

量子力学

郑惠南

hue@ustc.edu.cn

中国科学技术大学

2022 年春季



教材, 参考书及成绩标准 I

主教材 Dirac (1958), *The Principles of Quantum Mechanics*.

狄拉克 (2018), *量子力学原理*, 凌东波译.

狄拉克 (1965, 1979), *量子力学原理*, 陈咸亨译.

参考教材 曾谨言 (1998), *量子力学导论*.

参考读物 曹则贤 (2022), *哈密顿: 一个随时有人书写的伟大名字 — 贤说八道*, 引自 *磅礴为一 — 通才型学者的风范*.

乔治·马瑟 (2017), *幽灵般的超距作用: 重新思考空间和时间*, 梁焰译.

曹则贤 (2016a), *什么实验观察逼出了量子力学*, 引自 *量子力学 — 少年版*.

曹则贤 (2016b), *奇人狄拉克和他的怪数学*, 引自 *一念非凡: 科学巨擘是怎样炼成的*.

约翰·波尔金霍恩 (2015), *牛津通识读本: 量子理论*, 张用友, 何玉红译.

费曼 (2012), *QED: 光和物质的奇妙理论*, 张钟静译.

曼吉特·库马尔 (2012), *量子理论: 爱因斯坦与玻尔关于世界本质的伟大论战*, 包新周, 伍义生, 余瑾译.



教材, 参考书及成绩标准 II

曹天元 (2011), 上帝掷骰子吗? 量子力学史话.

阿.热 (1992), 可怕的对称 — 现代物理学中美的探索, 荀坤, 劳玉军译, 湖南科学技术出版社, 长沙.

课程要求 掌握量子力学原理, 数学描述方法, 基本应用
矩阵, 向量, 特征值和特征向量, 复数, 偏微分方程.

Schrödinger方程, 一维定态问题, 全同粒子, 中心力场, 粒子在电磁场中的运动, 自旋, 本征值解, 等等
独立完成布置的作业, 完成课程考试.

考核标准 最终成绩由作业, 平时小测和期末考试成绩以适当的权重相加而得



量子理论的需要 I

经典理论 从Newton的时代起, 经典力学已有不断的发展, 并且被应用到力学系统的日益广泛的领域, 包括与物质有相互作用的电磁场. 一些基础性的思想与支配它们的应用的规律, 形成了一个简洁而优美的方案, 使人们不禁要认为, 这种方案如果不把它的吸引人的特点全部破坏, 是不可能做重大的修改的.

量子力学 虽然如此, 现在已发现有可能建立一种新的方案, 称为量子力学, 它更适合于描述那些原子尺度内的现象, 而且在某些方面, 它比经典方案更为优美, 更令人满意. 这种可能性是由于新的方案所包含的变化具有十分深刻的性质, 而且不与那些使经典力学如此吸引人的特点相冲突, 结果经典力学的所有这些特点都能够合并到新方案中去.

必要性

- ① 原子与分子的显著稳定性
 - ▶ 光谱学的Ritz组合定律
 - ▶ 比热的实验证据
- ② 光的行为
 - ▶ 干涉和衍射等-波动理论
 - ▶ 光电发射, 自由电子对光的散射等-粒子



量子理论的需要 II

- ▶ 所有物质粒子都有波动性质

终极结构 从一般哲学基础上看出来, 在物质组成的经典解释中, 人们要假定物质是由很大数量的小的组成部分构成的, 并且人们要对这些组成部分的行为规律作出假定, 从而推导出物质整体的一些规律. 但是, 这样是不会使解释完全的, 因为还没有接触到组成部分的稳定性与其构造的问题. 要深入探讨这个问题, 必须假定每个组成部分本身又是由许多更小的部分构成, 并用这些更小的部分来说明它的行为. 对于这样的程序显然是没有止境的, 所以, 照这样的路线, 人们永远不能达到物质的终极结构. 只要大与小还只是相对性的概念, 用小的来说明大的是没有用处的. 因此, 必须用一种方法来修改经典思想, 这种方法要能给大小以绝对的含意.

大与小 问题到此变得重要的是, 要记住科学所研究的只是可观察的事物, 同时, 只有让对象与某种外界影响相互作用, 我们才能观察它. 这样, 观察的动作必然的要伴随着对所观察的对象的某些干扰. 当我们观察某一对象时所伴随的干扰如果是可忽略的, 我们就下定义说, 这对象是大的; 而当干扰不能忽略时, 这对象就是小的.



量子理论的需要 III

限度 我们必须假定：对我们观察力的精细程度和对伴随着的干扰的微小程度有一个限度。这个限度是事物本质中所固有的，观察者方面改进技术或提高技巧，都不可能超越这个限度。如果被观察的对象达到足以使这种不可避免的极限干扰可以忽略，那么，这个对象就是在绝对的含义上是大的，并且我们可以把经典力学应用到它身上。反之，如果这种极限干扰不能忽略，则对象在绝对意义上就是小的，我们就要用新的理论来处理它。

因果性 因果性仅对那些未受干扰的系统适用。如果系统是小的，我们不能在观察它时而不产生严重的干扰，因此，我们不能期望在我们的观察结果之间找到任何因果性的联系。我们假定因果性对于没有受干扰的系统仍是适用的，为描述未受干扰的系统而建立起的方程是一些微分方程，它们表达出某一时刻的条件与后一时刻的条件间的因果性联系。这些方程与经典力学中的方程紧密对应，但是它们只能间接地与观察的结果相联系。在计算观察出的结果时就有不可避免的不确定性出现，一般说来，理论使我们能够算出的只是，当进行观察时能获得某个特定结果的几率。



光子的偏振 I

迭加原理 量子力学的最基本和最突出的自然规律—态的迭加原理

偏振实验 假定我们有一束光通过一个方解石晶体, 这种晶体有一种性质, 即只让垂直于光轴的平面偏振光通过. 经典电动力学告诉我们, 对入射光束的任意给定偏振会发生什么情况. 如果这个光束垂直于光轴偏振, 则它全部通过此晶体; 如果它平行于光轴偏振, 则它全部不通过此晶体; 如果它的偏振面与光轴成一个角 α , 则将有一部分通过, 通过的与全部之比为 $\sin^2 \alpha$.

一个光子 按照量子力学, 这个实验的结果是: 有时候人们在晶体背后会找到一整个光子, 其能量等于入射光子的能量, 而另一些时候, 人们找不到任何光子. 当人们找到一整个光子时, 这个光子将是垂直于光轴方向偏振的. 但人们永远不会在背后仅只找到一个光子的一部分. 假如重复这种实验很多次, 在背后找到光子的次数将是实验总次数乘以 $\sin^2 \alpha$. 这样, 我们可以说, 光子通过方解石后, 在背后出现为垂直于光轴方向偏振的几率是 $\sin^2 \alpha$, 而光子被吸收的几率为 $\cos^2 \alpha$. 对含有大量光子的入射光束, 这些几率的数值就给出正确的经典结果.



光子的偏振 II

决定论失效 用这种方法, 在所有情况下都保留了光子的单个性. 然而, 所以能这样做, 只是因为放弃了经典理论中的决定论性质.

解释 上述关于单个斜偏振的光子入射在方解石上的实验结果的讨论, 回答了全部能够合理地提出的问题, 即当一个斜偏振的光子到达方解石时将出现什么情况. 关于决定光子是否通过的因素是什么, 以及当光子通过时偏振方向是怎样改变的等问题, 是不能从实验中研究出来的, 因而应当被认为是在科学领域之外的. 虽然如此, 为了使这个实验结果与光子的其他可能的一些实验结果联系起来, 并对所有的结果恰当地纳入一个普遍方案, 那就还需要作进一步的描述. 这种进一步的描述不应当被当作企图回答科学领域之外的问题, 而应看成是将规律公式化, 使之简练地表达大量实验的结果的一种手段.



光子的偏振 III

进一步描述 假定可以把对光轴斜偏振的一个光子看成部分地处于平行光轴偏振态, 部分地处于垂直光轴偏振态. 斜偏振态可以被认为是某种迭加过程应用于平行偏振态与垂直偏振态而得的结果. 这就意味着, 在各种偏振态之间存在有某种特别的关系, 这种关系类似于经典光学中偏振光束间的关系, 但是它现在不是应用于光束, 而是应用于一个特定光子的各个偏振态. 这种关系容许任一偏振态被分解为任一两个互相垂直的偏振态, 或者说, 可以被表达为任意两个互相垂直的偏振态的**迭加**.

观察作用 当让光子遇到方解石晶体时就是让它接受一次**观察**. 要观察它究竟是平行于光轴偏振的, 还是垂直于光轴偏振的. 做这种观察的结果也就是强迫光子完全进入平行偏振态, 或者完全进入垂直偏振态. 它必须来一个突然的跃变, 从原来部分地处在每一种态中的情况改变为完全处于其中的某一种态中. 它究竟是跳到这两个态中的哪一个, 是不能预料的, 只是由几率规律支配的. 如果它跳入平行态, 它就会被吸收了; 如果它跳入垂直态, 它就通过了晶体, 而在另一边出现, 保留着这种偏振态.



光子的干涉 I

平移态 描述关于一个光子的位置与动量的量。

干涉实验 让入射光束只包含一单个光子, 要问当它通过仪器时会发生什么情况. 这将呈现出光的粒子理论与波动理论之间以尖锐形式互相冲突的困难.

迭加态 把光子描述为部分地进入由入射光束分裂而成的两个组分中的每一个. 可以说, 光子是处于一个平移态, 而这个平移态是由上述两个组分相联系的两个平移态迭加而得的.

观察作用 现在来考虑, 当要决定在某一组分中的能量时会发生什么样的情况. 这种决定的结果必须是: 要就是一整个光子, 要就是完全没有. 这样光子必须突然变化, 从部分处在一个光束, 部分处在另一光束的情况变为完全处在两者中的某一个. 这个突然变化乃是由于观察必然引起对光子平移态的干扰所致. 要预料光子究竟会在这两个光束中的哪一个里出现是不可能的. 从光子原来在两个光束中的分布情况, 只能计算出每一结果的几率.

波和粒子 量子力学实现光的波动性质与光的微粒性质的协调.



光子的干涉 II

统计解释 把一个光子的每一平移态同普通波动光学中的波函数之一联系起来. 这种联系的性质是不能在经典力学的基础上图像化的, 而是完全新的事情. 如果把光子同与其联系的波看成有相互作用(象在经典力学中粒子与波的相互作用一样), 那就大错了. 这种联系只能统计地解释, 当我们对于光子在何处进行一次观察时, 波函数只能告诉我们在某一特定地点发现光子的几率.

位置几率 光波与光子之间的联系必须是统计性质的. 然而, 在量子力学发现以前不久, 人们没有清楚地了解到, 波函数告诉的是一个光子在一特定位置的几率, 而不是在那个位置上可能有的光子的数目



光子的干涉 III

区别 这一区别的重要性可在下面看清楚. 假定我们令有大量光子组成的光束分裂为两个强度相等的组分. 按照光束的强度与其中可能的光子数目相联系的假定, 我们就会得到, 光子总数的一半分别走入每一组分. 现在, 如果使这两个组分互相干涉, 就得要求, 在一个组分中的一个光子能够与另一组分中的一个光子互相干涉. 在某些情况下, 这两个光子就要互相抵消, 再在另一些情况下, 它们就要产生四个光子. 这样一来, 就会与能量守恒相矛盾了. 而新的理论把波函数与一个光子的几率联系起来, 就克服了这一困难, 因为这个理论认定, 每一光子都是部分地走入两个组分中的每一个. 这样, **每一个光子只与它自己发生干涉. 从来不会出现两个不同的光子之间的干涉.**



光子的干涉 IV

波粒二象性 粒子与波的联系, 具有普遍的适用性. 所有各类的粒子都按这种方式与波相联系, 而且反过来, 所有波动也都联系于粒子. 因之, 我们能使所有的粒子表现出干涉效应, 而所有的波动的能量都有量子的形式. 这些普遍现象没有更为明显地表现出来的原因是, 由于在粒子的质量或能量与波的频率之间存在着一个比例规律, 其比例系数的数值使得与常见频率的波相联系的量子极为微小, 而即令是象电子那样轻的粒子所联系的波的频率, 也是大得不容易表现出干涉现象.



迭加和不确定性 I

迭加原理 一个光子部分地处于两个偏振态中的每一个，或者部分地处于两个不同的光束中的每一个

图像 没有给予基本的单光子过程以任何令人满意的图像. 物理科学的主要目的并不是提供图像，而是以公式表达那些支配现象的规律，并利用这些规律去发现新的现象. 如果存在着图像，那当然更好；但是，是否存在图像只是次要的问题. 在一般意义上，图像这个词就是一个基本上按经典思路起作用的模型. 以原子现象而言，不能期望有任何这样的图像存在. 然而，我们可以把“图像”这个词的意义加以扩大，让它包括任何看待基本规律的方式，这种方式使基本规律的自洽性明显化. 用这样的扩充，我们可能逐渐地得到原子现象的图像，办法是熟悉量子理论中的各种规律.



迭加和不确定性 II

新的结论 未对所讨论的实验提供关于实验结果的任何新的了解. 对于有关光的许多简单实验, 把波与光子用笼统的统计方法联系起来的初等理论, 将足以说明其结果. 在这些实验中, 量子力学是提供不出更多的知识. 但是, 在大多数实验中, 条件都是十分复杂的, 以致这种初等理论难以应用, 而需要某种更精巧的方案, 就像量子力学所提供的那样. 量子力学给出的在更复杂情况下的描述方法, 对这些简单的情况也能适用, 虽然这时为说明实验结果, 量子力学并不是真正必需的. 但是, 在这种简单情况下对它的研究, 也许是在一般情况下对它的研究的适当开端.

态 任一原子系统由一些粒子或物体组成, 这些粒子或物体具有一些特性(质量, 转动惯量, ...), 它们按特定的力的规律相互作用. 这些粒子或物体将有符合于力的规律的各种可能运动. 每一这样的运动被称为这个系统的一个“态”.

态的描述 系统的态可以定义为受许多条件或数据所制约的未受干扰的运动, 条件或数据的数目要与理论上可能的一样多, 而没有相互干扰或矛盾



迭加和不确定性 III

态的制备 在实践上, 这些条件可以通过适当制备系统而加上去. 系统的制备过程很可能是包括让它穿过各种不同的选择性的仪器, 例如狭缝与偏振仪, 系统在制备过程后就不再使它受到干扰. “态”这一词可能用于指某一特定时刻(在制备过程以后)的态, 或者也可能用于指在制备过程以后全部时间的态. 为了区别这两种含意, 在容易产生含混时我们将把后一种称之为“运动态”.

迭加原理 假定, 在这些态之间存在着特殊的联系, 以至于每当系统是确定地处于一个态时, 我们就能把它看成是分别部分地处于两个或更多的态中的每一个. 原来的态必须被看成是两个或更多的新态的某种类型的迭加的结果, 而迭加的方式是经典观念所不能设想的. 任何一个态可以被看作其他两个或更多个态的迭加结果, 而且做到这一点的确可以采取无数种方法. 反过来, 任何两个或更多个态可以被迭加起来产生一新的态. 把一个态表示成为一些其他的态的迭加的结果, 这个过程是一数学过程, 它总是可以允许的, 这一点不涉及任何物理条件, 就象把一个波分解为其Fourier分量的过程一样.



迭加和不确定性 IV

态的性质 研究 A 与 B 两个态的迭加, 对这两个态的要求是, 存在着一种观察, 它作用于处在 A 态的系统是一定得到一个特定结果, 例如说是 a , 而当它作用于处在 B 态的系统时, 一定得到某一不同的结果, 例如说是 b . 当我们把这种观察作用于处在迭加态的系统时, 观察的结果将会是什么呢? 回答是其结果将有时为 a , 有时为 b , 按照由迭加过程中 A 与 B 的相对权重所决定的几率规律而定. 除了 a 与 b 外, 永不会有其他结果. 这样, 由迭加形成的态所具有的中间性质是, 通过有观察得出特定结果的几率处于原来两个态的相应几率的中间而表现出来, 而不是观察结果本身处于原来两个态的相应结果的中间.

不确定性 各态之间迭加关系的假定引出一种数学理论, 其中决定态的方程对未知函数是线性的. 虽然如此, 重要的是要记住, 在量子力学中出现的迭加, 与任何在经典理论中出现的迭加, 有根本不相同的性质, 这一点可有下述事实表明, 即为了要能有可以理解的物理解释, 量子力学的迭加原理要求观察结果具有不确定性.



迭加原理的数学表述 I

数学量 力学系统在某一时刻的各态之间的数学关系. 这些关系是来自迭加原理的数学表达的. 迭加过程是一种相加的过程, 它意味着几个态能以某种方式被加在一起而成为新的态. 因此, 态必须与这样一种数学量相联系, 这种数学量应当能加在一起而得出同类的另外的量. 这样的量中最明显的是矢量.

右矢 用一特殊的符号 $| \rangle$ 来表示一个一般的右矢量(右矢). 如果要用一个字母, 例如 A , 来指明它们中特定的一个, 把这个字插在中间, 写成 $|A\rangle$.



迭加原理的数学表述 II

数乘和相加 右矢量可以用复数来乘,也可以加在一起得出另外的右矢量,即从两个右矢量 $|A\rangle$ 与 $|B\rangle$, 例如能得到,

$$c_1 |A\rangle + c_2 |B\rangle = |R\rangle, \quad (1.1)$$

其中 c_1 及 c_2 是任意两个复数. 也可用它们进行更一般的线性运算, 例如把它们无限系列加起来, 如果我们有由参量 x 标记的右矢量 $|x\rangle$, 它随 x 而变, 而 x 可以在某一范围内取所有的值, 就可以把这个右矢量对 x 进行积分, 从而得到另一右矢量, 如

$$\int |x\rangle dx = |Q\rangle.$$

一个右矢量如能线性地用某些其他矢量来表示, 就说这个右矢量对它们是线性相关的. 右矢量的一个集合, 如果它们之中任何一个都不能线性地用此集合中的其他的右矢量来表示, 则称为“线性无关”.



迭加原理的数学表述 III

态和右矢 现在假定, 在一特定时刻力学系统的每一个态相应于一右矢量, 其相应关系是这样的: 如果一态是由某些其他态的迭加而得, 则它的相应的右矢量能表示为与这些其他态相应的诸右矢量的线性组合, 并且, 反过来也对. 因此, 当相应的右矢量有(1.1)式的关系时, 则态 R 是由态 A 与态 B 迭加的结果.

次序 当两个或更多的态迭加起来, 它们在迭加过程出现的次序是不重要的, 所以, 迭加过程在两个被迭加的态之间是对称的. 同时, 我们从方程(1.1)看出(除了当系数 c_1 或 c_2 是零的情况以外), 如果态 R 能由态 A 与态 B 迭加而成, 那么, 态 A 就能由态 B 与态 R 迭加而成, 而态 B 也能由态 A 与态 R 迭加而成. 迭加关系在所有这三个态 A , B 与 R 之间是对称的.

相关性 一个态由某些其他态的迭加而成, 则这个态就称为对这些态相关. 更一般地讲, 一个态称为对任何许多态的集合相关, 集合中态的数目可以是有限的, 也可以是无限的, 只要与这个态相应的右矢量是对这一集合中各态相应的右矢量是相关的. 一个态的集合如果其中任何一个态都对其余的态不相关, 就说这个集合是不相关的.



迭加原理的数学表述 IV

物理考虑 为了把迭加原理的数学表达进行下去, 我们必须引入进一步的假定, 即假定我们用一个态与其本身迭加不能形成任何新的态, 而只能仍得到原来的态. 如果原来的态相应于右矢量 $|A\rangle$, 当与其本身迭加时, 结果所得的态将相应于

$$c_1 |A\rangle + c_2 |A\rangle = (c_1 + c_2) |A\rangle,$$

其中 c_1, c_2 是数. 现在, 我们可能使 $c_1 + c_2 = 0$, 在这种情况下, 迭加过程的结果会是什么也没有了, 即两个组分已由于干涉效应而相互抵消了. 我们的新假定要求, 除了这种特例以外, 结果所得的态必须与原来的态相同, 因而 $(c_1 + c_2) |A\rangle$ 必须与 $|A\rangle$ 相应于同一个态. 现在 $(c_1 + c_2)$ 是任意的复数, 从而我们得出结论: **如果相应于一个态的右矢量乘以任何不为零的复数, 则得到的右矢量相应于同一态.** 这样, 一个态是由一个右矢量的方向所确定的, 人们规定右矢量为任何长度是不关紧要的. 力学系统的所有的态与右矢量的一切可能方向, 是一一对应的, 而在右矢量 $|A\rangle$ 与右矢量 $-|A\rangle$ 的方向之间也没有任何区别.



迭加原理的数学表述 V

两重无穷大 有了两个态相应于右矢量 $|A\rangle$ 与 $|B\rangle$, 由它们迭加而成的一般态相应于一个右矢量 $|R\rangle$, 它由两个复数即方程(1.1)中的系数 c_1 与 c_2 决定. 如果这两个系数同时被乘以相同的因子(因子本身也是复数), 则右矢量 $|R\rangle$ 将被此因子所乘, 而所相应的态将不变. 这样, 在决定态 R 时仅仅这两系数之比是有作用的. 因而这个态 R 是由一个复数或两个实数参量所决定的. 这样, 从两个已知态利用迭加可以得到的态数是两重无穷大.



左矢量和右矢量 I

对偶矢量 一个数 ϕ 是 $|A\rangle$ 的函数, 并且进一步假定, 此函数是线性函数, 其意义是, 相应于 $|A\rangle + |A'\rangle$ 的数是相应于 $|A\rangle$ 的数与相应于 $|A'\rangle$ 的数之和, 相应于 $c|A\rangle$ 的数是相应于 $|A\rangle$ 的数的 c 倍, 其中 c 是任意的数字因子. 这样, 相应于任何 $|A\rangle$ 的数 ϕ , 就可以看成是 $|A\rangle$ 与某种新矢量的标量积, 对右矢量 $|A\rangle$ 的每一线性函数就有一个这样的新矢量. 能这样看待 ϕ 的根据是, 几个新的矢量可以加在一起, 也可以用数去乘, 而得到另外的同类型的矢量. 当然, 这种新矢量只确定到这种程度, 即它们与原来的右矢量的标量积是已知数.

左矢 用符号 $\langle |$ 表示一般的左矢量(左矢), 这个符号是右矢量的符号的镜像. 如果想要用一个标记例如 B 来指出其中特定的一个, 我们就把这个字插在当中, 写成 $\langle B|$. 一个左矢量 $\langle B|$ 与一个右矢量 $|A\rangle$ 的标量积将写成 $\langle B|A\rangle$, 也就是写成左矢量与右矢量的并列, 左矢量在左边, 而为了简单, 把两条竖直线缩写成一条.



左矢量和右矢量 II

括弧的规则 可把符号 \langle 与 \rangle 看成是特种的括弧. 标量积 $\langle B|A\rangle$ 这时就表现为一个完整的括弧式, 而左矢量 $\langle B|$ 或右矢量 $|A\rangle$ 就表现为不完整的括弧式. 就有下述规则: 任一完整的括弧式代表一个数, 而任一不完整的括弧式代表一个矢量, 是左矢量还是右矢量, 要看这不完整的括弧式是括弧的左半还是右半而定.

标量积 $\langle B|$ 与 $|A\rangle$ 的标量积是 $|A\rangle$ 的线性函数, 这一条件可用符号表示为,

$$\langle B| \{ |A\rangle + |A'\rangle \} = \langle B|A\rangle + \langle B|A'\rangle, \quad (1.2)$$

$$\langle B| \{ c|A\rangle \} = c \langle B|A\rangle, \quad (1.3)$$

其中 c 为任意数. 当一左矢量与每个右矢量的标量积都是已知时, 就认为它是完全肯定的了. 所以, 如果一左矢量与每个右矢量的标量积都为零, 则这个左矢量本身一定应认为是零, 用符号写出即为,

$$\text{若对所有的 } |A\rangle, \langle P|A\rangle = 0, \text{ 那么 } \langle P| = 0. \quad (1.4)$$



左矢量和右矢量 III

同样地

$$\{\langle B| + \langle B'| \} |A\rangle = \langle B|A\rangle + \langle B'|A\rangle, \quad (1.5)$$

$$\{c \langle B| \} |A\rangle = c \langle B|A\rangle. \quad (1.6)$$

方程(1.2)与(1.5)表明, 左矢量与右矢量乘积满足乘法的分配公理, 方程(1.3)与(1.6)表明, 用数字因子乘矢量, 满足一般的代数公理.

联系 现在做一个假定: 在左矢量与右矢量之间有一一对应关系, 使得相应于 $|A\rangle + |A'\rangle$ 的左矢是相应于 $|A\rangle$ 的左矢与相应于 $|A'\rangle$ 的左矢之和, 而相应于 $c|A\rangle$ 的左矢则是相应于 $|A\rangle$ 的左矢乘以 \bar{c} , \bar{c} 是 c 的共轭复数. 我们将用同样的标记来指明一个右矢与其相应的左矢. 这样, 相应于 $|A\rangle$ 的左矢将写成 $\langle A|$.



左矢量和右矢量 IV

共轭虚量 右矢量与其相应的左矢量之间的对应关系,使我们能合理地把它们称为互为共轭虚量. 左矢量与右矢量是复量,因为它们能乘以复数,而所得的量仍具有与前相同的性质,但是它们是一种特殊的复量,不能分成实部与虚部. 通常用来得到一个复量的实部的办法是取复量本身与其共轭量之和的一半,这种办法不能应用于上述特殊的复量,因为左矢量与右矢量是不同性质的,不能加在一起. 为了引起对这个区别的注意,说到数及其他能分为实部与虚部的各种复量时,我们将用“共轭复量”一词,而说到不能分为实部与虚部的左矢与右矢时,则用“共轭虚量”一词,对于前一类量,我们将在它们上面划一短横,来表示其共轭复量. 由于左矢量与右矢量之间是一一对应的,在特定的时刻,我们力学系统的任何态也可以用一左矢量的方向来确定,就像用一右矢量的方向来确定一样. 事实上,整个理论在本质上在左矢与右矢之间是对称的.



左矢量和右矢量 V

相关与反相关 已知任意两个右矢量 $|A\rangle$ 与 $|B\rangle$ 时, 我们能从它们得出一个数 $\langle B|A\rangle$, 即取 $|A\rangle$ 与 $|B\rangle$ 的共轭虚量作标量乘积. 这个数与 $|A\rangle$ 线性相关, 与 $|B\rangle$ 反线性相关, 反线性相关的意义是: 由 $|B\rangle + |B'\rangle$ 所形成的数, 是 $|B\rangle$ 所形成的数与 $|B'\rangle$ 所形成的数之和, 而由 $c|B\rangle$ 所形成的数是 $|B\rangle$ 所形成的数的 \bar{c} 倍. 还有得到一个数的第二种办法, 这个数也是与 $|A\rangle$ 线性相关, 与 $|B\rangle$ 反线性相关的, 那就是, 先用 $|B\rangle$ 与 $|A\rangle$ 的共轭虚量作标量积, 再取这个标量积的共轭复数. 我们假定, 这两个数总是相等的, 即是

$$\langle B|A\rangle = \overline{\langle A|B\rangle}. \quad (1.7)$$

如果在其中令 $|B\rangle = |A\rangle$, 我们就发现数 $\langle A|A\rangle$ 应该是实数. 我们作进一步的假定, 除 $|A\rangle = 0$ 时外,

$$\langle A|A\rangle > 0. \quad (1.8)$$



左矢量和右矢量 VI

正交性 如果一个左矢量与一个右矢量的标量积为零, 我们就称它们为相互正交的, 如果一个右矢量(或左矢量)与另一右矢量(或左矢量)的共轭虚量的标量积为零, 则我们就称这两个右矢量(或两个左矢量)是正交的. 进一步, 如果相应与力学系统的两个态的两个矢量(左矢量或右矢量)是正交的, 我们就说这两个态是正交的.

归一化 左矢量 $\langle A|$, 或其共轭虚右矢量 $|A\rangle$ 的长度定义为 $\langle A|A\rangle$ 这个正数的平方根. 当我们有一态, 而希望建立一个左矢或右矢与之相应时, 这时只是这个矢量的方向是已知的, 这个矢量本身则还差一个数字因子未定. 选择这个数字因子使矢量的长度为1常常是方便的. 这个程序就称为归一化, 而如此选择的矢量称为已归一化的. 即令如此, 这矢量还未完全决定, 因为我们还能用模量为1的任何复数乘它而不会改变其长度, 也即能用 $e^{i\gamma}$ 形式的任意数去乘它而不会改变其长度, 其中 γ 是实数. 我们称这个数为相因子.



左矢量和右矢量 VII

结论 上述诸假定给出了力学系统在特定时刻的各态之间的关系的完全方案. 这些关系表现为数学形式, 但它们包含着物理条件, 当理论进一步发展时, 这些物理条件将引出许多结果, 可用观察而得的知识表示出来. 举例说, 如果两个态是正交的, 目前它只是简单地意味着在我们的公式里的某一方程, 但这个方程包含着两个态之间存在着某种肯定的物理关系, 理论的进一步发展将使我们能用许多观察结果来解释这种物理关系.



线性算符 I

线性关系 假定我们有一个右矢 $|F\rangle$, 它是右矢 $|A\rangle$ 的函数, 即是说, 对每一右矢 $|A\rangle$, 有一相应的右矢 $|F\rangle$; 并且进一步假定这个函数是线性函数. 相应于 $|A\rangle + |A'\rangle$ 的 $|F\rangle$ 是相应于 $|A\rangle$ 的 $|F\rangle$ 与相应于 $|A'\rangle$ 的 $|F\rangle$ 之和, 相应于 $c|A\rangle$ 的 $|F\rangle$ 是相应于 $|A\rangle$ 的 $|F\rangle$ 乘以 c , c 是任意的数值因子.

线性算符 在这些条件下, 我们可能把从 $|A\rangle$ 到 $|F\rangle$ 的过程, 看成是对 $|A\rangle$ 运用了一个线性算符. 引入线性算符的符号 α , 我们就可以写成

$$|F\rangle = \alpha |A\rangle.$$

规则 在这种乘积里, 右矢量必须总是放在线性算符的右边. 上述的线性条件, 现在可以用方程表示为

$$\left. \begin{aligned} \alpha\{|A\rangle + |A'\rangle\} &= \alpha |A\rangle + \alpha |A'\rangle, \\ \alpha\{c|A\rangle\} &= c\alpha |A\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (2.1)$$



线性算符 II

和 两个线性算符之和

$$\{\alpha + \beta\} |A\rangle = \alpha |A\rangle + \beta |A\rangle. \quad (2.2)$$

线性算符对右矢量的乘积满足乘法的分配律.

乘积 两个线性算符的乘积定义为符合下述条件的一个线性算符: 它作用于任意的右矢上产生的结果与把原来的两个算符相继地作用在这个右矢量上所产生的结果相同.

$$\alpha\beta\{|A\rangle\} = \alpha\{\beta |A\rangle\}.$$

这一定义表现为对于 α, β 与 $|A\rangle$ 的三重积的结合律, 因而我们可以把这三重积写为 $\alpha\beta |A\rangle$ 而不用括弧. 但是, 这个三重积一般地说不同于先用 α 作用于 $|A\rangle$ 再以 β 作用所的结果, 也即是, 一般地说, $\alpha\beta |A\rangle$ 不同于 $\beta\alpha |A\rangle$, 因之, 一般地, $\alpha\beta$ 必须不同于 $\beta\alpha$, 乘法的交换律对于线性算符是不成立的.

特例 有时可能出现两个线性算符 ξ 与 η , 使得 $\xi\eta$ 与 $\eta\xi$ 是相等的. 在这种情况下, 我们说, ξ 可以同 η 对易, 或者说, ξ 与 η 是可对易的.



线性算符 III

代数 反复地运用上述对于线性算符的加法与乘法的手续, 就能从而形成两个以上算符的乘积与和, 并能开始建立它们的代数. 在这种代数中, 乘法的交换律不成立, 并且两个线性算符的乘积可能为零, 而其中任一因子都不为零. 但是一般代数中的所有其他公理, 包括乘法的结合律与分配律, 都是成立的.

数 一个数就是线性算符的一个特例. 它有这样的性质, 即它同所有的线性算符是可对易的, 这个性质使之区别于一般线性算符.

作用于左矢 取任意左矢 $\langle B|$ 与右矢 $\alpha |A\rangle$ 的标量积, 这个标量积是一个数, 它与 $|A\rangle$ 线性相关, 因之, 从左矢量的定义, 它可以被认为是 $|A\rangle$ 与某左矢的标量积, 而这个左矢量是与 $\langle B|$ 线性相关的. 因此, 可以视之为某一线性算符作用于 $\langle B|$ 的结果. 这个线性算符是由原来的线性算符 α 唯一地决定的, 并可以合理地称之为作用于左矢量上的同一算符.



线性算符 IV

符号表示 当 α 作用于左矢 $\langle B|$ 上, 用来表示所得的左矢量的适当符号是 $\langle B| \alpha$

$$\{\langle B| \alpha\} |A\rangle = \langle B| \{\alpha |A\rangle\}, \quad (2.3)$$

对任意的 $|A\rangle$. 这个式子简单地表示乘法的结合律适用于 $\langle B|$, α 及 $|A\rangle$ 的三重积. 一般规则是, 在左矢与线性算符的乘积中, 左矢必须总是放在左边. 我们现在能把 $\langle B|$, α 及 $|A\rangle$ 的三重积, 简单地写成 $\langle B|\alpha|A\rangle$ 而不必用括弧. 乘法的分配律对左矢与线性算符的乘积是适用的, 就如同线性算符与右矢的乘积一样.

乘积 $|A\rangle \langle B|$ 为考察这个右矢量与左矢量的乘积, 用它乘以任意的右矢 $|P\rangle$, 把此右矢放在右边, 而假定乘法的结合律可用. 这一乘积就是 $|A\rangle \langle B|P\rangle$, 它是一另外的右矢, 即 $|A\rangle$ 乘以数 $\langle B|P\rangle$, 这个右矢是与右矢 $|P\rangle$ 线性相关的. 因此, $|A\rangle \langle B|$ 表现为一线性算符, 它能作用于右矢上. 它也可能作用于左矢, 它对左矢 $\langle Q|$ 的乘积($\langle Q|$ 放在左边)是 $\langle Q|A\rangle \langle B|$, 这就成为用一数 $\langle Q|A\rangle$ 去乘左矢 $\langle B|$. 应将乘积 $|A\rangle \langle B|$ 与同样因子具有相反次序的乘积 $\langle B|A\rangle$ 清楚地分别开, 后一乘积当然是一个数.



线性算符 V

完整代数 现在有了一全套代数方案, 涉及三种量: 左矢量, 右矢量以及线性算符. 它们能按上述各种方法乘在一起, 而且乘法的结合律与分配律总是成立的, 但乘法的交换律不成立.

力学量 现在作出进一步的假定, 线性算符相应于在那个时刻的力学变量. 力学变量意指那些量, 例如粒子的坐标, 粒子的速度, 动量与角动量的各个分量以及这些量的函数—事实上, 就是经典力学借以建立起来的那些变量. 这个新假定要求, 这些量将也出现在量子力学中, 但是带有显著的不同, 即它们现在服从一种代数, 其中乘法的交换律不能成立.

比较 对于力学变量的这种不同的代数, 是量子力学不同于经典力学的最重要的方式之一. 后面将看到, 虽有这样的基本不同点, 量子力学中的力学变量仍然有许多性质是与它们在经典力学中的对应量所共有的. 紧密地与经典理论类比而建立有关它们的理论, 从而形成经典理论的一种优美的推广, 这是可能的事情.

力学量表示 用同样的字母来代表力学变量与其所相应的线性算符, 是方便的. 事实上, 我们可以认为力学变量与其相应的线性算符两者是一回事, 而不致引起混淆.



共轭关系 I

复代数 线性算符是复量, 可以乘之以复数而得到另一同样性质的量. 因而它们一般地必须相应于复数的力学变量, 即坐标, 速度... 等的复函数. 需要对理论作某些进一步的发展, 才能看到哪一类线性算符相应于实数的力学变量.

共轭虚量 考虑 $\langle P | \alpha$ 的共轭虚量

- 与 $\langle P |$ 反线性相关, 因而与 $|P\rangle$ 线性相关
- 某个线性算符作用于 $|P\rangle$ 的结果, 称为 α 的共轭算符.
- 用 $\bar{\alpha}$ 代表它
- $\bar{\alpha} |P\rangle$



共轭关系 II

在式(1.7)中, 用 $\langle P | \alpha$ 作为 $\langle A |$, 用它的共轭虚量 $\bar{\alpha} | P \rangle$ 作为 $| A \rangle$, 结果得

$$\langle B | \bar{\alpha} | P \rangle = \overline{\langle P | \alpha | B \rangle}. \quad (2.4)$$

这是一个普遍公式, 它对于任意的右矢量 $| B \rangle$, $| P \rangle$ 与任意的线性算符 α 都是成立的. 它表示出最常用的共轭性质之一. 在(2.4)式中, 用 $\bar{\alpha}$ 代 α , 我们得到

$$\langle B | \bar{\bar{\alpha}} | P \rangle = \overline{\langle P | \bar{\alpha} | B \rangle} = \langle B | \alpha | P \rangle,$$

后一步是再次利用(2.4)是把 $| P \rangle$ 与 $| B \rangle$ 互换而得的. 所以

$$\bar{\bar{\alpha}} = \alpha.$$



共轭关系 III

共轭性质 一个线性算符的共轭算符的共轭算符是原来的线性算符. 在特殊情况下, 即当线性算符是一个数时, 其共轭线性算符就是这个数的共轭复数. 因而假定线性算符的共轭算符相应于力学变量的共轭复量, 是合理的. 线性算符的共轭算符有了这种物理意义, 也可以把线性算符的共轭算符成为它的共轭复量. 这一点与我们的符号相一致.

实线性算符 线性算符可以等于它的共轭算符, 而称这种线性算符为“自共轭的”. 它相应于实数的力学变量, 所以它也可称为**实线性算符**.

和/积共轭 两个线性算符之和的共轭复量, 显然即是它们的共轭复量之和. 要得到两个线性算符 α 与 β 之积的共轭复量, 应用(1.7)式, 而令

$$\langle A| = \langle P| \alpha, \quad \langle B| = \langle Q| \bar{\beta},$$

则有

$$|A\rangle = \bar{\alpha} |P\rangle, \quad |B\rangle = \beta |Q\rangle,$$



共轭关系 IV

结果是

$$\langle Q|\bar{\beta}\bar{\alpha}|P\rangle = \overline{\langle P|\alpha\beta|Q\rangle} = \langle Q|\overline{\alpha\beta}|P\rangle,$$

后一步是由(2.4)式得到的. 由于此式对任意的 $|P\rangle$ 与 $|Q\rangle$ 成立, 我们得

$$\bar{\beta}\bar{\alpha} = \overline{\alpha\beta}. \quad (2.5)$$

因此, 两个线性算符的乘积的共轭复量等于两个因子的共轭复量按相反次序的乘积. 作为这一结果的简单例证, 应该注意到, 如果 ξ 与 η 是实算符, 在一般情况下 $\xi\eta$ 不是实的. 这是同经典力学的一个重大区别. 但是, $\xi\eta + \eta\xi$ 是实算符, $i(\xi\eta - \eta\xi)$ 也是实的. 只有当 ξ 与 η 对易时, $\xi\eta$ 本身才也是实的. 还有, 如 ξ 是实的, 则 ξ^2 也是实的. 并且, 更一般地, ξ^n 也是实的, 其中 n 为任意正整数.



共轭关系 V

多重积共轭 连续运用关于两个线性算符乘积的共轭复量的规则, 即(2.5)式, 就能得到三个线性算符的乘积的共轭复量.

$$\overline{\alpha\beta\gamma} = \overline{\alpha(\beta\gamma)} = \overline{\beta\gamma}\bar{\alpha} = \bar{\gamma}\bar{\beta}\bar{\alpha}, \quad (2.6)$$

这规则可以容易地推广到任意数目的线性算符的乘积.

算符 $|A\rangle\langle B|$ 在上一节里, 我们曾看到, 乘积 $|A\rangle\langle B|$ 是一线性算符. 我们可以得到它的共轭算符, 办法是直接地引用共轭算符的定义. 用 $|A\rangle\langle B|$ 乘一般的左矢 $\langle P|$, 我们得 $\langle P|A\rangle\langle B|$, 它的共轭虚量是右矢

$$\overline{\langle P|A\rangle\langle B|} = \langle A|P\rangle|B\rangle = |B\rangle\langle A|P\rangle,$$

因之

$$\overline{|A\rangle\langle B|} = |B\rangle\langle A| \quad (2.7)$$



共轭关系 VI

规则 现在有了关于各种乘积的共轭复量与共轭虚量的几条规则, 即是: (1.7)式, (2.4), (2.5), (2.6), (2.7)各式, 以及的 $\langle P | \alpha$ 共轭虚量是 $\bar{\alpha} | P \rangle$ 的规则. 所有这些规则能够总结成为单一的全面的规则, 即左矢量, 右矢量与线性算符的任意乘积的共轭虚量或共轭复量, 是取每一因子的共轭虚量或共轭复量并反转所有这些因子的次序相乘而得的. 容易验证, 这个规则在很一般的情况下都是成立的, 对于那些上面未曾明显给出的各种情况, 也都成立.

定理 2.1

如 ξ 是实线性算符, 而且对某一特定的右矢 $|P\rangle$ 有

$$\xi^m |P\rangle = 0, \quad (2.8)$$

式中 m 是正整数, 则

$$\xi |P\rangle = 0.$$



本征值与本征矢量 I

特征方程 必须对线性算符的理论作进一步的发展, 这个发展在于研究方程

$$\alpha |P\rangle = a |P\rangle, \quad (2.9)$$

其中 α 是线性算符, 而 a 是一个数. 这个方程经常表现的形式是:
 α 是已知线性算符, 数 a 及右矢 $|P\rangle$ 则是未知量. 方程(2.9)的意思是,
 线性算符 α 如作用于右矢 $|P\rangle$ 上, 恰恰是对这个右矢乘以数值因子
 而不改变它的方向, 或者是用因子零乘它. 这样, 它就不再有方向
 了. 这个同样的算符 α 如作用到其他右矢上, 当然一般地要改变它
 们的长度, 也要改变它们的方向. 应当注意到, 在方程(2.9)中, 重
 要的只是 $|P\rangle$ 的方向. 如果用任意不为零的数乘 $|P\rangle$, 则将
 对(2.9)式是否满足的问题不产生任何影响.

共轭形式 与(2.9)式一起, 我们还应考虑共轭虚量形式的方程

$$\langle Q| \alpha = b \langle Q|, \quad (2.10)$$

其中 b 是一数. 这里未知量是数 b 与不为零的左矢 $\langle Q|$.



本征值与本征矢量 II

本征值 如果(2.9)或(2.10)式得到满足

- a 或 b 是 α 的一个本征值,
- $|P\rangle$ 或 $\langle Q|$ 是 α 的一个本征右矢或本征左矢, 属于本征值 a 或 b .

如果 α 的一本征右矢乘以任何不为零的数, 得出的右矢也是一个本征右矢, 并与原来的右矢属于同一本征值. 可能一个线性算符有两个或更多的互不相关的本征右矢量属于同一本征值. 例如方程(2.9)可能有几个解: $|P_1\rangle, |P_2\rangle, |P_3\rangle, \dots$, 它们全部都对同一的值成立, 而这些不同本征右矢 $|P_1\rangle, |P_2\rangle, |P_3\rangle, \dots$ 互不相关. 在这种情况下, 显然, 这些本征右矢的任意线性组合, 也是属于同一本征值的另一本征右矢.

算符是数时 当方程(2.9)及(2.10)中的线性算符 α 是一个数 k 时, 在这种特殊情况下, 显然任意的右矢 $|P\rangle$ 及左矢 $\langle Q|$ 都满足这些方程, 只要 a 与 b 都等于 k 就行. 这样, 一个数被当作线性算符来看, 它只有一个本征值, 而任意的右矢都是它的本征右矢, 任意的左矢都是它的本征左矢, 都属于这个唯一的本征值.



本征值与本征矢量 III

实线性算符 在理论的进一步发展中, 仅限于那些实线性算符. 用实线性算符 ξ 来代替 α , 则方程(2.9)与(2.10)成为

$$\xi |P\rangle = a |P\rangle, \quad (2.11)$$

$$\langle Q | \xi = b \langle Q |. \quad (2.12)$$

其中

- 本征值全部是实数.
- 联系于本征右矢的本征值, 都同时是联系于本征左矢的本征值.
- 任意本征右矢的共轭虚量, 都是属于同一本征值的本征左矢, 反之亦然. 最后这一结果, 使我们能够合理地把相应于任意本征右矢或其共轭虚量左矢的态, 称之为实的力学变量 ξ 的一个本征态.

符号规则

- 1 让一个字母本身表示一实的力学变量或实线性算符, ξ
- 2 让同一字母在右上角加上撇或者指数, 来代表一个数, 即这个字母本身所代表的实线性算符的本征值, ξ', ξ'', ξ''' , 等等.



本征值与本征矢量 IV

- ③ 本征矢量用它所属的本征值来标志出来, $|\xi'\rangle$ 代表一个本征矢量, 它属于力学变量 ξ 的本征值 ξ' .
- ④ 如果遇到不止一个本征右矢属于力学变量的同一本征值, 可以用一附加的标记, 或者还可能用不止一个附加标记去区分它们, $|\xi'_1\rangle$ 与 $|\xi'_2\rangle$.

定理 2.2 (正交性定理)

实力学变量的两个本征矢量, 如属于不同的本征值, 则它们是正交的.

解问题 对已知的实线性算符, 是否有本征值与本征矢量存在, 以及如果存在, 如何去找出它们. 当线性算符例如 ξ 满足代数方程

$$\phi(\xi) \equiv \xi^n + a_1 \xi^{n-1} + a_2 \xi^{n-2} + \cdots + a_n = 0 \quad (2.13)$$

时, 系数 a 都是数. 设(2.13)式为 ξ 所满足的最简单的代数方程. 那么就可以证明:

- ξ 的本征值的个数是 n ;



本征值与本征矢量 V

- ξ 的本征右矢的数目足以把无论什么右矢都表示为这些本征右矢之和.

因式分解 代数形式 $\phi(\xi)$ 能分解为 n 个线性因子, 结果是

$$\phi(\xi) = (\xi - c_1)(\xi - c_2)(\xi - c_3) \cdots (\xi - c_n), \quad (2.14)$$

c 都是数. 当 $\phi(\xi)$ 被 $(\xi - c_r)$ 除时, 令其商式为 $\chi_r(\xi)$, 即

$$\phi(\xi) \equiv (\xi - c_r)\chi_r(\xi), \quad (r = 1, 2, 3, \cdots, n),$$

令 $\chi_r(c_r)$ 为在代数表达式 $\chi_r(\xi)$ 中用 c_r 代替 ξ 而得的数值. 考虑下列表式

$$\sum_r \frac{\chi_r(\xi)}{\chi_r(c_r)} = 1. \quad (2.15)$$



本征值与本征矢量 VI

它将恒等于零. 如果我们现在用线性算符(2.15)作用于任意的右矢 $|P\rangle$, 而使其结果为零, 我们得

$$|P\rangle = \sum_r \frac{1}{\chi_r(c_r)} \chi_r(\xi) |P\rangle, \quad (2.16)$$

任意的右矢 $|P\rangle$ 称为 ξ 的本征右矢之和.

简单例子 考虑一个实线性算符 σ , 它满足方程

$$\sigma^2 = 1, \quad (2.17)$$

那么, σ 有两个本征值 $+1$ 与 -1 . 任意的右矢 $|P\rangle$ 能被表示为

$$|P\rangle = \frac{1}{2}(1 + \sigma) |P\rangle + \frac{1}{2}(1 - \sigma) |P\rangle.$$

容易验证, 右边的两项都是 σ 的本征右矢, 分别属于本征值 $+1$ 与 -1 , 只要它们不为零.



可观察量 I

数学表示 关于态与力学变量怎样以数学形式表现在理论中, 已作了一些假定. 这些假定本身还不是自然规律. 但是, 当做出某些进一步假定以提供理论的物理解释时, 这些假定就变成了自然规律了. 这类进一步假定必须采取把观察的结果同数学表达中的方程联系起来的形式.

测量 当做一次观察时, 就是测量某个力学变量. 从物理上看来, 这样的测量结果显然总必须是实数, 所以应当期望, 我们能测量的任意力学变量必须是实数的力学变量. 然而不是每一个实的力学变量都能测量的. 还需要进一步的限制.

本征态 现在, 对理论的物理解释作某些假定. 如果力学系统是处于实力学变量 ξ 的本征态, 属于本征值 ξ' , 那么, 对 ξ 的测量就一定给出结果为数 ξ' . 反过来, 如果系统处于这样的态, 在其中对实力学变量的测量肯定给出一特定结果, 那么, 这个态就是 ξ 的本征态, 而测量的结果就是 ξ 的本征值, 这个本征态是属于此本征值的.

测量值 测量总是使系统突变到所测量的力学变量的本征态, 这个本征态所属的本征值等于测量的结果.



可观察量 II

本征值 我们能推断, 对于处于任意态的力学系统, 测量一实的力学变量的任何结果, 都是其本征值之一. 反过来, 每一本征值是对系统的某一态测量此力学变量的可能结果. **实力学变量的本征值的集合, 就恰恰是测量此力学变量的各种可能结果. 因此之故, 计算本征值是一个重要问题.**

相关性 要作的与理论的物理解释有关的另一个假设是, 如果对处于一特定态的系统测量了某一实力学变量 ξ , 则该系统因为测量而可能突变到的那些态是这样的, 即原来的态与它们是相关的.

完全集 任意的态是与 ξ 的本征态相关的. 如果我们定义态的完全集是这样的一个集合, 使得任意的态与它们是相关的, 那么, 我们的结论就能表达为 ξ 的本征态组成一完全集.

可观察量 不是每个实力学变量都有足够多的本征态以组成完全集的. 那些其本征态不组成完全集的力学变量就不是可以测量的量. **即一个力学变量为了与测量相容, 除了它必须是实的条件外, 还必须满足这个条件. 如果一个实变量的本征态组成完全集, 则称之为可观察量. 于是, 任何可以测量的量都是可观察量.**



可观察量 III

理想情况 是不是每个可观察量都能够测量? 理论上讲, 回答是能的. 从数学上来考察使实力学变量 ξ 为可观察量的条件. 它的本征值可能由分立的数集(有限个, 或无穷多个)所组成, 或者不是这样, 它们是包括在某一范围内的所有的数, 例如在 a 与 b 之间的所有的数. 在前一情况下, 任意态与 ξ 的本征态相关的条件是, 任一右矢能表示为 ξ 的本征右矢之和. 在后一情况下, 可以用一积分代替求和, 即,

$$|P\rangle = \int |\xi'\rangle d\xi', \quad (2.18)$$

$|\xi'\rangle$ 是 ξ 的本征右矢, 属于本征值 ξ' , 积分的范围即是本征值的范围.



可观察量 IV

数学表述 更一般地, ξ 的本征右矢组成完全集的条件应为, 任意右矢 $|P\rangle$ 能表示为 ξ 的本征右矢的一个积分加一个和, 即

$$|P\rangle = \int |\xi'_c\rangle d\xi' + \sum_r |\xi'_d\rangle, \quad (2.19)$$

其中 $|\xi'_c\rangle$, $|\xi'_d\rangle$ 全是 ξ 的本征右矢, 标记 c 与 d 插进去是为了当本征值 ξ' 与 ξ^r 相等时区分这两个不同的本征右矢; 其中积分要包括本征值的整个范围, 求和是对它们作任意的选择而进行的. 当 ξ 的本征值是由一个范围内的数所组成的情况下, 如果这一条件(即(2.19)式)满足了, 那么 ξ 就是可观察量. 有时还有更一般的情况会出现, 即是, ξ 的本征值可能包括一范围内连续的数, 还加上在此区域外的分立的数集. 在这种情况下, ξ 是可观察量的条件仍然是, 任意的右矢将表示为(2.19)式右边的形式, 但对 r 的求和现在应当是对本征值的分立的数集求和, 加上对连续的本征值中任意选出的一些求和.



可观察量 V

数 在实数的力学变量为一个数的特定情况下，每个态都是本征态，这个力学变量显然是可观察量。对它的任何测量总是得出同样结果，所以它恰恰就是一个物理常数，如象电子的电荷。这样，在量子力学里的物理常数可以看成是具有单一本征值的可观察量，或者也可看成只是在方程中出现的一个数，这两种观点是等效的。

有限个本征值 如果实数的力学变量满足一个代数方程，那么，上节的结果表明，此力学变量是一可观察量。这样的可观察量有有限个数的本征值。反过来，任意可观察量如其本征值个数是有限的，则它满足一代数方程，因为如果可观察量 ξ 有本征值 $\xi', \xi'', \dots, \xi^n$ ，那么，

$$(\xi - \xi')(\xi - \xi'') \cdots (\xi - \xi^n) |P\rangle = 0,$$

对于 $|P\rangle$ 为 ξ 的任意本征右矢的情况是成立的，因之对任意的 $|P\rangle$ 它也成立。因此，

$$(\xi - \xi')(\xi - \xi'') \cdots (\xi - \xi^n) = 0. \quad (2.20)$$



可观察量 VI

例子 考虑线性算符 $|A\rangle\langle A|$, 其中 $|A\rangle$ 是归一化的右矢. 按照(2.7)式, 这个线性算符是实的, 而它的平方是

$$\{|A\rangle\langle A|\}^2 = |A\rangle\langle A|A\rangle\langle A| = |A\rangle\langle A|, \quad (2.21)$$

因为 $\langle A|A\rangle = 1$. 这样, 它的平方等于它本身, 因而它满足一代数方程, 它是可观察量. 它的本征值是1与0, $|A\rangle$ 是它的本征右矢, 属于本征值1, 所有与 $|A\rangle$ 正交的右矢是它的本征右矢, 属于本征值0. 因此, 如果力学系统处于相应于 $|A\rangle$ 的态, 则测量此可观察量肯定地给出结果为1; 如果力学系统处于与这个态正交的任意态, 则测量结果肯定为0; 所以, 这个可观察量可以描述为决定系统是否处于 $|A\rangle$ 态的量.



可观察量 VII

积分 应当考察一下, 在(2.18)式中出现的一类积分在什么条件下才有意义. 假定 $|X\rangle$ 与 $|Y\rangle$ 是两个右矢, 它们能表示为可观察量 ξ 的本征右矢的积分,

$$|X\rangle = \int |\xi'_x\rangle d\xi' \quad |Y\rangle = \int |\xi''_y\rangle d\xi'',$$

x 与 y 是作为标记以区分这两个被积函数的. 那么, 我们取第一式的共轭虚量乘以第二式, 就得

$$\langle X|Y\rangle = \int \int \langle \xi'_x | \xi''_y \rangle d\xi' d\xi''. \quad (2.22)$$

现在我们考虑一次积分

$$\int \langle \xi'_x | \xi''_y \rangle d\xi''. \quad (2.23)$$



可观察量 VIII

从正交性定理可知, 被积函数 $\langle \xi'_x | \xi''_y \rangle$ 在积分的全部范围里, 除了一点 $\xi'' = \xi'$ 而外, 都要为零. 如果被积函数在这一点是有限的, 则积分(2.23)为零, 而这一点是对所有的 ξ' 成立的, 于是我们从(2.22)式得到 $\langle X | Y \rangle$ 为零. 但是因为 $\langle X | Y \rangle$ 一般地不为零, 所以, 一般地 $\langle \xi'_x | \xi''_y \rangle$ 必须是这样的无穷大, 使得(2.23)式不为零而成为有限值.

矢量长度 到现在为止, 我们的工作中已经不言而喻的是, 左矢量与右矢量都具有有限长度, 它们的标量乘积是有限的. 而现在我们看到, 当研究具有连续的本征值的可观察量的本征矢量时, 就有必要放宽这个条件. 如果我们不放宽它, 则本征值为连续的现象就不能出现, 而对大多数实际问题说来, 我们的理论就太弱了.

无限长度 取 $|X\rangle = |Y\rangle$, 得到的结果 $\langle \xi'_x | \xi'_x \rangle$ 一般地是无穷大. 假定如果 $|\xi'_x\rangle \neq 0$, 则

$$\int \langle \xi'_x | \xi''_x \rangle d\xi'' > 0, \quad (2.24)$$

对于具有无限长度的矢量, 我们把上式作为相应于式(1.8)的定律.



可观察量 IX

Hilbert空间 当矢量只限于为有限长度和具有有限的标量积时, 左矢量与右矢量的空间数学称之为Hilbert空间. 而现在我们用的左矢与右矢, 则形成了一个比Hilbert空间更普遍的空间.

唯一性 右矢量 $|P\rangle$ 按式(2.19)右边的形式的展开式是唯一的, 只要在求和中没有两项或更多项是关系到同一本征值的.



可观察量的函数 I

倍数 令 ξ 为可观察量. 我们能用任意实数 k 乘它而得出另一可观察量 $k\xi$. 为了使我们的理论是自洽的, 就必须要求当系统处于一态, 测量可观察量 ξ 肯定地给出结果 ξ' 时, 则测量可观察量 $k\xi$ 应当肯定地给出结果 $k\xi'$.

函数 更一般地, 可以取 ξ 的任意实函数, 如 $f(\xi)$, 而把它当作一新的可观察量, 每当测量 ξ 时, 也自动地测量了这个新的可观察量, 因为实验所决定的 ξ 的值也提供了 $f(\xi)$ 的值. 不必要限制 $f(\xi)$ 为实的. 那么, 它的实部与虚部就是两个可观察量, 当测量 ξ 时也就自动地测量了这两个可观察量. 当系统处于一态, 测量 ξ 肯定给出结果 ξ' 时, 则测量 $f(\xi)$ 的实部与虚部都将肯定地给出结果为 $f(\xi')$ 的实部与虚部.

表述 一般地定义 $f(\xi)$ 是满足下式的线性算符

$$f(\xi) |\xi'\rangle = f(\xi') |\xi'\rangle, \quad (2.25)$$

对 ξ 的每一个本征右矢 $|\xi'\rangle$ 都成立, 其中 $f(\xi)$ 对于每一本征值 ξ' 都是数.



可观察量的函数 II

$f(\xi)$ 的共轭复量 $\overline{f(\xi)}$ 是由方程(2.25)的共轭虚量式所定义的, 即

$$\langle \xi' | \overline{f(\xi)} = \bar{f}(\xi') \langle \xi' |$$

上式对任意的本征左矢 $\langle \xi' |$ 成立. $\bar{f}(\xi')$ 是 $f(\xi')$ 的共轭复函数.

$$\overline{f(\xi)} = \bar{f}(\xi). \quad (2.26)$$

这即是线性算符 $f(\xi)$ 的共轭复量是 ξ 的共轭复函数 \bar{f} .

实函数 如果 $f(\xi')$ 是 ξ' 的实函数, $f(\xi)$ 就是实线性算符. 这样 $f(\xi)$ 也是可观察量, 因为它的本征态组成一完全集, ξ 的每个本征态也都是 $f(\xi)$ 的本征态.

值域 用上述定义, 我们就能给可观察量的任意函数 f 以意义, 只要实变量函数 $f(x)$ 的存在区域包括这个可观察量的全部本征值. 如果存在区域还包括这些本征值以外的其他点, 那么 $f(x)$ 在那些其他点上的值就对可观察量的函数不产生任何效果. 函数不必要是解析的, 也不必要是连续的. 可观察量的函数 f 的本征值, 正好就是可观察量的本征值的函数 f .

例子 逆算符与平方根.



普遍的物理解释 I

- 一般假设** 需要一个更一般性的假定, 在所涉及的态即令不是本征态的情况下, 它也使我们能够从数学中引出物理知识.
- 经典情况** 在经典力学中, 一个可观察量对系统的任意特定的态总是“有一个值”. 在量子力学中, 有什么相应于这一点呢?
- 量子情况** 取可观察量 ξ 与任意两个态 x 与 y , 相应于矢量 $\langle x|$ 与 $|y\rangle$, 那么, 我们能组成一个数 $\langle x|\xi|y\rangle$.
- ① 这个数与系统的两个态有关, 而经典数值总是与一个态有关;
 - ② 它一般地不是个实数;
 - ③ 它不是由可观察量与这两个态所唯一决定的. 因为矢量 $\langle x|$ 与 $|y\rangle$ 包括着任意的数值因子. 即令我们对 $\langle x|$ 与 $|y\rangle$ 加上使它们归一的条件, 在 $\langle x|\xi|y\rangle$ 中仍然有一个绝对值为1的不定因子.
- 特殊情况** 如果取这两个态相同, 即 $|y\rangle$ 为 $\langle x|$ 的共轭虚量, 则这三个原因就不再起作用了. 这样得到的数 $\langle x|\xi|x\rangle$ 一定是实数, 而且当 $\langle x|$ 已归一化时, 它也是唯一地决定了的, 因为如果我们用任意因子 e^{ic} 乘 $\langle x|$, 其中 c 为某实数, 我们必须同时用 e^{-ic} 乘 $|x\rangle$, 而 $\langle x|\xi|x\rangle$ 将不变.



普遍的物理解释 II

平均结果 可观察量 ξ 对于态 x , 在类似于经典含义的意义下, “有一值”为 $\langle x|\xi|x\rangle$? **测量 ξ 的平均结果与 $\langle x|\xi|x\rangle$ 成比例.**

特定值 一个可观察量对某一特定态“有一特定值”的说法, 在量子力学中只有在特殊情况下才是允许的, 即当测量这个可观察量肯定地得出这个特定值, 因而这个态是这个可观察量的本征态时才行.

几率 在一般情况下, 不能说可观察量对一特定态有值, 但是能说它对这个态有一个平均值. 进一步说, 对这个态可观察量有任一指定值的几率, 意思是指当测量这个可观察量时得到这个指定值的几率.

平均值 令这个可观察量为 ξ , 又令态相应于归一化的右矢 $|x\rangle$. 那么, 不仅 ξ 的平均值为 $\langle x|\xi|x\rangle$, 而且 ξ 的任意函数, 例如 $f(\xi)$ 的平均值是 $\langle x|f(\xi)|x\rangle$. 取 $f(\xi)$ 是 ξ 的这样一个函数, 它在 $\xi = a$ 时为1, 而在 $\xi \neq a$ 时为0. 用 $\delta_{\xi a}$ 代表. ξ 的这个函数的平均值恰好就是 ξ 有值 a 的几率, 用 P_a 代表. 因而,

$$P_a = \langle x|\delta_{\xi a}|x\rangle. \quad (2.27)$$

如果 a 不是 ξ 的本征值, 则 $\delta_{\xi a}$ 乘任何 ξ 的本征右矢结果为零, 从而有 $\delta_{\xi a} = 0$ 及 $P_a = 0$.



对易性与相容性 I

共同本征态 一个态可以同时是两个可观察量的本征态. 如果这个态相应于右矢量 $|A\rangle$, 而这两个可观察量为 ξ 与 η , 我们就应有下列两个方程

$$\xi |A\rangle = \xi' |A\rangle,$$

$$\eta |A\rangle = \eta' |A\rangle,$$

其中 ξ' 是 ξ 的本征值, η' 是 η 的本征值.

对易观察量 由此可推导出

$$\xi\eta |A\rangle = \xi\eta' |A\rangle = \xi'\eta' |A\rangle = \xi'\eta |A\rangle = \eta\xi' |A\rangle = \eta\xi |A\rangle,$$

即

$$(\xi\eta - \eta\xi) |A\rangle = 0.$$

如果 $\xi\eta - \eta\xi = 0$, 即这两个可观察量是对易的, 则共同本征态肯定存在.



对易性与相容性 II

完全集 另一方面, 如果它们的确是可易的, 就将存在着这么多的共同本征态, 以至这些共同本征态能组成一个完全集. 令 ξ 与 η 为两个对易的可观察量. 取 η 的一本征右矢, 如 $|\eta'\rangle$, 属于本征值 η' , 并按 (2.19) 式右边的形式展开成 ξ 的本征右矢的组合, 即

$$|\eta'\rangle = \int |\xi_c'\eta'\rangle d\xi' + \sum_r |\xi_d^r\eta'\rangle. \quad (2.28)$$

这里, 在右边的 ξ 的本征右矢中已加进去 η' 作为一附加的标记.

$$\begin{aligned} 0 &= (\eta - \eta') |\eta'\rangle \\ &= \int (\eta - \eta') |\xi_c'\eta'\rangle d\xi' + \sum_r (\eta - \eta') |\xi_d^r\eta'\rangle. \end{aligned} \quad (2.29)$$

而右矢 $(\eta - \eta') |\xi_d^r\eta'\rangle$ 满足

$$\xi(\eta - \eta') |\xi_d^r\eta'\rangle = (\eta - \eta')\xi |\xi_d^r\eta'\rangle$$



对易性与相容性 III

$$=(\eta - \eta')\xi^r |\xi_d^r \eta'\rangle = \xi^r (\eta - \eta') |\xi_d^r \eta'\rangle,$$

这表明它是 ξ 的本征右矢, 属于本征值 ξ^r , 同样地, 右矢 $(\eta - \eta') |\xi_c^r \eta'\rangle$ 是 ξ 的本征右矢, 属于本征值 ξ^r . 方程(2.29)因此给出 ξ 的本征右矢的积分加上求和而等于零, 因而得

$$(\eta - \eta') |\xi_c^r \eta'\rangle = 0, \quad (\eta - \eta') |\xi_d^r \eta'\rangle = 0,$$

出现在(2.28)式右边的所有右矢都是 η 的本征右矢, 同时也是 ξ 的本征右矢. 方程(2.28)现在给出 $|\eta'\rangle$ 展开成 ξ 与 η 的共同本征右矢的组合, 因为任意右矢都能展开成 η 的本征右矢 $|\eta'\rangle$ 的组合, 由此得出任意右矢都能展开成为 ξ 与 η 的共同本征右矢的组合, 因此, 共同本征态组成一个完全集.

标识 上述 ξ 与 η 的共同本征右矢 $|\xi_c^r \eta'\rangle$ 与 $|\xi_d^r \eta'\rangle$, 是用它们所属的本征值 ξ^r 与 η' 或者 ξ^r 与 η' 标记的, 另外还加上标记 c 与 d , 它们有时也是必要的. 用本征值作为共同本征矢量的标记的办法, 我们在以后要广泛地采用, 就像我们在前面对单一的可观察量的本征矢量所采用的一样.



对易性与相容性 IV

逆定理 如果 ξ 与 η 是两个这样的可观察量, 它们的共同本征态组成一完全集, 则 ξ 与 η 对易.

如 $|\xi'\eta'\rangle$ 是一共同本征右矢, 属于本征值 ξ' 与 η' , 则

$$(\xi\eta - \eta\xi) |\xi'\eta'\rangle = (\xi'\eta' - \eta'\xi') |\xi'\eta'\rangle = 0. \quad (2.30)$$

因为共同本征态组成一完全集, 一个任意的右矢 $|P\rangle$ 可以展开成共同本征右矢 $|\xi'\eta'\rangle$ 的组合, 而对每一个 $|\xi'\eta'\rangle$, (2.30)式都成立, 因而 $(\xi\eta - \eta\xi) |P\rangle = 0$, 所以

$$\xi\eta - \eta\xi = 0.$$

推广 共同本征态的概念可以推广到两个以上的可观察量, 而且上述定理及其逆定理也仍然成立, 即如果任意一组可观察量中每一个与其他所有的都对易, 则它们的共同本征态组成一完全集. 而且反过来也成立. 两个可观察量情况下的验证, 对于普遍的情况也是适用的.



对易性与相容性 V

正交性 应用于共同本征右矢的正交性定理告诉我们，一组对易的可观察量的两个本征矢量是正交的，只要它们所属的两组本征值有任意一点不相同。

多算符函数 由于两个或更多的对易的可观察量的共同本征态组成完全集，可以建立两个或更多的可观察量的函数的理论，如果 ξ, η, ζ, \dots 是对易的可观察量，定义它们的一般函数 f 为适合下式的线性算符 $f(\xi, \eta, \zeta, \dots)$ ，

$$f(\xi, \eta, \zeta, \dots) |\xi' \eta' \zeta' \dots\rangle = f(\xi', \eta', \zeta', \dots) |\xi' \eta' \zeta' \dots\rangle, \quad (2.31)$$

其中 $|\xi' \eta' \zeta' \dots\rangle$ 是 ξ, η, ζ, \dots 的共同本征右矢，属于本征值 $\xi', \eta', \zeta', \dots$ 。这里， f 是任意函数，只要 $f(a, b, c, \dots)$ 当 a, b, c, \dots 取 ξ, η, ζ, \dots 的所有本征值时都是有定义的。就象在(2.25)式中定义的单个可观察量的函数一样，可以证明， $f(\xi, \eta, \zeta, \dots)$ 是由(2.31)式完全决定的，也能证明与(2.26)式相应的关系

$$\overline{f(\xi, \eta, \zeta, \dots)} = \bar{f}(\xi, \eta, \zeta, \dots),$$



对易性与相容性 VI

并且还能证明, 如 $f(a, b, c, \dots)$ 是实函数, 则 $f(\xi, \eta, \zeta, \dots)$ 是实算符, 并且是可观察量.

几率 把(2.27)式的结果进行推广, 给出一组对易的可观察量 ξ, η, ζ, \dots , 可以形成它们的一个函数, 在 $\xi = a, \eta = b, \zeta = c, \dots$ 时, 此函数为1, 其中 a, b, c, \dots 是实数, 而当这些条件中有任一个不满足时, 此函数就为零. 这个函数可以写成 $\delta_{\xi a} \delta_{\eta b} \delta_{\zeta c} \dots$, 而且实际上, 它的确是因子 $\delta_{\xi a}, \delta_{\eta b}, \delta_{\zeta c}, \dots$ 按任意次序的乘积, 这些因子是作为单个可观察量的函数而定义的, 如果我们用这个乘积作为函数 $f(\xi, \eta, \zeta, \dots)$ 带入(2.31)式的左边, 就可以看到这一点. 这个函数对任意态的平均值是 ξ, η, ζ, \dots 对此态分别有值 a, b, c, \dots 的几率 $P_{abc\dots}$. 这样, 如果此态相应于归一化的右矢量 $|x\rangle$,

$$P_{abc\dots} = \langle x | \delta_{\xi a} \delta_{\eta b} \delta_{\zeta c} \dots | x \rangle, \quad (2.32)$$

除非这些数 a, b, c, \dots 中每一个都是相应的可观察量的本征值, 否则 $P_{abc\dots}$ 就为零.



对易性与相容性 VII

相容性 如果某些可观察量对易, 就存在着一些态, 对这些态这些可观察量全部有特定的值. 这些态即是共同本征态. 这样, 我们就能给出几个对易的可观察量同时有值的意义. 进一步, 从(2.32)式还看到, 对任意态, 能给出同时测量几个对易可观察量而得到一组特定结果的几率的含义. 这个结论是一重要的新发展. 在特殊情况下, 即当这两个可观察量对易的情况下, 两次观察应当被看成是互不干涉的, 或者说, 是**相容的**, 在这样的方式下, 我们能给同时进行两个观察以意义, 我们也能讨论得到任何一组特定结果的几率.



基矢量 I

表象 为了某些目的, 更方便的使用具有类似数学性质的数字集合来代替这些抽象量, 并用这些数字集合进行表述. 抽象量被数字代替的方式不是唯一的, 会有许多可能的方式, 相当于几何中有许多种坐标系统. 这些方式中的每一个叫做一个**表象**, 代替抽象量的数字集合叫做在此表象中这个抽象量的表示式. 这样, 一个抽象量的表示式, 就相当于一个几何对象的坐标.

特定表象 当我们有一个要在量子力学中解决的特定问题时, 我们就选择一个表象, 使得在问题中出现的几个最重要的抽象量在这个表象中的表示式具有尽可能简单的形式

基矢量 取左矢量的一个完全集, 即这样一个集, 使任何左矢量都能表示为它们的线性组合(一个和, 或者一个积分, 或者也可能是一个和加一个积分), 这些左矢我们称之为表象的基左矢.

矢量表达式 取任意右矢 $|\mathbf{a}\rangle$, 并同每一基左矢构成标量积. 如此获得的一组数就构成了 $|\mathbf{a}\rangle$ 的表示式. 这一组数足以完全决定右矢 $|\mathbf{a}\rangle$.



基矢量 II

数组元 可以假定, 基左矢有一个或多个参量所标记, 这些参量 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_u$ 中的每一个可取一定的数值. 这样基左矢就可以写成 $\langle \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_u |$, 而 $|a\rangle$ 的表示式可以写成 $\langle \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_u | a \rangle$. 这个表示式现在由一组数所组成, 对 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_u$ 在它们各自的范围内所可能取的每一组值, 就有一个数. 这样的一组数恰恰就形成变数 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_u$ 的一个函数. 因此, 一个右矢的表示式可以看成是一组数, 也可以看成是那些用以标记基左矢的变量的一个函数.

有限维 如果力学系统互不相关的态的数目是有限的. 例如说等于 n , 那么取 n 个基左矢就够了, 它们可以用单一的参量 λ 来标记, λ 取值 $1, 2, 3, \dots, n$. 任意右矢 $|a\rangle$ 的表示式现在就由一组 n 个数组成, 即 $\langle 1|a\rangle, \langle 2|a\rangle, \langle 3|a\rangle, \dots, \langle n|a\rangle$,

坐标 这一组数正是在通常意义下矢量 $|a\rangle$ 在一个坐标系中的坐标. 右矢量的表示式的概念, 正是普通矢量的坐标的概念的一种推广, 而当右矢量空间的维数有限时, 它就简化为普通矢量的坐标的概念.

正交表象 实际上使用的大多数表象中, 基左矢全是互不相关的, 并且满足更为严格的条件, 即它们之中任何两个都是正交的. 这种表象就叫做正交表象.



基矢量 III

线性函数 取一正交表象, 其基左矢 $\langle \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_u |$ 由参量 $\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_u$ 标记, 这些参量的范围全部是实的. 取一右矢 $|a\rangle$ 并构成其表示式 $\langle \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_u | a \rangle$, 现在取一组数 $\lambda_1 \langle \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_u | a \rangle$, 并把它们看成是一个新右矢 $|b\rangle$ 的表示式. 右矢 $|b\rangle$ 有下列方程定义

$$\langle \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_u | b \rangle = \lambda_1 \langle \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_u | a \rangle.$$

右矢 $|b\rangle$ 显然为右矢 $|a\rangle$ 的线性函数,

对应算符 所以它可以被看成是一线性算符作用于 $|a\rangle$ 的结果. 如令此线性算符为 L_1 , 就有 $|b\rangle = L_1 |a\rangle$, 因而

$$\langle \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_u | L_1 | a \rangle = \lambda_1 \langle \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_u | a \rangle.$$

这一方程对任意右矢 $|a\rangle$ 成立, 所以我们得

$$\langle \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_u | L_1 = \lambda_1 \langle \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_u |. \quad (3.1)$$

方程(3.1)可以看成是线性算符 L_1 的定义. 每一基左矢是 L_1 的一个本征左矢, 参量 λ_1 的值是所属的本征值.



基矢量 IV

可观察量 从基左矢是正交的条件出发, 能推导出 L_1 是实算符, 即 $L_1 = \bar{L}_1$, 而且是可观察量.

完全集 同样地, 能引进 L_2, L_3, \dots, L_u . 这些算符 L 中的每一个都是实的, 而且都是可观察量, 基左矢是它们的本征左矢. 基左矢是所有这些 L 的共同本征左矢. 因为这些共同本征左矢组成完全集, 这些 L 中任意两个是对易的.

正交表象 如果 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_u$ 是任意一组对易的可观察量, 我们就能建立一正交表象, 在此表象中, 基左矢是 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_u$ 的共同本征态.

- 首先假定, 属于任意一组本征值 $\xi'_1, \xi'_2, \dots, \xi'_u, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_u$ 的共同本征左矢不相关的只有一个. 这样, 取这些共同本征左矢带上任意的数值系数, 作为基左矢, 它们都是相互正交的. 方便地用所属的本征值 $\xi'_1, \xi'_2, \dots, \xi'_u$ 标记, 结果它们之一就写成 $\langle \xi'_1 \xi'_2 \dots \xi'_u |$.
- 转到一般情况, 即当 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_u$ 有几个不相关的共同本征左矢属于同一组本征值的情况.
- 从属于同一组本征值 $\xi'_1, \xi'_2, \dots, \xi'_u$ 的共同本征左矢中挑出一个完全的子集, 在此子集中的共同本征左矢全是相互正交的



基矢量 V

- 对每一组本征值 $\xi'_1, \xi'_2, \dots, \xi'_\nu$ 都这样做, 然后把所有子集中共同本征左矢放在一起, 把它们当作这个表象的基左矢.
- 这些左矢全是正交的, 因为如果其中两个属于不同组的本征值, 则根据正交性定理, 它们应正交; 如果其中两个属于同一组本征值, 则根据选出它们所用的特殊方法, 它们也是正交的.
- 并且, 它们在一起组成左矢的完全集, 因为任意的左矢能表为共同本征左矢的线性组合, 而每一共同左矢又可表为在子集中的共同本征左矢的线性组合.

选择这种子集的方法是无穷多的. 每一种选法提供一个正交表象.



基矢量 VI

一般情况 为了标记这种一般情况下的基左矢, 可以用它们所属的本征值 $\xi'_1, \xi'_2, \dots, \xi'_u$, 再加上某些附加的实变数, 例如 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_v$, 这些实变数是为了把那些属于同一本征值的基左矢分开而必须引入的. 这样, 一个基左矢就写成 $\langle \xi'_1 \xi'_2 \dots \xi'_u \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_v |$. 相应于变数 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_v$, 我们也能用类似(3.1)式的方法定义出一些线性算符 L_1, L_2, \dots, L_v ; 并能证明, 这些线性算符以基左矢为其本征左矢; 它们都是实算符, 又都是可观察量; 它们彼此可以对易, 并且可以与各个 ξ 对易. 基左矢现在就成为所有这些对易的可观察量 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_u, L_1, L_2, \dots, L_v$ 的共同本征左矢.

对易可观察量 让我们定义对易可观察量的完全集是这样一组可观察量, 它们相互之间全是对易的, 而且, 对它们属于任意一组本征值的共同本征态都只有一个. 这样, 可观察量 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_u, L_1, L_2, \dots, L_v$, 组成一个对易可观察量的完全集, 因为只有一个独立的共同本征左矢属于本征值 $\xi'_1, \xi'_2, \dots, \xi'_u, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_v$, 那就是相应的基左矢.



基矢量 VII

主要结果 正交表象的基左矢是一个对易可观察量的完全集的共同本征左矢.

已知一个对易可观察量的完全集, 我们就可以用这个完全集的共同本征左矢为基左矢而建立一个正交表象.

任意一个对易可观察量的集, 都可以再加进某些可观察量而使之成为一个完全集.

标记正交表象的基左矢的一个方便方法是使用对易可观察量的完全集的本征值, 这个对易可观察量的完全集就是以这些基左矢为其共同本征左矢的.

基右矢 称一个表象的基左矢的共轭虚量为此表象的基右矢. 因而, 如果基左矢用 $\langle \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_u |$ 表示, 基右矢就将用 $|\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_u \rangle$ 表示. 一个左矢 $\langle b |$ 的表示式就有它与每一基右矢的标量积所给出, 即由 $\langle b | \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_u \rangle$ 给出. 可以把它看成是一组数, 也可看成是变数 $\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_u$ 的一个函数.

$$\langle b | \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_u \rangle = \overline{\langle \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_u | b \rangle},$$



δ 函数 I

无穷大处理 引入特殊函数

$$\begin{cases} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1, \\ \delta(x) = 0, \end{cases} \quad \text{当 } x \neq 0 \text{ 时} \quad (3.2)$$

性质 $\delta(x)$ 是一个“非正规函数”.

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0), \quad (3.3)$$

其中 $f(x)$ 是 x 的任意连续函数. 变换原点,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - a) dx = f(a), \quad (3.4)$$

其中 a 是任意实数. 这个结果对 x 的一个矢量或线性算符, 也是成立的.



δ 函数 II

意义 非正规函数本身没有明确意义的值,但在被积函数中做为一个因子出现时,积分且具有明确定义的值.

其他定义 把 $\delta(x)$ 看成一个函数 $\epsilon(x)$ 的微商 $\epsilon'(x)$, $\epsilon(x)$ 由下式给出,

$$\epsilon(x) = \begin{cases} 0, & (x < 0), \\ 1, & (x > 0). \end{cases} \quad (3.5)$$

只要对一个不连续函数求微商,就会出现 δ 函数.

基本方程 一些例子如

$$\delta(-x) = \delta(x) \quad (3.6)$$

$$x\delta(x) = 0, \quad (3.7)$$

$$\delta(ax) = a^{-1}\delta(x), \quad (a > 0), \quad (3.8)$$

$$\delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2}a^{-1} \{ \delta(x - a) + \delta(x + a) \}, \quad (a > 0), \quad (3.9)$$

$$\int \delta(a - x) dx \delta(x - b) = \delta(a - b), \quad (3.10)$$

δ 函数 III

$$f(x)\delta(x-a) = f(a)\delta(x-a). \quad (3.11)$$

相关运算 对一个方程的两边用一个变量 x 去除, 而 x 可以取零值时, 即从方程

$$A = B \quad (3.12)$$

不能推断

$$A/x = B/x,$$

而仅能推断

$$A/x = B/x + c\delta(x) \quad (3.13)$$

其中 c 是未知数.



δ 函数 IV

例子 考察 $\log x$ 的微分. 通常

$$\frac{d}{dx} \log x = \frac{1}{x} \quad (3.14)$$

在 $x = 0$ 附近, 需要修正. 为了使逆函数 $1/x$ 在 $x = 0$ 附近有明确定义, 必须对它加上一个附加条件, 要求从 $-\epsilon$ 到 ϵ 的积分为零.

而(3.14)式左边从 $-\epsilon$ 到 $+\epsilon$ 的积分为 $\log(-1)$, 为了改正它, 应注意到如果取主值, $\log x$ 对 x 的负值有一纯虚项 $i\pi$. 当 x 经过零值时, 这个纯虚项不连续地变为零. 对此纯虚项的微分所得结果是 $-i\pi\delta(x)$, 所以(3.14)式应改为

$$\frac{d}{dx} \log x = \frac{1}{x} - i\pi\delta(x). \quad (3.15)$$



基矢量的性质 I

单个可观察量 首先假定有单个的可观察量 ξ , 它本身组成一对易完全集, 其条件是, 属于任意的本征值 ξ' 只有 ξ 的一个本征态; 并且建立一个正交表象, 其中基矢量是 ξ 的本征矢量, 写成 $\langle \xi' |$, $|\xi' \rangle$.

分立 在 ξ 的本征值是分立的情况下, 使基矢量归一化, 有

$$\langle \xi' | \xi'' \rangle = \delta_{\xi' \xi''}, \quad (3.16)$$

其中

$$\delta_{rs} = \begin{cases} 0, & r \neq s, \\ 1, & r = s. \end{cases} \quad (3.17)$$



基矢量的性质 II

连续 在 ξ 的本征值为连续的情况下, 不能把基矢量归一化. 这时考察量 $\langle \xi' | \xi'' \rangle$, 让 ξ' 固定而让 ξ'' 变化, 这个量当 $\xi' \neq \xi''$ 时为零, 而它在 ξ'' 的一区域内的积分是有限值, 只要此区域包括 ξ' . 令这一有限值等于 c , 因此, 从式(2.24)得

$$\langle \xi' | \xi'' \rangle = c \delta(\xi' - \xi''),$$

其中 c 是一正数. 这个数可能随 ξ' 而变化, 所以, 我们应当把它写成 $c(\xi')$, 或者简写为 c' , 这样, 我们有

$$\langle \xi' | \xi'' \rangle = c' \delta(\xi' - \xi''). \quad (3.18)$$

从另一方面, 我们有

$$\langle \xi' | \xi'' \rangle = c'' \delta(\xi' - \xi''), \quad (3.19)$$

其中 c'' 是 $c(\xi'')$ 的简写, (3.18)式与(3.19)式的右边是相等的.



基矢量的性质 III

新表象 过渡到另一表象, 它的基矢量仍是 ξ 的本征矢量, 新的基矢量为原先的基矢量乘以数值因子. 称新的基矢量为 $\langle \xi'^* |$, $|\xi'^* \rangle$, 加上附标 $*$ 以区分原先的基矢量, 我们就有

$$\langle \xi'^* | = k' \langle \xi' |, \quad |\xi'^* \rangle = \bar{k}' |\xi' \rangle,$$

其中 k' 是 $k(\xi')$ 的缩写, 是一个由 ξ' 决定的数. 我们借助于(3.18)式, 得到

$$\langle \xi'^* | \xi''^* \rangle = k' \bar{k}'' \langle \xi' | \xi'' \rangle = k' \bar{k}'' c' \delta(\xi' - \xi'').$$

即

$$\langle \xi'^* | \xi''^* \rangle = k' \bar{k}' c' \delta(\xi' - \xi'').$$

选择 k' 使其绝对值为 $c'^{-1/2}$, 这是可能的, 因为 c' 是正数, 我们这样选择后就有

$$\langle \xi'^* | \xi''^* \rangle = \delta(\xi' - \xi'').$$

(3.20)

基矢量的性质 IV

现在, 新基矢量的长度就这样固定下来, 以便此表象尽可能地简单化. 使这些长度固定的方法, 在某些方面类似于在分立的 ξ' 的情况下归一化基矢量的方法.

新形式 方程(3.20)具有方程(3.16)一样的形式, 只是把方程(3.16)中的 δ 符号用函数 $\delta(\xi' - \xi'')$ 来代替. 我们将继续采用这个新表象, 并为了简化书写起见, 去掉标记*. 这样, (3.20)式就写成

$$\langle \xi' | \xi'' \rangle = \delta(\xi' - \xi''). \quad (3.21)$$

分立与连续 对分立的情况与连续的情况发展紧密平行的理论. 对分立的情况, 利用(3.16)式, 有

$$\sum_{\xi'} |\xi'\rangle \langle \xi' | \xi'' \rangle = \sum_{\xi'} |\xi'\rangle \delta_{\xi' \xi''} = |\xi''\rangle,$$



基矢量的性质 V

其中求和遍及所有的本征值 ξ' . 此方程对任意的基右矢 $|\xi''\rangle$ 均成立, 又因基右矢组成完全集, 所以有

$$\sum_{\xi'} \xi' \langle \xi' | = 1. \quad (3.22)$$

即如果将用 $\langle \xi' |$ 右乘 $|\xi'\rangle$ 所得的线性算符对所有的 ξ' 求和, 就等于单位算符 1 , 方程(3.16)与(3.22)给出在分立情况下基矢量的基本性质.

同样地, 对连续情况利用(3.21)式,

$$\int |\xi'\rangle d\xi' \langle \xi' | \xi'' \rangle = \int |\xi'\rangle d\xi' \delta(\xi' - \xi'') = |\xi''\rangle, \quad (3.23)$$

此式对任意基右矢 $|\xi''\rangle$ 成立, 所以

$$\int \xi' \langle \xi' | = 1. \quad (3.24)$$



基矢量的性质 VI

此式与(3.22)式有同一形式, 只是用积分代替了求和. 方程(3.21)与(3.24)给出在连续情况下基矢量的基本性质.

右矢量 方程(3.22)与(3.24)使我们能够把任意的左矢或右矢展开成基矢量的组合. 例如, 用 $|P\rangle$ 右乘(3.22)和(3.24)式两边而得出右矢 $|P\rangle$ 为

$$|P\rangle = \sum_{\xi'} |\xi'\rangle \langle \xi'|P\rangle, \quad (3.25)$$

$$|P\rangle = \int |\xi'\rangle d\xi' \langle \xi'|P\rangle, \quad (3.26)$$

上式给出 $|P\rangle$ 按 $|\xi'\rangle$ 展开的形式, 它表明在此展开式中的系数是 $\langle \xi'|P\rangle$, 这些系数恰恰就是组成 $|P\rangle$ 的表示式的那些数.



基矢量的性质 VII

左矢量 取(3.25)式及(3.26)式的共轭虚量, 就会得出左矢量 $\langle P|$ 按基左矢量展开的形式. 如果 $\langle Q|$ 是任意左矢, 而 $|P\rangle$ 是任意右矢, 进一步应用(3.22)与(3.24)式, 我们对分立的 ξ' 得到

$$\langle Q|P\rangle = \sum_{\xi'} \langle Q|\xi'\rangle \langle \xi'|P\rangle, \quad (3.27)$$

而对连续的 ξ' , 则有

$$\langle Q|P\rangle = \int \langle Q|\xi'\rangle d\xi' \langle \xi'|P\rangle. \quad (3.28)$$

这两个方程用 $\langle Q|$ 与 $|P\rangle$ 的表示式 $\langle Q|\xi'\rangle$ 与 $\langle \xi'|P\rangle$ 来表述 $\langle Q|$ 与 $|P\rangle$ 的标量积. 方程(3.27)正是用矢量的坐标来表示两矢量的标量积的通常公式, 而(3.28)式则是在 ξ' 为连续值的情况下, 用积分代替求和, 是这个通常的公式的自然修正.



基矢量的性质 VIII

分立+连续 当 ξ 既有分立本征值, 又有连续本征值时, 用 ξ^r 与 ξ^s 代表分立的
本征值, ξ' 与 ξ'' 代表连续的本征值, 我们有一组方程

$$\langle \xi^r | \xi^s \rangle = \delta_{\xi^r \xi^s}, \quad \langle \xi^r | \xi' \rangle = 0, \quad \langle \xi' | \xi' \rangle = \delta(\xi' - \xi'') \quad (3.29)$$

作为(3.16)式或(3.21)式的推广. 基矢量全是正交的; 属于分立本
征值的那些基矢量是归一的; 而那些属于连续本征值的基矢量则
按照得到(3.20)式时同样的规则来得到它们的长度. 从(3.29)式能
推出

$$\sum_{\xi^r} |\xi^r\rangle \langle \xi^r| + \int |\xi'\rangle d\xi' \langle \xi'| = 1, \quad (3.30)$$

它是(3.22)式或(3.24)式的推广. 借助于(3.30)式,

$$|P\rangle = \sum_{\xi^r} |\xi^r\rangle \langle \xi^r | P \rangle + \int |\xi'\rangle d\xi' \langle \xi' | P \rangle, \quad (3.31)$$



基矢量的性质 IX

它是(3.25)式或(3.26)式的推广, 还有

$$\langle Q|P\rangle = \sum_{\xi^r} \langle Q|\xi^r\rangle \langle \xi^r|P\rangle + \int \langle Q|\xi'\rangle d\xi' \langle \xi'|P\rangle, \quad (3.32)$$

它是(3.27)式或(3.28)式的推广.

一般情况 有几个对易可观察量 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_u$ 组成一对易完全集的情况, 建立起一个正交表象, 其中基矢量是它们全部的共同本征矢量, 写成 $\langle \xi'_1 \xi'_2 \dots \xi'_u |$, $|\xi'_1 \xi'_2 \dots \xi'_u\rangle$. 假定 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_v$ ($v \leq u$)有分立的本征值, 而 $\xi_{v+1}, \xi_{v+2}, \dots, \xi_u$ 有连续本征值.

考虑这个量 $\langle \xi'_1 \dots \xi'_v \xi'_{v+1} \dots \xi'_u | \xi'_1 \dots \xi'_v \xi''_{v+1} \dots \xi''_u \rangle$. 根据正交性定理, 除非每一个 $\xi''_s = \xi'_s$ ($s = v+1, \dots, u$), 否则这个量将为零. 这个量对每一个 ξ''_s 在一包括 ξ'_s 在内的区域内进行积分, 则它的 $(u-v)$ 重积分是有限的正数. 称这个数为 c' , 这里'表示它是 $\xi'_1, \xi'_2, \dots, \xi'_v, \xi'_{v+1}, \dots, \xi'_u$ 的函数, 用方程表述

$$\langle \xi'_1 \dots \xi'_v \xi'_{v+1} \dots \xi'_u | \xi'_1 \dots \xi'_v \xi''_{v+1} \dots \xi''_u \rangle$$



基矢量的性质 X

$$= c' \delta(\xi'_{v+1} - \xi''_{v+1}) \cdots \delta(\xi'_u - \xi''_u), \quad (3.33)$$

上式右边对从 $v+1$ 到 u 的每一个 s 值有一个 δ 因子. 用与得到(3.20)式相似的程序改变基矢量的长度, 以使 c' 等于 1, 进一步利用正交性定理, 最后得到

$$\begin{aligned} & \langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | \xi''_1 \cdots \xi''_u \rangle \\ & = \delta_{\xi'_1 \xi''_1} \cdots \delta_{\xi'_v \xi''_v} \delta(\xi'_{v+1} - \xi''_{v+1}) \cdots \delta(\xi'_u - \xi''_u). \end{aligned} \quad (3.34)$$

推广 从(3.34)式, 我们能推出(3.22)式或(3.24)式的推广, 即

$$\sum_{\xi'_1 \cdots \xi'_v} \int \cdots \int |\xi'_1 \cdots \xi'_u\rangle d\xi'_{v+1} \cdots d\xi'_u \langle \xi'_1 \cdots \xi'_u| = 1, \quad (3.35)$$

其中积分是 $(u-v)$ 重的, 对一切有连续本征值的 ξ 积分, 而求和则是对一切有分立本征值的 ξ 进行. 方程(3.34)与(3.35)给出在这种情况下基矢量的基本性质. 从(3.35)式, 我们能直接写出(3.25)式或(3.26)式的推广, 以及(3.27)式或(3.28)式的推广.



基矢量的性质 XI

进一步推广 刚才考虑的情况还能进一步推广, 即允许这些 ξ 中某几个既有分立的本征值又有连续的本征值.

权重 在有一些问题中, 不取方程(3.33)中的 c' 等于1, 而取它等于这些 ξ' 的某一确定的函数反而更为方便. 称 ξ' 的这个函数为 ρ'^{-1} , 代替(3.34)式的是

$$\langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | \xi''_1 \cdots \xi''_u \rangle = \rho'^{-1} \delta_{\xi'_1 \xi''_1} \cdots \delta_{\xi'_u \xi''_u} \delta(\xi'_{v+1} - \xi''_{v+1}) \cdots \delta(\xi'_u - \xi''_u), \quad (3.36)$$

而代替(3.35)式的是

$$\sum_{\xi'_1 \cdots \xi'_v} \int \cdots \int |\xi'_1 \cdots \xi'_u\rangle \rho' d\xi'_{v+1} \cdots d\xi'_u \langle \xi'_1 \cdots \xi'_u| = 1. \quad (3.37)$$

ρ' 叫做这个表象的权重函数, $\rho' d\xi'_{v+1} \cdots d\xi'_u$ 就是加到变量 $\xi'_{v+1} \cdots \xi'_u$ 的空间中一个小体积元上的“权重”.



基矢量的性质 XII

说明 引入一个不为1的权重,完全是为了方便,这并不使表象的数学能力有任何的增加. 权重函数为 ρ' 的表象的基左矢 $\langle \xi'_1 \cdots \xi'_u |$, 与权重函数为1的相应表象的基左矢 $\langle \xi'_1 \cdots \xi'_u |$, 按下式联系起来:

$$\langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | = \rho'^{1/2} \langle \xi'_1 \cdots \xi'_u |, \quad (3.38)$$

当我们有两个 ξ , 它们是在三维空间中给出方向的极角 θ 与方位角 ϕ 时, 就出现了一个权重不为1的有用表象的例子, 并且我们取 $\rho' = \sin \theta'$. 这时, 在(3.37)式中就出现了立体角元 $\sin \theta' d\theta' d\phi'$.



线性算符的表象 I

算符的表述 对线性算符作同样的工作，目的是要获得一个用数字集合来表述全部抽象量的完全方案。

假定基矢量是对易可观察量的完全集 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_u$ 的共同本征矢量。如果 α 是任意的线性算符，取一般的基左矢 $\langle \xi'_1 \cdots \xi'_u |$ 与一般的基右矢 $|\xi''_1 \cdots \xi''_u\rangle$ ，并组成数

$$\langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | \alpha | \xi''_1 \cdots \xi''_u \rangle \quad (3.39)$$

这些数就足以完全决定 α ，因为首先它们决定了右矢 $\alpha | \xi''_1 \cdots \xi''_u \rangle$ (由于它们提供了这个右矢的表示式)，而后者对所有基右矢 $|\xi''_1 \cdots \xi''_u \rangle$ 的值就决定了 α 。(3.39) 式的这些数就叫做线性算符或力学变量 α 的表示式。它们比右矢或左矢的表示式要复杂一些，复杂之处在于，它们包含标记两个基矢量的参量，而不是标记一个基矢量的参量。



线性算符的表象 II

一个算符 首先取只有一个 ξ 自己组成对易完全集的情况, 并假定它有分立的本征值 ξ' . 这时 α 的表示式是分立的数字集 $\langle \xi' | \alpha | \xi'' \rangle$. 如果一定要明确地写出这些数字来, 排列它们的自然方法是排成一个二维的方阵, 其形式如下:

$$\begin{bmatrix} \langle \xi^1 | \alpha | \xi^1 \rangle & \langle \xi^1 | \alpha | \xi^2 \rangle & \langle \xi^1 | \alpha | \xi^3 \rangle & \cdots \\ \langle \xi^2 | \alpha | \xi^1 \rangle & \langle \xi^2 | \alpha | \xi^2 \rangle & \langle \xi^2 | \alpha | \xi^3 \rangle & \cdots \\ \langle \xi^3 | \alpha | \xi^1 \rangle & \langle \xi^3 | \alpha | \xi^2 \rangle & \langle \xi^3 | \alpha | \xi^3 \rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (3.40)$$

其中 $\xi^1, \xi^2, \xi^3, \dots$ 是 ξ 的全部本征值. 这样一个方阵叫做矩阵, 而这些数叫做矩阵元. 我们约定, 这些矩阵元总是这样排列, 使得在同一(横)行上的矩阵元总是与同一个本征左矢量有关, 而在同一(竖)列上的矩阵元总是与同一本征右矢量有关.

对角元 与两个有同样标记的基矢量有关的矩阵元 $\langle \xi' | \alpha | \xi' \rangle$ 叫做矩阵的对角元. 如果取 α 等于1, 从(3.16)式得到, 所有对角元等于1, 而所有其他矩阵元都为零. 这个矩阵就叫做单位矩阵.



线性算符的表象 III

实算符 如果 α 是实算符, 我们有

$$\langle \xi' | \alpha | \xi'' \rangle = \overline{\langle \xi'' | \alpha | \xi' \rangle}. \quad (3.41)$$

这些条件对矩阵(3.40)式的效果是使对角元都为实数, 而其他矩阵元每一个都等于对于对角线同它处于镜像位置上的矩阵元的共轭复数. 这样的矩阵叫做Hermite矩阵.

对角矩阵 如果令 α 等于 ξ , 一般的矩阵元为

$$\langle \xi' | \xi | \xi'' \rangle = \xi' \langle \xi' | \xi'' \rangle = \xi' \delta_{\xi' \xi''}. \quad (3.42)$$

这样, 所有不在对角线上的矩阵元都为零. 这样的矩阵叫做对角矩阵. 它的对角元恰恰等于 ξ 的本征值. 更一般地, 如果令 α 等于 ξ 的函数 $f(\xi)$,

$$\langle \xi' | f(\xi) | \xi'' \rangle = f(\xi') \delta_{\xi' \xi''}, \quad (3.43)$$

而这个矩阵也是对角矩阵.



线性算符的表象 IV

算符乘积 用两个线性算符 α 与 β 的表示式来决定它们的乘积 $\alpha\beta$ 的表示式. 利用方程(3.22), 用 ξ''' 来代其中的 ξ' , 我们得到

$$\begin{aligned}\langle \xi' | \alpha \beta | \xi'' \rangle &= \langle \xi' | \alpha \sum_{\xi'''} |\xi'''\rangle \langle \xi'' | \beta | \xi'''\rangle \\ &= \sum_{\xi'''} \langle \xi' | \alpha | \xi'''\rangle \langle \xi'' | \beta | \xi'''\rangle.\end{aligned}\quad (3.44)$$

方程(3.44)表明, 由矩阵元 $\langle \xi' | \alpha \beta | \xi'' \rangle$ 做组成的矩阵, 等于由矩阵元 $\langle \xi' | \alpha | \xi'' \rangle$ 所组成的矩阵与由矩阵元 $\langle \xi' | \beta | \xi'' \rangle$ 所组成的矩阵按照矩阵乘法的通用数学规则所得的乘积. 矩阵的乘法是不对易的, 如同线性算符的乘法一样.

总结 把只有一个 ξ 而它有分立的本征值的这种情况的结果总结如下,

- ① 任意线性算符由一矩阵表示.
- ② 单位算符由单位矩阵表示.
- ③ 实算符由Hermite矩阵表示.
- ④ ξ 及 ξ 的函数由对角矩阵表示.



线性算符的表象 V

- 5 表示两线性算符的乘积的矩阵, 是表示这两个因子的矩阵的乘积.

连续 再来考虑只有一个 ξ , 但它有连续本征值的情况. α 的表示式现在是 $\langle \xi' | \alpha | \xi'' \rangle$, 是两个能连续变化的变量 ξ' 与 ξ'' 的函数. 为了可以在分立与连续的两种情况下使用同样的术语, 把这样的函数也称为“矩阵”.

在推广了的意义下使用这一名词, 是比较方便的. 一个这种广义的矩阵, 当然不能像普通矩阵一样, 写成为二维方阵的形式, 因为它的行与列的数目是等于在一条线上的点的数目的无穷大, 而它的矩阵元的数目则是等于在一个面上的点的数目的无穷大.



线性算符的表象 VI

若干定义 安排关于这些推广的矩阵的若干定义, 以便上面对分立情况所得的诸规则1-5对连续情况也都成立. 单位算符由 $\delta(\xi' - \xi'')$ 表示, 定义由这些矩阵元所组成的广义矩阵为单位矩阵. α 是实算符的条件仍为方程(3.41), 而由矩阵元 $\langle \xi' | \alpha | \xi'' \rangle$ 组成的广义矩阵若满足这一条件时, 就定义它是Hermite的.
 ξ 是由下式表示,

$$\langle \xi' | \xi | \xi'' \rangle = \xi' \delta(\xi' - \xi''), \quad (3.45)$$

$f(\xi)$ 由

$$\langle \xi' | f(\xi) | \xi'' \rangle = f(\xi') \delta(\xi' - \xi'') \quad (3.46)$$

代表, 而且定义由这些矩阵元所组成的广义矩阵为对角矩阵. 在(3.45)式及(3.46)式的右边, 如果相应地用 ξ'' 及 $f(\xi'')$ 作



线性算符的表象 VII

为 $\delta(\xi' - \xi'')$ 的系数也完全一样. 根据(3.24)式, 现在有相当于方程(3.44)的式子为

$$\langle \xi' | \alpha \beta | \xi'' \rangle = \int \langle \xi' | \alpha | \xi''' \rangle d\xi''' \langle \xi''' | \beta | \xi'' \rangle, \quad (3.47)$$

即用一积分代替求和, 定义由上式左边的矩阵元所组成的广义矩阵为分别由 $\langle \xi' | \alpha | \xi'' \rangle$ 与 $\langle \xi' | \beta | \xi'' \rangle$ 所组成的二矩阵的乘积.

用这一系列定义, 就保证了在分立情况与连续情况之间的完全平行性, 1-5等结果对两种情况都成立.



线性算符的表象 VIII

连续情况 发生了一般的对角矩阵如何定义的问题. 到此为止, 我们只是把(3.45)式与(3.46)式的右边定义为对角矩阵的例子. 在分立情况下的对角矩阵有一重要性质是, 它们总是相互对易的, 而要求这个性质在连续情况下也成立. 为了要使由矩阵元 $\langle \xi' | \omega | \xi'' \rangle$ 所组成的矩阵在连续情况下与由(3.45)右边的矩阵所组成的矩阵对易, 利用(3.47)式的乘法, 就必须有

$$\begin{aligned} & \int \langle \xi' | \omega | \xi''' \rangle d\xi''' \xi''' \delta(\xi''' - \xi'') \\ &= \int \xi' \delta(\xi' - \xi''') d\xi''' \langle \xi''' | \omega | \xi'' \rangle. \end{aligned}$$

即

$$\langle \xi' | \omega | \xi'' \rangle \xi'' = \xi' \langle \xi' | \omega | \xi'' \rangle, \quad (3.48)$$



线性算符的表象 IX

这要求 $(\xi' - \xi'') \langle \xi' | \omega | \xi'' \rangle = 0$. 此式给出

$$\langle \xi' | \omega | \xi'' \rangle = c' \delta(\xi' - \xi''),$$

其中 c' 是一个可以由 ξ' 决定的数. 因此 $\langle \xi' | \omega | \xi'' \rangle$ 具有(3.46)式右边的形式.

对角矩阵 为此原因, 定义只有其矩阵元有(3.46)式右边的形式的那些矩阵才是对角矩阵. 容易验证, 这些矩阵全是相互对易的. 我们当然能够组成另外的一些矩阵, 它们的 (ξ', ξ'') 矩阵元当 ξ' 显著地不同于 ξ'' 时为零, 而当 ξ' 等于 ξ'' 时有另外形式的奇点, 但这些另外的矩阵, 按照定义就不是对角的.

分立+连续 现在讨论另一情况, 即只有一个 ξ , 而它既有分立的本征值, 又有连续的本征值的情况. 用 ξ^r, ξ^s 来代表分立的本征值, 用 ξ', ξ'' 代表连续的本征值, 现在就有由四种量所组成的 α 的表示式, 这四种量是 $\langle \xi^r | \alpha | \xi^s \rangle, \langle \xi^r | \alpha | \xi' \rangle, \langle \xi' | \alpha | \xi^r \rangle$ 和 $\langle \xi' | \alpha | \xi'' \rangle$. 这些量全部放在一起, 可以被看成是组成一种更一般性的矩阵, 它既有某种分立的行与列, 也有一个连续范围的行与列.



线性算符的表象 X

一般推广 也对这种更一般性的矩阵定义单位矩阵, 矩阵, 对角矩阵, 两个矩阵乘积等等, 使上述1-5的规则仍然成立.

回到一般情况, 即有几个 ξ , 如 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_u$ 的情况. α 的表示式, 即(3.29)式, 仍然可以看成是组成一个矩阵, 有相应

于 $\xi'_1, \xi'_2, \dots, \xi'_u$ 的各组不同值的行及相应于 $\xi''_1, \xi''_2, \dots, \xi''_u$ 的各组不同值的列. 除非所有 ξ 只有分立的本征值, 这个矩阵将是推广式的, 即有连续范围的行与列. 再一次安排我们的定义, 以便规则1-5能够成立, 规则4推广为,

4. 每一 ξ_m ($m = 1, 2, \dots, u$)以及它们的任意函数, 由对角矩阵表示.



线性算符的表象 XI

对角矩阵现在定义为一个矩阵, 其一般矩阵元 $\langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | \omega | \xi''_1 \cdots \xi''_u \rangle$ 在 $\xi_1 \cdots \xi_v$ 具有分立本征值, 而 $\xi_{v+1} \cdots \xi_u$ 具有连续本征值的情况下具有下列形式,

$$\begin{aligned} \langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | \omega | \xi''_1 \cdots \xi''_u \rangle &= c' \delta_{\xi'_1 \xi''_1} \cdots \delta_{\xi'_v \xi''_v} \delta(\xi'_{v+1} - \xi''_{v+1}) \\ &\quad \cdots \delta(\xi'_u - \xi''_u), \end{aligned} \quad (3.49)$$

式中 c' 为各 ξ' 的任意函数. 这个定义是对一个 ξ 的定义的推广, 它使对角矩阵总是相互对易的.

矩阵与算符 现在, 线性算符总可以用矩阵来表示. 两个线性算符之和由表示它们的矩阵的和来表示. 这一点加上规则5, 就等于说, 矩阵与线性算符服从同样的代数关系.

如果在某些线性算符之间有任意的代数方程成立, 则对代表这些线性算符的矩阵, 同样的代数方程一定也是成立的.



线性算符的表象 XII

右矢 矩阵的方案能推广到左矢量与右矢量的表示式中. 表示线性算符的矩阵全是正方矩阵, 其行数与列数相同, 可以把右矢 $|P\rangle$ 的表示式看成为一个单列矩阵, 把所有组成这个表示式的数 $\langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | P \rangle$ 一个放在另一个下面排起来. 这个矩阵的行数等于表示线性算符的正方矩阵的行数或列数. 这种单列矩阵能被表示线性算符的正方矩阵左乘, 其规则类似于两个正方矩阵的乘法. 乘积是一个单列矩阵, 其矩阵元为

$$\sum_{\xi''_1 \cdots \xi''_v} \int \cdots \int \langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | \alpha | \xi''_1 \cdots \xi''_u \rangle d\xi''_{v+1} \cdots d\xi''_v \langle \xi''_1 \cdots \xi''_u | P \rangle.$$

从(3.35)式看到, 上式恰好等于 $\alpha |P\rangle$ 的表示式 $\langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | \alpha | P \rangle$.

左矢 同样地, 可以把左矢 $\langle Q|$ 的表示式看成一个单行矩阵, 即把数 $\langle Q | \xi'_1 \cdots \xi'_u \rangle$ 全部一个挨一个地排起来. 这样的单行矩阵可以被一个正方矩阵 $\langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | \alpha | \xi''_1 \cdots \xi''_u \rangle$ 右乘, 乘积是另一个单行矩阵, 它恰是 $\langle Q | \alpha$ 的表示式.



线性算符的表象 XIII

- 标量积** 表示 $\langle Q|$ 的单行矩阵也可以被表示 $|P\rangle$ 的单列矩阵右乘, 乘积是一个只有一个矩阵元的矩阵, 等于 $\langle Q|P\rangle$.
- 并矢** 表示 $\langle Q|$ 的单行矩阵可以被表示 $|P\rangle$ 的单列矩阵左乘, 乘积是一正方形矩阵, 它恰好就是 $|P\rangle\langle Q|$ 的表示式.
- 代数** 这样, 所有的抽象符号, 即线性算符, 左矢量与右矢量都能用矩阵表示, 这些矩阵与这些抽象符号本身服从同样的代数关系.



几率幅 I

几率 表象提供了一个方便的方法去求得可观察量具有给定值的几率。一组对易可观察量 ξ, η, ζ, \dots 对一给定态 $|x\rangle$ 同时分别有特定值 a, b, c, \dots 的几率 $P_{abc\dots} = \langle x | \delta_{\xi a} \delta_{\eta b} \delta_{\zeta c} \dots | x \rangle$ 。现在, 把这一结果应用于对易可观察量的完全集, 例如用于已研究过的 ξ 的集合。对相应于归一的右矢量 $|x\rangle$ 的态, 每个 ξ_r 有值 ξ'_r 的几率是

$$P_{\xi'_1 \dots \xi'_u} = \langle x | \delta_{\xi_1 \xi'_1} \delta_{\xi_2 \xi'_2} \dots \delta_{\xi_u \xi'_u} | x \rangle. \quad (3.50)$$

分立 如果各 ξ 全有分立的本征值,

$$\begin{aligned} P_{\xi'_1 \dots \xi'_u} &= \sum_{\xi''_1 \dots \xi''_u} \langle x | \delta_{\xi_1 \xi'_1} \delta_{\xi_2 \xi'_2} \dots \delta_{\xi_u \xi'_u} | \xi''_1 \dots \xi''_u \rangle \langle \xi''_1 \dots \xi''_u | x \rangle \\ &= \sum_{\xi''_1 \dots \xi''_u} \langle x | \delta_{\xi''_1 \xi'_1} \delta_{\xi''_2 \xi'_2} \dots \delta_{\xi''_u \xi'_u} | \xi''_1 \dots \xi''_u \rangle \langle \xi''_1 \dots \xi''_u | x \rangle \\ &= \langle x | \xi'_1 \dots \xi'_u \rangle \langle \xi'_1 \dots \xi'_u | x \rangle \\ &= |\langle \xi'_1 \dots \xi'_u | x \rangle|^2. \end{aligned} \quad (3.51)$$



几率幅 II

分立与连续 如果各个 ξ 不全是有分立的本征值, 而是, ξ_1, \dots, ξ_ν 有分立的本征值, $\xi_{\nu+1}, \dots, \xi_u$ 有连续的本征值, 几率指每一 $\xi_r (r = 1, \dots, \nu)$ 有一指定的值 ξ'_r , 同时每一 $\xi_s (s = \nu + 1, \dots, u)$ 有一值在指定的小区域 ξ'_s 到 $\xi'_s + d\xi'_s$ 之中的几率. 按以前的方法来作, 这个几率为

$$P_{\xi'_1 \dots \xi'_u} d\xi'_{\nu+1} \dots d\xi'_u = |\langle \xi'_1 \dots \xi'_u | x \rangle|^2 d\xi'_{\nu+1} \dots d\xi'_u. \quad (3.52)$$

于是, 在各种情况下, 对各 ξ 的值的几率分布, 都是有所涉及的态相联系的归一化右矢量的表示式的模数的平方给出的.

几率幅 由于这一原因, 可以把组成归一右矢(或左矢)的表示式的数字称为几率幅. 几率幅的模数的平方是一个普通的几率, 或者对那些有连续值的变量, 它是在单位区域内的几率.

非归一化 一个态相应的右矢 $|x\rangle$ 如果不能归一化. 这样, 公式(3.51)或(3.52)仍能用以给出各 ξ 有指定值或有一值在指定的小区域之中的相对几率, 亦即它将正确地给出不同的 ξ' 的几率之比. 这些数 $\langle \xi'_1 \dots \xi'_u | x \rangle$ 因而可以称为相对几率幅.



几率幅 III

对角表象 使上述诸结果成立的表象的特征是, 基矢量是所有 ξ 的共同本征矢量. 它的特征也可用下述要求表述, 即各个 ξ 都由对角矩阵来表示, 容易看出这个条件与前一个是等效的. 通常后一特征表示法更方便的. 将它简单地表述为各个 ξ 在表象中是对角的.

确定性 只要这些 ξ 组成对易可观察量的完全集, 除开基矢量的任意相因子之外, 这一特征表示法就完全决定了表象.

实际计算 在量子力学的实际问题中计算出的几率, 几乎总是从几率幅或相对几率幅的模数的平方得出的. 甚至当关心的值是对易可观察量的一个不完全集的几率时, 也必需首先用引进某些附加的对易可观察量的办法来作出一个完全集, 并求出这个完全集能有指定值的几率(即几率幅的模数的平方), 然后再对附加可观察量的所有可能值进行求和或积分.

做法 为了在实践中引进一个表象, 要做到,

- ① 找出一些可观察量, 它们是希望使之对角化的, 这或者是因为关心它们的几率, 或者是为了数学上简单化的缘故.



几率幅 IV

- ② 必须留心, 一定要它们全是对易的. 这是个必要的条件, 因为对角矩阵总是对易的.
- ③ 然后检查它们是否组成一个完全对易集, 如果不是, 就加进某些另外的对易可观察量, 使之成为完全对易集.
- ④ 建立一正交表象, 使这个完全对易集是对角的.

这样, 除了任意的相因子之外, 表象就完全决定了.

表象变换 我们关心的也可能是同一力学系统的两种表象. 假定在一个表象里, 对易可观察量的完全集 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_u$ 是对角的, 基左矢为 $\langle \xi'_1 \xi'_2 \dots \xi'_u |$, 而在另一个表象里, 另一对易可观察量的完全集 $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_w$ 是对角的, 基左矢是 $\langle \eta'_1 \dots \eta'_w |$. 现在一个右矢 $|P\rangle$ 将有两个表示式, 即 $\langle \xi'_1 \dots \xi'_u | P \rangle$ 与 $\langle \eta'_1 \dots \eta'_w | P \rangle$. 如果 ξ_1, \dots, ξ_v 有分立本征值, ξ_{v+1}, \dots, ξ_u 有连续本征值, 又如果 η_1, \dots, η_x 有分立本征值, $\eta_{x+1}, \dots, \eta_w$ 有连续的本征值,

$$\langle \eta'_1 \dots \eta'_w | P \rangle = \sum_{\xi'_1 \dots \xi'_v} \int \dots \int \langle \eta'_1 \dots \eta'_w | \xi'_1 \dots \xi'_u \rangle$$



几率幅 V

$$d\xi'_{v+1} \cdots d\xi'_u \langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | P \rangle, \quad (3.53)$$

让 ξ 与 η 对换, 得

$$\langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | P \rangle = \sum_{\eta'_1 \cdots \eta'_x} \int \cdots \int \langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | \eta'_1 \cdots \eta'_w \rangle d\eta'_{x+1} \cdots d\eta'_w \langle \eta'_1 \cdots \eta'_w | P \rangle. \quad (3.54)$$

这两式是变换方程, 它们给出, $|P\rangle$ 的一个表示式如何用另一个表示式表示出来.



几率幅 VI

变换函数 任一表示式可以表示为另一表示式的线性组合, 而其系数为下列量

$$\langle \eta'_1 \cdots \eta'_w | \xi'_1 \cdots \xi'_u \rangle, \quad \langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | \eta'_1 \cdots \eta'_w \rangle, \quad (3.55)$$

这些量叫做变换函数. 为联系一个左矢, 或一线性算符的两种表示式, 也可以写出相类似的方程. 变换函数(3.55)式在每一情况下, 都是能使我们从一个表象过渡到另一表象的工具. 变换函数中每一个是另一个的共轭复数, 它们并且满足条件

$$\begin{aligned} & \sum_{\xi'_1 \cdots \xi'_v} \int \cdots \int \langle \eta'_1 \cdots \eta'_w | \xi'_1 \cdots \xi'_u \rangle d\xi'_{v+1} \\ & \cdots d\xi'_u \langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | \eta''_1 \cdots \eta''_w \rangle \\ & = \delta_{\eta'_1 \eta'_2} \cdots \delta_{\eta'_x \eta'_x} \delta(\eta'_{x+1} - \eta''_{x+1}) \cdots \delta(\eta'_w - \eta''_w) \end{aligned} \quad (3.56)$$

以及由 ξ 与 η 对调而得的相应条件.



几率幅 VII

特例 变换函数是几率幅或相对几率幅的特例. 取所有 ξ 与所有 η 都有分立值的情况. 基右矢 $|\eta'_1 \cdots \eta'_w\rangle$ 是归一的, 所以它在 ξ 表象中的表示式 $\langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | \eta'_1 \cdots \eta'_w \rangle$ 是对于一组 ξ' 的值的几率幅. 这些几率幅所关系到的态, 即相应于 $|\eta'_1 \cdots \eta'_w\rangle$ 的态由下述条件定出, 条件是 η_1, \cdots, η_w 的同时测量肯定给出结果 η'_1, \cdots, η'_w . 因此, $|\langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | \eta'_1 \cdots \eta'_w \rangle|^2$ 是对于各 η 肯定有值 η'_1, \cdots, η'_w 的态, 各个 ξ 有值 ξ'_1, \cdots, ξ'_u 的几率. 因为

$$|\langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | \eta'_1 \cdots \eta'_w \rangle|^2 = |\langle \eta'_1 \cdots \eta'_w | \xi'_1 \cdots \xi'_u \rangle|^2,$$

倒易定理 对各 η 肯定有值 η' 的态, 各 ξ 有值 ξ' 的几率, 等于对各 ξ 肯定有值 ξ' 的态, 各 η 有值 η' 的几率.

如果所有的 η 有分立本征值, 而某些 ξ 有连续本征值, $|\langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | \eta'_1 \cdots \eta'_w \rangle|^2$ 仍然给出对 η 肯定有值 η' 的态的 ξ 值的几率分布. 如果某些 η 有连续本征值, $|\eta'_1 \cdots \eta'_w\rangle$ 就不是归一化的, 那时 $|\langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | \eta'_1 \cdots \eta'_w \rangle|^2$ 只给出对 η 肯定有值 η' 的态的 ξ 值的相对几率分布.



关于可观察量函数的若干定理

- 定理3.1. 与可观察量 ξ 对易的线性算符, 必定也与 ξ 的任意函数对易.
- 定理3.2. 线性算符如果与对易可观察量完全集之中的每一个可观察量相对易, 则它是这些可观察量的函数.
- 定理3.3. 如有一可观察量 ξ 及一线性算符 g , 如果与 ξ 对易的任意线性算符也与 g 对易, 那么, g 就是 ξ 的函数.



符号上的发展 I

表象理论 在一个对易可观察量的完全集 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_u$ 是对角的表象中, 任意右矢 $|P\rangle$ 有表达式 $\langle \xi'_1 \cdots \xi'_u | P \rangle$, 或者简写为 $\langle \xi' | P \rangle$. 这个表示式是变量 ξ' 的一个确定函数, 记为 $\psi(\xi')$.

标记 函数 ψ 完全决定了右矢 $|P\rangle$, 可以用来标记这个右矢, 以代替任意的标记 P . 符号上,

$$\begin{aligned} \text{如果 } \langle \xi' | P \rangle &= \psi(\xi'), \\ \text{那么 } |P\rangle &= |\psi(\xi)\rangle. \end{aligned} \quad (3.57)$$

要让 $|P\rangle$ 等于 $|\psi(\xi)\rangle$, 而不是 $|\psi(\xi')\rangle$. 因为 $|P\rangle$ 不是由 ξ 的一组特定本征值所决定, 而是由函数 ψ 的形式所决定.



符号上的发展 II

可观察量函数 若 $f(\xi)$ 是可观察量 ξ_1, \dots, ξ_u 的任意函数, 则 $f(\xi)|P\rangle$ 的表示式

$$\langle \xi' | f(\xi) | P \rangle = f(\xi') \psi(\xi')$$

按照(3.57)式, 令

$$f(\xi) | P \rangle = | f(\xi) \psi(\xi) \rangle .$$

那么

$$f(\xi) | \psi(\xi) \rangle = | f(\xi) \psi(\xi) \rangle . \quad (3.58)$$

新符号规则 竖线|可以不用.

$$\begin{aligned} \text{如果 } & \langle \xi' | P \rangle = \psi(\xi'), \\ \text{那么 } & | P \rangle = \psi(\xi) . \end{aligned} \quad (3.59)$$

如果不致引起混乱, 还可以将 $\psi(\xi)$ 缩写为 ψ .



符号上的发展 III

标准右矢 $\psi(\xi)\rangle$ 可以当成线性算符 $\psi(\xi)$ 与一个右矢的乘积, 这个右矢简单地用没有标记的 \rangle 代表, 称之为 **标准右矢**. 任意右矢都能表示为 ξ 的函数乘以标准右矢.

基右矢 $|P\rangle$ 为基右矢 $|\xi''\rangle$ 时, 若 $\xi_1 \cdots \xi_\nu$ 有分立本征值, $\xi_{\nu+1} \cdots \xi_u$ 有连续本征值, 那么

$$|\xi''\rangle = \delta_{\xi_1 \xi_1''} \cdots \delta_{\xi_\nu \xi_\nu''} \delta(\xi_{\nu+1} - \xi_{\nu+1}'') \cdots \delta(\xi_u - \xi_u''), \quad (3.60)$$

标准右矢的特征条件是, 表示式 $\langle \xi' |$ 在变量 ξ' 的全部区域内都为 1.

进一步缩写 将标准右矢的符号 \rangle 省略. 一般右矢简单地写成可观察量 ξ 的函数, 叫做 **波函数**. 波函数体现的符号系统就是通常大多数用以在量子力学中进行计算的符号系统. **波函数只能被算符左乘**.

左矢 把一个表示式 $\langle Q | \xi' \rangle$ 为 $\phi(\xi')$ 的左矢 $\langle Q |$ 写为 $\langle \phi(\xi) |$. 用此符号时 $|\psi(\xi)\rangle$ 的共轭虚量是 $\langle \psi(\xi) |$. **如果一个右矢的标记包含复数或复函数, 则其共轭虚量左矢的标记应包含共轭复量或共轭复函数**.



符号上的发展 IV

标准左矢 可以把 $\langle \phi(\xi) |$ 当成是线性算符 $\phi(\xi)$ 乘在标准左矢 $\langle |$ 上, $\langle |$ 是) 的共轭虚量. 也可以省略标准左矢, 于是一般的左矢写成 $\phi(\xi)$, 它是波函数的共轭复量. **波函数的共轭复量只能被任意线性算符右乘.**

三量积 形如 $\langle f(\xi) |$ 的三量积, 是一个数, 等于 $f(\xi)$ 对 ξ 的本征值的全部区域求和或积分,

$$\langle f(\xi) | = \sum_{\xi'_1 \cdots \xi'_v} \int \cdots \int f(\xi') d\xi'_{v+1} \cdots d\xi'_u \quad (3.61)$$

复杂力学系统 一个系统的力学变量可以分为两个集, 例如集 A 与集 B , 集 A 中的任一力学变量, 与集 B 中的任意力学变量对易. 一般的力学变量一定可以表示为 A 变量与 B 变量的共同函数. 考虑另外的力学系统, 其中一个系统 A , 力学变量全是 A 变量, 另一个系统 B , 力学变量全是 B 变量. 原来的系统可看成是系统 A 与 B 按照下述方案得到的组合,



符号上的发展 V

数学形式 系统 A 的任意右矢 $|a\rangle$, B 的任意右矢 $|b\rangle$, 假定它们有一乘积 $|a\rangle|b\rangle$, 对这种乘积交换律和分配律成立, 即

$$\begin{aligned}
 |a\rangle|b\rangle &= |b\rangle|a\rangle \\
 \{c_1|a_1\rangle + c_2|a_2\rangle\}|b\rangle &= c_1|a_1\rangle|b\rangle + c_2|a_2\rangle|b\rangle, \\
 |a\rangle\{c_1|b_1\rangle + c_2|b_2\rangle\} &= c_1|a\rangle|b_1\rangle + c_2|a\rangle|b_2\rangle,
 \end{aligned}$$

其中的 c_1 和 c_2 是数. 对任意 A 变量作用于乘积 $|a\rangle|b\rangle$ 上, 是假定 A 变量之作用于因子 $|a\rangle$ 上而与因子 $|b\rangle$ 对易, 对任意 B 变量类似 (这使得每一 A 变量与每一 B 变量对易). 原来系统的任意力学变量都能作用在乘积 $|a\rangle|b\rangle$ 上, 这个乘积可以看成是原来系统的一个右矢, 因而可以写成 $|ab\rangle$. 按此方式, 有基本方程

$$|a\rangle|b\rangle = |b\rangle|a\rangle = |ab\rangle \quad (3.62)$$



符号上的发展 VI

具体表示 A 系统, 可观察量完全集 ξ_A , 基左矢 $\langle \xi'_A |$; B 系统, 可观察量完全集 ξ_B , 基左矢 $\langle \xi'_B |$. 乘积

$$\langle \xi'_A | \langle \xi'_B | = \langle \xi'_A \xi'_B | \quad (3.63)$$

将提供原来系统一个表象的基左矢. 在此表象中, ξ_A 和 ξ_B 都是对角的, 这些 ξ_A 和 ξ_B 在一起组成原来系统对易可观察量的完全集.

右矢表示 从(3.62)和(3.63), 可得

$$\langle \xi'_A | a \rangle \langle \xi'_B | b \rangle = \langle \xi'_A \xi'_B | ab \rangle, \quad (3.64)$$

上式表明, $|ab\rangle$ 的表示式等于 $|a\rangle$ 和 $|b\rangle$ 在它们各自相关表象中的表示式的乘积.

标准右矢 A 系统, $| \rangle_A$; B 系统, $| \rangle_B$. 原来系统, 则为 $| \rangle_A | \rangle_B$, 任意右矢表示为

$$\psi(\xi_A, \xi_B) | \rangle_A | \rangle_B. \quad (3.65)$$



符号上的发展 VII

个别处理 有可能希望对 B 系统用一个特定的表象, 而 A 系统不引入任何特定表象. 此时, A 系统不用标准右矢. 原来系统的任意右矢为

$$|\xi_B\rangle_B, \quad (3.66)$$

其中 $|\xi_B\rangle$ 是针对 A 系统的一个右矢, 也是 ξ_B 的函数, 即对 ξ_B 的每一组值, 它是 A 系统中的一个右矢.

一般推广 三个或更多的集



Poisson括号 I

态和可观察量 至此为止, 已建立了一个普遍的数学方案, 这个方案联系着量子力学中的态与可观察量. 这个方案的显著特点之一是, 可观察量及一般的力学变量, 在此方案中表现为不服从乘法交换律的量.

对易关系 现在, 就有必要去求出一些代替乘法交换律的方程, 即当 ξ 与 η 是任意可观察量或力学变量时, 这些方程将告诉我们 $\xi\eta - \eta\xi$ 的值. 只有当这种方程知道了, 才有一个完整的力学方案来代替经典力学. 这些新方程就称为**量子条件**或称为**对易关系**.

经典规则 经典力学在某些条件下提供力学系统的正确描述, 这些条件即是, 组成系统的粒子与物体具有足够大的质量, 使得伴随观察而来的干扰可以忽略. 经典力学因而必定是量子力学的一个极限情况. 因此, 我们应当期望, 在经典力学中可以找到一些重要概念, 它们是与量子力学中的重要概念相当的; 并且, 根据对经典力学与量子力学之间的类比的普遍性质的了解, 可能希望得到量子力学的一些规则与定理, 它们表现为经典力学中一些周知的结果的简单推广; 特别是, 可以希望得到量子条件, 它们表现为所有力学变量都对易的经典规则的简单推广.¹



Poisson括号 II

坐标和动量 正则坐标 q 与正则动量 p . 任意的力学变量都可以用一组正则坐标与正则动量表示出来.

Poisson括号 在一般力学理论中, 有一个重要的概念, 就是Poisson括号. 任意两个力学变量 u 及 v 有一个Poisson括号, 我们用 $[u, v]$ 代表它, 定义为

$$[u, v] = \sum_r \left\{ \frac{\partial u}{\partial q_r} \frac{\partial v}{\partial p_r} - \frac{\partial u}{\partial p_r} \frac{\partial v}{\partial q_r} \right\}, \quad (4.1)$$

这里, 为了进行微分, 把 u 及 v 看成为一组正则坐标 q_r 与正则动量 p_r 的函数. Poisson括号 $[u, v]$ 是完全定义了的.



Poisson括号 III

性质 从Poisson括号的定义, 即(4.1)式, 立刻就可得到Poisson括号的主要性质.

$$[u, v] = -[v, u], \quad (4.2)$$

$$[u, c] = 0 \quad (4.3)$$

其中 c 是数(它可被当成是力学变量的特例),

$$\left. \begin{aligned} [u_1 + u_2, v] &= [u_1, v] + [u_2, v], \\ [u, v_1 + v_2] &= [u, v_1] + [u, v_2], \end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

$$\left. \begin{aligned} [u_1 u_2, v] &= [u_1, v] u_2 + u_1 [u_2, v], \\ [u, v_1 v_2] &= [u, v_1] v_2 + v_1 [u, v_2]. \end{aligned} \right\} \quad (4.5)$$

还有很容易证明的恒等式

$$[u, [v, w]] + [v, [w, u]] + [w, [u, v]] = 0. \quad (4.6)$$

与方程(4.4)表示, Poisson括号 $[u, v]$ 线性地包含着 u 和 v , 而方程(4.5)则与对乘积微分的一般规则相对应.



Poisson括号 IV

量子类比 现在试图引进量子的Poisson括号, 它将与经典的Poisson括号类似. 假定量子的Poisson括号满足(4.2)-(4.6)各式的全部条件. 在方程(4.5)的第一式中, 因子 u_1 与 u_2 的次序应当在整个方程中不变, 就象我们这里所写出的一样, 对方程(4.5)的第二式中的 v_1 与 v_2 也有同样要求. 这些条件已经足够唯一地决定量子的Poisson括号的形式, 这一点可以从下面的推理看出. 用两种不同的方法算出Poisson括号 $[u_1 u_2, v_1 v_2]$, 因为可以先用两个(4.5)式中的任一个, 即是

$$\begin{aligned}
 [u_1 u_2, v_1 v_2] &= [u_1, v_1 v_2] u_2 + u_1 [u_2, v_1 v_2] \\
 &= \{[u_1, v_1] v_2 + v_1 [u_1, v_2]\} u_2 \\
 &\quad + u_1 \{[u_2, v_1] v_2 + v_1 [u_2, v_2]\} \\
 &= [u_1, v_1] v_2 u_2 + v_1 [u_1, v_2] u_2 \\
 &\quad + u_1 [u_2, v_1] v_2 + u_1 v_1 [u_2, v_2],
 \end{aligned}$$



Poisson括号 V

以及

$$\begin{aligned} [u_1 u_2, v_1 v_2] &= [u_1, v_1 v_2] u_2 + u_1 [u_2, v_1 v_2] \\ &= [u_1, v_1] u_2 v_2 + u_1 [u_2, v_1] v_2 \\ &\quad + v_1 [u_1, v_2] u_2 + v_1 u_1 [u_2, v_2]. \end{aligned}$$

令这两个结果相等, 得到

$$[u_1, v_1](u_2 v_2 - v_2 u_2) = (u_1 v_1 - v_1 u_1)[u_2, v_2].$$

因为此条件对 u_1 与 v_1 永远成立, 与 u_2 与 v_2 完全无关, 必然有

$$\begin{aligned} u_1 v_1 - v_1 u_1 &= i\hbar [u_1, v_1] \\ u_2 v_2 - v_2 u_2 &= i\hbar [u_2, v_2] \end{aligned}$$

其中 \hbar 必然既与 u_1 与 v_1 无关, 也与 u_2 与 v_2 无关, 并且还必然与 $(u_1 v_1 - v_1 u_1)$ 对易. 由此得知, \hbar 必定是简单的数. 我们希望两个实变数的Poisson括号是实的, 象在经典理论中一样; 而这就要求,



Poisson括号 VI

当这里引进了系数 i 时, \hbar 应为一实数. 于是, 任意两变量 u 与 v 的量子括号 $[u, v]$ 的下列定义,

$$uv - vu = i\hbar[u, v], \quad (4.7)$$

其中, \hbar 是一个新的普适恒量, 它的量纲是作用量. 为使理论可能与实验一致, 必须取 \hbar 等于 $h/2\pi$, 其中 h 是由Planck提出的普适恒量, 一般称之为Planck恒量. 容易验证, 量子Poisson括号满足所有(4.2), (4.3), (4.4), (4.5)与(4.6)式等条件.



Poisson括号 VII

量子条件 寻找量子条件的问题, 现在简化为在量子力学中决定Poisson括号的问题. (4.7)式所定义的量子的Poisson括号与(4.1)式所定义的经典Poisson括号之间的强烈类似性, 使我们作出假定, 量子的Poisson括号, 或者至少是其中的较简单的, 与相应的经典Poisson括号有相同的值. 最简单的Poisson括号是那些包含正则坐标与正则动量本身的Poisson括号, 它们在经典理论中有值如下,

$$\left. \begin{aligned} [q_r, q_s] &= 0, & [p_r, p_s] &= 0, \\ [q_r, p_s] &= \delta_{rs}. \end{aligned} \right\} \quad (4.8)$$

因而假定, 相应的量子的Poisson括号也有(4.8)式给出之值. 借助(4.7)式消去量子的Poisson括号, 就得到方程

$$\left. \begin{aligned} q_r q_s - q_s q_r &= 0, & p_r p_s - p_s p_r &= 0, \\ q_r p_s - p_s q_r &= i\hbar \delta_{rs}. \end{aligned} \right\} \quad (4.9)$$

这些就是**基本量子条件**. 它们指明, 在正则坐标与正则动量之间, 不对易性在于何处.



Poisson括号 VIII

计算基础 它们也为计算其他力学变量间的对易关系提供了一个基础. 例如, 如果 ξ 与 η 是 q 与 p 的任意两个函数, 并可表示为幂级数, 可重复地运用(4.2), (4.3), (4.4)与(4.5)式的规则而把 $\xi\eta - \eta\xi$ 或 $[\xi, \eta]$ 表为(4.8)式给出的基本Poisson括号, 并从而计算出来. 在简单的情况下, 结果常常与经典结果是相同的, 或者与经典结果的区别仅在于要求在乘积中各因子有一特殊的次序, 这种次序在经典理论中当然是不重要的. 即令当 ξ 与 η 是 q 与 p 的更一般的函数, 不能表示为幂级数, 方程(4.9)仍然足以决定 $\xi\eta - \eta\xi$ 的值. 因此, 对于所有那些有经典类比并能用正则坐标与正则动量来描述的力学系统, 方程(4.9)给出了寻找量子条件问题的解答. 但是这样的系统并未包括量子力学中全部可能的系统.



Poisson括号 IX

经典极限 方程(4.7)与(4.9)为量子力学与经典力学之间的类比提供了基础. 它们表明, 经典力学可以看成是, 量子力学当 \hbar 趋于零时的极限情况. 在量子力学中Poisson括号是一纯粹的代数概念, 因而是比经典Poisson括号更为基本的概念, 经典Poisson括号只能对于一组正则坐标与正则动量来定义. 为此原因, 正则坐标与正则动量在量子力学中的重要性就要比在经典力学中小些, 事实上, 在量子力学里可以有一个正则坐标与正则动量不存在的系统, 而仍能给Poisson括号以意义. 这样的系统会是一个没有经典类比的系统, 当然不能用这里描述的方法来得到它的量子条件.



Poisson括号 X

不同自由度 从方程(4.9), 我们看到, 有不同下角标 r 与 s 的两个变量总是对易的. 由此得出, 当 r 与 s 不同时, q_r 与 p_r 的任意函数将与 q_s 与 p_s 的任意函数相互对易. r 的不同值相应于力学系统的不同自由度, 联系于不同自由度的力学变量都是对易的. 这个规则因为是从(4.9)是推导出的, 仅仅在力学系统有经典类比时才是证明了的; 但是, 我们假定它一般地成立. 这样就对于不存在正则坐标与正则动量的力学系统寻求量子条件的问题, 作出了一个开端, 只要能对不同自由度给以意义即可, 而借助于物理了解, 有时是能够做到这一点的.



Poisson括号 XI

集合划分 可以把力学变量划分成几个集合，每一集合中的任意力学变量与另一集合中的任意力学变量相对易，我们看到了这种划分的物理意义了。每一集合相应于某些自由度，或者可能就是相应于一个自由度。这个划分可能相应于把力学系统分解成它的组成部分的物理过程，其中每一组成部分能够本身自成一物理系统，另外一种可能是，这种划分也可能仅仅是一数学过程，它把力学系统分解为在物理上不能分开的自由度，例如，由有内部结构的粒子组成的系统，就可能分为描述粒子质心运动的自由度与那些描述内部结构的自由度。

¹场连同其中的电荷的作用量表示为(朗道 等, 2012)

$$S = - \int mc ds + \int \frac{e}{c} A_{\mu} dx^{\mu} + \frac{i}{16\pi c} \int F_{\mu\nu}^2 d\Omega$$

其中 $d\Omega = dx dy dz d\tau$, $d\tau = ic dt$, $F_{\mu\nu} = \frac{\partial A_{\nu}}{\partial x^{\mu}} - \frac{\partial A_{\mu}}{\partial x^{\nu}}$.



Schrödinger表象 I

坐标表象 研究一个具有 n 个自由度而又有经典类比的力学系统, 因而可以用正则坐标与正则动量 q_r, p_r ($r = 1, 2, \dots, n$)来描述. 假定坐标 q_r 全是可观察量, 并有连续范围的本征值. 建立 q 为对角的表象. 此表象称为**坐标表象**.

完全对易集 对这种力学系统, 产生了 q 是否组成完全对易集的问题. 一眼看上去, 它们是组成完全对易集这一点似乎是很显然的. 假定它们的确如此, 由于 q 组成完全对易集, 这个表象就固定了, 只是其中还有任意的相因子.

一个坐标 考虑 $n = 1$ 的情况, 这时只有一个 q 与一个 p , 满足

$$qp - pq = i\hbar. \quad (4.10)$$

任意右矢可以写成标准右矢的符号 $\psi(q)\rangle$.



Schrödinger表象 II

微商 由它可以组成另一右矢 $\frac{d\psi}{dq}\rangle$, 其表示式是原来右矢表示式的微商. 这一新右矢是原来右矢的线性函数, 并因而是某一线性算符作用于原来右矢上的结果. 称此线性算符为 $\frac{d}{dq}$, 就有

$$\frac{d}{dq} \psi\rangle = \frac{d\psi}{dq}\rangle. \quad (4.11)$$

对所有函数 ψ 成立的方程(4.11)定义了线性算符 $\frac{d}{dq}$. 我们有

$$\frac{d}{dq}\rangle = 0. \quad (4.12)$$



Schrödinger表象 III

作用于左矢 把它作用于一个左矢 $\langle \phi(q)$ 上, 乘积 $\langle \phi \frac{d}{dq}$ 由下式定义,

$$\left\{ \left\langle \phi \frac{d}{dq} \right\rangle \psi \right\rangle = \left\langle \phi \left\{ \frac{d}{dq} \psi \right\} \right\rangle, \quad (4.13)$$

它对所有函数 $\psi(q)$ 成立. 取表示式, 得²

$$\int \left\langle \phi \frac{d}{dq} \middle| q' \right\rangle dq' \psi(q') = \int \phi(q') dq' \frac{d\psi(q')}{dq'}. \quad (4.14)$$

用分部积分法把右边进行变换, 得

$$\int \left\langle \phi \frac{d}{dq} \middle| q' \right\rangle dq' \psi(q') = - \int \frac{d\phi(q')}{dq'} dq' \psi(q'), \quad (4.15)$$

只要积分上下限的贡献为零, 这一点给出

$$\left\langle \phi \frac{d}{dq} \middle| q' \right\rangle = - \frac{d\phi(q')}{dq'} = - \frac{d\phi(q')}{dq'},$$



Schrödinger表象 IV

它表明

$$\langle \phi | \frac{d}{dq} = - \left\langle \frac{d\phi}{dq} \right|. \quad (4.16)$$

因此, $\frac{d}{dq}$ 向左边作用于波函数的共轭复量, 其意义为对 q 进行微分并加一负号.

条件 这个结果的正确性取决于是否能够使(4.14)是过渡到(4.15)式, 这一点要求我们必须限制在那些左矢与右矢, 使它们相应于那些满足适当的边界条件的波函数. 通常在实际上成立的边界条件是, 它们在边界上为零. 这些条件并不限制理论在物理上的应用, 而是正相反, 它们通常也正是从物理基础出发所要求的.

纯虚算符 从(4.16)式知 $\langle \frac{d\psi}{dq} |$ 或 $\langle \frac{d\psi}{dq} |$ 的共轭虚量是 $\langle \frac{d\bar{\psi}}{dq}$ 或 $-\langle \bar{\psi} \frac{d}{dq}$, 注意到这一点就能计算出线性算符 $\frac{d}{dq}$ 的共轭复量. 由此得 $\frac{d}{dq}$ 的共轭复量是 $-\frac{d}{dq}$, 所以, $\frac{d}{dq}$ 是一个纯虚的线性算符.



Schrödinger表象 V

表示式 为得到 $\frac{d}{dq}$ 的表示式, 应用公式(3.60), 就有

$$|q''\rangle = \delta(q - q'')\rangle, \quad (4.17)$$

所以

$$\frac{d}{dq} |q''\rangle = \frac{d}{dq} \delta(q - q'')\rangle, \quad (4.18)$$

因而

$$\left\langle q' \left| \frac{d}{dq} \right| q'' \right\rangle = \frac{d}{dq'} \delta(q' - q''). \quad (4.19)$$

$\frac{d}{dq}$ 的表示式中包含有 δ 函数的微分.



Schrödinger表象 VI

对易关系 计算 $\frac{d}{dq}$ 与 q 的对易关系,

$$\frac{d}{dq} q\psi\rangle = \frac{d(q\psi)}{dq}\rangle = q\frac{d}{dq}\psi\rangle + \psi\rangle. \quad (4.20)$$

因为此式对任意右矢 $\psi\rangle$ 成立,

$$\frac{d}{dq}q - q\frac{d}{dq} = 1. \quad (4.21)$$

把此结果与(4.10)式比较, 我们看到 $-i\hbar\frac{d}{dq}$ 与 q 的对易关系和 p 与 q 的对易关系是相同的.



Schrödinger表象 VII

推广 把上述工作推广到任意 n 的情况, 把一般右矢写为 $|\psi(q_1 \cdots q_n)\rangle = |\psi\rangle$, 并引进个线性算符 $\frac{\partial}{\partial q_r}$ ($r = 1, \cdots, n$), 它们能按照下列公式作用于右矢 $|\psi\rangle$,

$$\frac{\partial}{\partial q_r} |\psi\rangle = \left| \frac{\partial \psi}{\partial q_r} \right\rangle, \quad (4.22)$$

此式相当于(4.11)式, 也有

$$\left| \frac{\partial}{\partial q_r} \right\rangle = 0 \quad (4.23)$$

相当于(4.12)式. 如果限制于研究那些左矢与右矢. 它们相应于满足边界条件的波函数, 则这些线性算符也能按照公式

$$\langle \phi | \frac{\partial}{\partial q_r} = - \left\langle \frac{\partial \phi}{\partial q_r} \right| \quad (4.24)$$

作用于左矢, 此式相当于(4.16)式.



Schrödinger表象 VIII

因此, $\frac{\partial}{\partial q_r}$ 能向左边作用于波函数的共轭复量, 此时, 它的意义是对 q_r 的偏微分并加一负号. 与前面一样, 发现, 每个 $\frac{\partial}{\partial q_r}$ 都是纯虚的线性算符. 相当于(4.21)式, 有对易关系

$$\frac{\partial}{\partial q_r} q_s - q_s \frac{\partial}{\partial q_r} = \delta_{rs}. \quad (4.25)$$

还有

$$\frac{\partial}{\partial q_r} \frac{\partial}{\partial q_s} \psi \rangle = \frac{\partial \psi}{\partial q_r \partial q_s} \rangle = \frac{\partial}{\partial q_s} \frac{\partial}{\partial q_r} \psi \rangle, \quad (4.26)$$

它表明

$$\frac{\partial}{\partial q_r} \frac{\partial}{\partial q_s} = \frac{\partial}{\partial q_s} \frac{\partial}{\partial q_r}. \quad (4.27)$$



Schrödinger表象 IX

把(4.25)式和式(4.27)与

$$\left. \begin{aligned} q_r q_s - q_s q_r &= 0, & p_r p_s - p_s p_r &= 0, \\ q_r p_s - p_s q_r &= i\hbar \delta_{rs}. \end{aligned} \right\}$$

比较, 线性算符 $-i\hbar \frac{\partial}{\partial q_r}$ 与 q 的对易关系和 p 与 q 的对易关系相同; 它们自己之间的对易关系也与各 p 之间的对易关系相同.

可以取

$$p_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_r} \quad (4.28)$$

而不引起任何前后矛盾.

这种可能性使我们看到, q 一定组成可观察量的完全对易集, 因为这就意味着 q 与 p 的任何函数都可以看成是 q 与 $-i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$ 的函数, 因而除非它是只含 q 的函数, 否则它就不能与所有的 q 对易.



Schrödinger表象 X

方程(4.28)并非必然成立的. 但在任何情况下, $p_r + i\hbar \frac{\partial}{\partial q_r}$ 每一个都与所有的 q 对易, 所以它们每一个都是 q 的函数, 从定理3.2得到

$$p_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_r} + f_r(q). \quad (4.29)$$

因为 p_r 和 $-i\hbar \frac{\partial}{\partial q_r}$ 都是实的, $f_r(q)$ 必定是实的. 对 q 的任意函数 f 有

$$\frac{\partial}{\partial q_r} f\psi\rangle = f \frac{\partial}{\partial q_r} \psi\rangle + \frac{\partial f}{\partial q_r} \psi\rangle,$$

它表明

$$\frac{\partial}{\partial q_r} f - f \frac{\partial}{\partial q_r} = \frac{\partial f}{\partial q_r} \quad (4.30)$$

现在借助于(4.29)式, 可以推导出普适公式

$$p_r f - f p_r = -i\hbar \frac{\partial f}{\partial q_r}. \quad (4.31)$$

Schrödinger表象 XI

这个公式也可以用Poisson括号的符号写为

$$[f, p_r] = \frac{\partial f}{\partial q_r}. \quad (4.32)$$

它与在经典理论中得到的完全一样.

进一步地, 由(4.27)和(4.29)式

$$(p_r - f_r)(p_s - f_s) = (p_s - f_s)(p_r - f_r)$$

借助于量子条件 $p_r p_s = p_s p_r$, 此式简化为

$$p_r f_s + f_r p_s = p_s f_r + f_s p_r;$$

借助于(4.31)式, 上式又简化为

$$\frac{\partial f_s}{\partial q_r} = \frac{\partial f_r}{\partial q_s}, \quad (4.33)$$



Schrödinger表象 XII

它表明, 函数 f_r 的形式都是

$$f_r = \frac{\partial F}{\partial q_r}, \quad (4.34)$$

其中 F 与 r 无关. 方程(4.29)现在变成

$$p_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_r} + \frac{\partial F}{\partial q_r}. \quad (4.35)$$

相因子 我们一直应用了一个表象, 这个表象只确定到一定的程度, 即 q 一定是对角的, 但还包括着任意的相因子. 如果相因子变了, 算符 $\frac{\partial}{\partial q_r}$ 也应发生变化.

把相因子作适当变化, 能否使(4.35)式中的 F 为零, 从而能使方程(4.28)成立?



Schrödinger表象 XIII

用星号来表明对应于有新相因子的新表象的量, 我们就将得到新的基左矢与以前的基左矢之间的关系为

$$\langle q'_1 \cdots q'_n | = e^{i\gamma'} \langle q'_1 \cdots q'_n | \quad (4.36)$$

其中 $\gamma' = \gamma(q')$ 是 q' 的实函数. 一个右矢的新表示式是原来表示式乘以 $e^{i\gamma'}$, 表明 $e^{i\gamma'} \psi^* = \psi$, 所以我们得到新的标准右矢与原来标准右矢之间的联系为

$$| \rangle^* = e^{-i\gamma} | \rangle. \quad (4.37)$$



Schrödinger表象 XIV

与(4.22)式相对应, 新的线性算符 $\left(\frac{\partial}{\partial q_r}\right)^*$ 满足

$$\left(\frac{\partial}{\partial q_r}\right)^* \psi \rangle^* = \frac{\partial \psi \rangle^*}{\partial q_r} = e^{-i\gamma} \frac{\partial \psi \rangle}{\partial q_r},$$

这里用了(4.37)式. 利用(4.22)式, 上式就给出

$$\left(\frac{\partial}{\partial q_r}\right)^* \psi \rangle^* = e^{-i\gamma} \frac{\partial \psi \rangle}{\partial q_r} = e^{-i\gamma} \frac{\partial}{\partial q_r} e^{i\gamma} \psi \rangle^*,$$

这表明

$$\left(\frac{\partial}{\partial q_r}\right)^* = e^{-i\gamma} \frac{\partial}{\partial q_r} e^{i\gamma} \quad (4.38)$$

或者借助于(4.30)式, 有

$$\left(\frac{\partial}{\partial q_r}\right)^* = \frac{\partial}{\partial q_r} + i \frac{\partial \gamma}{\partial q_r}. \quad (4.39)$$

Schrödinger表象 XV

选择 γ , 使

$$F = \hbar\gamma + \text{const.}, \quad (4.40)$$

(4.35)式就变成

$$p_r = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial q_r} \right)^*. \quad (4.41)$$

方程(4.40)决定了 γ , 只是还有一任意常数, 所以这个表象是确定到一个任意常数的相因子.

建立一个使 q 是对角的, 同时使方程(4.28)成立的表象是可能的. 这个表象对许多问题是非常有用的表象. 它将被称为 **Schrödinger表象**.



Schrödinger表象 XVI

Schrödinger在1926年作出他对量子力学的最初表达式时正是使用了这种表象的. 只要有正则坐标 q 与正则动量 p , 就有Schrödinger表象存在, 而且这个表象为这些 q 与 p 所完全决定, 只差到一个任意的常数相因子. 它有很方便之处, 原因是它容许我们把形式为 p 的幂级数的 q 与 p 的任意代数函数直接地表示为微分算符, 例如, 如果 $f(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$ 是这样的函数, 我们就有

$$\begin{aligned} f(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) \\ = f\left(q_1, \dots, q_n, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_n}\right), \end{aligned} \quad (4.42)$$

只要我们在用 $-i\hbar \frac{\partial}{\partial q_r}$ 代替 p_r 并保持乘积中因子的次序不变.



Schrödinger表象 XVII

从(4.23)式与(4.28)式, 有

$$\rho_r \rangle = 0. \quad (4.43)$$

在Schrödinger表象中的标准右矢是所有动量的共同本征右矢, 属于本征值零. 还有Schrödinger表象的基矢量的某些性质. 方程(4.22)给出

$$\begin{aligned} \langle q'_1 \cdots q'_n | \frac{\partial}{\partial q_r} \psi \rangle &= \langle q'_1 \cdots q'_n | \frac{\partial \psi}{\partial q_r} \rangle \\ &= \frac{\partial \psi(q'_1 \cdots q'_n)}{\partial q'_r} \\ &= \frac{\partial}{\partial q'_r} \langle q'_1 \cdots q'_n | \psi \rangle. \end{aligned}$$

因而

$$\langle q'_1 \cdots q'_n | \frac{\partial}{\partial q_r} = \frac{\partial}{\partial q'_r} \langle q'_1 \cdots q'_n |, \quad (4.44)$$

Schrödinger表象 XVIII

所以

$$\langle q'_1 \cdots q'_n | p_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q'_r} \langle q'_1 \cdots q'_n | . \quad (4.45)$$

同样地, 方程(4.24)导出

$$p_r |q'_1 \cdots q'_n\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial q'_r} |q'_1 \cdots q'_n\rangle . \quad (4.46)$$

²一般地, 若定义

$$\langle q' | \phi \rangle = \phi(q'),$$

则

$$\langle \phi | q' \rangle = \overline{\phi(q')}$$

这里为简化符号, 暂记

$$\langle \phi | q' \rangle = \phi(q')$$



动量表象 I

一个自由度 取一个自由度为1并可以用 q 与 p 描述的系统, q 的本征值从 $-\infty$ 到 $+\infty$, 并取 p 的一个本征右矢 $|p'\rangle$. 它在Schrödinger表象中的表示式 $\langle q'|p'\rangle$ 满足

$$p' \langle q'|p'\rangle = \langle q'|p|p'\rangle = -i\hbar \frac{d}{dq'} \langle q'|p'\rangle.$$

这是 $\langle q'|p'\rangle$ 的一个微分方程, 其解为

$$\langle q'|p'\rangle = c' e^{ip'q'/\hbar}, \quad (4.47)$$

其中 $c' = c(p')$ 是与 q' 无关的, 但可以包含 p' .



动量表象 II

表示式 $\langle q' | p' \rangle$ 不满足在 $q' = \pm\infty$ 时为零的边界条件. 如果取 p 的第二个属于另一本征值 p'' 的本征右矢 $|p''\rangle$, 其表示式为

$$\langle q' | p'' \rangle = c'' e^{ip''q'/\hbar},$$

则

$$\begin{aligned} \langle p' | p'' \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \langle p' | q' \rangle dq' \langle q' | p'' \rangle \\ &= \bar{c}' c'' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(p' - p'')q'/\hbar} dq'. \end{aligned} \quad (4.48)$$



动量表象 III

积分问题 按照通用的收敛定义, 这个积分不是收敛的. 为了整顿这个理论, 对范围扩展到无穷大的积分的收敛采取一个新的定义, 一个积分如果它对上限 q' 的值形如 $\cos aq'$ 或 $\sin aq'$ (a 是一个不为零的实数), 则当 q' 趋于无穷大时这个值就被当作为零, 也就是取振动的平均值, 并且对 q' 的下限趋于负无穷大时采用同样办法, 这样的定义就使(4.48)式的右边当 $p'' \neq p'$ 时为零, 因而使正交性定理恢复有效. 左矢或右矢的表示式所必须满足的边界条件就变宽了, 即允许这个表示式在 q' 趋于正无穷大或负无穷大时象 $\cos aq'$ 或 $\sin aq'$ 一样振荡.

当 p'' 很接近 p' 时, (4.48)式的右边包含 δ 函数. 为计算出它, 需要对于实数 a 的下列公式

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{iax} dx = 2\pi\delta(a), \quad (4.49)$$



动量表象 IV

借助于(4.49)式, (4.48)式就变为

$$\begin{aligned}\langle p' | p'' \rangle &= \overline{c'} c'' 2\pi \delta[(p' - p'')/\hbar] = \overline{c'} c'' h \delta(p' - p'') \\ &= |c'|^2 h \delta(p' - p'').\end{aligned}\quad (4.50)$$

我们已经得到 p 的一个属于任意实本征值 p' 的本征右矢, 它的表示式由(4.47)式给出, 任意右矢 $|X\rangle$ 能够展成 p 的这些本征右矢之和, 因为它的表示式 $\langle q' | X \rangle$ 能用 Fourier 分析展开成表示式(4.47)之和. 由此得出, 动量 p 是可观察量, 这是与动量可以被观察到的实验结果相一致的.



动量表象 V

在 p 与 q 之间, 现在显出了对称性. 它们二者都是可观察量, 本征值都从 $-\infty$ 到 $+\infty$, 并且, 如果把 q 与 p 互换, 同时把 i 写为 $-i$, 则联系 p 与 q 的对易关系, 保持不变. 我们已建立了一个表象, 其中 q 是对角的, 而 $p = -i\hbar \frac{d}{dq}$. 从对称性推出, 我们也可以建立另一个表象, 其中 p 是对角的, 而

$$q = i\hbar \frac{d}{dp}, \quad (4.51)$$

定义算符 $\frac{d}{dp}$ 的程序与用来定义 $\frac{d}{dq}$ 的程序是一样的. 这个表象将称为动量表象.

比起前面的Schrödinger表象, 动量表象的用途较小, 因为Schrödinger表象使我们能够把那些是 p 的幂级数的 p 与 q 的任意函数, 表示为微分算符, 而动量表象则使我们能够把那些是 q 的幂级数的 p 与 q 的任意函数, 表示为微分算符, 可是力学里重要的量几乎总是 p 的幂级数, 而往往不是 q 的幂级数. 虽然如此, 动量表象对某些问题还是有价值的.



动量表象 VI

联系这两个表象的变换函数 $\langle q' | p' \rangle$. 动量表象的基右矢 $|p'\rangle$ 都是 p 的本征右矢, 它们的 Schrödinger 表示式 $\langle q' | p' \rangle$ 由 (4.47) 式给出, 其中系数 c' 需要作适当的选择. 这些基右矢的相因子必须选择得能使 (4.51) 式成立.

实现这个条件的最容易方法是利用上面所讲的 p 与 q 之间的对称性, 按照这种对称性, 如果交换 p' 与 q' 并 $-i$ 用代 i , 则 $\langle q' | p' \rangle$ 必须变成 $\langle p' | q' \rangle$. 由于 $\langle q' | p' \rangle$ 等于 (4.47) 式的右边, 而 $\langle p' | q' \rangle$ 等于其共轭复量, 所以 c' 必须与 p' 无关. 因此, c' 就是一个数 c . 再者,

$$\langle p' | p'' \rangle = \delta(p' - p''),$$

与 (4.50) 式比较, 它表明 $|c| = h^{-1/2}$. 可以在两个表象中选择适当的任意常数相因子, 使 $c = h^{-1/2}$, 得到变换函数为

$$\langle q' | p' \rangle = h^{-1/2} e^{ip'q'/\hbar}. \quad (4.52)$$



动量表象 VII

推广到有 n 个自由度的系统, 它可以用 n 个 p 与 n 个 q 来描述, 每个 q 的本征值从 $-\infty$ 到 $+\infty$. 这时, 每个 p 就将是一个可观察量, 其本征值从 $-\infty$ 到 $+\infty$, 而且在 q 的集合与 p 的集合之间具有对称性, 如果交换每个 q_r 与相应的 p_r , 并用 i 代替 $-i$, 对易关系保持不变. 我们也能建立一个动量表象, 其中 p 是对角的. 而每一个 q_r 为

$$q_r = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_r}. \quad (4.53)$$

联系动量表象与 Schrödinger 表象的变换函数, 将等于把每一自由度分别考虑而得的各变换函数之积, 因此

$$\begin{aligned} \langle q'_1 q'_2 \cdots q'_n | p'_1 p'_2 \cdots p'_n \rangle &= \langle q'_1 | p'_1 \rangle \langle q'_2 | p'_2 \rangle \cdots \langle q'_n | p'_n \rangle \\ &= h^{-n/2} e^{i(p'_1 q'_1 + p'_2 q'_2 + \cdots + p'_n q'_n) / \hbar}. \end{aligned} \quad (4.54)$$



Heisenberg不确定性原理 I

表象之间关系 对于一个自由度为1的系统, 右矢 $|X\rangle$ 的Schrödinger表示式与动量表示式之间的关系为

$$\begin{cases} \langle p'|X\rangle = h^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ip'q'/\hbar} dq' \langle q'|X\rangle, \\ \langle q'|X\rangle = h^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ip'q'/\hbar} dp' \langle p'|X\rangle. \end{cases} \quad (4.55)$$

波包 一个函数, 在一个区域(宽度为 $\Delta q'$)外任何地方的值都很小, 而此区域内函数是近似周期性的, 有确定的频数. 对此波包的Fourier分析得到, 除了此频数邻近区域的振幅外, 其他Fourier分量的振幅都很小, 振幅不是很小的分量将充满一个宽度为 $1/\Delta q'$ 的频带.



Heisenberg不确定性原理 II

不确定性原理 在方程(4.55)的第一式中, 变量 $(2\pi)^{-1}p'/\hbar = p'/h$ 起频数的作用. 若 $\langle q'|X\rangle$ 有波包的形式, 此波包的Fourier分量的振幅组成的函数 $\langle p'|X\rangle$ 将在 p' 空间某一区域之外到处都很小, 此区域的宽度是 $\Delta p' = h/\Delta q'$.

对波包表示的一个态, 测量 q 时几乎肯定得到结果为在宽度 $\Delta q'$ 的一个区域里的值, 而测量 p 时几乎肯定得到结果为在宽度 $\Delta p'$ 的一个区域里的值. 对于此态, q 的误差为 $\Delta q'$, p 的误差为 $\Delta p'$. 两误差的乘积为

$$\Delta q' \Delta p' = h. \quad (4.56)$$

称该方程为Heisenberg不确定原理. 它清楚地表明, 当两个不对易的可观察量是正则坐标和正则动量时, 对任意的特定态同时给这两个可观察量赋予数值的可能性所受的限制



位移算符 I

位移 态与力学变量之间的关系方案，基本上是一个物理的方案，所以，如果某些态与力学变量是由某一关系相联系着的话，那么，在把它全部以一定方式位移时，新的态与力学变量应该仍旧由同一关系相联系。

确定性 态或可观察量的位移，在物理上是完全确定的过程。力学变量的位移必须确定到刚好与可观察量的位移同样的程度，这是由于力学变量与可观察量之间有紧密的数学联系。位移前的态或力学变量，加上位移的方向与大小，就唯一地决定了位移后的态或力学变量。

矢量位移 但是，右矢量的位移却不是这样确定的事。如果取某一右矢量，它将表示某一态，可以对这个态进行位移而得到一个完全确定的新态，但是这个新态并不能决定位移后的右矢，而只是决定了位移后的右矢的方向。如要求位移后的右矢与位移前的右矢有相同的长度，就有助于确定位移后的右矢，但是即令如此，它仍然可能乘以任意的相因子。



位移算符 II

规则 利用的法则是, 各态之间的迭加关系在位移下保持不变. 各态之间的迭加关系在数学上表示为相应于这些态的右矢间的线性方程, 例如

$$|R\rangle = c_1 |A\rangle + c_2 |B\rangle, \quad (4.57)$$

其中 c_1 与 c_2 是数; 而且, 迭加关系的不变性要求, 位移后的各态相应的右矢之间有同样的线性方程—在我们的例子里, 如果位移后的态相应于 $|Rd\rangle$, $|Ad\rangle$, $|Bd\rangle$, 则它们满足

$$|Rd\rangle = c_1 |Ad\rangle + c_2 |Bd\rangle. \quad (4.58)$$

取这些右矢为位移后的右矢, 而不取将它们乘以任意互不相关的各相因子以后所得的右矢; 若按后一取法, 则位移后的右矢会满足一个系数 c_1 与 c_2 同前不同的线性方程. 现在, 在位移后的右矢里留下的唯一任意性在于, 对所有的位移后的右矢, 可乘以单一的任意相因子.



位移算符 III

不变性 右矢间的线性方程在位移时保持不变, 亦即只要(4.57)式成立, 就有(4.58)式一类的相应方程成立, 这个条件的意义是, 位移后的右矢是位移前的右矢的线性函数, 因而每个位移后的右矢 $|Pd\rangle$ 是某个线性算符作用于相应的位移前的右矢 $|P\rangle$ 的结果. 用符号表示为

$$|Pd\rangle = D |P\rangle, \quad (4.59)$$

其中 D 是与 $|P\rangle$ 无关的线性算符, 它只有位移决定. 可以有一个任意相因子乘在所有位移后的右矢之上这一点, 导致 D 也只决定到含有模数为1的任意数值因子的程度.

与右矢的位移按上述方式成为确定的同时, 左矢的位移通过左矢是右矢的共轭虚量的关系, 当然也在同样程度上成为确定的了. 现在可以断言, 右矢, 左矢以及力学变量之间的任何符号的方程, 当其中出现的每个符号都进行位移时, 必须保持为不变式, 原因是这样的方程有某种物理意义, 在位移时, 这种物理意义不会发生变化.



位移算符 IV

取方程

$$\langle Q|P\rangle = c$$

为例, 其中 c 是一数, 这时, 我们必然有

$$\langle Qd|Pd\rangle = c = \langle Q|P\rangle. \quad (4.60)$$

利用(4.59)式的共轭虚量, 用 Q 代替 P , 得

$$\langle Qd| = \langle Q|\bar{D}. \quad (4.61)$$

因而(4.60)式给出

$$\langle Q|\bar{D}D|P\rangle = \langle Q|P\rangle.$$

因为此式对任意的 $\langle Q|$ 与 $|P\rangle$ 成立, 我们一定有

$$\bar{D}D = 1, \quad (4.62)$$

这结果给出一个 D 所必须满足的普遍条件.



位移算符 V

作为第二个例子, 取方程

$$v |P\rangle = |R\rangle,$$

其中 v 是任意力学变量. 用 v_d 代表位移后的力学变量, 必然有

$$v_d |Pd\rangle = |Rd\rangle.$$

借助于(4.59)式,

$$v_d |Pd\rangle = D |R\rangle = Dv |P\rangle = DvD^{-1} |Pd\rangle.$$

因为 $|Pd\rangle$ 可以是任何右矢, 必须有

$$v_d = DvD^{-1}. \quad (4.63)$$

此式表明, 与决定左矢和右矢的位移一样, 线性算符 D 也决定了力学变量的位移, 注意在 D 中的模数为1的任意数值因子不影响 v_d , 也不影响(4.62)式的成立.



位移算符 VI

转到无穷小的位移, 即取位移为沿着 x 轴方向移过距离 δx , 并使 $\delta x \rightarrow 0$. 根据物理的连续性应当期望, 位移后的右矢 $|Pd\rangle$ 趋向于原来的右矢 $|P\rangle$, 进一步地, 极限

$$\lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{|Pd\rangle - |P\rangle}{\delta x} = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{D - 1}{\delta x} |P\rangle$$

是存在的. 这一点要求极限

$$\lim_{\delta x \rightarrow 0} (D - 1)/\delta x \quad (4.64)$$

应当存在. 这个极限是一个线性算符, 称之为 x 方向的位移算符, 并用 d_x 代表它. 令乘在 D 上的任意数值因子 $e^{i\gamma}$ (γ 是实数) 当 $\delta x \rightarrow 0$ 是必须趋于1, 这样, 它在 d_x 中也引入一个任意性, 即是 d_x 可以代换为

$$\lim_{\delta x \rightarrow 0} (De^{i\gamma} - 1)/\delta x = \lim_{\delta x \rightarrow 0} (D - 1 + i\gamma)/\delta x = d_x + ia_x,$$

其中 a_x 是 $\gamma/\delta x$ 的极限. 因此, d_x 包含一个可任意加上去的纯虚数.



位移算符 VII

当 δx 很小时,

$$D = 1 + \delta x d_x, \quad (4.65)$$

代入(4.62)式, 我们得

$$(1 + \delta x \bar{d}_x)(1 + \delta x d_x) = 1.$$

略去 δx^2 , 此式简化为

$$\delta(\bar{d}_x + d_x) = 0.$$

因此, d_x 是一纯虚的线性算符. 把(4.65)式代入(4.63)式中, 略去 δx^2 , 我们又得到,

$$v_d = (1 + \delta x d_x)v(1 - \delta x d_x) = v + \delta x(d_x v - v d_x). \quad (4.66)$$

它表明

$$\lim_{\delta x \rightarrow 0} (v_d - v)/\delta x = d_x v - v d_x. \quad (4.67)$$

位移算符 VIII

可以用下列力学变量描述任意的力学系统, 这些变量是: 系统质心的直角坐标 x, y, z , 系统的总动量的各分量 p_x, p_y, p_z (它们分别是与 x, y, z 共轭的正则动量) 以及任何为描述系统的内部自由度所必需的力学变量. 如果假定, 为测量 x 而建立起一部仪器在 x 轴的方向上被位移一个距离 δx 后, 它将测量出 $x - \delta x$, 那么

$$x_d = x - \delta x.$$

取(4.66)式中的 $v = x$, 与上式比较, 得

$$d_x x - x d_x = -1. \quad (4.68)$$

这就是联系 d_x 与 x 的量子条件. 类似地, y, z, p_y, p_z 以及内部力学变量, 它们是不受此位移影响的, 一定与 d_x 对易.



位移算符 IX

把这些结果与

$$\left. \begin{aligned} q_r q_s - q_s q_r = 0, \quad p_r p_s - p_s p_r = 0, \\ q_r p_s - p_s q_r = i\hbar \delta_{rs}. \end{aligned} \right\}$$

比较, $i\hbar d_x$ 满足的量子条件恰好就是 p_x 所满足的量子条件. 它们的差 $p_x - i\hbar d_x$ 与所有的力学变量对易, 因而一定是一个数. 这个数还必然是实数, 因为 p_x 与 $i\hbar d_x$ 都是实算符.

适当选择可以加于 d_x 上的任意纯虚数 ia , 就可以使

$$p_x = i\hbar d_x, \tag{4.69}$$

即系统的总动量的 x 分量是位移算符 d_x 乘以 $i\hbar$.

这是一个基本结果, 它给予位移算符新的意义. 当然, 对于 y 与 z 方向上的位移算符 d_y 与 d_z , 也有相应的结果. 表明 p_x , p_y 与 p_z 互相对易的量子条件, 是与下列事实相联系的, 即在不同方向上进行位移是先后次序可以交换的作用.



么正变换 I

令 U 是任意有逆算符 U^{-1} 的线性算符, 并考虑方程

$$\alpha^* = U\alpha U^{-1}, \quad (4.70)$$

α 是一任意线性算符. 这个方程可以看成是表示一个变换, 从任意线性算符 α 变换到相应的线性算符 α^* .

1. 每个 α^* 与相应的 α 有同样的本征值, 因为, 如果

$$\alpha |\alpha'\rangle = \alpha' |\alpha'\rangle$$

则

$$\alpha^* U |\alpha'\rangle = U\alpha U^{-1} U |\alpha'\rangle = U\alpha |\alpha'\rangle = \alpha' U |\alpha'\rangle,$$



么正变换 II

2. 如果取几个 α , 把它们用代数方程联系起来, 并按照(4.70)式全部加以变换, 相应的几个 α^* 将被相同的代数方程联系起来. 这个结果由下述事实得出, 即基本代数过程, 加法与乘法, 在(4.70)式的变换下保持不变, 而这一事实则有下列方程证明

$$\begin{aligned}(\alpha_1 + \alpha_2)^* &= U(\alpha_1 + \alpha_2)U^{-1} = U\alpha_1U^{-1} + U\alpha_2U^{-1} \\ &= \alpha_1^* + \alpha_2^*,\end{aligned}$$

$$(\alpha_1\alpha_2)^* = U\alpha_1\alpha_2U^{-1} = U\alpha_1U^{-1}U\alpha_2U^{-1} = \alpha_1^*\alpha_2^*.$$



么正变换 III

如果要求任意实算符 α 变换得到实的 α^* , 则在 U 上应该加上什么条件. 方程(4.70)可以写成

$$\alpha^* U = U \alpha. \quad (4.71)$$

取上式两边的共轭复量, 如果 α 与 α^* 都是实算符, 则

$$\bar{U} \alpha^* = \alpha \bar{U}. \quad (4.72)$$

方程(4.71)给出

$$\bar{U} \alpha^* U = \bar{U} U \alpha,$$

而方程(4.72)给出

$$\bar{U} \alpha^* U = \alpha \bar{U} U.$$

因而

$$\bar{U} U \alpha = \alpha \bar{U} U.$$



么正变换 IV

因此, $\bar{U}U$ 与任意实线性算符对易, 并因而也与无论什么样的线性算符对易.

所以 $\bar{U}U$ 是一个数. 显然, 它是实数; 它还必须是正数. 可以假设它是 1, 而无损于(4.70)式的变换的任何普遍性. 这样,

$$\bar{U}U = 1. \quad (4.73)$$

方程(4.70)等效于下列各式中的任一个

$$U = \bar{U}^{-1}, \quad \bar{U} = U^{-1}, \quad U^{-1}\bar{U}^{-1} = 1. \quad (4.74)$$



么正变换 V

满足(4.73)式与(4.74)式的矩阵或线性算符 U 称为么正矩阵或么正算符, 而具有么正算符的变换(4.70)称为么正变换. 么正变换把实线性算符变换成实线性算符, 并且保持线性算符之间的代数方程不变. 么正变换也可以当作是按照下列方程作用于右矢与左矢的

$$|P^*\rangle = U |P\rangle, \quad \langle P^*| = \langle P| \bar{U} = \langle P| U^{-1}, \quad (4.75)$$

并且这时它使线性算符, 右矢与左矢之间的任意代数方程保持不变. 么正变换把 α 的本征矢量变换成 α^* 的本征矢量. 么正变换把可观察量变换成可观察量, 而且它使可观察量之间的任意函数关系保持不变.

么正变换的逆变换也是么正变换.

如果两个么正变换相继作用, 结果还是么正变换.

- 上节给出的变换, 即从位移前的各量到位移后的各量之间的变换, 是么正变换的一个例子.



么正变换 VI

- 在经典力学里, 可以作一变换, 从正则坐标与正则动量 q_r, p_r ($r = 1, \dots, n$) 变换到一组新的变量 q_r^*, p_r^* ($r = 1, \dots, n$), 使它们满足 q 与 p 所满足的同样的 Poisson 括号关系, 并且, 能把所有的力学变量用 q^* 与 p^* 表示. 于是, 这些 q^* 与 p^* 也称为正则坐标与正则动量, 而这个变换称为切变换 (Contact transformation). 容易验证, 任意两个力学变量 u 与 v 的 Poisson 括号正确地由经典 Poisson 括号定义公式用 q^* 与 p^* 代替 q 与 p 而给出, 所以, Poisson 括号关系是在切变换中的不变量. 这一点的结果是, 新的正则坐标与正则动量, 对一般力学理论中许多目的, 与原来的正则坐标与正则动量具有同等的资格, 即令新的坐标 q_r^* 可能不是一组 Lagrange 坐标, 而是 Lagrange 坐标与速度的函数, 也是一样.

对于有经典类比的量子的力学系统, 在量子理论中的么正变换是经典力学中的切变换的类比. 么正变换比切变换更为普遍, 因为么正变换能作用于量子力学中一些没有经典类比的系统, 而对于量子力学中那些仍以正则坐标与正则动量描述的系统, 两种变换间的类比是成立的.



么正变换 VII

- 为建立这种类比, 注意到么正变换作用到量子变量 q_r, p_r 给出新变量 q_r^*, p_r^* , 它们满足同样的Poisson括号关系, 因为Poisson括号关系等于代数关系(4.9), 而代数关系在么正变换中是保持不变的. 反过来, 任何实变量 q_r^*, p_r^* , 如满足正则坐标与正则动量的Poisson括号关系, 则它们与 q_r, p_r 可以用么正变换联系起来, 这一点可有下述推理证明.
- 用Schrödinger表象, 把基右矢 $|q'_1 \cdots q'_n\rangle$ 简写为 $|q'\rangle$. 因为已假定, q_r^*, p_r^* 满足正则坐标与正则动量的Poisson括号关系, 我们能建立对于它们的Schrödinger表象, 其中 q_r^* 都为对角的, 而每个 p_r^* 等于 $-i\hbar\partial/\partial q_r^*$. 在这后一个Schrödinger表象中的基右矢将是 $|q_1^{*'} \cdots q_n^{*'}\rangle$, 简写为 $|q^{*'}\rangle$. 现在引入线性算符 U , 其定义为

$$\langle q^{*'} | U | q' \rangle = \delta(q^{*'} - q'), \quad (4.76)$$

其中 $\delta(q^{*'} - q')$ 是下式的简写

$$\delta(q^{*'} - q') = \delta(q_1^{*'} - q'_1) \delta(q_2^{*'} - q'_2) \cdots \delta(q_n^{*'} - q'_n). \quad (4.77)$$



么正变换 VIII

(4.76)式的共轭复量为

$$\langle q' | \bar{U} | q^{*'} \rangle = \delta(q^{*'} - q'),$$

因此

$$\begin{aligned} \langle q' | \bar{U} U | q'' \rangle &= \int \langle q' | \bar{U} | q^{*'} \rangle dq^{*'} \langle q^{*'} | U | q'' \rangle \\ &= \int \delta(q^{*'} - q') dq^{*'} \delta(q^{*'} - q'') = \delta(q' - q''), \end{aligned}$$



么正变换 IX

- 所以

$$\bar{U}U = 1,$$

因此, U 是么正算符. 进一步有

$$\langle q^{*'} | q_r^* U | q' \rangle = q_r^{*'} \delta(q^{*'} - q'),$$

与

$$\langle q^{*'} | U q_r | q' \rangle = \delta(q^{*'} - q') q_r'.$$

因此,

$$q_r^* U = U q_r,$$

或

$$q_r^* = U q_r U^{-1}.$$



么正变换 X

- 再者, 从式(4.45)和(4.46), 得

$$\langle q^{*'} | p_r^* U | q' \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_r^{*'}} \delta(q^{*'} - q'),$$

$$\langle q^{*'} | U p_r | q' \rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial q_r'} \delta(q^{*'} - q').$$

这两个方程的右边显然是相等的, 因之

$$p_r^* U = U p_r,$$

或

$$p_r^* = U p_r U^{-1}.$$

这样, 所有么正变换的条件都已验证了.



么正变换 XI

在(4.70)式中取 U 与单位算符相差一无穷小, 就得到一个无穷小的么正变换. 令

$$U = 1 + i\epsilon F,$$

其中 ϵ 是无穷小, 所以它的平方可以略去, 这样,

$$U^{-1} = 1 - i\epsilon F.$$

么正条件(4.73)式或(4.74)式要求 F 应是实算符. 变换方程(4.70)现在取下列形式

$$\alpha^* = (1 + i\epsilon F)\alpha(1 - i\epsilon F),$$

此式给出

$$\alpha^* - \alpha = i\epsilon(F\alpha - \alpha F). \quad (4.78)$$



么正变换 XII

此式可以用Poisson括号的符号写成

$$\alpha^* - \alpha = \epsilon \hbar [\alpha, F]. \quad (4.79)$$

如果 α 是一个正则坐标或正则动量, 在形式上, (4.79)式与经典的无穷小切变换是相同的.



运动方程的Schrödinger形式 I

因果性在力学系统的两次观察之间是适用的，这一点在量子力学里与在经典力学里是一样的，系统是由运动方程所支配的，运动方程可以由在某一时刻的态决定在另一较后时刻的态。只要力学系统保持不受任何观察或类似过程的干扰，运动方程就能适用。

研究在系统不受干扰的整段时间里的一个特定的运动态。令在任意时刻 t 的这个态相应于某一右矢，这一右矢依赖于 t ，可以写成 $|t\rangle$ 。如果处理几个这样的运动态，用一个标记，例如 A 来区分它们，就把相应于在时刻 t 的这些态的右矢中的一个写成 $|At\rangle$ 。一个时刻的态决定另一时刻的态，就是 $|At_0\rangle$ 决定 $|At\rangle$ ，除了还有一数值因子未定以外。如果取一个迭加关系，它对在时刻 t_0 时的某些态成立，并在相应的右矢之间有一个线性方程，例如，

$$|Rt_0\rangle = c_1 |At_0\rangle + c_2 |Bt_0\rangle,$$

则在系统不受干扰的全部时间里，同样的迭加关系，即

$$|Rt\rangle = c_1 |At\rangle + c_2 |Bt\rangle,$$

也成立，只要适当选择可以乘在这些右矢上的任意数值因子即可



运动方程的Schrödinger形式 II

$|Pt\rangle$ 是 $|Pt_0\rangle$ 的线性函数, 而每个 $|Pt\rangle$ 是某线性算符作用在 $|Pt_0\rangle$ 上的结果. 用符号表示为

$$|Pt\rangle = T |Pt_0\rangle, \quad (5.1)$$

其中 T 是与 P 无关的线性算符, 它只取决于 t (以及 t_0).

现在假定, 每个 $|Pt\rangle$ 与相应的 $|Pt_0\rangle$ 具有相同的长度. 这个新的假定是一个物理假定, 而不只是符号的问题, 这一假定包含着对迭加原理的一种加强作用. 在 $|Pt\rangle$ 中的任意性现在变成只有一个相因子, 这个相因子必须与 P 无关, 才能使 $|Pt\rangle$ 对 $|Pt_0\rangle$ 的线性相关可能保持. 对任意复数 c_1, c_2 来说, 从 $c_1 |Pt\rangle + c_2 |Qt\rangle$ 的长度等于 $c_1 |Pt_0\rangle + c_2 |Qt_0\rangle$ 的长度这一条件, 可以推导出

$$\langle Qt|Pt\rangle = \langle Qt_0|Pt_0\rangle. \quad (5.2)$$



运动方程的Schrödinger形式 III

方程(5.1)与(5.2)起着(4.59)与(4.60)的作用. 发展这些方程的推论, 并推导出 T 包含一个模数为1的任意数值因子, 而且满足

$$\bar{T}T = 1, \quad (5.3)$$

这相当于(4.62)时, 所以 T 是幺正的. 我们过渡到无限小的情况, 令 $t \rightarrow t_0$, 并从物理连续上来假定极限

$$\lim_{t \rightarrow t_0} \frac{|Pt\rangle - |Pt_0\rangle}{t - t_0}$$

存在. 这个极限正好就是 $|Pt_0\rangle$ 对 t_0 的导数. 根据(5.1)式, 此极限等于

$$\frac{d|Pt_0\rangle}{dt_0} = \left\{ \lim_{t \rightarrow t_0} \frac{T - 1}{t - t_0} \right\} |Pt_0\rangle. \quad (5.4)$$



运动方程的Schrödinger形式 IV

这里出现的极限算符与(4.64)式相似, 是一个纯虚线性算符, 并且有一个可任意加上去的纯虚数未完全决定. 令这个极限算符乘以 $i\hbar$ 后等于 H , 或者更恰当些, 令它等于 $H(t_0)$, 因为它可能是 t_0 的函数, 当把(5.4)式对一般的 t 写出时, 就成为

$$i\hbar \frac{d |Pt\rangle}{dt} = H(t) |Pt\rangle. \quad (5.5)$$

方程(5.5)给出与任意时刻的态相应的右矢随时间变化的一般规律. 它是运动方程的Schrödinger形式. 它仅包含一个实线性算符 $H(t)$, $H(t)$ 必然由所研究的力学系统的特征决定.

假定 $H(t)$ 是系统的总能量. 认为这个假定合理有两个理由: (i)类比于经典力学. (ii) $H(t)$ 表现为 $i\hbar$ 乘上时间移动算符, 与在 x, y, z 方向上的位移算符类似, 所以, 相当于(4.69)式, 应当让 $H(t)$ 等于总能量, 在相对论中能量对时间的关系与动量对距离的关系是相同的.

根据物理上的理由, 我们假定系统的总能量总是可观察量.



运动方程的Schrödinger形式 V

对于一个孤立的系统, 总能量是恒量, 可以写成 H . 当它不是恒量时, 也常把它简单地写成 H , 而不明写出它对 t 的相关性. 如果能量是 t 的函数, 其意义即是有外力作用于系统. 这种作用应当区别于由观察过程所引起的干扰, 因为这种作用是与因果性和运动方程相容的, 而观察所引起的干扰则不是这样.

能够得到 $H(t)$ 与方程(5.1)中的 T 之间的联系, 办法是用方程(5.1)给出的 $|Pt\rangle$ 的值代入(5.5)式, 这样就得

$$i\hbar \frac{dT}{dt} |Pt_0\rangle = H(t)T |Pt_0\rangle.$$

因为 $|Pt_0\rangle$ 可以是任意右矢,

$$i\hbar \frac{dT}{dt} = H(t)T. \quad (5.6)$$



运动方程的Schrödinger形式 VI

方程(5.5)对一些实际问题非常重要, 在这些问题里, 它通常与一个表象联系起来运用. 引进一个表象, 使对易可观察量的完全集 ξ 是对角的, 并令 $\langle \xi' | Pt \rangle$ 等于 $\psi(\xi' t)$, 转换到标准右矢的符号, 我们就有

$$|Pt\rangle = \psi(\xi t).$$

现在方程(5.5)变为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\xi t) = H \psi(\xi t). \quad (5.7)$$

方程(5.7)就称为**Schrödinger波动方程**, 而它的解 $\psi(\xi t)$ 就是与时间相关的波函数. 每个解相应于系统的一个运动态, 而它的模数的平方给出 ξ 在任意时刻 t 有特定值的几率. 对于可用正则坐标与正则动量描述的系统, 我们可用Schrödinger表象, 并能取 H 为一个(4.42)微分表示的算符.



运动方程的Heisenberg形式 I

在上节里, 建立了不受干扰的运动态的图像, 办法是使每一个这样的运动态相应于一个运动的右矢, 在任意时刻的态相应于在此时刻的右矢. 称这种图像为 **Schrödinger 图像**.

对这种右矢作么正变换, 这个么正变换使每个右矢 $|a\rangle$ 变换成

$$|a^*\rangle = T^{-1} |a\rangle. \quad (5.8)$$

这个变换有(4.75)式给出的形式, 用 T^{-1} 代其中的 U , 但它依赖于时间 t , 因为 T 依赖于 t . 因之, 这个变换应当图像地看成是一个连续的运动(包括旋转与均匀的变形)作用于整个右矢空间. 原来是固定的右矢变成一个运动的右矢, 它的运动由(5.8)式给出, 其中 $|a\rangle$ 是与 t 无关的. 另一方面, 原来按方程(5.1)运动而相应于一个不受干扰的运动态的右矢就变成固定的, 因为在(5.8)式中用 $|Pt\rangle$ 代替 a , 就得到 $|a^*\rangle$ 与 t 无关. 所以, 这个变换使相应于不受干扰的运动态的右矢变成静止的.



运动方程的Heisenberg形式 II

这个么正变换也必须能够作用于左矢与线性算符, 才能使在各种量之间的方程保持不变. 此变换作用于左矢, 由(5.8)式的共轭虚量就得出了; 而作用于线性算符, 则由(4.70)式中以 T^{-1} 代替 U 而得出, 即是

$$\alpha^* = T^{-1}\alpha T. \quad (5.9)$$

原来是固定的线性算符一般变换成运动的线性算符. 既然一个力学变量相应于原来是固定的线性算符(因为它完全与 t 无关), 在经过这样的变换后, 它就相应于运动的算符了.

这个变换得出运动的一个新图像, 在此新图像里, 态相应于固定的矢量, 而力学变量相应于运动的线性算符. 称此图像为**Heisenberg图像**.

在任意时刻力学系统的物理条件包含着力学变量与态之间的一个关系, 而物理条件随时间的变化可以归之于态的变化, 而让力学变量保持固定, 这就给出**Schrödinger图像**; 或者也可以归之于力学变量的变化而让态是固定的, 这就给出**Heisenberg图像**.



运动方程的Heisenberg形式 III

在Heisenberg图像里, 就有力学变量的运动方程. 取一个力学变量, 相应于在Schrödinger图像中的固定线性算符 v . 在Heisenberg图像里, 它相应于一个运动的线性算符, 写成 v_t 来代替 v^* , 并且它由下式给出

$$v_t = T^{-1}vT, \quad (5.10)$$

或即 $Tv_t = vT$. 对 t 进行微分, 得

$$\frac{dT}{dt}v_t + T\frac{dv_t}{dt} = v\frac{dT}{dt}.$$

此式给出

$$HTv_t + i\hbar T\frac{dv_t}{dt} = vHT,$$



运动方程的Heisenberg形式 IV

或即

$$i\hbar \frac{dv_t}{dt} = T^{-1}vHT - T^{-1}HTv_t = v_t H_t - H_t v_t, \quad (5.11)$$

其中

$$H_t = T^{-1}HT. \quad (5.12)$$

方程(5.11)可以用Poisson括号的符号写成

$$\frac{dv_t}{dt} = [v_t, H_t]. \quad (5.13)$$

方程(5.11)或(5.13)表明, 在Heisenberg图像里任意力学变量如何随时间而变化, 它给出了运动方程的Heisenberg形式. 这些运动方程决定于一个线性算符 H_t , 它正是运动方程的Schrödinger形式中出现的线性算符 H 的变换, 它相应于在Heisenberg图像中的能量.



运动方程的Heisenberg形式 V

把在Heisenberg图像中随时间变化的力学变量称为Heisenberg力学变量, 以区分于Schrödinger图像中的固定的力学变量, 后者称为Schrödinger力学变量. 每个Heisenberg力学变量与相应的Schrödinger力学变量由方程(5.10)联系起来. 由于这个联系是一个么正变换, 所有的代数关系与函数关系对两类力学变量都是相同的. 当 $t = t_0$ 时有 $T = 1$, 所以 $v_t = v$, 即任意Heisenberg力学变量在 $t = t_0$ 时等于相应的Schrödinger力学变量.

方程(5.13)可以与经典力学比较, 在经典力学里我们也有随时间变化的力学变量, 经典力学的运动方程可以写成Hamilton形式

$$\frac{dq_r}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_r}, \quad \frac{dp_r}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_r}, \quad (5.14)$$

其中 q 与 p 是一组正则坐标与正则动量, H 是表为 p 与 q 的函数的能量, 它也可能是 t 的函数. 按此方式表达的能量就称为Hamilton量. 方程(5.14)给出, 对不明显含时间 t 的 q 与 p 的任意函数 v , 有

$$\frac{dv}{dt} = \sum_r \left\{ \frac{\partial v}{\partial q_r} \frac{dq_r}{dt} + \frac{\partial v}{\partial p_r} \frac{dp_r}{dt} \right\}$$



运动方程的Heisenberg形式 VI

$$\begin{aligned}
 &= \sum_r \left\{ \frac{\partial v}{\partial q_r} \frac{\partial H}{\partial p_r} - \frac{\partial v}{\partial p_r} \frac{\partial H}{\partial q_r} \right\} \\
 &= [v, H],
 \end{aligned} \tag{5.15}$$

其中用了Poisson括号的经典定义. 此式在形式上与量子力学中的方程(5.13)相同. 这样, 在Hamilton形式的经典运动方程与Heisenberg形式的量子运动方程之间有一个类比.

在经典力学里, 一个力学系统, 只要其Hamilton量为已知, 即当能量以一组正则坐标与正则动量给出时, 这个力学系统在数学上就被确定了, 因为这样就足以决定其运动方程. 在量子力学里, 一个力学系统, 只要其能量能以一组对易关系为已知的力学变量给定时, 这个力学系统在数学上就被确定了, 因为这样就足以决定其运动方程(包括Schrödinger形式和Heisenberg形式).

需要有下述两者之一, 或者是以Schrödinger力学变量所标示的 H , 或者是以相应的Heisenberg力学变量所表示的 H_t , 在两种情况下函数关系当然是相同的. 把按这种方式表达的能量称为量子力学系统的Hamilton量. 以保持与经典力学相类比.



运动方程的Heisenberg形式 VII

在量子力学里, 系统总有Hamilton量, 不管系统是否有经典类比, 也不管它是否能用正则坐标与正则动量来描述. 但是, 如果系统确有经典类比, 它与经典力学的联系就特别密切, 对于这种系统, 通常可以假定Hamilton量作为正则坐标与正则动量的函数; 在经典理论里与在量子理论里是完全一样的.

- 当然, 如果经典Hamilton量包含几个因子的乘积, 而这些因子的量子力学类比又不是对易的, 则在这里会有一些困难, 因为不知道在量子力学的Hamilton中这些因子取什么次序. 然而, 这一情况对大多数初等的力学系统不会发生, 而在原子物理中重要的事正是这些初等力学系统的研究. 由此而来的结果是, 我们能够大量地应用于经典理论中相同的语言来描述量子力学中的力学系统(例如, 能够说具有一定质量的粒子在已知的力场中运动), 当经典力学中给定一个系统时, 我们通常能在量子力学中给出“同样的”系统的意义.



运动方程的Heisenberg形式 VIII

方程(5.13)对不显含时间的Heisenberg力学变量的任意函数 v_t 成立, 即对Schroödinger图像中的任意恒量线性算符 v 成立. 它表明这样的函数 v_t , 如果它与 H_t 对易, 或者说 v 与 H 对易, 则这是一恒量, 有

$$v_t = v_{t_0} = v,$$

并称 v_t 或 v 为**运动恒量**. 必需的是, v 应在全部时间内与 H 对易, 这一点通常只在 H 为恒量时才有可能. 在这种情况下, 可用 H 作为 v 代入(5.13)式, 并推导出 H_t 是恒量, 这表明 H 本身就是一个运动恒量.



运动方程的Heisenberg形式 IX

对一孤立系统即不受任何外力作用的系统, 总有某些运动恒量. 这些恒量之一就是总能量, 或即Hamilton量. 物理上显然的是, 如果所有的力学变量按某一方式进行位移, 总能量也一定保持不变, 因此, D 与 H 对易, 因而是一个运动恒量. 转到无穷小位移的情况, 位移算符 d_x , d_y 与 d_z 都是运动恒量, 因而总动量是一个运动恒量. 还有, 如果所有的力学变量受某一旋转作用, 总能量也一定保持不变, 这一情况引起的结果为, 总角动量是一个运动恒量. 对于孤立的系统来说, 能量, 动量与角动量的守恒定律, 在量子力学中的Heisenberg图像里与在经典力学中一样, 都是成立的.

现在已得出量子力学中的运动方程的两种形式. 在这两种形式中, Schrödinger形式是对于实际问题更有用的形式, 因为它提供出更简单的方程. Heisenberg形式的运动方程之所以有价值, 在于它提供了与经典力学直接的类比, 它使我们能够看到, 经典理论中的许多特点, 例如上述的各种守恒定律, 是怎样转移到量子力学中去的.



定态 I

研究能量为恒量的力学系统, 对这种情况, 有某些特别简单的关系成立, 方程(5.6)可以积分, 积分后得出

$$T = e^{-iH(t-t_0)/\hbar},$$

积分时里利用了起始条件, 即当 $t = t_0$ 时 $T = 1$, 从而

$$|Pt\rangle = e^{-iH(t-t_0)/\hbar} |Pt_0\rangle, \quad (5.16)$$

这是Schrödinger运动方程

$$i\hbar \frac{d}{dt} |Pt\rangle = H(t) |Pt\rangle. \quad (5.17)$$

的积分, 将它代入(5.10)式, 就得出

$$v_t = e^{iH(t-t_0)/\hbar} v e^{-iH(t-t_0)/\hbar}, \quad (5.18)$$

这是Heisenberg运动方程(5.11)的积分, H_t 现在等于 H . 这样, 就有了运动方程的形式简单的解.

定态 II

考虑这样一个运动态, 在时刻 t_0 它是能量的本征态. 在这一时刻相应于它的右矢 $|Pt_0\rangle$ 必定是 H 的本征右矢. 如果 H' 是它所属的本征值, 方程(5.16)给出

$$|Pt\rangle = e^{-iH'(t-t_0)/\hbar} |Pt_0\rangle,$$

这表明 $|Pt\rangle$ 与 $|Pt_0\rangle$ 不同之处仅仅是一个相因子. 这个态总是保持为能量的本征态, 而且它完全不随时间而改变, 这样的态就被称为 **定态**.

对定态观察到任何特定结果的几率是与观察时刻无关的. 从能量是一个可观察量的假定可得出, 定态的数目多到足以使任意的态与它们相关.



定态 III

代表具有能量 H' 的一个定态的时间相关的波函数 $\psi(\xi t)$, 按下列规则

$$\psi(\xi t) = \psi_0(\xi) e^{-iH't/\hbar}, \quad (5.19)$$

随时间变化, 而它的Schrödinger波动方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\xi t) = H \psi(\xi t).$$

简化为

$$H' \psi_0 = H \psi_0. \quad (5.20)$$

这个方程仅仅肯定, 由 ψ_0 代表的态是 H 的本征态. 称满足(5.20)式的函数 ψ_0 为 H 的本征函数, 属于本征值 H' .



定态 IV

一维定态 设态 $|\psi\rangle$ 的初态为 $|\psi_0\rangle$, 则 $|\psi\rangle = T|\psi_0\rangle$,

$$\psi(x, t) = \langle x|\psi\rangle, \quad \psi(x, 0) = \langle x|\psi_0\rangle$$

那么

$$\psi(x, t) = \langle x|T|\psi_0\rangle = \left\langle x|e^{-iHt/\hbar}|\psi_0\rangle\right\rangle$$

若 H 只是动量 p 的函数, 那么

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle x|e^{-iHt/\hbar}|p\rangle \langle p|\psi_0\rangle dp \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iH(p)t/\hbar} \langle x|p\rangle \langle p|\psi_0\rangle dp \end{aligned}$$

由式(4.52),

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\frac{px - H(p)t}{\hbar}} \langle p|\psi_0\rangle dp$$



定态 V

而

$$\begin{aligned}\langle p|\psi_0\rangle &= \varphi(p, 0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle p|x\rangle \langle x|\psi_0\rangle dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ipx/\hbar} \psi(x, 0) dx\end{aligned}$$

最后有

$$\psi(x, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\frac{p(x-x')-H(p)t}{\hbar}} \psi(x', 0) dp dx'$$



自由粒子 I

量子力学中最根本的最初等的应用, 是仅对由一个自由粒子, 或者说一个不受任何力作用的粒子所组成的系统的应用. 用三个直角坐标 x, y, z 与它们的共轭动量 p_x, p_y, p_z 作为力学变量. 按照 Newton 力学, Hamilton 量等于粒子的动能, 即

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \quad (5.21)$$

其中 m 是质量. 这个公式只在假设粒子速度比光速 c 为很小时才有效. 对于一个快速运动的粒子, (5.21) 式应该代之以相对论公式

$$H = c(m^2 c^2 + p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{1/2}. \quad (5.22)$$

p_x, p_y, p_z 的值小时, (5.22) 式变成 (5.21) 式, 只是多了一个常数项 mc^2 , 它相当于在相对论中粒子的静止质量, 它对运动方程没有影响. 公式 (5.21) 与 (5.22) 能够直接地转到量子理论中去.

在 p_x, p_y, p_z 为小量时, (5.22) 式与 (5.21) 式相差的常数项 mc^2 仍然没有物理效应, 因为在量子力学中, 引入的 Hamilton 量是未完全确定的, 可以加上任意的实常数.



自由粒子 II

用更正确的公式(5.22)来研究. 首先, 解释Heisenberg运动方程. p_x 与 p_y 和 p_z 对易, 因而, p_x 应对易于 p_x, p_y, p_z 的任意函数, 因此对易于 H . 由此得出, p_x 是运动恒量. 同样地, p_y 与 p_z 也都是运动恒量. 这些结果与经典理论中的一样. 再者, 按照(5.11)式, 坐标例如 x_t 的运动方程应为

$$i\hbar\dot{x}_t = i\hbar\frac{dx_t}{dt} = x_t c(m^2 c^2 + p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{1/2} - c(m^2 c^2 + p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{1/2} x_t.$$

上式右边能够计算出来, 用

$$q_r f - f q_r = i\hbar \partial f / \partial p_r, \quad (5.23)$$

现在 f 是 p 的任意函数. 这就得出

$$\dot{x}_t = \frac{\partial}{\partial p_x} c(m^2 c^2 + p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{1/2} = \frac{c^2 p_x}{H},$$



自由粒子 III

$$\begin{aligned}\dot{y}_t &= \frac{c^2 p_y}{H}, \\ \dot{z}_t &= \frac{c^2 p_z}{H}.\end{aligned}\tag{5.24}$$

速度的绝对值是

$$v = (\dot{x}_t^2 + \dot{y}_t^2 + \dot{z}_t^2)^{1/2} = c^2(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{1/2}/H.\tag{5.25}$$

方程(5.24)与(5.25)都恰恰与在经典理论中的情况一样.



自由粒子 IV

考虑一个态, 它是动量的本征态, 属于本征值 p'_x, p'_y, p'_z . 这个态一定是Hamilton量的本征态, 属于本征值

$$H' = c(m^2c^2 + p_x'^2 + p_y'^2 + p_z'^2)^{1/2}, \quad (5.26)$$

因而一定是定态. H' 可能有的值是从 mc^2 到 ∞ 的全部数, 这一点也与在经典理论中一样. 在表象中, 在任意时间代表此态的波函数 $\psi(x, y, z)$ 一定满足

$$p'_x \psi(x, y, z) = p_x \psi(x, y, z) = -i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z)}{\partial x},$$

对 p_y 与 p_z 也有类似的方程. 这些方程表明, $\psi(x, y, z)$ 的形式为

$$\psi(x, y, z) = ae^{i(p'_x x + p'_y y + p'_z z)/\hbar}, \quad (5.27)$$



自由粒子 V

其中 a 与 x, y, z 无关. 从(5.19)式, 我们现在看到, 与时间有关的波函数 $\psi(x, y, z)$ 的形式为

$$\psi(x, y, z, t) = a_0 e^{i(p'_x x + p'_y y + p'_z z - H' t)/\hbar}, \quad (5.28)$$

其中 a_0 是与 x, y, z 及 t 无关的.

x, y, z 和 t 的函数(5.28)描述在时空中的平面波. 从这个例子中看到“波函数”和“波动方程”等名词的适当性. 波的频率为

$$\nu = H'/h, \quad (5.29)$$

其波长为

$$\lambda = h/((p'_x)^2 + (p'_y)^2 + (p'_z)^2)^{1/2} = h/P', \quad (5.30)$$

P' 是矢量的长度, 这些波的运动是沿着矢量所确定的方向, 其波速为

$$\lambda\nu = H'/P' = c^2/v', \quad (5.31)$$



自由粒子 VI

v' 是相应于动量(p_x, p_y, p_z)的粒子的速度,它由公式(5.25)式得出. 容易看出,方程(5.29), (5.30)与(5.31)式在所有的参考系中成立的,事实上,如果把 p'_x, p'_y, p'_z 与 H' 作为一个四维矢量的分量,则(5.28)式的右边的表达式是相对论不变的.

这些具有相对论不变性的性质,使De Broglie在量子力学发现以前就假定存在着形如(5.28)式的波伴随着任意粒子的运动. 因此,它们就称为De Broglie波.

在极限情况下,令质量 m 趋于零时,粒子的经典速度 v 变成 c ,因而从(5.31)式得出,波速也变成 c . 这样的波就象光波伴随着光子,不同之点在它们没有涉及偏振化,而且包含一个复数指数项而非正弦与余弦. 但对于光子,公式(5.29)与(5.30)仍然有效,它们把光波的频率与光子的能量联系起来,把光波的波长与光子的动量联系起来.

对于(5.28)式所代表的态,当对粒子位置作观察时,在任意特定的小体积中发现有粒子的几率与此体积位于何处无关. 这一点提供了Heisenberg不确定性原理的一个例子,这个态是动量准确地给出的态,因而对于它位置完全是未知的.



波包的运动 I

一般情况 在有经典类比的力学系统里, 态由一个波包表示, 所有坐标和动量都有近似的数值. Schrödinger 方程决定了波包随时间的变化, 并遵循经典力学的运动规律. 此系统的Hamilton量为 $H(q_r, p_r)$.

Hamilton量为动量函数 设Schrödinger表象中与时间有关的波函数为

$$\psi(q, t) = A e^{iS/\hbar} \quad (5.32)$$

其中 A 与 S 是 q 与 t 的实函数. Schrödinger 波动方程(5.7)给出

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle A e^{iS/\hbar} \rangle = H(q_r, p_r) \langle A e^{iS/\hbar} \rangle,$$

或即

$$\left\langle \left\{ i\hbar \frac{\partial A}{\partial t} - A \frac{\partial S}{\partial t} \right\} \right\rangle = e^{-iS/\hbar} H(q_r, p_r) A e^{iS/\hbar}, \quad (5.33)$$



波包的运动 II

么正变换 $e^{-iS/\hbar}$ 显然是么正线性算符. 在此变换中 q_r 保持不变, 每个 p_r 变成

$$e^{-iS/\hbar} p_r e^{iS/\hbar} = p_r + \frac{\partial S}{\partial q_r},$$

而 H 变换为

$$e^{-iS/\hbar} H(q_r, p_r) e^{iS/\hbar} = H\left(q_r, p_r + \frac{\partial S}{\partial q_r}\right),$$

因此(5.33)变成

$$\left\langle \left\{ i\hbar \frac{\partial A}{\partial t} - A \frac{\partial S}{\partial t} \right\} \right\rangle = H\left(q_r, p_r + \frac{\partial S}{\partial q_r}\right) \langle A \rangle. \quad (5.34)$$



波包的运动 III

\hbar 作为小量 把 \hbar 看成小量, 在(5.34)中略去包含 \hbar 的项, 这包括略去 H 中出现的 p_r 项. 剩下的项给出

$$A \frac{\partial S}{\partial t} = H_c \left(q_r, \frac{\partial S}{\partial q_r} \right). \quad (5.35)$$

这是位相函数 S 必须满足的方程, 它正是经典力学中的Hamilton-Jacoby方程. 它容许 S 是实函数, 和波函数的假定(5.32)不矛盾.



波包的运动 IV

一阶项 直接计算比较麻烦, 利用 $\langle Af$ 乘以(5.34)的两边, 其中 f 是 q 的任意函数, 给出

$$\left\langle Af \left\{ i\hbar \frac{\partial A}{\partial t} - A \frac{\partial S}{\partial t} \right\} \right\rangle = \left\langle AfH \left(q_r, p_r + \frac{\partial S}{\partial q_r} \right) A \right\rangle.$$

其共轭为

$$\left\langle Af \left\{ -i\hbar \frac{\partial A}{\partial t} - A \frac{\partial S}{\partial t} \right\} \right\rangle = \left\langle AH \left(q_r, p_r + \frac{\partial S}{\partial q_r} \right) fA \right\rangle.$$

两式相减得到

$$2 \left\langle Af \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle = \left\langle A \left[f, H \left(q_r, p_r + \frac{\partial S}{\partial q_r} \right) \right] A \right\rangle. \quad (5.36)$$

Poisson 括号

$$\left[f, H \left(q_r, p_r + \frac{\partial S}{\partial q_r} \right) \right]$$



波包的运动 V

的计算可展开为 p 的幂级数, 而零阶项对 Poisson 括号没有贡献, p 的一阶项的贡献为

$$\sum_s \frac{\partial f}{\partial q_s} \left[\frac{\partial H(q_r, p_r)}{\partial p_s} \right]_{p_r = \partial S / \partial q_r}.$$

代回, 只保留 \hbar 的一阶项, (5.36) 式变成

$$\left\langle f \frac{\partial A^2}{\partial t} \right\rangle = \left\langle A^2 \sum_s \frac{\partial f}{\partial q_s} \left[\frac{\partial H_c(q_r, p_r)}{\partial p_s} \right]_{p_r = \partial S / \partial q_r} \right\rangle. \quad (5.37)$$

取适当的边界条件, 且由 f 函数的任意性, 则

$$\frac{\partial A^2}{\partial t} = - \sum_s \frac{\partial}{\partial q_s} \left\{ A^2 \left[\frac{\partial H_c(q_r, p_r)}{\partial p_s} \right]_{p_r = \partial S / \partial q_r} \right\}. \quad (5.38)$$

此为振幅 A 满足的方程.



波包的运动 VI

流体 假定一流体, 在变量 q 的空间运动, 任意点任意时刻流体的密度为 A^2 , 速度为

$$\frac{dq_s}{dt} = \left[\frac{\partial H_c(q_r, p_r)}{\partial p_s} \right]_{p_r = \partial S / \partial q_r} \quad (5.39)$$

方程(5.38)即为流体的守恒方程. 流体的运动决定与满足(5.35)式的函数 S , 对(5.35)式的每一个解就有一种可能的运动.

限制条件 以上的近似仅在

$$\hbar \frac{\partial}{\partial q_r} A \ll \frac{\partial S}{\partial q_r} A,$$

或

$$\frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial q_r} \ll \frac{1}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial q_r}$$

时成立.



波包的运动 VII

运动方程的Hamilton形式 由方程(5.35)和(5.39), 将 p_s 定义为 $\partial S/\partial q_s$, 可以得到

$$\frac{dp_s}{dt} = - \frac{\partial H_c(q_r, p_r)}{\partial q_s}, \quad (5.40)$$

方程(5.39)和(5.40)恰就是经典运动方程的Hamilton形式.



Gibbs系综 I

相空间 把所有的力学坐标与动量当成在某一空间中的直角坐标，称之为相空间，它的维数是系统自由度的两倍。系统的任意态能用在此空间的一点来代表。这个点将按照经典方程(5.14)运动。

几率 现在假定已知的不是系统在任意时刻处于肯定的态，而只是按一定几率规则处于许多可能态中的某一个。用相空间的流体表示，在相空间任意体积中流体的质量，是系统处于代表点在此体积内的任意态的总几率。这种流体的每一质点按方程(5.14)运动。

密度 引入流体在任意点的密度 ρ ，它等于系统处于相应态的邻近单位相空间体积内的几率，那么有守恒方程

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \rho}{\partial t} &= - \sum_r \left\{ \frac{\partial}{\partial q_r} \left(\rho \frac{dq_r}{dt} \right) + \frac{\partial}{\partial p_r} \left(\rho \frac{dp_r}{dt} \right) \right\} \\
 &= \sum_r \left\{ \frac{\partial}{\partial q_r} \left(\rho \frac{\partial H}{\partial p_r} \right) - \frac{\partial}{\partial p_r} \left(\rho \frac{\partial H}{\partial q_r} \right) \right\} \\
 &= - [\rho, H].
 \end{aligned} \tag{5.41}$$



Gibbs系综 II

归一化 ρ 的归一化条件为

$$\int \int \rho dq dp = 1. \quad (5.42)$$

积分对整个相空间进行, 单一的微分符号 dq 或 dp 代表所有各个 dq 或 dp 的乘积.

平均值 如果 β 表示力学变量的任意函数, β 的平均值将是

$$\int \int \beta \rho dq dp. \quad (5.43)$$



Gibbs系综 III

系综 有时采用的密度 ρ 与上述的定义相差一个正的常数因子, 例如用

$$\int \int \rho dq dp = k$$

代替(5.42)式. 用这样的密度, 我们能用流体的图像代表 k 个相同的力学系统, 所有这些系统都按照它们自身的运动相互无关地通过同一位置, 没有任何相互干扰或相互作用. 这样, 在任意点的密度是系统处于任意态的临近单位相空间体积内的可能数或平均数, 而表达式(5.43)给出对所有系统的 β 值的平均数. 这样一组力学系统, 即Gibbs提出的系综, 通常在实际上除了作为一个粗浅的近似外, 是不可能实现的, 但是, 它仍然形成一个有用的理论抽象.



Gibbs系综 IV

量子力学类比 假定一个力学系统, 由一个参量 m 标记. 取其为分立集的情况, 相应的归一化右矢为 $|m\rangle$, 系统处于 m 态的几率为 P_m . 定义量子密度 ρ 为

$$\rho = \sum_m |m\rangle P_m \langle m|. \quad (5.44)$$

令 ρ' 为 ρ 的任意本征值, $|\rho'\rangle$ 是属于此本征值的一个本征右矢, 于是

$$\sum_m |m\rangle P_m \langle m|\rho'\rangle = \rho |\rho'\rangle = \rho' |\rho'\rangle,$$

所以

$$\sum_m \langle \rho'|m\rangle P_m \langle m|\rho'\rangle = \rho' \langle \rho'|\rho'\rangle,$$



Gibbs系综 V

或即

$$\sum_m P_m |\langle m|\rho'\rangle|^2 = \rho' \langle \rho'|\rho'\rangle.$$

现在 P_m 是一个几率, 不会是负数. 由此 ρ' 不能为负数.

运动方程 在Schrödinger图像中

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\rho}{dt} &= \sum_m i\hbar \left\{ \frac{d|m\rangle}{dt} P_m \langle m| + |m\rangle P_m \frac{d\langle m|}{dt} \right\} \\ &= \sum_m \{ H|m\rangle P_m \langle m| - |m\rangle P_m \langle m| H \} \\ &= H\rho - \rho H. \end{aligned} \tag{5.45}$$

这是经典运动方程(5.41)的量子类比.



Gibbs系综 VI

平均值 当系统处于 m 态时, 任意可观察量 β 的平均值是 $\langle m|\beta|m\rangle$. 如果系统是按照几率规则 P_m 分布在几个 m 态中, 则 β 的平均值将是 $\sum_m P_m \langle m|\beta|m\rangle$. 引进具有分立集的基右矢 $|\xi'\rangle$ 表象, 该平均值等于

$$\begin{aligned} \sum_{m\xi'} P_m \langle m|\xi'\rangle \langle \xi'|\beta|m\rangle &= \sum_{\xi'm} \langle \xi'|\beta|m\rangle P_m \langle m|\xi'\rangle \\ &= \sum_{\xi'} \langle \xi'|\beta\rho|\xi'\rangle = \sum_{\xi'} \langle \xi'|\rho\beta|\xi'\rangle, \end{aligned} \quad (5.46)$$

此式是经典理论中表达式(5.43)的类比.



Gibbs系综 VII

连续本征值表象 若表象包含有连续范围的基矢量, 则代替(5.46)式的是

$$\int \langle \xi' | \beta \rho | \xi' \rangle d\xi' = \int \langle \xi' | \rho \beta | \xi' \rangle d\xi', \quad (5.47)$$

将(5.47)式定义为在连续情况下 $\beta\rho$ 的对角和. 容易验证, 对角和对于所有的表象是一样的.

总几率 从 $|m\rangle$ 都是归一化这个条件, 在 ξ 是分立时, 有

$$\sum_{\xi'} \langle \xi' | \rho | \xi' \rangle = \sum_{\xi' m} \langle \xi' | m \rangle P_m \langle m | \xi' \rangle = \sum_m P_m = 1, \quad (5.48)$$

因为系统处于任意态的总几率为1. 这是方程(5.42)的类比. 系统处于态 $|\xi'\rangle$ 的几率是

$$\sum_m |\langle \xi' | m \rangle|^2 P_m = \langle \xi' | \rho | \xi' \rangle, \quad (5.49)$$

此式给出了(5.48)式左边求和中每一项的意义. 对于连续的 ξ' , (5.49)式的右边给出 ξ 有值在 ξ' 附近单位微元内的几率.



Gibbs系综 VIII

系综处理 和经典理论一样, 可以取密度等于上述 ρ 的 k 倍, 把它当作代表 k 个相同力学系统的Gibbs系综. 这些相同系统间没有相互干扰, 也没有相互作用. (5.48)式的右边将变为 k , 而(5.46)或(5.47)式将给出对于系综中所有系统 β 的总平均值, (5.49)式则给出对于系综中一个系统其 ξ 有值 ξ' (或者 ξ 在 ξ' 附近单位微元内)的总几率.

热力学平衡态 一个与其周围已知温度为 T 的环境处于热力学平衡的力学系统. 经典力学中密度表示为

$$\rho = ce^{-H/kT}, \quad (5.50)$$

H 是Hamilton量, 现在它是与时间无关的, k 是Boltzmann常数, 而 c 是满足归一化条件(5.42)式的常数. 这个公式可以原样地搬到量子力学中来. 在高温下(5.50)式变成 $\rho = c$, 这表明在高温下所有的分立态是等几率的.



一维形势 I

一般情况 讨论一维定态的一些共同特性. 设质量为 m 的粒子, 沿 x 方向运动, 势能为 $V(x)$, 在 Schrödinger 表象中, 它的非相对论形式的 Hamilton 量则为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (5.51)$$

一般地, $V(x)$ 是实的, 即 $\bar{V}(x) = V(x)$. 则一维粒子的能量本征方程为

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right\} \psi(x) = E\psi(x) \quad (5.52)$$

其中 E 为能量的本征值, 这里沿用通常物理上的符号定义.

束缚态 $\psi(x)|_{x=\pm\infty} = 0$.

定理 5.1. 设 $\psi(x)$ 是方程 (5.52) 的一个解, 对应的能量本征值为 E , 则 $\bar{\psi}(x)$ 也是方程 (5.52) 的一个解, 对应的能量也是 E .



一维方形势 II

定理5.2. 对应于能量的某个本征值 E , 总可以找到方程(5.52)的一组实解, 凡是属于 E 的任何解, 均可表为这一组实解的线性迭加, 这一组实解是完备的.

定理5.3. 设 $V(x)$ 具有空间反射不变性, $V(-x) = V(x)$. 如果 $\psi(x)$ 是方程(5.52)的对应于能量本征值 E 的解, 则 $\psi(-x)$ 也是方程(5.52)的对应于能量本征值 E 的解

定理5.4. 设 $V(-x) = V(x)$, 则对应于任何一个能量本征值 E , 总可以找到方程(5.52)的一组完备解, 它们之中的每一个都有确定的宇称.

定理5.5. 对于阶梯形方势场

$$V(x) = \begin{cases} V_1, & x < a; \\ V_2, & x > a, \end{cases}$$

($V_2 - V_1$)有限, 则定态波函数 $\psi(x)$ 及其导数 $\psi'(x)$ 必定是连续的.

定理5.6. 设 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 均为方程(5.52)的属于同一能量 E 的解, 则

$$\psi_1\psi_2' - \psi_1'\psi_2 = \text{const.} \quad (\text{与}x\text{无关}).$$



一维形势 III

定理5.7. 设粒子在规则势场 $V(x)$ ($V(x)$ 无奇点)中运动, 如存在束缚态, 则必定是不简并的.

分立谱 无限深方势阱

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a; \\ \infty, & \text{其他.} \end{cases}$$

在阱内($0 < x < a$), 定态波动方程为

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0,$$

阱外, $\psi = 0$. 边界条件 $\psi(x)|_{x=0} = \psi(x)|_{x=a} = 0$. 归一化的波函数

$$\psi(x) = \begin{cases} \sqrt{2/a} \sin(n\pi x/a), & 0 < x < a; \\ 0, & \text{其他} \end{cases}$$

$$(n = 1, 2, 3, \dots)$$



一维形势 IV

因而

$$E = E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

体系的能量是量子化的. 粒子的最低能级 $E_1 = \hbar^2 \pi^2 / 2ma^2 \neq 0$; 波函数的形式, 除端点 $(x = 0, a)$ 外, 基态波函数无节点, 第一激发态有一个节点, 第 k 激发态有 k 个节点; 波函数在全空间连续, 但微商在 $x = 0, a$ 处不连续.



一维方形势 V

有限深势阱 对称方势阱

$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| < a/2; \\ V_0, & |x| > a/2. \end{cases}$$

波动方程

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} \psi - \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \psi &= 0, & (|x| > a/2, \text{经典禁区}) \\ \frac{d^2}{dx^2} \psi + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi &= 0, & (|x| \leq a/2, \text{经典允许区}) \end{aligned}$$

令 $\beta = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$, $k = \sqrt{2mE}/\hbar$, 波函数形式

$$\psi(x) \sim \begin{cases} e^{+\beta x}, & x \leq -a/2; \\ \sin(kx), \cos(kx), e^{\pm ikx}, & |x| < a/2; \\ e^{-\beta x}, & x \geq a/2. \end{cases}$$

边界条件 $\psi(x)$ 及其一阶导数在 $x = \pm a/2$ 处连续, 或者 ψ'/ψ , 即 $(\ln \psi)'$ 在 $x = \pm a/2$ 处连续.



一维方形势 VI

偶宇称态 $\psi(x) \sim \cos(kx)$ ($|x| \leq a/2$), 边界条件给出 $k \tan(ka/2) = \beta$.
 令 $\xi = ka/2$, $\eta = \beta a/2$, 则 $\xi \tan \xi = \eta$, 此外, $\xi^2 + \eta^2 = mV_0 a^2 / 2\hbar^2$.

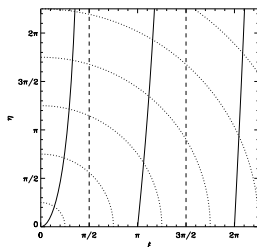
奇宇称态 $\psi(x) \sim \sin(kx)$ ($|x| \leq a/2$), 边界条件给出 $-k \cot(ka/2) = \beta$,
 即 $-\xi \cot \xi = \eta$.

至少存在一个基态, 其宇称为偶, 当 $\xi^2 + \eta^2 = mV_0 a^2 / 2\hbar^2 \geq \pi^2$ 时,
 则将出现偶宇称第一激发态.

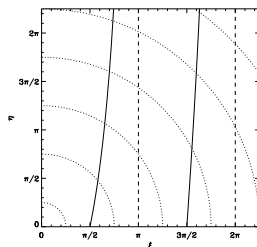
当 $\xi^2 + \eta^2 = mV_0 a^2 / 2\hbar^2 \geq \pi^2/4$ 时, 才可能出现最低的奇宇称能级
 态.



一维方形势 VII



(a)



(b)

图 5.1: solid lines: (a) $\eta = \xi \tan \xi$ and (b) $\eta = -\xi \cot \xi$; dotted lines: $\xi^2 + \eta^2 = \text{const.}$

束缚态与分立谱 束缚定态 ($E < V_0$) 的能量本征值是分立的。

$$\psi''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2} \{E - V(x)\} \psi(x)$$



一维方形势 VIII

经典允许区 ($V < E$), 波函数的形式为 $\sin kx$ 或 $\cos kx$, 振荡随 $E - V$ 增大而增大, $\psi''\psi \leq 0$, 所以 $\psi(x)$ 的曲线总是弯向 x 轴.

经典禁区 ($V > E$), 波函数的形式为 $e^{\pm\beta}$, 且 $\psi''\psi \geq 0$, 所以 $\psi(x)$ 的曲线总是弯离 x 轴.

基态波函数无节点, 第一激发态波函数有一个节点, 以此类推.

一维散射问题 方势垒的穿透. 考察能量 E 的粒子沿 x 轴正方向射向方势垒

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & 0 < x < a; \\ 0, & \text{其他.} \end{cases}$$

$E < V_0$ 的情况. 经典允许区, 入射和透射边条件

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx}, & x < 0; \\ Se^{ikx}, & x > a. \end{cases}$$



一维形势 IX

$k = \sqrt{2mE}/\hbar$, 反射和透射系数分别为 $|R|^2$ 和 $|S|^2$. 在势垒内部($0 < x < a$, 经典禁区), 定态波动方程为

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi - \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\psi = 0$$

解为

$$\psi(x) = Ae^{\kappa x} + Be^{-\kappa x}, \quad 0 < x < a,$$

$$\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar.$$



一维方形势 X

- $x = 0, a$ 处要求 ψ 与 ψ' 连续, 即

$$\begin{cases} 1 + R = A + B, \\ \frac{ik}{\kappa}(1 - R) = A - B; \end{cases}$$

和

$$\begin{cases} Ae^{\kappa a} + Be^{-\kappa a} = Se^{ika}, \\ Ae^{\kappa a} - Be^{-\kappa a} = \frac{ik}{\kappa} Se^{ika}. \end{cases}$$

从而

$$Se^{ika} = \frac{-2ik/\kappa}{\left[1 - \left(\frac{k}{\kappa}\right)^2\right] \sinh \kappa a - 2i\frac{k}{\kappa} \cosh \kappa a}$$

透射系数

$$T = |S|^2 = \left\{ 1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2}{4k^2\kappa^2} \sinh^2 \kappa a \right\}^{-1}$$



一维形势 XI

$$= \left\{ 1 + \frac{1}{4 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right)} \sinh^2 \left(\frac{\sqrt{2mV_0(1 - E/V_0)}}{\hbar} a \right) \right\}^{-1}$$

同样可求得反射系数

$$|R|^2 = \left\{ 1 + \frac{4k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} \sinh^{-2} \kappa a \right\}^{-1}$$

可以看出

$$|R|^2 + |S|^2 = 1.$$

$E > V_0$ 时, 将前面的结果中 κ 替换为 ik' ($k' = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar$), 利用 $\sinh(ik'a) = i \sin k'a$, 透射系数为

$$T = \left\{ 1 + \frac{1}{4} (k/k' - k'/k)^2 \sin^2 k'a \right\}^{-1}.$$



一维形势 XII

穿透和共振 考察能量 E 的粒子沿 x 轴正方向射向方势阱

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & (V_0 > 0), \quad 0 < x < a; \\ 0, & \text{其他.} \end{cases}$$

此时 $k' = \sqrt{2m(E + V_0)}/\hbar \geq k = \sqrt{2mE}/\hbar$, 因而

$$\begin{aligned} T &= \left\{ 1 + \frac{1}{4} (k/k' - k'/k)^2 \sin^2 k'a \right\}^{-1} \\ &= \left\{ 1 + \frac{1}{\frac{E}{V_0} \left(1 + \frac{E}{V_0} \right)} \sin^2 k'a \right\}^{-1}. \end{aligned}$$

$\sin k'a = 0$ 时, $T = 1$, 这称为共振透射, 此时

$$k'a = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



一维方形势 XIII

相应的能级

$$E = E_n = -V_0 + \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

称为共振能级.

δ 势的穿透 考察能量 E ($E > 0$) 的粒子从左入射, 碰到 δ 势垒

$$V(x) = \gamma\delta(x) \quad (\gamma > 0).$$

定态波动方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi = \{E - \gamma\delta(x)\} \psi.$$

积分得

$$\psi'(0^+) - \psi'(0^-) = \frac{2m\gamma}{\hbar^2} \psi(0),$$



一维方形势 XIV

此时称为 δ 势中 ψ' 的跃变条件. 波函数的形式仍为

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx}, & x < 0; \\ Se^{ikx}, & x > 0. \end{cases}$$

其中 $k = \sqrt{2mE}/\hbar$. 在 $x = 0$ 处要求 ψ 连续和 ψ' 满足 δ 势的跃变条件, 即

$$\begin{aligned} 1 + R &= S, \\ 1 - R &= S - \frac{2m\gamma S}{i\hbar^2 k}. \end{aligned}$$

可求得

$$S = \frac{1}{1 + i\frac{m\gamma}{\hbar^2 k}},$$



一维形势 XV

而透射系数和反射系数分别为

$$|S|^2 = \frac{1}{1 + \frac{m\gamma^2}{2\hbar^2 E}}, \quad |R|^2 = \frac{\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2 E}}{1 + \frac{m\gamma^2}{2\hbar^2 E}}.$$

- (a) δ 势垒换成 δ 势阱($\gamma \rightarrow -\gamma$), 透射和反射系数值不变.
- (b) δ 势的特征长度和特征能量定义为 $L = \hbar^2/m\gamma$ 和 $m\gamma^2/\hbar^2$.
当 $E \gg m\gamma^2/\hbar^2$ 时, $|S|^2 \approx 1$.
- (c) $\psi^* \psi' - \psi'^* \psi$ (粒子的流密度) 是连续的.



一维形势 XVI

δ 势阱束缚态 考察粒子在 δ 势阱

$$V(x) = -\gamma\delta(x) \quad (\gamma > 0).$$

中的情形, 对应于束缚态, 即 $E < 0$, 定态波动方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi = \{E + \gamma\delta(x)\} \psi.$$

积分得 ψ' 的跃变条件

$$\psi'(0^+) - \psi'(0^-) = -\frac{2m\gamma}{\hbar^2} \psi(0),$$



一维方形势 XVII

偶宇称态

$$\psi(x) = \begin{cases} Ce^{\beta x}, & x < 0; \\ Ce^{-\beta x}, & x > 0. \end{cases}$$

其中 $\beta = \sqrt{-2mE}/\hbar$. 容易求得

$$\beta = m\gamma/\hbar^2.$$

从而

$$E = E_0 = -\frac{\hbar^2\beta^2}{2m} = -\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2}.$$

归一化的波函数为

$$\psi(x) = \sqrt{\beta}e^{-\beta|x|} = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{-|x|/L}.$$

其中 $\beta = \sqrt{-2mE}/\hbar$.



一维形势 XVIII

奇宇称态

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{\beta x}, & x < 0; \\ -Ae^{-\beta x}, & x > 0. \end{cases}$$

由 $x = 0$ 处波函数的连续条件, 可得 $A = 0$, 所以不存在奇宇称束缚定态.

δ 势与方势的关系 方势垒

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & |x| < \epsilon; \\ 0, & |x| > \epsilon. \end{cases}$$

令 $V_0 \rightarrow \infty$, $\epsilon \rightarrow 0$, 但保持 $2\epsilon V_0 = \gamma = \text{const.}$, 则方势垒将趋于 δ 势垒 $\gamma\delta(x)$.



一维形势 XIX

束缚能级与透射振幅的极点 δ 势阱 $V(x) = -\gamma\delta(x)$ ($\gamma > 0$), 透射振幅

$$S = \left(1 - i \frac{\gamma\sqrt{m}}{\hbar\sqrt{2E}}\right)^{-1}.$$

其极点为

$$E = -\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2}.$$

这正是 δ 势阱的束缚能级.



谐振子 I

量子力学中力学系统的一个简单而有意义的例子是谐振子. 它是辐射理论的基础.

Hamilton量 描述一维谐振子这个系统所需的力学变量只是一个坐标 q 与其共轭动量 p . 在经典力学里, 其Hamilton量是

$$H = \frac{1}{2m}(p^2 + m^2\omega^2q^2), \quad (6.1)$$

式中 m 是振子的粒子的质量, 而 ω 是角频率. 这个Hamilton量加上 q 与 p 的对易关系(量子条件), 此系统就完全被确定了.



谐振子 II

Heisenberg运动方程是

$$\left. \begin{aligned} \dot{q}_t &= [q_t, H] = p_t/m, \\ \dot{p}_t &= [p_t, H] = -m\omega^2 q_t. \end{aligned} \right\} \quad (6.2)$$

引进无量纲的复数力学变量

$$\eta = (2m\hbar\omega)^{-1/2}(p + im\omega q). \quad (6.3)$$

运动方程(6.2)给出 $\dot{\eta}_t = i\omega\eta_t$. 积分后给出

$$\eta_t = \eta_0 e^{i\omega t}, \quad (6.4)$$

式中 η_0 是与 t 无关的线性算符, 等于 $t = 0$ 时的 η_t 值. 上述各方程全部与在经典理论中一样.



谐振子 III

可以用 η 及其共轭复量 $\bar{\eta}$ 表示出 p 与 q , 因而可以完全采用 η 与 $\bar{\eta}$ 来讨论问题. 我们有

$$\begin{aligned}\hbar\omega\eta\bar{\eta} &= (2m)^{-1}(p + im\omega q)(p - im\omega q) \\ &= (2m)^{-1}[p^2 + m^2\omega^2 q^2 + im\omega(qp - pq)] \\ &= H - \frac{1}{2}\hbar\omega,\end{aligned}\tag{6.5}$$

同样地

$$\hbar\omega\bar{\eta}\eta = H + \frac{1}{2}\hbar\omega.\tag{6.6}$$

因此

$$\bar{\eta}\eta - \eta\bar{\eta} = 1.\tag{6.7}$$

方程(6.5)或(6.6)把 H 表示成为 η 与 $\bar{\eta}$ 的函数, 而方程(6.7)给出 η 与 $\bar{\eta}$ 的对易关系.



谐振子 IV

由(6.5)式得

$$\hbar\omega\bar{\eta}\eta\bar{\eta} = \bar{\eta}H - \frac{1}{2}\hbar\omega\bar{\eta},$$

由(6.6)式得

$$\hbar\omega\bar{\eta}\eta\bar{\eta} = H\bar{\eta} + \frac{1}{2}\hbar\omega\bar{\eta},$$

因此

$$\bar{\eta}H - H\bar{\eta} = \hbar\omega\bar{\eta} \quad (6.8)$$

从(6.7)式也可推出, 对任意正整数 n ,

$$\bar{\eta}\eta^n - \eta^n\bar{\eta} = n\eta^{n-1}, \quad (6.9)$$

这一点可用数学归纳法验证, 即如用 η 左乘(6.9)式, 就能推导出以 $n+1$ 代替 n 的(6.9)式.



谐振子 V

令 H' 为 H 的一个本征值, 而 $|H'\rangle$ 为属于此本征值的本征右矢.
从(6.5)式得

$$\hbar\omega \langle H' | \eta \bar{\eta} | H' \rangle = \langle H' | H - \frac{1}{2} \hbar\omega | H' \rangle = \left(H' - \frac{1}{2} \hbar\omega \right) \langle H' | H' \rangle.$$

由于 $\langle H' | \eta \bar{\eta} | H' \rangle$ 是右矢 $\eta | H' \rangle$ 的长度的平方, 因而

$$\langle H' | \eta \bar{\eta} | H' \rangle \geq 0$$

相等的情况只出现于 $\eta | H' \rangle = 0$ 时. 同时 $\langle H' | H' \rangle > 0$, 因此

$$H' \geq \frac{1}{2} \hbar\omega, \quad (6.10)$$

相等的情况只出现于 $\eta | H' \rangle = 0$ 时.

从(6.1)式中 H 的形式是平方和, 应当预料它的本征值都是正数或零(因为对任意态 H 的平均值一定是正数或零). 现在有了更严格的条件(6.10)式.



谐振子 VI

从(6.8)式得

$$H\bar{\eta} |H'\rangle = (\bar{\eta}H - \hbar\omega\bar{\eta}) |H'\rangle = (H' - \hbar\omega)\bar{\eta} |H'\rangle. \quad (6.11)$$

如果 $H' \neq \frac{1}{2}\hbar\omega$, 则 $\bar{\eta} |H'\rangle$ 不为零, 那么, 按照(6.11)式, $\bar{\eta} |H'\rangle$ 是 H 的本征右矢, 属于本征值 $H' - \hbar\omega$. 这样, 如 H' 是 H 的任意本征值, 又不等于 $\frac{1}{2}\hbar\omega$ 时, $H' - \hbar\omega$ 就是 H 的另一本征值. 可以重复这个推理并且断言, 如果 $H' - \hbar\omega \neq \frac{1}{2}\hbar\omega$, $H' - 2\hbar\omega$ 就是 H 的另一本征值.

按此方法继续下去, 可以得到一系列本征值, 即 $H', H' - \hbar\omega, H' - 2\hbar\omega, H' - 3\hbar\omega, \dots$, 此系列不能无限地延长, 因为如果无限地推下去, 它会包括与(6.10)式矛盾的本征值, 因而这个系列只能结束于 $\frac{1}{2}\hbar\omega$.



谐振子 VII

再者, 从方程(6.8)的共轭复量, 可得

$$H\eta |H'\rangle = (\eta H + \hbar\omega\eta) |H'\rangle = (H' + \hbar\omega)\eta |H'\rangle,$$

此式表明, 除非 $\eta |H'\rangle = 0$, 则 $H' + \hbar\omega$ 是 H 的另一本征值, 以 $\eta |H'\rangle$ 作为属于它的本征右矢. $\eta |H'\rangle = 0$ 的情况是可以去掉的, 因为它会引出

$$0 = \hbar\omega\bar{\eta}\eta |H'\rangle = \left(H + \frac{1}{2}\hbar\omega\right) |H'\rangle = \left(H' + \frac{1}{2}\hbar\omega\right) |H'\rangle,$$

这个结果与(6.10)式矛盾. 因此, $H' + \hbar\omega$ 总是 H 的另一本征值, 而且, $H' + 2\hbar\omega$, $H' + 3\hbar\omega$, \dots 也都是 H 的本征值. 于是, H 的本征值是一系列数, 即

$$\frac{1}{2}\hbar\omega, \frac{3}{2}\hbar\omega, \frac{5}{2}\hbar\omega, \frac{7}{2}\hbar\omega, \dots, \quad (6.12)$$

一直延长到无穷大. 这些数就是谐振子能量的可能值.



谐振子 VIII

令 $|0\rangle$ 为 H 的本征右矢, 属于最小的本征值 $\frac{1}{2}\hbar\omega$, 所以

$$\bar{\eta} |0\rangle = 0, \quad (6.13)$$

并组成一系列右矢:

$$|0\rangle, \eta |0\rangle, \eta^2 |0\rangle, \eta^3 |0\rangle, \dots, \quad (6.14)$$

这些右矢全是 H 的本征右矢, 分别属于(6.12)式中的一系列本征值. 从(6.9)式与(6.13)式得, 对任意非负整数 n , 有

$$\bar{\eta}\eta^n |0\rangle = n\eta^{n-1} |0\rangle. \quad (6.15)$$

因此, 右矢集合(6.14)式是这样, 如果 η 或 $\bar{\eta}$ 作用在集合中的任一右矢都会给出一个与此集合相关的右矢.



谐振子 IX

在我们的问题里, 所有的力学变量都能用 η 与 $\bar{\eta}$ 表示出, 所以(6.14)式的右矢一定组成完全集(否则就会还有某些力学变量). 对于 H 的本征值(6.12)式中的每一个, 只有一个本征右矢, 所以, H 就只它自己组成一个对易可观察量完全集. (6.14)式的各个右矢相应于振子的不同的定态. 能量为 $(n + \frac{1}{2}) \hbar\omega$ 的定态相应于 $\eta^n |0\rangle$ 的态, 这个态就称为第 n 级量子态.

右矢 $\eta^n |0\rangle$ 的长度的平方是

$$\langle 0 | \bar{\eta}^n \eta^n | 0 \rangle = n \langle 0 | \bar{\eta}^{n-1} \eta^{n-1} | 0 \rangle,$$

这是借助于(6.15)式而得到的. 用归纳法, 只要 $|0\rangle$ 是归一化的, 就有

$$\langle 0 | \bar{\eta}^n \eta^n | 0 \rangle = n!. \quad (6.16)$$

因此, (6.14)式的各右矢乘以系数 $n!^{1/2}$, 分别使 $n = 0, 1, 2, \dots$, 可以组成一个表象的基右矢, 这个表象即是使 H 为对角的表象.



谐振子 X

任意右矢 $|x\rangle$ 能展开为

$$|x\rangle = \sum_0^{\infty} x_n \eta^n |0\rangle, \quad (6.17)$$

其中 x_n 是数. 如果 $|x\rangle$ 是归一的, 它定义一个态, 对于这个态, 振子在第 n 级量子态的几率, 亦即 H 有值为 $(n + \frac{1}{2}) \hbar\omega$ 的几率是

$$P_n = n! |x_n|^2. \quad (6.18)$$

可以把右矢 $|0\rangle$ 当作一个标准右矢, 而把 η 的这个幂级数当作是波函数, 因为任意右矢可以表示为这样的波函数乘在这个标准右矢上. 于是得到一种波函数, 它不同于所引进的通常一类的波函数, 这里的波函数是复数力学变量 η 的函数, 而不是可观察量的函数. 对许多目的, 它是描述谐振子的态的最方便的表象. 标准右矢 $|0\rangle$ 满足(6.13)式的条件, 它代替了式 $p_r\rangle = 0$ 对 Schrödinger 表象标准右矢的条件.



谐振子 XI

让我们引进Schrödinger表象, 使 q 为对角的, 并求各定态的表示式. 从(6.13)式与(6.3)式得

$$(p - im\omega q) |0\rangle = 0,$$

所以

$$\langle q' | p - im\omega q | 0 \rangle = 0.$$

借助于式 $p = -i\hbar \frac{d}{dq}$,

$$\hbar \frac{d}{dq'} \langle q' | 0 \rangle + m\omega q' \langle q' | 0 \rangle = 0. \quad (6.19)$$

这个微分方程的解是

$$\langle q' | 0 \rangle = (m\omega/\pi\hbar)^{1/4} e^{-m\omega q'^2/2\hbar}, \quad (6.20)$$

这里选定的数值系数使得 $|0\rangle$ 是归一化的. 从而得到了基态的表示式.

谐振子 XII

其他定态的表示式可以由基态的表示式得到. 从(6.3)式, 我们有

$$\begin{aligned}
 \langle q' | \eta^n | 0 \rangle &= (2m\hbar\omega)^{-n/2} \langle q' | (p + im\omega q)^n | 0 \rangle \\
 &= (2m\hbar\omega)^{-n/2} i^n \left(-\hbar \frac{d}{dq'} + m\omega q' \right)^n \langle q' | 0 \rangle \\
 &= i^n (2m\hbar\omega)^{-n/2} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \\
 &\quad \left(-\hbar \frac{d}{dq'} + m\omega q' \right)^n e^{-\frac{m\omega q'^2}{2\hbar}}. \tag{6.21}
 \end{aligned}$$

对于 n 值不大时, 上式可以很容易地算出来. 所得的结果是形式为 $e^{-m\omega q'^2/2\hbar}$ 乘以 q' 的 n 次幂级数. 还有一个因子 $\sqrt{n!}$ 一定要放进(6.21)式, 以便得到第 n 级量子态的归一化的表示式. 相因子 i^n 可以去掉.



谐振子 XIII

定态波动方程 势能表示为

$$V(x) = \frac{1}{2}Kx^2,$$

K 为常数, 令 $\omega = \sqrt{K/m}$, 定态波动方程

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

讨论束缚态, 即 $|x| \rightarrow \infty$ 时, $\psi(x) \rightarrow 0$. 引入参量

$$\xi = \alpha x (\alpha = \sqrt{m\omega/\hbar}), \quad \lambda = E/\frac{1}{2}\hbar\omega,$$

波动方程化为

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



谐振子 XIV

$\xi \rightarrow \pm\infty$ 时方程近似为

$$\frac{d^2}{d\xi^2}\psi - \xi^2\psi = 0.$$

在 $\xi \rightarrow \pm\infty$ 时, $\psi \sim e^{\pm\xi^2/2}$, 满足束缚态的解则为 $\psi \sim e^{-\xi^2/2}$, 令

$$\psi = e^{-\xi^2/2}u(\xi),$$

则 u 满足方程

$$\frac{d^2}{d\xi^2}u - 2\xi\frac{d}{d\xi}u + (\lambda - 1)u = 0,$$

此即 Hermite 方程, 其幂级数解形式 $u(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \xi^k$ (ξ 负幂次方项的系数要求为零保证波函数在 $\xi = 0$ 处非奇异, 系数关系同时要求是整数幂次方) 中系数满足关系

$$c_{k+2} = \frac{2k - (\lambda - 1)}{(k + 2)(k + 1)} c_k, \quad k = 0, 1, 2, \dots$$



谐振子 XV

束缚态波函数解要求 $u(\xi)$ 为一个有限项的 (Hermite) 多项式 (无限项多项式在 $\xi \rightarrow \infty$ 时趋于 e^{ξ^2} , 使得 $\psi(\xi)$ 在无穷远处不为零, 不满足解条件), 即

$$\lambda - 1 = 2n, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

那么

$$E = E_n = (n + 1/2)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

此即谐振子的能量本征值, 最低三个能级对应的归一化谐振子波函数如下

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}} e^{-\alpha^2 x^2/2}, & n = 0, \\ \frac{\sqrt{2\alpha}}{\pi^{1/4}} \alpha x e^{-\alpha^2 x^2/2}, & n = 1, \\ \frac{1}{\pi^{1/4}} \sqrt{\frac{\alpha}{2}} (2\alpha^2 x^2 - 1) e^{-\alpha^2 x^2/2}, & n = 2. \end{cases}$$



角动量 I

对易关系 量子力学基本对易关系

$$\begin{cases} [q_r, q_s] = 0, & [p_r, p_s] = 0, \\ [q_r, p_s] = \delta_{rs}, \end{cases} \quad \text{或}$$

$$\begin{cases} q_r q_s - q_s q_r = 0, & p_r p_s - p_s p_r = 0, \\ q_r p_s - p_s q_r = i\hbar \delta_{rs}. \end{cases}$$

研究一个粒子，它由三个直角坐标 x, y, z 与其共轭动量 p_x, p_y, p_z 所描述。如在经典理论中一样，它对原点的角动量定义为

$$\begin{aligned} m_x &= y p_z - z p_y, \\ m_y &= z p_x - x p_z, \\ m_z &= x p_y - y p_x, \end{aligned} \tag{6.22}$$

或者用矢量方程

$$\mathbf{m} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}$$



角动量 II

计算角动量和各坐标与动量之间的对易关系, 可得

$$\begin{cases} [m_z, x] = [xp_y - yp_x, x] = -y [p_x, x] = y, \\ [m_z, y] = [xp_y - yp_x, y] = x [p_y, y] = -x, \\ [m_z, z] = [xp_y - yp_x, z] = 0. \end{cases} \quad (6.23)$$

类似地可得

$$[m_z, p_x] = p_y, \quad [m_z, p_y] = -p_x, \quad [m_z, p_z] = 0. \quad (6.24)$$

对于 m_x 与 m_y 也有相应的关系. 再有

$$\begin{aligned} [m_y, m_z] &= [zp_x - xp_z, m_z] = z [p_x, m_z] - [x, m_z] p_z \\ &= -zp_y + yp_z = m_x, \\ [m_z, m_x] &= m_y, \\ [m_x, m_y] &= m_z. \end{aligned} \quad (6.25)$$



角动量 III

这些结果全都与经典理论中的结果相同. (6.23), (6.24)与(6.25)式等结果中的符号可以用下述规则来记忆, 即三个力学变量(包括左边Poisson括号中的两个, 右边的一个)当它们是按照循环序列(xyz)时就取+号, 否则就取-号. 方程(6.25)可以写成矢量形式

$$\mathbf{m} \times \mathbf{m} = i\hbar \mathbf{m} \quad (6.26)$$

假定有几个粒子具有角动量 m_1, m_2, \dots . 它们每一个应满足(6.26)式, 而且它们之中任一个将与其他任意一个对易, 所以

$$\mathbf{m}_r \times \mathbf{m}_r = i\hbar \mathbf{m}_r, \quad \mathbf{m}_r \times \mathbf{m}_s + \mathbf{m}_s \times \mathbf{m}_r = 0, \quad (r \neq s).$$



角动量 IV

如果 $\mathbf{M} = \sum_r \mathbf{m}_r$ 是总角动量, 则

$$\begin{aligned} \mathbf{M} \times \mathbf{M} &= \sum_r \mathbf{m}_r \times \mathbf{m}_r + \sum_{r < s} (\mathbf{m}_r \times \mathbf{m}_s + \mathbf{m}_s \times \mathbf{m}_r) \\ &= i\hbar \mathbf{M}. \end{aligned} \quad (6.27)$$

任意数目的粒子的总角动量的各分量所满足的对易关系, 与单个粒子的角动量各分量的对易关系相同.

令 A_x, A_y, A_z 代表任意一个粒子的三个坐标, 或者是代表一个粒子的动量的三个分量. 这些 A 将与其他粒子的角动量对易,

$$[M_z, A_x] = A_y, \quad [M_z, A_y] = -A_x, \quad [M_z, A_z] = 0. \quad (6.28)$$

如果 B_x, B_y, B_z 是另一组三个量, 代表一个粒子的坐标或动量, 则

$$[M_z, A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z] = 0.$$

这样, 标量积 $A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z$ 与 M_z 对易, 类似地也与 M_x 及 M_y 对易.



角动量 V

引进矢量乘积 $\mathbf{C} = \mathbf{A} \times \mathbf{B}$, 我们有

$$[M_z, C_x] = -A_x B_z + A_z B_x = C_y,$$

同样地有

$$[M_z, C_y] = -C_x, \quad [M_z, C_z] = 0.$$

这些方程又是(6.28)式的形式, 其中用 \mathbf{C} 代替了 \mathbf{A} .

形如(6.28)式的方程, 对能从力学变量组成的任意矢量的三个分量, 都是成立的, 并且任意的标量乘积与 \mathbf{M} 对易.

引进对原点的旋转算符 R , 其方法与对位移引进线性算符 D 所用的方法相同. 取一个绕 z 轴的旋转, 旋转的角度为 $\delta\phi$, 并使 $\delta\phi$ 为无穷小, 则可以得到线性算符

$$\lim_{\delta\phi \rightarrow 0} (R - 1)/\delta\phi,$$

称此算符为绕 z 轴的旋转算符, 并以 r_z 表示之.



角动量 VI

与位移算符相似, r_z 是纯虚线性算符, 并且是未完全决定的, 含有任意的相加纯虚数. 由绕 z 轴旋转一个小角 $\delta\phi$ 引起的任意力学变量 v 的变化, 在 $\delta\phi$ 的一级近似下, 为

$$\delta\phi(r_z v - v r_z). \quad (6.29)$$

将绕 z 轴的旋转(右旋) $\delta\phi$ 作用于全部测量仪器, 在矢量的三个分量 A_x, A_y, A_z 上所产生的变化分别为 $\delta\phi A_y, -\delta\phi A_x, 0$, 而任意的标量则不因此旋转而变化. 令这些变化与(6.29)式相等,

$$r_z A_x - A_x r_z = A_y, \quad r_z A_y - A_y r_z = -A_x, \quad r_z A_z - A_z r_z = 0,$$

而且 r_z 与任意的标量对易. 把这些结果与(6.28)式比较, $i\hbar r_z$ 满足的对易关系与 M_z 相同. 它们的差 $M_z - i\hbar r_z$ 与所有的力学变量对易, 因而一定是一个数. 这个数必然是实数, 因为 M_z 与 $i\hbar r_z$ 都是实的, 只要适当地选择 r_z 的可任意加上去的纯虚数, 就可以使这个数为零. 这样,

$$M_z = i\hbar r_z, \quad (6.30)$$

角动量 VII

对 M_x 与 M_y , 有类似的方程成立. 这样, 总角动量与旋转算符的关系和总动量与位移算符的关系相同. 这个结论对任意点作为原点都是有效的.

上述推理也适用于有许多粒子的运动所引起的角动量, 后者对每一粒子按(6.22)式定义的. 在原子理论中出现另一种角动量, 即自旋角动量. 通常把前一种角动量称为轨道角动量, 以与之相区别.

作为这种关系的直接结果, 我们可以推导出角动量守恒定律. 对一孤立系统, **Hamilton**量一定不因绕原点的任何旋转而变, 换言之, 它一定是一个标量, 所以它一定与绕原点的角动量对易. 因此角动量是运动恒量. 对此推理而言, 原点可以为任何点.



角动量 VIII

作为第二个直接结果, 我们可推导得, 总角动量为零的态是球对称的. 这个态相应于一个右矢, 例如 $|S\rangle$, 满足

$$M_x |S\rangle = M_y |S\rangle = M_z |S\rangle = 0,$$

因之,

$$r_x |S\rangle = r_y |S\rangle = r_z |S\rangle = 0.$$

此式表明, 在无穷小旋转时右矢 $|S\rangle$ 不变, 因此, 在有限旋转时它也不变, 因为有限旋转能由许多无穷小旋转构成. 因此这个态是球对称的.

它的逆定理: 球对称态的总角动量为零, 也是对的.



角动量 IX

球对称态相应于一个方向不因任意旋转而变的右矢 $|S\rangle$. 因此, 由旋转算符 r_x, r_y 或 r_z 所引起的 $|S\rangle$ 的变化, 一定是 $|S\rangle$ 乘以数, 例如,

$$r_x |S\rangle = c_x |S\rangle, \quad r_y |S\rangle = c_y |S\rangle, \quad r_z |S\rangle = c_z |S\rangle,$$

其中 c_x, c_y, c_z 都是数. 这就给出

$$\begin{aligned} M_x |S\rangle &= i\hbar c_x |S\rangle, \\ M_y |S\rangle &= i\hbar c_y |S\rangle, \\ M_z |S\rangle &= i\hbar c_z |S\rangle. \end{aligned} \tag{6.31}$$

这些方程与 M_x, M_y, M_z 的对易关系(6.27)式不能协调, 除非 $c_x = c_y = c_z = 0$. 在此情况下, 这个态就有为零的总角动量. 在(6.31)式中, 一个右矢同时是三个不对易的线性算符 M_x, M_y, M_z 的本征右矢, 而这一点只有这三个本征值全为零才是可能的.



角动量的性质 I

普遍性质 角动量有某些普遍性质, 只要从其三个分量的对易关系就可推导出. 这些性质一定对自旋与轨道角动量同样地成立.

令 m_x, m_y, m_z 为一个角动量的三个分量, 并引进量 β 定义为

$$\beta = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2.$$

因为 β 是一个标量, 它一定与 m_x, m_y 及 m_z 对易.

假定有一力学系统, m_x, m_y, m_z 是这个系统仅有的力学变量. 这样, β 与全部力学变量对易, 它一定是一个数.



角动量的性质 II

令

$$m_x - im_y = \eta,$$

从对易关系(6.25)式得到

$$\begin{aligned} \bar{\eta}\eta &= (m_x + im_y)(m_x - im_y) \\ &= m_x^2 + m_y^2 - i(m_x m_y - m_y m_x) = \beta - m_z^2 + \hbar m_z, \end{aligned} \quad (6.32)$$

同样地

$$\eta\bar{\eta} = \beta - m_z^2 - \hbar m_z, \quad (6.33)$$

因此

$$\bar{\eta}\eta - \eta\bar{\eta} = 2\hbar m_z. \quad (6.34)$$

还有

$$m_z\eta - \eta m_z = i\hbar m_y - \hbar m_x = -\hbar\eta. \quad (6.35)$$



角动量的性质 III

假定角动量的分量是可观察量, 这样 m_z 就有本征值. 令 m'_z 是本征值之一, $|m'_z\rangle$ 为一属于 m'_z 的本征右矢, 从(6.32)式得

$$\begin{aligned}\langle m'_z | \hat{\eta} \eta | m'_z \rangle &= \langle m'_z | \beta - m_z^2 + \hbar m_z | m'_z \rangle \\ &= (\beta - m_z'^2 + \hbar m'_z) \langle m'_z | m'_z \rangle.\end{aligned}$$

那么有

$$\beta - m_z'^2 + \hbar m'_z \geq 0,$$

或即

$$\beta + \frac{1}{4}\hbar^2 \geq \left(m'_z - \frac{1}{2}\hbar\right)^2. \quad (6.36)$$

因此

$$\beta + \frac{1}{4}\hbar^2 \geq 0.$$



角动量的性质 IV

用下式定义数

$$\begin{aligned} \left(k + \frac{1}{2}\hbar\right) &= \left(\beta + \frac{1}{4}\hbar^2\right)^{1/2} \\ &= \left(m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 + \frac{1}{4}\hbar^2\right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (6.37)$$

所以 $k \geq -\hbar/2$, 不等式(6.36)变成

$$k + \frac{1}{2}\hbar \geq \left| m'_z - \frac{1}{2}\hbar \right|,$$

或即

$$k + \hbar \geq m'_z \geq -k, \quad (6.38)$$

出现相等的情况必须而且只须 $\eta |m'_z\rangle = 0$.



角动量的性质 V

同样地从(6.33)式得

$$\langle m'_z | \eta \bar{\eta} | m'_z \rangle = (\beta - m'^2_z - \hbar m'_z) \langle m'_z | m'_z \rangle,$$

这表明 $\beta - m'^2_z - \hbar m'_z \geq 0$, 或即

$$k \geq m'_z \geq -k - \hbar,$$

其中有一个等式出现, 必须而且只须 $\bar{\eta} | m'_z \rangle = 0$.

这个结果与(6.38)式合在一起, 表明 $k \geq 0$, 并且

$$k \geq m'_z \geq -k, \tag{6.39}$$

其中如果 $\bar{\eta} | m'_z \rangle = 0$, 则 $m'_z = k$; 如果 $\eta | m'_z \rangle = 0$, 则 $m'_z = -k$.



角动量的性质 VI

从(6.35)式得

$$m_z \eta |m'_z\rangle = (\eta m_z - \hbar \eta) |m'_z\rangle = (m'_z - \hbar) \eta |m'_z\rangle.$$

如果 $m'_z \neq -k$, $\eta |m'_z\rangle$ 就不是零, 而 $\eta |m'_z\rangle$ 就是 m_z 的一个本征右矢, 属于本征值 $m'_z - \hbar$. 同样地, 如 $m'_z - \hbar \neq -k$, $m'_z - 2\hbar$ 是 m_z 的另一个本征值. 以此类推, 得到一系列本征值:

$m'_z, m'_z - \hbar, m'_z - 2\hbar, \dots$, 从(6.39)式看出, 这一系列一定要有一个结束, 而且它仅能结束于值 $-k$.

再者, 从方程(6.35)的共轭复量得到

$$m_z \bar{\eta} |m'_z\rangle = (\bar{\eta} m_z + \hbar \bar{\eta}) |m'_z\rangle = (m'_z + \hbar) \bar{\eta} |m'_z\rangle,$$

这表明 $m_z + \hbar$ 是 m_z 的另一本征值, 除非 $\bar{\eta} |m'_z\rangle = 0$, 而在 $\bar{\eta} |m'_z\rangle = 0$ 的情况下, $m'_z = k$, 按此方法继续, 得到一系列本征值: $m'_z, m'_z + \hbar, m'_z + 2\hbar, \dots$, 此系列也一定要有一个结束, 而且仅能结束于值 k .



角动量的性质 VII

从此得到结论, $2k$ 是 \hbar 的整数倍, 而 m_z 的本征值是

$$k, k - \hbar, k - 2\hbar, \dots, -k + \hbar, -k. \quad (6.40)$$

m_x 与 m_y 的本征值也是这些. 这些本征值全是 \hbar 的整数倍或半奇数倍.

令 $|\max\rangle$ 为 m_z 的本征右矢, 属于最大本征值 k , 所以

$$\bar{\eta} |\max\rangle = 0, \quad (6.41)$$

再组成一些列右矢

$$|\max\rangle, \eta |\max\rangle, \eta^2 |\max\rangle, \dots, \eta^{2k/\hbar} |\max\rangle. \quad (6.42)$$

这些右矢全是 m_z 的本征右矢, 分别属于 (6.40) 式中的一系列本征值. 右矢的集合 (6.42) 式是这样的, 如果算符 η 作用于其中任一个就给出一个与此集合相关的右矢 (η 作用于最后一个右矢给出结果为零), 而且从 (6.34) 式与 (6.41) 式看到, $\bar{\eta}$ 作用于此集合中任一右矢



角动量的性质 VIII

也给出与此集相关的右矢. 对现在所研究的系统说来, 全部力学变量都可以用 η 与 $\bar{\eta}$ 表示出来, 所以, 右矢的集合(6.42)式是一个完全集. 对 m_z 的本征值(6.40)式中的每一个, 只有一个这样的右矢, 所以, 只 m_z 本身就组成了对易可观察量的完全集.

为了方便起见, 把角动量矢量 \mathbf{m} 的绝对值定义为(6.37)式给出的 k , 而不用 $\beta^{1/2}$, 因为 k 的可能值是

$$0, \frac{1}{2}\hbar, \hbar, \frac{3}{2}\hbar, 2\hbar, \dots, \quad (6.43)$$

一直延续到无穷大, 而 $\beta^{1/2}$ 的可能值则是更复杂的一组数.



角动量的性质 IX

对于在 m_x, m_y, m_z 以外还包含其他力学变量的力学系统, 就可能有些变量与 β 不能对易. 于是, β 就不再是一个数, 而是一个一般的线性算符. 这种情况出现于任意轨道角动量(6.22)式, 因

为 x, y, z, p_x, p_y 与 p_z 并不和 β 对易. 假定 β 总是可观察量, 这时 k 可由(6.37)式定义, 其中取正的平方根函数, k 也是可观察量. 在一般情况下, 把如此定义的 k 称为角动量矢量 \mathbf{m} 的绝对值. 如果用对易可观察量 k 与 m_z 的共同本征右矢 $|k' m'_z\rangle$ 来代替 $|m'_z\rangle$, 则用以得到 m_z 的本征值的上述分析仍然有效, 从而得出结果为: k 的可能的本征值是(6.43)式的各数, 而对于 k 的每一个本征值 k' , m_z 的本征值是(6.40)式的各数, 其中用 k' 代换 k .

两个对易可观察量, 其中一个的本征值取决于给另一个指定的本征值.

这两个可观察量不是完全互不相关的, 而是部分地互为函数的. 属于本征值 k' 与 m'_z 的 k 与 m_z 的独立的共同本征右矢的个数一定与 m'_z 无关, 每一独立的 $|k' m'_z\rangle$, 对系列(6.40)中的任意的 m''_z , 都能够得到一个独立的 $|k' m''_z\rangle$, 办法是用 η 或 $\bar{\eta}$ 的适当幂来乘 $|k' m'_z\rangle$.



角动量的性质 X

例 研究有两个角动量 m_1 与 m_2 的力学系统, m_1 与 m_2 相互对易. 如果没有其他力学变量, 则所有的力学变量和 m_1 与 m_2 的绝对值 k_1 与 k_2 对易, 所以 k_1 与 k_2 是数. 算出 K 的本征值的最简单方法是计算独立右矢的数目.

- m_{1z} 与 m_{2z} 有一个独立的共同本征右矢属于任意的本征值 m'_{1z} 与 m'_{2z} , 而 m'_{1z} 可取 $k_1, k_1 - \hbar, k_1 - 2\hbar, \dots, -k_1$ 中的任一值, m'_{2z} 可取 $k_2, k_2 - \hbar, k_2 - 2\hbar, \dots, -k_2$ 中的任一值, 而这个共同本征右矢也是 M_z 的本征右矢, 属于本征值 $M'_z = m'_{1z} + m'_{2z}$.
- M'_z 的可能值因此是 $k_1 + k_2, k_1 + k_2 - \hbar, k_1 + k_2 - 2\hbar, \dots, -k_1 - k_2$, 它们之中每一个出现的次数按下列方案给出(假定 $k_1 \geq k_2$),

$$\begin{array}{cccc}
 \hline
 k_1 + k_2 & k_1 + k_2 - \hbar & k_1 + k_2 - 2\hbar & \dots \\
 1 & 2 & 3 & \dots \\
 \hline
 \dots & k_1 - k_2 & k_1 - k_2 - \hbar & \dots \\
 \dots & 2k_2 + 1 & 2k_2 + 1 & \dots \\
 \hline
 \dots & -k_1 + k_2 & -k_1 + k_2 - \hbar & \dots & -k_1 - k_2 \\
 \dots & 2k_2 + 1 & 2k_2 & \dots & 1 \\
 \hline
 \end{array} \tag{6.44}$$



角动量的性质 XI

现在 K 的每一个本征值 K' 与 M_z 的本征值 $K', K' - \hbar, K' - 2\hbar, \dots, -K'$ 相联系, 对它们之中的每一个, K 与 M_z 独立的共同本征右矢的数目也是一个. 属于任意本征值 M'_z 的独立本征右矢的总数是一样的, 不管把它们取作为 m_{1z} 与 m_{2z} 的共同本征右矢, 或者取作为 K 与 M 的共同本征右矢, 此数目总是由方案(6.44)式给出的. 由此得出, K 的本征值为

$$k_1 + k_2, k_1 + k_2 - \hbar, k_1 + k_2 - 2\hbar, \dots, k_1 - k_2, \quad (6.45)$$

而且对 K 的这些本征值中的每一个, 以及与之一起出现的 M_z 的一个本征值, K 与 M_z 的独立共同本征右矢只有一个.



角动量的性质 XII

应当提到旋转对角动量变量的本征右矢的作用. 取任意力学系统的总角动量的 z 分量的任意本征右矢 $|M'_z\rangle$, 并且对它施加一个绕 z 轴旋转 $\delta\phi$ 角的小旋转. 它将变成

$$(1 + \delta\phi r_z) |M'_z\rangle = (1 - i\delta\phi M'_z/\hbar) |M'_z\rangle,$$

这里用了(6.30)式. 此式等于

$$(1 - i\delta\phi M'_z/\hbar) |M'_z\rangle = e^{-i\delta\phi M'_z/\hbar} |M'_z\rangle,$$

这里取 $\delta\phi$ 的一级近似. 这样, $|M'_z\rangle$ 被乘上了数值因子 $e^{-i\delta\phi M'_z/\hbar}$, 用一系列这样的小旋转相继作用, 绕 z 轴旋转角为 ϕ 的有限旋转的作用引起 $|M'_z\rangle$ 被乘上 $e^{-i\phi M'_z/\hbar}$. 令 $\phi = 2\pi$, 则绕 z 轴一周的作用是, 如果本征值 M'_z 是 \hbar 的整数倍, 则 $|M'_z\rangle$ 不变; 如果本征值 M'_z 是 \hbar 的半奇数倍, 则 $|M'_z\rangle$ 变一符号. 现在来考虑总角动量的绝对值 K 的本征右矢 $|K'\rangle$. 如果本征值 K' 是 \hbar 的整数倍, 即 M_z 的可能的本征值全是 \hbar 的整数倍, 绕 z 轴旋转一周的作用一定使 $|K'\rangle$ 不变. 相反地, 如果 K' 是 \hbar 的半奇数倍, 则 M_z 的可能的本征值全是 \hbar 的半奇数倍, 旋转一周一定改变 $|K'\rangle$ 的符号.



角动量的性质 XIII

根据对称性, 绕任一轴旋转一周的作用对 $|K'\rangle$ 的效果一定是与绕 z 轴旋转一周的作用相同.

普遍的结果是: 绕任一轴旋转一周的作用使一个右矢不变, 或者变一符号, 按照这个右矢所属的总角动量绝对值的本征值是 \hbar 的整数倍还是半奇数倍而定.

当然, 在这样旋转一周时, 态总是不变的, 因为相应于它的右矢改变符号时, 态是不变的.

对只含轨道角动量的力学系统, 绕一周旋转一周肯定不会使右矢改变, 因为能建立Schrödinger表象, 使所有粒子的坐标为对角的. 右矢的表示式在旋转一周时将回到它原来的值. 由此得出, 轨道角动量的绝对值的本征值总是 \hbar 的整数倍, 轨道角动量的分量的本征值也总是 \hbar 的整数倍.

对于自旋角动量, Schrödinger表象不存在, 两种本征值都是可能的.



电子的自旋 I

自旋 电子有自旋, 其绝对值为 $\frac{1}{2}\hbar$, 某些其他基本粒子(质子, 中子)也是如此. 这一点是从实验中发现的, 同时也有理论上的理由表明, 自旋值为 $1/2$ 是比任何其他值更基本, 甚至比自旋值为零还要基本一些. 因此研究这个特定的自旋是特别重要的.

为了研究绝对值为 $\frac{1}{2}\hbar$ 的角动量 \mathbf{m} , 方便的方法是令

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma} \quad (6.46)$$

矢量 $\boldsymbol{\sigma}$ 的分量满足

$$\begin{cases} \sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y = 2i\sigma_x, \\ \sigma_z\sigma_x - \sigma_x\sigma_z = 2i\sigma_y, \\ \sigma_x\sigma_y - \sigma_y\sigma_x = 2i\sigma_z. \end{cases} \quad (6.47)$$



电子的自旋 II

m_z 的本征值为 $\frac{1}{2}\hbar$ 与 $-\frac{1}{2}\hbar$, 所以 σ_z 的本征值是+1与-1, 而 σ_z^2 只有一个本征值1. 由此得出, σ_z^2 一定等于1, 对 σ_x^2 与 σ_y^2 , 也是一样, 即

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1. \quad (6.48)$$

能够得到(6.47)与(6.48)式的更简单形式, 从(6.48)式得

$$\sigma_y^2 \sigma_z - \sigma_z \sigma_y^2 = 0,$$

或即

$$\sigma_y(\sigma_y \sigma_z - \sigma_z \sigma_y) + (\sigma_y \sigma_z - \sigma_z \sigma_y) \sigma_y = 0,$$

即

$$\sigma_y \sigma_x + \sigma_x \sigma_y = 0,$$

此式中用了方程(6.47)中的第一式. 这式的意思即是 $\sigma_y \sigma_x = -\sigma_x \sigma_y$. 两个力学变量或线性算符, 如果是象这样, 除了



电子的自旋 III

一个负号就满足乘法的对易律, 就称为是反对易的. 这样, σ_x 与 σ_y 反对易. 从对称性得知, $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ 这三个力学变量中的每一个一定与另外任意一个反对易. 现在方程(6.47)可以写成

$$\left. \begin{aligned} \sigma_y \sigma_z &= i \sigma_x = -\sigma_z \sigma_y, \\ \sigma_z \sigma_x &= i \sigma_y = -\sigma_x \sigma_z, \\ \sigma_x \sigma_y &= i \sigma_z = -\sigma_y \sigma_x, \end{aligned} \right\} \quad (6.49)$$

并且从(6.48)式也可得

$$\sigma_x \sigma_y \sigma_z = i. \quad (6.50)$$

方程(6.48)-(6.50)是描述绝对值为 $\frac{1}{2}\hbar$ 的自旋的各自旋变量 σ 所满足的基本方程.



电子的自旋 IV

建立各 σ 的矩阵表示式, 取 σ_z 为对角的. 如果在力学系统中除了各 m 或各 σ 以外, 没有别的独立的力学变量, 那么, 只 σ_z 本身就可以组成对易可观察量的完全集, 因为(6.48)与(6.49)式的形式使我们不能从 σ_x , σ_y 与 σ_z 中找出任何新的与 σ_z 对易的力学变量. 表示 σ_z 的矩阵的对角元是 σ_z 的本征值+1与-1, 此矩阵本身就是

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

令 σ_x 的表示式为

$$\begin{pmatrix} a_1 & a_2 \\ a_3 & a_4 \end{pmatrix}.$$

这个矩阵一定是Hermite的, 所以 a_1 与 a_4 一定是实数, 而 a_2 与 a_3 是共轭复数.



电子的自旋 V

方程 $\sigma_z \sigma_x = -\sigma_x \sigma_z$ 给出

$$\begin{pmatrix} a_1 & a_2 \\ -a_3 & -a_4 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} a_1 & -a_2 \\ a_3 & -a_4 \end{pmatrix},$$

所以 $a_1 = a_4 = 0$, 因而 σ_x 由下列形式的矩阵表示:

$$\begin{pmatrix} 0 & a_2 \\ a_3 & 0 \end{pmatrix}.$$

现在方程 $\sigma_x^2 = 1$ 表明, $a_2 a_3 = 1$ 因此, a_2 与 a_3 既是共轭复数, 必然分别取 $e^{i\alpha}$ 与 $e^{-i\alpha}$ 的形式, 其中 α 是实数, 所以, σ_x 由下列形式的矩阵表示:

$$\begin{pmatrix} 0 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 0 \end{pmatrix}.$$



电子的自旋 VI

同样可以表明, σ_y 也由同一形式的矩阵表示, σ_z 是对角的这一条件并未完全确定这一表象, 用适当选定此表象中的相因子的方法, 能使 σ_x 的表示式成为矩阵

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

在这时, σ_y 的表示式就由方程 $\sigma_y = i\sigma_x\sigma_z$ 决定了. 这样, 最后得到三个矩阵为

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (6.51)$$

它们分别地代表 σ_x , σ_y 与 σ_z , 这些矩阵满足全部代数方程(6.47), (6.48), (6.49)与(6.50)各式.



电子的自旋 VII

在方向余弦 l, m, n 所确定的任意方向上, 矢量 σ 的分量, 即 $l\sigma_x + m\sigma_y + n\sigma_z$ 的表示式为

$$\begin{pmatrix} n & l - im \\ l + im & -n \end{pmatrix}. \quad (6.52)$$

右矢的表示式将只包含两个数, 分别与 σ'_z 的两个值 $+1$ 与 -1 相对应. 这两个数组成变量 σ'_z 的一个函数, 变量 σ'_z 的值域仅仅包含两点, 即 $+1$ 与 -1 . σ_z 有值为 1 的态由函数 $f_\alpha(\sigma'_z)$ 代表. 而 σ_z 有值为 -1 的态由函数 $f_\beta(\sigma'_z)$ 代表. 变量 σ'_z 的任意函数, 都能够表示为这两个函数的线性组合. 因此, 任意的态可由 σ_z 分别等于 $+1$ 和 -1 的两个态迭加而得.



电子的自旋 VIII

例如, 由(6.52)式代表的 σ 在方向 l, m, n 上的分量有值为1的态, 就有满足下式的两个数 a 与 b 所表示:

$$\begin{pmatrix} n & l - im \\ l + im & -n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix},$$

或即

$$na + (l - im)b = a,$$

$$(l + im)a - nb = b,$$

因此

$$\frac{a}{b} = \frac{l - im}{1 - n} = \frac{1 + n}{l + im}.$$



电子的自旋 IX

这个态可以看作 σ_z 等于+1与-1的两个态的迭加, 在此迭加过程中的相对权重为

$$|a|^2 : |b|^2 = |1 - im|^2 : (1 - n)^2 = (1 + n)^2 : |1 + im|^2. \quad (6.53)$$

为了完全描述一个电子(或自旋为 $\frac{1}{2}\hbar$ 的其他粒子), 除了直角坐标 x, y, z 与动量 p_x, p_y, p_z 而外, 我们还需要自旋力学变量 σ , 它与自旋角动量的关系由(6.46)式给出. 自旋力学变量和这些坐标及动量对易. 这样, 由单一电子所组成的系统的一个对易可观察量的完全集将是 x, y, z, σ_z . 在一个使 x, y, z, σ_z 为对角的表象中, 任意态的表示式是四个变量 x', y', z', σ'_z 的函数. 因为 σ'_z 的值域只由+1与-1两点组成, 这个四变量的函数与两个三变量的函数是相同的, 即与下列两个函数相同:

$$\begin{aligned} \langle x' y' z' | \rangle_+ &= \langle x' y' z', +1 | \rangle, \\ \langle x' y' z' | \rangle_- &= \langle x' y' z', -1 | \rangle. \end{aligned} \quad (6.54)$$

自旋的存在可以看成是在态的表示式中引进了一个新变量, 也可以看成是给这个表示式两个分量.



在有心力场中的运动 I

原子 原子是有一个质量大的带正电荷的核以及在其周围运动的一些电子组成的. 这些电子受核的吸引力及它们之间的相互排斥力的作用. 这个力学系统的严格处理是一个非常困难的数学问题. 但是, 用下述粗略的近似方法对此系统的主要特点能有所了解, 即认为每个电子是独立的在某有心力场中运动, 此有心力场是原子核 (假定为静止的) 的力加上由其它电子而来的力的某种平均.

因此, 粒子在有心力场运动的问题, 形成原子理论中的一个基础.

令 x, y, z 是粒子的直角坐标, 这个坐标是联系与一个以力的中心作原点的坐标轴系统的, 并令 p_x, p_y, p_z 为相应的动量分量. 在非相对论近似下, Hamilton 量将是下式

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V, \quad (6.55)$$

其中 V 是势能, 仅是 $(x^2 + y^2 + z^2)$ 的函数.



在有心力场中的运动 II

为发展此理论, 引进极坐标力学变量是方便的. 首先, 引进矢径 r , 定义为如下的正平方根

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}.$$

它的本征值从0直到 ∞ . 如果我们计算它与 p_x, p_y, p_z 的Poisson括号, 则

$$[r, p_x] = \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r}, \quad [r, p_y] = \frac{y}{r}, \quad [r, p_z] = \frac{z}{r},$$

再引进力学变量 p_r , 定义为

$$p_r = r^{-1}(xp_x + yp_y + zp_z). \quad (6.56)$$

它与 r 的Poisson括号由下式给出,

$$\begin{aligned} r[r, p_r] &= [r, rp_r] = [r, xp_x + yp_y + zp_z] \\ &= x[r, p_x] + y[r, p_y] + z[r, p_z] \end{aligned}$$



在有心力场中的运动 III

$$= x \cdot x/r + y \cdot y/r + z \cdot z/r = r,$$

因而

$$[r, p_r] = 1,$$

或即 $rp_r - p_r r = i\hbar$.

r 与 p_r 之间的对易关系恰是正则坐标与正则动量之间的对易关系, 但它不是正好等于这个动量, 因为它不是实的, 它的共轭复量是

$$\begin{aligned} \bar{p}_r &= (p_x x + p_y y + p_z z) r^{-1} \\ &= (x p_x + y p_y + z p_z - 3i\hbar) r^{-1} \\ &= (r p_r - 3i\hbar) r^{-1} = p_r - 2i\hbar r^{-1}. \end{aligned} \quad (6.57)$$

因此, $p_r - i\hbar r^{-1}$ 是实的, 并且是 r 的真正共轭动量.

粒子对于原点的角动量 \mathbf{m} 由(6.22)式给出, 而其绝对值 k 由(6.37)式给出, 由于 r 与 p_r 是标量, 它们与 \mathbf{m} 对易, 也从而与 k 对易.



在有心力场中的运动 IV

能用 r, p_r 与 k 表示出 Hamilton 量. 如果用 \sum_{xyz} 代表对下标 x, y, z 的轮换求和, 则有

$$\begin{aligned}
 k(k + \hbar) &= \sum_{xyz} m_z^2 = \sum_{xyz} (xp_y - yp_x)^2 \\
 &= \sum_{xyz} (xp_y xp_y + yp_x yp_x - xp_y yp_x - yp_x xp_y) \\
 &= \sum_{xyz} (x^2 p_y^2 + y^2 p_x^2 - xp_x p_y y - yp_y p_x x \\
 &\quad + x^2 p_x^2 - xp_x p_x x - 2i\hbar xp_x) \\
 &= r^2(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - rp_r(\bar{p}_r r + 2i\hbar) \\
 &= r^2(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - rp_r^2.
 \end{aligned}$$

因此,

$$H = \frac{1}{2m} \left\{ \frac{1}{r} p_r^2 r + \frac{k(k + \hbar)}{r^2} \right\} + V. \quad (6.58)$$

在有心力场中的运动 V

H 的这种形式使得 k 不仅与 H 对易（这是必然的，因为 k 是运动恒量），而且还与出现在 H 的每一个力学变量，即 r, p_r 以及只是 r 的函数的 V 对易。因之，可能有一个简单的处理方法，即可以研究 k 的属于本征值 k' 的本征态，然后在(6.58)式中以 k' 代替 k ，而得到一个只有一个自由度 r 的问题。

引进一个使 x, y, z 为对角的表象。这时 p_x, p_y, p_z 分别等于算符 $-i\hbar\partial/\partial x, -i\hbar\partial/\partial y, -i\hbar\partial/\partial z$ 。一个态就由满足Schrödinger波动方程的波函数 $\psi(x, y, z, t)$ 来表示，采用(6.55)式给出的 H ，Schrödinger波动方程现在成为

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right\} \psi. \quad (6.59)$$

用下列方程从直角坐标 x, y, z 变换到极坐标 r, θ, φ ,

$$\left. \begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi, \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi, \\ z &= r \cos \theta. \end{aligned} \right\} \quad (6.60)$$



在有心力场中的运动 VI

也可以用极坐标表示波函数, 这样它就成为 $\psi(r, \theta, \varphi, t)$. 方程(6.60)给出算符的方程

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial r} \frac{\partial}{\partial z} = \frac{x}{r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{y}{r} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{z}{r} \frac{\partial}{\partial z},$$

与(6.56)式比较之下, 此式表明 $p_r = -i\hbar\partial/\partial r$. 因此, 用(6.58)式作为 H , Schrödinger波动方程成为

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{k(k+\hbar)}{\hbar^2 r^2} \right) + V \right\} \psi. \quad (6.61)$$

这里 k 是某一线性算符, 由于它与 r 及 $\partial/\partial r$ 对易, 它只能含 $\theta, \varphi, \partial/\partial\theta$ 与 $\partial/\partial\varphi$.



在有心力场中的运动 VII

由

$$k(k + \hbar) = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 \quad (6.62)$$

与(6.60)式, 能求出 $k(k + \hbar)$ 的形式, 我们发现

$$\frac{k(k + \hbar)}{\hbar^2} = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (6.63)$$

这个算符在数学物理中是熟知的, 它的本征函数称为球谐函数, 它的本征值是 $l(l + 1)$, 其中 l 是整数. 因此, 球谐函数的理论提供了另一方法, 来证明 k 的本征值是 \hbar 的整数倍.



在有心力场中的运动 VIII

对于属于本征值 $l\hbar$ (l 是非负整数) 的 k 的一个本征态, 波函数如下式:

$$\psi = r^{-1} \chi(r, t) S_l(\theta, \varphi), \quad (6.64)$$

其中 $S_l(\theta, \varphi)$ 满足

$$k(k + \hbar) S_l(\theta, \varphi) = l(l + 1) \hbar^2 S_l(\theta, \varphi), \quad (6.65)$$

即从(6.63)式, S_l 是 l 阶的球谐函数. 把因子 r^{-1} 放进(6.64)式中是为了方便.



在有心力场中的运动 IX

把(6.64)式代入(6.61)式中, 得到 χ 的方程为

$$i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V \right\} \chi. \quad (6.66)$$

如果此态是属于能量值 H' 的定态, χ 将取下列形式:

$$\chi(r, t) = \chi_0(r) e^{-iH' t/\hbar},$$

而(6.66)式就简化为

$$H' \chi_0 = \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V \right\} \chi_0. \quad (6.67)$$

这个方程可以用来决定系统的能量 H' .

简并度 每个给定的 l 决定(6.67)式的一个解 χ_0 , 而对于每一个 χ_0 有 $(2l+1)$ 个独立的状态, 因为(6.65)式有 $(2l+1)$ 个独立的解, 相应于角动量的一个分量例如 m_z 所能取的 $(2l+1)$ 个不同的值.



在有心力场中的运动 X

几率 粒子处于体积元 $dxdydz$ 中的几率正比于 $|\psi|^2 dxdydz$.

取 ψ 为(6.64)式, 这就变为 $r^{-2}|\chi|^2|S_l|^2 dxdydz$. 那么, 粒子处于 r 与 $r + dr$ 之间的球壳中的几率正比于 $|\chi|^2 dr$.

初边值条件 现在变得清楚的是, 在解方程(6.66)或(6.67)时, 一定对函数 χ 在 $r = 0$ 时加上一个边界条件, 即是这个函数一定得使积分 $\int_0 |\chi|^2 dr$ 在原点收敛. 假定这个积分是不收敛的, 波函数就会代表一个态, 对此态粒子处于原点的机会是无穷大, 这样一个态在物理上是不会容许的.

不同坐标系的解 上述对几率的考虑而得的在 $r = 0$ 时的边界条件不是充分严格的. 要得到一个更为严格的条件, 可以去验证由解极坐标中的波动方程(6.61)所得到的波函数的确满足直角坐标中的波函数方程(6.59). 取 $V = 0$ 的情况, 即自由粒子的问题. 方程(6.59)应用于能量 $H' = 0$ 的定态, 得

$$\nabla^2 \psi = 0, \quad (6.68)$$



在有心力场中的运动 XI

其中 ∇^2 代表Laplace算符 $\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$, 而方程(6.61)给出

$$\left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{k(k + \hbar)}{\hbar^2 r^2} \right) \psi = 0. \quad (6.69)$$

对 $k = 0$, (6.69)式的一个解是 $\psi = r^{-1}$. 此式不满足(6.68)式,

$$\nabla^2 r^{-1} = -4\pi\delta(x)\delta(y)\delta(z). \quad (6.70)$$

因此, 并不是(6.69)式的每一个解都给出(6.68)式的一个解, 而且更普遍地, 并不是(6.61)式的每一个解都是(6.59)式的一个解.

$r = 0$ 处条件 一定要对(6.61)式的解加上一个条件, 即当 $r \rightarrow 0$ 时它应当不能与 r^{-1} 一样快地趋于无穷大, 这是为了当把它代入(6.59)式时它不应在右边给出象(6.70)式右边那样的 δ 函数. 只有当方程(6.61)由这个条件补充时它才能与方程(6.59)等效.

这样, 就有了边界条件, 即当 $r \rightarrow 0$ 时, $r\psi \rightarrow 0$ 或 $\chi \rightarrow 0$.



在有心力场中的运动 XII

$r = \infty$ 处条件 在 $r = \infty$, 波函数也有边界条件. 如果只关心束缚态, 即粒子不走向无穷远的那些态, 则一定要限制到无穷大的积分 $\int^{\infty} |\chi(r)|^2 dr$ 是收敛的.

然而, 这些束缚态并不是物理上容许的全部的态, 因为也能有一些态, 其中粒子从无穷远来到, 受有心力场散射后再走向无穷远. 对这些态, 波函数当 $r \rightarrow \infty$ 时保持为有限. 在任何情况下, 当 $r \rightarrow \infty$ 时波函数一定不应趋于无穷大, 否则它将代表没有物理意义的态.



氢原子的能级 I

氢原子 用于氢原子的问题(不考虑相对论力学和电子的自旋), 现在势能 V 是 $-e^2/r$, 所以方程 (6.67) 变成

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2me^2}{\hbar^2} \frac{1}{r} \right\} \chi_0 = -\frac{2mH'}{\hbar^2} \chi_0. \quad (6.71)$$

引入一个新的函数 $f(r)$, 令

$$\chi_0 = f(r) \exp(-\beta r), \quad (6.72)$$

其中

$$\beta = \sqrt{-2mH'/\hbar^2}. \quad (6.73)$$

方程(6.71)现在变成

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - 2\beta \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2me^2}{\hbar^2} \frac{1}{r} \right\} f(r) = 0. \quad (6.74)$$



氢原子的能级 II

寻求这个方程的一个幂级数形式的解

$$f(r) = \sum_s c_s r^s, \quad (6.75)$$

其中相继的 s 值相差为1, 虽然这些值本身不必要是整数. 在把(6.75)式代入(6.74)式后, 得到

$$\sum_s c_s \{s(s-1)r^{s-2} - (2s\beta)r^{s-1} - l(l+1)r^{s-2} + (2me^2/\hbar^2)r^{s-1}\} = 0,$$

令 r^{s-2} 的系数等于零, 此式给出相继的系数 c_s 之间的下述关系:

$$c_s[s(s-1) - l(l+1)] = c_{s-1}[2(s-1)\beta - 2me^2/\hbar^2]. \quad (6.76)$$

只有随 r 趋于0的那些本征函数 χ 是容许的, 因此, 从(6.72)式得知, $f(r)$ 也必须随 r 趋于零. 级数(6.75)式因此一定在 s 小的这一边中断, 而最小的 s 值一定得大于零. 现在, 最小的 s 值只可能是



氢原子的能级 III

使(6.76)式 c_s 的系数为零的那些值, 即 $l+1$ 与 $-l$, 而这些值的第二个是负的或者是零. 因此, 最小的 s 值必定是 $l+1$. 因为 l 总是整数, s 的值也全是整数.

级数(6.75)式一般地也会在 s 增大的一边延伸至无穷大. 对于 s 的大值, 按照(6.76)式, 相继项的比为

$$\frac{c_s}{c_{s-1}} r = \frac{2r\beta}{s}.$$

因此, 级数(6.75)总是收敛的, 因为高次项之间的比与下列级数相同:

$$\sum_s \frac{1}{s!} (2\beta r)^s, \quad (6.77)$$

而此级数是收敛的, 其极限为 $\exp(2\beta r)$.

考察解 χ_0 在 r 的值大时如何变化. 区别开 H' 为正数与负数的情况.



氢原子的能级 IV

- 对负数的 H' , (6.73)式给出的 β 是实数, 且 $\beta > 0$, 则当 $r \rightarrow \infty$ 时, 级数(6.75)式的和将按照与级数(6.77)式的和一样的规则, 即按照规则 $\exp(2\beta r)$ 趋于无穷大. 这样, 从(6.72)式得知, χ_0 将按照规则 $\exp(\beta r)$ 趋于无穷大, 因而不代表物理上可能的态. 因此, 一般地讲, 对负值的 H' , (6.71)式没有可容许的解.
- 但是, 例外的情形是, 只要当级数(6.75)式在 s 大的一边中断, 边界条件就完全满足了. 这种让级数中断的条件是, 在下标 $s-1$ 的值不小于它的最小值 $l+1$ 的某值时, (6.76)式中 c_{s-1} 的系数为零, 这个条件与下面的条件相同, 即对某一不小于 $l+1$ 的整数 s ,

$$s\beta - \frac{me^2}{\hbar^2} = 0.$$

借助于(6.73)式, 此条件变成

$$H' = -\frac{me^4}{2s^2\hbar^2}, \quad (6.78)$$



氢原子的能级 V

因而是对能级 H' 的一个条件. 由于 s 可以是任意正整数, 公式 (6.78) 给出氢原子负能级的分立集. 这是与实验相符合的.

对于这些能级中每一个(除最低能级 $s = 1$ 以外)都有好几个独立态, 因为 l 有好几个可能值, 即 l 可以为小于 s 的任意正整数或零. 属于一个能级的态的这种多重性, 是由角动量分量的各可能值所引起的多重性之外出现的, 后一种多重性在任意有心力场中都出现. 而 l 的多重性只在力服从反平方定律时才出现, 而且即令这样, 当考虑到相对论力学时, l 的多重性也将被消去. 当 H' 满足 (6.78) 式时, (6.71) 式的解 χ_0 当 $r \rightarrow \infty$ 时指数地趋于零, 因而它代表束缚态(相当于 Bohr 理论中的椭圆轨道).



氢原子的能级 VI

对 H' 的任意正值, 由 (6.73) 式得出的 β 是纯虚数. 当 r 大时级数 (6.75) 式与级数 (6.77) 式一样, 现在 (6.75) 式有一个和, 这个和当 $r \rightarrow \infty$ 时仍是有限的. 因此, 由 (6.72) 式得出的 χ_0 现在当 $r \rightarrow \infty$ 时仍是有限的. 因而将是 (6.71) 式的可容许解, 它给出当 $r \rightarrow \infty$ 时按照规则 r^{-1} 趋于零的波函数 ψ . 因此, 除了 (6.78) 式的负能级的分立集外, 所有的正能级都是允许的. 正能级的态不是束缚态, 因为对于这种态到无穷远的积分 $\int^{\infty} |\chi_0|^2 dr$ 并不收敛(这些态相当于 Bohr 理论中的双曲线轨道).

令 $a = \hbar^2/me^2$ (Bohr 半径), 则 $\beta = 1/sa$,

$c_{k+1}[k(k+1) - l(l+1)] = c_k 2(k/s - 1)/a$ ($l+1 \leq k \leq s$). 最低几阶 s 的 r 方向波函数 $r^{-1}\chi(r)$ 的形式如下



氢原子的能级 VII

s	l	$r^{-1}\chi(r)$
1	0	$\exp(-r/a)$
2	0	$(1 - \frac{r}{2a}) \exp(-r/2a)$
2	1	$\frac{r}{2a} \exp(-r/2a)$
3	0	$\left[1 - 2\frac{r}{3a} + \frac{2}{3} \left(\frac{r}{3a}\right)^2\right] \exp(-r/3a)$
3	1	$\frac{r}{3a} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r}{3a}\right) \exp(-r/3a)$
3	2	$\left(\frac{r}{3a}\right)^2 \exp(-r/3a)$



无限深球方势阱 I

质量 m 的粒子在半径为 a 的球形匣子中运动. 相当于无限深球方势阱

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < a; \\ \infty. & r > a. \end{cases}$$

只存在束缚态.

球对称态 先考虑 $l = 0$ 的态(s 态), χ_0 满足

$$\frac{d^2}{dr^2}\chi_0 + \frac{2m}{\hbar^2}H'\chi_0 = 0, \quad (r \leq a)$$

和边界条件

$$\chi_0(r)|_{r=0} = \chi_0(r)|_{r=a} = 0.$$



无限深球方势阱 II

容易求得

$$H' = E_{n,0} = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n+1)^2}{2ma^2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

和归一化的 $\chi_0(r)$ 为

$$\chi_{n,0} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{(n+1)\pi r}{a}, \quad 0 \leq r \leq a.$$

其他 其次考虑 $l \neq 0$ 的态, χ_0 满足

$$\frac{d^2}{dr^2} \chi_0 + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} H' - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} \chi_0 = 0, \quad (r \leq a)$$

和边界条件

$$\chi_0(r)|_{r=0} = \chi_0(r)|_{r=a} = 0.$$



无限深球方势阱 III

取 $R_n(r) = \chi_0(r)/r$, $\rho = \sqrt{2mH'r}/\hbar$, 方程化为

$$\frac{d^2}{d\rho^2} R_l + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} R_l + \left\{ 1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} R_l = 0$$

此即球Bessel方程, 符合条件的解为球Bessel函数 $j_l(\rho) = (-1)^l \rho^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\sin \rho}{\rho}$, 且 H' 满足

$$H' = E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \rho_{n,l}^2,$$

$$j_l(\rho_{n,l}) = 0,$$

$$n = 0, 1, 2, \dots,$$

注:

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+\frac{1}{2}}(x),$$



无限深球方势阱 IV

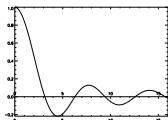
前三阶具体函数形式为

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x},$$

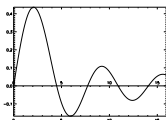
$$j_1(x) = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x},$$

$$j_2(x) = \left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x} \right) \sin x - \frac{3}{x^2} \cos x.$$

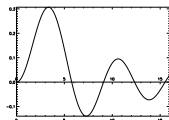
对应的图形为



(a) $j_0(x)$



(b) $j_1(x)$



(c) $j_2(x)$

它们的零点为

无限深球方势阱 V

	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$
$l = 0$	3.1412 (π)	6,283 (2π)	9.425 (3π)
$l = 1$	4.493	7.725	10.904
$l = 2$	5.764	9.095	12.323
$l = 3$	6.988	10.417	13.698



三维谐振子 I

三维谐振子 三维各向同性谐振子势能 $V = \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2 + z^2) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$, 所以方程(6.67)变成

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2mH'}{\hbar^2} - \frac{m^2\omega^2 r^2}{\hbar^2} \right\} \chi_0 = 0.$$

引入一个新的函数 $f(r)$, 令

$$\chi_0 = f(r) \exp(-\beta r^2),$$

其中

$$\beta = m\omega/2\hbar.$$

那么

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - 4\beta r \frac{d}{dr} - 2\beta - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2mH'}{\hbar^2} \right\} f(r) = 0.$$



三维谐振子 II

幂级数形式的解

$$f(r) = \sum_s c_s r^s,$$

其中相继的 s 值相差为1. 那么

$$\sum_s c_s \{s(s-1)r^{s-2} - (4s\beta)r^s - 2\beta r^s - l(l+1)r^{s-2} + (2mH'/\hbar^2)r^s\} = 0,$$

此式给出相继的系数 c_s 之间的下述关系:

$$c_s [s(s-1) - l(l+1)] = c_{s-2} [2\beta(2s-3) - 2mH'/\hbar^2].$$

同样的分析可得, 级数一定在 s 小的这一边中断, 而最小的 s 值一定得大于零. 最小的 s 值必定是 $l+1$. 因此 s 的值也全是整数.



三维谐振子 III

对于 s 的大值, 相继项的比为

$$\frac{c_s}{c_{s-2}} r^2 = \frac{4\beta r^2}{s}.$$

高次项之间的比与极限为 $\exp(2\beta r^2)$ 的下列级数相同:

$$\sum_s \frac{1}{2^s s!} (4\beta r^2)^s,$$

级数和将按照规则 $\exp(2\beta r^2)$ 趋于无穷大. 这样, χ_0 将按照规则 $\exp(\beta r^2)$ 趋于无穷大, 因而不代表物理上可能的态. 例外的情形是级数在 s 大的一边中断, 分析最后得

$$\begin{aligned} H' &= (s + 1/2)\hbar\omega = (2n + l + 3/2)\hbar\omega, \\ s &= 2n + l + 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

或者



三维谐振子 IV

$$H' = (n + 3/2)\hbar\omega,$$

$$n = 0, 1, 2, \dots, \quad l = n - 2k, k = 0, 1, 2, \dots.$$



选择定则 I

跃迁 如果一个力学系统处在某一定态, 则只要它不受外来力的作用, 它将保留在此定态不变. 但是, 实际上任意原子系统时常受到外电磁场的作用, 在其影响下, 原子系统常是不再处于一个定态, 而发生到另一态的跃迁.

关于跃迁理论的一个结果是, 如果在包含这两个定态作为两个基态的Heisenberg表象中, 系统的总电位移 \mathbf{D} 的表示式内有关这两个态的矩阵元为零, 那么, 在电磁辐射的影响下不可能出现这两个态之间的跃迁, 这一点是高度精确的. 现在对许多原子系统出现的情况是, 在Heisenberg表象中, \mathbf{D} 的大多数矩阵元的确为零, 因而就有对跃迁可能性的严格限制. 表示这些限制的规则就称为**选择定则**.

更详细地应用跃迁理论, 能够把选择定则的概念更精确化, 按照这一理论, 矢量 \mathbf{D} 的不同的直角分量的矩阵元与电磁辐射的不同极化态相联系. 这种联系的性质就是, 如果把矩阵元, 或者宁可说是它们的实部, 当成某些谐振子的振幅, 这些谐振子与辐射场按照经典电动力学相互作用, 那么就会得到这种联系.



选择定则 II

为得到所有的选择定则, 有一个一般方法如下. 把在Heisenberg表象中为对角的那些运动恒量都称之为 α , 而令 D 为 \mathbf{D} 的分量之一. 必须得到一个联系 D 与 α 的代数方程, 它不包含 D 与 α 以外的任何力学变量, 而且它对 D 言是线性的.

这样的方程形为

$$\sum_r f_r D g_r = 0, \quad (6.79)$$

其中 f_r 与 g_r 是只含 α 的函数. 如果将此方程用表示式表示, 则给出

$$\sum_r f_r(\alpha') \langle \alpha' | D | \alpha'' \rangle g_r(\alpha'') = 0,$$

或即

$$\langle \alpha' | D | \alpha'' \rangle \sum_r f_r(\alpha') g_r(\alpha'') = 0,$$



选择定则 III

这表明 $\langle \alpha' | D | \alpha'' \rangle = 0$, 除非有

$$\sum_r f_r(\alpha') g_r(\alpha'') = 0. \quad (6.80)$$

最后的方程给出了为使 $\langle \alpha' | D | \alpha'' \rangle$ 可能不为零所必需的 α' 与 α'' 之间的联系, 这就组成了与 D 的分量 D 有关的选择定则.

例 关于谐振子的工作提供了选择定则的一个例子. 方程(6.8) 具有(6.79)式的形式, 用 $\bar{\eta}$ 作为 D , 而 H 起 α 的作用, 它表明 $\bar{\eta}$ 的矩阵元 $\langle H'' | \bar{\eta} | H' \rangle$, 除了满足 $H'' - H' = \hbar\omega$ 的那些矩阵元以外全部都为零. 这个结果的复数共轭是, η 的矩阵元 $\langle H'' | \eta | H' \rangle$, 除了满足 $H'' - H' = -\hbar\omega$ 的那些矩阵元以外, 也全都为零. 由于 D 是 $\eta - \bar{\eta}$ 乘以数值, 它的矩阵元, 除了 $H'' - H' = \pm\hbar\omega$ 的那些矩阵元而外, 全都是零. 如果谐振子是带有电荷的, 它的电位移 D 将与 q 成正比. 选择定则这时就是, 只有能量 H 改变一单个光子 $\hbar\omega$ 的跃迁方能实现.



选择定则 IV

对一个在有心力场中运动的电子的 m_z 与 k 求选择定则. 在这里电位移的分量与直角坐标 x, y, z 成正比. 首先取 m_z, m_z 与 z 对易, 即

$$m_z z - z m_z = 0,$$

这就是所要求的形如(6.79)式的方程, 它给出对电位移的 z 分量的选择定则

$$m'_z - m''_z = 0,$$

而

$$[m_z, [m_z, x]] = [m_z, y] = -x,$$

或即

$$m_z^2 x - 2m_z x m_z + x m_z^2 - \hbar^2 x = 0.$$



选择定则 V

又是形如(6.79)式的公式, 给出对电位移的x分量的选择定则

$$m_z'^2 - 2m_z'm_z'' + m_z''^2 - \hbar^2 = 0,$$

或即

$$(m_z' - m_z'' - \hbar)(m_z' - m_z'' + \hbar) = 0.$$

对y分量的选择定则则是相同的. 因此, 对 m_z 的选择定则是: 一个辐射, 如其偏振相当于在z方向的电偶极矩, 则在与之相联系的跃迁中, m_z' 不可能改变; 而如偏振相当于在x方向或y方向上的电偶极矩, 则在与之相联系的跃迁中, m_z' 一定要增加或减少 \hbar .



选择定则 VI

可以更精确地决定 m'_z 增加或减少 \hbar 的跃迁所联系的辐射的偏振态，办法是考虑 $x + iy$ 与 $x - iy$ 的矩阵元不为零的条件。

$$[m_z, x + iy] = y - ix = -i(x + iy),$$

或即

$$m_z(x + iy) - (x + iy)(m_z + \hbar) = 0,$$

这又是形如(6.79)式的公式，它给出 $\langle m'_z | x + iy | m''_z \rangle$ 不为零的条件为

$$m'_z - m''_z - \hbar = 0.$$

同样地 $\langle m'_z | x - iy | m''_z \rangle$ 不为零的条件为 $m'_z - m''_z + \hbar = 0$ 。因而

$$\langle m'_z | x - iy | m''_z - \hbar \rangle = 0,$$



选择定则 VII

或即

$$\langle m'_z | x | m'_z - \hbar \rangle = i \langle m'_z | y | m'_z - \hbar \rangle = (a + ib)e^{i\omega t},$$

a, b 与 ω 都是实数. 此式的共轭复数是

$$\langle m'_z - \hbar | x | m'_z \rangle = -i \langle m'_z - \hbar | y | m'_z \rangle = (a - ib)e^{-i\omega t}.$$

因此, 决定 $m''_z = m'_z - \hbar$ 的跃迁所联系的辐射的偏振的矢量 $\frac{1}{2}\{\langle m'_z | \mathbf{D} | m'_z - \hbar \rangle + \langle m'_z - \hbar | \mathbf{D} | m'_z \rangle\}$, 有下列三个分量:

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{2}\{\langle m'_z | x | m'_z - \hbar \rangle + \langle m'_z - \hbar | x | m'_z \rangle\} \\ & = \frac{1}{2}\{(a + ib)e^{i\omega t} + (a - ib)e^{-i\omega t}\} \\ & = a \cos \omega t - b \sin \omega t, \\ & \frac{1}{2}\{\langle m'_z | y | m'_z - \hbar \rangle + \langle m'_z - \hbar | y | m'_z \rangle\} \\ & = \frac{1}{2}i\{-(a + ib)e^{i\omega t} + (a - ib)e^{-i\omega t}\} \\ & = a \sin \omega t + b \cos \omega t, \\ & \frac{1}{2}\{\langle m'_z | z | m'_z - \hbar \rangle + \langle m'_z - \hbar | z | m'_z \rangle\} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (6.81)$$



选择定则 VIII

从这些分量的形式看出, 所联系的辐射如在 z 方向运动就会是圆偏振的; 如在 xy 平面上任意方向运动, 则是在此平面上线偏振的; 如在中间方向运动, 则是椭圆偏振的. 在 z 方向运动的辐射的圆偏振方向是由 ω 是正或负而决定的, 而这一点又决定于两个态 $|m'_z\rangle$ 与 $|m''_z\rangle = |m'_z - \hbar\rangle$ 中哪一个能量较大.

现在来决定 k 的选择定则.

$$\begin{aligned}
 [k(k + \hbar), z] &= [m_x^2, z] + [m_y^2, z] \\
 &= -ym_x - m_x y + xm_y + m_y x \\
 &= 2(m_y x - m_x y + i\hbar z) \\
 &= 2(m_y x - ym_x) = 2(xm_y - m_x y).
 \end{aligned}$$

相同地,

$$[k(k + \hbar), x] = 2(ym_z - m_y z),$$



选择定则 IX

以及

$$[k(k + \hbar), y] = 2(m_x z - x m_z).$$

因此

$$\begin{aligned} [k(k + \hbar), [k(k + \hbar), z]] &= 2m_y \{2(y m_z - m_y z)\} \\ &\quad - 2m_x \{2(m_x z - x m_z)\} \\ &\quad + 2i\hbar [k(k + \hbar), z] \\ &= 4(m_x x + m_y y + m_z z) m_z \\ &\quad - 4(m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) z \\ &\quad + 2\{k(k + \hbar) z - z k(k + \hbar)\}. \end{aligned}$$



选择定则 X

从

$$m_x = yp_z - zp_y, \quad m_y = zp_x - xp_z, \quad m_z = xp_y - yp_x,$$

得

$$m_x x + m_y y + m_z z = 0, \quad (6.82)$$

因而有

$$[k(k + \hbar), [k(k + \hbar), z]] = -2\{k(k + \hbar)z + zk(k + \hbar)\},$$

这就给出

$$\begin{aligned} k^2(k + \hbar)^2 z - 2k(k + \hbar)zk(k + \hbar) + zk^2(k + \hbar)^2 \\ - 2\hbar^2\{k(k + \hbar)z + zk(k + \hbar)\} = 0. \end{aligned} \quad (6.83)$$



选择定则 XI

对 x 与 y 有类似的方程成立. 这些方程有所要求的 (6.79) 式的形式, 它们给出选择定则

$$k'^2(k' + \hbar)^2 - 2k'(k' + \hbar)k''(k'' + \hbar) + k''^2(k'' + \hbar)^2 - 2\hbar^2 k' \{(k' + \hbar) - k''(k'' + \hbar)\} = 0,$$

此式简化为

$$(k' + k'' + 2\hbar)(k' + k'')(k' - k'' + \hbar)(k' - k'' - \hbar) = 0,$$

只要这四个因子中有一个为零, 在两个态 k' 与 k'' 之间就能出现跃迁.

这里第一个因子 $(k' + k'' + 2\hbar)$ 总不为零, 因为 k 的本征值全是正数或零.

第二个因子 $(k' + k'')$ 只在 $k' = 0$ 和 $k'' = 0$ 时才能为零. 但是对 k 有这样的值的两个态之间的跃迁是不能出现的,



选择定则 XII

如果两个态 (分别用单撇与双撇标记) 是能使 $k' = 0$ 与 $k'' = 0$, 那么从

$$k \geq m'_z \geq -k, \quad (6.84)$$

以及对 m_x 与 m_y 的相应结果可得, $m'_x = m'_y = m'_z = 0$ 以及 $m''_x = m''_y = m''_z = 0$. 此时, 对 m_z 的选择定则表明, 联系与这两个态的 x 与 y 的矩阵元必为零, 因为 m_z 的值在此跃迁中不变; 对 m_x 或 m_y 的同样选择定则表明, z 的矩阵元也为零. 这样, 这两个态之间的跃迁不能出现.

对 k 的选择定则现在简化为

$$(k' - k'' + \hbar)(k' - k'' - \hbar) = 0,$$



选择定则 XIII

它表明 k 一定增减 \hbar . 这个选择定则可以写成

$$k'^2 - 2k'k'' + k''^2 - \hbar^2 = 0,$$

并且由于这就是矩阵元 $\langle k'|z|k''\rangle$ 不为零的条件, 因而

$$k^2z - 2kzk + zk^2 - \hbar^2z = 0,$$

或即

$$[k, [k, z]] = -z, \tag{6.85}$$

这个结果用更直接方法是不容易得到的.



选择定则 XIV

作为最后的例子, 求一般原子系统的总角动量 \mathbf{M} 的绝对值 K 的选择定则. 令 x, y, z 为某个电子的坐标. 必须去求 x, y 或 z 的 (K', K'') 矩阵元不为零的条件. 显然, 这条件与 λ_1, λ_2 或 λ_3 的 (K', K'') 矩阵元不为零的条件相同, 其中 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 是 x, y, z 的任意三个互不相关的线性函数, 其中的系数是数字, 或者更普遍地讲, 是可与 K 对易的任意量, 因而对于 K 可表示为对角的矩阵. 令

$$\lambda_0 = M_x x + M_y y + M_z z,$$

$$\lambda_x = M_y z - M_z y - i\hbar x,$$

$$\lambda_y = M_z x - M_x z - i\hbar y,$$

$$\lambda_z = M_x y - M_y x - i\hbar z.$$



选择定则 XV

根据

$$\mathbf{M} \times \mathbf{M} = i\hbar\mathbf{M}$$

有

$$\begin{aligned} M_x \lambda_x + M_y \lambda_y + M_z \lambda_z &= \sum_{xyz} (M_x M_y z - M_x M_z y - i\hbar M_x x) \\ &= \sum_{xyz} (M_x M_y - M_y M_x - i\hbar M_z) z \\ &= 0. \end{aligned} \tag{6.86}$$



选择定则 XVI

这样, λ_x, λ_y 与 λ_z 不是 x, y 与 z 的线性无关的函数, 但是它们之中任何两个, 加上 λ_0 , 就是 x, y 与 z 的三个线性无关的函数, 并且可以当成上述的 λ_1, λ_2 与 λ_3 , 因为其系数 M_x, M_y, M_z 全都与 K 对易. 问题简化为要找出 $\lambda_0, \lambda_x, \lambda_y$ 与 λ_z 的 (K', K'') 矩阵元不为零的条件. 这些 λ 的物理意义是, λ_0 正比于矢量 (x, y, z) 在矢量 \mathbf{M} 的方向上的分量, 而 $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ 则与矢量 (x, y, z) 垂直于 \mathbf{M} 的那一部分的三个分量成正比.

由于 λ_0 是标量, 它一定与 K 对易. 由此得出, 只有 λ_0 的对角元 $\langle K' | \lambda_0 | K'' \rangle$ 可以不为零, 所以选择定则是: 只与 λ_0 有关, 则 K 不能改变. 对 $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$, 有

$$[M_z, \lambda_x] = \lambda_y, [M_z, \lambda_y] = -\lambda_x, [M_z, \lambda_z] = 0.$$



选择定则 XVII

在 M_z 与 $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ 之间的这些关系, 其形式完全与 m_z 与 x, y, z 之间的关系相同, 而(6.86)式也与(6.82)式有相同形式. 因此, 这些力学变量 $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ 与角动量 \mathbf{M} 的关系, 性质上和 x, y, z 与 \mathbf{m} 的关系相同. 所以, 当电位移与 (x, y, z) 成正比时, 对 k 的选择定则的推导, 可以全部取来用于推导当电位移与 $(\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z)$ 成正比时的 K 的选择定则. 按此方法, 与 $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ 有关的 K 的选择定则是: 它一定增减 \hbar .

把上述结果归结起来, K 的选择定则为: 它一定增减 \hbar 或不变. 前面研究了只是某个电子产生的电位移, 但是, 对每个电子, 完全一样的选择定则是成立的, 因而对总电位移, 这个选择定则也是成立的.



Landau能级 I

外磁场中的电子 按照经典力学, Hamilton量用 $p_x + \frac{e}{c}A_x$, $p_y + \frac{e}{c}A_y$, $p_z + \frac{e}{c}A_z$ 来代替动量分量 p_x , p_y , p_z , 其中 A_x , A_y , A_z 是描述外场的矢势分量.

均匀外场 对于在 z 方向绝对值为 \mathcal{H} 的均匀磁场, 可取 $A_x = -\frac{1}{2}\mathcal{H}y$, $A_y = \frac{1}{2}\mathcal{H}x$, $A_z = 0$. 研究均匀磁场中的一个电子的系统, 对于在 z 方向绝对值为 \mathcal{H} 的均匀磁场, 取 $A_x = -\frac{1}{2}\mathcal{H}y$, $A_y = \frac{1}{2}\mathcal{H}x$, $A_z = 0$. 不考虑电子的自旋, Hamilton量为

$$\begin{aligned}
 H &= \frac{1}{2m} \left\{ \left(p_x - \frac{1}{2} \frac{e}{c} \mathcal{H} y \right)^2 + \left(p_y + \frac{1}{2} \frac{e}{c} \mathcal{H} x \right)^2 + p_z^2 \right\} \\
 &= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2) + \frac{e^2 \mathcal{H}^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) + \frac{e\mathcal{H}}{2mc} (xp_y - yp_x) + \frac{1}{2m} p_z^2.
 \end{aligned}$$



Landau能级 II

将平行于z轴方向的运动方程分离出去, 只讨论电子在xy平面中的运动. 此时

$$H_1 = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2}m\omega_L^2(x^2 + y^2) + \omega_L m_z,$$

$$\omega_L = \frac{e\mathcal{H}}{2mc}$$

ω_L 称为Larmor频率, $m_z = (xp_y - yp_x)$. 取平面极坐标系 (r, φ) , 并利用 $m_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$. 波函数满足方程

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) + \frac{1}{2}m\omega_L^2 r^2 - i\hbar\omega_L \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\} \psi = H' \psi$$



Landau能级 III

取波函数

$$\psi(r, \varphi) = r^{-1} \chi(r) \exp(im'_z \varphi), \quad m'_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

$\chi(r)$ 满足本征方程

$$\left\{ \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} + \frac{1 - m'^2_z}{r^2} \right) - 4\beta^2 r^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (H' - m'_z \hbar \omega_L) \right\} \chi(r) = 0.$$

$\beta = \frac{m\omega_L}{2\hbar}$. 同样的方法, 令

$$\chi(r) = f(r) \exp(-\beta r^2),$$



Landau能级 IV

则 $f(r)$ 满足

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - \left(\frac{1}{r} - 4\beta r \right) \frac{d}{dr} + \frac{1 - m_z'^2}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (H' - m_z' \hbar \omega_L) \right\} f(r) = 0.$$

幂级数解形式 $f(r) = \sum_s c_s r^s$, 得

$$c_s [(s-1)^2 - m_z'^2] = c_{s-2} [4\beta(s-2) - \frac{2m}{\hbar^2} (H' - m_z' \hbar \omega_L)]$$

$r \rightarrow 0$ 处的边界条件要求 s 大于零, 且 $s \geq |m_z'| + 1$, $r \rightarrow \infty$ 处的边界条件要求级数在高端截断,

$$H' = (2s + 1 + |m_z'| + m_z') \hbar \omega_L, \quad s = 0, 1, 2, \dots$$

可以看出, 对于同一 s 值, 对应所有 $m_z' \leq 0$ 的态的能量本征值相同因而能级的简并度是 ∞ .



Landau能级 V

圆环上荷电粒子的能级和磁通 考虑质量为 m 荷电 q 的粒子, 限制在半径为 r 的环上运动, 极坐标下, 系统的Hamilton量表示为

$$H = \frac{p_\varphi^2}{2m} = \frac{m_z^2}{2mr^2} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

略



氢原子的Zeemann效应 I

外磁场中的原子 现在来研究均匀磁场中的一个氢原子的系统，带有 $V = -e^2/r$ 的Hamilton量6.55式描述没有外场的氢原子。

Hamilton量 由于磁场，它将要有所修改，其经典Hamilton量成为

$$H = \frac{1}{2m} \left\{ \left(p_x - \frac{1}{2} \frac{e}{c} \mathcal{H} y \right)^2 + \left(p_y + \frac{1}{2} \frac{e}{c} \mathcal{H} x \right)^2 + p_z^2 \right\} - \frac{e^2}{r}.$$

自旋效应 这个经典Hamilton量可以取来用在量子理论中，只要在它上面加上给出电子自旋效应的一项。根据实验证据，也按照理论给出的，电子有一磁矩为 $-\frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma}$ ，其中 $\boldsymbol{\sigma}$ 是自旋矢量。在 z 方向上绝对值为 \mathcal{H} 的磁场中，这个磁矩的能量是 $\frac{e\hbar\mathcal{H}}{2mc} \sigma_z$ 。因此，总的量子Hamilton量为

$$H = \frac{1}{2m} \left\{ \left(p_x - \frac{1}{2} \frac{e}{c} \mathcal{H} y \right)^2 + \left(p_y + \frac{1}{2} \frac{e}{c} \mathcal{H} x \right)^2 + p_z^2 \right\} - \frac{e^2}{r} + \frac{e\hbar\mathcal{H}}{2mc} \sigma_z. \quad (6.87)$$

氢原子的Zeemann效应 II

严格地讲, 在这Hamilton量中还应有的项, 它们给出电子磁矩与原子核的电场之间的相互作用, 然而这种效应是很小的, 与在考虑相对论力学后所得的修正的数量级相同, 因而在这里忽略这一项. 在后面, 例如精细结构中, 将计入这一项³.

弱磁场 如果磁场不是太强, 可以略去包含 \mathcal{H}^2 的项, 这样, Hamilton量(6.87)式就简化为

$$\begin{aligned}
 H &= \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{e^2}{r} \\
 &\quad + \frac{e\hbar\mathcal{H}}{2mc}(xp_y - yp_x) + \frac{e\hbar\mathcal{H}}{2mc}\sigma_z \\
 &= \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{e^2}{r} + \frac{e\mathcal{H}}{2mc}(m_z + \hbar\sigma_z). \quad (6.88)
 \end{aligned}$$



氢原子的Zeemann效应 III

由于磁场而引起的外加项现在是 $e\mathcal{H}/2mc \cdot (m_z + \hbar\sigma_z)$. 但是此外加项与整个Hamilton量对易, 因而是运动恒量. 这一点使问题变得非常容易. 系统的定态即Hamilton量(6.88)式的本征态, 将即是没有外场下的Hamilton量的本征态, 同时又是可观察量 m_z 与 σ_z 的本征态, 或者至少是可观察量 $m_z + \hbar\sigma_z$ 的本征态.

而系统的能级将由

$$H' = -\frac{me^4}{2s^2\hbar^2}, \quad (6.89)$$

给出的没有外场时的系统的能级(如果只考虑闭合态)加上 $\frac{e\mathcal{H}}{2mc}(m_z + \hbar\sigma_z)$ 的本征值.



氢原子的Zeemann效应 IV

自旋的磁矩反常 在没有外场时系统的定态(对这些态 m_z 有数值 m'_z 为 \hbar 的整数倍, σ_z 也有数值 $\sigma'_z = \pm 1$), 当外场加上时将仍为定态. 它们的能量将增加一个量, 这量由两部分之和组成, 一部分为 $\frac{e\mathcal{H}}{2mc} m'_z$, 是由轨道运动引起的, 这一部分可以认为是由于有一轨道磁矩 $-\frac{em'_z}{2mc}$ 而引起的; 另一部分为 $\frac{e\mathcal{H}}{2mc} \hbar\sigma_z$ 是由自旋引起的. 轨道磁矩与轨道角动量 m'_z 的比是 $-\frac{e}{2mc}$, 它等于自旋磁矩与自旋角动量之比的一半. 这个事实有时称为自旋的磁矩反常.

选择定则 由于现在能级包含 m_z , 上节求出的 m_z 的选择定则就变得能直接与实验比较了. 取一Heisenberg表象, 其中 m_z 与 σ_z 与其它运动恒量是对角的. m_z 的选择定则现在要求 m_z 的变化为 \hbar , 0 , 或者 $-\hbar$, 而 σ_z 则由于它与电位移对易, 将完全不变. 因此, 在跃迁过程中参与的两个态之间的能量差将与它在没有磁场时的值相差一个量 $\frac{e\hbar\mathcal{H}}{2mc}$, 0 , 或 $-\frac{e\hbar\mathcal{H}}{2mc}$. 因而从Bohr频率条件得知, 所伴随的电磁辐射的频率将与没有磁场时的频率相差 $\frac{e\mathcal{H}}{4\pi mc}$, 0 , 或 $-\frac{e\mathcal{H}}{4\pi mc}$.




氢原子的Zeemann效应 V

谱线分裂 这一点的意义是, 没有磁场时的每条光谱线由于有磁场而分裂为三个组分. 如果研究它在 z 方向运动的辐射, 那么按(6.81)式, 两个外边的组分将是圆偏振的, 而中间的未曾位移的组分的强度为零. 这些结果是与实验相符合的, 也与Zeeman效应的经典理论相符合.

³理论上, 用极坐标变量表示的氢原子Hamilton量为

$$H/c = -\frac{e}{c}A_0 + \epsilon(p_r - i\hbar/r) + i\epsilon\rho_3 j\hbar/r + \rho_3 mc.$$

其中 $j^2\hbar^2 = M_1^2 + M_2^2 + M_3^2 + \frac{1}{4}\hbar^2$, $\mathbf{M} = \mathbf{m} + \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}$, $r\epsilon = \rho_1(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{x})$ 



微扰引起的能级变化 I

两种方法 在微扰论中有两种不同的方法. 其中一种是把微扰当作对未微扰系统的运动态引起修改. 在另一种方法中, 并不认为对未微扰系统的态作了任何修改, 而假定受微扰的系统在微扰的影响下, 不是永久保持在这些态中的一个, 而是不断地从一个态变到另一个态, 也即是说发生跃迁.

在任意特定的情况下究竟采用哪一个方法, 决定于要解决的问题的性质.

定态 只有当微扰能量(即对未微扰系统的Hamilton量的修改)不显含时间时, 第一个方法通常才是有用的, 而且这时这个方法就用在定态上. 它可以被用来计算一些不与任何一定时间相关的事物, 例如计算受微扰系统的定态的能级, 或者, 在碰撞问题的情况中计算按一已知角散射的几率.



微扰引起的能级变化 II

时间相关 另一方面,为了解决所有包含时间的问题,就一定要用第二种方法,例如,当微扰突然加上时出现的与跃迁现象有关的那些问题,或者,微扰按任何方式随时间变化的那些更普遍的问题(即是微扰能量显含时间的那些问题).还有,在碰撞问题中,只要所希望的是计算吸收几率与发射几率,即令微扰能量此时并不显含时间,也一定要用第二种方法,因为这些几率与散射几率不同,若不联系与随时间变化的事件的状态,就不能定义了.

用第一种方法时,是把未微扰系统的定态与受微扰系统的定态相比较;用第二种方法时,是取未微扰系统的一个定态,并研究它在微扰影响下如何随时间而变化.

适用条件 把上述方法的第一种用来计算微扰所引起的系统能级的变化.假定微扰能和未微扰系统的Hamilton量都不显含时间.当然,只有未微扰系统的能级是分立的,而且能级间的差距比起微扰引起的能级变化要大时,问题才有意义.



微扰引起的能级变化 III

数学描述 令受微扰系统的Hamilton量为

$$H = E + V, \quad (7.1)$$

E 是未微扰系统的Hamilton量, 而 V 是小的微扰能量. 按照假定, H 的每个本征值 H' 很接近于 E 的一个而且只接近一个本征值 E' . 用一样多的撇数来标记 H 的任意本征值与很接近于它的 E 的本征值. 这样, H'' 与 E'' 相差一个数量级为 V 的小量, 而 H'' 与 E' 则相差一个不小的量, 除非 $E' = E''$. 一定要注意, 要用不同的撇数来标记那些不要求两者非常接近的 H 与 E 的本征值.

为得到 H 的本征值, 解方程

$$H |H'\rangle = H' |H'\rangle,$$

或即

$$(H' - E) |H'\rangle = V |H'\rangle. \quad (7.2)$$



微扰引起的能级变化 IV

令 $|0\rangle$ 为 E 的本征右矢, 属于本征值 E' , 假定满足(7.2)式的 $|H'\rangle$ 及 H' 与 $|0\rangle$ 及 E' 之差是一个小量, 而 $|H'\rangle$ 及 H' 可表示为

$$\left. \begin{aligned} |H'\rangle &= |0\rangle + |1\rangle + |2\rangle + \cdots, \\ H' &= E' + a_1 + a_2 + \cdots, \end{aligned} \right\} \quad (7.3)$$

其中 $|1\rangle$ 与 a_1 是一级小量(即与 V 同数量级), 而 $|2\rangle$ 与 a_2 是二级小量, \cdots , 等等. 代入(7.2)式,

$$\begin{aligned} \{E' - E + a_1 + a_2 + \cdots\} \{ |0\rangle + |1\rangle + |2\rangle + \cdots \} \\ = V \{ |0\rangle + |1\rangle + \cdots \}. \end{aligned}$$

如果现在分出零级项, 一级项, 二级项, \cdots , 等等, 就得出

$$\left. \begin{aligned} (E' - E) |0\rangle &= 0, \\ (E' - E) |1\rangle + a_1 |0\rangle &= V |0\rangle, \\ (E' - E) |2\rangle + a_1 |1\rangle + a_2 |0\rangle &= V |1\rangle, \\ \cdots & \end{aligned} \right\} \quad (7.4)$$



微扰引起的能级变化 V

这些方程中的第一个是已经假定的, 即 $|0\rangle$ 是 E 的本征右矢, 属于本征值 E' . 而其余的各式能计算出各个修正项 $|1\rangle, |2\rangle, \dots$, a_1, a_2, \dots .

为进一步讨论这些方程, 引进 E 为对角的表象是方便的, 即是对未微扰的系统引进一个 Heisenberg 表象, 并取 E 本身作为以其本征值标记表示式的可观察量之一.

简并情况 在必需有其他可观察量的情形下, 例如当 E 有不只一个本征态属于任意本征值的情况下, 则令其他可观察量为 β . 这样, 基左矢就是 $\langle E''\beta''|$. 由于 $|0\rangle$ 是 E 的本征右矢属于本征值 E' ,

$$\langle E''\beta''|0\rangle = \delta_{E''E'} f(\beta''), \quad (7.5)$$

其中 $f(\beta'')$ 是变量 β'' 的某一函数. 借助于此结果, 方程(7.4)中的第二个如用表示式写出, 就成为

$$\begin{aligned} (E' - E'') \langle E''\beta''|1\rangle + a_1 \delta_{E''E'} f(\beta'') \\ = \sum_{\beta'} \langle E''\beta''|V|E'\beta'\rangle f(\beta'). \end{aligned} \quad (7.6)$$

微扰引起的能级变化 VI

$$\text{令 } E'' = E',$$

$$a_1 f(\beta'') = \sum_{\beta'} \langle E' \beta'' | V | E' \beta' \rangle f(\beta'). \quad (7.7)$$

如只考虑变量 β' , 则方程(7.7)具有在本征值理论中的标准方程的形式. 它表明 a_1 的各种可能值是矩阵 $\langle E' \beta'' | V | E' \beta' \rangle$ 的本征值. 这个矩阵是未微扰系统的Heisenberg表象中微扰能量的表示式的一部分, 即是由那些在其行和列上联系与同一未微扰能级 E' 的矩阵元所组成的一部分. 在一级近似下, a_1 的这些值中的每一个给出受微扰系统的(靠近未微扰能级 E' 的)一个能级. 因此, 可能有受微扰系统的几个能级都接近于未微扰系统的一个能级 E' , 其数目可以是不超过未微扰系统属于能级 E' 的独立态数的任何数(简并度). 按此方法, 微扰能够引起那些在未微扰系统中重合在 E' 处的能级的分开, 或部分地分开.



微扰引起的能级变化 VII

方程(7.7)在零级近似下也决定了受微扰系统的(属于接近于 E' 的能级的)定态的表示式 $\langle E' \beta' | 0 \rangle$, 即将方程(7.7)的任意解 $f(\beta')$ 代入(7.5), 就给出一个这样的表示式. 受微扰系统的这些定态中的每一个接近于未微扰系统各定态中的一个.

如果反过来讲, 未微扰系统的每一定态接近于受微扰系统的定态之一, 则是不正确的, 因为未微扰系统属于能量 E' 的一般定态是由(7.5)的右边表示的, 其中包含一任意函数 $f(\beta')$. 要找到未微扰系统的那一个定态接近于受微扰系统的定态的问题, 也即是要找出(7.7)式的解 $f(\beta')$ 的问题. 上述结果与微扰能量的联系与未微扰系统的两个不同能级的所有那些矩阵元之值无关.



微扰引起的能级变化 VIII

特定简单情况下, 即未微扰系统中属于每一能级只有一个定态时, E 单独就能固定表象, 而不需要 β . 在(7.7)式中的求和现在简化为单独一项,

$$a_1 = \langle E' | V | E' \rangle. \quad (7.8)$$

在未微扰系统的任意能级附近, 只有一个受微扰系统的能级, 而且能量变化的一级近似等于未微扰系统的Heisenberg表象中微扰能量的相应对角矩阵元, 或即微扰能量对于相应的未微扰态的平均值. 后一表达法是与在经典力学中当未微扰系统是多周期时的表达法是一样的.



微扰引起的能级变化 IX

进而计算当未微扰系统是非简并的情况下能级的二次修正项 a_2 .
在此情况下, 方程(7.5)成为

$$\langle E''|0\rangle = \delta_{E''E'},$$

略去了一个不重要的数值因子, 而方程(7.6)成为

$$(E' - E'') \langle E''|1\rangle + a_1 \delta_{E''E'} = \langle E''|V|E'\rangle.$$

此式中当 $E'' \neq E'$ 时给出 $\langle E''|1\rangle$ 的值, 即

$$\langle E''|1\rangle = \frac{\langle E''|V|E'\rangle}{E' - E''}. \quad (7.9)$$

方程(7.4)中的第三个用表示式写出来, 就是

$$\begin{aligned} (E' - E'') \langle E''|2\rangle + a_1 \langle E''|1\rangle + a_2 \delta_{E''E'} \\ = \sum_{E'''} \langle E''|V|E''' \rangle \langle E'''|1\rangle. \end{aligned}$$



微扰引起的能级变化 X

令 $E'' = E'$, 得

$$a_1 \langle E' | 1 \rangle + a_2 = \sum_{E'''} \langle E' | V | E''' \rangle \langle E''' | 1 \rangle,$$

借助于(7.8)式, 此式就简化为

$$a_2 = \sum_{E'' \neq E'} \langle E' | V | E'' \rangle \langle E'' | 1 \rangle.$$

用(7.9)式得出的 $\langle E'' | 1 \rangle$ 代入后, 最后得

$$a_2 = \sum_{E'' \neq E'} \frac{\langle E' | V | E'' \rangle \langle E'' | V | E' \rangle}{E' - E''},$$

这就给出二级近似下的总能量变化为

$$a_1 + a_2 = \langle E' | V | E' \rangle + \sum_{E'' \neq E'} \frac{\langle E' | V | E'' \rangle \langle E'' | V | E' \rangle}{E' - E''}. \quad (7.10)$$

如果需要, 这个方法还可以发展到计算更高级近似。



反常Zeemann效应 I

无磁场 首先, 研究没有磁场时的原子, 找出一些运动恒量, 或者找出一些近似为运动恒量的量. 原子的总角动量即矢量 \mathbf{j} , 肯定就是一个运动恒量. 这个角动量可以看成是两部分之和, 一部分是所有电子的总轨道角动量, 称为 \mathbf{l} , 另一部分是总自旋角动量, 称为 \mathbf{s} . 这样有 $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$. 这里, 自旋磁矩对电子运动的影响比起Coulomb力的效应来说是小量, 在一级近似下可以略去. 在这样的近似下, 每个电子的自旋角动量是运动恒量, 因为没有力去改变它的取向. 因此, \mathbf{s} 将是运动恒量, 从而 \mathbf{l} 也是运动恒量. \mathbf{l} , \mathbf{s} 与 \mathbf{j} 的绝对值 l , s , j 将由下式给出:

$$l + \frac{1}{2}\hbar = \left(l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 + \frac{1}{4}\hbar^2 \right)^{1/2},$$

$$s + \frac{1}{2}\hbar = \left(s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 + \frac{1}{4}\hbar^2 \right)^{1/2},$$

$$j + \frac{1}{2}\hbar = \left(j_x^2 + j_y^2 + j_z^2 + \frac{1}{4}\hbar^2 \right)^{1/2}.$$



反常Zeemann效应 II

它们互相对易, 如 l 和 s 为已知数值时, j 的可能数值为

$$l + s, l + s - \hbar, \dots, |l - s|.$$

研究一个定态, 其中 l , s 与 j 有符合于上述方案的确定数值. 这个态的能量将决定于 l , 但有人可能想到, 既然略去自旋磁矩, 它应该与 s 无关, 也应该与矢量 s 相对于 l 的方向无关, 并因而与 j 无关.

但是, 在后面(全同粒子)系统将发现, 虽然略去自旋磁矩时能量与矢量 s 的方向无关, 可是能量与它的绝对值 s 关系很大, 这是由于电子彼此之间是不可区分的这一事实所引起的某些现象的结果. 这样, 对 l 与 s 每组不相同的值, 系统就有不同的能级. 这一点的意义是, l 与 s 是能量的函数, 因为当一个定态的能量决定时, 它的 l 与 s 也决定了.



反常Zeemann效应 III

现在, 计入自旋磁矩的效应, 把它当作一个小的微扰, 按上节的方法进行处理. 未微扰系统的能量将仍然近似地是运动恒量, 因而 l 与 s 作为这个能量的函数, 也仍然近似地为运动恒量. 但是, 矢量 l 与 s 的方向不是未微扰能量的函数, 因而现在就不一定近似地为运动恒量, 而可能有大的角度变化. 由于矢量 j 是恒量, l 与 s 唯一可能的变化是围绕矢量 j 的进动.

因此得到一个原子的近似模型, 它包括两个长度为恒量的矢量 l 与 s 围绕着它们的和 j 而进动, j 是一固定的矢量. 能量主要决定于 l 和 s 的绝对值, 而与它们的相对方向(由 j 确定)只有较小的关系. 因此, 具有相同的 l 与 s 而 j 不同的各态, 其能级只相差很小, 它们组成所谓多重项.

取这样的原子模型作为未微扰系统, 并假定它受到一个均匀磁场的作用, 磁场的绝对值为 \mathcal{H} , 在 z 轴方向. 由此磁场引起的能量增加将包括一项

$$e\mathcal{H}/2mc \cdot (m_z + \hbar\sigma_z), \quad (7.11)$$



反常Zeemann效应 IV

它象氢原子在外磁场中情况下Hamilton量(6.88)

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{e^2}{r} + \frac{e\hbar\mathcal{H}}{2mc}(xp_y - yp_x) + \frac{e\hbar\mathcal{H}}{2mc}\sigma_z \\ &= \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{e^2}{r} + \frac{e\mathcal{H}}{2mc}(m_z + \hbar\sigma_z). \end{aligned}$$

的最后一项一样, 由每个电子所贡献的.

加在一起, 就是

$$\begin{aligned} e\mathcal{H}/2mc \cdot \sum (m_z + \hbar\sigma_z) &= e\mathcal{H}/2mc \cdot (l_z + 2s_z) \\ &= e\mathcal{H}/2mc \cdot (j_z + s_z). \end{aligned} \quad (7.12)$$

这就是微扰能量 V . 现在用上节的方法来决定这个 V 所引起的能级变化. 只有假设磁场很小, 以致 V 比起多重态之间的能量差来是小量, 这个方法才是合理的.



反常Zeemann效应 V

未微扰系统是简并的, 因为矢量 \mathbf{j} 的方向是未定的. 因此, 要从未微扰系统的Heisenberg表象中 V 的表示式中取出那些行和列联系于一个特定能级的矩阵元, 并求得这样组成的矩阵的本征值.

能做到这一点的最好方法是, 首先把 V 分为两部分, 其中一部分是未微扰系统的运动恒量, 因而它的表示式只含有行与列联系于同一未微扰能级的矩阵元; 而另一部分的表示式则只含行与列联系于两个不同未微扰能级的矩阵元, 因而这第二部分不影响一级微扰. 在(7.12)式中含 j_z 的项是未微扰系统的运动恒量, 因而完全属于第一部分.



反常Zeemann效应 VI

至于含 s_z 的项,

$$s_z(j_x^2 + j_y^2 + j_z^2) = j_z(s_x j_x + s_y j_y + s_z j_z) \\ + (s_z j_x - j_z s_x) j_x + (s_z j_y - j_z s_y) j_y,$$

或即

$$s_z = \frac{j_z}{j(j+\hbar)} \frac{1}{2} \{j(j+\hbar) - l(l+\hbar) + s(s+\hbar)\} \\ - \{\gamma_y j_x - \gamma_x j_y\} \frac{1}{j(j+\hbar)}, \quad (7.13)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} \gamma_x &= s_z j_y - j_z s_y = s_z l_y - l_z s_y = l_y s_z - l_z s_y, \\ \gamma_y &= j_z s_x - s_z j_x = l_z s_x - s_z l_x = l_z s_x - l_x s_z. \end{aligned} \right\} \quad (7.14)$$

(7.13)式中的第一项是未微扰系统的运动恒量,因而完全属于第一部分,而第二项完全属于第二部分.



反常Zeemann效应 VII

相应于(7.14)式, 可以引进

$$\gamma_z = I_x s_y - I_y s_x.$$

容易验证

$$j_x \gamma_x + j_y \gamma_y + j_z \gamma_z = 0,$$

而

$$[j_z, \gamma_x] = \gamma_y, \quad [j_z, \gamma_y] = -\gamma_x, \quad [j_z, \gamma_z] = 0.$$

这些 j_x, j_y, j_z 与 $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$ 之间的关系, 在形式上与计算 k 为对角的表象中 z 的矩阵元选择定则时 m_x, m_y, m_z 与 x, y, z 之间的关系相同. 从而可以推断, 所有 γ_z 的矩阵元, 类似地还有 γ_x 与 γ_y 的矩阵元, 在一个使 j 为对角的表象中, 除了那些联系于 j 的两个相差为 $\pm\hbar$ 的值的矩阵元外, 都应为零. (7.13)式右边的第二项中 γ_x 与 γ_y 的系数与 j 对易, 所以, 整个这一项的表示式将只含那些联系于 j 的两个相差为 $\pm\hbar$ 的值的矩阵元, 也就是联系于未微扰系统的两个不同能级的矩阵元.

反常Zeemann效应 VIII

因此, 当略去能量 V 中其表示式只含联系于两个不同的未微扰能级的矩阵元的那一部分时, 微扰能量 V 变成

$$\frac{e\mathcal{H}}{2mc}j_z \left\{ 1 + \frac{j(j+\hbar) - l(l+\hbar) + s(s+\hbar)}{2j(j+\hbar)} \right\}. \quad (7.15)$$

此式的本征值就是能级的一级变化. 选择一个表象使 j_z 是对角的, 就能使此式的表示式为对角的, 这时, 此表示式就直接给出由磁场引起的能级的一级变化. 此表示式称为Landè公式.

只有在假设微扰能量 V 与多重态之间的能差相比是小量时, (7.15)式的结果才能成立. 对于较大的 V 值, 要求更复杂的理论.

但是, 对于很强的磁场, 即 V 比起多重态之间的能差是大量时, 理论又是很简单的了. 这时, 可以对没有外场的原子完全忽略自旋磁矩能量, 因而对于未微扰系统, l 与 s 本身都是运动恒量, 而不只是它们的绝对值为运动恒量. 微扰能量 V 仍是 $e\mathcal{H}/2mc \cdot (j_z + s_z)$, 这时是未微扰系统的运动恒量, 所以, 它的本征值直接给出能级的变化. 这些本征值是 $e\mathcal{H}/2mc$ 的整数倍或半奇数倍, 按照原子中电子的数目是偶数或奇数而定.



对称态与反对称态 I

全同粒子 如果在原子物理中的一个系统包含几个同类粒子, 例如, 几个电子, 则这几个粒子就是彼此间绝对不可区分的. 当它们之间任意两个互换时, 不会造成任何可观察到的变化. 这种情况在量子力学中引起某些在经典理论中没有类比的特有现象, 这些现象时有下面的事实引起的, 即在量子力学里可能出现一种跃迁, 其结果只是两个相同粒子的互换, 这种跃迁不能由任何观察方法检查出来.

当然, 一个令人满意的理论必须要把从观察上看来不可区分的两个态看作为同一个态, 并且否认两个相同粒子交换位置时出现任何跃迁.

假定有一个包含 n 个相同粒子的系统. 可以取作为力学变量的有: 描述第一个粒子的一组变量 ξ_1 , 描述第二个粒子的相应一组变量 ξ_2 , 这样类推, 一直到描述第 n 个粒子的一组 ξ_n . 于是有, 在 $r \neq s$ 时各 ξ_r 与各 ξ_s 对易(可能需要有某些额外的变量, 来描述除了 n 个相同粒子以外系统中所包含的其他事物, 但是在本章里没有必要把它们明显地讲出来).



对称态与反对称态 II

描述此系统的运动的Hamilton量现在可以表示为 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ 的函数. 粒子是相同的这一事实要求, Hamilton量应为这些 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ 的对称函数, 也就是说, 当变量组 ξ_r 对换或以任何方式重新排列时, Hamilton量应保持不变. 不管对此系统作用什么微扰, 这个条件一定要成立. 事实上, 任何有物理意义的量一定是这些 ξ 的对称函数.

令 $|a_1\rangle, |b_1\rangle, \dots$ 为只把第一个粒子当作单独的力学系统时的右矢. 对单独的第二个粒子, 有相应的右矢 $|a_2\rangle, |b_2\rangle, \dots$, 以此类推, 可以取每个单独粒子的右矢之积, 从而得到此系统(assembly)的一个右矢, 有

$$|a_1\rangle |b_2\rangle |c_3\rangle \cdots |g_n\rangle = |a_1 b_2 c_3 \cdots g_n\rangle \quad (8.1)$$

这个右矢(8.1)式相应于系统的一个特殊种类的态, 分别相应于(8.1)式左边的有关因子. 此系集的一般右矢是类似(8.1)式的诸右矢的和或积分, 而只能说每个粒子部分地处在几个态, 以一种方式与部分地处在几个态的其他粒子相互关联.



对称态与反对称态 III

如果右矢 $|a_1\rangle, |b_1\rangle, \dots$ 是只有单独第一个粒子时的一组基右矢, $|a_2\rangle, |b_2\rangle, \dots$ 是只有单独第二个粒子时的一组基右矢, 余以此类推, 则右矢(8.1)式就为系集的一组基右矢. 由系集的这种基右矢所提供的表象, 称为对称表象, 因为它以同样的地位处理所有这些粒子.

在(8.1)式中可以交换头两个粒子的右矢, 而得到系集的另一右矢, 即是

$$|b_1\rangle |a_2\rangle |c_3\rangle \cdots |g_n\rangle = |b_1 a_2 c_3 \cdots g_n\rangle.$$

更普遍地讲, 可以交换头两个粒子在系集的任意右矢中的作用, 而得到系集的另一右矢. 交换头两个粒子的过程, 是可以作用于系集右矢上的算符, 而且显然是线性算符. 同样地, 交换任意一对粒子的过程是一线性算符, 而且, 重复地作用这些交换, 得到粒子的任何重新排列都表现为作用于系集右矢的线性算符. 如果一个排列可以由偶数个交换组成, 则称为**偶排列**; 如果一个排列可以由奇数个交换组成, 则称为**奇排列**.



对称态与反对称态 IV

系集的右矢 $|X\rangle$ 如果不因任何排列而变化, 即对于任意的排列 P ,

$$P |X\rangle = |X\rangle, \quad (8.2)$$

则 $|X\rangle$ 称为对称的. 如果它不因任何偶排列而变化, 同时因任意奇排列而改变它的符号, 也即是如果

$$P |X\rangle = \pm |X\rangle \quad (8.3)$$

(+号或-号按 P 是偶排列或奇排列而定), 则称 $|X\rangle$ 为反对称的. 相应于对称右矢的态称为**对称态**, 相应于反对称右矢的态称为**反对称态**. 在一对称表象中, 对称右矢的表示式是不同粒子的变量的对称函数, 而反对称右矢的表示式是这些变量的反对称函数.



对称态与反对称态 V

在Shrödinger图像中, 与系集的态相对应的右矢按Shrödinger运动方程随时间而变化. 如果它开始时是对称的, 则它一定总保持为对称的, 因为由于Hamilton量是对称的, 没有任何事物干扰对称性. 同样地, 如果右矢开始时是反对称的, 它一定总是保持为反对称的. 因此, 开始时为对称的态总是保持为对称的, 开始时为反对称的态一定总是保持为反对称的.

因此, 有可能对一特定种类的粒子, 在自然界只出现对称态, 或者在自然界中只出现反对称态.

首先假定, 在自然界中只出现反对称态. 右矢(8.1)式并不是反对称的, 因而它不相应于自然界出现的态. 一般地, 能从(8.1)式组成一个反对称右矢, 办法是用所有可能的排列作用于它, 并在那些有奇排列引起的项前插入系数 -1 , 而把结果相加起来, 这样就得到

$$\sum_P \pm P |a_1 b_2 c_3 \cdots g_n\rangle, \quad (8.4)$$



对称态与反对称态 VI

按照 P 是偶排列或奇排列而取+号或-号. 可以写成行列式的形式

$$\begin{vmatrix} |a_1\rangle & |a_2\rangle & |a_3\rangle & \cdots & |a_n\rangle \\ |b_1\rangle & |b_2\rangle & |b_3\rangle & \cdots & |b_n\rangle \\ |c_1\rangle & |c_2\rangle & |c_3\rangle & \cdots & |c_n\rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ |g_1\rangle & |g_2\rangle & |g_3\rangle & \cdots & |g_n\rangle \end{vmatrix}, \quad (8.5)$$

即在对称表象中的表示式是一行列式.

右矢(8.4)式或(8.5)式不是一般的反对称右矢, 而是一个特殊简单的反对称右矢. 它相应于系集的一个态, 对于这个态, 可以说某些单粒子态即态 a, b, c, \dots, g 是占满了的, 但不能说, 哪一个粒子处于哪一个态, 每个粒子处于任一态的可能性是相等的. 如果粒子态 a, b, c, \dots, g 中有两个是相同的, 右矢(8.4)式或(8.5)式就为零, 而不相应于系集的任何态. 因此, 两个粒子不能占相同的态. 更普遍地讲, 被占据的态一定是全部互不相关的, 否则(8.4)式或(8.5)式就为零.



对称态与反对称态 VII

这是那些在自然界只出现反对称态的粒子的一个重要特征. 它导致一种特殊的统计, 这种统计是由Fermi首先研究的, 所以把那些在自然界只出现反对称态的粒子称为Fermi子.

现在假定, 在自然界只出现对称态. 除了一个特殊情况即当所有粒子态 a, b, c, \dots, g 全都是相同以外, 右矢(8.1)式不是对称的, 但是总能够从它得到一个对称右矢, 办法是用所有可能的排列作用于它, 并把结果相加, 这样就得到

$$\sum_P P |a_1 b_2 c_3 \cdots g_n\rangle. \quad (8.6)$$

右矢(8.6)式不是一般的对称右矢, 而是特别简单的对称右矢. 它相应于系集的一个态, 对于此态, 可以说某些粒子态即态 a, b, c, \dots, g 被占据, 而不能说哪一个粒子处于哪个态. 现在态 a, b, c, \dots, g 中有两个或更多个相同是可能的, 所以两个或更多个粒子可以出于同样的态.



对称态与反对称态 VIII

虽然如此,粒子的统计却与经典理论中通常的统计不同.这种新的统计是由Bose首先研究的,因而,把在自然界中只出现对称态的那些粒子叫做Bose子.

可以看出Bose统计与通常统计的差别.

为此只要研究一个特殊的粒子-只有两个粒子,每一个粒子只有两个独立态 a 与 b .

按照经典力学,如果此两粒子的系集在高温下处于热力学平衡,则每个粒子处于任一态是等几率的.因此,两个粒子都处于 a 态的几率是 $1/4$,两个粒子都处于 b 态的几率也是 $1/4$,而在每个态有一个粒子的几率为 $1/2$.

在量子理论中,对于一对粒子通常有三个独立的对称态,相应于对称右矢 $|a_1\rangle|a_2\rangle$, $|b_1\rangle|b_2\rangle$ 与 $|a_1\rangle|b_2\rangle + |a_2\rangle|b_1\rangle$,它们分别描述两个粒子都在 a 态,两个粒子都在 b 态以及每个态有一个粒子的情况.在高温下处于热力学平衡时,这三个态是等几率的,所以两个粒子都处于 a 态的几率是 $1/3$,两个粒子都处于 b 态的几率是 $1/3$,而每个态有一粒子的几率也是 $1/3$.



对称态与反对称态 IX

因此,按Bose统计,两个粒子处于相同态的几率比按经典统计要大些. Bose统计与经典统计的差别,是与Fermi统计正相反的,在Fermi统计中,两个粒子处于同样态的几率为零.

在建立原子理论时,为了与实验符合一致,一定要假定永远不会有两个电子处于同一个态. 这个规则称为Pauli不相容原理. 它指明了电子是Fermi子.

Plank辐射定律表明,光子是Bose子. 因为对于光子,只用Bose统计才能导出Plank定律.

同样地,对于物理中已知的其他各种粒子的每一种,都有实验证据表明它们或者是Fermi子,或者是Bose子. 质子,中子,正电子是Fermi子,而 α 粒子是Bose子.

看来出现在自然界的所有粒子,不是Fermi子就是Bose子,因而对相同粒子的系集,实际上所遇到的只会是对称态或反对称态.

在数学上可能还有其他更复杂的对称类型,但它们不适用于任何已知的粒子. 对特定种类的粒子,只允许反对称态,或者只允许对称态,在这样的理论中,人们就不能区分相差仅为粒子的排列的两个态,所以在本节开头所说的跃迁就不出现了.



排列作为力学变量 I

理论 现在来建立包含 n 个相同粒子的系统的普遍理论, 其中允许有任意种对称性质的态的出现, 即不限制于仅为对称态或反对称态. 此时一般态将不是对称态或反对称态, 当 $n \geq 2$ 时, 它也不能被表示为对称态与反对称态的线性组合.

这种理论不能直接应用于自然界出现的任何粒子, 虽是这样, 但是为了对电子系集建立一种近似的处理, 它还是有用的.

n 个粒子的每一排列 P 是一个线性算符, 它能作用于系集的任意右矢. 因此, 可以把 P 看作是 n 粒子系统中的力学变量. 存在有 $n!$ 个排列, 其中每一个能看成是一个力学变量, 其中之一如 P_1 是恒同排列, 它等于 1. 任何两个排列之积是第三个排列, 因而排列的任意函数可以简化为它们的线性函数. 任意排列 P 有一个逆排列 P^{-1} , 它满足

$$PP^{-1} = P^{-1}P = P_1 = 1.$$



排列作为力学变量 II

排列 P 可以作用于系集的左矢 $\langle X|$ 而给出另一左矢, 暂时用 $P\langle X|$ 表示之. 如果 P 作用于乘积 $\langle X|Y\rangle$ 的两个因子, 此乘积一定不变, 因为它仅是一个数, 是与粒子的任何次序无关的. 此作用的结果和 $P|X\rangle$ 对应的左矢量 $\langle X|\bar{P}$ 与 $P|Y\rangle$ 的标量积相同, 即

$$\langle X|\bar{P}P|Y\rangle = \langle X|Y\rangle,$$

这表明

$$\langle X|\bar{P} = \langle X|P^{-1}. \quad (8.7)$$

从(8.7)式得知

$$\bar{P} = P^{-1}. \quad (8.8)$$

因此, 排列一般不是实力学变量, 它的共轭复量等于它的逆排列.



排列作为力学变量 III

数目字 $1, 2, 3, \dots, n$ 的任意排列可以用轮换符号表示, 例如, 在 $n = 8$ 时,

$$P_a = (143)(27)(58)(6), \quad (8.9)$$

其中每个数要被括号中它后面的数代替, 除非这个数是括号中的最后一个数, 这是它就要被此括号中的第一个数来代替了. 这样 P_a 把数字 12345678 变为 47138625 . 任意排列的类型是由数目 n 的一种分割来标记, 而这种分割就是每个括号中数字的数目. 因而 P_a 的类型就由分割 $8 = 3 + 2 + 2 + 1$ 所标记. 同一类型的排列相应于同一分割的排列, 称之为相似的. 这样, 例如, (8.9) 式中的 P_a 就与

$$P_b = (871)(35)(46)(2) \quad (8.10)$$

相似. $n!$ 个可能的排列的全部可以分为由相似排列组成的许多集合, 每个这样的集合称之为为一类. 排列 $P_1 = (1)(2) \cdots (n) = 1$ 自己组成一类. 任何排列都与它的逆排列相似.



排列作为力学变量 IV

当两个排列 P_a 与 P_b 相似时, 其中任一个 P_b 可以由在 P_a 中作某种排列 P_x 而得到. 例如, 在例子(8.9)式与(8.10)式中, 可取 P_x 为变14327586为87135462的排列, 也即是排列

$$P_x = (18623)(475).$$

用轮换符号写出 P_a 与 P_b 的不同方法, 会得出不同的 P_x , 这些 P_x 中任一个作用于乘积 $P_a |X\rangle$ 会把它变为 $P_b \cdot P_x |X\rangle$, 即

$$P_x P_a |X\rangle = P_b P_x |X\rangle$$

因而

$$P_b = P_x P_a P_x^{-1}, \quad (8.11)$$

此式把 P_a 与 P_b 相似的条件表示成代数方程. 满足(8.11)式的任意 P_x 的存在, 就是 P_a 与 P_b 相似的充分条件.



排列作为力学变量 V

全部粒子的力学变量的任意对称函数 V , 不因任意排列 P 的作用而变化, 所以, P 作用于乘积 $V |X\rangle$ 只对因子 $|X\rangle$ 有作用, 因而

$$PV |X\rangle = VP |X\rangle.$$

从而有

$$PV = VP, \quad (8.12)$$

这表明, 力学变量的对称函数与每个排列对易. Hamilton量是力学变量的对称函数, 因而与每个排列对易. 由此得出, 每个排列是一运动恒量.

这一点甚至在Hamilton量并非恒量时也成立. 如果 $|Xt\rangle$ 是 Schrödinger 运动方程的任何一个解, $P |Xt\rangle$ 就是另一个解.



排列作为运动恒量 I

在处理量子力学中的任意系统时, 若已经找出一个运动恒量 α , 如果开始时 α 对任意运动态有值 α' , 则它总有此值, 所以, 能对不同的态指定不同的数 α' , 而这样来得到态的一个分类.

但是, 当有几个互不相对易的运动恒量 α 时, 这个程序就不是这样简明直接了, 因为一般不能对所有的 α 同时对任意态指定数值(对于排列 P , 情况就是这样). 首先, 取Hamilton量不显含时间的系统的情形. 那么, 不相互对易的几个运动恒量 α 的存在, 就是系统为简并的标志. 这是因为对非简并系统, Hamilton量 H 单独就组成了对易可观察量的完全集, 从而每个 α 都是 H 的函数, 所以应与其他任意的 α 对易.

现在, 必须找出这些 α 的一个函数 β , 这个函数 β 对所有那些属于一个能级 H' 的态, 有一个相同的数值 β' , 所以可以用 β 来对系统的能级进行分类.



排列作为运动恒量 II

可以把 β 的这个条件表述为 β 一定是 H 的函数, 因而一定要与每一个同 H 对易的力学变量对易, 也即是, 与每一个运动恒量对易. 如果这些 α 是仅有的运动恒量, 或者如果它们是与所有其他独立的运动恒量都对易的一组运动恒量, 则问题就化为去找 α 的一个函数 β , 它与所有这些 α 对易.

这样就能对系统的每个能级指定 β 的一个数值. 如果能找出几个这样的函数 β , 则它们一定全是相互对易的, 所以能够对它们全部同时给予数值. 这样, 就得到能级的一个分类. 当Hamilton量显含时间时不能谈到能级, 但是, 这些 β 仍然将给出态的分类.



排列作为运动恒量 III

按照这个方法来处理排列 P . 必须找出 P 的一个函数 χ , 是对每个 P 能有 $P\chi P^{-1} = \chi$. 显然, 一个可能的 χ 是某一类 c 中所有的排列之和 $\sum P_c$, 也即是相似排列集合之和, 因为 $\sum P P_c P^{-1}$ 一定是由同样的一些排列按不同次序求和所组成. 对于每个类, 一定有一个这样的 χ . 而且不能有另外的独立的 χ , 因为任何一个 P 的函数都可以表示为这些 P 各乘以适当系数的线性组合, 而除非其中各相似的 P 的系数全部相同, 否则这个函数就不会与每个 P 对易. 因此得到了能用来把态分类的全部函数 χ . 把每个 χ 定义为一个平均值而不定义为和是方便的, 于是

$$\chi_c = n_c^{-1} \sum P_c,$$

其中 n_c 是类 c 中的 P 的个数.



排列作为运动恒量 IV

χ_c 的另一个表示式是

$$\chi_c = (n!)^{-1} \sum_P P P_c P^{-1}, \quad (8.13)$$

这里求和是遍及全部 $n!$ 个排列 P , 容易验证, 这个和中类 c 的每个排列出现的次数是相同的. 对每一个排列 P 就有一个函数 χ , 例如写成 $\chi(P)$, 它等于所有相似于 P 的排列的平均. 其中有一个 χ 是 $\chi(P_1) = 1$.

用这样方法得到的运动恒量 $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m$, 对于系统的每一定态, 都有肯定的数值, 在Hamilton量不显含时间的情况以及在一般情况下, 都能用它们来把态进行分类, 对 χ 的每一组允许数值 $\chi'_1, \chi'_2, \dots, \chi'_m$, 就有态的一个集合. 由于这些 χ 总是运动恒量, 这些态的集合是闭绝的, 即总不会出现从某一集合的一个态到另一集合的一个态的跃迁. 在这些 χ 之间存在代数关系这一事实, 限制了可以给予这些 χ 可允许的值的集合 χ' .



排列作为运动恒量 V

例 两个和三个全同粒子

n	2	3
χ_1	1	1
χ_2	(12)	$\{(12)(3) + (13)(2) + (23)(1)\}/3$
χ_3		$\{(123) + (132)\}/2$

对应的对称态和反对称态

n	Bose子	Fermi子
2	$\frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2)$	$\frac{1}{2}(\chi_1 - \chi_2)$
3	$\frac{1}{6}(\chi_1 + 3\chi_2 + 2\chi_3)$	$\frac{1}{6}(\chi_1 - 3\chi_2 + 2\chi_3)$



能级的决定 I

定态 假定系集的未微扰定态中, 相同粒子中的每一个都有它自己单独的态. n 个粒子有 n 个这样的态, 对应于 n 个右矢, 如 $|\alpha^1\rangle, |\alpha^2\rangle, \dots, |\alpha^n\rangle$, 暂且设它们全是正交的. 系集的右矢就为

$$|X\rangle = |\alpha_1^1\rangle |\alpha_2^2\rangle \cdots |\alpha_n^n\rangle. \quad (8.14)$$

简并 任意排列 P 作用于它, 得到另一右矢

$$P|X\rangle = |\alpha_{i_1}^1\rangle |\alpha_{i_2}^2\rangle \cdots |\alpha_{i_n}^n\rangle. \quad (8.15)$$

$i_1 i_2 \cdots i_n$ 是 $1 2 \cdots n$ 的某种排列, 这个右矢对应于系集有相同能量的另一定态. 如果假定不存在其他原因的简并, 具有这个能量的未微扰态共有 $n!$ 个. 当未微扰系统为简并时, 必须考虑联系于相同能量的两个态表示微扰能量 V 的矩阵元, 即考虑形如 $\langle X|P_a V P_b|X\rangle$ 的那些矩阵元. 它们将组成一个 $n!$ 行 $n!$ 列的矩阵, 这个矩阵的本征值是能量的一级修正.



能级的决定 II

另一种排列 引进另一种排列算符, 作用于形如(8.15)式的右矢上, 即作用在这些 α 的上标上. 用 P^α 表示. P 和 P^α 的区别由下列描述看出. 考虑一个由2与3互换组成的排列, 可以解释为, 或者是对象2与对象3互换, 或者是处在位置2与位置3的两个对象互换. 第一个对应于算符 P , 有关对象即为相同粒子. 第二个对应于算符 P^α , 其中每个粒子处于由一个 α 所标记的“位置”

代数 任意的 P 与任意的 P^α 对易, 即

$$P_a P_b^\alpha = P_b^\alpha P_a \quad (8.16)$$

用标记粒子的同样数字 $1, 2, \dots, n$ 来标记 α , 我们建立了 α 与粒子间的一一对应关系, 如果给定了作用于粒子的任意排列 P_a , 就可以给出作用于 α 的同一排列 P_a^α 的意义, 即为

$$P_a^\alpha P_a |X\rangle = |X\rangle. \quad (8.17)$$



能级的决定 III

正交性 由于不同的右矢 $|\alpha^1\rangle, |\alpha^2\rangle, \dots$ 是正交的, $|X\rangle$ 与 $P|X\rangle$ 也是正交的, 除非 $P = 1$. 若 $|X\rangle$ 是归一化的, 对任意系数 c_P ,

$$\sum_P c_P \langle X | P^\alpha P_a | X \rangle = c_{P_a}, \quad (8.18)$$

求和遍及所有的 $n!$ 个排列 P 或 P^α , 而令 P_a 固定.

力学算符 定义

$$V_P = \langle X | VP | X \rangle. \quad (8.19)$$

那么, 对任意两个排列 P_x 与 P_y , 有

$$\begin{aligned} \langle X | P_x V P_y | X \rangle &= \langle X | V P_x P_y | X \rangle = V_{P_x P_y} \\ &= \sum_P V_P \langle X | P^\alpha P_x P_y | X \rangle. \end{aligned}$$



能级的决定 IV

从(8.16)可知, 此式给出

$$\langle X|P_x V P_y|X\rangle = \sum_P V_P \langle X|P_x P^\alpha P_y|X\rangle. \quad (8.20)$$

把结果写成

$$V \approx \sum_P V_P P^\alpha. \quad (8.21)$$

其中符号 \approx 指狭义下的等式, 即两边的算符只能在它们与形如 $P|X\rangle$ 的右矢以及其共轭虚量左矢一起用的时候才是相等的.

平均能量 现在来决定由未微扰态(8.14)式所引起的属于一个闭绝集的所有那些态的平均能量. 这要求我们对那些 χ 有指定值 χ' 的那些态(8.15)来计算 V 的平均本征值. 对这些态, 任一个 P_a^α 的平均值等于 $P^\alpha P_a^\alpha (P^\alpha)^{-1}$ (P^α 任意)的平均值, 因而等于 $\frac{1}{n!} \sum_{P^\alpha} P^\alpha P_a^\alpha (P^\alpha)^{-1}$ 的本征值, 即为 $\chi'(P_a^\alpha)$ 或 $\chi'(P_a)$. 因此, V 的平均本征值是 $\sum_P V_P \chi'(P)$.



对电子的运用 I

现在, 必须明显地表明电子有自旋的事实, 电子自旋是通过角动量与磁矩表现出来的. 对于一个电子在电磁场中的运动来说, 自旋的影响不是很大的. 由于它的磁矩, 有附加的力作用于电子, 从而要求在Hamilton量中有附加的项. 自旋角动量对电子的运动的确实没有直接作用, 但是当有些力趋向于转动此磁矩时, 自旋角动量就要起作用了, 因为磁矩与角动量总是限制在同一方向的. 在没有强磁场时, 这些效应全是小的, 其数量级与相对论力学所要求的修正项相同, 在非相对论理论中没有理由考虑它们.

自旋的重要性不在于它们对于电子运动的这些小效应, 而是在于下述事实, 即自旋给电子以两个内部的态, 相应于在某一指定方向上自旋分量的两个可能的值, 这就引起电子的独立态的数目加倍. 这个事实与Pauli不相容原理合并起来, 就有深远的效果.

在处理电子系集时, 有两种力学变量. 第一种可以称为轨道变量, 包括所有电子的坐标 x, y, z 及它们的共轭动量 p_x, p_y, p_z . 第二种包括所有电子的自旋变量, 即变量 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$. 这两种变量属于不同的自由度.



对电子的运用 II

决定整个系统的态的右矢可以是 $|A\rangle|B\rangle$ 的形式(其中 $|A\rangle$ 是单独考虑轨道变量的一个右矢, $|B\rangle$ 是单独考虑自旋变量的一个右矢), 而决定整个系统的一般的右矢是这种形式的右矢之和(或者积分).

引入两种排列算符, 第一种 P^x 只作用于轨道变量, 即只作用于因子 $|A\rangle$, 而第二种 P^σ 只作用于自旋变量, 即只作用于因子 $|B\rangle$. 这些 P^x 与 P^σ 的每一个可以作用于整个系统的任意右矢, 而不仅是作用于某些特殊的右矢, 所以, 对于电子, 它们将作用于轨道变量与自旋变量两部分. 这就是说, 每个 P_a 等于 P_a^x 与 P_a^σ 的乘积, 即

$$P_a = P_a^x P_a^\sigma. \quad (8.22)$$

可以看到, 当运用Pauli不相容原理时, 即令略去Hamilton量中的自旋力, 考虑自旋变量也还是必需的. 对于在自然中出现的任意态, 每个 P_a 一定有值为 ± 1 , 按照它是偶排列或奇排列而定, 因此, (8.22)从式可得

$$P_a^x P_a^\sigma = \pm 1. \quad (8.23)$$



对电子的运用 III

对于电子, 每个 $P_\sigma = \pm 1$. 把它应用到电子的 P^\times 排列. 如果略去 Hamilton 量中由自旋力引起的各项, 这些 P^σ 就是运动恒量, 因为这样做的结果使 Hamilton 量中完全不含自旋力学变量 σ . 这样, 这些 P^\times 也一定是运动恒量. 引入一些新的 χ , 它们等于在每个类中全部 P^\times 的平均值, 并可以断言, 对于这些 χ 的任意一组可允许的数值 χ' , 将有一个态的闭绝集. 因此, 对包含许多电子的系统, 存在着态的闭绝集, 甚至当只考虑那些满足 Pauli 原理的态时也如此. 这时态的集合的闭绝性当然只是近似的, 因为只有略去了自旋力时这些 χ 才是恒量. 实际上, 从属于一个集的态跃迁到另一个集的态有一个小的几率.



对电子的运用 IV

函数关系 可以把 P^σ 表示成 σ 的代数函数, 考察量

$$\begin{aligned} O_{12} &= \frac{1}{2} \{1 + \sigma_{1x}\sigma_{2x} + \sigma_{1y}\sigma_{2y} + \sigma_{1z}\sigma_{2z}\} \\ &= \frac{1}{2} \{1 + (\boldsymbol{\sigma}_1, \boldsymbol{\sigma}_2)\}, \end{aligned}$$

容易得到

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{\sigma}_1, \boldsymbol{\sigma}_2)^2 &= (\sigma_{1x}\sigma_{2x} + \sigma_{1y}\sigma_{2y} + \sigma_{1z}\sigma_{2z})^2 \\ &= 3 - 2(\boldsymbol{\sigma}_1, \boldsymbol{\sigma}_2), \end{aligned} \tag{8.24}$$

因而

$$(O_{12})^2 = \frac{1}{4} \{1 + 2(\boldsymbol{\sigma}_1, \boldsymbol{\sigma}_2) + (\boldsymbol{\sigma}_1, \boldsymbol{\sigma}_2)^2\} = 1. \tag{8.25}$$



对电子的运用 V

此外,

$$O_{12}\sigma_{1x} = \frac{1}{2}\{\sigma_{1x} + \sigma_{2x} - i\sigma_{1z}\sigma_{2y} + i\sigma_{1y}\sigma_{2z}\},$$

$$\sigma_{2x}O_{12} = \frac{1}{2}\{\sigma_{2x} + \sigma_{1x} + i\sigma_{1y}\sigma_{2z} - i\sigma_{1z}\sigma_{2y}\}.$$

因此

$$O_{12}\sigma_{1x} = \sigma_{2x}O_{12}.$$

对 σ_{1y} 与 σ_{1z} 有类似的关系成立, 所以

$$O_{12}\sigma_1 = \sigma_2 O_{12},$$

或

$$O_{12}\sigma_1 O_{12}^{-1} = \sigma_2.$$



对电子的运用 VI

由此, 利用(8.25)式, 可以得到

$$O_{12}\sigma_2 O_{12}^{-1} = \sigma_1.$$

O_{12} 与 σ_1 , σ_2 的对易关系恰是由交换电子1与2的自旋变量所组成的排列 P_{12}^σ 与 σ_1 , σ_2 的对易关系. 可以令

$$O_{12} = cP_{12}^\sigma,$$

其中 c 是一个数, 方程(8.25)表明 $c = \pm 1$. 注意到 P_{12}^σ 的本征值是1, 1, 1, -1, 对应于两个电子自旋存在着三个独立的对称态与一个反对称态. 因此 P_{12}^σ 的平均值是1/2. (σ_1, σ_2) 的平均本征值显然为零, 则 O_{12} 的平均本征值是1/2. 因此 $c = +1$, 这样,

$$P_{12}^\sigma = \frac{1}{2}\{1 + (\sigma_1, \sigma_2)\}. \quad (8.26)$$



对电子的运用 VII

轨道部分排列 借助于(8.23), 还能把 P^x 表示成 σ 的代数函数. 由于当这些排列是交换时, (8.23)式中一定取负号, 又由于交换的平方是1, 我们得

$$P_{12}^x = -\frac{1}{2}\{1 + (\sigma_1, \sigma_2)\}. \quad (8.27)$$

χ 特征值的计算 公式(8.27)可以方便地用于计算决定态的闭绝集的各特征标 χ' . 例如对于由交换组成的排列, 有

$$\chi_{12} = \chi(P_{12}^x) = -\frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{2}{n(n-1)} \sum_{r < s} (\sigma_r, \sigma_s) \right\}.$$

通过公式

$$s(s+1) = \left(\frac{1}{2} \sum_r \sigma_r, \frac{1}{2} \sum_s \sigma_s \right)$$



对电子的运用 VIII

引进力学变量 s 来描述以 \hbar 为单位的总自旋角动量 $\frac{1}{2} \sum_r \boldsymbol{\sigma}_r$ 的绝对值, 就有

$$\begin{aligned} 2 \sum_{r < s} (\boldsymbol{\sigma}_r, \boldsymbol{\sigma}_s) &= \left(\sum_r \boldsymbol{\sigma}_r, \sum_s \boldsymbol{\sigma}_s \right) - \sum_r (\boldsymbol{\sigma}_r, \boldsymbol{\sigma}_r) \\ &= 4s(s+1) - 3n. \end{aligned}$$

因而

$$\begin{aligned} \chi_{12} &= -\frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{4s(s+1) - 3n}{n(n-1)} \right\} \\ &= -\frac{n(n-4) + 4s(s+1)}{2n(n-1)}. \end{aligned} \quad (8.28)$$



对电子的运用 IX

这样, χ_{12} 表示成力学变量 s 与电子数目 n 的函数. 对 s 的每一个本征值 s' , 都有一个 χ 的一组数值 χ' , 因而也就有一个态的闭绝集. s 的本征值是

$$\frac{1}{2}n, \frac{1}{2}n-1, \frac{1}{2}n-2, \dots,$$

此数列终止于 0 或者 $1/2$.

多电子系统定态 有几个电子系统的每个定态, 是 s 的一个本征态, 属于一个确定的本征值 s' . 对任意已知的 s' , 总自旋矢量在任意方向的分量将由 $2s' + 1$ 个可能值, 相应于有同样能量的 $2s' + 1$ 个独立的态. 如果不略去自旋效应, 这 $2s' + 1$ 个态将分裂为能量略有不同的 $2s' + 1$ 个态, 组成一个多重态, 多重性为 $2s' + 1$. 略去自旋效应时, s' 有变化的跃迁, 即从一个多重态到另一个多重态的跃迁, 不能出现; 而不略去自旋效应时, 这种跃迁也只以很小的几率出现.



对电子的运用 X

只关联轨道的态 让右矢 $|\alpha'\rangle$ 只关系于轨道变量, 利用公式(8.21), 在一级近似下可以决定有几个电子系统的能级. 当只考虑电子间的Coulomb力, 相互作用能 V 由几个部分之和组成, 每一部分只关系到两个电子, 其结果是除了 P^x 是恒同排列或两个电子简单交换的那些距阵元之外, V_P 的所有距阵元都为零. 因此(8.21)简化为

$$V \approx V_1 + \sum_{r < s} V_{rs} P_{rs}^{\alpha}, \quad (8.29)$$

V_{rs} 是关联于电子 r 与 s 交换的距阵元. 而 P^{α} 与 P^x 有相同性质, P^{α} 的任意函数与 P^x 的相应函数有相同的本征值, (8.29)式的右边将与下式有相同的本征值

$$V_1 + \sum_{r < s} V_{rs} P_{rs}^x,$$



对电子的运用 XI

再由(8.27)式, 上式即为

$$V_1 - \frac{1}{2} \sum_{r < s} V_{rs} \{1 + (\boldsymbol{\sigma}_r, \boldsymbol{\sigma}_s)\}. \quad (8.30)$$

(8.30)式的本征值是能级的一级修正.

电子的自旋单态与三重态 注意到相当于对两个电子的自旋变量存在着三个独立的对称态与一个反对称态, 即它们是由三个对称函数 $|+\rangle|+\rangle$, $|-\rangle|-\rangle$, $|+\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle$ 所表示的态, 以及一个反对称函数 $|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle$ 所表示的态, 其中 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 分别表示 σ_z 属于本征值 $+1$ 和 -1 的本征态.



对电子的运用 XII

考察总自旋角动量 $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ 的绝对值 S 及其 z 分量 S_z 的本征值。可以看到

$$\begin{aligned} S(S + \hbar) &= \mathbf{S}^2 = (\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2)^2 = \mathbf{s}_1^2 + \mathbf{s}_2^2 + 2(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) \\ &= \frac{3}{2}\hbar^2 + \frac{1}{2}\hbar^2(\sigma_1, \sigma_2) \end{aligned}$$

利用关系 $\sigma_x\sigma_y\sigma_z = i$, 从而

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^2 |+\rangle |+\rangle &= 2\hbar^2 |+\rangle |+\rangle \\ \mathbf{S}^2 |-\rangle |-\rangle &= 2\hbar^2 |-\rangle |-\rangle \\ \mathbf{S}^2 \{|+\rangle |-\rangle + |-\rangle |+\rangle\} &= 2\hbar^2 \{|+\rangle |-\rangle + |-\rangle |+\rangle\} \\ \mathbf{S}^2 \{|+\rangle |-\rangle - |-\rangle |+\rangle\} &= 0 \end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned} S_z |+\rangle |+\rangle &= \hbar |+\rangle |+\rangle \\ S_z |-\rangle |-\rangle &= -\hbar |-\rangle |-\rangle \\ S_z \{|+\rangle |-\rangle + |-\rangle |+\rangle\} &= 0 \\ S_z \{|+\rangle |-\rangle - |-\rangle |+\rangle\} &= 0 \end{aligned}$$



对电子的运用 XIII

总结如下表

本征态	S	S_z	
$ +\rangle +\rangle$	\hbar	\hbar	
$ +\rangle -\rangle + -\rangle +\rangle$	\hbar	0	三重态
$ -\rangle -\rangle$	\hbar	$-\hbar$	
$ +\rangle -\rangle - -\rangle +\rangle$	0	0	单态

两个全同粒子，忽略它们的相互作用，其Hamilton量为

$$H = h(q_1) + h(q_2)$$

$h(q)$ 表示单粒子的Hamilton量. $\varphi_k(q)$ 是 $h(q)$ 的归一化本征波函数, 属于本征值 h^k . 那么, $\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)$ 和 $\varphi_{k_2}(q_1)\varphi_{k_1}(q_2)$ 构成 H 的归一化本征波函数, 属于本征值 $h^{k_1} + h^{k_2}$.

- 对于Bose子, 对应的归一化能量本征波函数为

$$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2) + \varphi_{k_2}(q_1)\varphi_{k_1}(q_2)\}, & k_1 \neq k_2 \\ \varphi_k(q_1)\varphi_k(q_2), & k_1 = k_2 = k \end{cases}$$

对电子的运用 XIV

- 对于Fermi子, 对应的归一化能量本征波函数为

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_{k_1}(\mathbf{q}_1)\varphi_{k_2}(\mathbf{q}_2) - \varphi_{k_2}(\mathbf{q}_1)\varphi_{k_1}(\mathbf{q}_2)\}, \quad k_1 \neq k_2$$

例 两个全同的自由粒子, 都处于动量本征态(本征值为 $\mathbf{p}_\alpha, \mathbf{p}_\beta$). 不考虑自旋(内部自由度), 波函数可表示为

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{(2\pi)^3} \exp[i(\mathbf{p}_\alpha \cdot \mathbf{x}_1 + \mathbf{p}_\beta \cdot \mathbf{x}_2)/\hbar],$$

令 $\mathbf{x} = \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2$, $\mathbf{X} = \frac{1}{2}(\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2)$, $\mathbf{p} = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_\alpha - \mathbf{p}_\beta)$, $\mathbf{P} = (\mathbf{p}_\alpha + \mathbf{p}_\beta)$, 波函数可表示为

$$\psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \exp[i\mathbf{p} \cdot \mathbf{x}/\hbar + i\mathbf{P} \cdot \mathbf{X}/\hbar],$$

略去质心运动部分, 波函数的形式为

$$\psi(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp[i\mathbf{p} \cdot \mathbf{x}/\hbar].$$



对电子的运用 XV

考察它们在空间的相对距离的几率分布, 在距离一个粒子半径为在 $(r, r+dr)$ 的球壳层中找到另一个粒子的几率为

- 不考虑交换对称性

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(2\pi)^3} r^2 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta |\exp[ipr \cos\theta/\hbar]|^2 \\ & = \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi r^2 dr. \end{aligned}$$

- 考虑交换反对称性(Fermi子)

$$\begin{aligned} & r^2 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \\ & \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \exp[ipr \cos\theta/\hbar] - \exp[-ipr \cos\theta/\hbar] \} \right|^2 \\ & = \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi r^2 dr \int_0^\pi d\theta \sin\theta \sin^2(pr \cos\theta/\hbar) \\ & = \frac{1}{(2\pi)^3} \left\{ 1 - \frac{\sin(2pr/\hbar)}{2pr/\hbar} \right\} 4\pi r^2 dr. \end{aligned}$$



对电子的运用 XVI

- 考虑交换对称性(Bose子)

$$\begin{aligned}
 & r^2 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \\
 & \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \exp[ipr \cos\theta/\hbar] + \exp[-ipr \cos\theta/\hbar] \} \right|^2 \\
 & = \frac{1}{(2\pi)^3} \left\{ 1 + \frac{\sin(2pr/\hbar)}{2pr/\hbar} \right\} 4\pi r^2 dr.
 \end{aligned}$$

考虑相同粒子为电子的情况. 根据Pauli不相容原理, 这就要求只考虑反对称态.

例 两个没有相互作用的粒子置于一维无限深势阱中, 势阱宽度为 $2a$, 求对下列各种情况下: 这个系统两个最低能级的值和简并度, 以及与这些能级对应的波函数(用 ψ 表示空间部分, 并写出具体的函数形式, $|j, m\rangle$ 表示自旋部分, j 是总自旋量子数, m 是总自旋的 z 分量量子数).

- 两个自旋为 $1/2$ 的可区分粒子;
- 两个自旋为 $1/2$ 的全同粒子;
- 两个自旋为 1 的全同粒子.



对电子的运用 XVII

解 一维无限深势阱中, 单粒子的空间波函数为

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{n\pi x}{2a}, \quad (0 \leq x \leq a).$$

其中 n 为正整数, 相应的能量为 $n^2\pi^2\hbar^2/8ma^2$. 两个粒子分别处于 n_1 和 n_2 态时, 系统的空间波函数可表示为

$$\psi_{n_1, n_2}(x_1, x_2) = \frac{1}{a} \sin \frac{n_1\pi x_1}{2a} \sin \frac{n_2\pi x_2}{2a}$$

对应的能量为 $E = (n_1^2 + n_2^2)\pi^2\hbar^2/8ma^2$.

分情况讨论



对电子的运用 XVIII

- ① 两个自旋为 $1/2$ 的可区分粒子, 两个最低能级 $\pi^2\hbar^2/4ma^2$ 和 $5\pi^2\hbar^2/8ma^2$ 的态为

$$\psi_{1,1}(x_1, x_2) |0, 0\rangle, \quad \psi_{1,1}(x_1, x_2) |1, m\rangle \quad (m = 0, \pm 1)$$

和

$$\begin{aligned} \psi_{2,1}(x_1, x_2) |0, 0\rangle, & \quad \psi_{2,1}(x_1, x_2) |1, m\rangle \quad (m = 0, \pm 1) \\ \psi_{1,2}(x_1, x_2) |0, 0\rangle, & \quad \psi_{1,2}(x_1, x_2) |1, m\rangle \quad (m = 0, \pm 1) \end{aligned}$$

它们的简并度分别为4和8.



对电子的运用 XIX

- 两个最低能级 $\pi^2 \hbar^2 / 4ma^2$ 和 $5\pi^2 \hbar^2 / 8ma^2$, 对应的态(对称/反对称的空间波函数和反对称/对称的自旋态波函数)为

$$\psi_{1,1}(x_1, x_2) |0, 0\rangle$$

和

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{2,1}(x_1, x_2) + \psi_{1,2}(x_1, x_2)] |0, 0\rangle$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{2,1}(x_1, x_2) - \psi_{1,2}(x_1, x_2)] |1, m\rangle \quad (m = 0, \pm 1)$$

它们的简并度分别为1和4.



对电子的运用 XX

- ③ 两个最低能级 $\pi^2 \hbar^2 / 4ma^2$ 和 $5\pi^2 \hbar^2 / 8ma^2$, 对应的态(对称/反对称的空间波函数和对称/反对称的自选态波函数)为

$$\psi_{1,1}(x_1, x_2) |0, 0\rangle, \quad \psi_{1,1}(x_1, x_2) |2, m\rangle \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2)$$

和

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{2,1}(x_1, x_2) + \psi_{1,2}(x_1, x_2)] |0, 0\rangle,$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{2,1}(x_1, x_2) + \psi_{1,2}(x_1, x_2)] |2, m\rangle \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{2,1}(x_1, x_2) - \psi_{1,2}(x_1, x_2)] |1, m\rangle \quad (m = 0, \pm 1)$$

它们的简并度分别为6和9.



对电子的运用 XXI

超导现象 金属中的导电电子, 通过与晶格离子振动的相互作用, 两个电子之间产生一个微弱的有效吸引力, 从而形成束缚的电子对(称为**Cooper对**). 该电子对可近似地视为一个**Bose子**. 在极低温情况下, 金属中有大量的这种电子对, 由于不受**Pauli原理**限制, 它们倾向于处于能量最低的状态. 大量的这种电子对的相干对关联所形成的状态, 呈现出超导现象.

Meissner效应 把一块金属置于磁场中, 让其温度降到临界温度之下, 变成超导体, 会发现磁场被排斥到超导体外去, 或者说, 超导体有抗磁性, 磁场不能深入到超导体内部去.

超导环内的磁通量子化

Josephson结



粒子的相对论处理 I

高速粒子 为了要使理论有可能应用到高速粒子, 试图使这个理论成为在 Lorentz 变换下不变的, 这样它就合乎狭义相对论的原理了, 这是必需的.

没有必要使理论合乎广义相对论, 因为只有当我们研究引力场时, 才要求用到广义相对论, 而在原子现象中, 引力场是完全不重要的.

量子理论的基本思想怎样能适应于相对论的观点, 即应当把时空四维同样地对待.

态的叠加的一般原理是一个相对论性的原理, 适用于具有相对论时空意义的态.

可观察量的一般概念就不适合了, 因为一个可观察量可能包含在某一时刻在分开的很远的各点上的物理事物, 如果用一个联系与任意的对易可观察量的完全集的一般表象, 理论就不能显出相对论所要求的空间与时间的对称性.



粒子的相对论处理 II

在相对论性量子力学中，一定要用一个能显示出这种对称性的表象，才算是满意的。这样，才有可能变换到联系于Lorentz参考系的其他表象。

对于单个粒子的问题，为了显示出时间与空间之间的对称性，用Schrödinger表象，令 x_1, x_2, x_3 代替 x, y, z ，而用 x_0 代替 ct ，那么，与时间有关的波函数就成为 $\psi(x_0, x_1, x_2, x_3)$ ，它提供一个同等地对待四个 x 的基础。

应当用相对论符号把这四个 x 写成 x_μ ($\mu = 0, 1, 2, 3$)。任意的时空矢量有四个分量，它们在Lorentz变换中如四维元 dx_μ 一样变换，这样的矢量将写如 a_μ ，用一个希腊字母为下角标。可以按下列规则提升角标，

$$a^0 = a_0, \quad a^1 = -a_1, \quad a^2 = -a_2, \quad a^3 = -a_3. \quad (9.1)$$

这些 a_μ 就称为矢量 a 的反变分量，而 a^μ 称为协变分量。两个矢量 a_μ 与 b_μ 有一个Lorentz不变的标量积：

$$a_0 b_0 - a_1 b_1 - a_2 b_2 - a_3 b_3 = a^\mu b_\mu = a_\mu b^\mu,$$



粒子的相对论处理 III

重复的角标表示求和.

定义度规张量 $g^{\mu\nu}$ 为

$$g^{00} = 1, \quad g^{11} = g^{22} = g^{33} = -1, \quad g^{\mu\nu} = 0 \quad (\mu \neq \nu). \quad (9.2)$$

借助于(9.1)式, 联系协变分量与反变分量之间的规则可以写成

$$a^\mu = g^{\mu\nu} a_\nu.$$

在Shrödinger表象中, 动量(其分量现在应写成 p_1, p_2, p_3 以代替 p_x, p_y, p_z)等于下列算符:

$$p_r = -i\hbar\partial/\partial x_r, \quad (r = 1, 2, 3). \quad (9.3)$$

现在四个算符 $\partial/\partial x_\mu$ 组成一个四维矢量的协变分量, 其反变分量写成 $\partial/\partial x^\mu$. 因此, 要把(9.3)式变成相对论性的理论, 首先把它的角标平衡后写成

$$p_r = i\hbar\partial/\partial x^r,$$



粒子的相对论处理 IV

然后把它扩充到完全的四维矢量方程

$$p_{\mu} = i\hbar\partial/\partial x^{\mu}. \quad (9.4)$$

引进一个新的力学变量 p_0 , 它等于算符 $i\hbar\partial/\partial x_0$. 由于当它与动量 p_r 合并时组成一个四维矢量, 它的物理意义一定是粒子的能量除以 c .

象对于四个 x 一样同等地对待这四个 p , 就能继续发展我们的理论. 可以看到, 这里要发展的电子理论中, 必须再引进描述电子的内部运动的一个自由度. 因此, 波函数就必须包含四个 x 以外的另一个变量.



电子的波动方程 I

电子

首先考虑一个自由电子的运动情况. 这粒子可能带有附加的内部自由度. 经典力学所提供的这个系统的相对论性Hamilton量是

$$H = c(m^2c^2 + p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{1/2}.$$

从而波动方程为

$$\left\{ p_0 - (m^2c^2 + p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)^{\frac{1}{2}} \right\} \psi = 0 \quad (9.5)$$

其中这些 p 按照(9.4)式解释为算符.

方程(9.5)虽然考虑到相对论所要求的能量与动量的关系, 但从相对论的观点看来, 仍是不能满意的, 因为它在 p_0 与其余的 p 之间是很不对称的, 这种不对称使我们不能在相对论方式下把它推广到有场存在的情况. 因而, 必须找出一个新的波动方程.



电子的波动方程 II

如果把波动方程(9.5)左乘以算符 $\{p_0 + (m^2c^2 + p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)^{\frac{1}{2}}\}$, 得到

$$\{p_0^2 - m^2c^2 - p_1^2 - p_2^2 - p_3^2\}\psi = 0, \quad (9.6)$$

它有相对论不变性的形式, 因而可以更方便地取作为相对论理论的基础.

方程(9.6)不完全等效于方程(9.5), 因为虽然方程(9.5)的每个解都是方程(9.6)的解, 但反过来却不一定对. 方程(9.6)的解中只有那些属于 p_0 取正值的解, 才同时也是方程(9.5)的解.

波动方程(9.6)由于它是 p_0 的二次式, 不是量子理论的普遍规则所要求的形式. 前面已经从相当普遍的推理得出, 波动方程必须是算符 $\partial/\partial t$ 或 p_0 的线性式, 就象该节的方程(9.7)那样.

因而要找出一个为 p_0 的线性式的波动方程, 并且要它大体上等效于(9.6)式, 且在 Lorentz 变换中以简单方式变换, 它应为 p_1, p_2, p_3 的有理式和线性式, 也应为 p_0 的有理式和线性式.



电子的波动方程 III

这样就具有下列形式

$$\{p_0 - \alpha_1 p_1 - \alpha_2 p_2 - \alpha_3 p_3 - \beta\} \psi = 0, \quad (9.7)$$

其中这些 α 与 β 都是与 p 无关的. 由于所考虑的是没有场的情况, 在时空中所有的点一定是等效的, 所以, 在波动方程中的算符一定不含 x . 因此, 这些 α 与 β 也一定与 x 无关, 所以, 它们一定与 p 和 x 都对易. 因此它们描写某个新的自由度, 属于电子的某种内部运动. 它们带来了电子的自旋.

对(9.7)是左乘以算符 $\{p_0 + \alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \beta\}$, 我们得到

$$\left\{ p_0^2 - \sum_{123} [\alpha_1^2 p_1^2 + (\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_2 \alpha_1) p_1 p_2 + (\alpha_1 \beta + \beta \alpha_1) p_1] - \beta^2 \right\} \psi = 0,$$

其中 \sum_{123} 表示对下角标1, 2, 3的轮换排列取和.



电子的波动方程 IV

如果这些 α 与 β 满足关系式

$$\alpha_1^2 = 1, \quad \alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_1 = 0, \quad \beta^2 = m^2c^2, \quad \alpha_1\beta + \beta\alpha_1 = 0,$$

再加上把下角标1, 2, 3排列后而得的各关系式, 则上式就与(9.6)是相同了, 如果写成

$$\beta = \alpha_m mc,$$

则这些关系式可以归结为一个式子, 即

$$\alpha_a\alpha_b + \alpha_b\alpha_a = 2\delta_{ab} \quad (a, b = 1, 2, 3 \text{ or } m). \quad (9.8)$$

这四个 α 全是相互反对易的, 每一个的平方都是1.

因此, 在给这些 α 与 β 以适当的性质后, 就能使波动方程(9.7)等效于(9.6)式, 只要所考虑的是电子整体的运动. 现在可以假定(9.7)式是没有场时电子运动的正确的相对论波动方程.



电子的波动方程 V

但是,这就引起一个困难,因为(9.7)式如(9.6)是一样,不是严格地等效于(9.5)式,而是允许有相当于 ρ_0 的正值与负值的解. ρ_0 为负值的那些解,当然不相应于任何实际上可观察到的电子运动. 暂时只考虑正能量的解,有关负能量的解的讨论将属于正电子理论的范畴.

回到电子的相对论性波动方程,容易得到这四个 α 的一个表象. 它们与 σ 有相同的代数性质,而那些 σ 能用两行两列的矩阵来表示. 用两行两列的矩阵,就不能得到超过三个的反对易量的表象;为了得到这四个反对易量的 α 的表象,必须用四行四列的矩阵. 方便的做法是:首先用三个 σ 以及第二组类似的三个反对易量(其平方和为1) ρ_1, ρ_2, ρ_3 来表示这些 α , 这些 ρ 与 σ 无关,并与 σ 对易. 除了其他的可能性外,可取

$$\alpha_1 = \rho_1\sigma_1, \alpha_2 = \rho_1\sigma_2, \alpha_3 = \rho_1\sigma_3, \alpha_m = \rho_3, \quad (9.9)$$



电子的波动方程 VI

这样, 这些 α 满足所有的关系式(9.8). 现在, 取一个表象, 其中 ρ_3 与 σ_3 为对角的, 就得到下列矩阵方案,

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \\ \rho_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \rho_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \rho_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

应当注意到, ρ 与 σ 全是Hermite的, 这就使 α 也全是Hermite的.

相应于四行四列, 波函数 ψ 一定包括一个可取四个值的变量, 才能使矩阵可以用来乘它. 另一办法是, 把波函数看成有四个分量, 每一个分量只是四个 x 的函数.



电子的波动方程 VII

前面已经看到, 电子的自旋要求波函数有两个分量. 在目前的理论中, 波函数有四个分量, 这一事实是由于波动方程(9.7)的解的数目是它们应有的数目的两倍, 其中一半相应于具有负能量的态.

借助于(9.9)式, 波动方程(9.7)可以用三维矢量的符号写成

$$\{\rho_0 - \rho_1(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) - \rho_3 mc\}\psi = 0. \quad (9.10)$$

为了把这个方程推广到有电磁场存在的情况, 按经典规则, 把 ρ_0 与 \mathbf{p} 代之以 $\rho_0 + e/c \cdot A_0$ 与 $\mathbf{p} + e/c \cdot \mathbf{A}$, 其中 A_0 与 \mathbf{A} 是电子所在之处的场的标量势与矢量势. 这就得出方程

$$\left\{ \rho_0 + \frac{e}{c} A_0 - \rho_1(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}) - \rho_3 mc \right\} \psi = 0, \quad (9.11)$$

这就是电子的相对论性理论的基本波动方程.



电子的波动方程 VIII

(9.10)式或(9.11)式中 ψ 的四个矢量,应当按下列方法图像化,即把一个放在另一个下面写出来,组成一个单列的矩阵.这时,正方矩阵 ρ 与 σ 可以按照矩阵乘法去乘这个单列的矩阵 ψ ,乘积在每种情况都得另一个单列的矩阵.代表一个左矢的 ψ 的共轭虚量波函数,应当图像化为一个分量放在另一个分量之旁,这样组成一个单行的矩阵,可以用正方矩阵 ρ 或 σ 右乘它,得到另一单行矩阵.把这个共轭虚量波函数图像化为用 $\bar{\psi}^\dagger$ 代表的单行矩阵,用符号 \dagger 代表任意矩阵的转置矩阵,即代表行与列对换的结果.这样,方程(9.11)的共轭虚量就是

$$\bar{\psi}^\dagger \left\{ \rho_0 + \frac{e}{c} A_0 - \rho_1 (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}) - \rho_3 mc \right\} = 0, \quad (9.12)$$

在此式中,算符 \mathbf{p} 向左作用.一个微分算符向左边作用,一定要按

$$\langle \phi | \frac{\partial}{\partial q_r} = - \left\langle \frac{\partial \phi}{\partial q_r} \right|$$

来解释.



自由电子的运动 I

Heisenberg图像 令(9.10)式中作用于 ψ 上的算符为零, 即可得出 $H = cp_0$, 即

$$H = c\rho_1(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) + \rho_3 mc^2 = c(\boldsymbol{\alpha}, \mathbf{p}) + \rho_3 mc^2. \quad (9.13)$$



自旋的存在 I

方程 与经典理论类比, 波动方程应表示为

$$\left\{ \left(p_0 + \frac{e}{c} A_0 \right)^2 - \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - m^2 c^2 \right\} \psi = 0 \quad (9.14)$$

此式中算符恰恰是经典的相对论Hamilton量. 如果用某个因子左乘(9.11)式, 使之尽可能地类似于(9.14)式, 也即是用因子

$$\rho_0 + \frac{e}{c} A_0 + \rho_1 \left(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) + \rho_3 mc$$

来乘, 我们得到

$$\left\{ \left(p_0 + \frac{e}{c} A_0 \right)^2 - \left(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - m^2 c^2 \right. \\ \left. - \rho_1 \left\{ \left(p_0 + \frac{e}{c} A_0 \right) \left(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right. \right.$$



自旋的存在 II

$$-\left(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\left(p_0 + \frac{e}{c}A_0\right)\Big\}\psi = 0 \quad (9.15)$$

若 \mathbf{B} 与 \mathbf{C} 是与 $\boldsymbol{\sigma}$ 对易的任意两个三维矢量, 则

$$(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{B})(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{C}) = (\mathbf{B}, \mathbf{C}) + i(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{B} \times \mathbf{C}). \quad (9.16)$$

取 $\mathbf{B} = \mathbf{C} = \boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}$, 而

$$\begin{aligned} \left(\boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right) \times \left(\boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right) &= \frac{e}{c}(\boldsymbol{p} \times \mathbf{A} + \mathbf{A} \times \boldsymbol{p}) \\ &= -i\hbar\frac{e}{c}\nabla \times \mathbf{A} = -i\hbar\frac{e}{c}\mathcal{H} \end{aligned}$$

\mathcal{H} 是磁场, 我们得到

$$\left(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 = \left(\boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + \frac{\hbar e}{c}(\boldsymbol{\sigma}, \mathcal{H}). \quad (9.17)$$



自旋的存在 III

此外

$$\begin{aligned}
 & \left(p_0 + \frac{e}{c} A_0 \right) \left(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) - \left(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \left(p_0 + \frac{e}{c} A_0 \right) \\
 &= \frac{e}{c} (\boldsymbol{\sigma}, p_0 \mathbf{A} - \mathbf{A} p_0 + A_0 \mathbf{p} - \mathbf{p} A_0) \\
 &= \frac{i\hbar e}{c} \left(\boldsymbol{\sigma}, \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \nabla A_0 \right) \\
 &= -i \frac{\hbar e}{c} (\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\mathcal{E}}),
 \end{aligned}$$

其中 $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ 是电场. 因此, (9.15) 式变为

$$\left\{ \left(p_0 + \frac{e}{c} A_0 \right)^2 - \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - m^2 c^2 - \frac{\hbar e}{c} (\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\mathcal{H}}) + i \rho_1 \frac{\hbar e}{c} (\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\mathcal{E}}) \right\} \psi = 0. \quad (9.18)$$



自旋的存在 IV

与(9.14)式的不同在于算符中多出了两项. 但由于它们不是实量, 不能就它们本身很直接地给出物理解释.

Heisenberg图像 (9.13)式推广到有场时的情况, 给出

$$H = -eA_0 + c\rho_1 \left(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) + \rho_3 mc^2, \quad (9.19)$$

从而

$$\begin{aligned} \left(\frac{H}{c} + \frac{e}{c} A_0 \right)^2 &= \left\{ \rho_1 \left(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) + \rho_3 mc \right\}^2 \\ &= \left(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + m^2 c^2 \\ &= \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + m^2 c^2 + \frac{\hbar e}{c} (\boldsymbol{\sigma}, \mathcal{H}), \end{aligned} \quad (9.20)$$

此式有(9.18)式中增加项的实数部分, 它在没有纯虚部分的情况下出现.



自旋的存在 V

慢电子 我们期望运动方程决定于一个 $mc^2 + H_1$ 形式的 Hamilton 量, 其中 H_1 比起 mc^2 是小量. 代入(9.20)式, 并略去 H_1^2 以及其他含 c^{-2} 的项,

$$H_1 + eA_0 = \frac{1}{2m} \left\{ \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right\}^2 + \frac{\hbar e}{2mc} (\boldsymbol{\sigma}, \mathcal{H}). \quad (9.21)$$

自旋磁矩 上式与慢电子的经典 Hamilton 量只差最后一项

$$\frac{\hbar e}{2mc} (\boldsymbol{\sigma}, \mathcal{H}).$$

此项可以看成是一个慢电子在量子理论中所具有的附加势能, 并解释为由于电子有一磁矩 $\frac{\hbar e}{2mc} \boldsymbol{\sigma}$ 所引起的



自旋的存在 VI

角动量运动方程 令 $\mathbf{A} = 0$, A_0 只为向径 r 的函数, 即

$$H = -eA_0 + c\rho_1(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) + \rho_3 mc^2. \quad (9.22)$$

轨道角动量的 x_1 分量 $m_1 = x_2 p_3 - x_3 p_2$ 的变化率为

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{m}_1 &= m_1 H - H m_1 \\ &= c\rho_1 \{ m_1(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) - (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) m_1 \} \\ &= c\rho_1(\boldsymbol{\sigma}, m_1 \mathbf{p} - \mathbf{p} m_1) \\ &= i\hbar c\rho_1(\sigma_2 p_3 - \sigma_3 p_2). \end{aligned}$$

$\dot{m}_1 \neq 0$, 及轨道角动量不是运动恒量. 同样地,

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{\sigma}_1 &= \sigma_1 H - H \sigma_1 \\ &= c\rho_1 \{ \sigma_1(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) - (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) \sigma_1 \} \\ &= c\rho_1(\sigma_1 \boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma} \sigma_1, \mathbf{p}) \\ &= 2ic\rho_1(\sigma_3 p_2 - \sigma_2 p_3). \end{aligned}$$



自旋的存在 VII

因而

$$\dot{m}_1 + \frac{1}{2}\hbar\dot{\sigma}_1 = 0.$$

所以, 矢量 $\mathbf{m} + \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}$ 是运动恒量. 将其解释为电子有一个自旋角动量 $\frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}$, 加到轨道角动量 \mathbf{m} 上, 才能得到一个运动恒量.

自旋角动量和磁矩 矢量 $\boldsymbol{\sigma}$ 决定了自旋磁矩和自旋角动量的方向. 如果一个电子的某自旋态在一个特定方向上有自旋角动量 $\frac{1}{2}\hbar$, 则它在同样方向上有自旋磁矩 $-\frac{e\hbar}{2mc}$.

推理的合理性 只有在假定了粒子位置是可观察量的情况下, 我们的推理才是合理的.



过渡到极坐标变量 I

总角动量 研究电子在有心力场中的运动, 现在要用总角动量 $\mathbf{M} = \mathbf{m} + \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}$ 的绝对值. 令过渡到极坐标变量, 现在不能用轨道角动量 \mathbf{m} 的绝对值 $k(\mathbf{m}$ 不再是运动恒量), 而要用总角动量 $\mathbf{M} = \mathbf{m} + \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}$ 的绝对值. 令

$$j^2\hbar^2 = M_1^2 + M_2^2 + M_3^2 + \frac{1}{4}\hbar^2. \quad (9.23)$$

M_3 的本征值一定是 \hbar 的半奇数倍, 而 $|j|$ 的本征值一定是大于零的整数. 利用

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{m})^2 &= \mathbf{m}^2 + i(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{m} \times \mathbf{m}) \\ &= \mathbf{m}^2 - \hbar(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{m}) \\ &= \left(\mathbf{m} + \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}\right)^2 - 2\hbar(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{m}) - \frac{3}{4}\hbar^2, \end{aligned}$$



过渡到极坐标变量 II

得

$$\{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{m}) + \hbar\}^2 = M^2 + \frac{1}{4}\hbar^2.$$

因此可以定义 $j\hbar$ 为 $(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{m}) + \hbar$.

j 作为运动恒量 $(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{m}) + \hbar$ 不是运动恒量. 由

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{m})(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) &= i(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{m} \times \mathbf{p}), \\(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{m}) &= i(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p} \times \mathbf{m}),\end{aligned}$$

我们有

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{m})(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) + (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{m}) \\&= i \sum_{123} \sigma_1 (m_2 p_3 - m_3 p_2 + p_2 m_3 - p_3 m_2) \\&= i \sum_{123} 2i\hbar \sigma_1 p_1 = -2\hbar(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})\end{aligned}$$



过渡到极坐标变量 III

或即

$$\{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{m}) + \hbar\}(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\rho}) + (\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\rho})\{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{m}) + \hbar\} = 0.$$

可以取

$$j\hbar = \rho_3\{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{m}) + \hbar\}, \quad (9.24)$$

这就给 j 一个方便合理的定义, 它符合于(9.23)式, 而且使 j 为运动恒量. 这个 j 的本征值全部是正的与负的整数, 但不为零.

引入线性算符 ϵ , 其定义为

$$r\epsilon = \rho_1(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{x}). \quad (9.25)$$

由于 r 与 ρ_1 和 $(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{x})$ 都对易, 它一定也与 ϵ 对易, 因此有

$$r^2\epsilon^2 = [\rho_1(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{x})]^2 = (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{x})^2 = \mathbf{x}^2 = r^2,$$

或即

$$\epsilon^2 = 1.$$



过渡到极坐标变量 IV

既然 $\rho_1(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})$ 与 j 对易, 又因就角动量而言, \mathbf{x} 与 \mathbf{p} 之间有对称性, 所以 $\rho_1(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{x})$ 也一定与 j 对易. 因而 ϵ 也与 j 对易. 还有, ϵ 一定与 p_r 对易, 因为

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{x})(\mathbf{x}, \mathbf{p}) - (\mathbf{x}, \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{x}) &= (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{x}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) - (\mathbf{x}, \mathbf{p})\mathbf{x}) \\ &= i\hbar(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{x}),\end{aligned}$$

此式给出

$$r\epsilon p_r - r p_r \epsilon = i\hbar r\epsilon$$

或即

$$r^2 \epsilon p_r - r^2 p_r \epsilon = 0.$$

进一步应用(9.16)式, 得

$$(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{x})(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) = (\mathbf{x}, \mathbf{p}) + i(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{m}) = r p_r + i\rho_3 j \hbar - i\hbar, \quad (9.26)$$



过渡到极坐标变量 V

从(9.26)式与(9.25)式, 得到

$$r\epsilon\rho_1(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) = rp_r + i\rho_3j\hbar - i\hbar$$

或

$$\rho_1(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) = \epsilon(p_r - i\hbar/r) + i\epsilon\rho_3j\hbar/r.$$

因此, (9.22)式变成

$$H/c = -\frac{e}{c}A_0 + \epsilon(p_r - i\hbar/r) + i\epsilon\rho_3j\hbar/r + \rho_3mc.$$

这就把Hamilton量用极坐标变量表示出来了.



过渡到极坐标变量 VI

应当注意, ϵ 和 ρ_3 与所有在 H 中出现的其他变量对易, 并互相对易. 这一点的意义是, 可以取一个表象, 使 ρ_3 为对角的, 而在此表象中 ϵ 与 ρ_3 分别由下列矩阵表示:

$$\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (9.27)$$

如果 r 在此表象中也是对角的, 则一个右矢的表示式 $\langle r' \rho'_3 |$ 有两个分量, 即 $\langle r', 1 | = \psi_a(r')$ 与 $\langle r', -1 | = \psi_b(r')$, 分别联系与(9.27)式矩阵的两个行与列.



氢原子能级的精细结构 I

现在取氢原子的情况(对氢原子, $A_0 = e/r$), 并求出它的能级.

即 H 的本征值 H' , 决定这些本征值的方程 $(H' - H)|\rangle = 0$,

当用上面讨论的表象[其中 ϵ 与 ρ 以矩阵(9.27)代表]中的表示式写出时, 就有下列方程

$$\begin{aligned} \left(\frac{H'}{c} + \frac{e^2}{cr}\right) \psi_a + \hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right) \psi_b + \frac{j\hbar}{r} \psi_b - mc\psi_a &= 0, \\ \left(\frac{H'}{c} + \frac{e^2}{cr}\right) \psi_b - \hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right) \psi_a + \frac{j\hbar}{r} \psi_a + mc\psi_b &= 0. \end{aligned}$$

令

$$\frac{\hbar}{mc - H'/c} = a_1, \quad \frac{\hbar}{mc + H'/c} = a_2, \quad (9.28)$$



氢原子能级的精细结构 II

这些方程就简化为

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{1}{a_1} - \frac{\alpha}{r} \right) \psi_a - \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{j+1}{r} \right) \psi_b &= 0, \\ \left(\frac{1}{a_2} + \frac{\alpha}{r} \right) \psi_b - \left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{j-1}{r} \right) \psi_a &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (9.29)$$

其中 $\alpha = e^2/\hbar c$, 它是一个小数.

现在来解这些方程, 令

$$\psi_a = r^{-1} \exp(-r/a) f, \quad \psi_b = r^{-1} \exp(-r/a) g, \quad (9.30)$$

这里引进 r 的两个新函数 f 与 g , 而

$$a = (a_1 a_2)^{1/2} = \hbar (m^2 c^2 - H'^2/c^2)^{-1/2}. \quad (9.31)$$

方程(9.29)变成

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{1}{a_1} - \frac{\alpha}{r} \right) f - \left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{a} + \frac{j}{r} \right) g &= 0, \\ \left(\frac{1}{a_2} + \frac{\alpha}{r} \right) g - \left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{a} - \frac{j}{r} \right) f &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (9.32)$$

氢原子能级的精细结构 III

取 f 与 g 都是幂级数的形式:

$$f = \sum_s c_s r^s, \quad g = \sum_s c'_s r^s, \quad (9.33)$$

其中相继的 s 的值相差为 1, 把 f 与 g 的这些表达式代入(9.32)式, 并取出 r^{s-1} 的系数, 得

$$\left. \begin{aligned} c_{s-1}/a_1 - \alpha c_s - (s+j)c'_s + c'_{s-1}/a &= 0, \\ c'_{s-1}/a_2 + \alpha c'_s - (s-j)c_s + c_{s-1}/a &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (9.34)$$

把上面两个方程中的第一个乘以 a , 第二个乘以 a_2 , 然后相减, 消去 c_{s-1} 及 c'_{s-1} , 因为从(9.31)式得知 $a/a_1 = a_2/a$. 剩下

$$[a\alpha - a_2(s-j)]c_s + [a_2\alpha + a(s+j)]c'_s = 0, \quad (9.35)$$

这个关系表明了有撇的 c 与没有撇的 c 之间的联系.



氢原子能级的精细结构 IV

在 $r = 0$ 处的边界条件要求, 当 $r \rightarrow 0$ 时 $r\psi_a$ 与 $r\psi_b \rightarrow 0$, 所以, 从(9.30)式知, 当 $r \rightarrow 0$ 时 f 与 $g \rightarrow 0$. 因此, (9.33)式的级数一定在 s 小的一边有结束. 如果 s_0 是 c_s 与 c'_s 不全为零的 s 的最小值, 令 $s = s_0$ 与 $c_{s_0-1} = c'_{s_0-1} = 0$, 就从(9.34)式得到

$$\left. \begin{aligned} \alpha c_{s_0} + (s_0 + j)c'_{s_0} &= 0, \\ \alpha c'_{s_0} - (s_0 - j)c_{s_0} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (9.36)$$

这就给出

$$\alpha^2 = -s_0^2 + j^2.$$

由于边界条件要求 s 的最小值应当大于零, 必须取

$$s_0 = +\sqrt{j^2 - \alpha^2}.$$



氢原子能级的精细结构 V

为了考察级数(9.33)式的收敛性, 要决定当 s 值大时的比 c_s/c_{s-1} . 当 s 是大数时, 方程(9.35)及方程(9.34)中的第二式近似地给出

$$a_2 c_s = a c'_s,$$

及

$$s c_s = c_{s-1}/a + c'_{s-1}/a_2.$$

因而

$$c_s/c_{s-1} = 2/as.$$

因此级数(9.33)式象级数

$$\sum_s \frac{1}{s!} \left(\frac{2r}{a} \right)^s$$

或即 $\exp(2r/a)$ 一样地收敛.



氢原子能级的精细结构 VI

这个结果允许我们断言，使 a 为纯虚数，也即是按(9.31)式使 $H' > mc^2$ 的所有 H' 值都是允许的，而对 $H' < mc^2$ ，取 a 为正数，然后发现，只有使级数(9.33)式在 s 大的一边有结束的那些 H' 的值，才是允许的。

如果级数(9.33)终止于 c_s 与 c'_s 项，因而 $c_{s+1} = c'_{s+1} = 0$ ，从(9.34)式用 $s + 1$ 作为 s 代入，可得

$$\left. \begin{aligned} c_s/a_1 + c'_s/a &= 0, \\ c'_s/a_2 + c_s/a &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (9.37)$$

由于(9.31)式，这两个方程是等效的。它们在与(9.35)式合并后给出

$$a_1[a\alpha - a_2(s - j)] = a[a_2\alpha + a(s + j)],$$

此式化简为

$$2a_1a_2s = a(a_1 - a_2)\alpha$$



氢原子能级的精细结构 VII

或者是

$$\frac{s}{a} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_1} \right) \alpha = \frac{H'}{c\hbar} \alpha,$$

这里用了(9.28)式, 把它平方, 并用(9.31)式, 我们得

$$s^2(m^2c^2 - H'^2/c^2) = \alpha^2 H'^2/c^2,$$

因之

$$\frac{H'}{mc^2} = \left(1 + \frac{\alpha^2}{s^2} \right)^{-1/2}.$$

这里的 s 标明级数的最后一项, 一定比 s_0 大, 其差为某个不小于零的整数. 令这个整数为 n , 就有

$$s = n + \sqrt{j^2 - \alpha^2},$$



氢原子能级的精细结构 VIII

因而

$$\frac{H'}{mc^2} = \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{(n + \sqrt{j^2 - \alpha^2})^2} \right\}^{-1/2}. \quad (9.38)$$

这个公式给出氢原子能谱的分立能级，是由Sommerfeld用Bohr轨道理论首先得出的。这里含有两个量子数 n 与 j ，但是，因为 α^2 是非常小的量，能量几乎完全决定于 $n + |j|$ 。给出同样的 $n + |j|$ 的各组 n 与 $|j|$ 的值引起一组彼此非常靠近的能级，并且靠近非相对论公式

$$H' = -\frac{me^4}{2s^2\hbar^2}, \quad (9.39)$$

取 $s = n + |j|$ 所得出的能级，只是相差一个常数项 mc^2 。



氢原子能级的精细结构 IX

在 $n = 0$ 时, s 的最大值与最小值相同, 所以, 方程(9.37)中以 s_0 代替 s 后应该与(9.36)式一致. 那么由(9.37)和(9.36)的第一式与第二式分别得

$$\begin{aligned}(j + s_0)a_2 - a\alpha &= 0 \\ (j - s_0)a - a_2\alpha &= 0\end{aligned}$$

第一式乘以 a_1 , 第二式乘以 a , 相加, 得

$$a^2j - a\alpha(a_1 + a_2) = 0.$$

因此, 在这种情况下, j 一定是正整数. 借助于(9.28)式与(9.31)式,

$$\frac{2j}{\alpha} = \frac{a}{a_2} + \frac{a}{a_1} = \frac{2mca}{\hbar} = \frac{2mc}{(m^2c^2 - H'^2/c^2)^{1/2}},$$

或即

$$\frac{H'^2}{m^2c^4} = 1 - \frac{\alpha^2}{j^2}.$$



氢原子能级的精细结构 X

由于 H' 一定是正数, 这就得到

$$\frac{H'}{mc^2} = \frac{\sqrt{j^2 - \alpha^2}}{|j|}, \quad (9.40)$$

这就是 $n = 0$ 时(9.38)式所给出的 H' 值.

可以做出结论如下: $n = 0$ 时, j 一定是一个正整数, 而当 n 为其他值时, j 可以为所有的非零的整数值.



复习 I

理论 环境和对象相互影响 (测量) - 量子物理 (初等): 环境影响系统, 不考虑系统对环境的影响; 高等量子力学 (量子场论): 光子与系统的相互作用

测量 物理量 - 对应经典的物理变量 - 力学变量

对象 态

叠加原理 线性性质

态 矢量 (方向) - 左矢量/右矢量 - (无限维) 复矢量

力学变量 (线性) 算符 - 可观察量 - 实线性算符

代数 (态+算符) (无限维) Hilbert 空间的代数 - 乘法交换律不成立 - 算符之间的基本关系 - 对易关系 - 量子条件

物理定律 算符之间的方程 - 极限情况下可对应到经典理论的结果

态方程 态-态的方程通过算符作用表示 - 特殊情况 - 本征方程

本征方程 算符的本征值和本征矢量 (特征态) - 本征矢量的完备性

完全集 对易可观察量的共同本征态 - 对易可观察量的完全集 - 不同组本征值的本征态之间相互正交



复习 II

表象理论 特定算符表象 – 态表示为该算符的函数 – 波函数; 力学变量 – 矩阵; 实线性算符 – Hermite 矩阵

量子条件 对易关系

$$[q, p] = 1$$

可对应于经典理论的Poisson括号 – 对易关系的运算规则

特殊表象 坐标表象

$$p = -i\hbar \frac{d}{dq};$$

动量表象

$$q = i\hbar \frac{d}{dp};$$



复习 III

运动方程 Schrödinger形式 (态随时间变化, 算符不随时间变化)

$$i\hbar \frac{d}{dt} |P_t\rangle = H |P_t\rangle$$

$$|P_t\rangle = T |P_{t_0}\rangle$$

$$i\hbar \frac{dT}{dt} = HT$$

Heisenberg形式 (态不随时间变化, 算符随时间变化), 可对应到经典理论的情况

$$\frac{dv_t}{dt} = [v_t, H_t]$$

定态 Hamilton量 H 守恒 - 能量本征方程

$$H|\psi\rangle = H'|\psi\rangle$$



复习 IV

自由粒子 能量本征态即为动量本征态, 本征值取连续谱.
 一维方形势 束缚态能量本征值取分立值, 宽度为 a 的一维无限深方势阱中, 解为

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}, \quad 0 < x < a$$

能量本征值为

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

势垒的穿透和反射 - 散射问题



复习 V

一维谐振子 Hamilton量

$$H = \frac{1}{2m}(p^2 + m^2\omega^2 q^2)$$

能量本征值

$$H' = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

其中的推导用到 (升降) 算符

$$\eta = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(p + im\omega q)$$



复习 VI

的运算特性

$$\bar{\eta}\eta = \frac{H}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}$$

$$\eta\bar{\eta} = \frac{H}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$$

能量本征态可由属于本征值 $H' = \frac{1}{2}\hbar\omega$ 的基态 $|0\rangle$ 通过 η 算符构造而出, 由性质

$$\langle 0|\bar{\eta}^n\eta^n|0\rangle = n!,$$

归一化的本征态具体为

$$|0\rangle, \eta|0\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}\eta^2|0\rangle, \frac{1}{\sqrt{3!}}\eta^3|0\rangle, \dots, \frac{1}{\sqrt{n!}}\eta^n|0\rangle, \dots$$



逻辑结构图 I

理论物理 作用量 $S = \int L dt$, L 是 Lagrange 量, 运动方程

$$\frac{dv}{dt} = \left\{ \frac{\partial v}{\partial t} \right\} + [v, H] \quad (10.1)$$

H 是 Hamilton 量.

力学 质量, 标量场

$$S = - \int mc ds \quad (10.2)$$

电动力学 电荷 q , 矢量场

$$S = - \int mc ds \quad (10.3)$$

量子力学 态 (观察对象), 作用方程

$$v|A\rangle = |B\rangle \quad (10.4)$$



逻辑结构图 II

热力学统计物理 等几率原理, 统计学, 平均值

$$\left\langle \frac{dv}{dt} \right\rangle = \left\langle \left\{ \frac{\partial v}{\partial t} \right\} \right\rangle + \langle [v, H] \rangle \quad (10.5)$$



- 乔治·马瑟, 2017. 幽灵般的超距作用: 重新思考空间和时间[M]. 梁焰, 译. 1st. 北京: 人民邮电出版社.
- 曹则贤, 2016a. 量子力学-少年版[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社.
- 曹则贤, 2016b. 一念非凡: 科学巨擘是怎样炼成的[M]. 北京: 外语教学与研究出版社.
- 曹则贤, 2022. 磅礴为一——通才型学者的风范[M]. 北京: 外语教学与研究出版社.
- 曹天元, 2011. 上帝掷骰子吗? 量子力学史话[M]. 沈阳: 辽宁教育出版社.
- 曼吉特·库马尔, 2012. 量子理论: 爱因斯坦与玻尔关于世界本质的伟大论战[M]. 包新周, 伍义生, 余瑾, 译. 重庆: 重庆出版集团.
- 曾谨言, 1998. 量子力学导论[M]. 2nd. 北京: 北京大学出版社.
- 朗道, 栗弗席兹, 2012. 场论[M]. 鲁欣, 任朗, 袁炳南, 译. 第八版. 北京: 高等教育出版社.
- 狄拉克, 1965, 1979. 量子力学原理[M]. 陈咸亨, 译. 1st. 北京: 科学出版社.
- 狄拉克, 2018. 量子力学原理[M]. 凌东波, 译. 1st. 北京: 机械工业出版社.
- 约翰·波尔金霍恩, 2015. 牛津通识读本: 量子理论[M]. 张用友, 何玉红, 译. 南京: 译林出版社.
- 费曼, 2012. QED: 光和物质的奇妙理论[M]. 张钟静, 译. 长沙: 湖南科学技术出版社.
- 阿·热, 1992. 可怕的对称[M]. 荀坤, 劳玉军, 译. 1st. 长沙: 湖南科学技术出版社.
- DIRAC P A M, 1958. The principles of quantum mechanics[M]. 4th ed. Oxford: Oxford Univ. Press.

