研究生教学用书

教育部研究生工作办公室推荐

高等量子力学

Advanced Quantum Mechanics

(第二版)

喀兴林

高等教育出版社

研究生教学用书

教育部研究生工作办公室推荐

高等量子力学

Advanced Quantum Mechanics

(第二版)

喀兴林

高等教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

高等量子力学 / 喀兴林. —2 版. —北京:高等教育出版社,2001.8
研究生教学用书
ISBN 7-04-009925-X

Ⅰ.高... Ⅱ.喀... Ⅲ.量子力学-研究生教育-教材 Ⅳ.0413.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 044136 号

高等量子力学(第二版)
喀兴林

出版发行	高等教育出版社		
社　　址	北京市东城区沙滩后街 55 号	邮政编码	100009
电　　话	010-64054588	传　　真	010-64014048
网　　址	http://www.hep.edu.cn http://www.hep.com.cn		
经　　销	新华书店北京发行所		
印　　刷	高等教育出版社印刷厂		
开　　本	787×960　1/16	版　　次	1999 年 6 月第 1 版 2001 年 8 月第 2 版
印　　张	33	印　　次	2001 年 8 月第 1 次印刷
字　　数	610 000	定　　价	44.60 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有　侵权必究

内 容 提 要

高等量子力学课程是物理类各专业研究生的一门基础课.本书第一版就是作者在讲授此课程近20年所用讲义的基础上增改而成的.本第二版是在原第一版的基础上修订而成的,此次修订主要增加了量子力学理论在一些具体问题中的典型应用技巧,加强了帮助读者提高应用能力的内容.全书共分八章:希尔伯特空间、量子力学的理论结构、狄拉克方程、对称性理论、角动量理论、散射理论、二次量子化以及辐射的量子理论,内容充实新颖,理论结构和逻辑关系完整严密,并广泛采用算符代数方法.本书以基本原理为出发点进行严谨的阐述,概念定义准确,分析透彻,数学推演脉络清楚;同时注重理解能力、分析能力的训练和培养.本书是一本易读且又能引导读者进入较深层次的量子力学教材.

本书可作为高等学校物理类各专业,特别是理论物理专业研究生的教材,亦可供物理教师参考以及研究人员案头查阅.

第二版序

本书第二版除改正了已经发现的印刷错误和一些不妥之处外，主要增加了量子力学理论在一些具体问题中的典型应用技巧，加强了帮助读者提高应用能力的内容．同时对部分章节作了调整，成为8章38节160小节，使章节划分更趋合理．至于本书的编写目的、编写原则和宗旨则未作改变．

北京师范大学讲授本书的刘晓明同志和中国科学院理论物理所学习本书的张芃同学分别提供了他们所讲所学部分的详尽的勘误表，张芃同学并对本书的内容和讲法提出了一些有益的意见．作者感谢他们二位对本书的关心和爱护．

在准备本书第二版期间，承蒙荆州师范学院提供了十分周到的工作条件和生活条件．为此，作者对院领导以及物理系徐大海、李光惠等同志表示衷心感谢．

作者写第二版序的时候，是2000年12月底，正值量子理论诞生100周年和量子力学诞生75周年．可以毫不夸张地说20世纪是量子力学的世纪．在20世纪之末，20世纪的量子力学已成为一门高度成熟的学科．作者有幸学习了量子力学，并为能对20世纪的量子力学的总结和传播尽自己一点微薄的力量而感到十分高兴和欣慰．

当前，正如19世纪末一些实验的重大突破和理论思考孕育了20世纪的量子力学一样，在量子力学领域又有了一系列突破性实验和理论概念上的重大进展．这预示着量子力学将在新世纪中出现第二次大发展和大飞跃．21世纪极有可能仍是量子力学的世纪．

在新世纪即将到来之际，作者愿将此书献给学习传统量子力学的读者；也同样愿意将此书献给那些有志于进入21世纪新量子力学领域的读者，因为传统量子力学是进入这个领域的必经之门．

喀兴林

2000年12月23日

第一版序

高等量子力学是攻读硕士学位研究生的一门基础课，多数物理类专业都要开设这门课程. 本书就是为这些专业的研究生，特别是各类理论专业的研究生所写的教材.

1978年暑期，当时的教育部和中国科学院联合在北京师范大学举办了“高等量子力学讲习班”，作者在这个讲习班上的讲稿应该是本书的第一稿，那时只印发了一份简单的提纲. 到了1982年作者在华中工学院(现华中科技大学)为理论物理专业的研究生讲授此课时，形成了一份讲义. 这份讲义后来被一些学校采用，作者也一直沿用多年，没有作大的增删. 这次成书，是在这份讲义的基础上，加上作者近20年的教学积累，全面重新动笔写成的，可以说是三易其稿了.

给研究生开设基础课的目的，固然要教给他们这样那样的知识，但更重要的是使他们学会自己获取知识的本领. 在这个意义上讲，基础课教材就是训练能力的一种程序，教材以具体知识为依托，给学生设计了一系列训练任务，使他们在完成这一系列学习任务中，逐步提高自己的理解能力、推理能力、分析能力和计算能力. 因此，本书并不追求“简明易懂”、“深入浅出”，与此相反，和军事训练及体育训练类似，常常安排一些较难的事情要读者去理解、去完成；在正文和练习中也不避免冗长的推导和计算. 须知学习的收获总是和付出的劳动成正比的.

量子力学是一门高度成熟的学科. 它在建立之初，其发展的速度就是很不寻常的. 在1925年和1926年之交，量子力学诞生之后短短几年，就有一批相当成熟的专著问世. 如 Dirac (1930年)、Wigner (1931年)、Fock (1932年)和 Pauli (1933年)等人的名著就是在那个时候相继问世的，这些书至今仍是量子力学的经典. 时至今日，量子力学已进入古稀之年，在世界图书之林中，量子力学书籍汗牛充栋，不可胜数. 经过前人多年来的开拓和雕琢，量子力学的理论框架已经完全定型，甚至其中每个具体问题都已有了典型和标准的处理方法.

写一本新的量子力学书，当然不应该也不可能离开这些前人积累下来的理论框架和定型的方法，相反，应当把这些宝贵的精华内容继承下来和传递下去；然而又不应该只是把这些已有的东西收集起来，整理、堆砌成书. 本书就作者力之所及，尽量写成一本有一点特点的，而不是“博采众长”式的教材. 本书强调全书的整体性、理论推理的逻辑性，概念的准确性和讲解的可读性.

书中收入了一些作者本人的教学研究成果,同时在引导研究生学习,帮助他们提高自己的能力方面做了一些安排,希望能提供一本相对容易读而又能引导读者进入较深层次的量子力学教材.

本书的特点可以用“老”、“细”、“新”三个字来概括.

“老”是指内容取材.量子力学有基本理论,也有基本理论的扩展和延伸;有最新的发展和最新的应用,还有对量子力学的诠释的种种见解和争论.作者认为,作为研究生的基础课,应当主要讲清量子力学中最基本、最核心的内容,这是量子力学这座大厦的基础和骨架.这些内容多是较老的内容,在量子力学诞生后不久即已完成,而学好这些内容正是掌握量子力学的关键所在.因此本书不求新、不求全,把主要精力用于引导研究生学习这些“老”内容,打好扎实的根底.有了扎实的根底,再去学习新发展和新应用肯定是不困难的.至于量子力学的诠释等争论问题,各种观点已经争论了70年,一直未能得到公认的看法.而且不论今后哪种观点被证明是对的,本书的全部内容基本上都无需改动.因此本书不涉及这方面的问题.

“细”是指写作风格.叙述讲解力求清楚透彻,基本概念力求定义准确、分析深刻,而教材的理论结构和逻辑关系也力求完整严密.至于数学的推导和计算也力求给出明确的交代,决不用“显而易见”、“不难看出”一类的词句带过.本书的重点目标是使读者对于量子力学有透彻的理解和较深刻的掌握,而不在于堆砌广博的知识、广泛的应用和一些计算技巧.举例和练习题也多是为深入掌握概念服务的.在本书中,一个内容若不讲就完全不讲,若讲就讲到底、讲透,不搞“概论”、“简介”之类令读者一知半解的内容.

“新”是指本书的面貌.本书中有一些作者自己的东西.在体系的安排和内容的处理上有与别的书不同的地方,在内容的组织和概念的讲解方面有一些作者的看法,在传统的处理方法中有时加入了作者的改进或补充.在计算方面作者发展了算符代数的方法,并广泛运用在各种计算之中.本书有7章36节152小节,上述新的内容除散在各处的之外,约有30个小节是本书所独有的,是其他书中找不到的.在全书近280道练习题中,也有约1/3是作者为本书自拟的.当然,这些多属雕虫小技,在如此高度成熟的理论中是无足轻重的,只是作者的一些学习体会而已,觉得可能还有一点用处,所以写出来与读者共享.

特点不等于优点,正好相反,上述三个特点可能带来一系列缺点.由于一本书篇幅有限,强调了一方面必然就要削弱相反的一面.“老”字强调基本内容就使得新内容较少,缺少量子力学的最新进展,缺少时代气息.“细”字占篇幅较多,可能为学习能力较强的研究生所不喜.另外,“路径积分”是研究生应该学习的,只是由于本书过于强调理论的整体性,使得这一段内容不论从物理方面还是从数学方面来说都显得与本书格格不入,而未能写入本书.

“新”字有时可能反映了作者看法的片面性，作者认为好的东西实际上未必真的那么好.不过书成之后，作者还是认为本书确是体现了作者的写作意图，大体上是作者想写的那个样子.虽然这样写法使出错的概率大大增加，但总比写成一本四平八稳、不痛不痒的书稍微强一点.

作者深知，自己有某些长处，也有明显弱点，这两方面肯定都会在书中反映出来.本书不会一点意思也没有，但也决不是一本十全十美的书；好在当前好书很多，而研究生本来就不应该只抱着一本书读.作者相信，有了扎实的根底，本书未收入的内容以及比本书更好的讲法，都是不难找到、不难掌握的.

学习本书需要学过本科量子力学课，虽然本书在逻辑上并不依赖于此课.另外，需要学过或与本书同时学习群论，主要是有限群的构造和表示.

本书在多数小节后面附有练习题.这些题目的主要目的在于加深对基本概念的理解和进行计算能力的训练，有的题目较容易，也有的题目较难较繁.作者不拟给出这些题目的解答，建议读者充分利用这些题目检查和锻炼自己的理解能力和工作能力.在本书处于油印的第二稿阶段时，就已出现两种版本铅印的题解，本书的题目今后也难免有人做出解答流传，但是作者的经验是，自己经过艰苦思考后所得出的解答，要比看懂别人的解答收获更大.

本书针对量子力学这门学科的特点，设计了一套符号体系.这套符号体系以简洁灵活为特点，尽量遵守国家的有关规定，尽量采纳国际组织的有关推荐，也尽量不过分违反多年来的习惯用法.

高崇寿同志审阅了本书书稿，提出了不少重要的和原则性的意见，指出了一些应作改进的具体内容，这些意见很中肯，使作者受益不浅.张永德同志和裴寿镛同志仔细地看过书稿，并多次同作者讨论，作者吸收了很多建议，使本书增色不少.作者对以上三位同志表示衷心的感谢.

本书得到了北京师范大学研究生院“研究生重点基础课建设基金”的支持，特此致谢.

本书的写作，时间并不仓促，作者也尽了全力，但受作者功力所限，有些章节写得还不理想，也难免存在不当或错误之处，敬请物理界前辈、教坛同仁和后学诸君不吝赐教，批评指正.

喀兴林

1998年1月于北京师范大学

作 者 简 历



喀兴林，蒙古族人，蒙姓喀尔堪，祖籍甘肃敦煌一带(现甘肃省肃北蒙古族自治县). 1929年6月生于吉林省吉林市，北京师范大学教授.

中国物理学会第四、五、六届理事，在学会内任物理教学委员会委员、副主任委员；物理名词委员会委员；《大学物理》杂志副主编.

高等院校量子力学研究会理事长、名誉理事长.

曾任国家教委理科物理教材编审委员会、物理教学指导委员会成员；理论物理教材编审组和教材建设组副组长.

1951年毕业于北京师范大学物理系本科. 毕业后留校任教. 毕生从事理论物理，特别是量子力学的教学工作. 1994年退休. 著述不多，本书为代表作.

目　录

第一章　希尔伯特空间 …… 1

§1　矢量空间 …… 1

§1-1　定义 …… 1

§1-2　正交性和模 …… 5

§1-3　基矢 …… 6

§1-4　子空间 …… 11

§1-5　右矢和左矢 …… 12

§2　算符 …… 15

§2-1　定义 …… 16

§2-2　算符的代数运算 …… 19

§2-3　作用于左矢的算符 …… 24

§2-4　厄米算符和幺正算符 …… 27

§2-5　投影算符 …… 30

§3　本征矢量和本征值 …… 32

§3-1　定义 …… 32

§3-2　本征矢量的完全性 …… 33

§3-3　厄米算符完备组 …… 36

§3-4　无穷维空间情况 …… 39

§4　表象理论 …… 42

§4-1　矢量和算符的矩阵表示 …… 42

§4-2　表象变换 …… 45

§4-3　若干矩阵运算 …… 47

§4-4　连续本征值情况 …… 50

§5　矢量空间的直和与直积 …… 52

§5-1　直和空间 …… 52

§5-2　直积空间 …… 55

第一章参考文献 …… 59

第二章　量子力学的理论结构 …… 60

§6　量子力学的基本原理 …… 60

§6-1 引言 …… 60
§6-2 基本原理 …… 61
§6-3 关于状态叠加原理 …… 65
§6-4 算符的构成 …… 67
§6-5 矢量算符的代数运算 …… 74
§6-6 不确定关系 …… 78
§6-7 本节小结和若干说明 …… 80
§7 位置表象和动量表象 …… 82
§7-1 本征值谱和本征矢量 …… 82
§7-2 位置表象和动量表象 …… 84
§7-3 位置表象的函数形式 …… 88
§7-4 xyz 表象和 $r\theta\varphi$ 表象 …… 90
§7-5 函数空间的性质 …… 94
§8 角动量算符和角动量表象 …… 96
§8-1 几种角动量算符 …… 96
§8-2 轨道角动量和方向算符 …… 99
§8-3 量子数 l 的升降算符 …… 102
§8-4 球谐函数 …… 104
§8-5 lm 表象和 $\theta\varphi$ 表象 …… 109
§8-6 自旋和自旋表象 …… 111
§9 定态薛定谔方程 …… 114
§9-1 概述 …… 114
§9-2 一维谐振子 …… 118
§9-3 氢原子 …… 126
§9-4 氢分子离子的基态 …… 135
§10 定态微扰法 …… 140
§10-1 无简并情况 …… 140
§10-2 简并情况 …… 142
§10-3 例：二次 Stark 效应 …… 150
§11 运动方程 …… 155
§11-1 薛定谔方程 …… 155
§11-2 演化算符 …… 157
§11-3 绘景变换 薛定谔绘景 …… 159
§11-4 海森伯绘景 …… 160

§11-5 连续性方程 ……164
§11-6 相互作用绘景 ……166
§12 例：受微扰的谐振子 …… 169
§12-1 薛定谔绘景 ……170
§12-2 相互作用绘景 ……172
§12-3 海森伯绘景 ……174
§13 谐振子的相干态…… 179
§13-1 定义 ……179
§13-2 相干态的性质 ……182
§13-3 幅值算符和相位算符 ……184
§13-4 相干态集合的性质 ……187
§13-5 相干态表象 ……189
§14 密度矩阵…… 192
§14-1 纯态和混合态 ……192
§14-2 密度算符和密度矩阵 ……194
§14-3 例 ……200
第二章参考文献 ……205
第三章 狄拉克方程…… 206
§15 电子的相对论运动方程 …… 206
§15-1 概述 ……206
§15-2 克莱因-高登方程和狄拉克方程……207
§15-3 自旋算符 ……211
§16 γ矩阵 …… 213
§16-1 γ矩阵的维数 ……213
§16-2 γ矩阵的各种表示 ……216
§17 狄拉克方程的两个严格解 …… 222
§17-1 自由电子 ……222
§17-2 氢原子的严格解 ……227
§17-3 径向方程的解 ……232
§18 狄拉克方程的低能极限 …… 237
§18-1 概述 ……237
§18-2 Foldy - Wouthuysen 变换 ……239
§18-3 低能极限 ……244
第三章参考文献 ……246

第四章 对称性理论 …… 247
§19 空间对称性和守恒定律 …… 247
§19-1 概述 …… 247
§19-2 空间对称变换 …… 247
§19-3 空间反演 …… 250
§19-4 空间平移 …… 252
§19-5 空间转动 …… 253
§19-6 空间变换对称性和守恒定律 …… 256
§20 哈密顿算符的对称性群 …… 258
§20-1 群表示论中的若干结果 …… 258
§20-2 对称性群 …… 261
§20-3 微扰对能级简并的影响 …… 263
§20-4 动力学对称性 …… 265
§21 时间平移和时间反演 …… 270
§21-1 时间平移 …… 270
§21-2 时间反演 …… 272
§21-3 实表示和复表示 …… 278
§21-4 时间反演引起的附加简并 …… 282
第四章参考文献 …… 288
第五章 角动量理论 …… 289
§22 角动量和转动群 …… 289
§22-1 本章概述 …… 289
§22-2 空间转动 …… 289
§22-3 正当转动群 …… 294
§22-4 正当转动与角动量 …… 305
§23 角动量的耦合 …… 308
§23-1 两个角动量的耦合 …… 308
§23-2 CG 系数的计算 …… 310
§23-3 CG 系数和转动矩阵 …… 314
§23-4 CG 系数和 $3j$ 符号 …… 316
§23-5 三个角动量的耦合 …… 321
§23-6 $6j$ 符号和 $9j$ 符号 …… 324
§23-7 LS 耦合和 jj 耦合 …… 326
§24 不可约张量算符 …… 328

§24-1 张量和张量算符 ……328
§24-2 不可约张量算符的定义和性质 ……333
§24-3 Wigner-Eckart 定理 ……335
§25 应用例：磁场中的氢原子 …… 341
§25-1 哈密顿算符 ……341
§25-2 $B=0$ 的情况 能级的精细结构 ……342
§25-3 B 为任意值的情况 ……343
§25-4 B 取值的两种极端情况 ……348
§26 应用例：能级的超精细结构 …… 351
§26-1 概述 ……351
§26-2 核磁偶极矩的影响 ……351
§26-3 核电四极矩的影响 ……358
第五章参考文献 ……364
第六章 散射理论 …… 365
§27 定态散射理论 …… 365
§27-1 基本概念 ……365
§27-2 格林函数 ……368
§27-3 李普曼-史温格方程 ……372
§27-4 T 算符和 S 算符 ……375
§27-5 散射截面和玻恩近似 ……378
§28 含时散射理论 …… 382
§28-1 概述 ……382
§28-2 含时格林算符 ……383
§28-3 摩勒算符和 S 算符(薛定谔绘景) ……387
§28-4 摩勒算符和 S 算符(相互作用绘景) ……391
§28-5 S 矩阵的物理意义 ……394
§28-6 散射截面 ……397
§29 角动量表象 …… 399
§29-1 分波展开 ……399
§29-2 考虑自旋轨道相互作用的电子散射 ……405
§29-3 电子在氢原子上的散射 ……408
第六章参考文献 ……413
第七章 二次量子化 …… 414
§30 全同粒子系统的希尔伯特空间 …… 414

§30-1 对称化的基矢 …… 414
§30-2 正交归一化关系和完全性关系 …… 417
§30-3 应用例：转动算符矩阵元的直接计算 …… 420
§31 产生算符和消灭算符 …… 423
§31-1 定义 …… 423
§31-2 占有数密度算符和总粒子数算符 …… 426
§31-3 位置表象和表象变换 …… 427
§31-4 算符的二次量子化形式 …… 430
§31-5 巨希尔伯特空间 …… 433
§32 离散本征值情况 …… 434
§32-1 基矢 …… 434
§32-2 产生算符和消灭算符 …… 437
§32-3 占有数算符 …… 439
§32-4 算符的二次量子化形式 …… 440
§32-5 例：反对称的自旋态 …… 441
§33 例：电子气 …… 444
§33-1 模型 …… 444
§33-2 整个系统的哈密顿 …… 444
§33-3 系统的基态 …… 447
§33-4 基态能量 …… 448
§34 哈特利-福克方法 …… 450
§34-1 概述 …… 450
§34-2 哈密顿的期望值 …… 451
§34-3 哈特利-福克方程 …… 452
§34-4 位置表象中的哈特利-福克方程 …… 454
§34-5 例：电子气 …… 455
§35 占有数表象 …… 459
§35-1 态函数 …… 459
§35-2 产生算符和消灭算符 …… 460
§35-3 算符两种形式的比较 …… 463
§36 全同粒子系统的运动方程 …… 465
§36-1 巨希尔伯特空间中的运动方程 …… 465
§36-2 算符随时间的变化 …… 466
§36-3 “二次量子化”一词的来源 …… 468

§36-4 波粒二象性与场的量子化 ……471
第七章参考文献 ……472
第八章　辐射的量子理论 …… 473
§37　自由电磁场的量子化 …… 473
§37-1 概述 ……473
§37-2 自由电磁场 ……474
§37-3 量子化 ……476
§37-4 薛定谔绘景 ……479
§38　辐射场和电子的相互作用 …… 480
§38-1 系统和哈密顿 …… 480
§38-2 跃迁概率 ……481
§38-3 原子对光的发射和吸收 ……484
§38-4 普朗克的黑体辐射公式 ……487
§38-5 康普顿散射 ……488
第八章参考文献 ……499
一般参考书目 …… 500
索引 …… 501

第一章　希尔伯特空间

本章讨论量子力学的主要数学工具——希尔伯特空间，即满足一定要求的多维矢量空间. 我们在讨论中尽可能与物理的需要相结合，强调逻辑推理的严格性，但对数学严格性则不作过多要求.

§1　矢量空间

§1-1　定义

我们讨论的对象是很广泛的，可以是实数或复数，可以是有序的一组数，可以是有方向的线段，也可以是一种抽象的东西. 我们把这些通称之为**数学对象**. 同类的许多数学对象满足下面所述的一系列要求时，就构成一个**矢量空间**；每一个对象称为空间的一个**元**，或称为**矢量**.

我们考虑无穷多个同类的数学对象的集合$\{\psi, \varphi, \chi, \cdots\}$，在它们之间规定加法、数乘和内积三种运算.

构成加法交换群　**加法**　集合中任意两个矢量相加，都能得到集合中另一矢量. 即规定一种加法规则，使得集合中任意给定两个矢量ψ和φ，总有一个确定的矢量χ与之对应，记成

$$\chi = \psi + \varphi \qquad \text{(加法的封闭性)}$$

加法规则视不同对象可以不同，但一定要满足下列四个条件：

条件(1)　$\psi + \varphi = \varphi + \psi$　(交换律)

条件(2)　$\psi + (\varphi + \chi) = (\psi + \varphi) + \chi$　(结合律)

条件(3)　集合中有零矢量O存在，对任意矢量ψ满足

$$\psi + O = \psi \qquad \text{(加法单位元存在)}$$

条件(4)　对集合中任意矢量ψ，都有矢量φ存在，满足

$$\psi + \varphi = O \qquad \text{(加法逆元存在)}$$

我们把满足条件(4)的φ记为

$$\varphi = -\psi$$

同时把$\chi + (-\psi)$记为

$$\chi - \psi$$

数乘　集合内任一矢量可以与数(实数或复数)相乘，得出集合内另一矢

量. 即规定一种数乘规则, 使任意矢量ψ和一个数 a, 在集合内总有一个矢量φ与之对应, 记为

$$\varphi = \psi a = a\psi$$

(数乘的封闭性)

φ 称为ψ与 a 的乘积. 数乘与次序无关. 我们推荐把数写在矢量后面, 这样在量子力学中特别方便. 数乘要满足下列四个条件:

条件(5) $\psi 1 = \psi$

条件(6) $(\psi a)b = \psi(ab)$ (结合律)

条件(7) $\psi(a+b) = \psi a + \psi b$ (第一分配律)

条件(8) $(\psi + \varphi)a = \psi a + \varphi a$ (第二分配律)

a 是实数时, 空间称为在实数域上的矢量空间; a 是复数时, 则称为在复数域上的矢量空间.

内积 两个矢量可以作内积, 得出一个数. 即规定一种内积规则, 按一定次序任取两个矢量ψ和 φ, 总有一个数 c 与之相对应, 记作

$$(\psi, \varphi) = c$$

在实数域(复数域)上的矢量空间中的内积, 所得的也是实数(复数). 内积与两个因子的次序有关, 内积规则要满足下列四个条件:

条件(9) $(\psi, \varphi) = (\varphi, \psi)^*$ (c^*表示 c 的复共轭)

条件(10) $(\psi, \varphi + \chi) = (\psi, \varphi) + (\psi, \chi)$ (分配律)

条件(11) $(\psi, \varphi a) = (\psi, \varphi)a$

条件(12) $(\psi, \psi) \geq 0$ 对任意ψ成立; 若$(\psi, \psi) = 0$, 则必有 $\psi = O$

具有加法与数乘两种运算并满足条件(1)~(8)的集合称为**矢量空间或线性空间**. 具有加法, 数乘和内积三种运算的空间称为**内积空间**, 而完全的内积空间称为**希尔伯特空间**. 在本章中, 矢量空间一词通常指在复数域上的内积空间.

空间的完全性的意义为空间中任何在 Cauchy 意义下收敛的序列 $\{\psi_1, \psi_2, \psi_3, \cdots\}$ 的极限也必须在本空间中. Cauchy 意义下收敛的意思是: 对给定任意小的实数$\varepsilon > 0$, 有数 N 存在, 当 $m, n > N$ 时, 有

$$(\psi_m - \psi_n, \psi_m - \psi_n) < \varepsilon$$

在量子力学中所用到的空间, 就是复数域上的希尔伯特空间.

下面我们举出矢量空间的一些简单性质.

(1) 在矢量空间中, 零矢量是唯一的. 群论中有更抽象的一般性证明

证明 设在空间中有O_1和O_2, 对所有矢量ψ都满足

$$\psi + O_1 = \psi, \quad \psi + O_2 = \psi$$

取第一式中的ψ为O_2, 第二式中的ψ为O_1, 分别得

$$O_2+O_1=O_2,\quad O_1+O_2=O_1$$

于是,根据条件(1),

$$O_2=O_2+O_1=O_1+O_2=O_1$$

即$O_1=O_2$,只有唯一的零矢量.

(2) 每个矢量的逆元是唯一的. 群论中也有更一般的证明

证明 若φ_1,φ_2都是ψ的逆元,即

$$\psi+\varphi_1=O,\quad \psi+\varphi_2=O$$

于是

$$\varphi_1=\varphi_1+O=\varphi_1+(\psi+\varphi_2)=(\varphi_1+\psi)+\varphi_2$$
$$=(\psi+\varphi_1)+\varphi_2=O+\varphi_2=\varphi_2$$

证明了$\varphi_1=\varphi_2$,即逆元是唯一的.在上式中,第一步根据条件(3),第三步根据条件(1).

(3) $\psi 0=O$

(4) $\psi(-1)=-\psi$

(5) $Oa=O$

(6) 如果$\psi a=O$,那么 $a=0$ 或者$\psi=O$

证明 $a=0$ 时上式显然成立;当 $a\neq 0$时,必有 $a^{-1}=1/a$存在.我们计算$(\psi a)a^{-1}$,一方面根据(5),

$$(\psi a)a^{-1}=Oa^{-1}=O;$$

另一方面根据条件(6)和(5),有

$$(\psi a)a^{-1}=\psi(aa^{-1})=\psi 1=\psi$$

二式结合,证明了当 $a\neq 0$ 时, $\psi=O$.

(7) $(\psi a,\varphi)=a^*(\psi,\varphi)$

(8) $(\psi+\varphi,\chi)=(\psi,\chi)+(\varphi,\chi)$

(9) $(\psi,O)=0$

下面,讨论几个矢量空间的例子.

第一个例子 取数学对象为所有正负有理数和零,规定加法即为算术中的加法;规定数乘中的数 a 也限于所有的有理数,数乘即是算术中的乘法;最后规定内积为两个因子的算术乘积.这是一个在有理数域上的矢量空间.因为有理数相加和相乘所得的都是有理数,这个空间是封闭的,即所得结果仍在此空间之中.

值得注意的是在这个空间中,有的序列的极限超出这一空间之外.例如取以下序列:

$$s_0=1,\quad s_1=1+\frac{1}{1!},\quad s_2=1+\frac{1}{1!}+\frac{1}{2!},\quad \cdots,\quad s_n=\sum_{i=0}^{n}\frac{1}{s_i!}$$

这个序列的每一项都在我们的空间中，但是当 $n\to\infty$ 的极限是 e=2.718 281 8 …，这是一个无理数，不在有理数空间中.

第二个例子 取数学对象为三维位形空间中由一点引出的不同方向不同长短的线段的全体，即理论力学中的位置矢量全体. 规定加法服从平行四边形法则；数乘中的数 a 是实数，以 a 数乘的结果是方向不变，长度乘以 a；内积是两矢量的点乘积. 这是一个实数域上的内积空间.

第三个例子 取数学对象为一组有次序的复数，例如四个数，可以把它们写成一个一列矩阵：

$$l=\begin{pmatrix} l_1 \\ l_2 \\ l_3 \\ l_4 \end{pmatrix}$$

加法，数乘和内积的定义分别为

$$l+m=\begin{pmatrix} l_1+m_1 \\ l_2+m_2 \\ l_3+m_3 \\ l_4+m_4 \end{pmatrix};\qquad la=\begin{pmatrix} l_1 a \\ l_2 a \\ l_3 a \\ l_4 a \end{pmatrix}$$

$$(l,m)=l_1^* m_1+l_2^* m_2+l_3^* m_3+l_4^* m_4$$

这是一个复数域上的内积空间.

第四个例子 数学对象为在 $a\le x\le b$ 区间定义的实变量 x 的“行为较好”的复函数 $f(x)$ 的全体，而且都是平方可积的. 所谓“行为较好”是指满足一定数学要求，如单值性、连续性及导数存在等等，这里我们不去详细讨论. 规定加法和数乘都是代数中的相应运算；规定两个函数 $f(x)$ 和 $g(x)$ 的内积为

$$\big(f(x),\ g(x)\big)=\int_a^b f^*(x)g(x)\mathrm{d}x$$

这样的函数全体构成一个内积空间，平方可积的意思是

$$\int_a^b f^*(x)f(x)\mathrm{d}x<\infty$$

这个空间称为**函数空间**，不同的函数都是这个空间中的矢量. 在量子力学中所用的函数有时必须包括某些不满足平方可积条件的函数，见 §4-4.

练习 1.1 试只用条件(1)—(8)证明 $\psi+\psi=2\psi$，$\psi 0=O$ 和 $\psi(-1)=-\psi$.

练习 1.2 证明在内积空间中若 $(\psi_1,\varphi)=(\psi_2,\varphi)$ 对任意 φ 成立，则必有 $\psi_1=\psi_2$.

练习 1.3 矢量空间运算的12个条件是不是独立的？有没有一条或两条是其余各条

的逻辑推论?如有,试证明之.

练习 1.4 (1) 在第二个例子中若将加法的规定改为:和矢量的长度为二矢量长度之和,方向为二矢量所夹角($<180°$)的分角线方向,空间是否仍为内积空间?

(2) 在第二个例子中若将二矢量 A 和 B 内积的定义改为 $|A|\cdot|B|\sin\theta$ 或 $\frac{1}{2}|A|\cdot|B|\sin\theta$,空间是否仍为内积空间?

(3) 在第三个例子的空间中,若将内积的规定改为

$$(l,m)=l_1^*m_1+2l_2^*m_2+3l_3^*m_3+4l_4^*m_4$$

空间是否仍为内积空间?

(4) 在第四个例子的函数空间中,若将内积的规定改为

$$(f(x),g(x))=\int_a^b f^*(x)g(x)x\,dx \text{ 或}$$

$$(f(x),g(x))=\int_a^b f^*(x)g(x)x^2dx$$

空间是否仍为内积空间?

§1-2 正交性和模

如果两个矢量 ψ 和 φ 的内积为零,即 $(\psi,\varphi)=0$,我们说这两个矢量**正交**.

矢量 ψ 同它自己的内积 (ψ,ψ) 是一个大于零的实数,称为矢量 ψ 的**模方**,记作

$$(\psi,\psi)=|\psi|^2$$

模方的正平方根称为**模**,记作 $|\psi|$,又可称为矢量 ψ 的长度. 模等于1的矢量称为**归一化的矢量**.

下面我们证明两个与模有关的基本关系.

Schwartz 不等式 对于任意矢量 ψ 和 φ 有

$$|(\psi,\varphi)|\le|\psi|\cdot|\varphi| \tag{1.1}$$

证明 给定 ψ 和 φ 后,构造一个矢量 χ,

$$\chi=\psi-\frac{(\varphi,\psi)}{|\varphi|^2}\varphi$$ 注意：φ与ψ的次序

作 χ 的模方,根据条件(12),它一定大于或等于零:

$$0\le(\chi,\chi)=|\psi|^2-(\psi,\varphi)\frac{(\varphi,\psi)}{|\varphi|^2}-\frac{(\varphi,\psi)^*}{|\varphi|^2}(\varphi,\psi)$$

$$+\frac{(\varphi,\psi)^*(\varphi,\psi)}{|\varphi|^2|\varphi|^2}(\varphi,\varphi)=|\psi|^2-\frac{1}{|\varphi|^2}|(\psi,\varphi)|^2$$

由于 $|\varphi|^2>0$,所以有

$$|(\psi,\varphi)|^2\le|\psi|^2\cdot|\varphi|^2$$

即

$$|(\psi,\varphi)|\leq|\psi|\cdot|\varphi|$$

不等式得证.

三角形不等式 对于任意ψ和φ, 有

$$|\psi+\varphi|\leq|\psi|+|\varphi| \tag{1.2}$$

证明 因为对任意复数 a 有 $\mathrm{Re}\,a\leq|a|$, 取$\psi+\varphi$的模方, 利用此关系和 Schwartz 不等式, 有

$$\begin{aligned}(\psi+\varphi,\psi+\varphi)&=|\psi|^2+2\mathrm{Re}(\psi,\varphi)+|\varphi|^2\\&\leq|\psi|^2+2|(\psi,\varphi)|+|\varphi|^2\\&\leq|\psi|^2+2|\psi|\cdot|\varphi|+|\varphi|^2\end{aligned}$$

于是得

$$|\psi+\varphi|\leq|\psi|+|\varphi|$$

练习 1.5 若 a 为复数, 证明若$\varphi=\psi a$ 时, Schwartz 不等式中的等号成立.

练习 1.6 证明当且仅当 $|\psi+\varphi a|=|\psi-\varphi a|$ 对一切数 a 成立时, ψ与φ正交. 并在三维位形空间讨论这一命题的几何意义.

几何意思：
等腰三角形的中心线必然垂直与底边

注意：这个数a和内积的数域一致，即：
内积的数域是实数的话，a也是任意实数
内积的数域是复数的话，a也是任意复数
如果不一致，这此结论不成立。

练习 1.7 证明: 当且仅当 $|\psi-\varphi a|\geq|\psi|$ 对一切数 a 成立时, ψ与φ正交.

§1-3 基矢

1. 线性无关

矢量空间中有限个(n 个)矢量的集合$\{\psi_i\}$, 若下式

$$\sum_{i=1}^{n}\psi_i a_i=0 \tag{1.3}$$

只有当全部复数 $a_i\ (i=1,2,3,\cdots,n)$ 都为零时才成立, 则这 n 个矢量$\{\psi_i\}$是**线性无关**的.

只要有一组不全为零的复数$\{a_i\}$存在, 使得上式成立, 则这一组 n 个矢量为**线性相关**的. 一组不包含零矢量的线性相关矢量中的任何一个[只要在(1.3)式中它的系数不为零], 都可以表为其余矢量的线性叠加.

对于无穷个矢量的集合, 线性无关的定义可以推广为: 在无穷个矢量的集合中, 若任意有限的子集合都是线性无关的, 则整个集合就是线性无关的.

完全集 一个矢量空间中的一组完全集, 是一个线性无关的矢量集合$\{\lambda_i\}$, 这个空间中的每个矢量都能表为完全集中矢量的线性叠加, 即每一矢量都能写成

所谓完全集就是可以完全自表达的集合

$$\sum_i\lambda_i a_i$$

的形式，其中 a_i 是一组复数.

完全集的构造

如果一个空间中有一个线性无关的矢量集$\{\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n\}$，但还不是完全集，这时可以把不能表为其线性叠加的一个矢量命名为λ_{n+1}，加入这个矢量集. 这时$\{\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n, \lambda_{n+1}\}$，肯定是线性无关的，如仍不完全，还可以用同样方法使此矢量集扩大，直到成为完全集为止. 如果能做到这一点，这个矢量空间称为**有限维**的，如果做不到这一点，则空间是**无穷维**的.

能够构造完全集的矢量空间是有限维的，否则就是无限的

定理 在有限维空间内各种不同的完全集中所含矢量的数目是相同的.

证明 设一矢量空间中有两组不同的完全集$\{\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n\}$和$\{\mu_1, \mu_2, \cdots, \mu_m\}$，前者有 n 个，后者有 m 个.

如果把μ_1加入到完全集$\{\lambda\}$中去，成为一个集合$\{\mu_1, \lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n\}$，这个集合必然是线性相关的. 这是因为$\{\lambda\}$是完全集，$\mu_1$肯定能表为$\lambda_i$的线性叠加.

现在依次考虑$\{\mu_1\}$，$\{\mu_1, \lambda_1\}$，$\{\mu_1, \lambda_1, \lambda_2\}$，$\cdots$，每次增加一个$\lambda$. 开始它们是线性无关的，必然有一个数 i $(1 \leq i \leq n)$，在加入λ_i之后集合开始成为线性相关.

这时把λ_i去掉，加入λ_{i+1}，使集合成为

$$\{\mu_1, \lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_{i-1}, \lambda_{i+1}\}$$

这个集合必然是线性无关的. 否则，λ_{i+1}必能表为$\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_{i-1}$和$\mu_1$的线性叠加，而$\mu_1$又能表为$\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_i$的线性叠加，这就等于说$\lambda_{i+1}$与$\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_i$线性相关，与$\{\lambda\}$是完全集相矛盾. 根据同样理由，在集合中进一步加入$\lambda_{i+2}, \lambda_{i+3}, \cdots$，一直加到$\lambda_n$，集合

$$\{\mu_1, \lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_{i-1}, \lambda_{i+1}, \cdots, \lambda_n\} \tag{1.4}$$

仍将是线性无关的.

这个集合又必然是完全的. 因为空间中任意矢量既然可以表为$\{\lambda_1, \cdots, \lambda_i, \cdots, \lambda_n\}$的线性叠加，而$\lambda_i$又能表为$\{\mu_1, \lambda_1, \cdots, \lambda_{i-1}\}$的叠加，这矢量就一定能表为集合(1.4)式的线性叠加.

至此，我们证明了在完全集$\{\lambda\}$中加入一个μ_1，必能顶掉某一个λ而仍保持为完全集. 而且只能顶掉一个，不能再多. 现在我们在这个新的完全集(1.4)式中再加入一个μ_2又顶掉某一个λ.

如果μ少λ多，即 $m < n$，则把全部μ用完后，仍有λ未被顶掉. 这就是说，$\{\mu\}$要加上一些λ才是完全集，与$\{\mu\}$是完全集相矛盾. 所以 $m < n$ 是不可能的.

如果μ多λ少，即 $m > n$，那么把全部λ顶掉后，还有一些μ没有用到，这就是说，$\{\mu\}$中的一部分就是完全集，也与$\{\mu\}$是完全集相矛盾，所以 $m > n$ 也是不可能的.

于是我们证明了只有一个可能，即 $m=n$.

因此，每一个有限维矢量空间中各种不同完全集所含矢量的数目是相同的，这个数目称为矢量空间的**维数**.

2. 基矢

一个矢量空间中可以有多组完全集. 正交归一的完全集，是指完全集中每一个矢量都是归一化的，而各矢量又是两两互相正交的. 这样的完全集称为这个空间的一个**基矢组**，或一组**基矢**. 当然，一个空间可有不同的多组基矢.

n 维空间的一组基矢 $\{\nu_1, \nu_2, \cdots, \nu_n\}$ 的正交归一性质可以写为

$$(\nu_i, \nu_j)=\delta_{ij}, \qquad i,j=1,2,\cdots,n \tag{1.5}$$

Schmidt 正交化方法 一个矢量空间，只要知道它的一个完全集，总可以找到一组基矢.

基矢的构造：由已知完全集一定能构造出基矢

设 n 维空间有一组不满足正交归一条件的完全集 $\{\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n\}$，现在由此去求这个空间的一组基矢 $\{\nu_1, \nu_2, \cdots, \nu_n\}$.

(1) 首先取 ν_1 为归一化的 λ_1:

$$\nu_1=\frac{\lambda_1}{|\lambda_1|}$$

(2) 取 $\nu_2'=\lambda_2-\nu_1 a_{12}$，选择常数 a_{12} 使 ν_2' 与 ν_1 正交，即要求

$$0=(\nu_1, \nu_2')=(\nu_1, \lambda_2)-a_{12}$$

由此得

$$a_{12}=(\nu_1, \lambda_2), \quad \nu_2'=\lambda_2-\nu_1(\nu_1, \lambda_2)$$

取 ν_2 为归一化的 ν_2':

$$\nu_2=\frac{\nu_2'}{|\nu_2'|}$$

现在求得的 ν_1, ν_2 是正交归一的，它们可以用来代替 λ_1 和 λ_2.

(3) 取 $\nu_3'=\lambda_3-\nu_1 a_{13}-\nu_2 a_{23}$，选择常数 a_{13} 和 a_{23} 使 ν_3' 与已选定的 ν_1, ν_2 正交，按上法得

$$\nu_3'=\lambda_3-\nu_1(\nu_1, \lambda_3)-\nu_2(\nu_2, \lambda_3)$$

归一化的 ν_3 为

$$\nu_3=\frac{\nu_3'}{|\nu_3'|}$$

(4) 如此继续下去，若已找到 m 个 ν，即 $\nu_1, \nu_2, \cdots, \nu_m$ $(m<n)$，则 ν_{m+1}' 为

$$\nu_{m+1}'=\lambda_{m+1}-\sum_{i=1}^{m}\nu_i(\nu_i, \lambda_{m+1})$$

而

$$\nu_{m+1}=\frac{\nu'_{m+1}}{|\nu'_{m+1}|}$$

最后，总可以找到一组基矢$\{\nu_1, \nu_2, \cdots, \nu_n\}$.

下面，我们给出一个关于基矢的重要定理.

完全性定理 如果$\{\nu_i\}(i=1, 2, \cdots, n)$是矢量空间中的一组 n 个正交归一的矢量，则下面的四个命题是互相等价的：

(1) $\{\nu_i\}$是空间的一组基，即空间是 n 维的； n维空间的基

(2) $\psi=\sum_{i=1}^{n}\nu_i(\nu_i, \psi)$ 对空间中一切矢量ψ成立； 空间矢量的基表示

(3) $(\varphi, \psi)=\sum_{i=1}^{n}(\varphi, \nu_i)(\nu_i, \psi)$ 对空间中一切矢量ψ和φ成立，此式称为 Parseval 等式； 空间矢量内积的基表示

(4) $|\psi|^2=\sum_{i=1}^{n}|(\nu_i, \psi)|^2$ 对空间中一切矢量ψ成立. 勾股定理

证明 我们对有限维空间证明这个定理. 事实上当 $n=\infty$时，定理对无穷维空间也成立. 先证明(1)与(2)等价：

由(1)到(2)：$\{\nu_i\}$是一组基矢，因此空间中任一矢量ψ总可以表为$\{\nu_i\}$的叠加：

$$\psi=\sum_{i=1}^{n}\nu_i a_i$$

a_i为待求常数，用ν_j作为左因子同上式等号两边作内积：

$$(\nu_j, \psi)=\sum_{i=1}^{n}(\nu_j, \nu_i)a_i=\sum_{i=1}^{n}\delta_{ij}a_i=a_j$$

于是得

$$\psi=\sum_{i=1}^{n}\nu_i(\nu_i, \psi)$$

这就是(2).

由(2)到(1)：既然任何矢量ψ都能写成$\psi=\sum_i\nu_i(\nu_i, \psi)$而$\{\nu_i\}$又是正交归一的，根据基矢的定义$\{\nu_i\}$是一组基，这就是(1).

证明了(1)与(2)等价之后，下面按(2)、(3)、(4)、(2)的次序，分别证明前者是后者的充分条件，从而证明这四个命题是等价的.

由(2)到(3)：根据(2)，将ψ与φ分别写为

$$\psi=\sum_i\nu_i(\nu_i, \psi), \quad \varphi=\sum_j\nu_j(\nu_j, \varphi)$$

于是

$$(\varphi,\psi)=\sum_i\sum_j\big(v_j(v_j,\varphi),v_i(v_i,\psi)\big)=\sum_i\sum_j(v_j,\varphi)^*(v_j,v_i)(v_i,\psi)$$
$$=\sum_i(\varphi,v_i)(v_i,\psi)$$

这正是(3).

由(3)到(4):只需令$\psi=\varphi$即可.

由(4)到(2):取任意矢量ψ,用ψ及$\{v_i\}$构造一个矢量:

$$\psi-\sum_i v_i(v_i,\psi) \tag{1.6}$$

对此矢量应用(4),有

$$\Big|\psi-\sum_i v_i(v_i,\psi)\Big|^2-\sum_j\Big|\Big(v_j,\Big[\psi-\sum_i v_i(v_i,\psi)\Big]\Big)\Big|^2$$
$$=\sum_j\Big|(v_j,\psi)-\sum_i(v_j,v_i)(v_i,\psi)\Big|^2$$

这里直接用结论(3)有循环论证的嫌疑

但根据(3),右边绝对值号内的差式为零,因此知左方我们所构造的矢量(1.6)式为零,即

$$\psi=\sum_i v_i(v_i,\psi)$$

这正是(2),由此证明了(2)、(3)、(4)三者等价.前已证明了(1)与(2)等价.从而完成了四个命题等价的证明.

例如,在三维位形空间中,一组三个正交归一化的矢量 $\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}$ 构成基矢,所有位置矢量 $\boldsymbol{r}$ 都可以写成

$$\boldsymbol{r}=\sum_i\boldsymbol{e}_i r_i=\boldsymbol{i}x+\boldsymbol{j}y+\boldsymbol{k}z$$

式中我们定义 $\boldsymbol{e}_1=\boldsymbol{i},\boldsymbol{e}_2=\boldsymbol{j},\boldsymbol{e}_3=\boldsymbol{k}$.又如在四维一列矩阵空间中,下列四个矢量是最简单的基矢:

$$\lambda_1=\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix},\quad \lambda_2=\begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix},\quad \lambda_3=\begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix},\quad \lambda_4=\begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}$$

此空间中的任意矢量 l 都可以写成

$$l=\sum_{i=1}^{4}\lambda_i l_i$$

练习 1.8 在四维列矩阵空间中,给定四个不正交也不全归一的矢量:

$$\lambda_1=\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix},\qquad \lambda_2=\begin{pmatrix}1\\1\\0\\0\end{pmatrix},\qquad \lambda_3=\begin{pmatrix}1\\1\\1\\0\end{pmatrix},\qquad \lambda_4=\begin{pmatrix}1\\1\\1\\1\end{pmatrix}$$

它们构成一个完全集，试用 Schmidt 方法求出一组基矢.

```
λ1 = {1, 0, 0, 0}; λ2 = {1, 1, 1, 1}; λ3 = {1, 1, 0, 0}; λ4 = {1, 1, 1, 0};
v1 = λ1 / Norm[λ1];

v2 = (λ2 - v1 (v1.λ2));
v2 = v2 / Norm[v2];

v3 = (λ3 - v1 (v1.λ3) - v2 (v2.λ3));
v3 = v3 / Norm[v3];

v4 = (λ4 - v1 (v1.λ4) - v2 (v2.λ4) - v3 (v3.λ4)) // Simplify;
v4 = v4 / Norm[v4];
```

练习 1.9 在上题中，改变四个λ的次序，取

$$\lambda_1=\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix},\qquad \lambda_2=\begin{pmatrix}1\\1\\1\\1\end{pmatrix},\qquad \lambda_3=\begin{pmatrix}1\\1\\0\\0\end{pmatrix},\qquad \lambda_4=\begin{pmatrix}1\\1\\1\\0\end{pmatrix}$$

重新用 Schmidt 方法求出一组基矢.

```
{v1, v2, v3, v4}
```

$$\begin{pmatrix}1&0&0&0\\0&\frac{1}{\sqrt{3}}&\frac{1}{\sqrt{3}}&\frac{1}{\sqrt{3}}\\0&\sqrt{\frac{2}{3}}&-\frac{1}{\sqrt{6}}&-\frac{1}{\sqrt{6}}\\0&0&\frac{1}{\sqrt{2}}&-\frac{1}{\sqrt{2}}\end{pmatrix}$$

使用Mathematica对练习1.9的计算结果。对于练习1.8改变lambda的取值重新运算即可

练习 1.10 在三维位形空间中，i,j,k 是在互相垂直的 x,y,z 三个轴上的单位矢量. 取三个归一化的矢量：

$$\lambda_1=i$$

$$\lambda_2=\frac{1}{\sqrt{2}}(i+j)$$

$$\lambda_3=\frac{1}{\sqrt{2}}(j+k)$$

在内积就是点乘积的定义下它们并不正交. 现在改变正交的定义：定义这三个矢量 $\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3$ 互相正交.

(1) 证明：定义一个归一化的完全集里面的矢量彼此互相正交，等于定义一种内积规则.

(2) 求出这个新的内积规则，即将任意两个矢量 $r_1=ix_1+jy_1+kz_1$，$r_2=ix_2+jy_2+kz_2$ 的内积表为 x_1,y_1,z_1 和 x_2,y_2,z_2 的函数.

(3) 验证所求的内积规则符合条件(9)~(12).

(4) 用$(\lambda_i,\lambda_j)=\delta_{ij}$ 验证所求出的内积规则.

练习 1.11 在 n 维空间中，已知$\{\lambda_i\}$，$i=1,2,3,\cdots,n$ 是一组完全集(不一定正交)，现在有 n 个矢量$\{\psi_i\}$，$i=1,2,3,\cdots,n$ (也不一定正交)，定义

$$D=\begin{vmatrix}(\lambda_1,\psi_1)&(\lambda_1,\psi_2)&\cdots&(\lambda_1,\psi_n)\\(\lambda_2,\psi_1)&(\lambda_2,\psi_2)&\cdots&(\lambda_2,\psi_n)\\\cdots&\cdots&\cdots&\cdots\\(\lambda_n,\psi_1)&(\lambda_n,\psi_2)&\cdots&(\lambda_n,\psi_n)\end{vmatrix}$$

证明$\{\psi_i\}$线性相关的必要和充分条件为 $D=0$.

§1-4 子空间

一个矢量空间 R，若其中一个矢量的集合 S 在原空间的运算定义下又构成一个矢量空间，那么 S 称为 R 的**子空间**. 原来的空间 R 相对于子空间来说，

有时为了行文方便，称为大空间. 子空间的维数小于或等于大空间的维数；当二者维数相等时，子空间就是大空间本身.

大空间中与子空间 S 中所有矢量都正交的那些矢量全体，又构成一个矢量空间，这个矢量空间也是大空间的一个子空间. 这个空间称为子空间 S 的补空间. 子空间 S 中任一矢量同其补空间中任一矢量都是正交的. 一个子空间同它的补空间只有一个共同的元，那就是零矢量.

设大空间的维数是 n，它的一个子空间 S 的维数是 s，则 S 的补空间的维数是 $n-s$.

上述关系可以这样来证明：S 既然是 s 维的，其中必存在一组 s 个基矢 $\nu_1, \nu_2, \cdots, \nu_s$. 这些基矢也是大空间的矢量，在大空间中在这 s 个之外，还能找出$(n-s)$个归一化的矢量与上述 s 个矢量一起构成大空间的一组基矢. 后一组的数目不能比$(n-s)$多，也不能比$(n-s)$少，因为多或少都与大空间是 n 维这一点矛盾.

后来找出的这$(n-s)$个基矢构成一个子空间，这就是 S 的补空间，由此证明了 S 的补空间是$(n-s)$维的. 由于$(n-s)$个基矢与 S 中的 s 个基矢都正交，所以补空间中任一矢量与子空间 S 中的任一矢量都是正交的.

练习 1.12 一个矢量空间有两个不同的子空间 S_1 和 S_2，证明除去以下两种情况外，包括 S_1 的全部元和 S_2 的全部元的那个集合并不是子空间：

(1) S_1 是 S_2 的子空间或 S_2 是 S_1 的子空间；

(2) S_1 和 S_2 其中之一只含有零矢量一个元.

§1-5 右矢和左矢

在前面定义的矢量空间中，两个矢量 ψ 和 φ 的内积(ψ, φ)是与两矢量的次序有关的. 根据内积的定义，内积对于右因子 φ 是线性的，即若 a 为一复数，有

$$(\psi, \varphi a)=(\psi, \varphi)a$$

$$(\psi, \varphi_1+\varphi_2)=(\psi, \varphi_1)+(\psi, \varphi_2)$$

而对于左因子 ψ 则是反线性的：

$$(\psi a, \varphi)=a^*(\psi, \varphi)$$

$$(\psi_1+\psi_2, \varphi)=(\psi_1, \varphi)+(\psi_2, \varphi)$$

由此可见，同一个矢量，作为右因子和作为左因子，其地位是不同的. 狄拉克发现，如果在记法上一直保持一个矢量的右因子或左因子的身份，将会有很多方便之处. 于是，他把作为右因子的矢量记为$|\varphi)$把作为左因子的矢量记为$(\psi|$，后来又发展成为$|\varphi\rangle$和$\langle\psi|$，而把 ψ 与 φ 的内积记为$\langle\psi|\varphi\rangle$. 这种记法得到了

广泛的使用，称为**狄拉克记号**. $|\varphi\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 等称为**右矢**，$\langle\psi|$ 和 $\langle\varphi|$ 等称为**左矢**.

为了系统地这样做，必须重新作一些定义.

我们已经有一个矢量空间，在其中定义了矢量的加法、数乘和内积三种运算，这个空间仍然有效. 我们把这样的空间称为**单一空间**. 现在比照这个空间再建立以下两个空间.

一个叫做**右矢空间**，它的构造同单一空间完全一样，每一矢量都与单一空间里的矢量相对应，与单一空间中的 ψ，φ，χ 对应的**矢量**，在这里都是**右矢** $|\psi\rangle$、$|\varphi\rangle$ 和 $|\chi\rangle$. 这些右矢有加法和数乘的运算，其定义和规则与单一空间相同，服从条件(1)～(8). 这八个条件现在写成：

条件(1) $|\psi\rangle+|\varphi\rangle=|\varphi\rangle+|\psi\rangle$

条件(2) $|\psi\rangle+(|\varphi\rangle+|\chi\rangle)=(|\psi\rangle+|\varphi\rangle)+|\chi\rangle$

条件(3) $|\psi\rangle+|O\rangle=|\psi\rangle$

条件(4) $|\psi\rangle+|\varphi\rangle=|O\rangle$

条件(5) $|\psi\rangle 1=|\psi\rangle$

条件(6) $(|\psi\rangle a)b=|\psi\rangle(ab)$

条件(7) $|\psi\rangle(a+b)=|\psi\rangle a+|\psi\rangle b$

条件(8) $(|\psi\rangle+|\varphi\rangle)a=|\psi\rangle a+|\varphi\rangle a$

第二个空间比照右矢空间来建立，称为**左矢空间**. 对于右矢空间中每一个**右矢** $|\psi\rangle$，在左矢空间中就有一个相应的左矢 $\langle\psi|$，与零右矢 $|O\rangle$ 对应的**左矢**是零左矢 $\langle O|$.

在右矢空间中，右矢之间的关系与单一空间中一样，如与 $\psi+\varphi=\chi$ 对应的是 $|\psi\rangle+|\varphi\rangle=|\chi\rangle$，与 $\psi a=\sigma$ 对应的是 $|\psi\rangle a=|\sigma\rangle$，这是我们规定的. 而在左矢空间中矢量之间的关系，如 $\langle\psi|+\langle\varphi|$ 等于什么，$a\langle\psi|$ 等于什么，也就是说，加法规则和数乘规则是什么，目前还不知道. 我们只知道左矢的加法和数乘运算服从上述八个条件(写成左矢形式的).

现在定义内积. 我们规定，一个左矢 $\langle\psi|$ 与一个**右矢** $|\varphi\rangle$ 的内积 $\langle\psi|\varphi\rangle$ 是一个复数，并等于单一空间中 ψ 与 φ 的内积. 即规定左矢与右矢的内积规则与原单一空间中的内积规则相同：

$$\langle\psi|\varphi\rangle=(\psi,\varphi)=c$$

并且规定，内积的运算应该满足下列四个条件：

条件(9) $\langle\psi|\varphi\rangle=\langle\varphi|\psi\rangle^*$

条件(10)
$$\begin{cases}\langle\psi|(|\varphi\rangle+|\chi\rangle)=\langle\psi|\varphi\rangle+\langle\psi|\chi\rangle\\(\langle\psi|+\langle\varphi|)|\chi\rangle=\langle\psi|\chi\rangle+\langle\varphi|\chi\rangle\end{cases}$$

条件(11) $\begin{cases}\langle\psi|(|\varphi\rangle a)=\langle\psi|\varphi\rangle a\\(a\langle\psi|)|\varphi\rangle=a\langle\psi|\varphi\rangle\end{cases}$

条件(12) $\langle\psi|\psi\rangle\geq 0$ 对任意$|\psi\rangle$成立;

若$\langle\psi|\psi\rangle=0$, 则必有$|\psi\rangle=|O\rangle$和$\langle\psi|=\langle O|$

内积是在左矢与右矢之间定义的. 但有时也说右矢$|\psi\rangle$与右矢$|\varphi\rangle$的内积, 这也是指与$|\psi\rangle$相对应的左矢与右矢$|\varphi\rangle$的内积, 例如我们说两个右矢$|\psi\rangle$和$|\varphi\rangle$正交, 是指$\langle\psi|\varphi\rangle=0$.

我们看到, 在新建立的两个矢量空间中, 左矢空间中的事情不能随意去规定, 需要同右矢空间的事情相互协调, 而内积的四个条件就是联系这两个空间的桥梁.

首先, 讨论几个基本关系. 设右矢$|\tau\rangle$与任意左矢$\langle\varphi|$的内积都是零, 那么$|\tau\rangle$一定是零右矢$|O\rangle$, 只要取左矢$\langle\varphi|=\langle\tau|$, 利用条件(12)即可证明. 同样, 与任意右矢的内积都为零的左矢, 亦必为零左矢$\langle O|$. 由此又可证明, 若

$$\langle\psi|\tau\rangle=\langle\varphi|\tau\rangle$$

对任意右矢$|\tau\rangle$成立, 则必有

$$\langle\psi|=\langle\varphi|$$

根据这些, 我们证明两条定理:

定理1 若三个右矢$|\psi\rangle$、$|\varphi\rangle$和$|\chi\rangle$满足

$$|\psi\rangle+|\varphi\rangle=|\chi\rangle \tag{1.7}$$

则在左矢空间中与三者相对应的$\langle\psi|$、$\langle\varphi|$和$\langle\chi|$亦必满足

$$\langle\psi|+\langle\varphi|=\langle\chi|$$

证明 取任意左矢$\langle\sigma|$与(1.7)式两边作内积, 然后两边取复共轭, 得

$$\langle\psi|\sigma\rangle+\langle\varphi|\sigma\rangle=\langle\chi|\sigma\rangle$$

由条件(10)的第二式, 有

$$[\langle\psi|+\langle\varphi|-\langle\chi|]|\sigma\rangle=0$$

因为$|\sigma\rangle$是任意右矢, 故知方括号内为$\langle O|$, 定理得证.

定理2 若二右矢$|\psi\rangle$与$|\varphi\rangle$满足

$$|\psi\rangle=|\varphi\rangle a \tag{1.8}$$

则与此相应的左矢$\langle\psi|$与$\langle\varphi|$必满足

$$\langle\psi|=a^*\langle\varphi|$$

证明 取任意左矢$\langle\sigma|$与(1.8)式两边作内积:

$$\langle\sigma|\psi\rangle=\langle\sigma|\varphi\rangle a$$

取此式两边的复共轭:

$$\langle\psi|\sigma\rangle=a^*\langle\varphi|\sigma\rangle$$

即

$$[\langle\psi|-a^*\langle\varphi|]|\sigma\rangle=0$$

由于$|\sigma\rangle$是任意右矢，所以方括号内为$\langle O|$，定理得证.

这两条定理建立了左矢空间与右矢空间的对应关系，也就是在左矢空间中建立了与右矢空间的运算规则相协调的运算规则. 至此，我们新建立的左矢空间成为一个完全确定的(即有明确加法与数乘运算规则的)矢量空间.

值得注意的是数乘的对应关系. 与右矢 $|\psi\rangle$相对应的左矢是$\langle\psi|$，但与$|\psi\rangle a$ 相对应的左矢是 $a^*\langle\psi|$. 我们常用 $|\psi a\rangle$或$|a\psi\rangle$表示$|\psi\rangle a$. 这样，数乘在左右矢空间的对应关系可以写成

$$a^*\langle\psi| \longleftrightarrow |\psi\rangle a \equiv |\psi a\rangle$$

或

$$\langle\psi a| = a^*\langle\psi| \tag{1.9}$$

左矢空间和右矢空间是两个互为对偶的空间，这两个空间合在一起是与单一空间等价的. 我们刚刚建立起来的两个对偶空间并不比单一空间多什么，只是同一内容改变一个表现方式而已. 现在我们有了两套数学工具可供量子力学选用，它们也是互相等价的. 由于这两种数学表现形式之间的转换是明显而自然的，人们很容易从一种空间的表现形式得到另一种表现形式.

若在单一空间中有一组基矢$\{\nu_i\}$，则在右矢空间和左矢空间中各有一套相应的基矢，它们分别是**基右矢**$\{|\nu_i\rangle\}$和**基左矢**$\{\langle\nu_i|\}$. 现将以前在单一空间中讨论过的几个公式写成对偶空间形式如下：

$$\langle\psi| = \sum_i \langle\psi|\nu_i\rangle\langle\nu_i|, \qquad |\psi\rangle = \sum_i |\nu_i\rangle\langle\nu_i|\psi\rangle \tag{1.10}$$

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \sum_i \langle\varphi|\nu_i\rangle\langle\nu_i|\psi\rangle \tag{1.11}$$

基矢的正交归一关系为

$$\langle\nu_i|\nu_j\rangle = \delta_{ij} \tag{1.12}$$

右矢$|\psi\rangle$或左矢$\langle\psi|$的模仍记为$|\psi|$，

$$|\psi| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle} \tag{1.13}$$

练习 1.13 阅读狄拉克的《量子力学原理》§6，分析他建立左矢空间的方法与我们的方法有什么共同点和不同点.

练习 1.14 证明：与所有左矢的内积均已给定(但给定值应满足内积条件(9)~(12))的右矢是一个确定的右矢(即必定存在而且只有一个).

§2 算 符

算符是矢量空间中又一重要概念. 在这一节里，我们在右矢空间中引入算符，并从左右矢空间的对应关系去讨论算符及其性质. 这些性质很容易回到单

一空间的表示方法中去.

§2-1 定义

规定一个具体的对应关系,用 A 来表示.使右矢空间中的某些右矢与其中另一些右矢相对应,例如使 $|\varphi\rangle$ 与 $|\psi\rangle$ 相对应,记为

$$|\varphi\rangle=A|\psi\rangle$$

这样的对应关系 A 称为**算符**.我们说算符 A 作用于右矢 $|\psi\rangle$,得到右矢 $|\varphi\rangle$.

在算符的定义中,被算符 A 作用的右矢全体,称为 A 的**定义域**;得出的右矢全体称为**值域**.二者可以不同,也可以部分或完全重合.通常算符的定义域与值域都是整个空间.

一个算符 A,其定义域是一个矢量空间,而又满足下列条件的,称为**线性算符**:

$$\begin{aligned} A(|\psi\rangle+|\varphi\rangle)&=A|\psi\rangle+A|\varphi\rangle \\ A(|\psi\rangle a)&=(A|\psi\rangle)a \end{aligned} \tag{2.1}$$

满足下列二条件的,称为**反线性算符**[1]:

$$\begin{aligned} A(|\psi\rangle+|\varphi\rangle)&=A|\psi\rangle+A|\varphi\rangle \\ A(|\psi\rangle a)&=(A|\psi\rangle)a^* \end{aligned}$$

其中 a 是任意复数.在量子力学中出现的算符,绝大多数都是线性算符,下面我们只讨论线性算符.

算符对其定义域中每一个右矢作用,都应有确定的结果.定义一个具体的算符应当规定其定义域,并且指出它对其定义域中每一个矢量作用的结果.而确定一个具体的线性算符,只需规定它对其定义域中的一组线性无关的右矢(例如一组基矢)中每个右矢的作用结果即可.

线性算符的定义域,可以是整个右矢空间本身,也可以是它的一个子空间.

可以证明,线性算符具有下列性质:

(1) 线性算符的值域也是一个右矢空间(大空间本身或其子空间).

(2) 若定义域是有限维的空间,则值域空间的维数等于或小于定义域空间的维数.

(3) 在定义域中,那些受 A 的作用得到零矢量的右矢全体,也构成一个右矢空间(定义域的子空间).

复数对右矢的数乘,可以看成算符对右矢的作用,每一个复数都可以看成一个算符;其定义域和值域均为全空间:

---

[1] 反线性算符出现于§21-2 时间反演的讨论中.

$$a|\psi\rangle=|\psi\rangle a$$

其中有两个特殊的算符:

$$O|\psi\rangle=|O\rangle,\qquad I|\psi\rangle=|\psi\rangle$$

对一切$|\psi\rangle$成立;前者称为**零算符**,后者称为**单位算符**.

两个算符 A 与 B 的**和** $A+B$ 及**乘积** BA 的定义是:

$$(A+B)|\psi\rangle=A|\psi\rangle+B|\psi\rangle$$

$$BA|\psi\rangle=B(A|\psi\rangle)$$

$A+B$ 的定义域是 A 与 B 两算符的定义域的共同部分(数学上称为**交**);至于 BA 的定义域,若 A 的值域在 B 的定义域之内,则 BA 的定义域就是 A 的定义域,若 A 的值域只有一部分在 B 的定义域内,则 BA 的定义域要比 A 的定义域小.

两个算符相等的定义是: A 与 B 有相同的定义域并且对域内任意矢量 $|\psi\rangle$ 有

$$A|\psi\rangle=B|\psi\rangle$$

这时我们记作

$$A=B$$

若两个算符 A 和 B 满足

$$AB=BA$$

则说这两个算符是**可对易的**,或称这两个算符**对易**.各个算符之间不都是可对易的.我们规定用**对易式**:

$$[A,B]=AB-BA \tag{2.2}$$

表示两个算符的对易关系.

由上述定义可知,除交换律不一定成立外,算符之间服从一般的加、减、乘和幂次的代数运算法则:

$$A(B+C)=AB+AC$$

$$(AB)C=A(BC)$$

$$A^3=AAA$$

等等.

可以用算符和复数构成一个多项式作为算符的函数:

$$F(A)=a_0+a_1A+a_2A^2+\cdots+a_nA^n$$

甚至可以构成无穷级数(我们不去仔细考察由此引起的数学问题),例如可以写

$$1+aA+\frac{1}{2!}a^2A^2+\frac{1}{3!}a^3A^3+\cdots=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}a^nA^n=\mathrm{e}^{aA} \tag{2.3}$$

注意上式是算符的指数函数的定义式.在此定义下,关系式

$$\mathrm{e}^{A}\mathrm{e}^{B}=\mathrm{e}^{A+B}$$ 注意:不一定成立

当 $[A, B]=0$ 时成立(试证明之),而当 $[A, B]\neq 0$ 时是不成立的(参见本节 § 2-2).

逆算符 设在一个右矢空间中,算符 A 把定义域中的一个右矢 $|\psi\rangle$ 变为值域中的一个右矢 $|\varphi\rangle$:

$$A|\psi\rangle=|\varphi\rangle$$

若算符 A 所建立的这个对应关系是一一对应的,即对应值域中的每一个 $|\varphi\rangle$,在定义域中有且只有一个 $|\psi\rangle$,则由 $|\varphi\rangle$ 到 $|\psi\rangle$ 的逆对应关系存在,这种关系称为 A 的**逆算符**,用 A^{-1} 表示:

$$A^{-1}|\varphi\rangle=|\psi\rangle$$

于是,逆算符 A^{-1} 显然满足

$$A^{-1}A=AA^{-1}=I$$

逆算符 A^{-1} 的定义域和值域分别是 A 的值域和定义域. 逆算符相当于算符的除法,有时也可以写成

$$A^{-1}=\frac{I}{A}$$

不是所有算符都有逆. 一个算符 A 有逆的条件如下:

(1) 在 $A|\psi\rangle=|\varphi\rangle$ 中,对于每一个 $|\varphi\rangle$,总有 $|\psi\rangle$ 存在;

(2) 若 $A|\psi_1\rangle=A|\psi_2\rangle$,则必有 $|\psi_1\rangle=|\psi_2\rangle$.

这两条需要同时满足,对于每一个 $|\varphi\rangle$,条件(1)要求有 $|\psi\rangle$,条件(2)要求只有一个 $|\psi\rangle$.

以上条件是对 A 的定义域及值域均为无穷维空间说的,若 A 的定义域为有限维(这时其值域也是有限维),可以证明条件(1)肯定满足,有逆的条件只用条件(2)即可.

定理 设 A 是一个定义域和值域都在全空间的线性算符,若有另外两个线性算符 B 和 C 存在,满足

$$AB=I, \qquad CA=I \tag{2.4}$$

则算符 A 有逆,而且

$$A^{-1}=B=C$$

证明 我们证明这样的 A 满足有逆条件(1)和(2).

条件(1): 在值域中取一任意 $|\varphi\rangle$,证明在定义域有 $|\psi\rangle$ 存在:

$$|\varphi\rangle=I|\varphi\rangle=AB|\varphi\rangle=A(B|\varphi\rangle)$$

可见对于任意 $|\varphi\rangle$,确有 $|\psi\rangle$ 存在,这个 $|\psi\rangle$ 就是 $B|\varphi\rangle$.

条件(2): 若 $A|\psi_1\rangle=A|\psi_2\rangle$,用 C 作用在此式两边:

$$CA|\psi_1\rangle=CA|\psi_2\rangle$$

但此式就是 $|\psi_1\rangle=|\psi_2\rangle$,条件(2)也得到满足,因此 A^{-1} 存在.

A^{-1} 既然存在，将 $AB=I$ 用 A^{-1} 左乘，得

$$A^{-1}=B$$

将 $CA=I$ 用 A^{-1} 右乘得

$$A^{-1}=C$$

于是定理得证.

在 A 的定义域为无穷维空间的情况，此定理指出：当(2.4)式中 B 和 C 都存在时，才能说有 A^{-1} 存在，B 和 C 中只有一个是不够的. 但当 A 的定义域为有限维时，可以证明 B 与 C 二者中存在一个，即可断定算符 A 有逆.

练习 2.1 证明下列常用公式：

$$[A,BC]=B[A,C]+[A,B]C$$
$$[AB,C]=A[B,C]+[A,C]B$$

有点像分部求导公式，但注意次序

练习 2.2 若算符 B 与 $[A,B]$ 对易，证明：

$$[A,B^n]=nB^{n-1}[A,B]$$

有点像求导公式

练习 2.3 证明：

(1) 若 A 有逆，$a\neq 0$，则 aA 也有逆，且 $(aA)^{-1}=\frac{1}{a}A^{-1}$；

(2) 若 A,B 都有逆，则 AB 也有逆，且 $(AB)^{-1}=B^{-1}A^{-1}$；

(3) $(A+B)^{-1}=A^{-1}\{1-B(A+B)^{-1}\}$；

(4) $(A-\lambda B)^{-1}=A^{-1}+\lambda A^{-1}BA^{-1}+\lambda^2A^{-1}BA^{-1}BA^{-1}+\cdots$ （λ为复数）. $(A-B\lambda)^{-1}=\sum_{i=0}^{\infty}\lambda^i(A^{-1}B)^iA^{-1}$

练习 2.4 若线性算符 A 有逆，$\{|\mu_i\rangle\}(i=1,2,3,\cdots,n)$ 是 A 的有限维的定义域中的一组完全集. 证明在 A 的值域中 $\{A|\mu_i\rangle\}$ 也是一组完全集，从而证明值域的维数与定义域相同.

练习 2.5 有逆算符 A 的定义域是有限维的，若已知 $AB=I$，证明 $BA=I$.

练习 2.6 证明任何线性算符作用于零矢量 $|O\rangle$ 上，必得零矢量.

§2-2 算符的代数运算

在量子力学中，经常出现不可对易线性算符的代数运算，在这一小节里，我们举几个较复杂的运算例；并且用代数方法证明两个常用的算符等式(2.9)和(2.14)两式.

设 A 和 B 为两个线性算符，互不对易. 首先我们定义多重对易式 $[A^{(i)},B]$ 和 $[B,A^{(i)}]$：

$$\begin{aligned}
&[A^{(0)},B]=B && [B,A^{(0)}]=B\\
&[A^{(1)},B]=[A,B] && [B,A^{(1)}]=[B,A]\\
&[A^{(2)},B]=[A,[A,B]] && [B,A^{(2)}]=[[B,A],A]
\end{aligned}\qquad (2.5)$$

…… ……

显然, 对于$[A^{(i)}, B]$型的多重对易式, 有

$$[A, [A^{(i)}, B]] = [A^{(i+1)}, B] \tag{2.6}$$

$$A[A^{(i)}, B] = [A^{(i)}, B]A + [A^{(i+1)}, B] \tag{2.7}$$

对于$[B, A^{(i)}]$型的多重对易关系也有类似公式.

例1 证明:

和二项式公式的从形式上看有点类似

$$A^n B = \sum_{i=0}^{n} \binom{n}{i} \left[A^{(i)}, B\right] A^{n-i} = \sum_{i=0}^{n} \frac{n!}{(n-i)!\,i!} \left[A^{(i)}, B\right] A^{n-i} \tag{2.8}$$

上式右端可把取和上限推至无穷, 由于 $m!$ 当 $m<0$ 时定义为 ∞, i 的上限实际上仍是 n.

证明 用数学归纳法证明, 当 $n=1$ 时上式为

$$AB = BA + [A, B]$$

原式成立. 下面我们从原式出发, 推出用 $n+1$ 代替 n 的同样形式的式子.

将原式从左方用 A 作用, 得

$$A^{n+1}B = \sum_{i=0}^{n} \binom{n}{i} A\left[A^{(i)}, B\right] A^{n-i}$$

$$= \sum_{i=0}^{n} \frac{n!}{(n-i)!\,i!} \left[A^{(i)}, B\right] A^{n+1-i} + \sum_{i=0}^{n} \frac{n!}{(n-i)!\,i!} \left[A^{(i+1)}, B\right] A^{n-i}$$

在上式右边第二个取和式中, 取 $j=i+1$, 得

$$\sum_{j=1}^{n+1} \frac{n!}{(n-j+1)!\,(j-1)!} \left[A^{(j)}, B\right] A^{n-j+1}$$

将此式中的求和傀标 j 再改成 i, 即可与第一个和式相加, 于是得

$$A^{n+1}B = \sum_{i=0}^{n+1} \frac{(n+1)!}{((n+1)-i)!\,i!} \left[A^{(i)}, B\right] A^{(n+1)-i}$$

这是与原式完全相同的形式, 只是原来的 n 成为 $n+1$, 这说明原式若对 n 成立, 对 $n+1$ 亦必成立. 由于我们已经证明原式对 $n=1$ 成立, 因此, 原式对任何整数 n 都成立. 证毕.

例2 证明:

$$e^{A} B e^{-A} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!} \left[A^{(i)}, B\right] \tag{2.9}$$

这是量子力学中常用的一个公式, 是一个真正的无穷级数.

证明 利用(2.8)式,有

$$e^{A}Be^{-A}=\left[\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}A^{n}B\right]e^{-A}=\left[\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\sum_{i=0}^{\infty}\frac{n!}{(n-i)!i!}\left[A^{(i)},B\right]A^{n-i}\right]e^{-A}$$

$$=\left[\sum_{i=0}^{\infty}\frac{1}{i!}\left[A^{(i)},B\right]\left(\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(n-i)!}A^{n-i}\right)\right]e^{-A}=\sum_{i=0}^{\infty}\frac{1}{i!}\left[A^{(i)},B\right]$$

在下面几个例子中，我们把条件放宽一些：A 与 B 仍不对易，但 A 和 B 的对易式 $[A,B]=C$ 与 A 或 B 都对易，即

$$[C,A]=[C,B]=0$$

我们在这样的条件下证明几个关系.

由于 A 与 B 不对易，$(A+B)^n$ 的二项式展开不能使用普通代数中的二项式定理，例如：

$$(A+B)^2=A^2+AB+BA+B^2$$

$$(A+B)^3=A^3+A^2B+ABA+BA^2+AB^2+BAB+B^2A+B^3$$

等等. 现在我们再规定一种符号 $[A+B]^n$，它的意义是在 $(A+B)^n$ 中，不顾 A,B 不对易的要求，将每一项中的 A 一律写在 B 的前面所得的式子，例如

$$[A+B]^2=A^2+2AB+B^2$$

$$[A+B]^3=A^3+3A^2B+3AB^2+B^3$$

我们看到 $[A+B]^n$ 的展开符合普通代数中的二项式定理.

当 A 与 B 不对易时，$A+B$ 的指数函数

$$e^{(A+B)}=\sum_{i}\frac{1}{i!}(A+B)^{i} \tag{2.10}$$

是与 $e^{A}e^{B}$ 不同的，后者正是

$$e^{A}e^{B}=e^{[A+B]}=\sum_{i}\frac{1}{i!}[A+B]^{i} \tag{2.11}$$

下面几个例子最终的目的是搞清(2.10)与(2.11)二式的关系.

例3 证明下式，式中 $C=[A,B]$：　注意附加的条件：C= [A,B]与A或B可对易

$$(A+B)\,[A+B]^n=[A+B]^{n+1}-nC[A+B]^{n-1} \tag{2.12}$$

证明 由于

$$[A+B]^n=\sum_{i}\frac{n!}{(n-i)!i!}A^{n-i}B^{i}$$

所以

$$(A+B)[A+B]^n=A[A+B]^n+\sum_{i}\frac{n!}{(n-i)!i!}BA^{n-i}B^{i}$$

$$=A[A+B]^n+\sum_{i}\frac{n!}{(n-i)!i!}\left(A^{n-i}B-(n-i)CA^{n-i-1}\right)B^{i}$$

$$=A[A+B]^n+\sum_i\frac{n!}{(n-i)!i!}A^{n-i}B^{i+1}-C\sum_i n\frac{(n-1)!}{[(n-1)-i]!i!}A^{(n-1)-i}B^i$$

$$=[A+B]^{n+1}-nC[A+B]^{n-1}$$

在证明中利用了一个公式 $BA^n=A^nB-nCA^{n-1}$，这是(2.8)式当$[A^{(2)},B]=0$时的一个特例.

例4 证明$(A+B)^n$与$[A+B]^n$的关系：注意附加的条件：C= [A,B]与A或B可对易

$$(A+B)^n=[A+B]^n+\sum_{i=1}^{\infty}\frac{1}{i!}\frac{n!}{(n-2i)!}[A+B]^{n-2i}\left(-\frac{C}{2}\right)^i$$

$$=\sum_{i=0}^{\infty}\frac{1}{i!}\frac{n!}{(n-2i)!}[A+B]^{n-2i}\left(-\frac{C}{2}\right)^i \tag{2.13}$$

证明 仍用数学归纳法，当$n=1$时原式成为

$$(A+B)=[A+B]$$

原式显然成立；现设原式对n成立，推出它对$n+1$也成立：

$$(A+B)^{n+1}=(A+B)(A+B)^n$$

$$=\sum_{i=0}^{\infty}\frac{1}{i!}\frac{n!}{(n-2i)!}(A+B)[A+B]^{n-2i}\left(-\frac{C}{2}\right)^i$$

$$=\sum_{i=0}^{\infty}\frac{1}{i!}\frac{n!}{(n-2i)!}\left\{[A+B]^{n-2i+1}-(n-2i)C[A+B]^{n-2i-1}\right\}\left(-\frac{C}{2}\right)^i$$

$$=\sum_{i=0}^{\infty}\frac{1}{i!}\frac{n!}{(n-2i)!}[A+B]^{n-2i+1}\left(-\frac{C}{2}\right)^i$$

$$+\sum_{j=1}^{\infty}\frac{2}{(j-1)!}\frac{n!}{(n-2j+1)!}[A+B]^{n-2j+1}\left(-\frac{C}{2}\right)^j$$

$$=\sum_i\frac{1}{i!}\frac{(n+1)!}{[(n+1)-2i]!}[A+B]^{(n+1)-2i}\left(-\frac{C}{2}\right)^i$$

这就证明了原式对$n+1$也成立. 在证明中我们再次使用了取$j=i+1$的技巧. (2.13)式并不是无穷级数，i的上限为$n/2$(n为偶数时)或$(n-1)/2$(n为奇数时).

例5 证明 Glauber 公式：注意附加的条件：C= [A,B]与A或B可对易

$$e^{A+B}=e^Ae^Be^{-C/2} \tag{2.14}$$

证明

$$e^{A+B}=e^Ae^Be^{-[A,B]/2}$$

$$e^{A+B}=\sum_n\frac{1}{n!}(A+B)^n$$

$$
\begin{aligned}
&= \sum_n \frac{1}{n!} \sum_{i=0} \frac{1}{i!} \frac{n!}{(n-2i)!} [A+B]^{n-2i} \left(-\frac{C}{2}\right)^i \\
&= \sum_i \frac{1}{i!} \left[\sum_n \frac{1}{(n-2i)!} [A+B]^{n-2i} \right] \left(-\frac{C}{2}\right)^i \\
&= \sum_i \frac{1}{i!} \left[\mathrm{e}^{[A+B]} \right] \left(-\frac{C}{2}\right)^i \\
&= \mathrm{e}^{[A+B]} \mathrm{e}^{-C/2} \\
&= \mathrm{e}^A \mathrm{e}^B \mathrm{e}^{-C/2}
\end{aligned}
$$

(2.9)式和(2.14)式这一类算符等式，还有一种证明方法是引入一个实变量λ，构造一个含λ和一些算符的式子，把它看成λ的函数 $F(\lambda)$ 而对它进行求导或积分，最后在所得的等式中令$\lambda=1$. 例如，为证明(2.9)式，可以取

$$F(\lambda) = \mathrm{e}^{\lambda A} B \mathrm{e}^{-\lambda A}$$

这时

$$
\begin{aligned}
&\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\lambda} = \mathrm{e}^{\lambda A}(AB-BA)\mathrm{e}^{-\lambda A} = \mathrm{e}^{\lambda A}[A,B]\mathrm{e}^{-\lambda A} \\
&\frac{\mathrm{d}^2 F}{\mathrm{d}\lambda^2} = \mathrm{e}^{\lambda A}[A,[A,B]]\mathrm{e}^{-\lambda A} \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{aligned}
$$

将 $F(\lambda)$ 作 Taylar 展开：

$$\mathrm{e}^{\lambda A} B \mathrm{e}^{-\lambda A} = F(\lambda) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!} \left(\frac{\mathrm{d}^i F}{\mathrm{d}\lambda^i} \right)_{\lambda=0} \lambda^i = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!} [A^{(i)}, B] \lambda^i$$

取 $\lambda=1$，即得到(2.9)式.

这种方法常比代数方法简单. 但在计算中要注意避免一种情况，即在微分或积分时，我们是把算符当作常数系数对待的，可能某一步骤对常数来说是当然的而对于算符来说则是未经证明甚至是没有意义的. 下面用这种方法证明一个等式.

例6 当 $[A,B]$ 与 A 及 B 不对易时，Glauber 等式(2.14)式成为

$$\mathrm{e}^{A+B} = \mathrm{e}^A \mathrm{e}^B \exp \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{j!} \frac{1}{i!} \frac{1}{j+i+1} [[B, A^{(i)}], B^{(j)}] \tag{2.15}$$

证明 令

$$\mathrm{e}^{A+B} = \mathrm{e}^A \mathrm{e}^B \mathrm{e}^F$$

取 $A \to \lambda A$, $B \to \lambda B$, 则 $F \to F(\lambda)$; 而

$$\mathrm{e}^{F(\lambda)} = \mathrm{e}^{-\lambda B}\ \mathrm{e}^{-\lambda A}\ \mathrm{e}^{\lambda(A+B)}$$

对λ求导，注意到 A, B 的不对易性，得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\mathrm{e}^{F(\lambda)}=-B\mathrm{e}^{-\lambda B}\mathrm{e}^{-\lambda A}\mathrm{e}^{\lambda(A+B)}+\mathrm{e}^{-\lambda B}\mathrm{e}^{-\lambda A}[-A+(A+B)]\mathrm{e}^{\lambda(A+B)}$$

即

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}F(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}&=\mathrm{e}^{-\lambda B}\left(\mathrm{e}^{-\lambda A}B\mathrm{e}^{\lambda A}-B\right)\mathrm{e}^{\lambda B}\\&=\mathrm{e}^{-\lambda B}\left(\sum_{i=1}\frac{1}{i!}[B,A^{(i)}]\lambda^{i}\right)\mathrm{e}^{\lambda B}\\&=\sum_{j=0}\sum_{i=1}\frac{1}{j!}\frac{1}{i!}[[B,A^{(i)}],B^{(j)}]\lambda^{i+j}\end{aligned}$$

积分得

$$F(\lambda)=\sum_{j=0}\sum_{i=1}\frac{1}{j!}\frac{1}{i!}\frac{1}{j+i+1}[[B,A^{(i)}],B^{(j)}]\lambda^{j+i+1}$$

取 $\lambda=1$，(2.15)式得证.

(2.15)式的前几项是

$$\mathrm{e}^{A+B}=\mathrm{e}^{A}\mathrm{e}^{B}\mathrm{e}^{\frac{1}{2}[B,A]+\frac{1}{6}[[B,A],A]+\frac{1}{3}[[B,A],B]+\cdots}$$

当 $[A,B]$ 与 A 及 B 都对易时，回到(2.14)式.

练习 2.7 (2.7)式与(2.8)式还各有一个用 $[B,A^{(i)}]$ 型多重对易式表示的式子，试把它们求出来.

练习 2.8 试用数学归纳法证明：

$$[A,B^{n}]=\sum_{i=1}^{n}B^{n-i}[A,B]B^{i-1}\tag{2.16}$$

练习 2.9 已知 $[X,P]=c$，c 为复数，证明

(1) $$[X^{i},P^{j}]=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{i!\,j!}{n!(i-n)!(j-n)!}c^{n}P^{j-n}X^{i-n}$$

(2) $$(X+P)^{n}=\sum_{k=0}^{n-2k}\sum_{j=0}\left(-\frac{c}{2}\right)^{k}\frac{n!}{(n-j-2k)!}\frac{1}{k!j!}X^{n-j-2k}P^{j}$$

式中对 k 取和的上限为 $n/2$(当 n 为偶数时)或 $(n-1)/2$(当 n 为奇数时).

§2-3 作用于左矢的算符

上面我们在右矢空间中定义了算符 A：

$$|\varphi\rangle=A|\psi\rangle$$

即算符 A 使其定义域中每一个右矢 $|\psi\rangle$ 有一个确定的右矢 $|\varphi\rangle$ 与之对应. 由于每一个右矢在左矢空间都有一个左矢与之对应，所以算符 A 也就规定了左矢空间中一定范围内的左矢 $\langle\psi|$ 与左矢 $\langle\varphi|$ 的对应关系. 这就是说，在右矢空

间中每一个算符 A，都对应着左矢空间中的某一个算符，这个左矢空间中与 A 对应的算符，我们记作 $A^\dagger$，称为算符 A 的伴算符：

$$|\varphi\rangle=A|\psi\rangle\equiv|A\psi\rangle \quad\rightarrow\quad \langle\varphi|=\langle A\psi|=\langle\psi|A^\dagger \tag{2.17}$$

$A^\dagger$的定义域和值域，是 A 的定义域和值域的左矢空间对应区域. 注意我们对于左矢采用相反的写法，即算符向左作用于左矢.

右矢空间的算符 $A+B$ 和 AB 的左矢空间对应分别为 $A^\dagger+B^\dagger$ 和 $B^\dagger A^\dagger$. 复数对矢量的数乘可以看成是算符的作用，右矢空间的复数算符 a 的左矢空间对应是 a^*(见 §1-5 定理2):

$$|\varphi\rangle=a|\psi\rangle \quad\rightarrow\quad \langle\varphi|=\langle\psi|a^* \tag{2.18}$$

这也是不能用同一记号代表左右矢空间算符的原因之一.

$A^\dagger$只在左矢空间有定义，在右矢空间中没有定义；同样 A 在左矢空间也没有定义. 如果我们写

$$\langle\varphi|A^\dagger|\psi\rangle \tag{2.19}$$

那一定是表示 $A^\dagger$作用于左矢$\langle\varphi|$得到的新左矢与右矢$|\psi\rangle$的内积. 可是 $A^\dagger$在右矢空间中没有定义，这总有点不大方便.

既然 $A^\dagger$在右矢空间没有定义，我们不妨给它一个定义，使得在应用时更加方便一些. 现在我们定义 $A^\dagger$作用于右矢$|\psi\rangle$如下:

$$\langle\varphi|(A^\dagger|\psi\rangle)=(\langle\varphi|A^\dagger)|\psi\rangle \tag{2.20}$$

上式等号右边即是(2.19)式，对应每一个$|\psi\rangle$和$\langle\varphi|$，它是一个复数. 上式的意思是，当给定$|\psi\rangle$后，$A^\dagger|\psi\rangle$这个右矢同每一个左矢$\langle\varphi|$的内积都是已知的复数，亦即 $A^\dagger|\psi\rangle$是一个确定的右矢(见练习1.14). 算符 $A^\dagger$作用于每一个右矢$|\psi\rangle$所得的新右矢既然都是确定的右矢，$A^\dagger$就是右矢空间的一个确定的算符了.

有了(2.20)式的定义，$A^\dagger$和 A 就都是右矢空间的算符. 现在(2.19)式$\langle\varphi|A^\dagger|\psi\rangle$也可以理解成 $A^\dagger$先作用于右矢$|\psi\rangle$，得出一个新右矢 $A^\dagger|\psi\rangle$，这个新右矢再与左矢$\langle\varphi|$作内积，所得结果与原来的(2.19)式相同. 由于我们给出了 $A^\dagger$作用于右矢的定义，使得(2.20)式的括号可以省去，给今后的运算带来极大的方便.

下面我们证明伴算符是互相的，即 A 的伴算符是 $A^\dagger$，而 $A^\dagger$的伴算符就是 A 本身. 我们取$\langle\varphi|A^\dagger|\psi\rangle$，把此式看成左矢$\langle\varphi|$与右矢 $A^\dagger|\psi\rangle$的内积，根据内积的条件(9)和定义式(2.20)，有

$$\langle\varphi|A^\dagger|\psi\rangle=\langle\varphi|(A^\dagger|\psi\rangle)=(\langle\psi|(A^\dagger)^\dagger)|\varphi\rangle^*=\langle\psi|(A^\dagger)^\dagger|\varphi\rangle^*$$

然而，若把$\langle\varphi|A^\dagger|\psi\rangle$看成左矢$\langle\varphi|A^\dagger$与右矢$|\psi\rangle$的内积时，则有

$$\langle\varphi|A^\dagger|\psi\rangle=(\langle\varphi|A^\dagger)|\psi\rangle=\langle\psi|(A|\varphi\rangle)^*=\langle\psi|A|\varphi\rangle^*$$

比较此二式得

$$\langle\psi|(A^\dagger)^\dagger|\varphi\rangle=\langle\psi|A|\varphi\rangle$$

由于$\langle\psi|$与$|\varphi\rangle$都是各自在一定范围内的任意矢量，于是得到

$$(A^\dagger)^\dagger=A$$

这就证明了伴算符的伴算符就是原来的算符本身.

将(2.20)式用于右矢空间的算符 B:

$$\langle\varphi|(B|\psi\rangle)=(\langle\varphi|B)|\psi\rangle \tag{2.21}$$

于是也获得了右矢空间中的算符 B 作用于左矢$\langle\varphi|$的定义，即$\langle\varphi|B$ 是一个新的左矢，它与(一定范围内的)一切右矢的内积为已知，因而是一个确定的左矢.

现在有了左矢和右矢两个互为对偶的空间，而算符是两个空间公用的. 算符向右可以作用于右矢，向左可以作用于左矢. 算符的这种既能向左，又能向右作用的性质，是对偶空间优于单一空间的主要之点. 我们迄今建立的左右矢对偶空间及所定义的算符，与单一空间是完全等价的，只是表现形式不同而已. 然而这种表现形式用来描述量子力学的关系，却有着很大的优越性.

下面证明一条定理:

定理 在复矢量空间中，若算符 A 对其定义域中任意$|\psi\rangle$满足

$$\langle\psi|A|\psi\rangle=0$$

注意：对实矢量空间不成立

则必有 $A=O$.

证明 定理的必要性是明显的，我们证明其充分性. 在 A 的定义域中取两个任意矢量$|\psi\rangle$和$|\varphi\rangle$，讨论

$$\langle\psi+\varphi|A|\psi+\varphi\rangle=\langle\psi|A|\psi\rangle+\langle\psi|A|\varphi\rangle+\langle\varphi|A|\psi\rangle+\langle\varphi|A|\varphi\rangle$$

由此式得

$$\langle\psi|A|\varphi\rangle+\langle\varphi|A|\psi\rangle=\langle\psi+\varphi|A|\psi+\varphi\rangle-\langle\psi|A|\psi\rangle-\langle\varphi|A|\varphi\rangle$$

若对任意$|\psi\rangle$，A 满足$\langle\psi|A|\psi\rangle=0$，则上式右方为零. 于是对任意$|\psi\rangle$和$|\varphi\rangle$，下式成立:

$$\langle\psi|A|\varphi\rangle+\langle\varphi|A|\psi\rangle=0 \tag{2.22}$$

既然此式对任意$|\varphi\rangle$成立，可将上式中的$|\varphi\rangle$换为$|\mathrm{i}\varphi\rangle=\mathrm{i}|\varphi\rangle$，其左矢为$\langle\mathrm{i}\varphi|=-\mathrm{i}\langle\varphi|$，这时上式成为

$$\langle\psi|A|\mathrm{i}\varphi\rangle+\langle\mathrm{i}\varphi|A|\psi\rangle=\mathrm{i}(\langle\psi|A|\varphi\rangle-\langle\varphi|A|\psi\rangle)=0 \tag{2.23}$$

由(2.22)和(2.23)二式得，对任意$|\psi\rangle$和$|\varphi\rangle$下式成立:

$$\langle\varphi|A|\psi\rangle=0$$

我们已经知道，满足此式的 A 必为 $A=O$，于是定理得证.

最后，简单地提一下单一空间的情况. 由于单一空间是右矢空间的复制品，除了内积的说法稍加改变以外，单一空间的事情与右矢空间的事情完全一样. 但这里伴算符的引入是在左右矢两个空间进行的，在单一空间情况下，要作一

点改变. 我们来看(2.21)式, 式中的 B 是右矢空间的算符, 此式右边的 $(\langle\varphi|B)|\psi\rangle$ 是右矢 $|\psi\rangle$ 与左矢 $\langle\varphi|B$ 的内积, 单用右矢空间的话说, 就是右矢 $|\psi\rangle$ 与右矢 $B^\dagger|\varphi\rangle$ 的内积; 在单一空间中, 此式正是伴算符 $B^\dagger$ 的定义式, 写成单一空间的形式就是

$$(\varphi, B\psi)=(B^\dagger\varphi, \psi) \tag{2.24}$$

这就是说, 空间中对于已知算符 B, 如果有一个算符 $B^\dagger$ 存在, 满足上式, 那么 $B^\dagger$ 就是 B 的伴算符. 在单一空间中 B 的伴算符常常被称为 **B 的厄米共轭算符**, $(AB)^\dagger=B^\dagger A^\dagger$ 等性质, 都要根据这个定义来证明.

练习 2.10 若算符 A 有逆, 证明 A 的伴算符也有逆, 而且

$$(A^\dagger)^{-1}=(A^{-1})^\dagger$$

练习 2.11 伴算符的定义式(2.24)或 $\langle\varphi|B\psi\rangle=\langle B^\dagger\varphi|\psi\rangle$ 可否改成对任意 $|\psi\rangle$ 有: $\langle\psi|B\psi\rangle=\langle B^\dagger\psi|\psi\rangle$?

练习 2.12 本节提到的由 $\langle\psi|A|\psi\rangle=0$ 断定 $A=0$ 的定理对于实空间(即数乘中的数是实数)是不成立的. 试在三维位形空间(内积定义为标量积 $x\cdot y$)中举出一个反例, 证明此定理对实空间不成立.

§2-4 厄米算符和幺正算符

厄米算符和幺正算符是量子力学中十分常见的两类算符.

厄米算符是其伴算符与其本身相等的算符, 又称**自伴算符**, 在单一空间中称为**自轭算符**. 在数学上, 对于某一类算符(无界算符), 厄米算符和自伴算符这两个概念略有差别, 我们不涉及这一问题. 若算符 H 满足

$$H^\dagger=H \tag{2.25}$$

H 就是厄米算符. 下面给出一条定理.

定理 算符 H 为厄米算符的充分必要条件是对其定义域中所有的矢量 $|\psi\rangle$ 满足

$$\langle\psi|H|\psi\rangle=\text{实数}$$

证明 必要性: 若 $H^\dagger=H$, 则对任意 $|\psi\rangle$ 有

$$\langle\psi|H|\psi\rangle=\langle H\psi|\psi\rangle=\langle\psi|H^\dagger|\psi\rangle^*=\langle\psi|H|\psi\rangle^*$$

由此知 $\langle\psi|H|\psi\rangle$ 必为实数.

充分性: 若对任意 $|\psi\rangle$, $\langle\psi|H|\psi\rangle$ 为实数, 则

$$\langle\psi|H|\psi\rangle=\langle\psi|H|\psi\rangle^*=\langle\psi|H\psi\rangle^*=\langle H\psi|\psi\rangle=\langle\psi|H^\dagger|\psi\rangle$$

因此

$$\langle\psi|(H-H^\dagger)|\psi\rangle=0$$

对任意 $|\psi\rangle$ 成立, 由此得

$$H^{\dagger}=H$$

下面讨论等距算符和幺正算符.

等距算符是满足 $U^{\dagger}U=I$ 的算符. 下面的定理指出了等距算符的主要性质.

定理 以下三个命题是等价的:

(1) $U^{\dagger}U=I$;

(2) 对任意 $|\psi\rangle$ 和 $|\varphi\rangle$, U 满足 $\langle U\psi|U\varphi\rangle=\langle\psi|\varphi\rangle$;

(3) $|U\psi|=|\psi|$ 对任意 ψ 成立.

证明 我们依次证明前一条是后一条的充分条件.

(1) $\Rightarrow$ (2) 若 $U^{\dagger}U=I$, 则

$$\langle U\psi|U\varphi\rangle=\langle\psi|U^{\dagger}U|\varphi\rangle=\langle\psi|\varphi\rangle$$

这就是(2).

(2) $\Rightarrow$ (3) 这是明显的.

(3) $\Rightarrow$ (1) 已知有 $\langle U\psi|U\varphi\rangle=\langle\psi|\varphi\rangle$, 从而有

$$\langle\psi|(U^{\dagger}U-I)|\varphi\rangle=0$$

于是得

$$U^{\dagger}U=I$$

这就是(1). 证毕.

幺正算符是满足以下条件的算符:

$$U^{\dagger}U=UU^{\dagger}=I,\quad \text{即 } U^{\dagger}=U^{-1} \tag{2.26}$$

幺正算符一定是等距算符, 因此具有上面定理中指出的性质.

幺正算符在讨论两组基矢的关系时起重要作用. 下面给出两条有关的定理.

定理 在矢量空间中, 若 $\{|v_i\rangle\}$ 是一组基矢, 则 $\{U|v_i\rangle\}$ 也是一组基矢.

证明 证明一组矢量是基矢, 只需证明它们是正交归一化的, 并且是完全的即可. 首先有

$$\langle Uv_i|Uv_j\rangle=\langle v_i|v_j\rangle=\delta_{ij}$$

这证明了 $\{U|v_i\rangle\}$ 满足正交归一化的要求. 其次, 取任意两个矢量 $|\psi\rangle$ 和 $|\varphi\rangle$,

$$\sum_i\langle\psi|Uv_i\rangle\langle Uv_i|\varphi\rangle=\sum_i\langle U\psi|v_i\rangle\langle v_i|U\varphi\rangle=\langle U\psi|U\varphi\rangle=\langle\psi|\varphi\rangle$$

(推导的第二步是因为 $\{|v_i\rangle\}$ 是完全的)上面得到的正是完全性定理中关于 $\{U|v_i\rangle\}$ 的 Parseval 等式. 这就证明了 $\{U|v_i\rangle\}$ 是完全的, 从而证明了这是一组基矢. 证毕.

定理 若 $\{|v_i\rangle\}$ 和 $\{|\mu_i\rangle\}$ 是同一空间的两组基矢, 则两者必能由一个幺正算符联系起来, 即存在一个幺正算符 U, 使得 $|\mu_i\rangle=U|v_i\rangle$.

证明 两组基矢的数目必定是相同的. 我们定义一个算符 A, 使 $|\mu_i\rangle=A|\nu_i\rangle$, 这样算符 A 就得到了完全的定义. 我们只需证明 A 是幺正的即可. 任取二矢量 $|\psi\rangle$ 和 $|\varphi\rangle$, 由于 $\{|\mu_i\rangle\}$ 和 $\{|\nu_i\rangle\}$ 都是完全的, 它们都满足 Parseval 等式, 于是

$$\langle\psi|\varphi\rangle=\sum_i\langle\psi|\mu_i\rangle\langle\mu_i|\varphi\rangle=\sum_i\langle\psi|A\nu_i\rangle\langle A\nu_i|\varphi\rangle$$

$$=\sum_i\left\langle A^\dagger\psi\middle|\nu_i\right\rangle\left\langle\nu_i\middle|A^\dagger\varphi\right\rangle=\left\langle A^\dagger\psi\middle|A^\dagger\varphi\right\rangle$$

由此得

$$\langle\psi|\varphi\rangle=\langle\psi|AA^\dagger|\varphi\rangle$$

从而得出了

$$AA^\dagger=I \tag{2.27}$$

同样, 利用 $|\nu_i\rangle=A^{-1}|\mu_i\rangle$ 可以得到

$$A^\dagger A=I \tag{2.28}$$

A 必定是有逆的, 因为我们总可以定义一个算符 B, 使得 $|\nu_i\rangle=B|\mu_i\rangle$, 这个 B 就是 A^{-1}. (2.27)和(2.28)两式就证明了 A 是一个幺正算符. 证毕.

幺正变换 把一个矢量空间的全部矢量都用一个幺正算符作用, 对其中每个矢量 $|\psi\rangle$ 和 $|\varphi\rangle$, 各得到一个新矢量 $|\psi'\rangle$ 和 $|\varphi'\rangle$, 这一操作称为矢量的幺正变换. 从幺正算符的性质可知, 幺正变换不改变矢量的模, 也不改变两矢量的内积, 从而不改变正交关系. 因此一组基矢经过幺正变换之后仍是这个空间的基矢. 从这一点来看, 在物理上有时称矢量的幺正变换为矢量(在多维空间中)的**转动**.

对算符也可以作幺正变换. 设有一个确定的算符 A, 它对空间中每一矢量 $|\psi\rangle$ 作用得到新矢量 $|\varphi\rangle$:

$$A|\psi\rangle=|\varphi\rangle$$

现在, 用幺正算符 U 对空间中全部矢量进行幺正变换:

$$|\psi'\rangle=U|\psi\rangle,\quad|\varphi'\rangle=U|\varphi\rangle \tag{2.29}$$

设联系 $|\psi'\rangle$ 与 $|\varphi'\rangle$ 的算符为 A', 即 $A'|\psi'\rangle=|\varphi'\rangle$, 则 A' 为算符 A 的幺正变换. 下面求 A' 与 A 的关系.

$$|\varphi'\rangle=U|\varphi\rangle=UA|\psi\rangle=UAU^{-1}|\psi'\rangle$$

而

$$|\varphi'\rangle=A'|\psi'\rangle$$

由以上二式可知, 对任意 $|\psi'\rangle$ 有

$$A'|\psi'\rangle=UAU^{-1}|\psi'\rangle$$

由此得

$$A'=UAU^{-1} \tag{2.30}$$

(2.29)和(2.30)两式就是矢量与算符的幺正变换. 由此可以看出, 一个包含矢量和算符的关系式, 经过幺正变换之后其形式不变.

练习 2.13 证明: 若 A, B 是厄米算符, 则当且仅当 A, B 对易时, 算符 AB 才是厄米的.

练习 2.14 证明: 有逆的等距算符就是幺正算符.

练习 2.15 设 H 是厄米算符, U 是幺正算符, A 是任意算符, 问下列算符是厄米的还是幺正的?

(1) UHU^{-1}, (2) $A^{\dagger}HA$, (3) e^{iH}, (4) $\dfrac{I-iH}{I+iH}$, (5) $i\dfrac{U-I}{U+I}$

练习 2.16 设 T 为任意线性算符, 证明下列二算符:

$$T_1=\frac{1}{2}\left(T+T^{\dagger}\right), \qquad T_2=\frac{1}{2i}\left(T-T^{\dagger}\right)$$

是厄米的; 证明算符 T 按厄米算符的分解:

$$T=T_1+iT_2, \qquad T^{\dagger}=T_1-iT_2$$

是唯一的, 即证明若另有厄米算符 S_1 和 S_2 满足 $T=S_1+iS_2$ 时, 必有 $S_1=T_1$, $S_2=T_2$.

§2-5 投影算符

我们首先来看一下, 把右矢写在左边, 左矢写在右边, 例如

$$|\psi\rangle\langle\varphi|$$

可以定义成为什么量. 当把它写在一个右矢的前面:

$$|\psi\rangle\langle\varphi|\chi\rangle$$

我们发现, 如果规定$\langle\varphi|\chi\rangle$仍然理解为内积, 那么$|\psi\rangle\langle\varphi|$就获得了意义, 它是一个算符, 因为作用在每一个右矢上都能得出一个新的右矢, 等于右矢$|\psi\rangle$乘以一个复数$\langle\varphi|\chi\rangle$. 对左矢的作用也可同样规定:

$$\langle\sigma|\psi\rangle\langle\varphi|$$

这是一个新的左矢, 等于左矢$\langle\varphi|$乘以一个复数$\langle\sigma|\psi\rangle$. 我们规定了$|\psi\rangle\langle\varphi|$对左矢或右矢的作用按上述理解之后, $|\psi\rangle\langle\varphi|$就成为一个有确定意义的算符.

这类形式的算符用处并不大, 有用的是投影算符, 即由相同的基右矢和基左矢写在一起构成的算符.

现在在空间中取一组基矢$\{|v_i\rangle\}$, 投影算符是

$$P_i=|v_i\rangle\langle v_i| \tag{2.31}$$

P_i 作用到右矢$|\psi\rangle$上得

$$P_i|\psi\rangle=|v_i\rangle\langle v_i|\psi\rangle$$

这是基右矢$|v_i\rangle$乘以矢量$|\psi\rangle$在$|v_i\rangle$上的分量$\langle v_i|\psi\rangle$, 若沿用三维位形空间的术语, 这就是右矢$|\psi\rangle$在$|v_i\rangle$上的投影. P_i 称为投向$|v_i\rangle$子空间的投影算符.

试讨论另一个算符 P_{123}:

$$P_{123}=|\nu_1\rangle\langle\nu_1|+|\nu_2\rangle\langle\nu_2|+|\nu_3\rangle\langle\nu_3|$$

它作用在任意右矢上得

$$P_{123}|\psi\rangle=|\nu_1\rangle\langle\nu_1|\psi\rangle+|\nu_2\rangle\langle\nu_2|\psi\rangle+|\nu_3\rangle\langle\nu_3|\psi\rangle$$

作用结果是在 $|\nu_1\rangle,|\nu_2\rangle,|\nu_3\rangle$ 三个基右矢所张的子空间中的一个矢量,这是右矢 $|\psi\rangle$ 投向这个子空间的投影.

投影算符显然是线性算符,它还是厄米算符.为了证明这一点,我们可以证明对于任意 $|\psi\rangle$,$\langle\psi|P|\psi\rangle$ 是一个实数.例如对于 $P_i=|\nu_i\rangle\langle\nu_i|$,有

$$\langle\psi|P_i|\psi\rangle=\langle\psi|\nu_i\rangle\langle\nu_i|\psi\rangle=\langle\nu_i|\psi\rangle^*\langle\nu_i|\psi\rangle$$

右方确实是实数.对于其它投影算符也可以同样证明.

投影算符的重要性质是它的**幂等性**,即 $P^2=P$.这很容易看出来,例如对于 P_i 和 P_{123} 有

$$P_i^2=P_iP_i=|\nu_i\rangle\langle\nu_i|\nu_i\rangle\langle\nu_i|=|\nu_i\rangle\langle\nu_i|=P_i$$

$$P_{123}^2=\sum_{i=1}^{3}|\nu_i\rangle\langle\nu_i|\sum_{j=1}^{3}|\nu_j\rangle\langle\nu_j|=\sum_{i,j=1}^{3}|\nu_i\rangle\delta_{ij}\langle\nu_j|=\sum_{i=1}^{3}|\nu_i\rangle\langle\nu_i|=P_{123}$$

我们也可以讨论投向整个空间的投影,这时投影算符是

$$P=\sum_i|\nu_i\rangle\langle\nu_i|$$

右边取和是对所有基矢的.这个投影算符对空间中任何矢量 $|\psi\rangle$ 的作用是

$$P|\psi\rangle=\sum_i|\nu_i\rangle\langle\nu_i|\psi\rangle=|\psi\rangle$$

根据完全性定理,上式中的取和式正是 $|\psi\rangle$ 本身,由此我们得出

$$\sum_i|\nu_i\rangle\langle\nu_i|=I \tag{2.32}$$

这是一个非常有用的关系,称为基矢 $\{|\nu_i\rangle\}$ 的**完全性关系**.上式左方是一个向整个空间投影的投影算符.既然是向全空间投影,矢量投影后就不会发生任何变化.注意(2.32)式的关键是空间的基矢一个都不能少,否则就不能构成完全性关系.

完全性关系在计算中非常有用.例如两个矢量的内积 $\langle\varphi|\psi\rangle$,我们可以在两者当中插入完全性关系:

$$\langle\varphi|\psi\rangle=\langle\varphi|I|\psi\rangle=\sum_i\langle\varphi|\nu_i\rangle\langle\nu_i|\psi\rangle$$

这正是完全性定理中的 Parseval 等式.

练习 2.17 算符 $|\psi\rangle\langle\varphi|$ 的伴算符是什么?

练习 2.18 证明当 $i\neq j$ 时，$P_iP_j=0$.

练习 2.19 设 P 是空间中投向某一子空间的投影算符，I 是单位算符. 证明算符 $I-P$：(1) 是幂等的；(2) 是投向这个子空间的补空间的投影算符.

练习 2.20 投影算符有逆算符吗?为什么?

§3 本征矢量和本征值

厄米算符的本征矢量与本征值

§3-1 定义

对于算符 A，若有非零矢量 $|\psi\rangle$ 满足下式：

$$A|\psi\rangle=a|\psi\rangle \tag{3.1}$$

式中 a 为数，则 $|\psi\rangle$ 称为算符 A 的**本征矢量**，a 称为相应的**本征值**. 上式称为**本征值方程**.

注意本小节的结论是在厄米算符的假设下推导的

本征值一般是复数，也可以是零.

算符 A 虽然可以不加限制，但是量子力学中用到的主要是厄米算符的本征值问题. 以下我们专门讨论厄米算符的本征矢量和本征值.

厄米算符的本征值问题有两个重要的性质. 第一个性质是，在复空间中，厄米算符的本征值都是实数. 若 A 是厄米算符，则用 $\langle\psi|$ 左乘(3.1)式两边，得

$$\langle\psi|A|\psi\rangle=a\langle\psi|\psi\rangle$$

由于我们已证明过 $\langle\psi|A|\psi\rangle$ 是实数，所以 a 必定是实数.

第二个性质是，厄米算符属于不同本征值的两个本征矢量互相正交. 设

$$A|\psi_1\rangle=a_1|\psi_1\rangle,\quad A|\psi_2\rangle=a_2|\psi_2\rangle,\quad a_1\neq a_2$$

那么

$$\langle\psi_2|A|\psi_1\rangle=a_1\langle\psi_2|\psi_1\rangle$$

又有

$$\langle\psi_2|A|\psi_1\rangle=\langle A\psi_2|\psi_1\rangle=\langle a_2\psi_2|\psi_1\rangle=a_2^*\langle\psi_2|\psi_1\rangle=a_2\langle\psi_2|\psi_1\rangle$$

因为 a_2 是实数，二式相减，得

$$(a_1-a_2)\langle\psi_2|\psi_1\rangle=0$$

但是 $a_2\neq a_1$，所以 $\langle\psi_2|\psi_1\rangle$ 必定为零. 证明了 $|\psi_1\rangle$ 与 $|\psi_2\rangle$ 正交.

下面讨论属于同一个本征值 a，厄米算符 A 有多少个本征矢量的问题.

首先，若 $|\psi\rangle$ 是 A 的一个本征矢量，则 $|\psi\rangle$ 乘以一个复常数 c 的 $|\psi\rangle c$ 也是属于同一本征值的本征矢量；若 $|\psi_1\rangle$，$|\psi_2\rangle$ 都是 A 的本征矢量而本征值相同，则它们的线性叠加 $|\psi_1\rangle c_1+|\psi_2\rangle c_2$ 也是 A 的属于同一本征值的本征矢量. 所以，算符 A 的属于同一个本征值 a 的本征矢量全体构成希尔伯特空间中的一个子空间. 这个子空间称为算符 A 的属于本征值 a 的**本征子空间**.

本征子空间的维数 s，称为所属本征值的**简并度**. 这个本征值或这组本征矢量称为是 s **重简并**的；而简并度为1的情况，通常称为**无简并的**.

实际上n重简并对应着n重根

为了指出 s 维本征子空间，只需给出其中一组 s 个线性无关的本征矢量即可. 有时人们说某本征值只有一个本征矢量或有 s 个本征矢量，实际都是指的一个或 s 个线性无关的本征矢量.

下面证明一条定理.

定理 若 A 和 B 两算符相似，即对于有逆算符 R 有

$$B=RAR^{-1}$$

则 A 和 B 有相同的本征值谱，而且每一本征值都有相同的简并度.

证明 设已知 A 的全部本征值和相应的本征矢量：

$$A|\psi_i\rangle=a_i|\psi_i\rangle \qquad i=1,2,\cdots,$$

利用 $R^{-1}R=1$ 的性质，并用 R 从左作用上式两边，得

$$RAR^{-1}R|\psi_i\rangle=a_iR|\psi_i\rangle$$

即

$$B(R|\psi_i\rangle)=a_i(R|\psi_i\rangle)$$

由于 R 有逆，$R|\psi_i\rangle$ 不为零，所以所有的 a_i 也都是 B 的本征值.

下面设 A 的一个本征值是 s 重简并的. 属于这一本征值的 s 个线性无关的本征矢量记为 $|\psi_{i1}\rangle,|\psi_{i2}\rangle,\cdots,|\psi_{is}\rangle$. 由于 R 有逆，$R|\psi_{i1}\rangle,R|\psi_{i2}\rangle,\cdots,R|\psi_{is}\rangle$ 亦必为线性无关的(参见练习 2.4)，因此，算符 B 的属于本征值 a_i 的本征矢量至少为 s 个，即简并度不会比 A 的小. 另外，可利用 $A=R^{-1}BR$ 用同样方法证明 B 的简并度也不会比 A 的大. 证毕.

练习 3.1

证明：幺正算符本征值的绝对值为1

$$U|\psi_i\rangle=a_i|\psi_i\rangle \tag{1}$$

$$(1)\Rightarrow\langle\psi_i|U|\psi_i\rangle=a_i\langle\psi_i|\psi_i\rangle=a_i|\psi_i|^2 \tag{2}$$

$$\begin{aligned}(1)\Rightarrow|\psi_i|^2&=\langle U\psi_i|U\psi_i\rangle=a_i\langle U\psi_i|\psi_i\rangle\\&=a_i^*\langle U\psi_i|\psi_i\rangle^*\\&=a_i^*\langle\psi_i|U|\psi_i\rangle\end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned}(2)+(3)&\Rightarrow\langle\psi_i|U|\psi_i\rangle=a_ia_i^*\langle\psi_i|U|\psi_i\rangle\\&\Rightarrow|a_i|=1\end{aligned} \tag{4}$$

证明：幺正算符不同本征值的本征矢量正交

$$U|\bar{\psi}_i\rangle=\bar{a}_i|\bar{\psi}_i\rangle \qquad (a_i\neq\bar{a}_i) \tag{5}$$

$$(1)\Rightarrow\langle\bar{\psi}_i|U|\psi_i\rangle=a_i\langle\bar{\psi}_i|\psi_i\rangle \tag{6}$$

$$\begin{aligned}(5)&\Rightarrow\langle\psi_i|\bar{\psi}_i\rangle=\langle U\psi_i|U\bar{\psi}_i\rangle=\bar{a}_i\langle U\psi_i|\bar{\psi}_i\rangle\\&\Rightarrow\langle\bar{\psi}_i|\psi_i\rangle=\langle\psi_i|\bar{\psi}_i\rangle^*=\bar{a}_i^*\langle\bar{\psi}_i|U|\psi_i\rangle\end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned}(6)+(7)&\Rightarrow\langle\bar{\psi}_i|\psi_i\rangle=\bar{a}_i^*a_i\langle\bar{\psi}_i|\psi_i\rangle\\&\Rightarrow(a_i^*a_i-1)\langle\bar{\psi}_i|\psi_i\rangle=0\\&\Rightarrow\langle\bar{\psi}_i|\psi_i\rangle=0\end{aligned}$$

练习 3.1 幺正算符也有本征矢量. 证明幺正算符的本征值都是绝对值为1的复数；幺正算符的两个本征矢量，若所属本征值不同亦必正交.

练习 3.2 投影于某一子空间的投影算符 P，既然是厄米算符，它的本征值是什么？有无简并？本征子空间是什么？

练习 3.3 证明若算符的本征值谱中有零本征值，则这个算符肯定没有逆.

§3-2 本征矢量的完全性

从上一小节的讨论中，我们知道了在一个确定的希尔伯特空间中，一个厄米算符 A 的本征矢量的情况：不简并的本征矢量是彼此正交的，而 s 重简并的本征值所对应的本征矢量，构成一个 s 维的本征子空间并与那些本征值为其他值的本征矢量正交. 如果我们在上述 s 维子空间中，选出 s 个互相正交的本征矢量作为代表，那么所有这些代表的线性叠加，都是算符 A 的对应于同一本征值的本征矢量.

在进行归一化之后，算符 A 的所有不简并的本征矢量和简并的本征矢量的代表，就构成一个正交归一的矢量集. 若取不简并的本征值的简并度为 1，则这个正交归一矢量集里面矢量的总数是所有本征值简并度之和 $\sum s$，这个总数也可能是无穷大.

我们的问题是：一个厄米算符 A 的本征矢量的正交归一集，在所在空间中是不是完全的?

一个确定空间中，一组正交归一矢量集的**完全性**的含义是，这个空间的所有矢量都能表为这个矢量集的线性叠加. 完全性即是**封闭性**，一组正交归一矢量集的封闭性的含义是，这个空间中不存在与集内所有矢量都正交的矢量. 对于有限维空间，二者的等价性是明显的；对于一般的希尔伯特空间，二者也是等价的[1].

上述问题在数学上是很复杂的，涉及到厄米算符与自伴算符的细微区别等较为复杂的问题. 不过在物理上通常总是认为希尔伯特空间中的厄米算符的全部线性无关的本征矢量，构成这个空间中的正交归一完全集，亦即构成这个空间的一组基矢. 下面我们对于有限维空间的情况给出一个证明.

定理 在有限维空间中，厄米算符的全部本征矢量构成正交完全集.

证明 设空间是 n 维的，厄米算符为 A，我们只需证明在 A 的本征矢量中有 n 个线性无关的即可.

A 的本征值方程为

$$A|\psi\rangle=a|\psi\rangle$$

为了求本征矢量 $|\psi\rangle$，我们在此空间中取一组已知的基矢 $\{|\nu_i\rangle\}=\{|i\rangle\}$ $(i=1, 2, \cdots, n)$，这组基矢共有 n 个.

将矢量 $|\psi\rangle$ 按这组基矢展开，即对 $|\psi\rangle$ 作用完全性关系 $\sum|i\rangle\langle i|=1$，得

$$|\psi\rangle=\sum_{i=1}^{n}|i\rangle\langle i|\psi\rangle=\sum_{i=1}^{n}|i\rangle c_i$$

式中 $c_i=\langle i|\psi\rangle$ 是矢量 $|\psi\rangle$ 在这组基矢上的分量. 知道了一组 c_i，也就知道了一个 $|\psi\rangle$.

将 $|\psi\rangle$ 的展开式代入本征值方程，并用 $\langle j|$ 与方程两边作内积，得

$$\sum_{i=1}^{n}\langle j|A|i\rangle c_i=a\sum_{i=1}^{n}\langle j|i\rangle c_i=a\,c_j$$

式中 $\langle j|A|i\rangle=A_{ji}$ 是复数，对于给定的 A，它们是已知的，而 c_i 是待求的；此式是关于 n 个未知数 $\{c_i\}$ 的线性齐次方程组：

[1] 证明见：Byron F W Jr. and Fuller R W. Mathematics of Classical and Quantum Physics. Addison-Wesley Publishing Company, 1969. Vol. 1, p. 222

$$\begin{cases}(A_{11}-a)c_1+A_{12}c_2+\cdots+A_{1n}c_n=0\\ A_{21}c_1+(A_{22}-a)c_2+\cdots+A_{2n}c_n=0\\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ A_{n1}c_1+A_{n2}c_2+\cdots+(A_{nn}-a)c_n=0\end{cases}$$

式中 a 是待定的本征值. 这一方程有非零解的条件是系数行列式为零:

$$\begin{vmatrix}A_{11}-a & A_{12} & \cdots & A_{1n}\\ A_{21} & A_{22}-a & \cdots & A_{2n}\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ A_{n1} & A_{n2} & \cdots & A_{nn}-a\end{vmatrix}=0$$

这是一个关于 a 的 n 次方程, 称为**久期方程**, 它有 n 个根:

$$a^{(1)},\ a^{(2)},\ \cdots,\ a^{(n)}$$

当这些根互不相同时, 对于每一个根 $a^{(k)}$, 上述齐次方程有一组非零解$\{c_i^{(k)}\}$.

所求得的那些根 $a^{(k)}$, 就是厄米算符 A 的本征值. 当每个 $a^{(k)}$都互不相同时, 可求得线性齐次方程的 n 组解$\{c_i^{(k)}\}$, $k=1,2,\cdots,n$, 从而得到相应的 n 个本征矢量$|\psi^{(k)}\rangle$. 前已证明过, 当本征值不同时, 厄米算符的本征矢量互相正交, 因此, 证明了 A 的这组本征矢量肯定可构成此空间的一组正交完全集.

当系数行列式有等根时, 例如 $a^{(1)}=a^{(2)}=a^{(3)}$是一个三重根, 那么, 对于这个 a 值, 不仅系数行列式本身为零, 它的 $n-1$ 阶和 $n-2$阶的全部子行列式也都为零; 对于这样的a, 齐次方程有三个线性无关的解$\{c_i^{(1)}\}$, $\{c_i^{(2)}\}$, $\{c_i^{(3)}\}$. 于是, 对于这个三重简并的本征值, 空间中有三个线性无关的本征矢量存在, 即有一个三维的本征子空间存在.

总之, 在 n 维空间中, 不论厄米算符 A 的本征值有无简并, 总有 n 个线性无关的本征矢量存在, 总可以构成空间的一组正交完全集. 证毕.

把一个厄米算符 A 的全部(彼此正交的)本征矢量编上一定的次序, 通常是按本征值由小而大的次序(有时也按相反次序), 就可以构成这个空间的一组正交归一完全集$\{|\psi^{(i)}\rangle\}$, 它们满足完全性关系(2.32)式:

$$\sum_{i=1}^{n}|\psi^{(i)}\rangle\langle\psi^{(i)}|=1$$

可以用它们作为这个空间的一组基矢.

当厄米算符 A 的本征值没有简并时, 这组$\{|\psi^{(i)}\rangle\}$是完全确定的. 而当有简并时, 就有许多组这样的正交归一完全集存在. 因为在本征子空间中选取几个互相正交的矢量作为代表, 其选法是很多的.

对于无穷维希尔伯特空间, 厄米算符具有离散本征值的情况, 虽然没有经过数学上的一一证明, 在物理上总是认为, 厄米算符的全部线性无关的本征矢

量，可以构成此空间的完全集，进行正交化后，完全性关系成立，写成通常的下标形式，有：

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} |\psi_i\rangle\langle\psi_i| = 1$$

在物理上，常常用厄米算符的本征矢量去确定一组基矢，甚至用厄米算符的本征矢量去“构造”一个希尔伯特空间，其原因就在这里.

练习 3.4 根据完全性和封闭性的定义，分别证明：在 n 维空间中的一个完全矢量集 $\{|\psi_i\rangle\}$ ($|\psi_i\rangle$ 归一化但彼此不一定正交，$i=1,2,\cdots,n$)，若从其中去掉一个矢量，例如去掉 $|\psi_1\rangle$，就不再是完全集.

§3-3 厄米算符完备组

对于一个希尔伯特空间，每一个厄米算符的全部线性无关的本征矢量，都可以用来构成空间的基矢，即正交归一完全集(条件是厄米算符的定义域和值域都应是全空间)，这一点虽然还可以提出各种数学问题，但物理上总是这样假定的. 这使我们能够得到一些有物理意义的基矢，给量子力学的讨论带来方便.

但是，当这个厄米算符的本征值有简并时，对应于这一本征值的线性无关的本征矢量的数目与简并度相同(这一论断成立的条件是算符与其伴算符可以对易[1]，厄米算符恒满足此条件). 这时，由本征矢量所确定的基矢不是唯一的，在简并的本征子空间中可以有多种选择. 这一小节的任务就是设法消除这一不确定性，我们可通过再取一个厄米算符去把本征子空间中的基矢确定下来.

首先给出一个定理.

定理 当且仅当两个厄米算符互相对易时，它们有一组共同的本征矢量完全集.

证明 设两个厄米算符是 A 和 B.

必要性：设 A 和 B 有一组共同的本征矢量完全集$\{|i\rangle\}$，我们证明 A 和 B 必可对易. 这时有

$$A|i\rangle = a_i|i\rangle \ , \qquad B|i\rangle = b_i|i\rangle$$

于是

$$AB|i\rangle = A(B|i\rangle) = b_i A|i\rangle = b_i a_i|i\rangle ;$$

[1] 马中骐. 物理学中的群论. 北京：科学出版社，1999. 13

同样

$$BA|i\rangle=a_i b_i|i\rangle$$

因此$(AB-BA)|i\rangle=|O\rangle$对所有$|i\rangle$成立，因为$\{|i\rangle\}$是完全的，所以有

$$AB-BA=O$$

充分性：设已知$AB-BA=O$，又设$\{|i\rangle\}$是A的一套正交归一化的本征矢量完全集，我们将用后者构造一套同时是A和B的共同本征矢量完全集.

我们有

$$A(B|i\rangle)=B(A|i\rangle)=a_i(B|i\rangle)$$

由此知道$B|i\rangle$也是A的本征矢量，属于本征值a_i.

下面分两种情况：

(1) A的本征值a_i没有简并，这时$B|i\rangle$与$|i\rangle$属于同一个一维本征子空间，它们只能差一个常数倍：

$$B|i\rangle=b_i|i\rangle$$

即$|i\rangle$也同时是B的本征矢量，常数b_i就是B的本征值. 如果A的所有本征值都没有简并，那么$\{|i\rangle\}$就是A和B的共同本征矢量完全集.

(2) 问题在于A的那些有简并的本征值. 在A的二维以上的本征子空间中随便取一个矢量，未必就是B的本征矢量. 设A的本征值a_j有m重简并，在$\{|i\rangle\}$中属于这一本征值的本征矢量是$|j1\rangle, |j2\rangle, \cdots, |jm\rangle$，它们是在$m$维子空间中互相正交的$m$个代表.

现在要在这个m维本征子空间中寻找一些也是B的本征矢量的矢量，设这种矢量为

$$|j'\rangle=\sum_{\alpha=1}^{m}|j\alpha\rangle c_\alpha$$

式中$\{c_\alpha\}$是一组叠加系数，这种矢量应该共有m个. 上述矢量成为B的本征矢量的条件是

$$B\sum_\alpha|j\alpha\rangle c_\alpha=b\sum_\alpha|j\alpha\rangle c_\alpha$$

用$\langle j\beta|$同上式作内积，利用$\langle j\beta|j\alpha\rangle=\delta_{\beta\alpha}$得

$$\sum_{\alpha=1}^{m}\langle j\beta|B|j\alpha\rangle c_\alpha=bc_\beta\quad(\beta=1,2,\cdots,m)$$

这是一个$\{c_\alpha\}$的线性齐次方程组，设其系数$\langle j\beta|B|j\alpha\rangle=B_{\beta\alpha}$，这一方程组有解的条件是系数行列式为零：

$$\begin{vmatrix} B_{11}-b & B_{12} & \cdots & B_{1m} \\ B_{21} & B_{22}-b & \cdots & B_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ B_{m1} & B_{m2} & \cdots & B_{mm}-b \end{vmatrix}=0$$

我们刚刚讨论过这类方程，b 有 m 个根(其中可能有相同的)，对每一个根 $b^{(j)}$ 有一组解 $\{c_\alpha^{(j)}\}$，即一个矢量 $|j'^{(j)}\rangle$，于是我们求得了 m 个矢量 $|j'^{(1)}\rangle, |j'^{(2)}\rangle, \cdots, |j'^{(m)}\rangle$，它们是 A 的本征矢量(本征值为 a_j)，同时又是 B 的本征矢量(本征值为 $b^{(1)}, b^{(2)}, \cdots$)．对于每个 A 的简并本征值都经过这样重新选取，就可得出一个 A 和 B 的共同本征矢量完全集．至此，定理已经证毕．当 b 没有等根时，所得的共同本征矢量完全集就是完全确定的．

当上述系数行列式中的 b 有等根时，还有一个一维以上的本征子空间中的所有矢量都同时是 A 和 B 的本征矢量，共同本征矢量完全集还有任意性．这时可以再取第三个与 A 和 B 都对易的厄米算符 C，以同样的办法用 C 的本征值来区分，直到这一组本征矢量完全集完全确定为止．

对于一个希尔伯特空间，一组互相对易的厄米算符 $A, B, C, \cdots$，它们只有一组完全确定的共同本征矢量完全集，而去掉算符中的任何一个，都会使剩下的那些算符的共同本征矢量完全集具有任意性，称它们为一组**厄米算符完备组**．它们的这一组本征矢量完全集，构成这个希尔伯特空间的一组基矢．这一组基矢可以分别用它所属算符 $A, B, C, \cdots$ 的本征值 $a, b, c, \cdots$ 的数值来编号(由于完全消除了任意性，不会有两组完全相同的编号出现)，或者用各自本征值的序号(即量子数)来编号．

其实，一个厄米算符的全部线性无关的本征矢量，就已经能构成空间的基矢，我们增加更多的算符，不是为增加本征矢量的数目而是为减少其中的任意性，最后消除任意性，以便得到一组完全确定的基矢．以后有时为了方便，我们用单一字母(例如 A)表示算符的完备组，用单一字母 a_i 表示它们的本征值的集合，用单一字母 i 表示各本征值序号的集合，而用 $\{|a_i\rangle\}$ 表示它们的共同本征矢量，简单地写成

$$A|a_i\rangle=a_i|a_i\rangle$$

共同本征矢量的完全性关系简写成

$$\sum_i |a_i\rangle\langle a_i|=1$$

练习 3.5 在有限维空间中，有 A, B 两个互相对易的厄米算符．它们的全部线性无关的正交归一化本征矢量组分别为 $\{|i\alpha\rangle\}$ 和 $\{|j\beta\rangle\}$：

$$A|i\alpha\rangle=a_i|i\alpha\rangle, \qquad \alpha=1, 2, 3, \cdots, m_i$$

$$B|j\beta\rangle=b_j|j\beta\rangle, \qquad \beta=1, 2, 3, \cdots, m_j$$

m_i, m_j 分别为本征值 a_i 和 b_j 的简并度(它们也可以等于1).

(1) 证明

$$|ji\alpha\rangle=\sum_{\beta}|j\beta\rangle\langle j\beta|i\alpha\rangle$$

是 A 和 B 的共同本征矢量. 它们是否归一化?彼此是否正交?

(2) 全部不为零的$\{|ji\alpha\rangle\}$的总数是多少?它们是线性相关的还是线性无关的?[1]

§3-4 无穷维空间情况

以上我们对有限维矢量空间的情况作了较完整的讨论. 但是在量子力学中更多见到的是无穷多维的矢量空间. 这种空间中厄米算符大体上有两种, 一种是具有离散的本征值谱, 其本征值(以及相应的本征矢量)是可数的无穷多个; 另一种具有连续的本征值谱, 具有不可数无穷多个本征值和相应的本征矢量.

对于前一种具有离散的本征值谱的厄米算符, 我们把上面讨论的内容径直推广过去, 把取和的上限推到无穷大, 而不去仔细研究由此带来的数学问题. 对于一个对易的厄米算符完备组 A, 其本征矢量 $|a_i\rangle$ 用 $|i\rangle$ 表示, 满足

$$A|i\rangle=a_i|i\rangle \qquad (i=1, 2, \cdots)$$

本征矢量的正交归一化关系为

$$\langle i|j\rangle=\delta_{ij} \qquad (i, j=1, 2, \cdots)$$

全部本征矢量$\{|i\rangle\}$构成空间的一组基矢, 我们直接认为这组基矢是完全的而不进行数学证明, 即认为空间中任意矢量 $|\psi\rangle$ 都可以用这一套基矢展开:

$$|\psi\rangle=\sum_{i=1}^{\infty}|i\rangle\langle i|\psi\rangle$$

完全性关系是

$$\sum_{i=1}^{\infty}|i\rangle\langle i|=1 \tag{3.2}$$

为了把无穷多个归一化的基矢叠加成一个归一化的矢量 $|\psi\rangle$, 展开系数 $\langle i|\psi\rangle$ 必须满足一定的数学条件, 这可以从 $|\psi\rangle$ 的模方的公式清楚地看出来:

$$1=\langle\psi|\psi\rangle=\sum_{i=1}^{\infty}\langle\psi|i\rangle=\sum_{i=1}^{\infty}|\langle i|\psi\rangle|^2$$

在一般情况下, 当 i 增大时, $\langle i|\psi\rangle$ 迅速减小.

具有连续本征值谱的厄米算符的情况更为复杂, 带来更多的数学问题. 我

[1] 参见:邹鹏程. 量子力学. 北京:高等教育出版社, 1989. 222

们无法去讨论这些数学问题，只能把离散本征值的情况再作推广，用简单的方法形式地引入一些需用的关系式，而放弃对数学严格性的要求.

我们来讨论一个无简并的厄米算符或一组对易厄米算符完备组 A，由于其本征值是连续变化的，无法编号，只好用本征值本身来给本征矢量编号，本征值方程为

$$A|a\rangle=a|a\rangle$$

式中 a 是本征值，$|a\rangle$ 是本征值为 a 的本征矢量. a 取某一区间内的全部实数，是一个连续的实变量.

在连续本征值情况下，算符完备组 A 的各本征矢量，当本征值不同时的正交性是没有问题的，其余的性质都还不清楚. 我们把这套本征矢量的完全性作为基本出发点，推出其他结论. 本征矢量的完全性在这里被当作一个基本假设，当然，在数学上这是需要证明的.

我们假定，任何归一化的矢量 $|\psi\rangle$ 都可以展开为这一组本征矢量 $\{|a\rangle\}$ 的叠加，由于这些本征矢量不是一个个离散的而是连续的，叠加必须写成积分的形式：

$$|\psi\rangle=\int \mathrm{d}a|a\rangle\langle a|\psi\rangle \tag{3.3}$$

积分遍及本征值 a 的取值范围. 由于上式对于一切矢量 $|\psi\rangle$ 成立，所以我们有完全性关系

$$\int|a\rangle \mathrm{d}a\langle a|=1 \tag{3.4}$$

在 $|\psi\rangle$ 的展开式(3.3)中 $\langle a|\psi\rangle$ 是展开系数，即矢量 $|\psi\rangle$ 在基矢 $|a\rangle$ 上的分量，这是一个 a 的连续函数，可以写成 $\psi(a)$，其函数形式取决于矢量 $|\psi\rangle$：

$$|\psi\rangle=\int \mathrm{d}a|a\rangle\psi(a) \tag{3.5}$$

现在，取一个本征左矢 $\langle a'|$ 与上式左右两边作内积：

$$\langle a'|\psi\rangle=\int \mathrm{d}a\langle a'|a\rangle\langle a|\psi\rangle$$

或者写成

$$\psi(a')=\int \mathrm{d}a\langle a'|a\rangle\psi(a)$$

式中 $\psi(a')$ 是函数 $\psi(a)$ 在 $a=a'$ 那一点的函数值. 由于此式对一切函数 $\psi(a)$ 成立，将其与 δ 函数的定义式

$$f(x_0)=\int \mathrm{d}x\delta(x-x_0)f(x)$$

比较，可见应有

$$\langle a'|a\rangle=\delta(a-a') \tag{3.6}$$

这是一个很重要的关系，是与离散情况的公式

$$\langle j|i\rangle=\delta_{ji}$$

相对应的连续本征矢量的正交归一化关系. (3.6)式说明, 在连续情况下, 本征值不同的两本征矢量仍是正交的, 但所有本征矢量的模都是由δ函数所描写的无穷大. 尽管如此, 我们仍称之为归一化条件, 我们说满足(3.6)式的$|a\rangle$已被归一化成δ函数.

上述情况, 从物理上看来好象是很自然的, 但在数学上却带来了颇大的问题. 数学上希尔伯特空间的严格定义要求空间中的所有矢量的模都必须是有限的, 因而连续的本征矢量跑到了希尔伯特空间之外.

然而, 问题也不象初看起来那样严重, 因为虽然这些连续本征矢量自己同自己的内积成为无穷大, 但这种本征矢量同希尔伯特空间中所有其他归一化矢量$|\psi\rangle$的内积都是有限的, 这是因为

$$1=\langle\psi|\psi\rangle=\int \mathrm{d}a\langle\psi|a\rangle\langle a|\psi\rangle=\int \mathrm{d}a|\langle a|\psi\rangle|^2$$

由此即可看出每个$|a\rangle$和每个$|\psi\rangle$的内积都是有限的.

在物理上, 具有连续本征值谱的算符是绝对需要的, 因而归一化为δ函数的本征函数也是必不可少的. 为此, 在物理上我们把严格定义的希尔伯特空间加以扩大, 把上述那些虽然本身的模并不有限, 但与别的矢量的内积为有限这一类矢量包括进来. 这样的空间, 我们可以称之为物理的希尔伯特空间或扩大的希尔伯特空间.

在量子力学中还有这样的算符, 它的本征值谱在一个区间是离散的, 在另一个区间是连续的. 这种情况下完全性关系是

$$\sum_i |a_i\rangle\langle a_i|+\int \mathrm{d}a|a\rangle\langle a|=1$$

正交归一化条件为

$$\langle a_i|a_j\rangle=\delta_{ij},\qquad \langle a'|a\rangle=\delta(a-a'),\qquad \langle a_i|a\rangle=0$$

由于具有连续谱的算符和具有离散谱的算符的各种关系式都是一一对应的, 而作一般讨论时, 又希望这个讨论对两种情况都能适用; 因此, 在本书中我们约定, 在作一般讨论时, 使用取和形式或积分形式是随意的, 取和也可以理解为积分, 积分也可以理解为取和. 一切取决于本征值谱是连续还是离散, 而不拘于写出来的形式. 例如, 当公式写出来的是积分形式, 但所讨论的算符具有离散谱, 那么, 积分就理解为取和, $\delta(a_i-a_j)$就理解为$\delta_{a_ia_j}=\delta_{ij}$等等. 这样会给行文带来方便. 而这样一来, 对于一部分连续而另一部分离散的那种本征值谱, 随便写成一种形式(取和或积分)就可以了.

§4 表象理论

§4-1 矢量和算符的矩阵表示

在前面我们一直用符号$|\psi\rangle$和$|\varphi\rangle$表示矢量,用符号 A 和 B 表示算符,用$|\varphi\rangle=A|\psi\rangle$一类的公式表示算符与矢量之间的关系. 这种表示方法虽然简洁明确,适于理论推导,但是不够具体. 在这一节里我们讨论如何用一组数字来具体地表示矢量和算符. 这种方法与在三维物理空间中取一组直角坐标系,把各点的位置矢量用三个数字(x, y, z)表示出来类似.

为此目的,首先在矢量空间中选定一组基矢$\{|\varepsilon_i\rangle\}$或者简写为$\{|i\rangle\}$,$i=1, 2, \cdots, n; n$ 是空间的维数,可以是无穷大. 我们先讨论离散基矢的情况. 在物理上,总是取几个有物理意义的厄米算符构成对易完备组 K,用它们的共同本征矢量作为基矢:

$$K|i\rangle=k_i|i\rangle$$

式中用单一字母 i 表示算符完备组中各算符本征值序号的集合. 在量子力学中,取定这样一组基矢称为取一个**表象**,这个表象就用算符完备组 K 命名,称为 K **表象**.

空间中任意矢量$|\psi\rangle$和$|\varphi\rangle$(通常是归一化的)都可以按这组基展开:

$$|\psi\rangle=\sum_i|i\rangle\langle i|\psi\rangle=\sum_i|i\rangle\psi_i, \qquad \psi_i=\langle i|\psi\rangle$$

$$|\varphi\rangle=\sum_i|j\rangle\langle j|\varphi\rangle=\sum_i|j\rangle\varphi_j, \qquad \varphi_i=\langle j|\varphi\rangle$$

式中ψ_i 称为矢量$|\psi\rangle$在基$|i\rangle$上的**分量**,这是一个复数,而$|i\rangle\psi_i$ 称为矢量$|\psi\rangle$在基矢$|i\rangle$上的**投影**,这是一个与$|i\rangle$同方向的矢量. 可以看到,在这里和以下的计算中,将充分利用完全性关系:

$$\sum_i|i\rangle\langle i|=1$$

为了具体地表示一个矢量$|\psi\rangle$,指出它在选定的这组基上的全部分量$\{\psi_i\}$就可以了,因为知道了这一组数,也就完全确定了矢量$|\psi\rangle$.

两个矢量的内积也可以用分量来表示:

$$\langle\varphi|\psi\rangle=\sum_i\langle\varphi|i\rangle\langle i|\psi\rangle=\sum_i\varphi_i^*\psi_i$$

下面我们看如何用一组数具体表示一个算符. 设 A 是一个确定的算符,它作用在矢量$|\psi\rangle$上得到矢量$|\varphi\rangle$:

$$|\varphi\rangle=A|\psi\rangle$$

用基左矢$\langle j|$与上式两边作内积，并利用完全性关系，得

$$\langle j|\varphi\rangle=\sum_i\langle j|A|i\rangle\langle i|\psi\rangle$$

式中$\langle j|A|i\rangle$是取决于算符A和$|j\rangle$及$|i\rangle$两个基矢的数(通常是复数)；对于确定的算符A，这组数是完全确定的，用A_{ji}表示，则上式成为

$$\varphi_j=\sum_i A_{ji}\psi_i$$

于是，已知算符A和矢量$|\psi\rangle$，就可以用此式算出矢量$|\varphi\rangle$.

从上面的几个分量的公式，我们想到了矩阵的乘法，如果把左矢，右矢和算符都写成下列矩阵形式，那么这些分量关系就完全成为矩阵间的关系了. 我们将右矢对应于一列矩阵：

$$|\psi\rangle\to\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \vdots\\ \psi_n\end{pmatrix},\qquad |\varphi\rangle\to\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \vdots\\ \varphi_n\end{pmatrix}\tag{4.1}$$

将左矢对应于一行矩阵：

$$\langle\psi|\to(\psi_1^*\quad\psi_2^*\quad\cdots\quad\psi_n^*),\quad \langle\varphi|\to(\varphi_1^*\quad\varphi_2^*\quad\cdots\quad\varphi_n^*)\tag{4.2}$$

而将算符对应于方矩阵：

$$A\to\begin{pmatrix}A_{11}&A_{12}&\cdots&A_{1n}\\ A_{21}&A_{22}&\cdots&A_{2n}\\ \cdots&\cdots&\cdots&\cdots\\ A_{n1}&A_{n2}&\cdots&A_{nn}\end{pmatrix}\tag{4.3}$$

则矢量的相加、数乘和内积，算符的相加和相乘以及算符对矢量的作用等所有的公式，都可以用具体的矩阵表示出来. 而且，除加法以外的所有运算，如内积，算符对左矢、右矢的作用以及算符的相乘，这些在矢量空间中不同性质的运算，全部成为矩阵的乘法. 例如：

$$\langle\varphi|\psi\rangle\to(\varphi_1^*\quad\varphi_2^*\quad\cdots\quad\varphi_n^*)\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \vdots\\ \psi_n\end{pmatrix}$$

$$|\varphi\rangle=A|\psi\rangle\to\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \vdots\\ \varphi_n\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}A_{11}&A_{12}&\cdots&A_{1n}\\ A_{21}&A_{22}&\cdots&A_{2n}\\ \cdots&\cdots&\cdots&\cdots\\ A_{n1}&A_{n2}&\cdots&A_{nn}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \vdots\\ \psi_n\end{pmatrix}\tag{4.4}$$

$$\langle\varphi|=\langle\psi|A\rightarrow(\varphi_1^*\ \varphi_2^*\ \cdots\ \varphi_n^*)=(\psi_1^*\ \psi_2^*\ \cdots\ \psi_n^*)\begin{pmatrix}A_{11}&A_{12}&\cdots&A_{1n}\\A_{21}&A_{22}&\cdots&A_{2n}\\\cdots&\cdots&\cdots&\cdots\\A_{n1}&A_{n2}&\cdots&A_{nn}\end{pmatrix}\tag{4.5}$$

对于两个算符的乘积，$C=AB$，利用完全性关系，有

$$\langle j|C|i\rangle=\sum_k\langle j|A|k\rangle\langle k|B|i\rangle$$

于是有

$$\begin{pmatrix}C_{11}&C_{12}&\cdots&C_{1n}\\C_{21}&C_{22}&\cdots&C_{2n}\\\cdots&\cdots&\cdots&\cdots\\C_{n1}&C_{n2}&\cdots&C_{nn}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}A_{11}&A_{12}&\cdots&A_{1n}\\A_{21}&A_{22}&\cdots&A_{2n}\\\cdots&\cdots&\cdots&\cdots\\A_{n1}&A_{n2}&\cdots&A_{nn}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}B_{11}&B_{12}&\cdots&B_{1n}\\B_{21}&B_{22}&\cdots&B_{2n}\\\cdots&\cdots&\cdots&\cdots\\B_{n1}&B_{n2}&\cdots&B_{nn}\end{pmatrix}$$

此外，我们知道$|\psi\rangle\langle\varphi|$是一个算符；甚至这个关系也能写成矩阵形式：

$$|\psi\rangle\langle\varphi|\rightarrow\begin{pmatrix}\psi_1\\\psi_2\\\vdots\\\psi_n\end{pmatrix}(\varphi_1^*\ \varphi_2^*\ \cdots\ \varphi_n^*)=\begin{pmatrix}\psi_1\varphi_1^*&\psi_1\varphi_2^*&\cdots&\psi_1\varphi_n^*\\\psi_2\varphi_1^*&\psi_2\varphi_2^*&\cdots&\psi_2\varphi_n^*\\\cdots&\cdots&\cdots&\cdots\\\psi_n\varphi_1^*&\psi_n\varphi_2^*&\cdots&\psi_n\varphi_n^*\end{pmatrix}$$

这样，通过在矢量空间中建立基矢，找到了一种用矩阵具体表示矢量、算符和它们之间的关系的一个方法. 有了这种方法，便于进行具体的运算和求出具体的结果.

我们可以进一步把矩阵表示同原来的抽象的矢量空间作一对比. 设已取定一种表象，因而矢量空间中的每一个右矢$|\psi\rangle$都与一个一列矩阵相对应，每一个左矢$\langle\varphi|$与一个一行矩阵相对应，而每个算符 A, B 都有方矩阵与之对应，如(4.1)，(4.2)及(4.3)各式所示.

现在建立一个新的矢量空间：其中的数学对象取为全部的一列矩阵，并定义加法与数乘两种运算，其规则就是矩阵的加法与数乘；这个空间称为列矢量空间. 同样，也可取数学对象为全部一行矩阵，建立一个行矩阵空间. 用各种方矩阵作为两个空间的共同算符；规定算符对列矩阵作用时，算符在左边；而对行矩阵作用时，算符在右边，作用的规则是矩阵的乘法.

这样的一对列矩阵与行矩阵空间，与右矢和左矢空间有完全的一一对应关系. 前者是后者的具体化，因为在我们所建立的这一对矩阵空间中，一切左矢、右矢和算符都可以用一组数字表示，而且都服从矩阵运算法则，可以做具体的运算.

当然，也可以把希尔伯特空间中的$|\psi\rangle$，径直理解为一列矩阵，$\langle\psi|$理解为

一行矩阵：

$$|\psi\rangle\to\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \vdots\\ \psi_n\end{pmatrix},\quad \langle\psi|\to(\psi_1^*\ \psi_2^*\ \cdots\ \psi_n^*) \tag{4.6}$$

而把算符理解为方矩阵；只要我们记着，这是在确定的 K 表象中的矩阵就可以了.

练习 4.1 在任何表象中，与厄米算符 H 对应的矩阵(H_{ij})称为厄米矩阵，与幺正算符 U 对应的矩阵(U_{ij})称为幺正矩阵. 证明它们分别满足下列关系：

$$H_{ji}=H_{ij}^*\ ,\qquad \sum_k U_{ki}^*U_{kj}=\sum_k U_{ik}U_{kj}^*=\delta_{ij}$$

练习 4.2 在某表象中，算符 A 的矩阵形式为

$$A=\begin{pmatrix}(1+\frac{1}{\sqrt{2}}) & 0 & (-1+\frac{1}{\sqrt{2}})\\ 0 & \sqrt{2} & 0\\ (-1+\frac{1}{\sqrt{2}}) & 0 & (1+\frac{1}{\sqrt{2}})\end{pmatrix}$$

(1) 求 A 的本征值及相应的本征矢量；

(2) 用 A 的一组正交归一化本征矢量集表示这一表象的三个基矢.

§4-2 表象变换

一个空间中有许多不同的基，因此，矢量和算符也有不同的表象. 我们在这一小节中讨论：已知一个表象中矢量和算符的矩阵表示，如何求它们在另一个表象中表示的问题.

设有两个表象，K 表象的基是$\{|\varepsilon_i\rangle\}$，$L$ 表象的基是$\{|\nu_\alpha\rangle\}$，i 和α都是基矢的序号，分别取 1，2，…. 我们将经常利用两组基的完全性关系：

$$\sum_i|\varepsilon_i\rangle\langle\varepsilon_i|=1\ ,\qquad \sum_\alpha|\nu_\alpha\rangle\langle\nu_\alpha|=1 \tag{4.7}$$

两组基之间的关系是

$$|\nu_\alpha\rangle=\sum_i|\varepsilon_i\rangle\langle\varepsilon_i|\nu_\alpha\rangle=\sum_i|\varepsilon_i\rangle U_{i\alpha} \tag{4.8}$$

$$|\varepsilon_i\rangle=\sum_\alpha|\nu_\alpha\rangle\langle\nu_\alpha|\varepsilon_i\rangle=\sum_\alpha|\nu_\alpha\rangle U_{\alpha i}^{-1} \tag{4.9}$$

式中

$$U_{i\alpha}=\langle\varepsilon_i|\nu_\alpha\rangle\ ,\qquad U_{\alpha i}^{-1}=\langle\nu_\alpha|\varepsilon_i\rangle \tag{4.10}$$

$U_{i\alpha}$是一个幺正矩阵的矩阵元. 此矩阵的行按$|\varepsilon_i\rangle$的序号编号，而列则按$|\nu_\alpha\rangle$

的序号编号；$U_{\alpha i}^{-1}$ 是这个幺正矩阵的逆矩阵的元，其行列的编号与 U 相反. 它们满足

$$\sum_{\alpha} U_{i\alpha} U_{\alpha j}^{-1} = \delta_{ij}, \quad \sum_{i} U_{\alpha i}^{-1} U_{i\beta} = \delta_{\alpha\beta} \tag{4.11}$$

注意矩阵 U, U^{-1} 的行和列是按不同的基编号的，因此它与一个幺正算符在某表象中的表示矩阵有所不同.

现在，设矢量 $|\psi\rangle$ 在 K 表象和 L 表象中的矩阵表示分别为

$$\psi_i = \langle \varepsilon_i | \psi \rangle \quad 和 \quad \psi_\alpha = \langle \nu_\alpha | \psi \rangle, \tag{4.12}$$

即

$$|\psi\rangle = \sum_i |\varepsilon_i\rangle\langle\varepsilon_i|\psi\rangle = \sum_i |\varepsilon_i\rangle \psi_i \tag{4.13}$$

$$|\psi\rangle = \sum_\alpha |\nu_\alpha\rangle\langle\nu_\alpha|\psi\rangle = \sum_\alpha |\nu_\alpha\rangle \psi_\alpha \tag{4.14}$$

表象变换就是由已知一组 ψ_i 求 ψ_α 或反过来由已知的一组 ψ_α 求 ψ_i 的过程. 设已知一组 ψ_i，则

$$\langle \nu_\alpha | \psi \rangle = \sum_i \langle \nu_\alpha | \varepsilon_i \rangle \langle \varepsilon_i | \psi \rangle$$

即

$$\psi_\alpha = \sum_i U_{\alpha i}^{-1} \psi_i \tag{4.15}$$

或写成矩阵形式：

$$\begin{pmatrix} \psi_\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{\alpha i}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_i \end{pmatrix} \tag{4.16}$$

同样，相反的关系是

$$\psi_i = \sum_\alpha U_{i\alpha} \psi_\alpha \tag{4.17}$$

(4.15)和(4.17)两式就是矢量的表象变换. 下面讨论算符的表象变换. 设算符 A 在 K 与 L 表象中的矩阵分别为(A_{ij})和$(A_{\alpha\beta})$：

$$A_{ij} = \langle \varepsilon_i | A | \varepsilon_j \rangle, \qquad A_{\alpha\beta} = \langle \nu_\alpha | A | \nu_\beta \rangle$$

于是

$$\langle \nu_\alpha | A | \nu_\beta \rangle = \sum_i \sum_j \langle \nu_\alpha | \varepsilon_i \rangle \langle \varepsilon_i | A | \varepsilon_j \rangle \langle \varepsilon_j | \nu_\beta \rangle$$

即

$$A_{\alpha\beta} = \sum_i \sum_j U_{\alpha i}^{-1} A_{ij} U_{j\beta} \tag{4.18}$$

右边是三个矩阵的相乘. 相反的关系是

$$A_{ij}=\sum_{\alpha}\sum_{\beta}U_{i\alpha}A_{\alpha\beta}U^{-1}_{\beta j} \tag{4.19}$$

最后二式就是算符的表象变换.

容易看出,表象变换虽然改变矢量与算符的矩阵表示,但不改变二矢量内积$\langle\psi|\varphi\rangle$以及$\langle\psi|A|\varphi\rangle$的数值.

练习 4.3 在三维空间中,K表象的基是$|\varepsilon_1\rangle,|\varepsilon_2\rangle,|\varepsilon_3\rangle$.有一算符 A,在此表象中的矩阵为

$$A=\begin{pmatrix}7 & 0 & \sqrt{3}\\ 0 & 2 & 0\\ \sqrt{3} & 0 & 5\end{pmatrix}$$

(1) 求 A 的本征矢量在 K 表象中的形式及相应的本征值;

(2) 取 A 的本征矢量$|a_1\rangle,|a_2\rangle,|a_3\rangle$为 L 表象(即 A 表象)的基,求表象变换的幺正矩阵 U 和 U^{-1};

(3) 验证所求矩阵的幺正性;

(4) 用 U 与 U^{-1} 计算算符 A 在 L 表象中的矩阵.

§4-3 若干矩阵运算

在这一小节里,我们讨论关于矩阵的若干运算.首先是矩阵的迹和行列式.设 A 是一个方矩阵,则 A 的迹定义为其对角元之和,用 $\mathrm{tr}\,A$ 表示:

$$\mathrm{tr}\,A=\sum_{i}A_{ii} \tag{4.20}$$

迹的主要性质是

$$\mathrm{tr}\,(AB)=\mathrm{tr}\,(BA) \tag{4.21}$$

A 的**行列式**是将矩阵 A 的各元看成是一个行列式的相应各元时,这个行列式的值,用 $\det A$ 表示:

$$\begin{aligned}\det A&=\sum_{abc\cdots n}\varepsilon_{abc\cdots n}A_{a1}A_{b2}A_{c3}\cdots A_{nN}\\&=\sum_{abc\cdots n}\varepsilon_{abc\cdots n}A_{1a}A_{2b}A_{3c}\cdots A_{Nn}\end{aligned}$$

N 是矩阵的阶.式中$\varepsilon_{abc\cdots n}$的定义是

$$\varepsilon_{abc\cdots n}=\begin{cases}+1, & \text{若}abc\cdots n\text{是}123\cdots N\text{的偶置换}\\ -1, & \text{若}abc\cdots n\text{是}123\cdots N\text{的奇置换}\\ 0, & \text{其他情况}\end{cases} \tag{4.22}$$

根据这个定义可知,取 N 个属于不同行和不同列的元乘在一起并冠以适当的正负号,将所有可能的这种乘积加起来,就是行列式的值.矩阵的行列式的最

重要的性质是

$$\det(AB)=\det A\cdot\det B \tag{4.23}$$

这里来证明这一点:

$$\begin{aligned}\det(AB)&=\sum_{abc\cdots n}\varepsilon_{abc\cdots n}(AB)_{a1}(AB)_{b2}\cdots(AB)_{nN}\\&=\sum_{abc\cdots n}\varepsilon_{abc\cdots n}\sum_{a'}A_{aa'}B_{a'1}\sum_{b'}A_{bb'}B_{b'2}\cdots\sum_{n'}A_{nn'}B_{n'N}\\&=\sum_{a'b'c'\cdots n'}\left(\sum_{abc\cdots n}\varepsilon_{abc\cdots n}A_{aa'}A_{bb'}\cdots A_{nn'}\right)B_{a'1}B_{b'2}\cdots B_{n'N}\\&=\sum_{a'b'c'\cdots n'}(\varepsilon_{a'b'c'\cdots n'}\det A)B_{a'1}B_{b'2}\cdots B_{n'N}\\&=\det A\sum_{a'b'c'\cdots n'}\varepsilon_{a'b'c'\cdots n'}B_{a'1}B_{b'2}\cdots B_{n'N}\\&=\det A\cdot\det B\end{aligned}$$

下面一个概念是矩阵的**相似变换**. 方矩阵 A 用幺正矩阵 U 所作的如下变换:

$$A\to U^{-1}AU \tag{4.24}$$

称为相似变换. 有两个矩阵 A 和 B, 若有幺正矩阵 U 存在, 使 $B=U^{-1}AU$, 则称 A 和 B 二矩阵**相似**. 算符的表象变换就是一种相似变换. 注意, 在数学上相似变换的定义扩大到 U 为有逆矩阵(即非奇异矩阵, $\det U\neq 0$)的情况.

相似矩阵的性质有: 若 A 和 B 二矩阵相似, 则

$$\mathrm{tr}A=\mathrm{tr}B \tag{4.25}$$

$$\det A=\det B \tag{4.26}$$

这两个性质都很容易根据定义来证明.

我们定义: 一个算符 A 的迹和行列式为 A 在任何表象中的矩阵的迹和行列式, 因为后者的值在表象变换下是不变的.

最后证明一个定理.

定理 任何厄米矩阵都可以通过相似变换(实际是幺正变换)成为对角矩阵.

证明 我们采取直接把变换矩阵给出来的证法. 设在 n 维空间中取定一个确定的表象后, 厄米矩阵 A 便成为某一厄米算符 A 的表示矩阵, 而算符 A 肯定有 n 个互相正交的归一化的本征矢量 $|\psi^{(i)}\rangle(i=1,2,\cdots,n)$, 写成一列矩阵形式为

$$\psi^{(1)}=\begin{pmatrix}\psi_1^{(1)}\\ \psi_2^{(1)}\\ \vdots\\ \psi_n^{(1)}\end{pmatrix},\quad \psi^{(2)}=\begin{pmatrix}\psi_1^{(2)}\\ \psi_2^{(2)}\\ \vdots\\ \psi_n^{(2)}\end{pmatrix},\quad \cdots,\quad \psi^{(n)}=\begin{pmatrix}\psi_1^{(n)}\\ \psi_2^{(n)}\\ \vdots\\ \psi_n^{(n)}\end{pmatrix} \tag{4.27}$$

式中 $\psi_j^{(i)}$ 是第 i 个本征矢量的第 j 个分量. 现在, 用这些构造一个幺正矩阵 U, 取 $U_{ji}=\psi_j^{(i)}$, 即

$$U_{ji}=\psi_j^{(i)};\qquad U=\begin{pmatrix}\psi_1^{(1)} & \psi_1^{(2)} & \cdots & \psi_1^{(n)}\\ \psi_2^{(1)} & \psi_2^{(2)} & \cdots & \psi_2^{(n)}\\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots\\ \psi_n^{(1)} & \psi_n^{(2)} & \cdots & \psi_n^{(n)}\end{pmatrix} \tag{4.28}$$

这个幺正矩阵 U 就可以把厄米矩阵 A 对角化.

首先证明 U 是幺正矩阵. 由于 $\psi^{(i)}$ 彼此正交,

$$\langle\psi^{(i)}|\psi^{(j)}\rangle=\sum_k\psi_k^{(i)*}\psi_k^{(j)}=\delta_{ij}$$

所以

$$(U^\dagger U)_{ij}=\sum_k(U^\dagger)_{ik}U_{kj}=\sum_k U_{ki}^*U_{kj}=\sum_k\psi_k^{(i)*}\psi_k^{(j)}=\delta_{ij}$$

证明了 $U^\dagger U=I$, 同样也有 $UU^\dagger=I$, 所以 U 是幺正的, $U^{-1}=U^\dagger$.

其次证明厄米矩阵 A 经过 U 的幺正变换后确是对角矩阵.

$$A'_{ij}=(U^{-1}AU)_{ij}=\sum_k\sum_l U_{ki}^*A_{kl}U_{lj}=\sum_k\sum_l\psi_k^{(i)*}A_{kl}\psi_l^{(j)}$$

但是, $\psi^{(j)}$ 是 A 的本征矢量, $A|\psi^{(j)}\rangle=a_j|\psi^{(j)}\rangle$, 写成矩阵形式即

$$\sum_l A_{kl}\psi_l^{(j)}=a_j\psi_k^{(j)}$$

于是, 上式成为

$$A'_{ij}=\sum_k\psi_k^{(i)*}a_j\psi_k^{(j)}=a_j\delta_{ij} \tag{4.29}$$

证明变换后的矩阵 $A'=U^{-1}AU$ 是一个对角矩阵, 其对角元即是 A 的本征值. 而本征值 a_j 若是 m 重简并时, 则 a_j 在对角元中出现 m 次. 定理证毕.

实际上, 在证明中所给的幺正矩阵 U, 正是由原来的表象变换到 A 表象的表象变换矩阵. 我们知道, 厄米算符在自己的表象中呈对角矩阵.

练习 4.4 H 为厄米算符, $S=e^{iH}$, 证明:

(1) S 是幺正算符;

(2) $\det S=\exp(i\,\mathrm{tr}H)$.

练习 4.5 在三维空间中，有矩阵 A 和 B：

$$A=\begin{pmatrix}5 & 5 & \sqrt{2}\\ 5 & 5 & \sqrt{2}\\ \sqrt{2} & \sqrt{2} & 10\end{pmatrix},\qquad B=\begin{pmatrix}1 & -1 & -\sqrt{2}\\ -1 & 1 & -\sqrt{2}\\ -\sqrt{2} & -\sqrt{2} & 0\end{pmatrix}$$

(1) 证明 A 和 B 均为厄米矩阵，而且$[A, B]=0$；

(2) 分别求 A 和 B 的本征值与本征矢量；

(3) 求 A 和 B 两算符的(归一化的)共同本征矢量集；

(4) 求能使 A 和 B 都对角化的幺正变换矩阵 U；

(5) 用 U 将 A 和 B 对角化.

练习 4.6 在一个9维空间中有二矩阵 A 和 B：

$$A=\begin{pmatrix}
6 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & & \\
\cdot & 4 & \cdot & 2 & \cdot & \cdot & & & \\
\cdot & \cdot & 2 & \cdot & 2 & \cdot & & & \\
\cdot & 2 & \cdot & 4 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
\cdot & \cdot & 2 & \cdot & 4 & \cdot & 2 & \cdot & \cdot \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 4 & \cdot & 2 & \cdot \\
 & & & \cdot & 2 & \cdot & 2 & \cdot & \cdot \\
 & & & \cdot & \cdot & 2 & \cdot & 4 & \cdot \\
 & & & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 6
\end{pmatrix},\qquad B=\begin{pmatrix}
2 & & & & & & & & \\
 & 1 & & & & & & & \\
 & & 0 & & & & & & \\
 & & & 1 & & & & & \\
 & & & & 0 & & & & \\
 & & & & & -1 & & & \\
 & & & & & & 0 & & \\
 & & & & & & & -1 & \\
 & & & & & & & & -2
\end{pmatrix}$$

式中空格及圆点均代表零.

(1) 分别求出 A 和 B 的本征值及本征矢量(不必归一化，取最简单形式)，若本征值是 m 重简并的，写出其本征子空间的 m 个代表矢量；

(2) 写出 A 和 B 的共同本征矢量完全集(共9个矢量).

§4-4 连续本征值情况

以上对有限维空间情况的表象理论作了较详细的分析. 对于无穷维空间，若表象的基矢是离散的，只要把上面讨论的那些公式中的取和上限推到无穷大就可以了；而对于表象基矢为连续分布的情况，我们只能作一些形式上的推广，而无法进行认真的数学讨论.

设在无穷维空间中取 K 表象，而厄米算符(或对易的厄米算符完备组)K 具有在某一区间内的连续本征值谱.

$$K|k\rangle=k|k\rangle$$

在这种情况下，仍取全部本征矢量的完全性关系：

$$\int|k\rangle\mathrm{d}k\langle k|=1 \tag{4.30}$$

作为我们的出发点.

空间中的任意矢量$|\psi\rangle$和$|\varphi\rangle$，都能表为这一组基矢$\{|k\rangle\}$的叠加，而叠加

在这时表现为积分的形式:

$$|\psi\rangle = \int |k\rangle \mathrm{d}k \langle k|\psi\rangle = \int |k\rangle \psi(k)\mathrm{d}k \tag{4.31}$$

$$|\varphi\rangle = \int |k\rangle \mathrm{d}k \langle k|\varphi\rangle = \int |k\rangle \varphi(k)\mathrm{d}k \tag{4.32}$$

式中$\psi(k)$和$\varphi(k)$仍称为矢量$|\psi\rangle$和$|\varphi\rangle$在基矢$|k\rangle$上的分量,这时它们是 k 的连续的复函数. $\psi(k)$和$\varphi(k)$称为矢量$|\psi\rangle$和$|\varphi\rangle$在 K 表象中的**函数形式**. 函数形式与矢量本身是等价的,例如这两个矢量的内积可以用函数形式表出,只要在$\langle\varphi|\psi\rangle$的当中加入一个完全性关系即可看出:

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \int \langle\varphi|k\rangle \mathrm{d}k \langle k|\psi\rangle = \int \varphi^*(k)\psi(k)\mathrm{d}k \tag{4.33}$$

算符 A 作用于$|\psi\rangle$上得出$|\varphi\rangle$,

$$|\varphi\rangle = A|\psi\rangle$$

在 K 表象中,我们希望找到与算符 A 对应的把$\psi(k)$直接变为$\varphi(k)$的办法,用左矢$\langle k|$与两边作内积,并利用完全性关系,可得

$$\langle k|\varphi\rangle = \int \langle k|A|k'\rangle \mathrm{d}k' \langle k'|\psi\rangle$$

此即

$$\varphi(k) = \int A(k,k')\psi(k')\mathrm{d}k' \tag{4.34}$$

可见,算符 A 在 K 表象中是变量 k 和 k' 的双变量函数,它对于$\psi(k)$的作用是先把ψ中的变量 k 换为 k',然后用 $A(k,k')$相乘并对 k' 积分,得到的那个 k 的函数就是$\varphi(k)$.

把连续的表象同离散的表象二者加以比较,可以发现有很多相似之处. 矢量的表示是一个数列或一个函数,而算符的表示是一个双下标数列或双变量函数. 我们不妨把连续表象中的函数$\psi(k)$看成一个连续的一列矩阵. 离散的列矩阵是在一列上有用1, 2, 3, … 等等标志的位置,每个位置上有一个复数ψ_i,而连续列矩阵是在一列上有用连续的变量 k 的不同值标志的位置,每个位置上有一个复数$\psi(k)$,也可以用同样方法来理解一列矩阵和方矩阵. 两个矩阵相乘时,离散情况下的取和是同连续情况下的积分互相对应的.

于是可以把连续表象中的函数$\psi(k)$理解为下标连续改变的一列矩阵,而把 $A(k,k')$看成下标连续改变的方矩阵:

$$\psi(k) \rightarrow \psi_k \rightarrow \begin{pmatrix} \vdots \\ \psi_k \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{4.35}$$

$$\varphi^*(k) \rightarrow \varphi_k^* \rightarrow (\cdots \quad \varphi_k^* \quad \cdots) \tag{4.36}$$

$$A(k,k') \to A_{kk'} \to \begin{pmatrix} \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & A_{kk'} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \tag{4.37}$$

而所有的运算都是矩阵的乘法，对于连续表象，原来对 i 的取和改为对 k 的积分.

这样，就把离散表象和连续表象的记法做到了完全的一一对应. 今后为了书写方便我们进一步约定：认为 ψ_i 和 $\psi(k)$ 两种写法是完全无区别的而任意使用，在连续表象中可以写 ψ_i 而把 i 理解为连续变化的 k；在离散表象中也可以写 $\psi(k)$，那时就将其理解为 ψ_k 而将 k 理解为离散的下标. 这样约定之后，我们书写公式就方便得多了，而对于某些在这一区间离散而在另一区间连续的那种本征值，也减少了一些说明的麻烦.

在本节§4-2讨论表象变换时，那里的 K 表象和 L 表象都假设为离散的表象，有了上述的约定，当 K 和 L 中的一方或者双方是连续表象时，那里的讨论同样适用. 注意当 K 和 L 一方为离散而另一方为连续时，那里的变换矩阵 U 的行和列，也是一方为离散的，一方为连续的.

关于连续的表象，在下一章中结合物理上的具体算符还要进一步讨论，见§7.

§5 矢量空间的直和与直积

有时需要由两个已知的矢量空间 R_1 和 R_2 构造一个更大的矢量空间. 在本节中我们讨论两种构造的方法，两个空间的直和与直积.

§5-1 直和空间

设矢量空间 R_1 中的矢量是 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle, \cdots$，算符是 $A, B, \cdots$；而矢量空间 R_2 中的矢量为 $|\psi\rangle, |\varphi\rangle, \cdots$，算符 $L, M, \cdots$. 这些都是已知的，现在构造它们二者的直和空间.

考虑一种"双矢量"作为我们的数学对象，双矢量即取 R_1 空间中一个矢量与 R_2 空间中一个矢量放在一起(不计次序)，例如 $|\alpha\rangle$ 与 $|\psi\rangle$ 放在一起，我们用下列特殊记号表示：

$$|\alpha\rangle \oplus |\psi\rangle , \quad |\beta\rangle \oplus |\varphi\rangle$$

它们分别称为矢量 $|\alpha\rangle$ 与 $|\psi\rangle$ 的**直和**，或 $|\beta\rangle$ 与 $|\varphi\rangle$ 的直和. 这一类双矢量及其叠加可以构成一个新的矢量空间.

现在定义这个矢量空间中的三种运算：

加法：$(|\alpha\rangle \oplus |\psi\rangle) + (|\beta\rangle \oplus |\varphi\rangle) = (|\alpha\rangle + |\beta\rangle) \oplus (|\psi\rangle + |\varphi\rangle)$ (5.1)

式中左边的加号是新的直和空间中的加法，右边第一个加号是 R_1 中的加法，第二个加号是 R_2 中的加法. 在直和空间中的加法单位元(零矢量)是

$$|O\rangle=|O^{(1)}\rangle\oplus|O^{(2)}\rangle \tag{5.2}$$

式中 $|O^{(1)}\rangle$ 和 $|O^{(2)}\rangle$ 分别是 R_1 和 R_2 中的加法单位元.

数乘：$(|\alpha\rangle\oplus|\psi\rangle)a=|\alpha\rangle a\oplus|\psi\rangle a$ (5.3)

内积：$(\langle\alpha|\oplus\langle\psi|)(|\beta\rangle\oplus|\varphi\rangle)=\langle\alpha|\beta\rangle+\langle\psi|\varphi\rangle$ (5.4)

如果认定不同空间中矢量的内积为零，上述定义说明内积可按分配律展开. 很容易证明上述定义满足(1)～(12)的所有条件. 于是，构造成功了一个新的矢量空间 R，我们说空间 R 是 R_1 和 R_2 的**直和空间**，表为

$$R=R_1\oplus R_2 \tag{5.5}$$

现在，用 R_1 中的算符 $A, B, \cdots$ 和 R_2 中的算符 $L, M, \cdots$ 去构造直和空间中的算符 $A\oplus L$，称为 A, L 两算符的直和，其作用为

$$(A\oplus L)(|\alpha\rangle\oplus|\psi\rangle)=A|\alpha\rangle\oplus L|\psi\rangle \tag{5.6}$$

如果认定一个空间的算符作用到别的空间的矢量时得零矢量，则上式可按分配律展开.

算符的加法和乘法可根据上述定义得出：

$$(A\oplus L)+(B\oplus M)=(A+B)\oplus(L+M) \tag{5.7}$$

$$(A\oplus L)(B\oplus M)=AB\oplus LM \tag{5.8}$$

第一式的证明很容易. 第二式的证明如下：将其从左边作用于直和空间中任一矢量 $|\alpha\rangle\oplus|\psi\rangle$ 上，有

$$\begin{aligned}(A\oplus L)(B\oplus M)(|\alpha\rangle\oplus|\psi\rangle)&=(A\oplus L)[(B|\alpha\rangle\oplus M|\psi\rangle]\\&=AB|\alpha\rangle\oplus LM|\psi\rangle=(AB\oplus LM)(|\alpha\rangle\oplus|\psi\rangle)\end{aligned}$$

所以第二式成立.

下面设 R_1 为 n_1 维，R_2 为 n_2 维，讨论其直和空间 $R_1\oplus R_2$ 的维数.

注意到由于加法定义(5.1)式的存在，直和空间中任意两个双矢量形式的矢量的叠加，仍可写成双矢量形式. 这就是说，直和空间中的全部矢量，都是形如 $|\alpha\rangle\oplus|\psi\rangle$ 的矢量.

现在，在 R_1 中取一组基矢 $\{|v_i\rangle\}$，$i=1, 2, \cdots, n_1$，设这组基矢是算符 K 的本征矢量(K 表象)；在 R_2 中取 P 表象，其基矢为 $\{|\varepsilon_m\rangle\}$，$m=1, 2, \cdots, n_2$. 那么直和空间中的任意矢量 $|\alpha\rangle\oplus|\psi\rangle$ 都可以写成下列形式：

$$|\alpha\rangle\oplus|\psi\rangle=\sum_i|v_i\rangle\alpha_i\oplus\sum_m|\varepsilon_m\rangle\psi_m$$

由此可以看出，若取直和空间的基矢为

$$\begin{aligned}&\{|v_i\rangle\oplus|O^{(2)}\rangle\ ,\quad |O^{(1)}\rangle\oplus|\varepsilon_m\rangle\}\\&i=1, 2, \cdots, n_1\ ,\quad m=1, 2, \cdots, n_2\end{aligned} \tag{5.9}$$

则任意矢量$|\alpha\rangle\oplus|\psi\rangle$都可以写成上述共$n_1+n_2$个基矢的叠加. 于是得出, 直和空间的维数是两个空间维数之和:

$$n=n_1+n_2 \tag{5.10}$$

在直和空间中, 以(5.9)为基矢的表象可以称为 KP 表象或 $K\oplus P$ 表象, 因为它们是算符 $K\oplus P$ 的本征矢量, 容易证明它们是归一化的而且彼此正交.

下面讨论矢量和算符的矩阵表示. 为具体起见, 我们取 R_1 为 2 维, R_2 为 3 维, 基矢分别为$\{|\nu_1\rangle,|\nu_2\rangle\}$和$\{|\varepsilon_1\rangle,|\varepsilon_2\rangle,|\varepsilon_3\rangle\}$, 这时, 直和空间为 5 维, 其基矢为

$$|\nu_1\rangle\oplus|O\rangle,\ |\nu_2\rangle\oplus|O\rangle,\ |O\rangle\oplus|\varepsilon_1\rangle,\ |O\rangle\oplus|\varepsilon_2\rangle,\ |O\rangle\oplus|\varepsilon_3\rangle$$

这里我们省去了零矢量的空间标号. 我们把这 5 个基矢写成$|E_1\rangle\cdots|E_5\rangle$. 于是, 在 R_1 和 R_2 中, $|\alpha\rangle$和$|\psi\rangle$的矩阵为(分别为 K 表象和 P 表象):

$$|\alpha\rangle=\begin{pmatrix}\alpha_1\\ \alpha_2\end{pmatrix},\qquad |\psi\rangle=\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\end{pmatrix} \tag{5.11}$$

式中 $\alpha_i=\langle\nu_i|\alpha\rangle$, $\psi_m=\langle\varepsilon_m|\psi\rangle$; 而在直和空间中, 矢量$|\alpha\rangle\oplus|\psi\rangle$的 KP 表象的矩阵形式为

$$|\alpha\rangle\oplus|\psi\rangle=\begin{pmatrix}\alpha\\ \hline \psi\end{pmatrix}\equiv\begin{pmatrix}\alpha_1\\ \alpha_2\\ \psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\end{pmatrix} \tag{5.12}$$

算符的矩阵形式也可以同样讨论; 在 R_1 和 R_2 中, 算符 A 和 L 的矩阵形式分别为

$$A=\begin{pmatrix}A_{11} & A_{12}\\ A_{21} & A_{22}\end{pmatrix},\quad L=\begin{pmatrix}L_{11} & L_{12} & L_{13}\\ L_{21} & L_{22} & L_{23}\\ L_{31} & L_{32} & L_{33}\end{pmatrix} \tag{5.13}$$

在直和空间中, 算符 $A\oplus L$ 的矩阵形式成为

$$A\oplus L=\left(\begin{array}{c|c}A & O\\ \hline O & L\end{array}\right)=\begin{pmatrix}A_{11} & A_{12} & 0 & 0 & 0\\ A_{21} & A_{22} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & L_{11} & L_{12} & L_{13}\\ 0 & 0 & L_{21} & L_{22} & L_{23}\\ 0 & 0 & L_{31} & L_{32} & L_{33}\end{pmatrix} \tag{5.14}$$

在上式中 $A_{ij}=\langle\nu_i|A|\nu_j\rangle$, $L_{mn}=\langle\varepsilon_m|L|\varepsilon_n\rangle$.

有时也在直和空间中说算符 A，那实际上是指算符 $A\oplus O^{(2)}$，说算符 L 是指 $O^{(1)}\oplus L$，这里 $O^{(1)}$ 和 $O^{(2)}$ 分别是 R_1 和 R_2 中的零算符.

最后讨论一下子空间的直和. 若 R_1 和 R_2 是大空间的两个子空间，则只有当 R_1 和 R_2 除零矢量 $|O\rangle$ 外不含公共矢量时，才可以谈论二者的直和. 这时因为大空间中的加法适用于所有矢量，从 R_1 和 R_2 中各取一个矢量构成的双矢量 $|\alpha\rangle\oplus|\psi\rangle$ 与二者之和 $|\alpha\rangle+|\psi\rangle$ 是等价的，前面公式中矢量的直和号⊕可以径直改写为加号. 直和空间不只包含 R_1 和 R_2 中的所有矢量，还包含更多的矢量. 例如在三维物理空间中，若 R_1 是 xy 平面上的所有矢量，R_2 是沿 z 轴的所有矢量，则 $R_1\oplus R_2$ 包含这个三维空间中的全部矢量. 由于算符在整个大空间中都有定义，所以一切算符在 R_1 和 R_2 中是通用的，这时没有算符的直和这一概念，(5.6)式和(5.14)式都不存在.

当然，可以用相同的方法讨论两个以上的空间的直和. 一切关系都是明显的，这里不再赘述.

练习 5.1 在一般的直和空间 $R=R_1\oplus R_2$ 中，试论证 R_1 和 R_2 并非 R 的子空间.

练习 5.2 为什么当两个子空间含有共同的非零矢量时，不能讨论这两个子空间的直和?

练习 5.3 证明:

$$tr(A\oplus L)=\mathrm{tr}\,A+tr\,L \tag{5.15}$$

$$\det(A\oplus L)=\det A\cdot\det L \tag{5.16}$$

§5-2 直积空间

直积是由两个已知空间 $R_1:\{|\alpha\rangle,|\beta\rangle,\cdots\}$ 和 $R_2:\{|\psi\rangle,|\varphi\rangle,\cdots\}$ 构造一个较大空间的另一种方法. 直积空间中的数学对象也是双矢量以及它们的叠加；双矢量也是从 R_1 和 R_2 中各取一个矢量不计次序地放在一起；与直和空间的区别在于三种运算规则不同，所以直积空间的性质与直和空间有很大的不同.

$|\alpha\rangle$ 与 $|\psi\rangle$ 的直积写成

$$|\alpha\rangle\otimes|\psi\rangle=|\alpha\rangle|\psi\rangle=|\alpha\psi\rangle \tag{5.17}$$

直积符号⊗在很多情况下可以省去.

直积空间 $R_1\otimes R_2$ 中的运算规则如下:

加法: $|\alpha\rangle|\psi\rangle+|\beta\rangle|\varphi\rangle$ 是一个新的矢量，一般不能表为双矢量的形式，这与直和空间的加法不同. 加法的单位元是

$$|O\rangle=|O^{(1)}\rangle|O^{(2)}\rangle \tag{5.18}$$

数乘: $|\alpha\rangle|\psi\rangle a=(|\alpha\rangle a)|\psi\rangle=|\alpha\rangle(|\psi\rangle a)$ (5.19)

内积: $(\langle\alpha|\langle\psi|)(|\beta\rangle|\varphi\rangle)=\langle\alpha|\beta\rangle\langle\psi|\varphi\rangle$ (5.20)

此外，还有一个直积的分配律：

$$(|\alpha\rangle+|\beta\rangle)|\psi\rangle=|\alpha\rangle|\psi\rangle+|\beta\rangle|\psi\rangle \tag{5.21}$$

上式中左边的加号是 R_1 中的加法，而右边的加号是直积空间中的加法. 这样，就构成了一个新的矢量空间，称为 R_1 和 R_2 的**直积空间**.

设 R_1 中的算符为 $A, B, \cdots$，R_2 中的算符为 $L, M, \cdots$，那么直积空间的算符为 $A\otimes L$，其定义为

$$(A\otimes L)(|\alpha\rangle\otimes|\psi\rangle)=A|\alpha\rangle\otimes L|\psi\rangle \tag{5.22}$$

算符运算有下列关系：

$$(A+B)\otimes L=A\otimes L+B\otimes L \tag{5.23}$$

$$(A\otimes L)(B\otimes M)=AB\otimes LM \tag{5.24}$$

上面第二式左边，两个括号之间没有写符号，那是直积空间中的算符乘法，右边 AB 是 R_1 中的乘法，LM 是 R_2 中的乘法. 从上面各式可以看出，只要记住算符只对自己空间中的矢量有作用，对别的空间的矢量没有作用，习惯了之后，算符间的直乘号也可以省去.

有时在直积空间中也说算符 A 或算符 L，这时并不是指 R_1 或 R_2 中的算符，A 是 $A\otimes I^{(2)}$ 的简写，L 是 $I^{(1)}\otimes L$ 的简写. 若在直积空间中写 $A+L$，那就是

$$A+L=A\otimes I^{(2)}+I^{(1)}\otimes L \tag{5.25}$$

式中 $I^{(1)}$ 与 $I^{(2)}$ 分别是 R_1 和 R_2 中的单位算符. 上式左方的加号，仍是直积空间的加法，因为 R_1 中的 A 和 R_2 中的 L 是没有加法的.

现在，在 R_1 中取 K 表象，基矢是 $\{|\nu_i\rangle\}$，在 R_2 中取 P 表象，基矢是 $\{|\varepsilon_m\rangle\}$，则 R_1 中的任意矢量 $|\alpha\rangle$ 和 R_2 中的任意矢量 $|\psi\rangle$ 可写成

$$|\alpha\rangle=\sum_i|\nu_i\rangle\alpha_i,\quad \alpha_i=\langle\nu_i|\alpha\rangle \tag{5.26}$$

$$|\psi\rangle=\sum_m|\varepsilon_m\rangle\psi_m,\quad \psi_m=\langle\varepsilon_m|\psi\rangle \tag{5.27}$$

这时

$$|\alpha\rangle|\psi\rangle=|\alpha\rangle\otimes|\psi\rangle=\sum_i\sum_m(|\nu_i\rangle\otimes|\varepsilon_m\rangle)\alpha_i\psi_m=\sum_{im}|E_{im}\rangle(\alpha\psi)_{im}$$

可见，若在直积空间中取全部形如 $|\nu_i\rangle\otimes|\varepsilon_m\rangle$ 的矢量为基矢，则可以叠加出所有的矢量，这些基矢是用两个下标 i 和 m 编号的：

$$|E_{im}\rangle=|\nu_i\rangle\otimes|\varepsilon_m\rangle=|\nu_i\rangle|\varepsilon_m\rangle \tag{5.28}$$

$|E_{im}\rangle$ 共有 $n_1\times n_2$ 个，即直积空间的维数等于两空间维数的乘积.

注意 $|E_{im}\rangle=|\nu_i\rangle|\varepsilon_m\rangle$ 正是直积算符 $K\otimes P$ 的本征矢量. 所以以 $|E_{im}\rangle$ 为基矢的表象是 $K\otimes P$ 表象，或简称 KP 表象.

为简单计，我们仍取 $n_1=2$，$n_2=3$，则在 KP 表象中 $|\alpha\rangle\otimes|\psi\rangle$ 的矩阵形式为

$$|\alpha\rangle\otimes|\psi\rangle=\begin{pmatrix}\alpha_1\\ \alpha_2\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\alpha_1\psi_1\\ \alpha_1\psi_2\\ \alpha_1\psi_3\\ \alpha_2\psi_1\\ \alpha_2\psi_2\\ \alpha_2\psi_3\end{pmatrix} \tag{5.29}$$

虽然与直和一样,直积矢量也是与次序无关的,但习惯上仍约定 R_1 中的量写在前面,R_2 中的量写在后面,im 的编号次序是 i 先取1,m 取遍所有值后,i 再取2,以此类推.用这个次序作为直积空间中的基矢的次序.

直积算符 $A\otimes L$ 在 KP 表象的矩阵形式是

$$(A\otimes L)_{im,jn}=\langle\nu_i\varepsilon_m|(A\otimes L)|\nu_j\varepsilon_n\rangle=A_{ij}L_{mn} \tag{5.30}$$

例如直积算符 $A\otimes L$ 矩阵的第12行第34列的元是 $A_{13}L_{24}$;写成矩阵是

$$A\otimes L=\begin{pmatrix}A_{11}&A_{12}\\ A_{21}&A_{22}\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}L_{11}&L_{12}&L_{13}\\ L_{21}&L_{22}&L_{23}\\ L_{31}&L_{32}&L_{33}\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}A_{11}L_{11}&A_{11}L_{12}&A_{11}L_{13}&A_{12}L_{11}&A_{12}L_{12}&A_{12}L_{13}\\ A_{11}L_{21}&A_{11}L_{22}&A_{11}L_{23}&A_{12}L_{21}&A_{12}L_{22}&A_{12}L_{23}\\ A_{11}L_{31}&A_{11}L_{32}&A_{11}L_{33}&A_{12}L_{31}&A_{12}L_{32}&A_{12}L_{33}\\ A_{21}L_{11}&A_{12}L_{12}&A_{12}L_{13}&A_{22}L_{11}&A_{22}L_{12}&A_{22}L_{13}\\ A_{21}L_{21}&A_{21}L_{22}&A_{21}L_{23}&A_{22}L_{21}&A_{22}L_{22}&A_{22}L_{23}\\ A_{21}L_{31}&A_{21}L_{32}&A_{21}L_{33}&A_{22}L_{31}&A_{22}L_{32}&A_{22}L_{33}\end{pmatrix} \tag{5.31}$$

此式可以写成一种便于记忆的形式:

$$A\otimes L=\begin{pmatrix}A_{11}L&A_{12}L\\ A_{21}L&A_{22}L\end{pmatrix} \tag{5.32}$$

式中的 L 代表整个3×3矩阵.同样,(5.29)式也可以写成

$$|\alpha\rangle\otimes|\psi\rangle=\begin{pmatrix}\alpha_1\psi\\ \alpha_2\psi\end{pmatrix}$$

式中的 ψ 代表整个3×1矩阵.

在矩阵理论中,上面的矩阵公式称为**矩阵的直积**,两个矩阵(可以不是方阵)的直积的定义就是(5.31)式.

以上我们对于两个矢量空间的直积作了一些讨论,当然也可以用同样方法讨论两个以上空间的直积.

练习 5.4 证明:

$$\mathrm{tr}\,(A\otimes L)=\mathrm{tr}\,A\cdot\mathrm{tr}\,L$$

练习 5.5 有一本书[1]给出直积空间中的矢量加法定义，用我们的记号表示为

$$|\alpha\rangle\otimes|\psi\rangle+|\beta\rangle\otimes|\varphi\rangle=(|\alpha\rangle+|\beta\rangle)\otimes(|\psi\rangle+|\varphi\rangle)$$

而其内积定义同我们的(5.20)式相同. 试论证这一定义是否可行.

练习 5.6 有3个2维空间 R_1、R_2 和 R_3，将 R_i 中的算符记为 $\sigma^{(i)}$，3个空间中各有3个算符 σ_x、σ_y 和 σ_z，它们的矩阵形式是

$$\sigma_x^{(1)}=\sigma_x^{(2)}=\sigma_x^{(3)}=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\quad \sigma_y^{(1)}=\sigma_y^{(2)}=\sigma_y^{(3)}=\begin{pmatrix}0&-\mathrm{i}\\\mathrm{i}&0\end{pmatrix},$$

$$\sigma_z^{(1)}=\sigma_z^{(2)}=\sigma_z^{(3)}=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$$

现在，在此三空间的直积空间 $R_1\otimes R_2\otimes R_3$ 中有一算符 H，

$$H=\boldsymbol{\sigma}^{(1)}\cdot\boldsymbol{\sigma}^{(2)}+\boldsymbol{\sigma}^{(2)}\cdot\boldsymbol{\sigma}^{(3)}+\boldsymbol{\sigma}^{(3)}\cdot\boldsymbol{\sigma}^{(1)}$$

式中 $\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B}$ 的定义为

$$\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B}=A_x\otimes B_x+A_y\otimes B_y+A_z\otimes B_z$$

(1) 求 H 的矩阵形式.

(2) 求 H 的本征值.

练习 5.7 有一个二维空间 R_1，其中有三个算符，其矩阵形式如下：

$$J_{1x}=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\quad J_{1y}=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}0&-\mathrm{i}\\\mathrm{i}&0\end{pmatrix},\quad J_{1z}=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$$

又有一个三维空间 R_2，其中也有三个算符：

$$J_{2x}=\frac{\sqrt{2}}{2}\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{pmatrix},\quad J_{2y}=\frac{\sqrt{2}}{2}\begin{pmatrix}0&-\mathrm{i}&0\\\mathrm{i}&0&-\mathrm{i}\\0&\mathrm{i}&0\end{pmatrix},\quad J_{2z}=\frac{\sqrt{2}}{2}\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$$

定义 $J_i^2=J_{ix}^2+J_{iy}^2+J_{iz}^2$ $(i=1,2)$.

(1) 分别写出在这两个空间中 J_i^2 与 J_{iz} 的共同本征矢量的一列矩阵形式及相应的本征值.

(2) 构造六维直积空间 $R_1\otimes R_2$. 在此空间中定义下列算符：

$$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2;\quad J^2=J_x^2+J_y^2+J_z^2$$

求 J^2 与 J_z 二算符的矩阵形式.

(3) 在直积空间中求 J^2 与 J_z 的本征值及它们的全部共同本征矢量的一列矩阵形式.

---

[1] Roman P. Advanced Quantum Theory. Addison-Wesley Publishing Company, 1965. 631, eq. (A1-11a)

第一章参考文献

Byron F W Jr. and Fuller K W. Mathematics of Classical and Quantum Physics. Addison-Wesley Publishing Company, 1969 . Vol I, Ch. 4, 5

Cushing J T. Applied Analytical Mathematics for Physical Scientists. New York: John Wiley & Sons Inc. , 1975. Ch. 1,2

Messiah A. Quantum Mechanics. Amsterdam: North Holland Publishing Company, 1961. Vol II , Ch. 7

Cohen-Tannoudji C, Diu B, and Laloë F. Quantum Mechanics. Paris: Hermann Publishers, 1977. Vol. 1, Ch. 2

Dirac P A M. Principles of Quantum Mechanics. 4th ed. Oxford: Oxford University Press, 1958. § 6

Böhm A. Quantum Mechanics. London: Constable and Co. ,1979. § II , 8

Kryszig E. Introductory Functional Analysis with Applications. New York: John Wiley & Sons, 1978. Ch. 1, 2, 3

第二章　量子力学的理论结构

§6　量子力学的基本原理

§6-1　引言

量子力学是研究微观粒子系统运动变化规律的理论. 对这一学科, 有广义的和狭义的两种理解. 狭义的量子力学的研究对象是低能量的无衰变(即长寿命)的粒子以及这样的粒子所构成的系统, 理论是非相对论的. 但是由于相关的实验手段极为精细, 测量十分准确, 理论中在不少情况下需要考虑相对论效应的微小影响. 至于广义的量子力学则不受这些限制, 能量可以很高, 粒子可以产生、湮灭和互相转化, 系统的粒子数可以不守恒, 这时研究对象是无穷多自由度的场, 这一领域常称为量子场论. 本书主要讨论狭义的量子力学.

(狭义的)量子力学是一门相当成熟的学科. 它的内容已形成了相当完整的有系统的理论. 它的全部内容可以从少数几个基本原理出发, 用逻辑推理的方法推演出来, 而这些内容由于得到了无数实验事实的验证, 被公认是正确的, 无可怀疑的.

本书采用公理化的理论体系, 将量子力学的出发点归纳为五个基本原理. 不去讨论这五个基本原理如何得来或为什么正确, 而是从这些基本原理出发, 用严格的逻辑推理得出量子力学的全部内容. 在推理的过程中, 尽可能保持逻辑的严格性, 原则上不能作超出基本原理范围的推广, 也不能直接借助于某一具体的实验事实; 如果发现有基本原理中不能包括的实验事实(如自旋), 则应把基本原理扩大, 使这些事实纳入基本原理之中. 基本原理的正确性是靠它们的所有推论都符合实验事实这一点来验证的. 然而, 这终究是物理的理论, 推理的逻辑严格性是有限度和有条件的, 难以做到像数学那样的绝对和纯粹.

尽管量子力学的基本原理以及由此推出的全部内容早已为物理界所公认, 但对基本原理及某些推论的含义的理解, 以及对微观世界物理图象的看法, 历来存在很大的分歧. 我们说量子力学是一门相当成熟的学科, 是指基本原理以上的事情说的, 至于基本原理以下的事情, 则是相当不明晰的.

所谓基本原理以下的事情, 就是指上述那些对量子力学的一系列基本问题如何理解的问题; 这些问题是量子力学的基础. 研究并弄清这些基础性问题

无疑是十分必要的，搞清这些基础性问题可以使人们对微观世界运动规律的认识跨前一大步. 对基本原理以上的事情也会有极大的推动. 然而，一门学科的建立，往往先发展起来的是较为实用的，容易为实验验证的部分，而更为基础的，更为深刻的部分则是随后发展起来的，这可能是一个一般的规律. 正如人们在连续性的概念还没有深入研究的情况下就发展了微积分的运算，在热的本质还很不清楚的情况下就建立了热力学一样.

所以，本书采取了唯象的立场，或称实用的立场. 我们以五个基本原理为出发点，在五个基本原理之上建立量子力学的理论体系，而不涉及基本原理以下的事情. 一切是非都以基本原理为准来判断，我们不说那些由基本原理推不出来的话.

§6-2 基本原理

量子力学的基本原理可以有不同的归纳方法，我们归纳为如下五条.

状态变量－态矢量

原理1 描写微观系统状态的数学量是希尔伯特空间中的矢量. 相差一个复数因子的两个矢量，描写同一状态.

我们用归一化的右矢$|\psi\rangle$或左矢$\langle\psi|$描写系统的状态，称此态为状态ψ，而矢量$|\psi\rangle$或$\langle\psi|$称为**态矢量**. 与此相应，这个希尔伯特空间可称为**态空间**.

下面讨论原理2. 用A表示希尔伯特空间的厄米算符，用a_i表示其本征值，$|a_i\rangle$表示相应的归一化的本征矢量，它们满足：

$$A|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle \quad \langle a_i|a_j\rangle = \delta_{ij}$$

原理2可以写成三句话：

物理量－厄米算符
值－本征值
值概率－态矢量对应本征矢量的展开系数的复平方

某个状态对应的物理量的值是不确定的，需要用概率的表示

原理2 (1) 描写微观系统物理量的是希尔伯特空间中的厄米算符；(2) 物理量所能取的值，是相应算符的本征值；(3) 物理量A在状态$|\psi\rangle$中取各值a_i的概率，与态矢量$|\psi\rangle$按A的归一化本征矢量$\{|a_i\rangle\}$的展开式中$|a_i\rangle$的系数的复平方成正比. 即与下式中c_i的复平方成正比：

$$|\psi\rangle = \sum_i |a_i\rangle c_i, \quad c_i = \langle a_i|\psi\rangle \tag{6.1}$$

如果本征值a_i有简并，即有几个相互正交的本征矢量与之对应，则物理量A取值a_i的概率与这几个本征矢量的系数的复平方之和成正比.

有的教材在原理2中还有一个内容，即“处于$|\psi\rangle$态的系统，如果测量物理量A得值a_i，则这个系统在测量后进入A的本征态$|a_i\rangle$”. 这就是所谓“波包的编缩”. 本书因为只讨论系统处于$|\psi\rangle$态时的运动情况，不讨论测量以后的事情，所以没有收入这一内容。

原理2指出，每一个物理量与一个厄米算符相对应，二者我们用同一字母

A 表示. 在量子力学中物理量和算符差不多可以说是一回事, 为行文方便我们有时甚至可以说:物理量的本征矢量, 或某两个物理量互相对易等等, 也不致引起误解.

原理 2 表明, 量子力学所掌握的关于微观系统的规律是一种**统计规律**. 它只能告诉我们, 在某一时刻一个微观系统的各物理量取不同值的概率. 当然, 一般设想起来不外有两种可能, 一种是微观系统的物理量在每一时刻本来是有确切值的, 只是目前人们还没有掌握, 只掌握到统计规律的程度; 另一种是对微观系统来说物理量一般根本就没有确切值, 按统计规律来取值是微观系统的一个根本特点. 这些都是基本原理以下的事情, 我们不去讨论. 我们只说, 原理 2 所反映出的统计规律, 虽然还不清楚其来源是什么, 但这一统计规律本身则是确切无疑的.

从以上两条原理可以得出一些推论.

首先, 一个厄米算符 A 的本征矢量 $|a_i\rangle$ 所描写的状态, 称为这一算符(或它所描写的物理量)的**本征态**. 在一个物理量 A 的本征态 $|a_i\rangle$ 中, A 取 a_i 值的概率为 1, 取其它值的概率为零. 所以, 一个物理量在自己的本征态中, 是取确切值的, 此值即相应的本征值.

其次, 既然在一个状态 $|\psi\rangle$ 中, 物理量 A 取各值有确定的概率, 那么就可以求出 A 在这一态中的**平均值**, 用 $\overline{A}$ 或 $\langle A\rangle$ 表示. 平均值有时也称为**期望值**.

$$\langle A\rangle=\frac{\sum_i |c_i|^2 a_i}{\sum_i |c_i|^2}=\frac{\sum_i \langle\psi|a_i\rangle\langle a_i|\psi\rangle a_i}{1}$$

$$=\sum_i \langle\psi|A|a_i\rangle\langle a_i|\psi\rangle=\langle\psi|A|\psi\rangle \tag{6.2}$$

在推导中用了(6.1)式和 $\{|a_i\rangle\}$ 的完全性关系. 注意, 如无特别声明, 所有矢量都是归一化的. 至于 $\sum_i |c_i|^2=1$, 见本小节末的练习.

原理3 微观系统中每个粒子的直角坐标下的位置算符 $X_i(i=1,2,3)$, 与相应的正则动量算符 P_i 有下列对易关系:

$$[X_i, X_j]=0\ ,\quad [P_i, P_j]=0\ ,\quad [X_i, P_j]=\mathrm{i}\hbar\delta_{ij} \tag{6.3}$$

(式中 $\hbar=h/2\pi$ 为普朗克常量)而不同粒子间的所有算符均相互对易.

物理量所对应的算符, 两两之间有些是不可对易的, 这一点是量子力学最重要的特点. 在对易关系中首次出现了普朗克常量 $\hbar$, 这很值得注意. 普朗克常量的出现, 或者说, 不为零的对易关系(6.3)式的存在, 直接导致了某些物理量, 如轨道角动量(见 § 8-2)和束缚系统的哈密顿(例如见 § 9-2)的量子化, 即只能

取某些离散的数值.

原理 3 中所说在直角坐标下的正则动量算符，是指在粒子的经典哈密顿正则方程

$$\frac{\mathrm{d}q_i}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial H(q,p)}{\partial p_i},\qquad \frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t}=-\frac{\partial H(q,p)}{\partial q_i}$$

中，当正则坐标 q_i 取直角坐标 x,y,z，时，与经典正则动量 p_i 相对应的算符.

在经典力学中，q_i 和 p_i 是最基本的量，其余物理量都是它们的函数. 在量子力学中也是这样，位置 X_i 和(正则)动量 P_i 是最基本的算符. 其余有经典对应的物理量，其算符也是表为 X_i 和 P_i 的函数，其函数关系与经典关系相同. 而这些物理量之间的对易关系，都可以从 X_i，P_i 间的基本对易关系(6.3)式推出.

在原理 3 中，我们所以强调直角坐标，是因为在经典分析力学中一般的广义坐标、特别是广义动量的概念是为了描写宏观运动而提出来的，未必一定有量子力学的对应物，而量子力学中也不需要这种对应物. 寻找这种对应物的努力迄今未获成功. 再有，作为基本原理，只应包含最基本的内容. 事实上，量子力学中用到的含有其它广义坐标(如极坐标 r,θ,φ)的所有关系式，均可由这种坐标同直角坐标之间的几何关系推出.

状态方程

原理4 微观系统的状态 $|\psi(t)\rangle$ 随时间变化的规律是薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle=H|\psi(t)\rangle \tag{6.4}$$

式中 $H=H(X,P,t)$ 是系统的哈密顿算符.

系统的哈密顿算符，简称哈密顿，是位置算符、动量算符的函数，有时还是时间的函数；其函数形式与经典哈密顿相同，即取决于系统本身的情况和系统所处外部环境的情况. 前者包括系统中的粒子数，各粒子的质量、电荷以及粒子之间的相互作用；后者包括粒子所在的外部电磁场等；若电磁场是随时间变化的，则哈密顿明显地包含时间 t. 一般地说，如果我们所研究的系统只是一个更大的系统的一部分，在这个系统和更大系统的其余部分之间存在着能量交换，则所研究的这个系统的哈密顿将明显含时.

原理 4 规定了在给定外界环境的情况下，微观系统的运动规律. 由于薛定谔方程是时间的一阶微分方程，只知道某一时刻系统的状态(初态)，就可以得出以后(以及以前)所有时刻系统的状态.

当哈密顿不明显含有时间时，哈密顿算符即是系统的能量算符，这时薛定谔方程可以将时间因子分离出来. 令 $|\psi(t)\rangle=|\psi\rangle f(t)$，代入(6.4)式，得

$$|\psi\rangle\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}f(t)\right)=H|\psi\rangle f(t)$$

上式左右两边各有两种完全不同的量：矢量和时间的函数，要使等式成立，它

们必须分别满足下列关系：

$$H|\psi\rangle=E|\psi\rangle,\quad \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}f(t)=Ef(t)$$

式中 E 是分离变量常数. 本来分离变量常数可以取任意值，但现在 E 又是哈密顿算符的本征值，应由哈密顿的形式来决定. 若 H 具有离散的本征值 E_i，用 $|i\rangle$ 表示相应的本征矢量，则上面第一式成为哈密顿的本征值方程：

$$H|i\rangle=E_i|i\rangle,\quad i=1,\ 2,\ 3,\cdots \tag{6.5}$$

这时，$f(t)$ 可解出为

$$f(t)=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_i t}$$

于是，薛定谔方程(6.4)式的一个特解为

$$|\psi_i(t)\rangle=|i\rangle\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_i t} \tag{6.6}$$

这是系统所能实现的一个状态，这样的状态称为**定态**. 定态是系统能量取确定值的状态.

(6.5)式称为**定态薛定谔方程**，有时也简称为薛定谔方程；与此相应，(6.4)式称为**含时薛定谔方程**.

含时薛定谔方程(6.4)式的解的一般形式可以写成所有定态解的叠加：

$$|\psi(t)\rangle=\sum_i|i\rangle c_i\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_i t} \tag{6.7}$$

式中 c_i 是叠加系数，与时间无关. 给定某一时刻的状态，即可把 c_i 定下来，从而定出系统的状态. 例如，已知 $t=0$ 时系统的初态为 $|\psi_0\rangle$，则上式成为

$$|\psi_0\rangle=\sum_i|i\rangle c_i$$

由于 H 的本征矢量 $\{|i\rangle\}$ 的完全性，可得 $c_i=\langle i|\psi_0\rangle$，代回得

$$|\psi(t)\rangle=\sum_i|i\rangle\langle i|\psi_0\rangle\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_i t} \tag{6.8}$$

这就是描写系统状态随时间变化的态矢量.

由于系统的状态由态矢量描写，而态矢量要满足含时的薛定谔方程，所以系统的状态都是含时的. 在常见的情况下，哈密顿是不含时的，这时含时薛定谔方程的解形如(6.6)式. 其中的时间因子 $\exp[-(\mathrm{i}/\hbar)Et]$ 在讨论概率和平均值时都不起作用，常常略去不写. 所以讨论定态时往往看不到时间因子，其实定态也是含时态.

原理5 描写全同粒子系统的态矢量，对于任意一对粒子的对调，是对称的(对调前后完全相同)或反对称的(对调前后差一个负号). 服从前者的粒子称为**玻色子**，服从后者的粒子称为**费米子**.

全同粒子系统是由同一种粒子(质量、电荷等内禀性质相同)组成的系统,原理5反映了全同粒子的**不可分辨性**.

原理5指出,对于全同粒子系统,在其薛定谔方程的全部数学解中,只有满足对称性或反对称性的解,才能描写系统的状态,而其余的解是没有物理意义的.

关于原理5,将在第七章中作进一步讨论.

练习 6.1 在$|\psi\rangle$按 A 的本征矢量$\{|a_i\rangle\}$展开的(6.1)式中,证明若$|\psi\rangle$是归一化的,则 $\sum_i c_i^* c_i = 1$,即 A 取各值的概率也是归一化的.

练习 6.2 (1) 证明在定态中,所有物理量取各可能值的概率都不随时间变化,因而,所有物理量的平均值也不随时间改变.

(2) 两个定态的叠加是不是定态?

练习 6.3 证明:当函数 $f(x)$可以写成 x 的多项式时,下列形式上含有对算符求导的公式成立:

$$[X, f(P)] = \mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial P} f(P)$$
$$[f(X), P] = \mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial X} f(X) \tag{6.9}$$

练习 6.4 下列公式是否正确?

$$[X, f(X,P)] = \mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial P} f(X,P)$$

§6-3 关于状态叠加原理

不同的著作对量子力学基本原理的表述方法不尽相同,原理的数目和每条原理的内容也不完全一样,但从整体看,其总的内涵没有大的差别.

本书以前述的五个基本原理作为量子力学理论体系的出发点.状态叠加原理没有以基本原理的面貌出现,但其内容已完全为五个基本原理所覆盖.鉴于状态叠加原理的重要性,在这里再作一些说明.

状态的叠加大致可以分为两类.一类可以说是数学上的叠加,既然原理1说描写状态的是矢量,那么希尔伯特空间任何两个矢量都可以相加得出一个确定的矢量;相应地,系统的任何两个状态都可以叠加成一个新的状态.这两个态不需要处于相同的外部环境之中,也不需要具有相同的边界条件.一个单粒子束缚态按平面波展开就是一个例子:

$$|\psi\rangle = \sum_i |p_i\rangle c_i$$

式中$|c_i|^2$是在$|\psi\rangle$态中粒子动量取 p_i 的概率.这正是我们原理2中的第(3)条.

有的文献强调这件事是状态叠加原理，即强调物理量的两个本征态的叠加态的性质.

状态的另一类叠加可以说是物理上的叠加，系统在相同的外界环境下的两个状态叠加成一个新状态：

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

例如，双缝的衍射，碳原子中 $n=2$ 的四个态互相叠加成为四个非常对称的新态(sp^3杂化态)以及稍后所举的自旋态的叠加都是这种情况. 不同文献对这类叠加有两种态度，一是强调这件事是状态叠加原理，因此薛定谔方程必须是线性的；另一种态度认为这是薛定谔方程的线性性质的推论，亦即把薛定谔方程的线性性质放在原理地位.

其实，通常所强调的微观粒子的运动不同于宏观质点的主要一点正在这里，即状态的叠加不是概率的叠加而是态矢量的叠加；或者对位置表象的波函数来说，状态的叠加是先相加后平方而不是先平方后相加. 这正是微观粒子波动性的关键所在.

本书虽未将状态叠加原理放在基本原理地位，但倾向于将后一类物理上的叠加称为状态叠加原理. 至于第一类数学上的叠加，在本书已反映在原理2的内容之中.

有时希望用语言来对叠加态加以说明，有几种常见的说法：处于叠加态$|\psi\rangle$的系统“部分地处于$|\psi_1\rangle$态，部分地处于$|\psi_2\rangle$态”(狄拉克语)；“既处于$|\psi_1\rangle$态又处于$|\psi_2\rangle$态”；“可能处于$|\psi_1\rangle$态，也可能处于$|\psi_2\rangle$态”等等.

以上三种说法都不好. 因为首先这些说法的语言(汉语或英语)本身就不明确，令人不明白所说的是什么意思；其次，这些说法过分强调了两个态不同特点的单纯的混合，而没有指出叠加态有与两个态都不同的新的性质. 而这种新的性质才是两个态叠加的主要特点，是波性的体现，也是量子力学的精神实质所在. 而上述第三种说法说的正是混合态(参见 § 14-1)的特点，而非叠加态的性质.

我们建议对于叠加态不要单纯强调它与原来两个态的联系，还应强调它与原来两个态的不同，可以说“叠加态$|\psi\rangle$既不是$|\psi_1\rangle$态也不是$|\psi_2\rangle$态，它是一个新的状态.”

我们用自旋态(见后 § 8-6)作为例子来说明. 讨论电子的自旋态，取 S_z 表象，设 S_z 的两个本征态是

$$|\psi_1\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, \qquad |\psi_2\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

构造一个二者的叠加态 $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle)$：

$$|\psi\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\right]=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$$

从物理量 S_z 的角度看，在$|\psi_1\rangle$态中 S_z 取确切值$+\hbar/2$，在$|\psi_2\rangle$态中取$-\hbar/2$；而在叠加态中 S_z 取 $\pm\hbar/2$的概率都是1/2，既有一点$|\psi_1\rangle$的性质，又有一点$|\psi_2\rangle$的性质. 这一点前面的提法中说到了.

但是从另一个物理量 S_x 来看，情况就不同了，在$|\psi_1\rangle$和$|\psi_2\rangle$两个态中，S_x 都可以取 $\pm\hbar/2$两个值，概率都是1/2，但是在叠加态$|\psi\rangle$中，S_x 取确切值$+\hbar/2$，这是一个新的性质，是原来两个态$|\psi_1\rangle$和$|\psi_2\rangle$都没有的性质. 原来在两个态中 S_x 取$-\hbar/2$的概率都是1/2，而在叠加态中这个概率成为零. 这正是$|\psi_1\rangle$和$|\psi_2\rangle$相加有别于$|\psi_1|^2$和$|\psi_2|^2$相加的地方，是波的相互干涉使有些性质增强，有些性质抵消的反映.

许多非束缚态的平面波可以叠加成为一个束缚态，也说明叠加态是一个有别于原来各态的新态. 所以，把两个态的叠加态理解为这两个态的性质各有一点的态或介于两个性质之间的态，是不够的，而且不是事情的本质. 叠加态是一个新态，它可以有两个态都没有的新的性质，当然也与原来的两个态有一定的联系. 叠加态具有原来的各态所没有的新性质这一点，也是叠加态(纯态)与混合态(见§14)的本质区别.

叠加原理反映了量子力学的一个重要的和根本的实质内容.

§6-4 算符的构成

现在我们把基本原理中提到的有关算符的事项作一些说明和讨论.

用 $X_1=X, X_2=Y, X_3=Z$ 表示一个粒子的直角坐标下的位置算符. 对单粒子系统来说，这三者是互相对易的厄米算符完备组，我们约定：可以用单一字母X表示，有时为了强调它的矢量性质，用$\boldsymbol{X}$表示. 注意矢量一词有两种含义：一是希尔伯特空间中的矢量，用$|\psi\rangle$，$|\varphi\rangle$等表示；一是三维位形空间中的矢量，用黑体字母表示，大写表示物理量以及与之相应的矢量算符，小写表示它们的本征值.

动量算符用 P 或 $\boldsymbol{P}$ 表示，动量算符的三个分量 P_1, P_2, P_3 与经典分析力学中直角坐标下的正则动量相对应. 正确的对应方法是先就所讨论的系统写出经典的拉格朗日函数 $L(q_i, \dot{q}_i)$，其中 q_i 用直角坐标，这时正则动量 p_i 的定义是

$$p_i=\frac{\partial L(q,\dot{q})}{\partial \dot{q}_i} \tag{6.10}$$

动量算符 P_i 就与经典的 p_i 相对应. 无电磁场存在时，正则动量与机械动量一

致，$p_i=mv_i$；当粒子在电磁场中运动时[1]，

$$p_i=mv_i+qA_i$$

式中 q 为粒子的电荷，A_i 为电磁场的矢势.

至于单粒子的**哈密顿算符**的形式，则与经典分析力学中的哈密顿函数

$$H(p,q)=\frac{1}{2m}(\boldsymbol{p}-q\boldsymbol{A})^2+qV$$

相对应，成为

$$H(X,P)=\frac{1}{2m}[P-qA(X)]^2+qV(X) \tag{6.11}$$

下面讨论一个非常重要的物理量，即**轨道角动量**. 轨道角动量算符 $\boldsymbol{L}$ 是与经典力学中的角动量 $\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$ 相对应的算符：

$$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{X}\times\boldsymbol{P} \tag{6.12}$$

$\boldsymbol{L}$ 的三个分量：

$$L_1=X_2P_3-X_3P_2,\quad L_2=X_3P_1-X_1P_3,\quad L_3=X_1P_2-X_2P_1$$

可以写成一个紧凑的形式：

$$L_i=\sum_{jk}\varepsilon_{ijk}X_jP_k \tag{6.13}$$

而 $\boldsymbol{L}$ 可以写成

$$\begin{aligned}\boldsymbol{L}&=\sum_i L_i\boldsymbol{e}_i=L_1\boldsymbol{e}_1+L_2\boldsymbol{e}_2+L_3\boldsymbol{e}_3\\&=\sum_{ijk}\varepsilon_{ijk}X_iP_j\boldsymbol{e}_k\end{aligned} \tag{6.14}$$

式中 $\boldsymbol{e}_1=\boldsymbol{i}$，$\boldsymbol{e}_2=\boldsymbol{j}$，$\boldsymbol{e}_3=\boldsymbol{k}$；$\varepsilon_{ijk}$ 称为 Levi-Civita 符号，是一个很有用的工具，它的定义是

$$\varepsilon_{ijk}=\begin{cases}1, & ijk=123,231,312\\-1, & ijk=132,213,321\\0, & \text{其它情况}\end{cases} \tag{6.15}$$

很容易验证 ε_{ijk} 服从下列关系：

$$\sum_{ij}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ijl}=2\delta_{kl} \tag{6.16}$$

$$\sum_i\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ilm}=\delta_{jl}\delta_{km}-\delta_{jm}\delta_{kl} \tag{6.17}$$

轨道角动量各分量间的对易关系是

---

[1] Goldstein H. Classical Mechanics.2nd ed. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1980. p. 346

$$[L_i, L_j] = \mathrm{i}\hbar\sum_k \varepsilon_{ijk} L_k \tag{6.18}$$

因为

$$\begin{aligned}
[L_i, L_j] &= \sum_{kl}\sum_{mn} \varepsilon_{ikl}\varepsilon_{jmn}[X_k P_l, X_m P_n] \\
&= \sum_{kl}\sum_{mn} \varepsilon_{ikl}\varepsilon_{jmn}\left(-\mathrm{i}\hbar\delta_{lm} X_k P_n + \mathrm{i}\hbar\delta_{kn} X_m P_l\right) \\
&= -\mathrm{i}\hbar\left[\sum_{kn}\sum_{l} \varepsilon_{ikl}\varepsilon_{jln} X_k P_n - \sum_{lm}\sum_{k} \varepsilon_{ikl}\varepsilon_{jmk} X_m P_l\right] \\
&= -\mathrm{i}\hbar\left[\sum_{kn}\left(\delta_{in}\delta_{jk} - \delta_{ij}\delta_{kn}\right) X_k P_n - \sum_{lm}\left(\delta_{jl}\delta_{im} - \delta_{ml}\delta_{ij}\right) X_m P_l\right] \\
&= -\mathrm{i}\hbar\sum_{kn}\left(\delta_{in}\delta_{jk} - \delta_{jn}\delta_{ik}\right) X_k P_n \\
&= -\mathrm{i}\hbar\sum_{kn}\sum_{q} \varepsilon_{ijq}\varepsilon_{nkq} X_k P_n = \mathrm{i}\hbar\sum_q \varepsilon_{ijq} L_q
\end{aligned}$$

用类似方法可以证明，轨道角动量算符各分量与位置算符及动量算符的对易关系是

$$[L_i, X_j] = \mathrm{i}\hbar\sum_k \varepsilon_{ijk} X_k \tag{6.19}$$

$$[L_i, P_j] = \mathrm{i}\hbar\sum_k \varepsilon_{ijk} P_k \tag{6.20}$$

注意以上三个公式的形式一致. 这不是偶然的，以后我们会知道，轨道角动量同所有矢量的对易关系，都具有上面的形式.

此外还有

$$[L^2, \boldsymbol{L}] = 0 \tag{6.21}$$

证明如下：

$$\begin{aligned}
[L^2, \boldsymbol{L}] &= [\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{L}, \boldsymbol{L}] = \sum_{ij}[L_i L_i, L_j]\boldsymbol{e}_j \\
&= \sum_{ij}\left\{L_i[L_i, L_j] + [L_i, L_j]L_i\right\}\boldsymbol{e}_j \\
&= \sum_{ijk}\left\{\mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk} L_i L_k + \mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk} L_k L_i\right\}\boldsymbol{e}_j
\end{aligned}$$

将取和式中第二项的取和傀标 i 与 k 对调，得

$$[L^2, \boldsymbol{L}] = \sum_{ijk}\left\{\mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk} L_i L_k + \mathrm{i}\hbar\varepsilon_{kji} L_i L_k\right\}\boldsymbol{e}_j = 0$$

因为 $\varepsilon_{ijk}+\varepsilon_{kji}=\varepsilon_{ijk}+\varepsilon_{ikj}=0$，(6.21)式得证.

由于在经典分析力学中，系统的所有其它的物理量 A 都可以表为直角坐标 q_i 和 p_i 的函数 $A(q,p)$，所以很容易写出这些物理量在量子力学中的算符.

只要将 q_i 和 p_i 换成 X_i 和 P_i 即可得出一个算符 $A(X,P)$. 上面的轨道角动量算符 $\boldsymbol{L}$ 就是这样得出的.

然而, 这样对应得出的算符不一定对. 问题在于 X 和 P 两个算符是不对易的. 而经典量 x 和 p 则不然, 算符式 X^2P 和 XPX 及 $(X^2P+PX^2)/2$ 都对应于经典式 x^2p, 其中第一个不"厄米", 后两个虽然"厄米", 但哪一个是 x^2p 的正确的量子力学对应呢?

人们希望找到一种从物理量的经典式求其量子对应的算符式的办法, 并希望用这种办法所得的算符式是唯一的、厄米的, 而且能正确地描写该物理量. 目前有两种对应的规则, 都能给出唯一的结果, 但二者所得结果有时不同. 哪一种规则正确目前尚无定论, 因为判断所得算符式是否正确, 需要将其推论与实验比较.

Bohm 规则[1] 将物理量的经典式 $A(x,p)$ 写成 x 和 p 的多项式, 每一项写成 $f(x)g(p)$ 的形式, 则这一项的相应算符式规定为

$$\frac{1}{2}\{f(X)g(P)+g(P)f(X)\} \tag{6.22}$$

例如, 经典量 xp 的对应算符为 $\frac{1}{2}(XP+PX)$. 这一规则所得结果的唯一性和厄米性是明显的.

Weyl 规则[2] 将物理量的经典式 $A(x,p)$ 写成以 ξ 和 η 为变量的傅里叶积分:

$$A(x,p)=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\xi\int_{-\infty}^{\infty}a(\xi,\eta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi x+\mathrm{i}\eta p}\mathrm{d}\eta \tag{6.23}$$

然后将积分中指数上的 x 和 p 改为对应的算符 X 和 P, 所得结果即为与 $A(x,p)$ 对应的算符式 $A(X,P)$.

$$A(X,P)=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\xi\int_{-\infty}^{\infty}a(\xi,\eta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi X+\mathrm{i}\eta P}\mathrm{d}\eta \tag{6.24}$$

这一规则可适用于 $A(x,p)$ 的较复杂的函数形式. 因为(6.23)式右边的形式与 x 与 p 的次序无关, 换成算符 X 与 P 后, 所得的结果是唯一的. 此外, 由于(6.23)式中 x 和 p 为实数, 所以 $a^*(\xi,\eta)=a(-\xi,-\eta)$, 这就保证了所得算符式 $A(X,P)$ 的厄米性.

作为例子, 我们举出 xp、x^3p 和 x^2p^2 三个经典物理量的 Bohm 对应和

---

[1] Bohm D. Quantum Theory. London: Constable and Co., 1954. p. 185, 186

[2] Weyl H. The Theory of Group and Quantum Mechanics. New York: Dover Publisher, 1931. p. 272

Weyl 对应，用$(xp)_B$和$(xp)_W$等来代表这两种对应.

$$A(x,p)=xp:\quad (xp)_B=(xp)_W=\frac{1}{2}(XP+PX)$$

$$A(x,p)=x^3p:\quad (x^3p)_B=\frac{1}{2}(X^3P+PX^3)$$

$$(x^3p)_W=\frac{1}{4}(X^3P+X^2PX+XPX^2+PX^3)\neq(x^3p)_B$$

$$A(x,p)=x^2p^2:\quad (x^2p^2)_B=\frac{1}{2}(X^2P^2+P^2X^2)$$

$$(x^2p^2)_W=\frac{1}{6}(X^2P^2+XPXP+XP^2X+PX^2P+PXPX+P^2X^2)$$

$$\neq(x^2p^2)_B$$

由此看出，对于x^np^m型的项，Bohm 规则是以X^n和P^m为单位的两种可能的排列的平均，而 Weyl 规则则是以单个的X和P为单位，取所有可能的排列的平均.

我们以$(x^3p)_W$为例，看一下 Weyl 规则的计算方法：首先需要计算(6.23)式中$A(x,p)$的傅里叶变换$a(\xi,\eta)$；取$A(x,p)$为x^np^m，则

$$a(\xi,\eta)=\frac{1}{(2\pi)^2}\int_{-\infty}^{\infty}dx\int_{-\infty}^{\infty}A(x,p)e^{-i\xi x-i\eta p}dp \tag{6.25}$$

这是一般的公式，对于我们的x^np^m情况，有

$$a(\xi,\eta)=\frac{1}{(2\pi)^2}\iint x^np^me^{-i\xi x-i\eta p}\,dx\,dp$$

$$=\frac{1}{(2\pi)^2}\iint\left(i\frac{\partial}{\partial\xi}\right)^n e^{-i\xi x}\left(i\frac{\partial}{\partial\eta}\right)^m e^{-i\eta p}dx\,dp$$

$$=\left(i\frac{\partial}{\partial\xi}\right)^n\delta(\xi)\left(i\frac{\partial}{\partial\eta}\right)^m\delta(\eta)$$

对于x^3p，$n=3$，$m=1$，将此式代回到(6.24)式中，即可得出所求的与x^3p对应的算符式：

$$A(X,P)=(x^3p)_W=\iint\left(i\frac{\partial}{\partial\xi}\right)^3\delta(\xi)\left(i\frac{\partial}{\partial\eta}\right)\delta(\eta)e^{i\xi X+i\eta P}d\xi\,d\eta$$

$$=\iint\left(i\frac{\partial}{\partial\xi}\right)^3\delta(\xi)\left(i\frac{\partial}{\partial\eta}\right)\delta(\eta)e^{i\xi X}e^{i\eta P}e^{\frac{1}{2}i\hbar\xi\eta}d\xi\,d\eta$$

$$=(-1)^2\int\delta(\xi)\left(\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial\xi}\right)^3\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi X}\left[\int\delta(\eta)\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial\eta}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\eta P}\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\mathrm{i}\hbar\xi\eta})\mathrm{d}\eta\right]\mathrm{d}\xi$$

$$=\int\delta(\xi)\left(\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial\xi}\right)^3\left\{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi X}\left(-P-\frac{1}{2}\hbar\xi\right)\right\}\mathrm{d}\xi$$

$$=\int\delta(\xi)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi X}\left(X^3P+\frac{1}{2}\hbar\xi X^3-\frac{3}{2}\mathrm{i}\hbar X^2\right)\mathrm{d}\xi$$

$$=X^3P-\frac{3}{2}\mathrm{i}\hbar X^2=\frac{1}{4}(X^3P+X^2PX+XPX^2+PX^3)$$

在计算的开头,应用了 Glauber 公式(2.14)式,然后进行分部积分.至于最后一步可以如下看出:利用基本对易关系 $XP-PX=\mathrm{i}\hbar$,可写出

$$X^3P=X^3P$$
$$X^3P=X^2PX+\mathrm{i}\hbar X^2$$
$$X^3P=XPXX+2\mathrm{i}\hbar X^2$$
$$X^3P=PXXX+3\mathrm{i}\hbar X^2$$

将此 4 式左右各自相加,得

$$4X^3P=X^3P+X^2PX+XPX^2+PX^3+6\mathrm{i}\hbar X^2$$

所以

$$X^3P-\frac{3}{2}\mathrm{i}\hbar X^2=\frac{1}{4}(X^3P+X^2PX+XPX^2+PX^3)$$

关于 Weyl 规则更详细的讨论,请参阅李政道的书[1]及其它有关文章[2].

最后再讨论两个比较特殊的算符,**电荷密度算符** ρ **和电流密度算符** j[3].我们研究一个单粒子态,设粒子带有电荷 q.仍从经典物理量的表达式出发,经过 Bohm 对应或 Weyl 对应,求出它们的算符形式.由于粒子是被看作点粒子的,在经典物理中,点粒子的电荷密度是

$$\rho=\rho(x')=q\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')$$

电荷密度是空间各点 $\boldsymbol{x}'$ 的函数,$\boldsymbol{x}$ 是粒子的位置.显然,在粒子所在点,电荷密度为无穷大,而其余各点均为零.至于电流密度的经典表达式为

$$\boldsymbol{j}=\boldsymbol{j}(x')=\rho\boldsymbol{v}=\frac{q}{m}\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\boldsymbol{p}$$

ρ 和 $\boldsymbol{j}$ 的算符,可通过 Bohm 对应或 Weyl 对应得到,结果两种对应是一样的,

---

[1] Lee T D. Particle Physics and Introduction of Field Theory. Chur: Harwood Publishers, 1981. p. 476, p.480

[2] 戴显熹,喀兴林. Weyl 规则的若干表式及其比较. 北京师范大学学报, 1984 (3):91

[3] 戴显熹,吴天刚,贺黎明等. 电流密度算子、对应原理和 Weyl 规则. 大学物理, 1984 (1):1

均为

$$\rho(x')=q\delta(\boldsymbol{X}-\boldsymbol{x}')$$
$$\boldsymbol{j}(x')=\frac{q}{2m}[\delta(\boldsymbol{X}-\boldsymbol{x}')\boldsymbol{P}+\boldsymbol{P}\delta(\boldsymbol{X}-\boldsymbol{x}')] \tag{6.26}$$

这里,我们来计算 $\boldsymbol{j}$ 的 Weyl 对应结果.为简明计,我们讨论一维问题.这时 $j=(q/m)\delta(x-x')p$,这是我们的 $A(x,p)$,其傅里叶变换 $a(\xi,\eta)$根据(6.25)式为

$$a(\xi,\eta)=\frac{q}{m}\frac{\mathrm{i}}{2\pi}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\delta(\eta)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\xi x'}$$

将上式代回(6.24)式中,然后把其中的 x 和 p 改成算符 X 和 P(x'不改,因为它是场点,不是粒子的物理量),得

$$\begin{aligned}
j=A(X,P)&=\iint a(\xi,\eta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi X+\mathrm{i}\eta P}\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\eta\\
&=\frac{1}{2\pi}\frac{q}{m}\iint \mathrm{i}\frac{\partial}{\partial\eta}\delta(\eta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi(X-x')+\mathrm{i}\eta P}\mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta\\
&=-\frac{1}{2\pi}\frac{q}{m}\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi(X-x')}\left[\int\delta(\eta)\left(-P-\frac{1}{2}\hbar\xi\right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\eta P}\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\mathrm{i}\hbar\xi\eta}\mathrm{d}\eta\right]\mathrm{d}\xi\\
&=\frac{1}{2\pi}\frac{q}{m}\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi(X-x')}\left(P+\frac{1}{2}\hbar\xi\right)\mathrm{d}\xi\\
&=\frac{q}{m}\left[\delta(X-x')P+\frac{1}{2\pi}\frac{1}{2}\hbar\int(-\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial X})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi(X-x')}\mathrm{d}\xi\right]\\
&=\frac{q}{m}\left[\delta(X-x')P-\frac{1}{2}\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial X}\delta(X-x')\right]\\
&=\frac{q}{2m}[\delta(X-x')P+P\delta(X-x')]
\end{aligned}$$

最后一步利用了(6.9)式.

将电荷密度和电流密度算符(6.26)式中的电荷 q 换成粒子的质量 m,则成为粒子的**质量密度算符**和**流密度算符**.质量密度算符本来应当称之为密度算符,但可惜密度算符一词已被另一概念(见§14)占用,只好称之为质量密度算符了.

关于这些算符的性质,我们稍后再来讨论(见§11-5).

练习 6.5 试利用 Levi-Civita 符号,证明:

(1) $\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{L}=0$, $\boldsymbol{X}\cdot\boldsymbol{L}=0$

(2) $[\boldsymbol{L},\boldsymbol{X}\cdot\boldsymbol{P}]=0$

(3) $\boldsymbol{L}^2=\boldsymbol{X}^2\boldsymbol{P}^2-(\boldsymbol{X}\cdot\boldsymbol{P})(\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{X})-2\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{X}\cdot\boldsymbol{P}$

练习 6.6 试仿照$(x^3p)_w$的计算方法，计算$(xp)_w$和$(x^2p^2)_w$.

练习 6.7 证明$(x^np^m)_w$的一般公式：

$$(x^np^m)_w=\left(X-\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial\xi}\right)^n\left(P+\frac{1}{2}\hbar\xi\right)^m\Bigg|_{\xi=0}$$

并利用此式计算$(x^3p^2)_w$.

练习 6.8 证明x^np型或xp^n型经典量的 Bohm 对应与 Weyl 对应相同.

练习 6.9 一般认为一个正确的对应关系应满足：经典量 f 的算符对应的平方，应当与经典量 f^2 的对应相同. 试以 $f=xp$ 为例，说明 Bohm 规则与 Weyl 规则都不满足这个条件.

§6-5 矢量算符的代数运算

首先讨论与基本对易关系$[X,P]=\mathrm{i}\hbar$直接有关的一些对易关系的计算. 我们讨论单粒子算符. 与位置算符 $\boldsymbol{X}$ 直接有关的还有一个 R，R 是矢量 $\boldsymbol{X}$ 的长度，我们有时也把 $\boldsymbol{X}$ 写成 $\boldsymbol{R}$.

$$R^2=\boldsymbol{X}^2=X_1^2+X_2^2+X_3^2$$

R 是粒子与原点距离算符. 在量子力学中还常遇到 R 的逆算符 R^{-1}：

$$R^{-1}=\frac{1}{R}$$

根据算符有逆的条件，由于 R^2 有零本征值，R 并没有逆算符. 为使 R^{-1}作为一个算符存在，必须把物理空间中坐标原点及其邻域去掉.

动量算符与 R 及 R^{-1} 等的对易关系，通常利用公式(6.9)式：

$$[\boldsymbol{P},f(\boldsymbol{X})]=-\mathrm{i}\hbar\nabla f(\boldsymbol{X})$$

计算. 然而，这个公式当初只对 $f(\boldsymbol{X})$可以写成 X_1,X_2,X_3 的多项式的情况证明是成立的. 对于 R，特别对于 R^{-1}，此式未经证明. 我们现在不用此式，只根据基本对易关系计算一些有用的对易关系. 当然这些对易关系在 X 表象中是很容易计算的. 参见练习7.7和7.8.

首先求$[\boldsymbol{P},R]$，这我们暂时还不会，但我们会算$[\boldsymbol{P},R^2]$：

$$\begin{aligned}[\boldsymbol{P},R^2]=[\boldsymbol{P},\boldsymbol{X}^2]&=\sum_{ij}\boldsymbol{e}_i\left[P_i,X_jX_j\right]\\&=\sum_{ij}\boldsymbol{e}_i\left\{X_j\left[P_i,X_j\right]+\left[P_i,X_j\right]X_j\right\}\\&=\sum_{ij}\boldsymbol{e}_i\left\{-2\mathrm{i}\hbar\delta_{ij}X_j\right\}=-2\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{X}=-2\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{R}\end{aligned}$$

已知$[\boldsymbol{P},R^2]$，就可以用同一方法去计算$[\boldsymbol{P},R^4]$、$[\boldsymbol{P},R^6]$等等：

$$[\boldsymbol{P},R^4]=-4\mathrm{i}\hbar R^2\boldsymbol{R}$$

$$[\boldsymbol{P}, R^6] = -6\mathrm{i}\hbar R^4 \boldsymbol{R}$$

由$[\boldsymbol{P}, R^2]$还可计算$[\boldsymbol{P}, R]$:

$$-2\mathrm{i}\hbar \boldsymbol{R} = [\boldsymbol{P}, R^2] = R[\boldsymbol{P}, R] + [\boldsymbol{P}, R]R = 2R[\boldsymbol{P}, R]$$

所以

$$[\boldsymbol{P}, R] = \mathrm{i}\hbar \frac{\boldsymbol{R}}{R} \tag{6.27}$$

在上式的计算中,我们利用了 R 与$[\boldsymbol{P}, R]$对易的性质. 这一点可以证明如下:由于$[\boldsymbol{P}, R^2] = -2\mathrm{i}\hbar \boldsymbol{R}$, $[\boldsymbol{P}, R^2]$与 R 对易,于是

$$0 = [R, [\boldsymbol{P}, R^2]] = [R, R[\boldsymbol{P}, R] + [\boldsymbol{P}, R]R] = R^2[\boldsymbol{P}, R] - [\boldsymbol{P}, R]R^2$$

即$[\boldsymbol{P}, R]$与 R^2 对易. 因而$[\boldsymbol{P}, R]$也必定与 R^2 的函数 R 对易,于是(6.27)式得证.

由此,我们有理由猜想,可能有下列一般公式成立:

$$[\boldsymbol{P}, R^n] = -n\mathrm{i}\hbar R^{n-2}\boldsymbol{R} \quad (n = 1, 2, 3, \cdots) \tag{6.28}$$

下面用数学归纳法证明(6.28)式成立. 当 $n = 0, 1, 2$时,已知此式成立,现在从此式推出一个将 n 改为 $n+1$ 的同样公式:

$$\begin{aligned}[\boldsymbol{P}, R^{n+1}] &= [\boldsymbol{P}, RR^n] = R[\boldsymbol{P}, R^n] + [\boldsymbol{P}, R]R^n \\ &= R(-n\mathrm{i}\hbar R^{n-2}\boldsymbol{R}) + (-\mathrm{i}\hbar R^{-1}\boldsymbol{R})R^n \\ &= -(n+1)\mathrm{i}\hbar R^{(n+1)-2}\boldsymbol{R}\end{aligned}$$

证明了如原式成立,则原式对 $n+1$ 也成立;于是证明了(6.28)式普遍成立.

下面就可以计算 $[\boldsymbol{P}, R^n]$了. 我们有

$$0 = [\boldsymbol{P}, I] = [\boldsymbol{P}, R^n \frac{1}{R^n}] = R^n[\boldsymbol{P}, \frac{1}{R^n}] + [\boldsymbol{P}, R^n]\frac{1}{R^n}$$

所以

$$[\boldsymbol{P}, \frac{1}{R^n}] = -\frac{1}{R^n}[\boldsymbol{P}, R^n]\frac{1}{R^n} = n\mathrm{i}\hbar \frac{1}{R^{n+2}}\boldsymbol{R} \tag{6.29}$$

可见,(6.27)式对 n 取正负整数和零普遍成立.

用类似的方法可以得到

$$\begin{aligned}[P^n, \boldsymbol{R}] &= -n\mathrm{i}\hbar P^{n-2}\boldsymbol{P} \\ [\frac{1}{P^n}, \boldsymbol{R}] &= n\mathrm{i}\hbar \frac{1}{P^{n+2}}\boldsymbol{P}\end{aligned} \tag{6.30}$$

式中 P 是动量 $\boldsymbol{P}$ 的大小的算符, $P^2 = \boldsymbol{P}^2$,还有

$$\begin{aligned}[\boldsymbol{P}^2, R] &= -\mathrm{i}\hbar(2\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{R} + 2\mathrm{i}\hbar)\frac{1}{R} \\ [\boldsymbol{P}^2, \frac{1}{R}] &= \mathrm{i}\hbar 2\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{R}\frac{1}{R^3}\end{aligned} \tag{6.31}$$

等等.

下面讨论与轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 有关的对易式的计算. 在某些应用中这种计算是相当繁的, 用到的基本关系是(6.18)～(6.20)各式. 在矢量对易式的计算中, Levi-Civita 符号 ε_{ijk} 常能起很重要的作用, 它除了满足(6.15)～(6.17)各式外, 还有

$$\begin{aligned}\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}&=\sum_{ijk}\varepsilon_{ijk}A_iB_j\boldsymbol{e}_k\\ \boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{C}&=\sum_{ijk}\varepsilon_{ijk}A_iB_jC_k\end{aligned}\tag{6.32}$$

等关系.

现在设所有矢量算符都满足下列两条关系:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{A}&=0\\ [L_i,A_j]&=\mathrm{i}\hbar\sum_k\varepsilon_{ijk}A_k\end{aligned}\tag{6.33}$$

以后我们将看到(见 § 19-5), 这两条是所有矢量算符必须满足的关系, 也可以说这是矢量算符的定义.

首先计算 L^2 与 $\boldsymbol{A}$ 的对易关系:

$$\begin{aligned}[L^2,\boldsymbol{A}]&=\sum_{ij}[L_iL_i,A_j]\boldsymbol{e}_j=\sum_{ij}\{L_i[L_i,A_j]+[L_i,A_j]L_i\}\boldsymbol{e}_j\\ &=\mathrm{i}\hbar\sum_{ijk}\varepsilon_{ijk}(L_iA_k+A_kL_i)\boldsymbol{e}_j\\ &=\mathrm{i}\hbar\sum_{ijk}\varepsilon_{ijk}\left\{(A_kL_i+\mathrm{i}\hbar\sum_l\varepsilon_{ikl}A_l)+A_kL_i\right\}\boldsymbol{e}_j\\ &=2\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{L}+(\mathrm{i}\hbar)^2\sum_{jl}\left(-\sum_{ik}\varepsilon_{ikj}\varepsilon_{ikl}A_l\right)\boldsymbol{e}_j\\ &=2\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{L}-2(\mathrm{i}\hbar)^2\boldsymbol{A}\end{aligned}\tag{6.34}$$

其次计算 $(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{L})\times\boldsymbol{L}$ 和 $[L^2,\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{L}]$:

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{L})\times\boldsymbol{L}&=\sum_{ijk}\varepsilon_{ijk}A_iL_j\boldsymbol{e}_k\times\sum_lL_l\boldsymbol{e}_l=\sum_{ijkl}\varepsilon_{ijk}A_iL_jL_l\boldsymbol{e}_k\times\boldsymbol{e}_l\\ &=\sum_{ijklm}\varepsilon_{ijk}A_iL_jL_l\varepsilon_{klm}\boldsymbol{e}_m=\sum_{ijlm}\left(\sum_k\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmk}\right)A_iL_jL_l\boldsymbol{e}_m\\ &=\sum_{ijlm}(\delta_{il}\delta_{jm}-\delta_{im}\delta_{jl})A_iL_jL_l\boldsymbol{e}_m\\ &=\sum_{ij}(A_iL_jL_i\boldsymbol{e}_j-A_iL_jL_j\boldsymbol{e}_i)\\ &=\sum_{ij}A_i\left(L_iL_j-\mathrm{i}\hbar\sum_k\varepsilon_{ijk}L_k\right)\boldsymbol{e}_j-AL^2\\ &=\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{L}-\boldsymbol{A}L^2\end{aligned}\tag{6.35}$$

$$[L^2, A\times L]=[L^2, A]\times L=2\mathrm{i}\hbar(A\times L)\times L-2(\mathrm{i}\hbar)^2A\times L$$
$$=2\mathrm{i}\hbar(A\cdot LL+\mathrm{i}\hbar A\times L-AL^2)\ -2(\mathrm{i}\hbar)^2A\times L$$
$$=-2\mathrm{i}\hbar AL^2 \tag{6.36}$$

由此看出，直接使用矢量公式也是很方便的，但是由于算符之间不一定对易，有些矢量公式可能不成立. 例如以下各式：

$$A\cdot B\times C=A\times B\cdot C$$
$$A\times(B\times C)=\sum_i A_iBC_i-A\cdot BC$$

对任意矢量算符 A, B, C 都成立. 而 $A\times A=0$ 对分量不对易的算符不成立. 下列各式

$$A\cdot B=B\cdot A$$
$$A\times B=-B\times A$$
$$A\cdot B\times A=0$$

则只当 $[A, B]=0$ 时成立. 这里 $[A, B]=0$ 意即 $[A_i, B_j]=0, i, j=1, 2, 3$. 下面举出几个与 L 有关的矢量公式：

$$\left.\begin{aligned}&L\times L=\mathrm{i}\hbar L\\&L\times A+A\times L=2\mathrm{i}\hbar A\\&L\cdot(A\times L)=-\mathrm{i}\hbar L\cdot A=0\\&L\times(A\times L)=L^2A+\mathrm{i}\hbar L\times A-(L\cdot A)L=L^2A+\mathrm{i}\hbar L\times A\end{aligned}\right\} \tag{6.37}$$

还有一个有用的量是 $P\times L$：

$$P\times L=\sum_{ijk}\varepsilon_{ijk}P_iL_je_k=\sum_{ijk}\varepsilon_{ijk}P_i\sum_{lm}\varepsilon_{jlm}R_lP_me_k$$
$$=\sum_{ik}\sum_{lm}(\delta_{kl}\delta_{im}-\delta_{km}\delta_{il})P_iR_lP_me_k$$
$$=\sum_{ik}(P_iR_kP_i-P_iR_iP_k)e_k$$
$$=\sum_{ik}\{P_i(P_iR_k+\mathrm{i}\hbar\delta_{ik})-P_iR_iP_k\}e_k$$
$$=P^2R-(P\cdot R-\mathrm{i}\hbar)P \tag{6.38}$$

下面计算几个与 $P\times L$ 有关的对易式：

$$[P\times L, P^2]=\sum_{ijkl}\varepsilon_{ijk}[P_iL_j, P_lP_l]e_k$$
$$=\sum_{ijkl}\varepsilon_{ijk}P_i\{P_l[L_j, P_l]+[L_j, P_l]P_l\}e_k$$
$$=\sum_{ijkl}\varepsilon_{ijk}P_i\left(2P_l\mathrm{i}\hbar\sum_m\varepsilon_{jlm}P_m\right)e_k$$

$$= 2\mathrm{i}\hbar \sum_{iklm} \left(\sum_{j} \varepsilon_{jki} \varepsilon_{jlm} \right) P_i P_l P_m \boldsymbol{e}_k$$

$$= \mathrm{i}\hbar \sum_{iklm} (\delta_{kl}\delta_{im} - \delta_{km}\delta_{il}) P_i P_l P_m \boldsymbol{e}_k$$

$$= 2\mathrm{i}\hbar \sum_{ik} (P_i P_k P_i - P_i P_i P_k) \boldsymbol{e}_k = 0 \tag{6.39}$$

$$[\boldsymbol{P} \times \boldsymbol{L}, \frac{1}{R}] = \sum_{ijk} \varepsilon_{ijk} [P_i L_j, \frac{1}{R}] \boldsymbol{e}_k$$

$$= \sum_{ijk} \varepsilon_{ijk} \left\{ P_i [L_j, \frac{1}{R}] + [P_i, \frac{1}{R}] L_j \right\} \boldsymbol{e}_k$$

由于 $[\boldsymbol{L}, \frac{1}{R}] = 0$, 而 $[P_i, \frac{1}{R}] = \mathrm{i}\hbar \frac{1}{R^3} R_i$, 所以

$$[\boldsymbol{P} \times \boldsymbol{L}, \frac{1}{R}] = \mathrm{i}\hbar \frac{1}{R^3} \sum_{ijk} \varepsilon_{ijk} R_i L_j \boldsymbol{e}_k = \mathrm{i}\hbar \frac{1}{R^3} \boldsymbol{R} \times \boldsymbol{L}$$

$$= \mathrm{i}\hbar \frac{\boldsymbol{R}}{R^3} \boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{P} - \mathrm{i}\hbar \frac{1}{R} \boldsymbol{P} \tag{6.40}$$

练习 6.10 证明: $[\boldsymbol{L}, R] = 0$, $[\boldsymbol{L}, \frac{1}{R}] = 0$, $[\boldsymbol{L}, P] = 0$.

练习 6.11 试用数学归纳法求 $[P^2, R^n]$ 和 $[P^2, \frac{1}{R^n}]$, $n = 0, 1, 2, \cdots$.

练习 6.12 证明: (1) $\boldsymbol{P} \times \boldsymbol{L} + \boldsymbol{L} \times \boldsymbol{P} = 2\mathrm{i}\hbar \boldsymbol{P}$ (6.41)

(2) $(\boldsymbol{P} \times \boldsymbol{L}) \cdot (\boldsymbol{P} \times \boldsymbol{L}) = P^2 L^2$

练习 6.13 氢原子的哈密顿算符为

$$H = \frac{1}{2m} P^2 + \frac{a}{R}$$

(a 为一常数); 氢原子的 Runge - Lenz 矢量算符为

$$\boldsymbol{M} = \frac{1}{ma} (\boldsymbol{P} \times \boldsymbol{L} - \mathrm{i}\hbar \boldsymbol{P}) - \frac{\boldsymbol{R}}{R} \tag{6.42}$$

证明: (1) $[\boldsymbol{M}, H] = 0$ (6.43)

(2) $\boldsymbol{M} \times \boldsymbol{M} = -\mathrm{i}\hbar \frac{2}{ma^2} H \boldsymbol{L}$ (6.44)

(3) $M^2 = \frac{2}{ma^2} H (\boldsymbol{L}^2 + \hbar^2) + 1$ (6.45)

§6-6 不确定关系

量子力学是关于微观系统的统计理论. 处于某一给定状态 $|\psi\rangle$ 的系统, 其各物理量并不总是取确定值, 有很多物理量取自身的各个本征值均有可能, 各

有一定的概率. 例如物理量 A, 设其本征值为 a_i, 本征矢量为 $|a_i\rangle$, 即

$$A|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle$$

则在 $|\psi\rangle$ 态中, A 取值 a_i 的概率是 $|\langle a_i|\psi\rangle|^2$.

在这种情况下, 为了描述物理量在某一状态中取值情况的概貌, 可以规定两个量. 第一个是物理量 A 在状态 $|\psi\rangle$ 中的**平均值** $\overline{A}$. 根据原理3, 若 $|\psi\rangle$ 是归一化的, 则由(6.2)式, 有

$$\overline{A} = \langle\psi|A|\psi\rangle \tag{6.46}$$

第二个量是对 $|\psi\rangle$ 中 A 的各个取值较为分散或较为集中的量度; 像所有统计理论那样, 可以取每次个别值 a_i 与平均值 $\overline{A}$ 之差的平方的平均, 我们用 $(\Delta A)^2$ 表示这个量, 则

$$\begin{aligned}(\Delta A)^2 &= \overline{(A-\overline{A})^2} = \sum_i \langle\psi|(a_i-\overline{A})^2|a_i\rangle\langle a_i|\psi\rangle \\ &= \sum_i \langle\psi|[a_i^2 - 2a_i\overline{A} + (\overline{A})^2]|a_i\rangle\langle a_i|\psi\rangle \\ &= \langle\psi|[A^2 - (\overline{A})^2]|\psi\rangle = \overline{A^2} - (\overline{A})^2\end{aligned} \tag{6.47}$$

这个量的平方根 ΔA, 是一个正数, 称为物理量 A 在状态 $|\psi\rangle$ 中的**不确定度**. 当 A 在 $|\psi\rangle$ 中取确定值时, 例如 $|\psi\rangle$ 是 A 的一个本征态, 不确定度为零; A 在 $|\psi\rangle$ 中的取值越分散, 不确定度就越大.

两个物理量 A 和 B, 在同一态 $|\psi\rangle$ 中的不确定度有一个重要的关系, 称为**不确定度关系**或简称**不确定关系**:

$$\Delta A\Delta B \geq \frac{1}{2}\left|\overline{[A,B]}\right| \tag{6.48}$$

证明如下:

设有任意态 $|\psi\rangle$, 命 $A-\overline{A}=F$, $B-\overline{B}=G$, 则 F 和 G 都是厄米算符. 取一任意实数 ξ, 构造一个算符 $F+\mathrm{i}\xi G$ 作用于 $|\psi\rangle$ 上, 并求所得矢量的模方:

$$\begin{aligned}0 &\leq \langle\psi|(F-\mathrm{i}\xi G)(F+\mathrm{i}\xi G)|\psi\rangle \\ &= \langle\psi|F^2|\psi\rangle + \mathrm{i}\xi\langle\psi|[F,G]|\psi\rangle + \xi^2\langle\psi|G^2|\psi\rangle \\ &= (\Delta A)^2 + \mathrm{i}\xi\overline{[A,B]} + \xi^2(\Delta B)^2\end{aligned}$$

这是一个 ξ 的二次型, 此式不小于零, 因此其判别式不大于零. 即

$$\left(\mathrm{i}\overline{[A,B]}\right)^2 - 4(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \leq 0$$

由此得

$$\Delta A\Delta B \geq \frac{1}{2}\left|\overline{[A,B]}\right|$$

这就是一般形式的不确定关系. $[A,B]$ 是一个纯虚数或厄米算符乘以 i, 上式右方是一个正的实数. 这一关系指出, 除非二物理量对易, 否则在任何态中它

们都不能一起取确定值.(我们避免"同时"取确定值这一说法,因为这里没有时间概念).

当 A 和 B 取位置 X 和动量 P 时,上式成为

$$\Delta X\Delta P\geq\frac{\hbar}{2} \tag{6.49}$$

不确定关系的一个应用是,当 A 和 B 两者之一的不确定度已知时,可以用来判断另一方的不确定度的取值下限.

当单粒子的状态 $|\psi(t)\rangle$ 按运动规律随时间变化时, $\overline{X}=\overline{X}(t)$, $\overline{P}=\overline{P}(t)$, 二者都是时间的函数.若在宏观长的时间内, $\overline{\Delta X}$ 和 $\overline{\Delta P}$ 一直保持着宏观小(即可将粒子看成是波包),则可认为粒子按 $x(t)=\overline{X}(t)$ 作经典运动.

§6-7 本节小结和若干说明

本节给出了作为量子力学的出发点的五条基本原理.以后我们将从这五条基本原理出发,一步步建立起量子力学的理论框架.

本书采用公理化的体系,我们不去讨论这五条基本原理的来历、意义以及导致这些基本原理的更为基本的东西.因为这些是人们一直在研究,尚未得出公认的结论和尚未得到实验支持的内容,也就是我们所说的基本原理以下的事情,即更深一层的规律.人们通常把这些更深一个层次的问题称为**量子力学的基本问题**.我们对这一问题的基本态度是:第一,在目前情况下避开这些问题,把量子力学理论写成一个唯象的,公理化的体系是可能的和适当的;第二,在量子力学的基本问题的研究中,今后不论哪种意见被证明是正确的,都不会使我们的公理化体系结构发生重大改变,它的影响只是对有关概念的认识更加深刻,对有关规律的根源和适用条件更加清楚.这一情况正如相对论和量子力学的建立以及统计物理的发展并未改变经典力学的体系和框架一样,在深一层次的问题搞清楚之后,经典力学在自己的适用范围内和从前适用得一样好.

关于统计规律性问题,由于玻恩对波函数的概率诠释,没有人反对量子力学给出的是统计规律.但仍有两种对立的意见,一种认为量子力学对单个粒子成立;另一种认为量子力学对统计系综成立.这也属于基本原理以下的深一层次的问题.前者认为处于 ψ 态的每一个粒子其深一层次的运动都是一样的(或者认为量子力学就到顶了,没有再深层次的运动);而后者认为处于 ψ 态的各粒子其深一层次的运动可能是各不相同的.本书对此采取兼容的态度,认为量子力学是对统计系综成立的.如果今后的研究证明后一看法正确,当然没有问题;若证明前者正确,本书也能站得住脚,因为服从同一统计规律的粒子构成系综,这个系综当然也服从同样的统计规律.

在本书中我们不说由五个基本原理推不出来的话;因为下一个层次的事情不在我们的理论框架之中,这些事情也还没有研究清楚.例如在电子的双缝衍射实验中,量子力学只能指出电子落在屏上某点的概率,至于这个电子究竟是通过哪个缝过来的,我们的回答是“不知道”.关于微观粒子有没有轨道概念的问题,我们不说有,也不说没有;我们的回答也是“不知道”,因为这个问题不能从我们的五条基本原理得出答案,是基本原理以下的事情.但是有一点是肯定的,在今后的下一个层次的研究中,无论证实了电子有轨道还是电子确实没有轨道概念,我们的量子力学关于电子落在屏上各点的概率的结论,总是不会错的.

从某一角度来看,量子力学所能提供的微观世界的信息是相当少的.在目前这一层次上的量子力学所能提供的只有两方面的信息:第一,在一定外部环境中的微观系统所处的可能的状态;第二,处于某一状态的微观系统,其各个物理量取不同值的概率.其他很多事情只能回答“不知道”,甚至连这种事情有没有也“不知道”.然而,这不多的信息却是完全可靠的,人们就是根据量子力学所带来的关于微观世界的信息,驾驭了一部分微观世界的成员,造出了电子计算机,固态器件和激光器.在本书中,我们不说“波函数完全描述微观系统”这一类的话,因为量子力学下面一个层次的情况,人们还很不清楚.

我们说微观系统的“物理量取某值的概率”而不说“测量物理量得某值的概率”,更不说“在测得某具体值之前谈论物理量的取值是没有意义的”.这是因为,在自然界中,微观世界无时无刻不在运动变化,尽管没有人去测量它们.例如原子的外层电子的能量和角动量在按一定的概率取不同的值,半导体中的电子的能量和动量也在按一定的概率取不同的值.这些运动变化都受量子力学规律的支配,量子力学是微观世界的一个基本规律,决不仅仅是一个预言测量结果的工具.

至于“物理量取各值的概率”这句话的含义,我们只能从字面上去理解.我们说如果量子力学预言某物理量取各值的概率,当这个物理量有办法测量而测量又足够准确时,测得各值的概率应当与理论给出的取各值的概率一致.我们无法给“物理量取各值的概率”一词下一个更严格更准确的定义,因为这已属量子力学中的最基本的概念,无法再用更基本的概念去说明.正如生活中“大”和“小”的概念无法再用更基本的概念去准确地说明一样.

我们称“物理量”而不像狄拉克那样称“可观测量”的原因也是为了不过分强调测量.量子力学中出现的物理量很多,并不是个个都可以测量的;且不说 Runge-Lenz 矢量[见(6.42)式]一类的物理量,就是极为常见的物理量轨道角动量的平方 L^2,也未见有人指出过它的直接测量方法.

对于“测量”一词本身,我们也只限于作一般的理解,即理解为像核物理

实验或粒子物理实验中那样的测量. 在量子力学的基本问题研究中, 有一个很大的领域, 称为“测量理论”, 本书不涉及这个理论, 因为它属于下一个层次的问题.

对于不确定关系(6.49)式, 我们只把它看成是在任何统计系综中 X 和 P 两个物理量的不确定度之间的一个必然联系. 我们不认为测量是造成不确定关系的原因, 因为这个关系说的是测量之前的事, 而不是测量之后的事. 我们不认为海森伯的那些“思想实验”是不确定关系的恰当解释. 由于含时薛定谔方程只在测量之前成立, 以五条基本原理为基础的量子力学, 除了给出测量结果的预言之外, 并不涉及测量过程和测量以后的事情. 所以本书不说“测量位置会使动量受到不可控制的干扰”一类的话.

以上我们就本书对待某些问题的态度作了一些说明. 我们承认, 我们的立场是相当保守的. 当然, 会有人不同意这样的态度, 我们不想同他们辩论, 也不想说服他们改变看法, 因为这些都是下一个层次所应解决的问题.

我们很高兴地看到, 近几年来有一些极为精巧的实验相继成功地完成. 这些实验揭示了微观世界更深一层次的规律, 使得量子力学的基本问题中长期存在的疑难和人们长期争论的观点有了解决的曙光; 使得量子力学在现有的理论框架之外有了发展的可能; 使得人们看到了量子力学跻身于当代信息科学的前景. 我们期待: 当这些新的实验工作和相应的理论工作成熟之后, 那时的量子力学将会增加几条新的基本原理, 成为一门更完整、更成熟和涉及面更宽泛的学科.

§7 位置表象和动量表象

在这一节和以后的两节里, 我们根据量子力学的五条基本原理, 讨论几个重要的算符——位置算符 $\boldsymbol{X}$、动量算符 $\boldsymbol{P}$、角动量算符 $\boldsymbol{L}$, 以及各种情况下的哈密顿 H 的本征值、本征矢量以及相关的问题; 同时建立一些常见的表象, 并将初等量子力学中常见的表现形式同本书联系起来.

§7-1 本征值谱和本征矢量

首先研究单粒子的一维运动, 讨论两个基本物理量**位置** X 和**动量** P 的本征值谱和本征矢量. 设 $|x\rangle$ 和 $|p\rangle$ 为归一化的本征矢量, x 和 p 是本征值, 则有

$$X|x\rangle=x|x\rangle \tag{7.1}$$

$$P|p\rangle=p|p\rangle \tag{7.2}$$

我们的任务是: 求出本征值 x 和 p 分别可以取哪些值, 以及相应的本征矢量之间的关系.

讨论的根据是我们的原理1、原理2和原理3，其中唯一的定量关系是原理3中的对易关系：

$$[X, P]=\mathrm{i}\hbar \tag{7.3}$$

我们首先设位置 X 有一个本征值 x 和一个相应的归一化的本征矢量$|x\rangle$满足(7.1)式，然后去求其它的本征值和本征矢量.

为此，用动量 P 构造一个幺正算符 $Q^{\dagger}(\xi)$：

$$Q^{\dagger}(\xi)=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\xi P} \tag{7.4}$$

式中ξ是一个实数. $Q^{\dagger}(\xi)$是一个幺正算符，其伴算符为

$$Q(\xi)=[Q^{\dagger}(\xi)]^{-1}=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\xi P} \tag{7.5}$$

$Q^{\dagger}(\xi)$与 X 的对易关系是

$$[X, Q^{\dagger}(\xi)]=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial P}Q^{\dagger}(\xi)=\xi Q^{\dagger}(\xi)$$

即

$$XQ^{\dagger}(\xi)=Q^{\dagger}(\xi)X+\xi Q^{\dagger}(\xi)$$

将此式作用到$|x\rangle$上，得

$$\begin{aligned}XQ^{\dagger}(\xi)|x\rangle&=Q^{\dagger}(\xi)X|x\rangle+\xi Q^{\dagger}(\xi)|x\rangle\\&=(x+\xi)Q^{\dagger}(\xi)|x\rangle\end{aligned} \tag{7.6}$$

由此式可见，若$|x\rangle$是 X 的本征矢量，则 $Q^{\dagger}(\xi)|x\rangle$也是本征矢量；若 x 是 X 的一个本征值，则$x+\xi$也是一个本征值. 既然ξ为任意实数时上述推理均能成立，就可以得出结论：位置算符 X 的本征值可取一切实数. 这一结论说明，在量子力学中粒子位置的可取值与经典力学中的情况并无不同.

由(7.6)式知，X 的一个本征矢量$|x\rangle$被算符 $Q^{\dagger}(\xi)$作用后，可得出另一个本征矢量，其本征值为 $x+\xi$：

$$Q^{\dagger}(\xi)|x\rangle=|x+\xi\rangle \tag{7.7}$$

由于 $Q^{\dagger}(\xi)$的幺正性，$|x+\xi\rangle$也是归一化的. 我们称 $Q^{\dagger}(\xi)$为作用于位置本征矢量上的**上升算符**；由上式的左矢形式

$$\langle x|Q(\xi)=\langle x+\xi| \tag{7.8}$$

可知，算符 $Q(\xi)$是左矢$\langle x|$的上升算符.

将 $Q(\xi)$ [即(7.5)式]作用于$|x\rangle$，由于 $Q(\xi)=Q^{\dagger}(-\xi)$，可得

$$\begin{aligned}Q(\xi)|x\rangle&=|x-\xi\rangle\\\langle x|Q^{\dagger}(\xi)&=\langle x-\xi|\end{aligned} \tag{7.9}$$

可见算符 $Q(\xi)$是右矢$|x\rangle$的**下降算符**，而 $Q^{\dagger}(\xi)$是左矢$\langle x|$的下降算符.

有了算符 $Q^{\dagger}(\xi)$和 $Q(\xi)$，就可以从任何一个本征矢量出发，求出位置算符 X 的全部本征矢量$\{|x\rangle\}$.

对于动量 P 也可以作类似的讨论. 引入算符

$$T^{\dagger}(\pi)=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\pi X},\qquad T(\pi)=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\pi X} \tag{7.10}$$

式中π为一实数, 则有

$$\begin{aligned} &T^{\dagger}(\pi)|p\rangle=|p+\pi\rangle,\quad T(\pi)|p\rangle=|p-\pi\rangle \\ &\langle p|T^{\dagger}(\pi)=\langle p-\pi|,\quad \langle p|T(\pi)=\langle p+\pi| \end{aligned} \tag{7.11}$$

由此知动量算符 P 的本征值也可取全部实数, 而其全部本征矢量$\{|p\rangle\}$也可以由一个本征矢量出发, 用上升算符 $T^{\dagger}(\pi)$或下降算符 $T(\pi)$构造出来.

练习 7.1 完成(7.11)式中各关系的计算.

练习 7.2 若取(7.4)式中的ξ为复数, 能否得出 X 的本征值可以是复数的结论?

§7-2 位置表象和动量表象

算符 X 和 P 都具有连续的本征值谱, 这种具有连续谱的算符, 前已提及, 无法详细讨论它的本征矢量的完全性. 我们假定存在这种完全性, 以此作为出发点去讨论其它问题.

现在, 按照(3.4)式, 假定 X 和 P 的本征矢量组$\{|x\rangle\}$和$\{|p\rangle\}$都是完全的, 即

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x|x\rangle\langle x|=1 \tag{7.12}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}p|p\rangle\langle p|=1 \tag{7.13}$$

因而可以建立位置表象(x 表象)和动量表象(p 表象). 我们首先讨论位置表象.

现将(7.12)式两边作用于 X 的一个特定的本征矢量$|x'\rangle$, 得

$$|x'\rangle=\int\mathrm{d}x|x\rangle\langle x|x'\rangle$$

但是根据δ函数的定义, 又有

$$|x'\rangle=\int|x\rangle\delta(x-x')\mathrm{d}x$$

二式比较, 可以发现:

$$\langle x|x'\rangle=\delta(x-x') \tag{7.14}$$

这是算符 X 的本征矢量, 即位置表象的基矢的**正交归一化关系**. 本征值不同的两基矢是正交的, 但基矢与自身的内积并不等于1, 而是等于δ函数; 或者说基矢的模都是δ函数型的无穷大. 这是连续本征值的本征矢量不同于离散本征值情况的一个特点. 根据希尔伯特空间严格的数学定义, 这种本征矢量是不属于数学的希尔伯特空间的. 但是在物理上必须讨论这种矢量, 所以, 物理的

希尔伯特空间包含了两类矢量:一类矢量可以归一化为1,它们是属于数学的希尔伯特空间的;另一类是只能归一化为δ函数,但是同任何别的矢量的内积都为有限值的矢量.所以,物理的希尔伯特空间要比数学的希尔伯特空间略大一点.以下所涉及的希尔伯特空间如无特殊说明,均指物理的希尔伯特空间.

尽管如此,这种矢量仍有一个归一化问题.例如若$|x\rangle$满足(7.14)式,则$|x\rangle a$就不满足了,因为

$$a^*\langle x|x'\rangle a = a^* a\,\delta(x-x')$$

所以,对于这种矢量,仍有一个乘以适当常数使之归一化的问题;这一过程我们仍称之为归一化.以后如无特别说明,所有这种矢量都是归一化的.

我们用全部正交归一化的$|x\rangle$构成位置表象的基矢,讨论各种矢量和算符在这一表象中的矩阵.由于本征值是连续的,我们只能用本征值本身作为矩阵的行和列的编号;因而,这种矩阵的行和列将不是离散的而是连续的,这种矩阵称为连续矩阵.

设$|\psi\rangle$是一个归一化的矢量,归一于1或归一于δ函数均可,则利用(7.12)式得

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \int \mathrm{d}x\,|x\rangle\langle x|\psi\rangle = \int |x\rangle \psi_x \mathrm{d}x \\ \psi_x &= \langle x|\psi\rangle \end{aligned} \tag{7.15}$$

ψ_x就是矢量$|\psi\rangle$在基矢$|x\rangle$上的分量.x取一切值的ψ_x全体完全等价于矢量$|\psi\rangle$,称为矢量$|\psi\rangle$的**位置表象**.ψ_x是本征值x的函数,可以写成一个连续的一列矩阵:

$$|\psi\rangle \rightarrow \psi_x \rightarrow \begin{pmatrix} \vdots \\ \psi_{x'} \\ \vdots \\ \psi_{x''} \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{7.16}$$

与此类似,左矢$\langle\psi|$可以写成

$$\langle\psi| = \int \mathrm{d}x\,\langle\psi|x\rangle\langle x| = \int \psi_x^*\langle x|\mathrm{d}x \tag{7.17}$$

ψ_x^*可以写成连续的一行矩阵:

$$\langle\psi| \rightarrow \psi_x^* \rightarrow \left(\cdots\ \psi_{x'}^*\ \cdots\ \psi_{x''}^*\ \cdots\right) \tag{7.18}$$

而内积$\langle\varphi|\psi\rangle$可以写成矩阵形式:

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \int \mathrm{d}x\,\langle\varphi|x\rangle\langle x|\psi\rangle = \int \varphi_x^*\psi_x \mathrm{d}x \tag{7.19}$$

即

$$\langle\varphi|\psi\rangle=(\cdots\ \varphi_{x'}^{*}\ \cdots\ \varphi_{x''}^{*}\ \cdots)\begin{pmatrix}\vdots\\ \psi_{x'}\\ \vdots\\ \psi_{x''}\\ \vdots\end{pmatrix} \tag{7.20}$$

算符 A 在位置表象中的矩阵元为

$$A_{x'x}=\langle x'|A|x\rangle \tag{7.21}$$

算符对矢量的作用也可以写成矩阵形式，例如 $|\varphi\rangle=A|\psi\rangle$ 可以写成

$$\begin{aligned}\langle x'|\varphi\rangle&=\langle x'|A|\psi\rangle=\int \mathrm{d}x\langle x'|A|x\rangle\langle x|\psi\rangle\\ \varphi_{x'}&=\int \mathrm{d}x A_{x'x}\psi_x\end{aligned} \tag{7.22}$$

式中 $A_{x'x}$ 即是(4.34)式中的 $A(k,k')$，写成连续矩阵形式即为

$$\begin{pmatrix}\vdots\\ \vdots\\ \varphi_{x'}\\ \vdots\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \cdots & \cdots & A_{xx'} & \cdots\\ \cdots & A_{x'x} & \cdots & \cdots\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\vdots\\ \psi_x\\ \vdots\\ \vdots\end{pmatrix} \tag{7.23}$$

下面看几个最基本的矢量和算符在位置表象中的具体形式. 首先看位置表象的基矢. 设讨论一个具体的基矢 $|x_0\rangle$，令 $|\nu\rangle=|x_0\rangle$，则其位置表象为

$$\nu_x=\langle x|x_0\rangle=\delta(x-x_0)$$

式中 x 是巡标，是一列矩阵的行序号，而 x_0 是常数，是所讨论那个基矢所固有的. 这个一列矩阵只在第 x_0 行是一个 δ 函数型的无穷大，其余都是零.

其次看位置算符 X 在自己表象中的矩阵形式：

$$X_{x'x}=\langle x'|X|x\rangle=x\langle x'|x\rangle=x\delta(x-x') \tag{7.24}$$

这是一个对角矩阵，其对角元是相同的行或列序号乘以 δ 函数型的无穷大；由于连续矩阵是以本征值本身作为行和列的序号的，所以所有的对角元都是本征值(乘以 δ 函数)，这与离散情况有类似之处.

为求动量本征矢量 $|p\rangle$ 在位置表象的形式 $\langle x|p\rangle$，令 $|0_x\rangle=|x=0\rangle$ 表示算符 X 的本征值为零的本征矢量，$|0_p\rangle=|p=0\rangle$ 表示算符 P 的本征值为零的本征矢量：

$$\begin{aligned}\langle x|p\rangle&=\langle x|T^{\dagger}(p)|0_p\rangle=\langle x|\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}pX}|0_p\rangle\\ &=\langle x|\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px}|0_p\rangle=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px}\langle x|0_p\rangle\\ &=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px}\langle 0_x|Q(x)|0_p\rangle=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px}\langle 0_x|\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}xP}|0_p\rangle\end{aligned}$$

$$= e^{\frac{i}{\hbar}px}\langle 0_x|0_p\rangle \tag{7.25}$$

在上面的计算中，除应用了 $|x\rangle$ 和 $|p\rangle$ 的升降算符外，还要注意到：一个算符(或算符的函数)向右遇到自己的本征右矢或向左遇到自己的本征左矢时，该算符都可以用相应的本征值代替. 现在问题的关键是要计算 $\langle 0_x|0_p\rangle$ 等于什么. 利用(7.12)式，有

$$\begin{aligned}\delta(p-p') &= \langle p'|p\rangle = \int \langle p'|x\rangle\langle x|p\rangle \mathrm{d}x \\ &= \int e^{-\frac{i}{\hbar}p'x} e^{\frac{i}{\hbar}px} \left|\langle 0_x|0_p\rangle\right|^2 \mathrm{d}x \\ &= \left|\langle 0_x|0_p\rangle\right|^2 \int e^{-\frac{i}{\hbar}(p'-p)x} \mathrm{d}x \\ &= \left|\langle 0_x|0_p\rangle\right|^2 2\pi\hbar\delta(p-p')\end{aligned}$$

由此得

$$\langle 0_x|0_p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$$

代回(7.25)式得

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px} \tag{7.26}$$

这就是动量本征矢量在 x 表象的(一列)矩阵形式，这里 p 是指定的本征值，是固定不变的；而 x 是一列矩阵的行序号，是变化的. 若把 p 看作是一个方矩阵的列序号，则 $\langle x|p\rangle$ 即为由 p 表象到 x 表象的表象变换幺正矩阵.

动量算符 P 在位置表象中是一个连续矩阵，有

$$\begin{aligned}P_{x'x} &= \langle x'|P|x\rangle = \iint \langle x'|p'\rangle \mathrm{d}p' \langle p'|P|p\rangle \mathrm{d}p \langle p|x\rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \iint e^{\frac{i}{\hbar}p'x'} p\delta(p'-p) e^{-\frac{i}{\hbar}px} \mathrm{d}p'\mathrm{d}p \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{\frac{i}{\hbar}(x'-x)p} p\,\mathrm{d}p = \frac{1}{2\pi\hbar}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) 2\pi\hbar\delta(x'-x) \\ &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\delta(x'-x) \qquad (7.27) \\ &= i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\delta(x'-x) \qquad (7.28)\end{aligned}$$

注意δ函数是偶函数，上面的结果是：若对行序号 x' 微分则取负号，对列序号 x

微分则取正号.

动量表象也可以类似地讨论,特别是讨论动量表象中矢量$|x\rangle$和算符X的矩阵形式;其中$\langle p|x\rangle$即是(7.26)式的复共轭,而$X_{p'p}$为

$$X_{p'p}=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p'}\delta(p'-p)$$

$$=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p}\delta(p'-p) \tag{7.29}$$

练习 7.3 证明(7.29)式成立.

练习 7.4 证明以下两个左矢关系成立:

$$\langle x|X=x\langle x| \tag{7.30}$$

$$\langle x|P=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\langle x| \tag{7.31}$$

§7-3 位置表象的函数形式

我们已经建立了位置表象的矩阵形式,这种表现形式有一个重要特点就是算符X和P的矩阵中都带有一个δ函数.正是由于有这一特点,我们再向前稍跨一步,就可以得到一种简洁而实用的更好的表现形式,即位置表象的函数形式.

连续矩阵形式的缺点是每当矩阵相乘时都要进行积分,δ函数正好可以消去这种积分而得出一个简洁的关系式.例如讨论下列关系的位置表象:

$$|\varphi\rangle=X|\psi\rangle \tag{7.32}$$

我们希望得到一个$\langle x|\varphi\rangle=\varphi_x$与$\langle x|\psi\rangle=\psi_x$二者的直接关系.根据矩阵形式,有

$$\varphi_x=\int \mathrm{d}x' X_{xx'}\psi_{x'} \tag{7.33}$$

但是,$X_{xx'}=x\delta(x-x')$,由于有δ函数,上述积分可以立即积出,得

$$\varphi_x=\int \mathrm{d}x' x\delta(x-x')\psi_{x'}=x\psi_x \tag{7.34}$$

这正是我们所希望的关系.

由此就可以建立位置表象的**函数形式**.将描写矢量的ψ_x,φ_x不看成一列矩阵,而看成是x的不同的函数$\psi(x)$和$\varphi(x)$,称之为**态函数或波函数**.将算符X和P等也不看成矩阵,而看成是一种对函数$\psi(x)$的作用,其结果可得出另一新函数,这种作用仍称为**算符**,用$\hat{X}$和$\hat{P}$表示.于是(7.33)式的位置表象的函数形式可以写成

$$\varphi(x)=\hat{X}\psi(x)$$

而从(7.34)式,算符$\hat{X}$的函数形式可以定义为

$$\hat{X}\psi(x)=x\psi(x)\ ,\quad [对一切\psi(x)成立] \tag{7.35}$$

下面研究动量算符 $\hat{P}$ 的函数形式. 讨论关系:

$$|\varphi\rangle=P|\psi\rangle \tag{7.36}$$

仍从矩阵形式出发, 有

$$\varphi(x)=\varphi_x=\int \mathrm{d}x' P_{xx'}\psi_{x'}=\int \mathrm{d}x'\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\delta(x-x')\right]\psi_{x'}$$

注意这里用的是对列序号微分的(7.28)式, 进行分部积分, 得

$$\varphi(x)=i\hbar\delta(x-x')\psi_{x'}\Big|_{x'=-\infty}^{x'=+\infty}-\int\delta(x-x')\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\psi_{x'}\right]\mathrm{d}x'$$

$$=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi(x)$$

于是(7.36)式在函数形式中可写为

$$\varphi(x)=\hat{P}\psi(x) \tag{7.37}$$

而算符 $\hat{P}$ 的定义为

$$\hat{P}=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \tag{7.38}$$

故 $\hat{X}$ 与 $\hat{P}$ 的对易关系仍为

$$[\hat{X},\hat{P}]=i\hbar \tag{7.39}$$

不少作者(例如朗道和栗弗席茨)把函数形式的位置算符定义式(7.35)式写成 $\hat{X}=x$, 这种写法比较简单, 但在数学上并不准确; 因为算符 $\hat{X}$ 只有作用到函数上面时才可以换成 x, 否则并不可以. 采用 $\hat{X}=x$ 的写法时, 应当明确规定, 所有算符等式只有作用到函数上时才成立. 由于这种写法简单, 我们有时也这样写.

由于所有算符都可以写成 $\hat{X}$ 和 $\hat{P}$ 的函数, 所以在 x 表象的函数形式中, 一切量子力学公式都可以避免矩阵乘积的积分, 使公式大大简化. 无经典对应的物理量, 一般无连续本征值谱, 不存在这一问题. 唯一需要保留积分运算的是矢量的内积:

$$\langle\varphi|\psi\rangle=\int\varphi^*(x)\psi(x)\,\mathrm{d}x \tag{7.40}$$

在函数形式中, 算符 $\hat{A}$ 的伴算符的定义是对任意 $\varphi(x)$ 和 $\psi(x)$ 满足

$$\int[\hat{A}^\dagger\varphi(x)]^*\psi(x)\,\mathrm{d}x=\int\varphi^*(x)\hat{A}\psi(x)\,\mathrm{d}x \tag{7.41}$$

的算符 $\hat{A}^\dagger$. 自伴算符即厄米算符 $\hat{H}$ 满足

$$\int[\hat{H}\varphi(x)]^*\psi(x)\,\mathrm{d}x=\int\varphi^*(x)\hat{H}\psi(x)\mathrm{d}x \tag{7.42}$$

对于动量算符 $\hat{P}$ 来说, 由于要经过一个分部积分:

$$\int \varphi^* \left(-\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) \psi(x)\mathrm{d}x = -\mathrm{i}\hbar \varphi\psi \Big|_{x=-\infty}^{x=+\infty} + \int \left[-\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x}\varphi\right]^* \psi(x)\mathrm{d}x$$

所以，$\hat{P} = -\mathrm{i}\hbar \dfrac{\partial}{\partial x}$ 只对于满足一定的边界条件的函数组成的函数空间才是厄米的.

量子力学的位置表象的函数形式，就是初等量子力学一开始所用的表示形式.

我们在讨论位置表象的函数形式的过程中，建立了一个函数空间. 这是一个实变量 x 的复函数的空间，这个空间同抽象的希尔伯特空间一一对应，每一个函数就是函数空间中的一个矢量，与希尔伯特空间(单一空间)中一个矢量相对应，相对应的两个矢量都可以描写同一个物理状态. 两个空间中各有相对应的算符，它们都可以描写相应的物理量. 量子力学的各种关系，可以在某一空间中讨论，也可以等价地在另一空间中讨论.

其实，抽象的希尔伯特空间中的矢量可以是任何数学对象. 可以把希尔伯特空间中的矢量取为 x 的函数，算符取作以 x 相乘或者对 x 微分，所以抽象的希尔伯特空间和具体的函数空间实际上是一而二，二而一的事情.

练习 7.5 试讨论动量表象的函数形式.

练习 7.6 证明描写同一状态 ψ 的位置表象波函数 $\psi(x)$ 与动量表象波函数 $\psi(p)$ 之间满足傅里叶变换：

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \psi(p) \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar} x p} \mathrm{d}p$$

$$\psi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \psi(x) \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar} x p} \mathrm{d}x$$

§7-4 xyz 表象和 $r\theta\varphi$ 表象

现在讨论粒子的三维运动. 首先说明一下本书对粒子坐标的表示法. 本书表示粒子的坐标比较自由，视不同情况可以用 x, y, z 也可以用 x_1, x_2, x_3；三个单位矢量可以用 $\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3$，也有时用 $\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}$；位置矢量(径矢)可以用 $\boldsymbol{x}$，也可以用 $\boldsymbol{r}$，所以

$$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{r} = \sum_i x_i \boldsymbol{e}_i = x\boldsymbol{i} + y\boldsymbol{j} + z\boldsymbol{k}$$

与它们相对应的算符，则写成相应的大写字母，如

$$\boldsymbol{X} = \boldsymbol{R} = \sum_i X_i \boldsymbol{e}_i = X\boldsymbol{i} + Y\boldsymbol{j} + Z\boldsymbol{k}$$

三个位置算符 X, Y, Z 是互相对易的，它们各自有一组本征矢量：

$$X|x\rangle=x|x\rangle$$
$$Y|y\rangle=y|y\rangle \tag{7.43}$$
$$Z|z\rangle=z|z\rangle$$

三者的本征值 x,y,z 都是连续谱，由 $-\infty$ 到 $+\infty$. 三组本征矢量 $\{|x\rangle\}$、$\{|y\rangle\}$ 和 $\{|z\rangle\}$ 各自构成一个希尔伯特空间. 于是，描写单粒子三维运动状态的希尔伯特空间就是这三个空间的直积空间，其基矢为

$$|\boldsymbol{r}\rangle=|xyz\rangle=|x\rangle\otimes|y\rangle\otimes|z\rangle \tag{7.44}$$

$|xyz\rangle$ 是位置算符 X,Y,Z 的共同本征矢量，本征值分别为 x,y,z. 在这一空间中，位置算符 $\boldsymbol{R}$ 的严格定义是

$$\boldsymbol{R}=X\boldsymbol{i}\otimes\boldsymbol{1}\otimes\boldsymbol{1}+\boldsymbol{1}\otimes Y\boldsymbol{j}\otimes\boldsymbol{1}+\boldsymbol{1}\otimes\boldsymbol{1}\otimes Z\boldsymbol{k} \tag{7.45}$$

式中 $\boldsymbol{1}$ 是各自空间中的单位算符，$|\boldsymbol{r}\rangle$ 是算符 $\boldsymbol{R}$ 的本征矢量，本征值为 $\boldsymbol{r}$:

$$\boldsymbol{R}|\boldsymbol{r}\rangle=\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}\rangle \tag{7.46}$$

以后我们省去直乘符号⊗，不同空间的矢量写在一起就表示是直乘，例如可将(7.44)式和(7.45)式分别写成

$$|\boldsymbol{r}\rangle=|x\rangle|y\rangle|z\rangle\ ,\quad \boldsymbol{R}=X\boldsymbol{i}+Y\boldsymbol{j}+Z\boldsymbol{k} \tag{7.47}$$

微观粒子的状态由直积空间中的一个归一化的矢量 $|\psi\rangle$ 来描写. $|\psi\rangle$ 在基矢(7.47)式上的分量

$$\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle=\langle xyz|\psi\rangle=\psi(\boldsymbol{r})=\psi(x,y,z)$$

即是位置表象中的波函数.

取 r 为径矢 $\boldsymbol{r}$ 的长度，$\boldsymbol{n}$ 为径矢方向上的单位矢量，则粒子的位置矢量(即径矢) $\boldsymbol{r}$ 可以写成:

$$\boldsymbol{r}=r\boldsymbol{n} \tag{7.48}$$

若以 z 轴为极轴取球极坐标，则

$$n_x=\sin\theta\cos\varphi\ ,\quad n_y=\sin\theta\sin\varphi\ ,\quad n_z=\cos\theta \tag{7.49}$$

与 r 和 $\boldsymbol{n}$ 对应的算符为 R 和 $\boldsymbol{N}$,

$$R^2=X^2+Y^2+Z^2$$
$$\boldsymbol{N}=\frac{\boldsymbol{R}}{R} \tag{7.50}$$

后者称为**方向算符**，而前者曾在前一节提到过. 设 R 和 $\boldsymbol{N}$ 的本征矢量为 $|r\rangle$ 和 $|\theta\varphi\rangle$:

$$R|r\rangle=r|r\rangle \tag{7.51}$$
$$\boldsymbol{N}|\theta\varphi\rangle=\boldsymbol{n}(\theta\varphi)|\theta\varphi\rangle \tag{7.52}$$

算符 R 的本征矢量 $|r\rangle$，就是 $R^2=X^2+Y^2+Z^2$ 的本征矢量，其本征值取 R^2 的本征值开方即可；而方向算符 $\boldsymbol{N}$ 的本征值是三维物理空间中的一个单位矢量，用 $\boldsymbol{n}(\theta\varphi)$ 表示，本征矢量 $|\theta\varphi\rangle$ 是 $|\boldsymbol{n}(\theta\varphi)\rangle$ 的简写. 于是有

$$\boldsymbol{R}=R\boldsymbol{N} \tag{7.53}$$

$$R\boldsymbol{N}|r\rangle|\theta\varphi\rangle=r\boldsymbol{n}(\theta\varphi)|r\rangle|\theta\varphi\rangle=\boldsymbol{r}(r\theta\varphi)|r\theta\varphi\rangle$$

即

$$\boldsymbol{R}|r\theta\varphi\rangle=\boldsymbol{r}(r\theta\varphi)|r\theta\varphi\rangle \tag{7.54}$$

在以上的公式中我们已将直乘的符号省去. 我们发现位置算符 $\boldsymbol{R}$ 有两种直积分解方式, 即(7.45)式和(7.53)式:

$$\boldsymbol{R}=X\boldsymbol{i}+Y\boldsymbol{j}+Z\boldsymbol{k}=R\boldsymbol{N}$$

而 $\boldsymbol{R}$ 的本征矢量$\{|\boldsymbol{r}\rangle\}$所张成的空间, 即单粒子三维运动的希尔伯特空间相应有两种直积分解方式:

$$|\boldsymbol{r}\rangle=|xyz\rangle=|x\rangle|y\rangle|z\rangle \tag{7.55}$$

$$|\boldsymbol{r}\rangle=|r\theta\varphi\rangle=|r\rangle|\theta\varphi\rangle \tag{7.56}$$

因此, 全体$|xyz\rangle$和全体$|r\theta\varphi\rangle$分别是这个空间的一组基矢; 它们是一一对应的, 当 $x=r\sin\theta\cos\varphi$, $y=r\sin\theta\sin\varphi$, $z=r\cos\theta$ 时,

$$|r\theta\varphi\rangle=|xyz\rangle$$

本征矢量组$\{|xyz\rangle\}$的完全性关系是

$$\iiint|xyz\rangle\langle xyz|\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z=1 \tag{7.57}$$

所以本征矢量组$\{|r\theta\varphi\rangle\}$的完全性关系是

$$\iiint|r\theta\varphi\rangle\langle r\theta\varphi|\,r^2\sin\theta\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi=1 \tag{7.58}$$

分解开来, 得

$$\int|r\rangle\langle r|\,r^2\mathrm{d}r\iint|\theta\varphi\rangle\langle\theta\varphi|\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi=1$$

即

$$\int|r\rangle\langle r|\,r^2\mathrm{d}r=1,\quad\iint|\theta\varphi\rangle\langle\theta\varphi|\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi=1 \tag{7.59}$$

现在来看归一化关系, 根据(7.14)式知本征矢量$|xyz\rangle$的归一化关系为

$$\langle xyz|x'y'z'\rangle=\delta(x-x')\delta(y-y')\delta(z-z') \tag{7.60}$$

我们用同样方法讨论$|r\rangle$和$|\theta\varphi\rangle$的归一化关系: 根据完全性关系有

$$|r'\rangle=\int r^2\mathrm{d}r|r\rangle\langle r|r'\rangle$$

又根据δ函数的定义有

$$|r'\rangle=\int|r\rangle\delta(r-r')\mathrm{d}r$$

二式相比, 得$|r\rangle$的归一化关系为

$$\langle r|r'\rangle=\frac{1}{r^2}\delta(r-r') \tag{7.61}$$

类似地, 有

$$\langle\theta\varphi|\theta'\varphi'\rangle=\frac{1}{\sin\theta}\delta(\theta-\theta')\delta(\varphi-\varphi') \tag{7.62}$$

总结起来，在位置表象中，如取单粒子的基矢为$\{|xyz\rangle\}$，所构成的表象称为 ***xyz* 表象**，如取基矢为$\{|r\theta\varphi\rangle\}$，则构成 $r\theta\varphi$**表象**.

xyz 表象和 $r\theta\varphi$表象通常都写成函数形式. 作三维运动的单粒子的态函数空间由$\{\psi(\boldsymbol{r})\}$构成[式中$(\boldsymbol{r})=(x,y,z)=(r,\theta,\varphi)$]，即由三维物理空间各点的复函数所构成. 这个函数空间同前面所说的以(7.44)式为基矢的抽象希尔伯特空间同构.

在函数空间中，算符 $\boldsymbol{X}$ 的本征值为 x'的本征矢量$|x'\rangle$的函数形式是

$$\langle x|x'\rangle=\delta(x-x')$$

由于在函数空间中的矢量都必须写成 x,y,z 的函数形式，x,y,z 是自变量，所以在这里用 x'表示本征值. 本征值方程为

$$\hat{X}\,\delta(x-x')=x'\delta(x-x')$$

同样，对于 $\boldsymbol{r}$ 有

$$\hat{\boldsymbol{R}}\,\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')=\boldsymbol{r}'\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{7.63}$$

任意态函数$\psi(x,y,z)$按位置表象基矢的展开式为

$$\psi(x,y,z)=\int\psi(x',y',z')\delta(x-x')\delta(y-y')\delta(z-z')\,\mathrm{d}x'\,\mathrm{d}y'\,\mathrm{d}z'$$

在$r\theta\varphi$表象中，基矢$|r\theta\varphi\rangle$的函数形式为

$$\langle r'\theta'\varphi'|r\theta\varphi\rangle=\frac{1}{r^2}\delta(r-r')\frac{1}{\sin\theta}\delta(\theta-\theta')\delta(\varphi-\varphi')$$

任意态函数$\psi(r,\theta,\varphi)$按此基矢的展开式为

$$\psi(r,\theta,\varphi)=\int\psi(r',\theta',\varphi')\delta(r-r')\delta(\theta-\theta')\delta(\varphi-\varphi')\,\mathrm{d}r'\,\mathrm{d}\theta'\,\mathrm{d}\varphi'$$

描写同一状态的态矢量$\psi(x,y,z)$与$\psi(r,\theta,\varphi)$之间的关系是：令前者的$x=r\sin\theta\cos\varphi,\ y=r\sin\theta\sin\varphi,\ z=r\cos\theta$，即可得出后者. 而$\psi(r,\theta,\varphi)$的归一化条件是

$$\langle\psi|\psi\rangle=\int\psi^*(r,\theta,\varphi)\psi(r,\theta,\varphi)r^2\sin\theta\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi=1 \tag{7.64}$$

练习 7.7 在三维的位置表象或动量表象中，重新证明(6.28)、(6.29)和(6.31)各式，即

$$[\hat{\boldsymbol{P}},\hat{R}]=-\mathrm{i}\hbar\frac{\hat{\boldsymbol{R}}}{r},\qquad [\hat{\boldsymbol{P}},\frac{1}{r}]=\mathrm{i}\hbar\frac{\hat{\boldsymbol{R}}}{r^3}$$

$$[\hat{P}^2,\hat{\boldsymbol{R}}]=-2\mathrm{i}\hbar(\hat{\boldsymbol{P}}\cdot\hat{\boldsymbol{R}}+\mathrm{i}\hbar)\frac{1}{r},\qquad [\hat{P}^2,\frac{1}{r}]=2\mathrm{i}\hbar\hat{\boldsymbol{P}}\cdot\hat{\boldsymbol{R}}\frac{1}{r^3}$$

练习 7.8 同上题，重新证明(6.27)和(6.30)二式，

$$[\hat{\boldsymbol{P}},\hat{R}^n]=n\mathrm{i}\hbar\hat{R}^{n-2}\hat{\boldsymbol{R}},\qquad [\hat{P}^n,\hat{\boldsymbol{R}}]=-n\mathrm{i}\hbar\hat{P}^{n-2}\hat{\boldsymbol{P}}$$

练习 7.9 证明:

$$\hat{\boldsymbol{R}}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}=-\mathrm{i}\hbar r\frac{\partial}{\partial r},\qquad [\hat{P}^2,\frac{1}{r}]=\frac{2\hbar^2}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}$$

§7-5 函数空间的性质

函数空间是为建立位置表象的函数形式而引入的. 但是, 我们发现在函数空间中的态矢量和算符, 与抽象的希尔伯特空间中的态矢量和算符存在一一对应的关系. 描写状态 ψ 的态矢量的对应关系是

$$|\psi\rangle \longleftrightarrow \langle xyz|\psi\rangle=\psi(x,y,z)$$

描写力学量 A 的算符的对应关系是

$$A=A(X,P) \longleftrightarrow \hat{A}(\hat{X},\hat{P})=\hat{A}(x,-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x})$$

既然函数空间与抽象的希尔伯特空间有完全的一一对应关系, 那么, 函数空间就不止用来表现位置表象的函数形式, 而是可以象抽象的希尔伯特空间一样, 用来表现量子力学的所有关系. 例如算符 A 的本征值方程 $A|n\rangle=a_n|n\rangle$ 可以写成

$$\hat{A}\,v_n(\boldsymbol{r})=a_n v_n(\boldsymbol{r}) \tag{7.65}$$

式中 $v_n(\boldsymbol{r})=\langle \boldsymbol{r}|n\rangle$, 全部 $v_n(\boldsymbol{r})$ 的集合构成 A 表象的一组基矢, 任意状态 $|\psi\rangle$ 按这组基矢的展开 $|\psi\rangle=\sum|n\rangle\psi_n$ 可以写成

$$\psi(r)=\sum_n v_n(\boldsymbol{r})\psi_n$$

而 ψ_n 的公式成为

$$\psi_n=\langle n|\psi\rangle=\int\langle n|\boldsymbol{r}\rangle\mathrm{d}\boldsymbol{r}\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle=\int v_n^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

依此例, 所有抽象希尔伯特空间中的关系式, 均可借助于左矢 $\langle\boldsymbol{r}|$ 和完全性关系 $\int|\boldsymbol{r}\rangle\mathrm{d}\boldsymbol{r}\langle\boldsymbol{r}|$ 很方便地改写成函数空间的形式.

抽象的希尔伯特空间的描述方式具有普遍性和概括性, 适于从理论上讨论问题; 而函数空间的描述方式则比较具体, 适于用来讨论具体问题. 例如算符 $\hat{A}$ 在函数空间中是 $\hat{P}$ 和 $\hat{X}$ 的一个确定函数 $\hat{A}(\hat{X},\hat{P})$, 这是一个具体的微分算符; $\hat{A}$ 的本征值方程(7.65)式就是一个具体的微分方程, 其本征值和本征函数总可以(严格地或近似地)解出来, 成为具体的数值和具体的函数. 此外, 在函数空间中的态函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 具有直接的, 明确的物理意义. 根据原理3, $\psi(\boldsymbol{r})$ 是状态 $|\psi\rangle$ 按位置算符的本征矢量 $|\boldsymbol{r}\rangle$ 展开时的展开系数:

$$|\psi\rangle=\int|\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

因此, 态函数 $\psi(\boldsymbol{r})=\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle$ 的复平方是处于 $|\psi\rangle$ 态的粒子位于空间各点 $\boldsymbol{r}$ 的概

率密度.

在函数空间中,各量之间的数学关系也比抽象的希尔伯特空间明确具体得多.例如给定一组具体的基函数之后,这组基函数所张成的空间,其中包括哪些函数,不包括哪些函数,就是很明确的了;而即使是数学上允许存在的函数,有时还要受到物理上的限制而不能描写微观系统的状态.例如态函数的物理意义是粒子处于空间各点的概率密度,因此从物理上必须要求态函数在各点上都要满足单值、连续和有限的条件,这就又在空间中排除了一批没有物理意义的函数,这些,在抽象的希尔伯特空间中是不容易看清的.

有时会发生一个函数空间中的某一算符,其值域完全不在此空间的情况.在上面讨论的函数空间中,相乘算符 $\hat{X}=x$, $\hat{Y}=y$ 和 $\hat{Z}=z$ 的值域仍在此空间中;但极坐标变量作为相乘算符就不是这样了.试考虑相乘算符 $\hat{R}=r$, $\hat{\Theta}=\theta$ 和 $\hat{\Phi}=\varphi$,其中 $\hat{\Theta}$ 和 $\hat{\Phi}$ 两个算符就有问题.这两个算符是在 $\theta\varphi$ 空间作用的,而 $\theta\varphi$ 空间包括了 $\cos\theta$ 和 $\cos\varphi$ 的一切函数(所谓"一切"也是有限度的,不是绝对的一切函数);若 $\psi(\theta,\varphi)$ 属于这一空间,则

$$\hat{\Theta}\psi(\theta,\varphi)=\theta\psi(\theta,\varphi),\quad \hat{\Phi}\psi(\theta,\varphi)=\varphi\psi(\theta,\varphi)$$

就不能写成 $\cos\theta$ 或 $\cos\varphi$ 的函数.因此,算符 $\hat{\Theta}$ 和 $\hat{\Phi}$ 的值域不在这个空间中.此外,所有这一空间的函数都应满足连续性的要求:

$$\psi(\theta,\varphi\to 0)=\psi(\theta,\varphi\to 2\pi)$$

而 $\hat{\Phi}\psi(\theta,\varphi)$ 也不满足此要求.

关于函数空间的数学理论是非常复杂的.函数空间如果只涉及平方可积函数,那就是数学上的希尔伯特空间,我们已经无法详细讨论;何况我们所使用的函数空间属于扩大的希尔伯特空间,其中包含模方为无穷大而与其它函数的内积为有限的函数.这就涉及了更为复杂的数学问题.

练习 7.10 在 x 表象的函数形式中,态函数 $\psi(x)$ 与 $\varphi(x)$ 有下列关系:

$$\varphi(x)=\hat{A}\psi(x)$$

另有一算符 $\hat{K}$,具有离散的本征值 k_i,本征函数为 $u_i(x)$,即 $\hat{K}u_i(x)=k_iu_i(x)$,试用函数形式的语言,直接给出上式的 K 表象矩阵形式.

练习 7.11 试通过下面的实例,说明算符的厄米性与内积的定义有关.设有一函数空间,其中函数 $\psi(x)$ 和 $\varphi(x)$ 等满足束缚态的边界条件,即 $\psi(\pm\infty)=0$.证明:若内积的定义不用(7.40)式而改用

$$\langle\varphi|\psi\rangle=\int\varphi^*(x)\psi(x)x^2\mathrm{d}x$$

则算符 $-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$ 不再是厄米的.试求出在此情况下此算符的厄米共轭.

§8 角动量算符和角动量表象

§8-1 几种角动量算符

我们已经根据经典对应得到了粒子的轨道角动量 $\boldsymbol{L}$:

$$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{P}$$

并且知道 $\boldsymbol{L}$ 的三个分量之间的对易关系是

$$[L_i, L_j]=\mathrm{i}\hbar\sum_k \varepsilon_{ijk}L_k$$

由于这一角动量与经典运动相对应,所以称之为**轨道角动量**.

然而,有的粒子除了轨道角动量之外,还具有独立的内禀角动量,例如电子的内禀角动量在任何方向上的分量只取 $+\hbar/2$ 和 $-\hbar/2$ 两值. 这种角动量称为**自旋**,它没有经典对应.

自旋角动量既然没有经典对应,也就同这个粒子的位置和动量不可能有任何关系,其各分量间的对易关系也无法根据基本对易关系(原理3)获得了. 人们根据自旋角动量与轨道角动量具有相类似的物理性质,做出了自旋各分量间的对易关系与轨道角动量相同的假定:

粒子的自旋角动量算符 $\boldsymbol{S}$ 各分量之间的对易关系为

$$[S_i, S_j]=\mathrm{i}\hbar\sum_k \varepsilon_{ijk}S_k \tag{8.1}$$

粒子自旋 $\boldsymbol{S}$ 的各分量与粒子的位置及动量算符均对易.

这是一个新的基本假设,是从前面的五条基本原理推不出来的. 现在我们把自旋的存在和它的对易关系补充到原理3中去. 这样,就产生了粒子的**总角动量**的概念:粒子的轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 和自旋角动量 $\boldsymbol{S}$ 两算符的矢量和

$$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$$

就是粒子的总角动量. 同样,一个两粒子系统中的二轨道角动量之和或二自旋角动量之和甚至全部四个角动量之和,都是总角动量;前者称为总轨道角动量或总自旋角动量,而后者就称为系统的总角动量.

设总角动量 $\boldsymbol{J}$ 为两个角动量 $\boldsymbol{J}^{(1)}$ 和 $\boldsymbol{J}^{(2)}$ 之和($\boldsymbol{J}$ 泛指任何角动量),我们求总角动量的对易关系. 根据对原理3的上述补充,不论 $\boldsymbol{J}^{(1)}$, $\boldsymbol{J}^{(2)}$ 代表什么角动量,都有

$$[\boldsymbol{J}^{(1)}, \boldsymbol{J}^{(2)}]=0$$

即二者的任意分量均互相对易. 以 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$ 为例,

$$[J_i, J_j]=[L_i+S_i, L_j+S_j]=[L_i, L_j]+[S_i, S_j]$$

$$=\mathrm{i}\hbar\sum_k \varepsilon_{ijk}(L_k+S_k)=\mathrm{i}\hbar\sum_k \varepsilon_{ijk}J_k \tag{8.2}$$

同样,任意多个角动量算符之和,其分量都服从角动量的对易关系.

下面,以 $\boldsymbol{J}$ 代表任何角动量算符,显然有

$$[J^2, \boldsymbol{J}]=0 \tag{8.3}$$

现在我们求 J^2 与任何一个分量,例如 $J_3=J_z$ 的本征值.由于 J^2 与 J_z 对易,它们有共同本征矢量完全组,可以写出

$$J^2|\lambda m\rangle=\lambda\hbar^2|\lambda m\rangle \tag{8.4}$$

$$J_z|\lambda m\rangle=m\hbar|\lambda m\rangle \tag{8.5}$$

式中 $\lambda\hbar^2$ 和 $m\hbar$ 是 J^2 与 J_z 的本征值.我们把 $\hbar^2$ 和 $\hbar$ 写出来,就使得 λ 和 m 成为无量纲的数;$|\lambda m\rangle$ 是 J^2 与 J_z 的共同本征矢量.我们的任务是求 λ 和 m 可以取什么值.

为了求 λ 和 m 的取值,我们所能依据的只有对易关系(8.2)式.为此,引人两个算符 J_+ 和 J_-:

$$J_\pm=J_x\pm\mathrm{i}J_y \tag{8.6}$$

这两个算符不是厄米算符,因而它们不是物理量;但它们有很重要的作用,满足

$$J_\pm^\dagger=J_\mp$$

即二者互为伴算符.它们与 J^2 和 J_z 的对易关系是

$$[J^2, J_\pm]=0 \tag{8.7}$$

$$[J_z, J_\pm]=\pm\hbar J_\pm \tag{8.8}$$

把 $J_zJ_\pm=J_\pm J_z\pm\hbar J_\pm$ 和 $J^2J_\pm=J_\pm J^2$ 作用于 $|\lambda m\rangle$ 得

$$J_zJ_\pm|\lambda m\rangle=m\hbar J_\pm|\lambda m\rangle\pm\hbar J_\pm|\lambda m\rangle=(m\pm1)\hbar J_\pm|\lambda m\rangle$$

$$J^2J_\pm|\lambda m\rangle=\lambda\hbar^2J_\pm|\lambda m\rangle$$

由此知 $J_\pm|\lambda m\rangle$ 也是 J^2 与 J_z 的共同本征矢量,其 J^2 的本征值不变而 m 则增加或减少 1,即

$$J_\pm|\lambda m\rangle=c_\pm|\lambda, m\pm1\rangle \tag{8.9}$$

式中 $c_\pm$ 是为保证式中所有本征矢量均为归一化而引入的常数.可见若 $m\hbar$ 是 J_z 的本征值,则 $(m+1)\hbar$ 和 $(m-1)\hbar$ 也是本征值(除非 $c_\pm=0$),即 m 在一定范围内取相差为1的一系列数.J_+ 是量子数 m 的**上升算符**而 J_- 是**下降算符**.

下面讨论 $J^2-J_z^2=J_x^2+J_y^2$ 的 $|\lambda m\rangle$ 矩阵元,由于等号右边算符的矩阵元肯定不会为负,所以

$$\langle\lambda m|(J^2-J_z^2)|\lambda m\rangle=\langle\lambda m|(J_x^2+J_y^2)|\lambda m\rangle\geq0$$

即

$$(\lambda-m^2)\hbar^2\geq0 \tag{8.10}$$

可见，当λ一定时，m有其上下限$\overline{m}$和$\underline{m}$，而$\overline{m}-\underline{m}$一定是整数；因此就必须要求有

$$J_+|\lambda\,\overline{m}\rangle=0,\quad J_-|\lambda\,\underline{m}\rangle=0$$

否则将与(8.10)式矛盾.

为求$\overline{m}$和$\underline{m}$，再利用两个算符等式：

$$J_-J_+=J^2-J_z^2-\hbar J_z \tag{8.11}$$

$$J_+J=J^2-J_z^2+\hbar J_z \tag{8.12}$$

用第一式作用于$|\lambda\,\overline{m}\rangle$得

$$\begin{aligned}0=J_-J_+|\lambda\,\overline{m}\rangle&=(J^2-J_z^2-\hbar J_z)|\lambda\,\overline{m}\rangle\\&=(\lambda-\overline{m}^2-\overline{m})\hbar^2|\lambda\,\overline{m}\rangle\end{aligned}$$

即

$$\overline{m}(\overline{m}+1)=\lambda$$

用第二式作用于$|\lambda\,\underline{m}\rangle$得

$$\underline{m}(\underline{m}-1)=\lambda$$

结合上两式：

$$\overline{m}(\overline{m}+1)=\underline{m}(\underline{m}-1)$$

解得

$$\overline{m}=\begin{cases}\underline{m}-1\\-\underline{m}\end{cases}$$

第一个解不合理，于是得$\overline{m}=-\underline{m}$；令

$$\overline{m}=-\underline{m}=j$$

则得$\lambda=j(j+1)$. 将λ改为$j(j+1)$，并将本征矢量中的量子数λ改为j，则(8.4)和(8.5)两式成为

$$\begin{aligned}J^2|jm\rangle&=j(j+1)\hbar^2|jm\rangle\\J_z|jm\rangle&=m\hbar|jm\rangle\end{aligned} \tag{8.13}$$

因为$\overline{m}-\underline{m}$=整数，即$2j$=整数，所以在上一式中量子数$j$，$m$的可取值为

$$\begin{aligned}&j=0,\ 1/2,\ 1,\ 3/2,\ 2,\ \cdots\\&m=-j,-j+1,\cdots,j-1,j\end{aligned} \tag{8.14}$$

这是J^2和J_z的本征值的所有可能的取值. 对于具体的角动量来说，并不能取全部上述各值，还要受到一些限制，稍后我们再来讨论.

通常把J^2和J_z的本征矢量写成$|j,m_j\rangle$，把L^2和L_z的本征矢量写成$|l,m_l\rangle$，而把自旋S^2和S_z的本征矢量写成$|s,m_s\rangle$，本征值也采取相应的写法. 本书中在不致发生混淆时，省去m的下标，写成$|jm\rangle$、$|lm\rangle$和$|sm\rangle$，只有当不同下标的m同时出现时，才把下标加上去.

还剩下的一件事是求 $c_\pm$的值. 这只要把(8.9)式两边取模方, 注意到 $J_\pm^\dagger = J_\mp$ 并利用(8.11)和(8.12)两式即可求出, 结果是

$$J_\pm|jm\rangle=\sqrt{(j\mp m)(j\pm m+1)}\,\hbar|j,m\pm1\rangle \tag{8.15}$$

由于$|jm\rangle$是一组对易的厄米算符的共同本征矢量, 它们必定满足正交归一化关系:

$$\langle j'm'|jm\rangle=\delta_{j'j}\delta_{m'm} \tag{8.16}$$

此式对轨道角动量、自旋角动量或其它角动量的本征矢量均成立.

§8-2 轨道角动量和方向算符

先来讨论轨道角动量 $\boldsymbol{L}=\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{P}$, 由于它与 $\boldsymbol{R}$ 和 $\boldsymbol{P}$ 有联系, 所以除了本身的对易关系之外, 还可以利用位置或动量算符展开讨论. 我们将找出一些算符, 它们与 $\boldsymbol{L}$ 的本征矢量有较简单的关系, 进而具体地求出所有的本征矢量$|lm\rangle$.

非常有用的一个算符是上节提到的方向算符 $\boldsymbol{N}$[1],

$$\boldsymbol{N}=\frac{\boldsymbol{R}}{R} \tag{8.17}$$

方向算符满足

$$N_x^2+N_y^2+N_z^2=1 \tag{8.18}$$

我们定义

$$N_\pm=N_x\pm\mathrm{i}N_y \tag{8.19}$$

则

$$N_+N_-=N_-N_+=N_x^2+N_y^2 \tag{8.20}$$

方向算符 $\boldsymbol{N}$ 与轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 之间的对易关系有

$$\begin{aligned}
&[L_+,N_-]=0, \quad [L_-,N_+]=-2\hbar N_z, \quad [L_z,N_+]=\hbar N_+\\
&[L_-,N_-]=2\hbar N_z, \quad [L_-,N_-]=0, \quad [L_z,N_-]=-\hbar N_-\\
&[L_+,N_z]=-\hbar N_+, \quad [L_-,N_z]=\hbar N_-, \quad [L_z,N_z]=0
\end{aligned} \tag{8.21}$$

以上公式根据

$$[L_i,N_j]=\mathrm{i}\hbar\sum_k\varepsilon_{ijk}N_k \tag{8.22}$$

即可算出, 此外根据(6.34)式, 有

$$[L^2,\boldsymbol{N}]=2\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{N}\times\boldsymbol{L}-2(\mathrm{i}\hbar)^2\boldsymbol{N} \tag{8.23}$$

现在我们看方向算符对轨道角动量的本征矢量的作用. 首先取下列两式:

$$[L^2,N_-]=2\hbar(N_+L_z-N_zL_+)+2\hbar^2N_-$$

---

[1] 喀兴林. 用方向算符研究轨道角动量. 北京师范大学学报(自然科学版), 1986 (2):87

$$[L_z, N_+]=\hbar N_+$$

两边作用在$|ll\rangle$上,得

$$L^2N_+|ll\rangle=(l+1)(l+2)\hbar^2N_+|ll\rangle$$
$$L_zN_+|ll\rangle=(l+1)\hbar N_+|ll\rangle$$

由此可见,$N_+|ll\rangle$也是L^2与L_z的本征矢量,即

$$N_+|ll\rangle=c_+|l+1, l+1\rangle \tag{8.24}$$

同样,考虑$N_z|ll\rangle$、$N_-|l, -l\rangle$和$N_z|l, -l\rangle$得

$$N_z|ll\rangle=c_z|l+1, l\rangle \tag{8.25}$$
$$N_-|l, -l\rangle=c_-|l+1, -(l+1)\rangle \tag{8.26}$$
$$N_z|l, -l\rangle=c_z'|l+1, -l\rangle \tag{8.27}$$

式中c_+、c_-、c_z和c_z'是为保证公式中所有本征矢量都是归一化的而引入的常数,它们都是l的函数.

为求c_-和c_z,可取等式$N_-N_++N_z^2=1$的$\langle ll|$、$|ll\rangle$矩阵元和公式$[L_-, N_z]=-\hbar N_-$的$\langle l+1, l+1|$、$|ll\rangle$元,分别得

$$c_+^2+c_z^2=1$$
$$\sqrt{2l+2}\,c_z=-c_-$$

由此得

$$c_+=-\sqrt{\frac{2l+2}{2l+3}}, \qquad c_z=\sqrt{\frac{1}{2l+3}}$$

类似地,利用公式$N_+N_-+N_z^2=1$的$\langle l, -l|$、$|l, -l\rangle$元和公式$[L_-, N_z]=\hbar N_-$的$\langle l+1, -(l+1)|$、$|l, -l\rangle$元,可得

$$c_-=\sqrt{\frac{2l+2}{2l+3}}, \qquad c_z'=\sqrt{\frac{1}{2l+3}}$$

于是,得最后结果为

$$\begin{aligned}
N_+|ll\rangle&=-\sqrt{\frac{2l+2}{2l+3}}|l+1,l+1\rangle\\
N_z|ll\rangle&=\sqrt{\frac{1}{2l+3}}|l+1,l\rangle
\end{aligned} \tag{8.28}$$

$$\begin{aligned}
N_-|l,-l\rangle&=\sqrt{\frac{2l+2}{2l+3}}|l+1,-(l+1)\rangle\\
N_z|l,-l\rangle&=\sqrt{\frac{1}{2l+3}}|l+1,-l\rangle
\end{aligned} \tag{8.29}$$

下面进一步求方向算符$\boldsymbol{N}$一般地对$|lm\rangle$的作用,为此可利用公式:

$$[L_-^k, N_z]=k\hbar L_-^{k-1}N_- \tag{8.30}$$

式中 k 为正整数,此式很容易用数学归纳法由(8.21)式证明. 由此得

$$N_z L_-^k |ll\rangle = L_-^k N_z |ll\rangle - k\hbar L_-^{k-1} N_- |ll\rangle \tag{8.31}$$

若 $l-k=m$,上式左边即为 $N_z|lm\rangle$,右边第一项可以算出,第二项中 $N_-|ll\rangle$还不知道. 所以先来求 $N_-|ll\rangle$.

为求 $N_-|ll\rangle$,可以用$[L_-, N_z]=\hbar N_-$作用于$|ll\rangle$上:

$$(L_- N_z - N_z L_-)|ll\rangle = \hbar N_- |ll\rangle$$

得

$$\hbar N_- |ll\rangle = L_- \sqrt{\frac{1}{2l+3}}\,|l+1, l\rangle - N_z\sqrt{2l}\,\hbar|l, l-1\rangle \tag{8.32}$$

可是,式中又出来一项未知的 $N_z|l, l-1\rangle$. 如果能再找出一个式子,包含 $N_-|ll\rangle$和 $N_z|l, l-1\rangle$,问题就解决了. 为此取 $N_z^2=1-N_- N_+$作用于$|l-1, l-1\rangle$上,得

$$\sqrt{\frac{1}{2l+1}}\,N_z|l, l-1\rangle = |l-1, l-1\rangle + \sqrt{\frac{2l}{2l+1}}\,N_-|ll\rangle \tag{8.33}$$

由(8.32)和(8.33)两式解得

$$N_z|l, l-1\rangle = \sqrt{\frac{4l}{(2l+1)(2l+3)}}\,|l+1, l-1\rangle + \sqrt{\frac{1}{2l+1}}\,|l-1, l-1\rangle \tag{8.34}$$

$$N_-|ll\rangle = \sqrt{\frac{2}{(2l+1)(2l+3)}}\,|l+1, l-1\rangle - \sqrt{\frac{2l}{2l+1}}\,|l-1, l-1\rangle \tag{8.35}$$

这最后一式正是我们需要的,将此式代入(8.31)式,即得

$$N_z|lm\rangle = \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}}\,|l+1, m\rangle + \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}}\,|l-1, m\rangle \tag{8.36}$$

再利用 $\hbar N_\pm = \mp[L_\pm, N_z]$,即可得出

$$N_\pm|lm\rangle = \mp\sqrt{\frac{(l\pm m+1)(l\pm m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}\,|l+1, m\pm1\rangle \pm \sqrt{\frac{(l\mp m)(l\mp m-1)}{(2l+1)(2l-1)}}\,|l-1, m\pm1\rangle \tag{8.37}$$

这最后两式就是我们所求的方向算符 $\boldsymbol{N}$ 对于轨道角动量本征矢量$|lm\rangle$的作用结果. 可以看到,作用所得结果比较简单,这些公式在计算中很有用处.

练习 8.1 证明(8.25)、(8.26)和(8.27)三式成立.

练习 8.2 证明:

$$[\boldsymbol{L}, R]=0, \quad [\boldsymbol{L}, R^2]=0, \quad [L^2, R]=0$$

式中 $R=(X^2+Y^2+Z^2)^{1/2}$. [可利用(6.28)式]

练习 8.3 证明:

$$[L^2, N_z]=\pm2\hbar(N_\pm L_z - N_z L_\pm)+2\hbar^2 N_\pm$$

$$[L^2, N_z]=\mp2\hbar(N_\pm L_\pm + N_z L_z)+2\hbar^2 N_z$$

$$=\hbar(N_- L_+ - N_+ L_-)+2\hbar^2 N_z$$

§8-3 量子数 l 的升降算符

对于轨道角动量的本征矢量$|lm\rangle$，量子数 m 的升降算符是 $L_\pm$，而量子数 l 的升降算符还不知道. 现在利用方向算符 $\boldsymbol{N}$ 的性质，来求出这样的算符.

根据我们讨论升降算符的经验，设 R (注意：不是矢径)是使$|lm\rangle$中的 l 改变1而 m 保持不变的算符，则它一定要满足下列对易关系：

$$[L_z, R]=0 \tag{8.38}$$

$$[L^2, R]=a\hbar^2 R \tag{8.39}$$

式中 a 是常数；a 的数值可以这样看出，将(8.39)式作用于$|lm\rangle$上，

$$L^2 R|lm\rangle = RL^2|lm\rangle + a\hbar^2 R|lm\rangle = [l(l+1)+a]\hbar^2 R|lm\rangle$$

若右边方括号中的数成为 $(l+1)(l+2)$，则 R 就是 l 的上升算符，若成为 $(l-1)l$，则 R 成为下降算符. 把下降算符改写成 Q，则对于上升算符 R，$a=2(l+1)$，对于下降算符 Q，$a=-2l$.

于是，l 的上升算符 R 应满足：

$$[L_z, R]=0, \quad [L^2, R]=2(l+1)\hbar^2 R \tag{8.40}$$

而对于 l 的下降算符 Q，应满足

$$[L_z, Q]=0, \quad [L^2, Q]=-2l\hbar^2 Q \tag{8.41}$$

问题就在于寻求满足上面对易关系的算符 R 和 Q.

注意到方向算符 $\boldsymbol{N}$，它与 L^2 的对易关系(8.23)式是

$$[L^2, \boldsymbol{N}]=2\mathrm{i}\hbar \boldsymbol{N}\times\boldsymbol{L}-2(\mathrm{i}\hbar)^2\boldsymbol{N}$$

这与所要求的关系差不多，多了一项 $\boldsymbol{N}\times\boldsymbol{L}$. 而根据(6.35)式又有

$$[L^2, \boldsymbol{N}\times\boldsymbol{L}]=-2\mathrm{i}\hbar \boldsymbol{N}L^2$$

从这两个式子中看出，若取一个矢量

$$\boldsymbol{R}=b\boldsymbol{N}\times\boldsymbol{L}+c\boldsymbol{N}$$

选择适当的 b 和 c，有可能使 R 满足(8.40)式. 经过试验选择，发现

$$\boldsymbol{R}(l)=\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{N}\times\boldsymbol{L}+(l+1)\boldsymbol{N} \tag{8.42}$$

正好满足(8.40)第二式，而

$$\boldsymbol{Q}(l)=\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{N}\times\boldsymbol{L}-l\boldsymbol{N} \tag{8.43}$$

正好满足(8.41)第二式，而 $\boldsymbol{R}$ 和 $\boldsymbol{Q}$ 的 z 分量 R_z 和 Q_z 正好分别满足这两式的第一式. 所以 R_z 和 Q_z 正是我们所要寻找的$|lm\rangle$的量子数 l 的上升和下降算符.

我们本来是要寻找一个上升算符和一个下降算符，现在却各找到了三个，

即矢量算符 $\boldsymbol{R}$ 和 $\boldsymbol{Q}$. 既然如此, 现在就把 $\boldsymbol{R}$ 和 $\boldsymbol{Q}$ 的其它两个分量的作用也顺便一起研究一下.

$R_z(l)$和$Q_z(l)$分别满足(8.40)和(8.41)两式, 因此它们是作用在$|lm\rangle$上, 保持 m 不变而使 l 增1或减1的算符, 正是我们开始所要寻找的.

$R_\pm(l)=R_x(l)\pm \mathrm{i}R_y(l)$, $Q_\pm(l)=Q_x(l)\pm \mathrm{i}Q_y(l)$两算符与$L^2$的对易关系分别与 $R_z(l)$和 $Q_z(l)$相同, 而与L_z 的对易关系则不同, 它们满足:

$$\begin{aligned}&[L_z, R_\pm(l)]=\pm\hbar R_\pm(l), \quad [L^2, R_\pm(l)]=2(l+1)\hbar^2 R_\pm(l)\\&[L_z, Q_\pm(l)]=\pm\hbar Q_\pm(l), \quad [L^2, Q_\pm(l)]=-2l\hbar^2 Q_\pm(l)\end{aligned} \tag{8.44}$$

可见, $R_\pm(l)$和$Q_\pm(l)$对量子数l的作用与$R_z(l)$和$Q_z(l)$相同; 而$R_+(l)$和$Q_+(l)$同时又是量子数 m 的上升算符, $R_-(l)$和 $Q_-(l)$同时又是 m 的下降算符. 这样, 有

$$\begin{aligned}R_z(l)|lm\rangle &= c_z|l+1,m\rangle\\R_\pm(l)|lm\rangle &= c_\pm|l+1,m\pm1\rangle\end{aligned} \tag{8.45}$$

$$\begin{aligned}Q_z(l)|lm\rangle &= d_z|l-1,m\rangle\\Q_\pm(l)|lm\rangle &= d_\pm|l-1,m\pm1\rangle\end{aligned} \tag{8.46}$$

式中 $c_z, c_\pm, d_z, d_\pm$都是常数, 保证式中所有本征矢量都是归一化的.

由于方向算符 $\boldsymbol{N}$ 对$|lm\rangle$的作用是已知的, 利用(8.36)和(8.37)两式, 就可以计算出 $\boldsymbol{R}$ 和 $\boldsymbol{Q}$ 对$|lm\rangle$的作用结果. 最后结果如下:

$$R_z(l)|lm\rangle=\sqrt{\frac{(2l+1)(l+m+1)(l-m+1)}{2l+3}}|l+1,m\rangle \tag{8.47}$$

$$Q_z(l)|lm\rangle=-\sqrt{\frac{(2l+1)(l+m)(l-m)}{2l-1}}|l\quad 1,m\rangle \tag{8.48}$$

以及

$$R_\pm(l)|lm\rangle=\mp\sqrt{\frac{(2l+1)(l\pm m+1)(l\pm m+2)}{2l+3}}|l+1,m\pm1\rangle \tag{8.49}$$

$$Q_\pm(l)|lm\rangle=\mp\sqrt{\frac{(2l+1)(l\mp m)(l\mp m-1)}{2l-1}}|l-1,m\pm1\rangle \tag{8.50}$$

练习 8.4 证明 $\boldsymbol{R}$ 与 $\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{Q}$ 与 $\boldsymbol{L}$ 的各分量之间的对易关系, 同 $\boldsymbol{N}$ 与 $\boldsymbol{L}$ 的对易关系(8.21)式有相同形式.

练习 8.5 试不借助于方向算符 $\boldsymbol{N}$ 对$|lm\rangle$作用的结果, 直接由(8.45)和(8.46)两式及上题中的各种对易关系, 求出式中的系数 c_z、$c_\pm$、d_z和$d_\pm$.

§8-4 球谐函数

现在取位置表象，利用上面所得的结果，求出轨道角动量的本征矢量$|lm\rangle$的具体表达式.

在位置表象中，$\hat{\boldsymbol{R}}$(即$\hat{X}_1,\hat{X}_2,\hat{X}_3$)成为相乘算符，而 $\boldsymbol{P}$ 为 $\hat{\boldsymbol{P}}=-\mathrm{i}\hbar\nabla$，所以轨道角动量算符 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 为：

$$\begin{aligned}\hat{L}_x&=\hat{Y}\hat{P}_z-\hat{Z}\hat{P}_y=\mathrm{i}\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\mathrm{ctg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\ \hat{L}_y&=\hat{Z}\hat{P}_x-\hat{X}\hat{P}_z=\mathrm{i}\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\mathrm{ctg}\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\ \hat{L}_z&=\hat{X}\hat{P}_y-\hat{Y}\hat{P}_x=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\end{aligned}\tag{8.51}$$

而

$$\hat{L}^2=-\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\tag{8.52}$$

$$\begin{aligned}\hat{L}_+&=\hbar\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}+\mathrm{i}\,\mathrm{ctg}\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\ \hat{L}_-&=-\hbar\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}-\mathrm{i}\,\mathrm{ctg}\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\end{aligned}\tag{8.53}$$

方向算符 $\boldsymbol{N}$ 对态函数的作用是一个相乘算符：

$$\begin{aligned}\hat{N}_x&=\sin\theta\cos\varphi\\ \hat{N}_y&=\sin\theta\sin\varphi\\ \hat{N}_z&=\cos\theta\end{aligned}\tag{8.54}$$

而

$$\hat{N}_\pm=\sin\theta\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\varphi}\tag{8.55}$$

这里我们重申函数空间中关于算符等式的约定，即以上这些算符等式，只有左右双方作用在任意态函数上才成立.

从上面这些公式中发现：第一，有关轨道角动量的各种算符都是对θ、φ部分作用的，即它们全部都在$\theta\varphi$空间；第二，其中方向算符是相乘算符，作用起来非常方便.

轨道角动量的本征函数，在位置表象中记为 $\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)$：

$$\langle\theta\varphi|lm\rangle=\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)\tag{8.56}$$

它所满足的方程，由(8.52)和(8.51)两式可知为

$$\begin{cases} -\hbar^2\left(\dfrac{1}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\dfrac{\partial}{\partial\theta}+\dfrac{1}{\sin^2\theta}\dfrac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)Y_{lm}(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2\,Y_{lm}(\theta,\varphi) \\ -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial\varphi}Y_{lm}(\theta,\varphi)=m\hbar Y_{lm}(\theta,\varphi) \end{cases} \tag{8.57}$$

通常的办法是解上面的微分方程以求出 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$. 有了方向算符和各种升降算符, 可以很简捷地完成这一工作. 事实上, 只需要一个具体的 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 就可以了. 利用量子数 l 和 m 的升降算符, 就可以算出所有其余的 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$. 升降算符的作用是一些微分运算, 要比解微分方程简单得多.

最简单的办法是先求出 $Y_{00}(\theta,\varphi)$, 然后利用方向算符 $\hat{N}_+$ 的作用, 即(8.28)的第一式:

$$Y_{l+1,l+1}(\theta,\varphi)=-\sqrt{\frac{2l+3}{2l+2}}\,\hat{N}_+\,Y_{l,l}(\theta,\varphi) \tag{8.58}$$

就可将全部 $Y_{ll}(\theta,\varphi)$一步步求出.

首先求 $Y_{00}(\theta,\varphi)$, 取 $l=m=0$, 方程(8.57)的两式成为

$$\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)Y_{00}(\theta,\varphi)=0$$

$$\frac{\partial}{\partial\varphi}Y_{00}(\theta,\varphi)=0$$

第二式的通解为

$$Y_{00}(\theta,\varphi)=f(\theta)\varphi+g(\theta)$$

为满足 $Y(\theta,\varphi)$的单值性要求: $Y(\theta,\varphi+2\pi)=Y(\theta,\varphi)$, 必须要 $f(\theta)=0$, 即 $Y_{00}(\theta,\varphi)=g(\theta)$, 只是$\theta$ 的函数. 将此代入第一式, 得

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\,g(\theta)=0$$

此方程的通解为

$$g(\theta)=c_1\ln\left(\operatorname{tg}\frac{\theta}{2}\right)+c_2$$

为满足波函数 $Y(\theta,\varphi)$ 在 $\theta=0$, $\theta=\pi$ 附近有限, 必须取 $c_1=0$, 因此得 $Y_{00}(\theta,\varphi)$为

$$Y_{00}(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{1}{4\pi}} \tag{8.59}$$

选常数为 $\sqrt{1/4\pi}$ 是为使 $Y_{00}(\theta,\varphi)$满足归一化条件:

$$\int_0^{\pi}\sin\theta\,d\theta\int_0^{2\pi}|Y_{00}(\theta,\varphi)|^2d\varphi=1$$

即满足$\langle 00|00\rangle=1$.

于是,我们利用方向算符 $\hat{N}_+$ 可依次得出:

$$Y_{11}(\theta,\varphi)=-\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{N}_+Y_{00}(\theta,\varphi)=-\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\theta e^{i\varphi}$$

$$Y_{22}(\theta,\varphi)=-\sqrt{\frac{5}{4}}\hat{N}_+Y_{11}(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\sqrt{\frac{3\cdot5}{2\cdot4}}\sin^2\theta e^{2i\varphi}$$

$$Y_{33}(\theta,\varphi)=-\sqrt{\frac{7}{6}}\hat{N}_+Y_{22}(\theta,\varphi)=-\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\sqrt{\frac{3\cdot5\cdot7}{2\cdot4\cdot6}}\sin^3\theta e^{3i\varphi}$$

……

由此得一般公式:

$$Y_{ll}(\theta,\varphi)=(-1)^l\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\sqrt{\frac{(2l+1)!!}{(2l)!!}}\sin^l\theta e^{il\varphi}$$

$$=(-1)^l\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\frac{1}{2^l l!}\sqrt{(2l+1)!}\sin^l\theta e^{il\varphi} \tag{8.60}$$

与此类似,利用(8.29)第一式 $\hat{N}_-$ 的作用,可由 $Y_{00}(\theta,\varphi)$ 得出:

$$Y_{l,-l}(\theta,\varphi)=\frac{1}{2^l l!}\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\sqrt{(2l+1)!}\sin^l\theta e^{-il\varphi} \tag{8.61}$$

得到了 $m=\pm l$ 的这两个公式之后,只要用 $\hat{L}_-$ 依次对 Y_{ll} 作用,或用 $\hat{L}_+$ 依次对 $Y_{l,-l}$ 作用,就可得出 l 固定的全部 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$.

由(8.15)式,(取 J 为 L,j 为 l),有

$$Y_{l,l-1}=\frac{1}{\sqrt{(l+l)(l-l+1)}\hbar}\hat{L}_-Y_{ll}$$

$$Y_{l,l-2}=\frac{1}{\sqrt{(l+l-1)(l-l+2)}\hbar}\hat{L}_-Y_{l,l-1}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2l(2l-1)\cdot1\cdot2}\hbar^2}\hat{L}_-^2Y_{ll}=\sqrt{\frac{(2l-2)!}{(2l)!2!}}\hbar^{-2}\hat{L}_-^2Y_{ll}$$

……

$$Y_{lm}=\sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!(l-m)!}}\hbar^{-l+m}\hat{L}_-^{l-m}Y_{ll}$$

$$=(-1)^l\frac{1}{2^l l!}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!}}\hbar^{-l+m}\hat{L}_-^{l-m}(\sin^l\theta e^{il\varphi})$$

类似地,用 $\hat{L}_+$ 依次作用于 $Y_{l,-l}$,可得

$$Y_{lm}=\sqrt{\frac{(l-m)!}{(2l)!(l+m)!}}\hbar^{-l-m}\hat{L}_+^{l+m}Y_{l,-l}$$
$$=\frac{1}{2^l l!}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\hbar^{-l-m}\hat{L}_+^{l+m}(\sin^l\theta e^{-il\varphi})$$

由于

$$(\mp\hbar)^{-(l\mp m)}\hat{L}_\pm^{l\pm m}(\sin^l\theta e^{\mp il\varphi})=(\sin\theta)^{\pm m}\left(\frac{d}{d\cos\theta}\right)^{l\pm m}\sin^{2l}\theta e^{im\varphi} \tag{8.62}$$

(此式稍后再来证明),现在把 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$写成两种形式:

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=\frac{(-1)^l}{2^l l!}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!}}e^{im\varphi}\frac{1}{\sin^m\theta}\left(\frac{d}{d\cos\theta}\right)^{l-m}(\sin\theta)^{2l} \tag{8.63}$$

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=\frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}e^{im\varphi}\sin^m\theta\left(\frac{d}{d\cos\theta}\right)^{l+m}(\sin\theta)^{2l} \tag{8.64}$$

这就是轨道角动量 $\hat{L}^2$和$\hat{L}_z$ 的共同本征函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$的普遍表达式. 由于以上两式是从 $l=0$出发得来的,所以式中 l 只能取零及所有整数,因而 m 也只能取整数,即

$$l=0,1,2,3,\cdots$$
$$m=-l,-l+1,\cdots,0,\cdots,l-1,l$$

在本节开头研究角动量的全部本征值时,曾从角动量的对易关系导出(8.14)式,即 J^2 的量子数可取整数值和半数值. 现在轨道角动量除了满足同样的对易关系外,还要受到本征函数在物理空间中必须满足单值、连续和有限的条件的限制,因此它的量子数 l 和 m 只能取整数值而不能取半数值[1].

$Y_{lm}(\theta,\varphi)$在数学上称为**球谐函数**,全部球谐函数($l=0,1,\cdots,\infty$; $m=-l,-l+1,\cdots,l$)在单位球面上对于单值有限的任何函数$f(\theta,\varphi)$构成完全函数组[2].

前几个球谐函数是

[1] 参见:王正行. 薛定谔波函数的单值性与角动量的本征值. 大学物理, 1992 (5):1

[2] 参见:胡嗣柱,倪光炯. 数学物理方法. 上海:复旦大学出版社, 1989. 318

$$\begin{cases} Y_{00}=\sqrt{\dfrac{1}{4\pi}} \\ Y_{10}=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta \\ Y_{1,\pm1}=\mp\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta\,e^{\pm i\varphi} \\ Y_{20}=\sqrt{\dfrac{5}{4\pi}}\sqrt{\dfrac{1}{4}}(3\cos^2\theta-1) \\ Y_{2,\pm1}=\mp\sqrt{\dfrac{5}{4\pi}}\sqrt{\dfrac{3}{2}}\cos\theta\sin\theta\,e^{\pm i\varphi} \\ Y_{2,\pm2}=\sqrt{\dfrac{5}{4\pi}}\sqrt{\dfrac{3}{8}}\sin^2\theta\,e^{\pm 2i\varphi} \end{cases} \tag{8.65}$$

现在我们回过头来证明(8.62)式. 由于

$$\hbar^{-(l\pm m)}\hat{L}_+^{l+m}(\sin^l\theta e^{\mp il\varphi})=\left[\pm e^{\pm i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\pm i\mathrm{ctg}\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\right]^{l\pm m}(\sin^l\theta e^{\mp il\varphi})$$

$$=(\mp1)^{l+m}(\sin\theta)^{\pm m}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\cos\theta}\right)^{l\pm m}\sin^{2l}\theta e^{im\varphi}$$

当 $m=-l$ (对 $\hat{L}_+$)和 $m=l$ (对 $\hat{L}_-$)时, 即当 $m=\pm l$ 时上式显然成立; 下面我们用数学归纳法证明, 若上式成立, 则将 m 改成 $m+1$ (对 $\hat{L}_+$)和 $m-1$ (对 $\hat{L}_-$)的同样式子也成立.

将上式两边用

$$\pm e^{\pm i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\pm i\mathrm{ctg}\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

作用, 可得左边为

$$\left[\pm e^{\pm i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\pm i\mathrm{ctg}\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\right]^{l\pm m+1}(\sin^l\theta e^{\mp il\varphi})$$

而右边为

$$\pm(\mp1)^{l+m}e^{\pm i\varphi}\left\{\frac{\partial}{\partial\theta}\left[(\sin\theta)^{\pm m}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\cos\theta}\right)^{l\pm m}(\sin^{2l}\theta e^{im\varphi})\right]\right.$$

$$\left.\pm i\mathrm{ctg}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left[(\sin\theta)^{\pm m}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\cos\theta}\right)^{l\pm m}(\sin^{2l}\theta e^{im\varphi})\right]\right\}$$

$$=\pm(\mp 1)^{l+m}\mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}\varphi}\left\{\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta)^{\pm m}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\cos\theta}\right)^{l\pm m}(\sin^{2l}\theta\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi})\right.$$

$$+(\sin\theta)^{\pm m}\left(-\sin\theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\cos\theta}\right)\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\cos\theta}\right)^{l\pm m}(\sin^{2l}\theta\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi})$$

$$\left.\pm\mathrm{i}(\mathrm{i}m)\mathrm{ctg}\theta(\sin\theta)^{\pm m}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\cos\theta}\right)^{l\pm m}(\sin^{2l}\theta\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi})\right\}$$

$$=(\mp 1)^{l+m+1}(\sin\theta)^{\pm m+1}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\cos\theta}\right)^{l\pm m+1}(\sin^{2l}\theta\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(m\pm 1)\varphi})$$

花括号中第一项与第三项抵消，只剩下第二项. 上面左右两边相等的式子，正是原式中 m 改成 $m\pm1$ 的形式，于是证明了(8.62)式成立.

从上面的推导我们看到(8.63)和(8.64)这两个 Y_{lm} 的普遍公式中的 m 可以取正值也可以取负值；另外，当(8.64)式中 $m<-l$，(8.63)式中 $m>l$ 时，微分自动成为零. 从此二式的比较中还可以看到，Y_{lm} 和 $\mathrm{Y}_{l,-m}$ 两者的 θ 部分是一样的，而且是 θ 的实函数，只是 φ 部分一个是 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}$，一个是 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\varphi}$，此外还可能差一个负号，即

$$\mathrm{Y}^{*}_{lm}(\theta,\varphi)=(-1)^{m}\mathrm{Y}_{l,-m}(\theta,\varphi) \tag{8.66}$$

练习 8.6 试用数学归纳法证明：

$$\left[-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}-\mathrm{i}\mathrm{ctg}\,\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\right]^{l}\left(f(\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}l\varphi}\right)=\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\cos\theta}\right)^{l}\left(\sin^{l}\theta\,f(\theta)\right)$$

式中 l 为正整数或零.

§8-5 lm 表象和 $\theta\varphi$ 表象

在以单粒子的位置 (x,y,z) 或 (r,θ,φ) 为自变量的函数空间中，我们建立了与抽象的希尔伯特空间一一对应的态矢量和算符，并且把这一函数空间分解为两个较小的函数空间的直积空间：一个是以 r 为自变量的函数所组成的空间，以算符 $\hat{R}$ 的本征矢量为基矢；另一个由以 θ、φ 为自变量的函数组成，以方向算符 $\hat{N}$ 的本征矢量为基矢. 前者称为 **r 空间**，后者称为 **$\theta\varphi$ 空间**. 一般的态函数可以写成：

$$\psi(x,y,z)=\psi(r,\theta,\varphi)=f(r)g(\theta,\varphi)$$

现在，又在 $\theta\varphi$ 空间中求出了一组球谐函数 $\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)$，它们是厄米算符 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数. 从数学上知道，球谐函数具有完全性，能够用它们来展开由 $\cos\theta$, $\sin\theta$, $\cos\varphi$ 和 $\sin\varphi$ 所组成的函数. 而 $\theta\varphi$ 空间中的函数正好就

是这种函数，因为它们是从各点(x, y, z)的函数而来的. 因此，球谐函数又构成$\theta\varphi$空间的另一组基矢.

从抽象的希尔伯特空间来看，与此相对应，一般的态矢量是$|\psi\rangle=|f\rangle|g\rangle$. 单粒子的态空间也可以分解成为两个较小的空间的直积：一个以算符 R 的本征矢量$|r\rangle$为基矢；另一个以方向算符 N 的本征矢量$|\theta\varphi\rangle$为基矢，后者也可以有另外一套基矢，即 L^2与 L_z 的共同本征矢量$|lm\rangle$. 这后一组基矢的完全性关系可以写成

$$\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}|lm\rangle\langle lm|=1 \tag{8.67}$$

它们的正交归一化关系是

$$\langle l'm'|lm\rangle=\delta_{l'l}\delta_{m'm} \tag{8.68}$$

而$|\theta\varphi\rangle$的完全性关系和正交归一化关系见(7.59)式和(7.62)式.

这样，$\theta\varphi$空间中的态矢量$|g\rangle$可以有两种表象：$\theta\varphi$表象$\langle\theta\varphi|g\rangle=g(\theta\varphi)$和 lm 表象$\langle lm|g\rangle$. 前者是连续表象而后者是离散表象. 球谐函数

$$\langle\theta\varphi|lm\rangle=\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)$$

正是这两种表象之间的变换矩阵，它是一个行和列双方一方连续一方离散的幺正矩阵.

由(8.68)式和$|\theta\varphi\rangle$的完全性关系(7.59)式可得

$$\begin{aligned}\langle l'm'|lm\rangle&=\iint\langle l'm'|\theta\varphi\rangle\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi\langle\theta\varphi|lm\rangle\\&=\iint\mathrm{Y}^{*}_{l'm'}(\theta,\varphi)\,\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi=\delta_{l'l}\delta_{m'm}\end{aligned} \tag{8.69}$$

此式即是球谐函数的正交归一化关系，又是表象变换矩阵的幺正性关系；另一幺正性关系是

$$\begin{aligned}\langle\theta'\varphi'|\theta\varphi\rangle&=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}\langle\theta'\varphi'|lm\rangle\langle lm|\theta\varphi\rangle\\&=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}\mathrm{Y}^{*}_{lm}(\theta,\varphi)\,\mathrm{Y}_{lm}(\theta',\varphi')\\&=\frac{1}{\sin\theta}\delta(\theta-\theta')\delta(\varphi-\varphi')\end{aligned} \tag{8.70}$$

这也是函数形式的球谐函数的完全性关系.

任何函数$\psi(r,\theta,\varphi)$都可以展开成为

$$\psi(r,\theta,\varphi)=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}c_{lm}R_{lm}(r)\,\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)$$

式中

$$c_{lm}R_{lm}(r)=\iint Y^{*}_{lm}(\theta,\varphi)\psi(r,\theta,\varphi)\sin\theta\,d\theta\,d\varphi$$

R_{lm}前面带有常数c_{lm}是因为我们希望$R_{lm}(r)$本身是对r归一化的.

球谐函数与 Legendre 多项式$P_l(\cos\theta)$的关系是

$$Y_{l0}=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}P_l(\cos\theta) \tag{8.71}$$

球谐函数的加法定理是

$$\sum_{m=-l}^{+l}Y^{*}_{lm}(\theta_1,\varphi_1)Y_{lm}(\theta_2,\varphi_2)=\frac{2l+1}{4\pi}P_l(\cos\theta) \tag{8.72}$$

式中(θ_1,φ_1)和(θ_2,φ_2)代表两个单位矢量的方向,而θ是二矢量间的夹角.另一个有用公式为

$$\begin{aligned}e^{ik\cdot r}&=4\pi\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}i^l j_l(kr)Y^{*}_{lm}(e_k)Y_{lm}(e_r)\\&=\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l j_l(kr)P_l(\cos\theta)\end{aligned} \tag{8.73}$$

式中e_k和e_r为k和r的单位矢量,θ为二者之间的夹角,$j_l(kr)$是球 Bessel 函数.

还有一个有用的公式是

$$\frac{1}{|r_1-r_2|}=4\pi\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\frac{1}{2l+1}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}Y^{*}_{lm}(\theta_1,\varphi_1)Y_{lm}(\theta_2,\varphi_2) \tag{8.74}$$

以上几个公式的证明,请参阅有关数学书籍[1].

§8-6 自旋和自旋表象

粒子的自旋态是粒子的内禀状态,无法用以前的完全基于位形空间$(r\theta\varphi)$的希尔伯特空间的矢量来描述.必须另外建立一个描述自旋态的矢量空间,这个空间我们称之为**自旋空间**.与此相对应,以前我们一直讨论的那个抽象希尔伯特空间或函数空间,可以称之为位置希尔伯特空间或**位置空间**.完整地描述单粒子状态的希尔伯特空间,是这两者的直积空间.

自旋算符$\boldsymbol{S}$是一个矢量厄米算符,其分量服从角动量的对易关系(8.1)式.通常取S^2和S_z作为对易算符完备组,讨论它们的共同本征矢量$|sm\rangle$.

$$S^2|sm\rangle=s(s+1)\hbar^2|sm\rangle$$

$$S_z|sm\rangle=m\hbar|sm\rangle$$

根据前面角动量的普遍讨论,量子数s和m的可能取值如下:

---

[1] 例如:郭敦仁.数学物理方法.北京:人民教育出版社,1955

$$s=0,\ 1/2,\ 1,\ 3/2,\ 2,\ \cdots$$

$$m=-s,\ -s+1,\ \cdots,\ s-1,\ s$$

自旋与轨道角动量不同的特点是，非复合粒子的自旋量子数 s 只能取一个值，例如电子 s 取1/2；在基本稳定的粒子态中，所有的轻子和 Ω^- 以外的所有重子，s 都是1/2；所有的介子 $s=0$；而 Ω 的 $s=3/2$. 在非相对论量子力学中无法讨论的光子，它的 s 是1. 至于复合粒子，例如 α 粒子基态 $s=0$，氘核基态 $s=1$，Li 核基态 $s=3/2$，复合粒子的 s 量子数有时可以发生变化.

对于自旋为零的粒子，完全不用讨论其自旋，或者说它的自旋空间是一个一维空间，其中只有一个自旋态. 对于非相对论量子力学的主要对象电子来说，$s=1/2$，m 只能取 $\pm1/2$两值，自旋空间是二维的. 一般情况下，自旋空间的维数是 $2s+1$.

现在讨论自旋为1/2的粒子，通常以电子为例. 电子的自旋最突出的特点是，自旋在任意方向上的分量只能取 $\pm\hbar/2$，即

$$S_x^2=S_y^2=S_z^2=\frac{1}{4}\hbar^2,\quad S^2=\frac{3}{4}\hbar^2$$

即 S^2 算符及任意方向上的分量平方 S_i^2 算符都是一个数(带有量纲的数)，这就可以导致一个特有的关系. 从对易关系有

$$S_xS_y-S_yS_x=\mathrm{i}\hbar S_z$$

将此式两边左乘和右乘以 S_x，得

$$S_x^2S_y-S_xS_yS_x=\mathrm{i}\hbar S_xS_z$$

$$S_xS_yS_x-S_yS_x^2=\mathrm{i}\hbar S_zS_x$$

二式相加，由于 S_x^2 与任何算符对易，得

$$S_xS_z+S_zS_x=0$$

一般地有

$$S_iS_j+S_jS_i=0,\quad i\neq j \tag{8.75}$$

或写成

$$S_iS_j+S_jS_i=\frac{1}{2}\hbar^2\delta_{ij} \tag{8.76}$$

即自旋三个分量的算符彼此是**反对易**的，这是自旋1/2粒子所特有的关系.

在单电子的二维自旋空间中，通常采用 S_z 表象，即取 S^2与 S_z 的共同本征矢量$|1/2,\ 1/2\rangle$和$|1/2,\ -1/2\rangle$为基矢，将算符与态矢量分别写成 2×2矩阵和一列矩阵形式. 这时，基矢的矩阵形式为

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=|z,+\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\qquad \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=|z,-\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

任意自旋态矢量$|\chi\rangle$可以写成

$$|\chi\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\chi_{+}+\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\chi_{-}=\begin{pmatrix}\chi_{+}\\\chi_{-}\end{pmatrix} \tag{8.77}$$

归一化的要求是$\chi_{+}^{*}\chi_{+}+\chi_{-}^{*}\chi_{-}=1$. 此式左边第一项$\chi_{+}^{*}\chi_{+}$是处于$|\chi\rangle$态的电子$S_z$取$+\hbar/2$的概率, 第二项$\chi_{-}^{*}\chi_{-}$是取$-\hbar/2$的概率.

在S_z表象中, S_z本身的矩阵是一个对角矩阵:

$$S_z=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix} \tag{8.78}$$

满足对易关系(8.1)式的S_x, S_y的最一般的形式为

$$S_x=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta}\\\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta}&0\end{pmatrix},\qquad S_y=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-\mathrm{i}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta}\\\mathrm{i}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta}&0\end{pmatrix} \tag{8.79}$$

δ是一个任意实数. 习惯上取$\delta=0$, 成为国际通用的自旋矩阵:

$$S_x=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\quad S_y=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-\mathrm{i}\\\mathrm{i}&0\end{pmatrix},\quad S_z=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix} \tag{8.80}$$

令$\boldsymbol{S}=\frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}$, 则

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\quad \sigma_y=\begin{pmatrix}0&-\mathrm{i}\\\mathrm{i}&0\end{pmatrix},\quad \sigma_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix} \tag{8.81}$$

$\boldsymbol{\sigma}$称为**泡利矩阵**, 这是三个迹为零的厄米矩阵, 其平方都是单位矩阵. 泡利矩阵满足:

$$\begin{aligned}&\sigma_x^2=\sigma_y^2=\sigma_z^2=1\\&\mathrm{tr}\sigma_x=\mathrm{tr}\sigma_y=\mathrm{tr}\sigma_z=0\\&\det\sigma_x=\det\sigma_y=\det\sigma_z=-1\\&\sigma_i\sigma_j+\sigma_j\sigma_i=2\delta_{ij}\\&\sigma_i\sigma_j-\sigma_j\sigma_i=2\mathrm{i}\sum_k\varepsilon_{ijk}\sigma_k\end{aligned} \tag{8.82}$$

单电子的态矢量$|\psi\rangle$, 可以写成直积形式:

$$|\psi\rangle=|\psi_{+}\rangle|s_z+\rangle+|\psi_{-}\rangle|s_z-\rangle=\begin{pmatrix}|\psi_{+}\rangle\\|\psi_{-}\rangle\end{pmatrix} \tag{8.83}$$

或者写成$xyzs_z$表象的函数形式:

$$\psi(x,y,z;s_z)=\psi_{+}(x,y,z)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+\psi_{-}(x,y,z)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\psi_{+}(x,y,z)\\\psi_{-}(x,y,z)\end{pmatrix} \tag{8.84}$$

式中$\psi_{+}(x,y,z)=\psi(x,y,z;+\hbar/2)$, 其平方是电子的位置取$(x,y,z)$而自旋为

正的概率；$\psi(x,y,z)=\psi(x,y,z;-\hbar/2)$的平方是电子在同处自旋为负的概率. 归一化条件为

$$\sum_{s_z}\int\psi^*(x,y,z;s_z)\,\psi(x,y,z;s_z)\mathrm{d}\tau=1 \tag{8.85}$$

亦即

$$\int\psi_+^*(x,y,z)\,\psi_+(x,y,z)\mathrm{d}\tau+\int\psi_-^*(x,y,z)\,\psi_-(x,y,z)\mathrm{d}\tau=1$$

此式左方第一个积分是电子不问位置，自旋取正的概率，第二项是自旋取负的概率.

练习 8.7 证明：

$$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{A})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B})=\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B}+\mathrm{i}\,\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}) \tag{8.86}$$

练习 8.8 计算下式

$$\mathrm{tr}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{A}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}})$$

式中 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 是两个非算符三维矢量.

练习 8.9 如果取定(8.80)式为自旋算符，那么(8.79)式中的两个算符：

$$S_1=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & \mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta}\\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta} & 0\end{pmatrix},\quad S_2=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -\mathrm{i}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta}\\ \mathrm{i}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta} & 0\end{pmatrix}$$

是描写什么物理量的算符?

练习 8.10 在物理空间给定一个方向 $\boldsymbol{n}$：

$$\boldsymbol{n}=\lambda\boldsymbol{i}+\mu\boldsymbol{j}+\nu\boldsymbol{k},\quad \lambda^2+\mu^2+\nu^2=1$$

(1) 求在 S_z 表象中自旋在 $\boldsymbol{n}$ 方向上的投影 S_n 的矩阵形式；

(2) 求在 S_z 表象中 S_n 的两个本征矢量$|n+\rangle$, $|n-\rangle$的矩阵形式；

(3) 已知在 S_z 表象中某状态的矩阵形式，求将此矩阵变换到 S_n 表象的幺正矩阵 U，以及将 S_n 表象的矩阵变换到 S_z 表象的幺正矩阵 U^{-1}.

§9 定态薛定谔方程

§9-1 概述

量子力学的一个重要任务是，在给定环境下求系统的所有可能的状态. 当环境不随时间改变时，这个任务归结为求解定态薛定谔方程(6.5)式：

$$H|\psi_i\rangle=E_i|\psi_i\rangle \tag{9.1}$$

这是哈密顿的本征值方程，E_i 是系统可能取的能量，而(6.6)式

$$|\psi_i(t)\rangle=|\psi_i\rangle\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_i t} \tag{9.2}$$

是系统能量确定的状态，称为**定态**.

在量子力学中，并不总是已知系统的初态去求它后来的变化. 在许多实际问题中，系统的状态早已存在，需要从它所处的环境去判断系统处于什么状态. 如果能够肯定系统的能量为确定值(例如，它不与外界交换能量)，那么系统一定是处于某一定态.

对于单粒子系统，若粒子无自旋，则(9.1)式是在位置希尔伯特空间中的方程. 若粒子有1/2自旋，则$|\psi\rangle$可写成位置态矢量和自旋态矢量的直积形式，在S_z表象中成为

$$|\psi\rangle=\begin{pmatrix}|\psi_+\rangle\\|\psi_-\rangle\end{pmatrix}$$

而这时哈密顿H的形式是一个2×2矩阵，因此定态薛定谔方程(9.1)式成为

$$\begin{pmatrix}H_{++} & H_{+-}\\ H_{-+} & H_{--}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}|\psi_+\rangle\\|\psi_-\rangle\end{pmatrix}=E\begin{pmatrix}|\psi_+\rangle\\|\psi_-\rangle\end{pmatrix} \tag{9.3}$$

式中$H_{++}=\langle+|H|+\rangle$等等，此式称为**泡利方程**. 若哈密顿中无自旋变量，即系统的能量与自旋无关时，$H_{++}=H_{--}=H$，$H_{+-}=H_{-+}=0$. 这时(9.3)式回到(9.1)式. 多粒子系统情况，可以仿此讨论.

实际系统所处的外界环境通常是比较复杂的，在其哈密顿中，有影响较大的项，也有较小的项，为了计算更准确，有时还要考虑更小的项. 即使只考虑哈密顿中影响最大的项，薛定谔方程(9.1)式能得到严格解的情况也是不多的. 幸而两个极重要的典型情况——中心库仑场和谐振子场是有严格解的；我们将在下面分别加以讨论.

解定态薛定谔方程常常需要用近似方法. 近似方法有微扰法、变分法、半经典近似和自恰场方法等等，我们只对微扰法作较详细的讨论.

下面给出有关定态薛定谔方程的三个一般性定理.

设在定态薛定谔方程(9.1)中，能量本征值E_n的编号是由小到大排列的，即

$$E_0\le E_1\le E_2\le\cdots$$

相应于最小能量本征值的态称为**基态**.

变分法定理 若系统的哈密顿为H，则对于描写束缚态的任意归一化的态矢量$|\psi\rangle$，下列关系

$$\langle\psi|H|\psi\rangle\ge E_0 \tag{9.4}$$

成立，式中E_0为基态能量. 使等号成立的$|\psi\rangle$，就是基态$|\psi_0\rangle$.

证明 (9.4)式左边$\langle\psi|H|\psi\rangle$是态矢$|\psi\rangle$的一个泛函，它取极小值时，其变分为零，

$$\delta\langle\psi|H|\psi\rangle=0 \tag{9.5}$$

在$\langle\psi|\psi\rangle=1$的条件下取上式的变分，得

$$\begin{aligned}0&=\delta(\langle\psi|H|\psi\rangle-\lambda\langle\psi|\psi\rangle)\\&=\langle\delta\psi|H|\psi\rangle+\langle\psi|H|\delta\psi\rangle-\lambda\langle\delta\psi|\psi\rangle-\lambda\langle\psi|\delta\psi\rangle\\&=\langle\delta\psi|[H|\psi\rangle-\lambda|\psi\rangle]+[\langle\psi|H-\langle\psi|\lambda]|\delta\psi\rangle\end{aligned}$$

由此得满足上式的$|\psi_0\rangle$必定满足

$$H|\psi_0\rangle-\lambda|\psi_0\rangle=0$$

其中λ为H的本征值中最小的一个，即基态能量E_0：

$$\lambda=\langle\psi_0|H|\psi_0\rangle=E_0$$

定理得证.

利用这一定理去求基态的能量和态矢量，通常在位置表象中进行. 先选取一个含有若干参量$\lambda_1,\lambda_2,\cdots$的适当**试探函数**$\psi(x;\lambda_1,\lambda_2,\cdots)$，当$\lambda_1,\lambda_2,\cdots$取不同值时，试探函数就包括了函数空间中的一大批函数. 然后用此试探函数去计算(9.4)式的左方，得

$$E(\lambda_1,\lambda_2,\cdots)=\frac{\int\psi^*\hat{H}\psi\,\mathrm{d}\tau}{\int\psi^*\psi\,\mathrm{d}\tau}\geq E_0$$

利用变分法求$E(\lambda_1,\lambda_2,\cdots)$的极小值，即用

$$\frac{\partial E}{\partial\lambda_i}=0\qquad(i=1,2,\cdots)$$

求出使E成为极小的λ值，在此λ值之下的E就是基态能量的上限，而在此λ值之下的ψ就是所选试探函数所能包括的那些函数中最接近于基态函数的态. 当然，试探函数中的参数越多，所得结果就越好，但是根据物理考虑和计算经验，往往使用只含一两个参数的试探函数就可以得出相当好的结果.

显然，当试探函数中的参数增多时，计算量急剧增加. 历史上在造出电子计算机之前，有用含有24个参数的试探函数计算氦原子基态的事例[●].

位力定理 处于任意束缚定态的单粒子，其动能的期望值满足

$$\langle T\rangle=\left\langle\frac{1}{2}\sum_i x_i\frac{\partial V}{\partial x_i}\right\rangle=\left\langle\frac{1}{2}\boldsymbol{r}\cdot\nabla V\right\rangle\tag{9.6}$$

证明 我们在位置表象中作证明. 设$\psi=\psi(\boldsymbol{r})$为满足薛定谔方程的波函数：

$$-\sum_i\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x_i^2}+(V-E)\psi=0\tag{9.7}$$

将此式对x_k作偏微分，乘以$x_k\psi^*$并对k求和，得

● Hylleraas E A, and Midtdal J. Phys. Rev., 1956 (103) : 829

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\sum_k x_k \psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial x_k \partial x_i^2} + \sum_k \psi^* x_k \frac{\partial V}{\partial x_k}\psi + \sum_k (V-E)\psi^* x_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} = 0$$

将(9.7)式的轭量代入上式第三项，得

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\sum_k x_k \left(\psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial x_k \partial x_i^2} - \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x_i^2}\frac{\partial \psi}{\partial x_k}\right) + \sum_k \psi^* x_k \frac{\partial V}{\partial x_k}\psi = 0$$

利用下列等式：

$$\sum_k x_k \left(\psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial x_k \partial x_i^2} - \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x_i^2}\frac{\partial \psi}{\partial x_k}\right)$$

$$= -2\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial x_i}\left[\psi^{*2}\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{1}{\psi^*}\sum_k x_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k}\right)\right]$$

代入上式并对 x_1, x_2, x_3 积分，考虑到束缚态的边界条件，即得

$$\int \psi^* \left(-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}\right)\psi \,\mathrm{d}\tau = \int \psi^* \left(\frac{1}{2}\sum_k x_k \frac{\partial V}{\partial x_k}\right)\psi \,\mathrm{d}\tau$$

此即(9.6)式，定理得证. 按此方法不难证明多粒子系统的位力定理.

在经典力学中，上式右边括号中的量

$$\frac{1}{2}\sum_k x_k \frac{\partial V}{\partial x_k} = \frac{1}{2}\boldsymbol{r}\cdot\nabla V = -\frac{1}{2}\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{F}$$

对时间的平均值称为**均位力积**[1](virial)，简称**位力**，所以在量子力学中(9.6)式也称为位力定理.

若势能算符是粒子坐标的 s 次齐次函数，即

$$V(\lambda x_1, \lambda x_2, \lambda x_3) = \lambda^s V(x_1, x_2, x_3) \quad (s \text{ 为整数})$$

则将此式对 λ 取偏导数有

$$\sum_k x_k \frac{\partial V}{\partial(\lambda x_k)} = s\lambda^{s-1} V$$

取 $\lambda = 1$，得

$$\langle T\rangle = \frac{s}{2}\langle V\rangle \tag{9.8}$$

由于 $E = \langle T\rangle + \langle V\rangle$，所以有

$$\langle T\rangle = \frac{s}{s+2}E\,, \quad \langle V\rangle = \frac{2}{s+2}E \tag{9.9}$$

Hellmann - Feynman 定理 设系统的哈密顿 $H(\lambda)$ 含有一个参量 λ，

[1] Goldstein H. Classical Mechanics. 2nd ed. Reading: Addison - Wesley Publishing Company, 1980. p. 83, p. 84

$|\psi_n(\lambda)\rangle$与$E_n(\lambda)$为其束缚态的归一化的本征矢量与相应的本征值，则必有

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}=\langle\psi_n|\frac{\partial H}{\partial \lambda}|\psi_n\rangle \tag{9.10}$$

证明 $|\psi_n\rangle$满足定态薛定谔方程

$$(H-E_n)|\psi_n\rangle=0 \tag{9.11}$$

将上式对参数λ求偏导数，得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}-\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}\right)|\psi_n\rangle+(H-E_n)\frac{\partial}{\partial \lambda}|\psi_n\rangle=0$$

用$\langle\psi_n|$左乘上式，再利用(9.11)式，即得(9.10)式，定理得证.

位力定理与 Hellmann - Feynman 定理在原子和分子的计算中非常有用.

练习 9.1 把原子看成是在荷电 Ze 的固定的原子核外的几个电子的系统，其势能算符为

$$V=-Ze^2\sum_i\frac{1}{r_i}+\frac{e^2}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}$$

证明对于原子的任何定态，有

$$\langle T\rangle=-\frac{1}{2}\langle V\rangle,\quad \langle T\rangle=-E,\quad \langle V\rangle=2E \tag{9.12}$$

练习 9.2 试将$\hbar$看成参数，由 Hellmann - Feynman 定理证明位力定理.

练习 9.3 试根据变分法定理证明位力定理(9.6)式.

§9-2 一维谐振子

一维谐振子的哈密顿是

$$H=\frac{1}{2m}P^2+\frac{m\omega^2}{2}X^2 \tag{9.13}$$

下面用几种不同的方法去求它的本征矢量和本征值.

直接矢量计算 首先用 X 和 P 构造两个辅助算符：

$$A=\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(m\omega X+\mathrm{i}P) \tag{9.14}$$

$$A^\dagger=\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(m\omega X-\mathrm{i}P) \tag{9.15}$$

于是

$$X=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(A^\dagger+A) \tag{9.16}$$

$$P=\mathrm{i}\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}(A^\dagger-A) \tag{9.17}$$

$$H=\frac{1}{2}\hbar\omega(A^{\dagger}A+AA^{\dagger})=\hbar\omega(A^{\dagger}A+\frac{1}{2}) \tag{9.18}$$

有用的几个对易关系是

$$[A,A^{\dagger}]=1 \tag{9.19}$$

$$[H,A]=-\hbar\omega A \tag{9.20}$$

$$[H,A^{\dagger}]=\hbar\omega A^{\dagger} \tag{9.21}$$

我们的任务是求H的本征值和本征矢量，为此，我们去求较为简单的算符$A^{\dagger}A$的本征值和本征矢量即可. $A^{\dagger}A$是厄米算符，设它的本征值为λ，归一化的本征矢量为$|\lambda\rangle$，即

$$A^{\dagger}A|\lambda\rangle=\lambda|\lambda\rangle \tag{9.22}$$

用$\langle\lambda|$左乘此式，得

$$\langle\lambda|A^{\dagger}A|\lambda\rangle=|A|\lambda\rangle|^2=\lambda \tag{9.23}$$

可见

$$\lambda\geq 0 \tag{9.24}$$

现在，用A作用在(9.22)式两边：

$$AA^{\dagger}A|\lambda\rangle=(A^{\dagger}A+1)A|\lambda\rangle=\lambda A|\lambda\rangle$$

即

$$A^{\dagger}A(A|\lambda\rangle)=(\lambda-1)(A|\lambda\rangle)$$

由此知$A|\lambda\rangle$也是$A^{\dagger}A$的一个本征矢量，本征值为$\lambda-1$，即

$$A|\lambda\rangle=\sqrt{\lambda}|\lambda-1\rangle \tag{9.25}$$

上式等号右边所得的常数$\sqrt{\lambda}$，只要$|\lambda\rangle$和$|\lambda-1\rangle$都是归一化的，从(9.23)式即可看出.

从(9.25)式知A是谐振子本征矢量的**下降算符**，又由此式知若λ是本征值，则$\lambda-1$，$\lambda-2$，…也是本征值. 但为了不与$\lambda\geq 0$的(9.24)式相矛盾，λ只能是非负整数. 因为若λ为正整数n，则

$$A|n\rangle=\sqrt{n}|n-1\rangle,\quad A^2|n\rangle=\sqrt{n(n-1)}|n-2\rangle,\quad \cdots,\quad A^n|n\rangle=\sqrt{n!}|0\rangle$$

而

$$A|0\rangle=\sqrt{0}|-1\rangle=0$$

因此$A|0\rangle$是不存在的，保证了本征值不小于零的(9.24)式成立. 于是由(9.22)式知谐振子的本征值谱：

$$\lambda=0,1,2,3,\cdots$$

$$E_n=\hbar\omega(n+\frac{1}{2}),\quad n=0,1,2,3,\cdots \tag{9.26}$$

我们把(9.25)式中的λ改写成n，并用类似方法得到$A^{\dagger}$对$|n\rangle$的作用：

$$A|n\rangle=\sqrt{n}\,|n-1\rangle$$
$$A^{\dagger}|n\rangle=\sqrt{n+1}\,|n+1\rangle \tag{9.27}$$

上二式亦可写成

$$A=\sum_{n=0}^{\infty}\sqrt{n}\,|n-1\rangle\langle n|$$
$$A^{\dagger}=\sum_{n=0}^{\infty}\sqrt{n+1}\,|n+1\rangle\langle n| \tag{9.28}$$

哈密顿 H 的本征矢量就是 $A^{\dagger}A$ 的本征矢量，它们可以由一个基态 $|0\rangle$ 用上升算符 $A^{\dagger}$ 算出：

$$|n\rangle=\frac{1}{\sqrt{n!}}(A^{\dagger})^{n}|0\rangle \tag{9.29}$$

至此，问题全部解决.

有了哈密顿 H 的全部本征矢量，就可以在希尔伯特空间中建立起能量表象，用 H 的本征矢量 $\{|n\rangle\}$ 作为基矢. 这时 $A, A^{\dagger}$ 的矩阵元为

$$A_{mn}=\langle m|A|n\rangle=\langle m|\sqrt{n}\,|n-1\rangle=\sqrt{n}\;\delta_{m,n-1}$$
$$A_{mn}=\langle m|A\;|n\rangle=\langle m|\sqrt{n+1}\,|n+1\rangle=\sqrt{n+1}\;\delta_{m,n+1} \tag{9.30}$$

明显的矩阵形式为

$$A=\begin{pmatrix}0&\sqrt{1}&0&0&\cdots\\0&0&\sqrt{2}&0&\cdots\\0&0&0&\sqrt{3}&\cdots\\\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots\\\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots\end{pmatrix},\quad A^{\dagger}=\begin{pmatrix}0&0&0&0&\cdots\\\sqrt{1}&0&0&0&\cdots\\0&\sqrt{2}&0&0&\cdots\\0&0&\sqrt{3}&0&\cdots\\\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots\end{pmatrix} \tag{9.31}$$

矩阵的行列序号按0, 1, 2, 3, … 次序排列.

算符 X 和 P 在能量表象中的矩阵元如下：

$$X=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(A^{\dagger}+A)=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\begin{pmatrix}0&\sqrt{1}&0&0&\cdots\\\sqrt{1}&0&\sqrt{2}&0&\cdots\\0&\sqrt{2}&0&\sqrt{3}&\cdots\\0&0&\sqrt{3}&0&\cdots\\\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots\end{pmatrix} \tag{9.32}$$

$$P=\mathrm{i}\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}(A^{\dagger}-A)=-\mathrm{i}\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}\begin{pmatrix}0&\sqrt{1}&0&0&\cdots\\-\sqrt{1}&0&\sqrt{2}&0&\cdots\\0&-\sqrt{2}&0&\sqrt{3}&\cdots\\0&0&-\sqrt{3}&0&\cdots\\\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots\end{pmatrix} \tag{9.33}$$

现在利用上面的结果，方便地求出谐振子的哈密顿各本征矢量的位置表象的形式 $\psi_n(x)=\langle x|n\rangle$，以便看出处于各本征态的粒子在物理空间中的概率分布. 在位置表象的函数形式中，

$$\hat{X}=x,\quad \hat{P}=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$

把(9.27)和(9.28)二式写成位置表象形式：

$$\hat{A}\psi_n(x)=\frac{1}{\sqrt{2}}(\xi+\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi})\psi_n(x)=\sqrt{n}\,\psi_{n-1}(x) \tag{9.34}$$

$$\hat{A}^{\dagger}\psi_n(x)=\frac{1}{\sqrt{2}}(\xi-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi})\psi_n(x)=\sqrt{n+1}\,\psi_{n+1}(x) \tag{9.35}$$

式中

$$\xi=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x \tag{9.36}$$

首先求 $\psi_0(x)=\langle x|0\rangle$. 由于 $|0\rangle$ 满足 $A|0\rangle=0$，此式的位置表象形式为

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}+\xi)\psi_0(\xi)=0$$

这是一个一阶微分方程. 选用 ξ 代替 x 作自变量可以使运算过程中的常数简化一点. 这个方程的解是

$$\psi_0(\xi)=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\xi^2} \tag{9.37}$$

前面的系数是使 $\psi_0(x)$ 归一化用的. 有了 $\psi_0(x)$，就可以利用(9.35)式用上升算符 $\hat{A}^{\dagger}$ 依次求出 $\psi_1,\psi_2,\cdots$

利用算符等式

$$\xi-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}=-\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\xi^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\xi^2}$$

有

$$\psi_n(\xi)=\frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{A}^{\dagger})^n\psi_0(\xi)=\frac{1}{\sqrt{n!}}\frac{1}{\sqrt{2^n}}\left(\xi-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\right)^n\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\xi^2}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{n!2^n}}\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}(-1)^n\left(\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\xi^2}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}\xi^n}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\xi^2}\right)\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\xi^2}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{n!2^n}}\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\xi^2}\,\mathrm{H}_n(\xi) \tag{9.38}$$

式中

$$\mathrm{H}_n(\xi)=(-1)^n\mathrm{e}^{\xi^2}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}\xi^n}\mathrm{e}^{-\xi^2} \tag{9.39}$$

为**厄米多项式**；而$\xi=\left(\sqrt{m\omega/\hbar}\right)x$.

在能量表象中计算 下面给出一个一开始就用 H 表象的矩阵形式计算的方法[1]，尽管对于基矢还没有任何知识. 这种方法并不算简捷，也没有普遍意义，但却是矩阵方法的一个很好的例子.

这个方法的要点是，把有关的算符关系写成矩阵关系，设法用代数方法求出其矩阵元. 采用 H 表象的优点是算符 H 在自己表象中成为对角矩阵，使矩阵元关系大大简化.

为了利用 H 的对角形式，先求出算符 X 及 P 与 H[(9.13)式]的对易关系：

$$XH-HX=\mathrm{i}\hbar\frac{1}{m}P$$

$$PH-HP=-\mathrm{i}\hbar m\omega^2X$$

取上二式的 i、j 元，由于 $H_{ij}=E_i\delta_{ij}$，得

$$(E_i-E_j)X_{ij}=\mathrm{i}\hbar\frac{1}{m}P_{ij} \tag{9.40}$$

$$(E_i-E_j)P_{ij}=-\mathrm{i}\hbar m\omega^2X_{ij} \tag{9.41}$$

由于 H 矩阵的对角性，上式中矩阵乘法中的取和消失了. 这是取 H 表象的结果. 此外，我们还发现上式只是 X_{ij} 与 P_{ij} 两个未知数的方程，与 X 和 P 的其它矩阵元无关，这一意外的简化则是谐振子特性的结果.

上式有非零解的条件是系数行列式为零，即

$$(E_i-E_j)^2=(\hbar\omega)^2,\quad \text{或}\quad E_i-E_j=\pm\hbar\omega$$

若 E_i-E_j 不满足此条件，则 $X_{ij}=P_{ij}=0$. 由此知 H 的本征值应是相差 $\hbar\omega$ 的一系列等间距的离散数值，可将其序号重新排列，写成：

$$E_i=(i+\varepsilon)\hbar\omega \qquad \begin{cases} i=0,1,2,\cdots \\ 0\le\varepsilon<1 \end{cases} \tag{9.42}$$

[1] Flügge S. Lehrbuch der Theoretischen Physik. Band 4. Berlin: Springer Verlag, 1964. S.209

这时，行和列的序号是按本征值由小而大的次序排列的. E_i 可以写成上式的形式，式中 ε 是一个待定的常数.

这里 X_{ij} 和 P_{ij} 可以写成：

$$\begin{aligned} X_{ij} &= X_{ij}(\delta_{j,i+1}+\delta_{j,i-1}) \\ P_{ij} &= P_{ij}(\delta_{j,i+1}+\delta_{j,i-1}) \end{aligned} \tag{9.43}$$

这种写法明确地表出当 $j\neq i\pm1$ 时两者的矩阵元为零.

我们已经求出矩阵元 X_{ij} 和 P_{ij} 的关系，即(9.41)式：

$$X_{ij}=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar m\omega^2}(E_i-E_j)P_{ij}$$

下面进一步求它们的值. 为此，将上式及(9.42)式代入 H 的矩阵形式(9.13)式中，得

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \frac{1}{2m}\sum_k P_{ik}P_{kj}+\frac{m\omega^2}{2}\sum_k X_{ik}X_{kj} \\ &= \frac{1}{2m}\sum_k[1-(i-k)(k-j)]P_{ik}P_{kj} \\ &= \frac{1}{2m}\sum_k[1-(i-k)(k-j)]P_{ik}P_{kj}(\delta_{k,i+1}+\delta_{k,i-1})(\delta_{j,k+1}+\delta_{j,k-1}) \\ &= \frac{1}{m}(P_{i,i+1}P_{i+1,i}+P_{i,i-1}P_{i-1,i})\delta_{ij} \end{aligned}$$

但是

$$H_{ij}=E_i\delta_{ij}=(i+\varepsilon)\hbar\omega\delta_{ij}$$

所以

$$|P_{i,i+1}|^2+|P_{i,i-1}|^2=(i+\varepsilon)m\hbar\omega \tag{9.44}$$

并由此知 $i\geq0$，因为左边不小于零.

上式是一个 $S_i+S_{i-1}=(i+\varepsilon)m\hbar\omega$ 型的方程，现令

$$S_i=ai+b$$

代入其中得

$$2ai-a+2b=(i+\varepsilon)m\hbar\omega$$

由此可定出

$$a=\frac{1}{2}m\hbar\omega,\quad b=\frac{1}{2}m\hbar\omega\left(\varepsilon+\frac{1}{2}\right)$$

于是得(9.44)式的解为

$$|P_{i,i+1}|^2=S_i=\frac{1}{2}m\hbar\omega\left(i+\varepsilon+\frac{1}{2}\right)$$

即

$$P_{i,i+1}=\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\sqrt{i+\varepsilon+\frac{1}{2}} \tag{9.45}$$

下面只剩下定 ε 了. 从(9.44)式知 i 不可能为负, 但这是一个递推公式, 由 $P_{i,i+1}$ 即可推出 $P_{i+1,i+2}$; 为了保证 i 不为负, 这一递推公式必须在 $i=0$ 处中断, 否则将推出许多 i 为负的矩阵元. 中断的条件是 $P_{-1,0}=0$, 即

$$P_{1,0}=\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\sqrt{-1+\varepsilon+\frac{1}{2}}=0$$

由此得 $\varepsilon=1/2$, 而(9.42)和(9.45)二式最后成为

$$E_i=\hbar\omega\left(i+\frac{1}{2}\right) \tag{9.46}$$

$$P_{i,i+1}=\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\sqrt{i+1} \tag{9.47}$$

于是问题完全解决, 其余的量很容易推出:

$$P_{i,i-1}=\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\sqrt{i}$$

$$X_{i,i+1}=\mathrm{i}\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\sqrt{i+1}$$

$$X_{i,i-1}=-\mathrm{i}\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\sqrt{i}$$

与其它方法的结果一致.

在位置表象中计算 在位置表象中, 谐振子的定态薛定谔方程是一个二阶微分方程:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)+\left(E-\frac{m\omega^2}{2}x^2\right)\psi(x)=0 \tag{9.48}$$

通常用级数解法直接解这个方程. $\psi(x)$ 必须是束缚态这一条件导致能量 E 只能取离散值:

$$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right),\qquad n=0,1,2,3,\cdots$$

而相应的本征函数 $\psi_n(x)$ 就是(9.38)式[并考虑到(9.39)和(9.36)二式].

这一解法读者在初等量子力学中已很熟悉, 此处不再详细讨论[1].

在动量表象中讨论 在动量表象的函数形式中, 算符 $\hat{X}$ 和 $\hat{P}$ 为

[1] 参阅: 周世勋. 量子力学教程. 北京: 高等教育出版社, 1979. 38～44, 248～250

$$\hat{X}=+\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p}\ ,\quad \hat{P}=p$$

谐振子的哈密顿(9.13)式为

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}p^2-\frac{1}{2}m\omega^2\hbar^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}p^2}$$

若用$\phi(p)$表示动量表象中的波函数,则$\phi(p)$满足的薛定谔方程为

$$\left(\frac{1}{2m}p^2-\frac{1}{2}m\omega^2\hbar^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}p^2}\right)\phi(y)=E\phi(y)$$

改变自变量,令$p=m\omega y$,则上式成为

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y^2}\phi(y)+\left(E-\frac{1}{2}m\omega^2y^2\right)\phi(y)=0$$

我们发现,这时动量表象中的薛定谔方程的形式完全同位置表象中的薛定谔方程(9.48)式一样. 这是谐振子本身的特点,即其哈密顿算符对X和P具有对称性所造成的.

既然方程与(9.48)形式相同,这一方程的解就可以比照(9.48)的解写出;令$\alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$,则有

$$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right),\qquad n=0,1,2,3,\cdots$$

$$\begin{aligned}\phi_n(y)&=c_n\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2y^2}\mathrm{H}_n(\alpha y)\\&=c_n\mathrm{e}^{-\frac{1}{2m\hbar\omega}p^2}\mathrm{H}_n\left(\frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}}p\right)\end{aligned}\tag{9.49}$$

式中c_n是归一化常数,

$$c_n=\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}\left(\frac{1}{\pi m\omega\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}$$

由此得知,一维谐振子在其每一个定态中,粒子的动量概率的分布情况与位置概率的分布情况具有相同的性质.

练习 9.4 对于一维谐振子,证明:

(1) $\langle n|X|n\rangle=\langle n|P|n\rangle=0$

(2) $\langle n|X^2|n\rangle=\frac{1}{m\omega^2}E_n$, $\langle n|P^2|n\rangle=mE_n$

(3) $\langle n|X^4|n\rangle=3\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^2[1+2n(n+1)]$

(4) $\langle n|(\Delta X)^2|n\rangle\langle n|(\Delta P)^2|n\rangle=(n+\frac{1}{2})^2\hbar^2$

提示 利用(9.16)和(9.17)两式.

练习 9.5 证明:一维谐振子基态$|0\rangle$具有最小不确定度,即(6.49)式中等号成立.

练习 9.6 A 和 A^+为谐振子的下降和上升算符,$f(A,A^+)$可表为 A 和 A^+ 的多项式,ξ 为数,证明:

$$e^{\xi A^+A}f(A,A^+)e^{-\xi A^+A}=f(e^{-\xi}A,e^{\xi}A^+) \tag{9.50}$$

§9-3 氢原子

理想的氢原子,即在点电荷的库仑场中运动的单电子问题,是定态薛定谔方程有严格解的又一重要情况.

径向方程 我们讨论类氢离子,其薛定谔方程在位置表象中的形式是

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\right)\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{9.51}$$

式中 $V(r)$是中心库仑势,

$$V(r)=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}=-\frac{Ze_1^2}{r}\qquad\left(e_1=\frac{e}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0}}\right) \tag{9.52}$$

将方程写成球极坐标形式,成为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{\hbar^2r^2}\hat{L}^2\right)\psi(\boldsymbol{r})=[E-V(r)]\psi(\boldsymbol{r})$$

分离变量,令

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

式中 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$为 $\hat{L}^2$ 的本征函数,代入上式得径向方程为

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}+\frac{2mE}{\hbar^2}r^2+\frac{2mZe_1^2}{\hbar^2}r+l(l+1)\right)R_{El}(r)=0 \tag{9.53}$$

上式中 E 与 l 是两个参量,$R(r)$的形式应与它们有关,其中已知 $l=0,1,2,\cdots$,而 E 的取值还不知道.

为化简此方程,按下式用 n 代替 E,用 ρ 代替自变量 r:

$$n=\frac{Ze_1^2}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{2(-E)}},\quad \text{因而 } E=-\frac{Z^2me_1^4}{2\hbar^2n^2} \tag{9.54}$$

$$\rho=\frac{2Z}{na_0}r,\quad \text{其中 } a_0=\frac{\hbar^2}{me_1^2}=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}\ (\text{玻尔半径}) \tag{9.55}$$

并且用 $R_{nl}(\rho)$代替 $R_{nl}(r)$, 即令

$$R_{nl}(r)=\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{\frac{3}{2}}R_{nl}(\rho) \tag{9.56}$$

上式右边的常数保证 $R_{nl}(r)$和 $R_{nl}(\rho)$都是归一化的:

$$\int_0^\infty R_{nl}^2(r)r^2\,\mathrm{d}r=\int_0^\infty R_{nl}^2(\rho)\rho^2\,\mathrm{d}\rho=1$$

作了这些替换之后, 径向方程成为

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\rho^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}-\frac{1}{4}\rho^2+n\rho\right)R_{nl}(\rho)=l(l+1)R_{nl}(\rho) \tag{9.57}$$

我们采用升降算符方法讨论径向方程[1].

量子数 n 的升降算符 将上式(9.57)分别改写成以下两种形式:

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\rho^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}-\left(\frac{1}{2}\rho-n\right)^2-n\right)R_{nl}(\rho)=[l(l+1)-n(n+1)]R_{nl}(\rho)$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\rho^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}-\left(\frac{1}{2}\rho-n\right)^2+n\right)R_{nl}(\rho)=[l(l+1)-n(n-1)]R_{nl}(\rho)$$

再进一步写成:

$$\left(-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\rho-\frac{\rho}{2}+(n+1)\right)\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\rho-\frac{\rho}{2}+n\right)R_{nl}(\rho)=(n-l)(n+l+1)R_{nl}(\rho)$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\rho-\frac{\rho}{2}+(n-1)\right)\left(-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\rho-\frac{\rho}{2}+n\right)R_{nl}(\rho)=(n+l)(n-l-1)R_{nl}(\rho)$$

我们定义两个算符:

$$\hat{A}_n^+=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\rho-\frac{\rho}{2}+n \tag{9.58}$$

$$\hat{A}_n^-=-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\rho-\frac{\rho}{2}+n \tag{9.59}$$

则上二式可以写成

$$\hat{A}_{n+1}^-\hat{A}_n^+R_{nl}(\rho)=(n-l)(n+l+1)R_{nl}(\rho) \tag{9.60}$$

$$\hat{A}_{n-1}^+\hat{A}_n^-R_{nl}(\rho)=(n+l)(n-l-1)R_{nl}(\rho) \tag{9.61}$$

此二式是等价的, 并且同径向方程(9.57)等价. 用 $\hat{A}_n^+$ 作用于(9.60)式两边, 得

$$\hat{A}_n^+\hat{A}_{n+1}^-[\hat{A}_n^+R_{nl}(\rho)]=(n-l)(n+l+1)[\hat{A}_n^+R_{nl}(\rho)]$$

与(9.61)式比较发现, $\hat{A}_n^+R_{nl}(\rho)$满足 n 改为 $n+1$的(9.61)式, 由此得

[1] 喀兴林, 王敏. 氢原子径向函数的阶梯算符. 大学物理, 1989(12):1

$$\hat{A}_n^+ R_{nl}(\rho) = a_{nl}^+ R_{n+1,l}(\rho) \tag{9.62}$$

同样，用 $\hat{A}_n^-$ 作用于(9.61)式两边

$$\hat{A}_n \hat{A}_{n-1}^+ [\hat{A}_n^- R_{nl}(\rho)] = (n+l)(n-l-1)[\hat{A}_n^- R_{nl}(\rho)]$$

与(9.60)式比较得

$$\hat{A}_n^- R_{nl}(\rho) = a_{nl}^- R_{n-1,l}(\rho) \tag{9.63}$$

(9.62)和(9.63)二式中的常数 a_{nl}^+ 和 a_{nl}^- 是为了保证等号两边的态函数都是归一化的而引入的.

由上面讨论知，$\hat{A}_n^+$ 和 $\hat{A}_n^-$，即(9.58)和(9.59)二式是量子数 n 的上升和下降算符，将 $\hat{A}_n^+$ 作用到 $R_{nl}(\rho)$ 上，可以得出 $R_{n\pm1,l}(\rho)$.

值得注意的是，$\hat{A}_n^+$ 和 $\hat{A}_n^-$ 并无厄米共轭关系，这是因为径向函数的内积的积分是

$$\int_0^\infty f^*(\rho) g(\rho) \rho^2 \mathrm{d}\rho$$

在积分中多了一个 ρ^2 因子. 现根据下列定义

$$\int_0^\infty [\hat{A}^\dagger f(\rho)]^* g(\rho) \rho^2 \mathrm{d}\rho = \int_0^\infty f^*(\rho) \hat{A} g(\rho) \rho^2 \mathrm{d}\rho$$

试求 $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}$ 的厄米共轭，设 f、g 二函数满足束缚态条件：

$$\begin{aligned}
\int f^*(\rho) \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} g(\rho) \rho^2 \mathrm{d}\rho &= -\int \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} \left[f^*(\rho) \rho^2 \right] g(\rho) \mathrm{d}\rho \\
&= -\int \left[\left(\rho^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} + 2\rho \right) f(\rho) \right]^* g(\rho) \mathrm{d}\rho \\
&= \int \left[\left(-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} - \frac{2}{\rho} \right) f(\rho) \right]^* g(\rho) \rho^2 \mathrm{d}\rho
\end{aligned}$$

可见

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} \right)^\dagger = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} - \frac{2}{\rho}$$

同样

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} \rho \right)^\dagger = \rho \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} \right)^\dagger = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} \rho - 1$$

由此知

$$(\hat{A}_n^+)^\dagger = \hat{A}_{n-1}^-, \quad (\hat{A}_n^-)^\dagger = \hat{A}_{n+1}^+ \tag{9.64}$$

确定能级 径向方程(9.57)中的参数 n 的取值目前还不知道，n 是用来代替 E 的，求出 n 的取值即可定出氢原子的能级. 现在利用下降算符 $\hat{A}_n^-$ 来定出 n 的取值. 首先，从刚才的讨论知，n 是相差为1的一些数，暂不知是否为整数. 其次，由于束缚态的能量肯定有一个下限(基态)，从(9.54)式知，n 不能无限制地减小下去. 如已知有一个 $R_{nl}(\rho)$ 存在，则用 $\hat{A}_n^-, \hat{A}_{n-1}^-, \hat{A}_{n-2}^-, \cdots$，继续作用下去，$n$ 值将不断减小，为了不使 n 值一直减小下去，一定要存在中断现象，即存在一个最小的 $\underline{n}$，使得

$$\hat{A}_{\underline{n}}^- R_{\underline{n}l}(\rho) = 0$$

为求 $\underline{n}$，用 $\hat{A}_{\underline{n}-1}^+$ 作用在上式上，并利用(9.61)式，得

$$\hat{A}_{\underline{n}-1}^+ \hat{A}_{\underline{n}}^- R_{\underline{n}l}(\rho) = (\underline{n}+l)(\underline{n}-l-1)R_{\underline{n}l}(\rho) = 0$$

由此可知最小的 n 是

$$\underline{n} = l+1$$

即 n 是大于 l 的一切整数. 可以写成

$$\begin{aligned} &l=0, \quad n=1,2,3,\cdots \\ &l=1, \quad n=2,3,4,\cdots \\ &l=2, \quad n=3,4,5,\cdots \\ &\cdots\cdots \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

这也可以写成常见的形式：

$$\begin{aligned} &n=1,2,3,\cdots \\ &l=0,1,2,\cdots,(n-1) \end{aligned}$$

于是得到氢原子的能级公式：

$$E = -\frac{mZ^2e_1^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{mZ^2e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}, \quad n=1,2,3,\cdots \tag{9.65}$$

归一化系数 现在确定(9.62)和(9.63)二式中的归一化系数 a_{nl}^+ 和 a_{nl}^-. 将此二式分别代入径向方程(9.60)和(9.61)中得

$$\begin{aligned} a_{n+1,l}^- a_{nl}^+ &= (n-l)(n+l+1) \\ a_{n-1,l}^+ a_{nl}^- &= (n+l)(n-l-1) \end{aligned} \tag{9.66}$$

但是，上二式是相同的，还需再找出一个关系.

利用归一化条件，求(9.62)和(9.63)二式两边的模方：

$$\begin{aligned} \left|a_{nl}^{\pm}\right|^2 &= \int_0^\infty [\hat{A}_n^{\pm} R_{nl}(\rho)]^* [\hat{A}_n^{\pm} R_{nl}(\rho)]\rho^2 \mathrm{d}\rho \\ &= \int_0^\infty R_{nl}(\rho)\hat{A}_{n\mp1}^{\mp}\hat{A}_n^{\pm} R_{nl}(\rho)\rho^2 \mathrm{d}\rho \end{aligned}$$

于是

$$\left|a^{+}\right|^{2}-\left|a^{-}\right|^{2}=\int_{0}^{\infty}R_{nl}(\rho)(\hat{A}_{n-1}^{-}\hat{A}_{n}^{+}-\hat{A}_{n+1}^{+}\hat{A}_{n}^{-})R_{nl}(\rho)\rho^{2}\mathrm{d}\rho$$

$$=\int_{0}^{\infty}R_{nl}(\rho)(2\rho-2n)R_{nl}(\rho)\rho^{2}\mathrm{d}\rho$$

$$=2\overline{\rho}-2n$$

$\overline{\rho}$ 是 ρ 在 $R_{nl}(\rho)$ 态中的平均值;我们将在下面避开使用 $R_{nl}(\rho)$ 的明显表式来证明 $\overline{\rho}$ 为[见(9.75)式]

$$\overline{\rho}=\frac{3n^{2}-l(l+1)}{n}$$

于是

$$\left|a_{nl}^{+}\right|^{2}-\left|a_{nl}^{-}\right|^{2}=4n-\frac{2l(l+1)}{n}$$

由此式及(9.66)式消去 a_{nl}^{+},可得到 a_{nl}^{-} 的一个递推公式:

$$\left|a_{n+1,l}^{-}\right|^{2}=\frac{[n(n+1)-l(l+1)]^{2}}{\left|a_{n,l}^{-}\right|^{2}+4n-\dfrac{2l(l+1)}{n}}$$

由于 n 的最小值为1,而 $l<n$,当 $n=1$ 时 a_{11}^{-} 一定为零.由此即可逐步求得 $a_{2l}^{-},a_{3l}^{-},\cdots$,它们是

$$\left|a_{2l}^{-}\right|^{2}=\frac{1}{2}[2-l(l+1)]$$

$$\left|a_{3l}^{-}\right|^{2}=\frac{2}{3}[6-l(l+1)]$$

$$\left|a_{4l}^{-}\right|^{2}=\frac{3}{4}[12-l(l+1)]$$

由此可以明显地看出 a_{nl}^{-} 的一般公式为

$$a_{nl}^{-}=\sqrt{\frac{n-1}{n}}\sqrt{n(n-1)-l(l+1)}\tag{9.67}$$

从而可得出

$$a_{nl}^{+}=\sqrt{\frac{n+1}{n}}\sqrt{n(n+1)-l(l+1)}\tag{9.68}$$

平均值 $\overline{\rho}$ 的计算 现在证明 ρ^{2} 在 $R_{nl}(\rho)$ 态中平均值的一个递推公式.因为目前还没有求出 $R_{nl}(\rho)$ 的明显形式,必须用其它方法.

利用径向方程(9.31)式本身,首先作一个变换使它的形式更简单一点.令

$$R_{nl}(\rho)=\frac{u_{nl}(\rho)}{\rho}\tag{9.69}$$

径向方程(9.57)成为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2}u_{nl}(\rho)-\left(\frac{1}{4}-\frac{n}{\rho}+\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)u_{nl}(\rho)=0 \tag{9.70}$$

这时

$$\overline{\rho^{\lambda}}=\int_0^{\infty}\rho^{\lambda}R_{nl}^2(\rho)\rho^2\mathrm{d}\rho=\int_0^{\infty}\rho^{\lambda}u_{nl}^2(\rho)\mathrm{d}\rho$$

首先用 $\rho^{\lambda}u_{nl}(\rho)$ 乘(9.70)式并对ρ积分,

$$\int_0^{\infty}\rho^{\lambda}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2}u_{nl}(\rho)\cdot u_{nl}(\rho)\mathrm{d}\rho=\frac{1}{4}\overline{\rho^{\lambda}}-n\,\overline{\rho^{\lambda-1}}+l(l+1)\overline{\rho^{\lambda-2}} \tag{9.71}$$

将左边的积分作分部积分,

$$\int_0^{\infty}\rho^{\lambda}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2}u_{nl}(\rho)\cdot u_{nl}(\rho)\mathrm{d}\rho=\rho^{\lambda}u_{nl}(\rho)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}u_{nl}(\rho)\Big|_0^{\infty}$$

$$-\int_0^{\infty}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}u_{nl}(\rho)\left(\lambda\rho^{\lambda-1}u_{nl}(\rho)+\rho^{\lambda}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}u_{nl}(\rho)\right)\mathrm{d}\rho$$

此式右边第二项的积分为

$$-\frac{1}{2}\lambda\rho^{\lambda-1}u_{nl}^2(\rho)\Big|_0^{\infty}+\frac{\lambda(\lambda-1)}{2}\overline{\rho^{\lambda-2}}-\int_0^{\infty}\rho^{\lambda}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}u_{nl}(\rho)\right)^2\mathrm{d}\rho$$

如果以上二式右方第一项为零, 则(9.71)式成为

$$\int_0^{\infty}\rho^{\lambda}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}u_{nl}(\rho)\right)^2\mathrm{d}\rho=\left[\frac{1}{2}\lambda(\lambda-1)-l(l+1)\right]\overline{\rho^{\lambda-2}}+n\,\overline{\rho^{\lambda-1}}-\frac{1}{4}\overline{\rho^{\lambda}} \tag{9.72}$$

其次, 再用 $2\rho^{\lambda+1}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}u_{nl}(\rho)$ 乘(9.70)式并对 ρ 积分, 其中的四个积分再分别作分部积分如下:

$$2\int_0^{\infty}\rho^{\lambda+1}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2}u_{nl}(\rho)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}u_{nl}(\rho)\mathrm{d}\rho$$

$$=\rho^{\lambda+1}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}u_{nl}(\rho)\right)^2\Big|_0^{\infty}-(\lambda+1)\int_0^{\infty}\rho^{\lambda}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}u_{nl}(\rho)\right)^2\mathrm{d}\rho$$

$$2\int_0^{\infty}\rho^{\lambda}u_{nl}(\rho)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}u_{nl}(\rho)\mathrm{d}\rho=\rho^{\lambda}u_{nl}^2(\rho)\Big|_0^{\infty}-\lambda\,\overline{\rho^{\lambda-1}}$$

$$2\int_0^\infty \rho^{\lambda-1}u_{nl}(\rho)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}u_{nl}(\rho)\mathrm{d}\rho=\rho^{\lambda-1}u_{nl}^2(\rho)\Big|_0^\infty-(\lambda-1)\,\overline{\rho^{\lambda-2}}$$

$$2\int_0^\infty \rho^{\lambda+1}u_{nl}(\rho)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}u_{nl}(\rho)\mathrm{d}\rho=\rho^{\lambda+1}u_{nl}^2(\rho)\Big|_0^\infty-(\lambda+1)\,\overline{\rho^{\lambda}}$$

若以上四式右边第一项均为零, 则得

$$-(\lambda+1)\int_0^\infty \rho^{\lambda}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}u_{nl}(\rho)\right)^2\mathrm{d}\rho$$

$$=n\lambda\,\overline{\rho^{\lambda-1}}-l(l+1)(\lambda-1)\,\overline{\rho^{\lambda-2}}-\frac{1}{4}(\lambda+1)\,\overline{\rho^{\lambda}}$$

将此式与(9.72)比较, 得

$$\left(\frac{\lambda(\lambda-1)}{2}-2\lambda l(l+1)\right)\overline{\rho^{\lambda-2}}+n(2\lambda+1)\,\overline{\rho^{\lambda-1}}-\frac{1}{2}(\lambda+1)\,\overline{\rho^{\lambda}}=0 \qquad (9.73)$$

这就是 $\overline{\rho^{\lambda}}$ 的递推公式, 称为 Kramers 公式. 稍后再指出此式成立的条件.

在上式中先取λ=0, 由于 $\overline{\rho^0}=1$, 得

$$\overline{\rho^{-1}}=\frac{1}{2n} \qquad (9.74)$$

再取λ=1, (9.73)成为

$$-2l(l+1)\,\overline{\rho^{-1}}+3n\,\overline{\rho^0}-\overline{\rho}=0$$

由此得

$$\overline{\rho}=\frac{3n^2-l(l+1)}{n} \qquad (9.75)$$

这就是刚刚用过的式子[1].

Kramers 公式成立的条件 (9.73)式是否成立, 要看推导此式时所做的6个分部积分中, 第一项是否真的为零. 这6个第一项代入上限 ∞ 得零是没有问题的, 问题在于代入下限 0 是否为零.

为此需要研究函数 $u_{nl}(\rho)$在$\rho\to0$附近的行为. $u_{nl}(\rho)$满足微分方程(9.70)式, 在ρ=0附近此方程成为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2}u_{nl}(\rho)-\frac{l(l+1)}{\rho^2}u_{nl}(\rho)=0 \quad (\text{在}\rho=0\text{附近})$$

它的解是

---

[1] 见: 钱伯初, 曾谨言. 量子力学习题精选与剖析(上册), 第二版. 北京: 科学出版社, 1999. p.135

$$u_{nl}(\rho)=\rho^{l+1} \quad (\text{在}\rho=0\text{附近})$$

当6个第一项代入下限 0 时，用上式代替 $u_{nl}(\rho)$ 则 $\rho^{\lambda}u_{nl}u'_{nl}$ 成为 $\rho^{\lambda+2l+1}$，$\rho^{\lambda}u'^{2}_{nl}$ 成为 $\rho^{\lambda+2l+2}$ 等等. 分析结果表明，若欲使这6项在 $\rho\to 0$ 时都成为零，λ 应满足的条件是

$$\lambda+2l+1>0\ , \quad \text{即} \quad \lambda>-(2l+1)$$

这就是 Kramers 公式(9.73)成立的条件，由此可知(9.75)式的 $\overline{\rho}$ 对一切 l 都是成立的.

量子数 l 的升降算符 径向方程(9.57)也可以按另外一种方式分解，写成

$$\hat{B}^{-}_{n,l+1}\hat{B}^{+}_{nl}R_{nl}(\rho)=\left(\frac{n^2}{4(l+1)^2}-\frac{1}{4}\right)R_{nl}(\rho)$$

$$\hat{B}^{+}_{n,l-1}\hat{B}^{-}_{nl}R_{nl}(\rho)=\left(\frac{n^2}{4l^2}-\frac{1}{4}\right)R_{nl}(\rho)$$

式中

$$\hat{B}^{+}_{nl}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}+\frac{n}{2(l+1)}-\frac{l}{\rho}$$

$$\hat{B}^{-}_{nl}=-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}+\frac{n}{2l}-\frac{l+1}{\rho}$$

用与前面同样的方法可知，$\hat{B}^{+}_{nl}$ 和 $\hat{B}^{-}_{nl}$ 分别是 $R_{nl}(\rho)$ 的量子数 l 的上升和下降算符，即

$$\hat{B}^{+}_{nl}R_{nl}(\rho)=-\frac{\sqrt{(n+l+1)(n-l-1)}}{2(l+1)}R_{n,l+1}(\rho) \tag{9.76}$$

$$\hat{B}^{-}_{nl}R_{nl}(\rho)=-\frac{\sqrt{(n+l)(n-l)}}{2l}R_{n,l-1}(\rho) \tag{9.77}$$

归一化系数的定法也与上面类似.

径向态函数 为了求全部径向态函数，可先求 $l=n-1$ 情况的 $R_{n,n-1}(\rho)$. 这时将后者代入(9.63)式或(9.76)式可以知其右方必为零：

$$\hat{A}^{-}_{n}R_{n,n-1}(\rho)=\left(-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\rho-\frac{\rho}{2}+n\right)R_{n,n-1}(\rho)=0$$

$$\hat{B}^{+}_{n,n-1}R_{n,n-1}(\rho)=\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}+\frac{1}{2}-\frac{n-1}{\rho}\right)R_{n,n-1}(\rho)=0$$

这两个一阶微分方程的解都是

$$R_{n,n-1}(\rho)=\frac{1}{\sqrt{(2n)!}}\rho^{n-1}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\rho} \tag{9.78}$$

此式右方的归一化系数是用积分方法定出的. 有了这一个函数, 就可以连续地用适当的 $\hat{A}_n^+$ 作用或用适当的 $\hat{B}_{nl}^-$ 作用以得出全部 $R_{nl}(\rho)$. 这些函数的归一化则是自动保证了的.

氢原子的前几个径向态函数如下:

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

$$R_{20}(r)=\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{1}{\sqrt{2}}\left(1-\frac{r}{2a_0}\right)\mathrm{e}^{-\frac{r}{2a_0}}$$

$$R_{21}(r)=\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{1}{2\sqrt{6}}\frac{r}{a_0}\mathrm{e}^{-\frac{r}{2a_0}}$$

$$R_{30}(r)=\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{2}{3\sqrt{3}}\left[1-\frac{2}{3}\frac{r}{a_0}+\frac{2}{27}\left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right]\mathrm{e}^{-\frac{r}{3a_0}}$$

$$R_{31}(r)=\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{8}{27\sqrt{6}}\frac{r}{a_0}\left(1-\frac{1}{6}\frac{r}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-\frac{r}{3a_0}}$$

$$R_{32}(r)=\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{r}{a_0}\right)^2\mathrm{e}^{-\frac{r}{3a_0}}$$

练习 9.7 试从 $u_{nl}(\rho)=\rho R_{nl}(\rho)$所满足的径向方程(9.70)式出发, 仿照正文的方法, 对 $u_{nl}(\rho)$求出量子数 n 的升降算符 $\hat{C}_n^+$和 $\hat{C}_n^-$, 以及量子数 l 的升降算符 $\hat{D}_{nl}^+$和 $\hat{D}_{nl}^-$, 并分别求出相应的归一化系数.

练习 9.8 试用位力定理或 Hellmann - Feynman 定理求$1/r$ 和$1/r^2$在氢原子态ψ_{nlm} 中的平均值.

练习 9.9 试计算在氢原子态中 r^λ的平均值. 取λ为从-3到+2的整数.

答

$$\overline{r^{-3}}=\frac{1}{a_0^3}\frac{1}{n^2 l\,(l+1)(l+1/2)}$$

$$\overline{r^{-2}}=\frac{1}{a_0^2}\frac{1}{n^3\,(l+1/2)}$$

$$\overline{r^{-1}}=\frac{1}{a_0}\frac{1}{n^2}$$

$$\overline{r}=\frac{1}{2}a_0[3n^3-l\,(l+1)]$$

$$\overline{r^2}=\frac{1}{2}a_0^2\,n^2\,[5n^3+l-3l\,(l+1)]$$

§9-4 氢分子离子的基态

讨论氢分子离子有两个目的:第一是作为变分法近似计算的简单事例;第二是讨论一个重要的量子力学现象——共价键.

氢分子离子 H_2^+ 是两个质子与一个电子组成的束缚态系统. 我们把它作为单电子问题来讨论, 令两个核固定不动, 两核的距离 r 作为一个参数, 讨论电子在这样的外界环境中的运动. 下面我们讨论它的基态能量和态函数的近似计算.

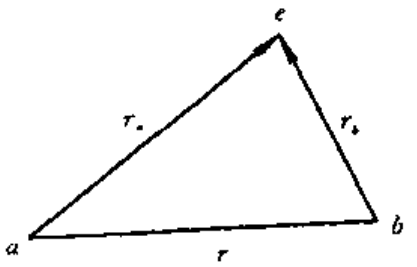


图 9.1

氢分子离子本来有更精确的解法[1], 这里只作一些简单的讨论. 设两核 a 和 b 之间的距离为 r, 电子距两核的距离为 r_a 和 r_b (图9.1), 在不致混淆的情况下, 我们把这两个距离简写为 $r_a=a$, $r_b=b$. 电子的哈密顿为

$$H=\frac{1}{2m}P^2-\frac{e_1^2}{r_a}-\frac{e_1^2}{r_b} \tag{9.79}$$

此式中隐含着参数 r, 式中 $e_1=e/\sqrt{4\pi\varepsilon_0}$.

我们的任务是求解定态薛定谔方程

$$H\psi(r)=E(r)\psi(r) \tag{9.80}$$

式中的核距离 r 是作为一个参数出现的, 能量本征值与参数 r 有关. 求得电子的能量 $E(r)$ 后, 加上两核的斥力势能 $\frac{e_1^2}{r}$ 就是氢分子离子系统的总能量 $E_s(r)$:

$$E_s(r)=E(r)+\frac{e_1^2}{r} \tag{9.81}$$

但是这个能量 $E_s(r)$ 是保持核距离为 r 时系统的能量, 当撤去保持核不动的外力后, 系统的 r 将要发生变化以达到平衡位置, 系统趋于能量 $E_s(r)$ 极小状态. 这才是真正的氢分子离子, 使 $E_s(r)$ 取极小值的 r 值 r_0, 是两核间的实际距离; $E_s(r_0)$ 是氢分子离子的能量, 而 $\psi(r_0)$ 则是电子的实际态函数.

初步近似 我们用变分法近似计算基态能量和基态波函数. 首先选取一个试探函数. 考虑到当核距离 r 很大时, 电子只能在一个核外运动成为氢原子, 其基态函数为下列二者之一:

---

[1] 唐敖庆. 量子化学. 北京:科学出版社, 1982. §3.1, §3.2

$$\psi_a=\psi_{100}(r_a)=\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}2\mathrm{e}^{-\frac{Za}{a_0}}$$
$$\psi_b=\psi_{100}(r_b)=\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}2\mathrm{e}^{-\frac{Zb}{a_0}} \tag{9.82}$$

我们在指数上用 a 和 b 代表 r_a 和 r_b. 选取试探波函数 $\psi(c_1, c_2)$ 为 $Z=1$ 情况下上面两个基态函数的叠加:

$$\psi(c_1, c_2)=c_1\psi_a+c_2\psi_b \tag{9.83}$$

根据变分法定理(9.4)式, 电子的能量 E 为

$$E<E(c_1, c_2)=\frac{c_1^2H_{aa}+2c_1c_2H_{ab}+c_2^2H_{bb}}{c_1^2+c_2^2+2c_1c_2S} \tag{9.84}$$

式中

$$\begin{gathered}H_{aa}=H_{bb}=\langle\psi_a|H|\psi_a\rangle=\langle\psi_b|H|\psi_b\rangle\\H_{ab}=H_{ba}=\langle\psi_a|H|\psi_b\rangle=\langle\psi_b|H|\psi_a\rangle\\S=\langle\psi_a|\psi_b\rangle\end{gathered} \tag{9.85}$$

选取 c_1 和 c_2 的值使 $E(c_1, c_2)$ 成为极小, 则此极小值即是最接近于电子基态能量 E 的近似值, 因为此近似值一般仍大于 E, 应为基态能量的上限. $E(c_1, c_2)$ 取极小值的条件是 $\frac{\partial E}{\partial c_1}=\frac{\partial E}{\partial c_2}=0$, 即

$$\begin{aligned}(H_{aa}-E)c_1+(H_{ab}-ES)c_2=0\\(H_{ab}-ES)c_1+(H_{aa}-E)c_2=0\end{aligned} \tag{9.86}$$

这是一个 c_1 和 c_2 的一次齐次方程, 它有非零解的条件是系数行列式为零:

$$\begin{vmatrix}H_{aa}-E & H_{ab}-ES\\H_{ab}-ES & H_{aa}-E\end{vmatrix}=0 \tag{9.87}$$

此式的两个解 E_{I} 和 E_{II} 及相应的(9.86)式的两组解为

$$\begin{aligned}E_{\mathrm{I}}(r)&=\frac{H_{aa}+H_{ab}}{1+S},\ c_1=c_2=\frac{1}{\sqrt{1+S}}\\E_{\mathrm{II}}(r)&=\frac{H_{aa}-H_{ab}}{1-S},\ c_1=-c_2=\frac{1}{\sqrt{1-S}}\end{aligned} \tag{9.88}$$

于是, 由(9.83)得两种近似能量下的近似态函数为

$$\psi_{\mathrm{I}}=\frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\psi_a+\psi_b),\ \psi_{\mathrm{II}}=\frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\psi_a-\psi_b) \tag{9.89}$$

式中 ψ_a 和 ψ_b 为(9.82)式.

(9.88)和(9.89)二式分别是氢分子离子中的电子的初级近似的能量和态函数. 现在作一些讨论, 首先看态函数. 在包含两核的截面上态函数$\psi_a+\psi_b$与$\psi_a-\psi_b$的图形如图9.2所示, 从这里可以大致看出ψ_{I}和ψ_{II}的情况. 电子概率密度$|\psi_{\mathrm{I}}|^2$和$|\psi_{\mathrm{II}}|^2$的空间分布如图9.3所示.

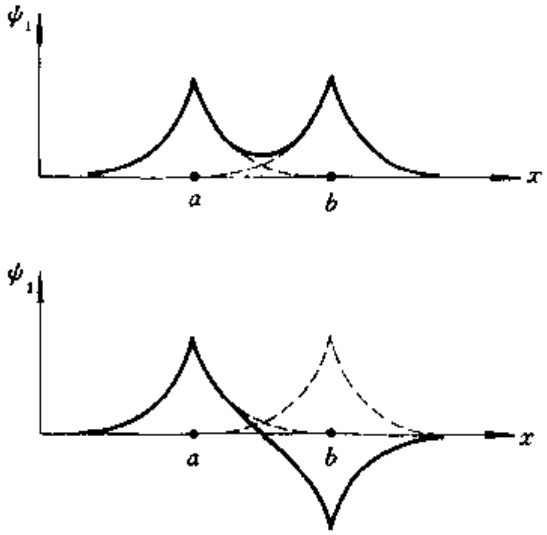


图 9.2

我们再来看能量, (9.88)式中的量H_{aa}、H_{bb}和S都是核距离r的函数, 它们的定义见(9.85)式:

$$\begin{aligned} H_{aa} &= \langle\psi_a|H|\psi_a\rangle = \langle\psi_a|\left(\frac{1}{2m}P^2 - \frac{e_1^2}{r_a} - \frac{e_1^2}{r_b}\right)|\psi_a\rangle = E_{\mathrm{H}} + J \\ H_{ab} &= \langle\psi_a|H|\psi_b\rangle = \langle\psi_a|\left(E_{\mathrm{H}} - \frac{e_1^2}{r_b}\right)|\psi_b\rangle = SE_{\mathrm{H}} + K \end{aligned} \tag{9.90}$$

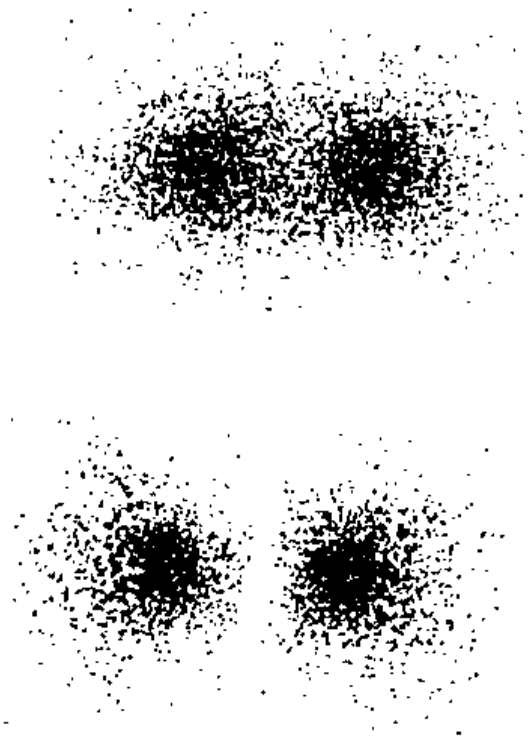


图 9.3

式中 E_{H} 为氢原子基态能量. J、K 和 S 都可以严格算出如下[1]:

$$\left.\begin{aligned} J &= \langle\psi_a|-\frac{e_1^2}{r_b}|\psi_a\rangle = -\frac{e_1^2}{a_0}\left[1-\left(1+\frac{r}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}\right] \\ K &= \langle\psi_a|-\frac{e_1^2}{r_b}|\psi_b\rangle = -\frac{e_1^2}{a_0}\left(1+\frac{r}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}} \\ S &= \langle\psi_a|\psi_b\rangle = \left(\frac{1}{3}\frac{r^2}{a_0^2}+\frac{r}{a_0}+1\right)\mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}} \end{aligned}\right\} \tag{9.91}$$

S 称为**重叠积分**, 它表示 ψ_a 和 ψ_b 两波函数重叠的程度, 当二核远离时 ($r=\infty$), $S=0$, 当二核重合时($r=0$), $S=1$. J 称为**库仑积分**, 是一个基态氢原子与一个质子相距为 r 时电子的库仑势能, K 称为**交换积分**, 是一种量子力学效应, 没有经典解释.

将(9.91)式代入(9.88)式的 $E_{\mathrm{I}}(r)$和 $E_{\mathrm{II}}(r)$中, 可得出这两种氢分子离子态的电子能量随核距离 r 的变化关系. 若再加上二核间的库仑能 e_1^2/r, 就成为氢分子离子整个系统的能量随 r 变化的函数,

$$E_{\mathrm{I}}(\mathrm{H}_2^+)=E_{\mathrm{I}}+\frac{e_1^2}{r},\quad E_{\mathrm{II}}(\mathrm{H}_2^+)=E_{\mathrm{II}}+\frac{e_1^2}{r}$$

$E_{\mathrm{I}}(\mathrm{H}_2^+)$和 $E_{\mathrm{II}}(\mathrm{H}_2^+)$ 随 r 变化的曲线如图9.4所示. 从图中的两条实线可以看

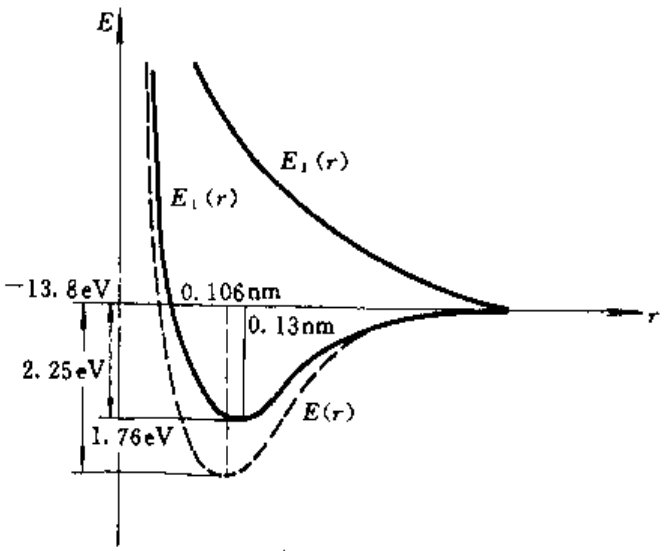


图 9.4

[1] Eyring H, Walter J, Kimball G E. Quantum Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1944. 197, 363～368, 388～389; 唐敖庆. 量子化学. 北京:科学出版社, 1980. 49～52, 68～69

出，ψ_{II} 态的能量在 r 越大时越低，因此不能构成一个束缚态，不能成为氢分子离子，而 ψ_{I} 态的能量曲线有一极小点，这是氢分子离子的态，平衡时二核的距离为 0.13 nm，离解能(分成一个氢原子和一个质子所需的能量)为 1.76 eV，就是说系统的总能量比氢原子基态能量还低这么多. 用波函数 ψ_{I} 即(9.89)式计算系统的动能和势能(包括二核间的势能)所得的平均值分别为

$$\langle T\rangle=10.4\ \text{eV},\quad \langle V\rangle=-25.6\ \text{eV}$$

进一步近似 以上用极简单的变分法，说明了氢分子离子束缚态的存在，并得到了二核距离和系统能量的近似值. 但这些计算值还不准确(实验值分别为 0.106 nm 和 2.79 eV)，所得的动能和势能的平均值也不满足位力定理 $\langle T\rangle=-\dfrac{\langle V\rangle}{2}$. 这说明上面所求得的近似态函数 ψ_{I} 即(9.89)式还太粗糙，需要在此基础上作进一步改进.

从物理上考虑，上述结果的主要缺点在于：当核距离 $r\to 0$ 时，系统应成为 He^{+}，即 $Z=2$ 的类氢原子，但近似波函数 ψ_{I} 当 $r\to 0$ 时却是 $Z=1$ 的类氢原子波函数. 这说明实际上当核距离由很远逐步接近时，应使 ψ_{I} 中的 Z 由1逐渐增大，直到 $r=0$ 时达到2，这样才更符合实际情况. 可见，当氢分子离子平衡时，(9.28)式中的 Z 若取大于1的某值，可能更符合实际的状态.

基于这种考虑，我们把 ψ_{I} 即(9.89)式中的 ψ_a 和 ψ_b 用 $Z\neq 1$ 的(9.82)式代入，作为新的试探波函数. 以 Z 为参数，再次使用变分法，求出 $E(Z)$ 的最小值，从而决定 Z 值和新的近似态函数.

这次计算不需要完全另起炉灶，只要将 a_0 换成 a_0/Z，上面的许多公式，例如(9.91)式都还能用.

计算的结果是 $Z=1.23$，核距离为 0.106 nm，离解能为 2.25 eV.

我们不再重复这个计算，而是从位力定理的角度作一些考察. 设新的试探函数为 $\psi_{\text{I}}(Z)$，则在新的试探函数下的动能和势能的平均值，与原来 $Z=1$ 时相应平均值显然有以下关系：

$$\langle T(Z)\rangle=Z^2\langle T\rangle,\quad \langle V(Z)\rangle=Z\langle V\rangle$$

我们要求位力定理 $\langle T(Z)\rangle=-\dfrac{\langle V(Z)\rangle}{2}$ 成立，即 Z 应满足

$$Z=-\frac{\langle V\rangle}{2\langle T\rangle}$$

将初步近似中的 $\langle T\rangle$ 与 $\langle V\rangle$ 的值代入，得 $Z=1.23$，由此即可得到改进的态函数.

这样进一步近似的结果，核距离 0.106 nm 已与实验值一致，系统能量为 $(-13.60-2.25)\ \text{eV}=-15.85\ \text{eV}$，仍比实验值 -16.39 eV 为大. 我们知道，变分法所得的能量近似值总是比实际值大一些的.

Z=1.23时的系统能量随 r 的变化曲线如图9.4中的虚线所示.

在两个氢核外的ψ态中,可以容纳两个自旋相反的电子,这就是氢分子 H_2 的基态;而其第一激发态是一个电子处于ψ_{I}态而另一个电子处于ψ_{II}的状态.

讨论 在量子力学之前,人们无法理解为什么两个相同的原子会结合成为一个分子.从上面的讨论知道,所以能够形成束缚态ψ,是由于电子向两核当中区域密集所致.即电子处于两核当中区域的概率增加,这里的负电荷密度增大,抵消了两核斥力的一部分.在两核距离适当时,系统的总能量反而比两核远离时的总能量更低,就形成了稳定的束缚态.

电荷密度之所以向两核当中区域集中,则是量子力学运动规律的结果.

§10 定态微扰法

定态微扰法是一种逐级近似法.在较简单的哈密顿 $H^{(0)}$的能级和定态解已足够精确地求得后,进一步求加上微小修正(微扰)后的哈密顿

$$H=H^{(0)}+\lambda H^{(1)}+\lambda^2 H^{(2)}+\lambda^3 H^{(3)}+\cdots \tag{10.1}$$

的能级和定态解.由于在物理上往往先把一个具体问题的哈密顿中的次要因素忽略掉,以求得一个数学上较精确而物理上较粗略的解,然后再逐步把次要因素加进来,使所求的解精确化,因此定态微扰法相当有用.此外,在诸多的近似方法中,定态微扰法还有物理图象清晰的特点.

§10-1 无简并情况

定态微扰法视 $H^{(0)}$的本征态有无简并而略有不同,下面将分别讨论.先讨论无简并情况.设 $H^{(0)}$的本征态$|0n\rangle$和相应的本征值E_n^0均为已知,所有的E_n^0均无简并:

$$H^{(0)}|0n\rangle = E_n^0|0n\rangle \tag{10.2}$$

(10.1)式的 H 的本征矢量$|n\rangle$及相应的本征值 E_n 满足

$$H|n\rangle=E_n|n\rangle \tag{10.3}$$

令

$$|n\rangle = U|0n\rangle = \sum_m |0m\rangle\langle 0m|U|0n\rangle = \sum_m |0m\rangle U_{mn} \tag{10.4}$$

$\{|0n\rangle\}$是我们所讨论问题的希尔伯特空间中已知的一组基矢,$\{|n\rangle\}$则是同一空间中待求的一组基矢.为了求出后者,可以去求联系这两组基矢的幺正变换 U;换一个说法,可以去求把$|n\rangle$按$\{|0n\rangle\}$展开的系数 U_{mn}.于是,(10.3)式成为

$$HU|0n\rangle = E_n U|0n\rangle = U\sum_l |0l\rangle\langle 0l|E|0n\rangle$$

用$\langle 0m|$左乘上式, 取成$H^{(0)}$表象, 有

$$\sum_l \langle 0m|H|0l\rangle\langle 0l|U|0n\rangle = \sum_l \langle 0m|U|0l\rangle\langle 0l|E|0n\rangle$$

这是一个矩阵方程:

$$HU=UE \tag{10.5}$$

式中E是一个对角矩阵, $\langle 0l|E|0n\rangle \doteq E_n\delta_{ln}$.

现在的任务是解这个在$H^{(0)}$表象中的矩阵方程, 求出E和U. 我们用逐级近似法, 令

$$E=E^{(0)}+\lambda E^{(1)}+\lambda^2E^{(2)}+\lambda^3E^{(3)}+\cdots \tag{10.6}$$

$$U=U^{(0)}+\lambda U^{(1)}+\lambda^2U^{(2)}+\lambda^3U^{(3)}+\cdots \tag{10.7}$$

与(10.1)式一样, λ是一个小量, λ^2是高一级的小量; 而$\lambda^iE^{(i)}$和$\lambda^iU^{(i)}$是E和U的i级修正, 它们都是矩阵, 当然$E^{(i)}$仍是对角矩阵.

将(10.1)、(10.6)和(10.7)三式代入(10.5)式中, 并按λ的幂次展开, 得

$$\begin{aligned}&(E^{(0)}U^{(0)}-U^{(0)}E^{(0)})+\lambda(E^{(0)}U^{(1)}+H^{(1)}U^{(0)}-U^{(0)}E^{(1)}-U^{(1)}E^{(0)})\\&+\lambda^2(E^{(0)}U^{(2)}+H^{(1)}U^{(1)}+H^{(2)}U^{(0)}-U^{(0)}E^{(2)}-U^{(1)}E^{(1)}-U^{(2)}E^{(0)})\\&+\lambda^3(E^{(0)}U^{(3)}+H^{(1)}U^{(2)}+H^{(2)}U^{(1)}+H^{(3)}U^{(0)}-U^{(0)}E^{(3)}-U^{(1)}E^{(2)}\\&-U^{(2)}E^{(1)}-U^{(3)}E^{(0)})+\cdots=0\end{aligned} \tag{10.8}$$

零级近似 在上式中略去含$\lambda, \lambda^2, \cdots$各项得

$$E^{(0)}U^{(0)}=U^{(0)}E^{(0)} \tag{10.9}$$

取mn元:

$$U^{(0)}_{mn}(E^{(0)}_m-E^{(0)}_n)=0$$

由于$E^{(0)}$无简并, 所以当$m\neq n$时, $U^{(0)}_{mn}=0$, 又从幺正性要求$U^{(0)}U^{(0)\dagger}=1$得, $U^{(0)}_{mm}U^{(0)*}_{mm}=1$, 于是可以取$U^{(0)}_{mm}=1$, 即

$$U^{(0)}=I \tag{10.10}$$

一级近似 在(10.8)式中, 保留λ项, 忽略λ^2以上各项, 并注意到$U^{(0)}=I$, 得

$$E^{(0)}U^{(1)}+H^{(1)}=E^{(1)}+U^{(1)}E^{(0)}$$

取mn元,

$$E^{(0)}_mU^{(0)}_{mn}+H^{(1)}_{mn}=E^{(1)}_{mn}+U^{(1)}_{mn}E^{(0)}_n$$

当$m=n$时, 由于$E^{(1)}_{mn}=E^{(1)}_n\delta_{mn}$得:

$$E^{(1)}_n=H^{(1)}_{nn}=\langle 0n|H^{(1)}|0n\rangle \tag{10.11}$$

当$m\neq n$时有

$$U^{(1)}_{mn}(E^{(0)}_n-E^{(0)}_m)=H^{(1)}_{mn}$$

由此得

$$U_{mn}^{(1)}=\frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}} \tag{10.12}$$

以上二式是一级近似下的 $E^{(1)}$和 $U^{(1)}$;只差$U_{mm}^{(1)}$尚未定出,这可以用幺正条件定出,结果是$U_{mm}^{(1)}$应为纯虚数 $\mathrm{i}\gamma$.通常令$U_{mm}^{(1)}=0$,这样做带来的影响是使$|0m\rangle$基矢带来一个相因子$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\lambda\gamma}$,即带来一个微小的相移.

二级近似 在(10.8)式中保留λ^2项,忽略λ^3以上各项,成为

$$E^{(0)}U^{(2)}+H^{(1)}U^{(1)}+H^{(2)}=E^{(2)}+U^{(1)}E^{(1)}+U^{(2)}E^{(0)}$$

与前类似,取此式的对角元,可得

$$E_n^{(2)}=H_{nn}^{(2)}+\sum_l{}'\frac{H_{nl}^{(1)}H_{ln}^{(1)}}{E_n^{(0)}-E_l^{(0)}} \tag{10.13}$$

取非对角元,得

$$U_{mn}^{(2)}=\frac{H_{mn}^{(2)}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}-\frac{E_n^{(1)}H_{mn}^{(1)}}{(E_n^{(0)}-E_m^{(0)})^2}+\sum_l{}'\frac{H_{ml}^{(1)}H_{ln}^{(1)}}{(E_n^{(0)}-E_m^{(0)})(E_n^{(0)}-E_l^{(0)})} \tag{10.14}$$

以上二式取和号上的撇表示取和时 $l\neq n$;而(10.14)式右边第二项又与第三项取和式中 $l=m$ 项抵消.

最后,写出到二级近似的结果:

$$E_n=E_n^{(0)}+\lambda H_{nn}^{(1)}+\lambda^2H_{nn}^{(2)}+\lambda^2\sum_l{}'\frac{H_{nl}^{(1)}H_{ln}^{(1)}}{E_n^{(0)}-E_l^{(0)}} \tag{10.15}$$

$$U_{mn}=I+\lambda\frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}+\lambda^2\left[\frac{H_{mn}^{(2)}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}+\sum_l{}'\frac{H_{ml}^{(1)}H_{ln}^{(1)}}{(E_n^{(0)}-E_m^{(0)})(E_n^{(0)}-E_l^{(0)})}\right] \tag{10.16}$$

现在对 l 取和时,$l\neq n$, $l\neq m$.

在此结果中,我们看到在 H 即(10.1)式中引入$\lambda^2H^{(2)}$及$\lambda^3H^{(3)}$等的意义.通常实际问题中的哈密顿都是近似的,如果在 H 中不考虑λ^2项而去求微扰的二级或更高级近似,意义是不大的,因为所得到的高级修正与 H 中被忽略的λ^2项的贡献属同一量级.

练习 10.1 试求三级修正$E_n^{(3)}$和$U^{(3)}$.

§10-2 简并情况

当加微扰前的哈密顿$H^{(0)}$的本征值$E_n^{(0)}$有简并时,即当$E_n^{(0)}$对应一个以上的线性无关的本征矢量时:

$$H^{(0)}|0n\alpha_0\rangle = E_n^{(0)}|0n\alpha_0\rangle \qquad \alpha_0 = 1, 2, 3, \cdots, d_n \tag{10.17}$$

式中 d_n 是 $E_n^{(0)}$ 能级的简并度. $H^{(0)}$ 有简并的意思是至少有一个 d_n 大于1.

对于一个指定的 $E_n^{(0)}$, d_n 个基矢$\{|0n\alpha_0\rangle\}$在希尔伯特空间中构成一个 $H^{(0)}$的本征子空间 R_n, 用$|0n\rangle$表示, R_n 中每一个矢量都是 $H^{(0)}$的本征矢量, 本征值都是 $E_n^{(0)}$. 所以, 基矢$\{|0n\alpha_0\rangle\}$的选择有很大任意性.

用 n 表示能量的标号, 下标 α_0 表示本征子空间中基矢的序号. 在某些情况下, 它们可能是两个或多个字母. 如在原子的情况中,

$$H^{(0)}|0nlm\rangle = E_{nl}^{(0)}|0nlm\rangle$$

这里 nl 相当于我们的 n, m 相当于我们的 α_0.

在有简并的情况下, §10–1中的矩阵方程 $HU=UE$ 即(10.5)式仍然成立; 此式按 λ 幂次展开的(10.8)式也仍然成立, 我们的讨论就从这里开始. 不过现在$H^{(0)}$表象的矩阵元按两个下标编号, 如 $A_{m\beta,n\alpha}=\langle 0m\beta_0|A|0n\alpha_0\rangle$.

例如, 当 d_1=2, d_2=1, d_3=3 时:

$$A_{m\beta,n\alpha}=\begin{pmatrix} A_{11,11} & A_{11,12} & A_{11,21} & A_{11,31} & A_{11,32} & A_{11,33} \\ A_{12,11} & A_{12,12} & A_{12,21} & A_{12,31} & A_{12,32} & A_{12,33} \\ A_{21,11} & A_{21,12} & A_{21,21} & A_{21,31} & A_{21,32} & A_{21,33} \\ A_{31,11} & A_{31,12} & A_{31,21} & A_{31,31} & A_{31,32} & A_{31,33} \\ A_{32,11} & A_{32,12} & A_{32,21} & A_{32,31} & A_{32,32} & A_{32,33} \\ A_{33,11} & A_{33,12} & A_{33,21} & A_{33,31} & A_{33,32} & A_{33,33} \end{pmatrix}$$

$$=\left(\begin{array}{c|c|c} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ \hline A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ \hline A_{21} & A_{32} & A_{33} \end{array}\right) \tag{10.18}$$

把上述矩阵按 n 分成一些子矩阵 A_{mn}, 它们是 d_m 行 d_n 列矩阵, 即可写成上式最后的形式. 两个矩阵相加或相乘, 可以把子矩阵当作矩阵元来运算, 然后每一个元中的子矩阵再作矩阵相加或相乘. 一个块对角的矩阵写成子矩阵形式就成为一个对角矩阵, 每一个对角元都是一个(方的)子矩阵.

下面作逐级近似.

零级近似

$$E^{(0)}U^{(0)}=U^{(0)}E^{(0)} \tag{10.19}$$

取 mn 元,

$$E_m^{(0)}U_{mn}^{(0)}=U_{mn}^{(1)}E_n^{(0)}$$

当 $n\neq m$ 时, $U_{mn}^{(0)}=0$

当 $n=m$ 时, $U_{mn}^{(0)}\neq 0$

以上三式都是子矩阵的关系. 上面的式子表明 $U^{(0)}$ 的对角元(子矩阵)不为零, 非对角元(也是子矩阵)都是零, 即 $U^{(0)}$ 是一个块对角矩阵, 我们写成 $\overline{U}^{(0)}$;在我们的例子中, $U^{(0)}$ 形如:

$$U^{(0)}=\overline{U}^{(0)}=\begin{pmatrix}\blacksquare & 0 & 0\\ 0 & \blacksquare & 0\\ 0 & 0 & \blacksquare\end{pmatrix} \tag{10.20}$$

至于 $\overline{U}^{(0)}$ 的对角元(子矩阵)的内容, 目前还无法定出, 要在下一级近似中确定.

一级近似

$$E^{(0)}U^{(1)}+H^{(1)}U^{(0)}=U^{(0)}E^{(1)}+U^{(1)}E^{(0)} \tag{10.21}$$

现在已知 $U^{(0)}$ 是块对角矩阵 $\overline{U}^{(0)}$. 我们把 $H^{(1)}$ 也按 $\overline{U}^{(0)}$ 的结构, 分成两个矩阵之和: 一个 $\overline{H}^{(1)}$ 是块对角的, 另一个 $\underline{H}^{(1)}$ 是对角上的子矩阵为零而非对角的子矩阵可以不为零. 我们称这种矩阵为反对角的.

$$H^{(1)}=\begin{pmatrix}\blacksquare & \blacksquare & \blacksquare\\ \blacksquare & \blacksquare & \blacksquare\\ \blacksquare & \blacksquare & \blacksquare\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\blacksquare & & \\ & \blacksquare & \\ & & \blacksquare\end{pmatrix}+\begin{pmatrix} & \blacksquare & \blacksquare\\ \blacksquare & & \blacksquare\\ \blacksquare & \blacksquare & \end{pmatrix}=\overline{H}^{(1)}+\underline{H}^{(1)} \tag{10.22}$$

现在, 我们的任务是在

$$H=H^{(0)}+\lambda\left(\overline{H}^{(1)}+\underline{H}^{(1)}\right)$$

的情况下, 求本征值的一级近似:

$$E_{n\alpha}=E_n^{(0)}+\lambda E_{n\alpha}^{(1)}$$

和相应的本征矢量的一级近似:

$$|1n\alpha\rangle=\left(\overline{U}^{(0)}+\underline{U}^{(1)}\right)|0n\alpha\rangle=\sum_{\beta}|0n\beta_0\rangle\left(\overline{U}_{n\beta_0,n\alpha}^{(0)}+\underline{U}_{n\beta_0,n\alpha}^{(1)}\right)$$

这时(10.21)式成为

$$\overline{E}^{(0)}\underline{U}^{(1)}+\overline{H}^{(1)}\overline{U}^{(0)}+\underline{H}^{(1)}\overline{U}^{(0)}=\overline{U}^{(0)}\overline{E}^{(1)}+\underline{U}^{(1)}\overline{E}^{(0)} \tag{10.23}$$

这里取 $U^{(1)}$ 为反对角的, 即取 $U^{(1)}=\underline{U}^{(1)}$, $\overline{U}^{(1)}=0$, 其理由与无简并情况时取 $U_{mm}^{(1)}=0$ 类似.

由于 $\overline{A}\overline{B}=\overline{C}$, $\underline{A}\overline{B}=\underline{C}$(试证明之), 上式可以分成对角和反对角两个等式:

在子空间 R_n 中, $$\overline{H}^{(1)}\overline{U}^{(0)}=\overline{U}^{(0)}\overline{E}^{(1)} \tag{10.24}$$

在 R_n 外, $$\overline{E}^{(0)}\underline{U}^{(1)}+\underline{H}^{(1)}\overline{U}^{(0)}=\underline{U}^{(1)}\overline{E}^{(0)} \tag{10.25}$$

下面分别讨论.

在子空间 R_n 中 由于 $U^{(0)}=\overline{U}^{(0)}$, $\underline{U}^{(0)}=0$ 所以(10.24)式只有 nn 元不为零. 此式成为

$$\overline{H}^{(1)}_{nn}U^{(0)}_{nn}=U^{(0)}_{nn}E^{(1)}_{n} \tag{10.26}$$

这是子矩阵形式, 对于每一个给定的 $E^{(1)}_n$, 在 d_n 维空间 R_n 中有

$$\sum_{\gamma}\overline{H}^{(1)}_{n\beta,n\gamma}U^{(0)}_{n\gamma,n\alpha}=U^{(0)}_{n\beta,n\alpha}E^{(1)}_{n\alpha} \tag{10.27}$$

或者略去 n 写成

$$\sum_{\gamma}\overline{H}^{(1)}_{\beta\gamma}U^{(0)}_{\gamma\alpha}=E^{(1)}_{\alpha}U^{(0)}_{\beta\alpha} \tag{10.28}$$

这是 $U^{(0)}_{\gamma\alpha}$ 的一个线性齐次方程组, 它有解的条件是久期方程为零:

$$\det(\overline{H}^{(1)}-E^{(1)}_{\alpha}I)=0 \tag{10.29}$$

对每一个 n 值, 在 d_n 维的 R_n 中都有上面的久期方程, 它的解 $E^{(1)}_{\alpha}$ 即 $E^{(1)}_{n\alpha}$(共 d_n 个, α 为其序号)为能量的一级修正. 求得 $E^{(1)}_{n\alpha}$ 之后, 即可由(10.28)式解得 $U^{(0)}_{\gamma\alpha}=U^{(0)}_{n\gamma,n\alpha}$, 这就是本征矢量的零级修正的 $H^{(0)}$ 表象. 从而求得在各个 R_n 空间中哈密顿 H 的本征矢量的正确的零级近似.

我们知道, R_n 空间是未加微扰的哈密顿 $H^{(0)}$ 的本征子空间, 空间中任意矢量都是 $H^{(0)}$ 的本征矢量. 可是加了微扰的哈密顿 H 的情况却不同, 当它的本征值 E_n 有简并时, 它具有一些(d_n 个)确定的本征矢量. 当 $\lambda\to0$ 时, 这些就是 $H=H^{(0)}+\lambda H^{(1)}$ 零级近似的本征矢量. 在一般情况下, 原来用以表征这个子空间的那几个矢量 $|0n\alpha_0\rangle$ 不一定就恰好是 H 的零级近似.

有一种常见的说法是: 在简并微扰法中, 本征矢量的零级近似是 $\lambda\to0$ 时本征矢量的极限. 这种说法是不对的, 当 λ 取不同值时, 各有不同的能量的一级近似 E_α 和本征矢量的不同的零级近似. 当 $\lambda\to0$ 时固然有一个极限, 但这个极限并非零级近似. 一个具体的实例参见 §25-3, 特别是(25.26)式.

把 H 的本征矢量的零级近似写成 $|0n\alpha\rangle$(简并完全解除的情况), 方程(10.27)的解 $U^{(0)}_{n\gamma,n\alpha}$ 正是由 $|0n\alpha_0\rangle$ 求 $|0n\alpha\rangle$ 的幺正算符:

$$|0n\alpha\rangle=\overline{U}^{(0)}|0n\alpha_0\rangle$$

或写成

$$|0n\alpha\rangle=\sum_{\gamma}|0n\gamma_0\rangle\overline{U}^{(0)}_{n\gamma,n\alpha} \tag{10.30}$$

如果对某一个 n 值，久期方程(10.29)式有重根，那就说明 n 能级在这一级近似下简并还没有完全解除，这有两种可能，一种是这一简并将在下一级近似中解除；另一种是哈密顿 H 本来就是有简并的.

在久期方程有重根的情况下，对于这种重根 $E^{(1)}_{n\alpha}$ 方程(10.26)的未知矩阵元 $U^{(0)}_{n\beta,n\alpha}$ 不能确定，这说明在这一级近似下，H 的本征矢量本来就有简并.

让我们举一个具体例子来说明这个问题. 设对于某一个 n，$H^{(0)}$的本征矢量 $|0n\alpha_0\rangle$是四重简并的，它们是

$$|0n1_0\rangle, |0n2_0\rangle, |0n3_0\rangle, |0n4_0\rangle$$

式中下标0只是一种记号，说明这些本征矢是 $H^{(0)}$的(不是 H 的). 在作计算时可以不去管它. 现在上面四个矢量构成 $H^{(0)}$的一个四维本征子空间.

与这个 n 对应的 $U^{(0)}$是一个4×4矩阵，方程(10.28)中的下标 $\alpha\beta\gamma$ 都取1, 2, 3, 4四值. 久期方程(10.29)式是一个 $E^{(1)}$的四次方程. 现在，我们假设久期方程的四个根中，有一对重根：

$$E^{(1)}_1, E^{(1)}_2, E^{(1)}_3 = E^{(1)}_4$$

把 $E^{(1)}_1$ 和 $E^{(1)}_2$ 代入方程(10.21)中，可分别解出两组 $\overline{U}^{(0)}$，即

$$\overline{U}^{(0)}_{\gamma 1} \text{ 和 } \overline{U}^{(0)}_{\gamma 2}, \quad \gamma=1, 2, 3, 4$$

从而由(10.30)式定出两个零级近似 $|0n1\rangle$ 和 $|0n2\rangle$. 然而把 $E^{(1)}_3$ 代入方程(10.28)式，发现其中四个方程成为线性相关，不能确定出另外两组 $\overline{U}^{(0)}_{\gamma 3}$ 和 $\overline{U}^{(0)}_{\gamma 4}$，它们所满足的只有一个整个 $\overline{U}^{(0)}_n$ 的幺正性条件，还留有一定的任意性. 这说明简并没有完全解除，在上述的四维空间中，除去 $\overline{U}^{(0)}_{\gamma 1}$ 和 $\overline{U}^{(0)}_{\gamma 2}$ 所定出的两个矢量外的那个两维子空间，在一级近似下仍是 H 的本征子空间，其中所有矢量都(在一级近似下)是H的本征矢量. 我们可以从其中任选两个矢量与 $|0n1\rangle$ 和 $|0n2\rangle$ 一起作为一级近似的 $|0n\alpha\rangle$. 把任选的两个矢量(它们应互相正交)记作

$$|0n31\rangle, \quad |0n32\rangle$$

由此倒推过去，给上面未能确定的两组 $\overline{U}^{(0)}_{\gamma 3}$ 和 $\overline{U}^{(0)}_{\gamma 4}$ 定下它们的数值，从而把整个(与上述 n 值对应的)$\overline{U}^{(0)}$ 矩阵完全确定下来.

一般说来，我们用 $|0n\alpha\nu\rangle$ 表示简并未完全解除时的 H 的近似本征矢量，其中每一个 α 值表示一种能量值，而后面的 ν 表示能量相同的几个矢量的排号，而用 $|0n\alpha\rangle$ 表示全部 $|0n\alpha\nu\rangle$ 所构成的本征子空间.

用上面方法确定下来的矩阵 $\overline{U}^{(0)}$，虽然可有不同的矩阵元，然而这些表面上不同的 $\overline{U}^{(0)}$ 彼此是等价的. 它们作用在 $H^{(0)}$的四维本征子空间的四个代表矢量

$|0n\alpha_0\rangle$ (α=1, 2, 3, 4) 上, 都能得出相同的结果, 即两个确定的矢量和一个确定的二维子空间.

在子空间 R_n 之外 其次讨论(10.25)式

$$E^{(0)}\underline{U}^{(1)}+\underline{H}^{(1)}\overline{U}^{(0)}=\underline{U}^{(1)}E^{(0)}$$

当 n 能级简并完全解除时, $U^{(0)}$和 $E^{(1)}$(即 $E^{(1)}_{n\alpha}$)已完全确定, 就可以从上式定出 $\underline{U}^{(1)}$. 取上式的 $m\beta$ 和 $n\alpha$ 元, 有

$$E^{(0)}_{m\beta}\underline{U}^{(1)}_{m\beta,n\alpha}+\sum_{l\gamma}\underline{H}^{(1)}_{m\beta,l\gamma}\overline{U}^{(0)}_{l\gamma,n\alpha}=\underline{U}^{(1)}_{m\beta,n\alpha}E^{(0)}_{n\alpha}$$

于是得

$$\underline{U}^{(1)}_{m\beta,n\alpha}=\frac{\sum_{\gamma}\underline{H}^{(1)}_{m\beta,n\gamma}\overline{U}^{(0)}_{n\gamma,n\alpha}}{E^{(0)}_{n}-E^{(0)}_{m}} \tag{10.31}$$

上式对 l 的取和已经去掉, 因为 $l\neq n$ 时 $\overline{U}_{l\gamma,n\alpha}=0$.

由(10.31)式可以看出, 当微扰 $H^{(1)}$ 与 $H^{(0)}$ 具有相同的块对角结构时, 即 $\underline{H}^{(1)}=0$ 时, $\underline{U}^{(1)}=0$. 这时态矢量的一级近似没有 R_n 以外的成分, 其一级近似就是已经求出的零级近似.

当简并没有完全解除时, 对于已不再简并的能级, 上式仍适用. 但对于仍有简并的能级, 由于 $\overline{U}^{(0)}_{n\gamma,n\alpha}$ 中还有任意性, 上式不适用. 这是合理的, 因为简并没有解除的本征态, 在一个本征子空间中, 它的态矢量有相当大的任意性, 谈不上修正.

总起来, 我们到此为止, 完成了一级近似的计算. 在一级近似下, 所得的 H 的本征值是

$$E_{n\alpha}=E^{(0)}_{n}+\lambda E^{(1)}_{n\alpha} \tag{10.32}$$

式中 $E^{(1)}_{n\alpha}$ 为久期方程(10.29)式的根; 本征矢量是

$$\begin{aligned}|1n\alpha\rangle&=\sum_{m\beta_0}|0m\beta_0\rangle\left(\overline{U}^{(0)}_{m\beta_0,n\alpha}+\lambda\underline{U}^{(1)}_{m\beta_0,n\alpha}\right)\\&=|0n\alpha\rangle+\lambda\sum_{m\beta_0}|0m\beta_0\rangle\underline{U}^{(1)}_{m\beta_0,n\alpha}\end{aligned} \tag{10.33}$$

对于本征矢量, 我们做了两件事: 第一调整了正确的零级近似, 第二求出了一级修正. 以上的方法可称为 **U 近似**.

***V* 近似** 下面讨论二级近似.

在一级近似中简并即已完全解除的情况下, 作二级近似没有什么困难, 只需进一步讨论级数展开即(10.8)式中 λ^2 级的关系即可.

问题出在一级近似中仍存在简并的情况. 从上面的讨论中知道, 这时在 $U^{(0)}$ 中还有一定的任意性, 而 $\underline{U}^{(1)}$ 也无法定出.

为了做进一步的近似, 首先把 $U^{(0)}$中有任意性的部分先定下来, 以便再作进一步的调整. 现在把$U^{(0)}=\overline{U}^{(0)}$ 中没有定下来的部分, 即与 R_n 中简并尚未解除的本征子空间相应的部分规定为单位矩阵. 这样一来, (10.30)式中经过 $U^{(0)}$变换后的基矢 $|0n\alpha\rangle$ 成为 $|0n\alpha\nu\rangle$, 这是一组确定的基矢. 它们对应于能量 $E_{n\alpha}$, 即(10.32)式, ν是简并子空间中基矢的编号.

现在, 取 H 到二级, 并用 $U^{(0)}$对其作一幺正变换:

$$h=U^{(0)\ -1}HU^{(0)}=U^{(0)-1}[E^{(0)}+\lambda\overline{H}^{(1)}+\lambda\underline{H}^{(1)}+\lambda^2H^{(2)}]U^{(0)}$$
$$=E^{(0)}+\lambda E^{(1)}+\lambda\underline{h}^{(1)}+\lambda^2\underline{h}^{(2)} \tag{10.34}$$

这就是说把哈密顿 H 在 $H^{(0)}$表象的矩阵转换到了$\{|0n\alpha\nu\rangle\}$表象.

现在, 我们寻求一个新的幺正矩阵 V, 要求它可以把 h 对角化, 即要求

$$V^{-1}hV=E,\quad \text{即}\quad VE=hV$$

幺正矩阵 V 与一级近似中的 U 处于完全类似的地位.

令

$$V=V^{(0)}+\lambda V^{(1)}+\lambda^2V^{(2)}$$
$$E=E^{(0)}+\lambda E^{(1)}+\lambda^2E^{(2)}$$

代入(10.34)式并按λ的幂次展开, 得

$$(V^{(0)}E^{(0)}-E^{(0)}V^{(0)})+\lambda(V^{(0)}E^{(1)}+V^{(1)}E^{(0)}-E^{(0)}V^{(1)}-E^{(1)}V^{(0)}-\underline{h}^{(1)}V^{(0)})$$
$$+\lambda^2(V^{(0)}E^{(2)}+V^{(1)}E^{(1)}+V^{(2)}E^{(0)}-E^{(0)}V^{(2)}-E^{(1)}V^{(1)}-\underline{h}^{(1)}V^{(1)}-h^{(2)}V^{(0)})$$
$$+\cdots=0 \tag{10.35}$$

与前相同, 我们一级一级地讨论.

零级近似 取(10.35)式中λ的零次方项, 忽略λ, λ^2, … 项得

$$V^{(0)}E^{(0)}=E^{(0)}V^{(0)}$$

这说明当 $E_m^{(0)}\neq E_n^{(0)}$ 时 $V_{mn}^{(0)}=0$, 即 $V^{(0)}=\overline{V}^{(0)}$ 是与 $U^{(0)}$同样构造的块对角矩阵.

一级近似

$$V^{(0)}E^{(1)}+\underline{V}^{(1)}E^{(0)}=E^{(0)}\underline{V}^{(1)}+E^{(1)}V^{(0)}+\underline{h}^{(1)}V^{(0)}$$

同前, 取$V^{(1)}=\underline{V}^{(1)}$ 为反对角矩阵则此式可分为两个式子:

在 R_n 内, $$\overline{V}^{(0)}E^{(1)}=E^{(1)}V^{(0)} \tag{10.36}$$

在 R_n 之外, $$\underline{V}^{(1)}E^{(0)}=E^{(0)}\underline{V}^{(1)}+h^{(1)}V^{(0)} \tag{10.37}$$

第一式说明当 $E_{n\alpha}^{(1)}\neq E_{n\beta}^{(1)}$ 时, $V_{n\beta,n\alpha}^{(0)}=0$, 这说明 $V^{(0)}$应进一步为与 $E^{(1)}$构造相同的块对角矩阵, 只有 $V_{n\alpha\mu,n\alpha\nu}^{(0)}$ 不为零. $V^{(0)}$的作用正是把 $U^{(0)}$中存在的任意性确定下来.

取第二式的mn元$(m\neq n)$, 注意这时不再是 $H^{(0)}$表象, 而是$\{|0n\alpha\nu\rangle\}$表象了,

见(10.34)式, 得

$$\underline{V}^{(1)}_{mn}=\frac{\sum_{l}\underline{h}^{(1)}_{ml}\overline{V}^{(0)}_{ln}}{E^{(0)}_{n}-E^{(0)}_{m}}$$

即

$$\underline{V}^{(1)}_{m\beta\mu,n\alpha\nu}=\frac{\sum_{\gamma\sigma}\underline{h}^{(1)}_{m\beta\mu,n\gamma\sigma}\overline{V}^{(0)}_{n\gamma\sigma,n\alpha\nu}}{E^{(0)}_{n}-E^{(0)}_{m}}=\frac{\sum_{\sigma}\underline{h}^{(1)}_{m\beta\mu,n\alpha\sigma}\overline{V}^{(0)}_{n\alpha\sigma,n\alpha\nu}}{E^{(0)}_{n}-E^{(0)}_{m}}\qquad(10.38)$$

但是$\overline{V}^{(0)}_{n\alpha\sigma,n\alpha\nu}$的值目前还不知道, 在二级近似中可以求出. 此式是取代(10.31)式的, 注意二者的类似性.

二级近似

$$\overline{V}^{(0)}E^{(2)}+\underline{V}^{(1)}E^{(1)}+\underline{V}^{(2)}E^{(0)}=E^{(0)}\underline{V}^{(2)}+E^{(1)}\underline{V}^{(1)}+\underline{h}^{(1)}\underline{V}^{(1)}+h^{(2)}\overline{V}^{(0)}$$

此式的$m\beta\mu, n\alpha\nu$元为

$$\overline{V}^{(0)}_{m\beta\mu,n\alpha\nu}E^{(0)}_{n\alpha\nu}+\underline{V}^{(1)}_{m\beta\mu,n\alpha\nu}E^{(1)}_{n\alpha}+\underline{V}^{(2)}_{m\beta\mu,n\alpha\nu}E^{(0)}_{n}=E^{(0)}_{m}\underline{V}^{(2)}_{m\beta\mu,n\alpha\nu}$$
$$+E^{(1)}_{m\beta}\underline{V}^{(1)}_{m\beta\mu,n\alpha\nu}+\sum_{p\delta\sigma}\underline{h}^{(1)}_{m\beta\mu,p\delta\sigma}\underline{V}^{(1)}_{p\delta\sigma,n\alpha\nu}+\sum_{\rho}h^{(2)}_{n\alpha\mu,n\alpha\rho}\overline{V}^{(0)}_{n\alpha\rho,n\alpha\nu}$$

首先讨论块$E^{(1)}_{n\alpha}$内, 即 $m=n$, $\beta=\alpha$的情况, 将已求得的$\underline{V}^{(1)}$即(10.38)式代入, 整理得

$$\sum_{\sigma}\left[\sum_{p\delta\rho}\frac{\underline{h}^{(1)}_{n\alpha\mu,p\delta\rho}\underline{h}^{(1)}_{p\delta\rho,n\alpha\sigma}}{E^{(0)}_{n}-E^{(0)}_{p}}-h^{(2)}_{n\alpha\mu,n\alpha\sigma}-E^{(2)}_{n\alpha\nu}\delta_{\mu\sigma}\right]\overline{V}^{(0)}_{n\alpha\sigma,n\alpha\nu}=0\qquad(10.39)$$

对于每一组固定的$n\alpha$, 这是一组$\overline{V}^{(0)}_{\sigma\nu}=\overline{V}^{(0)}_{n\alpha\sigma,n\alpha\nu}$的齐次线性方程. 它的久期方程

$$\det\left[\sum_{p\delta\rho}\frac{\underline{h}^{(1)}_{n\alpha\mu,p\delta\rho}\underline{h}^{(1)}_{p\delta\rho,n\alpha\sigma}}{E^{(0)}_{n}-E^{(0)}_{p}}-h^{(2)}_{n\alpha\mu,n\alpha\sigma}-E^{(2)}_{n\alpha\nu}\delta_{\mu\sigma}\right]=0\qquad(10.40)$$

可以定出能量的二级修正$E^{(2)}_{n\alpha\nu}$; 而对于每一个ν, 可以求出一组$\overline{V}^{(0)}_{\sigma\nu}=\overline{V}^{(0)}_{n\alpha\sigma,n\alpha\nu}$, 从而可以求得$|0n\alpha\nu\rangle$.

其次, 讨论 $m=n$, $\beta\neq\alpha$的情况, 这时由于$\underline{V}^{(0)}_{mn}=0$, $V^{(1)}_{n\beta\mu,n\alpha\nu}$为[$m\neq n$ 的$\underline{V}^{(1)}$前已求出, 见(10.38)式].

$$\overline{V}^{(1)}_{n\beta\mu,n\alpha\nu}=\frac{1}{E^{(1)}_{n\alpha}-E^{(1)}_{n\beta}}\left[\sum_{p\delta\sigma}\underline{h}^{(1)}_{n\beta\mu,p\delta\sigma}\underline{V}^{(1)}_{p\delta\sigma,n\alpha\nu}-\sum_{p\delta\sigma}h^{(2)}_{n\alpha\nu,p\delta\sigma}V^{(0)}_{p\delta\sigma,n\alpha\nu}\right]\qquad(10.41)$$

上式右边出现的$\underline{V}^{(1)}_{p\delta\sigma,n\alpha\nu}$不包括 $p=n$ 的元, 因为这时$\underline{h}^{(1)}_{np}=0$. 至此, 全部$\underline{V}^{(1)}$均已求得.

最后, 讨论 $m\neq n$ 的情况, 这时$V^{(0)}_{mn}=0$, 从(10.35)式可得

$$\underline{V}^{(2)}_{m\beta\mu,n\alpha\nu}=\frac{1}{E^{(0)}_n-E^{(0)}_m}\Big[(E^{(1)}_{m\beta}-E^{(1)}_{n\alpha})\,\underline{V}^{(1)}_{m\beta\mu,n\alpha\nu}+\sum_{p\delta\sigma}\underline{h}^{(1)}_{m\beta\mu,p\delta\sigma}\,\underline{V}^{(1)}_{p\delta\sigma,n\alpha\nu}+\sum_{\sigma}h^{(2)}_{m\beta\nu,n\alpha\sigma}\,\overline{V}^{(0)}_{n\alpha\sigma,n\alpha\nu}\Big] \tag{10.42}$$

右边全为已知. 用此式可以求出 $V^{(2)}$ 在 $E^{(0)}$ 对角块外的矩阵元($V^{(2)}$ 在块内为零). 至此二级近似的问题已全部解决.

练习 10.2 一电子在有心库仑场中运动(类氢离子), 现加一有心的微扰 $\lambda f(r)$, 求一级近似下的能级和态矢量. 证明: l 简并(即 $|nlm\rangle$ 的能量 E_n 与 l 无关的性质)是库仑场独有的性质, 稍一偏离库仑场, l 简并将不存在(但 m 简并仍存在).

练习 10.3 若在一级近似下简并即已完全解除, 则不需使用 V 近似. 这时 $U^{(0)}$ 是确定的, (10.31)式成立, 只需进一步做下去即可得到二级修正. 试完成此工作.

§10-3 例: 二次 Stark 效应

考虑一个碱金属原子处在电场中时能级的改变, 设电场不十分弱, 可以不考虑自旋的影响.

未加微扰的哈密顿 $H^{(0)}$ 为氢原子的哈密顿加上一定的非库仑场因素, 能量为 $E^{(0)}_{nl}$, 与 l 有关:

$$H^{(0)}|0nlm\rangle=E^{(0)}_{nl}|0nlm\rangle$$

其中 nl 相当于上面理论中的 n, m 相当于 α. 哈密顿 H 与微扰 $H^{(1)}$ 是

$$H=H^{(0)}+\lambda H^{(1)},\quad \lambda H^{(1)}=+e\boldsymbol{E}Z$$

式中 $\boldsymbol{E}$ 为外电场, $e>0$ 为电子电荷的绝对值, Z 为电子的 z 坐标算符. 现取

$$\lambda=e\boldsymbol{E},\quad H^{(1)}=Z$$

首先计算 $H^{(1)}=Z$ 的矩阵元 $Z_{n'l'm',nlm}=\langle 0n'l'm'|Z|0nlm\rangle$,

$$\langle 0n'l'm'|Z|0nlm\rangle=\langle 0R_{n'l'}|r|0R_{nl}\rangle\langle Y_{l'm'}|\cos\theta|Y_{lm}\rangle=r_{n'l',nl}\cos\theta_{l'm',lm}$$

$\cos\theta$ 的矩阵元只当 $l'=l\pm1$ 和 $m'=m$ 时不为零, 见(8.36)式, 所以

$$\langle 0n',l+1,m|Z|0nlm\rangle=r_{n'l+1,nl}\sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}}$$

$$\langle 0n',l-1,m|Z|0nlm\rangle=r_{n'l-1,nl}\sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}}$$

于是得矩阵 Z 如下:

$$Z=\begin{array}{c|cc|ccccc|ccccccc|ccccc|c}
 & (1s) & (2s) & (2p) & & & (3s) & (3p) & & & (3d) & & & & & (4d) & & & (4f) & \cdots \\
 & & & +1 & 0 & -1 & & +1 & 0 & -1 & +2 & +1 & 0 & -1 & -2 & +2 & +1 & 0 & -1 & -2 & \\
\hline
(1s) & 0 & 0 & 0 & \frac{r}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & \frac{r}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\
(2s) & 0 & 0 & 0 & \frac{r}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & \frac{r}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\
+1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{r}{\sqrt{5}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\
(2p)\ 0 & \frac{r}{\sqrt{3}} & \frac{r}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & \frac{r}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2r}{\sqrt{15}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\
-1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{r}{\sqrt{5}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\
(3s) & 0 & 0 & 0 & \frac{r}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & \frac{r}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\
+1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{r}{\sqrt{5}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\
(3p)\ 0 & \frac{r}{\sqrt{3}} & \frac{r}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & \frac{r}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2r}{\sqrt{15}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\
-1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{r}{\sqrt{5}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\
+2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\
+1 & 0 & 0 & \frac{r}{\sqrt{5}} & 0 & 0 & 0 & \frac{r}{\sqrt{5}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\
(4d)\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2r}{\sqrt{15}} & 0 & 0 & 0 & \frac{2r}{\sqrt{15}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\
-1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{r}{\sqrt{5}} & 0 & 0 & 0 & \frac{r}{\sqrt{5}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\
-2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots
\end{array}$$

式中 $l=0, 1, 2, 3, \cdots$ 按习惯用 s, p, d, … 表示. 为了排印方便, 矩阵元中的 $r_{n'l',nl}$ 没有加下标, 例如凡是在(2p)行, (3d)列中出现的 r, 都是 $r_{2p,3d}$.

由于 nl 相当于上面理论中的 n, 可以按照(10.18)式把 Z 写成子矩阵的形式:

$$Z=\begin{array}{c|ccccccccccc}
 & (1s) & (2s) & (2p) & (3s) & (3p) & (3d) & (4s) & (4p) & (4d) & (4f) & \cdots \\
\hline
(1s) & 0 & 0 & Z_{1s,2p} & 0 & Z_{1s,3p} & 0 & 0 & Z_{1s,4p} & 0 & 0 & \cdots \\
(2s) & 0 & 0 & Z_{2s,2p} & 0 & Z_{2s,3p} & 0 & 0 & Z_{2s,4p} & 0 & 0 & \cdots \\
(2p) & Z_{2p,1s} & Z_{2p,2s} & 0 & Z_{2p,3s} & 0 & Z_{2p,3d} & Z_{2p,4s} & 0 & Z_{2p,4d} & 0 & \cdots \\
(3s) & 0 & 0 & Z_{3s,2p} & 0 & Z_{3s,3p} & 0 & 0 & Z_{3s,4p} & 0 & 0 & \cdots \\
(3p) & Z_{3p,1s} & Z_{3p,2s} & 0 & Z_{3p,3s} & 0 & Z_{3p,3d} & Z_{3p,4s} & 0 & Z_{3p,4d} & 0 & \cdots \\
(3d) & 0 & 0 & Z_{3d,2p} & 0 & Z_{3d,3p} & 0 & 0 & Z_{3d,4p} & 0 & Z_{3d,4f} & \cdots \\
(4s) & 0 & 0 & Z_{4s,2p} & 0 & Z_{4s,3p} & 0 & 0 & Z_{4s,4p} & 0 & 0 & \cdots \\
(4p) & Z_{4p,1s} & Z_{4p,2s} & 0 & Z_{4p,3s} & 0 & Z_{4p,3d} & Z_{4p,4s} & 0 & Z_{4p,4d} & 0 & \cdots \\
(4d) & 0 & 0 & Z_{4d,2p} & 0 & Z_{4d,3p} & 0 & 0 & Z_{4d,4p} & 0 & Z_{4d,4f} & \cdots \\
(4f) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Z_{4f,3d} & 0 & 0 & Z_{4f,4d} & 0 & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots
\end{array}$$

式中 $Z_{n'l',nl}$ 都是子矩阵, 行数列数各不相同, 例如:

$$Z_{1s,2p}=\begin{pmatrix} 0 & \frac{r_{1s,2p}}{\sqrt{3}} & 0 \end{pmatrix}$$

$$Z_{2p,3d}=\begin{pmatrix} 0 & \frac{r_{2p,3d}}{\sqrt{5}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2r_{2p,3d}}{\sqrt{15}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{r_{2p,3d}}{\sqrt{5}} & 0 \end{pmatrix}$$

$$Z_{3d,3p}=\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{r_{3d,3p}}{\sqrt{5}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2r_{3d,3p}}{\sqrt{15}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{r_{3d,3p}}{\sqrt{5}} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

***U* 近似** 在 U 近似的零级近似中, 由(10.19)式有

$$E^{(0)}U^{(0)}=U^{(0)}E^{(0)}$$

即

$$E^{(0)}_{n'l'}U^{(0)}_{n'l',nl}=U^{(0)}_{n'l',nl}E^{(0)}_{nl}$$

由此得

$$U^{(0)}_{n'l',nl}=\begin{cases} 0, & \text{当 } n'l'\neq nl \text{ 时} \\ \text{不能确定}, & \text{当 } n'l'=nl \text{ 时} \end{cases}$$

即在以 nl 编号的子矩阵分割中, 对角元的子矩阵中 $U^{(0)}$不为零, 但其值除应满足幺正要求外, 还不能确定; 而在对角元以外, $U^{(0)}$的所有子矩阵均为零.

在一级近似中, 有(10.26)式:

$$\bar{Z}U^{(0)}=U^{(0)}E^{(1)}$$

现在 $\bar{Z}=0$, 所以 $E^{(1)}=0$; 即所有能级的一级修正均为零, 能级的简并情况亦无变化. 为求能级的变化, 必须计算二级近似.

***V* 近似** 在 V 近似中, 首先将 $U^{(0)}$取定; 既然在一级近似中简并完全没有解除, 可以将 $U^{(0)}$取为单位矩阵, 于是

$$h=U^{(0)-1}HU^{(0)}=H$$

在零级近似中

$$V^{(0)}E^{(0)}=E^{(0)}V^{(0)}$$

即 $V^{(0)}$也是按 nl 编号划分的块对角矩阵, 对角元以外为零.

在一级近似中的$V^{(1)}_{n'l',nl}$需要知道$V^{(0)}$,但$V^{(0)}$要在二级近似中才能知道,我们先来做二级近似.

在二级近似中,为了求出$E^{(2)}$和$V^{(0)}$,需要对每一组$n\alpha$(即这里的nl)求解久期方程(10.40)式.首先计算其中的下式,令其为M:

$$(M_{n\alpha})_{\mu\sigma}=\sum_{p\delta\rho}\frac{\underline{h}^{(1)}_{n\alpha\mu,p\delta\rho}\underline{h}^{(1)}_{p\delta\rho,n\alpha\sigma}}{E^{(0)}_n-E^{(0)}_p}=\sum_{n'l'}\frac{Z_{nl,n'l'}Z_{n'l',nl}}{E^{(0)}_{nl}-E^{(0)}_{n'l'}}$$

注意上式左边是矩阵元形式,而右边是子矩阵形式.由于上式l相同的有一定共同性,按l取0, 1, 2, …即 s, p, d, … 次序计算.

首先算 s 项,$l=0$,这时只有$l'=1$时Z才不为零

$$M_{n\mathrm{s}}=\sum_{n'}\frac{Z_{n\mathrm{s},n'\mathrm{p}}Z_{n'\mathrm{p},n\mathrm{s}}}{E^{(0)}_{n\mathrm{s}}-E^{(0)}_{n'\mathrm{p}}}=\frac{1}{3}\sum_{n'}\frac{r^2_{n\mathrm{s},n'\mathrm{p}}}{E^{(0)}_{n\mathrm{s}}-E^{(0)}_{n'\mathrm{p}}}$$

其次计算 p 项,这时l'可取0, 2两值:

$$M_{n\mathrm{p}}=\sum_{n'}\frac{Z_{n\mathrm{p},n'\mathrm{s}}Z_{n'\mathrm{s},n\mathrm{p}}}{E^{(0)}_{n\mathrm{p}}-E^{(0)}_{n'\mathrm{s}}}+\frac{Z_{n\mathrm{p},n'\mathrm{d}}Z_{n'\mathrm{d},n\mathrm{p}}}{E^{(0)}_{n\mathrm{p}}-E^{(0)}_{n'\mathrm{d}}}=\begin{pmatrix}A&0&0\\0&B&0\\0&0&A\end{pmatrix}$$

式中

$$A=\frac{1}{5}\sum_{n'}\frac{r^2_{n\mathrm{p},n'\mathrm{d}}}{E^{(0)}_{n\mathrm{p}}-E^{(0)}_{n'\mathrm{d}}}$$

$$B=\frac{1}{3}\sum_{n'}\frac{r^2_{n\mathrm{p},n'\mathrm{s}}}{E^{(0)}_{n\mathrm{p}}-E^{(0)}_{n'\mathrm{s}}}+\frac{4}{15}\sum_{n'}\frac{r^2_{n\mathrm{p},n'\mathrm{d}}}{E^{(0)}_{n\mathrm{p}}-E^{(0)}_{n'\mathrm{d}}}$$

同样,对于 d 项有:

$$M_{n\mathrm{d}}=\begin{pmatrix}C&0&0&0&0\\0&D&0&0&0\\0&0&F&0&0\\0&0&0&D&0\\0&0&0&0&C\end{pmatrix}$$

式中

$$C=\frac{1}{7}\sum_{n'}\frac{r^2_{n\mathrm{d},n'\mathrm{f}}}{E^{(0)}_{n\mathrm{d}}-E^{(0)}_{n'\mathrm{f}}}$$

$$D=\frac{8}{35}\sum_{n'}\frac{r^2_{n\mathrm{d},n'\mathrm{f}}}{E^{(0)}_{n\mathrm{d}}-E^{(0)}_{n'\mathrm{f}}}+\frac{1}{5}\sum_{n'}\frac{r^2_{n\mathrm{d},n'\mathrm{p}}}{E^{(0)}_{n\mathrm{d}}-E^{(0)}_{n'\mathrm{p}}}$$

$$F=\frac{9}{35}\sum_{n'}\frac{r^2_{n\mathrm{d},n'\mathrm{f}}}{E^{(0)}_{n\mathrm{d}}-E^{(0)}_{n'\mathrm{f}}}+\frac{4}{15}\sum_{n'}\frac{r^2_{n\mathrm{d},n'\mathrm{p}}}{E^{(0)}_{n\mathrm{d}}-E^{(0)}_{n'\mathrm{p}}}$$

将算得的这些 M 代入久期方程(10.40)中得

$$\det[(M_{nl})_{\mu\sigma}-E^{(2)}_{nlv}\delta_{\mu\sigma}]=0$$

可以看到，M_{nl} 与 E_{nl} 同样都是对角矩阵，这个久期方程极易解出，即

$$E^{(2)}_{nlv}=(M_{nl})_{vv}$$

具体说来

$$E^{(2)}_{n\mathrm{s}}=E^{(2)}_{nl0}=\frac{1}{3}\sum_{n'}\frac{r^2_{n\mathrm{s},n'\mathrm{p}}}{E^{(0)}_{n\mathrm{s}}-E^{(0)}_{n'\mathrm{p}}}$$

$$E^{(2)}_{n\mathrm{p}}=\begin{cases}E^{(2)}_{n\mathrm{p}\pm1}=A & \text{双线}\\ E^{(2)}_{n\mathrm{p}0}=B & \text{单线}\end{cases}$$

$$E^{(2)}_{n\mathrm{d}}=\begin{cases}E^{(2)}_{n\mathrm{d}\pm2}=C & \text{双线}\\ E^{(2)}_{n\mathrm{d}\pm1}=D & \text{双线}\\ E^{(2)}_{n\mathrm{d}0}=F & \text{单线}\end{cases}$$

由此结果看出，所有 n 不同，l 相同的能级，在电场中的分裂情形都是一样的，但分裂的间距随 n 而异.

久期方程既已解出，就可以利用(10.39)式去求 $V^{(0)}$. 在我们这个特殊的久期方程情况下，很容易得出 $V^{(0)}$ 是一个单位矩阵：

$$V^{(0)}=I$$

有了 $V^{(0)}$ 就可以由(10.38)式求出 $\underline{V}^{(1)}$：

$$\underline{V}^{(1)}_{n'l',nl}=\frac{Z_{n'l',nl}}{E^{(0)}_{nl}-E^{(0)}_{n'l'}}$$

又由(10.41)式得 nl 块中的 $\overline{V}^{(1)}$，由(10.42)式得出 nl 块外的 $\underline{V}^{(2)}$(块内为零)，从而算出态矢量到二级近似.

简并微扰法的另一个具体实例参见 § 25.

练习 10.4 求出碱金属原子的 Stark 效应的态矢量到二级近似，讨论 n=1, 2, 3的情况.

练习 10.5 氢原子的 Stark 效应与此不同，因为氢原子有 l 简并，其 Z 矩阵的分块方式与上例不同，它的一级修正不为零. 试求氢原子的线性 Stark 效应到一级近似，讨论 n=1, 2, 3三个能级.

答： $E^{(1)}_{i}=0$

$$E_2^{(1)}=0,0,\pm\frac{r_{2s,2p}}{\sqrt{3}}.\ (\text{共4个})$$

$$E_3^{(1)}=0,0,0,\pm\frac{r_{3p,3d}}{\sqrt{5}},\pm\frac{r_{3p,3d}}{\sqrt{5}},\pm\sqrt{\frac{r_{3s,3p}^2}{3}+\frac{4r_{3p,3d}^2}{15}}.\ (\text{共9个})$$

§11 运动方程

§11-1 薛定谔方程

根据原理4,微观系统的状态$|\psi(t)\rangle$随时间变化的规律是(6.4)式:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle=H|\psi(t)\rangle \tag{11.1}$$

此式称为**薛定谔方程**,式中H是系统的哈密顿.

薛定谔方程适用于粒子有自旋或无自旋以及单粒子或多粒子等所有情况.当单粒子有自旋时,波矢量和哈密顿分别是位形空间和自旋空间二者的直积空间中的矢量和算符;当系统是多粒子系统时,则是多个单粒子空间的直积空间中的矢量和算符.系统的运动方程取决于系统本身的情况和外部环境,而外部环境通常是电磁场和各种模型中的势场.当系统的线度不大时外加的宏观电磁场可以看成是均匀的,但可随时间变化,哈密顿中的明显含时因素几乎全部出自外电磁场的变化.

哈密顿的具体形式,其空间运动部分可以从系统的经典分析力学中的哈密顿函数$H(x,p,t)$得到,式中x是系统的直角坐标下的位置,p为与之对应的正则动量(二者的数目均与自由度数相同).只要将x和p换成粒子的位置算符X和动量算符P(见§6-4),即可得出哈密顿算符.例如单粒子情况,带电荷q的粒子在电磁场(A,φ)中运动时,其经典哈密顿为[1]

$$H=\frac{1}{2m}(\boldsymbol{p}-q\boldsymbol{A})^2+q\varphi+V$$

V是其它因素对哈密顿的贡献.因此单粒子的哈密顿算符为

$$H=\frac{1}{2m}(\boldsymbol{P}-q\boldsymbol{A})^2+q\varphi+V \tag{11.2}$$

其中

$$\boldsymbol{A}=\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R},t),\quad \varphi=\varphi(\boldsymbol{R},t)$$

将上式右方的括号展开,可得

---

[1] 例如见:Goldstein H. Classical Mechanics. 2nd ed. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1980. p. 346

$$H=\frac{1}{2m}\boldsymbol{P}^2-\frac{q}{m}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P}+\frac{\mathrm{i}\hbar q}{2m}(\nabla\cdot\boldsymbol{A})+\frac{q^2}{2m}\boldsymbol{A}^2+q\varphi+V \tag{11.3}$$

对于均匀磁场 $\boldsymbol{B}$, 矢势 $\boldsymbol{A}$ 可以写成

$$\boldsymbol{A}=-\frac{1}{2}\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{B}$$

而$\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$, (11.3)式右方第二项成为

$$\frac{q}{m}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P}=\frac{q}{2m}\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{P}=\frac{q}{2m}\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{P}=\frac{q}{2m}\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{L}$$

式中 $\boldsymbol{L}=\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{P}$ 为粒子的角动量算符. 于是单粒子的哈密顿可以写成

$$H=\frac{1}{2m}\boldsymbol{P}^2-\frac{q}{2m}\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{L}+\frac{q^2}{2m}\boldsymbol{A}^2+q\varphi+V \tag{11.4}$$

式中的 A^2 项, 由于数量级小, 往往可以略去. 注意这时

$$\boldsymbol{A}^2=\frac{1}{4}[\boldsymbol{R}^2\boldsymbol{B}^2-(\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{B})^2]$$

从(11.4)式得到一个重要的结论, 即带电粒子的**轨道磁矩算符**为

$$\boldsymbol{M}=\frac{q}{2m}\boldsymbol{L} \tag{11.5}$$

在 L 的本征态$|lm\rangle$中, 轨道磁矩的大小及其 z 分量取确定值, 例如对于电子有

$$\boldsymbol{M}^2=l(l+1)\,\mu_{\mathrm{B}}^2,\quad M_z=-m\mu_{\mathrm{B}} \tag{11.6}$$

$$\mu_{\mathrm{B}}=e\hbar/2m=9.274\,015\,4\times10^{-24}\ \mathrm{J\cdot T^{-1}}$$

$$=5.788\,382\,6\times10^{-5}\ \mathrm{eV\cdot T^{-1}}$$

μ_{B} 称为**玻尔磁子**.

至于哈密顿中与电子自旋有关的项, 由于没有经典类比, 无法从经典分析力学中得出, 应该利用电子自旋磁矩的实验值

$$\mu_{\mathrm{e}}=9.284\,770\,1\times10^{-24}\ \mathrm{J\cdot T^{-1}}=1.001\,159\,65\ \mu_{\mathrm{B}}$$

写出对能量的贡献, 加在(11.4)式的哈密顿中. 通常将 μ_{e} 用 μ_{B}代替. 这时电子的自旋磁矩算符为

$$\boldsymbol{M}_S=-\frac{e}{m}\boldsymbol{S} \tag{11.7}$$

这是一个2×2 矩阵的矢量算符.

例如, 哈密顿中自旋在外磁场 $\boldsymbol{B}$ 中的能量附加项为

$$\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{B}=-\frac{e}{m}\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{B}=-\frac{e\hbar}{2m}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B} \tag{11.8}$$

一个电子的自旋磁矩与自己的轨道磁矩的相互作用能, 例如对类氢离子中的

电子为[1]

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{2m^2c^2}\frac{1}{R}\frac{\partial\varphi(R)}{\partial R}\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L} \tag{11.9}$$

我们不去讨论此式的来源,因为我们将在后面用更好的方法导出此式[2].

讨论原子问题时,常在(11.4)式的哈密顿上,加上自旋引起的能量(11.8)和(11.9)式.这些都相当于(11.4)式中的 V 这一项.

含有自旋的薛定谔方程,写成 S_z 表象 2×2 矩阵形式的**泡利方程**(9.3)式时成为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}\psi^+\\ \psi^-\end{pmatrix}=\left[H1+\frac{e}{m}\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{B}+f(\boldsymbol{R})\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}\right]\begin{pmatrix}\psi^+\\ \psi^-\end{pmatrix} \tag{11.10}$$

式中 H 为(11.2)式或(11.3)式;1 为 2×2 的单位矩阵.在描写状态的2行1列矩阵中,ψ^+和ψ^-都是 x,y,z 和 t 的函数.

§11-2 演化算符

薛定谔方程(11.1)是时间的一阶微分方程,因此当初态$|\psi(t_0)\rangle$给定时,原则上即可解出任意时刻t的状态$|\psi(t)\rangle$.由此可以定义一个演化算符$U(t,t_0)$,使其满足

$$|\psi(t)\rangle=U(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle \tag{11.11}$$

显然,$U(t,t_0)$的具体形式取决于薛定谔方程(11.1)中的哈密顿 H.将(11.11)式代入薛定谔方程(11.1)式中得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle=HU(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle$$

此式对同一系统的一切初态$|\psi(t_0)\rangle$成立,于是得演化算符满足的微分方程为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t,t_0)=HU(t,t_0) \tag{11.12}$$

当 H 中不显含时间时,此式在 $U(t_0,t_0)=1$的初始条件下的解为

$$U(t,t_0)=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(t-t_0)H} \tag{11.13}$$

这就是当 H 不显含 t 时演化算符的具体形式.这是一个幺正算符,因而知态矢量的归一化性质不随时间改变,若$|\psi(t_0)\rangle$是归一化的,则$|\psi(t)\rangle$对一切时间都是归一化的.

当哈密顿 $H(t)$中显含时间时,由于 $H(t_1)$与 $H(t_2)$不一定对易,(11.13)不

---

[1] 胡镜寰,刘玉华,王忠烈.原子物理学.北京:北京师范大学出版社,1989.118,429~433

[2] 见本书§18-3,(18.24)式.

再成立，但演化算符的微分方程(11.12)式原则上也应有解. 下面给出一种原则解法. 将(11.12)式两边对 t 积分，得

$$U(t_1,t_0)\Big|_{t_0}^{t}=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_0}^{t}H(t_1)U(t_1,t_0)\,\mathrm{d}t_1$$

即

$$U(t,t_0)=1+(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar})\int_{t_0}^{t}H(t_1)U(t_1,t_0)\,\mathrm{d}t_1$$

这是一个积分方程，可以用叠代法写出它的形式解. 逐次进行叠代，得 $U(t,t_0)$ 的级数解为

$$U(t,t_0)=1+(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar})\int_{t_0}^{t}H(t_1)\left[1+(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar})\int_{t_0}^{t_1}H(t_2)U(t_2,t_0)\,\mathrm{d}t_2\right]\mathrm{d}t_1=\cdots$$

$$=1+\sum_{n=1}^{\infty}(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar})^n\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{t_0}^{t_{n-1}}\mathrm{d}t_nH(t_1)H(t_2)\cdots H(t_n)\qquad(11.14)$$

式中各个积分中的变量 $t_1,t_2,\cdots,t_n$，必须满足：

$$t\geq t_1\geq t_2\geq\cdots\geq t_{n-1}\geq t_n\geq t_0$$

为将此式写得更整齐些，引入 $\theta(t-t')$，其定义为

$$\theta(t-t')=\begin{cases}1, & \text{若 } t>t'\\ 0, & \text{若 } t<t'\end{cases}\qquad(11.15)$$

这样将上式中的积分上限全部写成 t，则有

$$U(t,t_0)=1+\sum_{n=1}^{\infty}\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^n\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_n\theta(t-t_1)\theta(t_1-t_2)\cdots$$

$$\times\theta(t_{n-1}-t_n)H(t_1)H(t_2)\cdots H(t_n)\qquad(11.16)$$

再定义一个时序算符 C，它作用在一系列时间函数的乘积上，使这一乘积的次序重新排列，时间大的因子排在前面(左边)，按时间依次排列，时间最小的因子在最右边，即

$$C[H(t_1)H(t_2)\cdots H(t_n)]=\sum\theta(t_1-t_2)\theta(t_2-t_3)\cdots\theta(t_{n-1}-t_n)$$

$$\times H(t_1)H(t_2)\cdots H(t_n)$$

求和是对 $t_1,t_2,\cdots,t_n$ 的一切排列进行，因此上式右边共有 $n!$ 项，但是对于每一组 $t_1,t_2,\cdots,t_n$ 的值，只有一项不为零.

将此式两边对 $t_1,t_2,\cdots,t_n$ 积分，右边 $n!$ 项中的每一项都给出相同的贡献，于是，可以把(11.16)式改写成

$$U(t,t_0)=1+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^n\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_nC[H(t_1)H(t_2)\cdots H(t_n)]\qquad(11.17)$$

简记为如下紧凑的记号：

$$U(t,t_0)=C\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_0}^{t}H(\tau)\mathrm{d}\tau\right]$$

当 H 中不含 t 时，此式即回到(11.13)式.

练习 11.1 试根据(11.12)式，证明演化算符 $U(t,t_0)$满足：

$$U^{+}(t,t_0)\,U(t,t_0)=1$$

§11-3 绘景变换 薛定谔绘景

量子力学中的各种关系式，可以直接用矢量和算符表示，也可以取不同的表象，用矩阵表示. 不同表象中的矢量和算符，通过一个不含时间的幺正矩阵(4.10)联系起来. 一个关系式在不同表象中的形式是完全平行和等价的.

到现在为止，我们已经把量子力学的基本规律和各种关系式差不多都建立起来了，表现为希尔伯特空间中的矢量和算符的各种关系式. 现在取一个含时间的幺正算符 $U(t)$，作用在所有的矢量和算符上，按(2.29)和(2.30)的方式进行幺正变换. 这样也会得到另一套完全平行和等价的关系式，但其形式会发生较大的变化. 这时我们说，幺正变换 $U(t)$使我们得到量子力学关系式的另一个**绘景**.

改变绘景的目的是选择适当的含时幺正变换，使得在新的绘景中为解决某一具体问题带来一些方便.

首先，把作绘景变换之前迄今已经讨论过的内容，作为一个绘景，并称之为**薛定谔绘景**. 为了同新的绘景相区别，把迄今为止的矢量$|\psi(t)\rangle$和算符 A 写作$|\psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}$和 A^{S}. 薛定谔绘景的特点就是态矢量是含时的，并且服从薛定谔方程：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}=H^{\mathrm{S}}|\psi(t)\rangle^{\mathrm{S}} \tag{11.18}$$

而算符一般则是不含时的(一些含时的微扰除外，这种情况我们暂不考虑)，这样就有

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}A^{\mathrm{S}}=0 \tag{11.19}$$

在薛定谔绘景中还可以取各种表象，每一种表象都同一组特定的基矢相联系，而基矢是不含时的. 设想我们去看希尔伯特空间，我们应该看到，描写状态的态矢量都是按一定规律运动的，而每一组基矢则是静止的. 态矢量的各种表象，不论写成矩阵形式或函数形式，都是随时间变化的. 因为它们是运动的态矢量在静止的基矢上的分量.

§11-4 海森伯绘景

当系统的哈密顿 H^S 不含时间时，可以建立海森伯绘景：保持希尔伯特空间中的基矢框架不动，将 $|\psi(t)\rangle^S$ 连同所有描写物理量的算符 A^S，全部进行一个含时的幺正变换.

幺正变换选用这个系统的演化算符 $U(t,0)$ 的逆算符去进行，即含时的幺正算符是

$$U^{-1}(t,0)=U(0,t)=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH^S} \tag{11.20}$$

式中 H^S 是这个系统的薛定谔绘景中的哈密顿. 若 H^S 本身含有时间，则此式不成立，无法建立海森伯绘景.

我们称这样变换后的态矢量和算符为**海森伯绘景**中的态矢量和算符，记作 $|\psi\rangle^H$ 和 $A^H(t)$：

$$\begin{aligned}|\psi\rangle^H &= U^{-1}(t,0)|\psi(t)\rangle^S = |\psi(0)\rangle^S \\ A^H(t) &= U^{-1}(t,0)\,A^S U(t,0)\end{aligned} \tag{11.21}$$

我们选择(11.20)式的幺正变换来建立海森伯绘景，正是想使这个绘景具有一个重要特点，即态矢量 $|\psi\rangle^H$ 不随时间变化，因为幺正变换(11.20)式把任何时刻的态矢量都变回初态的态矢量. 在海森伯绘景中描写物理量的算符则是随时间变化的.

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle^H=0 \tag{11.22}$$

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}A^H(t) &= \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH^S}A^S\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH^S}\right) \\ &= -\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH^S}H^SA^S\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH^S}+\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH^S}A^SH^S\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH^S} \\ &= -H^HA^H(t)+A^H(t)H^H\end{aligned}$$

于是得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}A^H(t)=-[H^H,A^H(t)] \tag{11.23}$$

此式就是在海森伯绘景中的运动方程. 它描写了算符 $A^H(t)$ 随时间变化的规律，称为**海森伯方程**.

由变换方程(11.21)式知

$$H^H=H^S$$

所以可以将哈密顿算符右上角表示绘景的标记略去.

注意海森伯绘景的选取是与系统的哈密顿有关的，哈密顿不同将得到不

同的海森伯绘景.

守恒量 系统的 H 不含时间时,若物理量 A 在海森伯绘景中的算符 A^H 不随时间而变,则 A 称为守恒量. 由(11.23)知,A 是守恒量的条件为

$$[H, A^H]=0 \quad 或 \quad [H, A^S]=0$$

显然,不含时的哈密顿 H 本身是一个守恒量.

事实上,由于$[H, A^S]=0$,对于守恒量 A 来说,有

$$A^H = e^{\frac{i}{\hbar}tH} A^S e^{-\frac{i}{\hbar}tH} = A^S$$

守恒量的重要性质是守恒量A^S在系统的任意含时态$|\psi(t)\rangle^S$中取各值a_i的概率不随时间变化. 可根据原理2证明这一性质. 守恒量 A^S 既然同哈密顿 H 对易,那么含有 A^S 的一组厄米算符完备组$\{A^S, H, B^S\}$中一定含有 H. 用 B 代表完备组中其余的厄米算符,它们的共同的本征矢量可以写成

$$\{|a_i E_j b_k\rangle\}$$

式中 a_i、E_j 和 b_k 分别是 A^S、H 和 B 的本征值. 将系统的态矢量$|\psi(t)\rangle^S$按这套本征矢量展开:

$$|\psi(t)\rangle^S = \sum_{ijk} |a_i E_j b_k\rangle c_{ijk}$$

其中

$$c_{ijk}(t)=\langle a_i E_j b_k|\psi(t)\rangle^S=\langle a_i E_j b_k| e^{-\frac{i}{\hbar}tH} |\psi\rangle^H$$

$$=\langle a_i E_j b_k| e^{-\frac{i}{\hbar}E_j t} |\psi\rangle^H = e^{-\frac{i}{\hbar}E_j t} \langle a_i E_j b_k |\psi\rangle^H$$

因此 $|c_{ijk}|^2$ 是不含时间的. 根据(6.1)式,物理量 A^S 在态 $|\psi(t)\rangle^S$ 中取值 a_i 的概率是

$$\sum_{jk} |c_{ijk}|^2$$

于是证明了守恒量在含时态中取各值的概率与时间无关. 由此性质又可以得出下面几条结论:

守恒量 A 在系统任意状态中的平均值

$$\langle A\rangle = {}^S\langle\psi(t)|A^S|\psi(t)\rangle^S = {}^H\langle\psi|A^H(t)|\psi\rangle^H$$

不随时间变化.

若守恒量于某一时刻在给定态中取确定值,则在此后(以及此前)的任意时刻均取相同的确定值.

量子力学中的守恒量与经典力学中的守恒量,有类似之处,也有不同之处. 在经典力学中,当系统运动时,守恒量在运动过程中一直取确定值,若同时有几个守恒量,则它们都各自取确定值. 在量子力学中守恒量不一定取确定值,若两个守恒量 A 和 B 互不对易,则根本不存在二者都取确定值的状态.

在量子力学中，研究守恒量是非常重要的. 守恒量与系统的哈密顿的各种对称性有密切的关系，我们将在第四章中详细研究这个问题.

我们可以对海森伯绘景作一个稍微直观一点的理解. 设在希尔伯特空间中取一组厄米算符完备组 K，用 K 的本征矢量$\{|\nu_i\rangle\}$建立一组基矢，作为一个固定的框架. 某系统的状态的海森伯绘景$|\psi\rangle^{\mathrm{H}}=|\psi(0)\rangle^{\mathrm{S}}$ 是不含时的，而 $\langle\nu_i|\psi\rangle^{\mathrm{H}}$ 就是 ψ 态在海森伯绘景中的 K 表象，这也是不含时的；就是说，海森伯绘景中也可以建立各种表象，写成矩阵形式，这些一列矩阵都是不含时的.

我们也可以换一个角度来看：保持基矢组$\{|\nu_i\rangle\}$不动，再复制一组与$\{|\nu_i\rangle\}$一样的基矢组，让这组新的基矢在 $t=0$时与原来的基矢完全重合，而在 t 增加时开始动起来，成为动基矢组$\{|\nu_i(t)\rangle^{\mathrm{S}}\}$. 我们规定动基矢组的运动规律与系统的态矢量运动规律一样，即

$$|\nu_i(t)\rangle^{\mathrm{S}}=\mathrm{e}^{-\frac{1}{\hbar}tH}|\nu_i\rangle \tag{11.24}$$

这样 $\{|\nu_i(t)\rangle^{\mathrm{S}}\}$就成为空间中一组动的框架. 这时系统的态矢量$|\psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}$ 在动基$|\nu_i(t)\rangle^{\mathrm{S}}$ 上的分量，就是海森伯绘景中态矢量的 K 表象：

$${}^{\mathrm{S}}\langle\nu_i(t)|\psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}=\langle\nu_i|\mathrm{e}^{+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH}|\psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}=\langle\nu_i|\psi\rangle^{\mathrm{H}}$$

用经典力学来比喻，就是我们建立了一个与动矢量相“固连”的动坐标系，观察者“站在”动坐标系上去观察那个动矢量，他看到的这个矢量将是静止的.

从动系上看静止的算符 A，则看到的是一个运动的算符；即静止算符 A 在动系中的矩阵元是含时的：

$${}^{\mathrm{S}}\langle\nu_i(t)|A^{\mathrm{S}}|\nu_j(t)\rangle^{\mathrm{S}}=\langle\nu_i|\mathrm{e}^{+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH}A^{\mathrm{S}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{\hbar}tH}|\nu_j\rangle=\langle\nu_i|A^{\mathrm{H}}(t)|\nu_j\rangle$$

如果厄米算符完备组 K 中含有系统的哈密顿 H，那么以上两式就是海森伯绘景中的能量表象. 它是海森伯绘景中最常用的一个表象，也是历史上最早的海森伯绘景中的矩阵形式. 那时因为基矢组$\{|\nu_i\rangle\}$是 H 的本征矢量，动基矢组$\{|\nu_i(t)\rangle^{\mathrm{S}}\}$的运动规律比较简单：

$$|\nu_i(t)\rangle^{\mathrm{S}}=\mathrm{e}^{-\frac{1}{\hbar}E_it}|\nu_i\rangle$$

这时动基矢只是相位在作周期性的变化.

但是，对于这种经典力学的比喻不能十分认真，这只是一种比喻. 因为这里的动基矢框架(11.24)式，并不像动坐标那样是彼此相固连的，它们虽然按照同一运动规律运动，但各自的运动是彼此不同的. 然而它们却时时刻刻保持着归一化和彼此的正交性. 这是复空间特有的性质.

根据幺正变换的性质，两个绘景中含有矢量和算符的所有的关系式都是一样的(带有对时间取导数的关系式除外)，算符的本征值与简并度数也是一样的. 因此，在海森伯绘景中 $X^{\mathrm{H}}(t)$和 $P^{\mathrm{H}}(t)$的对易关系为

$$[X_i^{\mathrm{H}}(t), X_j^{\mathrm{H}}(t)]=0,\quad [X_i^{\mathrm{H}}(t), P_j^{\mathrm{H}}(t)]=\mathrm{i}\hbar\delta_{ij}$$
$$[P_i^{\mathrm{H}}(t), P_j^{\mathrm{H}}(t)]=0 \tag{11.25}$$

在海森伯绘景中，位置算符与动量算符随时间变化的规律，根据(11.23)式及(6.9)式为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}X_i^{\mathrm{H}}(t)=\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[H, X_i^{\mathrm{H}}(t)]=\frac{\partial H}{\partial P_i^{\mathrm{H}}(t)}$$
$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}P_i^{\mathrm{H}}(t)=\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[H, P_i^{\mathrm{H}}(t)]=-\frac{\partial H}{\partial X_i^{\mathrm{H}}(t)} \tag{11.26}$$

此二式与经典分析力学中的哈密顿正则方程的形式完全一致.

量子化 量子化一词有两个含义：一个是指在经典理论中取连续值谱的物理量，在量子力学中变为离散值谱的现象；另一个是指参照系统的经典运动规律写出其量子运动规律的方法.

历史上有一种常被提到的量子化方法，译成现代语言可以表述如下：

(1) 写出系统的经典哈密顿正则运动方程，以直角坐标x_i和p_i为自变量：

$$\frac{\mathrm{d}x_i(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{H(x_i,p_i)}{p_i},\quad \frac{\mathrm{d}p_i(t)}{\mathrm{d}t}=-\frac{H(x_i,p_i)}{x_i} \tag{11.27}$$

(2) 将上方程中的物理量x_i和p_i看成算符：

$$x_i(t)\to X_i(t),\quad p_i(t)\to P_i(t)$$

(3) 赋与算符X_i和P_i以下对易关系：

$$[X_i(t), X_j(t)]=0,\quad [P_i(t), P_j(t)]=0,\quad [X_i(t), P_j(t)]=\mathrm{i}\hbar\delta_{ij}$$

(4) 给这些算符找一些适当的(不含时的)作用对象来描写状态.

经过以上四步量子化的手续，就从系统所服从的经典力学运动规律，直接进入到海森伯绘景的量子力学.

在第七章中，我们将讲到全同粒子系统的“二次量子化”，与二次量子化相对比，上述的量子化手续可以称为“一次量子化”.

练习 11.2 试用两种方法，求一维谐振子的$X^{\mathrm{H}}(t)$和$P^{\mathrm{H}}(t)$的明显形式.

练习 11.3 试求一维谐振子的下列对易关系：

(1) $[X^{\mathrm{H}}(t_1), X^{\mathrm{H}}(t_2)]$，$[P^{\mathrm{H}}(t_1), P^{\mathrm{H}}(t_2)]$

(2) $[X^{\mathrm{H}}(t_1), P^{\mathrm{H}}(t_2)]$

练习 11.4 试从量子力学的哈密顿正则方程(11.26)式和(11.22)式推出薛定谔绘景中的运动方程(11.18)和(11.19)式.

§11-5 连续性方程

我们在§6中知道带电粒子的电荷密度算符和电流密度算符的形式为(6.26)式,那里是薛定谔绘景,写成海森伯绘景,成为

$$\rho^{\mathrm{H}}(\boldsymbol{x}',t)=q\delta(X^{\mathrm{H}}(t)-\boldsymbol{x}') \tag{11.28}$$

$$\boldsymbol{J}^{\mathrm{H}}(\boldsymbol{x}',t)=\frac{q}{2m}[\delta(X^{\mathrm{H}}(t)-\boldsymbol{x}')\boldsymbol{P}^{\mathrm{H}}(t)+\boldsymbol{P}^{\mathrm{H}}(t)\delta(X^{\mathrm{H}}(t)-\boldsymbol{x}')] \tag{11.29}$$

现在求电荷密度算符$\rho^{\mathrm{H}}(t)$的时间导数:

$$\frac{\mathrm{d}\rho^{\mathrm{H}}(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[H,\rho^{\mathrm{H}}(t)]=\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left[\frac{1}{2m}[\boldsymbol{P}^{\mathrm{H}}(t)]^2,\rho^{\mathrm{H}}(t)\right]$$

$$=\frac{1}{2m}\left[\boldsymbol{P}^{\mathrm{H}}(t)\cdot\nabla^{\mathrm{H}}\rho^{\mathrm{H}}(t)+[\nabla^{\mathrm{H}}\rho^{\mathrm{H}}(t)]\cdot\boldsymbol{P}^{\mathrm{H}}(t)\right]$$

式中应用了(6.9)式的三维形式,∇^{H}是对算符$X^{\mathrm{H}}(t)$的梯度:

$$\nabla^{\mathrm{H}}=\sum_i \boldsymbol{e}_i\frac{\partial}{\partial X_i^{\mathrm{H}}(t)}$$

此式与∇'不同,$\nabla'=\sum_i \boldsymbol{e}_i\frac{\partial}{\partial x'}$,这是对场点的梯度,于是

$$\frac{\mathrm{d}\rho^{\mathrm{H}}(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{q}{2m}\left\{\boldsymbol{P}^{\mathrm{H}}(t)\cdot\nabla^{\mathrm{H}}\delta(X^{\mathrm{H}}(t)-x')+[\nabla^{\mathrm{H}}\delta(X^{\mathrm{H}}(t)-x')]\cdot\boldsymbol{P}^{\mathrm{H}}(t)\right\}$$

$$=\frac{q}{2m}\left\{\boldsymbol{P}^{\mathrm{H}}(t)\cdot[-\nabla'\delta(X^{\mathrm{H}}(t)-x')]+[-\nabla'\delta(X^{\mathrm{H}}(t)-x')]\cdot\boldsymbol{P}^{\mathrm{H}}(t)\right\}$$

$$=-\nabla'\left\{\frac{1}{2m}[\boldsymbol{P}^{\mathrm{H}}(t)\rho^{\mathrm{H}}(t)+\rho^{\mathrm{H}}(t)\boldsymbol{P}^{\mathrm{H}}(t)]\right\}$$

$$=-\nabla'\cdot\boldsymbol{J}^{\mathrm{H}}(t)$$

由此得

$$\frac{\mathrm{d}\rho^{\mathrm{H}}(t)}{\mathrm{d}t}+\nabla'\cdot\boldsymbol{J}^{\mathrm{H}}(t)=0 \tag{11.30}$$

这是电荷的连续性方程的算符形式,其意义可以将此方程在任意态$|\psi\rangle^{\mathrm{H}}$下求平均值而看出.

先求电荷密度算符$\rho^{\mathrm{H}}(t)$和电流密度算符$\boldsymbol{J}^{\mathrm{H}}(t)$在任意态中的平均值.我们知道平均值是与绘景无关的,所以有

$$\bar{\rho}(\boldsymbol{r}',t)={}^{\mathrm{H}}\langle\psi|\rho^{\mathrm{H}}(t)|\psi\rangle^{\mathrm{H}}={}^{\mathrm{S}}\langle\psi(t)|\rho^{\mathrm{S}}|\psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}$$

$$=q\int\psi^*(\boldsymbol{r},t)\delta(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}')\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3r$$

$$=q\int\psi^*(\boldsymbol{r},t)\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3r$$

$$= q\psi^*(r',t)\psi(r',t) \tag{11.31}$$

注意式中 r 是粒子的位置，R 是粒子的位置算符，r' 是场点，$\bar{\rho}$ 是场点的函数.

$$\bar{J}(r',t) = -\frac{i\hbar q}{2m}\int \psi^*(r,t)[\delta(r-r')\nabla + \nabla\delta(r-r')]\psi(r,t)\mathrm{d}^3 r$$

$$= -\frac{i\hbar q}{2m}[\psi^*(r',t)\nabla'\psi(r',t) - \psi(r',t)\nabla'\psi^*(r',t)] \tag{11.32}$$

右边第二项经过了一次分部积分.

现在取连续性方程(11.30)式在任意态中的平均值，得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\bar{\rho}(r',t) + \nabla'\cdot\bar{J}(r',t) = 0 \tag{11.33}$$

我们从(11.31)和(11.32)两式知道，$\bar{\rho}(r',t)$ 和 $\bar{J}(r',t)$ 分别是电荷密度与电流密度在状态 ψ 中的平均值. 因此连续性方程(11.30)式只是表示平均来说电荷在空间中守恒，与电动力学中

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho(r',t) + \nabla'\cdot j(r',t) = 0$$

的含义并不完全相同.

问题在于，在电动力学中，在时刻 t，每一空间点 r' 上的电荷密度和电流密度都有确定的数值；而在量子力学中，每一空间点上的 ρ 和 J 则不是这样，它们在同一时刻，同一空间点可以按一定的概率取各种不同的值. 因为从连续性方程(11.30)明显看出，算符 ρ 并不是守恒量，而算符 J 也显然不能同哈密顿对易.

将 ρ 和 J 中的电荷 q 去掉，它们就成为概率密度和概率流密度，若将 q 改为粒子质量 m，则成为质量密度和质量流密度. 这样，我们就对初等量子力学中学过的粒子数守恒定律有了更全面和更深刻的认识.

确切地说，$q\psi^*\psi$ 即(11.31)式是在 ψ 态中的平均电荷密度，而(11.32)式则是平均电流密度. 为了强调“平均”二字的重要性，我们讨论一下氢原子的轨道磁距.

处于 nlm 态的氢原子的平均磁距，可由平均电流密度(11.32)式积分得出. 该式中的 ∇' 在球面极坐标中的形式为

$$\nabla' = e_r\frac{\partial}{\partial r} + e_\theta\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + e_\varphi\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

将波函数 $\psi_{nlm}(r)$ 和 ∇' 代入(11.32)式中，知 ∇' 中的前两项的贡献为零，得 $(e>0)$

$$\bar{J} = e_\varphi\bar{J}_\varphi = -\frac{e\hbar m}{m}\frac{1}{r'\sin\theta'}|\psi_{nlm}(r')|^2 e_\varphi \tag{11.34}$$

上式分母上的 m 是电子质量，分子上的 m 是磁量子数，二者偶然碰到一起，我们是能够区分清楚的.

现在，把空间分成以 z 轴上各点为心，垂直于 z 轴的许多圆环，各圆环上的电流是一样的，每个圆环对磁距的贡献是电流与环面积的乘积，于是总平均磁矩为[参见(11.6)式]

$$\overline{M} = \int S\,\mathrm{d}I = \int \pi r^2 \sin^2\theta \cdot J\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta$$

$$= -\frac{e\hbar}{2m} m \int |\psi_{nlm}|^2 \mathrm{d}^3 r = -m\mu_{\mathrm{B}} \tag{11.35}$$

在计算中看到，空间各点的平均电流是在圆环的切线方向，因此原子的平均总轨道磁矩在 z 方向.

如果把(11.32)式理解为电流密度而不是平均电流密度，那么原子的轨道磁矩矢量就是在 z 方向，$M_z = -m\mu_B$ 而 $M_x = M_y = 0$，这就同(11.5)式发生矛盾：那里给出 $\boldsymbol{M} = \frac{e}{2m}\boldsymbol{L}$，即原子的磁矩同轨道角动量一样，不可能三个分量同时取确定值.

根据轨道角动量的讨论，我们知道原子的 L_x 和 L_y 在 ψ_{nlm} 态中有取各种值的概率，只是平均值为零. 这也适用于磁距，由于电流密度(11.32)式可以取各种值和各种方向，只是平均值沿圆环切线方向，因而 M_x 和 M_y 在 ψ_{nlm} 态中也是可以取各种值的，只是平均值为零. 通常从薛定谔绘景的含时薛定谔方程的函数形式出发得到连续性方程(即粒子数守恒定律)的方法[1]，无法说清楚“平均”二字，是有一定缺点的. 特别是用不加平均二字的粒子流密度去计算原子的轨道磁矩(始见于布洛欣采夫的书[2])会导致磁矩(和角动量)三个方向的分量均有确定值的错误. 这种方法是不可取的. 如不能把平均二字说清楚，讨论原子的轨道磁矩，还是以用通用的标准方法[见本书 § 11-1，(11.5)式]为好.

§ 11-6 相互作用绘景

当系统的哈密顿 H^{S} 可以分成两部分：

$$H^{\mathrm{S}} = H_0^{\mathrm{S}} + H_1^{\mathrm{S}}$$

其中主要部分 H_0^{S} 不含时间而又经过充分研究，且微扰部分 H_1^{S} 只给出较小影响时，可以建立一种新的绘景，称为**相互作用绘景**. H_1^{S} 可以含时.

---

[1] 布洛欣采夫. 量子力学原理 上册. 北京：人民教育出版社，1965. § 29，129

[2] 同上书：§ 53，235

相互作用绘景中的态矢量 $|\psi(t)\rangle^{\mathrm{I}}$ 和算符 $A^{\mathrm{I}}(t)$ 是由薛定谔绘景中的 $|\psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}$ 和 A^{S} 经过下列变换得到的：

$$|\psi(\mathrm{t})\rangle^{\mathrm{I}}=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH_0^{\mathrm{S}}}|\psi(\mathrm{t})\rangle^{\mathrm{S}} \tag{11.36}$$

$$A^{\mathrm{I}}(t)=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH_0^{\mathrm{S}}}A^{\mathrm{S}}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH_0^{\mathrm{S}}} \tag{11.37}$$

所用的变换算符为

$$U_0(t)=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH_0^{\mathrm{S}}} \tag{11.38}$$

在其指数上出现的不是系统的哈密顿 H，而是 H_0，这样一来，相互作用绘景中的态矢量和算符就都是随时间变化的．它们的运动方程可以对(11.36)和(11.37)二式求导得出：

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle^{\mathrm{I}}&=\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}tH_0^{\mathrm{S}}}(-H_0^{\mathrm{S}})|\psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}+\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH_0^{\mathrm{S}}}\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}\right)\\&=U_0^{-1}(t)(-H_0^{\mathrm{S}}+H^{\mathrm{S}})[U_0^{-1}(t)U_0(t)]|\psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}\end{aligned}$$

即

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle^{\mathrm{I}}=H_1^{\mathrm{I}}(t)|\psi(t)\rangle^{\mathrm{I}} \tag{11.39}$$

算符的运动方程为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}A^{\mathrm{I}}(t)=-\left[H_0^{\mathrm{I}},A^{\mathrm{I}}(t)\right] \tag{11.40}$$

式中

$$H_0^{\mathrm{I}}=H_0^{\mathrm{S}},\quad H_1^{\mathrm{I}}(t)=U_0^{-1}(t)H_1^{\mathrm{S}}(t)U_0(t)$$

在相互作用绘景中，不论 H_1^{S} 是否含时，系统的哈密顿 $H^{\mathrm{I}}(t)$ 都是含时的，但 H_0^{I} 仍是不含时的，它等于 H_0^{S}(但不等于 H_0^{H})．

我们得到的结论是，在相互作用绘景中，算符随时间变化的规律与海森伯绘景中的运动方程相同，但必须将那里的 H^{H} 换成 H_0^{I}；而态矢量随时间变化的规律则与薛定谔绘景中的运动方程相同，但必须将那里的 H^{S} 换成 H_1^{I}．这也就是相互作用绘景的优越性所在．如果未加微扰的系统经过充分研究，而海森伯绘景中各算符之间的关系已经求得，则加上微扰后这些关系多数要发生改变．这时如果采用相互作用绘景，则各算符在相互作用绘景中的关系，与未加微扰系统在海森伯绘景中的算符关系一样，因此可将那里的公式直接移过来；而对于态矢量来说，相互作用绘景的运动方程中只有一个小的微扰算符 H_1^{I}，便于近似求解．

根据(11.39)式，在薛定谔绘景中已经研究清楚的有关态矢量的关系式，

只要把其中的 H^{S} 换成 H_1^{I}，就可以移过来成为相互作用绘景中的公式.

例如，在相互作用绘景中，态矢量的演化关系为

$$|\psi(t)\rangle^{\mathrm{I}}=U_{\mathrm{I}}(t,0)|\psi(0)\rangle^{\mathrm{I}} \tag{11.41}$$

演化算符 $U_{\mathrm{I}}(t,0)$的公式即可直接由(11.14)式或(11.17)式移过来：

$$U_1(t,t_0)=1+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^n\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_n$$

$$\times C[H_1^{\mathrm{I}}(t_1)H_1^{\mathrm{I}}(t_2)\cdots H_1^{\mathrm{I}}(t_n)] \tag{11.42}$$

由于 $H_1^{\mathrm{I}}(t)$是小量，此式收敛得很快，便于计算.

相互作用绘景就是未受微扰系统的海森伯绘景. 那时，系统的态矢量 $|\psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}$ 对于动基矢(11.24)所构成的框架来说是静止的. 当系统受到微扰之后，其态矢量的运动方式将有所改变，对动基矢框架将呈现出较小的运动，这就是对相互作用绘景的直观理解.

如果将相互作用 H_1 所导致的变化称为动力学演化，将 H_0 导致的变化称为运动学演化，则在相互作用绘景中，算符承担着运动学演化，态矢量则荷载着动力学演化；而我们经常关心的则是这种起因于相互作用的动力学演化. 我们知道，态矢量的方程比算符方程更易求解一些，因为毕竟态矢量中待求的未知量少得多.

将(11.39)式取 H_0 表象，设 H_0 的本征矢量为$\{|\nu_i\rangle\}$，则有

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\nu_i|\psi(t)\rangle^{\mathrm{I}}=\sum_j\langle\nu_i|H_1^{\mathrm{I}}|\nu_j\rangle\langle\nu_j|\psi(t)\rangle^{\mathrm{I}} \tag{11.43}$$

这就是相互作用绘景中的能量表象的运动方程.

不少教材[1]在讨论含时微扰时，为了解薛定谔绘景中的薛定谔方程：

$$\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}=(H_0^{\mathrm{S}}+H_1^{\mathrm{S}})|\psi(t)\rangle^{\mathrm{S}} \tag{11.44}$$

常常把态矢量 $|\psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}$ 按 H_0 的含时本征矢量$|\nu_i\rangle\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_it}$展开：

$$|\psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}=\sum_i|\nu_i\rangle\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_it}a_i(t)$$

式中 $a_i(t)$为展开系数. 将上式代回(11.44)式后得 $a_i(t)$的方程为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}a_i(t)=\sum_j\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_i-E_j)t}\langle\nu_i|H_1^{\mathrm{S}}|\nu_j\rangle a_j(t) \tag{11.45}$$

---

[1] 周世勋. 量子力学教程. 北京：人民教育出版社，1979. 151；朗道，栗弗席茨. 量子力学 上册. 北京：人民教育出版社，1980. 173

这种办法实质上是取相互作用绘景. 上式正是我们的(11.43)式, 因为 $a_i(t)$就是 $\langle \nu_i|\psi(t)\rangle^{\mathrm{I}}$, 而

$$\langle \nu_i|H_1^{\mathrm{I}}|\nu_j\rangle=\langle \nu_i|e^{\frac{i}{\hbar}tH_0}H_1^{\mathrm{S}}e^{-\frac{i}{\hbar}tH_0}|\nu_j\rangle$$
$$=e^{\frac{i}{\hbar}(E_i-E_j)t}\langle \nu_i|H_1^{\mathrm{S}}|\nu_j\rangle$$

这一方法最早是由狄拉克[1]提出的, 所以相互作用绘景又称**狄拉克绘景**.

练习 11.5 一维谐振子受到与位移成正比的微扰作用, 在薛定谔绘景中其哈密顿为

$$H^{\mathrm{S}}=\frac{1}{2m}P^2+\frac{m\omega^2}{2}X^2+\varepsilon X$$

ε为一小量. 试用两种方法求此系统在相互作用绘景中的演化算符 $U_{\mathrm{I}}(t,0)$.

练习 11.6 一维谐振子, 带有电荷 $q=-e$, 受随时间改变的均匀电场

$$E(t)=E_0e^{t/\tau}\quad(\tau>0)$$

的作用, 当 $t=-\infty$时, 谐振子处于基态, 求 $t=0$时它处于 n 态的概率.

§12 例: 受微扰的谐振子

在这一节中, 我们用上节提到的三种绘景讨论同一个问题, 以便对三种绘景之间的关系和它们各自的特点有更多了解.

我们讨论一个一维谐振子, 受有微扰 $H_1=\varepsilon X$, ε是一个小量. 它的哈密顿是

$$H=H_0+H_1 \tag{12.1}$$

$$H_0=\frac{1}{2m}P^2+\frac{m\omega^2}{2}X^2=\frac{1}{2}\hbar\omega\left(AA^\dagger+A^\dagger A\right) \tag{12.2}$$

$$H_1=\varepsilon X=\varepsilon\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(A^\dagger+A\right)=\alpha\hbar\left(A^\dagger+A\right)\quad\left(\alpha=\varepsilon\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}}\right) \tag{12.3}$$

我们将充分利用§9中引入的上升、下降算符 $A^\dagger$和 A. 要解决的问题是: 系统在无微扰时原处于 H_0 的一个本征态$|n\rangle$, 在 $t=0$时突然加上微扰 H_1, 过一定时间后, 在时刻 t 撤去微扰, 求这时系统的能量取各值的概率.

谐振子从 $t=0$起满足薛定谔方程:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle=H|\psi(t)\rangle,\quad H=H_0+H_1 \tag{12.4}$$

---

[1] 狄拉克. 量子力学原理. 北京: 科学出版社, 1965. §44, 177

初始条件是$|\psi(0)\rangle=|n\rangle$(我们略去了表示绘景的标记“S”).所求的概率应为$|\langle m|\psi(t)\rangle|^2$.

§12-1 薛定谔绘景

在此绘景中,问题就是解(12.4)式,为此,我们使用上面提到的将$|\psi(t)\rangle$按H_0的含时本征矢量展开的技巧:

$$|\psi(t)\rangle=\sum_j|j\rangle e^{-i(j+\frac{1}{2})\omega t}a_j(t) \tag{12.5}$$

这一方法虽然实质上是用了相互作用绘景,但在表面上还是径直去解薛定谔绘景中的运动方程(12.4)式,并不需要提到相互作用绘景一词.

所求的概率即是$|a_m(t)|^2$,因为

$$a_m(t)=\langle m|\psi(t)\rangle e^{i(m+\frac{1}{2})\omega t}$$

微扰H_1的矩阵元为

$$\langle i|H_1|j\rangle=\alpha\hbar\langle i|(A^\dagger+A)|j\rangle=\alpha\hbar\left[\sqrt{i}\,\delta_{i-1,j}+\sqrt{i+1}\,\delta_{i+1,j}\right]$$

将此式代入(11.45)式中,得$a_i(t)$的微分方程为

$$\frac{d}{dt}a_i(t)=-i\alpha\left[\sqrt{i}\,e^{i\omega t}a_{i-1}(t)+\sqrt{i+1}\,e^{-i\omega t}a_{i+1}(t)\right] \tag{12.6}$$

由于初态是$|n\rangle$,此式的初始条件是$a_i(0)=\delta_{in}$.

此式很容易用逐级近似法去解:将$a_i(t)$的已知的低级近似$a_i^{(n)}(t)$代入方程右方,即可解出高一级近似$a_i^{(n+1)}(t)$.我们先用零级近似$a_i^{(0)}(t)=\delta_{in}$代入(12.6)式右方,得

$$\frac{d}{dt}a_i^{(1)}(t)=-i\alpha\left[\sqrt{i}\,e^{i\omega t}\delta_{i-1,n}+\sqrt{i+1}\,e^{-i\omega t}\delta_{i+1,n}\right] \tag{12.7}$$

令i取不同值,得:

$i\leq n-2$, $\quad\dfrac{d}{dt}a_i^{(1)}(t)=0$

$i=n-1$, $\quad\dfrac{d}{dt}a_{n-1}^{(1)}(t)=-i\alpha\sqrt{n}\,e^{-i\omega t}$

$i=n$, $\quad\dfrac{d}{dt}a_n^{(1)}(t)=0$

$i=n+1$, $\quad\dfrac{d}{dt}a_{n+1}^{(1)}(t)=-i\alpha\sqrt{n+1}\,e^{i\omega t}$

$$i\geq n+2, \qquad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}a_i^{(1)}(t)=0$$

这些方程在 $a_i^{(1)}(0)=\delta_{in}$ 条件下的解是

$$a_{n-1}^{(1)}(t)=-\frac{\alpha}{\omega}\sqrt{n}\,(1-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t})$$

$$a_n^{(1)}(t)=1$$

$$a_{n+1}^{(1)}(t)=-\frac{\alpha}{\omega}\sqrt{n+1}\,(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}-1)$$

$$a_i^{(1)}(t)=0 \qquad (i\leq n-2,\ \ i\geq n+2)$$

总起来,得方程(12.7)式的解,即 $a_i(t)$ 的一级近似为

$$a_i^{(1)}(t)=\delta_{in}-\frac{\alpha}{\omega}\left[\sqrt{n}\,(1-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t})\,\delta_{i,n-1}+\sqrt{n+1}\,(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}-1)\delta_{i,n+1}\right] \tag{12.8}$$

为求二级近似,再将此式代入(12.6)式右方,得二级近似的方程:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}a_i^{(2)}(t)=-\mathrm{i}\alpha\left[\sqrt{i}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}a_{i-1}^{(1)}(t)+\sqrt{i+1}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}a_{i+1}^{(1)}(t)\right]$$

此式右方成为完全已知函数,令 i 取不同值,方程成为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}a_{n-2}^{(2)}(t)=\mathrm{i}\frac{\alpha^2}{\omega}\sqrt{n(n-1)}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}(1-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t})$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}a_{n-1}^{(2)}(t)=-\mathrm{i}\alpha\sqrt{n}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}a_n^{(2)}(t)=\mathrm{i}\frac{\alpha^2}{\omega}\left[n(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}-1)+(n+1)\,(1-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t})\right]$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}a_{n+1}^{(2)}(t)=-\mathrm{i}\alpha\sqrt{n+1}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}a_{n+2}^{(2)}(t)=\mathrm{i}\frac{\alpha^2}{\omega}\sqrt{(n+2)(n+1)}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}-1)$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}a_i^{(2)}(t)=0 \qquad (i\leq n-3\ ,\ \ i\geq n+3)$$

它们在初始条件 $a_i^{(2)}(0)=\delta_{in}$ 下的解为

$$
\left.\begin{aligned}
a_{n-2}^{(2)}(t)&=-\frac{\alpha^2}{\omega^2}\sqrt{n(n-1)}\left(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}-\frac{1}{2}\mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\omega t}-\frac{1}{2}\right)\\
a_{n-1}^{(2)}(t)&=\frac{\alpha}{\omega}\sqrt{n}\,(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}-1)\\
a_{n}^{(2)}(t)&=1+\frac{\alpha^2}{\omega^2}\left[(n+1)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}+n\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}+\mathrm{i}\omega t-2n-1\right]\\
a_{n+1}^{(2)}(t)&=-\frac{\alpha}{\omega}\sqrt{n+1}\,(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}-1)\\
a_{n+2}^{(2)}(t)&=\frac{\alpha^2}{\omega^2}\sqrt{(n+2)(n+1)}\left(\frac{1}{2}\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\omega t}-\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}+\frac{1}{2}\right)\\
a_{i}^{(2)}(t)&=0\quad(i\le n-3,\,i\ge n+3)
\end{aligned}\right\}\tag{12.9}
$$

将 $a_i^{(2)}(t)$ 代入(12.5)中，即得 $|\psi(t)\rangle$ 的二级近似.

$\left|a_i^{(2)}(t)\right|^2$ 即是在 t 时刻，微扰撤去后系统的能量取 $\hbar\omega(i+1/2)$ 的概率，其中不为零的有

$$
\left|a_{n-2}^{(2)}(t)\right|^2=\frac{\alpha^4}{\omega^4}n(n-1)(1-\cos\omega t)^2
$$

$$
\left|a_{n-1}^{(2)}(t)\right|^2=\frac{\alpha^2}{\omega^2}2n(1-\cos\omega t)
$$

$$
\left|a_{n}^{(2)}(t)\right|^2=1-\frac{\alpha^2}{\omega^2}2(2n+1)(1-\cos\omega t)+0\left(\frac{\alpha^4}{\omega^4}\right)
$$

$$
\left|a_{n+1}^{(2)}(t)\right|^2=\frac{\alpha^2}{\omega^2}2(n+1)(1-\cos\omega t)
$$

$$
\left|a_{n+2}^{(2)}(t)\right|^2=\frac{\alpha^4}{\omega^4}(n+2)(n+1)(1-\cos\omega t)^2
$$

在二级近似(即 $\frac{\alpha^2}{\omega^2}$ 量级)范围内，这些概率之和为1.

练习 12.1 一维谐振子受微扰 $H_1=\varepsilon X^2$ 的问题，是有严格解的. 试仿照正文中的方法，在薛定谔绘景中用近似方法讨论这一问题，并将结果与严格解比较.

§12-2 相互作用绘景

在相互作用绘景中，我们用演化算符 $U_I(t,0)$ 即(11.42)式来计算，这时有

$$
|\psi(t)\rangle^{\mathrm{I}}=U_{\mathrm{I}}(t,0)|\psi(0)\rangle^{\mathrm{I}}=U_{\mathrm{I}}(t,0)|n\rangle\tag{12.10}
$$

$U_I(t,0)$ 的前三项为

$$U_I(t,0)=1-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^t H_1^I(t_1)\mathrm{d}t_1+\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^2\int_0^t\left[H_1^I(t_1)\int_0^{t_1}H_1^I(t_2)\mathrm{d}t_2\right]\mathrm{d}t_1 \qquad (12.11)$$

这里我们宁愿用上限不同的(11.14)式型的式子,因为此式便于计算.

首先计算 $H_1^I(t)$,由(11.37)式,有

$$H_1^I(t)=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH_0}H_1^S\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH_0}=\mathrm{e}^{\xi C}B\mathrm{e}^{-\xi C}$$

式中 $\xi=\mathrm{i}\omega t$, $C=A^\dagger A+1/2$, $B=\alpha\hbar(A^\dagger+A)$. 利用(2.9)式有

$$\begin{aligned}H_1^I(t)&=B+\xi[C,B]+\frac{\xi^2}{2}[C^{(2)},B]+\frac{\xi^3}{3!}[C^{(3)},B]+\cdots\\&=\alpha\hbar\left[(A^\dagger+A)+\xi(A^\dagger-A)+\frac{\xi^2}{2}(A^\dagger+A)+\frac{\xi^3}{3!}(A^\dagger-A)+\cdots\right]\\&=\alpha\hbar(A^\dagger\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}+A\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t})\end{aligned} \qquad (12.12)$$

这是因为[参见(2.5)式]

$$[C,B]=[C^{(3)},B]=[C^{(5)},B]=\cdots=\alpha\hbar(A^\dagger-A)$$
$$B=[C^{(2)},B]=[C^{(4)},B]=\cdots=\alpha\hbar(A^\dagger+A)$$

(12.11)式等号右边第二项和第三项分别为

$$-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^t H_1^I(t_1)\mathrm{d}t_1=-\frac{\alpha}{\omega}\left[A^\dagger(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}-1)-A(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}-1)\right]$$

$$\begin{aligned}&-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^t\alpha\hbar(A^\dagger\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t_1}+A\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t_1})\left(-\frac{\alpha}{\omega}\right)[A^\dagger(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t_1}-1)-A(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t_1}-1)]\mathrm{d}t_1\\&=\frac{\alpha^2}{\omega^2}\left[A^\dagger A^\dagger\frac{1}{2}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}-1)^2+A^\dagger A(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}-1-\mathrm{i}\omega t)\right.\\&\qquad\left.+AA^\dagger(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}-1+\mathrm{i}\omega t)-AA\frac{1}{2}(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}-1)^2\right]\end{aligned}$$

将此二式代入(12.11)式中,并将(12.11)式作用于初态 $|n\rangle^I=|n\rangle$ 上,得

$$\begin{aligned}|\psi(t)\rangle^I&=U_I(t,0)|n\rangle^I\\&=|n\rangle-\frac{\alpha}{\omega}\left[\sqrt{n+1}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}-1)|n+1\rangle-\sqrt{n}\,(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}-1)|n-1\rangle\right]\\&\quad+\frac{\alpha^2}{\omega^2}\left\{\frac{\sqrt{(n+1)(n+2)}}{2}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}-1)^2|n+2\rangle\right.\\&\quad-\left[(2n+1)(1-\cos\omega t)+\frac{1}{2}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t})-\mathrm{i}\omega t\right]|n\rangle\\&\quad\left.+\frac{\sqrt{n(n-1)}}{2}(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}-1)^2|n-2\rangle\right\}\end{aligned} \qquad (12.13)$$

在上式右边我们略去$|n\rangle, |n\pm1\rangle, |n\pm2\rangle$等矢量各自所附带的指数型时间因子.

上式右边$|i\rangle$前面的系数的复平方,就是t时刻后的状态$|\psi(t)\rangle^{\mathrm{I}}$中能量取$\hbar\omega(i+1/2)$的概率.由于这里出现的都是$H_0$的本征态,$|i\rangle^{\mathrm{S}}$和$|i(t)\rangle^{\mathrm{I}}$只差一个含时相因子(其模为1),所以能够得出上述结论.

我们看到,(12.13)式的结果与(12.9)式完全一致.

练习 12.2 有一系统,处于H_0的一个本征态$|n\rangle$,若由小而大,缓慢地加上一个微扰H_1,证明此态也缓慢地变化,一直保持为当时的总哈密顿的本征态.证明时取$H_1(t)=\mathrm{e}^{\alpha t}H_1(0)$,$\alpha$为一小的正数,在一级近似下用(11.42)式求$U_{\mathrm{I}}(0,-\infty)|n\rangle$.

§12-3 海森伯绘景

我们仍讨论同一问题:任务是已知初态$|\psi(0)\rangle^{\mathrm{S}}=|n\rangle$,在哈密顿$H=H_0+H_1$[即(12.1)式]的作用下,求末态$|\psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}$.只是现在转到海森伯绘景来讨论,可是在海森伯绘景中态矢量不随时间变化,初态和末态是一样的,都用$|\psi\rangle^{\mathrm{H}}=|n\rangle$表示.为了能用海森伯运动方程(11.23)式解决问题,我们应当转而讨论算符.

进入海森伯绘景 在希尔伯特空间中,首先考虑无微扰哈密顿H_0的本征矢量$\{|m\rangle\}$,$m=0,1,2,\cdots$,这是一组不动的基矢,这组基矢就是薛定谔绘景的参考系,它们彼此之间由上升算符$A^{\dagger\mathrm{S}}$联系着:

$$|m\rangle=\frac{1}{\sqrt{m!}}(A^{\dagger\mathrm{S}})^m|0\rangle \tag{12.14}$$

我们所考虑的那个谐振子的态矢$|\psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}$是相对于这组基矢运动的,其运动规律受总哈密顿$H=H_0+H_1$的支配[见(12.4)式],而当$t=0$时$|\psi(0)\rangle^{\mathrm{S}}$与$|n\rangle$重合.

海森伯绘景的参考系是一组动基矢,其运动规律受总哈密顿的支配,而当$t=0$时与不动基矢$\{|m\rangle\}$重合.用$\{|m(t)\rangle^{\mathrm{H}}\}$表示这组动基矢,则有

$$|m(t)\rangle^{\mathrm{H}}=\mathrm{e}^{\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}tH}|m\rangle \tag{12.15}$$

这一组动基矢就是海森伯绘景的参考系,它们彼此之间的关系是(12.14)式转入海森伯绘景的式子:

$$|m(t)\rangle^{\mathrm{H}}=\frac{1}{\sqrt{m!}}[A^{\dagger\mathrm{H}}(t)]^m|0(t)\rangle^{\mathrm{H}} \tag{12.16}$$

从此式可以看出,动基矢彼此之间的关系已与原来静止基矢之间的关系(12.14)式不同.这一差别是由微扰H_1所决定的,若$H_1=0$,则$|m(t)\rangle^{\mathrm{H}}=|m\rangle\,\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_m t}$.

我们所希望求的谐振子在t时刻H_0取各值的概率,在薛定谔绘景中为

$$w_{mn}=|\langle m|\psi(t)\rangle|^2$$

进入海森伯绘景之后,由于

$$|m\rangle \rightarrow |m(t)\rangle^{\mathrm{H}}$$

$$|\psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}\rightarrow |\psi\rangle^{\mathrm{H}}=|\psi(0)\rangle^{\mathrm{S}}=|n\rangle=|n(0)\rangle^{\mathrm{H}}$$

所以,所求的概率为

$$w_{mn}=|{}^{\mathrm{H}}\langle m(t)|n(0)\rangle^{\mathrm{H}}|^2 \tag{12.17}$$

可见,在海森伯绘景中,问题在于求 ${}^{\mathrm{H}}\langle m(t)|n(0)\rangle^{\mathrm{H}}$,下面为了书写方便,我们去求

$${}^{\mathrm{H}}\langle n(0)|m(t)\rangle^{\mathrm{H}} \tag{12.18}$$

上升下降算符 我们需要求的(12.18)式,是在海森伯绘景中不同时刻动基矢间的关系(n 为初态,固定;m 取不同值);而海森伯绘景中一切随时间的变化都体现在算符上,从(12.16)式可以看出,我们首先应求出 $A^{\mathrm{H}}(t)$ 与微扰 H_1 的具体关系.

下降算符 $A^{\mathrm{H}}(t)$ 不是物理量,但它是物理量 X 和 P 的线性函数[见(9.14)和(9.15)二式],因此也服从海森伯运动方程:

$$\begin{aligned}
\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}A^{\mathrm{H}}(t) &= -[H^{\mathrm{H}}, A^{\mathrm{H}}(t)] \\
&= -[H_0^{\mathrm{H}}, A^{\mathrm{H}}(t)]-[H_1^{\mathrm{H}}, A^{\mathrm{H}}(t)] \\
&= -[A^{\dagger}A, A]\hbar\omega-\varepsilon\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\,[A^{\dagger}, A] \\
&= \hbar\omega A^{\mathrm{H}}(t)+\alpha\hbar
\end{aligned} \tag{12.19}$$

在上面的计算中,用到了(9.16)式、(9.18)式和(9.19)式. 微分方程(12.19)式可以严格解出,其解为

$$A^{\mathrm{H}}(t)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}[A^{\mathrm{H}}(0)+f(t)] \tag{12.20}$$

$$f(t)=-\frac{\alpha}{\omega}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}-1) \tag{12.21}$$

式中 α 为常数,见(12.3)式. α 反映了微扰 H_1 对 $A^{\mathrm{H}}(t)$ 影响的大小.

$A^{\mathrm{H}}(t)$ 的形式既已求出,问题就迎刃而解了. 现在我们就利用(12.20)式去求概率幅 ${}^{\mathrm{H}}\langle n(0)|m(t)\rangle^{\mathrm{H}}$.

第一步 先求 ${}^{\mathrm{H}}\langle n(0)|0(t)\rangle^{\mathrm{H}}$,即 $m=0$ 的情况. 由于

$$|n(0)\rangle^{\mathrm{H}}=|n\rangle=\frac{1}{\sqrt{n!}}(A^{\dagger\mathrm{S}})^n|0\rangle$$

所以有

$$|n(0)\rangle^{\mathrm{H}}=\frac{1}{\sqrt{n!}}[A^{\dagger\mathrm{H}}(0)]^n|0(0)\rangle^{\mathrm{H}}$$

而

$$
\begin{aligned}
{}^{\mathrm{H}}\langle n(0)|0(0)\rangle^{\mathrm{H}} &= \frac{1}{\sqrt{n!}}{}^{\mathrm{H}}\langle 0(0)|[A^{\mathrm{H}}(0)]^n|0(t)\rangle^{\mathrm{H}} \\
&= \frac{1}{\sqrt{n!}}{}^{\mathrm{H}}\langle 0(0)|[A^{\mathrm{H}}(t)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} - f(t)]^n|0(t)\rangle^{\mathrm{H}} \\
&= \frac{1}{\sqrt{n!}}[-f(t)]^n{}^{\mathrm{H}}\langle 0(0)|0(t)\rangle^{\mathrm{H}} \qquad (12.22)
\end{aligned}
$$

因为 $A^{\mathrm{H}}(t)|0(t)\rangle^{\mathrm{H}}=0$, 这就是 $A|0\rangle=0$ 的海森伯绘景的形式, 参见(9.75)式. 而 ${}^{\mathrm{H}}\langle 0(0)|0(t)\rangle^{\mathrm{H}}$ 可如下求出:

$$
\begin{aligned}
1 &= {}^{\mathrm{H}}\langle 0(t)|0(t)\rangle^{\mathrm{H}} = {}^{\mathrm{H}}\langle 0(t)|\left[\sum_n |n(0)\rangle^{\mathrm{H}\,\mathrm{H}}\langle n(0)|\right]|0(t)\rangle^{\mathrm{H}} \\
&= \sum_n \left|{}^{\mathrm{H}}\langle n(0)|0(t)\rangle^{\mathrm{H}}\right|^2 = \sum_n \frac{1}{n!}|f(t)|^{2n}\left|{}^{\mathrm{H}}\langle 0(0)|0(t)\rangle^{\mathrm{H}}\right|^2 \\
&= \mathrm{e}^{|f(t)|^2}\left|{}^{\mathrm{H}}\langle 0(0)|0(t)\rangle^{\mathrm{H}}\right|^2
\end{aligned}
$$

所以得

$${}^{\mathrm{H}}\langle 0(0)|0(t)\rangle^{\mathrm{H}} = \gamma(t)\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}|f(t)|^2}$$

式中 $\gamma(t)$ 为模为 1 的复数, 可以是 t 的函数, 为求概率, 取 $\gamma(t)=1$ 即可. 于是, (12.22)式可写为

$${}^{\mathrm{H}}\langle n(0)|0(t)\rangle^{\mathrm{H}} = \frac{1}{\sqrt{n!}}\gamma(t)[-f(t)]^n\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}|f(t)|^2} \qquad (12.23)$$

第二步 计算概率幅 ${}^{\mathrm{H}}\langle n(0)|m(t)\rangle^{\mathrm{H}}=a_{mn}(t)$:

$$a_{mn}(t) = {}^{\mathrm{H}}\langle n(0)|m(t)\rangle^{\mathrm{H}} = \frac{1}{\sqrt{n!}}{}^{\mathrm{H}}\langle n(0)|[A^{\dagger\mathrm{H}}(t)]^m|0(t)\rangle^{\mathrm{H}} \qquad (12.24)$$

下面首先计算上式右方的左矢, 利用(12.20)式, 有

$$
\begin{aligned}
[A^{\mathrm{H}}(t)]^m|n(0)\rangle^{\mathrm{H}} &= \mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\omega t}\sum_{\nu=\nu_0}^{m}\frac{m!}{\nu!(m-\nu)!}f^{\nu}(t)\,[A^{\mathrm{H}}(0)]^{m-\nu}|n(0)\rangle^{\mathrm{H}} \\
&= \mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\omega t}\sum_{\nu=\nu_0}^{m}\frac{m!}{\nu!(m-\nu)!}f^{\nu}(t)\sqrt{\frac{n!}{(n-m+\nu)!}}\,|(n-m+\nu)(0)\rangle^{\mathrm{H}}
\end{aligned}
$$

式中 $|(n-m+\nu)(0)\rangle^{\mathrm{H}}$ 表示 $|k(0)\rangle^{\mathrm{H}}$, 其中 $k=n-m+\nu$. 而对 ν 取和时 ν 的下限为

$$\nu_0 = \begin{cases} m-n\,, & \text{当 } m \geq n \\ 0\,, & \text{当 } m < n \end{cases} \qquad (12.25)$$

将上式的左矢形式代入(12.24)式, 并利用(12.23)式, 得

$$a_{mn}(t)=\frac{1}{\sqrt{n!}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\omega t}\sum_{\nu=\nu_0}^{m}\frac{m!}{\nu!(m-\nu)!}f^{*\nu}(t)\sqrt{\frac{n!}{(n-m+\nu)!}}$$

$$\times{}^{\mathrm{H}}\langle(n-m+\nu)(0)|0(t)\rangle^{\mathrm{H}}=\gamma(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\omega t}\sqrt{\frac{n!}{m!}}\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}|f(t)|^2}$$

$$\times[-f(t)]^{n-m}\sum_{\nu=\nu_0}^{m}\frac{m!}{\nu!(m-\nu)!(n-m+\nu)!}[-|f(t)|^2]^{\nu}\qquad(12.26)$$

式中$f(t)$为(12.21)式,取和下限ν_0之值见(12.25)式.

(12.26)式是我们所求概率幅的最后结果,由于计算过程中未作任何近似,这是一个精确的结果.

概率的计算 现在我们具体计算处于 n 态的谐振子,在 t=0时加入微扰 H_1[即(12.3)式],经t时间后又撤去微扰时,它的能量取 E_m 的概率.

为此只需计算(12.26)式的平方.该式中的$f(t)$即为(12.21)式:

$$f(t)=-\frac{\varepsilon}{\omega}\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}}\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}-1\right)$$

其中常数α反映着微扰 $H_1=\varepsilon X=\alpha\hbar(A^{\dagger}+A)$;而$\alpha$与$\varepsilon$的关系是$\alpha=\varepsilon(2m\hbar\omega)^{1/2}$,所以$\varepsilon$或$\alpha$是反映微扰大小数量级的量.概率幅(12.26)式的平方可以写成ε的多项式,其中ε的幂次反映计算的精确程度.

在计算时,注意$|f(t)|^2$和$[f(t)]^2$是不同的:

$$|f(t)|^2=\frac{\varepsilon^2}{\omega^2}\frac{1}{m\hbar\omega}(1-\cos\omega t)$$

$$[f(t)]^2=\frac{\varepsilon^2}{\omega^2}\frac{1}{2m\hbar\omega}(\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\omega t}-2\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}+1)$$

注意上二式中的 m 是粒子的质量,不是末态的量子数.下面我们约定将概率计算精确到ε^4量级,为此,注意在级数展开时不要忽略能产生ε^4量级结果的项.

当 $m=n$ 时,

$$a_{nn}=\gamma(t)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\omega t}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}|f(t)|^2}\sum_{\nu=0}\frac{n!}{\nu!(n-\nu)!\nu!}[-|f(t)|]^{\nu}$$

$$=\gamma(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\omega t}\left[1-\frac{1}{2}|f(t)|^2+\frac{1}{2}\frac{1}{4}|f(t)|^4\right]\left[1-n|f(t)|^2+\frac{n(n-1)}{4}|f(t)|^4\right]$$

$$=\gamma(t)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\omega t}\left\{1-\frac{\varepsilon^2}{\omega^2}\frac{1}{2m\hbar\omega}(2n+1)(1-\cos\omega t)\right.$$

$$\left.+\frac{\varepsilon^4}{\omega^4}\frac{1}{(2m\hbar\omega)^2}\left[n(n+1)+\frac{1}{2}\right](1-\cos\omega t)^2\right\}\qquad(12.27)$$

其余的概率幅为

$$\begin{cases} a_{n-3,n}=0(\varepsilon^5) \\ a_{n-2,n}=\gamma(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\omega t}\dfrac{\varepsilon^2}{\omega^2}\dfrac{1}{2m\hbar\omega}\dfrac{1}{2}\sqrt{n(n-1)}(1-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t})^2 \\ a_{n-1,n}=\gamma(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\omega t}\dfrac{\varepsilon}{\omega}\dfrac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\sqrt{n}(1-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t})\left[1-\dfrac{\varepsilon^2}{\omega^2}\dfrac{1}{2m\hbar\omega}n(1-\cos\omega t)\right] \\ a_{n+1,n}=-\gamma(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\omega t}\dfrac{\varepsilon}{\omega}\dfrac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\sqrt{n+1}(1-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t})\left[1-\dfrac{\varepsilon^2}{\omega^2}\dfrac{1}{2m\hbar\omega}(n+1)(1-\cos\omega t)\right] \\ a_{n+2,n}=\gamma(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\omega t}\dfrac{\varepsilon^2}{\omega^2}\dfrac{1}{2m\hbar\omega}\dfrac{1}{2}\sqrt{(n+1)(n+2)}(1-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t})^2 \\ a_{n+3,n}=0(\varepsilon^5) \end{cases} \tag{12.28}$$

上面不同概率幅计算的精度是不一样的. 我们的要求是概率即概率幅的平方精确到ε^4量级, a_{nn}中有ε^0, 所以必须精确到ε^4量级, 而$a_{n\pm2,n}$的首项是ε^2量级, 算到这一级已足够了.

将上面的概率幅作复平方, 得各概率为

$$\begin{cases} |a_{nn}|^2=1-(4n+2)\dfrac{\varepsilon^2}{\omega^2}\dfrac{1}{2m\hbar\omega}(1-\cos\omega t)+(6n^2+6n+2)\dfrac{\varepsilon^4}{\omega^4}\dfrac{1}{(2m\hbar\omega)^2}(1-\cos\omega t)^2 \\ |a_{n-1,n}|^2=2n\dfrac{\varepsilon^2}{\omega^2}\dfrac{1}{2m\hbar\omega}(1-\cos\omega t)-4n^2\dfrac{\varepsilon^4}{\omega^4}\dfrac{1}{(2m\hbar\omega)^2}(1-\cos\omega t) \\ |a_{n+1,n}|^2=(2n+2)\dfrac{\varepsilon^2}{\omega^2}\dfrac{1}{2m\hbar\omega}(1-\cos\omega t)-4(n+1)^2\dfrac{\varepsilon^4}{\omega^4}\dfrac{1}{(2m\hbar\omega)^2}(1-\cos\omega t)^2 \\ |a_{n-2,n}|^2=n(n-1)\dfrac{\varepsilon^4}{\omega^4}\dfrac{1}{(2m\hbar\omega)^2}(1-\cos\omega t)^2 \\ |a_{n+2,n}|^2=(n+1)(n+2)\dfrac{\varepsilon^4}{\omega^4}\dfrac{1}{(2m\hbar\omega)^2}(1-\cos\omega t)^2 \\ |a_{m,n}|^2=0(\varepsilon^5)\qquad (m>n+2,\ m<n-2) \end{cases} \tag{12.29}$$

这些概率之和为$1+0(\varepsilon^5)$.

我们用三种方法讨论同一问题, 目的不是寻找一个最简捷的方法, 而是加深对三种绘景的理解. 然而我们也看到, 尽管在海森伯绘景中讨论最繁, 所得结果却最好. 我们需要绕一个大弯子才能用上海森伯运动方程, 但是因为这个

方程对于本例这一特定情况恰好有严格解(12.20)式，使我们一下子就得到一个准确的结果(12.26)式. 利用此式，愿意算到哪一级，就可以算到那一级.

练习 12.3 计算(12.27)、(12.28)和(12.29)各式.

§13 谐振子的相干态

§13-1 定义

首先讨论历史上最早的定义. 谐振子的**相干态**是谐振子的一些量子力学态，处于这些态中的粒子按量子力学规律的运动，与在同一势场中具有相同能量的经典粒子的简谐运动最为接近.

我们讨论一维运动. 经典谐振子的运动规律 $x_c(t)$ 与其能量表达式为

$$x_c(t)=x_0\cos(\omega t+\varphi)$$

$$E_c=$$

式中 x_0 为振幅，ω 为角频率，φ 为初相. 为了与量子力学相比较，将此二式改写为

$$x_c(t)=$$

(13.1)

$$E_c(t)=2m\omega^2\lambda^2|z|^2 \tag{13.2}$$

式中 $\lambda z=$ ，z 为复数，λ 为一适当的实常数，下面即将定出.

设在薛定谔绘景中谐振子的归一化的相干态为 $|z(t)\rangle$，并将 $|z(0)\rangle$ 简写为 $|z\rangle$，通常所说的相干态多系指 $|z\rangle$ 而言，我们有

$$|z(t)\rangle= \quad |z\rangle \tag{13.3}$$

于是，上面所说相干态的运动与经典谐振子的运动最为接近这句话，可以准确地表述为下面两个条件：

条件 (1) $$\langle z(t)|X|z(t)\rangle=x_c(t) \tag{13.4}$$

条件 (2) $$\langle z(t)|H|z(t)\rangle=E_c \tag{13.5}$$

这两个条件也就是谐振子相干态 $|z(t)\rangle$ 的定义. 注意因为经典能量是由零点能起算的，在讨论相干态时，取谐振子的哈密顿为 $H=\hbar\omega A^\dagger A$，式中 A 和 $A^\dagger$ 分别为谐振子的下降算符和上升算符. 下面就根据这两个条件去寻找相干态 $|z\rangle$.

首先看条件(1), 根据(9.16)式, 有

$$X=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(A^{\dagger}+A) \tag{13.6}$$

由此式及(13.3)式, 并利用(9.50)式, 可将(13.4)式左边写成

$$\begin{aligned}\langle z(t)|X|z(t)\rangle&=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\langle z|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega tA^{\dagger}A}(A^{\dagger}+A)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega tA^{\dagger}A}|z\rangle\\&=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left[\langle z|A^{\dagger}|z\rangle\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}+\langle z|A|z\rangle\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\right]\end{aligned}$$

与经典公式(13.1)比较知, 若取$\lambda=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$, 则条件(1)成为

$$\langle z|A|z\rangle=z \tag{13.7}$$

这里 z 是相干态的“量子数”, 它与经典振幅的关系是

$$|z|=\frac{x_0}{2\lambda}=\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x_0 \tag{13.8}$$

光有条件(13.7)式还不够, 因为它不能唯一地定出 $|z\rangle$. 这一点可以从下面的讨论看出. 我们作一个幺正变换 $D(z)$, 使 A 变为 $\tilde{A}=A+z$, 即

$$\begin{aligned}A\quad&\rightarrow\quad\tilde{A}=D^{\dagger}(z)AD(z)=A+z\\A^{\dagger}\quad&\rightarrow\quad\tilde{A}^{\dagger}=D^{\dagger}(z)A^{\dagger}D(z)=A^{\dagger}+z\end{aligned} \tag{13.9}$$

这时 $|z\rangle$ 的变换为

$$|z\rangle\quad\rightarrow\quad|\tilde{z}\rangle=D^{\dagger}(z)|z\rangle \tag{13.10}$$

于是由(13.7)式:

$$\langle\tilde{z}|\tilde{A}|\tilde{z}\rangle=\langle z|A|z\rangle=z$$

条件(13.7)式成为

$$\langle\tilde{z}|A|\tilde{z}\rangle=\langle\tilde{z}|(\tilde{A}-z)|\tilde{z}\rangle=0 \tag{13.11}$$

由此式左方可以看出, 只要 $|\tilde{z}\rangle$ 是谐振子的本征态 $|n\rangle$, 上式即能满足, 因此满足条件(1)的相干态是

$$|z\rangle=D(z)|\tilde{z}\rangle=D(z)|n\rangle \tag{13.12}$$

可见条件(1)在经典振幅 x_0 给定的情况下还不能唯一地确定相干态 $|z\rangle$.

我们来考虑条件(2):

$$\begin{aligned}\langle H\rangle&=\langle z(t)|H|z(t)\rangle=\langle z|H|z\rangle=\langle\tilde{z}|\tilde{H}|\tilde{z}\rangle\\&=\langle\tilde{z}|D^{\dagger}(z)HD(z)|\tilde{z}\rangle=\hbar\omega\langle\tilde{z}|(A^{\dagger}+z^{*})(A+z)|\tilde{z}\rangle\\&=\langle\tilde{z}|\tilde{H}|\tilde{z}\rangle+\hbar\omega|z|^{2}\end{aligned} \tag{13.13}$$

式中计算用了(13.11)式. 根据(13.2)及(13.6)二式知, 欲使条件(2)即(13.5)式得

以满足，必须要求 $\langle\tilde{z}|\tilde{H}|\tilde{z}\rangle=0$，即

$$0=\langle\tilde{z}|H|\tilde{z}\rangle=\hbar\omega\langle\tilde{z}|A^{\dagger}A|\tilde{z}\rangle$$

为满足此式，必须有 $A|\tilde{z}\rangle=0$，即 $|\tilde{z}\rangle=|0\rangle$，$|\tilde{z}\rangle$ 必须是谐振子的基态. 于是条件(2)消除了(13.12)式中的任意性，该式右方的 $|n\rangle$ 根据条件(2)只能为 $|0\rangle$.

最后求得谐振子相干态 $|z\rangle$ 为

$$|z\rangle=D(z)|0\rangle \tag{13.14}$$

$$|z(t)\rangle=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega tA^{\dagger}A}|z\rangle \tag{13.15}$$

算符 $D(z)$ 的明显形式很容易求出，它的定义是(13.9)式. 从公式(2.9)可以看出，若取 $D^{\dagger}=\mathrm{e}^{-zA^{\dagger}}$，则(13.9)的第一式可以满足，若取 $D^{\dagger}=\mathrm{e}^{z^{*}A}$，则第二式可以满足，因此可取

$$D(z)=\mathrm{e}^{zA^{\dagger}-z^{*}A} \tag{13.16}$$

而

$$|z\rangle=\mathrm{e}^{zA^{\dagger}-z^{*}A}|0\rangle \tag{13.17}$$

$$=\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}|z|^{2}}\mathrm{e}^{zA^{\dagger}}|0\rangle \tag{13.18}$$

上式最后一步用了(2.14)式. $|z\rangle$ 又可根据(9.29)式写成

$$|z\rangle=\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}|z|^{2}}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{z^{n}}{\sqrt{n!}}|n\rangle \tag{13.19}$$

至此我们已求得一系列谐振子的相干态 $\{|z\rangle\}$，由(13.1)式即 $z=\frac{1}{\lambda}x_{0}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}$，$z$ 值与经典谐振子的振幅与初相有关，因而 z 可取一切复数值. $\{|z\rangle\}$ 是在谐振子的希尔伯特空间中一系列(无穷多个)归一化的矢量，但它们彼此并不互相正交. 谐振子哈密顿的本征矢量 $|n\rangle(n=0,1,2,\cdots)$ 构成一组**正交基** $\{|n\rangle\}$，注意相干态 $|z\rangle$ 与正交基的区别，二者之中只有基态 $|0\rangle$ 是共同的. (13.19)式表示相干态与正交基之间的关系. 相干态 $|z\rangle$ 中，即使 z=整数，也与正交基 $|n\rangle$ 中 n 取同样整数的矢量是不同的，遇到这种情况，可用 $|z=2\rangle$ 及 $|n=2\rangle$ 等符号加以区别.

由(13.14)及(13.9)式可得

$$A|z\rangle=AD(z)|0\rangle=D(z)\,\tilde{A}\,|0\rangle=D(z)(A+z)|0\rangle=zD(z)|0\rangle$$

即

$$A|z\rangle=z|z\rangle \tag{13.20}$$

此式是相干态的一个重要性质，即相干态是谐振子下降算符的本征矢量. 可以证明此式与本节开头所用的谐振子相干态的定义是等价的，亦可用(13.20)式作为谐振子相干态的定义.

练习 13.1 试由(13.20)式证明(13.19)式.

练习 13.2 在一维谐振子的希尔伯特空间中,矢量$|z,i\rangle$的定义为

$$|z,i\rangle = c_i(z)\mathrm{e}^{\frac{1}{2}|z|^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{z^{3n+i}}{\sqrt{(3n+i)!}}|3n+i\rangle \quad (i=0,1,2)$$

式中 z 为任意复数,i 取0,1,2三值,求和号内的右矢是谐振子的正交基$|m\rangle$,而 $c_i(z)$是归一化常数.

(1) 证明 $|z,i\rangle$是 A^3的本征矢量,求出本征值. A 是谐振子的下降算符.

(2) 证明 z 相同而 i 不同的三个矢量互相正交.

(3) 求出归一化常数 $c_i(z)$.

(4) 证明,除一常系数外, $A|z,0\rangle \to |z,2\rangle$, $A|z,1\rangle \to |z,0\rangle$, $A|z,2\rangle \to |z,1\rangle$.

§13-2 相干态的性质

首先讨论单个谐振子相干态$|z\rangle$的性质,然后再讨论相干态的集合$\{|z\rangle\}$整体的性质.

对于相干态$|z\rangle$,我们最关心的是处于这一相干态中的粒子,它的各物理量取值的概率,特别是它的位置概率.

为此取位置表象,其基矢为$\{|x\rangle\}$,为方便计取一个新变量 $\xi=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$;见(9.36)式,将$|x\rangle$写成$|\xi\rangle$,即在$\xi=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$ 条件下,$|\xi\rangle=|x\rangle$.

现在从(13.18)式求$\langle\xi|z\rangle$,首先由(9.16)式,有

$$A^{\dagger}=\sqrt{2}\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}X-A=\sqrt{2}X'-A$$

而

$$X'|x\rangle=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x|x\rangle$$

即

$$X'|\xi\rangle=\xi|\xi\rangle$$

再利用(2.14)式,可得

$$\mathrm{e}^{\sqrt{2}zX'-zA}=\mathrm{e}^{\sqrt{2}zX'}\mathrm{e}^{-zA}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}z^2}$$

利用此式及(13.18)式,得

$$\langle\xi|z\rangle=\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}(|z|^2+z^2)}\langle\xi|\mathrm{e}^{\sqrt{2}zX'}\mathrm{e}^{zA}|0\rangle=\mathrm{e}^{\frac{1}{2}(|z|^2+z^2)}\mathrm{e}^{\sqrt{2}z\xi}\langle\xi|0\rangle$$

$$=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}(|z|^2-z^2)}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}(\xi-\sqrt{2}z)^2} \tag{13.21}$$

在计算的最后一步用到了(9.37)式:

$$\langle\xi|0\rangle=\psi_0(\xi)=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\xi^2} \tag{13.22}$$

并且在指数上配了平方. (13.21)式就是相干态在位置表象中的态函数$\psi_z(\xi)$.

将相干态(13.21)与谐振子基态$\psi_0(\xi)$相比较发现(13.21)式除了一个模为1的相因子 $\exp\left[-\frac{1}{2}\left(|z|^2-z^2\right)\right]$之外,二者的波函数都是高斯型曲线,大小也一样,不同的只是谐振子基态是以 $x=0$点为中心,而相干态$|z\rangle$是以$\sqrt{2}z$为中心而已.(注意现在z还是复数,这样说法不太准确,见下面位置概率的讨论.)

作(13.21)式的复平方,就是处于相干态$|z\rangle$中的粒子的位置概率:

$$|\langle\xi|z\rangle|^2=\sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}\mathrm{e}^{-(\xi-\sqrt{2}z\cos\varphi)^2} \tag{13.23}$$

与谐振子基态(注意,这个态也是一个相干态,即$z=0$的相干态)的位置概率

$$|\langle\xi|0\rangle|^2=\sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}\mathrm{e}^{-\xi^2} \tag{13.24}$$

相比较发现,二者的概率分布情况完全相同,区别只是一个中心在 $x=0$点,一个中心在$\xi=\sqrt{2}z\cos\varphi$点即 $x=x_0\cos\varphi$点,x_0 是同样能量的经典谐振子的振幅,见(13.1)式;而且,不论 z 值等于多少的相干态,其位置概率分布即概率云的形状和大小都是一样的,只是整体位置有所不同.

我们知道,谐振子的基态$\psi_0(\xi)$[即(9.37)式]是一个最小不确定度状态,即在不确定关系所允许的范围内位置和动量的不确定度同时取最小值的状态(见练习9.5). 这是一个位置和动量都最集中的状态. 位置最集中,表现为概率云最紧凑,最小;动量最集中则表现为粒子动量的各可能值与平均值最接近. 现在已经证明,所有相干态,都具有这样的性质.

下面讨论相干态随时间的变化. 由(13.15)和(13.19)两式知

$$\begin{aligned}|z(t)\rangle&=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH}|z\rangle=\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}|z|^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{z^n}{\sqrt{n!}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}n\omega t}|n\rangle\\&=\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}|z\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}|^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{n!}}(z\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t})^n|n\rangle=\left|z\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\right\rangle\end{aligned} \tag{13.25}$$

即相干态$|z\rangle$随时间的变化,只要将其表达式中的z一律换成$z\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}$即可.

因此,由(13.21)式立即得相干态的态函数(位置概率幅)随时间变化的公式是

$$\langle\xi|z(t)\rangle=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}(|z|^2-z^2\mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\omega t})}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}(\xi-\sqrt{2}z\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t})^2} \tag{13.26}$$

式中第一个指数函数的模为1. 又由(13.23)式得位置概率为

$$|\langle\xi|z(t)\rangle|^2=\sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}\,\mathrm{e}^{-[\xi-\sqrt{2}|z|\cos(\omega t+\varphi)]^2} \tag{13.27}$$

注意为得出此式, 须在(13.23)式的计算过程中, 在出现$|z|$之前将z换为$z\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}$.

由上面二式可以看到, 当相干态运动时, 其最小不确定度的性质并不改变, 波包的大小形状都不改变, 只是其位置中心在空间作简谐运动:

$$\sqrt{2}z\cos(\omega t+\varphi)=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x_0\cos(\omega t+\varphi) \tag{13.28}$$

以ξ表示时, ξ 的振幅为$\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x_0$; 若以 x 表示, 由于$\xi=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$, 得振幅为 x_0, 即与同能量的经典谐振子的振幅相同. 可见, 相干态波包的运动, 完全与一个同能量的经典谐振子相同, 而且在运动过程中永远保持最小不确定度状态, 波包永不扩散.

至此, 寻找与经典谐振子运动最为接近的量子力学态的任务已经完成. 这种引入相干态的方法是最早的办法, 相干态并不只限于谐振子, 后来相干态被大大推广到其他势场和其他情况(如辐射、自旋等)中去, 在物理学的很多领域, 特别是量子光学中不断获得各方面的应用.

练习 13.3 证明:

(1) $$\langle z(t)|X|z(t)\rangle=\sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}\,|z|\cos(\omega t+\varphi) \tag{13.29}$$

$$\langle z(t)|P|z(t)\rangle=-\sqrt{2m\hbar\omega}\,|z|\sin(\omega t+\varphi) \tag{13.30}$$

(2) $$\langle z(t)|X^2|z(t)\rangle=\frac{2\hbar}{m\omega}\left[|z|^2\cos^2(\omega t-\varphi)+\frac{1}{4}\right] \tag{13.31}$$

$$\langle z(t)|P^2|z(t)\rangle=2m\hbar\omega\left[|z|^2\sin^2(\omega t-\varphi)+\frac{1}{4}\right]$$

(3) $$\Delta X(t)\Delta P(t)=\frac{\hbar}{2} \tag{13.32}$$

§13-3 幅值算符和相位算符

我们已经求得了谐振子的相干态$|z(t)\rangle$, 这是一个以复数 z 表征的谐振子态, 它是一个与谐振子基态一样大小, 一样形状的波包, 保持其形状大小不变而在 x 轴上往复作简谐振动[见(13.26)式]. z 这个复数表征了波包中心振动的全部特征, 即振幅和初相:

$$z=|z|e^{i\varphi}, \qquad |z|=\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x_0 \tag{13.33}$$

当波包运动时 $z=z(t)=z\,e^{i\omega t}$，这时

$$z(t)=|z|e^{i(\omega t+\varphi)}, \quad \varphi(t)=\omega t+\varphi_0 \tag{13.34}$$

这说明，当运动时 $|z(t)|=|z|$ 仍表征波包中心的振幅，而 $z(t)$ 的相角则表征振动的相位.

振幅和相位都是物理量，而且在量子光学中相位是一个很重要的物理量，为了更好地用量子力学去描写相干态，应当求出与这两个物理量相对应的算符.

提到物理量，马上会想到(13.20)式，$A|z\rangle=z|z\rangle$；复数 z 是下降算符 A 的本征值，以 z 表征的相干态，正是 A 的本征矢量. 可见，下降算符 A 是与复数 z 对应的算符，但 A 不是厄米算符，所以 A 本身还不是物理量.

现在把 A 写成与 $z=|z|e^{i\varphi}$ 相对应的形式：

$$A=B\,e^{i\Phi} \tag{13.35}$$

式中 B 是与 $|z|$ 相对应的算符，称为**幅值算符**，Φ 是与相位 φ 相对应的算符，称为**相位算符**，这两个算符都是厄米的. 首先来看 B，谐振子的能量的经典公式和量子公式分别为

$$E_c=\frac{1}{2}m\omega^2x_0^2=\hbar\omega|z|^2 \tag{13.36}$$

$$E=\hbar\omega A^\dagger A=\hbar\omega N \tag{13.37}$$

式中 $N=A^\dagger A$ 是量子数算符，谐振子的正交基矢(即哈密顿的本征矢)就是 N 的本征矢：

$$N|n\rangle=n|n\rangle, \qquad n=0,1,2,\cdots$$

比较(13.36)和(13.37)二式发现，$|z|^2$ 对应于 $A^\dagger A=N$，于是可取

$$B=\sqrt{N+1} \tag{13.38}$$

当然也可以取 $B=\sqrt{N}$，但这样的 B 有一个本征值0，因而不存在逆算符，以取(13.38)式为好. 于是我们定义：

$$\begin{aligned} A&=\sqrt{N+1}\,e^{i\Phi} \\ A^\dagger&=e^{-i\Phi}\sqrt{N+1} \end{aligned} \tag{13.39}$$

$\sqrt{N+1}$ 这个算符是完全有意义的，而且是厄米的，因为

$$\sqrt{N+1}|n\rangle=\sqrt{n+1}|n\rangle \tag{13.40}$$

所以

$$\sqrt{N+1}=\sum_{n=0}^{\infty}\sqrt{n+1}|n\rangle\langle n| \tag{13.41}$$

$\sqrt{N+1}$ 在谐振子的能量表象中的矩阵是

$$\begin{pmatrix} \sqrt{1} & & & & \\ & \sqrt{2} & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & \sqrt{n+1} & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix}$$

这个矩阵有逆, 所以算符(13.40)有逆.

于是, (13.39)式完全是 $e^{i\Phi}$ 和 $e^{-i\Phi}$ 的定义:

$$e^{i\Phi}=\frac{1}{\sqrt{N+1}}A,\quad e^{-i\Phi}=A^{\dagger}\frac{1}{\sqrt{N+1}} \tag{13.42}$$

由此可知既然 $\sqrt{N+1}$ 有逆, 相位算符 $e^{i\Phi}$ 和 $e^{-i\Phi}$ 就是有完全定义的算符. 下面求这两个算符的明显表达式. 由于

$$\begin{aligned} e^{i\Phi}|n\rangle&=\frac{1}{\sqrt{N+1}}A|n\rangle=\sqrt{n}\frac{1}{\sqrt{N+1}}|n-1\rangle \\ &=\sqrt{n}\frac{1}{\sqrt{n}}|n-1\rangle=|n-1\rangle \end{aligned} \tag{13.43}$$

$$e^{-i\Phi}|n\rangle=A^{\dagger}\frac{1}{\sqrt{N+1}}|n\rangle=\frac{1}{\sqrt{n+1}}A^{\dagger}|n\rangle=|n+1\rangle \tag{13.44}$$

在计算中用了定义(13.39)和(13.40)式, 而且在(13.31)式中当 $n=0$ 时, 右边为零. 由上两式可知

$$\begin{aligned} e^{i\Phi}&=\sum_{n=0}^{\infty}|n\rangle\langle n+1| \\ e^{-i\Phi}&=\sum_{n=0}^{\infty}|n+1\rangle\langle n| \end{aligned} \tag{13.45}$$

从这两个式子可以看出, $e^{i\Phi}$ 并不是厄米的, 而且 $e^{-i\Phi}$ 也不是它的逆, 只是它的右逆, 因为

$$\begin{aligned} e^{i\Phi}e^{-i\Phi}&=\sum|n\rangle\langle n+1|\sum|m+1\rangle\langle m|=\sum|n\rangle\langle n|=1 \\ e^{-i\Phi}e^{i\Phi}&=\sum|n+1\rangle\langle n+1|=1-|0\rangle\langle 0|\neq 1 \end{aligned}$$

但是算符 $\cos\Phi$ 和 $\sin\Phi$ 是厄米的, 因为根据(13.45)式有

$$\begin{aligned} \langle n-1|\cos\Phi|n\rangle&=\langle n|\cos\Phi|n-1\rangle=\frac{1}{2} \\ \langle n-1|\sin\Phi|n\rangle&=-\langle n|\sin\Phi|n-1\rangle=-\frac{1}{2}i \end{aligned} \tag{13.46}$$

其他矩阵元为零. (13.45)式符合厄米算符的条件.

练习 13.4 证明:

(1) $[N,\cos\Phi]=-i\sin\Phi$, $[N,\sin\Phi]=i\cos\Phi$

(2) 不确定关系

$$\Delta N\Delta\cos\Phi\geq\frac{1}{2}|\langle\sin\Phi\rangle|$$

§13-4 相干态集合的性质

这一小节讨论全部谐振子相干态的集合$\{|z\rangle\}$的一些基本性质.

谐振子的相干态是下降算符 A 的本征态, 而下降算符不是厄米算符, 因此它的本征态 $|z\rangle$ 有许多性质与厄米算符的本征态完全不同. 首先, A 的本征值是全体复数 z, 因此, 相干态$\{|z\rangle\}$属连续的本征态, 但是每一个相干态都可以归一化为 1.

$$\langle z|z\rangle=1 \tag{13.47}$$

这一点可以直接用(13.19)式取模方来证明.

下面讨论另外三条重要性质.

第一、任意两个相干态都不正交. 这一点也可以从(13.19)式获得证明:

$$\begin{aligned}\langle z|z'\rangle&=e^{-\frac{1}{2}|z|^2}e^{-\frac{1}{2}|z'|^2}\sum_n\sum_m\frac{z^{*n}z'^m}{\sqrt{n!m!}}\langle n|m\rangle\\&=e^{-\frac{1}{2}|z|^2-\frac{1}{2}|z'|^2+z^*z'}\end{aligned} \tag{13.48}$$

上式在 z 和 z' 取任何值时都不等于零.

第二、全部相干态(无穷多个)是线性相关的, 但是有限数目的相干态则是线性无关的.

为证明这一性质的前半句话, 只要举出一个例子就可以了, 这个例子中有全部相干态各乘以特定的常数加在一起(积分)而结果等于零[参见(1.3)式].

取 $z=re^{i\theta}$, 积分时取 $d^2z=rdrd\theta$, 再取 m 为任意非零整数, 就可以给出这样一个等于零的积分:

$$\int z^m|z\rangle d^2z=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{n!}}|n\rangle\int_0^{\infty}e^{-\frac{1}{2}r^2}r^{n+m+1}dr\int_0^{2\pi}e^{i(m+n)\theta}d\theta$$

无论 n 取何值, 上式右方对 r 的积分都是有界的, 而对θ的积分为零, 因此

$$\int z^m|z\rangle d^2z=0$$

此式说明全体相干态是线性相关的.

然而，有限个相干态却又是线性无关的. 例如任意取 n 个相干态 $|z_k\rangle$，乘以常数 c_k，再相加，而令结果为零：

$$\sum_{k=1}^{n} c_k |z_k\rangle = 0 \tag{13.49}$$

现在在上式的条件下求常数 c_k，将上式用 $\langle z|$ 左乘得

$$\sum_{k=0}^{n} c_k \langle z|z_k\rangle = 0 \tag{13.50}$$

但由(13.48)式知

$$\langle z|z_k\rangle = \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}|z|^2} \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}|z_k|^2} \mathrm{e}^{z^* z_k} \tag{13.51}$$

把 $\langle z|z_k\rangle$ 看成 z 的不同函数，则它们是线性无关的，因此(13.50)式中的 c_k 必须全部为零. 既然 c_k 只能全部为零，从(13.49)式就可以得出 $\{|z_k\rangle\}$ 是线性无关的结论.

至于(13.51)式的线性无关可以这样来看，(13.51)式中 k 不同的诸式，作为 z 的函数，其第一个指数函数是大家一样的；第二个指数函数相当于一个常数；关键是第三个指数函数，它可以写成两个实的指数函数的乘积；而我们已知 $\mathrm{e}^{a_1 x}, \mathrm{e}^{a_2 x}, \mathrm{e}^{a_3 x}, \cdots$，这些函数是线性无关的.

第三、全体相干态 $\{|z\rangle\}$ 具有完全性，即可以用它们来展开谐振子希尔伯特空间中的任意矢量 $|\psi\rangle$. 完全性的数学表示是完全性关系

$$\frac{1}{\pi}\int |z\rangle\langle z| \mathrm{d}^2 z = 1 \tag{13.52}$$

成立.

为证明上式，只须证明 Parseval 等式(1.11)式

$$\langle\psi|\phi\rangle = \frac{1}{\pi}\int \langle\psi|z\rangle\langle z|\phi\rangle \mathrm{d}^2 z \tag{13.53}$$

对任意 $|\psi\rangle$ 和 $|\phi\rangle$ 成立即可. 上式右方为

$$\begin{aligned}&\frac{1}{\pi}\sum_n\sum_m \langle\psi|n\rangle \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{n!m!}} r^{n+m} \mathrm{e}^{-r^2} \left(\frac{1}{2}\right) \mathrm{d}\left(r^2\right) \int_0^{2\pi} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(m-n)\theta} \mathrm{d}\theta \langle m|\phi\rangle \\ &= \sum_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\phi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle\end{aligned} \tag{13.54}$$

证明了(13.53)式，从而证明了完全性关系(13.52)式. 在上面的计算中对 θ 的积分为 $2\pi\delta_{mn}$，对 r 积分时利用了公式

$$\int_0^\infty r^k \mathrm{e}^{-r} \mathrm{d}r = k!$$

利用完全性关系，可以把一个相干态用全体相干态展开：

$$|z\rangle=\frac{1}{\pi}\int|z'\rangle\langle z'|z\rangle\mathrm{d}^2z'=\frac{1}{\pi}\int|z'\rangle\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}|z|^2-\frac{1}{2}|z'|^2+z'^*z}\mathrm{d}^2z' \tag{13.55}$$

这正是全体相干态是线性相关这一性质的结果.

全体相干态虽然是线性相关的,但它们却是完全的,即能用来展开谐振子希尔伯特空间中的任意矢量.这种彼此并不正交却又具有完全性的性质称为**超完全性**:似乎“完全”得过头了,仿佛在二维平面上取了三个(彼此不重合又不相互正交的)基矢.

正是全体相干态的完全性,使相干态获得了如此多的应用.

练习 13.5 设$\{\tilde{z}\}$是模为某一常数的复数全体,即$\tilde{z}=re^{i\theta}$,其中 r 为一常数.证明当 m 为正整数时

$$\int_0^{2\pi}|\tilde{z}\rangle\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\theta}\mathrm{d}\theta=\frac{2\pi}{\sqrt{m!}}r^m\mathrm{e}^{\frac{1}{2}r^2}|m\rangle$$

从而证明在全体相干态中,子集合$\{|\tilde{z}\rangle\}$就已经构成完全系,可以以此来展开谐振子希尔伯特空间中的任意矢量.

练习 13.6 讨论练习13.2中的矢量$\{|z,i\rangle\}$.

(1) 证明全体$\{|z,i\rangle\}$的集合(z取一切复数,i取0,1,2三值)在谐振子希尔伯特空间中具有完全性.

(2) 问$i=0$的$\{|z,i\rangle\}$全体$\{|z,0\rangle\}$是否具有完全性?

§13-5 相干态表象

全体相干态的集合$\{|z\rangle\}$既然具有完全性[即(13.52)式]:

$$\frac{1}{\pi}\int|z\rangle\langle z|\mathrm{d}^2z=1$$

那么就可以用全体相干态作为基矢,来展开一维谐振子的希尔伯特空间的任意矢量$|\psi\rangle$,从而形成一个新的表象.这个表象称为**相干态表象**.由于相干态集合$\{|z\rangle\}$是一个超完全的集合,它们又具有一些与正交基矢不同的性质[如(13.47)式],所以相干态表象有许多与正交表象不同的特点.

任意矢量$|\psi\rangle$按相干态展开可以写成

$$|\psi\rangle=\frac{1}{\pi}\int|z\rangle\langle z|\psi\rangle\mathrm{d}^2z \tag{13.56}$$

展开系数$\langle z|\psi\rangle$可以借助于谐振子的正交基矢$|n\rangle$按下面方法求出:

$$\langle z|\psi\rangle=\sum_n\langle z|n\rangle\langle n|\psi\rangle=\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}|z|^2}\sum_n\langle n|\psi\rangle\frac{(z^*)^n}{\sqrt{n!}} \tag{13.57}$$

展开系数$\langle z|\psi\rangle$就是矢量$|\psi\rangle$在相干态表象各基矢上的分量,在表象的连续矩

阵形式中，这就是表示矢量的一列矩阵的矩阵元，而在表象的函数形式中，这就是一个表示矢量$|\psi\rangle$的一个以复数z为自变量的态函数.

下面我们分矩阵形式和函数形式两种表现方法来讨论.

在矩阵形式中，把(13.57)式略加改变，取

$$\langle z|\psi\rangle = e^{-\frac{1}{2}|z|^2}\tilde{\psi}(z^*) \tag{13.58}$$

而

$$\tilde{\psi}(z^*) = \sum_n \langle n|\psi\rangle \frac{(z^*)^n}{\sqrt{n!}} \tag{13.59}$$

我们不用$\langle z|\psi\rangle$，而用$\tilde{\psi}(z^*)$作为一列矩阵的矩阵元来描写矢量$|\psi\rangle$，这是完全可以的，因为二者有一一对应的关系.

这个矩阵是一个一列矩阵，其元素是以复数z^*作为序号(即行的序号)的.左矢$\langle\psi|$可以用这个一列矩阵的厄米共轭(即取复共轭并转置)矩阵，即一个一行矩阵来描写，其矩阵元是$\tilde{\psi}^*(z^*)$，仍以z^*编号(列序号).

左矢$\langle\varphi|$和右矢$|\psi\rangle$的内积可以写成

$$\begin{aligned}\langle\varphi|\psi\rangle &= \frac{1}{\pi}\int\langle\varphi|z\rangle\langle z|\psi\rangle\,d^2z = \frac{1}{\pi}\int\tilde{\psi}^*(z^*)\tilde{\psi}(z^*)e^{-|z|^2}d^2z \\ &= \int\tilde{\psi}^*(z^*)\tilde{\psi}(z^*)d\mu\end{aligned} \tag{13.60}$$

这里我们用了$d\mu$以使积分形式简化，$d\mu$的定义是

$$d\mu = \frac{1}{\pi}e^{-|z|^2}d^2z \tag{13.61}$$

任意算符B在相干态表象中的矩阵元是

$$\begin{aligned}\langle z|B|z\rangle &= e^{-\frac{1}{2}|z|^2}e^{-\frac{1}{2}|z'|^2}\sum_n\sum_{n'}\frac{\langle n|B|n'\rangle}{\sqrt{n!\,n'!}}(z^*)^n(z')^{n'} \\ &= e^{-\frac{1}{2}|z|^2}e^{-\frac{1}{2}|z'|^2}B(z^*,z')\end{aligned} \tag{13.62}$$

式中

$$B(z^*,z') = \sum_n\sum_{n'}\frac{\langle n|B|n'\rangle}{\sqrt{n!\,n'!}}(z^*)^n(z')^{n'} \tag{13.63}$$

于是，关系$|\varphi\rangle = B|\psi\rangle$可以在相干态表象中写成

$$\langle z|\varphi\rangle = \frac{1}{\pi}\int\langle z|B|z'\rangle\langle z'|\psi\rangle d^2z'$$

其矩阵形式为

$$\tilde{\psi}(z^*) = \int B(z^*,z')\tilde{\psi}(z'^*)d\mu' \tag{13.64}$$

式中

$$\mathrm{d}\mu' = \frac{1}{\pi}\mathrm{e}^{-|z'|^2}\mathrm{d}^2 z'$$

将$\langle z|\psi\rangle$、$\langle z|B|z'\rangle$和 $\mathrm{d}^2 z$ 换成$\tilde{\psi}(z^*)$、$B(z^*, z')$和 $\mathrm{d}\mu$的目的是使在相干态的矩阵表象中，公式(13.60)和(13.64)等尽量简化，而与正交表象中的矩阵公式尽量相近.

下面讨论相干态表象的函数形式. 由于相干态表象的基矢是下降算符 A 的本征矢量$|z\rangle$，具有连续的本征值 z，这一点与位置表象的情况相近，因而可以建立表象的函数形式.

在相干态的函数形式中，直接用态矢量$|\psi\rangle$在基矢$|z\rangle$上的分量$\langle z|\psi\rangle$作为态函数$\psi(z)$，把它看成是 z 的连续函数：

$$\psi(z) = \langle z|\psi\rangle \tag{13.65}$$

两个态函数$\varphi(z)$与$\psi(z)$的内积是

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \frac{1}{\pi}\int\langle\varphi|z\rangle\langle z|\psi\rangle\mathrm{d}^2 z = \frac{1}{\pi}\int\varphi^*(z)\psi(z)\mathrm{d}^2 z \tag{13.66}$$

相干态表象基矢$|z\rangle$是下降算符的本征矢量，下降算符的这一特殊地位，使得在函数形式中$A^\dagger$的作用非常简单. 设$|\varphi\rangle = A^\dagger|\psi\rangle$，其函数形式为$\varphi(z) = \hat{A}^\dagger\psi(z)$，将此式的矢量形式左乘以左矢$\langle z|$，由于$\langle z|A^\dagger = z^*\langle z|$，得

$$\langle z|\varphi\rangle = \langle z|A^\dagger|\psi\rangle = z^*\langle z|\psi\rangle$$

即

$$\varphi(z) = z^*\psi(z)$$

由此知在函数形式中上升算符 $\hat{A}^\dagger$是一个相乘算符：

$$\hat{A}^\dagger\psi(z) = z^*\psi(z) \tag{13.67}$$

下面求下降算符 A 的函数形式 $\hat{A}$. 首先有

$$\langle z|A|z'\rangle = z'\langle z|z'\rangle = z'\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}z^*z-\frac{1}{2}z'^*z'+z^*z'} = \left(\frac{z}{2}+\frac{\partial}{\partial z^*}\right)\langle z|z'\rangle \tag{13.68}$$

在计算中利用了(13.48)式. 于是，若$|\varphi\rangle = A|\psi\rangle$，则

$$\langle z|\varphi\rangle = \langle z|A|\psi\rangle = \frac{1}{\pi}\int\langle z|A|z'\rangle\langle z'|\psi\rangle\mathrm{d}^2 z'$$

$$= \left(\frac{z}{2}+\frac{\partial}{\partial z^*}\right)\frac{1}{\pi}\int\langle z|z'\rangle\langle z'|\psi\rangle\mathrm{d}^2 z'$$

$$= \left(\frac{z}{2}+\frac{\partial}{\partial z^*}\right)\langle z|\psi\rangle$$

与$\varphi(z) = \hat{A}\psi(z)$比较，知

$$\hat{A}=\frac{z}{2}+\frac{\partial}{\partial z^*} \tag{13.69}$$

加上刚刚得到的

$$\hat{A}^\dagger=z^* \tag{13.70}$$

就是在函数形式中的下降算符 $\hat{A}$ 和上升算符 $\hat{A}^\dagger$ 的具体形式. $\hat{A}^\dagger$ 是一个相乘算符, 而 $\hat{A}$ 则是一种微分算符.

由于许多重要的算符都可以表为 A 与 $A^\dagger$ 的函数, 而在函数形式的相干态表象中 $\hat{A}^\dagger$ 成为一个简单的相乘算符, 使复杂的算符关系式成为一个普通的微分方程, 因而使计算大大简化. 相干态表象的函数形式在实际计算中有广泛的应用.

练习 13.7 在相干态表象的矩阵形式中:

(1) 写出正交表象基矢$|n\rangle$的矩阵元;

(2) 写出下降算符 A 和上升算符 $A^\dagger$的矩阵元;

(3) 证明:

$$\mathrm{tr}\,B=\int B(z^*,z)\mathrm{d}\mu$$

练习 13.8 用函数形式导出 $\hat{A}$ 与 $\hat{A}^\dagger$ 的对易关系.

练习 13.9 设 $|\psi\rangle=|z\rangle$, 写出它的函数形式 $\psi(z)$并计算 $\hat{A}\hat{A}^\dagger\psi(z)$.

§14 密度矩阵

§14-1 纯态和混合态

到此为止, 我们一直讨论的量子系统的态, 都是可以用希尔伯特空间的一个矢量描写的. 这种态称为**纯态**. 两个纯态 $|\psi_1\rangle$和$|\psi_2\rangle$, 通过叠加可以得到另一个状态 $|\psi\rangle$:

$$|\psi\rangle=|\psi_1\rangle c_1+|\psi_2\rangle c_2 \tag{14.1}$$

这个状态也是纯态. 总之, 凡是能用希尔伯特空间中的一个矢量描写的状态, 即原理1中所说的状态, 都是纯态.

有时有更为复杂的情况, 量子系统所处的状态, 由于统计物理的原因或量子力学本身的原因无法用一个态矢量来描写. 系统并不处在一个确定的态中, 而是有可能处于$|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$, … 等各个态中, 分别有概率 $p_1, p_2, \cdots$. 这种状态无法用一个态矢量表示, 称为**混合态**.

我们举一个简单的例子, 说明混合态和纯态的区别. 例如一个系统处于

$|\psi_1\rangle$态的概率为p_1，处于$|\psi_2\rangle$态的概率为p_2($p_1+p_2=1$)，系统的这个态目前还无法作简单的描写，我们只能用下面的写法去表示这个态：

$$\begin{cases} |\psi_1\rangle: & p_1 \\ |\psi_2\rangle: & p_2 \end{cases} \tag{14.2}$$

纯态和混合态是完全不同的两种状态，即使在(14.1)式和(14.2)式中有$|c_1|^2=p_1$，$|c_2|^2=p_2$，它们仍是两种完全不同的状态.

试讨论一个物理量A在这两种态中的取值概率. 设A的本征矢量为$|a_i\rangle$，相应的本征值是a_i. 根据原理2，在纯态[即(14.1)式]中，物理量A取a_i值的概率是

$$|\langle a_i|\psi\rangle|^2=|\langle a_i|\psi_1\rangle c_1+\langle a_i|\psi_2\rangle c_2|^2 \tag{14.3}$$

而在混合态中，若系统处于$|\psi_1\rangle$态，则A取a_i的概率幅是$\langle a_i|\psi_1\rangle$，若系统处于$|\psi_2\rangle$态，则为$\langle a_i|\psi_2\rangle$，系统既然以概率$p_1$处于$|\psi_1\rangle$态，以概率$p_2$处于$|\psi_2\rangle$态，那么，$A$取值$a_i$的概率应为

$$|\langle a_i|\psi_1\rangle|^2p_1+|\langle a_i|\psi_2\rangle|^2p_2 \tag{14.4}$$

这与(14.3)式是不同的.

以上的说法若在X表象中说，纯态的态函数为

$$\psi(x)=\psi_1(x)c_1+\psi_2(x)c_2$$

而混合态的态函数可写成

$$\begin{cases} \psi_1(x): & p_1 \\ \psi_2(x): & p_2 \end{cases}$$

粒子处于x_0点的概率在纯态中为

$$|\psi(x_0)|^2=|\psi_1(x_0)c_1+\psi_2(x_0)c_2|^2$$

而在混合态中为

$$|\psi_1(x_0)|^2p_1+|\psi_2(x_0)|^2p_2$$

由此看出，在纯态中两个态$\psi_1(x)$和$\psi_2(x)$发生干涉现象，而混合态则不发生干涉，各自表现出自己的位置概率. 所以，两个态形成纯态是相**干叠加**，而形成混合态是**不相干叠加**. 前者是概率幅的相加而后者则是概率本身的相加. 我们说微观粒子表现出波性，正是指相干叠加而言.

在混合态中，系统有一定概率处于$|\psi_1\rangle$态，当它处于此态时，它具有$|\psi_1\rangle$态所有的全部性质，对于$|\psi_2\rangle$态也是一样. 而在纯态中，$|\psi_1\rangle$与$|\psi_2\rangle$两态叠加，已经形成一个新的态，这个新态原则上已不再原封不动地具有原来两个态的性质了.

有时会看到一种解释，说在(14.1)式所表现的纯态中，“$|c_1|^2$是系统处于$|\psi_1\rangle$态的概率，$|c_2|^2$是处于$|\psi_2\rangle$态的概率”. 这种说法是不对的，如果把$|c_1|^2$和$|c_2|^2$换成p_1和p_2，这倒是对于混合态的正确解释. 我们知道，纯态是一个全

新的态，处于纯态的系统，不再有可能处于$|\psi_1\rangle$或$|\psi_2\rangle$态.

如果在纯态(14.1)式中，$|\psi_1\rangle$和$|\psi_2\rangle$都是某一算符 A 的本征矢量，本征值分别为 a_1和 a_2，则在纯态中，物理量 A 取值为 a_1和 a_2的概率确是$|c_1|^2$和$|c_2|^2$. 但是物理量取 a_1或 a_2的概率并不等于系统处于$|\psi_1\rangle$态和$|\psi_2\rangle$态的概率. 关于这一点，讨论一个(与A不对易的)算符B的取值概论就清楚了. 对于纯态来讲，系统就是处于$|\psi\rangle$态，对于一个纯态$|\psi\rangle$，不存在“系统处于某态的概率”这一概念.

从统计规律性的角度来看，由纯态所描写的统计系综称为**纯粹系综**，而由混合态描写的系综是**混合系综**.

§14-2 密度算符和密度矩阵

我们希望找到一个单一的数学量去描写混合态，这个量就是密度算符. 先从纯态开始.

定义 以前，一直用希尔伯特空间的一个归一化的矢量$|\psi\rangle$去描写状态ψ. 现在，从求一个物理量 A 的平均值开始，设法找出另一种描写纯态的量. A 在ψ态中的平均值可以写成

$$\langle A\rangle=\langle\psi|A|\psi\rangle$$

取一组基矢$\{|n\rangle\}$，利用其完全性关系$\sum_n|n\rangle\langle n|=1$，有

$$\langle A\rangle=\sum_n\langle\psi|n\rangle\langle n|A|\psi\rangle=\sum_n\langle n|A|\psi\rangle\langle\psi|n\rangle=\mathrm{tr}A\rho \tag{14.5}$$

式中

$$\rho=|\psi\rangle\langle\psi| \tag{14.6}$$

ρ称为**密度算符**，它由ψ态的态矢量所完全决定. 注意构造密度算符时必须使用归一化的态矢量. 我们再来看物理量 A 在ψ态中取值 a_i 的概率 W_i:

$$W_i=|\langle a_i|\psi\rangle|^2=\langle a_i|\psi\rangle\langle\psi|a_i\rangle=\langle a_i|\rho|a_i\rangle \tag{14.7}$$

这个概率是密度算符在本征态$|a_i\rangle$中的平均值.

由(14.5)和(14.7)两式可知，对于一个纯态ψ，凡是能用态矢量$|\psi\rangle$给出的信息，都可以同样用密度算符ρ给出，因此，密度算符ρ是可以完全代替态矢量来描写纯态的另一种数学量.

下面看混合态. 取一个比(14.2)式更一般的混合态如下:

$$\begin{cases}|\psi_1\rangle:\ p_1,\\ |\psi_2\rangle:\ p_2,\quad \sum p_i=1\\ \cdots\cdots\end{cases} \tag{14.8}$$

先求物理量 A 在这个混合态中的平均值. 在混合态中，一个物理量求平均值

要通过两次平均手续:第一次是量子力学的平均,求出 A 在每一个 $|\psi_i\rangle$ 中的平均值 $\langle\psi_i|A|\psi_i\rangle$,第二次是统计物理的平均,求出各量子平均以不同概率 p_i 出现时的平均,即

$$\langle\langle A\rangle\rangle=\sum_i p_i\langle\psi_i|A|\psi_i\rangle$$

同样利用一组基的完全性关系,有

$$\begin{aligned}\langle\langle A\rangle\rangle&=\sum_n\sum_i p_i\langle\psi_i|n\rangle\langle n|A|\psi_i\rangle\\&=\sum_n\langle n|A\left[\sum_i|\psi_i\rangle p_i\langle\psi_i|\right]|n\rangle=\mathrm{tr}A\rho\end{aligned}\tag{14.9}$$

式中

$$\rho=\sum_i|\psi_i\rangle p_i\langle\psi_i|\qquad\left(\sum_i p_i=1\right)\tag{14.10}$$

称为混合态的**密度算符**或**统计算符**. 同样,在混合态中物理量 A 取值 a_j 的概率,应为量子力学的概率与统计物理的概率的乘积之和,即

$$W_j=\sum_i|\langle a_j|\psi_i\rangle|^2p_i=\langle a_j|\rho|a_j\rangle\tag{14.11}$$

(14.9)和(14.11)二式与纯态情况的(14.5)和(14.7)二式完全一样;而混合态的密度算符是参与混合的那些纯态的密度算符的加权平均.

至此,我们找到了密度算符 ρ 这个量去描写混合态. ρ 是希尔伯特空间中的一个算符,这比用(14.8)式表示混合态要方便多了. 同时可以看到,纯态是混合态的一个特殊情况.

在海森伯绘景中,态矢量 $|\psi\rangle^{\mathrm{H}}$ 不含时,因此密度算符是一个不随时间而变的算符:

$$\rho^{\mathrm{H}}=\sum_i|\psi_i\rangle^{\mathrm{H}}p_i{}^{\mathrm{H}}\langle\psi_i|\tag{14.12}$$

而在薛定谔绘景中,密度算符则是一个含时算符:

$$\rho^{\mathrm{S}}(t)=\sum_i|\psi_i(t)\rangle^{\mathrm{S}}p_i{}^{\mathrm{S}}\langle\psi_i(t)|\tag{14.13}$$

要求得密度算符随时间变化的规律,可将上式对时间求导,并利用薛定谔方程(6.4)式,

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\rho^{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}&=\mathrm{i}\hbar\sum_i\left[\frac{\partial|\psi_i(t)\rangle^{\mathrm{S}}}{\partial t}p_i{}^{\mathrm{S}}\langle\psi_i(t)|+|\psi_i(t)\rangle^{\mathrm{S}}p_i\frac{\partial^{\mathrm{S}}\langle\psi_i(t)|}{\partial t}\right]\\&=[H,\rho^{\mathrm{S}}(t)]\end{aligned}\tag{14.14}$$

这是密度算符的运动方程,称为**刘维方程**. 注意此式的形式与海森伯绘景中描述物理量的算符的运动方程(11.23)式不同.

可以利用运动方程计算一个不显含时间的物理量 A^S 在混合态中的平均值$\langle A^S\rangle$随时间的变化:

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle A^S\rangle &= \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{tr}\rho^S(t)A^S = \mathrm{i}\hbar\,\mathrm{tr}\left[\frac{\partial\rho^S(t)}{\partial t}A^S\right]\\ &= \mathrm{tr}\left\{[H,\rho^S(t)]\,A^S\right\} = \mathrm{tr}\left\{\rho^S(t)[A^S,H]\right\}\\ &= \langle[A^S,H]\rangle \qquad (14.15)\end{aligned}$$

在计算中用了 $\mathrm{tr}AB=\mathrm{tr}BA$ 的性质和(14.14)式.

密度算符在一个具体表象中的矩阵称为**密度矩**阵. 在薛定谔绘景中的密度矩阵是含时的, 而在海森伯绘景中, 密度矩阵则是不含时的. 密度矩阵中的"密度"一词是历史上形成的, 并不贴切, 不必深究.

设 K 表象的基矢为$\{|n\rangle|m\rangle\cdots\}$, 则 K 表象中的密度矩阵为

$$\rho_{mn} = \langle m|\rho|n\rangle = \sum_i\langle m|\psi_i\rangle p_i\langle\psi_i|n\rangle \qquad (14.16)$$

如果参与构成混合态的都是物理量 K 的本征态, 则这个混合态在 K 表象中的密度矩阵是对角矩阵, 其对角元是相应本征态的权重 p_i.

常常用到位置表象中的密度矩阵. 这时, 密度矩阵是以 x'和 x 连续编号的连续矩阵:

$$\begin{aligned}\rho_{x'x} &= \langle x'|\rho|x\rangle = \sum_i\langle x'|\psi_i\rangle p_i\langle\psi_i|x\rangle\\ &= \sum_i\psi_i(x')p_i\psi_i^*(x) \qquad (14.17)\end{aligned}$$

对于这样的矩阵, 其迹是

$$\mathrm{tr}\,\rho = \int\rho_{xx}\,\mathrm{d}x \qquad (14.18)$$

密度算符的一些性质 我们研究一个一般的混合态:

$$\rho = \sum_i|\psi_i\rangle p_i\langle\psi_i|, \qquad \sum_i p_i = 1 \qquad (14.19)$$

$|\psi_i\rangle$ (i=1, 2, 3, $\cdots$)是参与构成混合态的那些态, p_i 是相应的权重. 通常$|\psi_i\rangle$是系统的哈密顿的各个本征态. 因此$\{|\psi_i\rangle\}$构成一组基矢, 但当哈密顿有简并的本征值时, (14.19)式中的$|\psi_i\rangle$未必是互相正交的. 所以在下面混合态性质的讨论和证明中, 尽可能不用$\{|\psi_i\rangle\}$互相正交的条件, 也不要求它们一定线性无关, 只要求它们是归一化的.

对于纯态 $\rho=|\psi_\alpha\rangle\langle\psi_\alpha|$, 只要在(14.19)式中取 $p_i=\delta_{i\alpha}$ 即可.

首先讨论密度算符的迹, 我们有

$$\mathrm{tr}\rho = 1 \qquad (14.20)$$

$$\mathrm{tr}\rho^2\begin{cases}=1, & \text{对纯态}\\ <1, & \text{对混合态}\end{cases} \qquad (14.21)$$

证明 取一组基$\{|n\rangle\}$, 利用完全性关系$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$, 有

$$\mathrm{tr}\,\rho = \sum_n \sum_i \langle n|\psi_i\rangle p_i \langle \psi_i|n\rangle = \sum_i \langle \psi_i|\psi_i\rangle p_i = \sum_i p_i = 1$$

$$\mathrm{tr}\,\rho^2 = \sum_n \sum_{ij} \langle n|\psi_i\rangle p_i \langle \psi_i|\psi_j\rangle p_j \langle \psi_j|n\rangle$$

$$= \sum_{ij} \langle \psi_j|\psi_i\rangle \langle \psi_i|\psi_j\rangle p_i p_j = \sum_i p_i \left[\sum_j |\langle \psi_i|\psi_j\rangle|^2 p_j \right]$$

由于$p_i \le 1$, 而上式右边最后一项的方括号中只要i与j不是只有一个值(纯态), $|\langle \psi_i|\psi_j\rangle|^2$当$i \ne j$时一定小于1 (若二态正交, 则等于零), 所以

$$\sum_j |\langle \psi_i|\psi_j\rangle|^2 p_j < \sum_j p_j = 1$$

将其代入上式得

$$\mathrm{tr}\,\rho^2 < \sum_i p_i = 1 \qquad \text{(混合态)}$$

对于纯态, $\rho = |\alpha\rangle\langle\alpha|$, $\rho^2 = |\alpha\rangle\langle\alpha|$, 于是

$$\mathrm{tr}\,\rho^2 = \sum_n \langle n|\rho^2|n\rangle = \sum_n \langle n|\alpha\rangle\langle\alpha|n\rangle = \langle \psi_\alpha|\psi_\alpha\rangle = 1 \quad \text{(纯态)}$$

证毕. 这一证明不论$\{|\psi_i\rangle\}$是否两两正交, 都是成立的.

密度算符(14.19)的另外一个性质是它的厄米性, 这一点可以从它在任意一个表象中的矩阵(密度矩阵)是厄米矩阵而很容易证明. 由此又引出下列性质.

若混合态是由一系列相互正交的态所构成, 即在(14.19)式中有$\langle \psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}$对一切$i$与$j$成立, 则密度算符$\rho$的本征矢量就是参与构成此混合态的那些态$|\psi_i\rangle$, 而相应的本征值就是权重$p_i$. 即

$$\rho|\psi_i\rangle = p_i|\psi_i\rangle \tag{14.22}$$

证明 由(14.19)式有

$$\rho|\psi_i\rangle = \sum_j |\psi_j\rangle p_j \langle \psi_j|\psi_i\rangle = \sum_j |\psi_j\rangle p_j \delta_{ij} = |\psi_i\rangle p_i$$

证毕.

对于$\{|\psi_i\rangle\}$不是两两正交的情况, 这一性质不成立. 但是, 在这种情况下, 密度算符ρ[(14.19)式]仍是厄米算符, 它肯定有一系列本征矢. 设ρ的本征矢为$|\varphi_\alpha\rangle$, 相应的本征值为p_α, 即

$$\rho|\varphi_\alpha\rangle = |\varphi_\alpha\rangle p_\alpha$$

则密度算符ρ肯定可以写成

$$\rho = \sum_\alpha |\varphi_\alpha\rangle p_\alpha \langle \varphi_\alpha| \tag{14.23}$$

而由于$\{|\varphi_\alpha\rangle\}$是一个厄米算符的本征矢,它们是彼此正交的.

由(14.19)和(14.23)两式看到,当参与构成混合态的各态$\{|\psi_i\rangle\}$(我们姑且称之为**参与态**)不全正交时,我们还可以用另外一套正交的参与态$\{|\varphi_\alpha\rangle\}$构成一个相同的密度算符.至于这两个混合态是不是相同的态,可以有两种看法:从实验的角度看,(14.19)式与(14.23)式所表示的是分别由两套不同的参与态构成的混合态,当然是不同的态;但从理论上看,对于这两个混合态,量子力学所能得到的信息又是完全一样的,从密度算符上完全无法判别它们的不同,因此又可以认为是同一个混合态,这里我们采取后一种看法.

一个密度算符为ρ的混合态,可以用不同的参与态以不同的权重构成.但若要求参与态彼此正交,则只有一种构成方式,这时参与态就是ρ的一组本征态.

很自然地产生这样一个问题,能不能只用一组基矢$\{|m\rangle\}$作为参与态,把系统的所有混合态(包括参与态不完全正交的)表现出来?让我们试一试,用完全性关系$\sum_m |m\rangle\langle m| = 1$作用于(14.19)式左右两方:

$$\rho = \sum_{m'm}\sum_i |m'\rangle\langle m'|\psi_i\rangle p_i\langle\psi_i|m\rangle\langle m| = \sum_{m'm}|m'\rangle p_{m'm}\langle m| \tag{14.24}$$

式中

$$p_{m'm} = \sum_i \langle m'|\psi_i\rangle p_i\langle\psi_i|m\rangle = \langle m'|\rho|m\rangle = \rho_{m'm} \tag{14.25}$$

$p_{m'm}$的定义就是上式,它所满足的两个必要条件是

$$p^*_{m'm} = p_{mm'} \qquad \mathrm{tr}(p_{m'm}) = 1 \tag{14.26}$$

由以上三式可见,用一组正交基表现一个系统的全部混合态是可能的.一个系统的任何混合态都可以用任何一组正交基表示成如下形式:

$$\rho = \sum |m'\rangle p_{m'm}\langle m| \tag{14.27}$$

$$p_{m'm} = \sum_i c_{m'i}p_i c^*_{mi},\ \sum_i p_i = 1;\ c_{mi} = \langle m|\psi_i\rangle,\ \sum_m |c_{mi}|^2 = 1 \tag{14.28}$$

这个形式的密度算符可以认为是原来引进的那种形式(14.10)式的推广.这时$\{|m\rangle\}$不一定是混合态的参与态,当$\{|m\rangle\}$是参与态时,$p_{m'm}=p_m\delta_{m'm}$,(14.27)式恢复成为(14.10)式.当系统的混合态的参与态不是$\{|m\rangle\}$,而是其它正交基或是不完全正交的一组态时,系统的混合态就要用(14.27)式表示.

(14.27)式中的$p_{m'm}$可以看成是(14.10)式中的概率p_i的推广.其实,$p_{m'm}$就是以$\{|m\rangle\}$为基的密度矩阵,当参与态就是$\{|m\rangle\}$中各态时,这个密度矩阵成为对角矩阵.

约化密度矩阵 常常有这样的情况:有一个大系统,而希望求平均值的那个物理量只与系统的一部分有关.例如在两粒子1、2构成的系统中,希望求

粒子1的某一物理量 $F(1)$的平均值. 这时上述所有内容当然仍旧适用, 不过可以做一些简化.

为简单计, 就以上述双粒子系统为例, 设粒子1和2各有一组基矢$\{|\varphi_i\rangle\}$和$\{|\chi_m\rangle\}$, 则在1、2两粒子空间的直积空间中, 系统的态矢的一般形式是

$$|\psi\rangle=\sum_i\sum_m|\varphi_i\rangle|\chi_m\rangle\, c_{im} \tag{14.29}$$

为使$|\psi\rangle$归一化, 系数 c_{im} 应满足

$$\sum_i\sum_m|c_{im}|^2=1 \tag{14.30}$$

处于纯态$|\psi\rangle$时, 系统的密度算符是

$$\rho=|\psi\rangle\langle\psi|=\sum_{i'i}\sum_{m'm}|\varphi_{i'}\rangle|\chi_{m'}\rangle c_{i'm'}\, c_{im}^*\langle\varphi_i|\langle\chi_m|$$

而密度矩阵元 $\rho_{i'm',im}$ 由(14.29)式得

$$\rho_{i'm',im}=c_{i'm'}\, c_{im}^* \tag{14.31}$$

现在求粒子1的某物理量 $F(1)$的平均值, 根据(14.9)式, 有

$$\begin{aligned}\langle F(1)\rangle&=\mathrm{tr}[F(1)\rho]\\&=\sum_{j'j}\sum_{n'n}\langle\varphi_{j'}|\langle\chi_{n'}|F(1)|\varphi_j\rangle|\chi_n\rangle\langle\varphi_j|\langle\chi_n|\rho|\varphi_{j'}\rangle|\chi_{n'}\rangle\\&=\sum_{j'j}\langle\varphi_{j'}|F(1)|\varphi_j\rangle\sum_n\langle\varphi_j|\langle\chi_n|\rho|\chi_n\rangle|\varphi_{j'}\rangle\end{aligned}$$

令

$$\rho(1)=\sum_n\langle\chi_n|\rho|\chi_n\rangle=\mathrm{tr}_2\,\rho \tag{14.32}$$

$\mathrm{tr}_2\rho$的意思是只对粒子2取迹, 取迹后的$\rho(1)$仍是粒子1空间中的算符, 称为**描写粒子1的约化密度算符**, 它在粒子1的某一表象(例如以$\{|\varphi_i\rangle\}$为基矢的表象)中的矩阵, 称为**描写粒子1的约化密度矩阵**. 这样一来, $F(1)$的平均值成为

$$\langle F(1)\rangle=\mathrm{tr}_1[F(1)\rho(1)] \tag{14.33}$$

这一表式完全与粒子2无关, 是一个只在粒子1空间中的关系.

从(14.33)式可知, 在一个双粒子系统中只讨论一个粒子的物理量的平均值, 其关系与粒子1处于一个单粒子状态 $\rho(1)$时的情况一样. 当大系统处于纯态$|\psi\rangle$[即(14.29)式]时, 这个等价的单粒子态 $\rho(1)$不一定是纯态, 可能是一个混合态, 这种混合态是一种等价的混合态, 也可以说是量子力学本身原因所产生的混合态.

由(14.32)和(14.31)式知

$$\rho(1)=\sum_{i'i}|\varphi_{i'}\rangle\left[\sum_n c_{i'n}c_{in}^*\right]\langle\varphi_i| \tag{14.34}$$

这是一个(14.27)式类型的密度算符.

练习 14.1 对于一个纯态的密度算符ρ, 证明:

(1) $\rho^2=\rho$;

(2) 在ρ的本征值中, 必有一个且仅有一个等于1;

(3) $\det\rho=0$.

练习 14.2 从一个描写纯态的密度算符ρ, 能否求出:

(1) 任意物理量在此态中取各值的概率?

(2) 此物理量取各值的概率幅?

(3) 描写这个态的态矢量$|\psi\rangle$?

练习 14.3 一个纯态, 由态矢量描写转为密度算符描写后, 是丢失了一些信息呢还是一点信息也没有丢失?

练习 14.4 对于(14.27) 式类型的密度算符[满足(14.28)式的条件], 证明(14.20)和(14.21)二式成立.

练习 14.4 当(14.19)式中参与混合态的状态$|\psi_i\rangle$是归一化且互相正交时, 重新证明密度算符的性质即(14.20)和(14.21). 二式.

§14-3 例

先举几个自旋态的例子, 自旋态很能说明问题, 而且空间维数少, 比较简单.

第一个例子 设$|\chi_+\rangle, |\chi_-\rangle$是自旋 S_z 的本征态, 分别对应于本征值$+\hbar/2, -\hbar/2$. 比较下列的纯态和混合态:

纯态
$$|\chi\rangle=|\chi_+\rangle\frac{1}{2}+|\chi_-\rangle\frac{\sqrt{3}}{2},\quad c_1=\frac{1}{2},\quad c_2=\frac{\sqrt{3}}{2}$$

混合态
$$\begin{cases}|\chi_+\rangle, & p_+=\dfrac{1}{4}\\[2ex] |\chi_-\rangle, & p_-=\dfrac{3}{4}\end{cases}$$

我们取 S_z 表象, 设

$$|\chi_+\rangle\to\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\quad |\chi_-\rangle\to\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \tag{14.35}$$

(1) 纯态

$$|\chi\rangle \to \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}$$

$$\rho = |\chi\rangle\langle\chi| \to \rho = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{3}{4} \end{pmatrix}$$

由此可算出

$$\langle S_x \rangle = \mathrm{tr} S_x \rho = \frac{\sqrt{3}}{4}\hbar, \quad \langle S_y \rangle = 0, \quad \langle S_z \rangle = -\frac{1}{4}\hbar$$

(2) 混合态

$$\rho' = \sum_{i=\pm} |\chi_i\rangle p_i \langle\chi_i| \to \rho' = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} (1 \quad 0) \frac{1}{4} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} (0 \quad 1) \frac{3}{4} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & \frac{3}{4} \end{pmatrix}$$

由此算出

$$\langle S_x \rangle = 0, \quad \langle S_y \rangle = 0, \quad \langle S_z \rangle = -\frac{1}{4}\hbar$$

下面就本例做几点讨论. 首先, 由所得结果可明显看出, 混合态确是两个态的不相干叠加. 在混合态中, 保存了原有两态的特点, 如在 $|\chi_+\rangle$ 和 $|\chi_-\rangle$ 态中, S_x 与 S_y 的平均值均为零, 在这两个态的混合态中 S_x 和 S_y 的平均值仍保持为零, 而 S_z 的平均值为原两态的加权平均. 所以可以说: 处于混合态中的粒子, 以权重 p_1 处于 $|\chi_1\rangle$ 态中, 以权重 p_2 处于 $|\chi_2\rangle$ 态中. 而纯态则不同, 本例的纯态有意选择 $c_1^2 = p_1$, $c_2^2 = p_2$, S_z 的平均值与混合态相同, 但两个态叠加后出现了原来两态中都没有的新性质, 叠加态的 S_x 平均值不再为零即是. 因此不能说处于纯态中的粒子“部分地处于 $|\chi_1\rangle$ 态, 部分地处于 $|\chi_2\rangle$ 态”. 把叠加态看成一个新态较好一点.

可见当讨论两个态叠加成为一个纯态时, 仅仅用一个算符的本征态为例来说明是不够的, 只有用一个算符(例如 S_x)的两个非本征态, 才能明显看出纯态与同权重的混合态的不同.

其次, 我们把(14.35)式改变一下, 给 $|\chi_2\rangle$ 换一个相因子, 取

$$|\chi_1\rangle \to \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\chi_2\rangle \to \begin{pmatrix} 0 \\ \mathrm{i} \end{pmatrix}$$

则纯态的密度矩阵发生很大变化

$$|\chi\rangle\to\begin{pmatrix}\frac{1}{4}\\ \frac{\sqrt{3}\,\mathrm{i}}{2}\end{pmatrix},\quad \rho=\begin{pmatrix}\frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{3}\,\mathrm{i}}{4}\\ \frac{\sqrt{3}\,\mathrm{i}}{4} & \frac{3}{4}\end{pmatrix}$$

由此得出

$$\langle S_x\rangle=0,\quad \langle S_y\rangle=\mathrm{tr}\,S_y\rho=\frac{\sqrt{3}}{4}\hbar,\quad \langle S_z\rangle=-\frac{1}{4}\hbar$$

平均值也发生了很大变化，显然已经不是原来那个纯态了，而混合态的密度矩阵则无变化. 可见，在相干叠加构成纯态时，两个态的相因子非常重要. 严格来说，本例开头问题的提法是不完全的，因为只给出$|\chi_+\rangle$和$|\chi_-\rangle$而没有给出它们的(相对)相位. 解答时首先假设了(14.35)式，那是由解题人自己给题目补充了两态的相位. 通过本例可以看出，给定矢量求它们的叠加时，必须给出相位. 这一点在自旋表象的变换时也同样重要，选择基矢时必须连同相位一起选定[1].

下面看一个不正交态构成的混合态：

第二个例子 我们来研究下列混合态

$$\begin{cases}|\chi_1\rangle=\dfrac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}, & p_1=\dfrac{1}{2}\\ |\chi_2\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, & p_2=\dfrac{1}{2}\end{cases}\tag{14.36}$$

这个态的密度矩阵为

$$\rho=\frac{1}{2}\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}(1\quad 1)+\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}(1\quad 0)=\frac{1}{4}\begin{pmatrix}3 & 1\\1 & 1\end{pmatrix}\tag{14.37}$$

可以算出 $\mathrm{tr}\rho=1$, $\mathrm{tr}\rho^2=\frac{3}{4}<1$.

ρ是厄米算符，它的本征矢量与本征值为

$$\begin{aligned}|1\rangle&=\frac{1}{\sqrt{4-2\sqrt{2}}}\begin{pmatrix}1\\-1+\sqrt{2}\end{pmatrix},\quad p_1=\frac{1}{4}(2+\sqrt{2})\\ |2\rangle&=\frac{1}{\sqrt{4+2\sqrt{2}}}\begin{pmatrix}1\\-1-\sqrt{2}\end{pmatrix},\quad p_2=\frac{1}{4}(2-\sqrt{2})\end{aligned}\tag{14.38}$$

(14.38)式所表示的混合态，其密度矩阵是(14.37)式，与(14.36)式所表示的混合态密度矩阵相同. 通常认为(14.36)式与(14.38)式是相同的混合态. 前者的参与态是不正交的，而后者则是正交的.

---

[1] 参见：喀兴林. 自旋算符的表象变换和相因子. 大学物理, 1988 (4): 21

可以做一个验算，由(14.38)式出发去求密度矩阵，得出的确实是(14.37)式.

第三个例子 我们讨论一个约化矩阵的例子. 设有一个双粒子系统，第一个是电子，第二个是质子. 设在二粒子的自旋空间的直积空间中，4个基矢的次序及定义如下：

$$|\chi_1\rangle=|++\rangle=|\chi_+\rangle_1\otimes|\chi_+\rangle_2$$
$$|\chi_2\rangle=|+-\rangle=|\chi_+\rangle_1\otimes|\chi_-\rangle_2$$
$$|\chi_3\rangle=|-+\rangle=|\chi_-\rangle_1\otimes|\chi_+\rangle_2$$
$$|\chi_4\rangle=|--\rangle=|\chi_-\rangle_1\otimes|\chi_-\rangle_2$$

现在取这个双粒子系统的一个纯态：

$$|\psi\rangle=\frac{1}{2}\left(|++\rangle\sqrt{2}+|+-\rangle+|--\rangle\right)$$

求其中电子自旋的平均值. 首先用整个系统的密度矩阵来做，然后再用约化矩阵来做.

系统的态矢量的矩阵形式是

$$|\psi\rangle=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}\sqrt{2}\\1\\0\\1\end{pmatrix}$$

密度矩阵是

$$\rho=\frac{1}{4}\begin{pmatrix}\sqrt{2}\\1\\0\\1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\sqrt{2}&1&0&1\end{pmatrix}=\frac{1}{4}\begin{pmatrix}2&\sqrt{2}&0&\sqrt{2}\\\sqrt{2}&1&0&1\\0&0&0&0\\\sqrt{2}&1&0&1\end{pmatrix}$$

我们看到 $\rho^2=\rho$，$\mathrm{tr}\rho=1$，$\mathrm{tr}\rho^2=1$，符合纯态的条件. 现在用 ρ 求电子的自旋 $\boldsymbol{S}_1$ 各分量的平均值：由于 $\boldsymbol{S}_1$ 只是电子1的算符，它在直积空间中的算符，根据(5.25)式应为 $\boldsymbol{S}_1\otimes I^{(2)}$，即

$$S_{1x}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&0&1&0\\0&0&0&1\\1&0&0&0\\0&1&0&0\end{pmatrix},\quad S_{1y}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&0&-\mathrm{i}&0\\0&0&0&-\mathrm{i}\\\mathrm{i}&0&0&0\\0&\mathrm{i}&0&0\end{pmatrix},\quad S_{1z}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0&0&0\\0&1&0&0\\0&0&-1&0\\0&0&0&-1\end{pmatrix}$$

于是根据(14.9)式得(下式理应取两次平均，但为了简单，不再使用双平均值号)

$$\langle S_{1x}\rangle=\frac{\hbar}{4},\quad \langle S_{1y}\rangle=0,\quad \langle S_{1z}\rangle=\frac{\hbar}{4}$$

现在用约化密度矩阵来做, 首先求约化密度矩阵 $\rho^{(1)}$.

$$\rho^{(1)}=\mathrm{tr}_2\rho={}_2\langle\chi_+|\rho|\chi_+\rangle_2+{}_2\langle\chi_-|\rho|\chi_-\rangle_2$$
$$=\frac{1}{4}[3|\varphi_+\rangle_{11}\langle\varphi_+|+|\varphi_+\rangle_{11}\langle\varphi_-|+|\varphi_-\rangle_{11}\langle\varphi_+|+|\varphi_-\rangle_{11}\langle\varphi_-|]$$

所以

$$\rho^{(1)}=\frac{1}{4}\begin{pmatrix}3&1\\1&1\end{pmatrix}$$

这就是在电子的空间中的约化密度矩阵, 我们看到, $\mathrm{tr}\rho=1$, $\mathrm{tr}\rho^2=\frac{3}{4}<1$, 是一个混合态的密度矩阵. 用这个密度矩阵在电子的空间中计算 $\boldsymbol{S}_1$的平均值, 根据(14.33)式, 得

$$\langle S_{1x}\rangle=\frac{\hbar}{4},\quad \langle S_{1y}\rangle=0,\quad \langle S_{1z}\rangle=\frac{\hbar}{4}$$

与前结果相同.

最后我们讨论一个统计物理中的多粒子状态. 处于一定外界环境下的多粒子系统, 它的状态可以是其哈密顿算符 H 的任何一个本征态$|\psi_n\rangle$:

$$H|\psi_n\rangle=E_n|\psi_n\rangle$$

在统计物理中, **正则系综**是一个混合态, 其参与态是全部$|\psi_n\rangle$, 参与的概率为 $p_n=\mathrm{e}^{-\frac{E_n}{kT}}$, 式中 k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度. 我们写出这个混合态的密度矩阵:

$$\rho=\frac{1}{Z}\sum_n|\psi_n\rangle\mathrm{e}^{-\frac{E_n}{kT}}\langle\psi_n|$$

因为 p_n 没有归一化, Z 是一个保证 $\frac{1}{Z}\sum_n p_n=1$ 的常数, 或者说是保证 $\mathrm{tr}\rho=1$ 的常数. 由于$|\psi_n\rangle$是 H 的本征矢量, 上式中的 E_n 可以换成算符 H,

$$\rho=\frac{1}{Z}\sum_n\mathrm{e}^{-\frac{H}{kT}}|\psi_n\rangle\langle\psi_n|=\frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\frac{H}{kT}}\tag{14.39}$$

这时式中的 Z 也成为一个算符

$$Z=\mathrm{tr}\,\mathrm{e}^{-\frac{H}{kT}}\tag{14.40}$$

Z 称为系统的**配分函数**, (14.39)和(14.40)二式是正则系综理论的基础.

练习 14.6 有一单电子自旋态, 已知在此态中自旋三个分量的平均值$\langle S_x\rangle$、$\langle S_y\rangle$和$\langle S_z\rangle$, 求:

(1) 此态的密度矩阵;

(2) 此态成为纯态的条件.

练习 14.7 有一自旋混合态,其参与态及概率如下:

$$\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\ p_1=\frac{1}{4};\quad \begin{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}}\\ \frac{1}{\sqrt{2}}\end{pmatrix},\ p_2=\frac{1}{2};\quad \begin{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}}\\ -\frac{1}{\sqrt{2}}\end{pmatrix},\ p_3=\frac{1}{4}$$

(1) 求这个态的密度矩阵,判断此态是否混合态.

(2) 求能给出同样密度矩阵的两个正交态及相应的参与概率.

(3) 用(2)中所求得的结果反过来去计算密度矩阵作为验证.

第二章参考文献

Dirac P A M. The Principles of Quantum Mechanics. 3rd ed. Oxford: Oxford University Press, 1958. Ch.1～5

Pauli W. General Principles of Quantum Mechanics. Berlin: Springer Verlag, 1980

Flügge S. Lehrbuch der theoretischen Physik Band IV. Quantentheorie. Berlin: Springer Verlag,. 1964; § 29

Schiff L I. Quantum Mechanics. 3rd ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968

Alonso M, and Valk H. Quantum Mechanics, Principles and Applications. Reading: Addison-Wesley Publishing Company,
1973

Landau L D, and Lifshitz E M. Quantum Mechanics, Non-relativistic Theory. Oxford: Pergamon Press, 1977. Ch.1～3

Ludwig G. Foundations of Quantum Mechanics II. Berlin: Springer Verlag, 1985. pp.49～53

Blum K. Density Matrix, Theory and Applications. New York: Plenum Press, 1981. Ch.2

Weizel W. Lehrbuch der Theoretischen Physik Bd II. Berlin: Springer Verlag, 1949. S.916～929

Howward S, and Roy S K. Am. J. of Phys., 1987 (55): p.1108

第三章　狄拉克方程

§15　电子的相对论运动方程

§15-1　概述

本章讨论符合相对论要求的单粒子(自旋为1/2,主要是电子)的量子力学.

在力学中,牛顿力学只是相对论力学的一个最低阶的低能近似,还可以找到更精确一点的低能近似以提高非相对论计算的精确度.在量子力学中也是一样,薛定谔方程(即原理4的内容)也只是相对论运动方程的一个一阶低能近似.研究了相对论运动方程之后,就可以找到比前者更为精确的二阶或更高阶的低能近似.由于量子力学适用的领域中有关实验测量具有极高的精确度,因此提高理论计算的精确度是很有必要的.

本书以讨论粒子数守恒和低能的非相对论量子力学为主,所以在本章中并不准备全面地讨论狄拉克方程.本章主要任务有二,第一是将本书第二章的非相对论量子力学理论向前推进一步,建立狄拉克方程以及若干有关的概念,以便从理论上回过头来更好地认识非相对论的理论,以及为进一步学习全面的相对论理论(广义的量子理论,即量子场论)准备一个阶梯;第二,对于单电子情况如果把狄拉克方程作为基本原理取代第二章中的原理4,单电子的哈密顿中的各项可以自然地全面出现,不必比照经典力学人为地构成,而且电子自旋的存在成为理论的自然推论,不必像§8开头那样对原理3作人为的补充.但是,狄拉克方程只是单粒子的方程,不能像薛定谔方程那样推广到多粒子系统.两个自旋1/2粒子的相对论方程称为 Breit 方程,在原子物理、分子物理和天体物理中都有应用.

其实,狄拉克的理论(即通常所说的相对论量子力学)也只是完全的相对论量子理论中的一种单粒子的理论.电子在高能情况下可以同光子及其他粒子发生互相转化,成为粒子数不守恒的多粒子的量子系统,这时(作为单粒子的)狄拉克方程就无能为力了.何况,狄拉克的理论在某种意义上还只是一个半经典的理论,因为它仍把电磁场作为外场,并按经典场方式对待.

在本章中,给出狄拉克理论及有关概念后,主要讨论自由电子和氢原子两

个严格解以及狄拉克方程的低能极限，至于狄拉克方程在各种变换下的变换性质都不去涉及. 本章中只有§16关于γ矩阵的讨论稍稍超出了本书限定的范围.

§15-2 克莱因-高登方程和狄拉克方程

在§6中提出的量子力学的五个基本原理中，只有原理4明显不符合狭义相对论的要求，因为那里的哈密顿算符(6.11)式是根据经典的非相对论分析力学写出来的. 现在的任务就是改写原理4中的运动方程，使之符合相对论的要求.

由于相对论要求时空的对等性和方程在洛伦兹变换下的不变性，所以我们必须在坐标表象中讨论这个问题.

在坐标表象中，单粒子的薛定谔方程(6.4)式和哈密顿算符(6.11)式成为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,y,z,t)=\left\{\frac{1}{2m}\left[-\mathrm{i}\hbar\nabla-qA(\hat{R})\right]^2+qV(\hat{R})\right\}\psi(x,y,z,t) \tag{15.1}$$

将此式与经典单粒子的动能与(机械)动量的关系式

$$(E-qV)=\frac{1}{2m}(\boldsymbol{p}-q\boldsymbol{A})^2 \tag{15.2}$$

相比较，我们发现$\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}$与$E-qV$相对应，而$-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial x_i}$与$(p_i-qA_i)$相对应. 第一个相对论的运动方程正是仿照这种对应方式，将(15.1)式改为相对论关系

$$(E-qV)^2=c^2p^2+m^2c^4 \tag{15.3}$$

而得到的：

$$\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-qV\right)^2\psi(x,y,z,t)=(-\hbar^2c^2\nabla^2+m^2c^4)\psi(x,y,z,t) \tag{15.4}$$

这个方程称为**克莱因-高登方程**.

克莱因-高登方程提出来之后，立即发现它有一系列的问题：

(1) $\psi^*\psi$不是正定的，无法解释为粒子的位置概率；

(2) 总能量有负的本征值，而且没有下限，这将造成严重的困难，因为在量子理论中存在自发跃迁的概念，因而这个方程的所有定态解将不断自发跃迁到$-\infty$的能级；

(3) 这是一个对时间的二阶方程，解此方程时除了需要起始时刻的ψ外，还需要$\dfrac{\partial\psi}{\partial t}$作为初始条件；

(4) 用此方程计算氢原子[1]，结果其能级与实验值符合得不好；

(5) 这一方程除 $V=0$ 的自由形式之外，无法纳入量子力学已有的体系之中，即无法写成原理4中(6.4)式的形式.

总之，克莱因-高登方程无法纳入现有量子力学的框架，而且至少对于电子是不适用的.

然而又不能简单地否定这个方程，因为

(1) 这个方程的非相对论极限正是薛定谔方程(15.1)式；

(2) 从这一方程可以导出一个连续性方程[2]

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho+\nabla\cdot\boldsymbol{j}=0$$

其中

$$\rho=\frac{1}{2m}\left[\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}-\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi\right]$$

$$\boldsymbol{j}=-\frac{1}{2m}[\psi^*\nabla\psi-(\nabla\psi^*)\psi]$$

而流密度 $\boldsymbol{j}$ 与非相对论的(11.32)式十分类似.

如此看来，既然克莱因-高登方程符合相对论的要求，那么很可能不是方程不对，而可能是态函数不对，即态函数虽然满足克莱因-高登方程，但还要满足另一个比这个方程要求更高的方程.

基于克莱因-高登方程的上述情况，狄拉克寻找相对论运动方程的另一形式. 他的第一个条件就是希望它是一个对时间的一阶方程，以便纳入已有量子力学的框架，同时要求它的解仍满足克莱因-高登方程.

既然对时间是一阶方程，那么对空间 xyz 也就应该是一阶的，否则无法满足相对论的要求，于是狄拉克假设自由电子的正确的相对论运动方程应取下列形式：

$$\left\{\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-c\alpha_x\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)-c\alpha_y\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial y}\right)-c\alpha_z\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right)-\beta mc^2\right\}\psi(x,y,z,t)=0$$

或简写成

$$\left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-c\boldsymbol{\alpha}\cdot(-\mathrm{i}\hbar\nabla)-\beta mc^2\right]\psi(x,y,z,t)=0 \tag{15.5}$$

式中 α_x, α_y, α_z 和 β 是四个与时间和位置无关的待定常量，c 是光速，引入 c

[1] 参见：Itzykson C, and Zuber J . Quantum Field Theory. New York: McGraw-Hill International Book Company, 1980. p.72, § 2-3-1

[2] 参见：同上书. p.47

的目的是使$\boldsymbol{\alpha}$与β成为无量纲的量. 为了使满足此方程的态函数仍能满足克莱因-高登方程, 用

$$\left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}+c\boldsymbol{\alpha}\cdot\left(-\mathrm{i}\hbar\nabla\right)+\beta mc^2\right]$$

从左边作用在(15.5)式上, 并与克莱因-高登方程(15.4)式(令其中 $\boldsymbol{A}=V=0$)比较, 得待定常量应满足

$$\left.\begin{aligned}&\alpha_x^2=\alpha_y^2=\alpha_z^2=\beta^2=1\\&\alpha_i\alpha_j+\alpha_j\alpha_i=0\qquad(i\neq j)\\&\alpha_i\beta+\beta\alpha_i=0\end{aligned}\right\}\tag{15.6}$$

在此情况下(15.5)式就既是时间和位置的一阶方程, 而又使其解$\psi(x,y,z,t)$同时满足克莱因-高登方程. 这时(15.5)式称为**狄拉克方程**. 狄拉克方程完全可以纳入原理4的框架, 写成

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=\hat{H}\psi\tag{15.7}$$

其中哈密顿对于自由电子为

$$\hat{H}=c\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}+\beta mc^2\tag{15.8}$$

而对于在电磁场中的电子为

$$\hat{H}=c\boldsymbol{\alpha}\cdot(\hat{\boldsymbol{P}}-q\boldsymbol{A})+qV+\beta mc^2\tag{15.9}$$

若$\boldsymbol{A}$与V不含时间, 则狄拉克方程(15.7)式也有定态解, 即

$$\psi(x,y,z,t)=\psi(x,y,z)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et}$$

而$\psi(x,y,z)$满足

$$\hat{H}\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z)\tag{15.10}$$

现在回过头来讨论常量$\boldsymbol{\alpha}$和β. $\boldsymbol{\alpha}$和β显然不可能是普通的数, 它应该是算符, 并且除了应该满足(15.6)式规定的平方为1及反对易关系之外, 它们还应该是厄米的, 以保证哈密顿(15.9)式的厄米性. 算符$\boldsymbol{\alpha}$和β的作用空间显然不是单电子的函数空间, 而是另外一个新的空间. 这样一来, 电子的态函数$\psi(x,y,z,t)$, 即(15.9)式应该是在单电子的函数空间和这个新的空间的直积空间中的(动)矢量. 今后我们把狄拉克方程(15.5)中的态矢量$\psi(x,y,z,t)$笼统地简写为ψ, 当强调右矢空间时写成$|\psi\rangle$, 以强调它不是单纯的时空的标量函数, 而是这种标量函数空间和另一个空间的直积空间中的矢量. 现在我们把(15.5)式写成

$$\left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-c\boldsymbol{\alpha}\cdot\left(-\mathrm{i}\hbar\nabla\right)-\beta mc^2\right]\psi=0\tag{15.11}$$

在狄拉克方程提出后不久，泡利就成功地用这个方程解出了氢原子的能级，所得结果与当时的实验符合得非常好. 这样，就确知狄拉克方程至少适用于电子，而那个$\boldsymbol{\alpha}$及β在其中作用的新的空间是与自旋有关的. 现在已知，狄拉克方程是描述自旋为1/2的粒子的相对论性方程.

狄拉克方程的协变形式 按照相对论，取 $x_\mu=(\boldsymbol{x}, \mathrm{i}ct)$，$p_\mu=(\boldsymbol{p}, \mathrm{i}\dfrac{E}{c})$，$A_\mu=(\boldsymbol{A}, \mathrm{i}\dfrac{V}{c})$，式中$\mu$=1, 2, 3, 4. 先将狄拉克方程(15.7)式利用(15.9)式写成：

$$\left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-qV-c\boldsymbol{\alpha}\cdot\left(\hat{\boldsymbol{P}}-q\boldsymbol{A}\right)-\beta mc^2\right]\psi=0 \tag{15.12}$$

定义四维形式的能量动量算符为

$$\hat{P}_\mu=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x_\mu}$$

并且定义四个新的算符γ_μ：

$$\gamma_i=-\mathrm{i}\beta\alpha_i,\quad \gamma_4=\beta \tag{15.13}$$

用$-\beta$左乘(15.12)式，可得狄拉克方程的协变形式：

$$\left[\mathrm{i}c\sum_\mu\gamma_\mu\left(\hat{P}_\mu-qA_\mu\right)+mc^2\right]\psi=0 \tag{15.14}$$

可以证明[1]，狄拉克方程在洛伦兹变换、空间反演和时间反演下确实是协变的.

(15.13)式引入的四个新算符γ_μ满足以下关系：

$$\left.\begin{aligned}&\gamma_1^2=\gamma_2^2=\gamma_3^2=\gamma_4^2=1\\&\gamma_\mu\gamma_\nu+\gamma_\nu\gamma_\mu=0,\quad \mu\neq\nu\end{aligned}\right\} \tag{15.15}$$

再定义γ_5：

$$\gamma_5=\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4=\mathrm{i}\alpha_1\alpha_2\alpha_3 \tag{15.16}$$

则有

$$\gamma_\mu\gamma_5+\gamma_5\gamma_\mu=0\qquad(\mu=1, 2, 3, 4) \tag{15.17}$$

γ_μ称为γ**算符**，由于常以矩阵形式出现，又常称为γ**矩阵**.

既然$\boldsymbol{\alpha}$和β都是厄米算符，根据定义(15.13)式和反对易关系(15.15)的第二式，四个γ算符也都是厄米的，γ_5也是厄米的. 此外，由于厄米性及(15.15)的第一式，四个γ算符以及$\boldsymbol{\alpha}$和β都是幺正的.

---

[1] 参见：Davydov A S. Quantum Mechanics. London: Pergamon, 1965. 245；朱洪元. 量子场论. 北京：科学出版社，1960. § 5.4, 98

练习 15.1 将狄拉克方程(15.11)式左乘以ψ^*，再将(15.11)式的左矢形式右乘以ψ，二式相加，从而证明由狄拉克方程可以导出连续性方程

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho+\nabla\cdot j=0$$

并证明

$$\rho=\psi^*\psi$$

$$j=c\psi^*\boldsymbol{\alpha}\psi$$

练习 15.2 不用具体矩阵形式，证明：

(1) $(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{A})(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{B})=2\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B}-(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{B})(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{A})$

(2) $(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{A})(1+\beta)(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{B})(1+\beta)=0$

(3) $\mathrm{tr}\beta=0$，$\mathrm{tr}\alpha_i\beta=0$，$\mathrm{tr}\alpha_i\alpha_j\beta=0$，$\mathrm{tr}\alpha_i\alpha_j\alpha_k\beta=0$

式中$\boldsymbol{A}$和$\boldsymbol{B}$是位形空间中的矢量算符，互相对易.

§15-3 自旋算符

在建立狄拉克方程的过程中，引入了算符$\boldsymbol{\alpha}$和β[(15.6)式]和γ_μ[(15.15)式]. 这就是说，我们在整体运动的位形希尔伯特空间(即 xyz 的函数空间)之外又发现了一个新的空间，单电子的相对论的状态应当是这两个空间的直积空间中的矢量.

关于这个新空间我们目前知之甚少，只知道 $\boldsymbol{\alpha}$、β和 γ_μ是在其中作用的算符，以及这些算符的对易关系. 此外，我们还知道这个空间肯定与自旋有关.

我们稍后再去研究这个空间的性质，目前只根据已经掌握的东西看看能不能找出电子的自旋算符.

设电子的自旋算符为 $\boldsymbol{S}$，则 $\boldsymbol{S}$ 应满足对易关系(8.1)式和(8.75)式. 令$\boldsymbol{S}=\frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\Sigma}$，则$\boldsymbol{\Sigma}$的三个分量应满足：

$$\Sigma_i^2=1,\qquad i=1,2,3 \tag{15.18}$$

$$\Sigma_i\Sigma_j+\Sigma_j\Sigma_i=0,\qquad i\neq j \tag{15.19}$$

$$[\Sigma_i,\boldsymbol{\Sigma}_j]=2\mathrm{i}\sum_k\varepsilon_{ijk}\Sigma_k \tag{15.20}$$

为了寻找满足这些关系的算符$\boldsymbol{\Sigma}$(这个算符有时亦称自旋算符)，我们试用$\boldsymbol{\alpha}$和β来构造一下. 算符α_i 满足(15.18)和(15.19)两式，但不满足(15.20)式. 我们试取两个α的乘积看，它们肯定满足(15.19)式：

$$\Sigma_1=c\alpha_2\alpha_3,\quad \Sigma_2=c\alpha_3\alpha_1,\quad \Sigma_3=c\alpha_1\alpha_2 \tag{15.21}$$

c 是待定常数，不是光速. 为使(15.18)得到满足，c 可以是 $\pm\mathrm{i}$. 至于(15.20)式，我们有

$$[\Sigma_1, \Sigma_2]=2\Sigma_1\Sigma_2=2c^2\alpha_2\alpha_3\alpha_3\alpha_1=-2c\Sigma_3$$

可见, 如取 $c=-\mathrm{i}$, 则找到了满足正确对易关系的自旋算符:

$$\boldsymbol{S}=\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\Sigma}, \qquad \Sigma_i=-\frac{\mathrm{i}}{2}\sum_{jk}\varepsilon_{ijk}\alpha_j\alpha_k \tag{15.22}$$

亦可写成紧凑形式:

$$\boldsymbol{\Sigma}=-\frac{\mathrm{i}}{2}\boldsymbol{\alpha}\times\boldsymbol{\alpha}$$

上式即

$$\begin{aligned}\Sigma_1&=-\mathrm{i}\alpha_2\alpha_3=-\mathrm{i}\gamma_2\gamma_3=-\mathrm{i}\Sigma_2\Sigma_3\\ \Sigma_2&=-\mathrm{i}\alpha_3\alpha_1=-\mathrm{i}\gamma_3\gamma_1=-\mathrm{i}\Sigma_3\Sigma_1\\ \Sigma_3&=-\mathrm{i}\alpha_1\alpha_2=-\mathrm{i}\gamma_1\gamma_2=-\mathrm{i}\Sigma_1\Sigma_2\end{aligned} \tag{15.23}$$

反过来的关系是

$$\gamma_i\gamma_j=\alpha_i\alpha_j=\Sigma_i\Sigma_j=\mathrm{i}\sum_k\varepsilon_{ijk}\Sigma_k \tag{15.24}$$

此外

$$\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{\Sigma}=3, \qquad S^2=\frac{3}{4}\hbar^2 \tag{15.25}$$

下面给出一些算符关系. 设算符 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 是位形空间的算符, 因而与新的自旋空间的算符$\boldsymbol{\alpha}$, β和γ_μ等对易:

$$\left.\begin{aligned}[\alpha_i,\Sigma_j]=[\Sigma_i,\alpha_j]=2\mathrm{i}\sum_k\varepsilon_{ijk}\alpha_k\\ [\beta,\Sigma_i]=0\end{aligned}\right\} \tag{15.26}$$

$$(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{A})(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{B})=\sum_{ij}\Sigma_i\Sigma_jA_iB_j=\sum_{ij}(\delta_{ij}+\mathrm{i}\sum_k\varepsilon_{ijk}\Sigma_k)A_iB_j$$

$$=\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B}+\mathrm{i}\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B} \tag{15.27}$$

$$(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{A})(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{B})=\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B}+\mathrm{i}\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B} \tag{15.28}$$

$$(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{A})(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{B})=(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{A})(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{B})=-\gamma_5\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B}+\mathrm{i}\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B} \tag{15.29}$$

下面讨论一个自由电子的守恒量. 自由电子的哈密顿是(15.8)式:

$$\hat{H}=c\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}+\beta mc^2$$

先计算一下自旋算符 $\boldsymbol{S}$ 是否与 $\hat{H}$ 对易:

$$[\hat{H},\boldsymbol{S}]=\frac{\hbar}{2}[\hat{H},\boldsymbol{\Sigma}]=\frac{\hbar}{2}c\hat{\boldsymbol{P}}\cdot[\boldsymbol{\alpha},\boldsymbol{\Sigma}]$$

$$=\frac{\hbar}{2}c\sum_{ij}\hat{P}_i[\alpha_i,\Sigma_j]\boldsymbol{j}=\mathrm{i}\hbar c\boldsymbol{\alpha}\times\hat{\boldsymbol{P}}$$

可见自由电子的自旋并不是守恒量. 再计算轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 与 $\hat{H}$ 的对易关系:

$$[\hat{H},\boldsymbol{L}]=\sum_{ij}c\alpha_i[\hat{P}_i,R_j]\boldsymbol{j}\times\hat{\boldsymbol{P}}=-\mathrm{i}\hbar c\boldsymbol{\alpha}\times\hat{\boldsymbol{P}}$$

自由电子的轨道角动量也不是守恒量. 但是, 轨道角动量与自旋之和即总角动量 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$ 却是守恒量:

$$[\hat{H},\boldsymbol{J}]=[\hat{H},\boldsymbol{L}]+[\hat{H},\boldsymbol{S}]=0 \tag{15.30}$$

这也再一次说明, 我们所找到的自旋算符 $\boldsymbol{S}=\frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\Sigma}$ 确实正确无误.

在电子的相对论理论中, 电子的自旋是自然出现的, 不象非相对论理论(§8)那样, 必须根据实验事实引入自旋算符而修改我们的原理 3.

电子的自旋在理论中自动出现的原因, 与其笼统地说是相对论的要求, 倒不如说是方程必须是一阶的这一要求的结果. 因为满足相对论要求的方程很多, 而一阶要求导致一个新的空间出现, 正是这个空间中存在着电子的自旋算符.

自由电子的动量 $\hat{\boldsymbol{P}}$ 也是守恒量, $[\hat{H},\hat{\boldsymbol{P}}]=0$; 此外, 还有一个守恒量是**螺旋度**, 其定义是自旋在动量方向上的投影:

$$\hat{h}=\boldsymbol{S}\cdot\frac{\hat{\boldsymbol{P}}}{P} \tag{15.31}$$

自由电子的螺旋度是与哈密顿对易的:

$$[\hat{H},\hat{h}]=\frac{c\hbar}{2P}[\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{P}},\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}]=\frac{c\hbar}{2P}\sum_{ij}\hat{P}_i[\alpha_i,\Sigma_j]\hat{P}_j$$

$$=\frac{c\hbar}{2P}\sum_{ijk}2\mathrm{i}\varepsilon_{ijk}\hat{P}_i\hat{P}_j\alpha_k=\frac{c\hbar}{2P}2\mathrm{i}\hat{\boldsymbol{P}}\times\hat{\boldsymbol{P}}\cdot\boldsymbol{\alpha}=0$$

所以, 自由电子的螺旋度是一个守恒量.

练习 15.3 证明(15.27)、(15.28)和(15.29)三式.

§16 γ 矩 阵

在建立狄拉克方程的过程中, 出现了一个新的空间——自旋空间, 关于这个空间, 我们知道的还不多, 目前只知道其中有几个算符: $\boldsymbol{\alpha}$, β, γ_μ 及新找到的 $\boldsymbol{\Sigma}$. 在这一节中, 我们从五个 γ 算符(γ_μ 及 γ_5)的对易关系入手, 找出这个空间的维数, 进一步求出这些算符的矩阵表示.

§16-1 γ 矩阵的维数

为求自旋空间的维数, 可借用有限群的知识. 我们以 γ 算符的乘法为群乘,

以 $\gamma_1,\gamma_2,\gamma_3$ 和 γ_4 作为生成元，取它们的各种乘积作为群元. 由于 γ_μ 满足(15.15)式的关系，群元肯定是有限个，它们是

$$\begin{aligned}
&\pm 1\\
&\pm\gamma_1,\pm\gamma_2,\pm\gamma_3,\pm\gamma_4\\
&\pm\gamma_1\gamma_2,\pm\gamma_1\gamma_3,\pm\gamma_1\gamma_4,\pm\gamma_2\gamma_3,\pm\gamma_2\gamma_4,\pm\gamma_3\gamma_4\\
&\pm\gamma_2\gamma_3\gamma_4,\pm\gamma_3\gamma_4\gamma_1,\pm\gamma_4\gamma_1\gamma_2,\pm\gamma_1\gamma_2\gamma_3\\
&\pm\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4
\end{aligned}\tag{16.1}$$

共32个. 由于四个生成元的逆元是它们自己，所有元都有逆，而 $+1$ 就是单位元，因此这32个元构成一个群，这个群称为**狄拉克群**. 为简单计，我们用 e 代表 $+1$，用 $-e$ 代表 -1；用 1 与 2 等代表 γ_1 与 γ_2；用123代表 $\gamma_1\gamma_2\gamma_3$；等等. 可以根据(15.15)式写出这个群的群表如表16.1所示，表中只列出16个正元的相乘关系，有负元参与的乘法关系很容易由此表推出.

下面给这个群分类. 取任一元 A，用群中其他元 B 作 A 的共轭元 $B^{-1}AB$，由于 AB 只有等于 BA 或 $-BA$ 两个可能(相邻的不同 γ 对调一次改变符号，总可以把 AB 调成 BA，正负号视对调次数而定)，所以

$$B^{-1}AB=\pm B^{-1}BA=\pm A \quad (\text{对一切 } B \text{ 成立})$$

可见这个群除 $+e$ 与 $-e$ 两个元自成一类外，其余各元与其负元各成一类，共有15个这样的类，总共有17个类.

设 n_i 为第 i 个不可约表示的维数，则根据群论：

$$n_1^2+n_2^2+\cdots+n_{17}^2=32$$

这个整数方程有两组解：

$$12\times(1)^2+5\times(2)^2=32$$
$$16\times(1)^2+1\times(4)^2=32$$

事实上，后一个解是正确的，即这个群有16个1维表示和1个4维表示. 为证实这一点，只要写出满足正交性条件的特征标表即可.

正确的特征标表如表16.2所示. 其中16个1维表示的特征标很容易求出，只要将四个生成元 $\gamma_1,\gamma_2,\gamma_3,\gamma_4$ 分别赋以 $(+\,+\,+\,+),(+\,+\,+\,-),\cdots$，即 $+1$ 和 -1 的不同排列(共16种)即可. 注意 $-e$ 的特征标是 $+1$ 而不是 -1；例如 $-e\gamma_i=-\gamma_i$，因为 γ_i 与 $-\gamma_i$ 的特征标相同，所以 $-e$ 的特征标是 $+1$.

由此得出，狄拉克群的不可约表示，有16个1维的和1个4维的，这个4维表示正是我们所要求的 γ 算符的矩阵表示，这个4维的表示空间正是(或者同构于)我们所要寻找的 γ 算符所在的自旋空间.

表 16.1 狄拉克群的群表 (正元部分)

	e	1	2	3	4	12	13	14
$1=e$	e	1	2	3	4	12	13	14
$\gamma_1=1$	1	e	12	13	14	2	3	4
$\gamma_2=2$	2	-12	e	23	24	-1	-12	-412
$\gamma_3=3$	3	-13	-23	e	34	123	-1	-341
$\gamma_4=4$	4	-14	-24	-34	e	412	341	-1
$\gamma_1\gamma_2=12$	12	-2	1	123	412	$-e$	-23	-24
$\gamma_1\gamma_3=13$	13	-3	-123	1	341	23	$-e$	-34
$\gamma_1\gamma_4=14$	14	-4	-412	-341	1	24	34	$-e$
$\gamma_2\gamma_3=23$	23	123	-3	2	234	-13	12	1234
$\gamma_2\gamma_4=24$	24	412	-4	-234	2	-14	-1234	12
$\gamma_3\gamma_4=34$	34	341	234	-4	3	1234	-14	13
$\gamma_2\gamma_3\gamma_4=234$	234	-1234	34	-24	23	-34	412	-123
$\gamma_3\gamma_4\gamma_1=341$	341	34	1234	-14	13	234	-4	3
$\gamma_4\gamma_1\gamma_2=412$	412	24	-14	-1234	12	-4	-234	2
$\gamma_1\gamma_2\gamma_3=123$	123	23	-13	12	1234	-3	2	234
$\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4=1234$	1234	-234	341	-412	123	-34	24	-23
	23	24	34	234	341	412	123	1234
$1=e$	23	24	34	234	341	412	123	1234
$\gamma_1=1$	123	412	341	1234	34	24	23	234
$\gamma_2=2$	3	4	234	34	-1234	-14	-13	-341
$\gamma_3=3$	-2	-234	4	-24	-14	1234	12	412
$\gamma_4=4$	234	-2	-3	23	13	12	-1234	-123
$\gamma_1\gamma_2=12$	13	14	1234	341	-234	-4	-3	-34
$\gamma_1\gamma_3=13$	-12	-1234	14	-412	-4	234	2	24
$\gamma_1\gamma_4=14$	1234	-12	-13	123	3	2	-234	-23
$\gamma_2\gamma_3=23$	$-e$	-34	24	-4	412	-341	-1	-14
$\gamma_2\gamma_4=24$	34	$-e$	-23	3	-123	-1	341	13
$\gamma_3\gamma_4=34$	-24	23	$-e$	-2	-1	123	-412	-12
$\gamma_2\gamma_3\gamma_4=234$	-4	3	-2	$-e$	12	-13	14	1
$\gamma_3\gamma_4\gamma_1=341$	-412	123	-1	-12	$-e$	23	-24	-2
$\gamma_4\gamma_1\gamma_2=412$	341	-1	-123	13	-23	$-e$	34	3
$\gamma_1\gamma_2\gamma_3=123$	-1	-341	412	-14	24	-34	$-e$	-4
$\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4=1234$	-4	13	-12	-1	2	-3	4	e

表 16.2　狄拉克群的特征标表

(表中 + 和 − 分别代表 1 和 −1)

不同的共轭类		不可约表示编号																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
$+e$	$1C_1$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	4
$-e$	$1C_2$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−4
± 1	$2C_3$	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−	−	−	−	−	0
± 2	$2C_4$	+	+	+	+	−	−	−	−	+	+	+	+	−	−	−	−	0
± 3	$2C_5$	+	+	−	−	+	+	−	−	+	+	−	−	+	+	−	−	0
± 4	$2C_6$	+	−	+	−	+	−	+	−	+	−	+	−	+	−	+	−	0
± 12	$2C_7$	+	+	+	+	−	−	−	−	−	−	−	−	+	+	+	+	0
± 13	$2C_8$	+	+	−	−	+	+	−	−	−	−	+	+	−	−	+	+	0
± 14	$2C_9$	+	−	+	−	+	−	+	−	−	+	−	+	−	+	−	+	0
± 23	$2C_{10}$	+	+	−	−	−	−	+	+	−	−	+	+	+	+	−	−	0
± 24	$2C_{11}$	+	−	+	−	−	+	−	+	+	−	+	−	−	+	−	+	0
± 34	$2C_{12}$	+	−	−	+	+	−	−	+	+	−	−	+	+	−	−	+	0
± 234	$2C_{13}$	+	−	−	+	−	+	+	−	−	+	+	−	+	−	−	+	0
± 341	$2C_{14}$	+	−	−	+	+	−	−	+	−	+	+	−	−	+	+	−	0
± 412	$2C_{15}$	+	−	+	−	−	+	−	+	−	+	−	+	+	−	+	−	0
± 123	$2C_{16}$	+	+	−	−	−	−	+	+	+	+	−	−	−	−	+	+	0
± 1234	$2C_{17}$	+	−	−	+	−	+	+	−	+	−	−	+	−	+	+	−	0

练习 16.1　不用 γ_μ 的矩阵形式，证明(16.1)式中除 ± 1 之外的所有30个狄拉克群的群元的迹均为零.

练习 16.2　证明(16.1)式中去掉 $\pm$ 号的16个元(包括1在内)是线性无关的.

练习 16.3　仿照正文的方法，讨论三个平方为1而又互相反对易的算符 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ 所在空间的维数.

(1)　确定群元数目、列出群表，分类；

(2)　写出特征标表，得出答案；

(3)　γ_μ 群只有一个4维不可约表示，而本题则得到两个2维的不可约表示，这反映什么物理内容?

§16-2　γ 矩阵的各种表示

上一小节中已经知道 γ 算符所在的空间是4维的，因而它们以及 α 和 β

的表示都应该是4×4矩阵. 然而我们对于这个空间的其他情况则一无所知. 在这里我们采用一个比较系统的方法求出γ矩阵的各种表示.

事实上, 只要找出一组4个平方为1而互相反对易的4×4矩阵即可. 当然, 它们的形式应尽可能简单一点.

我们从2×2矩阵着手. 我们早已知道有3个平方为1而又互相反对易的矩阵(8.81)式:

$$\sigma_1=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\quad \sigma_2=\begin{pmatrix}0 & -\mathrm{i}\\ \mathrm{i} & 0\end{pmatrix},\quad \sigma_3=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} \tag{16.2}$$

这是泡利矩阵, 满足(8.82)式:

$$\begin{aligned}&\sigma_i^2=1, && i=1,2,3\\ &\sigma_i\sigma_j+\sigma_j\sigma_i=0, && i\neq j\end{aligned} \tag{16.3}$$

在这里把泡利矩阵理解为(16.2)式形式的三个形式不变的矩阵, 脱离与自旋的关系(因为自旋的2×2矩阵表示随表象的不同而不同).

但是, 不可能再找出一个2×2矩阵与(16.2)式中三个σ矩阵都具有反对易关系. 我们利用矩阵的直积由(16.2)式构造出几个4×4矩阵:

$$\sigma_i=I\otimes\sigma_i:\sigma_1=\begin{pmatrix}\sigma_1 & 0\\ 0 & \sigma_1\end{pmatrix},\sigma_2=\begin{pmatrix}\sigma_2 & 0\\ 0 & \sigma_2\end{pmatrix},\sigma_3=\begin{pmatrix}\sigma_3 & 0\\ 0 & \sigma_3\end{pmatrix} \tag{16.4}$$

$$\rho_i=\sigma_i\otimes I:\rho_1=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\rho_2=\begin{pmatrix}0 & -\mathrm{i}\\ \mathrm{i} & 0\end{pmatrix},\rho_3=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} \tag{16.5}$$

这里, σ_i 和 ρ_i 都是4×4矩阵, 在矩阵元地位的 σ_i 则是2×2矩阵, 而1代表2×2矩阵的单位矩阵, i代表这个2×2单位矩阵乘以 i. 升格为4×4矩阵后, 三个σ_i仍是平方为1和反对易的, 三个 ρ_i 也是一样, 而找第四个与之反对易的矩阵就不难了.

利用矩阵直积的(5.24)式, 有

$$\begin{aligned}\sigma_i\sigma_j&=(1\otimes\sigma_i)(1\otimes\sigma_j)=(1\cdot1)\otimes\sigma_i\sigma_j=-(1\cdot1\otimes\sigma_j\sigma_i)\\ &=-(1\otimes\sigma_j)(1\otimes\sigma_i)=-\sigma_j\sigma_i\end{aligned}$$

即

$$\sigma_i^2=1,\quad \sigma_i\sigma_j+\sigma_j\sigma_i=0\quad (i\neq j) \tag{16.6}$$

同样

$$\rho_i^2=1,\quad \rho_i\rho_j+\rho_j\rho_i=0\quad (i\neq j) \tag{16.7}$$

而

$$\sigma_i\rho_j-\rho_j\sigma_i=0\quad (i=j\ ,\ i\neq j) \tag{16.8}$$

此外, σ_i 和 ρ_i 仍保持2×2的σ_i 原有的关系, 即(8.82)式中最后一式的4×4矩阵形式:

$$\sigma_i\sigma_j = \mathrm{i}\sum_k \varepsilon_{ijk}\sigma_k \tag{16.9}$$

$$\rho_i\rho_j = \mathrm{i}\sum_k \varepsilon_{ijk}\rho_k \tag{16.10}$$

利用4×4矩阵σ_i和ρ_i寻找四个平方为1而又互相反对易的矩阵的最简单而又最有系统的方法是写出σ和ρ的9个乘积:

$$\begin{array}{lll} \rho_1\sigma_1, & \rho_1\sigma_2, & \rho_1\sigma_3 \\ \rho_2\sigma_1, & \rho_2\sigma_2, & \rho_2\sigma_3 \\ \rho_3\sigma_1, & \rho_3\sigma_2, & \rho_3\sigma_3 \end{array}$$

由于σ和ρ是对易的,上面的三个横行中,每行的三个矩阵都是彼此反对易而平方为1,三个竖列中每列的三个矩阵也是如此.

现在在第一横行中再加一个矩阵ρ_2,则ρ_2与原有的三个又是互相反对易的,这样,就找到了四个反对易的4×4矩阵.然而,还有一个ρ_3,与原有的三个以及ρ_2都有反对易关系,我们一共可以找到五个平方为1的4×4矩阵,彼此都有反对易的关系,赋与其中四个以γ_1至γ_4,则剩下的那一个(冠以适当正负号)正好就是γ_5.其它各行各列也都可以分别补上两个矩阵,成为五个一组的互相反对易的矩阵,如表16.3所示.

表 16.3 γ矩阵的各种表示(总表)

	4	5	6		
1	$\rho_1\sigma_1$ $\begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \\ \sigma_1 & 0 \end{pmatrix}$	$\rho_1\sigma_2$ $\begin{pmatrix} 0 & \sigma_2 \\ \sigma_2 & 0 \end{pmatrix}$	$\rho_1\sigma_3$ $\begin{pmatrix} 0 & \sigma_3 \\ \sigma_3 & 0 \end{pmatrix}$	ρ_2 $\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$	ρ_3 $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$
2	$\rho_2\sigma_1$ $\begin{pmatrix} 0 & -i\sigma_1 \\ i\sigma_1 & 0 \end{pmatrix}$	$\rho_2\sigma_2$ $\begin{pmatrix} 0 & -i\sigma_2 \\ i\sigma_2 & 0 \end{pmatrix}$	$\rho_2\sigma_3$ $\begin{pmatrix} 0 & -i\sigma_3 \\ i\sigma_3 & 0 \end{pmatrix}$	ρ_3 $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	ρ_1 $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
3	$\rho_3\sigma_1$ $\begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 \\ 0 & -\sigma_1 \end{pmatrix}$	$\rho_3\sigma_2$ $\begin{pmatrix} \sigma_2 & 0 \\ 0 & -\sigma_2 \end{pmatrix}$	$\rho_3\sigma_3$ $\begin{pmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & -\sigma_3 \end{pmatrix}$	ρ_1 $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	ρ_2 $\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$
	σ_2 $\begin{pmatrix} \sigma_2 & 0 \\ 0 & \sigma_2 \end{pmatrix}$	σ_3 $\begin{pmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_3 \end{pmatrix}$	σ_1 $\begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 \\ 0 & \sigma_1 \end{pmatrix}$		
	σ_3 $\begin{pmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_3 \end{pmatrix}$	σ_1 $\begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 \\ 0 & \sigma_1 \end{pmatrix}$	σ_2 $\begin{pmatrix} \sigma_2 & 0 \\ 0 & \sigma_2 \end{pmatrix}$		

在表16.3中，我们把第1, 2, 3行称为第1, 2, 3组，而把第1, 2, 3列称为第4, 5, 6组，于是一共得到6组. 每组有五个平方为1而又互相反对易的4×4矩阵，每个矩阵都是厄米的和幺正的，而每一组中的五个矩阵都可以随意令它们为 γ_1 至 γ_5 (加以适当的正负号).

先看第1组，第1组5个矩阵由表16.4给出，前3个是通用的 α_1、α_2 和 α_3，第5个是 β，这是提出狄拉克方程时就开始使用的，到现在一直通用，其特点是 β 为对角矩阵. 与这一组 $\boldsymbol{\alpha}$ 和 β 相对应的 γ 矩阵也是最通用的，见第2组，即表16.5的第一行. 在表16.4中另有一套 Majorana 表象的 γ 矩阵，我们稍后再加以解释.

表 16.4 γ 矩阵的各种表示 (第1组)

表象名称	$\rho_1\sigma_1$ $\begin{pmatrix}0 & \sigma_1\\ \sigma_1 & 0\end{pmatrix}$	$\rho_1\sigma_2$ $\begin{pmatrix}0 & \sigma_2\\ \sigma_2 & 0\end{pmatrix}$	$\rho_1\sigma_3$ $\begin{pmatrix}0 & \sigma_3\\ \sigma_3 & 0\end{pmatrix}$	ρ_2 $\begin{pmatrix}0 & -\mathrm{i}\\ \mathrm{i} & 0\end{pmatrix}$	ρ_3 $\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$	文献举例
标准表象 Pauli-Dirac 表象	α_1	α_2	α_3		β	(通用)
Mujorana 表象	γ_1	γ_4	γ_3	$-\gamma_5$	γ_2	Davydov p.268

表 16.5 γ 矩阵的各种表示 (第2组)

表象名称	$\rho_2\sigma_1$ $\begin{pmatrix}0 & -\mathrm{i}\sigma_1\\ \mathrm{i}\sigma_1 & 0\end{pmatrix}$	$\rho_2\sigma_2$ $\begin{pmatrix}0 & -\mathrm{i}\sigma_2\\ \mathrm{i}\sigma_2 & 0\end{pmatrix}$	$\rho_2\sigma_3$ $\begin{pmatrix}0 & -\mathrm{i}\sigma_3\\ \mathrm{i}\sigma_3 & 0\end{pmatrix}$	ρ_3 $\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$	ρ_1 $\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}$	文献举例
标准表象 Pauli-Dirac 表象	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	$-\gamma_5$	(通用)
	$-\gamma_1$	$-\gamma_2$	$-\gamma_3$	γ_4	γ_5	Roman p.124
Weyl 表象	γ_1	γ_2	γ_3	γ_5	γ_4	Lurié p.26 Scadron p.67
手征表象 旋量表象	γ_1	γ_2	γ_3	$-\gamma_5$	$-\gamma_4$	Itzykson p.694
Kramers 表象	$-\gamma_1$	$-\gamma_2$	$-\gamma_3$	$-\gamma_5$	γ_4	Roman p.124
Majorana 表象	γ_4	γ_1	$-\gamma_5$	γ_2	$-\gamma_3$	Roman p.699
	γ_4	γ_2	γ_5	γ_1	$-\gamma_3$	殷 p.268

第2组 γ 矩阵是比较常用的，其中第1行是与上述 $\boldsymbol{\alpha}$ 和 β 对应的，称为泡

利-狄拉克表象或标准表象，其特点是γ_4是对角的. 下面3行是不同的 Weyl 表象，这个表象又称为手征表象、旋量表象、Kramers 表象或者极端相对论表象，其特点是γ_5是对角的而γ_1、γ_2和γ_3与标准表象相同.

标准表象与 Weyl 表象的$\gamma_1\gamma_2\gamma_3$是相同的(有的差一负号)，但它们的$\boldsymbol{\alpha}$不同：

$$\boldsymbol{\alpha}=\begin{pmatrix}0 & -\boldsymbol{\sigma}\\ \boldsymbol{\sigma} & 0\end{pmatrix}\text{(标准)},\qquad \boldsymbol{\alpha}=\begin{pmatrix}-\boldsymbol{\sigma} & 0\\ 0 & \boldsymbol{\sigma}\end{pmatrix}\text{(Weyl)} \tag{16.11}$$

但是在两种表象中自旋算符$\boldsymbol{\Sigma}$[(15.22)式]的矩阵形式则是相同的，而且是对角的：

$$\boldsymbol{\Sigma}=\begin{pmatrix}\boldsymbol{\sigma} & 0\\ 0 & \boldsymbol{\sigma}\end{pmatrix} \tag{16.12}$$

注意，算符$\boldsymbol{\Sigma}$代表物理量，在不同表象中矩阵形式一般是不同的，这与前面提到的形式不变矩阵即4×4的σ[(16.4)式]不同.

第3, 4, 6三组矩阵很少有文献使用. 而第5组常用来表示 Majorana 表象，如表16.6所示.

表 16.6 γ矩阵的各种表示(第5组)

表象名称	$\rho_1\sigma_2$ $\begin{pmatrix}0 & \sigma_2\\ \sigma_2 & 0\end{pmatrix}$	$\rho_2\sigma_2$ $\begin{pmatrix}0 & -i\sigma_2\\ i\sigma_2 & 0\end{pmatrix}$	$\rho_3\sigma_2$ $\begin{pmatrix}\sigma_2 & 0\\ 0 & -\sigma_2\end{pmatrix}$	σ_3 $\begin{pmatrix}\sigma_3 & 0\\ 0 & \sigma_3\end{pmatrix}$	σ_1 $\begin{pmatrix}\sigma_1 & 0\\ 0 & \sigma_1\end{pmatrix}$	文献举例
Majorana 表象	γ_4	$-\gamma_2$	$-\gamma_5$	γ_1	$-\gamma_3$	Itzykson p.694
	$-\gamma_4$	γ_2	$-\gamma_5$	γ_1	$-\gamma_3$	吴 p.79
	γ_5	$-\gamma_2$	γ_4	$-\gamma_1$	γ_3	Constantinescu p.409
	γ_5	γ_2	$-\gamma_4$	γ_1	$-\gamma_3$	吴 p.79

注：以上各表中引用文献书名(以表中出现先后为序)

Davydov : Quantum Mechanics (1965); Roman : Advanced Quantum Theory (1965); Lurié: Particles and Fields (1968); Scadron : Advanced Quantum Theory (1979); Itzykson and Zuber : Quantum Field Theory (1980); 殷鹏程:《量子场论纲要》(1986); 吴大猷:《量子力学》(乙部) (1979); Constantinescu and Magyari :《量子力学习题与解答》.

Majorana 表象在第1组和第2组的矩阵中也有文献使用，这个表象的特点是γ_1、γ_2和γ_3是实矩阵，而γ_4是纯虚矩阵，使得狄拉克方程(15.14)式成为实方程.

讨论单电子的狄拉克方程时，绝大多数使用泡利-狄拉克表象，其它表象多用在量子场论中，在特定问题中采用适当的表象可使计算简化.

在上面给出的γ矩阵的各种表示之外，还可以有其它各种表示，但过于复杂已无实用意义. 一个重要的事实是：γ矩阵的所有各种表示都是彼此等价的，即任何两套表示都可以通过相似变换联系起来. 这一结论通过群论方法证明是清楚而又简单的[1]. 我们前已证明，由γ矩阵作为生成元的狄拉克群只有一个4维的不可约表示，因此根据群论，所有的4维的表示都是等价的.

练习 16.4 (1) 证明幺正算符

$$S_{12}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\rho_1+\rho_2)$$

是使 ρ_1 和 ρ_2 对调而 ρ_3 不变的变换算符，即

$$S_{12}\rho_1 S_{12}^{-1}=\rho_2,\quad S_{12}\rho_2 S_{12}^{-1}=\rho_1,\quad S_{12}\rho_3 S_{12}^{-1}=\rho_3$$

(2) 证明幺正算符

$$S=\frac{1}{2}(1+\mathrm{i}\rho_1+\mathrm{i}\rho_2+\mathrm{i}\rho_3)$$

是使 $\rho_1\rho_2\rho_3$ 进行轮换变换的算符.

(3) 对于 $\sigma_1\sigma_2\sigma_3$，同样有算符 T_{12} 和 T：

$$T_{12}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1+\sigma_2)$$

$$T=\frac{1}{2}(1+\mathrm{i}\sigma_1+\mathrm{i}\sigma_2+\mathrm{i}\sigma_3)$$

(4) 证明幺正算符

$$U=\begin{pmatrix}\mathrm{i}&0&0&0\\0&0&\mathrm{i}&0\\0&\mathrm{i}&0&0\\0&0&0&\mathrm{i}\end{pmatrix}$$

是使 σ_i 和 ρ_i 互换的算符：

$$U\sigma_i U^{-1}=\rho_i,\quad U\rho_i U^{-1}=\sigma_i$$

(5) 说明由此即能构造出表16.3中6组γ矩阵的互相变换的幺正算符.

---

[1] 这一结论不用群论方法的证明见：吴大猷. 量子力学（乙部）. 北京：科学出版社，1983. 60 (定理十四)

§17 狄拉克方程的两个严格解

§17-1 自由电子

狄拉克方程的严格解很少,但有两个重要的严格解:一个是自由电子,一个是氢原子.现在首先讨论自由电子.

在本章的后两节中,我们使用狄拉克-泡利表象的$\boldsymbol{\alpha}$与β形式,即使用下列形式的狄拉克方程[即(15.10)式]:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(t)=[c\boldsymbol{\alpha}\cdot(\hat{\boldsymbol{P}}+e\boldsymbol{A})-eV+\beta mc^2]\psi(t) \tag{17.1}$$

式中$e>0$为电子电荷的绝对值,而

$$\boldsymbol{\alpha}=\begin{pmatrix}0 & \boldsymbol{\sigma}\\ \boldsymbol{\sigma} & 0\end{pmatrix},\quad \beta=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} \tag{17.2}$$

写成4维形式:

$$\alpha_1=\left(\begin{array}{cc|cc} & & & 1\\ & & 1 & \\ \hline & 1 & & \\ 1 & & & \end{array}\right),\quad \alpha_2=\left(\begin{array}{cc|cc} & & & -\mathrm{i}\\ & & \mathrm{i} & \\ \hline & -\mathrm{i} & & \\ \mathrm{i} & & & \end{array}\right)$$

$$\alpha_3=\left(\begin{array}{cc|cc} & & 1 & \\ & & & -1\\ \hline 1 & & & \\ & -1 & & \end{array}\right),\quad \beta=\left(\begin{array}{cc|cc} 1 & & & \\ & 1 & & \\ \hline & & -1 & \\ & & & -1\end{array}\right) \tag{17.3}$$

为清楚起见,在当中用横竖直线分开,每一部分是一个2×2矩阵,在上式中凡空位处均为零.在这一表象中自旋算符$\boldsymbol{\Sigma}$为(16.12)式:

$$\boldsymbol{\Sigma}=\begin{pmatrix}\boldsymbol{\sigma} & 0\\ 0 & \boldsymbol{\sigma}\end{pmatrix} \tag{17.4}$$

在狄拉克-泡利表象中,狄拉克方程(17.1)式中的态函数ψ是函数空间与4维的自旋空间二者的直积空间中的矢量,其一般形式可以写成一个一列矩阵,而矩阵元是x,y,z的函数:

$$\psi=\begin{pmatrix}\psi_1(x,y,z)\\ \psi_2(x,y,z)\\ \psi_3(x,y,z)\\ \psi_4(x,y,z)\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix} \tag{17.5}$$

我们也常把4维的一列矩阵写成一个二维矩阵，其两个矩阵元 φ_1 和 φ_2 又分别是两个2维矩阵：

$$\varphi_1=\begin{pmatrix}\psi_1(x,y,z)\\ \psi_2(x,y,z)\end{pmatrix},\qquad \varphi_2=\begin{pmatrix}\psi_3(x,y,z)\\ \psi_4(x,y,z)\end{pmatrix} \tag{17.6}$$

(17.6)式形式的量称为**旋量**[1]，而(17.5)式形式的量称为**双旋量**.

现在讨论自由电子的运动，这时 $A=0$，$V=0$，狄拉克方程(17.1)式成为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(t)=(c\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}+\beta mc^2)\,\psi(t) \tag{17.7}$$

令

$$\psi(t)=\psi\,\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et} \tag{17.8}$$

代入上式，得 ψ 满足定态狄拉克方程

$$(c\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}+\beta mc^2)\,\psi=E\psi \tag{17.9}$$

即 ψ 是自由电子哈密顿

$$\hat{H}=c\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}+\beta mc^2 \tag{17.10}$$

的本征矢量. 然而，这样的本征矢量是高度简并的，为求出确切的态矢量，应当找一组包括 $\hat{H}$ 在内的厄米算符完备组，去求这一组厄米算符的共同本征矢量. 为此，我们首先选取与 $\hat{H}$ 对易的动量算符 $\hat{\boldsymbol{P}}$，其次选取螺旋度算符[(15.31)式][2]

$$\hat{h}=\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\Sigma}\cdot\frac{\hat{\boldsymbol{P}}}{P} \tag{17.11}$$

现在我们求 $\hat{H}$ 、$\hat{\boldsymbol{P}}$ 和 $\hat{h}$ 三者的共同本征矢量 ψ. 先求 $\hat{\boldsymbol{P}}$ 的本征函数：

$$\hat{\boldsymbol{P}}\psi=\boldsymbol{p}\psi\quad\text{即}\quad \hat{\boldsymbol{P}}\begin{pmatrix}\varphi_1(x,y,z)\\ \varphi_2(x,y,z)\end{pmatrix}=\boldsymbol{p}\begin{pmatrix}\varphi_1(x,y,z)\\ \varphi_2(x,y,z)\end{pmatrix}$$

在 xyz 表象中，取 $\hat{\boldsymbol{P}}=-\mathrm{i}\hbar\nabla$，得本征值 $\boldsymbol{p}$ 可为任何实矢量，而 φ_1 和 φ_2 的位置函数部分均应为 $\exp\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}$，即

---

[1] 我们这里不涉及旋量的数学定义和变换性质，有关内容可参见：吴大猷. 量子力学(乙部). 北京：科学出版社，1983. 第十章，第263页

[2] 当然，我们也可以不选择螺旋度算符 $\hat{h}$，而代之以别的条件，比如令(17.12)式中的 χ 为 $\sigma_3=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$ 的本征态. 这将得到另一组也很常用的狄拉克方程平面波解，此处从略.

$$\psi_p = \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} p\cdot r} \tag{17.12}$$

式中 χ_1 和 χ_2 分别是不含 x, y, z 的 2 维一列矩阵.

其次, 令(17.12)式的 ψ 同时又是 $\hat{h}$ [(17.11)式]的本征矢量, 以便定出 χ_1 和 χ_2. $\hat{h}\psi = c\psi$ 成为

$$\frac{1}{p}\begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} = \pm\begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} \tag{17.13}$$

上式右边的 ±1 是由这一方程的久期行列式定出的 c 值, 与自旋在任何方向的投影都是 $\pm\frac{\hbar}{2}$ 一致. 由上式得 2×2 矩阵方程:

$$\frac{1}{p}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}\chi_i = \pm\chi_i \qquad (i=1,2) \tag{17.14}$$

即 χ_1 和 χ_2 都是 $\frac{1}{p}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}$ 的本征矢量, 本征值相同. 因此 χ_1 和 χ_2 只能相差一个常数. 现在我们求 χ_1, 令

$$\chi_1 = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} \tag{17.15}$$

则 2×2 矩阵方程(17.14)式成为

$$\frac{1}{p}\begin{pmatrix} p_z & p_x - \mathrm{i}p_y \\ p_x + \mathrm{i}p_y & -p_z \end{pmatrix}\begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = \pm\begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}$$

取 $\boldsymbol{p}$ 的方向为 (θ, φ), 则此式成为

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-\mathrm{i}\varphi} \\ \sin\theta e^{\mathrm{i}\varphi} & -\cos\theta \end{pmatrix}\begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = \pm\begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}$$

其解为

正本征值 $\qquad u_2 = \mathrm{tg}\frac{\theta}{2}e^{\mathrm{i}\varphi}u_1$

负本征值 $\qquad u_2 = -\mathrm{ctg}\frac{\theta}{2}e^{\mathrm{i}\varphi}u_1$

代回(17.15)式, 得

$$\left.\begin{aligned}&\text{正本征值}\qquad \chi_1=\chi_+=\begin{pmatrix}\cos\dfrac{\theta}{2}e^{-i\frac{\varphi}{2}}\\ \sin\dfrac{\theta}{2}e^{i\frac{\varphi}{2}}\end{pmatrix}\\ &\text{负本征值}\qquad \chi_1=\chi_-=\begin{pmatrix}-\sin\dfrac{\theta}{2}e^{-i\frac{\varphi}{2}}\\ \cos\dfrac{\theta}{2}e^{i\frac{\varphi}{2}}\end{pmatrix}\end{aligned}\right\}\tag{17.16}$$

这里把 χ_+ 和 χ_- 写成比较对称的形式，而且它们是归一化的. 把此二式代回到(17.12)式中，并记住 χ_1 和 χ_2 只差一个常数，得

$$\psi_{p\pm}=\begin{pmatrix}\chi_\pm\\ a'_\pm\chi_\pm\end{pmatrix}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}p\cdot r}\tag{17.17}$$

这是 $\hat{\boldsymbol{P}}$ 和 $\hat{h}$ 的共同本征矢量，上号的本征值是 $\boldsymbol{p},+\dfrac{\hbar}{2}$；下号的本征值是 $\boldsymbol{p},-\dfrac{\hbar}{2}$. 上式中的 $a'_\pm$ 是常数. 为定此常数，需要再讨论(17.17)式成为哈密顿[(17.10)式]的本征矢量的条件. 这一条件是

$$(c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}+\beta mc^2)\begin{pmatrix}\chi_\pm\\ a'_\pm\chi_\pm\end{pmatrix}=E'\begin{pmatrix}\chi_\pm\\ a'_\pm\chi_\pm\end{pmatrix}$$

E' 是哈密顿的本征值即电子的能量. 注意到(17.14)式，此式成为

$$\begin{pmatrix}mc^2-E' & \pm cp\\ \pm cp & -mc^2-E'\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\chi_\pm\\ a'_\pm\chi_\pm\end{pmatrix}=0$$

由此得到 $a'_\pm$ 满足的方程：

$$\begin{cases}(mc^2-E')\pm cpa'_\pm=0\\ \pm cp-(mc^2+E')a'_\pm=0\end{cases}$$

此式的久期方程是

$$\begin{vmatrix}mc^2-E' & \pm cp\\ \pm cp & -(mc^2+E')\end{vmatrix}=0$$

解得电子的能量 E' 应当是

$$E'^2=c^2p^2+m^2c^4,\quad E'=\pm\sqrt{c^2p^2+m^2c^4}=\pm E\tag{17.18}$$

而 $a'_\pm$ 的解为

$$a'_\pm=\pm\frac{E'-mc^2}{cp}=\pm\frac{cp}{E'+mc^2}$$

取

$$a=\frac{E-mc^2}{cp}=\frac{cp}{E+mc^2} \tag{17.19}$$

则可写成:

$E'=E$ 时 $\quad a'_{\pm}=\pm a$

$E'=-E$ 时 $\quad a'_{\pm}=\mp\frac{1}{a}$

将此 $a'_{\pm}$ 代入(17.17)式, 并注意到(17.8)式, 最后得到 $\hat{H}$ 、$\hat{\boldsymbol{P}}$ 和 $\hat{h}$ 的本征值及共同本征矢量如下:

本征值			本征矢量
H	$\boldsymbol{p}$	h	$\psi(t)=\chi f(x,y,z,t)$
E	$\boldsymbol{p}$	$+\frac{\hbar}{2}$	$\psi_{+p+}(t)=N\begin{pmatrix}\chi_+\\ a\chi_+\end{pmatrix}e^{\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)}$
E	$\boldsymbol{p}$	$-\frac{\hbar}{2}$	$\psi_{+p-}(t)=N\begin{pmatrix}\chi_-\\ -a\chi_-\end{pmatrix}e^{\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)}$
$-E$	$\boldsymbol{p}$	$+\frac{\hbar}{2}$	$\psi_{-p+}(t)=N\begin{pmatrix}a\chi_+\\ -\chi_+\end{pmatrix}e^{\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}+Et)}$
$-E$	$\boldsymbol{p}$	$-\frac{\hbar}{2}$	$\psi_{-p-}(t)=N\begin{pmatrix}a\chi_-\\ \chi_-\end{pmatrix}e^{\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}+Et)}$

(17.20)

在上式中 $\chi_{\pm}$ 见(17.16)式, a 见(17.19)式, 而 N 为归一化常数:

$$N=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\sqrt{\frac{E+mc^2}{2E}}$$

由此得出结论, 在相对论理论中, 自由电子的态函数在位形空间中与非相对论理论相同, 仍是平面波, 而在新的4维空间(我们称之为自旋空间)中是一个一列矩阵. 当动量的本征值取 z 轴方向, 即 $\boldsymbol{p}=p\boldsymbol{k}$ 时, 这个一列矩阵成为

$$\chi_{++}=\begin{pmatrix}1\\0\\a\\0\end{pmatrix},\quad \chi_{+-}=\begin{pmatrix}0\\1\\0\\-a\end{pmatrix},\quad \chi_{-+}=\begin{pmatrix}-a\\0\\1\\0\end{pmatrix},\quad \chi_{--}=\begin{pmatrix}0\\a\\0\\1\end{pmatrix} \tag{17.21}$$

它们表示能量 E 的符号和自旋 S_z 的方向, 所以严格说来这个空间应称之为自旋和能量符号的空间.

由(17.19)式知, 低能极限时, $a\approx v/c$, 与1相比是一个小量. 由此可以看出,

在狄拉克-泡利表象中，自旋空间的四个基矢为

$$\varepsilon_{++}=\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix},\quad \varepsilon_{+-}=\begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix},\quad \varepsilon_{-+}=\begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix},\quad \varepsilon_{--}=\begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix} \tag{17.22}$$

前两个描写正能态，后两个描写负能态；对于自由电子的态矢量(17.21)式，$E'=+E$ 的状态中有少量负能态叠加在其上，同样 $E'=-E$ 的状态中也有少量正能态的成分.

关于负能态问题 上面只是形式地解狄拉克方程. 事实上，在相对论经典力学中一切粒子的总能量都是正的，总能为负的粒子是不存在的. 然而我们所得的解(17.20)式中，有一半是负能态.

简单地摈弃负能态是不行的，因为去掉一半负能态本征函数破坏了其完全性. 但也不能简单地承认负能态的存在，由于负能态没有下限，这样一来处于正能态的粒子将成为不稳定的，它们将通过跃迁，特别是自发跃迁不断地落入能量较低的负能态中去.

狄拉克本人提出了一个理论，认为负能态是存在的，但已充满了电子. 由于泡利不相容原理，正能态的电子不会再落入负能态去；而负能态的电子海是不能被观察到的，相反如果在负能态的电子海中出现一个能量为 $-E$，动量为 $\boldsymbol{p}$，螺旋度为 + 态的空缺(即在 ψ_{-p+} 态上缺少一个电子)，则能观察到一个能量为 $+E$、动量为 $-\boldsymbol{p}$ 而螺旋度仍为正(即自旋也改变方向)的带正电荷的粒子. 这一理论称为**空穴理论**. 这就从理论上预言了正电子的存在.

虽然不久之后果然发现了正电子，但空穴理论只是一个过渡性的理论. 从电荷的角度看，弥漫全空间的负电荷无法观察，这种说法虽然可以接受，但从质量的角度则是无法接受的. 在也是狄拉克为之奠基的量子电动力学中，并不需要空穴和电子海的概念. 量子电动力学目前已相当完善，它是关于电子和正电子的圆满的、全面的和符合实验的理论.

练习 17.1 证明当 $\boldsymbol{p}$ 给定后，(17.20)中式的四个态是相互正交的.

§17-2 氢原子的严格解

氢原子的定态狄拉克方程是

$$\hat{H}\psi=E\psi \tag{17.23}$$

其中

$$\hat{H}=c\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}+mc^2\beta-\frac{e_1^2}{r} \tag{17.24}$$

式中 $e_1=e/\sqrt{4\pi\varepsilon_0}$，$\varepsilon_0$ 为真空介电常量.

由于 $\hat{H}$ 的本征值是简并的，为求出确切的本征矢量必须建立一个包含 $\hat{H}$ 在内的厄米算符完备组. 已知

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2=(\hat{\boldsymbol{L}}+\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\Sigma})^2$$

和

$$\hat{J}_z=\hat{L}_z+\frac{\hbar}{2}\Sigma_z$$

都是与 $\hat{H}$ 对易的，此外还需要一个与它们对易的厄米算符. 因为 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 和 $\hat{\boldsymbol{J}}_z$ 只反映了 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 和 $\boldsymbol{\Sigma}$ 的一种组合形式，为反映 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 和 $\boldsymbol{\Sigma}$ 各自的特点，还需要一个 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 与 $\boldsymbol{\Sigma}$ 的另一种组合形式. 现在根据这一点去寻找第四个与 $\hat{H}$ 对易的算符，由于哈密顿是一个标量，我们马上想到了 $\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\boldsymbol{\Sigma}$. 下面作一下计算. 利用(15.29)式有

$$\begin{aligned}[\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\boldsymbol{\Sigma},\hat{H}]&=[\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\boldsymbol{\Sigma},c\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}]=\mathrm{i}c(\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}\times\hat{\boldsymbol{P}}-\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}\times\hat{\boldsymbol{L}})\\&=\mathrm{i}c\boldsymbol{\alpha}\cdot\left\{[(\hat{\boldsymbol{R}}\cdot\hat{\boldsymbol{P}})\hat{\boldsymbol{P}}-\hat{\boldsymbol{R}}\hat{P}^2]-[\hat{\boldsymbol{R}}\hat{P}^2-(\hat{\boldsymbol{R}}\cdot\hat{\boldsymbol{P}})\hat{\boldsymbol{P}}+2\mathrm{i}\hbar\hat{\boldsymbol{P}}]\right\}\end{aligned}$$

可见 $\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\boldsymbol{\Sigma}$ 与 $\hat{H}$ 并不对易，但是上式右方两个方括号之间如果是加号，情况就会好一点. 这可以利用 β 与 $\boldsymbol{\alpha}$ 的反对易关系来做到. 下一步我们再试用 $\beta\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\boldsymbol{\Sigma}$:

$$[\beta\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\boldsymbol{\Sigma},\hat{H}]=-2c\hbar\beta\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}=-c\hbar[\beta,\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}]=-[\hbar\beta,\hat{H}]$$

从这里找到了一个与 $\hat{H}$ 对易的算符

$$\hbar\hat{K}=\beta(\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\boldsymbol{\Sigma}+\hbar) \tag{17.25}$$

而

$$(\hbar\hat{K})^2=\hat{J}^2+\frac{1}{4}\hbar^2 \tag{17.26}$$

最后还要验证 $\hat{K}$ 与 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 是否对易，回答是肯定的:

$$[\hat{K},\hat{J}^2]=[\hat{K},\hat{J}_z]=0$$

这样，我们找到了第四个厄米算符 $\hbar\hat{K}$ [(17.25)式]，它与 $\hat{H}$ 、$\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 共四个构成厄米算符的完备组.

现在的任务是求这四个算符的共同本征矢量. 为此取狄拉克-泡利表象:

$$\boldsymbol{\alpha}=\begin{pmatrix}0&\boldsymbol{\sigma}\\\boldsymbol{\sigma}&0\end{pmatrix},\quad\beta=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix},\quad\boldsymbol{\Sigma}=\begin{pmatrix}\boldsymbol{\sigma}&0\\0&\boldsymbol{\sigma}\end{pmatrix}$$

这时，$\hat{J}^2$ 、$\hat{J}_z$ 和 $\hbar\hat{K}$ 三者都是块对角形式:

$$\hat{J}^2=\begin{pmatrix}\hat{J}^2 & 0\\ 0 & \hat{J}^2\end{pmatrix},\quad \hat{J}_z=\begin{pmatrix}\hat{L}_z+\frac{\hbar}{2}\sigma_z & 0\\ 0 & \hat{L}_z+\frac{\hbar}{2}\sigma_z\end{pmatrix} \tag{17.27}$$

而

$$\hbar\hat{K}=\begin{pmatrix}\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\boldsymbol{\sigma}+\hbar & 0\\ 0 & -\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\boldsymbol{\sigma}-\hbar\end{pmatrix} \tag{17.28}$$

以上三式都是4×4矩阵,因为它们所有的矩阵元都是2×2矩阵.(17.27)式中的 $\hat{J}^2$ 是 $\left(\hat{\boldsymbol{L}}+\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}\right)^2$.

由于 $\hat{J}^2$、$\hat{J}_z$ 和 $\hbar\hat{K}$ 三者都是对角的,可以把这三者的4维本征矢量 ψ_{jmk} 写成两个2维矩阵的一列形式:

$$\psi_{jmk}=\begin{pmatrix}\psi^{+}_{jmk}\\ \psi^{-}_{jmk}\end{pmatrix} \tag{17.29}$$

式中 m_j 因与 j 在一起,简写成 m,ψ_{jmk} 满足:

$$\left.\begin{aligned}\hat{J}^2\begin{pmatrix}\psi^{+}_{jmk}\\ \psi^{-}_{jmk}\end{pmatrix}&=j(j+1)\hbar^2\begin{pmatrix}\psi^{+}_{jmk}\\ \psi^{-}_{jmk}\end{pmatrix}\\ \hat{J}_z\begin{pmatrix}\psi^{+}_{jmk}\\ \psi^{-}_{jmk}\end{pmatrix}&=m_j\hbar\begin{pmatrix}\psi^{+}_{jmk}\\ \psi^{-}_{jmk}\end{pmatrix}\\ \hbar\hat{K}\begin{pmatrix}\psi^{+}_{jmk}\\ \psi^{-}_{jmk}\end{pmatrix}&=\hbar k\begin{pmatrix}\psi^{+}_{jmk}\\ \psi^{-}_{jmk}\end{pmatrix}\end{aligned}\right\} \tag{17.30}$$

在以上各式中 $\psi^{\pm}_{jmk}$ 是2维的一列矩阵,而 $\hbar k$ 是算符 $\hbar\hat{K}$ 的本征值.由于三个算符都是对角的,(17.30)式可以拆成2×2矩阵形式:

$$\hat{J}^2\psi^{\pm}_{jmk}=j(j+i)\hbar^2\psi^{\pm}_{jmk} \tag{17.31}$$

$$\hat{J}_z\psi^{\pm}_{jmk}=m_j\hbar\psi^{\pm}_{jmk} \tag{17.32}$$

$$(\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\boldsymbol{\sigma}+\hbar)\psi^{\pm}_{jmk}=\pm k\hbar\psi^{\pm}_{jmk} \tag{17.33}$$

在2×2矩阵形式中 $\hat{J}^2=\hat{L}^2+\frac{\hbar^2}{4}\sigma^2+\hbar\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\boldsymbol{\sigma}$,所以 $\psi^{\pm}_{jmk}$ 也同时是 $\hat{L}^2$ 的本征矢量:

$$\hat{L}^2\psi^{\pm}_{jmk}=l^{\pm}(l^{\pm}+1)\hbar^2\psi^{\pm}_{jmk}, \tag{17.34}$$

式中量子数 $l^{\pm}$ 待定.现在的任务简化成求解2×2的三个本征值方程(17.31)式~(17.33)式.

令 $\psi^{\pm}_{jmk}$ 为

$$\psi^{\pm}_{jmk}=\begin{pmatrix}u^{\pm}\\ v^{\pm}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}u^{\pm}(\boldsymbol{r})\\ v^{+}(\boldsymbol{r})\end{pmatrix} \tag{17.35}$$

式中 u 和 v 是位置的函数；则(17.32)式成为

$$(\hat{L}_z+\frac{\hbar}{2}\sigma_z)\begin{pmatrix}u^{\pm}\\ v^{\pm}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\hat{L}_z+\frac{1}{2}\hbar & 0\\ 0 & \hat{L}_z-\frac{1}{2}\hbar\end{pmatrix}\begin{pmatrix}u^{\pm}\\ v^{\pm}\end{pmatrix}=m_j\hbar\begin{pmatrix}u^{+}\\ v^{\pm}\end{pmatrix}$$

加上(17.34)式，我们发现 $u^{\pm}$ 和 $v^{\pm}$ 都是 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数：

$$\begin{aligned}u^{\pm}&=f(r)\,\mathrm{Y}_{l^{\pm},m_j-\frac{1}{2}}\\ v^{\pm}&=f'(r)\,\mathrm{Y}_{l^{\pm},m_j+\frac{1}{2}}\end{aligned} \tag{17.36}$$

下面讨论(17.33)式，首先由(17.26)式知，其中的本征值为

$$k=\pm(j+\frac{1}{2}) \tag{17.37}$$

将(17.36)式代入(17.35)式之后，再代入(17.33)式，得

$$\begin{pmatrix}\hat{L}_z+\hbar & \hat{L}_-\\ \hat{L}_+ & -\hat{L}_z+\hbar\end{pmatrix}\begin{pmatrix}f(r)\,\mathrm{Y}_{l^{\pm},m_j-\frac{1}{2}}\\ f'(r)\,\mathrm{Y}_{l^{\pm},m_j+\frac{1}{2}}\end{pmatrix}=\pm k\hbar\begin{pmatrix}f(r)\,\mathrm{Y}_{l^{\pm},m_j-\frac{1}{2}}\\ f'(r)\,\mathrm{Y}_{l^{\pm},m_j+\frac{1}{2}}\end{pmatrix}$$

即

$$(m_j-\frac{1}{2}+1)f(r)\mp kf(r)+\sqrt{(l^{\pm}+m_j+\frac{1}{2})(l^{\pm}-m_j-\frac{1}{2}+1)}\,f'(r)=0$$

$$\sqrt{(l^{\pm}-m_j+\frac{1}{2})(l^{\pm}+m_j-\frac{1}{2}+1)}\,f(r)-(m_j+\frac{1}{2}-1)f'(r)\mp kf'(r)=0$$

由此二式可知，$f(r)$ 与 $f'(r)$ 只能相差一个常数因子，为求 $l^{\pm}$，写出此方程组的久期方程：

$$\begin{vmatrix}m_j+\frac{1}{2}\mp k & \sqrt{(l^{\pm}+m_j+\frac{1}{2})(l^{\pm}-m_j+\frac{1}{2})}\\ \sqrt{(l^{\pm}-m_j+\frac{1}{2})(l^{\pm}+m_j+\frac{1}{2})} & -(m_j-\frac{1}{2})\mp k\end{vmatrix}=0$$

即

$$l^{\pm}(l^{\pm}+1)=k(k\mp1)$$

由(17.37)式知 k 取二值：$k=\pm(j+\frac{1}{2})$；所以，由上式可知：

当 $k=+(j+\frac{1}{2})>0$ 时，

$$\left.\begin{aligned} l^{+} &= k-1 = j-\frac{1}{2} \\ l^{-} &= k = j+\frac{1}{2} \end{aligned}\right\} \tag{17.38}$$

当 $k=-(j+\frac{1}{2})<0$ 时,

$$\left.\begin{aligned} l^{+} &= -k = j+\frac{1}{2} \\ l^{-} &= -(k+1) = j-\frac{1}{2} \end{aligned}\right\} \tag{17.39}$$

而将上面 $l^{\pm}$ 的值代入下式, 即可定出 $f(r)/f'(r)$:

$$\frac{f(r)}{f'(r)} = -\frac{\sqrt{(l^{\pm}+m_j+\frac{1}{2})(l^{\pm}-m_j+\frac{1}{2})}}{m_j+\frac{1}{2}\mp k}$$

最后得(17.35)式为

$k>0$时,

$$\psi^{+} = f(r)\begin{pmatrix} \sqrt{\dfrac{j+m_j}{2j}}\,\mathrm{Y}_{j-\frac{1}{2},m_j-\frac{1}{2}} \\ \sqrt{\dfrac{j-m_j}{2j}}\,\mathrm{Y}_{j-\frac{1}{2},m_j+\frac{1}{2}} \end{pmatrix}, \quad \psi^{-} = f(r)\begin{pmatrix} \sqrt{\dfrac{j+m_j+1}{2(j+1)}}\,\mathrm{Y}_{j+\frac{1}{2},m_j-\frac{1}{2}} \\ -\sqrt{\dfrac{j-m_j+1}{2(j+1)}}\,\mathrm{Y}_{j+\frac{1}{2},m_j+\frac{1}{2}} \end{pmatrix}$$

$k<0$时,

$$\psi^{+} = f(r)\begin{pmatrix} \sqrt{\dfrac{j+m_j+1}{2(j+1)}}\,\mathrm{Y}_{j+\frac{1}{2},m_j-\frac{1}{2}} \\ -\sqrt{\dfrac{j-m_j+1}{2(j+1)}}\,\mathrm{Y}_{j+\frac{1}{2},m_j+\frac{1}{2}} \end{pmatrix}, \quad \psi^{-} = f(r)\begin{pmatrix} \sqrt{\dfrac{j+m_j}{2j}}\,\mathrm{Y}_{j-\frac{1}{2},m_j-\frac{1}{2}} \\ \sqrt{\dfrac{j-m_j}{2j}}\,\mathrm{Y}_{j-\frac{1}{2},m_j+\frac{1}{2}} \end{pmatrix}$$

将上式代回(17.29)式中, 得 $\hat{J}^2$、$\hat{J}_z$ 和 $\hbar\hat{K}$ 的共同本征矢量为

$$\psi_{jmk} = \begin{pmatrix} \psi^{+}_{jm} \\ \psi^{-}_{jm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f(r)\chi^{\pm}_{jm} \\ g(r)\chi^{\mp}_{jm} \end{pmatrix} \tag{17.40}$$

式中的 χ 中上号对应于 $k>0$, 下号对应 $k<0$, $f(r)$ 和 $g(r)$ 是待定函数. 在(17.40)式中上下两行未必相同, 所以下行写成 $g(r)$, 而 $\chi^{\pm}$ 为

$$\chi_{jm}^{+}=\begin{pmatrix}\sqrt{\dfrac{j+m}{2j}}\,Y_{j-\frac{1}{2},m-\frac{1}{2}}\\ \sqrt{\dfrac{j-m}{2j}}\,Y_{j-\frac{1}{2},m+\frac{1}{2}}\end{pmatrix},\quad \chi_{jm}^{-}=\begin{pmatrix}\sqrt{\dfrac{j-m+1}{2(j+1)}}\,Y_{j+\frac{1}{2},m-\frac{1}{2}}\\ -\sqrt{\dfrac{j+m+1}{2(j+1)}}\,Y_{j+\frac{1}{2},m+\frac{1}{2}}\end{pmatrix}\tag{17.41}$$

式中 m_j 又被简写成 m. (17.40)式中的函数 $f(r)$ 和 $g(r)$ 尚待决定.

练习 17.2 讨论算符 $\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{N}}$, 其中 $\boldsymbol{\sigma}$ 为 2×2 泡利矩阵, $\hat{\boldsymbol{N}}$ 为方向算符[(8.17)式].

(1) 证明:

$$[\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{N}},\hat{K}]=0$$

(2) 用两种方法证明:

$$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{N}})\chi_{jm}^{\pm}=\chi_{jm}^{\mp}$$

式中 $\chi_{jm}^{\pm}$ 即为(17.41)式.

练习 17.3 证明 4×4 的(17.26)式.

§17-3 径向方程的解

已经求得的(17.40)式是 $\hat{J}^2$、$\hat{J}_z$ 和 $\hbar\hat{K}$ 的本征矢量, 其中只有 $f(r)$ 和 $g(r)$ 两个 r 的函数是待定的. 现在令(17.40)式的 ψ_{jmk} 是 $\hat{H}$ 的本征矢量, 由此定出 $f(r)$和 $g(r)$两个函数, 以及 $\hat{H}$ 的本征值 E.

$\hat{H}$ 为(17.24)式:

$$\hat{H}=c\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}+mc^2\beta-\frac{e_1^2}{r}\tag{17.42}$$

由于 $\hat{\boldsymbol{R}}\times(\hat{\boldsymbol{R}}\times\nabla)=\hat{\boldsymbol{R}}(\hat{\boldsymbol{R}}\cdot\nabla)-\hat{R}^2\nabla$, 而 $\hat{\boldsymbol{R}}\cdot\nabla=r\dfrac{\partial}{\partial r}$, 所以 $\hat{H}$ 中的 $\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}$ 可改写成

$$\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}=-\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{r}(\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{R}})\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r^2}\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{R}}\times\hat{\boldsymbol{L}}$$

又由(15. 29)式及 $\hat{\boldsymbol{R}}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}=0$ 知

$$\mathrm{i}\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{R}}\times\hat{\boldsymbol{L}}=(\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{R}})\,(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{L}})$$

而由(17. 25)式知 $\boldsymbol{\Sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}=\beta\hbar\hat{K}-\hbar$, 所以

$$\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{r}(\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{R}})\left[\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r}(\beta\hbar\hat{K}-\hbar)\right]$$

而哈密顿 $\hat{H}$ 成为

$$\hat{H}=-\frac{\mathrm{i}\hbar c}{r}(\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{R}})\left[\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r}(\beta\hbar\hat{K}-\hbar)\right]+mc^2\beta-\frac{e_1^2}{r}\tag{17.43}$$

将上一小节的结果(17.40)式连同(17.41)式代入 $\hat{H}\psi = E\psi$ 中，并注意到(17.40)式是 $\hbar\hat{K}$ 的本征矢量，以及(17.37)式和练习17.2，得两个 2×2 方程：

$$\begin{aligned}&\left[(mc^2-\frac{e_1^2}{r}-E)f(r)-\frac{\mathrm{i}\hbar c}{r}(k-1)g(r)-\mathrm{i}\hbar c\frac{\partial g(r)}{\partial r}\right]\chi_{jm}^{\pm}=0\\&\left[(-mc^2-\frac{e_1^2}{r}-E)g(r)+\frac{\mathrm{i}\hbar c}{r}(k-1)f(r)-\mathrm{i}\hbar c\frac{\partial f(r)}{\partial r}\right]\chi_{jm}^{\mp}=0\end{aligned}\tag{17.44}$$

这是两个联立的微分方程，取

$$F(r)=rf(r),\ G(r)=\mathrm{i}rg(r)\tag{17.45}$$

则 $F(r)$和 $G(r)$的方程成为(令 $\varepsilon = E/mc^2$)

$$\begin{aligned}&\left[\frac{mc}{\hbar}(1-\varepsilon)-\frac{\alpha}{r}\right]F-\frac{\partial G}{\partial r}-\frac{k}{r}G=0\\&\left[-\frac{mc}{\hbar}(1+\varepsilon)-\frac{\alpha}{r}\right]G+\frac{\partial F}{\partial r}-\frac{k}{r}F=0\end{aligned}\tag{17.46}$$

此式称为氢原子的**径向方程**. 下面我们求解此方程以便求出能级 E 和径向函数 $f(r)$和 $g(r)$. 上式中的α为**精细结构常数**，不是矩阵；对束缚态有$\varepsilon<1$：

$$\alpha=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}=\frac{1}{137},\quad \varepsilon=\frac{E}{mc^2}\tag{17.47}$$

下面求 F 和 G 满足平方可积条件下的解. 为此，先求方程(17.46)式当 $r\to\infty$时的渐近解 F'、G'，然后在 F'和 G'上各乘以一个待求函数作为(17.46)式的正式解，用级数法去求那两个待求函数.

当 $r\to\infty$时，方程(17.46)式成为

$$\begin{cases}\dfrac{G'}{r}=\dfrac{mc}{\hbar}(1-\varepsilon)F'\\[2ex]\dfrac{F'}{r}=\dfrac{mc}{\hbar}(1+\varepsilon)G'\end{cases}\tag{17.48}$$

此式可化为 F'和 G'的两个二阶方程：

$$\begin{cases}\dfrac{\partial^2F'}{\partial r^2}=\left(\dfrac{mc}{\hbar}\right)^2(1-\varepsilon^2)F'\\[2ex]\dfrac{\partial^2G'}{\partial r^2}=\left(\dfrac{mc}{\hbar}\right)^2(1-\varepsilon^2)G'\end{cases}\tag{17.49}$$

它们的平方可积的解为

$$F'=c_1\mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}},\quad G'=c_2\mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}}\tag{17.50}$$

式中

$$\rho=\frac{2mc}{\hbar}\sqrt{1-\varepsilon^2}\,r \tag{17.51}$$

由(17.49)式知 F'和 G'的系数 c_1和 c_2之比为

$$\frac{c_1}{c_2}=\sqrt{\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}} \tag{17.52}$$

于是,渐近解 F'和 G'可以写成

$$F'=\sqrt{1+\varepsilon}\,\mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}},\quad G'=\sqrt{1-\varepsilon}\,\mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}} \tag{17.53}$$

有了渐近解之后,设(17.46)式的正式解 F 和 G 为

$$F=F'F'',\qquad G=G'G'' \tag{17.54}$$

为计算更方便些,设 $u=F''+G''$, $v=F''-G''$,而将(17.54)式写成

$$\begin{cases}F=\sqrt{1+\varepsilon}\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\rho}(u+v)\\ G=\sqrt{1-\varepsilon}\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\rho}(u-v)\end{cases} \tag{17.55}$$

将 F 和 G 代回原式(17.46)式,并将自变量由 r 改为无量纲的ρ[(17.51)式],得 u 和 v 的方程为

$$\begin{cases}\dfrac{\partial u}{\partial\rho}=\left(\rho-\dfrac{\alpha\varepsilon}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right)\dfrac{u}{\rho}+\left(k-\dfrac{\alpha}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right)\dfrac{v}{\rho}\\ \dfrac{\partial v}{\partial\rho}=\dfrac{\alpha\varepsilon}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\dfrac{v}{\rho}+\left(k+\dfrac{\alpha}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right)\dfrac{u}{\rho}\end{cases} \tag{17.56}$$

用级数解法,令

$$u=\rho^{\lambda}\sum_{\mu=0}^{\infty}a_\mu\rho^{\mu},\quad v=\rho^{\lambda}\sum_{\mu=0}^{\infty}b_\mu\rho^{\mu} \tag{17.57}$$

式中 a_0和 b_0至少有一个不为零,即 ρ^{λ}是两个级数的最低幂.将上式代入(17.56)式,得 a_μ与 b_μ的方程:

$$\begin{cases}(\lambda+\mu)a_\mu=a_{\mu-1}-\dfrac{\alpha\varepsilon}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}a_\mu+\left(k-\dfrac{\alpha}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right)b_\mu\\ (\lambda+\mu)b_\mu=\dfrac{\alpha\varepsilon}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}b_\mu+\left(k+\dfrac{\alpha}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right)a_\mu\end{cases} \tag{17.58}$$

现在由此式求 λ 及 a_μ, b_μ.首先取 $\mu=0$.则根据规定 $a_{-1}=0$,由上式得

$$\begin{aligned}\left(\lambda+\frac{\alpha\varepsilon}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right)a_0-\left(k-\frac{\alpha}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right)b_0=0\\-\left(k+\frac{\alpha}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right)a_0+\left(\lambda-\frac{\alpha\varepsilon}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right)b_0=0\end{aligned}\tag{17.59}$$

上式有非零解的条件是其系数行列式为零，由此得 λ 为

$$\lambda=\pm\sqrt{k^2-\alpha^2}\tag{17.60}$$

但是，在径向函数的归一化条件[注意到(17.45)式]

$$\int(|F|^2+|G|^2)\,\mathrm{d}r=1$$

中，当 $r\to0$ 即 $\rho\to0$ 时，被积函数趋近于 $\rho^{2\lambda}$，为使被积函数平方可积，必须取 $\lambda>-\frac{1}{2}$，而 $|k|$ 的最小值为 1，所以 λ 在(17.60)式中，只能取上号，于是求得 λ 为

$$\lambda=\sqrt{k^2-\alpha^2}\tag{17.61}$$

λ 并不是整数. 从(17.59)式又知 a_0 和 b_0 都不为零，可以由此求出 a_μ 和 b_μ. 由(17.59)式和(17.58)式的第一式分别求得

$$\frac{a_0}{b_0}=\frac{-n'}{k+\dfrac{\alpha}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}},\quad\frac{a_\mu}{b_\mu}=\frac{n'-\mu}{k+\dfrac{\alpha}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}}\tag{17.62}$$

式中 n' 为

$$n'=-\lambda+\frac{\alpha\varepsilon}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\tag{17.63}$$

将 a_μ/b_μ 代入(17.58)式的第二式，得

$$\begin{cases}a_\mu=-\dfrac{n'-\mu}{\mu(2\lambda+\mu)}a_{\mu-1}\\b_\mu=-\dfrac{n'-\mu+1}{\mu(2\lambda+\mu)}b_{\mu-1}\end{cases}\quad\text{或}\quad\begin{cases}a_{\mu+1}=-\dfrac{n'-\mu-1}{(\mu+1)(2\lambda+\mu+1)}a_\mu\\b_{\mu+1}=-\dfrac{n'-\mu}{(\mu+1)(2\lambda+\mu+1)}b_\mu\end{cases}\tag{17.64}$$

这就是系数 a_μ 和 b_μ 的递推公式. 最后的 a_0 和 b_0 可由(17.62)式及(17.55)式的归一化定出.

但是，满足(17.64)式的 a_μ 和 b_μ 并不都能给出符合条件的函数 u 和 v，因为当 $r\to\infty$ 时，

$$\frac{a_\mu}{a_{\mu-1}}\ \to\ \frac{\mu}{\mu^2}=\frac{1}{\mu}$$

所以这时 u 和 v 趋于 e^{ρ}，这使得(17.55)式中的 F 和 G 不能平方可积. 为使 F

和 G 满足平方可积条件，必须使 u 和 v 成为多项式而不是无穷级数. 这就要求递推公式(17.64)式中的 n'必须是整数:

$$n' = -\lambda + \frac{\alpha\varepsilon}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} = 0, 1, 2, 3, \cdots \tag{17.65}$$

$n'=0$ 的情况需要做一点分析. 当 $n'=0$ 时，从(17.64)式可看出 v 为常数，而 u 则必须当 a 为零时才不致成为无穷级数，即有 $a_0=0$. 这时(17.62)式的第一式 $a_0/b_0=0$，而其右方分子 $n'=0$，所以分母必须不为零，即

$$k + \frac{\alpha}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} \neq 0 \tag{17.66}$$

然而，由(17.61)及(17.63)二式得出，当 $n'=0$ 时恰好有

$$k = \pm\frac{\alpha}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}$$

可见，为满足(17.66)式，k 不能取负值. 由此得出结论，当 $n'=0$ 时，k 只能取正值.

现在引入一个量子数 n:

$$n = n' + |k|, \quad n = 1, 2, 3, \cdots \tag{17.67}$$

这样，氢原子的量子数有 n, k, j 和 m_j 共4个；其中 n 的取值为(17.67)式；$k = \pm(j+\frac{1}{2}) = \pm1, \pm2, \cdots, +n$ (没有 $-n$)，而 $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \cdots, n-\frac{1}{2}$；$m_j$ 取 $+j$ 到 $-j$ 之间各值. 至于相应的本征函数为(17.35)式，其中所有部分均已严格地算出.

哈密顿 $\hat{H}$ [(17.24)式]的本征值 E，可由(17.65)式得出

$$E = mc^2\varepsilon = \frac{mc^2}{\sqrt{1+\dfrac{\alpha^2}{\left(n-|k|+\sqrt{k^2-\alpha^2}\right)^2}}} \tag{17.68}$$

这是氢原子能量的准确值.

此式与实验符合得很好. 但是，根据此式，氢原子的 $2s_{1/2}$ 和 $2p_{1/2}$ (以及 $3p_{3/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 等)二态的能量是相同的，但在实验上测得它们有微小的差异. 这一现象量子力学不能解释. 量子电动力学的理论结果与实验完全一致.

(17.68)式的近似式为

$$E = mc^2\left[1 - \frac{\alpha^2}{2n^2} - \frac{\alpha^4}{2n^3}\left(\frac{1}{|k|} - \frac{3}{4n}\right) + 0(\alpha^6)\right] \tag{17.69}$$

上式右边第二项即是非相对论氢原子的能量

$$E_n = -mc^2\frac{\alpha^2}{2n^2} \approx -\frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \tag{17.70}$$

练习 17.4 试对 $n=1,2$两种情况下, 不同 j、k 和 m 的全部情况, 写出完整的态函数 ψ_{njkm}的一列矩阵形式.

注:态函数共十个. 现给出部分答案如下: $n=2, j=3/2, k=+2, m_j=\pm 1/2$时

$$\frac{1}{4\sqrt{3}}\begin{pmatrix} e^{-\frac{\rho}{2}}\rho\cos\theta \\ -\frac{1}{2}e^{-\frac{\rho}{2}}\sin\theta\, e^{i\varphi} \\ -\frac{1}{8}i\alpha\, e^{-\frac{\rho}{2}}\rho(1-3\cos^2\theta) \\ \frac{3}{8}i\alpha\, e^{\frac{\rho}{2}}\rho\sin\theta\cos\theta\, e^{i\varphi}\end{pmatrix},\quad \frac{1}{4\sqrt{3}}\begin{pmatrix} \frac{1}{2}e^{-\frac{\rho}{2}}\rho\sin\theta\, e^{-i\varphi} \\ e^{-\frac{\rho}{2}}\rho\cos\theta \\ \frac{3}{8}i\alpha\, e^{-\frac{\rho}{2}}\rho\sin\theta\cos\theta\, e^{-i\varphi} \\ \frac{1}{8}i\alpha\, e^{-\frac{\rho}{2}}\rho(1-3\cos^2\theta)\end{pmatrix}$$

§18 狄拉克方程的低能极限

§18-1 概述

这一节讨论狄拉克方程的低能极限或称非相对论极限, 以把狄拉克方程同第二章中所讨论的量子力学的理论结构联系起来.

其实, 狄拉克方程作为单电子的运动方程, 也是只在一定能量限度(m_0c^2量级)之下适用的. 本节寻找其低能极限的任务, 实质上是放弃某些相对论的要求(如协变性等), 使其形式简化而尽量保留其实质内容的一种手续. 具体说就是把4维的自旋空间去掉一半, 保留一个2维空间, 尽量使一切有用的信息都在这个2维空间中反映出来.

在$\boldsymbol{\alpha}$和β的诸多表象中, 讨论单电子问题时人们都选用狄拉克-泡利表象是有原因的, 那就是在这一表象中β是一个偶矩阵. **偶矩阵**是4×4矩阵中有两个2×2的块对角元, 而非对角元为零的矩阵; **奇矩阵**则相反, 是两个2×2块对角元为零的非零矩阵, $\boldsymbol{\alpha}$就是奇矩阵. 这是§10中提到的块对角矩阵与反对角矩阵的特殊情况. 由于本节中所有方程都可以理解为矩阵方程, 所以以下略去算符的记号"^".

用$\overline{A}$和$\overline{B}$等表示偶矩阵, 用$\underline{A}$和$\underline{B}$等表示奇矩阵, 则有

$$\overline{A}\,\overline{B}=\overline{C},\quad \overline{A}\,\underline{B}=\underline{C},\quad \underline{A}\,\overline{B}=\underline{C},\quad \underline{A}\,\underline{B}=\overline{C}$$

狄拉克-泡利表象的四个基矢:

$$\nu_1=\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix},\quad \nu_2=\begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix},\quad \nu_3=\begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix},\quad \nu_4=\begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix} \tag{18.1}$$

是算符β和Σ_z的共同本征矢量，也就是电子哈密顿 H[(15.9)式]中βmc^2一项的本征矢量. βmc^2可以认为是电子的静止质量算符，ν_1和ν_2的本征值为$+mc^2$，而ν_3和ν_4的本征值为$-mc^2$. 由于正能电子的能量 $E_+\geq mc^2$，而负能电子的能量 $E\leq -mc^2$[见(17.20)式]，所以ν_1和ν_2构成的子空间是正能子空间，ν_3和ν_4构成的是负能子空间.

然而我们从§17中看到，实际的状态并不完全处在正能空间中，虽然主要在正能空间，但在负能空间中还有一个小的分量.

例如在平面波解(17.20)式中，两个正能解ψ_{+p+}和ψ_{+p-}，大分量在正能空间，小分量在负能空间；二者之比的量级为a，由(17.19)式知 a 是量级为 v/c 的一个小量. 又如氢原子解(17.40)式中，态函数全是正能解，也是大分量在正能空间，小分量在负能空间，大小分量之比是

$$\frac{f(r)}{g(r)}=\frac{F}{G}=\frac{c_1}{c_2}\frac{u+v}{u-v}\approx\frac{a_0+b_0}{|a_0-b_0|}\approx\frac{v}{c}$$

见(17.50)式和(17.52)式. 上式中的v 即玻尔第一轨道中电子的速度. 所以在本例中，大分量与小分量之比的量级是精细结构常数$\alpha=\dfrac{1}{137}$.

产生这一现象的原因是哈密顿 H[(15.9)式]并不是偶矩阵，它的主要项βmc^2(以及$-eV$)是偶矩阵，但另一项 $c\boldsymbol{\alpha}\cdot(\boldsymbol{P}+e\boldsymbol{A})$ 却是奇矩阵；后者与前者之比是

$$\frac{c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}}{mc^2}\approx\frac{mv}{mc}=\frac{v}{c}$$

也是α的量级.

在狄拉克-泡利表象中，电子的哈密顿[(15.9)式]不是偶矩阵，它由偶矩阵的静止能项βmc^2加一个较小的奇矩阵 $c\boldsymbol{\alpha}\cdot(\boldsymbol{P}+e\boldsymbol{A})$构成(还有一个更小的偶矩阵$-eV$). 因此，哈密顿的正能态不能全在静能的正能子空间中，有一小部分在负能子空间中. 现在把狄拉克-泡利表象的基矢(18.1)式作一个幺正变换，变到一个新表象，使得其中哈密顿 H 成为偶矩阵. 那么这个新表象将分成一个 H 的正能子空间(2维)和一个 H 的负能子空间(也是2维). 所有 H 的正能本征态将只在正能子空间中出现. 这样，就可以完全不用管负能子空间里面的事情了. 由于这个新表象与狄拉克-泡利表象相差不多，故所用的幺正变换也是较小的(即与单位变换相差不多). 这个变换称为 Foldy-Wouthuysen 变换，

简称 FW 变换.

FW 变换在原则上是可能的,但要一步一步地作近似.由于有关的实验测量精度极高,只做到 α 的一次或两次方的近似是不够的,因此需要多次近似.

§18-2 Foldy-Wouthuysen 变换

现在寻找一个幺正变换 e^{iS},将电子的哈密顿

$$H=\beta mc^2-eV+c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\pi} \tag{18.2}$$

变成偶矩阵.在上式中 $\boldsymbol{\pi}$ 为

$$\boldsymbol{\pi}=\boldsymbol{P}+e\boldsymbol{A} \tag{18.3}$$

我们先分析一下 H 中各项的量级.在 H 中,静能项 βmc^2 是最大的,是一个偶矩阵.$-eV$ 是一个偶矩阵,其量级可如下估计,取 V 为氢原子基态玻尔轨道上的电势,则

$$eV=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}\approx mc^2\alpha^2$$

$c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{P}$ 是奇矩阵,其量级估计为

$$c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{P}\approx cmv=mc^2\alpha$$

因为玻尔第一轨道上的速度为

$$v=\frac{\hbar}{ma_0}\approx c\alpha$$

至于 $ce\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{A}$,$\boldsymbol{A}$ 可以估计为基态玻尔轨道上的电子在轨道中心产生的矢势:

$$A\approx\frac{ev}{4\pi\varepsilon_0 c^2 a_0},\quad ce\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{A}\approx\frac{e^2v}{4\pi\varepsilon_0 ca_0}\approx mc^2\alpha^3$$

现在,把(18.2)式的 H 写成

$$H=\beta mc^2+\overline{H}+\underline{H} \tag{18.4}$$

式中

$$\overline{H}=-eV,\quad \underline{H}=c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\pi} \tag{18.5}$$

在 H 中,βmc^2 为大项,是偶矩阵.$\overline{H}$ 是一个 $mc^2\alpha^2$ 量级的小的偶矩阵,而 $\underline{H}$ 是一个 $mc^2\alpha$ 量级的奇矩阵.

设幺正变换为 e^{iS},即令变换后的态矢量 ψ' 为

$$\psi'=e^{iS}\psi \tag{18.6}$$

将 ψ 所服从的原来的狄拉克方程

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=H\psi$$

作幺正变换,得

$$e^{iS}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)\psi = e^{iS}H\psi$$

即

$$e^{iS}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(e^{-iS}\psi'\right)=e^{iS}He^{-iS}\psi'$$

$$e^{iS}\left[\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}e^{-iS}\right)\psi'+e^{-iS}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi'\right)\right]=e^{iS}He^{-iS}\psi'$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi'=\left[e^{iS}He^{-iS}-e^{iS}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}e^{-iS}\right)\right]\psi'$$

此式是变换后的狄拉克方程,应写成

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi' = H'\psi' \tag{18.7}$$

可见,变换后的哈密顿 H' 与原哈密顿 H 应有下列关系:

$$H' = e^{iS}He^{-iS}-e^{iS}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}e^{-iS}\right) \tag{18.8}$$

在上面的计算中,还不知道 S 的具体形式,考虑到在一般情况下 V 和 A 都有可能是时间的函数,我们作了一般的假设,即 S 可能含有时间,而且按 S 同任何算符都不对易计算.

在(18.8)式中,$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ 只对 e^{-iS} 作用,不对后面的内容(如 ψ' 等)作用.这不符合算符的一般定义.为了使用已有的算符关系式,现将 $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ 改成对其后所有内容都有作用的算符.利用

$$e^{iS}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}e^{-iS}\right)\psi'=e^{iS}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(e^{-iS}\psi'\right)-e^{iS}e^{-iS}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi'$$

将(18.8)式改写为

$$H' = e^{iS}He^{-iS}-e^{iS}\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t},e^{-iS}\right] \tag{18.9}$$

$$=e^{iS}He^{-iS}-e^{iS}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)e^{-iS}+i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \tag{18.10}$$

利用(2.9)式:

$$e^{A}Be^{-A}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}[A^{(n)},B]$$

可将(18.10)式右边展开成

$$H'=H+\mathrm{i}[S,H]+\frac{(\mathrm{i})^2}{2!}[S^{(2)},H]+\frac{(\mathrm{i})^3}{3!}[S^{(3)},H]+\frac{(\mathrm{i})^4}{4!}[S^{(4)},H]+\cdots$$

$$-\mathrm{i}\left[S,\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right]-\frac{(\mathrm{i})^2}{2!}\left[S^{(2)},\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right]-\frac{(\mathrm{i})^3}{3!}\left[S^{(3)},\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right]-\cdots \tag{18.11}$$

由(18.5)式知，上式右边第一项的 H 含有三项，即 $H=\beta mc^2+\overline{H}+\underline{H}$. 我们作幺正变换的目的是要使 H' 成为偶矩阵，即将 H 中的 $\underline{H}=c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\pi}$ 消去. 为此选择适当的 S. 现在(18.11)式右边第一项是 H，其余的最大项是第二项 $\mathrm{i}[S,H]$，若令此项等于 $-\underline{H}$，则可将第一项 H 中的奇矩阵 $\underline{H}$ 抵消；于是应选 S 使得

$$\mathrm{i}[S,H]=-\underline{H}=-c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\pi}$$

在对易关系中的 H，应取其最大项 βmc^2，

$$\mathrm{i}[S,\beta mc^2]=-c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\pi} \tag{18.12}$$

从四维自旋空间来看，S 与 β 的对易式应为 $-\boldsymbol{\alpha}$，由此知 S 应含 $\beta\alpha$，配上常数，得

$$S=-\mathrm{i}\frac{\beta\underline{H}}{2mc^2}=\frac{-\mathrm{i}c}{2mc^2}\beta\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\pi} \tag{18.13}$$

恰好能满足(18.12)式；于是选定(18.13)式作为我们的幺正变换算符. S 是一个量级为 α 的小量. 现在再看一下(18.11)式中含 $\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ 各项的量级. 因为这个算符只在同 S 的对易关系中出现，而

$$\left[\boldsymbol{P}+e\boldsymbol{A},\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right]\psi=\left[e\boldsymbol{A},\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right]\psi=-e\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t}\right)\psi$$

在上式中 $\boldsymbol{P}+e\boldsymbol{A}$ 为 $mc^2\alpha$ 量级，而右边为 $mc^2\alpha^3$ 量级，所以在形式上 $\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ 相当于 α^2 量级. (18.11)式右方写出来的各项，除最后一项外，相当于精确到 $mc^2\alpha^4$ 量级.

下面给出各项的计算结果：

$$\mathrm{i}[S,H]=-\underline{H}+\frac{\beta}{2mc^2}[\underline{H},\overline{H}]+\frac{\beta}{mc^2}\underline{H}^2$$

$$\frac{(\mathrm{i})^2}{2!}[S,[S,H]]=-\frac{\beta}{2mc^2}\underline{H}^2+\frac{1}{8m^2c^4}[\underline{H},[\overline{H},\underline{H}]]-\frac{1}{2m^2c^4}\underline{H}^3$$

$$\frac{(\mathrm{i})^3}{3!}[S,[S,[S,H]]]=-\frac{1}{6m^2c^4}\underline{H}^3-\frac{1}{48m^3c^6}[\beta\underline{H},[\underline{H},[\overline{H},\underline{H}]]]-\frac{1}{6m^3c^6}\underline{H}^4$$

$$\frac{(\mathrm{i})^4}{4!}[S,[S,[S,[S,H]]]]=\frac{\beta}{24m^3c^6}\underline{H}^4+\cdots-\mathrm{i}\left[S,\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right]$$

$$=-\frac{\beta}{2mc^2}\left[\underline{H},\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right]-\frac{(\mathrm{i})^2}{2}\left[S,\left[S,\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right]\right]$$

$$=\frac{1}{8m^2c^4}\left[\underline{H},\left[\underline{H},\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right]\right]-\frac{(\mathrm{i})^3}{3!}\left[S,\left[S,\left[S,\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right]\right]\right]$$

$$=\frac{\beta}{48m^3c^6}\left[\underline{H},\left[\underline{H},\left[\underline{H},\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right]\right]\right]$$

代回到(18.11)式, 得 H' 为

$$H'=\beta mc^2+\overline{H}'+\underline{H'} \tag{18.14}$$

$$\overline{H}'=\overline{H}+\frac{\beta}{2mc^2}\underline{H}^2-\frac{1}{8m^2c^4}\left[\underline{H},\left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-\overline{H},\underline{H}\right]\right]-\frac{\beta}{8m^3c^6}\underline{H}^4+0\left(mc^2\alpha^5\right)$$

$$\underline{H'}=\frac{\beta}{2mc^2}\left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-\overline{H},\underline{H}\right]-\frac{1}{3m^2c^4}\underline{H}^3+0\left(mc^2\alpha^5\right)$$

经过这次幺正变换, H 中的奇矩阵 $\underline{H}$ 消失了, 但又出来一些量级较小($mc^2\alpha^3$ 级)的新的奇矩阵.

为使 H' 中奇矩阵的量级进一步减少, 对 H' 再作一次幺正变换. 这次取

$$S'=-\mathrm{i}\frac{\beta}{2mc^2}\underline{H'} \tag{18.15}$$

得

$$H''=\mathrm{e}^{\mathrm{i}S'}H'\mathrm{e}^{-\mathrm{i}S'}=\beta mc^2+\overline{H}''+\underline{H''} \tag{18.16}$$

$$\overline{H}''=\overline{H}'+\frac{\beta}{2mc^2}(\underline{H'})^2-\frac{1}{8m^2c^4}\left[\underline{H'},\left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-\overline{H}',\underline{H'}\right]\right]$$

$$-\frac{\beta}{8m^3c^6}(\underline{H'})^4+\cdots$$

$$\underline{H''}=\frac{\beta}{2mc^2}\left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-\overline{H}',\underline{H'}\right]-\frac{1}{2m^2c^4}(\underline{H'})^3+\cdots$$

由于 $\underline{H'}$ 为 $mc^2\alpha^3$ 量级, 所以 $\overline{H}''$ 的右方除第一项 $\overline{H}'$ 外都等于或小于 $mc^2\alpha^6$ 量级而可略去, 而 $\underline{H''}$ 中所有的项都等于或小于 $mc^2\alpha^5$, 均可略去.

现在将经过两次幺正变换后的 H''[(18.16)式], 代回两次幺正变换后的狄拉克方程[与(18.7)式类似, 各量带有双撇]中, 最后得出哈密顿为偶矩阵的狄拉克方程(现在将所有双撇都去掉):

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=H\psi \tag{18.17}$$

$$H=\beta mc^2+\overline{H}+\frac{\beta}{2mc^2}\underline{H}^2-\frac{1}{8m^2c^4}\left[\underline{H},\left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-\overline{H},\underline{H}\right]\right]$$
$$-\frac{\beta}{8m^3c^6}\underline{H}^4+0\left(mc^2\alpha^5\right) \tag{18.18}$$

式中

$$\overline{H}=-eV,\quad \underline{H}=c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\pi}=c\boldsymbol{\alpha}\cdot(\boldsymbol{P}+e\boldsymbol{A})$$

下面计算(18.18)式. 在第三项中利用(15.28)式, 有

$$(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\pi})^2=\pi^2+\mathrm{i}\boldsymbol{\Sigma}\cdot(\boldsymbol{\pi}\times\boldsymbol{\pi})$$
$$(\boldsymbol{\pi}\times\boldsymbol{\pi})\approx-\mathrm{i}\hbar e\nabla\times\boldsymbol{A}=-\mathrm{i}\hbar e\boldsymbol{B}$$

$\boldsymbol{B}$ 为外场的磁感应强度, 注意 ∇ 算符对 ψ 作用时具有 $mc^2\alpha$ 量级, 但对 $\boldsymbol{A}$ 作用并不改变 $\boldsymbol{A}$ 的量级, 因此 $\boldsymbol{B}$ 的量级仍为 $mc^2\alpha^3$; 于是, 第三项为

$$\frac{\beta}{2mc^2}\underline{H}^2=\frac{\beta}{2m}\pi^2+\frac{e\hbar\beta}{2m}\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{B}$$

第五项为

$$-\frac{\beta}{8m^3c^6}\underline{H}^4=-\frac{\beta}{2mc^2}\left(\frac{\underline{H}^2}{2mc^2}\right)^2=-\frac{\beta\pi^4}{8m^3c^2}-\frac{e\hbar\beta\pi^2}{4m^3c^2}\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{B}+0\left(mc^2\alpha^6\right)$$

上式右边第二项属 $mc^2\alpha^5$ 量级.

为计算第四项, 将其作用在 ψ 上即可, 首先计算:

$$\left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-\overline{H},\underline{H}\right]\psi=\left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}+eV,c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\pi}\right]\psi=\mathrm{i}\hbar ec\boldsymbol{\alpha}\cdot\left(\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t}+\nabla V\right)\psi$$

所以

$$\left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-\overline{H},\underline{H}\right]=\mathrm{i}\hbar ec\boldsymbol{\alpha}\cdot\left(\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t}+\nabla V\right)=-\mathrm{i}\hbar ec\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{E}$$

$\boldsymbol{E}$ 为外电场强度. 其次计算:

$$\left[\underline{H},\left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-\overline{H},\underline{H}\right]\right]=\left[c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\pi},-\mathrm{i}\hbar ec\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{E}\right]$$
$$=-\hbar^2ec^2\nabla\cdot\boldsymbol{E}+\hbar ec^2\boldsymbol{\Sigma}\cdot(\boldsymbol{\pi}\times\boldsymbol{E}-\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{\pi})$$

最后得正负能态分离在 $mc^2\alpha^6$ 量级以内的哈密顿为

$$H=\beta mc^2-eV+\beta\frac{\pi^2}{2m}+\frac{e\hbar}{2m}\beta(\boldsymbol{\pi}\cdot\boldsymbol{B})+\frac{\hbar^2e}{8m^2c^2}\nabla\cdot\boldsymbol{E}$$
$$-\frac{\hbar e}{8m^2c^2}\boldsymbol{\Sigma}\cdot(\boldsymbol{\pi}\times\boldsymbol{E}-\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{\pi})-\frac{\beta}{8m^3c^2}\pi^4$$
$$-\frac{e\hbar}{4m^3c^2}\beta\pi^2\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{B}+0\left(mc^2\alpha^6\right) \tag{18.19}$$

式中β和$\boldsymbol{\Sigma}$都是4×4偶矩阵,奇矩阵$\boldsymbol{\alpha}$已不复存在.

至此,我们完成了由静止能正负能态分离的表象(狄拉克-泡利表象)到哈密顿正负能态分离的表象(FW 表象)过渡的幺正变换.

练习 18.1 完成由(18.18) 式到(18.19)式的计算.

练习 18.2 FW 变换 e^{iS},当 S 为

$$S=-\frac{i}{2}\beta\frac{\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{P}}{P}f\qquad\left(f=\operatorname{arctg}\frac{P}{mc}\right)$$

时,可以将自由电子的狄拉克方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=(\beta mc^2+c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{P})\psi$$

的正负能态完全分开,式中 P 为动量大小算符.试完成这一幺正变换,并求出分开后正能态的2×2泡利方程.

提示 $(2S)^2=f^2$, $\sin 2S=-i\beta\dfrac{\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{P}}{P}\sin f$

练习 18.3 仿照正文的方法,用逐次 FW 变换使自由电子的哈密顿中的奇矩阵减小量级,求出上题中的 S.

答 $S=\prod_{n=1}^{\infty}S_n$, $S_n=-\dfrac{i}{2}\beta\dfrac{\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{P}}{P}(-1)^n\dfrac{1}{2n+1}\left(\dfrac{P}{mc}\right)^{2n+1}$

§18-3 低能极限

哈密顿 H 的正负能态既已分离,就可以把注意力集中在正能态空间,而不再去管负能态空间的事了.在 FW 变换以后的那个表象(FW 表象)中,将4维的ψ写成

$$\psi=\begin{pmatrix}\psi^+\\ \psi^-\end{pmatrix}\tag{18.20}$$

式中ψ^+和ψ^-分别是正能空间和负能空间中的2维矢量.将此式及哈密顿(18.19)式代入(18.17)式中,得正能态空间中的运动方程为

$$i\hbar\frac{\partial\psi^+}{\partial t}=H\psi^+\tag{18.21}$$

$$\begin{aligned}H=&mc^2-eV+\frac{1}{2m}\pi^2+\frac{e}{m}\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{B}+\frac{\hbar^2e}{8m^2c^2}\nabla\cdot\boldsymbol{E}\\&-\frac{e}{4m^2c^2}\boldsymbol{S}\cdot(\boldsymbol{\pi}\times\boldsymbol{E}-\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{\pi})-\frac{1}{8m^3c^2}\pi^4\\&-\frac{e}{2m^3c^2}\pi^2\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{B}+0\left(mc^2\alpha^6\right)\end{aligned}\tag{18.22}$$

式中 $\boldsymbol{S}=\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$ 为 2×2 自旋算符. 由于(18.19)式中都是偶矩阵, 只需将其中 β 取 1, $\boldsymbol{\Sigma}$ 取为 $\boldsymbol{\sigma}$ 即可得出此式[1]. 另有一个负能空间的类似式子, 由 β 取 -1, $\boldsymbol{\Sigma}$ 取 $\boldsymbol{\sigma}$ 得出, 在此不再写出.

(18.22)式的哈密顿, 第一项是电子的静能项, 是一个常数, 可以改变计算能量的起点而消去. 第 2, 3, 4 项分别是电子在外电场中的势能、动能和电子自旋磁矩在外磁场中的势能, 这三项与泡利方程(11.10)式中的哈密顿完全一致. 在这里电子具有数值为 $\hbar/2$ 的自旋角动量和相应的自旋磁矩, 是狄拉克方程的直接推论, 不像在泡利方程中那样, 电子的自旋和磁矩都必须在基本原理之外根据实验事实人为地引入到理论中来.

(18.22)式的第六项是磁矩在电场中运动所具有的能量, 由于 $\boldsymbol{\pi}=(\boldsymbol{P}+e\boldsymbol{A})\approx\boldsymbol{P}$, 而

$$\boldsymbol{P}\times\boldsymbol{E}-\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{P}=-2\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{P}-\mathrm{i}\hbar\nabla\times\boldsymbol{E}=-2\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{P}+\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t}$$

所以, 当外电场为球对称, 即 $V=V(r)$ 时, 第六项为

$$-\frac{e}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r}\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}-\frac{\mathrm{i}e\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{S}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t} \tag{18.23}$$

当外场为库仑场时, 第六项为

$$\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0m^2c^2r^3}\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}-\frac{\mathrm{i}e\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{S}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t} \tag{18.24}$$

(18.24)式右边第一项正是(11.9)式.

(18.22)式的第七、八两项分别是电子的动能项和磁矩在外磁场中的势能项的高一级修正. 至于含有 $\nabla\cdot\boldsymbol{E}$ 的第五项则没有经典类比, 称为**达尔文项**; 这一项是对势能项 $-eV$ 的一种修正, 它没有经典对应.

(18.21)式连同(18.22)式是狄拉克方程的非相对论极限, 或更正确一点说, 是狄拉克方程的正能态极限. 这个方程略去一些高级小项之后, 完全与第二章中的泡利方程(11.10)式相同.

对于单电子问题来说, 如果用狄拉克方程取代第二章的原理4, 则可以获得一个精确得多的哈密顿, 而且其中各项无须通过与经典物理的对比, 都是从理论中自然得出的.

---

[1] 不用 FW 变换得出此式(近似程度略低)的一种方法见: Weissblath M. Atoms and Molecules. New York: Academic Press, 1978. § 15-2.

第三章参考文献

Flügge S. Lehrbuch der Theoretischen Physik. Band Ⅳ, Quantentheorie. Berlin: Springer Verlag, 1964. Kap. Ⅶ

Moss R E. Advanced Molecular Quantum Mechanics. London: Chapman and Hall, 1973. Ch. 7, 8, 11

Itzykson C, and Zuber J. Quantum Field Theory. New York: McGraw-Hill International Book Company, 1980. Ch. 2, App. 2

Berestetskiĭ V B, Lifshitz E M, and Pitaevskiĭ L P. Relativistic Quantum Theory (Part 1). London: Pergamon Press, 1971. Ch.Ⅲ

Bjorken J D, and Drell S D. Relativistic Quantum Mechanics. New York: McGraw-Hill Book Company, 1964. Ch. 1~4

吴大猷. 量子力学(乙部). 北京:科学出版社, 1983. 第一～五章

第四章　对称性理论

§19　空间对称性和守恒定律

§19-1　概述

本章研究量子系统的各种时空变换以及与它们相关的算符，研究各种变换下的对称性以及由此带来的相应物理量的守恒定律. 由于空间转动和角动量部分内容较多，也较重要，我们除在本章作一般性讨论之外，还在下一章中作更详细的讨论.

对称性和守恒定律是一个大问题，其起作用的范围已超乎量子力学之上. 但本书仍在量子力学五条基本原理的框架下来讨论这一问题，不涉及太远.

群论是研究对称性有力的数学武器，在这一章中要经常用到. 本书认为读者熟悉有限群及其表示论的基本知识. 虽然本章要涉及到连续群，但尽量不引用连续群中的定理和结论.

研究量子系统的各种空间对称性有两种观点. 一种认为所谓平移和转动是系统在空间中改变位置而达到一个新的位置，$\boldsymbol{r}\to\boldsymbol{r}'$是指系统原在 $\boldsymbol{r}$ 处的一点，现在移到了 $\boldsymbol{r}'$ 点. 这种看法称为**主动观点**. 还有一种看法是认为系统在空间不动，所谓平移或转动是指描述这个系统所用的参考系发生了位置的改变，$\boldsymbol{r}\to\boldsymbol{r}'$是指在原参考系中系统坐标为 $\boldsymbol{r}$ 的一点在新参考系中的坐标为 $\boldsymbol{r}'$. 这种看法称为**被动观点**. 显然，两种观点实质上是一样的，但在许多公式中两种观点会相差一个负号. 事实上，除了系统和坐标系之外，肯定还有其他的东西(如系统的外部环境，产生电场、磁场的东西等). 主动观点中只有系统移动，这些东西肯定是不动的；而被动观点则没有提到这些东西到底动不动，是随坐标系一起动呢，还是保持不动. 本书采用主动观点.

§19-2　空间对称变换

位置变换是在三维位形空间即我们所在的物理空间中从一个点到另一个点的变换. 变换 Q 是一个三维位形空间中的算符，它将点 $\boldsymbol{r}$ 变为另一点 $\boldsymbol{r}'$，记为

$$\boldsymbol{r}'=Q\,\boldsymbol{r} \tag{19.1}$$

若对每一个 $\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'$ 都有确定值，则变换 Q 就有了完全的定义. 在本章中所用的变换 Q，是不改变任何两点距离的那些变换.

对某些物理系统，若位置变换的一个集合 $\{Q_i\}(i=1, 2, 3, \cdots)$，是此系统的对称变换，即保持这个系统不变的变换，则这个集合必定构成一个群，称为这个系统的**对称变换群**. 这里群的乘法规定为相继的变换，Q_1Q_2 是先进行变换 Q_2，接着再进行变换 Q_1. 从群的定义来看，位置变换存在单位元和乘法的结合律二者没有问题；变换不改变两点距离的要求保证了逆元的存在. 一个对称变换继以另一个对称变换，其结果必定仍将是对系统的一个对称变换，就是说对称变换的乘法一定是封闭的，所以系统的全部空间对称变换必定构成一个群. 对称变换群的阶可以是有限的，也可以是无穷的.

态函数的变换 考虑一个(处于状态 $|\psi\rangle$ 的)单粒子系统在位置表象中的态函数 $\psi(\boldsymbol{r})=\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle$. 态函数是在位形空间中的一种函数值的分布，每一点上都有一个一般为复数的函数值. 现在，把这一函数值的分布用算符 Q 作一个整体的变换，即用 Q 把这一函数值的分布整体地移到另一个地方. 这时，系统的态发生了改变，成为 $|\psi'\rangle$，而其位置表象的态函数成为 $\psi'(\boldsymbol{r})=\langle \boldsymbol{r}|\psi'\rangle$. 所谓整体地移动是指当 $\boldsymbol{r}$ 点受 Q 的作用变到 $\boldsymbol{r}'=Q\boldsymbol{r}$ 点时，带着它的函数值一起到 $\boldsymbol{r}'$ 去. 确切地说，就是新函数在新点处的值，等于老函数在老点上的值，即态函数变换的条件是

$$\psi'(\boldsymbol{r}')=\psi(\boldsymbol{r}) \tag{19.2}$$

即

$$\psi'(Q\boldsymbol{r})=\psi(\boldsymbol{r})$$

由此知

$$\psi'(\boldsymbol{r})=\psi(Q^{-1}\boldsymbol{r}) \tag{19.3}$$

这就是位置变换 Q 导致的态函数的变换. 新老态函数的关系可以用一个函数空间的变换算符 $\hat{D}(Q)$ 来表示：

$$\psi'(\boldsymbol{r})=\hat{D}(Q)\,\psi(\boldsymbol{r})=\psi(Q^{-1}\boldsymbol{r}) \tag{19.4}$$

由于 Q 不改变任意两点的距离，ψ' 与 ψ 二者只是地点和方位的不同，而尺度和形状(分布)不变，因而不影响其归一化，于是可得 $\hat{D}^{\dagger}(Q)\hat{D}(Q)=\hat{D}(Q)\hat{D}^{\dagger}(Q)=1$，所以 $\hat{D}(Q)$ 为一幺正算符.

考虑连续两次变换 Q_1Q_2，

$$\hat{D}(Q_1)\hat{D}(Q_2)\psi(\boldsymbol{r})=\hat{D}(Q_1)\psi(Q_2^{-1}\boldsymbol{r})=\psi[Q_2^{-1}(Q_1^{-1}\boldsymbol{r})]$$
$$=\psi[(Q_2^{-1}Q_1^{-1})\boldsymbol{r}]=\psi[(Q_1Q_2)^{-1}\boldsymbol{r}]=\hat{D}(Q_1Q_2)\psi(\boldsymbol{r})$$

由此得

$$\hat{D}(Q_1)\hat{D}(Q_2)=\hat{D}(Q_1Q_2) \tag{19.5}$$

即函数空间中的变换算符$\{\hat{D}(Q)\}$也构成一个群,且此群与位形空间对称变换群$\{Q\}$同态.此外,由于

$$\hat{D}(Q)\hat{D}(Q^{-1})=\hat{D}(QQ^{-1})=\hat{D}(1)=1$$

所以

$$\hat{D}^{-1}(Q)=\hat{D}(Q^{-1}) \tag{19.6}$$

态矢量的变换 现在在希尔伯特空间中作讨论.状态$|\psi\rangle$经过位形空间的变换Q之后成为一个新的态$|\psi'\rangle$,则可定出一个幺正的变换算符$D(Q)$:

$$|\psi'\rangle=D(Q)|\psi\rangle \tag{19.7}$$

由于$\psi(\boldsymbol{r})=\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle$, $\psi'(\boldsymbol{r})=\langle\boldsymbol{r}|\psi'\rangle$,(19.4)式成为

$$\langle\boldsymbol{r}|D(Q)|\psi\rangle=\hat{D}(Q)\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle=\langle Q^{-1}\boldsymbol{r}|\psi\rangle$$

由此可得到两个关系:

$$\langle\boldsymbol{r}|D(Q)=\langle Q^{-1}\boldsymbol{r}| \tag{19.8}$$

$$\langle\boldsymbol{r}|D(Q)=\hat{D}(Q)\langle\boldsymbol{r}| \tag{19.9}$$

前者是希尔伯特空间中$D(Q)$的定义式,而后者是$D(Q)$与函数空间中的$\hat{D}(Q)$之间的形式关系.(19.8)式写成右矢形式是

$$D^{\dagger}(Q)|\boldsymbol{r}\rangle=D^{-1}(Q)|\boldsymbol{r}\rangle=|Q^{-1}\boldsymbol{r}\rangle$$

即

$$D(Q)|\boldsymbol{r}\rangle=|Q\boldsymbol{r}\rangle \tag{19.10}$$

算符的变换 对称变换Q既然导致了态矢量的变换(19.7)式,也导致了算符的变换.在希尔伯特空间中新算符A'与老算符A的关系为

$$A'=D(Q)AD^{-1}(Q) \tag{19.11}$$

可以讨论一下位置算符$\boldsymbol{R}$,它的本征值方程是

$$\boldsymbol{R}|\boldsymbol{r}\rangle=\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}\rangle \tag{19.12}$$

用$D(Q)$作用,得

$$D(Q)\boldsymbol{R}D^{-1}(Q)D(Q)|\boldsymbol{r}\rangle=\boldsymbol{r}D(Q)|\boldsymbol{r}\rangle$$

利用(19.11)式和(19.10)式,得

$$\boldsymbol{R}'|Q\boldsymbol{r}\rangle=\boldsymbol{r}|Q\boldsymbol{r}\rangle \tag{19.13}$$

又用Q^{-1}作用在等式$\boldsymbol{R}|Q\boldsymbol{r}\rangle=Q\boldsymbol{r}|Q\boldsymbol{r}\rangle$上,得

$$Q^{-1}\boldsymbol{R}|Q\boldsymbol{r}\rangle=\boldsymbol{r}|Q\boldsymbol{r}\rangle \tag{19.14}$$

比较(19.13)、(19.14)二式,当Q取定后$|Q\boldsymbol{r}\rangle$仍可为任意矢量,因此有

$$\boldsymbol{R}'=D(Q)\boldsymbol{R}D^{-1}(Q)=Q^{-1}\boldsymbol{R} \tag{19.15}$$

此式是位置算符$\boldsymbol{R}$的变换关系.注意此式与(19.1)式的区别,那里是位形空间中位置矢量的变换关系,而这里则是希尔伯特空间中位置算符的变换关系.

在(19.15)式中,算符$\boldsymbol{R}$兼有位形空间的矢量和希尔伯特空间的算符两种

身份:

$$\boldsymbol{R}=\sum_{i=1}^{3}R_i\boldsymbol{e}_i$$

(19.15)式的第一等式中的 $D(Q)$只对 R_i作用,而单位矢量 $\boldsymbol{e}_i$不受它的影响;与此相反,(19.15)式的第二等式中的 Q^{-1}则由于是定义在三维位形空间中,只对位形空间中的单位矢量 $\boldsymbol{e}_i$发生作用,对算符 R_i没有作用.

至于其他算符,不一定有类似(19.15)式的关系,其变换关系是(19.11)式.式中的 $D(Q)$是一个确定的算符,因为从(19.10)式知,$D(Q)$作用到每一个基矢 $|\boldsymbol{r}\rangle$上都有确定的结果 $|Q\boldsymbol{r}\rangle$.

显然,希尔伯特空间中的 $D(Q)$与函数空间中的 $\hat{D}(Q)$ 这两个群是同构的,因此在希尔伯特空间中,幺正算符 $\{D(Q_1), D(Q_2), \cdots\}$构成一个与位形空间中对称变换群 $\{Q_1, Q_2, \cdots\}$同态的群.

§19-3 空间反演

首先讨论最简单的对称变换即**空间反演**.空间反演变换的定义是

$$P\boldsymbol{r}=-\boldsymbol{r} \tag{19.16}$$

根据(19.10)式,在希尔伯特空间中与空间反演相应的算符是

$$D(P)|\boldsymbol{r}\rangle=|-\boldsymbol{r}\rangle \tag{19.17}$$

通常将 $D(P)$也写成 P.

$$P|\boldsymbol{r}\rangle=|-\boldsymbol{r}\rangle \tag{19.18}$$

空间反演算符 P 与单位算符二者构成一个群,称为空间反演群:

$$P^2=1,\quad P1=1P=P$$

相应的函数空间中的空间反演算符 $\hat{P}$ 为

$$\hat{P}\psi(\boldsymbol{r})=\psi(-\boldsymbol{r}),\quad \hat{P}^2=1 \tag{19.19}$$

由 $P^2=1$ 可知,空间反演算符的本征值为 ±1,与本征值 $+1$ 对应的本征矢量称为**偶宇称**的,与 -1 对应的称为**奇宇称**的.空间反演算符又称**宇称算符**.以函数空间的形式来表示则为

$$\hat{P}\psi(\boldsymbol{r})=\psi(-\boldsymbol{r})=\begin{cases}\psi(\boldsymbol{r}), & \text{偶宇称}\\ -\psi(\boldsymbol{r}), & \text{奇宇称}\\ \text{其他情况}, & \text{无确切宇称}\end{cases} \tag{19.20}$$

空间反演算符 P 既是幺正算符又是厄米算符:

$$P^{\dagger}=P^{-1}=P \tag{19.21}$$

由(19.18)式的左矢形式及(19.9)式,有

$$\langle\boldsymbol{r}|P=\langle-\boldsymbol{r}|=\hat{P}\langle\boldsymbol{r}| \tag{19.22}$$

下面讨论几个算符在空间反演下的变换. 首先讨论位置算符 $\boldsymbol{R}$, 在希尔伯特空间中有

$$\boldsymbol{PRP}|\boldsymbol{r}\rangle=\boldsymbol{PR}|-\boldsymbol{r}\rangle=P(-\boldsymbol{r})|-\boldsymbol{r}\rangle=(-\boldsymbol{r})P|-\boldsymbol{r}\rangle=-\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}\rangle=-\boldsymbol{R}|\boldsymbol{r}\rangle$$

所以得

$$\boldsymbol{PRP}=-\boldsymbol{R} \tag{19.23}$$

在函数空间中讨论时,

$$\hat{\boldsymbol{P}}\hat{\boldsymbol{R}}\hat{\boldsymbol{P}}\psi(\boldsymbol{r})=\hat{\boldsymbol{P}}\hat{\boldsymbol{R}}\psi(-\boldsymbol{r})=\hat{\boldsymbol{P}}[\boldsymbol{r}\psi(-\boldsymbol{r})]=(-\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})=-\boldsymbol{R}\psi(\boldsymbol{r})$$

于是同样有

$$\hat{\boldsymbol{P}}\hat{\boldsymbol{R}}\hat{\boldsymbol{P}}=-\hat{\boldsymbol{R}} \tag{19.24}$$

在上面两种计算中, 要注意其中的差别. 在希尔伯特空间中, P 作用的对象是其中的矢量, 而 $\boldsymbol{r}$ 是常数, 所以 $P(-\boldsymbol{r})|-\boldsymbol{r}\rangle=(-\boldsymbol{r})P|-\boldsymbol{r}\rangle$, 常数可以提到线性算符的外面; 而在函数空间, $\hat{P}$ 作用的对象是函数中的自变量, 使其变号. 在 $\hat{P}[\boldsymbol{r}\psi(-\boldsymbol{r})]$ 中应把 $\boldsymbol{r}\psi(-\boldsymbol{r})$ 整个看成受 $\hat{P}$ 作用的函数. 又如在希尔伯特空间中 $\boldsymbol{R}|-\boldsymbol{r}\rangle$ 是算符作用于其本征矢量, 所以得 $-\boldsymbol{r}|-\boldsymbol{r}\rangle$, $|-\boldsymbol{r}\rangle$ 前面的是本征值; 而在函数空间中不论 $\hat{\boldsymbol{R}}\psi(-\boldsymbol{r})$ 中的 $\psi(-\boldsymbol{r})$ 是不是 $\hat{\boldsymbol{R}}$ 的本征矢量, 都应根据定义式(7.35)式得出 $\boldsymbol{r}\psi(-\boldsymbol{r})$, 而不是 $-\boldsymbol{r}\psi(-\boldsymbol{r})$.

对于动量算符 $\boldsymbol{P}$, 由于 $\langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{r}\boldsymbol{p}}=\langle-\boldsymbol{r}|-\boldsymbol{p}\rangle$, 将 $\boldsymbol{PPP}$ 作用在动量本征矢 $|\boldsymbol{p}\rangle$ 上, 并利用 $|\boldsymbol{r}\rangle$ 的完全性关系, 有

$$P|\boldsymbol{p}\rangle=P\sum|\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle=\sum|-\boldsymbol{r}\rangle\langle-\boldsymbol{r}|-\boldsymbol{p}\rangle=|-\boldsymbol{p}\rangle \tag{19.25}$$

于是

$$\boldsymbol{PPP}|\boldsymbol{p}\rangle=\boldsymbol{PP}|-\boldsymbol{p}\rangle=-\boldsymbol{p}P|-\boldsymbol{p}\rangle=-\boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}\rangle=-\boldsymbol{P}|\boldsymbol{p}\rangle$$

由此得出

$$\boldsymbol{PPP}=-\boldsymbol{P} \tag{19.26}$$

至于轨道角动量在空间反演下的变换, 由(19.24)、(19.26)两式立即得出

$$\boldsymbol{PLP}=(\boldsymbol{PRP})\times(\boldsymbol{PPP})=\boldsymbol{L} \tag{19.27}$$

即轨道角动量算符 $\boldsymbol{L}$ 与宇称算符 P 对易.

在上面的讨论中看到, $\boldsymbol{R}$、$\boldsymbol{P}$ 等在空间反演下改变符号, 这样的算符称为**矢量算符**; 而像 $\boldsymbol{L}$ 那样在空间反演下不变的算符, 称为**轴矢量算符**或**赝矢量算符**.

自旋也是矢量, 它的性质应同轨道角动量一样, 因此我们在自旋空间中规定, 在空间反演时自旋算符不受影响, 即规定自旋算符是一个**轴**矢量算符.

标量算符也有(**真**)**标量**与**赝标量**之分, 前者在空间反演下不改变符号, 而后者则相反. 例如中心场中的哈密顿算符[见(9.51)式]属于前者, 螺旋度算符[(15.31)式] $h=\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{P}/P$ 属于后者.

由于轨道角动量算符 $\boldsymbol{L}$ 与空间反演算符 P 对易，因此二者有共同本征矢量，事实上球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$就是 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 和 $\hat{P}$ 的共同本征函数. 在球坐标中，

$$\hat{P}f(r, \theta, \varphi)=f(r, \pi-\theta, \varphi+\pi)$$

所以

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

§19-4 空间平移

空间平移是把位形空间中所有位置矢量 $\boldsymbol{r}$ 都加上一个固定矢量 $\boldsymbol{\lambda}$ 的变换，无限小空间平移变换 $Q(\mathrm{d}\boldsymbol{\lambda})$的作用是

$$\boldsymbol{r}'=Q(\mathrm{d}\boldsymbol{\lambda})\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}+\mathrm{d}\boldsymbol{\lambda} \tag{19.28}$$

全部空间平移变换$\{Q(\boldsymbol{\lambda})\}$构成**平移群**，这是一个有无穷多不可数元素的三参量连续群，群元取决于三个实参量 λ_x、λ_y 和 λ_z. 注意平移算符 $Q(\boldsymbol{\lambda})$并不是线性算符，因为 $Q(\boldsymbol{\lambda})2\boldsymbol{r}=2\boldsymbol{r}+\boldsymbol{\lambda}\neq 2Q(\boldsymbol{\lambda})\boldsymbol{r}$.

在位置表象中，态函数 $\psi(\boldsymbol{r})$的无限小平移算符 $\hat{D}(\mathrm{d}\boldsymbol{\lambda})$根据(19.4)式满足：

$$\psi'(\boldsymbol{r})=\hat{D}(\mathrm{d}\boldsymbol{\lambda})\psi(\boldsymbol{r})=\psi[Q^{-1}(\mathrm{d}\boldsymbol{\lambda})\boldsymbol{r}]=\psi(\boldsymbol{r}-\mathrm{d}\boldsymbol{\lambda})$$

$$=\psi(\boldsymbol{r})-\mathrm{d}\boldsymbol{\lambda}\cdot\nabla\psi(\boldsymbol{r})=\left(1-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\boldsymbol{\lambda}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}\right)\psi(\boldsymbol{r})$$

即

$$\hat{D}(\mathrm{d}\boldsymbol{\lambda})=1-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\boldsymbol{\lambda}\cdot\hat{\boldsymbol{P}} \tag{19.29}$$

对于有限的平移，有

$$\hat{D}(\boldsymbol{\lambda})=\lim_{n\to\infty}\left(1-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{\boldsymbol{\lambda}}{n}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}\right)^n=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{\lambda}\cdot\hat{\boldsymbol{P}}} \tag{19.30}$$

$\hat{D}(\boldsymbol{\lambda})$是线性算符，全部 $\hat{D}(\boldsymbol{\lambda})$的集合是一个与平移群$\{Q(\boldsymbol{\lambda})\}$同构的在函数空间中的算符群，有时也称为平移群.

在希尔伯特空间中，有

$$|\psi'\rangle=D(\boldsymbol{\lambda})|\psi\rangle \tag{19.31}$$

$$D(\boldsymbol{\lambda})=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{\lambda}\cdot\boldsymbol{P}} \tag{19.32}$$

根据(19.10)式，$D(\boldsymbol{\lambda})$作用在位置本征矢量$|\boldsymbol{r}\rangle$上的结果是

$$D(\boldsymbol{\lambda})|\boldsymbol{r}\rangle=|Q(\boldsymbol{\lambda})\boldsymbol{r}\rangle=|\boldsymbol{r}+\boldsymbol{\lambda}\rangle \tag{19.33}$$

态矢量的平移算符正是位置本征矢量的上升算符 $Q^{\dagger}(\boldsymbol{\lambda})$，见(7.4)式和(7.7)式.

位置算符 $\boldsymbol{R}$ 的平移根据(19.15)式为

$$\boldsymbol{R}'=D(\boldsymbol{\lambda})\boldsymbol{R}D^{-1}(\boldsymbol{\lambda})=Q^{-1}(\boldsymbol{\lambda})\boldsymbol{R}=\boldsymbol{R}-\boldsymbol{\lambda} \tag{19.34}$$

动量算符在平移变换下是不变的,

$$\boldsymbol{P}'=D(\boldsymbol{\lambda})\boldsymbol{P}D^{-1}(\boldsymbol{\lambda})=\boldsymbol{P} \tag{19.35}$$

因为 $D(\boldsymbol{\lambda})$与 $\boldsymbol{P}$ 对易.

练习 19.1 试用公式(2.9)式验证(19.34)式.

练习 19.2 试用两种方法求轨道角动量算符 $\boldsymbol{L}$ 的平移.

练习 19.3 试由(19.33)式证明

$$\hat{D}(\boldsymbol{\lambda})\psi(\boldsymbol{r})=\psi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\lambda})$$

§19-5 空间转动

空间转动是在三维位形空间中使所有的位置矢量 $\boldsymbol{r}$ 都绕一过原点的固定轴转过一定角度的变换. 绕 $\boldsymbol{n}$ 轴转 $\mathrm{d}\varphi$ 角的无限小转动算符 $Q(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)$的作用是

$$\boldsymbol{r}'=Q(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}+\mathrm{d}\varphi\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{r} \tag{19.36}$$

这一点可由图19.1中看出. 这样的转动称为**正当转动**, 绕所有的轴转一切角度的正当转动算符的集合$\{Q(\boldsymbol{n}\varphi)\}$构成一个群, 称为三维正当转动群. 关于空间转动和三维转动群我们在 §21中作详细讨论.

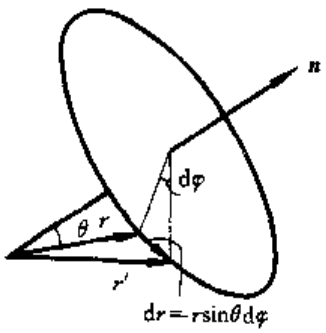


图 19.1

在位置表象中态函数$\psi(\boldsymbol{r})$的转动变换, 根据(19.4)式是

$$\psi'(\boldsymbol{r})=\hat{D}(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)\psi(\boldsymbol{r})=\psi[Q^{-1}(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)\boldsymbol{r}]$$

$$=\psi(\boldsymbol{r})-\mathrm{d}\varphi\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{r}\cdot\nabla\psi(\boldsymbol{r})=(1-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{L}})\psi(\boldsymbol{r})$$

所以, 函数空间中的转动算符为

$$\hat{D}(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)=1-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{L}} \tag{19.37}$$

而有限转动算符为

$$\hat{D}(\boldsymbol{n}\varphi)=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}} \tag{19.38}$$

在希尔伯特空间中也有相应的式子:

$$D(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)=1-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{L} \tag{19.39}$$

$$D(\boldsymbol{n}\varphi)=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{L}} \tag{19.40}$$

下面讨论算符的变换, 首先讨论位置算符 $\boldsymbol{R}$.

$$\begin{aligned}\boldsymbol{R}'&=D(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)\boldsymbol{R}D^{-1}(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)\\&=\left(1-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{L}\right)\boldsymbol{R}\left(1+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{L}\right)=\boldsymbol{R}-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\varphi[\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{L},\boldsymbol{R}]\\&=\boldsymbol{R}-\mathrm{d}\varphi\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{R}=Q^{-1}(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)\boldsymbol{R}\end{aligned}\tag{19.41}$$

与一般公式(19.15)式一致. 在上面的计算中利用了 $\boldsymbol{L}$ 与 $\boldsymbol{R}$ 的对易关系(6.19)式. 由于动量 $\boldsymbol{P}$ 和轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 的对易关系同 $\boldsymbol{L}$ 之间的对易关系有类似的公式(6.20)式和(6.18)式, 利用完全相同的计算即可得出 $\boldsymbol{P}$ 与 $\boldsymbol{L}$ 二算符的转动为

$$\boldsymbol{P}'=D(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)\boldsymbol{P}D^{-1}(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)=\boldsymbol{P}-\mathrm{d}\varphi\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{P}=Q^{-1}(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)\boldsymbol{P}\tag{19.42}$$

$$\boldsymbol{L}'=D(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)\boldsymbol{L}D^{-1}(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)=\boldsymbol{L}-\mathrm{d}\varphi\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{L}=Q^{-1}(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)\boldsymbol{L}\tag{19.43}$$

标量算符和矢量算符 现在我们给标量算符和矢量算符以严格的定义, 在转动下不变的单分量算符称为**标量算**符. 标量算符 S 满足

$$D(\boldsymbol{n}\varphi)SD^{-1}(\boldsymbol{n}\varphi)=S \quad 或 \quad [S,D(\boldsymbol{n}\varphi)]=0\tag{19.44}$$

在三维位形空间转动下, 函数空间或希尔伯特空间中与位置算符 $\boldsymbol{R}$ 有相同变换特性的三分量算符称为矢**量算符**. 矢量算符 $\boldsymbol{V}$ 满足:

$$D(\boldsymbol{n}\varphi)\boldsymbol{V}D^{-1}(\boldsymbol{n}\varphi)=Q^{-1}(\boldsymbol{n}\varphi)\boldsymbol{V}\tag{19.45}$$

动量和轨道角动量都是矢量算符. 标量算符和矢量算符再按空间反演变换下的特性分别有“真”和“赝”或“真”和“轴”分.

下面给出矢量算符的任意分量与轨道角动量算符的任意分量的对易关系. 取无限小转动, 则(19.45)式左方为

$$D(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)\boldsymbol{V}D^{-1}(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)=\boldsymbol{V}-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\varphi[\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{L},\boldsymbol{V}]$$

见(19.41)式的计算, 而(19.45)式右方为

$$Q^{-1}(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)\boldsymbol{V}=\boldsymbol{V}-\mathrm{d}\varphi\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{V}$$

比较上两式得

$$[\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{L},\boldsymbol{V}]=-\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{V}$$

以另一单位矢量 $\boldsymbol{m}$ 点乘上式两边, 得

$$[\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{L},\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{V}]=\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{V}\tag{19.46}$$

这就是**矢**量算符 $\boldsymbol{V}$ 的任意分量同 $\boldsymbol{L}$ 的任意分量的对易关系. 例如取 $\boldsymbol{n}=\boldsymbol{i}$, $\boldsymbol{m}=\boldsymbol{j}$, 则有 $[L_x,V_y]=\mathrm{i}\hbar V_z$. 由此式也可得出轨道角动量三个分量之间的对易关系(6.18)式.

自旋空间中的转动变换 带有自旋的粒子的状态, 由位形希尔伯特空间和自旋空间二者的直积空间中的**矢**量描写. 而在这两个空间中属于不同空间的算符都是对易的. 作为位形空间对称变换的空间平移应该不影响粒子的内禀性质自旋, 但自旋 $\boldsymbol{S}$ 又是三维位形空间中的一个矢量算符, 位形空间中的方向改变应该在自旋空间中有所反映.

根据我们已建立的理论框架，分析这个问题的唯一可能的根据是自旋是一种角动量，与轨道角动量应当类似，我们根据这一点规定自旋算符 $\boldsymbol{S}$ 和轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 一样是轴矢量，即在空间反演时不改变符号. 此外，根据自旋算符的三个分量之间的对易关系(8.1)式与 $\boldsymbol{L}$ 的对易关系类似这一点去决定 $\boldsymbol{S}$ 在空间转动下的变换.

设在自旋空间中与空间转动 $Q(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)$ 对应的变换算符 $D'(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)$ 为

$$D'(\boldsymbol{n}\mathrm{d}\varphi)=1-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{A}$$

$\boldsymbol{A}$ 是一个待定的厄米算符. 仿照由(19.45)式推出(19.46)式的过程，并取那里的 $\boldsymbol{V}$ 为 $\boldsymbol{S}$，可得

$$[\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{S}]=\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{S}$$

与自旋对易式(8.1)式比较可知，$\boldsymbol{A}$ 应该就是 $\boldsymbol{S}$ 本身，由此知自旋空间中的转动算符 $D'(\boldsymbol{n}\varphi)$ 应为

$$D'(\boldsymbol{n}\varphi)=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi\boldsymbol{n}\boldsymbol{S}} \tag{19.47}$$

于是，在带有自旋粒子的态空间(直积空间)中，空间平移和反演的算符仍是(19.32)式和(19.18)式，前者只对位形希尔伯特空间有作用；后者对自旋算符的作用为 $\boldsymbol{PSP}=\boldsymbol{S}$，而空间转动算符则为

$$D(\boldsymbol{n}\varphi)=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{L}}\otimes\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{S}}=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}} \tag{19.48}$$

$D(\boldsymbol{n}\varphi)$ 称为**有限转动算符**.

练习 19.4 证明在三维位形空间中两个矢量的点乘积是一个标量.

练习 19.5 证明对于矢量 $\boldsymbol{V}$ 有

$$\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\varphi\boldsymbol{n}\boldsymbol{L}}\boldsymbol{V}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\varphi\boldsymbol{n}\boldsymbol{L}}=\boldsymbol{V}-\mathrm{d}\varphi\,\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{V}+\frac{1}{2}(\mathrm{d}\varphi)^2\boldsymbol{n}\times(\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{V})$$
$$-\frac{1}{3!}(\mathrm{d}\varphi)^3\boldsymbol{n}\times[\boldsymbol{n}\times(\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{V})]+\cdots$$

练习 19.6 取转动算符 Q 为绕原点与 $x=y=z=1$ 点连线 $\boldsymbol{n}$ 转120°，因而 $Q\boldsymbol{i}=\boldsymbol{j}$，$Q\boldsymbol{j}=\boldsymbol{k}$，$Q\boldsymbol{k}=\boldsymbol{i}$. 写出 $D(\boldsymbol{n}, 120°)$；取 $\boldsymbol{V}=\boldsymbol{L}$，计算(19.45)式两端从而验证该式.

练习 19.7 设 Q 为一个转动，$D(Q)$ 为希尔伯特空间中的转动算符，$\hat{D}(Q)$ 为位置表象中的转动算符，证明：

$$\hat{D}(Q)\langle\boldsymbol{r}|=\langle\boldsymbol{r}|D(Q)=\langle Q^{-1}\boldsymbol{r}|$$

$$D(Q)\boldsymbol{R}D^{-1}(Q)=Q^{-1}\boldsymbol{R}$$

练习 19.8 同上题，$\boldsymbol{P}$ 为动量算符，证明：

$$D(Q)\boldsymbol{P}D^{-1}(Q)=Q^{-1}\boldsymbol{P}$$

§19-6 空间变换对称性和守恒定律

系统的空间对称性同基本的物理量的守恒定律有着密切的关系，这是在宏观世界和微观世界都存在的一条基本的物理规律.

所谓系统在某一空间对称变换下具有不变性或对称性，不是系统在变换(平移、转动等)后状态不变，而是指系统在变换前后运动规律不变. 设原来系统的运动规律即薛定谔方程为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle \tag{19.49}$$

现在施以一个空间变换 $Q(\lambda)$:

$$\boldsymbol{r}\to Q(\lambda)\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}' \tag{19.50}$$

式中λ是空间变换的参数；对平移来说，λ是平移量$\boldsymbol{\lambda}$或 $\mathrm{d}\boldsymbol{\lambda}$，对转动来说，$\lambda$代表 $\boldsymbol{n}$ 和 φ，至于空间反演则不需要这个参数. 在空间变换 Q 下，(19.49)式变为[见(19.7)和(19.11)二式]

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}D(Q)|\psi(t)\rangle = D(Q)HD^{-1}(Q)D(Q)|\psi(t)\rangle \tag{19.51}$$

为使变换后的新态矢$|\psi'(t)\rangle = D(Q)|\psi(t)\rangle$服从与原态矢$|\psi(t)\rangle$相同的运动规律，必须满足:

$$D(Q)HD^{-1}(Q)=H \tag{19.52}$$

即

$$[H,D(Q)]=0 \tag{19.53}$$

(19.52)式或(19.53)式就是系统在空间变换 $Q(\lambda)$下具有对称性的明确数学表达式.

由(19.52)式知，系统的空间变换对称性完全反映在其哈密顿算符 H 的空间变换对称性上. 一般说来，哈密顿算符包括两部分，一部分是系统本身的性质；另一部分则是系统所处环境的情况，例如系统外部的电场，磁场等. 按主动观点，在对系统作对称变换时，只是改变系统的状态，如平移到另一地点或转动某一角度，并不移动外场，即不改变 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})$和 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$的函数形式. 只有外场 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})$或 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$的函数形式在系统平移或转动时具有不变性，系统的哈密顿才能有不变性. 在静电场中的带电粒子，其哈密顿为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})$$

右边第一项具有平移、转动和反演的对称性，因而哈密顿的空间对称性质只取决于势能项 $V(\boldsymbol{r})$.

守恒量 哈密顿具有某种空间对称性就是存在某种空间变换群，这个群的所有群元都使哈密顿不变. 这时，根据(19.53)式和(11.23)式，一定有一个相

应的守恒量存在.

例如, 一系统的哈密顿同空间平移算符[(19.32)式]

$$D(\boldsymbol{\lambda})=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{\lambda}\cdot\boldsymbol{P}}$$

对易, 则此系统具有$\boldsymbol{\lambda}$方向上的平移对称性, 这时

$$[H,\ \boldsymbol{\lambda}\cdot\boldsymbol{P}]=0 \tag{19.54}$$

$\boldsymbol{\lambda}$方向上的动量分量就是守恒量, 这个方向上的动量守恒定律成立. 若进一步有

$$[H,\boldsymbol{P}]=0 \tag{19.55}$$

则 H 具有一切方向上的平移对称性, 所有方向上的动量守恒定律成立.

又如, 若哈密顿 H 与空间转动算符[(19.48)式]

$$D(\boldsymbol{n}\varphi)=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}}$$

对易, 则此系统具有绕 $\boldsymbol{n}$ 方向转轴的转动对称性, 这时

$$[H,\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}]=0 \tag{19.56}$$

系统的角动量在 $\boldsymbol{n}$ 方向上的分量守恒; 若上式与 $\boldsymbol{n}$ 无关, 则系统的角动量 $\boldsymbol{J}$ 是一个守恒量.

同样, 若系统的哈密顿与空间反演算符 P[见(19.56)式]对易:

$$[H,P]=0 \tag{19.57}$$

则系统的宇称守恒. 由于空间反演算符 P 既是幺正算符又是厄米算符, 因而宇称本身就是一个物理量.

关于守恒量的性质, 已在 §11中讨论过了. 这里只提醒注意: 守恒量在系统的一切(满足运动方程)的含时态中, 包括定态和非定态, 其取值概率都不随时间而变; 而在定态中, 一切不含时的物理量, 包括守恒量和非守恒量, 其取值概率都不随时间改变.

其他空间变换对称性 一个微观系统除了本节讨论过的各种空间变换对称性以外, 还可以有其他的空间变换对称性. 例如处于晶体当中的一个原子系统, 其哈密顿还具有这个晶体的对称性, 即某一晶体点群的对称性. 用这一点群的每一个群元(平移、转动、镜象反射、反演等操作)作用于哈密顿时, 都能使其不变. 这是一种离散的对称性, 在这种情况下没有守恒量同这样的对称性相对应.

另一种提法 文献上常有一种与本书不同的提法, 说: "空间是均匀的, 所以有平移不变性, 从而导致动量守恒定律"; "空间是各向同性的, 所以有转动不变性, 从而导致角动量守恒定律". 所谓空间的均匀性是指"一个物理实验在此地做或平移到另一地点去做, 其结果是完全相同的", 空间的各向同性也有类似的含义. 这种说法与本书不同之点在于, 本书所指的空间平移或转

动，是指系统本身在空间中的平移或转动，而保持外界环境不变，即保持系统以外的那些产生外电场、外磁场等的东西(仪器)不动. 因此按本书的提法，只要有外场存在，空间就不是均匀的；电子在一个原子核外运动(氢原子)时空间是各向同性的，而电子在两个核的场中运动(氢分子离子)时，空间就不是各向同性的了. 这是因为外场的存在已经破坏了空间的均匀性和各向同性.

而另一种说法中的空间平移或转动，是指系统连同与其有关的外部环境的仪器一起在空间中平移或转动，因此对系统来说，原来是什么环境，平移或转动后还是什么环境. 所以，无论对于什么系统或对于什么样的外部环境，空间就其本身属性而言永远是均匀的和各向同性的. 这种说法侧重阐明空间本身的属性，本书则侧重指系统. 两种说法并无矛盾.

§20 哈密顿算符的对称性群

本节讨论与系统哈密顿的对称性有关的各种现象和规律. 既然研究对称性，就离不开关于对称性的数学——群论. 本节需要用到有限群的表示论中的一些知识，我们认为读者已经或正在学习群论，故只在§20-1中列出有关的主要命题和公式，有时需要参阅§22的内容，至于详细情况请参阅有关群论书籍[1].

§20-1 群表示论中的若干结果

一个群的**表示**是与这个群同态的矩阵群，若二者同构，则表示称为**确实表示**. 对称变换群$\{Q\}$的群元都是三维位形空间的算符，而这种算符的矩阵表示是很容易求得的(§4). 然而，这样求得的矩阵表示只能是3×3矩阵.

更一般的办法是利用函数空间中的D算符. 根据(19.5)式，$\hat{D}(Q)$是与Q同构或同态的，所以$\{\hat{D}(Q)\}$群的表示也就是$\{Q\}$群的表示，而$\hat{D}(Q)$是矢量空间(函数空间)中的算符，其矩阵表示仍可按§4的方法很容易地求出. 而表示矩阵的维数取决于所用函数空间的维数，可以加以适当的选择而取得所希望维数的表示矩阵.

设$\{Q\}$是一个具体的对称变换群. 为求它的n维表示可选一个n维函数空间，取其中的一组基矢为$f_i(\boldsymbol{r})(i=1,2,\cdots,n)$，则函数空间中相应的变换算符$\hat{D}(Q)$对各基矢的作用[见(19.4)式]可得出一系列新函数$f_i'(\boldsymbol{r})$：

---

[1] 例如：Wigner E P. Group Theory and Its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra. Orlando: Academic Press, 1959；徐婉棠，喀兴林. 群论及其在固体物理中的应用. 北京：高等教育出版社，1999

$$f_i'(\boldsymbol{r})=\hat{D}(Q)f_i(\boldsymbol{r})=f_i(Q^{-1}\boldsymbol{r}) \tag{20.1}$$

将新函数 $f_i'(\boldsymbol{r})$ 按基矢展开，得

$$f_i'(\boldsymbol{r})=\hat{D}(Q)f_i(\boldsymbol{r})=\sum_j f_j(\boldsymbol{r})D_{ji}(Q) \tag{20.2}$$

式中 $D_{ji}(Q)$ 是展开系数，有

$$D_{ji}(Q)=\left(f_j(\boldsymbol{r}),\hat{D}(Q)f_i(\boldsymbol{r})\right) \tag{20.3}$$

(f,g) 表示两函数 f 和 g 的内积.

全部展开系数 $D_{ji}(Q)$ 对每一个变换操作 Q 都是一个 $n\times n$ 的幺正矩阵，这正是群 $\{\hat{D}(Q)\}$ 的表示矩阵，从而也是对称变换群 $\{Q\}$ 的一个表示矩阵；表示的维数等于基函数的数目. 为了获得一个较低维数的表示，就要选择一个对变换 $\{Q\}$ 封闭的低维空间，即空间中任意函数在 $\{Q\}$ 中任意算符作用下所得的新函数仍在原空间之内. 这个函数空间称为群 $\{Q\}$ 的**表示空间**.

在(20.2)式中，我们说一组表示矩阵 $\{D_{ji}(Q)\}$ 是由一组基函数 $\{f_j(\boldsymbol{r})\}$ 所**荷载**的表示；而说这组函数 $\{f_j\}$ 是按表示矩阵 $\{D_{ji}(Q)\}$ 变换的函数，且说函数 $f_i(\boldsymbol{r})$ 是按表示矩阵 $\{D_{ji}(Q)\}$ 的第 i 列变换的函数.

我们把矩阵元为 $D_{ji}(Q)$ 的矩阵写成 $D(Q)$，设它们是群 $\{Q\}$ 的一个 m 维表示；取一 m 维幺正矩阵 U，则

$$D'(Q)=UD(Q)U^{-1}$$

的集合 $\{D'(Q)\}$ 也是同一个群 $\{Q\}$ 的一个 m 维幺正表示. 因为有 $D(Q_1)D(Q_2)=D(Q_3)$，就有 $D'(Q_1)D'(Q_2)=D'(Q_3)$，这样的两个表示称为**等价**的表示. 几个不同的(相同的也可以)表示 $\{D_1(Q)\}$，$\{D_2(Q)\}$，… 的直和矩阵

$$D(Q)=D_1(Q)\oplus D_2(Q)\oplus\cdots$$

也是群 $\{Q\}$ 的一个表示，可以称为直和表示. 与直和表示等价的表示称为**可约表示**，相反，没有直和表示与之等价的表示称为**不可约表示**. 显然，研究群的表示，只需研究它的不等价的不可约表示就够了.

有限群的不等价的不可约表示的数目是很少的. 可以证明，这个数目与这个群中**共轭类**(简称**类**)的数目相同. 这些不同的不可约表示的维数一般也不大，可以证明，有限群的全部不等价不可约表示的维数平方之和，等于这个群的**阶**，即这个群中群元的数目. 寻求一个可约表示同哪些不可约表示的直和等价的工作称为对这个可约表示进行**约化**.

一个群的不可约表示有以下的重要性质：

舒尔引理 对于一个群的一个矩阵表示，若有一个同维数的非零矩阵 A，与表示中所有矩阵都能对易，则：

(1) 若此表示是不可约的，则 A 必为单位矩阵的常数倍；若不存在单位矩阵常数倍以外的 A，则表示一定是不可约的；

(2) 若此表示是可约的,则必有不是单位矩阵常数倍的 A 存在.

表示基函数的正交性定理 一个群$\{Q\}$的两个不等价的不可约幺正表示 $D^{(i)}(Q)$和 $D^{(j)}(Q)$(分别为 n_i 和 n_j 维)在同一表示空间中分别为基函数 $\{f_\alpha^{(i)}(\boldsymbol{r})\}$和$\{f_\beta^{(j)}(\boldsymbol{r})\}$所荷载,即若

$$\begin{aligned}\hat{D}(Q)f_\alpha^{(i)}(\boldsymbol{r})&=\sum_\delta f_\delta^{(i)}(\boldsymbol{r})D_{\delta\alpha}^{(i)}(Q),\qquad \alpha,\delta=1,2,\cdots,n_i\\ \hat{D}(Q)f_\beta^{(j)}(\boldsymbol{r})&=\sum_\gamma f_\gamma^{(j)}(\boldsymbol{r})D_{\gamma\beta}^{(j)}(Q),\qquad \beta,\gamma=1,2,\cdots,n_j\end{aligned}\tag{20.4}$$

则必有

$$\left(f_\alpha^{(i)}(\boldsymbol{r}),f_\beta^{(j)}(\boldsymbol{r})\right)=\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}r\tag{20.5}$$

其中 r 是一个与 i,j,α,β都无关的常数.

这一定理说明,荷载一个不可约幺正表示的基函数一定是相互正交的,两个不等价的幺正不可约表示必分别由两个正交的子空间中的基函数所荷载.

表示矩阵元的正交性定理 设 $D_{\alpha\delta}^{(i)}(Q)$ 与 $D_{\beta\gamma}^{(j)}(Q)$ 为有限群$\{Q\}$的两个不等价不可约幺正表示,则有

$$\sum_Q D_{\alpha\delta}^{(i)*}(Q)D_{\beta\gamma}^{(j)}(Q)=\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\delta_{\delta\gamma}\frac{h}{n_j}\tag{20.6}$$

取和对一切群元进行,h 为群的阶,n_j 为 $D^{(j)}$的维数.

特征标是又一重要概念. 群$\{Q\}$的一个表示 $D(Q)$ 的特征标$\chi(Q)$是表示矩阵的迹:

$$\chi(Q)=\mathrm{tr}\,D(Q)=\sum_\alpha D_{\alpha\alpha}(Q)\tag{20.7}$$

特征标是类 C 的函数,因为群中属于同一类的各元,其特征标相同,因此可以写为$\chi(C)$. 特征标的重要性质有:

(1) 互相等价的两个表示的两组特征标完全相同;

(2) 一个可约表示的特征标等于约化后各不可约表示的特征标之和.

设群$\{Q\}$的一个可约表示 $D(Q)$可以约化为一系列不可约表示 $D^{(i)}(Q)$的直和,χ和$\chi^{(i)}$分别为表示 D 和 $D^{(i)}$的特征标,则有

$$\chi(Q)=\sum_i a_i\chi^{(i)}(Q)\tag{20.8}$$

或

$$\chi(C)=\sum_i a_i\chi^{(i)}(C)\tag{20.9}$$

上式对一切群元 Q 或一切类 C 成立;式中取和遍及全部有关的不可约表示. a_i 为约化后不可约表示 $D^{(i)}$出现的次数,若 $a_i=0$,则可约表示 D 约化后 $D^{(i)}$不

出现，这里

$$a_i=\frac{1}{h}\sum_Q \chi^{(i)*}(Q)\chi(Q)=\frac{1}{h}\sum_C h_C\chi^{(i)*}(C)\chi(C) \tag{20.10}$$

h_C为类 C 中群元的数目.

由于特征标的这一性质，只要知道一个群的全部不可约表示的特征标，就可以对这个群的任意一个表示作判断，即这个表示是否可约，可以约化成哪些不可约表示等. (20.10)式表明，约化的结果是唯一的.

特征标的正交性定理 群$\{Q\}$的两个不可约幺正表示 $D^{(i)}(Q)$和 $D^{(j)}(Q)$的特征标 $\chi^{(i)}$和 $\chi^{(j)}$必满足

$$\sum_Q \chi^{(i)*}(Q)\chi^{(j)}(Q)=\sum_C h_C\chi^{(i)*}(C)\chi^{(j)}(C)=\delta_{ij}h \tag{20.11}$$

取和对全部群元 Q 或全部类 C 进行，$i=j$ 表示 $D^{(i)}$和 $D^{(j)}$等价.

特征标的第二正交性定理 设$\chi^{(i)}(C_l)$，$\chi^{(i)}(C_m)$为群$\{Q\}$的第 i 个不可约表示 $D^{(i)}(Q)$中，第 l 类和第 m 类的特征标，则有

$$\sum_i \chi^{(i)*}(C_l)\chi^{(i)}(C_m)=\frac{h}{h_l}\delta_{lm} \tag{20.12}$$

取和对全部不可约表示进行，h_l是类 C_l中的群元数.

常见的群，都有现成的全部不可约表示的特征标表可供查阅.

§20-2 对称性群

本节我们将在位置表象中来讨论问题. 设 Q 为位形空间中的一个变换，用 $\hat{D}(Q)$ 表示函数空间中的变换算符，用 $D(Q)$表示这一算符的表示矩阵，用 $D_{ij}(Q)$表示其矩阵元.

设系统的哈密顿为 $\hat{H}$，则所有使 $\hat{H}$ 不变的空间变换构成一个群$\{Q\}$. 这个群称为这个系统的(或这个哈密顿的)空间**对称变换群**，或称**对称性群**[1]. 由于这个群使系统的薛定谔方程(19.51)式的形式不变，故又称为**薛定谔方程群**.

函数空间$\{\psi(x,y,z)\}$是系统的一种希尔伯特空间，又是对称性群$\{Q\}$的表示空间，在此空间中与 Q 相对应的变换算符记为 $\hat{D}(Q)$，则$\{\hat{D}(Q)\}$构成一个与$\{Q\}$同构或同态的群.

设哈密顿 $\hat{H}$ 的本征值及本征函数均为已知，本征值为 $E_n\ (n=1,2,\cdots)$，与本征值 E_n 相对应的本征函数为$\psi_{ni}(r)$，简记为$\psi_i(r)\ (i=1,2,\cdots,d,d$ 为本征值 E_n 的简并度；$d=1$ 即为无简并的情况). 函数$\{\psi_i\}$张成哈密顿 $\hat{H}$ 的一个本征

[1] 对称性群(symmetry group)与对称群(symmetric group)不同，后者就是置换群.

子空间，维数为 d，相应的本征值为 E_n.

据(19.55)式，对于所有的 Q，$\hat{D}(Q)$ 与 $\hat{H}$ 对易，于是有

$$\hat{H}\hat{D}(Q)\psi_i=\hat{D}(Q)\hat{H}\psi_i=E_n\hat{D}(Q)\psi_i$$

即 $\hat{D}(Q)\psi_i$ 也是 $\hat{H}$ 的本征函数，而且也在本征子空间$\{\psi_i\}$中，于是可以写成

$$\hat{D}(Q)\psi_i=\sum_j \psi_j D_{ji}(Q) \tag{20.13}$$

对 $i(i=1,2,\cdots,d)$ 和一切 Q 成立. 此式说明，$\{\psi_i\}$是 $\hat{H}$ 的对称性群$\{Q\}$的一个表示 $D_{ji}(Q)$ 的基函数，即哈密顿的每一个本征子空间都是其对称性群的一个表示空间，本征子空间中任意 d 个互相正交的本征函数都可以产生对称性群的一个 d 维的表示$\{D_{ji}(Q)\}$. 在无简并($d=1$)的情况下，表示是恒等表示 $D(Q)=1$，对一切 Q 成立.

我们来看两个例子. 首先看碱金属原子的价电子，它是在与库仑场略有不同的中心力场中运动的. 它的哈密顿具有转动对称性，对称性群是正当转动群 SO(3). 对应于本征值 E_{nl} 的本征函数(n 和 l 一定)

$$\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})=R'_{nl}(r)\,\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi),\quad m=-l,-l+1,\cdots,+l$$

是$(2l+1)$重简并的. 我们将在§22中看到，这个$(2l+1)$维的本征子空间正是 SO(3) 群的$(2l+1)$维不可约表示 $D^l(\alpha\beta\gamma)$ 的表示空间.

其次看氢原子，其电子所处的外场是严格的库仑场，也具有转动对称性，这时氢原子的 $\hat{H}$ 的本征值为 E_n，是 n^2 重简并的，相应的本征函数为(n 一定)

$$\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})=R_{nl}(r)\,\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)$$

其中：$l=0,1,2,\cdots,(n-1)$；$m=-l,-l+1,\cdots,+l$.

这 n^2 个本征函数也是 SO(3)群的一个 n^2 维表示 $D(\alpha\beta\gamma)$的表示基矢，但这个表示是可约的，可以约化成

$$D=D^0\oplus D^1\oplus D^2\oplus\cdots\oplus D^{n-1} \tag{20.14}$$

问题在于，哈密顿的本征子空间到底荷载着其对称性群的不可约表示呢，还是也可以荷载可约表示?经过大量研究，人们相信下面的结论：

系统哈密顿属于任一本征值的本征子空间，都荷载着其对称性群的一个不可约表示.

这一条规律不能从我们的五条基本原理推出，也无法给出一般性的证明，然而人们倾向于认定这是一条普遍的规律. 但是，当哈密顿具有时间反演对称性时，这个说法要作适当的补充(见后).

哈密顿的本征子空间明显而系统地荷载其空间对称性群的可约表示的例子有上述的氢原子和三维各向同性谐振子. 这样的现象的合理解释是：哈密顿的对称变换没有找全，已经找到的对称性群只是真正的对称性群的一个子群，把其余的对称变换找出来补上去，对所得的那个更大的对称性群来说，每个本

征子空间所荷载的表示，就都成为不可约表示了. 理由如下：所谓一个群的表示 $D(Q)$是可约的，可以约化为两个不可约表示 $D^A(Q)$和 $D^B(Q)$，这是指在 D 的表示空间中经过适当的幺正变换，即选取适当的基函数后，可以使所有群元 Q 的表示矩阵 $D_{ij}(Q)=\langle f_i|D(Q)|f_j\rangle$都成为相同结构的块对角矩阵，即当 f_i 和 f_j 分属 D^A 和 D^B 的表示空间时所有的 $D_{ij}(Q)=0$. 这就要求这个群中没有一个群元能将 D^A 和 D^B 两个表示空间沟通起来，即任意一个 $D(Q)$作用到 D^A 的表示基函数上所得的结果，都与 D^B 的表示基函数毫无关系. 当加入一些新的群元形成一个更大的群时，只要有一个新群元破坏了这一条件，即新的 $\hat{D}(Q)$ 作用在 D^A 的 f_i 上所得结果进入了 D^B 的表示空间，即与 D^B 中的哪怕一个 f_j 的内积不为零，这个新群元使 D^A 与 D^B 两个表示空间发生沟通，表示 D 就不再(对所有 Q)呈现块对角形式，因而也就成为一个不可约表示了.

氢原子和谐振子正是这种情况. 它们的哈密顿在空间变换对称性之外，还有一些新的对称性，称为**动力学对称性**. 后者使它们的空间对称性群 SO(3)扩大，氢原子成为 SO(4)，而谐振子则成为 SU(3)，从而使它们哈密顿的每一个本征子空间所荷载的新的对称性群的表示都是不可约的. 稍后在§20-4中我们将对氢原子的情况再作一简要说明.

上一现象的逆现象也值得注意. 就是 $D(Q)$本来是一个群的不可约表示，当把这个群中的一些元去掉，剩下一个子群时，$D(Q)$就往往成为这个子群的可约表示了. 这时 $D(Q)$的表示空间在经过幺正变换重新选择基函数后可以分成两个子空间的直和，变换算符 $\hat{D}(Q)$ 作用在每个子空间的函数上其结果仍在这个子空间中，因为原来群中能够使这两个子空间沟通的那些群元都被去掉了. 下面一小节就讨论一个这样的例子.

§20-3 微扰对能级简并的影响

设有一系统(忽略其自旋)，哈密顿为 $\hat{H}_0$，其能级 E_n 及各能级的简并度 d_n 均为已知；根据前面的讨论，每一能级的本征子空间都是 $\hat{H}_0$ 的对称性群的一个不可约表示的表示空间.

现在给这个系统加一个微扰 $\hat{H}'$，使其哈密顿成为 $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'$. 如果所加微扰不影响系统的对称性，即微扰 $\hat{H}'$ 的对称性群大于或等于 $\hat{H}_0$ 的对称性群，则新哈密顿 $\hat{H}$ 的对称性与原来的 $\hat{H}_0$ 一样，尽管能级 E_n 的数值发生变化，但各能级的简并情况并不会改变.

假如微扰 $\hat{H}'$ 的对称性小于 $\hat{H}_0$ 的对称性，即 $\hat{H}'$ 的对称性群是原来 $\hat{H}_0$ 的对称性群的一个子群，那么，新哈密顿的对称性就要降低到这个子群所描述的对称性. 这时，各能级的量值和简并情况就要发生变化. 虽然仅仅根据对称性

无法求出能级量值的变化，但是却可以确切地知道简并度改变的情况. 一般说来，原来简并的各能级要发生分裂，即简并度减小. 我们通过一个具体的例子来说明这个问题.

有一碱金属原子，处于正立方格子的晶体中，原子单独存在时，其价电子能级 E_{nl} 的简并度与 n 无关，为$(2l+1)$重简并. 放入晶体中后简并度将进一步降低，能级发生分裂.

放入晶体中之前，原子为 SO(3)群的对称性，每一能级的本征子空间都是SO(3)群的一个不可约表示的表示空间；放入晶体中之后，原子的对称性减小，成为正立方体群(O群). 这就是说，原来使 $\hat{H}_0$ 不变的无穷多个操作(绕任意轴转任意角的转动)在放入晶体之后只留下了24个(绕立方体的对称轴转一定角度的转动)，其余的操作都去掉了，因为这些操作不能使 $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'$ 具有不变性. 每一能级的本征子空间，现在仍然是 O 群的表示空间，但是它所荷载的表示有的(或者全部)要变成可约表示了，这些表示空间可以约化成为几个不可约表示空间的直和.

例如原来本征值为 E 的本征子空间为 d 维，现在约化成为新的对称性群(O群)的两个不可约表示空间；那么，根据前面提到的“系统哈密顿属于任一本征值的本征子空间，都荷载其对称性群的一个不可约表示”的规律，这两个荷载着 O 群的不可约表示的空间一定属于不同的本征值. 于是可以断定，原来的能级 E，放在晶体中之后一定分裂了，分裂成两个不同的能级，而二者的简并度之和等于原来 E 的简并度 d.

为了作具体判断，只需根据(20.14)式将O群的特征标表与这24个元在原来的 SO(3)群中的特征标相比较即可.

O群共有5个类，除单位元外，还有 $8C_3$(绕对角线转 120°，共8个)，$6C_2$(绕相对两棱中点连线转 180°，共6个)，$3C_2$ 和 $6C_4$ (绕相对两面中点连线转 180° 和 90°，前者 3 个，后者 6 个)，即共有 5 个不可约表示 $T_1\sim T_5$，其特征标表如表20.1所示；而这 24 个元在原来的 SO(3)群各不可约表示中的特征标表由表20.2给出[此表可根据 (22.43) 式很容易地得到]. 比较这两个表可以发现，$D^{(0)}$ 及 $D^{(1)}$仍为不可约表示，即 s 态和 p 态的能级 E_{n0}，E_{n1}仍保持原有的简并度(前者不简并，后者三重简并)不变；其余 d，f，… 各态均发生能级的进一步分裂：

$$
\begin{aligned}
&l=2\text{时} && D^{(2)}=T_3\oplus T_5\\
&l=3\text{时} && D^{(3)}=T_2\oplus T_4\oplus T_5\\
&l=4\text{时} && D^{(4)}=T_1\oplus T_3\oplus T_4\oplus T_5\\
&\cdots\cdots && \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{aligned}
$$

即 $l=2$的 d 态的5重简并能级分裂为两个能级，一个2重简并，一个3重简并；$l=3$的 f 态则分裂成为3个能级，其中一个不简并，另外两个都是3重简并，等

等.

表 20.1 O 群的特征标表

	E	$8C_3$	$6C_2$	$3C_2$	$6C_4$
T_1	1	1	1	1	1
T_2	1	1	−1	1	−1
T_3	2	−1	0	2	0
T_4	3	0	−1	−1	1
T_5	3	0	1	−1	−1

表 20.2 相应元在 SO(3)群中的特征标表

	E	$8C_3$	$6C_2$	$3C_2$	$6C_4$
$l=0$, s 态 $D^{(0)}$	1	1	1	1	1
$l=1$, p 态 $D^{(1)}$	3	0	−1	−1	1
$l=2$, d 态 $D^{(2)}$	5	−1	1	1	−1
$l=3$, f 态 $D^{(3)}$	7	1	−1	−1	−1
$l=4$, g 态 $D^{(4)}$	9	0	1	1	1
……	…	…	…	…	…

由此看来,对称性的分析虽然不能告诉我们微扰后能级的数值,但能告诉我们微扰后简并度的改变,这对许多应用来讲已经是相当有价值的信息了.

练习 20.1 在正文讨论的例子中,如果再将晶体沿立方体的对角线加以拉伸,使其失去正立方体的某些对称性,讨论其各能级进一步分裂的情况.

练习 20.2 试对原子的 Stark 效应(§10)的能级分裂作一分析,说明加入微扰电场后,所有能级的简并度不能超过2.

§20-4 动力学对称性

本节以氢原子为例,讨论一下动力学对称性.前面提到,氢原子的纯库仑场的哈密顿

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\hat{P}^2-\frac{a}{r}\qquad\left(a=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\tag{20.15}$$

应该具有比空间转动群 SO(3)还大的对称性,现在寻找这一对称性,并对氢原子的 l 简并作一分析.

对称性是和守恒量相联系的,有新的对称性必然就有新的守恒量,我们就从寻找新的守恒量做起.在经典力学中,对于纯反平方力场的 Kepler 问题,除

了能量和角动量之外，还有一个守恒的矢量，即 Runge-Lenz 矢量[1]

$$\boldsymbol{M}=\frac{1}{ma}\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{L}-\frac{\boldsymbol{r}}{r} \tag{20.16}$$

对于椭圆轨道来说，矢量 $\boldsymbol{M}$ 在轨道平面内，轨道长轴与 $\boldsymbol{M}$ 平行，其大小为 $M=ma\varepsilon$，其中 ε 为偏心率，a 见(20.15)式. 在行星运动过程中矢量 $\boldsymbol{M}$ 是守恒的.

Runge-Lenz 矢量 $\boldsymbol{M}$ 的量子力学对应是 Runge-Lenz 算符，利用 § 6-4 的 Bohm 规则，得厄米的 Runge-Lenz 算符为

$$\boldsymbol{M}=\frac{1}{2ma}(\boldsymbol{P}\times\boldsymbol{L}-\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{P})-\boldsymbol{N} \tag{20.17}$$

式中 $\boldsymbol{N}$ 为方向算符[见(8.17)式]，$\boldsymbol{N}=\boldsymbol{R}/R$. $\boldsymbol{M}$ 又可以写成

$$\boldsymbol{M}=\frac{1}{ma}(\boldsymbol{P}\times\boldsymbol{L}-\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{P})-\boldsymbol{N} \tag{20.18}$$

在量子力学中，Runge-Lenz 算符 $\boldsymbol{M}$ 确实是一个守恒量，因为根据(6.43)式，有

$$[H,\boldsymbol{M}]=0 \tag{20.19}$$

此外，根据(6.44)和(6.45)二式，还有

$$\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{M}=-\mathrm{i}\hbar\frac{2}{ma^2}H\boldsymbol{L} \tag{20.20}$$

$$\boldsymbol{M}^2=\frac{2}{ma^2}H(\boldsymbol{L}^2+\hbar^2)+1 \tag{20.21}$$

在 § 19-5中，首先知道哈密顿的空间转动对称性，根据对称性求出了守恒量轨道角动量及其对易关系：

$$[L_i,L_j]=\mathrm{i}\hbar\sum_k\varepsilon_{ijk}L_k \tag{20.22}$$

现在面临一个相反的问题：又找到了系统的另外一个守恒的矢量，即 Runge-Lenz算符[(20.18)式]，我们希望倒过来寻找这个守恒量与什么对称性相对应.

例如当已知有满足(20.22)式的一个矢量 $\boldsymbol{L}$ 与哈密顿对易，那就可以用 $\boldsymbol{L}$ 构造出(19.40)式表示的变换算符 $D(\boldsymbol{n}\varphi)$，

$$D(\boldsymbol{n}\varphi)=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{L}} \tag{20.23}$$

算符 $D(\boldsymbol{n}\varphi)$每一个都与哈密顿对易，因此(20.23)式所描写的算符全体构成一个群，这个群就是哈密顿的一种对称性群；当然，对于轨道角动量 $\boldsymbol{L}$，已经知道这个群是空间转动群 SO(3)，也可以说是 SU(2)群，因为二者是等价的(见 § 22).

---

[1] Goldstein H. Classical Mechanics. 2nd ed. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1980. p.103

为寻找与守恒量 M 相对应的对称性群，首先在氢原子哈密顿的一个能级为 $E(E<0)$的本征子空间中讨论. 这时，所有公式[例如(20.20)式]中的 H 都可以用 E 代替;然后用 $\boldsymbol{K}$ 代替 $\boldsymbol{M}$，令 $\boldsymbol{K}$ 为

$$\boldsymbol{K}=\sqrt{\frac{ma^2}{2(-E)}}\boldsymbol{M} \tag{20.24}$$

注意 $\boldsymbol{K}$ 是与本征子空间的能量 E 有关的，这时(20.20)式成为

$$[K_i,K_j]=\mathrm{i}\hbar\sum_k \varepsilon_{ijk}L_k \tag{20.25}$$

而由(19.46)式又有

$$[L_i,K_j]=\mathrm{i}\hbar\sum_k \varepsilon_{ijk}K_k \tag{20.26}$$

以上二式加上(20.22)式表明，6个算符 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{K}$ 构成了封闭的对易关系，它们可以生成一个6参数的连续群，这就是氢原子哈密顿的更大的对称性群.

为了更清楚地看出这一点，把6个算符 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{K}$ 作一个重新线性组合，我们知道，生成元作线性组合之后，生成的群是不会改变的. 令

$$\begin{aligned}\boldsymbol{J}_1&=\frac{1}{2}(\boldsymbol{L}+\boldsymbol{K})\\ \boldsymbol{J}_2&=\frac{1}{2}(\boldsymbol{L}-\boldsymbol{K})\end{aligned} \tag{20.27}$$

这时有

$$[J_{1i},J_{2j}]=0 \qquad (i,j\text{ 任意}) \tag{20.28}$$

$$\begin{aligned}&[J_1^2,\boldsymbol{J}_1]=0, \qquad [J_{1i},J_{1j}]=\mathrm{i}\hbar\sum_k \varepsilon_{ijk}J_{1k}\\ &[J_2^2,\boldsymbol{J}_2]=0, \qquad [J_{2i},J_{2j}]=\mathrm{i}\hbar\sum_k \varepsilon_{ijk}J_{2k}\end{aligned} \tag{20.29}$$

这时6个算符分成了互相对易的两组，一组是3个算符 $\boldsymbol{J}_1$，另一组是 $\boldsymbol{J}_2$;而且两组的分量各自服从(20.22)式类型的对易关系. 此外，由于 $\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{K}=0$，根据(20.27)式又有

$$J_1^2=J_2^2=\frac{1}{4}(L^2+K^2) \tag{20.30}$$

根据§22的讨论，从 $\boldsymbol{J}_1$和 $\boldsymbol{J}_2$所服从的对易关系可知，$\boldsymbol{J}_1$和 $\boldsymbol{J}_2$分别独立地生成一个SU(2)群，它们的群元可以用希尔伯特空间的算符来表示，分别是

$$\begin{aligned}D_1(n_1\varphi_1)&=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi_1 n_1\cdot J_1}=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{2\hbar}\varphi_1 n_1\cdot(L+K)}\\ D_2(n_2\varphi_2)&=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi_2 n_2\cdot J_2}=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{2\hbar}\varphi_2 n_2\cdot(L-K)}\end{aligned} \tag{20.31}$$

由于 $\boldsymbol{J}_1$和 $\boldsymbol{J}_2$都是守恒量，$[H,\boldsymbol{J}_1]=[H,\boldsymbol{J}_2]=0$，所以氢原子的对称性群是两个

SU(2)群的直积群:

$$SU(2)\otimes SU(2)$$

而空间转动群 SO(3)[也相当于一个 SU(2)群]是这个更大的对称性群的一个子群. 现在空间转动群的群元

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\varphi \boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{L}}$$

由于生成元的重新组合[见(20.27)式], 已被拆散分属于两个 SU(2)群.

已经知道, 群 SU(2)⊗SU(2)是和 SO(4)群同构的(局域同构). SO(4)群是四维正当转动群, 相当于在四维空间中矢量 $\boldsymbol{r}=(x_1, x_2, x_3, x_4)$ 的变换矩阵, 由那些使 $\boldsymbol{r}^2$ 不变而行列式为 +1 的 4×4 幺正矩阵全体所构成. 所以也可以说氢原子的哈密顿具有 SO(4)的对称性, 空间转动对称性 SO(3)只是它的一部分, 而由于 Runge-Lenz 算符 $\boldsymbol{M}$(即 $\boldsymbol{K}$)守恒而带来的那一部分对称性称为**动力学对称性**. 与此相对应, 空间转动等空间变换的对称性, 有时称为**几何学对称性**.

现在来看氢原子的对称性群 SU(2) ⊗ SU(2)的不可约表示的维数, 正是这个维数直接与其能级的简并度有关. 根据群论, 两个群的直积群的不可约表示, 是这两个群的不可约表示矩阵的直积矩阵, 而直积矩阵的维数则是两矩阵维数之积. 至于 SU(2)群的全部不可约表示见 § 22, 其形式为

$$D^j_{m'm}(ab) \quad [(22.34)式] \quad 或 \quad D^j_{m'm}(\alpha\beta\gamma) \quad [(22.38)式]$$

式中 $j=0, 1/2, 1, 3/2, \cdots$, 而表示的维数是 $2j+1$. 根据(22.54)式, j 是算符 J^2 的量子数, 即 J^2 的本征值应为 $j(j+1)\hbar^2$; 所以群 SU(2)⊗ SU(2)的不可约表示应为

$$D^{j_1 j_2}(a_1 b_1 a_2 b_2)=D^{j_1}(a_1 b_1)\otimes D^{j_2}(a_2 b_2) \tag{20.32}$$

其维数应为 $(2j_1+1)(2j_2+1)$. 但是, 根据(20.30)式, $J_1^2=J_2^2$, 所以应有

$$j_1=j_2=j \tag{20.33}$$

(20.32)式成为

$$D^{j^2}(a_1 b_1 a_2 b_2)=D^j(a_1 b_1)D^j(a_2 b_2) \tag{20.34}$$

这就是最后找到的氢原子的对称性群的全部不可约表示, 其维数为 $(2j+1)^2$, 即为 $1, 2^2, 3^2, 4^2, \cdots$ 维. 令 $(2j+1)=n$, 则不可约表示的维数为 n^2, $n=1, 2, 3, \cdots$. 这正是氢原子各能级的简并度.

这样, 我们证实了空间转动对称性并不是氢原子的全部对称性. 通过一个新的守恒量 Runge-Lenz 矢量找到了更多的对称性. 二者合在一起恰好是一个大的对称性群 SU(2)⊗SU(2), 这个大群的不可约表示的维数正好与各能级的简并度相同, 证实了能级的简并度等于其对称性群的不可约表示维数这一论断对于氢原子也是成立的.

然而, 通常所用的以 $\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$ 为基矢的本征子空间, 并不是大群的表示空间,

而只是空间转动群 SO(3)的表示空间. 这里又遇到了如§20-3所讨论的, 子群的群元使用大群的不可约表示的问题. 以 $n=5$的能级 E_5为例, 这一本征子空间为25维, 基函数是$\{\psi_{5lm}\}$, 这个空间本来是大群的不可约表示空间, 但是作为其子群 SO(3), 这个25维空间就是可约的了. 空间转动群的不可约表示的维数是$(2l+1)$, 只有1, 3, 5, 7, …维. 25维的可约表示约化成为不可约表示的直和只有一种方式, 即

$$25=1+3+5+7+9$$

即

$$D=D^0\oplus D^1\oplus D^2\oplus D^3\oplus D^4$$

其中右边第一项 $l=0$, 第二项 $l=1$, … 等等. 这就是氢原子各能级的本征子空间是 SO(3) 群的可约表示空间的原因. 对于氢原子来说, 这个空间虽然是可约的表示空间, 但 l 简并仍然存在, 一旦对库仑场有所偏离, 哪怕偏离很小, Runge-Lenz 矢量就不再守恒, l 简并解除(参见练习10.2), 这时能级 E_{nl} 的简并度将与 SO(3)的不可约表示维数一致.

氢原子的能级公式 利用 Runge-Lenz 矢量以及上文有关公式, 不用群论的关系, 可以顺便得出氢原子的能级公式. 由(20.30)式得

$$J_1^2+J_2^2=\frac{1}{2}(L^2+K^2)=\frac{1}{2}\left(L^2-\frac{ma^2}{2E}M^2\right)$$

$$=\frac{1}{2}\left[L^2-\frac{1}{E}H(L^2+\hbar^2)-\frac{ma^2}{2E}\right]$$

上式最后一步利用了(20.21)式. 将此式作用于 H 的能级为 E 的本征子空间中的矢量, 则 $H\psi=E\psi$, $J_1^2\psi=J_2^2\psi=j(j+1)\hbar^2\psi$, 得

$$2j(j+1)\hbar^2=\frac{1}{2}\left(-\hbar-\frac{ma^2}{2E}\right)$$

由此得(注意到$a^2=e^4/16\pi^2\varepsilon_0^2$)

$$E=-\frac{me^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{(2j+1)^2},\quad j=0,\frac{1}{2},1,\frac{3}{2},\cdots$$

由于$2j+1$可取1, 2, 3, …各值, 上式成为

$$E_n=-\frac{me^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2},\quad n=1,2,3,\cdots \tag{20.35}$$

这就是氢原子的能级公式. 这是泡利[●]用对称性分析在1926年初首先得到的.

在1925年底, 海森伯和泡利等人的矩阵力学和薛定谔的波动力学几乎同

● Pauli W. Z. für Phys., 1926 (36):336～363. 本文1926年1月17日收到, 3月27日发表.

时建成，当时看不出二者之间有任何联系，氢原子的能级公式就成了验证理论是否正确的第一个对象. 用现在的语言来说，矩阵力学就是在海森伯绘景中能量表象的量子力学，波动力学则是在薛定谔绘景中位置表象的量子力学. 泡利和薛定谔[1]几乎在同时将自己的理论用于氢原子而获得成功，细算起来，泡利还稍稍早一点.

§21 时间平移和时间反演

§21-1 时间平移

虽然在相对论中时间和空间有着极为密切的联系，处于同等地位，但是在量子力学中时间和空间却处于完全不同的地位. 在量子力学中(在狄拉克方程中也是一样)，系统或粒子的空间坐标是物理量，有厄米算符与之对应，有本征值和本征矢量. 但是时间却不是物理量，时间在理论中的地位只是一个实数参数，没有算符与之对应. 所以系统的哈密顿在时间变换方面的不变性或称对称性，与前面讨论的对空间对称变换的不变性是不完全一样的.

我们首先在位置表象中进行讨论. 设系统处于某一含时态$\psi(t)=\psi(\boldsymbol{r},t)$中，其态函数满足薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(t)=\hat{H}(\hat{\boldsymbol{R}},\hat{\boldsymbol{P}},t)\psi(t) \tag{21.1}$$

$\psi(t)$态的时间平移态$\psi'(t)$是一个运动变化完全与$\psi(t)$相同，但全面推迟τ时间发生的态，即

$$\psi'(t+\tau)=\psi(t) \tag{21.2}$$

所以

$$\psi'(t)=\psi(t-\tau) \tag{21.3}$$

现在定义$Q(\tau)$为作用于时间参量上的**时间平移**操作，即

$$Q(\tau)t=t+\tau \tag{21.4}$$

而定义$\hat{D}(\tau)$为作用于时间函数上的**时间平移算符**，这是一个在函数空间中的幺正算符，则(21.3)式可以写成

$$\psi'(\boldsymbol{r},t)=\hat{D}(\tau)\,\psi(\boldsymbol{r},t)=\psi[\boldsymbol{r},Q^{-1}(\tau)t]=\psi(\boldsymbol{r},t-\tau) \tag{21.5}$$

希尔伯特空间(现在是函数空间)中的算符$\hat{A}(\hat{\boldsymbol{R}},\hat{\boldsymbol{P}},t)$的时间平移$\hat{A}'(\hat{\boldsymbol{R}},\hat{\boldsymbol{P}},t)$为

---

[1] Schrödinger E. Ann. der Phys., 1926 (79): 361～376. 本文1926年1月27日收到，3月13日发表.

$$\begin{aligned}\hat{A}'(\hat{\boldsymbol{R}},\hat{\boldsymbol{P}},t)&=\hat{D}(\tau)\hat{A}(\hat{\boldsymbol{R}},\hat{\boldsymbol{P}},t)\hat{D}^{-1}(\tau)\\&=\hat{A}(\hat{\boldsymbol{R}},\hat{\boldsymbol{P}},Q^{-1}(\tau)t)\\&=\hat{A}(\hat{\boldsymbol{R}},\hat{\boldsymbol{P}},t-\tau)\end{aligned}\tag{21.6}$$

注意,时间平移算符对态函数和算符作用时,只对其中的时间参量起作用,态函数和算符的改变是通过其时间参量的改变而实现的.不显含时间的算符不受时间平移的影响,如

$$\begin{aligned}\hat{\boldsymbol{R}}'&=\hat{D}(\tau)\hat{\boldsymbol{R}}\hat{D}^{-1}(\tau)=\hat{\boldsymbol{R}}\\\hat{\boldsymbol{P}}'&=\hat{D}(\tau)\hat{\boldsymbol{P}}\hat{D}^{-1}(\tau)=\hat{\boldsymbol{P}}\end{aligned}\tag{21.7}$$

等等.

一般说来,态函数$\psi(t)$经过时间平移操作所得的新函数$\psi'(t)$[(21.3)式]不一定满足原来的薛定谔方程[(21.1)式],因此不一定是系统的状态.用时间平移算符$\hat{D}(\tau)$作用于薛定谔方程两边,得

$$\mathrm{i}\hbar\hat{D}(\tau)\frac{\partial}{\partial t}\hat{D}^{-1}(\tau)\hat{D}(\tau)\psi(t)=\hat{D}(\tau)\hat{H}(t)\hat{D}^{-1}(\tau)\hat{D}(\tau)\psi(t)$$

即

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi'(t)=\hat{H}(t-\tau)\psi'(t)\tag{21.8}$$

此式一般说来与(21.1)式不同,因为$\hat{H}(t-\tau)$不一定与$\hat{H}(t)$相同.因此$\psi'(t)$不一定是系统的一个可实现的状态.

但是,如果系统的哈密顿$\hat{H}$具有时间平移对称性,即$\hat{H}(t-\tau)=\hat{H}(t)$对一切$\tau$成立(这时$H$是不含时的),则满足薛定谔方程(21.1)式的任何状态的时间平移态也是系统的一个可能的状态.

哈密顿具有时间平移对称性即是要求它不明显依赖于时间,不含时间的哈密顿本身是一个守恒量,因此说:

系统的哈密顿如果具有时间平移的不变性,则导致系统的能量守恒.

能量守恒的含义与其它物理量守恒的含义相同,即在任何含时态中,能量取各值的概率不随时间变化;能量的平均值不随时间变化.当然,这时也存在能量取确定值而又不随时间变化的态(定态).

有的文献[1]认为,当哈密顿不显含时间时,时间平移算符是

$$\hat{D}(\tau)=\mathrm{e}^{-\tau\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}}=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\tau\hat{H}}\tag{21.9}$$

---

[1] 例如:Schiff L. Quantum Mechanics. 3rd ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968. p. 193, eq. (26.10), eq. (26.11)

本书不赞成这一看法. 因为在上式中, 第一个等号无疑是正确的, 与(19.30)式相对应; 但第二个等号左边是对时间变量的作用, 右边则是希尔伯特空间的算符, 将此两边作用到例如 $\boldsymbol{R}$ 或 $\boldsymbol{P}$ 时, 将得出不同结果, 左边得出(21.7)式, 而右边的结果是不对的. 对态矢量的作用也是一样. (21.9)式第二个等号两边的内容含义完全不同. $\hat{D}(\tau)$ 对 $\psi(t)$ 的作用是将时间 t 改为 $t-\tau$, $\psi(\boldsymbol{r},t)\to\psi(\boldsymbol{r},t-\tau)$, 前面刚刚说过, 新的态函数未必满足原来的薛定谔方程; 而等号右边的算符是由演化算符 $U(t,t')$ 而来, 而演化总是要服从原薛定谔方程进行的. 总之, 时间平移和演化是两个完全不同的概念.

§21-2 时间反演

首先在位置表象中来作讨论. 设系统的哈密顿为实算符(不含虚数 i), 且不含时, 无自旋系统的一个态 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 满足薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)=\hat{H}\psi(\boldsymbol{r},t)$$

将上式中的 t 换成 $-t$, 并取等式两边的复共轭, 得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\boldsymbol{r},-t)=\hat{H}\psi^*(\boldsymbol{r},-t)$$

令

$$\psi'(\boldsymbol{r},t)=\psi^*(\boldsymbol{r},-t)=\hat{T}_0\psi(\boldsymbol{r},t) \tag{21.10}$$

为 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 的**时间反演态**, $\hat{T}_0$ 称为**时间反演算符**. 这一变换称为**时间反演**变换. 每一个含时态都有一个时间反演态与之对应. 当哈密顿在时间反演下不变时, 时间反演态与原状态满足相同的薛定谔方程.

时间反演算符 $\hat{T}_0$ 的定义即为(21.10)式, 它的作用是: (1)将时间变量 t 改为 $-t$; (2)取复共轭. 显然, $\hat{T}_0$ 的逆算符等于它自己:

$$\hat{T}_0^{-1}=\hat{T}_0,\quad \hat{T}_0\hat{T}_0=1$$

位置算符 $\hat{\boldsymbol{X}}$、动量算符 $\hat{\boldsymbol{P}}$ 和轨道角动量算符 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 的时间反演是

$$\begin{aligned}\hat{\boldsymbol{X}}'&=\hat{T}_0\hat{\boldsymbol{X}}\hat{T}_0^{-1}=\hat{\boldsymbol{X}}\\ \hat{\boldsymbol{P}}'&=\hat{T}_0\hat{\boldsymbol{P}}\hat{T}_0^{-1}=-\hat{\boldsymbol{P}}\\ \hat{\boldsymbol{L}}'&=\hat{T}_0\hat{\boldsymbol{L}}\hat{T}_0^{-1}=-\hat{\boldsymbol{L}}\end{aligned} \tag{21.11}$$

这一点很容易看出, 例如取任意函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$, 有

$$\hat{T}_0\hat{P}_x\hat{T}_0^{-1}\psi(\boldsymbol{r},t)=\hat{T}_0\left\{-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi^*(\boldsymbol{r},-t)\right\}=+\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi(\boldsymbol{r},t)$$

所以 $\hat{T}_0\hat{P}_x\hat{T}_0^{-1}=-\hat{P}_x$.

如果无自旋系统的哈密顿 $\hat{H}$ 不显含时间，又是动量 $\hat{\boldsymbol{P}}$ 的二次式(通常都是这样，但有磁场存在时不是)，则有

$$\hat{T}_0\hat{H}\hat{T}_0^{-1}=\hat{H}$$

这时我们说这个系统(及其哈密顿)具有**时间反演不变性或时间反演对称性**. 这时，正如在本小节开头所说的，系统的每一个含时态的时间反演态，也是系统的一个可能实现的状态.

但是，系统的时间反演对称性并不带来任何守恒量，它所带来的后果将在下面详细讨论.

时间反演态 首先同经典力学作一对比. 在经典力学中，若单粒子所受的外力 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r})$ 只是位置的函数而与速度无关，则其运动方程为

$$m\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{r}(t)}{\mathrm{d}t^2}=\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r})$$

取上式中 t 为 $-t$，则有

$$m\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{r}(-t)}{\mathrm{d}t^2}=\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r})$$

令粒子的时间反演态为

$$\boldsymbol{r}'(t)=\boldsymbol{r}(-t)$$

则 $\boldsymbol{r}'(t)$满足与 $\boldsymbol{r}(t)$相同的运动方程.

当粒子从初始态$(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i)$经过 Δt 时间运动到 $\boldsymbol{r}_f$ 点，动量为 $\boldsymbol{p}_f$ 时，则其时间反演态如以$(\boldsymbol{r}_f,-\boldsymbol{p}_f)$为初始态，经 Δt 时间后，粒子将按原路径运动回到 $\boldsymbol{r}_i$，而那时动量为 $-\boldsymbol{p}_i$，情况与将原过程拍成电影倒过来放映一样.

在量子力学中情况与此类似，但更为复杂. 以无自旋粒子系统为例，原来的含时态$\psi(\boldsymbol{r},t)$与其时间反演态$\psi'(\boldsymbol{r},t)$[即21.10)式]两者都满足同一个薛定谔方程. 满足这个方程的原过程$\psi(\boldsymbol{r},t)$的最一般的解是

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_{ni}a_{ni}\psi_{ni}(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_nt} \tag{21.12}$$

式中$\psi_{ni}(\boldsymbol{r})$是哈密顿 $\hat{H}$ 的本征函数，E_n是本征值：

$$\hat{H}\psi_{ni}(\boldsymbol{r})=E_n\psi_{ni}(\boldsymbol{r}) \tag{21.13}$$

$i=1,2,\cdots,d_n$，d_n 是第 n 个能级的简并度. 由(21.27)及(21.10)两式得$\psi(\boldsymbol{r},t)$的时间反演态$\psi'(\boldsymbol{r},t)$为

$$\psi'(\boldsymbol{r},t)=\hat{T}_0\psi(\boldsymbol{r},t)=\psi^*(\boldsymbol{r},-t)=\sum_{ni}a_{ni}^*\psi_{ni}^*(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_nt} \tag{21.14}$$

由此看出，当 $\hat{H}$ 中不含虚数的情况下，时间反演态$\psi'(\boldsymbol{r},t)$虽然仍旧满足原薛定谔方程，但不一定等于原过程所拍电影的倒放. 其原因是：第一，经典力学只

涉及实数，而量子力学涉及复数；第二，量子力学中有状态叠加原理；第三，$\psi_{ni}(\boldsymbol{r})$与$\psi_{ni}^{*}(\boldsymbol{r})$之间还有较为复杂的关系. 关于第三点下面还要详细讨论.

时间反演算符的数学性质 无自旋系统的时间反演算符可以写成

$$\hat{T}_0 = \hat{K} T_1 \tag{21.15}$$

式中

$$\begin{aligned} \hat{K}\psi(\boldsymbol{r},t) &= \psi^{*}(\boldsymbol{r},t) \\ T_1\psi(\boldsymbol{r},t) &= \psi(\boldsymbol{r},-t) \end{aligned} \tag{21.16}$$

T_1只是改变时间参量的符号，而$\hat{K}$则是函数空间的一个算符，这个算符有时亦被称为时间反演算符. 它虽只是简单地取函数的复共轭，但有一些不寻常的数学性质. 因而算符$\hat{T}_0$也具有这些不寻常的性质.

(1) 时间反演算符T_0不是线性算符. 它虽然满足

$$\hat{T}_0(\psi_1+\psi_2) = \hat{T}_0\psi_1 + \hat{T}_0\psi_2$$

但是

$$\hat{T}_0(a\psi) = a^{*}\hat{T}_0\psi \neq a\hat{T}_0\psi$$

满足以上二式的算符称为**反线性算符**(§2).

(2) 时间反演算符$\hat{K}$(因而$\hat{T}_0$也是一样)在单一空间的函数空间中不存在厄米共轭算符. 根据定义，$\hat{K}$的厄米共轭算符对任意的ψ和φ而言应是下式圆括号中的算符$\hat{G}$：

$$\int[(\hat{G})\varphi(\boldsymbol{r})]^{*}\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int\varphi^{*}(\boldsymbol{r})\hat{K}\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int\varphi^{*}(\boldsymbol{r})\psi^{*}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

这样的算符$\hat{G}$是不存在的，因为无论$\hat{G}$是什么算符，都不能使左边的$\psi(\boldsymbol{r})$变为右边的$\psi^{*}(\boldsymbol{r})$.

既然$\hat{K}$的厄米共轭不存在，谈论$\hat{K}$(以及$\hat{T}_0$)的厄米性或幺正性就失去了意义. 但是算符$\hat{K}$却满足

$$(\hat{K}\varphi,\hat{K}\psi) = (\varphi^{*},\psi^{*}) = (\psi,\varphi) = (\varphi,\psi)^{*} \tag{21.17}$$

$$|\hat{K}\psi| = |\psi| \tag{21.18}$$

前一个式子与幺正算符的条件不同，但后式却与幺正算符所满足的一个条件一致. 因此时间反演算符有时也被认为是**反幺正算符**.

(3) 由于不存在厄米共轭，$\hat{K}$(以及$\hat{T}_0$)不是厄米算符；K虽然有本征函数(所有实函数的本征值都是+1，所有纯虚函数的本征值都是−1)，但没有物理量与之对应.

希尔伯特空间中的时间反演算符 在对偶的希尔伯特空间中，对于反线

性算符来说，矩阵元的狄拉克符号这种写法出现问题. 因为狄拉克符号$\langle\varphi|A|\psi\rangle$既可以理解为$\langle\varphi|\{A|\psi\rangle\}$又可以理解为$\{\langle\varphi|A\}|\psi\rangle$，对于线性算符，两种理解结果相同[见(2.20)式]，并无问题. 但是对于反线性算符，按前一种理解，矩阵元关于$|\varphi\rangle$和$|\psi\rangle$都是反线性的，而按后一种理解，矩阵元关于$|\varphi\rangle$和$|\psi\rangle$都是线性的，两种结果显然不同. 因此，对于反线性算符来说，定义作用在右矢上的算符，不能向左作用到左矢上去，必须保持第一种理解；相反，对于作用于左矢的算符，也不能向右作用，必须保持第二种理解. 以下我们用$\langle\varphi|, A|\psi\rangle$表示第一种理解，用$\langle\varphi|A, |\psi\rangle$表示第二种理解，以省去用大括号的麻烦.

在希尔伯特空间中，无自旋系统的时间反演算符 T_0对右矢$|\psi(t)\rangle$的作用，可以根据函数空间中 $\hat{T}_0$ 的定义式(22.10)写作：

$$\langle r|, T_0|\psi(t)\rangle = \langle\psi(-t)|r\rangle$$

两边从左乘以位置算符的本征右矢$|r\rangle$，并在位形空间积分，得

$$T_0|\psi(t)\rangle = \int \mathrm{d}r|r\rangle\langle\psi(-t)|r\rangle \tag{21.19}$$

显然，在希尔伯特空间中仍有 $T_0^{-1}=T_0$，同时，仍可将 T_0写成

$$T_0 = KT_1$$

则 T_0在希尔伯特空间的那一部分 K 对右矢$|\psi\rangle$的作用可以写为

$$K|\psi(t)\rangle = \int \mathrm{d}r|r\rangle\langle\psi(t)|r\rangle \tag{21.20}$$

(21.19)、(21.20)两式是希尔伯特空间中时间反演算符 T_0和 K 的定义式. (21.20)式的左矢形式是

$$\langle\psi(t)|K^\dagger = \int \mathrm{d}r\langle r|\psi(t)\rangle\langle r| = \langle\psi(t)|K^\ddagger \tag{21.21}$$

注意 $K^\dagger$是 K 的伴算符，其定义仍为(2.17)式. 但是它只能作用于左矢，对右矢没有意义，正如 K 对左矢没有意义一样. 由于在单一的函数空间中 $A^\dagger$表示 A 的厄米共轭，现在，时间反演算符的厄米共轭是不存在的，为了避免混淆，我们把时间反演算符 K 的伴算符改换一种记法，记作 $K^\ddagger$即 $K^\ddagger=K^\dagger$.

至于改变时间变量符号的算符 T_1，它不是希尔伯特空间的算符，通常理解它与 K 在一起时就向右作用，与 $K^\ddagger$在一起构成 $T_0^\ddagger$时就向左作用，不定义 $T_1^\ddagger$. (21.20)式与(21.21)式的内积可以写成

$$\begin{aligned}\langle\varphi|K^\ddagger, K|\psi\rangle &= \int \mathrm{d}r'\int \mathrm{d}r\langle r'|\varphi\rangle\langle r'|r\rangle\langle\psi|r\rangle \\ &= \int \mathrm{d}r\langle\psi|r\rangle\langle r|\varphi\rangle \\ &= \langle\psi|\varphi\rangle\end{aligned}$$

我们已在函数空间中见到过与此式对应的(21.17)式.

为了在希尔伯特空间中更好地表现算符之间的关系，定义一个符号“*”：

$$\langle\varphi|*|\psi\rangle\equiv\langle\varphi|\psi\rangle^*=\langle\psi|\varphi\rangle$$

符号 * 放在左矢和右矢之间，它的作用是取此左右矢内积的复共轭. 用这个符号可以把上面那个关系写成

$$\langle\varphi|K^\ddagger,K|\psi\rangle=\langle\varphi|*|\psi\rangle$$

因为此式对任意φ和ψ成立，所以有

$$K^\ddagger,K=* \tag{21.22}$$

此式与幺正算符的一个条件 $U^\dagger U=1$对应. 由它又可推出两个关系：利用 $KK=1$ 和 $K^\ddagger K^\ddagger=1$，由 $K^\ddagger,K=*KK$ 可得下列二式

$$K^\ddagger,=*K=*K^{-1}$$

$$,K=K^\ddagger*=(K^\ddagger)^{-1}*$$

这两个关系相当于幺正算符的另一个条件 $U^\dagger=U^{-1}$. 以上的三个关系，只有处于左右矢之间时才有意义；而由此三式与幺正算符的定义比较，可以清楚地看到反幺正算符 K(以及 T_0)与幺正算符的类似处和不同处. 当运算熟练之后，区分向左矢或向右矢作用的逗号可以省去.

在希尔伯特空间中，位置算符 $\boldsymbol{R}$、动量算符 $\boldsymbol{P}$ 和轨道角动量算符 $\boldsymbol{L}$ 的时间反演变换为

$$\begin{aligned}T_0\boldsymbol{R}T_0^{-1}&=\boldsymbol{R}\\T_0\boldsymbol{P}T_0^{-1}&=-\boldsymbol{P}\\T_0\boldsymbol{L}T_0^{-1}&=-\boldsymbol{L}\end{aligned}\tag{21.23}$$

为证明这些公式，只需把上式左方作用到任意态矢量$|\psi(t)\rangle$上，并利用(21.19)式即可，例如

$$\begin{aligned}T_0\boldsymbol{R}T_0^{-1}|\psi(t)\rangle&=T_0\boldsymbol{R}T_0|\psi(t)\rangle\\&=T_0\boldsymbol{R}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}'|\boldsymbol{r}'\rangle\langle\psi(-t)|\boldsymbol{r}'\rangle\\&=T_0\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\boldsymbol{r}'|\boldsymbol{r}'\rangle\langle\psi(-t)|\boldsymbol{r}'\rangle\\&=\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\boldsymbol{r}'\left(T_0|\boldsymbol{r}'\rangle\right)\langle\boldsymbol{r}'|\psi(t)\rangle\\&=\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\boldsymbol{r}'|\boldsymbol{r}'\rangle\langle\boldsymbol{r}'|\psi(t)\rangle\\&=\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\boldsymbol{R}|\boldsymbol{r}'\rangle\langle\boldsymbol{r}'|\psi(t)\rangle\\&=\boldsymbol{R}|\psi(t)\rangle\end{aligned}$$

另外二式亦可同样证明. (21.23)式与函数空间中的(21.11)式相当.

自旋1/2粒子系统的时间反演算符 T 由于时间反演算符的具体形式与所用表象有关，在这里取常用的 S_z 表象来作讨论.

粒子所增加的新物理量自旋，应当具有与轨道角动量相同的性质. 因此，

自旋1/2粒子的时间反演算符 T, 除满足(21.10)式或(21.19)式中 T_0 所满足的条件外, 还应满足

$$TST^{-1}=-S \tag{21.24}$$

S 是粒子的自旋算符. 为此令

$$T=UT_0 \tag{21.25}$$

式中 $T_0=KT_1$, 形式与(21.15)式相同, 但 K 的作用是使其后面的所有量(包括自旋量)都取复共轭; U 是一个 2×2 矩阵, 是自旋空间中的算符. 这时(21.24)式成为

$$TST^{-1}=UT_0ST_0^{-1}U^{-1}=US^*U^{-1}$$

在 S_z 表象中, S_x 和 S_z 都是实矩阵, 而 S_y 是纯虚的, 所以 U 应满足

$$US_xU^{-1}=-S_x,\quad US_y^*U^{-1}=S_y,\quad US_zU^{-1}=-S_z \tag{21.26}$$

由此看出, 如取

$$U=\mathrm{i}\sigma_y=\begin{pmatrix}0 & 1\\ -1 & 0\end{pmatrix},\quad U^{-1}=-i\sigma_y \tag{21.27}$$

则(21.26)式即可满足, 于是得时间反演算符 T 为

$$T=UT_0=UKT_1,\quad U=\mathrm{i}\sigma_y \tag{21.28}$$

从而有

$$T^2=TT=-1,\quad T^{-1}=-T \tag{21.29}$$

如果系统中含有不止一个电子, 则 U 应该是每个电子的 $\mathrm{i}\sigma_y$ 的直积:

$$U=\prod\otimes(\mathrm{i}\sigma_y)$$

由于 U 只作用于自旋空间, 其矩阵元都是实数, 所以 U 和 T_0 是对易的.

哈密顿本征函数的时间反演态 讨论时间反演态, 不是必须每次都真的把时间倒过来, 由于定态中的时间因子 $\mathrm{e}^{-\frac{1}{\hbar}Et}$ 在时间反演下不变, 有时可以讨论哈密顿的本征函数的时间反演. 对于不含时的态, 时间反演 $\hat{T}$ 的作用只是对其态函数取复共轭, 即 $\hat{K}$ 的作用; 对于含有自旋1/2粒子的系统, 还要用 $\mathrm{i}\sigma_y$ 即(21.27)式作用.

对于无自旋粒子系统, 取(21.13)式两边的复共轭得

$$\hat{H}\psi_{ni}^*(\boldsymbol{r})=E_n\psi_{ni}^*(\boldsymbol{r})$$

$\psi_{ni}^*(\boldsymbol{r})$ 就是 $\psi_{ni}(\boldsymbol{r})$ 的时间反演态, 可见当哈密顿具有时间反演不变性时, 它的本征函数的时间反演仍是其本征函数, 而本征值不变. 这就发生了一个问题: 时间反演态 $\psi_{ni}^*(\boldsymbol{r})$ 是在原来本征函数 $\{\psi_{ni}(\boldsymbol{r})\}$ 所张的子空间之内呢还是在这个子空间之外?实际上两种情况都有. 为此我们要在下一小节补充一些数学知识.

练习 21.1 证明时间反演算符 $\hat{T}_0$ 是纯量子力学算符，无经典对应力学量；即不存在 $\hat{T}_0 = f(\hat{\boldsymbol{R}}, \hat{\boldsymbol{P}})$，$f$ 为 $\hat{\boldsymbol{R}}$ 与 $\hat{\boldsymbol{P}}$ 的任意可能函数.

提示 用反证法.

练习 21.2 证明任意量子系统的任何态函数都是 $\hat{T}^2$ 的本征函数，且本征值为 $+1$ 或 -1；即有

$$\hat{T}^2 = \pm 1$$

系统中无自旋1/2粒子或有偶数个时取上号，有奇数个自旋1/2粒子时取下号.

练习 21.3 利用上题结果证明：在存在任意电场但无磁场的情况下，含有奇数个电子的系统，其能级中没有单能级，至少是二重简并的（Kramers 定理）.

练习 21.4 单电子包含自旋轨道相互作用的哈密顿为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

其中

$$\hat{H}_0 = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\hat{R}) \right\} I$$

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{2m^2c^2r^3}\boldsymbol{S}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}$$

式中 I 为 2×2 单位矩阵，$\hat{H}_1$ 见(11.9)式.

这里 $\hat{H}$ 虽然不是实算符，证明若

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$$

则 $\psi(\boldsymbol{r})$ 的时间反演态 $\psi'(\boldsymbol{r}) = \hat{T}\psi(\boldsymbol{r}) = \mathrm{i}\sigma_y\psi^*(\boldsymbol{r})$ 满足

$$\hat{H}\psi'(\boldsymbol{r}) = E\psi'(\boldsymbol{r})$$

$\psi(\boldsymbol{r})$ 和 $\psi'(\boldsymbol{r})$ 都是一列二行的旋量.

练习 21.5 在希尔伯特空间中求 $T_0|\boldsymbol{r}\rangle$、$T_0|\boldsymbol{p}\rangle$ 和 $T_0|lm\rangle$.

练习 21.6 在希尔伯特空间中，证明：

$$T_0\boldsymbol{P}T_0^{-1} = -\boldsymbol{P}$$

练习 21.7 下面是一段推导：

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{r}|K|\psi\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\langle \boldsymbol{r}|K|\boldsymbol{r}'\rangle\langle \boldsymbol{r}'|\psi\rangle \\ &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}'\rangle\langle \boldsymbol{r}'|\psi\rangle \\ &= \langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle\end{aligned}$$

推导中利用了 $K|\boldsymbol{r}'\rangle = |\boldsymbol{r}'\rangle$（见练习21.5）. 这一推导结果与(21.16)式不符，原因何在？

练习 21.8 根据希尔伯特空间的算符 K 的定义(21.20)式，证明：

$$KK = 1 \quad \text{即} \quad K^{-1} = K$$

§21-3 实表示和复表示

在本小节中暂不涉及自旋空间.

设$\{D(Q)\}$是群$\{Q\}$的一组幺正的不可约表示，它们都是$d\times d$矩阵，其基函数为$\{\psi_m\}$，其中n是一个给定的数，而$i=1, 2, 3, \cdots, d$.

$$\hat{D}(Q)\psi_{ni}(\boldsymbol{r})=\sum_j \psi_{nj}(\boldsymbol{r})D_{ji}(Q) \tag{21.30}$$

两边取复共轭，得

$$\hat{D}(Q)\psi_{ni}^*(\boldsymbol{r})=\sum_j \psi_{nj}^*(\boldsymbol{r})D_{ji}^*(Q) \tag{21.31}$$

在上式中$\psi_{ni}^*=\hat{T}_0\psi_{ni}^*=\psi_{ni}'$. 上式表明，矩阵元为$D_{ji}^*$的一组矩阵$\{D_{ji}^*(Q)\}$也是群$\{Q\}$的一组幺正的不可约表示，其基函数是$\{\psi_{ni}^*(\boldsymbol{r})\}$.

注意在本小节中算符的复共轭的定义为：在位置及S_z表象中将算符的明显形式中的i换成$-i$的运算. 所以$\hat{\boldsymbol{R}}^*=\hat{\boldsymbol{R}}, \hat{\boldsymbol{P}}^*=-\hat{\boldsymbol{P}}, \hat{\boldsymbol{L}}^*=-\hat{\boldsymbol{L}}; S_x^*=S_x$, $S_y^*=-S_y, S_z^*=S_z$. 因此空间对称变换中的平移、转动和反演算符都满足$\hat{D}^*=\hat{D}$.

现在一般地讨论一个空间对称变换群$\{Q\}$，讨论其d维表示矩阵$D(Q)$与其复共轭表示$D^*(Q)$之间的关系. 表示$\{D(Q)\}$可以分成以下三种类型：

类型1 对所有的$Q, D(Q)$全是实矩阵，这种表示称为**实表示**. 或者虽不全是实矩阵，但与一个实表示$D^0(Q)$等价，即有d维的幺正矩阵U存在，对所有Q满足

$$D^0(Q)=UD(Q)U^{-1} \tag{21.32}$$

这时可以说$D(Q)$是实质上的实表示.

当表示$D(Q)$不全是实矩阵，但与实表示$D^0(Q)$等价时，$D(Q)$必定与其复共轭表示$D^*(Q)$等价. 这是因为(21.32)式的复共轭为

$$D^0(Q)=U^*D^*(Q)(U^*)^{-1}$$

从而

$$D^*(Q)=(U^*)^{-1}D^0(Q)U^*=[(U^*)^{-1}U]D(Q)[(U^*)^{-1}U]^{-1} \tag{21.33}$$

式中方括号中的$(U^*)^{-1}U$是一个幺正矩阵，所以$D^*(Q)$与$D(Q)$等价.

类型2 $D(Q)$与$D^*(Q)$等价，但不存在一个实表示与之等价. 这种表示有时称之为**赝实表示**.

类型3 $D(Q)$与其复共轭$D^*(Q)$不等价，这时称$D(Q)$为群$\{Q\}$的**复表示**.

下面讨论当遇到一组d维的幺正不可约表示时，怎样判断它属于何种类型.

类型3同前两个类型很容易区分. 两个幺正的不可约表示$D(Q)$和$D^*(Q)$等价时，其特征标必然相同，即对一切Q有

$$\chi(Q)=\chi^*(Q) \tag{21.34}$$

若此式成立，表示属于类型1或2，否则属于类型3.

为了区分1，2两种类型，设 $D(Q)$ 与 $D^*(Q)$ 等价，即对一切 Q 有

$$D^*(Q)=ZD(Q)Z^{-1} \tag{21.35}$$

式中 Z 是一个幺正矩阵. 上式的复共轭为

$$D(Q)=Z^*D^*(Q)(Z^*)^{-1}$$

代入(21.35)式中，得

$$D^*(Q)=(ZZ^*)D^*(Q)(ZZ^*)^{-1}$$

对一切 Q 成立. 根据舒尔引理(见§21-1)，$d\times d$ 矩阵 ZZ^* 与一个不可约表示的所有矩阵对易，所以是一个单位矩阵的常数倍：

$$ZZ^*=c1 \quad (c\text{ 为常数}) \tag{21.36}$$

由于 Z 是幺正矩阵，$Z^{-1}=Z^+=\tilde{Z}^*$，$\tilde{Z}$ 代表 Z 的转置，于是 $Z^*=\tilde{Z}^{-1}$，由(21.36)式得 $Z=c\tilde{Z}$. 由此式又有 $\tilde{Z}=cZ$，从而得 $Z=c^2Z$，即 $c^2=1$，于是

$$ZZ^*=c=\pm 1 \tag{21.37}$$

现在证明若{$D(Q)$}属于类型1，则 $c=+1$. 这时(21.33)与(21.35)二式成立. 用与得出(21.36)式相同的方法，可得

$$(U^*)^{-1}U=bZ \tag{21.38}$$

式中 b 是一个常数. 取此式的复共轭

$$U^{-1}U^*=b^*Z^*$$

将上二式两边相乘，得

$$1=|b|^2ZZ^*$$

与(21.37)式比较，得

$$1=|b|^2c$$

由此得

$$c=+1, \quad |b|^2=1 \tag{21.39}$$

证明了若 $D(Q)$ 属类型1，则 $c=+1$.

反过来，若 $c=+1$，$D(Q)$ 必属于类型1，证明如下.

$D(Q)$ 属于类型1即有幺正矩阵 U 存在，满足

$$[UD(Q)U^{-1}]^*=UD(Q)U^{-1} \tag{21.40}$$

对一切 Q 成立. 但是

$$[UD(Q)U^{-1}]^*=U^*D^*(Q)(U^*)^{-1}=(U^*Z)D(Q)(U^*Z)^{-1}$$

若有

$$U^*Z=U \tag{21.41}$$

则(21.40)式即可得到满足. 于是，问题成为在已知(21.37)式中 $c=+1$，即 $ZZ^*=1$ 的情况下，确定有满足(21.41)式的幺正矩阵 U 存在.

取 U 为对称矩阵 $\tilde{U}=U$，这时 $U^*=U^{-1}$，(21.42)式成为

$$UU=Z \tag{21.42}$$

由于 $c=+1$, 所以 $Z^*=Z^{-1}$, 即 $Z=\tilde{Z}$, Z 本身就是一个对称的幺正矩阵, 它可以写成

$$Z=\mathrm{e}^{\mathrm{i}A}$$

A 是一个对称的实矩阵. 于是满足(21.42)式的 U 可以写成

$$U=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{2}A} \tag{21.43}$$

这就证明了 U 的存在, 从而证明了若 $c=+1$, $D(Q)$必属于类型 1.

这样一来, 当(21.37)式中 $c=-1$时, 不可约表示 $D(Q)$就只有一个属于类型 2 的可能了.

上面给出了一个群的幺正不可约表示的三种类型及其判断方法. 但是, 利用 $D^*(Q)$与 $D(Q)$的变换矩阵 Z 来判断, 需要知道完整的矩阵Z, 这是很不方便的. 下面再给出一个利用这个群的特征标进行判断的方法.

设群$\{Q\}$的一个幺正不可约表示为$\{D(Q)\}$, 其复共轭表示为[见(21.35)式]

$$D^*(Q)=ZD(Q)Z^{-1}$$

现在将此式代入正交性定理[(20.6)式]中

$$\sum_Q D^*_{\alpha\delta}(Q)D_{\beta\gamma}(Q)=\sum_Q\sum_{\sigma\rho}Z_{\alpha\sigma}D_{\sigma\rho}(Q)Z^{-1}_{\rho\delta}D_{\beta\gamma}(Q)=\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}\frac{h}{d} \tag{21.44}$$

对于类型 1 和类型 2, $D^{(i)}=D^{(j)}$, 所以 $\delta_{ij}=1$, 而 $n_j=d$ 为表示的维数. 将上式第二个等号两边乘以 $Z_{\delta\chi}Z^{-1}_{\tau\alpha}$ 并对α及δ取和, 得

$$\sum_Q D_{\tau\chi}(Q)D_{\beta\gamma}(Q)=Z_{\gamma\chi}Z^{-1}_{\tau\beta}\frac{h}{d}$$

令 $\chi=\beta$, 并对β取和, 由于 $D(Q)D(Q)=D(Q^2)$, 而上式右边有 $Z^{-1}=Z^*$, 得

$$\sum_Q D_{\tau\gamma}(Q^2)=(ZZ^*)_{\gamma\tau}\frac{h}{d}$$

再令 $\tau=\gamma$, 对γ取和, 由于对于类型 1和类型 2分别有(21.37)式, 即 $ZZ^*=\pm1$, 得

$$\frac{1}{h}\sum_Q\chi(Q^2)=\pm1 \tag{21.45}$$

至于对于类型 3, $D^*(Q)$与 $D(Q)$不等价, 相当于正交性关系(20.6)式中 $i\neq j$ 的情况, 因而 $\delta_{ij}=0$, (21.44)式右方为零. 最后得用特征标判断表示类型的关系为

$$\frac{1}{h}\sum_Q\chi(Q^2)=\begin{cases}+1, & \text{类型1}\\ -1, & \text{类型2}\\ 0, & \text{类型3}\end{cases} \tag{21.46}$$

练习 21.9 证明若一个群的一个不可约表示属于类型 2, 则这个表示一定是偶数维的.

练习 21.10 幺正矩阵 Z 满足 $ZZ^*=1$ 时, 可以通过另一幺正矩阵 V 使其对角化:

$$Z_d = VZV^{-1}$$

式中 Z_d 为对角矩阵.

(1) 已知 Z 时, 给出 V 的计算方法;

(2) Z_d' 为另一对角矩阵, 其对角元为 Z_d 中相应对角元的平方根, 证明矩阵

$$U = V^{-1}Z_d'V$$

满足 $UU=Z$, 以此验证(21.42)式中 U 的存在.

§21-4 时间反演引起的附加简并

现在回过头来讨论 §21-2 最后所提出的问题. 设系统的哈密顿为 $\hat{H}$, 已知其某一特定能级 E 的一组本征函数(共 d 个)是其对称性群$\{Q\}$的一个 d 维的幺正不可约表示 $D(Q)$的基函数. 我们将证明, 这一能级的简并度只有 d 和 $2d$ 这两种可能, 当 $\hat{H}$ 没有时间反演对称性时, 肯定是前者, 而当 $\hat{H}$ 具有时间反演对称性时, 在一定条件下可以发生后一种情况. 这时时间反演引起了多一倍的**附加简并**.

表示 $D(Q)$的 d 个基函数 ψ_i 构成一个 d 维的空间, 这是群$\{Q\}$的一个表示空间$\{\psi_i\}$, 前已提到, 这个表示空间中的每一个矢量都是 $\hat{H}$ 的本征矢量, 本征值都是 E. 那么, 这个表示空间是否就是哈密顿 $\hat{H}$ 的能级为 E 的本征子空间呢?这就要看在这个表示空间之外, 还有没有同一能级的本征函数存在. 当哈密顿 $\hat{H}$ 具有时间反演不变性时, 前已提到, 它的任意一个本征函数 ψ_i 的时间反演 $\psi_i'=T_0\psi_i=\psi_i^*$ 也是同一能级的本征函数. 于是需要考察这些时间反演态是否仍在原来的表示空间$\{\psi_i\}$之内, 如果是, 则能级 E 的简并度仍为 d, 如果所有的时间反演态都在原表示空间之外, 又形成一个新的 d 维空间, 那么能级 E 的简并度就成为 $2d$ 了.

无自旋系统情况 这时有(21.13)和(21.30)二式:

$$\hat{H}\psi_i = E\psi_i \tag{21.47}$$

$$\hat{D}(Q)\psi_i = \sum_j \psi_j D_{ji}(Q) \tag{21.48}$$

式中 $i=1, 2, 3, \cdots, d$. 取上二式的复共轭, 由于 $\hat{H}^*=\hat{H}$, 而无论空间平移、反演或转动都有 $\hat{D}^*=\hat{D}$, 于是得

$$\hat{H}\psi_i^* = E_i\psi_i^* \tag{21.49}$$

$$\hat{D}(Q)\psi_i^* = \sum_j \psi_j^* D_{ji}^*(Q) \tag{21.50}$$

可见 ψ_i^*(共 d 个)仍是能级 E 的本征函数,但却是对称性群$\{Q\}$的另外一个表示 $D^*(Q)$的基函数. ψ_i^*构成一个 d 维表示空间$\{\psi_i^*\}$. 一个群的两个表示,其表示空间要末是完全相同的,要末是完全不同的(即除零矢量外没有共同的矢量),不可能有其他情况(见练习21.7). 于是问题归结为判断两个表示空间$\{\psi_i\}$和$\{\psi_i^*\}$(它们都是 $\hat{H}$ 的能级为 E 的本征子空间)是完全重合还是完全不同,在后者的情况下,发生时间反演引起的附加简并.

根据§21-3,表示 $D(Q)$必属于三种类型之一. 若属于类型3,即$D(Q)$与$D^*(Q)$不等价,则它们是两个不同的表示,根据正交性定理(20.5)式,它们的表示空间$\{\psi_i\}$和$\{\psi_i^*\}$是互相正交的. 这时,时间反演肯定要带来附加简并.

若表示$D(Q)$属于类型1或类型2,即$D(Q)$和$D^*(Q)$等价,这时必有幺正矩阵 Z 存在,满足[(21.35)式]

$$D^*(Q) = ZD(Q)Z^{-1} \tag{21.51}$$

而根据(21.37)式,$D(Q)$属于类型1和类型2时分别有

类型1: $$ZZ^* = +1 \tag{21.52}$$

类型2: $$ZZ^* = -1 \tag{21.53}$$

下面分几步讨论 $D(Q)$和 $D^*(Q)$ 等价的情况:

第一步 若 $D(Q)$和$D^*(Q)$存在一个共同的表示空间,则表示 $D(Q)$必属于类型1.

两个表示有共同的表示空间,即是这两个表示的基矢$\{\psi_i\}$和$\{\psi_i^*\}$都是这个共同的表示空间的基矢. 这时它们一定通过一个幺正变换 U 相联系:

$$\psi_i = \sum_k \psi_k^* U_{ki} \tag{21.54}$$

此式的复共轭是

$$\psi_i^* = \sum_k \psi_k U_{ki}^* \tag{21.55}$$

将此式左方代入(21.54)式右方,得

$$UU^* = 1 \tag{21.56}$$

现在将(21.54)式代入到(21.48)式中,

$$\hat{D}(Q)\sum_k \psi_k^* U_{ki} = \sum_j \sum_k \psi_k^* U_{kj} D_{ji}$$

两边乘以 U_{il}^{-1}并对 i 取和,得

$$\hat{D}(Q)\psi_l^* = \sum_k \psi_k^* (UDU^{-1})_{kl}$$

将此式与(21.50)式比较, 知

$$UDU^{-1}=D^{*}$$

可见, U 即是(21.51)式中的 Z. 此式及(21.56)式证明了若表示 $D(Q)$与其复共轭表示 $D^{*}(Q)$等价, 并有共同的表示空间存在, 则 $D(Q)$必属于类型 1.

第二步 现在证明若 $D(Q)$属于类型 1, 即(21.51)式成立, 而 $ZZ^{*}=+1$, 则 $D(Q)$与 $D^{*}(Q)$一定有共同的表示空间$\{\psi_i\}$.

设 $D(Q)$的一组表示基矢为$\{\psi_i\}$, 则$\{\psi_i^{*}\}$一定是 $D^{*}(Q)$的表示基矢. 我们不必知道$\{\psi_i\}$和$\{\psi_i^{*}\}$是否张成同一空间. 将(22.51)式中的 $D^{*}(Q)$代入到(21.50)式中, 得

$$\hat{D}(Q)\psi_i^{*}=\sum_j \psi_j \sum_k \sum_l Z_{jk} D_{kl} Z_{li}$$

两边乘以 Z_{im}并对 i 取和:

$$\hat{D}(Q)\left(\sum_i \psi_i^{*} Z_{im}\right)=\sum_k \left(\sum_j \psi_j^{*} Z_{jk}\right) D_{km}(Q)$$

可见

$$\psi_i'=\sum_j \psi_j^{*} Z_{ji} \tag{21.57}$$

也是表示 $D(Q)$的一组表示基函数. 用同样方法知

$$\psi_i'^{*}=\sum_j \psi_j Z_{ji}^{*} \tag{21.58}$$

是表示的一组基函数.

由于 $\hat{D}(Q)$是线性算符, ψ_i与ψ_i'之和

$$\varphi_i=\psi_i+\sum_j \psi_j^{*} Z_{ji} \tag{21.59}$$

也是表示$D(Q)$的基函数; 同样 ψ_i^{*}是表示 $D^{*}(Q)$的基函数. 若 $ZZ^{*}=+1$, 则有

$$\sum_k \left(\psi_k^{*}+\sum_j \psi_j Z_{jk}^{*}\right) Z_{ki}=\psi_i+\sum_k \psi_k^{*} Z_{ki} \tag{21.60}$$

此式即为

$$\sum_k \varphi_k^{*} Z_{ki}=\varphi_i \tag{21.61}$$

该式说明$\{\varphi_i\}$与$\{\varphi_i^{*}\}$在同一空间. 至此证明了只要 $ZZ^{*}=+1$, $D(Q)$与 $D^{*}(Q)$的共同表示空间肯定存在, 那就是$\{\varphi_i\}$.

其实, (21.60)式往往是等号左右方的第一及第二项分别相等的, 即

$$\psi_i=\sum_k \psi_k^{*} Z_{ki}, \qquad \psi_k^{*}=\sum_j \psi_j Z_{jk}^{*}$$

这时$\{\psi_i\}$, $\{\psi_i^*\}$, $\{\psi_i'\}$, $\{\psi_i'^*\}$, $\{\varphi_i\}$以及$\{\varphi_i^*\}$实际上都是同一个空间.

第三步 若表示$D(Q)$属于类型2, 即(21.51)式成立而 $ZZ^*=-1$, 则 $D(Q)$的表示空间与 $D^*(Q)$的表示空间必定是完全不同的, 因为否则将根据第一步的讨论导致 $ZZ^*=+1$ 的结论而与前提矛盾. 由于 $D(Q)$和 $D^*(Q)$的表示基矢都是哈密顿 $\hat{H}$ 的本征矢量, 类型2的表示将导致附加简并.

总结以上讨论, 由于哈密顿 $\hat{H}$ 的对称性群$\{Q\}$的不可约表示 $D(Q)$的基函数$\{\psi_i\}$和它的复共轭表示 $D^*(Q)$的基函数$\{\psi_i^*\}$都是 $\hat{H}$ 的本征函数, 当$\{\psi_i\}$与$\{\psi_i^*\}$是同一d维空间时, $\hat{H}$ 的能级E是d重简并的, 而当$\{\psi_i\}$与$\{\psi_i^*\}$完全不同时, 能级 E 的简并度成为$2d$, 这就是时间反演带来的附加简并.

对于没有自旋的系统, 当表示$D(Q)$属于类型1时不发生附加简并, 而当表示$D(Q)$属于类型2或类型3时, 则发生附加简并.

下面举几个与上面所讲内容有关的例子.

第一个例子 一维自由粒子.

一维自由粒子的哈密顿是

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\hat{P}^2 \qquad \left(\hat{P}=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{21.62}$$

具有平移不变性. 从§19-4知, 一维位形空间中的平移算符$Q(\lambda)$的作用为[(19.23)式]

$$Q(\lambda)x=x+\lambda$$

而希尔伯特空间(函数空间)中的平移算符 $\hat{D}(\lambda)$ 及其作用为[(19.32)式及练习19.3]

$$\hat{D}(\lambda)=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\lambda\hat{P}}, \quad \hat{D}(\lambda)\psi(x)=\psi(x-\lambda)$$

一维平移群$\{Q(\lambda)\}$是一个单参量的连续阿贝尔群, 它有无穷多个不可约表示, 这些表示都是一维的, 其形式取

$$D^{(k)}(\lambda)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}k\lambda} \qquad (k=\text{实数}) \tag{21.63}$$

这是一个1×1矩阵, 因为 $D^{(k)}(\lambda_1)D^{(k)}(\lambda_2)=D^{(k)}(\lambda_1+\lambda_2)$与 $Q(\lambda_1)Q(\lambda_2)=Q(\lambda_1+\lambda_2)$二者同构.

$D^{(k)}(\lambda)$的复共轭表示是 $D^{(k)*}(\lambda)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k\lambda}$, 这个表示与 $D^{(k)}(\lambda)$不等价, 因此, 表示 $D^{(k)}(\lambda)$属于类型3. 所以一维自由粒子 $\hat{H}$ 的本征函数有附加简并, 其每一能级的简并度应当是2.

$D^{(k)}(\lambda)$及 $D^{(k)*}(\lambda)$的表示基矢(各有一个)分别是

$$\psi(x)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}, \quad \psi^*(x)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \tag{21.64}$$

因为它们分别满足(21.48)式和(21.49)式, $\psi^*(x)$显然不在$\psi(x)$的(一维)空间之

中，$\psi(x)$ 和 $\psi^*(x)$ 都是哈密顿的本征函数，对应于能级 $E=\frac{1}{2m}p^2$ ($k=p/\hbar$). (21.64)式乘以时间因子 $e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$ 表示向正负两个方向传播的平面波，显然，它们二者互为时间反演态，时间因子在时间反演下是不变的.

第二个例子 碱金属原子.

碱金属原子的薛定谔方程为

$$\hat{H}\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})=E_{nl}\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$$

$\hat{H}$ 具有转动对称性，与空间转动算符 $Q(\boldsymbol{n}\varphi)$ [(19.36)式]对易. 希尔伯特空间中的转动算符是[(19.40)式]

$$\hat{D}(\boldsymbol{n},\varphi)=e^{-\frac{i}{\hbar}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{L}} \tag{21.65}$$

用欧拉角表出的转动群 $\{Q(\alpha\beta\gamma)\}$ 的不可约表示是(见练习22.12)

$$D^l_{m'm}(\alpha\beta\gamma)=e^{-\frac{i}{\hbar}m'\alpha}d^l_{m'm}(\beta)e^{-im\gamma} \tag{21.66}$$

这个表示的特征标是

$$\chi^l(\varphi)=\mathrm{tr}D^l(\varphi,0,0)=\sum_{m=-l}^{l}e^{-im\varphi}=\frac{\sin\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)\varphi\right]}{\sin\frac{\varphi}{2}}$$

见(22.43)式，由此可以看出，$D^l(\alpha\beta\gamma)$ 的复共轭表示 D^{*l} 的特征标也是(21.67)式. D^l 与 D^{*l} 二者的特征标相等，表明二者是等价的. 可见转动群的表示属于类型 1.

具有空间转动对称性的哈密顿不产生时间反演的附加简并，所以能级 E_{nl} 的简并度等于不可约表示 D^l 的维数，即 $d=2l+1$.

转动群的不可约表示 $D^l_{m'm}(\alpha\beta\gamma)$ 的基函数是

$$\langle\theta\varphi|lm\rangle=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}D^{*l}_{m0}(\varphi,\theta,0)=Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{21.67}$$

见(22.64)和(22.65)二式；而其复共轭表示 $D^{*l}_{m'm}(\alpha\beta\gamma)$ 的基函数是 $Y^*_{lm}(\theta,\varphi)$，显然 $\{Y_{lm}(\theta,\varphi)\}$ 与 $\{Y^*_{lm}(\theta,\varphi)\}$ 是完全相同的表示空间，这也是能级 E_{lm} 的本征子空间.

由于 $Y^*_{lm}=Y_{l,-m}$，状态 ψ_{nlm} 的时间反演态是 $\psi^*_{nlm}=\psi_{nl,-m}$，两者的差别是平均概率流密度[(11.32)式]反向，相当于价电子在原子实外面的转动反向，符合时间反演的物理图景.

至于属于类型 2 的不可约表示，在简单问题中极少出现，这种不可约表示

常出现在晶体的空间群对称性中.

第三个例子 自旋1/2粒子系统.

对于由自旋1/2粒子组成的系统,时间反演引起的附加简并的判断与无自旋粒子系统有所不同.这里不拟详述,只指出如下一点:由练习21.2知,对于含奇数个自旋为1/2的粒子系统有 $T^2=-1$,因而 $T^{-1}=-T$,于是

$$T^{\dagger},=-T^{\dagger},TT=-*T \tag{21.68}$$

这样 d 重简并的能级 E 的 d 个基函数$\{\psi_i\}$中任何一个$|\psi_i\rangle$,将和它的时间反演$|\varphi_i\rangle=T|\psi_i\rangle$正交,即有

$$\begin{aligned}\langle\psi_i|\varphi_i\rangle&=\langle\psi_i|,T|\psi_i\rangle=-\langle\psi_i|T^{\dagger}T^{\dagger},T|\psi_i\rangle\\&=-\langle\psi_i|T^{\dagger}*|\psi_i\rangle=-\langle\psi_i|T^{\dagger},|\psi_i\rangle^{*}\\&=-\langle\psi_i|,T|\psi_i\rangle=-\langle\psi_i|\varphi_i\rangle\end{aligned}$$

这就是

$$\langle\psi_i|\varphi_i\rangle=0\quad(i=1,2,3,\cdots) \tag{21.69}$$

此外还有

$$\begin{aligned}\langle\varphi_i|\varphi_i\rangle&=\langle\psi_i|T^{\dagger},T|\psi_j\rangle=\langle\psi_i|*|\psi_j\rangle\\&=\langle\psi_j|\psi_i\rangle^{*}=\delta_{ij}\end{aligned} \tag{21.70}$$

由这两个结论出发可以证明:时间反演不变的奇数个费米子系统,其能级 E 的简并度 d'必为偶数,且在如下的区间内:

$$0\leq d'\leq 2d$$

式中的 d 是能级 E 在不计时间反演运算下的最大正交独立本征态的个数.

证明如下:现取$\{|\psi_i\rangle\}$和$\{|\varphi_i\rangle\}$两组基矢量,ψ与ψ,φ与φ各自互相正交且具有相同 i 的ψ与φ相互正交.但这并不能排除某个$|\varphi\rangle$ (例如$|\varphi_k\rangle$)是不独立的,即它有可能由若干个$|\psi\rangle$叠加组成:

$$|\varphi_k\rangle=\sum_l|\psi_l\rangle c_{lk}$$

l 是在 d 内某个子集合中取和.如果是这样,与$|\varphi_k\rangle$对应的$|\psi_k\rangle$也将不独立,因为考虑到 $T^2=-1$,由上式可得

$$|\psi_k\rangle=-\sum_l|\varphi_l\rangle c_{lk}^{*}$$

于是,在构造独立基时这一对$|\psi_k\rangle$和$|\varphi_k\rangle$应予排除.因此,在 $2d$ 个态矢量中,排除掉的必为偶数,从而剩下的独立基个数(即简并度 d')仍为偶数.同时,当 d 为奇数时,有 $d'>d$.

练习 21.11 试利用(21.48)式证明:一个群的两个不可约表示,其两个表示空间要末完全不同(即除零矢量外没有共同矢量),要末一个完全包含在另一个之内(当维数相同时二者完全重合),没有其他的可能.

练习 21.12 证明一维束缚态的能级都是不简并的.

练习 21.13 平面转子[1]的哈密顿为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varphi^2}$$

式中 I 为转动惯量, φ 为转角. 试讨论其能级有无附加简并.

第四章参考文献

Wigner E P. Group Theory and Its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra. Orlando: Academic Press, 1959. Ch. 14, 15, 16, 24, 26

Cornwell J F. Group Theory in Physics. Orlando: Academic Press, 1984. Vol.1, Ch. 5, 6

谢希德, 蒋平, 陆奋. 群论及其在物理学中的应用. 北京:科学出版社, 1986. 第三章

丁培柱, 王毅. 群及其表示. 北京:高等教育出版社, 1990. 第二、六章

[1] Flügge S. Practical Quantum Mechanics. Berlin: Springer Verlag, 1974. p. 110

第五章　角动量理论

§22　角动量和转动群

§22-1　本章概述

角动量是量子力学中很重要的物理量，值得专辟一章对角动量进行全面的讨论.

轨道角动量有两个引入的途径：其一是同经典角动量进行类比而引入轨道角动量算符(§6-4)；其二是在讨论空间转动对称性时引入轨道角动量(§19-5). 而自旋是量子力学中最重要的没有经典类比的物理量，其引入则是靠假定它与轨道角动量有相同的对易关系以及$s_z=\pm\hbar/2$的事实(§8-6, §19-5). 我们已在§8中讨论了角动量的基本性质，建立了角动量表象，在§19-5中讨论了角动量与空间转动变换的关系.

以上这些内容加上本章前三节，就构成了完整的角动量理论.

在本章的最后两节(§25, §26)中，我们给出了几个单粒子量子力学的综合应用事例，其中包括在各种具体情况下哈密顿的写出和化简，也包括有关角动量的一些定理和公式的具体应用.

§22-2　空间转动

本节是§19-5的延伸，因为那里还有很多问题需要讲清楚. 空间转动远较平移和反演复杂，而且在量子力学中非常重要. 在这一节里我们将对此作较详细的讨论，研究有限转动算符的具体表示、空间转动群及其表示，以及与角动量算符的关系.

首先讨论问题的数学方面. 在§19-5中给出了在位形空间中无限小转动的表示式[(19.36)式]

$$\boldsymbol{r}'=Q(\boldsymbol{n}\,\mathrm{d}\varphi)\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}+\mathrm{d}\varphi\,\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{r} \tag{22.1}$$

式中的转角 $\mathrm{d}\varphi$必须是无限小量. 现在讨论一般的**有限转动**，我们用3×3变换矩阵 Q 泛指一般的转动. 转动变换定义为将位置矢量 $\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{s}$ 变为 $\boldsymbol{r}'=Q\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{s}'=Q\boldsymbol{s}$，并对任意 $\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{s}$ 满足：

$$Q\boldsymbol{r}\cdot Q\boldsymbol{s}=\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{s}$$

的变换. 因此 Q 应是一个(实的)幺正矩阵:

$$Q^{\dagger}=Q^{-1} \quad 或 \quad Q^{\dagger}Q=1 \tag{22.2}$$

取三个单位矢量 $\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3$, 则矢量 $\boldsymbol{r}$ 可写成

$$\boldsymbol{r}=\sum_{i=1}^{3} \boldsymbol{e}_i r_i \tag{22.3}$$

转动后成为

$$\boldsymbol{r}'=\sum_{i=1}^{3} \boldsymbol{e}_i r_i' \tag{22.4}$$

现在对 $\boldsymbol{r}$ 实行转动 Q, Q 只作用于矢量, 所以由(22.3)式得

$$\boldsymbol{r}'=Q\boldsymbol{r}=\sum_i (Q\boldsymbol{e}_i) r_i=\sum_i \boldsymbol{e}_i' r_i \tag{22.5}$$

先看**基矢的转动**, 利用三维位形空间的完全性关系:

$$\sum_i \boldsymbol{e}_i \boldsymbol{e}_i \cdot = 1$$

有

$$\boldsymbol{e}_i'=Q\boldsymbol{e}_i=\sum_j \boldsymbol{e}_j (\boldsymbol{e}_j \cdot Q\boldsymbol{e}_i)=\sum_j \boldsymbol{e}_j Q_{ji} \tag{22.6}$$

Q_{ij} 是在基矢 $\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3$ 下的转动矩阵:

$$(Q)=\begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} \\ Q_{21} & Q_{22} & Q_{23} \\ Q_{31} & Q_{32} & Q_{33} \end{pmatrix} \tag{22.7}$$

再看在同一基矢下新老两个矢量的分量 r_i' 与 r_i 之间的关系, 将(22.6)式代入到(22.5)式中, 并与(22.4)式比较, 得

$$\boldsymbol{r}'=\sum_i \boldsymbol{e}_i' r_i=\sum_{ij} \boldsymbol{e}_j Q_{ji} r_i=\sum_j \boldsymbol{e}_j r_j'$$

于是

$$r_j'=\sum_i Q_{ji} r_i \tag{22.8}$$

这是坐标轴不动时矢量在转动变换 Q 作用下其分量的改变. 注意此式与(22.6)式形式和意义的不同, 那里是转动变换 Q 作用下基矢的变换式.

由于转动矩阵 Q[(22.7)式]满足幺正性条件(22.2)式, 取后者的行列式:

$$\det(Q^{\dagger}Q)=\det Q^{\dagger}\cdot\det Q=(\det Q)^2=1$$

于是有

$$\det Q=\pm 1 \tag{22.9}$$

可见转动可以分成两类, $\det Q=+1$ 的一类称为**正当转动**, 而 $\det Q=-1$ 的一类称为**非正当转动**. 任意多次正当转动相继进行, 结果仍相当于一个正当转动;

而两次或偶数次非正当转动相继进行，则相当于一个正当转动. 全部满足条件(22.2)式的算符 Q 构成**三维转动群**，记为 O(3)；全部正当转动的 Q 是O(3)的一个子群，称为 SO(3)或**三维正当转动群**；而全部非正当转动的 Q 不是群，因为它不满足封闭性条件.

空间反演算符 P[即(19.16)式]由于 $P\boldsymbol{r}=-\boldsymbol{r}$，在转动的定义下也是一种转动，而且是非正当转动，因为

$$P_{ji}=-\delta_{ji},\ \det P=-1$$

任何正当转动继之以空间反演，就成为非正当转动；非正当转动继之以空间反演，就成为正当转动. 所以三维转动群是三维正当转动群与空间反演群二者的直积群.

下面证明，三个正交的矢量若构成右手系的关系，则在正当转动变换之后仍然保持这种关系，而在非正当转动之后则变为左手系的关系；即若 $\boldsymbol{z}=\boldsymbol{x}\times\boldsymbol{y}$，则

$$\begin{aligned}&\text{若}Q\text{为正当转动，}\quad && Q\boldsymbol{z}=Q\boldsymbol{x}\times Q\boldsymbol{y}\\&\text{若}Q'\text{为非正当转动，}\quad && Q'\boldsymbol{z}=-Q'\boldsymbol{x}\times Q'\boldsymbol{y}\end{aligned}\tag{22.10}$$

证明如下：取任意矢量 $\boldsymbol{u}$，则

$$\begin{aligned}Q\boldsymbol{u}\cdot Q\boldsymbol{x}\times Q\boldsymbol{y}&=\sum_{ijk}\varepsilon_{ijk}(Q\boldsymbol{u})_i(Q\boldsymbol{x})_j(Q\boldsymbol{y})_k\\&=\sum_{ijk}\varepsilon_{ijk}\sum_{\alpha}Q_{i\alpha}u_\alpha\sum_{\beta}Q_{j\beta}x_\beta\sum_{\gamma}Q_{k\gamma}y_\gamma=\sum_{\alpha\beta\gamma}\left(\sum_{ijk}\varepsilon_{ijk}Q_{i\alpha}Q_{j\beta}Q_{k\gamma}\right)u_\alpha x_\beta y_\gamma\\&=\sum_{\alpha\beta\gamma}\left(\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\det Q\right)u_\alpha x_\beta y_\gamma=\det Q\,\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{x}\times\boldsymbol{y}\\&=(\det Q)Q\boldsymbol{u}\cdot Q(\boldsymbol{x}\times\boldsymbol{y})\end{aligned}$$

由于 $\boldsymbol{u}$ 是任意矢量，所以有

$$Q\boldsymbol{x}\times Q\boldsymbol{y}=(\det Q)Q(\boldsymbol{x}\times\boldsymbol{y})$$

此即(22.10)式，证毕.

由此可知，刚体的转动是正当转动.

所有的正当转动都可以用两类简单的转动相继进行而达到，其中一个是 $Q(\boldsymbol{k},\alpha)$，一个是 $Q(\boldsymbol{j},\beta)$. 前者是绕 z 轴转 α 角，由图22.1可以看出

$$\begin{aligned}\boldsymbol{i}'&=Q\,\boldsymbol{i}=\boldsymbol{i}\cos\alpha+\boldsymbol{j}\sin\alpha\\\boldsymbol{j}'&=Q\,\boldsymbol{j}=\boldsymbol{i}(-\sin\alpha)+\boldsymbol{j}\cos\alpha\\\boldsymbol{k}'&=Q\,\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}\end{aligned}$$

因此 $Q(\boldsymbol{k}\,\alpha)$的矩阵是

$$Q(k\alpha)=\begin{pmatrix}\cos\alpha & -\sin\alpha & 0\\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \tag{22.11}$$

注意这里是基矢的转动，要用 Q_{ji} 在后面的(22.6)式，而不是 Q_{ji} 在前面的(22.8)式. 同样，$Q(j\beta)$为

$$Q(j\beta)=\begin{pmatrix}\cos\beta & 0 & \sin\beta\\ 0 & 1 & 0\\ -\sin\beta & 0 & \cos\beta\end{pmatrix} \tag{22.12}$$

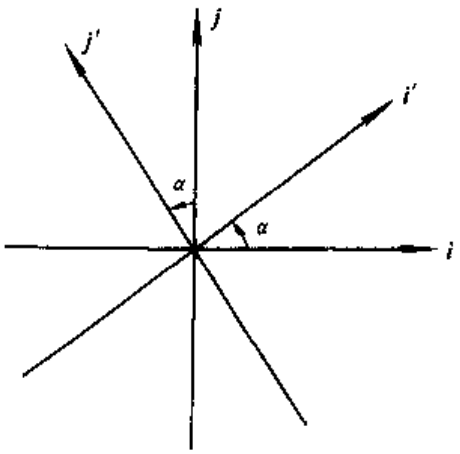


图 22.1

绕任意轴 n 转 φ 角的 $Q(n\varphi)$可以用以上两个简单转动组成，令 n 与 k 的夹角为 θ，n 在 xy 面上的投影与 i 的夹角为 ψ，则

$$Q(n\varphi)=Q(k\psi)Q(j\theta)Q(k\varphi)Q(j,-\theta)Q(k,-\psi)$$

$$Q(n\varphi)=\begin{pmatrix}\cos\varphi+\lambda^2(1-\cos\varphi) & \lambda\mu(1-\cos\varphi)-\nu\sin\varphi & \lambda\nu(1-\cos\varphi)+\mu\sin\varphi\\ \mu\lambda(1-\cos\varphi)+\nu\sin\varphi & \cos\varphi+\mu^2(1-\cos\varphi) & \mu\nu(1-\cos\varphi)-\lambda\sin\varphi\\ \nu\lambda(1-\cos\varphi)-\mu\sin\varphi & \nu\mu(1-\cos\varphi)+\lambda\sin\varphi & \cos\varphi+\nu^2(1-\cos\varphi)\end{pmatrix} \tag{22.13}$$

式中$\lambda\mu\nu$为 n 的方向余弦，绕 n 轴转φ角的转动可以分为5个简单转动. 首先(最右边)的两个转动 $Q(k,-\psi)$和 $Q(j,-\theta)$的作用是把 n 轴转到 k 轴的方向，其次 $Q(k\varphi)$是绕 k 轴转 φ 角，然后两个转动是再把 n 轴转回原来的位置. 这就相当于n轴不动，绕 n 轴转了φ角，如图22.2所示.

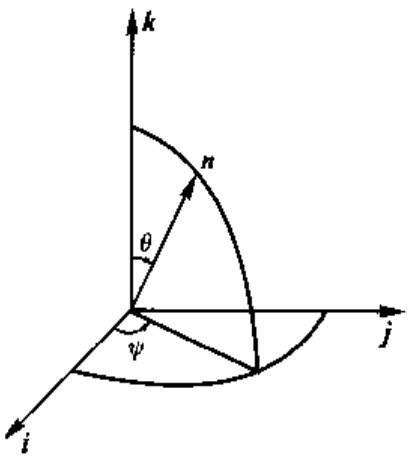


图 22.2

在量子力学中更常用的表示有限转动的参数是**欧拉角**. 欧拉角是α,β,γ三个角，用这三个参数表征所有的正当转动. 刚体的任何正当转动，其最后位置和初始位置之间可以用以下三个转动达到：

$$Q(\alpha\beta\gamma)=Q(k\alpha)\,Q(j\beta)\,Q(k\gamma)$$

即先取定一个固定的坐标系，先绕 z 轴转γ角，再绕 y 轴转β角，最后绕 z 轴转α角，即可达到最后位置，如图22.3所示. 利用(22.11)、(22.12)两式即可算出

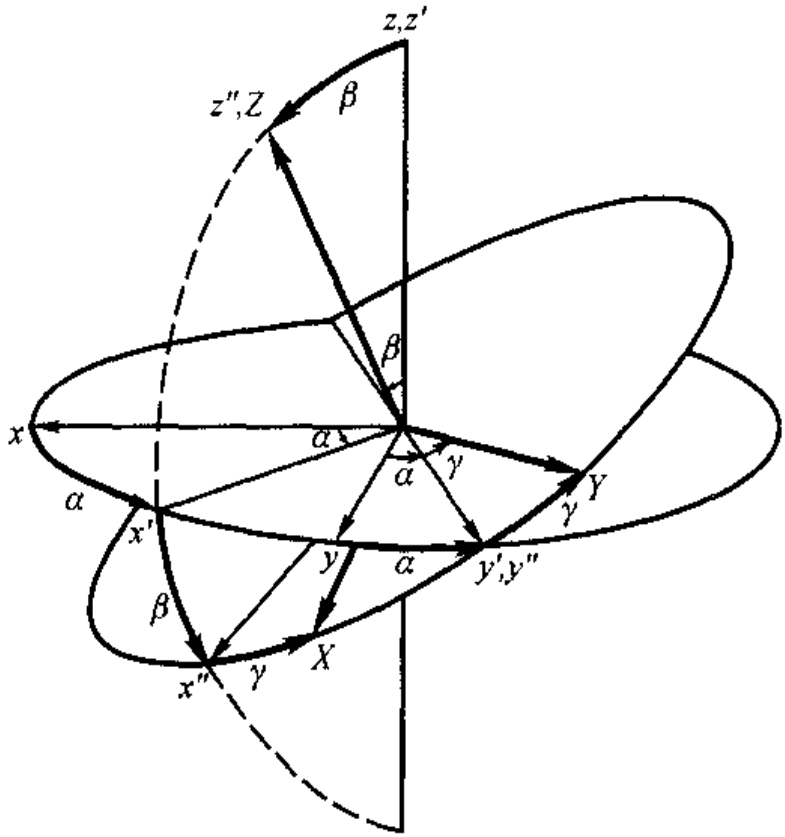


图 22.3 欧拉角

图中 s(x, y, z)为固定坐标, S(X, Y, Z)为系统, s'(x', y', z')和 s''(x'', y'', z'')为辅助坐标系. 开始时, 四个坐标系重合在一起, 所有转动均绕固定轴进行.

(1) 令 S 系作转动 $Q(k\gamma)$;

(2) 令 S 系与 s'' 系固连, 同时作转动 $Q(j\beta)$;

(3) 令 S 系与 s'' 系及 s' 系固连, 同时作转动 $Q(k\alpha)$.

最后 S 系所达到的位置即表示 $Q(\alpha\beta\gamma)$的作用.

$$Q(\alpha\beta\gamma)=\begin{pmatrix}\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma-\sin\alpha\sin\gamma & -\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma-\sin\alpha\cos\gamma & \cos\alpha\sin\beta\\ \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma+\cos\alpha\sin\gamma & -\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma+\cos\alpha\cos\gamma & \sin\alpha\sin\beta\\ -\sin\beta\cos\gamma & \sin\beta\sin\gamma & \cos\beta\end{pmatrix} \tag{20.14}$$

在两种表示法中α, β, γ与$\lambda, \mu, \nu, \varphi$之间的关系是

$$\left.\begin{aligned}
\cos\frac{\varphi}{2}&=\cos\frac{\beta}{2}\cos\frac{\alpha+\gamma}{2}\\
\lambda&=-\frac{1}{\sin\dfrac{\varphi}{2}}\sin\frac{\beta}{2}\sin\frac{\alpha-\gamma}{2}\\
\mu&=\frac{1}{\sin\dfrac{\varphi}{2}}\sin\frac{\beta}{2}\cos\frac{\alpha-\gamma}{2}\\
\nu&=\frac{1}{\sin\dfrac{\varphi}{2}}\cos\frac{\beta}{2}\sin\frac{\alpha+\gamma}{2}
\end{aligned}\right\}\tag{22.15}$$

欧拉角的取值范围是:$0\le\alpha\le2\pi$, $0\le\beta\le\pi$, $0\le\gamma\le2\pi$.

练习 22.1 算出(22.13)式和(22.14)式.

练习 22.2 计算(22.15)式.

练习 22.3 已知一个以(22.7)式形式给定的转动矩阵,

(1) 不用(22.13)式,试用9个 Q_{jl} 表出这一转动的转轴方向;

(2) 不用(22.13)式,也不用(22.14)式,试用9个 Q_{jl} 表出这一转动的转角.

提示 转轴是转动矩阵的本征矢量.

§22-3 正当转动群

现在详细研究正当转动群$\{Q(\alpha\beta\gamma)\}$的性质.这个群是与函数空间中的转动算符群$\{\hat{D}(n\varphi)\}$[(19.38)式]和希尔伯特空间中的转动算符群$\{D(n\varphi)\}$[(19.40)式]同构的.掌握了三维空间的正当转动群$\{Q\}$的性质,也就掌握了 D 的性质.

研究一个群的性质,最主要的是要求出这个群的全部不可约表示及其特征标.为了做到这一点,往往是找另一个与此群同构(或同态)的群,去求这个群的不可约表示.后者常常是某一矢量空间中的变换矩阵群,因为求一个矢量空间中变换的矩阵表示是很容易的事情(§4).

最好的方法是建立正当转动群 SO(3)与二维幺模幺正群 SU(2)的同态关系,然后去求 SU(2)的不可约表示,这样可以一次把所有的不可约表示一齐求出来.

SU(2)群是全部行列式为 +1的2×2复幺正矩阵的集合.其一般形式为

$$u=\begin{pmatrix}a & b\\ c & d\end{pmatrix},\quad u^{\dagger}=\begin{pmatrix}a^{*} & c^{*}\\ b^{*} & d^{*}\end{pmatrix}$$

$\det u=1$导致条件:

$$ad-bc=1$$

而幺正性导致条件:

$$a^*a+c^*c=1$$
$$b^*b+d^*d=1$$
$$a^*b+c^*d=0$$
$$b^*a+d^*c=0$$

以上5式共包含6个实方程,但这6个方程是线性相关的,独立的方程只有5个(试证明之).矩阵中4个复变数共有8个实参数,考虑到5个条件,SU(2)的每个群元由3个实参数决定,其一般形式可以写成

$$u=\begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}, \quad aa^*+bb^*=1 \tag{22.16}$$

取

$$a=m\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\xi}, \quad b=-n\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\zeta}$$

而为使 $aa^*+bb^*=1$,再取 $m=\cos\eta$, $n=\sin\eta$,于是 u 的一般形式又可以写成

$$u(\xi\zeta\eta)=\begin{pmatrix} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\xi}\cos\eta & -\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\zeta}\sin\eta \\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\zeta}\sin\eta & \mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi}\cos\eta \end{pmatrix} \tag{22.17}$$

式中$0\le\xi\le2\pi$, $0\le\zeta\le2\pi$, $0\le\eta<\pi/2$.

SO(3)与 SU(2)的同态关系 为建立二者的关系,首先建立三维位形空间中的点 $\boldsymbol{r}$ 与一个二维复矢量空间中的算符(即矩阵) h 的关系:

$$h=\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}=\begin{pmatrix} z & x-\mathrm{i}y \\ x+\mathrm{i}y & -z \end{pmatrix} \tag{22.18}$$

式中$\boldsymbol{\sigma}$是泡利矩阵,在这里只取它的数学形式而并无自旋的物理意义.

当一个 SU(2)的群元 u 对算符 h 作幺正变换时,得到一个新算符

$$h'=uhu^{-1} \tag{22.19}$$

而 h'又与位形空间中另一个点 $\boldsymbol{r}'$对应:

$$h'=\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}'=\begin{pmatrix} z' & x'-\mathrm{i}y' \\ x'+\mathrm{i}y' & -z' \end{pmatrix} \tag{22.20}$$

由于

$$\det h'=\det(uhu^{-1})=\det h$$

所以有

$$x'^2+y'^2+z'^2=x^2+y^2+z^2$$

由此看出,每一个 SU(2)的元 u,可以把点 $\boldsymbol{r}$ 变到 $\boldsymbol{r}'$而保持其距原点的距离不变.这就是说,每一个 u 与 SO(3)中的某一个元等价,把这个元记为 $Q(u)$.

$$\boldsymbol{r}'=Q(u)\boldsymbol{r}$$

于是有

$$u\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}u^{-1}=Q(u)\boldsymbol{r}$$

可以证明, 对于两个 SU(2)群元 u_1和 u_2, 有

$$(u_1u_2)\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}(u_1u_2)^{-1}=u_1u_2\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}u_2^{-1}u_1^{-1}=u_1\boldsymbol{\sigma}\cdot Q(u_2)\boldsymbol{r}u_1^{-1}$$
$$=\boldsymbol{\sigma}\cdot Q(u_1)Q(u_2)\boldsymbol{r}=\boldsymbol{\sigma}\cdot Q(u_1u_2)\boldsymbol{r}$$

这样就在 SO(3)和 SU(2)之间建立了同态关系, SO(3)群的表示也就是 SU(2)群的表示.

下面举两个例子. 首先, 取 u 为一个一般的对角矩阵

$$u_1(\alpha)=\begin{pmatrix}e^{-i\alpha/2} & 0\\ 0 & e^{i\alpha/2}\end{pmatrix} \tag{22.21}$$

这时

$$h'=u_1hu_1^{-1}=\begin{pmatrix}z & (x-iy)e^{-i\alpha}\\ (x+iy)e^{i\alpha} & -z\end{pmatrix}$$

与 h'[(22.20)式]比较得

$$\begin{cases}x'-iy'=(x-iy)e^{-i\alpha}\\ x'+iy'=(x+iy)e^{i\alpha}\\ z'=z\end{cases}\quad\text{即}\quad\begin{cases}x'=x\cos\alpha-y\sin\alpha\\ y'=x\sin\alpha+y\cos\alpha\\ z'=z\end{cases}$$

从 $\boldsymbol{r}$ 到 $\boldsymbol{r}'$的变换正是绕 z 轴转α角的 $Q(\boldsymbol{k}\alpha)$[见(22.11)式, 注意这是分量的变换, 要用 Q 在前的(22.8)式], 因此得到了对应关系:

$$u_1(\alpha)\text{[(22.21)式]}\longrightarrow Q(\boldsymbol{k}\alpha)\text{ [(22.11)式]} \tag{22.22}$$

再如取 u 为一般的实矩阵

$$u_2(\beta)=\begin{pmatrix}\cos\frac{\beta}{2} & -\sin\frac{\beta}{2}\\ \sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2}\end{pmatrix} \tag{22.23}$$

用同样的方法可得出这个 $u_2(\beta)$ 正好与绕 y 轴转 β角的 $Q(\boldsymbol{j}\beta)$[(22.12)式]对应, 即

$$u_2(\beta)\text{ [(22.23)式]}\longrightarrow Q(\boldsymbol{j}\beta)\text{ [(22.12)式]} \tag{22.24}$$

通过这两个例子就可得出与一般的 $Q(\alpha\beta\gamma)=Q(\boldsymbol{k}\alpha)Q(\boldsymbol{j}\beta)Q(\boldsymbol{k}\gamma)$即与(22.14)式对应的一定是

$$u(\alpha\beta\gamma)=u_1(\alpha)u_2(\beta)u_1(\gamma)=\begin{pmatrix}e^{-i\frac{\alpha+\gamma}{2}}\cos\frac{\beta}{2} & -e^{-i\frac{\alpha-\gamma}{2}}\sin\frac{\beta}{2}\\ e^{i\frac{\alpha-\gamma}{2}}\sin\frac{\beta}{2} & e^{i\frac{\alpha+\gamma}{2}}\cos\frac{\beta}{2}\end{pmatrix} \tag{20.25}$$

这就是 $u(\alpha\beta\gamma)$的一般形式. 此式与一般式(22.17)比较知: $\alpha=\xi+\zeta$,

$\beta=2\eta$, $\gamma=\xi-\zeta$, 因而α, β, γ的取值为

$$0\leq\alpha\leq4\pi,\quad 0\leq\beta\leq\pi,\quad 0\leq\gamma\leq2\pi \tag{22.26}$$

还剩下的一个问题是u和Q是怎样的同态关系. 从(22.19)式可知, u和$-u$是与相同的Q对应的, 问题是除此之外还有没有另外的u也与这个Q对应? 我们设u_1和u产生同样的h', 即

$$u_1\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}u_1^{-1}=u\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}u^{-1}$$

于是

$$u^{-1}u_1\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}=\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}u^{-1}u_1$$

$u^{-1}u_1$是一个模为1的2×2矩阵, 而$\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}$是一个迹为零的厄米矩阵. 可以证明, 同所有这种厄米矩阵都对易的2×2矩阵$u^{-1}u_1$, 只能是正的或负的单位矩阵. 这一点取两个特例即可看出, 设

$$u^{-1}u_1=\begin{pmatrix}a & b\\ c & d\end{pmatrix},\quad \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}_1=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix},\quad \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}_2=\begin{pmatrix}1 & 1\\ 1 & -1\end{pmatrix}$$

由$u^{-1}u_1$与$\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}_1$对易得$b=c=0$, 而由$u^{-1}u_1$与$\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}_2$对易得$a=d$, 再加上$\det(u^{-1}u_1)=1$的条件, 得$a=d=\pm1$, 于是

$$u^{-1}u_1=\pm1\quad 即\quad u_1=\pm u \tag{22.27}$$

证实了与u对应相同Q的只有$-u$一个.

所以, SU(2)群中的u与SO(3)中Q的对应关系是二对一的关系, 两者是同态关系.

SU(2)群的表示 寻找一个群的表示的一般方法是: 首先建立一个自变量空间, 使得这个群本身成为自变量空间对称变换群, 或者与其对称变换群同构; 然后建立一个这些自变量的函数空间作为表示空间, 利用(19.4)式找出函数空间中与原来的群同构(或同态)的算符群, 而函数空间中这个算符群的表示就是原来群的一个表示; 表示的维数就等于函数空间的维数. 因此, 为求群的有限维表示, 必须找到一个有限维的函数空间, 使得其中所有函数(矢量)在群的作用下都不跑出空间之外.

为寻求SU(2)矩阵群的表示, 建立一个复二维的矢量空间, 空间中一般矢量$\boldsymbol{v}$的两个分量ξ、η(复数)便构成两个独立的自变量:

$$\boldsymbol{v}=\begin{pmatrix}\xi\\ \eta\end{pmatrix}$$

2×2的幺正矩阵(22.16)式正好作为这种矢量的变换算符:

$$\boldsymbol{v}'=\begin{pmatrix}\xi'\\ \eta'\end{pmatrix}=u(a,b)\begin{pmatrix}\xi\\ \eta\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a & b\\ -b^* & a^*\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\xi\\ \eta\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a\xi+b\eta\\ -b^*\xi+a^*\eta\end{pmatrix} \tag{22.28}$$

现在建立表示空间, 表示空间的基矢$f_i(\xi,\eta)$应该是ξ和η的函数, 基矢的数

目就是表示的维数. 由于变换(22.28)式是ξ和η的线性变换, 如果取基矢为ξ和η的齐次多项式, 就可以保证表示空间中任意函数变换后仍是同次的齐次多项式, 满足表示空间封闭性的条件.

ξ和η的可能的齐次多项式如下:

零次: 1; 即$\xi^0\eta^0$

1次: ξ, η; 即$\xi^{\frac{1}{2}+\frac{1}{2}}\eta^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}, \xi^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}\eta^{\frac{1}{2}+\frac{1}{2}}$

2次: $\xi^2, \xi\eta, \eta^2$; 即$\xi^{1+1}\eta^{1-1}, \xi^{1+0}\eta^{1-0}, \xi^{1-1}\eta^{1+1}$

…… ……

$2j$ 次: $\xi^{j+j}\eta^{j-j}, \xi^{j+(j-1)}\eta^{j-(j-1)}, \cdots, \xi^{j+(-j)}\eta^{j-(-j)}$

$2j$ 次的齐次多项式共有 $2j+1$个线性无关的项. 所以, 欲求 n 维表示, 可取 $2j=n-1$, 即 $2j+1=n$.

将上面的基矢稍作改变, 乘上一系数, 把$2j+1$维空间的基矢写成标准形式:

$$f_m^j(v)=f_m^j(\xi,\eta)=-\frac{\xi^{j-m}\eta^{j+m}}{\sqrt{(j-m)!(j+m)!}} \tag{22.29}$$

式中 $m=-j,-j+1,\cdots,j-1,j$, 共$2j+1$个. 现在就用(22.29)式作为一般表示空间的基矢, 以便一次能够求出各种维数的表示.

在二维自变量空间的变换 $u(a,b)$之下, 函数空间中的各基矢的变换为(19.4)式:

$$(f')_m^j(v)=\hat{D}(u)f_m^j(v)=f_m^j(u^{-1}v) \tag{22.30}$$

由于 $u^{-1}=u^\dagger$, 由(22.16)式知

$$u^{-1}v=\begin{pmatrix}a^* & -b\\ b^* & a\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\xi\\ \eta\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a^*\xi-b\eta\\ b^*\xi+a\eta\end{pmatrix} \tag{22.31}$$

于是

$$\hat{D}(u)f_m^j(\xi,\eta)=\frac{(a^*\xi-b\eta)^{j-m}(b^*\xi+a\eta)^{j+m}}{\sqrt{(j-m)!(j+m)!}} \tag{22.32}$$

将此式按基函数 $f_{m'}^j(\xi,\eta)$展开, 展开系数就是表示矩阵 $D_{m'm}^j(u)$[参见(20.2)式]:

$$\hat{D}(u)f_m^j(\xi,\eta)=\sum_{m'=-j}^{+j}f_{m'}^j(\xi,\eta)D_{m'm}^j(u) \tag{22.33}$$

$D_{m'm}^j(u)$就是当j取定值时, SU(2)群的表示矩阵, 这些矩阵是$2j+1$维的.

利用二项式定理:

$$(x+y)^n=\sum\frac{n!}{r!(n-r)!}x^r y^{n-r}$$

将(22.32)式右方展开得

$$\begin{aligned}\hat{D}(u)f_m^j(\xi,\eta)=&\sum_{n=0}^{j-m}\sum_{p=0}^{j+m}\frac{(-1)^n\sqrt{(j-m)!(j+m)!}}{n!(j-m-n)!p!(j+m-p)!}\\&\times(a^*)^{j-m-n}b^n(b^*)^p a^{j+m-p}\xi^{j-m-n+p}\eta^{j+m-p+n}\\=&\sum_{n=0}^{j-m}\sum_{m'=n-j}^{n+m}(-1)^n\frac{\sqrt{(j-m)!(j+m)!(j-m')!(j+m')!}}{n!(j-m-n)!(n+m-m')!(j+m'-m)!}\\&\times(a^*)^{j-m-n}b^n(b^*)^{n+m-m'}a^{j+m'-m}\frac{\xi^{j-m'}\eta^{j+m'}}{\sqrt{(j-m')!(j+m')!}}\end{aligned}$$

上式第二步作了代换 $m'=m+n-p$. 现在将上式对 m' 与对 n 的取和对调, 得

$$\sum_{n=0}^{j-m}\sum_{m'=n-j}^{n+m}=\sum_{m'=-j}^{j}\sum_{n}$$

对 n 取和时 n 的取值范围不易写清楚. 但是注意到上式中分母上的四个阶乘, 都是从零起到某一最大值之间的所有整数, 可以说 n 取分母上四个阶乘都不为负的一切整数. 于是, 将此式与(22.33)式比较, 得

$$\begin{aligned}D_{m'm}^j(a,b)=&\sum_n(-1)^n\frac{\sqrt{(j-m)!(j+m)!(j-m')!(j+m')!}}{(j+m'-n)!(j-m-n)!n!(n+m-m')!}\\&\times a^{j+m'-n}(a^*)^{j-m-n}b^n(b^*)^{n+m-m'}\end{aligned}\tag{22.34}$$

这就是我们所求的SU(2)群的 $2j+1$ 维表示的一般形式. 其中 $j=1/2, 1, 3/2, 2, \cdots$ 分别对应于2, 3, 4, 5, … 维表示, 而 m' 和 m 的取值为 $-j, -j+1, \cdots, j-1, j$ 共 $2j+1$ 个值.

表示 $D_{m'm}^j(u)$ 的性质 上面得到了 SU(2)群的所有整数维表示, 这些表示的主要性质有三条: 第一, 这些表示都是幺正表示; 第二, 它们都是不可约表示; 第三, 它们是 SU(2)群的全部不可约表示.

下面证明前两个性质. 首先证明这是幺正表示, 即证明 D 是幺正矩阵:

$$DD^\dagger=1,\quad 即\quad \sum_m D_{m'',m}^j(u)D_{m',m}^{j*}(u)=\delta_{m''m'}\tag{22.35}$$

证明如下: 根据二项式定理有

$$\sum_m f_m^{j*}(\xi\eta)f_m^j(\xi\eta)=\sum_m\frac{(\xi^*\xi)^{j-m}(\eta^*\eta)^{j+m}}{(j-m)!(j+m)!}=\frac{(\xi^*\xi+\eta^*\eta)^{2j}}{(2j)!}\tag{22.36}$$

由于 $\boldsymbol{v}'=u\boldsymbol{v}$, 而 u 是幺正矩阵, 所以 $(u\boldsymbol{v}, u\boldsymbol{v})=(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v})$, 即

$$\begin{pmatrix}\xi'^* & \eta'^*\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\xi'\\ \eta'\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\xi^* & \eta^*\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\xi\\ \eta\end{pmatrix}$$

亦即

$$\xi'^*\xi'+\eta'^*\eta'=\xi^*\xi+\eta^*\eta$$

这说明(22.36)式右方在 u 的变换下是一个不变量,因此其左方也应是不变量,故有

$$\sum_m\left(D(u)f_m^j\right)^*D(u)f_m^j=\sum_m f_m^{j*}f_m^j$$

即

$$\sum_{m''}\sum_{m'}f_{m''}^{j*}f_{m'}^j\left\{\sum_m D_{m''m}^{j*}(u)D_{m'm}^j(u)\right\}=\sum_m f_m^{j*}f_m^j$$

由此式看,若能证明函数 $f_{m''}^{j*}f_{m'}^j$(m''、m'取各值)是线性无关的话,则立即可以得出(22.35)式:证明 $D_{m'm}^j(u)$ 的幺正性.

事实上,$f_{m''}^{j*}f_{m'}^j$ 正是线性无关的.证明可用线性无关的定义进行,即证明

$$\sum_{m''m'}c_{m''m'}f_{m''}^{j*}f_{m'}^j=0$$

必然导致全部系数 $c_{m''m'}$ 为零.此式可具体写成

$$\sum_{m''m'}c_{m''m'}(\xi^*)^{j-m''}(\eta^*)^{j+m''}\xi^{j-m'}\eta^{j+m'}=0$$

它应对复变量 ξ 及 η 的一切值成立.现取 η 为实数,上式成为

$$\sum_\lambda\left[\sum_{m'}c_{\lambda-2j-m',m'}(\xi^*)^{j-(\lambda-2j-m')}\xi^{j-m'}\right]\eta^\lambda=0$$

式中 $\lambda=2j+m'+m''$.在上式中 $\eta^\lambda(\lambda=1,2,3,\cdots)$ 是线性无关的,所以其方括号中为0对一切 λ 成立,即

$$\sum_{m'}c_{\lambda-2j-m',m'}(\xi^*)^{3j-\lambda+m'}\xi^{j-m'}=0$$

各项除以 $(\xi^*)^{3j-\lambda}\xi^j$ 得

$$\sum_{m'}c_{\lambda-2j-m',m'}\left(\frac{\xi^*}{\xi}\right)^{m'}=0$$

但是

$$\frac{\xi^*}{\xi}=\frac{x-\mathrm{i}y}{x+\mathrm{i}y}=\frac{\cos\theta-\mathrm{i}\sin\theta}{\cos\theta+\mathrm{i}\sin\theta}=\mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\theta}=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\tau}$$

式中 $\tau=-2\theta$ 可取一切实数;而当 τ 取实数时,$\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\tau}$($m=1,2,3,\cdots$ 或 1/2, 3/2, 5/2, …)是线性无关的,于是最后得 $c_{\lambda-2j-m',m'}=0$ 对一切 λ 和 m' 成立,即 $c_{m''m'}=0$

对一切 m''和 m'成立，从而证明了表示矩阵 $D^j_{m'm}(u)$的幺正性.

下面证明表示(22.34)式都是不可约表示. 我们用舒尔引理(见§20-1)，该引理说，若除单位矩阵的常数倍以外，没有矩阵能同一组表示的所有矩阵对易，则这组表示是不可约表示. 设有一矩阵 M 与 j 取定值的一组 $D^j_{m'm}(u)$ 对易：

$$M D^j_{m'm}(a,b)=D^j_{m'm}(a,b)M \tag{22.37}$$

证明 M 只能是一个单位矩阵的常数倍即可.

既然 M 与全部 $D^j_{m'm}(a,b)$ 对易，取其中 $a=\exp(\mathrm{i}\alpha/2)$ 及 $b=0$的那一个(这个值满足条件 $a^2+b^2=1$)：

$$D^j_{m'm}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\alpha}{2}},0)=C\delta_{m'm}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\alpha}\quad (C\text{ 为常数})$$

这是因为(22.34)式中的取和各项都有 b 和 b^*. 现在 $b=0$，只有它们的指数也为零的项才不等于零，于是(22.37)式的 mm''元成为

$$M_{mm''}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}m''\alpha}-\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\alpha})=0$$

当 $m\neq m''$ 时 $M_{mm''}=0$，即 M 必须是对角的.

然后再另取一个带有非对角元的 $D^j_{m'm}$，这时(22.37)式的 mm''元导致

$$M_{mm}D^j_{mm''}=D^j_{mm''}M_{m''m''}$$

由于 $D^j_{mm''}\neq 0$，所以必有 $M_{mm}=M_{m''m''}$，由此可知 M 的所有对角元都相等；即不论 j 为何值，M 只能是一个单位矩阵的常数倍. 这就证明了(22.34)式 SU(2)群的的不同维数的表示，都是不可约的.

SO(3)群的表示 同 SO(3)群的每一个群元 $Q(\alpha\beta\gamma)$相对应的 SU(2)群元 $u(\alpha\beta\gamma)$是(22.25)式，而后者的表示矩阵是(22.34)式. 在(22.25)式中，相当于

$$a=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\alpha+\gamma}{2}}\cos\frac{\beta}{2},\quad b=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\alpha-\gamma}{2}}\sin\frac{\beta}{2}$$

将此二式代入(22.34)中即可得出 SO(3)群的群元的表示矩阵元如下[1]：

$$D^j_{m'm}(\alpha\beta\gamma)=\sum_n(-1)^n\frac{\sqrt{(j-m)!(j+m)!(j-m')!(j+m')!}}{(j+m'-n)!(j-m+n)!n!(n+m-m')!}$$
$$\times\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m'\alpha}\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2j+m'-m-2n}\left(\sin\frac{\beta}{2}\right)^{2n+m-m'}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\gamma} \tag{22.38}$$

在上式中，为了与其它公式中的相因子关系相协调，已将推导所得结果中的一个系数 $(-1)^{m-m'}$ 去掉了. 这只要通过一个相似变换即可，例如 $A_{m'm}=(-1)^{m-m'}B_{m'm}$ 用幺正矩阵 $M_{\mu\nu}=\delta_{\mu\nu}\mathrm{i}^{-2\mu}$ 来作相似变换

[1] 此式的一种不用群论的推导方法见§30-3.

$$A^{l}_{m'm}=\sum_{\nu\mu}M_{m'\nu}(-1)^{\mu-\nu}B_{\nu\mu}M^{-1}_{\mu m}=\mathrm{i}^{2(m'-m)}(-1)^{m-m'}B_{m'm}=B_{m'm}$$

就可以把 $A_{m'm}$ 中的$(-1)^{m-m'}$ 消去.

现在研究转动矩阵 $Q(\alpha\beta\gamma)$[(22.14)式]与它的表示 $D^{j}_{m'm}(\alpha\beta\gamma)$ [(22.38)式]之间的对应关系. 它们之间的对应是通过 SU(2)群的群元 $u(ab)$[(22.16)式]和它的表示 $D^{j}_{m'm}(ab)$ [(22.34)式]联系起来的.

我们已经知道, 与每一个 $Q(\alpha\beta\gamma)$对应的 u, 有$+u(\alpha\beta\gamma)$和$-u(\alpha\beta\gamma)$两个, 见(22.27)式. 现在来看一看群元 u 与其表示 D^{j} 的对应关系. 当 a 和 b 改为 $-a$ 和 $-b$ 时. $u(ab)$[(22.16)式]变为$-u(ab)$ 而 $D^{j}(ab)$[(22.34)式] 则相差一个 $(-1)^{2j}$:

$$u(-a,-b)=-u(ab),\quad D^{j}_{m'm}(-a,-b)=(-1)^{2j}D^{j}_{m'm}(ab)$$

这就是说, 当 j 为整数时, u 与$-u$的表示是相同的, 所以 $Q(\alpha\beta\gamma)$只对应于一个表示 $D^{j}(\alpha\beta\gamma)$; 而当 j 为半数时, $+u$ 和 $-u$ 表示不同, 既然一个 $Q(\alpha\beta\gamma)$既与 $+u$ 对应, 又与 $-u$ 对应, 那么一个 $Q(\alpha\beta\gamma)$将有两个不同的表示 D^{j} 与之对应.

于是, 当 $j=l$, 即 j 为整数时, 对应关系为

$$Q(\alpha\beta\gamma)\begin{matrix}\nearrow\\\searrow\end{matrix}\begin{matrix}+u(\alpha\beta\gamma)\\-u(\alpha\beta\gamma)\end{matrix}\begin{matrix}\searrow\\\nearrow\end{matrix}D^{l}_{m'm}(\alpha\beta\gamma)\tag{22.39}$$

而当 j=半数时,

$$Q(\alpha\beta\gamma)\begin{matrix}\nearrow\\\searrow\end{matrix}\begin{matrix}+u(\alpha\beta\gamma)\ \to\ D(u)=D^{j}_{m'm}(\alpha\beta\gamma)\\-u(\alpha\beta\gamma)\ \to\ D(-u)=D^{j}_{m'm}(\alpha+2\pi,\beta\gamma)\end{matrix}\tag{22.40}$$

这是因为在(22.25)式中, 若$\alpha\to\alpha+2\pi$, $\beta\to\beta$, $\gamma\to\gamma$, 则$u(\alpha\beta\gamma)\to-u(\alpha\beta\gamma)$.

至此, 求出了正当转动群 SO(3)的全部不可约表示(22.38)式. 其中奇数维的表示($j=l$ 为整数)是确实表示, 与转动有一对一的关系; 而偶数维的表示(j 为半数)则有两个不同的表示矩阵对应于同一个转动.

j 为半数的偶数维表示, 作为一个矩阵群, 需要参数α一直变到 4π才能得出全部的群元; 即表示矩阵群的群元总数要比被表示的正当转动群的群元数多一倍. 有时人们把正当转动群的群元数也同样扩大一倍来适应这种情况, 使得一一对应仍能保持, 即在转动中也将α的区域由 $0\sim2\pi$ 扩大到 $0\sim4\pi$, 而认为α与$\alpha+2\pi$在数学上是不同的角度, 这种扩大了的群称为正当转动群的**覆盖群**, 而正当转动群是它的一个子群.

下面写出 j=1/2和 j=1两种情况的表示矩阵 D^{j} 的明显形式, 在矩阵中行和列的编号 m' 和 m 习惯上取由大到小的顺序, m'大的在上面, m 大的在左边.

$$D^{1/2}(\alpha\beta\gamma)=\begin{pmatrix} e^{-i\frac{\alpha+\gamma}{2}}\cos\frac{\beta}{2} & -e^{-i\frac{\alpha-\gamma}{2}}\sin\frac{\beta}{2} \\ e^{i\frac{\alpha-\gamma}{2}}\sin\frac{\beta}{2} & e^{i\frac{\alpha+\gamma}{2}}\cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix} \tag{22.41}$$

这个表示矩阵与 $u(\alpha\beta\gamma)$[(22.25)式]完全一样. 三维表示是

$$D^{1}(\alpha\beta\gamma)=\begin{pmatrix} e^{-i(\alpha+\gamma)}\cos^2\frac{\beta}{2} & -\sqrt{2}e^{-i\alpha}\cos\frac{\beta}{2}\sin\frac{\beta}{2} & e^{-i(\alpha-\gamma)}\sin^2\frac{\beta}{2} \\ \sqrt{2}e^{-i\gamma}\cos\frac{\beta}{2}\sin\frac{\beta}{2} & \cos^2\frac{\beta}{2}-\sin^2\frac{\beta}{2} & -\sqrt{2}e^{i\gamma}\cos\frac{\beta}{2}\sin\frac{\beta}{2} \\ e^{i(\alpha-\gamma)}\sin^2\frac{\beta}{2} & \sqrt{2}e^{i\alpha}\cos\frac{\beta}{2}\sin\frac{\beta}{2} & e^{i(\alpha+\gamma)}\cos^2\frac{\beta}{2} \end{pmatrix} \tag{22.42}$$

$D(\alpha\beta\gamma)$算符的一个在实际问题中的应用例, 见 § 27-5.

下面求表示 D^j 的特征标(参见 § 20-1). 特征标是类的函数, 而所有相同转角的转动属于同一类. 例如 $Q(\boldsymbol{n}, \varphi)$和 $Q(\boldsymbol{n}', \varphi)$, 一定会有转动 S, 将 $\boldsymbol{n}$ 轴转到 $\boldsymbol{n}'$ 轴(这种转动不止一个), 因此

$$Q(\boldsymbol{n}, \varphi)=S^{-1}Q(\boldsymbol{n}', \varphi)S$$

可见 $Q(\boldsymbol{n}, \varphi)$与 $Q(\boldsymbol{n}', \varphi)$同属一类.

既然如此, 求特征标就可以利用一个转角为 φ 的最简单的转动, 例如 $Q(\boldsymbol{k}, \varphi)=Q(\varphi, 0, 0)$,

$$D^j_{m'm}(\varphi,0,0)=e^{-im'\varphi}\delta_{m'm}$$

所以特征标$\chi^j(\varphi)$为

$$\begin{aligned}\chi^j(\varphi)&=\mathrm{tr}\,D^j(\varphi,0,0)=\sum_{m=-j}^{j}e^{-im\varphi}\\&=(e^{ij\varphi}+e^{i(j-1)\varphi}+\cdots+e^{-ij\varphi})\frac{(e^{i\varphi}-1)e^{-i\varphi/2}}{(e^{i\varphi}-1)e^{-i\varphi/2}}\\&=\frac{\sin\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)\varphi\right]}{\sin\frac{\varphi}{2}}\end{aligned} \tag{22.43}$$

这就是转动群的特征标的公式.

最后, 给出表示矩阵元和特征标的正交性关系如下:

$$\int D^{*j'}_{\mu'\nu'}(\alpha\beta\gamma)D^j_{\mu\nu}(\alpha\beta\gamma)\sin\beta\,\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\beta\,\mathrm{d}\gamma=\delta_{jj'}\delta_{\mu\mu'}\delta_{\nu\nu'}\frac{16\pi^2}{2j+1} \tag{22.44}$$

式中对的α积分限是0 ~ 4π, β是0 ~ π而 γ是0 ~ 2π.

$$\int \chi^{l}(\theta)\chi^{l'}(\theta)(1-\cos\theta)\,\mathrm{d}\theta = \pi\delta_{ll'} \tag{22.45}$$

练习 22.4 试直接由(22.34)式求 $D^{1/2}(ab)$ 和 $D^{1}(ab)$.

练习 22.5 试由(22.38)式求 $D^{J}_{m'm}(00\gamma)$ 和 $D^{J}_{m'm}(0\beta 0)$.

练习 22.6 设 l 和 m 为整数, 证明

$$D^{l}_{lm}(\alpha\beta\gamma)=(-)^{l-m}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}l\alpha}\sqrt{\frac{(2l)!}{(l-m)!(l+m)!}}\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{l+m}\left(\sin\frac{\beta}{2}\right)^{l-m}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\gamma}$$

练习 22.7 通常将 $D^{l}_{m'm}(\alpha\beta\gamma)$ 写成

$$D^{l}_{m'm}(\alpha\beta\gamma)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m'\alpha}d^{J}_{m'm}(\beta)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\gamma}$$

仿照(22.41)式和(22.42)式, 写出 $d^{1}(\beta)$的矩阵.

练习 22.8 用欧拉角α,β,γ表出正当转动的2, 3, 4维表示的特征标 $\chi^{1/2}(\alpha\beta\gamma)$, $\chi^{1}(\alpha\beta\gamma)$ 和 $\chi^{3/2}(\alpha\beta\gamma)$. (可有两种方法.)

练习 22.9 证明 $D^{1}(\alpha\beta\gamma)$ [即(22.42)式]与 $Q(\alpha\beta\gamma)$ [(22.14)式]相似:

$$D^{1}=UQU^{-1}$$

并求出变换矩阵 U.

提示 可先用$(0\beta 0)$求出 U, 再用$(\alpha\beta\gamma)$验证.

练习 22.10 写出 $d^{2}_{m'm}(\beta)=D^{2}_{m'm}(0\beta 0)$的各矩阵元.

答

$$d^{2}_{22}=d^{2}_{2-2}=\cos^{4}\frac{\beta}{2}$$

$$d^{2}_{21}=-d^{2}_{12}=-d^{2}_{-2-1}=d^{2}_{-1-2}=-\frac{1}{2}\sin\beta(1+\cos\beta)$$

$$d^{2}_{20}=d^{2}_{02}=d^{2}_{-20}=d^{2}_{0-2}=\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^{2}\beta$$

$$d^{2}_{2-1}=d^{2}_{1-2}=-d^{2}_{-21}=-d^{2}_{-12}=\frac{1}{2}\sin\beta(\cos\beta-1)$$

$$d^{2}_{2-2}=d^{2}_{-22}=\sin^{4}\frac{\beta}{2}$$

$$d^{2}_{11}=d^{2}_{-1-1}=\frac{1}{2}(2\cos\beta-1)(\cos\beta+1)$$

$$d^{2}_{10}=d^{2}_{0-1}=-d^{2}_{01}=-d^{2}_{-10}=-\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\beta\cos\beta$$

$$d^{2}_{1-1}=d^{2}_{-11}=\frac{1}{2}(2\cos\beta+1)(1-\cos\beta)$$

$$d^{2}_{00}=\frac{1}{2}(3\cos^{2}\beta-1)$$

§22-4 正当转动与角动量

上面已经求出了正当转动群 SO(3)的全部不可约表示(22.38)式. 方法是利用同其它群的同构关系间接得来的, 因此还不知道这些表示的基矢是什么. 现在设法找出这些表示的基矢, 因为它们有很强的物理意义.

按通常寻求群的表示的程序, 首先应当选定一个表示空间, 在这一空间中找到一组算符群与给定的群同构或同态, 然后去求这些算符的表示. 这一程序的前半已经做过了. 对于正当转动群, 我们已经找到了一个算符群[(19.40)式]:

$$D(\boldsymbol{n}\varphi)=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi \boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{L}} \tag{22.46}$$

以及位置表象中另一个算符群[(19.38)式]

$$\hat{D}(\boldsymbol{n}\varphi)=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi \boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}} \tag{22.47}$$

这两个算符群都是与正当转动群$\{Q(\boldsymbol{n}\varphi)\}$同态的, 证明见(19.5)式. 后来在考虑了自旋变量之后, 把以上二式扩展为(19.48)式:

$$D(\boldsymbol{n}\varphi)=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi \boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}} \tag{22.48}$$

这就是说, 正当转动群的表示空间是已经有了的, 对(22.46)式是单粒子的希尔伯特空间; 对(22.47)式是位置表象态函数$\psi(\boldsymbol{r})$的函数空间; 而对(22.48)式则是位形希尔伯特空间和自旋空间二者的直积空间. 只要在这些空间中, 利用表示矩阵的具体形式(22.38)式, 就不难求出表示基矢了.

利用表示基矢与表示矩阵的关系式(22.30)式, 设希尔伯特空间中第 j 个不可约表示 D^j 的第 m 个基矢为 $f_m^j=|m\rangle^j$, 则有

$$D(\boldsymbol{n}\varphi)|m\rangle^j=\sum_{m'}|m'\rangle^j D^j_{m'm}(\boldsymbol{n}\varphi) \tag{22.49}$$

首先取 $Q(\boldsymbol{n}\varphi)$为绕 z 轴的转动 $Q(\boldsymbol{k}\varphi)$, 这时 $D(\boldsymbol{k}\varphi)$的欧拉角形式为 $D(0\,0\varphi)=\exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi J_z)$, 而 $D^j_{m'm}(00\varphi)=\delta_{m'm}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\varphi}$ (见练习22.5), 于是

$$\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi J_z}|m\rangle^j=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\varphi}|m\rangle^j$$

对φ取导数, 然后令$\varphi=0$, 得

$$J_z|m\rangle^j=m\hbar|m\rangle^j \tag{22.50}$$

其次再取绕 y 轴转φ角的转动, 这时 $D^j_{m'm}(0\varphi 0)$ 为(见练习22.5)

$$D^j_{m'm}(0\varphi0)=-\frac{1}{2}\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\,\delta_{m'm+1}+\frac{1}{2}\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\,\delta_{m'm-1}$$

由此得

$$J_y|m\rangle^j=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2}\sqrt{(j-m)(j+m+1)}|m+1\rangle^j+\frac{\mathrm{i}\hbar}{2}\sqrt{(j+m)(j-m+1)}|m-1\rangle^j \tag{22.51}$$

同样有

$$J_x|m\rangle^j=\frac{\hbar}{2}\sqrt{(j-m)(j+m+1)}|m+1\rangle^j+\frac{\hbar}{2}\sqrt{(j+m)(j-m+1)}|m-1\rangle^j \tag{22.52}$$

由最后二式得

$$(J_x\pm\mathrm{i}J_y)|m\rangle^j=\hbar\sqrt{(j\mp m)(j\pm m+1)}|m\pm1\rangle^j \tag{22.53}$$

又得

$$J^2|m\rangle^j=j(j+1)\hbar^2|m\rangle^j \tag{22.54}$$

由此发现，在希尔伯特空间中，正当转动群的表示基矢就是角动量 $\boldsymbol{J}$ 的本征矢量：

$$|m\rangle^j=|jm\rangle \tag{22.55}$$

这是一个很重要的结论，它将转动群的表示同物理上的角动量的本征矢量联系起来了. 由此，有

$$\begin{aligned}D(\alpha\beta\gamma)|jm\rangle&=\sum_{m'}|jm'\rangle D^j_{m'm}(\alpha\beta\gamma)\\ \langle j'm'|D(\alpha\beta\gamma)|jm\rangle&=D^j_{m'm}(\alpha\beta\gamma)\delta_{j'j}\end{aligned} \tag{22.56}$$

在这个意义上，我们称 $D(\alpha\beta\gamma)$ 为**转动算符**.

这里发生一个问题，既然表示基矢就是 $|jm\rangle$，那么当初在得到(19.48)式或(19.40)式时，为什么不立即以 $|jm\rangle$ 或 $|lm\rangle$ 作为基矢去求表示矩阵呢？为什么还要动用群论而费这么大事呢？答案是那样做是完全可以的，也能得出 $D^j_{m'm}(\alpha\beta\gamma)$ 的普遍公式(22.38)式[1]，而用群论的方法更能突出角动量和对称性的密切关系，能够理解得更深刻一些.

现在我们在态函数空间做同样的事，即在态函数空间中寻求 $D^l_{m'm}(\alpha\beta\gamma)$ 的表示基函数. 在(22.49)式中取 $j=l$，并取位置 $(\theta\varphi)$ 表象. 令 $\langle\theta\varphi|m\rangle^l=f^l_m(\theta\varphi)$，则得

$$\hat{D}(\boldsymbol{n}\gamma)f^l_m(\theta\varphi)=\sum_{m'}f^l_{m'}(\theta\varphi)D^l_{m'm}(\boldsymbol{n}\gamma) \tag{22.57}$$

式中 $\hat{D}(\boldsymbol{n}\gamma)$ 即为(22.47)式，但我们不用该式右方的明显表式. 此外，由于 $f^l_m(\theta\varphi)$ 是 $\theta\varphi$ 空间的函数，所以 $\hat{D}$ 中的转角改用 γ.

首先取转动为 $Q(00\gamma)$，这时 $D^l_{m'm}(00\gamma)=\delta_{m'm}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\gamma}$，而(22.57)式左边为

[1] 参见：Edmonds A D. Angular Momentum in Quantum Mechanics. Princeton: Princeton University Press, 1957. Ch. 4, pp. 53～62

$f_m^l(\theta,\varphi-\gamma)$，于是有

$$f_m^l(\theta,\varphi-\gamma)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\gamma}\,f_m^l(\theta,\varphi)$$

取上式两边的$\theta=0$，得

$$f_m^l(0,\varphi-\gamma)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\gamma}\,f_m^l(0,\varphi) \tag{22.58}$$

但是$(0\ \varphi)$点是单位球面与 z 轴的交点. 此点与γ无关，应有

$$f_m^l(0,\varphi-\gamma)=f_m^l(0,\varphi) \tag{22.59}$$

由以上两式看，只有 $m=0$时 $f_m^l(0,\varphi)$ 才能不为零，否则 $f_m^l(0,\varphi)$ 只能为零，即

$$f_m^l(0,\varphi)=\delta_{m0}f \qquad (f\text{ 为常数}) \tag{22.60}$$

因此又有

$$f_m^l(0,0)=\delta_{m0}f \tag{22.61}$$

$m=0$的要求，使得j 只能为整数 l 而不能取半数. 因此函数空间只能成为转动群的奇数维的表示空间，而不能成为偶数维的表示空间.

现在从(22.61)式出发，讨论一个转动 Q，使$(\theta\varphi)$成为$(0\,0)$即

$$(0\,0)=Q(\theta\varphi),\quad \text{而}\quad (\theta\varphi)=Q^{-1}(0\,0)$$

这样的转动应该是 $Q(0,-\theta,-\varphi)$. 将这个 Q 与(22.61)式代入(22.57)式，一方面有

$$\hat{D}(Q)f_m^l(0,0)=f_m^l\left[Q^{-1}(0,0)\right]=f_m^l(\theta\varphi)$$

另一方面有

$$\hat{D}(Q)f_m^l(0,0)=\sum_{m'}f_{m'}^l(0,0)D_{m'm}^l(0,-\theta,-\varphi)$$

$$=f\,D_{0m}^l(0,-\theta,-\varphi)$$

由此二式得所求的表示基矢 $f_m^l(\theta\varphi)$ 为

$$f_m^l(\theta\varphi)=f\,D_{0m}^l(0,-\theta,-\varphi)=f\,D_{m0}^{*l}(\varphi,\theta,0) \tag{22.62}$$

常数可由归一化决定：

$$f^*f\int D_{m0}^l(\varphi,\theta,0)D_{m0}^{*l}(\varphi,\theta,0)\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi=1$$

将此式对 m 求和，即可利用 $\hat{D}$ 的幺正性：

$$f^*f\int\sum_{m=-l}^{l}(\hat{D}^\dagger)_{0m}^l(\varphi,\theta,0)D_{m0}^l(\varphi,\theta,0)\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi=2l+1$$

$$f^*f\int(\hat{D}^\dagger\hat{D})_{00}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi=2l+1$$

于是

$$f^*f4\pi=2l+1,\quad f=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \tag{22.63}$$

最后得转动群在$\theta\varphi$的函数空间的表示基矢的具体形式是

$$\langle\theta\varphi|lm\rangle = f_m^l(\theta\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} D_{m0}^{*l}(\varphi,\theta,0) \tag{22.64}$$

这是从另一途径得到的表示基矢$f_m^l(\theta\varphi)$的具体形式. 从上面在希尔伯特空间中的讨论得知, 这个表示基矢一定是$\hat{L}^2$和$\hat{L}_z$的共同本征函数$Y_{lm}(\theta,\varphi)$, 即(8.63)式或(8.64)式, 于是得

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} D_{m0}^{*l}(\varphi,\theta,0) \tag{22.65}$$

这是球谐函数和表示矩阵元之间的一个关系.

练习 22.11 研究两个转动: $Q_1 = Q(\pi/2,\pi/2,\pi)$, $Q_2 = Q(0,\pi/2,\pi/2)$, 按以下要求具体掌握有限转动算符$D^l(\alpha\beta\gamma)$的物理意义:

(1) 写出两个转动的$D_{m'm}^{1/2}$和$D_{m'm}^{1}$;

(2) 求自旋算符S_x, S_y, S_z分别经历上述两个转动后的结果;

(3) 求S_x, S_y, S_z的本征矢量分别经历上述两个转动后的结果;

(4) 求轨道角动量算符L_x, L_y, L_z分别经历上述两个转动后的结果;

(5) 求球谐函数$Y_{11}(\theta,\varphi)$, $Y_{10}(\theta,\varphi)$和$Y_{1,-1}(\theta,\varphi)$分别经历上述两个转动后的结果.

§23 角动量的耦合

这一节讨论角动量的耦合. "耦合"一词是历史上传下来的, 其含义并不唯一, 也不准确. 我们这里讨论的是角动量$\boldsymbol{J}_1$和$\boldsymbol{J}_2$的共同本征矢量与$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2$的本征矢量之间的关系, 即角动量空间中这两组基矢之间的关系.

"耦合"一词通常带有相互作用的含义, 说两个东西耦合, 就是指二者有相互作用; 还可以说二者耦合的强弱. 在本节中"耦合"一词没有这个意思, $\boldsymbol{J}_1$和$\boldsymbol{J}_2$没有相互作用时也可以讨论$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2$, 反过来$\boldsymbol{J}_1$和$\boldsymbol{J}_2$有较强相互作用时, 使用$\boldsymbol{J}$的本征矢做基矢也未必最好.

在后面的§25和§26中, 我们给出了在具体情况下如何选择基矢的事例, 可供参考.

§23-1 两个角动量的耦合

现在研究互相对易的两个角动量算符$\boldsymbol{J}_1$和$\boldsymbol{J}_2$, 它们二者的矢量和算符是

$$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2 \tag{23.1}$$

$\boldsymbol{J}_1$和$\boldsymbol{J}_2$可以是一个系统的两个子系统的角动量, 这时$\boldsymbol{J}$就是这个大系统的总

角动量;它们也可以是同一个系统的不同的角动量,例如一个电子的轨道角动量和自旋角动量,这时 $\boldsymbol{J}$ 就是这个电子的总角动量.

任何系统的希尔伯特空间,总可以写成两个空间的直积:$|\psi\rangle=|\alpha\rangle\otimes|\beta\rangle$,前者的矢量 $|\alpha\rangle$ 不受空间转动的影响,而后者的矢量在空间转动时要发生相应的变化,这后一空间的基矢$\{|jm\rangle\}$就是这个系统的角动量的本征矢量.

设子系统1的角动量算符为 J_1^2 和 J_{1z},本征矢量为 $|j_1m_1\rangle$;子系统2的相应量为 J_2^2、J_{2z} 和 $|j_2m_2\rangle$;而大系统的角动量为 $J^2=(\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2)^2$ 和 $J_z=(J_{1z}+J_{2z})$,本征矢量为 $|j_1j_2jm\rangle$,这是 J_1^2,J_2^2,J^2 和 J_z 的共同本征矢量.现在描写大系统的态矢量随空间转动而变的那一部分,从两个子系统角度讲是在空间$\{|j_1m_1\rangle\otimes|j_2m_2\rangle\}$中,而从大系统的角度讲,是在空间$\{|j_1j_2jm\rangle\}$中,事实上这两组基矢所张成的空间是同一个空间,两组基矢可以通过一个幺正变换相联系.

取固定的 j_1 和 j_2,则$\{|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle\}$和$\{|j_1j_2jm\rangle\}$应该是同一个子空间的两组基矢,二者的关系为

$$|j_1j_2jm\rangle=\sum_{m_1}\sum_{m_2}|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle\langle j_1j_2m_1m_2|j_1j_2jm\rangle \tag{23.2}$$

$$=\sum_{m_1}\sum_{m_2}|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm} \tag{23.3}$$

式中

$$S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm}=\langle j_1j_2m_1m_2|j_1j_2jm\rangle \tag{23.4}$$

是在这一 j_1j_2 确定的子空间中两组基矢变换的幺正矩阵,称为 CG **系数**(Clebsch-Gordan **系数**),Wigner **系数或矢量耦合系数**.这里 $|j_1j_2m_1m_2\rangle=|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle$.

在这一空间中的矢量,若取$\{|j_1j_2m_1m_2\rangle\}$为基矢的表象,称为**不耦合表象**,若取$\{|j_1j_2jm\rangle\}$为基矢,则称为**耦合表象**.

j_1 和 j_2 取定的子空间,从不耦合表象的基矢数目来看,显然是 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 维的,当然,耦合表象的基矢$\{|j_1j_2jm\rangle\}$的数目也应该是这么多.我们就从这一点来看一下,量子数 j 的取值范围应该是什么.

我们把严格的计算留到§23-2中进行.这里只给出一个概况.首先,用 $J_z=J_{1z}+J_{2z}$ 分别作用到(23.2)式左右两边,可得

$$m=m_1+m_2 \tag{23.5}$$

这是 CG 系数的一个重要关系.其次证明,若对某一个 m',$|jm'\rangle$ 在此空间,则所有的 $2j+1$ 个 $|jm\rangle(-j\le m\le j)$ 必然都在此空间.原因很简单,若(23.2)式中 $|jm'\rangle$ 可以表为 $|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle$ 的叠加,则两边用 $J_\pm=J_{1\pm}+J_{2\pm}$ 作用时,左边成为 m

取各值的$|jm\rangle$, 而右边所产生的各项中 j_1j_2 不会改变, 只是 m_1m_2取不同值, 而且不会所有的项都成为零. 因此所有的$|jm\rangle(-j\le m\le j)$都在上述空间之中. 此外, 本空间中最大的 j 应该是j_1+j_2. 证明可用反证法: 设 $j>j_1+j_2$ 的$|jm\rangle$也可以表为$|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle$的叠加, 用 $J_+=J_{1+}+J_{2+}$分别作用于等号两边若干次, 使左边成为$|jj\rangle$, 这时右边各项已全部为零, 因为 m_1和 m_2必须满足(23.5)式. 由于结果$|jj\rangle=0$是不可能的, 所以前提必然是不可能的. j 还可取 j_1+j_2-1, j_1+j_2-2, … 各值, 现在设法求出最小的j 值. 设这个最小值为 x, 则根据$\{|jm\rangle\}$的数目, 有

$$(2j_1+1)(2j_2+1)=[2(j_1+j_2)+1]+[2(j_1+j_2-1)+1]+\cdots+[2x+1]$$

右边是一个(j_1+j_2-x+1)项的等差级数, 由此得

$$x^2=(j_1-j_2)^2$$

即最小的j 值是$|j_1-j_2|$. 最后得

$$j=j_1+j_2,j_1+j_2-1,j_1+j_2-2,\cdots,|j_1-j_2| \tag{23.6}$$

CG 系数$S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm}$既然是一个幺正矩阵的矩阵元, 它必然满足下面两个正交性关系:

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1}\sum_{m_2=-j_2}^{j_2}S^{j_1j_2*}_{j'm'm_1m_2}S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm}=\delta_{j'j}\delta_{m'm} \tag{23.7}$$

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}\sum_{m=-j}^{j}S^{j_1j_2}_{m_1'm_2'jm}S^{j_1j_2*}_{jmm_1m_2}=\delta_{m_1'm_1}\delta_{m_2'm_2} \tag{23.8}$$

式中

$$S^{j_1j_2*}_{jmm_1m_2}=\langle j_1j_2jm|j_1j_2m_1m_2\rangle \tag{23.9}$$

见(23.4)式. 事实上 CG 系数的国际标准值都是实数, 所以

$$\left(S^{j_1j_2}_{jmm_1m_2}\right)^*=\langle j_1j_2jm|j_1j_2m_1m_2\rangle=\langle j_1j_2m_1m_2|j_1j_2jm\rangle=S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm} \tag{23.10}$$

这一点在§23-2中即可看出.

§23-2 CG 系数的计算

CG 系数$S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm}$的普遍公式有多种等价的形式, 也有多种不同的推导方法. 这里采用一种最直接、也是最简单的推导方法.

我们从 CG 系数的定义

$$|j_1j_2jm\rangle=\sum_{m_1m_2}|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle\,S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm} \tag{23.11}$$

出发, 首先求 $m=j$ 的特殊情况的$S^{j_1j_2}_{m_1m_2jj}$, 简写为$a_{m_1m_2}$

$$|j_1 j_2 j j\rangle = \sum_{m_1 m_2} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle\, a_{m_1 m_2}\delta(m_1+m_2, j) \tag{23.12}$$

计算 $a_{m_1 m_2}$ 时利用两个性质：第一，等号两边都是 $J_z=J_{1z}+J_{2z}$ 的本征矢量，本征值为 $m_1+m_2=j$，这一点已在上式右边的 $\delta(m_1+m_2,j)$ 中体现出来；第二，利用 $J_+|jj\rangle=0$ 的性质，即

$$\begin{aligned}
0 = J_+|jj\rangle &= (J_{1+}+J_{2+})\sum_{m_1 m_2}|j_1 m_1\rangle|j_2 m_2\rangle\, a_{m_1 m_2}\delta(m_1+m_2,j)\\
&= \sum_{m_1 m_2}|j_1, m_1+1\rangle|j_2 m_2\rangle\sqrt{(j_1-m_1)(j_1+m_1+1)}\, a_{m_1 m_2}\delta(m_1+m_2,j)\\
&\quad + \sum_{m_1 m_2}|j_1 m_1\rangle|j_2, m_2+1\rangle\sqrt{(j_2-m_2)(j_2+m_2+1)}\, a_{m_1 m_2}\delta(m_1+m_2,j)\\
&= \sum_{m_1 m_2'}|j_1, m_1+1\rangle|j_2, m_2'+1\rangle\sqrt{(j_1-m_1)(j_1+m_1+1)}\, a_{m_1, m_2'+1}\\
&\quad \times\delta(m_1+m_2'+1, j)\\
&\quad + \sum_{m_1' m_2}|j_1, m_1'+1\rangle|j_2, m_2+1\rangle\sqrt{(j_2-m_2)(j_2+m_2+1)}\, a_{m_1'+1, m_2}\\
&\quad \times\delta(m_1'+m_2+1, j)
\end{aligned}$$

由此可以得出一个递推公式：

$$a_{m_1 m_2} = -\sqrt{\frac{(j_2-m_2+1)(j_2+m_2)}{(j_1-m_1)(j_1+m_1+1)}}\, a_{m_1+1, m_2-1}\delta(m_1+m_2, j) \tag{23.13}$$

递推下去，得

$$\begin{aligned}
a_{m_1 m_2} &= (-1)^2\sqrt{\frac{(j_2-m_2+1)(j_2+m_2)}{(j_1-m_1)(j_1+m_1+1)}}\cdot\sqrt{\frac{(j_2-m_2+2)(j_2+m_2-1)}{(j_1-m_1-1)(j_1+m_1+2)}}\, a_{m_1+2, m_2-2}\\
&= \cdots = (-1)^{j_1-m_1}\sqrt{\frac{\dfrac{(j_1+j_2-j)!}{(j_2-m_2)!}\dfrac{(j_2+m_2)!}{(j_2-j_1+j)!}}{\dfrac{(j_1-m_1)!}{1!}\dfrac{(2j)!}{(j_1+m_1)!}}}\, a_{j_1, j-j_1}\\
&= (-1)^{j_1-m_1}\sqrt{\frac{(j_1+m_1)!(j_2+m_2)!}{(j_1-m_1)!(j_2-m_2)!}}\, a
\end{aligned} \tag{23.14}$$

式中

$$a = \sqrt{\frac{(j_1+j_2-j)!}{(j_2-j_1+j)!(2j)!}}\, a_{j_1, j-j_1} \tag{23.15}$$

这是一个与 m_1 和 m_2 无关的常数. a 可以用 $|j_1 j_2 j j\rangle$ 的归一化条件，即

$$\sum_{m_1 m_2}|a_{m_1 m_2}|^2 = 1 \quad (m_1+m_2=j)$$

求出. 再利用练习23.3的第二式, 可以求得

$$a=\sqrt{\frac{(2j+1)!(j_1+j_2-j)!}{(j+j_1+j_2+1)!(j+j_1-j_2)!(j-j_1+j_2)!}} \tag{23.16}$$

代回(23.14)式, 得

$$\begin{aligned}S^{j_1j_2}_{m_1m_2jj}&=a_{m_1m_2}\\&=\delta(m_1+m_2,j)\times(-1)^{j_1-m_1}\sqrt{\frac{(2j+1)!(j_1+j_2-j)!}{(j+j_1+j_2+1)!(j+j_1-j_2)!(j-j_1+j_2)!}}\\&\quad\times\sqrt{\frac{(j_1+m_1)!(j_2+m_2)!}{(j_1-m_1)!(j_2-m_2)!}}\end{aligned} \tag{23.17}$$

现在来求一般的 CG 系数 $S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm}$:

$$\begin{aligned}S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm}&=\langle j_1m_1|\langle j_2m_2|j_1j_2jm\rangle\\&=\sqrt{\frac{(j+m)!}{(2j)!(j-m)!}}\langle j_1m_1|\langle j_2m_2|(J_-)^{j-m}|j_1j_2jj\rangle\end{aligned}$$

取其复共轭得

$$S^{j_1j_2*}_{m_1m_2jm}=\sqrt{\frac{(j+m)!}{(2j)!(j-m)!}}\langle j_1j_2jj|(J_{1-}+J_{2-})^{j-m}|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle \tag{23.18}$$

先来计算

$$\begin{aligned}&(J_{1+}+J_{2+})^{j-m}|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle\\&=\sum_s\frac{(j-m)!}{s!(j-m-s)!}(J_{1+})^s|j_1m_1\rangle(J_{2-})^{j-m-s}|j_2m_2\rangle\\&=\sum_s\frac{(j-m)!}{s!(j-m-s)!}|j_1,m_1+s\rangle|j_2,m_2+j-m-s\rangle\\&\quad\times\sqrt{\frac{(j_1-m_1)!(j_1+m_1+s)!}{(j_1-m_1-s)!(j_1+m_1)!}}\sqrt{\frac{(j_2-m_2)!(j_2+m_2+j-m-s)!}{(j_2-m_2-j+m+s)!(j_2+m_2)!}}\end{aligned}$$

将此式及(23.17)式代入(23.18)式, 并注意到 $S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm}$ 是实数, 得 CG 系数的最后结果为

$$\begin{aligned}S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm}&=\delta(m_1+m_2,m)\\&\quad\times\sqrt{(2j+1)\frac{(j_1+j_2-j)!(j_1-m_1)!(j_2-m_2)!(j+m)!(j-m)!}{(j+j_1+j_2+1)!(j+j_1-j_2)!(j-j_1+j_2)!(j_1+m_1)!(j_2+m_2)!}}\\&\quad\times\sum_s(-1)^{j_1-m_1+s}\frac{(j_1+m_1+s)!(j+j_2-m_1-s)!}{s!(j-m-s)!(j_1-m_1-s)!(j_2-j+m_1+s)!}\end{aligned} \tag{23.19}$$

这就是 CG 系数的普遍表式中的一种形式，称为 CG 系数的 Edmonds 形式.

CG 系数还有一种 Racah 形式：

$$S^{j_1 j_2}_{m_1 m_2 j m}=\delta(m_1+m_2,m)\sqrt{(2j+1)\frac{(j_1+j_2-j)!(j+j_2-j_1)!(j+j_1-j_2)!}{(j+j_1+j_2+1)!}}$$
$$\times\sqrt{(j+m)!(j-m)!(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!}$$
$$\times\sum_z(-1)^z\frac{1}{z!(j_1+j_2-j-z)!(j_1-m_1-z)!(j_2+m_2-z)!}$$
$$\times\frac{1}{(j-j_2+m_1+z)!(j-j_1-m_2+z)!} \tag{23.20}$$

此式是与(23.19)式完全等价的，而此式更为对称一些.

在以上的讨论中，求和变量的取值范围是不使分母括号中的量为负的所有正整数，而遇到 $m>j$ 的情况，系数将自动为零. 至于量子数 j_1 j_2 m_1 m_2 等则可以取整数也可以取半数.

在 CG 系数的 Edmonds 形式中，可以从(23.19)式分母上的 $(j+j_1-j_2)!(j-j_1+j_2)!$ 明显看出，当 $j<|j_1-j_2|$ 时 CG 系数为零；而在 Racah 形式中，则可从 $(j_1+j_2-j-z)!$ 看出，当 $j>j_1+j_2$ 时 CG 系数为零.

练习 23.1 利用恒等式 $(x+y)^n(x+y)^m=(x+y)^{n+m}$ 及 Taylor 展开，证明：

$$\sum_{r=0}^{\infty}\binom{n}{r}\binom{m}{t-r}=\binom{n+m}{t}$$

对整数 n 和 m 都成立；式中 $\binom{n}{r}$ 定义为

$$\binom{n}{r}=\frac{n(n-1)(n-2)\cdots(n-r+1)}{r!}$$

练习 23.2 利用上题，证明当 a,b,c,n,m,s 为正整数，且 $a>b$, $a>c$, $s<n+m$ 时有

$$\frac{a!}{b!c!}=\sum_{r=0}^{\infty}\frac{(a-b)!(a-c)!}{(a-b-r)!(a-c-r)!(b+c-a+r)!r!}$$

$$\frac{(n+m)!}{n!m!s!(n+m-s)!}=\sum_{r=0}^{\infty}\frac{1}{(n-r)!(s-r)!(m-s+r)!r!}$$

凡负整数的阶乘定义为∞.

提示 在上题结果中令 $n+m=a$, $m=b$, $n+m-t=c$ 可得前式；在前式中令 $a=n+m$, $b=m$, $a-c=s$ 可得后式.

练习 23.3 证明当 $s\geq n\geq 0$, $s\geq t\geq 0$ 及 $a\geq c$, $b\geq d$ 时有

$$\frac{(s-n)!(s-t)!}{n!t!(s-n-t)!}=\sum_{r=0}^{\infty}(-)^r\frac{(s-r)!}{r!(n-r)!(t-r)!}$$

$$\frac{(a+b+1)!(a-c)!(b-d)!}{(c+d)!(a+b-c-d+1)!}=\sum_{s=0}^{\infty}\frac{(a+s)!(b-s)!}{(c+s)!(d-s)!}$$

提示 利用练习23.1的结果，取 $n>0$, $m<0$, $n+m<0$ 可得前式；取 $n<0$, $m<0$可得后式.

练习 23.4 利用前二题的结果，证明：

$$\frac{(j+j_2-m_1-s)!}{(j_1-m_1-s)!(j-m-s)!(j-j_1+j_2)!(j_2+m-m_1)!}$$
$$=\sum_u\frac{1}{u!(j_1-j_2-m-s+u)!(j-j_1+j_2-u)!(j_2+m_2-u)!}$$

及

$$\sum_s(-1)^s\frac{(j_1+m_1+s)!}{s!(j_2-j+m_1+s)!(j_1-j_2-m+u-s)!}$$
$$=(-1)^{j_1-j_2-m+u}\frac{(j_1+m_1)!(j+j_1-j_2)!}{(j_1-j_2-m+u)!(j_1-j-m_2+u)!(j+m-u)!}$$

提示 前者利用练习23.2的第二式；后者利用练习23.3的第一式.

练习 23.5 利用上题结果，证明 CG 系数的 Edmonds 形式(23.19)式与 Racah 形式(23.20)式等价.

§23-3 CG 系数和转动矩阵

由于角动量的本征矢量$|j_1m_1\rangle$, $|j_2m_2\rangle$和$|j_1j_2jm\rangle$都是空间转动群 SO(3)的不可约的表示基矢，而转动矩阵 $D^j_{m'm}(Q)$ 又是 SO(3)群$\{Q(\boldsymbol{n}\varphi)\}$的不可约表示，所以CG系数与转动矩阵有很密切的关系.

由(22.66)式有

$$D_1(\boldsymbol{n}\varphi)|j_1m_1\rangle=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}_1}|j_1m_1\rangle=\sum_{m_1'}|j_1m_1'\rangle D^{j_1}_{m_1'm_1}(\boldsymbol{n}\varphi)$$

$$D_2(\boldsymbol{n}\varphi)|j_2m_2\rangle=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}_2}|j_2m_2\rangle=\sum_{m_2'}|j_2m_2'\rangle D^{j_2}_{m_2'm_2}(\boldsymbol{n}\varphi)$$

于是，在直积空间中有

$$D(\boldsymbol{n}\varphi)|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2)}|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle$$
$$=\sum_{m_1'm_2'}|j_1m_1'\rangle|j_2m_2'\rangle D^{j_1j_2}_{m_1'm_2',m_1m_2}(\boldsymbol{n}\varphi)\qquad(23.21)$$

式中

$$D^{j_1j_2}(\boldsymbol{n}\varphi)=D_1^{j_1}(\boldsymbol{n}\varphi)\otimes D_2^{j_2}(\boldsymbol{n}\varphi)\qquad(23.22)$$

另一方面，偶合表象的基矢$|j_1j_2jm\rangle$是 $\boldsymbol{J}^2=(\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2)^2$和 J_z (还有 J_1^2 和 J_2^2)的本征矢量，因而也是转动群的一个不可约表示的基矢：

$$D(\boldsymbol{n}\varphi)|j_1j_2jm\rangle = e^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}}|j_1j_2jm\rangle = \sum_{m'}|j_1j_2jm'\rangle D^j_{m'm}(\boldsymbol{n}\varphi) \tag{23.23}$$

现在从两套基矢的关系式(23.11)式出发:

$$|j_1j_2jm\rangle = \sum_{m_1m_2}|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm} \tag{23.24}$$

此式的逆变换是

$$|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle = \sum_{jm}|j_1j_2jm\rangle\left(S^{j_1j_2}\right)^{-1}_{jmm_1m_2} \tag{23.25}$$

令(23.24)式两边经受一个转动 Q, 则有

$$\begin{aligned}
D(Q)|j_1j_2jm\rangle &= \sum_{m_1m_2}D_1(Q)|j_1m_1\rangle D_2(Q)|j_2m_2\rangle S_{m_1m_2jm}\\
&= \sum_{m_1m_2}\sum_{m_1'm_2'}|j_1m_1'\rangle|j_2m_2'\rangle\left(D_1^{j_1}\otimes D_2^{j_2}\right)_{m_1'm_2',m_1m_2}S_{m_1m_2jm}\\
&= \sum_{m_1m_2}\sum_{m_1'm_2'}\sum_{j'm'}|j_1j_2j'm'\rangle S^{-1}_{j'm',m_1'm_2'}\left(D_1^{j_1}\otimes D_2^{j_2}\right)_{m_1'm_2',m_1m_2}S_{m_1m_2jm}\\
&= \sum_{j'm'}|j_1j_2j'm'\rangle\left[S^{-1}\left(D_1^{j_1}\otimes D_2^{j_2}\right)S\right]_{j'm',jm}
\end{aligned}$$

将此式与(23.23)式比较, 得

$$\left[S^{-1}\left(D_1^{j_1}(Q)\otimes D_2^{j_2}(Q)\right)S\right]_{j'm',jm} = \delta_{j'j}D^j_{m'm}(Q) \tag{23.26}$$

这是一个说明 CG 系数与转动群的表示之间关系的重要关系式.

$D^{j_1}_{m_1'm_1}(Q)$ 和 $D^{j_2}_{m_2'm_2}(Q)$ 都是转动群$\{Q\}$的不可约表示, 二者的直积矩阵也是转动群的一个表示, 但一般说来, 两个不可约表示的直积是可约的. 以 CG 系数作为矩阵元的矩阵 S, 正是这个可约表示的约化矩阵. 正如(23.26)式所表明的, $D^{j_1}\otimes D^{j_2}$ 被约化之后, 成为一个块对角矩阵, 也就是成为一些不可约表示矩阵 $D^j(Q)$的直和, 其中 j 的取值满足(23.6)式.

利用(23.26)式也可以求得 CG 系数的一个普遍公式. 将它改写为

$$\sum_j\left(SD^j(Q)S^{-1}\right)_{m_1'm_2',m_1m_2} = \left(D^{j_1}(Q)\otimes D^{j_2}(Q)\right)_{m_1'm_2',m_1m_2}$$

两边乘以 $D^{j*}(Q)$ 并对 Q 积分, 利用(21.44)式可得

$$S_{m_1'm_2'j'm'}S^{-1}_{jmm_1m_2}\frac{16\pi^2}{2j'+1} = \int D^{j_1}_{m_1'm_1}(Q)D^{j_2}_{m_2'm_2}(Q)D^{j'*}_{m'm}(Q)\mathrm{d}Q$$

式中 $m' = m_1' + m_2'$, $m=m_1+m_2$, $\mathrm{d}Q=\sin\beta\mathrm{d}\alpha\mathrm{d}\beta\mathrm{d}\gamma$. 由于右边转动矩阵 $D^j_{m'm}(Q)$

是完全已知的, 见(22.38)式, 由此即可设法求出 $S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm}$ 的普遍公式[1]. 用此法求得的 CG 系数的公式为

$$S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm}=\delta(m_1+m_2,m)\times\sqrt{(2j+1)\frac{(j+j_1-j_2)!(j-j_1+j_2)!(j_1+j_2-j)!(j+m)!(j-m)!}{(j+j_1+j_2+1)!(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!}}\times\sum_n(-1)^{n+j_2+m_2}\frac{(j+j_2+m_1-n)!(j_1-m_1+n)!}{(j-j_1+j_2-n)!(j+m-n)!n!(n+j_1-j_2-m)!} \tag{23.27}$$

此式称为 CG 系数 Wigner 形式, 与其他形式(23.19)式和(23.20)式都是等价的.

练习 23.6 证明(23.27)式与(23.20)式等价.

提示 利用练习23.2第二式和练习23.3第一式.

练习 23.7 取 $j_1=j_2=1$, 取转动 $Q=(0,\pi/2,0)$, 写出:(1) $D^1\otimes D^1$;(2) S;(3) S^{-1}(这三者都是9×9矩阵);以矩阵形式计算(23.26)式左边, 对此进行验证.

注 $D^2_{m'm}(0\beta0)$ 的矩阵元见练习22.10.

§23-4 CG 系数和3j 符号

在文献中有多种不同的符号表示 CG 系数. 本书所用的符号 $S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm}$ 来自 Wigner 的书, 这种符号与 CG 系数的原始定义最为接近:

$$S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm}=\langle j_1j_2m_1m_2|j_1j_2jm\rangle \tag{23.28}$$

下面对 CG 系数的性质作一概括.

CG 系数的性质 1. 在 CG 系数(23.28)式中, j_1、j_2和 j 可以是整数, 也可以是半数, 但必须满足:

$$j_1+j_2+j=\text{整数} \tag{23.29}$$

以及三角形条件:

$$\begin{aligned}j_1+j_2-j\geq0\\ j_1-j_2+j\geq0\\ -j_1+j_2+j\geq0\end{aligned} \tag{23.30}$$

---

[1] Wigner E. Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra. Orlando: Academic Press, 1939. pp. 189～191

而 m_1、m_2和 m 必须满足:

$$m_1+m_2=m \tag{23.31}$$

只有满足这些条件时,CG 系数才不为零.

2. CG 系数是实数,

$$S^{j_1j_2*}_{m_1m_2jm}=S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm}=S^{j_1j_2}_{jmm_1m_2} \tag{23.32}$$

$$\langle j_1j_2m_1m_2|j_1j_2jm\rangle=\langle j_1j_2jm|j_1j_2m_1m_2\rangle \tag{23.33}$$

3. CG 系数满足幺正性条件,

$$\sum_{m_1m_2}S^{j_1j_2}_{j'm'm_1m_2}S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm}=\delta_{j'j}\delta_{m'm} \tag{23.34}$$

$$\sum_{jm}S^{j_1j_2}_{m_1'm_2'jm}S^{j_1j_2}_{jmm_1m_2}=\delta_{m_1'm_1}\delta_{m_2'm_2} \tag{23.35}$$

4. 此外还有一些关系,

$$S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm}=(-1)^{j_1+j_2-j}S^{j_2j_1}_{m_2m_1jm} \tag{23.36}$$

$$\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\,S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm+1}$$
$$=\sqrt{j_1(j_1+1)-m_1(m_1-1)}\,S^{j_1j_2}_{m_1-1,m_2jm}+\sqrt{j_2(j_2+1)-m_2(m_2-1)}\,S^{j_1j_2}_{m_1m_2-1,jm} \tag{23.37}$$

$$\sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\,S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm-1}$$
$$=\sqrt{j_1(j_1+1)-m_1(m_1+1)}\,S^{j_1j_2}_{m_1+1,m_2jm}+\sqrt{j_2(j_2+1)-m_2(m_2+1)}\,S^{j_1j_2}_{m_1m_2+1,jm} \tag{23.38}$$

(23.37)和(23.38)二式称为 CG 系数的递推公式.

下面给出 j_1 任意,j_2 为1/2和1两种情况下 CG 系数的公式(表23.1和表23.2):

表 23.1 $S^{j_1\frac{1}{2}}_{m_1m_2jm}$

$j_2=\frac{1}{2}$	$m_2=\frac{1}{2}$	$m_2=-\frac{1}{2}$	$j_2=\frac{1}{2}$	$m_2=\frac{1}{2}$	$m_2=-\frac{1}{2}$
$j=j_1+\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{j_1+m+1/2}{2j_1+1}}$	$\sqrt{\frac{j_1-m+1/2}{2j_1+1}}$	$j=j_1+\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{j+m}{2j}}$	$\sqrt{\frac{j-m}{2j}}$
$j=j_1-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{j_1-m+1/2}{2j_1+1}}$	$\sqrt{\frac{j_1+m+1/2}{2j_1+1}}$	$j=j_1-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{j-m+1}{2j+2}}$	$\sqrt{\frac{j+m+1}{2j+2}}$

表 23.2 $S^{j_1 1}_{m_1 m_2 j m}$

$j_2=1$	$m_2=1$	$m_2=0$	$m_2=-1$
$j=j_1+1$	$\sqrt{\frac{(j_1+m)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m+1)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1+m)(j_1-m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}}$
$j=j_1$	$-\sqrt{\frac{(j_1+m)(j_1-m+1)}{2j_1(j_1+1)}}$	$\frac{m}{\sqrt{j_1(j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1+m+1)}{2j_1(j_1+1)}}$
$j=j_1-1$	$\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{2j_1(2j_1+1)}}$	$-\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1+m)}{j_1(2j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1+m)(j_1+m+1)}{2j_1(2j_1+1)}}$

下面以矩阵形式给出及 j_1及 j_2为1/2及1等几种情况下常用的 CG 系数的数值(表23.3, 表23.4和表23.5; 表中空白处均为 0).

表 23.3 $S^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}_{m_1 m_2 j m}$

$m_1\ m_2$ \ $j\ m$	0 0	1 1	1 0	1,−1
$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$		1		
$\frac{1}{2}\ -\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$		$\sqrt{\frac{1}{2}}$	
$-\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$		$\sqrt{\frac{1}{2}}$	
$-\frac{1}{2}\ -\frac{1}{2}$				1

3j 符号 文献上常用3j 符号代替 CG 系数. 在公式中3j 符号虽稍复杂一点, 但因其对称性表现得比较明显, 在计算中使用比较方便.

3j 符号的定义为

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{j_1-j_2-m}}{\sqrt{2j+1}} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j, -m \rangle \tag{23.39}$$

3j 符号有如下一些对称性质:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix} \tag{23.40}$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix} \tag{23.41}$$

表 23.4 $S^{1\frac{1}{2}}_{m_1 m_2 jm}$

$m_1\ m_2$ \ jm	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\ -\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}\ \frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}\ \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}\ -\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}\ -\frac{3}{2}$
$1\ \frac{1}{2}$			1			
$1\ -\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$			$\sqrt{\frac{1}{3}}$		
$0\ \frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$			$\sqrt{\frac{2}{3}}$		
$0\ -\frac{1}{2}$		$\sqrt{\frac{1}{3}}$			$\sqrt{\frac{2}{3}}$	
$-1\ \frac{1}{2}$		$-\sqrt{\frac{2}{3}}$			$\sqrt{\frac{1}{3}}$	
$-1\ -\frac{1}{2}$						1

表 23.5 $S^{11}_{m_1 m_2 jm}$

$m_1\ m_2$ \ jm	0 0	1 1	1 0	1, −1	2 2	2 1	2 0	2, −1	2, −2
1 1				1					
1 0		$\sqrt{1/2}$				$\sqrt{1/2}$			
1 −1	$\sqrt{1/3}$		$\sqrt{1/2}$				$\sqrt{1/6}$		
0 1		$-\sqrt{1/2}$				$\sqrt{1/2}$			
0 0	$-\sqrt{1/3}$						$\sqrt{2/3}$		
0 −1				$\sqrt{1/2}$				$\sqrt{1/2}$	
−1 1	$\sqrt{1/3}$		$-\sqrt{1/2}$				$\sqrt{1/6}$		
−1 0				$-\sqrt{1/2}$				$\sqrt{1/2}$	
−1 −1									1

$$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_2 \\ m_1 & m_3 & m_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_3 & j_2 & j_1 \\ m_3 & m_2 & m_1 \end{pmatrix}$$

$$= (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \tag{23.42}$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \tag{23.43}$$

耦合表象与不耦合表象基矢之间的关系(23.24)和(23.25)二式用$3j$ 符号表述为

$$|j_1 j_2 jm\rangle = (-1)^{j_2-j_1-m}\sum_{m_1 m_2}\sqrt{2j+1}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix}|j_1 m_1\rangle|j_2 m_2\rangle \tag{23.44}$$

$$|j_1 m_1\rangle|j_2 m_2\rangle = \sum_{jm}(-1)^{j_2-j_1-m}\sqrt{2j+1}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix}|j_1 j_2 jm\rangle \tag{23.45}$$

幺正性条件(23.34)和(23.35)二式的对应公式为

$$\sum_{m_1 m_2}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3' \\ m_1 & m_2 & m_3' \end{pmatrix} = \frac{1}{2j_3+1}\delta_{j_3 j_3'}\delta_{m_3 m_3'} \tag{23.46}$$

$$\sum_{j_3 m_3}(2j_3+1)\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1' & m_2' & m_3 \end{pmatrix} = \delta_{m_1 m_1'}\delta_{m_2 m_2'} \tag{23.47}$$

常用的一些$3j$ 符号的数值公式有:

$$\begin{pmatrix} j+1/2 & j & 1/2 \\ m & -m-1/2 & 1/2 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m-\frac{1}{2}}\sqrt{\frac{j-m+1/2}{(2j+2)(2j+1)}} \tag{23.48}$$

$$\begin{pmatrix} j+1 & j & 1 \\ m & -m-1 & 1 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m-1}\sqrt{\frac{(j-m)(j-m+1)}{(2j+3)(2j+2)(2j+1)}} \tag{23.49}$$

$$\begin{pmatrix} j+1 & j & 1 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m-1}\sqrt{\frac{2(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+3)(2j+2)(2j+1)}} \tag{23.50}$$

$$\begin{pmatrix} j & j & 1 \\ m & -m-1 & 1 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m}\sqrt{\frac{(j-m)(j+m+1)}{(j+1)(2j+1)(2j)}} \tag{23.51}$$

$$\begin{pmatrix} j & j & 1 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m}\frac{m}{\sqrt{(2j+1)(j+1)j}} \tag{23.52}$$

$$\begin{pmatrix} j & j & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m}\frac{1}{\sqrt{2j+1}} \tag{23.53}$$

$$\begin{pmatrix} j & j & 2 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m}\frac{3m^2-j(j+1)}{\sqrt{(2j+3)(j+1)(2j+1)j(2j-1)}} \tag{23.54}$$

还有几个有关球谐函数的公式:

$$\langle l'm'|\mathrm{Y}_{LM}|lm\rangle = (-1)^{m'}\sqrt{\frac{(2l'+1)(2L+1)(2l+1)}{4\pi}}\begin{pmatrix} l' & L & l \\ -m' & M & m \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l' & L & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{23.55}$$

$$Y_{LM}(\theta,\varphi)=(-1)^{l'-l-M}\sqrt{2L+1}\sum_{m'm}\begin{pmatrix} l' & l & L \\ m' & m & -M\end{pmatrix}Y_{l'm'}(\theta,\varphi)Y_{lm}(\theta,\varphi) \quad (23.56)$$

$$Y_{l'm'}(\theta,\varphi)Y_{lm}(\theta,\varphi)=$$

$$\sum_{LM}\sqrt{\frac{(2l'+1)(2l+1)(2L+1)}{4\pi}}\begin{pmatrix} l' & l & L \\ m' & m & M\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l' & l & L \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}Y^{*}_{LM}(\theta,\varphi) \quad (23.57)$$

$$Y^{*}_{l'm'}(\theta,\varphi)Y_{lm}(\theta,\varphi)=$$

$$\sum_{LM}(-1)^{m}\sqrt{\frac{(2l'+1)(2l+1)(2L+1)}{4\pi}}\begin{pmatrix} l' & l & L \\ m' & -m & M\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l' & l & L \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}Y_{LM}(\theta,\varphi) \quad (23.58)$$

$$\int P_{l_1}(\cos\theta)P_{l_2}(\cos\theta)P_{l_3}(\cos\theta)\sin\theta\,d\theta=2\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2 \quad (23.59)$$

§23-5 三个角动量的耦合

考虑一个系统有三个不同的，互相对易的角动量 $\boldsymbol{J}_1$、$\boldsymbol{J}_2$和 $\boldsymbol{J}_3$的情况. 设它们的本征矢量分别为 $|j_1m_1\rangle$、$|j_2m_2\rangle$和 $|j_3m_3\rangle$，三个角动量的矢量和，即系统的总角动量为 $\boldsymbol{J}$:

$$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2+\boldsymbol{J}_3 \quad (23.60)$$

描写这个系统的希尔伯特空间中与角动量有关的部分，是三个空间 $\{|j_im_i\rangle\}$ $(i=1,2,3)$的直积空间，其基矢是

$$|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle|j_3m_3\rangle \quad (23.61)$$

在这个空间中，也可以找到总角动量 J^2和 J_z 的本征矢量，为此，必须在 J^2 和 J_z 之外，再配上几个与它们对易的算符构成算符完备组而去求它们的共同本征矢量. 由于有两套这样的算符完备组，所以可以找到两套基矢，他们都是 J^2和 J_z的本征矢量组.

第一套：先将 $\boldsymbol{J}_1$ 和 $\boldsymbol{J}_2$ 耦合，令

$$\boldsymbol{J}_{12}=\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2 \quad (23.62)$$

则根据 §23-1的讨论，$\boldsymbol{J}_1^2, J_2^2, J_{12}^2$ 和 J_{12z} 四个算符的共同本征矢量是

$$|j_1j_2j_{12}m_{12}\rangle=\sum_{m_1m_2}|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle\langle j_1j_2m_1m_2|j_1j_2j_{12}m_{12}\rangle \quad (23.63)$$

然后根据

$$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{J}_{12}+\boldsymbol{J}_3 \quad (23.64)$$

再把 $\boldsymbol{J}_{12}$与 $\boldsymbol{J}_3$ 耦合，得到

$$|(j_1j_2)j_{12}j_3jm\rangle=\sum_{m_{12}m_3}|j_1j_2j_{12}m_{12}\rangle|j_3m_3\rangle\langle j_{12}j_3m_{12}m_3|j_{12}j_3jm\rangle$$

$$= \sum_{m_1 m_2 m_3 m_{12}} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle |j_3 m_3\rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j_{12} m_{12}\rangle \langle j_{12} j_3 m_{12} m_3 | j_{12} j_3 j m\rangle \tag{23.65}$$

这是第一套基矢，它们是六个算符 $\boldsymbol{J}_1^2, \boldsymbol{J}_2^2, \boldsymbol{J}_3^2, \boldsymbol{J}_{12}^2, \boldsymbol{J}^2$ 和 J_z 的共同本征矢量.

第二套：先将 $\boldsymbol{J}_2$ 和 $\boldsymbol{J}_3$ 耦合，令

$$\boldsymbol{J}_{23} = \boldsymbol{J}_2 + \boldsymbol{J}_3 \tag{23.66}$$

然后再将 $\boldsymbol{J}_1$ 同 $\boldsymbol{J}_{23}$ 耦合：

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{J}_1 + \boldsymbol{J}_{23} \tag{23.67}$$

与前类似可得另一套基矢：

$$|j_1 (j_2 j_3) j_{23} j m\rangle = \sum_{m_1 m_{23}} |j_1 m_1\rangle |j_2 j_3 j_{23} m_{23}\rangle \langle j_1 j_{23} m_1 m_{23} | j_1 j_{23} j m\rangle$$

$$= \sum_{m_1 m_2 m_3 m_{23}} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle |j_3 m_3\rangle \langle j_2 j_3 m_2 m_3 | j_2 j_3 j_{23} m_{23}\rangle \langle j_1 j_{23} m_1 m_{23} | j_1 j_{23} j m\rangle \tag{23.68}$$

这第二套基矢是六个算符 $\boldsymbol{J}_1^2, \boldsymbol{J}_2^2, \boldsymbol{J}_3^2, \boldsymbol{J}_{23}^2, \boldsymbol{J}^2$ 和 J_z 的共同本征矢量.

这两套基矢(23.65)式和(23.68)式都是空间 $\{|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle |j_3 m_3\rangle\}$ 中的基矢组，它们应该由一个幺正变换联系起来，我们所求的变换系数(Racah 系数)正是与这一变换有关的：

$$|j_1 (j_2 j_3) j_{23} j m\rangle = \sum_{j_{12}} |(j_1 j_2) j_{12} j_3 j m\rangle \langle (j_1 j_2) j_{12} j_3 j m | j_1 (j_2 j_3) j_{23} j m\rangle \tag{23.69}$$

我们把上式右方的矩阵元乘以一个参数定义为 Racah 系数 W.

$$W(j_1 j_2 j j_3; j_{12} j_{23}) = \frac{\langle (j_1 j_2) j_{12} j_3 j | j_1 (j_2 j_3) j_{23} j\rangle}{\sqrt{(2j_{12}+1)(2j_{23}+1)}} \tag{23.70}$$

在上式中把矩阵元两边的量子数 m 去掉了，因为它是与 m 无关的，这一点留作习题，见练习23.8.

为求 Racah 系数的公式，现在把(23.70)和前面的(23.65)、(23.68)二式一齐代入(23.69)式中，用左矢 $\langle j_1 m_1| \langle j_2 m_2| \langle j_3 m_3|$ 乘其两边，并将式中的 j_{12} 和 m_{12} 改为 j'_{12} 和 m'_{12}，得

$$\sum_{m_{23}} \langle j_2 j_3 m_2 m_3 | j_2 j_3 j_{23} m_{23}\rangle \langle j_1 j_{23} m_1 m_{23} | j_1 j_{23} j m\rangle$$

$$= \sum_{j'_{12} m'_{12}} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j'_{12} m'_{12}\rangle \langle j'_{12} j_3 m'_{12} m_3 | j'_{12} j_3 j m\rangle$$

$$\times \sqrt{(2j'_{12}+1)(2j_{23}+1)}\, W(j_1 j_2 j j_3; j'_{12} j_{23})$$

两边乘以 $\langle j_1 j_2 j_{12} m_{12} | j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$ 再对 $m_1 m_2$ 取和，利用 CG 系数的幺正性[(23.34)式]，得

$$\sum_{m_{23}}\sum_{m_1 m_2}\langle j_1 j_2 j_{12} m_{12}|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle\langle j_2 j_3 m_2 m_3|j_2 j_3 j_{23} m_{23}\rangle\langle j_1 j_{23} m_1 m_{23}|j_1 j_{23} j m\rangle$$

$$=\langle j_{12} j_3 m_{12} m_3|j_{12} j_3 j m\rangle\sqrt{(2j_{12}+1)(2j_{23}+1)}\,W(j_1 j_2 j j_3; j_{12} j_{23})$$

两边再乘以$\langle j_{12} j_3 j m|j_{12} j_3 m_{12} m_3\rangle$再对 $m_{12} m_3$ 取和，最后得

$$W(j_1 j_2 j j_3; j_{12} j_{23})=\frac{1}{\sqrt{(2j_{12}+1)(2j_{23}+1)}}$$
$$\times\sum_{m_{12} m_{23}}\sum_{m_1 m_2 m_3}\langle j_{12} j_3 j m|j_{12} j_3 m_{12} m_3\rangle\langle j_1 j_2 m_1 m_2|j_1 j_2 j_{12} m_{12}\rangle$$
$$\times\langle j_2 j_3 m_2 m_3|j_2 j_3 j_{23} m_{23}\rangle\langle j_1 j_{23} m_1 m_{23}|j_1 j_{23} j m\rangle \tag{23.71}$$

这是 Racah 系数用 CG 系数表示的公式. 上式表面上是对5个 m 取和，但因 CG 系数中含有一个δ函数，所以上式实际上只需对一个 m 取和.

CG 系数是完全已知的，例如见(23.20)式，所以 Racah 系数原则上已经求出. 为化简(23.71)式，把它写成一个更好的形式，Racah 把 CG 系数的 Racah 形式(23.20)式代入(22.71)式右方，经过化简得到 Racah 系数的普遍公式为

$$W(abcd;ef)=(-1)^{a+b+c+d}\Delta(abe)\Delta(acf)\Delta(bdf)\Delta(cde)$$
$$\times\sum_z\left[\frac{(-)^z(z+1)!}{(z-a-b-c)!(z-c-d-e)!(z-a-c-f)!(z-b-d-f)!}\right.$$
$$\left.\times\frac{1}{(a+b+c+d-z)!(a+d+e+f-z)!(b+c+e+f-z)!}\right] \tag{23.72}$$

在上式中

$$\Delta(abc)=\sqrt{\frac{(a+b-c)!(a-b+c)!(b+c-a)!}{(a+b+c+1)!}} \tag{23.73}$$

由(23.71)式到(23.72)式的计算过程虽然较繁，但不外乎反复使用练习23.2和练习23.3中的四个公式[1].

练习 23.8 证明(23.70)式等号右边的分子

$$\langle(j_1 j_2)j_{12} j_3 j m|j_1(j_2 j_3)j_{23} j m\rangle$$

与 m 无关.

提示 取 $m<j$，(1)将(23.69)式中的 m 改为 $m+1$；(2)用 $J_+=J_x+\mathrm{i}J_y$ 作用于(23.69)式两边，然后比较(1)与(2)的结果.

---

[1] Racah G. Phys. Rev, 1942 (62): pp. 438～462. 文中有计算的梗概，更详细的计算步骤见：Biedenharn L C, and Louck J D. Angular Momentum in Quantum Physics. Reading: Addison -Wesley Publishimg Company, 1981. pp.162～166

练习 23.9 取 $j_1=j_2=j_3=1$, 讨论在两种耦合方式中 j 的取值, 证明 j 的取值范围与耦合方式无关.

§23-6 6j 符号和9j 符号

目前文献上在使用 Racah 系数时, 常用对称性更为明显的6j 符号, 其定义是

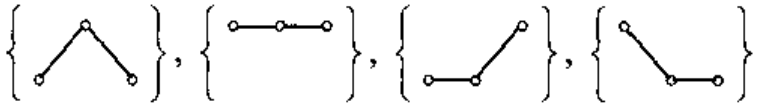
$$\begin{Bmatrix} a & b & e \\ d & c & f \end{Bmatrix} = (-1)^{a+b+c+d} W(abcd;ef) \tag{23.74}$$

通常把6j 符号写成:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} \tag{23.75}$$

下面的 l_1, l_2, l_3只是为了比写成 j_4, j_5, j_6清楚一点, 并非一定是轨道角动量, 这三个 l 也可以取半数. (23.75)式的一般形式可以直接从(23.72)式得出.

6j 符号不等于零的条件是下列四组量满足三角形关系:



$\Delta(l_1 j_2 l_3)$ $\Delta(j_1 j_2 j_3)$ $\Delta(l_1 l_2 j_3)$ $\Delta(j_1 l_2 l_3)$

6j 符号有较高的对称性, 其中三列作任何排列, 数值都不变, 而在其中任意两列中对调上下的字母, 数值也不变, 例如:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ l_2 & l_1 & l_3 \end{Bmatrix} = \cdots$$

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & j_3 \\ j_1 & j_2 & l_3 \end{Bmatrix} = \cdots$$

此外, 6j 符号满足下列关系:

$$\sum_{j_3} (2j_3+1) \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3' \end{Bmatrix} = \frac{1}{2l_3+1} \delta(l_3, l_3') \tag{23.76}$$

$$\sum_{l_3} (-1)^{j_1+j_2+j_3} (2l_3+1) \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & l_1 & j \\ j_2 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_2 & l_1 & j \end{Bmatrix} \tag{23.77}$$

下面给出几个计算6j 符号的特殊情况的公式:

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 0 & c & b \end{Bmatrix} = (-1)^s \frac{1}{\sqrt{(2b+1)(2c+1)}} \tag{23.78}$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1/2 & c-1/2 & b+1/2 \end{Bmatrix} = (-1)^s \sqrt{\frac{(a+c-b)(a+b-c+1)}{(2b+1)(2b+2)2c(2c+1)}} \tag{23.79}$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1/2 & c-1/2 & b-1/2 \end{Bmatrix}=(-1)^s\sqrt{\frac{(b+c-a)(a+b+c+1)}{2b(2b+1)2c(2c+1)}} \tag{23.80}$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c-1 & b \end{Bmatrix}=(-1)^s\sqrt{\frac{2(s+1)(s-2a)(s-2b)(s-2c+1)}{2b(2b+1)(2b+2)(2c-1)2c(2c+1)}} \tag{23.81}$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 2 & c & b \end{Bmatrix}=(-1)^s\frac{2[3X(X+1)-4b(b+1)c(c+1)]}{\sqrt{(2b-1)2b(2b+1)(2b+2)(2b+3)(2c-1)2c(2c+1)(2c+2)(2c+3)}} \tag{23.82}$$

式中

$$s=a+b+c$$

$$X=a(a+1)-b(b+1)-c(c+1)$$

下面是三个$3j$符号乘积取和的公式:

$$\sum_{\mu_1\mu_2\mu_3}(-1)^{l_1+l_2+l_3+\mu_1+\mu_2+\mu_3}\begin{pmatrix} j_1 & l_1 & l_2 \\ \mu_1 & \mu_2 & -\mu_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_1 & j_2 & l_3 \\ -\mu_1 & m_2 & \mu_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & j_3 \\ \mu_1 & -\mu_2 & \mu_3 \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} \tag{23.83}$$

$3j$符号和$6j$符号在具体问题中的应用例, 见§26.

$9j$符号 四个角动量的耦合有时也会遇到, 例如原子系统中的LS耦合和jj耦合之间的关系就是.

设有四个互相对易的角动量$\boldsymbol{J}_1,\boldsymbol{J}_2,\boldsymbol{J}_3$和$\boldsymbol{J}_4$, 则在希尔伯特空间$\{|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle|j_3m_3\rangle|j_4m_4\rangle\}$中, 可以建立两组新的基矢:

$$|(j_1j_2)j_{12},(j_3j_4)j_{34},jm\rangle$$

$$|(j_1j_3)j_{13},(j_2j_4)j_{24},jm\rangle$$

对于给定的j_1,j_2,j_3和j_4, 这两组基矢是以一个幺正矩阵互相变换的, $9j$符号就是这个变换矩阵的矩阵元乘以一个参数. $9j$符号定义为

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & j \end{Bmatrix}=\frac{1}{\sqrt{(2j_{12}+1)(2j_{34}+1)(2j_{13}+1)(2j_{24}+1)}}$$

$$\times\langle(j_1j_2)j_{12},(j_3j_4)j_{34},j|(j_1j_3)j_{13},(j_2j_4)j_{24},j\rangle \tag{23.84}$$

$9j$符号可以用$6j$符号或$3j$符号表出:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & j \end{Bmatrix}=\sum_{j'}(-1)^{2j'}(2j'+1)\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_{34} & j & j' \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_2 & j' & j_{24} \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} j_{12} & j_{34} & j \\ j' & j_1 & j_3 \end{Bmatrix} \tag{23.85}$$

$$=\sum_{\text{全部}m}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & m_{12}\end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ m_3 & m_4 & m_{34}\end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_{13} & j_{24} & j \\ m_{13} & m_{24} & m\end{pmatrix}$$
$$\times\begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_{13} \\ m_1 & m_3 & m_{13}\end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_2 & j_4 & j_{24} \\ m_2 & m_4 & m_{24}\end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_{12} & j_{34} & j \\ m_{12} & m_{34} & m\end{pmatrix} \quad (23.86)$$

由上式可以看到$9j$符号具有很高的对称性. 对于行和列的偶数次对调, 对于两个对角线的反射, $9j$符号都不改变数值; 对于行和列的奇数次对调, $9j$符号只差一个符号$(-1)^s$, s为其中所有9个量之和.

当$9j$符号中有一个量为零时, 变得特别简单, 有

$$\begin{Bmatrix} a & b & e \\ c & d & e \\ f & f & 0\end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix} 0 & e & e \\ f & d & b \\ f & c & a\end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix} e & 0 & e \\ c & f & a \\ d & f & b\end{Bmatrix}=\cdots=\frac{(-1)^{b+c+e+f}}{\sqrt{(2e+1)(2f+1)}}\begin{Bmatrix} a & b & e \\ d & c & f\end{Bmatrix} \quad (23.87)$$

$9j$符号还有以下关系:

$$\sum_{gh}(2g+1)(2h+1)\begin{Bmatrix} a & b & e \\ c & d & f \\ g & h & k\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} a & b & e' \\ c & d & f' \\ g & h & k\end{Bmatrix}=\frac{\delta_{ee'}\delta_{ff'}}{(2e+1)(2f+1)} \quad (23.88)$$

$$\sum_{gh}(-1)^{h+m-f-2b}\begin{Bmatrix} a & b & e \\ c & d & f \\ g & h & k\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} a & c & g \\ d & b & h \\ l & m & k\end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix} a & b & e \\ d & c & f \\ l & m & k\end{Bmatrix}$$

§23-7 LS耦合和jj耦合

以具有两个价电子1、2的原子为例, 讨论这一双电子系统的态矢量的角向部分.

设两电子的轨道角动量和自旋角动量分别为 $\boldsymbol{L}_1$、$\boldsymbol{L}_2$和 $\boldsymbol{S}_1$、$\boldsymbol{S}_2$, 则根据(23.84)式, 在这一双电子系统的希尔伯特空间中, 可以有两组基矢系统. 第一组是

$$|LSjm\rangle=|(l_1l_2)L,(s_1s_2)S,jm\rangle \quad (23.89)$$

在这组基矢描写的状态中, 总轨道角动量 $\boldsymbol{L}=\boldsymbol{L}_1+\boldsymbol{L}_2$的大小和总自旋角动量 $\boldsymbol{S}=\boldsymbol{S}_1+\boldsymbol{S}_2$的大小以及总角动量$\boldsymbol{J}$的大小和$z$分量取确定值. 这组基矢称为**$LS$耦合**的基矢.

另一组基矢系统为

$$|j_1j_2jm\rangle=|(l_1s_1)j_1,(l_2s_2)j_2,jm\rangle \quad (23.90)$$

与上不同, 这组基矢表示的态中, 两粒子的总角动量 $\boldsymbol{J}_1=\boldsymbol{L}_1+\boldsymbol{S}_1$和 $\boldsymbol{J}_2=\boldsymbol{L}_2+\boldsymbol{S}_2$的大小以及系统的总角动量$\boldsymbol{J}$的大小和$z$分量取确定值. 这组基矢称为**$jj$耦合**的基矢.

这一双电子系统的哈密顿为

$$H = H_{01} + H_{02} + \frac{e_1^2}{r_{12}} + f(r_1)\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{L}_1 + f(r_2)\boldsymbol{S}_2 \cdot \boldsymbol{L}_2 \tag{23.91}$$

式中 H_0 为电子在原子核及其余电子(原子实)的场中的哈密顿:

$$H_{0i} = \frac{1}{2m}P_i^2 + V_i(\boldsymbol{R}_i) \quad (i=1,2)$$

(23.91)式等号右边最后三项是双电子系统中最重要的两种相互作用. 右边第三项是两电子间的静电相互作用, 而第四、五项则是两电子各自的自旋轨道相互作用[参见氢原子的类似作用(11.9)式].

现在讨论这一系统的薛定谔方程

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \tag{23.92}$$

的解. 当二电子完全没有相互作用时, 即 $H=H_0=H_{01}+H_{02}$ 时, LS 耦合态[(23.89)式]

$$|\alpha LSjm\rangle \tag{23.93}$$

或 jj 耦合态[(23.90)式]

$$|\alpha j_1 j_2 jm\rangle \tag{23.94}$$

都可以是薛定谔方程的解(α为与径向方程有关的参数). 前者是 H_0, L^2, S^2 和 J^2, J_z 的共同本征矢量, 而后者是 H_0, J_1^2, J_2^2 和 J^2, J_z 的共同本征矢量.

可是, 当二电子有相互作用时, 情况就不是这样了. 首先来看只有静电相互作用的情况. 由于 r_{12} ($1/r_{12}$ 也是一样)具有空间转动不变性, 它肯定与 $\boldsymbol{L}$ 对易. 因此, 薛定谔方程

$$\left(H_0 + \frac{e_1^2}{r_{12}}\right)|\psi\rangle = E|\psi\rangle \tag{23.95}$$

的解, 肯定取 LS 耦合的(23.93)式的形式, 因为(23.93)式是 H_0, L^2, S^2 和 J^2, J_z 的共同本征矢量, 而 e_1^2/r_{12} 与这些算符都对易.

如果(23.95)式的哈密顿中还有较小的自旋轨道相互作用的成分, 可以作为微扰处理, 结果态函数与(23.93)式相比, 差一个较小的修正.

另一个极端情况, 若系统的哈密顿中静电相互作用远小于两电子各自的自旋轨道相互作用时, 薛定谔方程

$$(H_0 + f(r_1)\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{L}_1 + f(r_2)\boldsymbol{S}_2 \cdot \boldsymbol{L}_2)|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

的解必然取 jj 耦合的(23.94)式的形式, 因为 $\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}$ 是与 J^2、L^2和 S^2对易的.

这就是当二电子静电相互作用较大时, 态函数基本上取 LS 耦合形式, 而自旋轨道相互作用较大时取 jj 耦合形式的原因.

"耦合"这个概念是历史产生并遗留下来的. 在量子力学诞生的前夕, 人们在原子光谱的研究中建立了原子的矢量模型, 从经验规律中总结了各种角

动量谁和谁应当先相加，谁和谁应当后相加的一些规律. 当时，一对角动量首先相加，总要找出一个理由，于是就用这两个角动量的“耦合”较强或相互作用较强来解释. 其实，这个理由是不对的，几个角动量采取这种耦合方式而不采取另一种耦合方式，是出于寻找与系统的哈密顿相对易的角动量的需要，而非取决于二者相互作用的强弱.

练习 23.10 在多粒子系统中，给定 i 和 j，直接证明 $\sum_k \boldsymbol{L}_k$ 与 $1/r_{ij}$ 对易.

§24 不可约张量算符

§24-1 张量和张量算符

张量描写经典系统的一种与空间转动有关的属性. 张量由一组若干个量所组成，当系统处于空间某一方位时，这组量各取一定的数值，而当系统进行一个转动，处于另一方位时，这组量则取新的数值，新老数值之间按与转动 $(\alpha\beta\gamma)$ 有关的确定的规律进行变换.

例如，在取定一组坐标 $(\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k})$ 之后，系统的位置 $\boldsymbol{r}$ 的三个分量 r_1、r_2 和 r_3 就是一个张量，在转动 $(\alpha\beta\gamma)$ 下它的变换规律是

$$r'_k=\sum_i Q_{ki}(\alpha\beta\gamma)r_i$$

式中 Q_{ki} 为(22.14)式. 与此类似，凡描写经典系统的矢量 $\boldsymbol{v}$，如动量、角动量等，都满足上式的变换规律：

$$v'_k=\sum_i Q_{ki}(\alpha\beta\gamma)v_i \tag{24.1}$$

此外，还有一些与转动无关的标量 s，在转动下是不变的，这也是一种规律：

$$s'=s \tag{24.2}$$

又如并矢式 $\boldsymbol{ab}$，它有9个分量，在转动下的变换规律是

$$\begin{aligned}(ab)'_{k_1k_2}&=a'_{k_1}b'_{k_2}=\sum_{i_1i_2}Q_{k_1i_1}(\alpha\beta\gamma)Q_{k_2i_2}(\alpha\beta\gamma)a_{i_1}b_{i_2}\\&=\sum_{i_1i_2}(Q\otimes Q)_{k_1k_2,i_1i_2}(ab)_{i_1i_2}\end{aligned} \tag{24.3}$$

(ab) 是以双下标 i_1,i_2 排序的，这9个量也构成一个张量. 上述在直角坐标下的分量构成的张量称为**直角张量**；标量 s，矢量 $\boldsymbol{v}$ 和并矢 $\boldsymbol{ab}$ 分别称为零秩，一秩和二秩直角张量. 同样也可以定义三秩以上的张量；n 秩直角张量的分量数为 3^n.

对于微观系统，所有张量的分量都成为算符，而张量本身则成为**张量算符**.

例如

$$s \to S, \quad \boldsymbol{v} \to \boldsymbol{V}, \quad \boldsymbol{ab} \to \boldsymbol{AB}$$

这些算符称为**直角张量算符**. 张量算符在转动下变换的规律(除零秩外)与张量的规律不同, 根据(19.15)式, 矢量算符的变换为

$$\boldsymbol{V}=D(Q)\boldsymbol{V}D^{-1}(Q)=Q^{-1}\boldsymbol{V}$$

所以一秩直角张量算符的变换为

$$V'_k=\sum_i Q^{-1}_{ki}V_i=\sum_i V_i Q_{ik} \tag{24.4}$$

二秩张量算符的变换规律为

$$(AB)'_{k_1k_2}=\sum_{i_1i_2}(AB)_{i_1i_2}(Q\otimes Q)_{i_1i_2,k_1k_2} \tag{24.5}$$

现在来分析一下二秩直角张量算符. 我们看到高秩张量算符的变换规律比低秩的要复杂一些. 二秩张量共有9个分量, 其变换规律是(24.5)式. 但是, 这9个分量中却隐藏着一些变换规律更为简单的量, 就是说, 这9个分量的适当的线性叠加, 它的变换规律可以更为简单. 例如 $(AB)_{11}+(AB)_{22}+(AB)_{33}=\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B}$ 就是按零秩张量变换的, 而下列三个线性叠加:

$$(AB)_{23}-(AB)_{32}$$
$$(AB)_{31}-(AB)_{13}$$
$$(AB)_{12}-(AB)_{21}$$

则正好是一秩直角张量 $\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$ 的三个分量.

于是, 提出了一个问题, 能不能设法把高秩张量中的那些暗含的低秩的部分分离出来, 而只留下变换规律真正复杂的部分?或者也可以这样说, 直角张量的分秩方法并不好, 能不能把其分量重新组合成另外一种类型的张量, 使这种张量按变换的简单和复杂来分秩?

为回答这一问题, 从群论角度作一分析. 将(24.4)式和群的表示与基矢之间的关系式(20.2)式比较, $Q_{ki}=Q_{ki}(\alpha\beta\gamma)$ 是三维转动群的一个三维不可约表示, 而一秩直角张量算符 V_i 正好是三个表示基矢. 这三个基矢构成了一个三维矢量空间, 空间中的矢量是这三个基矢的各种叠加. 这个空间称为转动群的**张量表示空间**.

转动群的标准的三维不可约表示是 $D^1_{m'm}(\alpha\beta\gamma)$ [见(22.42)式], 其中 m' 和 m 的取值为1, 0, −1; 而 $Q_{ki}(\alpha\beta\gamma)$ 是与 $D^1_{m'm}(\alpha\beta\gamma)$ 等价的(见练习22.9):

$$UQ(\alpha\beta\gamma)U^{-1}=D^1(\alpha\beta\gamma) \tag{24.6}$$

变换的幺正矩阵 U 为

$$U=\begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix},\quad U^{-1}=\begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{24.7}$$

U 的行序号为 $m=1,0,-1$, 列序号为 $i=1,2,3$, 而 U^{-1} 则与之相反. 可见, 转动群的标准表示 $D^1_{m'm}(\alpha\beta\gamma)$ 也是在刚刚建立的张量表示空间中的矩阵, 它的表示基矢可以如下求出.

在(24.4)式中加入 $U^{-1}U$, 并用 U^{-1} 右乘, 得

$$\sum_k V_k U^{-1}_{km}=\sum_{m'}\left(\sum_k V_k U^{-1}_{km'}\right)D^1_{m'm}(\alpha\beta\gamma) \tag{24.8}$$

由此知在上述张量表示空间中, $D^1_{m'm}(\alpha\beta\gamma)$ 的表示基矢是 T_m:

$$T_m=\sum_k V_k U^{-1}_{km} \tag{24.9}$$

具体地有

$$\begin{cases} T_1=-\dfrac{1}{\sqrt{2}}(V_1+\mathrm{i}V_2)=-\dfrac{1}{\sqrt{2}}V_+ \\ T_0=V_3 \\ T_{-1}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(V_1-\mathrm{i}V_2)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}V_- \end{cases} \tag{24.10}$$

这时(24.8)式成为

$$T'_m=\sum_{m'}T_{m'}D^1_{m'm}(\alpha\beta\gamma) \tag{24.11}$$

算符$\{T_1, T_0, T_{-1}\}$构成另外一种类型的张量算符, 称为**一秩球面张量算符**. 它与一秩直角张量算符类似, 是转动群的标准三维不可约表示 $D^1_{m'm}(\alpha\beta\gamma)$ 的表示基矢.

现在来看二秩张量. 二秩直角张量算符 $(AB)_{k_1k_2}$ 构成一个9维表示空间, 荷载着转动群的一个9维表示 $D^1\otimes D^1$.

$$(AB)'_{k_1k_2}=\sum_{i_1i_2}(AB)_{i_1i_2}(Q\otimes Q)_{i_1i_2,k_1k_2} \tag{24.12}$$

由此式及(24.9)式, 可以在这一表示空间中找到一组表示矩阵 $D^1\otimes D^1$ 的表示基矢 $(T_AT_B)_{m_1m_2}$:

$$(T_AT_B)'_{m_1m_2}=\sum_{m'_1m'_2}(T_AT_B)_{m'_1m'_2}(D^1\otimes D^1)_{m'_1m'_2,m_1m_2} \tag{24.13}$$

式中(T_AT_B)与(AB)的关系可由(24.9)式得出:

$$(T_A T_B)_{m_1 m_2} = T_{Am_1} T_{Bm_2} = \sum_{i_1 i_2} (AB)_{i_1 i_2} (U^{-1} \otimes U^{-1})_{i_1 i_2, m_1 m_2} \tag{24.14}$$

$(T_A T_B)$共有9个分量，是一个张量，但我们还不称它们为球面张量.

转动群的9维表示 $Q \otimes Q$ 和 $D^1 \otimes D^1$ 之间的关系相差一个幺正变换，变换矩阵为 $U \otimes U$. 由(24.6)式有

$$(U \otimes U)(Q \otimes Q)(U \otimes U)^{-1} = D^1 \otimes D^1 \tag{24.15}$$

两个9维表示都是可约表示，而后者 $D^1 \otimes D^1$ 的优点在于它可以借助于 CG 系数简单地约化为三个不可约表示 D^0、D^1 和 D^2 的直和.

由(23.26)式知

$$[S^{-1} D^1(Q) \otimes D^1(Q) S]_{jm', jm} = D^j_{m'm}(Q) \tag{24.16}$$

式中 S 是 CG 系数 $S^{j_1 j_2}_{m_1 m_2 jm}$，现在 $j_1 = j_2 = 1$，所以根据(23.6)式，j 的取值为 0, 1 和 2. 上式等号左方也可以写成

$$D^0_{00}(Q) \oplus D^1_{m'm}(Q) \oplus D^2_{m'm}(Q) \tag{24.17}$$

即 9×9 的可约表示矩阵，可以用幺正矩阵 S 约化成为块对角的形式，成为一维的 D^0、三维的 D^1 和五维的 D^2 三矩阵的直和. 在物理上，这表示两个 $j_1 = j_2 = 1$ 的角动量耦合为总角动量时，其量子数按(21.6)式应取 0、1 和 2 三值.

现在求约化后的块对角矩阵的表示基矢(仍是9个). 由(24.14)式和(24.15)式可得

$$[(T_A T_B) S]'_{jm} = \sum_{m'} [(T_A T_B) S]_{jm'} [S^{-1} (D^1 \otimes D^1) S]_{jm', jm} \tag{24.18}$$

此式表明，约化后的 9 维表示的表示基矢是

$$T^{(j)}_m = [(T_A T_B) S]_{jm} \quad (j = 0, 1, 2) \tag{24.19}$$

其中 $2j+1$ 个 $T^{(j)}_m$ 按转动群的不可约表示 $D^j_{m'm}(Q)$ 变换：

$$\begin{aligned} T'^{(0)}_0 &= \sum_{m'} T^{(0)}_{m'} D^0_{00}(Q) = T^{(0)}_0 \\ T'^{(1)}_m &= \sum_{m'} T^{(1)}_{m'} D^1_{m'm}(Q) \\ T'^{(2)}_m &= \sum_{m'} T^{(2)}_{m'} D^2_{m'm}(Q) \end{aligned} \tag{24.20}$$

这一组9个分量按转动群的不同不可约表示变换，它们是原来 9 个分量 $(AB)_{i_1 i_2}$ 的线性组合，这正是所要寻找的按变换规律繁简归类的分量. $T^{(j)}$ 称为 j 秩的**球面不可约张量算符**，$(T_A T_B)$是可约的球面张量算符. “球面”二字是与“直角”张量算符相区别的，前者按转动群的标准表示 D 变换而后者按 $Q(\alpha\beta\gamma)$及其直积变换. 但通常都省去“球面”二字.

二秩的直角张量算符 $(AB)_{i_1 i_2}$ 与不可约张量算符的关系可由(24.19)和

(24.14)式得出:

$$T_m^{(j)}=[(T_AT_B)S]_{jm}=\sum_{i_1i_2}\sum_{m_1m_2}(AB)_{i_1i_2}(U^{-1}\otimes U^{-1})_{i_1i_2,m_1m_2}S_{m_1m_2,jm} \tag{24.21}$$

在上式中, $j=0,1,2;m=-j,-j+1,\cdots,j-1,j$.

将二秩直角张量算符$\{A_{i_1}B_{i_2}\}$变换成不可约张量算符,其结果为

$$T^{(0)}:\quad T_0^{(0)}=-\frac{1}{\sqrt{3}}\sum_i A_iB_i=-\frac{1}{\sqrt{3}}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B} \tag{24.22}$$

$$T^{(1)}:\begin{cases}T_1^{(1)}=\dfrac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}\left(-\dfrac{1}{\sqrt{2}}\right)[(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})_x+\mathrm{i}(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})_y]\\ T_0^{(1)}=\dfrac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})_z\\ T_{-1}^{(1)}=\dfrac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}\dfrac{1}{\sqrt{2}}[(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})_x-\mathrm{i}(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})_y]\end{cases} \tag{24.23}$$

$$T^{(2)}:\begin{cases}T_2^{(2)}=\dfrac{1}{2}A_+B_+\\ T_1^{(2)}=\dfrac{1}{2}(A_+B_z+A_zB_+)\\ T_0^{(2)}=\dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{2}{3}}(3A_zB_z-\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B})\\ T_{-1}^{(2)}=\dfrac{1}{2}(A_-B_z+A_zB_-)\\ T_{-2}^{(2)}=\dfrac{1}{2}A_-B_-\end{cases} \tag{24.24}$$

一秩直角张量(即矢量)算符与不可约张量算符的关系仍如(24.10)式:

$$\begin{cases}T_1^{(1)}=-\dfrac{1}{\sqrt{2}}V_+\\ T_0^{(1)}=V_z\\ T_{-1}^{(1)}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}V_-\end{cases} \tag{24.25}$$

也可以用同样方法讨论更高秩的张量算符.

练习 24.1 (1) 写出:① $U^{-1}\otimes U^{-1}$,② $S^{11}_{m_1m_2,jm}$ 的明显 9×9 矩阵形式.

(2) 利用(24.21)式, 由9个 $A_{i_1}B_{i_2}$ 计算出(24.22)、(24.23)和(24.24)三式.

§24-2 不可约张量算符的定义和性质

定义 一个 k 秩的不可约张量算符 $T^{(k)}$, 是一组 $2k+1$ 个算符 $T_q^{(k)}$, $q=-k,-k+1,\cdots,k-1,k$ (称为 $T^{(k)}$ 的**分量**), 它们在系统转动 $\boldsymbol{r}'=Q(\alpha\beta\gamma)\boldsymbol{r}$ 时按下列规律变换:

$$T_q'^{(k)}=D(Q)T_q^{(k)}D^{-1}(Q)=\sum_{q'}T_{q'}^{(k)}D_{q'q}^{k}(Q) \tag{24.26}$$

也就是按转动群的不可约表示 $D_{q'q}^{k}(Q)$ 的基矢$|jm\rangle$变换.

k 通常取整数, 所以也可以说不可约张量算符 $T^{(k)}$具有在转动下按球谐函数 $Y_{kq}(\theta,\varphi)$的规律变换的一组算符作为其分量.

k 取半数 j 亦无不可, 不过这时要注意, 转动群的不可约表示当 j 为半数时是其覆盖群的表示, 是在转角0～4π间定义的, 所以 $T^{(j)}$ 的分量 $T_m^{(j)}$ 在转过 2π 角之后要改变符号.

前已提到, 零秩的不可约张量算符是一个标量算符, 在转动下不变; 一秩不可约张量算符 $T^{(1)}$与矢量算符的分量之间有线性叠加的关系[见(24.25)式]; 而高秩的不可约张量算符的各个分量无论怎样线性组合, 也不可能得出一个较低秩的不可约张量算符的分量, "不可约"三字的含义正在这里.

与角动量算符的对易关系 不可约张量算符 $T^{(k)}$的各分量与角动量算符 $\boldsymbol{J}$ 各分量的对易关系为

$$\begin{aligned}&[J_x+\mathrm{i}J_y,T_q^{(k)}]=[J_+,T_q^{(k)}]=\sqrt{(k\mp q)(k\pm q+1)}\,\hbar T_{q\pm1}^{(k)}\\&[J_z,T_q^{(k)}]=q\hbar T_q^{(k)}\end{aligned} \tag{24.27}$$

证明如下: 取无穷小转动 $Q(\mathrm{d}\varphi,\boldsymbol{n})$, 根据不可约张量算符的定义式(24.26), 左方为

$$T_q'^{(k)}=\left(1-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}\right)T_q^{(k)}\left(1+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}\right)=T_q^{(k)}-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\varphi\boldsymbol{n}\cdot[\boldsymbol{J},T_q^{(k)}]$$

右方为

$$\sum_{q'}T_{q'}^{(k)}\langle kq'|\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}}|kq\rangle=T_q^{(k)}-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\sum_{q'}\langle kq'|\boldsymbol{J}|kq\rangle$$

由此得

$$[J_\xi,T_q^{(k)}]=\sum_{q'}T_{q'}^{(k)}\langle kq'|J_\xi|kq\rangle \tag{24.28}$$

式中 J_ξ是 $\boldsymbol{J}$ 在任意方向上的分量, ξ可以是 x,y,z, 也可以是+或−, 因而(24.27)式得证.

(24.28)式是与(24.26)式等价的, 由前者出发, 按上面相反的次序即可得出后者. 因此亦可用(24.28)式或(24.27)式作为不可约张量算符的定义.

(24.28)式也可以写成

$$[J_m, T_q^{(k)}] = \sqrt{k(k+1)}\, S^{k1}_{qmkq+m} T^{(k)}_{q+m} \tag{24.29}$$

式中 $J_m = J_m^{(1)}$ 是角动量算符的一秩不可约张量算符形式, $m=+1, 0, -1$.

不可约张量算符的直积 两个不可约张量算符 $T^{(k_1)}_{q_1}$ 和 $U^{(k_2)}_{q_2}$, 可以通过它们的直积构成一些新的不可约张量算符 $X^{(k)}_q$:

$$X^{(k)}_q = \sum_{q_1 q_2} T^{(k_1)}_{q_1} U^{(k_2)}_{q_2} S^{k_1 k_2}_{q_1 q_2 k q} \tag{24.30}$$

$$= \sum_{q_1 q_2} (-1)^{-k_1+k_2+q} \sqrt{2k+1}\, T^{(k_1)}_{q_1} U^{(k_2)}_{q_2} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & -q \end{pmatrix} \tag{24.31}$$

式中 k 的取值为 $|k_1-k_2| \le k \le k_1+k_2$. 上式可以简写成

$$X^{(k)} = T^{(k_1)} \otimes U^{(k_2)} \tag{24.32}$$

$$X^{(k)}_q = \left(T^{(k_1)} \otimes U^{(k_2)}\right)^{(k)}_q \tag{24.33}$$

要证明(24.30)式的左方确实是一个不可约张量算符, 只需利用定义式(24.26)式及转动群的不可约表示 $D(Q)$ 的直积约化关系(23.26)式即可.

(24.30)式的逆关系是

$$T^{(k_1)}_{q_1} U^{(k_2)}_{q_2} = \sum_k X^{(k)}_{q_1+q_2} S^{k_1 k_2}_{q_1 q_2 k q_1+q_2} \tag{24.34}$$

不变算符 当 T 与 U 同秩时, 它们可以构成一个零秩的直积算符 $X_0^{(0)}$, 在转动下不变,

$$X_0^{(0)} = \sum_{q_1 q_2} T^{(k)}_{q_1} T^{(k)}_{q_2} S^{kk}_{q_1 q_2 00} = \sum_{q_1} T^{(k)}_{q_1} U^{(k)}_{-q_1} S^{kk}_{q_1 -q_1 00}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2k+1}} \sum_q (-1)^{k-q} T^{(k)}_q U^{(k)}_{-q} \tag{24.35}$$

由 T 和 U 构成的**不变算符**(T, U)通常定义为

$$T^{(k)} \cdot U^{(k)} = (T^{(k)}, U^{(k)}) = (T, U) = (-1)^k \sqrt{2k+1}\, X_0^{(0)} = \sum_q (-1)^q T^{(k)}_q U^{(k)}_{-q} \tag{24.36}$$

两个一秩张量算符构成的不变算符, 与它们对应的矢量的标量积相同

$$\left(T^{(1)}, U^{(1)}\right)^{(0)} = \boldsymbol{T} \cdot \boldsymbol{U} \tag{24.37}$$

此外, 两个一秩张量也可以构成一个一秩的直积, 这个一秩直积等于它们相应矢量的叉乘积乘以 $1/\sqrt{2}$:

$$\left(T^{(1)} \otimes U^{(1)}\right)^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \boldsymbol{T} \times \boldsymbol{U} \tag{24.38}$$

练习 24.2 证明除零秩外, 所有不可约张量算符的迹都是零.

练习 24.3 设已知一个二秩不可约张量 $T^{(2)}$的一个分量为

$$T_2^{(2)} = A_+ B_+$$

式中 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 为二矢量，$A_+ = A_x + \mathrm{i}A_y$，$B_+$ 亦同. 求 $T^{(2)}$的其余分量.

练习 24.4 采用(24.27)式为不可约张量算符的定义，证明两个不可约张量算符的直积(24.30)式左方确实是一个不可约张量算符.

练习 24.5 设 $\boldsymbol{S}_1$和 $\boldsymbol{S}_2$为两粒子的自旋算符，$\boldsymbol{R}$ 为它们的相对位置矢量算符，证明：

$$\left[(S_1 \otimes S_2)^{(2)} \otimes (R \otimes R)^{(2)}\right]_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{5}}(\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{R})(\boldsymbol{S}_2 \cdot \boldsymbol{R}) - \frac{1}{3}R^2 \boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2$$

上式左边的 S_1、S_2为 $S_1^{(1)}$、$S_2^{(1)}$ 的简写，R 为 $R^{(1)}$的简写.

§24-3 Wigner-Eckart 定理

Wigner - Eckart 定理是关于不可约张量算符在角动量基之间的矩阵元的一个定理.

设描写一个系统的基矢是$\{|\tau jm\rangle\}$，其中 jm 是系统的总角动量量子数，τ 为其它量子数，Wigner - Eckart 定理说：

$$\langle \tau j'm'|T_q^{(k)}|\tau jm\rangle = S^{jk}_{mqj'm'} \frac{1}{\sqrt{2j'+1}} \langle \tau' j' \| T^{(k)} \| \tau j\rangle \tag{24.39}$$

$$= (-1)^{j'-m'} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \langle \tau' j' \| T^{(k)} \| \tau j\rangle \tag{24.40}$$

式中 $\langle \tau' j' \| T^{(k)} \| \tau j\rangle$ 称为 $T^{(k)}$**的约化矩阵元**，它与 m、m'和 q 无关. 这一定理的意义就在这里，它把一个物理过程中只与对称性有关的部分(所谓几何部分)分离出来，体现在 CG 系数中；而与物理的相互作用有关的部分则体现在约化矩阵元中.

现在证明这一定理. 利用(22.66)式及(24.26)式，有

$$\begin{aligned}\langle \tau' j'm'|T_q^{(k)}|\tau jm\rangle &= \langle \tau' j'm'|D^{-1}(\alpha\beta\gamma)D(\alpha\beta\gamma)T_q^{(k)}D^{-1}(\alpha\beta\gamma)D(\alpha\beta\gamma)|\alpha jm\rangle \\ &= \sum_{n'} \langle \tau' j'n'|D^{j'*}_{n'm'} \sum_{q'} T_{q'}^{(k)} D^k_{q'q} \sum_n |\tau jn\rangle D^j_{nm} \\ &= \sum_{n'nq'} D^{j'*}_{n'm'} D^j_{nm} D^k_{q'q} \langle \tau' j'n'|T_{q'}^{(k)}|\tau jn\rangle\end{aligned}$$

由(23.26)式有

$$D^{j_1}_{m_1'm_1} D^{j_2}_{m_2'm_2} = [SD^jS^{-1}]_{m_1'm_2',m_1m_2} = \sum_{jm'm} S^{j_1j_2}_{m_1'm_2'jm'} D^j_{m'm} S^{j_1j_2}_{m_1m_2jm}$$

将此式用于 $D^j_{nm}D^k_{q'q}$，上式成为

$$\langle \tau' j'm'|T_q^{(k)}|\tau jm\rangle = \sum_{n'nq'} D^{j'*}_{n'm'} \sum_{JM'M} S^{jk}_{nq'JM'} D^J_{M'M} S^{jk}_{mqJM} \langle \tau' j'n'|T_q^{(k)}|\tau jn\rangle$$

上式中的两个 CG 系数，保证了 $M'=q'+n, M=q+m$，因此当 n'、n、q'确定时，M'、M 只能各取一个值，现在我们理解 M'和 M 即取上述二值，而将对 M' 和 M 的取和略去.

现在，利用表示矩阵元 $D^{j}_{m'm}$ 的正交性定理[(22.44)式]

$$\int D^{j'*}_{\mu'\nu'}(\alpha\beta\gamma)D^{j}_{\mu\nu}(\alpha\beta\gamma)\sin\beta\,\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\beta\,\mathrm{d}\gamma=\delta_{jj'}\delta_{\mu'\mu}\delta_{\nu'\nu}\frac{16\pi^2}{2j+1}$$

其中对α的积分由0到4π，将上式两边在同样区间内积分，得

$$\langle\tau' j'm'|T^{(k)}_q|\tau jm\rangle=\sum_{n'nq'}\sum_{J}\delta_{j'J}\delta_{n'M'}\delta_{m'M}\frac{1}{2j'+1}S^{jk}_{nq'JM'}S^{jk}_{mqJM}\langle\tau' j'n'|T^{(k)}_{q'}|\tau jn\rangle$$

$$=S^{jk}_{mqj'm'}\delta_{m',m+q}\frac{1}{\sqrt{2j'+1}}\sum_{n'nq'}\delta_{n',n+q'}\frac{1}{\sqrt{2j'+1}}S^{jk}_{nq'j'n+q'}\langle\tau' j'n'|T^{(k)}_{q'}|\tau jn\rangle \quad (24.41)$$

上式右边的取和式，与 m'、m、q 无关，只与τ'、j'、τ、j 以及 $T^{(k)}$的性质有关，用$\langle\tau' j'\|T^{(k)}\|\tau j\rangle$ 表示；于是得

$$\langle\tau' j'm'|T^{(k)}_q|\tau jm\rangle=S^{jk}_{mqj'm'}\frac{1}{\sqrt{2j'+1}}\langle\tau' j'\|T^{(k)}\|\tau j\rangle$$

这就证明了 Wigner - Eckart 定理.

选择定则 某些物理量(如电偶极矩)在两个态之间的矩阵元与这两个态之间的跃迁概率有关，矩阵元不为零的条件就是选择定则. 根据 Wigner - Eckart 定理，不可约张量算符 $T^{(k)}_q$ 在角动量态之间的矩阵元 $\langle\tau' j'm'|T^{(k)}_q|\tau jm\rangle$ [即(24.39)式左方]不为零的条件，与其中 CG 系数不为零的条件相同. 这就是 $m'=m+q$ 以及三角形条件，具体说来就是

$\langle\tau' j'm'|T^{(0)}_0|\tau jm\rangle$ 不为零的条件：　$j'=j,\ m'=m$ (24.42)

$\langle\tau' j'm'|T^{(1)}_q|\tau jm\rangle$ 不为零的条件：

$$\left.\begin{aligned}&\Delta j=0,\pm1\\&\Delta m=0,\pm1\\&q=m'-m\\&j+j'\geq1\end{aligned}\right\} \quad (24.43)$$

$\langle\tau' j'm'|T^{(2)}_q|\tau jm\rangle$ 不为零的条件：

$$\left.\begin{aligned}&\Delta j=0,\pm1,\pm2\\&\Delta m=0,\pm1,\pm2\\&q=m'-m\\&j+j'\geq2\end{aligned}\right\} \quad (24.44)$$

此外，由 Wigner - Eckart 定理可知，两个同秩的不可约张量算符 $T^{(k)}$和 $U^{(k)}$，它们的同分量的矩阵元是成正比的，即

$$\frac{\langle \tau' j' m' | T_q^{(k)} | \tau j m \rangle}{\langle \tau' j' m' | U_q^{(k)} | \tau j m \rangle} = \frac{\langle \tau' j' \| T^{(k)} \| \tau j \rangle}{\langle \tau' j' \| U^{(k)} \| \tau j \rangle} = C \tag{24.45}$$

C 是一个与 q、m'和 m 无关的常数.

例如一个矢量算符 $\boldsymbol{A}$ 和角动量算符 $\boldsymbol{J}$, 它们都是一秩不可约张量算符, 则

$$\langle \tau' j' m' | \boldsymbol{A} | \tau j m \rangle = C \langle \tau' j' m' | \boldsymbol{J} | \tau j m \rangle$$

为了求 C, 考虑

$$\langle \tau' j' m' | \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{J} | \tau j m \rangle = \sum_{\tau' m'} \langle \tau j m | \boldsymbol{A} | \tau' j m' \rangle \cdot \langle \tau' j m' | \boldsymbol{J} | \tau j m \rangle$$

$$= C \langle \tau j m | J^2 | \tau j m \rangle = C j(j+1)\hbar^2$$

所以

$$C = \frac{\langle \tau j m | \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{J} | \tau j m \rangle}{j(j+1)\hbar^2}$$

最后得

$$\langle \tau j m' | \boldsymbol{A} | \tau j m \rangle = \frac{\langle \tau j m | \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{J} | \tau j m \rangle}{j(j+1)\hbar^2} \langle \tau j m' | \boldsymbol{J} | \tau j m \rangle \tag{24.46}$$

此式称为 Landé 公式.

约化矩阵元的计算 计算约化矩阵元, 通常不去直接计算(24..41)式中的取和式, 而是采取更为简便的方法, 现举数例如下.

首先计算 $\langle j' \| J \| j \rangle$, 直接引用 Wigner - Eckart 定理(24.40)式:

$$\langle j' m' | T_q^{(k)} | j' m' \rangle = (-1)^{j'-m'} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \langle j' \| T^{(k)} \| j \rangle$$

现在 $k=1, q=1, 0, -1$, 只要取一个特例将上式左边矩阵元算出, 即可求出约化矩阵元. 现在取 $q=0, m'=m$, 这时上式左边为

$$\langle j' m | T_z | j m \rangle = \langle j' m | m\hbar | j m \rangle = m\hbar \delta_{j'j}$$

而右边的 $3j$ 符号, 由于左边已有 $\delta_{j'j}$, 这里取 $j'=j$, 由(23.53)式知

$$\begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m & q & m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j & 1 & j \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \frac{m}{\sqrt{(2j+1)(j+1)j}}$$

于是得

$$\langle j' \| J \| j \rangle = \hbar \sqrt{(2j+1)(j+1)j}\, \delta_{j'j} \tag{24.47}$$

自旋也是一个一秩不可约张量算符, 直接引用上式即得

$$\langle 1/2 \| S \| 1/2 \rangle = \sqrt{3/2}\, \hbar$$

球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$也是不可约张量算符, $k=l, q=m$. Wigner - Eckart 定理(24.40)式左边我们已有公式, 即(23.55)式:

$$\langle l'm'|\mathrm{Y}_{LM}|lm\rangle=(-1)^{m'}\sqrt{\frac{(2l'+1)(2L+1)(2l+1)}{4\pi}}\begin{pmatrix}l' & L & l\\ -m' & M & m\end{pmatrix}\begin{pmatrix}l' & L & l\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}$$

定理的表示式右边的3j符号是

$$\begin{pmatrix}j' & k & j\\ -m' & q & m\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}l' & L & l\\ -m' & M & m\end{pmatrix}$$

于是立刻得出

$$\langle l'\|\mathrm{Y}^{(L)}\|l\rangle=(-1)^{l'}\sqrt{\frac{(2l'+1)(2L+1)(2l+1)}{4\pi}}\begin{pmatrix}l' & L & l\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\tag{24.48}$$

直积张量算符的矩阵元 现在用Wigner-Eckart定理求直积张量算符$X^{(k)}$[(24.31)式]的矩阵元. 设$T^{(k_1)}$只对$|j_1m_1\rangle$作用, $U^{(k_2)}$只对$|j_2m_2\rangle$作用, 而$|\tau j_1j_2JM\rangle$是二组基$|j_1m_1\rangle$和$|j_2m_2\rangle$的直积空间中$\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2$的基矢. 为求$X^{(k)}$的矩阵元, 只需求出它的约化矩阵元同$T^{(k_1)}$和$U^{(k_2)}$的约化矩阵元的关系即可.

根据 Wigner-Eckart 定理有

$$\langle\tau'j_1'j_2'J'M'|X_Q^{(K)}|\tau j_1j_2JM\rangle=(-1)^{J'-M'}\begin{pmatrix}J' & K & J\\ -M' & Q & M\end{pmatrix}\langle\tau'j_1'j_2'J'\|X^{(K)}\|\tau j_1j_2J\rangle\tag{24.49}$$

另一方面, 根据(24.30)式, 可将上式左边展开为

$$\begin{aligned}&\sum_{q_1q_2}\langle k_1k_2q_1q_2|k_1k_2KQ\rangle\sum_{\tau''j_1''j_2''}\sum_{m_1'm_2'}\sum_{m_1''m_2''}\sum_{m_1m_2}\langle\tau'j_1'j_2'J'M'|\tau''j_1''j_2''m_1'm_2'\rangle\\&\quad\times\langle\tau'j_1'j_2'm_1'm_2'|T_{q_1}^{(k_1)}|\tau''j_1''j_2''m_1''m_2''\rangle\langle\tau''j_1''j_2''m_1''m_2''|U_{q_2}^{(k_2)}|\tau j_1j_2m_1m_2\rangle\\&\quad\times\langle\tau j_1j_2m_1m_2|\tau j_1j_2JM\rangle\\&=\sum_{q_1q_2}\sum_{\tau''}\sum_{j_1''j_2''}\sum_{m_1'm_2'}\sum_{m_1''m_2''}\sum_{m_1m_2}(-1)^{k_2-k_1+Q}\sqrt{2K+1}\begin{pmatrix}k_1 & k_2 & K\\ q_1 & q_2 & -Q\end{pmatrix}\\&\quad\times(-1)^{j_2'-j_1'+M'}\sqrt{2J'+1}\begin{pmatrix}j_1' & j_2' & J'\\ m_1' & m_2' & -M'\end{pmatrix}(-1)^{j_1'-m_1'}\begin{pmatrix}j_1' & k_1 & j_1''\\ -m_1' & q_1 & m_1''\end{pmatrix}\\&\quad\times\langle\tau'j_1'\|T^{(k_1)}\|\tau''j_1''\rangle\delta_{j_2'j_2''}\delta_{m_2'm_2''}(-1)^{j_2''-m_2''}\begin{pmatrix}j_2'' & k_2 & j_2\\ -m_2'' & q_2 & m_2\end{pmatrix}\\&\quad\times\langle\tau''j_2''\|U^{(k_2)}\|\tau j_2\rangle\delta_{j_1j_1''}\delta_{m_1m_1''}(-1)^{j_2-j_1+M}\sqrt{2J+1}\begin{pmatrix}j_1 & j_2 & J\\ m_1 & m_2 & -M\end{pmatrix}\end{aligned}$$

此式应与(24.49)式右边相等, 于是得

$$\begin{aligned}&\begin{pmatrix}J' & K & J\\ -M' & Q & M\end{pmatrix}\langle\tau'j_1'j_2'J'\|X^{(K)}\|\tau j_1j_2J\rangle\\&=(-1)^{J'+j_1'+j_2'}\sum_{\tau''}\sum_{q_1q_2}\sum_{m_1'm_2'}\sum_{m_1m_2}\sqrt{(2J'+1)(2K+1)(2J+1)}\begin{pmatrix}k_1 & k_2 & K\\ q_1 & q_2 & -Q\end{pmatrix}\end{aligned}$$

$$\times\begin{pmatrix} j_1' & j_2' & J' \\ m_1' & m_2' & -M' \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1' & j_1 & k_1 \\ -m_1' & m_1 & q_1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_2' & j_2 & k_2 \\ -m_2' & m_2 & q_2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix}$$
$$\times\langle\tau' j_1'\|T^{(k_1)}\|\tau'' j_1\rangle\langle\tau'' j_2'\|U^{(k_2)}\|\tau j_2\rangle$$

注意到

$$\begin{pmatrix} J' & K & J \\ -M' & Q & M \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} J' & J & K \\ M' & -M & -Q \end{pmatrix}$$

将上式左边乘以

$$\begin{pmatrix} J' & K & J \\ -M' & Q & M \end{pmatrix}$$

右边乘以

$$\begin{pmatrix} J' & J & K \\ M' & -M & -Q \end{pmatrix}$$

并对 M' 和 Q 取和，然后再对 M 取和，同时注意到右边

$$(-1)^{J'+j_1'+j_2'}\begin{pmatrix} j_1' & j_2' & J' \\ m_1' & m_2' & -M' \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} j_1' & j_2' & J' \\ -m_1' & -m_2' & M' \end{pmatrix}$$

得

$$\langle\tau' j_1' j_2' J'\|X^{(K)}\|\tau j_1 j_2 J\rangle=\sqrt{(2J'+1)(2K+1)(2J+1)}$$
$$\times\sum_{q_1q_2}\sum_{m_1'm_2'}\sum_{m_1m_2}\sum_{M'M}\begin{pmatrix} J' & J & K \\ M' & M & Q \end{pmatrix}\begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & q \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1' & j_2' & J' \\ m_1' & m_2' & M' \end{pmatrix}$$
$$\times\begin{pmatrix} j_1' & j_1 & k_1 \\ m_1' & m_1 & q_1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_2' & j_2 & k_2 \\ m_2' & m_2 & q_2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix}$$
$$\times\sum_{\tau''}\langle\tau' j_1'\|T^{(k_1)}\|\tau'' j_1\rangle\langle\tau'' j_2'\|U^{(k_2)}\|\tau j_2\rangle$$

根据(23.86)式，上式中6个3j 符号的取和正是一个9j 符号，于是最后得

$$\langle\tau' j_1' j_2' J'\|X^{(K)}\|\tau j_1 j_2 J\rangle=\sqrt{(2J'+1)(2K+1)(2J+1)}$$
$$\times\begin{Bmatrix} j_1' & j_1 & k_1 \\ j_2' & j_2 & k_2 \\ J' & J & K \end{Bmatrix}\sum_{\tau''}\langle\tau' j_1'\|T^{(k_1)}\|\tau'' j_1\rangle\langle\tau'' j_2'\|U^{(k_2)}\|\tau j_2\rangle \tag{24.50}$$

这就是不可约张量算符进行直积时，其约化矩阵元之间的关系.

上式有三个重要的特殊情况：

(1) 当 $K=0$ 时，有 $k_1=k_2=k$，这时有

$$\langle\tau' j_1' j_2' J'M'\|\left(T^{(k)}\otimes U^{(k)}\right)^0|\tau j_1 j_2 JM\rangle=(-1)^{j_1'+j_2'+J'}\delta_{J'J}\delta_{M'M}$$

$$\times\begin{Bmatrix} j_1' & j_2' & J' \\ j_1 & j_2 & k \end{Bmatrix}\sum_{\tau''}\langle\tau' j_1'\|T^{(k)}\|\tau'' j_1\rangle\langle\tau'' j_2'\|U^{(k)}\|\tau j_2\rangle \tag{24.51}$$

(2) 当 $k_2=0$ 时, 有

$$\langle\tau' j_1' j_2' J'|T^{(k)}|\tau j_1 j_2 J\rangle=(-1)^{j_1'+j_2'+J+k}\delta_{j_2' j_2}\sqrt{(2J'+1)(2J+1)}$$
$$\times\begin{Bmatrix} J' & k & J \\ j_1 & j_2' & j_1' \end{Bmatrix}\langle\tau' j_1'\|T^{(k)}\|\tau j_1\rangle \tag{24.52}$$

(3) 当 $k_1=0$ 时, 有

$$\langle\tau' j_1' j_2' J'|U^{(k)}|\tau j_1 j_2 J\rangle=(-1)^{j_1+j_2+J'+k}\delta_{j_1' j_1}\sqrt{(2J'+1)(2J+1)}$$
$$\times\begin{Bmatrix} J' & k & J \\ j_2 & j_1' & j_2' \end{Bmatrix}\langle\tau' j_2'\|U^{(k)}\|\tau j_2\rangle \tag{24.53}$$

Wigner-Eckart 定理在具体问题中的应用例, 见 § 26.

练习 24.6 采用与角动量的对易关系(24.27)式为不可约张量算符的定义, 由此定义直接证明 Wigner - Eckart 定理.

提示 取(24.27)式的$|jm\rangle$矩阵元, 将所得结果与 CG 系数的递推公式(23.37)和(23.38)二式比较.

练习 24.7 证明:

$$\sum_q\sum_{m'm}\left|\langle\tau' j' m'|T_q^{(k)}|\tau jm\rangle\right|^2=\left|\langle\tau' j'\|T^{(k)}\|\tau j\rangle\right|^2$$

练习 24.8 试用 Wigner - Eckart 定理证明方向算符 $\boldsymbol{N}$ 对轨道角动量本征矢量 $|j\ m\rangle$ 的作用公式(8.36)和(8.37)二式.

练习 24.9 证明当 $l'+k+l=2g$ (g 为整数)时, 有

$$\langle l'\|\mathrm{Y}^{(1)}\|l\rangle=(-)^{l+g}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sqrt{l_{\max}}\ ,\quad l=l'\pm1$$

$$\langle l'\|\mathrm{Y}^{(2)}\|l\rangle=-\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{l(l+1)(2l+1)}{(2l+3)(2l-1)}}$$

提示 (1) 在(23.48)式之外, 再给出一个 $3j$ 符号的公式; 当 $j_1+j_2+j=2g$ 时, g 为整数, 有

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}=(-1)^g\sqrt{\frac{(2g-2j_1)!(2g-2j_2)!(2g-2j)!}{(2g+1)}}\frac{g!}{(g-j_1)!(g-j_2)!(g-j)!}$$

(2) 当 $k=2$时, 有

$$\begin{pmatrix} l & 2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}=(-1)^g\sqrt{\frac{l(l+1)}{(2l+3)(2l+1)(2l-1)}}$$

$$\begin{pmatrix} l & 2 & l-2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}=(-1)^g\sqrt{\frac{3l(l-1)}{2(2l+1)(2l-1)(2l-3)}}$$

$$\begin{pmatrix} l & 2 & l+2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{\kappa} \sqrt{\frac{3l(l+1)(l+2)}{2(2l+5)(2l+3)(2l+1)}}$$

练习 24.10 设 l 和 s 是电子的轨道和自旋量子数，证明在 $sljm$ 表象中有：

(1) $\langle slj \| L \| slj \rangle = \sqrt{j(j+1)(2j+1)}\, \dfrac{j(j+1)+l(l+1)-s(s+1)}{2j(j+1)}$

(2) $\langle slj \| S \| slj \rangle = \sqrt{j(j+1)(2j+1)}\, \dfrac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}$

§25 应用例：磁场中的氢原子

在学完单粒子束缚态的全部内容之后，我们在这一节和下一节安排几个具体的综合应用例. 通过这些实例，学习如何根据具体的外场写出哈密顿算符、如何选择基矢组、如何化简复杂的算符关系、如何取适当的近似以及如何使用不可约张量算符等等技巧，使我们的理论学习与实际更加接近.

首先讨论在均匀磁场中的氢原子，讨论其能级和态矢量随磁场强度变动的情况.

§25-1 哈密顿算符

设一个氢原子处于磁感应强度为 $\boldsymbol{B}$ 的均匀磁场中，这样磁场的矢势为

$$\boldsymbol{A} = \frac{1}{2}\boldsymbol{B} \times \boldsymbol{R} \tag{25.1}$$

电子的哈密顿的较低级近似应取(18.22)式的第2, 3, 4, 6项：

$$H = -eV + \frac{1}{2m}\boldsymbol{\pi}^2 + \frac{e}{m}\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{B} + \frac{e}{8\pi\varepsilon_0 m^2 c^2 r^3}\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L} \tag{25.2}$$

式中第6项已用了(18.24)式($\partial \boldsymbol{B}/\partial t = 0$). 上式右边第二项可以展开为[参见(11.3)式]：

$$\frac{1}{2m}\boldsymbol{\pi}^2 = \frac{1}{2m}(\boldsymbol{P}+e\boldsymbol{A})^2 = \frac{1}{2m}\boldsymbol{P}^2 + \frac{e}{m}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P} - \frac{i\hbar e}{2m}(\nabla\cdot\boldsymbol{A}) + \frac{e^2}{2m}\boldsymbol{A}^2$$

由于$\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$，而

$$\frac{e}{m}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P} = \frac{e}{2m}\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{P} = \frac{e}{2m}\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{P} = \frac{e}{2m}\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{L}$$

取 z 轴沿 $\boldsymbol{B}$ 方向，并令 $B_z=B$，忽略含 $\boldsymbol{A}^2$ 的项，于是(25.2)式成为

$$H = H_0 + H', \qquad H' = H'_a + H'_b \tag{25.3}$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{25.4}$$

$$H'_a=\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2c^2r^3}\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}=\zeta(r)\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L} \tag{25.5}$$

$$H'_b=\frac{e}{2m}B(L_z+2S_z)=\beta(L_z+2S_z) \tag{25.6}$$

H 就是均匀磁场中氢原子的哈密顿. 其中的附加项 H' 有两部分: H'_a 是自旋轨道相互作用能, H'_b 是轨道磁矩和自旋磁矩在磁场中的势能.

§25-2 $B=0$的情况 能级的精细结构

当 $\boldsymbol{B}=0$时, 哈密顿 H 成为

$$H=H_0+H'_a \tag{25.7}$$

$$H'_a=\zeta(r)\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L},\quad \zeta(r)=\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2c^2r^3} \tag{25.8}$$

我们把 H'_a 看作微扰, 用定态微扰法(§10)去求 H 的本征值的一级近似.

首先选择适当的基矢组. 在本问题中, 与 H_0 对易的算符有 $\boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{S}^2, \boldsymbol{J}^2, L_i$, S_i 和 $J_i(i=1, 2, 3)$, 而与 H'_a 即 $\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ 对易的算符有 $\boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{S}^2, \boldsymbol{J}^2$ 和 J_z, 但不包括 L_z 和 S_z:

$$[\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}, L_z]\neq 0,\qquad [\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}, S_z]\neq 0$$

可见, 处理这一问题时, 若选 $H_0, \boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{S}^2, \boldsymbol{J}^2$ 和 J_z 的共同本征函数, 即耦合表象的 $|nlsjm\rangle$ (m 为 m_j 之略写)作为基矢组, 则所有基矢既是 H_0 的本征矢量, 又是 H'_a 的本征矢量, 能给微扰计算带来方便. 而无耦合表象的 $|nlsm_sm_l\rangle$ 则无此优点.

这样, 立即求出了微扰能量

$$\begin{aligned}E'_n&=\langle nlsjm|H'_a|nlsjm\rangle=\langle nl|\zeta(r)|nl\rangle\langle lsjm|\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}|lsjm\rangle\\&=\zeta_{nl}\frac{1}{2}[j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)]\hbar^2\end{aligned} \tag{25.9}$$

因为 $\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}=\frac{1}{2}(J^2-L^2-S^2)$, 又由(25.8)式及练习9.9知 ζ_{nl} 为

$$\zeta_{nl}=\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2r^2}\left\langle nl\left|\frac{1}{r^3}\right|nl\right\rangle=\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2r^2a_0^3}\frac{1}{n^3(l+1)(l+1/2)l} \tag{25.10}$$

式中

$$a_0=\frac{\hbar^2}{me_1^2}=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$$

为玻尔半径, 于是最后得

$$E'_\alpha = \frac{e^2\hbar^2}{4(4\pi\varepsilon_0)m^2c^2a_0^3}\frac{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)}{n^3(l+1)(l+1/2)l}$$
$$= \frac{\alpha^2}{n^3}\frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}\frac{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)}{2(l+1)(l+1/2)l} \tag{25.11}$$

即原来具有 l 简并的氢原子能级发生分裂. 这称为氢原子能级的**精细结构**, 式中常数

$$\alpha = \frac{e_1^2}{\hbar c} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} \tag{25.12}$$

称为**精细结构常数**. 这一名称即由(25.11)式的计算而来. 式中第二个因子

$$\frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2} = 1\mathrm{Ry}$$

的负值正是氢原子基态的能量, 见(9.65)式. 在光谱学中即取这一能量作为能量的一种单位, 称为里德堡(Ry).

对于 s 态, 即 l=0时(25.11)式有一点问题. 这时 $\langle\frac{1}{r^3}\rangle$ 是无穷大, 但 $\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ 的矩阵元精确地等于零, 所以应认为这时 $E'_\alpha = 0$.

当 l=1时, j 可取二值: $j=l+1/2=3/2$(4重简并)和 $j=l-1/2=1/2$(2重简并), 其电子自旋轨道相互作用引起的能级变动 E'_α, 前者为 $+\frac{1}{2}\hbar^2\zeta_{nl}$, 后者为 $-\hbar^2\zeta_{nl}$. 当 l=2时, 二能级分裂的幅度约为 0.36 cm^{-1}.

练习 25.1 计算氢原子动能的相对论修正项, 即(18.22)式的第七项($eA<<P$)

$$-\frac{1}{8m^3c^2}P^4$$

引起的能级改变 E'_r.

练习 25.2 同上题, 计算 Darwin 项, 即(18.22)式的第五项

$$-\frac{e\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla\cdot\boldsymbol{E}$$

引起的能级改变 E'_D.

练习 25.3 将本节的 E'_α 与上二题的 E'_r, E'_D 相加, 并与(17.69)式比较.

§25-3 B 为任意值的情况

我们讨论氢原子在任意强度的磁场中时其能级和态矢量的改变. 仍取磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 沿 z 轴方向, $\boldsymbol{B}=B\boldsymbol{k}$, 取 H_0仍为(25.4)式, H'为(25.5)与(25.6)二式之和:

$$H' = H'_a + H'_b = \zeta \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L} + \beta(L_z + 2S_z) \tag{25.13}$$

式中

$$\zeta = \zeta(r) = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2 c^2 r^3}, \quad \beta = \frac{eB}{2m} \tag{25.14}$$

我们把 H'看作微扰,来讨论氢原子各个能级的变动和分裂的情形. 这是一个简并微扰的问题.

在上一小节讨论 H'_a时,耦合表象$|nlsjm\rangle$是最方便的基矢组,可是 H'_b与 J^2却不对易,对于 H'_b来讲,不耦合表象$|nlsm_lm_s\rangle$是最方便的基矢组. 现在 H'_a, H'_b二者一起讨论,应该选什么基矢组呢?

由于

$$\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L} = S_zL_z - \frac{1}{2}(S_+L_- + S_-L_+) \tag{25.15}$$

$\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ 这个算符在不耦合表象$|nlsm_lm_s\rangle$中的矩阵元也并不复杂,所以我们采用不耦合表象的$|nlsm_lm_s\rangle$作为基矢.

在$|ls\rangle$子空间中讨论

现在计算 H'[(25.3)式]在$|nlsm_lm_s\rangle$基矢下的矩阵元,为此,我们在$|ls\rangle$子空间中讨论. 在 l=0的子空间(2维)中,H'的矩阵为零;在 l=1的子空间(6维)中H'的矩阵如下:

$$\langle m'_l m'_s|H'|m_l m_s\rangle = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{2}\zeta - 2\hbar\beta & & & & & \\ & -\frac{\hbar^2}{2}\zeta & \frac{\hbar^2}{\sqrt{2}}\zeta & & & \\ & \frac{\hbar^2}{\sqrt{2}}\zeta & \hbar\beta & & & \\ & & & \hbar\beta & \frac{\hbar^2}{\sqrt{2}}\zeta & \\ & & & \frac{\hbar^2}{\sqrt{2}}\zeta & -\frac{\hbar^2}{2}\zeta & \\ & & & & & \frac{\hbar^2}{2}\zeta - 2\hbar\beta \end{pmatrix}$$

矩阵的行和列按 m_lm_s取1+, 1−, 0+, 0−, −1+和−1−排序,其中的ζ=ζ_{nl}.

由于 H'的矩阵呈块对角形,久期方程可以分成如下4个:

$$\frac{\hbar}{2}\zeta - 2\beta - E = 0 \tag{25.16}$$

$$\begin{vmatrix} -\frac{\hbar}{2}\zeta - E & \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\zeta \\ \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\zeta & \beta - E \end{vmatrix} = 0 \tag{25.17}$$

$$\begin{vmatrix} -\beta - E & \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\zeta \\ \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\zeta & \frac{\hbar}{2}\zeta - E \end{vmatrix} = 0 \tag{25.18}$$

$$\frac{\hbar}{2}\zeta - 2\beta - E = 0 \tag{25.19}$$

它们的解分别为

$$\begin{cases} E_1' = \hbar^2\zeta\left(2\dfrac{\beta}{\hbar\zeta} + \dfrac{1}{2}\right) \\ \left.\begin{matrix} E_2' \\ E_3' \end{matrix}\right\} = \dfrac{1}{2}\hbar^2\zeta\left\{\left(\dfrac{\beta}{\hbar\zeta} - \dfrac{1}{2}\right) \pm \left[\left(\dfrac{\beta}{\hbar\zeta}\right)^2 + \dfrac{\beta}{\hbar\zeta} + \dfrac{9}{4}\right]^{1/2}\right\} \\ \left.\begin{matrix} E_4' \\ E_5' \end{matrix}\right\} = \dfrac{1}{2}\hbar^2\zeta\left\{-\left(\dfrac{\beta}{\hbar\zeta} + \dfrac{1}{2}\right) \pm \left[\left(\dfrac{\beta}{\hbar\zeta}\right)^2 - \dfrac{\beta}{\hbar\zeta} + \dfrac{9}{4}\right]^{1/2}\right\} \\ E_6' = \dfrac{1}{2}\hbar^2\zeta\left(-\dfrac{\beta}{\hbar\zeta} + \dfrac{1}{2}\right) \end{cases} \tag{25.20}$$

它们随 $\beta = eB/2m$，即随磁感应强度 B 变化的曲线见图25.1.

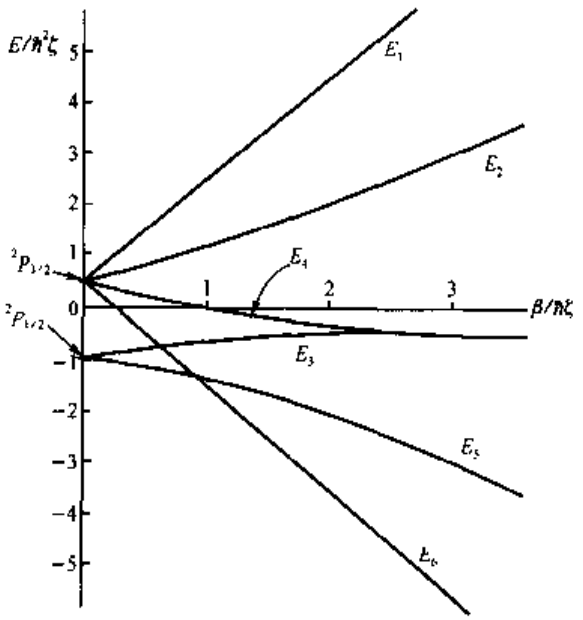


图 25.1

当$B=0$时，能级的分裂完全由自旋轨道相互作用H'_a产生. 由(25.20)式知，此时

$$E_1=E_2=E_3=E_6=+\frac{\hbar^2}{2}\zeta_{nl}$$

$$E_3=E_5=-\hbar^2\zeta_{nl}$$

与§25-2的结果(25.9)式一致.

当磁感应强度 B 取任意值时，E_2, E_3两个能级的零级近似态矢量分别是$|m_l m_s\rangle=|1,-1/2\rangle$和$|0,1/2\rangle$的某种叠加，而 E_4和 E_5的零级近似，则分别是$|0,-1/2\rangle$和$|-1,1/2\rangle$的某种叠加. 这些都可以用简并微扰法求出.

在$|lsm_j\rangle$子空间中讨论

上面是在$|ls\rangle$子空间中讨论的. 当然还可以接着讨论 $l=2$, $l=3$等情况，但因随着 l 的增加，子空间的维数急剧增大，不易得出一般性的结论. 从上面的讨论还可以看到，在$|ls\rangle$子空间中可以分成许多 $m_j=m_l+m_s$ 为一定值的小的子空间. 下面，我们在$|lsm_j\rangle$子空间中讨论[1]. 事实上，在这一问题中 m_j 是一个好量子数，因为 J_z 与 H'_a和 H'_b[(25.5), (25.6)二式]都对易. 每个$|lsm_j\rangle$子空间都是2维的，其中 j 取 m_j 和 m_j+1二值($m_j>0$时)或 m_j 和 m_j-1二值($m_j<0$时). 但是在每个$|ls\rangle$子空间中，m_j 取最大值 $l+1/2$的子空间是一维的，因为$j<l+1/2$, j 不能取 $m_j+1=l+3/2$这个值；根据同样道理，j 取最小值$-l-1/2$时，子空间也是一维的. 可参见§25-2中 $l=1$时的矩阵$\langle m'_l m'_s|H'|m_l m_s\rangle$.

在二维的$|lsm_j\rangle$子空间中，有两个$|lsm_l m_s\rangle$基矢：$|lsm_l-1/2, 1/2\rangle$和$|lsm_l+1/2, -1/2\rangle$，所以可以把这一子空间中的一般矢量写成自旋空间的矩阵形式：

$$|\psi\rangle=\begin{pmatrix} a_1|l, m_j-1/2\rangle \\ a_2|l, m_j+1/2\rangle \end{pmatrix} \tag{25.21}$$

同样，H'可以写成：

$$\begin{aligned} H'&=\zeta \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}+\beta(L_z+2S_z) \\ &=\zeta[S_zL_z+\frac{1}{2}(S_+L_-+S_-L_+)]+\beta(L_z+2S_z) \\ &=\begin{pmatrix} \left(\frac{\hbar}{2}\zeta+\beta\right)L_z+\hbar\beta & \frac{\hbar}{2}\zeta L_- \\ \frac{\hbar}{2}\zeta L_+ & \left(-\frac{\hbar}{2}\zeta+\beta\right)L_z-\hbar\beta \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{25.22}$$

式中ζ是ζ_{nl}之略写. 我们在这一子空间中求解薛定谔方程 $H|\psi\rangle=E|\psi\rangle$，寻找

[1] 张永德，张涵. 各种强度均匀磁场下氢原子定态问题统一求解. 大学物理，1997(12)：2

满足此方程的态矢量：

$$(H_0+H')|\psi\rangle=E|\psi\rangle=(E+E')|\psi\rangle$$

式中 E'为能量的一级改正. 由于 $H_0|\psi\rangle=E_{nl}|\psi\rangle$, 所以有

$$H'|\psi\rangle=E'|\psi\rangle$$

即

$$\begin{pmatrix}\left(\frac{\hbar}{2}\zeta+\beta\right)L_z+\hbar\beta & \frac{\hbar}{2}\zeta L_- \\ \frac{\hbar}{2}\zeta L_+ & \left(-\frac{\hbar}{2}\zeta+\beta\right)L_z-\hbar\beta\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\left|m_j-\frac{1}{2}\right\rangle \\ a_2\left|m_j+\frac{1}{2}\right\rangle\end{pmatrix}=E'\begin{pmatrix}a_1\left|m_j-\frac{1}{2}\right\rangle \\ a_2\left|m_j+\frac{1}{2}\right\rangle\end{pmatrix}$$

由此得

$$\begin{cases}\left[\hbar\left(\frac{\hbar}{2}\zeta+\beta\right)\left(m_j-\frac{1}{2}\right)+\hbar\beta-E'\right]a_1+\frac{\hbar^2}{2}\zeta\sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2-m_j^2}\,a_2=0 \\ \frac{\hbar^2}{2}\zeta\sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2-m_j^2}\,a_1+\left[\hbar\left(-\frac{\hbar}{2}\zeta+\beta\right)\left(m_j+\frac{1}{2}\right)-\hbar\beta-E'\right]a_2=0\end{cases} \tag{25.23}$$

这就是决定 a_1、a_2和 E'的方程. 由此方程的久期方程得 E'应满足：

$$E'^2+\left(-\frac{\hbar^2}{2}\zeta+2\beta m_j\right)E'+\hbar^2\left[-\frac{\hbar^2}{4}\zeta^2 l(l+1)+\beta^2\left(m_j^2-\frac{1}{4}\right)-\hbar m_j\beta\zeta\right]=0 \tag{25.24}$$

解得 E'可取二值：

$$E'^{\pm}_{lm_j}=\hbar\left(\beta m_j-\frac{\hbar^2}{4}\zeta\right)\pm\frac{1}{2}\hbar\sqrt{\hbar^2\zeta^2\left(l+\frac{1}{2}\right)^2+2\hbar\zeta\beta m_j+\beta^2} \tag{25.25}$$

于是得在磁场中的氢原子, 其简并的$|nlsm_j\rangle$态的能级 E_{nl} 分裂为二：

$$E_{nlm_j}=E_{nl}+E'^{\pm}_{lm_j}$$

得到能级 E'之后就可以回到(25.23)式求出 a_1、a_2之值, 从而求得态矢量(25.21)式. a_1、a_2的结果如下.

设与 E'^{+}对应的 a_1、a_2为 a_1^+、a_2^+, 与 E'^{-}对应的为 a_1^-、a_2^-, 则有

$$\begin{cases}\begin{Bmatrix}a_1^+ \\ a_2^+\end{Bmatrix}=\left(\frac{1}{2}\pm\frac{\hbar\zeta(m_j+1)-\beta}{2\sqrt{\hbar^2\zeta^2(l+1/2)^2+2\hbar\zeta\beta m_j+\beta^2}}\right)^{\frac{1}{2}} \\ a_1^-=-a_2^+,\quad a_2^-=-a_1^+\end{cases} \tag{25.26}$$

至于 l 一定、m_j 取最大值 $m_j=l+\frac{1}{2}$ 时, 子空间是一维的, $|l, m_j+\frac{1}{2}\rangle$不存在, 所以其中的态矢量$|\psi\rangle$[(25.21)式中应取 $a_1=1$, $a_2=0$]为

$$|\psi\rangle=\begin{pmatrix}|l,m_j-\frac{1}{2}\rangle\\0\end{pmatrix}$$

这时，由(25.23)的第一式得

$$E'=\hbar\left(\frac{\hbar}{2}\zeta+\beta\right)\left(m_j-\frac{1}{2}\right)+\hbar\beta=\frac{\hbar^2}{2}\zeta l+\hbar\beta(l+1) \tag{25.27}$$

与无简并微扰法的结果一致. m_j 取最小值 $m_j=-l-\frac{1}{2}$ 时，情况与此类似，应取 $a_2=1$，$a_1=0$，而

$$E'=-\frac{\hbar^2}{2}\zeta l-\hbar\beta(l+1) \tag{25.28}$$

这时前者的 $E'=E'^{+}$，$a_1=a_1^{+}=1$，后者为 E'^{-}和 $a_2=a_2^{-}=1$，它们仍满足一般公式(25.25)和(25.26)二式.

练习 25.4 在子空间中解薛定谔方程与简并微扰法有何异同?

练习 25.5 计算方程(25.23)式的久期方程，求出(25.24)式.

练习 25.6 从(25.23)式求出 a_1，a_2.

提示 将(25.23)式中两式的第二项移到等号的另一边，将二式相乘，然后代入 E'. 注意归一化条件 $a_1^2+a_2^2=1$.

§25-4 *B* 取值的两种极端情况

我们看到，在磁场中的氢原子，其所有简并能级都分裂成一个个的单能级，在 ***B*** 不十分大的情况下简并完全解除. 在这一小节，我们来讨论 ***B*** 非常大和非常小两种极端情况.

***B* 非常大的情况**

当 $\beta\gg\hbar\zeta$ 时，由(25.25)及(25.26)二式，$E'^{\pm}$及 a_1、a_2成为

$$\begin{aligned}&E'^{+}=\hbar\beta\left(m_j+\frac{1}{2}\right),\quad a_1^{+}=1,\quad a_2^{+}=0\quad\left(j=l+\frac{1}{2}\right)\\&E'^{-}=\hbar\beta\left(m_j-\frac{1}{2}\right),\quad a_1^{-}=0,\quad a_2^{-}=1\quad\left(j=l-\frac{1}{2}\right)\end{aligned} \tag{25.29}$$

由此知，在强磁场下能级分裂成等间距的若干条，间距为 $\hbar\beta=(e\hbar/2m)B$，与磁感应强度成正比. 原来在较弱磁场下已完全解除简并的各态，现在有的又有可能取相同的附加能量 E' 而重新产生某些简并. 而在强磁场下，状态成为非耦合的基态 $|nlsm_lm_s\rangle$.

当 $l=1$ 时，具体的分析如表25.1所示. 此表可以与图25.1对照. 我们看到，

当 B 增大时，原已分裂的 $E'^{-}_{m_j=1/2}$ 和 $E'^{+}_{m_j=-1/2}$ 的附加能量均趋近于零，即二者又恢复简并.

表25.1 B 极大时的能级和态矢量

l	m_j	$E'^{+}=\hbar\beta\left(m_j+\frac{1}{2}\right)$ $E'^{-}=\hbar\beta\left(m_j-\frac{1}{2}\right)$	$a_1^{+}=1$ $a_1^{-}=0$	$a_2^{+}=0$ $a_2^{-}=1$	$\|\psi\rangle=\begin{pmatrix} a_1\|l, m_j-\frac{1}{2}\rangle \\ a_2\|l, m_j+\frac{1}{2}\rangle \end{pmatrix}$	$\|lm_lm_s\rangle$
$l=1$	$m_j=\frac{3}{2}$	$E'=2\hbar\beta$ (25.27)			$\begin{pmatrix} \|1\ 1\rangle \\ 0 \end{pmatrix}$	$\|11\frac{1}{2}\rangle$
	$m_j=\frac{1}{2}$	$E'^{+}=\hbar\beta$	1	0	$\begin{pmatrix} \|1\ 0\rangle \\ 0 \end{pmatrix}$	$\|10\frac{1}{2}\rangle$
		$E'^{-}=0$	0	1	$\begin{pmatrix} 0 \\ \|1\ 1\rangle \end{pmatrix}$	$\|11-\frac{1}{2}\rangle$
	$m_j=-\frac{1}{2}$	$E'^{+}=0$	1	0	$\begin{pmatrix} \|1-1\rangle \\ 0 \end{pmatrix}$	$\|1-1\frac{1}{2}\rangle$
		$E'^{-}=-\hbar\beta$	0	1	$\begin{pmatrix} 0 \\ \|1\ 0\rangle \end{pmatrix}$	$\|10-\frac{1}{2}\rangle$
	$m_j=-\frac{3}{2}$	$E'=-2\hbar\beta$ (25.28)			$\begin{pmatrix} 0 \\ \|1-1\rangle \end{pmatrix}$	$\|1-1-\frac{1}{2}\rangle$

磁场非常强的情况下原子谱线的分裂是历史上首先发现的，称为**塞曼效应**. 后来为了与其他情况相区别，又称为**正常塞曼效应**或**简单塞曼效应**.

B 非常小的情况

当$\beta<<\hbar\zeta$时，外磁场只能对精细结构能级施加微小的改变. 这时 $E'^{\pm}$ (25.25)式成为

$$\begin{aligned} E'^{\pm} &= \hbar\beta m_j-\frac{1}{4}\hbar^2\zeta\pm\frac{1}{2}\hbar^2\zeta\left(l+\frac{1}{2}\right)\sqrt{1+\frac{2\beta m_j}{\hbar\zeta(l+1/2)^2}+0} \\ &=\left(-\frac{1}{4}+\frac{l}{2}\pm\frac{1}{4}\right)\hbar^2\zeta+\hbar\beta m_j\left(1\pm\frac{1}{2(1+1/2)}\right) \\ &=\begin{cases} \dfrac{l}{2}\hbar^2\zeta+\dfrac{2l+2}{2l+1}\hbar\beta m_j & \left(j=l+\dfrac{1}{2}\right) \\ -\dfrac{l+1}{2}\hbar^2\zeta+\dfrac{2l}{2l+1}\hbar\beta m_j & \left(j=l-\dfrac{1}{2}\right) \end{cases} \end{aligned} \tag{25.30}$$

注意在上面的结果中，第二项远小于第一项. 当无外磁场即$\beta=0$时，第一项即为能级的精细结构分裂，此值与(25.9)式完全一致.

这种情况通常称为**复杂塞曼效应或反常塞曼效应**. 而β与$\hbar\zeta$的数量级大致相同的情况，即中等外磁场情况通常称为 **Paschen-Back 效应**.

无外磁场情况

这时$\beta=0$. 根据(25.25)、(25.26)二式，有

$$E'^{\pm}=-\frac{1}{4}\hbar^2\zeta\pm\frac{1}{2}\hbar^2\zeta\left(l+\frac{1}{2}\right)=\begin{cases}\dfrac{l}{2}\hbar^2\zeta & j=l+\dfrac{1}{2}\\ -\dfrac{l+1}{2}\hbar^2\zeta & j=l-\dfrac{1}{2}\end{cases}$$

$$\begin{cases}a_1^{+}=\sqrt{\dfrac{j+m_j}{2j}}\\ a_2^{+}=\sqrt{\dfrac{j-m_j}{2j}}\end{cases}\qquad j=l+\frac{1}{2}$$

$$\begin{cases}a_1^{-}=-\sqrt{\dfrac{j-m_j+1}{2j+2}}\\ a_2^{-}=\sqrt{\dfrac{j+m_j+1}{2j+2}}\end{cases}\qquad j=l-\frac{1}{2}$$

a_1和 a_2正好是 CG 系数(见表23.1的右表)，可见这时的态矢量已成为耦合表象的基，即

$$|\psi^{\pm}\rangle=|lsjm_j\rangle\qquad j=l\pm\frac{1}{2}$$

因为当$\beta=0$时 J^2已成为好量子数. 这些结果同§25-2完全一致.

总起来看，同时考虑自旋轨道耦合和任意大小的外磁场的影响，以在$|lsm_j\rangle$子空间中讨论为最好. 这个子空间只有二维，便于得出 l 和 m_j为任意值的能级和态矢量的普遍公式.

练习 25.7 讨论无自旋氢原子在外磁场中的能级，并与(25.29)式比较.

练习 25.8 当$\beta<<\hbar\zeta$时，取

$$H_0+H'_a=H_0+\zeta\,\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}$$

作为新的 H_0，取$H'_b=-\beta(L_z+2S_z)$为微扰，计算外磁场引起的精细结构能级的分裂，并将结果与(25.30)式的第二项比较.

提示 利用(24.46)式，所得结果应与(25.30)式的第二项一致.

§26 应用例：能级的超精细结构

§26-1 概述

在这一节中，我们研究单电子原子的能级受核的磁偶极矩和电四极矩的影响发生进一步分裂的情况，从中学习如何根据具体情况写出哈密顿算符和将复杂的算符式进行化简的技巧，同时学习我们讲过的理论，如 Landé 公式，不可约张量算符和 Wigner-Eckart 定理等在具体问题中的应用.

由于核的磁偶极矩与核的自旋 $\boldsymbol{I}$ 直接有关，核的电四极矩与核中质子的位置矢量 $\boldsymbol{r}_p$ 直接有关，$\boldsymbol{I}$、$\boldsymbol{r}_p$ 等量将直接进入哈密顿，因此我们处理的系统将不再是电子而是电子与核所构成的系统.

设核自旋为 I^2、I_z，其量子数为 I 和 m_I，系统的总角动量为 $\boldsymbol{F}=\boldsymbol{I}+\boldsymbol{J}$，$F^2$和 F_z 的量子数为 F 和 m_F，电子的角动量仍用 $\boldsymbol{S}$，$\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{J}$，量子数用 s，m_s，l，m_l 以及 j 和 m_j 表示.

§26-2 核磁偶极矩的影响

讨论核磁偶极矩对氢原子能级的影响，需要一个很精确的2分量薛定谔方程(即泡利方程). 但第三章得到的狄拉克方程的低能极限(18.21)、(18.22)二式并不合用. 哈密顿(18.22)式的精确度是足够的，但磁偶极矩是反映在矢势 $\boldsymbol{A}$ 之中，而(18.22)式的很多项中都含有 $\boldsymbol{A}$，不易处理. 这里我们直接从狄拉克方程导出一个正能空间中的方程，来处理磁偶极矩的影响问题.

方程和哈密顿

由狄拉克方程(15.7)式和哈密顿(15.9)式，得

$$[c\boldsymbol{\alpha}\cdot(\boldsymbol{P}+e\boldsymbol{A})^2-eV+\beta mc^2]\psi=E\psi \tag{26.1}$$

取泡利-狄拉克表象即(17.5)式：

$$\boldsymbol{\alpha}=\begin{pmatrix}0 & \boldsymbol{\sigma}\\ \boldsymbol{\sigma} & 0\end{pmatrix},\qquad \beta=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix},\qquad \psi=\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}$$

将狄拉克方程写成两个二分量的方程：

$$c\begin{pmatrix}0 & \boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{P}+e\boldsymbol{A})\\ \boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{P}+e\boldsymbol{A}) & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}mc^2 & 0\\ 0 & -mc^2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}=(E+eV)\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}$$

即

$$\begin{cases}c\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{P}+e\boldsymbol{A})\varphi_2+mc^2\varphi_1=(E+eV)\varphi_1\\ c\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{P}+e\boldsymbol{A})\varphi_1-mc^2\varphi_2=(E+eV)\varphi_2\end{cases} \tag{26.2}$$

由第二式得负能空间的分量φ_2为

$$\varphi_2=\frac{c\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{P}+e\boldsymbol{A})}{E+mc^2+eV}\varphi_1$$

代入第一式消去φ_2, 得φ_1的方程为

$$\left[\frac{1}{2m}\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{P}+e\boldsymbol{A})\frac{2mc^2}{E'+2mc^2+eV}\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{P}+e\boldsymbol{A})-eV\right]\varphi_1=E'\varphi_1 \tag{26.3}$$

式中$E'=E-mc^2$是系统的能量, $E'<<mc^2$. (26.3)式就是我们所求的在正能空间中电子的二分量薛定谔方程.

令

$$K=\frac{2mc^2}{E'+2mc^2+eV}\approx\frac{2mc^2}{2mc^2+eV} \tag{26.4}$$

则(26.3)式的哈密顿成为

$$H=\frac{1}{2m}\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{P}+e\boldsymbol{A})K\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{P}+e\boldsymbol{A})-eV \tag{26.5}$$

将此式展开, 分成不含 $\boldsymbol{A}$ 和含 $\boldsymbol{A}$ 的两部分, 则有

$$H=H_0+H' \tag{26.6}$$

$$H_0=\frac{1}{2m}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{P})K(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{P})-eV \tag{26.7}$$

$$H'=-\frac{e}{2m}[(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{P})K(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{A})+(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{A})K(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{P})]+\frac{e^2}{2m}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{A})K(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{A}) \tag{26.8}$$

不含 $\boldsymbol{A}$ 的项就是本问题中的无微扰哈密顿 H_0, 而含 $\boldsymbol{A}$ 的各项则形成微扰 H', 其中含 $\boldsymbol{A}^2$的最后一项是高级小, 可以略去.

设 $V=V(r)$只是与核距离的函数, 则 $K=K(r)$, 于是有

$$[\boldsymbol{P},K]=\mathrm{i}\hbar\nabla K=\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}r}\frac{\boldsymbol{r}}{r} \tag{26.9}$$

H'成为

$$H'=-\frac{e}{2m}\left[K(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{P})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{A})-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}r}\frac{1}{r}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{A})+K(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{A})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{P})\right]$$

再利用$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{A})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B})=\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B}+\mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})$, 见练习8.7, 得

$$\begin{aligned}H'=&\frac{e}{2m}K(\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P})+\mathrm{i}K\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{P}\times\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{P})\\&-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}r}\frac{1}{r}\boldsymbol{\sigma}\cdot[\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{A}+\mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{A})]\end{aligned} \tag{26.10}$$

$\boldsymbol{A}$ 的计算

现在讨论 $\boldsymbol{A}$, 设在核(原点)处有点磁偶极矩 $\boldsymbol{\mu}$, 在核外 $\boldsymbol{\mu}=0$, 这时核外一点

$\boldsymbol{r}$ 的矢势为[1]

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})=\frac{\boldsymbol{\mu}\times\boldsymbol{r}}{r^3} \tag{26.11}$$

这时，$\nabla\times\boldsymbol{\mu}=\nabla\cdot\boldsymbol{A}=\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{A}=0$，而 $\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{A}=\mathrm{i}\hbar\nabla\cdot\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P}$，$\boldsymbol{P}\times\boldsymbol{A}=\mathrm{i}\hbar\nabla\times\boldsymbol{A}-\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{P}$，$H'$ 成为

$$H'=\frac{e}{2m}\left[2K\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P}+\mathrm{i}K\boldsymbol{\sigma}\cdot\nabla\times\boldsymbol{A}+\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}r}\frac{1}{r}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{A}\right] \tag{26.12}$$

上式第一项中的 $\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P}$ 为

$$\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P}=\frac{\boldsymbol{\mu}\times\boldsymbol{r}}{r^3}\cdot\boldsymbol{P}=\frac{1}{r^3}\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{P}=\frac{1}{r^3}\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{L} \tag{26.13}$$

由于

$$\nabla\times\frac{\boldsymbol{\mu}}{r}=\nabla\frac{1}{r}\times\boldsymbol{\mu}+\frac{1}{r}\nabla\times\boldsymbol{\mu}=-\boldsymbol{\mu}\times\nabla\frac{1}{r}+0=\frac{\boldsymbol{\mu}\times\boldsymbol{r}}{r^3}=\boldsymbol{A}$$

所以其第二项中的$\nabla\times\boldsymbol{A}$ 可计算如下：

$$\nabla\times\boldsymbol{A}=\nabla\times\left(\nabla\times\frac{\boldsymbol{\mu}}{r}\right)=\nabla\nabla\cdot\frac{\boldsymbol{\mu}}{r}+\nabla^2\frac{\mu}{r} \tag{26.14}$$

其中

$$\nabla\cdot\frac{\boldsymbol{\mu}}{r}=\boldsymbol{\mu}\cdot\nabla\frac{1}{r}+\frac{1}{r}\nabla\cdot\boldsymbol{\mu}=\boldsymbol{\mu}\cdot\nabla\frac{1}{r}=-\frac{\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{r}}{r^3}$$

$$\nabla\nabla\cdot\frac{\boldsymbol{\mu}}{r}=-\nabla\frac{\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{r}}{r^3}=-\left[(\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{r})\nabla\frac{1}{r^3}+\frac{1}{r^3}\nabla(\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{r})\right]\cdot$$

$$=(\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{r})\frac{3\boldsymbol{r}}{r^5}+\frac{1}{r^3}(\boldsymbol{\mu}\cdot\nabla)\boldsymbol{r}=(\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{r})\frac{3\boldsymbol{r}}{r^5}-\frac{\boldsymbol{\mu}}{r^3} \tag{26.15}$$

因为

$$(\boldsymbol{\mu}\cdot\nabla)\boldsymbol{r}=\left(\mu_x\frac{\partial}{\partial x}+\mu_y\frac{\partial}{\partial y}+\mu_z\frac{\partial}{\partial z}\right)(x\boldsymbol{i}+y\boldsymbol{j}+z\boldsymbol{k})=\boldsymbol{\mu}$$

而(26.14)式右边最后一项为

$$\nabla^2\cdot\frac{\boldsymbol{\mu}}{r}=\boldsymbol{\mu}\cdot\nabla^2\frac{1}{r}=4\pi\boldsymbol{\mu}\delta(\boldsymbol{r})$$

于是(26.14)式成为

$$\nabla\times\boldsymbol{A}=\nabla\times\left(\nabla\times\frac{\boldsymbol{\mu}}{r}\right)=(\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{r})\frac{3\boldsymbol{r}}{r^5}-\frac{\boldsymbol{\mu}}{r^3}+4\pi\boldsymbol{\mu}\delta(\boldsymbol{r}) \tag{26.16}$$

(26.12)式的第三项中的 $\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{A}$ 为

---

[1] Jackson J D. Classical Electrodynamics. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1975. eq. (5.55), p. 182

$$\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{A}=\frac{1}{r^3}[\boldsymbol{r}\times(\boldsymbol{\mu}\times\boldsymbol{r})]=\frac{1}{r^3}[(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{\mu}-(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{\mu})\boldsymbol{r}]=\frac{\boldsymbol{\mu}}{r}-\frac{\boldsymbol{r}(\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{r})}{r^3} \tag{26.17}$$

将(26.13)、(26.16)和(26.17)式代入(26.12)式中, 得

$$H'=H'_a+H'_b \tag{26.18}$$

$$H'_a=2\beta K\left[\frac{\boldsymbol{\mu}\cdot(\boldsymbol{L}-\boldsymbol{S})}{r^3}+\frac{3(\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r})}{r^5}+4\pi\delta(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{S}\right] \tag{26.19}$$

$$H'_b=2\beta\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}r}\left[\frac{\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{S}}{r^2}-\frac{(\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r})}{r^4}\right] \tag{26.20}$$

式中 $\boldsymbol{S}$ 为电子的自旋算符 $\boldsymbol{S}=\frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}$, 而$\beta$为

$$\beta=\frac{e}{2m} \tag{26.21}$$

K 的讨论

下面讨论 K 和 $\mathrm{d}K/\mathrm{d}r$, 我们对它们作一定的近似, 以便使 H'的形式更简单一些. 现在设 $E'=E-mc^2\ll 2mc^2$, 由(26.4)式, 有

$$K=\frac{2mc^2}{2mc^2-eV}=\frac{1}{1+\left(e^2/2mc^2\right)(1/r)}=\frac{1}{1+r_0/r} \tag{26.22}$$

因为 $V=Ze_1/r$ 在核附近处可能很大, 与$2mc^2$相比不能径直略去不计, 式中 r_0为

$$r_0=\frac{Ze_1^2}{2mc^2} \tag{26.23}$$

r_0可以认为是 K 不为零的界限, 当 $r<r_0$时即可认为 $K=0$. r_0是很小的, 对于氢原子为

$$\frac{r_0}{a_0}=\frac{e_1^2}{2mc^2}\frac{me_1^2}{\hbar^2}=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{137}\right)^2$$

见(9.52)、(9.55)和(17.47)各式, $e_1=\frac{e}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0}}$. 所以, 我们可以把 K 近似地取为

$$K(r)=\begin{cases}0 & r=0\\ 1 & r\neq 0\end{cases} \tag{26.24}$$

将 K[(26.22)式]对 r 求导, 得

$$\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}r}=-\frac{1}{(1+r_0/r)^2}\left(-\frac{r_0}{r^2}\right)=\frac{1}{r}K(K-1)$$

可见当 $r\neq 0$时,

$$\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}r}=0\qquad r\neq 0$$

又有

$$\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}r}\mathrm{d}r = K(\infty) - K(0) = 1$$

由以上二式可知：

$$\int_0^\infty \left(\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}r}\frac{1}{r^2}\right) r^2\,\mathrm{d}r = 1$$

由于在三维空间中

$$\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}r}\frac{1}{r^2}\mathrm{d}r = 4\pi$$

所以有

$$\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}r}\frac{1}{r^2} = 4\pi\delta(\boldsymbol{r}) \tag{26.25}$$

在对 K 取上述近似之后，我们先来看 H'_a[(26.19)式]，其中最后一项是 $8\pi\beta K\delta(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{S}$：这一项在任何态中的平均值都是零. 因为当 $r=0$时 $K=0$，$r\neq 0$时 $\delta(\boldsymbol{r})=0$：

$$\langle\psi|K\delta(\boldsymbol{r})|\psi\rangle = K|\psi(0)|^2 = 0$$

因此，H'_a[(26.19)式]的第三项没有贡献，可以去掉，从而此式最前面的 K 亦可去掉，成为

$$H'_a = 2\beta\left[\frac{\boldsymbol{\mu}\cdot(\boldsymbol{L}-\boldsymbol{S})}{r^3} + \frac{3(\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r})}{r^5}\right] \tag{26.26}$$

再来看 H'_b[(26.20)式]：

$$H'_b = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B} \tag{26.27}$$

$$\boldsymbol{B} = -2\beta\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}r}\left[\frac{\boldsymbol{S}}{r^2} - \frac{\boldsymbol{r}(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r})}{r^4}\right] \tag{26.28}$$

为化简此式，利用 Landé 公式(24.46)式，写出 $\boldsymbol{B}$ 的矩阵元：

$$\langle\tau sm|\boldsymbol{B}|\tau sm'\rangle = \frac{\langle\tau sm|\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{S}|\tau sm'\rangle}{s(s+1)\hbar^2}\langle sm|\boldsymbol{S}|sm'\rangle$$

式中

$$\langle\tau sm|\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{S}|\tau sm'\rangle = 2\beta\langle\tau sm|\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}r}\left[\frac{S^2}{r^2} - \frac{(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r})^2}{r^4}\right]|\tau sm'\rangle$$

由(8.86)式可知：

$$(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r}) = \frac{\hbar^2}{4}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}) = \frac{\hbar^2}{4}\left[r^2 - \boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{r})\right] = \frac{\hbar^2}{4}r^2$$

所以

$$\langle \tau sm|\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{S}|\tau sm\rangle = 2\beta\langle \tau sm|\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}r}\left[\frac{S^2}{r^2}-\frac{1}{4r^2}\right]|\tau sm\rangle$$
$$= -2\beta\langle\tau|\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}r}\frac{1}{r^2}|\tau\rangle\left[s(s+1)-\frac{1}{4}\right]$$
$$= -\beta 4\pi\langle\tau|\delta(\boldsymbol{r})|\tau\rangle$$

于是

$$\langle \tau sm|\boldsymbol{B}|\tau sm'\rangle = -\frac{16\pi}{3}\beta\langle\delta(\boldsymbol{r})\rangle\langle sm|\boldsymbol{S}|sm'\rangle$$

由此式可知, $\boldsymbol{B}$ 的算符形式应为

$$\boldsymbol{B} = -\frac{16\pi}{3}\beta\delta(\boldsymbol{r})\boldsymbol{S} \tag{26.29}$$

现在, 将(26.26)和(26.29)二式代回(26.18)式中, 同时取

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\boldsymbol{I} \tag{26.30}$$

γ 称为**旋磁比**, 则得

$$H' = H'_a + H'_b = 2\beta\gamma\hbar\left[\frac{\boldsymbol{I}\cdot(\boldsymbol{L}-\boldsymbol{S})}{r^3}+\frac{3(\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r})}{r^5}+\frac{8\pi}{3}\delta(\boldsymbol{r})\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{S}\right] \tag{26.31}$$

在上式中, 前两项是 H'_a, 称为**偶极-偶极相互作用**, 它有经典的类比, 而第三项 H'_b 没有经典类比, 是量子力学效应, 称为**费米接触相互作用**.

再次化简 H'_a

现在再次利用 Landé 公式(24.46)对 H'_a 进行化简:

$$H'_a = -\gamma\hbar\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{B}' \tag{26.32}$$

$$\boldsymbol{B}' = -2\beta\left[\frac{\boldsymbol{L}-\boldsymbol{S}}{r^3}+\frac{3\boldsymbol{r}(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r})}{r^5}\right] \tag{26.33}$$

我们有

$$\langle \tau jm|\boldsymbol{B}'|\tau jm'\rangle = -\frac{\langle \tau jm|\boldsymbol{B}'\cdot\boldsymbol{S}|\tau jm\rangle}{j(j+1)\hbar^2}\langle jm|\boldsymbol{J}|jm'\rangle \tag{26.34}$$

其中

$$\langle \tau jm|\boldsymbol{B}'\cdot\boldsymbol{J}|\tau jm\rangle = -2\beta\langle \tau jm|\frac{(\boldsymbol{L}-\boldsymbol{S})\cdot\boldsymbol{J}}{r^3}+\frac{3(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{J})(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r})}{r^5}|\tau jm\rangle$$

式中, $(\boldsymbol{L}-\boldsymbol{S})\cdot\boldsymbol{J} = (\boldsymbol{L}-\boldsymbol{S})\cdot(\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}) = L^2-S^2$, 并注意到 $|\tau jm\rangle = |\tau lsjm\rangle$ 是 L^2 和 S^2 的本征矢量, 同时还有

$$\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{J} = \boldsymbol{r}\cdot(\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}) = \boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}+\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{S} = \boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{S}$$

$$(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{J})(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{S}) = (\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{S})(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{S}) = \frac{1}{4}r^2$$

于是得

$$\langle \tau jm|\boldsymbol{B}'\cdot\boldsymbol{J}|\tau jm\rangle = -2\beta\left[l(l+1)-s(s+1)+\frac{3}{4}\right]\hbar^2\langle\frac{1}{r^3}\rangle$$

$$= -2\beta\hbar^2 l(l+1)\langle\frac{1}{r^3}\rangle \tag{26.35}$$

将此式与(26.34)式比较，得

$$\boldsymbol{B}' = -2\beta\frac{l(l+1)}{j(j+1)}\langle\frac{1}{r^3}\rangle\boldsymbol{J} \tag{26.36}$$

代回(26.32)和(26.31)式，最后得 H' 为

$$H' = 2\beta\gamma\hbar\left[\frac{l(l+1)}{j(j+1)}\langle\frac{1}{r^3}\rangle\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{J}+\frac{8\pi}{3}|\psi(0)|^2\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{S}\right] \tag{26.37}$$

注意此式已对位形空间态矢量作了平均，式中$\langle\delta(\boldsymbol{r})\rangle=|\psi(0)|^2$.

当 $l=0$ 时，(26.37)式的第一项为零，而当 $l\neq0$ 时，其第二项为零.

微扰计算

我们经过了很长的过程，求出了核磁偶极矩所引起的附加能量算符 H'，在对 K 作了一定近似之后，经过一系列化简手续得到了 H' 的最后形式(26.37)式. 下一步只剩下求微扰 H' 的矩阵元来决定微扰能量了.

前面推导的过程中，在利用 Landé 公式时已将电子的径向部分的矩阵元求出，反映在(26.37)式中的$\langle 1/r^3\rangle$和$|\psi(0)|^2$中，这里只需再对电子和核的角向部分求出矩阵元即可.

由(26.37)式可以看出，最适当的表象是核自旋 $\boldsymbol{I}$ 和电子总角动量 $\boldsymbol{J}$ 的耦合表象，即对基矢$|IjFm_F\rangle$求矩阵元.

先讨论氢原子的 s 态，这时只有(26.37)式的第二项(接触项)不为零. 在 s 态，$l=0$, $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{S}$ 而 $\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{S}=\frac{1}{2}(F^2-S^2-I^2)$，$I=\frac{1}{2}$，$s=\frac{1}{2}$，$F$ 可取0, 1二值：

$$\langle IjFm_F|\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{S}|IjF'm_F'\rangle = \frac{1}{2}[F(F+1)-s(s+1)-I(I+1)]\delta_{FF'}\delta_{m_Fm_F'}$$

$$= \left[\frac{1}{2}F(F+1)-\frac{3}{4}\right]\delta_{FF'}\delta_{m_Fm_F'}$$

上式中只有对角元不为零. 由(26.37)式得微扰能量为

$$E' = \langle Fm_F|H'|Fm_F\rangle = \begin{cases}\dfrac{4\pi}{3}\beta\gamma\hbar|\psi(0)|^2 & F=1\\ -4\pi\beta\gamma\hbar|\psi(0)|^2 & F=0\end{cases} \tag{26.38}$$

能级分裂为

$$\Delta E = \frac{16\pi}{3}\beta\gamma\hbar|\psi(0)|^2 = \frac{16}{3}\frac{\beta\gamma\hbar}{a_0^3}$$

由于 $|\psi(0)|^2 = 1/a_0^3$ (a_0=0.529×10^{-10}m 为玻尔半径), $\gamma\hbar$=2.82×10^{-26}J/T, β=0.927×10^{-23}J/T, 上述两个能级的裂距为0.047cm^{-1}=5.9×10^{-6}eV.

下面讨论 l=1的 p 态, 这时只有(26.37)式中的第一项不为零. 对于氢原子, 根据练习9.9, 有

$$\langle\frac{1}{r^3}\rangle = \frac{1}{a_0^3}\frac{1}{n^3(l+1)(l+1/2)l}$$

由(26.37)式得

$$E' = \beta\gamma\hbar\frac{1}{a_0^3}\frac{F(F+1)-j(j+1)-l(l+1)}{j(j+1)(l+1/2)} \tag{26.39}$$

对于2 ^{2}p$_{1/2}$ 态, I=1/2, j=1/2, l=1, F 可取0、1二值:

$$E' = \begin{cases} \dfrac{1}{18}\dfrac{\beta\gamma\hbar}{a_0^3} & F=1 \\ -\dfrac{1}{6}\dfrac{\beta\gamma\hbar}{a_0^3} & F=0 \end{cases} \tag{26.40}$$

能级分裂为

$$\Delta E' = \frac{2}{9}\frac{\beta\gamma\hbar}{a_0^3}$$

这是 s 态的1/24. 对于2 ^{2}p$_{3/2}$ 态, j=3/2, F 可取2、1二值, 有

$$E' = \begin{cases} \dfrac{1}{30}\dfrac{\beta\gamma\hbar}{a_0^3} & F=2 \\ -18\dfrac{\beta\gamma\hbar}{a_0^3} & F=1 \end{cases} \tag{26.41}$$

能级分裂为

$$\Delta E' = \frac{4}{45}\frac{\beta\gamma\hbar}{a_0^3}$$

§26-3 核电四极矩的影响

氢原子核是质子, 质子没有电四极矩, 但是氘核有较小的电四极矩. 下面我们对单电子原子(或离子)能级受核电四极矩的影响作一个一般的讨论. 这一讨论对于熟悉不可约张量算符和 Wigner-Eckart 定理在实际问题中的应用很有帮助.

电四极矩相互作用

设原子核中有 Z 个质子, 其位置矢量为 $\boldsymbol{r}_p$, 核外一个电子, 其位置矢量为 $\boldsymbol{r}_e$, 则核与电子二者的库仑相互作用能为

$$W=\sum_{p=1}^{Z}\frac{e_1^2}{|\boldsymbol{r}_e-\boldsymbol{r}_p|},\qquad e_1^2=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \tag{26.42}$$

利用(8.74)式将上式展开，这里 $r_e>r_p$：

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}_e-\boldsymbol{r}_p|}=4\pi\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}\frac{1}{2l+1}\frac{r_p^l}{r_e^{l+1}}Y_{lm}^*(\theta_p,\varphi_p)Y_{lm}(\theta_e,\varphi_e) \tag{26.43}$$

由于 Y_{lm} 是 l 秩的不可约张量算符 $Y_m^{(l)}$，上式中两个 Y_{lm} 的乘积的取和式可以写成不变算符的形式，见(24.36)式：

$$\begin{aligned}Y^{(l)}(p)\cdot Y^{(l)}(e)&=(-1)^l\sqrt{2l+1}\left(Y^{(l)}(p)\otimes Y^{(l)}(e)\right)_0^{(0)}\\&=\sum_m(-1)^mY_{-m}^{(l)}(p)Y_m^{(l)}(e)\end{aligned} \tag{26.44}$$

式中 $Y^{(l)}$中的自变量 p 和 e 分别代表θ_p, φ_p 和θ_e, φ_e. 由此，我们定义两个不可约张量算符：

$$\begin{aligned}Q^{(l)}&=e_1\sum_{p=1}^{Z}\sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}r_p^lY^{(l)}(p)\\U^{(l)}&=-e_1\sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\frac{1}{r_e^{l+1}}Y^{(l)}(e)\end{aligned} \tag{26.45}$$

用 $Q^{(l)}$和 $U^{(l)}$可以把核与电子的相互作用能 W[(26.42)式]写成

$$W=\sum_{l=0}^{\infty}Q^{(l)}\cdot U^{(l)} \tag{26.46}$$

这样，就把核电荷与电子的相互作用能按转动下的不同性质分了类. l=0是点相互作用，l=1称为电偶极矩相互作用，l=2是电四极矩相互作用，等等. 由(26.43)式可以看出：l 越大，2^l 极矩的数值越小.

当 l=0时，

$$Q^{(0)}=e_1\sum_p\sqrt{4\pi}\frac{1}{\sqrt{4\pi}}=Ze_1$$

$$U^{(0)}=-e_1\sqrt{4\pi}\frac{1}{r_e}\frac{1}{\sqrt{4\pi}}=-\frac{e_1}{r_e}$$

所以

$$Q^{(0)}\cdot U^{(0)}=-\frac{Ze_1^2}{r_e}$$

这就是把核电荷集中在原点时电子的库仑能，已经写入 H_0中.

当 l=1时，$Q^{(1)}$即是矢量算符 $\boldsymbol{r}_p$ 的不可约张量形式，根据(24.37)式，$Q^{(1)}\cdot U^{(1)}$中含有各质子的位置矢量算符 $\boldsymbol{r}_p$，这是核子位置的奇函数，但原子核的状态都是

宇称确定的状态, 所以 $Q^{(1)}\cdot U^{(1)}$在核状态中的平均值为零. 核的电偶极矩不引起附加能量.

当 l=2时, 这正是我们所要研究的电四极矩项:

$$H'=Q^{(2)}\cdot U^{(2)} \tag{26.47}$$

H'是本小节的微扰哈密顿.

微扰计算

我们在电子和核的耦合表象$|IjFm_F\rangle$中求 H'的平均值, 这就是电四极矩带来的能量的变化.

$$E'=\langle IjFm_F|H'|IjFm_F\rangle=\langle IjFm_F|Q^{(2)}\cdot U^{(2)}|IjFm_F\rangle$$

在上式中略去了状态的空间部分的量子数τ. 根据直积张量算符的矩阵元的公式(24.51)式, 有

$$\begin{aligned}&\langle IjFm_F|Q^{(2)}\cdot U^{(2)}|IjFm_F\rangle\\&=(-1)^{F+j+I}\delta_{FF'}\delta_{m_Fm'_F}\begin{Bmatrix}I & j & F\\ j & I & 2\end{Bmatrix}\langle I\|Q^{(2)}\|I\rangle\langle j\|U^{(2)}\|j\rangle\end{aligned} \tag{26.48}$$

现在的任务就是要计算这一公式. 首先, 由(23.82)式知, 上式中的6j 记号为

$$\begin{Bmatrix}I & j & F\\ j & I & 2\end{Bmatrix}$$

$$=(-1)^{F+I+j}\frac{2[3X(X-1)-4I(I+1)j(j+1)]}{\sqrt{(2I-1)2I(2I+1)(2I+2)(2I+3)(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)}} \tag{26.49}$$

式中 X 为

$$X=I(I+1)+j(j+1)\ -F(F+1) \tag{26.50}$$

计算$\langle I||Q^{(2)}||I\rangle$

我们用 Wigner-Eckart 定理(24.40)式计算$\langle I||Q^{(2)}||I\rangle$, 取其中 k=2, q=0:

$$\langle Im_I|Q_0^{(2)}|Im_I\rangle=(-1)^{I-m_I}\begin{pmatrix}I & 2 & I\\ -m_I & 0 & m_I\end{pmatrix}\langle I\|Q^{(2)}\|I\rangle \tag{26.51}$$

上式中的3j 符号为[见(23.54)式]

$$\begin{pmatrix}j & j & 2\\ -m & m & 0\end{pmatrix}=(-1)^{j-m}\frac{3m^2-j(j+1)}{\sqrt{(2j+3)(j+1)(2j+1)j(2j-1)}}$$

为求$\langle I||Q^{(2)}||I\rangle$, 需要计算(26.51)式左方的矩阵元. 由于

$$Y_0^{(2)}(p)=Y_{20}(p)=\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{4}}(3\cos^2\theta_p-1)$$

所以

$$Q_0^{(2)} = e_1 \sum_p \sqrt{\frac{4\pi}{5}} r_p^2 \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{4}} (3\cos^2\theta_p - 1)$$

$$= \frac{1}{2} e_1 \sum_p (3z_p^2 - r_p^2) \tag{26.52}$$

核电四极矩 Q 的定义式是

$$Q = \langle \tau II | \sum_p (3z_p^2 - r_p^2) | \tau II \rangle \tag{26.53}$$

式中的$|\tau II\rangle = |\tau I m_I = I\rangle$. 于是, 取(26.51)式中的 $m_I = I$, 有

$$\frac{1}{2} e_1 Q = \langle II | Q_0^{(2)} | II \rangle = \sqrt{\frac{I(2I-1)}{(2I+1)(I+1)(2I+3)}} \langle I \| Q^{(2)} \| I \rangle$$

故得

$$\langle I \| Q^{(2)} \| I \rangle = \frac{1}{2} e_1 Q \sqrt{\frac{(2I+1)(I+1)(2I+3)}{I(2I-1)}} \tag{26.54}$$

这是我们的结果. 由此式可见, 若核自旋 $I=0$或 $I=1/2$, 就没有电四极矩.

$\langle j||U^{(2)}||j\rangle$的计算

$$U^{(2)} = -e_1 \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{1}{r_e^3} Y^{(2)}(e) \tag{26.55}$$

与前类似, 定义一个量 q,

$$\frac{1}{2} e_1 q = \langle jj | U_0^{(2)} | jj \rangle$$

$$U_0^{(2)} = -e_1 \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{1}{r_e^3} Y_0^{(2)}(e) = -\frac{1}{2} e_1 \frac{3z_e^2 - r_e^2}{r_e^5}$$

注意到

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(-\frac{e_1}{r_e} \right) = -e_1 \frac{3z_e^2 - r_e^2}{r_e^5}$$

这是在 $\boldsymbol{r}_e$ 处的电子所产生的电场的梯度张量的 zz 分量, 所以

$$U_0^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) = \frac{1}{2} V_{zz}$$

V 是电子所产生的电势, 二次导数是在原点处即核所在处的值. 于是有

$$e_1 q = \langle jj | V_{zz} | jj \rangle \tag{26.56}$$

与前相同, 将(26.56)式代入 Wigner-Eckart 定理表达式右方, 得

$$\langle j \| U^{(2)} \| j \rangle = \frac{1}{2} e_1 q \sqrt{\frac{(2j+1)(j+1)(2j+3)}{j(2j-1)}} \tag{26.57}$$

最后, 将(26..57)和(26.54)二式代回(26.48)式中, 得

$$\langle IjFm_F|Q^{(2)}\cdot U^{(2)}|IjFm_F\rangle$$
$$=\frac{e_1^2qQ}{2I(2I-1)j(2j-1)}\left[\frac{3}{4}X(X-1)-I(I+1)j(j+1)\right] \tag{26.58}$$

式中 e_1^2qQ 称为**电四极耦合常数**, X 的意义见(26.50)式.

由上式可知, H' 又可以写成下列算符形式:

$$H'=Q^{(2)}\cdot U^{(2)}=\frac{e_1^2qQ}{2I(2I-1)j(2j-1)}\left[3(\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{J})^2+\frac{3}{2}(\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{J})-I^2J^2\right] \tag{26.59}$$

另一种形式

现在把 $H'=Q^{(2)}\cdot U^{(2)}$ 改写成另一种便于分析和计算的形式.

取核自旋 $\boldsymbol{I}$ 与自己的张量积, 可以构成一个二秩的不可约张量算符 $T^{(2)}$, 参见(24.24)式:

$$T_{\pm2}^{(2)}=I_{\pm1}^2$$
$$T_{\pm1}^{(2)}=\frac{1}{\sqrt{2}}(I_{\pm1}I_0+I_0I_{\pm1}) \tag{26.60}$$
$$T_0^{(2)}=\frac{1}{\sqrt{6}}(3I_0^2-I^2)$$

注意 $I_{\pm1}$ 与 $I_\pm$ 的不同, 参见(24.25)式.

根据 Wigner-Eckart 定理, 两个同秩的不可约张量算符的相同分量的矩阵元是成正比的, 见(24.45)式, 所以

$$\langle II|Q_0^{(2)}|II\rangle=A\langle II|T_0^{(2)}|II\rangle$$

于是有

$$\frac{1}{2}e_1Q\langle II|Q_0^{(2)}|II\rangle=A\frac{1}{\sqrt{6}}\langle II|3I_0^2-I^2|II\rangle=A\frac{1}{\sqrt{6}}[3I^2-I(I+1)]$$

可见

$$A=\sqrt{\frac{3}{2}}e_1Q\frac{1}{I(2I-1)} \tag{26.61}$$

这样一来, 就有可能把 $Q^{(2)}$ 的分量全部用核角动量 I 来表示:

$$Q_{\pm2}^{(2)}=\sqrt{\frac{3}{2}}\frac{e_1Q}{I(2I-1)}I_{\pm1}^2$$
$$Q_{\pm1}^{(2)}=\sqrt{\frac{3}{2}}\frac{e_1Q}{I(2I-1)}(I_{\pm1}I_0+I_0I_{\pm1}) \tag{26.62}$$
$$Q_0^{(2)}=\sqrt{\frac{3}{2}}\frac{e_1Q}{I(2I-1)}(3I_0^2-I^2)$$

对于 $U^{(2)}$, 也可以作类似的改写. 由于

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j}\left(-\frac{e_1}{r}\right)=-e_1\frac{3x_ix_j-r^2\delta_{ij}}{r^5}=V_{ij}-V_{ji} \tag{26.63}$$

由此可得

$$\begin{cases} Y_{\pm 2}^{(2)}=-\dfrac{1}{e_1}\dfrac{1}{4}\sqrt{\dfrac{5}{6\pi}}r^3(V_{xx}-V_{yy}\pm 2\mathrm{i}V_{xy}) \\ Y_{\pm 1}^{(2)}=\pm\dfrac{1}{e_1}\dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{5}{6\pi}}r^3(V_{xx}\pm \mathrm{i}V_{yz}) \\ Y_0^{(2)}=-\dfrac{1}{e_1}\dfrac{1}{4}\sqrt{\dfrac{5}{6\pi}}r^3V_{zz} \end{cases} \tag{26.64}$$

由(26.55)式, 有

$$U^{(2)}=-e_1\sqrt{\frac{4\pi}{5}}\frac{1}{r^3}Y^{(2)}$$

由此得

$$\begin{cases} U_{\pm 2}^{(2)}=\dfrac{1}{4}\sqrt{\dfrac{2}{3}}(V_{xx}-V_{yy}\pm 2\mathrm{i}V_{xy}) \\ U_{\pm 1}^{(2)}=\mp\dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{2}{3}}(V_{xx}\pm \mathrm{i}V_{yz}) \\ U_0^{(2)}=\dfrac{1}{2}V_{zz} \end{cases} \tag{26.65}$$

于是, H'可以改写成

$$H'=Q^{(2)}\cdot U^{(2)}=Q_{+2}^{(2)}U_{-2}^{(2)}+Q_{+1}^{(2)}U_{-1}^{(2)}+Q_0^{(2)}U_0^{(2)}+Q_{-1}^{(2)}U_{+1}^{(2)}+Q_{-2}^{(2)}U_{+2}^{(2)} \tag{26.66}$$

简化与讨论

为了看出核四极矩引起原子能级分裂的情况, 我们对上式再作一些简化.

首先, 选择适当的坐标系, 使得 $i\neq j$ 时 $V_{ij}=0$, 这时 H'成为

$$H'=\frac{e_1Q}{4I(2I-1)}[V_{xx}(3I_0^2-I^2)+(V_{xx}-V_{yy})(I_{+1}^2+I_{-1}^2)] \tag{26.67}$$

由(26.56)式知

$$\langle V_{zz}\rangle=e_1q$$

若取坐标使 $V_{zz}\geq V_{yy}\geq V_{xx}$, 则可令

$$\langle V_{xx}-V_{yy}\rangle=\eta\langle V_{zz}\rangle=\eta e_1q \qquad 0\leq\eta\leq 1$$

这时 H'取决于核自旋算符:

$$H'=\frac{e_1^2qQ}{4I(2I-1)}[(3I_0^2-I^2)+\eta(I_{+1}^2+I_{-1}^2)] \tag{26.68}$$

对于 s 态的电子, 其波函数呈球对称, $\langle V_{xx}\rangle=\langle V_{yy}\rangle=\langle V_{zz}\rangle$, 但是由于$\nabla^2 V=0$, 所以$\langle V_{ii}\rangle=0$ $(i=x,y,z)$, 从而 $e_1 q\langle V_{zz}\rangle=0$, 所以 s 态电子没有核四极矩相互作用.

再对(26.68)式作进一步化简, 设 V 具有轴对称形式, $V_{xx}=V_{yy}$, 则

$$H'=\frac{e_1^2qQ}{4I(2I-1)}(3I_0^2-I^2) \tag{26.69}$$

这时微扰能量为

$$E'=\langle Im_I|H'|Im_I\rangle=\frac{e_1^2qQ}{4I(2I-1)}[3m_I^2-I(I+1)] \tag{26.70}$$

下面, 看一看能级的分裂情况.

$I=0$或$I=1/2$时, 前面已经提到, 没有电四极矩相互作用.

$I=1$时,

$$E'=\frac{1}{4}e_1^2qQ(3m_I^2-2)=\begin{cases}\dfrac{1}{4}e_1^2qQ & m_I=\pm1\\ -\dfrac{1}{2}e_1^2qQ & m_I=0\end{cases}$$

$I=3/2$时,

$$E'=\frac{1}{12}e_1^2qQ(3m_I^2-\frac{15}{4})=\begin{cases}\dfrac{1}{4}e_1^2qQ & m_I=\pm\dfrac{3}{2}\\ -\dfrac{1}{4}e_1^2qQ & m_I=\pm\dfrac{1}{2}\end{cases}$$

第五章参考文献

Weissbluth M. Atoms and Molecules. New York: Academic Press, 1978. Ch. 1, 4, 6, 8, 17, 18

Biedenharn L C. and Louck J D. Angular Momentum in Quantum Physics. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1981. Ch. 3

Sobel'man I I. Introduction to the Theory of Atomic Spectra. Oxford: Pergamon Press, 1972. Ch. 4

Edimonds A R. Angular Momentum and Quantum Mechanics. Princeton University Press, 1960. Ch. 3, 4

Wigner E P. Group Theory and Its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra. Orlando: Academic Press, 1959. Ch. 14～24

马中骐. 物理学中的群论. 北京:科学出版社, 1999. 第 1～4 章

第六章　散射理论

§27　定态散射理论

§27-1　基本概念

散射现象可以在自然界中发生，也可以在人为的实验室中实现. 散射实验是人们认识自然界、特别是微观世界的运动规律的一个最重要的手段.

最广义的散射现象是两个粒子(二者都可以有自己的内部结构)发生碰撞的现象. 由于二者的相互作用，它们的运动状态都要发生改变. 若碰撞前后两粒子的内部状态均无变化，称为**弹性散射**；若二者内部组成没有变化但内部能量发生变化，称为**非弹性散射**；若二者的组成也发生变化，如交换某个组成粒子、放出组成粒子甚至变成两个(或多个)与碰撞前完全不同的粒子，则称为**反应**.

处理散射问题，通常用折合质量办法在较重粒子静止的相对坐标系中讨论. 这时碰撞问题就成为入射粒子在散射中心(或称靶粒子)的作用下动量发生改变的问题.

二粒子的相互作用，可以是能用二者的相互作用势能 $V(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$表达的引力或斥力，这时散射称为**势散射**，也可以是在此之外还有其他的相互作用，例如自旋相互作用等等.

本章所述的散射理论是相当普遍的理论，其适用范围很广，但本书只限于对主要概念和基本关系的理解以及理论在势散射方面的应用. 在所举的几个事例中，还顺便提到了对于非势场力，如自旋轨道相互作用的处理，也讨论到了系统中有全同粒子出现时的处理.

势散射是弹性散射中的一种简单的情况，在相对坐标系中，入射粒子所受散射中心的作用，可用一个势场 $V(\boldsymbol{r})$来描写. 量子力学对势场的一般要求是，势场应当是连续的和足够光滑；在 $\boldsymbol{r}\to 0$时的奇异性不能太大，在 $\boldsymbol{r}\to\infty$时势场趋于零，而且要下降得足够快. 库仑势场不满足这后一个要求，粒子在库仑势场中的散射要特殊考虑.

图27.1是散射现象的示意图. 图中 O 是散射中心和坐标原点，在 O 附近存在有势场 $V(\boldsymbol{r})$. 一束动量为 $\boldsymbol{p}_i$、能量为 $E_i = E_{\boldsymbol{p}_i} = (1/2m)\boldsymbol{p}_i^2$ 的粒子由狭缝

射来,指向散射中心 O,然后实验上在远离 O 的各个方向上对粒子进行探测.

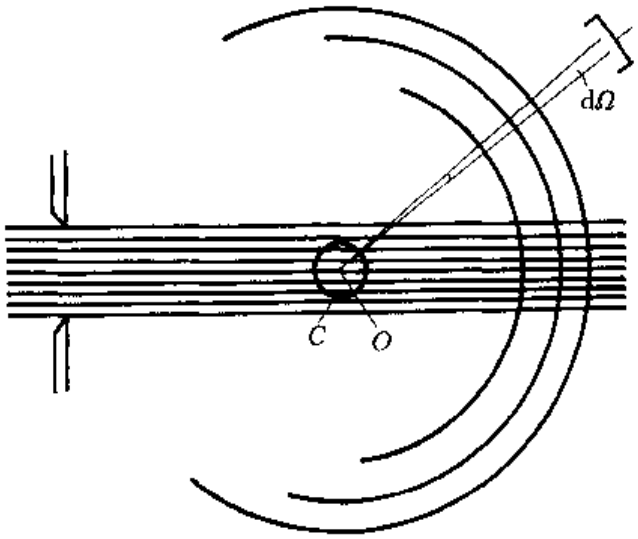


图 27.1

当入射粒子源源不断射来时,空间各点的概率密度和平均概率流密度都不随时间而变,定态散射理论就是依据了这一点.

当势场 $V(\boldsymbol{r})$不随时间变化,而入射粒子具有严格的动量 $\boldsymbol{p}_i$ 时,可以运用定态散射理论.这时能量是守恒量,粒子的状态由

$$|\psi(t)\rangle=|\psi\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_i t} \tag{27.1}$$

描写,而 $|\psi\rangle$ 则满足本征值已确定的定态薛定谔方程

$$H|\psi\rangle=E_i|\psi\rangle \tag{27.2}$$

式中

$$H=\frac{1}{2m}P^2+V(\boldsymbol{r}) \tag{27.3}$$

$$E_i=\frac{1}{2m}p_i^2$$

在散射中心 O 附近取一个区域如图,设其边界为 C,在 C 之外 $V\to 0$. C 的线度小于狭缝的宽度,它在宏观上不大,但在微观上是足够大的,以致其边界处就可以认为对于 O 点是无穷远.在边界外面基本上势 V 已不起作用.我们先来研究 $r\to\infty$时薛定谔方程(27.2)式的渐近解.取 O 为原点,入射方向为 z 轴,令 $E=p^2/2m=p_z^2/2m$,则坐标表象中的渐近方程成为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r})-\frac{p^2}{2m}\psi(\boldsymbol{r})=0$$

即

$$\nabla^2\psi(\boldsymbol{r})+k^2\psi(\boldsymbol{r})=0 \tag{27.4}$$

式中$\hbar k=p$. 此式的一个解是平面波

$$e^{ik\cdot r}=e^{ik_z}$$

这正是入射平面波. 由此知$\hbar k=p$ 即是入射平面波的动量 $\boldsymbol{p}_i$, 而(27.2)式中的能量$E=p_i^2/2m$是入射粒子的能量.

(27.2)式另外的解可以如下求出. 令

$$\psi(r,\theta,\varphi)=\frac{u_l(r)}{r}Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

式中 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$是球谐函数, 是轨道角动量 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的本征函数. 将上式代入(27.4)式中得 $u_l(r)$满足径向方程

$$\frac{d^2}{dr^2}u_l(r)+k^2u_l(r)=0$$

所以 $u_l(r)$具有下列形式(与 l 无关):

$$u_l(r)=e^{\pm ikr}\qquad(\text{与 } l \text{ 无关})$$

于是, 渐近薛定谔方程(27.4)式的另一形式的解为

$$\frac{e^{\pm ikr}}{r}Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

最后得出渐近薛定谔方程(27.4)式一般形式的渐近解为

$$\psi(\boldsymbol{r})=\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle=Ae^{ikz}+\sum_{lm}c_{lm}\frac{u_l(r)}{r}Y_{lm}(\theta,\varphi)=A\left[e^{ikz}+f(\theta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r}\right]\tag{27.5}$$

式中e^{ikr}/r为向外传播的散射波, $f(\theta,\varphi)$称为**散射幅**, 表示球面波的波幅可以因方向不同而不同, A 为常数. 在散射势为中心势 $V(r)$而入射平面波的强度与φ无关时, 态函数$\psi(\boldsymbol{r})$应对 z 轴具有对称性(L_z 为确定值, $L_z=0$), 这时$\psi(\boldsymbol{r})=\psi(r,\theta)$, $f(\theta,\varphi)=f(\theta)$, 均与$\varphi$无关.

至于态函数$\psi(\boldsymbol{r})$在区域 C 内的情况, 由于势 $V(\boldsymbol{r})\neq0$, 是相当复杂的. 原则上可以用(27.5)式作为边界条件解定态薛定谔方程(27.2)式来求得.

然而, 区域 C 内部的具体解对我们并没有什么用处, 我们关心的是渐近解(27.5)式, 只要知道其中 $f(\theta,\varphi)$的具体形式, 就可以算出跃迁概率和散射截面.

散射截面 在(θ,φ)方向上的**微分散射截面** $d\sigma/d\Omega$ 的定义是, 在远处(θ,φ)方向上每单位时间进入每单位立体角中的平均粒子数$dN/d\Omega$与入射平均粒子流密度$\bar{J}_0$之比, 因此$\sigma(\theta,\varphi)$具有面积量纲.

取 $\boldsymbol{n}$ 为(θ,φ)方向的单位矢量, 则由远处的渐近波函数(27.5)式以及(11.32)式知

$$dN=\boldsymbol{J}_s\cdot\boldsymbol{n}r^2\,d\Omega=A^*Av|f(\theta,\varphi)|^2\,d\Omega$$

$$J_0=\boldsymbol{J}_i\cdot\boldsymbol{e}_3=A^*Av\tag{27.6}$$

式中散射波和入射波的平均粒子流密度 J_s 及 J_i 分别用(27.5)式右方第二项和第一项计算(因为在边界之外的远处入射波与散射波并不重叠); $v = p/m$ 是粒子的速率; A 为归一化常数, 由此得

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}(\theta,\varphi) = |f(\theta,\varphi)|^2 \tag{27.7}$$

或写成

$$\mathrm{d}\sigma(\theta,\varphi) = |f(\theta,\varphi)|^2 \,\mathrm{d}\Omega$$

总截面的定义为

$$\sigma = \int \mathrm{d}\sigma = \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \,\mathrm{d}\theta |f(\theta,\varphi)|^2 \tag{27.8}$$

在有关散射的文献中, 表示动量常常不用 $\boldsymbol{p}$ 而用 $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{p}/\hbar$. 与此适应, 我们定义动量算符 $\boldsymbol{P}$ 的另一个本征矢量 $|\boldsymbol{k}\rangle$, 其归一化与 $|\boldsymbol{p}\rangle$ 略有不同:

$$\left.\begin{aligned} &\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}} \\ &\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}\rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} = \hbar^{3/2}\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle \\ &|\boldsymbol{k}\rangle = \hbar^{3/2}|\boldsymbol{p}\rangle, \quad \boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k} \\ &\langle \boldsymbol{k}'|\boldsymbol{k}\rangle = \hbar^3\langle \boldsymbol{p}'|\boldsymbol{p}\rangle = \hbar^3\delta(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p}) = \delta(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}) \end{aligned}\right\} \tag{27.9}$$

由第一、二两式可以看出, $|\boldsymbol{k}\rangle$ 与 $|\boldsymbol{p}\rangle$ 的差别来源于动量在位置表象的本征函数(平面波)的形式不同, 在散射理论文献中常用(27.9)式中的第二式, 即 $\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}\rangle$, 这就带来与 $\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle$ 的归一化不同.

练习 27.1 计算(27.6)式中的二式.

练习 27.2 (1) 根据(27.9)式, 证明完全性关系:

$$\int |\boldsymbol{k}\rangle \mathrm{d}\,\boldsymbol{k}\langle \boldsymbol{k}| = \int |\boldsymbol{p}\rangle \mathrm{d}\,\boldsymbol{p}\langle \boldsymbol{p}| = 1$$

(2) 在 $p\theta\varphi$ 表象和 $k\theta\varphi$ 表象中, 有

$$|\boldsymbol{p}\rangle = |p\rangle|\theta\varphi\rangle, \quad |\boldsymbol{k}\rangle = |k\rangle|\theta\varphi\rangle$$

证明当 $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}, \boldsymbol{p}' = \hbar\boldsymbol{k}'$ 时, 有

$$\langle k'|k\rangle = \hbar^3\langle p'|p\rangle$$

§27-2 格林函数

首先在位置表象中讨论. 这时薛定谔方程(27.2)式成为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\right)\psi(r)=E_i\psi(r)=\frac{\hbar^2k_i^2}{2m}\psi(r)$$

将此式改写为

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla^2+k_i^2\right)\psi(r)=V(r)\psi(r) \tag{27.10}$$

要在已知 k_i 的情况下求出此式在边界条件(27.5)下的解.

现在把上述微分方程(27.10)式连同其边界条件(27.5)式转化成为一个积分方程. 我们定义**格林函数** $G_0(k_i^2,r)$, 简写为 $G_0(r)$, 满足下列方程:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla^2+k_i^2\right)G_0(k_i^2,r)=\delta(r) \tag{27.11}$$

于是, 方程(27.10)的解 $\psi(r)$ 一定满足下列积分方程:

$$\psi(r)=\varphi(r)+\int_{-\infty}^{+\infty}G_0(k_i^2,r-r')V(r')\psi(r')\mathrm{d}r' \tag{27.12}$$

式中 $\varphi(r)$ 是一个函数, 满足

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla^2+k_i^2\right)\varphi(r)=0 \tag{27.13}$$

积分方程(27.12)式与微分方程(27.10)式等价这一点只要将下式

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla^2+k_i^2\right)G_0(r-r')=\delta(r-r') \tag{27.14}$$

两边乘以 $V(r')\psi(r')$, 然后对 r' 积分即可看出.

于是, 我们把散射问题的微分方程(27.10)式变成了一个积分方程(27.12)式.

格林函数 $G_0(k_i^2,r)$ 的具体形式可以求出. 作傅立叶变换:

$$G_0(k_i^2,r-r')=\frac{1}{(2\pi)^3}\int_{-\infty}^{\infty}g(k',r')\mathrm{e}^{\mathrm{i}k'\cdot r}\mathrm{d}k' \tag{27.15}$$

而

$$\delta(r-r')=\frac{1}{(2\pi)^3}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k'\cdot(r-r')}\mathrm{d}k' \tag{27.16}$$

将此二式代入(27.14)式中可得

$$g(k',r')=\frac{2m}{\hbar^2}\frac{1}{k_i^2-k'^2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k'\cdot r'} \tag{27.17}$$

代回到(27.15)式,

$$G_0(k_i^2,r-r')=\frac{1}{(2\pi)^3}\frac{2m}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k'\cdot(r-r')}}{k_i^2-k'^2}\mathrm{d}k' \tag{27.18}$$

实际上，上式的积分是不合法的，因为在 $k'=\pm k$ 时分母成为零. 我们记住这一点，先把对θ、φ的积分积掉，然后再来处理这个问题. 利用极坐标，将上式的指数函数写成

$$e^{ik'\cdot(r-r')}=e^{ik'|r-r'|\cos\theta}$$

并对θ和φ积分，得

$$G_0(k_i^2,r-r')=\frac{1}{4\pi^2}\frac{2m}{\hbar^2}\frac{1}{|r-r'|}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{k'}{k_i^2-k'^2}\sin(k'|r-r'|)\mathrm{d}k'$$

于是知 G_0只是 r 的大小 r 的函数；上式又可改写成

$$G_0(k_i^2,r)=G_0(k_i^2,r)=\frac{1}{4\pi^2 i}\frac{2m}{\hbar^2}\frac{1}{r}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{k'e^{ik'r}}{k_i^2-k'^2}\mathrm{d}k' \tag{27.19}$$

下面对 k'的积分要想一点办法，因为被积函数在 $k'=\pm k$ 处有两个奇点. 为解决此问题，可以把k'看成为复变量，把(27.19)式看成在 k' 的复平面上的积分，只要积分的路线不经过这两点，$G_0(k_i^2,r)$ 就是确定的函数. 现将(27.19)式写成

$$G_0(k_i^2,r)=-\frac{1}{4\pi^2 i}\frac{2m}{\hbar^2}\frac{1}{2r}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{e^{ik'r}}{k'-k}+\frac{e^{ik'r}}{k'+k}\right)\mathrm{d}k' \tag{27.20}$$

这时

$$ik'r=i\mathrm{Re}\,k'r-\mathrm{Im}\,k'r$$

当 k'大时，若 $\mathrm{Im}\,k'>0$，则

$$e^{ik'r}\to 0$$

这时可将(27.20)式的积分路径$(-\infty\to+\infty)$用一个在 k'的上半平面的大圆连接起来，形成一个围道积分. 为了避开奇点，取图27.2 (a)、(b)两种路径，所得的 G_0分别称为 G_0^+ 和 G_0^-. 利用留数定理得

$$G_0^+(k_i^2,r)=-\frac{1}{4\pi^2 i}\frac{2m}{\hbar^2}\frac{1}{r}\frac{1}{2}\oint\left(\frac{e^{ik'r}}{k'-k}+\frac{e^{ik'r}}{k'+k}\right)\mathrm{d}k'=-\frac{1}{4\pi}\frac{2m}{\hbar^2}\frac{1}{r}e^{ikr}$$

式中第二项积分为零. 同样

$$G_0^-(k_i^2,r)=-\frac{1}{4\pi}\frac{2m}{\hbar^2}\frac{1}{r}e^{-ikr}$$

总起来可得

$$G_0^{\pm}(k_i^2,r)=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\frac{1}{r}e^{\pm ikr} \tag{27.21}$$

这就是满足(27.14)式格林函数 G_0的明显形式. 至此求出了两种不同的形式，对应于图27.2中的两种围道. G_0还有对应于其他围道的形式，它们都是(27.21)

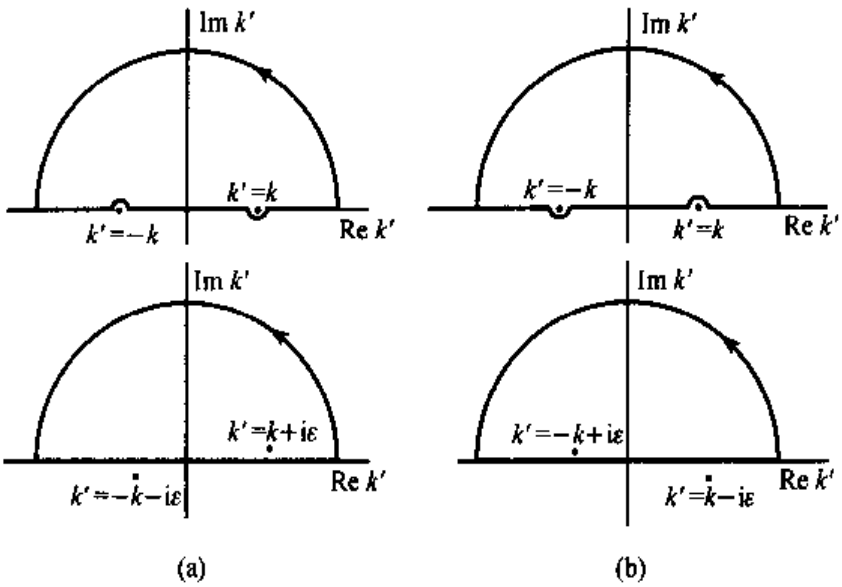


图 27.2

式中的 G_0^+ 和 G_0^- 的线性组合.

格林函数 $G_0^{\pm}$ 的积分式(27.18)式又可以写成

$$G_0^{\pm}(k_i^2, \boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') = \lim_{\varepsilon\to+0} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}'(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}}{E_i - E' \pm \mathrm{i}\varepsilon} \mathrm{d}\boldsymbol{k}' \tag{27.22}$$

式中 $E' = \dfrac{\hbar^2}{2m} k'^2$. 这样写法相当于把极点移开一点, 使得积分路径仍为直线[见图27.2(a)、(b)的下半部].

现在来看当 $r \to \infty$时, 即在图27.1的边界 C 外积分方程(27.12)式的解 $\psi_{p_i}^{\pm}(\boldsymbol{r})$ 的行为. 因为现在格林函数 $G_0^{\pm}$ 有两个, 所以 ψ 也有 ψ^+和 ψ^-两个. 稍微具体一点, 取入射动量沿 z 轴方向, $\boldsymbol{p}_i = p\boldsymbol{e}_3$, 并用这个 z 轴作为极坐标的极轴, 取 $\boldsymbol{r}$ 的方向单位矢量为 $\boldsymbol{n}$, 即

$$\boldsymbol{n} = \frac{\boldsymbol{r}}{r} \tag{27.23}$$

而 $\boldsymbol{n}$ 的方向由(θ, φ)表示. 于是, 将(27.21)式代入(27.12)式中, 并考虑到(27.9)式, 当 $r\to\infty$时 ψ^+成为

$$\psi_{p_i}^+(\boldsymbol{r}) \underset{r\to\infty}{\to} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} + f(\theta,\varphi) \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r} \right] \tag{27.24}$$

为了使该式与后面的矢量形式的(27.30)式一致, 已将归一化常数 A 取为 $(2\pi)^{-3/2}$, 式中

$$f(\theta,\varphi)=-\frac{(2\pi)^{3/2}}{4\pi}\frac{2m}{\hbar^2}\int e^{-ik_f\cdot r'}V(r')\psi_{p_i}^{+}(r')dr' \tag{27.25}$$

式中

$$k_f=kn,\quad p_f=\hbar k_f \tag{27.26}$$

p_f 是粒子散射后的动量，大小与 p_i 相同，可以取各种方向，因 k_f 是θ、φ的函数，所以上式右边积分后是θ、φ的函数.

$\psi_{p_i}^{+}(r)$ 的渐近解的形式(27.24)式正好与(27.5)式相同. 由此看出，用格林函数 G_0^{+} 的积分方程(27.12)式在原则上能给出满足薛定谔方程(27.3)式及边界条件(27.5)式的解. 目前 $f(\theta,\varphi)$还没有求出[因为(27.25)式右方积分中还有待求散射函数$\psi^{+}(r)$]，留待以后进一步讨论.

至于格林函数 G_0^{-} 给出的另一个解 $\psi_p^{-}(r)$ 的渐近形式是

$$\psi_p^{-}(r)\underset{r\to\infty}{\to}\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\left[e^{ikz}+f'(\theta,\varphi)\frac{e^{-ikr}}{r}\right]$$

这是一个平面波叠加一个向内传播的球面波，它不是上面所描述的散射问题的解，因而这里的平面波也不能理解为入射波. 然而这个解并非没有物理意义，也还有相当的用处，这些将在含时散射理论(§28)中作进一步讨论.

练习 27.3 证明当 $r\to\infty$时，

$$|r-r'|=r-n\cdot r'+\frac{1}{2r}(n\times r')^2+\cdots$$

$$e^{\pm ik|r-r'|}=e^{\pm ikr}e^{\mp ikn\cdot r'}\left[1\pm\frac{ik}{2r}(n\times r')^2+\cdots\right]$$

$$\frac{1}{|r-r'|}=\frac{1}{r}\left[1+\frac{n\cdot r'}{r}+\cdots\right]$$

进而由(27.12)式算出(27.24)和(27.25)二式.

§27-3 李普曼-史温格方程

现在在希尔伯特空间中，直接以矢量形式从薛定谔绘景来讨论同一问题.

任务是从解薛定谔方程(27.2)式去求定态散射的波矢量 $|\psi_{p_i}\rangle$，已知 $V(r)$[(27.3)式]以及入射粒子能量 $E_i=p_i^2/2m$. 现将薛定谔方程(27.2)式写成

$$(E_i-H_0)|\psi_{p_i}\rangle=V|\psi_{p_i}\rangle$$

由于散射定态应当是平面波 $|k_i\rangle$[见(27.9)式]与散射态的叠加，为了使问题简化，我们预先把平面波部分引进来；由于$|k_i\rangle$满足

$$(E_i-H_0)|k_i\rangle=0$$

式中 $E_i = p_i^2/2m$，将上二式相减得

$$(E_i - H_0)(|\psi_{p_i}\rangle - |k_i\rangle) = V|\psi_{p_i}\rangle \tag{27.27}$$

这就是我们要解的矢量方程.

首先，我们希望把上式左边的算符$(E_i - H_0)$去掉，得出$|\psi_{p_i}\rangle = |k_i\rangle + \Delta$（$\Delta$为小量）这样的有利形式. 为此目的拟用逆算符

$$\frac{1}{E_i - H_0} \tag{27.28}$$

去作用上式两边，问题是上述逆算符是否存在.

算符(27.28)式是不行的，因为它没有完全的定义. 一般 H_0的函数的算符可以利用 H_0的一组本征矢量定义，即定义：

$$f(H_0)|E_j\rangle = f(E_j)|E_j\rangle$$

按此定义，可取$\{|k\rangle\}$为 H_0的本征矢量，但是(27.28)式作用在$|k_i\rangle$上得无穷大，所以这个算符没有完全的定义. 好在只是在一个本征矢上发生问题，可对(27.28)式略加改动. 将能量 E_i扩大到复数域，将(27.28)式改成

$$\frac{1}{E_i - H_0 \pm i\varepsilon} \tag{27.29}$$

其中ε是一个小的正实数. 引入$\pm i\varepsilon$项的同时要对运算顺序作一种约定：全部运算都带着这个 $i\varepsilon$进行，这一项虽然足够小，但仍不忽略，只在全部运算完毕之后再取$\varepsilon \to 0$的极限. 于是这个算符(27.29)式既有了完全的定义，又可照旧作为$(E_i - H_0)$的逆算符.

用(27.29)式作用到(27.27)式的两边，得

$$|\psi_p^{\pm}\rangle = |k\rangle + \frac{1}{E_i - H_0 \pm i\varepsilon} V|\psi_p^{\pm}\rangle \tag{27.30}$$

这是一个与薛定谔方程(27.2)式等价的方程，称为**李普曼-史温格方程**. 对于上号$|\psi^+\rangle$来说，p, k, E都是入射量p_i, k_i, E_i，对于下号$|\psi^-\rangle$，它们不是入射量.

§27-2中的积分方程(27.12)式，就是李普曼-史温格方程(27.30)式的位置表象形式，所以，那个方程有时也被称为李普曼-史温格方程. 为看出这一点，可以求算符(27.29)式的位置表象：

$$\langle r|\frac{1}{E_i - H_0 \pm i\varepsilon}|r'\rangle = \int dk' \langle r|\frac{1}{E_i - H_0 \pm i\varepsilon}|k'\rangle\langle k'|r'\rangle$$

由于

$$\langle r|k'\rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{ik'r}$$

将上式与(27.22)式相比较，得

$$G_0^{\pm}(k_i, r-r') = \langle r|\frac{1}{E_i - H_0 \pm i\varepsilon}|r'\rangle = \langle r|G_0^{\pm}(E_i)|r'\rangle \tag{27.31}$$

式中 $E_i = \dfrac{\hbar^2}{2m}k_i^2$. 由此知(27.18)式就是(27.30)式的位置表象；而算符(27.29)式也得名**格林算符**,

$$G_0^{\pm}(E) = \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon} \tag{27.32}$$

G_0^+ 与 G_0^- 的关系显然是

$$(G_0^+)^\dagger = G_0^- \tag{27.33}$$

全格林算符 现在把矢量的李普曼-史温格方程(27.30)式改写成另一种形式:

$$(E_i - H_0 \pm i\varepsilon)|\psi_{p_i}^{\pm}\rangle - V|\psi_{p_i}^{\pm}\rangle = (E_i - H_0 \pm i\varepsilon)|k_i\rangle$$

于是有

$$(E_i - H \pm i\varepsilon)|\psi_{p_i}^{\pm}\rangle = (E_i - H \pm i\varepsilon)|k_i\rangle + V|k_i\rangle \tag{27.34}$$

由此得

$$|\psi_{p_i}^{\pm}\rangle = |k_i\rangle + \frac{1}{E_i - H \pm i\varepsilon}V|k_i\rangle \tag{27.35}$$

式中

$$G^{\pm}(E_i) = \frac{1}{E_i - H \pm i\varepsilon} \tag{27.36}$$

称为**全格林算符**. 与此相对应，$G_0^{\pm}(E_i)$ 即(27.32)式则称为**自由格林算符**. (27.35)式称为以全格林算符表示的李普曼-史温格方程. 注意在(27.34)和(27.36)二式及其推导中顺便把 G^- 也写在一起，但对于 G^- 和 $|\psi^-\rangle$ 来说，$\boldsymbol{p}, \boldsymbol{k}, E$ 不再是 $\boldsymbol{p}_i, \boldsymbol{k}_i, E_i$.

为了求定态散射态 $|\psi_{p_i}^{\pm}\rangle$，方程(27.35)式和(27.30)式是完全等价的. 从形式上看，(27.30)式右边也有待求矢量 $|\psi_{p_i}^{\pm}\rangle$，所以很明显是一个算符方程，它的位置表象则是一个积分方程，而(27.35)式则有些不同，右边已不再出现待求矢量，而是已知的 $|k_i\rangle$，其前的算符也好象都是已知的. 那么，从方程(27.35)式的右边是否可以直接算出待求矢量 $|\psi_{p_i}^{\pm}\rangle$，而不再是一个“方程”了呢？

事情并非如此. 全格林算符[(27.36)式]并不是一个已知的算符. 当初说自由格林算符[(27.32)式]是已知的算符，那是因为它作用于已知的一组基矢上，所得结果全是确定的. 已知基矢就是 $|k_i\rangle$，由于 $H_0|k_i\rangle = (\hbar^2/2m)k_i^2|k_i\rangle$，$|k_i\rangle$ 是

H_0的本征矢，$G_0^{\pm}$作用到$|k_i\rangle$上，可以径将分母上的算符H_0改成本征值.

全格林算符的情况与此不同，它只有作用在 H 的本征矢量$|\psi^{\pm}\rangle$上才能将分母上的算符换成本征值：

$$\frac{1}{E_i - H \pm i\varepsilon}|\psi^{\pm}\rangle = \frac{1}{E_i - E \pm i\varepsilon}|\psi^{\pm}\rangle$$

但是，H 的本征矢量，正是方程所要求的对象$|\psi_{p_i}^{\pm}\rangle$，目前还不知道；因此，上式左边的算符不能说是已知的算符. 李普曼-史温格方程(27.30)式和(27.35)式是等价的，在理论讨论之中各有其方便之处.

全格林算符 $G^{\pm}$[(27.36)式]与自由格林算符 $G_0^{\pm}$[(27.32)式]之间的关系是

$$G^{\pm}(E_i) = G_0^{\pm}(E_i) + G_0^{\pm}(E_i) V G^{\pm}(E_i) \tag{27.37}$$

此式有时被称为全格林算符的李普曼-史温格方程或 Dyson 方程.

练习 27.4 由(27.34)式推出(27.35)式.

练习 27.5 由(27.30)式证明散射态矢量的正交归一性：

$$\langle \psi_{p'}^{\pm} | \psi_{p}^{\pm} \rangle = \langle k' | k \rangle = \delta(k' - k)$$

练习 27.6 证明(27.37)式以及

$$G^{\pm}(E_i) = G_0^{\pm}(E_i) + G^{\pm}(E_i) V G_0^{\pm}(E_i)$$

练习 27.7 将§27-2在位置表象中的讨论继续下去.

(1) 推出以全格林函数表示的积分方程：

$$\psi^{\pm}(r) = \varphi(r) + \int G^{\pm}(k, r - r') V(r') \varphi(r') \mathrm{d}r'$$

式中$\varphi(r)$满足(27.13)式；

(2) 导出全格林函数与自由格林函数之间的关系：

$$G^{\pm}(k, r - r') = G_0^{\pm}(k, r - r') + \int G_0^{\pm}(k, r - r'') V(r'') G^{\pm}(k, r'' - r') \mathrm{d}r''$$

提示 第(2)问可利用下式：

$$(\nabla^2 + k^2) G^{\pm}(k, r - r') = \delta(r - r') + V(r) G^{\pm}(k, r - r')$$

练习 27.8 讨论(27.30)式中$|\psi_{p_i}^{\pm}\rangle$的时间反演态，证明：

$$T_0 |\psi_{p_i}^{\pm}\rangle = |\psi_{p_i}^{\mp}\rangle \tag{27.38}$$

§27-4 T 算符和 S 算符

通过以上两小节的讨论，我们对于定态散射理论在位置表象和希尔伯特空间的矢量形式中的一些基本关系有了一些了解，现在可以来研究散射截面如何确定的问题了.

我们看散射幅 $f(\theta, \varphi)$即(27.25)式，

$$f(\theta,\varphi)=-\frac{(2\pi)^{3/2}}{4\pi}\frac{2m}{\hbar^2}\int \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{r}'}V(\boldsymbol{r}')\psi_{\boldsymbol{p}_i}^{+}(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}'=-\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2}\langle \boldsymbol{k}_f|V|\psi_{\boldsymbol{p}_i}^{+}\rangle \tag{27.39}$$

为了把散射幅写成一个算符的矩阵元, 定义 T **算符**:

$$T^{\pm}|\boldsymbol{k}_i\rangle=V|\psi_{\boldsymbol{p}_i}^{\pm}\rangle \tag{27.40}$$

此式完全定义了 T 算符, 因为 $T^{\pm}$作用在一组基矢上的结果都是确定的. T 算符又称为**跃迁算符**.

于是$f(\theta,\varphi)$成为

$$f(\theta,\varphi)=-\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2}\langle \boldsymbol{k}_f|T^{+}|\boldsymbol{k}_i\rangle=-4\pi^2\hbar m\langle \boldsymbol{p}_f|T^{+}|\boldsymbol{p}_i\rangle \tag{27.41}$$

用算符 V 左乘李普曼-史温格方程(27.30)式和(27.35)式两边, 并利用(27.40)式, 得

$$T^{+}(E)=V+VG_0^{\pm}(E)T^{\pm}(E) \tag{27.42}$$

$$T^{\pm}(E)=V+VG^{\pm}(E)V \tag{27.43}$$

由此二式知, 既然 $G^{\pm}$和$G_0^{\pm}$是 E 的函数, 所以 $T^{\pm}$也是 E 的函数. 上二式称为 T 算符的李普曼-史温格方程.

此外,还有下列关系:

$$G_0^{\pm}T^{\pm}=G^{\pm}V \tag{27.44}$$

$$T^{\pm}G_0^{\pm}=VG^{\pm} \tag{27.45}$$

$$G^{\pm}=G_0^{\pm}+G_0^{\pm}T^{\pm}G_0^{\pm} \tag{27.46}$$

下面引入两个**摩勒算符**Ω^{+}和Ω^{-}, 它们作用到任意自由态$|\boldsymbol{k}\rangle$上直接得出散射态$|\psi_{\boldsymbol{p}_i}^{+}\rangle$和$|\psi_{\boldsymbol{p}_i}^{-}\rangle$:

$$\Omega^{\pm}|\boldsymbol{k}\rangle=|\psi_{\boldsymbol{p}_i}^{\pm}\rangle \tag{27.47}$$

由(27.30)式知, 对于确定的 $V(\boldsymbol{r})$, $\Omega^{\pm}$作用在每一个$|\boldsymbol{k}\rangle$上都有确定的结果, 而$\{|\boldsymbol{k}\rangle\}$又是一组基矢, 所以算符$\Omega^{+}$和$\Omega^{-}$都是确定的算符, 可以写出

$$\Omega^{+}=\sum_{\boldsymbol{k}}|\psi_{\boldsymbol{p}}^{+}\rangle\langle \boldsymbol{k}| \tag{27.48}$$

$$\Omega^{-}=\sum_{\boldsymbol{k}}|\psi_{\boldsymbol{p}}^{-}\rangle\langle \boldsymbol{k}| \tag{27.49}$$

因而有

$$(\Omega^{\pm})^{\dagger}=\sum_{\boldsymbol{k}}|\boldsymbol{k}\rangle\langle\psi_{\boldsymbol{p}}^{\pm}| \tag{27.50}$$

注意以上三式右边的求和号实际上均代表积分, 而$\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$. Ω^{+}和Ω^{-}是两个独立的算符, 二者没有直接的关系. 根据练习27.5及练习27.2, 对于Ω^{+}和Ω^{-}都有

$$(\Omega^{\pm})^{\dagger}\Omega^{\pm}=\sum_{k'}\sum_{k}|k'\rangle\langle\psi_{p'}^{\pm}|\psi_{p}^{\pm}\rangle\langle k|=\sum_{k}|k\rangle\langle k|=1 \tag{27.51}$$

因为 H_0的本征态$|k\rangle$具有完全性. 只要$V(r)$满足一定的限制条件[1], 全哈密顿 H 的本征态也具有完全性, 但散射态$|\psi_{p_i}^{\pm}\rangle$不一定具有完全性, 因为 H 还可能有束缚态$|\varphi_i\rangle$:

$$\sum_{p}|\psi_{p}^{\pm}\rangle\langle\psi_{p}^{\pm}|+\sum_{i}|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|=1 \tag{27.52}$$

因此

$$\Omega^{+}(\Omega^{\pm})^{\dagger}=\sum_{p}|\psi_{p}^{\pm}\rangle\langle\psi_{p}^{\pm}|=1-B \tag{27.53}$$

式中 B 是投向束缚态子空间的投影算符:

$$B=\sum_{i}|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| \tag{27.54}$$

所以, 由(27.53)式结合(27.51)式可知, 当全哈密顿 H 有束缚态时, 摩勒算符是等距算符, 而当 H 没有束缚态时, 是幺正算符.

用摩勒算符可以构造一个幺正算符 S:

$$S=(\Omega^{-})^{\dagger}\Omega^{+} \tag{27.55}$$

于是

$$S^{\dagger}S=(\Omega^{+})^{\dagger}\Omega^{-}(\Omega^{-})^{\dagger}\Omega^{+}=(\Omega^{+})^{\dagger}(1-B)\Omega^{+}=(\Omega^{+})^{\dagger}\Omega^{+}=1 \tag{27.56}$$

同样

$$SS^{\dagger}=1 \tag{27.57}$$

可见不论全哈密顿 H 有没有束缚态, S 算符都是幺正算符, 在上面的计算中利用了(27.51)式和(27.53)式以及练习27.12中的(27.62)式.

算符 S 称为 **S 算符或散射算符.**

关于 S 算符, T 算符和摩勒算符, 下一节还要提到, 这里只给出一点, 即 S 算符与 T 算符的 k_f和 k_i矩阵元之间有一个简单关系:

$$\begin{aligned}S_{fi}&=\langle k_f|S|k_i\rangle=\langle\psi_{p_f}^{-}|\psi_{p_i}^{+}\rangle=\left[\langle k_f|+\langle k_f|V\frac{1}{E_f-H+\mathrm{i}\varepsilon}\right]|\psi_{p_i}^{+}\rangle\\&=\langle k_f|\psi_{p_i}^{+}\rangle+\frac{1}{E_f-E_i+\mathrm{i}\varepsilon}\langle k_f|V|\psi_{p_i}^{+}\rangle\\&=\langle k_f|k_i\rangle+\left[\frac{1}{E_i-E_f+\mathrm{i}\varepsilon}+\frac{1}{E_f-E_i+\mathrm{i}\varepsilon}\right]\langle k_f|V|\psi_{p_i}^{+}\rangle\end{aligned}$$

---

[1] Lee T D. Particle Physics and Introduction to Field Theory. Chur: Harwood Adcademic Publisners, 1981. pp. 11～12

$$= \delta_{fi} - \frac{2i\varepsilon}{(E_i - E_f)^2 + \varepsilon^2} \langle \boldsymbol{k}_f | T^+ | \boldsymbol{k}_i \rangle \tag{27.58}$$

再利用

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2} = \pi \delta(x)$$

得

$$S_{fi} = \delta_{fi} - 2\pi i \delta(E_f - E_i) T^+_{fi} \tag{27.59}$$

或写成算符形式

$$S = 1 - 2\pi i \delta(E_f - E_i) T^+ \tag{27.60}$$

这是一个很重要的关系.

由(27.41)式知, 散射幅 $f(\theta, \varphi)$可以直接由 T_{fi} 算出, 所以, 求 T_{fi} 或 S_{fi} 的问题就成了散射问题中的一个关键步骤. S_{fi} 和 T_{fi} 分别称为 **S 矩阵**和 **T 矩阵**.

练习 27.9 证明(27.39)式可以写成

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \langle \psi^-_{\boldsymbol{p}_f} | V | \boldsymbol{k}_i \rangle$$

练习 27.10 证明(27.45)式.

练习 27.11 证明(27.58)式.

练习 27.12 证明下列关系成立:

$$\left.\begin{array}{ll} (1) & H\Omega^{\pm} = \Omega^{\pm} H_0 \\ (2) & (\Omega^{\pm})^{\dagger} H = H_0 (\Omega^{\pm})^{\dagger} \end{array}\right\} \tag{27.61}$$

$$(3) \quad (\Omega^{\pm})^{\dagger} B = 0 \tag{27.62}$$

$$(4) \quad [S, H_0] = 0 \tag{27.63}$$

练习 27.13 定义 S' 为

$$S' = \Omega^+ (\Omega^-)^{\dagger} \tag{27.64}$$

证明:

$$(1) \quad [S', H] = 0 \tag{27.65}$$

(2) 当 H 不含束缚本征态时有

$$\langle \psi^{\pm}_{\boldsymbol{p}'} | S' | \psi^{\pm}_{\boldsymbol{p}} \rangle = \langle \psi^-_{\boldsymbol{p}'} | \psi^+_{\boldsymbol{p}} \rangle = \langle \boldsymbol{k}' | S | \boldsymbol{k} \rangle \tag{27.66}$$

§27-5 散射截面和玻恩近似

由(27.7)式和(27.41)式知, 在势场 $V(\boldsymbol{r})$中, 以 $\boldsymbol{p}_i$ 动量入射的粒子的微分散射截面为

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}(\theta\varphi)=|f(\theta\varphi)|^2=\frac{(2\pi)^4m^2}{\hbar^4}\left|\langle \boldsymbol{k}_f|T^+|\boldsymbol{k}_i\rangle\right|^2 \tag{27.67}$$

式中左边表示微分散射截面是$\theta\varphi$的函数，而$\theta\varphi$表示指定末态 $\boldsymbol{p}_f$ 的方向. 微分散射截面描述了散射后粒子在各个方向上的分布情况.

算符 T^+是取决于势场 V 的形式和能量 E(在弹性散射理论中入射能量和散射能量是一样的)的算符，它满足算符方程(27.42)式：

$$T^+(E)=V+VG_0^+(E)T^+(E) \tag{27.68}$$

在位置表象中，这是一个积分方程，而 $G_0^+(E)$ 是已知的，见(27.21)式，它只与能量 E 有关而与势函数 V 无关.

将(27.68)式进行叠代，得

$$T^+(E)=V+VG_0V+VG_0VG_0V+\cdots \tag{27.69}$$

此式称为 T 算符的**玻恩级数**. 玻恩级数的各项都是已知的，但是它的收敛性不易作简单的判断. 我们只看一个情况，即若散射时势能远小于哈密顿 H(或 H_0)：

$$V\ll H_0 \tag{27.70}$$

则(27.69)式右边肯定是后一项远小于前一项. 若只取一项：

$$T^+(E)\sim V \tag{27.71}$$

算出的截面称为**一级玻恩近似**；若取两项：

$$T^+(E)\sim V+VG_0^+V \tag{27.72}$$

算出的截面称为**二级玻恩近似**.

一级玻恩近似的截面公式为

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{m^2}{(2\pi)^2\hbar^4}\left|\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_i-\boldsymbol{k}_f)\cdot\boldsymbol{r}}V(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right|^2 \tag{27.73}$$

在本节的讨论中一直没有考虑参加散射的粒子的自旋和与自旋有关的相互作用. 但是，将自旋纳入本节理论并不困难，只要把李普曼-史温格方程(27.30)式中的态矢量看成是含自旋的态矢量(在位形空间与自旋空间的直积空间中)，把哈密顿 $H=H_0+V$ 看成这个空间中的算符(其中 H_0和 V 中均可含有自旋算符)即可.

下面举一个例子，我们讨论一个电子在球对称势场 $e\varphi(r)$ 中的弹性散射. 这时，根据(18.23)、(18.24)和(11.9)三式，哈密顿应为

$$H=\frac{1}{2m}P^2+e\varphi(r)+V'(r)\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}=H_0+V \tag{27.74}$$

式中

$$\left.\begin{aligned} V &= e\varphi(r)+V'(r)\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L} \\ V'(r) &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\partial\varphi(r)}{\partial r} \end{aligned}\right\} \tag{27.75}$$

见(11.9)式. 设入射粒子的能量为 $E=p^2/2m$, 入射方向为 z 方向, 粒子的自旋在入射方向上的分量 $s_z=m\hbar$ (m 为 m_s 之略写, $m=\pm1/2$), 则入射态矢量为

$$|k_i m_i\rangle \tag{27.76}$$

取一级玻恩近似(27.71)式, 这时散射截面(27.67)式成为

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=|f(\theta,\varphi)|^2=\frac{(2\pi)^4m^2}{\hbar^4}\left|\langle\boldsymbol{k}_f\underline{m'}_f|V|\boldsymbol{k}_i m_i\rangle\right|^2 \tag{27.77}$$

跃迁末态 $|\boldsymbol{k}_f\underline{m'}_f\rangle$ 中的 $\underline{m'}_f$ 是自旋在动量 $\boldsymbol{k}_f$ 方向上的分量的量子数, 所以在 m 之下加一横以示区别. 将(27.74)式代入此式, 分两项计算:

$$\langle\boldsymbol{k}_f\underline{m'}_f|\varphi|\boldsymbol{k}_i m_i\rangle=\langle\underline{m'}_f|m_i\rangle\frac{1}{(2\pi)^3}\int\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_i-\boldsymbol{k}_f)\cdot\boldsymbol{r}}\varphi(r)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{27.78}$$

$$\begin{aligned}\langle\boldsymbol{k}_f\underline{m'}_f|V'(r)\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}|\boldsymbol{k}_i m_i\rangle &= \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{m^2c^2}\frac{1}{(2\pi)^3} \\ &\times\langle\underline{m'}_f|\int\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{r}}\frac{1}{r}\frac{\partial\varphi}{\partial r}\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r}\times(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}|m_i\rangle\end{aligned}$$

由于

$$\frac{\partial\varphi}{\partial r}\frac{\boldsymbol{r}}{r}=\nabla\varphi$$

代入上式, 并经过一次分部积分, 得上式右边为

$$\begin{aligned}&\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{m^2c^2}\langle\underline{m'}_f|\boldsymbol{S}\cdot\left(-\frac{1}{(2\pi)^3}\int\nabla\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_i-\boldsymbol{k}_f)\cdot\boldsymbol{r}}\varphi(r)\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right)\times\hbar\boldsymbol{k}_i|m_i\rangle \\ &=\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\frac{\mathrm{i}\hbar k^2}{m^2c^2}\langle\underline{m'}_f|\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{n}|m_i\rangle\frac{1}{(2\pi)^3}\int\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_i-\boldsymbol{k}_f)\cdot\boldsymbol{r}}\varphi(r)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &=\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\frac{\mathrm{i}\hbar^2k^2}{2m^2c^2}\sin\theta\langle\underline{m'}_f|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}|m_i\rangle\frac{1}{(2\pi)^3}\int\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_i-\boldsymbol{k}_f)\cdot\boldsymbol{r}}\varphi(r)\mathrm{d}\boldsymbol{r}\end{aligned} \tag{27.79}$$

式中 $\boldsymbol{n}$ 为与 $\boldsymbol{k}_i$ 和 $\boldsymbol{k}_f$ 都正交的单位矢量:

$$\boldsymbol{k}_i\times\boldsymbol{k}_f=\boldsymbol{n}k^2\sin\theta \tag{27.80}$$

下面计算(27.78)和(27.79)二式中的 $\langle\underline{m'}_f|m_i\rangle$ 和 $\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}$ 的矩阵元. 由于 $\underline{m'}_f$ 是自旋在 $\boldsymbol{p}_f$ 方向即 (θ,φ) 方向上的分量, 所用坐标轴与 $|m_i\rangle$ 不同. 在本例中, m' 和 m 实际上表示的是电子的螺旋度 h_f 和 h_i[见(15.31)式], 对入射粒子 $m_i=\pm1/2$ 相当于 $h_i=\pm1/2$, 而对散射后的粒子, $\underline{m'}_f=\pm1/2$ 即是 $h_f=\pm1/2$.

若 $h_f=h_i$，通常说电子在散射过程中自旋没有改变，若 $h_f=-h_i$ 则说自旋发生倒转. 这是讨论散射时常用的说法，确切地说应是螺旋度不变或倒转.

根据转动矩阵的定义，有

$$|\underline{m'}\rangle = D(\varphi\theta 0)|m'\rangle = \sum_{m''}|m''\rangle D^{1/2}_{m''m'}(\varphi\theta 0) \tag{27.81}$$

根据(22.41)式，上式右边的转动矩阵为

$$D^{1/2}(\varphi\theta 0)=\begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2}\cos\dfrac{\theta}{2} & -e^{-i\varphi/2}\sin\dfrac{\theta}{2} \\ e^{i\varphi/2}\sin\dfrac{\theta}{2} & e^{i\varphi/2}\cos\dfrac{\theta}{2} \end{pmatrix}$$

由此得 $\langle\underline{m'}|m\rangle=\left(D^{1/2}_{mm'}\right)^*$，即

$$\langle\underline{m'}|m\rangle=\begin{pmatrix} e^{i\varphi/2}\cos\dfrac{\theta}{2} & e^{-i\varphi/2}\sin\dfrac{\theta}{2} \\ -e^{i\varphi/2}\sin\dfrac{\theta}{2} & e^{-i\varphi/2}\cos\dfrac{\theta}{2} \end{pmatrix} \tag{27.82}$$

在上述坐标系中，

$$\boldsymbol{n}=\frac{\boldsymbol{k}_i\times\boldsymbol{k}_f}{|\boldsymbol{k}_i\times\boldsymbol{k}_f|}=-\boldsymbol{e}_1\sin\varphi+\boldsymbol{e}_2\cos\varphi$$

于是

$$\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}=-\sigma_x\sin\varphi+\sigma_y\cos\varphi$$

而

$$\langle\underline{m'}_f|\sigma_x|m_i\rangle=\begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2}\sin\dfrac{\theta}{2} & e^{-i\varphi/2}\cos\dfrac{\theta}{2} \\ e^{i\varphi/2}\cos\dfrac{\theta}{2} & -e^{i\varphi/2}\sin\dfrac{\theta}{2} \end{pmatrix} \tag{27.83}$$

$$\langle\underline{m'}_f|\sigma_y|m_i\rangle=\begin{pmatrix} -ie^{-i\varphi/2}\sin\dfrac{\theta}{2} & -ie^{-i\varphi/2}\cos\dfrac{\theta}{2} \\ ie^{i\varphi/2}\cos\dfrac{\theta}{2} & -ie^{i\varphi/2}\sin\dfrac{\theta}{2} \end{pmatrix} \tag{27.84}$$

最后得截面公式：

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\boldsymbol{p}_f\underline{m'}_f\leftarrow\boldsymbol{p}_i m_i)=\frac{m^2}{(2\pi)^2\hbar^4}\left|\langle\underline{m'}_f|m_i\rangle+\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\frac{i\hbar^2k^2}{2m^2c^2}\sin\theta\right.$$

$$\left.\times\left[-\langle\underline{m'}_f|\sigma_x|m_i\rangle\sin\varphi+\langle\underline{m'}_f|\sigma_y|m_i\rangle\cos\varphi\right]\int e^{i(\boldsymbol{k}_i-\boldsymbol{k}_f)\cdot\boldsymbol{r}}\varphi(r)d\boldsymbol{r}\right|^2 \tag{27.85}$$

由此式可以看出，由于(27.83)和(27.84)二式的存在，截面不再对入射方向呈轴对称性. 二者均来源于自旋轨道相互作用(27.75)式，而(27.75)式还来

源于运动的磁矩所受静电场的作用(见 § 18). 从上式可知, 这一影响的数量级为 $(v/c)^2$.

练习 27.14 求自旋1/2的粒子在汤川势

$$V = V_0 \frac{e^{-r/a}}{r} \tag{27.86}$$

中的微分散射截面及总截面, 并讨论 $a \to \infty$的情况.

练习 27.15 求自旋1/2的粒子在势

$$V(r) = \begin{cases} V_0 > 0, & r < a \\ 0, & r > a \end{cases} \tag{27.87}$$

中的微分散射截面及总截面.

§ 28 含时散射理论

§ 28-1 概述

这一节用含时薛定谔方程及其推论演化算符来研究散射问题;讨论的对象仍与前一节一样, 即粒子在不含时的中心势场下的散射.

在处理定态散射问题时, 曾限定在一个宏观小而微观大的区域 C 中讨论(图27.1). 处理含时问题时我们把讨论的区域大大扩大, 基本上包括从粒子射出直到被检测的全部空间区域, 这一过程的时间虽然从宏观上看很短, 但从微观上看则是从 $t=-\infty \sim +\infty$.

在含时理论中, 散射过程的图景大致可以这样想象. 在图28.1中 O 是散射中心, C 仍是定态处理区域的边界, 在边界外 $V(r) \to 0$, 我们把目光集中于一个粒子. 在很早的过去($t \to -\infty$), 粒子刚从狭缝出来, 还感觉不到势 $V(r)$的作用, 处于自由运动状态, 满足自由薛定谔方程, 其态函数可以想象是占有一定空间区域的波包, 位于图的左侧. t 增加时波包向右运动, 逐渐感受到了势 $V(r)$的作用而发生变化, 当超过 C 之后, 再次处于自由运动状态. 但这时波包发生分散, 出现一个以 O 为心的球面波(散射波), 直到 $t=+\infty$ 粒子以一定的概率进入特定方向上的检测仪器.

按照这一图景进行理论处理是可能的, 但因波包不是自由哈密顿 H_0的本征函数, 数学手续过于复杂. 现在再作一个简化处理, 把波包当作 H_0的本征函数(平面波)来处理. 这样虽不严格, 但结果与波包理论相同.

当然, 把波包简化成为单一动量的平面波, 上面所描述的物理图景也跟着发生了变化. 这时理论所处理的图景是:在很早之前, 即 $t=-\infty$时, 全空间充满了动量一定的平面波, 后来势 $V(r)$逐渐出现, 平面波逐渐演化, 到 $t=0$时成为

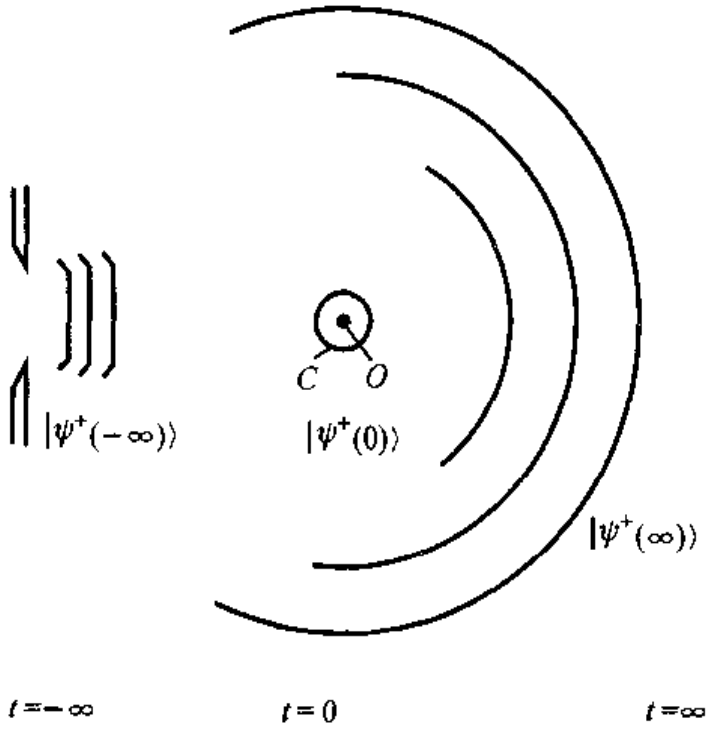


图 28.1

一个明确的态，然后势 $V(r)$逐渐消失，状态再继续演化直到 $t=+\infty$，成为散射末态. 散射末态是由动量与入射动量大小相同而方向不同的平面波叠加而成，不同方向上的平面波的波幅即决定了粒子的散射情况.

§28-2 含时格林算符

现在在薛定谔绘景中讨论. 设哈密顿为 H，$|\psi_{p_i}(t)\rangle$是以初动量 $\boldsymbol{p}_i$ 入射的含时散射态，这是一个由 $t=-\infty$到 $t=+\infty$的运动态，满足薛定谔方程

$$\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-H\right)|\psi_{p_i}(t)\rangle=0 \tag{28.1}$$

在本小节中首先找出含时散射态的形式解，然后讨论一下它与定态散射态 $|\psi^+_{p_i}\rangle$之间的关系.

仿照§27-2的方法，把(28.1)式看成是以时间 t 为自变量的微分方程，用格林算符把它改写成为一个积分方程. 定义**含时格林算符** $G_0^{\pm}(t-t')$和**含时全格林算符** $G^{\pm}(t-t')$满足下列方程：

$$\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-H_0\right)G_0^{\pm}(t-t')=\delta(t-t') \tag{28.2}$$

$$\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-H\right)G^{\pm}(t-t')=\delta(t-t') \tag{28.3}$$

含时格林算符 $G_0^{\pm}(t-t')$ 和 $G^{\pm}(t-t')$ 是时间的函数,同时又是希尔伯特空间中的算符,它们的明显算符形式即(28.2)与(28.3)二方程的解是(因 V 中不含 t)

$$G_0^{\pm}(t-t')=\mp\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\theta(\pm t\mp t')\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(t-t')H_0} \tag{28.4}$$

$$G^{\pm}(t-t')=\mp\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\theta(\pm t\mp t')\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(t-t')H} \tag{28.5}$$

式中 $\theta(t-t')$ 见(11.15)式:

$$\theta(t-t')=\begin{cases}1, & \text{当 } t>t'\\ 0, & \text{当 } t<t'\end{cases} \tag{28.6}$$

并且有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\theta(t-t')=\delta(t-t') \tag{28.7}$$

(28.4)和(28.5)二式的正确性可以直接代入方程(28.2)式和(28.3)式中验证.

利用含时格林算符就可以把薛定谔方程(28.1)式的解形式地写成以下两种形式:

$$|\psi_{p_i}^{\pm}(t)\rangle=|\varphi_{p_i}(t)\rangle+\int_{-\infty}^{\infty}G_0^{\pm}(t-t')V|\psi_{p_i}^{\pm}(t')\rangle\mathrm{d}t' \tag{28.8}$$

$$|\psi_{p_i}^{\pm}(t)\rangle=|\varphi_{p_i}(t)\rangle+\int_{-\infty}^{\infty}G^{\pm}(t-t')V|\varphi_{p_i}(t')\rangle\mathrm{d}t' \tag{28.9}$$

式中 $|\varphi_{p_i}(t)\rangle$ 是自由薛定谔方程的解:

$$\left.\begin{aligned}&\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-H_0\right)|\varphi_{p_i}(t)\rangle=0\\ &|\varphi_{p_i}(t)\rangle=|k_i\rangle\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_it}\end{aligned}\right\} \tag{28.10}$$

下面讨论如何得出两个解 $|\psi^{+}(t)\rangle$ 和 $|\psi^{-}(t)\rangle$,以及与定态理论的联系. 首先将阶段函数 $\theta(t)$ 写成积分形式:

$$\theta(t)=\mp\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{e}^{\mp\mathrm{i}\alpha t}}{\alpha\pm\mathrm{i}\varepsilon}\mathrm{d}\alpha \tag{28.11}$$

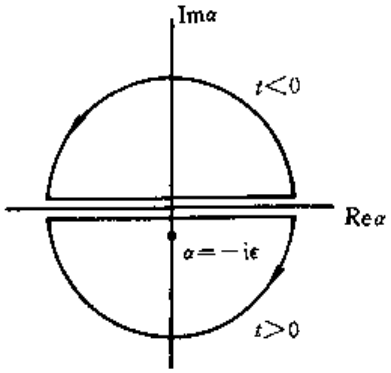


图 28.2

式中 α 是一个复变数,ε 是一个正的小量,积分路线沿实轴进行. 由图28.2可以看出:若上式取上号,当 $t>0$ 时可将积分路径经下半平面连成一个围道积分,而当 $t<0$ 时,可经上半平面连成围道积分;取下号时,亦可类似处理. (28.7)式

也可以用(28.11)式证明.

将(28.11)式代入(28.4)式有

$$G_0^{\pm}(t-t')=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{\alpha\pm\mathrm{i}\varepsilon}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(t-t')\alpha}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(t-t')H_0}\mathrm{d}\alpha$$

形式地令$\hbar\alpha=E-H_0$(即将α看成算符), 得

$$G_0^{\pm}(t-t')=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{E-H_0\pm\mathrm{i}\varepsilon}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E(t-t')}\mathrm{d}E$$

$$=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}G_0^{\pm}(E)\ \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E(t-t')}\mathrm{d}E \tag{28.12}$$

同样有

$$G^{\pm}(t-t')=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}G^{\pm}(E)\ \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E(t-t')}\mathrm{d}E \tag{28.13}$$

此二式表明, 含时格林算符正是上节中格林算符(27.36)式的傅里叶变换.

现在来看$t=0$和$t=-\infty$时$|\psi_{p_i}^{+}(t)\rangle$[(28.8)式]的情况. 当$t=0$时, 将(28.13)式中的$G^{\pm}(0-t')$代入到(28.8)式中, 而

$$|\varphi_{p_i}(t)\rangle=|k_i\rangle\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_it}$$

于是得

$$|\psi_{p_i}^{\pm}(0)\rangle=|k_i\rangle+\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t'\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}EG^{\pm}(E)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_i-E)t'}V|k_i\rangle$$

$$=|k_i\rangle+\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}EG^{\pm}(E)V|k_i\rangle\delta(E_i-E)$$

$$=|k_i\rangle+G^{\pm}(E_i)V|k_i\rangle=|\psi_{p_i}^{\pm}\rangle \tag{28.14}$$

可见, 含时态在$t=0$时正是上节所讨论的定态散射态, 其中$|\psi_{p_i}^{+}\rangle$的远处渐近态是一个平面波$|k_i\rangle$叠加一个向外传播的球面波, 而$|\psi_{p_i}^{-}\rangle$的渐近态则是平面波$|k_i\rangle$叠加一个向内传播的球面波.

当$t=-\infty$时, 由(28.5)式与(28.6)式知$G^{+}(-\infty-t')=0$, 而当$t=+\infty$时, $G^{-}(\infty-t')=0$, 于是有

$$\lim_{t\to-\infty}\left[|\psi_{p_i}^{+}(t)\rangle-|\varphi_{p_i}(t)\rangle\right]=0 \tag{28.15}$$

$$\lim_{t\to+\infty}\left[|\psi_{p_i}^{-}(t)\rangle-|\varphi_{p_i}(t)\rangle\right]=0 \tag{28.16}$$

由此可以讨论含时格林算符$G_0^{+}(t-t')$的物理意义. 由(28.8)式中的

$|\psi_{p_i}^{+}(t)\rangle$可以看出，当 $t=-\infty$时，状态是一个入射的平面波，当 t 增加时，出现第二项. (28.8)式右边第二项表明，较早时刻 $t'(t'<t)$的态 $|\psi_{p_i}^{+}(t')\rangle$可以通过势场 $V(r)$影响到当前时刻 t 的态(左边)，格林算符 $G_0^{+}(t-t')$的作用就是传递这个影响；积分表示全部较早时刻的态对于当前态的总的影响. 因此，格林算符又称为**传播子**或**传播函数**. 当然，要使格林算符有传播影响的物理意义，当前的态就不应受到未来的态($t'>t$)的影响，(28.4)式中的$\theta(t-t')$正体现了这一点.

格林算符 $G_0^{-}(t-t')$ 没有这个性质，因为从(28.8)和(28.4)二式取下号可知，它传递到当前态的信息都是未来时刻($t'>t$)的. 因此 G^{+} 称为**推迟格林算符**，G^{-} 称为**超前格林算符**.

格林算符 G^{-} 没有物理意义，不等于说 $|\psi^{-}(t)\rangle$态不重要，$|\psi^{-}(t)\rangle$ 态既然满足薛定谔方程，它是可以存在的，它的演化规律是完全确定的. $|\psi^{-}(t)\rangle$是 $|\psi^{+}(t)\rangle$的时间反演态，后面会看到 $|\psi^{-}(t)\rangle$态的作用.

为了更清楚地看出 $|\psi^{+}(t)\rangle$与 $|\psi^{-}(t)\rangle$的关系，现在求 $|\psi^{+}(t)\rangle$的时间反演态. 设 V 中不含时间，这时时间反演算符 T_0[(21.12)式]与 H 及 H_0 均对易，系统具有时间反演对称性. 由(28.4)式得

$$T_0 G^{+}(t-t')T_0^{-1}=\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\theta(-t+t')\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(t-t')H}=G^{-}(t-t')$$

对(28.9)式中的 $|\psi_{p_i}^{+}(t)\rangle$取时间反演，

$$T_0|\psi_{p_i}^{+}(t)\rangle=T_0|\varphi_{p_i}\rangle+\int_{-\infty}^{\infty}G^{-}(t-t')VT_0|\varphi_{p_i}(t')\rangle\mathrm{d}t'$$

由于 $T_0|\varphi_{p_i}\rangle=|\varphi_{-p_i}\rangle$，故得

$$T_0|\psi_{p_i}^{+}(t)\rangle=|\psi_{-p_i}^{-}(t)\rangle \tag{28.17}$$

考虑时间 t 由 $-\infty$到0的变化，这时 $|\psi^{+}(t)\rangle$态由 $|\varphi_{p_i}(t)\rangle$即动量为 $\boldsymbol{p}_i$ 的平面波逐渐演化到 $|\psi_{p_i}^{+}(0)\rangle$，即逐渐出现一个向外的球面波. 这个态的时间反演态(28.17)式正好与此相反，时间发展变成由 $t=0$到 $t=+\infty$，由 $t=0$时远处的向内的球面波叠加一个 $-\boldsymbol{p}_i$ 的平面波，发展到 $t=\infty$时球面波消失只剩一个 $-\boldsymbol{p}_i$ 的平面波. 时间反演的过程是原过程所拍电影的倒放.

练习 28.1 证明：

$$[G_0^{+}(t)]^{\dagger}=G_0^{-}(-t)$$

练习 28.2 证明下列二式成立：

$$G^{\pm}(t-t')=G_0^{\pm}(t-t')+\int_{-\infty}^{\infty}G_0^{\pm}(t-t'')V\,G^{\pm}(t''-t')\,\mathrm{d}t''$$

$$G^{\pm}(t-t')=G_0^{\pm}(t-t')+\int_{-\infty}^{\infty}G^{\pm}(t-t'')V\,G_0^{\pm}(t''-t')\,\mathrm{d}t''$$

§28-3 摩勒算符和 S 算符(薛定谔绘景)

与所有的量子力学问题一样,散射现象的全部信息包含在态矢量$|\psi(t)\rangle$之中,而此态矢量满足给定条件下的薛定谔方程(28.1)式.

我们称在给定条件下满足(28.1)式的态矢量$|\psi^{\pm}(t)\rangle$为**含时散射态**,用演化算符(11.13)式描写它随时间的变化:

$$|\psi^{\pm}(t)\rangle=U(t,t')|\psi^{\pm}(t')\rangle \tag{28.18}$$

$$U(t,t')=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(t-t')H} \tag{28.19}$$

用格林算符表示含时散射态,就是(28.8)和(28.9)二式;式中的$|\varphi_p(t)\rangle$是自由薛定谔方程的解,见(28.10)式.现在把(28.8)式分开写成:

$$\left.\begin{aligned}|\psi_p^{+}(t)\rangle&=|\psi_p^{\mathrm{in}}(t)\rangle+\int_{-\infty}^{\infty}G_0^{+}(t-t')V(t')|\psi_p^{+}(t')\rangle\,\mathrm{d}t'\\|\psi_p^{-}(t)\rangle&=|\psi_p^{\mathrm{out}}(t)\rangle+\int_{-\infty}^{\infty}G_0^{-}(t-t')V(t')|\psi_p^{-}(t')\rangle\,\mathrm{d}t'\end{aligned}\right\} \tag{28.20}$$

式中$|\psi_p^{\mathrm{in}}(t)\rangle$和$|\psi_p^{\mathrm{out}}(t)\rangle$都是粒子具有动量$\boldsymbol{p}$的自由态:

$$\left.\begin{aligned}|\psi_p^{\mathrm{in}}(t)\rangle&=|\boldsymbol{k}\rangle\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et}\\|\psi_p^{\mathrm{out}}(t)\rangle&=|\boldsymbol{k}\rangle\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et}\end{aligned}\right\} \tag{28.21}$$

它们满足(28.10)式,用演化算符表示即为

$$|\psi_p^{\mathrm{in}}(t)\rangle=U_0(t,t')|\psi_p^{\mathrm{in}}(t')\rangle \tag{28.22}$$

$$|\psi_p^{\mathrm{out}}(t)\rangle=U_0(t,t')|\psi_p^{\mathrm{out}}(t')\rangle \tag{28.23}$$

$$U_0(t,t')=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(t-t')H_0} \tag{28.24}$$

当$t\to-\infty$时,由于$G^{+}(t-t')\to0$,(28.20)式成为

$$\lim_{t\to-\infty}\left[|\psi_p^{+}(t)\rangle-|\psi_p^{\mathrm{in}}(t)\rangle\right]=0 \tag{28.25}$$

类似地,当$t\to+\infty$时,$G^{-}(t-t')\to0$,(28.20)式成为

$$\lim_{t\to+\infty}\left[|\psi_p^{-}(t)\rangle-|\psi_p^{\mathrm{out}}(t)\rangle\right]=0 \tag{28.26}$$

$|\psi_p^{\mathrm{in}}(t)\rangle$称为含时散射态$|\psi_p^{+}(t)\rangle$的**射入渐近态**,$|\psi_p^{\mathrm{out}}(t)\rangle$称为$|\psi_p^{-}(t)\rangle$的**射出渐近态**.它们都是含时自由态,在全空间存在,其中t可以取从$-\infty$到$+\infty$的任何数值.它们满足自由薛定谔方程.

(28.25)和(28.26)二式可以认为是两个渐近态的定义式;即射入渐近态是在很早以前($t\to-\infty$)与当时的$|\psi_p^+(t)\rangle$一致的含时自由态,射出渐近态是在很久以后($t\to\infty$)与当时的$|\psi_p^-(t)\rangle$一致的含时自由态[1].

摩勒算符Ω^+和Ω^-的定义见(27.47)式,在含时理论中可以这样理解:它们是作用在 $t=0$时的射入或射出渐近态上而得出同一时刻的相应散射态的算符.它们是薛定谔绘景中的不含时算符.(27.47)式可以写成

$$\Omega^+|\psi_p^{\text{in}}(0)\rangle=|\psi_p^+(0)\rangle \tag{28.27}$$

$$\Omega^-|\psi_p^{\text{out}}(0)\rangle=|\psi_p^-(0)\rangle \tag{28.28}$$

(28.25)式可以写成

$$\lim_{t\to-\infty}\left[U(t,0)|\psi_p^+(0)\rangle-U_0(t,0)|\psi_p^{\text{in}}(0)\rangle\right]=0$$

现在考虑下式:

$$U^{-1}(t,0)\left[U(t,0)|\psi_p^+(0)\rangle-U_0(t,0)|\psi_p^{\text{in}}(0)\rangle\right]$$

在 $t\to-\infty$时的极限.一方面,当 $t\to-\infty$时,根据上式,这个极限仍应等于零;另一方面 $U^{-1}(t,0)U(t,0)=1$;于是得

$$|\psi_p^+(0)\rangle=\lim_{t\to-\infty}U(0,t)U_0(t,0)|\psi_p^{\text{in}}(0)\rangle$$

比较此式与(28.27)式,得

$$\Omega^+=\lim_{t\to-\infty}U(0,t)U_0(t,0) \tag{28.29}$$

类似地有

$$\Omega^-=\lim_{t\to+\infty}U(0,t)U_0(t,0) \tag{28.30}$$

这两个式子往往被写成

$$\Omega^+=U(0,-\infty)U_0(-\infty,0)$$

$$\Omega^-=U(0,\infty)U_0(\infty,0)$$

这时仍应按(28.29)和(28.30)二式来理解,即式中趋于$-\infty$或$+\infty$的两个时间要时时保持相等;因为只有这样,在上面的推理中才有 $U^{-1}(t,0)U(t,0)=1$.

(28.29)和(28.30)二式可以写成

$$\Omega^\pm=\lim_{t\to\mp\infty}\mathrm{e}^{+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH_0} \tag{28.31}$$

---

[1] 请注意这一定义.有不止一本国外的专著或教材在这两个渐近态的讨论中出错.它们或者忽略了$|\psi^+\rangle$和$|\psi\rangle$的区别,或者把$|\psi^{\text{out}}\rangle$当成系统的散射末态.例如:Taylor J H (Ch.2); Newton R G (§6.2); Capri A Z (§17.2); Scadron M D (§7D); Roman P (§4-2)等.

在薛定谔绘景中此式可以认为是含时理论中摩勒算符的定义式. 摩勒算符是两个含时的演化算符乘积的极限, 因而是一个不含时的幺正或等距算符; 与(27.47)式的定义一致:

$$\begin{aligned}\Omega^{+}|\psi_{p_i}^{\text{in}}\rangle &= |\psi_{p_i}^{+}(0)\rangle = |\psi_{p_i}^{+}\rangle \\ \Omega^{-}|\psi_{p_f}^{\text{out}}\rangle &= |\psi_{p_f}^{-}(0)\rangle = |\psi_{p_f}^{-}\rangle\end{aligned} \tag{28.32}$$

式中

$$\begin{aligned}|\psi_{p_i}^{\text{in}}\rangle &= |\psi_{p_i}^{\text{in}}(0)\rangle = |k_i\rangle \\ |\psi_{p_f}^{\text{out}}\rangle &= |\psi_{p_f}^{\text{out}}(0)\rangle = |k_f\rangle\end{aligned} \tag{28.33}$$

S **算符**又称**散射算符**, 其定义仍是(27.55)式:

$$S=(\Omega^{-})^{\dagger}\Omega^{+} \tag{28.34}$$

现在我们从含时态的角度加以讨论.

讨论一个以动量为 p_i 的平面波入射的粒子在不含时的势场 V 中的散射, 这时

$$|\psi_{p_i}^{\text{in}}(t)\rangle = |k_i\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_i t} \tag{28.35}$$

式中 $E_i=(1/2m)p_i^2$. 含时散射态为 $|\psi_{p_i}^{+}(t)\rangle$, $t=0$ 时的散射态是

$$|\psi_{p_i}^{+}\rangle = |\psi_{p_i}^{+}(0)\rangle = \Omega^{+}|\psi_{p_i}^{\text{in}}\rangle \tag{28.36}$$

时间进一步前进, 直到 $t=\infty$ 时的散射态为

$$|\psi_{p_i}^{+}(\infty)\rangle = U(\infty,0)\Omega^{+}|\psi_{p_i}^{\text{in}}\rangle \tag{28.37}$$

这个态就是入射粒子经过整个散射过程之后达到的末态, 称之为**散射末态**. 在 $t=\infty$ 时, 粒子接受实验装置的测量, 测量的是粒子末态动量 p_f 取各个方向的概率(对弹性散射来说, p_f 的大小与 p_i 是一样的). 就是说, 散射末态(28.37)式是一个不同方向的平面波的叠加态, 而要求的是末态粒子的动量取指定方向 p_f 的概率. 这个概率的概率幅应为 $t=\infty$ 时的平面波 $|k_f(t=\infty)\rangle$ 和相同时刻的散射末态(28.37)式的内积. $t=\infty$ 时的平面波 $|k_f(\infty)\rangle$ 为

$$|k_f(\infty)\rangle = U_0(\infty,0)|k_f\rangle$$

称之为散射过程的**指定末态或跃迁末态**, 以与散射末态 $|\psi_{p_i}^{+}(\infty)\rangle$ (28.37)式相区别, 后者是散射粒子的总态函数, 即散射态当 $t\to\infty$ 时的极限.

粒子取指定末态 $|k_f\rangle$ $(t=\infty)$ 的概率幅为

$$\begin{aligned}\langle k_f|\psi_{p_i}^{+}(\infty)\rangle &= \langle k_f|U_0(0,\infty)U(\infty,0)\Omega^{+}|k_i\rangle = \langle k_f|(\Omega^{-})^{\dagger}\Omega^{+}|k_i\rangle \\ &= \langle k_f|S|k_i\rangle = S_{fi}\end{aligned} \tag{28.38}$$

于是得到：以 $\boldsymbol{p}_i$ 入射的粒子，散射后动量取 $\boldsymbol{p}_f$ 的概率幅，就是 S 算符在 $\langle \boldsymbol{k}_f|, |\boldsymbol{k}_i\rangle$ 两态间的矩阵元. 这个矩阵称为 S 矩阵.

注意在目前使用的薛定谔绘景中，S 算符并不是从初态到末态的演化算符，它是

$$S=(\Omega^-)^\dagger \Omega^+ = U_0(0,\infty)\,U(\infty,0)\,U(0,-\infty)\,U_0(-\infty,0) \tag{28.39}$$

而演化算符应该是 $U(\infty,-\infty)=U(\infty,0)\,U(0,-\infty)$.

从(28.38)式又可看出

$$S_{fi}=\langle \psi^-_{\boldsymbol{p}_f}|\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}\rangle \tag{28.40}$$

此即(27.66)式.

含时散射的物理图景 含时散射的正确的与实验符合的物理图景是图28.1所表示的波包入射图景. 但是为了讨论简单起见，已经将波包换成了一个单一动量的平面波. 我们看到这样做的最后结果与定态理论的结果是一致的，这说明把入射波包用平面波代替是正确的. 不过这样一来，散射的理论处理的物理图景就发生了变化.

这个新的图景是这样的：先是在自由空间($V=0$)有一个动量为入射动量 $\boldsymbol{p}_i$ 的平面波在全空间运动；选一个时间原点($t=0$)，在这时令这个平面波倒回去运动，一直追溯到很久以前($t=0\to t=-\infty$)；在很久以前某一个时刻($t=-\infty$)使势场突然出现，迫使这个平面波恢复向时间正方向运动. 这样，当时间再次达到 $t=0$ 时，平面波就变成了 $|\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}(0)\rangle=|\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}\rangle$，这就是定态解. 当时间继续前进到很久以后($t=\infty$)，状态就成为散射末态 $|\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}(\infty)\rangle$. 为了把这个散射末态按不同动量 $\boldsymbol{p}_f$ 的平面波分解以便求出末态中取指定末态动量 $\boldsymbol{p}_f$ 的概率，要把不同的末态平面波 $|\boldsymbol{k}_f(t)\rangle$ 从 $t=0$ 按自由场($V=0$)的演化规律演化到 $t=\infty$ 来与 $|\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}(\infty)\rangle$ 作内积，或者把 $|\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}(\infty)\rangle$ 按自由场的演化规律倒回到 $t=0$，以便与那时的 $|\boldsymbol{k}_f(0)\rangle$ 作内积，见(28.39)式.

可能有人会提出这样一个问题：何必绕这样一个大圈子，径直把时刻 $t=-\infty$ 的初态取作 $|\boldsymbol{k}_i(t)\rangle$ 不就行了？这是不行的，因为所处理的都是含时态，这些态在每一确定时刻都有一个确定的态矢量. $t=-\infty$ 并不是一个确定时刻，为了使 $t=-\infty$ 成为一个确定的时刻，只好从 $t=0$(这是确定时刻)退到某一个很早以前的时刻，然后再从这个时刻加上势场使时间正向前进. 退到哪里就从那里开始前进，这样就把 $t=-\infty$ 的不确定性解决了.

当 $t=\infty$ 时，必须从 $t=0$ 时送去一些平面波 $|\boldsymbol{k}_f\rangle$ 来计算那时的动量概率，也是同样的道理.

练习 28.3 利用(28.32)和(28.33)二式证明(27.51)式，即

$$(\Omega^{\pm})^{\dagger}\Omega^{\pm}=1$$

练习 28.4 从(28.29)和(28.30)二式出发，证明(27.60)式，即

$$H\Omega^{\pm}=\Omega^{\pm}H_0$$

提示 可先证明

$$e^{-\frac{i}{\hbar}tH}\Omega^{\pm}=\Omega^{\pm}e^{-\frac{i}{\hbar}tH_0}$$

练习 28.5 由(27.35)式可以找到一个作用于$|k\rangle$上得出$|\psi_p^+\rangle$的算符：

$$\Omega^{+}(E)=1+\frac{1}{E-H+i\varepsilon}V=1+G(E)V$$

(1) 将此式与(28.32)式比较，后者的Ω^{+}与本式的$\Omega^{+}(E)$是否是同一个算符？若是，给出证明；若不是，说明理由并给出二者的关系.

(2) 由上问的结果证明：

$$\Omega^{+}=1+\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{0}e^{\frac{i}{\hbar}Ht}Ve^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}dt \tag{28.41}$$

提示 可以参考(28.55)式和(28.11)式.

练习 28.6 证明微观可逆性定理：

$$\langle k'|S|k\rangle=\langle -k|S|-k'\rangle$$
$$\langle k'|T|k\rangle=\langle -k|T|-k'\rangle$$

并解释上式的意义.

§28-4 摩勒算符和 S 算符(相互作用绘景)

从本节的开头到现在，我们一直都是在薛定谔绘景中讨论. 这个绘景能给出比较清晰的概念.

下面转入相互作用绘景. 由于二矢量的内积以及算符的矩阵元都与绘景无关，所以讨论的结论是一样的.

在相互作用绘景中的矢量$|\psi(t)\rangle^{I}$和算符 $A^{I}(t)$与薛定谔绘景中的$|\psi(t)\rangle^{S}$和 $A^{S}(t)$ 的关系为(11.36)和(11.37)二式. 态矢量$|\psi(t)\rangle^{I}$随时间变化服从(11.41)式：

$$|\psi(t)\rangle^{I}=U_I(t,t')|\psi(t')\rangle^{I} \tag{28.42}$$

演化算符 $U_I(t',t)$满足运动方程：

$$\left.\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U_I(t,t')&=V^{I}(t)U_I(t,t')\\U_I(t,t)&=1\end{aligned}\right\} \tag{28.43}$$

式中 $V^{I}(t)$是相互作用绘景中的相互作用算符，即散射势

$$V^{I}(t)=e^{\frac{i}{\hbar}tH_0}V^{S}e^{-\frac{i}{\hbar}tH_0} \tag{28.44}$$

演化算符 $U_I(t,t')$的显式可以写成

$$U_{\mathrm{I}}(t,t')=1-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t'}^{t}\mathrm{d}t_1V^{\mathrm{I}}(t_1)+\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^2\int_{t'}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t'}^{t_1}\mathrm{d}t_2V^{\mathrm{I}}(t_1)V^{\mathrm{I}}(t_2)+\cdots \tag{28.45}$$

这里采用积分上限不相同的形式, 参见(11.12)和(11.14)二式.

讨论散射问题时,要遇到 $t\to\pm\infty$的情况, 那时 $V^{\mathrm{I}}(t)$ [(28.44)式]中将含有在平均值上下随时间作急速振荡的项, 这使得积分无法计算. 为了去掉这种无意义的振荡, 在相互作用 V^{S} 上引入一个**切断因子**:

$$V^{\mathrm{S}}\to V^{\mathrm{S}}\mathrm{e}^{-\varepsilon|t|}$$

因而

$$V^{\mathrm{I}}(t)\to V^{\mathrm{I}}(t)\mathrm{e}^{-\varepsilon|t|} \tag{28.46}$$

式中ε为一小的正数, 最后令$\varepsilon\to 0$. 这一措施在物理上是容易理解的. 我们所讨论的散射问题, 其势能 V^{S}总是随距离的增大而减小; 在含时理论中, $t\to\pm\infty$时, 粒子与散射中心距离很大, 这时取 $V^{\mathrm{S}}\to 0$是合理的.

现在来计算以$|\psi^{\mathrm{in}}\rangle=|\boldsymbol{k}\rangle$入射粒子的散射态$|\psi_p^{+}(0)\rangle$, 由于

$$|\psi^{\mathrm{in}}(t)\rangle^{\mathrm{I}}=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH_0}|\psi^{\mathrm{in}}(t)\rangle^{\mathrm{S}}=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH_0}|\boldsymbol{k}\rangle\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et}=|\boldsymbol{k}\rangle \tag{28.47}$$

所以

$$\begin{aligned}|\psi_p^{+}(0)\rangle^{\mathrm{I}}&=U_{\mathrm{I}}(0,-\infty)|\psi^{\mathrm{in}}(-\infty)\rangle^{\mathrm{I}}=\left[1-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1\,\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}t_1H_0}V\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}t_1H_0}\right.\\&\left.+\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^2\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_2\,\mathrm{e}^{\varepsilon t_2}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}t_2H_0}V\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}t_2H_0}\int_{-\infty}^{t_2}\mathrm{d}t_1\,\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}t_1H_0}V\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}t_1H_0}+\cdots\right]|\boldsymbol{k}\rangle\\&=|\boldsymbol{k}\rangle+\frac{1}{E_p-H_0+\mathrm{i}\varepsilon'}V|\boldsymbol{k}\rangle+\frac{1}{E_p-H_0+\mathrm{i}\varepsilon''}V\frac{1}{E_p-H_0+\mathrm{i}\varepsilon'}V|\boldsymbol{k}\rangle+\cdots\\&=|\boldsymbol{k}\rangle+\frac{1}{E_p-H_0+\mathrm{i}\varepsilon'}V|\psi_p^{+}\rangle=|\psi_p^{+}\rangle\end{aligned} \tag{28.48}$$

同样有

$$|\psi_{p_f}^{-}(0)\rangle^{\mathrm{I}}=|\psi_{p_f}^{-}\rangle$$

可见在相互作用绘景中, $t=0$时刻的散射态也是散射的定态解. 在上式的积分计算中只需注意到$|\boldsymbol{k}\rangle$是 H_0的本征矢量, 形式地进行积分即可. 例如式中第三项:

$$\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^2\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_2\,\mathrm{e}^{\varepsilon t_2}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}t_2H_0}V\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}t_2H_0}\left(\int_{-\infty}^{t_2}\mathrm{d}t_1\,\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}t_1H_0}V\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}t_1H_0}|\boldsymbol{k}\rangle\right)$$

$$=\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^2\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_2\,\mathrm{e}^{\varepsilon t_2}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}t_2H_0}V\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}t_2H_0}\left(\int_{-\infty}^{t_2}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\mathrm{i}\hbar\varepsilon-H_0+E_p)t_1}\mathrm{d}t_1\right)V|\boldsymbol{k}\rangle$$

$$=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_2\,\mathrm{e}^{\varepsilon t_2}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}t_2H_0}V\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}t_2H_0}\left(\frac{1}{E_p-H_0+\mathrm{i}\varepsilon'}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\mathrm{i}\hbar\varepsilon-H_0+E_p)t_2}\Big|_{-\infty}^{t_2}\right)V|\boldsymbol{k}\rangle$$

$$=\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_2\,\mathrm{e}^{\varepsilon' t_2}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}t_2H_0}V\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_pt_2}\right)\frac{1}{E_p-H_0+\mathrm{i}\varepsilon'}V|\boldsymbol{k}\rangle$$

$$=\frac{1}{E_p-H_0+\mathrm{i}\varepsilon''}V\frac{1}{E_p-H_0+\mathrm{i}\varepsilon'}V|\boldsymbol{k}\rangle$$

(28.48)式对任何入射的$|\boldsymbol{k}\rangle$成立, 于是由(27.47)式得

$$\Omega^+=U_{\mathrm{I}}(0,-\infty),\quad |\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}\rangle^{\mathrm{I}}=\Omega^+|\psi^{\mathrm{in}}_{\boldsymbol{p}_i}\rangle \tag{28.49}$$

同样有

$$\Omega^-=U_{\mathrm{I}}(0,+\infty),\quad |\psi^-_{\boldsymbol{p}_f}\rangle^{\mathrm{I}}=\Omega^-|\psi^{\mathrm{out}}_{\boldsymbol{p}_{ff}}\rangle \tag{28.50}$$

可见, 摩勒算符是含时理论在相互作用绘景中的演化算符; 而不含时的$|\boldsymbol{k}_i\rangle$和$|\boldsymbol{k}_f\rangle$则是相互作用绘景中的入射和出射渐近态:

$$|\psi^{\mathrm{in}}_{\boldsymbol{p}_i}\rangle^{\mathrm{I}}=|\boldsymbol{k}_i\rangle,\quad |\psi^{\mathrm{out}}_{\boldsymbol{p}_f}\rangle^{\mathrm{I}}=|\boldsymbol{k}_f\rangle \tag{28.51}$$

由(28.34)式, S 算符为

$$S=(\Omega^-)^\dagger\Omega^+=U_{\mathrm{I}}(\infty,0)\,U_{\mathrm{I}}(0,-\infty)=U_{\mathrm{I}}(\infty,-\infty) \tag{28.52}$$

在相互作用绘景中, S 算符将 $t=-\infty$时的入射态$|\boldsymbol{k}_i\rangle$演化到 $t=\infty$的$|\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}(\infty)\rangle^{\mathrm{I}}$(注意, 不是演化到$|\psi^{\mathrm{out}}\rangle$), 这是散射末态:

$$|\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}(\infty)\rangle^{\mathrm{I}}=S|\boldsymbol{k}_i\rangle$$

在 $t=+\infty$时, 散射粒子取指定动量 $\boldsymbol{p}_f$ 的概率幅是

$$S_{fi}=\langle\boldsymbol{k}_f|\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}(\infty)\rangle^{\mathrm{I}}=\langle\boldsymbol{k}_f|S|\boldsymbol{k}_i\rangle$$

$$=\langle\boldsymbol{k}_f|U_{\mathrm{I}}(\infty,0)U_{\mathrm{I}}(0,-\infty)|\boldsymbol{k}_i\rangle={}^{\mathrm{I}}\langle\psi^-_{\boldsymbol{p}_f}(0)|\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}(0)\rangle^{\mathrm{I}} \tag{28.53}$$

下面在相互作用绘景中计算 S 矩阵. 由于

$$U_{\mathrm{I}}(t,t')=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH_0}U_S(t,t')\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}t'H_0}=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH_0}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(t-t')H}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}t'H_0} \tag{28.54}$$

所以 S 矩阵为

$$S_{fi}=\langle\boldsymbol{k}_f|S|\boldsymbol{k}_i\rangle=\langle\boldsymbol{k}_f|U_{\mathrm{I}}(\infty,0)|\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}(0)\rangle$$

$$=\lim_{t\to\infty}\langle\boldsymbol{k}_f|\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH_0}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH}|\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}\rangle=\lim_{t\to\infty}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_f-E_i)t}\langle\boldsymbol{k}_f|\psi^{\mathrm{I}}_{\boldsymbol{p}_i}\rangle$$

$$=\lim_{t\to\infty}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_f-E_i)t}\langle\boldsymbol{k}_f\left[|\boldsymbol{k}_i\rangle+\frac{1}{E_i-H_0+\mathrm{i}\varepsilon}V|\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}\rangle\right]$$

$$=\delta_{f_i}+\lim_{t\to\infty}\frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_f-E_i)t}}{E_i-E_f+i\varepsilon}\langle k_f|V|\psi_{p_i}^{+}\rangle$$

在上面计算中利用了$|k\rangle$和$|\psi_p^+\rangle$分别是H_0和H的本征矢量的事实以及(28.48)式. 再注意到

$$\lim_{t\to\infty}\lim_{\varepsilon\to+0}\frac{1}{E_i-E_f+i\varepsilon}e^{\frac{i}{\hbar}(E_f-E_i)t}=2\pi i\delta(E_f-E_i) \tag{28.55}$$

并定义一个T算符[即(27.40)式], 最后得

$$S_{fi}=\delta_{fi}-2\pi i\delta(E_f-E_i)T_{fi} \tag{28.56}$$

与(27.59)式一致.

在相互作用绘景中讨论散射问题比较简单, 因为在这个绘景中凡是在自由场($V=0$)中的运动态(H_0的本征态)都是不含时的, 所以在薛定谔绘景中的$|\psi^{in}(t)\rangle^S$和$|\psi^{out}(t)\rangle^S$都成为不含时的, 既然不含时就不需要从$t=0$倒来倒去了.

所以在相互作用绘景中, S算符就是从$t=-\infty$到$t=+\infty$的演化算符, 它把不含时的初态演化成为不含时的散射末态.

这里计算是简单了, 然而在相互作用绘景中所反映出的物理图景并不是真实的物理图景, 因为相互作用绘景是一个动的图景, 同力学中从一个动坐标系去看现象一样, 看到的不是真实的过程.

练习 28.7 试从(28.41)式直接证明(28.56)式.

提示 $\langle f|S|i\rangle=\langle\psi_f^-|\psi_i^+\rangle=\langle\psi_f^+|\psi_i^+\rangle+(\langle\psi_f^-|-\langle\psi_f^+|)|\psi_i^+\rangle$

练习 28.8 证明在相互作用绘景中摩勒算符$\Omega^{\pm}$为

$$\Omega^{\pm I}(t)=e^{\frac{i}{\hbar}tH_0}e^{-\frac{i}{\hbar}tH}\Omega^{\pm}$$

将此式直接对t求导证明:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Omega^{\pm I}(t)=V^I(t)\Omega^{\pm I}(t)$$

练习 28.9 用相互作用绘景证明:

$$\Omega^{+}=U_I(0,-\infty)=1+\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{0}e^{\frac{i}{\hbar}Ht_1}V(t_1)e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t_1}dt_1$$

并与练习28.5第(2)问中的公式比较.

提示 可利用(28.43)式以及U_I的幺正性.

§28-5 S矩阵的物理意义

对于散射问题, 在上一节和本节前面用了定态理论和含时理论两种方法

加以讨论，在含时理论中又用了两种绘景处理同一问题，从中可以看到，用其中任何一种观点就可以得出散射问题的全部重要概念和关系. 我们之所以要用多种方法处理同一问题，目的之一就是为了加深对理论中一些重要概念的理解和加强对散射这一物理过程的认识.

在上述三种处理方法中都有 S 算符，这是同一个概念，同一个物理量，但在三种处理理论中却有着不同的意义.

在定态理论中有直接物理意义的量是远处球面波的波幅 $f(\theta,\varphi)$，与此有关的算符是 T 算符. 至于 S 算符，是从摩勒算符的定义[(27.55)式]得出的，而摩勒算符表示定态散射态 $|\psi^{\pm}_{p_i}\rangle$ 与动量本征态 $|\boldsymbol{k}\rangle$ 的关系. 我们只是通过 T 矩阵同 $f(\theta,\varphi)$ 的关系看出 S 算符与 $f(\theta,\varphi)$ 的间接关系. 在那里得到了一个重要关系：

$$S_{fi}=\langle\psi^{-}_{p_f}|\psi^{+}_{p_i}\rangle \tag{28.57}$$

见(27.58)式中的第二步，但当时没有展开讨论. 因而在那里对摩勒算符和 S 算符的认识都还不太深刻.

在薛定谔绘景的含时理论中，S 算符仍是 $(\Omega^{-})^{\dagger}\Omega^{+}$，它同演化算符的关系是(28.39)式：

$$S=(\Omega^{-})^{\dagger}\Omega^{+}=U_0(0,\infty)\,U(\infty,0)\,U(0,-\infty)\,U_0(-\infty,0) \tag{28.58}$$

(注意这里在取极限时两个 $+\infty$ 应时时相等，两个 $-\infty$ 也应如此)而 S 矩阵为：

$$S_{fi}=\langle\boldsymbol{p}_f|S|\boldsymbol{p}_i\rangle$$

根据上式，S_{fi} 应当先把 $t=0$ 时的平面波 $|\boldsymbol{p}_i\rangle$ 倒退到较早的时刻 $t=-\infty$(其实不必早很多，从物理上看这个时间只要以入射粒子的速度从散射中心走到散射势不起作用的地方即可)，从那个时刻开始加入势场，使时间向前进直到很久以后的 $t=+\infty$，再将这时所得到的状态在撤去势场后再倒退回 $t=0$ 时刻，然后同指定末态 $|\boldsymbol{p}_f\rangle$ 作内积. 这就是这4个演化算符的意义. 绕这么一个大圈子的原因就是因为 $t=-\infty$ 和 $t=+\infty$ 都不是确定的时间，在前面对此已经作了说明.

在相互作用绘景中的理论比较简单，因为所有薛定谔绘景中在自由场中运动的含时态转到相互作用绘景后都成为不含时的态，所以(28.58)式到了相互作用绘景中只剩下两个演化算符：

$$S=U_I(\infty,0)\,U_I(0,-\infty)$$

见(28.52)式. 这使得 S 算符成了相互作用绘景中由 $t=-\infty$ 到 $t=+\infty$ 的演化算符.

还有一个问题是，在含时理论的两个绘景中，从 $t=-\infty$ 一直演化到 $t=0$，都得出了与定态理论相同的状态：

$$|\psi_{p_i}^{+}(0)\rangle^{S}=|\psi_{p_i}^{+}(0)\rangle^{I}=|\psi_{p_i}^{+}\rangle$$

见(28.14)式和(28.48)式，而$|\psi_{p_i}^{+}\rangle$中远处的球面波即是散射问题的解. 既然如此，就产生了两个问题：第一，在含时理论中为什么不把讨论停在 $t=0$处分析截面，为什么还要讨论到 $t\to\infty$呢?第二，既然 $t=0$时远处的状态已经是正确的散射态，那么在 t 从0 到$+\infty$的继续演化中，远处的状态难道一点也不改变吗?

第一个问题容易回答，因为散射的物理现象是要在 $t=\infty$时测量的，所以含时理论必须讨论到这一时刻. 至于第二个问题，回答也是肯定的；为了回答这个问题，要用到$|\psi_{p_f}^{-}(t)\rangle$这个态.

在以上三种观点的讨论中都得出过一个关系：

$$S_{fi}=\langle\psi_{p_f}^{-}|\psi_{p_i}^{-}\rangle$$

见(27.58)、(28.40)及(28.53)三式；式中

$$|\psi^{\pm}\rangle=|\psi^{\pm}(0)\rangle^{S}=|\psi^{\pm}(0)\rangle^{I}$$

现在在薛定谔绘景中再仔细讨论一下 S_{fi}：

$$S_{fi}={}^{S}\langle\psi_{p_f}^{-}(0)|\psi_{p_i}^{+}(0)\rangle^{S}$$

由(28.20)式及其后的讨论知，$t=-\infty$时

$$|\psi_{p_i}^{+}(-\infty)\rangle=|\psi_{p_i}^{\mathrm{in}}(-\infty)\rangle$$

是一个动量为 p_i 的平面波，当时间由$-\infty$逐渐增加时，$|\psi_{p_i}^{+}(t)\rangle$逐渐在此平面波之上叠加一些内容，即(28.20)式第一式右边的第二项，直到 $t=0$时成为$|\psi_{p_i}^{+}\rangle$，即满足李普曼-史温格方程(27.30)式的定态解. 这个叠加内容在近处比较复杂，但在远处是一个动量为$\boldsymbol{p}_i$的向外的球面波.

$|\psi_{p_f}^{-}(t)\rangle$是$|\psi_{p_f}^{+}(t)\rangle$的时间反演，$t=0$时一个动量为$\boldsymbol{p}_f$的平面波再叠加一项，即(28.20)式第二式中右边第二项，这一项在近处比较复杂，而在远处是一个向内传播的球面波. 当 t 由0趋于$+\infty$时，这一叠加项逐渐消失，到 $t=+\infty$时只剩下一个动量为$\boldsymbol{p}_f$的平面波.

全部$|\psi_{p_i}^{+}\rangle$的集合$\{|\psi_{p_i}^{+}\rangle\}$可以由动量表象的基$\{|\boldsymbol{k}\rangle\}$经过幺正变换$\Omega^{+}$得出，见(27.47)式，可见这个集合也是希尔伯特空间的一组基矢；同样，集合$\{|\psi_{p_i}^{-}\rangle\}$可由$\{|\boldsymbol{p}_f\rangle\}$经幺正变换$\Omega^{-}$得出，因而也是一组基矢. 于是$\{|\boldsymbol{p}\rangle\}$、$\{|\psi_{\boldsymbol{p}}^{+}\rangle\}$和$\{|\psi_{\boldsymbol{p}}^{-}\rangle\}$是同一个希尔伯特空间中的三组不同的基矢，前者是 H_0的本征矢量，而后两个都是$H=H_0+V$的本征矢量.

以上的讨论是散射势 V 使得 H 没有束缚本征态的情况.

现在来看散射的过程. 动量为 $\boldsymbol{p}_i$ 的入射波由 $t=-\infty$演化到 $t=0$时成为 $|\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}\rangle$. 现在把它按$\{|\psi^-_{\boldsymbol{p}_f}\rangle\}$展开:

$$|\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}(0)\rangle=|\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}\rangle=\sum_{\boldsymbol{p}_f}|\psi^-_{\boldsymbol{p}_f}\rangle\langle\psi^-_{\boldsymbol{p}_f}|\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}\rangle$$

这个展开系数就是 S_{fi}. 上式可以写成

$$|\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}(0)\rangle=\sum_{\boldsymbol{p}_f}|\psi^-_{\boldsymbol{p}_f}(t)\rangle S_{fi} \tag{28.59}$$

现在再让这个态由 $t=0$向 $t=\infty$演化, 这时

$$|\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}(\infty)\rangle=\sum_{\boldsymbol{p}_f}|\psi^{\text{out}}_{\boldsymbol{p}_f}(\infty)\rangle S_{fi}=\sum_{\boldsymbol{p}_f}|\boldsymbol{p}_f(\infty)\rangle S_{fi}$$

可见 S_{fi}确是以动量 $\boldsymbol{p}_i$ 入射的粒子散射后成为指定动量 $\boldsymbol{p}_f$ 的概率幅.

上式可以这样来理解, 入射波$|\boldsymbol{p}_i\rangle$演化到 $t=0$时成为一个平面波$|\boldsymbol{p}_i\rangle$加一个复杂的近处结构和一个远处的向外球面波. 现在在$t=0$时将这个态按$|\psi^-_{\boldsymbol{p}_f}\rangle$展开, 即按不同方向的$|\boldsymbol{p}_f\rangle$平面波叠加一个向内的球面波(以及复杂的近处结构)展开. 这个展开在近处比较复杂, 但在远处是把一个向外的球面波展开成为不同方向的平面波和向内的球面波. 展开后让时间继续从 $t=0$前进, 到 $t=+\infty$时, 近处的复杂结构和向内的球面波全部消失, 只剩下一些向不同方向传播的平面波的叠加, 这就是系统的散射末态.

可见从 $t=0$到 $t=+\infty$的演化, 远处向外的球面波按不同方向的平面波的展开一点都没有变, 变化的是近处的复杂结构, t 从0到$+\infty$的过程是近处复杂结构逐渐消失的过程.

练习 28.10 取一个包含散射中心的大封闭曲面, 在散射进行过程中一个平面波从左边进来, 从右边出去, 同时又有一个球面波出去. 那么散射现象不是违反了概率守恒的原则了吗?

练习 28.11 从 S 算符的幺正性(27.56)出发, 证明**光学定理**:

$$\text{Im}\, f(\theta=0)=\frac{p}{4\pi}\sigma \tag{28.60}$$

式中 $f(\theta=0)$即散射幅 $f(\theta,\varphi)$(27.41)式中$\theta=0$(此时φ 已无意义)的情况, 是正前方的散射幅, σ为总截面(27.9)式, p 为动量的大小.

讨论平均概率流密度, 对上题加以解释.

§28-6 散射截面

最后, 用含时理论算出散射截面.

首先应该计算每单位时间粒子末态动量处于 $\boldsymbol{p}_f$附近立体角元 $\mathrm{d}\Omega$之内的

概率. 为此需要知道立体角元 $d\Omega$ 中的态数. 现在把动量的本征矢量改取箱归一化, 使本征值离散化, 以便计算态数.

设箱归一化的本征矢量为 $|\boldsymbol{k})$, 则有

$$\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}\rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$$
$$\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}) = V^{-1/2} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{28.61}$$

V 为归一化体积, 从而有

$$\langle \boldsymbol{k}'|\boldsymbol{k}\rangle = \int_{\infty}\langle \boldsymbol{k}'|\boldsymbol{r}\rangle\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}\rangle d^3 r = \delta(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}) \tag{28.62}$$

$$(\boldsymbol{k}'|\boldsymbol{k}) = \int_V (\boldsymbol{k}'|\boldsymbol{r})\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}) d^3 r = \delta_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}} \tag{28.63}$$

而 $|\boldsymbol{k})$ 与 $|\boldsymbol{k}\rangle$ 的关系是

$$|\boldsymbol{k}) = V^{-1/2}(2\pi)^{3/2}|\boldsymbol{k}\rangle \tag{28.64}$$

在从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的无穷长时间内, 粒子由初态 $|\boldsymbol{k}_i)$ 跃迁到指定末态 $|\boldsymbol{k}_f)$ 的概率是[见(28.53)和(28.56)二式]

$$W_{fi} = |(\boldsymbol{k}_f|S|\boldsymbol{k}_i)|^2 = 4\pi^2[\delta(E_f - E_i)]^2 |(\boldsymbol{k}_f|T|\boldsymbol{k}_i)|^2$$

单位时间向指定末动量 $\boldsymbol{p}_f$ 跃迁的概率为

$$w_{fi} = \lim_{T\to\infty}\frac{W_{fi}}{T} = \lim\frac{1}{T}4\pi^2\frac{T}{2\pi\hbar}\delta(E_f - E_i)\left|\frac{(2\pi)^3}{V}\langle \boldsymbol{k}_f|T|\boldsymbol{k}_i\rangle\right|^2$$
$$= \frac{(2\pi)^7}{\hbar V^2}\delta(E_f - E_i)|T_{fi}|^2 \tag{28.65}$$

在计算中利用了(28.64)式及

$$\delta(E) = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-T/2}^{T/2} e^{-\frac{i}{\hbar}Et}dt \tag{28.66}$$

动量在 $\boldsymbol{p}_f$ 附近立体角元 $d\Omega$ 之内的末态数为

$$\Delta N_f = \frac{V dp_x dp_y dp_z}{h^3} = \frac{V p_f^2 dp_f d\Omega}{(2\pi\hbar)^3} \tag{28.67}$$

而入射平均粒子流密度 $\bar{J}_i$ 由(11.32)式及(28.61)式得

$$\bar{J}_i = \frac{1}{V}\frac{p_i}{m} = \frac{v_i}{V}$$

于是, 散射截面为

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}d\Omega = \frac{\sum_f w_{fi}}{\bar{J}_i} = \frac{\sum w_{fi}\Delta N_f}{v_i/V}$$

将分子的求和改为积分，由于 $\mathrm{d}E_f = \frac{1}{m} p_f \,\mathrm{d}p_f$，最后得

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{(2\pi)^4 m^2}{\hbar^4} \left| T_{fi} \right|^2 \tag{28.68}$$

结果与(27.67)式一致，这是当然的.

练习 28.12 将 w_{fi} 写成

$$w_{fi} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \lim_{t' \to \infty} W_{fi}(t,t') = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left| \left(\boldsymbol{k}_f \right| U_{\mathrm{I}}(t,0) U_{\mathrm{I}}(0,-\infty) \left| \boldsymbol{k}_i \right) \right|^2$$

直接对时间求导，得出(28.65)式.

提示 利用(27.35)式及

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\varepsilon}{(E_f - E_i)^2 + \varepsilon^2} = \pi \delta (E_f - E_i) \tag{28.69}$$

§29 角动量表象

在散射问题中，有很多情况系统具有空间转动对称性，即系统的哈密顿 H 与总角动量算符 J 对易[见(19.50)与(19.55)二式]. 这时，散射过程具有空间转动不变性. S 算符及 T 算符均与 J 对易[见(28.35)、(28.31)以及(27.59)各式]，因而使用角动量表象对于计算会带来很大的方便. 本节讨论几个这种情况的例子.

§29-1 分波展开

首先讨论一个无自旋粒子在球对称势场 $V(r)$ 内的散射问题. 这时哈密顿为

$$H = \frac{1}{2m} P^2 + V(r) \tag{29.1}$$

需要求解的是薛定谔方程

$$H \psi^+_{\boldsymbol{p}_i}(\boldsymbol{r}) = E_i \psi^+_{\boldsymbol{p}_i}(\boldsymbol{r}) \qquad \left(E_i = \frac{1}{2m} p_i^2 \right) \tag{29.2}$$

在渐近条件[(27.24)式]

$$\psi^+_{\boldsymbol{p}_i}(\boldsymbol{r}) \underset{r \to \infty}{\to} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} + f(\theta,\varphi) \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r} \right] \tag{29.3}$$

之下的解. 如前所述，我们并不需要这个解的完整形式，只要求得其渐近形式，即求得 $f(\theta, \varphi)$ 即可. 在本例中 $f(\theta, \varphi)$ 与 φ 无关，只是 θ 的函数：

$$f(\theta, \varphi) = f(\theta)$$

散射幅和截面 取以 H, L^2, L_z 的本征矢量$\{|Elm\rangle\}$为基的角动量表象. 首先讨论在这一表象中散射幅$f(\theta)$的一般性质. 由(27.41)式知

$$f(\theta,\varphi)=-\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2}\langle \boldsymbol{k}_f|T|\boldsymbol{k}_i\rangle \tag{29.4}$$

上式中T矩阵$\langle \boldsymbol{p}_f|T|\boldsymbol{p}_i\rangle$是$T$算符在动量表象, 即$k_x k_y k_z$表象中的矩阵($\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$), 现将它转入$k\theta\varphi$表象, 然后再转入$Elm$表象. $k\theta\varphi$表象是动量的球面坐标表象, 情况与位置的$r\theta\varphi$表象类似, 可参阅§7-4. 现在用k和$\boldsymbol{k}^0$分别表示动量$\boldsymbol{k}$的大小和方向, 则有

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{k}_f|T|\boldsymbol{k}_i\rangle &=\langle k_f\boldsymbol{k}_f^0|T|k_i\boldsymbol{k}_i^0\rangle\\ &=\langle k_f|k_i\rangle\sum_{l'm'}\sum_{lm}\langle \boldsymbol{k}_f^0|l'm'\rangle\langle l'm'|T|lm\rangle\langle lm|\boldsymbol{k}_i^0\rangle\\ &=\frac{1}{mp_i}\delta(E_f-E_i)\sum_{l'm'}\sum_{lm}\mathrm{Y}_{l'm'}(\boldsymbol{k}_f^0)T_l\delta_{l'l}\delta_{m'm}\mathrm{Y}^*_{lm}(\boldsymbol{k}_i^0)\\ &=\frac{1}{mp_i}\delta(E_f-E_i)\sum_l\frac{2l+1}{4\pi}T_l\mathrm{P}_l(\cos\theta)\\ &=-\frac{\mathrm{i}}{8\pi^2 mp_i}\sum_l(2l+1)(1-S_l)\mathrm{P}_l(\cos\theta)\end{aligned}$$

在上面的计算中, 第一步利用了$\{|lm\rangle\}$的完全性, 第二步利用了

$$\langle k'|k\rangle=k^{-2}\delta(k'-k)$$

参见(7.61)式; 此外还利用了δ函数的性质:

$$\begin{aligned}\delta(E_f-E_i)&=\frac{2m}{\hbar^2}\delta(k_f^2-k_i^2)=\frac{2m}{\hbar^2}\frac{1}{2k_i}\left[\delta(k_f-k_i)+\delta(k_f+k_i)\right]\\ &=\frac{m}{\hbar^2 k_i}\delta(k_f-k_i)\end{aligned} \tag{29.5}$$

最后又利用了(8.72)式和(27.60)式.

于是, 散射幅(29.4)式成为

$$f(\theta)=\frac{-\mathrm{i}}{2k_i}\sum_l(2l+1)(S_l-1)\mathrm{P}_l(\cos\theta) \tag{29.6}$$

在上式中S_l是S算符在角动量表象中的矩阵元:

$$\langle l'm'|S|lm\rangle=S_l\delta_{l'l}\delta_{m'm} \tag{29.7}$$

由于S算符与L对易, 所以只有对角元. 又由于S矩阵是一个幺正矩阵, 每个对角元又都是模为1的复数, 因此, 令

$$S_l=\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_l} \tag{29.8}$$

δ_l为实数, 与入射动量k_i及散射势$V(r)$有关, 称为第l分波的**相移**. 这一名称

的含义稍后便可清楚. 这时

$$S_l - 1 = 2\mathrm{i}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l}\sin\delta_l$$

散射幅成为

$$f(\theta) = \frac{1}{k}\sum_l (2l+1)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l}\sin\delta_l \mathrm{P}_l(\cos\theta) \tag{29.9}$$

散射截面成为

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = |f(\theta)|^2$$

$$= \frac{1}{k^2}\sum_{l'}\sum_{l}(2l'+1)(2l+1)\mathrm{P}_{l'}(\cos\theta)\mathrm{P}_l(\cos\theta)\sin\delta_{l'}\sin\delta_l\cos(\delta_{l'}-\delta_l) \tag{29.10}$$

总截面为

$$\sigma(k_i) = \frac{4\pi}{k_i^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l = \sum_{l=0}^{\infty}\sigma_l(k_i) \tag{29.11}$$

总截面σ可以成为一系列分波截面$\sigma_l(k_i)$之和:

$$\sigma_l(k_i) = \frac{4\pi}{k_i^2}(2l+1)\sin^2\delta_l \tag{29.12}$$

而每一个分波截面又只取决于这个分波的相移.

分波方程 现在讨论散射的薛定谔方程(29.1)式在角动量表象中的分波解法. (29.1)式在$r\theta\varphi$表象中的形式是

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{\hbar^2 r^2}L^2\right)\psi_{p_i}^{+}(\boldsymbol{r}) = [E - V(r)]\psi_{p_i}^{+}(\boldsymbol{r})$$

将散射波函数$\psi(\boldsymbol{r})$按角动量本征函数$\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)$展开:

$$\psi_{p_i}^{+}(\boldsymbol{r}) = \sum_l\sum_m a'_{lm}R_l(r)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi) = \sum_{l=0}^{\infty}a_l R_l(r)\mathrm{P}_l(\cos\theta) \tag{29.13}$$

式中

$$\mathrm{P}_l(\cos\theta) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\,\mathrm{Y}_{l0}(\theta) \tag{29.14}$$

见(8.71)式. 由于势场 $V(r)$和边界条件(29.3)式都是对 z 轴对称的, 所以$\psi_{p_i}^{+}(\boldsymbol{r})$肯定与$\varphi$无关, 在上面的展开中 m 只能取 $m=0$一值. 上式中 a_l是展开系数($R_l(r)$对 r 取归一化), 与入射动量 p_i(即 k_i)有关.

在(29.13)式展开的各项, $a_l R_l(r)\mathrm{P}_l(\cos\theta)$称为第 l **分波**, 而其中每一个$R_l(r)$可以单独解出.

将(29.13)式代入原方程, 得径向方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)R_l(r)+V(r)R_l(r)=ER_l(r) \tag{29.15}$$

令

$$R_l(r)=\frac{u_l(r)}{r} \tag{29.16}$$

则 $u_l(r)$的方程成为

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}+k_l^2-\frac{l(l+1)}{r^2}-\frac{2m}{\hbar^2}V(r)\right]u_l(r)=0 \tag{29.17}$$

分波的边界条件 $R_l(r)$在远处的渐近条件应当将$\psi_{p_i}^{+}(r)$的边界条件(29.3)式按 $\mathrm{P}_l(\cos\theta)$展开而得出. 由于

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}=\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr\cos\theta}=\sum_l(2l+1)\mathrm{i}^l\mathrm{j}_l(kr)\mathrm{P}_l(\cos\theta)$$

见(8.73)式, 而球 Bessel 函数 $\mathrm{j}_l(kr)$的渐近形式为

$$\mathrm{j}_l(kr)=\sqrt{\frac{\pi}{2kr}}\,\mathrm{J}_{l+\frac{1}{2}}(kr)\underset{r\to\infty}{\to}\frac{1}{kr}\sin(kr-\frac{1}{2}l\pi) \tag{29.18}$$

将此式以及(29.6)式和(29.8)式代入边界条件(29.3)式, 即可得 $R_l(r)$的边界条件:

$$\psi_{p_i}^{+}(r)\underset{r\to\infty}{\to}\frac{1}{kr}\sum_l(2l+1)\left[\mathrm{i}^l\sin(kr+\frac{1}{2}l\pi)+(\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_l}-1)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}\right]\mathrm{P}_l(\cos\theta) \tag{27.19}$$

即

$$\psi_{p_i}^{+}(r)\underset{r\to\infty}{\to}\frac{1}{kr}\sum_l(2l+1)\mathrm{i}^l\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l}\sin(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_l)\mathrm{P}_l(\cos\theta) \tag{29.20}$$

将(29.3)式与此式比较, 知 $R_l(r)$的边界条件应为

$$a_lR_l(r)\underset{r\to\infty}{\to}\frac{1}{kr}(2l+1)\mathrm{i}^l\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l}\sin(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_l) \tag{29.21}$$

而 $u_l(r)$的边界条件则为

$$a_lu_l(r)\underset{r\to\infty}{\to}b_l\sin(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_l) \tag{29.22}$$

由此知, 用分波法解散射问题归结为: 对于每一个 l 在渐近条件(29.22)式之下解 $u_l(r)$的方程即(29.17)式; 而且与所有散射问题一样, 不必解出完整的 $u_l(r)$, 只需知道 $u_l(r)$的渐近解, 即只需知道δ_l的数值即可.

此外, (29.17)式还需要一个 $r\to0$处的边界条件. 为使ψ^{+}(29.13)式有限, 必须

$$R_l(0)=\text{有限},\quad u_l(0)=0 \tag{29.23}$$

而当 $r\to0$时, 若 $V(r)$趋于零不比 r^{-1} 更快, 则方程(29.17)式当 $r\to0$时成为

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u_l(r)=0$$

由此知

$$r\to 0\ \text{时},\qquad u_l(r)\to r^{l+1} \tag{29.24}$$

(29.23)和(29.24)二式是方程(29.17)式在 $r\to 0$ 时的边界条件.

相移 δ_l 称为第 l 分波的相移. $\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_l}$ 等于 S 算符在角动量表象中的对角元[见(29.8)式], δ_l 是入射动量 k_i 的函数, 函数形式取决于散射势 $V(r)$.

相移的直接意义是很清楚的. 比较一下在远处的未受散射的入射波$\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}\rangle$和散射态$\langle \boldsymbol{r}|\psi_p^+\rangle$即可看出. 由(29.18)和(29.20)二式知

$$\left.\begin{aligned}\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}\rangle &\underset{r\to\infty}{\to} \frac{1}{kr}\sum_l(2l+1)\mathrm{i}^l\sin(kr-\frac{1}{2}l\pi)\mathrm{P}_l(\cos\theta)\\ \langle \boldsymbol{r}|\psi_p^+\rangle &\underset{r\to\infty}{\to} \frac{1}{kr}\sum_l(2l+1)\mathrm{i}^l\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l}\sin(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_l)\mathrm{P}_l(\cos\theta)\end{aligned}\right\} \tag{29.25}$$

二者的差别主要在δ_l; 可以说, 散射势 $V(r)$对于入射波的作用, 就是在远处的各个分波中分别造成了一个相移δ_l.

设法求出相移, 即可算出散射截面(29.10)和(29.11)二式, 从而完全解决了散射问题.

当散射势 $V(r)$是短程势, 力程为 d 时, 即

$$\text{当 } r>d \text{ 时}\qquad V(r)\sim 0$$

对于慢速入射粒子, 只有前几个相移不为零; 对于这样的情况分波法特别适用.

下面给出一个相移与散射势的关系. 把 $u_l(r)$的方程(29.17)改写成

$$\frac{\mathrm{d}^2u_l(r)}{\mathrm{d}r^2}+\left[k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}-\frac{2m}{\hbar^2}V(r)\right]u_l(r)=0 \tag{29.26}$$

取 $V(r)=0$, 这时方程的解为 $v_l(r)$:

$$\frac{\mathrm{d}^2v_l(r)}{\mathrm{d}r^2}+\left[k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]v_l(r)=0 \tag{29.27}$$

$v_l(r)$即是平面波(入射波)的第 l 分波中的径向函数:

$$\left.\begin{aligned}v_l(r)&=r(2l+1)\mathrm{i}^l\,\mathrm{j}_l(kr)\\ u_l(r)&=ra_lR_l(r)\end{aligned}\right\} \tag{29.28}$$

现在用 $v_l(r)$乘(29.25)式两边, 用 $u_l(r)$乘(29.26)式两边, 二者相减, 并对 r 作积分, 由0积到无穷远:

$$\left[v_l\frac{\mathrm{d}u_l}{\mathrm{d}r}-u_l\frac{\mathrm{d}v_l}{\mathrm{d}r}\right]_{r\to\infty}=\frac{2m}{\hbar^2}\int_0^\infty V(r)u_l(r)v_l(r)\mathrm{d}r \tag{29.29}$$

左边的积分下限为零，上限可分别用 u_l 和 v_l 的渐进形式，即

$$u_l(r) \underset{r\to\infty}{\to} \frac{1}{k}(2l+1)\mathrm{i}^l \mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l}\sin\left(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_l\right)$$

$$v_l(r) \underset{r\to\infty}{\to} \frac{1}{k}(2l+1)\mathrm{i}^l \sin\left(kr-\frac{1}{2}l\pi\right)$$

代替，右边的 $u_l(r)$ 和 $v_l(r)$ 用(29.28)式，由此得

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l}\sin\delta_l=\frac{1}{2\mathrm{i}}\left(\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_l}-1\right)=-\frac{2mk}{(2l+1)\mathrm{i}^l\hbar^2}\int_0^\infty V(r)a_lR_l(r)\mathrm{j}_l(kr)r^2\,\mathrm{d}r \tag{29.30}$$

这是一个相移 $\delta_l(k)$ 与散射势 $V(r)$ 关系的公式.

上式虽是一个严格的式子，但无法用来直接计算相移，因为右边的积分中有待求的径向函数 $a_lR_l(r)$. 然而，对它作一定的近似，就可以得出一些粗略的结论.

(1) 当散射势 $V(r)$ 较弱时，散射波 $u_l(r)$ 与入射波 $v_l(r)$ 相差不大，相移 δ_l 也很小；这时，将(29.30)式左边的 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l}$ 看成 1，右边 $u_l(r)$ 改成 $v_l(r)$，即将 $a_lR_l(r)$ 改成 $(2l+1)\mathrm{i}^l\mathrm{j}_l(kr)$[见(29.28)式]，得

$$\delta_l\approx\sin\delta_l\approx-\frac{2mk}{\hbar^2}\int_0^\infty V(r)[\mathrm{j}_l(kr)]^2r^2\,\mathrm{d}r \tag{29.31}$$

这一近似相当于一级玻恩近似，因为用了未受微扰态去代替微扰态.

(2) 由(29.31)式知，在吸引势 $V(r)<0$ 中的散射，相移 $\delta_l>0$，而在推斥势 $V(r)>0$ 中相移 $\delta_l<0$. 注意，相移是一个多值函数，通常取 $-\pi/2<\delta_l<\pi/2$.

(3) 设散射势 $V(r)$ 的力程为 d，而入射动量 k 较小，满足 $kd\ll1$，这种入射粒子通常称为**慢速粒子**；这时可利用球 Bessel 函数的渐近式：

$$\mathrm{j}_l(kr)=\frac{(kr)^l}{1\cdot3\cdot5\cdot\cdots\cdot(2l+1)}\qquad(kr\ll1)$$

将(29.31)式写成

$$\sin\delta_l\approx\frac{2m(kd)^{2l+1}}{[1\cdot3\cdot5\cdot\cdots\cdot(2l+1)\hbar]^2}\int_0^d V(r)\left(\frac{r}{d}\right)^{2l+1}r\,\mathrm{d}r \tag{29.32}$$

由此式可知，对于慢速粒子，随着 l 的增加，相移减小得很快：

$$\delta_1\approx\frac{(kd)^2}{9}\delta_0,\quad \delta_2\approx\frac{(kd)^4}{225}\delta_0,\quad \delta_3\approx\frac{(kd)^6}{11025}\delta_0,\cdots$$

所以，在很多情况下，只计入 δ_0(s 波)即可准确地算出散射截面.

在本节的下面两个小节中，将举两个利用分波展开的例子，其中还顺便讨论到非势场力(自旋轨道相互作用)存在的情况及有两个全同粒子存在的情况.

练习 29.1 在分波法情况下，证明光学定理即(28.60)式.

练习 29.2 由(29.19)式算出(29.20)式.

练习 29.3 用(29.31)式的近似，由(29.9)式求散射幅 $f(\theta)$，并证明所得结果与一级玻恩近似(27.73)式一致.

提示 利用公式

$$\sum_l (2l+1)[\,j_l(kr)]^2 \,P_l(\cos\theta) = \frac{\sin Kr}{Kr}$$

式中

$$K = 2k\sin\frac{1}{2}\theta$$

练习 29.4 讨论慢速粒子受到球形直角势阱

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 < 0, & r \le a \\ 0, & r > a \end{cases}$$

散射时的相移和总截面.

§29-2 考虑自旋轨道相互作用的电子散射

现在讨论电子在势场$\varphi(r)$中的散射，计入自旋轨道相互作用对散射的影响. 自旋轨道相互作用是

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r}\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} = V'(r)\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \tag{29.33}$$

参见(11.9)式.

考虑到自旋，电子的态函数为$\psi(\boldsymbol{r},\sigma)$，薛定谔方程为

$$H\psi_{p_i}(\boldsymbol{r},s_z) = E\psi_{p_i}(\boldsymbol{r},s_z), \quad E = \frac{1}{2m}p_i^2 \tag{29.34}$$

$$H = \frac{1}{2m}P^2 + e\varphi(r) + V'(r)\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \tag{29.35}$$

取 $\boldsymbol{J}^2=(\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S})^2, \boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{S}^2$ 和 J_z 为对角的表象(因为 $\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ 与它们对易)，其基函数为

$$\mathrm{Y}_{jm}^{l\frac{1}{2}}(\boldsymbol{r}^0,s_z) = \sum_{m'}\mathrm{Y}_{l,m-m'}(\boldsymbol{r}^0)\chi_{m'}^{\frac{1}{2}}(s_z)S_{m-m',m',jm}^{l\frac{1}{2}} \tag{29.36}$$

式中 $\mathrm{Y}_{lm}(\boldsymbol{r}^0)$为球谐函数，$S$ 为 CG 系数[(23.24)式]. $\boldsymbol{r}^0$表示 $\boldsymbol{r}$ 的方向(θ,φ)，$m=m_j, m'=m_s$. $\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$对基函数的作用为

$$\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}\mathrm{Y}_{jm}^{l\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}\hbar^2\left[j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}\right]\mathrm{Y}_{jm}^{l\frac{1}{2}} = \zeta(jl)\,\mathrm{Y}_{jm}^{l\frac{1}{2}} \tag{29.37}$$

式中

$$\zeta(jl)=\begin{cases}\dfrac{1}{2}l\hbar^2, & j=l+\dfrac{1}{2}\\ -\dfrac{1}{2}(l+1)\hbar^2, & j=l-\dfrac{1}{2}\end{cases} \tag{29.38}$$

现在,将电子的态函数按基矢(29.36)式展开:

$$\psi(\boldsymbol{r},s)=\frac{1}{r}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{j=l-\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2}}\sum_{m=-j}^{j}A_{jm}^{l}u_j^l(r)\,\mathrm{Y}_{jm}^{l\frac{1}{2}}(\boldsymbol{r}^0,s) \tag{29.39}$$

式中 $u_j^l(r)/r=R_j^l(r)$ 为径向函数, A_{jm}^l 为展开系数,它是入射能量即 k_i^2 的函数. $u_j^l(r)$ 所满足的径向方程为

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}+k_i^2-\frac{l(l+1)}{r^2}-\frac{2m}{\hbar^2}e\varphi(r)-\frac{2m}{\hbar^2}\zeta(jl)V'(r)\right]u_j^l(r)=0 \tag{29.40}$$

参见(29.17)式. 可见,引入自旋轨道相互作用对径向函数的影响,相当于势场发生了一个(与 j 和 l 值有关的)变化,由(29.17)式中的 $e\varphi(r)$变成本式中的 $e\varphi(r)+\zeta(jl)V'(r)$.

由(29.22)式知,(29.40)式的渐近条件应为

$$u_j^l(r)\underset{r\to\infty}{\to}b_{lj}\sin(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_{lj}) \tag{29.41}$$

由于方程(29.40)式中含有量子数 j,相移 δ_{lj} 亦应随 l 和 j 的不同而不同, b_{lj} 是与 r 无关的常数. 于是,电子的态函数(29.39)式的渐近形式应当是

$$\psi(\boldsymbol{r},s)\underset{r\to\infty}{\to}\frac{1}{r}\sum_{l}\sum_{j}\sum_{m}A_{jm}^{l}\sin(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_{lj})\,\mathrm{Y}_{jm}^{l\frac{1}{2}}(\boldsymbol{r}^0,s) \tag{29.42}$$

另一方面,散射态的渐近态函数应当是一个平面波与一个向外的球面波的叠加,考虑到电子的自旋,取 $\chi_{\pm\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$ 分别表示自旋与其动量平行和反平行的自旋态,渐近态为

$$\psi(\boldsymbol{r},s)\underset{r\to\infty}{\to}\chi_{m_s}^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}+\sum_{m_s'}\chi_{m_s'}^{\frac{1}{2}}M_{m_s'm_s}(\theta,\varphi)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r} \tag{29.43}$$

由于自旋的分量与哈密顿(29.35)式不再对易,在散射过程中自旋的分量不再守恒,球面波中的自旋可能要发生变化,所以上式右边第二项中有 $M_{m_s'm_s}(\theta,\varphi)$,它相当于(29.3)式中的 $f(\theta,\varphi)$.

比较(29.42)和(29.43)两式可得(见练习29.5)

$$A_{jm}^{l}=\frac{1}{k}\sqrt{4\pi(2l+1)}\,\mathrm{i}^l\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_{lj}}\,S_{jm,0m}^{l\frac{1}{2}} \tag{29.44}$$

$$M_{m'_s m_s}(\theta,\varphi)=\frac{1}{2\mathrm{i}k}\sum_l\sum_j\sqrt{4\pi(2l+1)}\left(\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_{lj}}-1\right)S^{l\frac{1}{2}}_{jm,0m}S^{l\frac{1}{2}}_{jm,m-m',m'}\,\mathrm{Y}_{l,m-m'}(\theta,\varphi) \tag{29.45}$$

式中 m' 和 m 即为 m'_s 和 m_s 的略写.

利用 CG 系数的具体数值(见表 23.1)和球谐函数的性质 $\mathrm{Y}_{l,-m}(\theta,\varphi)=(-1)^m\mathrm{Y}^*_{lm}(\theta,\varphi)$ 可得

$$M_{++}(\theta,\varphi)=M_{--}(\theta,\varphi)=\frac{1}{2\mathrm{i}k}\sum_{l=0}^{\infty}\left\{(l+1)\left(\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_{l,l+\frac{1}{2}}}-1\right)+l\left(\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_{l,l-\frac{1}{2}}}-1\right)\right\}\mathrm{P}_l(\cos\theta) \tag{29.46}$$

$$\left.\begin{matrix}M_{+-}(\theta,\varphi)\\M_{-+}(\theta,\varphi)\end{matrix}\right\}=\frac{1}{2\mathrm{i}k}\sum_{l=0}^{\infty}\left[\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_{l,l+\frac{1}{2}}}-\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_{l,l-\frac{1}{2}}}\right]\mathrm{P}^1_l(\cos\theta)\begin{cases}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}\\(-\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi})\end{cases} \tag{29.47}$$

式中 $\mathrm{P}_l(\cos\theta)$ 见(8.71)式, 而

$$\mathrm{P}^1_l(\cos\theta)=\sin\theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\cos\theta}\mathrm{P}_l(\cos\theta)$$

于是 M 可以写成矩阵形式:

$$M(\theta,\varphi)=\begin{pmatrix}f(\theta)&g(\theta)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}\\-g(\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}&f(\theta)\end{pmatrix} \tag{29.48}$$

M 又可以利用泡利矩阵写成:

$$M(\theta,\varphi)=f(\theta)I-\mathrm{i}g(\theta)\sin\varphi\,\sigma_x+\mathrm{i}g(\theta)\cos\varphi\,\sigma_y \tag{29.49}$$

如取 x 轴在 $\boldsymbol{k}_i$ 与 $\boldsymbol{k}_f$ 所构成的平面内, 则 $\varphi=0$.

$$M(\theta,\varphi)=f(\theta)I+\mathrm{i}g(\theta)\,\sigma_y \tag{29.50}$$

或一般地写成

$$M(\theta,\varphi)=f(\theta)I+\mathrm{i}g(\theta)\,\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n} \tag{29.51}$$

式中 $\boldsymbol{n}$ 为 $\boldsymbol{k}_i$ 和 $\boldsymbol{k}_f$ 所构成平面的法线方向:

$$\boldsymbol{n}=\frac{\boldsymbol{k}_i\times\boldsymbol{k}_f}{|\boldsymbol{k}_i\times\boldsymbol{k}_f|} \tag{29.52}$$

如果散射末态不计自旋方向, 则截面为

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\sum_{m'}|M_{m'm}(\theta,\varphi)|^2=|f(\theta)|^2+|g(\theta)|^2 \tag{29.53}$$

当然, 为了求出具体数值, 需要在具体的 $\varphi(r)$ 下去解(29.40)式, 在渐近条件(29.41)式下求出相移 δ_{lj}.

练习 29.5 比较(29.42)和(29.43)两式, 并得出(29.44)和(29.45)二式.

提示 $\sin\left(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_{ij}\right)=\sin\left(kr-\frac{1}{2}l\pi\right)e^{-i\delta_{ij}}+\sin\delta_{ij}\,i^{l}e^{kr}$

练习 29.6 算出(29.46)和(29.47)二式.

§29-3 电子在氢原子上的散射

本小节讨论电子在氢原子上的散射. 这就是在原子核的库仑场(看作外场)中已有一个电子处于束缚态的情况下又射来一个入射电子的问题. 它可以产生各种不同的结局, 我们只讨论其中最简单的弹性散射, 即氢原子原处于基态, 散射后仍处于基态的情况. 所需的条件是入射电子能量很低, 不足以使原子激发.

现在要处理的是一个双电子系统. 这是一个全同费米子系统, 应该服从原理5(见§6)的制约. 在本例中主要讨论全同性原理对这一散射的影响, 因此略去了电子的自旋轨道相互作用.

设这一双电子系统的态函数为$\Psi(1,2)$, 1和2分别代表两个电子的坐标和自旋变量r_1,s_1和r_2,s_2. 根据原理5, 这一态函数对于二电子对调必须是反对称的, 即

$$\Psi(2,1)=-\Psi(1,2) \tag{29.54}$$

这样, 在公式上就无法区分1和2哪一个是入射电子, 哪一个是束缚电子; 或者换一种说法, 把1看作入射电子, 把2看作束缚电子也行; 把2看作入射电子, 把1看作束缚电子也行.

系统的薛定谔方程是

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2+V(r_1)+V(r_2)+\frac{e_1^2}{r_{12}}-E\right]\Psi(1,2)=0 \tag{29.55}$$

式中 $V(r)=e\varphi(r)$是原子核所产生的外场, e_1^2/r_{12} 是两电子间的库仑作用, r_{12} 是两电子之间的距离.

由于薛定谔方程(29.55)式中的哈密顿不含自旋, 可以对态函数中的自旋部分和坐标部分分离变量:

$$\Psi(1,2)=\chi_{SM}(1,2)\psi(1,2) \tag{29.56}$$

总态函数$\Psi(1,2)$既然是反对称的, 上式右边只有两个可能: 要么$\chi(1,2)$对称$\psi(1,2)$反对称, 要么$\chi(1,2)$反对称而$\psi(1,2)$对称.

自旋函数 $\chi(1,2)$由两个电子的自旋函数$\chi(1)$和$\chi(2)$构成:

$$\chi_{SM}(1,2)=\sum_{m_1m_2}\chi_{s_1m_1}(1)\chi_{s_2m_2}(2)S^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}_{m_1m_2,SM} \tag{29.57}$$

根据(23.6)式, S 可取1和0二值, 再用表23.1, 可知χ_{SM}共有四种可能:

$$\left.\begin{aligned}\chi_{11}(1,2)&=\chi_{\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}(2)\\ \chi_{10}(1,2)&=\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{\frac{1}{2}}(1)\chi_{-\frac{1}{2}}(2)+\chi_{-\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}(2)]\\ \chi_{1,-1}(1,2)&=\chi_{-\frac{1}{2}}(1)\chi_{-\frac{1}{2}}(2)\end{aligned}\right\}\tag{29.58}$$

和

$$\chi_{00}(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{\frac{1}{2}}(1)\chi_{-\frac{1}{2}}(2)-\chi_{-\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}(2)]\tag{29.59}$$

(29.58)式中三个 $S=1$ 的自旋态是对称的，而(29.59)式中的 $S=0$ 的自旋态是反对称的.

位置态函数 (29.56)式中的位置部分 $\psi(1,2)$ 即 $\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 本来应该按氢原子的一组态函数 ψ_{nlm} 展开:

$$\psi(1,2)=\sum_{nlm}\psi_{nlm}(1)\psi^{+}(2)c_{nlm}$$

式中 ψ^{+} 表示散射态;但是现在既然原子在散射过程中不激发，即一直处于基态 $\psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)=\psi_0(1)$ 不变，上式可以写成下列形式:

$$\psi(1,2)=\psi_0(1)\psi^{+}(2)$$

加以对称化，最后写成

$$\psi_S(1,2)=\psi_0(1)\psi_S^{+}(2)\pm\psi_0(2)\psi_S^{+}(1)\tag{29.60}$$

式中下标 S 即是总自旋量子数，当 $S=0$ 时，位置函数应该是对称的，这时右边取上号;而当 $S=1$ 时，位置函数应是反对称的，右边应取下号. 从上式可以看出，ψ_0 表示束缚态，而 ψ^{+} 表示散射态. 至于哪个电子在束缚态，哪个电子在散射态，已是不可分辨的了.

将(29.60)式代入(29.56)式中，然后将后者代入(29.55)式中，乘以 $\psi_0^{*}(\boldsymbol{r}_1)$ 并对 $\boldsymbol{r}_1$ 全空间积分[或者乘以 $\psi_0^{*}(\boldsymbol{r}_2)$ 对 $\boldsymbol{r}_2$ 积分也是一样]，得散射态函数 $\psi^{+}(\boldsymbol{r})$(已无需标出 $\boldsymbol{r}_1$ 或 $\boldsymbol{r}_2$)满足下列方程(见练习29.7):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)+V'(\boldsymbol{r})+W-(E-E_0)\right]\psi_S^{+}(\boldsymbol{r})=0\tag{29.61}$$

式中

$$V'(\boldsymbol{r}_2)=\int\psi_0^{*}(\boldsymbol{r}_1)\frac{e_1^2}{r_{12}}\psi_0(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\tag{29.62}$$

$$W\psi_S^{+}(\boldsymbol{r}_2)=\pm\left[(2E_0-E)\int\psi_0^{*}(\boldsymbol{r}_1)\psi_S^{+}(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1+\int\psi_0^{*}(\boldsymbol{r}_1)\frac{e_1^2}{r_{12}}\psi_S^{+}(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\right]\psi_0(\boldsymbol{r}_2)\tag{29.63}$$

在此式中,±号仍与 S 同步,$S=0$时取上号,$S=1$时取下号.这里 E_0是氢原子的基态能量;式中 $V(r)$是原子核的势,$V'(r)$是基态电子(其电子云未受散射电子影响)对散射电子的库仑势,这两者称为**直接势**,它们都是定域的相互作用.算符 W 是非定域的,它是由于态函数的交换对称性而来的,称为**交换势**.由于 W 的存在,方程(29.61)并不是一个简单的微分方程,而是一个微分积分方程.

分波展开 下一步对散射波 $\psi_S^+(r)$ 作分波展开:

$$\psi_S^+(r)=\frac{1}{r}\sum_{l=0}^{\infty}A_{Sl}(k^2)u_{Sl}(r)\mathrm{P}_l(\cos\theta) \tag{29.64}$$

而方程(29.61)中,V'和 W 中均有 $1/r_{12}$,利用(8.74)和(8.72)二式:

$$\frac{1}{r_{12}}=\sum_{\lambda=0}^{\infty}\frac{r_<^{\lambda}}{r_>^{\lambda+1}}\mathrm{P}_{\lambda}(\cos\theta_{12}) \tag{29.65}$$

式中,$r_{12}=|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|$,$r_>$和 $r_<$分别为 r_1和 r_2中的较大的和较小的,而θ_{12}为 $\boldsymbol{r}_1$与 $\boldsymbol{r}_2$ 的夹角;再利用(8.72)式,可将(29.62)式右边算出(见练习29.8),得

$$V'(\boldsymbol{r}_2)=V'(r_2)=-\mathrm{e}^{-r_2/a_0}\left(\frac{e_1^2}{r_2}+\frac{e_1^2}{a_0}\right)+\frac{e_1^2}{r_2} \tag{29.66}$$

方程(29.61)中的$V(r_2)=-e_1^2/r_2$,所以

$$V(r)+V'(\boldsymbol{r})=-\mathrm{e}^{-2r/a_0}\left(\frac{e_1^2}{r}+\frac{e_1^2}{a_0}\right) \tag{29.67}$$

式中 a_0为玻尔半径.

含 W 的(29.63)式亦可类似计算,将(29.64)式代入其中可算得

$$Wu_{Sl}(r)=\pm\left[(2E_0-E)\int_0^{\infty}R_{10}(r')u_{Sl}(r')r'\,\mathrm{d}r'\delta_{l0}+\frac{1}{2l+1}Q\right]rR_{10}(r) \tag{29.68}$$

上式中的 Q 为

$$Q=\frac{1}{r^{l+1}}\int_0^r R_{10}(r')u_{Sl}(r')(r')^{l+1}\,\mathrm{d}r'+r^l\int_r^{\infty}R_{10}(r')u_{Sl}(r')(r')^{-l}\,\mathrm{d}r' \tag{29.69}$$

于是,将分波展开(29.64)式代入原方程(29.61)式,即可得分波函数 $u_{Sl}(r)$所满足的方程为

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}+k^2\right]u_{Sl}(r)=2\left[-\mathrm{e}^{-2r/a_0}\left(\frac{e_1^2}{r}+\frac{e_1^2}{a_0}\right)+W\right]u_{Sl}(r) \tag{29.70}$$

式中

$$k^2=\frac{2m}{\hbar^2}(E-E_0) \tag{29.71}$$

利用这一方程,注意到各分波的渐近条件为

$$u_{Sl}(r) \underset{r\to\infty}{\to} \sin(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_{Sl}) \tag{29.72}$$

即可解出相移 δ_{Sl} 之值.

将(29.72)式代回(29.64)式中,得散射波函数在远处的渐近形式为

$$\psi_S^+(r) \underset{r\to\infty}{\to} \frac{1}{r}\sum_{l=0}^{\infty} A_{Sl}(k^2)\sin(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_{Sl})\mathrm{P}_l(\cos\theta) \tag{29.73}$$

跃迁概率与散射幅 我们不去讨论计算相移 δ_{Sl} 的具体数学问题,只讨论在前几个分波相移已经算出的情况下,有关跃迁概率和散射截面的物理问题.

现在,整个双电子系统的总态函数是(29.56)式,其中自旋部分是(29.57)式,坐标部分则是(29.60)式,后者中的散射波 $\psi_S^+(r)$ 则是(29.64)式. 如果 $\psi_S^+(r)$ 取渐近形式(29.73)式,那么(29.56)式就成为整个双电子系统的远处渐近形式了.

为了找出截面与相移的关系,还必须写出整个系统的平面波加球面波的渐近形式. 这个形式可以写成

$$\begin{aligned}\Psi(1,2) \underset{r\to\infty}{\to}\ & \psi_0(r_1)\chi_{m_1}(1)\chi_{m_2}(2)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz_2} \\ & + \sum_{m_1'm_2'}\psi_0(r_1)\chi_{m_1'}(1)\chi_{m_2'}(2)M_{m_1'm_2',m_1m_2}(\theta_2,\varphi_2)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr_2}}{r_2}\end{aligned} \tag{29.74}$$

此式的含义是明显的,$M(\theta,\varphi)$的下标表明散射前后束缚电子和散射电子的自旋分量是可以改变的.

将此式与上述(29.56)式的渐近式相比较[比较过程与上一小节比较(29.42)与(29.43)两式类似]. 首先将(29.74)式的平面波写成总自旋表象:

$$\begin{aligned}&\psi_0(r_1)\chi_{m_1}(1)\chi_{m_2}(2)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz_2} \\ &=\psi_0(r_1)\sum_{lS} S^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}_{m_1m_2,Sm_1+m_2}\chi_{S,m_1+m_2}(1,2)(2l+1)\mathrm{i}^l\mathrm{j}_l(kr_2)\mathrm{P}_l(\cos\theta_2)\end{aligned} \tag{29.75}$$

比较结果得

$$M_{m_1'm_2',m_1m_2}(\theta)=\frac{1}{2\mathrm{i}k}\sum_{lS}(2l+1)\left(\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_{Sl}}-1\right)\times S^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}_{m_1m_2,Sm_1+m_2}S^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}_{Sm_1+m_2,m_1'm_2'}\mathrm{P}_l(\cos\theta) \tag{29.76}$$

代入 CG 系数的具体数值,将 $M(\theta)$写成矩阵形式,得

$$M(\theta)=\begin{pmatrix} F(\theta) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}[F(\theta)+G(\theta)] & \frac{1}{2}[F(\theta)-G(\theta)] & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}[F(\theta)-G(\theta)] & \frac{1}{2}[F(\theta)+G(\theta)] & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F(\theta) \end{pmatrix} \tag{29.77}$$

在上式中行与列按 $m_1 m_2$ 取 $(1/2,1/2)$, $(1/2,-1/2)$, $(-1/2,1/2)$, $(-1/2,-1/2)$ 为序; $F(\theta)$ 为三重态散射幅, $G(\theta)$ 为单重态散射幅:

$$F(\theta)=\frac{1}{2ik}\sum_l (2l+1)(e^{2i\delta_{1l}}-1)P_l(\cos\theta) \tag{29.78}$$

$$G(\theta)=\frac{1}{2ik}\sum_l (2l+1)(e^{2i\delta_{0l}}-1)P_l(\cos\theta) \tag{29.79}$$

由散射幅(29.77)式可以看出, 若束缚电子与入射电子自旋均为 +, 即 $m_1 m_2=(+,+)$, 则 $m_1' m_2'$ 只能为(+, +), 散射过程中自旋不变; 但若 $m_1 m_2=(+,-)$, 散射后自旋可以不变, $m_1' m_2'=(+,-)$(第二行第二列); 也可以变为 $m_1' m_2'=(-,+)$(第二行第三列), 即束缚电子与散射电子同时反转. 当然, 总自旋 S 及其分量 $M=m_1+m_2$ 是守恒的, 因为这两个算符与哈密顿对易.

可以取

$$\begin{aligned} f(\theta)&=\frac{1}{2}[F(\theta)+G(\theta)] \\ g(\theta)&=\frac{1}{2}[F(\theta)-G(\theta)] \end{aligned} \tag{29.80}$$

当入射电子与束缚电子自旋不同时, $f(\theta)$ 是二者自旋不交换的散射幅, 而 $g(\theta)$ 是二者自旋交换的散射幅; 若二者自旋相同时, 说不交换也可以, 说交换也可以, 散射幅是 $f(\theta)+g(\theta)=F(\theta)$.

可以把 $M(\theta)$ 写成更为紧凑的形式, 取

$$\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2=\sigma_{1x}\otimes\sigma_{2x}+\sigma_{1y}\otimes\sigma_{2y}+\sigma_{1z}\otimes\sigma_{2z}=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{29.81}$$

则 $M(\theta)$ 可以写成

$$M(\theta)=\frac{1}{4}(3+\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2)F(\theta)+\frac{1}{4}(1-\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2)G(\theta) \tag{29.82}$$

$$M(\theta)=f(\theta)+\frac{1}{2}(1+\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2)g(\theta) \tag{29.83}$$

散射截面 初态束缚电子自旋为 m_1, 入射电子自旋为 m_2, 散射后束缚电子自旋为 m_1', 散射电子自旋为 m_2', 散射角为 θ 的微分截面是

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\left|M_{m_1'm_2',m_1m_2}(\theta)\right|^2 \tag{29.84}$$

这是极化电子在极化原子上的散射截面. 若入射电子是非极化的, 原子仍是极化的, 则上述截面应再对入射电子的两种自旋取平均, 而对散射电子和束缚电子的两种自旋分别取和, 即

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{1}{2}\sum_{m_2}\sum_{m_1'm_2'}\left|M_{m_1'm_2',m_1m_2}(\theta)\right|^2 \tag{29.85}$$

利用(29.77)式, 上式的具体结果是

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{1}{4}\left|F(\theta)\right|^2+\frac{1}{4}\left|G(\theta)\right|^2 \tag{29.86}$$

这个结果与原子的束缚电子的初态无关. 因此, 非极化的电子在非极化的原子上的散射截面也是(29.85)和(29.86)二式.

练习 29.7 算出(29.61)式以及(29.62)和(29.63)二式.

提示 $\psi_0(r)$ 满足

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)-E_0\right)\psi_0(r)=0$$

练习 29.8 算出(29.66)式.

提示 利用球谐函数的正交性关系(8.69)式.

第六章参考文献

Joachain C J. Quantum Collision Theory. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1973

Davydov A S. Quantum Mechanics. 2nd ed. London: Pergamon Press, 1976. Ch. XIV

Newton R G. Scattering Theory of Waves and Particles. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1982

Taylor J R. Scattering Theory. New York: John Wiley, 1972

Burke P G. Potential Scattering in Atomic Physics. New York: Plenum Press, 1971. Ch. 4, 5

第七章　二次量子化

§30　全同粒子系统的希尔伯特空间

本章讨论全同粒子系统. 我们在第二章§6中已提到了全同粒子系统及这种系统所服从的特殊的规律, 即原理5. 原理5指出, 描写全同粒子系统的态矢量, 对于任意一对粒子的对调来说必须是对称的(玻色子系统)或反对称的(费米子系统). 由于原理5的关系, 全同粒子系统的理论具有很多独有的特点. 人们根据这些特点发展了一种特殊的理论形式, 这种使用产生算符和消灭算符在对称化的希尔伯特空间处理全同粒子系统的方法, 通常称为**二次量子化方法**.

§30-1　对称化的基矢

全同粒子系统的最主要的特点是粒子的不可分辨性, 即粒子不可以区分, 不可以编号. 但是为了作数学上的描述, 粒子又必须编号. 原理5对态矢量的对称性的要求, 正好把这一矛盾统一起来. 对称或反对称的要求, 使得在态矢量的模方中, 具有不同号码的粒子完全处于相同的地位, 达到了粒子虽然编了号, 但仍是不可分辨的目的.

设有一全同粒子系统, 由 n 个粒子组成, 描写粒子的变量的编号为 $1, 2, \cdots, n$. 若第 i 个粒子的希尔伯特空间为 $R^{(i)}$, 则整个 n 粒子系统的希尔伯特空间是 n 个单粒子空间的直积空间:

$$R_n' = R^{(1)} \otimes R^{(2)} \otimes \cdots \otimes R^{(n)}$$

现在用一个字母 B 代表单粒子的一组完备的物理量, $b^\alpha, b^\beta, \cdots$ 代表这组物理量各组不同的本征值. B 的本征值可以是连续的, 也可以是离散的, 在下面的公式中按连续本征值的写法来写. 设第 i 个粒子相应的本征矢量为 $|b^\alpha\rangle_i, |b^\beta\rangle_i, \cdots$, 则这些本征矢量的全体, 就是 $R^{(i)}$ 中的一组基矢. 整个系统的希尔伯特空间 R_n' 中的基矢是各个单粒子空间基矢的直积:

$$|b^\alpha\rangle_1 |b^\beta\rangle_2 \cdots |b^\nu\rangle_n \tag{30.1}$$

其中 $b^\alpha, b^\beta, \cdots, b^\nu$ 取本征值组的各种可能的排列; 基矢的总数是单粒子空间基矢数目的 n 次幂.

然而, 描写系统状态的矢量必须对粒子编号的对调是对称的或反对称的,

上述基矢并不是每一个都满足这个要求. 所以, 这样构造的直积空间 R_n' 中有大量的矢量不满足对称或反对称的条件, 既然不满足对称性要求的矢量不描写系统的状态, 只好设法把这些矢量去掉, 在 R_n' 中只把全部满足对称性要求(对称或反对称)的矢量留下来, 构成一个全部由对称矢量组成的空间和一个全部由反对称矢量组成的空间, 这两个空间用 $R_{n\mathrm{S}}$ 和 $R_{n\mathrm{A}}$ 表示, 它们都是 R_n' 的子空间.

为此, 用空间 R_n' 的基矢(30.1)式构成一组对称化的基矢:

$$|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle_{\mathrm{S}}=\frac{1}{n!}\sum_{\mathrm{P}}\mathrm{P}|b^{\alpha}\rangle_1|b^{\beta}\rangle_2\cdots|b^{\nu}\rangle_n \tag{30.2}$$

和一组反对称的基矢:

$$|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle_{\mathrm{A}}=\frac{1}{n!}\sum_{\mathrm{P}}(-1)^p\,\mathrm{P}|b^{\alpha}\rangle_1|b^{\beta}\rangle_2\cdots|b^{\nu}\rangle_n \tag{30.3}$$

在上式中, P 是一个算符, 其作用是对粒子编号1, 2, …, n 取一种排列; 取和号下面的 P 表示对一切排列取和; p 表示置换次数, 即在第二式中的系数$(-1)^p$当 P 为偶置换时为+1, 当 P 为奇置换时为−1. 有时也可以将 P 理解为保持粒子编号1, 2, …, n 不动而对 b^{α}, b^{β}, …, b^{ν}作排列, 取和的结果与保持 b 不动排列粒子编号是一样的. 不过这时若 b^{α}与 b^{β}相等, b^{α}与 b^{β}的置换也要算数.

下面把(30.2)和(30.3)二式统一成一个形式, 使它既能代表对称的基矢, 又能代表反对称的基矢, 使以后的计算大大简化. 可以把它们写成下式的形式, 并统称之为**对称化基矢**:

$$|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle=\frac{1}{n!}\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^p\,\mathrm{P}|b^{\alpha}\rangle_1|b^{\beta}\rangle_2\cdots|b^{\nu}\rangle_n \tag{30.4}$$

只需对玻色子取 $\varepsilon=1$, 对费米子取 $\varepsilon=-1$即可. 这一基矢描写的是在 n 个粒子中, 有一个处于 b^{α}态, 一个处于 b^{β}态, …… , 一个处于 b^{ν}态的状态. 由于已经对称化(以后用对称化一词兼代表反对称化), 粒子的编号已无物理意义, 因此左边的基矢符号中不出现粒子的编号.

对于玻色子系统, $b^{\alpha}, b^{\beta}, \cdots, b^{\nu}$ 中可以有几个相等, 而它们在(30.4)式左边基矢符号内的次序可以任意; 对于费米子系统, $b^{\alpha}, b^{\beta}, \cdots, b^{\nu}$ 之间每对调一次, 基矢要改变符号, 因而这些 b 中不能有相同的, 这正是**泡利不相容原理**的反映.

注意并不是在基矢$|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle$中, $b^{\alpha}, b^{\beta}, \cdots, b^{\nu}$分别取一切值(算符 B 的本征值)的都是不同的基矢, 其中有不少基矢实际上是相同的. 例如三粒子系统, 对称的$|3;b^1b^2b^3\rangle$和$|3;b^1b^3b^2\rangle$是相同的基矢, 而反对称的$|3;b^1b^2b^3\rangle$和$|3;b^1b^3b^2\rangle$则相差一个负号, 用其中一个做基矢就不必用第二个了. 因此,

可以说，在基矢$|n;b^{\alpha}\,b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle$中，$n$ 个 b 值的每一种组合(而不是排列)代表一个基矢.

我们所说玻色子系统用对称的态矢量描写，费米子系统用反对称的态矢量描写，这是指描写整个系统的态矢量而言. 常有这种情况，电子系统的整个希尔伯特空间可以写成两个空间的直积，一个是位形希尔伯特空间 R_C，一个是自旋希尔伯特空间 R_S：

$$R=R_C\otimes R_S$$

使整个态矢量反对称可有两种情况：R_C 是对称的，R_S 是反对称的；以及 R_C 是反对称的，R_S 是对称的. 所以，尽管电子是费米子，研究对称的自旋空间仍是有必要的.

通常玻色子系统和费米子系统的理论是分别讨论的. 然而二者的共同点甚多，分开讨论难以体现. 本书采用 de Boer 的方法[1]，在(30.4)式的基础上将两种系统的理论一起讨论. 以下的所有公式，如无特别声明，都同时适用于两种粒子的系统. 只要对玻色子取 $\varepsilon=1$，对费米子取 $\varepsilon=-1$即可. 由于我们的讨论同时在 R_{nS} 和 R_{nA} 两个空间进行，今后将它们统称为 R_n.

练习 30.1 两个全同粒子构成一个系统，讨论它的自旋希尔伯特空间. 证明若粒子的自旋为 s，则对称希尔伯特空间与反对称希尔伯特空间维数之比为 $(s+1)/s$.

练习 30.2 两个自旋为1的粒子构成全同粒子系统. 若其单粒子自旋态矢量$|\alpha\rangle,|\beta\rangle$和$|\gamma\rangle$的 S_z 量子数分别为1，0和 -1. 试在其自旋希尔伯特空间中具体写出系统的全部对称基矢和反对称基矢，并给出每个基矢的总自旋角动量 J^2 和 J_z 之值.

练习 30.3 取单电子算符 B 为自旋 S_z，则其本征值 $b_1=+\hbar/2$，$b_2=-\hbar/2$，简写为 $b_1=+,b_2=-$. 讨论5电子系统的对称自旋态 $|\Psi\rangle$：

$$|\Psi\rangle=|5;+++++\rangle$$

系统的总自旋算符为 $\boldsymbol{S}$，

$$\boldsymbol{S}=\sum_i \boldsymbol{S}_i$$

(1) 求 S_- 对 $|\Psi\rangle$ 的作用，即求 $S_-^n|\Psi\rangle=|\Psi_n\rangle$，$n=1,2,\cdots,6$，写成$|5;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\delta}\rangle$形式.

(2) 证明$|\Psi\rangle,|\Psi_1\rangle,\cdots,|\Psi_5\rangle$都是 S_z 的本征矢量，求出本征值.

(3) 证明$|\Psi\rangle,|\Psi_1\rangle,\cdots,|\Psi_5\rangle$都是 S^2 的本征矢量，求出本征值.

---

[1] de Boer J. Construction Operator Formalism in Many Particle Systems. In: de Boer and Uhlenbeck, Studies in Statistical Mechanics. Reading: Addison - Wesley Publishing Company, 1965. Vol.Ⅲ, pp. 213～275

§30-2 正交归一化关系和完全性关系

我们在系统的直积空间中，确定了对称化的基矢

$$|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle=\frac{1}{n!}\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^{p}\,\mathrm{P}|b^{\alpha}\rangle_{1}|b^{\beta}\rangle_{2}\cdots|b^{\nu}\rangle_{n}$$

其中 $b^{\alpha},b^{\beta},\cdots,b^{\nu}$ 各取一切的可能值. 由于这些值是单粒子算符 B 的本征值，b 可以有离散谱，也可以有连续谱；二种情况的计算是相同的，所差的只是一个是取和，一个是积分. 现在约定，下面写成连续谱的积分形式，若 b 有离散谱，将各式中的积分理解为取和即可.

现在讨论这些基矢的正交归一化问题. 取任一基左矢

$$\langle n;b^{\alpha'}b^{\beta'}\cdots b^{\nu'}|=\frac{1}{n!}\sum_{\mathrm{P}'}\varepsilon^{p'}\,\mathrm{P}'_{1}\langle b^{\alpha'}|_{2}\langle b^{\beta'}|\cdots{}_{n}\langle b^{\nu'}|$$

计算这个基左矢与上述基右矢的内积：

$$\begin{aligned}&\langle n;b^{\alpha'}b^{\beta'}\cdots b^{\nu'}|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle\\&=\frac{1}{(n!)^{2}}\sum_{\mathrm{P}'}\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^{p'}\varepsilon^{p}\,\mathrm{P}'\mathrm{P}\,{}_{1}\langle b^{\alpha'}|b^{\alpha}\rangle_{1}\,{}_{2}\langle b^{\beta'}|b^{\beta}\rangle_{2}\cdots{}_{n}\langle b^{\nu'}|b^{\nu}\rangle_{n}\end{aligned}\tag{30.5}$$

右边的取和中，包括了 n 个量 $b^{\alpha'},b^{\beta'},\cdots,b^{\nu'}$ 取各种排列的项和另外 n 个量 $b^{\alpha},b^{\beta},\cdots,b^{\nu}$ 取各种排列的项，一共是 $(n!)^{2}$ 项. 可以这样考虑：先令 $b^{\alpha'},b^{\beta'},\cdots$ 等按原次序不动，进行 P 操作，即取 $b^{\alpha},b^{\beta},\cdots,b^{\nu}$ 的一切排列，得出 $n!$ 项；这些项之和，称为第 1 组，它们是

$$\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^{p}\,\mathrm{P}\,{}_{1}\langle b^{\alpha'}|b^{\alpha}\rangle_{1}\,{}_{2}\langle b^{\beta'}|b^{\beta}\rangle_{2}\cdots{}_{n}\langle b^{\nu'}|b^{\nu}\rangle_{n}\tag{30.6}$$

其次，进行一次 P′的操作，取 $b^{\alpha'},b^{\beta'},\cdots,b^{\nu'}$ 的另一个排列后固定不动，再全部取 $b^{\alpha},b^{\beta},\cdots,b^{\nu}$ 的一切排列各项之和，称为第 2 组；再改变 $b^{\alpha'},b^{\beta'},\cdots,b^{\nu'}$ 的一个排列，构成第3组，依此类推，共有 $n!$ 组.

现在，在第 1 组这里取一项，例如取 $b^{\alpha},b^{\beta},\cdots,b^{\nu}$ 取原次序的那一项；在这一项中，$b^{\alpha'}$ 与 b^{α} 配对，$b^{\beta'}$ 与 b^{β} 配对，…… 等等. 与此配对情况相同的项，在第 2 组中也必定有一项，差别是与第 1 组那一项相比，各对先后次序有所不同. 这两项既然只有次序的不同，故两组取和的数值是相等的. 此外，二者的符号也相同，因为这两项的差别仅在于已结成的各对间的若干次对调，单个的 $b^{\alpha'},b^{\beta'}$ 或 b^{α},b^{β} 的对调要改变一次符号，现在成对对调，符号就不变了.

这样，第 1 组中的任何一项，都能在第 2 组中找到相等的一项，由此得出结论，第 2 组和第 1 组完全相等. 同样，第 3 组、第 4 组等每一组都和第 1 组完全相等. (30.5)式右边双取和号下的值等于第 1组(30.6)式的 $n!$ 倍. 于是(30.5)式成为

$$\langle n;b^{\alpha'}b^{\beta'}\cdots b^{\nu'}|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle$$
$$=\frac{1}{n!}\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^{p}\,\mathrm{P}\,{}_{1}\langle b^{\alpha'}|b^{\alpha}\rangle_{1}\,{}_{2}\langle b^{\beta'}|b^{\beta}\rangle_{2}\cdots{}_{n}\langle b^{\nu'}|b^{\nu}\rangle_{n} \tag{30.7}$$

由于单粒子本征矢量的正交归一性，有$\langle b^{\alpha'}|b^{\alpha}\rangle=\delta(b^{\alpha'}-b^{\alpha})$等，上式成为

$$\langle n;b^{\alpha'}b^{\beta'}\cdots b^{\nu'}|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle$$
$$=\frac{1}{n!}\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^{p}\,\mathrm{P}\delta(b^{\alpha'}-b^{\alpha})\delta(b^{\beta'}-b^{\beta})\cdots\delta(b^{\nu'}-b^{\nu}) \tag{30.8}$$

这就是对称化基矢的正交归一化关系.

根据这个关系，不同的基矢是正交的，但一个基矢与自己的内积并不全等于1，对于连续谱也不全等于δ函数，而有时是δ函数再乘一个常数. 目前我们还不想改变这个情况，因为(30.8)式是很方便的，一律改成1或δ函数反而不便. 可以认为(30.8)式右边是全同粒子系统的**对称化的δ函数**. 这种情况仍称之为归一化.

下面给出一个 n 粒子系统两基矢的内积与$(n-1)$粒子系统两基矢内积的关系.

内积定理

$$\langle n;b^{\alpha'}b^{\beta'}b^{\gamma'}\cdots b^{\nu'}|n;b^{\alpha}b^{\beta}b^{\gamma}\cdots b^{\nu}\rangle$$
$$=\frac{1}{n}(\langle b^{\alpha'}|b^{\alpha}\rangle\langle n-1;b^{\beta'}b^{\gamma'}\cdots b^{\nu'}|n-1;b^{\beta}b^{\gamma}\cdots b^{\nu}\rangle$$
$$+\varepsilon\langle b^{\alpha'}|b^{\beta}\rangle\langle n-1;b^{\beta'}b^{\gamma'}\cdots b^{\nu'}|n-1;b^{\alpha}b^{\gamma}\cdots b^{\nu}\rangle$$
$$+\varepsilon^{2}\langle b^{\alpha'}|b^{\gamma}\rangle\langle n-1;b^{\beta'}b^{\gamma'}\cdots b^{\nu'}|n-1;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle$$
$$+\cdots+\varepsilon^{n-1}\langle b^{\alpha'}|b^{\nu}\rangle\langle n-1;b^{\beta'}b^{\gamma'}\cdots b^{\nu'}|n-1;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\mu}\rangle) \tag{30.9}$$

证明 根据(30.8)式，有

$$\langle n;b^{\alpha'}b^{\beta'}b^{\gamma'}\cdots b^{\nu'}|n;b^{\alpha}b^{\beta}b^{\gamma}\cdots b^{\nu}\rangle$$
$$=\frac{1}{n!}\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^{p}\,\mathrm{P}\langle b^{\alpha'}|b^{\alpha}\rangle\langle b^{\beta'}|b^{\beta}\rangle\cdots\langle b^{\nu'}|b^{\nu}\rangle$$
$$=\frac{1}{n}\Bigg[\langle b^{\alpha'}|b^{\alpha}\rangle\frac{1}{(n-1)!}\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^{p}\,\mathrm{P}\langle b^{\beta'}|b^{\beta}\rangle\langle b^{\gamma'}|b^{\gamma}\rangle\cdots\langle b^{\nu'}|b^{\nu}\rangle$$
$$+\varepsilon\langle b^{\alpha'}|b^{\beta}\rangle\frac{1}{(n-1)!}\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^{p}\,\mathrm{P}\langle b^{\beta'}|b^{\alpha}\rangle\langle b^{\gamma'}|b^{\gamma}\rangle\cdots\langle b^{\nu'}|b^{\nu}\rangle$$
$$+\varepsilon^{2}\langle b^{\alpha'}|b^{\gamma}\rangle\frac{1}{(n-1)!}\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^{p}\,\mathrm{P}\langle b^{\beta'}|b^{\alpha}\rangle\langle b^{\nu'}|b^{\beta}\rangle\cdots\langle b^{\nu'}|b^{\nu}\rangle+\cdots$$

$$+\varepsilon^{n-1}\langle b^{\alpha'}|b^{\nu}\rangle\frac{1}{(n-1)!}\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^{p}\,\mathrm{P}\langle b^{\beta'}|b^{\alpha}\rangle\langle b^{\gamma'}|b^{\beta}\rangle\cdots\langle b^{\nu'}|b^{\mu}\rangle\Big] \tag{30.10}$$

上面最后一步是把 $n!$ 项的取和式中含 $\langle b^{\alpha'}|b^{\alpha}\rangle$ 的各项集中到一起，含 $\langle b^{\alpha'}|b^{\beta}\rangle$ 的各项集中到一起，等等；方括号中第二项的 ε 是由各右矢中将 b^{β} 与 b^{α} 对调引起，第三项的 ε^2 是将 b^{γ} 与 b^{β} 及 b^{α} 对调引起；而各项的其余部分恰好就是$(n-1)$粒子系统在 R_{n-1} 空间中的基矢的内积，从而得出(30.9)式，证毕.

最后讨论一下基矢$|n;b^{\alpha},b^{\beta},\cdots,b^{\nu}\rangle$[(30.4)式]在$n$粒子希尔伯特空间中的完全性问题. 由于描写系统的态矢量都是对称化的 (包括对称的和反对称的)，我们在 n 粒子的直积空间中构造了许多对称化的基矢$|n;b^{\alpha},b^{\beta},\cdots,b^{\nu}\rangle$构成了对称化的空间 R_n. 固然这些对称化基矢的各种叠加一定是对称化的，但是这些对称化基矢的所有叠加是否已将直积空间中对称化的矢量包括无遗呢?这还是需要讨论的.

设$|\Psi\rangle$是 n 粒子直积空间 R'_n 中的一个对称化的矢量，它的对称化特点可以表现为

$$\mathrm{P}|\Psi\rangle=\varepsilon^{p}|\Psi\rangle$$

即如将$|\Psi\rangle$中的粒子编号作一重新排列，对玻色子$|\Psi\rangle$无变化，而对费米子则视排列的奇偶性而多一个因子$(-1)^p$. 现在在直积空间 R'_n 中，按其全部基矢(30.1)式 (包括不对称的)展开

$$|\Psi\rangle=|b^{\alpha}\rangle_1|b^{\beta}\rangle_2\cdots|b^{\nu}\rangle_n c_1+|b^{\alpha'}\rangle_1|b^{\beta'}\rangle_2\cdots|b^{\nu'}\rangle_n c_2+\cdots$$

右边包含很多项，每项有一系数 $c_1,c_2,\cdots$.

把上式两边对粒子编号取排列 P，并对全部不同排列取和，取和时加上符号因子ε^p，即

$$\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^{p}\,\mathrm{P}|\Psi\rangle=\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^{p}\,\mathrm{P}|b^{\alpha}\rangle_1|b^{\beta}\rangle_2\cdots|b^{\nu}\rangle_n c_1+\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^{p}\,\mathrm{P}|b^{\alpha'}\rangle_1|b^{\beta'}\rangle_2\cdots|b^{\nu'}\rangle_n c_2+\cdots$$

根据(30.4)式，等号右边每一项都是一个对称化基矢的 $n!$ 倍(有些项是相同的对称化基矢)，而左边则是$|\Psi\rangle$的$n!$倍，于是得

$$|\Psi\rangle=|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle c_1+|n;b^{\alpha'}b^{\beta'}\cdots b^{\nu'}\rangle c_2+\cdots$$

此式说明直积空间 R'_n 中的任何一个对称化的矢量，都是对称化基矢(30.4)式的叠加. 亦即在直积空间中取出了对称和反对称两个子空间后，在这子空间之外再没有对称或反对称的矢量存在. 这就是说，所取的对称化基矢$|n;b^{\alpha},b^{\beta},\cdots,b^{\nu}\rangle$对 n 粒子系统是完全的，可以用来叠加出所有对称化的矢量，于是有完全性关系：

$$\iint\cdots\int \mathrm{d}b^{\alpha}\,\mathrm{d}b^{\beta}\cdots\mathrm{d}b^{\nu}|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle\langle n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}|=1 \tag{30.11}$$

这样,就以单粒子算符 B 为基础建立了一个 n 粒子系统的对称化的希尔伯特空间. 这个空间中的对称化的基矢是 $|n;b^{\alpha},b^{\beta},\cdots,b^{\nu}\rangle$ [(30.4)式], 以这组基矢上的分量描写对称化的矢量, 称为**对称化的 B 表象**.

练习 30.4 设单粒子算符 B 有三个本征值 b^1,b^2,b^3, 简写为1, 2, 3, 对于玻色子系统计算下列内积:

$$\langle 123|123\rangle,\ \langle 112|112\rangle,\ \langle 112|211\rangle,\ \langle 111|111\rangle$$

对于费米子系统, 计算

$$\langle 12|12\rangle,\ \langle 123|123\rangle,\ \langle 123|132\rangle$$

态矢量 $|n;b^1,b^2,b^3\rangle$ 中的粒子数 n 已经省去, 单粒子的本征矢量是归一化的.

练习 30.5 (1) 试将三粒子系统的对称化 δ 函数

$$\frac{1}{6}\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^{p}\,\mathrm{P}\,\delta(b^{\alpha'}-b^{\alpha})\delta(b^{\beta'}-b^{\beta})\delta(b^{\gamma'}-b^{\gamma})$$

具体展开成 6 项.

(2) 利用此展开具体验证: 若函数 $f(b^{\alpha}b^{\beta}b^{\gamma})$ 对其自变量的对调是对称化的(即具有对称性或反对称性), 则对称化的 δ 函数的作用与普通的 δ 函数相同, 即具有类似于下式的关系:

$$\int f(b)\delta(b-b')\,\mathrm{d}b=f(b')$$

练习 30.6 内积定理(30.9)式的右边各项中的左矢是相同的. 内积定理还有一个类似的形式, 其右边各项中右矢是相同的, 试导出这一形式的内积定理.

练习 30.7 求练习30.3中的 $|\Psi\rangle,|\Psi_1\rangle,\cdots,|\Psi_5\rangle$ 的模方.

§30-3 应用例: 转动算符矩阵元的直接计算

本小节讨论对称化基矢的一个应用. 我们离题稍微远一点, 讨论转动算符 $D(\alpha\beta\gamma)$ 即(19.50)式:

$$D(\alpha\beta\gamma)=D(\boldsymbol{n}\varphi)=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varphi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}} \tag{30.12}$$

在角动量表象中的矩阵元即(22.56)式:

$$D^{j}_{m'm}(\alpha\beta\gamma)=\langle jm'|D(\alpha\beta\gamma)|jm\rangle \tag{30.13}$$

这一次不用群论, 采用直接计算的方法.

首先讨论 $j=1/2$ 的情况, 计算 $D^{1/2}(0\beta0)$:

$$D^{1/2}(0\beta0)=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\beta S_y}=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\beta}{2}\sigma_y}$$

$$=\left[1-\frac{1}{2!}\left(\frac{\beta}{2}\right)^2+\frac{1}{4!}\left(\frac{\beta}{2}\right)^4-\cdots\right]\sigma_y^2+(-\mathrm{i})\left[\frac{1}{1!}\left(\frac{\beta}{2}\right)-\frac{1}{3!}\left(\frac{\beta}{2}\right)^3+\cdots\right]\sigma_y$$

$$= \cos\frac{\beta}{2} - \mathrm{i}\sin\frac{\beta}{2}\sigma_y$$

于是得

$$D^{1/2}_{m'm}(0\beta 0) = \begin{pmatrix} \cos\dfrac{\beta}{2} & -\sin\dfrac{\beta}{2} \\ \sin\dfrac{\beta}{2} & \cos\dfrac{\beta}{2} \end{pmatrix} \tag{30.14}$$

与$\alpha=\gamma=0$的(22.41)式一致.

对于 $j\geq 1$ 的情况, $D|jm\rangle$没有简单的计算方法. 为了利用上面的结果, 取 $2j$ 个自旋1/2粒子, 构成一个全同粒子系统, 使它的总角动量 J^2 和 J_z 的量子数为 j 和 m, 即构造一个状态 $|jm\rangle$ 然后用 D 来作用[1].

$$|jm\rangle = \sqrt{\frac{(j+m)!(j-m)!}{(2j)!}}\sum_{\mathrm{P}}\mathrm{P}\underbrace{|\alpha\rangle|\alpha\rangle\cdots|\alpha\rangle}_{(j+m)\text{个}}\underbrace{|\beta\rangle|\beta\rangle\cdots|\beta\rangle}_{(j-m)\text{个}} \tag{30.15}$$

$$= \sqrt{\frac{(j+m)!(j-m)!}{(2j)!}}\sum_{\mathrm{P}}\mathrm{P}(|\alpha\rangle)^{j+m}(|\beta\rangle)^{j-m} \tag{30.16}$$

式中$|\alpha\rangle$和$|\beta\rangle$为自旋 S^2 和 S_z 的本征矢量(不要与转角α、β混淆), S_z 的量子数分别为+1/2和−1/2. 由于$|jm\rangle$必须归一化为 1, 而(30.2)式的形式是未归一化的, 所以带来了一个归一化常数; 这里 $(2j)!/[(j+m)!(j-m)!]$ 是取和式展开后的项数.

在(30.15)式中, 本来每一个粒子应写一矢量, 下面还应加上粒子编号 1, 2, 3, …, $(2j)$, 由于要取各种不同排列, 粒子编号已经省去; 进一步又可简写成 $|\alpha\rangle^{j+m}|\beta\rangle^{j-m}$ 的形式, 即(30.16)式, 只要记得每一个粒子只有一个$|\alpha\rangle$或$|\beta\rangle$即可.

下面用转动算符 $D(0\beta 0)$作用. (30.12)式中指数上的 $\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}$ 应为

$$\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J} = \boldsymbol{e}_2\cdot\boldsymbol{J} = J_y = \sum_{i=1}^{2j}\frac{\hbar}{2}\sigma_{yi}$$

σ_{yi}是第 i 个粒子的泡利算符σ_y.

这样, 转动算符 $D(0\beta 0)$ 对系统态 $|jm\rangle$的作用就完全可以利用(30.14)式和(30.15)式来计算了:

$$D^j(0\beta 0)|jm\rangle = \prod_{i=1}^{2j} D^{1/2}(0\beta 0)|jm\rangle$$

式中右边没有标出粒子序号 i, 因为每个粒子都处于同等地位, 在(30.15)式中

[1] 谢国芳. D 函数的一种初等推导及应用. 大学物理, 1996 (1): 14

每个$|\alpha\rangle$或$|\beta\rangle$上作用一个$D^{1/2}(0\beta 0)$即可.

根据(30.14)式, 有

$$D^{1/2}(0\beta 0)|\alpha\rangle=\cos\frac{\theta}{2}|\alpha\rangle+\sin\frac{\theta}{2}|\beta\rangle$$

$$D^{1/2}(0\beta 0)|\beta\rangle=-\sin\frac{\theta}{2}|\alpha\rangle+\cos\frac{\theta}{2}|\beta\rangle$$

于是有

$$\begin{aligned}
&D^j(0\beta 0)|jm\rangle\\
&=\sqrt{\frac{(j+m)!(j-m)!}{(2j)!}}\sum_{\mathrm{P}}\mathrm{P}\left[\cos\frac{\theta}{2}|\alpha\rangle+\sin\frac{\theta}{2}|\beta\rangle\right]^{j+m}\left[-\sin\frac{\theta}{2}|\alpha\rangle+\cos\frac{\theta}{2}|\beta\rangle\right]^{j-m}\\
&=\sqrt{\frac{(j+m)!(j-m)!}{(2j)!}}\sum_{\mathrm{P}}\mathrm{P}\sum_{r}\sum_{s}\frac{(j+m)!}{r!(j+m-r)!}\frac{(j-m)!}{s!(j-m-s)!}\\
&\quad\times\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{r}\left(\sin\frac{\beta}{2}\right)^{j+m-r}\left(-\sin\frac{\beta}{2}\right)^{s}\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{j-m-s}|\alpha\rangle^{r}|\beta\rangle^{j+m-r}|\alpha\rangle^{s}|\beta\rangle^{j-m-s}
\end{aligned}$$

令$r+s=j+m'$, 将对r取和改为对m'取和, 上式成为

$$\begin{aligned}
D^j(0\beta 0)|jm\rangle=&\sum_{m'}\left[\sqrt{\frac{(j+m')!(j-m')!}{(2j)!}}\sum_{\mathrm{P}}\mathrm{P}|\alpha\rangle^{j+m'}|\beta\rangle^{j-m'}\right]\\
&\times\sum_{s}(-1)^{s}\sqrt{\frac{(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!}{(j+m'-s)!(j-m-s)!s!(m-m'+s)!}}\\
&\times\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2j-m+m'-2s}\left(\sin\frac{\beta}{2}\right)^{m-m'+2s}
\end{aligned}\tag{30.17}$$

该式右边方括号内为$|jm'\rangle$, 于是得

$$D^j(0\beta 0)|jm\rangle=\sum_{m'}|jm'\rangle D^j_{m'm}(0\beta 0)\tag{30.18}$$

式中的$D^j_{m'm}(0\beta 0)$与(22.38)式一致. 这就达到利用全同粒子态矢量直接求转动算符矩阵元的目的.

练习 30.8 (1) 写出自旋为1的粒子的算符S_y在S^2S_z表象中的矩阵[参见(22.51)式], 仿照求出(30.14)式的方法求$D^1_{m'm}(0\beta 0)$.

(2) 将正文中利用全同粒子态矢量的方法具体化, 取$j=1$, 用两个自旋1/2粒子1, 2构成$|1,m\rangle$态, 取粒子的自旋态矢量为$|\alpha\rangle_1$, $|\beta\rangle_1$和$|\alpha\rangle_2$, $|\beta\rangle_2$, 取$J_y=S_{1y}+S_{2y}$, 求出$D^1_{m'm}(0\beta 0)$.

§31 产生算符和消灭算符

对于一个 n 粒子系统，已经有了一个对称化空间 R_n，它的基矢是 $\{|n;b^\alpha b^\beta\cdots b^\nu\rangle\}$. 但是由于这种基矢数目很多（$b^\alpha, b^\beta, \cdots, b^\nu$ 分别取不同本征值，但其中有一些是相同的），彼此间又没有明显的联系，而粒子数不同的各个对称化空间的基矢之间更没有简单的关系，这给理论的数学处理带来很大不便. 为此，仿照单粒子理论中上升算符与下降算符的方法，定义数目较少的算符，明显而简单地表出各个对称化空间的基矢的联系. 这样做的结果，极大地推动了理论的进展，同时为处理粒子数可变的系统作了很好的准备. 这种方法通常称为“二次量子化”方法.

§31-1 定义

这里仍讨论 B 表象，以单粒子算符 B 的本征矢量 $\{|b^\alpha\rangle\}$ 为基础. 首先定义一个什么粒子都没有的状态 $|0\rangle$，这个状态也就确定了一个 $n=0$ 的一维空间 R_0. 定义一个算符 $a^\dagger(b)$，用它来得出 $n=1, 2, 3, \cdots$ 等系统的对称化 B 表象的基矢：

$$\begin{aligned}
&a^\dagger(b)|0\rangle = |1;b\rangle \\
&a^\dagger(b)|1;b^\alpha\rangle = \sqrt{2}\,|2;bb^\alpha\rangle \\
&a^\dagger(b)|2;b^\alpha b^\beta\rangle = \sqrt{3}\,|3;bb^\alpha b^\beta\rangle \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
&a^\dagger(b)|n;b^\alpha b^\beta\cdots b^\nu\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1;bb^\alpha b^\beta\cdots b^\nu\rangle
\end{aligned} \tag{31.1}$$

算符 $a^\dagger(b)$ 称为**产生算符**. 它的意义是清楚的，$a^\dagger(b)$ 作用在一个 n 粒子 B 值确定的状态上，所得的状态是在原状态中增加一个 B 值为 b 的粒子. 注意对于玻色子和费米子，$a^\dagger(b)$ 算符是不同的. 因为我们对于这两种情况采用统一描述，这种不同在形式上看不出来. 例如对于玻色子，b 与已有的 $b^\alpha, b^\beta, \cdots$ 之一可以相同，但对于费米子则不行，若 b 与已有的 $b^\alpha, b^\beta, \cdots$ 之一相同，则 $a^\dagger(b)$ 对此态的作用结果为零.

于是，可以把粒子数 n 任意的系统的基矢，统一用真空态 $|0\rangle$ 和适当的产生算符表示出来：

$|0\rangle$ 在 R_0 空间

$|1;b^\alpha\rangle = a^\dagger(b^\alpha)|0\rangle$ 在 R_1 空间

$|2;b^\alpha b^\beta\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{2!}}a^\dagger(b^\alpha)a^\dagger(b^\beta)|0\rangle$ 在 R_2 空间

…… ……

$$|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle=\frac{1}{\sqrt{n!}}a^{\dagger}(b^{\alpha})a^{\dagger}(b^{\beta})\cdots a^{\dagger}(b^{\nu})|0\rangle \qquad \text{在 } R_n \text{ 空间}$$

产生算符作用的次序,对于玻色子没有关系,对于费米子则不然,由于新产生的粒子规定要写在基矢的最前面(最左端),所以

$$a^{\dagger}(b^{\alpha})a^{\dagger}(b^{\beta})|n;b^{\gamma}\cdots b^{\nu}\rangle=\sqrt{(n+1)(n+2)}\,|n+2;b^{\alpha}b^{\beta}b^{\gamma}\cdots b^{\nu}\rangle$$

$$a^{\dagger}(b^{\beta})a^{\dagger}(b^{\alpha})|n;b^{\gamma}\cdots b^{\nu}\rangle=\sqrt{(n+1)(n+2)}\,|n+2;b^{\beta}b^{\alpha}b^{\gamma}\cdots b^{\nu}\rangle$$

$$=\varepsilon\sqrt{(n+1)(n+2)}\,|n+2;b^{\alpha}b^{\beta}b^{\gamma}\cdots b^{\nu}\rangle$$

由此得 $a^{\dagger}(b)$与 $a^{\dagger}(b')$的对易关系为

$$a^{\dagger}(b)a^{\dagger}(b')-\varepsilon a^{\dagger}(b')a^{\dagger}(b)=0 \tag{31.2}$$

即对于玻色子,产生算符 $a^{\dagger}$是可对易的,对于费米子,当 $b'\neq b$ 时 $a^{\dagger}(b)$与 $a^{\dagger}(b')$是反对易的,而当 $b=b'$时 $a^{\dagger}(b)a^{\dagger}(b)=0$.

下面研究产生算符 $a^{\dagger}(b)$的伴算符 $a(b)$.

首先,$a(b)$对左矢的作用是清楚的,因为可以把前面 $a^{\dagger}(b)$与右矢的关系(31.1)式写成相应的 $a(b)$与左矢的形式,由此看出 $a(b)$是对左矢的产生算符:

$$\begin{aligned}
&\langle 0|a(b)=\langle 1;b|\\
&\langle 1;b^{\alpha}|a(b)=\sqrt{2}\,\langle 2;bb^{\alpha}|\\
&\langle 2;b^{\alpha}b^{\beta}|a(b)=\sqrt{3}\,\langle 3;bb^{\alpha}b^{\beta}|\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\langle n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}|a(b)=\sqrt{n+1}\,\langle n+1;bb^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}|
\end{aligned} \tag{31.3}$$

注意由右矢写出相应的左矢时,〈 |号内部的内容并不改变次序,因此,新产生的粒子仍应写在最左端.

同样可以得出 $a(b)$与 $a(b')$的对易关系:

$$a(b)a(b')-\varepsilon a(b')a(b)=0 \tag{31.4}$$

也可以写出

$$\begin{aligned}
&\langle 1;b^{\alpha}|=\langle 0|a(b^{\alpha})\\
&\langle 2;b^{\alpha}b^{\beta}|=\frac{1}{\sqrt{2!}}\langle 0|a(b^{\beta})a(b^{\alpha})\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\langle n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}|=\frac{1}{\sqrt{n!}}\langle 0|a(b^{\nu})\cdots a(b^{\beta})a(b^{\alpha})
\end{aligned}$$

注意上式中右边 $a(b^{\beta})a(b^{\alpha})$的次序与右矢相应关系的次序是相反的,这是因为靠近左矢的最左端的算符最先与左矢作用.

现在还不知道 $a(b)$作用在右矢上得什么结果,为此,把带有 $a(b)$的一个左矢等式

$$\langle n-1;b^{\beta'}b^{\gamma'}\cdots b^{\nu'}|\,a(b)=\sqrt{n}\,\langle n;bb^{\beta'}b^{\gamma'}\cdots b^{\nu'}|$$

与 R_n 中一个任意右矢 $|n;b^{\alpha}b^{\beta}b^{\gamma}\cdots b^{\nu}\rangle$ 作内积，并利用内积定理[(30.9式]得

$$\begin{aligned}
&\langle n-1;b^{\beta'}b^{\gamma'}\cdots b^{\nu'}|\,a(b)|\,n;b^{\alpha}b^{\beta}b^{\gamma}\cdots b^{\nu}\\
&=\sqrt{n}\langle n;bb^{\beta'}b^{\gamma'}\cdots b^{\nu'}|\,n;b^{\alpha}b^{\beta}b^{\gamma}\cdots b^{\nu}\rangle\\
&=\langle n-1;b^{\beta'}b^{\gamma'}\cdots b^{\nu'}|\left\{\frac{1}{\sqrt{n}}\left[\delta(b-b^{\alpha})|\,n-1;b^{\beta}b^{\gamma}\cdots b^{\nu}\rangle\right.\right.\\
&\quad+\varepsilon\delta(b-b^{\beta})|\,n-1;b^{\alpha}b^{\gamma}\cdots b^{\nu}\rangle+\varepsilon^{2}\delta(b-b^{\gamma})|\,n-1;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle\\
&\quad\left.\left.+\cdots+\varepsilon^{n-1}\delta(b-b^{\nu})|\,n-1;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\mu}\rangle\right]\right\}
\end{aligned}$$

上式对一切左矢成立，于是得到

$$\begin{aligned}
a(b)|\,n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle=\frac{1}{\sqrt{n}}\big[&\delta(b-b^{\alpha})|\,n-1;b^{\beta}b^{\gamma}\cdots b^{\nu}\rangle\\
&+\varepsilon\delta(b-b^{\beta})|\,n-1;b^{\alpha}b^{\gamma}\cdots b^{\nu}\rangle\\
&+\varepsilon^{2}\delta(b-b^{\gamma})|\,n-1;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle+\cdots\\
&+\varepsilon^{n-1}\delta(b-b^{\nu})|\,n-1;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\mu}\rangle\big]
\end{aligned}\tag{31.5}$$

这就是算符 $a(b)$ 作用在任意右矢 $|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle$ 上的结果. 上式是对玻色子和费米子的统一形式，对于玻色子，等号右边各项全部为正，而对于费米子，右边最多只能有一项，因为基矢中的 b 各不相同，因此项多只能有一个同 $a(b)$ 中的 b 相等.

从(31.5)式看到，算符 $a(b)$ 对于 n 粒子的对称化基矢 $|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle$ 的作用如下：第一，$a(b)$ 把 n 粒子基矢变成 $(n-1)$ 粒子基矢，因此 $a(b)$ 是**消灭算符**；第二，如果在 $|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle$ 态中有一个粒子处于 b 态，则算符 $a(b)$ 的作用正是去掉这个粒子得出其余 $(n-1)$ 个粒子的态，如果没有粒子处于 b 态，则 $a(b)$ 对此态的作用结果为零；第三，若在 $|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle$ 中有两个以上粒子处于 b 态(这种情况只有玻色子才有)，则 $a(b)$ 的作用是将处于 b 态的粒子对称地去掉一个，仍得出 $(n-1)$ 粒子的态.

最后来求 $a(b)$ 与 $a^{\dagger}(b)$ 的对易关系，这只要把 $a(b)a^{\dagger}(b')$ 和 $a^{\dagger}(b')a(b)$ 分别作用到任意的 n 粒子的对称化基矢上，比较两次结果即可得到：

$$a(b)a^{\dagger}(b')-\varepsilon a^{\dagger}(b')a(b)=\delta(b-b')\tag{31.6}$$

练习 31.1 证明 $a(b)$ 与 $a(b')$ 的对易关系(31.4)式和 $a(b)$ 与 $a^{\dagger}(b')$ 的对易关系(31.6)式.

练习 31.2 计算下列对易关系：

$$[a^{\dagger}(b)a(b),a^{\dagger}(b)a(b')\,a^{\dagger}(b')a(b)]$$

$$[a^\dagger(b')a(b'),\ a^\dagger(b)a(b')\,a^\dagger(b')a(b)]$$

练习 31.3 讨论全同粒子的自旋态. 设自旋为1/2的粒子的单粒子 S_z 的本征矢量为 $|\alpha\rangle$和$|\beta\rangle$, 相应的本征值为 $+\hbar/2$ 和 $-\hbar/2$: $a_\alpha^\dagger$、a_α和$a_\beta^\dagger$、a_β分别是α态和β态的产生和消灭算符. 现定义以下4个算符:

$$A=\frac{\hbar}{2}(a_\alpha^\dagger a_\alpha - a_\beta^\dagger a_\beta)$$

$$B=\hbar a_\alpha^\dagger a_\beta$$

$$C=\hbar a_\beta^\dagger a_\alpha$$

$$D=BC+A^2-\hbar A$$

求它们的对易关系: $[A,B]$, $[A,C]$, $[B,C]$, $[A,D]$, $[B,D]$, $[C,D]$.

练习 31.4 (1) 将归一化的对称自旋态$|jm\rangle$(30.15)式写成$|n;b^\alpha b^\beta\cdots b^\nu\rangle$的形式.

(2) 计算 $A|jm\rangle$, $B|jm\rangle$, $C|jm\rangle$, $D|jm\rangle$. A, B, C, D 见上题.

(3) 由此讨论 A, B, C, D 4个算符的物理意义.

练习 31.5 取单粒子算符为 $B=S_z$, 其两个本征态为 $|+\hbar/2\rangle=|\alpha\rangle$, $|-\hbar/2\rangle=|\beta\rangle$. $a_\alpha^\dagger$, $a_\beta^\dagger$, a_α, a_β 为相应的产生算符和消灭算符. 现有对称的多粒子自旋态 $|\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\rangle$, $|\alpha\alpha\alpha\alpha\beta\rangle$, $|\alpha\alpha\alpha\beta\beta\rangle$, 求下列算符作用到这些态上的结果:

$$A=\sum_{\sigma'}\sum_{\sigma}\sqrt{\frac{1}{2}-\sigma'}\sqrt{\frac{1}{2}+\sigma}\ a^\dagger_{\sigma',\frac{1}{2}}a^\dagger_{\sigma-\frac{1}{2}}a_\sigma a_{\sigma'}$$

$$B=\sum_{\sigma'}\sum_{\sigma}a^\dagger_{\sigma'}a^\dagger_\sigma a_\sigma a_{\sigma'}$$

式中σ及σ'取$\pm1/2$两值, $a_{\frac{1}{2}}=a_\alpha$, $a_{-\frac{1}{2}}=a_\beta$.

§31-2 占有数密度算符和总粒子数算符

由产生算符 $a^\dagger(b)$和消灭算符 $a(b)$可以构造出两个算符:

$$N(b)=a^\dagger(b)\,a(b),\qquad N=\int \mathrm{d}b N(b) \tag{31.7}$$

这两个算符对任一基矢的作用是

$$\begin{aligned}
&N(b)|n;b^\alpha b^\beta\cdots b^\nu\rangle=a^\dagger(b)a(b)|n;b^\alpha b^\beta\cdots b^\nu\rangle\\
&=a^\dagger(b)\frac{1}{\sqrt{n}}\left[\delta(b-b^\alpha)|n-1;b^\beta b^\gamma\cdots b^\nu\rangle+\varepsilon\,\delta(b-b^\beta)|n-1;b^\alpha b^\gamma\cdots b^\nu\rangle+\cdots\right.\\
&\qquad\left.+\varepsilon^{n-1}\delta(b-b^\nu)|n-1;b^\alpha b^\beta\cdots b^\mu\rangle\right]\\
&=\delta(b-b^\alpha)|n;bb^\beta b^\gamma\cdots b^\nu\rangle+\delta(b-b^\beta)|n;b^\alpha bb^\gamma\cdots b^\nu\rangle+\cdots\\
&\quad+\delta(b-b^\nu)|n;b^\alpha b^\beta\cdots b^\mu b\rangle\\
&=\left[\sum_\alpha^\nu\delta(b-b^\alpha)\right]|n;b^\alpha b^\beta\cdots b^\nu\rangle
\end{aligned}\tag{31.8}$$

而

$$\begin{aligned} N|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle &= \int \mathrm{d}b N(b)|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle \\ &= \left\{\int \mathrm{d}b\left[\sum_{\alpha}^{\nu}\delta(b-b^{\alpha})\right]\right\}|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle \\ &= n|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle \end{aligned} \tag{31.9}$$

上式最后一步是因为共有 n 个δ函数，而每个δ函数的积分都等于1.

由此看出，每一个 n 粒子基矢 $|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle$ 都是 N 的本征矢量，即对称化的 n 粒子空间 R_n 是 N 的本征子空间，本征值是系统总粒子数 n. 而每一基矢也是 $N(b)$的本征矢量，其本征值要看基矢中的 b^{α}, b^{β}, …, b^{ν} 等不等于 b，若没有等于 b 的，本征值为零，若有 l 个等于 b 的，则本征值是 l 个δ函数之和. 因此，N 是系统的**总粒子数算符**，$N(b)$是处于 b 态的**占有数密度算符**.

$N(b)$与产生算符 $a^{\dagger}(b')$及消灭算符 $a(b')$的对易关系是

$$\begin{aligned} [N(b),a^{\dagger}(b')] &= a^{\dagger}(b)\delta(b-b') \\ [N(b),a(b')] &= -a(b)\delta(b-b') \end{aligned} \tag{31.10}$$

将此二式积分，可得 N 与它们的对易关系是

$$\begin{aligned} [N,a^{\dagger}(b)] &= a^{\dagger}(b) \\ [N,a(b)] &= -a(b) \end{aligned} \tag{31.11}$$

注意以上四个对易关系对玻色子和费米子都是一样的.

练习 31.6 证明 $N(b)$同 $a^{\dagger}(b)$ 及 $a(b)$ 的对易关系为(31.10)式.

练习 31.7 设算符 B 有离散的本征值，把 $N(b)$的讨论改写成离散本征值的形式，证明在 $|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle$ 态中 $N(b)$的本征值是这个态中处于 b 态的粒子数.

§31-3 位置表象和表象变换

如果取单粒子力学量 B 为粒子的坐标 X(三维运动时包括 X_1, X_2, X_3三个算符，它们是一组算符完备组)，就可得到**对称化的位置表象**. 这一表象中的对称化基矢为 $|n;x^{\alpha}x^{\beta}\cdots x^{\nu}\rangle$，它们满足正交归一化条件和完全性条件：

$$\begin{aligned} &\langle n;x^{\alpha'}x^{\beta'}\cdots x^{\nu'}|n;x^{\alpha}x^{\beta}\cdots x^{\nu}\rangle \\ &= \frac{1}{n!}\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^{p}\,\mathrm{P}\delta(x^{\alpha'}-x^{\alpha})\,\delta(x^{\beta'}-x^{\beta})\cdots\delta(x^{\nu'}-x^{\nu}) \end{aligned} \tag{31.12}$$

$$\iint\cdots\int \mathrm{d}x^{\alpha}\,\mathrm{d}x^{\beta}\cdots\mathrm{d}x^{\nu}|n;x^{\alpha}x^{\beta}\cdots x^{\nu}\rangle\langle n;x^{\alpha}x^{\beta}\cdots x^{\nu}| = 1 \tag{31.13}$$

产生算符和消灭算符应表为 $a^{\dagger}(x)$ 和 $a(x)$，但是由于历史原因，习惯上不用 $a^{\dagger}$ 和 a，而用 $\psi^{\dagger}(x)$ 表示产生算符，$\psi(x)$表示消灭算符. $\psi^{\dagger}$ 和 ψ 是算符，印成黑体只是为了与以前各章表示态矢量的 ψ 相区别，与用黑体字表示矢量不同.

位置表象是一个连续的表象，对于这一表象，本节前面讨论中所得的普遍结果都是适用的. 产生算符和消灭算符的作用是

$$\psi^{\dagger}(x)|n;x^{\alpha}x^{\beta}\cdots x^{\nu}\rangle=\sqrt{n+1}|n+1;xx^{\alpha}x^{\beta}\cdots x^{\nu}\rangle \tag{31.14}$$

$$\begin{aligned}&\psi(x)|n;x^{\alpha}x^{\beta}\cdots x^{\nu}\rangle\\&=\frac{1}{\sqrt{n!}}\{\delta(x-x^{\alpha})|n-1;x^{\beta}x^{\gamma}\cdots x^{\nu}\rangle+\varepsilon\,\delta(x-x^{\beta})|n-1;x^{\alpha}x^{\gamma}\cdots x^{\nu}\rangle+\cdots\\&\quad+\varepsilon^{n-1}\delta(x-x^{\nu})|n-1;x^{\alpha}x^{\beta}\cdots x^{\mu}\rangle\}\end{aligned} \tag{31.15}$$

对称化基矢可以写成由产生算符表示的形式：

$$|n;x^{\alpha}x^{\beta}\cdots x^{\nu}\rangle=\frac{1}{\sqrt{n!}}\psi^{\dagger}(x^{\alpha})\psi^{\dagger}(x^{\beta})\cdots\psi^{\dagger}(x^{\nu})|0\rangle \tag{31.16}$$

产生算符与消灭算符的对易关系为

$$\begin{aligned}&\psi^{\dagger}(x)\psi^{\dagger}(x')-\varepsilon\psi^{\dagger}(x')\psi^{\dagger}(x)=0\\&\psi(x)\psi(x')-\varepsilon\psi(x')\psi(x)=0\\&\psi(x)\psi^{\dagger}(x')-\varepsilon\psi^{\dagger}(x')\psi(x)=\delta(x'-x)\end{aligned} \tag{31.17}$$

此外，占有数密度算符与总粒子数算符是

$$N(x)=\psi^{\dagger}(x)\psi(x),\quad N=\int \mathrm{d}x N(x) \tag{31.18}$$

这里，$N(x)$是粒子在位形空间 x 点的占有数密度算符.

下面以 B 表象和 X 表象为例，讨论两个不同的对称化表象之间的变换问题.

设 X 表象是已知的，现用 X 表象中的量去表示 B 表象中的量. B 表象的对称化基矢是

$$\begin{aligned}&|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle\\&=\iint\cdots\int \mathrm{d}x^{\alpha'}\,\mathrm{d}x^{\beta'}\cdots\mathrm{d}x^{\nu'}|n;x^{\alpha'}x^{\beta'}\cdots x^{\nu'}\rangle\langle n;x^{\alpha'}x^{\beta'}\cdots x^{\nu'}|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle\end{aligned} \tag{31.19}$$

式中的

$$\langle n;x^{\alpha'}x^{\beta'}\cdots x^{\nu'}|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle=\frac{1}{n!}\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^{p}\,\mathrm{P}\langle x^{\alpha'}|b^{\alpha}\rangle\langle x^{\beta'}|b^{\beta}\rangle\cdots\langle x^{\nu'}|b^{\nu}\rangle \tag{31.20}$$

是由 X 表象变到 B 表象的变换矩阵.

下面讨论怎样用 X 表象的产生消灭算符去表示 B 表象中的产生消灭算符. 为此，把 $a^{\dagger}(b)$作用到 B 表象的任意一个基矢上：

$$\begin{aligned}&a^{\dagger}(b)|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle=\sqrt{n+1}|n+1;bb^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle\\&=\sqrt{n+1}\iiint\cdots\int \mathrm{d}x\,\mathrm{d}x^{\alpha'}\,\mathrm{d}x^{\beta'}\cdots\mathrm{d}x^{\nu'}|n+1;xx^{\alpha'}x^{\beta'}\cdots x^{\nu'}\rangle\\&\qquad\times\langle n+1;xx^{\alpha'}x^{\beta'}\cdots x^{\nu'}|n+1;bb^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle\end{aligned}$$

在上式中加入了一个 R_{n+1}空间中对称化 X 表象基矢的完全性关系. 下面，应

用内积定理，并引入 x 的产生算符 $\psi^\dagger(x)$，由上式可得

$$a^\dagger(b)|n;b^\alpha b^\beta\cdots b^\nu\rangle=\frac{1}{n+1}\iiint\cdots\int \mathrm{d}x\,\mathrm{d}x^{\alpha'}\,\mathrm{d}x^{\beta'}\cdots\mathrm{d}x^{\nu'}\,\psi^\dagger(x)\,|n;x^{\alpha'}x^{\beta'}\cdots x^{\nu'}\rangle$$
$$\times\{\langle x|b\rangle\langle n;x^{\alpha'}x^{\beta'}\cdots x^{\nu'}|n;b^\alpha b^\beta\cdots b^\nu\rangle+\varepsilon\langle x^{\alpha'}|b\rangle\langle n;xx^{\beta'}\cdots x^{\nu'}|n;b^\alpha b^\beta\cdots b^\nu\rangle$$
$$+\cdots+\varepsilon^n\langle x^{\nu'}|b\rangle\langle n;xx^{\alpha'}\cdots x^{\mu'}|n,b^\alpha b^\beta\cdots b^\nu\rangle\}$$

改变上式中大括号前面的因子 $\psi^\dagger(x)|n;x^{\alpha'}x^{\beta'}\cdots x^{\nu'}\rangle=\varepsilon\psi^\dagger(x^{\alpha'})|n;xx^{\beta'}\cdots x^{\nu'}\rangle$ $=\varepsilon^2\psi^\dagger(x^{\beta'})|n;xx^{\alpha'}x^{\gamma'}\cdots x^{\nu'}\rangle=\cdots$，即可使上式右边各项分别出现一个 R_n 空间的完全性关系；将这些完全性关系去掉，各项就只剩下一重积分了，于是有

$$a^\dagger(b)|n;b^\alpha b^\beta\cdots b^\nu\rangle=\frac{1}{n+1}\left\{\int\mathrm{d}x\langle x|b\rangle\psi^\dagger(x)+\int\mathrm{d}x^{\alpha'}\langle x^{\alpha'}|b\rangle\psi^\dagger(x^{\alpha'})+\cdots\right.$$
$$\left.+\int\mathrm{d}x^{\nu'}\langle x^{\nu'}|b\rangle\psi^\dagger(x^{\nu'})\right\}|n;b^\alpha b^\beta\cdots b^\nu\rangle$$

上式等号右边的 $(n+1)$ 项积分是完全相同的，故得

$$a^\dagger(b)=\int\mathrm{d}x\langle x|b\rangle\psi^\dagger(x)\tag{31.21}$$

两边取伴算符得

$$a(b)=\int\mathrm{d}x\langle b|x\rangle\psi(x)\tag{31.22}$$

这就是 X 表象和 B 表象之间产生算符和消灭算符的关系，式中只有 X 和 B 的单粒子本征矢量的内积，它正是单粒子表象变换时的幺正矩阵元.

同样可以写出与上面相反的关系：

$$\psi^\dagger(x)=\int\mathrm{d}b\langle b|x\rangle a^\dagger(b)\tag{31.23}$$

$$\psi(x)=\int\mathrm{d}b\langle x|b\rangle a(b)\tag{31.24}$$

下面讨论一个特殊情况，取 B 为动量 P，这时

$$\langle x|p\rangle=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px}$$

于是有

$$\psi^\dagger(x)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\mathrm{d}p\,\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px}a^\dagger(p)$$
$$\psi(x)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\mathrm{d}p\,\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px}a(p)\tag{31.25}$$

我们发现，X 表象中的消灭算符 $\psi(x)$ 与 P 表象的消灭算符 $a(p)$ 之间的关系，同单粒子在 x 表象的态函数与 p 表象的态函数之间的关系，在形式上是一样的.

练习 31.8 试利用 X 和 B 两个表象中产生算符与消灭算符之间的关系(31.21)和(31.22)两式，直接证明在这两个表象中总粒子数算符相同，即

$$\int \psi^{\dagger}(x)\psi(x)\,\mathrm{d}x = \int a^{\dagger}(b)a(b)\,\mathrm{d}b \tag{31.26}$$

§31-4 算符的二次量子化形式

现在把全同粒子系统的算符写成用产生算符和消灭算符表示的形式. 由于全同粒子系统所具有的特点，这种写法给计算带来很大的简化.

n 粒子的全同粒子系统的力学量 G 有几种类型：一种可以写成 n 个单体力学量 $g_i^{(1)}$ 之和，如动能，在外场中的势能等；另一种类型可以写成 $n(n-1)$ 个双体力学量 $g_{ij}^{(2)}$ 之和，如一对粒子的相互作用势能等. 在凝聚态物理和原子核物理中，还有三体力学量 $g_{ijk}^{(3)}$，力学量 G 在 n 粒子系统中还应加上 $n(n-1)(n-2)$ 个 $g_{ijk}^{(3)}$ 之和. 于是，系统的力学量 G 可以写成

$$G=\sum_{i=1}^{n} g_i^{(1)} + \frac{1}{2!}\sum_{i=1}^{n}\sum_{\substack{j=1\\(j\neq i)}}^{n} g_{ij}^{(2)} + \frac{1}{3!}\sum_{i=1}^{n}\sum_{\substack{j=1\\(i\neq j\neq k)}}^{n}\sum_{k=1}^{n} g_{ijk}^{(3)} + \cdots \tag{31.27}$$

上式右边第二项所以要用2!去除，因为双体作用项 $g_{12}^{(2)}$ 和 $g_{21}^{(2)}$ 是一回事，而二者在取和式中都要出现，把相互作用计算重复了，所以要用2!去除；第三项用3!去除的理由与此相同. 现在将 G 写成对称化的 b 表象形式. 为此，用这个表象的基矢 $|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle$ 的完全性关系

$$\iint\cdots\int \mathrm{d}b^{\alpha}\,\mathrm{d}b^{\beta}\cdots\mathrm{d}b^{\nu}\,|b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle\langle b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}|=1$$

作用到 G 的两边，这里已将基矢符号中的粒子数 n 略去，得

$$\begin{aligned}
G=&\iint\cdots\int \mathrm{d}b^{\alpha'}\,\mathrm{d}b^{\beta'}\cdots\mathrm{d}b^{\nu'}\iint\cdots\int \mathrm{d}b^{\alpha}\,\mathrm{d}b^{\beta}\cdots\mathrm{d}b^{\nu}\\
&\times|b^{\alpha'}b^{\beta'}\cdots b^{\nu'}\rangle\langle b^{\alpha'}b^{\beta'}\cdots b^{\nu'}|\,G\,|b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle\langle b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}|\\
=&\frac{1}{n!}\iint\cdots\int \mathrm{d}b^{\alpha'}\,\mathrm{d}b^{\beta'}\cdots\mathrm{d}b^{\nu'}\iint\cdots\int \mathrm{d}b^{\alpha}\,\mathrm{d}b^{\beta}\cdots\mathrm{d}b^{\nu}\\
&\times a^{\dagger}(b^{\alpha'})a^{\dagger}(b^{\beta'})\cdots a^{\dagger}(b^{\nu'})|0\rangle\langle b^{\alpha'}b^{\beta'}\cdots b^{\nu'}|\,G\,|b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle\\
&\times\langle 0|a(b^{\nu})\cdots a(b^{\beta})a(b^{\alpha})
\end{aligned} \tag{31.28}$$

注意该式最后左矢的产生算符 $a(b)$ 的次序.

上式积分中的矩阵元

$$\langle b^{\alpha'}b^{\beta'}\cdots b^{\nu'}|\,G\,|b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle \tag{31.29}$$

中单体算符项为

$$\langle b^{\alpha'}b^{\beta'}\cdots b^{\nu'}|\sum_i g_i^{(1)}|b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle$$

$$=\frac{1}{(n!)^2}\sum_{\mathrm{P}'}\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^{p'+p}\,\mathrm{P}'\mathrm{P}\left\{{}_1\langle b^{\alpha'}|g_1^{(1)}|b^{\alpha}\rangle_1{}_2\langle b^{\beta'}|b^{\beta}\rangle_2\cdots{}_n\langle b^{\nu'}|b^{\nu}\rangle_n+\right.$$
$$+{}_1\langle b^{\alpha'}|b^{\alpha}\rangle_1{}_2\langle b^{\beta'}|g_2^{(1)}|b^{\beta}\rangle_2\cdots{}_n\langle b^{\nu'}|b^{\nu}\rangle_n+\cdots$$
$$\left.+{}_1\langle b^{\alpha'}|b^{\alpha}\rangle_1{}_2\langle b^{\beta'}|b^{\beta}\rangle_2\cdots{}_n\langle b^{\nu'}|g_n^{(1)}|b^{\nu}\rangle_n\right\}\tag{31.30}$$

双体算符项为

$$\frac{1}{2!}\langle b^{\alpha'}b^{\beta'}\cdots b^{\nu'}|\sum_i\sum_j g_{ij}^{(2)}|b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle$$

$$=\frac{1}{2!}\frac{1}{(n!)^2}\sum_{\mathrm{P}'}\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^{p'+p}\,\mathrm{P}'\mathrm{P}\left\{{}_1\langle b^{\alpha'}|_2\langle b^{\beta'}|g_{12}^{(2)}|b^{\alpha}\rangle_1|b^{\beta}\rangle_2{}_3\langle b^{\gamma'}|b^{\gamma}\rangle_3\cdots{}_n\langle b^{\nu'}|b^{\nu}\rangle_n\right.$$
$$\left.+\cdots+{}_1\langle b^{\alpha'}|b^{\alpha}\rangle_1{}_2\langle b^{\beta'}|_3\langle b^{\gamma'}|g_{23}^{(2)}|b^{\beta}\rangle_2|b^{\gamma}\rangle_3\cdots{}_n\langle b^{\nu'}|b^{\nu}\rangle_n+\cdots\right\}\tag{31.31}$$

上式等号右边大括号内共有 $n(n-1)/2$ 项. 对 $g_{ijk}^{(3)}$ 也可写出类似式子.

现在把矩阵元(31.29)式, 包括单体、双体等项一起代入(31.28)式中, 并开始执行排列 P′ 和 P. 首先注意到, 对于矩阵元中的每一项, 积分的结果是一样的, 顶多相差一个负号. 其次, 如果令积分中矩阵元前边的产生算符 $a^{\dagger}(b^{\alpha'})a^{\dagger}(b^{\beta'})\cdots a^{\dagger}(b^{\nu'})$ 同矩阵元中的 b'一起改变次序进行排列, 把矩阵元后面的消灭算符 $a(b^{\nu})\,a(b^{\beta})\cdots a(b^{\alpha})$也同矩阵元中的 b 一起排列, 那么不同排列的各项的积分, 就连负号也不差而完全相同了. 实际上这样做相当于改变积分变量的次序. 这样, 不论单体算符项或双体算符项, (31.30)和(31.31)二式右边的每一项由排列 P′P 产生的 $(n!)^2$ 项都是完全相同的, 因而可以把

$$\frac{1}{(n!)^2}\sum_{\mathrm{P}'}\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^{p'+p}\,\mathrm{P}'\mathrm{P}\tag{31.32}$$

完全消去. 此外, (31.30)式中的 n 项单体算符项在积分后也是完全相同的, 同样(31.31)式中的 $n(n-1)/2$ 项积分后也是完全相同的, 以此类推, 于是得

$$G=\frac{1}{n!}\iint\cdots\int \mathrm{d}b^{\alpha'}\,\mathrm{d}b^{\beta'}\cdots\mathrm{d}b^{\nu'}\iint\cdots\int \mathrm{d}b^{\alpha}\,\mathrm{d}b^{\beta}\cdots\mathrm{d}b^{\nu}a^{\dagger}(b^{\alpha'})a^{\dagger}(b^{\beta'})\cdots a^{\dagger}(b^{\nu'})|0\rangle$$
$$\times\left\{n\langle b^{\alpha'}|g^{(1)}|b^{\alpha}\rangle\delta(b^{\beta'}-b^{\beta})\delta(b^{\gamma'}-b^{\gamma})\cdots\delta(b^{\nu'}-b^{\nu})\right.$$
$$+\frac{n(n-1)}{2!}(b^{\alpha'}b^{\beta'}|g^{(2)}|b^{\alpha}b^{\beta})\delta(b^{\gamma'}-b^{\gamma})\cdots\delta(b^{\nu'}-b^{\nu})$$
$$+\frac{n(n-1)(n-2)}{3!}(b^{\alpha'}b^{\beta'}b^{\gamma'}|g^{(3)}|b^{\alpha}b^{\beta}b^{\gamma})\cdots\delta(b^{\nu'}-b^{\nu})$$
$$\left.+\cdots\right\}\langle 0|a(b^{\nu})\cdots a(b^{\beta})a(b^{\alpha})\tag{31.33}$$

在上式等号右边双体算符的积分中出现了一个 $(b^{\alpha'}b^{\beta'}|g^{(2)}|b^{\alpha}b^{\beta})$, 它的意思是取两个下标 i 和 j(即粒子号)计算出来的下列矩阵元:

$$(b^{\alpha'}b^{\beta'}|g^{(2)}|b^{\alpha}b^{\beta}) = {}_i\langle b^{\alpha'}|_j\langle b^{\beta'}|g_{ij}^{(2)}|b^{\alpha}\rangle_i|b^{\beta}\rangle_j \tag{31.34}$$

即双体算符 $g_{ij}^{(2)}$(i 和 j 两粒子的相互作用)在 i 处于$\langle b^{\alpha'}|$态,j 处于$\langle b^{\beta'}|$态及 i 的$|b^{\alpha}\rangle$态和 j 的$|b^{\beta}\rangle$态之间的矩阵元. i 和 j 是任意取的,因为不论 i 和 j 取什么值,这一矩阵元是相同的. 在(31.34)式中,$|b^{\alpha}\rangle_i|b^{\beta}\rangle_j$ 与$|b^{\alpha}b^{\beta}\rangle$不同,后者是经过对称化处理的,而前者则未经对称化处理,因为在推导过程中已经把对称化操作(31.32)式消去了.

下面计算(31.33)式中的积分. 先讨论含 $g^{(1)}$ 的单粒子项:首先可以进行$(n-1)$重积分,把 δ 函数积掉. 然后就会看到式中出现了一个$(n-1)$粒子系统基矢的完全性关系,去掉这个完全性关系(因为它等于1)就又带走了$(n-1)$重积分,最后只剩下两重积分,即单粒子项为

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{n!}\iint\cdots\int \mathrm{d}b^{\alpha'}\,\mathrm{d}b^{\beta'}\cdots\mathrm{d}b^{\nu'}\iint\cdots\int \mathrm{d}b^{\alpha}\,\mathrm{d}b^{\beta}\cdots\mathrm{d}b^{\nu}a^{\dagger}(b^{\alpha'})a^{\dagger}(b^{\beta'})\cdots a^{\dagger}(b^{\nu'})\\
&\quad\times|0\rangle n\langle b^{\alpha'}|g^{(1)}|b^{\alpha}\rangle\,\delta(b^{\beta'}-b^{\beta})\cdots\delta(b^{\nu'}-b^{\nu})\langle 0|a(b^{\nu})\cdots a(b^{\beta})a(b^{\alpha})\\
&=\frac{1}{n!}\int\mathrm{d}b^{\alpha'}\iint\cdots\int\mathrm{d}b^{\alpha}\,\mathrm{d}b^{\beta}\cdots\mathrm{d}b^{\nu}a^{\dagger}(b^{\alpha'})\sqrt{(n-1)!}|b^{\beta}b^{\gamma}\cdots b^{\nu}\rangle\\
&\quad\times n\langle b^{\alpha'}|g^{(1)}|b^{\alpha}\rangle\sqrt{(n-1)!}\,\langle b^{\beta}b^{\gamma}\cdots b^{\nu}|a(b^{\alpha})\\
&=\iint\mathrm{d}b^{\alpha'}\,\mathrm{d}b^{\alpha}a^{\dagger}(b^{\alpha'})\langle b^{\alpha'}|g^{(1)}|b^{\alpha}\rangle a(b^{\alpha})
\end{aligned}$$

其余各项也可类似处理,最后得系统算符 G 的表示式为

$$\begin{aligned}
G=&\iint\mathrm{d}b^{\alpha'}\,\mathrm{d}b^{\alpha}a^{\dagger}(b^{\alpha'})\langle b^{\alpha'}|g^{(1)}|b^{\alpha}\rangle a(b^{\alpha})\\
&+\frac{1}{2!}\iint\mathrm{d}b^{\alpha'}\,\mathrm{d}b^{\beta'}\iint\mathrm{d}b^{\alpha}\,\mathrm{d}b^{\beta}a^{\dagger}(b^{\alpha'})a^{\dagger}(b^{\beta'})(b^{\alpha'}b^{\beta'}|g^{(2)}|b^{\alpha}b^{\beta})a(b^{\beta})a(b^{\alpha})\\
&+\frac{1}{3!}\iiint\mathrm{d}b^{\alpha'}\,\mathrm{d}b^{\beta'}\,\mathrm{d}b^{\gamma'}\iiint\mathrm{d}b^{\alpha}\,\mathrm{d}b^{\beta}\,\mathrm{d}b^{\gamma}a^{\dagger}(b^{\alpha'})a^{\dagger}(b^{\beta'})a^{\dagger}(b^{\gamma'})\\
&\times(b^{\alpha'}b^{\beta'}b^{\gamma'}|g^{(3)}|b^{\alpha}b^{\beta}b^{\gamma})a(b^{\gamma})a(b^{\beta})a(b^{\alpha})+\cdots
\end{aligned}\tag{31.35}$$

这就是算符 G 的二次量子化形式. 可以看到,在上式中除了一些矩阵元(它们是数)之外只有产生算符和消灭算符. 此外,在 G 中并不出现系统的粒子数 n,因此此式适用于粒子数 n 取任何值的系统.

注意上式第二项最后的消灭算符 $a(b^{\beta})a(b^{\alpha})$ 的次序是与前面矩阵元中 $b^{\alpha}b^{\beta}$ 相反的(第三项也是一样). 这一点对玻色子固然无所谓,对费米子则很重要,若写反了,相差一个负号,整个 G 就完全错了.

G 在对称化的位置表象中的形式与(31.35)式类似,只要把 b 改成 x,$a^{\dagger}(b)$ 和 $a(b)$ 改成 $\psi^{\dagger}(x)$ 和 $\psi(x)$ 即可. 下面写出有二体相互作用的多粒子系统的哈密

顿算符在对称化的位置表象中的形式：

$$H=\int \mathrm{d}x\psi^{\dagger}(x)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)\right]\psi(x)$$
$$+\frac{1}{2}\iint \mathrm{d}x\mathrm{d}x'\psi^{\dagger}(x)\psi^{\dagger}(x')V(|x-x'|)\psi(x')\psi(x) \qquad (31.36)$$

练习 31.9 证明$[G,N]=0$.

练习 31.10 在对称化的位置表象中，由与(31.35)式类似的一般公式出发，推出(31.36)式.

§31-5 巨希尔伯特空间

对于全同粒子系统，已经有了对称化的希尔伯特空间 R_n，其中 n 是系统中的粒子数，它可以等于0, 1, 2, ⋯.

但是，产生算符 $a^{\dagger}(b)$和消灭算符 $a(b)$并不是上述任何一个空间的算符，它作用于一个空间中的矢量上，得出的是另一个空间中的矢量. 产生算符作用到 R_n 中的一个矢量时，得出的是$(n+1)$粒子的状态，即 R_{n+1}中的矢量. 同样，消灭算符则得出一个 R_{n-1}中的矢量.

正如在前面的讨论中已看到的，尽管处理的对象是一个 n 粒子系统，而且在运动过程中 n 是不变的，产生算符和消灭算符却给我们带来了很大的方便. 使用产生算符和消灭算符，就要同 R_n 以外的空间 R_{n+1}和 R_{n-1}，甚至 R_{n+2}和 R_{n-2}打交道. 可见，即使处理粒子数不变的系统，也要涉及很多个粒子数不同的空间. 现在取 $R_0, R_1, R_2, \cdots$ 等所有粒子数不同的空间的直和，构成一个大空间 R_{G}，称为**巨希尔伯特空间**或 **Fock 空间**：

$$R_{\mathrm{G}}=R_0\oplus R_1\oplus R_2\oplus\cdots\oplus R_n\oplus\cdots=\sum_{n=0}^{\infty}\oplus R_n$$

每一个 n 粒子空间都是巨希尔伯特空间的一个子空间，每个子空间都是总粒子数算符 N 的本征子空间，本征值就是 n. 这是简并度极高的本征子空间. 设 $|\Psi^0\rangle, |\Psi^1\rangle, \cdots, |\Psi^n\rangle$，分别是在各子空间 $R_0, R_1, \cdots, R_n, \cdots$ 中的矢量，则巨希尔伯特空间中的一个一般的矢量可以表为

$$|\Psi\rangle\rangle=|\Psi^0\rangle c_0\oplus|\Psi^1\rangle c_1\oplus\cdots\oplus|\Psi^n\rangle c_n\oplus\cdots$$

这里用两个尖角括号表示巨希尔伯特空间中的一般矢量.

粒子数不同的两个子空间 R_n 和 $R_{n'}$中的矢量是自动正交的，例如 R_3中的一个对称化矢量$|b^{\alpha'}b^{\beta'}b^{\gamma'}\rangle$和 R_2空间中的矢量$|b^{\alpha}b^{\beta}\rangle$的内积是

$$\langle b^{\alpha'}b^{\beta'}b^{\gamma'}|b^{\alpha}b^{\beta}\rangle=\frac{1}{\sqrt{3!}}\langle 0|a(b^{\gamma'})a(b^{\beta'})a(b^{\alpha'})|b^{\alpha}b^{\beta}\rangle$$

式中三个 $a(b)$ 是对右矢的消灭算符，右矢中只有两个粒子，连续受到三个消灭算符的作用，肯定要等于零. 一般说来，凡在真空态左矢 $\langle 0|$ 和右矢 $|0\rangle$ 当中的若干算符的乘积，若其中产生算符与消灭算符数目不同，则必得零.

由于产生算符和消灭算符对各个子空间 R_n 都适用，而多粒子系统的所有算符 G 都可以表为这两种算符的组合形式而又不明显出现粒子数 n，所以所有的算符 G 都是在整个巨希尔伯特空间中通用的.

如果 n 粒子系统在运动过程中粒子数不变，那么 R_n 空间的基矢 $\{|n;b^\alpha b^\beta\cdots b^\gamma\rangle\}$ 就是完全的，完全性关系可以写为

$$\iint\cdots\int \mathrm{d}b^\alpha\,\mathrm{d}b^\beta\cdots\mathrm{d}b^\nu\,|n;b^\alpha b^\beta\cdots b^\nu\rangle\langle n;b^\alpha b^\beta\cdots b^\nu|=1$$

如果运动过程中粒子数可以发生变化，即矢量可以跑出 R_n 之外，则这个关系就不能用了. 代替的是巨希尔伯特空间的完全性关系：

$$\sum_{n=0}^{\infty}\iint\cdots\int \mathrm{d}b^\alpha\,\mathrm{d}b^\beta\cdots\mathrm{d}b^\nu\,|n;b^\alpha b^\beta\cdots b^\nu\rangle\langle n;b^\alpha b^\beta\cdots b^\nu|=1$$

§32 离散本征值情况

前两节所讨论的内容，对于物理量 B 具有连续本征值谱或离散本征值谱两种情况都是成立的，只是在形式上写成连续谱形式. 然而，若 B 具有离散谱，理论还可以进一步简化.

所以，有些物理量本来是连续的，为了取得上述方便也设法把它的本征值谱变成离散的. 例如可以用带有周期性边界条件的箱归一化，使动量的本征值成为离散的，从而建立离散的动量占有数表象.

§32-1 基矢

前两节的全部讨论也适用于离散本征值的情况，那时的积分应改为取和，B 的本征矢量 $|b^\alpha\rangle$ 应改写为 $|b_r\rangle$，$r=1,2,3,\cdots$，因为离散的本征值是可以编号的. 此时，$\delta(b^\alpha-b^\beta)$ 应改写为 δ_{rs}. B 表象中的对称化基矢(30.4)式应写成

$$|b_r b_s\cdots b_v\rangle=\frac{1}{n!}\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^p\,\mathrm{P}|b_r\rangle_1|b_s\rangle_2\cdots|b_v\rangle_n \tag{32.1}$$

下面将省去基矢中表示总粒子数的 n. 基矢的正交归一化关系(30.8)式应写成

$$\langle b_{r'}b_{s'}\cdots b_{v'}|b_r b_s\cdots b_v\rangle=\frac{1}{n!}\sum_{\mathrm{P}}\varepsilon^p\,\mathrm{P}\,\delta_{r'r}\delta_{s's}\cdots\delta_{v'v} \tag{32.2}$$

其他有关公式也应作类似的改变.

现在，在承认以上两节的讨论全部成立的基础上，针对离散本征值的特点

作两点改变:第一,改变基矢的名称,也就是改变表示基矢的记号的写法;第二,改变基矢的归一化,因为这时有可能把一切基矢(巨希尔伯特空间中的)都归一化为1.注意我们并没有改变基矢本身,仍然取原来的那些基矢作为我们的基矢.

由于单粒子算符 B 的本征值是离散的,其本征值和本征矢量都可以编号,写成 b_r、b_s 和 $|b_r\rangle$、$|b_s\rangle$ 等形式,其中 $r,s=1,2,3,\cdots$,表示是第几个本征值或第几个本征矢量.既然如此,任何一个对称化的 n 粒子基矢 $|b_r b_s\cdots b_v\rangle$ 中一共有 n 个 b,这 n 个 b 中一定有一些是 b_1,一些是 b_2,…(当然也可能有的 b 值不出现).设在 $|b_r b_s\cdots b_v\rangle$ 中,b_1 出现 n_1 次,b_2 出现 n_2 次,…,b_l 出现 n_l 次,那么也可以用一组数字 $n_1,n_2,\cdots,n_l,\cdots$ 代替 $b_r,b_s,\cdots,b_v$ 来表示同一状态.把基矢 $|b_r b_s\cdots b_v\rangle$ 写成

$$|n_1 n_2\cdots n_l\cdots\rangle = c|b_r b_s\cdots b_v\rangle \tag{32.3}$$

上式在改变基矢名称的同时,顺便改变了它的归一化,c 是一个待定的常数.在上式中,n_1,n_2 等是在状态 $|n_1 n_2\cdots n_l\cdots\rangle$ 中处于第一,第二本征态中粒子的数目.单粒子算符 B 有多少个本征态,上式的右矢中就应该有多少个 n,当然其中有的可以等于0,这种情况也应把0写上.此外,系统中的粒子总数

$$n=\sum_l n_l \tag{32.4}$$

即 n 等于基矢中所有的 n_l 之和.这些 n_l 是正整数或零,对于费米子,n_l 只能取0和1两个值.我们规定,在 $|n_1 n_2\cdots n_l\cdots\rangle$ 中,对于玻色子和费米子若有一个 $n_l<0$ 或对于费米子有一个 $n_l>1$,则整个基矢即等于零.显然,$n_1,n_2,\cdots,n_l,\cdots$ 取满足总和为 n 的一切可能的组合,就构成了 n 粒子希尔伯特空间 R_n 的全部基矢.这些基矢除了归一化常数之外,就是此空间中的全部对称化 B 表象的基矢 $|b_r b_s\cdots b_v\rangle$.

若去掉 $\sum_l n_l=n$ 这一条件,取 $n_1,n_2,\cdots,n_l,\cdots$ 的一切可能取值的组合,那么 $|n_1 n_2\cdots n_l\cdots\rangle$ 就构成了巨希尔伯特空间 R_G 的全部基矢.通常把以 $|n_1 n_2\cdots n_l\cdots\rangle$ 为基矢的多粒子表象称为**占有数表象**,n_l 称为在单粒子算符 B 的第 l 个本征态中粒子的**占有数**.

下面就 $\sum_l n_l=n$ 的情况决定归一化常数 c,我们希望一切基矢都归一化成1,

$$\langle n_1 n_2\cdots n_l\cdots|n_1 n_2\cdots n_l\cdots\rangle=1$$

在求(32.3)式中的 c 之前,还要首先解决一个正负号的问题.问题是这样的,对于费米子来说,$|b_r b_s\cdots b_v\rangle$ 和 $|b_s b_r\cdots b_v\rangle$ 要相差一个负号,但是它们二者都相当于相同的一组 $n_1 n_2\cdots n_l\cdots$,那么就发生一个 $|n_1 n_2\cdots n_l\cdots\rangle$ 取什么符号

的问题. 在此, 我们取 $c>0$, 并且约定(32.3)式只对 $b_r b_s \cdots b_v$ 某一标准顺序排列好之后的右矢 $|b_r b_s \cdots b_v\rangle$ 成立; 而这个右矢约定为正. 例如标准顺序可以取 $b_r \leq b_s \leq \cdots \leq b_v$ (或相反的顺序), 这样, 相同的 b (对玻色子)都是排在一起的.

现在取(32.3)式的模方, 并要求其归一化为 1:

$$1=\langle n_1 n_2 \cdots n_l \cdots | n_1 n_2 \cdots n_l \cdots \rangle = c^2 \langle b_r b_s \cdots b_v | b_r b_s \cdots b_v \rangle$$

此式右边的内积根据(32.2)式为

$$\frac{1}{n!}\sum_{\mathrm{P}} \varepsilon^p \mathrm{P}\, \delta_{rr} \delta_{ss} \cdots \delta_{vv}$$

式中的算符 P 表示: 令那些 δ 符号的第一个下标不动, 排列其第二个下标. 既然这个态中有 n_1 个 b 等于 b_1, 那么在这 n_1 个相同的 b_1 作排列时, 可产生 $n_1!$ 项不为零的项, 每一项都等于1. 同样, 在 n_2 个相同的 b_2 之间排列, 又产生 $n_2!$ 项等于1的项, 因此上式为

$$\frac{1}{n!}\sum_{\mathrm{P}} \varepsilon^p \mathrm{P}\, \delta_{rr} \delta_{ss} \cdots \delta_{vv} = \frac{1}{n!} n_1! \, n_2! \cdots n_l! \cdots$$

于是得

$$c = \sqrt{\frac{n!}{n_1! n_2! \cdots n_l! \cdots}}$$

$$|n_1 n_2 \cdots n_l \cdots \rangle = \sqrt{\frac{n!}{n_1! n_2! \cdots n_l! \cdots}} |b_r b_s \cdots b_v\rangle \tag{32.5}$$

式中等号右边的右矢中 $b_r b_s \cdots b_v$ 是按标准顺序排列的. 正交归一化关系为

$$\langle n_1' n_2' \cdots n_l' \cdots | n_1 n_2 \cdots n_l \cdots \rangle = \delta_{n_1' n_1} \delta_{n_2' n_2} \cdots \delta_{n_l' n_l} \cdots \tag{32.6}$$

对于费米子, 由于 n_l 只能取0和1二值, $n_1! = n_2! = \cdots = n_l! = \cdots = 1$, 所以(32.5)式成为

$$|n_1 n_2 \cdots n_l \cdots \rangle = \sqrt{n!}\, |b_r b_s \cdots b_v\rangle \tag{32.7}$$

既然有了正交归一化关系(32.6)式, $|n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle$ 的完全性关系就能很容易地写出来. 对于总粒子数不变的系统, 完全性关系是

$$\sum_{n_1}\sum_{n_2}\cdots\sum_{n_l}\cdots \delta\left(n-\sum_i n_i\right) |n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle\langle n_1 n_2 \cdots n_l \cdots| = 1 \tag{32.8}$$

如果在上式中去掉取和的限制 $\delta\left(n-\sum_i n_i\right)$, 那么全部 $|n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle$ 就构成了巨希尔伯特空间的基矢, 完全性关系成为

$$\sum_{n_1}\sum_{n_2}\cdots\sum_{n_l}\cdots |n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle\langle n_1 n_2 \cdots n_l \cdots| = I \tag{32.9}$$

巨希尔伯特空间中的任何矢量 $|\Psi\rangle$ 可以展开为这些基矢的叠加形式:

$$|\Psi\rangle\rangle=\sum_{n_1}\sum_{n_2}\cdots\sum_{n_l}\cdots|n_1n_2\cdots n_l\cdots\rangle\langle n_1n_2\cdots n_l\cdots|\Psi\rangle\rangle$$

练习 32.1 为什么$|b_r\,b_s\cdots b_v\rangle$的完全性关系(30.11)式(将其中积分理解为取和)与$|n_1n_2\cdots n_l\cdots\rangle$的完全性关系(32.8)式都等于1?根据(32.5)式,这两个基矢不是相差一个常数因子吗?

练习 32.2 试将练习30.3中的5粒子自旋态$|\Psi\rangle,|\Psi_1\rangle,\cdots,|\Psi_5\rangle$写成$|n_+n_-\rangle$形式,并与练习30.7的结果比较.

§32-2 产生算符和消灭算符

产生算符和消灭算符仍是上一节中定义的算符,为了适应离散本征值谱的记法,把它们写成$a^\dagger(b_l)$和$a(b_l)$,或进一步简写成$a_l^\dagger$和a_l.

现在根据原来的定义,研究产生算符$a_l^\dagger$作用在$|n_1n_2\cdots n_l\cdots\rangle$上得出什么.产生算符$a_l^\dagger$原来定义[(31.1)式]的离散形式是

$$a_l^\dagger|b_r\,b_s\cdots b_v\rangle=\sqrt{n+1}\,|b_l\,b_r\,b_s\cdots b_v\rangle$$

式中右矢中的$b_r\,b_s\cdots b_v$应按标准顺序排列.将$a_l^\dagger$作用于(32.5)式两边得

$$\begin{aligned}a_l^\dagger|n_1n_2\cdots n_l\cdots\rangle&=\sqrt{\frac{n!}{n_1!n_2!\cdots n_l!\cdots}}\,a_l^\dagger|b_r\,b_s\cdots b_v\rangle\\&=\sqrt{\frac{n!}{n_1!n_2!\cdots n_l!\cdots}}\,\sqrt{n+1}\,|b_l\,b_r\,b_s\cdots b_v\rangle\end{aligned}$$

为了把上式最右边的右矢变回成$|n_1n_2\cdots n_l\cdots\rangle$的形式,必须首先把其中的$b_l\,b_r\,b_s\cdots b_v$变回成标准顺序.如果$b_l$不是最小的,就应当向右边移,在移到自己应在位置之前,一定要同n_1个b_1对调,同n_2个b_2对调,……,一直到同n_{l-1}个b_{l-1}对调(当某些b_m不出现时,$n_m=0$),因而产生一个符号因子

$$\varepsilon_l=\varepsilon^{n_1+n_2+\cdots+n_{l-1}}\tag{32.10}$$

即

$$\begin{aligned}|b_l\,b_r\,b_s\cdots b_v\rangle&=\varepsilon_l|b_r\,b_s\cdots b_l\cdots b_v\rangle\\&=\varepsilon_l\sqrt{\frac{n_1!n_2!\cdots(n_l+1)!\cdots}{(n+1)!}}\,|n_1n_2\cdots n_l+1\cdots\rangle\end{aligned}$$

将其代回上式得

$$a_l^\dagger|n_1n_2\cdots n_l\cdots\rangle=\varepsilon_l\sqrt{n_l+1}\,|n_1n_2\cdots n_l+1\cdots\rangle\tag{32.11}$$

这就是$a_l^\dagger$对$|n_1n_2\cdots n_l\cdots\rangle$的作用.

在上面的推导中,兼顾了玻色子和费米子两种情况.对于玻色子$\varepsilon=1$,不

发生正负号问题,而对于费米子,$n_1 n_2 \cdots$各数只能取0和1两个值.

下面讨论消灭算符 a_l. 消灭算符原来定义(31.5)式的离散形式是

$$a_l|b_r b_s \cdots b_v\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}\left[\delta_{lr}|b_s \cdots b_v\rangle + \varepsilon\delta_{ls}|b_r b_t \cdots b_v\rangle + \cdots + \varepsilon^{n-1}\delta_{lv}|b_r b_s \cdots b_u\rangle\right] \tag{32.12}$$

若等号左边右矢中 b 处于标准顺序,则右边各个右矢也是如此.

现在把 a_l 作用到(32.5)式两边:

$$a_l|n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle = \sqrt{\frac{n!}{n_1! n_2! \cdots n_l! \cdots}}\ a_l|b_r b_s \cdots b_l b_l \cdots b_l \cdots b_v\rangle$$

此式等号右边的右矢是按标准顺序排列的,其中有 n_l 个 b_l,而第一个 b_l 前面有 $n_1+n_2+\cdots+n_{l-1}$ 个小于 b_l 的 b. 于是在(32.12)式中,等号右边括号中前面很多项都是零,不为零的应该从第$(n_1+n_2+\cdots+n_{l-1})+1$项开始,这一项前面的符号因子应该是

$$\varepsilon^{n_1+n_2+\cdots+n_{l-1}} = \varepsilon_l$$

不为零的项一共应有 n_l 项,它们都是一样的,符号因子也一样,因为费米子只有一项,而玻色子$\varepsilon=1$. 因此有

$$a_l|b_r b_s \cdots b_l b_l \cdots b_l \cdots b_v\rangle = \frac{n_l}{\sqrt{n}}\varepsilon_l|b_r b_s \cdots b_l \cdots b_l \cdots b_v\rangle$$

左边右矢中有n_l个b_l,而右边右矢中有n_l-1个b_l. 于是最后得a_l对$|n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle$的作用是

$$a_l|n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle = \varepsilon_l\sqrt{n_l}\ |n_1 n_2 \cdots n_l - 1 \cdots\rangle \tag{32.13}$$

连同(32.11)式

$$a_l^\dagger|n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle = \varepsilon_l\sqrt{n_l+1}\ |n_1 n_2 \cdots n_l + 1 \cdots\rangle \tag{32.14}$$

这两个公式就是在占有数表象中产生算符与消灭算符作用的公式.

至于产生算符和消灭算符的对易关系,既然它们的定义没有改变,那么在前一节证明过的对易关系(31.2)、(31.4)和(31.6)各式当然成立.

a_l和 $a_{l'}^\dagger$ 的对易关系的离散形式如下:

$$\begin{aligned} a_l^\dagger a_{l'}^\dagger - \varepsilon a_{l'}^\dagger a_l^\dagger &= 0 \\ a_l a_{l'} - \varepsilon a_{l'} a_l &= 0 \\ a_l a_{l'}^\dagger - \varepsilon a_{l'}^\dagger a_l &= \delta_{ll'} \end{aligned} \tag{32.15}$$

最后我们指出,占有数表象中全部基矢,都可以用 $a_l^\dagger$ 从真空态$|0\rangle$得出:

$$|n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle = \frac{(a_1^\dagger)^{n_1}}{\sqrt{n_1!}}\frac{(a_2^\dagger)^{n_2}}{\sqrt{n_2!}}\cdots\frac{(a_l^\dagger)^{n_l}}{\sqrt{n_l!}}\cdots|0\rangle$$

练习 32.3 从 $a_l^\dagger$ 和 a_l 作用于基矢 $|n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle$ 的公式(32.13)和(32.14)二式出发，重新证明它们的对易关系(32.15)式.

练习 32.4 证明不论玻色子或费米子，有

$$[a_r^\dagger a_s, a_j^\dagger] = \delta_{sj} a_r^\dagger$$
$$[a_r^\dagger a_s, a_j] = -\delta_{rj} a_s$$

练习 32.5 证明：

$$[a_r a_s, a_j^\dagger] = \delta_{sj} a_r + \varepsilon \delta_{rj} a_s$$
$$[a_r^\dagger a_s^\dagger, a_j] = -\varepsilon \delta_{sj} a_r^\dagger - \varepsilon \delta_{rj} a_s^\dagger$$

§32-3 占有数算符

前节中的粒子数密度算符 $N(b) = a^\dagger(b) a(b)$ 的离散形式是

$$N_l = a_l^\dagger a_l \tag{32.16}$$

N_l 称为处于 b_l 态的粒子数算符或**占有数算符**. 将 N_l 作用于基矢 $|n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle$ 上，得

$$\begin{aligned} N_l |n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle &= a_l^\dagger a_l |n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle = a_l^\dagger \varepsilon_l \sqrt{n_l}\, |n_1 n_2 \cdots n_l - 1 \cdots\rangle \\ &= \varepsilon_l \sqrt{n_l}\ \varepsilon_l \sqrt{(n_l - 1) + 1}\, |n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle \\ &= n_l |n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle \end{aligned} \tag{32.17}$$

对于一个全同粒子系统，当单粒子算符 B 指定之后，就可以建立 B 的占有数表象. 对于 B 的每一个本征态 $|b_l\rangle$ 有一个占有数算符 $N_l = a_l^\dagger a_l$，全部占有数算符的共同本征矢量就是系统的占有数表象的基矢. 这就是把以 $|n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle$ 为基矢的表象称为**占有数表象**的原因. 这里再次强调一下，这个占有数表象的基矢就是对称化 B 表象的基矢，对于离散本征值谱的算符 B，二者是一回事，不过只是改变了归一化，换了一个名称而已.

总粒子数算符的离散形式是

$$N = \sum N_l \tag{32.18}$$

它对于基矢的作用是

$$N |n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle = \left(\sum_i n_i\right) |n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle \tag{32.19}$$

总粒子数算符的那些本征值为 n 的本征矢量全体，构成了对称化的 n 粒子希尔伯特空间 R_n.

占有数算符 N_l 同产生算符 $a_l^\dagger$ 以及消灭算符 a_l 的对易关系的离散形式是

$$\begin{aligned} [N_l, a_m^\dagger] &= a_m^\dagger \delta_{lm} \\ [N_l, a_m] &= -a_m \delta_{lm} \end{aligned} \tag{32.20}$$

这是上节已证明过的. 这里再次强调一下, 上式对于费米子照样成立.

§32-4 算符的二次量子化形式

在离散本征值谱的情况下, 全同粒子系统的一般算符 G 的二次量子化形式成为

$$G = G^{(1)} + G^{(2)} + \cdots$$

$$= \sum_{b_l}\sum_{b_{l'}} a_{l'}^{\dagger}\langle b_{l'}|g^{(1)}|b_l\rangle a_l + \frac{1}{2!}\sum_{b_{l'}}\sum_{b_{m'}}\sum_{b_l}\sum_{b_m} a_{l'}^{\dagger}a_{m'}^{\dagger}(b_{l'}b_{m'}|g^{(2)}|b_l b_m)a_m a_l + \cdots \tag{32.21}$$

这一公式的成立是前节已经证明过的.

作为这一公式的应用例, 下面计算全同粒子系统的总轨道角动量的二次量子化形式. 总轨道角动量平方算符是

$$\begin{aligned} L^2 = \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{L} &= \left[\sum_i\sum_{n=1}^{3} L_{in}\boldsymbol{e}_n\right]\cdot\left[\sum_j\sum_{m=1}^{3} L_{jm}\boldsymbol{e}_m\right] \\ &= \sum_i\left[L_{ix}^2 + L_{iy}^2 + L_{iz}^2\right] + \sum_{i\neq j}\left[L_{ix}L_{jx} + L_{iy}L_{jy} + L_{iz}L_{jz}\right] \\ &= \sum_i\left[L_{ix}^2 + L_{iy}^2 + L_{iz}^2\right] + \sum_{i\neq j}\left[L_{iz}L_{jz} + +L_{i+}L_{j-} + L_{ix}L_{jy} - L_{iy}L_{jx}\right] \\ &= \sum_i g_i^{(1)} + \sum_{i\neq j} g_{ij}^{(2)} \end{aligned} \tag{32.22}$$

这是 L^2 的单体算符与双体算符之和的形式. 但是, 该式与(32.21)式比较, 知等号右边第二项缺少一个系数1/2, 这是算符的性质不同造成的; (32.21)式中的双体项是相互作用势能, 对 i 与 j 取和时每一对粒子之间的势能重复取了两次, 所以要乘以1/2, 而(32.22)式中没有重复的问题, 所以在计算 L^2 时, 原(32.21)式第二项的1/2理应去掉.

往下的计算是直截了当的, 在目前的情况下, 有

$$B = L^2, L_z, \quad |b\rangle = |lm\rangle, \quad a^{\dagger}(b) = a_{lm}^{\dagger}$$

得最后结果为

$$L^2 = \sum_{lm}\hbar^2 l(l+1)a_{lm}^{\dagger}a_{lm} + \sum_{l'm'}\sum_{lm}\hbar^2 m'm a_{l'm'}^{\dagger}a_{lm}^{\dagger}a_{lm}a_{l'm'}$$

$$+\sum_{l'm'}\sum_{lm}\hbar^2\sqrt{(l'-m')(l'+m'+1)}\sqrt{(l+m)(l-m+1)}\,a_{l',m'+1}^{\dagger}a_{l,m-1}^{\dagger}a_{lm}a_{l'm'} \tag{32.23}$$

用基本公式(32.21)式计算 L^2, 并不是最简捷的办法, 但可以加深对基本公式的理解.

练习 32.6 证明:

$$[G^{(1)}, a_j^\dagger] = \sum_{b_r} a_r^\dagger \langle b_r | g^{(1)} | b_j \rangle$$

$$[G^{(1)}, a_j] = \sum_{b_r} \langle b_r | g^{(1)} | b_j \rangle a_r$$

$$[G^{(2)}, a_j^\dagger] = \frac{1}{2} \sum_{b_r b_s b_t} \left[(b_r b_s | g^{(2)} | b_t b_j) + \varepsilon (b_r b_s | g^{(2)} | b_j b_t) \right] a_r^\dagger a_s^\dagger a_t$$

$$[G^{(2)}, a_j] = -\frac{1}{2} \sum_{b_s b_t b_u} \left[(b_j b_s | g^{(2)} | b_t b_u) + \varepsilon (b_s b_j | g^{(2)} | b_t b_u) \right] a_s^\dagger a_t a_u$$

式中符号见(32.21)式, 另参见练习 32.4 和 32.5.

练习 32.7 若在全同粒子态$|\Psi\rangle$中增加一个处于 b_j 态的粒子, 则物理量 G 的平均值的增加量为

$$\langle \Psi | a_j G^{(1)} a_j^\dagger | \Psi \rangle - \langle \Psi | G^{(1)} | \Psi \rangle = \langle b_j | g^{(1)} | b_j \rangle$$

$$\langle \Psi | a_j G^{(2)} a_j^\dagger | \Psi \rangle - \langle \Psi | G^{(2)} | \Psi \rangle = \sum_s \left[(b_j b_s | g^{(2)} | b_s b_j) + \varepsilon (b_j b_s | g^{(2)} | b_j b_s) \right] \langle \Psi | a_s^\dagger a_s | \Psi \rangle$$

此二式称为 Koopmans 定理, 试证明之并解释它们的物理意义.

练习 32.8 写出全同粒子系统的总轨道角动量 L_z、L_+和 L_-的二次量子化形式.

练习 32.9 利用

$$L^2 = L_+ L_- + L_z^2 - \hbar L_z$$

以及上题结果写出 L^2 的二次量子化形式, 并与(32.23)式比较.

练习 32.10 (1) 仿上题, 写出自旋为1/2的全同粒子系统的总自旋算符 S_z, S_+, S_-和 S^2 的二次量子化形式.

(2) 用所得算符作用于 5 粒子的对称自旋态矢量$|5; b^\alpha b^\beta b^\gamma b^\delta b^\sigma\rangle$上, 重新完成练习 30.3的要求.

(3) 用所得算符作用于占有数表象的 5 粒子基矢$|n_+ n_-\rangle$(见练习32.2)上, 重新完成练习30.3的要求.

§32-5 例: 反对称的自旋态

前已提到, 当系统的位置变量和自旋变量可以分离时, 不论费米子或玻色子的全同粒子系统, 都可以有对称的自旋态, 又可以有反对称的自旋态. 自旋为 s 的全同粒子系统, 若粒子数大于$(2s+1)$, 则无法构成反对称的自旋态.

关于对称的自旋态, 在本章的几个练习中已经有所接触, 这里举一个反对称的自旋态的例子, 目的是强调符号因子 $\varepsilon_l = (-1)^{n_1+n_2+\cdots+n_{l-1}}$ 和(32.21)式中 $a_m a_l$ 的次序的重要性.

现在讨论一个自旋为 2 的全同粒子系统, 共有 3 个粒子. 这时物理量$B=S_z$, 其本征值和相应的消灭算符为

$$
\begin{aligned}
&b_1=2\hbar\ (\text{记为}\oplus) && a_1=a_\oplus\\
&b_2=\hbar\ \ (\text{记为}+) && a_2=a_+\\
&b_3=0\ \ (\text{记为}\ 0) && a_3=a_0\\
&b_4=-\hbar\ \ (\text{记为}-) && a_4=a\\
&b_5=-2\hbar\ (\text{记为}\ominus) && a_5=a_\ominus
\end{aligned}
\tag{32.24}
$$

在上式中，我们给每一个本征值一个符号，使所用记号简单明了. 例如状态 $|3;b_1b_2b_3\rangle$ 可以记为 $|\oplus+0\rangle$；$|3;b_2b_4b_5\rangle$ 可以记为 $|+-\ominus\rangle$，写成 $|n_1n_2n_3n_4n_5\rangle$ 的形式时是 $|11100\rangle$ 和 $|01011\rangle$.

对于 $s=2$ 的系统，几个自旋算符的二次量子化形式为

$$
\begin{aligned}
\hbar^{-1}S_z&=2a_\oplus^\dagger a_\oplus+a_+^\dagger a_+-a_-^\dagger a_--2a_\ominus^\dagger a_\ominus\\
\hbar^{-1}S_+&=\sqrt{4}\,a_\oplus^\dagger a_++\sqrt{6}\,a_+^\dagger a_0+\sqrt{6}\,a_0^\dagger a_-+\sqrt{4}\,a_-^\dagger a_\ominus\\
\hbar^{-1}S_-&=\sqrt{4}\,a_+^\dagger a_\oplus+\sqrt{6}\,a_0^\dagger a_{\mathrm{p}}+\sqrt{6}\,a_-^\dagger a_0+\sqrt{4}\,a_\ominus^\dagger a_-
\end{aligned}
\tag{32.25}
$$

而

$$
\begin{aligned}
S^2=&6\hbar^2\sum_\sigma a_\sigma^\dagger a_\sigma+\hbar^2\sum_\sigma\sum_\rho\sigma\rho a_\sigma^\dagger a_\rho^\dagger a_\rho a_\sigma\\
&+\hbar^2\sum_\sigma\sum_\rho\sqrt{(2-\sigma)(3+\sigma)}\,\sqrt{(2+\rho)(3-\rho)}\,a_{\sigma+1}^\dagger a_{\rho-1}^\dagger a_\rho a_\sigma
\end{aligned}
\tag{32.26}
$$

在上式取和中 σ 与 ρ 分别取量子数 $+2,+1,0,-1,-2$ 五值；而在下标上的 σ 与 ρ 则分别取相应的 $\oplus,+,0,-,\ominus$ 五值.

现在讨论系统的一个反对称态

$$
|\psi\rangle=|11100\rangle \tag{32.27}
$$

用下降算符 S_- 逐次作用到这个态上，得(略去 $\hbar$ 不写)

$$
\begin{cases}
S_-|\psi\rangle=\sqrt{6}\,|11010\rangle\\
S_-^2|\psi\rangle=6|10110\rangle+\sqrt{24}\,|11001\rangle\\
S_-^3|\psi\rangle=12|01110\rangle+24|10101\rangle\\
S_-^4|\psi\rangle=72|01101\rangle+24\sqrt{6}\,|10011\rangle\\
S_-^5|\psi\rangle=120\sqrt{6}\,|01011\rangle\\
S_-^6|\psi\rangle=720|00111\rangle\\
S_-^7|\psi\rangle=0
\end{cases}
\tag{32.28}
$$

下降算符 S_- 的作用是使系统的总 S_z 减少 1，所以上式的意义是很清楚的. 用算符 S_z 作用于(32.27)式以及(32.28)式中，可知它们都是 S_z 的本征态，对于(32.27)式的本征值为 3，对于(32.28)式依次为 2，1，0，−1，−2 和 −3.

下面证明 $|\psi\rangle=|11100\rangle$ 是 S^2 的本征态，即计算

$$S^2|\psi\rangle=(S_A^2+S_B^2+S_C^2)|11100\rangle \tag{32.29}$$

式中 S_A^2、S_B^2 和 S_C^2 分别代表(32.26)式等号右边的三项.

$$\begin{aligned} S_A^2|11100\rangle&=18\hbar^2|11100\rangle\\ S_B^2|11100\rangle&=4\hbar^2|11100\rangle \end{aligned} \tag{32.30}$$

下面具体计算 $S_C^2|11100\rangle$:

$$S_C^2|11100\rangle=\hbar^2\sum_\sigma\sum_\rho\sqrt{(2-\sigma)(3+\sigma)}\sqrt{(2+\rho)(3-\rho)}\,a_{\sigma+1}^\dagger a_{\rho-1}^\dagger a_\rho a_\sigma|11100\rangle$$

在上面对 σ 与 ρ 的取和中，肯定为零的情况有

$\sigma=\rho$ (因为有 $a_\rho a_\sigma$)

$\sigma=\rho-2$ (因为有 $a_{\sigma+1}^\dagger a_{\rho-1}^\dagger$)

$\sigma=2$ (因为有 $a_{\sigma+1}^\dagger$)

于是，取和式只剩下3项:

$$\begin{aligned} S_C^2|11100\rangle&=\hbar^2\left\{\begin{array}{l}4a_\oplus^\dagger a_+^\dagger a_\oplus a_+\\ +6a_+^\dagger a_0^\dagger a_+ a_0\\ +\sqrt{24}\,a_\oplus^\dagger a_-^\dagger a_0 a_+\end{array}\right\}|11100\rangle=\hbar^2\left\{\begin{array}{l}4a_\oplus^\dagger a_+^\dagger(-|00100\rangle)\\ +6a_+^\dagger a_0^\dagger|01000\rangle\\ +\sqrt{24}\,a_\oplus^\dagger a_-^\dagger|10000\rangle\end{array}\right.\\ &=-10\hbar^2|11100\rangle \end{aligned} \tag{32.31}$$

代回(32.29)式，得

$$S^2|11100\rangle=12\hbar^2|11100\rangle=3(3+1)\hbar^2|11100\rangle \tag{32.32}$$

可见，状态 $|\psi\rangle=|11100\rangle$ 是 S^2 的本征态，量子数为3.

有趣的是，例如 $|01110\rangle$ 和 $|10101\rangle$ 两态[见(32.28)式第三式]，虽然是 S_z 的本征态，却不是 S^2 的本征态；只有二者的适当的叠加，构成 $S_-^3|\psi\rangle$ 之后，才是 S^2 的本征态.

练习 32.11 证明(32.25)式.

练习 32.12 (1) 计算 $S^2|01110\rangle$ 及 $S^2|10101\rangle$. (2) 证明 $S_-^3|\psi\rangle$ [见(32.28)式]是 S^2 的本征态.

练习 32.13 不要进行直接计算，证明(32.28)中各式都是 S^2 的本征态.

提示 利用(32.29)式及 $[S^2,S_z]=0$.

§33 例：电子气

§33-1 模型

这一节讨论金属中的电子气. 金属是由大量正离子构成的某种周期性框架, 有大量电子在其中作近乎自由的运动, 而其整体是电中性的.

作为简化的模型, 取一个边长为 L 的立方体, N 个电子在其中运动, 将正离子所带的 N 个正电荷在整个立方体中抹平, 即认为正电荷是以等密度连续地分布在整个立方体内的一种正电荷背景. 全部相互作用只有库仑静电力.

取单电子态为动量 $\boldsymbol{P}$ 和自旋 σ 的共同本征态 $|\boldsymbol{k}\lambda\rangle$, 并取箱归一化, 其位置表象为

$$\langle \boldsymbol{x}\lambda|\boldsymbol{k}\lambda\rangle=\frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}\eta_\lambda \tag{33.1}$$

式中 $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{p}/\hbar$, $V=L^3$, η_λ 为自旋的本征函数:

$$\eta_\uparrow=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\quad \eta_\downarrow=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \tag{33.2}$$

采用周期性边界条件使动量 $\boldsymbol{k}$ 的本征值成为离散的:

$$k_i=\frac{2\pi n_i}{L}\qquad (i=x,y,z;\ n_i=0,\pm1,\pm2,\cdots)$$

下面将讨论这一多电子系统的基态的求法, 以及它的性质和能量.

§33-2 整个系统的哈密顿

为便于处理, 把正电荷背景 (b) 和电子 (e) 看成一个系统, 分别写出它们的哈密顿 H_b 和 H_e 以及二者的相互作用 H_eb, 除电子动能外, 只考虑静电库仑相互作用:

$$H=H_\mathrm{b}+H_\mathrm{e}+H_\mathrm{eb} \tag{33.3}$$

$$H_\mathrm{e}=\sum_{i=1}^{N}\frac{P_i^2}{2m}+\frac{1}{2}e_\mathrm{I}^2\sum_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{\mathrm{e}^{-\mu|r_i-r_j|}}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|} \tag{33.4}$$

$$H_\mathrm{b}=\frac{1}{2}e_\mathrm{I}^2\int\mathrm{d}^3x\int\mathrm{d}^3x'\frac{n(\boldsymbol{x})n(\boldsymbol{x}')\mathrm{e}^{-\mu|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'|}}{|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'|} \tag{33.5}$$

$$H_\mathrm{eb}=-e_\mathrm{I}^2\sum_{i=1}^{N}\int\mathrm{d}^3x\frac{n(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{-\mu|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{r}_i|}}{|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{r}_i|} \tag{33.6}$$

式中 $\boldsymbol{r}_i$ 为第 i 个电子的位置，$\boldsymbol{x}$ 为背景的位置，$e_1=e/\sqrt{4\pi\varepsilon_0}$，$e$ 为基本电荷；$e_1 n(\boldsymbol{x})$为背景上 $\boldsymbol{x}$ 处的电荷密度，$n(\boldsymbol{x})=N/V$ 为一常量.

由于库仑力是长程力，当 $N\to\infty$，$V\to\infty$而 N/V 保持不变时，若单独计算库仑势能，则 H_e、H_b 和 H_{eb} 三者均将发散. 但是从物理上考虑，当保持电子密度(N/V)不变而增大体积时，电子平均能量 H/N 应当是一个常量. 所以 H_e、H_b 和 H_{eb} 三式中的发散项应当能够互相抵消. 为了能看出这一点，我们已在(33.4)、(33.5)、(33.6)三式中都加入一个衰减因子μ，在边长为L的立方体内作积分之后先令 $L\to\infty$，然后再令$\mu\to 0$，这是固体物理计算中一种常用的技巧.

现在分别计算(33.4)、(33.5)、(33.6)三式：

$$H_b=\frac{1}{2}e_1^2\left(\frac{N}{V}\right)^2\int \mathrm{d}^3x\,4\pi\int \mathrm{d}z\frac{e^{-\mu z}}{z}=4\pi e_1^2\frac{N^2}{2V\mu^2} \tag{33.7}$$

$$H_{eb}=-e_1^2\sum_{i=1}^{N}\frac{N}{V}4\pi\int \mathrm{d}z\frac{\mathrm{e}^{-\mu z}}{z}=-4\pi e_1^2\frac{N^2}{V\mu^2} \tag{33.8}$$

以上二项都不再是算符，都是常量. 下面计算 H_e，根据(32.21)式，(33.4)式的第一项为

$$\sum_{i=1}^{N}\frac{P^2}{2m}=\sum_{l'\sigma'}\sum_{l\sigma}a^{\dagger}_{k_{l'}\sigma'}\langle \boldsymbol{k}_{l'}\sigma'|\frac{P^2}{2m}|\boldsymbol{k}_l\sigma\rangle a_{k_l\sigma}=\sum_{l\sigma}\frac{\hbar^2k_l^2}{2m}a^{\dagger}_{k_l\sigma}a_{k_l\sigma} \tag{33.9}$$

在上式中用 $\boldsymbol{k}_l$ 代表 k_{xl}、k_{yl} 和 k_{zl}，$l=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots$. 为了排印方便，我们以后有时用 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}'$代替 $\boldsymbol{k}_l$ 和 $\boldsymbol{k}_{l'}$，只要记得动量 $\boldsymbol{k}$ 取离散值而非连续值即可. (33.4)式的第二项为

$$\begin{aligned}&\frac{1}{2}e_1^2\sum_{l'\sigma'}\sum_{m'\lambda'}\sum_{l\sigma}\sum_{m\lambda}a^{\dagger}_{k_{l'}\sigma'}a^{\dagger}_{k_{m'}\lambda'}(\boldsymbol{k}_{l'}\sigma',\boldsymbol{k}_{m'}\lambda'|\frac{\mathrm{e}^{-\mu|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}|\boldsymbol{k}_l\sigma,\boldsymbol{k}_m\lambda)a_{k_m\lambda}a_{k_l\sigma}\\&=\frac{1}{2}e_1^2\sum_{l'}\sum_{m'}\sum_{l\sigma}\sum_{m\lambda}\delta_{\sigma\sigma'}\delta_{\lambda\lambda'}a^{\dagger}_{k_{l'}}a^{\dagger}_{k_{m'}}(\boldsymbol{k}_{l'}\boldsymbol{k}_{m'}|\frac{\mathrm{e}^{-\mu|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}|\boldsymbol{k}_l\boldsymbol{k}_m)a_{k_m}a_{k_l}\end{aligned} \tag{33.10}$$

先在位置表象中计算矩阵元. 在上式矩阵元中插入两个完全性关系：

$$\int \mathrm{d}^3r^{\alpha}\int \mathrm{d}^3r^{\beta}|\boldsymbol{r}^{\alpha}\boldsymbol{r}^{\beta})(\boldsymbol{r}^{\alpha}\boldsymbol{r}^{\beta}|=1$$

$$\int \mathrm{d}^3r^{\gamma}\int \mathrm{d}^3r^{\delta}|\boldsymbol{r}^{\gamma}\boldsymbol{r}^{\delta})(\boldsymbol{r}^{\gamma}\boldsymbol{r}^{\delta}|=1$$

可得

$$(\boldsymbol{k}_{l'}\boldsymbol{k}_{m'}|\frac{\mathrm{e}^{-\mu|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}|\boldsymbol{k}_l\boldsymbol{k}_m)=\frac{1}{V^3}\int \mathrm{d}^3r^{\alpha}\int \mathrm{d}^3r^{\beta}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_{l'}-\boldsymbol{k}_l)\cdot\boldsymbol{r}^{\alpha}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_{m'}-\boldsymbol{k}_m)\cdot\boldsymbol{r}^{\beta}}\frac{\mathrm{e}^{-\mu|\boldsymbol{r}^{\alpha}-\boldsymbol{r}^{\beta}|}}{|\boldsymbol{r}^{\alpha}-\boldsymbol{r}^{\beta}|}$$

$$= \delta(\boldsymbol{k}_{l'} + \boldsymbol{k}_{m'}, \boldsymbol{k}_l + \boldsymbol{k}_m) \frac{1}{V} \int \frac{\mathrm{e}^{-\mu r}}{r} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_{l'} - \boldsymbol{k}_l)\cdot \boldsymbol{r}} \mathrm{d}^3 r$$

$$= \delta(\boldsymbol{k}_{l'} + \boldsymbol{k}_{m'}, \boldsymbol{k}_l + \boldsymbol{k}_m) \frac{2\pi}{V} \int r \mathrm{e}^{-\mu r} \left(\frac{2}{kr} \sin kr \right) \mathrm{d}r$$

$$= \delta(\boldsymbol{k}_{l'} + \boldsymbol{k}_{m'}, \boldsymbol{k}_l + \boldsymbol{k}_m) \frac{1}{V} \frac{4\pi}{(\boldsymbol{k}_{l'} - \boldsymbol{k}_l)^2 + \mu^2} \tag{33.11}$$

在上面的计算中, 第二步用了自变量代换: $\boldsymbol{r}^\alpha + \boldsymbol{r}^\beta = \boldsymbol{r}'$, $\boldsymbol{r}^\alpha - \boldsymbol{r}^\beta = \boldsymbol{r}$ [雅可比行列式 $J = (1/2)^3$], 将此式代回到(33.10)式, 再令 $\boldsymbol{k}_l = \boldsymbol{k}$, $\boldsymbol{k}_m = \boldsymbol{k}'$, $\boldsymbol{k}_{l'} = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{q}$, $\boldsymbol{k}_{m'} = \boldsymbol{k}' - \boldsymbol{q}$, 得 H_e 的第二项为

$$\frac{e_1^2}{2V} \sum_{\boldsymbol{k}} \sum_{\boldsymbol{k}'} \sum_{\boldsymbol{q}} \sum_{\sigma\lambda} \frac{4\pi}{q^2 + \mu^2} a^\dagger_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\sigma} a^\dagger_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{q},\lambda} a_{\boldsymbol{k}'\lambda} a_{\boldsymbol{k}\sigma} \tag{33.12}$$

下面把上式中 $\boldsymbol{q} = 0$ 的部分单独分出来, 这一部分是

$$\frac{e_1^2}{2V} \sum_{\boldsymbol{k}} \sum_{\boldsymbol{k}'} \sum_{\sigma\lambda} \frac{4\pi}{\mu^2} a^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma} a^\dagger_{\boldsymbol{k}'\lambda} a_{\boldsymbol{k}'\lambda} a_{\boldsymbol{k}\sigma} = \frac{e_1^2}{2V} \frac{4\pi}{\mu^2} (N^2 - N)$$

N 是总粒子数, 因为

$$a^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma} a^\dagger_{\boldsymbol{k}'\lambda} a_{\boldsymbol{k}'\lambda} a_{\boldsymbol{k}\sigma} = N_{\boldsymbol{k}\sigma} N_{\boldsymbol{k}'\lambda} - N_{\boldsymbol{k}\sigma} \delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} \delta_{\sigma\lambda}$$

参见(32.16)式. 现将(33.9)和(33.12)二式代回到(33.4)式, 得 H_e 为

$$H_\mathrm{e} = \sum_{\boldsymbol{k}\sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma} a_{\boldsymbol{k}\sigma} + \frac{e_1^2}{2V} {\sum_{\boldsymbol{q}}}^* \sum_{\boldsymbol{k}\sigma} \sum_{\boldsymbol{k}'\lambda} \frac{4\pi}{q^2 + \mu^2} a^\dagger_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\sigma} a^\dagger_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{q},\lambda} a_{\boldsymbol{k}'\lambda} a_{\boldsymbol{k}\sigma}$$

$$+ \frac{e_1^2}{2V} \frac{4\pi}{\mu^2} (N^2 - N) \tag{33.13}$$

式中对 $\boldsymbol{q}$ 取和号上的 "$*$" 表示取和时不计 $\boldsymbol{q} = 0$ 的部分. 当 $V \to \infty, N \to \infty$ 而保持 N/V 不变时, 上式等号右边最后一项使每个粒子的平均能量 H_e/N 成为

$$\frac{1}{2} 4\pi e_1^2 \left(\frac{N}{V} \right) \frac{1}{\mu^2} - \frac{1}{2} 4\pi e_1^2 \left(\frac{N}{V} \right) \frac{1}{N} \frac{1}{\mu^2}$$

该式前一项为常数而后一项趋于零. 现在再令 $\mu \to 0$, 则前一项成为发散项. 但是这一项正好与发散的 H_b 和 H_eb [即(33.7)和(33.8)二式]抵消.

这样, 我们看到了长程力发散的机制以及互相抵消的情况, 也看到了为什么必须把正电荷背景也纳入到系统中来, 才能获得一个有物理意义的哈密顿.

于是, 整个系统的哈密顿成为

$$H = \sum_{\boldsymbol{k}\sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma} a_{\boldsymbol{k}\sigma} + \frac{e_1^2}{2V} {\sum_{\boldsymbol{q}}}^* \sum_{\boldsymbol{k}\sigma} \sum_{\boldsymbol{k}'\lambda} \frac{4\pi}{q^2} a^\dagger_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\sigma} a^\dagger_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{q},\lambda} a_{\boldsymbol{k}'\lambda} a_{\boldsymbol{k}\sigma} = H_0 + H_1$$

(33.14)

练习 33.1 完成(33.11)式的计算.

提示 不定积分公式:

$$\int e^{ax}\sin x\,dx=\frac{e^{ax}}{a^2+1}(a\sin x-\cos x)$$

§33-3 系统的基态

取粒子的动量和自旋$(k\sigma)$表象, 在

$$|\Psi\rangle=|n_1 n_2\cdots\rangle \tag{33.15}$$

中1, 2, …的编号按动量值由小到大排列(动量是简并的, 每一动量值有许多不同方向), 则N电子系统的基态可以写成

$$|G\rangle=|\underbrace{111\cdots1}_{N个}0000\cdots\rangle \tag{33.16}$$

即在(33.15)式中, 前N个n都是1, 而后面的n全是零. 这里所说的基态只是动能总和最小的状态, 是H_0的本征态, 还不是哈密顿$H=H_0+H_1$的本征态, 因为没有考虑势能. 因此$|G\rangle$还不是总能量最小的态. 在(33.16)式中最后一个1所属的动量值是N个电子中动量的最大值, 令此值为k_F, 则所有N个电子的动量, 在动量空间中均在半径为k_F的球面之内(面上及内部). 这个球面称为**费米面**, k_F称为**费米动量**. 于是

$$|G\rangle=\prod_{|k|\le k_F}a^{\dagger}_{k\sigma}|0\rangle \tag{33.17}$$

$$N_{k\sigma}|G\rangle=\begin{cases}|G\rangle, & |k|\le k_F\\ 0, & |k|>k_F\end{cases} \tag{33.18}$$

(33.18)式亦可写成

$$N_{k\sigma}|G\rangle=\theta(k_F-k)|G\rangle \tag{33.19}$$

式中$\theta(k_F-k)$见(28.6)式.

为求出k_F, 先求总粒子数算符N在基态$|G\rangle$中的期望值

$$\begin{aligned}N=\langle G|N|G\rangle&=\sum_{\sigma}\sum_{k}\langle G|N_{k\sigma}|G\rangle=2\sum_{k}\theta(k_F-k)\\&=2\frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3k\,\theta(k_F-k)=2\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi\int_0^{k_F}k^2\,dk\\&=\frac{V}{3\pi^2}k_F^3\end{aligned} \tag{33.20}$$

由此得

$$k_F=\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{1/3} \tag{33.21}$$

费米动量与金属中电子密度的立方根成正比.

V/N 是金属中每个电子平均所占体积, 设想每个电子占半径为 r_0 的一个球体, 则

$$V=\frac{4}{3}\pi r_0^3 N$$

于是

$$k_{\mathrm{F}}=\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} r_0^{-1}=1.92\,r_0^{-1} \tag{33.22}$$

r_0 称为**费米半径**, $2r_0$ 是电子间的平均距离, 所以费米动量的倒数与电子间的平均距离可以相比.

练习 33.2 证明在(33.20)式的计算中所用到的取和与积分转换公式:

$$\sum_{\boldsymbol{k}} f(\boldsymbol{k})=\frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3 k\, f(\boldsymbol{k}) \tag{33.23}$$

提示 利用 $k_i=2\pi n_i/L$.

§33-4 基态能量

前面给出的基态 $|G\rangle$ [(33.16)式], 只是总动能 H_0 的本征态中本征值最小的态, 还不是总哈密顿 $H=H_0+H_1$ [见(33.14)式]的本征态, 因而不是真正的基态. 不过我们相信二者不会相差太多, 既然 $|G\rangle$ 的形式比较简单, 就拿 $|G\rangle$ 来作一些讨论, 能量的期望值是

$$E=\langle G|H|G\rangle=\langle G|H_0|G\rangle+\langle G|H_1|G\rangle \tag{33.24}$$

其中第一项为

$$\begin{aligned}\langle G|H_0|G\rangle&=\sum_{k\sigma}\frac{\hbar^2k^2}{2m}\langle G|N_{k\sigma}|G\rangle=\frac{\hbar^2}{2m}2\sum_{\boldsymbol{k}}k^2\theta(k_{\mathrm{F}}-k)\\&=\frac{3}{5}\frac{\hbar^2k_{\mathrm{F}}^2}{2m}N=\frac{Ne_1^2a_0}{2}\frac{3}{5}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3}\frac{1}{r_0^2}=\frac{Ne_1^2a_0}{2}\frac{2.21}{r_0^2}\end{aligned} \tag{33.25}$$

在计算中再次使用了取和变积分的公式(33.23)式. 上式中 $a_0=\hbar^2/me_0^2=\hbar^2/4\pi\varepsilon_0 me^2$ 为玻尔半径. 第二项为

$$\langle G|H_1|G\rangle=\frac{e_1^2}{2V}\sum_{\boldsymbol{q}}{}'\sum_{k\sigma}\sum_{k'\sigma'}\frac{4\pi}{q^2}\langle G|a^\dagger_{k+q,\sigma}a^\dagger_{k'-q,\sigma'}a_{k'\sigma'}a_{k\sigma}|G\rangle \tag{33.26}$$

此式对 $\boldsymbol{q}$、$\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}'$ 的取和都是有限的, 当 $\boldsymbol{k}$ 或 $\boldsymbol{k}'$ 大于 k_{F} 时右矢为零, $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}$ 或 $\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{q}$ 大于 k_{F} 时左矢为零. 此外 $\boldsymbol{q}$、$\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}'$ 还要受一个极大的限制, 即上式中四个算符 $a^\dagger a^\dagger a\,a$ 作用在 $|G\rangle$ 上, 必须还要得出 $|G\rangle$, 否则与左矢 $\langle G|$ 的内积为零. 因此, 只有两个可能:

(1) $$\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k},\quad \boldsymbol{k}'-\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}',\quad 即\ \boldsymbol{q}=0 \tag{33.27}$$

(2) $$\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}',\quad \boldsymbol{k}'-\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k} \tag{33.28}$$

第一种情况已经排除，因为 $\boldsymbol{q}=0$ 的部分已经被单独分出，并同 H_{b} 和 H_{eb} 抵消. 只有第二种情况是可能的，这相当于消灭了两个电子$(\boldsymbol{k}\sigma)$和$(\boldsymbol{k}'\sigma')$，同时又产生了两个电子$(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\sigma)$和$(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{q},\sigma')$，或者说两电子交换了动量 $\boldsymbol{q}$.

我们在写出电子气的哈密顿时，只考虑静电库仑相互作用，见(33.4)式. 现在在电子气的能量表示式(33.24)式中，第一项自然是动能，而电子之间的直接库仑势能($\boldsymbol{q}=0$ 部分)是发散的，已与背景的直接库仑势能抵消；第二项虽然也是库仑相互作用(因为我们没有考虑别的相互作用)，但是没有经典类比，这是量子力学特有的现象，是与全同粒子的交换对称性有关的势能，这一类能量通常称为**交换能**.

现在在(33.28)式的条件下计算第二项(33.26)式. 先计算矩阵元，为

$$\delta_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}'}\delta_{\sigma\sigma'}\langle G|N_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\sigma}N_{\boldsymbol{k}\sigma}|G\rangle=\delta_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}'}\delta_{\sigma\sigma'}\theta(k_{\mathrm{F}}-|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}|)\theta(k_{\mathrm{F}}-\boldsymbol{k})$$

代回(33.26)式得第二项为

$$-\frac{e_1^2}{2}\frac{4\pi V}{(2\pi)^6}2\int \mathrm{d}^2 q\frac{1}{q^2}\int \mathrm{d}^3 k\,\theta(k_{\mathrm{F}}-|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}|)\theta(k_{\mathrm{F}}-\boldsymbol{k}) \tag{33.29}$$

式中对 $\boldsymbol{k}$ 的积分项为

$$F(q)=\int \mathrm{d}^3 k\,\theta(k_{\mathrm{F}}-|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}|)\theta(k_{\mathrm{F}}-\boldsymbol{k})=\iiint\limits_{\substack{|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}|<k_{\mathrm{F}}\\ k<k_{\mathrm{F}}}}\mathrm{d}k_x\,\mathrm{d}k_y\,\mathrm{d}k_z$$

$$=\begin{cases}2\pi\left(\dfrac{2}{3}k_{\mathrm{F}}^3-\dfrac{1}{2}k_{\mathrm{F}}^2 q+\dfrac{1}{24}q^3\right), & q\le 2k_{\mathrm{F}}\\ 0, & q>2k_{\mathrm{F}}\end{cases} \tag{33.30}$$

于是第二项为

$$-\frac{4e_1^2V}{(2\pi)^3}\int_0^{2k_{\mathrm{F}}}\left(\frac{2}{3}k_{\mathrm{F}}^3-\frac{1}{2}k_{\mathrm{F}}^2 q+\frac{1}{24}q^3\right)\mathrm{d}q$$

$$=-\frac{e_1^2V}{4\pi^3}k_{\mathrm{F}}^4=-\frac{1}{2}Ne_1^2\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}\frac{3}{2\pi}\frac{1}{r_0}=-\frac{1}{2}Ne_1^2\frac{0.916}{r_0} \tag{33.31}$$

最后由(33.25)式及上式得每个电子的平均能量：

$$\varepsilon=\frac{E}{N}=\frac{e_1^2}{2a_0}\left(\frac{2.21}{r_{\mathrm{S}}^2}-\frac{0.916}{r_{\mathrm{S}}}+\cdots\right) \tag{33.32}$$

式中 $r_{\mathrm{S}}=r_0/a_0$ 为一无量纲量，即以玻尔半径为单位的费米半径.

上式右边第一项为动能，第二项为交换能；前已提到直接库仑势能已不存在.

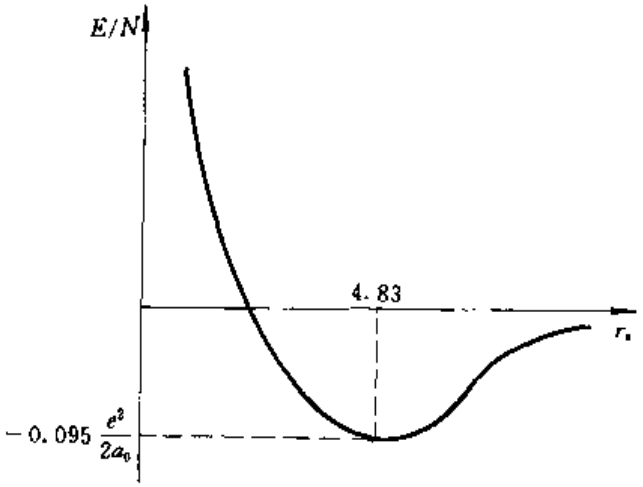


图 33.1

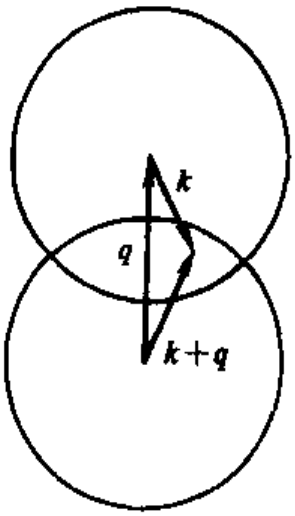


图 33.2

交换能是负的,这一点很重要,这相当于存在一种引力,当r_S取适当值时,系统处于束缚态. 电子的平均能量E/N对 r_S 的曲线如图33.1所示. E/N 的最小值为$-0.095\,e_1^2/2a_0$,在$r_S=4.83$处,与实验值 -1.13 eV 和3.96相差不多.

练习 33.3 计算积分(33.30)式.

提示 参考图33.2.

§34 哈特利-福克方法

§34-1 概述

哈特利-福克方法是一种求解全同费米子定态,特别是基态的方法. 设系统的总粒子数为 n,定态薛定谔方程为

$$H|\Psi\rangle=E_0|\Psi\rangle \tag{34.1}$$

E_0是基态能量,则基态矢量$|\Psi\rangle$通常可表为(28.4)式:

$$|n;b_1b_2\cdots b_n\rangle=\frac{1}{n!}\sum_{\mathrm{P}}(-1)^p\,\mathrm{P}\,|b_1\rangle_1|b_2\rangle_2\cdots|b_n\rangle_n \tag{34.2}$$

$$|n_1n_2\cdots\cdots\rangle=\sqrt{n!}\,|n;b_1b_2\cdots b_n\rangle=\frac{1}{\sqrt{n!}}\sum_{\mathrm{P}}(-1)^p\,\mathrm{P}\,|b_1\rangle_1|b_2\rangle_2\cdots|b_n\rangle_n \tag{34.3}$$

(34.3)式是归一化为1的形式,下面就使用这种形式进行讨论.

通常的做法是:先选定一组单粒子算符完备组B,写出全部本征矢量$\{|b_i\rangle\}$. 于是(34.3)式将是 n 粒子希尔伯特空间中的一套反对称化的基矢,H的本征矢量$|\Psi\rangle$将可表为这一套基矢的适当的叠加.

哈特利-福克方法的特点在于，不事先确定算符组 B 的形式，希望把系统的基态 $|\Psi\rangle$ 写成单一基矢的形式而不是基矢的叠加：

$$|\Psi\rangle=|\underbrace{111\cdots1}_{n个}\rangle \tag{34.4}$$

这只有在待定的一组单粒子基矢 $\{|b_l\rangle\}$ 的情况下才能做到. 哈特利-福克方法正是在(34.4)的条件下设法求出一组单粒子基矢 $\{|b_l\rangle\}$ 或其位置表象 $\{\varphi_l(\boldsymbol{r})=\langle \boldsymbol{r}|b_l\rangle\}$. 所用的方法是应用变分定理[(9.5)式]去求哈密顿的期望值 $\langle H\rangle$ 取最小值的条件.

§34-2 哈密顿的期望值

设系统由 n 个电子组成，其哈密顿为

$$H=H_0+H_1=\sum_i U_i+\frac{1}{2}\sum_i\sum_j V_{ij}=\sum_i\left(\frac{1}{2m}P_i^2+V_i\right)+\frac{1}{2}\sum_i\sum_j\frac{e_1^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|} \tag{34.5}$$

式中 $e_1=e/\sqrt{4\pi\varepsilon_0}$. 设待定的单粒子算符为 B，系统的基矢 $|\Psi\rangle$ 为(34.3)式：

$$|\Psi\rangle=|n_1n_2\cdots\cdots\rangle=\frac{1}{\sqrt{n!}}\sum_{\mathrm{P}}(-1)^p\,\mathrm{P}\,|b_1\rangle_1|b_2\rangle_2\cdots|b_n\rangle_n=\sqrt{n!}\,A|\Psi_0\rangle \tag{34.6}$$

式中 $A=(1/n!)\sum_{\mathrm{P}}(-1)^p\,\mathrm{P}$ 为反对称化算符，而

$$|\Psi_0\rangle=|b_1\rangle_1|b_2\rangle_2\cdots|b_n\rangle_n \tag{34.7}$$

是一个未加对称化的 n 粒子矢量. 在(34.6)式中

$$n_1=n_2=n_3=\cdots=n_n=1$$

但是为了计算方便，仍保留 n_1n_2 等字样.

计算哈密顿的期望值 $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$ 通常使用(32.21)式，这里使用一种更为简捷的方法：

$$\langle H\rangle=\langle\Psi|H|\Psi\rangle=\langle\Psi|H_0|\Psi\rangle+\langle\Psi|H_1|\Psi\rangle \tag{34.8}$$

而

$$\begin{aligned}\langle\Psi|H_0|\Psi\rangle&=n!\langle\Psi_0|AH_0A|\Psi_0\rangle=n!\langle\Psi_0|H_0A|\Psi_0\rangle\\&=\sum_{i=1}^{n}\sum_{\mathrm{P}}(-1)^p\langle\Psi_0|U_i\,\mathrm{P}|\Psi_0\rangle=\sum_i\langle\Psi_0|U_i|\Psi_0\rangle=\sum_i\langle b_i|U_i|b_i\rangle\end{aligned} \tag{34.9}$$

在上式的推导中利用了 $\mathrm{P}^\dagger=\mathrm{P}$，$[\mathrm{P},H_0]=0$，$AA=A$ 等关系；而在 $\langle\Psi_0|U_i\,\mathrm{P}\,|\Psi_0\rangle$ 中，只有 P 为单位元的一项不为零，当 P 不为单位元时，例如 $\mathrm{P}=\mathrm{P}_{lm}$，则上式中将出现因子 $\langle b_l|U_i|b_m\rangle$ 和因子 $\langle b_m|b_l\rangle$，由于 $|b_m\rangle$ 与 $|b_l\rangle$ 正交，使这些项都等于零. 同理

$$\langle\Psi|H_1|\Psi\rangle = n!\langle\Psi_0|H_1 A|\Psi_0\rangle = \frac{1}{2}\sum_i\sum_j\sum_{\mathrm{P}}(-1)^p\langle\Psi_0|V_{ij}\,\mathrm{P}|\Psi_0\rangle$$

$$= \frac{1}{2}\sum_i\sum_j\langle\Psi_0|V_{ij}(1-\mathrm{P}_{ij})|\Psi_0\rangle$$

$$= \frac{1}{2}\sum_i\sum_j\left[(b_i b_j|V_{ij}|b_i b_j)-(b_i b_j|V_{ij}|b_j b_i)\right] \qquad (34.10)$$

式中对排列 P 的取和中，只有单位元 P=1及 ij 的对调 $\mathrm{P}=\mathrm{P}_{ij}$ 二项不为零，而后者是奇排列，应取负号. 此外 $|b_i\ b_j)=|b_i\rangle|b_j\rangle$是未经反对称化的双粒子矢量.

将(34.9)和(34.10)二式代入(34.8)式中，即可得到哈密顿的期望值.

练习 34.1 试由(32.21)式、(32.15)式以及(34.7)式用常规方法计算哈密顿的期望值

$$\langle\Psi|H|\Psi\rangle=\langle n_1 n_2\cdots|H|n_1 n_2\cdots\rangle$$

并验证所得结果与本节结果相同.

§34-3 哈特利-福克方程

哈特利-福克方程即上小节中待定的单粒子基矢$\{|b_i\rangle\}$所应满足的方程.

现在利用变分定理[(9.5)式]来寻找使哈密顿的期望值$\langle H\rangle$ [(34.8)式]成为最小的状态[(34.3)式]，亦即寻求(34.3)式等号右边的一组$\{|b_l\rangle\}$. 使$\langle H\rangle$成为最小的态就是基态，而这一组矢量$\{|b_l\rangle\}$就是我们所寻求的单粒子算符 B 的本征矢量.

我们希望$\{|b_l\rangle\}$是一套正交归一的矢量，所以在

$$\langle b_m|b_l\rangle=\delta_{lm} \qquad (34.11)$$

的条件下求(34.8)式的变分：

$$\delta\left[\langle n_1 n_2\cdots|H|n_1 n_2\cdots\rangle-\sum_{lm}\lambda_{lm}\langle b_l|b_m\rangle\right]=0 \qquad (34.12)$$

式中 λ_{lm} 是拉格郎日乘子. 由于是厄米算符的期望值，求变分时只取左矢的变分即可. 由(34.9)和(34.10)二式有

$$0=\delta\left[\sum_l\langle b_l|U|b_l\rangle+\frac{1}{2}\sum_{lm}\left({}_1\langle b_l|_2\langle b_m|V|b_l\rangle_1|b_m\rangle_2-{}_1\langle b_l|_2\langle b_m|V|b_m\rangle_1|b_l\rangle_2\right)\right.$$

$$\left.-\sum_{lm}\lambda_{lm}\langle b_l|b_m\rangle\right]=\sum_l\langle\delta b_l|U|b_l\rangle+\sum_{lm}\left({}_1\langle\delta b_l|_2\langle b_m|V|b_l\rangle_1|b_m\rangle_2\right.$$

$$\left.-{}_1\langle\delta b_l|_2\langle b_m|V|b_m\rangle_1|b_l\rangle_2\right)-\sum_{lm}\lambda_{lm}\langle\delta b_l|b_m\rangle=\sum_l\langle\delta b_l|W$$

在计算中，第一个等号右边的第二个取和项前面的因子1/2不见了，这是因为这里有两个左矢，二者都要分别取变分，而二者的结果是相同的. 为了使上式对于任意的$\langle \delta b_l|$为零，上式 W 必须为零，即

$$U|b_l\rangle+\sum_m\left({}_2\langle b_m|V|b_l\rangle_1|b_m\rangle_2-{}_2\langle b_m|V|b_m\rangle_1|b_l\rangle_2\right)-\sum_m\lambda_{lm}|b_m\rangle=0\quad(l=1,2,3,\cdots)\tag{34.13}$$

此式已经是单粒子本征矢量$\{|b_i\rangle\}$为使$\langle H\rangle$成为极小而应满足的关系. 但这套方程还可再作些简化，为此，在单粒子空间再作一个幺正变换.

比较(34.12)式及其复共轭式，知 $\lambda^*_{ml}=\lambda_{lm}$，即$\lambda$为厄米矩阵，因而一定存在一个幺正矩阵 U 能使它成为对角矩阵. 现在引入此幺正矩阵，令

$$|b'_j\rangle=\sum_l U_{jl}|b_l\rangle$$

则

$$\sum_{lm}\lambda_{lm}\langle b_l|b_m\rangle=\sum_{lm}\langle b_l|\lambda_{lm}|b_m\rangle=\sum_{jk}\sum_{lm}\langle b'_j|U_{jl}\lambda_{lm}U^{-1}_{mk}|b'_k\rangle=\sum_{jk}\langle b'_j|\lambda_j\delta_{jk}|b'_k\rangle$$

将上二式代入(34.13)式中，得

$$U|b_k\rangle_1+\sum_{lm}\left\{{}_2\langle b_j|V|b_k\rangle_1|b_j\rangle_2-{}_2\langle b_j|V|b_j\rangle_1|b_k\rangle_2\right\}-\lambda_k|b_k\rangle_1=0\tag{34.14}$$

式中已将左矢和右矢的撇去掉了，此式要比(34.13)式更简单一些. 此式所决定的$|b_k\rangle(k=1,2,\cdots,n)$同样是能使$|\Psi\rangle$[(34.4)式]成为基态的单粒子本征矢量.

(34.14)式就是**哈特利-福克方程**的矢量形式. 它对 $k=1,2,\cdots,n$ 成立，是一组联立方程. 由此可以解出$\{|b_k\rangle\}$，这一组基矢就是前面所说单粒子算符 B 的本征矢. (34.14)式大体上具有$|b_k\rangle$的本征值方程的形式，λ_k 相当于本征值，至于算符 B 则不能写成紧凑形式，因为它还取决于别的本征矢量.

将哈特利-福克方程(34.14)式乘以左矢$\langle b_l|$，即可得出λ_l，现在换一个下标，得

$$\lambda_k=\langle b_k|U|b_k\rangle+\sum_n\left[(b_kb_n|V|b_kb_n)-(b_kb_n|V|b_nb_k)\right]\tag{34.15}$$

由(34.8)、(34.9)和(34.10)三式得

$$\langle H\rangle=\sum_l\langle b_l|U|b_l\rangle+\frac{1}{2}\sum_{lm}\left[(b_lb_m|V|b_lb_m)-(b_lb_m|V|b_mb_l)\right]\tag{34.16}$$

比较以上二式，可以发现 λ_k 是处于$|b_k\rangle$态的电子的能量，因为若在总能量$\langle H\rangle$右边的取和中，去掉 $l=k$ 和 $m=k$ 的项，则所去掉的正是λ_k. 在(34.16)式等号右边第一项去掉 $l=k$ 的项，即去掉了

$$\langle b_l|U|b_k\rangle$$

而第二项中去掉 $l=k$ 的项，相当于去掉

$$\frac{1}{2}\sum_{m}\left[(b_k b_m|V|b_k b_m)-(b_k b_m|V|b_m b_k)\right]$$

去掉 $m=k$ 的项，相当于去掉

$$\frac{1}{2}\sum_{l}\left[(b_l b_k|V|b_l b_k)-(b_l b_k|V|b_k b_l)\right]$$

由于后两式是相等的，三式加起来正好等于λ_k. 这说明若在系统中去掉处于$|b_k\rangle$态的粒子，则总能量减少了λ_k.

但是，所有 λ_k 之和并不是总能量，由(34.15)式有

$$\sum_k \lambda_k = \langle H_0\rangle + 2\langle H_1\rangle \neq \langle H\rangle \tag{34.17}$$

因为这样一来每一对电子的相互作用能计入了两次.

§34-4 位置表象中的哈特利-福克方程

现在选位置和自旋表象，取自旋变量为σ，则

$$|b_k\rangle \rightarrow \langle r\sigma|b_k\rangle = \varphi_k(r\sigma) \tag{34.18}$$

这样哈特利-福克方程(34.14)式在位置表象中的形式为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\right)\varphi_k(r\sigma)+\sum_j\sum_{\sigma'}\int \mathrm{d}r'\varphi_j^*(r'\sigma')\frac{e_1^2}{|r-r'|}\varphi_k(r\sigma)\varphi_j(r'\sigma')$$

$$-\sum_j\sum_{\sigma'}\int \mathrm{d}r'\varphi_j^*(r'\sigma')\frac{e_1^2}{|r-r'|}\varphi_j(r\sigma)\varphi_k(r'\sigma')=0 \tag{34.19}$$

令

$$\rho(r)=\sum_\sigma\sum_j \varphi_j^*(r\sigma)\varphi_j(r\sigma) \tag{34.20}$$

$$\rho(r'\sigma',r\sigma)=\sum_j \varphi_j^*(r'\sigma')\varphi_j(r\sigma) \tag{34.21}$$

则位置表象中的哈特利 福克方程成为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\right]\varphi_k(r\sigma)+\left[\int \mathrm{d}r'\frac{e_1^2\rho(r')}{|r-r'|}\right]\varphi_k(r)$$

$$-\sum_{\sigma'}\int \mathrm{d}r'\frac{e_1^2\rho(r'\sigma',r\sigma)}{|r-r'|}\varphi_k(r'\sigma')=\lambda_k\varphi_k(r\sigma) \tag{34.22}$$

(34.19)式或(34.22)式是**哈特利-福克方程**在位置表象中的形式；从(34.19)式看，$k=1,2,3,\cdots,n$，共有 n 个联立方程，决定 n 个单粒子态函数$\varphi_k(r\sigma)$以及 n 个本征值 λ_k，而方程是一种微分方程.

$\varphi_k(r\sigma)$求得之后，用这 n 个 $\varphi_k(r\sigma)$按照位置表象的(34.2)式构造的反对

称态函数 $\Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \cdots, r_n\sigma_n)$.

$$\Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \cdots, r_n\sigma_n)=\frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \varphi_1(r_1\sigma_1) & \varphi_1(r_2\sigma_2) & \cdots & \varphi_1(r_n\sigma_n) \\ \varphi_2(r_1\sigma_1) & \varphi_2(r_2\sigma_2) & \cdots & \varphi_2(r_n\sigma_n) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_n(r_1\sigma_1) & \varphi_n(r_2\sigma_2) & \cdots & \varphi_n(r_n\sigma_n) \end{vmatrix} \tag{34.23}$$

就是系统的基态函数.

所以,哈特利-福克方法是一种将全同 n 粒子系统的本征值方程转化为联立单粒子本征方程的方法.

现在来看哈特利-福克方程(34.22)式的物理意义.它的基本思想是认为系统中每一个粒子分别处在一个单粒子态 $\varphi_k(r\sigma)$ 中,哈特利-福克方程就是这些单粒子态的薛定谔方程,其中 λ_k 就是这个粒子的能量本征值.方程的第一项是粒子的动能和在外场中的势能;第二项是把其余的粒子也都看成是外界(即把其余粒子的电荷分布看成一种外场)的情况下,这个粒子在其余粒子的平均库仑场作用下的势能;而第三项则是由于对态函数的反对称性要求而来,其来源是(34.10)式中的 P_{ij} 项,这是泡利不相容原理所要求的附加项.这一项也具有能量的量纲,通常称为**交换能**.

哈特利-福克方程是一个联立方程,每个粒子的态函数又是其他粒子的外场,难于直接求解.通常采用逐次近似法求解,首先略去其余粒子的场的作用(即略去第二、三项)求出零级近似,然后把其余粒子的零级近似作为外场,求出每一粒子态函数的一级近似.这样,新一级的近似逐步与前一级一致,直到外场与态函数逐步达到自洽为止.所以这种方法又称**自洽场方法**.

练习 34.2 按照正文中对哈特利-福克方程(34.22)式中第二项的理解,这一项是处于 k 态的电子同其余电子之间的库仑相互作用.既然这样,$\rho(r)$即(34.20)式对 j 的取和中,就不应含有 $j=k$ 的项,但是现在(34.22)式中并未将 $j=k$ 这一项去掉,这是为什么?

练习 34.3 在本小节位置表象的范围内,证明满足哈特利-福克方程的不同单粒子态 $\varphi_j(r\sigma)$和 $\varphi_k(r\sigma)$是互相正交的.

§34-5 例:电子气

作为实例,仍讨论§33中的电子气,即在正电荷背景下的具有一定密度的一群电子.

设第 k 个电子的态函数为 $\varphi_k(r\sigma)$,则哈特利-福克方程为(34.22)式,其中 $\rho(r)$和 $\rho(r'\sigma', r\sigma)$为(34.20)和(34.21)两式.

由于有背景存在,$\rho(r)$包含两项:$\rho=\rho_1+\rho_2$,ρ_1为正电荷背景所产

生，ρ_2 为其余电子所产生：

$$\rho_1(\boldsymbol{r}) = -\frac{N}{V} \tag{34.24}$$

$$\rho_2(\boldsymbol{r}) = \sum_{\sigma}\sum_{j}{}^{*}\varphi_j^*(\boldsymbol{r}\sigma)\varphi_j(\boldsymbol{r}\sigma) \tag{34.25}$$

哈特利-福克方程成为

$$\begin{aligned}
&-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi_l(\boldsymbol{r}\sigma)+\left[-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\frac{e_1^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\frac{N}{V}\right.\\
&\left.+\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\frac{e_1^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\sum_{\sigma'}\sum_{j}\varphi_j^*(\boldsymbol{r}'\sigma')\varphi_j(\boldsymbol{r}'\sigma')\right]\varphi_l(\boldsymbol{r}\sigma)\\
&-\sum_{\sigma'}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\frac{e_1^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\sum_{j}\varphi_j^*(\boldsymbol{r}'\sigma')\varphi_j(\boldsymbol{r}\sigma)\varphi_l(\boldsymbol{r}'\sigma')=\varepsilon_l\varphi_l(\boldsymbol{r}\sigma)
\end{aligned} \tag{34.26}$$

平面波解 这一系统极有可能有平面波解，即所有电子均以不同动量的平面波运动；因为对于任何一个电子来讲，背景的正电荷的场与其余电子的负电荷的场将完全抵消，即(34.26)式的第二项方括号内为零；关键在于第三项是否可以化成

$$C\times\varphi_l(\boldsymbol{r}\sigma)\quad (C\text{ 为常数}) \tag{34.27}$$

的形式. 事实正是如此.

现在设

$$\varphi_l(\boldsymbol{r}\sigma)=\frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_l\cdot\boldsymbol{r}}\chi_\sigma \qquad (l=1,2,\cdots) \tag{34.28}$$

这时

$$\rho_2(\boldsymbol{r})=\sum_{\sigma}\sum_{j}{}^{*}\varphi_j^*(\boldsymbol{r}\sigma)\varphi_j(\boldsymbol{r}\sigma)=\sum_{\sigma}\sum_{j}{}^{*}\frac{1}{V}=\frac{N-1}{V}\approx\frac{N}{V} \tag{34.29}$$

$\rho_2(\boldsymbol{r})$确与 $\rho_1(\boldsymbol{r})$抵消. 注意这里对 j 取和应去掉 $j=l$ 一项，因此共有 $N-1$项，但 $N>>1$，数1 完全可以忽略.

现在计算(34.26)式的第三项，将(34.28)式代入，得第三项为

$$\begin{aligned}
&-\frac{1}{V^{3/2}}\sum_{\sigma'}\delta_{\sigma\sigma'}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\frac{e_1^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\sum_{j}{}^{*}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_l)(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r})}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_j\cdot(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r})}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_l\cdot\boldsymbol{r}}\chi_\sigma\\
&=-\left[\frac{1}{V}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\frac{e_1^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\sum_{j}{}^{*}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_l-\boldsymbol{k}_j)\cdot(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r})}\right]\frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_l\cdot\boldsymbol{r}}\chi_\sigma\\
&=-\sum_{j}{}^{*}\frac{1}{V}G(\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_l)\varphi_l(\boldsymbol{r}\sigma)
\end{aligned}$$

果然是(34.27)式的形式. 可见平面波(34.28)式是哈特利-福克方程(34.26)的一个严格解, 本征值 ε_l 等于

$$\varepsilon_l = \frac{\hbar^2 k_l^2}{2m} - \sum_j{}^{*} \frac{1}{V} G(\boldsymbol{k}_j - \boldsymbol{k}_l) \tag{34.30}$$

本征值 首先计算 $G(\boldsymbol{k})$:

$$G(\boldsymbol{k}) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{\xi}\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\xi}} \frac{e_1^2}{\xi} \tag{34.31}$$

这是 e_1^2/ξ 的傅利叶变换. 在周期性边界条件之下, 将 e_1^2/ξ 乘以一个衰减因子 $\exp(-\alpha\xi)(\alpha>0)$, 以便将积分上限扩展到 ∞, 积分后再令 $\alpha\to 0$.

$$\begin{aligned} G(\boldsymbol{k}) &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{\xi}\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\xi}} \frac{e_1^2}{\xi} \mathrm{e}^{-\alpha\xi} = 2\pi e_1^2 \int_0^{\infty} \xi\, \mathrm{d}\xi\, \mathrm{e}^{-\alpha\xi} \int_{-1}^{+1} \mathrm{d}(\cos\theta)\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k\xi\cos\theta} \\ &= 2\pi e_1^2 \int_0^{\infty} \mathrm{d}\xi\, (\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k-\mathrm{i}\alpha)\xi} - \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k+\mathrm{i}\alpha)\xi}) = \frac{2\pi e_1^2}{-\mathrm{i}k} \left(\frac{1}{-\mathrm{i}(k-\mathrm{i}\alpha)} + \frac{1}{\mathrm{i}(k+\mathrm{i}\alpha)} \right) \\ &= \frac{4\pi e_1^2}{k^2+\alpha^2} \end{aligned}$$

令 $\alpha\to 0$, 得

$$G(\boldsymbol{k}) = \frac{4\pi e_1^2}{k^2} \tag{34.32}$$

于是, 本征值 ε_l[(34.30)式]成为

$$\varepsilon_l = \frac{\hbar^2 k_l^2}{2m} - \sum_j{}^{*} \frac{1}{V} \frac{4\pi e_1^2}{(\boldsymbol{k}_j - \boldsymbol{k}_l)^2} \tag{34.33}$$

先计算第二项. 第二项为

$$\begin{aligned} -4\pi e_1^2 \frac{1}{V} \sum_j \frac{1}{(\boldsymbol{k}_j - \boldsymbol{k}_l)^2} &= -4\pi e_1^2 \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{k<k_{\mathrm{F}}} \mathrm{d}\boldsymbol{k} \frac{1}{(\boldsymbol{k}_j - \boldsymbol{k}_l)^2} \\ = -\frac{e_1^2}{\pi k_l} \int_0^{k_{\mathrm{F}}} k\, \mathrm{d}k \ln\frac{k_l + k}{|k_l - k|} &= -\frac{e_1^2}{\pi} \left[\frac{k_{\mathrm{F}}^2 - k_l^2}{2k_l} \ln\frac{k_{\mathrm{F}} + k_l}{k_{\mathrm{F}} - k_l} + k_{\mathrm{F}} \right] \end{aligned} \tag{34.34}$$

于是得单粒子能量本征值为

$$\varepsilon_l = \frac{\hbar^2 k_l^2}{2m} - \frac{e_1^2}{\pi} \left[\frac{k_{\mathrm{F}}^2 - k_l^2}{2k_l} \ln\frac{k_{\mathrm{F}} + k_l}{k_{\mathrm{F}} - k_l} + k_{\mathrm{F}} \right] \tag{34.35}$$

系统的基态能量 系统的基态能量 E_0 当然可以将上式对费米球内各态取和得出, 但用下法比较方便.

先来看(34.35)式, 此式由(34.30)式得来, 而它们的第一项是单电子的动

能, 第二项是交换能项即(34.26)式的第三项. 根据(34.16)式, 系统基态能量应为(34.35)式中右边第一项对所有电子取和加上第二项对一切电子对的取和, 于是得

$$E_0=\sum_{l\sigma}\frac{\hbar^2k_l^2}{2m}+\frac{1}{2}\sum_{l\sigma}\left[-\sum_j\frac{1}{V}G(\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_l)\right] \tag{34.36}$$

上式的第一项见(33.5)式

$$\sum_{l\sigma}\frac{\hbar^2k_l^2}{2m}=\frac{3}{5}\frac{\hbar^2k_{\mathrm{F}}^2}{2m}N=N\frac{e_1^2}{2a_0}\frac{2.21}{r_0} \tag{34.37}$$

第二项为

$$\begin{aligned}-\frac{1}{2}\sum_{l\sigma}\sum_j\frac{1}{V}G(\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_l)&=-\frac{1}{2}\cdot 2\sum_l\sum_j\frac{1}{V}\frac{4\pi e_1^2}{(\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_l)^2}\\&=-\frac{V}{(2\pi)^6}\int_{k'<k_{\mathrm{F}}}\mathrm{d}\boldsymbol{k}'\int_{k<k_{\mathrm{F}}}\mathrm{d}\boldsymbol{k}\frac{4\pi e_1^2}{(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')^2}=-\frac{4\pi e_1^2V}{(2\pi)^6}I\end{aligned} \tag{34.38}$$

下面计算 I, 由于

$$\begin{aligned}\frac{1}{(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')^2}&=\frac{1}{k^2+k'^2-2kk'\cos\theta}=\frac{1}{k'^2}\frac{1}{1+s^2-2s\cos\theta}\\&=\frac{1}{k'^2}\left[\sum_L s^L\,\mathrm{P}_L(\cos\theta)\right]^2=\frac{1}{k'^2}\sum_L\sum_{L'}s^{L+L'}\,\mathrm{P}_L(\cos\theta)\,\mathrm{P}_{L'}(\cos\theta)\end{aligned}$$

式中 $s=k/k'$, $\mathrm{P}_L(\cos\theta)$为 Legendre 多项式, 上式对 $s<1$ 即 $k<k'$成立, 于是

$$\begin{aligned}I&=\int_{k'<k_{\mathrm{F}}}\mathrm{d}\boldsymbol{k}'\int_{k<k_{\mathrm{F}}}\mathrm{d}\boldsymbol{k}\frac{1}{k'^2+k^2-2k'k\cos\theta}\\&=2\int_{k'<k_{\mathrm{F}}}\mathrm{d}\boldsymbol{k}'\int k^2\,\mathrm{d}k\cdot 2\pi\int_{-1}^{+1}\mathrm{d}\cos\theta\frac{1}{k'^2}\sum_L\sum_{L'}s^{L+L'}\,\mathrm{P}_L(\cos\theta)\,\mathrm{P}_{L'}(\cos\theta)\\&=4\pi\int\mathrm{d}\boldsymbol{k}'\int_0^{k'}\mathrm{d}k\frac{k^2}{k'^2}\sum_L\sum_{L'}\left(\frac{k}{k'}\right)^{L+L'}\int_{-1}^{+1}\mathrm{d}\cos\theta\,\mathrm{P}_L(\cos\theta)\,\mathrm{P}_{L'}(\cos\theta)\\&=8\pi\int\mathrm{d}\boldsymbol{k}'\sum_L\frac{1}{2L+1}\int_0^{k'}\mathrm{d}k\left(\frac{k}{k'}\right)^{2L+2}=8\pi\int\mathrm{d}\boldsymbol{k}'\sum_L\frac{1}{2L+1}\frac{1}{2L+3}\frac{(k')^{2L+3}}{(k')^{2L+2}}\\&=4\pi^2k_{\mathrm{F}}^4\end{aligned} \tag{34.39}$$

在计算中利用了 Legendre 多项式的性质:

$$\frac{1}{\sqrt{1+s^2+2s\cos\theta}}=\sum_L s^L \mathrm{P}_L(\cos\theta)\int_{-1}^{+1}\mathrm{d}\cos\theta\,\mathrm{P}_L(\cos\theta)\mathrm{P}_{L'}(\cos\theta)=\frac{2}{2L+1}\delta_{LL'}$$

以及

$$\sum_{L=0}^{\infty}\frac{1}{2L+1}\frac{1}{2L+3}=\frac{1}{2}\sum\left(\frac{1}{2L+1}-\frac{1}{2L+3}\right)=\frac{1}{2}$$

将(34.39)式代回(34.28)式得

$$\varphi_l(r\sigma)=-\frac{4\pi e_1^2V}{(2\pi)^6}I=-\frac{2e_1^2V}{(2\pi)^3}k_{\mathrm{F}}^4=-\frac{3e_1^2}{4\pi}Nk_{\mathrm{F}}=-\frac{0.916}{r_{\mathrm{s}}}\left(\frac{e_1^2}{2a_0}\right)N \tag{34.40}$$

最后，将(34.37)和(34.40)二式代回(34.36)式中，得

$$E_0=N\left(\frac{2.21}{r_{\mathrm{s}}^2}-\frac{0.916}{r_{\mathrm{s}}}\right)\frac{e_1^2}{2a_0} \tag{34.41}$$

与前节的结果(33.31)式一致.

练习 34.4 推导(34.34)式.

提示 利用积分公式：

$$\int x\ln(a+bx)\,\mathrm{d}x=\frac{b^2x^2-a^2}{2b^2}\ln(a+bx)-\frac{x^2}{4}$$

§35 占有数表象

§35-1 态函数

§32中给出的(32.5)式：

$$|n_1n_2\cdots n_l\cdots\rangle=\sqrt{\frac{(\sum n_i)!}{n_1!n_2!\cdots n_l!\cdots}}\,|b_1b_2\cdots b_\nu\cdots\rangle \tag{35.1}$$

是单粒子 B 表象的 n 粒子（$n=\sum_i n_i$）对称化希尔伯特空间中的一组基矢，它所描写的是 n 粒子系统中有 n_l 个粒子处于单粒子 b_l 态（$l=1,2,3,\cdots$）的状态.

对于 n 粒子系统的一般的状态 $|\Psi\rangle$，可以写成按这套基矢展开的形式[见(32.8)式]：

$$\begin{aligned}|\Psi\rangle&=\sum_{n_1}\sum_{n_2}\cdots\sum_{n_l}\cdots\delta(n-\sum n_i)|n_1n_2\cdots n_l\cdots\rangle\langle n_1n_2\cdots n_l\cdots|\Psi\rangle\\&=\sum_{n_1}\sum_{n_2}\cdots\sum_{n_l}\cdots\delta(n-\sum n_i)|n_1n_2\cdots n_l\cdots\rangle\Psi(n_1n_2\cdots n_l\cdots)\end{aligned} \tag{35.2}$$

式中

$$\Psi(n_1 n_2 \cdots n_l \cdots) = \langle n_1 n_2 \cdots n_l \cdots | \Psi \rangle \tag{35.3}$$

是展开系数. 根据表象理论(§4), $\Psi(n_1 n_2 \cdots n_l \cdots)$称为状态$|\Psi\rangle$在**占有数表象**中的态函数;因为基矢$\{|n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle\}$是占有数算符 $N_l = a_l^\dagger a_l$ 的共同本征矢量[见(32.17)式],所以称此为占有数表象.

在全同粒子系统的二次量子化理论中,有两层表象. 首先,为了描述各个粒子的状态,需要一个单粒子物理量B;从数学上讲,为了由单粒子希尔伯特空间构成直积空间,必须在单粒子空间取定一组基矢,亦即要取一个表象. 这是第一层表象,构成直积空间之后,其中的基矢就是 n 个单粒子空间基矢的直积,这个空间中可以有各种的矢量和算符,正如在本章前面各节所讨论的那样. 这种讨论的形式,按照本书第二章的说法,乃是无表象的直接矢量形式(本章前面各节的讨论,用的都是直接矢量形式). 现在,在直积希尔伯特空间中,将任意矢量按照一组基矢展开,用展开系数来代表这个任意矢量这种做法,按照表象理论(§4)就是又取了一个特定的表象,这是第二层表象. 目前所得到的$\Psi(n_1 n_2 \cdots n_l \cdots)$可以说是矢量$|\Psi\rangle$的单粒子物理量 B **的占有数表象**.

按照表象理论,当基矢$|n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle$根据一定规则排列之后,矢量$|\Psi\rangle$的占有数表象(35.3)式应该写成一列矩阵的形式;算符则应表为方矩阵,算符对矢量的作用表现为矩阵的乘法. 在§7讨论位置表象时提到,当算符的矩阵元中含有δ函数,以致可以将矩阵乘法轻易地计算出来的时候,表象可以从矩阵形式改写成为函数形式(§7-3),这时描写状态的一列矩阵成为函数而算符成为作用在函数上的算符. 这就使有关运算大大简化,就像通常所用的位置表象那样. 在全同粒子的占有数表象中情况也正是如此(见后),所以,在这里把$\Psi(n_1 n_2 \cdots n_l \cdots)$径称为态函数.

态函数$\Psi(n_1 n_2 \cdots n_l \cdots)$的意义是明显的,由(35.2)式可直接看出$|\Psi(n_1 n_2 \cdots n_l \cdots)|^2$是指在这个 n 粒子系统中,有 n_1个粒子在 b_1态, n_2个粒子在 b_2态,…, n_l个粒子在 b_l态的概率. 从这里也可看出,在$\Psi(n_1 n_2 \cdots n_l \cdots)$中,$n_1 n_2 \cdots$ 等虽然都是自变量,但它们的取值不是完全任意的,要受到$\sum n_i = n$的限制. 这一点也可从(35.2)式中的δ函数看出.

当然,态函数$\Psi(n_1 n_2 \cdots n_l \cdots)$中自变量的取值,还要受到其他限制. 若$\Psi$描写玻色子,$n_i$ 可取0和正整数,不可以取负值;若Ψ描写费米子,则 n_i 只能取0和1两值. 这一限制来源于基矢$|n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle$中本来就有此限制.

练习 35.1 态函数的正交归一化条件是什么?

§35-2 产生算符和消灭算符

在对称化的希尔伯特空间中,描写全同粒子系统物理量的算符,都可以写

成二次量子化形式，即写成用产生算符和消灭算符表示的形式，见(32.21)式. 因此，只要写出产生算符和消灭算符在占有数表象中的矩阵形式，就可以知道所有算符的矩阵形式了.

产生算符 $a_l^\dagger$ 的矩阵元为

$$\langle n_1' n_2' \cdots n_l' \cdots | a_l^\dagger | n_1 n_2 \cdots n_l \cdots \rangle = \langle n_1' n_2' \cdots n_l' \cdots | \varepsilon_l \sqrt{n_l + 1} | n_1 n_2 \cdots n_l + 1 \cdots \rangle$$
$$= \varepsilon_l \sqrt{n_l + 1}\, \delta_{n_1' n_1} \delta_{n_2' n_2} \cdots \delta_{n_l' n_l + 1} \cdots \tag{35.4}$$

其中用了(32.14)式. 同样，由(32.13)式知消灭算符的矩阵元为

$$\langle n_1' n_2' \cdots n_l' \cdots | a_l | n_1 n_2 \cdots n_l \cdots \rangle = \varepsilon_l \sqrt{n_l}\, \delta_{n_1' n_1} \delta_{n_2' n_2} \cdots \delta_{n_l' n_l - 1} \cdots \tag{35.5}$$

在此看到，这两个算符的矩阵元中含有 δ 函数.

设算符 G 作用在矢量 $|\Psi\rangle$ 上得矢量 $|\Phi\rangle$：

$$|\Phi\rangle = G|\Psi\rangle \tag{35.6}$$

取占有数表象，并利用(32.8)式：

$$\langle n_1 n_2 \cdots n_l \cdots | \Phi \rangle$$
$$= \sum_{n_1'} \sum_{n_2'} \cdots \sum_{n_l'} \cdots \langle n_1 n_2 \cdots n_l \cdots | G | n'_1 n_2' \cdots n_l' \cdots \rangle \langle n_1' n_2' \cdots n_l' \cdots | \Psi \rangle$$

取 $G = a_l^\dagger$，得

$$\Phi(n_1 n_2 \cdots n_l \cdots) = \sum_{n_1'} \sum_{n_2'} \cdots \sum_{n_l'} \cdots \varepsilon_{l'} \sqrt{n_l' + 1}\, \delta_{n_1 n_1'} \delta_{n_2 n_2'} \cdots \delta_{n_l n_l' + 1} \cdots \Psi(n_1' n_2' \cdots n_l' \cdots)$$
$$= \varepsilon_l \sqrt{n_l}\, \Psi(n_1 n_2 \cdots n_l - 1 \cdots)$$

由于 δ 函数的存在，消去了矩阵相乘时的取和操作，所以，可以用一个直接作用于函数上的算符 $\hat{a}^\dagger$，由 Ψ 直接产生 Φ：

$$\Phi(n_1 n_2 \cdots n_l \cdots) = \hat{a}^\dagger\, \Psi(n_1 n_2 \cdots n_l \cdots) \tag{35.7}$$

$\hat{a}^\dagger$ 的定义为

$$\hat{a}_l^\dagger \Psi(n_1 n_2 \cdots n_l \cdots) = \varepsilon_l \sqrt{n_l}\, \Psi(n_1 n_2 \cdots n_l - 1 \cdots) \tag{35.8}$$

若取(35.6)式中的 G 为消灭算符 a_l，则可得到直接作用于函数的消灭算符 $\hat{a}_l$：

$$\hat{a}_l \Psi(n_1 n_2 \cdots n_l \cdots) = \varepsilon_l \sqrt{n_l + 1}\, \Psi(n_1 n_2 \cdots n_l + 1 \cdots) \tag{35.9}$$

这样，就得到了**占有数表象的函数形式**. 用(35.2)式的形式描写态函数，用(35.8)式和(35.9)式作为产生算符和消灭算符，这种描写方法同函数形式的位置表象和动量表象(§7)一样，使运算大大简化. 注意这里所说的函数形式与数学上“函数”一词的意义有一点区别. 数学上函数的自变量是连续变化的，而这里的自变量只能取离散值.

由于取具体表象并不改变矢量空间中矢量与算符的关系，所以 §32 中的所有关系在函数形式中仍然成立，我们把其中重要的几个关系的函数形式写

在下面.

产生算符 $\hat{a}_l^\dagger$ 与消灭算符 $\hat{a}_l$ 的对易关系与(32.15)式一样:

$$\begin{aligned}&\hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{l'}^\dagger - \varepsilon \hat{a}_{l'}^\dagger \hat{a}_l^\dagger = 0\\&\hat{a}_l \hat{a}_{l'} - \varepsilon \hat{a}_{l'} \hat{a}_l = 0\\&\hat{a}_l \hat{a}_{l'}^\dagger - \varepsilon \hat{a}_{l'}^\dagger \hat{a}_l = \delta_{ll'}\end{aligned} \tag{35.10}$$

占有数算符与总粒子数算符, 由(32.16)和(32.18)二式知

$$\hat{N}_l = \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_l, \quad \hat{N} = \sum \hat{N}_l \tag{35.11}$$

以及与(32.20)式相应的关系:

$$[\hat{N}_l, \hat{a}_m^\dagger] = \hat{a}_m^\dagger \delta_{lm}$$

$$[\hat{N}_l, \hat{a}_m] = -\hat{a}_m \delta_{lm}$$

此外, 一般算符 $\hat{G}$ 的二次量子化形式, 也与(32.21)式一样, 不再赘述.

在本小节的最后, 讨论一下对(35.8)和(35.9)二式的理解问题[1]. (35.8)式告诉我们, 产生算符 $\hat{a}_l^\dagger$ 作用于态函数, 使其自变量减少 1(以及乘上一个因子)而不是增加 1. 其中原因只需举一个例即可清楚.

例如有一个态 $|n_1 n_2 n_3\rangle = |214\rangle$, 这是一个 7 粒子态, 其中有两个在 b_1 态, 一个在 b_2 态, 四个在 b_3 态. 这个态是占有数表象的一个基矢, 其态函数形式为

$$\Psi(n_1 n_2 n_3) = \delta_{n_1 2}\delta_{n_2 1}\delta_{n_3 4}$$

因为 n_1 取 2, n_2 取 1 和 n_3 取 4 同时成立时, 概率为 1, 取其他值的概率为零. 现在用产生算符 $\hat{a}_3^\dagger$ 作用

$$\begin{aligned}\hat{a}_3^\dagger \Psi(n_1 n_2 n_3) &= \varepsilon^{n_1+n_2}\sqrt{n_3}\,\Psi(n_1, n_2, n_3 - 1) = \varepsilon^{n_1+n_2}\sqrt{n_3}\,\delta_{n_1 2}\delta_{n_2 1}\delta_{(n_3-1)4}\\&= \varepsilon^3\sqrt{5}\,\delta_{n_1 2}\delta_{n_2 1}\delta_{n_3 5}\end{aligned}$$

由此看到, 产生算符 $\hat{a}_3^\dagger$ 的作用, 正好是在第三态上增加了一个粒子. 可见, 产生算符对态函数的作用使其中相应的自变量减少 1, 而不是使自变量增加 1.

---

[1] 有相当流行的教材在这个问题上出了错. 布洛欣采夫的《量子力学原理》1949年俄文第二版把产生算符与消灭算符说反了(466～471页), 到1961年俄文第三版时作了改正(402～405页), 但是1963年的俄文第四版又改回成错误的说法(408～409页), 此后版本情况不详. 朗道与栗弗席茨的理论物理教程《量子力学·非相对论理论》一书, 1948年俄文版本来是对的, 但朗道去世后1974年由皮他耶夫斯基修订的俄文第三版却改成了错误的说法, 见1977年的英译本第三版, 241与242页. 另外, 席夫的《量子力学》第二版(1955年)的(48.34)式也写反了, 第三版(1968年)已改正.

练习 35.2 (1) 利用(35.11)及(35.7)、(35.8)各式,证明

$$\hat{N}_l\Psi(n_1n_2\cdots n_l\cdots)=n_l\Psi(n_1n_2\cdots n_l\cdots)$$

(2) 上式是否说明$\Psi(n_1n_2\cdots n_l\cdots)$是占有数算符$\hat{N}_l$的本征函数?如果是,说明理由;如果不是,那么$\hat{N}_l$的本征函数是什么?

§35-3 算符两种形式的比较

现在有两种产生算符和消灭算符:一种是作用于态矢量的,它们的定义是(32.11)和(32.13)二式,

$$a_l^\dagger|n_1n_2\cdots n_l\cdots\rangle=\varepsilon_l\sqrt{n_l+1}\,|n_1n_2\cdots n_l+1\cdots\rangle \tag{35.12}$$

$$a_l|n_1n_2\cdots n_l\cdots\rangle=\varepsilon_l\sqrt{n_l}\,|n_1n_2\cdots n_l-1\cdots\rangle \tag{35.13}$$

另一种是占有数表象中作用于态函数上的,它们的定义是(35.8)和(35.9)二式,

$$\hat{a}_l^\dagger\Psi(n_1n_2\cdots n_l\cdots)=\varepsilon_l\sqrt{n_l}\,\Psi(n_1n_2\cdots n_l-1\cdots) \tag{35.14}$$

$$\hat{a}_l\Psi(n_1n_2\cdots n_l\cdots)=\varepsilon_l\sqrt{n_l+1}\,\Psi(n_1n_2\cdots n_l+1\cdots) \tag{35.15}$$

这两种算符的定义,在表面上正好相反.为了弄清二者的区别,提出以下几点.

(1) $|n_1n_2\cdots n_l\cdots\rangle$是基矢,其中的$n_1n_2\cdots$是具体的数;而$\Psi(n_1n_2\cdots n_l\cdots)$是占有数表象中的态函数,可以描写任意状态,其中的$n_1n_2\cdots$是函数的自变量,不是固定的数.

(2) $a_l^\dagger$作用于$|n_1n_2\cdots n_l\cdots\rangle$时(35.12)式等号右边的根号中写什么,要看被作用的基矢中第l个n是什么数,写这个数加1;例如$a_l^\dagger|n_1n_2\cdots n_l\cdots\rangle$应写$\sqrt{n_l+1}$.对(35.13)式亦同.对于作用于函数上的产生算符$\hat{a}_l^\dagger$,(35.14)式等号右边根号中永远是自变量n_l,不必管被作用的函数;例如$\hat{a}_l^\dagger$作用于$\Psi(n_1n_2\cdots n_l\cdots)$和$\Psi(n_1n_2\cdots n_l+1\cdots)$时,右边都是$\sqrt{n_l}$,因为$f(x)$和$f(x+1)$是函数形式不同,自变量都是$x$.

(3) 关于符号因子ε_l,

$$\varepsilon_l=\varepsilon^{n_1+n_2+\cdots+n_{l-1}}$$

对于作用于基矢的产生算符$a_l^\dagger$,符号因子指数上的$n_1+n_2+\cdots+n_{l-1}$要根据被作用的基矢来写,例如$a_3^\dagger|n_1,n_2+1,n_3\cdots\rangle$指数上应为$n_1+(n_2+1)$,而不是$n_1+n_2$.但对于作用于态函数的产生算符$\hat{a}_l^\dagger$,指数就是$n_1+n_2+\cdots+n_{l-1}$,不管受作用的态函数的情况.

(4) 对于作用于态矢量的产生算符$a_l^\dagger$,(35.12)式等号右边矢量前面的因子$\varepsilon_l\sqrt{n_l+1}$是常数,如再有另外的算符来作用,可以提到算符之前.但对于

作用于态函数上的产生算符 $\hat{a}_l^\dagger$ 来说，(35.14)式等号右边的因子 $\varepsilon_l\sqrt{n_l}$ 仍含有自变量，若遇到其他的算符来作用，应当把 $\varepsilon_l\sqrt{n_l}\,\Psi$ 整个当作一个函数来接受新算符的作用.

(5) 对于所有 $n_i\,(i=1,2,\cdots,l,\cdots)$，当 $n_i<0$ 时态函数 $\Psi(n_1n_2\cdots n_l\cdots)$ 自动为零；对费米子还要加上 $n_i>1$ 时自动为零，这一点也会给计算带来麻烦. 试按定义式(35.14)式和(35.15)式对费米子系统进行以下计算：

$$\begin{aligned}
&(\hat{a}_l\hat{a}_l^\dagger+\hat{a}_l^\dagger\hat{a}_l)\Psi(\cdots n_l\cdots)\\
&=\hat{a}_l\varepsilon_l\sqrt{n_l}\,\Psi(\cdots n_l-1\cdots)+\hat{a}_l^\dagger\varepsilon_l\sqrt{n_l+1}\,\Psi(\cdots n_l+1\cdots)\\
&=\varepsilon_l\sqrt{n_l+1}\,\varepsilon_l\sqrt{n_l+1}\,\Psi(\cdots n_l\cdots)+\varepsilon_l\sqrt{n_l}\,\varepsilon_l\sqrt{(n_l-1)+1}\,\Psi(\cdots n_l\cdots)\\
&=(n_l+1)\Psi(\cdots n_l\cdots)+n_l\Psi(\cdots n_l\cdots)\\
&=(2n_l+1)\Psi(\cdots n_l\cdots)
\end{aligned}\tag{35.16}$$

这个结果是错误的，因为根据(35.10)式 $\hat{a}_l\hat{a}_l^\dagger+\hat{a}_l^\dagger\hat{a}_l=1$. 我们看上式的第一步，其中第一项 a_l 的作用对象中含有 $\Psi(\cdots n_l-1\cdots)$(此外还有 $\sqrt{n_l}$)，这说明当 $n_l=0$ 时此项为零，到了第二步，这一项当 $n=0$ 时当然还是等于零，再机械地按定义做就不对了. 同样，第二项当 $n_l=1$ 时为零. 所以在最后的结果中，$n_l=0$ 时只应取第二项，$n_l=1$ 时只应取第一项.

$$\begin{aligned}
(\hat{a}_l\hat{a}_l^\dagger+\hat{a}_l^\dagger\hat{a}_l)\Psi(\cdots n_l\cdots)&=\begin{cases}(n_l+1)\Psi(\cdots n_l\cdots) & (n_l=0)\\ n_l\Psi(\cdots n_l\cdots) & (n_l=1)\end{cases}\\
&=\Psi(\cdots n_l\cdots)
\end{aligned}$$

这是正确的结果.

一个态函数在运算的中途一旦成为零，以后就不会再出现了，但是在上面的运算中却发生了“死而复生”的现象. 为了避免这种死而复生现象，可以把费米子的产生算符和消灭算符的定义式(35.14)式和(35.15)式改写为

$$\begin{aligned}
\hat{a}_l^\dagger\Psi(n_1n_2\cdots n_l\cdots)&=\delta_{n_l,1}\varepsilon_l\sqrt{n_l}\,\Psi(n_1n_2\cdots n_l-1\cdots)\\
\hat{a}_l\Psi(n_1n_2\cdots n_l\cdots)&=\delta_{n_l,0}\varepsilon_l\sqrt{n_l+1}\,\Psi(n_1n_2\cdots n_l+1\cdots)
\end{aligned}\tag{35.17}$$

另一种修改的方法是把费米子的定义式(35.14)式和(35.15)式修改为

$$\begin{aligned}
\hat{a}_l^\dagger\Psi(n_1n_2\cdots n_l\cdots)&=\varepsilon_l\sqrt{n_l}\,\Psi(n_1n_2\cdots 1-n_l\cdots)\\
\hat{a}_l\Psi(n_1n_2\cdots n_l\cdots)&=\varepsilon_l\sqrt{1-n_l}\,\Psi(n_1n_2\cdots 1-n_l\cdots)
\end{aligned}\tag{35.18}$$

其实，死而复生的现象对于作用于态矢量的算符 $a_l^\dagger$ 和 a_l 也会发生，其定义式也可以作相应的修改. 当然，这种修改并不是一定必要的，因为原定义(35.12)式～(35.15)式并没有错，修改只是为了防止由于疏忽而带来的错误计

算.

练习 35.3 从定义式(35.14)式和(35.15)式出发,验证对易关系(35.10)式,并与练习32.3比较.

练习 35.4 用(35.17)式的修改定义,重新做(35.16)式的计算.

练习 35.5 用(35.18)式的修改定义,重新做(35.16)式的计算.用这种定义避免死而复生的问题靠得住吗?

练习 35.6 根据定义式(35.12)式和(35.13)式对费米子系统进行计算:

$$(a_l a_l^\dagger + a_l^\dagger a_l)|n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle$$

讨论其中的死而复生问题.

§36 全同粒子系统的运动方程

§36-1 巨希尔伯特空间中的运动方程

描写全同粒子系统状态的最一般的矢量是巨希尔伯特空间的矢量$|\Psi\rangle\rangle$.在薛定谔绘景中,这个态矢量随时间的变化规律仍服从原理4,即满足薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle\rangle = H|\Psi\rangle\rangle \tag{36.1}$$

式中H是系统的哈密顿,其原始形式是

$$H = \sum_i U_i + \frac{1}{2}\sum_{ij} V_{ij} \tag{36.2}$$

式中U_i是第i个粒子的哈密顿,V_{ij}是第i和j两粒子的相互作用势能.写成与粒子数无关的二次量子化形式,在单粒子B表象中是

$$H = \iint \mathrm{d}b^{\alpha'}\,\mathrm{d}b^{\alpha} a^\dagger(b^{\alpha'})\langle b^{\alpha'}|U|b^{\alpha}\rangle a(b^{\alpha}) + \frac{1}{2}\iint\iint \mathrm{d}b^{\alpha'}\,\mathrm{d}b^{\beta'}\,\mathrm{d}b^{\alpha}\,\mathrm{d}b^{\beta}$$
$$\times a^\dagger(b^{\alpha'}) a^\dagger(b^{\beta'})(b^{\alpha'}b^{\beta'}|V|b^{\alpha}b^{\beta}\rangle a(b^{\beta}) a(b^{\alpha}) \tag{36.3}$$

见(31.27)式.特别是在位置表象中,由于单粒子U_i和V_{ij}的特殊形式,

$$H = \int \mathrm{d}x \psi^\dagger(x) U \psi(x) + \frac{1}{2}\iint \mathrm{d}x' \mathrm{d}x \psi^\dagger(x')\psi^\dagger(x) V \psi(x)\psi(x') \tag{36.4}$$

在占有数表象中,系统的状态由态函数

$$\Psi(n_1 n_2 \cdots n_l \cdots, t) = \langle n_1 n_2 \cdots n_l \cdots |\Psi(t)\rangle\rangle \tag{36.5}$$

描写,薛定谔方程成为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(n_1 n_2\cdots n_l\cdots,t)=\hat{H}\Psi(n_1 n_2\cdots n_l\cdots,t) \tag{36.6}$$

式中

$$\hat{H}=\sum_{b_{l'}}\sum_{b_l}\hat{a}_{l'}^{\dagger}\langle b_{l'}|U|b_l\rangle\hat{a}_l+\frac{1}{2}\sum_{b_{l'}}\sum_{b_{m'}}\sum_{b_l}\sum_{b_m}\hat{a}_{l'}^{\dagger}\hat{a}_{m'}^{\dagger}(b_{l'}b_{m'}|V|b_l b_m)\hat{a}_m\hat{a}_l \tag{36.7}$$

由此可知，当外场不含时间时，哈密顿是不含时的，因此有定态解存在. §33 和 §34 讨论的都是定态解.

现在来看总粒子数算符 N[(31.7)式]:

$$N=\int \mathrm{d}b\,a^{\dagger}(b)a(b)\quad 或\quad N=\int \mathrm{d}x\,\psi^{\dagger}(x)\psi(x) \tag{36.8}$$

可以证明(练习36.2):

$$[H,N]=0 \tag{36.9}$$

系统的总粒子数是守恒的. 因此，描写系统的态矢量 $|\Psi(t)\rangle$ 实际上还是在一个 n 为常数的子空间中运动.

练习 36.1 由一般公式(31.28)式取位置表象导出(36.4)式.

练习 36.2 证明(36.9)式，从证明过程中确认，只要 H 中各项具有同样数目的产生算符和消灭算符，则这一项就与 N 对易.

§36-2 算符随时间的变化

现在进入海森伯绘景，在这里讨论算符随时间的变化.

在海森伯绘景中，态矢量和算符与薛定谔绘景中相应量的关系是

$$\begin{aligned}|\Psi\rangle\rangle^{\mathrm{H}}&=U^{-1}(t)|\Psi(t)\rangle\rangle^{\mathrm{S}}\\ G^{\mathrm{H}}(t)&=U^{-1}(t)G^{\mathrm{S}}U(t)\end{aligned} \tag{36.10}$$

式中 $U(t)$ 是由 $t=0$ 开始的演化算符:

$$U(t)=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}tH} \tag{36.11}$$

于是有

$$|\Psi\rangle\rangle^{\mathrm{H}}=|\Psi(0)\rangle\rangle^{\mathrm{S}},\quad G^{\mathrm{H}}(0)=G^{\mathrm{S}} \tag{36.12}$$

$$H^{\mathrm{H}}=H^{\mathrm{S}}=H \tag{36.13}$$

在海森伯绘景中，态矢量与算符的运动方程是

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle\rangle^{H}=0 \tag{36.14}$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}G^{\mathrm{H}}(t)=-[H^{\mathrm{H}},G^{\mathrm{H}}(t)] \tag{36.15}$$

此外，在海森伯绘景中，同时刻两算符的对易关系与薛定谔绘景中的对易关系相同.

在二次量子化形式中，所有算符都可以用产生算符和消灭算符表示，所以，讨论算符随时间变化，只需讨论消灭算符随时间变化即已足够，产生算符是它的伴算符.

在离散的 B 表象中，消灭算符 $a_l^{\mathrm{H}}(t)$ 满足：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}a_l^{\mathrm{H}}(t)=-[H,a_l^{\mathrm{H}}(t)] \tag{36.16}$$

而在位置表象中，则有

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^{\mathrm{H}}(x,t)=-[H,\psi^{\mathrm{H}}(x,t)] \tag{36.17}$$

现在我们讨论此式.

由(36.4)式知，海森伯绘景中哈密顿 H 为

$$\begin{aligned}H^{\mathrm{H}}=H=&\int \mathrm{d}x\psi^{\dagger\mathrm{H}}(x,t)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(x)\right)\psi^{\mathrm{H}}(x,t)\\&+\frac{1}{2}\iint \mathrm{d}x'\,\mathrm{d}x\psi^{\dagger\mathrm{H}}(x',t)\psi^{\dagger\mathrm{H}}(x,t)V(x',x)\psi^{\mathrm{H}}(x,t)\psi^{\mathrm{H}}(x',t)\\=&H_0+H_1\end{aligned} \tag{36.18}$$

这样(36.17)式等号右边第一项为 $-[H_0,\psi^{\mathrm{H}}(x,t)]$，由于 $\psi(x,t)$ 已能表示出海森伯绘景，计算中将上角的 H 略去；同时为了方便，将 H_0 中的积分变量改写成 y，注意到这时 ∇ 算符只对 y 的函数有作用.

$$\begin{aligned}-[H_0,\psi(x,t)]=&-\int \mathrm{d}y\left[\psi^{\dagger}(y,t)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(y)\right)\psi(y,t)\psi(x,t)\right.\\&\left.-\psi(x,t)\psi^{\dagger}(y,t)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(y)\right)\psi(y,t)\right]\\=&-\int \mathrm{d}y[\varepsilon\psi^{\dagger}(y,t)\psi(x,t)-\psi(x,t)\psi^{\dagger}(y,t)]\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(y)\right)\psi(y,t)\\=&-\int \mathrm{d}y[-\delta(y-x)]\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(y)\right)\psi(y,t)\\=&\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(x)\right)\psi(x,t)\end{aligned}$$

注意最后 ∇ 又成为对 x 的微分算符. 第二项 $-[H_1,\psi(x,t)]$ 亦可作同样计算(练习36.3)：

$$-[H_1,\psi(x,t)]=\int \mathrm{d}y\,\psi^{\dagger}(y,t)V(x,y)\psi(y,t)\psi(x,t) \tag{36.19}$$

代回(36.17)式,得位置表象的消灭算符$\psi(x,t)$随时间变化的规律为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t)=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(x)\right)\psi(x,t)+\left[\int \mathrm{d}y\,\psi^{\dagger}(y,t)V(x,y)\psi(y,t)\right]\psi(x,t) \tag{36.20}$$

此式是海森伯绘景的位置表象中消灭算符的运动方程;但是,从形式上看,当粒子的相互作用$V(x,y)$不存在时,正好与薛定谔绘景中单粒子态函数的运动方程相同;当$V(x,y)$不为零时,它同薛定谔绘景中的哈特利-福克方程(34.19)式(也是单粒子方程)差不多(只差交换项).稍后将看到,这一形式上的相同,与"二次量子化"这一名词的来源有关.同时,这也是位置表象中的消灭算符不用$a(x)$而用$\psi(x)$的原因.

最后再提一下总粒子数算符的海森伯绘景,这时

$$N=\int \mathrm{d}x\,\psi^{\dagger}(x,t)\psi(x,t) \quad 或 \quad N=\sum_i a_i^{\dagger}(t)a_i(t) \tag{36.21}$$

N虽然是含时算符的积分或取和,但N不随时间而变;因为前面已经知道$[H,N]=0$[见(36.9)式].因此有$N^{\mathrm{H}}=N^{S}$.

练习 36.3 计算(36.19)式.

§36-3 "二次量子化"一词的来源

到目前为止,关于全同粒子系统的理论已经全部讲完了.我们的理论结构是,从建立对称化的希尔伯特空间开始,一直到得出海森伯绘景中产生算符和消灭算符所满足的运动方程.当然,也可以换另外一种结构,例如把消灭算符的运动方程作为出发点,一步一步推出其他的内容.

在历史上,人们认识全同多粒子理论,正是利用了位置表象中消灭算符的运动方程与单粒子态函数的运动方程形式上一致的这一特点,所走的是上述后一条路.

在§11-4中,提到了"二次量子化":它是把经典理论加以改变,使之成为量子理论的手续.那里的方法如下:

(1) 把经典系统的正则坐标$x_i(t)$和正则动量$p_i(t)$看成是海森伯绘景中的算符$X_i^{\mathrm{H}}(t)$和$P_i^{\mathrm{H}}(t)$;

(2) 赋予它们对易关系$\left[X_i^{\mathrm{H}}(t),P_j^{\mathrm{H}}(t)\right]=\mathrm{i}\hbar\delta_{ij}$等等,认为哈密顿正则方程对于算符仍然有效;

(3) 给这些算符找一些作用对象,用来描写系统的量子状态.

通过一次量子化的手续，就从经典力学建立起了单粒子(以及非全同的多粒子)的量子理论.

“二次量子化”就是从单粒子的量子理论出发，经过与上述类似的手续建立全同粒子系统的量子理论的手续. 它的方法如下：

(1) 把薛定谔绘景中位置表象的单粒子态函数 $\psi^{S}(x,t)$ 和它的轭量 $\psi^{*S}(x,t)$ 看成是海森伯绘景中位置为 x 的粒子的消灭算符 $\boldsymbol{\psi}(x,t)$ 和产生算符 $\boldsymbol{\psi}^{\dagger}(x,t)$：

$$\psi^{S}(x,t) \rightarrow \boldsymbol{\psi}(x,t) \quad \psi^{*S}(x,t) \rightarrow \boldsymbol{\psi}^{\dagger}(x,t)$$

而它们仍满足原来的薛定谔方程，即(36.20)式.

(2) 赋予这些算符以同时对易关系(31.17)式：

$$\boldsymbol{\psi}(x,t)\boldsymbol{\psi}^{\dagger}(x',t)-\varepsilon\boldsymbol{\psi}^{\dagger}(x',t)\boldsymbol{\psi}(x,t)=\delta(x-x'),\cdots$$

(3) 给 $\boldsymbol{\psi}^{\dagger}(x,t)$ 和 $\boldsymbol{\psi}(x,t)$ 找一个作用的对象，即定义一个没有粒子的态 $|0\rangle$，使

$$\boldsymbol{\psi}^{\dagger}(x,0)|0\rangle=|x\rangle$$
$$\boldsymbol{\psi}^{\dagger}(x',0)|x\rangle=\sqrt{2}\,|x',x\rangle$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

从而建立起一个巨希尔伯特空间.

通过这三个步骤，把本章所讲的理论倒过来推理，也可以建立起全同粒子系统的理论. 可以认为，全同粒子系统的理论，是将单粒子的量子力学经过“量子化”而来，所以通常把以产生算符和消灭算符为主要特点的这一套理论称为二次量子化理论.

下面稍微仔细分析一下，一次量子化和二次量子化是否遵循完全相同的原则.

首先看被量子化的对象. 一次量子化的对象是系统的正则坐标 $x_i(t)$，若系统是(非全同的) n 粒子系统，则 $i=1,2,\cdots,3n$；而二次量子化的对象是一个复标量场 $\psi(x,t)$，如果把 $\psi(x,t)$ 和 $\psi^{*}(x,t)$ 看成独立的广义坐标，则其中的 x 与前者的 i 相当，由于 x 可取连续的不可数无穷多个值，这是一个无穷多自由度的系统.

问题的关键是正则动量. 如果把 $\psi(x,t)$ 和 $\psi^{*}(x,t)$ 看成是一个无穷多维系统的正则坐标，那么相应的正则动量是什么？为解决这个问题，必须把 $\psi(x,t)$ 的运动方程纳入拉格朗日形式.

连续系统的拉格朗日为

$$L=\int \mathcal{L}\left(\psi,\frac{\partial\psi}{\partial x},\dot{\psi};\psi^{*},\frac{\partial\psi^{*}}{\partial x},\dot{\psi}^{*};t\right)\mathrm{d}^{3}x \tag{36.22}$$

为求正则动量 $\pi(x,t)$ 和 $\pi^{*}(x,t)$，必须知道拉格朗日密度 $\mathcal{L}$ 的具体形式，而

这只能以导出正确的运动方程(36.20)式为依据.

为使拉格朗日方程

$$\frac{\partial L}{\partial \psi}-\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial L}{\partial(\partial\psi/\partial x_i)}-\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}}=0 \tag{36.23}$$

$$\frac{\partial L}{\partial \psi^*}-\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial L}{\partial(\partial\psi^*/\partial x_i)}-\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}^*}=0 \tag{36.24}$$

得出正确的运动方程(36.20)式, 可以取

$$L=\mathrm{i}\hbar\psi^*\dot{\psi}-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\psi^*\cdot\nabla\psi-V\psi^*\psi$$
$$-\frac{1}{2}\int\psi^*(x',t)\psi^*(x,t)V(x',x)\psi(x',t)\psi(x,t)\mathrm{d}^3x' \tag{36.25}$$

将这一 L 代入(36.24)式即可得出(36.20)式, 而代入(36.23)式则得出(36.20)式的轭量式(练习36.4).

有了拉格朗日密度 L, 就可以求正则动量了:

$$\pi(x,t)=\frac{\partial L}{\partial\dot{\psi}(x,t)}=\mathrm{i}\hbar\psi^*(x,t) \tag{36.26}$$

$$\pi^*(x,t)=0 \tag{36.27}$$

由此可以算出系统的哈密顿为

$$H=\int\pi(x,t)\dot{\psi}(x,t)\mathrm{d}^3x-L=\int\psi^*\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right)\psi\,\mathrm{d}^3x$$
$$+\frac{1}{2}\iint\psi^*(x',t)\psi^*(x,t)V(x,x')\psi(x',t)\psi(x,t)\mathrm{d}^3x\,\mathrm{d}^3x' \tag{36.28}$$

在以上的讨论中, $\psi(x,t)$ 和质点组 $x_i(t)$ 一样, 还是一个经典系统, 找到正则动量后就可以进行量子化了. 量子化的过程是把 $\psi(x,t)$ 和 $\psi^*(x,t)$ 看成正则坐标算符, 把 $\pi(x,t)$ 和 $\pi^*(x,t)$ 看成相应的正则动量算符, 并给它们以对易关系. 由于现在 $\pi(x,t)=\mathrm{i}\hbar\psi^*(x,t)$ 而 $\pi^*(x,t)=0$, 所以对易关系只有一套, 即

$$\psi(x,t)\pi(x',t)-\varepsilon\pi(x',t)\psi(x,t)=\mathrm{i}\hbar\delta(x-x')$$

$\pi^*(x,t)=0$ 是由于运动方程中不含 $\dot{\psi}^*(x,t)$ 而引起的.

通过上面的讨论, 我们看到对于质点组的一次量子化和对于态函数 $\psi(x,t)$ 的二次量子化, 完全是遵循着同一个原则, 区别只在于一个是离散自由度, 一个则是连续自由度而已. 量子化之后, 经典的复标量场的经典哈密顿(36.28)式就成为量子的(36.18)式.

练习 36.4 由(36.23)和(36.24)两式推出(36.25)式.

§36-4 波粒二象性与场的量子化

波粒二象性是人们进入量子时代时最早看到的实验现象. 首先看到的是光的波粒二象性, 即光既是波(变化的电磁场)又是一群粒子(光子).

德布罗意想到电子也应当有波粒二象性, 这使他和薛定谔从同一途径找到了量子力学理论. 在学完量子力学之后, 人们对于波粒二象性的理解大致是: 电子是粒子, 它的运动由态函数或称波函数 $\psi(x,t)$ (一种随时间变化的场)所描写; $|\psi(x,t)|^2$ 是电子在 x 处出现的概率密度, 而 $\psi(x,t)$ 服从一种波动方程(薛定谔方程). 这种解释, 和当初光既是场又是一群粒子的理解并不完全一致. 现在学完一群粒子的量子力学之后, 有必要把这个问题再讨论一下.

在本章我们讨论了全同粒子系统的理论. 一共有三条途径可以达到这个理论:

(1) 按照本章的顺序, 先建立对称化的空间, 定义产生算符和消灭算符, 最后建成全部理论;

(2) 用二次量子化方法, 从单粒子的量子理论出发, 把单粒子的态函数 $\psi(x,t)$ 看成算符, 赋予它们对易关系, 从而建立整个理论;

(3) 用一次量子化的方法, 不把 $\psi(x,t)$ 看成量子力学的态函数, 而把它看成服从一定运动方程的、不同场点间有相互作用的经典场, 用与经典质点组完全一样的量子化方法进行量子化, 得出产生算符和消灭算符, 从而建成整个理论.

这三条途径对于建立全同粒子系统理论来说是等价的; 而其中第二条和第三条只是理解上的差别, 是把量子化的起点 $\psi(x,t)$ 看成量子力学的态函数还是看成满足(36.20)式的经典场的问题. 看来还是第三条途径稍好一些, 因为它的适用范围广, 既适用于经典的质点组, 又适用于上述的经典场. 我们可以把这种满足运动方程(36.20)式的经典场称为**薛定谔场**.

这样一来, 薛定谔场和全同粒子系统就形成了另外一种类型的波粒二象性关系. 经典的薛定谔场, 经过(一次)量子化的手续, 就出现一群粒子.

说到这里, 立即就会想到经典电磁场, 能不能对电磁场按同样方法进行量子化呢? 狄拉克在1927年就提出了这个问题, 两三年之内人们便形成了比较完整的电磁场的波粒二象性的理论及光子与电子、正电子相互作用和转化的理论. 这一理论不仅把电磁场进行了量子化, 还把量子力学中服从狄拉克方程的旋量场也当作经典场进行了量子化. 这就是量子电动力学.

由此看来, 在非相对论量子力学中, 由于能量太低, 电子无法转化为其它的形式, 波粒二象性表现得很不充分, 粒子性仍占主导地位; 而光的波粒二象

性表现得比较充分的原因，是光的静止质量为零，在能量很低的过程中就可以产生和消灭. 也正因为如此，非相对论的量子力学无法处理光子的问题.

第七章参考文献

de Boer J. Construction Operator Formalism in Many Particle Systems. In: de Boer and Uhlenbeck, Studies in Statistical Mechanics. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1965. Vol.III, pp. 213～275

Davydov A S. Quantum Mechanics. 2nd ed. London: Pergamon Press, 1965. Ch. X, XI.

波戈留波夫 H H. 量子统计学. 北京：科学出版社, 1959

Fetter A L, and Walecka J D. Quantum Theory of Many-particle Systems. Reading: Addison - Wesley Publishing Company, 1971. Ch. 1

第八章　辐射的量子理论

§37　自由电磁场的量子化

§37-1　概述

到第七章为止，量子力学的内容已经讲完了．可以看到，量子力学是一个成熟的、结构严谨的理论．

然而，导致量子力学诞生的、也是在学习量子力学的开头经常提到的一些实验现象，像黑体辐射、原子发光、光电效应和康普顿效应等等，量子力学并没有解决．直到学完了前7章，除了从能量守恒、动量守恒等普遍规律得到的少量信息外，我们对这些现象还知之甚少．

原因是上述这些现象都有光子参与．人们虽然较早认识了光的二象性，但由此创立起来的非相对论量子力学却管不了光子．因为非相对论量子力学只限于研究静质量不为零的微观粒子的非相对论运动，系统中粒子数是守恒的．而光子的静质量为零，它参与的任何过程本质上都是相对论的，它可以随时产生和湮灭．

在量子力学建立的初期，狄拉克、约当、泡利和海森伯等人在发展量子力学的同时，就把眼光转向光子的问题．他们将有限自由度的质点组的量子化方法试着用于无穷多自由度的电磁场．三五年之后，辐射场的量子理论已经初具规模，能够成功地解决很多实验现象，这就是早期的量子电动力学．今天，量子电动力学又经过重大发展，已成为一个十分成熟的、严谨的和漂亮的理论．

关于带电粒子同光子的相互作用理论，通常在量子场论课中学习，量子电动力学是量子场论的一部分．量子场论中还要学到其他基本相互作用的理论．在本书中设立这个简短的第八章的目的，一个是建立一座联结量子力学和量子场论的桥梁，再一个就是回过头来把导致量子力学诞生的那几个包含光子的实验现象作一个交代．

本章以讲清概念为主要目的，尽量简化理论结构．我们遵循电磁场量子化

最初发展的路线，按照 W. Heitler 在他的书[1]第一版中所总结的内容，作一简短的讨论. 本章讨论的方法与当代量子电动力学颇有不同，不要求相对论的协变性，更不涉及理论结构中存在的种种问题，主要讨论电磁场的量子化，即电磁场和光子的波粒二象性问题.

§37-2 自由电磁场

首先讨论自由电磁场，即没有电荷电流存在的电磁场 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$和 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)$. 它们服从麦克斯韦方程组

$$\left.\begin{aligned}
&\nabla\cdot\boldsymbol{E}=\frac{1}{\varepsilon_0}\rho=0\\
&\nabla\times\boldsymbol{B}-\frac{1}{c^2}\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{E}=\mu_0\boldsymbol{J}=0\\
&\nabla\times\boldsymbol{E}+\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{B}=0\\
&\nabla\cdot\boldsymbol{B}=0
\end{aligned}\right\}\tag{37.1}$$

电磁场 $\boldsymbol{E},\boldsymbol{B}$ 可以用矢势 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$和标势 $\varphi(\boldsymbol{r},t)$表示：

$$\left.\begin{aligned}
&\boldsymbol{E}=-\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{A}-\nabla\varphi\\
&\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}
\end{aligned}\right\}\tag{37.2}$$

$\boldsymbol{A}$ 和 φ 满足条件：

$$\nabla\cdot\boldsymbol{A}+\frac{1}{c^2}\frac{\partial}{\partial t}\varphi=0\tag{37.3}$$

对于自由电磁场，我们首先关心的是横场. 忽略纵场，取库仑规范：

$$\varphi=0,\quad \nabla\cdot\boldsymbol{A}=0\tag{37.4}$$

这时，$\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 完全由矢势 $\boldsymbol{A}$ 决定，$\boldsymbol{A}$ 满足波动方程

$$\nabla^2\boldsymbol{A}-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\boldsymbol{A}=0\tag{37.5}$$

可见，对于自由电磁场，可以把矢势 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$作为处理的对象. 这时

$$\begin{aligned}
&\boldsymbol{E}=-\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{A}\\
&\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}
\end{aligned}\tag{37.6}$$

---

[1] Heitler W. The Quantum Theory of Radiation. 1st ed. Oxford: Oxford University Press, 1936 (此书以后各版的内容与第一版大不相同.)

下面把量子力学中对质点组的量子化方法试着用于电磁场. 量子力学中处理的对象是质点的位置 $x_i(t)(i=1,2,\cdots,n)$, 那里的物理量是位置, 自由度的编号是离散变化的 i. 与此相应, 这里是 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$, 物理量是矢势, 自由度的编号是连续变化的场点 $\boldsymbol{r}$. 前者的自由度是有限的, 而后者则有无穷多自由度. 因此需要解决两个问题:(1) 怎样把 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$ 分解成一系列自由度;(2)在每一自由度中决定什么量是正则坐标, 什么量是正则动量, 以便把它们看成算符, 赋予它们对易关系.

这一小节中, 我们在经典电动力学的范畴内, 先讨论怎样分解自由度的问题. 这里的讨论是针对以后量子化的需要来进行的.

将 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$分解自由度的方法不是唯一的. 我们采取常用的按平面波分解的方法, 取

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{e}\int[f(\boldsymbol{k},t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}+g(\boldsymbol{k},t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}]\mathrm{d}\boldsymbol{k} \tag{37.7}$$

式中 $f(\boldsymbol{k},t)$和 $g(\boldsymbol{k},t)$是展开系数, 由于矢势 $\boldsymbol{A}$ 是实的, 所以 $g(\boldsymbol{k},t)=f^*(\boldsymbol{k},t)$; $\boldsymbol{e}=\boldsymbol{e}(\boldsymbol{k})$ 垂直于 $\boldsymbol{k}$, 是横向单位矢量, 因为 $\boldsymbol{A}$ 满足库仑规范 $\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$, 矢势 $\boldsymbol{A}$ 是横场(练习37.1). 为明确起见, 对每一个 $\boldsymbol{k}$ 引入 $\boldsymbol{e}_1(\boldsymbol{k})$和 $\boldsymbol{e}_2(\boldsymbol{k})$, 它们彼此正交, 并且都与 $\boldsymbol{k}$ 正交. 对于从原点起的每一个 $\boldsymbol{k}$, 取单位矢量 $\boldsymbol{e}_1(\boldsymbol{k})$与 $\boldsymbol{k}$ 正交, 并在 xy 平面中, 其方向指向 $\boldsymbol{k}$ 的极坐标$(k\theta\varphi)$中φ角增加的方向, 取 $\boldsymbol{e}_2(\boldsymbol{k})$使 $\boldsymbol{e}_1$、$\boldsymbol{e}_2$ 与 $\boldsymbol{k}/k$ 成为右手系单位矢量. 于是(37.7)式成为

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)=\sum_{\lambda=1,2}\int[f(\boldsymbol{k}\lambda,t)\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{k}\lambda}(\boldsymbol{r})+f^*(\boldsymbol{k}\lambda,t)\boldsymbol{A}^*_{\boldsymbol{k}\lambda}(\boldsymbol{r})]\mathrm{d}\boldsymbol{k} \tag{37.8}$$

$$\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{k}\lambda}(\boldsymbol{r})=\boldsymbol{e}_\lambda\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{37.9}$$

将(37.8)式代入(37.5)式中, 得 $f(\boldsymbol{k}\lambda,t)$满足

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}f(\boldsymbol{k}\lambda,t)+c^2k^2f(\boldsymbol{k}\lambda,t)=0 \tag{37.10}$$

于是又有

$$f(\boldsymbol{k}\lambda,t)=f(\boldsymbol{k}\lambda)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \tag{37.11}$$

式中

$$\omega=c|\boldsymbol{k}|=ck \tag{37.12}$$

为角频率.

(37.8)式实现了将矢势 $\boldsymbol{A}$ 按自由度分解, 每一个 $\boldsymbol{k}$ 值(连续取值)和每一个 $\lambda(\lambda=1,2)$是一个自由度; 而 $f(\boldsymbol{k}\lambda,t)$包含了矢势场 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$的全部信息, 同时也就完成了从坐标空间向动量空间的转变.

根据(37.6)式, 可将电场 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$和磁场 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)$用 $f(\boldsymbol{k}\lambda,t)$表示成:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) &= \mathrm{i}\sum_{\lambda}\int \omega[f(\boldsymbol{k}\lambda,t)\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{k}\lambda}(\boldsymbol{r}) - f^{*}(\boldsymbol{k}\lambda,t)\boldsymbol{A}^{*}_{\boldsymbol{k}\lambda}(\boldsymbol{r})]\,\mathrm{d}\boldsymbol{k} \\ \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) &= \mathrm{i}\sum_{\lambda}\int [f(\boldsymbol{k}\lambda,t)\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{k}\lambda}(\boldsymbol{r}) - f^{*}(\boldsymbol{k}\lambda,t)\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{A}^{*}_{\boldsymbol{k}\lambda}(\boldsymbol{r})]\,\mathrm{d}\boldsymbol{k} \end{aligned}\right\} \tag{37.13}$$

由此二式可以算出由 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$所描写的自由电磁场的总能量，即哈密顿 H 和总动量 $\boldsymbol{G}$ 用 f 和 f^{*} 表示的形式：

$$H = \frac{\varepsilon_0}{2}\int (E^2 + c^2B^2)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \sum_{\lambda}\int \varepsilon_0 c^2 k^2 [f(\boldsymbol{k}\lambda,t)f^{*}(\boldsymbol{k}\lambda,t) + f^{*}(\boldsymbol{k}\lambda,t)f(\boldsymbol{k}\lambda,t)]\,\mathrm{d}\boldsymbol{k} \tag{37.14}$$

$$\boldsymbol{G} = \varepsilon_0\int \boldsymbol{E}\times\boldsymbol{B}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \sum_{\lambda}\int \varepsilon_0\omega\boldsymbol{k}[f(\boldsymbol{k}\lambda,t)f^{*}(\boldsymbol{k}\lambda,t) + f^{*}(\boldsymbol{k}\lambda,t)f(\boldsymbol{k}\lambda,t)]\,\mathrm{d}\boldsymbol{k} \tag{37.15}$$

式中 ε_0 为真空介电常数；H 和 $\boldsymbol{G}$ 都是与时间无关的[见(37.11)式].

虽然 $f(\boldsymbol{k}\lambda,t)$和 $f^{*}(\boldsymbol{k}\lambda,t)$都是经典的量，但在上面的计算中仍保持其原有的次序未加调动，以便与后面的量子化相配合.

练习 37.1 证明：在库仑规范下，(37.7)式中的 $\boldsymbol{e}=\boldsymbol{e}(\boldsymbol{k})$与 $\boldsymbol{k}$ 正交.

练习 37.2 证明：

$$\int \boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{E}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \sum_{\lambda}\int \omega^2[f(\boldsymbol{k}\lambda)f^{*}(\boldsymbol{k}\lambda) + f^{*}(\boldsymbol{k}\lambda)f(\boldsymbol{k}\lambda)]\,\mathrm{d}\boldsymbol{k}$$

提示 $\boldsymbol{e}_1(-\boldsymbol{k}) = -\boldsymbol{e}_1(\boldsymbol{k})$, $\boldsymbol{e}_2(-\boldsymbol{k}) = +\boldsymbol{e}_2(\boldsymbol{k})$.

练习 37.3 证明：

$$\int \boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{B}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \sum_{\lambda}\int k^2[f(\boldsymbol{k}\lambda)f^{*}(\boldsymbol{k}\lambda) + f^{*}(\boldsymbol{k}\lambda)f(\boldsymbol{k}\lambda)]\,\mathrm{d}\boldsymbol{k}$$

练习 37.4 计算(37.13)式.

§37-3 量子化

电磁场的量子化有两种方法. 一种是把电磁场与经典的多粒子系统相比拟，按照一次量子化的办法(§11)进行；另一种方法是将电磁场与量子力学中的单粒子态函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$相比拟，用二次量子化的方法(§36)进行. 两种方法都能得出相同的结果. 这里我们使用第一种方法.

在一次量子化方法中，应当知道经典系统每一自由度的哈密顿正则方程(11.27)式：

$$\frac{\mathrm{d}q_i(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H(q,p)}{\partial p_i}, \quad \frac{\mathrm{d}p_i(t)}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial H(q,p)}{\partial q_i} \tag{37.16}$$

然后把正则坐标 $q_i(t)$和正则动量 $p_i(t)$看成是海森伯绘景中的算符 $Q_i^{\mathrm{H}}(t)$ 和 $P_i^{\mathrm{H}}(t)$，赋予它们以对易关系：

$$[Q_i^{\mathrm{H}}(t), Q_j^{\mathrm{H}}(t)] = [P_i^{\mathrm{H}}(t), P_j^{\mathrm{H}}(t)] = 0$$
$$[Q_i^{\mathrm{H}}(t), P_j^{\mathrm{H}}(t)] = \mathrm{i}\hbar\delta_{ij} \tag{37.17}$$

即可.

现在, 电磁场的哈密顿(37.11)式已经按 $k\lambda$ 自由度分开:

$$H = \sum_{k\lambda} H_{k\lambda} \tag{37.18}$$

$$H_{k\lambda} = \varepsilon_0 c^2 k^2 (f f^* + f^* f) \tag{37.19}$$

式中 f 是 $f(k\lambda, t)$的简写. $H_{k\lambda}$是 $k\lambda$自由度的哈密顿, 取和号兼表对λ 的取和以及对 k 的积分, 这一自由度的电磁场由$f(k\lambda, t)$ 和$f^*(k\lambda, t)$来描写.

为写出这一自由度的正则方程, 首先应把哈密顿 $H_{k\lambda}$ 写成正则坐标和正则动量的函数, 而这里的f未必是正则坐标.

鉴于正则坐标和正则动量 q 和 p 必须是实函数, 而 f 则可能是复函数, 又从线性谐振子的讨论(§9)中受到启发, 可用 f 和f^* 构造两个最简单的实变量试一下. 取

$$q = q(k\lambda) = b^{-1}(f^* + f)$$
$$p = p(k\lambda) = \mathrm{i}c^{-1}(f^* - f) \tag{37.20}$$

b 和 c 是两个待定常数. 于是反过来有

$$f = \frac{1}{2}(bq + \mathrm{i}cp)$$
$$f^* = \frac{1}{2}(bq - \mathrm{i}cp) \tag{37.21}$$

哈密顿 $H_{k\lambda}$ (37.19)式成为

$$H_{k\lambda} = \frac{1}{2}\varepsilon_0\omega^2(b^2q^2 + c^2p^2) \tag{37.22}$$

用这个哈密顿从正则方程(37.16)式中正好得出了

$$\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}t^2} = -\varepsilon_0^2\omega^4(bc)^2 f$$

与(37.10)式比较, 可见只要取

$$bc = \frac{1}{\varepsilon_0\omega} \tag{37.23}$$

则(37.20)式的 q 和 p 就是正确的正则坐标和正则动量. 显然, 如要将(37.22)式写成$k\lambda$这一自由度的简谐振子的哈密顿, 可取 $b^2 = m/\varepsilon_0$, $c^2 = 1/m\varepsilon_0\omega^2$.

现在可以进行量子化了. 把 $k\lambda$自由度的正则坐标q和正则动量 p 看成海森伯绘景的算符:

$$q(k\lambda, t) \to Q^{\mathrm{H}}(k\lambda, t), \quad p(k\lambda, t) \to P^{\mathrm{H}}(k\lambda, t)$$

并赋予它们对易关系:

$$[Q^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t),Q^{H}(\boldsymbol{k}'\lambda',t)]=[P^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t),P^{H}(\boldsymbol{k}'\lambda',t)]=0$$
$$[Q^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t),P^{H}(\boldsymbol{k}'\lambda',t)]=\mathrm{i}\hbar\delta_{\lambda\lambda'}\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}') \tag{37.24}$$

而 $\boldsymbol{k}\lambda$ 自由度的哈密顿算符为

$$H_{k\lambda}^{H}=\frac{1}{2}\varepsilon_0\omega^2[b^2(Q^{H})^2(\boldsymbol{k}\lambda,t)+c^2(P^{H})^2(\boldsymbol{k}\lambda,t)] \tag{37.25}$$

$$=\varepsilon_0\omega^2[F^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)F^{\dagger H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)+F^{\dagger H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)F^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)] \tag{37.26}$$

式中 $F^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)$ 是量子化后与 $f(\boldsymbol{k}\lambda,t)$ [(37.11)式]相对应的算符,它与 Q^{H} 和 P^{H} 的关系与(37.21)式相同.

算符 $F^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)$ 与哈密顿 $H_{k\lambda}$ 的对易关系是

$$[H_{k\lambda},F^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)]=-\hbar\omega F^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t) \tag{37.27}$$

而 F^{H} 与 $F^{\dagger H}$ 之间的对易关系是

$$[F^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t),F^{\dagger H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)]=\frac{1}{2}bc\hbar=\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega} \tag{37.28}$$

可见,如果引入算符 a^{H} 和 $a^{\dagger H}$:

$$a^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)=\sqrt{\frac{2\varepsilon_0\omega}{\hbar}}\,F^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)$$

则(37.27)和(37.28)二式成为

$$[H_{k\lambda},a^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)]=-\hbar\omega a^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t) \tag{37.29}$$

$$[a^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t),a^{\dagger H}(\boldsymbol{k}'\lambda',t)]=\delta_{\lambda\lambda'}\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}') \tag{37.30}$$

由此二式可知,自由电磁场量子化之后的算符 $a^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)$ 正是 $\boldsymbol{k}\lambda$ 自由度的场量子(光子)的消灭算符,$a^{\dagger H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)$ 是产生算符,而 $N_{k\lambda}=a^{\dagger H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)a^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)$ 则是光子数算符.

由(37.26)式知 $\boldsymbol{k}\lambda$ 自由度的哈密顿 $H_{k\lambda}$ 成为

$$H_{k\lambda}=\hbar\omega[a^{\dagger H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)a^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)+\delta(0)]$$
$$=\hbar\omega[N_{k\lambda}+\delta(0)] \tag{37.31}$$

式中 $\delta(0)$ 表示 $\boldsymbol{k}\lambda$ 这一自由度的电磁场的零点能,相当于谐振子能量公式中的1/2. 由于电磁场分布在整个空间,零点能是无穷大. 整个自由电磁场的哈密顿和动量(37.11)和(37.12)二式成为

$$H=\sum_{\lambda}\int\hbar\omega(k)\frac{1}{2}[a^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)a^{\dagger H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)+a^{\dagger H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)a^{H}(\boldsymbol{k}\lambda,t)]\mathrm{d}\boldsymbol{k}$$
$$=\sum_{\lambda}\int\hbar\omega(k)N_{k\lambda}\,\mathrm{d}\boldsymbol{k} \tag{37.32}$$

$$\boldsymbol{G}=\sum_{\lambda}\int \hbar \boldsymbol{k}\, N_{k\lambda}\,\mathrm{d}\boldsymbol{k} \tag{37.33}$$

(37.31)式中的δ(0)在(37.32)式中已通过重新定义能量的零点而消去,而在(37.33)式中则因动量的各方向均匀分布而消去.

以上各式表明,电磁场的能量和动量是量子化的,每一个场量子(光子)的能量为$\hbar\omega$,动量为$\hbar\boldsymbol{k}$.这是按动量$\boldsymbol{k}$(以$\hbar$为单位)和偏振λ分解自由度的情况,对每一动量有两个不同偏振(偏振方向正交)的光子.

在光子的希尔伯特空间中,$a^{\dagger}(\boldsymbol{k}\lambda,t)$和$a(\boldsymbol{k}\lambda,t)$分别是$\boldsymbol{k}\lambda$光子的产生算符和消灭算符,由它们的对易关系(37.30)式可知,光子是玻色子.光子空间中最常用的一组基矢就是全部粒子数算符$\{N_{k\lambda}\}$的共同本征矢量,这也正是占有数表象的基矢.

练习 37.5 证明海森伯绘景中的粒子数算符

$$N_{k\lambda}^{\mathrm{H}}=a^{\dagger\mathrm{H}}(\boldsymbol{k}\lambda,t)\,a^{\mathrm{H}}(\boldsymbol{k}\lambda,t)$$

与时间无关.

§37-4 薛定谔绘景

和质点组的量子化一样,电磁场的量子化是直接进入海森伯绘景的.但是实际计算中经常用到的是薛定谔绘景,从海森伯绘景转入薛定谔绘景非常简单,只要将海森伯绘景的算符取$t=0$即可.例如

$$a^{\mathrm{S}}(\boldsymbol{k}\lambda)=a^{\mathrm{H}}(\boldsymbol{k}\lambda,0) \tag{37.34}$$

在薛定谔绘景中,所有算符都成为不含时的,而态矢量$|\Psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}$则是含时的,满足薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}=H|\Psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}$$

由于H不含时,定态形式的解可以写成

$$|\Psi(t)\rangle^{\mathrm{S}}=|\Psi\rangle\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et}$$

两个绘景中算符和矢量之间的关系式是相同的,所以只要把上一小节关系式中的t去掉,上标 H 改为 S,就成为薛定谔绘景中的公式.这里写出几个较为重要的如下:

$$\boldsymbol{A}^{\mathrm{S}}(\boldsymbol{r})=\sum_{\lambda}\int\sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega}}\left[a(\boldsymbol{k}\lambda)\boldsymbol{A}_{k\lambda}+a^{\dagger}(\boldsymbol{k}\lambda)\boldsymbol{A}_{k\lambda}^{*}\right]\mathrm{d}\boldsymbol{k} \tag{37.35}$$

$$H^{\mathrm{S}}=H^{\mathrm{H}}=\sum_{\lambda}\int\hbar\omega\,a^{\dagger}(\boldsymbol{k}\lambda)a(\boldsymbol{k}\lambda)\mathrm{d}\boldsymbol{k} \tag{37.36}$$

$$[a(k\lambda), a^{\dagger}(k'\lambda')] = \delta_{\lambda\lambda'}\cdot\delta(k-k') \tag{37.37}$$

在薛定谔绘景中，实际上随时间变化的场量均已成为不含时的算符；正如随时间变化的经典物理量 $r(t)$ 和 $p(t)$ 等成为不含时的算符 R 和 P 一样.

§38 辐射场和电子的相互作用

§38-1 系统和哈密顿

在本节中只讨论一个最简单的系统，即辐射场加一个电子构成的系统，并用辐射场量子化的理论去处理几个具体实例.

这个电子还可以处在束缚态，即处于束缚其运动的外场中. 例如原子中的一个价电子，它处在原子的场 A_0 和 φ_0 中，这个场是原子核和其余的电子产生的，它们不属于我们的系统，因此它们所产生的电磁场 $A_0(r)$ 和 $\varphi_0(r)$ 被看成是经典的和固定的外场，不参与量子化（其中 $A_0(r)$ 的作用和 $\varphi_0(r)$ 的作用相比很小，通常不予考虑）. 这样一来，辐射场加一个电子的系统实际上可以用来研究辐射场与原子的相互作用.

系统的哈密顿是辐射场的哈密顿和电子哈密顿之和. 前者即为(37.36)式：

$$H_r = \sum_{\lambda}\int \hbar\omega\, a^{\dagger}(k\lambda)a(k\lambda)\,\mathrm{d}k = \sum_{\lambda}\int \hbar\omega\, N(k\lambda)\,\mathrm{d}k \tag{38.1}$$

式中略去了表示薛定谔绘景的符号 S 和零点能.

电子的哈密顿在相对论情况下是(15.9)式：

$$H_e = c\boldsymbol{\alpha}\cdot(\boldsymbol{P}-e\boldsymbol{A}) - e\varphi_0 \tag{38.2}$$

这里省略了不变的 βmc^2. 式中的 A 本来应该包括电子所处的经典外场 A_0 和量子化的辐射场(37.35)式，前者因极小而被忽略，而后者中的场点 r 现在成为电子的位置算符 R：

$$A(R) = \sum_{\lambda}\int \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega}}\,[a(k\lambda)A_{k\lambda} + a^{\dagger}(k\lambda)A^{*}_{k\lambda}]\,\mathrm{d}k \tag{38.3}$$

$$A_{k\lambda}(R) = e_{\lambda}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}k\cdot R} \tag{38.4}$$

见(37.35)式及(37.9)式. 整个系统的哈密顿成为

$$\begin{aligned} H &= H_e + H_r \\ &= (c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{P} - e\varphi_0) + \sum_{\lambda}\int \hbar\omega N(k\lambda)\,\mathrm{d}k - ec\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R}) \qquad (38.5)\\ &= H_0 + H' \qquad (38.6)\end{aligned}$$

上式第一项为辐射场不存在时电子的哈密顿，第二项为电子不存在时辐射的

哈密顿,这两项合起来称为 H_0;第三项既含有电子的量$\boldsymbol{\alpha}$和 $\boldsymbol{R}$,又含有辐射场的量 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R})$,它代表二者的相互作用:

$$H'=-ec\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R}) \tag{38.7}$$

它的意义是电子与辐射场共存时对系统哈密顿的贡献.在计算系统由初态到指定末态的跃迁概率时,把 H'当作微扰来处理,这是一个不含时的微扰.由于 H'的存在,$\boldsymbol{k}\lambda$ 光子数算符$N(\boldsymbol{k}\lambda)$不再与哈密顿 H 对易.系统的光子数不再守恒,在运动中可以产生或消灭.

在非相对论理论中,H_e成为[参见(18.19)式]

$$H_e=\frac{1}{2m}(\boldsymbol{P}-e\boldsymbol{A})^2-e\varphi_0=\left(\frac{1}{2m}P^2-e\varphi_0\right)-\frac{e}{m}\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{A}+\frac{e^2}{2m}A^2 \tag{38.8}$$

在计算中应用了$[\boldsymbol{A},\boldsymbol{P}]=0$,这是因为$\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$.于是整个系统的非相对论哈密顿成为

$$H=H_e+H_r=\left(\frac{1}{2m}\boldsymbol{P}^2-e\varphi_0\right)+\sum_\lambda\int\hbar\omega N(\boldsymbol{k}\lambda)\mathrm{d}\boldsymbol{k}-\frac{e}{m}\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{A}-\frac{e}{2m}A^2 \tag{38.9}$$

$$=H_0+H_1'+H_2' \tag{38.10}$$

式中前两项为 H_0;而

$$H_1'=-\frac{e}{m}\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{A}=-\frac{e}{m}\sum_\lambda\int\sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega}}\boldsymbol{P}\cdot[a(\boldsymbol{k}\lambda)\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{k}\lambda}+a^\dagger(\boldsymbol{k}\lambda)\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{k}\lambda}^*]\mathrm{d}\boldsymbol{k} \tag{38.11}$$

$$H_2'=-\frac{e}{2m}A^2 \tag{38.12}$$

在非相对论理论中相互作用取了两项,H_1'和H_2'.由于当磁场不十分强时 H_2'比 H_1'小很多,因此当 H_1'的影响不为零时,一般不需要考虑 H_2'.

§38-2 跃迁概率

现在要处理的问题是,量子化的辐射场加一个电子的系统从某一初态$|i\rangle$跃迁到某一指定末态$|f\rangle$的概率.如讨论原子与辐射的相互作用时,系统的初态和末态都包含原子的态 A 或 B(定态)以及辐射场的态,这些态都是 H_0的本征态(即不考虑辐射场和电子的相互作用);因此可直接表为两部分的直积,用光子的占有数表象写出时为

$$\begin{aligned}|i\rangle&=|A;n(\boldsymbol{k}^\alpha\lambda^\alpha),n(\boldsymbol{k}^\beta\lambda^\beta),\cdots\rangle\\|f\rangle&=|B;n'(\boldsymbol{k}^\alpha\lambda^\alpha),n'(\boldsymbol{k}^\beta\lambda^\beta),\cdots\rangle\end{aligned} \tag{38.13}$$

对于简单的基本过程,辐射场的初末态只相差一两个光子,例如原子放出一个光子的过程:

$$|i\rangle=|A;n(\boldsymbol{k}\lambda)\rangle,\quad |f\rangle=|B;n(\boldsymbol{k}\lambda)+1\rangle \tag{38.14}$$

这里 A 是原子的激发态，B 是较低能态，末态中 $k\lambda$ 光子多了一个，其余光子数不变(因而可以不必写出). 又如光在原子上散射的过程：

$$\begin{aligned}|i\rangle &= |A; n(k\lambda), n'(k'\lambda')\rangle \\ |f\rangle &= |B; n(k\lambda)-1, n'(k'\lambda')+1\rangle\end{aligned} \tag{38.15}$$

这是一个 $k\lambda$ 光子受到原子的散射，变为 $k'\lambda'$ 光子，而原子由 A 态变为 B 态的过程；若是原子激发，束缚态 B 比束缚态 A 的能级高；若是原子电离，A 为束缚态而 B 为自由电子态；若是弹性散射，则 $B=A$.

设 $t=0$ 时系统处于初态 $|i\rangle$，$|\Psi(0)\rangle=|i\rangle$，当时间 $t=T\to\infty$ 时，系统的状态(称为系统末态)为

$$|\Psi(T)\rangle = U(T,0)|\Psi(0)\rangle = U(T,0)|i\rangle$$

$U(t_1,t_2)$ 为演化算符，这时，系统处于指定末态 $|f\rangle$ 的概率是

$$W(T)=|\langle f|\Psi(T)\rangle|^2=|\langle f|U(T,0)|i\rangle|^2 \tag{38.16}$$

概率幅 $\langle f|U(T,0)|i\rangle$ 最好在相互作用绘景中计算. 将(11.42)式写成积分上限不同的形式[参见(11.14)式]：

$$\begin{aligned}U_1(T,0) &= 1+\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)\int_0^T \mathrm{d}t_1 H_1^{\mathrm{I}}(t_1)+\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^2\int_0^T \mathrm{d}t_1 H_1^{\mathrm{I}}(t_1)\int_0^{t_1}\mathrm{d}t_2 H_1^{\mathrm{I}}(t_2)+\cdots \\ &= 1+U_1^{(1)}+U_1^{(2)}+\cdots\end{aligned} \tag{38.17}$$

第一项 先算 $U_1^{(1)}$，将相互作用哈密顿 H' 作为微扰，H' 可以是(38.7)式，也可以是(38.10)式中的 H_1' 或 $H_1'+H_2'$. 一级微扰的积分很容易做出：

$$\begin{aligned}\langle f|U_1^{(1)}(T,0)|i\rangle &= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\langle f|\int_0^T \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}H_0 t}H'\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}H_0 t}\,\mathrm{d}t|i\rangle = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\langle f|H'|i\rangle\int_0^T \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_f-E_i)t}\,\mathrm{d}t \\ &= H'_{fi}\frac{1}{E_f-E_i}\left(\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_f-E_i)T}-1\right)\end{aligned} \tag{38.18}$$

式中 $H'_{fi}=\langle f|H'|i\rangle$. 每单位时间跃迁到指定末态 $|f\rangle$ 的概率为

$$\begin{aligned}w_{fi} &= \lim_{T\to\infty}\frac{W}{T}=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}|\langle f|U_1(T,0)|i\rangle|^2=|H'_{fi}|^2\lim_{T\to\infty}\frac{2\left[1-\cos\frac{1}{\hbar}(E_f-E_i)T\right]}{T(E_f-E_i)^2} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar}|H'_{fi}|^2\delta(E_f-E_i)\end{aligned} \tag{38.19}$$

这是因为

$$\lim_{T\to\infty}\frac{1-\cos Tx}{Tx^2}=\pi\delta(x) \tag{38.20}$$

见练习38.1.

(38.19)式是跃迁到一个指定末态的概率，如果末态是连续的还要乘以末态密度 ρ.

第二项 如果第一项 $\langle f|H_1^{(1)}|i\rangle=0$，就要计算第二项：

$$H_1^{(2)}=\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^2\int_0^T \mathrm{d}t_1\,\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}H_0t_1}H'\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}H_0t_1}\int_0^{t_1}\mathrm{d}t_2\,\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}H_0t_2}H'\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}H_0t_2} \tag{38.21}$$

的贡献. 为计算 $\langle f|H_1^{(2)}|i\rangle$，在上式对 t_2 的积分前，加入一个 H_0 的本征矢量的完全性关系：

$$\sum_n|n\rangle\langle n|=1 \tag{38.22}$$

注意 H_0 是电子和辐射场的无微扰哈密顿之和[见(38.6)或(38.10)式]，它的本征矢量是二者本征矢量的直积. 由于在对辐射场进行量子化时没有采用箱归一化[见(37.7)式]，所以上式中的取和实际上包含对 λ 的取和及对 $\boldsymbol{k}$ 的积分. 于是

$$\begin{aligned}\langle f|H_1^{(2)}|i\rangle&=\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^2\sum_n H'_{fn}H'_{ni}\int_0^T\mathrm{d}t_1\,\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_f-E_n)t_1}\int_0^{t_1}\mathrm{d}t_2\,\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_n-E_i)t_2}\\&=\sum_n H'_{fn}H'_{ni}\frac{1}{E_n-E_i}\left[\frac{\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_f-E_i)T}-1}{E_f-E_i}-\frac{\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_f-E_n)T}-1}{E_f-E_n}\right]\\&=\left(\sum_n\frac{H'_{fn}H'_{ni}}{E_n-E_i}\right)\frac{\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_f-E_i)T}-1}{E_f-E_i}-\sum_n\left(\frac{H'_{fn}H'_{ni}}{E_n-E_i}\frac{\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_f-E_n)T}-1}{E_f-E_n}\right)\end{aligned} \tag{38.23}$$

$$=A+B \tag{38.24}$$

式中 E_i, E_f 和 E_n 分别是系统态 $|i\rangle$，$|f\rangle$ 和 $|n\rangle$ 的能量；于是

$$\begin{aligned}w_{fi}&=\lim_{T\to\infty}\frac{W}{T}=\lim_{T\to\infty}\frac{\left|\langle f|U_1^{(2)}|i\rangle\right|^2}{T}=\lim_{T\to\infty}\frac{A^2}{T}+\lim_{T\to\infty}\frac{A^*B+AB^*+B^2}{T}\\&=\left|\sum_n\frac{H'_{fn}H'_{ni}}{E_n-E_i}\right|^2 2\lim_{T\to\infty}\frac{1-\cos\frac{1}{\hbar}(E_f-E_i)T}{T(E_f-E_i)^2}+0\\&=\left|\sum_n\frac{H'_{fn}H'_{ni}}{E_n-E_i}\right|^2\frac{2\pi}{\hbar}\delta(E_f-E_i)\end{aligned} \tag{38.25}$$

在上式中只有含 A^2 的第一项对 w 有贡献，含 B^2 及 A^*B+AB^* 的项的极限均为零.

可以把跃迁概率的一级(38.19)式和二级(38.25)式统一写成

$$w_{fi}=\frac{2\pi}{\hbar}\left|H'_{fi}+D_{fi}\right|^2\delta(E_f-E_i) \tag{38.26}$$

式中

$$D_{fi}=\sum_n\frac{H'_{fn}H'_{ni}}{E_n-E_i} \tag{38.27}$$

中间态 在演化算符矩阵元的计算中加入的完全性关系(38.22)式中使矩阵元不为零的那几个态$|n\rangle$，称为这一过程的中间态. 虽然加入完全性关系只是一种运算技巧，但可以得到一种相当直观的理解，即系统由初态$|i\rangle$先跃入某一中间态$|n\rangle$，再由中间态$|n\rangle$跃到末态$|f\rangle$. 但中间态只是虚拟的态，并非真实过程，因而它们并不遵守能量守恒，稍后将结合具体实例加以说明.

练习 38.1 证明(38.20)式：

$$\lim_{T\to\infty}\frac{1-\cos Tx}{Tx^2}=\pi\delta(x)$$

提示

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1-\cos y}{y^2}\mathrm{d}y=\pi$$

§38-3 原子对光的发射和吸收

现在具体讨论原子对光的发射和吸收问题. 系统仍是辐射场加一个电子.

发射 这时初末态为(38.14)式(略去不参加变化的光子，设原子态 A,B 都是无简并的)：

$$\begin{aligned}&|i\rangle=|A,n(k\lambda)\rangle, &&E_i=E_A+n\hbar ck\\&|f\rangle=|B,n(k\lambda)+1\rangle, &&E_f=E_B+(n+1)\hbar ck\end{aligned} \tag{38.28}$$

在发射概率的(38.19)式中，需要计算的是$H'_{fi}=\langle f|H'_1|i\rangle$，不必考虑$H'_2$的影响. H'_1为(38.11)式：

$$H'_1=\frac{e}{m}\sum_{\lambda'}\int\sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega'}}\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{e}_{\lambda'}[a_{k'\lambda'}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k'R}+a^\dagger_{k'\lambda'}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k'R}]\mathrm{d}\boldsymbol{k}' \tag{38.29}$$

由于

$$\begin{aligned}&\langle n(k'\lambda')|n(k\lambda)\rangle=\delta_{\lambda'\lambda}\delta(k'-k)\\&\langle n(k\lambda)+1|a_{k'\lambda'}|n(k\lambda)\rangle=0\\&\langle n(k\lambda)+1|a^\dagger_{k'\lambda'}|n(k\lambda)\rangle=\sqrt{n(k\lambda)+1}\,\delta_{\lambda'\lambda}\delta(k'-k)\end{aligned}$$

所以(38.29)式的矩阵元$\langle f|H'_1|i\rangle$中只有一项不为零：

$$H'_{fi}=\langle f|H'_1|i\rangle=-\frac{e}{m}\sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega}}\langle B|[\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda(0+\sqrt{n(k\lambda)+1}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k\cdot r})]|A\rangle$$

当原子的尺度远比光的波长小时，取上式中的$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k\cdot r}\approx 1$，这一近似称为**偶极近似**，这时有

$$\langle B|\boldsymbol{P}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k\cdot r}|A\rangle\approx\langle B|\boldsymbol{P}|A\rangle=\frac{\mathrm{i}m}{\hbar}\langle B|[H_0,\boldsymbol{R}]|A\rangle=\frac{\mathrm{i}m}{\hbar}(E_A-E_B)\langle B|\boldsymbol{R}|A\rangle$$

于是得

$$H'_{fi}=\mathrm{i}e\sqrt{\frac{1}{2\varepsilon_0\hbar\omega}}\sqrt{n+1}(E_A-E_B)\boldsymbol{R}_{BA}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda \tag{38.30}$$

式中$n=n(k\lambda)$. 将此式代入(38.19)式中，由于

$$E_f-E_i=\hbar ck-(E_A-E_B)$$

得原子放出一个$k\lambda$光子的概率为

$$w(k\lambda)=\frac{\pi e^2}{\varepsilon_0\hbar^2\omega}(n+1)(E_A-E_B)|\boldsymbol{R}_{BA}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda|^2\delta[\hbar ck-(E_A-E_B)]$$

对k积分：

$$\begin{aligned}&w(k\lambda)\mathrm{d}\Omega\\&=\frac{1}{(2\pi)^2}\int\frac{\pi e^2}{\varepsilon_0\hbar^2\omega}(n+1)(E_A-E_B)|\boldsymbol{R}_{BA}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda|^2\delta[\hbar ck-(E_A-E_B)]k^2\,\mathrm{d}k\,\mathrm{d}\Omega\\&=\frac{e^2\omega^3}{8\pi^2\varepsilon_0\hbar c^3}(n+1)|\boldsymbol{R}_{BA}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda|^2\,\mathrm{d}\Omega\end{aligned} \tag{38.31}$$

这就是原子在单位时间内，在$\mathrm{d}\Omega$方向上放出一个角频率为$\omega=ck$，偏振为λ的光子的概率. 在这里，由于δ函数的作用，ω已不再是任意的，它与原子的能级差的关系为

$$\omega=\frac{E_A-E_B}{\hbar} \tag{38.32}$$

这是能量守恒定律的反映. 这一点是理论的直接推论.

若不问偏振，原子每单位时间在$\mathrm{d}\Omega$方向上放出一个频率为$\omega=(E_A-E_B)/\hbar$的光子的概率为[通常$n(k1)=n(k2)$]

$$w(k)\mathrm{d}\Omega=\frac{e^2\omega^3}{8\pi^2\varepsilon_0\hbar c^3}(n+1)\sum_{\lambda=1,2}|\boldsymbol{R}_{BA}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda|^2\,\mathrm{d}\Omega=\frac{e^2\omega^3}{8\pi^2\varepsilon_0\hbar c^3}(n+1)|\boldsymbol{R}_{BA}|^2\sin^2\theta\,\mathrm{d}\Omega \tag{38.33}$$

不问方向，不问极化，原子在单位时间内放出频率为ω的光子的概率是上式对$\mathrm{d}\Omega$的积分：

$$w=\frac{e^2\omega^3}{3\pi\varepsilon_0\hbar c^3}(n+1)|\boldsymbol{R}_{BA}|^2 \tag{38.34}$$

在以上二式中 n 均为 $n(\boldsymbol{k}\lambda)$.

吸收 原子原来处于 B 态,吸收一个 $\boldsymbol{k}\lambda$ 光子而跃迁到高能态 A. 这时初末态分别为

$$\begin{aligned}&|i\rangle=|B,n(\boldsymbol{k}\lambda)\rangle, \qquad E_i=E_B+n\hbar ck\\ &|f\rangle=|A,n(\boldsymbol{k}\lambda)-1\rangle, \quad E_f=E_A+(n-1)\hbar ck\end{aligned} \tag{38.35}$$

一切讨论与发射情况基本相同. 在 $\langle f|H_1'|i\rangle$ 的计算中, H_1'(38.29)式中含 $a^\dagger$ 的项成为零,而只有一项含 $a_{k\lambda}$ 的项不为零,这里不再重复,只把最后结果写出:不问方向,不问偏振,每单位时间吸收一个光子的概率为

$$w'=\frac{e^2\omega^3}{3\pi\varepsilon_0\hbar c^3}n|\boldsymbol{R}_{BA}|^2 \tag{38.36}$$

此式与(38.34)式相对应.

从原子对光的发射和吸收的讨论中所得到的重要结论有:

(1) 原子跃迁吸收或发射光子的过程符合能量守恒定律的要求. 这一点在以五个基本原理为基础的量子力学中,从理论上是得不出来的,甚至原子跃迁中放出和吸收的是光子这一事实本身也是从理论上得不出来的. 那时为了判断光子的能量,必须在五个原理之外,使用普遍的能量守恒定律. 而在这里是理论的推论[见(38.32)式].

(2) 原子吸收光子的概率与辐射场中相同频率的光子数成正比,即与相同频率的辐射能量密度成正比,而与其他频率的光子数无关.

(3) 原子发射光子的情况与吸收不同. 从(38.34)式中的 $(n+1)$ 因子可以看出,当辐射场中不存在相同频率的光子 $[n(\omega)=0]$ 的情况下,仍存在一定的概率. 因此,在完全没有辐射场的情况下,处于任何激发态(定态)的原子都有一定的概率向低能态跃迁而发射光子. 这称为**自发发射**,这是量子力学理论得不出来的. 因此,量子力学中系统处于定态时能量永不变化的结论是不对的.

在理论上这是因为在量子力学中把辐射场当作经典的微扰,外场不存在时微扰便等于零,而在目前的理论中哈密顿(38.10)式中的 $\boldsymbol{A}$ 是量子化的算符,所谓辐射场不存在,只是在(38.28)式中的初态 $|i\rangle=|A,n(\boldsymbol{k}\lambda)\rangle$ 中 $n(\boldsymbol{k}\lambda)=0$ 而已. 其实,量子化的辐射场的各种频率的零点振动还是存在的,正如谐振子的零点振动永远存在一样[参见(37.31)式]. 正是处于真空态的辐射场的零点振动的扰动,使激发态的原子实现自发发射的.

(4) 原子发射光子的概率由两部分组成,一部分是自发发射概率,另一部分与辐射场中已有的同频率光子成正比,这后一部分称为**受激发射**.

此外，原子吸收一个光子，从某一束缚态跃迁到 $E>0$ 的电离态的现象称为**原子的光电效应**. 这一现象的发生概率也可以用这里的理论去处理，只需将末态 B 设定为某一指定方向上的自由电子态，即可求得放出电子取不同方向和动量的概率.

若入射光子的能量远大于电子的电离能，则出射光子的波长将要增大，出射角越大，增大越多，这一现象称为**康普顿效应**. 我们将在§38-5中讨论这一现象.

练习 38.2 证明在以原子的偶极矩的方向为极轴的极坐标中，(38.33)式中的关系

$$|\boldsymbol{R}_{BA}\cdot\boldsymbol{e}_1|^2+|\boldsymbol{R}_{BA}\cdot\boldsymbol{e}_2|^2=|\boldsymbol{R}_{BA}|^2\sin^2\theta$$

练习 38.3 证明(38.34)式.

§38-4 普朗克的黑体辐射公式

量子力学建立于1925年，但整个量子理论的诞生应回溯到20世纪初，1900年普朗克提出了他的黑体辐射公式：

$$\rho(\nu)\mathrm{d}\nu=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{\mathrm{e}^{h\nu/kT}-1}\mathrm{d}\nu \tag{38.37}$$

其中首次出现了量子理论中最重要的普朗克常量 h.

公式给出的是与温度为 T 的黑体处于热平衡时的电磁场能量密度. 由于涉及电磁场，量子力学无法讨论这个问题，现在有条件讨论这个问题了.

黑体是固体，它发射和吸收光子是因为其中各种原子的激发和晶格上带电离子的振动能级的改变. 本章的一个电子加辐射场的理论不能完全解决黑体辐射的问题. 现在我们把黑体简化为在不同能级间跃迁的大量原子所组成的系统. 处于温度 T 的这样的系统与辐射场达到热平衡时(这时这一系统也同处于温度 T 的真正的黑体呈热平衡)，我们来求辐射场中不同频率的能量密度.

我们讨论这时辐射场中 $k\lambda$ 光子的数目. 设 $k\lambda$ 光子是原子由高能级 A 跃迁到低能级 B 所产生. 设 $n(A)$, $n(B)$ 为处于 A, B 二能级的原子的数目. 根据统计物理，温度为 T 的原子系统服从玻尔兹曼分布，处于 A, B 两态的原子的数目之比为

$$\frac{n(A)}{n(B)}=\frac{\mathrm{e}^{-E_A/kT}}{\mathrm{e}^{-E_B/kT}} \tag{38.38}$$

k 为玻尔兹曼常数. 而黑体(原子系统)与辐射平衡的条件是，对于 $\hbar\omega=E_A-E_B$ 的光子，每单位时间内被发射的数目与被吸收的数目相同，即

$$w(k\lambda)\mathrm{e}^{-E_A/kT}=w'(k\lambda)\mathrm{e}^{-E_B/kT} \tag{38.39}$$

w 与 w' 分别是发射与吸收概率，即(38.34)与(38.36)二式．而 $|\boldsymbol{k}|=(E_A-E_B)/\hbar c$．由上式即可得对每一个频率 $\omega=ck$，有

$$n(\boldsymbol{k}\lambda)=\frac{1}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1} \tag{38.40}$$

式中 $n(\boldsymbol{k}\lambda)$ 即是(38.31)及(38.36)二式中的 n，即辐射场中动量为 $\boldsymbol{k}$，偏振为 λ 的光子数．

这时，辐射场内，频率在 ω 和 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 之间的能量密度为

$$\rho(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{1}{V}2\sum_{\omega}^{\omega+\mathrm{d}\omega}\frac{1}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1}\hbar\omega$$

式中 V 为体积，2 乃是对两种偏振取和；将取和转为积分，得

$$\rho(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{1}{V}\frac{2\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1}\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi k^2\,\mathrm{d}k=\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}\frac{1}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1}\mathrm{d}\omega \tag{38.41}$$

此即**普朗克黑体辐射公式**(38.37)式．

§38-5 康普顿散射

康普顿散射是量子力学的实验基础之一，所有量子力学教材在开头都要提到．但是因为这一现象涉及到光子，量子力学建成之后却无法处理这一问题，只是在把量子力学的方法推广到电磁场之后才完满地解决了这个问题．现在，在本书的最后，就以这个问题作为本书的结束．

康普顿散射是高能光子(X射线)在轻原子上散射，散射光的波长变大的现象．由于原子中电子的束缚能远小于入射光子的能量，可以认为是高能光子在自由电子上的散射．

设入射光子的动量为 $\hbar\boldsymbol{k}_0$，频率为 $\omega_0=ck_0$，散射光子相应的量为 $\hbar\boldsymbol{k}$ 和 $\omega=ck$，散射前后电子的动量为 $\boldsymbol{p}_0=0$ 和 $\boldsymbol{p}$，且 $\boldsymbol{k}$ 与 $\boldsymbol{k}_0$ 的夹角(散射角)为 θ，$\boldsymbol{p}$ 与 $\boldsymbol{k}_0$ 的夹角为 θ'．在发现康普顿散射现象之时人们所能知道的只是由普遍的能量和动量两个守恒定律所得到的推论，它们是

$$\left.\begin{aligned}
\hbar\omega_0&=\hbar\omega+m_0c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1\right)\\
\frac{\hbar\omega_0}{c}&=\frac{\hbar\omega}{c}\cos\theta+\frac{m_0v}{\sqrt{1-\beta^2}}\cos\theta'\\
0&=\frac{\hbar\omega}{c}\sin\theta-\frac{m_0v}{\sqrt{1-\beta^2}}\sin\theta'
\end{aligned}\right\} \tag{38.42}$$

式中 $v=p/m$，$\beta=v/c$；由此得

$$\omega_0-\omega=\frac{\hbar\omega_0\omega}{m_0c^2}(1-\cos\theta) \tag{38.43}$$

或写成波长关系:

$$\Delta\lambda=\lambda-\lambda_0=\frac{4\pi\hbar}{m_0c}\sin^2\frac{\theta}{2} \tag{38.44}$$

(38.43)或(38.44)式称为**康普顿公式**. 这样, 人们虽然知道了各个方向上散射光的波长改变, 但单是根据守恒定律无法知道各个方向上散射光的强度, 即无法求出散射截面.

现在用本章辐射场的量子理论来处理这一问题. 仍取辐射场加一个电子作为研究系统, 求由初态

$$|i\rangle=|0\sigma_0,\boldsymbol{k}_0\lambda_0\rangle,\quad E_i=m_0c^2+\hbar ck_0 \tag{38.45}$$

到指定末态

$$|f\rangle=|\boldsymbol{p}\sigma,\boldsymbol{k}\lambda\rangle,\quad E_f=mc^2+\hbar ck \tag{38.46}$$

的跃迁概率及截面.

系统的哈密顿为(38.6)式, 相互作用 H' 应取相对论的(38.7)式:

$$H'=-ec\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{A} \tag{38.47}$$

跃迁概率为(38.26)式:

$$w_{fi}=\frac{2\pi}{\hbar}|H'_{fi}+D_{fi}|^2\delta(E_f-E_i) \tag{38.48}$$

式中 $\delta(E_f-E_i)$ 反映整个过程的能量守恒; 但是这时

$$H'_{fi}=\langle f|H'|i\rangle=0$$

因为 H' 中每项只含有一个光子的产生或消灭算符, 见(37.34)式, 所以 H' 对光子的初末态的矩阵元为零.

于是必须计算下一个量级的 D_{fi} (38.27)式:

$$D_{fi}=\sum_n\frac{\langle f|H'|n\rangle\langle n|H'|i\rangle}{E_n-E_i} \tag{38.49}$$

中间态 上式中的$|n\rangle$是中间态. 这里取和是对于一切中间态取和(对 λ 取和, 对 $\boldsymbol{k}$ 积分), 即对系统的一切态取和. 但是由于 H' 的性质, 其中只有极少数项不为零. 首先应当找出这些不为零的项的中间态是什么.

$|n\rangle$ 是电子态与光子态的直积. 而 H' 为(38.47)式, 其中 $\boldsymbol{\alpha}$ 为电子自旋空间的算符; $\boldsymbol{A}$ 既是光子状态空间的算符, 又是电子状态空间的算符:

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R})=\sum_{\lambda'}\int\sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega}}[a(\boldsymbol{k}'\lambda')\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{k}'\lambda'}(\boldsymbol{R})+a^\dagger(\boldsymbol{k}'\lambda')\boldsymbol{A}^*_{\boldsymbol{k}'\lambda'}(\boldsymbol{R})]\,\mathrm{d}\boldsymbol{k}' \tag{38.50}$$

$$\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{k}'\lambda'}(\boldsymbol{R})=\boldsymbol{e}_{\lambda'}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} \tag{38.51}$$

见(37.34)与(37.12)二式.

由于H'中每一项只含光子的一个产生算符和一个消灭算符,因此,能使(38.49)式中两个矩阵元同时不为零的中间态只有下面两类:

$$|n_1\rangle=|\boldsymbol{p}'\sigma',\ O\rangle \tag{38.52}$$

$$|n_2\rangle=|\boldsymbol{p}''\sigma'',\ \boldsymbol{k}_0\lambda_0,\ \boldsymbol{k}\lambda\rangle \tag{38.53}$$

式中$|O\rangle$为光子的真空态.这时,在光子状态空间中,H'(即$\boldsymbol{A}$)中有贡献的项分别是

$$\langle f|H'|n_1\rangle\langle n_1|H'|i\rangle \sim \langle \boldsymbol{k}|a_{\boldsymbol{k}}^{\dagger}|O\rangle\langle O|a_{\boldsymbol{k}_0}|\boldsymbol{k}_0\rangle \tag{38.54}$$

$$\langle f|H'|n_2\rangle\langle n_2|H'|i\rangle \sim \langle \boldsymbol{k}|a_{\boldsymbol{k}_0}|\boldsymbol{k}_0\boldsymbol{k}\rangle\langle \boldsymbol{k}_0\boldsymbol{k}|a_{\boldsymbol{k}}^{\dagger}|\boldsymbol{k}_0\rangle \tag{38.55}$$

中间态$|n\rangle$是在计算过程中加入完全性关系而引入的,并非过程中系统的真实态,可以看成一种虚拟的态,不过也可以赋予它颇为直观的物理意义.

由于系统的相互作用H'中各项只有一个光子的产生算符或消灭算符,电子每次只能放出或吸收一个光子.在康普顿散射中电子吸收一个$\boldsymbol{k}_0$光子又放出一个$\boldsymbol{k}$光子的过程要分两步走:一种情况是电子先吸收$\boldsymbol{k}_0$光子成为中间态$|n_1\rangle$,这是一个只有一个电子,没有光子的状态,接着由中间态$|n_1\rangle$放出一个$\boldsymbol{k}$光子而成为末态$|f\rangle$;另一种情况是电子先放出一个$\boldsymbol{k}$光子成为中间态$|n_2\rangle$,这时系统的中间态是一个电子加两个光子,然后电子再吸收一个$\boldsymbol{k}_0$光子,由中间态$|n_2\rangle$达到末态$|f\rangle$.见(38.54)和(38.55)二式(由右向左看).

现在计算(38.49)式中H'的矩阵元.首先计算$\langle f|H'|n_1\rangle$.将(38.50)、(38.51)二式代到H'(38.47)式中,有

$$H'_{fn_1}=\langle f|H'|n_1\rangle=-ec\langle \boldsymbol{p}\sigma|\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{e}_{\lambda}\sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega}}\langle \boldsymbol{k}\lambda|a^{\dagger}(\boldsymbol{k}\lambda)|O\rangle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}|\boldsymbol{p}'\sigma'\rangle$$

式中$\boldsymbol{k}'\lambda'$是积分变量和取和巡标,而$\boldsymbol{p}'\sigma'$是中间态$|n_1\rangle$中的电子态.注意到$\langle \boldsymbol{k}\lambda|\boldsymbol{k}'\lambda'\rangle=\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\delta_{\lambda\lambda'}$,积分后加入一个完全性关系

$$\int|\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

而取电子的位置表象,得

$$H'_{fn_1}=-ec\sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega}}\int\langle \boldsymbol{p}\sigma|\boldsymbol{r}\rangle\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{e}_{\lambda}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}'\sigma'\rangle\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\sigma\rangle$为电子的平面波函数,由(17.12)式知

$$\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\sigma\rangle=\psi_{\mathrm{e}\boldsymbol{p}\sigma}(\boldsymbol{r})=|u_{\mathrm{c}\sigma}(\boldsymbol{p})\rangle\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{38.56}$$

式中$|u_{\mathrm{c}\sigma}(\boldsymbol{p})\rangle$为

$$|u_{e\sigma}(\boldsymbol{p})\rangle = N\begin{pmatrix}\chi_1\\ \chi_2\end{pmatrix},\quad N=\sqrt{\frac{E+m_0c^2}{2E}}$$

下标 e 为能量符号，σ为自旋在动量上的分量，二者各取 +和−二值；$|u_{e\sigma}(\boldsymbol{p})\rangle$ 的具体形式见(17.20)式. 将(38.56)式代入上式，积分后得

$$H'_{fn_1}=-ec\sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega}}\langle u_{+\sigma}(\boldsymbol{p})|\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda|u_{\pm\pm}(\boldsymbol{p}')\rangle\delta(\boldsymbol{p}+\hbar\boldsymbol{k}-\boldsymbol{p}') \tag{38.57}$$

δ函数的出现，说明中间态$|n_1\rangle$中的电子动量应为

$$\boldsymbol{p}'=\boldsymbol{p}+\hbar\boldsymbol{k} \tag{38.58}$$

前已看到，这个中间态$|n_1\rangle$中的光子态是真空，可见由中间态到末态的变化是动量守恒的，但能量显然不守恒.

δ函数说明，当 $\boldsymbol{p}'$不取上值时 $H'_{fn_1}=0$，因此可以将上式 H'_{fn_1} 对于 $\boldsymbol{p}'$作积分而不改变其数值：

$$H'_{fn_1}=\int H'_{fn_1}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}'=-ec\sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega}}\langle u_{+\sigma}(\boldsymbol{p})|\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda|u_{\pm\pm}(\boldsymbol{p}')\rangle$$

这时应理解 $\boldsymbol{p}'$ 为(38.58)式，但中间态$|n_1\rangle$中电子的能量符号和自旋还没有受到限制，即中间态$|n_1\rangle$共有四个.

对于 H'_{n_1i} 可以同样计算，结果为

$$H'_{n_1i}=-ec\sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega}}\langle u_{\pm\pm}(\boldsymbol{p}')|\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{e}_{\lambda_0}|u_{+\sigma_0}(\boldsymbol{p}_0)\rangle \tag{38.59}$$

式中的中间态电子动量 $\boldsymbol{p}'$ 应理解为

$$\boldsymbol{p}'=\boldsymbol{p}_0+\hbar\boldsymbol{k}_0=\hbar\boldsymbol{k}_0$$

由(38.58)式及此式可知

$$\boldsymbol{p}+\hbar\boldsymbol{k}=\boldsymbol{p}'=\boldsymbol{p}_0+\hbar\boldsymbol{k}_0 \tag{38.60}$$

此式说明整个过程的末态总动量与初态总动量相等，反映了整个过程的动量守恒.

同样，对于中间态$|n_2\rangle$，有

$$\left.\begin{aligned}H'_{fn_2}&=-ec\sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega}}\langle u_{+\sigma}(\boldsymbol{p})|\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda|u_{\pm\pm}(\boldsymbol{p}'')\rangle\\ H'_{n_2i}&=-ec\sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega}}\langle u_{\pm\pm}(\boldsymbol{p}'')|\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{e}_{\lambda_0}|u_{+\sigma_0}(\boldsymbol{p}_0)\rangle\end{aligned}\right\} \tag{38.61}$$

式中的 $\boldsymbol{p}''$ 也应理解为满足下式：

$$\hbar\boldsymbol{k}_0=\boldsymbol{p}_0+\hbar\boldsymbol{k}_0=\boldsymbol{p}''+\hbar\boldsymbol{k}_0+\hbar\boldsymbol{k}=\boldsymbol{p}+\hbar\boldsymbol{k}$$

此式同样反映了整个过程的动量守恒. 同样，中间态$|n_2\rangle$也有四个.

跃迁概率与散射截面 由(38.48)和(38.49)二式，跃迁概率为

$$w_{fi}=\frac{2\pi}{\hbar}\left|\sum_{e\sigma}\left[\frac{H'_{fn_1}H'_{n_1i}}{E_{n_1}-E_i}+\frac{H'_{fn_2}H'_{n_2i}}{E_{n_2}-E_i}\right]\right|^2\delta(E_f-E_i)$$

式中的取和，是对能量符号不同、自旋不同的中间态电子进行的，一共有四个 $|n_1\rangle$ 和四个 $|n_2\rangle$.

将(38.58)、(38.59)和(38.61)三式代入此式，得

$$w_{fi}=\frac{\pi\hbar e^4c^4}{2\varepsilon_0^2\omega_0\omega}\left|\sum_{e\sigma'}\left\{\frac{\langle u|\alpha_\lambda|u'\rangle\langle u'|\alpha_0|u_0\rangle}{E'-m_0c^2-\hbar ck_0}+\frac{\langle u|\alpha_\lambda|u''\rangle\langle u''|\alpha_0|u_0\rangle}{E''-m_0c^2+\hbar ck}\right\}\right|^2\delta(E_f-E_i) \tag{38.62}$$

这是光子处于指定末态 $\boldsymbol{k}\lambda$ 的概率，这时电子的末态动量 $\boldsymbol{p}$ 已由 $\boldsymbol{k}$ 确定. 在上式中我们作了一些符号上的简化，与原式比较，不难搞清简化符号的含义.

在上式中，分母若能提到取和号之外，则恰好可以去掉一个电子的四维自旋空间的完全性关系. 但是取和的四项中，E' 和 E'' 均有两项为正，两项为负，无法提到取和号外. 为解决此问题，应设法使四项的分母相同. 取 H_e 为自由电子的哈密顿

$$H_e=c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{P}+\beta mc^2$$

这里的 m 就是电子的静质量 m_0，以后不再加下标 0. 于是有

$$H_e|u'\rangle=E'|u'\rangle,\qquad H_e|u''\rangle=E''|u''\rangle$$

这样(38.62)式中取和的第一项成为

$$\sum_{e'\sigma'}\frac{E'+mc^2+\hbar ck_0}{E'+mc^2+\hbar ck_0}\frac{\langle u|\alpha_\lambda|u'\rangle\langle u'|\alpha_0|u_0\rangle}{E'-mc^2-\hbar ck_0}$$

$$=\sum_{e'\sigma'}\frac{\langle u|\alpha_\lambda(H_e+mc^2+\hbar ck_0)|u'\rangle\langle u'|\alpha_0|u_0\rangle}{-2mc^3\hbar k_0}$$

$$=\frac{\langle u|\alpha_\lambda(H_e+mc^2+\hbar ck_0)\alpha_0|u_0\rangle}{-2mc^3\hbar k_0}$$

在计算中注意到 $E'^2=m^2c^4+c^2p'^2$，而 $p'=\hbar k_0$；第二项与此类似，故(38.62)式成为

$$w_{fi}=\frac{\pi e^4}{8\varepsilon_0^2m^2c^2\hbar\omega_0\omega}\left[\frac{\langle u|\alpha K'\alpha_0|u_0\rangle}{k_0}+\frac{\langle u|\alpha_0K''\alpha|u_0\rangle}{k}\right]\delta(E_f-E_i) \tag{38.63}$$

式中

$$\begin{aligned}K'&=H_e+mc^2+\hbar ck_0=mc^2(1+\beta)+\hbar ck_0+\hbar c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0\\K''&=H_e+mc^2-\hbar ck=mc^2(1+\beta)-\hbar ck-\hbar c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}\end{aligned} \tag{38.64}$$

因为 $p''=-\hbar k$. 式中的 β 是自旋空间中的 4×4 矩阵.

下面计算截面. 散射光子 $\hbar\boldsymbol{k}$ 的截面是

$$\mathrm{d}\sigma=\frac{1}{c}\sum_{k}w_{fi}(\boldsymbol{k})=\frac{1}{c}\frac{1}{(2\pi)^3}\int w_{fi}(\boldsymbol{k})k^2\,\mathrm{d}k\mathrm{d}\Omega$$

因为截面只与落入 $\mathrm{d}\Omega$ 内的光子有关，所以要对 $\boldsymbol{k}_f=\boldsymbol{k}$ 积分. 将 w_{fi} 代入此式，其中有一个 $\delta(E_f-E_i)$，因此需要把 $\mathrm{d}k$ 的积分换成 $\mathrm{d}E_f$ 的积分. 因

$$E_f=E_e+\hbar\omega=\sqrt{m^2c^4+c\hbar(k_0-k)^2}+\hbar ck_f$$

式中 E_e 是末态电子的能量，这里用了动量守恒(38.61)式；于是

$$\mathrm{d}E_f=\frac{\hbar c(E_f-\hbar ck_0\cos\theta)}{E_e}\mathrm{d}k=\frac{m\hbar c^3\omega_0}{E_e\omega}\mathrm{d}k \tag{38.65}$$

参见练习38.5，式中 θ 为散射角，即 $\boldsymbol{k}$ 与 $\boldsymbol{k}_0$ 的夹角. 由此，散射截面成为

$$\mathrm{d}\sigma=\frac{e^4E_e}{64\pi^2\varepsilon_0^2m^3c^8\hbar^2}\frac{\omega^2}{\omega_0^2}\int\left[\frac{\langle u|\alpha K'\alpha_0|u_0\rangle}{k_0}+\frac{\langle u|\alpha_0K''\alpha|u_0\rangle}{k}\right]^2$$

$$\times\delta(E_f-E_i)\mathrm{d}E_f\,\mathrm{d}\Omega$$

积分积去 $\delta(E_f-E_i)$ 的含义是，积分后式中的 k 值应满足 $E_f=E_i$ 的关系，即应满足

$$mc^2+\hbar c\omega_0=E_e+\hbar c\omega \tag{38.66}$$

光子的散射截面成为

$$\mathrm{d}\sigma=\frac{e^4E_e}{64\pi^2\varepsilon_0^2m^3c^8\hbar^2}\frac{\omega^2}{\omega_0^2}\left[\frac{\langle u|\alpha K'\alpha_0|u_0\rangle}{k_0}+\frac{\langle u|\alpha_0K''\alpha|u_0\rangle}{k}\right]^2\mathrm{d}\Omega \tag{38.67}$$

稍后将进一步化简此式.

由此看到，在理论推演的过程中自动地出现了散射过程的动量守恒(38.60)式和能量守恒(38.66)式. 此二式即是本小节开头的(38.42)式，后者是根据普遍的能量和动量守恒定律写出的.

由于这两个守恒定律，当指定末态光子 $\hbar\boldsymbol{k}$ 的散射角时，其波长即已确定，同时，反冲电子动量 $\boldsymbol{p}$ 的大小和方向也就跟着确定了.

对电子自旋的考虑 我们设定的初态电子自旋为 σ_0，末态为 σ，见(38.45)和(38.46)二式；但是在实际的散射过程中电子在原子里面，其自旋无法选定. 所以为了同实验比较，我们认为电子的初态自旋取向是随机的，末态应同时考虑两种自旋，(38.67)式应当对初态电子自旋取平均，对末态自旋取和. 下面计算(38.67)式中的

$$\frac{1}{2}\sum_{\sigma_0}\sum_{\sigma}\left[\frac{\langle u|\alpha K'\alpha_0|u_0\rangle}{k_0}+\frac{\langle u|\alpha_0K''\alpha|u_0\rangle}{k}\right]^2 \tag{38.68}$$

方括号平方后共有三项，都呈下列形式：

$$\frac{1}{2}\sum_{\sigma_0}\sum_{\sigma}\langle u_0|A|u\rangle\langle u|B|u_0\rangle \tag{38.69}$$

在上式中对初末态的电子如果不是只对自旋取和，还有对能量符号的取和，就可以利用自旋空间的完全性关系使上式大大简化. 下面设法把对能量符号的取和加上去.

电子的初态和末态都是正能态，例如末态

$$|u\rangle=|+p\sigma\rangle$$

负能态的末态是$|\tilde{u}\rangle=|-p\sigma\rangle$. 为了把负能态也加进(38.69)式而不影响其数值，将它改写成

$$\frac{1}{2}\sum_{\sigma_0}\sum_{e\sigma}\langle u_0|A\frac{H_e+|E_e|}{2|E_e|}|u\rangle\langle u|B|u_0\rangle \tag{38.70}$$

取和号下的 e 仍代表能量符号. 由于

$$\frac{H_e+|E_e|}{2|E_e|}|u\rangle=|u\rangle,\quad \frac{H_e+|E_e|}{2|E_e|}|\tilde{u}\rangle=0$$

虽然增加了对能量符号的取和，但负能态的贡献为零. 这样一来，在(38.70)式中看到一个自旋空间的完全性关系，可以将其去掉，成为

$$\frac{1}{2}\frac{1}{2E_e}\sum_{\sigma_0}\langle u_0|A(H_e+E_e)B|u_0\rangle$$

式中把 $|E_e|$ 又恢复成 E_e. 对于初态 $|u_0\rangle$ 也可用同样的办法，加入 $(H_e+|E_{e0}|)/2|E_{e0}|$ 成为

$$\frac{1}{2}\frac{1}{4E_eE_{e0}}\sum_{E_0\sigma_0}\langle u_0|A(H_e+E_e)B(H_e+E_{e0})|u_0\rangle=\frac{1}{8E_0E}\operatorname{tr}A(H+E)B(H+E_0)$$

式中已将 H_e 和 E_e 简写成为 H 和 E，这是电子的哈密顿和能量.

注意到初态电子 $p_0=0$，$(H+E_0)|u_0\rangle=(\beta mc^2+mc^2)|u_0\rangle$，经过对电子自旋平均取和后的截面(38.67)式成为

$$\mathrm{d}\sigma=\frac{e^4}{512\pi^2\varepsilon_0^2m^3c^8\hbar^2}\frac{k^2}{k_0^2}\left[\frac{1}{k_0^2}\operatorname{tr}P+\frac{1}{k^2}\operatorname{tr}Q-\frac{2}{k_0k}\operatorname{tr}R\right]\mathrm{d}\Omega \tag{38.71}$$

式中

$$\begin{aligned}P&=\alpha_0K'\alpha(H+E)\alpha K'\alpha_0(1+\beta)\\Q&=\alpha K''\alpha_0(H+E)\alpha_0K''\alpha(1+\beta)\\R&=\alpha_0K'\alpha(H+E)\alpha_0K''\alpha(1+\beta)\end{aligned} \tag{38.72}$$

问题归结为三个算符 P、Q 和 R 的迹的计算.

迹的计算 首先计算 $\operatorname{tr}P$，P 中的 α_0 和 α 分别为

$$\alpha_0=\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{e}_{\lambda_0},\quad \alpha=\alpha_\lambda=\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda$$

见(38.62)与(38.58)二式;K'为

$$K'=mc^2(1+\beta)+\hbar ck_0+\hbar c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0$$

见(38.64)式. 由于

$$(1+\beta)\alpha_0(1+\beta)=(1+\beta)(1-\beta)\alpha_0=(1-\beta^2)\alpha_0=0$$

所以K'中的第一项对于$\mathrm{tr}P$没有贡献;又由于

$$\alpha_0(1+\beta)\alpha_0=\alpha_0\alpha_0(1-\beta)=1-\beta$$

见练习15.2, 而

$$H+E=E+c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}+\beta mc^2$$

于是$\mathrm{tr}P$成为

$$\begin{aligned}\mathrm{tr}P&=\hbar^2c^2\,\mathrm{tr}\,(k_0+\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)\alpha(E+c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})\alpha(k_0+\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)(1-\beta)\\&\quad+\hbar^2c^2\,\mathrm{tr}\,(k_0+\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)\alpha\beta mc^2\alpha(k_0+\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)(1-\beta)\\&=\hbar^2c^2\,\mathrm{tr}\,(k_0+\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)\alpha(E+c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})\alpha(k_0+\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)(1-0)\\&\quad+\hbar^2c^2\,\mathrm{tr}(k_0+\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)\alpha\beta mc^2\alpha(k_0+\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)(0-\beta)\end{aligned}$$

因为一些$\boldsymbol{\alpha}\beta$的乘积的迹中含有奇数个β时肯定为零, 参见练习15.2. 又

$$\alpha\beta\alpha(-\beta)=\alpha\alpha=(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda)(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{e}_\lambda)=e_\lambda^2=1$$

$$\begin{aligned}\mathrm{tr}P&=\hbar^2c^2\,\mathrm{tr}\alpha(E+c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})\alpha(k_0+\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)^2\\&\quad+\hbar^2c^2mc^2\,\mathrm{tr}(k_0+\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)(k_0-\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)\end{aligned}$$

由于$(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)^2=k_0^2$, 上式第二项为零, 于是

$$\begin{aligned}\mathrm{tr}P&=\hbar^2c^2\,\mathrm{tr}[\alpha E\alpha k_0^2+\alpha E\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)^2+\alpha c(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})\alpha 2k_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)]\\&=\hbar^2c^2[4Ek_0^2+4Ek_0^2+2k_0\,\mathrm{tr}\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)]\\&=8\hbar^2c^2Ek_0^2+2\hbar^2c^2k_0\,\mathrm{tr}\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)\end{aligned}\tag{38.73}$$

式中第二项不必再算, 它将同 $\mathrm{tr}\,R$ 中相应的一项抵消. 与此类似, 用(38.64)式中的K''算得

$$\mathrm{tr}Q=8\hbar^2c^2Ek^2+2\hbar^2c^2k\,\mathrm{tr}\alpha_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})\alpha_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})\tag{38.74}$$

下面计算$\mathrm{tr}R$.

R 见(38.72)式, 其中的 K'与 K''的第一项 $mc^2(1+\beta)$对计算没有贡献, 道理与上面的计算相同, 再注意到含奇数个β的迹为零, 则$\mathrm{tr}R$为

$$\begin{aligned}\mathrm{tr}R&=\mathrm{tr}\alpha_0K'\alpha(H+E)\alpha_0K''\alpha(1+\beta)\\&=\hbar^2c^2\,\mathrm{tr}\alpha\alpha_0(k_0+\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)\alpha(H+E)\alpha_0(-k-\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})(1-\beta)\\&=-\hbar^2c^2\,\mathrm{tr}\alpha\alpha_0(k_0+\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)\alpha(E+c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})\alpha_0(k+\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})\\&\quad-\hbar^2c^2mc^2\,\mathrm{tr}\alpha\alpha_0(k_0+\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)\alpha\alpha_0(k-\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})\end{aligned}$$

由于$\boldsymbol{e}_\lambda$与$\boldsymbol{k}$垂直, 所以

$$\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})=(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{e})(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})=\sum_{ij}\alpha_i\alpha_j e_i k_j=\sum_{ij}(2\delta_{ij}-\alpha_j\alpha_i)e_i k_j=-(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})\alpha$$

再注意到含奇数个 α 的迹为零以及

$$\mathrm{tr}\,\alpha\alpha_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)\alpha\alpha_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})=\mathrm{tr}\,\alpha_0\alpha\alpha_0\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)$$

得

$$\begin{aligned}\mathrm{tr}R=&-\hbar^2c^2(E+mc^2)k_0k\,\mathrm{tr}\,\alpha\alpha_0\alpha\alpha_0-\hbar^2c^2(E-mc^2)\,\mathrm{tr}\,\alpha_0\alpha\alpha_0\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)\\&-\hbar^2c^2k_0c\,\mathrm{tr}\,\alpha\alpha_0\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})\alpha_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})-\hbar^2c^2kc\,\mathrm{tr}\,\alpha_0\alpha\alpha_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})\end{aligned}$$

由于

$$\alpha\alpha_0=(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{e})(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{e}_0)=\sum_{ij}\alpha_i\alpha_j e_i e_{0j}$$

$$\alpha_0\alpha=(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{e}_0)(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{e})=\sum_{ij}\alpha_j\alpha_i e_i e_{0j}$$

所以

$$\alpha\alpha_0+\alpha_0\alpha=2\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{e}_0=2\cos\Theta$$

Θ 是散射光的偏振方向与入射光偏振方向的夹角. 而

$$\mathrm{tr}\,\alpha\alpha_0=\frac{1}{2}\mathrm{tr}(\alpha\alpha_0+\alpha_0\alpha)=4\cos\Theta$$

于是 $\mathrm{tr}R$ 成为

$$\begin{aligned}\mathrm{tr}R=&-\hbar^2c^2(E+mc^2)k_0k\,\mathrm{tr}[-\alpha\alpha\alpha_0\alpha_0+\alpha\alpha_0 2\cos\Theta]\\&-\hbar^2c^2(E-mc^2)\,\mathrm{tr}[-\alpha_0\alpha_0\alpha\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)+\alpha_0\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)2\cos\Theta]\\&-\hbar^2c^2k_0\,\mathrm{tr}[-\alpha\alpha\alpha_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})\alpha_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})+\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})\alpha_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})2\cos\Theta]\\&+\hbar^2c^2k\,\mathrm{tr}[-\alpha_0\alpha_0\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})+\alpha_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})2\cos\Theta]\\=&\hbar^2c^2\big[4(E+mc^2)k_0k+4(E-mc^2)\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{k}\\&+k_0\,\mathrm{tr}\,\alpha_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})\alpha_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})+k\,\mathrm{tr}\,\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)\big]\\&-2\hbar^2c^2\cos\Theta\big\{4(E+mc^2)k_0k\cos\Theta+(E-mc^2)\,\mathrm{tr}\,\alpha_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})\alpha\\&+\mathrm{tr}\,\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})\alpha_0[(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})k_0+(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)k]\big\}\end{aligned}\tag{38.75}$$

注意到 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}_0-\hbar\boldsymbol{k}$, 上式花括号中第三项为

$$\begin{aligned}&\mathrm{tr}\,\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})\alpha_0[(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})k_0+(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)k]\\&=\hbar\,\mathrm{tr}\,\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)\alpha_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})k_0+\hbar\,\mathrm{tr}\,\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)\alpha_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)k\\&\quad-\hbar\,\mathrm{tr}\,\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})\alpha_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})k_0-\hbar\,\mathrm{tr}\,\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})\alpha_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)k\\&=-\hbar k_0^2k\,\mathrm{tr}\,\alpha\alpha_0+\hbar k_0k^2\,\mathrm{tr}\,\alpha\alpha_0+\hbar(k_0-k)\,\mathrm{tr}\,\alpha(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)\alpha_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})\\&=4k_0k(mc^2-E)\cos\Theta+(mc^2-E)\,\mathrm{tr}\,\alpha_0(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k}_0)(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{k})\alpha\end{aligned}$$

因为 $mc^2+\hbar k_0=E+\hbar k$. 将上式代回(38.75)式, 得其第二项为

$$-2\hbar^2c^2\cos\Theta\left[8mc^2k_0k\cos\Theta\right]=-16\hbar^2c^2mc^2k_0k\cos^2\Theta$$

克莱因-仁科公式 现在把 tr$R$[(38.75)]式, tr$P$[(38.73)]式和 tr$Q$[(38.74)]式一起代入截面(38.71)式中, 得

$$\mathrm{d}\sigma=\frac{e^4}{64\pi^2\varepsilon_0^2m^3c^8\hbar^2}\frac{k^2}{k_0^2}\hbar^2c^2\left[2E-(E+mc^2)-(E-mc^2)\frac{\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{k}}{k_0k}+4mc^2\cos^2\Theta\right]$$

$$=\frac{e^4}{64\pi^2\varepsilon_0^2m^3c^6}\frac{k^2}{k_0^2}\left[(E-mc^2)\left(1-\frac{\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{k}}{k_0k}\right)+4mc^2\cos^2\Theta\right]$$

由于

$$E-mc^2=\hbar c(k-k_0)$$

$$k_0k-\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{k}=\frac{1}{\hbar c}mc^2(k_0-k) \tag{38.76}$$

最后得光子的散射截面为

$$\mathrm{d}\sigma=\frac{1}{4}r_\mathrm{c}^2\frac{k^2}{k_0^2}\left(\frac{k_0}{k}+\frac{k}{k_0}-2+4\cos^2\Theta\right)\mathrm{d}\Omega \tag{38.77}$$

式中 r_c 为电子的经典半径, 即

$$r_\mathrm{c}=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0m_0c^2} \tag{38.78}$$

(38.77)式就是有名的**克莱因-仁科公式**. 它是动量为 $\boldsymbol{k}_0$、偏振为 $\boldsymbol{e}_0$ 的入射光在静止电子上散射后, 动量为 $\boldsymbol{k}$、偏振为 $\boldsymbol{e}$ 的散射光的截面; Θ 为 $\boldsymbol{e}$ 与 $\boldsymbol{e}_0$ 的夹角. 注意末态光子的动量 $\boldsymbol{k}$ 是与散射角 θ 有关的. 该式已对初态电子的自旋取向做了平均, 对末态电子自旋求了和, 见(38.68)式.

偏振的考虑 (38.77)式是在入射光子和散射光子都有确定偏振时的关系. 现将散射光子的偏振方向 $\boldsymbol{e}$ 分成互相正交的两个方向 $\boldsymbol{e}_{/\!/}$ 和 $\boldsymbol{e}_\perp$, 取 $\boldsymbol{e}_{/\!/}$ 在 $\boldsymbol{k}$ 与 $\boldsymbol{e}_0$ 的平面内, 参见图38.1. 这时

$$\cos\Theta_\perp=\boldsymbol{e}_0\cdot\boldsymbol{e}_\perp=0$$

$$\cos\Theta_{/\!/}=\sin\Theta'$$

而

$$\cos^2\Theta=1-\cos^2\Theta'=1-\sin^2\theta\cos^2\varphi$$

式中 φ 角是 $\boldsymbol{k}$ 在 xy 平面上的投影与 $\boldsymbol{e}_0$(而不是 x 轴)的夹角. 这时, 克莱因-仁科截面公式可有对不同偏振 $\boldsymbol{e}_{/\!/}$ 和 $\boldsymbol{e}_\perp$ 的两个式子 $\mathrm{d}\sigma_{/\!/}$ 和 $\mathrm{d}\sigma_\perp$, 而且 $\mathrm{d}\sigma_{/\!/}>\mathrm{d}\sigma_\perp$; 而总的截面应为

$$\mathrm{d}\sigma=\mathrm{d}\sigma_{/\!/}+\mathrm{d}\sigma_\perp \tag{38.79}$$

如果入射光是非偏振光, 则 $\mathrm{d}\sigma_\perp$ 不变, $\mathrm{d}\sigma_{/\!/}$ 应对角 φ 取平均, 故截面为

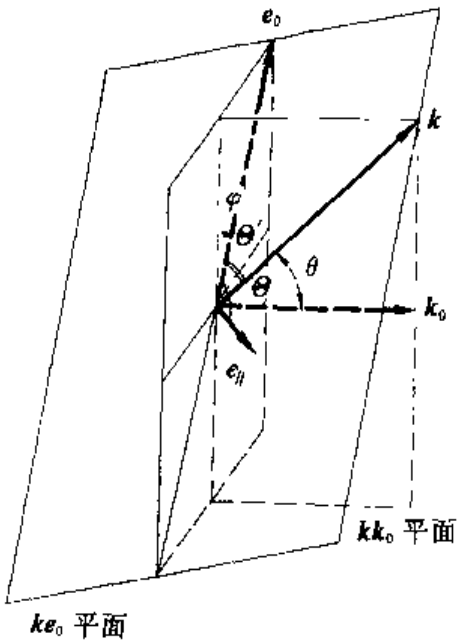


图 38.1

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{1}{2} r_c^2 \frac{k^2}{k_0^2}\left[\frac{k_0}{k} + \frac{k}{k_0} - \sin^2\theta\right]\mathrm{d}\Omega \tag{38.80}$$

有时此式亦称为克莱因-仁科公式.

散射光强度分布 设入射非偏振光强度为 I_0, 散射光强度为 $I(\theta)$, R 为散射点与观测点的距离, 则

$$I\,\mathrm{d}\Omega = I_0 \frac{1}{R^2}\frac{k}{k_0}\mathrm{d}\Omega$$

而

$$R^2\frac{I(\theta)}{I_0}\mathrm{d}\Omega = r_c^2\frac{1+\cos^2\theta}{2}\frac{1}{[1+\gamma(1-\cos\theta)]^3} \times\left\{1+\frac{\gamma^2(1-\cos\theta)^2}{(1-\cos^2\theta)[1+\gamma(1-\cos\theta)]}\right\}\mathrm{d}\Omega$$

式中 $\gamma = \hbar c k_0/mc^2$. $I(\theta)/I_0$ (上式右边)的曲线如图38.2所示, 此图在验证狄拉克方程的正确性方面起过一定的作用. 图中$\gamma=0.173$那条曲线与实验结果完全一致; 当γ小于此数时, 当时的几种相对论波方程的结果彼此相差不大, 但只有狄拉克方程所得出的图38.2中的全部曲线, 都与实验结果相符.

练习 38.4 由(38.42)式证明

$$w_f = \frac{mc^2\omega_i}{E - \hbar\omega_i\cos\theta}$$

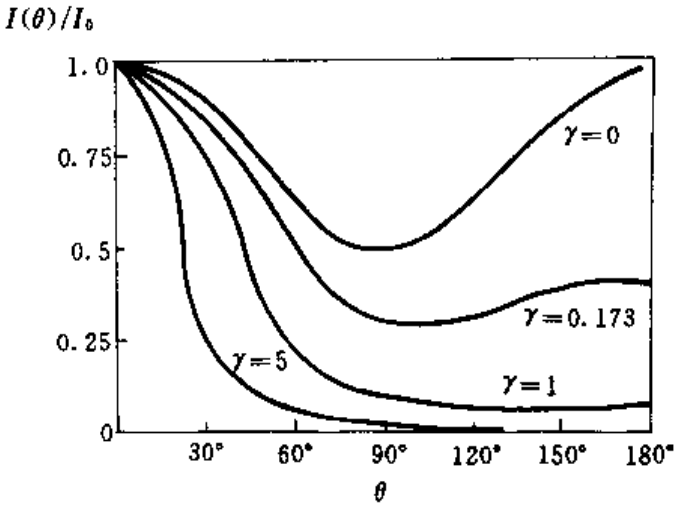


图 38.2

练习 38.5 证明(38.66)式.

练习 38.6 证明(38.80)式

第八章参考文献

Heitler W. The Quantum Theory of Radiation. 1st ed. Oxford: Oxford University Press, 1936. Ch. 2, 3.

Fowler G N. Nonrelativistic Quantum Theory of Radiation. In: Bates D R. Quantum Theory. vol.III. New York: Academic Press, 1962

Schiff L I. Quantum Mechanics. 3rd ed. McGraw-Hill Book Company, 1968. Ch. 14

余寿绵.高等量子力学.济南:山东科技出版社,1985. § 8.1～8.3, § 10.6

Harris E G. Introduction to Modern Theoretical Physics. vol.2. New York: John Wiley & Sons, 1975. Ch. 21

一般参考书目

钱伯初. 量子力学. 北京:电子工业出版社, 1993

曾谨言. 量子力学(卷 I , II). 第三版. 北京:科学出版社, 2000

苏汝铿. 量子力学. 上海:复旦大学出版社, 1997

尹鸿钧. 量子力学. 合肥:中国科技大学出版社, 1999

余寿绵. 高等量子力学. 济南:山东科技出版社, 1985

杨泽森. 高等量子力学. 第二版. 北京:北京大学出版社, 1995

白铭复. 高等量子力学(I , II). 长沙:国防科技出版社, 1994

倪光炯, 陈苏卿. 高等量子力学. 上海:复旦大学出版社, 2000

马中骐. 物理学中的群论. 北京:科学出版社, 1999

Dirac P A M. The Principles of Quantum Mechanics. 4th ed. London: Oxford University Press, 1958

Landau L D, and Lifshitz M E. Quantum Mechanics, Non-relativistic Theory. London: Pergamon, 1977

Roman P. Advanced Quantum Theory. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1965

Schiff L I. Quantum Mechanics. 3rd ed. New York: McGraw-Hill Publishing Company, 1967

Sakurai J J. Modern Quantum Mechanics. Menlo Park: The Benjamin Cummings Publishing Company, 1985

Alonso M, and Valk H. Quantum Mechanics, Principles and Applications. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1973

钱伯初, 曾谨言. 量子力学习题精选与剖析. 北京:科学出版社, 1988;或第二版.上、下册.1999

康斯坦丁内斯库, 马基亚里. 量子力学习题与解答. 北京:高等教育出版社, 1983

Tellenz-Arenas A. Mécanique Quantique Travaux Diriges. Paris: Masson, 1976

索　引

(按汉语拼音排序)

B

伴算符　adjoint operator　25
被动观点　passive point of view 247
本征矢量　eigenvector　32
本征态　eigenstate　32
本征值　eigenvalue　32
本征值方程　eigenvalue equation 32
本征子空间　eigensubspace　32
变分法　variational method　115
标量　scalar　251, 328
标量算符　scalar operator　251, 254
表象　representation　44
表象变换　transformation of representations　45, 427
表象的函数形式　function form of representation
　位置～　88, 125
　占有数～　460
表象理论　theory of representation　42
波函数　wave function　88
玻恩级数　Born series　378
玻恩近似　Born approximation　379
玻色子　boson　64
不可约张量算符　irreducible tensor operator　328, 331
不确定度　uncertainty　79
不确定关系　uncertainty relation　79, 81
Bohm 规则　rule of Bohm　70

C

产生算符　creation operator　423, 428, 437, 460
超精细结构　superfine structure 351
超前格林算符　advanced Green operator　386
传播函数　propagator　386
纯态　pure state　192
CG 系数　CG coefficients　309

D

达尔文项　Darwin term　245
等距算符　isometric operator　28
电流密度算符　operator of electric current density　72
电子气　electron gas　444, 455
狄拉克群　Dirac group　214
狄拉克方程　Dirac equation　206, 210
狄拉克方程的低能极限　low energy

limit of Dirac equation 237, 244
狄拉克绘景 Dirac picture 169
狄拉克记号 Dirac symbol 13
定态 stationary state 114
定态微扰法 time-independent perturbation 140
定态散射理论 time-independent scattering theory 365
定态薛定谔方程 time-independent Schrödinger equation 64, 114
动力学对称性 dynamical symmetry 265
动量表象 momentum representation 82, 124
对称化基矢 symmetrized basis vectors 414
对称性 symmetry 247
对易式 commutator 17
Dyson 方程 Dyson equation 375

E

厄米多项式 Hermite polynomial 122
厄米算符 hermitian operator 27
厄米算符完备组 a complete set of hermitian operators 36, 38
二次量子化 second quantization 414, 468

F

反线性算符 antilinear operator 16, 274
方向算符 direction operator 99
费米子 fermion 64
非正当转动 improper rotation 290
分波展开 partial wave expansion 399
分量 component 42
封闭性 closure 34
辐射的量子理论 quantum theory of radiation 473
Fock 空间 Fock space 433
Foldy-Wouthuysen 变换 Foldy-Wouthuysen transformation 239

G

格林函数 Green function 368
格林算符 Green operator 374
光的发射 emission of light 484
光的吸收 absorption of light 484
轨道角动量 orbital angular momentum 68, 96
轨道磁矩 orbital magnetic moment 156, 165
归一化 normalization 5
γ 矩阵 γ-matrix 210, 213

H

哈密顿 hamiltonion 68, 155
哈特利-福克方程 Hartree-Fock equation 450
海森伯方程 Heisenberg equation

160
海森伯绘景 Heisenberg picture 160, 174
含时格林算符 time-dependent Green operator 383
含时散射理论 time-dependent scattering theory 382
黑体辐射 black body radiation 487
绘景 picture 159
绘景变换 transformation of pictures 159
混合态 mixture 192
Hellmann-Feynman 定理 Hellmann-Feynman theorem 117

J

基矢 basis vector 6, 8, 434
基态 ground state 115
基右矢 basis ket 15
基左矢 basis bra 15
简并度 degeneracy 33
角动量表象 angular momentum representation 96, 399
角动量算符 angular momentum operator 96
角动量的耦合 coupling of angular momenta 308
精细结构 fine structure 342
精细结构常数 fine structure constant 233, 343
径向方程 radial equation
氢原子薛定谔方程的～ 126
氢原子狄拉克方程的～ 232
久期方程 secular equation 35
均位力积 virial 117
9*j* 符号 9*j* symbol 325

K

康普顿散射 Compton scattering 488
克莱因-高登方程 Klein-Gordon equation 207
克莱因-仁科公式 Klein-Nishina formula 498
空间对称变换 symmetric transformation in space 247
空间对称性 symmetry in space 247
空间反演 space inversion 250
空间平移 translation in space 252
空间转动 rotation in space 253

L

李普曼-史温格方程 Lippmann-Schwinger equation 372
连续性方程 continuity equation 164
量子化 quantization 163, 478
量子力学的基本原理 basic hypotheses of quantum mechanics 60
刘维尔方程 Liouvile equation 195
螺旋度 helicity 213
Landé 公式 Landé formula 337
6*j* 符号 6*j* symbol 324

M

密度矩阵 density matrix 192, 194
密度算符 density operator 194
模 module 5
模方 square of module 5
摩勒算符 Møller operator 376, 387, 391

N

内积 inner product 2
逆算符 inverse operator 18

O

欧拉角 Euler angles 292

P

泡利不相容原理 Pauli exclusion principle 415
泡利矩阵 Pauli matrices 113
平均值 expectation value 62
Parseval 等式 Parseval equation 9
Paschen-Back 效应 Paschen-Back effect 350

Q

期望值 expectation value 62
氢分子离子 ion of hydrogen molecule 135
氢原子 hydrogen atom 126
球谐函数 spherical harmonics 104
全格林算符 full Green operator 374
全同粒子系统 system of identical particles 64, 414

R

Racah 系数 Racah coefficients 322
Runge-Lenz 矢量 Runge-Lenz vector 266
$r\theta\varphi$表象 $r\theta\varphi$ representation 90

S

塞曼效应 Zeeman effect 349
三角形不等式 triangular inequality 6
三维转动群 group of three-dimensional rotation 291
散射幅 amplitude of scattering 367, 397
散射截面 cross section of scattering 367, 378, 397
散射理论 theory of scattering 365
上升算符和下降算符 raising and lowering operator 83
动量本征值的～ 84
量子数 l 的～ 102
量子数 m 的～ 97
量子数 n 的～ 127
位置本征值的～ 83
谐振子的～ 119, 175

R_{nl}的量子数 l 的～ 133
射出渐近态 out state 387
射入渐近态 in state 387
时间反演 time reversal 270, 272
时间反演附加简并 additional degeneracy due to time reversal 282
时间平移 translation in time 270
矢量 vector 1
矢量空间 vector space 1, 3
矢量偶合系数 vector coupling coefficient 309
矢量算符 vector operator 74, 254
矢量完全集 complete set of vecters 6
势散射 potential scattering 365
时序算符 chrononical operator 158
守恒定律 conservation law247, 256
守恒量 conservative quantity 161, 256
受激发射 excited emission 486
算符 operator 15
S 矩阵 S matrix 378
S 算符 S operator378, 387, 391, 394
Schmidt 正交化 Schmidt orthogonalization 8
Schwartz 不等式 Schwartz inequality 5
Stark 效应 Stark effect 150
3j 符号 3j symbol 318

T

态函数 state function 88, 459
态空间 state space 61
态矢量 state vector 61
弹性散射 elastic scattering 365
投影 projection 42
投影算符 projection operator 30
推迟格林算符 retarded Green operator 386
统计算符 statistical operator 195
T 矩阵 T matrix 378
T 算符 T operator 375

W

完全集 complete set 6
完全性 completeness 34
完全性定理 theorems for completeness 9
完全性关系 completeness relation 31, 417
位力定理 virial theorem 116
位置表象 position representation 82, 84, 427
微扰法 perturbation method 140
Weyl 规则 rule of Weyl 71
Wigner 系数 Wigner coefficient309
Wigner-Eckart 定理 Wigner-Eckart theorem 335

X

希尔伯特空间 Hilbert space 1, 2
线性空间 linear space 2

线性算符 linear operator 16
线性无关 linear independence 6
线性相关 linear dependence 6
相干态 coherent state 179
相互作用绘景 interaction picture 166, 172
相似变换 similar transformation 48
相移 phase shift 403
消灭算符 destruction operator 425, 428, 437, 460
谐振子 harmonic oscillator 118, 169
旋量 spinor 223
选择定则 selection rule 336
薛定谔方程 Schrödinger equation 63, 155, 465
薛定谔绘景 Schrödinger picture 159, 170, 479
xyz 表象 *xyz* representation 90

Y

演化算符 evolution operator 157
赝标量 psudo-scalar 251
赝矢量 psudo-vector 251
幺正变换 unitary transformation 29
幺正算符 unitary operator 27
一维谐振子 one-dimensional harmonic oscillator 118, 169
右矢 ket 12
有限转动 finite rotation 289
有限转动算符 finite rotation operator 301
宇称 parity 250
跃迁 transition 481
运动方程 equation of motion 155, 465

Z

占有数表象 occupation number representation 459
占有数算符 occupation number operator 426, 489
正当转动 proper rotation 253, 294, 305
正交归一性 orthonormalization 8, 417
直和 direct sum 52
直积 direct product 55
质量密度算符 operator of mass density 73
质量流密度算符 operator of mass current density 70
张量算符 tensor operator 328
正交性 orthogonality 5
中间态 intermediate state 484, 489
主动观点 active point of view 247
转动 rotation 289
转动算符 rotation operator 289, 420
状态叠加原理 superposition principle of states 65
子空间 subspace 11
自发发射 spontaneous emission 486
自旋 spin 111
自旋磁矩 spin magnetic moment 156

自旋算符　spin operator　111
自洽场方法　method of self-consistent field　455
自由电磁场的量子化　quantization of free electromagnetic field　473
自由格林算符　free Green operator　374
左矢　bra　12

封面 1
内封 2
版权页 3
第二版序 5
第一版序 6
作者简历 9
目录 10
第一章 希尔伯特空间 17
1.矢量空间 17
定义 17
正交性和摸 21
Schwartz不等式 21
三角不等式 21
基矢 22
线性无关 22
完全集 22
Schmidt正交化方法 24
完全性定理 25
子空间 27
右矢和左矢 28
2.算符 31
定义 32
算符的代数运算 35
(A^n)B展开 36
(e^A)B(e^-A)展开 36
e^(A+B)之Glauber等式 39
[A,B^n]展开 40
作用与左矢的算符 40
厄米算符和幺正算符 43
投影算符 46
3.本征矢量和本征值 48
定义 48
本征矢量的完全性 49
厄米算符完备组 52
无穷维空间情况 55
4.表象理论 58
矢量和算符的矩阵表示 58
表象变换 61
若干矩阵运算 63
连续本征值情况 66
5.矢量空间的直和与直积 68
参考文献 75
第二章 量子力学的理论结构 76
6.量子力学的基本原理 76
原理 1： 状态描述 77
原理 2： 物理量，及其值和值概率 77
原理 3： 量子化 78
原理 4： 状态方程 79
原理 5： 全同粒子的不可分辨性 80
关于状态叠加原理 81
算符的构成 83
7.位置表象和动量表象 98
8.角动量算符和角动量表象 112

9.定态薛定谔方程 130
10.定态微扰法 156
11.运动方程 171
12.例：受微扰的谐振子 185
13.谐振子的相干态 195
14.密度矩阵 208
参考文献 221
第三章 狄拉克方程 222
15.电子的相对论运动方程 222
16.gammar矩阵 229
17.狄拉克方程的两个严格解 238
18.狄拉克方程的低能极限 253
参考文献 262
第四章 对称性理论 263
19.空间对称性和守恒定律 263
20.哈密顿算符的对称性群 274
21.时间平移和时间反演 286
参考文献 304
第五章 角动量理论 305
22.角动量和转动群 305
23.角动量的耦合 324
24.不可约张量算符 344
25.应用例：磁场中的氢原子 357
26.应用例：能级的超精细结构 367
参考文献 380
第六章 散射理论 381
27.定态散射理论 380
28.含时散射理论 398
29.角动量表象 415
参考文献 429
第七章 二次量子化 430
30.全同粒子系统的希尔伯特空间 430
31.产生算符和消灭算符 439
32.离散本征值情况 450
33.例：电子气 460
34.哈特利-福克方法 466
35.占有数表象 475
36.全同粒子系统的运动方程 481
参考文献 487
第八章 辐射的量子理论 489
37.自由电磁场的量子化 489
38.辐射场和电子的相互作用 496
参考文献 515
一般参考书目 516
索引 516