

然,自旋零的粒子只有一个态 $|0, 0\rangle$ 。

现在我们想要知道,当我们把一般的态 $|j, m\rangle$ 投影到一组转过一个角度的坐标轴的表象中去时,会发生什么情形。首先我们知道, $j$  是一个表示该系统特征的数,所以它是不变的。如果我们转动坐标轴,我们所得到的只是关于同一  $j$  的各个  $m$  值的混合状态。通常,会有某个系统在转过角度的坐标系中处于态 $|j, m'\rangle$  的振幅,这里  $m'$  是新的角动量的  $z$  分量。所以我们所需要的是对于各种转动的矩阵元 $\langle j, m' | R_z | j, m \rangle$ 。我们早已知道,如果我们绕  $z$  轴旋转  $\phi$  角将发生些什么。新的态只不过是把原来的态乘上  $e^{im\phi}$  而已——它仍有相同的  $m$  值。我们可以把这写为

$$R_z(\phi) |j, m\rangle = e^{im\phi} |j, m\rangle, \quad (18.24)$$

或者,如果你喜欢可写成

$$\langle j, m' | R_z(\phi) | j, m \rangle = \delta_{m, m'} e^{im\phi}. \quad (18.25)$$

(式中若  $m' = m$  则  $\delta_{m, m'} = 1$ , 否则为 0。)

对于绕任何其他轴的转动,各个  $m$  态将混合。当然,我们可以尝试求出用欧拉角  $\beta, \alpha$  和  $\gamma$  描写的任意转动的矩阵元。但比较容易的是记住这种转动最一般的情况可以由 3 个转动  $R_z(\gamma), R_y(\alpha)$  和  $R_x(\beta)$  组成,所以如果知道了对  $y$  轴旋转的矩阵元,我们所需要的一切都有了。

对于自旋为  $j$  的粒子,绕  $y$  轴转动角  $\theta$ ,我们如何去求其转动矩阵元呢? 我们无法告诉你们如何用一种基本的方法(我们已经有的方法)去求。对自旋  $1/2$  的粒子,我们通过复杂的对称性论证书得其矩阵元。接着对自旋 1 的情形,我们通过由两个自旋  $1/2$  的粒子组成的自旋 1 的系统这一特例求得其矩阵元。如果你们赞同我们的做法,并且接受这一事实:在一般情况下,答案只与自旋  $j$  有关,而与自旋为  $j$  的粒子的内部构造是怎样组合的无关,那么我们可以把自旋 1 的论证推广到任意自旋的情况。例如,我们可以虚构一个自旋为  $3/2$  的系统,它由 3 个自旋  $1/2$  的粒子构成。我们甚至可以把它们想象成它们都是可区分的粒子——如一个质子、一个电子和一个  $\mu$  子——以避免复杂性。通过对每一个自旋  $1/2$  的粒子进行变换,我们就可以知道整个系统发生的情况——记住对于组合态,3 个振幅是相乘的,我们看看,在这种情况下该怎么做。

假定我们取 3 个自旋  $1/2$  的粒子,其自旋全部朝上,我们可以用  $|+++ \rangle$  表示该态。如果我们从一个绕  $z$  轴转了  $\phi$  角的坐标系来看这个系统,每个正号仍为正号,但要乘上  $e^{i\phi z}$ ,我们有 3 个这种因子,所以

$$R_z(\phi) |+++ \rangle = e^{i\phi z} |+++ \rangle. \quad (18.26)$$

显然,  $|+++ \rangle$  态正是我们所说的  $m = +3/2$  的态,或  $|3/2, +3/2 \rangle$  态。

如果我们现在绕  $y$  轴转动此系统,每个自旋  $1/2$  的粒子具有某个正或负的振幅,所以现在此系统是 8 种可能的组合的混合态,这些态是  $|+++ \rangle, |++- \rangle, |+-+ \rangle, |-++ \rangle, |+-- \rangle, |-+- \rangle, |--+ \rangle$  和  $|- - \rangle$ 。显然这 8 个态可以分成 4 组,每组与一个特定的  $m$  值相对应。首先,我们有  $|+++ \rangle$ , 其  $m = 3/2$ ; 接着是  $|++- \rangle, |+-+ \rangle$  和  $|-++ \rangle$  3 个态——每个态都是两个正一个负。因为每个自旋  $1/2$  的粒子在转动下都有同样的机会变成负,所以在这 3 种组合的每个所占的份量应该相等。于是我们取该组合为

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \{ |+++ \rangle + |++- \rangle + |-++ \rangle \}, \quad (18.27)$$

加入因子  $1/\sqrt{3}$  是为了使态归一化。如将此态绕  $z$  轴转动, 我们对每个正号得到一个因子  $e^{i\pi/2}$ , 对每个负号得到因子  $e^{-i\pi/2}$ 。式(18.27)中的每一项都乘上  $e^{i\pi/2}$ , 所以有一个公因子  $e^{i\pi/2}$ 。这个态满足我们对  $m = +1/2$  态的想法, 我们可以断定

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \{ |+++ \rangle + |++- \rangle + |-++ \rangle \} = \left| \frac{3}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (18.28)$$

同理我们可以写下

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \{ |+-- \rangle + |-+ \rangle + |--+ \rangle \} = \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (18.29)$$

它和  $m = -1/2$  的态相对应。注意, 我们只取了那些对称的组合——我们没有取带有负号的任何组合。这些组合将对应于  $m$  相同但  $j$  不同的态(这正和自旋 1 的情况相像, 在那里我们知道  $(1/\sqrt{2}) \{ |+- \rangle + |-+ \rangle \}$  是  $|1, 0 \rangle$  态, 而  $(1/\sqrt{2}) \{ |+- \rangle - |-+ \rangle \}$  是  $|0, 0 \rangle$  态)。最后, 我们有

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = |---\rangle. \quad (18.30)$$

我们将此 4 个态概括在表 18-1 中。

表 18-1

$ +++ \rangle$	$= \left  \frac{3}{2}, +\frac{3}{2} \right\rangle$
$\frac{1}{\sqrt{3}} \{  +++ \rangle +  ++- \rangle +  -++ \rangle \}$	$= \left  \frac{3}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle$
$\frac{1}{\sqrt{3}} \{  +-- \rangle +  -+ \rangle +  --+ \rangle \}$	$= \left  \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$
$ ---\rangle$	$= \left  \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle$

现在我们所要做的就是将每个态绕  $y$  轴转动, 并看看它给出多少个其他的态——利用我们已知的关于自旋  $1/2$  的粒子的转动矩阵。我们的做法和 § 12-6 中处理自旋 1 的情形完全相同(只是多一点代数运算罢了)。我们将直接按照第 12 章的思想, 所以不必详细重复所有的说明。系统  $S$  中的态将记为

$$\left| \frac{3}{2}, +\frac{3}{2}, S \right\rangle = |+++ \rangle, \quad \left| \frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, S \right\rangle = \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \{ |+++ \rangle + |++- \rangle + |-++ \rangle \},$$

等等。系统  $T$  将是绕  $S$  的  $y$  轴转过  $\theta$  角的一个系统,  $T$  中的态记为  $|3/2, +3/2, T \rangle$ ,  $|3/2, +1/2, T \rangle$  等等。当然,  $|3/2, +3/2, T \rangle$  与  $|+, +, + \rangle$  相同, 带撇的都是指系统  $T$ 。与此相类似,  $|3/2, +1/2, T \rangle$  等于  $(1/\sqrt{3}) \{ |+'+'-' \rangle + |+'-'+' \rangle + |-'+'+' \rangle \}$  等等。在  $T$  坐标系中的每个  $|+\rangle$  态都是由  $S$  系统中的两个态  $|+\rangle$  和  $|-\rangle$  通过表 12-4 中

的矩阵元变换来的。

当我们有3个自旋1/2的粒子时,式(12.47)可以由下式代替,

$$\begin{aligned} |+++> &= a^3 |+'+'+'> + a^2 b |+'+'-'> + |+'-'+'> + |-'+'+'> \\ &+ ab^2 |+'-'-'> + |-'+'-'> + |-'-'+'> + b^3 |-'-'-'>. \end{aligned} \quad (18.31)$$

利用表12-4的变换,代替式(12.48),我们得到下列方程

$$\begin{aligned} \left| \frac{3}{2}, +\frac{3}{2}, S \right> &= a^3 \left| \frac{3}{2}, +\frac{3}{2}, T \right> + \sqrt{3} a^2 b \left| \frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, T \right> + \sqrt{3} a b^2 \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, T \right> \\ &+ b^3 \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, T \right>. \end{aligned} \quad (18.32)$$

这已经给了我们几个矩阵元 $\langle jT|iS\rangle$ 。为了求得 $|3/2, +1/2, S\rangle$ 的表示式,我们从有两个“+”和一个“-”的态的变换开始。例如:

$$\begin{aligned} |+++> &= a^2 c |+'+'+'> + a^2 d |+'+'-'> + abc |+'-'+'> + bac |-'+'+'> \\ &+ abd |+'-'-'> + bad |-'+'-'> + b^2 c |-'-'+'> + b^2 d |-'-'-'>. \end{aligned} \quad (18.33)$$

加上 $|+-+\rangle$ 和 $|-++\rangle$ 的两个相似的表示式,并用 $\sqrt{3}$ 去除,我们得到

$$\begin{aligned} \left| \frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, S \right> &= \sqrt{3} a^2 c \left| \frac{3}{2}, +\frac{3}{2}, T \right> + (a^2 d + 2abc) \left| \frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, T \right> \\ &+ (2bad + b^2 c) \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, T \right> + \sqrt{3} b^2 d \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, T \right>. \end{aligned} \quad (18.34)$$

继续这些步骤,我们就得到列在表18-2中的所有变换矩阵元 $\langle jT|iS\rangle$ 。表中的第一列来自式(18.32),第二列来自式(18.34),最后两列也是用相同方法得到的。

表18-2 一自旋3/2粒子的旋转矩阵

(系数 $a, b, c$ 和 $d$ 列于表12-4中)

$\langle jT iS\rangle$	$\left  \frac{3}{2}, +\frac{3}{2}, S \right>$	$\left  \frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, S \right>$	$\left  \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, S \right>$	$\left  \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, S \right>$
$\left< \frac{3}{2}, +\frac{3}{2}, T \right $	$a^3$	$\sqrt{3} a^2 c$	$\sqrt{3} a c^2$	$c^3$
$\left< \frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, T \right $	$\sqrt{3} a^2 b$	$a^2 d + 2abc$	$c^2 b + 2dac$	$\sqrt{3} c^2 d$
$\left< \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, T \right $	$\sqrt{3} a b^2$	$2bad + b^2 c$	$2cab + d^2 a$	$\sqrt{3} c d^2$
$\left< \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, T \right $	$b^3$	$\sqrt{3} b^2 d$	$\sqrt{3} b d^2$	$d^3$

现在假设 $T$ 系统相对 $S$ 绕 $y$ 轴转过角 $\theta$ 。于是 $a, b, c$ 和 $d$ 的值[参见式(12.54)]为 $a=d=\cos\theta/2$ ,及 $c=-b=\sin\theta/2$ 。将这些值代入表18-2中,就得到与表17-2的第二部分相应的形式,只是现在是关于自旋3/2的系统。

我们刚才所做的论证很容易推广到任意自旋 $j$ 的系统上去。 $|j, m\rangle$ 态可以由 $2j$ 个粒

子组成，每个粒子都是自旋  $1/2$ （其中有  $j+m$  个粒子在  $|+\rangle$  态， $j-m$  个粒子在  $|-\rangle$  态）。对所有可以这样做的方式求和就可以了，还要乘以适当的常数使态归一化。你们中喜爱数学的人或许能得出下式\*：

$$\begin{aligned} \langle j, m' | R_y(\theta) | j, m \rangle &= [(j+m)! (j-m)! (j+m')! (j-m')!]^{1/2} \\ &\times \sum_k \frac{(-1)^{k+m-m'} \left(\cos \frac{\theta}{2}\right)^{2j+m'-m-2k} \cdot \left(\sin \frac{\theta}{2}\right)^{m-m'+2k}}{(m-m'+k)! (j+m'-k)! (j-m-k)! k!}, \end{aligned} \quad (18.35)$$

其中的  $k$  必须取所有能使阶乘中的项  $\geq 0$  的每个值。

这是一个相当杂乱的式子，但是你可以用它来核对对于  $j=1$  的表 17-2，并可以自己制定对于更大  $j$  值的表。有几个特殊的矩阵元特别重要，给了它们专门的名称。例如  $m = m' = 0$ ，而  $j$  为整数的矩阵元是著名的勒让德多项式，称为  $P_j(\cos \theta)$ ：

$$\langle j, 0 | R_y(\theta) | j, 0 \rangle = P_j(\cos \theta). \quad (18.36)$$

这多项式的前几项为：

$$P_0(\cos \theta) = 1, \quad (18.37)$$

$$P_1(\cos \theta) = \cos \theta, \quad (18.38)$$

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2 \theta - 1), \quad (18.39)$$

$$P_3(\cos \theta) = \frac{1}{2}(5\cos^3 \theta - 3\cos \theta). \quad (18.40)$$

## § 18-5 测量核自旋

我们愿意告诉你们一个应用刚才所述系数的例子，这是一个你们现在能够理解的、新而有趣的实验。有些物理学家想知道  $\text{Ne}^{20}$  原子核处于某激发态的自旋，为此，他们用一束加速的碳离子去轰击碳靶，从下述反应中产生想要的  $\text{Ne}^{20}$  激发态（称为  $\text{Ne}^{20*}$ ），



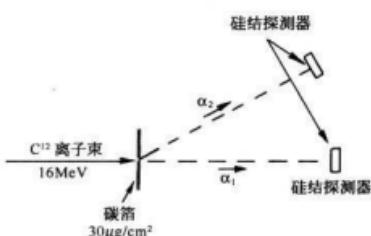
式中  $\alpha_1$  是  $\alpha$  粒子或  $\text{He}^4$ ，用这种方式产生的  $\text{Ne}^{20}$  的几个激发态是不稳定的，以下面的反应而衰变



所以在实验中由上述反应产生的  $\alpha$  粒子有两个，我们称它们为  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$ ，因为它们以不同的能量离去，所以它们彼此是可以区分的。再有，通过对  $\alpha_1$  挑选一个特定的能量，我们就可以选出  $\text{Ne}^{20}$  的任一特定的激发态。

实验的装置如图 18-9 所示。一束  $16 \text{ MeV}$  的碳离子射向一片很薄的碳箔。第一个  $\alpha$  粒子用标明为  $\alpha_1$  的硅扩散结探测器来计数，该探测器调整成接收具有适当能量且（对  $\text{C}^{12}$  入

\* 你如想知道细节，可以参看本章的附录。

图 18-9 确定  $\text{Ne}^{20+}$  的某些态的自旋的实验装置

所以不论  $\text{Ne}^{20+}$  的自旋  $j$  是什么, 我们知道它处于态  $|j, 0\rangle$  中。那么当  $\text{Ne}^{20+}$  衰变成  $\text{O}^{16}$  和第二个  $\alpha$  粒子时将发生些什么呢? 这个  $\alpha$  粒子由计数器测得  $\alpha_2$ , 为了满足动量守恒,  $\text{O}^{16}$  必在相反方向上离去\*。对通过  $\alpha_2$  的新轴, 不可能有角动量的分量。终态对新轴的角动量分量为零, 所以只有当  $\text{Ne}^{20+}$  有某种使  $m'$  等于零的振幅时, 它才能以这种方式衰变, 这里  $m'$  是对新轴的角动量分量的量子数。实际上在  $\theta$  方向观察到  $\alpha_2$  的概率就是下面这个振幅(或矩阵元)的平方

$$\langle j, 0 | R_y(\theta) | j, 0 \rangle. \quad (18.41)$$

为了求得本问题中  $\text{Ne}^{20+}$  态的自旋, 将第二个  $\alpha$  粒子的强度作为角度的函数作图, 并与不同  $j$  值的理论曲线相比较。正如我们在上节中所讲的, 振幅  $\langle j, 0 | R_y(\theta) | j, 0 \rangle$  就是函数  $P_j(\cos \theta)$ 。所以可能的角分布就是  $[P_j(\cos \theta)]^2$  的曲线。图 18-10 给出了两个激发态的实验结果。你们可以看到 5.80 MeV 态的角分布曲线与  $[P_1(\cos \theta)]^2$  曲线重合得非常好, 所以它必定是自旋 1 的态。另一方面, 5.63 MeV 态的数据却很不一样, 它符合  $[P_3(\cos \theta)]^2$  曲线。这个态的自旋为 3。

从这个实验, 我们能求出  $\text{Ne}^{20+}$  的两个激发态的角动量。这个资料又可以用来试图了解该原子核内部质子和中子的位形——神秘的核力又多了一些信息。

射束来说)为向前运动的  $\alpha$  粒子。第二个  $\alpha$  粒子由对  $\alpha_1$  的夹角为  $\theta$  的计数器  $\alpha_2$  来检测。来自探测器  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  的符合信号的计数率是按  $\theta$  的函数进行测量。

上述实验的思想如下。首先, 你需要知道  $\text{C}^{12}$ ,  $\text{O}^{16}$  和  $\alpha$  粒子的自旋都为零。如果我们把初始时  $\text{C}^{12}$  的运动方向定为  $+z$  方向, 则我们知道  $\text{Ne}^{20+}$  对  $z$  轴的角动量必为零。没有一个其他粒子有自旋,  $\text{C}^{12}$  沿  $z$  轴射来,  $\alpha_1$  粒子沿  $z$  轴离开, 因此它们对  $z$  轴不可能有任何角动量。

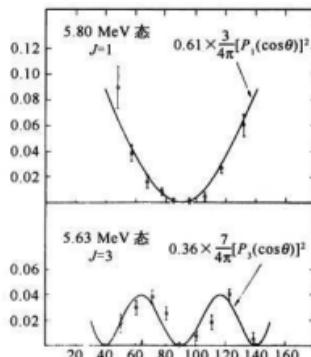


图 18-10 由图 18-9 的装置产生的  $\text{Ne}^{20+}$  的两个激发态发射的  $\alpha$  粒子角分布的实验结果, [引自 J. A. Kuehner, *Physical Review*, Vol. 125, p. 1650, 1962.]

## § 18-6 角动量的合成

当我们在第 12 章中研究氢原子的超精细结构时, 我们必须算出由两个自旋都是  $1/2$  的粒子——电子和质子——组成的系统的内部状态。我们发现这样的一个系统的 4 种可能的

\* 我们可以忽略在第一次碰撞中  $\text{Ne}^{20+}$  得到的反冲, 或者更好的是我们把它计算出来并作出修正。

自旋态可以分成两组——一组具有同一个能量,从外界来看它好像是一个自旋1粒子,另一个态的行为像一个自旋0粒子。这就是说,把两个自旋 $1/2$ 粒子放在一起就形成一个“总自旋”为1或0的系统。在本节中我们希望用更普遍的方法来讨论由两个任意自旋的粒子组成的系统的自旋态。这是关于量子力学系统的角动量的另一个重要课题。

我们首先将第12章中关于氢原子的结果改写成比较容易推广到更为一般情况的形式。我们从两个粒子开始,把这两个粒子称为粒子a(电子)和粒子b(质子)。粒子a具有自旋 $j_a = 1/2$ ,其角动量的z分量 $m_a$ 可以具有几个值(实际上有两个,即 $m_a = +1/2$ ,或 $m_a = -1/2$ )中的一个。同样,粒子b的自旋态也由其自旋 $j_b$ 以及它的角动量的z分量 $m_b$ 来描述。我们可以构成两个粒子自旋态的各种组合。例如,我们可以把 $m_a = 1/2$ 的a粒子和 $m_b = -1/2$ 的b粒子构成一个态 $|a, +1/2; b, -1/2\rangle$ 。一般地讲,组合态构成一个系统,其“系统自旋”,或“总自旋”,或“总角动量”J可以是1或者0。系统可以具有角动量的z分量M,当J=1时,M为+1,0或-1;当J=0时,M为0。用这种新的语言,我们可以把式(12.41)和(12.42)改写成表18-3所示的形式。

表18-3中左边那一列用总角动量J和z分量M描述复合态,右边那一列借助于两个粒子a和b的m值来表明这些态是如何构成的。

表18-3 两个自旋 $1/2$ 粒子的角动量( $j_a = 1/2, j_b = 1/2$ )的合成

$ J=1, M=+1\rangle = \left a, +\frac{1}{2}; b, +\frac{1}{2}\right\rangle$
$ J=1, M=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left a, +\frac{1}{2}; b, -\frac{1}{2}\right\rangle + \left a, -\frac{1}{2}; b, +\frac{1}{2}\right\rangle \right)$
$ J=1, M=-1\rangle = \left a, -\frac{1}{2}; b, -\frac{1}{2}\right\rangle$
$ J=0, M=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left a, +\frac{1}{2}; b, -\frac{1}{2}\right\rangle - \left a, -\frac{1}{2}; b, +\frac{1}{2}\right\rangle \right)$

现在我们想把这个结果推广到两个具有任意自旋 $j_a$ 和 $j_b$ 的粒子a和b所组成的状态。我们从考虑 $j_a = 1/2$ 和 $j_b = 1$ 开始,即从氘原子着手。在氘原子中粒子a是电子(e),粒子b是原子核——氘核(d)。于是我们有 $j_a = j_e = 1/2$ ,氘核由一个质子和一个中子构成,它处于总自旋为1的状态,所以 $j_b = j_d = 1$ 。我们想要讨论氘的超精细结构(就像对氢所做过的那样)。因为氘核具有3种可能的态 $m_b = m_d = +1, 0, -1$ ,而电子有两个态 $m_a = m_e = +1/2, -1/2$ ,所以存在如下6种可能的态(采用记号 $|e, m_e; d, m_d\rangle$ ):

$$\begin{aligned} & \left|e, +\frac{1}{2}; d, +1\right\rangle, \\ & \left|e, +\frac{1}{2}; d, 0\right\rangle; \left|e, -\frac{1}{2}; d, +1\right\rangle, \\ & \left|e, +\frac{1}{2}; d, -1\right\rangle; \left|e, -\frac{1}{2}; d, 0\right\rangle, \\ & \left|e, -\frac{1}{2}; d, -1\right\rangle. \end{aligned} \tag{18.42}$$

你会注意到,我们已将态按照 $m_e$ 与 $m_d$ 之和的值的递减次序分了类。

现在我们问:如果我们把这些态投影到不同的坐标系时会发生些什么情况?如果新系

统只是绕  $z$  轴转过  $\phi$  角，则对态  $|e, m_e; d, m_d\rangle$  乘以

$$e^{im_e\phi} e^{im_d\phi} = e^{i(m_e+m_d)\phi}. \quad (18.43)$$

(该态可以想象为乘积  $|e, m_e\rangle |d, m_d\rangle$ ，每个态矢量都独立地贡献出它自己的指数因子。) 因子(18.43)为  $e^{iM\phi}$  的形式，所以态  $|e, m_e; d, m_d\rangle$  的角动量  $z$  分量等于

$$M = m_e + m_d. \quad (18.44)$$

总角动量的  $z$  分量是各部分角动量  $z$  分量之和。

所以，在式(18.42)中，第一行中的态  $M = +3/2$ ，第二行中两个态  $M = +1/2$ ，再下面一行的两个态  $M = -1/2$ ，最后一行中的态  $M = -3/2$ 。我们立即看出组合态的自旋  $J$  (总角动量)必定有一个可能值为  $3/2$ ，这就需要  $M = +3/2, +1/2, -1/2$  和  $-3/2$  的 4 个态。

对于  $M = 3/2$ ，只有一个候选者，所以我们早已知道

$$\left| J = \frac{3}{2}, M = +\frac{3}{2} \right\rangle = \left| e, +\frac{1}{2}; d, +1 \right\rangle. \quad (18.45)$$

但  $|J = 3/2, M = 1/2\rangle$  的态是什么呢？在式(18.42)的第二行中，有两个候选者，事实上，它们的任意线性组合也是  $M = 1/2$ 。所以，一般地讲，我们必然会预期有

$$\left| J = \frac{3}{2}, M = +\frac{1}{2} \right\rangle = \alpha \left| e, +\frac{1}{2}; d, 0 \right\rangle + \beta \left| e, -\frac{1}{2}; d, +1 \right\rangle, \quad (18.46)$$

式中  $\alpha$  和  $\beta$  是两个数，它们叫做克莱布希-戈登系数(C-G 系数)。我们下一个问题是求出这些系数。

如果我们还记得氘核是由一个中子和一个质子构成的，并且利用表 18-3 的规则更明确地写出氘核的态，则我们就可以容易地求出这些系数。如果我们这样做了，式(18.42)列出的态就如表 18-4 所示。

表 18-4 氘原子的角动量态

$M = \frac{3}{2}$	$\left  e, \frac{1}{2}; d, +1 \right\rangle = \left  e, +\frac{1}{2}; n, +\frac{1}{2}; p, +\frac{1}{2} \right\rangle$
$M = \frac{1}{2}$	$\left  e, +\frac{1}{2}; d, 0 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left  e, +\frac{1}{2}; n, +\frac{1}{2}; p, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left  e, +\frac{1}{2}; n, -\frac{1}{2}; p, +\frac{1}{2} \right\rangle \right\}$
$M = -\frac{1}{2}$	$\left  e, -\frac{1}{2}; d, +1 \right\rangle = \left  e, -\frac{1}{2}; n, +\frac{1}{2}; p, +\frac{1}{2} \right\rangle$
$M = -\frac{3}{2}$	$\left  e, +\frac{1}{2}; d, -1 \right\rangle = \left  e, +\frac{1}{2}; n, -\frac{1}{2}; p, -\frac{1}{2} \right\rangle$
	$\left  e, -\frac{1}{2}; d, 0 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left  e, -\frac{1}{2}; n, +\frac{1}{2}; p, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left  e, -\frac{1}{2}; n, -\frac{1}{2}; p, +\frac{1}{2} \right\rangle \right\}$
	$\left  e, -\frac{1}{2}; d, -1 \right\rangle = \left  e, -\frac{1}{2}; n, -\frac{1}{2}; p, -\frac{1}{2} \right\rangle$

利用表中的态，我们想形成  $J = 3/2$  的 4 个态。但是我们已经知道了答案，因为表 18-1 中已经有 3 个自旋为  $1/2$  的粒子形成的自旋为  $3/2$  的态。表 18-1 的第一个态为  $|J = 3/2, M = +3/2\rangle$ ，即  $|+++ \rangle$  态。在我们现在所用的记号中，态  $|+++ \rangle$  与  $|e, +1/2; n, +1/2; p, +1/2\rangle$  或表 18-4 中的第一个态是相同的。但这个态也和式(18.42)中所列的第一个态相同，从而证实了式(18.45)中的陈述。换成我们现在的记号，表 18-1 中第二行表明：

$$\begin{aligned} |J = \frac{3}{2}; M = +\frac{1}{2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ |e, +\frac{1}{2}; n, +\frac{1}{2}; p, -\frac{1}{2}\rangle \right. \\ &\quad \left. + |e, +\frac{1}{2}; n, -\frac{1}{2}; p, +\frac{1}{2}\rangle + |+e, -\frac{1}{2}; n, +\frac{1}{2}; p, +\frac{1}{2}\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (18.47)$$

显然根据表 18-4 第二格中的两式可将上式右端归并为两项，第一项取  $\sqrt{2/3}$  倍，第二项取  $\sqrt{1/3}$  倍，这样式(18.47)等效于

$$|J = \frac{3}{2}, M = +\frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |e, +\frac{1}{2}; d, 0\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |e, -\frac{1}{2}; d, 1\rangle. \quad (18.48)$$

于是我们就得到式(18.46)中的 C-G 系数  $\alpha$  和  $\beta$ ：

$$\alpha = \sqrt{\frac{2}{3}}, \beta = \sqrt{\frac{1}{3}}. \quad (18.49)$$

按照同样的步骤，我们可得到

$$|J = \frac{3}{2}, M = -\frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} |e, +\frac{1}{2}; d, -1\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |e, -\frac{1}{2}; d, 0\rangle. \quad (18.50)$$

当然还有

$$|J = \frac{3}{2}, M = -\frac{3}{2}\rangle = |e, -\frac{1}{2}; d, -1\rangle. \quad (18.51)$$

这些就是关于自旋 1 和自旋  $1/2$  组合构成总角动量  $J = 3/2$  的规则。我们将式(18.45)、(18.48)、(18.50)及(18.51)综合于表 18-5 中。

表 18-5 氦原子  $J = 3/2$  的态

$ J = \frac{3}{2}, M = +\frac{3}{2}\rangle =  e, +\frac{1}{2}; d, +1\rangle$
$ J = \frac{3}{2}, M = +\frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}  e, +\frac{1}{2}; d, 0\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}  e, -\frac{1}{2}; d, +1\rangle$
$ J = \frac{3}{2}, M = -\frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}  e, +\frac{1}{2}; d, -1\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}  e, -\frac{1}{2}; d, 0\rangle$
$ J = \frac{3}{2}, M = -\frac{3}{2}\rangle =  e, -\frac{1}{2}; d, -1\rangle$

然而,我们这里只有4个态,我们所考虑的系统却有6种可能的态。关于式(18.42)中第二行的两个态,我们只用了一种线性组合去形成态 $|J=3/2, M=+1/2\rangle$ ,还存在与它正交的另一种线性组合,这种组合态也具有 $M=+1/2$ ,即

$$\sqrt{\frac{1}{3}}|e, +\frac{1}{2}; d, 0\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|e, -\frac{1}{2}; d, +1\rangle. \quad (18.52)$$

同样,式(18.42)中第三行的两个态也可以组合成两个正交的态,每个态具有 $M=-1/2$ 。与式(18.52)正交的一个态为

$$\sqrt{\frac{2}{3}}|e, +\frac{1}{2}; d, -1\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}|e, -\frac{1}{2}; d, 0\rangle. \quad (18.53)$$

它们就是剩下的两个态,其 $M=m_e+m_d=\pm 1/2$ ;而且必定是对应于 $J=1/2$ 的两个态。所以我们得到

$$\begin{aligned} |J=\frac{1}{2}, M=+\frac{1}{2}\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}}|e, +\frac{1}{2}; d, 0\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|e, -\frac{1}{2}; d, +1\rangle, \\ |J=\frac{1}{2}, M=-\frac{1}{2}\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}}|e, +\frac{1}{2}; d, -1\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}|e, -\frac{1}{2}; d, 0\rangle. \end{aligned} \quad (18.54)$$

利用表18-4,将氘的各部分用质子和中子的态写出来,我们就可以证明上述两个态确实表现得像一个自旋 $1/2$ 粒子的态。式(18.53)中第一个态是

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{1}{6}}\left[&|e, +\frac{1}{2}; n, +\frac{1}{2}; p, -\frac{1}{2}\rangle + |e, +\frac{1}{2}; n, -\frac{1}{2}; p, +\frac{1}{2}\rangle\right] \\ - \sqrt{\frac{2}{3}}|e, -\frac{1}{2}; n, +\frac{1}{2}; p, +\frac{1}{2}\rangle, \end{aligned} \quad (18.55)$$

它也可写成

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{1}{3}}\left[\sqrt{\frac{1}{2}}\left(&|e, +\frac{1}{2}; n, +\frac{1}{2}; p, -\frac{1}{2}\rangle - |e, -\frac{1}{2}; n, +\frac{1}{2}; p, +\frac{1}{2}\rangle\right)\right. \\ \left.+ \sqrt{\frac{1}{2}}\left(|e, +\frac{1}{2}; n, -\frac{1}{2}; p, +\frac{1}{2}\rangle - |e, -\frac{1}{2}; n, +\frac{1}{2}; p, +\frac{1}{2}\rangle\right)\right]. \end{aligned} \quad (18.56)$$

现在看一下第一个花括号内的项。设想把 $e$ 和 $p$ 放在一起。它们共同形成一个自旋零态(见表18-3末行),对角动量没有贡献。剩下的只有中子,所以在转动时式(18.54)中的第一个花括号整体的行为就像一个中子,也就是说像一个 $J=1/2, M=+1/2$ 的态一样。根据同样的论证,我们看到在式(18.56)的第二个花括号中,电子和中子结合产生了角动量为零的态,只剩下质子的贡献—— $m_p=1/2$ 。该括号内的项就像一个 $J=1/2, M=+1/2$ 的粒子一样。所以(18.56)整个表达式的变换就像 $|J=+1/2, M=+1/2\rangle$ 的态一样,这正是我们所预期的结果。与式(18.53)相对应的 $M=-1/2$ 的态,可以通过将上式中原来的 $+1/2$ 改

为 $-1/2$  而写成下式

$$\begin{aligned} & \sqrt{\frac{1}{3}} \left[ \sqrt{\frac{1}{2}} \left( \left| e, +\frac{1}{2}; n, -\frac{1}{2}; p, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| e, -\frac{1}{2}; n, -\frac{1}{2}, p, +\frac{1}{2} \right\rangle \right) \right. \\ & \left. + \sqrt{\frac{1}{2}} \left( \left| e, +\frac{1}{2}; n, -\frac{1}{2}; p, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| e, -\frac{1}{2}; n, +\frac{1}{2}; p, -\frac{1}{2} \right\rangle \right) \right]. \end{aligned} \quad (18.57)$$

你可以很容易地证明上式就等于式(18.54)中的第二行,如果那两项是一个自旋 $1/2$  系统的两个态,则它就是预期的。所以我们的结果得到了证实。一个氘核和一个电子可以有 6 个自旋态之中,其中 4 个态与自旋 $3/2$  粒子的态相象(表18-5),而另两个态与自旋 $1/2$  粒子的态式(18.54)相同。

表 18-5 和式(18.54)的结果是利用氘核由一个中子和一个质子构成这一事实得到的。这些式子的真实性与那种特殊情况无关。把任何自旋 1 粒子与任何自旋 $1/2$  粒子放在一起,其合成法则(以及系数)都相同。表 18-5 中的那组公式表示,相对转动的坐标系统——例如绕 y 轴转动,从而自旋 $1/2$  粒子和自旋 1 粒子的态按照表 18-1 和 18-2 变化,则对于自旋 $3/2$  粒子,表中右边的项的线性组合将以适当的方式改变。在同样的转动下,式(18.54)表示的态将像自旋 $1/2$  粒子的态那样变化。其结果仅取决于原来两个粒子的自转性质(即自旋态),而与其角动量的起因一点也没有关系。我们仅利用了这个事实,通过选择一个特殊情况来求出这些公式,在这特殊情况下,其中一个组成部分本身就是由处于对称态的两个自旋 $1/2$  粒子构成的。我们把所有的结果一起列在表 18-6 中,同时把记号“e”和“d”改成“a”和“b”,以强调结论的普遍性。

表 18-6 一个自旋 $1/2$  粒子( $j_a = 1/2$ )和一个自旋 1 粒子( $j_b = 1$ )的合成

$\left  J = \frac{3}{2}, M = +\frac{3}{2} \right\rangle = \left  a, +\frac{1}{2}; b, +1 \right\rangle$
$\left  J = \frac{3}{2}, M = +\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left  a, +\frac{1}{2}; b, 0 \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} \left  a, -\frac{1}{2}; b, +1 \right\rangle$
$\left  J = \frac{3}{2}, M = -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \left  a, +\frac{1}{2}; b, -1 \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left  a, -\frac{1}{2}; b, 0 \right\rangle$
$\left  J = \frac{3}{2}, M = -\frac{3}{2} \right\rangle = \left  a, -\frac{1}{2}; b, -1 \right\rangle$
$\left  J = \frac{1}{2}, M = +\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \left  a, +\frac{1}{2}; b, 0 \right\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} \left  a, -\frac{1}{2}; b, +1 \right\rangle$
$\left  J = \frac{1}{2}, M = -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left  a, +\frac{1}{2}; b, -1 \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} \left  a, -\frac{1}{2}; b, 0 \right\rangle$

假定我们有这样一个一般问题,就是求由两个任意自旋的粒子组成之系统的态。譬如一个粒子为 $j_a$ (所以其 z 分量 $m_a$ 有从 $-j_a$  到 $j_a$  的 $2j_a + 1$  个值),另一个粒子为 $j_b$ (z 分量 $m_b$ 有从 $-j_b$  到 $j_b$  的 $2j_b + 1$  个值)。它们的组合态为 $|a, m_a; b, m_b\rangle$ ,而且有 $(2j_a + 1) \cdot (2j_b + 1)$  个不同的态。那么我们可以得到总自旋为 $J$  的什么样的态呢?

角动量的总  $z$  分量  $M$  等于  $m_a + m_b$ , 而且各态总可以按照  $M$  的次序排列[如式(18.42)]。最大的  $M$  只一个, 它对应于  $m_a = j_a$  和  $m_b = j_b$ , 所以最大的  $M$  就是  $j_a + j_b$ 。这就意味着最大的总自旋  $J$  也等于  $j_a + j_b$ :

$$J = (M)_{\max} = j_a + j_b.$$

对于小于  $(M)_{\max}$  的第一个  $M$  值, 存在两个态( $m_a$  或者  $m_b$  比它的最大值小一个单位)。其中一个态必定贡献属于  $J = j_a + j_b$  相对应的一组态, 余下的一个态则属于与  $J = j_a + j_b - 1$  相对应的一组新态。再下一个  $M$  值(表中从上向下数第 3 个)可以有 3 种方法得出(从  $m_a = j_a - 2$ , 有  $m_b = j_b$ ;  $m_a = j_a - 1$ ,  $m_b = j_b - 1$ ; 以及  $m_a = j_a$ ,  $m_b = j_b - 2$ ), 其中两个属于上面已经提及的那些组, 第 3 个告诉我们还必须把  $J = j_a + j_b - 2$  的各个态包括进去。这种论证一直继续到在我们的表中不再能由进一步减小这些  $m$  中的一个来获得新态为止。

设  $j_b$  是  $j_a$  和  $j_b$  中较小的一个(如果它们相等, 则任取一个), 那么需要的只有  $2j_b + 1$  个  $J$  值(从  $j_a + j_b$  整数级变化到  $j_a - j_b$ )。这就是说, 当两个自旋为  $j_a$  和  $j_b$  的粒子组合时, 系统的总角动量  $J$  可以等于下列值中的任何一个

$$J = \begin{cases} j_a + j_b \\ j_a + j_b - 1 \\ j_a + j_b - 2 \\ \vdots \\ |j_a - j_b| \end{cases} \quad (18.58)$$

(写作  $|j_a - j_b|$  而不写  $j_a - j_b$ , 由此我们可以避免  $j_a \geq j_b$  这个附加条件。)

对每个  $J$  值, 有  $2J + 1$  个不同  $M$  值的态,  $M$  从  $+J$  变到  $-J$ 。每一个这种态都是由具有适当因子的原来的态  $|a, m_a; b, m_b\rangle$  线性组合而成, 这些因子就是关于每个项的 C-G 系数。我们可以把这些系数看作是态  $|j_a, m_a; j_b, m_b\rangle$  在态  $|J, M\rangle$  中所占有的“数量”。所以每个 C-G 系数都有 6 个指标来确定它在表 18-3 和 18-6 之类的公式中的位置。这就是说, 把这些系数称为  $C(J, M; j_a, m_a; j_b, m_b)$ 。我们可以把表 18-6 中第二行的等式写成

$$C\left(\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}; 1, 0\right) = \sqrt{\frac{2}{3}},$$

$$C\left(\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; 1, 1\right) = \sqrt{\frac{1}{3}}.$$

我们在这里不去计算任何其他特殊情况下的这些系数\*。但是, 你们可以在许多书中找到一些表。你可能想亲自试一试其他的特殊情况。接下来要做的应是两个自旋 1 粒子的合成, 我们只把最后的结果列于表 18-7 中。

这些角动量的合成法则在粒子物理学中非常重要, 它们有数不清的应用。遗憾的是, 我们没有时间来考虑更多的例子。

\* 由于我们有了转矩矩阵式(18.35), 大部分工作已经完成了。

表 18-7 两个自旋 1 粒子 ( $j_a = 1, j_b = 1$ ) 的合成

$ J=2, M=+2\rangle =  a, +1; b, +1\rangle$
$ J=2, M=+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}  a, +1; b, 0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}  a, 0; b, +1\rangle$
$ J=2, M=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}  a, +1; b, -1\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}  a, -1; b, +1\rangle + \frac{2}{\sqrt{6}}  a, 0; b, 0\rangle$
$ J=2, M=-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}  a, 0; b, -1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}  a, -1; b, 0\rangle$
$ J=2, M=-2\rangle =  a, -1; b, -1\rangle$
$ J=1, M=+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}  a, +1; b, 0\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}  a, 0; b, +1\rangle$
$ J=1, M=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}  a, +1; b, -1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}  a, -1; b, +1\rangle$
$ J=1, M=-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}  a, 0; b, -1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}  a, -1; b, 0\rangle$
$ J=0, M=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} ( a, +1; b, -1\rangle +  a, -1; b, +1\rangle -  a, 0; b, 0\rangle)$

### § 18-7 附注 1: 转动矩阵的推导\*

对那些想知道细节的人, 我们在这里算出具有自旋 (总角动量) 为  $j$  的系统的一般转动矩阵。实话说, 算出一般情况下的矩阵并不很重要。一旦你有了概念, 你就可以在许多书中的表格里面找到一般的结果。另一方面, 在学到这种课程后, 你也许喜欢看到你甚至的确能够理解诸如式(18.35)这种很复杂的描述角动量的量子力学公式。

我们将 § 18-4 中的论证推广到具有自旋  $j$  的系统上去, 我们把该系统看作由  $2j$  个自旋  $1/2$  粒子组成。 $m = j$  的态是  $|+++++\dots\rangle$  ( $j$  个正号)。对于  $m = j-1$  的情况, 将有  $2j$  个像  $|++\dots+-\rangle$ 、 $|++\dots-+\rangle$  等等这样的项。让我们来考虑具有  $r$  个正号和  $s$  个负号 ( $r+s=2j$ ) 这样一般的情况。在绕  $z$  轴转动的情况下,  $r$  个正号的每个贡献一个  $e^{i\theta R_z}$ 。结果是相位改变了  $i(r/2-s/2)\theta$ 。可见

$$m = \frac{r-s}{2}, \quad (18.59)$$

正像  $j=3/2$  的情形那样, 每个具有确定  $m$  值的态, 必定是所有具有同样  $r$  和  $s$  的态 (即与  $r$  个正号和  $s$  个负号的各种可能排列相对应的态) 以正号的线性组合。我们假定你们能够算出共有  $(r+s)!/r!s!$  个这样的排列。为使各个态都归一化, 我们必须将所得之和除以个数的平方根。我们可以写成

$$\left[ \frac{(r+s)!}{r!s!} \right]^{-\frac{1}{2}} \langle \underbrace{|+++\dots+}_{r} \underbrace{-\dots-}_{s} \rangle + (\text{所有正负号次序的重新排列}) = |j, m\rangle, \quad (18.60)$$

式中

$$j = \frac{r+s}{2}, \quad m = \frac{r-s}{2}, \quad (18.61)$$

如果我们现在用另一种记号, 则会有助于我们的工作。一旦我们用式(18.60)定义了该态,  $r$  和  $s$  这两个数就完全同  $j$  和  $m$  一样定义一个态, 如果我们可写

$$|j, m\rangle = \begin{Bmatrix} r \\ s \end{Bmatrix}, \quad (18.62)$$

则有助于我们掌握有关的线索。这里, 利用等式(18.61), 有

\* 这篇附录的材料最初包括在本讲义的正文里, 我们现在觉得没有必要把这种对于一般情况的详细处理方法包括进去。

$$r = j + m, s = j - m.$$

其次, 我们希望用新的特殊的记号把式(18.60)写成

$$\left| j, m \right\rangle = \begin{Bmatrix} r \\ s \end{Bmatrix} = \left[ \frac{(r+s)!}{r!s!} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left| +\rangle_r \langle -\rangle_s \right\rangle_{\text{排列}}. \quad (18.63)$$

注意, 我们已把前面因子的指数改成 $\pm 1/2$ 了。我们这样做是因为在花括号内正好有 $N = \frac{(r+s)!}{r!s!}$ 项。比较式(18.63)和式(18.60), 显然

$$\left| +\rangle_r \langle -\rangle_s \right\rangle_{\text{排列}}$$

就是下式的一个缩写

$$\frac{\left| +\rangle \cdots \langle -\rangle + \text{所有的重新排列} \right\rangle}{N}.$$

式中 $N$ 是括号内不同项的数目。这种记号之所以方便的道理在于, 我们每进行一次转动, 所有的正号贡献相同的因子, 所以我们得到这个因子的 $r$ 次幂。同样, 不管各项排列的次序如何,  $s$ 个负号项总共贡献 $s$ 次幂的因子。

现在假定我们把系统绕 $y$ 轴转过 $\theta$ 角, 我们想求的是 $R_y(\theta) \begin{Bmatrix} r \\ s \end{Bmatrix}$ 。当 $R_y(\theta)$ 作用在每一个 $|+\rangle$ 时, 得到

$$R_y(\theta) |+\rangle = |+\rangle C + |-\rangle S, \quad (18.64)$$

式中 $C = \cos \frac{\theta}{2}$ ,  $S = -\sin \frac{\theta}{2}$ 。当 $R_y(\theta)$ 作用于每一个 $|-\rangle$ 时, 给出

$$R_y(\theta) |-\rangle = |-\rangle C - |+\rangle S.$$

所以我们所要求的是

$$\begin{aligned} R_y(\theta) \begin{Bmatrix} r \\ s \end{Bmatrix} &= \left[ \frac{(r+s)!}{r!s!} \right]^{\frac{1}{2}} R_y(\theta) |+\rangle_r \langle -\rangle_s_{\text{排列}} = \left[ \frac{(r+s)!}{r!s!} \right]^{\frac{1}{2}} (R_y(\theta) |+\rangle)^r \cdot (R_y(\theta) |-\rangle)^s_{\text{排列}} \\ &= \left[ \frac{(r+s)!}{r!s!} \right]^{\frac{1}{2}} (|+\rangle C + |-\rangle S)^r \cdot (|-\rangle C - |+\rangle S)^s_{\text{排列}}. \end{aligned} \quad (18.65)$$

现在每个二项式都必须展开至适当的幂次, 并将这两个表达式乘在一起。这样将出现 $|+\rangle$ 的从0到 $(r+s)$ 所有幂次的项。我们来看一下所有 $|+\rangle$ 的 $r'$ 次幂的项。我们出现时总是同 $|-\rangle$ 的 $r'$ 次幂项( $r' = 2j - r'$ )相乘。假定我们把所有这些项集中起来, 对一种排列而言, 它们有个包含二项式展开因子以及因子 $C$ 和 $S$ 的数字系数。假定我们把系数称为因子 $A_{r'}$ , 则式(18.65)等同于

$$R_y(\theta) \begin{Bmatrix} r \\ s \end{Bmatrix} = \sum_{r'=0}^{r+s} A_{r'} |+\rangle^{r'} \cdot |-\rangle^{s'}_{\text{排列}}. \quad (18.66)$$

现在以因子 $[(r'+s')! / r'! s'!]^{1/2}$ 除 $A_{r'}$ , 并称其商为 $B_{r'}$ 。式(18.66)就等于

$$R_y(\theta) \begin{Bmatrix} r \\ s \end{Bmatrix} = \sum_{r'=0}^{r+s} B_{r'} \left[ \frac{(r'+s')!}{r'! s'!} \right]^{\frac{1}{2}} |+\rangle^{r'} \cdot |-\rangle^{s'}_{\text{排列}}. \quad (18.67)$$

(我们说, 此式定义了 $B_{r'}$ , 条件是只要式(18.67)给出与(18.65)中相同的表达。)

由 $B_{r'}$ 的这个定义, 式(18.67)右边剩下的因子正好就是 $\begin{Bmatrix} r' \\ s' \end{Bmatrix}$ , 所以我们有

$$R_y(\theta) \begin{Bmatrix} r \\ s \end{Bmatrix} = \sum_{r'=0}^{r+s} B_{r'} \begin{Bmatrix} r' \\ s' \end{Bmatrix}, \quad (18.68)$$

其中 $s'$ 总是等于 $r+s-r'$ 。当然, 这意味着系数 $B_{r'}$ 就是我们所要求的矩阵元。即

$$\begin{Bmatrix} r' \\ s' \end{Bmatrix} R_y(\theta) \begin{Bmatrix} r \\ s \end{Bmatrix} = B_{r'}, \quad (18.69)$$

现在我们只需要完成代数运算来得出各个 $B_{r'}$ 。比较式(18.63)和(18.67)——并记住 $r'+s' = r+s$ ——我们看到 $B_{r'}$ 就是下式中 $a^r b^{s'}$ 的系数

$$\left( \frac{r'! s'!}{r! s!} \right)^{\frac{1}{2}} (aC + bS)^r (bC - aS)^{s'}. \quad (18.70)$$

剩下的繁琐工作是将上式依二项式定理展开，并把  $a$  和  $b$  的给定幕次的项集中起来，如果你把它全部计算出来，你就得到式(18.70)中  $a^{r'} b^{s'}$  的系数为

$$\left(\frac{r'! s'!}{r! s!}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_k (-1)^k S^{-r'+2k} C^{s'-2k} \cdot \frac{r!}{(r-r'+k)! (r'-k)!} \cdot \frac{s!}{(s-k)! k!}. \quad (18.71)$$

求和遍及所有使阶乘中的项等于或大于 0 的整数  $k$  值。于是这个表示式就是我们要求的矩阵元。

最后利用

$$r = j + m, r' = j + m', s = j - m, s' = j - m',$$

我们可以回到原来用  $j$ ,  $m$  和  $m'$  表示的记号。作此代换，我们得到 § 18-4 中的式(18.34)。

## § 18-8 附注 2：光子发射中的宇称守恒

在本章 § 18-1 中，我们曾考虑过原子从自旋 1 的激发态跃进到自旋 0 的基态时光的发射。如果激发态具有朝上的自旋 ( $m = +1$ )，它能沿  $+z$  轴发射一个 RHC 光子，或沿  $-z$  轴发射一个 LHC 光子。我们称此光子的两种状态为  $|R_{\text{向上}}\rangle$  及  $|L_{\text{向上}}\rangle$ ，这些态没有一个具有确定的宇称。若  $\hat{P}$  为宇称算符， $\hat{P}|R_{\text{向上}}\rangle = |L_{\text{向上}}\rangle$ ， $\hat{P}|L_{\text{向上}}\rangle = |R_{\text{向上}}\rangle$ 。

那么我们以前关于处在确定能量状态的原子，必定具有确定的宇称，以及在原子的过程中宇称是守恒的证明又怎样了呢？是否这个问题中的终态（发射一个光子后的态）必须要有确定的宇称呢？如果我们考虑的整个终态，它包含向所有角度发射光子的振幅，那确实如此。在 § 18-1 中，我们所考虑的只是整个终态的一个部分而已。

如果我们希望只查看那些确实具有确定宇称的终态，例如，考虑终态  $|\psi_F\rangle$ ，它具有某个振幅  $\alpha$  沿  $+z$  轴发射 RHC 光子以及某个振幅  $\beta$  沿  $-z$  轴发射 LHC 光子，我们可以写为

$$|\psi_F\rangle = \alpha|R_{\text{向上}}\rangle + \beta|L_{\text{向上}}\rangle. \quad (18.72)$$

对这个态作宇称操作，给出

$$\hat{P}|\psi_F\rangle = \alpha|L_{\text{向下}}\rangle + \beta|R_{\text{向下}}\rangle. \quad (18.73)$$

若  $\beta = \alpha$  或  $\beta = -\alpha$ ，则该态就是  $\pm|\psi_F\rangle$ ，所以具有偶宇称的终态是

$$|\psi_F^+\rangle = \alpha(|R_{\text{向上}}\rangle + |L_{\text{向下}}\rangle), \quad (18.74)$$

而具有奇宇称的终态是

$$|\psi_F^-\rangle = \alpha(|R_{\text{向上}}\rangle - |L_{\text{向下}}\rangle). \quad (18.75)$$

接下来我们要考虑从奇宇称的激发态到偶宇称的基态的衰变。如果宇称确定守恒，则光子的终态必定具有奇宇称，它必定是式(18.75)表示的态。如果发现  $|R_{\text{向上}}\rangle$  的振幅是  $\alpha$ ，则发现  $|L_{\text{向下}}\rangle$  的振幅为  $-\alpha$ 。

现在注意当我们绕  $y$  轴转动  $180^\circ$  时会发生什么情况。原子的初始激发态变为一个  $m = -1$  的态（根据表 17-2 态不改变符号）。终态的转动给出

$$R_y(180^\circ)|\psi_F^-\rangle = \alpha(|R_{\text{向下}}\rangle - |L_{\text{向上}}\rangle). \quad (18.76)$$

将此式与式(18.75)相比较，你会发现，对于假设的终态宇称而言，从  $m = -1$  的初态得到一个沿  $-z$  轴的 LHC 光子的振幅，与从  $m = +1$  的初态得到一个 RHC 光子的振幅相差一个负号。这就同我们在 § 18-1 中所得到的结果相一致。

# 第 19 章 氢原子与周期表

## § 19-1 氢原子的薛定谔方程

在量子力学的历史上,最引人注目的成就是:对一些简单原子的光谱细节的认识,以及对化学元素表中发现的周期性的认识。在这一章中,我们的量子力学终于讲到这些重要的成就,特别是对氢原子光谱的解释。同时我们将对化学元素的神秘性质作出定性解释。我们将通过详细研究氢原子中电子的行为来做这些——这是我们第一次根据第 16 章所建立的概念详细地计算(振幅)在空间的分布。

为了完整地描述氢原子,我们必须描述质子和电子两者的运动。在量子力学中,也可以像经典力学那样,把每个粒子的运动描述为相对质心的运动。但我们不这样做。我们将只讨论这样一种近似情况,就是认为质子非常重,从而可把它看作固定在原子的中心。

我们还将作另一个近似,就是不考虑电子具有自旋以及不应用相对论力学规律来描述。因为我们采用非相对论性的薛定谔方程并且忽略磁效应,所以对于我们这样的处理,需要作一些小的修正。小的磁效应之所以存在是因为从电子的观点来看,质子是一个环流电荷,它产生一个磁场。在磁场中,自旋朝上的电子和自旋朝下的电子具有不同的能量。原子能量将相对于我们这里所算得的值稍有移动。我们忽略这一小的能量移动。此外,我们还得想象电子犹如一个陀螺仪在空间运动,始终保持相同的自旋方向。因为我们考虑的是一个在空间的自由原子,所以其总角动量守恒。在我们所作的近似中,我们将假定电子自旋角动量保持恒定不变,因此其他一切原子角动量——通常所谓的“轨道”角动量——也守恒。作为一个很好的近似,电子在氢原子中像一个没有自旋的粒子那样运动——运动的角动量是一个常数。

由这些近似,在空间不同地点找到电子的振幅可以用一个空间位置和时间的函数来表示。设  $\psi(x, y, z, t)$  为时刻  $t$  在某处找到电子的振幅。根据量子力学,这振幅随时间的变化率由哈密顿算符作用于同一函数上给出,由第 16 章,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi, \quad (19.1)$$

而

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r). \quad (19.2)$$

式中  $m$  为电子质量,  $V(r)$  为电子在质子静电场中的势能。当电子距离质子很远时取  $V=0$ , 我们可以写出\*

\* 电量  $e$  与国际单位制电量  $q_0$ (库仑)的关系是,  $e^2 = q_0^2 / 4\pi\epsilon_0$ 。

$$V = -\frac{e^2}{r}.$$

波函数  $\psi$  必满足方程式

$$i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi - \frac{e^2}{r} \psi. \quad (19.3)$$

我们要求具有确定能量的状态, 所以试图得到具有下述形式的解

$$\psi(r, t) = e^{-i(\hbar/E)t} \cdot \psi(r). \quad (19.4)$$

于是函数  $\psi(r)$  必是下面方程之解:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = \left(E + \frac{e^2}{r}\right) \psi, \quad (19.5)$$

式中  $E$  是某个常数——原子的能量。

由于势能项只与半径有关, 所以在极坐标中解这个方程比在直角坐标中简便得多。在直角坐标中拉普拉斯算符由下式定义

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

我们想改用图 19-1 所表示的坐标  $r, \theta, \phi$ , 它们与坐标  $x, y, z$  之间的关系为

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta.$$

代数计算甚为冗长, 但最后你可以证明对任意函数  $f(r) = f(r, \theta, \phi)$ ,

$$\nabla^2 f(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rf) + \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \right\}. \quad (19.6)$$

所以用极坐标,  $\psi(r, \theta, \phi)$  所要满足的方程为

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \psi) + \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right\} = -\frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \psi. \quad (19.7)$$

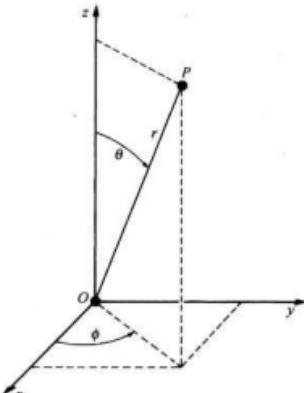


图 19-1 点  $P$  的球极坐标  $r, \theta, \phi$

## § 19-2 球 对 称 解

让我们首先设法找出一些非常简单的函数, 它们满足令人讨厌的方程式(19.7)。虽然一般说来, 波函数  $\psi$  不仅与半径  $r$  有关, 而且与角度  $\theta, \phi$  有关, 但是, 我们可以看一下是否可能存在一种特殊情况, 这时  $\psi$  与角度无关。对于与角度无关的波函数, 如果你转动坐标系, 振幅一点也不会改变。这就意味着角动量的所有分量为零。这样的  $\psi$  必定与总角动量为零的态相对应。(实际上, 只是轨道角动量为零, 因为电子仍有自旋, 但我们忽略这部分角动量。) 轨道角动量为零的状态有其特定名称, 称为“ $s$  态”——你可以记住“ $s$

是(英文)球对称”的第一个字母\*。

现在如果  $\psi$  将不依赖于  $\theta$  和  $\phi$ , 那么整个拉普拉斯算符只包含第一项, 方程式(19.7)大为简化:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi) = -\frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \psi. \quad (19.8)$$

在开始解这类方程之前, 最好作某种标度变换, 以除去多余的常数如  $e^2$ 、 $m$  和  $\hbar$ 。这样, 代数运算就较为简单。若我们作如下的代换:

$$r = \frac{\hbar^2}{me^2} \rho, \quad (19.9)$$

及

$$E = \frac{me^4}{2\hbar^2} \epsilon, \quad (19.10)$$

则式(19.8)变为(两边乘以  $\rho$  后)

$$\frac{d^2(\rho\psi)}{d\rho^2} = -\left(\epsilon + \frac{2}{\rho}\right)\rho\psi. \quad (19.11)$$

这些标度变换意味着, 我们以“自然”原子单位的倍数来量度距离  $r$  及能量  $E$ 。这就是  $\rho = r/r_B$ , 这里  $r_B = \hbar^2/me^2$  称为“玻尔半径”, 约为  $0.528 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ )。同样,  $\epsilon = E/E_R$ , 其中  $E_R = me^4/2\hbar^2$ , 此能量称为“里德伯”能量, 约为  $13.6 \text{ eV}$ 。

既然方程两边都有乘积  $\rho\psi$ , 那么计算  $\rho\psi$  要比计算  $\psi$  本身来得方便。设

$$\rho\psi = f, \quad (19.12)$$

则我们得到形式上更为简单的方程

$$\frac{d^2f}{d\rho^2} = -\left(\epsilon + \frac{2}{\rho}\right)f. \quad (19.13)$$

现在我们必须找到某个函数  $f$ , 使它满足方程(19.13), ——换句话说, 我们必须解一个微分方程。遗憾的是, 没有一个很有用的解任何微分方程的一般方法。你只能浪费时间。我们的方程并不容易解, 但人们发现可以用下面的步骤来求解。首先, 用两个函数的乘积来代替  $f$ (它是  $\rho$  的某一函数),

$$f(\rho) = e^{-\alpha\rho} \cdot g(\rho). \quad (19.14)$$

这只是意味着从  $f(\rho)$  中分解出因子  $e^{-\alpha\rho}$ 。无疑对任何函数  $f(\rho)$  总可以这样做, 这就是把我们的问题变为寻找恰当的函数  $g(\rho)$ 。

将式(19.14)代入式(19.13), 我们得到下列关于  $g$  的方程

$$\frac{d^2g}{d\rho^2} - 2\alpha \frac{dg}{d\rho} + \left(\frac{2}{\rho} + \epsilon + \alpha^2\right)g = 0. \quad (19.15)$$

\* 因为这些特定名称是原子物理学常用词汇的一部分, 所以你必须记住这些词汇。在本章末, 我们将其汇集在一个小“字典”, 帮助你们记忆。

因  $a$  可自由选取, 所以可设

$$a^2 = -\epsilon, \quad (19.16)$$

于是得到

$$\frac{d^2g}{dp^2} - 2a \frac{dg}{dp} + \frac{2}{\rho} g = 0. \quad (19.17)$$

你们可能认为这个方程并不比式(19.13)更好对付, 但令人高兴的是新方程很容易用  $\rho$  的幂级数解出来。(原则上方程式(19.13)也可以这样解, 但要困难得多。) 我们讲式(19.17)能为某个  $g(\rho)$  所满足,  $g(\rho)$  可以写成下列级数:

$$g(\rho) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \rho^k, \quad (19.18)$$

式中的  $a_k$  是常系数。现在我们所要做的就是找出一组无限多个合适的系数! 让我们来验证一下这样的解是可行的。 $g(\rho)$  的一级微商为

$$\frac{dg}{dp} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k k \rho^{k-1},$$

二级微商为

$$\frac{d^2g}{dp^2} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k k(k-1) \rho^{k-2}.$$

把这些表示式用于式(19.17), 得

$$\sum_{k=1}^{\infty} k(k-1)a_k \rho^{k-2} - \sum_{k=1}^{\infty} 2ak a_k \rho^{k-1} + \sum_{k=1}^{\infty} 2a_k \rho^{k-1} = 0. \quad (19.19)$$

显然还看不出我们已经成功了, 我们还得一步一步算下去。如果我们用一个等式来代替第一个求和项, 情况会显得好些。既然这个求和中的第一项为零, 我们可以将各个  $k$  换成  $k+1$  而丝毫不影响这一无限级数, 这样改换后, 第一个求和完全可以写成

$$\sum_{k=1}^{\infty} (k+1)ka_{k+1} \rho^{k-1},$$

现在我们可以把所有的求和放在一起, 得到

$$\sum_{k=1}^{\infty} [(k+1)ka_{k+1} - 2ak a_k + 2a_k] \rho^{k-1} = 0. \quad (19.20)$$

这一级数必须对所有可能的  $\rho$  值都为零。这只有当  $\rho$  的各次幂的系数分别为零时才可能。如果对所有的  $k \geq 1$  我们能找到满足下述方程的一组  $a_k$ ,

$$(k+1)ka_{k+1} - 2(ak-1)a_k = 0. \quad (19.21)$$

则我们将得到氢原子的解。这很容易办到。取任意  $a_1$ , 于是由下式产生所有其他系数

$$a_{k+1} = \frac{2(ak-1)}{k(k+1)} a_k. \quad (19.22)$$

由此式你将得出  $a_2, a_3, a_4$  等等, 每一对当然都满足式(19.21), 我们得到了一个满足式

(19.17)的级数  $g(\rho)$ 。我们可以用它构成满足薛定谔方程的  $\psi$ 。注意，这个解取决于设定的能量(由  $\alpha$  表示)，但对每个  $\epsilon$  值，都有一个相应的级数。

虽然我们有了一个解，但它在物理上代表什么呢？通过观察远离质子(大的  $\rho$  值)处发生的情况，我们可以得到一些概念。在远处，级数中的高次项最为重要，所以我们应看一下对于大的  $k$  会出现什么情况。当  $k \gg 1$  时，等式(19.22)近似地为

$$a_{k+1} = \frac{2\alpha}{k} a_k,$$

这意味着

$$a_{k+1} \approx \frac{(2\alpha)^k}{k!} a_1^*, \quad (19.23)$$

但这些数只是  $e^{+2\alpha\rho}$  的级数展式中的系数。函数  $g$  是一个迅速增加的指数函数。即使将它与  $e^{-n\rho}$  结合以得出  $f(\rho)$ ——参看式(19.14)——当  $\rho$  大时，它给出的  $f(\rho)$  的解仍像  $e^{n\rho}$  那样。我们找到了一个数学上的解，但它并不是一个物理理解。这个解相当于电子靠近质子的可能非常小的情况！在半径  $\rho$  很大的地方更可能找到电子。而我们知道，当  $\rho$  大时束缚电子的波函数必须趋于零。

我们必须考虑是否有解决此问题的方法。有的。就是观察！如果碰巧  $\alpha$  等于  $1/n$ ，这里  $n$  是任意整数，则式(19.22)将使得  $a_{n+1} = 0$ 。所有更高的项也将为零。我们就不再有一个无限级数，而是一个有限的多项式。因任何多项式均比  $e^{n\rho}$  增加得慢，所以项  $e^{-n\rho}$  终将迫使  $f$  下降，当  $\rho$  大时函数  $f$  将为零。只有当  $\alpha = 1/n$ ,  $n = 1, 2, 3, 4$  等等时，才有束缚态的解。

回顾式(19.16)，我们看到对于球对称的波动方程，只有当

$$-\epsilon = 1, \frac{1}{4}, \frac{1}{9}, \frac{1}{16}, \dots, \frac{1}{n^2}, \dots$$

时，才能存在束缚态解。允许的能量就是这些分数乘以里德伯常数  $E_R = me^4/2\hbar^2$ ，或者说第  $n$  个能级的能量是

$$E_n = -E_R \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (19.24)$$

顺便指出，对于能量为负值并不难理解。能量之所以为负，是由于当我们选定把势能写成  $V = -e^2/r$  时，我们把电子在远离质子处的能量取作能量的零点。当电子靠近质子时，它的能量减少，所以在零以下。当  $n = 1$  时能量最小(最负)，它随  $n$  增加而增至零。

在量子力学发现以前，从氢原子光谱的实验研究得知氢原子的能级可以用式(19.24)来表示，从观察得出的  $E_R$  约为 13.6 eV。于是玻尔设计了一个(原子)模型，该模型给出了同样的方程，并且预言  $E_R$  应为  $me^4/2\hbar^2$ ，而薛定谔理论能从电子运动的基本方程重新得到了这个结果，这是该理论的第一个巨大成就。

现在我们已经解出了第一个原子，让我们看看所得到的解的性质。把各部分合在一起，每一个解都像这样：

\* 原文少  $a_1$ 。——译者注

$$\psi_n = \frac{f_n(\rho)}{\rho} = \frac{e^{-\rho/n}}{\rho} g_n(\rho), \quad (19.25)$$

式中

$$g_n(\rho) = \sum_{k=1}^n a_k \rho^k, \quad (19.26)$$

并且

$$a_{k+1} = \frac{2\left(\frac{k}{n}-1\right)}{k(k+1)} a_k. \quad (19.27)$$

只要我们关心的主要是在不同位置找到电子的相对概率,那么对  $a_1$  可取我们想要的任何数值。我们也可令  $a_1 = 1$ 。(人们经常选取  $a_1$  以使波函数“归一化”,使得在原子里面任何地方找到电子的概率总和等于 1。目前我们没有必要去这样做。)

就最低的能量状态而言,  $n = 1$ , 并且

$$\psi_1(\rho) = e^{-\rho}. \quad (19.28)$$

对于处在基态(最低能量的状态)的氢原子,在任意位置找到电子的振幅随电子离开质子的距离作指数式下降。电子在质子所在处最容易被发现,其特征扩展距离大约为 1 个  $\rho$  的单位,或约为一个玻尔半径  $r_B$ 。

取  $n = 2$  得到下一个较高的能级。这个状态的波函数有两项,它为

$$\psi_2(\rho) = \left[1 - \frac{\rho}{2}\right] e^{-\frac{\rho}{2}}, \quad (19.29)$$

再下一个能级的波函数为

$$\psi_3(\rho) = \left[1 - \frac{2\rho}{3} + \frac{2}{27}\rho^2\right] e^{-\frac{\rho}{3}}. \quad (19.30)$$

图 19-2 中画出了前 3 个能级的波函数。你们可以看出总的趋势。所有的波函数在  $\rho$  大时都振动几次后就很快趋近于零。事实上,“凹凸”的数目正好等于  $n$ ——如果你愿意的话也可说  $\psi_n$  通过零点的次数为  $n - 1$ 。

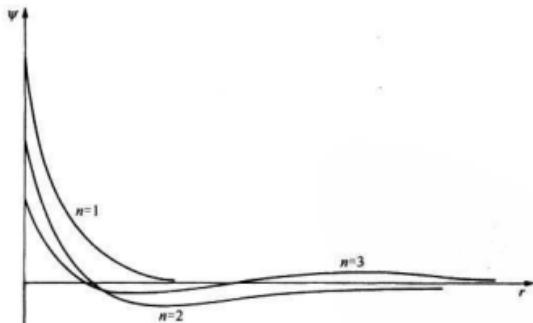


图 19-2 氢原子前 3 个  $l = 0$  的态的波函数(标度的选择使总概率相等)

### § 19-3 具有角度依赖关系的状态

对  $\psi(r)$  所描写的状态，我们发现找到电子的概率幅是球对称的——只取决于电子到质子的距离  $r$ 。这些状态的轨道角动量为零。现在我们应该查问一下可能与某些角度有依赖关系的状态。

如果愿意，我们可以直接研究怎样去求满足微分方程式(19.7)的、以  $r$ ,  $\theta$  和  $\phi$  为变量的函数这一严格的数学问题——加上附加的物理条件，唯一可接受的函数是当  $r$  大时趋于零的函数。你们将发现在许多书中都是这样处理的。利用我们已有的关于振幅如何依赖于空间角度的知识，我们打算采取一条捷径。

处于任一特定状态的氢原子，是一个具有确定“自旋” $j$  的粒子， $j$  是总角动量量子数。该“自旋”的一部分来自电子的固有自旋，另一部分来自电子的运动。因为这两部分独立地起作用（作为一个很好的近似），所以我们仍将不理自旋部分而只考虑“轨道”角动量。然而这种轨道运动的行为很像自旋。例如，若轨道量子数为  $l$ ，则角动量的  $z$  分量可以为： $l, l-1, l-2, \dots, -l$ 。（我们照例以  $\hbar$  为单位进行量度。）而且，我们已经得出的转动矩阵及其他性质仍旧适用。（从现在起我们真正忽略电子的自旋，当我们谈到“角动量”时，我们仅仅指轨道部分。）

鉴于电子在其中运动的势场  $V$  仅取决于  $r$ ，而与  $\theta$  或  $\phi$  无关，哈密顿在所有转动下都是对称的。因此角动量及其所有分量都守恒。（这对在任何“中心力场”——只依赖于  $r$  的势场——中的运动来说都是正确的，因而并不是库仑势  $e^2/r$  的独有特性。）

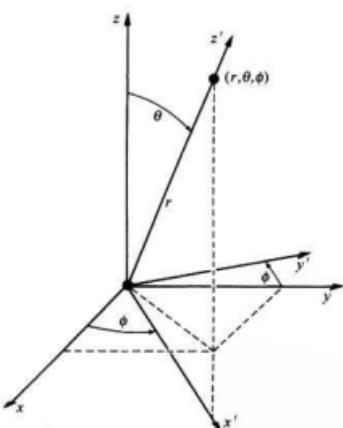


图 19-3 点  $(r, \theta, \phi)$  位于  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  坐标系的  $z'$  轴上

现在让我们来考虑电子的一些可能状态，这些态的内在角结构由量子数  $l$  表征。取决于总角动量相对  $z$  轴的“取向”的角动量  $z$  分量为  $m$ ， $m$  取  $+l$  到  $-l$  之间  $2l+1$  个可能值中的一个。设  $m=1$ ，那么在  $z$  轴上某个距离  $r$  处找到电子的振幅是多大呢？零。一个在  $z$  轴上的电子不可能有任何围绕  $z$  轴的轨道角动量。好，假定  $m=0$ ，那么在离质子的每一个距离处找到电子的振幅可能不为零，我们称此振幅为  $F_l(r)$ ，它就是原子处在状态  $|l, 0\rangle$  时沿  $z$  轴向上  $r$  处找到电子的振幅。态  $|l, 0\rangle$  指的是电子具有轨道自旋  $l$  及  $z$  分量  $m=0$ 。

如果我们知道了  $F_l(r)$ ，我们就知道了一切。对于任何状态  $|l, m\rangle$ ，我们知道在原子内部任何地方找到电子的振幅  $\psi_{l,m}(r)$ 。怎么知道呢？注意，假定原子处在  $|l, m\rangle$  状态，那么在角度  $\theta, \phi$  及离原点距离  $r$  处找到电子的振幅是什么呢？在该角度上放一个新的  $z$  轴（参看图 19-3），设为  $z'$ 。

试问在新坐标轴  $z'$  上  $r$  处找到电子的振幅是什么呢？我们知道，除非角动量的  $z'$  分量（称为  $m'$ ）为零，否则沿  $z'$  轴不能找到电子。但当  $m'=0$  时，沿  $z'$  轴找到电子的振幅为  $F_l(r)$ 。因

此,该结果是两个因子的乘积。第一个因子是一个沿  $z$  轴的处于态  $|l, m\rangle$  的原子相对于  $z'$  轴处于态  $|l, m' = 0\rangle$  的振幅。用  $F_l(r)$  乘这个振幅,就得到相对原来的坐标轴在  $(r, \theta, \phi)$  处找到电子的振幅  $\psi_{l, m}(r)$ 。

让我们把这个振幅写出来。我们早已算出了转动的变换矩阵。为从坐标系  $x, y, z$  变换到图 19-3 所示的坐标系  $x', y', z'$ ,可以先绕  $z$  轴旋转角度  $\phi$ ,然后绕新的  $y$  轴( $y'$ )旋转角度  $\theta$ 。这个组合转动为乘积

$$R_y(\theta)R_z(\phi).$$

转动后找到  $l, m' = 0$  的态的振幅为

$$\langle l, 0 | R_y(\theta)R_z(\phi) | l, m \rangle. \quad (19.31)$$

于是我们的结果为

$$\psi_{l, m}(r) = \langle l, 0 | R_y(\theta)R_z(\phi) | l, m \rangle F_l(r). \quad (19.32)$$

轨道运动只能具有整数的  $l$  值。(如果电子能在  $r \neq 0$  的任何地方被找到,那么在此方向就具有  $m = 0$  的振幅,而  $m = 0$  的态仅对整数自旋才存在。)关于  $l = 1$  的转动矩阵由表 17-2 给出。对于更大的  $l$ ,可以用我们在第 18 章所得出的一般公式。 $R_z(\phi)$  和  $R_y(\theta)$  的矩阵是分别列出的,但是你们知道如何把它们组合起来。一般说来,应先从态  $|l, m\rangle$  出发,用  $R_z(\phi)$  作用以得到新的态  $R_z(\phi)|l, m\rangle$ (它正好就是  $e^{im\phi}|l, m\rangle$ )。然后再将  $R_y(\theta)$  作用于这个态而得到态  $R_y(\theta)R_z(\phi)|l, m\rangle$ 。最后乘以  $\langle l, 0 |$  就给出矩阵元式(19.31)。

转动操作的矩阵元是  $\theta$  和  $\phi$  的函数。式(19.31)所出现的特殊函数也常出现在许多类型的问题中,这些问题涉及球面几何学中的波,因此给它一个专门名称。注意,并非大家都采用相同的规定,但最常用的一个是

$$\langle l, 0 | R_y(\theta)R_z(\phi) | l, m \rangle \equiv a Y_{l, m}(\theta, \phi). \quad (19.33)$$

函数  $Y_{l, m}(\theta, \phi)$  称为球谐函数,而  $a$  只是一个数字因子,它取决于对  $Y_{l, m}$  所选取的定义。对于通常的定义是

$$a = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}. \quad (19.34)$$

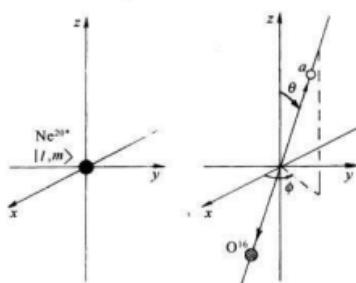
用此记号,氢原子波函数可写成

$$\psi_{l, m}(r) = a Y_{l, m}(\theta, \phi) F_l(r). \quad (19.35)$$

角度函数  $Y_{l, m}(\theta, \phi)$  不仅在许多量子力学问题中是重要的,而且在经典物理的许多出现算符  $\nabla^2$  的领域中,例如电磁学中,也是很重要的。作为它们在量子力学中的应用的另一例子,考虑  $\text{Ne}^{20}$  激发态的衰变(诸如上章所讨论的)。 $\text{Ne}^{20}$  通过发射一个  $\alpha$  粒子而衰变为  $\text{O}^{16}$ ,即



假定激发态具有某自旋  $l$ (必定是整数),并且角动量的  $z$  分量为  $m$ 。我们现在可以提出如下问题:给定  $l$  和  $m$ ,则发现  $\alpha$  粒子在与  $z$  轴成  $\theta$  角、与  $xz$  平面成  $\phi$  角的方向(如图 19-4 所示)上离去的振幅是怎样的?

图 19-4  $\text{Ne}^{20*}$  激发态的衰变

为了解此问题, 我们首先作下述观察。 $\alpha$  粒子沿  $z$  轴笔直向上的衰变必然来自  $m = 0$  的态。这是由于  $\text{O}^{16}$  和  $\alpha$  粒子两者的自旋均为零的缘故, 而且其运动不能有任何对  $z$  轴的角动量。让我们称这种振幅为  $a$ (单位立体角)。于是为求图 19-4 所示的任意角度上衰变的振幅, 我们只需知道给定的初态在衰变方向具有零角动量的振幅。在  $\theta$  和  $\phi$  方向衰变的振幅是  $a$  乘以相对  $z$  轴的态  $|l, m\rangle$  在相对  $z'$ (衰变方向)的态  $|l, 0\rangle$  的振幅。这后一振幅正是式(19.31)中所表示的。所以在  $\theta, \phi$  方向见到  $\alpha$  粒子的概率是

$$P(\theta, \phi) = a^2 |\langle l, 0 | R_y(\theta)R_z(\phi) | l, m \rangle|^2.$$

作为一个例子, 考虑一个具有  $l = 1$  以及各个  $m$  值的初态。由表 17-2 可知其所需要的振幅, 它们是:

$$\begin{aligned} \langle 1, 0 | R_y(\theta)R_z(\phi) | 1, +1 \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{i\phi}, \\ \langle 1, 0 | R_y(\theta)R_z(\phi) | 1, 0 \rangle &= \cos \theta, \\ \langle 1, 0 | R_y(\theta)R_z(\phi) | 1, -1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{-i\phi}. \end{aligned} \quad (19.36)$$

这些就是 3 个可能的角分布振幅——视初始核的  $m$  值而定。

像式(19.36)那样的振幅是经常出现的, 而且非常重要, 所以有几个名称。如果角分布振幅正比于这 3 个函数中的任一个或者正比于它们的任何一种线性组合, 我们就称“该系统的轨道角动量为 1”。或者我们可以说, “ $\text{Ne}^{20*}$  发射一个  $p$  波的  $\alpha$  粒子。”或者说, “ $\alpha$  粒子在  $l = 1$  的状态被发射。”因为有许多方式来说明同一事情, 所以最好有一本字典。如果你希望明了其他物理学家谈论些什么, 你就不得不记住这些语言。表 19-1 给出了轨道角动量的字典。

如果轨道角动量为零, 那么当你转动坐标系时没有什么改变, 而且也不随角度变化——对角度的“依赖关系”就是一常数, 比方说 1。这个态也称为“ $s$  态”, 而且就角度依赖关系来说只有一个这样的态。如果轨道角动量为 1, 那么与角度变量有关的振幅可以为上述 3 个函数中的任一个——取决于  $m$  之值——或者可以是一个线性组合。这些态称为“ $p$  态”, 共有 3 个。如果轨道角动量是 2, 则有 5 个所示的函数。任何线性组合称为“ $l = 2$ ”或“ $d$  波”振幅, 现在你们可立即猜出下一个字母——在  $s, p, d$  以后应出现什么呢? 当然是  $f, g, h$  等等, 照字母顺序排列下去! 这些字母并不代表什么意思。(它们曾代表某些意义——它们分别表示原子光谱中的“锐线”、“主线”、“漫线”及“基线”。但这些是当时人们还不知道这些线的来源所定的名称。 $f$  之后就没有特定的名称, 所以我们现在只是按  $g, h$  等等继续下去。)

表中的角函数有几个名称——在定义中有时对前面的数字因子也采用略微不同的规定。这些函数有时称为“球谐函数”, 并写为  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ ; 有时也写作  $P_l^m(\cos \theta)e^{im\phi}$ , 如果  $m = 0$ , 就简单地写为  $P_l(\cos \theta)$ 。函数  $P_l(\cos \theta)$  称为以  $\cos \theta$  为变量的“勒让德多项式”, 而函数  $P_l^m(\cos \theta)$  称为“连带勒让德函数”。在许多书中你们都可找到有关这些函数的表。

表 19-1 轨道角动量的字典 ( $l = j =$  一个整数)

轨道角动量 $l$	$z$ 分量 $m$	振幅的角度依赖关系	名称	状态数	轨道字称
0	0	$1$	$s$	1	+
1	$\begin{cases} +1 \\ 0 \\ -1 \end{cases}$	$\begin{cases} -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{i\phi} \\ \cos \theta \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{-i\phi} \end{cases}$	$p$	3	-
2	$\begin{cases} +2 \\ +1 \\ 0 \\ -1 \\ -2 \end{cases}$	$\begin{cases} \frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \theta e^{2i\phi} \\ \frac{\sqrt{6}}{2} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi} \\ \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ -\frac{\sqrt{6}}{2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} \\ \frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \theta e^{-2i\phi} \end{cases}$	$d$	5	+
3	$\begin{cases} 0 \\ 1 \\ 2 \end{cases}$	$\begin{cases} \langle l, 0   R_z(\theta) R_s(\phi)   l, m \rangle \\ = Y_{l, m}(\theta, \phi) \\ = P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \end{cases}$	$f$ $g$ $h$	$2l+1$	$(-1)^l$
4					
5					
...					

顺便请注意, 对给定  $l$  的所有函数都具有这种性质, 它们有相同的字称——在反演时, 对奇数  $l$ , 它们改变符号; 而对偶数  $l$ , 它们不改变符号。所以我们可以把轨道角动量为  $l$  的态的字称写成  $(-1)^l$ 。

正如我们已经知道的, 这些角分布可能涉及核衰变或某种别的过程, 或在氢原子中某处找到电子的振幅分布。例如, 若一电子处于  $p$  态 ( $l = 1$ ), 则找到它的振幅可能以多种方式依赖于角度——但都为表 19-1 中  $l = 1$  的 3 个函数的线性组合。让我们看一下  $\cos \theta$  的情形, 这是很有意思的。这意味着在上半部分 ( $\theta < \pi/2$ ) 振幅是正的, 而在下半部分 ( $\theta > \pi/2$ ) 振幅是负的, 当  $\theta = 90^\circ$  时振幅为 0。将此振幅平方, 我们看到, 找到电子的概率随角  $\theta$  的变化如图 19-5 所示——与  $\phi$  无关。这种角分布说明了这样的事实, 在分子键联中, 处在  $l = 1$  的态的电子对另一个原子的吸引与方向有关——它是化学吸引的定向原子价的来源。

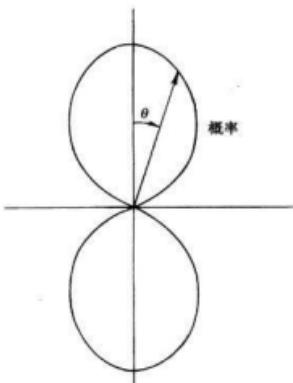


图 19-5  $\cos^2 \theta$  在极坐标中的曲线图。它是处于  $l = 1, m = 0$  的原子态中, 在相对于  $z$  轴的不同角度处 (对一定的  $r$ ) 找到电子的相对概率

## § 19-4 氢原子的一般解

在式(19.35)中我们已经把氢原子的波函数写为

$$\psi_{l, m}(r) = a Y_{l, m}(\theta, \phi) F_l(r). \quad (19.37)$$

这些波函数必定是微分方程式(19.7)的解。让我们看看这意味着什么。将式(19.37)代入(19.7),得:

$$\begin{aligned} \frac{Y_{l,m}}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2}(rF_l) + \frac{F_l}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y_{l,m}}{\partial \theta} \right) + \frac{F_l}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y_{l,m}}{\partial \phi^2} \\ = -\frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) Y_{l,m} F_l. \end{aligned} \quad (19.38)$$

现用  $r^2/F_l$  与上式相乘并重新整理,结果为

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y_{l,m}}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y_{l,m}}{\partial \phi^2} \\ = - \left[ \frac{r^2}{F_l} \left\{ \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2}(rF_l) + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \right\} \right] Y_{l,m}. \end{aligned} \quad (19.39)$$

此方程的左边部分仅与  $\theta, \phi$  有关,而与  $r$  无关。不论我们对  $r$  取什么值,左边部分都不变。右边也必然是这样。虽然方括号内的量到处都包含  $r$ ,但整个量并不取决于  $r$ 。否则此等式就不会对所有的  $r$  都成立。正如你们可看到的,方括号内的函数也与  $\theta$  及  $\phi$  无关。它必为某个常数。该常数的值很可能与我们所研究的态的  $l$  值有关,因为函数  $F_l$  必定是一个适合此状态的函数。我们称此常数为  $K_l$ 。因此方程(19.35)与两个方程等价:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y_{l,m}}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y_{l,m}}{\partial \phi^2} = -K_l Y_{l,m}, \quad (19.40)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2}(rF_l) + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) F_l = K_l \cdot \frac{F_l}{r^2}. \quad (19.41)$$

现在来看看我们做了些什么。对于任意的由  $l$  和  $m$  描述的态,函数  $Y_{l,m}$  是知道的,我们可以用式(19.40)来确定常数  $K_l$ 。将  $K_l$  代入式(19.41)就得到一个关于函数  $F_l(r)$  的微分方程。若能解出关于  $F_l(r)$  的方程,(19.37)中的所有部分都有了,我们即可给出  $\psi(\mathbf{r})$ 。

$K_l$  是什么呢?首先,注意到对各个  $m$ (对应于一个特定的  $l$ )  $K_l$  必然相同,所以对  $Y_{l,m}$  我们可以随意选取任一  $m$ ,并把它代入式(19.40)以解得  $K_l$ 。选用  $Y_{l,0}$  可能最为简单。由式(18.24)可得

$$R_z(\phi) | l, l \rangle = e^{i\phi} | l, l \rangle. \quad (19.42)$$

$R_z(\theta)$  的矩阵元也很简单:

$$\langle l, 0 | R_z(\theta) | l, l \rangle = b(\sin \theta)^l, \quad (19.43)$$

式中  $b$  为某个数\*。把两式合并,得

\* 你们可以费些功夫来证明这个数来自式(18.35),但按照 § 18-4 的概念也很容易从第一性原理得出这一结果。态  $| l, l \rangle$  可以由  $2l$  个自旋  $1/2$  并且全部朝上的粒子组成,而态  $| l, 0 \rangle$  应有  $l$  个自旋朝上,  $l$  个自旋朝下。在转动下,朝上自旋继续保持朝上的振幅为  $\cos \theta/2$ ,而自旋由朝上变为朝下的振幅为  $-\sin \theta/2$ 。我们要问的是  $l$  个朝上自旋仍朝上,而其余的  $l$  个朝上自旋变为朝下的振幅是多少。这一情况的振幅为  $(-\cos \theta/2 \cdot \sin \theta/2)^l$ ,与  $\sin^l \theta$  成正比。

$$Y_{l,l} \propto e^{i\theta} \sin^l \theta. \quad (19.44)$$

将此函数代入式(19.40)得

$$K_l = l(l+1). \quad (19.45)$$

$K_l$ 一旦确定,式(19.41)就告诉我们径向函数  $F_l(r)$ 。当然,式(19.41)就是角度部分被  $K_l F_l / r^2$  所代替的薛定谔方程。让我们重新将式(19.41)写成式(19.8)的形式,即

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rF_l) = -\frac{2m}{\hbar^2} \left\{ E + \frac{e^2}{r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right\} F_l. \quad (19.46)$$

势能中增加了很神秘的一项。虽然此项是由数学把戏得到的,但它有一个简单的物理起源。我们可用半经典的论证来给你们一些关于它的出处的概念。这样或许你们就不会觉得它太神秘了。

想象一经典粒子围绕某个力心运动。总能量守恒,并且为势能与动能之和,

$$U = V(r) + \frac{1}{2}mv^2 = \text{常数}.$$

通常可将  $v$  分解成径向分量  $v_r$  和切向分量  $r\dot{\theta}$ ,于是

$$v^2 = v_r^2 + (r\dot{\theta})^2.$$

那么角动量  $mr^2\dot{\theta}$  也是守恒的,设其等于  $L$ ,于是我们可写成

$$mr^2\dot{\theta} = L \quad \text{或} \quad r\dot{\theta} = \frac{L}{mr},$$

而能量为

$$U = \frac{1}{2}mv_r^2 + V(r) + \frac{L^2}{2mr^2}.$$

如果没有角动量,上式仅有前两项,加进角动量  $L$  对能量的影响就相当于在势能中加进了项  $L^2/2mr^2$ ,但这几乎正是式(19.46)中的额外项,唯一的差别是看来角动量为  $l(l+1)\hbar^2$  而不是我们所期望的  $l^2\hbar^2$ 。但我们在前面(例如第2卷§34-7)就已经看到,要使准经典的论证同正确的量子力学计算结论相一致通常就得作这个替代。于是,我们可以把这新的项理解为“赝势”,它给出转动系统中出现在径向运动方程中的“离心力”项(参考第1卷§12-5有关“赝力”的讨论)。

我们现在就来解关于  $F_l(r)$  的方程式(19.46)。它与式(19.8)很相像,所以能用相同的技巧来解。每一步都与以前的做法一样,一直到式(19.19),此时将多出一项

$$-l(l+1) \sum_{k=1}^{\infty} a_k \rho^{k-2}. \quad (19.47)$$

这一项也可写为

$$-l(l+1) \left\{ \frac{a_1}{\rho} + \sum_{k=1}^{\infty} a_{k+1} \rho^{k-1} \right\}. \quad (19.48)$$

(我们提出第一项,并将求和指数  $k$  向后移动 1。)代替式(19.20)的是

$$\sum_{k=1}^{\infty} [ |k(k+1) - l(l+1)| a_{k+1} - 2(ak - 1)a_k ] \rho^{k-1} - \frac{l(l+1)a_1}{\rho} = 0. \quad (19.49)$$

只有一项包含  $\rho^{-1}$ , 所以这项必为零。系数  $a_1$  必为零(除非  $l=0$ , 而  $l=0$  时我们就得到以前的解)。令方括号对每个  $k$  皆为零, 则其他各项都为零(取代式(19.21))的条件为

$$a_{k+1} = \frac{2(ak - 1)}{k(k+1) - l(l+1)} a_k, \quad (19.50)$$

这是对球对称情况的唯一有意义的改变。

与前相同, 如果我们要有能描述束缚电子的解, 则级数必须中断。若  $an = 1$ , 则级数将在  $k=n$  处终止。我们又得到关于  $a$  的相同条件,  $a$  必须等于  $1/n$ , 这里  $n$  是某个整数。然而式(19.50)还给出一个新限制, 指数  $k$  不能等于  $l$ , 否则分母为零,  $a_{l+1}$  为无限大。这样, 因  $a_1 = 0$ , 由式(19.50)可知所有相继的  $a_k$  也都为零, 直到不为零的  $a_{l+1}$ 。这就意味着  $k$  必须从  $l+1$  开始到  $n$  终止。

我们的最终结果为: 对任一  $l$  存在许多可能的解, 我们称这些解为  $F_{n,l}$ , 而  $n > l+1$ 。每个解具有能量

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \left( \frac{1}{n^2} \right), \quad (19.51)$$

具有此能量且角量子数为  $l$  及  $m$  的状态, 其波函数为

$$\phi_{n,l,m} = a Y_{l,m}(\theta, \phi) F_{n,l}(\rho), \quad (19.52)$$

而

$$\rho F_{n,l}(\rho) = e^{-sp} \sum_{k=l+1}^n a_k \rho^k, \quad (19.53)$$

系数  $a_k$  由式(19.50)得到。我们最终对氢原子的状态有了一个完整的描述。

## § 19-5 氢原子波函数

让我们回顾一下我们所发现的结果。满足电子在库仑场中的薛定谔方程的状态, 由 3 个都为整数的量子数  $n, l, m$  来表征。电子振幅的角分布只能具有某些确定的形式, 称之为  $Y_{l,m}$ 。它们用总角动量量子数  $l$ , 及磁量子数  $m$  来标记, 磁量子数  $m$  可以从  $-l$  变到  $+l$ 。对于每一种角位形, 电子振幅的多种径向分布  $F_{n,l}(r)$  都是可能的, 它们用主量子数  $n$  来标记—— $n$  可以从  $l+1$  变化到  $\infty$ 。状态的能量只与  $n$  有关, 并随  $n$  的增大而增加。

能量最低的状态, 或基态, 为  $s$  态。对这个态  $l=0, n=1, m=0$ , 它是一个“非简并”态——具有此能量的状态只有一个, 其波函数是球对称的。在中心处发现电子的振幅最大, 随着离中心的距离增加而单调地减小, 我们可以把电子的振幅想象为如图 19-6(a)所示的一个球。

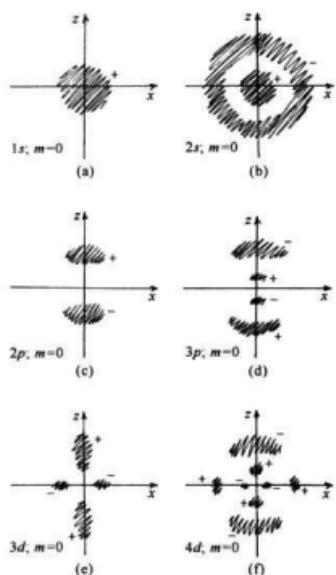


图 19-6 表示氢原子一些波函数的一般性质粗略的草图。暗区表示振幅大的地方。各区的正负号表示该区振幅的相对符号

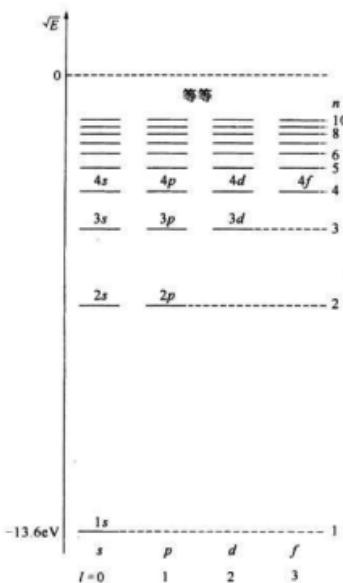


图 19-7 氢原子能级图

对  $n = 2, 3, 4 \dots$  等较高的能量还有其他  $s$  态。对于每一个能量只有一种形式 ( $m = 0$ )，且都为球对称。随着  $r$  的增加，这些态的振幅一次或多次改变符号。这些振幅有  $n - 1$  个球形节面—— $\psi$  趋于零的地方。例如  $2s$  态 ( $l = 0, n = 2$ ) 看上去将如图 19-6(b) 中所画的那样。(暗区表示振幅大的地方，正负号表示振幅的相对相位。) 图 19-7 中第一列所示即为  $s$  态的能级。

此外尚有  $l = 1$  的  $p$  态。对每个  $n$  ( $n$  必须为 2 或更大)，有 3 个能量相同的状态，对  $m = +1, m = 0$  和  $m = -1$  各有一个。能级如图 19-7 所示。这些态的角度依赖关系列在表 19-1 中。例如，对于  $m = 0$ ，如果当  $\theta$  接近  $0^\circ$  时振幅为正，则  $\theta$  接近  $180^\circ$  时，振幅将为负。所以存在一个与  $xy$  平面重合的节面。对于  $n > 2$ ，也有球形节面。图 19-6(c) 画出了  $n = 2, m = 0$  振幅的大致情形，图 19-6(d) 画出了  $n = 3, m = 0$  波函数的大致情形。

你们可以想象，既然  $m$  表示在空间中的某种“取向”，那么应该有振幅峰值沿  $x$  轴或  $y$  轴的类似的分布。这些可能是  $m = +1$  和  $m = -1$  的态吗？不是。但是既然这 3 个状态的能量相同，那么这 3 个态的任意线性组合也将是具有相同的能量的定态。结果，“ $x$ ”态——对应于“ $z$ ”态或图 19-6(c) 的  $m = 0$  的态，是  $m = +1$  及  $m = -1$  的态的线性组合。相应的“ $y$ ”态为另一组合。明确地讲，我们意指

$$“z” = |1, 0\rangle,$$

$$\text{"x"} = -\frac{|\uparrow, +1\rangle - |\uparrow, -1\rangle}{\sqrt{2}},$$

$$\text{"y"} = \frac{|\uparrow, +1\rangle + |\uparrow, -1\rangle}{i\sqrt{2}}.$$

当以它们的特定坐标轴为参考轴时,这些态都看上去是一样的。

对每一个能量, $d$  态 ( $l=2$ ) 有 5 个可能的  $m$  值, 最低能量为  $n=3$ 。其能级如图 19-7 所示, 其对角度的依赖关系更加复杂。例如  $m=0$  的态有两个圆锥形的节, 所以当你们由北极绕至南极时, 波函数的相位从 + 到 - 再变到 +。它们分别对于  $n=3$  以及  $n=4$  的  $m=0$  的状态, 振幅的大致形式画在图 19-6 的(e) 及(f) 中。同样较大的  $n$  的振幅具有球形节。

我们不准备再描述可能的状态了。你们可在许多书中找到有关氢原子波函数的更为详细的描述。有两本很好的参考书, 一本是鲍林(L. Pauling) 和威尔逊(E. B. Wilson) 的《量子力学导论》, 另一本是莱顿(R. B. Leighton) 的《近代物理原理》。在这些书中你们都会找到一些函数的图形及许多态的表示图。

我们希望提一下, 对较高的  $l$ , 波函数有一个特点: 对  $l > 0$  的情形, 在中心处的振幅为零。这并不奇怪, 因为当电子的轨道半径非常小时, 它很难具有角动量。根据这个道理,  $l$  越大, 振幅被“推离”中心的就越远。如果你观察  $r$  很小时径向函数  $F(r)$  的变化方式, 则由式(19.53)发现

$$F_{n,l}(r) \approx r^l.$$

这种对  $r$  的依赖关系意味着, 对于较大的  $l$ , 必须在远离  $r=0$  的地方才会有可观的振幅, 顺便指出, 这种性质取决于径向方程中的离心力项, 所以同样的结论适用于任何在  $r$  很小时变化比  $1/r^2$  更慢的势——大多数原子的势都是这种势。

## § 19-6 周期表

我们现在要以近似的方式应用氢原子的理论来了解一下化学家的元素周期表。原子序数为  $Z$  的元素, 有  $Z$  个电子被核的电吸引力聚集在一起, 而电子之间又互相排斥。为了得到严格的解, 我们需求解  $Z$  个电子在库仑场中的薛定谔方程。对于氯, 其方程为

$$-\frac{\hbar^2}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 \psi + \nabla_2^2 \psi) + \left( -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \psi \right),$$

式中  $\nabla_i^2$  是作用于  $\mathbf{r}_i$  的拉普拉斯算符,  $\mathbf{r}_i$  是一个电子的坐标,  $\nabla_2^2$  作用于  $\mathbf{r}_2$ , 而  $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  (我们再次忽略电子的自旋)。为了得到定态和能级, 我们要求如下形式的解

$$\psi = f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) e^{-\epsilon(i/\hbar)Et}.$$

几何关系包含在  $f$  中, 它是 6 个变量——两个电子同时的位置——的函数。虽然最低能量状态的解已用数值法求得, 但没人能得出解析形式的解。

对具有 3, 4 或 5 个电子的原子, 想要得到严格解是没有希望的, 至于说量子力学已经对周期表给出了精密的解释, 那是太过分了。但是, 至少可用它——甚至是一种粗糙近似, 还要加上一些修正——定性地了解周期表中揭露出来的许多化学性质。

原子的化学性质主要决定于它的最低能量状态。我们可以利用下面的近似理论来求这些态及其能量。首先，除了采纳不相容原理，即任一特定的电子态只能由一个电子占据外，其余情况下我们忽略电子的自旋。这意味着任一特定的轨道组态最多只能有两个电子——一个自旋朝上，另一个自旋朝下。其次在我们的第一级近似中，不考虑电子之间相互作用的细节，而认为每一个电子都在核及其他电子共同组成的有心力场中运动。例如氖，它有10个电子，我们说一个电子感受到的平均势是由核加上其他9个电子所产生的。于是我们可想象在薛定谔方程里，对每个电子我们给予一个势 $V(r)$ ，它是来自其他电子的球对称电荷密度修正后的 $1/r$ 势场。

在此模型中，每个电子像独立粒子那样行动。它的波函数对角度的依赖关系与氢原子中的情形完全相同。它有s态、p态等等，并且它们将具有各种可能的m值。因为 $V(r)$ 不再与 $1/r$ 相同，所以波函数的径向部分将稍有不同，但在定性方面将相同，所以我们有相同的径向量子数n。状态的能量也会有点不同。

### 氢

让我们来看看根据这些概念可得到些什么。氢的基态具有 $l = m = 0$ 及 $n = 1$ ，我们称该电子的组态为1s态。能量为-13.6 eV。这意味着把电子拉出原子需要13.6 eV能量。我们称此能量为“电离能”，用符号 $W_i$ 表示。电离能越大，就越难使电子脱离，一般说来，电离能大的材料其化学性质就不大活泼。

### 氦

现在来看氦。它的两个电子可处于同一个能量最低的状态（一个自旋朝上，另一个朝下）。在此最低能量状态，电子在一势场中运动，这个势对小的r就像 $z=2$ 的库仑场，而对大的r，就像 $z=1$ 的库仑场。结果是一个“类氢”的1s态，它的能量稍低。两个电子占据同一1s态( $l=0, m=0$ )。所观察到的电离能（移去一个电子）为24.6 eV。因为现在1s壳层已填满了——只允许两个电子占据该壳层——因此电子被其他原子吸引去的趋势实际上并不存在。氦在化学上是惰性的。

### 锂

锂原子核有3个单位的电荷。电子态又是类氢的，3个电子占据最低的3个能级。两个电子进入1s态，第三个电子进入 $n=2$ 的态。但 $l=0$ 呢还是 $l=1$ ? 在氢原子中这两个态的能量相同，但在其他原子中则不然，原因如下，还记得2s态在核附近有一定的振幅，而2p态则没有。这就意味着2s态的电子感受到部分锂核的三重电荷，但2p电子却待在外面，该处的电场很像单个电荷所形成的库仑场。这额外的吸引力使得2s态的能量相对于2p态能量有所降低，能级大

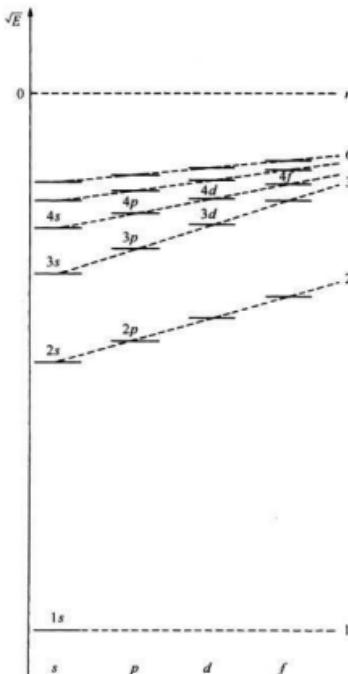


图19-8 当有其他电子存在时原子中电子能级示意图（标度与图19-7不同）

致如图 19-8 所示——你们应将此图与氢原子相应的能级图 19-7 比较。所以锂原子有两个电子在  $1s$  态,一个电子在  $2s$  态。因  $2s$  电子比  $1s$  电子具有较高的能量,所以  $2s$  电子比较容易脱离。锂的电离能仅为 5.4 eV,其化学性质非常活泼。

表 19-2 周期表中前 36 个元素的电子组态

原子序数 $Z$	元素	电离能 $W_I$ (eV)	电 子 组 态								
			$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$	$4p$	$4d$
1	H 氢	13.6	1								
2	He 氦	24.6	2								
3	Li 锂	5.4			1						
4	Be 铍	9.3			2						
5	B 硼	8.3			2	1					
6	C 碳	11.3		满壳层	2	2					
7	N 氮	14.5			2	3					
8	O 氧	13.6		(2)	2	4					
9	F 氟	17.4			2	5					
10	Ne 氖	21.6			2	6					
11	Na 钠	5.1					1				
12	Mg 镁	7.6					2				
13	Al 铝	6.0		满壳层		满壳层	2	1			
14	Si 硅	8.1			2	2					
15	P 磷	10.5			2	3					
16	S 硫	10.4		(2)		(8)	2	4			
17	Cl 氯	13.0					2	5			
18	Ar 氩	15.8					2	6			
19	K 钾	4.3							1		
20	Ca 钙	6.1							2		
21	Sc 钪	6.5						1	2		
22	Ti 钛	6.8						2	2		
23	V 钇	6.7		满壳层		满壳层		3	2		
24	Cr 铬	6.8			2	2		5	1		
25	Mn 锰	7.4			2	3		5	2		
26	Fe 铁	7.9		(2)		(8)		6	2		
27	Co 钴	7.9						7	2		
28	Ni 镍	7.6						8	2		
29	Cu 铜	7.7						10	1		
30	Zn 锌	9.4						10	2		
31	Ga 锗	6.0						2	1		
32	Ge 锗	7.9		满壳层		满壳层		2	2		
33	As 砷	9.8			2	3					
34	Se 硒	9.7			2	4					
35	Br 溴	11.8		(2)		(8)		2	5		
36	Kr 氪	14.0					(18)		2	6	

由此你们能够看出逐步显现出来的模式了;我们在表 19-2 中列出了前面 36 种元素,表明每个原子处于基态时电子所占据的状态。表中给出了束缚得最松的电子的电离能以及占

据各个“壳层”的电子数，这里，壳层指的是  $n$  相同的状态。因为不同  $l$  的态具有不同的能量，每个  $l$  值与一个有  $2(2l+1)$  个可能状态（不同的  $m$  及电子自旋）的支壳层相对应。除了一些我们忽略的微弱的效应之外，这些态都具有相同的能量。

### 铍

铍与锂相似，除了在  $2s$  态有两个电子，还有两个电子在充满的  $1s$  壳层。

### 硼到氖

硼有 5 个电子，第五个电子必然进入  $2p$  态。因为  $2p$  态有  $2 \times 3 = 6$  个不同的状态，所以我们可不断增加电子直到总数达到 8 个电子。这样就得到氖。当电子增加时，原子序数  $Z$  也增加，所以整个电子的分布越来越接近原子核，以至  $2p$  态的能量下降。到氖时电离能增至  $21.6 \text{ eV}$ 。氖不易失去电子。它已没有多余的低能空位供电子填充，因此它不会试图攫取额外的电子。在化学性质上氖是惰性的。另一方面，氟确实有一个空的可供电子填入的低能状态，所以氟在化学反应中很活泼。

### 钠到氩

对钠来说，第 11 个电子必须开启一个新的壳层——进入  $3s$  态。这个态的能级很高，电离能急剧下降，因此钠是一个活泼的化学元素。从钠到氩， $n = 3$  的  $s$  态和  $p$  态完全按照从锂到氖那样的次序来填充，在外面空的壳层里，电子的角度组态具有相同的次序，电离能的变化情况也很相似。由此可以看出为什么随着原子序数的增加化学性质会重复，镁在化学性质上非常像铍，硅像碳，氯像氟，氩像氖那样是惰性的。

你们可能已经注意到，在锂与氖之间，电离能的次序略微有点异常，钠和氟之间也有类似的情况。氧原子对最后一个电子的束缚比我们预期的要稍微弱一些。硫也有类似的情况。这是什么原因呢？如果我们加进一点各个电子之间的相互作用效应，对这一情形就能理解了。考虑一下将第一个  $2p$  态的电子放进硼原子的情况。有 6 种可能——3 种可能的  $p$  态，每个  $p$  态有两种自旋。想象一自旋朝上的电子进入  $m = 0$  的状态，这一状态也称为“ $z$ ”态，因为它紧靠  $z$  轴。碳的情况将如何呢？现有 2 个  $2p$  电子。如果其中一个进入“ $z$ ”态，第二个电子将进入什么态？如果它远离第一个电子，它具有较低的能量，譬如说它进入  $2p$  壳层的“ $x$ ”态就行。（记住，这个态就是  $m = +1$  及  $m = -1$  态的线性组合。）接下来，轮到氮，如果 3 个  $2p$  态电子分别处于“ $x$ ”，“ $y$ ”和“ $z$ ”组态，则它们将具有最低的相互排斥能。但是对氧就不同了，第四个电子必须以相反的自旋进入一个已被填充的态。于是它受到已经在这种态的电子的强烈排斥，所以它的能量不如在其他情况下可以达到的那样低，因而更容易被移去。这就解释了出现在氮和氧之间以及磷和硫之间的结合能次序上的中断现象。

### 钾到锌

在氩以后，你们首先可能认为新加的电子将开始填充  $3d$  态。但并非如此。根据前面的描述——以及图 19-8 中说明的——角动量较高的状态其能量要上移。到  $3d$  态时，其能量已比  $4s$  态的能量高出一些。所以在钾中，最后一个电子进入  $4s$  态。这个壳层到钙原子被填满后（有两个电子），就开始对钪、钛、钒填  $3d$  态。

$3d$  和  $4s$  态的能量十分接近，所以很小的影响就能使两者的差额由正变负或由负变正。当我们把 4 个电子放入到  $3d$  时，它们的排斥作用使  $4s$  态的能量上升到刚好高于  $3d$  态能量，所以一个电子移回来了。对于铬，我们不是得到预期的 4、2 组合，而是 5、1 组合。增加一个新电子就得到锰，此电子重新填入  $4s$  壳层，此后  $3d$  态壳层被一一填满，直到铜为止。

因锰、铁、钴和镍中最外面的壳层具有相同的组态，所以它们都倾向于具有相似的化学性质。（此效应对稀土元素更为明显，它们都具有相同的外壳层，而其逐步填充对化学性质的影响很小的内壳层。）

在铜原子中，一个电子从 $4s$ 态壳层中被夺走，最后将 $3d$ 壳层填满。然而，铜的10、1组态的能量与9、2组态的能量是如此接近，只要附近有另一个原子存在，就能改变两者的平衡。由于这个原因，铜的最后两个电子差不多是相等的，所以铜可以是1价也可以是2价。（它有时表现出好像其电子处于9、2组态。）在其他地方也发生类似的情况，这说明了其他金属，如铁，在化合时具有两种原子价的事实。到锌为止， $3d$ 和 $4s$ 两壳层都完全填满了。  
镓到氟

从镓到氟，填充次序重又正常地继续下去，对 $4p$ 壳层进行填充。外壳层、能量和化学性质重复着从硼到氖及从铝到氩的模式。

氮像氩和氖一样，是有名的“稀有”气体，在化学上这三者都是“惰性的”。这只是意味着，由于能量相对较低的壳层已填满，在与其他元素进行简单化合时，它们在能量上具有优势的情况是很少的。具有一个满壳层是不够的。铍和镁具有填满的 $s$ 壳层，但这些壳层的能量太高，不能使得元素稳定。同样，我们会期望在镓的位置上出现另一个“稀有”元素，假如其 $3d$ 壳层的能量更低些（或 $4s$ 壳层能量更高些）的话。另一方面，氮并非完全惰性，它和氯会形成一弱键化合物。

既然我们所举实例已说明了周期表的大多数主要性质，所以我们就讨论到第36号元素为止——还有70多个元素！

我们想再指出一点：我们不仅能在一定程度上了解原子价，而且也可以讲些关于化学键的方向性质。取一个原子，如氧，它有4个 $2p$ 电子。前3个电子处于“x”，“y”，“z”态，而第四个电子将重复这些态中的一个，留下两个态——譬如说“x”和“y”——空着。接下来考虑 $H_2O$ 的情形。每一个氢原子都乐意与氧共有一个电子，从而帮助氧填满壳层。这两个电子倾向于进入“x”和“y”的空位。所以水分子应有相对氧原子中心成直角的两个氢原子。实际上这个角度为 $105^\circ$ 。我们甚至能理解为什么这一角度大于 $90^\circ$ 。由于共有电子，结果氢原子有了净的正电荷。电的排斥作用使波函数“变了形”，把角度扩大到 $105^\circ$ 。在 $H_2S$ 中也出现同样的情况。但由于硫原子较大，两个氢原子隔得较远，排斥作用较小，所以角度仅扩大到 $93^\circ$ 。硒原子更大，故在 $H_2Se$ 中角度非常接近 $90^\circ$ 。

我们可以用同样的论证来理解氨( $H_3N$ )的几何结构。氮有再容纳3个 $2p$ 电子的空间，对“x”，“y”，“z”这三种态各一个。3个氢原子应彼此联成直角。但构成的角度稍大于 $90^\circ$ ——又是电斥力的缘故——但至少我们看到为什么 $H_3N$ 不是扁平的。磷化氢( $H_3P$ )的角度接近 $90^\circ$ ，而在 $H_3As$ 中角度更接近 $90^\circ$ 。当我们把 $H_3N$ 描述为一个两态系统时，我们假定它不是扁平的。正是由于这种非扁平性才使氨微波激射器成为可能。现在我们已经看到从我们的量子力学也可以理解分子的形状。

薛定谔方程是物理学的巨大成就之一，由于它提供了解原子结构的根本机理的钥匙，从而对原子光谱、化学以及物质的本性作出了解释。

# 第 20 章 算 符

## § 20-1 操 作 与 算 符

到目前为止,虽然我们不时地告诉你们量子力学量和方程的一些特殊写法,但是我们在量子力学中所做的全部工作都可以用普通代数来处理。现在我们想再讲一些描述量子力学事件的有趣而有用的数学方法。处理量子力学问题有许多不同的方法,而大多数书本所采用的方法都与我们所用的不同。当你们继续阅读其他书籍时,你们可能不会立即看出这些书中所讲的方法与我们所用的方法之间的联系。虽然我们也能得出一些有用的结果,但本章的主要目的在于告诉你们一些描写相同物理事件的不同方法。知道了这些方法,你们就能更好地理解别人所讲的了。当人们最初提出经典力学时,他们总是用  $x$ ,  $y$  和  $z$  分量来写出所有的方程式。以后有人指出,发明矢量记号可以使所有的写法大为简化。的确,当你要计算什么时,常常需要将矢量转换成它的分量。但是当你使用矢量时,一般很容易看出发生些什么,而且许多计算也容易得多。在量子力学中,使用“态矢量”的概念可以用比较简单的方法写出许多事情。当然,“态矢量” $|\psi\rangle$ 并非三维空间中的几何矢量,而是代表物理状态的一种抽象符号,此状态用“标记”或“名字” $\psi$ 来识别。这种概念之所以有用,是因为量子力学的规律可以用这些符号写成代数方程。例如,任何状态都可由基础态的线性组合来构成,这个基本定律就可以写成

$$|\psi\rangle = \sum_i C_i |i\rangle, \quad (20.1)$$

式中  $C_i$  是一组普通的(复)数——振幅  $C_i = \langle i | \psi \rangle$ ——而  $|1\rangle$ 、 $|2\rangle$ 、 $|3\rangle$ …等等代表在某个基或表象中的基础态。

如果取某个物理状态并对它作些变动——如转动或等候一段时间  $\Delta t$ ——则得到不同的态。我们说,“对一个状态进行一次操作产生了一个新的态。”我们可以用一个方程式来表示同一概念:

$$|\phi\rangle = \hat{A} |\psi\rangle. \quad (20.2)$$

对态的一次操作产生另一个态。算符  $\hat{A}$  代表某个特定的操作。当这一操作作用于任一态,譬如态  $|\psi\rangle$  上,它产生某个其他的态  $|\phi\rangle$ 。

式(20.2)表示什么意思呢? 我们这样来定义它,如果用  $\langle i |$  乘以式(20.2),并将  $|\psi\rangle$  按式(20.1)展开,则得到

$$\langle i | \phi \rangle = \sum_j \langle i | \hat{A} | j \rangle \langle j | \psi \rangle. \quad (20.3)$$

(态  $|j\rangle$  取自和  $|i\rangle$  相同的一组。) 这正是一个代数式。数  $\langle i | \phi \rangle$  给出了在态  $|\phi\rangle$  中找到的每个基

础态的量,它是以 $|\psi\rangle$ 在各个基础态中的振幅 $\langle j|\psi\rangle$ 的线性叠加表示的。数 $\langle i|\hat{A}|j\rangle$ 正是表明有多少 $\langle j|\psi\rangle$ 进入每个求和中的系数。算符 $\hat{A}$ 可用一组数或“矩阵”以数字来描述

$$A_{ij} \equiv \langle i|\hat{A}|j\rangle. \quad (20.4)$$

所以式(20.2)是式(20.3)的高级写法。实际上还不止这样,它含有更多的东西。在式(20.2)中我们完全没有提到一组基础态。式(20.3)是式(20.2)在某一组基础态中的映像,但是,如你们所知,你们可以选用你们想要的任意一组态,而式(20.2)就含有这种概念。算符的写法避免了作任意特定的选择。当然,当你想要得到明确的表示时,你必须选择一组基础态,当你选定后,你就用式(20.3)。因此算符方程式(20.2)是代数方程式(20.3)的更为抽象的写法。这两种写法之间的区别,类似于下面两种写法的差别

$$\mathbf{c} = \mathbf{a} \times \mathbf{b}$$

及

$$c_x = a_x b_z - a_z b_x,$$

$$c_y = a_x b_x - a_z b_z,$$

$$c_z = a_x b_y - a_y b_x.$$

第一种写法要方便得多。然而,当你想要计算结果时,你终究必须相对某组坐标轴给出各分量。同样地,如果你想要说出 $\hat{A}$ 真正表示什么意义,你必须准备根据某组基础态给出矩阵 $A_{ij}$ 。只要你心中有一组 $|i\rangle$ ,式(20.2)就与式(20.3)相同。(你们还应记住,一旦你知道了对一组特定的基础态的矩阵,你总可以算出相对于任何别的基础态的相应矩阵。你可以将矩阵从一个“表象”变换到另一个“表象”。)

式(20.2)的算符方程也可以用一种新的观点来考虑。如果我们设想某个算符 $\hat{A}$ ,我们就可用它跟任意态 $|\psi\rangle$ 来产生一个新的态 $\hat{A}|\psi\rangle$ 。有时用这种方法得到的“态”可能是很特殊的——它也许不代表我们在自然界中可能遇到的任何物理情况(例如,我们可能得到一个态,它描述单个电子而不归一化)。换言之,我们有时可能得到数学上人为的“态”,这种人为的“态”可能仍然有用,或许作为某些计算过程的中间阶段可能是有用的。

我们已经告诉你们许多有关量子力学算符的例子。我们已有了转动算符 $\hat{R}_z(\theta)$ ,它作用于状态 $|\psi\rangle$ 就产生一个新态,从转动后的坐标系来看,新的态就是原来的态。我们已有了宇称(或反演)算符 $\hat{P}$ ,它通过将所有的坐标反向来得到新的态。我们对自旋 $1/2$ 粒子已有算符 $\hat{\sigma}_x$ 、 $\hat{\sigma}_y$ 和 $\hat{\sigma}_z$ 。

算符 $\hat{J}_z$ 在第17章中是根据小角度 $\epsilon$ 的转动算符来定义的

$$\hat{R}_z(\epsilon) = 1 + \frac{i}{\hbar} \epsilon \hat{J}_z. \quad (20.5)$$

当然这意味着

$$\hat{R}_z(\epsilon)|\psi\rangle = |\psi\rangle + \frac{i}{\hbar} \epsilon \hat{J}_z |\psi\rangle. \quad (20.6)$$

在这个例子中, $\hat{J}_z|\psi\rangle$ 是把态 $|\psi\rangle$ 转动一个小角 $\epsilon$ 后所得的态减去原来的态后再乘以 $\hbar/i\epsilon$ 。它代表的态是两个态之差。

再举一个例子。我们有一个算符  $\hat{p}_x$ ——称为动量算符( $x$ 分量),由类似(20.6)的式子定义。如果  $\hat{D}_x(L)$  是使一个态沿  $x$  方向移动距离  $L$  的算符,则  $\hat{p}_x$  定义为

$$\hat{D}_x(\delta) = 1 + \frac{i}{\hbar} \delta \hat{p}_x, \quad (20.7)$$

式中  $\delta$  是一个小位移。将状态  $|\psi\rangle$  沿  $x$  移动一小距离  $\delta$  得出一个新的态  $|\psi'\rangle$ , 我们说这一新态比原来的态增加了一点新的东西

$$\frac{i}{\hbar} \delta \hat{p}_x |\psi\rangle.$$

我们所讨论的算符作用于像  $|\psi\rangle$  这样的态矢量上,而  $|\psi\rangle$  是物理状况的抽象描述。它们与作用在数学函数上的代数算符大不相同。例如,  $d/dx$  是一个算符,它作用于  $f(x)$  使  $f(x)$  变成一个新函数  $f'(x) = df/dx$ 。另一个例子是代数算符  $\nabla^2$ 。你们可以看出为什么在两种情况下使用相同的名词。然而你应当记住这两类算符是不同的。<sup>1</sup>量子力学算符  $\hat{A}$  不作用于代数函数上,而作用于  $|\psi\rangle$  那样的态矢量上。不久你们就会看到两类算符都用于量子力学中,而且常用于相似类型的方程中。当你们初次学习这一课题时,最好一直记住这些差别,以后对这课题比较熟悉时,你们就会发现保留这两种算符之间的明显区别并不是很重要的。的确如此,你们会发现大多数教科书对这两类算符通常使用相同的记号。

我们现在接下去看看用算符能做些什么有用的事情。但是,首先有一点要特别注意,假设我们有一个算符  $\hat{A}$ ,对于某基础态的矩阵为  $A_{ij} = \langle i | \hat{A} | j \rangle$ 。态  $\hat{A} |\psi\rangle$  又在另一态  $|\phi\rangle$  中的振幅为  $\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle$ 。这个振幅的共轭复数是否有意义呢? 你们应该能够证明

$$\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle^* = \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \phi \rangle, \quad (20.8)$$

式中  $\hat{A}^\dagger$  (读作“ $A$  剑号”)是一个算符,其矩阵元为

$$A_{ij}^* = (A_{ji})^*. \quad (20.9)$$

为了得到  $A^\dagger$  的  $i, j$  元素,你们可以先求  $\hat{A}$  的  $j, i$  元素(要颠倒一下指数),再取它的复数共轭。态  $\hat{A}^\dagger |\phi\rangle$  处于  $|\psi\rangle$  中的振幅为态  $\hat{A} |\psi\rangle$  处于  $|\phi\rangle$  中的振幅的复数共轭。算符  $\hat{A}^\dagger$  称为  $\hat{A}$  的“厄米伴随”。量子力学中的许多重要算符都具有一种特殊的性质,即当取它们的厄米伴随时仍回到原来的算符。若  $\hat{B}$  是这种算符,则

$$\hat{B}^\dagger = \hat{B},$$

我们称这种算符为“自伴”算符或“厄米”算符。

## § 20-2 平均能量

到目前为止,我们主要是使你回忆一下已经知道的东西。现在我们想要讨论一个新问题,如何求一个系统——譬如一个原子——的平均能量? 如果一个原子处于某个确定能量的特殊状态,并且你去测量这个能量,则你将得到一个确定的能量  $E$ 。如果你继续重复测量所有选定、处在相同状态的每一个原子,则所有测量结果都将是  $E$ ,你多次测量的“平均”当然也就是  $E$ 。

但是,现在如果你对某个非定态 $|\psi\rangle$ 进行测量,那么会发生什么情况呢?既然系统没有确定的能量,因此一次测量将给出一个能量,对处于同样状态的其他原子所作的相同测量将给出不同的能量,等等。对整个一系列的能量测量求平均,你会得出什么呢?

通过把态 $|\psi\rangle$ 投影到一组具有确定能量的态上,我们就能回答这个问题。为了提醒你这是一组特殊的基础态,我们将这些态称为 $|\eta_i\rangle$ 。态 $|\eta_i\rangle$ 中的每一个都有确定的能量 $E_i$ ,在这个表象中,

$$|\psi\rangle = \sum_i C_i |\eta_i\rangle. \quad (20.10)$$

当你进行一次能量测量并得到某数值 $E_i$ 时,你会发现系统处于态 $|\eta_i\rangle$ 。但是对每一次测量,你可能得到不同的数值。有时得到 $E_1$ ,有时得到 $E_2$ ,有时为 $E_3$ ,等等。观察到能量 $E_i$ 的概率就是该系统处于状态 $|\eta_i\rangle$ 的概率,这当然就是振幅 $C_i = \langle \eta_i | \psi \rangle$ 的绝对值的平方。找到各个可能的能量 $E_i$ 的概率为

$$P_i = |C_i|^2. \quad (20.11)$$

这些概率与整个一系列能量测量的平均值有何关系呢?设想我们得到这样一系列的测量结果: $E_1, E_7, E_{11}, E_9, E_1, E_{10}, E_7, E_2, E_3, E_9, E_6, E_4$ 等等;我们继续测量,譬如说测量了1000次。当我们测完后,把所有的能量相加并用1000去除,这就是我们所说的平均。把所有的数加起来也有一条捷径。你可以把得出 $E_1$ 的次数加起来,譬如说为 $N_1$ ,然后把得出 $E_2$ 的次数加起来,称之为 $N_2$ ,等等,所有能量的总和必定为

$$N_1 E_1 + N_2 E_2 + N_3 E_3 + \dots = \sum_i N_i E_i.$$

平均能量为此总和除以测量的总次数,总次数就是所有 $N_i$ 之和,记为 $N$ ,

$$E_{\text{平均}} = \frac{\sum_i N_i E_i}{N}. \quad (20.12)$$

我们已相当接近答案了。我们所指的发生某事的概率,正是我们期望发生的次数除以总的测试次数。对于大的 $N$ ,比值 $N_i/N$ 会非常接近于 $P_i$ ,即非常接近于找到态 $|\eta_i\rangle$ 的概率;由于统计涨落, $N_i/N$ 不会严格地等于 $P_i$ 。让我们把这预测(或期望)的平均能量记为 $\langle E \rangle_{\text{平均}}$ ,则有

$$\langle E \rangle_{\text{平均}} = \sum_i P_i E_i. \quad (20.13)$$

同样的论证适用于任何测量。测量的量 $A$ 的平均值应等于

$$\langle A \rangle_{\text{平均}} = \sum_i P_i A_i,$$

式中 $A_i$ 是被观察量的各种可能值, $P_i$ 是得到该值的概率。

让我们回到量子力学状态 $|\psi\rangle$ ,它的平均能量为

$$\langle E \rangle_{\text{平均}} = \sum_i |C_i|^2 E_i = \sum_i C_i^* C_i E_i. \quad (20.14)$$

注意这里的奥妙!首先,我们将该和写为

$$\sum_i \langle \psi | \eta_i \rangle E_i \langle \eta_i | \psi \rangle. \quad (20.15)$$

其次, 把左边的 $\langle \psi |$ 当作公“因子”, 我们可以把这个因子提到求和号外面, 并把它写为

$$\langle \psi | \left( \sum_i |\eta_i\rangle E_i \langle \eta_i | \psi \rangle \right),$$

这个表示式具有下列形式:

$$\langle \psi | \phi \rangle,$$

这里 $|\phi\rangle$ 是由下式定义的某个“虚构”的态:

$$|\phi\rangle = \sum_i |\eta_i\rangle E_i \langle \eta_i | \psi \rangle. \quad (20.16)$$

换言之, 如果你按数量 $E_i \langle \eta_i | \psi \rangle$ 选取各个基础态 $|\eta_i\rangle$ , 你就得到这个态。

现在回想一下态 $|\eta_i\rangle$ 是什么意思。它们假定是定态——所谓定态我们的意思是说对每一个态

$$\hat{H} |\eta_i\rangle = E_i |\eta_i\rangle.$$

因 $E_i$ 只是一个数, 所以上式右边与 $|\eta_i\rangle E_i$ 相同, 因而式(20.16)中的求和与下式一样,

$$\sum_i \hat{H} |\eta_i\rangle \langle \eta_i | \psi \rangle.$$

现在 $i$ 只出现在缩并为 1 的熟知的组合中, 所以

$$\sum_i \hat{H} |\eta_i\rangle \langle \eta_i | \psi \rangle = \hat{H} \sum_i |\eta_i\rangle \langle \eta_i | \psi \rangle = \hat{H} |\psi\rangle.$$

真是奇迹! 式(20.16)与下式相同:

$$|\phi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle. \quad (20.17)$$

态 $|\psi\rangle$ 的平均能量可以非常优美地写为

$$\langle E \rangle_{\psi} = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle. \quad (20.18)$$

为了得到平均能量, 就用 $\hat{H}$ 作用于 $|\psi\rangle$ 上, 然后再乘以 $\langle \psi |$ , 结果很简单。

我们所得到的求平均能量的新公式不仅漂亮, 而且也很有用。因为现在我们一点也不必提及任何特定的一组基础态了。我们甚至没有必要知道所有可能的能级。当进行计算时, 我们需要用某组基础态来描述我们的态, 但是如果我们知道了对于这组基础态的哈密顿矩阵 $H_{ij}$ , 我们就能得到平均能量。式(20.18)表明, 对任何一组基础态 $|i\rangle$ , 平均能量可以由下式求得

$$\langle E \rangle_{\psi} = \sum_i \langle \psi | i \rangle \langle i | \hat{H} | j \rangle \langle j | \psi \rangle, \quad (20.19)$$

式中振幅 $\langle i | \hat{H} | j \rangle$ 就是矩阵元 $H_{ij}$ 。

让我们对具有确定能量的态 $|i\rangle$ 这种特殊情况来检验一下这个结果。对这种态,  $\hat{H} |j\rangle = E_j |j\rangle$ , 所以 $\langle i | \hat{H} | j \rangle = E_j \delta_{ij}$ , 而

$$\langle E \rangle_{\psi} = \sum_i \langle \psi | i \rangle E_i \delta_{ii} \langle i | \psi \rangle = \sum_i E_i \langle \psi | i \rangle \langle i | \psi \rangle,$$

这一表示式是正确的。

顺便指出,式(20.19)可以推广到其他物理量测量上,只要这些量可以用一个算符来表示。例如, $\hat{L}_z$ 是角动量  $L$  的  $z$  分量算符。态  $|\psi\rangle$  的  $z$  分量平均值为

$$\langle L_z \rangle_{\text{平均}} = \langle \psi | \hat{L}_z | \psi \rangle.$$

证明上式的一种方法是,想象某种情况,其能量正比于角动量。于是所有的论证用上述相同的步骤进行。

概括地讲,如果一个物理可观察量  $A$  与一个适当的量子力学算符  $\hat{A}$  相联系,对态  $|\psi\rangle$  来说  $A$  的平均值为

$$\langle A \rangle_{\text{平均}} = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle. \quad (20.20)$$

我们说这个式子表示

$$A_{\text{平均}} = \langle \psi | \phi \rangle, \quad (20.21)$$

而

$$| \phi \rangle = \hat{A} | \psi \rangle. \quad (20.22)$$

### § 20-3 原子的平均能量

假定我们想要知道一原子处在由波函数  $\psi(r)$  所描述的状态的平均能量,我们怎样去求呢?首先让我们来考虑一维的情况,此时态  $|\psi\rangle$  由振幅  $\langle x | \psi \rangle = \psi(x)$  来定义。我们要求用坐标表象的式(20.19)的特殊情况。依我们常用的步骤,我们用  $|x\rangle$  和  $|x'\rangle$  来代替态  $|i\rangle$  和  $|j\rangle$ ,并且把求和改成积分,得

$$\langle E \rangle_{\text{平均}} = \iint \langle \psi | x \rangle \langle x | \hat{H} | x' \rangle \langle x' | \psi \rangle dx dx'. \quad (20.23)$$

如果愿意,我们可将这积分写为

$$\int \langle \psi | x \rangle \langle x | \phi \rangle dx, \quad (20.24)$$

而

$$\langle x | \phi \rangle = \int \langle x | \hat{H} | x' \rangle \langle x' | \psi \rangle dx'. \quad (20.25)$$

式(20.25)中对  $x'$  的积分与第 16 章中式(16.50)及(16.52)的积分相同,并且等于

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x) \psi(x).$$

因此有

$$\langle x | \phi \rangle = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right\} \psi(x). \quad (20.26)$$

记住  $\langle \psi | x \rangle = \langle x | \psi \rangle^* = \psi^*(x)$ , 利用这一等式,式(20.23)中的平均能量可写成

$$\langle E \rangle_{\psi} = \int \psi^*(x) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right\} \psi(x) dx. \quad (20.27)$$

给定波函数  $\psi(x)$ , 你就可通过完成这个积分而得到平均能量。现在你可以开始看出从态矢量的概念发展到波函数概念是怎样来回变换的。

式(20.27)括号中的量是一个代数算符<sup>\*</sup>, 我们将其写成  $\hat{\mathcal{H}}$

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x).$$

用这种记号, 式(20.23)变为

$$\langle E \rangle_{\psi} = \int \psi^*(x) \hat{\mathcal{H}} \psi(x) dx. \quad (20.28)$$

这里所定义的代数算符  $\hat{\mathcal{H}}$  当然与量子力学算符  $\hat{H}$  不同。新算符作用于位置函数  $\psi(x) = \langle x | \psi \rangle$  以给出一个  $x$  的新函数  $\phi(x) = \langle x | \phi \rangle$ , 而  $\hat{H}$  作用于态矢量  $|\psi\rangle$  给出另一态矢量  $|\phi\rangle$ , 根本不涉及坐标表象或任何特殊表象。即使在坐标表象中,  $\hat{\mathcal{H}}$  和  $\hat{H}$  也不严格相同。如果我们选定在坐标表象中进行计算, 我们将以矩阵  $\langle x | \hat{H} | x' \rangle$  来解释  $\hat{H}$ ,  $\langle x | \hat{H} | x' \rangle$  以某种方式取决于两个“指标” $x$  和  $x'$ , 即按照式(20.25), 我们期望  $\langle x | \phi \rangle$  通过积分而与所有的振幅  $\langle x | \psi \rangle$  联系起来。另一方面, 我们发现  $\hat{\mathcal{H}}$  是一个微分算符。在 § 16-5 中我们就已得出  $\langle x | \hat{H} | x' \rangle$  和代数算符  $\hat{\mathcal{H}}$  之间的联系。

我们应对我们所得的结果作一限制。我们业已假定振幅  $\psi(x) = \langle x | \psi \rangle$  是归一化的。这个假定的意思是指标度的选取应使

$$\int |\psi(x)|^2 dx = 1,$$

所以, 发现电子在整个  $x$  区域内的概率是 1。如果你用了未归一化的  $\psi(x)$  来计算, 则应当写成

$$\langle E \rangle_{\psi} = \frac{\int \psi^*(x) \hat{\mathcal{H}} \psi(x) dx}{\int \psi^*(x) \psi(x) dx}. \quad (20.29)$$

结果相同。

注意, 式(20.28)与式(20.18)在形式的相似性, 当你使用  $x$  表象时, 这两种描写相同结果的方式是经常出现的。使用任何一个局域算符  $\hat{A}$ , 你就可以从第一种形式转变到第二种形式。所谓局域算符, 是一个在积分

$$\int \langle x | \hat{A} | x' \rangle \langle x' | \psi \rangle dx'$$

中可以写成  $\hat{A}\psi(x)$  的算符, 这里  $\hat{A}$  是一个微分代数算符。但是, 有的算符就不是这样的; 对于这种算符, 你必须用式(20.21)和(20.22)的基本方程。

\* “算符” $V(x)$  表示“用  $V(x)$  相乘”。

你们可以很容易地把这种推导推广到三维的情况，结果为\*

$$\langle E \rangle_{平均} = \int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{\mathcal{H}} \psi(\mathbf{r}) dVol, \quad (20.30)$$

而

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}), \quad (20.31)$$

并且要知道

$$\int |\psi|^2 dVol = 1. \quad (20.32)$$

同样的这些式子可以直接推广到具有几个电子的系统上去，而这里我们不再费心去写出这些结果。

应用式(20.30)，即使我们不知道原子的能级也能计算原子态的平均能量，我们所需要的只是波函数。这是一个重要的规律。我们将告诉你们一个有趣的应用。假定你们想知道某个系统的基态能量——譬如说氢原子，但因变量太多，所以由解薛定谔方程来求波函数太困难了。然而，假如你猜一下波函数——随便挑选一个函数——而计算其平均能量。这就是说，如果原子真的处在用这个波函数所描述的状态，则你们就可用式(20.29)——推广到三维情况——求出平均能量。这个能量肯定比基态能量高，因为基态能量是原子所能具有的最低能量\*\*。现在选取另一个函数并计算它的平均能量。要是它低于你第一次选取的波函数所得到的能量，它就比较接近真正的基态能量了。如果你继续试用各种人为的状态，你就可能获得越来越低的能量，它越来越接近基态的能量。如果你很聪明，你会试用某种具有几个可调参量的函数，所算得的能量将以这些参量来表示，通过改变这些参量来得出最低的可能的能量，你试了整个一类函数。你终于发现，要得到更低的能量将越来越困难，并且开始相信已经相当接近最低的可能能量了。氢原子就是用这种方法解出的——不是解一个微分方程，而是造出一个具有许多可调参量的特殊函数，通过选择这些参量最终得出平均能量的最低可能值。

## § 20-4 位置算符

原子中电子位置的平均值是什么呢？对任何特定的态  $|\psi\rangle$  坐标  $x$  的平均值是什么呢？我们将计算一维情况，而由你们自己把这种概念推广到三维情况以及多于一个粒子的系统。设有一以  $\psi(x)$  描述的状态，我们一次又一次地不断地测量  $x$ ，平均值是什么呢？它是

$$\int xP(x)dx,$$

式中  $P(x)dx$  为在  $x$  处的小范围  $dx$  内找到电子的概率。假定概率密度  $P(x)$  随  $x$  的变化如图 20-1 所示，则此电子最可能在曲线的峰值附近被发现。 $x$  的平均值也在靠近峰值附近

\* 我们把体积元写成  $dVol$ 。当然，它就是  $dxdydz$ ，而对所有 3 个坐标积分都从  $-\infty$  到  $+\infty$ 。

\*\* 你也可以这样来考虑，你选用的任何函数（即态）都可写成具有确定能量的基础态的线性组合。既然在此组合中存在最低能量的态与许多较高能量的态的混合，则平均能量就要比基态能量高。

的地方，实际上，它就是曲线所围面积的重心（位置）。

早先我们已看到  $P(x)$  就是  $|\psi(x)|^2 = \psi^*(x)\psi(x)$ ，所以我们可以把对  $x$  的平均写成

$$\langle x \rangle_{\psi} = \int \psi^*(x)x\psi(x)dx. \quad (20.33)$$

我们所得的  $\langle x \rangle_{\psi}$  的式子与式(20.28)有相同的形式。对于平均能量，能量算符  $\hat{H}$  出现在两个  $\psi$  之间，而对于平均位置，正好是  $x$ 。（如果愿意，你可以把  $x$  当作一个“用  $x$  相乘”的代数算符。）我们可以把这个对比再加引申，用与式(20.18)相应的形式来表示平均位置。假设我们写出

$$\langle x \rangle_{\psi} = \langle \psi | \alpha \rangle \quad (20.34)$$

而

$$| \alpha \rangle = \hat{x} | \psi \rangle, \quad (20.35)$$

然后看看是否能找到这个产生状态  $|\alpha\rangle$  的算符  $\hat{x}$ ，以使式(20.34)与式(20.33)相一致。这就是说，我们必须找到一个  $|\alpha\rangle$ ，使得

$$\langle \psi | \alpha \rangle = \langle x \rangle_{\psi} = \int \langle \psi | x \rangle x \langle x | \psi \rangle dx. \quad (20.36)$$

首先，把  $\langle \psi | \alpha \rangle$  在  $x$  表象中展开，它为

$$\langle \psi | \alpha \rangle = \int \langle \psi | x \rangle \langle x | \alpha \rangle dx. \quad (20.37)$$

现在比较上面最后两式的积分，你们看到在  $x$  表象中

$$\langle x | \alpha \rangle = x \langle x | \psi \rangle. \quad (20.38)$$

将  $\hat{x}$  作用于  $|\psi\rangle$  上以得到  $|\alpha\rangle$ ，相当于用  $x$  乘  $\psi(x) = \langle x | \psi \rangle$  以得到  $\alpha(x) = \langle x | \alpha \rangle$ 。这样，我们就有了  $\hat{x}$  在坐标表象中的定义\*。

[我们并没有费心去设法得出算符  $\hat{x}$  在  $x$  表象中的矩阵。如果你有兴趣，你可设法证明

$$\langle x | \hat{x} | x' \rangle = x\delta(x-x'), \quad (20.39)$$

那么你能得到令人高兴的结果

$$\hat{x} | x \rangle = x | x \rangle. \quad (20.40)$$

算符  $\hat{x}$  具有有趣的性质，当它作用于基础态  $|x\rangle$  时，它相当于用  $x$  相乘。]

你想要知道  $x^2$  的平均值吗？它为

\* 式(20.38)并不意味着  $| \alpha \rangle = x | \psi \rangle$ 。你们不可以把  $\langle x |$  当作“因子”提出来，因为在  $\langle x | \psi \rangle$  前面的乘子  $x$  是一个数，它对各个态  $|x\rangle$  都是不同的，它是电子在态  $|x\rangle$  中的坐标值。参看式(20.40)。

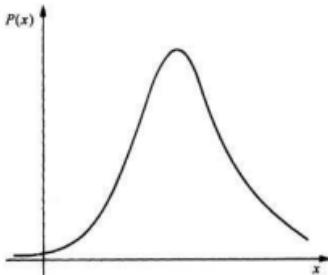


图 20-1 表示一个定域粒子的概率密度曲线

$$\langle x^2 \rangle_{\text{平均}} = \int \psi^*(x) x^2 \psi(x) dx, \quad (20.41)$$

或者,如果你喜欢,可以写为

$$\langle x^2 \rangle_{\text{平均}} = \langle \psi | x^2 | \psi \rangle,$$

并且

$$| \alpha' \rangle = \hat{x}^2 | \psi \rangle. \quad (20.42)$$

这里  $\hat{x}^2$  的意思是  $\hat{x} \cdot \hat{x}$  ——两个算符一个接一个地使用。有了第二种形式,你就可以用你想用的任何表象(基础态)来计算  $\langle x^2 \rangle_{\text{平均}}$ 。如果你想计算  $x^n$  或任何  $x$  的多项式的平均值,你会知道如何去求。

## § 20-5 动量算符

现在我们要计算电子的平均动量——仍限于一维的情形。设  $P(p)dp$  为测得动量在  $p$  到  $p+dp$  之间的概率。于是

$$\langle p \rangle_{\text{平均}} = \int p P(p) dp. \quad (20.43)$$

现在设  $\langle p | \psi \rangle$  为态  $|\psi\rangle$  在确定动量的态  $|p\rangle$  中的振幅,这就是我们在 § 16-3 中称为〈动量  $p | \psi \rangle$  的振幅,它是  $p$  的函数,就像  $\langle x | \psi \rangle$  是  $x$  的函数一样。在该处,我们选取归一化的振幅,使得

$$P(p) = \frac{1}{2\pi\hbar} |\langle p | \psi \rangle|^2. \quad (20.44)$$

于是我们有

$$\langle p \rangle_{\text{平均}} = \int \langle \psi | p \rangle p \langle p | \psi \rangle \frac{dp}{2\pi\hbar}. \quad (20.45)$$

这个形式和  $\langle x \rangle_{\text{平均}}$  非常相似。

要是我们愿意,我们完全可用求  $\langle x \rangle_{\text{平均}}$  同样的方法来处理。首先,我们可以把上面的积分写成

$$\int \langle \psi | p \rangle \langle p | \beta \rangle \frac{dp}{2\pi\hbar}. \quad (20.46)$$

你们现在应该看出,此式就是振幅  $\langle \psi | \beta \rangle$  的展开式——用确定动量的基础态来展开。由式 (20.45),态  $|\beta\rangle$  在动量表象中由下式定义

$$\langle p | \beta \rangle = p \langle p | \psi \rangle. \quad (20.47)$$

这样,我们可写出

$$\langle p \rangle_{\text{平均}} = \langle \psi | \beta \rangle, \quad (20.48)$$

并且

$$| \beta \rangle = \hat{p} | \psi \rangle, \quad (20.49)$$

上式中算符  $\hat{p}$  是根据  $p$  表象而由式(20.47)定义的。

[再者,如果你愿意,可以证明  $\hat{p}$  的矩阵形式为

$$\langle p \mid \hat{p} \mid p' \rangle = p\delta(p - p'), \quad (20.50)$$

而

$$\hat{p} \mid p \rangle = p \mid p \rangle, \quad (20.51)$$

结果与  $x$  的情况相同。]

现在出现了一个有趣的问题。虽然我们能像我们对式(20.45)和式(20.48)所做的那样来写出  $\langle p \rangle_{平均}$ , 并且知道算符  $\hat{p}$  在动量表象中的意义, 但我们应如何在坐标表象中解释  $\hat{p}$  呢? 就是说, 当我们有了某个波函数  $\psi(x)$  而想要求其平均动量必须知道什么。明白地讲, 如果  $\langle p \rangle_{平均}$  由式(20.48)给出, 我们可以根据动量表象将该式展开而回到式(20.46)。如果我们给出了态的  $p$  描述——振幅  $\langle p \mid \psi \rangle$ , 它是动量  $p$  的代数函数——则我们可以从式(20.47)得到  $\langle p \mid \beta \rangle$ , 再进一步算出积分。现在问题是: 倘若我们给出了态在  $x$  表象中的描述, 即给出了波函数  $\psi(x) = \langle x \mid \psi \rangle$ , 那我们怎样处理呢?

我们首先将式(20.48)在  $x$  表象中展开, 它为

$$\langle p \rangle_{平均} = \int \langle \psi \mid x \rangle \langle x \mid \beta \rangle dx. \quad (20.52)$$

然而, 我们需要知道在  $x$  表象中态  $|\beta\rangle$  是什么, 如果我们能求出它, 就可算出此积分。所以我们的问题在于求出函数  $\beta(x) = \langle x \mid \beta \rangle$ 。

我们可用下面的办法求得它。在 § 16-3 中我们已知  $\langle p \mid \beta \rangle$  与  $\langle x \mid \beta \rangle$  的关系, 根据式(16.24)

$$\langle p \mid \beta \rangle = \int e^{-ipx/\hbar} \langle x \mid \beta \rangle dx. \quad (20.53)$$

如果我们就知道了  $\langle p \mid \beta \rangle$ , 那就可由此式解出  $\langle x \mid \beta \rangle$ 。当然, 我们所希望的是以某种方式将结果用  $\psi(x) = \langle x \mid \psi \rangle$  表示出来,  $\psi(x)$  是假定已知的。假设我们由式(20.47)开始, 再次利用式(16.24)后写出

$$\langle p \mid \beta \rangle = p \langle p \mid \psi \rangle = p \int e^{-ipx/\hbar} \psi(x) dx. \quad (20.54)$$

既然上式是对  $x$  积分, 就可以把  $p$  放到积分号里去, 并写为

$$\langle p \mid \beta \rangle = \int e^{-ipx/\hbar} p \psi(x) dx. \quad (20.55)$$

把此式与式(20.53)相比较, 你们会说  $\langle x \mid \beta \rangle$  等于  $p\psi(x)$ 。不, 不对! 波函数  $\langle x \mid \beta \rangle = \beta(x)$  仅与  $x$  有关, 而与  $p$  无关, 这就是整个问题之所在。

但是, 某个机灵的人发现式(20.55)中的积分可用分部积分法来进行。 $e^{-ipx/\hbar}$  对  $x$  的微商是  $(-i/\hbar)p e^{-ipx/\hbar}$ , 所以式(20.55)中的积分等于

$$-\frac{\hbar}{i} \int \frac{d}{dx} (e^{-ipx/\hbar}) \psi(x) dx.$$

如果进行分部积分, 它成为

$$-\frac{\hbar}{i} [e^{-ipx/\hbar} \psi(x)]_{-\infty}^{+\infty} + \frac{\hbar}{i} \int e^{-ipx/\hbar} \frac{d\psi}{dx} \cdot dx.$$

只要我们讨论的是束缚态，所以当  $x = \pm \infty$  时  $\psi(x)$  趋向 0，则括号内就为 0，因而有

$$\langle p | \beta \rangle = \frac{\hbar}{i} \int e^{-ipx/\hbar} \frac{d\psi}{dx} dx. \quad (20.56)$$

现在把这结果与式(20.53)比较，你们看到

$$\langle x | \beta \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x). \quad (20.57)$$

至此，我们已有了能完成式(20.52)积分所必需的关系式。答案为

$$\langle p \rangle_{平均} = \int \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x) dx. \quad (20.58)$$

我们求得了式(20.48)在坐标表象中的形式。

现在你应开始看出一个有趣的图式展开。当我们问及态  $|\psi\rangle$  的平均能量时，我们说它是

$$\langle E \rangle_{平均} = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle,$$

在坐标表象中同样的事件被写为

$$\langle E \rangle_{平均} = \int \psi^*(x) \hat{H} \psi(x) dx, \text{ 而 } \hat{H} \psi(x) = \hat{\mathcal{H}} \psi(x).$$

式中  $\hat{\mathcal{H}}$  为作用于  $x$  的函数的代数算符。当我们问及  $x$  的平均值时，我们发现它也能够写成

$$\langle x \rangle_{平均} = \langle \psi | \alpha | \psi \rangle, \text{ 而 } |\alpha\rangle = \hat{x} | \psi \rangle.$$

在坐标表象中相应的方程式为

$$\langle x \rangle_{平均} = \int \psi^*(x) \alpha(x) dx, \text{ 而 } \alpha(x) = x \psi(x).$$

当我们问及  $p$  的平均值时，我们写成

$$\langle p \rangle_{平均} = \langle \psi | \beta | \psi \rangle, \text{ 而 } |\beta\rangle = \hat{p} | \psi \rangle.$$

在坐标表象中其等价的表示式为

$$\langle p \rangle_{平均} = \int \psi(x) \beta(x) dx, \text{ 而 } \beta(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x).$$

在上面 3 个例子中，我们都从态  $|\psi\rangle$  开始，由量子力学算符产生另一个(假设的)态。在坐标表象中，我们将代数算符作用在波函数  $\psi(x)$  上来生成相应的波函数。有如下一一对应关系(对一维问题)：

$$\begin{aligned} \hat{H} &\longrightarrow \hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \\ \hat{x} &\longrightarrow x, \\ \hat{p}_x &\longrightarrow \hat{\mathcal{P}}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}. \end{aligned} \quad (20.59)$$

表 20-1

物理量	算符	坐标形式
能 量	$\hat{H}$	$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)$
位 置	$\hat{x}$	$x$
	$\hat{y}$	$y$
	$\hat{z}$	$z$
动 量	$\hat{p}_x$	$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$
	$\hat{p}_y$	$\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}$
	$\hat{p}_z$	$\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$

在这个表中, 我们对代数算符  $(\hbar/i)\partial/\partial x$  引入符号  $\hat{p}_x$ :

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad (20.60)$$

我们对  $\hat{p}$  加上下标  $x$  是为了提醒你们, 我们只是与动量的  $x$  分量打交道。

你们很容易地把这结果推广到三维的情况, 其余两个动量分量为

$$p_y \longrightarrow \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y},$$

$$p_z \longrightarrow \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}.$$

如果愿意, 你们甚至可以想到矢量动量的算符, 并写为

$$\hat{p} \longrightarrow \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \left( e_x \frac{\partial}{\partial x} + e_y \frac{\partial}{\partial y} + e_z \frac{\partial}{\partial z} \right),$$

式中  $e_x$ ,  $e_y$  及  $e_z$  为 3 个坐标方向的单位矢量。如果我们写成如下形式, 则看起来更为漂亮,

$$\hat{p} \longrightarrow \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla. \quad (20.61)$$

总的结果是: 至少对某些量子力学算符, 在坐标表象中有相应的代数算符。我们把到目前为止所得的结果——推广到三维情况——总结列入表 20-1 中。对每一个算符, 我们有两个等价的形式\*:

$$|\psi\rangle = \hat{A} |\psi\rangle \quad (20.62)$$

或

$$\psi(r) = \hat{A} \psi(r). \quad (20.63)$$

现在我们举一些例子来说明这些概念的应用。第一个例子就是指出  $\hat{p}$  和  $\hat{\mathcal{H}}$  之间的关

\* 在很多书中, 对  $\hat{A}$  及  $\hat{A}$  使用相同的符号, 这是因为它们都代表相同的物理量, 而且也因为写成不同的字母不方便。你们通常可以从上下文知道该用哪一个。

系。如果使用  $\hat{P}_x$  两次, 则得

$$\hat{P}_x \hat{P}_x = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}.$$

这就意味着我们能够写出等式

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} [\hat{P}_x \hat{P}_x + \hat{P}_y \hat{P}_y + \hat{P}_z \hat{P}_z] + V(r),$$

或者用矢量符号, 上式为

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{P} \cdot \hat{P} + V(r). \quad (20.64)$$

(在代数算符中, 任何没有算符符号 (^) 的项就表示直接相乘。) 此式很妙, 因为要是你还没有忘记经典物理, 就很容易记住它。每个人都知道(粒子的)能量(非相对论性)就是动能  $p^2/2m$  加势能, 而  $\hat{H}$  是总能量算符。

这结果给人们留下了很深的印象, 所以他们在教学生量子力学之前, 试图教给学生的都是经典物理学。(我们的想法不同!) 但是这种类比常常引起误解。举个例说, 当使用算符时, 各种因子的顺序很重要, 但在经典方程式中却不是这样的。

在第 17 章中, 我们根据位移算符  $\hat{D}_x$  用下式[参见式(17.27)]定义了算符  $\hat{p}_x$ :

$$|\psi'\rangle = \hat{D}_x(\delta) |\psi\rangle = \left(1 + \frac{i}{\hbar} \hat{p}_x \delta\right) |\psi\rangle, \quad (20.65)$$

式中  $\delta$  是一小位移。我们应证明这个式子中的定义与我们新的定义是等价的。按照我们刚才所得出的, 上式应与下式

$$\psi'(x) = \psi(x) + \frac{\partial \psi}{\partial x} \cdot \delta$$

有相同的意义。但此式右边正好是  $\psi(x+\delta)$  的泰勒展开式, 如果使态向左移动  $\delta$ (或将坐标向右移动相同的数量), 你所得到的无疑就是  $\psi(x+\delta)$ 。所以  $\delta$  的两个定义相一致!

让我们用这个事实来说明另一些事情。假设有一群粒子处于某个复杂系统中, 我们把它们记为 1, 2, 3, …。(为了简便起见仍限于一维。) 描述此状态的波函数是所有坐标  $x_1, x_2, x_3, \dots$  的函数。我们可把它写成  $\psi(x_1, x_2, x_3, \dots)$ 。现再将此系统(向左)移动  $\delta$ , 新的波函数

$$\psi'(x_1, x_2, x_3, \dots) = \psi(x_1 + \delta, x_2 + \delta, x_3 + \delta, \dots)$$

可以写成

$$\psi'(x_1, x_2, x_3, \dots) = \psi(x_1, x_2, x_3, \dots) + \left\{ \delta \frac{\partial \psi}{\partial x_1} + \delta \frac{\partial \psi}{\partial x_2} + \delta \frac{\partial \psi}{\partial x_3} + \dots \right\}. \quad (20.66)$$

根据式(20.65), 态  $|\psi\rangle$  的动量算符(我们称其为总动量)等于

$$\hat{P}_B = \frac{\hbar}{i} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x_2} + \frac{\partial}{\partial x_3} + \dots \right\},$$

但此式就是

$$\hat{P}_B = \hat{P}_{x_1} + \hat{P}_{x_2} + \hat{P}_{x_3} + \dots. \quad (20.67)$$

动量算符也遵从总动量为各部分动量之和的规律。一切都很好地联系起来了，并且我们所讲过的许多事情都是相互一致的。

## § 20-6 角 动 量

让我们随便看一下另一种运算——轨道角动量的运算。在第17章中，我们根据 $\hat{R}_z(\phi)$ 定义了算符 $\hat{j}_z$ ， $\hat{R}_z(\phi)$ 是绕 $z$ 轴旋转角度 $\phi$ 的算符。这里我们考虑只用一个波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 所描述的系统， $\psi(\mathbf{r})$ 只是坐标的函数，并不考虑电子是否有朝上或朝下的自旋。这就是说，我们想暂时不去考虑电子的内禀角动量，而只考虑其轨道部分。为了区分清楚，我们称轨道算符为 $\hat{L}_z$ ，并且根据转动无限小角 $\epsilon$ 的算符由下式将它定义：

$$\hat{R}_z(\epsilon) |\psi\rangle = \left(1 + \frac{i}{\hbar} \epsilon \hat{L}_z\right) |\psi\rangle.$$

(记住，这个定义仅适用于不包含内在的自旋变量的态 $|\psi\rangle$ ，它只与坐标 $\mathbf{r} = x, y, z$ 有关。) 如果我们在一绕 $z$ 轴转过小角 $\epsilon$ 后的新坐标系中来看态 $|\psi\rangle$ ，我们所看到新的态为

$$|\psi'\rangle = \hat{R}_z(\epsilon) |\psi\rangle.$$

如果我们愿意在坐标表象中描写此态 $|\psi'\rangle$ ——也就是用它的波函数 $\psi'(\mathbf{r})$ 来描写，我们可以把它写为

$$\psi'(\mathbf{r}) = \left(1 + \frac{i}{\hbar} \epsilon \hat{L}_z\right) \psi(\mathbf{r}). \quad (20.68)$$

$\hat{L}_z$ 是什么呢？从图20-2可以看出，在新坐标系中 $x$ 和 $y$ (实际上应是 $x'$ 和 $y'$ ，但我们把撇号省略了)处的一点 $P$ 以前是在 $x - \epsilon y$ 和 $y + \epsilon x$ 处。因为电子位于 $P$ 点的振幅不因坐标转动而改变，我们可以写出

$$\begin{aligned}\psi'(x, y, z) &= \psi(x - \epsilon y, y + \epsilon x, z) \\ &= \psi(x, y, z) - \epsilon y \frac{\partial \psi}{\partial x} + \epsilon x \frac{\partial \psi}{\partial y}.\end{aligned}$$

(记住 $\epsilon$ 为小角度。)这意味着

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (20.69)$$

这就是我们的答案。但是注意，它等价于

$$\hat{L}_z = x \hat{p}_y - y \hat{p}_x. \quad (20.70)$$

回到量子力学算符，我们可写为

$$\hat{L}_z = x \hat{p}_y - y \hat{p}_x. \quad (20.71)$$

这公式很容易记忆，因为它很像经典力学中熟知的公式，即它很像

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (20.72)$$

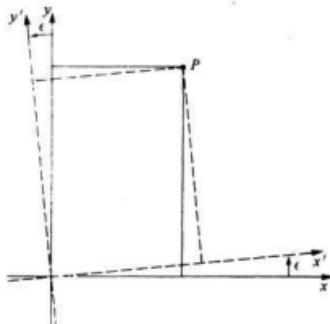


图20-2 坐标绕 $z$ 轴转动一小角度 $\epsilon$

的  $z$  分量。

算符问题的一个有趣的方面是把许多经典方程转变为量子力学的形式。哪些方程并非如此呢？最好有一些不成立，因为如果每个式子都这样，则量子力学就没有什么区别了，也就没有新的物理学了。这里有一个式子就不一样，在经典物理中，

$$xp_x - p_x x = 0,$$

在量子力学中它是什么呢？即

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = ?$$

让我们在  $x$  表象中把它算出来。为了明确起见，我们代入某个波函数  $\psi(x)$ ，于是有

$$x\hat{\mathcal{P}}_x\psi(x) - \hat{\mathcal{P}}_x x\psi(x),$$

或

$$x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} x\psi(x).$$

注意微商作用于它右边的每个部分。我们得出

$$x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\hbar}{i} \psi(x) - \frac{\hbar}{i} x \frac{\partial \psi}{\partial x} = -\frac{\hbar}{i} \psi(x). \quad (20.73)$$

结果不为零。整个运算就等于乘以  $-\hbar/i$ ：

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = -\frac{\hbar}{i}. \quad (20.74)$$

假如普朗克常数为零，则经典结果和量子结果就会相同，那就不必要学量子力学了。

顺便提一下，如果任意两个算符  $\hat{A}$  和  $\hat{B}$ ，如下组合起来

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

而不为零时，则我们说“这两个算符不对易”，而像式(20.74)那样的等式称为它们的“交换定则”。你可以看出  $\hat{p}_x$  和  $\hat{y}$  的交换定则为

$$\hat{p}_x\hat{y} - \hat{y}\hat{p}_x = 0.$$

还有另一个与角动量有关的非常重要的交换定则，它为

$$\hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x = i\hbar\hat{L}_z. \quad (20.75)$$

作为练习，你可以用算符  $\hat{x}$  和  $\hat{p}$  自己来证明它。

有趣的是在经典物理中也有不对易的算符。当我们讨论在空间中的转动时就已见到过这种情况。如果你把某物体，例如一本书，先绕  $x$  轴旋转  $90^\circ$ ，然后绕  $y$  轴转  $90^\circ$ ，所得的结果与先绕  $y$  轴旋转  $90^\circ$ 、然后绕  $x$  轴转  $90^\circ$  的结果不同。事实上式(20.75)的根源正是空间的这种性质。

## § 20-7 平均值随时间的变化

现在我们要向你们说明一些别的事情。平均值如何随时间变化呢？现在假定有一个算

符  $\hat{A}$ , 它本身并不以明显的方式包含时间, 我们的意思是指像  $\hat{x}$  或  $\hat{p}$  那样的算符。(我们不考虑像随时间而变化的某种外来势的算符, 诸如  $V(x, t)$ 。) 现在我们计算在某态  $|\psi\rangle$  的  $\langle A \rangle_{\text{平均}}$ , 它为

$$\langle A \rangle_{\text{平均}} = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle. \quad (20.76)$$

$\langle A \rangle_{\text{平均}}$  与时间的关系怎样呢? 它为何与时间有关呢? 一个原因可能是算符本身明显地与时间有关——例如, 如果它涉及像  $V(x, t)$  这样的随时间变化的势。但是, 即使算符与时间  $t$  无关, 譬如说算符  $\hat{A} = \hat{x}$ , 其相应的平均值也可能与时间有关。粒子的平均位置当然可以移动。如果  $\hat{A}$  与时间无关, 这种运动如何由式(20.76)得出呢? 态  $|\psi\rangle$  可能随时间而变化。对于非定态, 我们往往把该态写成  $|\psi(t)\rangle$ , 以明确地表示它对时间的依赖关系。我们要证明  $\langle A \rangle_{\text{平均}}$  的变化率是由一个称为  $\hat{\dot{A}}$  的新算符给出的。记住  $\hat{A}$  是一个算符, 所以在  $\hat{A}$  上加一点并不表示它对时间取微商, 而仅为新算符  $\hat{\dot{A}}$  的一种写法, 其定义为

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_{\text{平均}} = \langle \psi | \hat{\dot{A}} | \psi \rangle. \quad (20.77)$$

我们的问题是找出算符  $\hat{\dot{A}}$ 。

首先, 我们知道状态的变化率由哈密顿给出, 明确地讲为

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle. \quad (20.78)$$

这正是对我们哈密顿原来的定义的抽象写法:

$$i\hbar \frac{dC_i}{dt} = \sum_j H_{ij} C_j \quad (20.79)$$

如果取式(20.78)的复数共轭, 它等价于:

$$-i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | = \langle \psi(t) | \hat{H}. \quad (20.80)$$

其次, 看看如果我们将式(20.76)对  $t$  求微商, 其结果将如何。既然  $\psi$  与  $t$  有关, 则有

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_{\text{平均}} = \left( \frac{d}{dt} \langle \psi | \right) \hat{A} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{A} \left( \frac{d}{dt} | \psi \rangle \right). \quad (20.81)$$

最后, 用(20.78)及(20.79)两式来代替上式中的微商, 我们得到

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_{\text{平均}} = \frac{i}{\hbar} \{ \langle \psi | \hat{H} \hat{A} | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} \hat{H} | \psi \rangle \}.$$

此式与下式相同:

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_{\text{平均}} = \frac{i}{\hbar} \langle \psi | (\hat{H} \hat{A} - \hat{A} \hat{H}) | \psi \rangle.$$

将此式与式(20.77)相比较, 可看到

$$\hat{\dot{A}} = \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{A} - \hat{A} \hat{H}). \quad (20.82)$$

这就是我们感兴趣的表述, 它对任何算符  $\hat{A}$  都成立。

顺便提一下,如果算符  $\hat{A}$  本身就与时间有关,则必定有

$$\hat{A} = \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H}) + \frac{\partial \hat{A}}{\partial t}. \quad (20.83)$$

现在让我们用几个例子来试一下式(20.82),看它是否真的有意义。例如,什么算符与  $\hat{x}$  相对应?我们说,它应该是

$$\hat{x} = \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{x} - \hat{x}\hat{H}). \quad (20.84)$$

这是什么呢?找出其意义的一种办法是,用  $\hat{x}$  的代数算符在坐标表象中把它算出来。在坐标表象中,对易式为

$$\hat{x}\hat{x} - x\hat{x} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right\} x - x \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right\}.$$

如果把它作用在任意波函数  $\psi(x)$  上,并算出所有的微分,经过简单运算,最后可得

$$-\frac{\hbar^2}{m} \frac{d\psi}{dx}.$$

然而这正好与

$$-i \frac{\hbar}{m} \hat{p}_x \psi$$

相同。所以我们得到

$$\hat{H}\hat{x} - \hat{x}\hat{H} = -i \frac{\hbar}{m} \hat{p}_x, \quad (20.85)$$

或

$$\hat{x} = \frac{\hat{p}_x}{m}. \quad (20.86)$$

这是一个奇妙的结果,它意味着,如果  $x$  的平均值随时间而改变,则重心的移动等同于平均动量除以  $m$ 。与经典力学完全相似。

再举一个例子。一个态的平均动量的变化率是什么?同样处理。它的算符是

$$\hat{p} = \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{p} - \hat{p}\hat{H}). \quad (20.87)$$

你仍然可以在  $x$  表象中运算。记住这时  $\hat{p}$  变为  $d/dx$ ,而且这意味着你将取势能  $V$ (在  $\hat{x}$  中)的微商——但仅在  $\hat{x}$  的第二项中。结果这一项是唯一不被消去的一项,你得到

$$\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = -i \hbar \frac{dV}{dx},$$

或

$$\hat{p} = -\frac{dV}{dx}. \quad (20.88)$$

又是经典的结果。式子的右边是力,所以我们已导出了牛顿定律!但是要记住——这些是关于算符的定律,只给出平均的量,它们并不描述原子内部运动的细节。

量子力学具有  $\hat{p}\hat{x}$  不等于  $\hat{x}\hat{p}$  这一本质上的差别，它们只差一点点——差一个很小的数值  $\hbar$ 。但是所有如干涉、波动等等奇异复杂的现象都来自于  $\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x}$  不完全为零这一点事实。

有关这个概念的历史也是很有趣的。在 1926 年的几个月时间里，海森伯及薛定谔各自独立地发现描述原子力学的正确定律。薛定谔发明了他的波函数  $\psi(x)$  并找到了他的方程。另一方面，海森伯发现自然界可以用经典方程来描述，只是  $xp - px$  应等于  $\hbar/i$ ，这结果可以通过用特殊的矩阵对它们定义而得到。用我们的话来讲，他使用了能量表象及其矩阵。海森伯的矩阵代数和薛定谔的微分方程都能解释氢原子。几个月以后，薛定谔就能证明这两种理论是等价的——如同我们在这里所看到的。但是量子力学的这两个不同的数学形式是各自独立地发明的。

# 第 21 章 经典情况下的薛定谔方程： 关于超导电性的讨论会

## § 21-1 磁场中的薛定谔方程

这一讲只是供消遣的。我想用稍微不同的方式来讲这章——看看怎样解决问题。不要以为我在尽最后一分钟的努力教你们一些新东西，在这种意义上说，这章内容并不是整个课程的一部分。相反，我设想我在对程度较高的听众，对那些已经受过量子力学训练的人，就这个题目举行一次讨论会或作一次研究报告。讨论会和正规讲课之间的主要区别在于，讨论会的报告人不必给出所有的步骤，或者所有的数学运算。他只说：“如果你这样那样去做，这就是所得的结果”，而不给出所有的详细证明。所以在这一章里，我将始终叙述概念，并且只给你计算的结果。你应该认识到并不期望你立刻理解每一件事，但相信（或多或少）如果你完成了这些步骤，就会算出这些结果。

撇开这些不谈，以下是一个我想要讲的课题，这是最近的、现代的，并且完全是一个正统的研究讨论班上的报告。我的题目是经典背景中的薛定谔方程——超导情形。

通常，出现在薛定谔方程中的波函数只适用于一个或两个粒子。而且波函数本身并不是具有经典意义的某种东西——不同于电场，或矢势或这种类型的东西。单个粒子的波函数是一种“场”——从它作为位置的函数意义上来说——但一般说来它并不具有经典的意义。然而，在有些情况下，一个量子力学的波函数的确具有经典意义，这就是我想要讲的。物质在小尺度范围内所特有的量子力学行为，在大尺度范围通常感觉不到，除非在标准的方式中它得出牛顿定律——所谓经典力学定律。但是在某些情况中，量子力学的独特性能以特殊的方式在大尺度范围内呈现出来。

在低温情况下，当一个系统的能量减至非常非常低时，所牵涉的只是靠近基态的非常非常少的态，而不是大量的态。在这种情况下，基态的量子力学特征可以在宏观尺度上显示出来。这一讲的目的就是要说明量子力学与大尺度效应之间的联系——不是通常那种由量子力学平均而重新得出牛顿力学的讨论，而是一种特殊情况，在这种情况下，量子力学将在大的或“宏观”的尺度上产生它自己的特征效应。

作为开始，我将使你们想起某些薛定谔方程的性质\*。我想用薛定谔方程来描述一个粒子在磁场中的行为，因为超导现象涉及到磁场。外磁场用矢势来描写，而问题在于：在矢势的情况下量子力学的定律是什么？描述矢势情况下的量子力学行为的原理是很简单的。有场存在时，粒子沿一定的路线从一处到另一处的振幅等于无场时沿同一路线的振幅乘以

\* 实际上我不是提醒你们，因为以前我并没有给你们说明过这些方程，但是别忘了这个讨论会的精神。

矢势的线积分乘上电荷除以普朗克常数<sup>\*</sup>后的指数(见图 21-1)：

$$\langle b | a \rangle_{\pm A \psi} = \langle b | a \rangle_{A=0} \cdot \exp \left( \frac{iq}{\hbar} \int_a^b \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} \right). \quad (21.1)$$

它是量子力学的一个基本陈述。

在没有矢势时，带电粒子的薛定谔方程(非相对论性，无自旋)为

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \psi = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla \right) \cdot \left( \frac{\hbar}{i} \nabla \right) \psi + q\phi\psi, \quad (21.2)$$

式中  $\phi$  是电势，从而  $q\phi$  是势能<sup>\*\*</sup>。式(21.1)相当于下列陈述：在磁场中，哈密顿中的梯度在每一种情况下都用此梯度减去  $q\mathbf{A}$  来代替，所以式(21.2)变为

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \psi = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - q\mathbf{A} \right) \cdot \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - q\mathbf{A} \right) \psi + q\phi\psi, \quad (21.3)$$

这就是带有电荷  $q$  的粒子在电磁场  $\mathbf{A}$  和  $\phi$  中运动的薛定谔方程(非相对论性，无自旋)。

为了证明这是正确的，我想举一个简单的例子：我们有一列沿  $x$  轴不连续排列的原子，其间隔为  $b$ ，当无外场存在时，电子从一个原子跳到另一个原子的振幅为  $K^{***}$ 。按照式(21.1)，如果在  $x$  方向有矢势  $A_x(x, t)$ ，则电子跳跃的振幅将从原来的振幅改变一个因子  $\exp[(iq/\hbar)A_x b]$ ，其中的指数是  $iq/\hbar$  乘矢势从一个原子到下一个原子的积分。为简便起见，我们令  $(q/\hbar)A_x = f(x)$ ，因为  $A_x$  通常取决于  $x$ 。如果将位于  $x$  的原子“ $n$ ”处找到电子的振幅称为  $C(x) = C_n$ ，那么振幅的变化率由下列方程给出

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} C(x) = E_0 C(x) - K e^{-i\omega_f(x+\frac{b}{2})} C(x+b) - K e^{+i\omega_f(x-\frac{b}{2})} C(x-b). \quad (21.4)$$

上式右边有 3 个部分。首先，如果电子位于  $x$  处，则有某个能量  $E_0$ 。像通常那样，它给出  $E_0 C(x)$  这项。其次，存在  $-KC(x+b)$  这项，它是电子从位于  $x+b$  处的原子“ $n+1$ ”向后跳一步的振幅。但是这发生在矢势中，该振幅的相位必定按照式(21.1)的规则移动。如果  $A_x$  在一个原子间隔范围内没有明显改变，那么积分可写为中间点的  $A_x$  值乘上间隔  $b$ 。所以  $(iq/\hbar)$  乘积分正好是  $bf(x+b/2)$ 。因为电子是往回跳的，所以我已证明这种相位移动带一负号。这就给出了第二部分。同样地，存在从另一边跳过来的一定的振幅，但这时我们需用在  $x$  另一边距离  $b/2$  处的矢势，乘上距离  $b$ 。这就是第三部分。总和即是在矢势中  $x$  处振幅的方程式。

现在我们知道，如果函数  $C(x)$  足够平滑(我们取长波长极限)并且如果我们让原子靠得更近些，则式(21.4)将接近于电子在自由空间中的行为。所以下一步是假定  $b$  很小，将式(21.4)

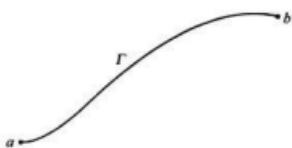


图 21-1 沿路径  $\Gamma$  由  $a$  至  $b$  的振幅  
与  $\exp \left( \frac{iq}{\hbar} \int_a^b \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} \right)$  成正比

\* 第 2 卷, § 15-5。

\*\* 注意不要与我们以前使用的关于状态的标记  $\phi$  相混淆。

\*\*\*  $K$  与无磁场时线型晶格问题中称为  $\mathbf{A}$  的量相同。见第 13 章。

的右边以  $b$  的幂次展开。例如,若  $b$  为零,则右边正好是  $(E_0 - 2K)C(x)$ ,所以在零级近似下,能量为  $E_0 - 2K$ 。接下来是含  $b$  的项。但是因为两个指数函数具有相反的符号,所以只剩下  $b$  的偶次幂。因此你如果把  $C(x)$ ,  $f(x)$  和指数函数作泰勒展开,然后收集  $b^2$  的项,则得

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial C(x)}{\partial t} = E_0 C(x)$$

$$-2KC(x) - Kb^2 [C''(x) - 2if(x)C'(x) - if'(x)C(x) - f^2(x)C(x)]. \quad (21.5)$$

(“撇号”表示对  $x$  的微商。)

这个令人讨厌的组合看起来非常复杂,但是在数学上它与下式严格相同,

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial C(x)}{\partial t} = (E_0 - 2K)C(x) - Kb^2 \left[ \frac{\partial}{\partial x} - if(x) \right] \left[ \frac{\partial}{\partial x} - if(x) \right] C(x). \quad (21.6)$$

第二个括号作用在  $C(x)$  上得  $C'(x)$  减去  $if(x)C(x)$ 。第一个括号作用在这两项上得  $C''(x)$  项和含有  $f(x)$  的一次微商及  $C(x)$  一次微商的项。现在记住,零磁场\* 的解代表一个具有有效质量  $m_{\text{有效}}$  的粒子,  $m_{\text{有效}}$  由下式给出

$$Kb^2 = \frac{\hbar}{m_{\text{有效}}}.$$

如果令  $E_0 = -2K$ , 并且代回  $f(x) = (q/\hbar)A_x$ , 你可以容易地验证式(21.6)与式(21.3)的第一部分相同。(势能项的来源是众所周知的, 所以我不再把它包括在这个讨论中。) 式(21.1)关于矢势以指数因子的方式改变全部振幅的陈述是与动量算符  $(\hbar/\iota)\nabla$  用

$$\frac{\hbar}{i} \nabla - q\mathbf{A}$$

来代替的规则相同的,正如你在薛定谔方程式(21.3)中所看到的。

## § 21-2 概率的连续性方程

现在我转向第二点。单粒子薛定谔方程的一个重要部分是:在某处找到粒子的概率由波函数绝对值的平方给出这一概念。从局域的意义上说概率守恒也是量子力学的特征。当在某处找到电子的概率减少,与此同时在另一处电子的概率增加(保持总概率不变),其中必有某种事情发生。换言之,如果概率在一个地方减少,而在另一处增加,则在其间必有某种流动,从这个意义上说电子具有一种连续性。例如,如果你在其间加一道墙,它就会有影响,概率就不同了。所以仅仅概率守恒并不是守恒定律的完整陈述,正如仅仅说能量守恒并不像局域的能量守恒\*\* 那样深刻和重要。如果能量消失了,必定有相应的能量流动。同样,我们希望找出一种概率“流”,如果概率密度(单位体积内的概率)有任何改变,就可认为是由于某种流的流入或流出引起的。这种流应该是一个矢量,可以这样来理解这一矢量:其  $x$  分量是粒子在  $x$  方向每秒通过平行于  $y-z$  平面的单位面积的净概率。沿  $+x$  方向通行的认为

\* § 13-3。

\*\* 第2卷 § 27-1。

是正流，向相反方向通行的认为是负流。

是否存在这种流呢？你们知道概率密度  $P(\mathbf{r}, t)$  可用波函数表示为

$$P(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t). \quad (21.7)$$

我现在问：是否存在这样的流  $\mathbf{J}$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}. \quad (21.8)$$

如果我对式(21.7)求时间的微商，就得到两项

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}. \quad (21.9)$$

现在对  $\partial \psi / \partial t$  利用薛定谔方程——式(21.3)，并取它的复共轭以得出  $\partial \psi^* / \partial t$ ——每一个  $i$  都变号。你就得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial t} = & -\frac{i}{\hbar} \psi^* \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - q\mathbf{A} \right) \cdot \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - q\mathbf{A} \right) \psi + q\psi \psi^* \psi \\ & - \psi \frac{1}{2m} \left( -\frac{\hbar}{i} \nabla - q\mathbf{A} \right) \cdot \left( -\frac{\hbar}{i} \nabla - q\mathbf{A} \right) \psi^* - q\psi \psi^* \psi. \end{aligned} \quad (21.10)$$

势的各项和其他许多东西都可以消掉，而剩下的正好能写成一个完整的散度项。整个方程式就相当于

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\nabla \cdot \left\{ \frac{1}{2m} \psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - q\mathbf{A} \right) \psi + \frac{1}{2m} \psi \left( -\frac{\hbar}{i} \nabla - q\mathbf{A} \right) \psi^* \right\}. \quad (21.11)$$

这实际上并不像它看起来那样复杂。它是一个对称组合： $\psi^*$  乘以对  $\psi$  的某种运算，加上  $\psi$  乘以对  $\psi^*$  的复共轭运算。它是某个量加上它自己的共轭复数，所以其和为实数——它本应如此。这种运算可以这样去记忆：它正好是动量算符  $\hat{p}$  减  $q\mathbf{A}$ 。我可以把式(21.8)中的流写为

$$\mathbf{J} = \frac{1}{2} \left\{ \psi^* \left[ \frac{\hat{p} - q\mathbf{A}}{m} \right] \psi + \psi \left[ \frac{\hat{p} - q\mathbf{A}}{m} \right]^* \psi^* \right\}. \quad (21.12)$$

于是就有一个使式(21.8)得以完成的流  $\mathbf{J}$  了。

式(21.11)表明概率是局域守恒的。如果一粒子在一区域消失，而且没有某种东西在中间流动，则它就不可能在另一个区域出现。设想最初的区域被一足够远的封闭面所包围，远到在该面上找到电子的概率为零。在此面内找到该电子的总概率为  $P$  的体积分。但是根据高斯定理，散度  $\mathbf{J}$  的体积分就等于  $\mathbf{J}$  的面积分。如果  $\psi$  在表面处为零，式(21.12)表明  $\mathbf{J}$  亦为零，所以在曲面内找到粒子的总概率不可能改变。只当有些概率向边界靠近时，才会有一些漏出。我们可以说它只能通过表面而漏出——这就是局域守恒。

### § 21-3 两类动量

关于流的方程是相当有趣的，而且有时也带来不少困扰。你会把流想象为粒子的密度乘上速度那种东西。密度应是  $\psi\psi^*$  这种东西，这没有问题。式(21.12)中的每一项看上去像是算符

$$\frac{\hat{p} - q\mathbf{A}}{m} \quad (21.13)$$

的平均值的典型形式,所以多半我们会把它想象为流动的速度。看来似乎我们对速度与动量的关系有两种意见,因为我们也认为动量除以质量  $\cancel{m}/m$  应为速度。这两种速度相差一矢势。

碰巧在经典物理中也发现了这两种可能性,动量可以用两种方式来定义\*。一种称为“运动学动量”,但为了完全清楚起见,我在这章里称它为“ $mv$  动量”,这是由质量乘速度而得到的动量。另一个(动量)是更数学化、更抽象的动量,有时称为“动力学动量”,而我将称它为“ $p$  动量”。这两种可能性是

$$mv \text{ 动量} = mv, \quad (21.14)$$

$$p \text{ 动量} = mv + qA. \quad (21.15)$$

这表明在量子力学里,在存在磁场的情况下,与梯度算符  $\cancel{\partial}$  相关的是  $p$  动量,所以得到式(21.13)是速度算符的结论。

我想暂时离开本题,告诉你们所有这些是什么意思,为什么在量子力学里必须有某些像式(21.15)这样的方程式。波函数按照式(21.3)的薛定谔方程随时间而变化。如果我突然改变矢势,波函数在最初的一刻并不改变,只有它的变化率改变。现在考虑一下在下列情况下将发生什么。假定我有一长螺线管,在其中可以产生一磁场( $B$  场)的通量,如图 21-2 所示。同时有一带电粒子待在附近。假定该通量几乎在一瞬间由零增至某个值。我从零矢势开始,然后加进一矢势。这意味着我突然产生了一个周界矢势  $A$ 。你还记得  $A$  绕一回路的线积分与穿过这一回路的  $B$  的通量相同\*\*。现在如果我突然加进矢势将发生什么情况呢?根据量子力学方程, $A$  的突然变化并不引起  $\psi$  的突变,波函数仍是相同的。所以梯度也不变。

但是记住,当我突然加进磁通量时,在电学方面发生的情况。在通量上升的短时间内,就有一个电场产生,电场的线积分等于磁通量的时间变化率:

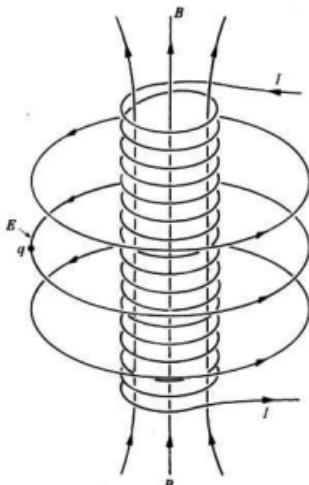
$$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}. \quad (21.16)$$

图 21-2 在电流增加的螺线管外面的电场

如果通量迅速变化,则此电场是极大的,同时它给该粒子一作用力,该力为电荷乘电场。所以在通量增加的过程中,粒子获得一等于  $-qA$  的总冲量(就是  $mv$  的变化)。换言之,如果你在电荷处突然加一矢势,则该电荷立即获得一等于  $-qA$  的动量。但是有些东西并不立即改变,它就是  $mv$  和  $-qA$  之差。所以当你突然改变矢势时,二者之和  $p = mv + qA$  不改变。此量  $p$  就是我所说的  $p$  动量,在经典力学的动力学理论中它是一个

\* 例如,见 J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley and Sons, Inc., New York (1962), p. 408。(中文版:杰克逊著,朱培豫译。《经典电动力学》,高等教育出版社 § 6.8,1978 年 6 月第一版。1983 年第四次印刷。——译者注)

\*\* 第 2 卷第 14 章 § 14-1。



重要的量，但它在量子力学中也有直接的意义。它取决于波函数的特性，并且认为它与算符

$$\hat{\phi} = \frac{\hbar}{i} \nabla$$

是相同的。

## § 21-4 波函数的意义

当薛定谔最初发现他的方程时，他发现式(21.8)的守恒定律是他的方程的结果。但是他错误地设想  $P$  是电子的电荷密度，而  $\mathbf{J}$  是电流密度，所以他以为电子是通过这些电荷和电流与电磁场相互作用的。当他对氢原子解出了他的方程并且算得  $\psi$  时，他并没有计算任何事件的概率——那时还没有振幅——于是解释就完全不同了。原子核是稳定的，但是有电流在其周围流动，电荷  $P$  和电流  $\mathbf{J}$  将产生电磁场并将辐射光。他在解一些问题时立即发现结果不太正确。正是在这一点上玻恩对我们有关量子力学的观念作出了重要的贡献。玻恩根据概率幅的概念正确地（就我们所知）解释了薛定谔方程中的  $\psi$ ，概率幅是一个非常难懂的概念，振幅的平方不是电荷的密度，而只是在某处单位体积内找到电子的概率，而且当你在某处找到电子时，电子的全部电荷就在该处。这整个思想都属于玻恩的。

于是原子里面的电子波函数  $\psi(\mathbf{r})$  并不描述弥散的、具有平滑的电荷密度的电子。电子不是在这里，就是在那儿，或者别的什么地方，但是它无论在什么地方都是一个点电荷。另一方面，我们可以设想一种情况，在这种情况下大量粒子处于完全相同的状态，其中非常多的粒子都具有完全相同的波函数。然后怎样呢？它们中的一个粒子在这里，另一个在那里，在一给定地点找到其中任何一个粒子的概率正比于  $\psi\psi^*$ 。但是由于存在如此多的粒子，所以如果我只看任何一个体积  $dxdydz$ ，那么我通常将找到一个接近  $\psi\psi^* dxdydz$  的数。所以在大量粒子都处于相同的状态，而  $\psi$  是其中每一个粒子的波函数的情况下， $\psi\psi^*$  可以解释为粒子的密度。在这种情况下，如果每个粒子带有相同的电荷  $q$ ，那么，事实上我们可以进一步把  $\psi\psi^*$  解释为电荷密度。正规地说， $\psi\psi^*$  只给出概率密度的量纲，因此  $\psi$  应乘  $q$  才给出电荷密度的量纲。就我们现在的目的而言，我们可以把这个常数因子放到  $\psi$  中去，而把  $\psi\psi^*$  本身当作电荷密度。根据这种理解， $\mathbf{J}$ （我们曾计算过的概率流）就直接变为电流密度了。

所以在许多粒子都处于完全相同状态的情况下，波函数就可能有一种新的物理解释。电荷密度和电流密度可直接从波函数计算出来，且可把波函数的物理意义推广到经典的宏观情况。

对于中性粒子也有类似的情形。当我们有了单个光子的波函数时，该波函数就是在某处找到光子的振幅。虽然我们一直没有写下光子波函数的式子，但是光子波函数也有一个与电子薛定谔方程相似的方程。光子的方程正好与电磁场的麦克斯韦方程组相同，并且它的波函数与矢势  $\mathbf{A}$  相同。光子的波函数就是矢势。因为光子是没有相互作用的玻色子，许多光子可以处于相同的状态——正如你所知道的，它们喜欢处于同一状态，因此量子物理与经典物理是一回事。当有无数光子处于相同状态（也就是处在同一电磁波中）时，你就可以直接测量波函数，即矢势。当然，在历史上沿另一个方向进行。最初的观察是对处于相同状态的许多光子的情况进行的，所以我们可以通过在宏观水准上直接动手观察波函数的性质来发现单个光子的正确方程。

对于电子,问题是 you 不能在相同状态中放进多于一个的电子。因此,人们长期相信,薛定谔方程的波函数决不会有像光子振幅的宏观表示。另一方面,现在认识到超导现象正是给我们显示出这种情况。

### § 21-5 超 导 电 性

正如你所知,许多金属在低于某一温度(对于不同的金属此温度也不相同)时就变为超导体\*。当把温度降得足够低时,金属导电就没有电阻。这种现象已经在许多种(但不是全部)金属中观察到,而这种现象的理论引起了很多困难。为了了解超导体内部发生的情况曾花费了很长的时间,而就我们目前的目的而言我们只作适当的描述。原来这是由于电子与晶格中原子的振动间的相互作用,使得电子之间有一个微小的净有效吸引,结果使电子合在一起,如果非常定性和粗糙地讲,就是电子形成束缚对。

现在你知道,单个电子是费米粒子。但是一束缚对表现得像玻色子。因为,如果我交换一个对中的两个电子,我就两次改变了波函数的符号,这意味着我没有改变任何东西。因此一个对是一个玻色子。

成对的能量——即净的吸引力——是非常非常弱的,只要有很小的温度升高,热骚动就能使这两个电子分开变回到“正常”电子。但是当你把温度降到足够低,以至它们尽可能进入绝对最低的能量状态时,它们就聚集而成对。

我不希望你把束缚对想象成真像一个点粒子那样很紧密地结合在一起。事实上,了解这种现象的最大困难之一的根源就在于事情并非如此。形成对的两个电子实际上散布在一个相当大的距离上,对之间的平均距离相对地小于单个对的大小。几个对在同一时间占据着同一空间。关于在金属中电子形成对的原因以及在形成对时放出的能量的估计,这两者都是最近取得的成就。超导理论中的这个基本要点,首先在巴丁、库珀和施里弗的理论中得到了解释\*\*,但这不是本章的主题。然而,我们将接受电子确实以这种或那种方式形成对的概念,并且我们可以把这些对想象成或多或少地表现得像粒子,因此我们可以谈论关于一个“对”的波函数。

现在,这种对的薛定谔方程多少有点像式(21.3)。有一个区别是现在的电荷  $q$  为电子电荷的两倍。同时,我们不知道在晶格中对的惯性或有效质量,所以我们不知道对  $m$  要代入什么数值。我们也不应该认为如果达到很高频率(或短波长),这也是正确的形式,因为与极其快速变化的波函数相对应的动能可以大到使对解体。在有限的温度下,根据玻尔兹曼理论总有一些束缚对破裂。一个对破裂的概率正比于  $\exp(-E_{\text{对}}/kT)$ 。没有被束缚在对中的电子叫做“正常”电子,它们以普通的方式在晶体中运动。然而,我将只考虑基本上是零度的情况——或者,无论如何,我将不顾那些由不在对中的电子所造成的复杂情况。

因为电子对是玻色子,当一给定的状态中存在着很多电子对时,其他的对具有特别大的

\* 首先由开米林-昂尼斯(Kamerlingh - Onnes)在 1911 年发现。H. Kamerlingh - Onnes, *Comm. Phys. Lab. Univ. Leyden.*, Nos. 119, 120, 122(1911)。你可以在 E. A. Lynton 所著的 *Superconductivity*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1962 中找到精彩的最新的讨论。

\*\* J. Bardeen, L. N. Cooper 和 J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957)。

振幅进入同一状态。所以几乎所有的对都被锁定在最低能量的完全相同的状态——很不容易使其中一个对进入另一个状态。进入相同状态的振幅比进入未被占据的状态的振幅要大一个著名因子 $\sqrt{n}$ ，这里 $n-1$ 是最低态的占有数。所以我们认为所有的对都在同一个状态中运动。

那么我们的理论将会像什么呢？我将把 $\psi$ 称为处于最低能量状态的对的波函数。但是，因为 $\psi\psi^*$ 将要与电荷密度 $\rho$ 成正比，我不妨把 $\psi$ 写成电荷密度的平方根乘上某个相因子：

$$\psi(\mathbf{r}) = \sqrt{\rho(\mathbf{r})} e^{i\theta(\mathbf{r})}, \quad (21.17)$$

式中 $\rho$ 和 $\theta$ 都是 $\mathbf{r}$ 的实函数。（当然，任何复数函数也可以写成这样。）当我们谈到电荷密度时，我们的意思指什么是很清楚的，但是，波函数的相位 $\theta$ 的物理意义是什么呢？那么，让我们来看一看把 $\psi(\mathbf{r})$ 代入方程式(21.12)时发生些什么，并且用这些新变量 $\rho$ 和 $\theta$ 来表示电流密度。它仅是变量的变换，我不想写出全部运算步骤，其结果为

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{m} \left( \nabla \theta - \frac{q}{\hbar} \mathbf{A} \right) \rho. \quad (21.18)$$

因为电流密度和电荷密度对超导电子气具有直接的物理意义，所以 $\rho$ 和 $\theta$ 两者都是实在的东西。相位就像 $\rho$ 一样是可观察量，它是电流密度 $\mathbf{J}$ 的一部分。绝对的相位不是可观察量，但是如果各处的相位梯度知道的话，相位就知道了，除了差一个常数。你可以在一点上定义相位，并且各处的相位也就确定了。

顺便提一句，当你把电流密度 $\mathbf{J}$ 想象为实际上是电荷密度乘上电子流的运动速度即 $\rho v$ 时，就能够把电流方程分析得更精细一些。于是式(21.18)就相当于

$$mv = \hbar \nabla \theta - q\mathbf{A}. \quad (21.19)$$

注意 $mv$ 动量有两部分，一部分是来自矢势的贡献，另一部分是来自波函数行为的贡献。换句话说，量 $\hbar \nabla \theta$ 正好就是我们说过的 $p$ 动量。

## § 21-6 迈斯纳效应

现在我们可以来叙述某些超导现象了。首先是没有电阻，之所以没有电阻是因为所有的电子都聚集在同一状态。在正常的电流中你可把一个电子或别的电子从有规则的电流中打出来，逐渐使整体的动量退化。但是在里要使一个电子偏离所有其他电子的行为是非常困难的，因为所有玻色子都有进入同一状态的趋势。电流一旦产生了，就永远保持下去。

如果你有一块处于超导态的金属，并且加上一不太强（我们将不去详细地讨论到底有多强）的磁场，则此磁场不能穿过该金属，这现象也是容易理解的。如果你建立起磁场，其中有一部分磁场建立在金属内部，则会有一个产生电场的磁通量的变化率，而根据楞次定律，该电场会立即产生一反抗该通量的电流。既然所有的电子将一起运动，所以一个无限小的电场将产生足够的电流，以完全抵消任何外加的磁场。所以你如果将一金属冷却至超导态后加上磁场，则该磁场将被排除。

一个由迈斯纳通过实验发现的有关现象更为有趣\*。如果你有一块处于高温的金属(所以它是正常导体),并且建立一穿过该金属的磁场,然后你把温度降到临界温度(这时金属变为超导体)以下,磁场就被排除出去。换言之,金属中突然出现它自己的电流——其大小正好把磁场推出去。

我们可以在方程中看到关于产生这种现象的原因,我愿意来解释一下。假定我们取一整块超导材料,在任何稳定情况下,电流的散度必然为零,因为电流无处可流。为方便起见我们选取使  $\mathbf{A}$  的散度等于零。(我应该解释一下为什么选择这样的约定不会失去普遍性,但是我不想花这个时间。)取式(21.18)的散度,则拉普拉斯算符作用于  $\theta$  等于零。等一等,请问  $\rho$  的变化怎样呢?我忘记提及一个要点,由于在金属中存在原子离子的晶格,所以它具有一个正电荷背景。如果电荷密度  $\rho$  是均匀的,就没有净电荷和电场。如果在一区域内有电子的积聚,电荷就不会中和,在那里就有一巨大的排斥力使电子分离\*\*。所以在正常情况下,超导体内电子的电荷密度几乎是完全均匀的——我可以取  $\rho$  为常数。唯一可使  $\nabla^2 \theta$  在金属块内每一处皆为零的办法是  $\theta$  为一常数。这就意味着  $p$  动量对  $\mathbf{J}$  没有贡献。于是式(21.18)表明电流与  $\rho$  乘  $\mathbf{A}$  成正比。所以在一块超导物质内的每个地方,电流必定与矢势成正比:

$$\mathbf{J} = -\rho \frac{q}{m} \mathbf{A}. \quad (21.20)$$

因为  $\rho$  和  $q$  有相同的(负)符号,而  $\rho$  又为常数,所以我可以设  $\rho q / m = -$ (某个正常数),于是

$$\mathbf{J} = -(\text{某个正的常数}) \mathbf{A}. \quad (21.21)$$

这个方程最初是由 H. 伦敦和 F. 伦敦\*\*\* 提出来解释超导电性的实验观察结果的,这是在了解此效应的量子力学起因之前很久的事。

现在我们可以把式(21.20)用到电磁的方程中去以求关于场的解。矢势与电流密度的关系为

$$\nabla^2 \mathbf{A} = -\frac{1}{\epsilon_0 c^2} \mathbf{J}. \quad (21.22)$$

如果我对  $\mathbf{J}$  采用式(21.21),则得

$$\nabla^2 \mathbf{A} = \lambda^2 \mathbf{A}, \quad (21.23)$$

式中  $\lambda^2$  就是一个新常数,

$$\lambda^2 = \rho \frac{q}{\epsilon_0 m c^2}. \quad (21.24)$$

现在我们试着解此方程求  $\mathbf{A}$ ,并且看看出现些什么细节。例如,在一维情况下式(21.23)具有形式为  $e^{-\lambda x}$  和  $e^{+\lambda x}$  的指数解。这些解表示当由表面深入到材料内部时,矢势必然指数式减少。(它不能增加,否则将是一个爆炸。)如果金属块比  $1/\lambda$  大很多,那么磁场只透入表面一

\* W. Meissner and R. Ochsenfeld, *Naturwiss.* **21**, 787 (1933)。

\*\* 事实上,如果电场太强,对将破裂,所产生的“正常”电子将进入任何正电荷存在的区域,以使其中和。还有产生正常电子也需要能量,所以主要的一点是近乎均匀的密度  $\rho$  在能量上是非常有利的。

\*\*\* F. London and H. London, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A149**, 71 (1935); *physics* **2**, 341 (1935)。

薄层——厚度约为  $1/\lambda$ 。整个内部的其余部分皆无磁场。如图 21-3 所示。这就是迈斯纳效应的解释。

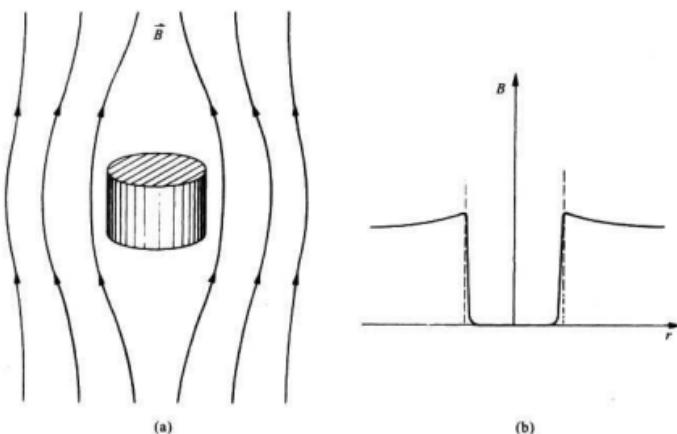


图 21-3 (a) 磁场中的超导圆柱体;(b) 磁场  $B$  作为  $r$  的函数

距离  $\lambda$  有多大？记住  $r_0$  是电子的“电磁半径”( $2.8 \times 10^{-13}$  cm)，它由下式给出

$$mc^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}.$$

还得记住，式(21.24)中的  $q$  是电子电荷的两倍，所以

$$\frac{q}{\epsilon_0 mc^2} = \frac{8\pi r_0}{q_e}.$$

把  $\rho$  写成  $q_e N$ ，这里  $N$  是每立方厘米中电子的数目，我们有

$$\lambda^2 = 8\pi N r_0. \quad (21.25)$$

对于像铅这样的金属，每立方厘米有  $3 \times 10^{22}$  个原子，所以如果每个原子只贡献出一个传导电子， $1/\lambda$  大致为  $2 \times 10^{-8}$  cm，它给出了这个量的数量级。

## § 21-7 通量的量子化

伦敦方程(21.21)的提出是为了说明所观察到的包括迈斯纳效应在内的超导电性实验事实。然而近来有了更富有戏剧性的预言。伦敦提出的预言太奇特了，以至到最近才受到人们较多的注意。我现在来讨论它。假定这次我们不用一整块材料，而用一厚度大于  $1/\lambda$  的环，如果开始我们加一穿过此环的磁场，然后使环冷却到超导状态，接着再移去原来的  $\mathbf{B}$  源，我们来看看在这种情况下会发生些什么。事件发生的先后次序画在图 21-4 上。在正常

态时环的体内将有场,如图 21-4(a)所示。当环成为超导态时磁场被迫排除在材料之外(正如我们刚才看到的)。还有一些通量穿过环中的孔,如图(b)所示。如果现在移去外磁场,穿过孔的磁力线将被“陷俘”,如图(c)所示。穿过中心的通量  $\Phi$  不能减少,因为  $\partial\Phi/\partial t$  必须等于  $\mathbf{E}$  绕环的线积分,而在超导体内这是零。当外磁场移去后,超导电流开始绕环流动以保持穿过环的通量为一常数。(这是旧的涡流概念,只是电阻为零。)然而,这些电流都靠近表面流动(至  $1/\lambda$  的深度),同样可以用我们对实心金属块的分析方法来证明。这些电流能够使磁场保持在环体之外,并且产生一个永久的陷俘磁场。

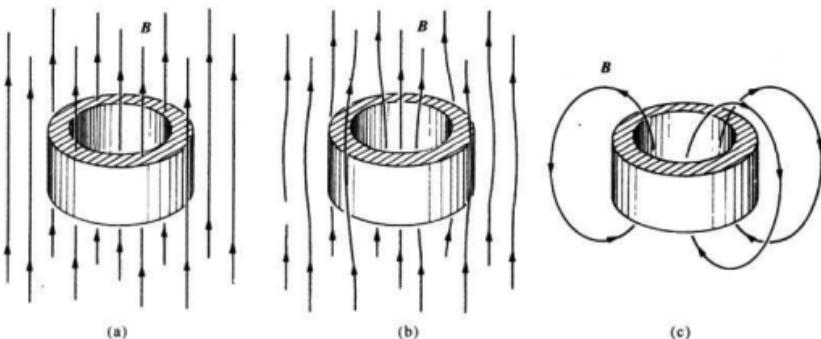


图 21-4 在磁场中的环:(a) 处于正常态;(b) 处于超导态;(c) 外磁场移去后

然而,现在有一个基本的区别,而且我们的方程预言了一个惊人的效应。上面我们所作出的在实心块中  $\theta$  必为一常数的论证,对环不适用,你可以从下面的论证看到。

我们知道在环体内部电流密度  $\mathbf{J}$  为零,所以由方程式(21.18)得

$$\hbar \nabla \theta = q\mathbf{A}. \quad (21.26)$$

如果我们取  $\mathbf{A}$  绕曲线  $\Gamma$  的线积分,该曲线在环的横截面中心附近绕环一周,所以它绝不会靠近表面,如图 21-5 所示,我们来考虑在这种情况下得到些什么。由式(21.26),

$$\oint \nabla \theta \cdot d\mathbf{s} = q \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s}. \quad (21.27)$$

现在你已知道,  $\mathbf{A}$  绕任何回路的线积分都等于穿过该回路的  $\mathbf{B}$  通量

$$\oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} = \Phi.$$

式(21.27)变为

$$\oint \nabla \theta \cdot d\mathbf{s} = \frac{q}{\hbar} \Phi. \quad (21.28)$$

一函数梯度从一点到另一点(譬如从点1到点2)的线积分等于该函数在这两点的值之差。即

$$\int_1^2 \nabla \theta \cdot d\mathbf{s} = \theta_2 - \theta_1.$$

如果我们设此两端点1和2重合在一起，使积分曲线构成一闭合回路，起初你会认为 $\theta_2$ 将等于 $\theta_1$ ，从而式(21.28)中的积分将为零。对于一简单连接的超导体中的闭合回路，这是对的，但是对于一环状超导体它就未必正确。我们能够作出的唯一物理上的要求是：每一点波函数只可能有一个值。不论 $\theta$ 绕环如何变化，当回到出发点时，你必须得到波函数的相同值

$$\psi = \sqrt{\rho} e^{i\theta}.$$

若 $\theta$ 改变 $2\pi n$ ( $n$ 是任意整数)，就出现这一情况。所以如果我们绕环一整圈，式(21.27)的左边必为 $\hbar \cdot 2\pi n$ 。利用式(21.28)，得

$$2\pi n\hbar = q\Phi. \quad (21.29)$$

陷俘磁通量必定总是 $2\pi\hbar/q$ 的整数倍！如果你把环看作为一个具有理想的完全(即无限大)导电性的经典物体，那么你会认为最初发现的穿过该物体的通量将始终保留在那儿——任何数值的通量能够完全被陷俘。但是超导的量子力学理论告诉我们通量只能是 $0, 2\pi\hbar/q, 4\pi\hbar/q, 6\pi\hbar/q$ 等等，而无介于它们之间的值。它必然是一基本的量子力学单位的倍数。

伦敦\*预言被一超导环陷俘的通量是量子化的，并指出此通量的可能值由式(21.29)给出，其中 $q$ 等于电子电荷。按照伦敦的预言通量的基本单位应是 $2\pi\hbar/q$ ，约为 $4 \times 10^{-7}$ 高斯·厘米<sup>2</sup>。为使这种通量形象化，想象一直径为0.1 mm的小圆柱，当它含有这样多的通量时，内部磁场大约是地球磁场的百分之一。用一灵敏的磁测量装置应能观察到这一通量。

1961年迪弗和费尔班克\*\*在斯坦福大学寻找并发现了这一量子化的通量，差不多与此同时多尔和奈鲍尔\*\*\*在德国也发现了这一量子化的通量。

在迪弗和费尔班克的实验中，超导体的细小圆柱是由1 cm长的56号( $1.3 \times 10^{-3}$  cm直径)铜线电镀一薄层锡制成的。锡在3.8 K以下成为超导体，而铜仍为正常金属。将该导线放在一可控的小磁场中，并将温度降低到锡变成超导为止，然后将磁场外源移去。你会预期由于楞次定律这将产生一电流，结果导线内部的通量保持不变。这时小圆柱应有一与内部通量成正比的磁矩。此磁矩可以通过导线在小圆柱两端的一对小线圈里面上下轻轻跳动(就像缝纫机的针一样，但其频率为100 Hz)而测得。线圈内的感应电压即为此磁矩的量度。

当迪弗和费尔班克做这个实验时，他们发现通量是量子化的，但是其基本单位只有伦敦所预言的一半大。多尔和奈鲍尔得到相同的结果。起初这是十分难理解的\*\*\*\*，但是现在我们已了解为什么会那样了。根据巴丁、库珀和施里弗的超导理论，出现在式(21.29)中的 $q$ 是一电子对的电荷，所以它等于 $2q_e$ 。基本的通量单位是

$$\Phi_0 = \frac{\pi\hbar}{q_e} \approx 2 \times 10^{-7} \text{ 高斯} \cdot \text{厘米}^2 \quad (21.30)$$

\* F. London, Superfluids, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1950, Vol. I, p. 152.

\*\* B. S. Deaver, Jr and W. M. Fairbank, Phys. Rev. Letter 7, 43 (1961).

\*\*\* R. Doll and M. Nabauer, Phys. Rev. Letters 7, 51 (1961).

\*\*\*\* 昂萨格(Onsager)曾提出这是可能发生的(Deaver and Fairbank, Ref 11)，虽然别人都不了解为什么。

或是伦敦所预言的数值的一半。现在一切都吻合了，并且测量表明在大尺度范围内所预言的纯量子力学效应是存在的。

## § 21-8 超导动力学

迈斯纳效应和通量量子化是关于我们一般概念的两个证据。只是为了完整起见我希望说明一下，从这个观点出发完整的超导流体方程将是怎样的——这颇为有趣。到现在为止我只把  $\phi$  的表示式代入电荷密度和电流密度的方程式。如果把它代入完整的薛定谔方程，就得出关于  $\rho$  和  $\theta$  的方程。因为我们这里有一个具有电荷密度  $\rho$  和不可思议的  $\theta$  的电子对的“流体”，所以看看能导出什么方程是很有趣的——我们可以试试，看一下对这种“流体”能得到什么类型的方程！所以我们将式(21.17)的波函数代入薛定谔方程(21.3)，并记住  $\rho$  和  $\theta$  是  $x$ ,  $y$  和  $z$  的实函数。如果我们把方程的实部和虚部分开，于是就得到两个方程。为了把它们写成比较简洁的形式，可根据式(21.19)写成

$$\frac{\hbar}{m} \nabla \theta - \frac{q}{m} \mathbf{A} = \mathbf{v}. \quad (21.31)$$

于是我得到的方程之一是

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot \rho \mathbf{v}. \quad (21.32)$$

因为  $\rho \mathbf{v}$  是最初的  $\mathbf{J}$ ，所以这刚好又是连续性方程。我所得到的另一个方程告诉我们  $\theta$  如何变化，它是

$$\hbar \frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{m}{2} \mathbf{v}^2 - q\phi + \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\rho}} \nabla^2 (\sqrt{\rho}) \right\}. \quad (21.33)$$

如果我们认为  $\hbar \theta$  是“速度势”——除了应该是流体压缩能的最后一项具有对密度  $\rho$  的相当特殊的依赖关系外，对流体力学非常熟悉的人（我相信你们中这种人不多）将会认出：这是一个带电流体的运动方程。无论如何，该方程表明：量  $\hbar \theta$  的变化率由动能项  $m \mathbf{v}^2 / 2$ ，加上一势能项  $-q\phi$ ，和另一附加项给出，该附加项包含因子  $\hbar^2$ ，我们可称之为“量子力学能”。我们已经知道，在超导体内部静电力的作用将  $\rho$  保持得非常均匀，所以倘若我们只有一个超导区域，那么在所有的具体应用中，我们无疑可以忽略这一附加项。如果两个超导体之间存在一个边界（或者  $\rho$  值可以急剧变化的其他情况），则这项就变得很重要。

对于不很熟悉流体力学方程的人，我可以利用式(21.31)用  $\mathbf{v}$  表示  $\theta$ ，从而将式(21.33)重新写成物理意义更为明确的形式。对整个方程式(21.33)取梯度，并利用式(21.31)以  $\mathbf{A}$  和  $\mathbf{v}$  来表示  $\nabla \theta$ ，我得到

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = \frac{q}{m} \left( -\nabla \phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) - \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{v}) - (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} + \nabla \frac{\hbar^2}{2m^2} \left[ \frac{1}{\sqrt{\rho}} \nabla^2 \sqrt{\rho} \right]. \quad (21.34)$$

这方程的意义是什么呢？首先，记住

$$-\nabla \phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \mathbf{E}, \quad (21.35)$$

其次，注意如果我取式(21.19)的旋度，我得到

$$\nabla \times \mathbf{v} = -\frac{q}{m} \nabla \times \mathbf{A}, \quad (21.36)$$

因为梯度的旋度恒为零。但  $\nabla \times \mathbf{A}$  是磁场  $\mathbf{B}$ ，所以式(21.34)的前两项可以写为

$$\frac{q}{m} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}).$$

最后，你应了解  $\partial \mathbf{v} / \partial t$  代表流体在一点的速度的变化率。如果你注意一个特定的粒子，它的加速度是  $\mathbf{v}$  的全微商（或者在流体动力学中有时称为“共动加速度”，它与  $\partial \mathbf{v} / \partial t$  的关系\* 为

$$\left. \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right|_{\text{共动}} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}. \quad (21.37)$$

这一额外的项也出现在方程式(21.34)右边的第三项中，把它移到左边，我可以将式(21.34)写成下列形式：

$$m \left. \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right|_{\text{合运动}} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) + \nabla \cdot \frac{\hbar^2}{2m^2} \left[ \frac{1}{\sqrt{\rho}} \nabla^2 \sqrt{\rho} \right]. \quad (21.38)$$

由式(21.36)我们有

$$\nabla \times \mathbf{v} = -\frac{q}{m} \mathbf{B}. \quad (21.39)$$

这两个方程是超导电子流体的运动方程。第一个方程只不过是带电流体在电磁场中的牛顿定律。它说明流体中的每一个电荷为  $q$  的粒子的加速度来自于普通的洛伦兹力  $q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$  再加上一个附加力，该附加力是某个神秘的量子力学势的梯度——除了在两个超导体之间的连接处外，该力不很大。第二个方程说明流体是“理想的”—— $\mathbf{v}$  的旋度有零散度 ( $\mathbf{B}$  的散度恒为零)。这意味着速度可以用速度势来表示。通常对理想流体我们写为  $\nabla \times \mathbf{v} = 0$ ，但是对于在磁场中的理想带电流体来说，应修改成式(21.39)。

所以，超导体内电子对的薛定谔方程给了我们一个带电理想流体的运动方程。超导电性与带电液体的流体动力学问题相同。如果你想解任何有关超导体的问题，你就应用这些对流体的方程[或用与其等价的一对方程式(21.32)和式(21.33)]，并将它们与麦克斯韦方程相结合，以求得场。（你用来计算场的电荷和电流当然必须包括从超导体和从外源来的那些电荷和电流。）

顺便说一说，我认为式(21.38)并不十分正确，还应该有一个涉及密度的附加项。这新的项并不取决于量子力学，而是来自与密度变化有关的普通能量。正如在普通流体中那样，应该有一个  $\rho$  和  $\rho_0$  的偏差的平方成正比的势能密度，这里  $\rho_0$  为未受扰动时的密度（它在这里也等于晶格的电荷密度）。因为存在与这个能量的梯度成正比的力，所以在式(21.38)中会有另外一项，其形式为：(常数)  $\nabla(\rho - \rho_0)^2$ 。这一项不能从分析中得到，因为它来自粒子之间的相互作用，而在应用独立粒子近似中我把它忽略了。然而，它正是我在定性分析中所提

\* 见第2卷 § 40-2。

到过的力,那时我指出静电力趋向于使  $\rho$  在超导体内近乎保持一个常数。

## § 21-9 约瑟夫森结

我接下来想讨论一个很有趣的情况,它是约瑟夫森在分析两个超导体间的联结处可能发生些什么时注意到的<sup>\*</sup>。假定我们有两个以一薄层绝缘材料相联结的超导体,如图 21-6 所示。

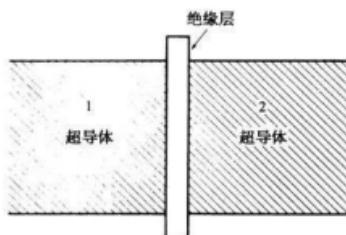


图 21-6 薄绝缘层隔开的两个超导体

这种装置现在称为“约瑟夫森结”。如果绝缘层很厚,则电子不能穿过它,但是,如果绝缘层足够薄,则电子有相当的横跃过此薄层量子力学振幅。这不过是量子力学势垒穿透的另一个例子。约瑟夫森分析了这种情况,并且发现应该出现许多奇异的现象。

为了分析这种结,我将把一边找到电子的振幅叫作  $\psi_1$ ,而在另一边找到它的振幅叫  $\psi_2$ 。在超导态,波函数  $\psi_1$  是所有的电子在一边的共同的波函数,而  $\psi_2$  是在另一边的相应波函数。我可以

对不同种类的超导体来解这个问题,但是让我们取一个非常简单的情况,即两边为相同的材料,从而结既对称又简单。再有,我们暂时假设不存在磁场。于是这两个振幅应该有如下的关系:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = U_1 \psi_1 + K \psi_2,$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = U_2 \psi_2 + K \psi_1.$$

常数  $K$  是结的一个特征常数。如果  $K$  为零,这两个方程只描述各个超导体具有能量为  $U$  的最低能量状态。但是通过振幅  $K$ ,两边有耦合,可从一边渗透到另一边。(它就是双态系统的“翻转”振幅。)如果两边相同,则  $U_1$  应等于  $U_2$ ,我就可以把它们消去。但是现在假定我们把两个超导区域联至电池两端,使得结两边有一电势差  $V$ 。于是

$$U_1 - U_2 = qV.$$

为了方便起见,我们可定义结的中央为能量的零点,则此两方程为

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} &= \frac{qV}{2} \psi_1 + K \psi_2, \\ i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} &= -\frac{qV}{2} \psi_2 + K \psi_1. \end{aligned} \tag{21.40}$$

这是两个量子力学态耦合在一起的标准方程。这次让我们用另一种方法来分析这些方程。我们作下述代换

\* B. D. Josephson, *Physics Letters* 1, 251 (1962).

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \sqrt{\rho_1} e^{i\theta_1}, \\ \phi_2 &= \sqrt{\rho_2} e^{i\theta_2}.\end{aligned}\quad (21.41)$$

式中  $\theta_1$  和  $\theta_2$  是结两边的相位，而  $\rho_1$  和  $\rho_2$  是该结两边的电子密度。记住在实际应用中， $\rho_1$  和  $\rho_2$  几乎完全相同且等于  $\rho_0$ ， $\rho_0$  为超导材料中电子的正常密度。现在如果你把这个关于  $\phi_1$  和  $\phi_2$  的方程代入式(21.40)，并且令每一种情况的实数和虚数部分分别相等，你就得到 4 个方程。为简单起见，设  $(\theta_2 - \theta_1) = \delta$ ，则结果为

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_1 &= +\frac{2}{\hbar} K \sqrt{\rho_1 \rho_2} \sin \delta, \\ \dot{\rho}_2 &= -\frac{2}{\hbar} K \sqrt{\rho_1 \rho_2} \sin \delta,\end{aligned}\quad (21.42)$$

$$\begin{aligned}\dot{\theta}_1 &= -\frac{K}{\hbar} \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \cos \delta - \frac{qV}{2\hbar}, \\ \dot{\theta}_2 &= -\frac{K}{\hbar} \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}} \cos \delta + \frac{qV}{2\hbar}.\end{aligned}\quad (21.43)$$

前面两个方程说明  $\dot{\rho}_1 = -\dot{\rho}_2$ 。“但是”，你说，“如果  $\rho_1$  和  $\rho_2$  皆为常数且等于  $\rho_0$ ，则  $\dot{\rho}_1$  和  $\dot{\rho}_2$  必定都为零”。这种说法不完全对。这些方程并不是全部的情况。它们只说明如果不存在因电子流体与正离子背景之间的不平衡而造成的额外电力， $\dot{\rho}_1$  和  $\dot{\rho}_2$  应该是什么。它们告诉我们密度怎样开始变化，因而描述即将开始流动的电流种类。这个从边 1 到边 2 的电流就是  $\dot{\rho}_1$ （或  $-\dot{\rho}_2$ ），或

$$J = \frac{2K}{\hbar} \sqrt{\rho_1 \rho_2} \sin \delta. \quad (21.44)$$

该电流将立即对区域 2 充电。不过我们已经忘记了这两边是由导线联结在电池上的了，因为电流将流动以保持电势恒定，所以流动的电流并不对区域 2 充电（或对区域 1 放电）。这些来自电池的电流不包括在我们的方程中。当它们被包括进去时， $\rho_1$  和  $\rho_2$  事实上并不改变，但穿过结的电流仍由式(21.44)给出。

既然  $\rho_1$  及  $\rho_2$  确实保持恒定且等于  $\rho_0$ ，我们令  $2K\rho_0 / \hbar = J_0$ ，并写成

$$J = J_0 \sin \delta. \quad (21.45)$$

于是和  $K$  一样， $J_0$  是表示这一特定结的特征数。

另一对方程式(21.43)告诉我们关于  $\theta_1$  和  $\theta_2$  的情况。我们感兴趣的是用于式(21.45)的差  $\delta = \theta_2 - \theta_1$ ，我们所得到的是

$$\dot{\delta} = \dot{\theta}_2 - \dot{\theta}_1 = \frac{qV}{\hbar}, \quad (21.46)$$

这意味着我们可以写出

$$\delta(t) = \delta_0 + \frac{q}{\hbar} \int V(t) dt, \quad (21.47)$$

式中  $\delta_0$  是  $t = 0$  时的  $\delta$  值。再记住  $q$  是电子对的电荷，即  $q = 2qe$ 。在式(21.45)和式(21.47)中，我们得到一个重要结果，就是约瑟夫森结的一般理论。

现在来看看结果如何。首先，加一直流电压。如果你加上直流电压  $V_0$ ，则正弦的自变

量就变为  $[\delta_0 + (q/h)V_0 t]$ 。因  $h$  是一个小的数量(与通常的电压和时间相比), 所以此正弦振荡相当迅速, 并且没有什么净电流。(实际上, 因为温度不为零, 所以你会得到一个因“正常”电子的传导而形成的小电流。) 另一方面, 如果结上的电压为零, 你反而能够得到电流! 无电压时的电流可以是  $+J_0$  和  $-J_0$  之间的任何值(取决于  $\delta_0$  的值)。但是若在结上试加一电压, 电流反而趋于零。这种奇特的行为最近已在实验中观察到\*。

还有另一种获得电流的方法——在直流电压上再加一个频率很高的电压。令

$$V = V_0 + v \cos \omega t,$$

式中  $v \ll V_0$ 。于是  $\delta(t)$  为

$$\delta_0 + \frac{q}{h} V_0 t + \frac{q}{h} \frac{v}{\omega} \sin \omega t.$$

对于  $\Delta x$  很小的情形,

$$\sin(x + \Delta x) \approx \sin x + \Delta x \cos x.$$

对  $\sin \delta$  应用这一近似, 得

$$J = J_0 \left[ \sin \left( \delta_0 + \frac{q}{h} V_0 t \right) + \frac{q}{h} \frac{v}{\omega} \sin \omega t \cos \left( \delta_0 + \frac{q}{h} V_0 t \right) \right].$$

第一项平均为零, 但是如果

$$\omega = \frac{q}{h} V_0,$$

则第二项不为零。如果交流电压正好为此频率, 则应有电流。夏皮罗\*\*宣称已观察到这样一种共振效应。

如果你查看一下论述这个题目的文章, 你将会发现他们常把电流的公式写成

$$J = J_0 \sin \left( \delta_0 + \frac{2q\varepsilon}{h} \int \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} \right). \quad (21.48)$$

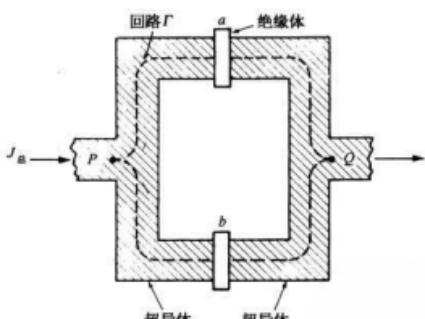


图 21-7 两个并联的约瑟夫森结

式中积分取为穿过结。写成这样的理由是, 当存在穿过结的矢势时, 要按照我们以前解释过的方式修改翻转振幅的相位。如果你一直追踪这一额外的相位, 则得到上面的结果。

最后, 我想描述一个很富有戏剧性而又有趣的实验, 它是最近完成的分别来自两个结的电流的干涉实验。在量子力学中我们都很熟悉来自两个不同狭缝的振幅干涉。现在我们来做两个结之间的干涉, 它是由电流经过不同路径到达时的相

\* P. W. Anderson and J. M. Rowell, *Phys. Rev. Letters* **10**, 230 (1963).

\*\* S. Shapiro, *Phys. Rev. Letters* **11**, 80 (1963).

位差异所引起的。在图 21-7 中，我给出了两个并联的不同结“*a*”和“*b*”。P 端和 Q 端联至电学仪器上，它测量任何流过的电流。外部的电流  $J_B$  是通过两个结的电流之和，设  $J_a$  和  $J_b$  是流过两个结的电流，并设它们的相位为  $\delta_a$  和  $\delta_b$ 。无论你走这条或那条路线，P 和 Q 之间的相位差必定相同。沿着通过结“*a*”的路线，P 和 Q 之间的相位差为  $\delta_a$  加上矢势沿图中上面路线的线积分：

$$\Delta \text{ 相位}_{P \rightarrow Q} = \delta_a + \frac{2q_e}{\hbar} \int_{\text{上}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s}. \quad (21.49)$$

为什么呢？因为  $\theta$  与  $\mathbf{A}$  的关系为式(21.26)。如果你沿某一路线对该方程进行积分，则左边给出相位的改变，正如我们在这里所写的那样，它正好与  $\mathbf{A}$  的线积分成正比，沿图中下面的路线相位变化可以类似地写为

$$\Delta \text{ 相位}_{P \rightarrow Q} = \delta_b + \frac{2q_e}{\hbar} \int_{\text{下}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s}. \quad (21.50)$$

这两个相位差必须相等，如果我把它们相减，则得到  $\delta$  的差必然是  $\mathbf{A}$  沿回路的线积分：

$$\delta_b - \delta_a = \frac{2q_e}{\hbar} \int_{\Gamma} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s}.$$

这里积分是沿图 21-7 中穿过两个结的闭合回路  $\Gamma$ 。对  $\mathbf{A}$  的积分就是通过回路的磁通量。所以两个  $\delta$  之差为  $2q_e/\hbar$  乘上穿过回路的两支路之间区域的磁通量  $\Phi$ ：

$$\delta_b - \delta_a = \frac{2q_e}{\hbar} \Phi. \quad (21.51)$$

我可以通过改变回路上的磁场来控制这个相位差，所以我能够调节这个相位差，看看流过结的总电流是否显示这两部分的任何干涉。总电流将是  $J_a$  和  $J_b$  之和。为了方便起见，我们写成

$$\delta_a = \delta_0 + \frac{q_e}{\hbar} \Phi, \quad \delta_b = \delta_0 - \frac{q_e}{\hbar} \Phi.$$

于是

$$\begin{aligned} J_B &= J_0 \left\{ \sin \left( \delta_0 + \frac{q_e}{\hbar} \Phi \right) + \sin \left( \delta_0 - \frac{q_e}{\hbar} \Phi \right) \right\} \\ &= J_0 \sin \delta_0 \cos \frac{q_e \Phi}{\hbar}. \end{aligned} \quad (21.52)$$

现在我们对  $\delta_0$  一无所知，而大自然能够根据环境随意调节它。尤其是，它将取决于我们加在结上的外加电压。然而，无论我们做什么， $\sin \delta_0$  永远不可能大于 1。所以对于任何给定的  $\Phi$ ，电流的极大值为

$$J_{\max} = J_0 \left| \cos \frac{q_e \Phi}{\hbar} \right|.$$

这个极大电流将随  $\Phi$  而变化，每当

$$\Phi = n \frac{\pi \hbar}{q_e},$$

时，它本身为最大，此处  $n$  为整数。这就是说在磁通匝连数正好具有我们在式(21.30)中得出的量子化数值时，电流有极大值！

最近对穿过两个结的约瑟夫森电流，作为两结之间区域内的磁场的函数进行了测量\*。其结果如图 21-8 所示。存在一个普遍的背景电流，它们来自各种被我们忽略的效应。但是伴随磁场变化的电流的快速振荡是由式(21.52)中的干涉项  $\cos q_0 \Phi / \hbar$  引起的。

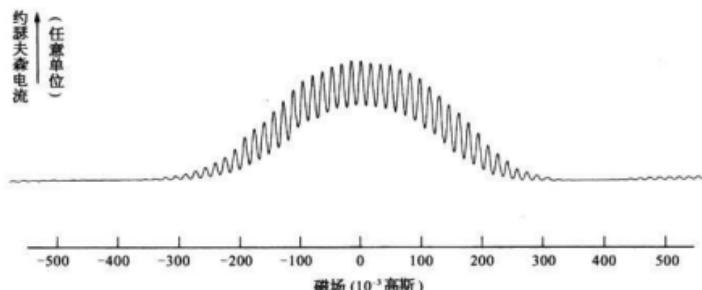


图 21-8 穿过一对约瑟夫森结的电流记录

显示电流是两个结之间区域的磁场的函数(参见图 21-7)。[此记录由福特汽车公司科学实验室的 R. C. Jaklevic, J. Lambe, A. H. Silver 及 J. E. Mercereau 提供。]

在没有场的地方矢势是否存在，这是关于量子力学的一个迷人的问题\*\*。我刚才描述的这个实验，也用置于两个结之间的细小螺线管来做过，此时唯一有效的磁场  $B$  在螺线管的内部，而在超导导线本身上的磁场微不足道。据报道电流的量值根据该螺线管内部的磁通量而振荡，即使该磁场从不接触导线——这是矢势是“物理实在”的又一个证明\*\*\*。

我们不知道接下来将出现什么。但是来看看能做成些什么吧！首先注意，两个结之间的干涉可以用来做一个灵敏磁强计。如果把一对结所包围的面积做成，譬如说  $1 \text{ mm}^2$ ，则在图 21-8 的曲线上极大值之间的间隔为  $2 \times 10^{-6}$  高斯。分辨出两个峰之间距离的  $1/10$  是完全可能的，所以用这种结测量小到  $2 \times 10^{-7}$  高斯的磁场应该是没有问题的——或者可以如此精度来测量较大的磁场。我们甚至能走得更远些。例如，假定我们把一组 10 个或 20 个结以相同的间隔放在一起，于是我们就会有 10 个或 20 个狭缝之间的干涉，并且当我们改变磁场时，我们将得到非常尖锐的极大值和极小值。我们可以有一个用于测量磁场的 20 个或者甚至为 100 个狭缝的干涉仪，而不是两个狭缝的干涉。或许我们可以预言，磁场的测量——用量子力学的干涉效应——将最终变得和光的波长测量一样精密。

这些都是关于现代所发生的事情的一些例证——晶体管、激光以及现在的这些结，它们最终的实际应用仍属未知。1926 年所发现的量子力学已经有了近 40 年的发展历史，而且相当突然地开始在许多实用方面得到利用。我们正在非常精美的水准上取得对自然界的控制。

很遗憾，要参加这项冒险活动，尽快学习量子力学是绝对必要的。我们的希望是在这门课程中找到一种方法，使你们能尽早了解这一部分物理学的奥秘。

\* Jaklevic, Lambe, Silver and Mercereau, *Phys. Rev. Letters* **12**, 159 (1964).

\*\* Jaklevic, Lambe, Silver and Mercereau, *Phys. Rev. Letters* **12**, 274 (1964).

\*\*\* 见第 2 卷第 15 章 § 15-5。

## 费恩曼的结束语

好，我已经给你们讲了两年的课，现在我就要停下来了。在有些方面我愿意道歉，而在另一些方面却不必。我希望——事实上，我知道——你们中有二、三十人怀着极大的兴趣听懂了所有的内容，并且学习得很愉快。但是我也知道，“除了在那些实际上并非必要的幸运情况下，许多讲课是很少有成效的”。所以对你们中已经懂得所有内容的二、三十人，我可以说，我并没有做什么事，只不过把这些内容告诉了你们。对于其他的人，如果我使你憎恨这门学科，那我感到抱歉。我以前从未教过基础物理，我向你们表示歉意。我只希望我没有给你们带来过多的麻烦，而且希望你不会离开这个令人激动的事业。我希望别的人能以不致使你倒胃口的方法把这些教给你，并使你有朝一日终于发现它并不像看起来那样令人可怕。

最后，请允许我再说一句，我教这门课的主要目的不是替你为应付某种考试作准备——甚至也不是为你参加工业部门或军事部门工作作准备。我极希望告诉你怎样鉴赏这奇妙的世界以及对物理学家看待这一世界的方式，我相信这是现代真正的文化的一个主要部分。（或许其他学科的教授会反对这种看法，但我相信他们是完全错误的。）

你或许不仅欣赏这种文化，甚至还可能想要加入这早已开始了的人类心智最伟大的冒险中来。

# 索引

## 一画

- 一维品格 one-dimensional lattice 195  
乙烯分子 ethylene molecule 229

## 二画

- 丁二烯分子 butadiene molecule 232

## 三画

- 三苯基环丙烷基 triphenyl cyclopropenyl 235  
三维品格 three-dimensional lattice 202  
与时间有关的状态 time-dependent states 200  
干涉的振幅 interfering amplitudes 64

## 四画

- 不相容原理 exclusion principle 50  
厄米伴随 Hermitian adjoint 317  
中性 K 介子 neutral K-meson 165  
中性  $\pi$  介子 neutral pion 140  
牛顿, I. Newton, I. 1  
双态系统 two-state systems 134, 152  
双缝干涉 two-slit interference 28  
反质子 antiproton 166  
反物质 antimatter 168  
反粒子 antiparticle 166

## 五画

- 叶绿素分子 chlorophyll molecule 234  
世界的基础态 base states of the world 107  
代数算符 algebraic operator 321  
对易规则 commutation rule 330  
正载流子 positive carriers 210  
本征态 eigenstates 175

## 六画

- 本征值 eigenvalues 175  
半导体结 semiconductor junction 216  
电子组态 electron configuration 312  
电子-空穴对 electron-hole pairs 210  
电荷密度 electric charge density 339  
电偶极子矩阵元 electric dipole matrix element 133

## 七画

- 西岛 Nishijima 165  
多普勒效应 Doppler effect 19, 185  
迈斯纳效应 Meissner effect 341  
负载流子 negative carriers 210  
全同粒子 identical particles 33, 37  
自旋 1 粒子 spin-one particles 54  
自旋 1/2 粒子 spin one-half particles 73, 177  
自旋 1/2 粒子的进动 precession of spin one-half particles 99  
自旋波 spin waves 222  
自旋-轨道相互作用 spin-orbit interaction 236  
动力学( $p$ )动量 dynamical momentum 338  
动量 momentum 14  
动量算符 momentum operator 328, 336  
汤川势 Yukawa potential 140  
光子 photon 8, 44  
光子的偏振态 polarization states of photon 161  
光的吸收 absorption of light 132  
导带 conduction band 209  
约瑟夫森结 Josephson junction 348  
轨道角动量 orbital angular momentum 305  
伴随 adjoint 176

里德伯能量	Rydberg energy	137, 298	(相)干涉振幅	interfering amplitudes	64
角动量	angular momentum	272, 329	重子	baryons	166
角动量的合成	composition of angular momentum	286	费米子	Fermi particles	37
运动学( $mv$ )动量	$mv$ momentum	338	矩阵	matrix	59
运动学动量	kinematic momentum	338	哈密顿矩阵	Hamiltonian matrix	103
狄拉克,P	Dirac, P.	104, 183	十一画		
八画			海森伯,W.	Heisenberg, W.	1, 9, 11, 22, 333
苯分子	benzene molecule	144, 228	通量的量子化	flux quantization	343
金刚石晶格	diamond lattice	212	高斯定理	Gauss' theorem	337
受主	acceptor	213	铁磁晶体	ferromagnetic crystal	222
态矢量的分解	resolution of state vector	105	振幅	amplitudes	13, 103
变换振幅	transforming amplitudes	73	振幅概率	amplitudes probability	24
经典极限	classical limit	97	振幅对时间的依存关系	time dependence of amplitudes	89
奇异性	strangeness	165	振幅与空间有关部分	space dependence of amplitudes	198
奇异数守恒	conservation of strangeness	165	振幅变换	transformation of amplitudes	73
泡利自旋交换算符	Pauli spin exchange operator		核力	nuclear force	139
		183	核子	nucleon	154
泡利自旋矩阵	Pauli spin matrices	152	能级	energy level	20, 183
波节	wave nodes	98	能级图	energy level diagram	211
波包	wave packet	201	能量守恒	conservation of energy	94
波函数	wave function	240, 339	能量图	energy diagram	211
周期表	periodic table	310	载流子	carriers	210
转动矩阵	rotation matrix	76	氨分子	ammonia molecule	113
势能	potential energy	94	氨分子的状态	states of ammonia molecule	118
佩斯	Pais	165	氨微波激光器	ammonia maser	118
九画			十一画		
结	Junction	216	氮	krypton	314
施主位	donor site	213	深红色(品红)	magenta	146
独立粒子近似	independent particle approximation	222	掺杂半导体	impure semiconductors	212
玻尔半径	Bohr radius	298	球对称解	spherically symmetric solution	297
玻尔兹曼因子	Boltzmann factor	212	球谐函数	spherical harmonics	303
玻色子	Bose particles	37	液氮	liquid helium	49
玻恩	Born, M.	1, 22, 339	基态	ground state	90
氢(原子)的波函数	hydrogen wave functions	308	勒让德函数	Legendre function	304
数					
氢的超精细分裂	hyperfine splitting in hydrogen	177			

**十二画**

- 锂 lithium 311  
 锌 zinc 313  
 量子力学 quantum mechanics 1, 13, 24  
 量子力学共振 quantum mechanical resonance 137  
 量子数 quantum numbers 192  
 晶格中的传播 crystal lattice propagation 195  
 晶格的缺陷 crystal lattice imperfections 204  
 晶体衍射 crystal diffraction 17  
 晶体管 transistor 220  
 晶格中的传播 propagation in a crystal lattice 195  
 黑体光谱 blackbody spectrum 45  
 超导(电)性 superconductivity 340  
 普朗克常量 Planck's constant 15  
 散射振幅 scattered amplitude 207  
 确(一)定能量的 states of definite energy 197  
 状态 ,

**十三画**

- 硼 boron 313  
 塞曼分裂 Zeeman splitting 185  
 概率分布 probability distribution 242  
 概率(振)幅 probability amplitude(s) 237  
 概率密度 probability density 242

**十四画**

- 算符 operator (s) 107, 315  
 磁矩 magnetic moments 156  
 磁波子 magnons 228

**十五画**

- 镓 gallium 314

**十六画**

- 激子 exciton 204  
 激发态 excited state 89  
 霍尔效应 Hall effect 215  
 激光 laser 131  
 薛定谔, E. Schrödinger, E. 1, 22, 333, 334  
 薛定谔方程 Schrödinger equation 240, 247, 296, 334  
 整流结 rectifying junction 220  
 n型半导体 n-type semiconductors 213  
 p动量 p-momentum 338  
 p型半导体 p-type semiconductors 213  
 $\sigma$ (西格马)质子 sigma proton 180  
 $\sigma$ 矢量 sigma vector 155  
 $\sigma$ (西格马)电子 sigma electron 179  
 $\sigma$ (西格马)矩阵 sigma matrices 153

## 附录

本书涉及的非法定计量单位换算关系表

单位符号	单位名称	物理量名称	换算系数
bar	巴	压强, 压力	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Cal	大卡	热量	$1 \text{ Cal} = 1 \text{ kcal}$
cal	卡[路里]	热量	$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$
dyn	达因	力	$1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$
f, fa, fathom	英寻	长度	$1 \text{ f} = 2 \text{ yd} = 1.828 \text{ m}$
fermi (fm)	费米	(核距离)长度	$1 \text{ fermi} = 1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$
ft	英尺	长度	$1 \text{ ft} = 3.048 \times 10^{-1} \text{ m}$
G, Gs	高斯	磁通量密度, 磁感应强度	$1 \text{ Gs} = 10^{-4} \text{ T}$
gal	加仑	容积	$1 \text{ gal (UK)} = 3.785 \text{ 43 L}$
in	英寸	长度	$1 \text{ in} = 2.54 \text{ cm}$
lb	磅	质量	$1 \text{ lb} = 0.453 \text{ 592 kg}$
mi	英里	长度	$1 \text{ mi} = 1.609 \text{ 34 km}$
Mx	麦克斯韦	磁通量	$1 \text{ Mx} = 10^{-8} \text{ Wb}$
Oe	奥斯特	磁场强度	$1 \text{ Oe} = 1 \text{ Gb/cm} = (1000/4\pi) \text{ A/m}$ $= 79.577 \text{ 5 A/m}$
oz	盎司	质量	$1 \text{ oz} = 28.349 \text{ 523 g}$
qt	夸脱	容积	$1 \text{ qt (UK)} = 1.136 \text{ 52 dm}^3$

## 有关此电子图书的说明

本人由于一些便利条件，可以帮您提供各种中文电子图书资料，且质量均为清晰的 PDF 图片格式，质量要高于网上大量传播的一些超星 PDG 的图书。方便阅读和携带。只要图书不是太新，文学、法律、计算机、人文、经济、医学、工业、学术等方面 的图书，我都可以帮您找到电子版本。所以，当你想要看什么图书时，可以联系我。我的 QQ 是：85013855，大家可以在 QQ 上联系我。

此 PDF 文件为本人亲自制作，请各位爱书之人尊重个人劳动，敬请您不要修改此 PDF 文件。因为这些图书都是有版权的，请各位怜惜电子图书资源，不要随意传播，否则，这些资源更难以得到。