m + K + A,$$

$$\Rightarrow \quad \chi^{(a)}(s=0,\text{单态}),\text{仲氦}, \tag{5.5.17}$$

$$E_a = \varepsilon^{(0)} + \varepsilon_a^{(1)} = \varepsilon_n + \varepsilon_m + K - A,$$

$$\Rightarrow \quad \chi^{(s)}(s=1,\text{三重态}),\text{正氦}. \tag{5.5.18}$$

因此，能级出现来自于 A 不同的差别. 常将 E_s 能级($s=0,\chi^{(a)},\varphi_s$)称为仲氦能级，将 $E_a(s=1,\chi^{(s)},\varphi_a)$能级称为正氦能级，其能级图如图 5.10 所示.

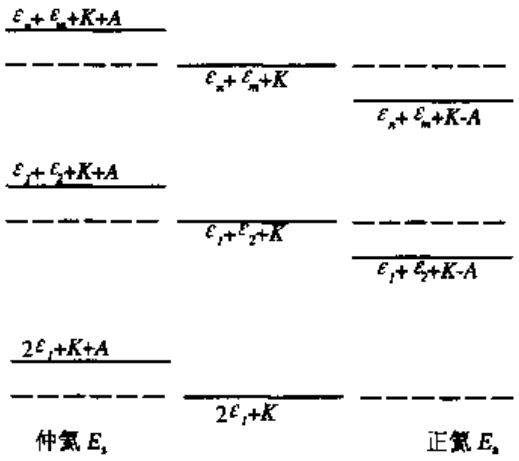


图 5.10　氦原子的能级

现来说明 K 及 A 的物理意义. 若引入

$$\rho_{nn}(\boldsymbol{r}_1) \equiv -e^2\varphi_n^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_n(\boldsymbol{r}_1) = -e|\varphi_n(\boldsymbol{r}_1)|^2, \tag{5.5.19}$$

$$\rho_{mm}(\boldsymbol{r}_2) \equiv -e^2\varphi_m^*(\boldsymbol{r}_2)\varphi_m(\boldsymbol{r}_2) = -e|\varphi_m(\boldsymbol{r}_2)|^2, \tag{5.5.20}$$

$$\rho_{nn}(\boldsymbol{r}_1) \equiv -e\varphi_n^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_n(\boldsymbol{r}_1),$$

$$\rho_{mn}(\boldsymbol{r}_2) \equiv -e\varphi_m^*(\boldsymbol{r}_2)\varphi_n(\boldsymbol{r}_2), \tag{5.5.21}$$

则有

$$K = \int \frac{\rho_{nn}(\boldsymbol{r}_1)\rho_{mm}(\boldsymbol{r}_2)}{r_{12}} d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2, \quad A = \int \frac{\rho_{mn}(\boldsymbol{r}_1)\rho^*_{nm}(\boldsymbol{r}_2)}{r_{12}} d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2. \tag{5.5.22}$$

显然，$\rho_{nn}(\boldsymbol{r}_1)$表示电子 1 处于 φ_n 态的电荷密度，$\rho_{mm}(\boldsymbol{r}_2)$表示电子 2 处于 φ_m 态的电荷密度，因此 K 的物理意义是双电子体系中，一个处于 n 态另一个处于 m 态时电子间 Coulomb 作用能量，因此将 K 称为 Coulomb 积分，在经典物理中 K 有对应. 若仅考虑此项 K，则正氦、仲氦能级将无区别.

$\rho_{mn}(\boldsymbol{r}_1)$及 $\rho_{mn}(\boldsymbol{r}_2)$则不能理解为电荷密度，它是由于波函数对称性质化即全同性原理的要求而得出，称之为**交换密度**，实际上它取决于态 φ_m 和 φ_n 的重迭程度. 因此，A 是全同粒子体系所特有的双电子**"交换能"**，将 A 称为**交换积分**，在经典物理中 A 无对应. 这一交换能量是许多量子多体效应的基础，如氦原子的正、仲氦能级，原子间共价键等. 实际上，整个处理过程表明：由于 $\hat{H}$ 不含自旋变量，当不考虑全同性原理时，$\psi(q_1, q_2) = \varphi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\chi(S_{z_1}, S_{z_2})$中 φ 与 χ 的形式无关；但当考虑全同性原理的要求即 $\psi \Rightarrow \psi^{(a)}$，这时要求 φ 与 χ 有一定的关系，χ 的形式对 φ 从而又对 E 有影响；因而多体系的全同性原理类似于一种"作用"，它使全同粒子体系的状态与能级具有特有的"多体作用项"，交换积分 A 就是其中一例. 当然，就其本质仍是属于基本相互作用中电磁相互作用的本质，是 Coulomb 能的一种量子力学多体系全同粒子效应.

对于氦原子基态则要求 $\varepsilon^{(0)}$最小，即 $\varepsilon^{(0)} = \varepsilon_1 + \varepsilon_1$，这就要求 $\varphi_m = \varphi_n = \varphi_1$，根据 Pauli 原理知，在正氦$(\varphi_n, \chi^{(s)})$中不存在这样的态$(\varphi_m = \varphi_n, \varphi_n \equiv 0$，不存在这样 4 个量子数全同的两电子体系$)$，从而氦原子的基态必须为仲氦$(\varphi_1, \chi^{(a)})$，即

$$E_0 = 2\varepsilon_1 + K + A. \tag{5.5.23}$$

则单电子基态 $\varphi_m = \varphi_n = \varphi_{1s} = \left(\frac{ze}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-\frac{\varpi}{a_0}}$，可计算 E_0 中的 ε_1 及 K，A. 由基态能量又可得出氦原子中单电子的电离能，应用微扰论得

到电离能为 $E_{Th}=0.750\frac{e^2}{a_0}$，而实验值为 $E_{ex}=0.903\frac{e^2}{a_0}$，另一种近似方法变分法计算 $E_{Th}=0.847\frac{e^2}{a_0}$.

考虑到能级跃迁的选择定则，$\Delta L=\pm1$，$\Delta s=0$，$\Delta j=0,\pm1$，氦原子光谱由于正、仲氦能级存在将出现两类：(1)单态能级间跃迁所出现的单线；(2)三重态能级间跃迁所出现的三重或六重线；由于 $\Delta s=0$ 的禁戒，单态与三重态间不发生跃迁，使氦原子光谱线截然分成两类，这恰是历史上(尚不能说明氦原子能级结构时)误认为两种氦存在的原因. 注意到，处于 $1s2s^1S_0$ 态及 $1s2s^3S_1$ 态时，由于选择定则禁戒不能跃迁到基态，这两个态能较长时间停留，即为**亚稳态能级**.

以上的讨论也定性适用于其它二阶原子.

5.6 氢分子与化学键

5.6.1 化学键

5.6.1 化学键

将原子结合构成分子的化学亲和力称为化学键，它是研究元素化学性质的一个基本概念. 在量子力学建立之前，已经使用了由化学实验总结出的这一化学键的概念，但只有在量子力学多体理论的基础之上才对化学键的本质和机理有了深刻的阐明，量子力学成为研究分子结构和能级的有效方法和理论基础.

化学键主要分下述几种：

1. **离子键(异极键)**

HF，NaCl 等大多数盐类分子是通过离子形式结合成分子. 在这类分子中原子(或原子集团)以离子形式出现：H^+F^-，Na^+Cl^-，…，分子具有固有电偶极矩，当溶解于水或介电常数 ε 大的溶剂中，将分离为带电离子. 当然离子间具有 Coulomb 吸引力，而在两离子足够小距离时其离子中的电子又具有 Coulomb 排斥力，再考

虑 Pauli 原理，从而存在一个正负离子处于平衡态的稳定组合.

2. **共价键(同极键)**

H_2,N_2,Cl_2,H_2O,…分子是通过共有配对电子而结合的，称为共价键结合，它是没有经典对应的量子全同粒子体系的效应，只能在量子力学基础上阐明其本质和机理. 共价键结合具有饱和性(即只能有 H_2，不会有 H_3 分子；只能有 H_2O，不会有 H_3O 分子)，电子是由原子共享(离子键结合则为电子从一个原子"转移"到另一个原子)，电偶极矩几乎为零(共价键分子其电子位于两核之间几率密度大，等效于两个方向相反的电偶极矩而趋向于彼此抵消，而离子键结合的分子其电偶极矩是较大的).

3. **金属键和其它类型结合**

在金属中是许多电子在整个金属中准自由移动，每个电子能与许多固定的原子相互作用，形成把金属原子束缚在一起的金属键结合.

两个或多个在正常状态偶极矩为零的原子，当彼此靠近而感生偶极矩，这一偶极矩间弱吸引作用可形成 Van der Weals 键作用，惰性元素形成液、固态就靠这一作用.

现在我们以氢分子的结构为例，应用量子力学全同粒子系的理论来阐明其结构，给出化学键的机理.

5.6.2 氢分子、原子轨道法和分子轨道法

分子是由原子(核及电子)结合而成，其相互作用的本质为电磁相互作用. 现考虑最简单的双原子分子—氢分子的基态能量，考察氢分子结合能的性质. 一般先假定原子核不动，由电子运动状态来研究原子间相互作用，尔后再讨论核运动所引起的原子间相互作用的修正，这种方法常称为**绝热近似**.

如图 5.11 所示的氢分子体系，设核 A,B 不动，略去自旋—轨道等耦合，则氢分子的 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2\mu}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_{A_1}} - \frac{e^2}{r_{A_2}} - \frac{e^2}{r_{B_1}} - \frac{e^2}{r_{B_2}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{R_{AB}}, \tag{5.6.1}$$

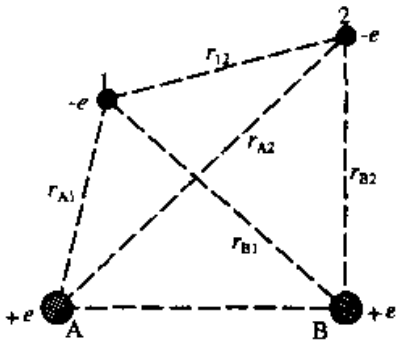


图 5.11　氢分子体系

现应用变分法来求氢分子的基态能量，关键是试探波函数的选取. 它要基于某些物理考虑，一般可用下述两种零级近似波函数来作为试探波函数：

1. **原子轨道法**(AO)

若认为氢分子中每一电子各绕其核运动，当两原子接近时而形成分子，即以两氢原子的基态波函数作为零级近似波函数，这种方法称为原子轨道法. 设原子中单电子基态波函数为

$$\varphi(r_{A_1}) = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-\frac{r_{A_1}}{a_0}}, \quad \varphi(r_{B_2}) = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-\frac{r_{B_2}}{a_0}}, \tag{5.6.2}$$

由它们可构成下列满足对称性质化的态函数

$$\Phi^{(S)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = C_S[\varphi(r_{A_1})\varphi(r_{B_2}) + \varphi(r_{A_2})\varphi(r_{B_1})], \tag{5.6.3}$$

$$\Phi^{(A)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = C_A[\varphi(r_{A_1})\varphi(r_{B_2}) - \varphi(r_{A_2})\varphi(r_{B_1})]. \tag{5.6.4}$$

而总波函数为

$$\psi_1^{(A)} = \Phi^{(S)}\chi_A, \quad (\text{单态 } S = 0, \uparrow\downarrow), \tag{5.6.5}$$

$$\psi_1^{(A)} = \Phi^{(A)}\chi_S, \quad (\text{三重态 } S = 1, \uparrow\uparrow). \tag{5.6.6}$$

由归一化条件可得：$C_S^2 = \frac{1}{2(1+\Delta)}$，$C_A^2 = \frac{1}{2(1-\Delta)}$，而 Δ 为

$$\Delta = \iint \varphi(r_{A_1})\varphi(r_{B_2})\varphi(r_{A_2})\varphi(r_{B_1})\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2. \tag{5.6.7}$$

称 Δ 为**重迭积分**，它表征两原子态的重迭程度，当完全重迭时 $\Delta=1$；当完全不重迭时 $\Delta=0$；当部分重迭时 $0<\Delta<1$. 利用

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \iint \Phi^* \hat{H} \Phi \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \tag{5.6.8}$$

可得

$$E_S = 2E_0 + \frac{e^2}{R_{AB}} + \frac{K+J}{1+\Delta}, (\Phi = \Phi^{(S)}, \chi_A, \text{单态} \uparrow\downarrow), \tag{5.6.9}$$

$$E_A = 2E_0 + \frac{e^2}{R_{AB}} + \frac{K-J}{1-\Delta}, (\Phi = \Phi^{(A)}, \chi_S, \text{三重态} \uparrow\uparrow). \tag{5.6.10}$$

其中 $E_0 = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}$ 为氢原子基态能量；$\frac{e^2}{R_{AB}}$ 为两氢核间 Coulomb 作用；K 为 Coulomb 积分

$$K = e^2 \iint \varphi^2(r_{A_1})\varphi^2(r_{B_2}) \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A_2}} - \frac{1}{r_{B_1}} \right) \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2, \tag{5.6.11}$$

代表两电子间、A 核场中 2 电子、B 核场中 1 电子间的 Coulomb 作用；J 为交换积分

$$J = \frac{e^2}{2} \iint \varphi(r_{A_1})\varphi(r_{B_2})\varphi(r_{B_1})\varphi(r_{A_2}) \cdot \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A_1}} - \frac{1}{r_{A_2}} - \frac{1}{r_{B_1}} - \frac{1}{r_{B_2}} \right) \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2, \tag{5.6.12}$$

它是来源于波函数对称性，即量子全同性原理要求所特有的交换能.

为计算 K, J, Δ，选用共焦椭球坐标 (ξ, η, θ)，满足

$$\xi = \frac{r_{A_1} + r_{B_1}}{R_{AB}}, \eta = \frac{r_{A_1} - r_{B_1}}{R_{AB}}, \theta = \mathrm{tg}^{-1}\left(\frac{y}{x} \right);$$

$$r_{A_1}=\frac{1}{2}R_{AB}(\xi+\eta),\quad r_{B_1}=\frac{1}{2}R_{AB}(\xi-\eta),$$

其中坐标原点在 A 核上并取 A 核到 B 核联线为 z 轴的直角坐标系与共焦椭球系间关系为

$$x=\frac{1}{2}R_{AB}[(\xi^2-1)(1-\eta^2)]^{1/2}\cos\theta,$$

$$y=\frac{1}{2}R_{AB}[(\xi^2-1)(1-\eta^2)]^{1/2}\sin\theta,$$

$$z_{A_1}=\frac{1}{2}R_{AB}(1+\xi\eta),$$

$$z_{B_1}=\frac{1}{2}R_{AB}(1-\xi\eta),\tag{5.6.14}$$

z_{A_1}, z_{B_1} 分别为 r_{A_1} 与 r_{B_1} 在 z 轴上投影. 不难得出, (ξ,η,θ) 坐标系中

$$1\leqslant\xi\leqslant\infty,\quad -1\leqslant\eta\leqslant 1,\quad 0\leqslant\theta\leqslant 2\pi;$$

$$\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\frac{\partial(x,y,z)}{\partial(\xi,\eta,\theta)}\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\eta\mathrm{d}\theta=\frac{1}{8}R_{AB}^2(\xi^2-\eta^2)\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\eta\mathrm{d}\theta,$$

其中 $\dfrac{\partial(x,y,z)}{\partial(\xi,\eta,\theta)}$ 为 Jacobi 行列式

$$\frac{\partial(x,y,z)}{\partial(\xi,\eta,\theta)}=\begin{vmatrix}\dfrac{\partial x}{\partial\xi} & \dfrac{\partial y}{\partial\xi} & \dfrac{\partial z}{\partial\xi}\\ \dfrac{\partial x}{\partial\eta} & \dfrac{\partial y}{\partial\eta} & \dfrac{\partial z}{\partial\eta}\\ \dfrac{\partial x}{\partial\theta} & \dfrac{\partial y}{\partial\theta} & \dfrac{\partial z}{\partial\theta}\end{vmatrix}.$$

容易积分而得

$$\Delta=\Delta(R_{AB})=\left(1+\frac{R_{AB}}{a_0}+\frac{R_{AB}^2}{3a_0^2}\right)^2 e^{-2\frac{R_{AB}}{a_0}},\tag{5.6.15}$$

$$K=K(R_{AB})=\frac{e^2}{R_{AB}}+\frac{e^2}{a_0}e^{-2\frac{R_{AB}}{a_0}}\cdot\left\{\frac{a_0}{R_{AB}}+\frac{5}{8}-\frac{3}{4}\frac{R_{AB}}{a_0}-\frac{1}{6}\frac{R_{AB}^2}{a_0^2}\right\},\tag{5.6.16}$$

$$J=J(R_{AB})=-\frac{e^2}{a_0}e^{-\frac{2R_{AB}}{a_0}}\cdot\left\{\frac{11}{8}+\frac{103}{20}\frac{R_{AB}}{a_0}+\frac{49}{15}\frac{R_{AB}^2}{a_0^2}+\frac{11}{5}\frac{R_{AB}^3}{a_0^3}\right\}+\frac{6e^2}{5R_{AB}}\left\{\Delta\left(\gamma+\ln\frac{R_{AB}}{a_0}\right)+\Delta' I_t\left(-\frac{4R_{AB}}{a_0}\right)-2(\Delta\Delta')^{1/2}I_t\left(-\frac{2R_{AB}}{a_0}\right)\right\},\tag{5.6.17}$$

其中参量

$$\Delta'=\left(1-\frac{R_{AB}}{a_0}+\frac{R_{AB}^2}{3a_0^2}\right)^2 e^{\frac{2R_{AB}}{a_0}},\quad \gamma=0.5772(\text{Euler 参数}),$$

$$I_t=\int_{-\infty}^{x}\frac{e^2}{t}\mathrm{d}t,\quad (x<0).\tag{5.6.18}$$

结果表明，$K=K(R_{AB})$，$J=J(R_{AB})$与 R_{AB}有关，且 J 恒为负，K 为正或不太大的负值，从而有$(K-J)>0$，$(K+J)<0$，将 K，J 代入 E_S，E_A，并将其写为氢分子中两原子间相互作用势能形式，则有

$$U(R_{AB})\equiv E_{S,A}=2E_0+\frac{e^2}{R_{AB}}+\frac{K}{1\pm\Delta}\pm\frac{J}{1\pm\Delta}.$$

图 5.12 给出 $U(R_{AB})$或 E_S，E_A 与 R_{AB}的关系曲线. 由图可知：(1)E_A-R_{AB}曲线表明，E_A 随 R_{AB} 增大而单调减小 $\left(\text{对所有 } R_{AB},\text{恒有}\frac{\partial E_A}{\partial R_{AB}}<0\right)$，它相应于原子间相互排斥而不能组成稳定分子，即当分子中两电子自旋平时(χ_S，$S=1$，三重态)，其交换能是斥力能，$U(R_{AB})$为排斥势. (2)E_S-R_{AB}曲线表明，当 $R_{AB}=R_{AB}^0$处有一极

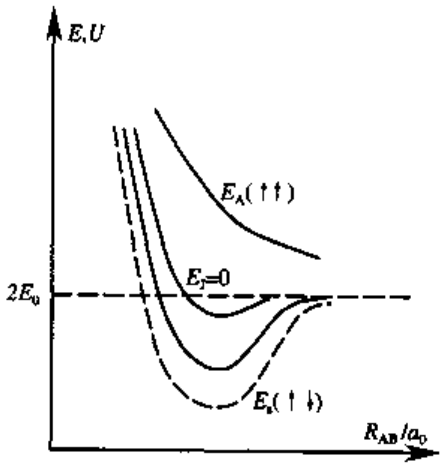


图 5.12 $U(R_{AB})$ R_{AB}，E_A-R_{AB}，E_S --R_{AB}关系曲线

小值（$R_{AB}>R^{\circ}_{AB}$时$\frac{\partial E_S}{\partial R_{AB}}>0$，原子间相互吸引；$R_{AB}<R^{\circ}_{AB}$时$\frac{\partial E_S}{\partial R_{AB}}<0$，原子间相互排斥；$R_{AB}=R^{\circ}_{AB}$时，两原子平衡），它相应于分子中两电子自旋反平行（χ_A，$S=0$，单态），这时$U(R_{AB})$为一势阱，可形成束缚态而将原子结合成分子(3)若交换能$J=0$，$E_J=0$曲线为一有限浅势阱的相互作用势（$E_{J\ 0}=\frac{e^2}{R_{AB}}+\frac{K}{1+\Delta}$），只靠平均 Coulomb 作用不足以形成稳定分子.(4)图中虚线为实验曲线，与理论结果极为接近.若引入结合能或离解能D，$D=|E_S-2E_0|_{R^0_{AB}}$，代表原子间距为R^0_{AB}增大到无穷必须作的功，则上述理论结果为$R^0_{AB}=0.80$Å，$D=3.14$eV，进一步改进的理论结果为$R^{\circ}_{AB}=0.74$Å，$D=4.472$eV，而实验测定$R^{\circ}_{AB}=0.739$Å，$D=4.477$eV.

因此，只有当两个氢原子的两个电子的自旋反平行时，即中性原子由其价电子配对为反平行，其交换能使原子间具有一种交换力的相互作用而结合成分子，形成共价键结合.由子每个电子只能取两种可能的独立自旋态的一种，只能与另一个反平行自旋态的电子配对；每个原子用来配对的价电子数一定，只能与一定数量的原子共有一对或几对自旋反平行的电子配对，因而共价键具有饱和性.显然，分子共价键所共有的一对电子，其自旋必为零，基态氢分子的总自旋磁矩及轨道磁矩皆为零，实验证实氢分子具有这一磁性质.

2. **分子轨道法**(MO)

若把分子中每个电子受到的作用近似以一等效平均场来代替，将电子作为该分子势场中独立粒子运动，即以分子的单电子态作为零级近似波函数，称这种方法为分子轨道法.若分子轨道的能量比相应的原子轨道能量低，则有助于原子的结合，并称这种分子轨道为“成键”的；若分子轨道的能量比相应的原子轨道高，则不能使原子结合，称为“反键”分子轨道.

设一电子在分子（双原子分子）的平均场中运动，该电子的分

子轨道波函数为 $\psi(r)$，它可用两原子轨道态 $\psi_1(r)$ 及 $\psi_2(r)$ 的迭加来表示，并将其作为试探波函数

$$\psi(r) = a_1\psi_1(r) + a_2\psi_2(r) \tag{5.6.20}$$

其中 $\psi_1(r)$ 及 $\psi_2(r)$ 分别为该电子在原子 1 及 2 中原子轨道波函数，a_1 及 a_2 为待定复参量. 应用变分法近似理论，可得到该分子轨道波函数及其相应能量.

由归一化条件

$$1 = \int\psi^*\psi\mathrm{d}r = \sum_{i,j=1}^{2} a_i^*\Delta_{ij}a_j, \quad \Delta_{ij} = \int\psi_i^*\psi_j\mathrm{d}r, (i,j = 1,2) \tag{5.6.21}$$

显然，ψ_i 是归一化的，从而有 $\Delta_{ii}=1$，即两原子轨道完全重迭；当两原子轨道完全不重迭时有 $\Delta_{12}=\Delta_{21}=0$；当重迭不多时，它们为一小量. 而平均能量为

$$\langle E\rangle = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \sum_{i,j=1}^{2} a_i^*\hat{H}_{ij}a_j, \qquad \hat{H}_{ij} = \int\psi_i^*\hat{H}\psi_j\mathrm{d}r, \tag{5.6.22}$$

$\hat{H}$ 则为该电子在分子平均场中的 Hamilton 算符. 根据变分法近似方法，引进参量 ε(Lagrange 乘子)，在归一化条件下取 $\langle E\rangle$ 对 a_i^* 的变分为零可得

$$\sum_{j=1}^{2}\hat{H}_{ij}a_j = \varepsilon\sum_{j=1}^{2}\Delta_{ij}a_j, \quad (j = 1,2), \tag{5.6.23}$$

ε 的意义不难由将上式乘以 a_i^* 并对 i 求和得知，$\varepsilon=\langle E\rangle$，即 ε 为 a_1 及 a_2 满足上述方程时分子中单电子能量.

设分子轨道态的电子其 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V_1 + V_2 = \hat{H}_1 + V_2 = \hat{H}_2 + V_1, \tag{5.6.24}$$

$$\hat{H}_1 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V_1, \quad \hat{H}_2 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V_2, \tag{5.6.25}$$

其中 V_1, V_2 分别表示原子 1,2 对电子作用的平均场，当忽略两原

子靠近时平均场的畸变时，$\hat{H}_1$，$\hat{H}_2$ 分别表示电子在原子 1，2 单独作用下的 Hamilton 算符. 从而可有

$$\langle\psi_1|\hat{H}|\psi_1\rangle = \int\psi_1^*\hat{H}_1\psi_1 d\boldsymbol{r} + \int\psi_1^* V_2\psi_1 d\boldsymbol{r} = \varepsilon^0 + K(R_{12}), \tag{5.6.26}$$

$$\langle\psi_2|\hat{H}|\psi_1\rangle = \int\psi_2^*\hat{H}_1\psi_1 d\boldsymbol{r} + \int\psi_2^* V_2\psi_1 d\boldsymbol{r} = \varepsilon^0\Delta_{21} + J(R_{12}), \tag{5.6.27}$$

其中

$$K(R_{12}) = \int|\psi_1|^2 V_2 d\boldsymbol{r} = \langle\psi_1|V_2|\psi_1\rangle; \tag{5.6.28}$$

$$J(R_{12}) = \int\psi_2^* V_2\psi_1 d\boldsymbol{r} = \langle\psi_2|V_2|\psi_1\rangle, \tag{5.6.29}$$

显然，K 为一个原子对另一原子中电子的 Coulomb 作用能，J 为交换能，且皆为两原子距离 R_{12} 的函数. ε^0 为电子在一个单独原子中能量. 设两原子是相同原子，ψ_1，ψ_2 为此两原子的同一态并取相因子也相同，则有

$$\hat{H}_{22} = \hat{H}_{11}, \quad \hat{H}_{12} = \hat{H}_{21}, \quad \Delta_{12} = \Delta_{21} = \Delta, \tag{5.6.30}$$

代入到 a_i 满足的方程(5.6.23)式，注意到 $\Delta_{ii}=1$，可得

$$\begin{cases}[\varepsilon^0 + K(R_{12}) - \varepsilon]a_1 + [\varepsilon^0\Delta + J(R_{12}) - \varepsilon\Delta]a_2 = 0, \\ [\varepsilon^0\Delta + J(R_{12}) - \varepsilon\Delta]a_1 + [\varepsilon^0 + K(R_{12}) - \varepsilon]a_2 = 0. \end{cases} \tag{5.6.31}$$

为得非零解必须系数行列式为零

$$\begin{vmatrix} \varepsilon^0 + K(R_{12}) - \varepsilon & \varepsilon^0\Delta + J(R_{12}) - \varepsilon\Delta \\ \varepsilon^0\Delta + J(R_{12}) - \varepsilon\Delta & \varepsilon^0 + K(R_{12}) - \varepsilon \end{vmatrix} = 0,$$

$$[\varepsilon^0 - \varepsilon + K(R_{12})]^2 - [(\varepsilon^0 - \varepsilon)\Delta + J(R_{12})]^2 = 0. \tag{5.6.32}$$

该式为对 ε 的二次代数方程，其两根为

$$\varepsilon = \varepsilon_\pm = \varepsilon^0 + \frac{K(R_{12}) \pm J(R_{12})}{1 \pm \Delta}. \tag{5.6.33}$$

若忽略 ε 中的 Δ，可近似写为

$$\varepsilon_{\pm} \cong \varepsilon^0 + K(R_{12}) \pm J(R_{12}). \tag{5.6.34}$$

将 $\varepsilon_{\pm}$ 代回(5.6.31)式，并使用归一化条件可得

$\varepsilon = \varepsilon_+$：

$$\begin{cases} a_1 = a_2 = \dfrac{1}{[2(1+\Delta)]^{1/2}}, \\ \psi(\boldsymbol{r}) \equiv \psi_+(\boldsymbol{r}) = \dfrac{1}{[2(1+\Delta)]^{1/2}}[\psi_1(\boldsymbol{r}) + \psi_2(\boldsymbol{r})]; \end{cases} \tag{5.6.35}$$

$\varepsilon = \varepsilon_-$：

$$\begin{cases} a_1 = -a_2 = \dfrac{1}{[2(1-\Delta)]^{1/2}}, \\ \psi(\boldsymbol{r}) \equiv \psi_-(\boldsymbol{r}) = \dfrac{1}{[2(1-\Delta)]^{1/2}}[\psi_1(\boldsymbol{r}) - \psi_2(\boldsymbol{r})]. \end{cases} \tag{5.6.36}$$

现在我们分析一下诸能量项的特征. 原子对电子的平均作用是吸引性的，其中 $V_1<0, V_2<0$，从而 $K(R_{12})<0, J(R_{12})<0$. 由于原子仅对靠近的电子作用显著，K 的数值较小，J 则由于交换(V_2 显著，波函数重迭区)而较 K 要大. 这样就使得与原子轨道 ψ_1, ψ_2 相应的两条分子轨道，其中 ψ_+ 的能量要比原子轨道低得多而系成键的，ψ_- 的能量要比原子轨道高而系反键的. 显然，当两个原子共有一个电子时，它可处于成键的分子轨道而使两原子结合成分子；当两个原子共有一对电子时，它们都必须处于成键分子轨道才能使这两原子结合，而按 Pauli 原理，这一对成键电子的自旋取向必须相反. 这与上节原子轨道法中电子配对相一致. 共有一对原子的键要比共有一个电子的键来得强. 若两原子共有三个电子时，则必有一个电子处于反键轨道，它的作用抵消成键轨道中一个电子，而当所剩下一个成键轨道的电子也仍可使两原子结合成分子. 三电子键强度与单电子键相近.

因此，按分子轨道的分析，原子结合的本质是共有电子且交换

能起决定作用；共有电子的方式不唯一，除共有一对电子的共价键外还可以有单电子键（如氢分子离子 H_2^+）和三电子键（如氦离子分子 He_2^+）. 当然，电子还可以为多于两个以上的原子所共有而使这些原子结合，当成键的电子足够多以致使许多原子结合成晶体块.

5.6.3 Van der Weals 作用

从上述讨论可知，只当两原子的电子态有显著重迭时交换能才起重要作用，当两原子相距较远而其电子态不重迭时则是 Coulomb 作用为主要贡献. 若将两电荷体系的 Coulomb 能作多极展开，则展开各项为等数电荷—电荷作用、电荷—偶极作用、偶极—偶极作用……等项，而对两个中性原子，则主要作用项是偶极—偶级作用，并导致原子间或分子间的 Van der Weals 力.

容易证明，两个原子（或分子）分别在 $\boldsymbol{r}$ 及 $\boldsymbol{r}'$ 处，电偶极矩分别为 $\hat{\boldsymbol{D}}$ 及 $\hat{\boldsymbol{D}}'$，偶极间作用为

$$\hat{H}' \equiv V(\hat{\boldsymbol{D}},\hat{\boldsymbol{D}}') = \frac{\hat{\boldsymbol{D}}\cdot\hat{\boldsymbol{D}}' - 3(\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{n}_0)(\boldsymbol{D}'\cdot\boldsymbol{n}_0)}{R^3} \tag{5.6.37}$$

其中 $\boldsymbol{n}_0$ 为从 $\boldsymbol{r}$ 指向 $\boldsymbol{r}'$ 的单位矢量，$\boldsymbol{R}=\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}$，$\boldsymbol{n}_0=\dfrac{\boldsymbol{R}}{R}$. 这可由下述简单考虑得出：设电偶极矩 $\boldsymbol{D}=q\delta\boldsymbol{r}$ 是这样形成的，在 $\boldsymbol{r}$ 处点电荷 q 将其从 $\boldsymbol{r}$ 移动到 $\boldsymbol{r}+\delta\boldsymbol{r}$ 处，而在 $\boldsymbol{r}$ 处又置一点电荷 $-q$，则形成电偶极矩 $\boldsymbol{D}=q\delta\boldsymbol{r}$. q 在 $\boldsymbol{r}'$ 处的电势 $\phi_q(\boldsymbol{r}')=\dfrac{q}{|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}|}$，$\boldsymbol{D}$ 在 $\boldsymbol{r}'$ 的电势则为

$$\phi_D(\boldsymbol{r}') = \delta\boldsymbol{r}\cdot\nabla\phi_q(\boldsymbol{r}') = \delta\boldsymbol{r}\cdot\nabla\frac{q}{|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}|} = \frac{\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{R}}{R^3}, \tag{5.6.38}$$

而 $\boldsymbol{D}'=q'\delta\boldsymbol{r}'$ 处于 $\phi_D(\boldsymbol{r}')$ 场中相互作用势能为

$$V(\boldsymbol{D},\boldsymbol{D}') = \boldsymbol{D}'\cdot\nabla'\phi_D(\boldsymbol{r}') = q'\delta\boldsymbol{r}\cdot\nabla'\frac{\boldsymbol{D}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}|^3}$$

$$= \frac{\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{D}}{R^3} - 3\frac{(\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{R})(\boldsymbol{D}'\cdot\boldsymbol{R})}{R^5}$$

$$= \frac{(\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{D}') - 3(\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{n}_0)(\boldsymbol{D}'\cdot\boldsymbol{n}_0)}{R^3} \qquad (5.6.39)$$

当不考虑 $\hat{H}'$ 即 V 时，两原子的定态完备系分别为$\{|n\rangle\}$及$\{|n'\rangle\}$，其相应能级分别为$\{E_n\}$及$\{E_{n'}\}$. 而总系统(两原子合成)的定态完备系则为$\{|nn'\rangle\}$，$|nn'\rangle = |n\rangle\cdot|n'\rangle$，其相应能级 $E_{nn'} = E_n + E_{n'}$. 由于已假设两原子的电子波函数无显著重迭，可不必考虑反对称化引起的效应. 显然，对两基态原子态矢$|00'\rangle$，一级微扰修正为零. 这是由于

$$\langle 00'|\hat{H}'|00'\rangle = \frac{1}{R^3}\{\boldsymbol{D}_{00}\cdot\boldsymbol{D}_{0'0'} - 3(\boldsymbol{D}_{00}\cdot\boldsymbol{n}_0)(\boldsymbol{D}_{0'0'}\cdot\boldsymbol{n}_0)\}$$

$$\boldsymbol{D}_{00} = \langle 0|\hat{\boldsymbol{D}}|0\rangle, \qquad \boldsymbol{D}'_{0'0'} = \langle 0'|\hat{\boldsymbol{D}}'|0'\rangle, \quad (5.6.40)$$

而电偶极矩阵元不为零的条件则为始末态宇称必须相反，但原子基态具有确定的宇称，从而 $\boldsymbol{D}_{00}=0$，$\boldsymbol{D}'_{0'0'}=0$. 计算二级微扰修正可得

$$\Delta E^{(2)}_{00'} = -\frac{A}{R^6}, \qquad A = A(\boldsymbol{n}_0), \qquad (5.6.41)$$

它即是原子间 Van der Weals 相互作用势 V_{Van}

$$V_{ran}(\boldsymbol{R}) = -\frac{\boldsymbol{A}}{R^6}. \qquad (5.6.42)$$

5.6.4 自洽场方法、Hartree-Fock 近似

以上讨论的氢分子及氦原子都是双电子体系，是量子多体问题中最简单的例子. 所使用的近似方法，微扰论由于只能用于 $\hat{H}'$ 小的问题，已经看到对氦原子所得结果不甚精确，显然对多电子原子由于具有多项 Coulomb 斥力，再视为微扰其结果更不精确. 变分法近似方法又依赖于试探波函数的选取，一般也仅适用于轻原子及简单原子，而对重原子及复杂分子则需采用另外有效的近似方法. 现在介绍一种解多体问题常用的近似方法，自洽场方法.

自洽场方法的基本考虑是，原子序数为 z 的多电子原子，其原子中每个电子受到其它$(z-1)$个电子的作用近似用一个平均场来代替. 设第 j 个电子的波函数为 $\psi_j(\boldsymbol{r}_j)$，在原子中电子的电荷分布密度是$-e|\psi_j(\boldsymbol{r}_j)|^2$，于是第 i 个电子受到其它$(z-1)$个电子作用的平均场则表示为

$$\sum_{j\neq i}\int|\psi_j(\boldsymbol{r}_j)|^2\frac{e^2}{r_{ij}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_j. \tag{5.6.43}$$

第 i 个电子的波函数 $\psi_i(\boldsymbol{r}_i)$满足定态 Schrödinger 方程

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_i^2-\frac{ze^2}{r_i}+\sum_{j\neq i}\int|\psi_j(\boldsymbol{r}_j)|^2\frac{e^2}{r_{ij}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_j\right\}\psi_i(\boldsymbol{r}_i)=\varepsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r}_i),$$
$$i=1,2,\cdots Z, \tag{5.6.44}$$

而原子的态则表示为各个单电子态的乘积

$$\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots\boldsymbol{r}_z)=\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2)\cdots\psi_z(\boldsymbol{r}_z), \tag{5.6.45}$$

于是将一个多体问题化为一个平均场作用下的单体方程来求解，但(5.6.44)式是 z 个联立的非线性微分积分方程组，常称为 Hartree **方程**. 该方程没有考虑波函数的交换对称化，即波函数未经对称性，但一般单电子态的选取常由原子的壳层结构的电子组态出发，这就已经满足 Pauli 原理的要求，如，Be 原子，其壳层电子组态$(1s)^2(2s)^2$，单电子态取为 $\psi_{1s},\psi_{1s},\psi_{2s},\psi_{2s}$，即从 Pauli 原理所允许的电子组态出发，是符合量子多体理论的基本要求的. Fock 曾进一步将波函数的交换对称性包括进来，考虑 $\psi_i(\boldsymbol{r}_j)\cdot\psi_j(\boldsymbol{r}_i)$项，得到一个改进的 Hartree-Fock **方程**，它较 Hartree 方程复杂.

先考虑简单的 Hartree 方程的求解问题. 显然该方程无法严格求解，需采用一种逐步逼近的近似方程来予求解. 令

$$V_i(\boldsymbol{r}_i)=-\frac{ze^2}{r_i}+\sum_{j\neq i}\int|\psi_j(\boldsymbol{r}_j)|^2\frac{e^2}{r_{ij}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_j,\quad(i=1,2\cdots,z). \tag{5.6.46}$$

则

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_i^2+V_i(\boldsymbol{r}_i)\right\}\psi_i(\boldsymbol{r}_i)=\varepsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r}_i),\quad(i=1,2,\cdots z). \tag{5.6.47}$$

先假设一个平均势场 $V_i^{(0)}(\boldsymbol{r}_i)$ 代入(5.6.47)式求出解 $\psi_i^{(0)}(\boldsymbol{r}_i)$；然后利用所得 $\psi_i^{(0)}(\boldsymbol{r}_i)$ 代入 $V_i(\boldsymbol{r}_i)$ 积分计算出平均场 $V_i^{(1)}(\boldsymbol{r}_i)$，再代入(5.6.47)式求解出 $\psi_i^{(1)}(\boldsymbol{r}_i)$，…这样反复逐步逼近，直至前后两次所得平均场在所要求的精度范围内一致，即取得 $\psi_i^{(n-1)}(\boldsymbol{r}_i)$ 与 $\psi_i^{(n)}(\boldsymbol{r}_i)$ 基本上完全一致，也就是使 $V_i(\boldsymbol{r}_i)$ 与 $\varphi_i(\boldsymbol{r}_i)$ 之间"自洽"，称这样所得到的平均场为自洽场，这种方法称为**自洽场方法**.

这时整个原子的能量 E 为

$$E=\sum_{i=1}^{z}\varepsilon_i-\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\iint|\varphi_i(\boldsymbol{r}_i)|^2|\varphi_j(\boldsymbol{r}_j)|^2\frac{e^2}{r_{ij}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_i\mathrm{d}\boldsymbol{r}_j,\tag{5.6.48}$$

注意到，E 并不等于各单电子能量 ε_i 之和，这是由于在决定 ε_i 的方程中包含了第 j 个电子对第 i 个电子的平均作用势能；而在决定 ε_j 的方程中也包含着第 i 个电子对第 j 个电子的平均作用势能；从而在将所有 ε_i 相加时每对电子的平均作用势能都重复算了一次，必须减去该部分.

显然，自洽场方法不仅适用于有心力场. 而为计算方便，常取有心力场态函数近似，即设 $\varphi_i(\boldsymbol{r}_i)=R_{n_i}(r_i)Y_{l_im_i}(\theta_i\varphi_i)$，而 $V_i(\boldsymbol{r}_i)$ 则不一定是有心力场形式. 这时将 $e|\varphi_j(\boldsymbol{r}_j)|^2$ 以下式代替

$$eR_{n_j}^2(r_j)\frac{\int|Y_{l_jm_j}|^2\mathrm{d}\Omega}{\int\mathrm{d}\Omega}=\frac{e}{4\pi}R_{n_j}^2(r_j),\tag{5.6.49}$$

而

$$V_i(\boldsymbol{r}_i)=-\frac{ze^2}{r_i}+\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{4\pi}\int R_{n_j}^2(r_j)\frac{1}{r_{ij}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_j.\tag{5.6.50}$$

当考虑电子的交换时，ψ 若取反对称态时(对称态也同理可得)：

$$\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots\boldsymbol{r}_z)=\frac{1}{\sqrt{z!}}\begin{vmatrix}\psi_1(\boldsymbol{r}_1)&\psi_1(\boldsymbol{r}_2)&\cdots&\psi_1(\boldsymbol{r}_z)\\\psi_2(\boldsymbol{r}_1)&\psi_2(\boldsymbol{r}_2)&\cdots&\psi_2(\boldsymbol{r}_z)\\\psi_z(\boldsymbol{r}_1)&\psi_z(\boldsymbol{r}_2)&\cdots&\psi_z(\boldsymbol{r}_z)\end{vmatrix}$$

$$\equiv \frac{1}{\sqrt{z!}}\det[\psi_i(\boldsymbol{r}_j)], \tag{5.6.51}$$

$\psi_i(\boldsymbol{r}_i)$所满足的方程为

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_i^2-\frac{ze^2}{r_i}+\sum_{j\neq i}\int|\psi_j(\boldsymbol{r}_j)|^2\frac{e^2}{r_{ij}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_j\right.$$
$$\left.-e^2\sum_{j\neq i}\int\psi_j^*(\boldsymbol{r}_i)\psi_i(\boldsymbol{r}_i)\frac{1}{r_{ij}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_j\right\}\psi_i(\boldsymbol{r}_i)$$
$$=\varepsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r}_i), \tag{5.6.52}$$

这一方程称为 Fock 方程. 而能量 E 为

$$E=\int\psi^*\hat{H}\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{r}_z$$
$$=\frac{1}{z!}\int\det[\psi_j^*(\boldsymbol{r}_m)]\left\{\sum_{i=1}^{z}\hat{H}_i+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{z}\frac{e^2}{r_{ij}}\right\}$$
$$\cdot\det[\psi_i(\boldsymbol{r}_n)]\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{r}_z, \tag{5.6.53}$$

$$\hat{H}_i=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_i^2-\frac{ze^2}{r_i}. \tag{5.6.54}$$

* 5.6.5 Thomas-Fermi 模型

变分法和自洽场方法对电子数目多的重原子系统处理上是极其困难的，Thomas-Fermi 提出了一种统计方法，可以用来求得重原子中的电子分布. 这种方法是假定原子中由核及所有电子产生的电势 $\phi(r)$变化很慢，满足条件 $\left|\frac{\partial\phi(r)}{\partial r}\right|\ll|\phi(r)|$，则电子在该徐变势场中运动时，可视为连续电荷分布所产生的场中运动，且考虑到电子服从 Fermi-Dirac 统计，设原子中电子为处于绝对零度下的简并电子气，常将这一方法的模型又称为 Thomas-Dirac **模型**.

设原子或离子体系的原子序数为 z，原子中的电子数为 N，对中性原子 $N=z$，对离子 $z>N$；令 $n(\boldsymbol{r})$为 $\boldsymbol{r}$ 处电子的数密度，则在该点的电荷密度为 $-ne$. 根据电磁学中的 Poisson 方程，电位 ϕ 满足

$$\nabla^2\phi = -4\pi\rho = 4\pi ne. \tag{5.6.55}$$

为简单，设 $\phi(r)$ 是中心对称的，对 $\phi(r)$ 及 $n(r)$ 仅考虑其径向方程，则有

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\phi) = 4\pi ne. \tag{5.6.56}$$

这里的 $\phi(r)$ 为核与电子的总电势，在核附近应与核电势相等；在离子外，应与一个 $(z-N)e$ 的点电荷相等. 若以 R 来表示离子的半径，则可有(5.6.56)方程的下述边界条件：

$$r \to 0, \qquad \phi(r) \to \frac{ze}{r}; \tag{5.6.57}$$

$$r \geqslant R, \qquad \phi(r) = (z-N)\frac{e}{r}, \tag{5.6.58}$$

或写为

$$\phi(R) = \frac{(z-N)}{R}e, \quad \left(\frac{d\phi}{dr}\right)_R = \frac{(z-N)}{R^2}e. \tag{5.6.59}$$

从而就成为一个求在 $0 \to R$ 范围内满足边界条件(5.6.57)式和(5.6.59)式的方程(5.6.56)式求解的问题. 但这里与电磁学中的问题有不同，在电磁学中是由已知电荷分布求电势，而在这里 $n(r)$ 尚不知道. 现考虑给出 $n(r)$ 与 ϕ 的近似关系，设已将电子作为简并电子气来考虑，取离子中一个小体元 dv，设该体积小到使 ϕ 可视为不变的；同时 dV 中要含有相当数目的电子，以至可用统计方法来处理. 在 dV 中的电子，其总能量 E 和动量 p 的关系为

$$E = \frac{1}{2\mu}p^2 - e\phi, \tag{5.6.60}$$

而电子的总能量在束缚态情况下应小于在离子表面处电子的势能 $-e\phi(R)$，否则电子就要由离子表面逸出. 因此

$$\frac{p^2}{2\mu} \leqslant e[\phi(r) - \phi(R)], \tag{5.6.61}$$

在 dV 中的电子所能取的动量最大值为

$$p = [2\mu(\phi(r) - \phi(R))]^{1/2}, \tag{5.6.62}$$

即是说，电子的动量被限制在动量空间中半径为 p 的球体中，而球体积为

$$\frac{4\pi}{3}p^3 = \frac{4\pi}{3}[2\mu e(\phi(r) - \phi(R))]^{3/2}, \qquad (5.6.63)$$

在动量相空间中体积元 $d\tau$ 则为

$$d\tau = \frac{4\pi}{3}p^3 dV. \qquad (5.6.64)$$

在统计物理中已知，$d\tau$ 中可有 $\frac{d\tau}{h^3}$ 个平动态，当考虑电子自旋后乘以 2，又根据 Pauli 原理并将所有态填满，则在 dV 体积元中共有电子数为 $2\frac{d\tau}{h^3}$，从而

$$n = \frac{2}{h^3}\frac{d\tau}{dV} = \frac{8\pi}{3h^3}[2\mu e(\phi(r) - \phi(R))]^{3/2}. \qquad (5.6.65)$$

由(5.6.65)式及(5.6.56)式即可决定 ϕ 及 n. 将(5.6.55)式可改写为

$$\nabla^2\phi = \frac{4e}{3\pi\hbar^3}(2\mu e)^{3/2}[\phi(r) - \phi(R)]^{3/2}, \qquad (5.6.66)$$

其径向方程为

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\phi) = \frac{4e}{3\pi\hbar^3}(2\mu e)^{3/2}[\phi(r) - \phi(R)]^{3/2}, \qquad (5.6.67)$$

称为 Thomas-Fermi **方程**.

为求解 T-F 方程，取代换

$$\xi = (ze)^{1/3}\alpha^{2/3}r, \quad \chi = \frac{\xi(\phi(r) - \phi(R))}{\alpha^{2/3}(ze)^{4/3}}, \quad \alpha = \frac{4e}{3\pi\hbar^3}(2\mu e)^{3/2}, \qquad (5.6.68)$$

则(5.6.67)式可改写为

$$\frac{d^2\chi}{d\xi^2} = \frac{\chi^{3/2}}{\xi^{1/2}}, \quad (\xi > 0), \qquad (5.6.69)$$

而边界条件则可改写为

$$\lim_{\xi\to 0}\chi(\xi) = 1, \quad \chi(\xi_R) = 0, \quad \xi_R\left(\frac{d\chi}{d\xi}\right)_{\xi=\xi_R} = -\frac{z-N}{z}, \qquad (5.6.70)$$

其中 $\xi_R=(ze)^{1/3}a^{2/3}R$. (5.6.69)方程所得解 $\chi=\chi(\xi)$ 的关系如图 5.13 所示，对其结果讨论如下：对中性原子，$N=z$，方程的解与 z 无关，且在 $\xi=0$ 处，$\chi-\xi$ 曲线的斜率为

$$\left(\frac{d\chi}{d\xi}\right)_{\xi=0}=-1.588\equiv-m_1, \tag{5.6.71}$$

χ 曲线在 $\xi\to\infty$ 时趋于零，而边界条件则相当于半径 $\xi_R\to\infty$，而 $\phi(\infty)=\phi(0)=0$，中性原子中电子的最大能量为零.

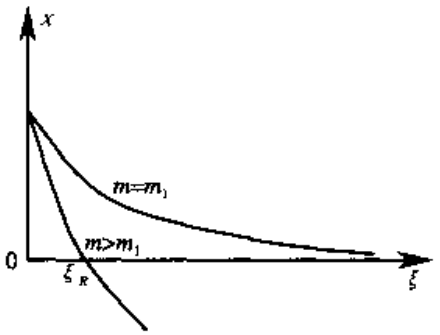


图 5.13 Thomas-Fermi 方程的解

对于正离子，$N<z$，$\chi-\xi$ 曲线在 $\xi=0$ 处的斜率为 $\left(\frac{d\chi}{d\xi}\right)_{\xi=0}=-m$，$m>m_1$，$\chi-\xi$ 曲线在 ξ_R 处 χ 为零，即正离子的边界半径为有限值. 对于负离子，$N>z$，T-F 方程无解.

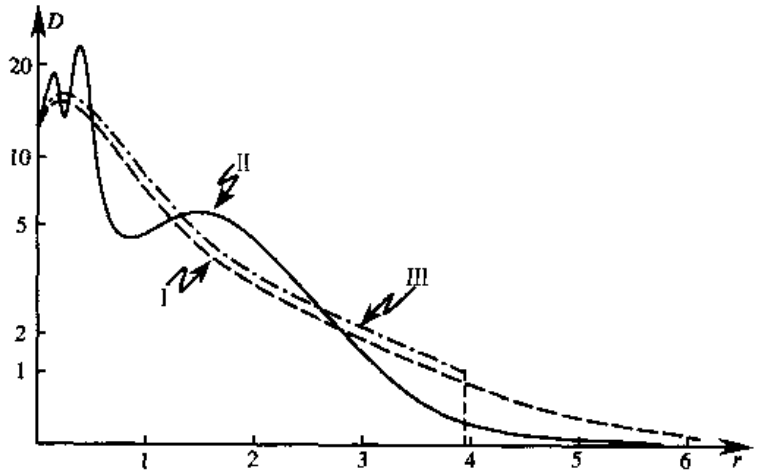


图 5.14 氩原子电子密度径向分布图

——— Ⅰ. Thomas-Fermi 线

——— Ⅱ. Hartree-Fock 线

— · — · Ⅲ. 包含交换能和电子关联

由(5.6.65)及(5.6.68)式可得电子数密度 n 为

$$n = \frac{z^2\alpha^2 e}{4\pi}\left(\frac{\chi}{\xi}\right)^{3/2}, \tag{5.6.72}$$

图 5.14 给出氩原子中电子密度的径向分图，其径向分布为

$$\begin{aligned} D &= 4\pi r^2 n(r) \\ &= (z^4\alpha^2 e)^{1/3}\chi^{3/2}\xi^{1/2}. \end{aligned} \tag{5.6.73}$$

图中还给出 Hartree-Fock 近似的结果(以实线表示)，由图可见，T-F 方法所得结果相当于 H-F 方法的平均近似. 图中还给出了后来经推广 T-F 方法到包括交换能以及电子间关联的结果. 注意到，由于 T-F 模型是将电子分布视为连续分布，因此只适用 z 大的原子.

第五章 习 题

5.1 试求自旋角动量在任意方向 n(其方向余弦为 $\cos\alpha,\cos\beta,\cos\gamma$)的投影

$$S_n = S_x\cos\alpha + S_y\cos\beta + S_z\cos\gamma$$

的本征值和本征矢.

5.2 若 $\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z$ 为 Pauli 矩阵，试求：

(1) 在 σ_z 表象中 $\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z$ 的归一化本征矢.

(2) 在 σ_x 表象中 σ_y,σ_z 的本征值和本征矢.

(3) 证明 σ 在任一方向 n 的投影 $\sigma\cdot n$ 等于 ±1，求出其相应的本征矢.

(4) 在 $\sigma\cdot n=1$ 的态内，求 $\sigma_z=\pm1$ 及 $\sigma_x=\pm1$ 的几率.

5.3 考虑 Stern-Gerlach 实验，若使得一个电子的自旋 z 分量为 $-\frac{\hbar}{2}$，在 $t=0$ 时加入一沿 x 方向的均匀磁场 B，试问：(1)经过 T 时间后测量自旋 z 分量的结果. (2)若测量 x 分量，其结果又将如何.

5.4 若处于基态的一个原子并使其通过一 Stern-Gerlach 实验装置，使得出射原子的自旋处于 $+z$ 方向，然后原子在沿 x 方向的磁场中通过，所花费时间为 τ，试求在 τ 后原子可通过自旋($-z$)方向的 $S-G$ 选择器的几率，给出使该几率为 1 的 τ 值.

5.5 考虑由两套 Stern-Gerlach 装置构成的实验，入射粒子经第一套装置后按其量子数 m_s 的不同而分裂成两束，移去其中的一束而将另一束通过第二套装置，若两套装置磁场方向的倾斜角为 α，试求粒子束离开第二套装置后，两束粒子的相对数目.

5.6 已知自旋算符满足

$$\hat{\boldsymbol{S}}\times\hat{\boldsymbol{S}}=i\hbar\hat{\boldsymbol{S}},\boldsymbol{S}^2=s(s+1)\hbar^2,s=1;s_z=m_s\hbar,m_s=0,\pm1,$$

试给出在 $\hat{S}^2,S_z$ 表象下 $\hat{S}^2,\hat{S}_x,\hat{S}_y,\hat{S}_z$ 的算符形式，证明 $\hat{S}_z^3=\hat{S}_z,(\hat{S}_x\pm\hat{S}_y)^3=\hat{S}_\pm^4=0$.

5.7 求在下列状态中算符 J^2,J_z 的本征值，$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$，

(1) $\varphi_1=\chi_{1/2}(S_z)Y_{11}(\theta,\varphi)$，

(2) $\varphi_2=\frac{1}{\sqrt{3}}\left\{\sqrt{2}\,\chi_{1/2}(S_z)Y_{10}(\theta,\varphi)+\chi_{-1/2}(S_z)Y_{11}(\theta,\varphi)\right\}$，

(3) $\varphi_3=\frac{1}{\sqrt{3}}\left\{\sqrt{2}\,\chi_{-1/2}(S_z)Y_{10}(\theta,\varphi)+\chi_{1/2}(S_z)Y_{1,-1}(\theta,\varphi)\right\}$，

(4) $\varphi_4=\chi_{-1/2}(S_z)Y_{1,-1}(\theta,\varphi)$.

5.8 对自旋态 $\chi_{1/2}(S_z)=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$，试求出 $\langle(\Delta S_x)^2\rangle\cdot\langle(\Delta S_y)^2\rangle$.

5.9 设 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2$，求证

(1) $\langle j'm'|J_{1z}|jm\rangle=\langle j'm'|J_{1z}|jm\rangle\delta_{m',m}$，即 J_{1z} 对量子数 m 是对角化的.

(2) $\langle j'm'|J_{1+}|jm\rangle=\langle j'm'\pm1|J_{1\pm}|jm\rangle\delta_{m',m\pm1}$.

(3) 当 $|j'-j|>1$ 时，$\langle j'm'|\boldsymbol{J}_1|jm\rangle=0$.

5.10 对两个自旋为 1/2 的粒子组成的体系，令 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{n}=\frac{\boldsymbol{r}}{r}$，取 $\hbar=1$，定义一张量算符

$$\hat{S}_{12}=3(\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{n})(\boldsymbol{\sigma}_2\cdot\boldsymbol{n})-\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2,$$

试证：

(1) $(S_{12})^2=4S^2-2S_{12}$，S 为总自旋. 并进一步证明 S_{12} 的任意正整数幂均可表示为 S_{12} 与 S^2 的线性组合.

(2) 给出 S_{12} 的本征值.

(3) 若 $\boldsymbol{n}$ 机会均等地经历各种方向，给出 S_{12} 的平均值.

5.11 对两自旋为 1/2 粒子所组成的体系，试证张量算符 $\hat{S}_{12}$ 与 $\hat{S}^2$ 及 $\hat{\boldsymbol{j}}$ 对易，其中

$$\hat{S}_{12}=\frac{3}{r}(\sigma_1\cdot r)(\sigma_2\cdot r)-\sigma_1\cdot\sigma_2,$$

$\hat{S}$ 为总自旋，$\hat{J}$ 为总角动量 $\hat{J}=\hat{S}+\hat{l}$，$\hat{l}$ 为体系的总轨道角动量，$\hat{l}$ 在质心系中的算符形式为

$$\hat{l}=r\times\hat{p}=-i\hbar r\times\nabla,\quad r=r_1-r_2.$$

5.12 一个由两自旋为 1/2 的非全同粒子组成的体系，若已知粒子 1 处于 $S_{1z}=\frac{1}{2}$ 的本征态，粒子 2 处于 $S_{2z}=\frac{1}{2}$ 的本征态，取 $\hbar=1$，求体系总自旋 S^2 的可能性及相应的几率.

5.13 考虑由三个自旋为 1/2 的非全同粒子组成的体系，设体系的总 Hamilton 量为

$$H=AS_1\cdot S_2+B(S_1+S_2)\cdot S_3,$$

其中 A,B 为实常数，试找出体系的守恒量，确定体系的能级与简并度(取 $\hbar=1$ 为单位).

5.14 氘核是质子与中子的束缚态，其总角动量 $J=1$，现已知其主要由 $S(l=0)$态组成且有很少的 $D(l=2)$态参与，试给出

(1) 说明为什么 P 态及 G 态不能参与.

(2) 计算此 n—p 体系($J=1$)处于纯 D 态时的磁矩. 已知 $\mu_p=2.79\mu_N$，$\mu_n=-1.91\mu_N$，μ_N 为核磁子，μ_p、μ_n 分别为质子和中子的核磁矩. 并假设 n 与 p 自旋耦合形成总自旋 S，尔后 S 再与总轨道角动量 l 耦合而形成总角动量 J.

5.15 一 π^- 介子(为赝标粒子、自旋为零、奇宇称粒子)最初被束缚于氘核周围且处于最低 Colomb 能态上，当其被氘核(一质子 p 和一中子 n 处于 $^3S_1$ 态上)俘获时，使氘核可转变为一对中子，即有

$$\pi^-+d\to n+n,$$

试求：

(1) 中子对的轨道角动量和总自旋角动量.

(2) 出现两个中子的自旋均与氘核自旋相反的几率.

(3) 若氘核自旋在初始全部指向 $\hat{R}$ 方向，出现自旋反向的中子的单位立体角发射几率的角分布.

5.16 若以 $U(\beta,\hat{y})=e^{-i\beta J_y/\hbar}$ 表示绕 y 轴转 β 角的一个转动算符，试证下列矩阵元

$$\langle jm|U(\beta,\hat{y})|jm'\rangle, \quad -j\leqslant m,m'\leqslant j,$$

是变量 $\sin\frac{\beta}{2}$ 和 $\cos\frac{\beta}{2}$ 的 $2j$ 次齐次多项式，其中 $|jm\rangle$ 为角动量平方和角动量 z 分量的本征态，满足

$$\hat{j}^2|jm\rangle = j(j+1)\hbar^2|jm\rangle, \quad \hat{j}_z|jm\rangle = m\hbar|jm\rangle.$$

5.17 若一自旋为 1 的粒子的 Hamilton 量为 $H=AS_z+BS_x^2$，其中 A,B 为常数，试求系统的能级. 如若在 $t=0$ 时，粒子处于 $S_z=+\hbar$ 的自旋本征态，则任意 t 时粒子自旋的平均值如何.

5.18 考虑一个 Ω 超子（为自旋 3/2、质量 1672 MeV/c^2、内禀宇称为（+）的粒子），它可通过弱作用发生下述衰变：$\Omega^-\to\Lambda+K^-$，其中 Λ 超子（为自旋 1/2、质量 1116MeV/c^2、内禀宇称（+）的粒子），K^- 介子（为自旋 0，质量 494MeV/c^2、内禀宇称（−）的粒子）为衰变后产生的粒子. 试求：

（1）当 Ω^- 角动量 z 分量具有最大可能值时，即初态 $|\Omega_i^-\rangle\equiv|\Omega_{3/2}^{+3/2}\rangle$ 时，K^- 介子对 Ω^- 自旋方向角分布的一般形式，设不计 Ω^- 反冲.

（2）若衰变过程宇称守恒，则将给角分布形式加以什么限制.

5.19 给定两角动量 $\hat{\boldsymbol{J}}_1$ 及 $\hat{\boldsymbol{J}}_2$ 和其相应的波函数，若在 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2$，$M=m_1+m_2$ 的态中，

（1）对 $j_1=1, j_2=1/2, j=3/2, M=1/2$，求其 Clebsch-Gordon 系数.

（2）考虑下列反应：(a) $\pi^+p\to\pi^+p$，(b) $\pi^-p\to\pi^-p$，(c) $\pi^-p\to\pi^0n$，已知这些基本粒子过程只能在同位旋 I 守恒下发生，即在同位旋 $I=3/2$ 的态（称 Δ 共振态）和 $I=1/2$ 的态（称 N^* 共振态）中产生. 试给出对应于 Δ 共振和 N^* 共振的能量，其截面比 $\sigma_{(a)}:\sigma_{(b)}:\sigma_{(c)}$. 设在一个共振态处可忽略其他同位旋态所产生的影响，而 π 介子的同位旋为 $I=1$ 态，核子的同位旋为 $I=1/2$ 态.

5.20 考虑坐标空间中如下两粒子系统的波函数为：

$$\varphi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = f(r_1^2)g(r_2^2)[\alpha(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{r}_1)(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{r}_2) + \beta(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{r}_1)(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{r}_2) + \gamma(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b})(\boldsymbol{r}_1\cdot\boldsymbol{r}_2)],$$

其中 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$ 为任意常矢量，f、g 为任意函数，α、β、γ 为常数. 试求：

（1）每个粒子角动量的平方 $\hat{\boldsymbol{L}}_1^2$、$\hat{\boldsymbol{L}}_2^2$ 的本征值.

（2）若适当选取 α、β、γ 的数值，可使 $\varphi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 也是总角动量平方 $\hat{\boldsymbol{L}}^2=(\hat{\boldsymbol{L}}_1+\hat{\boldsymbol{L}}_2)^2$ 的本征态，给出此时 J^2 的可能值及其对 α、β、γ 的要求.

5.21 若起始时原子处于一激发态 $^1S_0$，通过发射一个光子 γ_1 后衰变到

较低能态$^1p_1$态，而$^1p_1$态的寿命很短，很快经发射第二个光子γ_2而落入基态$^1S_0$，设已知所发射两光子方向间夹角为θ，而联系转动前后两坐标系中两角动量表象间的转动矩阵为

$$D_{m'm}(\theta)=\begin{pmatrix} \frac{1+\cos\theta}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta & \frac{1-\cos\theta}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta & \cos\theta & -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta \\ \frac{1-\cos\theta}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta & \frac{1+\cos\theta}{2} \end{pmatrix},$$

试求：

(1) 这一过程对不同θ的相对几率.

(2) 两光子圆偏方向相同与相反的几率比.

5.22 一个具有自旋磁矩$\mu=\mu_0 S(S=1/2)$的粒子置于沿x轴方向的常磁场B中，当$t=0$时粒子具有$S_x=\frac{1}{2}$，试求在任意时刻发现具有$S_y=\pm\frac{1}{2}$粒子的几率.

5.23 考虑一沿z方向为均匀磁场B中的一个电子，若该电子自旋在$t=t_0$时刻沿正y方向，试求在$t>t_0$时，沿x和y方向的平均极化率，即$2S_x$和$2S_y$的平均值是多少.

5.24 考虑一中性粒子，其自旋角动量为$S^2=S(S+1)\hbar^2$，其中$S=\frac{1}{2}$，现设该粒子磁矩为$M=\gamma S$，γ为一常数，该粒子的量子态则可用自旋空间描述，其基矢可取S_z的两个本征态$|\uparrow\rangle$和$|\downarrow\rangle$，分别表示自旋方向与z轴平行和反平行，即有

$$S_z|\uparrow\rangle=\frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle,\quad S_z|\downarrow\rangle=-\frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle.$$

且当$t=0$时，体系状态为$|\psi(0)\rangle=|\uparrow\rangle$，该粒子沿$y$轴运动，通过一沿$y$轴方向的均匀磁场$B=B_0\hat{y}_0$. 试求：

(1) $|\psi(t)\rangle$以$|\uparrow\rangle$及$|\downarrow\rangle$表示的表达式.

(2) $\langle S_x\rangle$、$\langle S_y\rangle$、$\langle S_z\rangle$作为时间函数的表达式.

5.25 考虑由两自旋均为1/2、带等量异号电荷的粒子所组成的一个复合体系，设两粒子的自旋分别是S_1和S_2，而自旋—自旋耦合能则为ΔE_m，并且将体系置于一均匀磁场$\vec{\mathscr{H}}=\mathscr{H}\hat{z}$中，而自旋相互作用的Hamilton量是

$$H=\frac{\Delta E_{st}}{4}(\sigma_1\cdot\sigma_2)-(\mu_1+\mu_2)\cdot\vec{\mathscr{H}},$$

其中 $\mu=g_i\mu_0 S_i$，μ 为第 i 个粒子的磁矩. 若用 Pauli 算符 $\sigma_i=2S_i$ 的 z 分量的本征态来表示体系的四个状态，其自旋波函数为：

$$\psi_1=\alpha_1\alpha_2,\psi_2=S\beta_1\alpha_2+C\alpha_1\beta_2,\psi_3=C\beta_1\alpha_2-S\alpha_1\beta_2,\psi_4=\beta_1\beta_2,$$

其中

$$(\sigma_z)_i\alpha_i=\alpha_i,(\sigma_z)_i\beta_i=-\beta_i,\quad S=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(1-\frac{\chi}{(1+\chi^2)^{1/2}}\right)^{1/2},$$

$$C=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(1+\frac{\chi}{(1+\chi^2)^{1/2}}\right)^{1/2},\quad \chi=\mu_0\mathscr{H}(g_2-g_1)/\Delta E_{st}.$$

试求：

(1) 每个波函数 ψ_i 相应的能量本征值，分别讨论两种极限情况：$\mu_0\mathscr{H}/\Delta E_{st}\gg1$；$\mu_0\mathscr{H}/\Delta E_{st}\ll1$.

(2) 若初态 $\psi(0)$ 中粒子 1 沿 z 方向极化，而粒子 2 是非极化的，求粒子 1 的极化与时间的依赖关系 $P_{1z}(t)\equiv\langle\psi(t)|\sigma_{1z}|\psi(t)\rangle$，分别讨论 $\mu_0\mathscr{H}/\Delta E_{st}\ll1$ 和 $\mu_0\mathscr{H}/\Delta E_{st}\gg1$ 的两种极限情况.

5.26 两个电子波分别紧束缚在某固体的不同邻近位置上. 这样可视为可分开的且可用各自的 Pauli 矩阵 $\sigma^{(1)}$ 及 $\sigma^{(2)}$ 描述，其 Hamilton 算符为

$$H=-J[\sigma_x^{(1)}\sigma_x^{(2)}+\sigma_y^{(1)}\sigma_y^{(2)}],\qquad J\text{ 为常数},$$

试求：

(1) 系统的能级和各能级的简并度.

(2) 若在 z 方向上加一磁场 $\boldsymbol{B}$，求其能级变化，给出能级作为 B_z 函数关系.

5.27 在一类磁共振实验中常采用这一方法：使一个自旋为 1/2、磁矩为 μ 的粒子处于下述磁场 $\boldsymbol{B}$ 中，

$$\boldsymbol{B}=B_1\cos\omega t\hat{x}-B_1\sin\omega t\hat{y}+B_0\hat{z},$$

若 $t=0$ 时粒子的自旋沿 $+z$ 轴向上($m_s=+1/2$)，试给出在 $t>0$ 时发现粒子自旋沿 $+z$ 轴向下($m_s=-1/2$)的几率.

5.28 若一荷电粒子在均匀磁场 $\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}$ 中运动，选取柱坐标系，$\boldsymbol{B}$ 沿 z 轴方向，矢势 $\boldsymbol{A}(A_\varphi,A_\rho,A_z)$ 可写为分量形式：$A_\varphi=\frac{1}{2}B\rho$，$A_\rho=A_z=0$，试求该粒子的本征能量.

5.29　一质量为 μ、电荷为 Q 的粒子在二维各向同性势阱 $V=\frac{1}{2}kr^2$ 中运动，试给出：

(1) 能级与简并度；

(2) 若加一均匀电场 ε 后，新的能级与简并度；

(3) 若代之以加一均匀磁场 $\boldsymbol{B}$ 后，其最低的四个态的能量，设已知磁场 $\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}$，矢势 $\boldsymbol{A}(A_\rho,A_\varphi,A_z)$，$A_\varphi=\frac{1}{2}B\rho$，$A_\rho=A_z=0$.

5.30　荷电粒子在均匀磁场 $\boldsymbol{B}$ 及三维谐振子势场 $V(r)=\frac{1}{2}\mu\omega_0^2r^2$ 中运动，试求该粒子的能谱.

5.31　自旋为 1/2 的粒子，在一均匀磁场 $\boldsymbol{B}$ 中运动，若磁场的绝对值大小不变，但其各分量随时间变化，满足

$$B_x=B\sin\theta\cos\omega t,\quad B_y=B\sin\theta\sin\omega t,\quad B_z=B\cos\theta,$$

设 $t=0$ 时粒子自旋在磁场方向上的分量等于 1/2，试求在时刻 t 粒子跃迁到自旋在磁场方向上的分量等于 $-1/2$ 的态中的几率.

5.32　考虑一个无穷长的螺线管，其中通有电流 I，则在螺线管内将产生一均匀恒定的磁场. 若在螺线管外的区域中有一电荷为 e、质量为 μ 的粒子运动，且当 $I=0$ 时该粒子所满足 Schrödinger 方程的解为 $\varphi_0(\boldsymbol{x},t)=e^{-iE_0t}\varphi_0(\boldsymbol{x})$，试求：

(1) 当 $I\neq0$ 时，在螺线管区外该粒子所满足的 Schrödinger 方程并求其解.

(2) 将该螺线管装入显示 Bohm-Aharanov 效应的双缝衍射区内，若两缝间的间距 d 远大于螺线管直径，试计算由于 $I\neq0$ 的螺线管存在而使衍射图像在屏上所产生的移动 ΔS.

5.33　一无自旋、质量为 μ、荷电为 q 的粒子，被束缚于一个半径为 R 的圆周上运动，试分别就下述情况下求出允许的能级(可准确到一个公共附加常数)：

(1) 粒子的运动是非相对论的.

(2) 在与圆面垂直的方向上有一均匀磁场 $\boldsymbol{B}$.

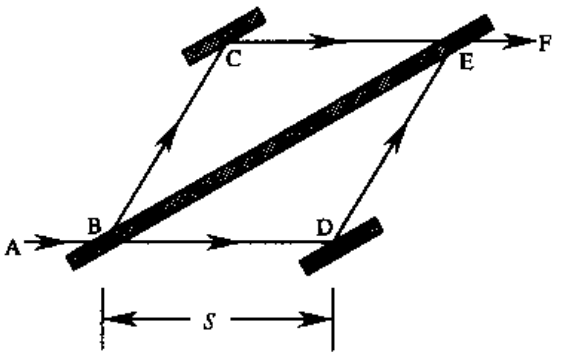
(3) 同样的磁通量穿过圆面，但现被包在一半径为 $b(b<R)$ 的螺线管内.

(4) 在圆面上有一极强的电场 $\boldsymbol{E}$ 存在($q|\boldsymbol{E}|\gg\hbar^2/\mu R^2$).

(5) 无 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{B}$，但粒子的运动是相对论性的.

(6) 圆被一等周长而面积为一半的椭圆所代替.

5.34 考虑利用中子来检验重力导致的量子干涉实验. 如图题5.34所示,将核反应堆中引出的低能中子,从 A 入射到干涉仪中,经两等长路径 $ABCEF$ 和 $ABDEF$,并在 E 处发生干涉效应,而使中子偏转的二块平行的晶体原板是由一块单晶上切割下来的. 为改变引力势能的效应,使整个系统可绕 ABD 轴转动,并设 φ 为转动角,取路径 $ABCDEF$ 在水平面时 $\varphi=0$.



题5.34图

(1) 证明由于引力效应在 E 处的位相差可表示为 $\beta=q\sin\varphi$. 其中 $q=k\lambda^2\sin2\theta$,λ 为中子波长,k 为依赖于中子质量 M、引力加速度 g、Plank 常量 h 及数值因子的适当常数. 设引力势差远小于中子动能,并确定 k.

(2) 若实验中所使用中子的波长为 0.145nm,该中子所相应的动能(以 eV 表示).

(3) 若 $S=4\text{cm}$,$\theta=22.5°$,$\lambda=0.145\text{nm}$,当 φ 由 $-90°$ 变到 $+90°$ 时在 F 处的中子探测器中应出现多少次极大,设已知中子质量 $M=939\text{MeV}/c^2$,$\hbar c=1.97\times10^{-11}\text{MeV}\cdot\text{cm}$.

5.35 电子偶素是由电子和正电子靠 Colomb 作用束缚在一起的体系,设在外磁场 $\boldsymbol{B}$ 中其 Hamilton 量(取 $l=0$ 态)近似为

$$H=H_0+A\boldsymbol{S}_e\cdot\boldsymbol{S}_p+\frac{eB}{\mu c}(S_{e_z}-S_{p_z}),$$

其中 A、e、μ、c 为正实数,$\boldsymbol{B}=B\hat{z}$,$\boldsymbol{S}_e$、$\boldsymbol{S}_p$ 分别为电子与正电子的自旋算符. H_0 包含电子动能、正电子动能以及电子——正电子间 Colomb 能. 试对自旋相互作用 $H-H_0$,使用微扰近似(一级)给出 H_0 的四度简并基态的能级分裂,并给出该四个态的能量与外磁场 B 的关系,设 A 保持为常量.

5.36 设两个电子在场 $V(r)=\frac{1}{2}kr^2=\frac{1}{2}k(x^2+y^2+z^2)$ 中运动,若两电子间的 Colomb 能相比于 $V(r)$ 可忽略,试求当一电子处于基态,而另一电子处于沿 x 方向运动的第一激发态时,两电子体系的波函数. 当引入相对坐标

$\boldsymbol{R}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{r}_2)$和$\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2$，试求体系波函数对$\boldsymbol{R}$、$\boldsymbol{r}$的关系.

5.37 试求算符$(\hat{S}_1+\hat{S}_2)^2$与$\hat{S}_{1z}+\hat{S}_{2z}$的共同本征态.

5.38 设两自旋为3/2的全同粒子组成的一个体系，试给出体系的对称自旋波函数和反对称自旋波函数.

5.39 试求由三个全同的Bose子组成的体系的所有可能状态.

5.40 若只考虑两体Colomb作用，试给出多电子体系在粒子数表象下的Hamilton算符.

5.41 已知低能中子被质子散射是与自旋有关的，现有一中子——质子体系，若在其自旋单态时的截面为$\sigma_1=78\times10^{-24}\text{cm}^2$，在自旋三重态时的截面为$\sigma_3=2\times10^{-24}\text{cm}^2$，令$f_1$和$f_3$为其相应的散射振幅，试用$f_1$和$f_3$给出下述解答：

(1) 非极化中子在非极化质子上散射的总截面.

(2) 若一个原自旋向上的中子在一最初自旋向下的质子上散射，中子和质子自旋反转的几率.

(3) 已知氢分子有两种形式：质子总自旋为1的是正氢，总自旋为0的是仲氢. 若有一低能中子($\lambda\gg d$，d为分子中质子的平均间距)在氢分子上散射，试求非极化中子在非极化的正氢和仲氢上散射截面之比.

5.42 质量为μ、自旋为1/2、能量为$E=\frac{\hbar^2k^2}{2\mu}$的粒子被一靶粒子散射，靶粒子质量远大于$\mu$、自旋也为1/2，而相互作用Hamilton量为

$$H_I=A\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2\frac{e^{-\rho r}}{r},\quad \rho>0,$$

其中$\boldsymbol{\sigma}_1$、$\boldsymbol{\sigma}_2$为入射粒子和靶粒子的自旋. 试在最低级Born近似下求出微分散射截面$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}$，并对自旋初态求平均、对自旋末态求和，将$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}$表示为$k$与$\theta$的函数.

5.43 质子和中子是同位旋二重态，以$|+\rangle$和$|-\rangle$分别表示质子和中子的同位旋态，并定义下述算符：

$$t_3|\pm\rangle=\pm\frac{1}{2}|\pm\rangle;\quad t_\pm=|\mp\rangle;\quad t_\mp|\mp\rangle=0.$$

其中算符$t_1=\frac{1}{2}(t_++t_-)$，$t_2=\frac{-i}{2}(t_+-t_-)$和$t_3$可用1/2乘以$2\times2$Pauli矩阵来表示，它们构成同位旋空间的矢量$\boldsymbol{t}$. 现考虑一简单模型，设$N$个核子处

于全同的空间态时的 Hamilton 量可写为：

$$H = NE_0 + C_1 \sum_{i<j} t_i \cdot t_j + C_2 Q^2,$$

其中 E_0、C_1、C_2 为正常数，且 $C_1 > C_2$，t_i 为第 i 个核子的同位旋，Q 是以 e 为单位的总电量，Σ 为对所有核子求和.

(1) 试证 $\sum_{i<j} t_i \cdot t_j = \frac{1}{2}\left[T(T+1) - \frac{3}{4}N\right]$，

其中 T 为体系的总同位旋量子数.

(2) 质子与中子自旋皆为 1/2，求两核子体系的能量本征值和本征态，给出各态的总自旋.

(3) 求四核子体系的能量本征值和本征态，给出三核子体系的能量本征值.

5.44 若双原子分子中原子核间势场为

$$V(r) = -2D\left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{2\rho^2}\right), \quad \rho = \frac{r}{a},$$

试求双原子分子的振动能谱和转动能谱.

5.45 处子一边长为 $a>b>c$ 的长立方体势阱中的两粒子体系，粒子的质量皆为 μ，粒子间相互作用势为 $V' = A\delta(r_1 - r_2)$，试用一级微扰近似求下述情况下体系的能量：

(1) 粒子不是全同粒子；

(2) 零自旋全同粒子；

(3) 自旋平行的自旋为 1/2 的全同粒子.

5.46 若双原子分子的势能为

$$V = D(1 - e^{-2\beta\varepsilon})^2, \quad \varepsilon = \frac{r-a}{a}, \quad (\text{M ors 势})$$

试求 $k=0$ 的振动能谱，k 为振动量子数.

5.47 在叶绿素、血红蛋白以及许多重要化合物中有一种被称为卟啉环的分子，该分子可视为一具有 18 个电子在一个一维环上的运动，设环半径为 r(~4 Å)，试给出若电子间相互作用可忽略时的单粒子能量本征态；给出分子处于基态时，每个能级上各有多少电子；确定分子的最低激发能量以及相应的分子所吸收辐射的波长.

5.48 设 H_2^+ 分子中两质子被固定，其间距为 1.06 Å，试给出电子沿分子连线方向的势图；给出 H_2^+ 两最低能态的波函数，其中对应基态的是哪个；

若两氢原子分离无穷远时，此两最低态的能级将如何变化.

5.49 设两个谐振子的产生和湮灭算符分别为 a_1^+、a_1 和 a_2^+、a_2，试证：

(1) $\boldsymbol{J}=\frac{1}{2}a^+\boldsymbol{\sigma}a$，$\left(a=\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}\right.$，$\left.\boldsymbol{\sigma}\text{ 为 Pauli 矩阵}\right)$ 具有角动量算符的代数性质.

(2) $J_+=J_x+iJ_y=a_1^+a_2$，$J_-=J_x-iJ_y=a_2^+a_1$.

(3) $J=\frac{1}{2}a^+a$ 的本征值为 $j=\begin{cases}0,1,2,\cdots\\1/2,3/2,5/2,\cdots\end{cases}$. 进而证明 J^2 的本征值为 $j(j+1)$.

5.50 若一 Fermi 子体系的每个单粒子能级皆为二度简并，设属于单粒子能级 ϵ_ν 的两个简并态用 $\nu,\bar{\nu}$ 标记，其相应的产生、湮灭算符为 a_ν^+，a_ν 和 $a_{\bar{\nu}}^+$，$a_{\bar{\nu}}$，并定义

$$S_\nu^+=a_\nu^+a_{\bar{\nu}}^+,\quad S_\nu=(S_\nu^+)^+=a_{\bar{\nu}}a_\nu,\quad n_\nu=a_\nu^+a_\nu+a_{\bar{\nu}}^+a_{\bar{\nu}},$$

其中 S_ν^+、S_ν 是在能级 ϵ_ν 上产生、湮灭一对粒子的算符，n_ν 是能级 ϵ_ν 上的粒子数算符，试证：

(1) $[S_\mu,S_\nu^+]=(1-n_\nu)\delta_{\mu\nu}$，$[n_\mu,S_\nu^+]=2S_\nu^+\delta_{\mu\nu}$，$[n_\mu,S_\nu]=-2S_\nu\delta_{\mu\nu}$.

(2) 若体系由两个 Fermi 子组成，体系的 Hamilton 量为

$$\begin{aligned}H&=\sum_\nu\epsilon_\nu(a_\nu^+a_\nu+a_{\bar{\nu}}^+a_{\bar{\nu}})-G\sum_{\mu,\nu}a_\mu^+a_{\bar{\mu}}^+a_{\bar{\nu}}a_\nu\\&=\sum\epsilon_\nu n_\nu-G\sum S_\mu^+S_\nu\end{aligned}$$

试给出决定体系能级的关系式.

5.51 一量子体系的 Hamilton 量为

$$H=H_0+V,\quad H_0=\omega a^+a,\quad V=\lambda(aa+a^+a^+).$$

其中 a、a^+ 满足对易关系 $[a,a^+]=1$，

(1) 使用微扰近似求准确到 λ^2 级的基态能量.

(2) 使用变换(Bogoliubov 变换)u,v：

$$b=ua+va^+,$$

试求基态能量的准确值，并与(1)的结果比较.

5.52 试证对 Thomas-Fermi 模型，Virial 定理成立并利用 Virial 定理证明，中性原子的 T-F 模型中电子间的 Colomb 能等于电子与原子核间 Colomb 能的 $\left(-\frac{1}{7}\right)$.

第六章　相对论性量子力学

本章讨论相对论性量子力学方程，Klein-Gordon 方程与 Dirac 方程.

Schrödinger 方程是非相对论性量子力学的基本方程，它不满足相对论协变性，不能描述高速的相对论性微观粒子. 这易于由下述考虑看出：

1. Schrödinger 方程中的时空坐标处于不对称地位，即方程对空间坐标是二阶导数，而对时间坐标是一阶导数，如对自由粒子的方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{X},t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\boldsymbol{X},t),$$

显然它不具有 Lorentz 变换（空间—时间齐次线性变换）下的不变性，即是非协变性方程. 实际上，Schrödinger 方程是由非相对论性能量－动量关系通过算符代换而得出的，即

$$E=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m};\quad E\to i\hbar\frac{\partial}{\partial t},\boldsymbol{p}\to-i\hbar\nabla,$$

它也必然是非相对论性的.

2. 由 Schrödinger 方程出发，曾证明几率连续性方程，即有

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{j}=0,$$

其中

$$\rho(\boldsymbol{X},t)=\psi^*(\boldsymbol{X},t)\psi(\boldsymbol{X},t)\geqslant 0,$$

为粒子在空间呈现的几率密度；

$$\boldsymbol{j}=-\frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*),$$

为几率流密度矢量；而连续性方程表征着定域的几率守恒特性. 显

然，这样一种理论框架是不能涉及有关粒子的产生与湮灭现象的.但在高能粒子物理现象中，产生与湮灭却是普遍现象，粒子数不一定守恒；不仅要涉及粒子数相同的态，更多地要涉及到粒子数不同的态.

实际上一旦跨入相对论性领域，许多概念需要加以审慎地考查与修正.例如，几率密度分布 $\rho(\boldsymbol{X},t)$ 涉及到某一时刻坐标的概念，对非相对论性的粒子可以被确切定域于空间一点，但需满足测不准关系，其动量具有一个不确定范围；而在相对论性量子力学中，就不可能把单粒子定域于比其 Compton 波长 $\lambda_c=\frac{\hbar}{\mu c}$ 量级还要小的范围（μ 为粒子的静止质量），否则将出现“粒子对”产生的可能.这是因为，若取 $\Delta x\lesssim\frac{\hbar_c}{4}$，根据测不准关系，$\Delta p\gtrsim\frac{\hbar}{2}\frac{1}{\Delta x}\sim\frac{2\hbar}{\lambda_c}=2\mu c^2$，而粒子的能量为

$$E=(c^2p^2+\mu^2c^4)^{1/2}\sim[c^2(\Delta p)^2+\mu^2c^4]^{1/2}>2\mu c^2.$$

从而严格讲来，在相对论性量子力学中一个孤立单粒子的位置几率分布可能失去意义.因此按其实质来看，相对论性波动方程是粒子相应的经典场的运动方程；而单粒子理论是有局限性的，它只是

产生湮灭现象不显著时的初级近似和发展相对论性量子场论的过渡和准备.

6.1 Klein-Gordon 方程

6.1.1 K-G 方程的建立

最简单的相对论性量子力学方程是 K-G 方程.对相对论性的自由粒子，其能量—动量关系满足

$$E^2=c^2p^2+\mu^2c^4, \tag{6.1.1}$$

其中 μ 为粒子的静止质量.若以 $\phi(\boldsymbol{X},t)$ 表示自由粒子态，利用算

符代换 $E\to i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}\equiv i\hbar\partial_t$；$p\to -i\hbar\nabla$，可得 K-G 方程

$$-\hbar^2\partial_t^2\phi=(-\hbar^2c^2\nabla^2+\mu^2c^4)\phi(\boldsymbol{X},t). \tag{6.1.2}$$

利用 Dirac 符号 $\phi(\boldsymbol{X},t)=\langle \boldsymbol{X}|\phi\rangle$，自然单位制($c=\hbar=1$)；并引入 D'Alember 算符$\Box=\nabla^2-\dfrac{\partial^2}{\partial t^2}\equiv\partial_\mu\partial_\mu=\partial_\mu^2$，其中的 4 维表示 $x_\mu=(\boldsymbol{X},it)$，$\partial_\mu=\left(\dfrac{\partial}{\partial x_i},i\dfrac{\partial}{\partial t}\right)$，$i=1,2,3$. 这时 K-G 方程可简写为

$$(\Box-\mu^2)\phi(\boldsymbol{X},t)=0 \quad 或 \quad (\partial_\mu^2-\mu^2)\langle \boldsymbol{X}|\phi\rangle=0. \tag{6.1.3}$$

显然 K-G 方程满足相对论协变性，这是因为□与常数项μ^2皆在 Lorentz 变换下不变；只要 ϕ 在 Lorentz 变换下不变(或作某种相应的线性齐次变换)，这就要求 ϕ 是标量粒子态(场)或赝标粒子态(场)，即在非均匀 Lorentz 变换 $x'=\Lambda x+a$ 下有

$$\phi'(x')=\phi(x), \quad 或 \quad \phi'(x)=\phi(\Lambda^{-1}(x-a)); \tag{6.1.4}$$

而在空间反射变换 $t\to t'=t,\boldsymbol{X}\to\boldsymbol{X}'=-\boldsymbol{X}$ 下有

$$\begin{cases}\phi\to\phi, & \phi\text{ 描述标量粒子；}\\ \phi\to-\phi, & \phi\text{ 描述赝标粒子.}\end{cases} \tag{6.1.5}$$

这实际上表明 K-G 方程描述自旋为 0 的相对论性自由粒子，即 π 介子、K 介子等粒子的运动. 因此，K-G 方程满足相对论协变性要求.

6.1.2 负能和荷流矢量

容易证明平面单色波及其组成的波包

$$\phi(\boldsymbol{X},t)\sim e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{X}-\omega t)}; \tag{6.1.6}$$

$$\phi(\boldsymbol{X},t)=\int\phi(\boldsymbol{k})e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{X}-\omega t)}\mathrm{d}^3\kappa, \tag{6.1.7}$$

满足 K-G 方程. 这里 ω-k 的关系是

$$E^2=c^2p^2+\mu^2c^4 \quad\Rightarrow\quad \hbar^2\omega^2=\hbar^2c^2\kappa^2+\mu^2c^4,$$

$$E = \hbar\omega = \pm (\hbar^2 c^2 \kappa^2 + \mu^2 c^4)^{1/2}, \qquad (6.1.8)$$

即对能量 E 的正值和负值都存在解. 这就是相对论性波动方程所共同出现的负能解问题，它是方程满足 Lorentz 变换下不变性要求的必然结果. 实际上，负能量问题在相对论性力学中是普遍存在的，无论是在经典力学领域，或是在量子力学领域，都会遇到这一问题.

在经典领域中，由于能量应连续变化，而观测到的粒子的初始能量总是正值($E \geqslant \mu c^2 > 0$)，所以在以后的任何时刻能量保持为正，负能态不成其为严重麻烦. 在量子领域中，若只限于自由粒子理论，严格讲来也不是严重的困难，可简单的假设只有正能态是物理上可实现的状态；由于自由粒子的能量为一常量，不会出现正能态到负能态的跃迁，因而一个正能态的粒子将始终保持其正能态. 但自由粒子理论本身并没有多大物理价值，考虑到相互作用时，负能解就会引起解释上的严重困难，例如考虑在电磁场中荷电 K-G 粒子，正能态与负能态之间可能发生跃迁，这是标准的量子微扰理论的直接结论. 所有相对论性单粒子量子理论所共有的负能困难，只可能在量子场论的理论框架下才得以解决，以后的讨论会进一步加以说明.

与负能困难密切联系的还有所谓负几率困难. 我们知道，对 Schrödinger 理论可构造一个几率密度 ρ，它是正定的且满足连续性方程，这恰是该理论几率解释的依据之一，也是符合物理要求的. 但若在 K-G 理论中遵循相似的途径建立连续性方程，将会出现负几率的基本困难. 现采用与 Schrödinger 理论相似的方法，将 K-G 方程(6.1.2)左乘以 ϕ^* 并减去 K-G 共厄方程左乘以 ϕ，可得

$$-\hbar^2 \partial_t (\phi^* \partial_t \phi - \phi \partial_t \phi^*) = -\hbar^2 c^2 \nabla \cdot (\phi^* \nabla \phi - \phi \nabla \phi^*), \qquad (6.1.9)$$

若取

$$\rho = \frac{i\hbar}{2\mu c^2} (\phi^* \partial_t \phi - \phi \partial_t \phi^*); \qquad (6.1.10)$$

$$j=-\frac{i\hbar}{2\mu}(\phi^*\nabla\phi-\phi\nabla\phi^*), \tag{6.1.11}$$

则有

$$\partial_t\rho+\nabla\cdot j=0. \tag{6.1.12}$$

为以后使用的方便，常将荷流矢量写为 4 维表示形式 $j_\mu=(j,i\rho)$，($\hbar=c=1$). 而上述各式为：

$$\phi^*(\Box-\mu^2)\phi-\phi(\Box-\mu^2)\phi^*=0; \tag{6.1.13}$$

$$\rho=-ij_4=-i[(\partial_t\phi^*)\phi-\phi^*(\partial_t\phi)]; \tag{6.1.14}$$

$$j_\mu=i[(\partial_\mu\phi^*)\phi-\phi(\partial_\mu\phi)]; \tag{6.1.15}$$

$$\partial_\mu j_\mu(x)=0. \tag{6.1.16}$$

虽然它们在形式上与 Schrödinger 理论相似，但这里的 ρ 并不正定. 当将 ρ 也解释为相对论性粒子的几率密度，则由于负几率密度的出现，在物理上是所不能允许的. 负几率的出现易于从下述考虑看出：考虑粒子处于某一能量为 E 的本征态 ϕ 这一简单情况，这时由 $E=\hbar\omega$，$i\hbar\partial_t\phi=E\phi$，可有

$$\rho(\boldsymbol{X},t)=2E\phi^*\phi. \tag{6.1.17}$$

显然 ρ 依赖于 E 的符号，由(6.1.8)式知 E 有正、负能解，从而 ρ 可正可负，并不正定. 因此这里的 ρ 不能再解释为 t 时刻粒子在 $\boldsymbol{X}$ 处的几率密度.

实质上，由于 K-G 方程是时间的二阶微分方程，它必然带来 ρ 的负几率及其几率密度解释上的困难. 这是因为对于时间的二阶微分方程，只有当初始条件 $\phi(\boldsymbol{X},0)$ 及 $\partial_t\phi(\boldsymbol{X},t)|_{t=0}$ 皆给定后，任意时刻的 $\phi(\boldsymbol{X},t)$ 才能确定. 但由于初始条件给定的任意性，完全有可能使 ρ 在空间一些区域为正，而在另一些区域为负，甚至在所有区域为负，这是 K-G 二阶时间微分方程导致的必然结果. 量子力学要求，粒子的态函数 ϕ 应是完全描述，其中应包含着状态将如何变化的信息，即它随时间变化的方程只能含对时间的一阶微商；K-G 方程含有对时间的二阶微商表明，其中的 ϕ 不是量子力学中描述单粒子状态的波函数，否则必然导致负几率的困难.

正是由于 K-G 理论不能给出正定的几率密度的困难，自 1926 年提出后被搁置了数年，直到 1934 年 Pauli 和 Weisskopf 将其用量子场论的观点来解释，才又使之重新复苏. P－W 解释中 ρ 不再代表单粒子的几率密度，而是表示带正电的粒子和带负电的反粒子(或者相反)集合的电荷密度，ϕ 表示自旋为 0 的场量子的场量，K-G 方程的地位相当于电磁场的 Maxwell 方程，是自旋为 0 的场方程，从而使 ρ 符合物理要求.

例如，考虑荷电 π 介子的情况，用复标量场量 ϕ 来描述这类 K-G 场，其荷流密度 j_μ 乘以 π^+ 的电荷并将其解释为电磁流密度

$$j_\mu^{em}(\pi^+) = ej_\mu; \quad j_\mu^{em}(\pi^-) = -ej_\mu. \tag{6.1.18}$$

为简单，设 π 介子是动量为 k、能量为 $\omega=(\kappa^2+\mu^2)^{1/2}$的自由粒子，则其场量 $\phi(X,t)\sim Ae^{i(k\cdot X-\omega)}$，这时 $\pi^\pm$的电磁流密度分别为

$$j_\mu^{em}(\pi^+) = 2e|A|^2(k,i\omega)\Rightarrow -2e|A|^2(-k,-i\omega); \tag{6.1.19}$$

$$j_\mu^{em}(\pi^-) = -2e|A|^2(k,i\omega)\Rightarrow 2e|A|^2(-k,-i\omega). \tag{6.1.20}$$

其中⇒号为将能量动量改变符号. 不难看出，能量为 ω、动量为 k 的 π^-介子电磁流密度是与能量为 $-\omega$、动量为 $-k$ 的 π^+介子电流磁密度完全等价，从而可将负能粒子视为反粒子，在这里 π^-就是 π^+的反粒子(或者相反). 这样就可将 K-G 方程解释为 K-G 场方程，粒子数不一定守恒；而 K-G **场方程的负能解是反粒子场量波函数，荷流密度 4 矢量 j_μ 为 K-G 场的电磁流密度矢量**($e\rho$ **为电荷密度，ej 为电流密度**)，从而解决了负能解与负几率的困难.

1935 年提出的有关核力的 Yukawa 理论可以作为 K-G 场方程应用的一个示例. Yukawa 提出核子间的核力是由某种场传递的，并设该场满足 K-G 方程，而核子为其场源，现考查该场量子静止质量的范围. 在有源情况下 K-G 方程的形式为

$$(\Box - \chi^2)\phi = -4\pi G(X,t), \tag{6.1.21}$$

其中 $\chi\equiv\frac{\mu c}{\hbar}$，$\mu$ 为该场量子的静止质量；$G(\boldsymbol{X},t)$为核子场源，当将核子视为点粒子且在 $\boldsymbol{X}'$ 处构成点源时 $G(\boldsymbol{X},t)=g\delta(\boldsymbol{X}-\boldsymbol{X}')$，其中 g 为核子与 ϕ 场相互作用的耦合常量. 由于源与时间无关，场与时间也无关，则有 $\partial_t\phi=0$，$\Box\to\nabla^2$，即

$$(\nabla^2-\chi^2)\phi=-4\pi g\delta(\boldsymbol{X}-\boldsymbol{X}'),\qquad(6.1.22)$$

其解为

$$\phi=g\frac{e^{-\chi R}}{R},\quad R=|\boldsymbol{X}-\boldsymbol{X}'|.\qquad(6.1.23)$$

它类似于 Colomb 作用，但有一衰减因子. 若定义相互作用力程 r_0 为衰减至 $1/e$(e 为自然数)的距离，取 $r_0=\frac{1}{\chi}=\frac{\hbar}{\mu c}\equiv\lambda_c$，$\lambda_c$ 为 ϕ 场量子的 Compton 波长，从而可得核力力程 r_0 与传播该场量子静止质量 μ 间的关系. 实验证实，核力力程 $r_0=1.4\times10^{-13}$cm，代入可得 $\mu\sim140$MeV，是电子静止质量 μ_e 的近 275 倍，Yukawa 称之为“介子”. Yukawa 的预言引起物理学界的极大兴趣. 掀起在宇宙线中以及后来在加速器上寻找新粒子的热潮. 1947 年 Powel 在宇宙线中发现了 Yukawa 所预言的粒子，并命名为 π 介子，现今精确测定 $\mu_{\pi^\pm}=139.57$MeV，$\mu_{\pi^0}=134.96$MeV. 当然，现已知道传播核力的不仅是 π 介子，它只是其中质量最轻、力程较长的一种，π 介子是第一个发现的具有 0 自旋和非零质量的粒子.

6.3 K-G 方程的平面波解

首先把场量 ϕ 在 $V=L^3$ 箱中展开，即在体积为 V 并具周期性边界条件的箱中作 Fourier 展开

$$\phi(\boldsymbol{X},t)=\sum_k\frac{1}{\sqrt{V}}q_k(t)e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{X}},\qquad(6.1.24)$$

将其代入 K-G 方程可得展开系数 $q_k(t)$所满足的方程：

$$\ddot{q}_k+\omega_k^2q_k=0,\quad\omega_k=(\kappa^2+\mu^2)^{1/2},\quad(\hbar=c=1).$$

$$(6.1.25)$$

它是熟知的谐振子方程，但这里包含无数个不同 k 值的方程，从而可将场视为自由度无穷多的谐振子. (6.1.25)方程的解为

$$q_k(t) = \frac{1}{(2\omega)^{1/2}}[a(k)e^{-i\omega t} + b(k)e^{i\omega t}]. \qquad (6.1.26)$$

于是场量 ϕ 可写为

$$\phi(X,t) = \sum_k \frac{1}{(2\omega V)^{1/2}}[a(k)e^{i(k\cdot X-\omega t)} + b(k)e^{i(k\cdot X+\omega t)}]$$

$$= \sum_k \frac{1}{(2\omega V)^{1/2}}[a(k)e^{i\kappa x} + b(k)e^{-i\kappa x}],$$

$$\kappa x = k\cdot X - \omega t. \qquad (6.1.27)$$

若 ϕ 为实标量场，即 $\phi^* = \phi$，该条件要求

$$a^*(k) = b(-k); \quad a(k) = b^*(-k),$$

于是对实标量场可有

$$\phi(X,t) = \sum_k \frac{1}{(2\omega V)^{1/2}}[a(k)e^{i\kappa x} + a^*(k)e^{-i\kappa x}], \qquad (6.1.28)$$

这恰是实际量场的 4 维 Fourier 展开式，称为平面波展开，其中 $a(k)$ 为展开系数，是波矢 k 的函数. 显然，K-G 方程解中包含着正能解 $\sim e^{i\kappa x}$ 与负能解 $\sim e^{-i\kappa x}$，这正是相对论性波动方程解的共同特点.

若 ϕ 为复标量场，则可将其分为两个实标量场来讨论，令

$$\phi(X,t) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(X,t) - i\phi_2(X,t)]; \qquad (6.1.29)$$

$$\phi^*(X,t) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(X,t) + i\phi_2(X,t)], \qquad (6.1.30)$$

对 ϕ_1 及 ϕ_2 两实标量场采用平面波展开，即可得复标量场 ϕ 及 ϕ^* 的平面波展开式：

$$\phi(X,t) = \sum_k \frac{1}{(2\omega V)^{1/2}}[a(k)e^{i\kappa x} + b^*(k)e^{-i\kappa x}], \qquad (6.1.31)$$

$$\phi^*(X,t)=\sum_k \frac{1}{(2\omega V)^{1/2}}[b(k)e^{ikx}+a^*(k)e^{-ikx}],$$

(6.1.32)

其中 $a(k),b(k)$ 与 ϕ_1 及 ϕ_2 平面波展开系数 $a_1(k),a_2(k)$ 之间的关系为

$$a(k)=\frac{1}{\sqrt{2}}[a_1(k)-ia_2(k)];$$

$$b(k)=\frac{1}{\sqrt{2}}[a_1(k)+ia_2(k)]. \tag{6.1.33}$$

推广到 k 连续的情况，即将 V 扩大到整个空间，则平面波展开对实标量场为

$$\phi(X,t)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int dk\ \frac{1}{(2\omega)^{1/2}}[a(k)e^{ikx}+a^*(k)e^{-ikx}];$$

(6.1.34)

对复标量场为

$$\begin{cases}\phi(X,t)=\dfrac{1}{(2\pi)^{3/2}}\displaystyle\int dk\ \frac{1}{(2\omega)^{1/2}}[a(k)e^{ikx}+b^*(k)e^{-ikx}],\\ \phi^*(X,t)=\dfrac{1}{(2\pi)^{3/2}}\displaystyle\int dk\ \frac{1}{(2\omega)^{1/2}}[b(k)e^{ikx}+a^*(k)e^{-ikx}].\end{cases}$$

(6.1.35)

这些结果在 K-G 场量子场论的建立中有着重要的应用.

6.1.4 非相对论极限下的 K-G 方程

取非相对论极限 $\frac{v}{c}\ll 1$，考虑自由 K-G 粒子，则其能量(正)可近似表示为

$$E\sim E_k+E_0=\frac{p^2}{2\mu}+\mu c^2$$

其中 E_k 为动能，E_0 为静能. 显然可分离不变的静能(静质量)部分的场量，令

$$\phi(\boldsymbol{X},t)=\psi(\boldsymbol{X},t)e^{-i\mu c^2t/\hbar}, \tag{6.1.36}$$

不难计算出

$$i\hbar\partial_t\phi=(i\hbar\partial_t\psi+\mu c^2\psi)e^{-i\mu c^2t/\hbar}\cong\mu c^2\psi e^{-i\mu c^2t/\hbar};$$

$$-\hbar^2\partial_t^2\phi=(-\hbar^2\partial_t^2\psi+2\mu c^2\cdot i\hbar\partial_t\psi+\mu^2c^4\psi)e^{-i\mu c^2t/\hbar}$$

$$\cong(2\mu c^2i\hbar\partial_t\psi+\mu^2c^4\psi)e^{-i\mu c^2t/\hbar},$$

其中利用了对 ψ 而言 $E_\kappa\sim i\hbar\partial_t\ll\mu c^2$. 代入 K-G 方程(6.1.2)可得

$$i\hbar\partial_t\psi(\boldsymbol{X},t)=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(\boldsymbol{X},t) \tag{6.1.37}$$

即是非相对论情况下自由粒子的 Schrödinger 方程. 代(6.1.36)到(6.1.14)式可得 ρ 为

$$\rho=\psi^*(\boldsymbol{X},t)\psi(\boldsymbol{X},t),$$

且 $\rho\geqslant0$ 正定,可赋 ρ 以几率密度的意义. 因此,K-G 方程具有正确的非相对论极限,即是 Schrödinger 方程.

若考虑电磁场中荷电 K-G 粒子的波动方程,可取类似于非相对论情况下的最小电磁耦合代换,设电磁场的矢势与标势为 $\boldsymbol{A}$ 及 φ,有

$$\boldsymbol{p}\to\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{q}{c}\boldsymbol{A},\quad\hat{\boldsymbol{p}}=-i\hbar\nabla;\quad i\hbar\partial_t\to i\hbar\partial_t-q\varphi, \tag{6.1.38}$$

则 K-G 方程化为

$$(i\hbar\partial_t-q\varphi)^2\phi(\boldsymbol{X},t)=\left[c^2\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+\mu^2c^4\right]\phi(\boldsymbol{X},t). \tag{6.1.39}$$

与之相应的非相对论极限下的方程为

$$i\hbar\partial_t\psi=\left[\frac{1}{2\mu}\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+q\varphi\right]\psi, \tag{6.1.40}$$

它恰是在电磁场中的 Schrödinger 方程.

当以 4 维势 $A_\mu=(\boldsymbol{A},i\varphi)$ 描述电磁场,以 4 动量 $p_\mu=(\boldsymbol{p},iE)$ 或 $\kappa_\mu=(\boldsymbol{k},i\omega)$ 表述粒子($\hbar=c=1$),则(6.1.38)与(6.1.39)式可写为

下述 4 维形式：

$$k_\mu \to k_\mu - qA_\mu; \qquad \partial_\mu \to \partial_\mu - iqA_\mu, \tag{6.1.41}$$

$$(\partial_\mu - iqA_\mu)(\partial_\mu - iqA_\mu)\phi - \mu^2\phi = 0. \tag{6.1.42}$$

6.2 Dirac 方程

6.2.1 Dirac 方程的建立

要建立一个既避免负几率密度出现又满足相对论协变性要求的波动方程，必须在几率密度 ρ 中避免时间微商的出现即方程必须不包含高于一阶的时间微商，且又必须使时空处于对称地位即方程仅有空间的一阶微商出现. 基于这一考虑，1928 年 Dirac 建立了描述自旋为 1/2 粒子的相对论性量子力学方程—Dirac 方程，它是对时空皆为一阶的线性微分方程，线性的要求是使其解满足量子力学迭加原理. 类似于非相对论性量子力学中 Pauli 理论处理自旋自由度，粒子的态函数除空间自由度之外还应包含自旋自由度，态函数应是多分量形式即取旋量形式.

若将能量 E 写为动量 $\boldsymbol{p}$ 与质量 m 的一次线性函数

$$E = c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p} + mc^2\beta, \text{或} \quad E = \boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p} + m\beta, (\hbar = c = 1). \tag{6.2.1}$$

并使其满足相对论能量动量关系，即有

$$E^2 = (\boldsymbol{p}^2 + m^2) = (\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p} + m\beta)^2, (\hbar = c = 1) \tag{6.2.2}$$

利用算符代换 $E \to i\hbar\partial_t; \boldsymbol{p} \to -i\hbar\nabla$ 或 $E \to i\partial_t; \boldsymbol{p} \to -i\nabla$，$(\hbar = c = 1)$，可得一阶方程即 Dirac 方程为

$$i\partial_t\psi(\boldsymbol{X},t) = (-i\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla + \beta m)\psi(\boldsymbol{X},t) \tag{6.2.3}$$

其中 α、β 为与空间坐标无关的待定系数. 若以 Hamilton 算符表示，对自由 Dirac 粒子有 $\hat{H} = -i\hbar c\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla + mc^2\beta$ 或 $\hat{H} = -i\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla + \beta m$，$(\hbar = c = 1)$，Dirac 方程可写为

$$i\partial_t\psi(\boldsymbol{X},t) = \hat{H}\psi(\boldsymbol{X},t) \tag{6.2.4}$$

现确定 α 及 β. 先将 Dirac 方程(6.2.4)式写为

$$(\hat{H}-\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}-\beta m)\psi=0, \tag{6.2.5}$$

以$(\hat{H}+\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}+\beta m)$作用于上式,并与(6.2.2)式比较,可求得 α 及 β 必须满足的关系及其显示表达式为

$$\begin{cases}\alpha_1^2=\alpha_2^2=\alpha_3^2=\beta^2=I;\\ \alpha_i\alpha_j+\alpha_j\alpha_i=0,(i\neq j,i,j=1,2,3);\\ \alpha_i\beta+\beta\alpha_i=0,(i=1,2,3);\end{cases} \tag{6.2.6}$$

它表明 α 的各分量及 β 间乘法不满足交换律,即它们是算符;又因它们与时空坐标无关,属于独立于轨道运动之外的其它自由度. 不难看出,α 与 β 的反对易关系与 Pauli 矩阵类似,由(6.2.6)关系可找到一组下述 4×4 矩阵满足要求:

$$\boldsymbol{\sigma}=\begin{pmatrix}0&\boldsymbol{\sigma}\\ \boldsymbol{\sigma}&0\end{pmatrix};\quad \beta=\begin{pmatrix}I&0\\ 0&-I\end{pmatrix}, \tag{6.2.7}$$

其中 I 为 2×2 单位矩阵,$\boldsymbol{\sigma}$ 为 2×2 Pauli 矩阵

$$\sigma_1=\begin{pmatrix}0&1\\ 1&0\end{pmatrix};\quad \sigma_2=\begin{pmatrix}0&-i\\ i&0\end{pmatrix};\quad \sigma_3=\begin{pmatrix}1&0\\ 0&-1\end{pmatrix}. \tag{6.2.8}$$

通常引入一组 4×4 Hermite 矩阵 $\gamma_\mu=(\boldsymbol{\gamma},\gamma_4)$:

$$\boldsymbol{\gamma}=-i\beta\boldsymbol{\alpha}=\begin{pmatrix}0&-i\boldsymbol{\sigma}\\ i\boldsymbol{\sigma}&0\end{pmatrix};\quad \gamma_4=\beta=\begin{pmatrix}I&0\\ 0&-I\end{pmatrix}, \tag{6.2.9}$$

则 Dirac 方程可简写为下述形式

$$(\gamma_\mu\partial_\mu+m)\psi(\boldsymbol{X},t)=0. \tag{6.2.10}$$

显然,由于 α、β 或 γ_μ 皆为 4×4 矩阵(算符),Dirac 方程的解 ψ 应是 4 分量态矢(4×1 行或列矩阵),称之为 Dirac 旋量. Dirac 方程(6.2.10)的共厄方程可由下述途径得出:取(6.2.10)方程的 Hermite 共厄,利用 $\gamma_\mu^+=\gamma_\mu$,$\partial_i^*=\partial_i$,$\partial_4^*=-\partial_4$,则

$$\psi^+(\boldsymbol{X},t)(\boldsymbol{\gamma}\cdot\nabla-\gamma_4\partial_4+m)=\psi^+(\boldsymbol{X},t)\gamma_4(-\gamma_\mu\partial_\mu+m),$$

若定义 ψ 的共厄波函数(旋量)$\bar{\psi}$ 为

$$\bar{\psi}(\boldsymbol{X},t)=\psi^{+}(\boldsymbol{X},t)\gamma_{4}, \tag{6.2.11}$$

则 Dirac 共厄方程为

$$\bar{\psi}(\boldsymbol{X},t)(\gamma_{\mu}\overleftarrow{\partial}_{\mu}-m)=0. \tag{6.2.12}$$

其中 $\overleftarrow{\partial}_{\mu}$ 表示向前作用算符运算.

容易证明,Dirac 方程确可给出一个正定的几率密度.取下式

$$[(\gamma_{\mu}\overrightarrow{\partial}_{\mu}+m)\psi]\bar{\psi}+\psi[\bar{\psi}(\gamma_{\mu}\overleftarrow{\partial}_{\mu}+m)]=0,$$

则有

$$\partial_{\mu}j_{\mu}=0, \quad \text{或} \quad \frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{j}=0, \tag{6.2.13}$$

其中

$$j_{\mu}=i\bar{\psi}\gamma_{\mu}\psi, \quad \text{或} \quad \boldsymbol{j}=\psi^{+}\boldsymbol{\alpha}\psi; \tag{6.2.14}$$

$$\rho=-ij_{4}=\bar{\psi}\gamma_{4}\psi=\psi^{+}\psi\geqslant 0. \tag{6.2.15}$$

由自由 Dirac 粒子的 Hamilton 算符 $\hat{H}=\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}+\beta m=-i\gamma_{4}\boldsymbol{\gamma}\cdot i\nabla+\gamma_{4}m$,容易证明轨道角动量 $\hat{\boldsymbol{L}}=-i\hat{\boldsymbol{X}}\times\nabla$ 与 $\hat{H}$ 不对易,即$[\hat{\boldsymbol{L}},\hat{H}]\neq 0$,$\boldsymbol{L}$ 不是运动积分;而

$$\hat{\boldsymbol{J}}=\hat{\boldsymbol{L}}+\frac{1}{2}\boldsymbol{\Sigma}, \quad \boldsymbol{\Sigma}=\begin{pmatrix}\boldsymbol{\sigma} & 0\\ 0 & \boldsymbol{\sigma}\end{pmatrix}, \quad \Sigma_{i}=\begin{pmatrix}\sigma_{i} & 0\\ 0 & \sigma_{i}\end{pmatrix}=i\gamma_{j}\gamma_{k}, \tag{6.2.16}$$

$\hat{\boldsymbol{J}}$ 与 $\hat{\boldsymbol{H}}$ 对易,即$[\hat{\boldsymbol{J}},\hat{H}]=0$,$\boldsymbol{J}$ 是运动积分,$\boldsymbol{J}$ 是总角动量,除轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 外,$\frac{1}{2}\boldsymbol{\Sigma}$ 表示粒子在静止系中剩余角动量,即为自旋角动量,$\frac{1}{2}\boldsymbol{\Sigma}$ 的本征值是$\pm\frac{1}{2}$,因此可确信 Dirac 方程描述自旋为$\frac{1}{2}$的粒子.

$\boldsymbol{\Sigma}$(或 $\boldsymbol{\sigma}$)沿动量即运动方向的投影称为**螺旋度**(helicity):

$$\hat{h}=\frac{\boldsymbol{\Sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}}{|\boldsymbol{p}|}, \quad \hat{\boldsymbol{p}}=-i\nabla. \tag{6.2.17}$$

容易验证:$[\hat{h},\hat{H}]=0$,$\hat{h}$ 是运动积分;$h^{2}=1$,$h=\pm 1$,即其本征值为 ± 1,将相应本征态所描述的粒子分为称为右($\psi_{h=+1}$)或左

($(\psi_{h=-1})$螺旋性粒子.

6.2.2 γ 矩阵的性质

γ 矩阵又称为 Dirac 矩阵，在量子场理论中有着广泛的应用. 由其定义可写出 $\gamma_\mu=(\boldsymbol{\gamma},\gamma_4)$的显示表示式，选取 γ_4 表象(对角化)为

$$\gamma_i=\begin{pmatrix}0 & -i\sigma_i\\ i\sigma_i & 0\end{pmatrix},i=1,2,3.\quad \gamma_4=\begin{pmatrix}I & 0\\ 0 & -I\end{pmatrix},\tag{6.2.18}$$

常定义另一个 γ_5 矩阵，使得

$$\gamma_5=\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4=\begin{pmatrix}0 & -I\\ -I & 0\end{pmatrix},\tag{6.2.19}$$

则可证明 γ 矩阵具有下述一些性质：

① **Hermite 性**：$\gamma_\mu^+=\gamma_\mu,\quad \gamma_5^+=\gamma_5.$ (6.2.20)

② **反对易性**：

$$\{\gamma_\mu,\gamma_\nu\}=\gamma_\mu\gamma_\nu+\gamma_\nu\gamma_\mu=2\delta_{\mu\nu},\quad \mu,\nu=1,2,3,4.\tag{6.2.21}$$

$$\{\gamma_5,\gamma_\mu\}=\gamma_5\gamma_\mu+\gamma_\mu\gamma_5=0\quad 即\quad \gamma_5\gamma_\mu=-\gamma_\mu\gamma_5.\tag{6.2.21}$$

③ $\gamma_\mu^2=I,\quad \gamma_5^2=I,\quad \mu=1,2,3,4.$ (6.2.23)

④ **由 γ 矩阵可构成 16 个独立矩阵，作为 4×4 矩阵的完备基**，通常可取 I(1 个)，γ_μ(4 个)，$\Sigma_{\mu\nu}=\frac{1}{2i}(\gamma_\mu\gamma_\nu-\gamma_\nu\gamma_\mu)$(6 个)，$i\gamma_\mu\gamma_5$(4 个)，$\gamma_5$(1 个)，总共 16 个.

⑤ $\gamma_\mu\gamma_\rho\gamma_\mu=-2\gamma_\rho;\quad \gamma_\mu\gamma_\rho\gamma_\sigma\gamma_\mu=4\delta_{\rho\sigma};\quad \gamma_\mu\gamma_\rho\gamma_\sigma\gamma_\lambda\gamma_\mu=-2\gamma_\lambda\gamma_\sigma\gamma_\rho;$

$$\gamma_\mu\gamma_\rho\gamma_\sigma\gamma_\lambda\gamma_\nu\gamma_\mu=2(\gamma_\nu\gamma_\rho\gamma_\sigma\gamma_\lambda+\gamma_\lambda\gamma_\sigma\gamma_\rho\gamma_\nu).\tag{6.2.24}$$

若令 $A_\mu\gamma_\mu=\hat{A}$，$B_\mu\gamma_\mu=\hat{B}$，则由上述关系可得

$$\gamma_\mu\hat{A}\gamma_\mu=-2\hat{A};\ \gamma_\mu\hat{A}\hat{B}\gamma_\mu=4(\hat{A}\cdot\hat{B});\ \gamma_\mu\hat{A}\hat{B}\hat{C}\gamma_\mu=-2\hat{C}\hat{B}\hat{A};$$

$$\gamma_\mu\hat{A}\hat{B}\hat{C}\hat{D}\gamma_\mu=2(\hat{D}\hat{A}\hat{B}\hat{C}+\hat{C}\hat{B}\hat{A}\hat{D}).\tag{6.2.25}$$

⑥ **求迹公式**：$T_r\gamma_\mu=0$，$T_r\gamma_5=0$，$T_r(\gamma_\mu\gamma_\nu)=4\delta_{\mu\nu}$；

$$T_r(\gamma_\mu\gamma_\nu\gamma_\rho\gamma_\sigma)=4(\delta_{\mu\nu}\delta_{\rho\sigma}-\delta_{\mu\rho}\delta_{\nu\sigma}+\delta_{\mu\sigma}\delta_{\nu\rho});$$
$$T_r(\gamma_\mu\gamma_\nu\gamma_\rho\gamma_\sigma\gamma_5)=4\varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma}. \tag{6.2.26}$$

其中 $\varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma}$ 为 4 阶全反对称张量

$$\varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma}=\begin{cases}1 & (\text{若 } \mu\nu\rho\sigma \text{ 为 1234 的偶排列})\\ -1 & (\text{若 } \mu\nu\rho\sigma \text{ 为 1234 的奇排列})\\ 0 & (\text{其它}).\end{cases} \tag{6.2.27}$$

容易求得：

$$T_r\hat{A}=0;T_r\hat{A}\hat{B}=4(\hat{A}\cdot\hat{B});$$
$$T_r\hat{A}\hat{B}\hat{C}\hat{D}=4\{(\hat{A}\cdot\hat{B})(\hat{C}\cdot\hat{D})-(\hat{A}\cdot\hat{C})(\hat{B}\cdot\hat{D})\};$$
$$T_r\hat{A}\hat{B}\hat{C}\hat{D}\gamma_5=4\varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma}A_\mu B_\nu C_\rho D_\sigma. \tag{6.2.28}$$

γ 矩阵的这些性质表明这类超复数集的 γ 矩阵代数，它在量子场论理论中经常用到.

若将所有矩阵指标明显写出，Dirac 方程(6.2.10)式可写为更为明显的形式：

$$\sum_{\beta=1}^{4}\left(\gamma_\mu^{\alpha\beta}\frac{\partial}{\partial x_\mu}+m\delta^{\alpha\beta}\right)\psi_\beta(x)=0,\quad(\alpha=1,2,3,4). \tag{6.2.29}$$

利用 γ 矩阵的性质，容易证明 ψ 的所有 4 个分量 ψ_μ 皆满足 K-G 方程. 以 $(\gamma_\lambda\partial_\lambda-m)$ 乘以(6.2.10)式：

$$(\gamma_\lambda\partial_\lambda-m)(\gamma_\mu\partial_\mu+m)\psi=(\gamma_\lambda\gamma_\mu\partial_\lambda\partial_\mu-m^2)\psi=0,$$

由于 $\partial_\lambda\partial_\mu$ 是对称的，可得

$$\frac{1}{2}(\gamma_\lambda\gamma_\mu+\gamma_\mu\gamma_\lambda)\partial_\lambda\partial_\mu\psi-m^2\psi=(\partial_\mu^2-m^2)\psi=0,$$

即为(6.1.3)式的 K-G 方程，这就保证了相对论性能量动量关系式的满足.

6.2.3 Dirac 方程的不变性、双线性协变量

根据对称性的要求，Dirac 方程应在 Lorentz 空间转动、空间反射(宇称)、时间反演以及电荷共厄等变换下具有不变性，这就要

求 Dirac 波函数(场量)ψ 在这些变换下具有相应的变换性质.

1. **Lorentz 空间转动变换(L 变换)**

在空间转动下,4 维时空坐标的变换为

$$x_\mu \to x'_\mu = a_{\mu\nu}x_\nu; \quad \partial_\mu \to \partial'_\mu = a_{\mu\nu}\partial_\nu,$$

设 Dirac 场量 $\psi(\boldsymbol{X},t)$的变换为

$$\psi(\boldsymbol{X},t) \to \psi^L(\boldsymbol{X}',t) = S_L\psi(\boldsymbol{X},t),$$

而变换后的 Dirac 方程为

$$(\gamma_\mu\partial'_\mu + m)\psi^L(x') = (\gamma_\mu a_{\mu\nu}\partial_\nu + m)S_L\psi(x) = 0,$$

则 Dirac 方程在 L 变换下的不变性要求

$$S_L^{-1}\gamma_\mu S_L a_{\mu\nu} = \gamma_\nu \quad 或 \quad S_L^{-1}\gamma_\mu S_L = a_{\mu\nu}\gamma_\nu.$$

为求得 S_L 的显示表示式,现考虑一个无穷小转动变换 $a_{\mu\nu}=\delta_{\mu\nu}+\varepsilon_{\mu\nu}$,与之相应可将 S_L 写为 $S_L=I+\frac{1}{2}\varepsilon_{\mu\nu}T_{\mu\nu}$;$S_L^{-1}=I-\frac{1}{2}\varepsilon_{\mu\nu}T_{\mu\nu}$,其中 $T_{\mu\nu}$为准确到 $\varepsilon_{\mu\nu}$量级的无穷小算子. 代入到上述不变性条件,并利用 $\delta_{\mu\nu}=\frac{1}{2}(\gamma_\mu\gamma_\nu+\gamma_\nu\gamma_\mu)$;$\Sigma_{\mu\nu}=\frac{1}{2i}(\gamma_\mu\gamma_\nu-\gamma_\nu\gamma_\mu)$,可得

$$T_{\mu\nu} = \frac{1}{4}(\gamma_\mu\gamma_\nu - \gamma_\nu\gamma_\mu) = \frac{i}{2}\Sigma_{\mu\nu}; S_L = 1 + \frac{i}{4}\varepsilon_{\mu\nu}\Sigma_{\mu\nu}.$$

其中 $\Sigma_{\mu\nu}$为 Dirac 场的自旋矩阵. 因此,满足 Dirac 方程在 L 变换下不变的 Dirac 场的变换关系为:

$$\psi(x) \to \psi^L(x') = S_L\psi(x), \quad S_L = 1 + \frac{i}{4}\varepsilon_{\mu\nu}\Sigma_{\mu\nu}, \tag{6.2.30}$$

ψ^L 与 ψ 满足完全相同的 Dirac 方程. 注意到由于时空转动参量 ε_{ij} 为实数,ε_{4i}及 ε_{i4}为虚数,容易证明 S_L 不是么正变换:

$$\gamma_4 S_L^+\gamma_4 = S_L^{-1} = 1 - \frac{i}{4}\varepsilon_{\mu\nu}\Sigma_{\mu\nu}.$$

2. **空间反射(宇称)变换(P 变换)**

在空间反射变换下,坐标及其微分算符的变换为

$$\boldsymbol{X} \to \boldsymbol{X}' = -\boldsymbol{X}; \quad t \to t' = t,$$

$$\partial_i \to \partial'_i = -\partial_i;\partial_t \to \partial'_t = \partial_t, \quad \left(\partial_i \equiv \frac{\partial}{\partial x_i}, \quad \partial'_i \equiv \frac{\partial}{\partial x'_i}\right).$$

设 Dirac 场量 ψ 的变换性质为

$$\psi(\boldsymbol{X},t) \to \psi^p(\boldsymbol{X},t) = S_p\psi(\boldsymbol{X},t),$$

而变换后的 Dirac 方程为

$$(\gamma_\mu\partial_\mu + m)\psi^p(\boldsymbol{X}',t') = (-\boldsymbol{\gamma}\cdot\nabla + \gamma_4\partial_4 + m)S_p\psi(\boldsymbol{X},t) = 0,$$

对 Dirac 方程在 P 变换下的不变性要求

$$S_p^{-1}\boldsymbol{\gamma}S_p = -\boldsymbol{\gamma}, \quad S_p^{-1}\gamma_4 S_p = \gamma_4,$$

从而求得 p 变换下的变换矩阵 $S_p=\gamma_4$，即

$$\psi(\boldsymbol{X},t) \to \psi^p(\boldsymbol{X}',t') = S_p\psi(\boldsymbol{X},t), \quad S_p = \gamma_4, \tag{6.2.31}$$

ψ^p 与 ψ 满足完全相同的 Dirac 方程.

3. **时间反演变换(T 变换)**

在时间反演下，时空坐标及其微分算符的变换为

$$\boldsymbol{X} \to \boldsymbol{X}' = \boldsymbol{X};t \to t' = -t,$$

$$\partial_i \to \partial'_i = \partial_i;\partial_t \to \partial'_t = -\partial_t,$$

设 Dirac 场量的变换为

$$\psi(\boldsymbol{X},t) \to \psi^T(\boldsymbol{X}',t') = S_T\psi^*(\boldsymbol{X},t),$$

而变换后的 Dirac 方程为

$$(\gamma_\mu\partial'_\mu + m)\psi^T(\boldsymbol{X},t) = (\boldsymbol{\gamma}\cdot\nabla - \gamma_4\partial_t + m)S_T\psi^*(\boldsymbol{X},t) = 0,$$

则 Dirac 方程在 T 变换下的不变性要求

$$S_T^{-1}\gamma_\mu S_T = \gamma_\mu^* = (-1)^\mu\gamma_\mu, S_T = i\gamma_1\gamma_3,$$

因此，满足 Dirac 方程在 T 变换下不变的 Dirac 场的变换关系为

$$\psi(\boldsymbol{X},t) \to \psi^T(\boldsymbol{X}',t') = S_T\psi(\boldsymbol{X},t), \quad S_T = i\gamma_1\gamma_3, \tag{6.2.32}$$

ψ^T 与 ψ 满足完全相同的 Dirac 方程.

4. **电荷共厄变换(C 变换)**

在电荷共厄变换下，Dirac 场的变换设为

$$\psi(x) \to \psi^C(x) = S_c\psi^*(x),$$

Dirac 方程为

$$(\gamma_\mu\partial_\mu + m)\psi^c(x) = (\gamma_\mu\partial_\mu + m)S_c\psi^*(x) = 0,$$

于是方程不变性要求

$$S_C^{-1}\gamma_\mu\partial_\mu S_c = (\gamma_\mu\partial_\mu)^*,$$

由 $\partial^* = \partial, \partial_t^* = -\partial_t$ 可求得 $S_c = \gamma_2$，因此有

$$\psi(x) \to \psi^C(x) = S_c\psi^*(x), \quad S_c = \gamma_2,$$

ψ^c 与 ψ 满足完全相同的 Dirac 方程.

5. *CPT* **联合变换**

在 *CPT* 联合变换下，坐标及其微分变换为

$$x_\mu \to x'_\mu = -x_\mu; \qquad \partial_\mu \to \partial'_\mu = -\partial_\mu,$$

设 Dirac 场量 ψ 的变换为

$$\psi(x) \to \psi^{CPT}(x') = S_{CPT}\psi(x),$$

而变换后的 Dirac 方程为

$$(\gamma_\mu\partial'_\mu + m)\psi^{CPT}(x') = (-\gamma_\mu\partial_\mu + m)S_{CPT}\psi(x) = 0,$$

则 Dirac 方程在 *CPT* 联合变换下不变性要求

$$S_{CPT}^{-1}\gamma_\mu S_{CPT} = -\gamma_\mu, \quad S_{CPT} = \gamma_5.$$

因此有

$$\psi(x) \to \psi^{CPT}(x') = S_{CPT}\psi(x), \qquad S_{CPT} = \gamma_5 \quad (6.2.34)$$

ψ^{CPT} 与 ψ 满足完全相同的 Dirac 方程. 显然，S_{CPT} 亦可直接由 Dirac 场相继作 C、P、T 变换而得到.

应予注意，上述讨论的变换皆允许相差一个相因子.

根据 Dirac 波函数(场量)在 Lorentz 空间转动变换及空间反射下的变换性质，可构成 5 种**双线性协变量**：

① **标量** $\bar\psi(x)\psi(x)$；

② **矢量** $\bar\psi(x)\gamma_\mu\psi(x)$；

③ **反对称张量** $\bar\psi(x)\Sigma_{\mu\nu}\psi(x)$；

④ **轴(赝)矢量** $\bar\psi(x)i\gamma_\mu\gamma_5\psi(x)$；

⑤ **赝标量** $\bar\psi(x)\gamma_5\psi(x)$. 容易证明这些双线性协变量所具有的变换性质，这里以矢量为例予以证明. 由于在时空转动 S_L 变换

下，Dirac 场及其共厄场的变换为：

$$\psi'(x')=S_L\psi(x),\quad \bar{\psi}'(x')=\psi'^{+}(x')\gamma_4=\psi^{+}(x)S_L^{+}\gamma_4,$$

从而有

$$\begin{aligned}\bar{\psi}'(x')\gamma_\mu\psi'(x')&=\psi^{+}(x)S_L^{+}\gamma_4\gamma_\mu S_L\psi(x)\\&=\bar{\psi}(x)\gamma_4S_L^{+}\gamma_4\gamma_\mu S_L\psi(x)\\&=\bar{\psi}(x)S_L^{-1}\gamma_\mu S_L\psi(x)=a_{\mu\nu}\bar{\psi}(x)\gamma_\nu\psi(x),\end{aligned}$$

表明 $\psi(x)\gamma_\mu\psi(x)$ 与 4 矢量具有相同的变换性质，式中利用了 $\bar{\psi}\gamma_4=\psi^{+}$，$\gamma_4S_L^{+}\gamma_4=S_L^{-1}$，$S_L^{-1}\gamma_\mu S_L=a_{\mu\nu}\gamma_\nu$. 而在空间反射下

$$\psi^{p}(x')\gamma_\mu\psi^{p}(x')=\psi(x)\gamma_4\gamma_\mu\psi(x)=-\eta_\mu\bar{\psi}(x)\gamma_\mu\psi(x),$$

其中 $\eta_\mu=(1,1,1,-1)$. 它表明 $\bar{\psi}\gamma\psi(x)$ 在 P 变换下具有与极矢量相同的变换特性；$\bar{\psi}\gamma_4\psi(x)$ 具有与标量相同的变换性质，这恰是一般 4 矢量的特征.

6.2.4 Dirac 方程的平面波解

现考虑自由粒子 Dirac 方程(6.2.4)或(6.2.10)的平面波解. 由自由粒子的 Hamilton 算符 $\hat{H}=\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}+\beta m$，其中 $\boldsymbol{\alpha}=i\gamma_4\boldsymbol{\gamma}$，$\beta=\gamma_4$；$\hat{H}$ 与 $\hat{\boldsymbol{p}}$ 及 $\hat{h}=\dfrac{\boldsymbol{\Sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}}{|\boldsymbol{p}|}$ 皆对易，$\boldsymbol{p}$ 为守恒量，则可求能量与动量的共同本征态，它一般应是下述平面波的迭加：

$$\psi_{\boldsymbol{p},E}\sim u(\boldsymbol{p},E)e^{i(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}-Et)}.$$

将 $\psi_{\boldsymbol{p},E}$ 代入 Darac 方程可得 $u(\boldsymbol{p},E)$ 所满足的方程

$$\begin{aligned}&(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}+\beta m)u=Eu(\boldsymbol{p},E)\quad 或\\&(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}+\beta m-E)u(\boldsymbol{p},E)=0,\end{aligned}\qquad(6.2.35)$$

引入 Feynman 符号(1949 年)，$\not{p}\equiv\boldsymbol{\gamma}\cdot\boldsymbol{p}=\gamma_\mu p_\mu$；$\not{\partial}\equiv\gamma_\mu\partial_\mu=\boldsymbol{r}\cdot\nabla-\gamma_4\partial_t$，利用关系式 $\boldsymbol{\gamma}=-i\beta\boldsymbol{\alpha}$；$\beta^2=I$，$iE=P_4$，$\beta=\gamma_4$，容易证明(6.2.35)式可写为

$$(m+i\not{p})u(\boldsymbol{p},E)=0\quad 或\quad(\not{p}-im)u(\boldsymbol{p},E)=0.\qquad(6.2.36)$$

显然 u 必须是 4×1 列矩阵，即为 4 分量旋量. 若设

$$u(\boldsymbol{p},E)=A\begin{pmatrix}\phi\\ \chi\end{pmatrix},\tag{6.2.36}$$

其中 A 为归一化常量，ϕ 及 χ 为 2 分量旋量，则(6.2.35)方程为

$$(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}+\beta m-E)u=\begin{pmatrix}m-E & \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}\\ -\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p} & m+E\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\phi\\ \chi\end{pmatrix}=0,\tag{6.2.38}$$

即 2 分量旋量 ϕ 及 χ 满足下列联立方程：

$$\begin{cases}(m-E)\phi+(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})\chi=0;\\ -(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})\phi+(m+E)\chi=0.\end{cases}\tag{6.2.39}$$

首先为简单起见，考虑粒子静止或静止系的特殊情况，这时 $\boldsymbol{p}=0$，于是

$$\begin{cases}(m-E)\phi=0\\ (m+E)\chi=0,\end{cases}\tag{6.2.40}$$

从而可求得方程的解为

$$\begin{cases}\phi\neq 0\\ \chi=0\end{cases}\quad(\text{当 }E=m\text{ 时});\qquad\begin{cases}\phi=0\\ \chi\neq 0\end{cases}\quad(\text{当 }E=-m\text{ 时}).\tag{6.2.41}$$

其中非零分量，即 $E=m$ 时的 ϕ 与 $E=-m$ 时的 χ，则可任意选定.

但考虑到力学量的完备集，只取$(\boldsymbol{p},E)$不完备，必须考虑自旋如取$(\boldsymbol{p},E,\sigma_3)$作为完备集，因此选取 ϕ 及 χ 为 σ_3 的本征态较为方便，即取

$$\hat{\sigma}_3\phi_{\sigma_3}=\sigma_3\phi_{\sigma_3},\quad\sigma_3=\pm 1;\quad\phi_{\sigma_3=+1}=\phi_{S_z=+\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix},$$

$$\phi_{\sigma_3=-1}=\phi_{S_z=-\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix};$$

$$\hat{\sigma}_3\phi_{\sigma_3}=\sigma_3\phi_{\sigma_3},\quad\sigma_3=\pm 1;\quad\chi_{\sigma_3=+1}=\chi_{S_z=+\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix},$$

$$\chi_{\sigma_3=-1}=\chi_{S_z=-\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix}.$$

这样可给出 $p=0$ 时的 4 个独立解为：

E	$E=m$ （正能态）		$E=-m$ （负能态）	
σ_3	$\sigma_3=+1(S_z=+1/2)$	$\sigma_3=-1(S_z=-1/2)$	$\sigma_3=+1(S_z=+1/2)$	$\sigma_3=-1(S_z=-1/2)$
u	$\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}$

物理上这些态相应于(沿 z 轴)自旋向上和向下的正能态与负能态静止粒子. 对于 $E=\pm m$ 都存在解的事实证实了 Dirac 理论也存在负能解问题，这是相对论性量子力学都出现的困难，它只有通过将波动方程解释为场方程并再进行量子化之后才得以克服，亦即使负能解与反粒子态相联系. 历史上，Dirac 为克服跃迁到负能态的困难曾提出过“空穴理论”. Dirac 假设，在真空态下所有负能级皆被电子填满(称为 Fermi 子海)，由于 Pauli 不相容原理，真空中的正能电子就不允许跃迁到负能级去，而 Fermi 子海起着“背景”的作用，海中电子的能量—动量不能观测，只有当从海中移去一个或多个电子时才能产生观测效应. 例如，由于某种相互作用使海中一个电子激发到正能级，海中将留下一个空穴，而空穴类似于某种正能量的东西，因为要消去空穴就需要填充某种负能电子，我们将获得能量，从而空穴为带 $+e$，质量为 m，能量为 $-E_-=|E|>0$，动量为 $-\boldsymbol{p}$ 的粒子，称为正电子. 1932 年 Anderson 在宇宙线中观测到正电子 e^+，证实了 Dirac 的预见，空穴理论被证实就是正电子理论.

对更一般情况，即对任意 $\boldsymbol{p}$，有 $E=\pm(\boldsymbol{p}^2+m^2)^{1/2}$. 对 $E=+(\boldsymbol{p}^2+m^2)^{1/2}$ 正能解，由 ϕ、χ 联立方程可得

$$u(\boldsymbol{p},E)=A\begin{pmatrix}\phi\\ \dfrac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}}{m+E}\phi\end{pmatrix}; \tag{6.2.42}$$

对 $E=-(p^2+m^2)^{1/2}$ 负能解有

$$u(\boldsymbol{p},E)=A\begin{pmatrix}\dfrac{-\sigma\cdot\boldsymbol{p}}{m-E}\chi\\ \chi\end{pmatrix}\quad 或$$

$$u(\boldsymbol{p},-E)=A\begin{pmatrix}\dfrac{-\sigma\cdot\boldsymbol{p}}{m+E}\chi\\ \chi\end{pmatrix}. \tag{6.2.43}$$

考虑到力学量完备基，ϕ 及 χ 的选取常选取两种约定：一种是将 ϕ 及 χ 选作 σ_3 的本征态，它使该解当 $\boldsymbol{p}\to 0$ 时化为前述 4 个独立解；另一种约定(Jacob-Wick，1959 年)是选取 $\hat{h}=\dfrac{\sigma\cdot\boldsymbol{p}}{|\boldsymbol{p}|}$ 的本征态，它使其解突出自旋在动量方向上的投影属性. 取 σ_3 态约定，可将下述旋量作为 4 个线性独立解的完备集：

$$\begin{cases}u_{p\sigma}=u_\sigma(\boldsymbol{p},E)=\left(\dfrac{E+m}{2m}\right)^{1/2}\begin{pmatrix}\phi_\sigma\\ \dfrac{\sigma\cdot\boldsymbol{p}}{m+E}\phi_\sigma\end{pmatrix},\sigma=1,2.\\ v_{p\sigma}=u_\sigma(-\boldsymbol{p},-E)=\left(\dfrac{E+m}{2m}\right)^{1/2}\begin{pmatrix}\dfrac{\sigma\cdot\boldsymbol{p}}{m+E}\phi_\sigma\\ \phi_\sigma\end{pmatrix},\sigma=1,2.\end{cases} \tag{6.2.44}$$

其中 $\phi_1=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$，$\phi_2=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$，分别对应 $\sigma_3=\pm 1$ 的本征态；$A=\left(\dfrac{E+m}{2m}\right)^{1/2}$ 为归一化常量，保证 $\bar{u}_{p\sigma}u_{p\sigma'}=\delta_{\sigma\sigma'}$，及 $\bar{v}_{p\sigma}v_{p\sigma'}=-\delta_{\sigma\sigma'}$；注意到这里讨论的是 $u(-\boldsymbol{p},-E)$ 态，它比讨论 $u(\boldsymbol{p},-E)$ 态来得方便，且使 $u(\boldsymbol{p},E)$ 及 $v(\boldsymbol{p},E)$ 分别代表粒子与反粒子态旋量；由于能量不再为负，在 u 及 v 中去掉 E 角标而写为 u_p 及 v_p. 旋量 $u_{p\sigma}$ 及 $v_{p\sigma}$ 则满足方程

$$\begin{cases}(m+i\hat{p})u_{p\sigma}=0,\\ (m-i\hat{p})v_{p\sigma}=0,\end{cases}\quad 或$$

$$\begin{cases}(\gamma\cdot p-im)u_{p\sigma}=0,\\(\gamma\cdot p+im)v_{p\sigma}=0.\end{cases}\tag{6.2.45}$$

因此可得--下述平面波解的集合

$$\frac{1}{\sqrt{V}}\sqrt{\frac{m}{E}}u_{p\sigma}e^{-i(p\cdot x-Et)}\quad\frac{1}{\sqrt{V}}\sqrt{\frac{m}{E}}v_{p\sigma}e^{-i(p\cdot x-Et)},\quad\sigma=1,2\tag{6.2.46}$$

作为 Dirac 方程平面波解的完备集. 其中$\frac{1}{\sqrt{V}}\sqrt{\frac{m}{E}}$是为保证下述归一化条件的满足

$$\int_V\rho(x)\mathrm{d}^3x=\int_V\psi^+(x)\psi(x)\mathrm{d}^3x=\int_V\bar{\psi}(x)\gamma_4\psi(x)\mathrm{d}^3x\equiv 1.$$

不难确定 ϕ 与 χ 之间的关系为

$$\chi=i\sigma_2\phi^*,\tag{6.2.47}$$

由于 γ_2u^* 是与 v 满足相同的方程即有$(m-i\not{p})\gamma_2u=0$，则 $\gamma_2u^*=e^{i\delta}v$，取 $e^{i\delta}=1$ 可求得(6.2.47)式.

若取 J-W 约定，即取 ϕ 及 χ 为 $\hat{h}=\frac{\sigma\cdot p}{|p|}=\sigma\cdot e$ 的本征态，它们是自旋在动量方向投影分别为$\pm1/2$ 的本征态. 其中 $e=\frac{p}{|p|}$称为极化矢量，在直角坐标系下 $e=(e_1,e_2,e_3)=(0,0,1)$；在球坐标下 $e=(e_1,e_2,e_3)=(\sin\theta\cos\varphi,\sin\theta\sin\varphi,\cos\theta)$. 于是

$$\sigma\cdot e=\begin{pmatrix}e_3 & e_1-ie_2\\ e_1+ie_2 & -e_3\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\cos\theta & \sin\theta e^{-i\varphi}\\ \sin\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta\end{pmatrix},$$

从而可求得本征态 ϕ_r，$r=\pm1/2$：

$$\phi_{r=1/2}=\begin{pmatrix}\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi/2}\\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi/2}\end{pmatrix},\quad\phi_{r=-1/2}=i\begin{pmatrix}-\sin\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi/2}\\ \cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi/2}\end{pmatrix},$$

其中 $\phi_{-1/2}$式中 i 系数是为讨论态的空间反射性质的方便而引入的. 由 $\chi_r=i\sigma_2\phi_r^*=-2r\phi_{-r}$，$r=\pm1/2$，可得

$$\chi_{r=+1/2}=-i\begin{pmatrix}-\sin\dfrac{\theta}{2}e^{-i\varphi/2}\\ \cos\dfrac{\theta}{2}e^{i\varphi/2}\end{pmatrix},\quad \chi_{r=-1/2}=\begin{pmatrix}\cos\dfrac{\theta}{2}e^{-i\varphi/2}\\ \sin\dfrac{\theta}{2}e^{i\varphi/2}\end{pmatrix},$$

它们满足

$$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{e})\phi_r=2r\phi_r;\quad (-\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{e})\chi_r=2r\chi_r.$$

这样我们可得到以 ϕ_r 和 χ_r 表示的满足 $(m+i\hat{\partial})u=0$ 方程的 4 个独立解 u_r 与 v_r，$r=\pm\frac{1}{2}$. 显然，这些 u_r 与 v_r 也皆是 $\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{e}$ 的本征态，即

$$(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{e})u_r(\boldsymbol{p})=2ru_r(\boldsymbol{p});\quad (-\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{e})v_r(\boldsymbol{p})=2rv_r(\boldsymbol{p}).$$

定义共厄旋量

$$\bar{u}_r(\boldsymbol{p})=u_r^+(\boldsymbol{p})\gamma_4;\quad \bar{v}_r(\boldsymbol{p})=v_r^+(\boldsymbol{p})\gamma_4,\qquad (6.2.48)$$

它们所满足的共厄方程为

$$\bar{u}_r(\boldsymbol{p})m+i\hat{p})=0;\quad \bar{v}_r(\boldsymbol{p})(m-i\hat{p})=0,\ (6.2.49)$$

则 Dirac 方程解的平面波展开式一般可写为

$$\psi(x)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int\mathrm{d}\boldsymbol{p}\,\frac{1}{\sqrt{2E}}\sum_r\cdot[a_r(\boldsymbol{p})u_r(\boldsymbol{p})e^{ipx}+b_r^*(\boldsymbol{p})v_r(\boldsymbol{p})e^{-ipx}],\ (6.2.50)$$

$$\bar{\psi}(x)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int\mathrm{d}\boldsymbol{p}\,\frac{1}{\sqrt{2E}}\sum_r\cdot[a_r^*(\boldsymbol{p})\bar{u}_r(\boldsymbol{p})e^{-ipx}+b_r(\boldsymbol{p})\bar{v}_r(\boldsymbol{p})e^{ipx}].\ (6.2.51)$$

现给出 Dirac 旋量所具有的一些性质：

1. **正交归一性**

由 Dirac 旋量的表示式可立即得到其正交归一性

$$\begin{cases}\bar{u}_r(\boldsymbol{p})u_{r'}(\boldsymbol{p})=\delta_{rr'};\quad \bar{v}_r(\boldsymbol{p})v_{r'}(\boldsymbol{p})=-\delta_{rr'};\\ \bar{u}_r(\boldsymbol{p})v_{r'}(\boldsymbol{p})=\bar{v}_r(\boldsymbol{p})v_{r'}(\boldsymbol{p})=0,\end{cases}\qquad (6.2.52)$$

其中归一化常量 $A=\left(\dfrac{m+E}{2m}\right)^{1/2}$. 若取 $A=(m+E)^{1/2}$ 归一化常数，上式要改写为 $\bar{u}_ru_{r'}=2m\delta_{rr'}$，$\bar{v}_rv_{r'}=-2m\delta_{rr'}$.

2. **自旋求和与投影算子**

在具体应用中，常用到如下的自旋求和：

$$\Lambda_+(\boldsymbol{p}) = \sum_{r=1}^{2} u_r(\boldsymbol{p})\bar{u}_r(\boldsymbol{p});$$

$$\Lambda_-(\boldsymbol{p}) = -\sum_{r=1}^{2} v_r(\boldsymbol{p})\bar{v}_r(\boldsymbol{p}). \tag{6.2.53}$$

利用 Dirac 旋量的正交归一性可得

$$\Lambda_+\Lambda_- = \Lambda_+; \quad \Lambda_-\Lambda_+ = \Lambda_-; \quad \Lambda_+\Lambda_- = \Lambda_-\Lambda_+ = 0. \tag{6.2.54}$$

例如，

$$\Lambda_+\Lambda_- = \sum_r\sum_{r'} v_r\bar{v}_r v_{r'}\bar{v}_{r'} = -\sum_r v_r\bar{v}_r = \Lambda_-.$$

且有

$$\Lambda_+ u_r(\boldsymbol{p}) = u_r(\boldsymbol{p});$$
$$\Lambda_- v_r(\boldsymbol{p}) = v_r(\boldsymbol{p});$$
$$\Lambda_+ v_r(\boldsymbol{p}) = \Lambda_- u_r(\boldsymbol{p}) = 0.$$

因此 Λ_+ 和 Λ_- 是投影算子，它们从动量为 $\boldsymbol{p}$ 的给定平面波解中分别投影出正能解和负能解.

$\Lambda_\pm$ 的另一种算子表述形式也是极为重要的，它可基于下述考虑得出. 由于 $\Lambda_\pm$ 可用 γ 矩阵展开，设其最一般形式取为

$$\Lambda_\pm = a_\pm + b_\pm \gamma\cdot p,$$

则由(6.2.54)式的性质，(6.2.45)方程以及(6.2.53)的定义不难求出：$a_\pm = \frac{1}{2i}$，$b_\pm = \pm\frac{1}{2im}$，即有

$$\Lambda_+(\boldsymbol{p}) = \sum_r u_r\bar{u}_r = \frac{\gamma\cdot p + m}{2im},$$

$$\Lambda_-(\boldsymbol{p}) = -\sum_r v_r\bar{v}_r = -\frac{\gamma\cdot p - m}{2im}. \tag{6.2.55}$$

当取 Dirac 旋量归一化为

$$u_r^+(\boldsymbol{p})u_{r'}(\boldsymbol{p}) = v_r^+(\boldsymbol{p})v_{r'}(\boldsymbol{p}) = \delta_{rr'}, \tag{6.2.56}$$

则由 $\bar{u}_r\gamma_4 u_{r'}=\frac{E}{m}\bar{u}_r u_{r'}$，$\bar{v}_r\gamma_4 v_{r'}=\frac{E}{m}\bar{v}_r v_{r'}$，可得

$$\begin{cases}\Lambda_+(p)=\sum\limits_r u_r(p)\bar{u}_r(p)=\dfrac{\gamma\cdot p+im}{2iE}=\dfrac{m-i\hat{p}}{2E},\\ \Lambda_-(p)=\sum\limits_r v_r(p)\bar{v}_r(p)=-\dfrac{\gamma\cdot p-im}{2iE}=\dfrac{m+i\hat{p}}{2E}.\end{cases}\tag{6.2.57}$$

实际上，(6.2.56)式归一化条件可通过将归一化常量代换 $\left(\frac{E+m}{2m}\right)^{1/2}\to\left(\frac{E+m}{2E}\right)^{1/2}$，由(6.2.52)式得到.

3. **完备性关系**

由 $\Lambda_\pm$ 可求得

$$\sum_r[u_r(p)\bar{u}_r(p)-v_r(p)\bar{v}_r(p)]=1.\tag{6.2.58}$$

* 6.2.5 中微子二分量理论、手征对称性和无质量 Dirac 粒子

中微子 ν_e,ν_μ,ν_τ 是自旋为 1/2、静止质量 $m=0$(不计及其可能具有的，尚待实验严格证实的微小质量时)的 Fermi 子，这时 Dirac 方程简化为二分量方程

$$i\partial_t\psi=\hat{H}\psi=(\sigma\cdot p)\psi=(-i\sigma\cdot\nabla)\psi.\tag{6.2.59}$$

首先考虑查体系的守恒量：

① $[\hat{p},\hat{H}]=0$，即动量 p 是守恒量.

② $[\sigma\cdot\hat{p},\hat{H}]=0$，即 $\hat{h}=\frac{\sigma\cdot\hat{p}}{|p|}$ 为守恒量. 因此零质量 1/2 自旋粒子具有螺旋性，$h=+1$ 称为右旋粒子态，$h=-1$ 称为左旋粒子态.

③ $[\hat{L},\hat{H}]\neq0$，$\left[\frac{\hbar}{2}\sigma,\hat{H}\right]\neq0$，即轨道角动量及自旋不是守恒量. 若引入中微子的总角动量 $\hat{j}=\hat{L}+\hat{S}=\hat{L}+\frac{\hbar}{2}\sigma$，则 $[\hat{j},\hat{H}]=0$，即总角动量守恒.

④ $[\hat{\pi},\hat{H}]\neq 0$，$\hat{\pi}$ 为宇程(空间反射)算符，它不是守恒量. 这是因为

$$\pi\hat{H}\pi^{-1}=\pi\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}\pi^{-1}=\pi\boldsymbol{\sigma}\pi^{-1}\cdot\pi\hat{\boldsymbol{p}}\pi^{-1}=\boldsymbol{\sigma}\cdot(-\boldsymbol{p})=-\hat{H},$$

因此 $\pi\hat{H}=-\hat{H}\pi$，$[\hat{\pi},\hat{H}]\neq 0$.

⑤ $[\gamma_5,\hat{H}]=0$，由 $\gamma_5=\begin{pmatrix}0 & -I\\ I & 0\end{pmatrix}$(在 γ_4 表象下形式)，容易证明. 其等效意义是零质量粒子 Dirac 方程在变换 $\psi\to\gamma_5\psi$ 下保持不变. γ_5 变换称为手征性(Chirality)变换.

因此对中微子二分量旋量本征态，其力学量完备基的选取不是 $(\hat{H},\hat{\boldsymbol{p}},\hat{\sigma}_3)$，而只能选取 $(\hat{H},\hat{\boldsymbol{p}},\hat{h})$ 的本征态，即 $\phi=\phi_{E,\boldsymbol{p},\lambda}$，$\chi=\chi_{E,\boldsymbol{p},\lambda}$，它们同时也是 γ_5 的本征态. 因而有

$$\hat{h}\phi_1=\frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}}{|\boldsymbol{p}|}\phi_1=\phi_1;$$

$$\hat{h}\phi_2=\frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}}{|\boldsymbol{p}|}\phi_2=\phi_2.$$

并且在讨论中微子时总是选取 γ_5 对角表象，这时

$$\gamma_i=\begin{pmatrix}0 & -i\sigma_i\\ i\sigma_i & 0\end{pmatrix},\quad i=1,2,3$$

$$\gamma_4=\begin{pmatrix}0 & -I\\ -I & 0\end{pmatrix},\quad \gamma_5=\begin{pmatrix}I & 0\\ 0 & -I\end{pmatrix}. \tag{6.2.60}$$

而旋量的正交归一性为

$$u_r^{+}(\boldsymbol{p})u_{r'}(\boldsymbol{p})=v_r^{+}(\boldsymbol{p})v_{r'}(\boldsymbol{p})=\delta_{rr'},$$

而不是使用 $\bar{u}_r$ 与 $\bar{v}_r$. 正负能态的投影算符为

$$\begin{cases}\Lambda_{+}(\boldsymbol{p})=\sum\limits_r u_r(\boldsymbol{p})\bar{u}_r(\boldsymbol{p})=\dfrac{\not{p}}{2i|\boldsymbol{p}|},\\ \Lambda_{-}(\boldsymbol{p})=-\sum\limits_r v_r(\boldsymbol{p})\bar{v}_r(\boldsymbol{p})=-\dfrac{\not{p}}{2i|\boldsymbol{p}|}.\end{cases} \tag{6.2.61}$$

则中微子归一化波函数的完备集为：

$$\left\{\frac{1}{\sqrt{V}}u_r(\boldsymbol{p})e^{ipx},\quad \frac{1}{\sqrt{V}}v_r(\boldsymbol{p})e^{-ipx}\right\},$$

其中

$$u_r(\boldsymbol{p})=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}\phi_r\\ \dfrac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}}{|\boldsymbol{p}|}\phi_r\end{pmatrix},\qquad r=1,2$$

$$v_r(\boldsymbol{p})=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}\dfrac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}}{|\boldsymbol{p}|}\phi_r\\ \phi_r\end{pmatrix},\qquad r=1,2. \tag{6.2.62}$$

若取 $\boldsymbol{e}=\dfrac{\boldsymbol{p}}{|\boldsymbol{p}|}=(e_1,e_2,e_3)$，则 $\hat{h}=\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{e}$ 的本征态可选取

$$\phi_1=\frac{1}{\sqrt{2(e_3+1)}}\begin{pmatrix}e_3+1\\ e_1+ie_2\end{pmatrix};$$

$$\phi_2=\frac{1}{\sqrt{2(e_3+1)}}\begin{pmatrix}-e_1+ie_2\\ e_3+1\end{pmatrix}, \tag{6.2.63}$$

其本征值分别为 $h=+1$ 和 $h=-1$，归一化因子是为保证 $\phi_{1,2}$ 归一化为 1. 由于 ϕ_r 也是 γ_5 的本征态，容易证明对正能解，$\hat{h}$ 的本征值为 $h=+1$ 与 $h=-1$ 分别和 γ_5 本征值为 -1 与 $+1$ 相对应；而对于负能解，$h=+1$ 与 $h=-1$ 分别和 γ_5 本征值为 $+1$ 与 -1 相对应，其结果可汇总如下表：

E	$E>0$		$E<0$	
h	$+1$	-1	$+1$	-1
γ_5	-1	$+1$	$+1$	-1

实验证实，在有中微子或反中微子参与的相互作用中，只有 γ_5 本征值为 $+1$ 的中微子或反中微子被产生和湮灭. 这就表明对正能解 $E>0$ 时 $h=-1$，即中微子必左旋，在自然界中没有右旋中微子；而对负能解 $E<0$ 时 $h=+1$，即反中微子必右旋，在自然界中没有左旋反中微子.

一般而言，按照 Dirac 理论，自旋为 1/2 的粒子其正、反粒子波函数应有 4 个分量，分别反映着粒子 $h=\pm1$ 与反粒子 $h=\pm1$，

若反应过程中所包含的自旋为 1/2 的 Fermi 子都具有这 4 种可能的状态，则宇称守恒应该得到遵守. 但如上述的中微子，其正反粒了各只可能具有一种可能状态，当进行空间反射时，左旋中微子变成自然界并不存在的右旋中微子；右旋反中微子也将变成自然界并不存在的左旋反中微子. 因此在二分量中微子理论的情况下，空间反射不变性受到破坏，这正是有中微子参与的弱作用过程中宇称不守恒的根据.

不难理解，我们所以必须选择螺旋度 $\hat{h}$ 的本征态作为 ϕ_r 是由于有质量粒子的自旋与零质量粒子的自旋这两者的意义很不相同. 当 $m\neq 0$ 时，可以任意固定 ϕ_o，而 ϕ_o 的每一选取表示着静止系极化矢量 e 的一个不同方向，一般则常取 e 沿 z 轴方向即 $e=(0,0,1)$；但当 $m=0$ 时，这一自由度将不存在，粒子不再能与静止系联系，因此 ϕ_r 必须选取 $\hat{h}$ 的本征态，且极化总是沿着运动方向.

中微子所以具有固定的螺旋性，是以中微子静止质量为零作为前提的. 显然对静质量不为零的粒子，不能要求它只有左旋态或只有右旋态，如对电子在某坐标系中是左旋的，即电子自旋与其运动方向相反；而在另一个与原坐标系有相对运动，且其速度超过电子速度的新坐标系中观察，电子的运动方向将是相反的，从而电子自旋与运动方向一致，该是右旋的. 因此质量不为零的粒子没有固定的螺旋性. 但对静质量为零的中微子，在任何系统中总是以光速运动着，不可能有比其更快的坐标系，因此其螺旋性就有不变的意义.

常利用 γ_5 变换，引入下述左、右手征旋量，定义为

$$\psi=\psi_L+\psi_R=\frac{(1+\gamma_5)}{2}\psi+\frac{(1-\gamma_5)}{2}\psi;$$

$$\psi_L\equiv\frac{(1+\gamma_5)}{2}\psi,\quad \psi_R\equiv\frac{(1-\gamma_5)}{2}\psi; \tag{6.2.64}$$

$$\gamma_5\psi_L=\psi_L,\qquad \gamma_5\psi_R=-\psi_R; \tag{6.2.65}$$

即将 ψ 按手征性分为左手旋量 ψ_L 与右手旋量 ψ_R. 代入 $m\neq 0$ 的

Dirac 方程$(\gamma_\mu\partial_\mu+m)\psi=0$及$(\gamma_\mu\partial_\mu-m)\gamma_5\psi=0$，可得联立方程

$$\begin{cases}\gamma_\mu\partial_\mu\psi_R+m\psi_L=0,\\ \gamma_\mu\partial_\mu\psi_L+m\psi_R=0,\end{cases}\tag{6.2.66}$$

显然，当$m\neq0$，方程是耦合的，可能发生正反粒子间的转化或ν-$\bar{\nu}$振荡可能发生(即中微子从一种形态转换为另一种形态)；当$m=0$，方程将退耦为ψ_l与ψ_R的两个独立方程，这就是通常所说的自由中微子，由于$m=0$，不可能发生正反粒子间的转化或$\nu-\bar{\nu}$振荡不可能产生.

1998 年 6 月，Super-Kamikande 实验组正式公布中微子振荡实验数据，得出中微子具有静止质量的有力证实，并以 99.99%的统计置信度完成了实验研究. 虽然实验结果还只能给出中微子质量的下限，但中微子具有静止质量的实验证实，将会对一系列理论提出新的挑战，包括弱电统一理论、宇宙演化理论等等，成为物理研究新的突破口之一.

6.2.6 非相对论极限下的 Dirac 方程、Klein 佯谬

自由粒子的 Dirac 方程在通常单位制下为

$$i\hbar\partial_t\psi=\hat{H}\psi=(c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}+\beta mc^2)\psi.\tag{6.2.67}$$

现考虑该粒子处于电磁场$A_\mu=(\boldsymbol{A},i\varphi)$中，利用下述算符代换：$\hat{\boldsymbol{p}}\to\hat{\boldsymbol{p}}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}$；$\hat{E}\to\hat{E}+V$，$V=-e\varphi$，则可写出在电磁场$(\boldsymbol{A},\varphi)$中电子的 Dirac 方程为

$$i\hbar\partial_t\psi=\hat{H}\psi=\left[c\boldsymbol{\alpha}\cdot\left(\boldsymbol{p}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)+\beta mc^2+V\right]\psi,\tag{6.2.68}$$

注意到它仅包含$\hat{\boldsymbol{p}}=-i\hbar\nabla$的一次型，与 Schrödinger 方程包含$\hat{\boldsymbol{p}}^2$不同.

为考虑非相对论近似，将不变的静能部分分离，可设

$$\psi=\Phi e^{-imc^2t/\hbar},\tag{6.2.69}$$

代入(6.2.68)式可得

$$i\hbar\partial_t\Phi = \left[c\boldsymbol{\alpha}\cdot\left(\hat{\boldsymbol{p}}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)+(\beta-1)mc^2+V\right]\overline{\psi}\equiv\hat{H}\Phi. \tag{6.2.70}$$

令

$$\Phi=\begin{pmatrix}\phi\\ \chi\end{pmatrix},\quad (\phi,\chi\text{ 为二分量旋量}) \tag{6.2.71}$$

代入(6.2.70)式可得联立方程

$$\begin{cases} i\hbar\partial_t\phi = c\boldsymbol{\sigma}\cdot\left(\hat{\boldsymbol{p}}+\dfrac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\chi+V\phi, \\ i\hbar\partial_t\chi = c\boldsymbol{\sigma}\cdot\left(\hat{\boldsymbol{p}}+\dfrac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\phi-2mc^2\chi+V\chi. \end{cases} \tag{6.2.72}$$

其中利用了 $\boldsymbol{\alpha}=\begin{pmatrix}0 & \boldsymbol{\sigma}\\ \boldsymbol{\sigma} & 0\end{pmatrix}$，$\beta=\begin{pmatrix}I & 0\\ 0 & -I\end{pmatrix}$. 注意到(6.2.72)第二式中，在非相对论近似下除静能(mc^2 项)部分外，粒子能量($i\hbar\partial_t$ 项)与势能(V 项)贡献很小，则可取近似为 $0=c\boldsymbol{\sigma}\cdot\left(\hat{\boldsymbol{p}}+\dfrac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\phi-2mc^2\chi$，即

$$\chi\cong\frac{1}{2mc}\boldsymbol{\sigma}\cdot\left(\hat{\boldsymbol{p}}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\phi. \tag{6.2.73}$$

将其代入(6.2.72)第一式并消去 χ 可得

$$i\hbar\partial_t\phi=\frac{1}{2mc}\left[\boldsymbol{\sigma}\cdot\left(\hat{\boldsymbol{p}}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\right]^2\phi+V\phi. \tag{6.2.74}$$

这就是说，在非相对论近似下，$\chi\ll\phi$，且取 χ 的 $\dfrac{1}{c}$ 级近似，则可将 ϕ 作为 Φ 的一级近似并作为粒子态函数 $\Phi^{(1)}=\phi$，则(6.2.74)式可写为

$$i\hbar\partial_t\Phi^{(1)}=\left\{\frac{1}{2mc}\left[\boldsymbol{\sigma}\cdot\left(\hat{\boldsymbol{p}}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\right]^2+V\right\}\Phi^{(1)}. \tag{6.2.75}$$

利用

$$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{A}})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{B}})=(\hat{\boldsymbol{A}}\cdot\hat{\boldsymbol{B}})+i\boldsymbol{\sigma}\cdot(\hat{\boldsymbol{A}}\times\hat{\boldsymbol{B}}),$$

其中 $\hat{A},\hat{B}$ 为与 σ 对易的两任意矢量，$[\hat{A}\cdot\sigma]=0,[\hat{B}\cdot\sigma]=0$. 注意到 $\vec{\mathscr{H}}=\nabla\times\boldsymbol{A}$，并将 $\Phi^{(1)}$ 写为 Φ，(6.2.75)式可化为

$$i\Phi\partial_t\tilde{\psi}=\left[\frac{1}{2m}\left(\hat{\boldsymbol{p}}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+\frac{e}{mc}\cdot\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathscr{H}+V\right]\Phi\equiv\hat{H}\Phi. \tag{6.2.76}$$

它恰是在电磁场和势场作用下电子的非相对论性 Schrödinger 方程即 Pauli 方程. 其中自动包含一项电子自旋(固有)磁矩 $\mu=-\mu_B\sigma\left(\mu_B=\frac{e\hbar}{2mc}\text{为电子的 Bohr 磁子}\right)$ 与磁场 $\mathscr{H}$ 的作用能量 $\hat{H}_{\mu\mathscr{H}}=-\hat{\mu}\cdot\mathscr{H}$，而不再如 Schrödinger 理论中那样，根据实验唯象地引入电子自旋磁矩和自旋本身. 这就表明电子具有自旋磁矩 μ 及其相应的自旋角动量 $\boldsymbol{S}=\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$，是由 Dirac 方程导出的一个重要结论，是一种相对论效应. 由 Dirac 理论导出的 μ_B^{th} 与实验测定的 μ_B^{exp} 数值相符；而精确测定结果为 $\mu_B^{exp}=1.00116\mu_B^{th}$，其中所出现的1/1000的差别是单电子 Dirac 理论所不能解释的，这一称之为电子反常磁矩的存在，恰是促进量子电动力学发展的一个重要实验依据. 显然，当无电磁场 $\boldsymbol{A}$ 时(6.2.76)式变为 Schrödinger 方程，即再次表明 Dirac 方程有着正确的非相对论极限方程.

现考查电磁场 $\boldsymbol{A}=0$，电子在有心场 $V(r)$ 中运动，例如电子在核的 Colomb 势 $\varphi(r)$ 中运动，其 $V(r)=-e\varphi(r)$，则 Dirac 方程为

$$i\hbar\partial_t\psi=[c\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}+\beta mc^2+V]\psi\equiv\hat{H}\psi. \tag{6.2.77}$$

采取类似于对(6.2.68)式的处理，取 $\psi=\Phi e^{-imc^2t/\hbar},\Phi=\begin{pmatrix}\phi\\ \chi\end{pmatrix}$，可得联立方程

$$\begin{cases}i\hbar\partial_t\phi=c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}\chi+V\phi,\\ i\hbar\partial_t\chi=c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}\phi-2mc^2\chi+V\chi.\end{cases} \tag{6.2.78}$$

显然，若仍仅取一级近似的(6.2.73)式 $\chi=\frac{1}{2mc}\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}\phi,\Phi^{(1)}=\phi$，则由于 $\boldsymbol{A}=0$ 将不显现相对论效应，因此必须考虑二级近似，即取 χ

中包含$\frac{1}{c^2}$级近似，这可由下述考虑给出. 将一级近似的 χ 代入(6.2.78)第二式可解得

$$\frac{i\hbar}{2mc}(\sigma\cdot\hat{p})\partial_t\phi=(\sigma\cdot\hat{p})\phi+\frac{V}{2mc}(\sigma\cdot\hat{p})\phi-2mc^2\chi,$$

$$\chi=\frac{1}{2mc}\left[\sigma\cdot\hat{p}+\frac{V}{2mc^2}(\sigma\cdot\hat{p})-\frac{i\hbar}{2mc^2}(\sigma\cdot\hat{p})\partial_t\right]\phi. \tag{6.2.79}$$

如若设电子的非相对论极限下的能量为 ε，使用代换 $\varepsilon\to i\hbar\partial_t$，则上式可改写为

$$\chi\cong\frac{1}{2mc^2}\left[1-\frac{\varepsilon-V}{2mc^2}\right](\sigma\cdot\hat{p})\phi. \tag{6.2.80}$$

将(6.2.79)或(6.2.80)式与(6.2.73)式比较可知，这里的 χ 包含$\frac{1}{c^2}$级的项. 其相应 Φ 的二级近似可写为

$$\Phi^{(2)}=\left(1+\frac{\hat{p}^2}{8m^2c^2}\right)\phi, \tag{6.2.81}$$

它可由归一化条件得出，即

$$\begin{aligned}&\int(\phi^+\phi+\chi^+\chi)\mathrm{d}^3\chi=1\\&=\int\left[\phi^+\phi+\frac{1}{4m^2c^2}\phi^+(\sigma\cdot\hat{p})^2\phi J\mathrm{d}^3x=\int\phi^+\left(1+\frac{p}{4m^2c^2}\right)\phi\right]\mathrm{d}^3x\\&=\int\left[\left(1+\frac{\hat{p}^2}{8m^2c^2}\right)\phi\right]^+\left[\left(1+\frac{\hat{p}^2}{8m^2c^2}\right)\phi\right]\mathrm{d}^3x\\&=\int\Phi^{(2)\dagger}\Phi^{(2)}\mathrm{d}^3x,\end{aligned}$$

则可得(6.2.81)式.

以(6.2.79)式代入(6.2.78)第一式可得

$$i\hbar\left(1+\frac{\hat{p}^2}{4m^2c^2}\right)\partial_t\phi=\left[\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{4m^2c^2}(\sigma\cdot\hat{p})V(\sigma\cdot\hat{p})+V\right]\phi,$$

以$\left(1-\frac{\hat{p}^2}{8m^2c^2}\right)$作用于上式，并使用(6.2.81)式可得 $\Phi^{(2)}$ 的方程，并

将 $\Phi^{(2)}$ 写为 Φ 有

$$i\hbar\partial_t\Phi=\left(1-\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{8m^2c^2}\right)\left[\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}+\frac{1}{4m^2c^2}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})V(\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})+V\right]\cdot\left(1-\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{8m^2c^2}\right)\Phi\equiv\hat{H}\Phi, \tag{6.2.82}$$

其中

$$\hat{H}=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}-\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^4}{8m^2c^2}+V-\frac{1}{8m^2c^2}(\hat{\boldsymbol{p}}^2V+V\hat{\boldsymbol{p}}^2)+\frac{1}{4m^2c^2}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})V(\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}).$$

由于

$$\hat{\boldsymbol{p}}^2V+V\hat{\boldsymbol{p}}^2=2V\hat{\boldsymbol{p}}^2-2i\hbar(\nabla V)\cdot\hat{\boldsymbol{p}}-\hbar^2\nabla^2V;$$

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})V(\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})&=-i\hbar(\boldsymbol{\sigma}\cdot\nabla V)(\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})+V\hat{\boldsymbol{p}}^2\\&=-i\hbar(\nabla V)\cdot\hat{\boldsymbol{p}}+\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot[(\nabla V)\times\hat{\boldsymbol{p}}]+V\hat{\boldsymbol{p}}^2,\end{aligned}$$

则

$$\hat{H}=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}-\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{8m^2c^2}+V+\frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla^2V+\frac{1}{2m^2c^2}\left(\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}\right)\cdot[(\nabla V)\times\hat{\boldsymbol{p}}],$$

而其中的

$$\nabla V(r)\times\hat{\boldsymbol{p}}=\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r}\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}=\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r}\hat{\boldsymbol{L}},$$

$\hat{\boldsymbol{L}}$ 为轨道角动量，于是

$$\hat{H}=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}-\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^4}{8m^3c^2}+V+\frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla^2V+\frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r}\left(\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}\right). \tag{6.2.83}$$

其中各项的含义为

① $\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}$ 为非相对论性动能算符；

② $\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^4}{8m^3c^2}$ 为动能的相对论性修正，它不难由下述考虑看出：

$$\varepsilon = E - mc^2 = (c^2p^2 + m^2c^4)^{1/2} - mc^2 \cong \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2},$$

③ V 为势能算符项；

④ $\frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla^2 V$ 为势能的相对论修正项；

⑤ $\frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\left(\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}\right) \equiv \hat{H}_{LS}$为电子的自旋轨道耦合能，它也是由 Dirac 方程从理论上导出即在理论中自动包含的，也是一种相对论效应.

因此，Dirac 方程不仅具有正确的非相对论极限，而且自动包含电子自旋及其相关的相互作用，揭示了自旋在本质上是一种相对论效应，给予 Schrödinger 理论中唯象引入的自旋相关项的理论导出.

这里需要强调的是，虽然 Schrödinger 方程是 Dirac 方程正确的非相对论极限，但是两个方程及其结果却有着质的差别，其物理过程和图像也有着质的差别. 例如，我们考虑 1974 年发现的 J/ψ 粒子，它是由粲夸克和反粲夸克所组成的束缚态$(c\bar{c})$，c 与 $\bar{c}$ 都是 Dirac 粒子，质量 $\mu_c = 1.5\text{GeV/c}^2$，曾分别应用 Dirac 方程和

的非相对论极限，但是两个方程及其结果却有着质的差别，其物理过程和图像也有着质的差别. 例如，我们考虑 1974 年发现的 J/ψ 粒子，它是由粲夸克和反粲夸克所组成的束缚态$(c\bar{c})$，c 与 $\bar{c}$ 都是 Dirac 粒子，质量 $\mu_c = 1.5\text{GeV/c}^2$，曾分别应用 Dirac 方程和 Schrödinger 方程求解$(c\bar{c})$系统的束缚态能谱问题，尝试过使用线性势、谐振子势等各种势场，所得结果表明，即使选用相同的势场，两个方程所给出的结论也有着质的差别. 应用 Schrödinger 方程来讨论这一问题，是基于 μ_c 远比其它种夸克(u，d，s 等)质量大很多，采用非相对论近似也应是合理的近似.

我们知道，至今实验上没有发现自由夸克，因此夸克是禁闭的，而由$(c\bar{c})$组成的体系则只有束缚态，而没有单个夸克的散射态. 若对$(c\bar{c})$体系应用 Schrödinger 方程，正如第 3.3 节中三维 Schrödinger 方程一般讨论所给出的，只要夸克之间的相互作用势 $V(r)$为吸引势，如正比于 $r^n(r \geqslant 1)$，由于 $V(r) \xrightarrow{r\to\infty} \infty$，该体系则只能有束缚态解而没有散射态解，夸克是被禁闭的. 但同样的势场若应用 Dirac 方程求解，其结果则完全不同. 若设$(c\bar{c})$的束缚势 $V(r)$

为

$$V(r) = gr \tag{6.2.84}$$

则可得出波函数

$$u(r) \xrightarrow{r\to\infty} e^{\frac{i}{2}gr^2}, \tag{6.2.85}$$

即为振荡解，由于波函数在无穷远处不为零而得到散射态解. 这一结果可由下述考虑得到：当取 $c=\hbar=1$ 单位，Dirac 方程的径向方程为

$$\begin{cases} \dfrac{du_1}{dr} = -\dfrac{K}{r}u_1 + (E+m-gr)u_2, \\ \dfrac{du_2}{dr} = \dfrac{K}{r}u_2 - (E-m-gr)u_1 \end{cases} \tag{6.2.86}$$

其 $r\to\infty$ 的渐近方程及其解则由

$$\frac{du_1}{dr} \xrightarrow[r\to\infty]{} -gru_2; \quad \frac{du_2}{dr} \xrightarrow[r\to\infty]{} gru_1; \tag{6.2.87}$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2u_1}{dr^2} &= -g\left[u_2 + r\frac{du_2}{dr}\right] = -g[u_2 + gr^2u_1] \\ &= \frac{1}{r}\frac{du_1}{dr} - g^2r^2u_1, \\ \frac{d^2u_1}{dr^2} &+ g^2r^2u_1 \xrightarrow[r\to\infty]{} 0. \end{aligned} \tag{6.2.88}$$

从而可得(6.2.85)式的解.

这样，我们就面临这种困难，一方面要承认 S 方程是 D 方程正确的非相对论极限；而另一方面又得到，同为线性势(6.2.84)式，S 方程给出的是束缚态解，而 D 方程给出的却是散射态解. 显然，不可能通过作相对论修正就能把束缚态变为散射态，这如同不能通过微扰将束缚态变为散射态一样. 这一困难被称为 Klein **佯谬**.

Klein 佯谬产生的原因在于，必须考虑产生粒子—反粒子对的效应来给出相应的物理过程与图像，由于反粒子的存在和激发过程，完全改变着非相对论性 S 方程所给出的图像.

为简单，考查一个电子在一维半壁势垒下的贯穿问题的 Dirac 方程解. 我们将不严格给出求解过程，而只给出其结果，其求解过程留给读者去验证.

若入射为电子，其能量为 E、动量为 $p=p_z\hat{z}_0$，即沿 z 方向，并设在 z 方向有一势场 $V(z)$，

$$V(z)=\begin{cases}V_0, & z\geqslant 0;\\ 0, & z<0,\end{cases} \tag{6.2.89}$$

如图 6.1 所示，在 $V=0$ 的 I 区与 $V=V_0$ 的 II 区，其 Dirac 方程为

$$\begin{aligned}&(c\alpha_3 p_z+\beta mc^2)\psi_{\mathrm{I}}=E\psi_{\mathrm{I}}, \quad (\mathrm{I}\ \text{区});\\ &(c\alpha_3 p_z+\beta mc^2)\psi_{\mathrm{II}}=(E-V_0)\psi_{\mathrm{II}}, \quad (\mathrm{II}\ \text{区}),\end{aligned} \tag{6.2.90}$$

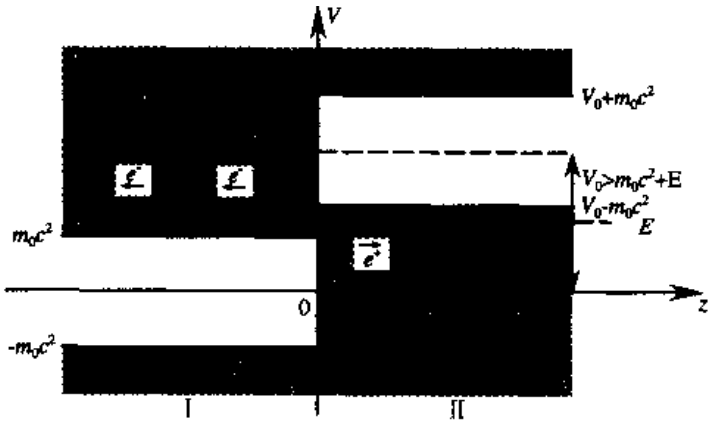


图 6.1 一维半壁势垒贯穿的 Dirac 方程解和能量

其中利用了由于电子运动与势垒皆在 z 方向，$\alpha=\alpha_3$. 而方程的解为

$$\psi_{\mathrm{I}}=a\begin{pmatrix}1\\0\\\dfrac{p_{\mathrm{I}}c}{E+mc^2}\\0\end{pmatrix}e^{\frac{i}{\hbar}p_{\mathrm{I}}z},$$

$$p_1c=(E^2-m^2c^4)^{1/2}; \tag{6.2.91}$$

$$\psi_1=b\begin{pmatrix}1\\0\\\dfrac{-p_2c}{V_0-E-mc^2}\\0\end{pmatrix}e^{\frac{i}{\hbar}p_2z},$$

$$p_2c=[(V_0-E)^2-m^2c^4]^{1/2}. \tag{6.2.92}$$

对 $V_0>E+mc^2$，p_2 为实数，在 I 区的反射波为

$$\psi_1=d\begin{pmatrix}1\\0\\\dfrac{-p_1c}{E+mc^2}\\0\end{pmatrix}e^{-\frac{i}{\hbar}p_1z}. \tag{6.2.93}$$

利用 $z=0$ 处波函数边界条件确定 a、b、c. 并用粒子流定义 $j(x)=c\psi^+(x)\alpha\psi(x)$，可求得

$$\frac{|j_1'|}{j_i}=\frac{(1+\eta)^2}{(1-\eta)^2};\quad \eta=\left[\frac{(V_0-E+mc^2)(E+mc^2)}{(V_0-E-mc^2)(E-mc^2)}\right]^{1/2}, \tag{6.2.94}$$

$$\frac{|j_1|}{j_i}=\frac{4\eta}{(1-\eta)^2}, \tag{6.2.95}$$

其中

$$j_i=a^*a\frac{2p_1c^2}{E+mc^2}\hat{z}_0,$$

$$j_1'=-d^*d\frac{2p_1c^2}{E+mc^2}\hat{z}_0, \tag{6.2.96}$$

$$j_1=-b^*b\frac{2p_2c^2}{V_0-E-mc^2}\hat{z}_0. \tag{6.2.97}$$

显然，对 $V_0>E+mc^2$，$\eta>1$，从而可有

$$|j_1'|>|j_i|, \tag{6.2.98}$$

这是非相对论量子力学中绝不出现的结果. 此外，注意到 j_1 是沿

$-\hat{z}_0$ 方向，即有电子从 Ⅱ 区发射到 Ⅰ 区，但我们已假定在 Ⅱ 区中原来没有电子. 这种表面上的矛盾现象是因为，必须考虑处于负能态的正电子或空穴，实际上在 Dirac 方程求解中已经考虑了负能态的正电子. 按照 Dirac 的空穴理论，原来的负能态被电子填满，对势场 $V_0>E+mc^2$ 时，Ⅱ 区的能谱提高了 V_0，由图可看出，此时 Ⅰ 区中的部分正能谱将与 Ⅰ 区中原部分负能谱发生重迭，从而使从左侧入射的电子可能将 Ⅱ 区中原占有负能态的电子激发出来，使其向右侧运动，因而可能出现反射电流比入射电流更大，实际上在 Ⅰ 区中的电流是正电子电流，在 Ⅰ 区中的波是正电子波. 正电子电流沿 $+\hat{z}_0$ 方向的流动，等价于电子电流沿 $-\hat{z}_0$ 方向的流动. 容易得到

$$j_1+J'_1=j_t, \tag{6.2.99}$$

即总电流仍守恒.

相似地讨论，可对不同 V_0 进行，如 V_0 由 $0\to E-mc^2$，由 $E-mc^2\to E+mc^2$，以及 $V_0\to\infty$等情况，可以得出不同 V_0 情况下反射系数 R 及透射系数 D，其结果表明，当 V_0 由 $0\to E-mc^2$ 时，R 由 $0\to 1$；当 V_0 由 $E-mc^2\to E+mc^2$ 时，R 仍为 1，特别是当 $V_0=E+mc^2\to E+mc^2$，以及 $V_0\to\infty$等情况，可以得出不同 V_0 情况下反射系数 R 及透射系数 D，其结果表明，当 V_0 由 $0\to E-mc^2$ 时，R 由 $0\to 1$；当 V_0 由 $E-mc^2\to E+mc^2$ 时，R 仍为 1，特别是当 $V_0=E+mc^2$ 时，$p_2=0$；当 $V_0\to\infty$时，$R\neq 1$，$D\neq 0$. 即当势垒为无穷高时，并非全反射，依然有一部分粒子穿透势垒，这是与 Schrödinger 方程所给出结果完全不同的现象，恰是 Klein 佯谬的表现.

因此，Klein 佯谬实质上是必须考虑粒子—反粒子对的存在与激发的相对论性图像才能得以理解，表明着 Schrödinger 方程和 Dirac 方程质的差别.

* 6.2.7 Dirac 方程的二次形式及其 Volkov 解和 Landou 解

Dirac 方程的二次形式在处理有关电子在电磁场中运动问题上被广泛使用，如电子在平面电磁波场中 Dirac 方程及其准确解—Volkov 解，在研究诸如电子与激光的相互作用时经常使用；电子在均匀恒定磁场中 Dirac 方程及其准确解—Landu 解，在研究

诸如电子处于中子星周围的超强磁场中的运动时经常使用. 现讨论 Dirac 方程的二次形式及其在两种特殊情况下的常用解.

若电磁场为 $A_\mu=(\boldsymbol{A},i\varphi)$,则电子在该场中的 Dirac 方程为

$$\left[i\gamma_\mu\left(\hat{P}_\mu+\frac{e}{c}A_\mu\right)+mc\right]\psi=0. \tag{6.2.100}$$

以$\left[i\gamma_\nu\left(\hat{P}_\nu+\frac{e}{c}A_\nu\right)-mc\right]$右乘以(6.2.84)式可得

$$\left[-\gamma_\mu\gamma_\nu\left(\hat{P}_\mu+\frac{e}{c}A_\mu\right)\left(\hat{P}_\nu+\frac{e}{c}A_\nu\right)-m^2c^2\right]\psi=0. \tag{6.2.101}$$

利用

$$\gamma_\mu\gamma_\nu=\frac{1}{2}(\gamma_\mu\gamma_\nu+\gamma_\nu\gamma_\mu)+\frac{1}{2}(\gamma_\mu\gamma_\nu-\gamma_\nu\gamma_\mu)=\delta_{\mu\nu}+i\Sigma_{\mu\nu};$$

$$\Sigma_{\mu\nu}\equiv\frac{1}{2i}(\gamma_\mu\gamma_\nu-\gamma_\nu\gamma_\mu);\quad F_{\mu\nu}\equiv\partial_\mu A_\nu-\partial_\nu A_\mu;$$

$$\left[\left(\hat{P}_\mu-\frac{e}{c}A_\mu\right),\left(\hat{P}_\nu-eA_\nu\right)\right]=-ieF_{\mu\nu},$$

$F_{\mu\nu}$为电磁场张量,则(6.2.101)式可改写为

$$\left[-\delta_{\mu\nu}\left(\hat{P}_\mu+\frac{e}{c}A_\mu\right)\left(\hat{P}_\nu+\frac{e}{c}A_\nu\right)-\frac{\hbar e}{2c}\Sigma_{\mu\nu}F_{\mu\nu}-m^2c^2\right]\psi=0. \tag{6.2.102}$$

它即为 Dirac 方程的二次形式.

若将 $F_{\mu\nu}=(i\boldsymbol{E},\mathscr{H})$及 $\Sigma_{\mu\nu}=(\boldsymbol{\alpha},\boldsymbol{\Sigma})$写出其显示式

$$F_{\mu\nu}=\begin{pmatrix}0 & \mathscr{H}_3 & -\mathscr{H}_2 & -iE_1\\ -\mathscr{H}_3 & 0 & \mathscr{H}_1 & -iE_2\\ \mathscr{H}_2 & -\mathscr{H}_1 & 0 & -iE_3\\ iE_1 & iE_2 & iE_3 & 0\end{pmatrix},$$

$$\Sigma_{\mu\nu}=\begin{pmatrix}0 & \Sigma_3 & -\Sigma_2 & \alpha_1\\ -\Sigma_3 & 0 & \Sigma_1 & \alpha_2\\ \Sigma_2 & -\Sigma_1 & 0 & \alpha_3\\ -\alpha_1 & -\alpha_2 & -\alpha_3 & 0\end{pmatrix},$$

并注意到 $P_\mu=-i\hbar\partial_\mu$，$\lambda_c=\frac{\hbar}{mc}$为电子的 Compton 波长，(6.2.102)式可写为

$$\left[\left(\partial_\mu+i\frac{e}{\hbar c}A_\mu\right)^2-\frac{e}{\hbar c}(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{H})+i\frac{e}{\hbar c}(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{E})-\frac{1}{\lambda_c^2}\right]\psi=0, \tag{6.2.103}$$

或其 Lifshitz 型形式

$$\left[\left(i\hbar\partial_t-\frac{e}{c}\varphi\right)^2-\left(i\hbar\nabla+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2-m^2c^2 - \frac{e\hbar}{c}(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{H})+i\frac{e\hbar}{c}(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{E})\right]\psi=0. \tag{6.2.104}$$

1. Volkov 解

若电磁场为平面电磁波场，取其表述为 $A_\mu=A_\mu(\xi)=A_\mu(K_\mu x_\mu)$. 由 A_μ 所满足的$\Box A_\mu=0$(D'Alember 方程)要求 $K^2=K_\mu K_\mu=0$；由 A_μ 所满足的规范条件 $\partial_\mu A_\mu=0$(Lorentz 规范)要求 $K_\mu A'_\mu=0$，其 $A'_\mu\equiv\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}A_\mu$，积分之可得 $K_\mu A'_\mu=$常量，显然 A_μ 中的常量是不重要的即恒可通过一个规范变换而使 $K_\mu A_\mu=0$；且有 $F_{\mu\nu}=K_\mu A'_\nu-K_\nu A'_\mu$.

设解 ψ 为

$$\psi(\xi)=e^{i p_\mu x_\mu/\hbar}\Phi(\xi), \tag{6.2.105}$$

代入(6.2.102)式可得

$$-2i\hbar K_\mu P_\mu\Phi'=\left(\frac{\hbar e}{c}\hat{K}\hat{A}'-\frac{2e}{c}A_\mu P_\mu-\frac{e^2}{c^2}A_\mu A_\nu\right)\Phi, \tag{6.2.106}$$

其中

$$\Phi'=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\Phi,\quad \hat{K}=K_\mu\gamma_\mu,\quad \hat{A}'=A'_\mu\gamma_\mu. \tag{6.2.107}$$

由(6.2.106)解得

$$\Phi(\xi)=\exp\left\{-\frac{e}{c}\int\left[\frac{\hbar\hat{K}\hat{A}'+2iA_\mu P_\mu+i\frac{e}{c}A_\mu A_\mu}{2\hbar K_\mu p_\mu}\mathrm{d}\xi\right]\right\}u, \tag{6.2.108}$$

其中 u 为一常数 2 分量旋量. 利用

$$\hat{K}\hat{A}\hat{K}\hat{A} = -\hat{K}\hat{K}\hat{A}\hat{A} + 2(K_\mu A_\mu)\hat{K}\hat{A} = -K^2\hat{A}^2 = 0,$$

可将

$$\exp\left(\frac{e\hat{K}\hat{A}}{2\hbar K_\mu P_\mu}\right) = 1 + \frac{e}{2\hbar(KP)}\hat{K}\hat{A}$$

及(6.2.108)式代入(6.2.105)式得到

$$\psi(Kx) = \left[1 + \frac{e}{2\hbar(KP)}\hat{K}\hat{A}\right]ue^{iS}, \qquad (6.2.109)$$

其中

$$S = -\frac{Px}{\hbar} - \int_0^{Kx}\left[\frac{e}{\hbar(KP)}(PA) - \frac{e^2}{2\hbar(KP)}A^2\right]\mathrm{d}(Kx). \qquad (6.2.110)$$

(6.2.109)式即为 Volkov 解.

2. Landu 解

若电磁场为均匀恒定磁场，取其表述为 $A_\mu = (0, \mathscr{H}x_1, 0, 0)$，$\vec{\mathscr{H}} = \mathscr{H}z_0$. 令

$$\psi = e^{i(P_2x_2 + P_3x_3 - Et)/\hbar}\Phi(x_1). \qquad (6.2.111)$$

代入(6.2.102)式可得

$$\left\{-\hbar^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x_1^2} + \left(P_2 + \frac{e}{c}\mathscr{H}x_1\right)^2 + \frac{\hbar e}{c}\mathscr{H}\Sigma_3\right\}\Phi(x_1) = \left(\frac{E^2}{c^2} - P_3^2 - m^2c^2\right)\Phi(x_1). \qquad (6.2.112)$$

取

$$\Phi(x_1) = f(x_1)u, \qquad (6.2.113)$$

u 为 Σ_3 的本征旋量，本征值为 σ：

$$\Sigma_3 u = \sigma u, \quad \sigma = \pm 1;, \qquad (6.2.114)$$

$f(x_1)$为 x_1 的数量函数，代入(6.2.96)式得

$$\left\{-\hbar^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x_1^2} + \left(P_2 + \frac{e}{c}\mathscr{H}x_1\right)^2 + \frac{\hbar e}{c}\mathscr{H}\sigma\right\}f(x_1)$$

$$= \left(\frac{E^2}{c^2} - P_3^2 - m^2c^2 \right) f(x_1). \tag{6.2.115}$$

作代换

$$\xi = x_1 + \frac{P_2 c}{e\mathscr{H}}, \tag{6.2.116}$$

(6.2.115)式变为

$$\left(-\hbar^2 \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2} + \frac{1}{4}\omega^2\xi^2 \right) f = \left(\frac{E^2}{c^2} - P_3^2 - m^2c^2 - \frac{\hbar e}{c}\mathscr{H}\sigma \right) f, \tag{6.2.117}$$

其中 $\omega = \frac{2e}{c}\mathscr{H}$. 该式恰与非相对论性量子一维谐振子能量本征方程相似，其圆频率为 ω，质量为 1/2，从而可立刻写出其本征函数与本征值为

$$\begin{cases} E^2 = P_3^2c^2 + m^2c^2 + (2n + 1 + \sigma)\hbar ce\mathscr{H}; \\ f(x_1) = \left\{ \left(\frac{e\mathscr{H}}{\hbar c} \right)^{1/2} \frac{1}{\pi^{1/2}2^n n!} \right\}^{1/2} e^{-\frac{e\mathscr{H}}{2\hbar c}\left(x_1 + \frac{P_2 c}{e\mathscr{H}} \right)} \cdot \\ \quad \cdot H_n\left[\left(\frac{e\mathscr{H}}{\hbar c} \right)^{1/2} \left(x_1 + \frac{P_2 c}{e\mathscr{H}} \right) \right] \\ \qquad n = 0, 1, 2, \cdots. \end{cases} \tag{6.2.118}$$

将所解得 $f(x_1)$ 代回(6.2.113)式和(6.2.111)式可得 ψ 的表达式，即得到电子在均匀恒定磁场中运动的 Landu 解.

6.2.8 氢原子光谱的精细结构

在有心场 $V(r)$ 中运动的粒子，如在 Colomb 场 $\varphi(r)$ 中运动的电子，$V(r) = -e\varphi(r)$，其相应的 Dirac 能量本征方程为

$$\hat{H}\psi = [c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\boldsymbol{p}} + mc^2\beta + V(r)]\psi = E\psi. \tag{6.2.119}$$

首先考查在有心场中电子运动的守恒量，确定表征本征态的力学量完备集. 由于 $V(r)$ 不显含时间，Hamilton 算符 $\hat{H}$ 即是能量算符且为守恒量，对如此的 $\hat{H}$ 不难证明下述守恒量.

1. 总角动量 $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}}$ 守恒.

$\hat{\boldsymbol{L}}$ 为轨道角动量，$[\hat{\boldsymbol{L}},\hat{H}]=c(\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})\neq 0$，即 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 不是守恒量. $\hat{\boldsymbol{S}}=\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\Sigma}$ 为自旋角动量，$[\hat{\boldsymbol{S}},\hat{H}]=-c(\boldsymbol{\alpha}\times\hat{\boldsymbol{p}})\neq 0$，即 $\hat{\boldsymbol{S}}$ 不是守恒量. $\hat{\boldsymbol{j}}=\hat{\boldsymbol{L}}+\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\Sigma}$ 为总角动量，$[\hat{\boldsymbol{L}},\hat{H}]=0$，即 $\hat{\boldsymbol{j}}$ 是守恒量. 因此可以选取 $\hat{H}$ 与 $\hat{\boldsymbol{j}}^2$、$\hat{J}_z$ 一起来表征本征态. 值得指出的是，这里 $[\boldsymbol{\Sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{L}},\hat{H}]\neq 0$，这是由于

$$\hat{\boldsymbol{j}}^2=\left(\hat{\boldsymbol{L}}+\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\Sigma}\right)^2=\hat{\boldsymbol{L}}^2+\hbar\boldsymbol{\Sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}+\frac{3}{4}\hbar^2,$$

$$(\boldsymbol{\Sigma}^2=1+1+1=3);$$

$$\hbar\boldsymbol{\Sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}=\hat{\boldsymbol{j}}^2-\hat{\boldsymbol{L}}^2-\frac{3}{4}\hbar^2;\qquad[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{H}]\neq 0,$$

这一结果是与在非相对论性有心场中粒子运动中 $\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}$ 是守恒量不同的.

2. 定义 $\hbar\hat{K}\equiv-i\beta(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}+\hbar)$，$\hat{K}$ 是守恒量.

首先 $\hbar\hat{K}$ 为线性 Hermit 算符，可表示一个力学量；其次由于 $[\hbar\hat{K},\hat{H}]=0$，$\hbar\hat{K}$ 为守恒量. $\hbar\hat{K}$ 的本征值则可由考虑

$$\hbar^2\hat{K}^2=(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{L}})^2+2\hbar\boldsymbol{\Sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}+\hbar^2$$

$$=(\hat{\boldsymbol{L}}^2-\hbar\boldsymbol{\Sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{L}})+2\hbar\boldsymbol{\Sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}+\hbar^2=\hat{\boldsymbol{j}}^2+\frac{\hbar^2}{4},$$

得到

$$\begin{cases}\hbar^2K_z=\left[j(j+1)+\dfrac{1}{4}\right]\hbar^2,\quad j=1/2,3/2,5/2,\cdots;\\ K^2=\left(j+\dfrac{1}{2}\right)^2,\quad |K|=j+\dfrac{1}{2},K=\pm 1,\pm 2,\pm 3,\cdots.\end{cases}\tag{6.2.120}$$

因此力学量的完备集可选取为 $(\hat{H},\hat{\boldsymbol{j}},\hat{J}_z,\hat{K})$.

3. 宇程 $\hat{\pi}$ 也是守恒量

由 $\hat{\pi}\psi(\boldsymbol{r})\equiv\gamma_4\psi(-\boldsymbol{r})=\beta\psi(-\boldsymbol{r})$，则有

$$\hat{\pi}\hat{H}\psi(\boldsymbol{r})=\beta[-c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}+\beta mc^2+V(r)]\psi(-\boldsymbol{r})$$

$$=[c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}+\beta mc^2+V(r)]\beta\psi(-\boldsymbol{r})=\hat{H}\hat{\pi}\psi(-\boldsymbol{r}),$$

因此有

$$[\hat{\pi},\hat{H}]=0,$$

即 $\hat{\pi}$ 是守恒量，可与 $\hat{H}$、$\hat{\boldsymbol{J}}^2$、$\hat{J}_z$、$\hat{K}$ 同时确定.

处理有心场问题时选取球坐标系，这时写出(6.2.119)式为

$$\left[c\alpha_r\hat{p}_r-\frac{i\hbar c}{r}\alpha_r\beta\hat{K}+\beta mc^2+V(r)\right]\psi=E\psi. \tag{6.2.121}$$

其中 $\hat{p}_r$ 为径向动量，定义为

$$\hat{p}_r\equiv\frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\boldsymbol{r}_0+\boldsymbol{r}_0\cdot\hat{\boldsymbol{p}})=-i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\right),\quad \boldsymbol{r}_0=\frac{\boldsymbol{r}}{r}, \tag{6.2.122}$$

等式中利用了关系 $\nabla\cdot\frac{\boldsymbol{r}}{r}=\frac{2}{r}$. 定义 α 的径向分量

$$\alpha_r\equiv\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{r}_0=\frac{1}{r}(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{r}), \tag{6.2.123}$$

因此有

$$\begin{aligned}
&\alpha_r\hat{p}_r-i\hbar\frac{1}{r}\alpha_r\beta\hat{K}\\
&=\frac{1}{r^2}(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}-i\hbar)+i\frac{1}{r^2}(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}+\hbar)\\
&=\frac{1}{r^2}(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{r})[\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}+i\boldsymbol{\Sigma}\cdot(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p})]\\
&=\frac{1}{r^2}(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})=\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{p}},
\end{aligned}$$

其中利用了关系式

$$(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{A})(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{B})=\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B}+i\boldsymbol{\Sigma}\cdot(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}).$$

因而在球坐标系下 $\hat{H}$ 确为

$$\hat{H}=c(\alpha_r\hat{p}_r-i\hbar\frac{1}{r}\alpha_r\beta\hat{K})+\beta mc^2+V(r). \tag{6.2.124}$$

容易证明 $\hat{p}_r^{+}=p_r$，$[r,\hat{p}_r]=i\hbar$.

采用分离变量法求解方程(6.2.121)式. 注意到本征旋量

$\psi=\psi_{E,l,m_j,k}(r,\theta,\varphi,S_z)$，即应是$(H,\hat{\boldsymbol{j}}^2,\hat{J}_z,\hat{K})$的共同本征态，现先确定$\psi$对$(\theta,\varphi,S_z)$的依赖关系而暂不考虑$(r)$部分. 实际上我们已知$(\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{\boldsymbol{j}}^2,\hat{J}_z)$的共同本征态的完备集$\{Y_{ljm}(\theta,\varphi,S_z)\}$，而现在对$(\hat{\boldsymbol{j}}^2,\hat{J}_z)$确定的态一般总可写为

$$\psi = R(r)Y(\theta,\varphi,S_z) = \begin{pmatrix} R_a(r) & Y_{ljm} \\ R_b(r) & Y_{l'jm} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{pmatrix}, \tag{6.2.125}$$

注意到，由于$\hat{\boldsymbol{L}}$不与$\hat{H}$对易，l与l'不相等，并可证明l,l'总是$j\pm1/2$之一. 这可利用ψ也是$\hat{K}$的本征旋量得出，

$$\hat{K}\psi = K\psi = \pm\left(j+\frac{1}{2}\right)\psi,$$

$$\begin{cases} K = +\left(j+\dfrac{1}{2}\right), l = j-\dfrac{1}{2}, l' = j+\dfrac{1}{2} = l+1; \\ K = -\left(j+\dfrac{1}{2}\right), l = j+\dfrac{1}{2}, l' = j-\dfrac{1}{2} = l-1. \end{cases} \tag{6.2.126}$$

这样我们就将(θ,φ,S_z)部分完全决定，解$\hat{H}$本征值问题就只剩考虑其径向部分. 代(6.2.125)式到(6.2.121)式可得径向旋量满足的方程为

$$\begin{cases} i\hbar c\left(\dfrac{\partial}{\partial r}+\dfrac{1-K}{r}\right)R_b(r) = [E-mc^2-V(r)]R_b(r), \\ i\hbar c\left(\dfrac{\partial}{\partial r}+\dfrac{1+K}{r}\right)R_a(r) = [E+mc^2-V(r)]R_b(r). \end{cases} \tag{6.2.127}$$

取代换

$$R_a(r) = \frac{u_1(r)}{r}, \quad R_b(r) = \frac{u_2(r)}{r}, \tag{6.2.128}$$

上式变为

$$\begin{cases}\hbar c\left(\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}+\dfrac{K}{r}\right)u_1(r)-[mc^2+E-V(r)]u_2(r)=0,\\ \hbar c\left(\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}-\dfrac{K}{r}\right)u_2(r)-[mc^2-E+V(r)]u_1(r)=0.\end{cases}\tag{6.2.129}$$

代入氢原子中电子势能 $V(r)=-\dfrac{e^2}{r}$；引入参量

$$\varepsilon_1=\frac{mc^2+E}{\hbar c};\qquad \varepsilon_2=\frac{mc^2-E}{\hbar c};$$

$$\varepsilon=(\varepsilon_1\varepsilon_2)^{1/2}=\frac{(m^2c^4-E^2)^{1/2}}{\hbar c};\quad \alpha=\frac{e^2}{\hbar c},\tag{6.2.130}$$

α 为精细结构常数；并作变量变换 $\xi=\varepsilon r$，则(6.2.129)式变为

$$\begin{cases}\left(\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}+\dfrac{K}{\xi}\right)u_1-\left(\dfrac{\varepsilon_1}{\varepsilon}+\dfrac{\alpha}{\xi}\right)u_2=0,\\ \left(\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}-\dfrac{K}{\xi}\right)u_2-\left(\dfrac{\varepsilon_1}{\varepsilon}-\dfrac{\alpha}{\xi}\right)u_1=0.\end{cases}\tag{6.2.131}$$

当 $\xi\to\infty$ 处，该组方程的渐近方程为

$$\frac{\mathrm{d}u_1}{\mathrm{d}\xi}-\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}u_2=0;\qquad \frac{\mathrm{d}u_2}{\mathrm{d}\xi}-\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon}u_1=0,$$

将其对 ξ 微分一次可得

$$\frac{\mathrm{d}^2u_1}{\mathrm{d}\xi^2}-u_1=0;\qquad \frac{\mathrm{d}^2u_2}{\mathrm{d}\xi^2}-u_2=0,$$

从而可得其解为

$$u_1=A_1e^{\xi}+B_1e^{-\xi};\qquad u_2=A_2e^{\xi}+B_2e^{-\xi}.$$

为使 u_1,u_2 在 $\xi\to\infty$ 处有界，必须 $A_1=0,A_2=0$，即 u_1,u_2 在无穷远处的渐近形式皆为 $\sim e^{-\xi}$. 可取

$$u_1(\xi)=f_1(\xi)e^{-\xi};\quad u_2(\xi)=f_2(\xi)e^{-\xi},\tag{6.2.132}$$

代入(6.2.131)式得到

$$\begin{cases}\left(\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}+\dfrac{K}{\xi}-1\right)f_1-\left(\dfrac{\varepsilon_1}{\varepsilon}+\dfrac{\alpha}{\xi}\right)f_2=0,\\ \left(\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}-\dfrac{K}{\xi}-1\right)f_2-\left(\dfrac{\varepsilon_2}{\varepsilon}-\dfrac{\alpha}{\xi}\right)f_1=0.\end{cases}\tag{6.2.133}$$

取其级数解为

$$f_1(\xi)=\xi^S\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu\xi^\nu;\quad f_2(\xi)=\xi^S\sum_{\nu=0}^{\infty}b_\nu\xi^\nu,\qquad(6.2.134)$$

代入上式并比较 $\xi^{S+\nu-1}$ 次的系数，对 $\nu=0$ 项给出

$$(S+K)a_0-\alpha b_0=0,\qquad \alpha a_0+(S-K)b_0=0;\qquad(6.2.135)$$

对 $\nu\neq0$ 项给出

$$\begin{cases}(S+K+\nu)a_\nu-a_{\nu-1}-\alpha b_\nu\dfrac{\varepsilon_1}{\varepsilon}b_{\nu-1}=0,\\ \alpha a_\nu-\dfrac{\varepsilon_2}{\varepsilon}a_{\nu-1}+(S-K+\nu)b_\nu-b_{\nu-1}=0.\end{cases}\qquad(6.2.135)$$

由(6.2.135)式有关 a_0、b_0 的方程组，要求得非零解，必须其系数行列式为零，即有 $S^2-K^2+\alpha^2=0$，解得 $S=\pm(K^2-\alpha^2)^{1/2}$，为使其所得 f_1，f_2 在 $\xi=0$ 有界，应只取 $S=(K^2-\alpha^2)^{1/2}$. 将所得 S 代入(6.2.135)式则可定出 $\dfrac{a_0}{b_0}$，即给定 a_0(或 b_0)则可求得 b_0(或 a_0). 将求得的 a_0、b_0 再代入(6.2.136)式即可求得 a_1、b_1. 一般经递次代入可求得级数(6.2.134)式的全部系数而求出该级数. 现考查该级数的收敛性及其在 $\xi\to\infty$ 处的渐近行为，为此考虑该级数的高次项，即 $\nu\to\infty$ 时系数 a_ν 及 b_ν 的渐近行为.

以 $\dfrac{\varepsilon_2}{\varepsilon}$ 乘以(6.2.136)第一式并减去(6.2.136)第二式得

$$\left[\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon}(S+K+\nu)-\alpha\right]a_\nu=\left[(S-K+\nu)+\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon}\alpha\right]b_\nu,$$

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon}a_\nu=b_\nu,(\nu\to\infty);\frac{a_\nu}{a_{\nu-1}}\to\frac{2}{\nu},\frac{b_\nu}{b_{\nu-1}}\to\frac{2}{\nu},(\nu\to\infty).\qquad(6.2.137)$$

这表明该级数与 $e^{2\xi}$ 幂级数相邻项系数比的渐近行为相似，即 f_1 与 f_2 的收敛半径都是无穷大且在 $\xi\to\infty$ 时使波函数无界，按 $e^{2\xi}$ 性质而趋向无穷. 为使波函数有界，级数必须中断，设其最高次数的

多项式级次为 n_r 次，则 $a_{n_r+1}=b_{n_r+1}=0$，而 a_{n_r} 和 b_{n_r} 不同时为零. 若在(6.2.120)式第二式中令 $\nu=n_r+1$，而取(6.2.137)式中 $\nu=n_r$，可得

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon}a_{n_r}+b_{n_r}=0,$$

$$\left[\frac{\epsilon_2}{\epsilon}(S+K+n_r)-\alpha\right]a_{n_r}-\left[(S-K+n_r)+\frac{\epsilon_2}{\epsilon}\alpha\right]b_{n_r}=0,$$

此式作为有关 a_ν、b_ν 的方程组要有 a_{n_r}、b_{n_r} 的非零解，则必须其系数行列式为零，即有

$$\left(1-\frac{\epsilon_2^2}{\epsilon}\right)\alpha-2\frac{\epsilon_2}{\epsilon}(S+n_r)=0,$$

或

$$E=mc^2\left[1+\frac{\alpha^2}{(n_r+s)^2}\right]^{-1/2},$$

即

$$E=mc^2\left[1+\frac{\alpha^2}{[n_r+(K^2-\alpha^2)^{1/2}]^2}\right]^{-1/2}\equiv E_{n_r,K},$$

$$n_r=0,1,2,\cdots\qquad K=\pm1,\pm2,\cdots. \tag{6.2.138}$$

这就是氢原子中的电子按 Dirac 方程运动时，其可能取的能量本征值.

若将 E 按 α^2 的幂次展开为

$$\begin{aligned}E_{n_r,K}&=mc^2\left[1+\frac{\alpha^2}{(|K|+n_r)^2}+\frac{\alpha^4}{|K|(|K|+n_r)^3}+\cdots\right]^{-1/2}\\&=mc^2\left[1-\frac{\alpha^2}{2(|K|+n_r)^2}-\frac{\alpha^4}{2(|K|+n_r)^4}\right.\\&\quad\left.\cdot\left(\frac{|K|+n_r}{|K|}-\frac{3}{4}\right)+\cdots\right],\end{aligned}$$

引入主量子数 n，$n\equiv n_r+|K|=1,2,3,\cdots$. 则该式可写为

$$E_{n,K}=mc^2\left[1-\frac{\alpha^2}{2n^2}-\frac{\alpha^4}{2n^4}\left(\frac{n}{|K|}-\frac{3}{4}\right)+\cdots\right]\equiv E_{n,j}$$

(6.2.139)

结果表明，$E_{n,K}$中除静止能量mc^2外，α^2项就是定态Schrödinger方程所得到的本征能量，它仅与主量子数n有关；随后的α^4等各项是由相对论效应所引起的能量修正项，它与$|K|$(即与j)有关，但与K的符号无关(即与l无关)．从而有$E=E_{n,j}$，能级对j解除简并表征着Dirac方程自动包含自旋轨道耦合效应．对相同(n,j)不同l的能级简并依然保留着，这是Colomb势场球对称特性的表现；而对同一l，j又可取$l\pm\frac{1}{2}$，此时由于j的不同而能量不同，这就形成能级的劈裂而导致氢原子光谱的精细结构．

现将Schrödinger理论与Dirac理论所得到的能级、光谱项及其与量子数对应列表如下：

Schrödinger 理论				Dirac 理论					
n	l	光谱项	能级	n	j	l	K	光谱项	能级
1	0	$1S$	E_1	1	1/2	0	1	$1S_{1/2}$	$E_{1,1/2}$
2	0	$2S$	E_2	2	1/2	0	1	$2S_{1/2}$	$E_{2,1/2}$
	1	$2P$			1/2	1	−1	$2P_{1/2}$	
					3/2	1	2	$2P_{3/2}$	$E_{2,3/2}$
3	0	$3S$	E_3	3	1/2	0	1	$3S_{1/2}$	$E_{3,1/2}$
	1	$3P$			1/2	1	−1	$3P_{1/2}$	
	2	$3D$			3/2	1	−1	$3P_{3/2}$	$E_{3,3/2}$
					3/2	2	2	$3D_{3/2}$	
					5/2	2	3	$3D_{5/2}$	$E_{3,5/2}$

不难看出，使原由$E_2\to E_1$跃迁的谱线将变为两条谱线$E_{2,1/2}\to E_{1,1/2}$与$E_{2,3/2}\to E_{1,1/2}$等等，形成氢原子光谱的精细结构．Dirac理论的结果表明：$2S_{1/2}$与$2P_{1/2}$，$3P_{1/2}$与$3S_{1/2}$，$3P_{3/2}$与$3D_{3/2}$，等应具有由(n,j)相同所决定的同一能量，但1945年Lamb，Rutherford等人发现它们并不具有同一能量，并称这一现象为Lamb移动，应

用微波技术现今已精确测定出 Lamb 移动，如 $\Delta E(2S_{1/2}-2P_{1/2})\sim 1057\text{MHz}$，$\Delta E(3S_{1/2}-3P_{1/2})\sim 314\text{MHz}$，等. Lamb 移动与电子的反常磁矩一样，都是单电子 Dirac 理论所不能解释的，Lamb 移动也成为促进量子电动力学发展的一个重要实验依据.

* 6.2.9 口袋模型

在 6.2.6 中曾指出，即使禁闭势为 $V(r)=gr^n$，$(n\geqslant 1)$，Dirac 方程也不能给出只有束缚态而无散射态的夸克禁闭解. 为了解决实验上至今确定的夸克禁闭问题，MIT 的 Chodos 等人于 1974 年提出了一个口袋模型，用来处理强子的夸克组成与夸克禁闭问题，并且在对三夸克(非奇异)组成的强子低位态、核子的第一激发态、核子的电磁半径、中子的磁矩等方面得到与实验符合较好的结果. 该模型被称为 MIT 口袋模型，是相继发展的多种口袋模型中的一种.

口袋模型假定，强子中的夸克是质量可近似视为零、自旋为 1/2、带有电荷和色荷(一种强作用对称性)的 Dirac 粒子，夸克间无相互作用，是自由的，它们被禁闭在一个半径为 R 的口袋之内，沿半径方向即口袋表面的法线方向的夸克流为零. 自由夸克不能流出袋外，这时不再具有时空平移不变性，其 4 维能量—动量张量不再守恒，一般应外加一真空能密度 B，使得

$$T^{\mu\nu}=\begin{cases}T_q^{\mu\nu}-g^{\mu\nu}B, & (r\leqslant R);\\ 0, & (r>R),\end{cases}\tag{6.2.140}$$

其中 $T_q^{\mu\nu}$ 为夸克场能量动量张量，这时口袋的总能量 E 为

$$E(R)=\varepsilon_\alpha(R)+\frac{4}{3}\pi R^3B,\tag{6.2.141}$$

其中 $\varepsilon_\alpha(R)$ 为夸克束缚态能级，α 为确定能级的各量子数. 现在就来求得 $\varepsilon_\alpha(R)$.

夸克所满足的 Dirac 方程为

$$i\gamma^\mu\partial_\mu\psi_\alpha=0, \quad (r<R),\tag{6.2.142}$$

其边界条件为表面法向的夸克流为零

$$in_\mu j_a^\mu = 0, \quad (r = R) \tag{6.2.143}$$

其中 $n_\mu=(0,\boldsymbol{n})=(0,-\hat{r}_0)$ 为 4 维法矢量的单位矢量. 该边界条件的另一等效形式为

$$\begin{cases} i\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{n}\psi_a = \psi_a, \quad (r = R); & (6.2.144) \\ -\sum\limits_a \dfrac{\partial}{\partial r}\bar{\psi}_a\psi_a = 2B, \quad (r = R). & (6.2.145) \end{cases}$$

这样就可在球坐标系下求解无质量自由夸克的 Dirac 方程，其边界条件为(6.2.143)或(6.2.144)式. 现给出该方程的解为(后面由其它方法予以证明)：

$$\psi_a(x,t) = \sum_{n,k,j,m_j} N(\omega_{nkj})a_a(nkjm)\psi_{nkjm_j}(x,t). \tag{6.2.146}$$

其中 n 为主量子数；j 和 m_j 为总角动量及其 z 分量；K 为 Dirac 量子数，$K=\pm(j+1/2)$，用来区分每一 j 值下相反宇称的两个态. 而对 $j=1/2, K=-1$ 有

$$\psi_{1,-1,1/2,m_j}(x,t) = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}}\begin{pmatrix} ij_0\left(\omega_{n,-1}\dfrac{r}{R}\right)U_{m_j} \\ -j_1\left(\omega_{n,-1}\dfrac{r}{R}\right)\boldsymbol{\sigma}\cdot\dfrac{\boldsymbol{r}}{r}U_{m_j} \end{pmatrix} e^{-i\left(\frac{\omega_{n,-1}t}{R}\right)}, \tag{6.2.147}$$

对 $K=1$

$$\psi_{1,1,1/2,m_j}(x,t) = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}}\begin{pmatrix} ij_1\left(\omega_{n,1}\dfrac{r}{R}\right)\boldsymbol{\sigma}\cdot\dfrac{\boldsymbol{r}}{r}U_{m_j} \\ j_0\left(\omega_{n,-1}\dfrac{r}{R}\right)U_{m_j} \end{pmatrix} e^{-i\left(\frac{\omega_{n,1}t}{R}\right)}, \tag{6.2.148}$$

其中 U_m 为 Pauli 旋量，j_0 和 j_1 分别为零阶和一阶 Bessel 函数，归一化常量 $N(\omega_{nk})$ 为

$$N(\omega_{nk}) = \left\{\frac{\omega_{nk}^3}{2R^3(\omega_{nk}+K)\sin^2\omega_{nK}}\right\}^{1/2}. \tag{6.2.149}$$

由边界条件(6.2.144)式可有

$$j_0(\omega_{nk}) = -Kj_1(\omega_{nk}), \quad \mathrm{tg}\omega_{nk} = \frac{\omega_{nk}}{\omega_{nk}+K}, \tag{6.2.150}$$

则有对 $K=-1$ 时，$\omega_{1,-1}=2.04$，$\omega_{2,-1}=5.40$；对 $K=+1$ 时，$\omega_{11}=3.81$，$\omega_{21}=7.00$ 等等. 考虑一质子，它是由三个夸克组成，若质子质量为 $M_p=939\mathrm{MeV}$(取 $\hbar=c=1$ 单位)，而三个夸克皆处于 $\omega_{1,1}=2.04$ 态，则有

$$M_p = \frac{3\omega_{1,1}}{R}, \qquad \varepsilon_a(R) = \frac{3\omega_{1,-1}}{R} \tag{6.2.151}$$

可估算出口袋半径 $R=1.3fm$，而质子口袋的总能量则为

$$E(R) = \frac{3\omega_{1,-1}}{R} + \frac{4}{3}\pi R^3 B. \tag{6.2.152}$$

现在我们以另一角度，即通过引入一个标量禁闭势的方法来求得夸克的 Dirac 方程的解，其结果完全相同. 在 6.2.6 中已知，若仅有一势 $V(r)=gr^n$，$(n\geqslant 1)$，Dirac 方程将得到散射解，其 Dirac 径向方程为(6.2.86)式. 现再引入一标量禁闭势 $\omega(r)\propto g'r$，使(6.2.86)式中 $m\to m+\omega(r)$，这时 $m=m(r)$，粒子的质量为 r 的函数，且随 r 的增大而增加. 可以证明，只要 $r\to\infty$ 时 $m(r)$ 的发散行为比 $V(r)$ 要快，则(6.2.86)式只能有束缚态解. 显然，这时方程为

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}u_1}{\mathrm{d}r} = -\dfrac{k}{r}u_1 + (E+m-g'r-gr)u_2; \\ \dfrac{\mathrm{d}u_2}{\mathrm{d}r} = -\dfrac{k}{r}u_2 + (E-m-g'r-gr)u_1. \end{cases} \tag{6.2.153}$$

而 $r\to\infty$ 的渐近方程为

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}u_1}{\mathrm{d}r} = (g'-g)ru_2; \\ \dfrac{\mathrm{d}u_2}{\mathrm{d}r} = (g'+g)ru_1, \end{cases} \tag{6.2.154}$$

或

$$\frac{\mathrm{d}^2u_1}{\mathrm{d}r^2}-(g'^2-g^2)r^2u_1=0. \tag{6.2.155}$$

显然，只要 $g'>g$，(6.2.155)式给出的解 u_1 是指数衰减解，体系只有束缚态而无散射态，夸克被禁闭. $\omega(r)$称为标量势或类标量势.

为简单，设标量势 $\omega(r)$为阶梯函数

$$\omega(r)=\begin{cases}-m, & r\leqslant R;\\ 0, & r>R,\end{cases} \tag{6.2.156}$$

并取 $\hbar=c=1$ 单位，则 Dirac 方程为

$$\{\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}+\beta[m+\omega(r)]\}\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}), \tag{6.2.157}$$

为分离为径向和角向方程，设

$$\psi=\begin{pmatrix}\psi_A\\ \psi_B\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}g(r) & y^{m_j}_{jA}\\ if(r) & y^{m_j}_{jB}\end{pmatrix}. \tag{6.2.158}$$

其中 $y^{m_j}_{j}$为归一化的与 r 无关的自旋和角度的函数. 代(6.2.158)式到(6.2.157)方程，则有

$$\begin{cases}-\left(\dfrac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r}+\dfrac{f}{r}\right)+\dfrac{Kf}{r}=[E-\omega(r)-m]g;\\ \left(\dfrac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}r}+\dfrac{g}{r}\right)+\dfrac{Kg}{r}=[E+\omega(r)+m]f.\end{cases} \tag{6.2.159}$$

令 $U=m+\omega$，对基态 $K=-1$，由(6.2.159)式第二方程可给出

$$f=\frac{1}{E+U}\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}r}. \tag{6.2.160}$$

若取 $u_1=\dfrac{g}{r}$，并将(6.2.160)式代入(6.2.159)式的第一方程可得

$$\frac{\mathrm{d}^2u_1}{\mathrm{d}r^2}+(E^2-U^2)u_1=0. \tag{6.2.161}$$

在 $r\leqslant R$ 的标量势阱内，由于 $U=\omega+m=0$，则有

$$\frac{\mathrm{d}^2u_1}{\mathrm{d}r^2}+E^2u_1=0, \tag{6.2.162}$$

它在 $r=0$ 处使 g 不发散的解为

$$u_1 = A\sin(Er); \tag{6.2.163}$$

在 $r>R$ 的标量势阱外，由于 $\omega=0, U=m$，则有

$$\frac{\mathrm{d}^2u_1}{\mathrm{d}r^2} - (m^2 - E^2)u_1 = 0, \tag{6.2.164}$$

其解为

$$u_1(r) = A\sin(ER)e^{-(m^2-E^2)^{1/2}(r-R)}. \tag{6.2.165}$$

这里已考虑了 $r=R$ 处波函数连续. 再利用一阶微商连续可得

$$\cos(ER) + \frac{\left[1-\left(\frac{E}{m}\right)^2\right]^{1/2}}{1+\frac{E}{m}}\sin(ER)$$

$$= \frac{1}{ER}\sin(ER)\left(1+\frac{E}{E+m}\right), \tag{6.2.166}$$

当 $m\to\infty$ 的极限下，上式成为

$$\frac{\sin(ER)}{ER} = \left[\frac{\sin(ER)}{ER} - \cos(ER)\right]/ER. \tag{6.2.167}$$

即是

$$j_0(ER) = j_1(ER). \tag{6.2.168}$$

j_0, j_1 为零阶和一阶 Bessel 函数. 不难看出，$m\to\infty$ 表示标量势场为一无穷大阶梯势，这恰是束缚夸克的条件.

而能谱 E 则可写

$$E_{nk} = \frac{\omega_{nk}}{R}, \tag{6.2.169}$$

而相应解为

$$\psi^m_{nj-1} = \frac{N_{n,-1}}{(4\pi)^{1/2}}\begin{pmatrix} j_0\left(\frac{\omega r}{R}\right)y^m_{j_1} \\ -ij_1\left(\frac{\omega r}{R}\right)y^m_{1'} \end{pmatrix}$$

$$= \frac{N_{n,-1}}{(4\pi)^{1/2}}\begin{pmatrix} j_0\left(\frac{\omega r}{R}\right) \\ i\frac{\sigma\cdot r}{r}j_1\left(\frac{\omega r}{R}\right) \end{pmatrix}\chi^m_{1/2}. \tag{6.2.170}$$

其中利用了关系式

$$\frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}}{r}y^{m}_{K'}=-y^{m}_{K}, \tag{6.2.171}$$

而 $\chi^{m}_{1/2}$为 Pauli 旋量. 由归一化条件可得

$$N_{n,-1}=\left(\frac{\omega^{3}_{n,-1}}{2R^{3}(\omega_{n,-1}-1)\sin^{2}(\omega_{n,-1})}\right)^{1/2}. \tag{6.2.172}$$

夸克密度则为

$$J^{0}\equiv\rho=\psi r^{0}\psi\sim\left[j^{2}_{0}\left(\frac{\omega r}{R}\right)+j^{2}_{1}\left(\frac{\omega r}{R}\right)\right]\theta(R-r), \tag{6.2.173}$$

其中 $\theta(x)=\begin{cases}1, x\geqslant 0;\\ 0, x<0.\end{cases}$为阶梯函数. 显然，在 $r=R$ 处的口袋表面上，夸克密度并不为零，但夸克流的法向分量为零，这可由

$$in_{\mu}J^{\mu}=\bar{\psi}\psi=\left(j_{0}(\omega), i\frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}}{r}j_{1}(\omega)\right)\cdot\begin{pmatrix}j_{0}(\omega)\\ i\dfrac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}}{r}j_{1}(m)\end{pmatrix}=j^{2}_{0}(\omega)-j^{2}_{1}(\omega)=0. \tag{6.2.174}$$

得出. 这就得到了 Dirac 方程的 MIT 口袋模型的解，是与(6.2.147)、(6.2.148)、(6.2.149)等式相同的结果，进一步相似的讨论可得出(6.2.151)及(6.2.152)式的结论.

作为例子我们计算在口袋模型下质子和中子的磁矩和电荷半径. 磁矩 μ 定义为

$$\mu=\int_{bag}\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\frac{1}{2}\boldsymbol{r}\times\psi^{+}\alpha Q\psi,\quad Q=\begin{pmatrix}\frac{2}{3} & 0\\ 0 & -\frac{1}{3}\end{pmatrix}, \tag{6.2.175}$$

Q 为夸克空间矩阵. 计算给出

$$\mu=\frac{R}{12}\sum_{a,n,k,m_{j}}f(\omega_{nk})U^{+}_{m}\sigma U_{m}$$

$$\cdot\left[b_\alpha^\dagger(nkm_j)Q_\alpha b_\alpha(nkm_j)+d_\alpha^+(nkm_j)Q_\alpha d_\alpha(nkm_j)\right],$$

其中

$$f(\omega_{nk})=\frac{4\omega_{nk}+3K}{\omega_{nk}(\omega_{nk}+K)};$$

$$b_\alpha(n,k,m_j)=a_\alpha(n,k,1/2,m_j); \qquad (n>0)$$

$$d_\alpha^+(-n,-k,m_j)=a_\alpha(n,k,1/2,m_j); \qquad (n<0)$$

$$\{b_\alpha(n,k,m_j),b_\alpha^+(n,k,m_j)\}=\{d_\alpha(n,k,m_j),d_\alpha^+(n,k,m_j)\}=1;$$

而 Q_α 为矩阵 Q 的对角元. 对质子态可得

$$\mu_P=\frac{R}{12}\frac{4\omega_{1,-1}-3}{\omega_{1,-1}(\omega_{1,-1}-1)},$$

由 $R=\left(\frac{3\omega_{1,-1}}{4\pi B}\right)^{1/4}$，取 $B=120\text{MeV}$，$\omega_{1,-1}=2.04$，则 $\mu_p=1.4\text{GeV}^{-1}$. 而质子的回转磁比率 $g_p\equiv 2m_p\mu_p=2.6$. 类似地可计算中子的磁矩和回转磁比率. $g_n=-\frac{2}{3}g_p$.

因此，MIT 口袋模型给出，在强子中夸克被约束在一个口袋之中，夸克满足自由粒子 Dirac 方程，具有约束的边界条件为，在口袋表面所有矢量流为零；没有能量或动量能穿出表面. 但是引入了一个附加的普适常量 B，它是口袋内单位体积的正势能(真空能量). 而强子的衰变则只能从一个口袋到两个或更多的口袋，这由色量子数所限定，而不可能解体为单个夸克，受到边界条件的“切断”，这样就有了一个满足 Dirac 方程的夸克禁闭的模型.

70 年代以来，口袋模型又有许多发展，出现了诸如 SLAC 口袋模型、Friedberg-Lee 孤子模型、手征口袋模型、介子云口袋模型、Skyrmion 模型，以及 80 年代后期的夸克—介子耦合模型(QMC 模型)等等.

第六章 习 题

6.1 试证当 $v\ll c$ 时，由 Dirac 方程所得出的电流密度过渡为非相对论

的电流密度.

6.2 由 Hermite 算符 α_x、α_y、α_z、β 所满足的反对易关系以及 $\alpha_x^2=\alpha_y^2=\alpha_z^2=1$，试证在 β 的对角表象中，算符形式为

$$\alpha=\begin{pmatrix}0 & \sigma\\ \sigma & 0\end{pmatrix},\beta=\begin{pmatrix}I & 0\\ 0 & -I\end{pmatrix},$$

其中 σ 为 Pauli 矩阵，I 为 2×2 的单位矩阵.

6.3 试就粒子动量 p 的方向不平行于 z 轴方向的一般情况下，求自由粒子的 Dirac 方程的解.

6.4 考虑一维 Dirac 方程 $i\hbar\partial_t\psi=H\psi$，

$$H=c\alpha(-i\hbar\partial_x)+\beta\mu c^2+V(x),\quad \alpha=\begin{pmatrix}0 & \sigma_3\\ \sigma_3 & 0\end{pmatrix},\quad \beta=\begin{pmatrix}I & 0\\ 0 & -I\end{pmatrix},$$

试证：(1)σ 与 H 对易；(2)此一维 Dirac 方程可改写为两个耦合的一阶微分方程组.

6.5 试证 γ 矩阵满足下列关系：

(1) $[\gamma_5,\sigma^{\mu\nu}]=0$.

(2) $\gamma_5\gamma^\alpha\gamma=\Sigma,\Sigma\equiv\frac{1}{2}\epsilon_{\lambda\mu}\sigma^{\lambda\mu}$.

(3) $T_r(\gamma^\mu\gamma^\nu)=4g^{\mu\nu}$.

(4) $T_r(\gamma^\mu\gamma^\nu\gamma^\rho)=0$.

(4) $T_r(\gamma^\mu\gamma^\nu\gamma^\rho\gamma^\sigma)=4(g^{\mu\nu}g^{\rho\sigma}-g^{\mu\rho}g^{\nu\sigma}+g^{\mu\sigma}g^{\nu\rho})$.

6.6 考虑满足 Klein-Gordon 方程的自由实标量场 $\phi(x_\mu)$，$x_\mu=(x,y,z,ict)$，试给出系统的 Lagrunge 密度，证明 ϕ 为满足 K-G 方程的解；给出系统的 Hamilton 密度，证明 Hamilton 方程组与 K-G 方程的一致性.

6.7 试求在一维方势阱

$$V(x)=\begin{cases}-V_0, & -\frac{a}{2}\leqslant x\leqslant\frac{a}{2}\\ 0, & \text{其它},\end{cases}$$

下 Dirac 方程的解.

6.8 试求在球形方势阱

$$V(r)=\begin{cases}-V_0, & r\leqslant R_0\\ 0, & r>R_0\end{cases}$$

下决定 Dirac 粒子 $S_{1/2}$态和 $P_{1/2}$态能级的方程式.

6.9　若一 Dirac 粒子在一 Colomb 势和另一标量势作用下，其相应定态 Dirac 方程为

$$[c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}+\beta(\mu c^2+V_2(r)-(E-V_1(r))]\psi(r)=0,$$

其中 $V_1(r)=\frac{\hbar c\alpha'}{r}$，$V_2(r)=\frac{-\hbar c\alpha''}{r}$，试求能量的本征值.

6.10　若电阻的介观物理图像中是以 Dirac 粒子的势垒透射系统数来表征，设粒子在一维方势阱

$$V(z)=\begin{cases}V, & 0\leqslant z\leqslant a\\ 0, & \text{其它}\end{cases}$$

试求透射系数，并给出共振透射的条件.

第七章　二次量子化方法和场的量子化基础

二次量子化方法是研究全同粒子体系的一种常用方法，其要点在于使用粒子数表象，即体系的状态以各单粒子态上所填布的粒子数(占有数)来表征；而基本算符则取粒子的产生和湮灭算符，体系的任何力学量算符都以它们来表示. 在非相对论性量子力学中，由于只研究总粒子数守恒的现象，采用二次量子化方法仅是将粒子数作为一个力学量来处理，应用粒子数表象. 当将这一方法扩展到粒子数不守恒的体系时，就构成场量子化的途径，而描述相对论性量子体系与量子场时，由于粒子的产生和湮灭是基本特征现象，二次量子化方法有着更为本质的意义.

7.1　Bose 子系统的二次量子化方法

7.1.1　粒子数表象，Bose 子的产生和湮灭算符

设体系由 N 个全同粒子所组成，体系的态矢为 $|\psi\rangle$，它满足 Schrödinger 方程及全同性原理

$$\begin{cases} i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \left\{\sum_{i=1}^{N}\hat{H}_i + \dfrac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\hat{U}_{ij}\right\}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle, & (7.1.1) \\ P_{ij}|\psi\rangle^{(s)} = |\psi\rangle^{(s)}, \quad (\text{对 Bose 子体系}); \\ P_{ij}|\psi\rangle^{(A)} = -|\psi\rangle^{(A)}, (\text{对 Fermi 子体系}), & (7.1.2) \end{cases}$$

式中 $\hat{H}_i$ 为第 i 个粒子的单体 Hamilton 算符，$\hat{U}_{ij}$ 为第 i 个粒子与第 j 个粒子的相互作用能量算符，P_{ij} 为交换算符.

若 $\hat{Q}$ 为粒子某一力学量算符的完全集，$\hat{Q}$ 的单粒子正交归一完备本征矢系为 $\{|q_i\rangle\}$，其中 q_i 为 $\hat{Q}$ 的本征值. 可将 N 个单粒子

态矢的乘积

$$|q_1,q_2,\cdots q_N\rangle \equiv \prod_{i=1}^{N} |q_i\rangle \tag{7.1.3}$$

的整体$\{|q_1,q_2,\cdots q_N\rangle\}$构成一个基本态矢完备系，并用来展开$|\psi\rangle$：

$$\begin{aligned}|\psi\rangle &= \sum_{q_1,q_2,\cdots q_N} |q_1,q_2,\cdots q_N\rangle\langle q_1,q_2,\cdots q_N|\psi\rangle \\ &\equiv \sum_{q_1,q_2,\cdots q_N} A(q_1,q_2,\cdots q_N,t)|q_1,q_2,\cdots q_N\rangle,\end{aligned} \tag{7.1.4}$$

其中$A(q_1,q_2,\cdots q_N,t)=\langle q_1,q_2,\cdots q_N|\psi\rangle$为$|\psi\rangle$在$Q$-表象下的表示. 现进一步考虑$|\psi\rangle$的对称化，对 Bose 子体系要求$|\psi\rangle$为对称态矢$|\psi\rangle^{(s)}$，因而可采用下述对称基本态矢系$\{|q_1,q_2,\cdots q_N\rangle^{(s)}\}$来展开$|\psi\rangle^{(s)}$：

$$|q_1,q_2,\cdots q_N\rangle^{(s)} = \sum_P P\Big[\prod_{i=1}^{N} |q_i\rangle\Big], \tag{7.1.5}$$

其中P表示对$q_1,q_2,\cdots q_N$的各种可能排列；$\sum_P$为对这些排列的求和. 由于对全同粒子体系而言，最有意义的问题是有几个粒子处于某个单粒子态，而不是第几个粒子处于某个单粒子态，从而可将N个粒子的状态重新用有几个粒子处于某个粒子态的“占有数”方法来标记. 设在$q_1,q_2,\cdots q_N$中，有n_1个粒子的q为q_1，即有n_1个粒子处子q_1态；有n_2个粒子的q为q_2，即有n_2个粒子处于q_2态；……等等；由子对 Bose 子体系并不受 Pauli 原理的限制，n_k可在满足$\sum_k n_k=N$的条件下取零和任何正整数值，这样可将基本态矢系改写为

$$|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle_{\omega}^{(s)} = |q_1,q_2,\cdots q_N\rangle^{(s)} = \sum_P P\Big[\prod_{i=1}^{N} |q_i\rangle\Big]. \tag{7.1.6}$$

注意到虽对每个单粒子态$|q\rangle$是正交归一的，$|q_1,q_2,\cdots q_N\rangle$也是正

交归一的，而$|q_1,q_2,\cdots q_N\rangle^{(s)}$或$|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle_{or}^{(s)}$，由于具有$\sum_p$求和项，则是正交但不归一的，即有

$$\langle q_1,q_2,\cdots q_N|q'_1,q'_2,\cdots q'_N\rangle=\delta_{q_1q'_1}\delta_{q_2q'_2}\cdots\delta_{q_Nq'_N},\quad(7.1.7)$$

$$^{(s)}_{or}\langle n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots|n'_1,n'_2,\cdots n'_k,\cdots\rangle^{(s)}_{or}$$

$$=\frac{N!}{\prod_k n_k!}\delta_{n_1n'_1}\delta_{n_2n'_2}\cdots\delta_{n_kn'_k}\cdots,\quad(7.1.8)$$

其中$\frac{N!}{\prod_k n_k!}=C_N^{n_1}\cdot C_{N-n_1}^{n_2}\cdots$为$\sum_p$求和式中的项数，它等于在$N$个粒子中取出$n_1$个粒子置于$q_1$态、$n_2$个粒子置于$q_2$态，…的组合数.因此，选取正交归一化的基本态矢系为

$$|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle^{(s)}=\left[\frac{\prod_k n_k!}{N!}\right]^{1/2}|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle_{or}^{(s)}$$

$$(7.1.9)$$

且可将$|\psi\rangle^{(s)}$展开为

$$|\psi\rangle^{(s)}=\sum_{n_1,n_2,\cdots,n_k,\cdots}|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle^{(s)}\,{}^{(s)}\langle n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots|\psi\rangle^{(s)}$$

$$\equiv\sum_{n_1,n_2,\cdots,n_k,\cdots}C(n_1,n_2\cdots,n_k\cdots,t)|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle^{(s)},$$

$$(7.1.10)$$

其中$C(n_1,n_2\cdots,n_k\cdots,t)={}^{(s)}\langle n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots|\psi\rangle^{(s)}$称为$|\psi\rangle^{(s)}$在粒子数表象下的表示.显然，从不同的单粒子完备态矢系出发，可能得到不同的粒子数表象下的表示，但这些粒子数表象下表示间的关系则完全由其相应的单粒子完备态矢系间的关系所确定.如若$|\psi\rangle^{(s)}$已归一化，则有

$${}^{(s)}\langle\psi|\psi\rangle^{(s)}=\sum_{n_1,n_2,\cdots,n_k,\cdots}|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle^{(s)}\,{}^{(s)}\langle n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots|$$

$$=\sum_{n_1,n_2,\cdots,n_k,\cdots}|C(n_1,n_2\cdots,n_k\cdots,t)|^2\equiv I.\quad(7.1.11)$$

粒子数表象按其实质来看，是将粒子数(占有数)作为力学量来处理，引入粒子数算符及粒子的产生、湮灭算符，进而将基本态矢及一切算符均以粒子数算符或产生、湮灭算符来表达，而且产生、湮灭算符遵从简单的对易关系. 现在定义 Bose 子的产生算符 $\hat{b}_k^+$ 和湮灭算符 $\hat{b}_k$，它们满足

$$\hat{b}_k^+ |n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle = (n_k+1)^{1/2}|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle, \tag{7.1.12}$$

$$\hat{b}_k|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle = (n_k)^{1/2}|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle, \tag{7.1.13}$$

为书写简便，已将态矢对称角标(s)省略. 容易证明，$\hat{b}_k$ 及 $\hat{b}_l^+$ 满足下述对易关系

$$[\hat{b}_k,\hat{b}_l^+] = \delta_{kl}, \quad [\hat{b}_k,\hat{b}_l] = [\hat{b}_k^+,\hat{b}_l^+] = 0. \tag{7.1.14}$$

进而引入单粒子态上的粒子数算符 $\hat{n}_k$ 和总粒子数算符 $\hat{N}$，

$$\hat{n}_k \equiv \hat{b}_k^+\hat{b}_k, \quad \hat{N} = \sum_k \hat{n}_k = \sum_k \hat{b}_k^+\hat{b}_k, \tag{7.1.15}$$

它们满足下列本征方程

$$\hat{n}_k|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle = n_k|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle, \tag{7.1.16}$$

$$\begin{aligned}\hat{N}|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle &= N|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle \\ &= \left(\sum_k n_k\right)|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle,\end{aligned} \tag{7.1.17}$$

且有

$$\hat{n}_k = \sum_{n_1,n_2,\cdots,n_k,\cdots} n_k|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle\langle n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots|, \tag{7.1.18}$$

$$\hat{n}_k^+ = \hat{n}_k, \ [\hat{n}_k,\hat{n}_k^+] = 0, \ [\hat{n}_k,\hat{b}_k^+] = \hat{b}_k, \ [\hat{n}_k,\hat{b}_k] = -\hat{b}_k. \tag{7.1.19}$$

若定义一个真空态 $|0\rangle$

$$|0\rangle \equiv |0_1,0_2,\cdots 0_k\cdots\rangle, \tag{7.1.20}$$

它表示任一单粒子态 $|q_r\rangle$ 上都没有粒子，则有

$$\hat{b}_k|0\rangle = 0, \quad |n_k\rangle = \frac{(\hat{b}_k^+)^{n_k}}{(n_k!)^{1/2}}|0\rangle,$$

$$|n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots\rangle = \left[\prod_k \frac{(\hat{b}_k^+)^{n_k}}{(n_k!)^{1/2}}\right]|0\rangle$$

$$= \frac{(\hat{b}_1^+)^{n_1}}{(n_1!)^{1/2}} \cdot \frac{(\hat{b}_2^+)^{n_2}}{(n_2!)^{1/2}} \cdots \frac{(\hat{b}_k^+)^{n_k}}{(n_k!)^{1/2}} \cdots |0\rangle.$$

将 Schrödinger 方程(7.1.1)式写到粒子数表象则为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Big(\sum_{n_1, n_2, \cdots, n_k, \cdots} |n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots\rangle\langle n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots|\psi\rangle\Big)$$
$$= \hat{H}\Big(\sum_{n_1, n_2, \cdots, n_k, \cdots} |n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots\rangle\langle n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots|\psi\rangle\Big),$$

(7.1.21)

以$\langle n'_1, n'_2, \cdots n'_k, \cdots|$左乘上式并利用基本态矢的正交归一性,可得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\langle n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots|\psi\rangle$$
$$= \sum_{n_1, n_2, \cdots, n_k, \cdots} \langle n'_1, n'_2, \cdots n'_k, \cdots|\hat{H}|n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots\rangle$$
$$\cdot \langle n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots|\psi\rangle, \qquad (7.1.22)$$

其中

$$(\hat{H})_{n'_1, n'_2, \cdots n'_k, \cdots; n_1, n_2, n_k, \cdots} = \langle n'_1, n'_2, \cdots n'_k, \cdots|\hat{H}|n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots\rangle$$
$$= \langle \cdots n'_k, \cdots|\sum_i \hat{H}_i|\cdots n_k \cdots\rangle$$
$$+ \frac{1}{2}\langle \cdots n'_k \cdots n'_l, \cdots|\sum_{i \neq j} U_{ij}|\cdots n_k, \cdots n_l, \cdots\rangle,$$

(7.1.23)

为总 Hamilton 量算符矩阵元. 而

$$\langle \cdots n'_k, \cdots \Big|\sum_i \hat{H}_i\Big|\cdots n_k \cdots\rangle$$
$$= \langle \cdots n'_k, \cdots|\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \cdots + \hat{H}_k + \cdots|\cdots n_k \cdots\rangle$$
$$= (\hat{H}_1)_{n_1 n'_1} + (\hat{H}_2)_{n_2 n'_2} + \cdots + (\hat{H}_k)_{n_k n'_k} + \cdots$$

$$= \sum_{k,k'} (\hat{H}_k)_{k,k'}$$

$$= \sum_{k,k'} \langle n'_k | \hat{H}_k | n_k \rangle$$

$$= \sum_{k,k'} (\hat{H}_k)_{q_k,q'_k} \hat{b}_{k'}^{+} \hat{b}_k = \sum_{k,k'} \langle q'_k | \hat{H}_k | q_k \rangle \hat{b}_{k'}^{+} \hat{b}_k ,$$

(7.1.24)

同理可有

$$\langle \cdots n'_k, \cdots n'_l \cdots \Big| \sum_{i \neq j} U_{ij} \Big| \cdots n_k, \cdots n_l, \cdots \rangle = \sum_{k,k',l,l'} U_{kk'll'} \hat{b}_{k'}^{+} \hat{b}_{l'}^{+} \hat{b}_k \hat{b}_l ,$$

(7.1.25)

因此

$$\hat{H} = \sum_{k,k'} (\hat{H}_k)_{kk'} \hat{b}_{k'}^{+} \hat{b}_k + \frac{1}{2} \sum_{k,k',l,l'} U_{kk'll'} \hat{b}_{k'}^{+} \hat{b}_{l'}^{+} \hat{b}_k \hat{b}_l , \quad (7.1.26)$$

其中，

$$U_{kk'll'} = \langle q'_k, q'_l | U_{kl} | q_k, q_l \rangle , \quad (7.1.27)$$

而 Schrödinger 方程可写为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle n_1, n_2, \cdots, n_k, \cdots | \psi \rangle = \hat{H} \langle n_1, n_2, \cdots, n_k, \cdots | \psi \rangle$$

$$= \left\{ \sum_{k,k'} (\hat{H}_k)_{kk'} \hat{b}_{k'}^{+} \hat{b}_k + \frac{1}{2} \sum_{k,k',l,l'} U_{kk'll'} \hat{b}_{k'}^{+} \hat{b}_{l'}^{+} \hat{b}_k \hat{b}_l \right\} \langle n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots | \psi \rangle .$$

(7.1.28)

当 Q-表象选取为单粒子能量表象时，则有

$$(\hat{H}_k)_{kk'} = \langle \varepsilon'_k | \hat{H}_k | \varepsilon_k \rangle = \varepsilon_k \delta_{kk'} , \quad (7.1.29)$$

$$\hat{H} = \sum_k \varepsilon_k \hat{b}_k^{+} \hat{b}_k + \frac{1}{2} \sum_{kk'll'} U_{kk'll'} \hat{b}_{k'}^{+} \hat{b}_{l'}^{+} \hat{b}_k \hat{b}_l , \quad (7.1.30)$$

一般将(Bose 子)多粒子体系的 $\hat{H}$ 写为上述形式称为(Bose **子**)**体系的二次量子化方法**.

二次量子化的 $\hat{H}$ 还可由下述方式给出. 设 $\Phi(\xi)$为 ξ-表象下单粒子态函数，其中 $\xi \equiv (r, S_z)$代表坐标及自旋变量，现将 $\Phi(\xi)$用 ξ-表象下 $\hat{Q}$ 的本征态系$\{\varphi_k(\xi)\}$展开(其 $\varphi_k(\xi) \equiv \langle \xi | q \rangle$)为

$$\Phi(\xi) = \sum_k b_k \varphi_k(\xi). \tag{7.1.31}$$

若不将 b_k 视为一般展开系数，而视为满足对易关系(7.1.14)式的算符，则 $\Phi(\xi)$ 也为算符，即有

$$\hat{\Phi}(\xi) = \sum_k \hat{b}_k \varphi_k(\xi), \quad \hat{\Phi}^+(\xi) = \sum_k \hat{b}_k^+ \varphi_k^*(\xi). \tag{7.1.32}$$

由 $\hat{b}_k$ 与 $\hat{b}_k^+$ 的对易容易关系得出 $\hat{\Phi}^+(\xi)$ 与 $\hat{\Phi}(\xi)$ 所满足的对易关系，即

$$\begin{aligned}[\hat{\Phi}(\xi), \hat{\Phi}^+(\xi')] &= \hat{\Phi}(\xi)\hat{\Phi}^+(\xi') - \hat{\Phi}^+(\xi')\hat{\Phi}(\xi) \\ &= \sum_{k,k'} \varphi_k(\xi)\varphi_{k'}^*(\xi')(\hat{b}_k \hat{b}_{k'}^+ - \hat{b}_{k'}^+ \hat{b}_k) \\ &= \sum_{k,k'} \varphi_k(\xi)\varphi_{k'}^*(\xi')\delta_{kk'} \\ &= \sum_k \varphi_k(\xi)\varphi_k^*(\xi') = \delta(\xi - \xi'),\end{aligned} \tag{7.1.33}$$

最后一个等式利用了 $\{\varphi_k(\xi)\}$ 的封闭性条件. 同理可得

$$[\hat{\Phi}^+(\xi), \hat{\Phi}^+(\xi')] = [\hat{\Phi}(\xi), \hat{\Phi}(\xi')] = 0. \tag{7.1.34}$$

$\hat{\Phi}^+(\xi)$ 与 $\hat{\Phi}(\xi)$ 的物理意义可由下述考虑看出，以 $\hat{\Phi}^+(\xi)$ 作用于真空态 $|0\rangle$，可得

$$\hat{\Phi}^+(\xi)|0\rangle = \sum_k \varphi_k^*(\xi_0)\hat{b}_k^+|0\rangle, \tag{7.1.35}$$

$$\begin{aligned}\langle\xi|\hat{\Phi}^+(\xi)|0\rangle &= \sum_k \varphi_k^*(\xi)\langle\xi|\hat{\Phi}^+(\xi)|0\rangle \\ &= \sum_k \varphi_k^*(\xi)\varphi_k(\xi) = \delta(\xi - \xi_0),\end{aligned} \tag{7.1.36}$$

因此，$\hat{\Phi}^+(\xi)|0\rangle$ 表示粒子在 ξ_0 点的一个态，$\hat{\Phi}^+(\xi_0)$ 表示在相空间 ξ_0 点产生一个粒子的产生算符，而 $\hat{\Phi}(\xi_0)$ 则表示相应的粒子湮灭算符. 当以 $\hat{\Phi}^+(\xi)$ 及 $\hat{\Phi}(\xi)$ 来表示 $\hat{H}$ 时则为：

$$\begin{aligned}\hat{H} = &\int \hat{\Phi}^+(\xi)\hat{H}(\xi)\hat{\Phi}(\xi)\mathrm{d}\xi \\ &+ \frac{1}{2}\iint \hat{\Phi}^+(\xi)\hat{\Phi}^+(\xi')U(\xi,\xi')\hat{\Phi}(\xi)\hat{\Phi}(\xi')\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\xi',\end{aligned} \tag{7.1.37}$$

其中对 $d\xi$ 的积分代表空间坐标积分与自旋变量的求和. 由于对一量子态以态函数 $\Phi(\xi)$ 来描述就已意味着进行了量子化，而现又将 $\Phi(\xi)$ 视为算符则是进一步进行了“二次量子化”，这就是二次量子化名称的由来. (7.1.37)式的 $\hat{H}$ 形式是等效于(7.1.30)式 $\hat{H}$ 形式的二次量子化 $\hat{H}$ 的另一种表述形式.

值得注意的是，虽然 $\hat{b}_k^+$，$\hat{b}_k$ 的形式取决于单粒子态完备系 $\{\varphi_k(\xi)\}$ 的选取，但可证明 $\hat{\Phi}^+(\xi)$，$\hat{\Phi}(\xi)$ 的形式却与单粒子态完备系的选取无关. 若变换单粒子态完备系时，如由 $\{\varphi_k(\xi)\}$ 变换为另一单粒子态完备系 $\{\phi_j(\xi)\}$，则有

$$\sum_k \varphi_k(\xi)\hat{b}_k = \sum_j \phi_j(\xi)\hat{b}'_j, \quad \sum_k \varphi_k^*(\xi)\hat{b}_k^- = \sum_j \phi_j^*(\xi)\hat{b}'^+_j; \tag{7.1.38}$$

$$\hat{b}'_j = \sum_k \langle \phi_j | \varphi_k \rangle \hat{b}_k, \quad \hat{b}'^+_j = \sum_k \langle \varphi_k | \phi_j \rangle \hat{b}_k^+. \tag{7.1.39}$$

显然，粒子数算符 $\hat{n}(\xi)$ 为 $\hat{n}(\xi)=\hat{\Phi}^+(\xi)\hat{\Phi}(\xi)$，也不依赖于单粒子态完备系的选取. 此外，$\hat{\Phi}^+(\xi)$，$\hat{\Phi}(\xi)$，$\hat{n}(\xi)$ 皆满足算符形式的 Heisenberg 方程，如有

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\hat{\Phi}(\xi) = [\hat{\Phi}(\xi), \hat{H}], \tag{7.1.40}$$

$\hat{\Phi}^+$ 及 $\hat{n}$ 有类似方程.

7.1.2 Bose 子体系算符的表达式

现在给出 Bose 子体系的力学量算符，用产生和湮灭算符表示的表达式.

1. **单体算符**

设

$$\hat{F} = \sum_{k=1}^{N} \hat{f}(k) \tag{7.1.41}$$

为 N 个单粒子算符 $\hat{f}(k)$ 之和，其中 $\hat{f}(k)$ 只涉及第 k 个粒子的变量且每个 $\hat{f}$ 对所属粒子变量的依赖关系完全相同，诸如粒子系的

总动量、总动能、总角动量、总粒子数等算符皆属此类算符. 容易证明，$\hat{F}$ 可表示为

$$\hat{F}=\sum_{kl} f_{kl}\hat{b}_k^{\dagger}\hat{b}_l, \quad f_{kl}\equiv\langle\varphi_k|\hat{f}|\varphi_l\rangle. \tag{7.1.42}$$

其中 f_{kl} 为单粒子算符 $\hat{f}$ 在单粒子态 φ_k 与 φ_l 之间的矩阵元. 由于 $\hat{f}$ 是 Hermite 算符，若 $\{\varphi_k\}$ 为 $\hat{f}$ 的本征态，即有 $\hat{f}|\varphi_k\rangle=f_k|\varphi_k\rangle$，对 Bose 子体系 N 粒子对称态

$$|n_1,n_2,\cdots n_N\rangle=\left[\frac{\prod_i n_i!}{N!}\right]^{1/2}\sum_P P\Big[\prod_{i=1}^{N}|\varphi_i\rangle\Big] \tag{7.1.43}$$

则有

$$\hat{F}|n_1,n_2,\cdots n_N\rangle=\Big(\sum_k f_k\hat{b}_k^{\dagger}\hat{b}_k\Big)|n_1,n_2,\cdots\rangle. \tag{7.1.44}$$

若 $\{\varphi_k\}$ 不是 $\hat{f}$ 的本征态，则总存在一组正交归一单粒子态完备系 $\{\phi_j'\}$，使得 $\hat{f}|\phi_j'\rangle=f'_j|\phi_j'\rangle$，从而有

$$\hat{F}=\sum_j f'_j\hat{b}'^{\dagger}_j\hat{b}'_j, \tag{7.1.45}$$

其中

$$\hat{b}'^{\dagger}_j=\sum_k\langle\varphi_k|\phi_j'\rangle\hat{b}_k^{\dagger}, \quad \hat{b}'_j=\sum_k\langle\phi_j'|\varphi_k\rangle\hat{b}_k. \tag{7.1.46}$$

当 $\hat{f}$ 不是 Hermite 算符时，也可将其视为另两个具有 Hermite 性算符的线性组合，而使得普遍具有 $\hat{F}$ 的(7.1.44)式形式，还可将 $\hat{F}$ 的表达式写为与单粒子态完备系选择无关的形式

$$\hat{F}=\int\Phi^{+}(\xi)\hat{f}\Phi(\xi)\mathrm{d}\xi. \tag{7.1.47}$$

由于 $\hat{F}$ 对交换粒子完全对称，N 体态矢中所有粒子的地位完全相同，$\hat{F}$ 的 N 体态矢间的矩阵元为

$$\begin{aligned}\langle n'_1,n'_2,\cdots|\hat{F}|n_1,n_2,\cdots\rangle&=\sum_k\langle n'_1,n'_2,\cdots|\hat{f}(k)|n_1,n_2,\cdots\rangle\\&=N\langle n'_1,n'_2,\cdots|\hat{f}(i)|n_1,n_2,\cdots\rangle,\end{aligned} \tag{7.1.48}$$

即为任意挑选一个粒子的算符如 $\hat{f}(i)$ 来计算，并最后乘以 N. 显然，因为 $\hat{f}(i)$ 为单粒子算符，只有当体系的初末态相同或只差一

个单粒子态数时，该矩阵元才不为零.

当体系的初末态相同时，由 $\hat{F}$ 的平均值$\langle F\rangle$

$$\langle F\rangle = \langle n_1, n_2\cdots|\hat{F}|n_1, n_2, \cdots\rangle = N\langle n_1, n_2, \cdots|\hat{f}(i)|n_1, n_2, \cdots\rangle, \tag{7.1.49}$$

若粒子 i 处于 k 态(k 任意)，$\hat{f}(i)$的平均值

$$\langle f(i)\rangle = \langle\varphi_k(i)|\hat{f}(i)|\varphi_k(i)\rangle = f_{kk}, \tag{7.1.50}$$

而这时其余的$(N-1)$个粒子的占有数则为$(n_1, n_2, \cdots n_k-1, \cdots)$. 注意到单粒子态的正交归一性及 $\hat{f}(i)$与其余粒子变量的无关，$\langle F\rangle$积分后共有项数为$\dfrac{(N-1)!}{n_1!\ n_2!\ \cdots(n_k-1)!\ \cdots}$，

从而

$$\langle F\rangle = N\cdot\frac{\prod_i n_i!}{N!}\sum_k\frac{(N-1)!}{n_1!n_2!\cdots(n_k-1)!\cdots}f_{kk} = \sum_k n_k f_{kk}. \tag{7.1.51}$$

当体系的初末态相差一个单粒子态时，类似地讨论可得

$$\langle n_1, n_2\cdots, n_k-1, \cdots n_i, \cdots|\hat{F}|n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots n_i-1, \cdots\rangle = (n_i n_k)^{1/2} f_{ik}. \tag{7.1.52}$$

容易验证，将 $\hat{F}$ 的以产生和湮灭算符表示的(7.1.42)式，代入$\langle F\rangle$式可得(7.1.51)式与(7.1.52)式相同的结果，证明 $\hat{F}$ 表达式的正确性. 例如

$$\begin{aligned}\langle F\rangle &= \langle n_1, n_2\cdots, n_k, \cdots|\hat{F}|n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots\rangle.\\ &= \sum_k f_{kk}\langle n_1, n_2\cdots, n_k, \cdots|\hat{b}_k^+\hat{b}_k|n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots\rangle\\ &= \sum_k f_{kk}n_k.\end{aligned} \tag{7.1.53}$$

在处理多体问题中，常使用**密度矩阵**，其定义为：设单粒子密度算符 $\hat{\rho}(r)$为

$$\hat{\rho}(r) = \sum_{i=1}^{N}\delta(r - r_i), \tag{7.1.54}$$

则在二次量子化方法中，它属于单体算符，可有

$$\hat{\rho}(\boldsymbol{r}) = \sum_{pq} d_{pq}\hat{b}_p^+\hat{b}_q,$$

$$d_{pq}(\boldsymbol{r}) = \sum_s \varphi_p^*(\boldsymbol{r},s)\varphi_q(\boldsymbol{r},s), \qquad (7.1.55)$$

其中已将对自旋变量求和写出. 这样一个状态的态密度为

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \langle\psi|\hat{\rho}(\boldsymbol{r})|\psi\rangle = \sum_{pq} d_{pq}(\boldsymbol{r})\langle\psi|\hat{b}_p^+\hat{b}_q|\psi\rangle \qquad (7.1.56)$$

当 $|\psi\rangle = |n_1, n_2, \cdots n_k\cdots\rangle$，可有

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} d_{ii}(\boldsymbol{r}) = \sum_{ss} \varphi_i^*(\boldsymbol{r},s)\varphi_i(\boldsymbol{r},s). \qquad (7.1.57)$$

2. **两体算符**

设

$$\hat{G} = \sum_{i<j}^{N} \hat{g}(i,j) = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N} \hat{g}(i,j) \qquad (7.1.58)$$

为体系诸两体算符之和，其中 $\hat{g}(i,j)$ 只涉及第 i 个和第 j 个粒子的变量且每个 $\hat{g}$ 对所属粒子变量的依赖关系完全相同，如粒子间两体相互作用能量算符即属此类算符. 采用类似子单体算符的导出方法，可以证明

$$\hat{G} = \frac{1}{2}\sum_{iklm}\langle ik|\hat{g}|lm\rangle\hat{b}_i^+\hat{b}_k^+\hat{b}_l\hat{b}_m = \frac{1}{2}\sum_{iklm} g_{iklm}\hat{b}_i^+\hat{b}_k^+\hat{b}_l\hat{b}_m, \qquad (7.1.59)$$

其中

$$g_{iklm} \equiv \langle ik|\hat{g}|lm\rangle = \iint \varphi_i^*(1)\varphi_k^*(2)\hat{g}(1,2)\varphi_l(1)\varphi_m(2)\mathrm{d}\xi_1\mathrm{d}\xi_2. \qquad (7.1.60)$$

另一种简便导出 $\hat{G}$ 的上述表示式的方法可按下述考虑，若试图将 $\hat{g}(i,j)$ 中粒子标记 i 及 j 分离，设

$$\hat{g}(i,j) = \sum_t u_t(i)v_t(j) + \sum_t u_t(j)v_t(i), \qquad (7.1.61)$$

则

$$\hat{G} = \sum_t U_t V_t - \sum_{j=1}^{N} \Big[\sum_t u_t(j) v_t(j) \Big], \qquad (7.1.62)$$

其中

$$U_t = \sum_{i=1}^{N} u_t(i), \quad V_t = \sum_{i=1}^{N} v_t(i), \qquad (7.1.63)$$

利用单体算符 $\hat{b}^-, \hat{b}$ 的表示式(7.1.12)、(7.1.13)及 $\hat{b}^+, \hat{b}$ 的对易关系(7.1.14)式可得

$$U_t V_t = \sum_{im} \langle i|u_t v_t|m\rangle \hat{b}_i^+ \hat{b}_m + \sum_{ilkm} \langle i|u_t|l\rangle\langle k|v_t|m\rangle \hat{b}_i^+ \hat{b}_k^+ \hat{b}_l \hat{b}_m, \qquad (7.1.64)$$

代入 $\hat{G}$ 的 U_t, V_t 表示式，则(7.1.62)式可写为：

$$\hat{G} = \sum_{ilkm} \sum_t \langle i|u_t|l\rangle\langle k|v_t|m\rangle \hat{b}_i^+ \hat{b}_k^+ \hat{b}_l \hat{b}_m, \qquad (7.1.65)$$

再将其中的 i 与 k，l 与 m 交换则可得 $\hat{G}$ 的另一表示式，且与上式相加除以 2 即可得 $\hat{G}$ 的表示式(7.1.59)式，从而证明了该结果.

若写出与单粒子态完备系选择无关的形式可有

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \iint \Phi^+(\xi_1)\Phi^+(\xi_2)\hat{g}(1,2)\Phi(\xi_1)\Phi(\xi_2)\mathrm{d}\xi_1\mathrm{d}\xi_2. \qquad (7.1.66)$$

注意到，若将产生、湮灭算符交换位置，结果不引起改变.

3. n 体算符

若 $\hat{r}(p_1, p_2, \cdots p_n)$ 为依赖于第 p_1 号、p_2 号、$\cdots p_n$ 号粒子变量的算符，且对此 n 个标记的任何置换都具有对称性，则

$$\hat{R} = \sum_{p_1 < p_2 < \cdots < p_n} r(p_1, p_2, \cdots p_n) \qquad (7.1.67)$$

称为 n 体算符. 可以证明

$$\hat{R} = \frac{1}{n!} \sum_{\substack{i_1, i_2, \cdots i_n \\ i'_1, i'_2, \cdots i'_n}} \langle i_1, i_2, \cdots i_n|\hat{r}|i'_1, i'_2, \cdots i'_n\rangle \hat{b}_{i_1}^+ \hat{b}_{i_2}^+ \cdots \hat{b}_{i_n}^+ \cdot \hat{b}_{i'_1} \hat{b}_{i'_2} \cdots \hat{b}_{i'_n}$$

$$= \frac{1}{n!} \iint \cdots \int \Phi^+(\xi_1)\Phi^+(\xi_2)\cdots\Phi^+(\xi_n)\hat{r}(1,2,\cdots n)\Phi(\xi_1)\Phi(\xi_2)$$

$$\cdots\Phi(\xi_n)\mathrm{d}\xi_1\mathrm{d}\xi_2\cdots\mathrm{d}\xi_n. \tag{7.1.68}$$

显然，当 $n=2$ 时，两体算符 $\hat{G}$ 为其特例.

利用 Bose 子体系算符的单粒子产生和湮灭算符的上述表示式以及产生、湮灭算符的对易关系，则可得出 Bose 子体系二次量子化的全部结果，而且特别应予强调的是：(1)在非二次量子化的理论形式中，Bose 子所遵从的 Bose 统计性质是不能由 Schrödinger 方程求解中给出的，而必须作为独立的要求(即波函数的对称性)来处理. 但在二次量子化的理论形式中，已被产生、湮灭算符的对易关系所概括. (2)二次量子化理论形式下的一切力学量算符都可表示为与体系的总粒子数无直接关系的形式，即推广适用于含任何粒子数目的系统. 这就提供这一可能，将总粒子数不同的体系的差别完全归结为状态的差别. 由于在非相对论范围内，所有力学量的算符皆与 $\sum_k \hat{n}_k$ 对易，是不会引起属于不同粒子数的状态间的跃迁的. 因此从这两方面可知，二次量子化方法扩充了量子力学的数学形式.

若以 $\hat{T}$ 代表单粒子动能算符，$\hat{V}$ 代表单粒子势能算符，$\hat{U}$ 代表粒子间两体相互作用能量算符，则对含任何数目 Bose 子的多体系，其总 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 为

$$\begin{aligned}\hat{H}&=\sum_{ii'}\langle i|(\hat{T}+\hat{V})|i'\rangle\hat{b}_i^+\hat{b}_{i'}+\frac{1}{2}\sum_{ik,i'k'}\langle ik|\hat{U}|i'k'\rangle\hat{b}_i^+\hat{b}_k^+\hat{b}_{i'}\hat{b}_{k'}\\&=\int\Phi^+(\xi)(\hat{T}+\hat{V})\Phi(\xi)\mathrm{d}\xi\\&\quad+\frac{1}{2}\iint\Phi^+(\xi_1)\Phi^+(\xi_2)\hat{U}(1,2)\Phi(\xi_1)\Phi(\xi_2)\mathrm{d}\xi_1\mathrm{d}\xi_2,\end{aligned} \tag{7.1.69}$$

其中 $\hat{b}^+,\hat{b}$ 及 $\hat{\Phi}^+,\hat{\Phi}$ 满 Bose 子产生、湮灭算符对易关系. 体系的 Schrödinger 方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle=\hat{H}|\psi(t)\rangle,\quad |\psi(t)\rangle\Rightarrow\langle n_1,n_2,\cdots|\psi\rangle. \tag{7.1.70}$$

注意到$|\psi(t)\rangle$也是$\hat{N}=\sum_k \hat{b}_k^+\hat{b}_k$的本征态($\hat{N}$与$\hat{H}$对易)，本征值为$N$.

*7.1.3 Φ场观点下的二次量子化方法

现在采用Φ场的现象来表述二次量子化.设与产生、湮灭算符$\hat{\Phi}^+(\xi)$及$\hat{\Phi}(\xi)$相应的"经典量"为$\Phi^c{}^*(\xi,t)$及$\Phi^c(\xi)$：

$$\Phi^c{}^*(\xi,t)=\sum_i b_i^*(t)\varphi_i^*(\xi),\quad \Phi^c(\xi,t)=\sum_i b_i(t)\varphi_i(\xi), \tag{7.1.71}$$

它们在每一时刻皆为ξ的确定函数.类似于描述经典电磁场的4维矢势$A_\mu(r,t)$，它在每一时刻皆为空间坐标r的函数，而μ及r代表场的自由度，可将所研究的多粒子体系视为一个Φ场，而将Bose子体系的状态$|\psi\rangle$视为Φ场的量子态，从而对Φ场进行下述量子化：

1. 对每一种单粒子物理量f，Φ场有一相应的物理量，它在t时刻的"经典值"为：

$$F^c(t)=\int\Phi^c{}^*(\xi,t)f\Phi^c(\xi,t)\mathrm{d}\xi, \tag{7.1.72}$$

例如，Φ场的动量的"经典值"为

$$p^c(t)=\int\Phi^c{}^*(\xi,t)(-i\hbar\nabla)\Phi^c(\xi,t)\mathrm{d}\xi. \tag{7.1.73}$$

一般而言，对一种n体物理量$r(1,2,\cdots n)$，其Φ场相应的"经典量"为

$$R^c(t)=\int\Phi^c{}^*(\xi_1,t)\cdots\Phi^c{}^*(\xi_n,t)r(1,2,\cdots n)\Phi^c(\xi_1,t)\cdots\Phi^c(\xi_n,t)\mathrm{d}\xi_1\cdots\mathrm{d}\xi_n. \tag{7.1.74}$$

若只考虑粒子间两体相互作用，则Φ场的"经典能量"为

$$H^c(t)=\int\Phi^c{}^*(\xi,t)(T+V)\Phi^c(\xi,t)\mathrm{d}\xi+$$

$$\frac{1}{2}\int \Phi^{*}(\xi_1,t)\Phi^{*}(\xi_2,t)U(1,2)\Phi(\xi_1,t)\Phi(\xi_2,t)\mathrm{d}\xi_1\mathrm{d}\xi_2. \tag{7.1.75}$$

其中第二项表示场的不同自由度之间具有相互作用.

2. 将 $\Phi^{*}(\xi,t)$ 及 $\Phi(\xi,t)$ 算符化而成为场算符 $\Phi^{+}(\xi)$ 及 $\hat{\Phi}(\xi)$，并令其满足对易关系(7.1.73)式，进而使场的一切力学量对应一个相应场算符，其中 $H^{c}(t)$ 则相应于 Φ 场的 Hamilton 算符 $\hat{H}$，并可建立 Φ 场的 Schrödinger 方程(7.1.71)式. 该方程解 $|\psi\rangle$ 则描述 Φ 场的量子态，而一个处于 φ_i 态的粒子则视为 Φ 场第 i 类自由度的一个量子，φ_i 态上的粒子数的增减则视为 Φ 场第 i 类自由度量子数目的增减. 由于 $\{\hat{b}_i^{+}\hat{b}_i\}$ 构成 Φ 场力学量的一个完全集，则其共同本征态集 $\{|n_1,n_2,\cdots\rangle\}$ 所张成的空间即为 Φ 场的态空间. 因此，$n_1,n_2\cdots$ 表示 Φ 场各自由度量子的数目，而 Φ 场的所有物理量均视为各种量子的贡献.

这样一个 Φ 场观点下的二次量子化方法构成场量子理论的基础.

7.2 Fermi 子系统的二次量子化方法

7.2.1 粒子数表象，Fermi 子的产生和湮灭算符

采用类似于 Bose 子体系建立二次量子化方法的步骤，可以建立 Fermi 子体系的粒子数表象，产生和湮灭算符等二次量子化形式. 注意到，对 Fermi 子体系，其态矢必须是反对称性的，即正交归一化的基本态矢系为

$$|n_1,n_2\cdots,n_k,\cdots\rangle^{(A)}=\left[\frac{1}{N!}\right]^{1/2}|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle_{\omega}^{(A)}$$

$$=\left[\frac{1}{N!}\right]^{1/2}|q_1,q_2,\cdots q_N\rangle^{(A)}$$

$$= \left[\frac{1}{N!}\right]^{1/2} \sum_{p} (-1)^{p} p\left[\prod_{i=1}^{N} |q_i\rangle\right]$$

$$= \left[\frac{1}{N!}\right]^{1/2} \det[|q_i\rangle], \tag{7.2.1}$$

其中(A)表示反对称性质，or 表示正交但不归一态，det 为置换行列式，即

$$\det[|q_i\rangle] = \sum_{p} (-1)^{p} p\left[\prod_{i=1}^{N} |q_i\rangle\right]$$

$$\equiv \begin{vmatrix} \varphi_{q_1}(\xi_1) & \varphi_{q_1}(\xi_2) & \cdots & \varphi_{q_1}(\xi_N) \\ \varphi_{q_2}(\xi_1) & \varphi_{q_2}(\xi_2) & \cdots & \varphi_{q_2}(\xi_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_{q_N}(\xi_1) & \varphi_{q_N}(\xi_2) & \cdots & \varphi_{q_N}(\xi_N) \end{vmatrix}. \tag{7.2.2}$$

因此，Fermi 子体系的基本态矢，是从单体态$|q_i\rangle = \varphi_q(\xi)$的完备系中取出 N 个并经反对称化而构成的，它与 Bose 子体系基本态矢的不同在于，在 N 个$|q_i\rangle$中不允许有重复，即受到 Pauli 原理的限制，$n_i \equiv 0, 1$，否则该反对称性基本态矢恒为零. 此外，在给定 N 个$|q_i\rangle$之后，还必须指定一个安排次序才能完全确定一个基本态矢，否则将带有一个不定符号，如

$$|n_1, n_2, \cdots n_i, n_{i-1}, n_{i+1}, \cdots n_N\rangle = -|n_1, n_2, \cdots n_{i-1}, n_i, n_{i+1}, \cdots n_N\rangle. \tag{7.2.3}$$

为使符号确定而作下述规定，由于当考虑的基态矢中含有$|q_i\rangle$时 $n_i = 1$，不含有$|q_{i'}\rangle$时 $n_{i'} = 0$，粒子数组$(n_1, n_2, \cdots n_i \cdots, n_{1'} n_{2'}, n_{i'} \cdots) = (1_1, 1_2, \cdots 1_i, \cdots 0_{1'}, 0_{2'}, \cdots 0_{i'} \cdots)$，且通常略去 $n_{i'} = 0$ 的项，n_i 的排列次序为遵从 $q_1 < q_2 < \cdots q_i < \cdots$. 显然，由于 $0_{1'}, 0_{2'}, \cdots 0_{i'} \cdots$表明$|q_{1'}\rangle, |q_{2'}\rangle, \cdots |q_{i'}\rangle, \cdots$不出现，则 $n_{i'}$ 出现在排列中任何位置不影响态矢符号；但 $1_1, 1_2, \cdots 1_i, \cdots$表明$|q_1\rangle, |q_2\rangle, \cdots |q_i\rangle, \cdots$态上有一个粒子，当其排列位置交换时将引起态矢符号改变.

Fermi 子体系态矢$|\psi\rangle^{(A)}$可展开为

$$|\psi\rangle^{(A)}=\sum_{n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots}|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle^{(A)}\,{}^{(A)}\langle n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots|\psi\rangle^{(A)}$$
$$\equiv\sum_{n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots}c(n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots,t)\,|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle^{(A)},\tag{7.2.4}$$

其中 $c(n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots,t)={}^{(A)}\langle n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots|\psi\rangle^{(A)}$ 称为 $|\psi\rangle^{(A)}$ 在粒子数表象下的表示. 若 $|\psi\rangle^{(A)}$ 已归一化，则有

$$\begin{aligned}{}^{(A)}\langle\psi|\psi\rangle^{(A)}&=\sum_{n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots}|n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots\rangle^{(A)}\,{}^{(A)}\langle n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots|\\&=\sum_{n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots}|c(n_1,n_2,\cdots n_k,\cdots,t)|^2\equiv I,\end{aligned}\tag{7.2.5}$$

对特定 N 粒子体系且应满足 $\sum_k n_k=N$ 的条件，并对 Fermi 子必有 $n_k=1$ 或 $n_k=0$ 两种可能. 仍以

$$|0\rangle\equiv|0_1,0_2,\cdots 0_k,\cdots\rangle\tag{7.2.6}$$

表示真空态，且设其已归一化. 现定义 Fermi 子的产生算符 $\hat{a}_k^+$ 和湮灭算符 $\hat{a}_k$，它们满足

$$\begin{cases}\hat{a}_k^+|n_1,n_2,\cdots n_{k-1},0_k,n_{k+1},\cdots\rangle\\\quad=(-1)^{\sum_{i=1}^{k-1}n_i}|n_1,n_2,\cdots n_{k-1},1_k,n_{k+1},\cdots\rangle,\\\hat{a}_k^+|n_1,n_2,n_{k-1},1_k,n_{k+1},\cdots\rangle=0,\end{cases}\tag{7.2.7}$$

其中因子 $(-1)^{\sum_{i=1}^{k-1}n_i}$ 出现的原因后面予以说明. 该式还可改写为

$$\begin{aligned}\hat{a}_k^+|\cdots n_k\cdots\rangle&=(-1)^{\sum_{i=1}^{k-1}n_i}|\cdots,1_k,\cdots\rangle\delta_{n_k0}\\&=(-1)^{\sum_{i=1}^{k-1}n_i}(1-n_k)^{1/2}|\cdots,n_k+1,\cdots\rangle\\&=\begin{cases}(-1)^{\sum_{i=1}^{k-1}n_i}|\cdots,1_k,\cdots\rangle,(n_k=0),\\0,\qquad(n_k=1).\end{cases}\end{aligned}\tag{7.2.8}$$

相应地对 $\hat{a}_k$ 有

$$\hat{a}_k|\cdots n_k\cdots\rangle\equiv(-1)^{\sum_{i=1}^{k-1}n_i}|\cdots,0_k,\cdots\rangle\delta_{n_k1}$$

$$= (-1)^{\sum_{i=1}^{k-1} n_i} (n_k)^{1/2} |\cdots, n_k - 1, \cdots\rangle$$

$$= \begin{cases} (-1)^{\sum_{i=1}^{k-1} n_i} |\cdots, 0_k, \cdots\rangle, & (n_k = 1), \\ 0, & (n_k = 0). \end{cases} \tag{7.2.9}$$

为书写的简便，已将态矢的反对称性角标(A)省略. 可以证明，$\hat{a}_k^+$，$\hat{a}_k$满足下述反对易关系

$$\{\hat{a}_k, \hat{a}_l^+\} \equiv [\hat{a}_k, \hat{a}_l^+]_+ = \hat{a}_k \hat{a}_l^+ + \hat{a}_l^+ \hat{a}_k = \delta_{kl},$$

$$\{\hat{a}_k, \hat{a}_l\} = \{\hat{a}_k^+, \hat{a}_l^+\} = 0. \tag{7.2.10}$$

且有$(\hat{a}_k^+)^2 = (\hat{a}_k)^2 = 0$. 容易看出，由于不同单粒子态上的产生或湮灭算符是反对易的，(7.2.7)式 $\hat{a}_k^+$要越过算符$(\hat{a}_1^+)^{n_1}(\hat{a}_2^+)^{n_2}\cdots(\hat{a}_{k-1}^+)^{n_{k-1}}$，才能作用于 k 态，基于反对易性，出现因子 $(-1)^{n_1+n_2+\cdots+n_{k-1}} = (-1)^{\sum_{i=1}^{k-1} n_i}$.

进而可引入单粒子态上的粒子数算符 $\hat{n}_k$ 和总粒子数算符 $\hat{N}$，

$$\hat{n}_k = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k, \qquad \hat{N} = \sum_k \hat{n}_k = \sum_k \hat{a}_k^+ \hat{a}_k, \tag{7.2.11}$$

它们满足

$$\hat{n}_k |n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots\rangle = n_k |n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots\rangle, \tag{7.2.12}$$

$$\hat{N} |n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots\rangle = N |n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots\rangle$$

$$= \left(\sum_k n_k\right) |n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots\rangle, \tag{7.2.13}$$

且有

$$\hat{n}_k = \sum_{n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots} n_k |n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots\rangle\langle n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots|$$

$$= \sum_{n_1, n_2, \cdots} |n_1, n_2, \cdots 1_k, \cdots\rangle\langle n_1, n_2, \cdots 1_k, \cdots|,$$

$$\hat{n}_k^+ = \hat{n}_k, \quad [\hat{n}_k, \hat{n}_l] = 0. \tag{7.2.14}$$

$$\hat{a}_k^+ = \sum_{n_1, n_2, \cdots} (-1)^{\sum_{i=1}^{k-1} n_i} |n_1, n_2 \cdots, 1_k, \cdots\rangle\langle n_1, n_2 \cdots, 0_k, \cdots|,$$

$$\hat{a}_k = \sum_{n_1, n_2, \cdots} (-1)^{\sum_{i=1}^{k-1} n_i} |n_1, n_2 \cdots, 0_k, \cdots\rangle\langle n_1, n_2 \cdots, 1_k, \cdots|.$$

(7.2.15)

利用真空态$|0\rangle$，可有

$$|n_1,n_2,\cdots\rangle = (\hat{a}_1^+)^{n_1}(\hat{a}_2^+)^{n_2}\cdots|0\rangle, \tag{7.2.16}$$

当改变$n_1,n_2\cdots$排列顺序时，则有

$$|n_2,n_1,\cdots\rangle = (\hat{a}_2^+)^{n_2}(\hat{a}_1^+)^{n_1}\cdots|0\rangle, \tag{7.2.17}$$

显然

$$|1_1,1_2,\cdots 1_k,0_{k+1},\cdots\rangle = \hat{a}_1^+\cdot\hat{a}_2^+\cdots\hat{a}_k^+|0\rangle. \tag{7.2.18}$$

在粒子数表象下Fermi子体系的Schrödinger方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle n_1,n_2,\cdots|\psi\rangle = \hat{H}\langle n_1,n_2,\cdots|\psi\rangle, \tag{7.2.19}$$

$$\hat{H} = \sum_{k,k'}\langle q_{k'}|(\hat{T}+\hat{V}|q_k\rangle\hat{a}_{k'}^+\hat{a}_k \tag{7.2.20}$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{k,k',l,l'}\langle q_{k'},q_{l'}|U|q_k,q_l\rangle\hat{a}_{k'}^+\hat{a}_{l'}^+\hat{a}_k\hat{a}_l.$$

相似于Bose子体系，引入与单粒子态完备系选取无关的产生及湮灭算符$\hat{\psi}^+(\xi)$及$\hat{\psi}(\xi)$：

$$\hat{\psi}(\xi) = \sum_k\hat{a}_k\varphi_k(\xi),\quad \hat{\psi}^+(\xi) = \sum_k\hat{a}_k^+\varphi_k^*(\xi), \tag{7.2.21}$$

满足反对易关系

$$\{\hat{\psi}(\xi),\hat{\psi}^+(\xi')\} = \hat{\psi}(\xi)\hat{\psi}^+(\xi')+\hat{\psi}^+(\xi')\hat{\psi}(\xi) = \delta(\xi-\xi'),$$
$$\{\hat{\psi}^+(\xi),\hat{\psi}^+(\xi')\} = \{\hat{\psi}(\xi),\hat{\psi}(\xi')\} = 0. \tag{7.2.22}$$

$\hat{\psi}^+(\xi)$及$\hat{\psi}(\xi)$分别表示产生及湮灭在ξ处的Fermi子的算符，而$\hat{\psi}^+(\xi)\hat{\psi}(\xi)$则代表$\xi$点的粒子数算符. 而以$\hat{\psi}^+(\xi)$及$\hat{\psi}(\xi)$所表示的体系$\hat{H}$为

$$\hat{H} = \int\hat{\psi}^+(\xi)(\hat{T}+\hat{V})\hat{\psi}(\xi)\mathrm{d}\xi$$
$$+\frac{1}{2}\iint\hat{\psi}^+(\xi)\hat{\psi}^+(\xi')U(\xi,\xi')\hat{\psi}(\xi)\hat{\psi}(\xi')\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\xi'. \tag{7.2.23}$$

7.2.2 Fermi子体系算符的表达式

现在给出Fermi子体系的力学量算符，用产生和湮灭算符表

示的表达式.

1. **单体算符**

若 $\hat{F}=\sum_{k=1}^{N}\hat{f}(k)$,则有

$$\hat{F}=\sum_{kl}f_{kl}\hat{a}_k^+\hat{a}_l,\qquad f_{kl}=\langle\varphi_k|\hat{f}|\varphi_l\rangle. \tag{7.2.24}$$

或者写为

$$\hat{F}=\int\hat{\psi}^+(\xi)\hat{f}\hat{\psi}(\xi)\mathrm{d}\xi, \tag{7.2.25}$$

而 $\hat{F}$ 的平均值$\langle F\rangle$为

$$\begin{aligned}\langle F\rangle&=\langle n_1,n_2,\cdots|\hat{F}|n_1,n_2,\cdots\rangle\\&=\sum_{kl}f_{kl}\langle n_1,n_2,\cdots|\hat{a}_k^+\hat{a}_l|n_1,n_2,\cdots\rangle\\&=\sum_{k}f_{kk}\langle n_1,n_2,\cdots|\hat{a}_k^+\hat{a}_k|n_1,n_2,\cdots\rangle\\&=\sum_k n_kf_{kk},\end{aligned} \tag{7.2.26}$$

其中利用了公式

$$\begin{aligned}&\hat{a}_k^+\hat{a}_k|\cdots n_k,\cdots\rangle=n_k|\cdots n_k,\cdots\rangle;\\&\hat{a}_k\hat{a}_k^+|\cdots n_k,\cdots\rangle=(1-n_k)|\cdots n_k,\cdots\rangle.\end{aligned} \tag{7.2.27}$$

而 $\hat{F}$ 的矩阵元 F_{kl}则为

$$\begin{aligned}F_{kl}&=\langle\cdots0_l,\cdots1_k,\cdots|\hat{F}|\cdots0_k,\cdots1_l,\cdots\rangle,\quad(q_k<q_l),\\&=\sum_{k'l'}f_{k'l'}\langle\cdots0_l\cdots,1_k,\cdots|\hat{a}_{k'}^+\hat{a}_{l'}|\cdots0_k,\cdots,1_l,\cdots\rangle\\&=\sum_{k'l'}f_{k'l'}\delta_{kk'}\delta_{ll'}(-1)^{\sum_{i=1}^{k-1}n_i+\sum_{i=1}^{l-1}n_i}\\&=f_{kl}(-1)^{\sum_{i=k+1}^{l-1}n_i}.\end{aligned} \tag{7.2.28}$$

2. **两体算符**

若 $\hat{G}=\sum_{i<j}^{N}\hat{g}(i,j)=\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\hat{g}(i,j)$,则有

$$\hat{G}=\frac{1}{2}\sum_{iklm}g_{iklm}\hat{a}_i^+\hat{a}_k^+\hat{a}_m\hat{a}_l, \tag{7.2.29}$$

$$g_{iklm}=\langle q_i,q_k|\hat{g}|q_l,q_m\rangle, \tag{7.2.30}$$

而 $\hat{G}$ 的平均值$\langle G\rangle$为

$$\langle G\rangle=\langle\cdots,n_2,n_1|\hat{G}|n_1,n_2\cdots\rangle=\frac{1}{2}\sum_{k\neq l}(g_{kl,lk}-g_{kl,kl})n_kn_l, \tag{7.2.31}$$

若可分离变量为 $\hat{g}(1,2)=f(1)f(2)$,则有

$$\hat{G}=\frac{1}{2}\sum_{iklm}f_{il}f_{km}\hat{a}_i^+\hat{a}_k^+\hat{a}_m\hat{a}_l. \tag{7.2.32}$$

若应用 $\hat{\psi}^+(\xi)$及 $\hat{\psi}(\xi)$,则 $\hat{G}$ 可表示为

$$\hat{G}=\frac{1}{2}\int\hat{\psi}^+(\xi_1)\hat{\psi}^+(\xi_2)\hat{g}(1,2)\hat{\psi}(\xi_1)\hat{\psi}(\xi_2)\mathrm{d}\xi_1\mathrm{d}\xi_2. \tag{7.2.33}$$

3. n 体算符

若 $\hat{r}(p_1,p_2,\cdots p_n)$为依赖于第 $p_1,p_2,\cdots p_n$ 号粒子变量的算符,且对此 n 个标记的任何置换都是对称的,并设

$$\hat{R}=\sum_{p_1<p_2<\cdots<p_n}r(p_1,p_2,\cdots p_n), \tag{7.2.34}$$

则有

$$\begin{aligned}\hat{R}=&\frac{1}{n!}\sum_{\substack{i_1,i_2,\cdots i_n\\ i'_1,i'_2,\cdots i'_n}}\langle i_1,i_2,\cdots i_n|\hat{r}|i'_1,i'_2,\cdots i'_n\rangle\hat{a}_{i_1}^+\hat{a}_{i_2}^+\\&\cdots\hat{a}_{i_n}^+\hat{a}_{i'_n}\hat{a}_{i'_{n-1}}\cdots\hat{a}_{i'_1}\\=&\frac{1}{n!}\int\hat{\psi}^+(\xi_1)\hat{\psi}^+(\xi_2)\hat{\psi}^+(\xi_n)\hat{r}(1,2,\cdots n)\hat{\psi}(\xi_n)\hat{\psi}(\xi_{n-1})\\&\cdots\hat{\psi}(\xi_1)\mathrm{d}\xi_1\mathrm{d}\xi_2\cdots\mathrm{d}\xi_n.\end{aligned} \tag{7.2.35}$$

要指出的是,算符过渡到以 $\hat{a}_k^+,\hat{a}_k$ 表示时,不再依赖于粒子总数 N,即总是与 $\sum_k\hat{a}_k^+\hat{a}_k$ 对易.类似于 Bose 子体系,利用 Fermi 子体系算符的上述表示式以及产生、湮灭算符的反对易关系,则可得

出 Fermi 子体系二次量子化的全部结果. 且有:(1)粒子所遵循的 Fermi 统计性质,已为产生、湮灭算符的反对易关系所概括. (2)一切力学量算符都可表示为与体系的总粒子数无关的形式,即推广适用于含任何粒子数目的系统.

对含任何数目 Fermi 子的多体系,其总 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{ii'}\langle i|\hat{T}+\hat{V}|i'\rangle + \frac{1}{2}\sum_{ik,i'k'}\langle ik|\hat{U}|i'k'\rangle \hat{a}_i^+\hat{a}_k^+\hat{a}_{i'}\hat{a}_{k'} \\ &= \int \hat{\psi}^+(\xi)(\hat{T}+\hat{V})\hat{\psi}(\xi)\mathrm{d}\xi \\ &\quad + \frac{1}{2}\int \hat{\psi}^+(\xi_1)\hat{\psi}^+(\xi_2)U(1,2)\hat{\psi}(\xi_1)\hat{\psi}(\xi_2)\mathrm{d}\xi_1\mathrm{d}\xi_2.\end{aligned} \tag{7.2.386}$$

而 Schrödinger 方程则为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle, \quad |\psi(t)\rangle \Rightarrow (n_1, n_2, \cdots|\psi\rangle. \tag{7.2.37}$$

同样可以 ψ 场观点来表述二次量子化方法,与 Bose 子的 Φ 场不同,ψ 场算符满足反对易关系,从而保证 ψ 场量子(粒子)遵从 Fermi 统计性质.

* 7.2.3 Bogoliubov 近似二次量子化方法、超导和超流的理论基础

1. 超导电理论基础

1908 年 Onnes 实现了氦气的液化,开辟了低温下各种物性实验研究的领域,并于 1911 年发现,当温度高于 4.2K 时,汞的电阻约为 0.08Ω,而当温度达到和低于某一临界温度 T_c 时,汞的电阻几乎降为零. 物质在温度低于某一临界温度 T_c 时,电阻降为零的现象称之为**超导电性**. 1933 年 Meissner 又发现,超导体内部磁感通量为零,具有绝对抗磁性. 80 年代中期之前所发现的超导体,其临界温度 T_c 都很低,最高的 Nb_3Ge 为 23.2K,1986 年由 Müller

等人开始，发现了高 T_c 超导体，又开辟了超导电性研究的新阶段.

超导电性的理论研究在 50 年代就已系统建立了处理超导电性的微观理论，特别是针对低温超导的理论，这就是 BCS 理论(Bardoen-Cooper-Schrieffer)以及用于多体系非微扰的 B-V(Bogoliubov-Valatin)正则变换方法等. 超导电理论的基本概念和图像是基于 1956 年 Cooper 所提出的 Cooper 对的概念. 即在接近绝对零度的低温条件下，一些导体中的电子会成对地结合起来成为松散的束缚态(当然这就需要一个机制使电子间具有大于其 Colomb 斥力的吸引作用，以下会说明该机制)，而电子对是复合的 Bose 子，可以发生 Bose 凝聚，形成了宏观的电子对波而产生宏观电流；从以后的讨论可知，在微观机制上则是电子对间的束缚能使超导基态低于正常基态，使新基态与新激发态间形成能隙，从而使原无对相互作用的基态变为不稳定态，而超导态为稳定态，进而形成超导电性. 以下简单介绍 BCS 理论以及 B-V 正则变换方法，而在此之前先对电子对波作某些讨论.

若以 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 表示**电子对波**，则在电磁场中其 Schrödinger 方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=\frac{1}{2\mu}\left(\hat{\boldsymbol{p}}+\frac{2e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2\psi+V\psi, \tag{7.2.38}$$

其中 $\mu=2m_e$ 为电子对的质量，V 为电子对受到的与 $\boldsymbol{A}$ 无关的作用. 容易求得电子对的数密度和流密度为

$$\begin{aligned}\rho&=\psi^*\psi,\\ \boldsymbol{j}&=\frac{\hbar}{2i\mu}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)+\frac{2e}{\mu c}\psi^*\hat{\boldsymbol{A}}\psi\\ &=\frac{1}{\mu}\mathrm{Re}\left[\psi^*\left(\hat{\boldsymbol{p}}+\frac{2e}{c}\boldsymbol{A}\right)\right]\psi;\end{aligned} \tag{7.2.39}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho+\nabla\cdot\boldsymbol{j}=0, \tag{7.2.40}$$

而电荷与电流密度则分别为 $-2e\rho$ 与 $-2e\boldsymbol{j}$，推导中应用了 $\boldsymbol{A}$ 的实数性和 Colomb 规范条件 $\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$. 对 Bose 疑聚所导致的电子对

波，$\rho=|\psi|^2$ 即为粒子数密度，因而归一化条件则要求

$$\int \rho d\boldsymbol{r}=\int|\psi|^2 d\tau=N, \qquad N \text{ 为总粒子数},$$

从而可将 ψ 分解为数密度因子与相因子之积

$$\psi=\rho^{1/2}e^{iS(r,t)/\hbar}. \tag{7.2.41}$$

将其代入 j 可得

$$j=\frac{1}{\mu}\rho\left(\nabla S+\frac{2e}{c}\boldsymbol{A}\right)\equiv\rho\boldsymbol{V} \tag{7.2.42}$$

其中

$$\boldsymbol{V}=\frac{1}{\mu}\left(\nabla S+\frac{2e}{c}\boldsymbol{A}\right) \tag{7.2.43}$$

为引入的速度函数. 由(7.2.42)式可看出，电子对的运动可视为密度场为 ρ、速度场为 v 的电流体的流动. 还可将(7.2.43)式改写为

$$\nabla S=\mu\boldsymbol{V}-\frac{2e}{c}\boldsymbol{A}. \tag{7.2.44}$$

若将 S 视为电子对 Hamilton 主函数即动量势，则 ∇S 即为电子对的动量. 将(7.2.41)式代入(7.2.38)式，约去相因子 $e^{iS/\hbar}$，取其虚部可得连续性方程(7.2.40)；取其实部可得电子对的 Hamilton-Jacob 方程

$$\frac{\partial}{\partial t}S+\frac{\mu}{2}\left(\nabla S+\frac{2e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+V-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\rho^{1/2}}\nabla^2\rho^{1/2}=0, \tag{7.2.45}$$

但与经典 H-J 方程多出一项对势能的量子修正项，称之为**量子势**，它决定于 ρ. 显然，量子势起着抵消超导体中势垒的作用，特别在某些超导体势垒间隙处(如两块超导体接头处或超导体中势垒变化大之处)$\rho^{1/2}$变得很小，量子势的修正增强，隧道效应很强.

对 Meissner 效应也可由(7.2.42)式简单得到解释，由于超导体内电场强度为零，电流密度为 $-2ej$，则超导体内的磁场 $\mathscr{H}$ 满足

$$\nabla\times\vec{\mathscr{H}}=-\frac{8\pi e}{c}j \tag{7.2.46}$$

由

$$\nabla \times \boldsymbol{j} = \frac{\rho}{\mu}\nabla \times \left(\nabla S \times \frac{2e}{c}\boldsymbol{A}\right) = \frac{2e\rho}{\mu c}\vec{\mathscr{H}}.$$

可得

$$\nabla^2\vec{\mathscr{H}} - \frac{1}{\lambda^2}\vec{\mathscr{H}} = 0, \quad \lambda = \left(\frac{\mu c^2}{16\pi e^2\rho}\right)^{1/2}, \tag{7.2.47}$$

若将坐标系取在超导体表面上，以垂直于表面而指向超导体内部的方向为 z 方向，则可解得

$$\vec{\mathscr{H}} = \vec{\mathscr{H}}_0 e^{\pm z/\lambda}, \tag{7.2.48}$$

显然，如若取指数正号解，意味着磁场将随深入超导体内部面迅速增长，且表面各点延伸进来的磁场不能平滑相联，故而取指数上为负，即

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 e^{-Z/\lambda}, \tag{7.2.49}$$

因此 λ 为磁场在超导体内透入的深度. 当取 $\mu = 2m_e$，$\mu c^2 = \dfrac{2e^2}{r_0}$，$r_0 = 2.8\times10^{-13}$cm 为电子的经典半径. 则

$$\lambda = \left(\frac{1}{8\pi r_0\rho}\right)^{1/2} \sim 4\times10^{-6}\text{cm}, \tag{7.2.50}$$

ρ 取导电电子的 1/2，约为 10^{22}cm^{-3}，从面可得上述结果，因此除表面附近一薄层外在超导体内磁场为零，即为 Meissner 效应.

对 1935 年 London 曾预言的超导体磁通量子化效应也可由(7.2.46)式给予解释. 考虑一环形超导体，先在常态下置于一外磁场中，尔后降低温度达到超导态，这时磁力线将被推出超导体外，虽然在它包围的超导体外的空间均有磁场，最后撤去外磁场. 显然，由于超导体内磁场为零，由(7.2.46)式有

$$\boldsymbol{A} = -\frac{c}{2e}\nabla S, \tag{7.2.51}$$

而超导环包围的空间中的磁通则为

$$\oint_l \boldsymbol{A}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l} = -\frac{c}{2e}\oint_l \nabla S\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l} \tag{7.2.52}$$

积分路线 l 为超导体内环绕一周的封闭曲线，积分结果则为积分路线上一点的 S 值与环绕一周回到同一点的 S 值之差. 由于 S 为电子对波函数中以 $\hbar$ 为单位的相角，只能是 $2\pi\hbar$ 的整数倍，即超导环包围的磁通为 $n\frac{ch}{2e}$，n 为整数，即是磁通量子化. 1961 年实验证实并测得磁通量子 $\frac{ch}{2e}=2.07\times10^{-7}\mathrm{G}\cdot\mathrm{cm}^2$. 实际上，最初 London 以为超导电流的载流子为单个电子，预言磁通量子为 $\frac{ch}{e}$. 实验测得结果恰表明超导电流的载流子是电子对而不是单个电子. 磁通量子是在宏观水平上可直接观察的量子，而磁通量子化表示维持磁通的超导电流不能连续改变，从而使得超导电流具有“永久性”的特征. Meissner 效应与 London 效应是超导物性的反映.

BCS 理论的建立是基于下述考虑：首先是有超导体热力学性质和同位素效应实验发现的启示. 实验发现，低温下超导电子比热 C_s 为

$$C_s\propto e^{-\frac{\Delta}{k_BT}},$$

Δ 为基态和激发之间的能隙；同一元素的不同同位素的超导体，其临界温度 T_c 与同位素质量 M 的关系是

$$T_cM^{1/2}=\mathrm{Const.}\tag{7.2.53}$$

这就表明离子核心即晶格的动力学性质有着重要影响，从而研究晶格振动-声子-电子之间的相互作用. 其次是形成 Cooper 对的电子间相互吸引作用来源于电声子相互作用（电子与电子交换虚声子来实现），基于 Cooper 对的机理，应用变分法来处理超导问题. 因此体系的 Hamilton 量为

$$H=\sum_{\kappa s}e(\kappa)a_{\kappa s}^{+}a_{\kappa s}-\frac{1}{2\Omega}\sum_{\kappa_1+\kappa_2=\kappa'_1+\kappa'_2;s_1s_2}V_{\kappa_1\kappa'_1}a_{\kappa'_1s_1}^{+}a_{\kappa'_2s_2}^{+}a_{\kappa_2s_2}a_{\kappa_1s_1}\tag{7.2.54}$$

其中 $e(\kappa)=\frac{\hbar^2\kappa^2}{2m}-\mu$，$\mu$ 为化学势，在 $T=0K$ 时 $\mu=\varepsilon_F$，ε_F 称为 Fer-

mi 能量，$\epsilon=\epsilon_F$ 的等势面又称为 Fermi 面；Ω 为体系的体积；$V_{\kappa_1\kappa'_1}$ 为由电声子相互作用所引起的电子--电子之间的相互作用，负号则表示为吸引力；a^+、a 为电子的产生与湮灭算符，满足反对易关系.

BCS 引入变分尝试波函数为

$$|\Phi\rangle = \prod_{\kappa}(u_\kappa + v_\kappa a^+_{\kappa\uparrow}a^+_{-\kappa\downarrow})|0\rangle, \tag{7.2.55}$$

其中 $\prod_{\kappa}$ 对所有 κ 进行；$|0\rangle$为真空态；$(a^+_{\kappa\uparrow}a^+_{-\kappa\downarrow})|0\rangle$为 Cooper 对态，是经证明的由在 κ 相空间 $\epsilon=\epsilon_F$ 等势面附近、具有相反自旋方向、数值相等而方向相反动量的两个电子，可形成束缚电子对为基础的；式中 u_κ^2、v_κ^2 分别表示不出现 Cooper 对态和出现 Cooper 对态的几率，满足

$$u_\kappa^2 + v_\kappa^2 = 1. \tag{7.2.56}$$

符号 $\uparrow$，$\downarrow$ 表示自旋的向上和向下. 现在就来进行以 u_κ，v_κ 为变分参量，以 $|\Phi\rangle$为变分波函数，求得超导体的基态能量$\langle\Phi|H|\Phi\rangle$.

1. BCS 约化 Hamilton 量

由于$|\Phi\rangle$态中只有真空态或 Cooper 态，则在 H 中起作用的只是已配成 Cooper 对的项，即只有

$$H_{BCS} = \sum_{\kappa\sigma}e(\kappa)a^+_{\kappa\sigma}a_{\kappa\sigma} - \frac{1}{2\Omega}\sum_{\kappa\kappa'\sigma}V_{\kappa\kappa'}a^+_{\kappa\sigma}a^+_{-\kappa-\sigma}a_{-\kappa'-\sigma}a_{\kappa'\sigma}, \tag{7.2.57}$$

才在计算平均值时不为零；其余不配对的各项，当其作用于态$|\Phi\rangle$上必有不配对的 a 作用于$|0\rangle$上，这些项的贡献必为零；H_{BCS}称为 BCS 约化 Hamilton 量. 计算得到

$$\begin{aligned} U &= \langle\Phi|H|\Phi\rangle = \langle\Phi|H_{BCS}|\Phi\rangle \\ &= 2\sum_{\kappa}e(\kappa)u_\kappa^2 - \sum_{\kappa\kappa'}\langle\kappa,\kappa'|V|\kappa,\kappa'\rangle v_\kappa^2 v_{\kappa'}^2 \\ &\quad - \sum_{\kappa\kappa'}\langle\kappa,-\kappa|V|\kappa',-\kappa'\rangle u_\kappa v_\kappa u_{\kappa'}v_{\kappa'}, \end{aligned} \tag{7.2.58}$$

在满足约束条件(7.2.56)式下，由 U 对变分参量 u_κ，v_κ 作变分极

值条件有

$$\frac{\delta U}{\delta u_\kappa}=0,\quad \frac{\delta U}{\partial v_\kappa}=0, \tag{7.2.59}$$

并给出

$$2e(\kappa)u_\kappa v_\kappa=(u_\kappa^2-v_\kappa^2)\Delta_\kappa. \tag{7.2.60}$$

联立(7.2.56)式可解得

$$u_\kappa^2=\frac{1}{2}\left(1+\frac{e(\kappa)}{E_\kappa}\right),\quad v_\kappa^2=\frac{1}{2}\left(1-\frac{e(\kappa)}{E_\kappa}\right); \tag{7.2.61}$$

$$E_\kappa=(\Delta_\kappa^2+e^2(\kappa))^{1/2}; \tag{7.2.62}$$

$$\Delta_\kappa=\frac{1}{2\Omega}\sum_{\kappa'}\frac{V_{\kappa\kappa'}\Delta_{\kappa'}}{(\Delta_{\kappa'}^2+e^2(\kappa'))^{1/2}}. \tag{7.2.63}$$

将(7.2.62)式称为能隙方程.

2. B-V **正则变换**

可以用 B-V 正则变换法同样求得能隙方程(7.2.62)式,B—V 法在处理多体问题的非微扰方法中占有重要地位,其计算方便,结果简明.

引入一正则变换

$$\begin{cases}\alpha_{\kappa_0}=u_\kappa a_{\kappa\uparrow}-v_\kappa a^+_{-\kappa\downarrow},\\ \alpha_{\kappa_1}=u_\kappa a_{-\kappa\downarrow}+v_\kappa a^+_{\kappa\uparrow},\end{cases}$$

$$\begin{cases}a_{\kappa\uparrow}=u_\kappa\alpha_{\kappa_0}+v_\kappa\alpha^+_{\kappa_1},\\ a_{-\kappa\downarrow}=u_\kappa\alpha_{\kappa_1}-v_\kappa\alpha^+_{\kappa_0},\end{cases} \tag{7.2.64}$$

变换系数 u_κ、v_κ 为实数,满足

$$u_\kappa=u_{-\kappa},\quad v_\kappa=v_{-\kappa}. \tag{7.2.65}$$

为了使变换后的 α_{κ_0}、α_{κ_1}满足 Fermi 子的反对易关系,以保证体系仍由 Fermi 子组成. 由(7.2.61)式有

$$u_\kappa^2+v_\kappa^2=1 \tag{7.2.66}$$

这正是(7.2.56)式. 代(7.2.64)式到(7.2.57)式可得

$$H_{BCS}=E_0+H_0+H_1+H_2, \tag{7.2.67}$$

$$E_0 = 2\sum e(\kappa)v_\kappa^2 - \frac{1}{\Omega}\sum_{\kappa,\kappa'} V_{\kappa\kappa'}u_\kappa v_{\kappa'}u_\kappa v_\kappa ; \tag{7.2.68}$$

$$H_0 = \sum_\kappa \left[e(\kappa)(u_\kappa^2 - v_\kappa^2) + \frac{2u_\kappa v_\kappa}{\Omega}\sum_{\kappa'} V_{\kappa\kappa'}u_{\kappa'}v_{\kappa'} \right] \cdot (\alpha_{\kappa_0}^+\alpha_{\kappa_0} + \alpha_{\kappa_1}^+\alpha_{\kappa_1}) ; \tag{7.2.69}$$

$$H_1 = \sum_\kappa \left[2e(\kappa)u_\kappa v_\kappa - \frac{1}{\Omega}(u_\kappa^2 - v_\kappa^2)\sum_{\kappa'} V_{\kappa\kappa'}u_{\kappa'}v_{\kappa'} \right] \cdot (\alpha_{\kappa_0}^+\alpha_{\kappa_1}^+ + \alpha_{\kappa_1}\alpha_{\kappa_0}) ; \tag{7.2.70}$$

$$H_2 = H_2(aaaa + \cdots) \tag{7.2.71}$$

其中 H_2 中含有多于两个 a 算符乘积的项，在 a 表象（准粒子表象）下，可略去高级项 H_2，且适当选取 u_κ、v_κ 可使 $H_1=0$，这时 E_0 即为基态能量，而 H_0 中 $(\alpha_{\kappa_0}^+\alpha_{\kappa_0}+\alpha_{\kappa_1}^+\alpha_{\kappa_1})$ 前面的系数则表示准粒子元激发谱，这时 H 已对角化. 要 $H_1=0$ 的条件则为

$$2e(\kappa)u_\kappa v_\kappa - \frac{1}{\Omega}(u_\kappa^2 - v_\kappa^2)\sum_{\kappa'} V_{\kappa\kappa'}u_{\kappa'}v_{\kappa'} = 0, \tag{7.2.72}$$

它被称为补偿方程. 若令

$$\Delta_\kappa = \frac{1}{\Omega}\sum_{\kappa'} V_{\kappa\kappa'}u_{\kappa'}v_{\kappa'}, \tag{7.2.73}$$

联立(7.2.72)与(7.2.56)式，立即可得(7.2.61－63)式，这就表明 B-V 正则变换与 BCS 变分法是等价的.

将(7.2.61)和(7.2.73)式代入(7.2.69)式可得

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_\kappa [e^2(\kappa) + \Delta^2(\kappa)]^{1/2}(\alpha_{\kappa_0}^+\alpha_{\kappa_0} + \alpha_{\kappa_1}^+\alpha_{\kappa_1}) \\ &= \sum_\kappa E_\kappa(\alpha_{\kappa_0}^+\alpha_{\kappa_0} + \alpha_{\kappa_1}^+\alpha_{\kappa_1}), \end{aligned} \tag{7.2.74}$$

E_κ 为准粒子元激发谱，即电子的单粒子谱从正常状态的 $e(\kappa)$ 经 B-V 正则变换，变成超导状态下的准粒子谱 E_κ. 显然，E_κ 与 $e(\kappa)$ 的不同在于 E_κ 中含有能隙 Δ_κ.

3. 能隙方程的求解

现在来讨论能隙方程(7.2.63)式的求解，显然，$\Delta_\kappa=0$ 为一

(平庸)解,由(7.2.73)式知,这相当于 $u_\kappa v_\kappa=0$,因此可有

$$\begin{cases} u_\kappa = 1, \\ v_\kappa = 0, \end{cases} \quad \text{当 } e(\kappa)=\frac{\hbar^2\kappa^2}{2m}-\mu>0; \tag{7.2.75}$$

$$\begin{cases} u_\kappa = 0, \\ v_\kappa = 1, \end{cases} \quad \text{当 } e(\kappa)=\frac{\hbar^2\kappa^2}{2m}-\mu<0. \tag{7.2.76}$$

该解对应于正常态解,其物理意义是:$e(\kappa)>0$,即在 Fermi 球面外,有 $\alpha_{\kappa_0}=a_{\kappa\uparrow}$、$\alpha_{\kappa_1}=a_{-\kappa\downarrow}$,$\alpha_{\kappa_0}$、$\alpha_{\kappa_1}$为在态$(\kappa\uparrow)$和$(-\kappa\downarrow)$中湮灭 Fermi 子的算符,而被湮灭的 Fermi 子则是一对 Cooper 对;$e(\kappa)<0$,即在 Fermi 球面内,有 $\alpha_{\kappa_0}=-a^+_{-\kappa\downarrow}$、$\alpha_{\kappa_1}=a^+_{\kappa\uparrow}$,$\alpha_{\kappa_0}$、$\alpha_{\kappa_1}$为在态$(-\kappa\downarrow)$和$(\kappa\uparrow)$中产生 Fermi 子的算符. 因此,$\alpha$ 准粒子与 a 粒子的地位相同,即相当于不作 B-V 变换,或者称作平庸变换.

为求得 $\Delta_\kappa\neq0$ 的~~(非平庸)解,需解(7.2.63)式的积分方程,较为困难,现考虑简化处理. 当 Δ 远大于能级间隔情况下,可将(7.2.63)式的求和写为积分,即有 $\sum_\kappa \to \frac{\Omega}{8\pi^3}\int \mathrm{d}^3\kappa$,而且由于 Cooper 对仅在 κ 相空间 $\epsilon=\epsilon_F$ 等势面附近形成,对 κ' 的积分限可取 $\kappa_0-q\to\kappa_0+q$,$\hbar q$ 为声子动量,κ_0 为 Fermi 能量相应的动量. 在 $\kappa_0\pm q$ 范围内,$V_{\kappa\kappa'}$可视为常量 V,这时可有

$$1=\frac{V}{2\Omega}\sum_{\kappa\geqslant\kappa_0-q}^{\kappa\leqslant\kappa_0+q}\left[\Delta^2+e^2(\kappa)\right]^{-1/2}, \tag{7.2.77}$$

当 $\kappa\approx\kappa_0$ 时,

$$e(\kappa)=\frac{\hbar^2(\kappa^2-\kappa_0^2)}{2m}\approx\frac{2(\kappa-\kappa_0)\kappa_0\hbar}{2m}; \tag{7.2.78}$$

$$\mathrm{d}^3\kappa\approx 4\pi\kappa_0^2\mathrm{d}\kappa, \tag{7.2.79}$$

则(7.2.77)式为

$$1=\frac{V\kappa_0^2}{4\pi^2}\int_{-q}^{q}\left[\Delta^2+\left(\frac{\hbar^2\kappa_0}{m}\eta\right)^2\right]^{1/2}\mathrm{d}\kappa,\ \eta=\kappa-\kappa_0, \tag{7.2.80}$$

从而可解得

$$\Delta=\frac{2\hbar^2\kappa_0 q}{m}\,\frac{e^{-D/V}}{1-e^{-D/V}},\quad D=\frac{2\pi^2\hbar^2}{m\kappa_0}. \tag{7.2.81}$$

因此，正常态 $e(\kappa)$ 与超导态 E_κ 间具有能隙 Δ. 注意到，当相互作用 $V\to 0$ 时，$\Delta\to 0$，Δ 不能展开为 V 的幂级数，超导解不能通过微扰方法来求得.

超导基态能量 E_0 则为

$$E_0=\sum_\kappa e(\kappa)\left(1-\frac{e(\kappa)}{E_\kappa}\right)-\frac{1}{2}\sum_\kappa{}'\frac{\Delta_\kappa^2}{[e^2(\kappa)+\Delta_\kappa^2]^{1/2}},\tag{7.2.82}$$

当取 $\Delta_\kappa=0$ 时，可给出正常态的基态能量

$$E_0^N=\sum_{\kappa\leqslant\kappa_0}e(\kappa)\left[1-\frac{e(\kappa)}{|e(\kappa)|}\right].\tag{7.2.83}$$

比较(7.2.82)和(7.2.83)式可知 $E_0-E_0^N<0$，即超导基态比正常基态能量低，超导态是稳定态. 可用类似于求解 Δ 方程的解的方法证明 $\delta E=E_0-E_0^N\propto-\Delta^2$.

BCS 理论第一次正确地给出了超导电性的微观理论的基础，取得了很大的成功，但这一理论没有考虑准粒子的寿命和相互作用的推迟效应，因而只适用于弱耦合超导体. 1960 年，Eliashberg 等人又将 BCS 理论改进和推广，建立起强耦合超导体理论，为确定超导临界温度 T_c 提供了正确的理论基础，期望能从理论上导出 T_c 公式，而根据这个公式就可分析各种因素对 T_c 的影响，从而寻求有效利用各种实验手段来提高 T_c 的的途径和方向. 然而，强耦合超导理论的基本方程—Eliashberg 方程很复杂，从其解析导出 T_c 公式的研究进展是缓慢的. 1968 年以来由 McMillan 等人先后给出一些不同的经验 T_c 公式，1975 年 Karakozov 等人解析导出适用于弱耦合的 T_c 公式，1977 年吴杭生等人导出的 T_c 严格级数解的 T_c 公式，该公式在级数收敛范围内成立，是超导理论研究中的重要进展.

2. **超流理论基础**、Bogoliubov **近似二次量子化**

随着氦的液化的实现，对液氦本身性质的研究也在不断展开. 1938 年 Kapitza 等人发现，若使液 He Ⅱ 流过一直径为 10^{-5}—10^{-4}

cm 的毛细管，当流速小于某一临界速度 v_m 时，He Ⅱ 的粘滞系数几乎为零，出现超流动性现象；同时，处于超流态下的液 He Ⅱ，其热传导系数几乎为无穷大，出现超导热性现象. 我们已知，*He* 有两贞位素 He^3 和 He^4，He^3 为 Fermi 子、He^4 为 Bose 子；在液态 He^4 中又有 He Ⅰ 及 He Ⅱ 两个相；He Ⅰ 的性质相同于一般液体，而 He Ⅱ 则具有许多不同于通常液体的反常特性.

为解释 He Ⅱ 的超流特性，首先由 Landau 提出了一个唯象超流理论，要解释超流特性，元激发能谱必须具有下述形式：

$$\epsilon(p)=\begin{cases} up, & (\text{在 } p\to 0 \text{ 的低动量区}); \\ \Delta+\dfrac{(p-p_0)^2}{2m}, & (\text{在 } p \text{ 为高动量区}), \end{cases} \tag{7.2.84}$$

在低动区的元激发谱属声子谱，其能量和动量成正比，比例系数 u 为声速，由于声子为 Bose 子，服从 Bose-Einstein 分布. 在高动量区的能谱为转子谱.

Bogoliubov 由量子力学原理出发，从理论上给出了超流性理论，得出声子谱并求出声速 u.

在粒子数表象下，Bose 体系的 Hamilton 算符为

$$H=\sum_p \epsilon_p b_p^+ b_p+\frac{1}{2\Omega}\sum_{p_1+p_2=p'_1+p'_2} V(p_1-p'_1)b_{p_1}^+ b_{p_2}^+ b_{p'_2} b_{p'_1}, \tag{7.2.85}$$

现试图简化 H. 考虑到当 $T=0K$ 时，若无相互作用，Bose 子又不受 Pauli 原理限制，体系稳定又必须能量最低，则必出现 Bose 凝聚，即民有粒子皆凝聚在基态，从而有

$$N=N_0, \quad N_p=0, \tag{7.2.86}$$

其中 N_0 为粒子数表象下算符 $(b_0^+ a_0)$ 的本征值，而 b_0 与 b_0^+ 的对易关系为

$$[b_0, b_0^+]=b_0 b_0^+ - b_0^+ b_0=1, \quad b_0 b_0^+=N_0+1, \quad b_0^+ b_0=N_0, \tag{7.2.87}$$

由于 $N=N_0\gg1$，可得 $b_0b_0^+\approx b_0^+b_0$，即可近似将 b_0 与 b_0^+ 视为对易，这时即可将 b_0 与 b_0^+ 视为数量而非算符，且有 $b_0=b_0^+=N_0^{1/2}$. 除 b_0 与 b_0^+ 之外，其它所有动量不为零的 b_p 仍为算符，这种将 Bose 算符中的 b_0、b_0^+ 近似视为数量，其它 $b_p(p\neq0)$ 算符仍作为算符的理论方法被称之为**近似二次量子化方法**.

为估算 Hamilton 算符中各项的量级，取变换

$$b_p=N_0^{1/2}\delta_{p,0}+a_p, \tag{7.2.88}$$

其中 b_p、a_p 皆为 Bose 算符，a_0、a_p 具有相同量级；但 $b_0\propto N_0^{1/2}$ 为一大量，b_p 则为小量，满足

$$\sum_{p\neq0}b_p^+b_p=N-N_0, \tag{7.2.89}$$

利用这一代换，(7.2.85)式可改写为

$$H=\frac{N_0}{2\Omega}V(0)+\frac{N_0}{2\Omega}\sum_pV(p)a_p^+a_{-p}^-+\frac{N_0}{2\Omega}\sum_pV(p)a_pa_{-p}$$
$$+\sum_p\left[\frac{p^2}{2m}+\frac{N_0}{\Omega}V(p)\right]a_p^-a_p+\tilde{H}(a^+a^+aa+\cdots). \tag{7.2.90}$$

其中 Ω 为体系的体积；$V(p)$ 为弱的相互作用且可视为微扰；N_0 为零动量态即基态的占有数且近似等于 N，为一大量；$\tilde{H}$ 是不含 N_0 的微扰项，系一小量可略去，于是有

$$H\approx\frac{N_0}{2\Omega}V(0)+\frac{N_0}{2\Omega}\sum_pV(p)(a_p^+a_{-p}^+-a_pa_p)$$
$$+\sum_p\left[\frac{p^2}{2m}+\frac{N_0}{\Omega}V(p)\right]a_p^+a_p. \tag{7.2.91}$$

这是一个算符 a 的二次型的 Hamilton 量. 为使其对角化，引入变换

$$a_p=u_pa_p+v_pa_{-p}^+, \tag{7.2.92}$$

u_p、v_p 为实变换系数，a_p、a_{-p}^+ 为 Bose 算符，为使 a_p 满足 Bose 子的对易关系 $[a_p,a_{p'}^+]=\delta_{pp'}$，则有

$$u_p^2-v_p^2=1 \tag{7.2.93}$$

从而可有

$$H = U + H_2, \tag{7.2.94}$$

$$U = \frac{N_0}{2\Omega}V(0) + \sum_p \left[\frac{p^2}{2m} + \frac{N_0}{\Omega}V(p)\right]v_p^2 + \sum_p \frac{N_0}{\Omega}V(p)u_p v_p; \tag{7.2.95}$$

$$H_2 = \sum_p \left\{\left[\frac{p^2}{2m} + \frac{N_0}{\Omega}V(p)\right](u_p^2 + v_p^2) + \frac{N_0}{\Omega}V(p)2u_p v_p\right\}a_p^+ a_p + \sum_p \left\{\left[\frac{p^2}{2m} + \frac{N_0}{\Omega}V(p)\right]u_p v_p + \frac{N_0 V(p)}{2\Omega}(u_p^2 + v_p^2)\right\} \cdot (a_p^+ a^+{}_p + a_p a_{-p}), \tag{7.2.96}$$

若将$(a_p^+ a^+{}_{-p} + a_p a_{-p})$项前面的系数选取为零来决定$u_p$、$v_p$，则(7.2.96)式对角化，因此可取

$$\eta_p 2u_p v_p + A_p(u_p^2 + v_p^2) = 0,$$

$$\eta_p \equiv \frac{p^2}{2m} + \frac{N_0}{\Omega}V(p), \quad A_p \equiv \frac{N_0}{\Omega}V(p), \tag{7.2.97}$$

从而可有

$$H_2 = \sum_p E_p a_p^+ a_p, \tag{7.2.98}$$

其中

$$E_p = \eta_p(u_p^2 + v_p^2) + A_p(2u_p v_p). \tag{7.2.99}$$

联立(7.2.93)和(7.2.97)式可解得

$$u_p^2 = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{\eta_p}{(\eta_p^2 - A_p^2)^{1/2}}\right];$$

$$v_p^2 = \frac{1}{2}\left[-1 + \frac{\eta_p}{(\eta_p^2 - A_p^2)^{1/2}}\right]. \tag{7.2.100}$$

代入到(7.2.95)及(7.2.99)式可得出基态能量U及a_p的元激发谱E_p. 其E_p为

$$E_p = (\eta_p^2 - A_p^2)^{1/2} = \left\{\frac{p^2}{2m}\left[\frac{p^2}{2m} + 2\frac{N_0}{\Omega}V(p)\right]\right\}^{1/2}, \tag{7.2.101}$$

在 $p\to 0$ 的低动量极限下

$$E_p \approx p\left(\frac{N_0}{m\Omega}V(0)\right)^{1/2} = up, \quad u = \left(\frac{N_0}{m\Omega}V(0)\right)^{1/2}. \tag{7.2.102}$$

给出声子谱 E_p 和声速 u.

由于高动量区的转子谱过于复杂而求解较难，这里不再讨论.

容易得出，(7.2.88)式的变换为一将真空态变为相干态或是将相平态变为真空态的变换. 这是因为，对零动量态有

$$b_0 = N_0^{1/2} + a_0, \tag{7.2.103}$$

若 b_0 粒子的真空态为 $|0\rangle$，则有 $b_0|0\rangle = 0$. 而由(7.2.103)式又可得 $b_0|0\rangle = -N_0^{1/2}|0\rangle$，即 $|0\rangle$ 为湮灭算符 b_0 的本征态，从而它是相干态. 同理若 a_0 的真空态为 $|\tilde{o}\rangle$，由 $a_0|\tilde{o}\rangle = 0$ 可得 $b_0|\tilde{o}\rangle = N_0^{1/2}|\tilde{o}\rangle$. 这一变换的物理意义常用于非线性场论中真空自发破缺的处理.

*7.3 场的量子理论基础

在第六章相对论性量子力学的讨论中已指出，单粒子的相对论波动方程就其实质，应作为粒子相应场的“经典”运动方程. 现将单粒子态矢作为场量，利用二次量子化方法而使场量子化，建立场的量子理论.

根据场量在 Lorentz 变换下的不同变换性质，可将场分类为：标量场(自旋为 0)、旋量场(自旋为 1/2)、矢量场(自旋为 1)等等. 现在我们分别建立这些场的量子理论.

*7.3.1 标量场的量子化

1. 实标量场的量子化

设实标量场的场量为 $\phi(x)$，若取该场 Lagrange 密度为

$$\mathscr{L} = \frac{1}{2}[(\partial_\mu\phi)^2 - m^2\phi^2], \tag{7.3.1}$$

则由场运动的 Lagrange 方程

$$\partial_\mu\left(\frac{\delta\mathscr{L}}{\delta(\partial_\mu\phi)}\right)-\frac{\delta\mathscr{L}}{\delta\phi}=0 \tag{7.3.2}$$

可给出 Klein-Gordon 方程

$$(\Box+m^2)\phi(x)=0. \tag{7.3.3}$$

$\phi(x)$的共厄场量 $\pi(x)$为

$$\pi(x)=\frac{\delta\mathscr{L}}{\delta(\partial_\mu\phi)}=\partial_4\phi. \tag{7.3.4}$$

现将 $\phi(x),\pi(x)$场量作为场算符，将场量子化，设其满足正则对易关系：

$$\begin{aligned}&[\hat{\pi}(\boldsymbol{x},t),\hat{\phi}(\boldsymbol{x}',t)]=-i\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'),\\&[\hat{\phi}(\boldsymbol{x},t),\hat{\phi}(\boldsymbol{x},t)]=[\hat{\pi}(\boldsymbol{x},t),\hat{\pi}(\boldsymbol{x}',t)]=0.\end{aligned} \tag{7.3.5}$$

在第六章中已将 $\phi(x)$作为态矢做了平面波展开，实际上将展开的全部结果可用来作为对场算符$\phi(x)$的展开. 注意到这里为书写方便，将在以后省略算符尖角 ˆ 表示，而以 ϕ 或 π 直接表示算符. 作 ϕ 及 π 的平面波展开为($\hbar=c=1$ 单位)

$$\begin{aligned}&\phi(x)=\int\mathrm{d}\boldsymbol{k}\,\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\cdot\frac{1}{\sqrt{2\omega_k}}[a(\boldsymbol{k})e^{ikx}+a^+(\boldsymbol{k})e^{-ikx}],\\&\omega_k\equiv(\boldsymbol{k}^2+\mu^2)^{1/2},\\&\pi(x)=\int\mathrm{d}\boldsymbol{k}\,\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\cdot\sqrt{\frac{\omega_k}{2}}[a(\boldsymbol{k})e^{ikx}-a^+(\boldsymbol{k})e^{-ikx}],\end{aligned} \tag{7.3.6}$$

其中展开系数 $a(\boldsymbol{k})$及 $a^+(\boldsymbol{k})$分别为相应的湮灭及产生算符. 由 ϕ 与 π 的对易关系可得

$$\begin{aligned}&[a(\boldsymbol{k}),a^+(\boldsymbol{k}')]=\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'),\\&[a(\boldsymbol{k}),a(\boldsymbol{k}')]=[a^+(\boldsymbol{k}),a^+(\boldsymbol{k}')]=0.\end{aligned} \tag{7.3.7}$$

而具有动量 $\boldsymbol{k}\hbar$ 的单粒子态则为

$$|\boldsymbol{k}\rangle=[(2\pi)^3 2\omega_k]^{1/2}a^+(\boldsymbol{k})|0\rangle, \tag{7.3.8}$$

且满足正交归一条件

$$\langle \boldsymbol{k}' | \boldsymbol{k} \rangle = (2\pi)^3 2\omega_k \delta(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'). \tag{7.3.9}$$

体系的动力学由量子场的 Hamilton 算符 H 决定，当不考虑场的相互作用，即自由场的 H_0 为

$$\begin{aligned} H_0 &= \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}[\pi^2 + (\nabla\phi)^2 + m^2\phi^2] \\ &= \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\omega_k[a^+(\boldsymbol{k})a(\boldsymbol{k}) + a(\boldsymbol{k})a^+(\boldsymbol{k})]. \end{aligned} \tag{7.3.10}$$

场的动量算符 $\boldsymbol{p}$ 则为

$$\boldsymbol{p} = -\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}\pi(\nabla\phi) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}[a^+(\boldsymbol{k})a(\boldsymbol{k}) + a(\boldsymbol{k})a^+(\boldsymbol{k})]. \tag{7.3.11}$$

注意到场的自由度为无穷多.

称满足对易关系(7.3.7)式的量子化为 Bose-Einstein **量子化**，量子化场的场量子即是自旋为零的 Klein-Gordon 粒子或标量粒子. 利用对易关系容易得出

$$\begin{aligned} H_0 &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\omega_k\left[a^+(\boldsymbol{k})a(\boldsymbol{k}) + \frac{1}{2}\right] \\ &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\omega_k\left[N_k + \frac{1}{2}\right], \end{aligned} \tag{7.3.12}$$

$$\boldsymbol{p} = \int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}[a^+(\boldsymbol{k})a(\boldsymbol{k})] = \int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}N_k, \tag{7.3.13}$$

其中 $N_k = a^+(\boldsymbol{k})a(\boldsymbol{k})$ 为单粒子态为 $|\boldsymbol{k}\rangle$（即动量为 $\boldsymbol{k}$）的粒子数算符，且有

$$|n_k\rangle = \left(\frac{1}{n_k!}\right)^{1/2} a^+(\boldsymbol{k})^{n_k}|0\rangle, \tag{7.3.14}$$

体系 H_0 的完备本征态矢系为 $\{|n_{k_1}, n_{k_2}\cdots, n_{k_i}, \cdots\rangle\}$.

这样我们完成了标量场的量子化手续，对于其它场虽然各有特殊性，但量子化的基本手续是相似的. 容易理解量子场的物理意义，正是由于量子化后场的能量、动量等力学量皆可用粒子数来表征，表明量子化场具有粒子性，这在更深本质上统一描述了场和粒子. 而由场的能量、动量等力学量完全集的共同本征矢，可以包含

各种可能单粒子本征矢的数目组合，在此意义下场的量子化又提供了研究相对论性多粒子体系的理论方法，特别是处理有关粒子的湮灭与产生的物理过程的方法.

场的量子化还可表述为场量的 Heisenberg 运动方程的形式

$$\dot{\phi}=i[H_0,\phi],\quad \dot{\pi}=i[H_0,\pi]. \tag{7.3.15}$$

若考虑具有相互作用的标量场，例如

$$\begin{aligned}\mathscr{L}&=\mathscr{L}_0+\mathscr{L}_I\\&=\frac{1}{2}[(\partial_\mu\phi)^2-m^2\phi^2]-\frac{\lambda}{4!}\phi^4,\\ \mathscr{L}_I&\equiv-\frac{\lambda}{4!}\phi^4,\end{aligned} \tag{7.3.16}$$

这时场运动方程则为

$$(\Box+m^2)\phi=\frac{\lambda}{3!}\phi^3, \tag{7.3.17}$$

而共厄场量及对易关系同于自由场 $\mathscr{L}_0$ 情况. 体系的总 Hamilton 算符 H 为

$$\begin{aligned}H&=H_0+H_I\\&=\int\mathrm{d}x\left[\frac{1}{2}[(\partial_4\phi)^2+(\nabla\phi)^2+m^2\phi^2\right]+\int\mathrm{d}x\,\frac{\lambda}{4!}\phi^4,\end{aligned} \tag{7.3.18}$$

$$H_I=\int\mathrm{d}x\mathscr{H}_I,\quad \mathscr{H}_I=\frac{\lambda}{4!}\phi^4, \tag{7.3.19}$$

其中 $\mathscr{H}_I$ 为相互作用 Hamilton 密度算符. 容易看出，由于 Hamilton 量是对时间平移变换的生成元，它只影响时间进程，影响 Hilbert 空间中态与算符随时间的变化，却不影响场量子化所建立的基本对易关系及 Hibert 空间.

2. 复标量场的量子化

容易推广上述实标量场的结果到任何一组自旋为 0 的 Hermite 场 $\phi_1,\phi_2,\cdots\phi_n$，其 Lagrange 密度为

$$\mathscr{L}=-\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{1}{2}[(\partial_\mu\phi_i)^2+\frac{1}{2}m_i^2\phi_i^2\right]+\mathscr{L}_I,$$

$$\mathscr{L}_I=-V(\phi_1,\phi_2,\cdots\phi_n), \tag{7.3.20}$$

对实标量场有 $\phi_i=\phi_i^+$.

现考虑一复标量场，其场量为 $\phi(x)$，$\phi^*(x)$，但 $\phi\neq\phi^+$ 即不具 Hermite 性. 可将其分解为具有 Hermite 性的两个实标量场 $\phi_1(x)$ 及 $\phi_2(x)$，满足

$$\phi(x)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(x)-i\phi_2(x)],$$

$$\phi^*(x)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(x)+i\phi_2(x)], \tag{7.3.21}$$

或者

$$\phi_1(x)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi(x)+\phi^*(x)],$$

$$\phi_2(x)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi(x)-\phi^*(x)], \tag{7.3.22}$$

从而复标量场的量子化就化为两个实标量场的量子化问题.

作场量的平面波展开有

$$\phi_1(x)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int d\boldsymbol{k}\,\frac{1}{\sqrt{2\omega_k}}[a_1(\boldsymbol{k})e^{ikx}+a_1^+(\boldsymbol{k})e^{-ikx}],$$

$$\phi_2(x)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int d\boldsymbol{k}\,\frac{1}{\sqrt{2\omega_k}}[a_2(\boldsymbol{k})e^{ikx}+a_2^+(\boldsymbol{k})e^{-ikx}], \tag{7.3.23}$$

或者写为 $\phi(x)$ 与 $\phi^*(x)$ 的展开

$$\phi(x)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int d\boldsymbol{k}\,\frac{1}{\sqrt{2\omega_k}}[a(\boldsymbol{k})e^{ikx}+b^+(\boldsymbol{k})e^{-ikx}],$$

$$\phi^*(x)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int d\boldsymbol{k}\,\frac{1}{\sqrt{2\omega_k}}[a^+(\boldsymbol{k})e^{ikx}+b(\boldsymbol{k})e^{-ikx}], \tag{7.3.24}$$

其中

$$
\begin{aligned}
a(\boldsymbol{k}) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[a_1(\boldsymbol{k}) - ia_2(\boldsymbol{k})],\\
a^+(\boldsymbol{k}) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[a_1^+(\boldsymbol{k}) + ia_2^+(\boldsymbol{k})],\\
b(\boldsymbol{k}) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[a_1(\boldsymbol{k}) + ia_2(\boldsymbol{k})],\\
b^+(\boldsymbol{k}) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[a_1^+(\boldsymbol{k}) - ia_2^+(\boldsymbol{k})],
\end{aligned}
\tag{7.3.25}
$$

它们分别代表粒子与反粒子的湮灭及产生算符，且满足对易关系

$$
\begin{aligned}
[a(\boldsymbol{k}),a^+(\boldsymbol{k}')] &= \delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'),\\
[a(\boldsymbol{k}),a(\boldsymbol{k}')] &= [a^+(\boldsymbol{k}),a^+(\boldsymbol{k}')] = 0,\\
[b(\boldsymbol{k}),b^+(\boldsymbol{k}')] &= \delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'),\\
[b(\boldsymbol{k}),b(\boldsymbol{k}')] &= [b^+(\boldsymbol{k}),b^+(\boldsymbol{k}')] = 0,
\end{aligned}
\tag{7.3.26}
$$

利用上述平面波展开式及对易关系可得

$$
\begin{aligned}
H &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\omega_k[a^+(\boldsymbol{k})a(\boldsymbol{k}) + b^+(\boldsymbol{k})b(\boldsymbol{k}) + 1]\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\omega_k(N_k + \bar{N}_k + 1),
\end{aligned}
\tag{7.3.27}
$$

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{p} &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\ \boldsymbol{k}[a^+(\boldsymbol{k})a(\boldsymbol{k}) + b^+(\boldsymbol{k})b(\boldsymbol{k})]\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\ \boldsymbol{k}(N_k + \bar{N}_k),
\end{aligned}
\tag{7.3.28}
$$

$$
\begin{aligned}
Q &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{k}[a^+(\boldsymbol{k})a(\boldsymbol{k}) - b^+(\boldsymbol{k})b(\boldsymbol{k})]\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{k}(N_k - \bar{N}_k),
\end{aligned}
\tag{7.3.29}
$$

其中 N_k，$\bar{N}_k$分别代表动量为 $\boldsymbol{k}$ 的粒子数与反粒子数算符：

$$
N_k = a^+(\boldsymbol{k})a(\boldsymbol{k}),\quad \bar{N}_k = b^+(\boldsymbol{k})b(\boldsymbol{k}). \tag{7.3.30}
$$

由 Q 的表示式可知，对复标量场量子化之后，所出现的粒子与反粒子将具有数值相等符号相反的电荷，这恰是物理上所要求的，即

用复标量场来描述荷电零自旋粒子的量子场.

* 7.3.2 旋量场的量子化

设旋量场的场量为 ψ 及 $\bar{\psi}=\psi^{\dagger}\gamma_4$，它是自旋为 1/2 的 Fermi 子场，令其 Lagrange 密度为(自由场)

$$\mathscr{L}=-\psi^{+}\gamma_4(\gamma_\mu\partial_\mu+m)\psi, \tag{7.3.31}$$

其中 γ_μ 为 Dirac γ 矩阵，它是 4×4 矩阵，ψ 是 4×1 矩阵，γ_μ 满足

$$\gamma_\mu=\gamma_\mu^{+},\quad \{\gamma_\mu,\gamma_\nu\}=2\delta_{\mu\nu}. \tag{7.3.32}$$

若 ψ 及 $\bar{\psi}$ 作为"经典场"，则由变分原理可得

$$(\gamma_\mu\partial_\mu+m)\psi=0,$$

$$\partial_\mu\bar{\psi}\gamma^\mu-m\bar{\psi}\equiv\bar{\psi}(\gamma_\mu\overleftarrow{\partial}_\mu-m)=0. \tag{7.3.33}$$

即得到 Dirac 方程. 容易验证. $\psi(\boldsymbol{x},t)$的共厄场量为

$$\pi(\boldsymbol{x},t)=\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{\psi}}=i\psi^{+}(\boldsymbol{x},t). \tag{7.3.34}$$

现将 ψ 及 ψ^{+}作为场算符，将场量子化. 注意到，自旋为 1/2 的 Fermi 子场由于受 Pauli 原理的限制而没有经典对应极限，其量子化需设其场量满足反对易关系，即有

$$\begin{aligned}&\{\psi_\alpha(\boldsymbol{x},t),\psi_\beta^{+}(\boldsymbol{x}',t)\}=\delta_{\alpha\beta}\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'),\\&\{\psi_\alpha(\boldsymbol{x},t),\psi_\beta(\boldsymbol{x}',t)\}=\{\psi_\alpha^{+}(\boldsymbol{x},t),\psi_\beta^{+}(\boldsymbol{x}',t)\}=0.\end{aligned} \tag{7.3.35}$$

对于半整数自旋的场，在量子化时都采取此种反对易关系，这是所有 Fermi 子遵循 Fermi-Dirac 统计所要求的. 称这一反对易量子化方法为 Fermi-Dirac **量子化**.

现将此 Dirac 场算符作展开

$$\psi(x)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int\mathrm{d}\boldsymbol{p}\,\frac{1}{\sqrt{2E}}\sum_r\cdot\left[a_r(\boldsymbol{p})u_r(\boldsymbol{p})e^{ipx}+b_r^{+}(\boldsymbol{p})v_r(\boldsymbol{p})e^{-ipx}\right],$$

$$\bar{\psi}(x)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int\mathrm{d}\boldsymbol{p}\,\frac{1}{\sqrt{2E}}\sum_r$$

$$\cdot[a_r^+(\boldsymbol{p})\bar{u}_r(\boldsymbol{p})e^{ipx}+b_r(\boldsymbol{p})\bar{v}_r(\boldsymbol{p})e^{-ipx}],\quad(7.3.36)$$

其中a,a^+及b,b^+分别为粒子及反粒子的湮灭和产生算符，且满足下述的反对易关系

$$\begin{aligned}
&\{a_r(\boldsymbol{p}),a_r^+(\boldsymbol{p}')\}=\delta_{rr'}\delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}'),\\
&\{b_r(\boldsymbol{p}),b_r^+(\boldsymbol{p}')\}=\delta_{rr'}\delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}'),\\
&\{a_r(\boldsymbol{p}),a_{r'}(\boldsymbol{p}')\}\equiv\{a_r^+(\boldsymbol{p}),a_{r'}^+(\boldsymbol{p}')\}=0,\\
&\{b_r(\boldsymbol{p}),b_{r'}(\boldsymbol{p}')\}=\{b_r^+(\boldsymbol{p}),b_{r'}^+(\boldsymbol{p}')\}=0,\\
&\{a_r(\boldsymbol{p}),b_{r'}(\boldsymbol{p}')\}=\{a_r(\boldsymbol{p}),b_{r'}^+(\boldsymbol{p}')\}=\{a_r^+(\boldsymbol{p}),b_{r'}(\boldsymbol{p}')\}\\
&\qquad=\{a_r^+(\boldsymbol{p}),b_{r'}^+(\boldsymbol{p}')\}=0.\qquad(7.3.37)
\end{aligned}$$

定义动量为$\boldsymbol{p}$、自旋为r的粒子及反粒子数算符

$$N_{\boldsymbol{p},r}=a_r^+(\boldsymbol{p})a_r(\boldsymbol{p}),\quad\bar{N}_{\boldsymbol{p},r}=b_r^+(\boldsymbol{p})b_r(\boldsymbol{p}),\quad(7.3.38)$$

则 Dirac 场的能量、动量、电荷力学量可写为

$$\begin{aligned}
H_0&=\int d\boldsymbol{x}\mathscr{H}_0=\int d\boldsymbol{p}E_p\sum_r[a_r^+(\boldsymbol{p})a_r(\boldsymbol{p})-b_r(\boldsymbol{p})b_r^+(\boldsymbol{p})]\\
&=\int d\boldsymbol{p}E_p\sum_r[a_r^+(\boldsymbol{p})a_r(\boldsymbol{p})+b_r^+(\boldsymbol{p})b_r(\boldsymbol{p})-1]\\
&=\int d\boldsymbol{p}E_p\sum_r[N_{\boldsymbol{p},r}+\bar{N}_{\boldsymbol{p},r}-1],\qquad(7.3.39)\\
\boldsymbol{p}&=\int d\boldsymbol{x}\pi(\nabla\psi)=\int d\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{p}\sum_r[a_r^+(\boldsymbol{p})a_r(\boldsymbol{p})+b_r^+(\boldsymbol{p})b_r(\boldsymbol{p})]\\
&=\int d\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{p}\sum_r[N_{\boldsymbol{p},r}+\bar{N}_{\boldsymbol{p},r}],\qquad(7.3.40)\\
Q&=\int d\boldsymbol{p}\sum_r[a_r^+(\boldsymbol{p})a_r(\boldsymbol{p})-b_r^+(\boldsymbol{p})b_r(\boldsymbol{p})+1]\\
&=\int d\boldsymbol{p}\sum_r[N_{\boldsymbol{p},r}+\bar{N}_{\boldsymbol{p},r}+1],\qquad(7.3.41)
\end{aligned}$$

而自由 Dirac 场的 Heisenberg 方程为

$$\dot{\psi}=i[H_0,\psi]\quad\text{或}$$

$$-i\dot{a}_{\boldsymbol{p},r}(t)=[H_0,a_{\boldsymbol{p},r}(t)]=-E_pa_{\boldsymbol{p},r}(t),\quad(7.3.42)$$

因此有

$$a_{p,r}(t) \propto e^{-iE_p t}, \tag{7.3.43}$$

同理有

$$b_{p,r}(t) \propto e^{-iE_p t}. \tag{7.3.44}$$

显然，由于我们出发点是量子化的场理论，所以并不存在 Dirac 单粒子理论中的负能困难. 当存在相互作用时 $H=H_0+H_I$，这时 $a_{p,r}(t)$ 及 $b_{p,r}(t)$ 对 t 的依赖关系可能很复杂，将表现出诸如碰撞等各种效应.

值得注意的是，(7.3.36)式展开式仅依赖于 x 的函数 $|p\rangle=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}e^{ip\cdot x}$，而 $\{|p\rangle\}$ 构成完备系，且 $u_{p,r}$ 及 $v_{p,r}$ 对每个 p 是 4 个在旋量空间中正交归一矢量，它们与 Hamilton 算符的具体细节无关，因此对自由场 H_0 及非自由场 $H=H_0+H_I$ 都适用. 而用算符 $a^+_{p,r}, b^+_{p,r}$ 可以从真空态出发构造成一个完备集并张成一个 Hilbert 空间，该空间的构造则完全由 $a_{p,r}, b_{p,r}$ 的代数所决定，也与 $\mathscr{H}$ 的细节无关. 此外，由

$$H_0=\int \mathrm{d}x\mathscr{H}_0=\int \mathrm{d}p\cdot E_p\sum_r[N_{pr}+\bar{N}_{pr}]-\int \mathrm{d}p\cdot E_p, \tag{7.3.45}$$

其中

$$E_{真空}=\int \mathrm{d}pE_p=\infty. \tag{7.3.46}$$

为无穷大真空零点能，而由于真空态应在 Lorentz 变换下具有不变性的要求可将其舍去. 类似地在标量场量子化中也出现这一问题，这就是场的量子理论中应予处理的无穷大真空零点能问题.

最后讨论 Fermi 子算符运算的代数性质以及粒子数算符 N_{pr} 在 Hilbert 空间中正交完备系. 为方便首先考虑 p,r 固定的 a,a^+ 及 $N=a^+a$. 由于

$$\{a,a^+\}=1,\quad a^2=0,\quad (a^+)^2=0, \tag{7.3.47}$$

则

$$N^2 = a^+ aa^+ a = a^+ (1 - a^+ a)a = N, \quad (7.3.48)$$

因此，N 的本征值为 0 或 1，设 N 的基态为 $|0\rangle$，由 N 为正定算符则有

$$a|0\rangle = 0 \qquad \text{或} \; N|0\rangle = 0, \quad (7.3.49)$$

即 $|0\rangle$ 为 N 的本征值为零的本征矢. 考虑一个单粒子态 $a^+|0\rangle$，则有

$$Na^+ |0\rangle = a^+ aa^+ |0\rangle = a^+ (1 - a^+ a)|0\rangle = a^+ |0\rangle, \quad (7.3.50)$$

或

$$N|1\rangle = |1\rangle, \qquad |1\rangle \equiv a^+ |0\rangle, \quad (7.3.51)$$

即 $|1\rangle$ 为 N 的本征值为 1 的本征矢. 若令 $|0\rangle \equiv a|1\rangle$，可得 $N|0\rangle = 0$，注意到两粒子态 $(a^+)^2|0\rangle$ 必有

$$N(a^+)^2|0\rangle = 0, \quad (7.3.52)$$

表明两个 Fermi 子不可能处于量子数相同的状态，这恰是 Pauli 不相容原理，是反对易关系的必然结果. 因此量子数确定的 Fermi 子只有两个态：基态 $|0\rangle$ 与单粒子态 $|1\rangle \equiv a^+|0\rangle$，并称之为一个模式下的 a^+，a，N 的本征矢. 若以矩阵表示可记为：

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |1\rangle = a^+ |0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (7.3.53)$$

从而

$$a = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \equiv \sigma_+ = \frac{1}{2}(\sigma_1 + i\sigma_2), \quad (7.3.54)$$

$$a^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \equiv \sigma_- = \frac{1}{2}(\sigma_1 - i\sigma_2), \quad (7.3.55)$$

$$N = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \equiv \sigma_- \sigma_+, \quad (7.3.56)$$

其中 σ_i 为 Pauli 矩阵. 容易推广上述结果到具有 M 个模式的湮灭和产生算符的表示及其 Hilbert 空间完备集. 对 M 个 Fermi 子模式，其湮灭与产生算符的反对易关系则为

$$\{a_i, a_j^+\} = \delta_{ij}, \quad \{a_i, a_j\} = \{a_i^+, a_j^+\} = 0, \quad i,j = 1,2,\cdots M. \tag{7.3.57}$$

例如考虑两个模式时，Hilbert 空间的基矢为

$$|0,0\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix}; \qquad |1,0\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix};$$

$$|0,1\rangle = \begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix}; \qquad |1,1\rangle = \begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}, \tag{7.3.58}$$

其中$|N_1, N_2\rangle$表示第一模式有 N_1 个粒子，第二模式有 N_2 个粒子，显然 N_1, N_2 只能取 0 或 1，且有

$$a_1^+|0,0\rangle = |1,0\rangle; a_2^+|0,0\rangle = |0,1\rangle; a_1^+ a_2^+|0,0\rangle = |1,1\rangle.$$

而两个模式下的湮灭和产生算符表示为 4×4 矩阵

$$a_1 = \sigma_+ \times 1 = \begin{pmatrix}\sigma_+ & 0\\ 0 & \sigma_+\end{pmatrix},$$

$$a_1^+ = \sigma_- \times 1 = \begin{pmatrix}\sigma_- & 0\\ 0 & \sigma_-\end{pmatrix},$$

$$a_2 = \sigma_3 \times \sigma_+, \qquad a_2^+ = \sigma_3 \times \sigma_-. \tag{7.3.59}$$

而

$$N_1 = a_1^+ a_1 = \begin{pmatrix}0 & & & \\ & 1 & & \\ & & 0 & \\ & & & 1\end{pmatrix}, \quad N_2 = a_2^+ a_2 = \begin{pmatrix}0 & & & \\ & 0 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1\end{pmatrix}. \tag{7.3.60}$$

推广到 N 个模式，由归纳法容易证明：

$$a_1 = \sigma_+ \underbrace{\times 1 \times 1 \times \cdots \times 1}_{(M-1)\text{个}}.$$

$$a_1^+ = \sigma \underbrace{\times 1 \times 1 \times \cdots \times 1}_{(M-1)个},$$

$$a_2 = \sigma_3 \times \sigma_+ \underbrace{\times 1 \times \cdots \times 1}_{(M-2)个},$$

$$a_2^+ = \sigma_3 \times \sigma_- \underbrace{\times 1 \times 1 \times \cdots \times 1}_{(M-2)个},$$

$$\cdots\cdots \quad \cdots\cdots$$

$$a_M = \underbrace{\sigma_3 \times \sigma_3 \times \cdots \times \sigma_3}_{(M-1)个} \times \sigma_+,$$

$$a_M^+ = \underbrace{\sigma_3 \times \sigma_3 \times \cdots \times \sigma_3}_{(M-1)个} \times \sigma_-. \tag{7.3.61}$$

以 σ 矩阵为基础所表述的 Fermi 子算符代数常称为旋量分析，它不仅在量子场论中，也在物理学的其它分支有着广泛的应用，虽然其具体物理对象不同，但数学方法相同. 还注意到这一代数运算方法相似于计算机中二进制运算，每一模式只具有两个占有数 0 或 1.

*7.3.3 矢量场的量子化

自旋为 1 的场，其场量 $A_\mu(x)$ 为 Lorentz 4－矢量，称为矢量场. $A_\mu(x)$ 的空间分量 $\boldsymbol{A}(x)$ 是由 3 个实场 $A_i(x)$，$i=1,2,3$ 所构成，它们的量子化与实标量场相似，其相应场算符为 Hermite 算符；而时间分量 $A_4(x)$ 则为纯虚数场，且 $A_4=-A_4^+$，当量子化时该分量的场算符将成为反 Hermite 算符.

对自由矢量场，取其 Lagrange 密度为

$$\mathscr{L} = \mathscr{L}_0 = -\frac{1}{4}F_{\mu\nu}^2 - \frac{1}{2}m^2A_\mu^2, \tag{7.3.62}$$

$$F_{\mu\nu} \equiv \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu, \tag{7.3.63}$$

而由作用量原理可求得场运动方程为

$$\partial_\mu F_{\mu\nu} - m^2A_\nu = 0, \quad 或 \quad \partial_\nu(\partial_\mu F_{\mu\nu} - m^2A_\nu) = 0. \tag{7.3.64}$$

当以 A_μ 来表示，运动方程则为

$$\Box A_\nu - \partial_\nu(\partial_\mu A_\mu) = m^2 A_\nu. \tag{7.3.65}$$

(7.3.64)式及(7.3.65)式即为静质量为 m 的矢量场的基本方程.

当 $m\neq 0$ 时，由 $F_{\mu\nu}$ 的反对称性及场方程可得

$$\partial_\mu A_\mu = 0, \tag{7.3.66}$$

它被作为场方程的补充条件并称为 Lorentz 规范条件. 注意到，仅当 $m\neq 0$ 且对自由场才能导出此附加约束条件，对非自由场则不一定成立.

当 $m=0$ 时，这种矢量场具有特殊重要性，熟悉的电磁场即属此类矢量场，其场方程为

$$\partial_\mu F_{\mu\nu} = 0, \qquad \Box A_\nu - \partial_\nu(\partial_\mu A_\mu) = 0, \tag{7.3.67}$$

此即 Maxwell 场方程. 注意到，当 $m=0$ 时不再能导出附加约束(7.3.66)式，而为保证电磁场方程所具有的规范不变特性，必须另外选择特定规范予以附加. 因此电磁场的量子化问题只能在某种规范下来进行.

首先考虑对自由矢量场进行量子化. 由于在 $\mathscr{L}_0$ 中不含有 A_4，可取 A_4 为非独立变数，且有

$$\begin{aligned} F_{4j} &= -i\dot{A}_j - \nabla_j A_4, \\ -\frac{1}{4}F_{\mu\nu}^2 &= \frac{1}{2}(\dot{A}_j - i\nabla_j A_4)^2 - \frac{1}{2}(\nabla\times\boldsymbol{A})^2, \end{aligned} \tag{7.3.68}$$

而共厄场量 π_j 则为

$$\pi_j = \frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{A}_j} = \dot{A}_j - i\nabla_j A_4 = iF_{4j}, \tag{7.3.69}$$

利用场方程(7.3.64)式可得

$$A_4 = \frac{1}{m^2}\nabla_j F_{j4} = \frac{i}{m^2}\nabla\cdot\pi. \tag{7.3.70}$$

由 Lagrange 量以及下述关系

$$\pi = \dot{A} + \frac{1}{m^2}\nabla(\nabla\cdot\pi),$$

$$\pi \cdot \dot{A} = \pi^2 - \frac{1}{m^2}\pi \cdot \nabla(\nabla \cdot \pi), \qquad (7.3.71)$$

可求出场的 Hamilton 量为

$$H_0 = \int \mathrm{d}x[\pi \cdot \dot{A} - \mathscr{L}_0]$$
$$\equiv \frac{1}{2}\int \mathrm{d}x\left[\pi^2 + \left(\frac{\nabla \cdot \pi}{m}\right)^2 + (\nabla \times A)^2 + m^2 A^2\right]. \qquad (7.3.72)$$

矢量场的量子化则是通过场算符满足下述等时对易关系来实现的

$$[A_i(x,t),\pi_j(x',t)] = i\delta_{ij}\delta(x-x'),$$
$$[A_i(x,t),A_j(x',t)] = [\pi_i(x,t),\pi_j(x',t)] = 0. \qquad (7.3.73)$$

现在我们在常用的两种规范情况下来讨论电磁场场量的产生、湮灭算符的展开，进一步给出电磁场量子化的结果.

1. Coulomb 规范

电磁场的物理性质在 Coulomb 规范又称为辐射规范中表现得最清楚. 所谓Coulomb 规范是指满足条件

$$\nabla \cdot A = 0, \qquad A_4 = 0, \qquad (7.3.74)$$

即电磁场仅有空间分量 A 而不存在时间分量 A_4. 这时场算符 A 的展开为

$$A(x) = \int \mathrm{d}k \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{(2\omega_k)^{1/2}} \sum_{\lambda=1}^{2} e_\lambda[a_\lambda(k)e^{ikx} + a_\lambda^+(k)e^{-ikx}], \qquad (7.3.75)$$

其中 $e_\lambda, \lambda = 1,2$ 为横极化方向矢量，注意到这里由 (e_1, e_2, k_0)，$k_0 = \frac{k}{k}$ 构成一组 3 维正交归一单位基矢，而由 Coulomb 规范矢，而由 Coulomb 规范条件(7.3.74)式可得 $k \cdot e_\lambda = 0$，因此 Colomb 规范在结构上是 3 维的，而电磁场的真正动力学自由度是属于横向辐射场. $a_\lambda(k)$及 $a_\lambda^+(k)$则是动量为 k、横极化为 λ 的光子的湮灭及产生算符. 由(7.3.73)式可得自旋为 1 的电磁场量子即光子的湮灭、产生算符所满足的对易关系为

$$[a_\lambda(\boldsymbol{k}),a_{\lambda'}^{+}(\boldsymbol{k}')]=\delta_{\lambda\lambda'}\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'),$$

$$[a_\lambda(\boldsymbol{k}),a_{\lambda'}(\boldsymbol{k}')]=[a_\lambda^{+}(\boldsymbol{k}),a_{\lambda'}^{+}(\boldsymbol{k}')]=0. \quad (7.3.46)$$

若以 $N_{\boldsymbol{k},\lambda}=a_\lambda^{+}(\boldsymbol{k})a_\lambda^{+}(\boldsymbol{k}')$表示动量为 $\boldsymbol{k}$、横极化为 λ 的光子数算符，则电磁场的能量与动量算符为

$$H_0=\int d\boldsymbol{k}\sum_{\lambda=1}^{2}\omega_{\boldsymbol{k}}[a_\lambda^{+}(\boldsymbol{k})a_\lambda(\boldsymbol{k})+\frac{1}{2}]=\int d\boldsymbol{k}\sum_{\lambda=1}^{2}\omega_{\boldsymbol{k}}[N_{\boldsymbol{k},\lambda}+\frac{1}{2}], \quad (7.3.77)$$

$$\boldsymbol{p}=\int d\boldsymbol{k}\sum_{\lambda=1}^{2}\boldsymbol{k}[a_\lambda^{+}(\boldsymbol{k})a_\lambda(\boldsymbol{k})]=\int d\boldsymbol{k}\sum_{\lambda=1}^{2}\boldsymbol{k}N_{\boldsymbol{k},\lambda}. \quad (7.3.78)$$

注意到，在 Coulomb 规范下进行量子化表观上看并不满足 Lorentz 协变性的要求，但对给定的参考系，Coulomb 规范直接选择 Maxwell 方程中横矢量的解，场的量子化比较容易. 若试图保持明显的 Lorentz 协变性则必须引入附加的非物理的自由度，这在下面的 Lorentz 规范的讨论中详加说明. 由于电磁场理论的 Lorentz 协变性是与规范条件无关的，从面上述只考虑横向分量的量子化的结果仍是正确的.

2. Lorentz 规范

Lorentz 规范条件表述为

$$\partial_\mu A_\mu=0, \quad (7.3.79)$$

这时电磁场的空间分量 $\boldsymbol{A}$ 及时间分量 A_4 均不为零，这种规范满足 Lorentz 协变性的要求，电磁场具有四分量，场的量子化手续较为困难. 当量子化时，$\boldsymbol{A}(x)$将变为 Hermite 算符，而 $A_4(x)$将变为反 Hermite 算符，即有

$$\boldsymbol{A}^{+}=\boldsymbol{A}, \qquad A_4^{+}=-A_4, \quad (7.3.80)$$

或者统一写为

$$A_\mu^{+}=A_\mu\eta_\mu, \qquad \eta_\mu=(0,0,0,i), \quad (7.3.81)$$

η_μ 为一类时矢量.

取场算符的展开为

$$A_\mu(x)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\,\frac{1}{(2\omega_{\boldsymbol{k}})^{1/2}}\sum_{\lambda=1}^{4}\varepsilon_\mu^\lambda(\boldsymbol{k})\left[a_\lambda(\boldsymbol{k})e^{ikx}+a_\lambda^\dagger(\boldsymbol{k})e^{-ikx}\right],\tag{7.3.82}$$

其中 $a_\lambda(\boldsymbol{k}),a_\lambda^\dagger(\boldsymbol{k})$ 为动量为 $\boldsymbol{k}$、极化为 λ 的光子的湮灭及产生算符. $\varepsilon_\mu^\lambda(\boldsymbol{k})$ 为 4 维极化矢量，$\lambda=1,2$ 代表横光子 $\varepsilon_\mu^1(\boldsymbol{k})=(\boldsymbol{e}_1,0),\varepsilon_\mu^2(\boldsymbol{k})=(\boldsymbol{e}_2,0)$；$\lambda=3$ 代表纵光子 $\varepsilon_\mu^3(\boldsymbol{k})=\left(\frac{\boldsymbol{k}}{k},0\right)$；$\lambda=4$ 代表标量光子 $\varepsilon_\mu^4(\boldsymbol{k})=i\eta_\mu$. 容易看出，动量为 $\boldsymbol{k}$、自旋为 1 的场量子，一般应有 3 个模式即纵向 1 个和横向 2 个，它对应着 $m\neq0$ 情况下在其静止系中的自旋 $S_z=0,\pm1,S=1$，从而第 4 个分量即标量量子算符并不独立；而对 $m=0$ 的电磁场而言，纵光子也是非物理的，光子只有两个横向自由度，因而反映在纵光子和标量光子的产生、湮灭算符必须满足一定的关系.

由电磁场的 Hamilton 算符

$$H_0=\int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\omega_{\boldsymbol{k}}\sum_{\lambda=1}^{4}\left[a_\lambda^\dagger(\boldsymbol{k})+a_\lambda(\boldsymbol{k})a_\lambda(\boldsymbol{k})a_\lambda^\dagger(\boldsymbol{k})\right]\xi_\lambda,$$

$$\xi_\lambda=\begin{cases}1,(\lambda=1,2,3);\\-1,(\lambda=4).\end{cases}\tag{7.3.83}$$

而场算符所满足的 Heisenberg 方程为

$$\dot{A}_\mu(x)=-i[A_\mu(x),H_0],\tag{7.3.84}$$

由此可求得 $a_\lambda(\boldsymbol{k}),a_\lambda^\dagger(\boldsymbol{k})$ 所满足的对易关系

$$\begin{aligned}&[a_\lambda(\boldsymbol{k}),a_\lambda^\dagger(\boldsymbol{k}')]=\delta_{\lambda\lambda'}\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'),\\&[a_\lambda(\boldsymbol{k}),a_{\lambda'}(\boldsymbol{k}')]=[a_\lambda^\dagger(\boldsymbol{k}),a_{\lambda'}^\dagger(\boldsymbol{k}')]=0,\end{aligned}\tag{7.3.85}$$

它们相应于场算符所满足的下述等时对易关系

$$\begin{aligned}&[A_\mu(\boldsymbol{x},t),\dot{A}_\nu(\boldsymbol{x}',t)]=i\delta_{\mu\nu}\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'),\\&[A_\mu(\boldsymbol{x},t),A_\nu(\boldsymbol{x}',t)]=[\dot{A}_\mu(\boldsymbol{x},t),\dot{A}_\nu(\boldsymbol{x}',t)]=0.\end{aligned}\tag{7.3.86}$$

若将场算符 A_μ 分解为正频与负频部分，即

$$A_\mu=A_\mu^{(+)}+A_\mu^{(-)},\tag{7.3.87}$$

则对任一量子态 $|\alpha\rangle$，由 Lorentz 规范条件要求

$$\partial_\mu A_\mu^{(+)}|\alpha\rangle = 0, \qquad \langle\alpha|\partial_\mu A_\mu^{(-)} = 0. \tag{7.3.88}$$

当将 $A_\mu(x)$作平面波展开时，上述条件变为

$$\sum_{\lambda=1}^{4} k_\mu \varepsilon_\mu^\lambda(\boldsymbol{k}) a_\lambda(\boldsymbol{k})|\alpha\rangle = \omega_k[a_3(\boldsymbol{k}) - a_4(\boldsymbol{k})]|\alpha\rangle = 0, \tag{7.3.89}$$

$$\langle\alpha|\sum_{\lambda=1}^{4} k_\mu \varepsilon_\mu^\lambda(\boldsymbol{k}) a_\lambda^+(\boldsymbol{k}) = \langle\alpha|\omega_k[a_3^+(\boldsymbol{k}) - a_4^+(\boldsymbol{k})] = 0, \tag{7.3.90}$$

由此可得

$$\langle\alpha|a_3^+(\boldsymbol{k})a_3(\boldsymbol{k})|\alpha\rangle = \langle\alpha|a_4^+(\boldsymbol{k})a_4(\boldsymbol{k})|\alpha\rangle, \tag{7.3.91}$$

$$\langle\alpha|[a_3^+(\boldsymbol{k})a_3(\boldsymbol{k}) - a_4^+(\boldsymbol{k})a_4(\boldsymbol{k})]|\alpha\rangle = 0. \tag{7.3.92}$$

由$|\alpha\rangle$的任意性，必有

$$a_3^+(\boldsymbol{k})a_3(\boldsymbol{k}) - a_4^+(\boldsymbol{k})a_4(\boldsymbol{k}) = 0. \tag{7.3.93}$$

这一关系反映着纵光子与标量光子对电磁场的 H 及 $\boldsymbol{p}$ 没有任何物理贡献. 若不计零点能，电磁场的能量、动量为

$$H_0 = \int \mathrm{d}\boldsymbol{k} \sum_{\lambda=1}^{2} \omega_k \left[N_{k,\lambda} + \frac{1}{2}\right],$$

$$\boldsymbol{p} = \int \mathrm{d}\boldsymbol{k} \sum_{\lambda=1}^{2} \boldsymbol{k} N_{k\lambda}. \tag{7.3.94}$$

结果是与 Colomb 规范量子化完全相同，这恰是电磁场的量子化实质上应与规范条件无关的反映.

3. **光子的自旋**

电磁场的自旋角动量算符为

$$S_{ij} = -\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}(\dot{A}_i A_j - \dot{A}_j A_i), \tag{7.3.95}$$

利用场算符的平面波展开可得

$$S_{ij} = i \sum_{\lambda,\lambda'=1}^{4} \varepsilon_i^\lambda(\boldsymbol{k})\varepsilon_j^{\lambda'}(\boldsymbol{k})[a_\lambda^+(\boldsymbol{k})a_{\lambda'}(\boldsymbol{k}) - a_{\lambda'}(\boldsymbol{k})a_{\lambda'}(\boldsymbol{k})], \tag{7.3.96}$$

若取 k 方向为 z 轴，则可得算符的第三分量为

$$S_3 = S_{12} = i[a_2^+(k)a_1(k) - a_1^+(k)a_2(k)]. \quad (7.3.97)$$

现考虑单光子态 $|a_1^+(k)\rangle$ 与 $|a_2^+(k)\rangle$，则有

$$S_3|a_1^+(k)\rangle = i|a_2^+(k)\rangle,$$
$$S_3|a_2^+(k)\rangle = -i|a_1^-(k)\rangle, \quad (7.3.98)$$

因此单光子态并非 S_3 的本征态. 若将态重新组合为

$$|a_{+1}^+(k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|a_1^+(k)\rangle + i|a_2^+(k)\rangle],$$
$$|a_{-1}^+(k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|a_1^+(k)\rangle - i|a_2^+(k)\rangle], \quad (7.3.99)$$

则有

$$S_3|a_{+1}^+(k)\rangle = |a_{+1}^+(k)\rangle,$$
$$S_3|a_{-1}^+(k)\rangle = -|a_{-1}^+(k)\rangle. \quad (7.3.100)$$

从而 $|a_{\pm1}^+(k)\rangle$ 为 S_3 的本征矢，其本征值为 ±1，其中本征值为 $+1$ 的光子称为右旋(极化)光子；本征值为 -1 的光子称为左旋(极化)光子，它们分别与右旋及左旋偏振光相应. 因此可写出右旋及左旋光子的湮灭与产生算符分别为

$$a_{+1}(k) = \frac{1}{\sqrt{2}}[a_1(k) - ia_2(k)];$$
$$a_{+1}^+(k) = \frac{1}{\sqrt{2}}[a_1^+(k) + ia_2^+(k)];$$
$$a_{-1}(k) = \frac{1}{\sqrt{2}}[a_1(k) + ia_2(k)];$$
$$a_{-1}^+(k) = \frac{1}{\sqrt{2}}[a_1^+(k) - ia_2^+(k)]. \quad (7.3.101)$$

若在电磁场平面波展开中使用左、右旋光子的湮灭与产生算符来表示，则可将极化矢量改写为球基形式，即有

$$\varepsilon_{+1}(k) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varepsilon_1(k) + i\varepsilon_2(k)],$$

$$\varepsilon_{-1}(\boldsymbol{k})=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varepsilon_1(\boldsymbol{k})-i\varepsilon_2(\boldsymbol{k})]. \qquad (7.3.102)$$

*7.4 辐射场的量子化及其与物质的相互作用

在场的量子理论中,若仅考虑自由场的情况,一般可严格求解其 Hamilton 量与动量等力学量的本征态与本征值问题,但单纯自由场理论并不能解决许多物理现象的本质问题,必须考虑场间的相互作用.现考虑最简单而应用广泛的辐射场与物质相互作用的量子场理论概要.

我们知道,处理辐射场与物质的相互作用可以在不同层次的理论框架中进行,典型的有:(1)全经典理论,即辐射场由 Maxwell 方程来描述,而原子(核与电子)遵从经典运动方程.在经典电动力学、磁流体动力学以及等离子体物理中所采用的就是这种处理方法.(2)半经典(或半量子)理论,即将辐射场用 Maxwell 方程按经典处理,而将原子或电子按遵从量子力学的 Schrödinger 方程来处理、第四章中所讨论的光的辐射与吸收的跃迁理论、激光的半经典理论等都是按这种方法处理的.反过来,若将辐射场按量子力学处理,而将作为辐射场源的电荷或电流则按经典量来描述,如受迫荷电谐振子、经典相干驱动而由真空态产生相干态等就是按这种方法处理的.(3)全量子理论,即辐射场与原子(电子)均被量子化,场间相互作用也被量子化,现在我们就来介绍这一理论的概要框架及其部分物理结论.

*7.4.1 经典辐射场的平面波展开和多极展开

1. 经典电磁场的描述和波动方程

在经典电动力学中,电磁场的性质用电场强度 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$和磁感强度 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)$来描述,其时空的变化满足 Maxwell 方程.除用 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 描述外,电磁场的性质还可用矢势 $\boldsymbol{A}$ 和标势 φ 来描述,它们与 $\boldsymbol{E}$

和 $\boldsymbol{B}$ 的关系为

$$\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A};\quad \boldsymbol{E}=-\nabla\varphi-\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t}. \tag{7.4.1}$$

φ 和 $\boldsymbol{A}$ 则满足方程

$$\nabla^2\varphi+\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}(\nabla\cdot\boldsymbol{A})=-4\pi\rho; \tag{7.4.2}$$

$$\nabla^2\boldsymbol{A}-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\boldsymbol{A}}{\partial t^2}=-\frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j}+\nabla\left(\nabla\cdot\boldsymbol{A}+\frac{1}{c}\frac{\partial\varphi}{\partial t}\right). \tag{7.4.3}$$

其中 ρ 和 $\boldsymbol{j}$ 为电荷密度和电流密度，且 φ 和 $\boldsymbol{A}$ 经过下述定域 gauge 变换可保持 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 不变

$$\varphi\to\varphi'=\varphi+\frac{1}{c}\frac{\partial f(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}; \tag{7.4.4}$$

$$\boldsymbol{A}\to\boldsymbol{A}'=\boldsymbol{A}-\nabla f(\boldsymbol{r},t), \tag{7.4.5}$$

$f(\boldsymbol{r},t)$ 为 $\boldsymbol{r}$、t 的任意标量函数，称这种不变性为 gauge 不变性.

gauge 不变性可用来简化 φ、$\boldsymbol{A}$ 所满足的方程. 当考虑 $\rho=0$，$j=0$ 的自由电磁场即纯辐射场的情况，且取 Coulomb 规范

$$\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0;\qquad \varphi=0, \tag{7.4.6}$$

则辐射场满足方程

则辐射场满足方程

$$\nabla^2\boldsymbol{A}-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\boldsymbol{A}=0; \tag{7.4.7}$$

(7.4.7)式即为辐射场所满足的波动方程. 考虑到(7.4.1)式还可得到

$$\nabla\cdot\dot{\boldsymbol{A}}=0. \tag{7.4.8}$$

2. 经典辐射场的平面波展开

设辐射场局限在体积为 V 的方匣之中，而在最后结果中令 $V\to\infty$. 显然，(7.4.7)式的波动方程可分离变量求解，设其一种特解为

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)=q(t)\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}), \tag{7.4.9}$$

而其一般解则可表示为这些特解的线性迭加. 代(7.4.9)式到(7.4.7)式可得

$$(\nabla^2 + k^2)\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) = 0; \tag{7.4.10}$$

$$\ddot{q}(t) + \omega^2 q(t) = 0. \tag{7.4.11}$$

其中 $k = |\boldsymbol{k}| = \frac{\omega}{c}$，为不依赖于 $\boldsymbol{r}$、t 的常量. 方程(7.4.10)式的特解可取为平面行波解，以后会得知它系光子的动量本征态：

$$\boldsymbol{A}_\lambda(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{4\pi c^2}{V}\right)^{1/2} \boldsymbol{\varepsilon}_\lambda e^{i\boldsymbol{k}_\lambda \cdot \boldsymbol{r}}. \tag{7.4.12}$$

其中 $(4\pi c^2)^{1/2}$ 是为归一化方便而引入的常量，$\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda$ 为描述辐射偏振(极化)方向的单位矢量，$\boldsymbol{k}_\lambda$ 为波矢，$|\boldsymbol{k}_\lambda| = \frac{\omega_\lambda}{c}$. 若要求 $\boldsymbol{A}$ 在空间变化具有周期性，且 $V = L^3$，则由周期性条件给出 $\boldsymbol{k}$ 的可能值 $\boldsymbol{k}_\lambda$ 为

$$\boldsymbol{k}_\lambda = \frac{2\pi}{L}(l,m,n), \quad l,m,n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

$$(\text{除去 } l = m = n = 0). \tag{7.4.13}$$

显然，每一组 (l,m,n) 相应于一个波矢，并以指标 λ 统一标记. 由周期性边界条件可证明有

$$\frac{1}{L^3}\int \mathrm{d}\tau e^{i(\boldsymbol{k}_\lambda - \boldsymbol{k}_{\lambda'})\cdot \boldsymbol{r}} = \delta_{\boldsymbol{k}_\lambda \boldsymbol{k}_{\lambda'}}. \tag{7.4.14}$$

代(7.4.12)式到(7.4.6)式可得横波条件

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda \cdot \boldsymbol{k}_\lambda = 0 \tag{7.4.15}$$

即 $\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda$ 与波矢方向 $\boldsymbol{k}_\lambda$ 垂直，它有两个相互正交的独立分量，表示两种偏振态. 例如，对线偏振可取相互正交的 $\boldsymbol{\varepsilon}_x$ 和 $\boldsymbol{\varepsilon}_y$；对圆偏振可取

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\pm 1} = \mp (\boldsymbol{\varepsilon}_x \pm i\boldsymbol{\varepsilon}_y)/\sqrt{2}, \tag{7.4.16}$$

其中 $\boldsymbol{\varepsilon}_{+1}$ 和 $\boldsymbol{\varepsilon}_{-1}$ 分别表示右旋和左旋偏振单位矢量. 当把 $\boldsymbol{k}_\lambda$、$\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda$ 统用 λ 标记，可有

$$\int \mathrm{d}\tau \boldsymbol{A}_\lambda^* \cdot \boldsymbol{A}_{\lambda'} = 4\pi c^2 \delta_{\lambda\lambda'}. \tag{7.4.17}$$

与 $\boldsymbol{k}_\lambda$、ω_λ 相应，(7.4.11)式的解可记为

$$q_\lambda(t) \sim e^{i\omega_\lambda t}, \qquad \dot{q}_\lambda(t) = i\omega_\lambda q_\lambda. \tag{7.4.18}$$

而辐射场方程(7.4.7)式的一般解则可表示为上述特解的线性迭

加，即有

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)=\sum_{\lambda}[q_{\lambda}(t)\boldsymbol{A}_{\lambda}(\boldsymbol{r})+q_{\lambda}^{*}(t)\boldsymbol{A}_{\lambda}^{*}(\boldsymbol{r})],\quad(7.4.19)$$

它即是辐射场平面波展开的表达式，其中第一项表示沿 $\boldsymbol{k}_{\lambda}$ 方向传播且具有一定偏振的平面单色波，第二项则表示沿 $-\boldsymbol{k}_{\lambda}$ 方向传播且具有一定偏振的平面单色波.

利用(7.4.19)式，可将辐射场的 $\boldsymbol{E}$、$\boldsymbol{B}$ 表示为

$$\boldsymbol{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{A}=-\frac{i}{c}\sum_{\lambda}\omega_{\lambda}(q_{\lambda}\boldsymbol{A}_{\lambda}-q_{\lambda}^{*}\boldsymbol{A}_{\lambda}^{*}),\quad(7.4.20)$$

$$\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}=\sum_{\lambda}[q_{\lambda}\nabla\times\boldsymbol{A}_{\lambda}+q_{\lambda}^{*}\nabla\times\boldsymbol{A}_{\lambda}^{*}),\quad(7.4.21)$$

利用上式及正交性公式(7.4.17)式，可给出辐射场的总能量即 Hamilton 量为

$$\begin{aligned}H&=\frac{1}{8\pi}\int d\tau(|\boldsymbol{E}|^{2}+|\boldsymbol{B}|^{2})\\&=\frac{1}{8\pi c^{2}}\sum_{\lambda\lambda'}\omega_{\lambda}\omega_{\lambda'}\int d\tau(q_{\lambda}\boldsymbol{A}_{\lambda}^{*}-q_{\lambda}^{*}\boldsymbol{A}_{\lambda}^{*})\\&\quad\cdot(q_{\lambda'}\boldsymbol{A}_{\lambda'}-q_{\lambda'}^{*}\boldsymbol{A}_{\lambda'}^{*})\\&\quad+\frac{1}{8\pi}\sum_{\lambda\lambda'}\int d\tau(q_{\lambda}\nabla\times\boldsymbol{A}_{\lambda}+q_{\lambda}^{*}\nabla\times\boldsymbol{A}_{\lambda}^{*})\\&\quad\cdot(q_{\lambda'}\nabla\times\boldsymbol{A}_{\lambda'}+q_{\lambda'}^{*}\nabla\times\boldsymbol{A}_{\lambda'}^{*})\\&=\frac{1}{2}\sum_{\lambda}\omega_{\lambda}^{2}(q_{\lambda}q_{\lambda}^{*}+q_{\lambda}^{*}q_{\lambda})+\frac{1}{2}\sum_{\lambda}\omega_{\lambda}^{2}(q_{\lambda}q_{\lambda}^{*}+q_{\lambda}^{*}q_{\lambda})\\&=\sum_{\lambda}\omega_{\lambda}^{2}(q_{\lambda}q_{\lambda}^{*}+q_{\lambda}^{*}q_{\lambda}).\end{aligned}\quad(7.4.22)$$

注意到，q_{λ}、q_{λ}^{*} 并非实量且不正则共厄，为便于使辐射场进行场的量子化，可引入实变量 Q_{λ}、P_{λ}，满足下述变量代换关系式

$$Q_{\lambda}=q_{\lambda}+q_{\lambda}^{*};\quad P_{\lambda}=\dot{q}_{\lambda}+\dot{q}_{\lambda}^{*}=i\omega_{\lambda}(q_{\lambda}-q_{\lambda}^{*}).\quad(7.4.23)$$

其逆变换为

$$q_\lambda = \frac{1}{2}\left(Q_\lambda - \frac{i}{\omega_\lambda}P_\lambda\right); q_\lambda^* = \frac{1}{2}\left(Q_\lambda + \frac{i}{\omega_\lambda}P_\lambda\right). \quad (7.4.24)$$

代(7.4.24)式到(7.4.22)式可得

$$H = \frac{1}{2}\sum_\lambda (P_\lambda^2 + \omega_\lambda^2 Q_\lambda^2). \quad (7.4.25)$$

不难看出，如按正则方程

$$\dot{Q}_\lambda = \frac{\partial H}{\partial P_\lambda} = P_\lambda; \qquad \dot{P}_\lambda = -\frac{\partial H}{\partial Q_\lambda} = -\omega_\lambda^2 Q_\lambda, \quad (7.4.26)$$

可有

$$\ddot{Q}_\lambda + \omega_\lambda^2 Q_\lambda = 0; \quad \ddot{P}_\lambda + \omega_\lambda^2 P_\lambda = 0, \quad (7.4.27)$$

即正则共厄坐标 Q_λ 与动量 P_λ 满足与 q_λ、q_λ^* 所满足的相同方程(7.4.11)式. 辐射场可视为无穷多个谐振子组成的体系，而振子的频率 $\omega_\lambda = |\boldsymbol{k}_\lambda|c$，由(7.4.13)式所给出，且当 $L\to\infty$时趋于连续变化.

类似的方法可求辐射场的总动量为

$$\boldsymbol{p} = \frac{1}{4\pi c}\int d\tau(\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{B}) = \sum_\lambda \frac{\boldsymbol{k}_\lambda}{\omega_\lambda}(P_\lambda^2 + \omega_\lambda^2 Q_\lambda^2), \quad (7.4.28)$$

读者可自行检验.

3. 辐射场的球面波(多极)展开

辐射场波动方程(7.4.7)式的球面单色波(即角动量本征态)的一种特解，且其一般解可表示为这些球面波迭加，是在考虑辐射场及其与物质相互作用时经常使用的一种形式，例如可将场量按角动量本征态、电或磁多极展开，在考虑核 γ 衰变过程时核角动量守恒的处理等等.

为讨论矢量场 $\boldsymbol{A}$ 的波动方程的球面波解，为简单首先考查标量场 $u(\boldsymbol{r},t)$的波动方程的解. 设 $u(\boldsymbol{r},t)$为一标量函数，满足方程

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)u(\boldsymbol{r},t) = 0. \quad (7.4.29)$$

分离变量解为

$$u(\boldsymbol{r},t) = u(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t}, \quad (7.4.30)$$

$u(\boldsymbol{r})$满足方程

$$(\nabla^2 + k^2)u(\boldsymbol{r}) = 0, \quad k = \frac{\omega}{c}, \tag{7.4.31}$$

该方程为 Helmholtz 方程，在球坐标系中方程的解为

$$u_{lm}(r,\theta,\varphi) = Nf_l(k,r)Y_{lm}(\theta,\varphi), \tag{7.4.32}$$

式中 N 为归一化常数，Y_{lm}为球谐函数，它是角动量算符 $\hat{L}^2$、$\hat{L}_z$ 的共同本征函数，$f_l(kr)$则根据边界条件的不同而可以是球 Bessel 函数或者球 Hankel 函数，其在 $r=0$ 及 $r=\infty$处均为有限解时则为球 Bessel 函数 $j_l(kr)$，即

$$f_l(kr) = j_l(k,r) = \frac{\pi^{1/2}}{2kr}J_{r+\frac{1}{2}}(k,r), \tag{7.4.33}$$

其中 $J_{l+\frac{1}{2}}(k,r)$为半整数指标的球 Bessel 函数，$j_l(k,r)$具有以下渐近性质：

$$j_l(x) \xrightarrow{x\to 0} \frac{x^l}{(2l+1)!!}; \tag{7.4.34}$$

$$j_l(x) \xrightarrow{x\to\infty} \frac{1}{x}\sin\left(x - \frac{l}{2}\pi\right), \tag{7.4.35}$$

至于矢量场波动方程(7.4.7)式的球面波解，可以从标量函数 u_{lm}出发，构造一个矢量函数 $\boldsymbol{A}_{lm}(\boldsymbol{r},t)$，使其满足(7.4.7)式. 一个简单的方法是找一个矢量算符作用于 $u_{lm}(\boldsymbol{r},t)$而得到. 容易看到：(1)可以取矢量算符为角动量算符 $\boldsymbol{l}$，这是因为 $\boldsymbol{l}$ 只与球坐标系中的(θ,φ)有关，且与 r 对易；$\boldsymbol{l}^2$ 与 $\boldsymbol{l}$ 对易，$\boldsymbol{l}$ 与 ∇^2 对易，则 $\boldsymbol{l}u_{lm}(\boldsymbol{r},t)$是方程(7.4.7)的一个解；且可证明它满足 Coulomb 规范条件，从而它是一个横波解. (2)由 $\nabla\times\boldsymbol{l}$ 与 ∇^2 对易，且有 $\nabla\cdot(\nabla\times\boldsymbol{l})=0$，则 $\nabla\times(\boldsymbol{l}u_{lm}(\boldsymbol{r},t))$也构成(7.4.7)式的一个横波解. 这样可得(7.4.7)式的两个横球面特解

$$\boldsymbol{A}^{e}_{lm}(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{[l(l+1)]^{1/2}}\boldsymbol{l}j_l(k,r)Y_{lm}(\theta,\varphi)e^{-i\omega t}; \tag{7.4.36}$$

$$\boldsymbol{A}^{e}_{lm}(\boldsymbol{r},t) = \frac{-i}{k[l(l+1)]^{1/2}}\nabla\times[\boldsymbol{l}j_l(k,r)Y_{lm}(\theta,\varphi)]e^{-i\omega t}.$$

(7.4.37)

该两特解常称为电磁多极场，$\boldsymbol{A}^{\mu}_{lm}$称为磁多极场，$\boldsymbol{A}^{\varepsilon}_{lm}$称为电多极场，容易证明

$$\boldsymbol{A}^{\varepsilon}_{lm}\cdot\boldsymbol{A}^{\mu}_{lm}=0. \tag{7.4.38}$$

这样就找到了辐射场波动方程(7.4.7)式的两组线性无关的球面横波解，且统记为 $\boldsymbol{A}^{\sigma}_{lm}$，$\sigma=\varepsilon,\mu$ 分别表示电多极辐射和磁多极辐射. 可以证明 $\boldsymbol{A}^{\sigma}_{lm}$的正交归一性，选取适当的归一化因子 c_l 可有

$$\int \boldsymbol{A}^{\sigma*}_{lm}\cdot\boldsymbol{A}^{\sigma'}_{l'm'}\mathrm{d}\tau=4\pi c_l^2\delta_{\sigma\sigma'}\delta_{k_\lambda k_{\lambda'}}\delta_{ll'}\delta_{mm'},$$

若以 $\lambda=(\sigma,k_\lambda,l,m)$，$\lambda'=(\sigma',k_{\lambda'},l',m')$简化标记可有

$$\int \boldsymbol{A}^{*}_{\lambda}\cdot\boldsymbol{A}_{\lambda'}\mathrm{d}\tau=4\pi c_l^2\delta_{\lambda\lambda'}. \tag{7.4.39}$$

现在来考查电磁场 $\boldsymbol{E}^{\sigma}_{lm}$和 $\boldsymbol{B}^{\sigma}_{lm}$的性质. 对球面单色波

$$\boldsymbol{A}_\lambda(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{A}_\lambda(\boldsymbol{r})e^{i\omega_\lambda t}+c.c., \tag{7.4.40}$$

其中 $c.c$ 为前项的复厄项. 面

$$\boldsymbol{E}_\lambda(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{E}_\lambda(\boldsymbol{r})e^{i\omega_\lambda t}+c.c.; \tag{7.4.41}$$

$$\boldsymbol{B}_\lambda(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{B}_\lambda(\boldsymbol{r})e^{i\omega_\lambda t}+c.c.. \tag{7.4.42}$$

由

$$\boldsymbol{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{A};\qquad \boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A},$$

可得

$$\boldsymbol{E}_\lambda(\boldsymbol{r})=-ik_\lambda\boldsymbol{A}_\lambda(\boldsymbol{r});\quad \boldsymbol{B}_\lambda(\boldsymbol{r})=\frac{i}{k_\lambda}\nabla\times\boldsymbol{E}_\lambda(\boldsymbol{r}). \tag{7.4.43}$$

对磁多极辐射有

$$\boldsymbol{E}^{\mu}_{lm}=k_\lambda c_l\boldsymbol{l}u_{lm};\quad \boldsymbol{B}^{\mu}_{lm}=ic_l\nabla\times(\boldsymbol{l}u_{lm}), \tag{7.4.44}$$

对电多极辐射有

$$\boldsymbol{E}^{\varepsilon}_{lm}=-ic_l\nabla\times(\boldsymbol{l}u_{lm});\quad \boldsymbol{B}^{\varepsilon}_{lm}=k_\lambda c_l(\boldsymbol{l}u_{lm}). \tag{7.4.45}$$

容易看出

$$\boldsymbol{E}^{\mu}_{lm}=\boldsymbol{B}^{\varepsilon}_{lm},\qquad \text{宇称均为}(-1)^l; \tag{7.4.46}$$

$$\boldsymbol{E}^{\epsilon}_{lm} = -\boldsymbol{B}^{\mu}_{lm}, \qquad \text{宇称均为}(-1)^{l+1}. \tag{7.4.47}$$

且有

$$\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{E}^{\mu}_{lm} = \boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{B}^{\epsilon}_{lm} = 0, \tag{7.4.48}$$

即它们均垂直于径向方向且 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 彼此垂直. 而由长波极限，即当 $kr\ll 1$ 时因有

$$j_l(kr) \xrightarrow{kr\to 0} \frac{(kr)^l}{(2l+1)!!}$$

则可证明

$$\boldsymbol{B}^{\epsilon}_{lm} = \frac{kr}{l}\boldsymbol{B}^{\mu}_{lm} \ll \boldsymbol{B}^{\mu}_{lm};$$

$$\boldsymbol{E}^{\mu}_{lm} = \frac{kr}{l}\boldsymbol{E}^{\epsilon}_{lm} \ll \boldsymbol{E}^{\epsilon}_{lm},$$

即以 $\boldsymbol{A}^{\mu}_{lm}$ 表征 l 阶磁多极，以 $\boldsymbol{A}^{\epsilon}_{lm}$ 表征 l 阶电多极. 而任一辐射场 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$ 可用球面单色波即电与磁多极展开为

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) = \sum_{\lambda}\left(\frac{\hbar}{2\omega_{\lambda}}\right)^{1/2}\left[a_{\lambda}\boldsymbol{A}_{\lambda}(\boldsymbol{r})e^{i\omega_{\lambda}t} + a^{*}_{\lambda}\boldsymbol{A}^{*}(\boldsymbol{r})e^{-i\omega_{\lambda}t}\right]. \tag{7.4.49}$$

* 7.4.2 辐射场的量子化

现对辐射场(7.4.49)式量子化，设 $a_{\lambda}, a^{+}_{\lambda}$ 满足 Bose 子的产生与湮灭算符的对易关系，即

$$[a_{\lambda}, a_{\lambda'}] = 0, \quad [a^{+}_{\lambda}, a^{+}_{\lambda'}] = 0, \quad [a_{\lambda}, a^{+}_{\lambda'}] = \delta_{\lambda\lambda'}, \tag{7.4.50}$$

在粒子数表象中

$$a^{+}_{\lambda}|n_{\lambda}\rangle = (n_{\lambda}+1)^{1/2}|n_{\lambda}+1\rangle; \qquad a_{\lambda}|n_{\lambda}\rangle = n^{1/2}_{\lambda}|n_{\lambda}-1\rangle \tag{7.4.51}$$

且有

$$\hat{n}_{\lambda}|n_{\lambda}\rangle = a^{+}_{\lambda}a_{\lambda}|n_{\lambda}\rangle, \quad n_{\lambda} = 0,1,2\cdots. \tag{7.4.52}$$

$\hat{n}_{\lambda}$ 为光子数算符. 设真空态即各类光子数为零的状态 $|0\rangle \equiv |0_{\lambda}$，

$0_2,\cdots 0_j,\cdots\rangle$，则有

$$a_\lambda|0\rangle = 0,\quad \hat{n}_\lambda|0\rangle = 0,\quad a_\lambda^\dagger|0\rangle = |0_1,0_2,\cdots 1_\lambda,\cdots\rangle. \tag{7.4.53}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}a_\lambda^\dagger a_\lambda^\dagger|0\rangle = |0_1,0_2,\cdots 2_\lambda,\cdots\rangle;$$

$$a_\lambda^\dagger a_\lambda^\dagger|0\rangle = |0_1,0_2,\cdots 1_\lambda,\cdots 1_\lambda,\cdots\rangle. \tag{7.4.54}$$

一般则有

$$\prod_\lambda\left(\frac{1}{n_\lambda!}\right)^{1/2}(a_\lambda^\dagger)^{n_\lambda}|0\rangle = |n_1,n_2,\cdots n_\lambda,\cdots\rangle \tag{7.4.55}$$

容易证明，辐射场的 Hamilton 量和动量为

$$H = \sum_\lambda\left(n_\lambda+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_\lambda = \sum_\lambda\left(a_\lambda^\dagger a_\lambda+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_\lambda; \tag{7.4.56}$$

$$\boldsymbol{p} = \sum_\lambda n_\lambda\hbar\boldsymbol{k}_\lambda = \sum_\lambda a_\lambda^\dagger a_\lambda\hbar\boldsymbol{k}_\lambda,\quad n_\lambda = 0,1,2,\cdots. \tag{7.4.57}$$

* 7.4.3 Schrödinger 场和辐射场的相互作用

现考虑最简单的一类物质和辐射场的相互作用，并将这一相互作用作为微扰处理，而未被微扰体系的态矢则选取为原子的波函数即称 Schrödinger 场，以及量子化的辐射场即光子场. 电荷为 e 的荷电粒子在电磁场中运动的 H 为

$$H = \frac{1}{2m}(\boldsymbol{p}-e\boldsymbol{A})^2 + e\phi, \tag{7.4.58}$$

它是由自由粒子的 $H_0=\frac{p^2}{2m}$ 经“最小电磁耦合代换”

$$\boldsymbol{p}\to\boldsymbol{p}-e\boldsymbol{\phi},\quad H_0\to H-e\phi,$$

而得到. 在相对论情况下，这一代换依然适用，采用 4－维符号可写为

$$p_\mu\to p_\mu - eA_\mu, \tag{7.4.58}$$

在量子力学中，以算符代换则为

$$\partial_\mu \to \partial_\mu - ieA_\mu. \tag{7.4.59}$$

从而 Hamilton 算符 H 为

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{2m}(\nabla - ie\boldsymbol{A})^2 + e\phi \\ &= \left\{-\frac{1}{2m}\nabla^2\right\} + \left\{\frac{ie}{2m}(\nabla\cdot\boldsymbol{A}) + \frac{ie}{m}(\boldsymbol{A}\cdot\nabla) + \frac{e^2}{2m}\boldsymbol{A}^2 + e\phi\right\} \\ &= H_0 + H_I, \end{aligned} \tag{7.4.60}$$

其中 H_0 与 H_I 分别为自由粒子与相互作用 Hamilton 算符，我们曾使用它来讨论诸如 Zeeman 效应、Stark 效应等现象. 当考虑辐射场时，可有

$$\phi = 0, \qquad \nabla\cdot\boldsymbol{A} = 0, \tag{7.4.61}$$

这时 H 简化为

$$\begin{aligned} H &= \left\{-\frac{1}{2m}\nabla^2\right\} + \left\{-\frac{e}{m}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p} + \frac{e^2}{2m}\boldsymbol{A}^2\right\} \\ &= H_0 + H_I, \end{aligned} \tag{7.4.60}$$

其中 $H_0 = H_{atom} + H_{rad}$ 为未被微扰 Hamilton 算符，具有本征矢

$$|atom + rad\rangle = |a\rangle_{atom}\cdot|\cdots n_{k,\lambda},\cdots\rangle_{rad}. \tag{7.4.63}$$

H_I 为相互作用 Hamilton 算符，被处理为一微扰作用，当取准确到 e 的一阶项近似时，有

$$H_I \cong -\frac{e}{m}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p}. \tag{7.4.64}$$

考虑原子由初态 $|i\rangle$ 经辐射而跃迁到末态 $|f\rangle$，并发射一动量为 $\boldsymbol{k}$，极化为 λ 的光子，则 H_0 的初末态可写为

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |a\rangle_{atom}\cdot|\cdots n_{k,\lambda},\cdots\rangle_{rad}; \\ |f\rangle &= |b\rangle_{atom}\cdot|\cdots n_{k,\lambda}+1,\cdots\rangle_{rad}. \end{aligned} \tag{7.4.65}$$

将 $\boldsymbol{A}(x)$ 作 Fourier 展开

$$\boldsymbol{k}(x) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int d\boldsymbol{k}\,\frac{1}{\sqrt{2\omega_k}}\boldsymbol{e}_\lambda(\boldsymbol{k})[a_\lambda(\boldsymbol{k})e^{-ik\cdot x} + a_\lambda^+(\boldsymbol{k})e^{ik\cdot x}], \tag{7.4.66}$$

于是有

$$\langle f|H_I|i\rangle = -\frac{e}{mc}\cdot\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\cdot\frac{1}{\sqrt{2\omega_k}}$$

$$\cdot\langle b|\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda(\boldsymbol{k})e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}|a\rangle\cdot\sqrt{n_{\boldsymbol{k},\lambda}+1}. \quad (7.4.67)$$

而单位时间从$|i\rangle\to|f\rangle$的跃迁几率为

$$w_{fi} = 2\pi|\langle f|H_I|i\rangle|^2\delta(E_f - E_i)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)}\left(\frac{e}{m}\right)^2\frac{1}{2\omega_k}|\langle b|\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda(\boldsymbol{k})e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}|a\rangle|^2$$

$$\cdot\delta(E_b - E_a + \hbar\omega_k)\cdot(n_{\boldsymbol{k},\lambda}+1), \quad (7.4.68)$$

其中初末态能量改变$E_f - E_i = E_b - E_a + \hbar\omega_k$. 因子$(n_{\boldsymbol{k},\lambda}+1)$是比例于初态光子数$n_{\boldsymbol{k},\lambda}$的量，对自发辐射可取$n_{\boldsymbol{k},\lambda}=0$，$n_{\boldsymbol{k},\lambda}+1=1$；对受激辐射$n_{\boldsymbol{k},\lambda}\neq 0$，；$n_{\boldsymbol{k},\lambda}+1$，则表示辐射动量为$\boldsymbol{k}$、极化为$\lambda$的光子. 考虑到末态光子的极化求和并对动量积分，则可得总跃迁几率为(取$n_{\boldsymbol{k},\lambda}=0$)：

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{a\to b} = \frac{1}{2(2\pi)^2}\left(\frac{e^2}{m^2}\right)\int d\boldsymbol{k}\,\frac{1}{\omega_k}\sum_{\lambda=1}^{2}|\langle b|\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda(\boldsymbol{k})e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}|a\rangle|^2$$

$$\cdot\delta(E_b - E_a + \hbar\omega_k). \quad (7.4.69)$$

在多数实际问题中，辐射光子的波长远大于原子的线度，跃迁矩阵元中的指数因子可展开为

$$e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}} = 1 - i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x} - \frac{1}{2}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x})^2 + \cdots, \quad (7.4.70)$$

若仅取展开中第一项则为电偶极近似，取第二项则为磁偶极和电四极近似，等等. 利用极化矢量的性质，且取电偶极近似可有

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{a\to b} = \frac{1}{2(2\pi)^2}\left(\frac{e}{m}\right)^2\int d\boldsymbol{k}\,\frac{1}{\omega_k}$$

$$\cdot|\langle b|\boldsymbol{p}|a\rangle|^2\sin^2\theta\delta(E_b - E_a + \hbar\omega), \quad (7.4.71)$$

其中θ为$\boldsymbol{p}$与$\boldsymbol{k}$的夹角且有

$$\sum_{\lambda=1}^{2}|\langle b|\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda(\boldsymbol{k})|a\rangle|^2 = |\langle b|\boldsymbol{p}|a\rangle|^2\sin^2\theta. \quad (7.4.72)$$

取 $\boldsymbol{p}$ 的方向为 z 轴，则有

$$\mathrm{d}\boldsymbol{k} = k^2 dk \sin\theta d\theta d\varphi = \frac{2\pi}{c^3}\omega_k^2 d\omega_k \sin\theta d\theta, \qquad (7.4.73)$$

代入(7.4.71)式并进行积分可得

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{a\to b} = \frac{4e^2\omega_{ab}}{3m^2c^3\hbar}|\langle b|\boldsymbol{p}|a\rangle|^2, \quad \omega_{ab} = \frac{1}{\hbar}(E_b - E_a). \qquad (7.4.74)$$

为清楚显示上式为电偶极跃迁，可将矩阵元改写为

$$\begin{aligned}\langle b|\boldsymbol{p}|a\rangle| &= \langle b|m\frac{d\boldsymbol{x}}{dt}|a\rangle = -im\langle b|(\boldsymbol{x}H - H\boldsymbol{x})|a\rangle \\ &= im\frac{1}{\hbar}(E_b - E_a)\langle b|\boldsymbol{x}|a\rangle| = im\omega_{ab}\langle b|\boldsymbol{x}|a\rangle,\end{aligned} \qquad (7.4.75)$$

显然，它恰是与(7.4.71)式相同的电偶极跃迁的矩阵元. 从而跃迁几率则为

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{a\to b} = \frac{4e^2\omega_{ab}^3}{3\hbar c^3}|\langle b|\boldsymbol{x}|a\rangle|^2. \qquad (7.4.76)$$

利用 Heisenberg 方程则有

$$|\langle b|\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t^2}|a\rangle = \omega_{ab}^4|\langle b|\boldsymbol{x}|a\rangle|^2, \qquad (7.4.77)$$

而(7.4.76)式又可写为

$$\left(\frac{\hbar\omega_{ab}}{\tau}\right)_{a\to b} = \frac{4e^2}{3c^3}|\langle b|\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t^2}|a\rangle|^2, \qquad (7.4.78)$$

注意到，该结果与经典加速电子单位时间所辐射能量的结果

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = \frac{2e^2}{3c^3}\left|\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t^2}\right|^2$$

(Larmor 公式)相类似.

作为实例，考虑**氢原子 $2p$ 能级的寿命问题**. 首先计算氢原子的 $2p\to 1s$ 能级的跃迁几率，$2p$ 及 $1s$ 能态的态矢为：

$$\psi(1s) = \frac{1}{(\pi a^3)^{1/2}}e^{-\frac{r}{a}},$$

$$\psi(2p)=\frac{1}{8(\pi a^3)^{1/2}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\cdot\begin{cases}\sin\theta(m=1)\\ \sqrt{2}\cos\theta(m=0)\\ \sin\theta e^{i\varphi}(m=-1).\end{cases}$$

其中 $a=\frac{\hbar^2}{mc^2}$ 为 Bohr 半径，对 $m=0$ 的 $2p$ 态跃迁则仅有 z 的矩阵元有贡献，即有

$$\langle 2p,0|z|1s\rangle=\frac{\sqrt{2}}{8\pi a}\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}\,\frac{r^2}{a}e^{-\frac{3r^2}{2a}}\cos^2\theta=4\sqrt{2}\left(\frac{2}{3}\right)^5,\tag{7.4.79}$$

于是可得$|2p,0\rangle$的寿命为

$$\tau=\left(\frac{8}{3}\right)^2\cdot\frac{a}{\alpha^4}=1.6\times10^{-9}\mathrm{sec},\tag{7.4.80}$$

其中 α 为精细结构常数，同理可得$|2p,+1\rangle$及$|2p,-1\rangle$的寿命，其结果与$|2p,0\rangle$具有相同量级.

对于**原子对光的吸收**，也可用类似方法讨论. 这时初、末态为

$$\begin{aligned}|i\rangle&=|b\rangle_{\mathrm{atom}}\cdot|\cdots n_{k,\lambda},\cdots\rangle_{\mathrm{rad}};\\ |f\rangle&=|a\rangle_{\mathrm{atom}}\cdot|\cdots n_{k,\lambda}-1,\cdots\rangle_{\mathrm{rad}},\end{aligned}\tag{7.4.81}$$

而吸收的跃迁几率为

$$\begin{aligned}w_{fi}=&\frac{1}{(2\pi)^2}\left(\frac{e}{m}\right)^2\frac{1}{2\omega_k}n_{k,\lambda}|\langle b|\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda(\boldsymbol{k})e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}|a\rangle|^2\\ &\cdot\delta(E_b+\hbar\omega_k-E_a),\end{aligned}\tag{7.4.82}$$

注意到

$$\langle a|\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda(\boldsymbol{k})e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}|b\rangle=\langle b|\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda(\boldsymbol{k})e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}|a\rangle^*,\tag{7.4.83}$$

且动量为 $\hbar\boldsymbol{k}$、极化为 λ 的入射光子流为 $\frac{n_{k,\lambda}}{(2\pi)^3}c$，则光子被原子的吸收截面为

$$\sigma_{b\to a}(\boldsymbol{k},\lambda)=\frac{4\pi^2e^2}{m^2\omega_k c}|\langle a|\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda(\boldsymbol{k})e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}|b\rangle|^2\delta(E_b+\hbar\omega_k-E_a).\tag{7.4.84}$$

对**黑体辐射问题**，若设处于热平衡条件下的原子集合，其中处

于态$|b\rangle$及态$|a\rangle$的原子数分别为N_b及N_a，则原子对辐射场的光子吸收与辐射时，将有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}N_b = -N_b\omega_{abs} + N_a\omega_{emiss},$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}N_a = -N_a\omega_{abs} + N_b\omega_{emiss}, \tag{7.4.85}$$

其中ω_{abs}及ω_{emiss}分别为相应的吸收及辐射跃迁几率. 显然，平衡条件下

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}N_b = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}N_a = 0, \quad \frac{N_b}{N_a} = e^{-\frac{(E_b - E_a)}{KT}}, \tag{7.4.86}$$

从而可得

$$\frac{N_b}{N_a} = e^{\frac{\hbar\omega_k}{KT}} = \frac{\omega_{emiss}}{\omega_{abs}} = \frac{n_{k,\lambda}+1}{n_{k,\lambda}}, \tag{7.4.87}$$

$$n_{k,\lambda} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/KT}-1}, \tag{7.4.88}$$

这即为 Planck 分布，由于在$\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{k}+d\boldsymbol{k}$间隔内单位相空间体积的能量与$2\frac{\hbar\omega_k n_{k,\lambda}}{N}\cdot\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}$成正比，则可得$\omega\to\omega+d\omega$单位体积能量为$u(\omega)$，即

$$u(\omega)\mathrm{d}\omega = \frac{\hbar\omega^3}{8c^3}\frac{1}{e^{\hbar\omega/KT}-1}. \tag{7.4.89}$$

当考虑光子与自由电子散射的情况时，初末态取为

$$|i\rangle = |\boldsymbol{q}_i\rangle_e \cdot |\cdots n_{\boldsymbol{k}_i\lambda_i},\cdots n_{\boldsymbol{k}_f\lambda_f},\cdots\rangle_{\mathrm{rad}},$$

$$|f\rangle = |\boldsymbol{q}_f\rangle_e \cdot |\cdots n_{\boldsymbol{k}_i\lambda_i}-1,\cdots n_{\boldsymbol{k}_f\lambda_f}+1,\cdots\rangle_{\mathrm{rad}}, \tag{7.4.90}$$

即将电子和光子的散射过程处理为电子态从动量为$\hbar\boldsymbol{q}_i=\boldsymbol{p}_i$的$|\boldsymbol{q}_i\rangle$态跃迁到动量为$\hbar\boldsymbol{q}_f=\boldsymbol{p}_f$的$|\boldsymbol{q}_f\rangle$态，而光子则为一个动量为$\hbar\boldsymbol{k}_i$、极化为$\lambda_i$的光子湮灭和另一个动量为$\hbar\boldsymbol{k}_f$、极化为$\lambda_f$的光子的产生过程. 显然，这一从$|i\rangle\to|f\rangle$的初末态跃迁取决于$a_{\boldsymbol{k}_i\lambda_i}a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}_f\lambda_f}$类型，单位时间的跃迁几率则为

$$w_{\text{scatt}}=\frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{e}{m}\right)^2\cdot 2^2\frac{|\boldsymbol{e}_{\lambda_i}\cdot\boldsymbol{e}_{\lambda_f}|^2}{\omega_{ki}\omega_{kf}}|\langle \boldsymbol{q}_f|e^{i(\boldsymbol{k}_i-\boldsymbol{k}_f)\cdot\boldsymbol{x}}|\boldsymbol{q}_i\rangle|^2$$
$$\cdot n_{\boldsymbol{k}_i\lambda_i}(n_{\boldsymbol{k}_f\lambda_f}+1)\delta\left(\hbar\omega_{ki}+\frac{\hbar^2q_i^2}{2m}-\hbar\omega_{kf}-\frac{\hbar^2q_f^2}{2m}\right),\tag{7.4.91}$$

其中

$$\langle \boldsymbol{q}_f|e^{i(\boldsymbol{k}_i-\boldsymbol{k}_f)\cdot\boldsymbol{x}}|\boldsymbol{q}_i\rangle=\delta_{\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{k}_i,\boldsymbol{q}_f+\boldsymbol{k}_f},\tag{7.4.92}$$

表示仅当初动量 $\hbar(\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{k}_i)$ 等于末动量 $\hbar(\boldsymbol{q}_f+\boldsymbol{k}_f)$ 时跃迁几率才不为零. 对相对论情况下，电子能量以 $(\hbar^2q^2c^2+m^2c^4)^{1/2}$ 替代 $\hbar^2q^2/2m$ 后，上述结果依然正确. 利用非相对论情况下的守恒定律可以证明散射前后光子波长的改变为(设电子初速为零)：

$$\Delta\lambda=\lambda_f-\lambda_i=\frac{h}{mc}(1-\cos\theta),\quad \cos\theta=\frac{\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{k}_f}{k_ik_f}.\tag{7.4.93}$$

总散射截面 σ_T 可由对(7.4.34)式所有电子及两光子末态求和而得到，其结果为

$$\sigma_T=\frac{e^4\hbar}{m^2c}\sum_{\lambda_f}\int d\boldsymbol{k}_f\frac{|\boldsymbol{e}_{\lambda_i}\cdot\boldsymbol{e}_{\lambda f}|^2}{\omega_{ki}\omega_{kf}}$$
$$\cdot\delta\left[\hbar c(k_i-k_f)+\frac{\hbar^2}{2m}q_i^2-\frac{\hbar^2}{2m}|\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{k}_i-\boldsymbol{k}_f|^2\right].\tag{7.4.94}$$

由于 $\Delta\lambda$ 是一量子效应，当忽略这一波长改变时，即取近似的 δ 函数为 $\delta[\hbar c(k_i-k_f)]=\frac{1}{\hbar c}\delta(k_i-k_f)$，这时 σ_T 近似为

$$\sigma_T=\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2\sum_{\lambda_f}\int d\omega\Omega_f|\boldsymbol{e}_{\lambda_i}\cdot\boldsymbol{e}_{\lambda f}|^2,\tag{7.4.95}$$

其中 $d\Omega_f$ 为末态被散射后光子的立体角，而微分散射截面(极化为 λ_i 的光子散射到极化 λ_f 的 $d\Omega_f$ 内)为：$\frac{d\sigma_T}{d\Omega_f}=\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)|\boldsymbol{e}_{\lambda_i}\cdot\boldsymbol{e}_{\lambda_f}|^2$，

而非极化光则为对所有初态极化求平均，$\frac{1}{2}\sum_{\lambda_i}\sum_{\lambda_f}|\boldsymbol{e}_{\lambda_i}\cdot\boldsymbol{e}_{\lambda_f}|^2=\frac{1}{2}(1+\cos^2\theta)$，并对 $\mathrm{d}\Omega_f$ 立体角积分可得

$$\sigma_T=\frac{8\pi}{3}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2=\frac{8\pi}{3}r_e^2,\qquad r_e=\frac{e^2}{mc^2},\tag{7.4.96}$$

这即是 Thompson **散射截面**，r_e 为电子的经典半径.

容易看出，在真空中运动的自由电子是不可能发射或吸收一个光子而仍保持能量和动量守恒的. 然而有一种特殊情况，当一个运动粒子穿过电介质时，由于其速度可大于在该介质中的光速，从而该粒子可以能够发射或吸收一个光子且仍保持能量和动量守恒，这一现象被称之为 Čerenkov 效应，现考虑 Čerenkov **辐射现象**.

电介质性质以介电常数 $\varepsilon(\omega)$表征，电磁波在电介质中的折射率 $n=n(\varepsilon)=\sqrt{\varepsilon(\omega)}$，为一频率相关量，而频率与波数的关系为

$$\omega=\frac{c}{n(\omega)}\kappa=\frac{c}{\sqrt{\varepsilon(\kappa)}}\kappa.\tag{7.4.97}$$

经典电磁理论可以证明，介质中电磁场的总能量 U_e 与在真空中电磁场总能量 U_0 应有一修正因子 $\mathrm{d}e$，即

$$U_e=\mathrm{d}eU_0=\int\mathrm{d}\boldsymbol{x}\,\frac{1}{4\pi}|\boldsymbol{E}|^2\,\frac{1}{2\omega}\,\frac{\partial}{\partial\omega}\omega^2\varepsilon,\quad \mathrm{d}e\to\frac{1}{2\omega}\,\frac{\partial}{\partial\omega}\omega^2\varepsilon.\tag{7.4.98}$$

当将电磁场量子化时，场量 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x},t)$的展开为

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x},t)=\sum_{\lambda}\frac{1}{(2\pi)^3}\int\mathrm{d}\boldsymbol{k}\left\{\frac{2\pi\hbar c^2}{\left[\frac{1}{2\omega}\,\frac{\partial}{\partial\omega}\omega^2\varepsilon\right]_{\omega_\kappa}}\right\}^{1/2}\left[a_{k\lambda}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}+a_{k\lambda}^{+}e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}\right],\tag{7.4.99}$$

其中的因子 $\left\{\frac{2\pi\hbar c^2}{\left[\frac{1}{2\omega}\frac{\partial}{\partial\omega}\omega^2\varepsilon\right]_{\omega_\kappa}}\right\}^{1/2}$ 为由介质而引起的修正归一化因子，

这一修正形式可保持体系总 Hamilton 量包括相互作用 H_I 的形式不改变. 这样，我们可以计算这一过程的跃迁几率，即一个动量为 $\hbar\boldsymbol{q}$ 的自由电子发射一个动量为 $\hbar\boldsymbol{k}$ 的光子，而动量改变为 $\hbar(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k})$的过程，则有

$$w_{q\to q-k}=\frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{e}{mc}\right)^2\frac{1}{(2\pi)^3}\left[\frac{2\pi\hbar c^2}{\left[\frac{1}{2\omega}\frac{\partial}{\partial\omega}\omega\varepsilon\right]_{\omega_\kappa}}\right]$$
$$\cdot|\langle\boldsymbol{q}-\kappa|\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda(\boldsymbol{k})e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}|\boldsymbol{q}\rangle|^2$$
$$\cdot\delta\left(\frac{\hbar^2q^2}{2m}-\frac{\hbar^2}{2m}|\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}|^2-\hbar\omega_\kappa\right). \quad (7.4.100)$$

其中的矩阵元恰等于 $\hbar\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda(\boldsymbol{k})$. 令 θ 为 $\boldsymbol{q}$ 与 $\boldsymbol{k}$ 的夹角，粒子的运动度度 $v=\frac{\hbar q}{m}$，则可得

$$w_{q\to q-k}=\frac{e^2\hbar|\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda|^2}{m^2 2\pi v\kappa\left[\frac{1}{2\omega}\frac{\partial}{\partial\omega}\omega\varepsilon\right]_{\omega_\kappa}}\delta\left(\cos\theta-\frac{c}{mv}-\frac{\hbar\omega m}{2mcv}\right),$$

(7.4.101)

注意到光子被发射的角度 θ(与粒子运动路径夹角)为

$$\theta=\cos^{-1}\left\{\frac{c}{mv}\left[1+\frac{\hbar\omega m^2}{2mc^2}\right]\right\}. \quad (7.4.102)$$

若光子能量 $\hbar\omega$ 远小于电子的静能 mc^2，则 $\cos\theta\cong\frac{c}{nv}$，此即经典的 Čerenkov 角. 显然，仅有在介质中光速 $\frac{c}{n}$ 小于粒子速度时才能出现这一现象；而在真空中粒子速度 v 不可能超过光速 $c(n=1)$，因而如此的发射光子现象不会发生.

物理上感兴趣的量是电子在单位路径长度上因 Čerenkov 辐射而引起的能量耗损：

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{v}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{v}\sum_\lambda\int\frac{1}{(2\pi)^3}\mathrm{d}\boldsymbol{k}(\hbar\omega_\kappa)\omega_{q\to q-k},$$

(7.4.103)

利用 κ 空间球坐标积分和下述关系

$$\sum_{\lambda}|\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{e}_{\lambda}(\boldsymbol{k})|^2=q^2(1-\cos^2\theta)=\frac{m^2v^2}{\hbar^2}(1-\cos^2\theta),$$

(7.4.104)

可得

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}=e^2\int_0^{\infty}\kappa\mathrm{d}\kappa\int_{-1}^{+1}\mathrm{d}(\cos\theta)\frac{(1-\cos^2\theta)\delta\left[\cos\theta-\dfrac{c}{nv}-\dfrac{\hbar\omega n}{2mcv}\right]}{\left[\dfrac{1}{2\omega}\dfrac{\partial}{\partial\omega}\omega^2\varepsilon\right]_{\omega\omega}}$$

$$=\frac{e^2}{c^2}\int\frac{\varepsilon(\omega)\omega^2\mathrm{d}\omega}{\left[\dfrac{1}{2}\dfrac{\partial}{\partial\omega}\omega^2\varepsilon\right]}\left[1-\frac{c^2}{n^2v^2}\left(1+\frac{\hbar\omega n^2}{2mc^2}\right)^2\right].$$

(7.4.105)

注意到 ω 的积分区域不能扩展到无穷，由于

$$n(\omega)\xrightarrow[\omega\to\infty]{}1,\qquad(7.4.105)$$

将引起积分发散，因而 ω 的积分区域仅在(7.4.102)式给出的频率范围.

还可证明 Čerenkov 角的相对论性表示式为

$$\theta=\cos^{-1}\left\{\frac{c}{nv}\left[1+\frac{\hbar\omega}{2mc^2}(n^2-1)\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\right]\right\}.$$

(7.4.106)

对**原子能级的自然线宽问题**可按下述考虑给出. 设原子辐射光子，其初、末态为

$$|i\rangle=|a\rangle\cdot|0,0,0,\cdots\rangle;\qquad|f\rangle=|b\rangle\cdot|\cdots1_{k,\lambda},\cdots\rangle,$$

(7.4.106)

由含时微扰理论的基本关系式

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle=(H_0+H_I)|\psi\rangle,\quad H_0|\Phi_n\rangle=E_n|\Phi_n\rangle,$$

$$|\psi\rangle=\sum_n C_n(t)e^{\frac{i}{\hbar}E_nt}|\Phi_n\rangle,$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}C_m(t)=-\frac{i}{\hbar}\sum_n\langle\Phi_m|H_I|\Phi_n\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_m-E_n)t}C_n(t),$$

(7.4.107)

可得$|i\rangle$及$|f\rangle$态的振幅C_{ao}及$C_{bk\lambda}$:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}C_{ao}=-\frac{i}{\hbar}\sum_\lambda\int\frac{1}{(2\pi)^3}\mathrm{d}\boldsymbol{k}\langle a,0|H_I|b,\boldsymbol{k}\lambda\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_a-E_b-\hbar\omega_\kappa)t}C_{bk\lambda};$$

(7.4.108)

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}C_{bk\lambda}=\frac{i}{\hbar}\sum_\lambda\int\frac{1}{(2\pi)^3}\mathrm{d}\boldsymbol{k}\langle b,\boldsymbol{k}\lambda|H_I|a,0\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(E_a-E_b-\hbar\omega_\kappa)t}C_{ao}.$$

(7.4.109)

令初态衰变满足$C_{ao}=e^{-\frac{\gamma}{2}t}$,$\gamma$为可确定参数.取(7.4.109)式对$t$积分可得

$$C_{bk\lambda}(t)=\langle b,\boldsymbol{k}\lambda|H_I|a,0\rangle\frac{e^{-\frac{i}{\hbar}\left[(E_a-E_b-\hbar\omega_\kappa)-\frac{i\gamma}{2}\right]t}-1}{\left[(E_a-E_b-\hbar\omega_\kappa)-i\gamma/2\right]},$$

(7.4.110)

当经历一时间长周期即满足$\gamma t\gg1$,可得

$$|C_{bk\lambda}|^2=\frac{1}{\hbar^2}|\langle b,\boldsymbol{k}\lambda|H_I|a,0\rangle|^2\frac{1}{(\omega_\kappa-\omega_{ab})^2+\frac{\gamma^2}{4}},$$

(7.4.111)

它给出在辐射场中频率为ω_κ的光子几率,系一在发射频率谱中的强度分布,是一中心处于$\omega_\kappa=\frac{(E_a-E_b)}{\hbar}$且具一半宽度为$\frac{\gamma}{2}$的Lorentz曲线.必须选取$\gamma$使其满足(7.4.108)式,代(7.4.110)式到(7.4.105)式可有

$$-\frac{i\hbar}{2}\gamma=\sum_\lambda\int\frac{1}{(2\pi)^3}\mathrm{d}\boldsymbol{k}|\langle b,\boldsymbol{k}\lambda|H_I|a,0\rangle|^2\cdot\left[\frac{1-e^{\frac{i}{\hbar}\left[(E_a-E_b-\hbar\omega_\kappa)-\frac{i\gamma}{2}\right]t}}{(E_a-E_b-\hbar\omega_\kappa)-\frac{i\gamma}{2}}\right].\qquad(7.4.112)$$

若略去(7.4.111)式中右侧的 γ 可有

$$\frac{1-e^{i(\omega_{ab}-\omega_\kappa)t}}{(\omega_{ab}-\omega_\kappa)}=\frac{1-\cos(\omega_{ab}-\omega_\kappa)t}{(\omega_{ab}-\omega_\kappa)}-i\frac{\sin(\omega_{ab}-\omega_\kappa)t}{(\omega_{ab}-\omega_\kappa)},\tag{7.4.113}$$

注意到，对较大的 t 在 $\omega=0$ 附近，$\frac{\sin\omega t}{\omega}$ 是 ω 的很陡窄峰曲线且曲线下面积为 π，即可写为

$$\frac{\sin\omega t}{\omega}\xrightarrow[t\to\infty]{}\pi\delta(\omega_{ab}-\omega_\kappa).\tag{7.4.114}$$

利用此式且由(7.4.111)式可给出 γ 的实部为

$$\mathrm{Re}\gamma=\frac{2\pi}{\hbar}\sum_\lambda\int\frac{1}{(2\pi)^3}\mathrm{d}\boldsymbol{k}\,|\langle b,\boldsymbol{k}\lambda|H_I|a,0\rangle|^2\delta(E_a-E_b-\hbar\omega_\kappa),\tag{7.4.115}$$

它恰为单位时间的总跃迁几率. 由 $|a\rangle$ 的寿命 τ，可知 $\gamma=\frac{1}{\tau}$，这正是我们所期望的结果.

γ 的虚部则来自(7.4.113)式的实部，表示由于与辐射场相互作用而导致的谱线频率移动.

第七章　习　题

7.1　设场算符

$$\hat{\psi}(q)=\sum\hat{c}_n\psi_n(q),\quad\hat{\psi}^+(q)=\sum\hat{c}_n^+\psi_n^*(q),$$

及反对易关系

$$\{\hat{c}_n,\hat{c}_{n'}\}=0,\quad\{\hat{c}_n^+,\hat{c}_{n'}^+\}=0,\quad\{\hat{c}_n,\hat{c}_{n'}^+\}=\delta_{nn'},$$

已知，试证对 Bose 子有对易关系

$$[\hat{\psi}(q),\hat{\psi}(q')]=0,\quad[\hat{\psi}^+(q),\hat{\psi}^+(q')]=0,$$
$$[\hat{\psi}(q),\hat{\psi}^+(q')]=\delta(q,q');$$

对 Fermi 子有反对易关系

$$\{\hat{\psi}(q),\hat{\psi}^+(q')\}=0,\quad\{\hat{\psi}^-(q),\hat{\psi}^+(q')\}=0,$$
$$\{\hat{\psi}(q),\hat{\psi}^-(q')\}=\delta(q,q').$$

其中 $\delta(q,q')$ 为对 q 中连续变量时为 δ 函数，分立变量时为 δ 符号，若 $q=(r, S_z)$，即为

$$\delta(q,q') = \delta(r - r')\delta_{S_z,S'_z}.$$

7.2 设波场为 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = \sum_{n,n'} \hat{C}_n^+ h_{nn'} \hat{C}_{n'},$$

试证对 Bose 场及 Fermi 场均有

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\langle C_n \rangle = \sum_{n'} h_{nn'} \langle C_{n'} \rangle.$$

7.3 设波场的 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = \int \hat{\psi}^+(q) \hat{h} \hat{\psi}(q) \mathrm{d}q,$$

试证对 Bose 场及 Fermi 场均有

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\langle \psi \rangle = \hat{h}\langle \psi \rangle.$$

7.4 若单粒子态 $\psi_n(q)$ 和 $\psi_{-n}(q)$ 成对出现，并定义下列算符：

$$\hat{a}_{|n|} = \hat{c}_n \hat{c}_{-n}, \quad \hat{a}^+_{|n|} = \hat{c}^+_{-n} \hat{c}^+_n, \quad \hat{N}_{|n|} = \hat{c}^+_n \hat{c}_n + \hat{c}^+_{-n} \hat{c}_{-n},$$

试证

$$[\hat{a}_{|n|}, \hat{a}_{|n'|}] = 0, \quad [\hat{a}^+_{|n|}, \hat{a}^+_{|n'|}] = 0,$$

$$[\hat{a}_{|n|}, \hat{a}^+_{|n'|}] = (1 \pm \hat{N}_{|n|}) \delta_{|n|,|n'|},$$

$$\hat{N}_{|n|} \hat{a}^+_{|n|} = \hat{a}^+_{|n|} (2 \pm \hat{N}_{|n|}).$$

其中后两式右端，对 Bose 子取正号，对 Fermi 子取负号.

7.5 若考虑一全同 Fermi 子体系，它具有 $2p$ 个简并单粒子态 $\hat{a}^+_{\pm k}\psi^{(0)}$，$(k=1,2,\cdots p)$，且具有成对的对相互作用

$$H = -G \sum_{l=1}^{p} \sum_{k=1}^{p} a_l^+ a^+_{-l} a_{-k} a_k,$$

定义 Fermi 准粒子产生算符 $b^+_{\frac{1}{2},k} = a^+_k$，$b^+_{-\frac{1}{2},k} = a_{-k}$，试证

(1) H 可表示为

$$S_k = \frac{1}{2} \sum_{\sigma'\sigma''} b^+_{\sigma',k} b_{\sigma'',k} \langle \sigma' | \sigma | \sigma'' \rangle.$$

其中 σ'，σ'' 为 σ_z 的本征值为 ± 1 的本征态.

(2) 准自旋算符 S_k 的 z 分量的本征值为 $1/2$，$-1/2$，并依赖于 $(k, -k)$ 态占有的粒子对是一对粒子，还是一对空穴或破缺对(一个粒子).

(3) 准自旋算符 $\sum_k S_k$ 平方的本征值可用总准自旋量子数 $S=\frac{1}{2}(p-v)$ 来表示，其中 v 为破缺对数.

(4) 导出 H 的能谱公式

$$E_v^{(n)} = \frac{G}{4}(n \quad v)(2p - n \cdot v + 2),$$

其中 n 为该态中总粒子数. 应用 Bogoliubov 近似计算 $v=0$ 时基态能量.

* 第八章　量子力学的若干争论和近年来的一些研究进展

量子力学是人类在 20 世纪初的研究领域深入到原子世界的微观领域的成果，是处理空间尺度在 10^{-8}cm 的客体的有力理论工具，从量子力学基本原理出发所给出的许多结论，都和微观领域的实验结果相符合，与相对论一起构成现代物理学的两大基石. 但是，从量子力学建立起直至今日，在对量子力学的理论基础及其物理解释上，始终存在着争论，特别是在下述一些重要问题上：①量子力学的物理内容、数学体系与观测过程、观测结果的关系问题. 包括对波粒二象性的理解，波函数的统计解释，测不准关系，在测量过程中是否存在测量仪器与客体之间不可控制的作用，量子力学中的因果性与机遇性等问题，即**量子力学对于独立于认识之外的客观世界究竟给出了什么表述**. ②在量子力学背后，是否还有更深刻的新的理论框架，量子力学是否是完备的理论，它描述的是单个粒子的运动规律还是由大量单粒子体系组成的纯粹系综的规

律，能否建立一种新的区别于现有量子力学形式的理论，而量子力学只是该理论在一定条件下的近似等问题，即**量子力学对于客观世界究竟给出了什么深度的表述**. 这些争论中的问题涉及到量子力学的物理基础，也是现代物理学的重要问题，还超出物理学的范畴，涉及哲学领域，更需要进一步实验的判定.

近些年来，在量子力学及其相关的领域的研究极为活跃，也取得了某些重要进展. 例如，在量子力学完备性问题上，特别对是否有可能存在定域性的决定论性的隐参量理论的问题上，实验上的判定已经给出了一个明确的回答，取得了重大的进展. 此外，在诸如量子信息的研究领域，在量子计算机的消相干、量子编码、量子不可克隆定理、量子密码术、量子隐形传态、量子态的制备、量子测

量，以及量子光学的基础问题等方面也取得了可喜的进展，深化着量子理论基础问题的研究.

本章简要介绍量子力学的重要争论和近年来的一些研究进展.

* 8.1 测量与波包编缩、EPR 佯谬

8.1.1 测量与波包编缩

量子力学用态矢量描述运动状态，而实验直接观察的却是力学量，它们之间由统计解释联系. 由于量子性，观察测量的干扰不能无限减小，这对微观客体是不能忽略的；由子结果的统计性，对每一次测量具有不可控制的特征，从而统计解释及其相关的问题需要回答.

Heisenberg 给出了哥本哈根学派对这一问题的标准回答：在不被观察时微客体的状态由态矢表示并按 Schrödinger 方程变化，这一表示和变化规律是不受观察的干扰的，是客观的；然而态

矢及其变化都不能直接被观察，而其关于观察结果的描述是可直接与实验比较并被实验证实，是实在的.

设体系的归一化态矢为$|\rangle$，对其测量力学量$\hat{L}$得到本征值L_n的几率为

$$W(L_n) = |\langle L_n|\rangle|^2, \tag{8.1.1}$$

其中$|L_n\rangle$为$\hat{L}$的本征值为L_n的归一化本征矢. 在测量$\hat{L}$得到L_n的条件下如若再测$\hat{L}$，必然得到同一本征值L_n，这就表明测量力学量$\hat{L}$后系统由原来的态$|\rangle$变成了$\hat{L}$的一个本征态，即由本征态$\{|L_n\rangle\}$的迭加式

$$|\rangle = \sum_n |L_n\rangle\langle L_n|\rangle, \tag{8.1.2}$$

变成了其中的一项$|L_n\rangle$，把这种现象称为**波包的编缩**. 这些叙述就

是量子力学统计解释的标准表述，不难从概念上发现诸如下述问题需要澄清：

① 若对一系统测量力学量$\hat{L}$得到本征值L_n，是否该系统在测量前力学量$\hat{L}$就具有确定值L_n？答案是不能. 这是因为，如果测量前就具确定值，则系统状态就不是$|\rangle$而是$\hat{L}$的本征态$|L_n\rangle$，它与$|\rangle$预言着不同的测量结果，既然事前已知状态是$|\rangle$就不是$|L_n\rangle$，因此测量得到的不是系统在测量前已客观存在着的性质而是它与测量仪器相互作用的表现. 量子力学中的统计分布不是对已确定地客观存在的事物认识不完全的产物，而是在测量过程中形成的，是相对于一定的测量而言的.

② 怎样理解波包编缩？它是物理过程还是认识过程？我们知道，对事物认识不完全所导致的统计分布在认识完全后就不复存在，代替它的是对事物的确定认识，而这种从统计认识到确定认识的过程是一种认识过程而并非物理过程. 例如掷骰子过程，在看到其结果之前，由于对骰子的性质（形状、质量和转动惯量等）的细节、对其受力的情况（掷者用力的方式、空气阻力的风向、台面的约束反作用力等）的细节以及初始条件（质心位置和取向、初始速度

和角速度等)的细节都不了解,则对哪面朝上只能作统计的推测.通常设每个面朝上的几率都相同,都是1/6,但在看到结果之后认识立即也由原来的统计认识变为某面朝上的确定认识,面这种变化是认识过程而并非物理过程.波包编缩是否也是这种过程?而量子力学测量中的统计分布是关于测量前已客观存在的事物还是关于测量中所出现的现象,需要对测量过程做进一步分析.

若将被测系统 S 与测量仪器 A 合成一个系统 $A+S$,A 中还包括从事测量的观察者(人或其它能记录测量结果的装置),现在用量子力学来分析系统 $A+S$. 设测 S 的力学量 $\hat{L}$,若开始 S 处于 $\hat{L}$ 的一个本征态 $|L_n\rangle_S$,其本征值为 L_n;A 处于其读数的一个本征态,当事先将读数调到零点就得到读数为零的状态 $|0\rangle_A$;而 $A+S$ 的始态则为

$$|L_n\rangle_S \cdot |0\rangle_A. \tag{8.1.3}$$

S 既然处于 $\hat{L}$ 的本征态 $|L_n\rangle_S$,则在测量 $\hat{L}$ 的过程中将始终处于该态;A 则由于与 S 作用由 $|0\rangle_A$ 态变为读数的另一本征态 $|Q_n\rangle_A$,读数 Q_n 表示 S 的力学量 $\hat{L}$ 取值 L_n. 若起始时 S 处于任一态 $|\rangle_S$,则可将其用 $\hat{L}$ 的完备正交归一本征态系 $\{|L_n\rangle_S\}$ 展开

$$|\rangle_S = \sum_n c_n |L_n\rangle_S, \tag{8.1.4}$$

而 $A+S$ 的始态即为

$$|\rangle_S \cdot |0\rangle_A = \sum_n c_n |L_n\rangle_S \cdot |0\rangle_A. \tag{8.1.5}$$

测量时 $\sum_n$ 下各项变化是已知的,而整个迭加式的变化为

$$|\rangle_S \cdot |0\rangle_A \xrightarrow{\text{测量}} \sum_n c_n |L_n\rangle_S \cdot |0\rangle_A, \tag{8.1.6}$$

其中应用了态迭加原理. 如此可见,按照量子力学的数学体系,测量后的 $A+S$ 仍处于一系列态的迭加状态中,其中每一项对应着宏观仪器的一个读数,而不同项对应着 A 的不同读数,但肯定的事实是宏观仪器 A 上只有一个"在现"的读数,这就表明 $\sum_n$ 下只

有一项是“在现”的，其余各项皆属“未现”的. 当然，可以认为有某种原因决定哪一项成为“在现”，但该原因并未被认识，量子力学只是由其统计解释判定了态 $|L_n\rangle_S \cdot |Q_n\rangle_A$ 成为“在现”的，从而在宏观仪器 A 上读得 Q_n 的几率为

$$W(L_n) = |c_n|^2, \tag{8.1.7}$$

即是对 S 测 $\hat{L}$ 得到 L_n 的几率(8.1.1)式.

这里“在现”的含义是表示实际发生了的宏观现象，“未现”表示该宏观现象未呈现，但并不表示该项不存在，其存在则可由与“在现”项的干涉表现出来. 这种干涉使“在现”项的行为与仅有它自己单独存在时不同. 原则上不能排除通过检验“在现”项的行为来判明是否存在“未现”项干涉的可能性. 但是测量后“在现”项与“未现”项彼此宏观地分开，要相互干涉需要使它们重新在空间中

重迭. 由于仪器 A 的自由度数为一宏观大数，要使波包在如此众多的自由度上同时重迭的可能性极小，因此“未现”项与“在现”项的干涉必是极为罕见的.

为了给出一些数量级的估计，可考虑下述简化模型：设一 K 维粒子在一边长为 d 的 K 维方盒 A 中运动，粒子相应的 K 维波包的尺度为 λ，则每一时刻发现它落在一边长为 λ，$\lambda<d$ 的 K 维方盒的几率为 $\left(\frac{\lambda}{d}\right)^K$，该几率将随维的 K 的增加而减小，当 $K\to\infty$ 时趋于零. 粒子在某一维方向上由 A 的一边运动到另一边所需时间为 $\tau \geqslant \frac{d}{c}$，$c$ 为光速，而在该段时间内粒子穿过 A 的几率则为 $\left(\frac{\lambda}{d}\right)^{K-1}$. 因此，当要一个无规则运动的粒子穿过 A，统计地说应等待的时间 T 为

$$T = \frac{\tau}{\left(\frac{\lambda}{d}\right)^{K-1}} \geqslant \frac{d}{c}\left(\frac{d}{\lambda}\right)^{K-1}. \tag{8.1.8}$$

这样，当考虑一宏观系统，$\lambda \ll d$，要使如此量级的波包在 K 个自由度上都重迭，需要等待的时间将超过宇宙年龄，即取 $d \sim 1\mu m = 10^{-4}\text{cm}$，$\frac{d}{\lambda} = 10^2$，取 $K = 18$，则 $T \geqslant 3 \times 10^{19}\text{sec}$. 当然，波包的运动不是无规的，这种纯统计的估算也不很准确，但其结果表明，要两个宏观地分开了的波包再重迭是几乎不可能的，即是说通过对“在现”项”的干涉来判断“未现”项的存在也几乎观察不到效应.

这样，可将测量分成两个阶段：第一阶段是仪器 A 与被测系统形成(8.1.6)式的 Σ 迭加式，并使其中一项成为“在现”，其余各项成为“未现”，这是一个物理过程；第二阶段是观察者认出“在现”项，将关于“在现”的统计认识变为确定的认识，这是一个认识过程. 若“未现”项并不消失，则波包编缩只涉及第二阶段的认识过程，是观察者集中注意于“在现”的过程；若“未现”项消失了，则波包编缩应首先指第一阶段“未现”各项实际消失的物理过程，尔后

才是观察者确认“在现”的认识过程. 有下述理由支持“未现”各项并不消失.

首先，由 Σ 式变为其中一项的物理过程是非线性的，可在波动方程中加入非线性项来表示，而非线性项一般表示波的自作用. 由测量中波包编缩的规模与速度推断，若是自作用引起的物理过程，则这种作用必定很强，必应在其它方面有所表现. 但在测量以外的一切物理过程中都没发现自作用的表现，似乎不存在引起波包编缩的自作用，不存在波包编缩的物理过程.

其次，有实验表明，当两个宏观地分开了的波包重新重迭时仍能彼此干涉，表明其重新重迭前在彼此分开时，其中的任何一个都没有消失. 例如使光子单个地通过 Michelson 干涉仪，在干涉仪两臂末端各放一探测器，则实验发现每次只有一个探测器记录到光子，而不发生两个探测器的系统符合，表明每次只有沿一臂传播的光导致“在现”的宏观效应，而沿另一臂传播的光波则属于“未现”. 然而当用反射镜代替两臂末端的探测器时却发现，沿两臂传播的光仍彼此干涉，这就表明沿两臂传播的光波，无论是“在现”或者“未现”，均没消失，都是客观存在的，并在形成过程中平等地起着

作用. 当然，还可以设计更为复杂的实验，使几个波包在更多的自由度上彼此宏观地分开，尔后再使它们彼此重迭，观察是否还能相互干涉. 当涉及的自由度数愈多时，实验就愈加困难，但并非原则上不可能，这类实验将在更大范围内进一步澄清"未现"项是否存在，开辟这一方面实验的探索在认识上也是有积极作用的.

第三，从统计预测的数学形式来看，波包编缩是使对 S 的测量为，把其由密度标符为

$$\hat{\rho}_S = |\rangle_{SS}\langle| \tag{8.1.9}$$

的纯粹系综(纯态)变成了由密度算符为

$$\hat{\rho}'_S = \sum_n |L_n\rangle_S W(L_n)_S\langle L_n| \tag{8.1.10}$$

的混合系综(混态)，而测量中 S 系综密度算符由 $\hat{\rho}\to\hat{\rho}'$ 的变化是

被实验证实的，但此种变化的原因并不一定是"未现"项的消失. 实际上，测量使被测系统 S 成为了开系，其密度算符 $\hat{\rho}_S$ 应由总系统 $A+S$ 的密度算符 $\hat{\rho}_{A+S}$ 约化而得到，即

$$\hat{\rho}_S = Tr_A\hat{\rho}_{A+S}. \tag{8.1.11}$$

显然，态矢按 Schrödinger 方程的变化是一种么正变换，因此比较(8.1.5)和(8.1.6)可知，若 $|0\rangle_A$ 是归一化的，则 $|Q_n\rangle_A$ 就是归一化的. 测量中对不同的 n 和 n'，$|Q_n\rangle_A$ 与 $|Q_{n'}\rangle_A$ 是宏观地分开的，从而有

$$_A\langle Q_n|Q_{n'}\rangle_A = \delta_{nn'} \tag{8.1.12}$$

即 $\{|Q_n\rangle_A\}$ 构成完备正交归一系. 若设 $\{|i\rangle_A\}$ 为 A 的一组包含 $|0\rangle_A$ 在内的完备正交归一态矢集，则测量前 S 系综的约化密度算符为

$$\hat{\rho}_S = \sum_i {}_A\langle i|\hat{\rho}_{A+S}|i\rangle_A = \sum_i {}_A\langle i|0\rangle_A \cdot |\rangle_{SS}\langle| \cdot {}_A\langle 0|i\rangle_A = |\rangle_{SS}\langle|$$

此即(8.1.9)式. 若设 $\{|j\rangle_A\}$ 为 A 的一组包含 $\{|Q_n\rangle_A\}$ 在内的完备正交归一态矢集，则测量后 S 系综的约化密度算符为

$$\hat{\rho}'_S = \sum_j {}_A\langle j|\hat{\rho}|j\rangle_A = \sum_{n,n'} {}_A\sum_j \langle j|Q_n\rangle_A \cdot |L_n\rangle_S c_n c^*_{n'} {}_S\langle L_{n'}| \cdot {}_A\langle Q_{n'}|j\rangle_A$$

$$= \sum |L_n\rangle_S W(L_n)_S\langle L_n|, \quad W(L_n) = |c_n|^2,$$

此即(6.1.10)式.因此,无论"未现"项是否消失,量子力学关于系综的统计预测都是正确的.

如此看来,认为"未现"项并不消失更为适当,相应地应把波包编缩作为认识过程.如果将这种看法贯彻到底,不仅用于有限系统而且用于整个宇宙,那么就会得到称为量子力学的多世界解释的认识:由于各部分的相互作用,态矢分解为彼此宏观地不同的项的迭加,其中只有一项对应于实际出现现象的"在现"项,其余各项为"未现"项,它们虽不"在现"却是存在着的,可由与"在现"项的干涉来证实这些项的存在,但这种干涉效应的可能性又很小,因而当预测"在现"的各种现象时可将其视为不存在.

* 8.1.2 EPR 佯谬

对波函数 $\psi(r,t)$ 是否已经完备地描述了微观客体运动状态的问题,从量子力学建立起一直存在着激烈的争论.早在 30 年代的三次索尔维会议上,就形成了以 Bohr,Heisenberg 等人为代表的哥本哈根学派和以 Einstein,de-Broglie,Schrödinger 等人为代表的另一学派的尖锐论战.1930 年前主要集中于测不准原理和互补原理;1930 年以后集中于量子力学描述的完备性问题.特别是 1935 年由 Einstein-Podolsky-Rosen 在"能认为量子力学对物理实在的描述是完备的吗?"一文中尖锐地提出对量子力学描述完备性的质疑,即常称为 EPR 佯谬的问题,使这一争论更加深化.

哥本哈根学派认为,波函数 $\psi(r,t)$ 已经完备地描述了微观客体的运动状态,$|\psi(r,t)|^2$ 代表 t 时刻,粒子呈现在 r 处的几率密度,利用这一几率密度就可用统计平均方法得到各种可观测量的期待值(平均值),并与实验结果比较.他们把波函数统计解释所带来的必然推论的测不准关系上升为原理,并且由 Bohr 提出互补原理或并协原理,作为量子力学的原理和出发点.测不准原理的有关物理内涵,已在第 1.5.2 节对测不准关系的讨论中给出过,要强

调的是这样一个名称易于和测量的不精确或仪器的误差相混淆，所以有的学者建议改称为不确定关系，而该原理反映了微观客体的客观规律，和测量与否无关. Bohr 所提出的互补(并协)原理，一般可表述为：在量子力学中，某类经典概念的应用必然排除另一类经典概念的应用，而这另一类经典概念又是在另一些条件下描述现象所必不可少的；量子理论必须而且只需把这两类互斥又互补的概念并协起来用以描述微观客体. 如果说测不准原理是量子力学统计解释的必然物理推论，那么互补原理则是其哲学概括. 由子统计解释给出的是几率预测，因果性仅表现为机遇预言，是对基本过程的统计预言结果. 量子力学自身是完备的，微观世界是由态矢描述并按 Schrödinger 方程(或 Heisenberg 方程)变化的世界.

Einstein 等人不同意哥本哈根学派的观念，他们认为量子力学的描述并不完备，只能将量子力学作为不完备的理论权宜地使用. 因为任何事件的发生或不发生总有其确定的原因，统计理论对事件是否发生不能作肯定的预言而只能作统计的预言则表明，理论对这种原因尚没认识，从此意义上讲，一切基本过程的统计理论都是不完备和有待发展的. 首先 Einstein 设计了许多假想实验对测不准关系提出质疑，试图从逻辑上证明量子力学是一种不自洽的理论，试图找出量子力学与已被公认的相对论之间的矛盾；后来又提出“我不相信掷骰子的神”的见解，认为从根本上说，物理学应当是决定论的，而不应当只给出几率，对微观世界被几率、统计所管辖提出质疑，1935 年又提出 EPR 佯谬. 直到 1975 年，量子力学奠基人之一的 Dirac，在澳大利亚悉尼新南威尔大学的演讲中还提出“我认为也许结果最终会证明 Einstein 是正确的，因为不应认为量子力学的现在形式是最后的形式. 量子力学虽然是到目前为止人们能够给出的最好的理论，然而不应当认为它能永远地存在下去. 我认为很可能在将来的某个时候，我们会得到一个改进了的量子力学，使其回到决定论，从而证明 Einstein 的观点是正确的. 但

是这种重新返回决定论，只有以放弃某些基本思想为代价才能办到，而这些基本思想我们现在认为是没有问题的. 如果我们要重新引入决定论的观点，我们就应当以某种方式付出代价，这种方式是什么，现在还无法推测".

对量子力学完备性问题的深刻的质疑，在 EPR 佯谬的提出中更为突出. 首先要给出理论完备性的定义和判据. EPR 提出，完备性的定义和条件可表述为：物理实在的每一个要素必须在该理论中有其对应的部分. 并对物理实在的要素提出三条常称为定域性的假定：

①在量子力学中，对两个可在空间中分开的粒子的观测所作的预言是正确的.

②自然界中存在着不依赖于感觉、测量的物理实在要素. 当不

以任何方式干扰物理体系，且能精确地以几率为 1 地预言某一物理量的数值，则就一定存在着某一物理实在要素与该物理量相对应，进而如若任何客观存在的物理实在要素，皆能在一套统一的理论中找到其对应部分，则该理论就是完备的.

③按照狭义相对论，自然界中的一切信息的传播速度不能超过光速，自然界中不存在超矩作用.

EPR 在这三个假定基础之上，按照量子力学自身的逻辑方式，提出了对量子力学的描述不完备的论证.

①若 A 和 B 两力学量对应的算符不对易，$[\hat{A},\hat{B}]\neq 0$，那么在 $\hat{A}$ 的本征态中测 A，有几率为 1 的确定值，从而具有物理实在性；但若在同一态中测 B，则 B 的值不确定，从而不具有物理实在性. 因此，若对应于两物理量算符不对易时，或者是两个物理量不能同时是实在的，或者是波函数的描述是不完备的. 当然，很难想象不对易算符相应的力学量，如坐标和动量、时间和能量等等都不是客观存在的物理实在，从而按照 EPR 的观念只能是波函数对状态描述的不完备.

②若有两体系 Ⅰ 与 Ⅱ，在 $t=0$ 之前其状态已知为 $\psi(t=0)$；在

时刻 $t=0\to t=T$ 间，Ⅰ和Ⅱ发生相互作用；在时刻 $t>T$ 之后，两个体系不再有任何相互作用；显然按照量子力学，可由 Schrödinger 方程给出以后任意时刻的波函数 $\psi(t)$，包括 $t>T$ 时的波函数. 现在对 $t>T$ 的某时刻，对体系Ⅰ测量物理量 A，显然由于在 $t>T$ 时，Ⅰ和Ⅱ两体系间已无相互作用，则体系的总波函数 $\psi(x_1,x_2)$ 可表示为

$$\psi(x_1,x_2)=\sum_{n=1}^{\infty}\psi_n(x_2)u_n(x_1),\qquad Au_n(x_1)=a_nu_n(x_1),\tag{8.1.13}$$

其中 $u_n(x_1)$ 为体系Ⅰ的 A 物理量的属于本征值 a_n 的本征态，且 $\{u_n(x_1)\}$ 构成完备正交归一态矢集，x_1 为体系Ⅰ的变量，$\psi_n(x_2)$ 则为完备系展开的系数. 若物理量 A 已被测量，且知取本征值 a_k，则

可断定体系Ⅰ处于算符 $\hat{A}$ 的第 k 个本征态 $u_k(x_1)$，而体系Ⅱ必处于 $\psi_k(x_2)$ 所描述的态. 同理，若对体系Ⅰ也测量另一物理量 B，设 $\hat{B}$ 的完备本征矢集为 $\{v_r(x_1)\}$，则测量 B 后有

$$\psi(x_1,x_2)=\sum_{r=1}^{\infty}\varphi_r(x_2)v_r(x_1),\qquad \hat{B}v_r(x_1)=b_rv_r(x_1),\tag{8.1.14}$$

当测出的结果为 b_S，b_S 是相应于本征矢 $v_S(x_1)$ 的本征值，则同样可以断言，体系Ⅰ处于算符 $\hat{B}$ 的第 S 个本征态而体系Ⅱ处于 $\varphi_S(x_2)$ 所描述的态.

于是可以得出结论，对体系Ⅰ作两种不同的测量，将使体系Ⅱ处于由两个不同态矢描述的不同态，但我们已经假定当 $t>T$ 时，体系Ⅰ和Ⅱ之间没有相互作用，按理对Ⅰ无论作什么事，其结果都将不应使Ⅱ发生任何实在的变化，而量子力学的结论却相反，即对两个互不相关体系中的一个作不同测量，将会影响另一个. 在特殊情况下，若对体系Ⅰ所测量的物理量 A 和 B 选择适当，使其可在体系Ⅱ的两相应态 $\psi_k(x_2)$ 与 $v_s(x_2)$ 恰为两不可对易算符的本征态，如为 $\hat{P}$ 和 $\hat{Q}$，其相应本征值为 p_k 和 q_s，这样就可在对体系Ⅱ在

无任何干扰情况下，通过对体系 I 的测量 A 和 B，就能确定预知体系 II 的 P 和 Q 的数值 p_k 和 q_k. 显然，按照 EPR 关于实在的判据，必须认为第一种情况下，P 为一实在要素；第二种情况下，Q 为一实在要素，而波函数 ψ_k 和 φ_k 二者又都属于同一物理实在，从而就违背 EPR 的第二假定. 尤其是，体系 I 和 II 之间没有相互作用，我们总可令 I 和 II 相距得足够远，以使对 I 测量过程的信号靠光速不能到达 II，从而对 I 的任何影响都会违背相对论，也没有理由来断言 II 的状态，这即是通常所谓的“可分割原则”. 但是，量子力学则表明是可以断言 II 的状态的，是“不可分割的”，这就违背了 EPR 佯谬的第三假定.

③Bohm 于 1952 年通过一个假想实验的分析将 EPR 佯谬表述得更加清晰. 考虑一个由自旋为 1/2 的 Fermi 子组成的体系且

只考虑其自旋态，设由两 Fermi 组成总自旋为零的单态，其态矢为

$$\chi(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_n^{\uparrow}(1)\chi_n^{\downarrow}(2)-\chi_n^{\downarrow}(1)\chi_n^{\uparrow}(2)], \tag{8.1.15}$$

其中 $\chi_n^{\pm}$ 为自旋在 n 方向上的投影算符 $\sigma\cdot n$ 的本征值分别为 ±1 的本征态（以 $\frac{\hbar}{2}$ 为单位）即

$$\sigma\cdot n\chi_n^{\pm}=\pm\chi_n^{\pm}. \tag{8.1.16}$$

χ 括号中的粒子表示第几个粒子. 若现测量第一个粒子的自旋，测出其自旋向上，则由(8.1.15)式可断言，第二个粒子自旋的 n 分量必定向下. 这时两粒子间没有相互作用，与测量干扰也无关系，但却可完全精确地预言第二个粒子的状态. 显然，按照 EPR 的论断，量子力学的描述只能是不完备的. 1976 年 Lamehi 等完成的对处于质子对单态的实验观测，即质子自旋关联实验，也证实了量子力学的不可分割的预言.

所有这些似乎促使人们认为，量子力学对微观客体的描述并不完备. 既然描述不完备，就表明在量子力学后面可能有更深刻的理论，而量子力学只是这一更深刻理论在某种特定条件下的一种

表述，从面就策动着对更深刻理论的探索，其中的一种是量子力学隐参量理论的探索，所谓隐参量是指在理论中引入比现有量子力学可观测量更为基本的新参量.

Bohr 等人为捍卫量子力学哥本哈根学派的传统解释与观念，与 Einstein 等人展开了激烈论战，对 EPR 佯谬等问题展开了抨击. Bohr 指出，EPR 佯谬论证的本身含混，其证明就违背了自身所作的假定. ①按照量子力学，仪器对客体有作用，只有当为决定某一物理量的实验装置选定后，才能谈及预言量的数值；离开了观测、仪器，就无观测结果的确定性，因此所谓准确地预言，就必须知道用什么仪器测量，离开观测不同物理量的装置，就无精确预言而言. ②按照量子力学，体系 I 和 II 虽无相互作用，但不能理解为由

此就不受任何干扰，比如受观测者对体系 I 和 II 所作的实验安排的干扰，实验计划实施和实验程序的干扰. 甚至当观察者对体系 I 测量物理量 A 而不是 B 这本身就是一种干扰，而这种干扰是无法排除也不是通常 I 与 II 间相互作用所能涵概的. 因此，可测观量，物理要素，实在等等，都只有在观测手续、实验安排、实验仪器等给定意义下使用，因而 EPR 第二假定本身就违背着第一假定.

如何评价 Einstein 与 Bohr 等人的争论，不仅涉及物理问题，也必然涉及哲学观念，诸如主客体关系、人择原理、认识论，客观与实在、"未现"和不存在等等，在这些问题上国内外的学者都存在着不同的观点，这里不再进一步介绍. 至于 EPR 佯谬问题的真正澄清，尚待给出所有人皆信服的答案，希望能在进一步深化中促进量子力学及相关理论的探索.

* 8.1.3 波包编缩的实现与量子测量精度极限

在量子力学理论中，为给出数学形式和物理测量之间的关联，引入了波包编缩(或称坍缩，WPC)假设，又称为 Von Neumann 投影假设. 这一假设可简述为，当测量一个可观测量 A_S 时，可将测量前的态 $|\Psi\rangle$ 展开为 A_S 的本征态 $|a_S\rangle$ 的线性迭加

$$|\Psi\rangle = \int \mathrm{d}a_S g(a_S)|a_S\rangle, \tag{8.1.17}$$

这里以积分表示求和，对分立求和则可由一 δ 函数的积分表示. 体系也可由密度算符来描述

$$\rho_a = |\Psi\rangle\langle\Psi| = \int \mathrm{d}a_S \int \mathrm{d}a'_S g(a_S) g^*(a'_S)|a_S\rangle\langle a'_S|, \tag{8.1.18}$$

而 WPC 假设要求，测量后体系的密度算符应为

$$\rho_b = \int \mathrm{d}a_S |g(S)|^2 |a_S\rangle\langle a_S|. \tag{8.1.19}$$

为从物理上诠释这一假定，许多学者曾做过大量的研究和讨论，但尚无普遍接受的观点. 近年来，在对量子测量理论的研究上取得了

某些进展，一类是可精确求解测量模型的研究，如 CH 模型(Coleman-Happ，1972；Namiki，1993；Su. C. P，1993 等)，在一定条件下 WPC 可在这些模型下实现；一类是有关量子测量的系统理论研究，如多 Helbert 空间(MHS)理论(Namiki，1993)，在此理论中引入一个统计假定，而 WPC 是某过程的结果，构成另一类量子测量理论的框架；还有一类是在量子力学框架体系中研究 WPC 与量子测量精度极限的关联的方式，如 Duan. L. M-Guo. G. C(段路明一郭光灿，1996)的研究等等，现简单介绍 D-G 的理论考虑. 参见本章参考文献(1.11).

在量子测量过程中，为得到一个体系的可观测量 A_S 的信息，仪器的指示观测量 A_p 将受 A_S 的影响；若 A_p 由 A_S 作用引起的变化小于 A_p 的量子涨落，则仪器将不能表明 A_S 的信息，因此存在着一个 A_S 的测量精度的极限问题，设以 δA_S 表示；δA_S 是由 A_p 的量子涨落来决定的. 为降低测量精度的极限，A_p 的涨落必须小，而由测不准关系知，仪器的共厄可观测量 A'_p 的变化将增大. 在相互作用表象下来考虑，定义一可观测量

$$A_p^c \equiv \left.\frac{\partial H}{\partial A_S}\right|_{A_S=\bar{A}_S}, \tag{8.1.20}$$

其中 $\bar{A}_S$ 表示 A_S 的平均值，从而(8.1.20)式定义了仪器的一个新的可观测量，设 A_p 为其共厄算符，且满足标准的对易关系

$$[A_p, A_p^c] = i\hbar. \tag{8.1.21}$$

若选取 A_p 为指示观测量，则 A_p 的 Heisenberg 方程为

$$i\hbar\frac{\partial A_p}{\partial t} = [A_p, H] = i\hbar\frac{\partial H}{\partial A_p^c}, \tag{8.1.22}$$

(8.1.22)式提供了可测量 A_S 的改变的确是由通过测量 A_p 的改变所引起的. 以 ΔA_S、ΔA_p 相应表示 A_S、A_p 的变化，则由(8.1.22)式 ΔA_p 以 ΔA_S 可近似表示为

$$\Delta A_p \simeq \int_0^\tau \mathrm{d}t\left[\left\{\frac{\partial}{\partial A_S}\left(\frac{\partial H}{\partial A_p^c}\right)\right\}\Big|_{A_S=A_S}\right]\Delta A_S, \tag{8.1.23}$$

其中 τ 为测量的时间. 当得到可观测量 A_p 变化值 ΔA_p 时，由(8.1.23)式来决定 ΔA_S，ΔA_S 则被定义为 A_S 值的**测量精度极限**，并在这一情况下用 δA_S 表示. 由(8.1.20)和(8.1.23)式可得，ΔA_p 与 δA_S 的关系为

$$\Delta A_p \simeq \tau\delta A_S. \tag{8.1.24}$$

设在 $t=0$ 时体系和仪器开始相互作用，若体系和仪器的初态由 $|\Psi_S\rangle$ 和 $|\Psi_p\rangle$ 表示，则在 $t=0$ 时总态为 $|\Psi(0)\rangle = |\Psi_S\rangle\otimes|\Psi_p\rangle$，其中⊗表示多 Hilbert 空间的直乘. 而系统的态 $|\Psi_S\rangle$ 可由被测可观测量的本征态 $|a_S\rangle$ 展开为

$$|\Psi_S\rangle = \int \mathrm{d}a_S g(a_S)|a_S\rangle. \tag{8.1.25}$$

若在 $t=\tau$ 时测量被完成，则系统和仪器的末态为

$$|\Psi(\tau)\rangle = \int \mathrm{d}a_S g(a_S) e^{-\frac{i}{\hbar}\tau H(a_S)}|a_S\rangle \otimes |\Psi_p\rangle, \tag{8.1.26}$$

其中 $H(a_S)$ 表示可观测量 A_S 置于本征值 a_S 的 Hamilton 量. 因此测量后体系的约化密度算符为

$$\rho_S = Tr_p(|\Psi(\tau)\rangle\langle\Psi(\tau)|) = \int \mathrm{d}a_S \int \mathrm{d}a'_S g(a_S) g^*(a'_S)$$

$$\cdot \langle \Psi_p | e^{\frac{i}{\hbar}\tau H(a'_S)} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}\tau H(a_S)} | \Psi_p \rangle | a_S \rangle \langle a'_S |. \qquad (8.1.27)$$

现考虑约化密度算符离开对角的矩阵元，在$|a_S\rangle\langle a'_S|$项之前出现一因子

$$\begin{aligned}\rho_{nd}(a_S, a'_S) &\propto \langle \Psi_p | e^{\frac{i}{\hbar}\tau H(a'_S)} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}\tau H(a_S)} | \Psi_p \rangle \\ &\propto \langle \Psi_p | e^{-\frac{i}{\hbar}\tau'[H(a_S) - H(a'_S)]} | \Psi_p \rangle \\ &\simeq \langle \Psi_p | e^{\frac{i}{\hbar}\tau(a_S - a'_S)\frac{\partial H}{\partial A_S}\Big|_{A_S = A_S}} | \Psi_p \rangle \\ &= \langle \Psi_p | e^{-\frac{i}{\hbar}\tau A_p^c (a_S - a'_S)} | \Psi_p \rangle. \qquad (8.1.28)\end{aligned}$$

而仪器态$|\Psi_p\rangle$可由可观测量A_p^c的本征态$|a_p^c\rangle$展开为

$$|\Psi_p\rangle = \int \mathrm{d}a_p^c f(a_p^c) |a_p^c\rangle, \qquad (8.1.29)$$

则(8.1.28)式可写为

$$\rho_{nd}(a_S, a'_S) \propto \int \mathrm{d}a_p^c |f(a_p^c)|^2 e^{-\frac{i}{\hbar}\tau a_p^c (a_S - a'_S)}. \qquad (8.1.30)$$

仪器态$|\Psi_p\rangle$当在A_p^c和A_p表象下，其相应波函数以$f(a_p^c)$和$h(a_p)$表示，而$f(a_p^c)$为$h(a_p)$的 Fourier 变换，即有

$$f(a_p^c) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int h(a_p) e^{\frac{i}{\hbar} a_p^c a_p} \mathrm{d}a_p \qquad (8.1.31)$$

代(8.1.31)式到(8.1.30)式可得

$$\rho_{nd}(a_s, a'_s) \propto \int \mathrm{d}a_S h(a_p) h^*[a_p + \tau(a'_s - a_s)]. \qquad (8.1.32)$$

具有编差ΔA_S的几率振幅$h(a_p)$可近似由 Gauss 函数表示

$$h(a_p) \propto e^{-\frac{(a_p - \bar{a}_p)^2}{4(\Delta A_p)^2}}. \qquad (8.1.33)$$

(8.1.32)式和(8.1.33)式给出下述密度矩阵离对角矩阵元的降低因子为

$$\rho_{nd}(a_s, a'_s) \propto e^{-\frac{\tau^2 (a_s - a'_s)^2}{8(\Delta A_p)^2}}. \qquad (8.1.34)$$

这里ρ_{nd}的偏差是由对角元中的$\Delta a_s = |a_s - a'_s|$表示的，再结合(8.1.34)式可得最后的结果为

$$\rho_{nd}(a_s,a'_s)\propto e^{\frac{(\Delta a_s)^2}{8(\delta A_S)^2}}. \tag{8.1.35}$$

(8.1.35)式给出了密度矩阵离对角矩阵元的降低与测量精度极限 δA_s 的关联，若欲完全确定一个可观测量，即要求 $\delta A_s\to 0$，则离对角矩阵元必消去. 因此，WPC 假设是(8.1.35)式的一个自然结果并且它相应于一个完全精确的测量. 对一测量除非要求绝对精确，波包并不需要完全编缩，而波包编缩的程度则可由(8.1.35)式定量的给出；(8.1.35)式还表明，ΔA_S 的较大偏离将引起密度矩阵离对角矩阵元更快地降低.

若考虑重复测量，(8.1.35)式仍然成立. 设一可观测量被测量 m 次，并以 m 次测量的平均值作为最终结果，则由几率理论可知，可观测量偏差 $(\Delta A_p)^2$ 将降低原值的 $\frac{1}{m}$ 倍. 从而测量精度极限 δA_s

相应成为

$$(\delta A_s)'=\frac{\delta A_S}{\sqrt{m}} \tag{8.1.36}$$

由(8.1.27)式知，经过 m 次测量，密度矩阵离对角矩阵元将每次乘以降低因子

$$\langle\Psi_p|e^{\frac{i}{\hbar}\tau H(a'_s)}\cdot e^{-\frac{i}{\hbar}\tau H(a_s)}|\Psi_p\rangle\approx e^{-\frac{(a_s-a'_s)^2}{8(\delta A_S)^2}}.$$

m 次测量后则有

$$\rho_{nd}(a_s,a'_s)\propto e^{\frac{m(a_s-a'_s)^2}{8(\delta A_S)^2}}=e^{-\frac{(a_s-a'_s)^2}{8(\delta A_S)'^2}}. \tag{8.1.37}$$

因此(8.1.35)式普遍成立，它是在测量理论中的一个基本方程.

最后我们给出一个实际测量过程来证实上述推论，例如考虑一个在空腔中由 Kerr 非线性相互作用的探针光(以角标 p 表示)与被测光(以角标 S 表示)系统的光子数的测量. 体系的相互作用 Hamilton 算符为

$$H=\hbar\chi a_s^+a_sa_p^+a_p, \tag{8.1.38}$$

这一过程曾由许多学者研究，即在腔中光子数的量子非破坏(QND)测量过程，测量的可观测量为光子数，即 $A_S=n_s=a_s^+a_s$. 由

(8.1.22)式有 $A_p'=\hbar\chi a_p^{\dagger}a_p$，其共厄可观测量是探针光的位相，它被选取为指示可观测量. 由(8.1.38)式知，探针光由被测光的相互作用而引起的附加相移为

$$\varphi_p = \chi n_s \tau \tag{8.1.40}$$

其中 τ 为相互作用时间. 显然，如若 n_s 的变化小于 $\frac{\Delta\varphi_p}{\chi\tau}$（其中 $\Delta\varphi_p$ 为探针光位相涨落），则由(8.1.40)式可知，由于 n_s 的变化所引起的探针光的相移小于涨落 $\Delta\varphi_p$ 且不能被测量. 因此，探针光的位相涨落限制了光子数 n_s 的测量精度，可知测量精度极限 δn_s 为

$$\delta_{n_s} = \frac{\Delta\varphi_p}{\chi\tau}. \tag{8.1.41}$$

(8.1.41)式是相应于(8.1.24)式的一般推论. 相似地密度矩阵离

对角矩阵元的降低，对这一测量恰为(8.1.35)式的表示

$$\rho_{nd}(n_s, n_s') \propto e^{-\frac{|n_s-n_s'|^2}{8(\delta n_s)^2}}.$$

这一实例证实了一般推论的正确.

* 8.1.4 量子 Zeno 效应

Zeno-Misra-Sularshan(1977 年)提出，测量将抑制量子状态的演化，即频繁的测量观测将把量子体系“冻结”在其初态上，抑制或阻止它向其它状态的跃迁，通常将这一现象称之为量子 Zeno 效应.

我们知道，在给定系统初态情况下，量子力学的理论框架提供了一系列结果，用来预测状态随时间的演化及其在任一时刻测量某物量得到该物理量各本征值的相应几率. 但是，对于系统被连续观测的情况下，系统状态随时间的演化及其在任一时刻测量某物理量得到相应本征值的几率却不曾有过明确的表达式. 由于连续观测这一过程在实验上是可以近似实现的，例如可以把不稳定荷电粒子在探测器(如气泡室等)中的经迹近似视为一种连续测量过程. 基于这一考虑，Misra 等人考察了被连续测量的系统的演化，

建立了相应的计算处理方法，得出了存在量子 Zeno 效应的结论，并且引起物理学界的广泛关注. 自 1977 年以来进行了大量研究工作，逐步从理论上阐明了该效应的物理实质，得到了一系列重要结果，例如给出了时间—能量测不准关系式 $\Delta E \cdot \Delta t \geqslant \frac{\hbar}{2}$ 中的 Δt 的明确诠释，澄清了一些模糊观念；指出通常所采用的关于核衰变的负指数规律并非精确成立等等. 1990 年 Itano 组宣称已在实验上观察到量子 Zeno 效应，但由于实验安排上所存在的缺欠，对于它是否验证了量子 Zeno 效应，尚存在严重的争论. 应该说，到目前为止量子 Zeno 效应尚未得到严格验证，这在很大程度上是由于揭示量子 Zeno 效应的实验条件极为苛刻. 关于量子 Zeno 效应的理论证明，Misra 等人的证明极为繁杂，Zhang. Y. D-Pan. J. W(张

永德－潘建伟，1994)给出了一个简洁而物理基础鲜明的证明，揭示了量子 Zeno 效应的物理含义，现在我们简述 Z-P 的理论处理.

考虑测不准关系所给出的几个结论，由

$$\Delta A \cdot \Delta B \geqslant \frac{1}{2}|\overline{[A,B]}| \tag{8.1.42}$$

其中

$$\Delta A = [\overline{A^2} - (\overline{A})^2]^{1/2}; \quad \Delta B = [\overline{B^2} - (\overline{B})^2]^{1/2}. \tag{8.1.43}$$

若设力学量 A、B 皆不显含时间，B 取为系统的总 Hamilton 算符，则由 Heisenberg 方程有

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}\overline{A}}{\mathrm{d}t} = \overline{[A,H]}, \tag{8.1.44}$$

且

$$\Delta A \cdot \Delta E \geqslant \frac{1}{2}\left|i\hbar \frac{\mathrm{d}\overline{A}}{\mathrm{d}t}\right|, \tag{8.1.45}$$

即

$$\Delta A \geqslant \frac{\hbar}{2\Delta E}\left|\frac{\mathrm{d}\overline{A}}{\mathrm{d}t}\right|. \tag{8.1.46}$$

对于一个在 $t=0$ 时刻被制备的量子体系，设其初态为非定态并以 $|\varphi\rangle$ 表示，则其随时间的演化遵从下述方程：

$$|\varphi_t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}|\varphi\rangle \tag{8.1.47}$$

其中 $|\varphi\rangle$ 是由算符 H 的连续本征态的积分表示的，即表示体系是不稳定的并将发生衰变或跃迁，这时可定义系统未衰变的几率 $P(t)$ 为

$$P(t) = |\langle\varphi|\varphi_t\rangle|^2, \tag{8.1.48}$$

并取 A 为下述投影算符

$$A = |\varphi\rangle\langle\varphi|, \tag{8.1.49}$$

则可有

$$\bar{A}(t) = \langle\varphi_t|A|\varphi_t\rangle = \overline{A^2(t)} = P(t). \tag{8.1.50}$$

代入(8.1.46)式可得

$$\left|\frac{\mathrm{d}P(t)}{\mathrm{d}t}\right| \leqslant \frac{2\Delta E}{\hbar}[P(t)(1-P(t))]^{1/2}. \tag{8.1.51}$$

显然，由 $t=0$ 时 $P(t)=1$，则有

$$\left.\frac{\mathrm{d}P(t)}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0} = 0 \tag{8.1.52}$$

该式对于能量不确定度 ΔE 为有限的量子体系皆成立，它表示一个在 $t=0$ 时刻被制备的非定态向其它状态衰变或跃迁的初始速率为 0. 但是，由通常核衰变的负指数规律

$$P(t) = e^{-\lambda t}. \tag{8.1.53}$$

可有

$$\left.\frac{\mathrm{d}P(t)}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0} = -\lambda. \tag{8.1.54}$$

如若负指数规律是精确成立的，则它也应能描述零时刻刚被制备的核的衰变过程，而这时由(8.1.54)式所表明的刚被制备时刻核的初始衰变速率并不为零，这显然是与(8.1.52)式的结果相矛盾的. 但是，(8.1.52)式的结果是直接根源于测不准关系且又未曾引入任何附加的假定，它的正确性应是不容置疑的. 因此至少可以说，对于 $t=0$ 的邻域，即一个刚被制备的不稳定核，其衰变规律将

与负指数规律有明显的偏离. 事实上，负指数规律是根源于各衰变粒子之间独立性的假定，而该假定则只有在衰变粒子产生后经过一段时间的演化，由于受到种种干扰，从而解除了互相之间可能有的相干性之后才适用. 就放射源这一情况而言，由于源中大量放射性核素是经核反应先后产生的，即使它们之间产生的时间差 Δt 很小，但彼此的相对位相差 $\frac{E\cdot\Delta t}{\hbar}$ 仍然很大，从而自动满足关于非相干的统计叙述，这恰是在通常放射性衰变的统计测量中观察不到对负指数规律偏离的原因.

现在进一步给出量子 Zeno 效应的理论证明. 量子测量理论表明，对某一物理量的测量观测，实际上包括着：(1)测量就是用该物理量相应力学量算符的本征态系列对被测体系的状态进行谱分

解；(2)被测体系的状态向(分解的)某一本征态转化，即是波包的编缩，当然若被测态已是被测力学量的一个本征态时，这种编缩将不发生；(3)对转化后的态(无论是否经过编缩)而言，以该时刻为初始时刻再继续进行演化，即所谓的初态制备. 现在考虑的问题是，若体系在零时刻处于 $|\varphi\rangle$ 态，设为未衰变态，则当体系处于连续测量(如判定体系是否已衰变掉的这类测量)情况下，在 t 时刻发现其未衰变的几率是多少.

设这样的未衰变几率为 $P_z(t)$，为求得 $P_z(t)$ 可考虑，从体系的初态 $|\varphi\rangle$ 开始，在时刻 $0,\frac{t}{n},\frac{2t}{n},\cdots\frac{(n-1)t}{n},t$ 共作 $n+1$ 次理想化的瞬时测量，并以 $P_n(t)$ 表示这 $n+1$ 次测量中发现体系处于未衰变态的几率，若当 0 到 t 之间的测量次数 $n\to\infty$ 时，极限 $\lim\limits_{n\to\infty}P_n(t)$ 存在，则可假定有

$$P_z(t)=\lim_{n\to\infty}P_n(t) \tag{8.1.55}$$

根据测量过程也是初态制备过程的观点，在 $t=0$ 时刻处于 $|\varphi\rangle$ 态的体系，当 $\frac{t}{n}$ 时刻被测量时，将有 $P\left(\frac{t}{n}\right)$ 的几率未衰变掉而编缩

回$|\varphi\rangle$初态，而后接着又继续从这一初态$|\varphi\rangle$开始其演化，当然若体系已衰变掉则其已离开这里所考虑的演化. 依此类推，容易得出$P_n(t)$的表示为

$$P_n(t) = \prod_n P\left(\frac{t}{n}\right) = \left[P\left(\frac{t}{n}\right)\right]^n, \tag{8.1.56}$$

当$n\gg$时，对$P\left(\frac{t}{n}\right)$作 Taylor 展开，取一阶近似可有

$$P\left(\frac{t}{n}\right) \simeq P(0) + \left.\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0} \cdot \frac{t}{n}. \tag{8.1.57}$$

代到(8.1.56)式可得

$$P_n(t) = \left(1 + \left.\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0} \cdot \frac{t}{n}\right)^n. \tag{8.1.58}$$

于是

$$P_n(t) = \lim_{n\to\infty}\left(1 + \left.\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0} \cdot \frac{t}{n}\right)^n \tag{8.1.59}$$

取极限后可得

$$P_n(t) = e^{\left.\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0} t}. \tag{8.1.60}$$

将根据测不准关系所得到的(8.1.52)式代入(8.1.60)式立即得到

$$P_z(t) = 1 \tag{8.1.61}$$

(8.1.61)式表明，在连续测量这一理想极限情况下，体系将保持在初始状态上，其衰变或跃迁将会被完全抑制. 至少在原理上，总可用频繁的测量来抑制量子状态之间的衰变或跃迁的发生，达到阻止跃迁或延长粒子寿命的目的，这即是通常所说的量子 Zeno 效应.

还应指出的是，若体系严格遵从负指数规律，则由(8.1.54)式和(8.1.60)式可有

$$P_n(t) = e^{-\lambda t} = P(t), \tag{8.1.62}$$

这就表明测量甚至连续测量将不影响负指数衰变规律，即是说这时的量子 Zeno 效应将不存在或者原则上无法观测. 当然正如前

述，负指数规律在 $t\simeq 0$ 的区域并不成立.

从上述证明量子 Zeno 效应存在的过程中可以看出，该效应根源子测不准关系这一基本原理和测量是初态的制备这一事实的，两者缺一不可. 其中前者保证了体系在刚刚制备的时刻向其它状态的跃迁速率为 0；后者保证了每次测量后体系从初态开始演化，这两者是量子 Zeno 效应存在的充要的物理基础.

原则上所有在介质中进行的各种粒子物理实验的测量过程，都或多或少地存在着这一量子效应，它对所测结果起着或多或少的作用，必需加以考虑，已经在有关介质(He，Al 等)中测量 K_0-$\overline{K}_0$ 振荡系统的 K_S 再生实现现象中明显地存在量子 Zeno 效应. 对迄今发现的具有 CP 破坏的 K_0-$\overline{K}_0$ 系统的重要实验数据给予澄清和修正.

* 8.2 量子力学的隐参量理论和 Bell 不等式、量子非定域性

* 8.2.1 量子力学的隐参量理论

基于量子力学描述不完备的观念，许多学者试图提出一些新的理论框架，用来取代基于波粒二象性和波函数几率解释的现有量子力学的理论框架. 例如，Schrödinger 曾试图用波动力学一贯到底，在其理论框架中只有波动而没粒子；de-Broglie 曾提出导波理论，认为 ψ 不是几率波，而是真实的场，粒子则是同时具有确定的坐标与动量的，并假定 ψ 描述的是粒子和场的耦合，称为导波的理论；Bohm 则提出隐参量模型等等，然而这些理论有的由于理论自身的矛盾，有的由于数学上的艰难，更主要的是都未能得到超出现今量子力学已有结果的任何足以去检验新理论的新结果，因而都没有取得实质性的进展，更谈不上取得成功. 这里简要介绍 Bohm 隐参量理论和其它隐参量理论的梗概.

设一粒子在一势场中运动，Bohm 认为粒子在任何时刻都同

时具有确定的坐标 r 和动量 $p=\hbar\nabla S$，其中 S 为动量势，则其波函数为 $\psi=Re^{iS}$. Bohm 证明，在该粒子的运动方程中将出现一项新的量子势 $U_{BM}=\hbar^2\nabla^2R/2mR$，而 U_{BM} 仅取决于 ψ 的振幅 R，而与位相 S 无关；实际上能测量的只是 R 而与量子力学的结论相符，r 和 $\hbar\nabla S$ 都不能直接测量而属于隐参量；而粒子的运动方程则为包含 U_{BM} 的 Newton 方程. 由 Bohm 理论可以给出与量子力学相同的结果，这是由于方程中只涉及 R，但不带来任何新的结果，其意义仅在于试图使量子理论纳入经典决定论框架的尝试. 此外，这一理论仅能处理无测量干扰的情况，不能处理具有测量干扰的过程，Bohm 还把测量干扰归结为量子势的瞬时超矩作用，这也是其他学者所不能接受的. 对改进 Bohm 理论的工作如，有人提出 ψ 所描述的是流体媒质的平均与慢变态，由于未将媒质中的涨落加以考

虑，当计及这种涨落时，就需引入新的隐参量，但引入涨落后的理论框架已经完全丧失经典决定论的特征，背离了 Bohm 的初衷，且也给不出任何新的不同于量子力学的结果.

如果说 Bohm 理论属于决定论型的隐参量理论，那么从 50 年代到今天已提出几十种不同型的隐参量理论，有决定论型的，也有几率型的；有定域性的，也有非定域性的；有使用与测量有关隐参量的，也有使用与测量无关隐参量的等等. 所有这些隐参量理论的共同特点是：由于引入隐参量的目的是为补充量子力学 ψ 描述的不完备性，将量子力学不能精确预言的事实归结为这些隐参量，期望决定这些隐参量后可精确给出任何可观测量. 一个隐参量理论在其框架中至少应该解决下述问题：

① 引入必须的隐参量 $\{\xi_\lambda\}$，$(\lambda=1,2,\cdots)$，规定其可能取的数值和多种数值出现的几率分布，要求回到平衡时，能得到与量子力学相同状态时所预言的几率分布.

② 给出隐参量与测量的关系，包括隐参量 ξ_λ 与测量无关的；测量使 ξ_λ 作决定论型变化的；ξ_λ 随 t 按随机变化规律而随机变化的各种类型的择取.

③ 建立由波函数 ψ 和隐参量 ξ_λ 共同决定的隐变态变为量子态 ψ 的方程，或反之由量子态 ψ 变为隐变态的方程. 证实由隐变态给出的结果在一定条件下能回到量子力学所给出的结果.

④ 能预言某些与量子力学结果不同的新结果，用以通过新的实验来检验理论，隐参量理论是否成功的重要判据是能得到比量子力学预言更多更新的结果且能被实验检验.

在量子力学隐参量理论的研究中，比较著名的还有如 de-Broglie 的双重解理论(1963 年)、Bohm-Bob(1966 年)的对偶空间理论、机遇型隐参量理论等探索. 双重解理论是将量子力学方程的解确定为两类，一类是通常仅有几率意义的连续解 $\psi=Re^{iS}$；另一类是有奇点的解 u，u 具有隐参量，奇点即为粒子，u 满足一个新引入的非线性方程；并试图用 u 波和奇点区的反作用来导引出

Bohm 理论的量子势，但是这一理论有着许多尚未解决的困难. Bohm-Bob 理论则引入 Hilbert 空间的对偶空间的对偶矢量 $\langle\xi|$，在 Hilbert 空间及其对偶空间中分别满足

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n|\varphi_n\rangle, \quad \sum_i |c_i|^2 = 1; \tag{8.2.1}$$

$$|\xi\rangle = \sum_k \xi_k|\varphi_k\rangle, \quad \sum_i |\xi_i|^2 = 1. \tag{8.2.2}$$

假定在平衡时 $\langle\xi|$ 具有 Gauss 分布形式，ξ_k 为隐参量；将 Schrödinger 方程扩展为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = i\hbar D(\boldsymbol{r},t) + H\psi, \tag{8.2.3}$$

其中 $D(\boldsymbol{r},t)$ 为一非线性项，当不作任何测量时 $D=0$；当作某种测量时，D 由测量对客体与环境的作用来决定，且满足

$$i\hbar D(\boldsymbol{r},t) = g\sum_i a_i\phi_i(\xi)\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}, \tag{8.2.4}$$

其中 g 为体系与客体间相互作用强度，$\phi_i(\xi)$ 为新引入的与隐参量有关的势，即通过客体、环境和隐参量的关系规定了非线性项的具体形式. 因此这一理论可用于研究测量过程中量于态与隐变态之

间的关系，具体讨论测量过程的影响. 而机遇型隐参量理论，有的将粒子的运动过程视为稳定的 Markov 过程，试图从 Markov 链的稳定分布给出 Schrödinger 方程的定态解；有的使粒子的分布满足 Fock-Plank 方程，且据此建立量子力学等等，而在其 Markov 链或 F-P 方程中都引入隐参量.

评价一个新的隐参量理论正确与否，其根据在实验的检验. 由于隐参量理论比通常量子力学多引入了一些隐参量，就应给出比原有量子力学得出的更多可与实验比较的新结果，从而利用这些新结果来判定量子力学的完备性与是否需要引入新的隐参量. 遗憾的是已提出的隐参量理论大多不能给出新的可由实验检验的结论，目前只有决定论型定域隐参量理论可以作到，这就是 Bell 所证明的 Bell 不等式.

* 8.2.2 Bell 不等式

考虑 Bohm 所提出的 Fermi 子自旋关联的理想实验，设 ψ 为由两自旋为 1/2 的 Fermi 子组成总自旋为 0 的单态，其态矢如(8.1.15)式. 若以 α_a 表示粒子 1 沿 $\boldsymbol{a}$ 方向自旋分量的测量结果，以 β_b 表示粒子 2 沿 $\boldsymbol{b}$ 方向自旋分量的测量结果，则由量子力学可给出，粒子 1 的自旋沿 $\boldsymbol{a}$、粒子 2 的自旋沿 $\boldsymbol{b}$ 的平均值为

$$P(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}) = \langle\psi|\sigma_1\cdot\boldsymbol{a}\sigma_2\cdot\boldsymbol{b}|\psi\rangle = -\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}, \qquad (8.2.5)$$

且满足

$$P(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}) = -1. \qquad (8.2.6)$$

若存在隐参量，并记为 $\xi_n(n=1,2,\cdots)$，由 ξ_n 全体所决定的态为 $|\xi\rangle$，而 Σ 为由态 $|\xi\rangle$ 的集合 $\{|\xi\rangle\}$ 张所成的空间，但 Σ 不一定是 Hilbert 空间，只要可在该空间作几率测量即可. 设空间的分布函数为 ρ，则有

$$\int_\Sigma \mathrm{d}\rho = 1. \qquad (8.2.7)$$

由于讨论的是决定论型的隐参量理论，则在态 $|\xi\rangle$ 中测量 $\alpha_a\beta_b$ 应有确定值 $\alpha_a\beta_b(\xi)$；又由于定域性，对所有的方向 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 以及所有

属于 Σ 的态 $|\xi\rangle$ 均有

$$\alpha_a\beta_b(\xi) = \alpha_a(\xi)\beta_b(\xi). \tag{8.2.8}$$

这就表示，若态 $|\xi\rangle$ 确定且粒子 1 与 2 彼此远离，则对 1 的测量将不受 2 的影响，从而对 α 的测量只依赖于 ξ 和 $\boldsymbol{a}$；对 β 的测量只依赖于 ξ 和 $\boldsymbol{b}$；而 $\alpha\beta$ 作为 ξ 的函数变为 α 独立地作为 ξ 的函数，β 也作为 ξ 的独立函数，这即为定域性. 由于粒子 1 和 2 的总自旋为 0，对粒子 1 的自旋 $\boldsymbol{a}$ 方向的分量 $\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{a}$ 的测量结果为 $+1$，则对另一个粒子 2 的自旋分量 $\boldsymbol{\sigma}_2\cdot\boldsymbol{a}$ 的测量结果必为 -1，即当 $\alpha_a(\xi)=-\beta_a(\xi)$ 时，$P(\boldsymbol{a},\boldsymbol{a})=-1$. 若隐变态 $|\xi\rangle$ 的几率分布为 $\rho(\xi)$，则在决定论型定域隐参量理论框架中，平均值表示式应为

$$P(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}) = \int_\Sigma \alpha_a(\xi)\beta_b(\xi)\rho(\xi)\mathrm{d}\xi. \tag{8.2.9}$$

由上述各式，Bell 证明，必存在下述不等式

$$|P(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}) - P(\boldsymbol{a},\boldsymbol{c})| \leqslant 1 + P(\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}), \tag{8.2.10}$$

该式称为 Bell **不等式**. 若 $\mathrm{d}\rho\equiv\rho(\xi)\mathrm{d}\xi$，则有

$$\begin{aligned} P(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}) - P(\boldsymbol{a},\boldsymbol{c}) &= \int_\Sigma [\alpha_a(\xi)\beta_b(\xi) - \alpha_a(\xi)\beta_c(\xi)]\mathrm{d}\rho \\ &= -\int_\Sigma [\alpha_a(\xi)\alpha_b(\xi) - \alpha_a(\xi)\alpha_c(\xi)]\mathrm{d}\rho \\ &= -\int_\Sigma \alpha_a(\xi)\alpha_b(\xi)[1 - \alpha_b(\xi)\alpha_c(\xi)]\mathrm{d}\rho \end{aligned} \tag{8.2.11}$$

其中最后一步等式使用了由于 α,β 的取值为 ±1 而 $[\alpha_b(\xi)]^2=1$. 对(8.2.11)式两端取绝对值并使用(8.2.9)式，立即可得(8.2.10)式.

Bell 不等式(8.2.10)是决定论型定域隐参量理论的必然推论. 不难看出，在某些特定情况下，它与量子力学预言的(8.2.5)式不一致. 例如，若选 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 三个单位矢量共面且 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{b}$ 与 $\boldsymbol{c}$ 间夹角皆为 $\frac{\pi}{3}$，则有

$$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}=\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}=1\cdot1\cdot\cos\left(\frac{\pi}{3}\right)=\frac{1}{2},$$

$$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c}=1\cdot1\cdot\cos\left(\frac{2}{3}\pi\right)=-\frac{1}{2},$$

显然，若量子力学正确，由(8.2.5)式可得

$$|P(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b})-P(\boldsymbol{a},\boldsymbol{c})|=\left|-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right|=1,$$

而

$$1+P(\boldsymbol{a},\boldsymbol{c})=1-\frac{1}{2}=\frac{1}{2},$$

即不满足 Bell 不等式(8.2.10)式. 这就表明，一个定域性决定论型的隐参量理论不满足量子力学的所有预言，在某些特定情况下，若量子力学的预言正确，定域性决定论型的隐参量理论就不成立，

因而人们就可通过实验来判定哪个正确.

1976 年 Lamehi 等人对处于单态质子对自旋关联的实验，使用了 13.2MeV 的质子对和 13.7MeV 的质子对，测量了 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{c}$ 夹角分别为 0°、30°、45°、60°、90°的 $P(\theta)$，图 8.1 给出了不同角度下 $P(\theta)$的实验值，Bell 限度和量子力学理论值的比较. 实验结果表明，实验值明显超 Bell 限而很好的落在量子力学理论预言值上. 表 8.1 列出不同 θ 角下 $P(\theta)$的 Bell 限和量子力学的理论值.

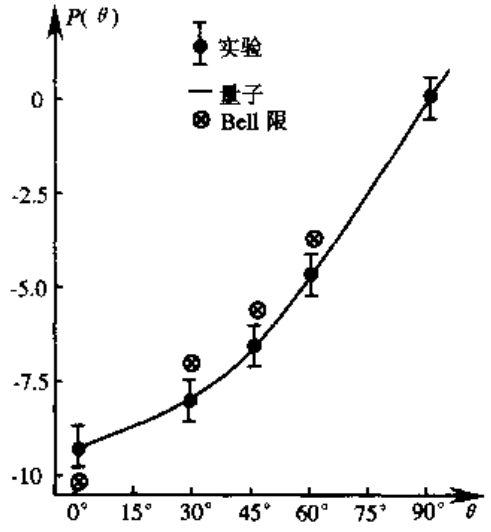


图 8.1 $P(\theta)$实验值、量子力学值及 Bell 限度的比较

表 8.1 $P(\theta)$的两种理论值

θ	0°	30°	45°	60°	90°
$\lvert P(\theta)\rvert$的 Bell 限	1	$\leqslant\frac{2}{3}$	$\leqslant\frac{1}{2}$	$\leqslant\frac{1}{3}$	0
$P(\theta)$的量子力学理论值	-1	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0

由子沿一定方向传播的光只有两个独立的偏振(极化)态，这使光的极化理论与 1/2 自旋理论相似，因此要安排光的极化关联实验来检验 Bell 不等式也是重要的实验方案. 从 1972 年以来，对子 Bell 不等式的实验检验及其结果重要的已有几十组的工作，其中绝大部分的结果都证实了可以违背 Bell 不等式，也即隐参量不存在，而量子力学成立. 其中只有两组实验似乎证明 Bell 不等式成立，但此两组实验并不可靠，因为对这两组实验改进和提高精度

后所设计的实验，却得到相反的结果，所以这两组肯定 Bell 不等式的实验结果应被排除. 目前的实验已经证明，Bell 不等式被破坏，不存在定域性决定论型的隐参量，量子力学是正确的.

表 8.2 列出了 1972—1986 年间对量子力学实验验证的重要工作.

表 8.2　量子力学的实验验证

编号	实验者	实验年份	研究对象	结论
1	S. T. Freedrman J. F. Clauser	1972	Ca 原子跃迁过程中辐射的低能光子	与量子力学相符
2	R. A. Holt F. M. Pipkin	1973	^{198}Hg 原子跃迁过程中辐射的低能光子	与贝尔不等式相符
3	J. F. Clauser	1976	^{200}Hg 原子跃迁过程中辐射的低能光子，对实验 2 进行改进.	与量子力学相符
4	E. S. Fry R. C. Thomson	1976	^{202}Hg 原子跃迁过程中辐射的低能光子，对实验 2 进行改进.	与量子力学相符
5	G. Foraci S. Gutkowski S. Notarrigo A. R. Pennisi	1974	电子和正电子湮灭放出的高能光子(γ射线)	与贝尔不等式相符
6	L. Kasday J. Ullman 吴健雄	1975	电子和正电子湮灭放出的高能光子(γ射线)，对实验 5 进行改进和提高精确度	与量子力学相符
7	M. Lamehi-Rachti W. Mittig	1976	处于单态的质子对	与量子力学相符
8	P. Gnangier G. Roger	1981	原子跃迁过程中的辐射级联光子	与量子力学相符

编号	实 验 者	实验年份	研 究 对 象	结 论
9	P. Gnangier G. Roger	1982	^{40}Ca 原子跃迁过程中的辐射级联光子	与量子力学相符
10	Perrie, Duncan, Beyer Kleinpappen	1985	^1D 原子级联散射	与量子力学相符
11	Hasson, Duncan, Perrie Beyer, Kleinpappen	1986	^1D 原子级联散射	与量子力学相符

〔取自主要参考文献(2)〕

*8.2.3 量子非定域性、纠缠态

由以上 EPR 佯谬的讨论和 Bell 不等式所给出的形式判据，量子非定域性得以肯定并且成为量子力学中最基本的物理图像之一. 近年来，许多学者提出各种方案来进一步证实量子非定域性，Tan(1991)提出了一个经由位相灵敏测量来证实单一光子场非定域性的实验；Hard(1994)进一步改进了 Tan 的工作，证实了一个单一光子的非定域性；Freyberg(1995)提出了另一类量子非定域性的实验，它是由对具关联的量子场作用的原子进行位相灵敏测量来实现的. 量子非定域性也被用来生成相关的空间分离态的纠缠性，Horne(1989)实现了两粒子的纠缠态的制备；Sanders(1992)实现了纠缠相干态的制备. 此外，量子非定域性也是量子信息和量子密码等新兴量子信息学科的基本原理.

所谓**纠缠态**是指当两个量子系统处于该态时，不管它们在空间分开多远都不能被看作相互独立的，其性质对量子力学以及量子信息科学都具有重要意义. 当两个自旋为 1/2 的粒子处于最大纠缠态时，Bell 不等式将被最大地违反，这意味着定域隐参量理论是不正确的. 1989 年 Greenberger-Horne-Zeilinger 研究了一种包

括三个以上粒子的另一类最大纠缠态(GHZ 态),它还可不需借助 Bell 不等式,从实验中对各粒子作适当探测而证实对定域隐参量理论的否定. 实际上,一个双能级原子则等于一个自旋为 1/2 的粒子,而对原子的探测效率~100%,且原子在空间上容易分开,从而可将多个原子制备成最大纠缠态,这已成为一个感兴趣的课题. Cirac(1994)等人提出了一种用以制备三个双原子最大纠缠态的方案:若以$|e\rangle$及$|g\rangle$分别表示原子的激发态和基态,则纠缠态为

$$|\psi\rangle_{GHZ}=\frac{1}{\sqrt{2}}[|e\rangle_1|e\rangle_2|e\rangle_3+|g\rangle_1|g\rangle_2|g\rangle_3], \tag{8.2.12}$$

其中首先一个单膜腔场被制备为如下的 Fock 迭加态

$$|\psi\rangle_f=\frac{1}{\sqrt{2}}[|0\rangle+|3\rangle], \tag{8.2.13}$$

尔后三个与腔膜共振的双能级原子被逐个注入到腔中,这些原子初始时都处于基态,并对每个原子的速度作适当的选择,最后三个原子将被制备到 GHZ 态上,而腔膜则处于真空态. 这一过程实质上是光场的相干性(量子信息)向原子转移的过程. S. B. Zheng-G. C. Guo(郑仕标—郭光灿,1997)提出了另一种三原子最大纠缠态制备的方案,该方案首先将光场制备到$|0\rangle$和$|1\rangle$的迭加态,因而在实验上更易于实现. 利用三能级原子的两个低能态间的纠缠,从而原子的自发发射可得到很好的抑制,使系统的相干性可以得以较好的保持. 一种基于原子、腔、场相互作用而生成多原子纠缠态(GHZ 态)的实例可参阅本章所列参考文献(Ⅰ.8).

多原子纠缠态的制备和任意操纵也是实现量子计算机的基础,对推动量子信息科学的发展有着重要的意义. Turchette-Hood (1995)还利用原子与光场量子态的制约关系构成一个量子逻辑门并已在实验上得到了实现.

* 8.2.4 Schrödinger Cat (S-Cat)态

Schrödinger(1935)提出了后来被称为"Schrödinger 猫"的佯谬,其大意如下:设想在一个坚固的盒子中放置一只活猫、一个放射源、一只毒药瓶和一些传动装置;若放射源在每一秒的时间内有1/2 的几率有一个放射原子发生衰变并放射一个粒子,该粒子触发传动装置而使毒药瓶打翻,毒药被释放并把猫毒死;若放射源没有发生衰变,则猫将仍然活着. 可用一个态函数 ψ 描述猫的状态,我们先盖上盒盖,经过一秒的时间,猫有 1/2 的几率活着,也有 1/2 的几率死去;当我们没有揭开盖子时,猫处于一种半死半活的状态;一旦揭开盖子,相当于测量猫的状态,则我们只能看到一种状态,猫要么活着,要么死去,这相当于猫的两种不同的"本征态". Schrödinger 的本意是试图用此佯谬来说明测量过程中的波包编缩,而且这里的态是宏观的态,即死猫与活猫. S 佯谬的典型特点是将一种不确定性由原子水平转移到一个宏观水平,给出了一种完全不同于聚焦不佳或被云雾遮掩而模糊照片的"模糊模型". 实际上,S 佯谬是在量子力学研究中曾出现的有关量子非定域性、量子测量与波包编缩等方面的三个主要佯谬之一. 这三个佯谬是

EPR 佯谬(1935 年);S 猫佯谬(1935 年);Wigner 的"朋友"的佯谬(1962 年),Wigner 佯谬则是涉及物理体系演化预言和结果问题的,这里不再叙及,有兴趣的读者可参阅参考文献所列论文.

近年来在量子光学的研究中,对 S-Cat 态进行了许多讨论. 现今所谓的 S-Cat 态在物理上有更明确的含义,已不再是像"死猫"和"活猫"这种易引起争议的不可逆的生物学上的状态,而沿用这一名称只是表达当初 Schrödinger 的基本思想,并使问题更显形象.

例如光场的如下一个态就是典型的 S-Cat 态:

$$|\alpha\rangle_c = \frac{1}{2}e^{\frac{|\alpha|^2}{2}}(\mathrm{ch}|\alpha|^2)^{1/2}(|\alpha\rangle + |-\alpha\rangle), \quad (8.2.14)$$

它实际上是偶相干态，表示两个相干态$|\alpha\rangle$与$|-\alpha\rangle$的相干迭加，而此两相干态是宏观可区分的，它们具有π的位相差. 在相干态的讨论中已知，相干态$|\alpha\rangle$是最接近经典极限的量子光场，而在经典极限下相干态对应于经典单色波，后者的位相角由α的幅角φ确定，电场的振幅E_0则与$|\alpha|$成正比，相干态与经典波之间的区别主要表现在光场各种物理量的量子起伏上. 因此 S-Cat 态可定义为：具有宏观可区分的两个或多个态的相干迭加. 这里的"宏观"是指相干态是一种对应于经典波的量子态，宏观可区分也就是经典可区分之意，而可区分即可以是光场位相的不同，也可以是光场振幅的不同，如态

$$|\psi\rangle = \frac{1}{N_\pm}[|\alpha\rangle \pm |0\rangle], \tag{8.2.15}$$

它也是 S-Cat 态，其中$N_\pm$为归一化常数，相干态$|\alpha\rangle$与真空态$|0\rangle$具有振幅上的区别，而且皆为有经典波对应的量子态. 这里的"相干迭加"是为与混合态相区别，混合态是不具相干性的态的迭加，而 S-Cat 态则是具有相干性态的迭加，可将 S-Cat 态区分为位相 S-Cat 态和振幅 S-Cat 态.

S-cat 态光场是一种非经典光场，表现出纯粹的量子行为，而在经典理论中是不可能具有这种行为的，从而在量子光学中通过 S-Cat 态的制备来实现对多种量子力学预言的实验检测，观察经典理论所无法解释的量子效应. 态迭加原理是原子力学区别于经典力学的一个重要基本原理，它是一种几率幅的相加，而经典力学则只有几率的相加. S-Cat 态都是态的迭加，且涉及的态皆为在经典极限下有相应的经典单色波，它同时具有量子和宏观两种特征，这正是 S-Cat 态受到关注的原因. 当然，对量子与经典的分界限问题，宏观与微观的划分，以及如何决定经典与量子理论处理的选取问题等等，依然是许多学者讨论的对象. S-Cat 态所可能具有的非经典性质主要有：①压缩性；②高阶压缩性；③亚 Poisson 光子统计；④光子数振荡，但并非每一个 S-Cat 态都同时具有这 4 种性

质.例如奇相干态是一种具有亚 Poisson 统计但没有压缩的态,偶相干态是一种具有压缩但不具有亚 Poisson 统计的态,它们分别是只包含奇光子数态和偶光子数态的 S-Cat 态,都表现光子数的振荡行为.许多 S-Cat 态都具有压缩性,即某一方向的噪声要比真空涨落小,从而也是压缩态光场.这种具有压缩的非经典光场对于精密测量具有重要意义,并有可能应用于光通信,达到更高的保真度.当然,不具有压缩态的那些 S-Cat 态将具其它非经典性质,也有其它可能的应用.S-Cat 态对耗散作用是极为敏感的,耗散会使 S-Cat 态从相干迭加的纯态迅速变为一种统计混合的态,从而使不同成分之间消相干.此外,Kim(1992)还研究了有限温度热库对 S-Cat 态的影响,发现有限温度热库可使 S-Cat 态的相干性很快消失,从而使 S-Cat 态从非经典态变为经典的统计混合.

制备 S-Cat 态有多种方法,一种可控制振幅、位相、权因子而产生相干态的迭加,从而制备 S-Cat 态的方案,可参见本章参考文献(Ⅱ.9).

* 8.3 量子非线性 Schrödinger 方程、量子孤粒子

* 8.3.1 拓扑性和非拓扑性孤粒子

1. 孤粒子的一般性质

非线性的场方程有一类特殊的称为孤波或孤粒子(Soliton)的解,其主要特点是:①具有有限的能量;②能在空间的有限区域内稳定存在.这两个性质使孤粒子在运动时、在其相互作用过程中一直保持着.一般首先对经典场求得其经典孤粒子解,然后再使用路径积分量子化方法,或者正则量子化方法使其量子化,围绕经典解作量子对应的展开,进而求得量子孤粒子解,场函数(算符)满足量子非线性 Schrödinger 方程(QNSE),量子孤粒子是 QNSE 的一组特殊解.这种从非微扰经典解出发,可求出用适当微扰论而得到的

量子束缚态，而这种既有空间广延，又有内部结构的束缚态解有可能是讨论粒子结构的一种方法，近年来在粒子物理中还应用量子孤粒子来讨论磁单极和瞬子，在非线性流体力学、等离子体物理和凝聚态物理中也已有众多的应用.

经典孤粒子的定义为：在一个场论系统中，若有一个经典解，它在任何时间都束缚于空间的一个有限区域内，那么这样的解就称为孤粒子解. 它的能量是不弥散的，因为它在每一点皆满足场的微分方程，解是不具奇点的. 孤粒子解与通常由平面波迭加而成的波包不同，波包是随时间演变必然要弥散的，也不像孤粒子那样在任何时间都局限于有限的空间范围内.

考虑一个场的系统，它可能有 N 个不同场，我们以 φ 来综合表示，即 φ 可有 N 个分支，并为简单以 φ 表示其中实标量场来讨论；场之间亦可有很多不同的耦合，为方便也以 g 作为总耦合常量，则体系的 $\mathscr{L}$ 氏密度为

$$\mathscr{L}=-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x_\mu}\right)^2-\frac{1}{g^2}V(g\varphi),\qquad x_\mu\equiv(x,it). \tag{8.3.1}$$

若将 V 对 φ 作级数展开

$$\frac{1}{g^2}V(g\varphi)=V'(\varphi)+0(g\varphi^3)+0(g^2\varphi^4)+\cdots, \tag{8.3.2}$$

$$V'(\varphi)=\frac{1}{2}m^2\varphi^2. \tag{8.3.3}$$

为简单，设 $V|_{\varphi=0}=0,\left.\dfrac{\partial V}{\partial\varphi}\right|_{\varphi=0}=0.$

当 $g=0$ 时，$\mathscr{L}$ 为 φ 的二次式，则其运动方程为线性方程，即有

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_\mu^2}-m^2\varphi=0. \tag{8.3.4}$$

其中 m^2 为 $N\times N$ 矩阵. 显然，(8.3.3)式有平面波解，其频率为 $\omega_k=(|k|^2+m^2)^{1/2}$，而有确定振幅的平面波分布在全空间，其能量是无穷大；若基于自由场方程为线性方程，可用平面波迭加成波包但

波包也不可能稳定，必然要扩散，因而能量不可能永远局限在有限的区域之内，这当然不是孤粒子解. 所以，当 $g=0$ 时，运动方程(8.3.4)式无孤粒子解，只有当 $g\neq 0$ 即 V 为非线性势才可能有孤粒子解.

当 $g\neq 0$ 但 $g\to 0$ 时，孤粒子解必是奇异的，在经典场论中该奇异性一定是个一次奇点，如此可写

$$\varphi_{cla}\equiv\frac{1}{g}\sigma, \tag{8.3.5}$$

于是 $\mathscr{L}$ 氏密度为

$$\mathscr{L}=\frac{1}{g^2}\mathscr{L}_\sigma,\qquad \mathscr{L}_\sigma=-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x_\mu}\right)^2-V(\sigma) \tag{8.3.6}$$

它是与 g 无关的. 由于经典解是由作用量积分的极值来决定的，而作用量是与 $\int\mathscr{L}_\sigma d^4x$ 成正比的，因此孤粒子解必与 g 无关. 所以当 $g\neq 0$ 而 $g\to 0$ 时，(8.3.4)式给出孤粒子解 φ_{cla} 并具奇异性. 注意到，只要 $g\neq 0$，孤粒子解就存在且不依赖于 g 的强度，即使在弱耦合的场合下，也不能忽略孤粒子解. 在(8.3.2)式中，如为通常平面波，φ 又与 g 无关，当 $g\ll$ 时可用微扰展开；如若存在孤粒子解，由于 $\varphi\sim\frac{\sigma}{g}$，$m^2\varphi^2\sim g\varphi^2\sim g^2\varphi^4\sim\cdots$，则不论 g 如何小，也不能保证微扰展开的正确性；按照(8.3.4)式，弱耦合与强耦合的孤粒子解为同一解，所差别仅为幅度的尺度. 显然，$g=0$ 和 $g\neq 0$ 是有本质的区别的，凡是孤粒子解都有一个重要而具一般性的特点：即使非线性耦合的强度可以极为微弱，但它们一定存在，因此弱耦合并不等于弱幅.

由于量子作用量等于 $\hbar^{-1}$ 乘以经典作用量，而经典作用量又依赖于 $\mathscr{L}$ 即 $g^{-2}\mathscr{L}_\sigma$，于是可期望 g^2 起着一种类似于 $\hbar$ 的作用，$g^2\sim\hbar$. 从而可这样来理解，在广义坐标空间中两点 A 和 B 之间，考虑两条不同的路径，每个路径都有一个相 $\frac{1}{\hbar}\int\mathscr{L}d^4x=$

$\frac{1}{\hbar g^2}\int \mathscr{L}_0 \mathrm{d}^4x$，将所有不同路径的 $e^{\frac{1}{\hbar g^2}\int \mathscr{L}_0 \mathrm{d}^4x}$ 都加起来，即为量子力学中的幅度. 因此，$g^2 \to 0$ 与 $\hbar \to 0$ 都分别将量子力学的解过渡到经典力学的解，一旦有经典 Bose 子场孤粒子解存在，那么至少在弱耦合的场合下，可以证明总有一个相应的量子孤粒子解存在，这就是其原因.

若将量子孤粒子解用 g^2 的幂展开，则用 g^2 的幂展开形式与用 $\hbar$ 的幂展开形式极为相似，首项全同于 WKB 近似. 现将孤粒子解能量用 g^2 的幂展开为

$$E_{Qu} = 0\left(\frac{1}{g^2}\right) + 0(1) + 0(g^2) + \cdots, \qquad (8.3.7)$$

式中的第一项即为经典解的能量 E_{cla}，这是因为 $\varphi_{cla} \sim \frac{1}{g}$，所以其能量 $E_{cla} \sim 0\left(\frac{1}{g^2}\right)$ 项. 对于可重正化的场论，其后面的 $0(1), 0(g^2), \cdots$ 等项可以证明皆为有限，这是因为 φ_{cla} 在空间 x_μ 无奇点. 注意到，由于测不准关系，量子孤粒子解不可能与经典孤粒子一样，会永远束缚子空间一个有限区域，可按(8.3.7)式由其在 $g \to 0$ 时趋向于经典解的极限来确定.

有一类很特殊的孤粒子解，它不仅是不弥散的，而且在孤粒子(或反孤粒子)碰撞之后是不会湮灭的，称之为“不可消灭的孤粒子解”. 这种孤粒子在真实的 4 维时空中是不可能存在的，只有在 1+1 维(一维空间加时间)时空中某些特殊的方程才有如此的解，若要满足相对论，则只能对以下要给出的称为 Sine-Gordon 方程才可能出现这样的解. 注意到，若孤粒子是不弥散的，那么有了一个单孤粒子解，是否就有双孤子解、三孤子解……存在呢？在一维空间中，这是没有保证的. 这是因为，在一维空间中每个碰撞都是对头碰撞，而这就有可能引起湮灭或产生等种种变化，但具备了“不可消灭性”，则可保证有多体孤粒子解的存在. 若空间维数大于 1，情况就不同，例如在二维或三维空间，只要两个孤粒子分离得足

够远，它们之间的作用就很小，只要令碰撞参量足够大，就只能是弹性碰撞，这样，从一个不弥散的单孤子解，在一定条件下就可保证两个、三个孤粒子的存在. 这与物理上的粒子的情况相似. 例如，质子是稳定的，质子与反质子系统，当碰撞参量足够大时，它们各个也是稳定的；当质子与反质子对头碰撞时，它们是可湮灭的，转化为 π 介子、γ 光子等等.

以下我们所讨论的孤粒子，特别是稳定孤粒子，并不要求不可消灭性. 为简单，只限于可重整化相对论定域场论的范围，在这样的场论中，所有的孤粒子解可分为拓扑性和非拓扑性这两大类.

2. **拓扑性和非拓扑性孤粒子**

拓扑性孤粒子是指要使孤粒子稳定地存在，需有一个必要条件，即必须有简并真空态. 其特点是，在无穷远处的空间可存在不同的简并真空态，即有不同的边界条件，而这不同的边界条件就以几何上的不同拓扑性来表示. 一维空间的 Sine-Gordon 方程的孤粒子解，二维空间中的 Nilson-Olesen 涡旋弦型解，三维空间中的 t'Hooft-Polyakov 的磁单极解等都属于拓扑性孤粒子.

非拓扑性孤粒子则不需要有简并真空态，一切解、无论其有无孤粒子解，在无穷远处都具有同样的边界条件，但有这类解的场论必须：(1)有加法性守恒律；(2)存在一标量场，它可在任意维空间中普遍成立.

现考虑一简单的 1+1 维标量场，具有非线性位势

$$V(\varphi)=\frac{g^2}{4}\left(\varphi^2-\frac{m^2}{g^2}\right)^2, \tag{8.3.8}$$

其场的 L 氏密度和 H 氏密度分别为

$$\mathscr{L}=-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x_\mu}\right)^2-V(\varphi); \tag{8.3.9}$$

$$\mathscr{H}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial t}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\right)^2+V(\varphi), \tag{8.3.10}$$

而场方程则为 Sine-Gordon 方程

$$\frac{\partial^2}{\partial x_\mu^2}\varphi - \frac{dV}{d\varphi} = 0. \tag{8.3.11}$$

若 V 与 t 无关并设 $\varphi = \sigma e^{i\omega t}$，则对 1+1 维场方程又可简化为

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} - \frac{dV}{d\sigma} = 0, \tag{8.3.12}$$

积分上式一次可得

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}\sigma(x)}{\mathrm{d}x}\right)^2 - V(\sigma) = \text{const.} \tag{8.3.13}$$

现考查(8.3.11)式的真空解、静态解和含时解. 对 1+1 维其真空解为

$$\varphi = \pm \frac{m}{g}, \tag{8.3.14}$$

这是一个真空简并的情况，为方便，令

$$X = mx, \quad T = mt, \quad \Phi(x) = \frac{g}{m}\varphi(x), \tag{8.3.15}$$

则场方程(8.3.11)式化为

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial T^2} + \frac{\partial^2}{\partial X^2}\right)\Phi + \Phi(1 - \Phi^2) = 0, \tag{8.3.16}$$

其静态解为

$$\Phi(X) = \pm \tanh\left(\frac{X - X_0}{\sqrt{2}}\right). \tag{8.3.17}$$

该解图形如图 8.2 所示，可看出

$$\lim_{X \to \pm\infty} \Phi(X) = \pm 1, \tag{8.3.18}$$

即 $\Phi(X)$ 分别趋于两个不同的真空值，并称此解为纽结解，场的能量集中在 $X = X_0$ 附近. 由计算可得场的能量为

$$E = 2\sqrt{2}\,\frac{m^3}{3g}, \tag{8.3.19}$$

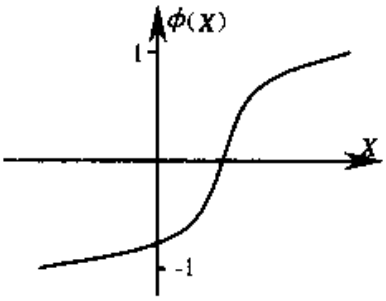


图 8.2 $\Phi(X)$-X 关系

因此，(8.3.17)式为一能量有限的解. 作 Lorentz 变换，可得(8.3.16)式的含时解

$$\Phi(X,T) = \pm \tanh \frac{X - X_0 - uT}{[2(1-u^2)]^{1/2}}, \qquad (8.3.20)$$

(8.3.17)及(8.3.20)式为场方程(8.3.16)式的能量有限且在任一瞬时能量皆集中有限局域的孤粒子解，且真空态简并，即在$\pm\infty$处有不同边界条件的拓扑性孤粒子解，或称纽结解. 某些 1+1 维方程的孤粒子解具有两孤粒子波散射互相分开而不改变其形状和速度的性质，即如

$$\frac{dV(\varphi)}{d\varphi} = \frac{m^4}{g^2}\sin\left(\frac{g}{m}\varphi\right) \qquad (8.3.21)$$

的情况，注意到(8.3.17)和(8.3.20)式中的正负号，正号解代表一个孤粒子，负号解代表一下反孤粒子.

由子孤粒子是经典场方程的解，它在量子场论的路径积分公式中代表一个局部极小的路径，围绕这一局部极小作准经典近似，则可建立孤粒子的量子场论. 在前述 1+1 维标量场例子中

$$\varphi(x) = \frac{m}{g}\Phi(X), \qquad (8.3.22)$$

而 Φ 与耦合常量 g 无关. 一般总可通过一个标度变换使场方程不含耦合常量，因此孤粒子解总是正比于耦合常量的负幂次，从而可知孤粒子解是非微扰解.

对(8.3.13)式可作一个简单的非相对论力学模型，设有一质点，其空间坐标为 σ，时间坐标为 x，质量为 1，则其动能为 $\frac{1}{2}\left(\frac{d\sigma}{dx}\right)^2$，取一势能为 $-V$，如图 8.3 所示. 在此模型下，(8.3.13)式

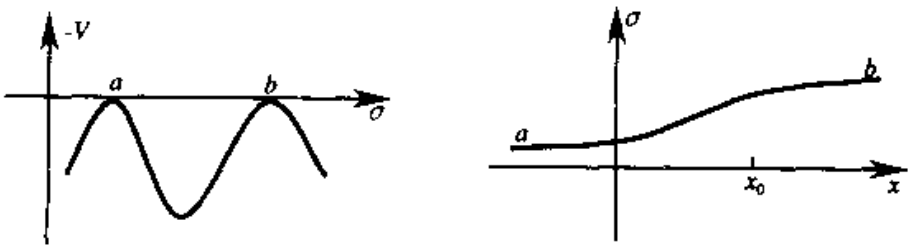


图 8.3 V-σ，σ-x 关系

表示能量守恒. 设在 $x=-\infty$ 时，质点在 a 点，向右轻轻推其一下，它就沿曲线滚下去而到达 b 点，其解如图所示. 因当 $\sigma\to a$ 或 b 时，$\frac{d\sigma}{dx}\to 0, V\to 0$，所以这一解的能量密度确系约束在 a,b 之间的一定范围内；同时它在 $x=\pm\infty$ 处的边界条件不同，此解为拓扑性孤粒子解. 注意到，当无孤粒子，则其 $x\to\pm\infty$ 的边界条件必须一样，而上述拓扑性孤粒子解亦可视为满足，$x\to-\infty$ 时 $\sigma=a$ 和 $x\to+\infty$ 时 $\sigma-b$ 的边界条件最低能量级，因此它必然是满足的. 对上述讨论的孤粒子解，若在 $x=-\infty$ 时质点在 b 点，在 $x=+\infty$ 时质点在 a 点，则即为反孤粒子，从而正反孤粒子的观念在经典解中已经出现. 所有此类孤粒子，皆可由(8.3.13)式取常数为 0 而求得

$$x-x_0=\int^{\sigma}\frac{d\sigma'}{[2V(\sigma')]^{1/2}}, \tag{8.3.23}$$

其中 x_0 为一常数. 此外由于方程具有 Lorentz 不变性，而由上述孤粒子解只要作一 Lorentz 变换，就可得到孤粒子运动解.

现在讨论非拓扑性孤粒子解. 对产生非拓扑性孤粒子，不需要真空简并，但必须有如“电荷”等一类的可加性守恒定律. 最简单的例子是引入一个复场

$$\varphi=\varphi_1+i\varphi_2,\quad \varphi^+=\varphi_1-i\varphi_2, \tag{8.3.24}$$

其中 φ_1,φ_2 为 Hermite 场，仍考虑 1+1 维的经典解，取 $\mathscr{L}$ 氏密度为

$$\mathscr{L}=-\frac{\partial\varphi^+}{\partial x_\mu}\frac{\partial\varphi}{\partial x_\mu}-U(\varphi^+\varphi), \tag{8.3.25}$$

利用变分原理

$$\delta\int L\mathrm{d}^4x=\int\left\{\delta\varphi^+\left[\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_\mu^2}-\varphi\frac{\partial}{\partial(\varphi^+\varphi)}U\right]+h\cdot c\right\}\mathrm{d}^4x=0, \tag{8.3.26}$$

可得运动方程

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_\mu^3}-\varphi\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}(\varphi^+\varphi)}U(\varphi^+\varphi)=0. \tag{8.3.27}$$

利用上式可直接证明

$$N = i\int(\varphi^{+}\dot{\varphi} - \dot{\varphi}\varphi^{+})\mathrm{d}x \tag{8.3.28}$$

是守恒的，并假定 $\varphi^{+}\frac{\partial\varphi}{\partial x}$，$\frac{\partial\varphi^{+}}{\partial x}\varphi$ 在 $x=\pm\infty$ 时为 0.

在该系统内，具有这样一个守恒定律并非偶然. 注意到，当 $\varphi\to\varphi e^{i\theta}$ 时 $\mathscr{L}$ 不变，故而 Hamilton 函数也不变，H 与 θ 无关，可取 N 为 θ 的共厄动量，则由 Heisenberg 方程有

$$\dot{N} = -\frac{\partial H}{\partial\theta} = 0, \tag{8.3.29}$$

所以 N 是守恒量. 在经典场论中，N 可为任何实数，由于 θ 为一相变数，当 $\theta\to\theta+2\pi$ 时 $\varphi\to\varphi$，故在量子场论中 N 如同角动量必为整数. 显然，这一推导亦可反用，若 N 守恒则 θ 必为循环变量，故可取 θ 为相变数，这样就可以理解为何需引入复场.

由(8.3.22)式可知，若 $N\neq0$，则 φ 一定与时间有关，容易证明当将 N 固定后，最小的能量解与时间的关系即为谐振子的关系，即有

$$\varphi = \sigma(x)e^{i\omega t}. \tag{8.3.30}$$

代入到(8.3.31)式可得 σ 的方程

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}x^2} + \omega^2\sigma - \sigma\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\sigma^2}U = 0, \tag{8.3.31}$$

其积分一次的方程则为

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}x}\right)^2 - V(\sigma) = \text{const.} \tag{8.3.32}$$

其中

$$V(\sigma) = \frac{1}{2}(U - \omega^2\sigma^2), \qquad U = U(\sigma^2), \tag{8.3.33}$$

取 $U(0)=0$，由于非拓扑性孤粒子解不需要真空简并，则 U-σ 关系如图 8.4 所示.

为得到非拓扑性孤粒子解，设 V 如图所示的形式，即有方程

$$U(\varphi^{+}\varphi) - \omega^2\varphi^{+}\varphi = 0, \tag{8.3.34}$$

除 $\varphi=0$ 的解之外，还有 $\varphi\neq 0$ 的解.

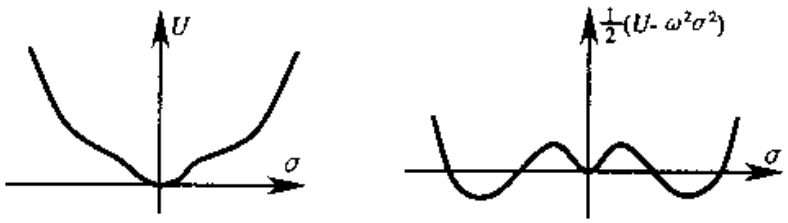


图 8.4　非拓扑性孤粒子 U-σ 关系图

类似于前述拓扑性孤粒子解一样，对非拓扑性粒子解也可作一简单的非相论性的力学模型. 在此模型中取质点的势能为 $-V$，如图 8.5 所示. 当 $x=-\infty$ 时，质点在 0 点，轻轻推其一下，它将沿

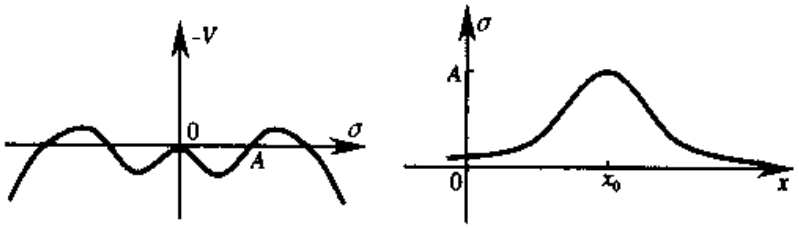


图 8.5　非拓扑性孤粒子的力学模型图

曲线滚向 A 点，然后再由 A 点倒退，当 $x=+\infty$ 时，它又滚回 0 点，其通解则为

$$x-x_0=\int_A^{\sigma}\frac{\mathrm{d}\sigma}{[2V(\sigma)]^{1/2}}, \tag{8.3.35}$$

当 $\sigma=A$ 时，$x=x_0$，显然，该解是孤粒子解，是不弥散的.

注意到，当 $\sigma\to 0$ 时可得 $U\to m^2\sigma^2$，其中 m^2 为常量，如此需 V 具有如图形式，且必须取 $\omega<m$. 作为示例可设

$$U=\frac{m^2\varphi^+\varphi}{1+\varepsilon^2}[(1-g^2\varphi^+\varphi)+\varepsilon^2], \tag{8.3.36}$$

则其解为

$$\varphi = \frac{1}{g}\left[\frac{a}{1+(1-a)^{1/2}\cosh y}\right]^{1/2} e^{-i\omega t}, \qquad (8.3.37)$$

其中

$$a = (1+\epsilon^2)(m^2-\omega^2)/m^2; \qquad y = 2(m^2-\omega^2)^{1/2}(x-x_0). \qquad (8.3.38)$$

当$|x|\to\infty$时，(8.3.40)式的渐近形式为

$$\varphi \propto \frac{1}{g}(m^2-\omega^2)^{1/2} e^{-(m^2-\omega^2)^{1/2}|x|},$$

该式是具有普遍性的，不仅仅对本例适用.这一结果易于由下述考虑得出：当$|x|\to\infty$时，σ变得很小，则有

$$v(\sigma^2) = m^2\sigma^2 + 0(g^2\sigma^4). \qquad (8.3.39)$$

且

$$V(\sigma^2) = \frac{1}{2}(m^2-\omega^2)\sigma^2 + 0(g^2\sigma^4), \qquad (8.3.40)$$

取上式右方第一项代入

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}x^2} = \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\sigma}. \qquad (8.3.41)$$

积分可得

$$\sigma \propto e^{-(m^2-\omega^2)^{1/2}|x-x_0|}, \qquad (8.3.42)$$

要考虑它的其它幅度因子，特别是当$m^2-\omega^2\to 0$时，则可取$|x-x_0|\sim 0\left(\frac{1}{(m^2-\omega^2)^{1/2}}\right)$，且假设$\sigma$的幅度很弱，从而仅考虑$0(\sigma^2)$、$0(\sigma^4)$项，且由能量等分估计可有

$$(m^2-\omega^2)\sigma^2 \sim g^2\sigma^4, \qquad (8.3.43)$$

即有

$$\sigma \propto \frac{1}{g}(m^2-\omega^2)^{1/2}, \qquad (8.3.44)$$

联合(8.3.42)式即可得(8.3.38)式.

因此，除了拓扑性孤粒子外，还有非拓扑性孤粒子.非拓扑性孤粒子的存在要求理论有内部对称性，但不一定是简并的真空；它

是场方程的一种与时间有关的有限能量解；场在内部空间中的运动具有与对称性相联系的量子化的荷，该荷的守恒则保证了非拓扑性孤粒子的稳定性，只要其能量比具有相同的荷的非孤立子态的能量小. 在一维空间中，非拓扑性孤粒子是永远稳定的，与 g 无关；在二维和三维空间中，则由 N 的参数决定，李政道等人曾对此问题做了深入讨论，详细研究了一些非拓扑性孤粒子的模型.

* 8.3.2 量子非线性 Schrödinger 方程和量子孤粒子的构造

为描述光在非线性光纤中的传播，Hasegawa(1973)，Thacker(1981)提出应用下述非线性 Hamilton 量及相应的非线性方程：

$$H = i\hbar\left[\int \phi_t^* \phi_x dx - c\int \phi^{*2}\phi^2 dx\right]; \tag{8.3.45}$$

$$i\phi_t + \phi_{xx} + 2c\phi^*\phi^2 = 0, \tag{8.3.46}$$

其中 $\phi_t \equiv \frac{\partial}{\partial t}\phi, \phi_x \equiv \frac{\partial}{\partial x}\phi, \phi_{xx} \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2}\phi$，$c$ 为参量，方程(8.3.50)式被称为经典非线性 Schrödinger 方程(CNSE)，它是可积方程且证明具有孤粒子解. 作为(8.3.45)式及(8.3.46)式的量子对应，即量子化后可有

$$\hat{H} = \hbar\left[\int \hat{\phi}_t^+ \phi_x dx - c\int \hat{\phi}^{+2}\hat{\phi}^2 dx\right]; \tag{8.3.47}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle; \tag{8.3.48}$$

$$i\hat{\phi}_t + \hat{\phi}_{xx} + 2c\hat{\phi}^+\hat{\phi}^2 = 0,$$

$$[\hat{\phi}(t,x), \hat{\phi}^+(t,x')] = \delta(x - x'). \tag{8.3.49}$$

(8.3.53)式称为量子非线性 Schrödinger 方程(QNSE). Lai-Haus(1989)等人近年来进行了一系列研究，给出了 QNSE 的基态解及其与孤粒子解的关系，并且提出了构造量子孤粒子解态的方案，得到了量子弥散效应的定量表述形式.

首先我们来分析 QNSE 的某些特征与 CNSE 的孤粒子解的

关系. 我们知道，在线性情况下，量子方程如 Heisenberg 方程，当 $\hat{\phi}$ 与 $\hat{\phi}^{+}$ 的对易关系趋于 0 时，应趋于经典方程. 容易看出，这一结论对 QNSE 情况下并不保持，这是因为可改写(8.3.49)式的对易子为

$$[\hat{\phi}(t,x),\hat{\phi}^{+}(t,x')]=\hbar\delta(x-x'), \qquad (8.3.51)$$

若 $\hbar\to 0$ 但 $\hbar\neq 0$，当利用下述代换

$$\hat{\phi}'=\frac{1}{\hbar^{1/2}}\hat{\phi}; \qquad c'=c\hbar \qquad (8.3.51)$$

则 $\hat{\phi}'$，c' 满足标准的 QNSE 方程(8.3.49)式，从而可知，对(8.3.49)式 $\hbar\to 0$ 等效于 $c\to 0$，即是说 $\hat{\phi}$ 与 $\hat{\phi}^{+}$ 的对易子趋于零并不对 QNSE 有影响. 这一事实将造成对量子孤粒子定义上的困难，因为量子孤粒子作为 QNSE 的解，其在 $\hbar\to 0$ 时并不严格趋向于经典孤粒子解，而且 QNSE 没有一个解能满足这一要求. 实际上，QNSE 与 CNSE 间的不同是基本的，这是由于坐标和动量间存在测不准关系，若要求 QNSE 定域在空间的一个解，以满足孤粒子解基本特征的要求，则由位置算符的涨落不能无穷大，相应的动量算符的涨落就不会为零，且动量的涨落又会使位置的涨落随时间演变而增大，这正是所说的量子弥散效应. 因此，不存在同时具有定域性和稳定性两种严格性质的 QNSE 的解，且可以估算这一量子涨落的量值并且可以发现它是如此的小，以至近于不能观测到，所以我们只能要求量子孤粒子所具有的定域性是比较 QNSE 的其它解而言，只是具有较为稳定的性质.

其次我们来分析 CNSE 孤粒子解的性质并且给出 CNSE 与 QNSE 之间的对应关系. CNSE 方程(8.3.46)式的基本孤粒子解为

$$\phi=2\eta c^{1/2}\mathrm{sech}[2\eta c(x-x_0)+4\xi t]e^{-2i\xi x-4i(\xi^2-\eta^2c^2)t-i\varphi_0}, \qquad (8.3.52)$$

其中 η,ξ,x_0,φ_0 为任意参量，并且由这四个参量决定孤粒子解的

具体形式. 可以定义光子数 N(由于量子化后它具有光子数的意义),速度 V 以及特征函数 $I(k)$如下述形式

$$N=\int\phi^*\phi dx,\quad V=-i\int(\phi^*\phi_x-\phi_x^*\phi)dx\cdot N^{-1},$$

$$I(k)=\int e^{ikx}\phi^*\phi dx\cdot N^{-1}, \tag{8.3.53}$$

从几率理论知,由 $I(k)$可得孤粒子的 n 阶矩

$$\bar{x}^n=\frac{1}{i^n}(\partial_k)^nI(k)|_{k=0}, \tag{8.3.54}$$

其中一阶的 $\bar{x}$ 被认为是孤粒子的位置,二阶和三阶矩可定义孤粒子的宽度 W_d 和偏差 β

$$W_d=\overline{(x-\bar{x})^2};\qquad \beta=\overline{(x-\bar{x})^3}. \tag{8.3.55}$$

对 CNSE 的基本解(8.3.56)式,这些参量具有下述形式:

$$N=4\eta;\qquad V=-4\xi;$$

$$I(k)=\frac{k\pi}{4\eta c\sinh\left(\dfrac{k\pi}{4\eta c}\right)}e^{ik(x_0-4\xi t)};$$

$$\bar{x}=x_0-4\xi t=x_0+Vt;$$

$$W_d=\frac{1}{3}\left(\frac{\pi}{4\eta c}\right)^2=\frac{\pi^2}{3N^2c^2};\quad \beta=0. \tag{8.3.56}$$

比较(8.3.56)式与(8.3.52)式可知,N 表示经典孤粒子的能量,量子化之后 N 值被限定为整数并且具有光子数的意义. V 为孤粒子能量的传播速度,而 $\bar{x}$ 能表示孤粒子的位置将随时间如何变化. W_d 表示孤粒子的宽度和能量的定域性,由它来表征孤粒子的一个基本特征. 偏差 β 则表明孤粒子是否具有左一右逆对称性,并且当 $\beta=0$ 时给出具有这一对称性. 因此,有关量子孤粒子的主要信息可由这些参量所标明,孤粒子的基本特征,定域性和稳定性,是直接相关于 W_d 的有限性以及参量 N,W_d 与时间无关的事实. 从而可以认为,上述参量 N,V,$\bar{x}$,W_d,β 可作为经典孤粒子解和量子孤粒子态之间关联的桥梁.

现在我们利用这些参量给出量子孤粒子态的定义. 考虑QNSE,对(8.3.53)式中当以 $\hat{\phi}$、$\hat{\phi}^{+}$相应代替 ϕ,ϕ^{+}时,保持在定义方程中 ϕ,ϕ^{+}的阶次,则可得光子数算符 $\hat{N}$、速度算符 $\hat{V}$、特征函数算符 $\hat{I}(k)$以及 n 阶矩算符$\hat{x}^{n}$ 对在 QNSE 下的定义,而宽度算符 $\hat{W}_{d}$ 和偏差算符 $\hat{\beta}$ 为

$$\hat{W}_{d}=\overline{(\hat{x}-\langle\hat{x}\rangle)^{2}};\ \hat{\beta}_{d}=\overline{(\hat{x}-\langle\hat{x}\rangle)^{3}},\qquad(8.3.57)$$

其中$\langle\bar{\hat{x}}\rangle$表示在量子态中算符$\langle\bar{\hat{x}}\rangle$的平均值,即

$$\hat{x}\equiv\langle\phi|\,\hat{x}\,|\phi\rangle.\qquad(8.3.58)$$

量子孤粒子态则必须是一个 QNSE 的最接近经典孤粒子解的一个解,而最接近的含义是孤粒子态必须是 QNSE 的与时间无关的基态的迭加,为确定迭加的权函数,要求量子孤粒子必须具有下述与经典孤粒子解的关联:

① 量子孤粒子态位置算符的平均值与经典孤粒子解的位置函数随时间的变化遵从相同的规律,这一要求表明量子孤粒子与经典孤粒子具有相同的运动规律.

② 选取权函数使 QNSE 的位置算符的涨落降到最小,或者等效地说,使 QNSE 的宽度算符的平均值降到最小.

可以证明,在构建量子孤粒子态上这两个要求具有等效性. 从此两个要求表明,量子孤粒子必须是相比较于 QNSE 的其它解而言最接近经典孤粒子,权函数的形式可完全由这两个要求所决定,而构建量子孤粒子态可由这一定义而精确给出.

基于上述定义由 QNSE 的精确解来构建量子孤粒子态. 由 C. N. Yang(1969)所给出,参见本章参考文献(Ⅱ.1).

此外,由(8.3.57)式和(8.3.58)式,通过直接计算可得下述对易子

$$[\overline{\hat{x}^{m}},\hat{V}]=2im\,\overline{\hat{x}^{m-1}}\hat{N}^{-1},\qquad(8.3.59)$$

从而有$\widehat{\overline{x^m}}$与$\hat{V}$的测不准关系

$$\langle(\widehat{\overline{\Delta x^m}}^2)\rangle\cdot\langle(\Delta\hat{V})^2\rangle\geqslant m^2\langle\widehat{\overline{x^{m-1}}}\hat{N}^{-1}\rangle^2. \qquad (8.3.60)$$

该式当$m=1$时给出$\hat{\bar{x}}$与$\hat{V}$最小涨落的限制，算符$\hat{\bar{x}}$与$\hat{V}$不对易，这恰是量子涨落效应的原因.

*8.4 量子计算与量子编码

1994年Shor等人在量子迭加性和相干性这一量子最本质特征基础之上，提出了量子并行算法的量子计算理论，给出了大数因子分解的量子多项式算法，并且证明有可能突破目前在计算机、密码和通讯技术中广泛被使用的公钥系统(RSA)、实现经典信息所无法做到的量子信息的某些特殊功能，立即引起国际学术界以及各国政府的高度重视. 近几年来，有关量子计算和量子计算机、量子编码和量子密码术、量子通讯和量子信息的理论和实验研究迅猛发展，使信息科学由经典跨入量子信息的新阶段，以至1996年Bennett提出量子计算机将步入工程时代，引起计算机领域的革命性进步. 本节简要讨论有关量子计算和量子编码的基础概念，由于它涉及量子力学、计算机科学技术、编码和密码技术以及信息科学技术等多学科，也较为复杂，这里仅侧重其量子力学物理基础方面的讨论.

*8.4.1 量子计算和量子计算机

1. 量计算机和量子并行计算

量子计算机是实现量子计算的装置. 为说明量子计算，首先对经典计算和经典计算机作一简要说明. 经典计算机是对输入信号序列按一定算法进行变换的装置，而其算法是由计算机的内部逻辑电路来实现的. 经典计算机主要有下述两个特点：

① 输入态和输出态皆为经典信号，若用量子力学的语言来表

述，即其输入态和输出态皆为某一力学量的本征态. 例如当输入二进制序列(0110110)时，用量子记号表示为$|0110110\rangle$，所有的输入态皆相互正交. 对经典计算机不可能输入如下的迭加态

$$c_1|0110110\rangle + c_2|1001001\rangle.$$

② 经典计算机内部的每一步变换都将正交态演化为正交态，而一般的量子变换没有这一性质，从而经典计算机中的变换或计算过程只相应于一类特殊的正交态集.

量子计算机则扩展了经典计算机，其输入是用一个具有有限能级的量子系统来描述，例如二能级系统，并称为量子比特(*qubit*)；而其变换即量子计算过程则包括所有可能的么正变换，从而量子计算机的特点是：

① 其输入态和输出态为一般的迭加态，而态间通常不正交；

② 量子计算机中的变换或计算过程为所有可能的么正变换. 得出输出态之后，量子计算机对输出态进行一定的测量，给出计算结果.

因此，量子计算机对经典计算机做了极大的扩充，经典计算只是一类特殊的量子计算. 由于量子计算是建立在量子迭加性和相干性基础之上的，实际上量子计算机对每一个迭加分量实施的变换或计算皆相当于一种经典计算，从而对所有分量的各经典计算被同时完成，并按一定的几率迭加起来，进而给出量子计算机的输出结果，称这种计算为**量子并行计算**. 量子并行处理大大提高了量子计算机的效率，使其可完成经典计算机所无法完成的工作，例如很大的自然数的因子分解的工作等等. 所以，量子相干性在所有的量子超快速计算中得到了实质性的利用.

量子计算机的研究开始于对可逆计算机的探索，而可逆计算机的研究是试图克服计算机中的能耗问题. 早在六七十年代已发现，能耗会导致计算机芯片的发热，影响芯片的集成度，从而限制了计算机的运行速度. Landauer(1961)，Bennett(1973)，Feynmann(1982)，Benioff(1982)，Deutsch(1992)等人系统地研究了计

算机能耗有关的问题，提出和实施消除能耗的方案. 他们的研究成果指明：① 能耗来源于计算过程中的不可逆操作，例如对两比特的“异或操作”，由于如图 8.6 左图所示，只有一比特的输出，该过程损失了一个自由度，从而是不可逆的，且按热力学规律，必将产



图 8.6　不可逆异或门改进为可逆异或门

生一定的热耗. ② 这种不可逆性是可以避免的，这只需将异或门的操作改进为右图所示的操作，即保留一个不使用的比特，则该操作就可改造为可逆的. 从而可知，物理原理并不限制能耗的下限，而消除能耗的关键是将不可逆操作改造为可逆操作. ③ 经严格证明，经典不可逆的计算机皆可改造为可逆计算机，且不影响其计算能力；对任何不可逆机皆可找到一个对应的可逆机，使得两者具有完全相同的计算能力和计算效率. ④ 由于计算机中每步操作皆可改进为可逆操作，而在量子力学中，它则可由一个么正变换来表征，从而在量子可逆计算机中比特的载体则可为二能级的量子体系，体系可处在$|0\rangle$及$|1\rangle$态上，但不处于它们的迭加态上. 量子可逆计算机研究的核心是对具体的计算找到适当的 Hamilton 量的描述.

2. **量子 Turling 机**

我们知道，经典计算机是建立在数理逻辑中有关可计算性数学理论基础之上的，而直接作为抽象的理想计算机的数学模型是被称为“Turing 机”的模型. 它的直观构造是：一个具有有限内部状态的读写头联系着一个具有无限多个储存单元的记录带，而每个存储单元内容的变化是有限的，通常用二进位(bit)制的“0”和“1”来表示. 其简单示意图如图 8.7 所示，其中 A 为具有内态的读

写头，B 为一两端可无限延伸的纸带，纸带上是一串无限个大小相等的方格，在每个方格内部都印有一个取自有限字母表的符号，读写头每次只瞄准一个方格. Turing 机在操作中每一步动作包括：

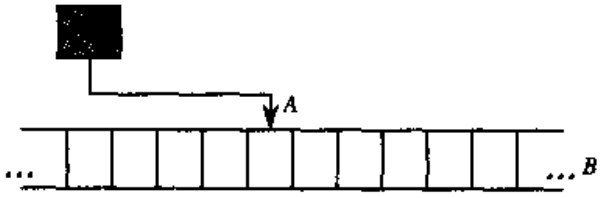


图 8.7　Turing 机示意图

① 擦去读写头所瞄方格内原有的符号，然后读写头根据其内态与当前存储单元的内容，按既定的规则决定下一步读写头的移动方向. ② 读写头在记录带上左移或右移一格或者不动，而 Turing 机的每一步计算是指，由当时的内态及被瞄方格的符号确定机器的一步动作和下一个内态. 读写头按指令对给定的输入进行一步步的计算和处理，当停机时纸带便给出了输出信号.

当然，Turing 机还不同于一台实际的计算机，它只是一种抽象的理想计算机的数学模型. 可以给出 Turing **机的数学定义**，它可表述为：设 Σ 为一有限字母表，其中有 0，还至少有一个非 0 字母；Q 为一有限内部状态集，其中至少有一个内部状态 q_0，则带有 Σ 及 Q 的 Turing 机 T，是一个下述偏映射

$$T:\quad Q\times\Sigma\to(\Sigma\cup\{L,R\})\times Q, \qquad (8.4.1)$$

其中偏映射为其定义域是 $Q\times\Sigma$ 的子集而一定是 $Q\times\Sigma$ 的全集，而 T 无定义时表示停机，L 表示向左移动，R 表示向右移动.

由于 Q 和 Σ 皆为有限集，故而 T 的定义域也是有限集. 因此，定义一个 Turing 机，只要给出它所包含的全部四元组 (a,b,c,d) 即可，其中 $a,d\in Q,b\in\Sigma,c\in(\Sigma\cup\{L,R\})$；而一个四元组对应着一步计算，由当时的内部状态 a 和被瞄方格内的字母 b 来确定机器的下一个状态 d，并确定机器所采取的由 c 所示的动作：若 $c\in\Sigma$，则将方格内的 b 改成 c；若 c 是 L，则读写头左移一格；若 c 是

R，则读写头右移一格.

建立在级联 Turing 机基础之上的经典计算机，其操作的计算可有**确定性算法**和**概率性算法**. 若以 a,b 表示当前状态，以 c 表示计算动作，则在确定性算法中，当 a,b 给定时其下一步的状态 a'，b' 及运作 c 则完全确定. 而在概率算法中，即当 a,b 给定时，Turing 机以一定的概率 $W(a,b,a',b',c)$ 变换到状态 a',b' 并实施运作 c，概率函数 $W(a,b,a',b',c)$ 完全决定了该概率 Turing 机的性质. 经典计算机的理论证明，对解决某些问题、概率性算法比确定性算法更为有效.

量子计算机是建立在量子 Turing 机基础之上的，是非常类似于上述经典概率 Turing 机的，但不同在于：现在的 a,b,a',b' 相应地变成为量子态，而概率函数 W 则变成为取值为复量的几率振幅函数 $\Psi(a,b,a',b',c)$，量子 Turing 机的性质是由几率振幅函数来确定的. 正是因为现在的运算结果不再按概率迭加，而是按几率振幅迭加，量子相干性在量子 Turing 机中起着本质性的作用，这是实现量子并行计算的关键.

理论上已经证明，量子 Turing 机等价于一个量子逻辑电路单元，可以通过一些量子逻辑门的级联组合来构成量子计算机. 由于量子逻辑门是可逆的，其输入和输出的比特数相等，并按输入或输出比特数目区分为单比特、二比特以及三比特等逻辑门. 量子逻辑门对输入比特进行一个确定的幺正变换而得到输出比特，Deutsch (1989，1995)等人证明，几乎所有的三比特，二比特量子逻辑门都是通用逻辑门，而“通用”是指该逻辑门的级联可以任意精度逼近任何一个幺正操作；“几乎”则是指通用门的集合是所有逻辑门集合的一个稠密子集. 因此，实验上通常用一些具体的量子逻辑门的级联组合来构造计算的. Barenco(1995)证明，一个二比特的异或门和对一比特进行任意操作的门可构成一个通用量子门集. 相对来讲，实验上单比特逻辑门易于实现，现有的实验方案也多集中于制造量子异或门. 量子异或门相似于经典异或门，它有两个输入比

特，即控制比特和受控比特. 当控制比特处于$|1\rangle$态，即在上能级时，受控比特将发生反转，若以C_{12}表示量子异或操作，其中角标1,2分别表示控制和受控比特，则有

$$|a_1\rangle_1|a_2\rangle_2 \xrightarrow{C_{12}} |a_1\rangle_1|a_1 \oplus a_2\rangle_2, \qquad (8.4.2)$$

其中a_1, a_2取值为0或1，⊕表示模相加. 已有的用来实现量子异或门的方案有：Cirac(1995)等人的冷阱束缚离子计算机，是目前已实现方案中最为成功之一，实验上已实现二比特的量子逻辑门；Pallizari,(1995)等人利用较成熟的量子光学中原子和光腔相互作用的方案，这一方案的弱点是不易进行级联组合，也难以形成较为复杂的逻辑网络；Gershenfeld(1995)等人利用原子或核自旋共振的方案，这一方案利用宏观样品的自旋共振并经适当操作，可实现量子逻辑门且稳定性好，在理论上被认为很有前途，并在1998年初MIT的Los Alamos组已实现了包含三个量子比特的自旋系统，成功地执行了1+1=2的运算操作，等等.

在冷阱束缚离子计算机中，N个离子经激光冷却后，束缚到一个线性阱或环形势阱中，每个离子的两个内态作为量子比特的载体. 离子受到势阱束缚势和相互间Coulomb排斥势的作用，在平衡位置附近作微小振动，且可用简正模描述，而量子化后即用声子描述，其中频率最低的模称为质心膜. 每个离子可用不同的激光束来控制，在激光束的作用下，离子内态和离子集体振动的元激发即声子发生相互耦合. 通过声子传递相互作用，可实现任意两个比特之间的异或操作，并可实现多比特的量子逻辑门，且目前二比特的量子逻辑门已在具体实验上得到了实现.

3. 量子超快速计算和模拟量子系统

量子计算机最重要的优越性体现在量子并行计算上，由于具有量子并行处理功能，使一些利用经典计算机只能进行指数算法的问题，当利用量子计算机时则能进行多项式算法，而多项式算法是指运算完成的时间与输入二进制数据的长度即比特的位数之间

存在多项式关系. Sohr 关于大数因子分解的量子多项式算法的成果开辟了这一领域研究的新阶段. 我们知道，大数的因子分解是数学中一个传统难题，现已普遍相信，对大数因子分解不存在经典的多项式算法，正是这一结果在密码学中有着重要应用. 密码学中一个新的方向是实现公钥体制，即使加密的密钥公开，可以像电话号码一样通知对方；而对脱密密钥则是保密的，这样就依然可以实现保密通信. 公钥体制的核心恰恰在于，从加密密钥不能导致脱密密钥，即它们之间不存在有效的算法. 当前应用广泛、最为著名的一种公钥系统是由 Rivet-Shamir-Adleman 所提出的 RSA 系统，其安全性就是基于大数因子分解，由于对经典计算机不存在有效的多项式算法. 但是，Shor 的成果则表明，利用量子计算机，可以在多项式时间内将大数分解，从而向 RSA 公钥系统的安全性提出了严重的挑战. Shor 算法的核心是利用数论中一些定理，将大数因子分解转化为求某一函数的周期问题，而这一问题是可用量子快速 Fourier 变换(FFT)在多项式步骤内完成的，因此量子计算机可以进行超快速计算.

量子计算机除用于超快速计算之外，另一个重要应用是用来模拟量子系统，这也是经典计算机所无法胜任的工作. 早在 1982 年，Feymann 就猜测，量子计算机可以用来模拟一切局域量子系统，这一猜想由 Lloyd(1996)所证明和实施. 一个简单示例如，考虑由 40 个自旋为 1/2 的粒子所构成的一个量子系统，若利用经典计算机来模拟，至少需要内存为 $2^{40}\approx 10^6 M$，而计算其时间变化则需要一个 $2^{40}\times 2^{40}$ 维的矩阵的指数，这一般是无法完成的；而若利用量子计算机，则只需要 40 个量子比特就足以实现模拟. Lloyd 还进一步指出，大约需要 $10^2\sim 10^3$ 个量子比特即可精确地模拟一些具有连续变量的量子系统，例如格点 gauge 理论模拟、量子引力模拟等等. 这些结果表明，模拟量子系统的演化，很可能成为量子计算机的一个极其重要的用途，也为微观世界的研究提供了新的手段和途径.

4. 量子计算中的克服消相干和量子纠错码

无论是量子并行计算还是量子模拟都是基于量子相干性，如若失去量子相干性，也就失去了量子并行计算的基础，丧失量子计算的优越性. 但是，由于系统和外界环境的耦合，执行运算的量子比特并非孤立系统，必与外部环境发生相互作用，必然导致量子相干性的衰减、使相干性很难维持，把这一现象称之为**消相干效应**. Unruh(1995)定量分析了消相干效应，其结果表明，量子相干性的指数衰减不可避见，克服消相干效应是量子计算机构建和运行所面临的主要困难之一.

量子计算中的消相干还会导致运算结果出现错误，即量子错误. 除消相干会不可避免地导致量子错误之外，其它一些技术原因，如量子门操作中的误差等等，也会导致量子错误，从而产生如此的困难：在门操作和量子储存皆有可能出错的前提下，如何来进行可靠的量子运算. Shor(1995)等人提出并研究了量子纠错码，现今多种量子纠错码的研究不断深入和扩展，最新的成果表明：在量子计算机中，只要门操作与线路传输中的错误率低于某个确定的阈值，则可以进行任意精度的量子计算. 因此实施量子纠错码也是量子计算机构建和运行所面临的又一主要困难.

根据量子计算和量子计算机的需要与具体物理模型，探索相应最有效的消相干克服方案和量子纠错方案，已经成为近年来极为活跃的研究前沿课题. 特别是在 Shor 等人工作基础上的量子计算理论研究，在量子并行处理基础上的一些超快速算法相继发现，已经形成一个新的称之为**量子复杂性理论**的研究领域. 与量子计算理论研究上突飞猛进相比，量子计算机的实验方案还很初步，现在的实验还只制备出单个的量子逻辑门，还远未达到实现计算所需要的逻辑门网络. 实验物理学家正在寻找更有效的制备途径，以克服消相干并实现逻辑门的级联，利用量子编码来有效地克服消相干和量子纠错. 总之，实现量子计算已不存在原则上不可跨跃的困难，按现今发展速度和状况，可以预计在不远的将来，量子计算

机会成为现实.

* 8.4.2 克服消相干效应的实现方案

1. 变换到相干性保持态的克服消相干方案

考虑简单的量子比特与同一环境耦合的情况，这时量子比特完全协同地消相干，或称为集体消相干. 但对一类输入态，若使其为相干保持态，则量子比特的相干性将可能完全在量子储存中被保留. 现给出使一任意未知输入态变换为相应的相干保持态变换的可实现方案.

若以$|1\rangle$及$|2\rangle$表示每一量子比特相应的两态，则 L 量子比特的输入态可一般表示为

$$|\Psi(0)\rangle_L = \sum_{\{i_l\}} C_{\{i_l\}} |\{i_l\}\rangle, \tag{8.4.3}$$

其中 $i_l = \pm 1$，$\{i_l\}$ 为 $i_1, i_2 \cdots, i_L$ 的缩写. 具有这一输入态的量子比特，存储在储存器中并由位相的衰减而消相干，经 t 时间后量子比特的约化密度算符为 $\rho_s(t)$，并可导得由 Schumacher(1996)所定义的输入—输出逼真度(fidelity)F，其形式为

$$\begin{aligned} F &= {}_L\langle\Psi(0)|\rho_s(t)|\Psi(0)\rangle_L \\ &= \sum_{\{i_l, j_l\}} |C_{\{i_l\}}|^2 |C_{\{j_l\}}|^2 \cdot e^{i\Delta\phi(t)\left[\left(\sum_{l=1}^{L} i_l\right)^2 - \left(\sum_{l=1}^{L} j_l\right)^2\right]} \\ &\quad \cdot e^{-\eta(t)\left[\sum_{l=1}^{L} (i_l - j_l)^2\right]}, \end{aligned} \tag{8.4.4}$$

其中 $\Delta\phi(t)$ 与 $\eta(t)$ 分别为 Lamb 相移因子与相衰减因子，而且它随时间而增大. (8.4.4)式表明量子比特集体地消相干，而从该式又可得到一个感兴趣的结果，即对下述输入态

$$|\Psi_{\text{coh}}(0)\rangle_L = \sum_{\{i_l\} \in A} C_{\{i_l\}} |\{i_l\}\rangle, \tag{8.4.5}$$

其中 A 为一集合，$A = \{i_l | \sum_{l=1}^{L} i_l = m\}$，而 m 为一常数. 从而我们有：对(8.4.4)式中每一项 $\sum_{l=1}^{L} i_l = m = \sum_{l=1}^{L} j_l$，并且在所有时间

有

$$F=[\sum_{\{i_l\}}|C_{\{i_l\}}|^2]^2=1. \tag{8.4.6}$$

因此，具有(8.4.5)式形式的输入态，即使在噪声存储器中也不经历消相干，并称如此一类的态为**相干保持态**.

现在的问题是如何使用相干保持态来克服在量子存储器中的消相干. 若存在任意 L 量子比特输入态到相干保持态之间在一更大的态空间的一对一的变换，我们可以在存储到储存器中之前，变换每一输入态到相应的相干保持态，从而变换了的态在噪声存储器中将不经历消相干，并且随后使该态又可变换回原初态. 这一方案的关键是找到 L 比特的任意未知输入态与相干保持态之间在一扩大的态空间中的一对一的变换，现按下述途径来解决这一问题.

首先给出 L 量子比特输入态与在更大态空间中相干保持态间的对应性. 单一比特的一般态 $c_1|1\rangle+c_{-1}|-1\rangle$ 可变换为两比特态 $c_1|1,-1\rangle+c_{-1}|-1,1\rangle$. 显然，后者是一个相干保持态，而变换是一对一的. 类似地 L 量子比特的输入态(8.4.3)式，可一对一地变换为下述 $2L$ 量子比特态

$$|\Psi_{\mathrm{coh}}\rangle_{2L}=\sum_{\{i_l\}}C_{\{i_l\}}|\{i_l,-i_l\}\rangle. \tag{8.4.7}$$

该态属于 $m=0$ 的(8.4.5)式相干保持态. 藉助于该变换，量子比特的数目由 L 扩大为 $2L$，变换态在扩大了的态空间中不经历在噪声存储器中的消相干.

如何实现该变换，可参见本章参考文献(Ⅳ.10,11).

值得指出的是，这样一个利用变换到相干保持态来克服消相干的方案是基于严格的量子比特与相同环境耦合，即是它们一致地集体消相干的假定，这一假定使相干保持态的存在成为可能. 而对比另一种克服消相干的实现方案，量子纠错方案(以下详述)，它则是基于严格的量子比特各自独立地消相干的假定. 然而这两种方案具有某些相似的特点，即全都断言：为克服消相干，必须扩大

量子比特的数目. 在量子纠错方案中用 $9L$ 量子比特(Shor, 1995)、$7L$ 量子比特(Steane, 1996)、$5L$ 量子比特(Bennett, 1996)等量子纠错方案,来编码 L 比特信息并纠正量子错码和克服消相干效应. 而在利用相干保持态的方案中,量子比特数目仅由 L 扩展为 $2L$.

实际上,独立消相干和集体消相干是两种极端情况,实际情况则并非两种理想环境,应该是两种情况的组合. 当量子比特紧密时,它们趋近于集体消相干;当量子比特分离时,它们趋近于独立消相干. 对于独立消相干,采取配对量子比特的方案,使该对量子比特具有相同环境的耦合,从而在每对中共同耗散,允许不同对的量子比特独立地或者协同地消相干,而每对量子比特可具有相干保持态.

2. **在量子计算中由配对量子比特来保持相干性的方案**

考虑存储信息的量子储存器中的量子比特,(本章参考文献[8.13])以 Pauli 算符 σ_l(l 标明不同的量子比特)来描述,环境则以具有无限自由度的谐振子海的模型表述. 每一量子比特与某些(一般是无限的)环境的模式相互作用,海场模式与 l 量子比特的耦合以 $a_{\omega l}$(ω 的变化由 $0\to\infty$)来表示. 对不同 l_1 和 l_2,其耦合 $a_{\omega l}$ 与 $a_{\omega l'}$ 可以是相同的,也可以是不同的. 以记号 $U_{l=1}^{L}A_l$ 来表示 A_l 的连带求和,其中所有 A_l 为海场算符,且满足当 A_1 和 A_2 属于不同模式时,$U_{l=1}^{2}A_l=A_1-A_2$;当 A_1 和 A_2 属于相同模式时,$U_{l=1}^{2}A_l=A_1$. 利用该记号,描述量子比特的一般耗损,包括位相衰减和振幅衰减在内的总 Hamilton 算符为($\hbar=1$ 单位):

$$H_L=\omega_0\sum_{l=1}^{L}\sigma_l^z+\sum_{\omega}U_{l=1}^{L}(\omega a_{\omega l}^{+}a_{\omega l})+\sum_{l=1}^{L}\sum_{\omega}[(\lambda^{(1)}\sigma_l^x+\lambda^{(2)}\sigma_l^y+\lambda^{(3)}\sigma_l^z)g_{\omega l}(a_{\omega l}^{+}+a_{\omega l})], \tag{8.4.8}$$

其中 L 为量子比特数,耦合常数 $g_{\omega l}$ 可依赖于 ω 和 l. 比值 $\lambda^{(1)}:\lambda^{(2)}$

：$\lambda^{(3)}$由耗损类型来决定，比如若 $\lambda^{(1)}=\lambda^{(2)}=0$，则它表示位相衰减；若 $\lambda^{(3)}=0$，则它表示振幅衰减.

现在配对每一量子比特使其具有副量子比特，并分别以 l 和 l' 表示. 在配对中的两量子比特 l 及 l' 可以是紧密的，使得它们与环境的相同模式相互作用. 利用这一条件，L 量子比特对的耗损可由下述 Hamilton 算符描述：

$$\begin{aligned} H_{2L}=&\omega_0\sum_{l=1}^{L}(\sigma_l^z+\sigma_{l'}^z)+\sum_{\omega}\sum_{l=1}^{L}(\omega a_\omega^+ a_\omega)\\ &+\sum_{l=1}^{L}\sum_{\omega}\{[(\lambda^{(1)}(\sigma_l^x+\sigma_{l'}^x)+\lambda^{(2)}(\sigma_l^y+\sigma_{l'}^y)\\ &+\lambda^{(3)}(\sigma_l^z+\sigma_{l'}^z)]g_\omega(a_\omega^+ + a_\omega)\}. \end{aligned} \tag{8.4.9}$$

以下的步骤是消去量子比特的自由 Hamiltion 量 $H_0=\omega_0\sum_{l=1}^{L}(\sigma_l^z+\sigma_{l'}^z)$，为达此目的可引入一均匀驱动电磁场，它作用于所有量子比特对，驱动过程的 Hamilton 量为

$$\begin{aligned} H_{drv}=&\sum_{l=1}^{L}[g(\sigma_l^+ + \sigma_{l'}^+)+g^*(\sigma_l^+ + \sigma_{l'}^+)]\\ =&\sum_{l=1}^{L}[g_1(\sigma_l^x+\sigma_{l'}^x)+g_2(\sigma_l^y+\sigma_{l'}^y)]. \end{aligned} \tag{8.4.10}$$

由调节驱动场的强度和位相，可选取驱动常数 g_1 和 g_2 满足 $g_1:g_2:\omega_0=\lambda^{(1)}:\lambda^{(2)}:\lambda^{(3)}$，那么总 Hamilton 量可简化为

$$\begin{aligned} H=&H_{2L}+H_{drv}\\ =&\sum_{l=1}^{L}\left\{(S_l+S_{l'})\left[\frac{\omega_0}{\lambda^{(3)}}+\sum_{\omega}g_\omega(a_\omega^+ + a_\omega)\right]\right\}+\sum_{\omega}\sum_{l=1}^{L}(\omega a_\omega^+ a_\omega), \end{aligned} \tag{8.4.11}$$

其中已令 $S_l=\lambda^{(1)}\sigma_l^x+\lambda^{(2)}\sigma_l^y+\lambda^{(3)}\sigma_l^z$.

设量子比特对的初态是所有算符 $S_l+S_{l'}$ 的具有本征值 m_l 的共同本征态，环境态以 $|\Psi_{env}\rangle$ 表示，在(8.4.16)式的 H 下，在时刻 t 总体系态的演化为

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-iHt}(|\Psi(0)\rangle \otimes |\Psi_{env}(0)\rangle)$$
$$= |\Psi(0)\rangle \otimes |e^{it\left\{\sum_{l=1}^{L} m_l\left[\frac{\omega_0}{\lambda^{(3)}} + \sum g_{\omega l}(a_{\omega l}^{+} + a_{\omega l})\right] + \sum_{l=1}^{L} \hat{U}_l(\omega a_{\omega l}^{+} a_{\omega l})\right\}} |\Psi_{env}(0)\rangle. \tag{8.4.12}$$

在此情况下所有量子比特对不经历消相干，虽然它们与环境存在相互作用. 由于这一性质，其所有算符 $S_l + S_{l'}$ 的本征态即为相干保持态.

由于配对量子比特，量子比特的数目由 L 扩展为 $2L$，因此这一方案的效率 η 为 1/2. 存在可能提高效率的方法. 如若 $2mL$ 量子比特被置于紧密状况，使得它们全部与环境的相同模式发生作用，而算符 $S_1 + S_2 + \cdots + S_{2m}$ 的最大本征空间成为一个 $\binom{2m}{m}$ 维态空间，且具有征值 $m_l = 0$. 由加编于 $2mL$ 量子比特输入态到量子比特丛群的相干保持态，每一量子比特丛由 $2m$ 量子比特组成，其最大效率 η_m 达到

$$\eta_m = \frac{L}{2mL}\log_2\binom{2m}{m} = 1 - \frac{1}{4m}\log_2(\pi m), \tag{8.4.13}$$

其中近似取在 $m \gg 1$ 条件下，若 $m \gg$，$\eta_m \to 1$. 当然，随着 m 的增大，愈来愈难于使所有 m 量子比特置于紧密之中以使其共同消相干.

最后可比较这一方案与量子纠错方案. 在量子纠错方案中，对一量子比特消相干的时间是不增大的，一种寻回有用信息的办法是引入冗余信息予消相干态. 相反地在我们的方案中，对量子比特消相干的时间必须增大. 实质上，保留量子错误总是优于纠正量子错误. 从而我们的方案也属于量子错误保留型的一类方案. 此外，利用量子 Zeno 效应，消相干的克服是由量子比特在某些基上的连续测量来达到，也是克服消相干的一种可行的方案.

本方案的优点在于：① 它覆盖一个较广泛的消相干范围，包括独立消相干和集体消相干，可以是由振幅衰减或者位相衰减所引起的消相干. ② 具有高的效率，至多需要对一量子比特加编到

两个量子比特. ③ 加编和解编在本方案中是相当简单的. ④ 方案易于推广到量子门操作中的相干保持态. 当然，本方案也有着明显的缺点，如噪声参数 $\lambda^{(i)}$ 要求能精确得知且应以一种未知方式而不改变，这时方能有精确的 Hamilton 算符(8.4.9)式.

这一方案关键的假设是两量子比特可以被置于紧密状况，使得它们共同消相干. L. M. Duan-G. C. Guo(段路明—郭光灿)(1997)还证明，若两量子比特间距 d 满足 $d \ll \bar{\lambda}$，$\bar{\lambda}$ 为噪声场平均有效波长，所述的关键假设是成立的. 特别是在冷阱束缚离子计算机中，其噪声是由量子比特的热变化而产生，以上所述的假设也还是合理的. 问题恰恰是相比较于经典差错而言，很好地了解量子错误难于对它的修正. 若我们具有量子比特与环境相互作用的某些知识，量子错误是易于防止的，实际上只有知道有关噪声才能设计方案去克服它.

3. 短时微扰展开和量子比特的空间相关耗散

考虑一个开放的量子体系，其总 Hamilton 量为

$$H_T = H_0 + H_{env} + H_I, \tag{8.4.14}$$

其中 H_0 及 H_{env} 分别表示体系和环境的自由 H 量，H_I 表示系统与环境相互作用 H 量. 首先假定体系初始处于纯态 $|\Psi_0\rangle$，若不存在系统与环境间相互作用，则在时刻 t 体系处子态 $|\Psi(t)\rangle$

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}|\Psi_0\rangle = U_0(t)|\Psi_0\rangle. \tag{8.4.15}$$

但实际上，系统与环境间的耦合是必然存在的，从而在时刻 t 体系处于由下述约化密度算符描述的态

$$\rho(t) = \mathrm{Tr}_{env}[e^{-\frac{i}{\hbar}H_T t}\rho_{env}(0) \otimes |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0| e^{\frac{i}{\hbar}H_T t}], \tag{8.4.16}$$

其中 $\rho_{env}(0)$ 为环境的初始密度算符. 体系由子必然存在的消相干可由逼真度 F 的测量来表示，对态(8.4.30)式与态(8.4.31)式间的 F 为

$$F(t) = \langle\Psi_0|U_0^+(t)\rho(t)U_0(t)|\Psi_0\rangle, \tag{8.4.17}$$

这一输入—输出态间的逼真度是由 Schumacher(1995)所定义的，

它较适于对体系消相干的测度.

一般而言,(8.4.31)式的约化密度算符是难于计算的,从而由(8.4.32)式得到 F 也是困难的.可喜的是,我们最感趣的是体系在耗散中的短时行为,这时不需要精确地计算 F,而将其展开为短时的幂级数,

$$F(t) = 1 - \frac{t}{\tau_1} - \frac{t^2}{\tau_2^2} - \cdots. \tag{8.4.18}$$

由(8.4.30)式、(8.4.31)式及(8.4.32)式不难得到展开式的系数,至 t^2 阶前各系数为

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{\tau_1} = 0;\\
&\frac{\hbar^2}{2\tau_2^2} = \langle\Psi_0|Tr_{env}\{[H_I,[H_I,\rho_{env}(0)\otimes|\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|]]\\
&\qquad + [[H_I,H_0],\rho_{env}(0)\otimes|\Psi\rangle\langle\Psi_0|]\}|\Psi_0\rangle\\
&\qquad = \langle H_I^2\rangle_{s,env}' - \langle\langle H_I\rangle_S^2\rangle_{env}.
\end{aligned} \tag{8.4.19}$$

其中记号 $\langle\cdots\rangle_{s,env}$ 表示遍及系统与环境的平均值即 $\langle H_I\rangle_S = \langle\Psi_0|H_I|\Psi_0\rangle$,$\langle H_I\rangle_{s,env} = Tr_{env}[\rho_{env}(0)\langle H_I\rangle_{env}]$. 显然,(8.4.33)式中展开式的系数提供了与消相干过程相联系的特征时间 τ_n,而该过程包含 H_I 到 n 阶.二阶系数 $\frac{1}{\tau_2^2}$ 是特别感兴趣的项,因为在展开中它是第一非零项的系数.在短时近似下,$\frac{1}{\tau_2}$ 测度逼真度衰减率,在多数情况下考虑至 t^2 价是足够的.参见本章参考文献(N.13).

因此,短时微扰展开广泛应用于逼真度的研究,从展开式中还可以得到逼真度的一些有兴趣的关系.对逼真度的微扰展开可以用来研究开放量子体系,例如考虑在量子计算机中量子比特的空间相关的耗散,该例提示对逼真度的微扰展开可以提供一个研究开放量子系统的有用的工具.

* 8.4.3 量子编码和量子纠错与防错码

1. 经典编码和量子编码

首先考虑经典计算机，它是一个复杂系统，噪声是不可避免的. 只要噪声使得计算机中任何一个部件发生一次错误，最后计算机运算的结果将面目全非，使利用计算机进行复杂计算成为不可能. 为了克服经典错码，采用信道编码来解决. 所谓编码是通过引入冗余信息，以使在部分比特发生错误时，仍可能按一定规则纠正这些错误，实现无失真地传送和处理信息. 例如对最简单的重复码而言，若将信号 0 编码为(000)，将信号 1 编码为(111)，则当最多只有一个比特发生错误时，如(000)变成了(001)，可按少数服从多数的原则，找出出现错误的第三比特且予纠正，这就是经典编码的基本概念.

随着量子信息论，特别是量子计算机研究的进展，开展了对量子错误纠正的量子编码的研究. 上面各节有关量子计算的消相干效应及其克服方案的讨论使我们知道，量子信息的载体是量子比特，它一般是一个二态量子体系，即可以是一个二能级的原子或离子，也可以是一个自旋为 1/2 的粒子或具有两个偏振方向的光子. 区别于经典比特，基于量子的迭加性和相干性，量子比特可以处于 0,1 两个本征态的任意迭加态，且在对量子比特的操作过程中，两态的迭加振幅又可以相干. 但是，由于量子比特与环境必然的相互作用，消相干效应必然存在，而消相干引起量子错误. 为了纠正或防止这些量子错误，就要以适当的方式引入冗余信息，来提高信息的抗干扰能力，这就是量子编码. 在量子情况下的编码，并不是经典编码的简单推广，它有三个基本困难：

① 经典编码中，为引进冗余信息，需将单比特态复制到多比特上去，但在量子力学中，有着一个量子态不可克隆定理(后面将阐明)，限制态的复制.

② 经典编码在纠错时需要进行测量，用以确定错误图样，但

在量子情况下，测量将引起态的编缩，从而破坏量子相干性.

③ 经典码中的错误只有一种，即 0，1 之间的改变，而量子错误的自由度却要大得多，对于一个确定的输入态，其输出态可以是二维空间中的任意态，从而量子错误的类型更为复杂.

正是由于这些困难，量子纠错要比经典纠错困难得多. 实际上，直到 1996 年前后，方由 Shor(1995)，Steance(1996)分别独立地提出最初的两种量子纠错码方案，通过一些巧妙的措施，克服了上述三个困难，开始了量子编码研究的新探索. 具体有：

① 为不违背量子态不可克隆定理，在进行量子编码时，单比特态不是被复制为多比特的直积态，而是编码为一较复杂的纠缠态，而对纯态而言，纠缠态即指不能表示为直积形式的态. 通过编码为纠缠态，既引进了冗余信息，又违背量子力学的原理.

② 量子纠错在确定错误图样时，只进行部分测量. 通过编码，可使不同的量子错误对应于不同的正交空间，只对部分附加量子比特进行测量，而不对全部比特进行测量，从而使态投影到某一正交空间，而在该正交空间，信息位之间的量子相干性依然保持，同时测量的结果又给出量子错误的图样.

③ 量子错误的种类虽更为复杂，但研究表明，它可表示为三种基本量子错误(对应于三个 Pauli 算符)的线性组合. 只要纠正了这三种基本量子错，则所有的量子错误都将得到纠正.

从建立最初的两个量子编码方案起，相继提出和实现各种更有效的量子编码方案，现介绍两类最重要的量子编码方案.

2. 纠随机错的量子编码和防合作错的量子编码

各种量子纠错码方案，一般都假定发生量子错误的比特数是给定的，如常用的有纠一位错的量子码. 但是实际上，所有的量子比特皆经历消相干，从而每个比特皆可能出错，因此发生错误的比特数是不定的. 研究表明，只要量子比特是独立消相干，即各个比特随机地出错，则所有的量子纠错方案皆有效，并称这类编码为**纠随机错的量子编码**. 这可由下述简单考虑予以说明，设在 T 时间

内进行 N 次纠错操作，则在两次纠错间隔中比特的出错率正比于 $\frac{T}{N}$，而纠一位错后其剩余错误率将正比于 $\frac{T^2}{N^2}$，从而 N 次纠错后系统的累计剩余错误率将正比于 $N\frac{T^2}{N^2}$. 只要 N 足够大，即两次纠错的时间间隔足够小，则可使系统的累计剩余错误率任意地小. 因此，设计用来纠一位错或更多位错的量子编码是有效的.

Shor(1995)提出了第一个量子纠错码方案，它是量子重复码，利用 9 比特来编码 1 比特信息，可纠正一位错. 该方案虽效率不高，但较简单且易于和经典重复码类比. 对后来量子纠错码影响更大的编码方案由 Steane(1996)所提出的，它提出互补基的概念并给出量子纠错方案的一般表述，具体构建了一个利用 7 比特来编码 1 比特并纠 1 位错的量子编码. Calderbank-Shor (1996) 和 Steane(1996)在群论基础之上提出了一个从经典纠错码构建量子纠错码的方案，并给出了一个纠正 1 位错的效率最佳的量子编码，它是利用 5 个比特来编码 1 比特的实施方案. Gottesman(1996)，Calderbank(1997)已给出在统一的群论框架下对各种量子纠错码的描述，但迄今对纠多位错的量子编码的构建仍是一件艰巨的探索工作.

实际上，量子比特还有可能发生合作(集体)消相干，其结果导致各个比特出错的概率相互关联，这就是合作(集体)量子错. 用来纠随机错的编码是否适用于合作量子错的问题尚待进一步研究，但可肯定对合作消相干，利用纠随机错的量子编码将不是一种高效的方案. Chuang(1996)，L. M. Duan-G. C. Guo(段路明-郭光灿)(1997)已经提出一个有别于量子纠错编码的克服合作量子错的方案，该方案防错而不纠错，利用了量子比特相消干过程中的合作(集体)效应. 实际上，我们在第 8.4.2 对克服消相干效应方案的讨论中已知，2 个比特或多个比特的消相干和一般耗散过程中的合作效应，其一种理想情况为集体消相干(完全合作消相干). 集体消

相干与独立消相干最重要的区别在于，对集体消相干而言，存在着相干保持态，该态是一类特殊的能完全保持相干性的输入态，它可是某个力学量的一组本征态，而该力学量的形式则依赖于具体的消相干模型. 在克服合作消相干方案中，相干保持态得到了实质性的利用. 这些方案一般首先建立相干保持态，然后将量子比特的输入态编码为相干保持态. 还提出和基于配对量子比特的方案，在该方案中要求配对的 2 比特发生集体消相干，而不同对之间的量子比特则既可独立消相干，也可合作消相干. 对量子比特对则存在相干保持态，从而可将比特的一般输入态编码为比特对的相干保持态，以达到克服消相干的目标，称这种编码为**防合作错的量子编码**. 相比于量子纠错编码，防错量子编码具有适用范围广、效率高等特点，它只需 2 比特来编码 1 比特，且可简单由量子可控 NOT 门来实现，并可进一步推广用于克服量子门操作中的消相干效应，这只需用作用于比特对的量子逻辑门来取代作用于比特的量子逻辑门即可实现，且还证明了作用于比特对的逻辑门仍可构成一通用量子门集.

现今实验上已提出了多种计算机模型，而对每种模型都有多种噪声对消相干效应有贡献. L. M. Duan-G. C. Guo(段路明-郭光灿)(1997)给出，不同噪声所引起的消相干具有十分不同的特性，某些噪声引起独立消相干，而另一些噪声引起集体消相干或一般的合作消相干；有的噪声随时间增长速度快，而另一些噪声随时间增长速度慢等等. 为使量子编码有效，需根据具体的量子计算机和量子噪声的模型来分析其消相干特性，并据此而选择适当的量子纠错或防错编码，或者是两种方案的结合，这将是量子编码研究的重要课题.

3. 量子编码定理

作为经典信息论基础的编码定理是 Shannon 定理，它包括：①信源编码定理，它确定任一信源给出的信息的最大压缩率；②信道编码定理，它确定在有噪信道中无失真地传输的最大速率，即信

道容量. 现考虑编码原理的量子对应，即量子编码原理.

Schumacher(1993)，Jozsa(1996)等人证明，若量子信源以概率 p_i 发送密度算符为 ρ_i 的量子态，以 $\rho=\sum_i p_i\rho_i$ 表示信源的总密度算符，且设所有 ρ_i 态均限制为纯态，则由所定义的 Von-Neunann 熵 $S(\rho)$ 可确定量子系统信息表征所需的最少量子比特数，而 $S(\rho)$ 为

$$S(\rho)\equiv -Tr(\rho\log_2\rho). \tag{8.4.20}$$

称这一结论为 Schumacher 定理. Helevo(1996)又将这一定理推广到 ρ_i 为混合态的情况，这时由

$$S(\rho)-\sum_i p_iS(\rho_i) \tag{8.4.21}$$

来确定所需最小量子比特数.

信道编码定理的证明要比信源编码定理复杂和困难. 注意到，量子信道可以同时传送经典信息和量子信息，从而对一给定的量子信道，既存在经典信息容量，又存在量子信息容量，且两者有时相差极为悬殊. 例如考虑一下述量子信道，若输入态在基底$|0\rangle$，$|1\rangle$下具有对角形式，该信道将不影响传送的态，但若输入态为一般的量子态，则信道将完全破坏$|0\rangle$，$|1\rangle$之间的相干性，即使$|0\rangle$，$|1\rangle$下的非对角项消失而保持对角项不变，称这一信道为**完全解相干信道**. 显然，该信道的经典信息容量为 1，量子信息容量为 0，量子相干性在该信道中不能维持.

量子信道编码定理的研究正在进展，量子信道的经典信息量已完全确定，Jozsa(1996)给出了以 $S(\rho)$ 表示的经典信息容量表达式. 但对量子信息的量子信息容量尚未完全解决，仅由 Schumacher(1996)，Lloyd(1997)等人给出了一个量子信息容量的上限. 可以相信，通过适当的改进和进一步研究会给出量子信息容量并发展有关一般信道量子信息容量的有效计算方法，这将是量子编码理论的重要研究课题. 所以，量子编码自 1996 年以来已经成为量子力学和信息科学极为活跃的领域，必将促进人们对量子力

学和信息论的发展和深入理解.

* 8.4.4 量子不可克隆(QNC)定理

随着量子信息理论的发展,量子态的克隆性质即复制性质愈来愈受到重视.量子克隆可区分为两类:(1)**确定性克隆**,若一克隆机制的执行仅由么正操作来完成,由于么正演化是确定性的,称这种克隆为**确定性克隆**.(2)**概率性克隆**,若克隆机制的执行由测量来完成,具有测量后选取的结果,由于所期望的复制态仅具一定的几率,则称这种克隆为**概率性克隆**.

量子不可克隆(QNC,Quantum no-cloning)**定理**也有两类不同的表述形式:(1)断言一任意未知态不能被克隆,无论是确定性地或概率性地,这是由于量子操作的线性性禁戒如此的一种复制.(2)非正交态的确定性克隆是不可能的,由于演化的么正性.因此QNC 定理并不排除非正交态概率克隆的可能性.L. M. Duan-G. C. Guo(1997)(段路明-郭光灿)给出了两正交态可被概率性克隆的证明,指出了什么性质表征着一个态集可被概率克隆,即当或仅当态集是线性独立时可能被概率克隆,并且导出最大可能克隆系数.

要强调指出的是,概率性克隆与不精确复制的区别.不精确复制过程是么正的,是确定性克隆.对非正交态,态的逼真度可达到接近于 1,而任意未知态是可以被不精确复制的.相反,仅仅是线性无关的态方能被概率性克隆,而概率性克隆的机制导致输入态的可靠复制且具有确定的非零的概率,对于这一机制不出现不精确复制.

$1\to 2$ 克隆机制产生输入态的两个复制,相似地要考虑 $1\to m$ 和 $1\to\infty$的克隆机制.可以证明,概率性克隆是紧密与态集的映射问题相关的.设$|\Psi_1\rangle,|\Psi_2\rangle,\cdots|\Psi_n\rangle$为 n 个可能输入态,则可证明下述定理:

定理 从态集 $S=\{|\Psi_1\rangle,|\Psi_2\rangle,\cdots|\Psi_n\rangle\}$选择出的态,由一个

一般么正约化操作可使其概率性克隆，其条件是当且仅当$|\Psi_1\rangle$，$|\Psi_2\rangle$，$\cdots|\Psi_n\rangle$间是线性无关的. 参见本章参考文献(Ⅳ. 19，20.)

实际上，在量子力学中任一操作可由一么正演化与一测量来表示. 为得到输入纯态$|\Psi_1\rangle$的可靠复制，即克隆后的输出态也是纯态，这要求在测量机制中将由具有测后选择来实现. 一个具有测后选择的测量是由投影操作来描述的，相似于么正演化，其态矢是线性的. 因而，类似于不可克隆定理的原始证明所指出，这一线性性禁戒了线性相关量子态的可靠克隆，无论是以确定性方式或者以概率性方式. 现按下述方法考虑，证明若$|\Psi_1\rangle$，$|\Psi_2\rangle$，$\cdots|\Psi_n\rangle$是一系统 A 的 n 个线性无关的态，则存在一个么正操作 U 和一测量 M，它们一起导致下述演化

$$|\Psi_i\rangle|\Sigma\rangle \xrightarrow{U+M} |\Psi_i\rangle|\Psi_i\rangle,(i=1,2\cdots n), \quad (8.4.22)$$

其中$|\Sigma\rangle$为一辅助系统 B 的输入态. 系统 A 和 B 的每个有一 N 维 Hilbert 空间具有 $N\geqslant n$.

为证明上述叙述，引入一个具有 n_p 维 Hilbert 空间的探针 P，其中 $n_p\geqslant n+1$. 设$|p_0\rangle|p_1\rangle\cdots|p_n\rangle$为探针 P 的 $n+1$ 个正交归一态. 若这里存在一个么正操作 U 使得

$$U(|\Psi_i^{(1)}\rangle|\Sigma\rangle|p_0\rangle)=\gamma_i^{1/2}|\Psi_i\rangle|\Psi_i\rangle|p_0\rangle+\sum_{j=1}^{n}c_{ij}|\Psi_{AB}^{(j)}\rangle|p_j\rangle,$$
$$(i=1,2,\cdots n). \quad (8.4.23)$$

其中$|\Psi_{AB}^{(1)}\rangle$，$|\Psi_{AB}^{(2)}\rangle$，$\cdots|\Psi_{AB}^{(n)}\rangle$为复合系统 AB 的 n 个归一化态，但它们一般不正交，我们测量演化后的探针 P. 若克隆的尝试成功，并且系统 AB 的输出态保持，则当且仅当探针测量结果为 p_0. 且有成功的概率 γ_i，该测量投影复合系统 AB 到复制态$|\Psi_i\rangle|\Psi_i\rangle$，其中 $i=0,1,2\cdots n$. 参数 γ_i 被称为**克隆系数**. 对任一输入态$|\Psi_i\rangle$，概率性克隆机制将以非零概率而成功，这就要求所有的 γ_i 是正实数. 因此，若(8.4.23)式保持具有正系数，演化(8.4.22)式在物理上是可实现.

参考阅读文献

Ⅰ. 关于量子测量

1. W. Heisenberg, Z. Physik. **43**. 172(1927).

2. E. Schrödinger, Naturωiss. **48**. 52(1935).

3. J. Von Neumann, Grundiagen der Quantenmechanik. Berlin; Springer-Vering(1954).

4. A. Einstein, B. Podoleky, N. Roson, Phys. Rev. **47**, 777 (1935).

5. N. Bohr, Phys. Rev. **48**, 696(1935).

6. J. M. Jauch, Nuovo Cim, **48**, 144(1967).

7. J. S. Bell, Helv. Phys. Acta. **48**, 93(1975).

8. Natazato M, Pascazio S, Phys. Rev, Leff. **70**, 1(1993).

9. B. Brune, etc, Phys. Rev. A **145**, 5193, (1992).

10. Duan. L. M, Guo. G. C, Acta Phys. Sin. Vol. **4**, 801 (1995).

11. Duan. L. M, Guo. G. C, J. Phys B. **29**, 6233(1996).

Ⅱ. 关于量子非局域性

1. P. A. M. Dirac, The Development of Quantum Mechnics, Acc. Naz. Lincei, Roma, 56(1974).

2. J. S. Bell, Physics, **1**, 195(1965).

3. K. Vogel, et al., Phys. Rev. Lett., **71**, 1816(1993).

4. P. Domokos, et al., Phys. Rev., A, **50**, 3340(1994).

5. M. Freberger, Phys. Rev., A, **51**, 3347(1995).

6. E. Schrödinger, Naturωissenichaften, **23**, 807(1935); **23**, 823(1935); **23**, 844(1935).

7. J. W. Wu, G. C. Guo, Acta Phys. Sin. Vol. **4**, No. 6, 406 (1994).

8. S. B. Zheng, G. C. Guo, Chin. Phys. Lett., Vol. **14**, NO. 7, 485(1997).

9. G. C. Guo, S. B. Zheng, Chin. Phys. Lett., Vol. **14**, No. 6, 424(1997).

10. E. Wigner, The Scientist Speculates, Heinemann, (1962).

Ⅱ. 关于量子孤粒子

1. C. N. Yang, Phys. Rev. Lett., **19**, 1312 (1967); Phys, Rev., **168**, 1920(1968); J. Math. Phys., **10**, 1115(1969).

2. Y. Lai, H. A. Haus, Phys. Rev. A, **40**, 844(1989).

3. E. M. Wright, Phys. Rev., A, **43**, 3836(1991).

4. L. M. Duan, G. C. Guo, Acta Phys. Sinca. Vol. **4** No. 9, 649 (1944).

5. C. C. Bradley, et al., Phys. Rev. Lett. **75**, 1687(1995).

6. 李政道，场论和粒子物理学，科学出版社，83(1980).

7. 戴元本，相互作用的规范理论，科学出版社，519(1987).

Ⅳ. 关于量子计算和量子编码

1. D. P. Divincenzo, Science, **270**, 255(1995).

2. S. Lloyd, Science, **261**, 1569(1993); **263**, 695(1994).

3. P. W. Shor, Phys. Rev. A. **52**, 2493(1995).

4. P. Benioff, Phys. Rev. Lett, **48**, 1581(1982).

5. R. P. Feymann, Int. J. Theor. Phys. **21**, 467(1982).

6. C. Monroe et al., Phys. Rev. Lett, **75**, 4714(1995).

7. W. G. Unruh, Phys. Rev. A, **51**, 992(1995).

8. W. h. Wootters, et al., Nature, **299**, 802(1982).

9. N. A. Gershenfeld, et al., Science, **275**, 350(1997).

10. C. H. Bennett, Phys. Today, **48**(10), 24(1995).

11. C. H. Bennett, et al., Phys, Rev. A, **54**, 3824(1996).

12. A. R. Calderbank, et al., Phys. Rev. Lett., **78**, 405

(1997).

13. L. M. Duan, G. C. Guo, Phys. Rev. Lett., 79, 1953 (1997); Phys. Rev. A, **57**, 737 (1998); Phys. Rev. A, **56**, 4466 (1997).

14. B. Schumacher, Phys. Rev. A. **51**, 2738(1995).

15. P. Hausladen, et al., Phys. Rev. A, **54**, 1869(1996).

16. B. Schumacher, M. A. Nielon, Phys. Rev. A, **54**, 2629 (1996).

17. D. Gottesman, Phys. Rev. A, **54**, 1844(1996).

18. S. Lloyd, Phys. Rev. A, **55**, 1613(1997). 19. L. M. Duan, G. C. Guo, Phys. Rev. Lett., **80**, 1, Jun. (1998)

20. L. M. Duan, G. C. Guo, Phys. Lett. A, **243**, 261, Jun. (1998)

附录 I　δ函数

定义δ函数为

$$\delta(x)=\begin{cases}\infty & x=0\\ 0 & x\neq 0\end{cases} \tag{I.1}$$

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\delta(x)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x)\mathrm{d}x=1\quad(\varepsilon>0) \tag{I.2}$$

严格说来,δ函数是一种广义函数或线性泛函.如果不过分追求数学上的严格性,可以把它看成某种非奇异函数的极限处理.

δ函数具有下述性质:

$$\text{(i)}\ \delta(ax)=\frac{1}{|a|}\delta(x) \tag{I.3}$$

$$\text{(ii)}\ x\delta(x)=0 \tag{I.4}$$

$$\text{(iii)}\ \int_{M}^{N}f(x)\delta(x-a)\mathrm{d}x=\begin{cases}f(a) & M<a<N\\ 0 & \text{其他}\end{cases},$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}f(x)\delta(x)\mathrm{d}x=f(0) \tag{I.5}$$

$$\text{(iv)}\ \delta(-x)=\delta(x)(\text{偶函数}),\delta^{*}(x)=\delta(x)(\text{实函数}) \tag{I.6}$$

$$\text{(v)}\ x\delta(x-x_0)=x_0\delta(x-x_0) \tag{I.7}$$

$$\text{(vi)}\ \int_{-\infty}^{+\infty}\delta(x-a)\delta(x-b)dx=\delta(a-b) \tag{I.8}$$

(vii) 若方程$\varphi(x)=0$只有单根$x_i(i=1,2,\cdots)$,即$\varphi(x_i)=0$,但$\varphi'(x_i)\neq 0$,则

$$\delta[\varphi(x)]=\sum_{i}\frac{\delta(x-x_i)}{|\varphi'(x_i)|}=\sum_{i}\frac{\delta(x-x_i)}{|\varphi'(x)|} \tag{I.9}$$

特别有:

$$\delta(x^2-a^2)=\frac{1}{2|a|}[\delta(x+a)+\delta(x-a)] \tag{I.10}$$

$$\delta[(x-a)(x-b)]=\frac{1}{|a-b|}[\delta(x-a)+\delta(x-b)]$$

$$(a\neq b) \qquad (\text{I}.11)$$

$$|x|\delta(x^2)=\delta(x) \qquad (\text{I}.12)$$

(viii) 若 $\theta(x)=\begin{cases}1, & x>0\\ 0, & x<0\end{cases}$ 则 $\theta'(x)=\delta(x)$ (I.13)

(ix) 若 $f(x)$ 微商连续，则

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial}{\partial x'}\delta(x'-x)f(x')\mathrm{d}x'=-f'(x) \qquad (\text{I}.14)$$

可以证明，下面一些函数是 δ 函数：

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{\mathrm{e}^{x^2/\varepsilon}}{\sqrt{\pi\varepsilon}}=\lim_{a\to\infty}\sqrt{\frac{a}{\pi}}\mathrm{e}^{-ax^2}=\delta(x) \qquad (\text{I}.15)$$

$$\lim_{a\to\infty}\sqrt{\frac{a}{\pi}}\mathrm{e}^{\frac{i\pi}{4}}\cdot\mathrm{e}^{-iax^2}=\delta(x) \qquad (\text{I}.16)$$

$$\lim_{a\to\infty}\frac{\sin ax}{\pi x}=\delta(x) \qquad (\text{I}.17)$$

$$\lim_{a\to\infty}\frac{1}{2\pi}\int_{-a}^{+a}\mathrm{e}^{ikx}\mathrm{d}k=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{ikx}\mathrm{d}k=\delta(x) \qquad (\text{I}.18)$$

$$\lim_{a\to 0}\frac{\sin^2 ax}{\pi ax^2}=\delta(x) \qquad (\text{I}.19)$$

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{2\varepsilon}\mathrm{e}^{-\frac{|x|}{\varepsilon}}=\delta(x) \qquad (\text{I}.20)$$

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2}=\pi\delta(x) \qquad (\text{I}.21)$$

附录Ⅱ　算符及其运算规则

若某一运算将函数 φ 变为函数 ψ，记作

$$\psi = \hat{F}\varphi, \tag{Ⅱ.1}$$

则表示这一运算的符号 $\hat{F}$ 称为算符. 若算符 $\hat{F}$ 满足

$$\hat{F}(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) = c_1\hat{F}\varphi_1 + c_2\hat{F}\varphi_2, \tag{Ⅱ.2}$$

其中 φ_1、φ_2 为任意函数，c_1、c_2 为常数，则 $\hat{F}$ 称为线性算符；若算符 $\hat{I}$ 满足

$$\hat{I}\varphi = \varphi, \tag{Ⅱ.3}$$

φ 为任意函数，则称 $\hat{I}$ 为单位算符.

在数学上，若存在映射，将集合 $\mathscr{F}_1$ 中的元素 $x_1(x_1 \subset \mathscr{F}_1)$，映射到集合 $\mathscr{F}_2$ 的元素 $x_2(x_2 \subset \mathscr{F}_2)$，并记为 $\hat{F}: x_1 \to x_2$ 或 $\hat{F}x_1 = x_2$，当集合 $\mathscr{F}_1$ 和 $\mathscr{F}_2$ 均为数集，则称 $\hat{F}$ 为函数；若 $\mathscr{F}_1$ 是一般的集合而 $\mathscr{F}_2$ 是数集，则称 $\hat{F}$ 为泛函；若 $\mathscr{F}_1$ 和 $\mathscr{F}_2$ 均为一般集合，则称 $\hat{F}$ 为算符或算子. 显然，只有当算符作用于函数才体现算符的意义.

算符的基本性质有：

1. 算符的相等. 两算符 $\hat{F} = \hat{G}$，对任意函数 φ，$\hat{F}\varphi = \hat{G}\varphi$ 成立.

2. 算符的相加. $\hat{M} = \hat{F} + \hat{G}$，对任意函数 φ，$\hat{M}\varphi = \hat{F}\varphi + \hat{G}\varphi$ 成立，称 $\hat{M}$ 为 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 之和. 显然，算符之和满足交换律和结合律

$$\hat{F} + \hat{G} = \hat{G} + \hat{F}, \quad (\hat{F} + \hat{G}) + \hat{K} = \hat{F} + (\hat{G} + \hat{K}). \tag{Ⅱ.4}$$

3. 算符的相乘. 算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的乘积定义为

$$(\hat{F}\hat{G})\varphi = \hat{F}(\hat{G}\varphi),$$

即算符 $\hat{F}\hat{G}$ 对任意函数 φ 的运算，等于先用 $\hat{G}$ 对 φ 运算，得出 $\hat{G}\varphi$，而后再用算符 $\hat{F}$ 对 $\hat{G}\varphi$ 进行运算的结果. 显然，算符之积与算符的前后次序有关，一般不满足交换律，即 $\hat{F}\hat{G} \neq \hat{G}\hat{F}$.

将 $\hat{F}\hat{G}$ 与 $\hat{G}\hat{F}$ 之差记为

$$[\hat{F},\hat{G}] \equiv \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}, \qquad (\text{Ⅱ}.5)$$

称为算符 $\hat{F},\hat{G}$ 的对易关系或对易子，当$[\hat{F},\hat{G}]=0$ 称 $\hat{F},\hat{G}$ 对易；当$[\hat{F},\hat{G}]\neq 0$，称 $\hat{F},\hat{G}$ 不对易.

将 $\hat{F}\hat{G}$ 与 $\hat{G}\hat{F}$ 之和记为

$$\{\hat{F},\hat{G}\} \equiv \hat{F}\hat{G} + \hat{G}\hat{F}, \qquad (\text{Ⅱ}.6)$$

称为算符 $\hat{F},\hat{G}$ 的反对易关系或反对易子，当$\{\hat{F},\hat{G}\}=0$，称 $\hat{F},\hat{G}$ 为反对易算符.

容易证明，对易子具有下述关系式：

① $[\hat{A},\hat{B}]=-[\hat{B},\hat{A}]$，$[\hat{A},\hat{A}]=0$，$[\hat{A},C]=0$，($C$ 为常数)

② $[\hat{A},\hat{B}+\hat{C}]=[\hat{A},\hat{B}]+[\hat{A},\hat{C}]$，$[\hat{A},\hat{B}\hat{C}]$

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

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

③ $[\hat{A},[\hat{B},\hat{C}]]+[\hat{B},[\hat{C},\hat{A}]]+[\hat{C},[\hat{A},\hat{B}]]=0$(Jocobi 恒等式). (Ⅱ.7)

4. **算符的乘幂**. 算符 $\hat{A}$ 的 n 次幂定义为

$$\hat{A}^n = \underbrace{\hat{A}\hat{A}\cdots\hat{A}}_{n},$$

显然有

$$\hat{A}^{m+n} = \hat{A}^m \cdot \hat{A}^n, \qquad [\hat{A}^m,\hat{A}^n] = 0. \qquad (\text{Ⅱ}.8)$$

5. **算符的逆**. 若算符 $\hat{A}$ 满足 $\hat{A}\varphi=\psi$，且能惟一地解出 φ 来，则定义算符 $\hat{A}$ 的逆算符 $\hat{A}^{-1}$ 为

$$\hat{A}^{-1}\psi = \varphi, \qquad (\text{Ⅱ}.9)$$

实际上，并非所有算符都有逆算符存在. 如若 $\hat{A}^{-1}$ 存在，则必有

$$\hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{A}\hat{A}^{-1} = I, \quad I \text{ 为单位算符.} \qquad (\text{Ⅱ}.10)$$

6. Hermite 算符，若算符 $\hat{F}^+$ 满足

$$\langle\psi,\hat{F}\varphi\rangle = \langle\hat{F}^+\psi,\varphi\rangle, \quad \left(\int\psi^*\hat{F}\varphi d\boldsymbol{r} = \int(\hat{F}^+\psi)^*\varphi d\boldsymbol{r}\right);$$

或 $\langle\psi,\hat{F}^+\varphi\rangle = \langle\hat{F}\psi,\varphi\rangle$, $\left(\int\psi^*\hat{F}^+\varphi d\boldsymbol{r} = \int(\hat{F}\psi)^*\varphi d\boldsymbol{r}\right)$,

其中 * 表示取复共厄，φ,ψ 为任意函数，则称 $\hat{F}^+$ 为 $\hat{F}$ 的 Hermite

共厄算符或伴随算符. 当算符 $\hat{F}$ 是矩阵时，最易看出 $\hat{F}^{\cdot}$ 的性质：若 $\hat{F}=\begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{pmatrix}$ 则 $\hat{F}^{\cdot}=\widetilde{(\hat{F})^{*}}=\begin{pmatrix} f_{11}^{*} & f_{12}^{*} \\ f_{12}^{*} & f_{22}^{*} \end{pmatrix}$，其中～表示转置.

若一算符 $\hat{F}$ 与其 Hermite 共厄算符 $\hat{F}^{+}$ 相等，即有 $\hat{F}=\hat{F}^{+}$，则称 $\hat{F}$ 为自 Hermite 共厄算符，简称 Hermite 算符，显然，对 Hermite 算符有

$$\langle\psi,\hat{F}\varphi\rangle=\langle\hat{F}\psi,\varphi\rangle,\quad \left(\int\psi^{*}\hat{F}\varphi d\boldsymbol{r}=\int(\hat{F}^{+}\psi)^{*}\varphi d\boldsymbol{r}\right). \tag{Ⅱ.11}$$

容易证明若 $\hat{F}=\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$，它不是 Hermite 算符，但 $\hat{F}=-i\hbar\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ 是 Hermite 算符，其中 i 对算符的 Hermite 性有重要意义. 注意到 $\hat{F}^{+}=\hat{F}^{\cdot}=-i\hbar\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\neq\hat{F}^{*}$，$\hat{F}^{*}=i\hbar\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$.

容易证明 Hermite 算符的下列性质：

① 两 Hermite 算符之和仍为 Hermite 算符.

② 当且仅当两 Hermite 算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对易时，它们的积才是 Hermite 算符，因为

$$(\hat{A}\hat{B})^{+}=\hat{B}^{\cdot}\,\hat{A}^{+}=\hat{B}\hat{A},$$

只有在 $[\hat{A},\hat{B}]=0$ 时，$\hat{B}\hat{A}=\hat{A}\hat{B}$，从而使 $(\hat{A}\hat{B})^{\cdot}=\hat{A}\hat{B}$.

③ 不论 Hermite 算符 $\hat{A}$、$\hat{B}$ 是否对易，算符

$$\frac{1}{2i}(\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A}),\qquad \frac{1}{2i}(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}), \tag{Ⅱ.12}$$

必为 Hermite 算符

④ 任何算符总可分解为

$$\hat{A}=\hat{A}_{+}+i\hat{A}_{-}, \tag{Ⅱ.13}$$

令 $\hat{A}_{+}=\dfrac{1}{2}(\hat{A}+\hat{A}^{+})$，$\hat{A}_{-}=\dfrac{1}{2i}(\hat{A}-\hat{A}^{+})$，则 $\hat{A}_{+}$ 和 $\hat{A}_{-}$ 均为 Hermite 算符.

7. 算符的函数. 若 $F(x)$ 是 x 的解析函数，则算符 $\hat{A}$ 的函数 $F(\hat{A})$ 一般可定义为

$$\hat{\mathscr{F}}(\hat{A}) = \sum_{n!}^{\infty} \frac{F^{(n)}(0)}{n!}\hat{A}^n, \qquad (\text{Ⅱ}.14)$$

例如，算符 $\hat{A}$ 的指数函数定义为

$$e^{\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{A}^n}{n!} = I + \hat{A} + \frac{1}{2}\hat{A}^2 + \cdots + \frac{1}{n!}\hat{A}^n + \cdots. \qquad (\text{Ⅱ}.15)$$

容易证明，当且仅当 $[\hat{A},\hat{B}]=0$ 时下述三式相等：

$$e^{\hat{A}}e^{\hat{B}} = \sum_{n} \frac{\hat{A}^n}{n!}\sum_{m} \frac{\hat{B}^m}{m!} = \sum_{n,m} \frac{\hat{A}^n\hat{B}^m}{n!m!};$$

$$e^{\hat{B}}e^{\hat{A}} = \sum_{m} \frac{\hat{B}^m}{m!}\sum_{n} \frac{\hat{A}^n}{n!} = \sum_{m,n} \frac{\hat{B}^n\hat{A}^m}{n!m!};$$

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = \sum_{n} \frac{(\hat{A}+\hat{B})^n}{n!}$$

即有

$$e^{\hat{A}}e^{\hat{B}} = e^{\hat{B}}e^{\hat{A}} = e^{(\hat{A}+\hat{B})}. \qquad (\text{Ⅱ}.16)$$

还可证明

$$e^{\hat{A}}e^{\hat{B}} = e^{\hat{A}+\hat{B}}e^{\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]}. \quad (\text{Glauber 公式}) \qquad (\text{Ⅱ}.17)$$

$$\frac{d}{dt}(\hat{A}+\hat{B}) = \frac{d\hat{A}}{dt} + \frac{d\hat{B}}{dt},$$

$$\frac{d}{dt}(\hat{F}\hat{G}) = \frac{d\hat{F}}{dt}\hat{G} + \hat{F}\frac{d\hat{G}}{dt}. \qquad (\text{Ⅱ}.18)$$

$$e^{\hat{A}t} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\hat{A}t)^n}{n!},$$

$$\frac{d}{dt}e^{\hat{A}t} = \hat{A}e^{\hat{A}t} = e^{\hat{A}t}\hat{A}. \qquad (\text{Ⅱ}.19)$$

$$\frac{d}{dt}(e^{\hat{A}t}e^{\hat{B}t}) = \hat{A}e^{\hat{A}t}e^{\hat{B}t} + e^{\hat{A}t}\hat{B}e^{\hat{B}t}. \qquad (\text{Ⅱ}.20)$$

附录Ⅲ　一些常用公式

本附录将不加证明地列出一些量子力学中常用的公式，以备查考.

Ⅲ.1　Hermite 多项式

定义 Hermite 多项式为

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2}) \tag{Ⅲ.1}$$

满足

$$e^{-s^2+2\xi s} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n \tag{Ⅲ.2}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}\, 2^n \cdot n! \delta_{mn} \tag{Ⅲ.3}$$

$$H_{n+1}(\xi) - 2\xi H_n(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi) = 0 \tag{Ⅲ.4}$$

$$H'_n(\xi) = 2nH_{n-1}(\xi) \tag{Ⅲ.5}$$

$$H_0(\xi) = 1, H_1(\xi) = 2\xi, H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2,$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi, (-1)^n H_n(\xi) = H_n(-\xi).$$

谐振子波函数是 $\psi_n(x) = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x), N_n = \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2} 2^n \cdot n!}\right)^{1/2}$，

$\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$. 最低几个波函数是：

$$\psi_0(x) = \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$

$$\psi_1(x) = \frac{\sqrt{2\alpha}}{\pi^{1/4}} \alpha x e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$

$$\psi_2(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \sqrt{\frac{\alpha}{2}} (2\alpha^2 x^2 - 1) e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$

$$\psi_3(x)=\frac{\sqrt{3\alpha}}{\pi^{1/4}}\alpha x\left(\frac{2}{3}\alpha^2x^2-1\right)\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$$

$$\psi_n(-x)=(-1)^n\psi_n(x)$$

Ⅱ.2 球谐函数和连带 Legendre 多项式

定义球谐函数为

$$Y_{lm}=\sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!4\pi}}P_l^{|m|}(\cos\theta)\mathrm{e}^{im\varphi} \qquad (Ⅱ.6)$$

其中

$$P_l^m(\zeta)=\frac{(1-\zeta^2)^{\frac{m}{2}}}{2^l\cdot l!}\frac{\mathrm{d}^{l+m}}{\mathrm{d}\zeta^{l+m}}(\zeta^2-1)^l \qquad (Ⅱ.7)$$

是连带 Legendre 多项式.

可以证明:

$$\cos\theta Y_{lm}=a_{lm}Y_{l+1,m}+a_{l-1,m}Y_{l-1,m} \qquad (Ⅱ.8)$$

$$a_{lm}=\sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+1)(2l+3)}}$$

$$\sin\theta\mathrm{e}^{i\varphi}Y_{lm}=b_{l-1,-(m+1)}Y_{l-1,m+1}-b_{l,m}Y_{l+1,m-1} \qquad (Ⅱ.9)$$

$$b_{lm}=\sqrt{\frac{(l+m-1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}$$

$$\sin\theta\mathrm{e}^{-i\varphi}Y_{lm}=-b_{l-1,m-1}Y_{l-1,m-1}+b_{l,-m}Y_{l+1,m-1} \qquad (Ⅱ.10)$$

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}Y_{l'm'}^*Y_{lm}\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi=\delta_{ll'}\delta_{mm'} \qquad (Ⅱ.11)$$

$$P_l(\cos\gamma)=\frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{+l}Y_{lm}^*(\theta',\varphi')Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

(γ 是(θ,φ) 与(θ',φ') 之间的夹角) (Ⅱ.12)

$$\mathrm{e}^{ikz}=\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}i^lj_l(kr)Y_{l0}$$

$$=\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^lj_l(kr)P_l(\cos\theta) \qquad (Ⅱ.13)$$

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}=\begin{cases}\dfrac{1}{r'}\displaystyle\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r}{r'}\right)^{l}P_l(\cos\gamma) & r<r'\\ \dfrac{1}{r}\displaystyle\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r'}{r}\right)^{l}P_l(\cos\gamma) & r>r'\end{cases}$$

(γ 是 $\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{r}'$ 的夹角) (Ⅱ.14)

对于 $P_l^m(\zeta)$，满足递推关系：

$$(2l+1)\zeta P_l^m=(l+m)P_{l-1}^m+(l-m+1)P_{l+1}^m \quad (Ⅱ.15)$$

$$(2l+1)(1-\zeta^2)^{\frac{1}{2}}P_l^m=P_{l+1}^{m+1}-P_{l-1}^{m+1} \quad (Ⅱ.16)$$

$$(2l+1)(1-\zeta^2)^{\frac{1}{2}}P_l^m=(l+m)(l+m-1)P_{l-1}^{m-1}-(l-m+2)(l-m+1)P_{l+1}^{m-1} \quad (Ⅱ.17)$$

$$(2l+1)(1-\zeta^2)\frac{\mathrm{d}P_l^m}{\mathrm{d}x}=(l+1)(l+m)P_{l-1}^m-l(l-m+1)P_{l+1}^m \quad (Ⅱ.18)$$

$$\int_{-1}^{+1}P_l^m(\zeta)P_k^m(\zeta)\mathrm{d}\zeta=\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\frac{2}{2l+1}\delta_{k-l} \quad (Ⅱ.19)$$

Ⅱ.3 Bessel 函数

Bessel 方程

$$\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}z^2}+\frac{1}{z}\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}z}+\left(1-\frac{\gamma^2}{z^2}\right)y=0 \quad (Ⅱ.20)$$

z,γ 可以是任何复数，它的一个特解是 Bessel 函数

$$J_\gamma(z)=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k}{k!\Gamma(\gamma+k+1)}\left(\frac{z}{2}\right)^{2k+\gamma}\quad(|\arg z|\leqslant\pi) \quad (Ⅱ.21)$$

另一个线性无关解是 Neumann 函数

$$N_\gamma=\frac{\cos(\gamma\pi)J_\gamma(z)-J_{-\gamma}(z)}{\sin\gamma\pi} \quad (Ⅱ.22)$$

也可以定义另外一组线性无关的解：第一类和第二类 Hankel 函数

$$H_\gamma^{(1)}(z)=J_\gamma(z)+iN_\gamma(z)$$

$$H_\nu^{(2)}(z) = J_\nu(z) - iN_\nu(z) \qquad (\text{Ⅱ}.23)$$

当$|z|\to\infty$时的渐时行为是：

$$J_\nu(z)\to\sqrt{\frac{2}{\pi z}}\cos\left[z-\left(\nu+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]$$

$$N_\nu(z)\to\sqrt{\frac{2}{\pi z}}\sin\left[z-\left(\nu+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right] \qquad (\text{Ⅱ}.24)$$

$$H_\nu^{(1)}(z)\to\sqrt{\frac{2}{\pi z}}e^{i\left[z-\left(\nu+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]}$$

$$H_\nu^{(2)}(z)\to\sqrt{\frac{2}{\pi z}}e^{-i\left[z-\left(\nu-\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]}$$

当ν是整数时，整数阶 Bessel 函数是

$$J_n(z)=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k}{k!(n+k)!}\left(\frac{z}{2}\right)^{2k+n} \quad (n=0,1,2,\cdots) \qquad (\text{Ⅱ}.25)$$

在$z=0$点附近：

$$J_0(0)=1, J_n(0)=0 \qquad (n\geqslant 1)$$

$$N_0(z)\to\frac{2}{\pi}\ln\frac{z}{2}, N_n(z)\to-\frac{(n-1)!}{\pi}\left(\frac{z}{2}\right)^{-n} \quad (n\geqslant 1) \qquad (\text{Ⅱ}.26)$$

递推关系是：

$$J_{\nu+1}=\frac{2\nu}{z}J_\nu-J_{\nu-1}, \quad J_{\nu+1}-J_{\nu-1}=\frac{2\nu}{z}J_\nu$$

$$J_{\nu+1}=\frac{\nu}{z}J_\nu-J'_\nu$$

$$J'_\nu=\frac{1}{2}(J_{\nu-1}-J'_{\nu+1}) \qquad (\text{Ⅱ}.27)$$

$$\frac{d}{dz}(z^\nu J_\nu)=z^\nu J_{\nu-1}$$

$$\frac{d}{dz}(z^{-\nu}J_\nu)=-z^{-\nu}J_{\nu+1}, \quad J'_0=-J_1$$

上述递推关系对 N_l 亦适用.

球 Bessel 方程是

$$\frac{d^2y}{dx^2}+\frac{2}{x}\frac{dy}{dx}+\left[1-\frac{l(l+1)}{x^2}\right]y=0,$$
$$(l=0,1,2,\cdots) \qquad (\text{Ⅱ}.28)$$

若令 $y(x)=\frac{1}{\sqrt{x}}v(x)$,(Ⅱ.28)式变为

$$\frac{d^2v}{dx^2}+\frac{1}{x}\frac{dv}{dx}+\left[1-\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{x^2}\right]v=0 \qquad (\text{Ⅱ}.29)$$

这是 $l+\frac{1}{2}$ 阶 Bessel 方程,解是:

$$j_l(x)=\sqrt{\frac{\pi}{2x}}J_{l+\frac{1}{2}}(x) \qquad (\text{Ⅱ}.30)$$

$$n_l(x)=\sqrt{\frac{\pi}{2x}}N_{l+\frac{1}{2}}(x)=(-1)^{l+1}\sqrt{\frac{\pi}{2x}}J_{-l-\frac{1}{2}}(x)$$
$$=(-1)^{l+1}j_{-l-1}(x) \qquad (\text{Ⅱ}.31)$$

一般地有:

$$j_l(x)=(-1)^l x^l\left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^l\frac{\sin x}{x} \qquad (\text{Ⅱ}.32)$$

$$n_l(x)=(-1)^{l+1}x^l\left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^l\frac{\cos x}{x} \qquad (\text{Ⅱ}.33)$$

最低几阶是:

$$j_0(x)=\frac{\sin x}{x},\quad n_0(x)=-\frac{\cos x}{x}$$
$$j_1(x)=\frac{\sin x}{x^2}-\frac{\cos x}{x},\quad n_1(x)=-\frac{\cos x}{x^2}-\frac{\sin x}{x} \qquad (\text{Ⅱ}.34)$$
$$j_2(x)=\left(\frac{3}{x^3}-\frac{1}{x}\right)\sin x-\frac{1}{x^2}\cos x,$$
$$n_2(x)=-\left(\frac{3}{x^2}-\frac{1}{x}\right)\cos x-\frac{3}{x^2}\sin x$$

渐近行为：

$$x \to 0: \qquad j_l(x) \to \frac{1}{(2l+1)!!}x^l$$

$$n_l(x) \to \frac{(2l-1)!!}{x^{l+1}} \qquad (\text{Ⅲ}.35)$$

$$x \to \infty: \qquad j_l(x) \to \frac{1}{x}\sin\left(x - \frac{l\pi}{2}\right)$$

$$n_l(x) \to -\frac{1}{x}\cos\left(x - \frac{l\pi}{2}\right) \qquad (\text{Ⅲ}.36)$$

递推关系

$$j_{l+1} = \frac{2l+1}{x}j_l - j_{l-1} \quad (l > 0)$$

$$j_{l+1} + j_{l-1} = \frac{2l+1}{x}j_l$$

$$j'_l = \frac{1}{2l+1}[lj_{l-1} - (l+1)j_{l+1}] = \frac{l+1}{x}j_l - j_{l+1} \qquad (\text{Ⅲ}.37)$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(x^{l+1}j_l) = x^{l+1}j_{l-1} \quad (l > 0)$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(x^{-l}j_l) = -x^{-l}j_{l+1}$$

上面递推关系对 n_l 亦适用.

Ⅲ.4 合流超比函数和超比函数

合流超比函数(confluent hypergeometric function)

定义无穷级数

$$F(\alpha,\gamma,z) = 1 + \frac{\alpha}{\gamma}\frac{z}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{z^2}{2!} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty}\frac{(\alpha)_k z^k}{(\gamma)_k k!} \qquad (\text{Ⅲ}.38)$$

式中

$$(\alpha)_k \equiv \alpha(\alpha+1)\cdots(\alpha+k-1) \qquad (\text{Ⅲ}.39)$$

$$(\gamma)_k \equiv \gamma(\gamma+1)\cdots(\gamma+k-1) \qquad (\text{Ⅲ}.40)$$

为合流超比函数，它对所有有限的 z 收敛，参数 α 是任意的，但 γ 不等于 0 或负整数. 若 α 是负整数(或 0)，$F(\alpha,\gamma,z)$约化为$|\alpha|$阶多项式.

$F(\alpha,\gamma,z)$满足微分方程：

$$zu''+(\gamma-z)u'-\alpha u=0 \qquad (\text{Ⅲ}.41)$$

作代换 $u=z^{1-\gamma}u_1$，(Ⅲ.4)式可写成另一种形式

$$zu''_1+(2-\gamma-z)u'_1-(\alpha-\gamma+1)u_1=0 \qquad (\text{Ⅲ}.42)$$

对非整数的 γ，(Ⅲ.41)式有另一个特解 $z^{1-\gamma}F(\alpha-\gamma+1,\alpha-\gamma,z)$，它与 $F(\alpha,\gamma,z)$线性无关，在 $z=0$ 处有奇点. 因此方程(Ⅲ.41)式的通解是

$$u=C_1F(\alpha,\gamma,z)+C_2z^{1-\gamma}F(\alpha-\gamma+1,\alpha-\gamma,z) \qquad (\text{Ⅲ}.43)$$

可以证明，$F(\alpha,\gamma,z)$满足

$$F(\alpha,\gamma,z)=\mathrm{e}^zF(\gamma-\alpha,\gamma,-z) \qquad (\text{Ⅲ}.44)$$

若 $\alpha=-n$(n 是正整数)，$F(\alpha,\gamma,z)$约化为一个多项式. 合流超比级数可表示为

$$F(-n,\gamma,z)=\frac{1}{\gamma(\gamma+1)\cdots(\gamma+n-1)}z^{1-\gamma}\mathrm{e}^z\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}z^n}(\mathrm{e}^{-z}z^{\gamma+n-1}) \qquad (\text{Ⅲ}.45)$$

若 $\gamma=m$，m 也是个正整数，则有

$$F(-n,m,z)=\frac{(-1)^{m-1}}{m(m+1)\cdots(m+n-1)}\mathrm{e}^z\frac{\mathrm{d}^{m+n-1}}{\mathrm{d}z^{m+n-1}}(\mathrm{e}^{-z}z^n) \qquad (\text{Ⅲ}.46)$$

定义当 $0\leqslant m\leqslant n$ 时，多项式

$$L_n^m(z)=(-1)^m\frac{(m!)^2}{m!(n-m)!}F(-[n-m],m+1,z)$$

$$=\frac{n!^z}{(n-m)!}\mathrm{e}^z\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}z^n}(\mathrm{e}^{-z}z^{n-m})$$

$$= (-1)^m \frac{n!}{(n-m)!} e^z \cdot z^{-m} \frac{d^{n-m}}{dz^{n-m}}(e^{-z}z^n) \qquad (Ⅱ.47)$$

则当 $m=0$ 时，(Ⅱ.10)式变为

$$L_n(z) = e^z \frac{d^n}{dz^n}(e^{-z}z^n) \qquad (Ⅱ.48)$$

$L_n(z)$称为(Laguerre)**多项式**.

超比函数(hypergeometric function)

定义在$|z|<1$中的无穷级数

$$F(\alpha,\beta,\gamma,z) = 1 + \frac{\alpha\beta}{\gamma}\frac{z}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{z^2}{2!} + \cdots \qquad (Ⅱ.49)$$

为**超比函数**，它是微分方程

$$z(1-z)u'' + [\gamma - (\alpha+\beta+1)z]u' - \alpha\beta u = 0 \qquad (Ⅱ.50)$$

的解，参数 α,β 是任意的，但 γ 不等于零或负整数. $F(\alpha,\beta,\gamma,z)$对 α,β 是对称的. (Ⅱ.50)式的另一个线性无关的解是

$$z^{1-\gamma}F(\beta-\gamma+1,\alpha-\gamma+1,\alpha-\gamma,z) \qquad (Ⅱ.51)$$

它在 $z=0$ 处有奇点.

在方程(Ⅱ.50)式中作代换 $u=(1-z)^{\gamma-\alpha-\beta}u_1$，它将导致另一个与(Ⅱ.50)式具有相同形式的方程，但将 α,β,γ 分别改为 $\gamma-\alpha$，$\gamma-\beta,\gamma$. 因此有

$$F(\alpha,\beta,\gamma,z) = (1-z)^{\gamma-\alpha-\beta}F(\gamma-\alpha,\gamma-\beta,\gamma,z) \qquad (Ⅱ.52)$$

另外还可证明：

(i) $$F(\alpha,\beta,\gamma,z) = (1-z)^{-\alpha}F\left(\alpha,\gamma-\beta,\gamma,\frac{z}{z-1}\right) \qquad (Ⅱ.53)$$

(ii) $$F(\alpha,\beta,\gamma,z) = \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\beta-\alpha)}{\Gamma(\beta)\Gamma(\gamma-\alpha)}(-z)^{-\alpha} \times F(\alpha,\alpha+1-\gamma,\alpha+1-\beta,1/z) + \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha-\beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma-\beta)}(-z)^{-\beta}$$

$$\times F(\beta,\beta+1-\gamma,\beta+1-\alpha,1/z) \quad (\text{Ⅱ}.54)$$

(Ⅱ.54)式是(Ⅱ.49)式在$|z|>1$时的解析连续的表示式.

(iii) $$F(\alpha,\beta,\gamma,z)=\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\gamma-\alpha-\beta)}{\Gamma(\gamma-\alpha)\Gamma(\gamma-\beta)}$$
$$\times F(\alpha,\beta,\alpha+\beta+1-\gamma,1-z)$$
$$+\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha+\beta-\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)}(1-z)^{\gamma-\alpha-\beta}$$
$$\times F(\gamma-\alpha,\gamma-\beta,\gamma+1-\alpha-\beta,1-z) \quad (\text{Ⅱ}.55)$$

(iv) $$F(\alpha,\beta,\gamma,z)=\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\beta-\alpha)}{\Gamma(\beta)\Gamma(\gamma-\alpha)}(1-z)^{-\alpha}$$
$$\times F\left(\alpha,\gamma-\beta,\alpha+1-\beta,\frac{1}{1-z}\right)$$
$$+\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha-\beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma-\beta)}(1-z)^{-\beta}$$
$$\times F\left(\beta,\gamma-\alpha,\beta+1-\alpha,\frac{1}{1-z}\right) \quad (\text{Ⅱ}.56)$$

(v) $$F(\alpha,\beta,\gamma,z)=\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\gamma-\alpha-\beta)}{\Gamma(\gamma-\beta)\Gamma(\gamma-\alpha)}z^{\cdot}$$
$$\times F\left(\alpha,\alpha+1-\gamma,\alpha+\beta+1-\gamma,\frac{z-1}{z}\right)$$
$$+\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha+\beta-\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)}(1-z)^{\gamma-\alpha-\beta}z^{\alpha-\gamma}$$
$$\times F\left(1-\beta,\gamma-\beta,\gamma+1-2-\beta,\frac{z-1}{z}\right) \quad (\text{Ⅱ}.57)$$

合流超比函数和超比函数的关系由下式给出:

$$F(\alpha,\gamma,z)=\lim_{\beta\to\infty}\left(\alpha,\beta,\gamma,\frac{z}{\beta}\right) \quad (\text{Ⅱ}.58)$$

若α(或β)是负整数或零,$\alpha=-n$,超比函数约化为一个n阶多项式,可以表示为

$$F(-n,\beta,\gamma,z)=\frac{z^{1-\gamma}(1-z)^{\gamma+n-\beta}}{\gamma(\gamma+1)\cdots(\gamma+n-1)}$$

$$\cdot \frac{d^n}{dz^n}[z^{\gamma+n-1}(1-z)^{\beta-\gamma}] \qquad (\text{Ⅱ}.59)$$

除一个常数因子，从超比多项式可给出 Jacobi 多项式 $P_n^{(a,b)}(z)$. $P_n^{(a,b)}(z)$的定义是

$$\begin{aligned} P_n^{(a,b)}(z) &= \frac{(a+1)(a+2)\cdots(a+n)}{n!} \\ &\quad \cdot F\left(-n, a+b+n+1, a+1, \frac{1}{2}-\frac{z}{2}\right) \\ &= \frac{(-1)^n}{2^n \cdot n!}(1-z)^{-a}(1+z)^{-b} \\ &\quad \cdot \frac{d^n}{dz^n}[(1-z)^{a+n}(1+z)^{b+n}] \qquad (\text{Ⅱ}.60) \end{aligned}$$

当 $a=b=0$ 时

$$P_n(z) = \frac{(-1)^n}{2^n \cdot n!}\frac{d^n}{dz^n}[(1-z^2)^n] \qquad (\text{Ⅱ}.61)$$

这正是 Legendre 多项式. 当 $n=0$ 时，$P_0^{(a,b)}=1$.

附录Ⅳ　经典力学与经典场理论概要

Ⅳ.1　经典力学和相对论力学概要

Ⅳ.1.1　经典力学的变分原理与 Lagrange 形式

一个自由度为 n 的完整力学系统，其运动规律完全由体系的 Lagrange 函数 L 所确定，L 的形式为

$$L(q,\dot{q},t) = L(q_1,q_2,\cdots q_n;\dot{q}_1,\dot{q}_2,\cdots\dot{q}_n;t). \qquad (Ⅳ.1.1)$$

而该系统的运动方程则可由 Hamilton 变分原理所导出. H 变分原理为：若力学体系在 t_1,t_2 时刻所处的空间位置分别为$(q_1(t_1),q_2(t_1),\cdots q_n(t_1))$和，$(q_1(t_2),q_2(t_2),\cdots q_n(t_2))$，则体系由初始位置$(\cdots q_i(t_1)\cdots)$过渡到另一位置$(\cdots q_i(t_2)\cdots)$的真实运动将使作用量 S 取极值，即作用量的变分为零

$$\delta S = \delta\int_{t_1}^{t_2} L(q,\dot{q},t)dt = 0, \qquad (Ⅳ.1.2)$$

利用变分运算可得

$$\begin{aligned}\delta S &= \int_{t_1}^{t_2}\sum_i\left(\frac{\partial L}{\partial q_i}\delta q_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\delta\dot{q}_i\right)dt \\ &= \int_{t_1}^{t_2}\sum_i\left[\frac{\partial L}{\partial q_i}\delta q_i + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\delta\dot{q}_i\right) - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right)\delta\dot{q}_i\right]dt \\ &= \sum_i\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right)\delta q_i\Big|_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2}\sum_i\left[\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right)\right]\delta q_i dt,\end{aligned}$$

由于在两端点 $\delta q(t_1)=\delta q(t_2)=0$，且 δq_i 又是任意选取的，则要使作用量的变分为零，只有被积函数为零，即

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad (i = 1,2,\cdots n). \qquad (Ⅳ.1.3)$$

这即是力学体系所满足的运动方程——Lagrange 方程.

因此，只要已知体系的 L 函数即可求得运动方程，反之若已

知体系的运动方程也可求得相应的 L 函数. 若自由度为 n 的保守体系，其运动方程为：

$$m_i\ddot{q}_i = -\frac{\partial V(q)}{\partial q_i}, \quad (i = 1,2,\cdots n). \tag{Ⅳ.1.4}$$

两边乘以广义坐标的变分 δq_i 且对 i 求和，

$$\sum_i m_i\ddot{q}_i\delta q_i = -\sum_i \frac{\partial V(q)}{\partial q_i}\delta q_i = -\delta V(q),$$

将此式在 $t_1 \to t_2$ 区间积分可得

$$\begin{aligned}\int_{t_1}^{t_2}\Big(\sum_i m_i\ddot{q}_i\delta q_i + \delta V\Big)\mathrm{d}t &= \int_{t_1}^{t_2}\Big[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(m_i\dot{q}_i\delta q_i) - m_i\dot{q}_i\delta\dot{q}_i + \delta V\Big]\mathrm{d}t \\ &= \sum_i m_i\dot{q}_i\delta q_i\Big|_{t_1}^{t_2} - \delta\int_{t_1}^{t_2}\Big(\sum_i \frac{1}{2}m_i\dot{q}_i^2 - V\Big)\mathrm{d}t = 0\end{aligned} \tag{Ⅳ.1.5}$$

考虑到端点为零使第一项为零，并可得 L 函数为

$$L = \sum_i \frac{1}{2}m_i\dot{q}_i^2 - V(q),$$

它正是保守体系的动能和势能之差.

Ⅳ.1.2 经典力学的 Hamilton 形式

Hamiton 正则方程. 在力学的 L 形式中，将广义坐标 q_i 与广义速度 $\dot{q}_i$ 作为独立变量来描述力学体系的运动状态；而在 Hamilton 形式中，定义广义动量 p_i 代替广义速度 $\dot{q}_i$，

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial\dot{q}_i}, \tag{Ⅳ.1.6}$$

这时体系的状态由正则变量 q_i, p_i 来描述，而它们所满足的运动方程为 Hamilton 方程. 这可由下述考虑得出，对 $L(q,\dot{q},t)$ 作全微分

$$\begin{aligned}\mathrm{d}L &= \sum_i\Big(\frac{\partial L}{\partial q_i}\mathrm{d}q_i + \frac{\partial L}{\partial\dot{q}_i}\mathrm{d}\dot{q}_i\Big) + \frac{\partial L}{\partial t} \\ &= \sum_i(\dot{p}_i\mathrm{d}q_i + p_i\mathrm{d}\dot{q}_i) + \frac{\partial L}{\partial t} \\ &= \sum_i(\dot{p}_i\mathrm{d}q_i - \dot{q}_i\mathrm{d}p_i) + \frac{\partial L}{\partial t} + \mathrm{d}\sum_i(p_i\dot{q}_L),\end{aligned}$$

于是有

$$\mathrm{d}\Big(\sum_i p_i\dot{q}_i - L\Big) = \sum_i (\dot{q}_i\mathrm{d}p_i - \dot{p}_i\mathrm{d}q_i) - \frac{\partial L}{\partial t}. \quad (\mathrm{N}.1.7)$$

定义体系的 Hamilton 函数

$$H(q,p,t) \equiv \sum_i p_i\dot{q}_i - L, \quad (\mathrm{N}.1.8)$$

则其全微分为

$$\mathrm{d}H = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\mathrm{d}p_i + \frac{\partial H}{\partial q_i}\mathrm{d}p_i\right) + \frac{\partial H}{\partial t}, \quad (\mathrm{N}.1.9)$$

与(Ⅳ.1.7)式比较可得 Hamilton 正则方程

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial q_i}; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (\mathrm{N}.1.10)$$

和

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial L}{\partial t}, \quad (\mathrm{N}.1.11)$$

Hamilton-Jacob **方程**. 若将真实运动的作用量 S 视为积分上限的函数

$$S(q_i(t),t) = \int_{t_0}^{t} L(q,\dot{q},t)\mathrm{d}t = \int_{t_0}^{t}\Big(\sum_i p_i\dot{q}_i - H\Big)\mathrm{d}t, \quad (\mathrm{N}.1.12)$$

这时 S 被称为 Hamilton 主函数,其全微分为

$$\mathrm{d}S = \sum_i p_i\mathrm{d}q_i - H\mathrm{d}t, \quad (\mathrm{N}.1.13)$$

另一方面

$$\mathrm{d}S = \sum_i \frac{\partial S}{\partial q_i}\mathrm{d}q_i + \frac{\partial S}{\partial t}\mathrm{d}t, \quad (\mathrm{N}.1.14)$$

比较可得

$$p_i = \frac{\partial S}{\partial q_i}, \quad (\mathrm{N}.1.15)$$

$$H = -\frac{\partial S}{\partial t}, \quad (\mathrm{N}.1.16)$$

代(Ⅳ.1.15)式到(Ⅳ.1.16)式可得

$$\frac{\partial S}{\partial t}+H\left(q_i,\frac{\partial S}{\partial q_i}\right)=0. \tag{Ⅳ.1.17}$$

此即 H 主函数 S 所满足的方程，又称为 Hamilton-Jacob 方程.

容易看出，它与量子力学中的 Schrödinger 方程的联系. 实际上，若取波函数 ψ 为

$$\psi=e^{\frac{i}{\hbar}S}. \tag{Ⅳ.1.18}$$

代入 H-J 方程，且将 $p_i=\frac{\partial S}{\partial q_i}$ 代换为微分算符 $-i\hbar\frac{\partial}{\partial q_i}$（量子化），则可得 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial S}{\partial t}\psi=H\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial q},q\right)\psi. \tag{Ⅳ.1.19}$$

Poisson **括号**. 设 F,G 为两正则变量 q,p 的函数

$$F=F(q,p);\quad G=G(q,p),$$

可定义此两函数的 Poisson 括号：

$$[F,G]=\sum_i\left(\frac{\partial F}{\partial q_i}\frac{\partial G}{\partial p_i}-\frac{\partial F}{\partial p_i}\frac{\partial G}{\partial q_i}\right). \tag{Ⅳ.1.20}$$

由此定义可知，正则变量之间的 Poisson 括号为

$$[q_i,q_j]=0;\quad [p_i,p_j]=0;\quad [q_i,p_j]=\delta_{ij}, \tag{Ⅳ.1.21}$$

其中

$$\delta_{ij}=\begin{cases}1, & (\text{当 } i=j);\\ 0, & (\text{当 } i\neq j).\end{cases} \tag{Ⅳ.1.22}$$

于是 H 正则方程应用 Poisson 括号可表述为

$$\dot{q}_i=[q_i,H];\quad \dot{p}_i=[p_i,H]. \tag{Ⅳ.1.23}$$

对于一个 (p_i,q_i) 的任意函数 $F(q,p)$，其对时间的全微分为：

$$\dot{F}=\sum_i\left(\frac{\partial F}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial F}{\partial p_i}\dot{p}_i\right)=\sum_i\left(\frac{\partial F}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}-\frac{\partial F}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i}\right)=[F,H]. \tag{Ⅳ.1.24}$$

这即是力学量 $F(q,p)$ 所满足的运动方程. 显然，若 $F(q,p)$ 为守恒量，则其与 H 的 Poisson 括号必为零. 而 F 与正则变量 q,p 之间

的 Poisson 括号为

$$[F,q_j]=\sum_i\frac{\partial F}{\partial p_i}[p_i,q_j]=-\frac{\partial F}{\partial p_j};\qquad(\text{N}.1.25)$$

$$[F,p_j]=\sum_i\frac{\partial F}{\partial q_i}[q_i,p_j]=\frac{\partial F}{\partial q_j}.\qquad(\text{N}.1.26)$$

容易看出，经典力学量所满足的方程(N.1.24)式与量子力学中力学量算符所满足的 Heisenberg 方程的联系. 实际上，只要把经典 Poisson 括号代换为量子对易关系(量子化)，

$$[A,B]\to\frac{1}{i\hbar}[A,B]_Q=\frac{1}{i\hbar}(AB-BA),\quad(\text{N}.1.27)$$

则可得 Heisenberg 方程

$$\dot{F}=\frac{1}{i\hbar}[F,H]_Q,\quad\text{或}\quad i\hbar\frac{dF}{dt}=[F,H]_Q.\quad(\text{N}.1.28)$$

N.1.3 相对论力学

狭义相对论指出，若粒子的运动速度接近于光速时，其运动的动力学方程为

$$\frac{d\boldsymbol{p}}{dt}=\boldsymbol{F};\qquad\boldsymbol{p}=\frac{m_0}{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}}\boldsymbol{V}.\qquad(\text{N}.1.29)$$

其中 m_0 为粒子的静质量，$\boldsymbol{V}$ 为粒子的速度，c 为真空中的光速. 若作用力 $\boldsymbol{F}$ 可表述为势函数 U 的负梯度 $\boldsymbol{F}=-\nabla U$，则粒子的运动方程可由下述 L 函数所导出，

$$L=-m_0c^2\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}-U.\qquad(\text{N}.1.30)$$

由 H 函数的定义可得

$$\begin{aligned}H(\boldsymbol{P},\boldsymbol{X})&=\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{V}-L=\frac{m_0c^2}{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}}+U(\boldsymbol{X})\\&=(p^2c^2+m_0^2c^4)^{1/2}+U(\boldsymbol{X}),\qquad(\text{N}.1.31)\end{aligned}$$

由此可得正则方程为

$$\dot{\boldsymbol{X}} = \frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}} = \frac{\boldsymbol{p}c}{(p^2 + m_0^2c^2)^{1/2}} = \frac{\boldsymbol{p}c^2}{E}; \qquad (\text{Ⅳ}.1.32)$$

$$\dot{\boldsymbol{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{X}} = -\nabla U. \qquad (\text{Ⅳ}.1.33)$$

其中 E 为粒子的总能量

$$E = \frac{m_0c^2}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}} = (p^2c^2 + m_0^2c^4)^{1/2} \qquad (\text{Ⅳ}.1.34)$$

若 $v \ll c$，则有

$$E \simeq m_0c^2 + \frac{1}{2}m_0v^2 = m_0c^2 + \frac{p^2}{2m_0}, \qquad (\text{Ⅳ}.1.35)$$

其中第一项为与粒子静质量相应的静止能量，第二项为粒子的非相对论动能.

Ⅳ.1.4 电磁场中的荷电粒子

当一电荷为 e 的粒子在电磁场中以速度 $\boldsymbol{V}$ 运动时，电磁场对其的作用力为：

$$\boldsymbol{F} = e\left(\boldsymbol{E} + \frac{1}{c}\boldsymbol{V} \times \boldsymbol{B}\right), \qquad (\text{Ⅳ}.1.36)$$

其中 $\boldsymbol{E}$，$\boldsymbol{B}$ 分别为电场强度与磁感应强度. 由此可进一步写出粒子的运动方程.

在非相对论情况下，其运动方程为

$$m\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{V}}{\mathrm{d}t} = e\left(\boldsymbol{E} + \frac{1}{c}\boldsymbol{V} \times \boldsymbol{B}\right). \qquad (\text{Ⅳ}.1.37)$$

为把此动力学问题纳入 L 形式和 H 形式，使用电磁场的标势 $\phi(\boldsymbol{x})$ 与矢势 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})$，它们与 $\boldsymbol{E}$，$\boldsymbol{B}$ 的关系为

$$\boldsymbol{B} = \nabla \times \boldsymbol{A}; \quad \boldsymbol{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}. \qquad (\text{Ⅳ}.1.38)$$

从而荷电粒子在电磁场中运动可用下述 L 函数来描述

$$L = \frac{1}{2}m\dot{\boldsymbol{x}}^2 - e\phi + \frac{e}{c}\dot{\boldsymbol{x}} \cdot \boldsymbol{A},$$

实际上，只要用它写出 L 方程并利用关系(Ⅳ.1.38)式，即可得到

运动方程. 而这时的广义动量与 H 量为

$$\boldsymbol{p}=m\boldsymbol{V}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A};\tag{Ⅳ.1.39}$$

$$H=\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{V}-L=\frac{1}{2}m\dot{x}^2+e\phi=\frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+e\phi.\tag{Ⅳ.1.40}$$

容易看出,第二方程与(Ⅳ.1.37)式完全一致. 同理可给出 H-J 方程为

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}+e\phi\right)+\frac{1}{2m}\left(\frac{\partial S}{\partial \boldsymbol{X}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2=0.\tag{Ⅳ.1.41}$$

因此,自由粒子的广义动量与 H 量同电磁场中荷电粒子的广义动量与 H 量之间有着简单联系;若对自由粒子,$\boldsymbol{P}=m\boldsymbol{V}$,$H=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}$,则只需作下述变换(最小电磁耦合代换),即

$$\boldsymbol{P}\to\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A};\quad H\to H-e\phi,\tag{Ⅳ.1.42}$$

可得电磁场中荷电粒子的 H 量为

$$H=\frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+e\phi.\tag{Ⅳ.1.43}$$

在相对论情况下,对自由粒子有

$$\boldsymbol{p}=\frac{m_0\boldsymbol{V}}{\left(1-\frac{V^2}{c^2}\right)^{1/2}};\quad H=(\boldsymbol{p}^2c^2+m_0^2c^4)^{1/2},\tag{Ⅳ.1.44}$$

对电磁场中荷电粒子则有

$$H=\left[\left(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2c^2+m_0^2c^4\right]^{1/2}+e\phi.\tag{Ⅳ.1.45}$$

Ⅳ.2 经典场理论概述

Ⅳ.2.1 场作为分立系统的极限

在经典力学中已经遇到一类连续系统的问题,是采取将其作为分立系统的极限来处理的. 例如机械振动在弹性媒质(固、液、气

体)中的传播问题,它涉及的物理量如密度、速度、压力等,都是时间和空间的连续函数,并称之为密度场、速度场、压力场等.现在简要说明处理此类连续体系或场作为分立体系极限的方法.

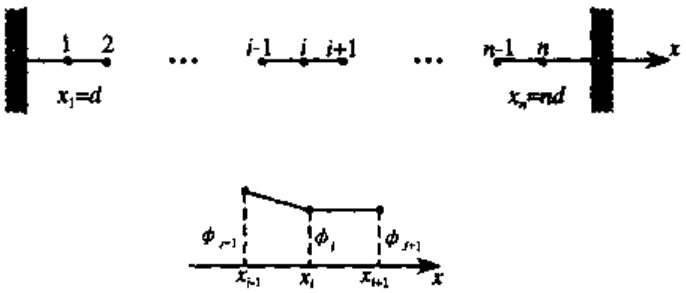
考虑一个简单的体系:在两端固定的弹性绳上等距放置 n 个质量为 m 的质点,并设相邻质点的间距为 d,两固定点的间距则为 $l=(n+1)\mathrm{d}$,现考虑该质点系的横向微振动.若取质点偏离平衡位置的距离 ϕ_i 为广义坐标,$\dot{\phi}_i=\dfrac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t}$ 为广义速度,由于两端固定则有

$$\phi_0=\phi_l=0,\qquad \dot{\phi}_0=\dot{\phi}_l=0. \tag{Ⅳ.2.1}$$

容易写出该体系的动能 T 为

$$T=\sum_{i=1}^{n+1}\frac{1}{2}m\dot{\phi}_i^2. \tag{Ⅳ.2.2}$$

而体系的势能则可由下述考虑得出,设某一时刻质点 $i-1,i$ 的位



图Ⅳ.1 两端固定的弹性绳上等距放置 n 个质量为 m 的质点示意图

置如图Ⅳ.1所示,则 $x_{i-1}-x_i$ 段弹性绳的形变为

$$[(\phi_i-\phi_{i-1})^2+\mathrm{d}^2]^{1/2}-\mathrm{d}\sim k\mathrm{d}\left(\frac{\phi_i-\phi_{i-1}}{\mathrm{d}}\right)^2, \tag{Ⅳ.2.3}$$

其中 k 为绳中张力.从而体系的势能为

$$U=\sum_{i=1}^{n+1}\frac{k}{2\mathrm{d}}(\phi_i-\phi_{i-1})^2. \tag{Ⅳ.2.4}$$

于是,整个体系的 Lagrange 函数为

$$L=T-U=\sum_{i=1}^{n+1}\left[\frac{1}{2}m\dot{\phi}_i^2-\frac{1}{2}\frac{k}{\mathrm{d}}(\phi_i-\phi_{i-1})^2.\right] \tag{Ⅳ.2.5}$$

利用 Lagrange 方程

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}_i}\right)-\frac{\partial L}{\partial \phi_i}=0 \qquad (\mathrm{N}.2.6)$$

可得体系的运动方程为

$$\ddot{\phi}_i=\frac{k}{m\mathrm{d}}(\phi_{i-1}-2\phi_i+\phi_{i+1}),\quad i=1,2,\cdots n+1. \qquad (\mathrm{N}.2.7)$$

若绳上有无穷多个质点，即 $n\to\infty,\mathrm{d}\to 0,\frac{m}{\mathrm{d}}\to\rho$ 的极限情况，则体系将变为连续分布的弹性绳，这时相应的动能和势能为

$$T=\frac{1}{2}\int_0^l \rho\,\dot{\phi}^2(x,t)\mathrm{d}x,\quad U=\frac{1}{2}\int_0^l k\left(\frac{\partial\phi(x,t)}{\partial x}\right)^2\mathrm{d}x, \qquad (\mathrm{N}.2.8)$$

于是 Lagrange 函数为

$$L=\frac{1}{2}\int_0^l\left[\rho\,\dot{\phi}^2(x,t)-k\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2\right]\mathrm{d}x, \qquad (\mathrm{N}.2.9)$$

而运动方程(7.3.7)式作极限过渡成为

$$\ddot{\phi}(x,t)=\frac{k}{\rho}\frac{\partial^2\phi(x,t)}{\partial x^2}\quad 或\quad \ddot{\phi}(x,t)-V^2\frac{\partial^2\phi(x,t)}{\partial x^2}=0, \qquad (\mathrm{N}.2.10)$$

它恰为一维波动方程，即描述机械波在弹性媒质中的传播，其中 $V=\sqrt{\frac{k}{\rho}}$ 为振动在弹性绳中的传播速度.

除用上述极限方法过渡到波动方程外，也可以直接从 Lagrange 函数出发，通过 Hamilton 变分原理而得到运动方程. 引入 Lagrange 密度

$$\mathscr{L}=\frac{1}{2}\rho\,\dot{\phi}^2-\frac{1}{2}k(\partial_x\phi)^2,\quad \partial_x\phi\equiv\frac{\partial\phi}{\partial x}, \qquad (\mathrm{N}.2.11)$$

即 $\mathscr{L}=\mathscr{L}(\dot{\phi},\partial_\mu\phi)$ 为 $\dot{\phi},\partial_\mu\phi$ 的泛函，于是作用量积分为

$$S=\int L\mathrm{d}t=\int\mathscr{L}\mathrm{d}x\mathrm{d}t=\frac{1}{2}\int[\rho\,\dot{\phi}^2-k(\partial_\mu\phi)^2]\mathrm{d}x\mathrm{d}t, \qquad (\mathrm{N}.2.12)$$

根据变分原理

$$\delta S = \int\left[\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{\phi}}\delta\dot{\phi}+\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial(\partial_x\phi)}\delta(\partial_x\phi)\right]\mathrm{d}x\mathrm{d}t = 0,\quad(\text{Ⅳ}.2.13)$$

利用分部积分可得

$$\delta S=\int\left\{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{\phi}}\delta\phi\right)+\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial(\partial_x\phi)}\delta\phi\right]\right.$$
$$\left.-\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{\phi}}\delta\phi\right)-\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial(\partial_x\phi)}\right]\delta\phi\right\}\mathrm{d}x\mathrm{d}t,$$

对时间和空间端点处 $\delta\phi=0$,则

$$\delta S=-\int\left\{\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{\phi}}\right)+\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial(\partial_x\phi)}\right]\right\}\delta\phi\mathrm{d}x\mathrm{d}t,\quad(\text{Ⅳ}.2.14)$$

由于 $\delta\phi$ 是任意的,从而变分原理要求必有

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{\phi}}\right)+\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial(\partial_x\phi)}\right)=0,\qquad(\text{Ⅳ}.2.15)$$

这即是一维场的 Lagrange 方程. 对上述弹性绳有

$$\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{\phi}}=\rho\dot{\phi},\quad\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial(\partial_x\phi)}=-k\partial_x\phi,\qquad(\text{Ⅳ}.2.16)$$

代入(Ⅳ.2.13)式即可得到波动方程(Ⅳ.2.10)式.

因此,对连续体系即场,可将场量 $\phi(x,t)$ 及其对时间微商 $\dot{\phi}(x,t)$ 作为动力学变量(即相当于分立体系的广义坐标和广义速度),将场作为无穷多自由度的体系,写出其 Lagrange 密度函数,利用 Hamilton 变分原理,则可求得场 $\phi(x,t)$ 所满足的运动方程.

Ⅳ.2.2 经典场的变分原理与 Lagrange 形式

一般场量应是三维空间和时间的连续函数,若仅讨论标量场则场量为

$$\phi=\phi(\boldsymbol{x},t)\equiv\phi(x)\qquad(\text{Ⅳ}.2.17)$$

式中采用 Minkowski 4-维空间记号 $x_\mu=(\boldsymbol{x},it)$, $x_4=it$. 而场的 Lagrange 密度的一般形式为

$$\mathscr{L}=\mathscr{L}(\phi,\dot{\phi},\nabla\phi)\equiv\mathscr{L}(\phi,\partial_\mu\phi),\qquad(\text{Ⅳ}.2.18)$$

式中采用了简化符号：

$$\nabla\phi = \frac{\partial\phi}{\partial \boldsymbol{X}} = \left(\frac{\partial\phi}{\partial x_1}, \frac{\partial\phi}{\partial x_2}, \frac{\partial\phi}{\partial x_3}\right), \qquad \partial_\mu\phi = \frac{\partial\phi}{\partial x_\mu}.$$

于是场的作用量积分为

$$S = \int L\mathrm{d}t = \int \mathscr{L}\mathrm{d}\boldsymbol{x}\mathrm{d}t = \int \mathscr{L}\mathrm{d}^4x,$$

$$\mathrm{d}^4x = \mathrm{d}\boldsymbol{x}\mathrm{d}t = \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\mathrm{d}x_3\mathrm{d}t. \qquad (\mathrm{N}.2.19)$$

根据变分原理可得

$$\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\phi} - \nabla\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial(\nabla\phi)} - \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{\phi}}\right) = \frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\phi} - \partial_\mu\left[\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial(\partial_\mu\phi)}\right] = 0, \qquad (\mathrm{N}.2.20)$$

此即场方程的一般形式. 显然，当已知 $\mathscr{L}$ 的形式即可求得场的运动方程，反之若已知场的运动方程也可找出场的 Lagrange 密度函数.

若使用泛函变分符号，泛函 $F[\phi]$的变分为

$$\delta F[\phi] = F[\phi+\delta\phi] - F[\phi] = \int\frac{\delta F[\phi]}{\delta\phi(x)}\delta\phi(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}, \qquad (\mathrm{N}.2.21)$$

对于场的 Lagrange 函数

$$L(t) = L(\phi,\dot{\phi}) = \int\mathrm{d}x\mathscr{L}(\phi,\dot{\phi},\nabla\phi) \qquad (\mathrm{N}.2.22)$$

其变分则为

$$\begin{aligned}\delta L &= \int\mathrm{d}\boldsymbol{x}\left[\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\phi}\delta\phi + \frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{\phi}}\delta\dot{\phi} + \frac{\partial\mathscr{L}}{\partial(\nabla\phi)}\delta(\nabla\phi)\right]\\ &= \int\mathrm{d}\boldsymbol{x}\left[\left(\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\phi} - \frac{\partial\mathscr{L}}{\partial(\nabla\phi)}\right)\delta\phi + \frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{\phi}}\delta\dot{\phi}\right]. \qquad (\mathrm{N}.2.23)\end{aligned}$$

又据泛函变分的定义可有

$$\delta L = \int\mathrm{d}\boldsymbol{x}\left(\frac{\delta L}{\delta\phi}\delta\phi + \frac{\delta L}{\delta\dot{\phi}}\delta\dot{\phi}\right), \qquad (\mathrm{N}.2.24)$$

比较可得

$$\frac{\delta L}{\delta\phi}=\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\phi}-\nabla\left(\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial(\nabla\phi)}\right),\qquad \frac{\delta L}{\delta\dot{\phi}}=\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{\phi}},\tag{Ⅳ.2.25}$$

从而场方程若以变分记号表示则为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\delta L}{\delta\dot{\phi}}\right)-\frac{\delta L}{\delta\phi}=0,\tag{Ⅳ.2.26}$$

它与经典力学中的 Lagrange 方程形式相似.

若场由许多个独立场 $\phi_A(x,t)$, $A=1,2,\cdots N$ 所组成,则可推广上述结果. 设由 N 个独立场组成的体系,其 Lagrange 函数密度为

$$\mathscr{L}=\mathscr{L}(\phi_A,\partial_\mu\phi_A),\quad A=1,2,\cdots N.\tag{Ⅳ.2.27}$$

则变分原理可给出 N 个场方程

$$\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\phi_A}-\partial_\mu\left(\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial(\partial_\mu\phi_A)}\right)=0,\quad A=1,2,\cdots N\tag{Ⅳ.2.28}$$

或

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\delta L}{\delta\dot{\phi}_A}\right)-\frac{\delta L}{\delta\phi}=0,\quad A=1,2\cdots N.\tag{Ⅳ.2.29}$$

Ⅳ.2.3 经典场的 Hamilton 形式

与经典力学类似,取场共厄动量

$$p=\frac{\partial L}{\partial\dot{\phi}}=\int\mathrm{d}x\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{\phi}}=\int\pi(x,t)\mathrm{d}x,\quad \pi(x,t)\equiv\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{\phi}},\tag{Ⅳ.2.30}$$

$\pi(x,t)$称为场量 $\phi(x,t)$的共厄场量. 类似可得 Hamilton 函数

$$H=P\dot{\phi}-L=\int\mathrm{d}x(\pi\dot{\phi}-\mathscr{L})=\int\mathrm{d}x\mathscr{H},\quad \mathscr{H}\equiv\pi\dot{\phi}-\mathscr{L},\tag{Ⅳ.2.31}$$

$\mathscr{H}$ 称为 Hamilton 密度,它一般是 $\phi,\nabla\phi,\pi$ 的函数

$$\mathscr{H}=\mathscr{H}(\phi,\nabla\phi,\pi).\tag{Ⅳ.2.32}$$

对 Hamilton 量的变分为

$$\delta H=\int\mathrm{d}x\left(\frac{\delta H}{\delta\phi}\delta\phi+\frac{\delta H}{\delta\pi}\delta\pi\right)$$

$$= \int \mathrm{d}x \left[\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial \phi} \nabla \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial (\nabla \phi)} \right) \delta\phi + \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial \pi} \delta\pi \right], \quad (\mathrm{N}.2.33)$$

于是有

$$\frac{\delta H}{\delta \phi} = \frac{\partial H}{\partial \phi} - \nabla \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial (\nabla \phi)}, \qquad \frac{\delta H}{\delta \pi} = \frac{\partial H}{\partial \pi}. \quad (\mathrm{N}.2.34)$$

而另一方面，从 Hamilton 量的定义给出其变分式

$$\delta H = \delta \int \mathrm{d}x (\pi \dot{\phi} - \mathscr{L}) = \int \mathrm{d}x (\dot{\phi}\, \delta\pi - \dot{\pi} \delta\phi), \quad (\mathrm{N}.2.35)$$

比较(Ⅳ.2.33)式与(Ⅳ.2.35)式可得

$$\dot{\phi} = \frac{\partial H}{\delta \pi} = \frac{\delta \mathscr{H}}{\partial \pi}, \quad \dot{\pi} = -\frac{\delta H}{\delta \phi} = -\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial \phi} - \nabla \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial (\nabla p)} \right), \quad (\mathrm{N}.2.36)$$

这即是场的 Hamilton 正则方程.

容易写出 N 个独立场组成体系的 Hamilton 量密度及正则方程为

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}(\phi_A, \nabla \phi_A, \pi_A) = \sum_{A=1}^{N} \pi_A \dot{\phi}_A - \mathscr{L}, \quad A = 1,2,\cdots N. \quad (\mathrm{N}.2.37)$$

$$\dot{\phi}_A = \frac{\delta H}{\delta \phi_A} = \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial \pi_A},$$

$$\dot{\pi}_A = -\frac{\delta H}{\delta \phi_A} = -\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial \phi_A} - \nabla \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial (\nabla \phi)} \right), \quad A = 1,2,\cdots N. \quad (\mathrm{N}.2.38)$$

还可定义场函数间的 Poisson 括号而将正则方程写为更为对称的形式. 设有两个场函数为 $F(\phi,\pi)$ 及 $G(\phi,\pi)$，

$$F(\phi,\pi) = \int f(\phi, \nabla\phi, \pi)\mathrm{d}x, \quad G(\phi,\pi) = \int g(\phi, \nabla\phi, \pi)\mathrm{d}x, \quad (\mathrm{N}.2.39)$$

定义此两场量的 Poisson 括号为

$$[F,G] = \int \mathrm{d}x \left(\frac{\delta F}{\delta \phi} \frac{\delta G}{\delta \pi} - \frac{\delta F}{\delta \pi} \frac{\delta G}{\delta \phi} \right)$$

$$= \int \mathrm{d}x \left[\left(\frac{\partial f}{\partial \phi} - \nabla \frac{\partial f}{\partial (\nabla \phi)} \right) \frac{\partial g}{\partial \pi} - \frac{\partial f}{\partial \pi} \left(\frac{\partial g}{\partial \phi} - \nabla \frac{\partial g}{\partial (\nabla \phi)} \right) \right],$$

(Ⅳ.2.40)

注意到

$$\phi(x,t) = \int \phi(x',t)\delta(x-x')\mathrm{d}x',$$

$$\pi(x,t) = \int \pi(x',t)\delta(x-x')\mathrm{d}x',$$

而由泛函变分的定义可知

$$\delta\phi = \int \frac{\delta\phi(x,t)}{\delta\phi(x',t)}\delta\phi(x',t)\mathrm{d}x' = \int \delta(x-x')\delta\phi(x',t)\mathrm{d}x',$$

(Ⅳ.2.41)

从而

$$\frac{\delta\phi(x,t)}{\delta\phi(x',t)} = \delta(x-x'), \quad \frac{\delta\pi(x,t)}{\delta\pi(x',t)} = \delta(x-x'),$$

则场量间的基本 Poisson 括号为

$$[\phi(x,t),\pi(x',t)] = \delta(x-x'), \qquad (Ⅳ.2.42)$$

$$[\phi(x,t),\phi(x',t)] = [\pi(x,t),\pi(x',t)] = 0. \qquad (Ⅳ.2.43)$$

在量子场论中只要把 Poisson 括号变为相应的量子对易关系，上述结果依然成立.

附录Ⅴ　物理常数表

物理量	数值	单位
光速 c	2.99792458×10^{8}	$m\cdot s^{-1}$
普朗克常数 h	$6.6260755(40)\times10^{-34}$	$J\cdot s$
$\hbar=h/2\pi$	$1.05457266(63)\times10^{-34}$	$J\cdot s$
	或 $6.5821220(20)\times10^{-22}$	$MeV\cdot s$
基本电荷 e	$1.60217733(49)\times10^{-19}$	c
	或 $4.8032068(15)\times10^{-10}$	esu
$\hbar c$	197.327053(59)	$MeV\cdot fm$
电子质量 m_e	0.51099906(15)	MeV/c^2
	或 $9.1093897(54)\times10^{-31}$	kg
质子质量 m_p	938.27231(28)	MeV/c^2
	或 $1.6726231(10)\times10^{-27}$	kg
	或 $1836.152701(37)m_e$	
真空介电常数 ϵ_0	8.854187817×10^{12}	$F\cdot m^{-1}$
真空磁导率 μ_0	$4\pi\times10^{-7}=12.566370614\times10^{-7}$	NA^{-2}
精细结构常数 α	1/137.0359895(61)	
经典电子半径 r_e	$2.81794092(38)\times10^{-15}$	m
电子康普顿波长 λ_c	$3.86159323(35)\times10^{-13}$	m
玻尔半径 a	$0.529177249(24)\times10^{-10}$	m
玻尔磁子 μ_B	$5.78838263(52)\times10^{-11}$	$MeV\cdot T^{-1}$
核磁子 μ_N	$3.15245166(28)\times10^{-14}$	$MeV\cdot T^{-1}$
阿伏加德罗常数 N_A	$6.0221367(36)\times10^{23}$	mol^{-1}
玻耳兹曼常数 k	$1.380658(12)\times10^{-23}$	$J\cdot K^{-1}$
	或 $8.617385(73)\times10^{-5}$	$eV\cdot K^{-1}$
里德堡常数 R	13.6056981(40)	eV

习题参考答案

第一章

1.1 $V_1=2.48V$，$V_2=1.24\times10^4V$，$V_3=1.24\times10^7V$.

1.3 $\lambda_1=1.23$ Å，$\lambda_2=0.92$ Å，$\lambda_3=1.17\times10^{-12}$ Å，
$\lambda_4=12.6$ Å.

1.4 $E=\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\left(\dfrac{n_1^2}{a^2}+\dfrac{n_2^2}{b^2}+\dfrac{n_3^2}{c^2}\right)$，$n_1,n_2,n_3=1,2,\cdots$.

1.7 (1)$A=0.41\times10^{-17}$m. (2)≈0. (3)$\approx10^{-32}$red.

第二章

2.1 (1) $\langle x\rangle=0$；(2) $\langle p\rangle=0$；(3)$V(x)=\dfrac{\hbar^2\beta^4}{2\mu}x^2$；

(4) $\varphi(p)=\left(\dfrac{1}{\hbar^2\beta^2\pi}\right)^{1/4}e^{-p^2/2\hbar^2\beta^2}$.

2.2 (1) $\varphi(p,t)=\left(\dfrac{2\lambda}{\pi\hbar}\right)^{1/2}\dfrac{\lambda\left(\lambda-\dfrac{ip}{\hbar}\right)^2}{(\lambda^2+p^2/\hbar^2)^2}$；(2) $\langle p\rangle=0$.

2.3 $\langle p\rangle=0$

2.5 $e^{-qb}(k^2\cos^2ka-q^2\sin^2ka)+e^{qb}(q^2\sin^2ka-k^2\cos^2ka)=0$，式中
$k^2=\dfrac{2\mu E}{\hbar^2}$，$q^2=\dfrac{2\mu}{\hbar^2}(U_0-E)$，$U_0a^2\geqslant\dfrac{\pi^2\hbar^2}{8\mu}$.

2.6 $E_1=\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\left(\dfrac{\pi}{a}\right)^2$，$\omega(E_1)=|c_1|^2=\dfrac{1}{2}$；
$E_3=\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\left(\dfrac{3\pi}{a}\right)^2$，$\omega(E_3)=|c_3|^2=\dfrac{1}{2}$.

2.7 $|c_n|^2=\dfrac{240}{n^6\pi^6}[1-(-1)^n]^2$，$\langle E\rangle=\dfrac{5\hbar^2}{\mu a^2}$.

2.8 $\langle F\rangle=\dfrac{2E}{a}$.

2.9 $E=\frac{1}{2\mu}(p_r^2+p_\varphi^2)-\frac{\mu e^4}{32n^2\hbar^2}$, $\langle d\rangle=\frac{6\hbar^2}{\mu e^2}$.

2.11 $|R|^2=U_0^2/[(E+U_0)^{1/2}+(E)^{1/2}]^4$

$$=\begin{cases}U_0^2/16E^2, \text{当 } E\gg U_0;\\ 1-4\left(\frac{E}{U_0}\right)^{1/2}, \text{当 } E\ll U_0.\end{cases}$$

2.13 $R=\frac{\mathrm{sh}^2[\pi a(K-k)]}{\mathrm{sh}^2[\pi a(K+k)]}$, $k=\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)^{1/2}$,

$K=\left[\frac{2\mu(U_0+E)}{\hbar^2}\right]^{1/2}$.

2.14 (1) $\left|\frac{k_0\cos\theta-kx}{k_0\cos\theta+kx}\right|^2$, $k_x^2=\frac{2\mu E}{\hbar^2}$,

$$k_x^2=\frac{2\mu(E+U)}{\hbar^2}-k_0^2\sin^2\theta.$$

(2) $\frac{e^{2k't}+e^{-2k't}-2}{e^{-2k't}+e^{2k't}-2\cos4\theta}$, $k'=\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)^{1/2}\sin\theta$.

2.15 $|T|^2=\frac{16E(U_0-E)}{U_0^2}e^{-2k'b}$, $k'=\left[\frac{2\mu(U_0-E)}{\hbar^2}\right]^{1/2}$.

2.15 $|T|^2=\frac{16E(U_0-E)}{U_0^2}e^{-2k'b}$, $k'=\left[\frac{2\mu(U_0-E)}{\hbar^2}\right]^{1/2}$.

2.21 $\varphi(x)=\begin{cases}B\,e^{ka}\mathrm{ch}ka\cdot e^{-k|x|}, |x|>a;\\ B\,\mathrm{ch}kx, \quad |x|\leqslant a,\end{cases}$

$k=\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)^{1/2}$ $k(1+\mathrm{th}ka)=\frac{2\mu g}{\hbar^2}$.

2.22 $\left(\frac{\hbar^2}{2\mu E}\right)^{1/2}\mathrm{tg}\left[\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)^{1/2}-\frac{L}{2}\right]=-\frac{\hbar^2}{\mu\lambda}$.

2.23 $\psi_\pm(x,t)=\exp\left[\mp\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)^{1/2}\frac{U}{2E}x\right]$

$$\cdot\exp\left[\pm i\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)^{1/2}x\right]e^{-\frac{i}{\hbar}Et},$$

$\psi_\pm$分别表示指数衰减的左、右行波.

$$j_\pm=\pm\frac{\hbar}{\mu}\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)^{1/2}\exp\left\{\mp\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\frac{U}{E}\right)x\right\}.$$

$$\beta=1-\frac{1}{j}\frac{\mathrm{d}j}{\mathrm{d}x}\bigg|=\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)^{1/2}\frac{U}{E}.$$

2.24 $x_0=\frac{\hbar^2}{2\mu a}\ln 2$.

2.25 $V(x)=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{n(n-1)}{x^2}-\frac{2n}{xx_0}\right]$, $E=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{x_0^2}$.

2.26 $x_{\max}=\pm\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^{1/2}$.

2.27 (1)

$$E=\left(n_1+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_1+\left(n_2+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_2+\left(n_3+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_3-Bm^2,$$

$$\omega_1=\left[\frac{2A}{\mu}(1+\lambda)\right]^{1/2},\omega_2=\left[\frac{2A}{\mu}(1-\lambda)\right]^{1/2},\omega_3=\left(\frac{2B}{\mu}\right)^{1/2}.$$

(2) $E=\frac{1}{2}h(\omega_1+\omega_2)+\frac{3}{2}\hbar\omega_3-Bm^2$.

2.28 (1)

$$E_m=\frac{m^2\hbar^2}{2I_z},m=0,\pm1,\pm2,\cdots.\ \varphi_m(\delta)=\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2}e^{im\delta}.$$

(2) $\varphi(t)=\frac{A}{2}-\frac{A}{4}\left(e^{i2\delta-i\frac{2\hbar}{I_z}t}+e^{-i2\delta-i\frac{2\hbar}{I_z}t}\right)$.

2.29 $N\leqslant\frac{\mu\omega^2a^2}{2\hbar}$所相应的最大整数值.

2.29 $N\leqslant\frac{\mu\omega^2a^2}{2\hbar}$所相应的最大整数值.

2.30 $\varphi_n=\varphi_n^{(2)}e^{-i\frac{\lambda}{\hbar}x}$, $E_n=E_n^{(0)}-\frac{\lambda^2}{2\mu}$.

第三章

3.8 $(\hat{A}-\lambda\hat{B})^{-1}=\hat{A}^{-1}+\lambda\hat{A}^{-1}\hat{B}\hat{A}^{-1}+\lambda^2\hat{A}^{-1}\hat{B}\hat{A}^{-1}\hat{B}\hat{A}^{-1}+\cdots$

3.9 $\frac{3}{4}\hbar^2$.

3.10 $\langle L_x\rangle=0,\langle L_y\rangle=0$.

3.11 $\langle(\Delta x)^2\rangle\cdot\langle(\Delta p)^2\rangle\geqslant\frac{\hbar^2}{4}$.

3.12 $E_{\min}=-\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}$,对似氢原子 $E\sim\frac{\mu^2z^2e^4}{2\hbar^2}$,$z$ 为原子序数.

3.13 (1) L_z 的可能值为 $0,\hbar$;平均值为 $|c_1|^2\hbar$.

(2) $2\hbar^2$;(3)$\hbar,0,-\hbar$.

3.14 $\hat{L}_x,\hat{L}_y$ 的可能值为 $\hbar,0,-\hbar$.

3.15 ~3.8eV.

3.17 $E_{nv_z^2}=\hbar\frac{\mathscr{H}e}{\mu c}\left(n+\frac{1}{2}\right)+\frac{\mu}{2}v_z^2$.

3.18 (1) $\varphi(x,t)=A\left(\frac{\pi^{1/2}}{\alpha}\right)^{1/2}\left(\cos\beta\varphi_0(x)e^{-2\pi i E_0 t/\hbar}\right.$
$\left.+\sin\beta\varphi_2(x)e^{-2\pi i E_2 t/\hbar}\right)$.

(2) $E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega,E_2=\frac{5}{2}\hbar\omega$; 相对几率 $\frac{\omega_0}{\omega_2}=\mathrm{ctg}^2\beta$.

(3) $\langle x\rangle=0$. 平均值不随时间变化.

3.19 $E_0=(n+1)\frac{U_0}{a^{2n}}\left(\frac{\hbar^2a^{2n}}{8\mu nU_0}\right)^{\frac{n}{n+1}}$.

3.20 $A=\frac{\hbar^2}{2\mu}$.

3.21 (1) $\frac{11}{20}E_1=-7.68\mathrm{eV}$; (2) 几率 $w_2=\frac{1}{5}\delta_{n2}$;

(3) 6.3×10^{-6}; (4) $\varphi_{211}+\sqrt{2}\varphi_{210}+\varphi_{21-1}$.

3.22 $\langle(\Delta p)^2\rangle^{1/2}=\frac{\hbar}{\sqrt{2}}\frac{1}{\langle x^2\rangle^{1/2}}$.

3.23 (1) $\varphi_{111}(x,y,z)=\varphi_1(x)\cdot\varphi_1(y)\cdot\varphi_1(z)$; $E_{111}=\frac{3\hbar^2\pi^2}{2\mu L^2}$.

(2) $N=\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\mu L^2}{2\hbar^2\pi^2}E\right)^{3/2}$.

3.24 $E_1=\frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu(b-a)^2}$; $\varphi_1(r)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{\frac{2}{b-a}}\frac{1}{r}\sin\frac{\pi(r-a)}{b-a}$.

3.27 基态 $E_{111}=\frac{3\hbar^2\pi^2}{2\mu_q a^2}$, 第一激发态 $E_{211}=\frac{3\hbar^2\pi^2}{\mu_q a^2}$,

$\Delta E=\frac{3\hbar^2\pi^2}{2\mu_q a^2}\cong4.58\times10^8\mathrm{eV}=458\mathrm{MeV}$.

3.28 $F=-\frac{\partial E_1}{\partial R}=\frac{\pi^2\hbar^2}{\mu R^3}$, 压强 $p=\frac{F}{4\pi R^2}=\frac{\pi^2\hbar^2}{4\mu R^5}$.

3.29 $\langle p'|L_x|p\rangle=-i\hbar\left(p_z\frac{\partial}{\partial p_y}-p_y\frac{\partial}{\partial p_z}\right)\delta(p'-p)$;

$$\langle \boldsymbol{p}' | L_y | \boldsymbol{p} \rangle = -i\hbar \left(p_x \frac{\partial}{\partial p_z} - p_z \frac{\partial}{\partial p_x} \right) \delta(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p});$$

$$\langle \boldsymbol{p}' | L_z | \boldsymbol{p} \rangle = -i\hbar \left(p_y \frac{\partial}{\partial p_x} - p_x \frac{\partial}{\partial p_y} \right) \delta(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p}).$$

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{p}' | L_z^2 | \boldsymbol{p} \rangle = & -\hbar^2 p_x^2 \frac{\partial^2}{\partial p_y^2}\delta(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p}) - \hbar^2 p_y^2 \frac{\partial^2}{\partial p_x^2}\delta(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p}) \\ & + \hbar^2 p_x \frac{\partial}{\partial p_x}\delta(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p}) + \hbar^2 p_y \frac{\partial}{\partial p_y}\delta(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p}) \\ & + 2\hbar^2 p_y p_x \frac{\partial^2}{\partial p_y \partial p_x}\delta(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p}).\end{aligned}$$

3.31 (1)A 表象中，$\hat{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$，$\hat{B} = \begin{pmatrix} 0 & e^{i\theta} \\ e^{-i\theta} & 0 \end{pmatrix}$，$e^{i\theta}$为相因子；

(2)B 表象中，$\hat{B} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$，$\hat{A} = \begin{pmatrix} 0 & e^{i\theta} \\ e^{-i\theta} & 0 \end{pmatrix}$；

(3) A 表象中，$\hat{B}$ 的本征函数和本征值为

$$\varphi_{B^+} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\theta} \\ 1 \end{pmatrix}, \varphi_{B^-} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\theta} \\ -1 \end{pmatrix}, B^{\pm} = \pm 1;$$

(4) B 表象中，$\hat{A}$ 的本征函数和本征值为

$$\varphi_{A^{\pm}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\theta} \\ \pm 1 \end{pmatrix}, A^{\pm} = \pm 1;$$

(5) $S = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\theta} & e^{i\theta} \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$.

3.32 $\begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix}$

3.33 $\hat{L}_x$ 的本征值为 $0, \hbar, -\hbar$，其相应的本征函数为：

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}, \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}, \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix};$$

$\hat{L}_y$ 的本征值也为 $0, \hbar, -\hbar$，其相应的本征函数为：

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix},\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\\sqrt{2}i\\-1\end{pmatrix},\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\-\sqrt{2}i\\-1\end{pmatrix}.$$

3.34 $i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}\psi^*\psi=\psi^*\hat{H}\psi-\psi\hat{H}\psi^*=0$,

其中 $\psi=\begin{pmatrix}a_1(t)\\a_2(t)\\\vdots\\a_m(t)\\\vdots\end{pmatrix}$, $\psi^*=(a_1^*(t),a_2^*(t),\cdots a_m^*(t),\cdots)$,

$$\hat{H}=\begin{pmatrix}H_{11}&H_{12}&\cdots&H_{1n}&\cdots\\H_{21}&H_{22}&\cdots&H_{2n}&\cdots\\\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots\\H_{m1}&H_{m2}&\cdots&H_{mn}&\cdots\\\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots\end{pmatrix}.$$

3.37

$$\langle m|x|n\rangle=\frac{4a}{\pi^2}\left[\frac{(-1)^{m-n}-1}{(m^2-n^2)^2}\right]mn,m\neq n;\langle n|x|n\rangle=\frac{a}{2};$$

$$\langle m|p|n\rangle=\frac{2i\hbar}{a}\left[\frac{(-1)^{m-n}-1}{m^2-n^2}\right]mn,m\neq n;\langle n|p|n\rangle=0.$$

3.38 $\hat{x}_H=\hat{x}_s+t\dfrac{\hat{p}}{\mu}$.

3.39 (1) $\dfrac{\mathrm{d}\langle X\rangle}{\mathrm{d}t}=0$, $\dfrac{\mathrm{d}\langle P\rangle}{\mathrm{d}t}=0$;

(2) $[X,H]=\dfrac{i\hbar p}{\mu}\cos\omega t+i\hbar\omega x\sin\omega t$,

$[P,H]=-i\hbar\mu\omega^2 x\cos\omega t+i\hbar\omega p\sin\omega t$.

(3) $\dfrac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t}=0$, $\dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}=0$;

(4) $[P,X]=-i\hbar\langle(\Delta P)^2\rangle^{1/2}\cdot\langle(\Delta X)^2\rangle^{1/2}\geqslant\dfrac{\hbar^2}{4}$.

3.40 (1) $2\cdot 2^{1/4}(\sqrt{2}-1)$;

(2) $t=N\pi\sqrt{\frac{\mu}{2\pi}}, N=0,1,2,\cdots$

第四章

4.1 $(\hat{F}-\lambda\hat{G})^{-1}=\hat{F}^{-1}+\lambda\hat{F}^{-1}\hat{G}\hat{F}^{-1}+\lambda^2\hat{F}^{-1}\hat{G}\hat{F}^{-1}\hat{G}\hat{F}^{-1}+\cdots.$

4.2 $E_1=-\frac{ze^2}{2a}\left[1-\frac{4}{5}\frac{r_0^2}{a^2}\right].$

4.3 $E_0^{(2)}=-\frac{I}{3\hbar^2}(\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}_0)^2, \quad E_0^{(1)}=0.$

4.4 $E_0^{(2)}=-\frac{D^2\varepsilon^2}{\hbar^2}I,$

$$E_m=E_m^{(0)}+E_m^{(2)}=\frac{1}{2I}m^2\hbar^2+\frac{D^2\varepsilon^2 I}{\hbar}\frac{1}{4m^2-1}.$$

4.5 $E_1=E_1+a+\frac{b^2}{E_1^0+E_2^0}; E_2=E_2^0+a+\frac{b^2}{E_2^0-E_1^0}.$

4.6 $E_{11}=E_1^0-\frac{\lambda^2(a^*a+bb^*)}{E_2^0-E_1^0}; \quad E_{12}=E_{11}$

$$E_2=E_2^0+\frac{\lambda^2(a^*a+bb^*)}{E_2^0-E_1^0};$$

4.8 $E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega-(30n^2+30n+11)\frac{\hbar^2\beta^2}{8\mu\omega^4}.$

$$\varphi_n=\varphi_n^{(0)}+\frac{\beta}{b\sqrt{2}\,a^3\hbar\omega}\{[n(n-1)(n-2)]^{1/2}\varphi_{n-3}^{(0)}$$
$$+9n\sqrt{n}\,\varphi_{n-1}^{(0)}-9(n+1)\sqrt{n+1}\,\varphi_{n+1}^{(0)}$$
$$-[(n+1)(n+2)(n+3)]^{1/2}\varphi_{n+3}^{(0)}\}, \quad \alpha=\left(\frac{\mu\omega}{\hbar}\right)^{1/2}.$$

4.9 $E_m=E_m^{(0)}+E_m^{(1)}+E_m^{(2)}, E_m^{(0)}=\left(m+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega, E_m^{(1)}=0,$

$$E_m^{(2)}=-\frac{e^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2}. \quad E_m=\left(m+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega-\frac{e^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2}.$$

4.10 $\Delta E_0=0.$

4.11 $\Delta E=-\frac{15}{32}\frac{\hbar^2\omega^2}{\mu c^2}.$

4.12 $\Delta E=A,(f=1); \Delta E=-A,(f=1); \Delta E=0,(f=2).$

4.13 (1) $\varphi_n(\theta)=\frac{1}{(2\pi)^{1/2}}e^{in\theta}, n=0,\pm1,\pm2,\cdots; E_n=\frac{6\hbar^2n^2}{Md^2}$.

(2) $E_m=\frac{6\hbar^2m^2}{Md^2}$.

$$\varphi_m=\frac{1}{(2\pi)^{1/2}}e^{im\theta}+\frac{Md^3QE}{12(2\pi)^{1/2}\hbar^2}\left[\frac{e^{i(m+1)\theta}}{2m+1}+\frac{e^{i(m-1)\theta}}{1-2m}\right].$$

(3) $E_0=-QdE+\hbar\left(\frac{3QE}{Md}\right)^{1/2}$.

4.14 $E_1^{(1)}=\left(\frac{1}{2}+\frac{2}{\pi^2}\right)\lambda$.

4.15 $$\varphi_n=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)+\sum_{k(\text{奇})'}\frac{8bnm\mu(-1)}{\hbar^2\pi^3(n^2-k^2)^2}\cdot\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{k\pi}{a}x\right),(n=\text{偶});$$

$$\varphi_n=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)+\sum_{k(\text{偶})'}\frac{8bnm(-1)^{1/2(k-n-1)}}{\hbar^2\pi^3(n^2-k^2)^2}\cdot\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{k\pi}{a}x\right),(n=\text{奇}).$$

4.16 $E_0^{(1)}=\frac{\lambda}{4}a^2,(f=1); E_1^{(1)}=\frac{\lambda^2}{4}a^2\left(1\pm\frac{1024}{81\pi^2}\right),(f=2)$.

4.17 $\Delta E=-\frac{\mu e^4}{n^2\hbar^2}z, (\Delta E)_{\text{严格解}}=-\frac{\mu z^4}{n^2\hbar^2}\left(z+\frac{1}{2}\right)$.

4.18 (1) $\langle B\rangle_0+\lambda\langle C\rangle_0$;

(2) $\langle x_1\rangle=\langle x_2\rangle=0, \langle x_3\rangle=-\frac{\lambda}{\mu\omega^2}$.

4.19 $E=E_3^{(0)}+9e\varepsilon_0a_0,(f=1); E=E_3^{(0)}+\frac{9}{2}e\varepsilon a_0,(f=2);$

$E=E_3^{(0)},(f=3); E=E_3^{(0)}-\frac{9}{2}e\varepsilon a_0,(f=2);$

$E=E_3^{(0)}-9e\varepsilon_0a_0,(f=1)$.

4.20 $\Delta E=\frac{2}{3}\frac{r_0^2e^2}{a_0^3}, \quad a_0=\frac{\hbar^2}{\mu e^2}$.

4.21 $E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega, \varphi_0(x)=\left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}e^{-\frac{\mu\omega}{2\hbar}x^2}$,

$$c=\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4}=\left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}.$$

4.22 $E_0=-\dfrac{27\pi^2g^8\mu^3}{128\hbar^6}$.

4.23 (1) $E_n=\left(\dfrac{\hbar^2}{\mu}g^2\right)^{1/3}f(n)$.

(2) $E_n=\dfrac{3}{4}\left(\dfrac{3\hbar^2g^2}{2\mu}\right)^{1/3}$.

(3) $\dfrac{\partial\langle H\rangle}{\partial\alpha}=\dfrac{g}{2}\neq0$，无极点.

4.24 (1) $E_0=\langle H\rangle=2.48\left(\dfrac{B^2\hbar^2}{\mu_q}\right)^{1/3}$.

(2) $E_0=\langle H\rangle=3.30\left(\dfrac{B^2\hbar^2}{\mu_q}\right)^{1/3}$.

4.25 $\langle H\rangle=\dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\hbar^2\lambda^2}{2\mu}+\dfrac{3b}{8\lambda^4}\right)\geqslant\dfrac{3}{2}\left(\dfrac{\hbar^4}{4\mu^2}\cdot\dfrac{3b}{8}\right)^{1/3}$.

$$\langle H\rangle_{\min}=\frac{3}{4}\left(\frac{3}{4}\right)^{1/3}\left(\frac{6\hbar^4}{\mu^2}\right)^{1/3}.$$

4.27 $\langle H\rangle_{\min}\leqslant-\dfrac{\pi\hbar^6}{14\mu^3B^2}\left(1+\dfrac{48\mu^2AB}{\pi\hbar^2}\right)^{1/2}$，

$$A=\int_{-\infty}^{\infty}V(x)dx,B=\int_{\infty}^{\infty}x^2V(x)dx.$$

4.29 $D\sim\exp\left\{-\dfrac{\pi(2\mu U_0)^{1/2a}}{\hbar}\left(1-\dfrac{E}{U_0}\right)\right\}$

4.30 $E_n=-\dfrac{\hbar^2}{2\mu a^2}\left[\left(\dfrac{2\mu a^2U_0}{\hbar^2}\right)^{1/2}-\left(n+\dfrac{1}{2}\right)\right]^2$.

4.31

$$D\sim\exp\left\{-\frac{2b}{\hbar}[2\mu(U_0-E)]^{1/2}\ln\left[\frac{U_0^{1/2}+(U_0-E)^{1/2}}{U_0^{1/2}-(U_0-E)^{1/2}}\right]\right\}.$$

4.32 $\omega_n=|a_n|^2=\dfrac{(\alpha x_0)^{2n}e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x_0^2}}{2^n\cdot n!},x_0=\dfrac{e\varepsilon}{\mu\omega^2},\alpha=\left(\dfrac{\mu\omega}{\hbar}\right)^{1/2}$.

4.33 $a_m^{(1)}\sim\delta_{1m}$，$|a_1^{(1)}|^2=\dfrac{e^2\varepsilon_0^2\tau^2}{2\hbar\mu\omega(1+\omega^2\tau^2)}$.

4.34 $\omega_{\min}=\omega_{mk}=\dfrac{\mu e^4}{2\hbar^3}$.

$$a_{mk}^{(1)}=\frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t}-1}{\hbar(\omega-\omega_{mk})}\cdot\frac{\pi e\varepsilon\cos\Theta}{i(\pi a_0^3)^{1/2}(2\pi\hbar)^{3/2}}\cdot\frac{16ka_0^5}{(1+k^2a_0^2)^3},$$

$$\Theta=\cos^{-1}\begin{pmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\end{pmatrix}.$$

4.35 $w(1s\to 2p)=\dfrac{2^{15}}{3^{10}}\dfrac{e^2\varepsilon^2a^2\tau^2}{\hbar^2\left[1+\left(\dfrac{3e^2\tau}{8a\hbar}\right)^2\right]}$, $\omega(1s\to 2s)=0$.

4.36 $A_{2p\to 1s}=\left(\dfrac{2}{3}\right)^8\dfrac{3e^{14}\mu^3}{\hbar^{10}c^3}a_0^2=\left(\dfrac{2}{3}\right)^8\dfrac{\mu e^{10}}{\hbar^4c^3}$; $A_{(2s\to 1s)}$禁戒.

$$A_{2p\to 1s}=N_{2p}\frac{2^5}{3^6}\frac{e^{10}}{c^3\hbar^4a_0^2},a_0=\frac{\hbar^2}{\mu e^2}.$$

4.38 $T=\dfrac{\hbar\omega_{21}}{K\ln 2}=1.76\times10^5K$.

4.40 (1) $E_J=\dfrac{1}{MD^2}J(J+1)\hbar^2$.

(2)$\Delta J=\pm1,\Delta m=0$. (3)$\omega=\dfrac{2J\hbar}{MD^2}$.

4.41 (1) $P_2=|c_2(t)|^2=\sin^2\Omega t$,

$\Omega=|a_{12}|=(a_{12}a_{21})^{1/2}$,

$$a_{ij}=\frac{1}{\hbar}\langle i|-e(\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{E}_m)|j\rangle.\quad(\omega=\omega_{12})$$

(2) $P_2=|c_2(t)|^2=\dfrac{4|a_{21}|^2}{\Lambda}\sin^2\dfrac{\Lambda}{2}t$,

$\Lambda=[(\omega_{21}-\omega)^2+4|a_{12}|^2]^{1/2}$, $(\omega\approx\omega_{12})$.

4.42 $\sigma_s(\theta)=\dfrac{\pi^2\mu^2\alpha^2}{k^2\hbar^2}\left[1/4\sin^2\dfrac{A}{2}\right]$.

4.43 $\sigma_S\approx4\pi\delta_0^2=\dfrac{8\pi\mu\alpha k^2}{\hbar^2}$.

4.44 $\sigma_t=4\pi a^2$.

4.45 $\sigma(\theta)=\dfrac{\pi\mu^2U_0^2}{4\hbar^4\alpha^6}e^{-\frac{K^2}{2\alpha^2}}$, $K^2=4k^2\sin^2\left(\dfrac{\theta}{2}\right)$.

4.46 $\sigma(\theta)=\dfrac{4\mu^2}{K^4\hbar}$

$$\left\{ze^2(1-\cos Ka)+\frac{1}{b}\left[a^2\cos Ka-\frac{2a}{K}\sin ka+\frac{2}{K^2}(1-\cos Ka)\right]\right\}^2,$$

$$K=2k\sin\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

4.47 $$\sigma(\theta)=\frac{16\mu^2U_0^2a^6}{\hbar^4\left(1+4a^2k^2\sin^2\frac{\theta}{2}\right)^2},$$

Born 近似的适用条件为 $E=\frac{k^2\hbar^2}{2\mu}\gg\left[\frac{\mu U_0^2a^2}{2\hbar^2}-\frac{\hbar^2}{8\mu a^2}\right]$.

4.48 $\sigma(0)=\mu^2e^2A^2/9\hbar^4$.

4.49 $\frac{\mu^2V_0^2}{2\pi^2\hbar^4}[1+\cos(2ka\sin\theta\cos\varphi)]$.

4.50 $E\to0,k\to0$ 时 $\sigma(E)=\frac{2\pi\hbar^2}{\mu E}$.

4.51 (1) $C=\frac{\hbar^2}{2\mu a}$. (2) $\sigma(\theta)=\frac{4\pi a^2}{\left(1-\frac{2\mu ac}{\hbar^2}\right)^2}$.

4.52 (2) $R=\frac{\mu^2V^2}{\hbar^4k^4}\sin^2ka$.

4.53 $$\frac{d\sigma}{d\Omega}=\sigma(0)\exp\left[-2(ka)^2\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right].$$

4.54 $\delta=n\pi-kR,n=0,1,2\cdots$. $E\to0,\sigma=4\pi R^2;E\gg,\sigma\to0$.

4.55 $$\frac{(1-\eta_l)^2}{1-\eta_l^2}\sigma_{非弹}^{(l)}\leqslant\sigma_{弹}^{(l)}\leqslant\frac{(1+\eta_l)^2}{1-\eta_l^2}\sigma_{非弹}^{(l)}.$$

4.58 $$(\nabla^2+k^2)v(r)=\frac{2\mu}{\hbar^2}V(r)e^{ikz}.$$

第五章

5.1 $$s_n=\pm\frac{\hbar}{2};\ \psi\left(\pm\frac{\hbar}{2}\right)^{1/2}=\left(\frac{1\pm\cos\gamma}{2}\right)^{1/2}\begin{pmatrix}\frac{\cos\alpha-i\cos\beta}{1\mp\cos\gamma}\\1\end{pmatrix}.$$

5.2 (1) 在 σ_z 表象中

$$\varphi(\sigma_z=1)=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix},\varphi(\sigma_z=-1)=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix};$$

$$\varphi_{\sigma_x}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix},\varphi_{\sigma_x}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix},$$

$$\varphi_{\sigma_y}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\i\end{pmatrix},\varphi_{\sigma_y}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-i\end{pmatrix}.$$

(2) 在 σ_x 表象中

$$\varphi_{\sigma_y}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix},\varphi_{\sigma_y}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix},$$

$$\varphi_{\sigma_z}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\i\end{pmatrix},\varphi_{\sigma_z}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-i\end{pmatrix}.$$

(3) $\varphi_{+1}=\left[\frac{1}{2(1\pm\cos\gamma)}\right]^{1/2}\begin{pmatrix}\cos\gamma\pm1\\\cos\alpha+i\cos\beta\end{pmatrix}$.

(4) $\omega_{\sigma_x=\pm1}=\frac{1\pm\cos\gamma}{2};\omega_{\sigma_x\ \pm1}=\frac{1\pm\cos\alpha}{2};\omega_{\sigma_y=\pm1}=\frac{1\pm\cos\beta}{2}$.

5.3 (1) $\psi(T)=-i\sin\omega T\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+\cos\omega T\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$,

$\omega_{s_z=\frac{1}{2}}=\sin^2\omega T,\omega_{s_z=-\frac{1}{2}}=\cos^2\omega T$.

(2) $\psi(T)=\frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\omega T}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}+\frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\omega T}\begin{pmatrix}-1\\1\end{pmatrix}$,

$\omega_{s_x=1/2}=1/2,\quad \omega_{s_x=-1/2}=1/2$.

5.4 $\omega_{-z}=\frac{1-\cos2\omega t}{2}$, $\omega_{-z}=1$ 时 $\tau=(2n+1)\frac{\mu c\tau}{|e|\mathscr{H}}$,

$\left(\omega=\frac{|e|\mathscr{H}}{2\mu c},\hat{H}=-\mu\cdot\mathscr{H}=\frac{|e|\hbar\mathscr{H}}{2\mu c}\sigma_z=\hbar\omega\sigma_z.\right)$

5.5 若离开第一套 S-G 装置后留下的粒子自旋向上，则有

$|\uparrow,z\rangle=c|\uparrow n\rangle+d|\downarrow n\rangle,c=\cos\frac{\alpha}{2}$,

$d=-\sin\frac{\alpha}{2},\eta=\frac{|c|^2}{|d|^2}=\mathrm{ctg}^2\frac{\alpha}{2}$;

若离开第一套 S-G 装置后留下的粒子自旋向下，则有

$|\downarrow,z\rangle=c'|\uparrow n\rangle+d'|\downarrow n\rangle,c'=\sin\frac{\alpha}{2}$,

$$d'=\cos\frac{\alpha}{2},\eta'=\frac{|c'|^2}{|d'|^2}=\mathrm{tg}^2\frac{\alpha}{2}.$$

5.6 $\hat{S}_x=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}$, $\hat{S}_y=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&-i&0\\i&0&-i\\0&i&0\end{pmatrix}$,

$\hat{S}_z=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$.

5.7 (1)$\frac{15}{4}\hbar^2,\frac{3}{2}\hbar$. (2)$\frac{15}{4}\hbar^2,\frac{1}{2}\hbar$. (3)$\frac{15}{4}\hbar^2,-\frac{1}{2}\hbar$.

(4)$\frac{15}{4}\hbar^2,-\frac{3}{2}\hbar$.

5.8 $\frac{1}{16}\hbar^4$.

5.12 S^2 的可能值为 0 及 2，其相应几率为$\frac{1}{4}$及$\frac{3}{4}$.

5.13 $\boldsymbol{S}_{12}=\boldsymbol{S}_1+\boldsymbol{S}_2;\boldsymbol{S}_{123}=\boldsymbol{S}_1+\boldsymbol{S}_2+\boldsymbol{S}_3$;

$S_{12}^2=S'(S'+1),S'=0,1$;

$S_{123}^2=S(S+1),S=1/2,1/2,3/2$.

$E_{SS'}^{(1)}=\frac{A}{4}+\frac{B}{2},E_{SS'}^{(2)}=\frac{A}{4}-B,E_{SS'}^{(3)}=-\frac{3}{4}A$,

$f(E^{(1)})=4,f(E^{(2)})=2,f(E^{(3)})=2$.

5.14 $\mu=0.31\mu_N$, $\mu_N=\frac{e\hbar}{2m_pc}$.

5.15 (1) 左 $\hbar$，左 $\hbar$. (2)0. (3)$\frac{3}{16\pi}\sin^2A$.

5.17 $E_0=B\hbar^2,E_{\pm1}=\frac{B\hbar^2\pm(B\hbar^2+4A^2\hbar^2)^{1/2}}{2}$,

$\varphi_{S_0}=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix},\varphi_{S_{\pm1}}=\left(\frac{\omega\mp B\hbar}{2\omega}\right)\begin{pmatrix}1\\\pm i\left(\frac{\omega\pm B\hbar}{\omega\mp B\hbar}\right)^{1/2}\\0\end{pmatrix}$,

$\omega=\frac{(B+4A)^{1/2}\hbar^2}{2}$.

$$\langle S_x\rangle=0,\langle S_y\rangle=0,\langle S_z\rangle=\left[1-\frac{2B^2\hbar^2}{\omega^2}\sin\left(\frac{\omega}{2}t\right)\right]\hbar.$$

5.18 (1) $I\propto\sin^2\theta(1+a\cos\theta)$. (2) $I\propto(1-\cos^2\theta)$.

5.19 (1) $\left(\frac{1}{3}\right)^{1/2},\left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}$.

(2) 对 $I=3/2$ Δ 共振态:$\sigma_{(a)}:\sigma_{(b)}:\sigma_{(c)}=4:\frac{1}{9}:\frac{2}{9}$,

对 $I=1/2$ N^* 共振态:$\sigma_{(a)}:\sigma_{(b)}:\sigma_{(c)}=0:\frac{4}{9}:\frac{2}{9}$.

5.20 (1) $L_1^2=l_1(l_1+1)\hbar^2=2\hbar^2,l_1=1$;

$L_2^2=l_2(l_2+1)\hbar^2=2\hbar^2,l_2=1$.

(2) $J^2=\begin{cases}6\hbar^2, & \alpha=\beta=-\frac{3}{2}\gamma;\\ 2\hbar^2, & \alpha=-\beta,\gamma=0;\\ 0, & \alpha=\beta=0.\end{cases}$

5.21 (1) $P(\theta)=\left(\frac{2}{3\pi}\right)^{1/2}(1+\cos^2\theta)$. (2) $\eta=\left(\frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta}\right)^2$.

5.22 $P(S_y=+1/2)=\frac{1+\sin2\omega t}{2}$,

$$P(s_y=-1/2)=\frac{1-\sin2\omega t}{2}.\quad \omega=\frac{\mu_0 B}{2\hbar}.$$

5.23 $\langle 2S_x\rangle=\hbar\sin\left(\frac{2\mu_e}{\hbar}B(t-t_0)\right),\langle 2S_y\rangle=0.$

5.24 (1) $|\psi(t)\rangle=\cos\left(\frac{1}{2}\gamma Bt\right)|\uparrow\rangle-\sin\left(\frac{1}{2}\gamma Bt\right)|\downarrow\rangle$

(2) $\langle S_x\rangle=\frac{\hbar}{2}\cos(\gamma Bt),\langle S_y\rangle=0,\langle S_z\rangle=-\frac{\hbar}{2}\sin(\gamma Bt).$

5.25 (1) $E_1=\frac{\Delta E_{ss}}{4}-\frac{1}{2}|g_1+g_2|\mu_0\mathscr{H}$,

$E_2=\frac{\Delta E_{ss}}{4}[2(1+x^2)^{1/2}-1]$,

$E_3=-\frac{\Delta E_{ss}}{4}[2(1+x^2)^{1/2}+1]$,

$E_4=\frac{\Delta E_{ss}}{4}+\frac{1}{2}(g_1+g_2)\mu_0\mathscr{H}$.

(2) $p(t)=1-\frac{1}{1+x^2}\sin\left[(1+x^2)^{1/2}\frac{\Delta E_{xx}t}{2\hbar}\right]$.

5.26 (1) $E=-2J[S(S+1)-S_z^2-1]=2J,0,-2J$,简并度 f 皆为 2.

(2) $E=-2J[S(S+1)-S_z^2-1]+\frac{eB_z}{\mu c}S_z=2J$,

$\frac{eB_z}{\mu c}\hbar,-\frac{eB_z}{\mu c}\hbar,-2J$.

5.27 $$P=\frac{\left(\frac{\mu B}{\hbar}\right)^2\sin^2\left\{\left[\left(\frac{\mu B_0}{\hbar}-\frac{\omega}{2}\right)^2+\left(\frac{\mu B_1}{\hbar}\right)^2\right]^{1/2}t\right\}}{\left[\left(\frac{\mu B_0}{\hbar}-\frac{\omega}{2}\right)^2+\left(\frac{\mu B_1}{\hbar}\right)^2\right]}$$

5.28 $E=\hbar\frac{|e|B}{2\mu_e c}[(2n+1)+(|m|-m)]+\frac{p_z^2}{2\mu_e}$,

$n=0,1,2,\cdots,m=0,\pm1,\pm2,\cdots$

5.29 (1) $E_N=\left(N+\frac{3}{2}\right)\hbar\omega_0,N=n_x+n_y+n_z,\omega_0=\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}$;

$f=\sum_{n_x=0}^{N}(N-n_x+1)=\frac{1}{2}(N+1)(N+2)$.

(2) $E_N=\left(N+\frac{3}{2}\right)\hbar\omega_0-\frac{Q^2E^2}{2k}$; $f=\frac{1}{2}(N+1)(N+2)$.

(3) $E_0=\hbar\omega'+\frac{1}{2}\hbar\omega_0$, $E_1=2\hbar\omega'-\hbar\omega+\frac{1}{2}\hbar\omega_0$,

$E_2=\hbar\omega'+\frac{3}{2}\hbar\omega_0$, $E_3=3\hbar\omega'-2\hbar\omega+\frac{1}{2}\hbar\omega_0$;

$\omega=\frac{|Q|B}{2\mu c},\omega'=(\omega^2+\omega_0^2)^{1/2}$

5.30

$$E_{nmk}=\hbar(\omega^2+\omega_0^2)^{1/2}(2n+|m|+1)+\hbar\omega m+\hbar\omega_0\left(k+\frac{1}{2}\right),$$

$\omega=\frac{e\mathscr{H}}{2\mu_e c}$; $n=0,1,2,\cdots$; $m=0,\pm1,\pm2,\cdots$; $k=0,1,2,\cdots$.

5.31

$$w_{\frac{1}{2}\to-\frac{1}{2}}=\frac{\sin^2A}{1+q^2-2q\cos A}\sin^2\left[\frac{1}{2}\omega t(1-2q\mathrm{cps}A+A^2)^{1/2}\right].$$

$q=\frac{\omega_0}{\omega}$，$\omega_0$ 为 Lammer 频率.

5.32 (1) $i\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{x},t)=\left[\frac{1}{2\mu}(-i\nabla-\frac{e}{c}\boldsymbol{A})^2+V(\boldsymbol{x})\right]\psi(\boldsymbol{x},t)$，

$\psi(\boldsymbol{x},t)=\varphi(\boldsymbol{x},t)e^{i\int\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{x}}$，　　$\hat{\boldsymbol{p}}\to\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}$.

$\varphi(\boldsymbol{x},t)=e^{iK_0t}\varphi(\boldsymbol{x})$

(2) $\oint\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{x}=\frac{e\Phi}{c}$，$\Phi$ 为磁通.

$\Delta S=et\Phi/cd(2\mu_nE_0)^{1/2}$，$t$ 为缝与屏间距离，μ_n 为中子质量.

5.33 (1) $E_n=\frac{n^2\hbar^2}{2\mu R^2}$.

(2) $E_n=\frac{1}{2\mu}\left(\frac{n\hbar}{R}-\frac{qBR}{2c}\right)^2$.

(3)同于(2).

(4) $E_n=-qER+\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\left(\frac{qE}{\mu R}\right)^{1/2}$.

(5)$E_n=\frac{n\hbar}{Rc}$.

(6)同于(5).

5.34 (1) $K=\frac{M^2g}{2\pi\hbar^2}$.　(2) $E_K=0.039\text{eV}$.　(3)20.

5.35 $\Delta E=\frac{A\hbar^2}{4}$，$f(\Delta E)=2.-\frac{A\hbar^2}{2}\pm\left(\frac{A^2\hbar^2B^2}{\mu^2C^2}\right)^{1/2}$.

5.36 $\Phi(s=0)=\frac{\alpha^4}{\pi 3/4}\{e^{-\frac{1}{2}\alpha^2(r_1^2+r_2^2)}(x_1+x_2)\}\chi_A$

$\Phi(s=1)=\frac{\alpha^4}{\pi^{3/4}}\{e^{\frac{1}{2}\alpha^2(r_1^2+r_2^2)}(x_2-x_1)\}\chi_S$

$\Phi(s=0)=\frac{\alpha^4}{\pi^{3/4}}2Xe^{-\alpha^2R^2}\cdot e^{-\frac{1}{4}\alpha^2r^2}\cdot\chi_A$

$\Phi(s=1)=\frac{\alpha^4}{\pi^{3/4}}X'e^{-\alpha^2R^2}\cdot e^{\frac{1}{4}\alpha^2r^2}\cdot\chi_S$

$X=\frac{1}{2}(x_1+x_2)$，$X'=x_1-x_2$.

5.37 $(\hat{s}_1+\hat{s}_2)^2\varphi=\lambda\hbar^2\varphi$, $(\hat{s}_{1z}+\hat{s}_{2z})=m\hbar^2\varphi$,

$$\varphi_{\lambda=2,m=1}=\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix},\quad \varphi_{\lambda=2,m=0}=\begin{pmatrix}0\\\frac{1}{\sqrt{2}}\\\frac{1}{\sqrt{2}}\\0\end{pmatrix},$$

$$\varphi_{\lambda=2,m=-1}=\begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix},\quad \varphi_{\lambda=0,m=0}=\begin{pmatrix}0\\\frac{1}{\sqrt{2}}\\-\frac{1}{\sqrt{2}}\\0\end{pmatrix},$$

5.38 $\hat{S}_z\chi_j(S_z)=\lambda_j\chi_j(S_z)$, $\varphi=\chi_i(S_{z_1})\cdot\chi_j(S_{z_2})$,

当 $i=j$,φ 构成对称波函数 $\varphi=\chi_i(S_{z_1})\chi_j(S_{z_2})$ 共有 4 个;

当 $i\neq j$,$\varphi=\frac{1}{2}\{\chi_i(S_{z_1})\chi_j(S_{z_2})+\chi_i(S_{z_2})\chi_j(S_{z_1})\}$ 构成对称波函数,它有 $c_4^2=\frac{4\cdot3}{2}=6$ 个;

$\varphi=\frac{1}{2}\{\chi_i(S_{z_1})\chi_j(S_{z_2})-\chi_i(S_{z_2})\chi_j(S_{z_1})\}$ 构成反对称波函数,也是 6 个;

因此,共用 10 个对称自旋波函数,6 个反对称函数.

5.39 $$\begin{aligned}\Phi=\frac{1}{\sqrt{6}}\{&\varphi_\alpha(x_1)\varphi_\beta(x_2)\varphi_\gamma(x_3)+\varphi_\alpha(x_1)\varphi_\beta(x_3)\varphi_\gamma(x_2)\\&+\varphi_\alpha(x_2)\varphi_\beta(x_1)\varphi_\gamma(x_3)+\varphi_\alpha(x_2)\varphi_\beta(x_3)\varphi_\gamma(x_1)\\&+\varphi_\alpha(x_3)\varphi_\beta(x_1)\varphi_\gamma(x_2)+\varphi_\alpha(x_3)\varphi_\beta(x_2)\varphi_\gamma(x_1)\}.\end{aligned}$$

5.40 $$\begin{aligned}\hat{H}&=\hat{H}_0+\hat{H}_1\\&=\sum_p\frac{p^2}{2\mu}\hat{a}_p^+\hat{a}_p+\sum_{k,p_1,p_2}\frac{2\pi e^2}{\Omega}\frac{1}{k^2}\hat{a}_{p_1}^+\hat{a}_{p_2}^+\hat{a}_{p_2+\hbar k}\hat{a}_{p_1-\hbar k}.\end{aligned}$$

其中 $\hat{a}_p^+$、$\hat{a}_p$ 分别为动量为 p 的电子的产生和湮灭算符.

5.41 (2) $\frac{1}{2}\frac{(f_3-f_1)^2}{f_3^2+f_1^2}$. (3) $1+2\frac{(f_3-f_1)^2}{(f_1+3f_3)^2}$.

5.42 $\frac{12A^2\mu^2}{\rho^2+4k^2\sin^2\frac{\theta}{2}}$

5.44 $E=-\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\left(\frac{\gamma^4}{\left\{n+\frac{1}{2}+\left[\gamma^2+\left(k+\frac{1}{2}\right)^2\right]^{1/2}\right\}^2}\right)$,

$\gamma=\left(\frac{2\mu a^2}{\hbar^2}D\right)^{1/2}$.

$$\underset{k\ll\gamma}{E}\sim -D+\hbar\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right)+\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\left(k+\frac{1}{2}\right)^2 -\frac{3\hbar^2}{2\mu a^2}\left(n+\frac{1}{2}\right)^2-\frac{3\hbar^3\left(k+\frac{1}{2}\right)\left(n+\frac{1}{2}\right)}{2\mu^2a^4\omega_0},$$

$\omega_0=\left(\frac{2D}{\mu a^2}\right)^{1/2}$.

5.45 (1) $E_0=\frac{\hbar^2\pi^2}{\mu}\left[\frac{1}{a^2}+\frac{1}{b^2}+\frac{1}{c^2}\right]$.

$E'=E_0+\Delta E_0+\frac{27A}{8abc}$

$$\Delta E=\int\varphi_0^*(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)A\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)\varphi_0(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2=\frac{27A}{8abc}$$

(2) $\varphi_1(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)=\varphi_0(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$, $E'_1=E'$

(3) $E'_{As}=\frac{\hbar\pi^2}{\mu}\left[\frac{5}{2a^2}+\frac{1}{b^2}+\frac{1}{c^2}\right]$.

5.46 $E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)-\frac{\hbar^2\omega^2}{4\mu}\left(n+\frac{1}{2}\right)^2$. $\omega=4\beta\left(\frac{D}{4\mu a^2}\right)^{1/2}$.

5.47 $E_k=\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}k^2$, $k=0,\pm1,\pm2,\cdots$.

若以 0,1,2,…分别标志能级 $E_0,E_1,E_2,\cdots$,则体系基态的电子组态为:$0^2 1^4 2^4 3^4 4^4$. 第一激发态的电子组态为:$0^2 1^4 2^4 3^4 4^3 5^1$. 而 $\Delta E=E_5-E_4=9\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}$, $\lambda=\frac{ch}{\Delta E}=5791$ Å.

5.48 $V=-\frac{e^2}{|x|}=\frac{e^2}{|R-x|}$, $\boldsymbol{R}=\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1$, x 为连线上坐标点,H_2^+ 的

两最低能态波函数为

$$\varphi_{\mp}=C_{+}[\varphi(\boldsymbol{r}_1)\pm\varphi(\boldsymbol{r}_2)],$$

$\varphi(\boldsymbol{r})$为类氢原子基态波函数. $E_{\pm}=(\varphi_{\pm}|H|\varphi_{\pm})$, $E_{+}<E_{-}$.

当两氢原子分离无穷远时两最低能级将重合且

$$(\varphi(\boldsymbol{r}_1)|H|\varphi(\boldsymbol{r}_1))_{R\to\infty}=-\frac{\hbar^2\lambda^2}{2\mu a^2}+\frac{\lambda}{a}\left(\frac{\lambda\hbar^2}{\mu a}-e^2\right),$$

$$\varphi(\boldsymbol{r})=\frac{\lambda^{3/2}}{\sqrt{\pi}}\cdot\frac{1}{a^{3/2}}e^{-\lambda r/a}.$$

5.50 (2) $\sum_{\nu}\frac{1}{E-2\epsilon_{\nu}}=-\left(\frac{1}{G}\right)$.

第六章

6.3 $$\psi=\begin{pmatrix}0\\1\\0\\\dfrac{c^2-E_{\pm}}{cp_x}\end{pmatrix}e^{i(P_x x-E_{\pm}t)/\hbar}.$$

6.6 $$\mathscr{L}(x)=-\frac{1}{2}\partial_\mu\phi(x)\partial_\mu\phi(x)-\frac{\mu^2}{2}\phi(x)\phi(x);$$

$$\partial_\mu\partial_\mu\phi(x)-\mu^2\phi(x)=0.$$

$$\mathscr{H}(x)=-\frac{1}{2}\partial_\mu\phi\partial_\mu\phi+\frac{\mu^2}{2}\phi^2;$$

$$\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial P_\mu}=\partial_\mu\phi,\quad(\partial_\mu\partial_\mu-\mu^2)\phi=0.$$

6.8 决定$S_{1/2}$态的能量方程为

$$\mathrm{tg}\left\{R_0[(E+V_0)^2-\mu^2]^{1/2}\cdot\left(\frac{E+V_0+\mu}{E+V_0-\mu}\right)^{1/2}\cdot\left[\frac{1}{R_0}\left(\frac{1}{E+V_0+\mu}-\frac{1}{E+\mu}\right)-\left(\frac{\mu-E}{\mu+E}\right)^{1/2}\right]\right\}=1.$$

决定$P_{1/2}$态的能级方程为

$$\mathrm{tg}\left\{R_0[(E+V_0)^2-\mu^2]^{1/2}\cdot\left(\frac{E+V_0-\mu}{E+V_0+\mu}\right)^{1/2}\right.$$

$$\cdot\left[\frac{1}{R_0}\left(\frac{1}{E+V_0+\mu}-\frac{1}{\mu-E}\right)+\left(\frac{\mu+E}{\mu-E}\right)^{1/2}\right]\Bigg\}=1.$$

6.9 $$E=\mu c^2\left\{\frac{-\alpha'\alpha''}{\alpha'^2+\left(n-j-\frac{1}{2}+\gamma\right)^2}\right.$$

$$\left.\pm\left[\left(\frac{\alpha'\alpha''}{\alpha'^2(n-j+\frac{1}{2}+\gamma)^2}\right)^2-\frac{\alpha''^2-\left(n-j-\frac{1}{2}+\gamma\right)^2}{\alpha'^2+\left(n-j+\frac{1}{2}+\gamma\right)^2}\right]^{1/2}\right\}$$

$$\gamma=\pm(k^2-\alpha'^2+\alpha''^2)^{1/2}.$$

6.10 $$D=\frac{1}{[1+(\mu V/k_1k)^2\sin^2(k,a)]},$$

$$k^2=2\mu E, k_1^2=2\mu[E-V].$$

主要参考文献

1. 曾谨言. 量子力学. 科学出版社,1997

2. 苏汝铿. 量子力学. 复旦大学出版社,1997

3. P. A. M. Dirac. 量子力学. 科学出版社,1990

4. L. D. Landu, E. M. Lifshitz. Quantum Mechanics. Pergamon Press Ltd. 1958

5. P. A. M. Dirac. 物理学的方向. 科学出版社,1981

6. 朝永振一郎. 量子力学. 铃木制作所,1978

7. C. Nash. Relativistic Quantum Fields. Academic Press. 1978

8. J. M. Jauch. Foundations of Quantum Mechanics. A-w Pub. Compary,1968

9. 郭光灿(G. C. Guo). 量子信息研究论文选. 中国科技大学出版社,1997

10. 陈宏芳. 原子物理学. 中国科技大学出版社,1997

11. E. G. Harris. A Pedestrian Apprach To Quantum Field Theory. Wiley-Interscience,1972

12. 李政道. 场论和粒子物理学. 科学出版社,1980

13. 戴元本. 相互作用的规范理论. 科学出版社,1987

14. 汪芳廷. 数理逻辑. 中国科技大学出版社,1990

15. 中国科技大学物理辅导班. 美国物理试题和解答第 6 卷. 量子力学. 中国科技大学出版社,1987